

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН

УДК 543.51:543.621

Отопкова Полина Андреевна

Изотопный анализ тетрафторида кремния-28 с обогащением более
99,995% методом ИСП-МС высокого разрешения

Направление подготовки 04.06.01 «Химические науки»

Направленность программы
02.00.02 «Аналитическая химия»

Научный руководитель:
к.х.н. Потапов А.М.

Нижний Новгород, 2019 г.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Методы изотопного анализа высокообогащенного кремния и его соединений.....	10
1.1.1 Нейтронно-активационный анализ.....	11
1.1.2 Масс-спектральные методы анализа	12
1.1.2.1 Газовая масс-спектрометрия с электронной ионизацией	13
1.1.2.2 Масс-спектрометрия вторичных ионов	15
1.1.2.3 Лазерная масс-спектрометрия	16
1.1.2.4 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	18
1.2 Ограничения метода ИСП-МС.....	20
1.2.1 Спектральные помехи.....	20
1.2.2 Неспектральные помехи. Матричный эффект.	21
1.2.3 Выбор внутреннего стандарта	23
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	27
2.1 Используемые реагенты, материалы и оборудование	27
2.1.1 Реактивы. Очистка воды и кислот от примеси кремния.	27
2.1.2 Химическая посуда и другие материалы	30
2.1.3 Оборудование и средства измерения	31
2.2 Разработка методики изотопного анализа высокообогащенного $^{28}\text{SiF}_4$...	32
2.2.1 Подготовка проб к анализу	32
2.2.2 Исследование спектральных матричных помех	34
2.2.3 Процедура анализа. Предварительные эксперименты.	36

2.2.4	Исследование неспектральных помех и способов их нивелирования.....	40
2.2.5	Выбор внутренних стандартов.....	42
2.2.6	Проверка правильности результатов анализа	51
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		55
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		56
ПРИЛОЖЕНИЕ 1		67
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....		69

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ИСП-МС	масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
МК-ИСП-МС	многоколлекторная масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
НАА	нейтронно-активационный анализ
ИЭ	ионизация электронами
ЛМС	лазерная масс-спектрометрия
ВИМС	масс-спектрометрия вторичных ионов
ТИМС	термоионизационная масс-спектрометрия
ПИ	первый потенциал ионизации
ВС	внутренний стандарт
ТМАН	гидроксид тетраметиламмония
ИСП –АЭС	атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

ВВЕДЕНИЕ

Кремний - второй наиболее распространенный элемент в земной коре после кислорода, в природе представлен тремя стабильными изотопами: $^{28}\text{Si} = 92.223\%$, $^{29}\text{Si} = 4.685\%$ и $^{30}\text{Si} = 3.092\%$ [1]. Он является одним из важнейших материалов в полупроводниковой промышленности. 90% всех выпускаемых полупроводниковых приборов изготавливаются на основе кремния, при этом в ближайшие десятилетия вероятность его замены как основного полупроводникового материала крайне мала [2].

В настоящее время возрос интерес к обогащенным изотопам кремния. Ожидается, что их свойства могут заметно отличаться как друг от друга, так и от кремния природного состава. В связи с этим, изотопы кремния могут быть использованы для создания новых полупроводниковых структур. К примеру, развитие микроэлектроники на данный момент существенно ограничивается проблемой отвода тепла от микросхем с высокой плотностью размещения элементов, работающих на больших частотах. Дальнейшая миниатюризация элементов микросхем, повышение плотности компоновки и повышение рабочей частоты ограничиваются переносом тепла внутри кристалла микросхемы [3]. Увеличение теплопроводности кремния вследствие изменения его изотопного состава может стать одним из возможных путей решения данной проблемы. Исследования показывают, что теплопроводность стабильного изотопа кремния ^{28}Si (99,9 %) до полутора раз выше теплопроводности кремния природного изотопного состава. Задача получения изотопа ^{28}Si существенно облегчается его высоким природным содержанием (92,2 %) [4].

Также кремний имеет большую значимость для фундаментальной физики и рассматривается, как материал для создания нового эталона массы и уточнения числа Авогадро [5]. В 2003 г при использовании монокристаллического кремния природного изотопного состава было получено наиболее точное значение N_A с погрешностью 3.1×10^{-7} . Точность

определения была ограничена изотопической неоднородностью природного кремния, поэтому в 2003 г. эта работа была завершена из-за достижения технического предела в определении молярной массы. Дальнейшее снижение неопределенности измерения возможно только при использовании высокообогащенного ($> 99,995\%$) ^{28}Si и уменьшения влияния изотопов ^{29}Si , ^{30}Si на определение молярной массы [6, 7].

Для создания высокообогащенного, химически чистого и структурно совершенного монокристалла кремния-28 была выбрана силановая технология [6].

Весь процесс получения монокристалла с высокой химической и изотопной чистотой включает следующие последовательные технологические операции [8]:

- получение рабочего газа тетрафторида кремния SiF_4 и его обогащение в каскаде газовых центрифуг заданными изотопами кремния в виде SiF_4 [9];
- конверсия SiF_4 в моносилан (SiH_4) с использованием гидрида кальция;
- глубокая очистка моносилана;
- получение поликристаллического кремния пиролизом моносилана с последующим выращиванием монокристалла.

Основным условием использования метода центрифугирования при изотопном обогащении является наличие стабильного газообразного соединения у подвергающегося изотопному разделению элемента, которое должно соответствовать следующим требованиям:

- 1) Молярная масса компонентов должна составлять не менее 40 а.е.м.;
- 2) Давление паров должно составлять не менее 600 Па при 20°C ;
- 3) Соединение должно быть термически стабильным до 50°C ;
- 4) Состав не должен вызывать коррозию материалов газовой центрифуги, соединительных трубок или другого оборудования в каскаде [5].

Наиболее подходящим рабочим газом для производства изотопов кремния является SiF_4 (таблица 1), представляющий собой смесь компонентов с молярными массами 104, 105 и 106 а.е.м. Сам фтор имеет

только один стабильный изотоп, поэтому его наличие не мешает процессу разделения основного элемента [10].

Таблица 1 Свойства тетрафторида кремния

Свойство	Значение	Литература
Молярная масса, г/моль	104,08	[11]
Молярный объем, л/моль	22,41	[11]
Плотность по воздуху (н.у.)	3,6272	[11]
Плотность, г/л	4,69	[12]
Критическая температура, °С	$-14,2 \pm 0,2$	[13]
Критическое давление, атм.	$37,0 \pm 0,2$	[13]

Разделение изотопов проводилось на Электрохимическом заводе (ЭХЗ) г. Зеленогорск. Конверсия $^{28}\text{SiF}_4$ в силан, его глубокая очистка и получение поликристаллического кремния термическим разложением силана - в ИХВВ РАН.

Высокая степень обогащения, высокая реакционная способность тетрафторида кремния и широкое распространение кремния в природе создают риск изотопного разбавления. Учитывая то обстоятельство, что к материалу для уточнения числа Авогадро предъявляются очень высокие требования по точности измерения содержания «примесных» изотопов, которые определяют молярную массу, для контроля изотопного состава

$^{28}\text{SiF}_4$ необходима методика изотопного анализа с пределами обнаружения $<1 \times 10^{-4}$ мольн. %.

Описанные в литературе методики изотопного анализа кремния в виде SiF_4 разработаны для определения вариаций изотопного состава кремния в геологических и биологических объектах, и основаны на использовании стандартных образцов. Попытка применения таких методик в IRMM к высокообогащенному кремнию оказалась неудачной [14], т.к. не удалось избежать изотопного разбавления в процессе подготовки и ввода пробы в масс-спектрометр. На Электрохимическом заводе (г. Зеленогорск) модернизировали серийный масс-спектрометр для изотопного анализа в газовой фазе, заменив в системе напуска и источнике ионов все детали содержащие кремний, что позволило после пассивации системы исследуемым тетрафторидом исключить изотопное разбавление проб.

ИСП-МС является высокочувствительным универсальным методом элементного и изотопного анализа, позволяющим проводить анализ как тетрафторида кремния, так и твердого монокристалла ^{28}Si , что позволяет контролировать изотопный состав исходного $^{28}\text{SiF}_4$ и получаемого из него поли- и монокристаллического кремния.

Цель работы:

- разработка методики изотопного анализа $^{28}\text{SiF}_4$ методом ИСП-МС с пределами обнаружения по изотопам $n \times 10^{-5} \%$ и повышение точности измерения изотопного состава при использовании внутреннего стандарта.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить параметры, влияющие на стабильность аналитического сигнала в процессе измерения.
2. Исследовать спектральные и неспектральные помехи при изотопном анализе обогащенного кремния.

3. Исследовать возможность использования внутреннего стандарта для учета матричного влияния и дрейфа сигнала во времени с целью снижения систематических составляющих погрешности анализа.

Научная новизна

Разработана методика изотопного анализа обогащенного $^{28}\text{SiF}_4$ на серийном одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой.

Для достижения низких пределов обнаружения предложена методика измерения основного и примесных изотопов в растворах разной концентрации. Данный подход позволил преодолеть ограничения на предел определения изотопных концентраций, который был оценен из соотношения сигнал/шум в работе [14]. Учет матричного влияния проводили с использованием метода обратного изотопного разбавления – к исследуемой обогащенной пробе добавляли кремний с природным изотопным составом.

Впервые исследованы зависимости интенсивности аналитических сигналов изотопов кремния от концентрации матричного элемента в растворах HF, NaOH и TMAH, а также от времени распыления пробы.

Впервые при изотопном анализе обогащенного тетрафторида кремния использован метод внутреннего стандарта для компенсации матричного влияния и дрейфа чувствительности прибора во времени. Это позволило в 3-5 раз снизить стандартное отклонение сходимости измерений и более чем на порядок уменьшить систематическую погрешность измерений концентрации основного изотопа по сравнению с измерениями относительно внешнего стандарта.

Практическая значимость работы

Разработана методика изотопного анализа обогащенного кремния в виде $^{28}\text{SiF}_4$ на одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой в широком диапазоне изотопных концентраций. Пределы обнаружения изотопов - $1 \times 10^{-5}\%$, погрешность

определения содержания основного изотопа 0,0002% при обогащении 99,9978%.

Методика позволила обеспечить оперативный аналитический контроль изотопного состава в процессе получения высокообогащенного монокристаллического кремния-28 из тетрафторида кремния-28 для международного проекта по уточнению числа Авогадро - «Килограмм-3».

Разработанные приемы изотопного анализа могут быть применены при изотопном анализе других высокообогащенных стабильных изотопов с широким диапазоном изотопных концентраций.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Методы изотопного анализа высокообогащенного кремния и его соединений.

Химическая чистота веществ может быть охарактеризована широким кругом аналитических методов. Для определения молекулярных примесей в чистых веществах применяются: газовая хроматография, ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия и др. Элементный анализ обычно проводят методами абсорбционной спектроскопии, эмиссионной спектроскопии с различными источниками возбуждения, различными вариантами метода масс-спектрометрии и нейтронно-активационным методом.

Универсальным методом определения изотопного состава является масс-спектрометрия, которая в различных вариантах позволяет определить изотопный состав практически всех элементов. Методы лазерной спектроскопии [15], хромато-масс-спектрометрии и нейтронно-активационного анализа недостаточно универсальны и позволяют определять изотопный состав только некоторых элементов или содержание конкретного изотопа.

1.1.1 Нейтронно-активационный анализ

Активационный анализ - это метод определения элементов, основанный на превращении стабильных ядер в другие, в основном радиоактивные ядра, в результате ядерных реакций. В нейтронно-активационном анализе ядерные реакции происходят путем бомбардировки нейтронами исследуемого материала, после чего измеряется активность образовавшегося радионуклида [16]. Конкретные изотопы могут быть идентифицированы по их γ -излучению с характерной энергией, а количественные определения сделаны путем сравнения γ -спектров со стандартным образцом, облученным в идентичных условиях [17].

Кремний – один из традиционных объектов для нейтронно-активационного анализа. Ему посвящено наибольшее число работ среди высокочистых веществ, анализируемых активационными методами, что объясняется благоприятными ядерными характеристиками: небольшой период полураспада ^{31}Si (2,62 ч), малый выход квантов единственной γ -линии ^{31}Si (0,007 %) и невысокая активность радионуклидов, образующихся по конкурирующим ядерным реакциям (^{32}P и ^{24}Na) [18].

Методика НАА анализа высокообогащенного кремния представлена в работах [19, 20]. В [20] образцы высокообогащенного и природного кремния для устранения поверхностных загрязнений протравливали азотной и плавиковой кислотой, после чего промывали деионизированной водой, этиловым спиртом и ацетоном. Очищенные образцы облучали в течение 6 часов потоком тепловых нейтронов. После облучения пробы охлаждали 3 ч и промывали разбавленной азотной кислотой. Спектры образцов измеряли на γ -спектрометре с германиевым детектором. Концентрацию изотопа рассчитывали, сопоставляя величины пиков в спектрах высокообогащенного кремния и образца сравнения (природного кремния).

Метод применим для контроля содержания 30-го изотопа кремния в твердых пробах, но не подходит для прямого анализа $^{28}\text{SiF}_4$. К недостаткам

данного метода можно отнести труднодоступность, а так же длительность и высокую стоимость анализа [21].

Результаты определения количества ^{30}Si в высокообогащенном кремнии методом нейтронно-активационного анализа [22] использовали для выявления скрытых систематических погрешностей межлабораторного масс-спектрометрического определения изотопного состава кремния в рамках проекта «Авогадро».

1.1.2 Масс-спектральные методы анализа

Наиболее распространенным методом изотопного анализа является масс-спектрометрия, позволяющая определять изотопы всех, без исключения, элементов периодической системы. Для измерения изотопного состава легких элементов в качестве источников ионов преимущественно используется ионизация электронным ударом, для тяжелых элементов - термоионизация или ионизация в индуктивно-связанной плазме.

Метод масс-спектрометрии показал свою эффективность и при анализе изотопов кремния. В литературе описаны методики с использованием масс-спектрометрии с ионизацией электронами (ИЭ), лазером (ЛМС), индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) и др. Большое разнообразие методик обусловлено тем, что высокие первые потенциалы ионизации кремния (8,15 эВ) и его оксидов не позволяют получить ионные токи достаточной интенсивности при термической ионизации, что ограничивает применение термоионизационной масс-спектрометрии (ТИМС) - эталонного метода для измерений изотопных отношений твердых веществ. Поэтому контроль изотопного состава кремния обычно проводят в виде SiF_4 на газовых масс-спектрометрах с ионизацией электронами, обеспечивающих интенсивные ионные токи и высокую точность газофазного изотопного анализа. Методики подготовки твердых проб к анализу на газовых масс-спектрометрах сложны и трудоемки, требуют

большого количества реактивов и сложного оборудования. Как следствие, для изотопного анализа обогащенных изотопов кремния все чаще применяют “нетрадиционные” для изотопного анализа методы масс-спектрометрии: с лазерной [23], вторично-ионной ионизацией [24, 25] и масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой [26].

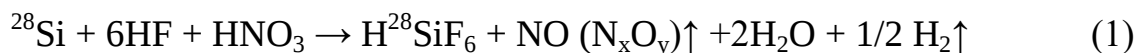
Преимуществами метода ВИМС являются простота пробоподготовки и возможность определения изотопного состава Si из небольшого количества навески, что особенно важно при анализе высокообогащенных, дорогостоящих образцов. Однако, для обеспечения низких пределов обнаружения требуются приборы ВИМС высокого разрешения, которые малодоступны ввиду высокой стоимости, поэтому они используются крайне редко для изотопного анализа. Для исследовательских работ наиболее часто применяют метод ИСП-МС, что связано с его универсальностью, производительностью и относительной доступностью оборудования.

1.1.2.1 Газовая масс-спектрометрия с электронной ионизацией

В течение десятилетий газовая масс-спектрометрия была преобладающим методом определения изотопного состава природного кремния в форме различных соединений. Наиболее широко применяемая методика пробоподготовки для данного метода включает в себя фторирование образцов с образованием газообразного SiF_4 и его последующий анализ на газовом масс-спектрометре с ионизацией электронами [27]. Использование жестких фторирующих агентов (F_2 и BrF_5) требует высоких мер предосторожности и оригинальных экспериментальных установок. Кроме того, получение чистого газообразного фтора и очистка образующегося SiF_4 являются довольно трудоемкими операциями.

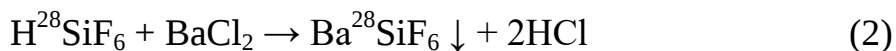
Методика анализа высокообогащенного кремния методом газовой масс-спектрометрии подробно описана в работе [14]. Для удаления поверхностных загрязнений образцы ^{28}Si протравливали в течение смесью

HNO_3 : HF : CH_3COOH (2: 1: 1) и промывали сверхчистой водой. После этого кремний растворяли в смеси концентрированных кислот (HF и HNO_3).

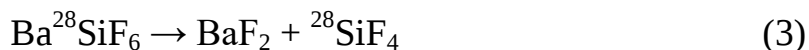


Одним из ограничений данного метода являются наложения водородсодержащих ионов, образующихся при взаимодействии тетрафторида кремния со следами воды, сорбированной на стенках системы напуска и ионного источника, или генерирующихся при электронной ионизации, на примесные изотопы кремния. При анализе природного кремния данные наложения незначительны, и они компенсируются при использовании измерений относительно внешнего стандарта, но при анализе высокообогащенных образцов необходимо исключить возможность образования водородсодержащих ионов, или использовать масс-спектрометры с разрешающей способностью более 10 000 для отдельной регистрации пиков $^{29}\text{SiF}^{3+}$ и $^{28}\text{SiHF}^{3+}$. Это превышает типичное разрешение специализированных приборов для изотопного анализа, которое обычно не более 1000.

Поэтому для исключения наложений водородсодержащих ионов на определяемые массы в работе [28] подготовку кремния к анализу проводили по следующей схеме: HSiF_6 осаждали BaCl_2 , используя 0,1% раствор хлорида бария.



Образующийся осадок $\text{Ba}^{28}\text{SiF}_6$ обладает низкой летучестью и стабилен во время сушки, необходимой для удаления следов воды и уменьшения N_xO_y , возникающих при разложении нитрата. После прокаливания при 150°C осадок разлагали при температуре 540°C до газообразного $^{28}\text{SiF}_4$ и BaF_2 .



Полученный $^{28}\text{SiF}_4$ конденсировался, собирали в ампулу и переводили в твердое состояние жидким азотом. Измерения на масс-спектрометре

проводили по характеристическим пикам $m/z = 85$ ($^{28}\text{SiF}^{3+}$), 86 ($^{29}\text{SiF}^{3+}$) и 87 ($^{30}\text{SiF}^{3+}$).

Проблема данной методики заключается в том, что при переводе твердых проб в раствор и в процессе анализа в самом приборе в присутствии следов воды может происходить изотопное разбавление природным кремнием.

1.1.2.2 Масс-спектрометрия вторичных ионов

Масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС) – это метод анализа поверхности образца, основанный на бомбардировке поверхности исследуемой пробы пучком первичных ионов и регистрации в масс-анализаторе распыленных вторичных ионов образца [29]. В настоящее время ВИМС – это один из самых распространенных методов валового и локального анализа твердотельных проб. Он позволяет проводить изотопный и качественный элементный анализ, определять распределение элементов по глубине и в плоскости, а так же определять N, O, H, P, Se и F, детектирование которых другими масс-спектральными методами весьма проблематично [30, 31].

Для проведения изотопных измерений кремния ВИМС применяется с середины 1980-х годов. Однако, до появления многоколлекторных приборов, из-за низкой точности этот метод применялся только к изучению изотопного состава метеоритов. Появление многоколлекторных ВИМС позволило получить долгосрочную воспроизводимость изотопного состава кремния, сопоставимую с результатами, достигаемыми с помощью масс-спектрометрии с электронной ионизацией [32, 33], но, в связи с высокой стоимостью данного оборудования, этот метод применяется крайне редко.

В работе [25] авторы предлагают метод ВИМС, как альтернативу другим методам масс-спектрометрии, требующим большого количества материала. Перед началом анализа образца кремния протравливали в смеси HNO_3 и HF для удаления электроположительных элементов. Анализ проводили на установке TOF.SIMS-5. Ионные пушки использовались в

импульсном режиме. Распыление производили ионами O_2^+ и Cs^+ с энергиями от 0,5 кэВ до 2 кэВ и площадью сканирования от $(0,2 \times 0,2)$ мм² до $(0,5 \times 0,5)$ мм². Анализ проводился бомбардировкой ионами Bi^+ с энергией 25 кэВ; импульсный ток составлял 1 пА, а длительность импульса - 0,5-1 нс. Интенсивность линии $^{28}Si^+$ была скорректирована для обеспечения линейной зависимости между током $^{28}Si^+$ и долей ^{28}Si в образце. Данный метод может быть применен только к анализу твердых проб.

1.1.2.3 Лазерная масс-спектрометрия

Лазерная масс-спектрометрия – это метод, основанный на испарении и ионизации конденсированных веществ с помощью лазеров, работающих в импульсном (длительностью до 30 нс) режиме. Предложенный полвека назад он стал одним из перспективных методов анализа твердотельных образцов, и применялся во многих областях науки и промышленности, таких как металлургия, геология, экология, биология.

В безэталлоном варианте, благодаря близости коэффициентов относительной чувствительности к 1, ЛМС широко используется для контроля чистоты практически любых материалов, допускающих анализ по вакуумным условиям – высокочистых металлов, монокристаллов кремния, германия, арсенида и фосфида галлия и индия, теллуридов кадмия и цинка, оксидов элементов, селенида цинка, халькогенидных и фтороцирконатных стекол, пленок и эпитаксиальных структур на основе этих материалов. Число одновременно определяемых примесей в зависимости от объекта анализа составляет 30 – 70, предел обнаружения $\sim 10^{-6}$ мас.%,% [34].

В то же время, в отличие от элементного анализа, изотопный анализ при помощи лазерной масс-спектрометрии не нашел широкого применения. Прежде всего, это объясняется тем, что метод ЛМС характеризуется довольно большой относительной систематической погрешностью измерения ионных токов δr (не менее 10%). Для повышения точности анализа возможно

использование метода изотопного разбавления, однако он требует сложной пробоподготовки и дорогих расходных материалов [35]. Повысить точность определения изотопных отношений образцов с неизвестным изотопным составом можно, чередованием его измерения с измерением в тех же самых условиях стандартного образца близкого изотопного состава. Несмотря на эти недостатки, ряд преимуществ ЛМС, в частности, простота пробоподготовки, экспрессность, возможность локального и многоэлементного анализа не дают полностью отказаться от него при изотопном анализе и обуславливают необходимость развития подходов, способствующих уменьшению погрешностей определения изотопных отношений [36].

Для высокообогащенного кремния и его летучих соединений в ИХВВ РАН была разработана методика измерения изотопного состава методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) [23]. В ней исследуемые образцы переводили в раствор с помощью гидроксида калия, затем получившийся раствор метасиликата калия переносили на германиевую подложку и упаривали досуха, после чего образовавшийся слой концентрата анализировали на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ-2 с регистрацией серии возрастающих экспозиций на фотопластине. Для уменьшения погрешности анализа измерения проводили относительно внутреннего изотопного стандарта – калия с природной изотопной распространенностью, который регистрировался одновременно с изотопами кремния. Такой подход позволил достичь неопределенности измерения основного изотопа до тысячных долей процента при изотопном анализе ^{28}Si с обогащением 99.995%. Дальнейшему развитию данной методики препятствовало недостаточное разрешение используемого лазерного масс-спектрометра ЭМАЛ-2 ($\approx 3\ 500$ на 50% высоты пика), что не позволяло исключить наложения хвоста пика $^{28}\text{SiH}^+$ на пик иона $^{29}\text{Si}^+$. Необходимость в предварительном эксперименте определять вклад ионов $^{28}\text{SiH}^+$ в

интенсивность пика с $m/z = 29$ ограничивала минимальное значение регистрируемого сигнала $^{29}\text{Si}^+$.

1.1.2.4 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) – это разновидность масс-спектрометрии, основанная на использовании индуктивно связанной аргоновой плазмы в качестве источника ионов. Этот метод отличается высокой чувствительностью и способностью определять широкий круг элементов-примесей с концентрациями в растворе до 10^{-12} %. Первые публикации по измерению изотопного состава кремния методом ИСП-МС появились в начале 2000-х. Широкое распространение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой обусловлено ее важными преимуществами по сравнению с другими методами изотопного анализа: универсальностью, производительностью и более простыми методиками подготовки образцов [37]. До появления данного метода измерение изотопных отношений кремния в основном проводилось с помощью газовой масс-спектрометрии, включающей экспериментально сложную стадию фторирования кремния.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой не требует сложных методов подготовки проб и в многоколлекторном варианте позволяет достичь прецизионности измерения изотопных отношений кремния менее 0,2‰. Однако, использование данного метода ограничено наличием спектральных и неспектральных помех. На спектр определяемых изотопов налагаются полиатомные ионы, а на величину сигнала оказывают влияние матричные эффекты. Несмотря на эти недостатки, в настоящее время ИСП-МС является наиболее широко применяемым методом изотопного анализа.

Для анализа природного кремния пробы переводили в раствор с использованием фтористоводородной кислоты [37]. Однако HF негативно

сказывается на состоянии конусов интерфейса и снижает стабильность сигналов аналитов. Георг с соавторами заменили растворение в HF на сплавление с NaOH и последующим отделением кремния методом ионного обмена на катионите [38]. Для повышения точности применяли метод взятия пробы в вилку стандартом [39].

Все эти методики оказались не применимы к анализу изотопнообогащенного кремния ввиду очень широкого диапазона определяемых концентраций и отсутствия подходящих стандартов. При высокой степени обогащения, с возрастанием отношения сигналов основного и «примесных» изотопов более 10^5 , неопределенность измерения изотопных отношений значительно возрастает даже при использовании многоколлекторных приборов [40]. Необходимость прецизионного измерения изотопных отношений обогащенного ^{28}Si в широком диапазоне изотопных концентраций потребовала разработки нового подхода к организации измерений. Для измерения изотопных отношений в кристаллическом ^{28}Si с обогащением более 99,99% Праманом с сотрудниками была разработана модернизированная методика изотопного разбавления с использованием обогащенного кремния-30 [26]. Измерение больших изотопных отношений $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ и $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ в исследуемом образце было заменено прецизионным приготовлением весовым методом смеси исследуемого ^{28}Si и обогащенного ^{30}Si . В исследуемом образце и смеси измеряли только отношения $r = I(^{30}\text{Si})/I(^{29}\text{Si})$, а концентрацию 28-го изотопа определяли из уравнений связывающих измеренные изотопные отношения и массы растворов. О возможности применения описанной методики к анализу $^{28}\text{SiF}_4$ не сообщается, вероятно, в связи со сложностью количественного перевода тетрафторида кремния в раствор, что необходимо для реализации метода изотопного разбавления.

1.2 Ограничения метода ИСП-МС

1.2.1 Спектральные помехи.

Еще одним ограничением метода ИСП-МС анализа является наличие спектральных помех, которые вызываются атомными или молекулярными ионами, имеющими такую же массу, что и изотоп анализируемого элемента. Можно выделить несколько типов спектральных помех: изобарные, многозарядные и полиатомные ионы. Из них наиболее значимые проблемы при анализе вызывают молекулярные ионы. Их наличие обуславливается присутствием в плазме не только однозарядных ионов определяемых элементов, но также ионов аргона, водорода, кислорода и некоторого количества двух- и трехзарядных ионов, которые могут вступать в различные плазмохимические реакции [41]. Молекулярные ионы условно можно разделить на следующие типы [42]:

1) Фоновые полиатомные ионы.

Они образуются исключительно из компонентов плазменного газа, атмосферного воздуха и воды (Ar, C, O, H, N). Различные комбинации данных ионов встречаются в спектре любого анализируемого образца, вводимого в виде водного аэрозоля.

2) Полиатомные ионы, образованные только компонентами растворенной пробы.

В данную группу относятся оксидные, гидроксидные, гидридные, хлоридные, фторидные, нитридные и др. ионы элементов, входящих в состав пробы. Их образование в первую очередь связано с наличием кислот и солей во вводимом в плазму аэрозоле.

3) Полиатомные аргонсодержащие ионы.

Они образуются компонентами пробы и плазмообразующего газа (аргиды).

Наличие спектральных помех приводит к резкому увеличению пределов обнаружения элементов и снижению точности проведения анализа, поэтому было разработано несколько путей устранения этих интерференций:

а) Использование масс-спектрометра с двойной фокусировкой в режиме среднего (≈ 3000) или высокого разрешения (≈ 10000). Он позволяет разделять пики ионов определяемых элементов и мешающих ионов [43].

б) Реакционная ячейка. Данная ячейка расположена в высоковакуумной части масс-спектрометра перед основным квадруполем и представляет собой дополнительный квадруполь. В ней происходит удаление мешающих ионов за счет их столкновений и реакций с атомами газа, заполняющими ячейку.

в) Использование расчетных методов. Они основаны на введении поправок для учета вклада мешающего элемента в определяемые изотопы [43].

1.2.2 Неспектральные помехи. Матричный эффект.

МС-ИСП является общепризнанным высокочувствительным методом многоэлементного анализа с широким линейным диапазоном. Однако в процессе анализа могут возникать неспектральные помехи, что можно объяснить следующими причинами: электростатическим эффектом в процессе ввода пробы в систему, образование объемного заряда при прохождении потока через конуса интерфейса, осаждение матричного элемента на конусах [44]. При этом влияние матрицы и растворителя на результаты анализа в методе ИСП-МС может быть весьма существенно. При анализе растворов, содержащих более 0,02–0,05 мас. % матричного элемента для получения правильных количественных результатов необходимо учитывать влияние концентрации основы на функцию чувствительности масс-спектрометра.

Матричные помехи можно разделить на два типа: обратимые, возникающие только во время подачи образца в прибор (к ним можно

отнести образование объемного заряда), и необратимые, такие как засорение распылителя или осаждение матричного материала на конусах и снижении трансмиссии прибора за счет уменьшения диаметра отверстий [45]. Нужно отметить, что необратимые матричные помехи, в отличие от обратимых, сохраняются даже после прекращения ввода пробы в систему.

Присутствие большого количества матрицы в растворе может способствовать подавлению [46-50], завышению аналитических сигналов или полному отсутствию какого-либо эффекта [51-53]. При этом в разных работах отмечалось, что одни и те же матричные элементы могут вызывать как завышение, так и занижение сигналов примесей [52,53].

Величина матричного эффекта зависит не только от концентрации матрицы, но также и от массы примесного элемента. С увеличением атомного номера матричного элемента влияние на функцию чувствительности возрастает. Причин такого эффекта в ИСП-МС может быть несколько. Подавление более легких ионов примесей матрицей большей атомной массы можно объяснить рассеянием определяемых ионов при столкновении с частицами компонентов матрицы в зоне сверхзвукового расширения между сэмплером и скиммером [54-56]. Еще одной возможной причиной такого поведения ионов может быть объемный заряд, образующийся в высоковакуумной части масс-спектрометра между скиммером интерфейса и экстрактором [43, 51, 54, 57]. Его состав определяется составом аргоновой плазмы и, в отсутствии матричных компонентов, в основном состоит из однозарядных ионов аргона Ar^+ . Появление в анализируемом растворе матричного элемента приводит к увеличению концентрации его ионов в плазме и, соответственно, в области объемного заряда, что способствует повышению плотности объемного заряда и к увеличению рассеяния всех ионов на нем. При этом, легкие ионы рассеиваются эффективнее, чем тяжелые. Чем тяжелее ионы матричного элемента, тем в большей степени увеличивается плотность объемного заряда и тем сильнее рассеиваются ионы.

Так же многие авторы [48, 49, 54, 58] отмечают, что неспектральные помехи в методе МС-ИСП могут определяться операционными параметрами работы спектрометра и его конструкцией. В работах [54, 58] указано, что для каждой конкретной установки существуют свои робастные настройки, позволяющие минимизировать матричные эффекты. Были проведены исследования в попытках найти «индикатор», который был бы одинаков для всех МС-ИСП приборов. В ИСП-АЭС существуют методы робастной настройки плазмы и критерии, по которым это можно контролировать. Обычно, контроль проводят по соотношению интенсивностей ионной и атомной составляющей эмиссии магния. В ИСП-МС нет такого эквивалентного критерия робастности. Здесь робастные условия плазмы обычно подразумевают низкое содержание оксидных ионов, минимальный матричный эффект и высокую степень ионизации элементов с высоким потенциалом ионизации. Было предложено использовать для этих целей отношение ${}^9\text{Be}^+ / {}^7\text{Li}^+$ [44]. Экспериментально установлено, что отношение интенсивностей Be II (313.042 нм)/Li I (670.780 нм) прямо пропорционально отношению Mg II/Mg I в ИСП-АЭС. Схожесть поведения отношений Be II /Li I и Mg II/Mg I подтверждает, что отношение интенсивностей ${}^9\text{Be}^+ / {}^7\text{Li}^+$ может быть подходящим «индикатором» устойчивости плазмы в ИСП-МС. Кроме того, между отношением ${}^9\text{Be}^+ / {}^7\text{Li}^+$ наблюдается качественная антикорреляция с отношением $\text{CeO}^+ / \text{Ce}^+$ и прямая корреляция с отношением двухзарядных ионов. Следовательно, более высокое отношение ${}^9\text{Be}^+ / {}^7\text{Li}^+$ свидетельствует о более эффективной ионизации в плазме.

В настоящее время для нивелирования матричных помех наиболее широко применяют метод внутреннего стандарта, который будет рассмотрен ниже.

1.2.3 Выбор внутреннего стандарта

Как уже говорилось ранее, высокое содержание матрицы в растворе может приводить к матричным помехам и искажению результатов анализа.

Для снижения влияния матричных помех используются следующие приемы [59]:

- 1) разбавление пробы;
- 2) оптимизация параметров горения плазмы с целью достижения устойчивых настроек;
- 3) корректировка измеренных значений с помощью внутреннего стандарта.

Однако разбавление растворов негативно сказывается на пределах обнаружения, за счет уменьшения концентрации определяемых компонентов, а также за счет возможного загрязнения образцов, особенно, если речь идет о распространенных элементах (Si, Na, Mg, Al, Zn и др.). Методика измерения изотопного состава кремния относительно внешнего стандарта кремния [60] не учитывает дрейф чувствительности прибора во времени. Поэтому для учета неспектральных матричных помех, нестабильности работы прибора, а также дрейфа сигнала во времени в МС-ИСП наиболее часто применяют метод внутреннего стандарта [61]. Он основан на добавлении равного количества внутреннего стандарта, который изначально не присутствует в образце, ко всем измеряемым растворам. Отношение интенсивности сигнала аналита к внутреннему стандарту затем используется для установления калибровочной кривой. В идеале, внутренний стандарт должен быть близок по массе, потенциалу ионизации (по крайней мере, в случае аналитов с высоким ПИ) и химическому поведению к аналиту. К сожалению, не всегда удается подобрать ВС, удовлетворяющий всем этим пунктам, поэтому многие авторы склоняются к тому, что сходство по массе внутреннего стандарта и аналита являются наиболее важным критерием [62-64]. Они объясняют свой выбор тем, что при измерении в сканирующем режиме два изотопа с близкими массами будут регистрироваться анализатором примерно в одно и то же время, что нивелирует влияние случайных флуктуаций на величины их сигналов.

Также в литературе можно встретить рекомендации по использованию в качестве ВС полиатомных ионов, образующихся из плазмообразующего газа или матрицы анализируемого раствора, такие как Ar^{2+} , ArO^+ , N^{2+} , ClO^+ , MO^+ и др. где М – это атом анализируемого элемента [65, 66]. Но данный подход для ионов, образованных из плазмообразующего газа, вызывает вопросы по поводу корректности его применения, так как он не учитывает процессы, происходящие в системе ввода образца. Еще одним препятствием использования этих рекомендаций служит различие в механизмах образования и распределения молекулярных ионов в плазме по сравнению с ионами аналитов [67].

Правильно подобранный внутренний стандарт ведет себя как аналит. Он испытывает такое же подавление или усиление, как и определяемый элемент, следовательно, отношение сигналов аналит/внутренний стандарт не будет зависеть от матричных эффектов. Кроме того, ВС также корректирует дрейф прибора и изменение трансмиссии масс-анализатора из-за постепенного загрязнения конусов матричным элементом. При этом его поведение не должно зависеть от изменения настроек прибора. Если такой стандарт подобрать не удастся, то с помощью настройки масс-спектрометра возможно упрощение проявления матричных помех до какого-то одного механизма [61].

На практике, при многоэлементном анализе наиболее часто применяют сразу нескольких ВС, выбранных по тому или иному критерию. Однако при дополнительной математической коррекции может быть использован один внутренний стандарт. Так называемый метод CAIS позволяет аналиту вести себя иначе, чем внутренний стандарт под влиянием матрицы [68, 69]. Данный метод основан на предварительном нахождении математической линейной функции, которая связывает между собой коэффициент коррекции интенсивности сигнала аналита с относительным изменением интенсивности сигнала ВС в какой-либо матрице по отношению к воде. Для этого проводят измерения в нескольких растворах с различным содержанием матрицы, но

одинаковыми концентрациями определяемых элементов и ВС, после чего строят зависимость между описанными выше параметрами и находят угловой коэффициент (k), затем измеряют раствор с неизвестным содержанием матрицы, и используя относительное изменение сигнала внутреннего стандарта в нем, а также величину k , находят коэффициент коррекции сигнала аналита для данного раствора. Данный подход в основном применяется при анализе речных или подземных вод. Для анализа более сложных матрицы метод так и не получил широкого распространения. Его использование требует существенного увеличения количества контрольных растворов и усложнения вида применяемых математических функций [61].

Описанные методы выбора внутреннего стандарта относятся в основном к элементному анализу. При выборе ВС для изотопного анализа стараются использовать близкий по массе полиизотопный элемент. Считается, что изотопные отношения близких по массе элементов проявляют схожее поведение при изменяющихся внешних факторах [33, 70].

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Используемые реагенты, материалы и оборудование

2.1.1 Реактивы. Очистка воды и кислот от примеси кремния.

В настоящей работе при изотопном анализе тетрафторида кремния применяли деионизованную воду ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{см}$), азотную и фтороводородную кислоту. Отечественная промышленность выпускает кислоты особой чистоты с содержанием примесей металлов на уровне $(2 \div 50) \times 10^{-5} \% \text{ мас.}$ Для снижения пределов обнаружения и улучшения точности результатов анализа необходимо проводить дополнительную очистку применяемых реактивов [71] либо приобретать чистые реактивы импортного производства, что очень дорого. Кроме того, особо чистые реактивы имеют непродолжительный срок хранения.

Азотную кислоту марки «ос. ч. 27-5» (ГОСТ 11125-84) и фтористоводородную кислоту марки «ос. ч. 27-5» (ТУ 2612-007-56853252-2010) доочищали в лаборатории методом дистилляции ниже температуры кипения в аппарате DST-1000. Определение примесей в реактивах проводили методом МС-ИСП. Результаты анализа приведены в таблицах 2, 3, 4. Для сопоставления в таблицах также приведены литературные данные о содержании примесей в исходных реактивах. Очищенные кислоты хранили в колбах из ПФА (сополимер тетрафторэтилена с перфтор (алкилвиниловыми) эфирами). Срок хранения реактивов составлял не более суток, т.е. их очищали непосредственно перед анализом.

Таблица 2. Содержание примесей в воде

Примесь	Содержание примеси, мас. %
Al	$<2 \cdot 10^{-8}$
B	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$
Be	$<2 \cdot 10^{-9}$
Co	$<6 \cdot 10^{-10}$
Cr	$<2 \cdot 10^{-9}$
Cu	$<1 \cdot 10^{-9}$
Ga	$<2 \cdot 10^{-9}$
Ge	$<1 \cdot 10^{-8}$
Mg	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$
P	$<2 \cdot 10^{-8}$
Pb	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-10}$
Sb	$<1 \cdot 10^{-9}$
Si	$<1 \cdot 10^{-6}$
Ta	$<2 \cdot 10^{-10}$
Ti	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-9}$
V	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-10}$
W	$<3 \cdot 10^{-9}$
Zn	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$

Таблица 3. Содержание примесей в азотной кислоте после очистки

Примесь	Содержание примеси, мас. %	
	[72]	После очистки
Al	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$
B	$\leq 2 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
Be	не нормируется	$< 2 \cdot 10^{-8}$
Co	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$
Cr	$\leq 8 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$
Cu	$\leq 2 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-8}$
Ga	не нормируется	$< 2 \cdot 10^{-8}$
Ge	не нормируется	$< 1 \cdot 10^{-7}$
Mg	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
P	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-7}$
Pb	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-9}$
Sb	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-8}$
Si	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
Ta	не нормируется	$(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$
Ti	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-8}$
V	не нормируется	$< 1 \cdot 10^{-8}$
W	не нормируется	$< 5 \cdot 10^{-8}$
Zn	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$

Таблица 4. Содержание примесей в фтористоводородной кислоте после очистки

Примесь	Содержание примеси, мас. %	
	[73]	После очистки
Al	$\leq 3 \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-7}$
B	$\leq 3 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$
Be	не нормируется	$< 4 \cdot 10^{-8}$
Co	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-8}$
Cr	$\leq 3 \cdot 10^{-7}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-9}$
Cu	$\leq 2 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
Ga	не нормируется	$< 5 \cdot 10^{-8}$
Ge	не нормируется	$< 3 \cdot 10^{-7}$
Mg	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$
P	$\leq 3 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
Pb	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$
Sb	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-8}$
Si	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
Ta	не нормируется	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
Ti	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
V	не нормируется	$< 2 \cdot 10^{-8}$
W	не нормируется	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-7}$
Zn	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$

2.1.2 Химическая посуда и другие материалы

Использовали следующее оборудование и лабораторную посуду:

- электронные весы «Sartorius» A200S с точностью взвешивания 0,0001г;
- дозаторы переменного объема Ленпипет с наконечниками Optifit фирмы Biohit (Финляндия);

- градуированные полипропиленовые пробирки фирмы Sarstedt (Германия);
- полипропиленовые шприцы на 10 мл SFM (Германия).

Работа с высокочистыми веществами подразумевает использование специальным образом подготовленной посуды. В связи с этим, всю посуду из полипропилена и PFA предварительно выдерживали в течение суток в разбавленной фтористоводородной кислоте, а затем троекратно промывали деионизированной водой.

2.1.3 Оборудование и средства измерения

Измерения проводили на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT2 (Thermo Electron, Германия), в котором используется масс-анализатор с двойной фокусировкой с обратной геометрией Нира–Джонсона. Непосредственно перед анализом выполняли настройку операционных параметров прибора для оптимального сочетания высокого разрешения и хорошей сходимости результатов при определении изотопного состава кремния. Экспериментальные условия ИСП-МС определения изотопного состава кремния приведены в табл. 5.

Таблица 5. Параметры настройки масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELEMENT2.

Параметр	Величина
Горелка	кварцевая полуразборная
Инжектор	сапфировый
Конусы	<i>Ni</i>
Выходная мощность ВЧ-генератора, Вт	1250
Отраженная мощность ВЧ-генератора, Вт	< 1
Расход охлаждающего газа, л/мин	16
Вспомогательный поток аргона, л/мин	0.8
Расход распыляющего газа, л/мин	0.95–1.05
Давление в анализаторе, mbar	1×10^{-7}
Тип распылителя	<i>MicroFlow PFA</i> (50 мкл/мин)
Распылительная камера	<i>PFA</i> , двухпроходная
Время промывки	120 с
Разрешение (<i>M/ΔM</i>)	Среднее > 4 500
Окно интегрирования пика, %	60

2.2 Разработка методики изотопного анализа высокообогащенного $^{28}\text{SiF}_4$

2.2.1 Подготовка проб к анализу

Приборы ИСП МС предназначены для анализа растворов, что требует перевода газообразных и твердых проб в раствор. Кремний для анализа может быть переведен в раствор смесью фтороводородной и азотной кислот, а также при нагревании щелочью или, как предложено в работе [74],

тетраметиламмонием (ТМАН). Тетрафторид кремния легко гидролизруется водой с образованием геля кремниевых кислот, который может быть переведен в раствор добавлением HF, либо щелочи. Фтороводородная кислота доступна в более чистом виде, чем щелочи, кроме того она может быть доочищена в лаборатории, поэтому в данной работе применялась кислотная схема перевода кремния в раствор.

Перевод проб SiF₄ в раствор

Схема перевода тетрафторида кремния в раствор показана на рис.1. Вся посуда из полипропилена и PFA, использующаяся в анализе, была предварительно промыта разбавленной фтористоводородной кислотой, а затем многократно деионированной водой.

Отбор SiF₄ из газовой фазы осуществляли через редуктор с фторопластовым штуцером с помощью шприцов из полипропилена, металлические иглы которых были заменены на полипропиленовые наконечники. Предварительно готовили 4 мл 1% раствора фтороводородной кислоты. Отбирали по 10 мл исследуемого тетрафторида кремния, наконечник шприца погружали в приготовленный раствор и медленно выдавливали газ в раствор.

Масса отобранного тетрафторида кремния составляла ≈ 0.046 г, а концентрация полученного маточного раствора ≈ 3000 мкг/г по кремнию.

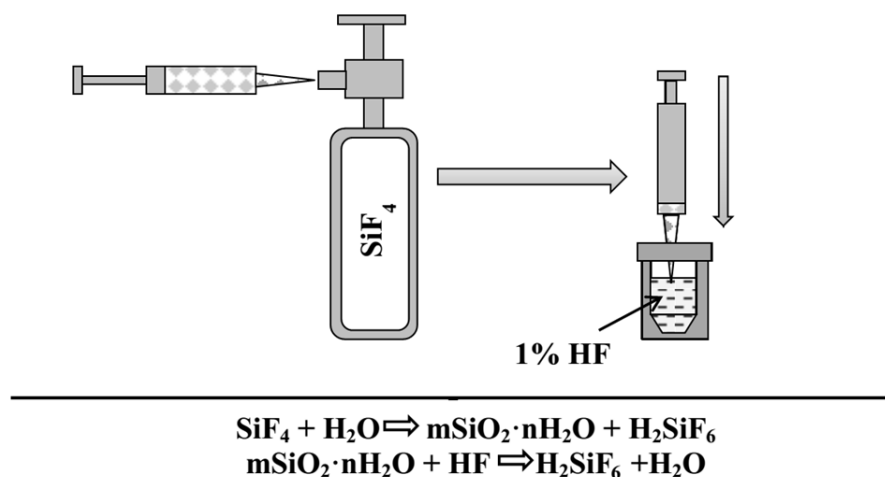


Рис.1. Схема перевода тетрафторида кремния в раствор.

В отсутствии стандартных образцов высокообогащенного SiF_4 разработку методики и определение правильности результатов измерений проводили с использованием обогащенного кристаллического кремния, аттестованного в Федеральном физико-техническом центре Германии (PTB) на многоколлекторном ИСП-МС методом изотопного разбавления [26], поскольку после перевода в раствор, как кристаллического ^{28}Si , так и $^{28}\text{SiF}_4$, кремний находится в одной и той же форме ($\text{H}_2^{28}\text{SiF}_6$).

Перевод кристаллического кремния в раствор

Для удаления поверхностных загрязнений пробы кремния предварительно травили в смеси кислот ($\text{HF}:\text{HNO}_3=1:1$), после чего тщательно промывали деионизированной водой и высушивали. Далее навеску $\approx 0,2$ г обогащенного кремния помещали в виалу из PFA и растворяли в смеси концентрированных HF (40%) и HNO_3 (65%). Чтобы избежать возможных потерь Si в виде летучего SiF_4 , растворение проводили в герметично закрытой виале. После прекращения реакции раствор охлаждали до комнатной температуры и доводили объем до 5 мл деионизированной водой.

Концентрация полученного маточного раствора составляла ≈ 37000 мкг/г по кремнию.

2.2.2 Исследование спектральных матричных помех

Изотопный анализ кремния методом ИСП МС в режиме низкого разрешения затруднен наложением пиков полиатомных ионов на масс-спектр изотопов кремния (табл. 6).

Таблица 6. Наиболее вероятные спектральные помехи при изотопном анализе кремния методом ИСП МС.

m/z	Определяемый изотоп	Мешающий ион	Требуемое разрешение
28	$^{28}\text{Si}^+$	$^{56}\text{Fe}^{2+}$ $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$	2956 1557 958
29	$^{29}\text{Si}^+$	$^{58}\text{Fe}^{2+}$ $^{58}\text{Ni}^{2+}$ $^{28}\text{Si}^1\text{H}^+$ $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$ $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	2937 3282 3509 1332 1281 1105
30	$^{30}\text{Si}^+$	$^{60}\text{Ni}^{2+}$ $^{29}\text{Si}^1\text{H}^+$ $^{28}\text{Si}^1\text{H}_2^+$ $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$ $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^+$ $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	3577 2839 1593 1239 1181 1134 928

Как видно из таблицы, влияние всех наложений линий полиатомных и двухзарядных ионов железа и никеля могут быть исключены в режиме среднего разрешения ($R > 4000$). При использовании чистых реактивов и посуды пиков двухзарядных ионов железа и никеля, второй потенциал ионизации которых выше первого потенциала ионизации плазмообразующего газа аргона, не было обнаружено. Наибольшую сложность представляет измерение сигнала изотопа, следующего за

основным, вследствие высокой интенсивности сигнала иона $^{28}\text{SiH}^+$ (рис.2.).

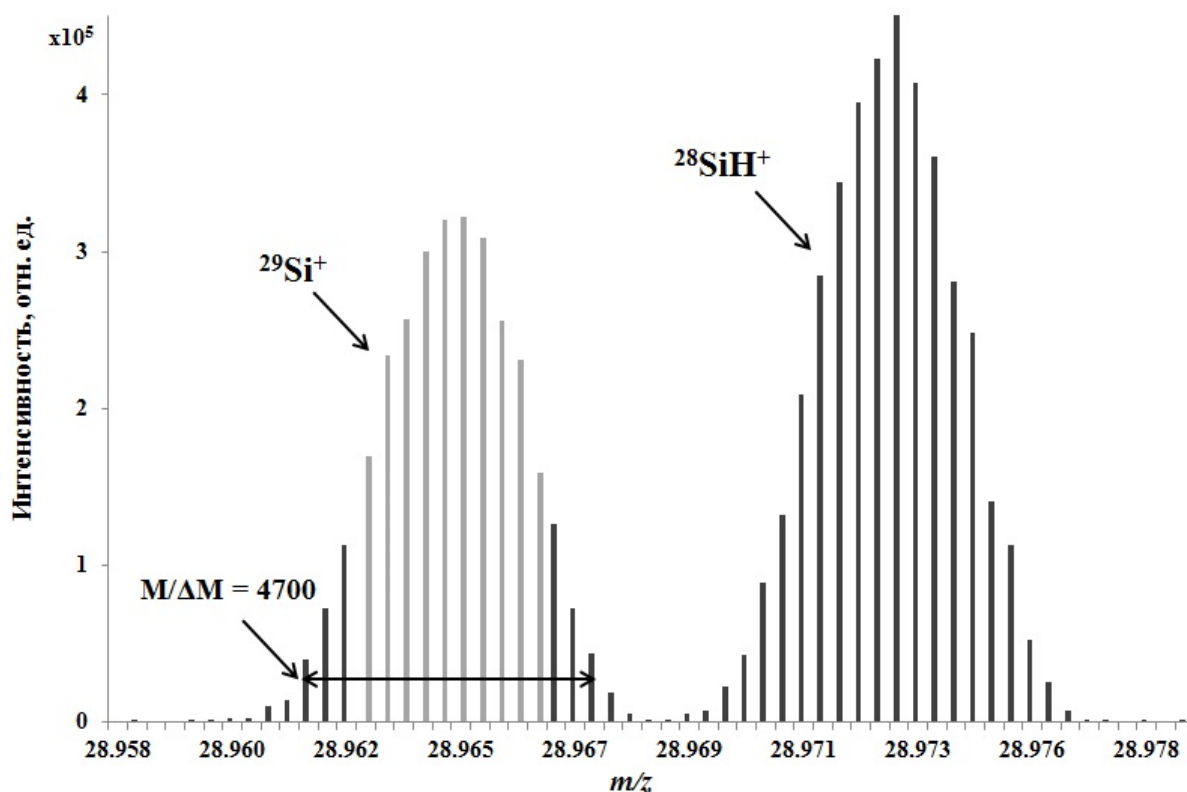


Рис.2. Участок масс-спектра $m/z = 29$ при анализе ^{28}Si . Концентрация 29-го изотопа кремния составляла 0,002 мольн.%, разрешение $M/\Delta M = 4\,700$ (на высоте 10%). Серым цветом выделена область интегрирования полезного сигнала (окно интегрирования 60%).

Интенсивность линий гидридных ионов, генерируемых плазмой индукционного разряда, составляла тысячные доли процента от интенсивности массовой линии $^{28}\text{Si}^+$. Как видно из рисунка, при разрешении прибора $\approx 4\,700$ (10%) «хвост» пика $^{28}\text{SiH}^+$ не вносит вклада в измеряемый сигнал.

2.2.3 Процедура анализа. Предварительные эксперименты.

Заявленный динамический диапазон детектора масс-спектрометра *ELEMENT2* составляет девять порядков. Реальный линейный диапазон с учетом уровня фона по кремнию, при использовании кварцевой горелки,

оказывается значительно уже и недостаточен для одновременного измерения всех изотопов из одного раствора.

Чтобы реализовать пределы обнаружения примесных изотопов кремния на уровне 10^{-5} мольн. %, измерения необходимо проводить на растворах с концентрацией матрицы 2500 -3000 мкг/г. При этом сигнал основного изотопа выходит за пределы линейного диапазона детектора, и измерить его не представляется возможным, а сигналы примесных изотопов подвержены матричному влиянию. Поэтому измерения интенсивностей основного и примесных изотопов кремния проводили, используя растворы с разной концентрацией кремния. Такой подход ранее был применен при определении изотопного состава изотопнообогащенных моногерманов [75]. Учет матричного влияния и дискриминации по массам осуществляли с помощью, так называемого приема обратного изотопного разбавления – к исследуемому обогащенному изотопу делали малые добавки кремния с природным изотопным составом.

Готовили четыре серии растворов:

- 1) растворы кремния, обогащенного по ^{28}Si , в диапазоне концентраций 1 - 25 мкг/г;
- 2) растворы с концентрацией ^{28}Si – 3000 мкг/г;
- 3) растворы, содержащие только кремний природного изотопного состава в концентрации 1 и 10 мкг/г;
- 4) и смеси растворов 3000 мкг/г ^{28}Si , с добавками природного кремния по 1 и 10 мкг/г.

В первой серии растворов с низкими концентрациями кремния-28 измеряли только интенсивность основного изотопа, строили градуировочный график интенсивности сигнала ^{28}Si от концентрации в растворе и определяли его параметры, характеризующие чувствительность прибора к основному изотопу.

$$I(^{28}\text{Si}) = aC(^{28}\text{Si}) + b, \quad (1)$$

где: I – интенсивность сигнала основного изотопа кремния; a и b – параметры градуировочного графика; C – концентрация кремния, обогащенного по изотопу 28, в растворе.

Во второй серии растворов (3000 мкг/г) измеряли интенсивности только “примесных” изотопов кремния. Так как интенсивность пика основного изотопа (^{28}Si) была слишком высока для измерения, ее находили экстраполяцией по параметрам градуировочного графика, исходя из концентрации раствора ^{28}Si .

Третья и четвертая серии растворов служили для определения коэффициентов массовых дискриминаций и матричного влияния, которое может приводить к подавлению интенсивности линий, в том числе и самого матричного элемента - кремния. Как показано в работе [76], в зависимости от материала матрицы и настроек прибора величина и направление матричного влияния по-разному изменяются для разных аналитов и это влияние может быть снижено при оптимальных настройках прибора.

По интенсивностям сигналов “примесных” изотопов в растворах чистого природного кремния (серия 4) и его смесях с обогащенным (серия 3) рассчитывали коэффициент матричного подавления для каждого изотопа при данной концентрации.

$$K_{\text{матр}}^i = \frac{I_{\text{nat Si}}^i - I_{\text{фон}}^i}{I_{^{28}\text{Si} + \text{nat Si}}^i - I_{^{28}\text{Si}}^i}, \quad (2)$$

где: I – интенсивность сигнала; индексы фон, $^{\text{nat}}\text{Si}$ и ^{28}Si – относятся к материалу (контрольной пробе, природному кремнию и кремнию, обогащенному по изотопу 28, соответственно); i – индекс “примесного” изотопа ($i \in \{29, 30\}$).

В данном случае, коэффициент матричного влияния включает и коэффициент дискриминации по массам, так как определяется отдельно для каждого изотопа относительно табличных значений изотопной распространенности, полагая, что состав нашего образца соответствует

представительному составу [77]. Коэффициент дискриминации по массам, определяли по формуле [78]:

$$f_{MD} = R_{true}/R_{measured}, \quad (3)$$

а величину дискриминации по массам на единицу массы по формуле:

$$MD = (f_{MD} - 1) \times 100 / \Delta m, \%, \quad (4)$$

В разных экспериментах величина MD варьировалась в интервале 2 - 5% на единицу массы, что близко к литературным данным.

В зависимости от конкретных настроек прибора величина подавления интенсивности сигналов изотопов кремния варьировалась от 10% до 50% при концентрации кремния 3000 мкг/г, поэтому измеренное значение корректировали на коэффициент матричного влияния, после чего вычитали уровень фона, измеренного в холостой пробе.

Измеренные интенсивности сигналов “примесных” изотопов корректировали с учетом уровня фона и коэффициента матричного влияния:

$$I_{корр}^i = I_{изм}^i K_{матр}^i - I_{фон}^i, \quad (5)$$

где: i – номер изотопа кремния.

Концентрации изотопов рассчитывали через интенсивности сигналов изотопов по следующей формуле:

$$C^i = 100 \cdot \frac{I^i}{\sum I^i}, \%, \quad (6)$$

Соответствующие стандартные неопределенности для концентрации каждого изотопа, определяемой по формуле (6), в соответствие с общей формулой (7) запишутся в виде (7 а, b и с).

$$U(C^i(I^i)) = \sqrt{\sum_{i=1,n} \left(\frac{\partial C^i}{\partial I^i} \right)^2 \cdot (U(I^i))^2} \quad (7)$$

$$U(C^{28}) = \sqrt{\left(\frac{I^{29} + I^{30}}{(I^{28} + I^{29} + I^{30})^2} \right)^2 \cdot S_{28}^2 + \left(\frac{I^{28}}{(I^{28} + I^{29} + I^{30})^2} \right)^2 \cdot S_{29}^2 + \left(\frac{I^{28}}{(I^{28} + I^{29} + I^{30})^2} \right)^2 \cdot S_{30}^2}, \quad (7a)$$

$$U(C^{29}) = \sqrt{\left(\frac{I^{28} + I^{30}}{(I^{28} + I^{29} + I^{30})^2} \right)^2 \cdot S_{29}^2 + \left(\frac{I^{29}}{(I^{28} + I^{29} + I^{30})^2} \right)^2 \cdot S_{28}^2 + \left(\frac{I^{29}}{(I^{28} + I^{29} + I^{30})^2} \right)^2 \cdot S_{30}^2}, \quad (7b)$$

$$U(C^{30}) = \sqrt{\left(\frac{I^{28} + I^{29}}{(I^{28} + I^{29} + I^{30})^2}\right)^2 \cdot S_{30}^2 + \left(\frac{I^{30}}{(I^{28} + I^{29} + I^{30})^2}\right)^2 \cdot S_{28}^2 + \left(\frac{I^{30}}{(I^{28} + I^{29} + I^{30})^2}\right)^2 \cdot S_{29}^2}, (7c)$$

Измерение изотопных отношений основного и “примесных” изотопов в растворах различной концентрации приводит к некоторому возрастанию стандартной неопределенности, обусловленному точностью приготовления растворов, но позволяет при этом преодолеть ограничение на предел обнаружения изотопных концентраций, оценка которого проведена из соотношения сигнал/шум в работе [14].

Недостатком измерений относительно внешнего стандарта – кремния с природным изотопным составом является то, что определение матричного влияния из-за низких концентраций примесных изотопов и высокого эффекта памяти можно проводить только в конце эксперимента. К этому времени может накопиться систематическая погрешность, связанная со снижением трансмиссии прибора вследствие осаждения матричного материала на конусах.

2.2.4 Исследование неспектральных помех и способов их нивелирования

Типичное время изотопного анализа кремния с учетом выполнения нескольких параллельных измерений для каждой пробы и образца сравнения на ELEMENT2 составляет 2 - 3 часа. Из них примерно 1 - 1.5 часа занимает измерение сигналов в растворах с высоким содержанием матрицы.

Используемый нами масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой является одноколлекторным и регистрация спектров производится при последовательной развертке ионного пучка на детектор. Поэтому сходимость и правильность результатов измерений во многом определяются стабильностью работы системы ввода пробы и детектора в процессе измерения.

Контроль дрейфа системы регистрации на одноколлекторных масс-спектрометрах обычно проводят, повторяя регистрацию спектра внешнего стандарта через каждые пять исследуемых проб.

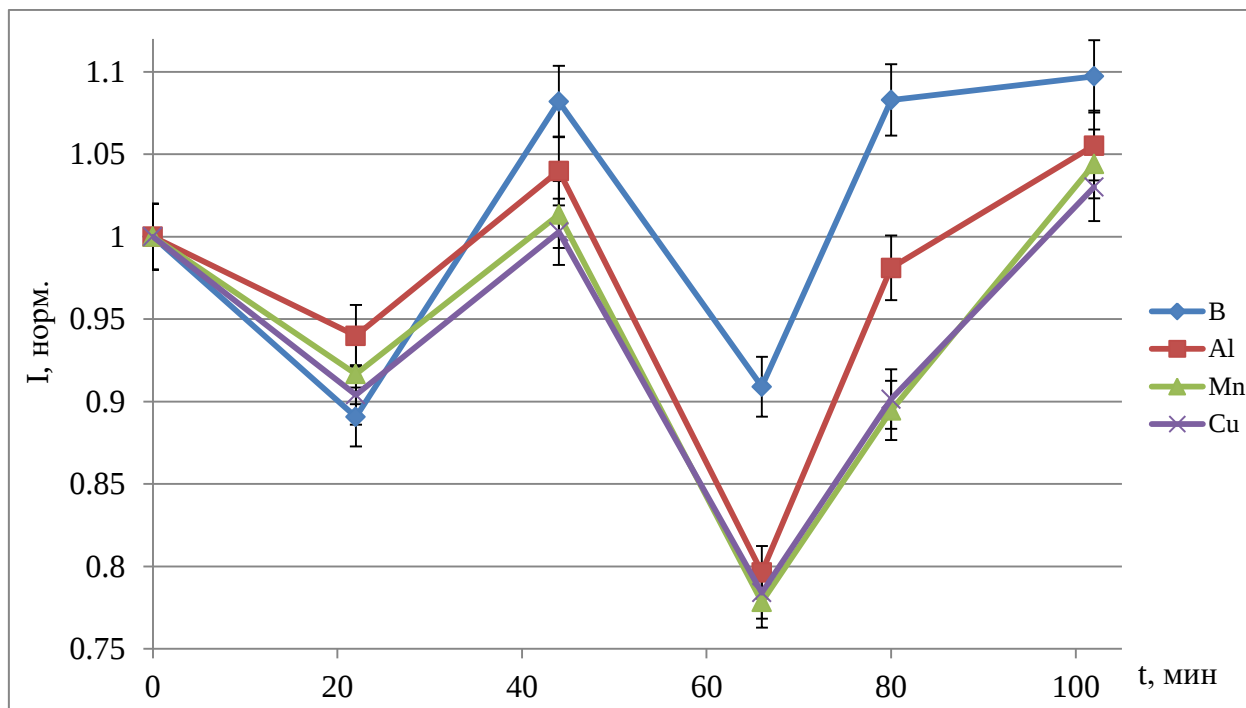


Рис.3. Зависимость величины сигналов элементов внешнего стандарта в процессе анализа

Но как видно из рис.3, сигналы внешних стандартов ведут себя не монотонно из-за различия концентрации матрицы в разных пробах, что делает такой подход некорректным.

Как уже отмечалось ранее, разбавление пробы и оптимизация параметров настройки прибора не решают проблему матричного влияния и дрейфа чувствительности при изотопном анализе обогащенного кремния и его тетрафторида. Поэтому исследовали возможность корректировки изменения трансмиссии прибора и матричного влияния с помощью введения внутренних стандартов (ВС) в исследуемые растворы.

2.2.5 Выбор внутренних стандартов

Авторы работы [79] необходимыми критериями при выборе внутреннего стандарта считают: отсутствие в анализируемом веществе, близость атомных масс ВС и определяемого элемента, ВС не должен испытывать интерференций со стороны других элементов и не должен давать интерференций с определяемым элементом. Нами в качестве дополнительных требований рассматривались: доступность в высокочистом состоянии и стабильность концентрации раствора в присутствии фтороводородной кислоты.

На пригодность в качестве внутреннего стандарта исследовали элементы, представленные в табл. 7.

Таблица 7. Элементы, выбранные в качестве ВС

Элемент	Атомная масса, а.е.м.	ПИ, эВ
Be	9,0	9,32
B	10,8	8,29
Mg	24,3	7,64
P	31,0	10,48
Ti	48,0	6,82
V	50,9	6,74
Cr	52,0	6,76
Co	58,9	7,86
Cu	63,5	7,73
Zn	65,4	9,34
Ga	69,7	6
Ge	72,6	7,9
Sb	121,8	8,64
Ta	180,9	7,89
W	183,8	7,98
Pb	207,1	7,42

Для выявления общих закономерностей в круг исследуемых элементов были включены значительно отличающиеся по атомной массе легкие - Be, В и тяжелые - Та, W, Рb

Наиболее быстрый и простой способ перевода проб кремния в раствор это растворение в смеси фтороводородной и азотной кислот. Однако, как уже говорилось ранее, в литературе отмечается негативное влияние растворов фтороводородной кислоты на стабильность сигналов аналитов в процессе анализа. Изучали зависимость поведения сигналов исследуемых изотопов кремния и элементов – “кандидатов” в качестве внутреннего стандарта от концентрации кремния в 1% растворе HF. Концентрация 30-го изотопа кремния в обогащенном ^{28}Si , обычно находилась на уровне $(0.5 - 2) \times 10^{-4}\%$ и его сигнал в растворе был близок к уровню фона. Чтобы снизить влияние флуктуаций уровня фона и надежно определить зависимость сигналов ^{29}Si и ^{30}Si от содержания в растворе обогащенного кремния-28 к исследуемым растворам добавляли 5 мкг/г кремния с природным изотопным составом. При этом сигналы 29-го и 30-го изотопов кремния более чем на два порядка превышали уровень фона, а добавка этих изотопов из обогащенного кремния мало влияла на их общую концентрацию. Элементы, предполагаемые для использования в качестве внутренних стандартов вводили в виде многоэлементных стандартов ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B производства «High-Purity Standards». На рис. 3 представлен ход зависимости интенсивности сигналов, нормированных на первое значение, для изотопов кремния 29 и 30, а также ряда элементов от концентрации обогащенного ^{28}Si в растворе.

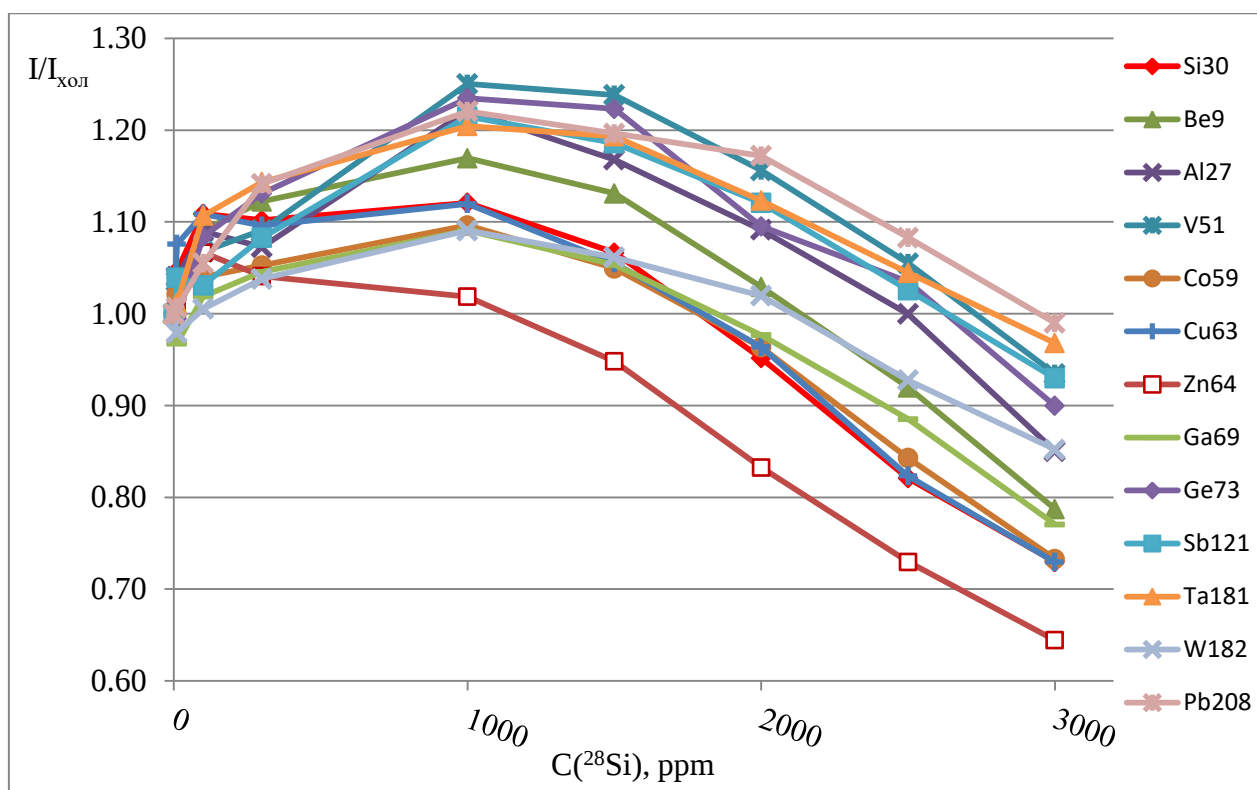


Рис.3. Зависимость интенсивности сигналов элементов (I), нормированных на интенсивности сигналов в холостой пробе ($I_{\text{хол}}$), в растворах HF от концентрации матричного элемента (Si).

Как видно из рисунка при увеличении содержания обогащенного кремния в растворе до концентрации 1000 мкг/г наблюдается усиление сигналов аналитов. При дальнейшем увеличении концентрации матричного элемента начинается подавление сигналов аналитов, также как и изотопов матричного элемента – кремния. Наиболее близкими к величине матричного подавления 30-го изотопа кремния оказались изотопы кобальта, меди и галлия (^{59}Co , ^{63}Cu и ^{69}Ga). Более всех матричному влиянию оказался подвержен цинк и менее всего свинец.

Для исключения негативного влияния HF в работе [26] обогащенный кремний для анализа методом ИСП-МС растворяли в NaOH. Однако известно, что присутствие щелочи в растворе сильно влияет на параметры горения плазмы и значительно подавляет сигналы элементов с высоким потенциалом ионизации. В статье [80] отмечается, что величина матричного

влияния определяется в основном концентрацией щелочи и обсуждается необходимость сокращения времени анализа растворов с высоким содержанием кремния и натрия, чтобы избежать дрейфа чувствительности прибора вследствие загрязнения ионной оптики масс-спектрометра соединениями матричных элементов.

Нами была исследована зависимость интенсивности сигналов элементов от концентрации кремния в растворе NaOH (рис. 4). Т.к. для растворения кремния в щелочи требуется четырехкратный избыток NaOH, содержание щелочи в растворе при изменении концентрации кремния также меняется, и в четыре раза превышает концентрацию кремния. Совместное матричное влияние кремния и щелочи оказывается очень сильным и при концентрации кремния 3000 мкг/г сигналы элементов подавляются в 5 – 15 раз по сравнению с раствором без матрицы.

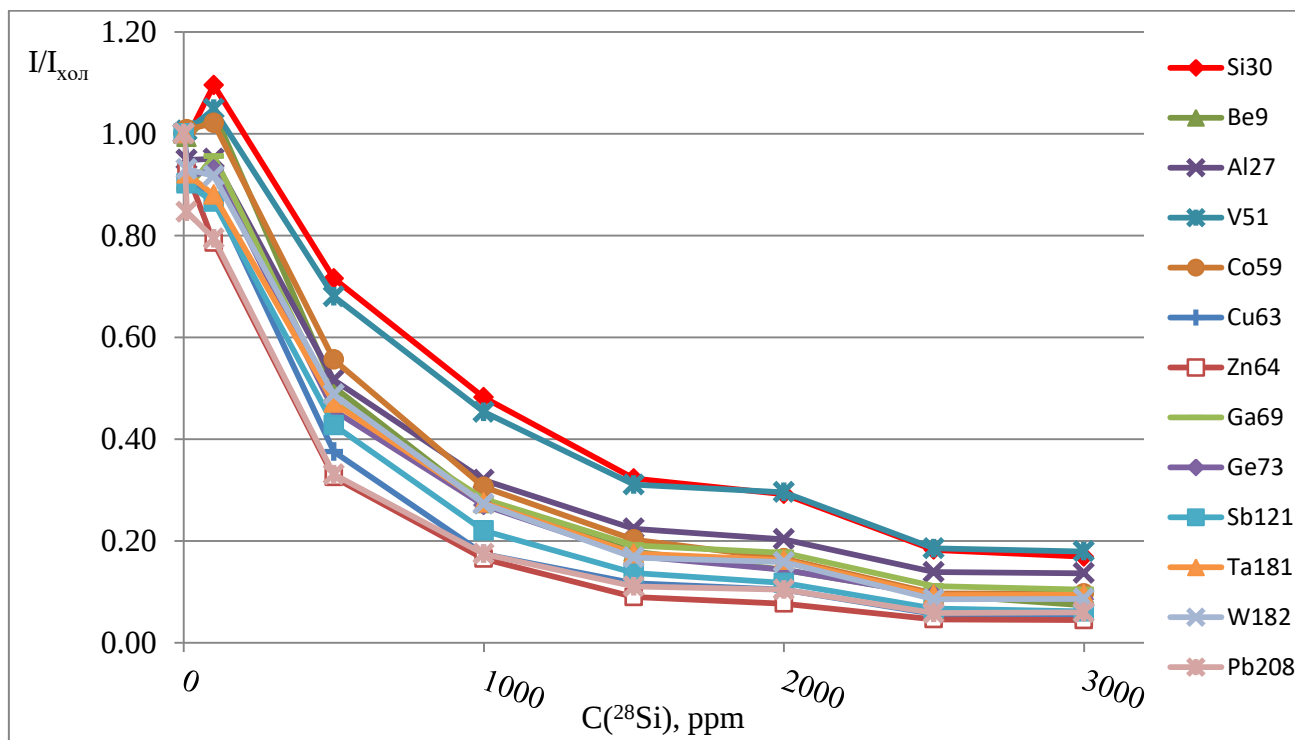


Рис.4. Зависимость интенсивности сигналов элементов (I), нормированных на интенсивности сигналов в холостой пробе ($I_{\text{хол}}$), в растворах NaOH от концентрации матричного элемента (Si).

Чтобы избежать такого сильного матричного влияния, в работе [74] авторы для перевода кремния в раствор использовали тетраметиламмоний, который очень слабо подавляет сигналы изотопов кремния в ионном источнике с индуктивно связанной плазмой, по сравнению с NaOH, что позволяет проводить измерения на менее концентрированных растворах. В работе [81] сообщается, что при замене NaOH на ТМАН аналитические сигналы изотопов кремния возросли в 7 раз, а уровень фона снизился при сохранении всех остальных настроек прибора.

Нами было исследовано влияние концентрации ТМАН и кремния на величину сигналов определяемых элементов (рис.5).

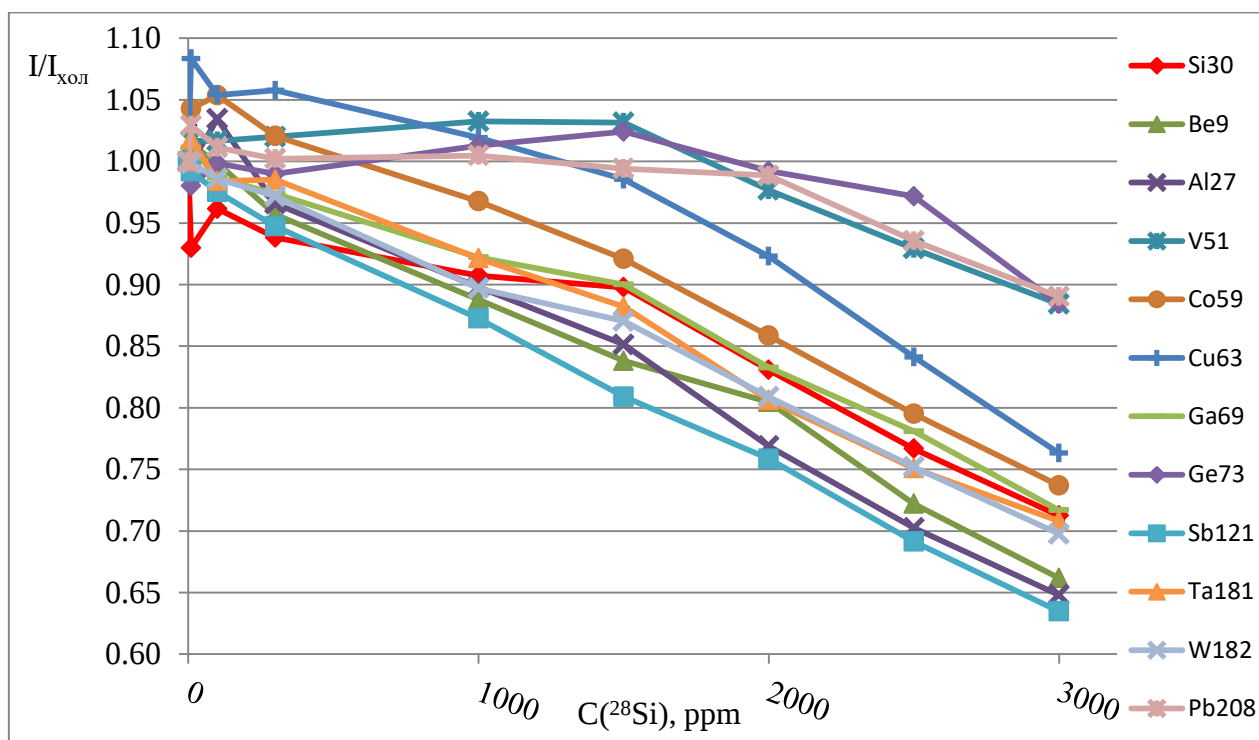


Рис.5. Зависимость интенсивности сигналов элементов (I), нормированных на интенсивности сигналов в холостой пробе ($I_{хол}$), в растворах ТМАН от концентрации матричного элемента (Si)

Как видно из рисунка при концентрации кремния более 700 мкг/г наблюдается подавление аналитических сигналов большинства элементов. При концентрации кремния 3000 мкг/г величина подавления сигналов близка к наблюдаемой для растворов в HF. А порядок расположения кривых трудно связать с зависимостью от массы или потенциала ионизации элемента.

Подавление сигналов элементов ВС для разных растворителей в растворах с концентрацией матричного элемента 3000 мкг/г представлена на рис. 6.

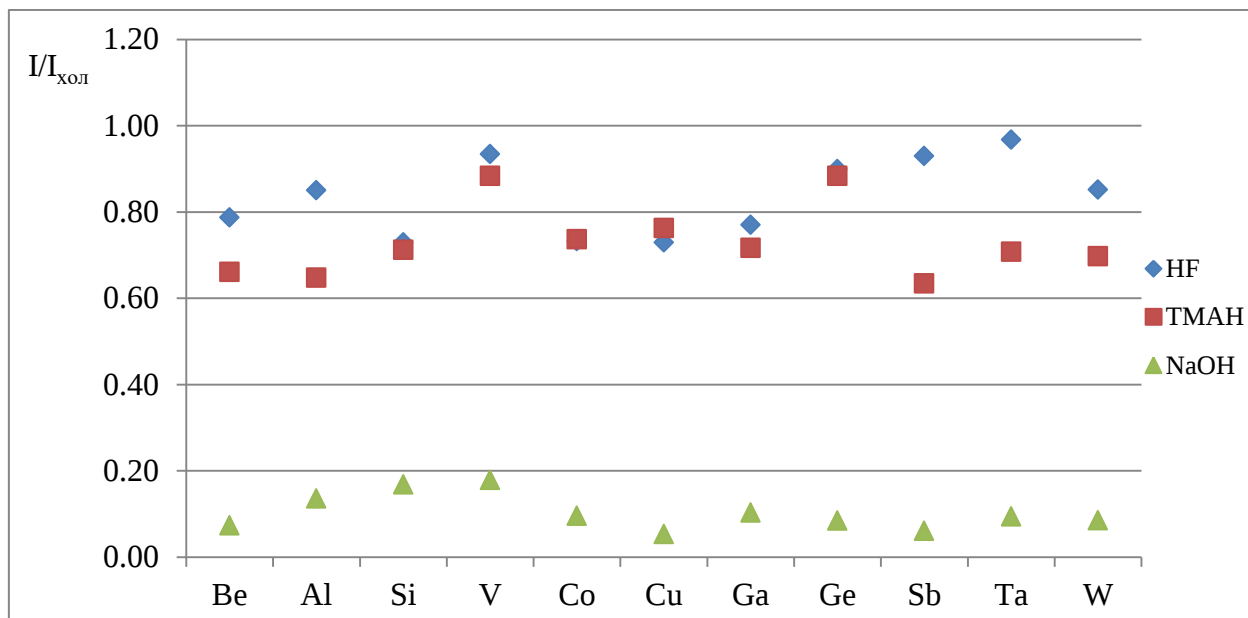


Рис.6. Зависимость подавления сигналов элементов в зависимости от растворителя (для растворов 3000 мкг/г обогащенного ^{28}Si).

При повторном измерении первой пробы в конце эксперимента наблюдалось, заметное снижение интенсивности сигналов по сравнению с первоначальным. Наиболее вероятной причиной этого может быть осаждение матричных соединений на конусах интерфейса. Для проверки этого предположения проводили регистрацию сигналов кремния и элементов “кандидатов” в ВС при распылении в течение часа растворов 5 мкг/г кремния природного изотопного состава с добавкой многоэлементного стандарта в 0,5% HF и раствора 3000 мкг/г обогащенного ^{28}Si с теми же добавками. При распылении раствора 5 мкг/г природного кремния в течение часа наблюдались постепенное усиление сигналов всех аналитов примерно на 20%. Нормировка сигналов аналитов на интенсивность сигнала ^{30}Si показала случайный характер флуктуации сигналов с отклонением от среднего значения не более 7%.

При распылении раствора 3000 мкг/г обогащенного ^{28}Si наблюдалось резкое снижение интенсивности сигналов в первые 20 минут распыления, которое затем замедлялось рис.7.

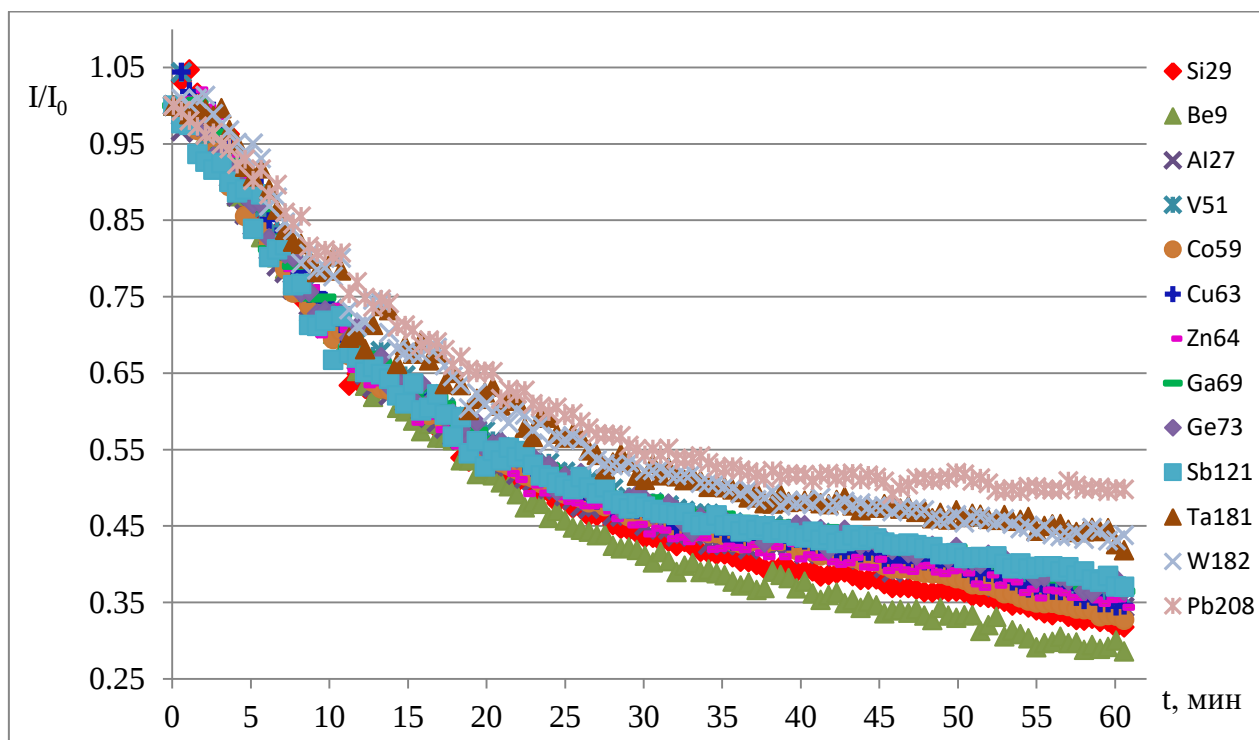


Рис.7. Зависимость интенсивности сигналов элементов (I), нормированных на первое значение (I_0), от времени распыления раствора 3000 мкг/г обогащенного ^{28}Si в 1% HF.

Степень подавления сигналов элементов через час распыления раствора коррелировала с атомной массой элемента. Интенсивность сигнала легкого изотопа – ^9Be составляла $\approx 30\%$ от первоначальной, а тяжелого ^{208}Pb $\approx 50\%$. Схожая картина была получена при распылении раствора 3000 мкг/г обогащенного ^{28}Si в тетраметиламмонии (рис.8).

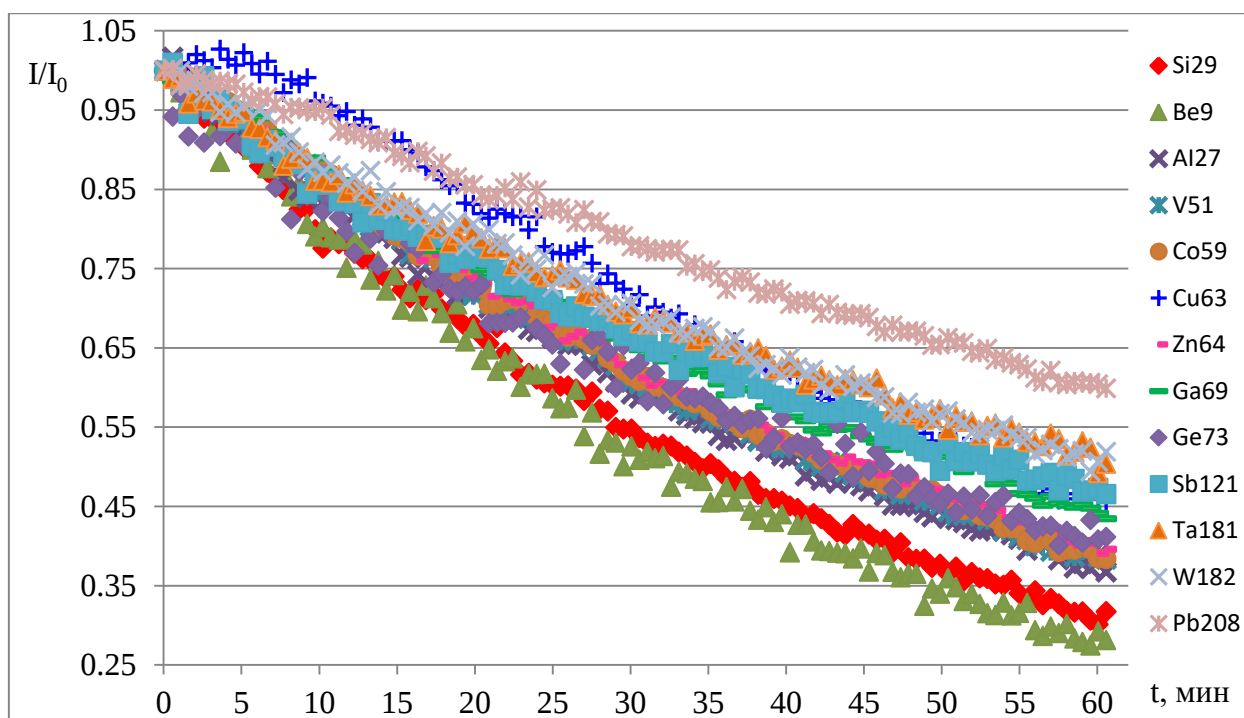


Рис.8. Зависимость интенсивности сигналов элементов (I), нормированных на первое значение (I_0), от времени распыления раствора 3000 мкг/г обогащенного ^{28}Si в ТМАН.

При распылении раствора с такой же концентрацией кремния в NaOH интенсивности сигналов элементов через час составляли 40 - 50% от исходных, но корреляция степени подавления с массой изотопа была менее выражена (рис.9).

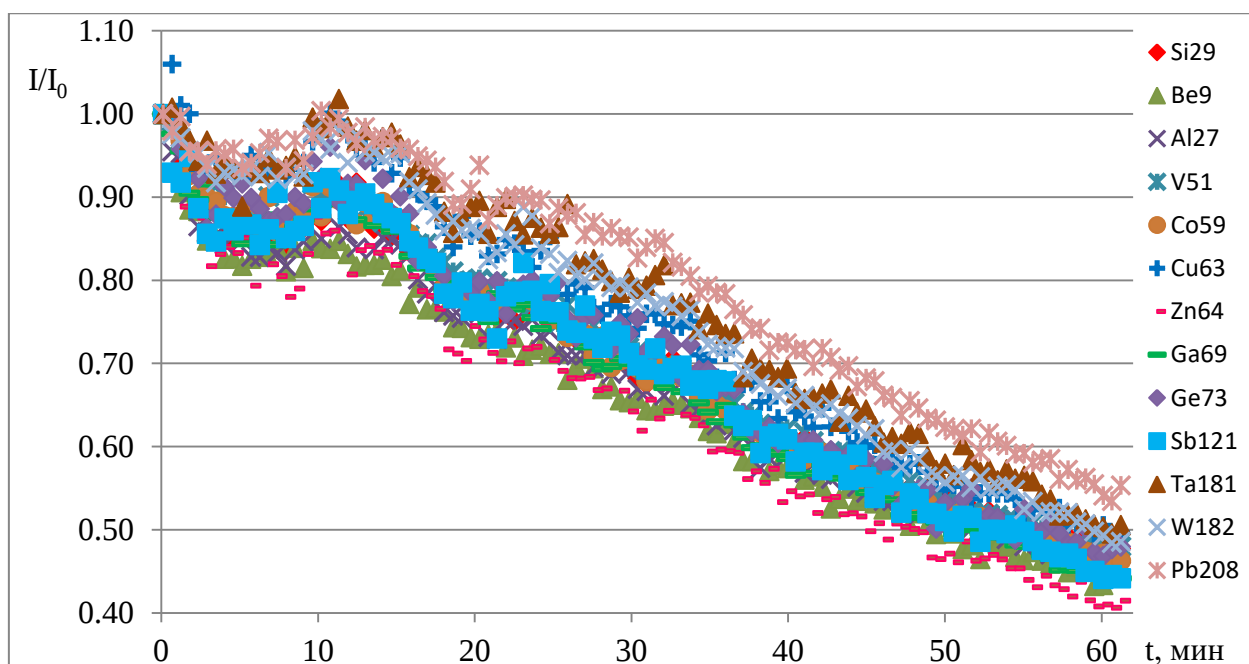


Рис.9. Зависимость интенсивности сигналов элементов (I), нормированных на первое значение (I_0), от времени распыления раствора 3000 мкг/г обогащенного ^{28}Si в NaOH .

В растворах HF наиболее близко к кривым зависимости интенсивности сигналов изотопов кремния от концентрации матрицы и времени распыления лежат кривые для изотопов кобальта, меди, галлия и сурьмы. В растворах TMAN - кобальта, меди, галлия, тантала и вольфрама.

На рис. 10 представлено подавление сигналов элементов в разных растворителях через час после начала анализа.

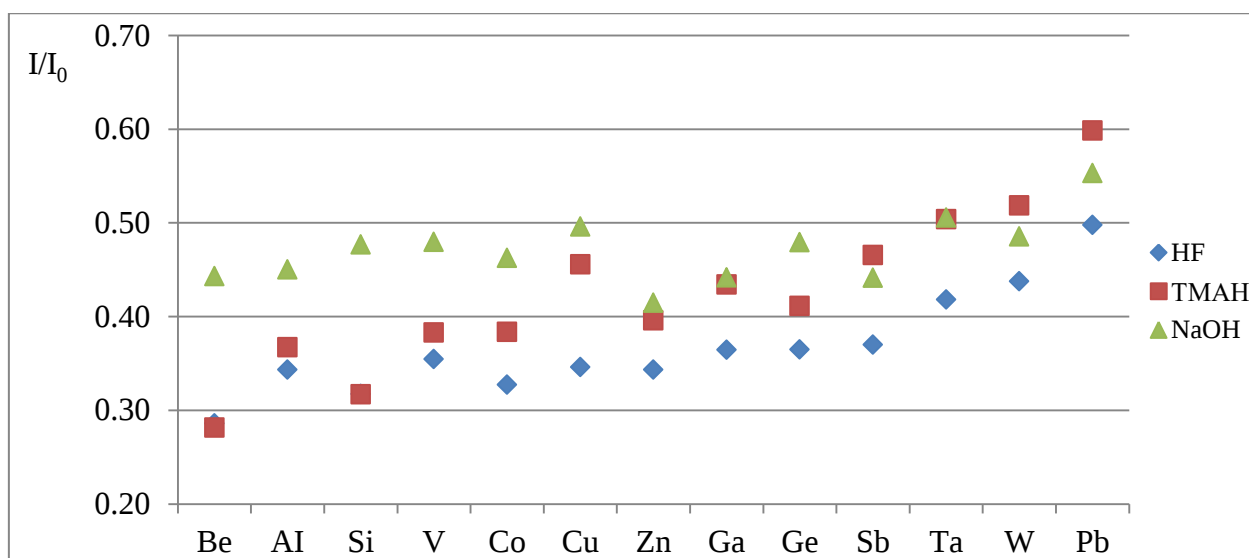


Рис.10. Подавление сигналов элементов в разных растворителях после часа распыления раствора 3000 мкг/г обогащенного ^{28}Si .

Как уже отмечалось выше, при гидролизе тетрафторида кремния образуется гель полимеров кремниевых кислот, который легко растворяется в HF, в то же время его растворение в разбавленном растворе TMAH является очень длительным процессом, что повышает риск загрязнения и потерь кремния в процессе перевода $^{28}\text{SiF}_4$ в раствор.

2.2.6 Проверка правильности результатов анализа

Величины матричного влияния в растворах HF и TMAH оказались близки, а стандартные образцы высокообогащенного кремния и его тетрафторида отсутствуют, учитывая то обстоятельство, что как уже отмечалось ранее, кремний в анализируемом растворе находится в одной и той же форме, независимо от его исходного состояния – тетрафторид кремния или элементарный кремний. Зависимость сходимости и правильности результатов измерений, при использовании различных элементов в качестве внутреннего стандарта, определяли при измерении изотопного состава образца сравнения ^{28}Si , аттестованного в Федеральном физико-техническом центре Германии (РТВ) на многоколлекторном ИСП-МС методом изотопного разбавления [26] табл. 8. Для этого обогащенный

^{28}Si по описанной выше методике переводили в раствор смесью азотной и фтороводородной кислот и определяли изотопный состав, используя в качестве ВС различные элементы.

Таблица 8. Сравнение средних значений результатов измерений с опорным значением аттестованного образца.

	^{28}Si		
	C, %	$2s \times 1000$	$\Delta = C_{\text{опорн.}} - C_{\text{найд}} \times 1000$
Опорное значение (Приложение 1)	99,997653	0,017	-
Измерения относительно внешнего стандарта			
[60]	99,99696	1,15	0,69
Измерения относительно внутреннего стандарта			
Sb	99,99766	0,20	0,01
Cu	99,99775	0,24	0,10
Co	99,99799	0,24	0,34
Be	99,99731	0,29	0,34
Ga	99,99803	0,33	0,38
W	99,99806	0,18	0,41
Ta	99,99811	0,20	0,46
B	99,99717	0,19	0,48
Ge	99,99816	0,26	0,50
Mg	99,99817	0,32	0,51
Cr	99,99822	0,23	0,56
Ti	99,99826	0,33	0,61
Pb	99,99829	0,13	0,64
V	99,99836	0,31	0,71
Zn	99,99614	0,48	1,51
P	99,99573	0,13	1,92

Примечание: s – стандартное отклонение;

$C_{\text{опорн.}}$ – аттестованное значение концентрации ^{28}Si в исследуемом образце;

$C_{\text{найд}}$ – найденное значение содержания ^{28}Si при использовании внешнего или внутреннего стандарта.

Как видно из таблицы использование внутреннего стандарта для корректировки изменения трансмиссии прибора в процессе измерения позволяет значительно повысить сходимость результатов измерений по сравнению с результатами, полученными относительно внешнего стандарта. Наилучшая правильность получена при расчетах относительно сурьмы и меди. Это противоречит литературным данным о зависимости неспектральных помех от массы аналита и/или от его энергии [63, 64, 82] однако встречается немало работ, в которых авторы отмечают, что элементы близкие по массе и химическим свойствам не являются подходящими ВС например: магний для кремния [38], никель для определения железа и родий для определения серебра [83, 84]. Другим методом проверки правильности в отсутствие стандартных образцов является сравнение результатов измерений, полученных методом, основанным на других физических принципах. Для газообразного обогащенного $^{28}\text{SiF}_4$, проверку правильности результатов измерений определяли сравнением результатов измерений по данной методике с результатами измерения $^{28}\text{SiF}_4$, полученными методом газовой масс-спектрометрии (АО “Электрохимический завод”, (ЭХЗ), г.Зеленогорск) (табл.9).

Таблица 9. Сравнение значений результатов измерений SiF₄ для партии Si28-34Pr3. В скобках указана величина расширенной неопределенности последних значащих цифр, выраженная как 2s (определено по 16 спектрам, n = 3).

SIS code/ Balloon	Isotope	ЭХЗ, паспортные значения	ИХВВ РАН*
		C,% (u=1s)	C,% (u=2s)
34Pr3.1/ B#10-53	28	99.997 74 (7)	99.997 61(21)
	29	0.002 23 (7)	0.002 37(21)
	30	0.000 030(6)	0.000 02 (1)
34Pr3.2/ B#21-53	28	99.997 50 (7)	99.997 87(43)
	29	0.002 47 (7)	0.002 13(43)
	30	0.000 030(16)	0.000 02 (1)
34Pr3.3/ B#782-53	28	99.997 84 (7)	99.997 77(22)
	29	0.002 13 (7)	0.002 21(22)
	30	0.000 030(16)	0.000 02 (4)
34Pr3.4/ B#299-53	28	99.997 56(7)	99.997 46(20)
	29	0.002 41(7)	0.002 53(20)
	30	0.000 030(16)	0.000 01 (1)
34Pr3.5/ B#781-53	28	99.997 84(7)	99.997 69(26)
	29	0.002 13(7)	0.002 26(24)
	30	0.000 030(16)	0.000 05 (3)
34Pr3.6/ B#700-53	28	99.997 19(7)	99.997 10(19)
	29	0.002 78(7)	0.002 86(18)
	30	0.000 030(16)	0.000 04 (3)

Примечание: *) - данная методика.

Как видно из таблицы, результаты измерений хорошо согласуются между собой в пределах неопределенности измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика изотопного анализа кремния в виде $^{28}\text{SiF}_4$ на одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой с пределами обнаружения 29-го и 30-го изотопов $1 \times 10^{-5}\%$.

2. Изучена зависимость изменения сигналов изотопов кремния и элементов, выбранных в качестве ВС, от реагента, использованного для перевода кремния в раствор, концентрации кремния в растворе и от времени распыления. Установлено, что величина матричного подавления определяется в основном массой элемента, но потенциал ионизации элемента также может оказывать заметное влияние.

3. Установлено, что при переводе кремния в раствор с применением HF наиболее подходящим внутренним стандартом является Sb . Применение нормировки на ВС позволяет снизить стандартное отклонение сходимости измерения основного изотопа в 3 раза и снизить отклонение от опорного значения в 7 раз по сравнению с методикой изотопного разбавления.

4. Разработанная методика позволила оперативно контролировать изотопный состав обогащенного кремния-28 с достаточной точностью как в виде тетрафторида кремния, так и получаемого из него поликристаллического кремния в международном проекте «Килограмм-3». Это позволило заменить два прибора - модернизированный изотопный газовый масс-спектрометр МИ1201 АГ и более дорогой специализированный МК-ИСП-МС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berglund M., Wieser M. E.* Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report). // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83. №. 2. P. 397–410.
2. *Годисов О.Н., Калитеевский А.К., Королев В.И., Бер Б.Я., Давыдов В.Ю., Калитеевский М.А., Копьев П.С.* Получение изотопно-чистого поликристаллического кремния и исследование его свойств. // *Физика и техника полупроводников.* 2001. Т. 35. №. 8. С. 913-916.
3. *Чередниченко Сергей Анатольевич.* Разделение изотопов кремния методом химического обмена с термическим обращением потоков между SiF_4 и его комплексными соединениями донорно-акцепторного типа : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 Москва. 2006. - 199 с.
4. *Бохан П.А., Бучанов В.В., Закревский Д. Э., Казарян М. А., Прохоров А. М., Фатеев Н.В.* Оптическое и лазерно-химическое разделение изотопов в атомарных парах. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 224 с.
5. *Tarbeyev Y.V., Kaliteyevsky A.K., Sergeyev V.I., Smirnov R.D., Godisov O.N.* Scientific, engineering and metrological problems in producing pure Si-28 and growing single crystals. // *Metrologia.* 1994. V. 31. P. 269-273.
6. *Девярых Г. Г., Буланов А. Д., Гусев А. В. и др.* Высокочистый монокристаллический моноизотопный кремний–28 для уточнения числа Авогадро. // *ДАН.* 2008. Т. 42. № 1. С. 61-64.
7. *Becker P., Friedrich H., Fujii K., Giardini W., Mana G., Picard A., Valkiers S.* The Avogadro constant determination via enriched silicon-28. // *Meas. Sci. Technol.* 2009. V. 20. № 9. P. 092-002.
8. *Abrosimov N. V., Aref'ev D. G., Becker P. and other.* A new generation of 99.999 % enriched ^{28}Si single crystals for the determination of Avogadro's constant. // *Metrologia.* 2017. V.54. P.599–609.

9. *Sergeev V.I., Kaliteevsky A.K., Godisov O.N. and other.* Production of the high enriched silicon isotopes. // Proc. of the 5th International Symposium. Strasbourg. France. 20-24 June 1994.
10. Изотопы: свойства, получение, применение. // ред. В.Ю. Баранов. - М.: Физматлит. 2005. Т.1.
11. *Исикава Н., Кобаяси Е.* Фтор. Химия и применение. // Пер. с яп. М.В. Поспелова. / Под ред. А.В. Фокина. – М.: Мир. 1982. – 280с.
12. *Ефимов А.И. и др.* Свойства неорганических соединений. Справочник. - Л.: Химия. 1983. - 392 с.
13. *Девярых Г.Г., Пряхин Д.А., Буланов А.Д., Балабанов В.В.* Диаграмма состояния тетрафторида кремния. // Доклады РАН. 1999. Т.364. №1. С.75–76.
14. *Inkret M., Valkiers S., Berglund M., Majcen N., Philip Taylor P., Zupan J.* Optimization of the sample preparation procedure for the conversion of enriched ^{28}Si single crystal to enriched gaseous $^{28}\text{SiF}_4$ // Acta Chim. Slov. 2008. Vol. 55. P. 294–301.
Сермягин Б.А., Пупышев А.А. Некоторые вопросы оценки погрешностей масс-спектрометрических измерений изотопного состава элементов. // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. № 3. С. 163
15. *Kerstel E.R.Th., Trigt R., Dam N., Reuss J., Meijer H.A.J.* Simultaneous determination of the $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope abundance ratios in water by means of laser spectrometry. // Anal. Chem. 1999. V. 71. № 23. P. 5297 -5303.
16. *Greenberg R.R. et al.* Neutron activation analysis: A primary method of measurement. // Spectrochim. Acta. 2011. Part B. V. 66. Is. 3-4. P. 193–241.

17. *Potts P.J.* Neutron activation analysis. // *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. 1987. P. 399-439.
18. *Карпов Ю.А., Шулепников М.Н., Кормилицын Д.В., Фирсов В.И.* Аналитический контроль полупроводникового кремния. // *Высокочистые вещества*. 1991. № 4. С. 31-37.
19. *D'Agostino G., Mana G., Oddone M., Prata M., Bergamaschi L., Giordani L.* Neutron activation analysis of the ^{30}Si content of highly enriched ^{28}Si : proof of concept and estimation of the achievable uncertainty. // *Metrologia*. 2014. Vol. 51. P. 354-360.
20. *D'Agostino G., Di Luzio M., Mana G., Oddone M., Pramann A., Prata M.* ^{30}Si mole fraction of a silicon material highly enriched in ^{28}Si determined by instrumental neutron activation analysis. // *Anal. Chem.* 2015. Vol. 87. P. 5716–5722.
21. *Фирсов В.И., Шулепников М.Н.* Современное состояние нейтронно-активационного метода анализа полупроводникового кремния. // *Журнал аналитической химии*. 1988. Т. 43. № 5. С. 773-785.
22. *Luzio M., Stopic A., D'Agostino G., Bennett J., Mana G., Oddone M., Pramann A.* Measurement of the ^{30}Si mole fraction in the new Avogadro silicon material by neutron activation and high-resolution γ -spectrometry. // *Anal. Chem.* 2017. Vol. 89. P. 6726–6730.
23. *Ковалев И. Д., Потапов А. М., Буланов А. Д.* Измерение изотопного состава изотопно-обогащенного кремния и его летучих соединений методом лазерной масс-спектрометрии. // *Масс-спектрометрия*. 2004. Т. 1. № 1. С. 37–44.
24. *Годисов О.Н., Калитеевский А.К., Сафронов А.Ю. и др.* Получение изотопно-чистых слоев кремния ^{28}Si методом газофазной эпитаксии. // *Физика и техника полупроводников*. 2002. Т.36. №12. С. 1484-1485.

25. Дроздов М. Н., Дроздов Ю. Н., Пряхин Д. А., Шашкин В. И., Сенников П. Г., Поль Х.-Й. Количественный безэталонный анализ концентрации изотопов $^{28,29,30}\text{Si}$ в кремнии методом ВИМС на установке TOF.SIMS-5. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 1. С. 82–84.
26. Pramann A., Rienitz O., Schiel D., Güttler B. and Valkiers S. Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: III. Molar mass of silicon highly enriched in ^{28}Si . // Int. J. Mass Spectrom. 2011. V.305. №1. P. 58-68
27. De La Rocha C. L., Brzezinski M. A., De Niro M. J. Purification, recovery, and laser-driven fluorination of silicon from dissolved and particulate silica for the measurement of natural stable isotope abundances. // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 3746– 3750.
28. De Bièvre P., Lenaers G., Murphy T., Valkiers S., Peiser S. The chemical preparation and characterization of specimens for absolute measurements of the molar mass of an element, exemplified by silicon, for redeterminations of the Avogadro constant. // Metrologia. 1995. V. 32 P. 103–110.
29. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир. 1989. – 564 с.
30. Becker J.S. Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. 2007. – 496 p.
31. McPhail D.S. Applications of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) in Materials Science. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. Is. 3. P. 873–903.
32. Ding, T. Analytical methods for silicon isotope determinations. - Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques. 2004. V.1.-1234 p.
33. Poitrasson F. Silicon Isotope Geochemistry. // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2017. V. 82. P. 289-344.

34. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. - М.: Энергоатомиздат. 1985. - 128 с.
35. Рамендик Г.И., Севастьянов В.С., Фатюшина Е.В. Погрешности измерения изотопных отношений на лазерном масс-спектрометре с фоторегистацией. // Журн. Аналит. химии. 2000. Т. 55. № 1. С.13-17.
36. Е. В. Фатюшина, А. А. Сысоев, Е. Е. Сильников, А. А. Сысоев (мл.), М. Н. Филиппов. Способы минимизации погрешностей определения изотопных отношений в лазерной масс-спектрометрии. // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71. № 5. С. 524–532.
37. De La Rocha C. L. Measurement of silicon stable isotope natural abundances via multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). // *Geochim. Geophys. Geosyst.* 2002. V. 3. № 1045.
38. Georg R.B., Reynolds B.C., Frank M., Halliday A.N. New sample preparation techniques for the determination of Si isotopic compositions using MC-ICP-MS. // *Chemical Geology.* 2006. V. 235. P. 95–104.
39. Van den Boorn, Sander H. J. M. et al. Determination of silicon isotope ratios in silicate materials by high-resolution MC-ICP-MS using a sodium hydroxide sample digestion method. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. V.21. P.734–742.
40. Сысоев А.А., Артаев В.Б., Кащеев В.В. Изотопная масс-спектрометрия.- М.: Энергоатомиздат. 1993. — 288 с.
41. Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Бабенков Д.Е. Оптимизация условий проведения анализа проб сложного состава методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 10. С. 36–44

42. *Пупышев, А.А., Эпова Е.Н.* Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 4. С.335- 369.
43. *Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А., Лежнев А.Е., Носенко С.В., Золотарева Н.И., Москвина И.Р.* Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды. // Завод. лаб. 2007. Т. 73. № 1. С. 12–22.
44. *Makonnen Y., Beauchemin D.* Investigation of a measure of robustness in inductively coupled plasma mass spectrometry. // Spectrochimica Acta. Part B. 2015. V.103–104 P. 57–62.
45. *Dams R.F.J., Goossens J., Moens L.* Spectral and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass-spectrometry. // Mikrochim. Acta. 1995. V. 119. № 3–4. P. 277–286.
46. *Todoli J-L., Mermet J-M.* Liquid sample introduction in ICP spectrometry: A practical guide. - UK: Elsevier Science. 2008. - 300 p.
47. *Olivares J.A., Houk R.S.* Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma mass spectrometry. // Anal. Chem. 1986. V. 58. № 1. P. 20–25.
48. *Gillson G.R., Douglas D.J., Fulford J.E., Halligan K.W., Tanner S.D.* Nonspectroscopic interelement interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 1472–1474.
49. *Gregoire D.C.* The effect of easily ionizable concomitant elements on non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry. // Spectrochim. Acta Part B. 1987. V. 42. № 7. P. 895–907.
50. *Falk H., Geerling R., Hattendorf B., Kregel-Rothensee K., Schmidt K.P.* Capabilities and limits of ICP-MS for direct determination of element traces

in saline solutions. // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 359. № 4–5. P. 352–356.

51. *Fraser M.M., Beauchemin D.* Effect of concomitant elements on the distribution of ions in inductively coupled plasma-mass spectroscopy. Part 1. Elemental ions. // *Spectrochim. Acta Part B.* 2000. V. 55. № 11. P. 1705–1731.
52. *Park K-S., Kim S-T., Kim Y-M., Kim Y., Lee W.* The matrix effect of biological concomitant element on the signal intensity of Ge, As, and Se in inductively coupled plasma/mass spectrometry. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2002. V. 23. № 10. P. 1389–1393.
53. *Beauchemin D., Mcharen J.W., Berman S.S.* Use of external calibration for the determination of trace metals in biological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1988. V. 3. № 6. P. 775–780.
54. *Kim Y-S., Kawaguchi H., Tanaka T., Mizuike A.* Non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma – mass spectrometry. // *Spectrochim. Acta Part B.* 1990. V. 45. № 3. P. 333–339.
55. *Tan S.H., Horlick G.* Matrix-effect observations in inductively coupled plasma mass spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1987. V. 2. № 8. P. 745–763.
56. *Kawaguchi H., Tanaka T., Mizuike A.* Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry. // *Anal. Sci.* 1987. V. 3. № 4. P. 305–308.
57. *Tanner S.D.* Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled ‘cold’ plasma mass spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1995. V. 10. № 11. P. 905–921.
58. *Rodushkin I., Ruth T., Klockare D.* Non-spectral interferences caused by a saline water matrix in quadrupole and high resolution inductively coupled

- plasma mass spectrometry. // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13. № 3. P. 159–166.
59. *Vogl J.* Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. - Blackwell Publishing . Ltd. Oxford/CRC Press LLC, Boca Raton. 2005. – P. 147–181.
60. *Отонкова П.А., Потапов А.М., Сучков А.И., Буланов А.Д., Лашков А.Ю., Курганова А.Е.* Изотопный анализ высокообогащенного кристаллического ^{28}Si и исходного $^{28}\text{SiF}_4$ методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой. // Масс-спектрометрия. 2018. Т. 15, № 3. С. 209–215.
61. *Agatemor Ch., Beauchemin D.* Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. // Anal. Chim. Acta. 2011. V. 706. № 1. P. 66–83.
62. *Marshall J., Franks J.* Matrix interferences from methacrylic acid solutions in inductively coupled plasma mass spectrometry. // J. Anal. At. Spectrom. 1991. V. 6. № 8. P. 591–600.
63. *Vanhaecke F., Vanhoe H., Dams R.* The use of internal standards in ICP-MS. // Talanta. 1992. V. 39. № 2. P. 131–142.
64. *Vandecasteele C., Nagels M., Vanhoe H., Dams R.* Suppression of analyte signal in inductively coupled plasma/mass spectrometry and the use of an internal standard. // Anal. Chim. Acta. 1988. V. 211. P. 91–98.
65. *McLaren J.W., Beauchemin D., Berman S.S.* Analysis of the marine sediment reference material PACS-1 by inductively coupled plasma mass spectrometry. // Spectrochim. Acta. Part B. 1988. V. 43. № 4–5. P. 413–420.
66. *Rupprecht M., Probst T.* Development of a method for the systematic use of bilinear multivariate calibration methods for the correction of interferences

- in inductively coupled plasma-mass spectrometry. // *Anal. Chim. Acta*. 1998. V. 358. № 3. P. 205–225
67. *Evans E.H., Giglio J.J.* Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. V. 8. № 1. P. 1–18.
68. *Al-Ammar A.S., Gupta R.K., Barnes R.M.* Correction for non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma – mass spectrometry by common analyte internal standardization. // *Spectrochim Acta. Part B*. 1999. V. 54. № 13. P. 1849–1860.
69. *Al-Ammar A.S.* Simultaneous correction for drift and non-spectroscopic matrix effect in the measurement of geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry using common analyte internal standardization chemometric technique. // *Spectrochim. Acta Part B*. 2003. V. 58. № 8. P. 1391 –1401.
70. *Baxter D. C., Rodushkin I., Engström E. and Malinovsky D.* Revised exponential model for mass bias correction using an internal standard for isotope abundance ratio measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2006 V.21 p. 427-430.
71. *Зильберштейн Х.И.* Спектральный анализ чистых веществ - Л.: Химия. 1971. - 416 с.
72. ГОСТ 11125-84. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия.
73. ТУ 2612-007-56853252-2010. Кислота фтористоводородная особой чистоты. Технические условия.
74. *Vocke Jr. R. D., Rabb S. A. and Turk G. C.* Absolute silicon molar mass measurements, the Avogadro constant and the redefinition of the kilogram. // *Metrologia*. 2014. V. 51. P. 361–375.

75. *Потанов А. М., Курганова А. Е., Буланов А. Д., Трошин О. Ю., Зырянов С. М.* Изотопный анализ моногерманов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$, методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 7. С. 698–706.
76. *Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Жерноклеева К.В.* Снижение матричного эффекта в ИСП-МС за счет оптимизации настроек ионной оптики. // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 1. С. 26 - 34.
77. *Berglund M., Wieser M. E.* Isotopic compositions of the elements 2009. // Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83. No. 2, P. 397 - 410.
78. *Heumann K. G., Gallus S.M., Vogl J.* Precision and accuracy in isotope ratio measurement by plasma source mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1998. Vol.13. P. 1001-1008.
79. *Sartoros Ch., Salin E.D.* Automatic selection of internal standards in inductively coupled plasma-mass spectrometry. // Spectrochim Acta. Part B. 1999. V. 54. № 11. P. 1557–1571.
80. *Yang L, Mester Z, Sturgeon R E, Mejia J.* Determination of the atomic weight of ^{28}Si -enriched silicon for a revised estimate of the Avogadro constant. // Anal. Chem. 2012. V.84. P.2321–2327.
81. *Pramann A, Lee K.-S., Noordmann J, Rienitz O.* Probing the homogeneity of the isotopic composition and molar mass of the “Avogadro“-crystal. // Metrologia. 2015. V. 52. P. 800-810.
82. *Thompson J.J., Houk R.S.* A study of internal standardization in inductively coupled plasma – mass spectrometry. // Appl. Spectrosc. 1987. V. 41. № 5. P. 801–806.

83. *Beard B.LJohnson., C.M., Skulan J.L., Nealson K.H., Cox L., Sun H.* Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. // Chem. Geol. 2003. V.195 P. 87.
84. *Tangen A., Lund W.* A multivariate study of the acid effect and the selection of internal standards for inductively coupled plasma mass spectrometry. // Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 1999. V. 54. P. 1831-1838.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Braunschweig und Berlin



Prüfbericht

Test Report

Gegenstand:
Object: Silicon crystal sample, enriched in ^{28}Si (single crystal)
SIS code: Si28-22Pr10.1.1.3

Hersteller:
Manufacturer: Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) Berlin, Germany

Typ:
Type: solid sample, 1 part: Si28-22Pr10.1.1.3 ca. 235 mg

Gerätenummer:
Serial No.: SIS code: Si28-22Pr10.1.1.3

Auftraggeber:
Applicant: Dr. H. Bettin, PTB 3.44

Anzahl der Seiten:
Number of pages: 3

Geschäftszeichen:
Reference No.: -

Prüfzeichen:
Test mark: PTB-MC-ICP-MS_Si28-22Pr10.1.1.3/2014

Datum der Prüfung:
Date of test: 2014-05-16 ... 2014-05-20

Im Auftrag
On behalf of PTB

Dr. A. Pramann

Braunschweig, 2014-05-21

Siegel
Seal



Im Auftrag
On behalf of PTB

Dr.-Ing. O. Rienitz

393 03A I

Prüfberichte ohne Unterschrift und Siegel haben keine Gültigkeit. Dieser Prüfbericht darf nur unverändert weiterverbreitet werden.
Auszüge bedürfen der Genehmigung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt.
Test Reports without signature and seal are not valid. This Test Report may not be reproduced other than in full.
Extracts may be taken only with the permission of the Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

Results

Molar mass M and amount-of-substance fractions $x(^i\text{Si})$

sample	M	$x(^{28}\text{Si})$	$x(^{29}\text{Si})$	$x(^{30}\text{Si})$
	g/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
Si-28-22 Pr10.1.1.3	27.97695146(17)	0.99997653(17)	0.00002199(16)	0.00000148(2)

Comments

(measured at: Laboratory: 3.11 "Inorganic Analysis";
 using the MC-ICP-MS Neptune™ (Thermo Fisher Scientific GmbH, Bremen); measurements were
 performed according to

- 1) O. Rienitz, A. Pramann, D. Schiel, Int. J. Mass Spectrometry **289** (2010) 47.
- 2) A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel, B. Güttler, Int. J. Mass Spectrometry **299** (2011) 78.
- 3) A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel, B. Güttler, S. Valkiers, Int. J. Mass Spectrometry, **305** (2011) 58.

using TMAH_{aq} as solvent and WASO04 as reference material for mass bias correction.

The given uncertainties are expanded uncertainties, calculated by multiplying the combined uncertainties with the coverage factor $k = 2$ according to the *Evaluation of Measurement Data - Guide to the expression of uncertainty in measurement* (GUM), JCGM 100:2008. Normally, true values are lying in the assigned ranges of values with a probability of 95 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Список публикаций по теме исследования

№ п/п	Наименование работы	Форма работы (статья/ доклад/ тезисы)	Выходные данные: издание, том, номер, год, страницы, индексация в базе данных (при наличии)	Объем, печ. л.	Авторы
1	Изотопный анализ высокообогащенного тетрафторида кремния-28 методом ИСП-МС высокого разрешения	Устный доклад, тезисы	«Девятнадцатая всероссийская конференция молодых учёных-химиков». 2016. С. 197	1	Отопкова П.А. (докладчик)
2	Изотопный анализ высокообогащенного тетрафторида кремния-28 методом ИСП-МС высокого разрешения с использованием метода внутреннего стандарта	Устный доклад, тезисы	Сборник тезисов «XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"». 2017. С. 135-136	2	Отопкова П.А. (докладчик)
3	Изотопный анализ высокообогащенных стабильных изотопов кремния и германия методом МС-ИСП с использованием внутреннего стандарта.	Тезисы	Тезисы докладов третьего съезда аналитиков России. 2017. С. 97	1	Потапов А.М., (докладчик) Отопкова П.А., Буланов А.Д.
4	Изотопный анализ высокообогащенного кристаллического ^{28}Si и исходного $^{28}\text{SiF}_4$ методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой	Статья	Масс-спектрометрия. 2018. Т.15. №3. С. 209-215.	7	Отопкова П.А., А.М. Потапов, А.И. Сучков, А.Д. Буланов, А.Ю. Лашков, А.Е. Курганова
5	Исследование и устранение неспектральных помех при изотопном анализе $^{28}\text{SiF}_4$ методом ИСП-МС	Стендовый доклад, тезисы	Сборник тезисов «XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девярых». 2018. С. 138	1	Отопкова П.А. (докладчик)
6	Изотопный анализ высокообогащенных стабильных изотопов методом МС-ИСП высокого разрешения	Тезисы	Сборник тезисов «XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девярых». 2018. С. 141	1	А.М. Потапов, (докладчик) П.А. Отопкова, А.Д. Буланов, М.О. Стешин