

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИНАМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИОННОЙ ЯЧЕЙКИ

*А.В. Сапрыгин, В.М. Голик, С.А. Трепачев, С.В. Голик, Н.В. Кузьмина*

ОАО «Уральский электрохимический комбинат»  
Россия, 624130, г. Новоуральск, Свердловской обл., ул. Дзержинского, 2  
[czl@ueip.ru](mailto:czl@ueip.ru)

Поступила в редакцию 28 января 2011 г.

Показана практическая возможность эффективного устранения спектральных наложений полиатомных ионов при прямом масс-спектрометрическом с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) определении содержания  $^{28}\text{Si}$  в водных растворах с использованием динамической реакционной ячейки. Произведена теоретическая оценка реакционной способности различных газов по отношению к ионам кремния и полиатомным ионам, вызывающим наложения. Определены термодинамические и кинетические характеристики возможных ионно-молекулярных реакций нейтральных молекул реакционных газов с полиатомными ионами и ионом кремния. Проведены экспериментальные исследования по выбору реакционного газа для наиболее эффективного устранения мешающих полиатомных наложений при прямом ИСП-МС определении кремния. Установлено, что наиболее эффективным реакционным газом из исследованных ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ ) является аммиак. Экспериментально достигнутый предел обнаружения кремния в водных растворах составил 1,5 мкг/л.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, динамическая реакционная ячейка, реакционный газ, кремний, массовая доля кремния.

**Сапрыгин Александр Викторович** – начальник Центральной заводской лаборатории ОАО «УЭХК», доктор технических наук, лауреат Государственной премии РФ, профессор кафедры ФХМА УрФУ.

**Область научных интересов:** радиометрические и масс-спектрометрические методы анализа урановых материалов и объектов окружающей среды.

**Голик Василий Михайлович** – заместитель начальника ЦЗЛ ОАО «УЭХК» по контрольно-аналитическим работам, кандидат технических наук.

**Область научных интересов:** аналитическая химия высокочистых веществ, атомная и атомно-абсорбционная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой урановых материалов и объектов окружающей среды.

**Трепачев Сергей Александрович** – руководитель группы спектрального анализа химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ ОАО «УЭХК», кандидат технических наук.

**Область научных интересов:** атомно-эмиссионный и масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой анализ урановых материалов

**Голик Сергей Васильевич** – ведущий инженер-спектроскопист группы спектрального анализа химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ ОАО «УЭХК». **Область научных интересов:** масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой анализ урановых материалов

**Кузьмина Наталья Валерьевна** – инженер-химик группы спектрального анализа химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ ОАО «УЭХК», аспирант.

**Область научных интересов:** аналитическая химия урана и его соединений, применение метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в анализе урановых материалов.

## Введение

Кремний относится к элементам со средней эффективностью ионизации [1]. Первый потенциал ионизации атомов кремния равен 8,15 эВ. Значение эффективности однократной ионизации кремния в индуктивно связанной плазме (ИСП) при температуре плазмы 7500 К, рассчитанное методом термодинамического моделирования для реального состава плазмы, составляет 89,5 % [1], что показывает возможность достижения низких пределов его обнаружения при использовании метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

Наиболее существенное ограничение на применение метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, препятствующее определению низких содержаний кремния в различных объектах, связано со спектральными помехами, вызываемыми фоновыми полиатомными ионами [2-5] (табл. 1). Эти ионы, согласно [1], образуются из более легких элементов, содержащихся в плазмообразующем газе, атмосферном воздухе и воде (С, N, О и Н). Поскольку они имеют почти такую же величину отношения массы к заряду  $m/z$ , что и ионы определяемого элемента, при ИСП-МС измерении аналитические сигналы на массах основных изотопов кремния ( $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ ) пред-

ставляют собой суммарные неразрешенные пики. В таких условиях определение низких содержаний кремния выполнить проблематично: точность определения и пределы обнаружения значительно ухудшаются.

В методе ИСП-МС существуют различные способы снижения влияния спектральных помех на результаты анализа и повышения чувствительности. Авторы работы [6] рекомендуют использовать условия «холодной» плазмы, которые достигаются при низкой мощности высокочастотного генератора и высоком расходе распыляющего газа. В работе [7] при ИСП-МС определении содержания кремния и других элементов в распыляющий газ вводили Хе с расходом от 10 до 37 мл/мин и наблюдали снижение эффективности образования полиатомных ионов  $\text{N}_2^+$  и  $\text{NO}^+$ . Авторы [7] предположили, что более низкий потенциал ионизации Хе (12.13 эВ [1]), по сравнению с Ar (15.76 эВ), может быть причиной уменьшения интенсивности полиатомных ионов. В результате экспериментов было показано, что при определении кремния в присутствии Хе сигналы, соответствующие ионам  $\text{N}_2^+$  и  $\text{N}_2\text{H}^+$ , уменьшаются в десятки раз по сравнению с аргоновой плазмой. Использование метода электротермического испарения для ввода пробы, как было показано в работах [3, 8], дает эффект концентрирования определяемого элемента за счет

Таблица 1

Спектральные наложения полиатомных ионов для изотопов кремния

Массовое число изотопа кремния	Относительная атомная масса изотопа, а.е.м. [1]	Спектральные наложения [4]	Относительная молекулярная масса полиатомного иона, а.е.м. [1]
28	27,9769	$^{14}\text{N}_2^+$	28,0061
		$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	27,9949
		$^{12}\text{C}_2^{1}\text{H}_4^+$	28,0313
		$^{12}\text{C}_2\text{H}_2^{14}\text{N}^+$	28,0187
29	28,9765	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$	29,0032
		$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$	29,0027
		$^{14}\text{N}_2^{1}\text{H}^+$	29,0140
		$^{28}\text{Si}^{1}\text{H}^+$	28,9848
		$^{12}\text{CH}_3^{14}\text{N}^+$	29,0266
		$^{12}\text{C}_2\text{H}_5^+$	29,0391
30	29,9738	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	29,9980
		$^{29}\text{Si}^{1}\text{H}^+$	29,9843
		$^{15}\text{N}_2^+$	30,0002
		$^{14}\text{N}_2^{1}\text{H}_2^+$	30,0218
		$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{1}\text{H}_2^+$	30,0105
		$^{12}\text{CH}_4^{14}\text{N}^+$	30,0344
		$^{12}\text{C}_2\text{H}_6^+$	30,0469

разделения моментов поступления компонентов пробы в плазму разряда и увеличения эффективности переноса определяемого компонента. А использование лазерной абляции приводит к значительному уменьшению интенсивности O-, H-, N- и Ar-содержащих ионов в диапазоне массовых чисел 28-80 а.е.м. [9]. В работе [2] применение для ввода образцов высокоэффективных ультразвукового и микроконцентрического распылителей в сочетании с десольватирующими устройствами позволило повысить эффективность ионизации кремния. Однако авторы упоминают о возможных потерях определяемого элемента в виде легколетучих соединений. Исследования в области масс-спектрометрии высокого разрешения с применением масс-спектрометров нового поколения «Element-2» (Thermo Electron, Германия) и «Plasma Trace 2» (Micromass, Великобритания), комбинирующих магнитный и электростатический анализаторы, показали, что приборы обеспечивают очень высокую чувствительность и низкий уровень фона при определении следовых количеств неметаллов в различных объектах [2, 10-12]. К основным недостаткам таких приборов следует отнести уменьшение эффективности передачи ионов через масс-анализатор (чувствительности) при увеличении величины разрешения и высокую стоимость приборов.

В то же время анализ литературных данных [3, 13, 14] показал, что использование динамических реакционных ячеек в сочетании с квадрупольным анализатором позволяет эффективно устранять спектральные наложения в методе ИСП-МС и улучшать предел обнаружения некоторых элементов на несколько порядков величины. В динамической реакционной системе (английское название Dynamic Reaction Cell, т.е. сокращенно DRC, в некоторых русскоязычных работах по аналогии приводят как **ДРС**, т.е. динамическая реакционная система)

используется дополнительный квадруполь – ячейка, расположенная между системой ионных линз и квадрупольным масс-анализатором, в которую подается постоянный поток реакционно-способного молекулярного газа. На электроды квадруполя одновременно подается постоянное и высокочастотное напряжение, что позволяет, при определенном соотношении их амплитуд, устанавливать ограниченную полосу пропускания системы по соотношению  $m/z$ . Мешающие полиатомные ионы взаимодействуют с молекулами газа, образуют нейтральные частицы и удаляются из потока ионов или преобразуются в другие ионы, отличающиеся по значению  $m/z$ . Электрические параметры ячейки позволяют осуществлять эффективную фильтрацию продуктов реакций – мешающих ионов с массами, близкими к массе иона определяемого элемента, что уменьшает общий фон и увеличивает стабильность сигналов. Селективность реакций достигается выбором реакционного газа.

Поэтому целью настоящей работы было исследование возможности применения динамической реакционной ячейки с разными реакционными газами для прямого определения содержания кремния в водных растворах с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC II.

### Средство измерения

Для проведения исследований использовали квадрупольный масс-спектрометр «ELAN DRC II» фирмы Perkin Elmer, оснащенный динамической реакционной ячейкой. Схема прибора приведена на рис. 1 [13]. Параметры режимов работы масс-спектрометра приведены в табл. 2.

Для предотвращения загрязнения исследуемых растворов кремнием процедура подготовки

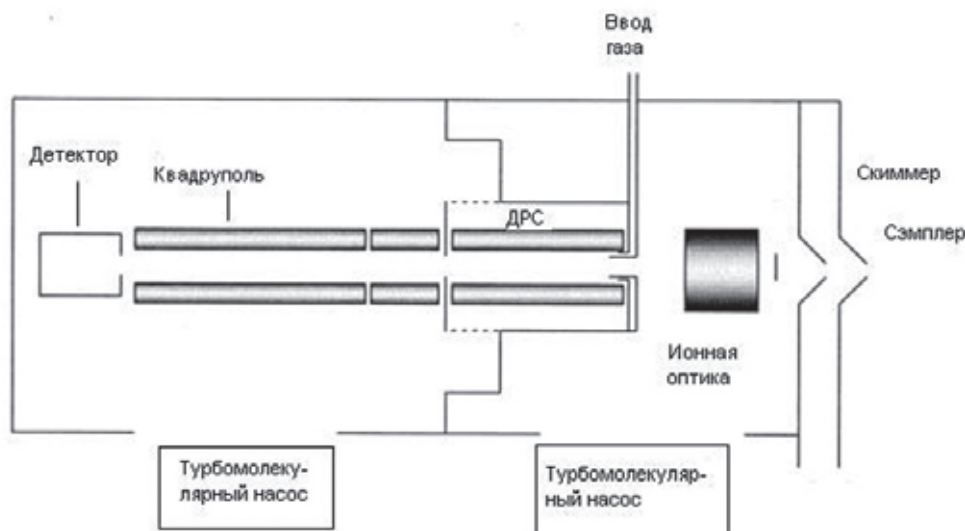


Рис. 1. Схема масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC II, оснащенного динамической реакционной ячейкой

Таблица 2

Параметры работы масс-спектрометра ELAN DRC II

Наименование управляющего окна	Параметр	Значение параметра
Оптимизация Optimize	Мощность РЧ генератора (ICP RF Power)	1400 Вт
	Расход газа в поперечно-поточном распылителе (Nebulizer Gas Flow)	0,85 л/мин
	Расход охлаждающего газа Plasma Gas,	15 л/мин
	Расход вспомогательного газа (Auxiliary Gas)	1,4 л/мин
	Напряжение на линзах (Lens Voltage)	6 В
	Ускоряющее напряжение в ячейке Cell Path Voltage (CPV)	-17 В
	Напряжение на стержнях квадрупольной ячейки DRC rod offset (CRO)	-16 В - стандартный режим; -1 В - в режиме ДРС
Метод Method	Напряжение на стержнях квадрупольного масс-анализатора Quadrupole rod offset (QRO)	0 В - стандартный режим; -5 В - в режиме ДРС
	Режим работы детектора (Detector)	Двойной режим
	Режим сканирования (Scan Mode)	Прыжки по пикам Peak hopping
	Число измерений пика (Sweeps reading)	20
	Число параллельных измерений (Replicates)	3
	Время пребывания на массе (Dwell time)	50 мс
Образцы Samples Устройство Device	Время промывки системы отбора пробы	не менее 60 с
	Скорость подачи раствора перистальтическим насосом (Analysis Speed)	24 об·мин <sup>-1</sup>

и ввода проб исключала использование стеклянной посуды, стеклянных и кварцевых деталей в системе ввода проб. Для выполнения измерений использовали распылительную камеру и распылитель, изготовленные из кислотоустойчивого пластика Ryton (полифениленсульфид). Приготовление растворов проводили в полипропиленовых мерных колбах фирмы VitLab.

### Стандартный образец, растворы и аттестованные смеси

Для проведения экспериментальных работ использовали следующие растворы:

– стандартный образец состава раствора ионов кремния МСО 0130:2000 с массовой концентрацией кремния  $(1,00 \pm 0,05)$  мг/мл;

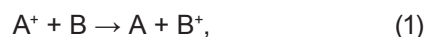
– аттестованные смеси (**АС**): растворы с массовой концентрацией кремния 25 мкг/л, 100 мкг/л и 1 мг/л, приготовленные разбавлением стандартного образца раствора иона кремния МСО 0130:2000;

Воду, применяемую для приготовления растворов проб и аттестованных смесей, предварительно пропускали через комплексную систему очистки воды Direct-Q, фирмы Millipore.

### Химическое разрешение. Типы ионно-молекулярных реакций

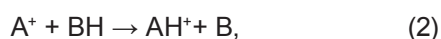
Проблема спектральных помех в ДРС может решаться с помощью так называемого «химического» разрешения [13, 15]. Химическое разрешение основано на ионно-молекулярных реакциях между полиатомными ионами и молекулами реакционного газа, продукты реакций которых не мешают количественному измерению содержания определяемого элемента. Существует несколько типов ионно-молекулярных реакций, которые могут происходить в реакционной ячейке и использоваться для химического разрешения пиков полиатомных наложений и определяемых изотопов элемента.

Наиболее простыми, эффективными и самыми распространенными ионно-молекулярными реакциями являются реакции переноса заряда



где  $A^+$  – мешающий или определяемый ион;  $B$  – реакционный газ.

Второй тип реакций включает в себя реакции с водородсодержащими ионами. К ним относятся реакции переноса атома водорода (H)



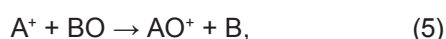
протона ( $H^+$ )



и гидрид-иона ( $H^-$ )



К третьему типу относятся реакции переноса атомов, отличных от водорода, приводящие в некоторых случаях к перегруппировке реагирующих веществ в термодинамически стабильные формы (нейтральные молекулы). Например, к ним относятся реакции окисления, которые считаются достаточно специфическими и протекающими с высокой скоростью:



где  $BO$  – кислородсодержащий газ.

Данный тип реакции сильно зависит от термодинамической стабильности образующихся продуктов реакции: ионов в окисленной форме ( $AO^+$ ) и нейтральных молекул ( $B$ ). Например, реакционные газы  $N_2O$  и  $CO_2$  являются привлекательными в качестве окисляющих газов, поскольку в результате реакции образуются термодинамически стабильные нейтральные молекулы  $N_2$  и  $CO$ . Следует также отметить, что  $O_2$  – достаточно специфичный газ, поскольку, с одной стороны, для того, чтобы реакция произошла, элементы-реагенты должны отличаться сильным сродством к атому кислорода, с другой стороны, если эта реакция возможна, то проходит она с очень высокой избирательностью.

В четвертых, реакции ассоциации или образования комплексных соединений между молекулами-донорами электронов и ионами (образование соединения молекулы и иона за счет донорно-акцепторной связи)



Эти реакции играют негативную роль в ионно-молекулярной химии, поскольку могут привести к потерям определяемого элемента. Реакции комплексообразования характерны для аммиака, который является хорошим комплексообразующим лигандом, поскольку легко образует продукты присоединения. Данный тип реакции наблюдается и для молекул воды, которые могут присутствовать в следовых количествах в реакционных газах.

### Выбор типа реакционного газа и определяемых изотопов

Способность динамической реакционной ячейки устранять спектральные наложения определяется природой реакционного газа и его расходом, которые подбираются индивидуально для каждого определяемого элемента [7,

13, 16, 17]. Применяемый в ДРС газ, прежде всего, должен иметь высокую селективную реакционную способность по отношению к мешающим ионам или ионам определяемых элементов и обеспечивать либо удаление мешающих ионов, либо образование новых ионов на основе ионов определяемых элементов с массой, свободной от спектральных наложений. Что касается параметров работы масс-спектрометра с ИСП (мощность высокочастотного генератора, расход распыляющего газа, напряжения на ионной линзе), то, с учетом результатов исследований, приведенных в работах [16, 18], для работы в режиме ДРС можно принять значения, выбранные оптимальными для стандартного режима (см. табл. 2).

Доступность справочных данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ позволяет произвести предварительную простую теоретическую оценку реакционной способности газа по отношению к определяемым и мешающим ионам.

Согласно литературным данным [13, 15] при взаимодействии реакционного газа с ионами вероятность ионно-молекулярного обмена частицами (электронами, атомами водорода, кислорода, протонами) зависит от энергии реакции. Энергия реакции определяется свободной энергией Гиббса  $\Delta G_r$  и рассчитывается, в простейшем случае, по формуле

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r, \quad (7)$$

где  $T$  – абсолютная температура;  $\Delta H_r$  – изменение энтальпии реакции, рассчитанное как разность энтальпий образования продуктов реакции и реагирующих веществ по формуле

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f(\text{продукты}) - \sum \Delta H_f(\text{реагенты}). \quad (8)$$

Здесь  $\Delta H_f$  – энтальпия (или теплота) образования соединения, т.е. – количество теплоты, требуемое для перехода (превращения) элементов, составляющих это соединение, из их стандартного состояния в соединение при постоянном давлении;  $\Delta S_r$  – изменение энтропии реакции, рассчитанное как разность энтропий образования продуктов реакции и реагирующих веществ по формуле

$$\Delta S_r = \sum \Delta S(T)(\text{продукты}) - \sum \Delta S(T)(\text{реагенты}), \quad (9)$$

где  $\Delta S(T)$  – энтропия образования соединения при температуре  $T$ .

Для всех типов реакций, используя величину  $\Delta G_r$ , можно оценить, идет ли реакция спонтанно в результате столкновений ионов с молекулами газа или для того, чтобы она произошла, необходима внешняя энергия.

Учитывая, что для большинства ионно-молекулярных реакций (реакция переноса заряда, атома водорода и протона) изменение энтропии

обычно близко к нулю, свободная энергия реакции считается равной изменению энтальпии реакции  $\Delta H_r$  и рассчитывается по формуле (8). Если энтальпия реакции  $\Delta H_r$  отрицательная, то реакция является экзотермической, т.е. происходит с выделением тепла, и термодинамически дозволена. Если энтальпия реакции положительная, реакция будет эндотермической и не может произойти без передачи энергии извне (или если большая часть кинетической энергии ионов перейдет в энергию реакции).

Поскольку ионы в реакционной ячейке за счет столкновения с атомами наполняющего газа теряют значительную часть своей энергии, эндотермические реакции маловероятны, а экзотермические обычно протекают с высокой эффективностью. Реакции образования кластеров и некоторые реакции переноса атомов являются исключениями: для них обычно характерно значительное изменение энтропии, что делает их, несмотря на положительное значение энтальпии, термодинамически дозволёнными.

Изменение энтальпии реакции переноса заряда рассчитывается из разницы потенциалов ионизации нейтрального продукта реакции и реакционного газа. Если потенциал ионизации реакционного газа меньше потенциала ионизации образующегося в результате реакции переноса заряда нейтрального продукта, то реакция экзотермическая. Если это неравенство не выполняется, то реакция маловероятна или протекает очень медленно.

Основываясь только на термодинамических свойствах невозможно предсказать, какой газ обеспечит более высокую скорость реакции. Определить, насколько быстро протекает реакция, можно экспериментальным путем, отслеживая изменение сигнала в масс-спектре в зависимости от расхода газа, или теоретическим – по кинетическому уравнению реакции рассчитать константу скорости реакции. Сравнивая константы скорости реакций с участием различ-

ных реакционных газов и ионов можно сделать вывод о том, какая реакция более эффективна.

Данные по энтальпиям образования соединений и константам скорости многих реакций приведены в работах [19, 20], поэтому результаты взаимодействий реакционного газа с ионами можно спрогнозировать заранее. Теоретическая оценка взаимодействий газа с ионами позволяет оптимизировать условия проведения экспериментов и в дальнейшем провести сравнительный анализ результатов, полученных экспериментальным путем и спрогнозированных теоретически.

В табл. 3 приведены термодинамические свойства реакционных газов [1]. В соответствии с рекомендациями по выбору газов, приведенными в работе [16], и с учетом термодинамических свойств газов, приведенных в табл. 3, для прямого определения кремния методом ИСП-МС с использованием ДРС были выбраны кислород ( $O_2$ ), аммиак ( $NH_3$ ), метан ( $CH_4$ ) и водород ( $H_2$ ). Другие газы, часто используемые в качестве реакционных, такие как Хе,  $N_2O$  и  $CO_2$ , являются «тяжелыми» по отношению к кремнию и могут вызвать рассеяние его ионов,  $CO$  и  $N_2$  имеют такой же элементный состав, как и ионы, вызывающие спектральные наложения ( $CO^+$ ,  $N_2^+$ ). Многоатомный газ  $C_2H_6$  может быть источником побочных продуктов реакции.

Для дальнейшего эксперимента была сделана детальная оценка кинетических и термодинамических характеристик ионно-молекулярных реакций, протекание которых возможно в ДРС, с участием следующих газов:  $O_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$  и  $CH_4$ . Термодинамические и термодинамические данные для предварительной оценки реакционной способности газов приведены в табл. 3 и 4. Уравнения возможных ионно-молекулярных реакций полиатомных ионов с выбранными реакционными газами, энтальпии реакции и константы кинетической скорости реакций приведены в табл. 5, 6 и 7. Значение энтальпии для каждой ионно-молекулярной реакции  $\Delta H_r$  рассчитыва-

Таблица 3

Термодинамические свойства реакционных газов

Реакционный газ	Молекулярная масса, г [1]	Потенциал ионизации, эВ [1]
$CH_4$	16,04	12,61
$CO$	28,01	14,01
$CO_2$	44,01	13,79
$C_2H_6$	30,07	11,52
$H_2$	2,02	15,43
$NH_3$	17,03	10,07
$NO$	30,01	9,26
$N_2$	28,01	15,58
$N_2O$	44,01	12,89
$O_2$	32,0	12,07
$Xe$	131,0	12,13

Таблица 4

Значения стандартных энтальпий образования индивидуальных веществ  $\Delta H_f$  в газообразном состоянии при 298 К, ккал/моль [19]

Атом	Ca	O	H	N	-
$\Delta H_f$	42,49	59,6	52,10	112,97	-
Молекула или радикал	NOH	COH	COOH	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	OH
$\Delta H_f$	23,8	10,4	-88,74	50,90	9,32
Молекула или радикал	NO	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>
$\Delta H_f$	21,58	-27,7	-57,8	34,82	-17,89
Молекула или радикал	NH	NH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	CaH
$\Delta H_f$	90,0	45,5	-10,97	-94,05	54,6
Ион	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
$\Delta H_f$	264,678	228,96	357,23	360,77	276,89
Ион	COH <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Ca <sup>+</sup>	O <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
$\Delta H_f$	199,09	318,68	184,94	374,94	279,84
Ион	OH <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Si <sup>+</sup>	SiO <sup>+</sup>	SiH <sup>+</sup>
$\Delta H_f$	314,79	367,16	296,84	218,36	274,29
Ион	N <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sup>+</sup>	COH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
$\Delta H_f$	449,8	223,32	154,36	236,65	223,19
Ион	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CO <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
$\Delta H_f$	223,95	296,74	332,08	388,79	261,73

Таблица 5

Термодинамические (расчет  $\Delta H_f$  выполнен по уравнению (8)) и кинетические характеристики ионно-молекулярных реакций основных (наиболее мешающих) полиатомных ионов, имеющих  $m/z = 28$ , с реакционными газами

Реакционный газ	Полиатомный ион	Продукты ионно-молекулярной реакции	Энтальпия реакции $\Delta H_r$ , ккал/моль	Константа скорости реакции $k_r$ , см <sup>3</sup> /молекула·с [22]
O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> NO <sup>+</sup> + NO	-81,40 -102,54	1,00·10 <sup>-10</sup> 2,1·10 <sup>-13</sup>
	CO <sup>+</sup>	CO + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O	-44,74 -13,19	1,5·10 <sup>-10</sup> 1,0·10 <sup>-10</sup>
H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> <sup>+</sup> N <sub>2</sub> H <sup>+</sup> + H	-3,46 Нет данных	Нет данных 1,47·10 <sup>-10</sup>
	CO <sup>+</sup>	CO + H <sub>2</sub> <sup>+</sup> HCO <sup>+</sup> + H	32,75 -45,55	Нет данных 1,19·10 <sup>-9</sup>
CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + N <sub>2</sub> + H CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	-71,26 -29,05 -12,18	1,1·10 <sup>-9</sup> 9,80·10 <sup>-10</sup> Нет данных
	CO <sup>+</sup>	CO + CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> HCO <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub>	-34,59 -44,94	1,34·10 <sup>-9</sup> 1,37·10 <sup>-9</sup>
NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> N <sub>2</sub> H <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	-124,99 Нет данных	2,02·10 <sup>-9</sup> 1,80·10 <sup>-9</sup>
	CO <sup>+</sup>	CO + NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> HCO <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	-78,4 -41,18	2,04·10 <sup>-9</sup> Нет данных

ли по формуле (8), используя справочные данные, приведенные в табл. 4. Константы скорости реакций  $k_r$  были взяты из сборника [20].

Анализ термодинамических и кинетических характеристик ионно-молекулярных реакций полиатомных ионов с реакционными газами, приведенных в табл. 6 и 7, показал, что для определения кремния на массовых числах 29, 30 а.е.м. (изотопов <sup>29</sup>Si и <sup>30</sup>Si) выбранные газы

не подходят, поскольку все возможные реакции полиатомных ионов HCO<sup>+</sup>, N<sub>2</sub>H<sup>+</sup> и NO<sup>+</sup> с этими газами являются эндотермическими и термодинамически не дозволены. Теоретически возможны реакции полиатомных ионов HCO<sup>+</sup> и N<sub>2</sub>H<sup>+</sup> ( $m/z = 29$  а.е.м.) с аммиаком, но учитывая вышеизложенные факты, а также низкую природную распространенность изотопов <sup>29</sup>Si и <sup>30</sup>Si, аммиак

Таблица 6

Термодинамические (расчет  $\Delta H_r$  выполнен по уравнению (8)) и кинетические характеристики ионно-молекулярных реакций основных (наиболее мешающих) полиатомных ионов, имеющих  $m/z = 29$ , с реакционными газами

Реакционный газ	Полиатомный ион	Продукты ионно-молекулярной реакции	Энтальпия реакции, $\Delta H_r$ , ккал/моль	Константа скорости реакции $k_r$ , см <sup>3</sup> /молекула·с [22]
O <sub>2</sub>	HCO <sup>+</sup>	HCO + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> COOH <sup>+</sup> + O HO <sup>+</sup> + CO <sub>2</sub>	91,15 3,3 20,86	2·10 <sup>-13</sup> <2·10 <sup>-13</sup> 1,9·10 <sup>-10</sup>
	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> H + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> N <sub>2</sub> HO <sup>+</sup> + O	Нет данных	8·10 <sup>-13</sup>
H <sub>2</sub>	HCO <sup>+</sup>	HCO + H <sub>2</sub> <sup>+</sup> HCOH <sup>+</sup> + H CO + H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	168,54 76,20 39,17	2,0·10 <sup>-14</sup> 4,0·10 <sup>-14</sup> 4,7·10 <sup>-10</sup>
	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> H + H <sub>2</sub> <sup>+</sup> N <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Нет данных	2,0·10 <sup>-14</sup> 2,0·10 <sup>-11</sup>
CH <sub>4</sub>	HCO <sup>+</sup>	COH + CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> CH <sub>5</sub> <sup>+</sup> + CO	102,1 Нет данных	1,0·10 <sup>-13</sup> 1,0·10 <sup>-10</sup>
	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> H + CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> CH <sub>5</sub> <sup>+</sup> + N <sub>2</sub>	Нет данных Нет данных Нет данных	Нет данных Нет данных 8,90·10 <sup>-10</sup>
NH <sub>3</sub>	HCO <sup>+</sup>	HCO + NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + CO	45,60 -60,18	Нет данных 2,25·10 <sup>-9</sup>
	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> H + NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + N <sub>2</sub>	Нет данных Нет данных	Нет данных 2,30·10 <sup>-9</sup>

Таблица 7

Термодинамические (расчет  $\Delta H_r$  выполнен по уравнению (8)) и кинетические характеристики ионно-молекулярных реакций основных (наиболее мешающих) полиатомных ионов, имеющих  $m/z = 30$ , с реакционными газами

Реакционный газ	Полиатомный ион	Продукты ионно-молекулярной реакции	Энтальпия реакции, $\Delta H_r$ , ккал/моль	Константа скорости реакции $k_r$ , см <sup>3</sup> /молекула·с [22]
O <sub>2</sub>	NO <sup>+</sup>	NO + O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	64,80	1,0·10 <sup>-11</sup>
		NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O	57,4	<1·10 <sup>-11</sup>
H <sub>2</sub>	NO <sup>+</sup>	NO + H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	142,28	1,0·10 <sup>-13</sup>
		NOH <sup>+</sup> + H	104,2	1,0·10 <sup>-13</sup>
CH <sub>4</sub>	NO <sup>+</sup>	NO + CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	74,95	5,7·10 <sup>-11</sup>
		HNO <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub>	Нет данных	1,0·10 <sup>-10</sup>
NH <sub>3</sub>	NO <sup>+</sup>	NO + NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	20,75	1,0·10 <sup>-11</sup>
		HNO <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub>	108,57	1,0·10 <sup>-11</sup>

нельзя рекомендовать для определения кремния по этим изотопам.

Однако для определения содержания кремния по изотопу <sup>28</sup>Si могут подойти все выбранные газы, поскольку реакции полиатомных ионов с реакционными газами – экзотермические, как это следует из приведенных выше термодинамических характеристик. Сравнение констант скорости реакций показало, что наиболее эффективным газом должен являться аммиак, т.к. реакции с этим газом протекают с более высокой скоростью.

### Экспериментальная часть

В ходе проведенных экспериментов нами были подобраны оптимальные параметры работы ДРС и самого ИСП масс-спектрометра.

#### Оценка реакционной способности газов по отношению к полиатомным ионам и <sup>28</sup>Si<sup>+</sup>

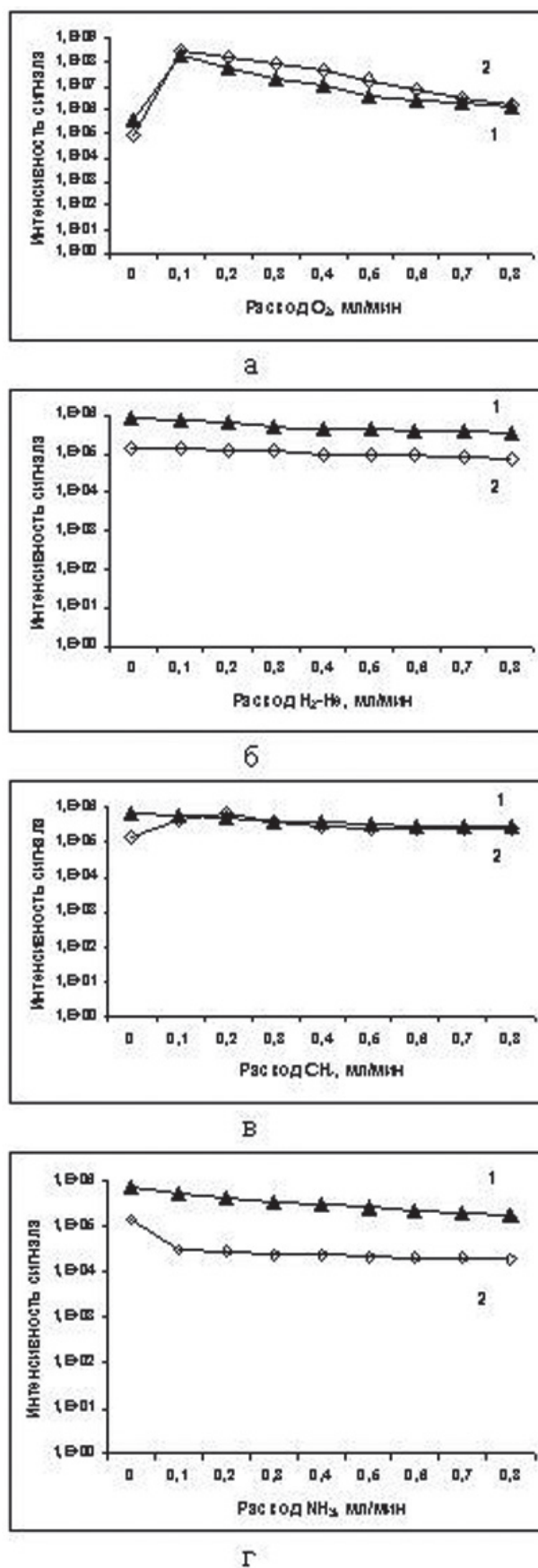
Для получения зависимости интенсивности сигнала от расхода реакционного газа на масс-спектрометре «ELAN DRC II», работающем в режиме ДРС, были исследованы два раствора: раствор деионизованной воды



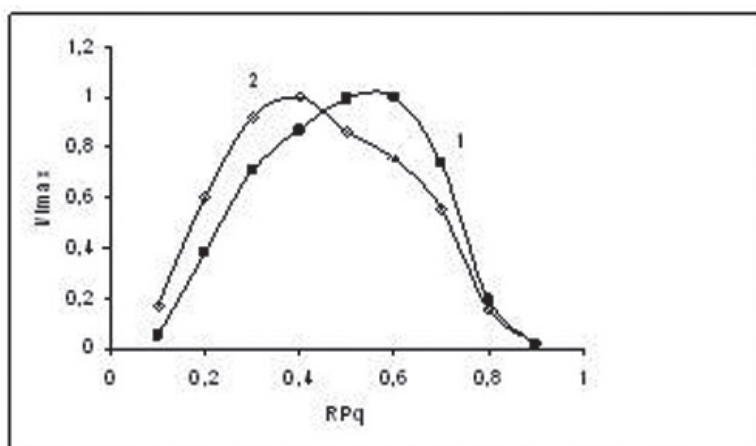
(«холостая» проба) и раствор кремния с концентрацией 1 мг/л в деионизованной воде (аттестованная смесь). В ходе эксперимента расход реакционного газа варьировали в диапазоне от 0 до 1 мл/мин с шагом 0,1 мл/мин, используемые при этом оптимальные параметры работы масс-спектрометра приведены в табл. 2. Электрические параметры квадруполя ячейки RPa и RPq (см. далее) составляли 0 и 0,5 В соответственно. Для каждого из двух растворов были получены зависимости интенсивности аналитических сигналов на массе 28 а.е.м. от расхода каждого из следующих реакционных газов: O<sub>2</sub>, смеси (H<sub>2</sub> + He), CH<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub>. Сигналы, полученные при анализе «холостой» пробы интерпретировали как «фоновые» сигналы от полиатомных ионов. Аналитические сигналы Si были рассчитаны по разнице сигналов, измеренных на массе 28 а.е.м., в растворе аттестованной смеси и «холостой» пробы. Полученные зависимости аналитического и «фоновых» сигналов от расхода реакционного газа в ячейке ДРС приведены на рис. 2.

**Оптимизация условий определения кремния (параметров работы ячейки)**

Согласно литературным данным [16-18], способность динамической реакционной ячейки устранять спектральные наложения, определяется не только типом реакционного газа и его расходом, но также высокочастотной (RPq) и постоянной составляющей (RPa) напряжения, приложенного к квадруполю ячейки. Поэтому в данной работе проведенные исследования были направлены не только на выбор типа и расхода реакционного газа, но и на определение оптимального значения RPa и RPq параметров. При этом значения параметров высокочастотной (ВЧ) мощности, расхода распыляющего газа, напряжения на ионной линзе для работы масс-спектрометра в режиме ДРС были выбраны такие же, как для режима без напуска газа в ячейку. Оптимальным значением параметра RPa считали RPa = 0. В ходе эксперимента по изучению влияния величины параметра RPq на интенсивность аналитического сигнала на масс-спектрометре ELAN DRC II, работающем в режиме ДРС, были исследованы также два раствора («холостой» пробы и аттестованной смеси), для каждого из которых была установлена зависимость интенсивности аналитического сигнала на массе 28 а.е.м. от значения высокочастотного напряжения, приложенного к квадруполю ячейки. Величину параметра RPq варьировали в диапазоне от 0,1 до 0,9 В с шагом 0,1 В. Полученные зависимости относительной величины аналитического сигнала кремния (крив. 1) и



**Рис. 2.** Зависимость аналитического сигнала Si (1) и «фоновых» сигнала (2) на массе 28 а.е.м. от расхода реакционного газа в ячейке ДРС: а – O<sub>2</sub>, б – (H<sub>2</sub> + He), в – CH<sub>4</sub>, г – NH<sub>3</sub>



**Рис. 3.** Зависимость относительной ( $I/I_{\max}$ ) величины аналитического сигнала Si (1) и «фонового» сигнала (2) на массе 28 а.е.м. от величины высокочастотного напряжения, приложенного к квадрупольной ячейке (RPq)

«фонового» сигнала (крив. 2) от величины высокочастотного напряжения RPq приведены на рис. 3.

## Результаты и их обсуждение

Как уже отмечалось, критерием оценки газа по реакционной способности и селективности по отношению к полиатомным и определяемым ионам экспериментальным способом является зависимость интенсивности сигнала, измеренного в анализируемом растворе, от расхода газа (так называемый контур реакции). Если при увеличении расхода газа аналитический сигнал уменьшается, это свидетельствует о взаимодействии иона с нейтральными молекулами газа и протекании ионно-молекулярной реакции с образованием продуктов реакции нового химического состава. График зависимости сигнала от расхода газа в случае быстрой и эффективной реакции должен быть линейным (в логарифмических координатах по шкале интенсивности), причем относительная скорость ионно-молекулярной реакции пропорциональна наклону прямой. Если же с увеличением расхода газа ионный сигнал не изменяется (или изменяется незначительно), то реакция – эндотермическая или медленная и неэффективная. Следует отметить, что небольшой наклон прямой может свидетельствовать о рассеянии ионов, особенно если молекулярная масса газа больше массы иона.

### Оценка реакционной способности кислорода

Согласно теоретическим данным (см. табл. 5), наиболее эффективными являются реакции передачи заряда ионов  $N_2^+$  и  $CO^+$  кислороду. Реакции передачи атома кислорода (реакции окисления) также термодинамически разрешены, но менее вероятны из-за более низкой скорости реакции.

Однако из приведенной на рис. 2, а зависимости, видно, что с увеличением расхода газа (и соответственно повышения давления в ячейке) интенсивность сигнала возрастает на четыре порядка величины как для раствора «холостой» пробы, так и для раствора АС. Такое существенное увеличение сигнала в начале графика может быть связано с образованием ионов, вызывающих новые спектральные наложения на измеряемой массе. Следует отметить, что стимулировать образование новых наложений могут примеси (вода, углерод и т.п.), находящиеся в следовых количествах в реакционном газе. Поскольку кислород напускался в реакционную ячейку напрямую без предварительной очистки от примесей (встроенный в прибор геттер не предназначен для кислорода), не исключено, что в нем содержалось некоторое количество примесей. Для подтверждения того, что увеличение сигнала происходит за счет образования новых ионов, был просканирован участок масс-спектра в диапазоне масс от 0 до 50 а.е.м.: в стандартном режиме (без напуска газа) и режиме ДРС (при расходе кислорода 0,1 мл/мин и  $RPq = 0,5$  В).

Уменьшение сигнала на массе 12 ( $C^+$ ) и соответствующее увеличение сигнала на массах 28 и 44 свидетельствует о реакции окисления иона  $C^+$  с образованием ионов  $CO^+$  и  $CO_2^+$ :



$$k_r = 9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{молекула} \cdot \text{с} \text{ и}$$

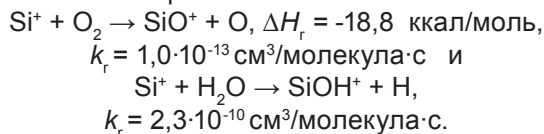


$$k_r = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{молекула} \cdot \text{с.}$$

Выше перечисленные реакции характеризуются отрицательным значением энтальпии реакции и высокой скоростью, что говорит об эффективности их протекания в ячейке.

Незначительное снижение сигнала на массе 28 а.е.м. при анализе АС с увеличением расхода кислорода от 0,1 до 0,5 мл/мин (см. рис. 2, а) может быть связано с реакциями ионов

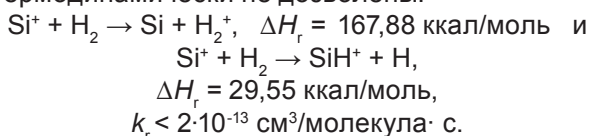
кремния с кислородом и водой или рассеянием. Экспериментальным подтверждением этого является увеличение сигналов на массах 44 и 45, связанное с образованием ионов  $\text{SiO}^+$  и  $\text{SiOH}^+$ :



Таким образом, полученные результаты показывают, что кислород не подходит для использования в качестве реакционного газа ДРС при ИСП-МС определении кремния.

### Оценка реакционной способности водорода

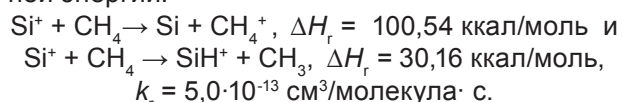
На практике водород в чистом виде не применяют из-за его взрывоопасности, поэтому для экспериментов мы использовали смесь водорода (8 % об.) с гелием. Исходя из термодинамических характеристик, приведенных в табл. 5, ионно-молекулярные реакции полиатомных ионов с водородом термодинамически разрешены, но малоэффективны из-за низкой скорости реакции. Реакции Si с  $\text{H}_2$  эндотермические и термодинамически не дозволены:



Действительно, результаты, полученные экспериментальным путем, подтверждают расчетные данные. Из рис. 2, б видно, что с увеличением расхода водорода аналитический сигнал, измеренный на массе 28, как в растворе АС так и «холостой» пробе практически не изменяется, что свидетельствует о неэффективном взаимодействии водорода с определяемыми и мешающими ионами. Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что водород в качестве реакционного газа не подходит для снижения эффективности образования мешающих ионов при определении содержания кремния.

### Оценка реакционной способности метана

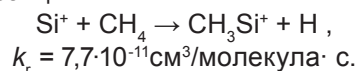
Исходя из термодинамических характеристик, приведенных в табл. 5, ионно-молекулярные реакции полиатомных ионов с метаном термодинамически дозволены. Реакции передачи заряда и атома водорода Si с  $\text{CH}_4$  эндотермические и не могут произойти без передачи внешней энергии:



Экспериментальные данные (рис. 2, в), показывают отсутствие эффективных взаимодействий метана с полиатомными ионами.

Увеличение расхода метана приводит вначале к резкому усилению фоновых сигналов на массе 28 а.е.м. Это можно объяснить тем, что при вводе метана в ячейку происходят побочные ионно-молекулярные реакции, в результате которых образуются новые полиатомные ионы, например,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Причиной этого может быть реакция углерода с кислородом или кислородсодержащими примесями, следовые количества, которых могут присутствовать в метане, или с ионом  $\text{O}^+$ , находящемся в потоке ионов плазмообразующего газа. Согласно теоретическим данным, реакция окисления углерода – экзотермическая, протекает с достаточно высокой скоростью, сопоставимой со скоростью реакций полиатомных ионов с метаном, а значит высокоэффективна.

Уменьшение сигнала кремния при измерении раствора АС может быть связано с протеканием реакции

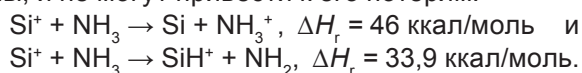


Учитывая вышеизложенное, можно заключить, что метан как реакционный газ не подходит для подавления образования мешающих ионов при определении содержания кремния.

### Оценка реакционной способности аммиака

Ионно-молекулярные реакции полиатомных ионов с аммиаком экзотермические и достаточно быстрые (см. табл. 5), что и было подтверждено экспериментальным путем. Из рис. 2, г видно, что с увеличением расхода аммиака происходит снижение сигнала, как в растворе «холостой» пробы, так, и в растворе АС. Резкое снижение сигнала «холостой» пробы в начале графика свидетельствует о достаточно быстрой реакции ионов  $\text{CO}^+$  и  $\text{N}_2^+$  с аммиаком, (скорость реакции характеризуется углом наклона). Дальнейшее изменение наклона кривой с увеличением расхода газа свидетельствует об уменьшении скорости реакции, с аммиаком начинает взаимодействовать другой ион. В данном случае можно предположить, что этим ионом является  $^{28}\text{Si}^+$ , присутствие которого в растворе «холостой» пробы предопределено ее загрязнением из окружающей среды. Реакцией ионов  $^{28}\text{Si}^+$  с аммиаком обусловлено и наблюдаемое нами снижение сигнала в растворе АС с увеличением расхода газа.

Рассмотрим возможные реакции кремния с аммиаком. Согласно теоретическим расчетам реакции передачи заряда и атома водорода эндотермические, термодинамически не дозволены, и не могут привести к его потерям:



Однако потери кремния возможны в результате протекания реакции ассоциации с образованием ионно-молекулярного комплексного соединения  $\text{Si}(\text{NH}_3)^+$ , реакции передачи водорода с образованием  $\text{SiNH}_2^+$ , а также расщепления в результате столкновений ионов кремния с молекулами газа.

Несмотря на возможные потери кремния, согласно теоретической оценке (см. табл. 5) и экспериментальным данным (угол наклона графиков на рис. 2, г), реакции аммиака с мешающими ионами протекают быстрее, чем с ионами кремния, что указывает на возможность применения аммиака в качестве реакционного газа для определения кремния по изотопу  $^{28}\text{Si}$ .

### Выбор оптимального газа

Критерием оценки при выборе реакционного газа, наиболее эффективно устраняющего мешающие наложения, считали минимальное значение величины предела обнаружения. На основании полученных экспериментальных данных была выполнена оценка пределов обнаружения кремния при ИСП-МС определении в режиме ДРС с различными газами. Оценку предела обнаружения производили по  $3\sigma$  критерию по пяти параллельным определениям. Результаты определения пределов обнаружения кремния представлены в табл. 8.

Полученные результаты показывают, что использование таких реакционных газов, как  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  для определения содержания кремния методом ИСП-МС с ДРС в сравнении со стандартным режимом измерений (без напуска реакционного газа), приводит к значительному ухудшению предела обнаружения. Использование динамической реакционной ячейки с аммиаком в качестве реакционного газа позволяет улучшить предел обнаружения как минимум в 3 раза. Наилучшее значение предела обнаружения достигается при расходе реакционного газа на уровне 0,3 мл/мин. В этих условиях происходит значительное уменьшение фонового сигнала по сравнению с аналитическим сигналом определяемого элемента, что говорит о химическом разрешении полиатомных ионов и кремния.

Следует отметить, что экспериментально достигнутый предел обнаружения можно значительно улучшить, если исключить риск загрязнения анализируемых образцов кремнием, поступающим из окружающей среды (частицы пыли в воздухе, растворимые соединения в воде и т.п.), например, при выполнении работ в помещении, соответствующему чистоте воздуха по концентрации взвешенных частиц (менее 0,5 мкм) не ниже 5 класса по ГОСТ Р ИСО 14644-1-2002.

Таким образом, для определения содержания кремния методом ИСП-МС с ДРС следует использовать реакционный газ аммиак, подобрав оптимальные условия работы ДРС с реакционным газом: расход газа и электрические параметры квадруполя ячейки.

### Оптимизация параметров работы ячейки

Как видно из результатов определения пределов обнаружения кремния, приведенных в табл. 8, оптимальное значение расхода аммиака составляет 0,3 мл/мин.

Установленные зависимости интенсивности аналитического сигнала на массе 28 а.е.м. от значения высокочастотного напряжения, приложенного к квадруполю ячейки, при измерениях растворов «холостой» пробы и АС представлены на рис. 3. Из данного рисунка видно, что с увеличением значения параметра  $\text{RPq}$  сигнал полиатомных ионов, измеренный в растворе «холостой» пробы на массе 28 а.е.м., увеличивается, достигая максимального значения при  $\text{RPq} = 0,4$ , и резко понижается при  $\text{RPq} = 0,7$ . Увеличение интенсивности сигнала свидетельствует об образовании новых ионов с массовым числом 28 а.е.м. в результате протекания побочной реакции с участием мешающего иона с более легкой массой. Подавление сигнала при  $\text{RPq} > 0,7$  свидетельствует об удалении мешающего иона из ячейки и предотвращении протекания побочной реакции.

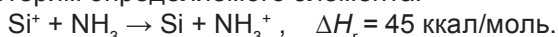
Наблюдаемое нами подавление сигнала кремния, измеренного в аттестованной смеси при  $\text{RPq} > 0,6$ , обусловлено, вероятно, термо-

Таблица 8

Оценка предела обнаружения кремния по  $^{28}\text{Si}^+$  при ИСП-МС определении в режиме ДРС с разными газами

Расход газа, мл/мин	Предел обнаружения, мкг/л			
	$\text{O}_2$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{NH}_3$
0	5	5	5	5
0,1	32	6	55	4
0,2	62	7	139	3
0,3	90	8	98	1,5
0,4	88	8	81	2
0,5	96	8	93	4

химическими процессами, происходящими в ячейке. Согласно данным работ [13, 17] ионы могут приобретать дополнительную энергию от высокочастотного поля, приложенного к стержням квадрупольной ячейки, которая тем больше, чем выше значение параметра  $RPq$ . В большинстве случаев величина  $RPq < 0,25$  не приводит к излишнему росту кинетической энергии, дальнейшее же увеличение этого параметра может способствовать протеканию термодинамически недопустимых эндотермических реакций. Следовательно, снижение аналитического сигнала кремния при высоких значениях высокочастотного напряжения, может быть обусловлено протеканием эндотермической реакции передачи заряда между ионом  $^{28}\text{Si}^+$  и  $\text{NH}_3$ , приводящей к потерям определяемого элемента:



Поэтому нами было выбрано оптимальное значение параметра  $RPq$  равное 0,6 В.

## Заключение

1. Рассмотрены теоретические основы действия «химического» разрешения полиатомных ионов и ионов определяемого элемента

2. Произведена теоретическая оценка реакционной способности различных газов по отношению к ионам кремния и полиатомным ионам, вызывающим спектральные наложения. Определены термодинамические и кинетические характеристики возможных ионно-молекулярных реакций нейтральных молекул реакционных газов с полиатомными ионами и ионом кремния.

3. Проведены экспериментальные исследования по выбору оптимального реакционного газа для эффективного устранения мешающего влияния полиатомных наложений при прямом ИСП-МС определении кремния.

4. Показано, что результаты теоретической оценки реакционной способности газов с определением термодинамических и кинетических характеристик возможных ионно-молекулярных реакций хорошо согласуются с экспериментальными данными по выбору газов.

5. Установлено, что оптимальным реакционным газом для определения кремния является аммиак. Экспериментально достигнутый предел обнаружения кремния в водных растворах составил 1,5 мкг/л. Данную величину можно улучшить, исключив риск возможного загрязнения анализируемых растворов кремнием из окружающей среды, например, при выполнении всех операций анализа в условиях чистой рабочей зоны не ниже 5 класса чистоты по ГОСТ Р ИСО 14644-1-2002.

6. Показано, что реакционные газы  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  не подходят для использования в ДРС при ИСП-МС определении содержания кремния.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 275 с.
2. Wildner H. Application of inductively coupled plasma sector field mass spectrometry for the fast and sensitive determination and isotope ratio measurement of non-metals in high-purity process chemicals // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1998. V. 13, № 6. P. 573-578.
3. Ben-Younes M., Conrad Gregoire D., Chakrabarti C.L. Effectiveness of ammonia in reducing carbon-based polyatomic ion interferences in electrothermal vaporization collision cell inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 2003. V. 58. P. 361-372.
4. 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. 335-368.
5. Liua Hui-tao, Jiangb Shih-Jen. Dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of silicon in steel // Spectrochim. Acta. Part B. 2003. V. 58. P. 153-157.
6. Tsoupras G., Planitz P. Determination of silicon in pre semiconductor chemicals by plasma ICP-MS // ICP Inform. Newsletter. 1999. V. 25, № 7. P. 538
7. Smith F.G., Wiederin D.R., Houk R.S. Argon-xenon plasma for alleviating polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chem. 1991. V. 63. P. 1458-1462.
8. Resano M., Verstraete A. M., Vanhaecke B. F., Moens L. Direct determination of trace amounts of silicon in polyamides by means of solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry // J. of Anal. Atom. Spectrom. 2002. V. 17. P. 897-903.
9. Leloupa C., Marty P., Dall'avaa D., Perdereaub M. Quantitative analysis for impurities in uranium by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: improvements in the experimental setup // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12, № 9. P. 945-950.
10. Klemens P., Heumann K.G. Development of an ICP-HRDMS method for accurate determination of traces of silicone in biological and clinical samples // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. V. 371. P. 758-763.
11. Riondato J.F., Vanhaecke L., Dams R. Determination of trace and ultratrace elements in human serum with a double focusing magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometer // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12, № 9. P. 933-937.
12. Wildner H., Hearn R. Application of inductively coupled plasma sector field mass spectrometry to the fast and sensitive quality control of process

chemicals in semiconductor manufacturing // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 360. P. 800-803.

13. 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.

14. Olesik J. W., Jones D. R. Strategies to develop methods using ion-molecule reactions in a quadrupole reaction cell to overcome spectral overlaps in inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. Atom. Spectrom. 2006. V. 21, P. 141-159.

15. Hattendorf B. Ion Molecule Reactions for the Suppression of Spectral Interferences in Elemental Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Diss. for the degree of Doctor of Natural Science. Zurich: Eidgenössische Technische Hochschule, 2002. 168 p.

16. Latino J., Neubauer K., Thomsen M., Wolf R. E. Advantages of dynamic bandpass tuning in dynamic reaction cell ICP-MS // Atom. Spectrosc. 2001. V. 22, № 3. P. 306-311.

17. Tanner S. D., Baranov V.I. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry. Part II. Reduction of interferences produced within cell // J. Amer. Soc. Mass. Specrom. 1999. V. 10. P. 1083-1094.

18. Tanner S. D., Baranov V.I., Vollkopf U. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry. Part III. Optimization and analytical performance // J. Anal. Atom. Spectrom. 2000. V. 15, № 9. P. 1261-1269.

19. Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R., Frurip D.J., Mc. Donald R.A., Suverud A.N. Janaf Thermochemical Table. Third edition // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14, Suppl. 1. 1856 p.

20. Anicich V. G. An index of the literature for bimolecular gas phase cation-molecule reaction kinetics. National Aeronautics and Space Administration. Pasadena, California: Jet Propulsion Laboratory California Institute of Technology, 2003. 1172 p.

## SILICON DIRECT DETERMINATION METHOD DEVELOPMENT WITH DYNAMIC REACTION CELL INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

*A.V. Saprygin, V.M. Golik, S.V. Golik, S.A. Trepachev, N.V. Kuz'mina*

This work demonstrates the capability of an dynamic reaction cell inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry (ICP-QMS-DRC) to the removal of polyatomic species arising from air, sample gas and having an influence on direct determination of silicon in water solutions. The theoretical and experimental estimate of various gases reactivity relative to silicon and potentially interfering ions was made. It was established that optimal reaction cell gas in the DRC from investigated was ammonia. Compared to the standard (no cell gas) mode and other cell gases the intensity of polyatomic ions at the silicon mass  $m/z = 28$  was reduced significantly by using  $\text{NH}_3$ . The effect of the operating conditions of the DRC system was studied to get the best detection limit for silicon. Experimentally reached the detection limit for silicon in water solutions was in the range of 1,5 ng/ml.

**Keywords:** inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry; dynamic reaction cell; silicon.