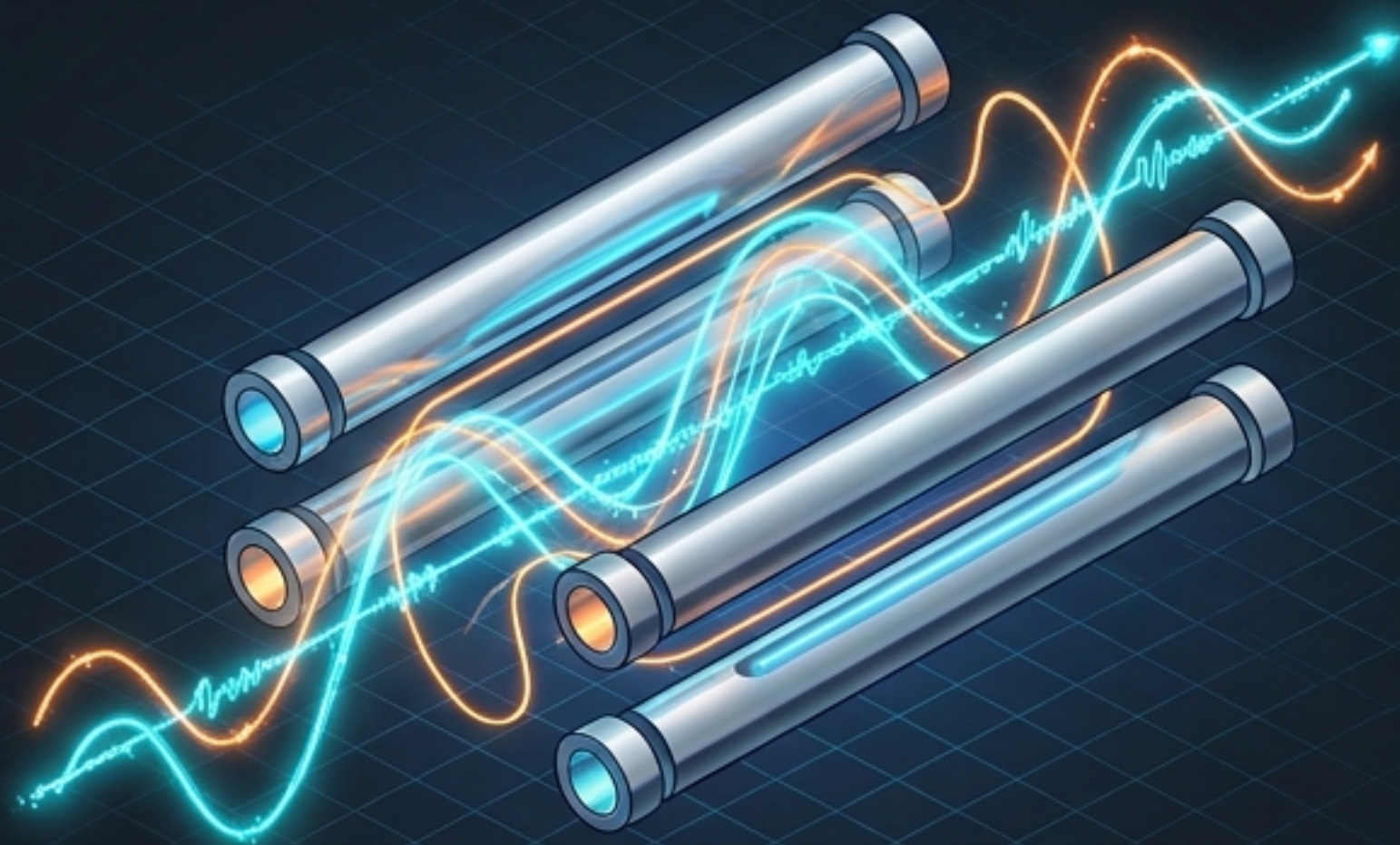
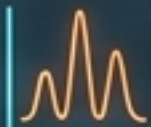


Архитектура интеграции и применение масс-спектрометрии для контроля криогенных резервуаров

Исследовательская сводка и руководство по внедрению системы анализа остаточных газов на базе квадрупольного масс-спектрометра LeakLab QGA.



Отбор и
дросселирование
пробы

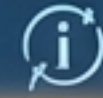
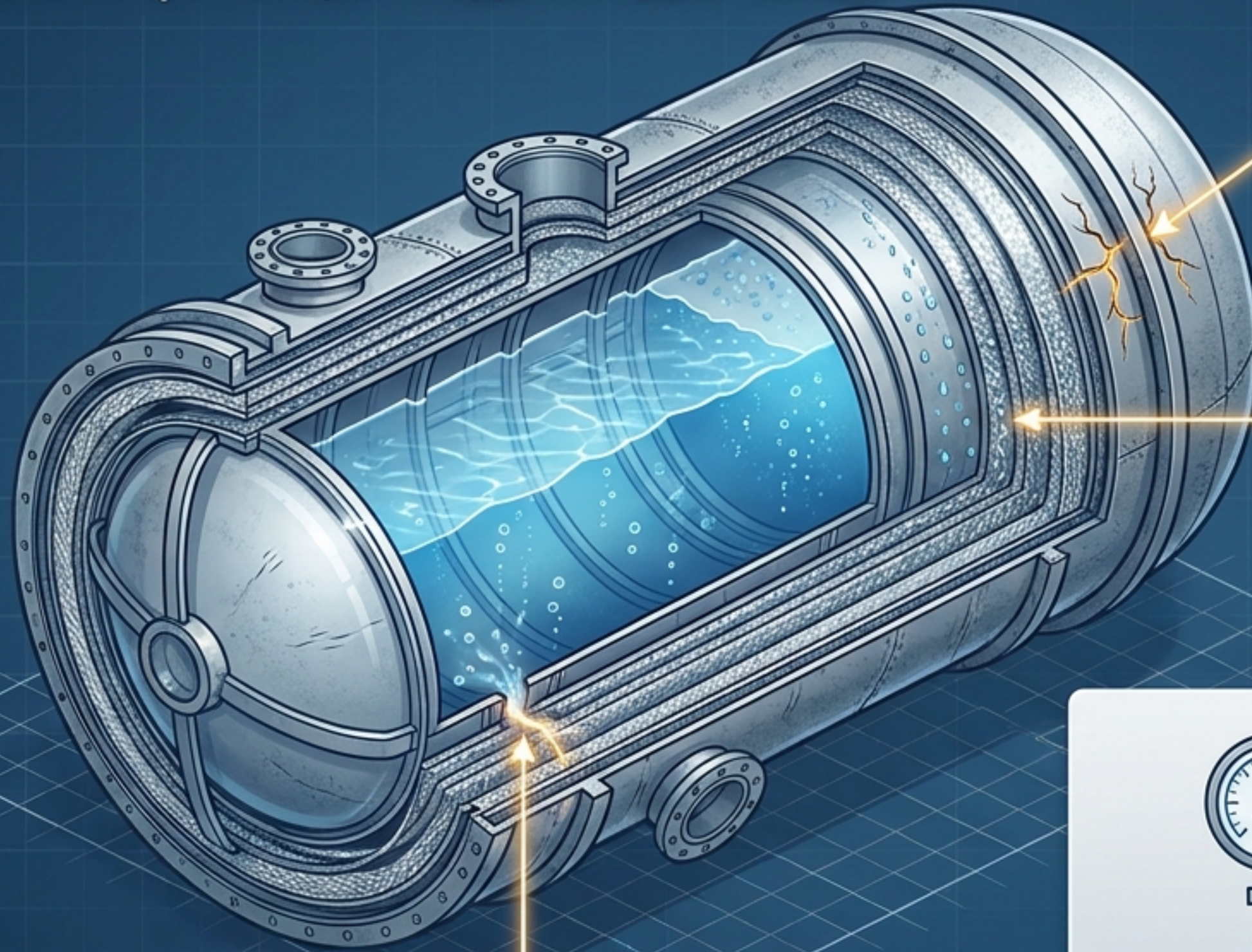


Чтение
масс-спектров
(m/z)



Метрология и
калибровка

Деградация вакуумной изоляции требует понимания первопричины, а не только фиксации падения давления



[1] Натекание воздуха:

Микротрещины внешней оболочки пропускают атмосферные газы.



[2] Десорбция:

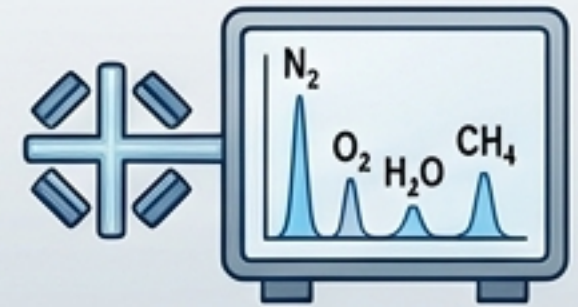
Экранно-вакуумная изоляция (ЭВИ) и стенки выделяют накопленную влагу (H_2O) при изменении температурных режимов.

[3] Утечка СПГ: Усталость сварных швов внутренней колбы приводит к эмиссии метана в вакуумную полость.



Традиционный вакуумметр:

Фиксирует рост общего давления. Не дает ответа об источнике.



Квадрупольный масс-спектрометр (QMS):

Анализирует состав остаточных газов. Указывает точную физическую причину деградации вакуума (воздух, вода или СПГ).

Паспортные характеристики LeakLab QGA определяют строгие границы его применения



Dashboard

1–100 а.е.м.

Диапазон
детектируемых
масс

5×10^{-2} Па

Максимальное
допустимое рабочее
давление анализатора

1×10^{-9} Па·м³/с

Заявленная
чувствительность
по гелию



Анализ:
Регистрация спектров
остаточных газов.



Мониторинг:
Отслеживание
динамики выбранных
массовых пиков.



Течеискание:
Локализация дефектов
в режиме гелиевого
течеискателя.

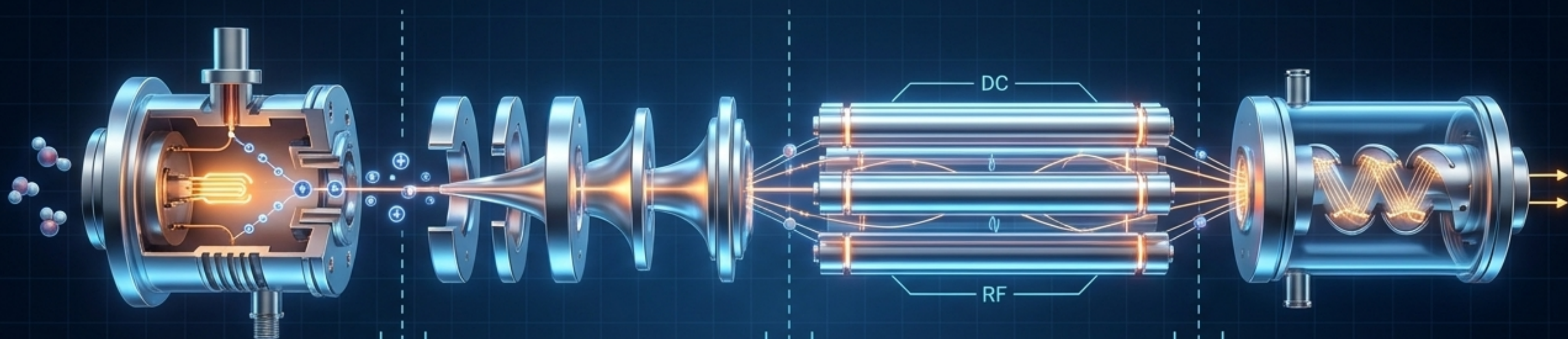


Оснащение:
Встроенный
ионизационный
вакуумметр, функция
дегазации, защита
ионного источника.



Метрологическое ограничение: Прибор является узлом качественного анализа. Для метрологически точного количественного определения концентраций требуются внешняя калибровка, эталонные газы и неизменная проводимость вакуумной системы.

Конструкция масс-фильтра последовательно ионизирует, фильтрует и детектирует молекулы газа



1. Ионный источник:

Электронная ионизация (электронный удар) превращает нейтральные молекулы исследуемого газа в положительно заряженные ионы.

2. Система фокусировки:

Вытягивающие электроды извлекают ионы и формируют направленный пучок, направляя его в фильтр.

3. Квадрупольный фильтр:

Четыре параллельных электрода, на которые подается комбинация постоянного (DC) и высокочастотного (RF) напряжения.

4. Детектор:

Вторичный электронный умножитель (SEM) или цилиндр Фарадея преобразует попадание отфильтрованных ионов в измеримый электрический ток.

Изменение соотношения напряжений определяет стабильность траектории ионов



Стабильная траектория (Резонанс)



При заданном соотношении напряжений DC/RF только ионы с конкретным отношением массы к заряду (m/z) плавно колеблются и достигают детектора.

Нестабильная траектория (Отсев)



Ионы «неправильной» массы получают нарастающую амплитуду колебаний. Они врезаются в стержни, нейтрализуются и откачиваются высоковакуумным насосом.



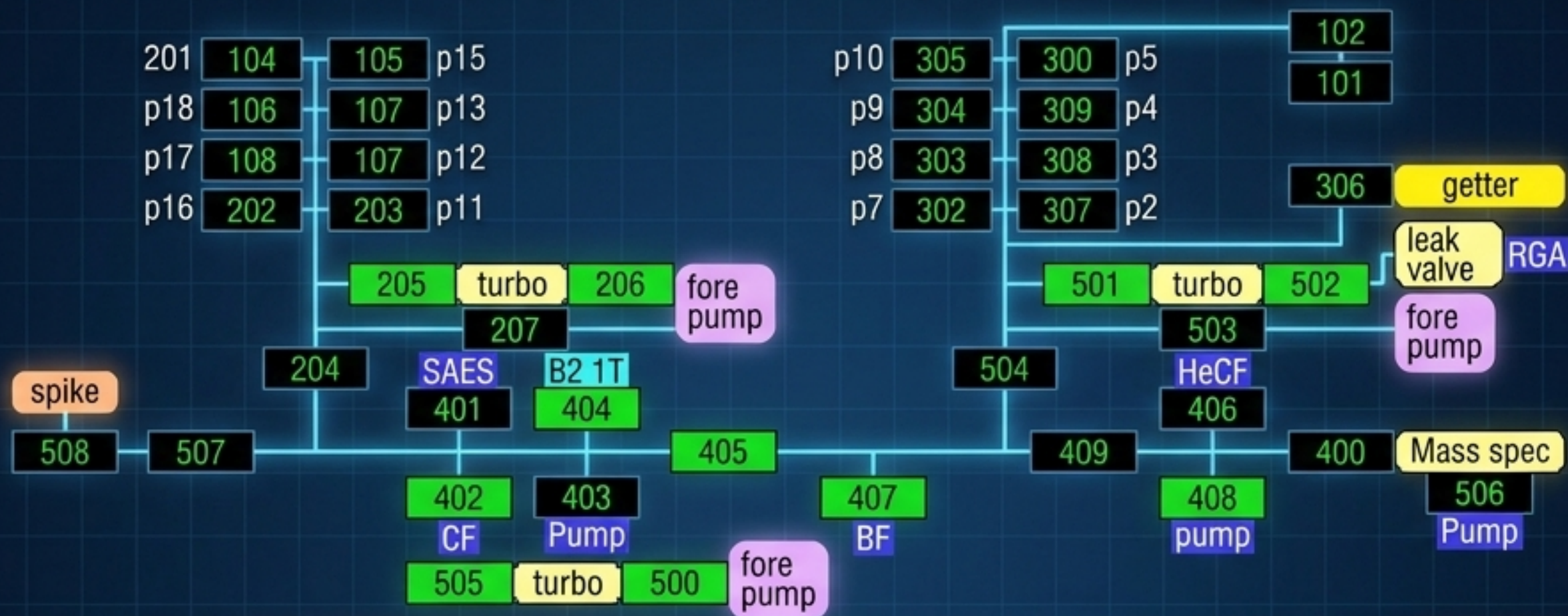
Механика сканирования: Быстро и пропорционально меняя амплитуды напряжений DC и RF, анализатор последовательно пропускает ионы разных масс (от 1 до 100 а.е.м.). Ток детектора в каждый момент времени формирует итоговый масс-спектр.

Газодинамическая развязка изолирует спектрометр от криогенной среды и снижает давление



Архитектура исследовательских стендов LLNL и NASA подтверждает необходимость сложного контроля потока

Профессиональная интеграция QMS требует создания микро-вакуумной среды вокруг самого датчика.



Объем расширения

Выделение строго дозированного объема (аликвоты) газовой пробы из системы для стабильного анализа.

Ограничение проводимости

Частично закрытые шибберные задвижки искусственно ограничивают эффективность высоковакуумной откачки, чтобы повысить чувствительность QMS к следовым газам.

Высоковакуумный тракт

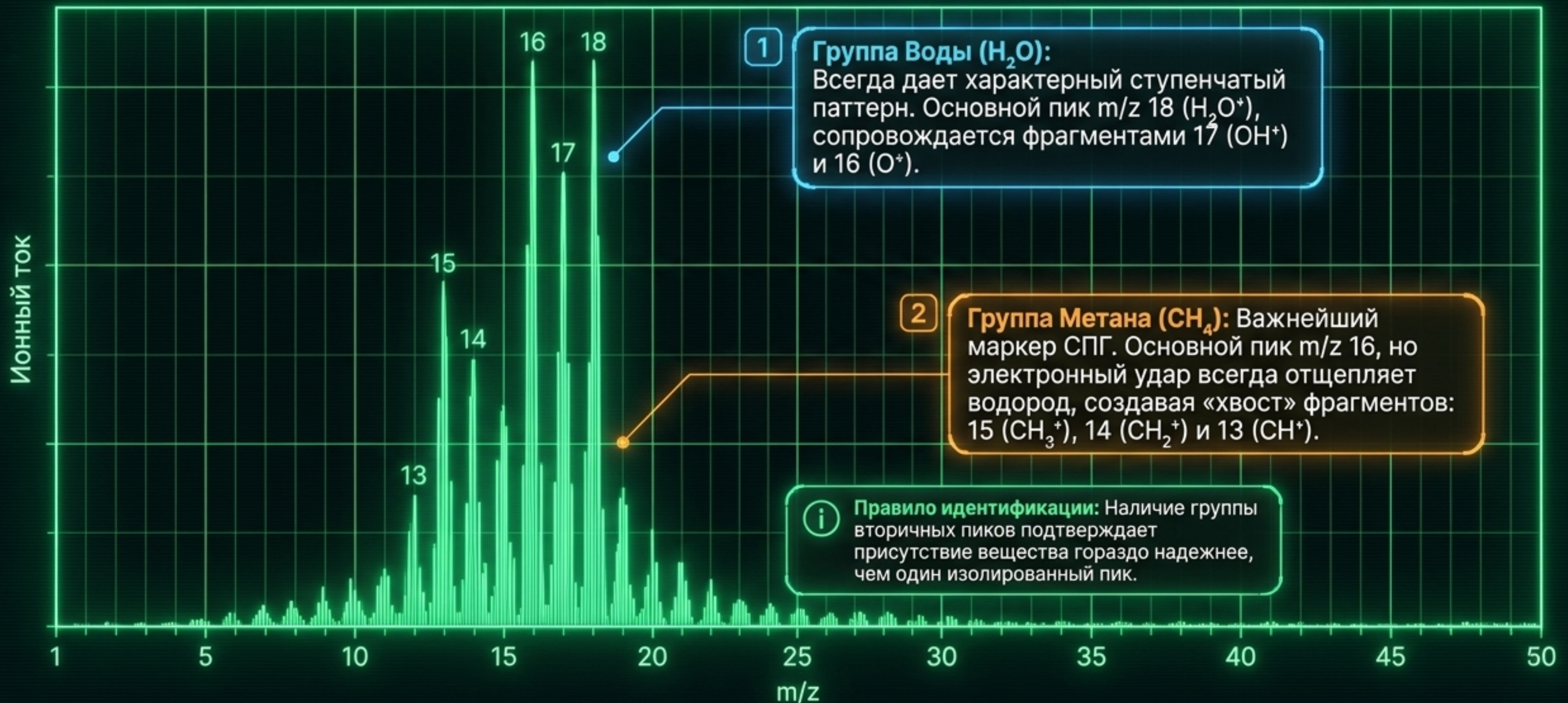
Использование турбомолекулярного насоса в строгой связке с форвакуумным для обеспечения сверхнизкого базового давления (фона).

Блок калибровки

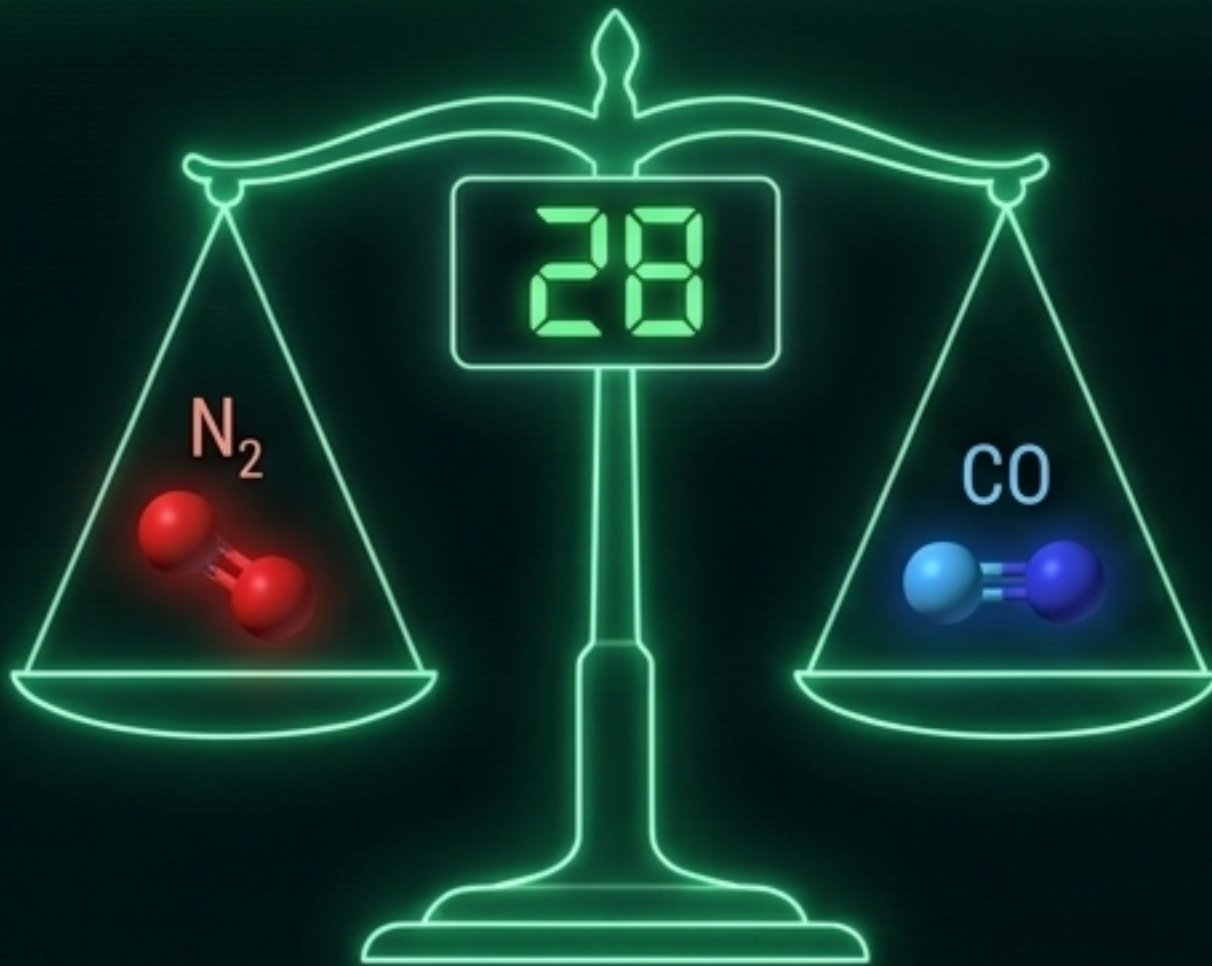
Цельнометаллические накатели для ввода эталонных смесей с известным парциальным давлением непосредственно перед анализом.

Электронный удар фрагментирует молекулы, создавая уникальные паттерны в масс-спектре

Ось X показывает идентификатор иона (массу m/z). Ось Y показывает ионный ток (амплитуду), которая зависит от концентрации, сечения ионизации и чувствительности детектора.

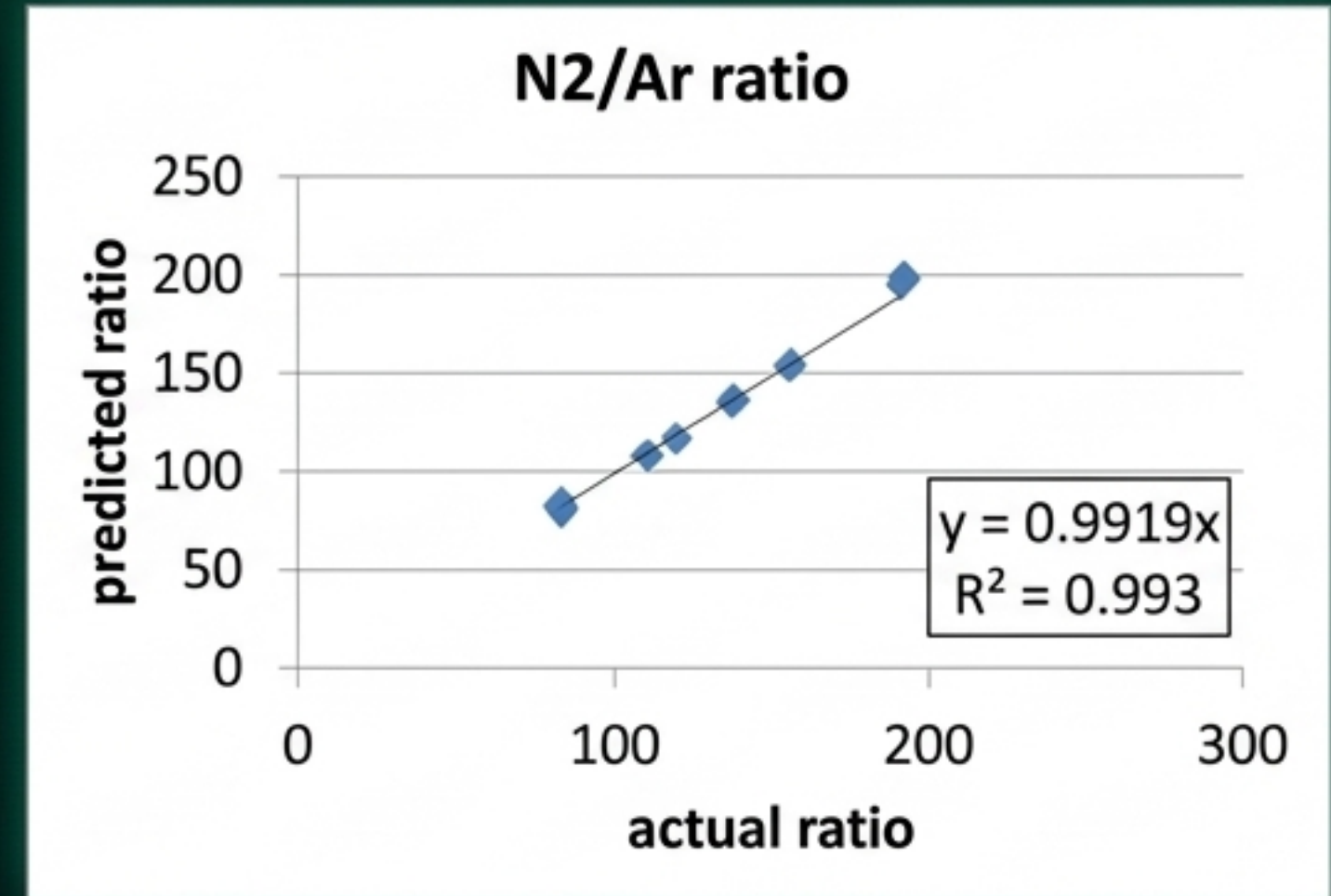


Изобарическая интерференция требует математического анализа вторичных пиков



Конфликт масс (Проблема): Анализатор с базовым разрешением не может напрямую различить молекулы с одинаковой массой.

- **m/z 28:** Это и Азот (N_2), и Угарный газ (CO, фрагмент CO_2).
- **m/z 16:** Это и Метан (CH_4), и атомарный Кислород (O).



Математика спектра (Решение LLNL): Для избежания интерференции азота анализируются другие фрагменты.

- **Пример:** Использование пика m/z 15 для уверенной идентификации метана (поскольку пик 16 перекрыт кислородом).
- **Обязательное условие:** Корректная интерпретация требует записи фонового спектра «пустой» камеры и математического вычитания этого фона из рабочего спектра.

Количественный анализ невозможен без внешней калибровки **по эталонному газу**

Количественный результат (расчет концентрации) требует перевода ампер (ток) в паскали (парциальное давление) по протоколам NIST/NASA.



1. Базовый фон: Запись спектра высоковакуумной камеры до подачи пробы.

2. Напуск эталона: Ввод контрольного газа (например, чистого He или N₂) через прецизионный клапан. Измерение независимым эталонным вакуумметром (емкостным манометром).

3. Построение кривой: Построение зависимости ионного тока выбранного пика от реального давления. Наклон кривой определяет чувствительность QMS к конкретному газу.

4. Учет неопределенности: Чувствительность плавает. Она зависит от стабильности эмиссии электронов, дрейфа умножителя, селективной проводимости откачки и температуры. Требуется регулярная проверка по эталонной течи.

Диагностическая матрица: Интерпретация аномалий в криогенных системах

Симптом в QMS (Паттерн)	Вероятная причина в резервуаре	Рекомендуемое действие
Рост пиков m/z 28 (N_2), 32 (O_2), 40 (Ar) в строгой атмосферной пропорции.	Натекание атмосферного воздуха через дефекты внешней оболочки или уплотнения арматуры.	Локальное гелиевое течеискание внешнего контура.
Изолированный рост пика m/z 16 (CH_4) и сопутствующих фрагментов (15, 14, 13).	Микроутечка жидкого СПГ из внутренней колбы в вакуумную межстенную полость.	Откачка, контроль тренда, проверка сварных швов внутренней емкости.
Доминирующий огромный пик m/z 18 (H_2O) без пропорционального роста азота и кислорода.	Газоотделение (десорбция) влаги из слоев экранно-вакуумной изоляции (ЭВИ) при потеплении.	Длительное вакуумирование с прогревом (если допускается конструкцией резервуара).

Ограничения метода и границы достоверности QMS-диагностики



Не локализует дефект: QMS анализирует газ в точке отбора. Наличие пика воздуха указывает на факт натекания, но не показывает, где находится отверстие (требуется обдув гелием — LeakLab QGA поддерживает этот режим).



Иллюзия сорбции (Крионасос): Криогенные стенки впитывают (вымораживают) газы. Отсутствие пика метана в холодном резервуаре не гарантирует отсутствие микроутечки — газ может быть заморожен на стенке до момента потепления.



Только газовая фаза: Прямой анализ жидкого СПГ невозможен. Проба берется только после испарения и сброса давления до $< 5 \times 10^{-2}$ Па.



Чувствительность к загрязнениям: Ионный источник может «отравиться» реактивными газами или тяжелыми углеводородами, что меняет чувствительность. Необходима регулярная процедура встроенной дегазации.

Патентный ландшафт: Вектор развития автоматизированной QMS-диагностики

Отрасль масс-спектрометрического контроля движется к **сложной газодинамической развязке** и **автоматизации** (не является описанием базовых функций QGA).



US10073001B2 (США): Развитие автоматизированных систем с многоступенчатым снижением давления (sample stage) для передачи пробы без изменения критических пропорций газовой смеси.

EP2592408B1 (Европа): Использование QMS для контроля утечек испаряющихся жидких сред. Фокус на калибровке по стандартным течам и программном управлении проводимостью.

CN114427938A (Китай): Архитектуры с переключением между накопительными (cumulative) и динамическими (dynamic) режимами контроля. Использование клапанной автоматики для параллельного многокомпонентного анализа.

Чек-лист системной интеграции лабораторией неразрушающего контроля

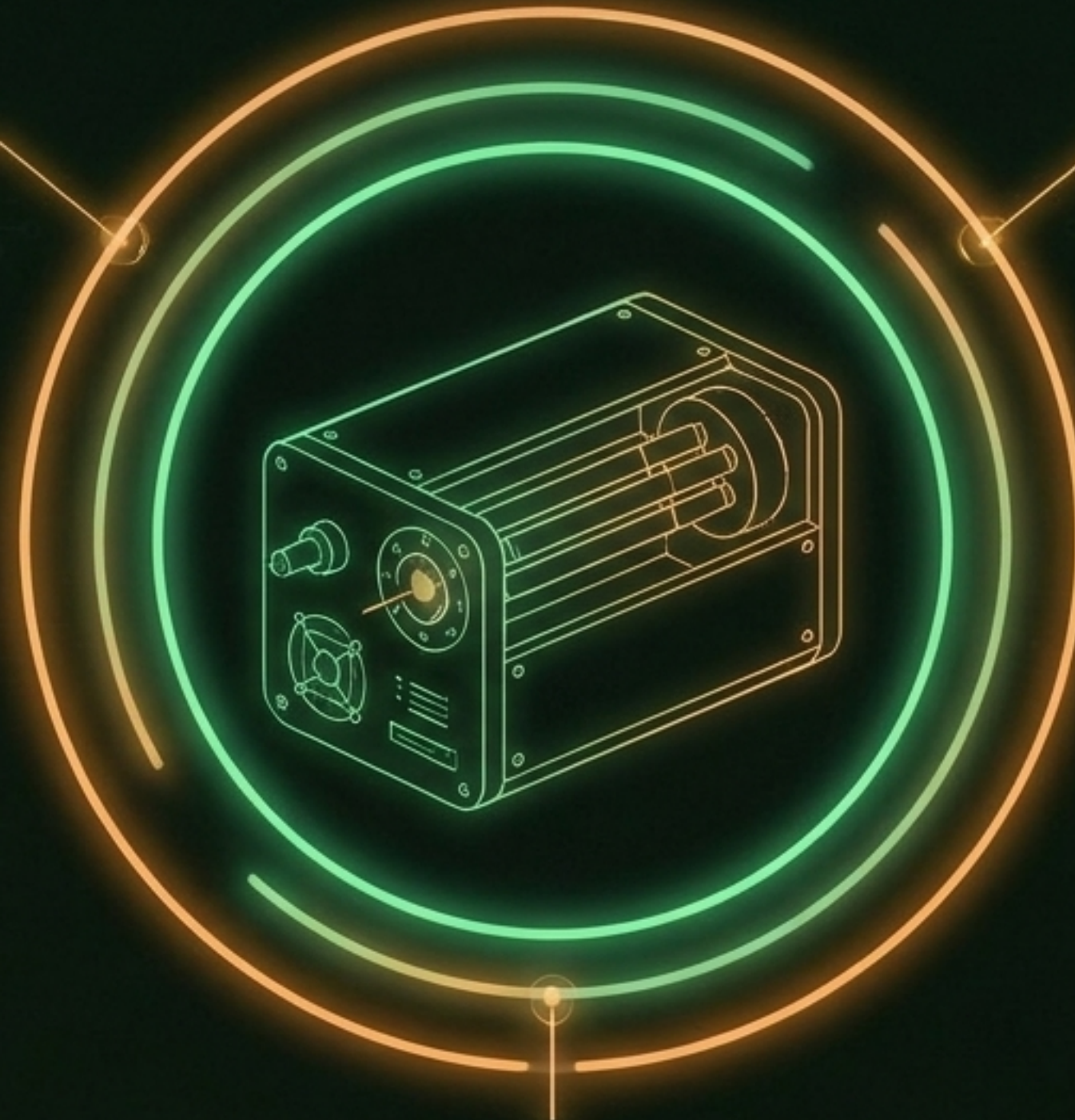
Успешное применение LeakLab QGA требует проектирования всей измерительной цепи.

- ☐ **Архитектура отбора:** Разработка геометрии отбора газа (расчет сечений капилляров, выбор дросселирующих клапанов).
- ☐ **Вакуумный пост:** Проектирование независимого высоковакуумного поста (QGA + ТМН + форвакуумный насос).
- ☐ **Циклограмма безопасности:** Разработка программной или аппаратной блокировки включения эмиссии QMS при высоком давлении.
- ☐ **Фоновый профиль:** Снятие и сохранение фонового спектра «чистой» и дегазированной вакуумной станции.
- ☐ **Метрологическая привязка:** Калибровка чувствительности по целевым эталонным газам (He, CH₄, N₂).
- ☐ **Разработка СОП:** Создание стандартных операционных процедур по интерпретации трендов для конкретных моделей резервуаров СПГ.

Достоверность диагностики — результат синтеза прибора и физики вакуума™

1. Глубина анализа:

LeakLab QGA превосходит традиционные вакуумметры, позволяя выявлять не просто факт ухудшения вакуума, а его химическую первопричину.



2. Критичность интеграции:

Успех применения на 20% зависит от паспортных характеристик спектрометра и на 80% — от правильной газодинамической развязки (согласования давлений) и недопущения конденсации пробы.

3. Строгая методология: Надежная диагностика невозможна по одному спектру. Она требует учета процессов фрагментации молекул, вычитания фона, компенсации изобарической интерференции и регулярной калибровки.