

## ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ИСКРОВОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

*Азербайджанское национальное аэрокосмическое агентство НАН Азербайджана,  
пр. Азадлыг, 159, г. Баку, AZ 1106, Республика Азербайджан*

Для лучшего понимания процессов ионообразования и обеспечения количественного масс-спектрометрического анализа значительный интерес представляет детальное изучение основных физических процессов, протекающих при формировании и разлете плазмы в вакуум при искровом методе ионизации твердых тел. Эти процессы определяют свойства и состав ионных пучков, полученных на поздних стадиях разлета плазмы искрового разряда.

При масс-спектрометрическом анализе элементного состава центральной является проблема получения надежных количественных данных. Дело в том, что состав массового спектра ионов при анализе твердых тел не всегда соответствует истинному составу образца. Причиной этого является неодинаковый выход ионов различных элементов, связанный с особенностями ионизации атомов. Для учета такого несоответствия обычно используют коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ) определяемого элемента по отношению к внутреннему (или внешнему) стандарту [1]:

$$\frac{J_x}{J_{\text{вн.ст}}} = k_{\text{вн.ст}}^x \frac{N_x}{N_{\text{вн.ст}}}, \quad (1)$$

где  $J_x, J_{\text{вн.ст}}$  – измеренные аналитические сигналы определяемого элемента и внутреннего стандарта;  $N_x, N_{\text{вн.ст}}$  – концентрация соответствующих элементов;  $k_{\text{вн.ст}}^x$  – коэффициент относительной чувствительности. Величину  $k_{\text{вн.ст}}^x$  можно представить в виде

$$k_{\text{вн.ст}}^x = \chi_{\text{вн.ст}}^x \cdot F_{\text{приб}}, \quad (2)$$

где  $\chi_{\text{вн.ст}}^x$  – коэффициент относительного выхода ионов;  $F_{\text{приб}}$  – приборный фактор, связанный с разделением ионов по массе и их регистрацией.

Значение КОЧ можно определить экспериментально путем введения в образец внутреннего стандарта. Это позволит снизить систематическую погрешность в среднем на 20% [2]. Однако изготовление и аттестация стандартных образцов крайне затруднительны. Поэтому продолжает оставаться актуальным определение КОЧ с помощью теоретических или эмпирических выражений.

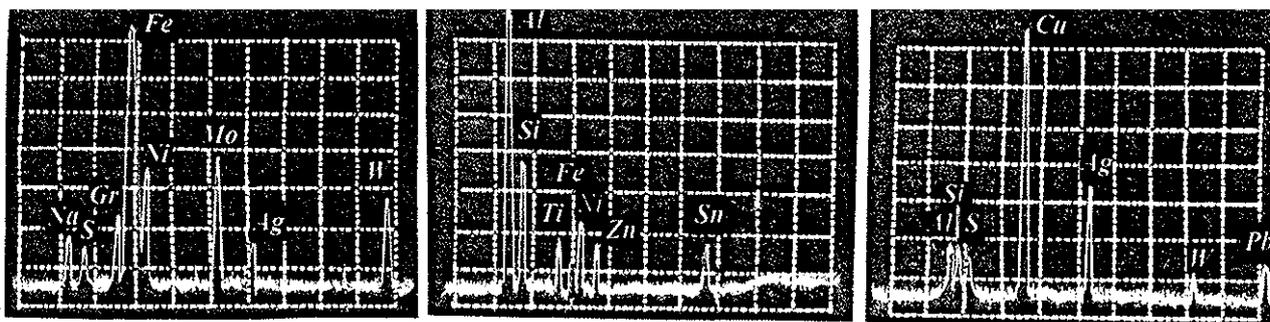
Цель работы – оценка КОЧ, попытка создания каталога коэффициентов относительной чувствительности для разных элементов, анализ связи КОЧ со свойствами определяемых элементов и применение его к анализу примесей в твердых телах, проводимого с помощью искрового масс-спектрометра.

В работе использованы результаты как оригинальных, так и ранее опубликованных работ [3–5], а также данные других авторов [6–8].

Известно, что при искровой масс-спектрометрии (равно как и лазерной) наличие примесей определяется по количеству пиков в массовом спектре, соответствующих характерным для данного образца элементам. Поэтому для разделения и регистрации на выходе ионных токов были использованы анализатор и детектор ионов, обладающие необходимой чувствительностью для подобных исследований.

Эксперименты проводились на усовершенствованной установке, подробное описание которой дано в [3]. Причем давление в ней поддерживалось постоянным ( $p < 10^{-4}$  Па). Разрешающая способность анализатора  $R = 500$ , коэффициент пропускания – не менее 0,3. Для ускорения ввода и замены

образцов использовался вакуумный, быстродействующий шлюз плунжерного типа [9], обеспечивающий ввод анализируемых проб в источник ионов в течение 1–3 мин. без нарушения вакуума в камере ионизации. На осциллограммах фрагментов спектров относительно чистых железа, алюминия и меди (см. рисунок) показаны пики элементов, характерных для состава этих металлов. Как видно из осциллограммы, перекрытия различных элементов происходило довольно редко. Для исключения малейшей возможности ошибки элемент считался примесью металла, если заметные пики наблюдались в спектре, по крайней мере, двух изотопов, впрочем, если их соотношения равны правильному изотопному отношению. Кроме того, выяснялось сохраняется ли распределение плотностей элементов в спектре с ростом пробивного напряжения от 20 до 45 кВ и длительности импульса от 10 до 50 мкс. В качестве иллюстрации на осциллограммах приведены именно результаты тех режимов искрового разряда, в которых пики имели плотность «на пороге обнаружения».



На основе многочисленных экспериментов разработан метод расчета концентрации примесей с помощью следующего эмпирического выражения:

$$\text{КОЧ} = \frac{N_x}{N_{\text{в.с}}} = \frac{U_{\text{пр.с}}}{U_{\text{пр.х}}} \cdot \frac{J_{\text{в.с}}}{J_x} \cdot \frac{S_x}{S_{\text{в.с}}} \cdot \frac{M_x}{M_{\text{в.с}}} \cdot 10^2 \text{ атм. \%}, \quad (3)$$

где  $U_{\text{пр.с}}$  и  $U_{\text{пр.х}}$  – наименьшие значения пробивных напряжений, при которых высота пиков внутреннего стандарта и определяемого примесного элемента находится «на пороге обнаружения»;  $J_{\text{в.с}}$  и  $J_x$  – содержание тех изотопов внутреннего стандарта и примесного элемента, соответственно которым производятся измерения, %;  $S_{\text{в.с}}$  и  $S_x$  – площади пиков в масс-спектре стандартного и примесного элементов;  $M_{\text{в.с}}$  и  $M_x$  – отношение интенсивностей однозарядных ионов к многозарядным внутреннего стандарта и примесного элемента.

Это выражение предлагает, что интенсивность ионов растет линейно с концентрацией соответствующих элементов. Отметим, что такая зависимость подтверждается результатами многочисленных анализов.

В том случае, когда определение примесей проводится по многозарядным ионам, величину  $M$  можно определить в отдельном эксперименте из уравнения

$$M = \frac{\tau_M}{\tau_0},$$

где  $\tau_M$  – длительность импульса пробивного напряжения, необходимая для достижения определенной интенсивности многозарядных ионов примеси;  $\tau_0$  – длительность, необходимая для достижения той же интенсивности обусловленными однозарядными ионами.

Рассмотрим в качестве примера определение концентрации вольфрама в образце железа. Возьмем железо за внутренний стандарт. При этом отметим, что пик изотопа  $^{57}\text{Fe}$  находился «на пороге обнаружения» при длительности импульса высокого напряжения 10 нс, а пик ионов  $^{186}\text{W}^+$  имеет такую же плотность при  $\tau = 30$  мкс. Принимая  $N_x = 100$ ;  $J_{\text{в.с}} = 2,2$ ;  $J_x = 29,2$ ;  $\frac{S_x}{S_A} = 1,5$ ;  $\frac{M_x}{M_{\text{в.с}}} = 1$ , получаем, что концентрация вольфрама составляет  $3 \cdot 10^{-4}$  атм. %.

Многочисленные измерения показали, что эти результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными других авторов с точностью до множителя. Поскольку относительные чувстви-

тельности отдельных элементов вполне могут отличаться в 2–4 раза, то можно не надеяться на получение более точных результатов.

В табл. 1 приведены относительные чувствительности нескольких чистых металлов.

Таблица 1. Масс-спектры анализа чистых металлов

$M_i$ а.е.м.	Элемент	Железо		Алюминий		Медь	
		Состав атм. % · 10 <sup>-4</sup>	Предел об- наружения атм. % · 10 <sup>-4</sup>	Состав атм. % · 10 <sup>-4</sup>	Предел об- наружения атм. % · 10 <sup>-4</sup>	Состав атм. % · 10 <sup>-4</sup>	Предел об- наружения атм. % · 10 <sup>-3</sup>
11	Бор	5,0	0,04	2	0,4		
26	Алюминий			50	0,04	5,0	0,1
30	Фосфор	30	0,1	20	5,0	2,0	0,03
41	Титан			0,4	0,4		
51	Хром	70	0,03			1,0	0,03
56	Железо	200	0,03			5,0	0,1
58	Кобальт	100	0,03				
63	Медь	200	0,03	5	0,04	3	0,1
65	Цинк	6,0	0,06	30	0,06		
95	Молибден	2,0	0,05				
107	Серебро			0,03	0,02	1	0,02
140	Церий			0,03	0,13		
183	Вольфрам	0,5	0,02			0,3	0,02
207	Свинец			0,2	0,02	0,6	0,02
232	Торий		0,05	0,02	0,005		0,01

Для определения относительной чувствительности элементов площадь пика какого-либо изотопа элемента сравнивали с площадью пика элемента принятого за стандарт (Fe) в том же спектре. Метод расчета остается тем же, что и для определения концентраций примесей. Разница состоит в том, что состав образца теперь известен, а искомыми величинами являются относительные чувствительности элементов.

В табл. 2 приведены величины относительной чувствительности элементов, входящих в состав алюминия разной чистоты, примеси которых определялись искровым методом. Все чувствительности определены относительно железа. За единицу принята чувствительность железа, хотя несколько элементов имеют чувствительность еще более низкую. Из таблицы видно, что для большинства элементов чувствительность располагается между 1 и 3.

Таблица 2. Относительная чувствительность некоторых элементов, входящих в состав алюминия, рассчитанных по (3)

Элемент	Cu	Ni	Fe	Bi	Ti	Ta	Si	Mo	Mn	Cr	P	V	Pb	Sn	Zn	Mg
S	0,8	0,9	1,0	1,1	1,15	1,5	1,6	1,8	2,0	2,3	2,7	2,8	3,1	4,0	5,1	5,5

Отметим, что элементы с концентрацией 10<sup>-6</sup> атм. % от основного пика могут быть зарегистрированы «на пороге обнаружения» при самых больших  $U_{np}$  (~ 50 кВ) при давлении в источнике ионов, не превышающем 10<sup>-4</sup> Па. При этом интегральный (по всем изотопам элемента) ток на детектор создается зарядом 2·10<sup>-6</sup> Кулон. Однако это не значит, что все примеси с концентрацией 10<sup>-6</sup> атм. % могут быть обнаружены. Приведем несколько причин, на наш взгляд, определяющих предел обнаружения. Это присутствие фона, обусловленного процессами столкновения между ионами и молекулами остаточного газа; положение пиков элементов с большой концентрацией, присутствующих в веществе  $v$ ; низкая относительная чувствительность некоторых примесей по сравнению с основным элементом. Для учета влияния непрерывного фона или наложений пиков удобно ввести в (1) «фактор фона»  $F_\phi$  и «фактор наложений»  $F'_i$ , которые можно оценить как

$$F_\phi = \frac{U_{np}}{U_{np.max}}; \quad F'_i = \frac{U_{np}}{U'_{np}}, \quad (4)$$

где  $U_{np.}$  – наибольшее импульсное пробивное напряжение, используемое для анализа,  $U_{np.max}$  – максимальное напряжение, при котором еще нет фона,  $U'_{np.}$  – половина  $U_{np.}$ , при которой исчезает пик элемента,  $F_\phi$  и  $F_n$  определяются экспериментально. Тогда выражение для предела обнаружения примет вид

$$N_{x,min} = \frac{J_{в.с.}}{J_x} \cdot \frac{S_{вн.ст.}}{S_x} \cdot F \cdot 10^{-6} \text{ атм. \%}, \quad (5)$$

где  $F$  – больший из двух факторов, если они больше единицы. В противном случае  $F = 1$ .

Эксперименты показали, что наложение пиков в меньшей степени мешает определению примесей в искровой масс-спектрометрии. Гораздо более серьезным препятствием для понижения предела обнаружения является фактор фона. Наличие фона повышает предел обнаружения более половины всех примесей. Так, например, для более чем 30 (из 75 рассмотренных элементов) имеют расчетные пределы обнаружения  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  % (это Bi, Pb, Hg, Au и т.д.), для 20 элементов этот предел лежит между  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  % (например, Sn и Jn, F), для 12–15 (Ni, Co, Fe, K).

Таким образом масс-спектрометрия с искровым способом ионизации дает возможность проведения количественного анализа примесей твердых тел в широком диапазоне масс (6 – 238 а.е.м.). В ряде случаев достигается весьма низкий порог обнаружения ( $10^{-6}$  атм. %). Недостатком метода является низкая воспроизводимость результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рамендик Г.И., Манзон Б.М., Тюрин Д.А. Квазиравновесная модель образования ионов в искровой и лазерной масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии. 1989. Т. 44. В. 6. С. 996–1007.
2. Newbury D.E., Simons D. Secondary ion mass-spectrometry (SIMS) – a new method for the analysis of solids // SIMS the 4<sup>th</sup> International Conference. Berlin, 1984, p.101.
3. Нуриев К.З., Гурбанов К.Б., Керимов Г.М., Нурубейли З.К. Исследование элементов, адсорбированных поверхностным слоем с помощью искрового масс-спектрометра // Электронная обработка материалов. 2001 № 1. С. 72–74.
4. Нуриев К.З. Масс-спектрометрия и экология окружающей среды // Проблемы энергетики. 2000. № 2. С. 111–119.
5. Джуварлы Ч. М., Керимов Г.М., Нурубейли З.К. Исследование искрового источника ионов // Fizika 1999. Т. 5. № 3. С. 55–58.
6. Бедигов М.Р., Сатыбалдыев Т.Б., Цой Т.Г. О возможности лазерно-масс-спектрометрического определения элемента, адсорбированного поверхностным слоем // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. В. 9. С. 1742–1746.
7. Кинаев И.В., Рамендик Г.И., Тюрин Д.А. Методика изотопного разбавления в искровом масс-спектрометрическом анализе // Журнал аналитической химии. 1992. Т. 47. В. 5. С. 820–824.
8. Ковалев И.В., Мальшев К.Н., Шмонин П.А. Тандемный лазерный масс-рефлектор для определения газообразующих примесей в твердых веществах. Устройство и принцип работы // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53. № 1. С. 38–42.
9. Сысоев А.А., Филатов В.Н., Самсонов Г.А., Калинин Ю.Т. Высоковакуумный быстродействующий шлюз // Приборы и техника эксперимента. 1978. № 3. С. 176–179.

Поступила 23.08.05

## Summary

The advantage of the spark mass – spectrometric method for analysis of impurity of Solid bodies is shown. The empiric formula for calculation of relative sensitivity of various elements is given. As an example, on the basis of mass-spectrum of iron the concentration tungsten in the iron pattern of iron is calculated. Influence of different effects to the accuracy parameters of the method is considered.