

URČENIE A STANOVENIE STOPOVÝCH PRIMIEŠANÍN V KREMÍKU AKTIVAČNOU ANALÝZOU

I. STANOVENIE OBSAHU Cu, Zn, Mn, P, S, Cl, Fe a Co

JURAJ ŠÁCHA, Bratislava

V článku je opísané stanovenie množstva Cu, Zn, Mn, P, S, Cl, Fe a Co v monokryštáloch kremíka (československej výroby), čistého niekoľkonásobnou zónovou tavbou.

Dodané vzorky kremíka boli pomerne veľmi čisté. Preto obsah znečistenín sa nedal stanoviť inakšie ako aktivačnou analýzou s použitím chemickej separácie skúmaného prvku, s výnimkou stanovenia chlóru, ktorého bolo toľko, že sa dal stanoviť priamo bez chemickej separácie. Pri chemickom spracovaní sme ku vzorke pridávali presne známe množstvo nosičov, čo umožňovalo stanoviť aj účinnosť chemickej separácie. Účinnosť chemickej separácie neklesla ani v jednom prípade pod asi 75 %.

Po chemickej separácii, resp. po ďalšom chemickom prečistení sme aktivitu preparátov merali alebo pomocou okienkovej beta trubice (s plošnou váhou okienka asi 4,5 mg/cm²) alebo sme merali gama spektrom pomocou mnoho-kanálového scintilačného spektrometra. Používali sme scintilačný spektrometer vyrobený v elektronických dielňach ZIK v Rosendorfe alebo sovietsky 100 kanálový amplitúdový analyzátor AM-100-1. V scintilačných detektoroch sme najčastejšie používali NaI(Tl) kryštály rozmerov \varnothing 45 × 50 mm. Tesly Liberec — závod Přemyslení (bez otvoru, resp. s otvorom \varnothing 19 mm) a fotonasobiče M 12 FS 50 (Zeiss Jena) a 61 PK 412 (VÚVETJ). Scintilačné detektory sme uložili v olovenom tieniacom boxe rozmerov asi 70 × 70 × 70 cm, ktorého stena bola hrubá asi 10 cm.

Pred každou sériou meraní a po jej dokončení sme odmerali pozadie. Vhodný merací rozsah sme nastanovovali pomocou energetických normálov, ktoré sú uvedené pri jednotlivých meraniach. Od všetkých meraní sme odpočítali pozadie. Okrem toho namerané hodnoty sme korigovali na určitú dobu analýzátora a nameranú aktivitu sme prepočítali na okamih dokončenia ožarovania. (Korekcia na rozpad.)

Čas, v ktorom sme vzorky ožarovali, sme menili podľa toho, ktorý prvok sme stanovovali. Pri stanovovaní obsahu Cl sme vzorky ožarovali asi 70 minút, pri stanovovaní Cu, Zn a Mn sme vzorky ožarovali asi 20 hodín. Pri stanovovaní ostatných prvkov sme vzorky ožarovali asi 100 hodín. Tok tepelných neutónov reaktora bol vždy rovnaký, asi 1,1 · 10¹³ neutónov/cm²s. Vyšetřované vzorky sme zatavili do kremenných ampúl. Súčasne so vzorkami — v tej istej kremennej ampule — sme ožarovali aj štandardy, ktoré obsahovali presne známe množstvo jednotlivých zisťovaných prvkov. Štandardy sme pripravili tak, aby obsahovali približne rovnaké množstvo hladeného prvku, aké sme predpokladali vo vyšetřovaných vzorkách.

Po skončení ožarovania sme vzorky vybrali z ožarovacích ampúl a odlepili v zmesi koncentrovaných HNO₃ a H₂F₂, aby sa odstránili znečisteniny z povrchu vzoriek, ktoré niekedy aj o niekoľko rádov prevyšovali znečisteniny vo vnútri vzorky. (Záveril to od spôsobu spracovania vzoriek!) Po umytí v destilovanej vode a alkohole sme vzorky odvážili a rozpustili v zmesi HNO₃ a H₂F₂. Ďalšie chemické spracovanie sme volili podľa toho, ktoré prvky sme chceli stanoviť.

Pretože i napriek chemickému spracovaniu mohli sa do meraných vzoriek dostať aj iné žiarivce — hoci aj v malom množstve —, ktorých žiarenie sme mohli v niektorom prípade registrovať spolu so žiarením vzorky, sú tu uvedené obsahy prvkov vlastne horné hranice obsahov daných prvkov.

STANOVENIE OBSAHU MEDI

Po rozpustení vzorky v zmesi HNO₃ a H₂F₂ sme do vzorky pridali asi po 20 mg nosičov Cu, Zn a Mn. Po pridaní malého množstva HCl sme z roztoku pomocou H₂S vyzrážali med, ktorú sme ešte ďalej chemicky prečistili. Po vysušení a odvážení (na určenie účinnosti chemického spracovania) sme odmerali spektrom gama žiarenia vzorky.

Obsah medi stanovujeme opierajúc sa o aktivitu Cu 64. Pri meraní aktivity preparátu meriame všetko gama žiarenie v rozsahu energií 0—2000 keV. Tým súčasne kontrolujeme, či sa vo vzorke nenachádza aj iný gama žiariv ako zisťovaná Cu 64. Správne nastavenie meracieho rozsahu kontrolujeme pomocou energetických normálov Cs 137 a Co 60.

Obsah medi vo vzorke najvýhodnejšie určujeme porovnaním intenzity anihilačného žiarenia (511 keV a 1020 keV) štandardu a meranej vzorky. Porovnaním aktivity štandardu a aktivity meranej vzorky sme zistili, že vzorka obsahovala asi 1 · 10⁻³ ppm medi.

STANOVENIE OBSAHU ZINKU

Z roztoku, ktorý ostal po vyzrážaní CuS , sa (po upravení jeho pH) vyzrážal pomocou H_2S zink vo forme ZnS . Po oddelení zrazeniny od roztoku, ktorý obsahuje mangán a prípadne ešte aj iné prvky, sme sediment niekoľkokrát premyli destilovanou vodou, vysušili a odvážili. Po presypaní do nádoby vhodnej na meranie, sme na scintilačnom spektrometri odmerali spektrum jeho gama žiarenia.

Pri stanovovaní množstva zinku v skúmanom materiáli určujeme jeho obsah, opierajúc sa o aktivitu Zn 69m .

Energia gama žiarenia sme merali rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcom prípade. Pri porovnávaní aktivít určujeme počet impulzov v peaku s energiou 438 keV.

Pri meraní aktivity Zn 69m môže meranie rušiť gama žiarenie energie asi 420 keV — z Au 198 — (ktoré sa nedá odlišiť od žiarenia energie 438 keV), ak vzorka obsahuje pomerne mnoho zlata. Pretože polčas rozpadu Au 198 je 2,7 dňa, opakovaním merania po asi 1 dni, dá sa táto komplikácia pomerne jednoducho eliminovať.

Porovnaním aktivity štandardu a meranej vzorky sme zistili, že vzorka obsahovala asi $2,7 \cdot 10^{-3}$ ppm zinku.

STANOVENIE OBSAHU MANGÁNU

Po upravení pH vzorky, ktorá ostala po vyzrážaní zinku, sme pomocou H_2S vyzrážali mangán. Pretože zrazenina mohla obsahovať aj iné prvky, vzniknutý MnS sme niekoľkokrát prečistili a previedli na MnO_2 . Po vysušení a odvážení sme odmerali gama spektrum žiarenia preparátu.

Pri stanovovaní množstva mangánu opierame sa o aktivitu Mn 56 . Meranie energie gama žiarenia bolo rovnaké ako v predchádzajúcich prípadoch. Pri určovaní množstva Mn 56 vo vzorke sme sa opierali o intenzitu žiarenia s energiou 850 keV.

Porovnaním intenzit žiarení o spomínanej energii sme zistili, že vzorka obsahovala asi $0,24 \cdot 10^{-3}$ ppm mangánu.

STANOVENIE OBSAHU CHLÓRU

Stanovenie obsahu chlóru je dôležité preto, lebo ak vzorky obsahujú mnoho chlóru, ožiarením tepelnými neutrónnymi vzniká potom z chlóru aj fosfor a síra, čo znemožňuje určiť obsah fosforu a síry vo vzorke. Pretože krenik sa veľmi

154

často vyrába termickým rozkladom SiCl_4 , môže hotový monokryštál obsahovať pomerne mnoho chlóru.

Pri stanovovaní obsahu chlóru nebola potrebná chemická separácia. Obsah chlóru sme stanovovali na základe merania intenzity žiarenia izotopu Cl 38 . Pri meraní aktivity Cl 38 sme merali jeho spektrum gama žiarenia v oblasti 0—4 MeV. Pri určovaní obsahu Cl 38 sme sa opierali o intenzitu žiarenia energie 2,1 a 3,7 MeV. (Vrehol o energii 3,7 MeV vzniká súčtom energií žiarenia 1,6 a 2,1 MeV.) Je výhodné opierať sa o žiarenie väčšej energie, lebo aj keď v oblasti väčších energií je účinnosť scintilačného spektrometra menšia, pozadie v tejto oblasti je podstatne menšie, a preto je aj citlivosť merania vyššia ako v mäkkej oblasti. Energetický rozsah spektrometra sme stanovili rovnako ako v predchádzajúcich prípadoch, t. j. pomocou energetických norimálov Cs 137 a Co 60 , pri ktorom sme využili aj súčtová čiara o energii 2,5 MeV.

Porovnaním aktivity norimálu a meranej vzorky sme zistili, že vo vzorke je najviac $0,6 \cdot 10^{-3}$ ppm chlóru, čo je zanedbateľné množstvo. Preto môžeme prehásť, že ak vo vzorke zistíme väčšie množstvo fosforu alebo síry, potom vzniknutá síra a fosfor nevznikli z chlóru.

STANOVENIE OBSAHU FOSFORU

Z roztoku, ktorý sme dostali po rozpustení krenika a do ktorého sme pridali nosiče P, S, Co a Fe, sme pridaním BaCl_2 vyzrážali síru vo forme BaSO_4 . Z ostávajúceho roztoku sme amóniummolybdátom vyzrážali fosfor vo forme amóniumfosformolybdátu. Po premytí, usušení a odvážení sme merali jeho aktivitu. Merali sme beta aktivitu P 32.

Odmerali sme aj absorpčnú charakteristiku žiarica. Namieraná maximálna energia bola si 1,6 MeV, čím sme sa presvedčili, že meriame skutočne aktivitu P 32. Po určení účinnosti celého meracieho zariadenia (pomocou sekundárneho norimálu) sme zistili, že vo vzorke sa nachádzalo asi $0,27$ ppm fosforu, čo je pomerne veľa.

STANOVENIE OBSAHU SÍRY

Zrazenina BaSO_4 — získaná uvedeným postupom pri stanovovaní fosforu — obsahuje hľadanú S 35. Zrazeninu sme odfiltrovali, prečistili a vysušili. Potom sme merali aktivitu S 35.

Premeraním absorpčnej charakteristiky sme sa presvedčili, že vzorka obsahuje len zanedbateľné množstvo S 35. Podstatnú časť aktivity meranej vzorky tvorí aktivita P 32. Pretože chemická separácia znížila obsah P 32 vo vzorke najmenej $100 \times$ a pri ožarovaní rovnakých množstiev fosforu a síry

155

vzniká približne $100 \times$ viac P 32 ako S 35, môžeme prehlásiť, že obsah síry vo vzorke je najmenej $100 \times$ menší ako obsah fosforu, t. j. vo vzorke je najviaccej $2,7 \cdot 10^{-3}$ ppm síry.

STANOVENIE OBSAHU KOBALTU A ŽELEZA

Z roztoku, ktorý ostal po oddelení zrazeniny amóniumfosformolybdátu a po pridaní čpavku, sme pomocou H_2S vyzrážali kobalt a železo vo forme zŕarenia, ktoré sme premyli, vysušili, odváždili a odmerali ich spektrum gama-podarbilo nájsť ani peaky prislúchajúce kobaltu Co 60 (1170 a 1330 keV) ani železa Fe 59 (1100 a 1300 keV), môžeme predpokladať, že vo vzorke bolo menej ako $0,046$ ppm kobaltu a menej ako $6,6$ ppm železa, lebo toto sú hraničné množstvá, ktoré by sa už za našich podmienok merania mali prejavíť. Obsah stanovených prímiešaní je prehľadne usporiadaný v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Obsah prímiešaní v monokryštále kremíka

Prvok	Cu	Zn	Mn	Cl	P	S	Fe	Co
obsah [ppm]	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	0,87	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$< 6,6$	$< 46 \cdot 10^{-3}$

LITERATÚRA

- [1] Bowen H. J. M., Gibbons D., *Radioactivation Analysis*, Oxford at the Clarendon Press 1963.
- [2] Koch R. C., *Activation Analysis Handbook*, Academic Press New York—London 1960.
- [3] Grouthamel G. E., *Applied Gamma Ray Spectrometry*, Pergamon Press London 1960.
- [4] Baumgärtner F., *Tabelle zur Neutronaktivierung*, Kerntechnik 1961, 356.
- [5] Вартанов И. А., Самонов П. С., *Практические методы сцинтиляционной гамма спектроскопии*, Атомиздат Москва 1964.
- [6] Сиборт Г., Пермян И., Голдендер Дж., *Таблица изомеров*, Издательство академии наук СССР Москва 1958.
- [7] Джеденков В. С., Пекер Л. К., Decay schemes of radioactive nuclei, Издательство академии наук СССР Москва 1958.
- [8] *Jaderné chemické tabulky*, SNTL Praha 1964.
- [9] Hillebrand W. F., *Urbané metody organické analýzy*, SNTL Praha 1958.

Došlo 23. II. 1966

156

Fyzikálny ústav SAV,
Bratislava

AKTIVIERUNGSANALYTISCHE QUALITÄTIVE UND QUANTITÄTIVE BESTIMMUNG VON SPURENELEMENTEN IM SILIZIUM

I. BESTIMMUNG DES Cu, Zn, Mn, P, S, Cl, Fe UND Co-GEHALTES

Juraj Šácha

Zusammenfassung

Im vorliegenden ersten Teil der Arbeit beschreibt man die quantitative Bestimmung von Cu, Zn, Mn, P, S, Cl, Fe und Co in Silizium-monokristallen tschechoslowakischer Herkunft, die durch mehrfache Zonenschmelzung gereinigt wurden. Bei der Ermittlung der einzelnen Elemente benutzte man chemische Trennung mit Ausnahme vom Chlor, welches nichtdestruktiv bestimmt wurde.