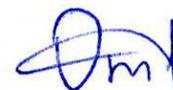


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых
Российской академии наук

На правах рукописи



Отопкова Полина Андреевна

**ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ КРЕМНИЯ И ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ,
ВЫСОКООБОГАЩЕННЫХ ПО ИЗОТОПУ 28, МЕТОДОМ МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ**

1.4.2. - Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Кандидат химических наук
Потапов Александр Михайлович

Нижний Новгород – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1 Методы изотопного анализа высокообогащенного кремния и его соединений.....	15
1.1.1 Нейтронно-активационный анализ.....	15
1.1.2 Масс-спектральные методы анализа	16
1.1.2.1 Масс-спектрометрия с электронной ионизацией	17
1.1.2.2 Лазерная масс-спектрометрия	19
1.1.2.3 Масс-спектрометрия вторичных ионов	20
1.1.2.4 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	22
1.2 Методики подготовки проб обогащенного кремния для МС-ИСП анализа.....	23
1.3 Ограничения метода МС-ИСП.....	25
1.3.1 Спектральные помехи.....	25
1.3.2 Неспектральные помехи. Матричный эффект.	27
1.4 Корректировка матричных помех методом внешнего стандарта.....	30
1.5 Метод внутреннего стандарта и критерии его выбора.....	30
ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ	34
2.1 Разработка методического подхода к изотопному анализу кремния, обогащенного по изотопу 28.....	34
2.2 Организация работ с чистыми веществами	34
2.2.1 Химическая посуда и вспомогательное оборудование	35
2.2.2 Реактивы. Очистка воды и кислот от примесей.....	36
2.2.3 Оборудование	42

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА ВЫСОКООБОГАЩЕННОГО “КРЕМНИЯ-28” И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ	43
3.1 Подготовка проб к анализу. Выбор способа перевода пробы в раствор.....	43
3.2 Исследование спектральных матричных помех.....	46
3.3 Корректировка неспектральных матричных помех. Выбор оптимальной концентрации матрицы кремния в анализируемых растворах.....	49
3.4 Процедура анализа. Предварительные эксперименты	50
3.5 Способы минимизации неспектральных помех	57
3.5.1 Выбор инструментальных настроек масс-спектрометра.....	57
3.5.2 Использование внешнего стандарта	59
3.5.3 Применение и критерии выбора внутреннего стандарта	61
3.6 Оценка показателей точности определения изотопных концентраций обогащенного “кремния-28” при использовании метода внутреннего стандарта.....	76
3.7 Оценка неопределенности результатов измерения изотопного состава кремния	84
3.8 Проверка правильности результатов анализа и метрологическая прослеживаемость результатов измерений	90
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	93
ВЫВОДЫ.....	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	98
Приложение 1	113

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

МС-ИСП - масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

МК-МС-ИСП - 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 - потенциал ионизации

ВС - внутренний стандарт

ТМАН - гидроксид тетраметиламмония

АЭС-ИСП - атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

ПФА - сополимер тетрафторэтилена с перфтор (алкилвиниловыми) эфирами

“кремний-28” - материал: поли- или монокристаллический кремний, обогащенный по изотопу 28

“кремний-30” - материал: поли- или монокристаллический кремний, обогащенный по изотопу 30

Si-nat - кремний природного изотопного состава

^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si - интенсивности сигналов и концентрации изотопов кремния

ЭХЗ - ПО «Электрохимический завод», г. Зеленогорск

РТВ - Физико-технический центр, Германия (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Кремний - второй по распространенности элемент в земной коре после кислорода, в природе представлен тремя стабильными изотопами: $^{28}\text{Si} = 92.223 \pm 0.019$ ат.%, $^{29}\text{Si} = 4.685 \pm 0.008$ ат.% и $^{30}\text{Si} = 3.092 \pm 0.011$ ат.% [1]. Он является одним из важнейших материалов в полупроводниковой промышленности. Более 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 возрастает интерес к обогащенным изотопам кремния. Ожидается, что их свойства могут заметно отличаться как друг от друга, так и от кремния природного изотопного состава [3]. В связи с этим, изотопы кремния могут быть использованы для получения новых полупроводниковых структур. Они также являются перспективным материалом для создания элементов квантовых компьютеров [4-7]. 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, повышение плотности компоновки и повышение рабочей частоты ограничиваются переносом тепла внутри кристалла микросхемы [8]. Увеличение теплопроводности кремния с возрастанием изотопической чистоты может стать одним из возможных путей решения данной проблемы. Задача получения изотопа ^{28}Si существенно облегчается его высоким природным содержанием (92.2 ат.%) [9].

Обогащенный “кремний-28” имеет большое значение для фундаментальной физики. Международный совет директоров государственных институтов Еврокомиссии по измерению массы (CIPM) рассматривал его, как материал для создания нового эталона массы и уточнения числа Авогадро [10, 11]. В 2003 г. при использовании монокристаллического кремния природного изотопного

состава было получено наиболее точное значение N_A с неопределенностью $U(N_A) = 3.1 \cdot 10^{-7}$ [12]. Точность определения была ограничена изотопической неоднородностью природного кремния, поэтому в том же году эта работа была завершена из-за достижения технического предела в определении молярной массы. Дальнейшее снижение неопределенности измерения возможно только при использовании высокообогащенного “кремния-28” ($C(^{28}\text{Si}) > 99.995\%$) за счет уменьшения влияния содержания изотопов ^{29}Si , ^{30}Si на определение молярной массы [11, 13].

В международном метрологическом научном проекте по уточнению числа Авогадро для создания высокообогащенного, химически чистого и структурно совершенного монокристалла “кремния-28” была выбрана силановая технология [11].

Процесс получения монокристалла с высокой химической и изотопной чистотой включает следующие последовательные технологические операции (Рисунок 1.1) [11, 13].

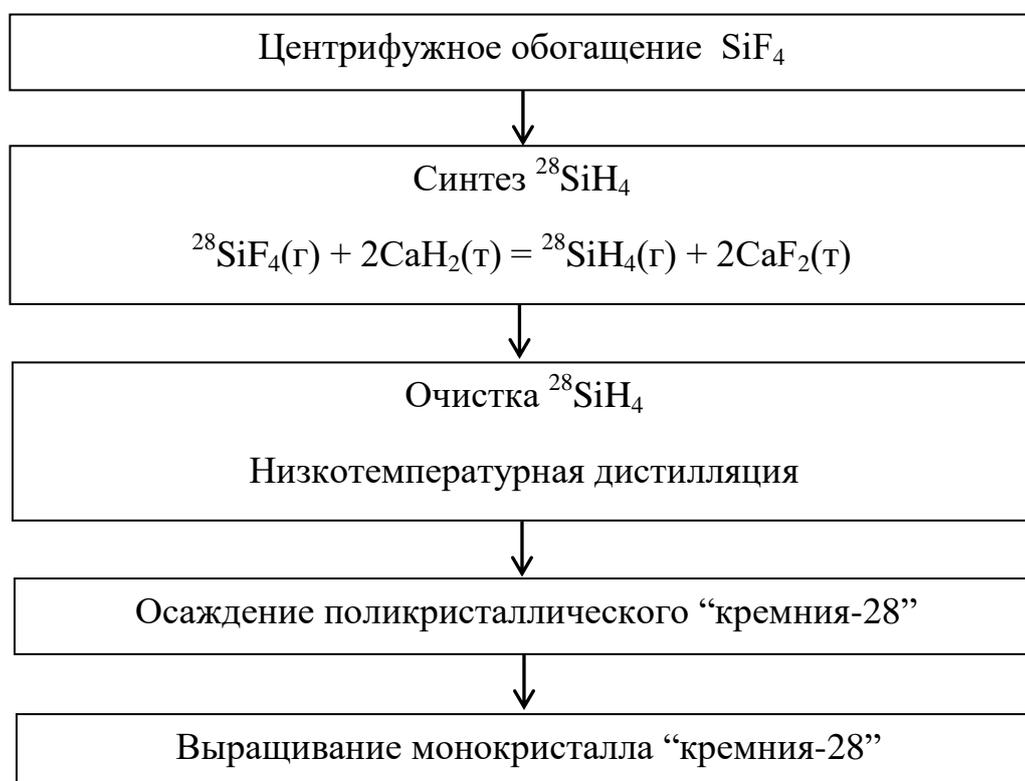


Рисунок 1.1 - Схема получения “кремния-28”.

Наиболее подходящим рабочим газом для разделения изотопов кремния является SiF_4 , представляющий собой смесь компонентов с молекулярными массами 104, 105 и 106 а.е.м. Сам фтор имеет только один стабильный изотоп, поэтому его наличие не мешает процессу разделения изотопов основного элемента [14].

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

Высокое обогащение $^{28}\text{SiF}_4$, его высокая реакционная способность и широкое распространение кремния в природе создают риск изотопного разбавления в процессе переработки тетрафторида кремния в поликристаллический кремний, что требует оперативного контроля изотопного состава исходного $^{28}\text{SiF}_4$ и получаемого поликристаллического «кремния-28».

Высокий первый потенциал ионизации кремния (ПИ = 8.15 эВ) не позволяет получить интенсивные ионные токи классическим методом изотопного анализа твердых веществ – термоионизационной масс-спектрометрией (ТИМС) [15], поэтому при изучении вариаций изотопного состава кремния в основном используют масс-спектрометрию с ионизацией электронами (ИЭ) [16], которая обеспечивает высокую точность изотопного анализа. Методики подготовки проб к анализу на масс-спектрометрах с электронной ионизацией сложны и трудоемки, требуют большого количества реактивов и сложного оборудования. При этом большинство опубликованных результатов измерения изотопного состава кремния получены для геологических объектов и природных вод. Традиционные методы измерения изотопного состава, основанные на измерении изотопных отношений, позволяют реализовать высокую точность изотопного анализа при использовании приема взятия «в вилку» стандартом, когда измеряемые изотопные отношения различаются не более чем на два порядка величины. Как показано в работе [17], при величине изотопных отношений $R > 100$ относительное выборочное стандартное отклонение быстро возрастает. В отсутствие

подходящих стандартных образцов изотопного состава, стандартные методики изотопного анализа кремния неприменимы при анализе высокообогащенного материала, в котором изотопные отношения могут превышать 10^5 . При высоком обогащении по изотопу ^{28}Si , концентрации изотопов ^{29}Si и ^{30}Si находятся на уровне $10^{-3} \div 10^{-5}$ ат. % и могут рассматриваться как изотопические примеси.

В рамках работ по проекту «Авогадро» в ИХВВ РАН для кремния и его летучих соединений с обогащением более 99.9% была разработана методика измерения изотопного состава методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) [18]. Лазерная масс-спектрометрия позволяет определять изотопный состав широкого круга твердых веществ при прямом анализе с высокой относительной погрешностью (несколько процентов) при близких содержаниях изотопов [19], что недостаточно для целей сертификации стабильных изотопов прямым методом. Замена прямых измерений на относительные – измерение величины аналитических сигналов изотопов кремния относительно сигналов изотопов внутреннего стандарта (калия с природной изотопной распространенностью), позволила снизить неопределенность измерения основного изотопа до тысячных долей процента при изотопном анализе “кремния-28” с обогащением 99.995 ат.%. 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 сигнал $^{29}\text{Si}^+$. В 2012 году Физико-Техническим центром (РТВ, Германия) был инициирован новый проект «Килограмм-2» по уточнению числа Авогадро и созданию нового эталона массы на основе высокочистого совершенного монокристалла “кремния-28” с более высоким обогащением [20]. Для контроля изотопного состава обогащенного “кремния-28” в этом проекте потребовалась разработка новой методики.

Наиболее перспективным методом изотопного анализа высокообогащенных материалов является масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Этот метод более универсален, производителен, и

на приборах с двойной фокусировкой позволяет достигать точности измерения изотопных отношений 0.05% [21].

Ряд авторов [22- 24] применял МС-ИСП для изучения вариаций изотопного состава кремния в природе. Наилучшую правильность реализовали, используя прием взятия исследуемого образца “в вилку” стандартом, а наивысшую прецизионность в режиме низкого разрешения при наличии плоских вершин пиков [22]. Для высокообогащенных изотопов кремния стандартные приемы изотопного анализа оказались неприменимы из-за большого различия в изотопном составе определяемых проб и существующих изотопных стандартов, а также влияния спектральных помех на аналитические сигналы измеряемых примесных изотопов (^{29}Si и ^{30}Si). Эти помехи пренебрежимо малы при изотопном анализе природного кремния, но оказывают существенный вклад при измерении обогащенных образцов.

Определение изотопного состава обогащенного кремния требует использования прибора высокого разрешения, характеризующегося высокой чувствительностью и позволяющего исключить влияние полиатомных наложений. Необходимость прецизионного измерения изотопных отношений в широком диапазоне $10^{-5} \leq C(^i\text{Si})/C(^{28}\text{Si}) \leq 1$ потребовала разработки нового подхода к организации измерений. Как отмечали авторы статьи [25], даже использование имеющихся современных МК-МС-ИСП не позволяет при прямом анализе определять изотопные отношения в диапазоне пяти и более порядков с требуемой малой неопределенностью.

В соответствии с этим целью данной работы являлась разработка методики оперативного контроля изотопного состава универсальной как для газообразного $^{28}\text{SiF}_4$, так и получаемого из него поли- и монокристаллического “кремния-28” на серийном одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 с пределами обнаружения по изотопам $n \cdot 10^{-5}$ ат. %.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние спектральных и неспектральных помех на точность изотопного анализа обогащенного кремния.
2. Определить параметры, влияющие на стабильность измерения аналитических сигналов изотопов кремния.
3. Исследовать возможность снижения систематических составляющих погрешности анализа при использовании метода внутреннего стандарта для учета матричного влияния и дрейфа сигнала во времени.
4. Подобрать оптимальный внутренний стандарт (ВС) для учета неспектральных помех при изотопном анализе кремния на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT2.
5. Достичь пределов обнаружения примесных изотопов $n \cdot 10^{-5}$ ат. %.

Научная новизна

Показаны новые возможности одноколлекторного масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой при изотопном анализе обогащенного “кремния-28”. При обогащении > 99.995 ат. % неопределенность измерения основного изотопа составляла $n \cdot 10^{-4}$ ат. %.

Исследованы зависимости интенсивности аналитических сигналов изотопов кремния и ВС от атомной массы и потенциала ионизации элемента, концентрации обогащенного “кремния-28” в исследуемом растворе, а также времени распыления пробы. Показано, что основываясь только на теоретических данных предсказать, какой ВС наилучшим образом подходит для изотопного анализа высокообогащенного кремния, не представляется возможным, т.к. зависимости аналитических сигналов изотопов от атомной массы и потенциала ионизации довольно сложны и при высокой концентрации матричного элемента могут изменяться в процессе анализа.

Впервые, при изотопном анализе обогащенного кремния для компенсации матричного влияния и дрейфа чувствительности прибора во времени, использован метод внутреннего стандарта в варианте, традиционном для элементного анализа. Это позволило в 3-6 раз снизить стандартное отклонение сходимости измерений и

более чем на порядок систематическую составляющую погрешности измерений концентрации основного изотопа по сравнению с измерениями относительно метода обратного изотопного разбавления.

Практическая значимость работы

Разработана методика изотопного анализа обогащенного кремния и его соединений на серийном одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой в широком диапазоне изотопных концентраций. Разработанная методика позволила с необходимой точностью $u(C(^{28}\text{Si})) < 4 \cdot 10^{-4}$ ат.% обеспечить оперативный аналитический контроль изотопного состава в процессе получения высокообогащенного монокристаллического “кремния-28” из $^{28}\text{SiF}_4$ для международных проектов по уточнению числа Авогадро и созданию нового эталона массы - «Килограмм-2» и «Килограмм-3», инициированных Физико-техническим центром (РТВ, Германия). Разработанная методика применяется для контроля изотопного состава кремния, обогащенного по изотопу 28, в виде поли- и монокристаллов, а также в виде $^{28}\text{SiF}_4$, поставляемых ИХВВ РАН для ООО «МЦКТ» (Международный центр квантовой оптики и квантовых технологий) и научных центров США, Китая, Франции, Германии, Австралии и Канады, занимающихся исследованиями в области квантовых компьютеров.

Методика разработана для серийного масс-спектрометра и может быть использована специалистами в других лабораториях для изотопного анализа кремния. Разработанные приемы изотопного анализа могут быть применены при определении изотопного состава других высокообогащенных стабильных изотопов с широким диапазоном изотопных концентраций.

Положения, выносимые на защиту:

- новый подход к измерению изотопного состава высокообогащенного “кремния-28” при измерениях интенсивности основного и «примесных изотопов» в растворах с разной концентрацией обогащенного кремния;

- применение метода внутреннего стандарта, традиционного для элементного анализа, для коррекции неспектральных помех при изотопном анализе обогащенного “кремния-28” и исходного $^{28}\text{SiF}_4$;
- оптимальный внутренний стандарт для учета неспектральных помех на масс-спектрометре высокого разрешения при высоких концентрациях “кремния-28” в исследуемых растворах;
- метрологические характеристики методики изотопного анализа высокообогащенного “кремния-28”: предел обнаружения, стандартное отклонение сходимости и правильность измерения изотопных концентраций кремния.

Степень достоверности

Достоверность полученных в работе результатов подтверждена сопоставлением результатов с полученными на приборах, специализированных для изотопного анализа: для $^{28}\text{SiF}_4$ с результатами анализа методом масс-спектрометрии с электронной ионизацией (ЭХЗ, г. Зеленогорск), для поликристаллического кремния с результатами на многоколлекторном масс-спектрометре с ИСП «Neptune» (Thermo Fisher Scientific) (РТВ, Германия). А также успешным участием совместно с национальными метрологическими институтами США, Канады, Германии, Великобритании, Китая, Японии и Южной Кореи в международном пилотном проекте CCQM-160, организованном Консультативным комитетом по количеству вещества: Метрология в химии и биологии (Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology) при Международном бюро мер и весов.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы доложены на семи всероссийских и международных конференциях: XIX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (г. Нижний Новгород, 2016 г.); XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (г. Нижний Новгород, 2017 г.); XIV Российской

ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов (с международным участием)» (г. Москва, 2017 г.); Третьем съезде аналитиков России (г. Москва, 2017 г.); XVI Всероссийской конференции и IX Школе молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 2018 г.); III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2019 г.); XVII Всероссийской конференции и X Школы молодых ученых (г. Нижний Новгород, 2022 г.). Основные результаты работы опубликованы в 4 российских и международных рецензируемых журналах, 3 из которых входят в перечень рекомендованных ВАК, индексируемых в национальной информационно-аналитической системе РИНЦ, международной системе научного цитирования Scopus.

Личный вклад автора

В диссертационную работу вошли результаты экспериментальных исследований, выполненных лично автором. Анализ литературных данных по теме диссертации, планирование и выполнение экспериментальной работы и метрологическая оценка разработанных методик выполнены совместно с научным руководителем. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

Соответствие специальности 1.4.2. – аналитическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 2. «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др)», п. 4. «Методическое обеспечение химического анализа» и п.9 «Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения» паспорта специальности 1.4.2. – аналитическая химия.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 124 наименований и одного приложения. Работа изложена на 114 страницах машинописного текста, включая 24 рисунка и 16 таблиц.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

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, 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 [26]. Методы лазерной спектроскопии [27] и хромато-масс-спектрометрии недостаточно универсальны и позволяют определять изотопный состав только некоторых элементов или содержание конкретного изотопа. Нейтронно-активационный анализ применяется для определения низких концентраций кремния в пробах и для уточнения концентрации изотопа ^{30}Si в обогащенном “кремнии-28” [28, 29].

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 [30]. Конкретные изотопы могут быть идентифицированы по их γ -излучению с характерной энергией, а количественные определения проведены путем сравнения γ -спектров со стандартным образцом, облученным в идентичных условиях [31].

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) [32].

Методика НАА определения содержания ^{30}Si в обогащенном кремнии представлена в работах [28, 29]. В [28] образцы высокообогащенного и природного кремния для устранения поверхностных загрязнений протравливали азотной и фтороводородной кислотой, после чего промывали деионизованной 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 ^{30}Si рассчитывали, сопоставляя величины пиков в спектрах высокообогащенного кремния и образца сравнения (кремния природного изотопного состава).

Стоит отметить, что в данных работах нейтронно-активационный анализ применяли только для контроля содержания 30-го изотопа кремния в твердых пробах. Результаты определения количества ^{30}Si в высокообогащенном кремнии [33] использовали для выявления скрытых систематических погрешностей межлабораторного эксперимента по масс-спектрометрическому определению изотопного состава кремния в рамках проекта «Авогадро». О возможности определения данным методом концентраций всех стабильных изотопов кремния в литературе не сообщается.

Также к недостаткам нейтронно-активационного анализа можно отнести невозможность его применения для газообразных соединений, труднодоступность, длительность и высокую стоимость анализа [34].

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 преимущественно используется электронная ионизация, термоионизация и ионизация в индуктивно связанной плазме [15].

Метод масс-спектрометрии показал свою эффективность и при изотопном анализе кремния. В литературе описано большое количество методик с использованием масс-спектрометрии с ионизацией электронами, лазером, индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) и др. Применение широкого круга методов обусловлено тем, что высокие первые потенциалы ионизации кремния (8.15 эВ) и его соединений не позволяют получить ионные токи достаточной интенсивности при термической ионизации, что ограничивает применение термоионизационной масс-спектрометрии - эталонного метода для измерений изотопных отношений твердых веществ [15].

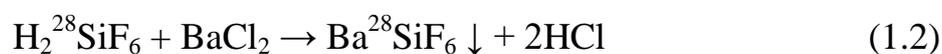
1.1.2.1 Масс-спектрометрия с электронной ионизацией

До появления приборов МК-МС-ИСП контроль изотопного состава кремния обычно проводили в виде SiF_4 на масс-спектрометрах с ионизацией электронами, обеспечивающих высокую точность газофазного изотопного анализа [35-39]. В течение десятилетий масс-спектрометрия с электронной ионизацией была преобладающим методом определения изотопного состава природного кремния в форме различных соединений. При этом методики подготовки твердых проб к анализу на масс-спектрометрах с электронной ионизацией сложны и трудоемки, требуют большого количества реактивов и сложного оборудования. Наиболее широко применяемая методика пробоподготовки для данного метода включает в себя фторирование образцов с образованием газообразного SiF_4 и его последующий анализ на масс-спектрометре с ионизацией электронами [36]. 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 масс-спектрометрии с электронной ионизацией подробно описана в работах [40, 41]. Для удаления поверхностных загрязнений образцы ^{28}Si протравливали в течение 3 минут 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) [40].



Для снижения интенсивности помех от водородсодержащих ионов, налагающихся на спектр тетрафторида кремния, подготовку кремния к анализу проводили по следующей схеме [41]:



Соединения кремния осаждали, используя 0.1% раствор хлорида бария. Образующийся осадок $\text{Ba}^{28}\text{SiF}_6$ обладал низкой летучестью и был стабилен во время сушки, необходимой для удаления следов воды и уменьшения количества 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 $^{28}\text{SiF}_4$ конденсировали, собирали в ампулу и переводили в твердое состояние жидким азотом. Ампулу подсоединяли к масс-спектрометру. Измерения проводили по характеристическим пикам $m/z = 85$ ($^{28}\text{SiF}^{3+}$), 86 ($^{29}\text{SiF}^{3+}$) и 87 ($^{30}\text{SiF}^{3+}$).

Ограничением данной методики 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 измерении относительно внешнего стандарта, но при анализе высокообогащенных образцов необходимо исключить возможность их образования или использовать масс-спектрометры с разрешающей способностью

более 10 000 для отдельной регистрации пиков $^{29}\text{SiF}^{3+}$ и $^{28}\text{SiHF}^{3+}$, что превышает типичное разрешение специализированных приборов для изотопного анализа.

Как следствие, для изотопного масс-спектрометрического анализа высокообогащенного “кремния-28” все чаще применяют нетрадиционные методы ионизации: ионизацию с помощью лазера [18], вторично-ионную ионизацию [42, 43] и ионизацию в индуктивно связанной плазме [44].

1.1.2.2 Лазерная масс-спектрометрия

Лазерная масс-спектрометрия (ЛМС) – это метод, основанный на испарении и ионизации конденсированных веществ с помощью лазеров, работающих в импульсном (длительностью до 30 нс) режиме. Он стал одним из перспективных методов анализа твердотельных образцов, и применялся во многих областях науки и промышленности, таких как металлургия, геология, экология, медицина [45].

В безэталонном 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 и германия, оксидов элементов, 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.% [46].

В отличие от элементного анализа, изотопный анализ при помощи лазерной масс-спектрометрии не нашел широкого применения вследствие довольно большой относительной погрешности измерения ионных токов δ_r (не менее 10%). Для повышения точности анализа возможно использование метода изотопного разбавления, однако он требует сложной пробоподготовки и дорогих расходных материалов [47]. 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, 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 [48].

Для высокообогащенного кремния и его летучих соединений в ИХВВ РАН была разработана методика измерения изотопного состава методом лазерной масс-спектрометрии [18]. Исследуемые образцы переводили в раствор с помощью гидроксида калия, затем полученный раствор метасиликата калия переносили на подложку из высокочистого германия и упаривали досуха, после чего образовавшийся слой концентрата анализировали на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ-2 с регистрацией серии возрастающих экспозиций на фотопластине. Для снижения 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. Необходимость в предварительном эксперименте определять вклад ионов $^{28}\text{SiH}^+$ в интенсивность пика с $m/z = 29$ ограничивала предел количественного определения концентрации изотопа ^{29}Si .

1.1.2.3 Масс-спектрометрия вторичных ионов

Масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС) – это метод анализа поверхности образца, основанный на бомбардировке поверхности исследуемой пробы пучком первичных ионов с последующей регистрацией распыленных вторичных ионов образца [49]. 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 пробы, а так же определять N, O, H, P, Se и F, детектирование которых другими масс-спектральными методами весьма проблематично [50, 51].

Для проведения изотопных измерений кремния ВИМС используется 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 ионизацией электронами [52, 53].

В работе [43] авторы предлагают метод ВИМС, как альтернативу другим методам изотопного анализа обогащенного кремния, требующим большого количества материала. Перед началом анализа образцы кремния протравливали в смеси HNO_3 и HF для удаления электроположительных элементов. Анализ проводили на установке TOF.SIMS-5 с времяпролетным анализатором. Ионные пушки использовались в импульсном режиме. Распыление проводили ионами O_2^+ и Cs^+ с энергиями от 0.5 кэВ до 2 кэВ и площадью сканирования от (0.2×0.2) мм² до (0.5×0.5) мм². Анализ проводился бомбардировкой ионами Bi^+ с энергией 25 кэВ; импульсный ток составлял 1 пА, а длительность импульса – 0.5 - 1 нс. Интенсивность линии $^{28}\text{Si}^+$ была скорректирована с учетом мертвого времени детектора для обеспечения линейной зависимости между током $^{28}\text{Si}^+$ и долей ^{28}Si в образце.

Данный метод, несмотря на ряд преимуществ (простоты пробоподготовки и возможности определения изотопного состава кремния из небольшого количества навески, что особенно важно при анализе высокообогащенных, дорогостоящих образцов), ввиду высокой стоимости приборов, не получил широкого распространения. Также существенным недостатком ВИМС является то, что он может быть применен только к анализу твердых проб и требует специальной подготовки поверхности.

1.1.2.4 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

В настоящее время наиболее часто применяют метод МС-ИСП, что связано с его высокой чувствительностью, универсальностью, производительностью и относительной доступностью оборудования.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – это разновидность масс-спектрометрии, основанная на использовании индуктивно связанной аргоновой плазмы в качестве источника ионов. Метод отличается высокой чувствительностью и способностью определять в растворе широкий круг элементов-примесей с концентрациями до 10^{-12} мас. %. Первые публикации по измерению изотопного состава кремния методом МС-ИСП 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 [54, 55].

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в многоколлекторном варианте позволяет достичь прецизионности измерения изотопных отношений кремния менее 0.2‰ [56]. Однако использование данного метода осложняется наличием спектральных и неспектральных помех. На спектр определяемых изотопов могут налагаться полиатомные ионы, а на величину сигнала оказывают влияние матричные помехи. Несмотря на эти недостатки, в настоящее время МС-ИСП является наиболее широко применяемым методом изотопного анализа.

Для повышения точности изотопного анализа кремния природного изотопного состава используют так называемый прием взятия исследуемого образца "в вилку" стандартом [57, 58]. Но данный подход не применим к анализу изотопно обогащенного кремния ввиду отсутствия изотопных стандартов обогащенных изотопов кремния и очень широкого диапазона определяемых концентраций. При высоком обогащении, с возрастанием отношения сигналов основного и примесных изотопов более 10^5 , неопределенность измерения изотопных отношений значительно возрастает даже при использовании многоколлекторных приборов [19]. Необходимость прецизионного измерения

изотопных отношений обогащенного ^{28}Si в широком диапазоне изотопных концентраций потребовала разработки нового подхода к организации измерений. Для кристаллического “кремния-28” с обогащением более 99.99%. Праманом с сотрудниками была разработана модернизированная методика изотопного разбавления с использованием обогащенного “кремния-30” [44]. Измерение очень малых изотопных отношений $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ и $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ в исследуемом образце было заменено измерением отношения $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ в прецизионно приготовленной весовым методом смеси исследуемого “кремния-28” и обогащенного “кремния-30”. В анализируемом растворе 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. Данная методика предназначена для многоколлекторных приборов и требует наличия высокообогащенных изотопов кремния, которые являются очень дорогостоящими материалами. Также не сообщается о возможности применения описанной методики к анализу $^{28}\text{SiF}_4$.

* * *

На основе литературных данных можно сделать вывод, что существующие методики изотопного анализа высокообогащенного кремния и его соединений сложны в реализации, при этом предназначены для анализа только твердых или только газообразных проб. Наиболее перспективным методом изотопного анализа высокообогащенного кремния является масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой, но динамического диапазона детектора масс-спектрометра с учетом уровня фона, недостаточно для одновременного измерения интенсивности всех изотопов кремния в высокообогащенном “кремнии-28”. Определение изотопного состава в широком диапазоне концентраций требует разработки новых методик.

1.2 Методики подготовки проб обогащенного кремния для МС-ИСП анализа

На сегодняшний день большинство работ по исследованию изотопного состава кремния методом МС-ИСП связано с изотопным анализом геологических

объектов и природных вод. Методика подготовки проб включает в себя растворение образцов в растворах, содержащих фтороводородную кислоту [22, 54]. Преимуществами такого подхода являются простота, экспрессность и минимальный риск загрязнения проб. Данная методика подверглась жесткой критике со стороны ряда авторов, т.к. присутствие в растворе HF негативно сказывается на состоянии конусов интерфейса и снижает стабильность сигналов аналитов. Георгом с соавторами была опубликована статья [23], в которой утверждалось, что использование фтороводородной кислоты может привести к потере кремния в виде газообразного SiF_4 , снижению чувствительности прибора на 30-40% и точности измерения изотопов кремния в два раза. Для исключения негативного влияния HF на стабильность сигналов изотопов было предложено заменить растворение кремния во фтороводородной кислоте на сплавление с NaOH [23]. Однако из литературы известно, что присутствие щелочного металла в растворе сильно влияет на параметры функционирования плазмы и значительно подавляет сигналы элементов с высоким потенциалом ионизации. Янг с соавторами отмечали [59], что при такой подготовке проб величина матричного влияния определяется в основном концентрацией щелочи. В работе отмечается 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. Авторы предложили после растворения образцов в щелочи отделять кремний методом ионного обмена на катионите [23]. Данная методика действительно позволяет эффективно удалять присутствие ионов натрия, но подходит только для анализа кремния природной изотопной распространенности, поскольку в конечном растворе концентрация кремния составляет от 0.001 до 0.02 мг/г, что недостаточно для определения низких концентраций примесных изотопов кремния в обогащенном материале.

В работе [60] для перевода кремния в раствор было предложено использовать гидроксид тетраметиламмония (ТМАН), который обычно используется в полупроводниковой промышленности в качестве травителя для

кремния [61, 62] и доступен в высокочистом виде. По сравнению с растворами щелочи, ТМАН очень слабо подавляет сигналы изотопов кремния в МС-ИСП, что позволяет проводить измерения на менее концентрированных растворах [60].

1.3 Ограничения метода МС-ИСП

1.3.1 Спектральные помехи

Наряду с преимуществами по сравнению с другими методами изотопного анализа, перечисленными в разделе 1.1.2.4, метод МС-ИСП имеет и ряд ограничений. Одним из ограничений применения метода МС-ИСП является наличие спектральных помех, которые вызываются атомными или молекулярными ионами, имеющими такую же массу, что и изотоп определяемого элемента. Можно выделить несколько типов спектральных помех: изобарные, многозарядные и полиатомные ионы. Из них наиболее значимые проблемы при анализе вызывают полиатомные 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 [63, 64]. Полиатомные ионы условно можно разделить на следующие типы [65]:

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.**

К данной группе 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 Ar (аргиды).

Наличие спектральных помех приводит к резкому увеличению пределов обнаружения элементов и снижению точности проведения анализа. Было разработано несколько путей устранения этих наложений, основными из которых являются:

а) Использование расчетных методов. Они основаны на введении поправок для учета вклада мешающего элемента в сигнал определяемого изотопа [63]. Некоторые из современных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой оснащены программным обеспечением, которое позволяет проводить математическую коррекцию непосредственно в процессе измерений.

б) Охлаждение распылительной камеры. Данный метод применяют для удаления оксидных и гидридных ионов. Он позволяет снизить концентрацию паров воды, поступающих в плазму.

в) Использование режима «холодной» плазмы (температура плазмы 2500-3500 К). [66]. Это позволяет уменьшить сигналы фоновых полиатомных ионов, но при этом чувствительность определения элементов с высокими значениями потенциала ионизации ухудшается на несколько порядков по сравнению с нормальными условиями, что объясняется меньшей степенью ионизации аналитов при более низкой температуре плазмы [67, 68].

г) Ячейки подавления/устранения интерференций. Они применяются для квадрупольных масс-спектрометров. Данные ячейки расположены в высоковакуумной части спектрометра перед основным квадруполем и представляют собой дополнительный квадруполь. В них происходит удаление мешающих ионов за счет их столкновений и реакций с атомами газа, заполняющими ячейку [69].

д) Использование масс-спектрометра с двойной фокусировкой в режиме среднего (≈ 4000) или высокого разрешения (≈ 10000), что позволяет разделять пики ионов большинства определяемых элементов и мешающих ионов [63].

е) Использование других газов для плазмы. Это позволяет избавиться от аргоновых интерференций, но для эффективного использования неаргоновой плазмы плазменный блок требует изменения конструкции. Также другие инертные газы дороже аргона, что сводит на нет выигрыш в аналитических характеристиках прибора.

Таким образом, наиболее простой способ устранения спектральных помех – это использование приборов высокого разрешения. Между тем стоимость данного оборудования не дает сделать такой подход универсальным.

1.3.2 Неспектральные помехи. Матричный эффект

МС-ИСП является общепризнанным высокочувствительным методом многоэлементного анализа с широким линейным диапазоном. Однако в процессе анализа могут возникать неспектральные помехи. В литературе их появление объясняют следующими причинами: электростатическим эффектом в процессе ввода пробы в систему, образованием объемного заряда при прохождении потока через конуса интерфейса, осаждением матричного элемента на конусах [70]. При этом влияние матрицы и растворителя на результаты анализа в методе МС-ИСП 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 снижение пропускной способности интерфейса за счет уменьшения диаметра отверстий [71]. Необходимо 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 занижению [72-76], завышению аналитических сигналов или

полному отсутствию какого-либо эффекта [77-79]. При этом в ряде работ отмечалось, что одни и те же матричные элементы могут вызывать как завышение, так и занижение сигналов примесей [78, 79].

Величина матричного эффекта зависит не только от концентрации матрицы, но также и от атомных масс матрицы и примесного элемента. С увеличением атомного номера матричного элемента влияние на функцию чувствительности возрастает. Причин такого эффекта в МС-ИСП может быть несколько. Подавление сигналов более легких ионов примесей матрицей большей атомной массы можно объяснить рассеянием определяемых ионов при столкновении с частицами компонентов матрицы в зоне сверхзвукового расширения между конусом сэмплера и конусом скиммера [80-82]. Еще одной возможной причиной такого поведения ионов может быть объемный заряд, образующийся в высоковакуумной части масс-спектрометра между скиммером интерфейса и экстрактором [63, 68, 77, 80]. В отсутствие матричных компонентов, объемный заряд определяется составом плазмы и формируется в основном однозарядными ионами аргона Ar^+ . Появление в анализируемом растворе матричного элемента приводит к увеличению концентрации ионов в плазме, что способствует повышению плотности объемного заряда и увеличению рассеяния всех ионов на нем. При этом легкие ионы рассеиваются эффективнее, чем тяжелые.

Также многие авторы [74, 75, 80, 83] отмечают, что неспектральные помехи в методе МС-ИСП могут определяться операционными параметрами работы спектрометра и его конструкцией. В работах [80, 83] указано, что для каждой конкретной установки существуют свои устойчивые (англ. robust) настройки, позволяющие минимизировать матричные эффекты. Были проведены исследования в попытках найти «индикатор», одинаковый для всех МС-ИСП приборов. В АЭС-ИСП существуют методы устойчивой настройки плазмы и критерии, по которым это можно контролировать. Обычно контроль проводят по соотношению интенсивностей ионной и атомной составляющей эмиссии магния. В МС-ИСП нет такого эквивалентного критерия устойчивости. Здесь устойчивые условия плазмы подразумевают низкое содержание оксидных ионов,

минимальный матричный эффект и высокую степень ионизации элементов с высоким потенциалом ионизации. В качестве «индикатора» предложено использовать отношение ${}^9\text{Be}^{+}/{}^7\text{Li}^{+}$ [70]. Экспериментально установлено, что отношение интенсивностей Be II (313.042 нм)/ Li I (670.780 нм) прямо пропорционально отношению $\text{Mg II}/\text{Mg I}$ в АЭС-ИСП. Схожесть поведения отношений $\text{Be II}/\text{Li I}$ и $\text{Mg II}/\text{Mg I}$ подтверждает, что отношение интенсивностей ${}^9\text{Be}^{+}/{}^7\text{Li}^{+}$ может быть подходящим «индикатором» устойчивости плазмы в МС-ИСП. 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.

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 [84]:

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

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.). Поэтому для учета неспектральных матричных помех, нестабильности работы прибора, а также дрейфа сигнала во времени в МС-ИСП наиболее часто применяют методы внешнего и внутреннего стандарта [85], которые будут рассмотрены ниже.

1.4 Корректировка матричных помех методом внешнего стандарта

Метод внешнего стандарта для изотопного анализа заключается в том, что выполняется последовательное измерение отношений ионных сигналов в исследуемом образце и в сертифицированном стандарте, после чего рассчитывается коэффициент дискриминации по массе и проводится корректировка измеренного значения. В качестве стандарта могут использоваться как образец изотопного состава анализируемого элемента, так и образец другого элемента, максимально близкий по атомным массам к анализируемым изотопам [58].

Одним из приемов метода внешнего стандарта является способ взятия исследуемого образца “в вилку” стандартом. Он заключается в последовательном измерении “стандарт-проба-стандарт”. При этом временной дрейф прибора контролируется измерением стандартного образца после анализа исследуемого образца [58]. Но для применения данного подхода необходимо, чтобы исследуемый образец и стандарт имели идентичный или очень близкий изотопный состав, что крайне затруднительно реализовать при анализе высокообогащенных изотопов.

1.5 Метод внутреннего стандарта и критерии его выбора

Метод внутреннего стандарта для изотопного анализа основан на одновременном измерении изотопных отношений изучаемого элемента и внутреннего стандарта - элемента максимально близкого по массе к аналиту. Считается, что изотопные отношения близких по массе элементов проявляют схожее поведение при изменяющихся внешних факторах [53, 86].

В “кремнии-28” с обогащением ≥ 99.995 содержание изотопов ^{29}Si и ^{30}Si находится на уровне $10^{-3} \div 10^{-5} \%$ и ниже. Эти изотопы могут рассматриваться как изотопические примеси. Реализовать методику одновременного измерения концентрации основного и примесных изотопов с одинаковой точностью не представляется возможным. Для определения изотопного состава в таком широком интервале концентраций более подходят методики анализа с

использованием метода внутреннего стандарта, в варианте традиционном для элементного анализа.

Из литературы известно, что внутренний стандарт должен быть близок по атомной массе, потенциалу ионизации (по крайней мере, в случае аналитов с высоким ПИ) и химическому поведению к аналиту [87]. 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 [88-90]. 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 [91, 92]. Но данный подход 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 [93].

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 концентрации матрицы. Кроме того, ВС также позволяет учитывать дрейф прибора и изменение пропускной способности интерфейса 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 [85].

На практике, при многоэлементном анализе наиболее часто применяют сразу несколько ВС, выбранных по тому или иному критерию. Однако при дополнительной математической коррекции может быть использован один внутренний стандарт. Метод внутреннего стандарта, общего для всех аналитов (CAIS), позволяет определяемому элементу вести себя иначе, чем внутренний стандарт под влиянием матрицы [94, 95]. Метод CAIS 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. Данный подход в основном применяется при анализе речных или подземных вод. Для анализа более сложных матриц метод так и не получил широкого распространения. Его использование требует существенного увеличения количества контрольных растворов и усложнения вида применяемых математических функций [85].

* * *

Анализ литературных источников показал, что наиболее подходящим методом изотопного анализа высокообогащенного “кремния-28” является МС-ИСП высокого разрешения вследствие своей универсальности, высокой чувствительности и простоты пробоподготовки.

Как можно видеть из литературы, доля российских публикаций по определению изотопного состава кремния крайне мала, а большинство иностранных публикаций посвящено измерениям на МК-МС-ИСП. Как уже было сказано ранее, даже использование современных многоколлекторных приборов не обеспечивает необходимую точность измерения изотопных отношений в широком диапазоне изотопных концентраций. Для модернизированной методики изотопного разбавления [44] необходимо наличие высокообогащенных изотопов кремния, являющихся очень дорогостоящими материалами. Также стоит отметить, что приборы МК-МС-ИСП, в силу своей высокой стоимости, не получили широкого распространения в нашей стране.

На момент начала данной работы изотопный анализ обогащенного “кремния-28” в виде тетрафторида кремния осуществлялся с помощью модернизированного изотопного масс-спектрометр МИ1201 АГ на ПО «ЭХЗ», а получаемого из него поликристаллического “кремния-28” в РТВ (Германия) на многоколлекторном МС-ИСП Neptune (Thermo Finnigan) по методике, описанной в [44]. Оперативный контроль $^{28}\text{SiF}_4$ и поликристаллического “кремния-28” в ИХВВ РАН осуществлялся методом МС-ИСП высокого разрешения с использованием метода обратного изотопного разбавления. Недостатком последней методики является невозможность коррекции временного дрейфа чувствительности масс-спектрометра, что отрицательно сказывается на точности результатов изотопного анализа. В данной работе были исследованы спектральные и неспектральные помехи, влияющие на правильность и точность определения концентраций стабильных изотопов кремния. Определены условия регистрации аналитических сигналов изотопов кремния, исключаящие влияние спектральных помех. Оценены возможности минимизации неспектральных помех оптимизацией условий измерения с использованием методов внешнего и внутреннего стандарта.

ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

2.1 Разработка методического подхода к изотопному анализу кремния, обогащенного по изотопу 28

Разработку МС-ИСП методики анализа изотопного состава кремния можно представить в виде следующих основных этапов (Рисунок 2.1):



Рисунок 2.1 - Схема общего методического подхода к МС-ИСП определению изотопного состава обогащенного кремния.

2.2 Организация работ с чистыми веществами

Подготовку проб к анализу и непосредственно масс-спектрометрический анализ выполняли в разных помещениях во избежание возможного неблагоприятного воздействия агрессивных химических веществ из окружающей атмосферы на сложное и дорогостоящее оборудование.

Непосредственно химические операции с растворами проводили в боксе из органического стекла типа 1ШВ-20С. Все химические операции осуществляли в специально оборудованном лабораторном помещении для снижения возможных неконтролируемых загрязнений определяемыми примесями.

2.2.1 Химическая посуда и вспомогательное оборудование

Использовали следующее оборудование и лабораторную посуду:

- электронные весы «Sartorius» A200S;
- система перегонки кислот без кипения «DST-1000» (Savillex, США);
- лабораторная электроплитка со стеклокерамической поверхностью 'Кварц' модель ЭПП-1-1.2/220;
- дозаторы переменного объема (100-1000 мкл) «Ленпипет» с наконечниками «Optifit» фирмы Biohit (Финляндия);
- градуированные полипропиленовые пробирки с навинчивающимися крышками на 10 мл фирмы Sarstedt (Германия);
- полипропиленовые шприцы на 10 мл SFM (Германия);
- виалы из ПФА на 5 и 15 мл с навинчивающимися крышками («Savillex», США);
- чаши из стеклоуглерода марки СУ-2000 (ТУ 1916-027-27208846-01).

Работа с изотопно обогащенными веществами подразумевает использование специальным образом подготовленной посуды. В нашем случае, для снижения пределов обнаружения примесных изотопов кремния и улучшения точности результатов изотопного анализа, необходимо удаление потенциальных загрязнений кремнием природного изотопного состава. Для этого всю посуду из полипропилена и ПФА предварительно на 5 минут заливали смесью концентрированных азотной и фтороводородной кислот, ополаскивали деионизованной водой, выдерживали в течение суток в разбавленной фтороводородной кислоте, а затем троекратно промывали водой.

2.2.2 Реактивы. Очистка воды и кислот от примесей

В настоящей работе при изотопном анализе тетрафторида кремния применяли деионизованную воду (18 МΩ·см), азотную и фтороводородную кислоты. Отечественная промышленность выпускает кислоты особой чистоты с содержанием примесей металлов на уровне $(2 \div 50) \times 10^{-5}$ мас. %. Для снижения пределов обнаружения и улучшения точности результатов анализа необходимо проводить дополнительную очистку применяемых реактивов [96], либо приобретать чистые реактивы импортного производства, что очень дорого. Кроме того, особо чистые реактивы имеют непродолжительный срок хранения.

Ниже приведен перечень используемых в работе реактивов и стандартных растворов:

- тетраметиламмоний гидроксид, 25% водный раствор, квалификация чистоты для электроники (EG 99.9999%), фирмы «Alfa Aesar», Нидерланды;
- гидроксид натрия фирмы MERCK (Германия), квалификация чистоты: для анализа (GR for analysis);
- кислота азотная, ос.ч. 27-5, ГОСТ 11125-84;
- кислота фтороводородная ос.ч. 27-5, ТУ 2612-007-56853252-2010;
- многоэлементные стандартные растворы фирмы «HIGH-PURITY STANDARDS», США:

1. ICP-MS-68A-A содержит элементы: Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Re, Rb, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Th, Tl, Tm, Zn, U, V, Y с массовой концентрацией 10 мкг/мл;

2. ICP-MS-68A-B: Ag, Hf, Ge, Mo, Nb, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W, Zr с массовой концентрацией 10 мкг/мл.

Азотную кислоту и фтороводородную кислоту доочищали методом дистилляции ниже температуры кипения в аппарате DST-1000. Определение примесей в реактивах проводили методом МС-ИСП. Типичные результаты анализа приведены в Таблицах 2.1-2.5. Для сопоставления в таблицах также приведены данные ГОСТ о содержании примесей в исходных реактивах.

Очищенные кислоты хранили в колбах из ПФА оснащенных герметично закручивающимися крышками из этого же материала. Анализировали каждую партию доочищенной кислоты.

Таблица 2.1 - Содержание примесей в деионизованной воде

Примесь	w, мас. %
Al	$<2 \cdot 10^{-8}$
B	$<1 \cdot 10^{-8}$
Ba	$<3 \cdot 10^{-9}$
Be	$<2 \cdot 10^{-9}$
Co	$<1 \cdot 10^{-9}$
Cr	$<1 \cdot 10^{-9}$
Cu	$<1 \cdot 10^{-8}$
Fe	$<3 \cdot 10^{-8}$
Ga	$<1 \cdot 10^{-9}$
Ge	$<2 \cdot 10^{-9}$
K	$<2 \cdot 10^{-8}$
Mg	$<5 \cdot 10^{-9}$
Mn	$<2 \cdot 10^{-9}$
Na	$<2 \cdot 10^{-8}$
Ni	$<3 \cdot 10^{-8}$
P	$<2 \cdot 10^{-8}$
Pb	$<4 \cdot 10^{-10}$
Sb	$<1 \cdot 10^{-10}$
Si	$<5 \cdot 10^{-7}$
Ta	$<1 \cdot 10^{-10}$
Ti	$<2 \cdot 10^{-9}$
V	$<1 \cdot 10^{-9}$
W	$<1 \cdot 10^{-9}$
Zn	$<1 \cdot 10^{-8}$

Таблица 2.2 - Содержание примесей в ТМАН, 25% водный раствор фирмы «Alfa Aesar»

Примесь	w, мас. %	
	Паспортные данные	Результаты анализа
Al	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
B	не нормируется	$<2 \cdot 10^{-6}$
Ba	не нормируется	$<2 \cdot 10^{-8}$
Be	не нормируется	$<1 \cdot 10^{-8}$
Co	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-8}$
Cr	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Cu	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Fe	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Ga	не нормируется	$<1 \cdot 10^{-9}$
Ge	не нормируется	$<1 \cdot 10^{-9}$
K	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Mg	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Mn	не нормируется	$<2 \cdot 10^{-7}$
Na	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Ni	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
P	не нормируется	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-7}$
Pb	не нормируется	$<3 \cdot 10^{-7}$
Sb	не нормируется	$<3 \cdot 10^{-10}$
Si	не нормируется	$<6 \cdot 10^{-7}$
Ta	не нормируется	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-9}$
Ti	не нормируется	$<3 \cdot 10^{-8}$
V	не нормируется	$<4 \cdot 10^{-10}$
W	не нормируется	$<3 \cdot 10^{-9}$
Zn	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2.3 - Содержание примесей в NaOH, MERCK (Германия)

Примесь	w, мас. %	
	Паспортные данные	Результаты анализа
Al	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
B	не нормируется	$< 5 \cdot 10^{-6}$
Ba	не нормируется	$< 2 \cdot 10^{-6}$
Be	не нормируется	$< 4 \cdot 10^{-8}$
Co	не нормируется	$< 1 \cdot 10^{-6}$
Cr	не нормируется	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
Cu	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
Fe	$\leq 5 \cdot 10^{-4}$	$(2.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
Ga	не нормируется	$< 5 \cdot 10^{-7}$
Ge	не нормируется	$< 1 \cdot 10^{-8}$
K	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
Mg	не нормируется	$< 4 \cdot 10^{-5}$
Mn	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
Ni	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
P	$\leq 3 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
Pb	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$
Sb	не нормируется	$< 2 \cdot 10^{-7}$
Si	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
Ta	не нормируется	$< 3 \cdot 10^{-7}$
Ti	не нормируется	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$
V	не нормируется	$(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$
W	не нормируется	$< 3 \cdot 10^{-7}$
Zn	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-6}$

Таблица 2.4 - Содержание примесей в азотной кислоте до и после очистки

Примесь	w, мас. %	
	ос.ч. 27-5, ГОСТ 11125-84 [97]	После очистки
Al	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$
B	$\leq 2 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
Ba	не нормируется	$< 3 \cdot 10^{-8}$
Be	не нормируется	$< 2 \cdot 10^{-8}$
Co	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$
Cr	$\leq 8 \cdot 10^{-7}$	$< 4 \cdot 10^{-9}$
Cu	$\leq 2 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-8}$
Fe	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-8}$
Ga	не нормируется	$< 2 \cdot 10^{-8}$
Ge	не нормируется	$< 1 \cdot 10^{-7}$
K	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$
Mg	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
Mn	$\leq 2 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-9}$
Na	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$
Ni	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
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	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
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 2.5 - Содержание примесей во фтороводородной кислоте до и после очистки

Примесь	w, мас. %	
	ос.ч. 27-5, ТУ 2612-007-56853252-2010 [98]	После очистки
Al	$\leq 3 \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-7}$
B	$\leq 3 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$
Ba	$\leq 2 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-7}$
Be	не нормируется	$< 2 \cdot 10^{-8}$
Co	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-9}$
Cr	$\leq 3 \cdot 10^{-7}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-9}$
Cu	$\leq 2 \cdot 10^{-7}$	$< 3 \cdot 10^{-8}$
Fe	$\leq 2 \cdot 10^{-6}$	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$
Ga	не нормируется	$< 2 \cdot 10^{-8}$
Ge	не нормируется	$< 1 \cdot 10^{-7}$
K	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
Mg	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-8}$
Mn	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-8}$
Na	$\leq 5 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-7}$
Ni	$\leq 3 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
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	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-9}$
Si	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-7}$
Ta	не нормируется	$< 4 \cdot 10^{-7}$
Ti	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-8}$
V	не нормируется	$< 5 \cdot 10^{-9}$
W	не нормируется	$< 1 \cdot 10^{-8}$
Zn	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$

2.2.3 Оборудование

Измерения проводили на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT2 (Thermo Electron, Германия), в котором используется масс-анализатор с двойной фокусировкой с обратной геометрией Нира–Джонсона. Масс-спектрометр оснащен кварцевой полуразборной горелкой, сапфировым инжектором, никелевыми конусами интерфейса, двухпроходной ПФА распылительной камерой и распылителем MicroFlow PFA (50 мкл/мин). Непосредственно перед анализом выполняли настройку операционных параметров прибора для оптимального сочетания высокого разрешения, устойчивых условий плазмы и хорошей сходимости результатов при определении изотопного состава кремния. Основные рабочие параметры масс-спектрометра приведены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Основные параметры настройки масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELEMENT2

Параметр	Величина
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	1.075
Давление в анализаторе, mbar	$1 \cdot 10^{-7}$
Время промывки	120 с
Разрешение ($M/\Delta M$)	Среднее > 4 500
Окно интегрирования пика, %	60

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА ВЫСОКООБОГАЩЕННОГО “КРЕМНИЯ-28” И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

3.1 Подготовка проб к анализу. Выбор способа перевода пробы в раствор

Используемый нами прибор МС-ИСП предназначен для анализа растворов, что требует перевода газообразных и твердых проб в раствор. Согласно обзору литературы (п. 1.2 Главы 1), для растворения кремния и его соединений чаще всего используют фтороводородную кислоту, щелочь или ТМАН. Каждый из этих реактивов имеет свои преимущества и недостатки. В работе проведено сравнение способов перевода пробы в раствор по величине матричных помех, времени подготовки проб к анализу и возможности применения к анализу целевого “кремния-28” и исходного $^{28}\text{SiF}_4$.

Перевод проб SiF_4 в раствор

Схема перевода исходного обогащенного $^{28}\text{SiF}_4$ в раствор показана на Рисунке 3.1.

Отбор $^{28}\text{SiF}_4$ 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 ≈ 3 мг/г по кремнию.

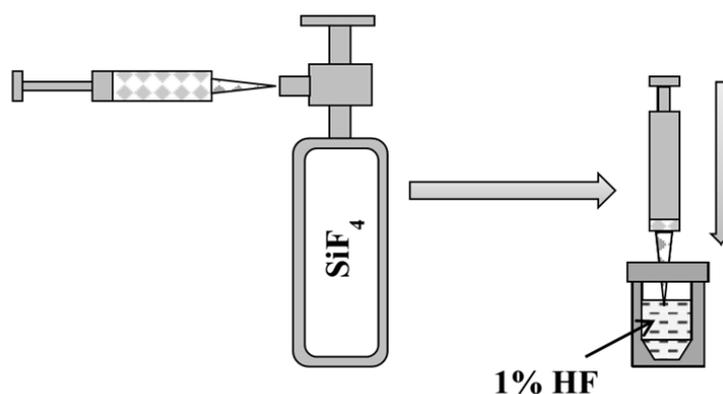
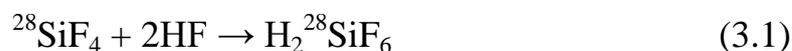


Рисунок 3.1 - Схема перевода тетрафторида кремния в раствор.

Реакция $^{28}\text{SiF}_4$ с разбавленной фтороводородной кислотой [99]:



При взаимодействии тетрафторида кремния с водой образуется гель полимеров кремниевых кислот, который легко растворяется в HF, в то же время его растворение в разбавленном растворе NaOH и ТМАН является очень длительным процессом. Полное растворение геля в растворе ТМАН требует нагревания раствора на водяной бане в течение суток. Это повышает риск загрязнения и потерь кремния в процессе перевода $^{28}\text{SiF}_4$ в раствор. В связи с этим, от растворения тетрафторида кремния в NaOH и ТМАН отказались.

Перевод кристаллического кремния в раствор

Для растворения брали навески ≈ 0.2 г. Это минимальная необходимая масса дорогостоящего высокообогащенного материала для реализации пределов обнаружения изотопов ^{29}Si и ^{30}Si на уровне $n \cdot 10^{-5}\%$.

Перед растворением для удаления поверхностных загрязнений пробы кремния предварительно травили в смеси кислот (HF:HNO₃=1:1), после чего тщательно промывали деионизованной водой и высушивали.

Растворение кристаллического кремния в смеси азотной и фтороводородной кислот

Навеску обогащенного кремния взвешивали, после чего помещали в виалу

из ПФА и растворяли в смеси концентрированных HF (40%) и HNO₃ (65%) (HF:HNO₃=1.5:1). Чтобы избежать возможных потерь кремния в виде летучего SiF₄, растворение проводили в герметично закрытой виале [100]. После прекращения реакции раствор охлаждали до комнатной температуры и довели объем раствора до 5 мл деионизованной водой (Рисунок 3.2).

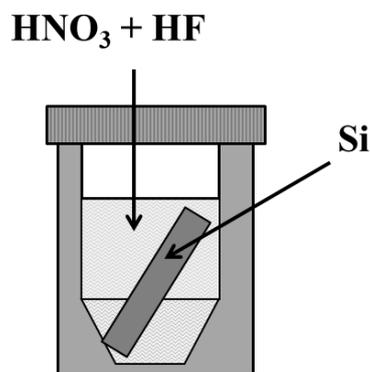
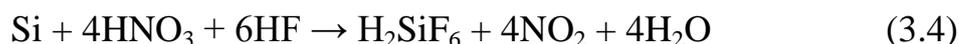


Рисунок 3.2 - Схема перевода “кремния-28” в раствор смесью кислот.



Концентрация полученного маточного раствора составляла ≈ 37 мг/г по кремнию.

Растворение в расплаве щелочи

Навеску кремния ≈ 0.2 г с высокочистым гидроксидом натрия в виде гранул помещали в стеклоуглеродный тигель, после чего добавляли несколько капель деионизованной воды и нагревали на плитке ($T \approx 300$ °С). Полученный расплав растворяли в деионизованной воде при нагревании и довели объем раствора до 5 мл (Рисунок 3.3).

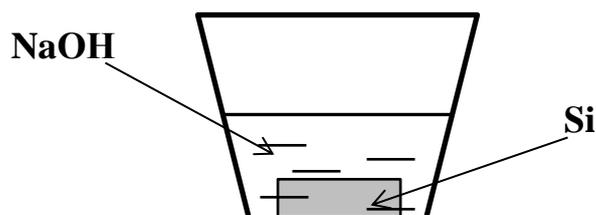
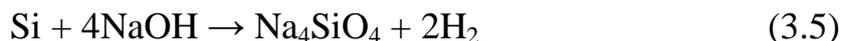


Рисунок 3.3 - Схема перевода “кремния-28” в раствор щелочи.

Реакция кремния со щелочью протекает по уравнению [101]:



Экспериментально было установлено, что для растворения кремния требуется большой избыток щелочи и длительное нагревание. Это создает риск загрязнения природным кремнием.

Растворение в ТМАН

Навеску ≈ 0.2 г обогащенного кремния помещали в колбу из ПФА, добавляли ТМАН (25 мас. %), и растворяли при нагревании на плитке ($T = 80$ °С) в течение 3 рабочих смен до полного растворения (Рисунок 3.4).

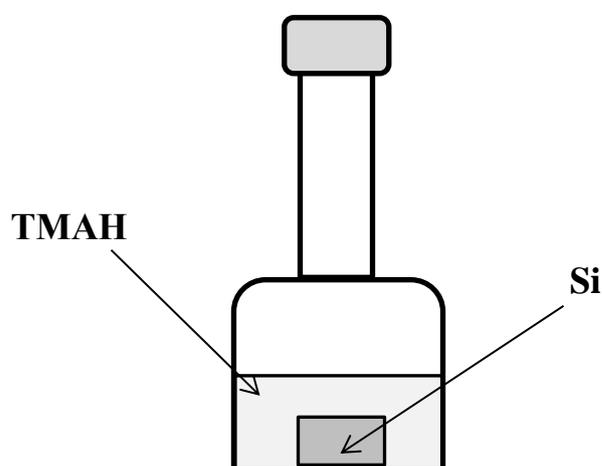
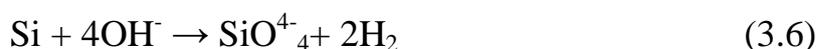


Рисунок 3.4 - Схема перевода “кремния-28” в раствор ТМАН.

Сокращенное написание реакции тетраметиламмония с кремнием [102]:



Длительность процесса растворения в растворе ТМАН может приводить к загрязнению и потерям кремния и не позволяет оперативно контролировать изотопный состав обогащенного “кремния-28”.

3.2 Исследование спектральных матричных помех

Для МК-МС-ИСП (Neptune, Thermo Fisher Scientific) при изотопном анализе кремния спектральные помехи от полиатомных ионов, образующихся в плазме индукционного разряда, исследованы в работе [44]. Отмечается, что наибольшую сложность представляет исключение наложения иона $^{28}\text{Si}^1\text{H}^+$ на интенсивность

пика изотопа $^{29}\text{Si}^+$, для отдельной регистрации которых требуется разрешение более 3 500. При анализе обогащенного материала, для исключения влияния пика гидридного иона, на данном приборе необходимо использовать режим высокого разрешения. Наиболее вероятные наложения полиатомных ионов на масс-спектр изотопов кремния представлены Таблице 3.1. Данные были получены с помощью программного обеспечения используемого масс-спектрометра.

Таблица 3.1 - Наиболее вероятные спектральные помехи при изотопном анализе кремния методом МС-ИСП.

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

Как следует из таблицы, используемый нами масс-спектрометр высокого разрешения ELEMENT 2 в режиме среднего разрешения ($R > 4000$) позволяет

исключить влияние всех наложений от полиатомных ионов. Использование высокочистых реактивов и оптимальных настроек функционирования плазмы позволяет исключить образование двухзарядных ионов изотопов железа и никеля. Наибольшую сложность представляет измерение сигнала изотопа, следующего за основным, вследствие высокой интенсивности сигнала иона $^{28}\text{SiH}^+$. Было исследовано влияние сигнала $^{28}\text{SiH}^+$ на измерение сигнала $^{29}\text{Si}^+$. Установлено, что интенсивность линий гидридных ионов, генерируемых плазмой индукционного разряда, составляла тысячные доли процента от интенсивности аналитической линии $^{28}\text{Si}^+$. Для полного исключения вклада хвоста пика $^{28}\text{SiH}^+$ в измеряемый сигнал $^{29}\text{Si}^+$ окно интегрирования измеряемых сигналов выбрано 60% от полной ширины пика (Рисунок.3.5).

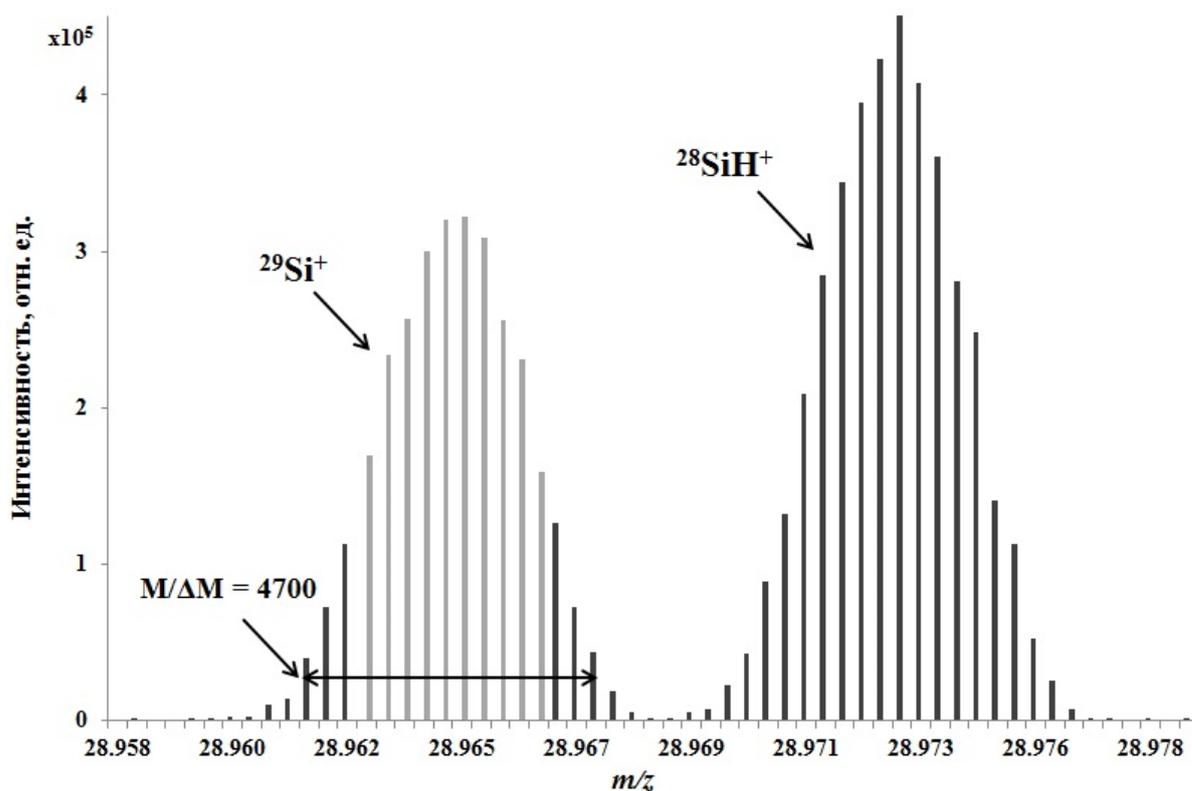


Рисунок 3.5 - Участок масс-спектра $m/z = 29$ при анализе “кремния-28” для концентрации $^{29}\text{Si} = 0.002$ ат.% и разрешения $M/\Delta M = 4\ 700$ (на высоте 10%, показано стрелкой). Серым цветом выделена область интегрирования полезного сигнала (окно интегрирования 60%).

Как видно из рисунка, выбранные настройки плазмы и регистрации сигнала позволяют полностью исключить спектральные помехи при изотопном анализе обогащенного “кремния-28”.

3.3 Корректировка несектральных матричных помех. Выбор оптимальной концентрации матрицы кремния в анализируемых растворах

В литературном обзоре (п.1.3.2 Глава 1) обсуждалась возможность снижения величины матричных помех за счет разбавления проб. Для этого необходимо установить пределы обнаружения по примесным изотопам и определить компромиссную концентрацию для изотопного анализа кремния. Оценку пределов обнаружения изотопов кремния в растворе проводили при измерении аналитических сигналов раствора природного кремния с концентрацией 0.001 мг/г. Пределы обнаружения $w(^iSi)_{\min}$ для каждого i -го изотопа рассчитывали по $3S$ -критерию для аналитического сигнала изотопов кремния в 10-ти независимо приготовленных растворах холостого опыта. Предел обнаружения изотопов кремния в растворе определяли в соответствии с [103]:

$$w(^iSi)_{\min} = \frac{3 \cdot {}^iS_{I_{хол}}}{{}^i k}, \quad (3.1)$$

где ${}^iS_{I_{хол}}$ – стандартное отклонение результатов параллельных измерений аналитического сигнала i -го изотопа кремния в растворах холостого опыта, ${}^i k$ – коэффициент чувствительности i -го изотопа кремния. Результаты приведены в Таблице 3.2.

Стоит отметить, что полное исключение возможных загрязнений природным кремнием при проведении анализа является сложной задачей. Посуда, кварцевая горелка и используемые реактивы вносят свой вклад в величину холостого опыта.

Таблица 3.2 - Пределы обнаружения примесных изотопов кремния в реактивах

Реактив	$w(^{29}\text{Si})_{\min}$, мг/г	$w(^{30}\text{Si})_{\min}$, мг/г
HF	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$
ТМАН	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$
NaOH	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$

В соответствии с требованиями проекта «Килограмм-3» концентрация изотопа ^{30}Si в целевом продукте должна была находиться на уровне $C(^{30}\text{Si}) = (2-6) \cdot 10^{-5}$ ат.%. Концентрацию обогащенного кремния в измеряемом растворе для реализации требуемых пределов обнаружения находили по следующей формуле:

$$w_{\text{матр}} = \frac{w(^i\text{Si})_{\min} \cdot 100\%}{C(^i\text{Si})}, \quad (3.2)$$

Расчеты показывают, что измерения необходимо проводить на растворах с концентрацией матрицы от 1 мг/г до 3 мг/г для HF и ТМАН, и на растворах с концентрацией матрицы от 3 мг/г до 10 мг/г для NaOH.

Нами для дальнейшей работы в качестве компромиссной была выбрана концентрация $w_{\text{матр}} = 3$ мг/г обогащенного кремния в растворе. Использование такой концентрации матрицы для HF и ТМАН позволяет надежно определять содержание примесных изотопов кремния. В то же время дальнейшее увеличение концентрации обогащенного кремния приводит к быстрому осаждению матричного элемента на конусах и снижению воспроизводимости результатов.

3.4 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 концентрации всех изотопов из одного раствора.

Как уже обсуждалось в п. 3.3, чтобы реализовать пределы обнаружения примесных изотопов кремния в обогащенном материале на уровне $n \cdot 10^{-5}$ ат. %, измерения необходимо проводить на растворах с концентрацией матрицы 3 мг/г. При этом интенсивность сигнала основного изотопа выходит за пределы линейного диапазона детектора, и измерить его не представляется возможным, а сигналы примесных изотопов подвержены матричному влиянию. Для учета матричных помех измерения интенсивностей основного и примесных изотопов кремния проводили, используя растворы с разной концентрацией “кремния-28”. Такой подход ранее был применен при определении изотопного состава изотопно обогащенных монокристаллов [104]. Расчет концентраций изотопов кремния, учет матричного влияния и дискриминации по массам осуществляли с помощью так называемого приема обратного изотопного разбавления – к исследуемому раствору обогащенного “кремния-28” делали малые добавки кремния с природным изотопным составом. Схема анализа представлена на Рисунке 3.6.

Навеску “кремния-28” растворяли в смеси концентрированных HNO_3 и HF (1:3). Азотную кислоту брали по стехиометрии, чтобы она в процессе реакции полностью израсходовалась, а концентрация свободной HF в конечном маточном растворе составляла $\approx 1\%$. Далее из маточного раствора разбавлением 1% раствором HF весовым методом готовили четыре серии растворов:

- 1) растворы кремния, обогащенного по изотопу ^{28}Si , в диапазоне концентраций 0.001 – 0.025 мг/г;
- 2) раствор с концентрацией $w(^{28}\text{Si}) = 3$ мг/г;
- 3) раствор, содержащий только кремний природного изотопного состава в концентрации 0.01 мг/г;
- 4) смесь раствора 3 мг/г ^{28}Si с добавкой природного кремния 0.01 мг/г.

Концентрация свободной фтороводородной кислоты в этих растворах менялась незначительно от 1 до 2%.

В первой серии растворов с низкими концентрациями “кремния-28” измеряли только интенсивность основного изотопа, строили градуировочный график интенсивности сигнала изотопа ^{28}Si от концентрации в растворе и

определяли его параметры, характеризующие чувствительность прибора к основному изотопу.

Для удобства написания формул произвели замену обозначения: $I(^i\text{Si}) \equiv {}^iI$.

$${}^{28}I = a \cdot w(^{28}\text{Si}) + b, \quad (3.3)$$

где: ${}^{28}I$ – интенсивность сигнала изотопа ${}^{28}\text{Si}$; a и b – параметры градуировочной зависимости; $w(^{28}\text{Si})$ – массовая концентрация кремния, обогащенного по изотопу 28, в растворе.

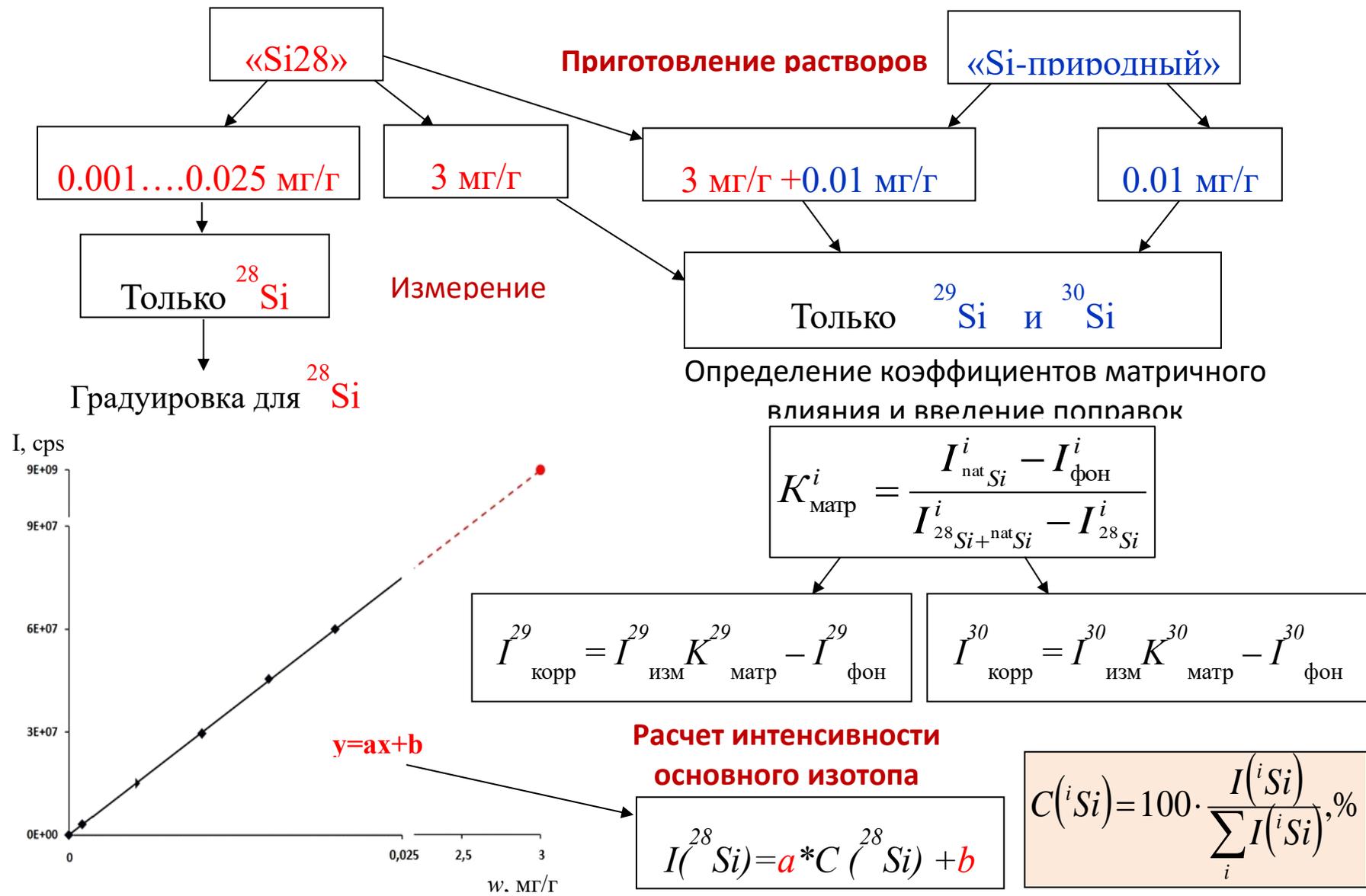


Рисунок 3.6 – Схема изотопного анализа “кремния-28”

Во второй серии растворов (3 мг/г) измеряли интенсивности сигналов только примесных изотопов кремния. Так как интенсивность пика ^{28}Si была слишком высока для измерения, ее находили экстраполяцией по параметрам градуировочного графика, исходя из концентрации раствора “кремния-28”.

Третья и четвертая серии растворов служили для определения коэффициентов массовых дискриминаций и матричного влияния, которое может приводить к подавлению интенсивности аналитических линий, в том числе и самого матричного элемента - кремния. Как показано в работе [105], 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 обогащенного кремния.

$${}^i K_{\text{матр}} = \frac{{}^i I_{\text{nat Si}} - {}^i I_{\text{фон}}}{{}^i I_{{}^{28}\text{Si}+\text{nat Si}} - {}^i I_{{}^{28}\text{Si}}}, \quad (3.4)$$

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 природной изотопной распространенности, полагая, что состав нашего образца соответствует представительному составу природного кремния [1]. Коэффициент дискриминации по массам, определяли по формуле [106]:

$$f_{\text{МД}} = R_{\text{изм}}/R_{\text{табл}}, \quad (3.5)$$

где: $R_{\text{изм}}$ – экспериментально измеренное изотопное отношение в анализируемом образце; $R_{\text{табл}}$ – табличные значения изотопных отношений.

Величину дискриминации по массам на единицу массы находили по формуле:

$$MD = (f_{MD} - 1) \cdot 100 / \Delta m, \% \quad (3.6)$$

В разных экспериментах величина MD варьировалась в интервале 2 - 5% на единицу массы, что близко к литературным данным [58].

В зависимости от конкретных настроек при концентрации кремния $w(^{28}\text{Si}) = 3$ мг/г прибора величина подавления интенсивности сигналов изотопов кремния варьировалась от 10% до 40%, поэтому измеренное значение корректировали на коэффициент матричного влияния, после чего вычитали уровень фона, измеренного в холостой пробе.

$${}^i I_{\text{корр}} = {}^i I_{\text{изм}} \cdot {}^i K_{\text{матр}} - {}^i I_{\text{фон}}, \quad (3.7)$$

где: i – номер изотопа кремния.

Концентрации изотопов рассчитывали через интенсивности сигналов изотопов по следующей формуле:

$$C(^i\text{Si}) = 100 \cdot \frac{{}^i I_{\text{корр}}}{\sum {}^i I_{\text{корр}}}, \% \quad (3.8)$$

Использование описанного подхода позволило определять концентрации примесных изотопов с пределом обнаружения до $n \cdot 10^{-5}$ ат.%.

Из-за низких концентраций примесных изотопов в обогащенном кремнии и высокого эффекта памяти системы ввода измерения проводили по нарастающей концентрации исследуемого “кремния-28” в растворе, а определение коэффициента матричного влияния методом обратного изотопного разбавления только в конце эксперимента. К этому времени может накопиться систематическая составляющая погрешности, связанная со снижением пропускной способности интерфейса прибора вследствие осаждения матричного материала на конусах (Рисунок 3.7).

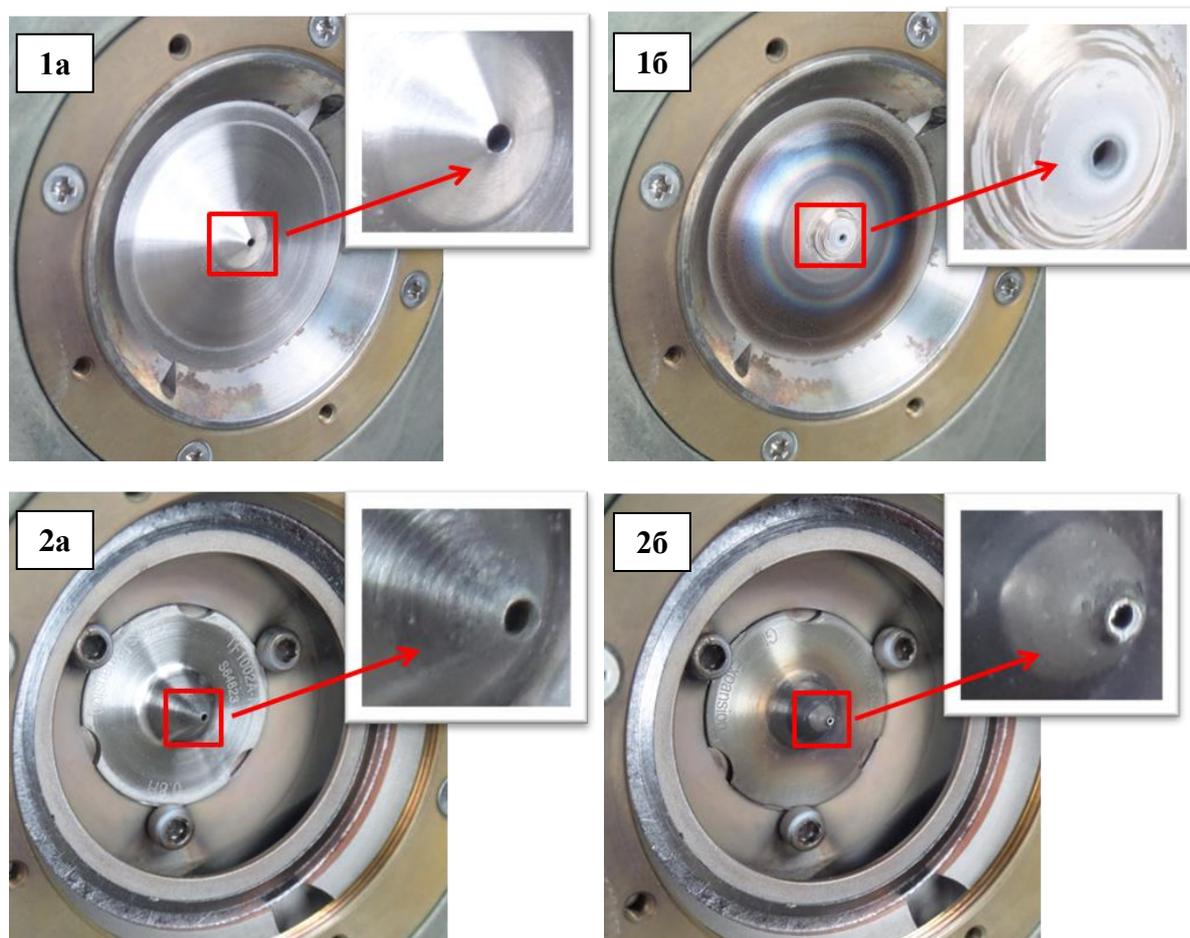


Рисунок 3.7 - Вид конусов сэмплера (1) и скиммера (2) до (а) и после (б) анализа растворов кремния.

Для повышения точности измерения изотопного состава обогащенного “кремния-28” необходима оптимизация параметров функционирования плазмы с целью снижения матричных помех, корректировка дрейфа чувствительности детектора и снижения пропускной способности интерфейса в процессе анализа, а также установление и минимизация всех источников неопределенности, вносимых на стадии пробоотбора газообразных продуктов и приготовления растворов.

3.5 Способы минимизации неспектральных помех

3.5.1 Выбор инструментальных настроек масс-спектрометра

Как отмечалось в литературном обзоре, величина неспектральных помех может быть снижена при оптимизации настроек масс-спектрометра. Варьируемыми характеристиками в процессе оптимизации чаще всего являются мощность генератора и скорость потока аргона через распылитель.

Варьирование мощности генератора

От мощности, закачиваемой в ИСП, зависит эффективность ионизации атомов определяемых элементов, а значит, чувствительность и стабильность аналитического сигнала. Для выбора оптимального значения мощности в индуктивно связанную плазму распыляли раствор, содержащий 3 мг/г “кремния-28” с добавками 0.005 мг/г природного кремния и 0.00001 мг/г многоэлементных стандартных растворов ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B производства (High-Purity Standards, США). При этом проявлялся схожий характер поведения интенсивностей сигналов в растворах HF и TMAH, а при распылении NaOH наблюдалось резкое падение сигнала в процессе эксперимента и повторное измерение сигналов элементов при выбранной мощности не воспроизводились. Вероятно, такое поведение связано с совместным отложением матричного элемента и щелочи на конусах интерфейса, поэтому дальнейшие эксперименты по оптимизации настроек прибора проводили только для растворов HF и TMAH. Полученные экспериментальные данные представлены на Рисунке 3.8.

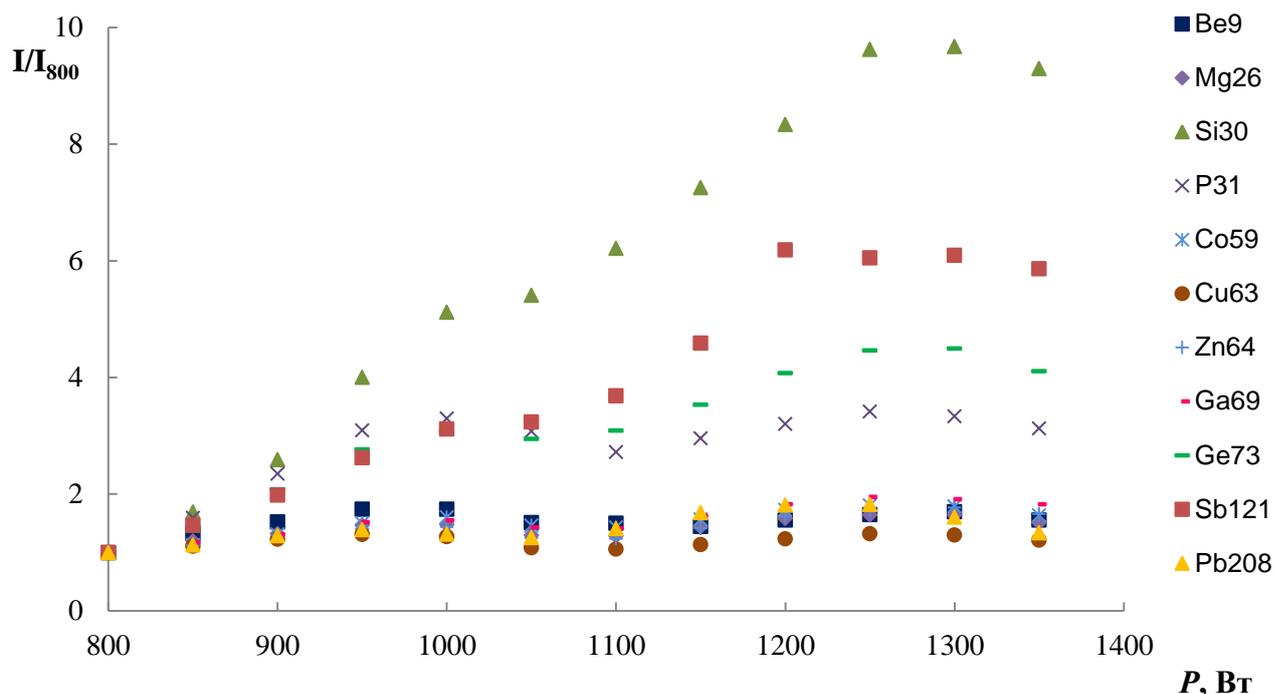


Рисунок 3.8 - Зависимость интенсивности сигналов элементов (I) в растворе, нормированных на их интенсивности при мощности плазмы 800 Вт (I_{800}), от мощности генератора (P)

Из Рисунка 3.8 видно, что в диапазоне мощностей 1200 до 1300 Вт наблюдаются максимальные значения аналитического сигнала. В качестве оптимальной была выбрана мощность 1250 Вт.

Варьирование скорости потока аргона через распылитель

Еще одним из механизмов уменьшения неспектральных помех является варьирование скоростью подачи раствора в плазму, поэтому при выбранном значении параметра мощности генератора и фиксированных остальных настройках масс-спектрометра варьировали скорость потока аргона через распылитель. Ее изменяли в интервале 1 - 1.3 л/мин. Варьирование скорости потока аргона приводит к изменению температуры центрального канала плазмы и смещает положение нормальной аналитической зоны в ИСП, поэтому необходимо выбрать такую скорость аргона через распылитель, при которой обеспечивается максимальное значение интенсивности сигналов для большинства элементов. Полученные экспериментальные данные представлены на Рисунке 3.9.

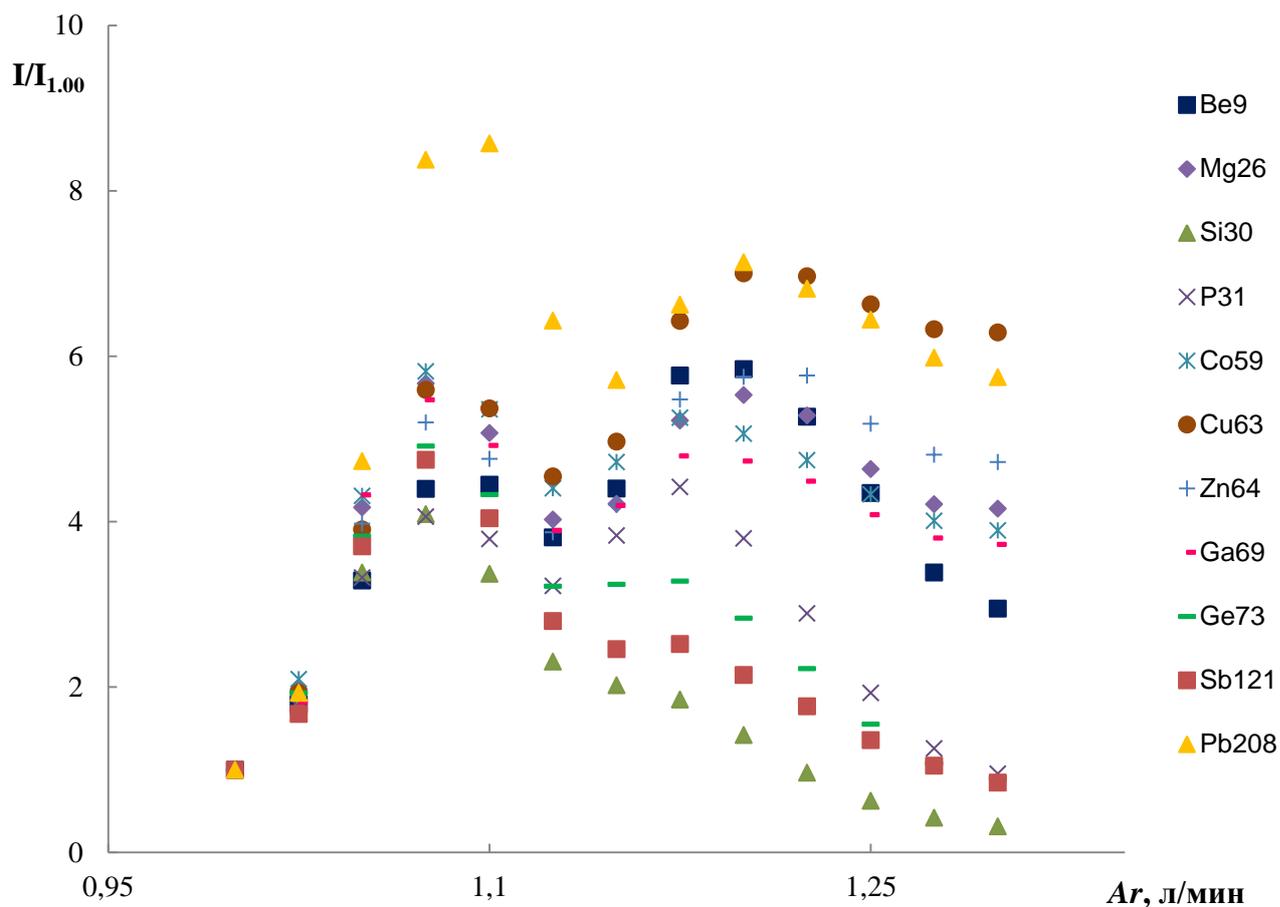


Рисунок 3.9 - Зависимость интенсивности сигналов элементов (I) в растворе, нормированных на их интенсивности при скорости потока аргона 1.00 л/мин ($I_{1.00}$), от скорости потока транспортирующего газа

Из Рисунка 3.9 видно, что для большинства анализов оптимальной скоростью потока транспортирующего газа при мощности 1250 Вт и концентрации матричного компонента 3 мг/г является 1.075 л/мин. Данная скорость была выбрана для дальнейших измерений.

3.5.2 Использование внешнего стандарта

Контроль дрейфа системы регистрации в процессе анализа на одноколлекторных масс-спектрометрах обычно проводят с помощью метода внешнего стандарта. Для этого после измерения каждых 3 – 5 проб регистрируют спектр раствора стандарта. В качестве внешнего стандарта использовали изотопы элементов: бериллия, магния, фосфора, кобальта, германия, сурьмы и свинца. Эти

элементы вводили в виде многоэлементных стандартных растворов ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B с концентрацией 0.001 мг/г. На Рисунке 3.10 представлена типичная последовательность изотопного анализа высокообогащенного кремния с контролем дрейфа системы регистрации по внешнему стандарту. Регистрацию спектра внешнего стандарта проводили через каждые четыре пробы обогащенного кремния (партия Si28 23Pr7) и опорного образца (Si28 reference sample). Как уже говорилось ранее, из-за высокого эффекта памяти вначале измеряли пробы с низким содержанием кремния (от 0.001 до 0.025 мг/г), а далее с высоким содержанием (3 мг/г) и растворы, с добавкой кремния природного изотопного состава.

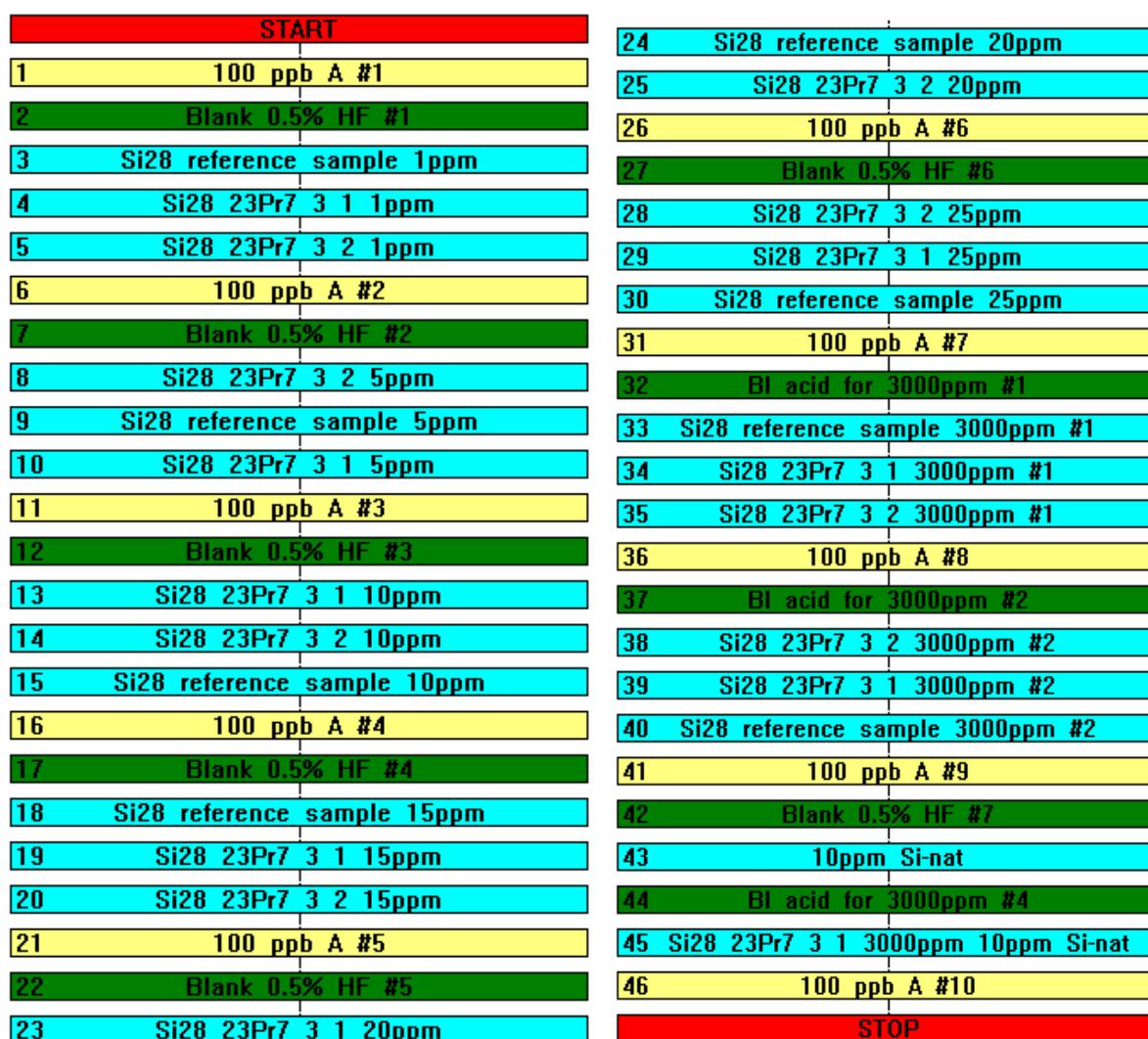


Рисунок 3.10 - Блок-схема последовательности изотопного анализа кремния.

Желтым цветом обозначены десять последовательных измерений многоэлементного стандартного раствора.

Зависимость изменения сигналов ряда изотопов в многоэлементном стандартном растворе в широком диапазоне атомных масс представлена на Рисунке 3.11. Как можно видеть из рисунка, сигналы внешних стандартов ведут себя не монотонно, и необратимо снижаются после измерения растворов с высокой концентрацией матрицы.

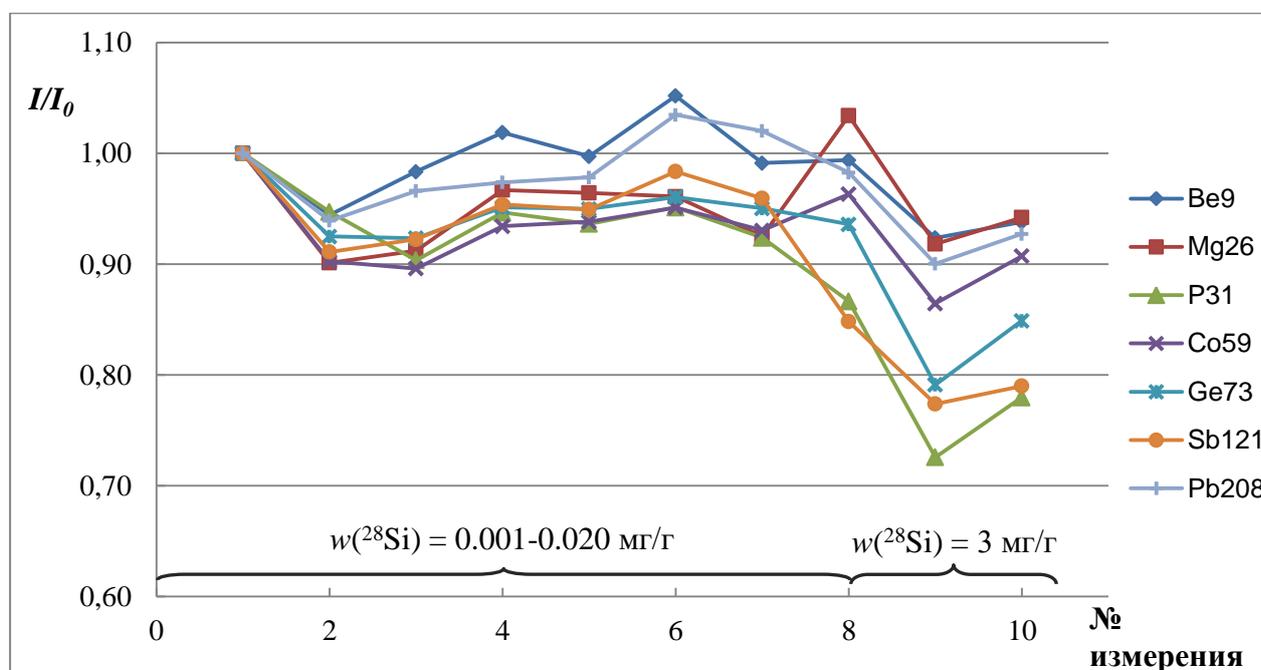


Рисунок 3.11 - Зависимость величины сигналов элементов внешнего стандарта (I), нормированных на первое значение (I_0), от концентрации матрицы в процессе анализа

Применение метода внешнего стандарта для корректировки интенсивности сигналов при изотопном анализе обогащенного кремния оказалось затруднительным. Для учета дрейфа чувствительности детектора и необратимых неспектральных помех необходимо применять метод внутреннего стандарта.

3.5.3 Применение и критерии выбора внутреннего стандарта

Авторы работы [107] 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.

Приемы и методы, используемые для получения поликристаллического “кремния-28” с высокой изотопной чистотой, подразумевают высокую степень химической чистоты материала. Для проверки отсутствия элемента внутреннего стандарта в виде примеси в исследуемом образце проводили элементный анализ высоко обогащенного “кремния-28”, содержание всех исследуемых примесей не превышало уровня фона, определяемого используемыми реактивами.

Учитывая противоречивость литературных данных о влиянии атомной массы и ПИ, были исследованы зависимости интенсивностей сигналов исследуемых изотопов кремния и элементов “кандидатов” на роль ВС от концентрации обогащенного “кремния-28” в растворах.

На пригодность в качестве внутреннего стандарта исследовали изотопы элементов в широком диапазоне атомных масс и ПИ, свободные от спектральных наложений (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 - Изотопы элементов, выбранные в качестве кандидатов на роль ВС

Элемент	Изотоп	ПИ, эВ
Be	9	9.32
Mg	26	7.64
Al	27	5.99
P	31	10.48
V	51	6.74
Co	59	7.86
Cu	63	7.73
Zn	64	9.34
Ga	69	6.00
Ge	73	7.90

Элемент	Изотоп	ПИ, эВ
Sb	121	8.64
Ta	181	7.89
W	182	7.98
Pb	208	7.42

Исследование зависимости интенсивности аналитических сигналов от концентрации матрицы

Наиболее быстрый и простой способ перевода проб кремния в раствор это растворение в смеси фтороводородной и азотной кислот. Изучали поведение сигналов исследуемых изотопов кремния и элементов, кандидатов в качестве внутреннего стандарта, в зависимости от концентрации обогащенного “кремния-28” в 1% растворе HF. Для этого навеску “кремния-28” растворяли по описанной выше методике. Из маточного раствора методом последовательного разбавления 1%-ой HF готовили растворы с массовой долей $w(^{28}\text{Si})$ в интервале от 0.01 до 3 мг/г. Концентрация азотной кислоты в этих растворах составляла менее 0.5 мас.%.

Концентрация изотопа ^{30}Si в используемом обогащенном “кремнии-28” находилась на уровне $2 \cdot 10^{-5}$ ат. %, и его сигнал в исследуемых растворах был близок к уровню фона, обусловленному чистотой реактивов и использованием кварцевой горелки. 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 0.005 мг/г кремния с природным изотопным составом. При такой концентрации сигналы ^{29}Si и ^{30}Si более чем на два порядка превышали уровень фона, а добавка этих изотопов из обогащенного “кремния-28” мало влияла на их общую концентрацию. Предполагаемые внутренние стандарты вводили в виде многоэлементных стандартных растворов ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B производства (High-Purity Standards, США). Концентрация ВС в исследуемых растворах составляла 0.00001 мг/г. На Рисунке 3.12 представлены характерные зависимости

интенсивностей сигналов от содержания обогащенного “кремния-28” в растворе, нормированных на их интенсивность в 1%-ом растворе чистой HF.

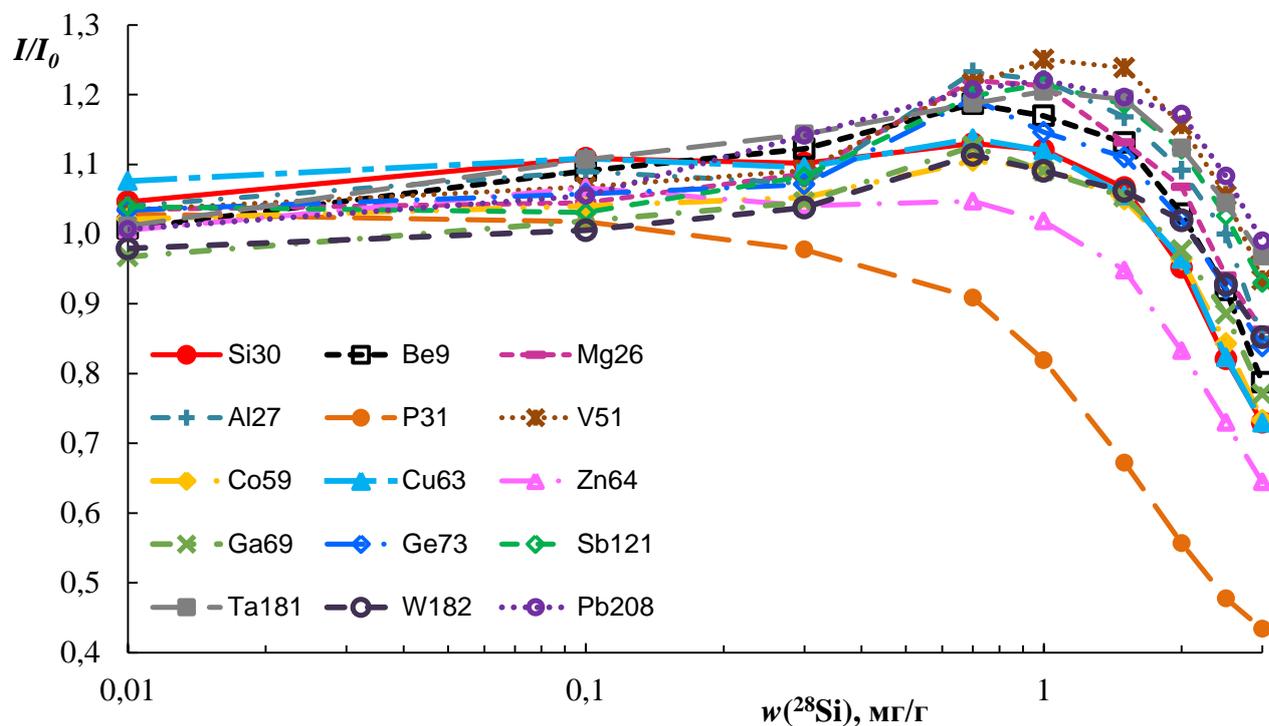


Рисунок 3.12 - Зависимость интенсивности сигналов изотопов (I), нормированных на их интенсивность в растворе без матрицы (I_0), от содержания матричного элемента в 1% растворе HF.

Как видно из рисунка, при увеличении содержания обогащенного кремния в растворе до концентрации 1 мг/г наблюдается незначительное усиление сигналов большинства аналитов. При дальнейшем увеличении концентрации матричного элемента начинается их подавление, также как и изотопов матричного элемента – кремния. Наиболее близкими к величине матричного подавления сигнала 30-го изотопа кремния оказались изотопы кобальта, меди и галлия (^{59}Co , ^{63}Cu и ^{69}Ga). Более всех матричному влиянию оказался подвержен фосфор и менее всего свинец.

Нами была изучена возможность перевода кремния в раствор с использованием щелочи, как рекомендовано в работе [23]. Исследована зависимость интенсивности сигналов элементов от концентрации кремния в растворе NaOH (Рисунок 3.13). Растворение кремния в щелочи происходит с образованием Na_4SiO_4 , поэтому концентрация ионов натрия в исследуемых

растворах 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 3 мг/г сигналы элементов подавляются в 5 – 15 раз по сравнению с раствором без матрицы. Что не позволяет достичь требуемых пределов обнаружения изотопов кремния.

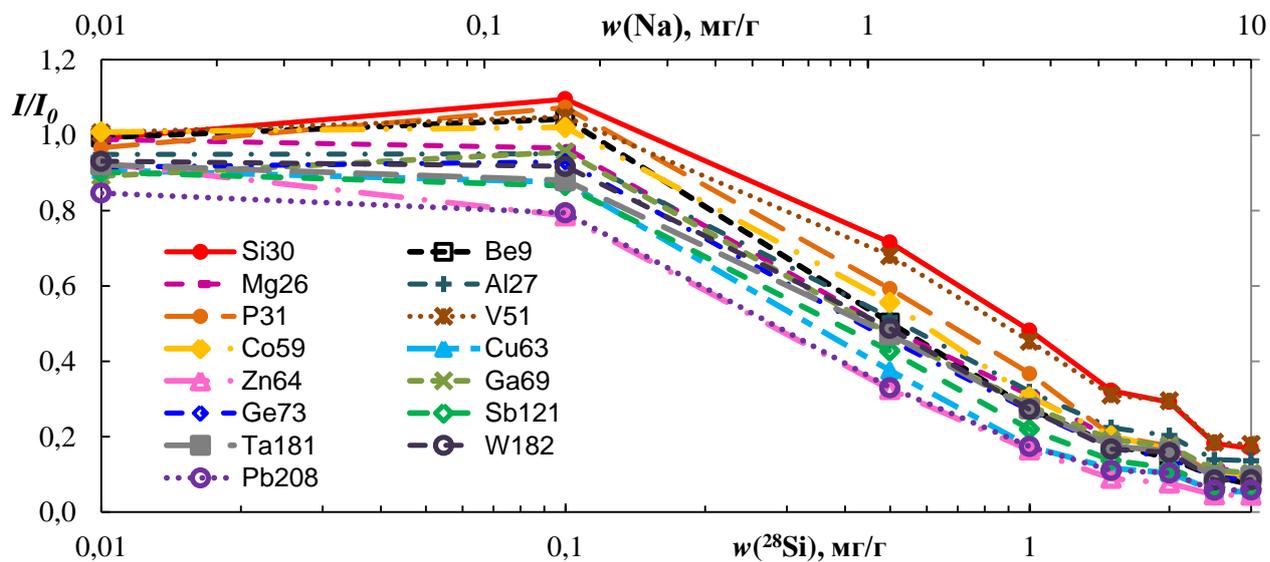


Рисунок 3.13 - Зависимость интенсивности сигналов изотопов (I), нормированных на их интенсивность в растворе без матрицы (I_0), от содержания в растворе ^{28}Si (нижняя шкала) и Na (верхняя шкала).

Чтобы избежать такого сильного матричного влияния, в работе [60] авторы для перевода кремния в раствор использовали гидроксид тетраметиламмония, 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 [108] 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 была исследована зависимость интенсивности сигналов определяемых элементов от концентрации кремния в растворе ТМАН (Рисунок 3.14).

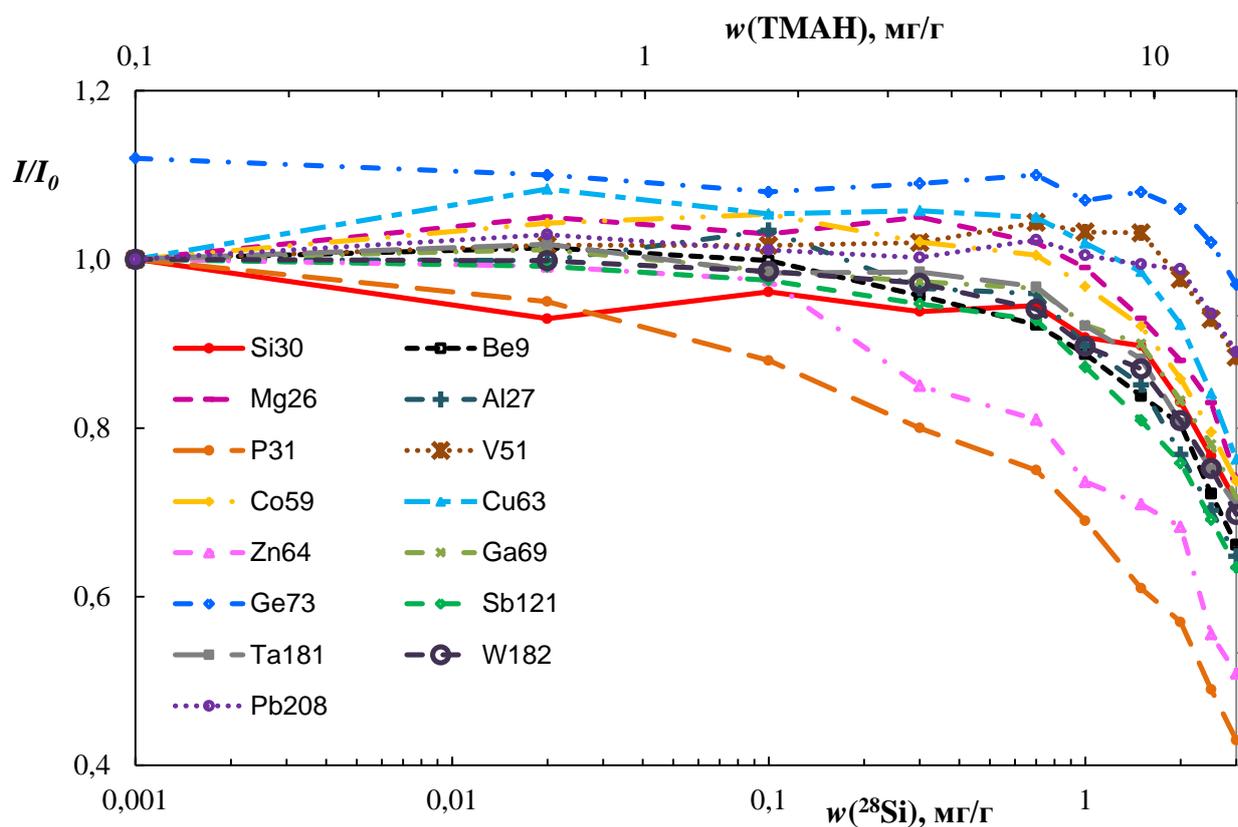


Рисунок 3.14 - Зависимость интенсивности сигналов изотопов (I), нормированных на их интенсивность в растворе без матрицы (I_0), от содержания в растворе ^{28}Si (нижняя шкала) и ТМАН (верхняя шкала).

Как видно из рисунка при концентрации кремния более 0,7 мг/г наблюдается подавление аналитических сигналов большинства элементов. При концентрации кремния 3 мг/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, наибольшее подавление сигнала наблюдается для P, а наименьшее для Ge. Как отмечалось выше, процесс перевода обогащенного “кремния-28” и тетрафторида в раствор с помощью ТМАН длителен, поэтому влияние концентрации матрицы на зависимость аналитических сигналов от атомной массы и ПИ более детально исследовали только для растворов в HF. На рис. 3.15 приведены зависимости сигналов для растворов с содержанием кремния 0,1, 1,5, и 3 мг/г, нормированных на величину сигнала в растворе эталона без матрицы. Как можно видеть из

графиков, коэффициент корреляции интенсивности сигнала с атомной массой ВС растет с увеличением концентрации матрицы (Рисунок 3.15 а). В растворах с низким содержанием матрицы наблюдается слабая корреляционная зависимость ($r < 0.5$), но при распылении раствора 3мг/г “кремния-28” она становится средней ($0.5 < r < 0.75$) [109]. В то же время корреляционная зависимость сигнала с ПИ слабая ($|r| < 0.5$) и не сильно изменяется при увеличении концентрации матрицы (Рисунок 3.15 б), что может свидетельствовать об устойчивых настройках прибора.

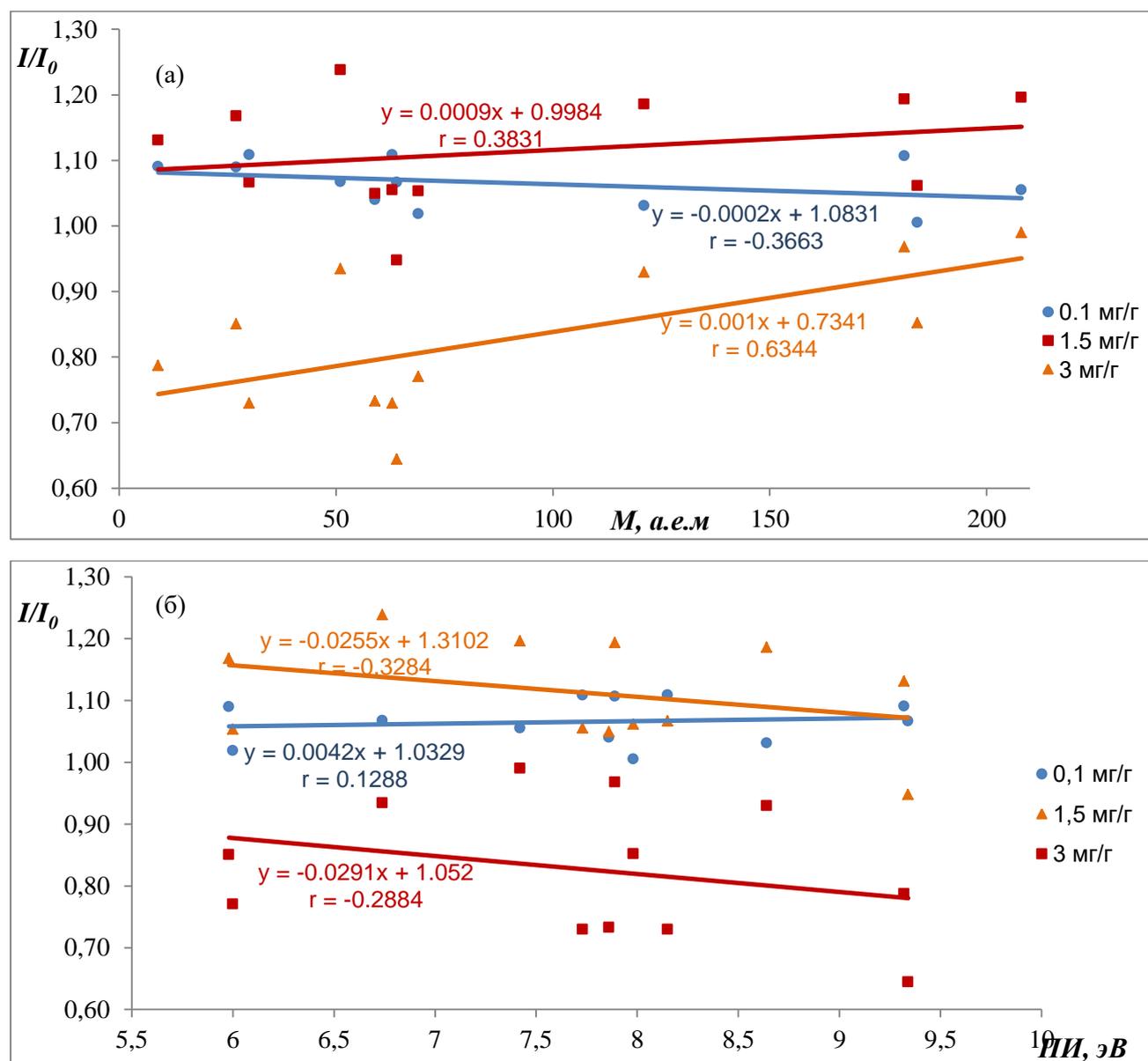


Рисунок 3.15 - Зависимость интенсивности сигналов изотопов (I), нормированных на первое значение (I_0), от атомной массы элемента (а) и ПИ (б) при разном содержании в растворе ^{28}Si .

Исследование зависимости аналитических сигналов от времени распыления проб

В конце эксперимента по исследованию зависимости интенсивности аналитических сигналов от концентрации матрицы проводили повторное измерение первой пробы для проверки стабильности условий измерения. При этом 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 изучали зависимость интенсивности аналитических сигналов изотопов кремния и элементов кандидатов в ВС от времени. Типичное время изотопного анализа составляло 1 – 1.5 часа. За такое же время проводили регистрацию сигналов исследуемых изотопов при распылении 1% растворов HF с добавкой многоэлементного стандарта, содержащих 0.005 мг/г кремния природного изотопного состава и такого же раствора с добавкой 3 мг/г обогащенного “кремния-28”.

При распылении раствора 0.005 мг/г природного кремния в течение часа наблюдались постепенное усиление сигналов всех аналитов до 20% (Рисунок 3.16).

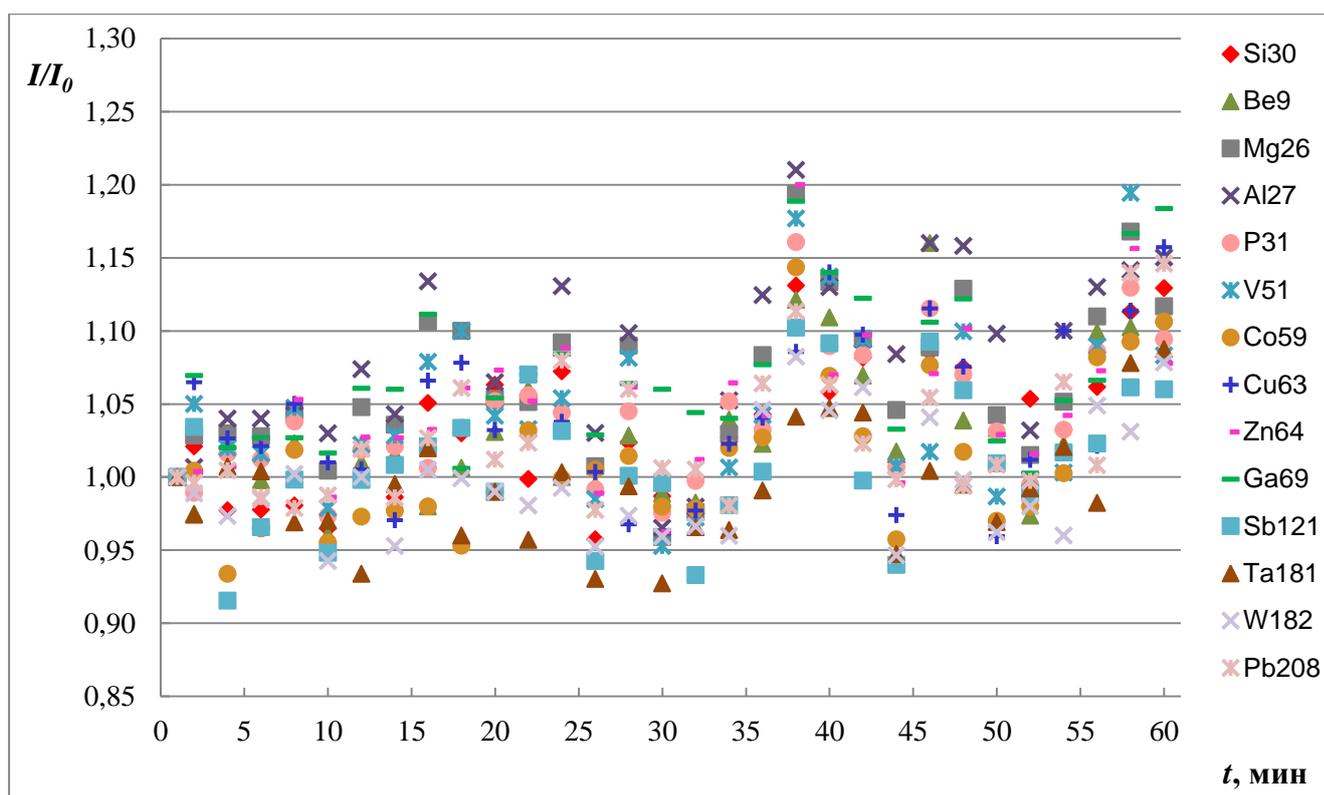


Рисунок 3.16 - Зависимость интенсивности сигналов изотопов (I), нормированных на первое значение (I_0), от времени распыления раствора 0.005 мг/г природного кремния в 1% HF.

При этом нормировка сигналов аналитов на интенсивность сигнала ^{30}Si показала случайный характер флуктуации сигналов с отклонением от среднего значения не более 7% (Рисунок 3.17).

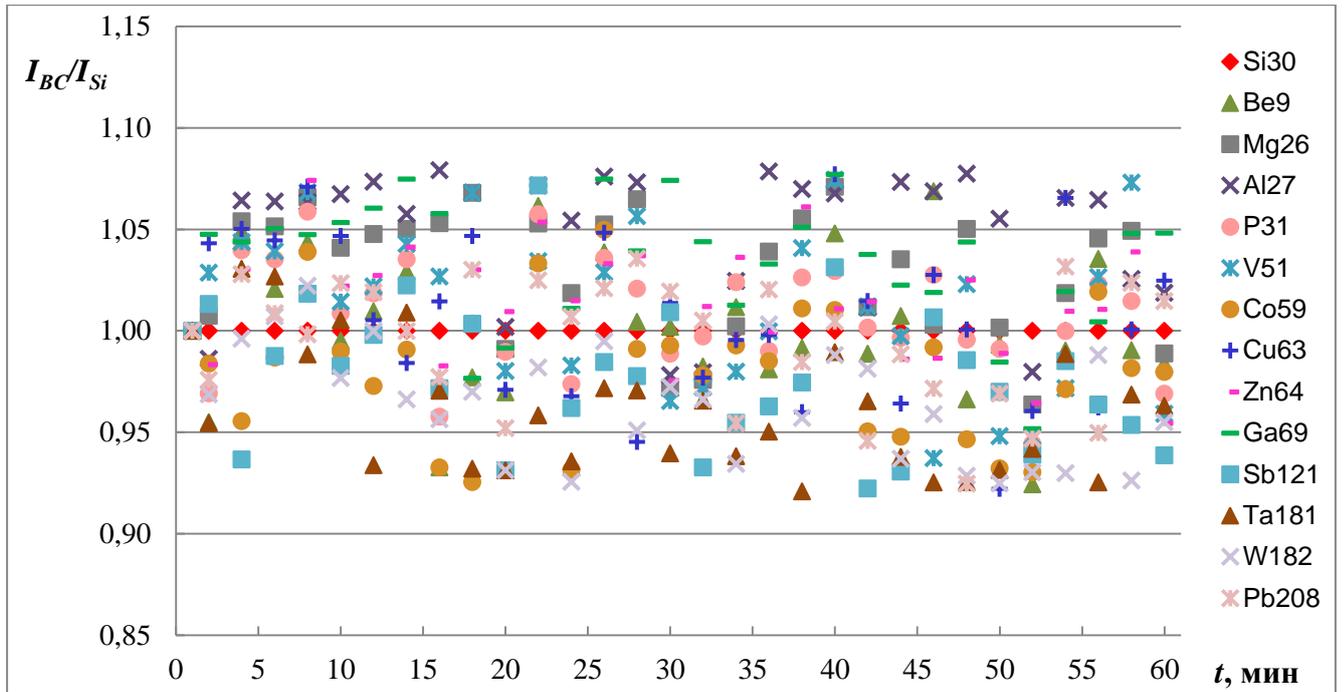


Рисунок 3.17 - Зависимость интенсивности сигналов изотопов (I_{BC}), нормированных на интенсивность сигнала ^{30}Si (I_{Si}), от времени распыления раствора 0.005 мг/г природного кремния в 1% HF.

При распылении такого же раствора с добавкой 3 мг/г обогащенного “кремния-28” наблюдалось резкое снижение интенсивности сигналов в первые 20 минут распыления, которое затем замедлялось (Рисунок 3.18).

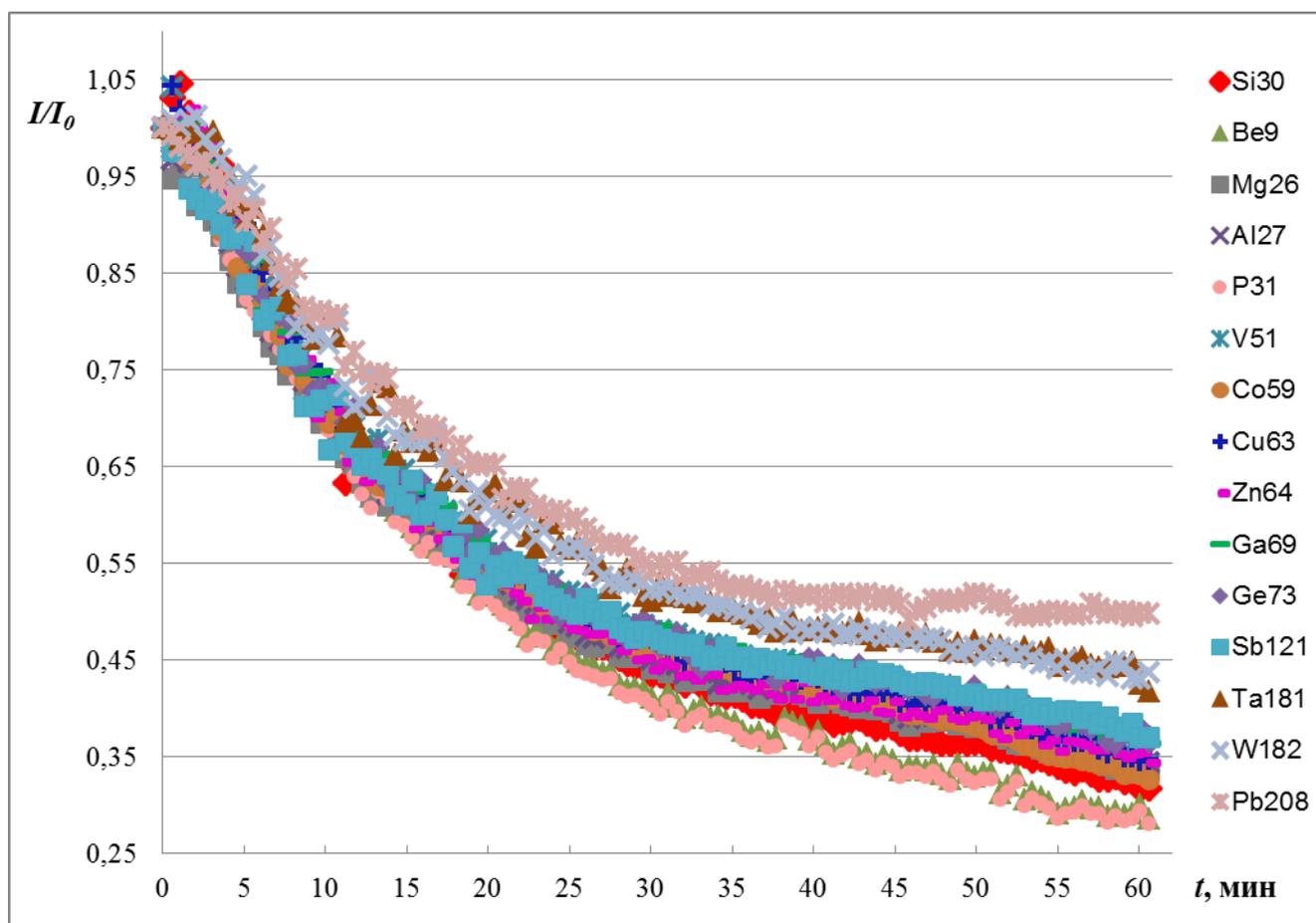


Рисунок 3.18 - Зависимость интенсивности сигналов изотопов (I), нормированных на первое значение (I_0), от времени распыления раствора 3 мг/г обогащенного “кремния-28” в 1% HF.

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 $^{208}\text{Pb} \approx 50\%$. Схожая картина была получена при распылении раствора 3 мг/г обогащенного ^{28}Si в гидроксиде тетраметиламмония (Рисунок 3.19). Но интенсивности сигналов снижались более равномерно.

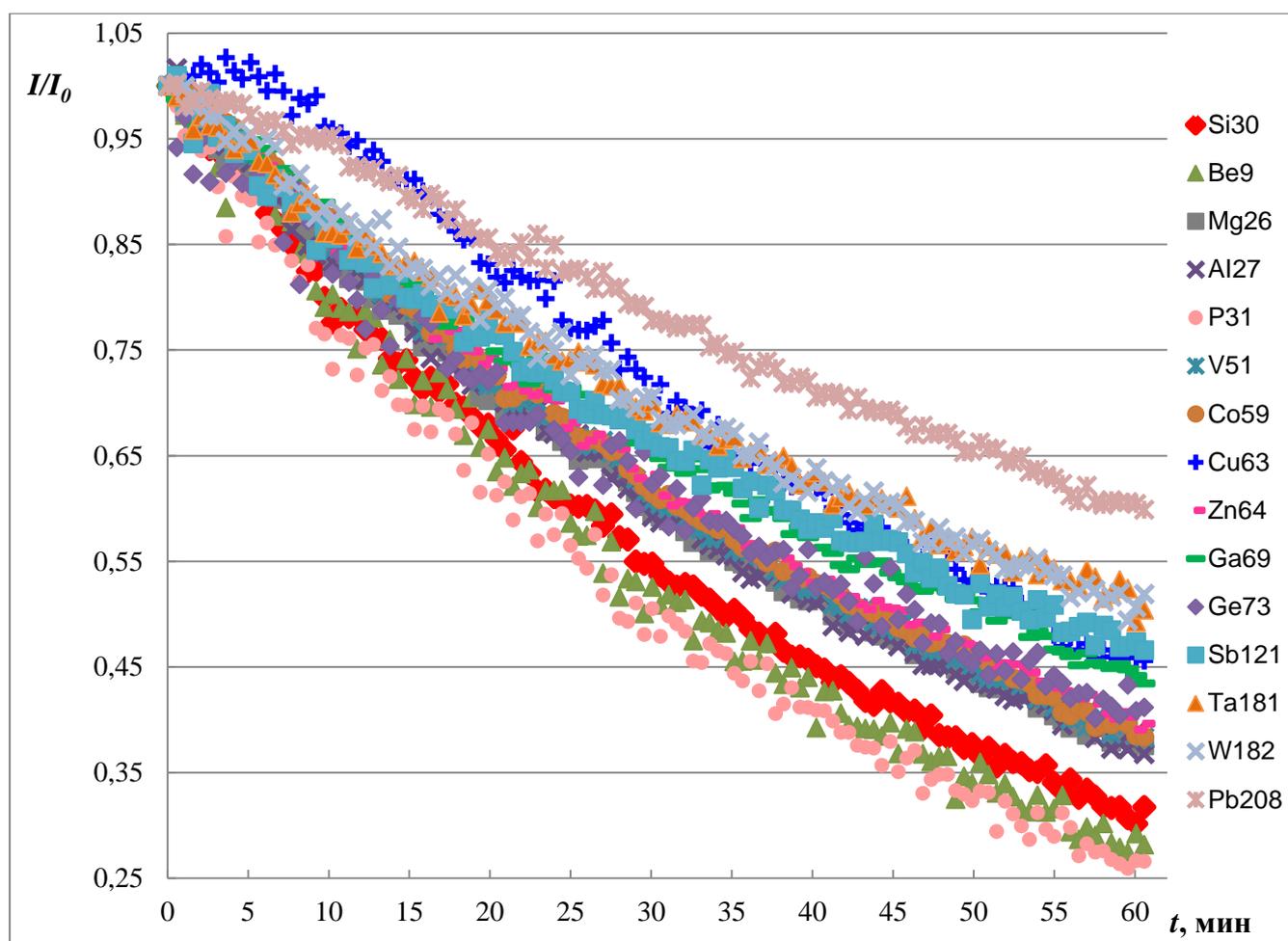


Рисунок 3.19 - Зависимость интенсивности сигналов изотопов (I), нормированных на первое значение (I_0), от времени распыления раствора 3 мг/г обогащенного “кремния-28” в ТМАН.

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 (Рисунок 3.20).

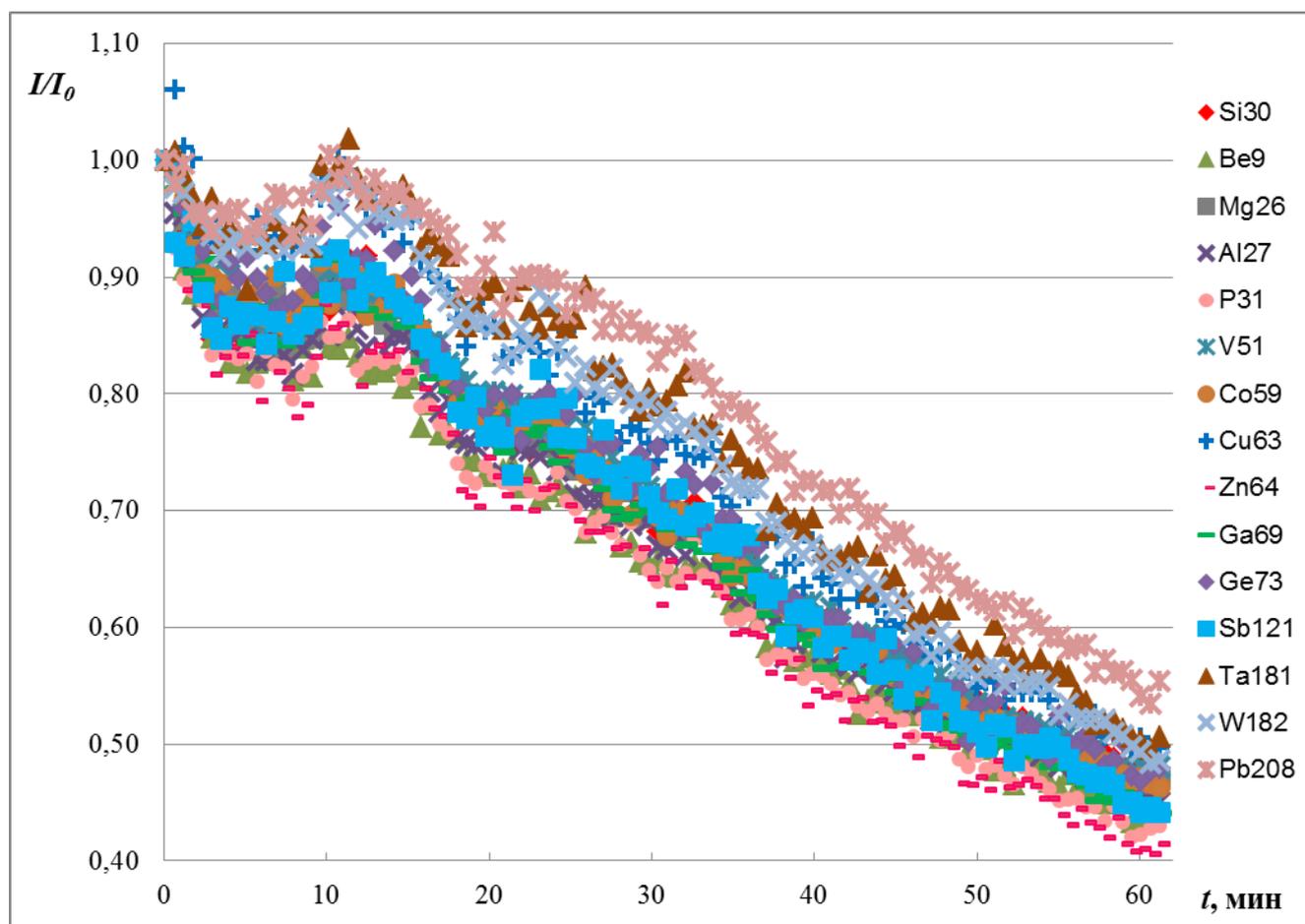


Рисунок 3.20 - Зависимость интенсивности сигналов изотопов (I), нормированных на первое значение (I_0), от времени распыления раствора 3 мг/г обогащенного “кремния-28” в NaOH.

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

Для исследованных элементов в растворах HF и TMAN наблюдается схожий характер подавления сигналов от суммарной концентрации кремния. Как уже отмечалось в п. 3.2, длительное время растворения проб в TMAN повышает риск загрязнения, поэтому нами была выбрана кислотная схема перевода проб “кремния-28” в раствор, как в виде поликристаллов, так и в виде тетрафторида. В обоих случаях в исследуемых растворах кремний находился в одной и той же форме в виде разбавленного раствора H_2SiF_6 . Зависимость интенсивности

сигналов ВС от времени распыления растворов с концентрацией $w(^{28}\text{Si}) = 3$ мг/г в растворе HF исследовали более подробно. На Рисунке 3.21 приведены зависимости во времени сигналов, нормированных на первое измерение, для 10, 30, 60 и 90 мин распыления такого раствора. Как следует из графика, коэффициент корреляции сигнала с атомной массой ВС растет со временем распыления (Рисунок 3.21 а). В первые 30 мин распыления корреляционная зависимость слабая ($r < 0.5$), но через 1.5 часа распыления становится сильной ($r > 0.9$). В то же время сила корреляционной зависимости сигнала с ПИ вначале средняя ($|r| \approx 0.6$) и падает со временем распыления (Рисунок 3.21 б) [109].

Как можно видеть из рисунков, основываясь только на теоретических данных *априори* предсказать, какой ВС наилучшим образом подходит для изотопного анализа высокообогащенного кремния, не представляется возможным, т.к. при высокой концентрации матрицы зависимость от массы и потенциала ионизации изменяется в процессе анализа.

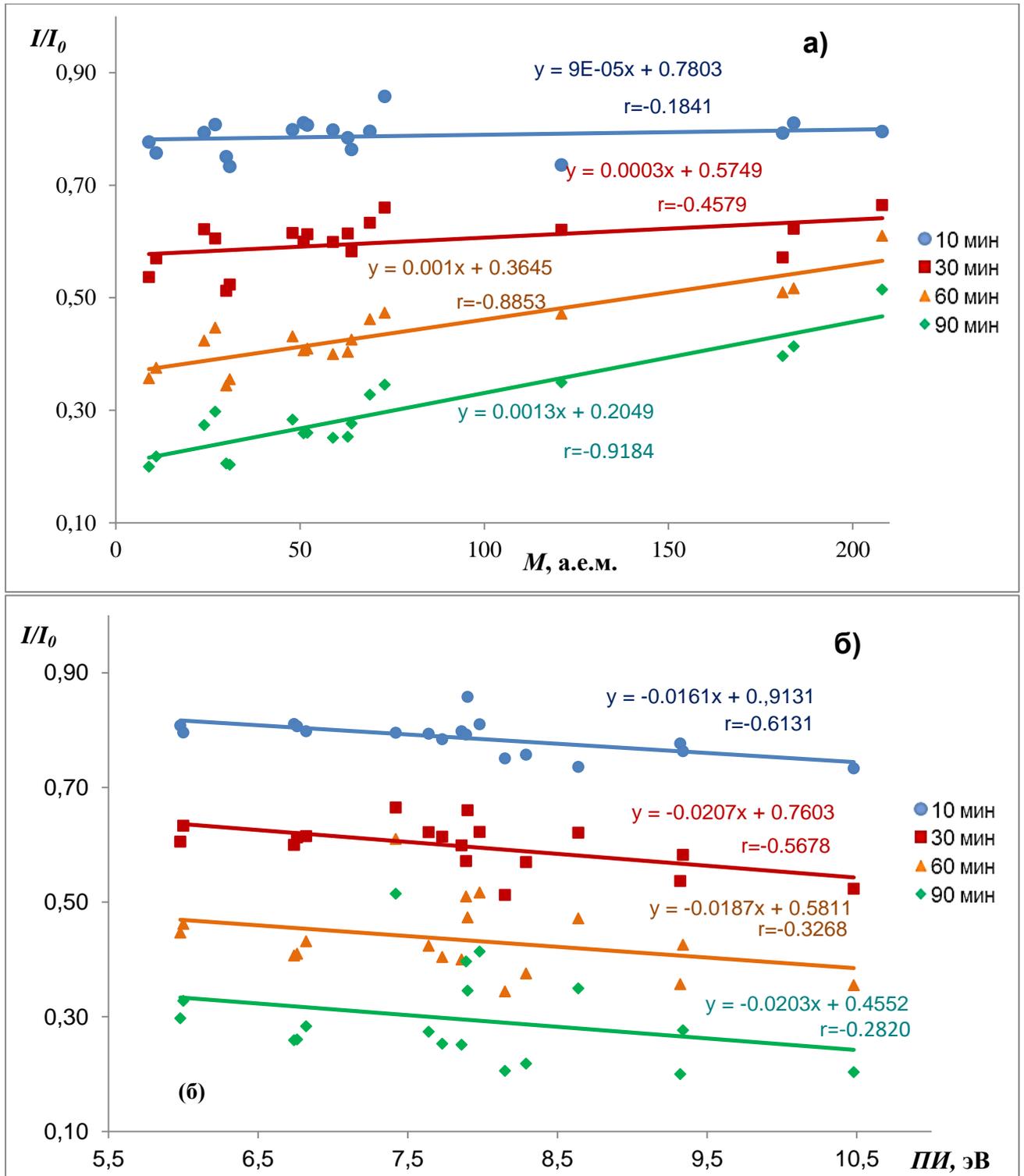


Рисунок 3.21 - Зависимость интенсивности сигналов изотопов (I), нормированных на первое значение (I_0), в растворе 3 мг/г обогащенного “кремния-28” от атомной массы элемента (а) и ПИ (б) при разном времени распыления.

3.6 Оценка показателей точности определения изотопных концентраций обогащенного “кремния-28” при использовании метода внутреннего стандарта

Стандартными приемами оценки правильности результатов измерений изотопных концентраций являются: сравнение результатов с результатами, полученными другими методами и анализ стандартных образцов состава.

Зависимость сходимости и правильности результатов измерений от использованного внутреннего стандарта определяли при измерении изотопного состава образца сравнения, аттестованного по методике, описанной в [44] и воспроизведенной в национальных метрологических институтах Канады и США (Таблице 3.4, Приложение 1) [59, 60].

Таблица 3.4 - Изотопный состав образца сравнения “кремния-28”

Образец	$C(^{28}\text{Si}), \%$	$C(^{29}\text{Si}), \%$	$C(^{30}\text{Si}), \%$
Si-28-22 Pr10.1.1.3	99.997653(17)	0.002199(16)	0.000148(2)

*) Примечание: В скобках приведена неопределенность последних знаков.

Для этого образец сравнения - обогащенный “кремний-28” (Таблица 2.12), по описанной ранее методике, переводили в раствор смесью азотной и фтороводородной кислот и определяли изотопный состав, используя в качестве ВС различные элементы. Интенсивность сигнала ^{28}Si в растворе 3мг/г устанавливали из параметров градуировочной зависимости. Для ее построения из исходного раствора образца сравнения “кремний-28” разбавлением 1% раствором HF готовили серию растворов ($N=10$) с концентрацией примесей: 0.0005, 0.001, 0.003, 0.005, 0.007, 0.010, 0.013, 0.0153, 0.017, 0.020 мг/г. Для каждого раствора регистрировали три спектра ($n=3$), начиная с раствора самой низкой концентрации.

Параметры линейного уравнения градуировочной зависимости рассчитывали в соответствии с рекомендациями [110, 111] по формулам:

$$a = \frac{n \sum w(^{28}\text{Si})_i \cdot {}^{28}I_i - \sum w(^{28}\text{Si})_i \cdot \sum {}^{28}I_i}{n \sum w(^{28}\text{Si})_i^2 - (\sum w(^{28}\text{Si})_i)^2}, \quad (3.9)$$

$$b = \frac{\sum w(^{28}\text{Si})_i^2 \cdot {}^{28}I_i - \sum w(^{28}\text{Si})_i \cdot \sum w(^{28}\text{Si})_i \cdot {}^{28}I_i}{n \sum w(^{28}\text{Si})_i^2 - (\sum w(^{28}\text{Si})_i)^2}, \quad (3.10)$$

Далее находили центр распределения выборки, используя среднее \bar{I} :

$$\bar{{}^{28}I} = \frac{\sum_{i=1}^n {}^{28}I_i}{n}, \quad (3.11)$$

и стандартное отклонение (S), имеющее размерность измеряемой величины:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ({}^{28}I_i - \bar{{}^{28}I})^2}{n-1}}, \quad (3.12)$$

Относительное стандартное отклонение (S_r) вычисляли по формуле:

$$S_r = \frac{S}{\bar{{}^{28}I}} \cdot 100\%, \quad (3.13)$$

Для линейного диапазона градуировочного графика вычисляли коэффициент корреляции r по формуле:

$$r = \frac{n \sum w(^{28}\text{Si})_i \cdot {}^{28}I_i - (\sum w(^{28}\text{Si})_i) \cdot (\sum {}^{28}I_i)}{\sqrt{[n \sum w(^{28}\text{Si})_i^2 - (\sum w(^{28}\text{Si})_i)^2] \cdot [n \sum {}^{28}I_i^2 - (\sum {}^{28}I_i)^2]}}, \quad (3.14)$$

Построение градуировочного графика с использованием метода внутреннего стандарта предполагает одновременное измерение нескольких аналитических сигналов – определяемого элемента (${}^{28}I$) и ВС (${}^{\text{BC}}I$), специально вводимого в пробу. При этом градуировочную зависимость принято строить не в абсолютных, а в относительных координатах:

$$\frac{{}^{28}I_i}{{}^{\text{BC}}I_i} = a \frac{w(^{28}\text{Si})_i}{w(\text{BC})_i} + b, \quad (3.15)$$

где a и b – коэффициенты градуировочного графика;

$w(\text{BC})_i$ – массовая концентрация ВС в исследуемом растворе;

${}^{BC}I_i$ - интенсивность сигнала ВС в исследуемом растворе.

Такой подход приводит к компенсации систематической составляющей погрешности и улучшению правильности результатов анализа. В нашем случае концентрация ВС постоянна, поэтому зависимость можно строить в координатах $w({}^{28}\text{Si})$. Для удобства, так как построение в относительных координатах не позволяет наглядно сравнить полученные значения для разных ВС, а также с методом обратного изотопного разбавления, было рассчитано значение занижения или завышения аналитического сигнала (D_i) внутреннего стандарта для каждой конкретной точки градуировочного графика:

$$D_i = \frac{{}^{BC}I_i}{{}^{BC}I_1}, \quad (3.16)$$

где:

${}^{BC}I_i$ - интенсивность сигнала ВС в i -ом градуировочном растворе;

${}^{BC}I_1$ - интенсивность сигнала ВС в первом градуировочном растворе.

Тогда интенсивность сигнала ${}^{28}\text{Si}$, нормированная на ВС будет рассчитываться по формуле:

$${}^{28}I_{BC}^* = \frac{{}^{28}I_i}{D_i}, \quad (3.17)$$

В Таблице 3.5 представлены исходные данные для построения градуировочного графика интенсивности аналитического сигнала изотопа ${}^{28}\text{Si}$ от его концентрации в растворе ${}^{28}I = a \cdot w({}^{28}\text{Si}) + b$, и его параметры в зависимости от выбранного ВС.

Таблица 3.5 - Параметры градуировочной зависимости интенсивности сигнала кремния с нормировкой на ВС

$C(^{28}\text{Si}), \text{мг/г}$	$^{28}\bar{I}, \text{имп/с}$	$S_r(^{28}\bar{I}), \%$	a	b	r
Без нормировки на ВС					
0.0005	$4.535 \cdot 10^6$	2	8877699757	-1790050	0.9996
0.0010	$8.516 \cdot 10^6$	2			
0.0031	$2.651 \cdot 10^7$	3			
0.0051	$4.343 \cdot 10^7$	1			
0.0072	$5.900 \cdot 10^7$	2			
0.0102	$8.597 \cdot 10^7$	1			
0,0133	$1.152 \cdot 10^8$	2			
0,0153	$1.357 \cdot 10^8$	2			
0,0174	$1.521 \cdot 10^8$	2			
0,0203	$1.809 \cdot 10^8$	3			
$C(^{28}\text{Si}), \text{мг/г}$	$^{28}I_{\text{BC}}^*$	$S_r(^{28}\bar{I}), \%$			
С нормировкой по ^9Be					
0,0005	$4.401 \cdot 10^6$	6	8418037777	-839638	0.9994
0,0010	$8.363 \cdot 10^6$	4			
0,0031	$2.668 \cdot 10^7$	5			
0,0051	$4.118 \cdot 10^7$	3			
0,0072	$5.578 \cdot 10^7$	5			
0,0102	$8.745 \cdot 10^7$	3			
0,0133	$1.089 \cdot 10^8$	3			
0.0153	$1.272 \cdot 10^8$	3			
0.0174	$1.482 \cdot 10^8$	3			
0.0203	$1.702 \cdot 10^8$	5			
С нормировкой по ^{26}Mg					
0.0005	$4.465 \cdot 10^6$	3	8710890277	-209955	0.9999
0.0010	$8.907 \cdot 10^6$	2			
0.0031	$2.712 \cdot 10^7$	2			
0.0051	$4.373 \cdot 10^7$	1			
0.0072	$6.267 \cdot 10^7$	2			
0.0102	$8.969 \cdot 10^7$	3			
0.0133	$1.135 \cdot 10^8$	4			
0.0153	$1.333 \cdot 10^8$	3			
0.0174	$1.500 \cdot 10^8$	1			
0.0203	$1.787 \cdot 10^8$	3			
С нормировкой по ^{31}P					
0.0005	$4.570 \cdot 10^6$	2			
0.0010	$9.166 \cdot 10^6$	4			
0.0031	$2.702 \cdot 10^7$	5			

$C(^{28}\text{Si}), \text{мг/г}$	$^{28}I_{\text{BC}}^*, \text{имп/с}$	$S_r(^{28}\bar{I}), \%$	a	b	r
0.0051	$4.534 \cdot 10^7$	3	9131776213	-1546050	0.9995
0.0072	$6.001 \cdot 10^7$	6			
0.0102	$9.299 \cdot 10^7$	3			
0.0133	$1.172 \cdot 10^8$	8			
0.0153	$1.373 \cdot 10^8$	5			
0.0174	$1.580 \cdot 10^8$	5			
0.0203	$1.865 \cdot 10^8$	4			
С нормировкой по ^{59}Co					
0.0005	$4.494 \cdot 10^6$	3	8830168090	-712162	0.9999
0.0010	$8.754 \cdot 10^6$	1			
0.0031	$2.694 \cdot 10^7$	2			
0.0051	$4.372 \cdot 10^7$	2			
0.0072	$6.169 \cdot 10^7$	1			
0.0102	$8.978 \cdot 10^7$	2			
0.0133	$1.160 \cdot 10^8$	1			
0.0153	$1.341 \cdot 10^8$	1			
0.0174	$1.534 \cdot 10^8$	2			
0.0203	$1.794 \cdot 10^8$	2			
С нормировкой по ^{63}Cu					
0.0005	$4.592 \cdot 10^6$	2	8741376326	87491	0.9999
0.0010	$9.264 \cdot 10^6$	3			
0.0031	$2.708 \cdot 10^7$	1			
0.0051	$4.524 \cdot 10^7$	1			
0.0072	$6.240 \cdot 10^7$	2			
0.0102	$9.063 \cdot 10^7$	2			
0.0133	$1.143 \cdot 10^8$	3			
0.0153	$1.339 \cdot 10^8$	1			
0.0174	$1.514 \cdot 10^8$	2			
0.0203	$1.791 \cdot 10^8$	2			
С нормировкой по ^{64}Zn					
0.0005	$4.586 \cdot 10^6$	6	8888165	989742	0.9999
0.0010	$8.923 \cdot 10^6$	3			
0.0031	$2.797 \cdot 10^7$	4			
0.0051	$4.393 \cdot 10^7$	3			
0.0072	$6.066 \cdot 10^7$	2			
0.0102	$8.566 \cdot 10^7$	2			
0.0133	$1.101 \cdot 10^8$	2			
0.0153	$1.295 \cdot 10^8$	3			
0.0174	$1.451 \cdot 10^8$	4			
0.0203	$1.697 \cdot 10^8$	4			

$C(^{28}\text{Si}), \text{мг/г}$	$^{28}I_{\text{вс}}^*$, имп/с	$S_r(^{28}\bar{I}), \%$	a	b	r
С нормировкой по ^{69}Ga					
0.0005	$4.623 \cdot 10^6$	2	8646845102	560452	0.9999
0.0010	$9.035 \cdot 10^6$	3			
0.0031	$2.735 \cdot 10^7$	2			
0.0051	$4.401 \cdot 10^7$	2			
0.0072	$6.389 \cdot 10^7$	1			
0.0102	$9.076 \cdot 10^7$	2			
0.0133	$1.137 \cdot 10^8$	1			
0.0153	$1.337 \cdot 10^8$	3			
0.0174	$1.509 \cdot 10^8$	2			
0.0203	$1.757 \cdot 10^8$	2			
С нормировкой по ^{73}Ge					
0.0005	$4.596 \cdot 10^6$	4	8639761158	-370425	0.9998
0.0010	$8.829 \cdot 10^6$	2			
0.0031	$2.701 \cdot 10^7$	1			
0.0051	$4.261 \cdot 10^7$	2			
0.0072	$6.118 \cdot 10^7$	3			
0.0102	$8.796 \cdot 10^7$	3			
0.0133	$1.141 \cdot 10^8$	2			
0.0153	$1.306 \cdot 10^8$	3			
0.0174	$1.518 \cdot 10^8$	2			
0.0203	$1.751 \cdot 10^8$	2			
С нормировкой по ^{121}Sb					
0.0005	$4.620 \cdot 10^6$	3	8436689347	933038	1.0000
0.0010	$9.075 \cdot 10^6$	2			
0.0031	$2.735 \cdot 10^7$	1			
0.0051	$4.437 \cdot 10^7$	1			
0.0072	$6.245 \cdot 10^7$	2			
0.0102	$8.743 \cdot 10^7$	2			
0.0133	$1.124 \cdot 10^8$	1			
0.0153	$1.305 \cdot 10^8$	1			
0.0174	$1.479 \cdot 10^8$	2			
0.0203	$1.718 \cdot 10^8$	1			
С нормировкой по ^{181}Ta					
0.0005	$4.604 \cdot 10^6$	2	8403390770	1624014	0.9999
0.0010	$9.061 \cdot 10^6$	2			
0.0031	$2.859 \cdot 10^7$	3			
0.0051	$4.624 \cdot 10^7$	1			
0.0072	$6.223 \cdot 10^7$	2			
0.0102	$8.783 \cdot 10^7$	3			
0.0133	$1.140 \cdot 10^8$	3			

$C(^{28}\text{Si}), \text{мг/г}$	$^{28}I_{\text{BC}}^*, \text{имп/с}$	$S_r(^{28}\bar{I}), \%$	a	b	r
0.0153	$1.301 \cdot 10^8$	2			
0.0174	$1.469 \cdot 10^8$	2			
0.0203	$1.722 \cdot 10^8$	2			
С нормировкой по ^{208}Pb					
0.0005	$4.519 \cdot 10^6$	5	7979363383	1994096	0.9997
0.0010	$8.697 \cdot 10^6$	3			
0.0031	$2.715 \cdot 10^7$	2			
0.0051	$4.415 \cdot 10^7$	2			
0.0072	$6.076 \cdot 10^7$	3			
0.0102	$8.356 \cdot 10^7$	4			
0.0133	$1.091 \cdot 10^8$	2			
0.0153	$1.255 \cdot 10^8$	2			
0.0174	$1.402 \cdot 10^8$	3			
0.0203	$1.622 \cdot 10^8$	1			

Интенсивность сигнала основного изотопа в растворах с высокой концентрацией обогащенного “кремния-28” не регистрировали, а вычисляли исходя из его массовой концентрации в растворе, по уравнению (3.3). Сигналы изотопов ^{29}Si и ^{30}Si , измеренные в растворах с концентрацией 3 мг/г “кремния-28”, нормировали на интенсивность сигналов ВС аналогично формуле (3.17), после чего вычитали уровень фона. Изотопный состав определяли по формуле (3.8).

Отклонение молярной массы “кремния-28” от идеального, обогащенного до 100% материала, обуславливается суммарным вкладом изотопов ^{29}Si и ^{30}Si , поэтому концентрация основного изотопа ^{28}Si является наиболее важной характеристикой материала. Результаты измерения концентрации основного изотопа в образце сравнения относительно разных ВС представлены в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Результаты измерения концентрации основного изотопа в образце сравнения при использовании метода обратного изотопного разбавления и относительно внутренних стандартов

Тип измерения	BC	ПИ, эВ [112]	²⁸ Si			Эмпирические значения критерия Стьюдента	<i>t</i> _{крит} при <i>P</i> =0.95 и <i>df</i> =7
			<i>C</i> , ат.%	2 <i>s</i> ×1000	$\Delta = \left \frac{C_{\text{найд}} - C_{\text{опорн.}}}{C_{\text{опорн.}}} \right \times 1000$		
Опорное значение	-	-	99.997653	0.017	-	-	2.36
Обратное изотопное разбавление	Si-nat	8.15	99.99696	1.15	0.69	1.19	
Внутренний стандарт	¹²¹ Sb	8.64	99.99766	0.20	0.01	0.07	
	¹²³ Sb		99.99765	0.21	0.01	0.07	
	⁶³ Cu	7.73	99.99775	0.24	0.10	0.79	
	⁶⁵ Cu		99.99779	0.03	0.14	5.50	
	⁵⁹ Co	7.86	99.99799	0.24	0.34	2.73	
	⁹ Be	9.32	99.99731	0.29	0.34	2.31	
	⁶⁹ Ga	6.00	99.99803	0.33	0.38	2.24	
	⁷¹ Ga		99.99806	0.43	0.41	1.86	
	¹⁸¹ Ta	7.89	99.99811	0.20	0.46	4.42	
	⁷³ Ge	7.90	99.99816	0.26	0.50	3.80	
	²⁴ Mg	7.64	99.99817	0.32	0.51	3.16	
	²⁶ Mg		99.99817	0.41	0.52	2.48	
	²⁰⁷ Pb	7.42	99.99830	0.24	0.65	5.25	
	²⁰⁸ Pb		99.99829	0.13	0.64	9.26	
⁶⁴ Zn	9.34	99.99614	0.48	1.51	6.20		
³¹ P	10.48	99.99573	0.13	1.92	27.94		

Примечания:

Si-nat – кремний природного изотопного состава;

s – среднеквадратичное отклонение сходимости (*n*=5);

*C*_{опорн.} – аттестованное значение содержания изотопа ²⁸Si в образце сравнения;

$C_{\text{найд}}$ – найденное значение содержания ^{28}Si при измерении с использованием метода обратного изотопного разбавления или внутреннего стандарта.

Как видно из таблицы, использование большинства из исследованных элементов в качестве внутреннего стандарта для коррекции результатов на изменение чувствительности прибора в процессе измерения позволяет в 3-5 раз снизить среднеквадратичное отклонение сходимости результатов измерений (s), по сравнению с методом обратного изотопного разбавления. Наибольшее снижение систематической составляющей погрешности измерения изотопного состава (Δ) почти в 7 и 70 раз по сравнению с методом обратного изотопного разбавления получено при расчетах относительно меди и сурьмы соответственно.

3.7 Оценка неопределенности результатов измерения изотопного состава кремния

Оценку метрологических характеристик разработанной методики анализа при использовании ВС проводили в соответствии с рекомендациями [113, 114, 115]. Строили диаграмму «причина-следствие» для выявления всех источников неопределенности, влияющих на конечный результат (Рисунок 3.22).

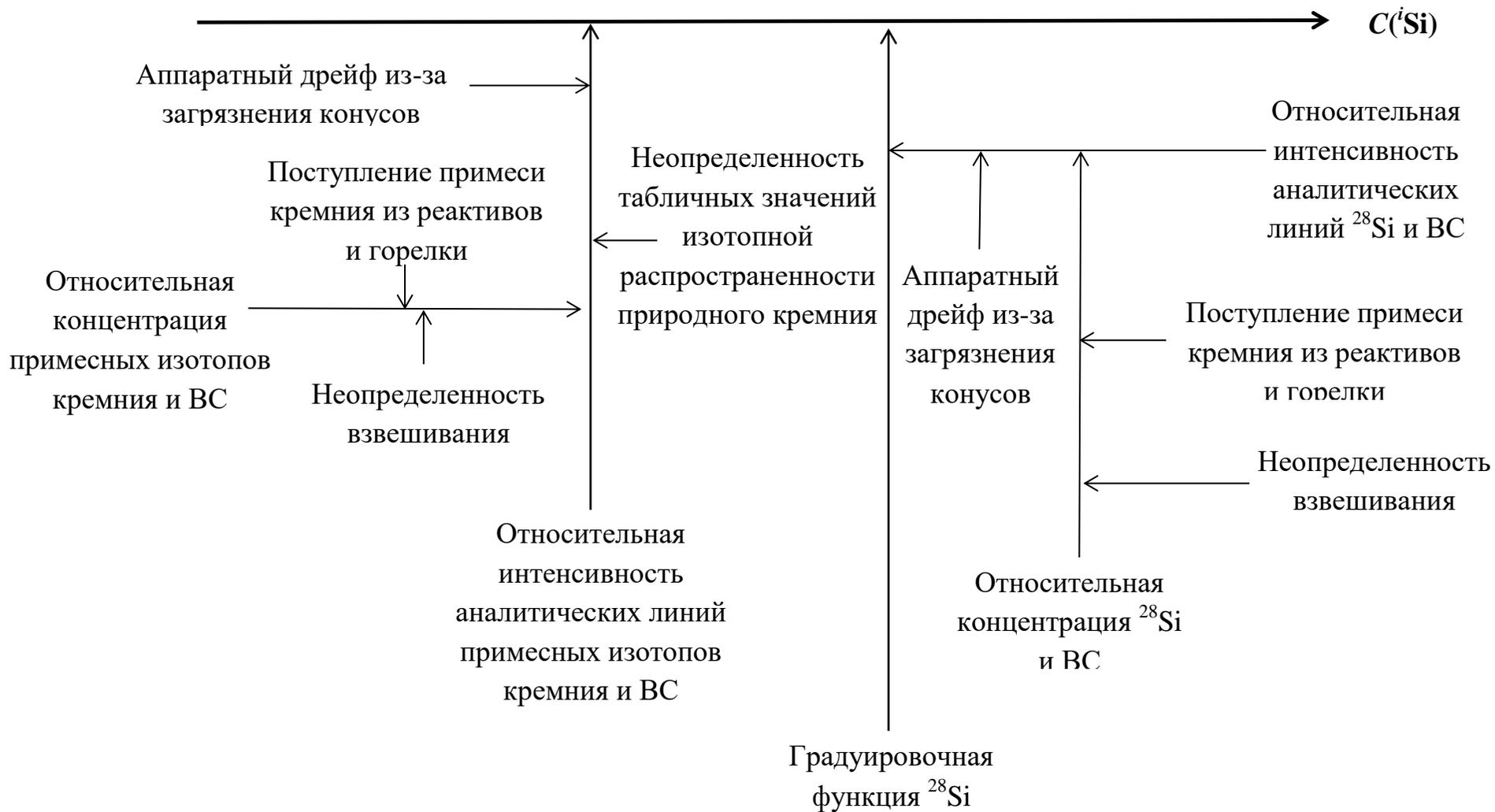


Рисунок 3.22 - Диаграмма «причина-следствие».

Как видно из схемы анализа, представленной на Рисунке 3.6, определение концентрации изотопов включает два этапа: расчет интенсивности сигнала основного изотопа по параметрам градуировочной зависимости в растворах с $w(^{28}\text{Si}) = 3$ мг/г и измерение интенсивности примесных изотопов в этих растворах с корректировкой матричных помех методом внутреннего стандарта.

Неопределенность, вносимая на этапе **определения интенсивности сигнала основного изотопа кремния** из параметров градуировочной зависимости (уравнение 2), будет включать в себя составляющие неопределенности, вносимые на стадии приготовления растворов проб и построения градуировочного графика, а также неопределенность измерения изотопного состава образца сравнения.

Приготовление растворов проб

Взвешивание образцов проводили на весах фирмы «Sartorius» A200S. В документации указано максимальное стандартное отклонение повторяемости показаний 0.0001 г. Стандартную неопределенность типа В рассчитывали исходя из предположения о прямоугольном распределении $\frac{0.0002}{\sqrt{3}}$.

$$u(m) = \frac{0.0002}{\sqrt{3}} = 0.00012, \quad (3.18)$$

Эту величину следует учесть как при взвешивании навески кремния, так и при взвешивании конечного раствора. Поскольку каждое взвешивание является независимым наблюдением, вклад относительной стандартной неопределенность взвешивания будет равен [115]:

$$u_r(m) = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m_2}\right)^2}, \quad (3.19)$$

где m_1 – масса навески, а m_2 – конечного раствора.

Например при массе навесок кремния = 0.2000 г и массе конечных растворов = 4.0000 г. Относительная стандартная неопределенность приготовления растворов, связанная с взвешиванием, будет составлять $6 \cdot 10^{-4}$.

При переводе обогащенного $^{28}\text{SiF}_4$ в раствор возможны потери кремния вследствие проскока пузырьков газа. Для исключения неопределенности измерения объема шприца, а также для учета потерь на стадии пробоотбора, полученные концентрации обогащенного кремния определяли относительно раствора образца сравнения, приготовленного весовым методом и строили отдельный градуировочный график для каждой пробы $^{28}\text{SiF}_4$.

Неопределенность табличных значений изотопной распространенности природного кремния

Неопределенность изотопной распространенности природного кремния учитывали, исходя из неопределенности его табличного значения по данным ИЮПАК [116]. Относительную стандартную неопределенность для ^{30}Si можно представить следующим образом:

$$u_r(C(^{30}\text{Si})_{\text{таб}}) = \frac{u(C(^{30}\text{Si})_{\text{таб}})}{C(^{30}\text{Si})_{\text{таб}}}, \quad (3.20)$$

Относительная стандартная неопределенность ^{30}Si , связанная с измерением изотопного состава образца сравнения, будет составлять $3 \cdot 10^{-3}$.

Построение градуировочного графика

Источниками неопределенности построения градуировочной зависимости являются случайные составляющие неопределенности измерения выходной величины и неопределенности, связанные с приготовлением градуировочных растворов. Однако метод наименьших квадратов предполагает, что неопределенность значений ординат значительно выше, чем неопределенность значений абсцисс [115]. В таком случае неопределенность, обусловленная приготовлением градуировочных растворов с добавкой ВС, будет очень мала и ей можно пренебречь.

$$u(^{28}I) = S_{(I,C_i)} = SE_y \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(w(^{28}\text{Si})_i - \overline{w(^{28}\text{Si})})^2}{\sum (w(^{28}\text{Si})_i - \overline{w(^{28}\text{Si})})^2}}, \quad (3.21)$$

где SE_y - стандартная неопределенность регрессии.

Тогда вклад относительной неопределенности, связанной с градуировочной зависимостью будет равен:

$$u_r(^{28}I) = \frac{u(^{28}I)}{^{28}I}, \quad (3.22)$$

где ^{28}I – интенсивность сигнала изотопа ^{28}Si в растворе с $w(^{28}\text{Si}) = 3$ мг/г, рассчитанная из параметров градуировочного уравнения.

Как можно видеть, основным источником неопределенности **определения интенсивности сигнала основного изотопа кремния** будет стандартная неопределенность нового наблюдения $^{28}I_m$ при заданной концентрации (3 мг/г) [118]:

Неопределенность, связанная с **измерением интенсивностей примесных изотопов кремния** на растворах с высоким содержанием матрицы, также будет включать себя неопределенность взвешивания растворов ВС, неопределенность измерения изотопного состава образца сравнения и случайную составляющую неопределенности измерения выходной величины изотопов кремния.

Относительное стандартное отклонение сходимости интенсивности сигналов изотопов ^{28}Si и ^{29}Si составляло $S_r=0.01$, а для наиболее слабого сигнала изотопа ^{30}Si - $S_r=0.05$. Т.к. стандартные неопределенности типа В, обусловленные неопределенностью измерения изотопного состава образца сравнения и вносимые на стадии приготовления растворов, малы по сравнению неопределенностью измерения интенсивности аналитических сигналов, то неопределенности измерения концентрации каждого изотопа определялись случайной природой и оценивались по типу А.

Неопределенности измерения концентрации каждого изотопа кремния.

Изотопный состав определяли по формуле (3.8). Соответствующие стандартные неопределенности измерения концентрации каждого изотопа были рассчитаны согласно общей формуле (3.24).

$$u(C({}^i\text{Si})) = \sqrt{\sum_{28}^{30} \left(\frac{\partial C({}^i\text{Si})}{\partial I} \right)^2 \cdot (u({}^iI))^2}, \quad (3.23)$$

по формулам (3.23а, b и c):

$$u(C({}^{28}\text{Si})) = \sqrt{\left(\frac{{}^{29}I + {}^{30}I}{({}^{28}I + {}^{29}I + {}^{30}I)^2} \right)^2 \cdot {}^{28}s^2 + \left(\frac{{}^{28}I}{({}^{28}I + {}^{29}I + {}^{30}I)^2} \right)^2 \cdot {}^{29}s^2 + \left(\frac{{}^{28}I}{({}^{28}I + {}^{29}I + {}^{30}I)^2} \right)^2 \cdot {}^{30}s^2}, \quad (3.23a)$$

$$u(C({}^{29}\text{Si})) = \sqrt{\left(\frac{{}^{28}I + {}^{30}I}{({}^{28}I + {}^{29}I + {}^{30}I)^2} \right)^2 \cdot {}^{29}s^2 + \left(\frac{{}^{29}I}{({}^{28}I + {}^{29}I + {}^{30}I)^2} \right)^2 \cdot {}^{28}s^2 + \left(\frac{{}^{29}I}{({}^{28}I + {}^{29}I + {}^{30}I)^2} \right)^2 \cdot {}^{30}s^2}, \quad (3.23b)$$

$$u(C({}^{30}\text{Si})) = \sqrt{\left(\frac{{}^{28}I + {}^{29}I}{({}^{28}I + {}^{29}I + {}^{30}I)^2} \right)^2 \cdot {}^{30}s^2 + \left(\frac{{}^{30}I}{({}^{28}I + {}^{29}I + {}^{30}I)^2} \right)^2 \cdot {}^{28}s^2 + \left(\frac{{}^{30}I}{({}^{28}I + {}^{29}I + {}^{30}I)^2} \right)^2 \cdot {}^{29}s^2}, \quad (3.23c)$$

Для удобства написания формул произведены замены обозначения: $s(I({}^i\text{Si})) \equiv {}^i s$. Где ${}^{28}s = u({}^{28}I)$ - вклад неопределенности, связанной с градуировочной зависимостью, а ${}^{29}s$ и ${}^{30}s$ среднеквадратичные отклонения измеренных в растворе с этой концентрацией интенсивностей изотопов 29 и 30, нормированных на ВС.

Расширенную неопределённость $C({}^i\text{Si})$ ($U(C({}^i\text{Si}))$) рассчитывали умножением суммарной стандартной неопределённости на коэффициент охвата:

$$U(C({}^i\text{Si})) = k \cdot u_c(C({}^i\text{Si})), \quad (3.24)$$

где k – коэффициент охвата.

$$k = t_p(v_{eff}), \quad (3.25)$$

где $t_p(v_{eff})$ - квантиль распределения Стьюдента с эффективным числом степеней свободы v_{eff} и доверительной вероятностью P [118].

$$v_{eff} = \frac{u(C({}^i\text{Si}))^4}{\sum \frac{u({}^iI)^4}{n-1} \left(\frac{\partial C({}^i\text{Si})}{\partial I} \right)^4}, \quad (3.26)$$

При $\nu_{eff}=6$ и $P=0.95$ значение $k=2.44$.

Полученные данные представлены в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 - Результаты расчёта $u(C(^iSi))$ и $U(C(^iSi))$

Изотоп	C, ат.%	$u(C(^iSi))$, ат.%	$U(C(^iSi))$, ат.%
28	99.99766	0.00010	0.00024
29	0.00219	0.00010	0.00024
30	0.00015	0.00001	0.00002

3.8 Проверка правильности результатов анализа и метрологическая прослеживаемость результатов измерений

Метрологическая прослеживаемость результатов измерений

Метрологическую прослеживаемость средств измерения и испытательного оборудования устанавливали посредством поверки и аттестации оборудования в процессе эксплуатации, которые осуществлялись аккредитованными в установленном порядке организациями.

В качестве ВС использовались элементы, вводимые в виде многоэлементных стандартных растворов фирмы «HIGH-PURITY STANDARDS», имеющих аккредитацию на соответствие ISO/IEC 17025 (сертификат аккредитации AT-1529).

Образец сравнения Si-28-22 Pr10.1.1.3 аттестован по методике [44] с использованием образца кремния природного изотопного состава WASO 17 (Таблица 3.8) и синтетических смесей обогащенных изотопов кремния, аттестованных относительно международного стандарта кремния IRMM-018 [118].

Таблица 3.8 - Результаты измерения изотопного состава WASO17 [120].

Образец	$C(^{28}\text{Si})$, ат.%	$C(^{29}\text{Si})$, ат.%	$C(^{30}\text{Si})$, ат.%
WASO 17	92.22968(22)	4.68316(16)	3.08716(16)

*) Примечание: В скобках приведена неопределенность последних знаков.

Проверка правильности результатов анализа обогащенного $^{28}\text{SiF}_4$

В отсутствие стандартных образцов проверку правильности результатов анализа газообразного обогащенного $^{28}\text{SiF}_4$ осуществляли сопоставлением результатов, полученных методом МС-ИСП, с результатами, полученными методом масс-спектрометрии с электронной ионизацией (АО “Электрохимический завод”, (ЭХЗ), г. Зеленогорск) (Таблица 3.9). О возможности применения методики МК-МС-ИСП [44] 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.

Таблица 3.9 - Сравнение результатов изотопного анализа $^{28}\text{SiF}_4$ методами масс-спектрометрии с электронной ионизацией (ЭХЗ) и МС-ИСП высокого разрешения (ИХВВ) для партии Si28-34Pr3. В скобках указана величина расширенной неопределенности последних значащих цифр

Партия/ баллон	Изотоп	ЭХЗ	ИХВВ РАН*
		С, ат.%(u=1s)	С, ат.%(u=1s)
34Pr3.1/ В#10-53	28	99.997 74(7)	99.997 61(11)
	29	0.002 23(7)	0.002 37(11)
	30	0.000 030(6)	0.000 02(1)
34Pr3.2/ В#21-53	28	99.997 50(7)	99.997 87(22)
	29	0.002 47(7)	0.002 13(22)
	30	0.000 030(16)	0.000 02(1)

Партия/ баллон	Изотоп	ЭХЗ	ИХВВ РАН*
		С, ат.% (u=1s)	С, ат.% (u=1s)
34Pr3.3/ В#782-53	28	99.997 84(7)	99.997 77(11)
	29	0.002 13(7)	0.002 21(11)
	30	0.000 030(16)	0.000 02(1)
34Pr3.4/ В#299-53	28	99.997 56(7)	99.997 46(10)
	29	0.002 41(7)	0.002 53(10)
	30	0.000 030(16)	0.000 01(1)
34Pr3.5/ В#781-53	28	99.997 84(7)	99.997 69(13)
	29	0.002 13(7)	0.002 26(12)
	30	0.000 030(16)	0.000 05(2)
34Pr3.6/ В#700-53	28	99.997 19(7)	99.997 10(10)
	29	0.002 78(7)	0.002 86(9)
	30	0.000 030(16)	0.000 04(2)

Примечание: *) - данная методика.

Проверка правильности результатов анализа обогащенного “кремния-28”

В Таблице 3.10 представлено сопоставление результатов изотопного анализа обогащенных образцов “кремния-28”, полученных методом МС-ИСП по данной методике, с результатами, полученными методом изотопного разбавления на многоколлекторном МС-ИСП (Федеральный физико-технический центр (РТВ), Германия) [121].

Таблица 3.10 - Сравнение результатов измерений изотопного состава “кремния-28” для партий Si28-31 и Si28-33. В скобках указана величина расширенной неопределенности последних значащих цифр

Партия	Изотоп	РТВ	ИХВВ РАН*
		С, ат.% (u=1s)	С, ат.% (u=1s)
Si28-31	28	99.998 550 1(40)	99.998 52(8)
	29	0.001 426 4(39)	0.001 46(8)
	30	0.000 023 38(75)	0.000 02(1)
Si28-33	28	99.997 624(19)	99.997 70(8)
	29	0.002 357(24)	0.002 28(8)
	30	0.000 0197(78)	0.000 02(1)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из таблиц, результаты измерения изотопного состава по разработанной в ИХВВ РАН методике с использованием внутреннего стандарта в пределах неопределенности измерений совпадают с результатами масс-спектрометрии с электронной ионизацией для газообразного $^{28}\text{SiF}_4$ и с результатами МК-МС-ИСП, полученными для целевого “кремния-28”. Это может служить доказательством правильности методики в приложении к анализу этих объектов. Хорошая согласованность изотопного состава исходного $^{28}\text{SiF}_4$ с результатами изотопного анализа целевого продукта свидетельствует об отсутствии значимого разбавления в технологической цепочке получения поликристаллического “кремния-28”.

То обстоятельство, что наиболее подходящим ВС при изотопном анализе обогащенного кремния оказалась сурьма, может объясняться тем, что при высокой концентрации матрицы снижается степень ионизации атомов Sb, вследствие более высокого ПИ по сравнению с Si, но это компенсируется более высоким пропусканием ионов Sb^+ по сравнению с Si^+ за счет меньшего

рассеяния тяжелых ионов в интерфейсе масс-спектрометра. Это не соответствует рекомендациям выбора ВС по близости масс и/или энергии ионизации к определяемому элементу. Но это согласуется с данными других работ, в которых отмечается, что элементы близкие по массе и химическим свойствам, не всегда являются подходящими ВС, например: никель для определения концентрации железа [122], родий для определения серебра [123] и магний при изотопном анализе кремния [22, 124].

Нормировка аналитических сигналов изотопов кремния на аналитические сигналы рекомендованного в качестве внутреннего стандарта магния [58], характеризующегося близостью атомной массы, но более низким ПИ, приводит к небольшому улучшению правильности по сравнению с внешним стандартом. А использование в качестве ВС соседнего по атомной массе фосфора с высоким ПИ дает наибольшее отклонение результата от опорного значения.

Большое различие в результатах измерений изотопного состава обогащенного “кремния-28” при использовании в качестве ВС элементов с близкими атомными массами, но значительно отличающимися по ПИ (Cu и Zn), а также отличающихся по массе, но близких по потенциалам ионизации (Be и Zn), свидетельствует о необходимости индивидуального подбора внутреннего стандарта для конкретной конфигурации масс-спектрометра и конкретной матрицы с целью снижения матричных помех при МС-ИСП анализе.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние спектральных помех при изотопном анализе обогащенного кремния. Показано, что при анализе обогащенного материала наибольшую сложность представляет измерение аналитического сигнала изотопа ^{29}Si вследствие высокой интенсивности пика $^{28}\text{SiH}^+$. Подобраны оптимальные концентрации исследуемых растворов, условия функционирования плазмы и детектирования сигналов, позволяющие исключить влияние всех спектральных помех.

2. Впервые для минимизации необратимых неспектральных помех при изотопном анализе высокообогащенного “кремния-28” применен метод внутреннего стандарта в варианте, традиционном для элементного анализа.

3. Впервые для метода МС-ИСП изучена зависимость интенсивности сигналов изотопов кремния и элементов, выбранных в качестве ВС, от реагента, использованного для перевода кремния в раствор, концентрации матрицы кремния в растворе и от времени распыления. Установлено, что величина матричного подавления определяется в основном атомной массой элемента, но при анализе растворов с высоким содержанием матрицы проявляется зависимость от первого потенциала ионизации элемента.

4. Применение нормировки на внутренний стандарт позволяет до 6 раз снизить стандартное отклонение сходимости измерения концентрации основного изотопа и до 70 раз отклонение от опорного значения по сравнению с методикой обратного изотопного разбавления. Установлено, что при изотопном анализе кремния на масс-спектрометре ELEMENT2 наибольшее снижение систематической составляющей погрешности измерения изотопного состава получено при использовании сурьмы в качестве внутреннего стандарта.

5. Разработана методика изотопного анализа с использованием внутреннего стандарта, позволяющая определять изотопный состав кремния и исходного терафторида, обогащенных изотопом – 28, с пределами обнаружения по «примесным» изотопам $n \cdot 10^{-5}$ ат.% на одноколлекторном масс-спектрометре

высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой. При степени обогащения 99.9975 ат.% расширенная неопределенность измерения основного изотопа составляет $u(C(^{28}\text{Si}))=0.0001$ ат.%. Разработанная методика позволяет оперативно на одном приборе проводить аналитический мониторинг процесса превращения обогащенного $^{28}\text{SiF}_4$ в поликристаллический “кремний-28”.

6. Разработанная методика позволила оптимизировать процесс получения поликристаллического моноизотопного “кремния-28” в международном проекте по созданию нового эталона массы «Килограмм-3». В данном проекте был изготовлен монокристалл “кремния-28” и получено наиболее точное значение числа Авогадро, опубликованное Комитетом по данным для науки и техники (CODATA), в 2017 году $N_A = 6.022\,140\,758(62) \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность сотрудникам ИХВВ РАН: научному руководителю в.н.с., к.х.н. А.М. Потапову за помощь в проведении исследований и работе над диссертацией, чл.-корр. РАН, д.х.н. Буланову А.Д. за многолетнюю поддержку в работе, д.х.н. В.А. Крылову, д.х.н. А.Ю. Созину, к.т.н. Л.Б. Нуштаевой за ценные замечания и советы по оформлению диссертационной работы, к.х.н. О.Ю. Трошину за предоставленные образцы и обсуждение результатов.

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. Inyushkin A.V., Taldenkov A. N., Gibin A. M., Gusev A. V., Pohl H.-J. On the isotope effect in thermal conductivity of silicon // Phys. Stat. Sol. (C) 1. 2004. № 11. P. 2995–2998.
4. Mazzocchi V., Sennikov P. G., Bulanov A. D., Churbanov M. F., Bertrand B., Hutin L., Barnes J. P., Drozdov M. N., Hartmann J. M., Sanquer M. 99.992% ^{28}Si CVD-grown epilayer on 300 mm substrates for large scale integration of silicon spin qubits // Journal of Crystal Growth. 2019. V. 509. P. 1-7.
5. Itoh K.M., Watanabe H. Isotope engineering of silicon and diamond for quantum computing and sensing applications // MRS Commun. 2014. V. 4. № 4. P. 143-157.
6. Steger M., Saeedi K., Thewalt M.L.W., Morton J.J.L., Riemann H., Abrosimov N.V., Becker P., Pohl H.-J. Quantum information storage for over 180 s using donor spins in a ^{28}Si "semiconductor vacuum" // Pohl. Science. 2012. V. 336. № 6086. P. 1280-1283.
7. Sabbagh D., Massa L., Amitonov S. V., Boter J. M., Droulers G., Eenink H. G. J., Veldhorst M., Vandersypen L. M. K., Scappucci G. (). Quantum transport properties of industrial $^{28}\text{Si}/^{28}\text{SiO}_2$ // Physical Review Applied. 2019. V. 12. № 1. P. 014013.
8. Чередниченко С. А. 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.

9. 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.
10. 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. № 3. P. 269-273.
11. 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.
12. Fujii K, Waseda A, Kuramo N, Mizushima S, Becker P, Bettin H, Nicolaus A, Kuetgens U, Valkiers S, Taylor P, De Bievre P, Mana G, Massa M, Matyi R. Present status of the Avogadro constant determination from silicon crystals with natural isotopic composition // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 2005. V. 54. № 2. P. 854-859.
13. 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. 092002.
14. Изотопы: свойства, получение, применение. // ред. В.Ю. Баранов. - М.: Физматлит. 2005. Т.1. 600с.
15. Platzner I.T. Modern isotope ratio mass spectrometry. 1997. V. 145. P. 514
16. 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.

17. Сермягин Б.А., Пупышев А.А. Некоторые вопросы оценки погрешностей масс-спектрометрических измерений изотопного состава элементов // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. № 3. С. 163
18. 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.
19. Сысоев А.А., Артаев В.Б., Кащеев В.В. Изотопная масс-спектрометрия.- М.: Энергоатомиздат. 1993. — 288 с.
20. Bartl G, Becker P, Beckhoff B et al. A new ^{28}Si single crystal: counting the atoms for the new kilogram definition // Metrologia. 2017. V. 54. P. 693–715
21. Vanhaecke F., Moens L., Dams R., Papadakis I., Taylor Ph. Applicability of HR ICP MS for Isotope Ratio Measurements // Anal. Chem. 1997. Vol. 69. № 2. P. 268 - 273.
22. Cardinal D., Alleman L. Y., de Jong J., Ziegler K., Andre L. Isotopic composition of silicon measured by multicollector plasma source mass spectrometry in dry plasma mode // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18. P. 213–218.
23. 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.
24. Fontorbe G., De La Rocha C. L., Chapman H. J., Bickle M. J. The silicon isotopic composition of the Ganges and its tributaries // Earth and Planetary Science Letters. 2013. V. 381. P. 21–30.

25. Güttler B., Rienitz O., Pramann A. The Avogadro Constant for the Definition and Realization of the Mole // *Annalen der Physik*. 2019. V. 531. № 5. P. 1800292.
26. Талибова А.Г., Муравьев М. В., Файнберг В.С., Овчинников С.В., Токарев М.И., Лапшин С. Современная масс-спектрометрия: определение элементов и их изотопов // *Аналитика*. 2014. № 5 (18). С. 58–64.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. Potts P.J. Neutron activation analysis // *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. 1987. P. 399-439.
32. Карпов Ю.А., Щулепников М.Н., Кормилицын Д.В., Фирсов В.И. Аналитический контроль полупроводникового кремния // *Высокочистые вещества*. 1991. № 4. С. 31-37.

33. 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.
34. Фирсов В.И., Шулепников М.Н. Современное состояние нейтронно-активационного метода анализа полупроводникового кремния // *Журнал аналитической химии.* 1988. Т. 43. № 5. С. 773-785.
35. Douthitt C. B. The geochemistry of the stable isotopes of silicon // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1982. V. 46. P. 1449-1458.
36. 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.
37. De La Rocha C. L., Brzezinski M. A., DeNiro M. J. A first look at the distribution of the stable isotopes of silicon in natural waters // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64. P. 2467-2477.
38. Ding T. P., Wan D., Wang C., Zhang F. Silicon isotope compositions of dissolved silicon and suspended matter in the Yangtze River, China // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. P. 205-216.
39. Ding T. P., Ma G. R., Shui M. X., Wan D. F., Li R. H. Silicon isotope study on rice plants from the Zhejiang province, China // *Chem. Geol.* 2005. V. 218. P. 41-50.
40. 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.

41. De Bievre 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.
42. 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.
43. Дроздов М. Н., Дроздов Ю. Н., Пряхин Д. А., Шашкин В. И., Сенников П. Г., Польш 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.
44. Pramann A., Rienitz O., Schiel D., Güttler B., 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
45. Becker J.S. *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications* / J. S. Becker – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.– 496p.
46. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. *Лазерная масс-спектрометрия*. - М.: Энергоатомиздат. 1985. - 128 с.
47. Рамендик Г.И., Севастьянов В.С., Фатюшина Е.В. Погрешности измерения изотопных отношений на лазерном масс-спектрометре с фоторегистрацией // *Журн. Аналит. химии*. 2000. Т. 55. № 1. С.13-17.
48. Фатюшина Е. В., Сысоев А. А., Сильников Е. Е., Сысоев А. А. (мл.), Филиппов М. Н. Способы минимизации погрешностей определения изотопных отношений в лазерной масс-спектрометрии // *Журнал аналитической химии*. 2016. Т. 71. № 5. С. 524–532.

49. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир. 1989. – 564 с.
50. Becker J.S. Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. 2007. – 496 p.
51. McPhail D.S. Applications of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) in Materials Science // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. Is. 3. P. 873–903.
52. Ding, T. Analytical methods for silicon isotope determinations. - Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques. 2004. V.1.-1234 p.
53. Poitrasson F. Silicon Isotope Geochemistry // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2017. V. 82. P. 289-344. P. 523–537.
54. De La Rocha C. L. Measurement of silicon stable isotope natural abundances via multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) // Geochem. Geophys. Geosyst. 2002. V. 3. № 8. P. 1–8.
55. Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И. Анализ высокочистых твердых веществ методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме // Усп. хим. 2005. Т. 74. № 11. С. 1106–1117.
56. Engström, E. Fractionation of the stable silicon isotopes studied using MC-ICP-MS. 2009. Department of Chemical Engineering and Geosciences. Luleå University of Technology00/ Luleå. P. 46.
57. 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.
58. Пупышев А.А., Сермягин Б.А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2006.

59. 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.
60. 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.
61. Benjamin J., GraceJency J., Vijila G. A review of different etching methodologies and impact of various etchants in wet etching in micro fabrication // *Engineering and Technology.* V. 3. № 1. February 2014.
62. Rouhi J., Mahmud S., Naderi N., Mahmood M. An optimization study on the anisotropic TMAH wet etching of silicon (100) // *International Journal of Material Science Innovations (IJMSI)* 1 (3): 115-123, 2013
63. 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.
64. 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
65. 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.
66. Лейкин А.Ю., Якимович П.В. Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Журнал аналитической химии.* 2012. Т. 67. №8. С. 752-762.

67. Луцак А. К., Пупышев А. А. Режим «холодной» плазмы в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (обзор) / Аналитика и контроль. 1998. Т. 2. № 4. С. 15 - 19.
68. 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.
69. Tanner S.D., Baranov V.I., Bandura D.R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review // Spectrochim. Acta. Part B. 2002. V. 57. P. 1361-1452.
70. 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.
71. 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.
72. Todolí J-L., Mermet J-M. Liquid sample introduction in ICP spectrometry: A practical guide. - UK: Elsevier Science. 2008. - 300 p.
73. 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.
74. 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.
75. 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.

76. 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.
77. 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.
78. 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.
79. 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.
80. 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.
81. 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.
82. Kawaguchi H., Tanaka T., Mizuike A. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Sci.* 1987. V. 3. № 4. P. 305–308.
83. 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.

84. Vogl J. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. - Blackwell Publishing . Ltd. Oxford/CRC Press LLC, Boca Raton. 2005. – P. 147–181.
85. Agatemor Ch., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review // *Anal. Chim. Acta*. 2011. V. 706. № 1. P. 66–83.
86. Осипов К.Б., Серегина И.Ф., Большов М.А. Устранение матричных неспектральных помех при элементном анализе биологических жидкостей на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль*. 2014. Т.18. №2. С.150-163.
87. 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.
88. 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.
89. Vanhaecke F., Vanhoe H., Dams R. The use of internal standards in ICP-MS // *Talanta*. 1992. V. 39. № 2. P. 131–142.
90. 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.
91. 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.

92. 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
93. 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.
94. 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.
95. 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.
96. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ чистых веществ - Л.: Химия. 1971. - 416 с.
97. ГОСТ 11125-84. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия.
98. ТУ 2612-007-56853252-2010. Кислота фтористоводородная особой чистоты. Технические условия.
99. Некрасов Б.В. Основы общей химии т.1, изд. 3-е, испр. и доп. - М.: Химия, 1973. - 656 с.
100. Суриков В.Т. Кислотное растворение кремния и его соединений для анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль.* 2008. Т. 12. № 3-4. С. 93-100.

101. Химические свойства неорганических веществ: Учеб, пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; Под ред. Р.А. Лидина. - М.: Химия, 2000. 480 с.
102. Narukawa T., Hioki A., Kuramoto N., Fujii K. Molar-mass measurement of a ^{28}Si -enriched silicon crystal for determination of the Avogadro constant // *Metrologia*. 2014. V. 51. P. 161–168.
103. CITAC/EUORACHEM Guide. Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation. Edition 2002.
104. Потапов 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.
105. Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Жерноклеева К.В. Снижение матричного эффекта в МС-ИСП за счет оптимизации настроек ионной оптики // *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69. № 1. С. 26 - 34.
106. Neumann 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.
107. 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.
108. 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.
109. Харченко М.А. Корреляционный анализ: Учебное пособие для вузов. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2008. – 31 с.

110. ГОСТ Р ИСО 11095-2007 «Статистические методы. Линейная калибровка с использованием образцов сравнения».
111. МИ 2175-91 «Градуировочные характеристики средств измерений. Методы построения. Оценивание погрешностей».
112. Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник.- Л.: Химия. 1983. - 392 с.
113. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии : учеб. пособие. – Иркутск : Изд-во Иркут. гос. ун-та. 2008. 339 с.
114. Фридман, А. Э. Основы метрологии. Современный курс / А. Э. Фридман – СПб.: НПО «Профессионал», 2008. – 284 с.
115. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. СПб.: ВНИИИМ им. Д.И. Менделеева. 2002. 142 с.
116. IUPAC Comission on Atomic Weights and Isotope Abundances.// Pure and Appl. Chem. 2011. V. 83. № 2. P. 397-410.
117. Конрад Карлберг. Регрессионный анализ в Microsoft Excel. – М.: Вильямс/ 2017. 400 с.
118. ГОСТ 34100.3-2017 Неопределенность измерения.
119. De Bihre P., Lenaers G., Murphy T. J., Peiser H. S., Valkiers 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.
120. Gonfiantini R., De Bièvre P., Valkiers S., Taylor P. D. P. Measuring the molar mass of silicon for a better avogadro constant: reduced uncertainty // IEEE Trans. Instrum. Meas. 1997. V. 46, P. 566.
121. Rienitz O., Pramann A. Comparison of the isotopic composition of silicon crystals highly enriched in ^{28}Si // Crystals. 2020. V. 10. №6. P. 500.

122. Beard B. L., Johnson C. M., Skulan J. L., Neelson 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. 87-117.
123. Tangen A., Lund W. A multivariate study of the acid effect and the selection of internal standards for inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta Part B. 1999. V. 54. P. 1831-1838.
124. Осипов К. Б. Исследование и устранение неспектральных помех при анализе биологических жидкостей и лекарственных средств методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / М. 2015. 153 с.

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.: -

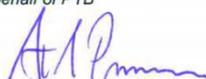
Prüfzeichen:
Test mark: PTB-MC-ICP-MS_Si28-22Pr10.1.1.3/2014

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

Im Auftrag
On behalf of PTB Braunschweig, 2014-05-21

Im Auftrag
On behalf of PTB

393 03A 1


Dr. A. Pramann

Siegel
Seal




Dr.-Ing. O. Rienitz

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.

Physikalisch-Technische Bundesanstalt



Seite 2 zum Prüfbericht vom 2014-05-21, Prüfzeichen: PTB-MC-ICP-MS_Si28-22Pr10.1.1.3/2014
Page 2 of the Test Report dated 2014-05-21, test mark: PTB-MC-ICP-MS_Si28-22Pr10.1.1.3/2014

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 %.