

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+546.28+546.289

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД СОВМЕСТНОГО
ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ
КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Р. Г. АРШАКУНИ

Институт физических исследований АН Армянской ССР

Поступило 29 III 1968

Показана возможность совместного масс-спектрометрического изотопного анализа Si и Ge, основанная на использовании различия термических свойств их легколетучих фторидов, получаемых в печном ионном источнике.

Метод может быть использован для совместного определения микроколичеств Si и Ge. Он позволяет применение изотопного разведения одновременно для обоих анализируемых элементов,

Рис. 1, библиографические ссылки 4.

Методы изотопного анализа элементов в случае их высокой чувствительности могут быть успешно привлечены для определения микроколичеств (микропримесей) элементов [1].

Для обеспечения высокой точности определения обычно применяют метод изотопного разведения. Однако, современные методы масс-спектрометрического изотопного анализа обычно позволяют анализировать одновременно только один элемент, и это исключает возможность использования изотопного разведения при совместном определении нескольких элементов. Поэтому разработка методов совместного масс-спектроскопического изотопного анализа элементов дает возможность совместного определения элементов (с применением изотопного разведения [2]).

В настоящем сообщении метод совместного изотопного анализа элементов основывается на использовании идентичных физико-химических свойств некоторых элементов, образующих легколетучие фториды. Принципы метода изложены ранее [3, 4]. Здесь приводится приложение метода к совместному изотопному анализу Si и Ge двумя описанными способами: 1) методом термического разложения смеси солей $BaSiF_6$ и $BaGeF_6$ в испарителе печного ионного источника, приводящего к образованию непосредственно анализируемых летучих фторидов Si и Ge; 2) посредством фторирования фторагентом PbF_2 образцов, содержащих Si и Ge (в элементной форме или в виде двуокисей элементов).

В первом случае подготовленные образцы $BaSiF_6$ и $BaGeF_6$ (в количестве по $\approx 0,3$ мг) смешивались с порошком вольфрама

($\approx 1:2$) и исследовались масс-спектрометрическим способом. В этих условиях при термическом разложении комплексных солей образуются газообразные SiF_4 и GeF_2 (вместо GeF_4) [3]. Образование SiF_4 происходит при меньшей температуре ($\sim 230^\circ$), чем GeF_2 ($\sim 300-350^\circ$)

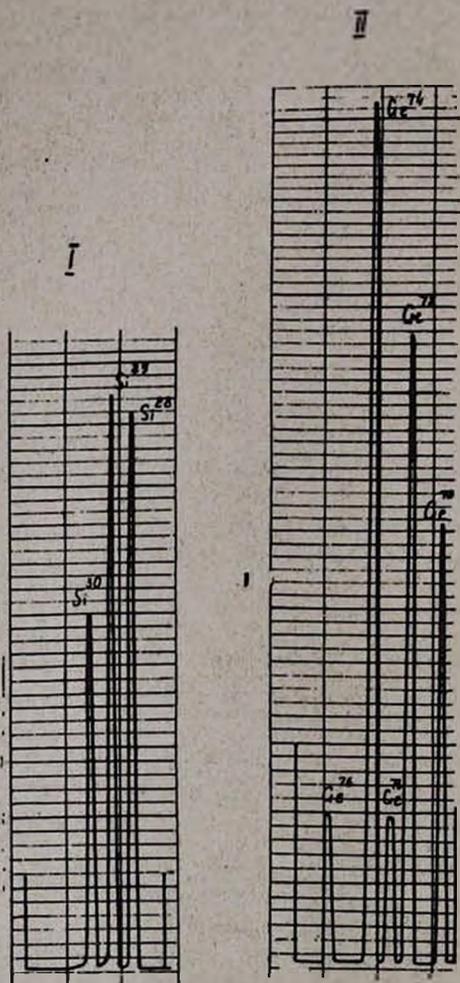


Рис. Запись спектра масс изотопов кремния (I), полученных на ионах SiF_3^+ , и изотопов германия (II), полученных на ионах GeF^+ .

в виде SiO_2 и GeO_2 также оказалось успешным. Предварительно в анализируемую смесь веществ вводили добавки порошка W в соотношении 1:2. В этих условиях происходило образование GeF_2 (вместо GeF_4) [3].

В процессе фторирования вначале происходит образование SiF_4 , что устанавливали по обнаружению ионов $\text{Si}^{28}\text{F}_3^+$; при более высоком

[3], и это позволяет проводить последовательный анализ Si и Ge путем соответствующего регулирования температуры нагрева испарителя. Величина ионного тока Ge^{74}F^+ составила $2-3 \cdot 10^{-11}$ а при хорошей стабильности в течение нескольких часов. Для Si величина ионного тока $\text{Si}^{28}\text{F}_3^+$ составила $8 \cdot 10^{-11}-10^{-10}$ а, что на порядок выше по сравнению с отдельным анализом такого же количества Si. Контрольный эксперимент (разложение BaSiF_6 с одним только порошком W) показал, что применение порошка W приводит к увеличению интенсивности ионного тока $\text{Si}^{28}\text{F}_3^+$. Вероятно, разложение BaSiF_6 протекает более интенсивно в присутствии порошка W, что приводит к увеличению ионного тока $\text{Si}^{28}\text{F}_3^+$, соответствующего SiF_4 . Этим, по-видимому, можно повысить установленную чувствительность определения кремния [1, 3] с 0,02 до 0,001 мкг.

Использование метода фторирования солью PbF_2 [3] для совместного анализа смеси Si и Ge в элементной форме и в

нагреве испарителя идентифицировались ионы GeF^+ , соответствующие образованию молекул GeF_2 . Количество анализируемых элементов (в расчете на элементную форму) составляло $\approx 0,3$ мг. Измерения проводили при величине ионных токов $\text{Si}^{28}\text{F}_2^+$ и Ge^{74}F^+ порядка $2-5 \cdot 10^{-11}$ а в стабильном режиме, который поддерживался в течение нескольких часов.

Полученные данные* совместного анализа образцов Si и Ge** показали хорошее соответствие с результатами отдельного анализа этих элементов [3, 4]. На рисунке приведены типичные спектры масс изотопов Si и Ge, по которым вычислялось изотопное соотношение этих элементов.

Для анализа методом термического разложения BaSiF_6 и BaGeF_6 :

Si^{28}	$= 92,27\%$	$(\sigma = 0,05);$
Si^{29}	$= 4,66\%$	$(\sigma = 0,04);$
Si^{30}	$= 3,07\%$	$(\sigma = 0,03);$
Ge^{70}	$= 20,01\%$	$(\sigma = 0,16);$
Ge^{72}	$= 27,30\%$	$(\sigma = 0,17);$
Ge^{73}	$= 7,85\%$	$(\sigma = 0,06);$
Ge^{74}	$= 36,91\%$	$(\sigma = 0,25);$
Ge^{76}	$= 7,93\%$	$(\sigma = 0,10),$

Для анализа методом фторирования Si и Ge:

Si^{28}	$= 92,23\%$	$(\sigma = 0,06);$
Si^{29}	$= 4,70\%$	$(\sigma = 0,04);$
Si^{30}	$= 3,07\%$	$(\sigma = 0,04);$
Ge^{70}	$= 20,06\%$	$(\sigma = 0,17);$
Ge^{72}	$= 27,35\%$	$(\sigma = 0,16);$
Ge^{73}	$= 7,82\%$	$(\sigma = 0,06);$
Ge^{74}	$= 36,81\%$	$(\sigma = 0,20);$
Ge^{76}	$= 7,96\%$	$(\sigma = 0,10).$

В заключение укажем на возможность совместного изотопного анализа других элементов, образующих летучие фториды [1].

Автор выражает благодарность А. М. Колчину за ценную помощь в работе.

* Работу выполняли на приборе МС-4 с однолучевой регистрацией ионного тока.

** Исследовался образец полупроводникового германия.

ՓՈՔՐ ՔԱՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԵՎ ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ ՀԱՄԱՏԵՂ
ԻՋՈՏՈՊԱՅԻՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐԱՄԵՏՐԻԿ ԼԵԹՈՂ

Ռ. Գ. ԱՐՇԱԿՈՒՆԻ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված Si և Ge համատեղ մասս-սպեկտրամետրիկ իզոտոպային անալիզի հնարավորությունը, նրանց հեշտ ցնդող ֆտորիդների թերմիկ հատկությունների տարբերությունն օգտագործելու հիման վրա:

Այս մեթոդը կարող է օգտագործվել Si և Ge միկրոքանակների միատեղ որոշման համար: Այն հնարավորություն է տալիս կիրառել միաժամանակ անալիզի ենթարկվող երկու էլեմենտների իզոտոպային տարալուծումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Аршакуни, ЖАХ, 23, 310 (1968).
2. Р. Г. Аршакуни, Р. Г. Геворкян, Изв. АН СССР, серия „Неорганические материалы“, 4, 640 (1968).
3. Р. Г. Аршакуни, А. М. Колчин, Г. М. Панченков, ЖФХ, 37, 677, 893 (1963).
4. Р. Г. Аршакуни, Ж. геохимии, 1, 121 (1967).