

В. И. ГОРГОРАКИ, А. В. ГЕРАСИМОВА

**МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ
МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА НА ИСТОЧНИКЕ ИОНОВ
С ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ**

(Представлено академиком Н. М. Жаворонковым 12 XII 1969)

Масс-спектральный изотопный анализ микроколичеств элементов, взятых в виде твердых соединений, как правило, проводят на термоионном источнике (¹, ²). Однако в отношении элементов с потенциалом ионизации выше 5 эв термоионный источник оказывается малоэффективным. По результатам многочисленных экспериментальных работ можно считать, что для уверенного анализа таких элементов необходимо не менее 10^{-3} г элемента. Дальнейшего повышения чувствительности достигают путем подбора химической формы соединения (чаще используют соединения бора (³)). При известной нестабильности результата удается снизить абсолютное количество анализируемого элемента до 10^{-6} г (¹, ⁴) и в редких случаях — до 10^{-7} г. Путь отыскания подходящей химической формы соединения не всегда является приемлемым, из-за возможности загрязнения.

По опубликованным данным можно считать, что для масс-спектрального изотопного анализа элементов на источнике ионов с электронным ударом требуется не менее 10^{-3} — 10^{-4} г вещества (¹, ²).

В настоящей работе приведены результаты масс-спектрального изотопного анализа микроколичеств железа на источнике ионов с электронным ударом. Потенциал ионизации железа равен 7,9 эв (⁵). Опыты проводили на масс-спектрометре МИ-1311 с использованием изотопного источника ионов с ионизацией паров электронами. Ионные токи регистрировали с помощью вторичного электронного умножителя с динодами ковшеобразной формы, изготовленными из бериллиевой бронзы (темновой ток $\sim 5 \cdot 10^{-18}$ а), и умножителя с непрерывными стеклянными изогнутыми динодами (темновой ток $\sim 10^{-19}$ а). В первом случае регистрируемый сигнал составлял порядка 10^{-17} а, во втором — $5 \cdot 10^{-18}$ а, причем он, по-видимому, был ограничен статистическими шумами на максимуме интенсивности массовой линии (¹).

Для исследования использовали хлорное железо, температура плавления которого равна 304° (⁶). При 100° упругость паров составляет $\sim 10^{-5}$ тор, а при 150° — 10^{-2} тор (⁶). Поэтому хлорид железа переходит в газовую фазу при относительно умеренных температурах без существенного разогрева арматуры источника, которая сама может при нагревании вызвать фон.

Было установлено, что при испарении хлорида железа с лепточного испарителя и ионизации паров электронами в условиях оптимальной настройки на максимум интенсивности линий Fe^+ и FeCl^+ почти одинакова, а FeCl_2^+ — примерно в два раза меньше. Предпочтение было отдано линиям Fe^+ . На этот масс-спектр наложится фон, обусловленный присутствием в области ионизации остаточных газов, загрязнений, попавших в вакуумную систему прибора из окружающей среды при его вскрытии, продуктов, выделяющихся из конструкционных материалов при прогреве прибора для очистки вакуумной системы, и, наконец, продуктов распада и окисления из средств откачки. В табл. 1 для различных отношений массы

к заряду, отвечающих однозарядным изотопам железа, указаны возможные наложения комбинаций из атомов углерода, водорода и кислорода (⁷). Следует заметить, что не все указанные в таблице массовые линии обязательно будут присутствовать в наблюдаемом масс-спектре.

Для исследования использовали водные растворы хлорного железа с концентрацией по металлу $10^{-3}\%$ или на порядок менее, подкисленные с целью стабилизации соляной кислотой (⁸). Для приготовления растворов

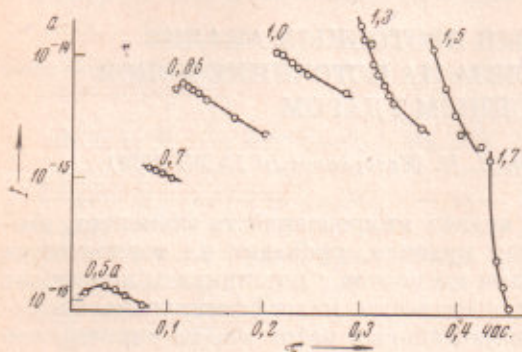


Рис. 1. Интенсивность линии с $M/e = 57$ железа, обогащенного по изотопу Fe^{57} , в зависимости от тока подогрева платинового испарителя

брали дистиллированную воду, двукратно перегнанную в кварцевом аппарате. Аналогичной перегонке подвергли соляную кислоту марки о.ч. Содержание железа в такой кислоте составляет не более $10^{-8}\%$ (⁹), т. е. оно, по крайней мере, на три порядка меньше, чем количество железа, введенное в раствор. Пробу наносили в количестве одной капли объемом 0,01 мл.

Вакуумную систему прибора с пробой прогревали в течение 5—6 час. при температуре внешнего обогрева в области источника ионов порядка 150° . Остаточное давление в конце прогрева составляло $\sim 10^{-6}$ тор. В процессе подготовки прибора возможна частичная потеря пробы. При анализе использовали ленточный испаритель, на который крышку не наварили. Температуру испарителя ступенчато повышали примерно до 1100° , снимая через каждые $40-50^\circ$ (в течение 10—20 мин.) кривую испарения железа. По кривым рис. 1 можно построить огибающую линию для некоторого времени после каждого повышения тока. На такой огибающей проявляются один или несколько максимумов, положение и число которых зависит от материала подложки и состояния пробы на ней. Например, на платиновой подложке имеется один максимум, а на танталовой — два. Следует заметить, что для хлорида железа прямой связи между температурой плавления и температурным положением максимума не установлено. Обычно при измерении изотопного отношения приходится выбирать такие температурные участки испарения пробы, на которых интенсивность ионного тока остается постоянной или изменение интенсивности легко учесть.

Таблица 1

Возможный масс-спектр на линиях железа *

M/e	Элемент или комбинация	Содержание изотопа, %	M , а.е.м.	$M/\Delta M$	M/e	Элемент или комбинация	Содержание изотопа, %	M , а.е.м.	$M/\Delta M$
54	Fe	5,90	53,9577	770	56	C_2O_2	2,25	56,0441	620
	C_3H_2O		54,0278			56,0805		440	
	C_4H_4		54,0642			56,9548			
56	Fe	91,52	55,9533	1030	C_2HO_2		57,0158	930	
	C_3H_4O		56,0077		57,0523	585			
					57,0887	500			

* Линию 58 не контролировали.

Перед нанесением каждой пробы ионный источник прогревали в приборе под вакуумом в течение примерно 10 час. Одновременно прогревали остальные узлы вакуумной системы. В конце прогрева включали катод и подогрев испарителя, ток которого доводили до предельного значения. В подготовленном приборе лишние железа отсутствовали во всем интервале рабочих токов.

Ниже приводятся результаты изотопного анализа железа природного изотопного состава, нанесенного на танталовый испаритель в количестве 10^{-7} г из 0,1 N раствора HCl. Измерения проводили при токах подогрева ячейки $1,2 \div 2,4$ а ($\sim 200 \div 600^\circ$). Табличные значения изотопного состава взяты из работы (7). Паспортная точность прибора равна $\pm 3\%$.

Fe^{56}/Fe^{54} 15,7 (табл.)	14,3	16,1	16,2	16,2
Погрешность, %	8,9	2,5	3,2	3,2
Fe^{56}/Fe^{57} 42,2 (табл.)	40,7	41,8	44,1	43,2
Погрешность, %	3,5	~ 1	4,5	2,4

В наших опытах получены следующие результаты изотопного анализа железа со смещенным изотопным составом (паспортное отношение $Fe^{57}/Fe^{56} = 6,4$) на танталовом и на платиновом испарителях:

Ток подогрева Ta-испарителя, а	Fe^{57}/Fe^{56}	2,7	2,9	3,1	
		6,4	6,6	6,1	
Ток подогрева Pt-испарителя, а	Fe^{57}/Fe^{56}	0,7	0,9	1,0	1,1
		6,1	6,5	6,6	6,6

Из этих данных следует, что среднее значение отношения равно 6,4 при средней относительной ошибке результата $\sim 3\%$.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Н. М. Жаворонкова за постоянный интерес к работе.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Пальмер, Сборн. Успехи масс-спектрометрии, под ред. Дж. Д. Уолдрона, М., 1963, стр. 95. ² Дж. Робин, Сборн. Физические методы анализа следов элементов, М., 1967, стр. 321. ³ E. A. C. Couch, Advances in Mass Spectrometry, 2, Oxford—London—N. Y.—Paris, 1963, p. 157. ⁴ G. H. Palmer, J. Nucl. Energy, 7, 11, 1 (1958). ⁵ Дж. Кэй, Т. Л. Лэби, Таблицы физических и химических постоянных, М., 1962, стр. 202. ⁶ Справочник химика, Изд. 2, 1, М.—Л., 1966, стр. 602. ⁷ Дж. Бейлион, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, М., 1964. ⁸ Государственные стандарты СССР, Цветные металлы и сплавы. Методы испытаний, М., 1959. ⁹ Л. С. Василевская, Сборн. Методы анализа веществ высокой чистоты, «Наука», 1965, стр. 16.