

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

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»

Докладчик: Отопкова П.А.

Высокие требования к изотопной чистоте кремния-28 (более 99.99%) для проектов по уточнению числа Авогадро ставят задачу измерения изотопных концентраций в очень широком диапазоне  $n \times 10^{-5}$  – 100% с высокой точностью.

Стадии переработки тетрафторида в силан, его глубокая очистка и осаждение поликристаллического кремния проводятся в нашем институте. 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  $\text{SiF}_4$  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, 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.

Для анализа высокообогащенного кремния-28 были разработаны несколько методик анализа (таб.1). Но только две первые применимы для кремния в виде  $\text{SiF}_4$ , при этом по второй методике не удалось полностью исключить изотопного разбавления.

**Таблица 1.** Литература по изотопному анализу высокообогащенного кремния

| Метод   | Статья   |
|---|--|
| Лазерная масс-спектрометрия                       | <i>Ковалев И. Д., Потапов А. М., Буланов А. Д.</i> Измерение изотопного состава изотопно-обогащенного кремния и его летучих соединений методом лазерной масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2004. Т. 1, № 1. С. 37–44.   |
| Газовая масс-спектрометрия                        | <i>Inkret M., Valkiers S., Berglund M., Majcen N., Philip Taylor P., Zupan J.</i> Optimization of the sample preparation procedure for the conversion of enriched $^{28}\text{Si}$ single crystal to enriched gaseous $^{28}\text{SiF}_4$ // Acta Chim. Slov. 2008. Vol. 55. P. 294–301.                                 |
| Вторичная ионная масс-спектрометрия               | <i>Дроздов М. Н., Дроздов Ю. Н., Пряхин Д. А., Шашкин В. И., Сенников П. Г., Поль Х.-Й.</i> 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.   |
| Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой | <i>Pramann A., Rienitz O., Schiel D., Güttler B. and Valkiers S.</i> Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: III. Molar mass of silicon highly enriched in $^{28}\text{Si}$ .// Int. J. Mass Spectrom. 2011. v.305. №1. pp. 58-68. |
| Нейтронно-активационный анализ                    | <i>D'Agostino G., Di Luzio M., Mana G., Oddone M., Pramann A., Prata M.</i> $^{30}\text{Si}$ mole fraction of a silicon material highly enriched in $^{28}\text{Si}$ determined by instrumental neutron activation analysis.// Anal. Chem. 2015. Vol. 87. P. 5716 –5722.   |

Данных о применении последних трех методик к анализу тетрафторида нет.

Наиболее перспективным методом изотопного анализа высокообогащенного кремния является масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС), но при высокой степени обогащения, с возрастанием отношения сигналов основного и «примесных» изотопов более  $10^5$ , она также не позволяет определять изотопный состав с требуемой точностью. Необходимость прецизионного измерения изотопных отношений обогащенного  $^{28}\text{Si}$  в широком диапазоне

изотопных концентраций потребовала разработки нового подхода к организации измерений. Для измерения изотопных отношений в  $^{28}\text{Si}$  с обогащением более 99,99% в Германии была разработана модернизированная методика изотопного разбавления с использованием обогащенного кремния-30. 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  $^{28}\text{Si}$  и обогащенного  $^{30}\text{Si}$ . 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 ее применения к анализу кремния в виде  $^{28}\text{SiF}_4$  не сообщается, вероятно, в связи со сложностью количественного перевода тетрафторида кремния в раствор, что необходимо для реализации метода изотопного разбавления.

**Целью** данной работы является 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.

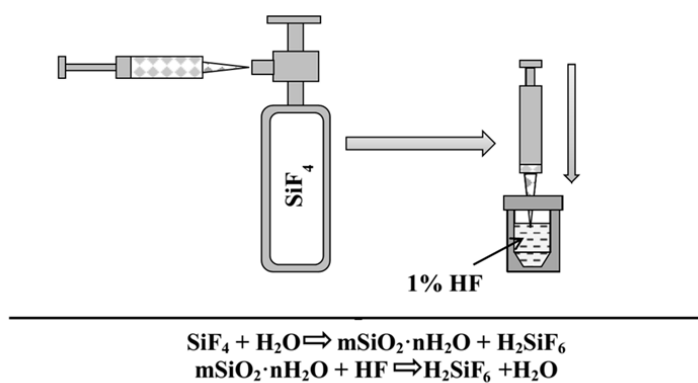
Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

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

Для анализа тетрафторид кремния необходимо перевести в раствор. При гидролизе тетрафторида водой образуется гель полимеров кремниевых кислот. Его можно растворить либо добавлением HF, либо щелочи. Фтороводородная кислота доступна в более чистом виде, чем щелочи, поэтому мы использовали кислотную схему перевода кремния в раствор. К

тому же присутствие щелочи приводит к сильному подавлению сигналов аналитов.

Отбор газовой фазы осуществляли с помощью шприцов из полипропилена. Массу навески определяли из объема отобранного газа (рис.1).



**Рис.1.** Схема перевода тетрафторида кремния в раствор.

Экспериментальные условия ИСП-МС определения изотопного состава кремния приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Параметры настройки масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELEMENT2.

| <b>Параметр</b>                       | <b>Величина</b>                   |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| 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          | $1 \times 10^{-7}$                |
| 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                                |

Заявленный динамический диапазон нашего детектора составляет девять порядков, реально линейный диапазон с учетом уровня фона, особенно по кремнию, 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. 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  $^{28}\text{Si}$ , в диапазоне концентраций 1 - 25 мкг/г;
- 2) растворы с концентрацией  $^{28}\text{Si}$  – 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  $^{28}\text{Si}$ , 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  $^{28}\text{Si}$  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 ( $^{28}\text{Si}$ ) была слишком высока для измерения, ее находили

экстраполяцией по параметрам градуировочного графика, исходя из концентрации раствора  $^{28}\text{Si}$ .

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.

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.

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

где:  $I$  – интенсивность сигнала; индексы фон,  $^{\text{nat}}\text{Si}$  и  $^{28}\text{Si}$  – 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. Коэффициент дискриминации по массам, определяли по формуле:

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

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:

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

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).

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

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

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

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

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.

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.

Для учета матричного эффекта и снижения трансмиссии прибора в процессе анализа была предпринята попытка корректировки измеренных сигналов определяемых изотопов с помощью введения внутреннего стандарта в исследуемые растворы.

По литературным данным необходимыми критериями при выборе внутреннего стандарта считают: отсутствие элемента 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. 3.

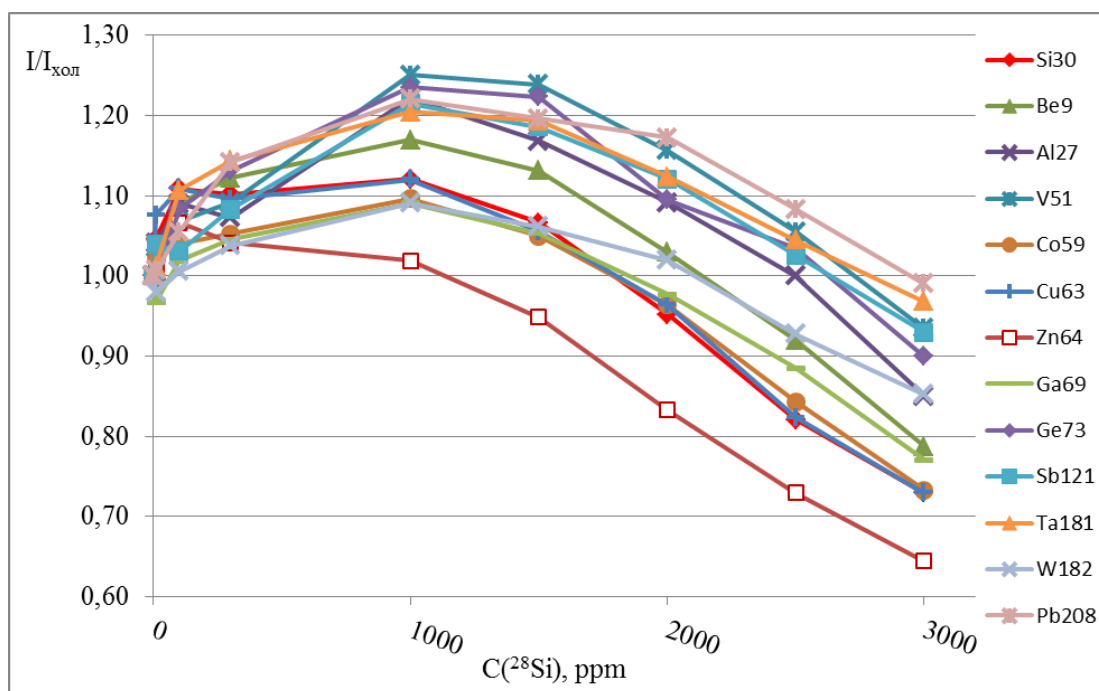
**Таблица 3.** Элементы, выбранные в качестве ВС

| 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, B и тяжелые - Ta, W, Pb.

Наиболее быстрый и простой способ перевода проб кремния в раствор это растворение в смеси фтороводородной и азотной кислот. Однако, в литературе отмечается негативное влияние растворов фтороводородной кислоты на стабильность сигналов аналитов в процессе анализа. Была изучена 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  $^{28}\text{Si}$ , 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  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  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. 2 представлен ход зависимости интенсивности сигналов, нормированных на интенсивности сигналов в холостой пробе, для изотопов кремния 29 и 30, а также ряда элементов от концентрации обогащенного  $^{28}\text{Si}$  в растворе.

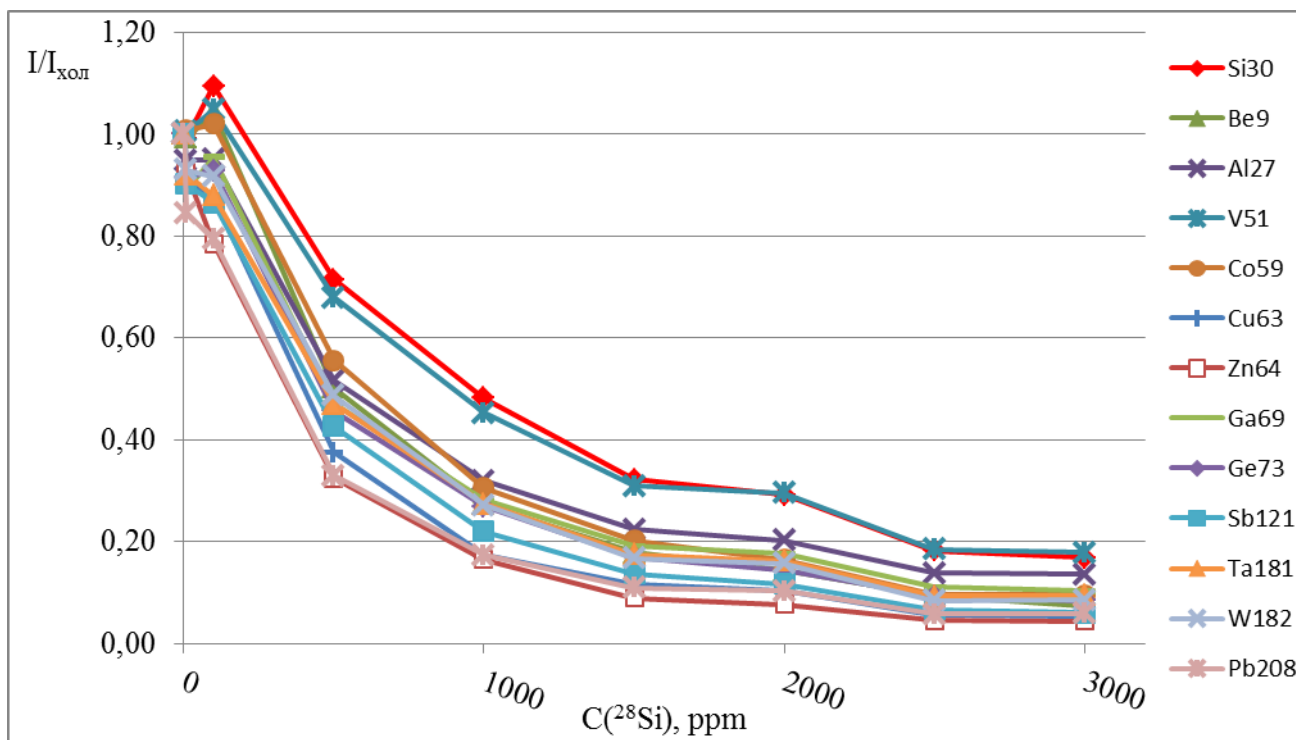


**Рис. 2.** Зависимость интенсивности сигналов элементов ( $I$ ), нормированных на интенсивности сигналов в холостой пробе ( $I_{\text{хол}}$ ), в растворах HF от концентрации матричного элемента ( $\text{Si}$ ).

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 ( $^{59}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{69}\text{Ga}$ ). Более всех матричному влиянию оказался подвержен цинк и менее всего свинец.

Для исключения негативного влияния HF Георг и др. предложили растворять обогащенный кремний для анализа методом ИСП-МС в NaOH. Однако известно, что присутствие щелочи в растворе сильно влияет на параметры горения плазмы и значительно подавляет сигналы элементов с высоким потенциалом ионизации. Янг с соавторами в своей статье отмечали, 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.

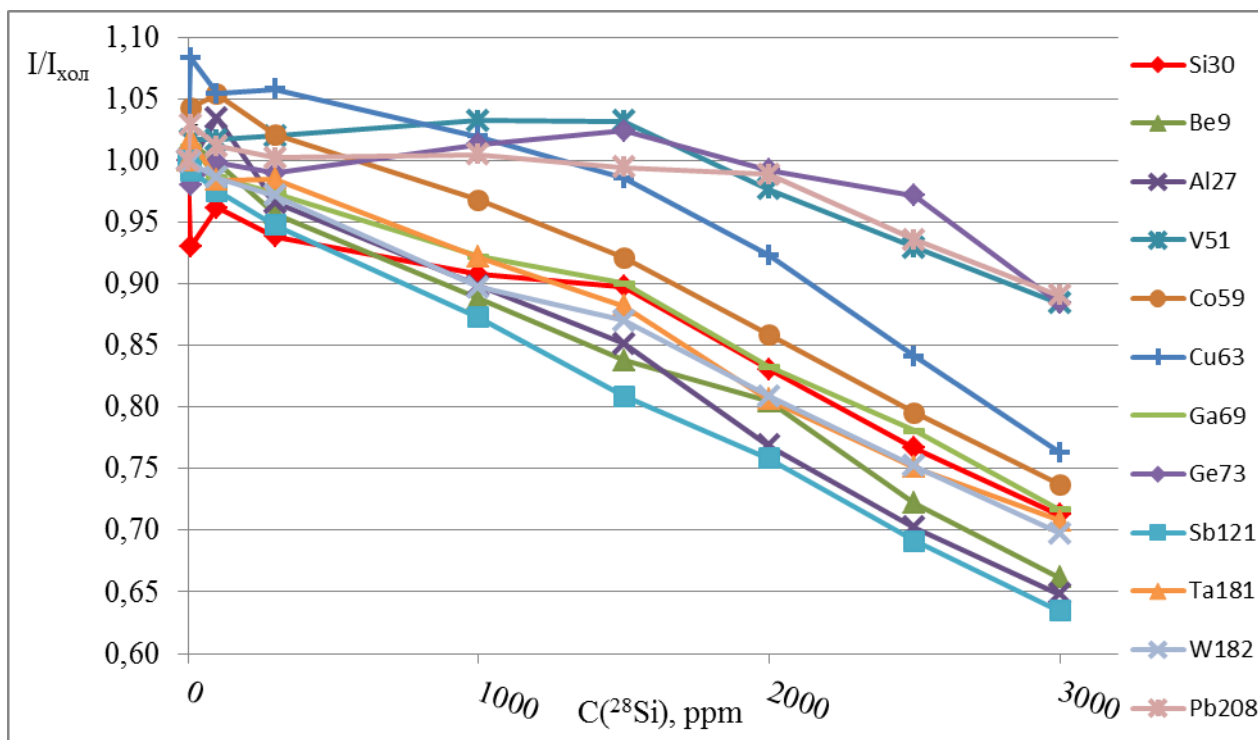
Нами была исследована зависимость интенсивности сигналов элементов от концентрации кремния в растворе NaOH (рис. 3). Т.к. для растворения кремния в щелочи требуется четырехкратный избыток NaOH, содержание щелочи в растворе при изменении концентрации кремния также меняется, и в четыре раза превышает концентрацию 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.3.** Зависимость интенсивности сигналов элементов ( $I$ ), нормированных на интенсивности сигналов в холостой пробе ( $I_{хол}$ ), в растворах NaOH от концентрации матричного элемента (Si).

Чтобы избежать такого сильного матричного влияния, Вок и Рабб в своей работе 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.

Нами было исследовано влияние концентрации ТМАН и кремния на величину сигналов определяемых элементов (рис.4).

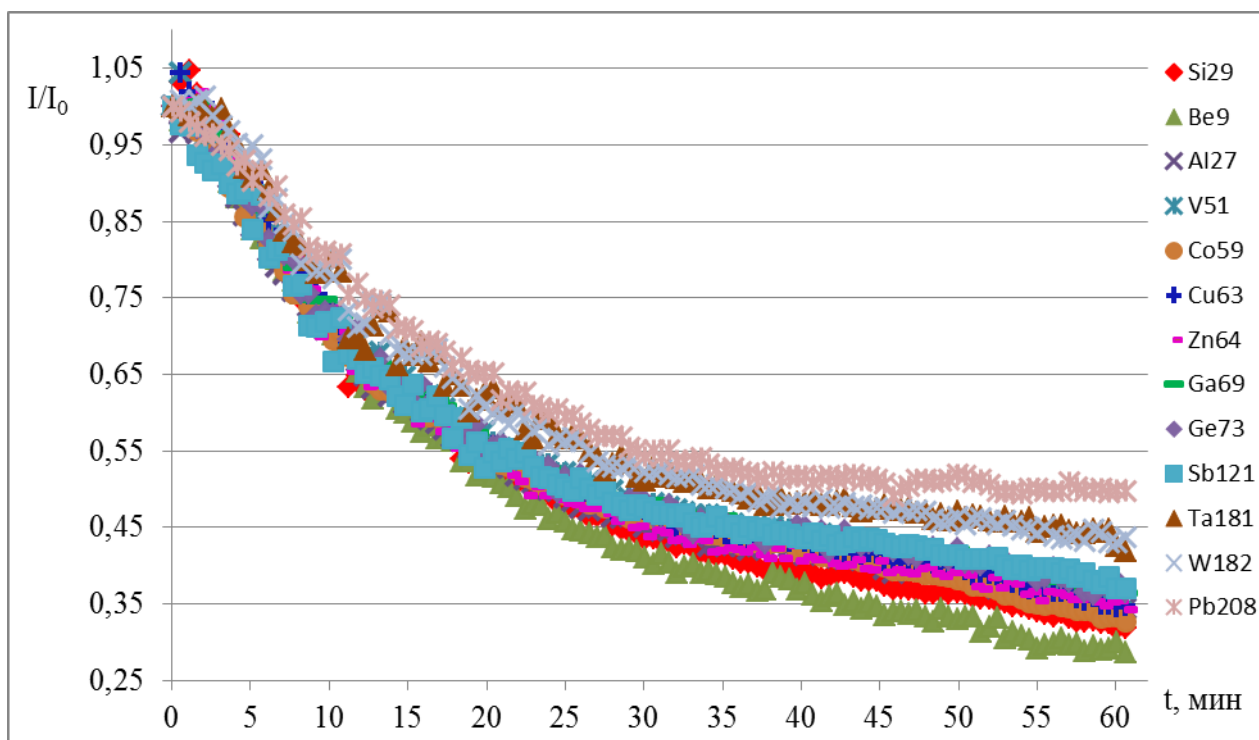


**Рис.4.** Зависимость интенсивности сигналов элементов ( $I$ ), нормированных на интенсивности сигналов в холостой пробе ( $I_{\text{хол}}$ ), в растворах ТМАН от концентрации матричного элемента ( $\text{Si}$ )

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.

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  $^{28}\text{Si}$  с теми же добавками.

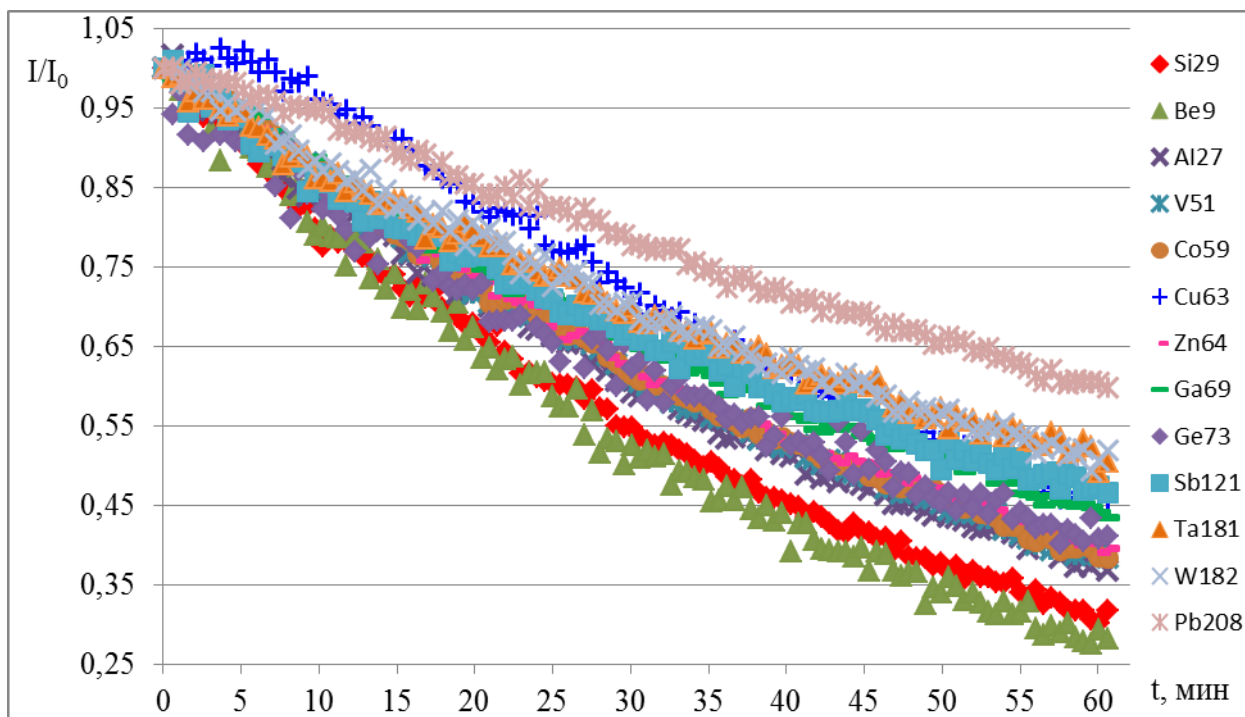
При распылении раствора 3000 мкг/г обогащенного  $^{28}\text{Si}$  наблюдалось резкое снижение интенсивности сигналов в первые 20 минут распыления, которое затем замедлялось рис.5.



**Рис.5.** Зависимость интенсивности сигналов элементов ( $I$ ), нормированных на первое значение ( $I_0$ ), от времени распыления раствора 3000 мкг/г обогащенного  $^{28}\text{Si}$  в 1% HF.

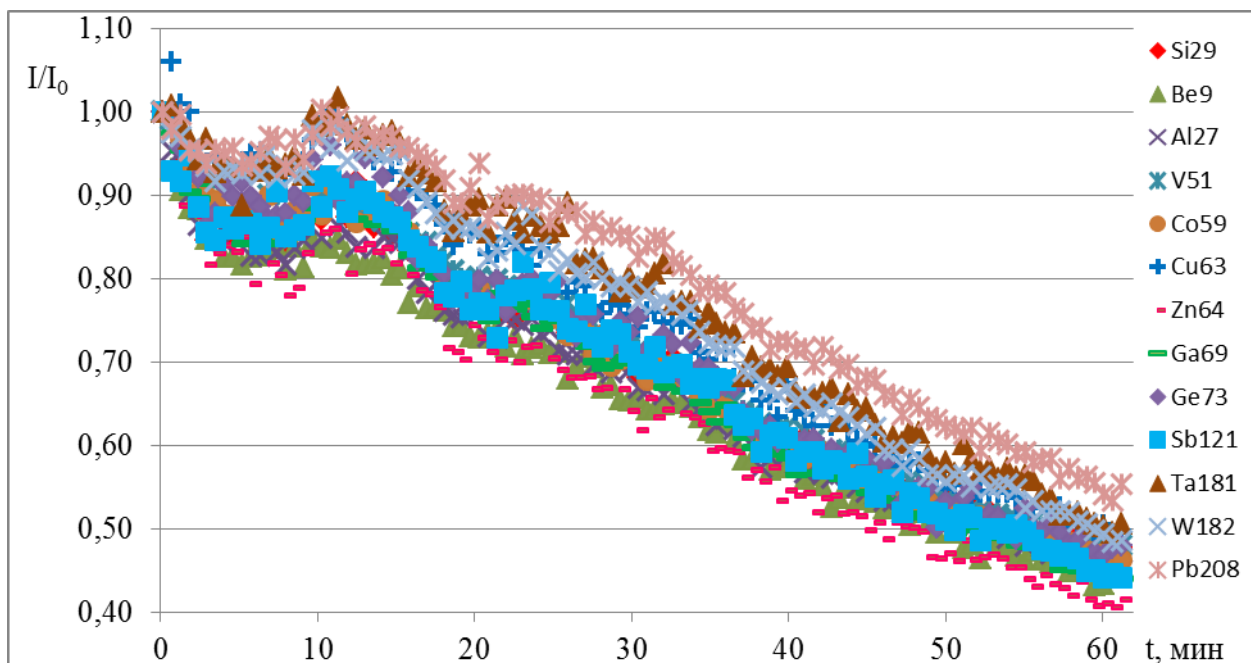
Степень подавления сигналов элементов через час распыления раствора коррелировала с атомной массой элемента. Интенсивность сигнала легкого изотопа –  $^9\text{Be}$  составляла  $\approx 30\%$  от первоначальной, а тяжелого  $^{208}\text{Pb}$   $\approx 50\%$ . Схожая картина была получена при распылении раствора 3000 мкг/г обогащенного  $^{28}\text{Si}$  в тетраметиламмонии (рис.6).





**Рис.6.** Зависимость интенсивности сигналов элементов ( $I$ ), нормированных на первое значение ( $I_0$ ), от времени распыления раствора 3000 мкг/г обогащенного  $^{28}\text{Si}$  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.7).



**Рис.7.** Зависимость интенсивности сигналов элементов ( $I$ ), нормированных на первое значение ( $I_0$ ), от времени распыления раствора 3000 мкг/г обогащенного  $^{28}\text{Si}$  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.

В отсутствии стандартных образцов высокообогащенного кремния и его тетрафторида, зависимость сходимости и правильности результатов измерений, при использовании различных элементов в качестве внутреннего стандарта, определяли при измерении изотопного состава образца сравнения  $^{28}\text{Si}$ , аттестованного в Федеральном физико-техническом центре Германии (РТВ) на многоколлекторном ИСП-МС методом изотопного разбавления (табл. 4), т. к. при переводе кристаллического кремния и тетрафторида кремния в раствор кремний находится в одной и той же форме. Для этого обогащенный  $^{28}\text{Si}$  по описанной выше методике переводили в раствор смесью азотной и фтороводородной кислот и определяли изотопный состав, используя в качестве ВС различные элементы.

**Таблица 4.** Сравнение средних значений результатов измерений с опорным значением аттестованного образца.

|  | <sup>28</sup> Si |           |  |
|--|------------------|-----------|--|
|  | C, %             | 2s × 1000 | $\Delta =  C_{\text{опорн.}} - C_{\text{найд}}  \times 1000$ |
| Опорное значение                             | 99,997653        | 0,017     | -  |
| Измерения относительно внешнего стандарта    |                  |           |  |
|  | 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 <sup>28</sup>Si в исследуемом образце;

$C_{\text{найд}}$  – найденное значение содержания <sup>28</sup>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.

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.5).

**Таблица 5.** Сравнение значений результатов измерений SiF<sub>4</sub> для партии Si28-34Pr3. В скобках указана величина расширенной неопределенности последних значащих цифр, выраженная как 2s (определено по 16 спектрам, n = 3).

| SIS code/<br>Balloon | Isotope | ЭХЗ,<br>паспортные<br>значения | ИХВВ РАН*     |
|----------------------|---------|--------------------------------|---------------|
|                      |         | С,% (u=1s)                     | С,% (u=2s)    |
| 34Pr3.1/<br>В#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/<br>В#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/<br>В#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/<br>В#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/<br>В#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/<br>В#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.

По результатам работы можно сделать следующие **выводы**:

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.