with λ_{max} 410 and 750 nm. All variables were studied in order to optimize the reaction conditions. The color system obeys Beer's law in the concentration range from 2 to 22 g/cm^3 cerium and a Sandell's sensitivity 0.03 g/cm^3. The developed method has been successfully applied to the determination of cerium in objects.

1. *Реванасиддаппа Г.Д., Киран Кумар Т.Н.* // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 10. -С. 1033—1036.
2. *Rcheulishvili A.N., Korabelov M.A., Zedgimidze J.G. et al.* // GEN: Georg. Eng. News. -1999. -№ 4. -P. 32—38.
3. *Butcher D.J.* // Appl. Spectrosc. Rev. -2002. -**37**, № 3. -P. 305—309.
4. *Rauch S., Morrisson G.M., Moldovan M.* // ICP Inf. Newlett. -2002. -**27**, № 10. -P. 726.
5. *Трохименко О.М., Зайцев В.М.* // Журн. аналит. химии. -2004. -**59**, № 5. -С. 491—494.
6. *Фрумина Н.С.* Теория и практика применения реагентов дифениламинового класса в анализе. -Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1976.
7. *Панкратов А.Н.* // Журн. аналит. химии. -2001. -**56**, № 2. -С. 161—163.
8. *Панкратов А.Н., Щавлев А.Е.* // Там же. -2001. -**56**, № 2. -С. 143—150.
9. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Маскирование и демаскирование в аналитической химии. -М.: Наука, 1990.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 18.02.2005

УДК 543.51

В.Д. Курочкін

ІЗОТОПНИЙ АНАЛІЗ СЕЛЕНУ, ЗБАГАЧЕНОГО ІЗОТОПОМ ^{74}Se, НА МАС-СПЕКТРОМЕТРІ ІЗ ЖЕВРІЮЧИМ РОЗРЯДОМ

Розглянуто особливості мас-спектрометричного аналізу ізотопних співвідношень селену із використанням жевріючого розряду в атмосфері аргону як джерела йонів матеріалу зразка. За допомогою математичної моделі розраховано склад плазми жевріючого розряду з метою оцінки впливу молекулярних йонів на інтенсивності йонних струмів ізотопів селену та визначення необхідної роздільної здатності приладу. Обговорюються методи пробопідготовки при аналізі порошків непровідних матеріалів.

Вимірювання ізотопних співвідношень представляє інтерес у багатьох галузях науки і техніки — геології, археології, медицині, ядерній фізиці. Співвідношення ізотопів свинцю можуть вказувати на походження копалин, де бралась сировина для виготовлення певних археологічних знахідок [1]. Відносні концентрації ізотопів міді (^{63}Cu/^{65}Cu) або свинцю (^{206}Pb/^{207}Pb) використовують для дослідження засвоєння елементів біологічними об'єктами, якщо в організм були введені додатки ізотопно-збагачених міді або свинцю [2]. Продовжуються також спроби проведення холодного ядерного синтезу і пов'язані з цим аналізи ізотопного складу продуктів реакцій [3].

Мас-спектрометрія із використанням жевріючого розряду як джерела йонів матеріалу зразка (МСЖР) є зручним методом для проведення таких аналізів. Сильною стороною методу є мала кількість препарату, необхідного для аналізу, що є важливим як при аналізі археологічних об'єктів, так і штучно збагачених матеріалів, враховуючи їх високу вартість. Зразок, що аналізується, піддається катодному розпиленню, що дає змогу проводити пошаровий аналіз, або за допомогою попереднього розпилення — тонке очищення зразка від поверхневих забруднень.

При точному вимірюванні ізотопних співвідношень, як і при елементному аналізі, необхідно враховувати вплив молекулярних йонів, які можуть недостатньо розділятися і створювати так звані молекулярні інтерференції. Ізотопний аналіз в цьому плані висуває більш жорсткі вимоги, ніж елементний аналіз, оскільки при елементному аналізі, як правило, існує можливість обрати вільний від впливу інтерференцій ізотоп (для елементів з непарним зарядом ядра, які моноізотопні, або мають два ізотопи, такі можливості обмежені). У стандартному виконанні мас-спектрометр VG9000, на якому проводилися вимірювання, використовує жевріючий розряд в атмосфері аргону. Для більшості аналітичних задач по визначенню ізотопних співвідношень це не створює особливих проблем, оскільки роздільної здатності приладу, як правило, вистачає (7000—9000 на

© В.Д. Курочкін , 2006

половині висоти піку). Однак для ізотопів селену в діапазоні мас 74—82 виникають певні труднощі, пов'язані з інтенсивними молекулярними йонами, які утворюють ізотопи аргону, їх комбінації з воднем та ізотопами селену ($^{36}Ar^{38}Ar^+$, $^{40}Ar_2^+$, $^{76}SeH^+$ та інші), номінальні маси яких співпадають з масами ізотопів селену. Можна йти шляхом віднімання інтенсивностей холостого експерименту, але точність такої процедури при малій концентрації ізотопу ^{80}Se залишається невисокою з огляду на нестабільність йонного струму молекулярних йонів, яка пов'язана із сильною залежністю їх концентацій від параметрів розряду [4—6].

Для врахування впливу молекулярних йонів був розроблений метод розрахунку їх концентрацій у плазмі жевріючого розряду та комп'ютерна програма для моделювання мас-спектрів [4—9]. Проблема визначення необхідної роздільної здатності достатньо складна тому, що ефективність розділення піків залежить не тільки від величини мас, але і від співвідношення їх інтенсивностей. У даній роботі за допомогою математичної моделі ця проблема проаналізована для ізотопів селену. Створений алгоритм дає також можливість проведення елементного аналізу ізотопнозбагачених матеріалів, оскільки стандартне програмне забезпечення приладу VG 9000 не має такої функції (база даних приладу містить природну поширеність ізотопів і внесення змін в неї не передбачено).

Робота виконувалася за допомогою мас-спектрометра VG9000 (Thermoelemental, UK). Цей прилад має подвійну фокусировку — магніт та електростатичний аналізатор, що дозволяє одержувати роздільну здатність порядку 9000 на половині висоти піку. Реєстрація йонних струмів здійснюється за допомогою двох детекторів — фарадеєвського для струмів в діапазоні 1E–08—3E–13 А та так званої дейлі-системи з фотоелектронним помножувачем для реєстрації йонних струмів від 3E–13 до 3E–18 А. Пік вважається зареєстрованим, якщо в детектор попадає більше 5 йонів за секунду. Такий надзвичайно широкий динамічний діапазон струмів дозволяє визначати в одному вимірюванні як основні складові проби, так і домішки з чутливістю на суб-ppb рівні (< 1E–7 %). Стабільність розряду та висока роздільна здатність дозволяють проводити вимірювання з високою точністю. При відсутності систематичних помилок, пов'язаних з молекулярними йонами, або неточністю калібрувальних коефіцієнтів, відносна похибка, або збіжність аналізу, може бути кращою, ніж 0.1 % [10]. Можливим джерелом помилок ізотопного аналізу на VG 9000 може бути неузгодженість чутливостей детекторів, якщо ізотопи з малою та великою концентраціями міряти на різних детекторах. Але існує спеціальна процедура узгодження детекторів і при правильній підготовці приладу точність відповідає практичним вимогам.

Для аналізу використовували комірку для плоских зразків. Жевріючий розряд здійснюється в атмосфері аргону в діапазоні струмів 0.8—1.5 мА. Зразки ізотопно збагаченого селену поставляються у вигляді дрібнозернистого порошку. Зазвичай для аналізу непровідних порошків їх пресують у вигляді таблеток із провідною зв'язкою. Однак для ізотопно збагачених матеріалів така техніка підготовки не підходить, оскільки потребує великої кількості препарату. Окрім того, пресовані зразки містять багато адсорбованих на поверхні часток газів, які в розряді, з'єднуючись з ізотопами селену, йонами аргону та металом підкладки, утворюють додаткові молекулярні йони. Тому в даній роботі використовували техніку припресовки тонкого шару препарату на провідну підкладку. Йонні струми ізотопів на даному приладі вимірюються послідовно, шляхом зміни струму магніту. Внаслідок цього товща шару повинна бути достатньою для того, щоб йонні струми ізотопів не залежали від кількості препарату, яка зменшується при катодному розпиленні. Це перевіряється повторним скануванням по ізотопах. До матеріалу підкладки або зв'язки висуваються достатньо жорсткі вимоги. Він має бути достатньо чистим, не міс-

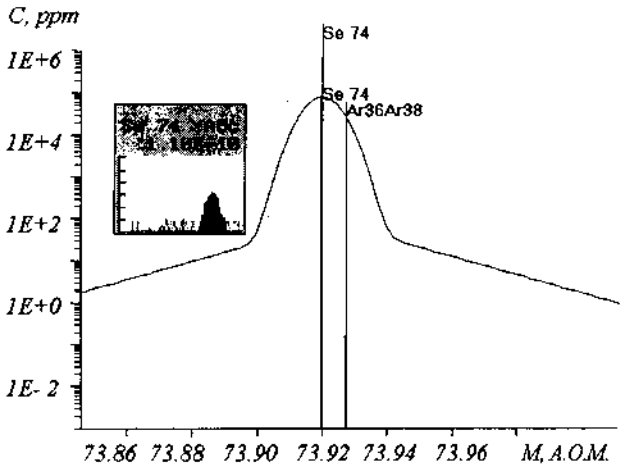

Рис. 1. Експериментальні та розраховані мас-спектри у ділянці мас ізотопу ^{74}Se ($R_{0.5}$ = 7000).

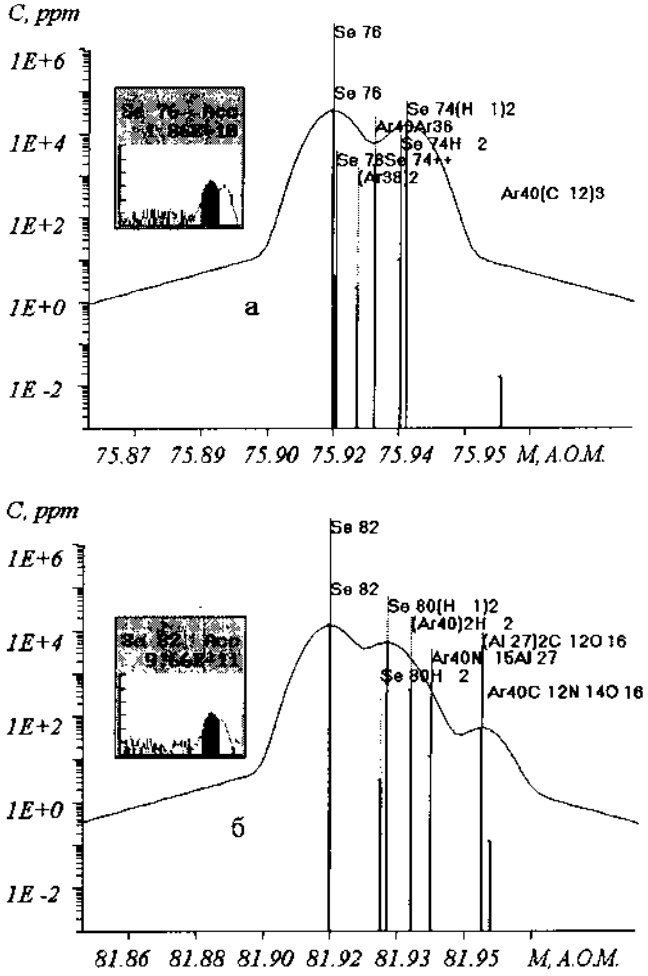

Рис. 2. Експериментальні та розраховані мас-спектри у ділянках мас ^{76}Se (*а*) та ^{82}Se (*б*) ($R_{0.5}$ = 9000).

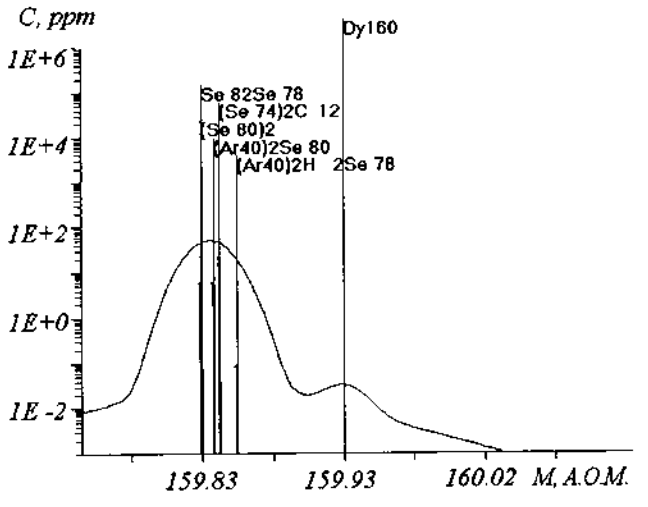

Рис. 3. Мас-спектр у ділянці мас молекулярного йону $^{80}Se_2^+$ ($R_{0.5}$ = 7000).

тити ізотопів елементів, що досліджуються, не утворювати з компонентами зразка, розрядним газом-аргоном та іншими газами молекулярних йонів в області мас досліджуваного ізотопу і взагалі бажано, щоб цей метал був моноізотопним. Для вирішення даної задачі цим вимогам відповідає алюміній чистоти ос.ч., який і було обрано як підкладку.

Ізотопні співвідношення можна вимірювати по максимальних або по інтегральних інтенсивностях йонних струмів. З метою точного вимірювання максимумів рекомендується застосовувати широку вихідну щілину для одержання піків з плоскою верхівкою. Такий метод можна використовувати при відсутності молекулярних інтерференцій, оскільки це занижує роздільну здатність приладу. Тому в даній роботі ми застосовували інтегральні інтенсивності з вузькою вихідною щілиною. При цьому точність залишається високою і забезпечується максимально досяжна роздільна здатність, що має вирішальне значення при визначенні ізотопів селену.

Концентрація певного ізотопу пропорційна його йонному струму і розраховується як відсоток у сумарному струмі ізотопів даного елементу. Тому для вирішення цієї задачі необхідно, щоб сумарний внесок молекулярних йонів в йонний струм кожного ізотопу не перевищував припустиму похибку визначення. Математична модель, яка застосовувалась для розрахунку концентрацій молекулярних йонів і моделювання мас-спектрів, враховує основні типи молекулярних йонів, що можуть впливати на результати. Це стосується йо- нів на основі ізотопів розрядного газу аргону (Ar^+, Ar_2^+, Ar_3^+), його сполук з ізотопами матеріалу зразка ($ArMe^+$, Ar_2Me^+, $ArMe_2^+$), газами та газоутворюючими елементами (ArG^+, Ar_2G^+) та іншими, більш складними молекулами [4]. Для розрахунку концентрацій використовували експериментальні значення так званих ефективних констант рівноваги і їх залежність від параметрів розряду [4—8]. Профіль ліній описується гаусовою кривою із врахуванням роздільної здатності приладу. На рис. 1—3 наведені експериментальні спектри і результати розрахунків при визначенні деяких ізотопів селену, збагаченого ізотопом ^{74}Se.

Розгорнуті результати математичного моделювання мас-спектрів при ізотопному аналізі препарату, збагаченого ізотопом ^{74}Se, ізотопний склад якого наведено у табл. 1, представлені у табл. 2. Розрахунки виконані при кількості адсорбованого водню 1 % мас., за виключенням, вказаним окремо.

Аналіз проведених розрахунків показує, що концентрація молекулярного йона $^{36}Ar^{38}Ar^+$ на декілька порядків менша, ніж концентрація ^{74}Se. Це дає можливість впевнено вимірювати його навіть при малій роздільній здатності. Найбільші проблеми виникають при вимірюванні інтенсивності йонного струму ^{80}Se. Надійне відділення його від молекулярного йона $^{40}Ar_2^+$ може бути одержано лише при $R_{0.5} > 15000$. Присутність цього ізотопу можна оцінити по співвідношенню концентрацій молекулярних йонів селеноводню $^{74}Se^1H_2^+$, $^{80}Se^1H_2^+$, які достатньо відділяються при $R_{0.5} = 9000$ відповідно від йонів $^{76}Se^+$ та $^{40}Ar_2{}^1H_2^+$ (рис. 2).

Йонний струм ^{80}Se знаходиться з простої пропорції по відомому струму $^{74}Se^+$ та струмах вказаних йонів селеноводню. Розрахована таким чином концентрація представлена у табл. 1. Молекулярний йон $^{80}Se_2^+$ не підходить для вирішення цієї задачі тому, що на нього накладається ціла низка молекулярних йонів (рис. 3).

Точність вимірювання по молекулярних йонах значно менша, ніж при використанні йонів ізотопів, тому, що концентрація молекулярних йонів залежить, окрім концентрації компонентів, від параметрів розряду (струму, напруги, тиску) [5].

Додатковим методом оцінки концентрації ізотопу ^{80}Se може бути екстраполяція даних по розділенню ізотопів. Якщо збагачення здійснюється за допомогою розділення йонів ізотопів у магнітному полі, розподіл по масах близький до нормального. Ізотопи ^{80}Se та ^{82}Se будуть знаходитися на асимптоті кривої розподілу. З достатньою точністю можна прийняти, що коефіцієнти розділення їх близькі і тому по йонному струму

Таблиця 1

Ізотопний склад досліджуваного зразка (% ат.)

Ізотоп	Концентрація ізотопів у збагаченому препараті	Природні співвідношення
^{74}Se	62.5	0.9
^{76}Se	6.67	9.0
^{77}Se	2.74	7.6
^{78}Se	6.05	23.6
^{80}Se	18.75*, (17.6**)	49.7
^{82}Se	3.26	9.2

* Вимірювання по молекулярним йонам селеноводню; ** екстраполяція.

Таблиця 2

Оцінка точності визначення ізотопних співвідношень при аналізі ^{74}Se

Ізотоп, молекула	Маса	Концентрація у максимумі, ppm	Відносний внесок суми інтенсивностей молекулярних йонів в інтенсивність ізотопу, % ($R_{0.5}$*)
^{74}Se	73.92248	3.96E+05	
$^{36}Ar^{38}Ar^+$	73.93027	1.49E–01	< 1E–4 (7000)
^{76}Se	75.9192	3.44E+04	
$^{74}Se^1H_2^+$	75.93813	1.59E+04	
$^{40}Ar^{36}Ar^+$	75.92993	2.92E+03	
$^{78}Se^{74}Se^{++}$	75.91989	3.81E+00	1.2 (7000)
$^{74}Se^2H^+$	75.93658	1.02E+00	
$^{38}Ar_2^+$	75.92546	3.44E-01	
^{77}Se	76.91991	7.00E+03	
$^{76}Se^1H^+$	76.93776	2.91E+04	150.0 (7000), <5.0** (7000)
$^{40}Ar^{36}Ar^1H^+$	76.92703	2.87E+03	80.0 (9000)
$^{80}Se^{74}Se^{++}$	76.91949	1.91E+01	40.0 (10000)
^{78}Se	77.9173	4.90E+04	
$^{76}Se^1H_2^+$	77.93485	9.72E+02	<0.1 (7000)
$^{40}Ar^{38}Ar^+$	77.92511	3.86E+02	
$^{77}Se^1H^+$	77.92773	8.45E+01	
^{80}Se	79.91652	5.00E+04	
$^{40}Ar_2^+$	79.92477	5.92E+05	240 (7000), 9.0 (15000)
$^{78}Se^1H_2^+$	79.93295	1.36E+03	3.0 (20 000)
^{82}Se	81.91671	1.34E+04	
$^{80}Se^1H_2^+$	81.93217	5.18E+03	<1.5 (7000)
$^{40}Ar_2{}^1H_2^+$	81.93887	6.65E+02	
$^{27}Al_2{}^{12}C^{16}O^+$	81.95799	5.25E+01	

* При роздільній здатності на половині висоти піку $R_{0.5} = M/\Delta M$; ** концентрація водню <0.1 %.

$^{82}Se^+$ можна оцінити також інтенсивності інших ізотопів, виходячи з простих співвідношень:

$$I(^{80}Se) = I(^{82}Se)ab(^{80}Se)/ab(^{82}Se),$$

де $ab(^*Se)$ — природна розповсюдженість відповідного ізотопу. Прийнятність такої апроксимації можна перевірити по ізотопу ^{77}Se. Так, вимірювана і розрахована інтенсивності становлять відповідно 8.19E–15 та 9.7E–15 А. Відносна похибка складає приблизно 16 %. Результати такої

екстраполяції надані у табл. 1, з якої видно, що відносне розходження результатів, одержаних різними методами, складає приблизно 6 %.

При наявності адсорбованої вологи на поверхні порошку помилка визначення інтенсивності ізотопу ^{77}Se може бути 100 % за рахунок внеску молекулярного йона $^{76}Se^{1}H^{+}$, тому для зменшення впливу цих молекул необхідно просушувати порошок безпосередньо перед аналізом.

Підсумовуючи одержані результати, можна зробити висновок, що при використанні жевріючого розряду в атмосфері аргону ізотопний аналіз селену можна впевнено проводити при роздільній здатності приладу більше ніж 15000 на половині висоти піку. При $R_{0.5} < 15000$ задачу вдається вирішити з прийнятною для практичних цілей точністю, використовуючи молекулярні йони селеноводню $^{74}Se^{1}H_2^{+}$, $^{80}Se^{1}H_2^{+}$. При роботі на приладах із жевріючим розрядом, які мають $R_{0.5} < 15000$, для підвищення точності аналізу можна використовувати інші розрядні гази (Ne, Xe), ізотопи яких не утворюють молекулярних йонів у діапазоні мас, що розглядається, або застосовувати мас-спектрометри з іншими методами атомізації та йонізації (іскрові, лазерні).

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены особенности определения изотопных соотношений селена с использованием тлеющего разряда в атмосфере аргона в качестве источника ионов материала образца. С помощью математической модели рассчитаны состав плазмы тлеющего разряда с целью оценки влияния молекулярных ионов на интенсивность ионных токов изотопов селена и определения необходимой разрешающей способности прибора. Обсуждаются методы пробоподготовки при анализе порошков непроводящих материалов.

SUMMARY. Paper discusses the peculiarities of determination of isotopic composition of Se, using glow discharge in argon atmosphere as a source of ions of a sample. A mathematical model was used to calculate glow discharge plasma composition. Calculations were used for estimation of influence of molecular interferences on Se isotopes and determination of adequate for this task resolving power of the instrument. Methods of sample preparation of insulating powders also are the subject of the paper.

1. *Angeliny E., Rosalbino F., Atzeni C., Virdis P.F.* Applications of plasma source mass spectrometry / Ed. by Holland G., Eaton A.N. -Cambridge: The Royal Soc. of Chem., 1993. -P. 165—174.
2. *Vanhaecke F., Moens L., Dams R. et al.* // Anal. Chem. -1997. -**69**. -P. 268—273.
3. *Donohue D.L., Petec M.* // Anal. Chem. -1991. -**63**. -P. 740—744.
4. *Kurochkin V.D.* // Anal. Commun. -1996. -**33**. -P. 381—384.
5. *Курочкін В.Д.* // Укр. хим. журн. -1999. -**65**, № 3. -С. 57—63.
6. *Курочкін В.Д.* // Там же. -2002. -**68**, № 10. -С. 108—112.
7. *Курочкин В.Д.* // Там же. -2003. -**69**, № 9. -С. 26—34.
8. *Курочкін В.Д.* // Там же. -2004. -**70**, № 8. -С. 118—124.
9. *Курочкін В.Д.* // Порошк. мет. -2004. -№ 7–8. -С. 97—103.
10. *Курочкін В.Д.* // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 3. -С. 65—70.

Інститут проблем матеріалознавства НАН України
ім. І.М. Францевича, Київ

Надійшла 04.03.2005