

Академик Г. Г. ДЕВЯТЫХ, Б. А. АНДРЕЕВ, Е. А. ГУЩИНА,  
А. Н. ЗАБУРДАЕВ, А. Ф. КРУПНОВ, А. И. ПИХТЕЛЕВ, С. М. ЩАПИН

АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ  
МЕТОДОМ СУБМИЛЛИМЕТРОВОЙ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Широкое использование летучих неорганических гидридов особой чистоты для получения гидридобразующих элементов обуславливает несходимость поиска и разработки высокочувствительных методов анализа <sup>(1)</sup>. Новым методом определения полярных примесей в летучих веществах является субмиллиметровая газовая радиоспектроскопия (микроволновая спектроскопия в субмиллиметровом диапазоне длин волн), позволяющая наблюдать с высоким разрешением вращательные спектры поглощения молекул в диапазоне длин волн  $\leq 1$  мм. В настоящей работе сообщается о применении субмиллиметровой газовой радиоспектроскопии для анализа летучих неорганических гидридов на содержание полярных веществ.

Используемый в работе вариант субмиллиметрового газового радиоспектроскопа с лампами обратной волны и акустическим детектором (РАД) <sup>(2)</sup>, фиксирующим изменение давления газа при поглощении им излучения, обладает возможностью автоматической записи спектров в непрерывном частотном диапазоне от 150 до 600 ГГц ( $\lambda = 2-0,5$  мм) с разрешением до  $\Delta\nu/\nu = 10^{-5}$  и минимально обнаружимым коэффициентом поглощения  $\gamma \leq 10^{-7}$  см<sup>-1</sup> при мощности излучения, равной 10 мВт. Объем газа в измерительной ячейке  $\approx 100$  см<sup>3</sup>, давление газа от  $10^{-2}$  до десятков тор.

Определение состава пробы включает: 1) запись спектра в широком диапазоне и измерение частот спектральных линий; 2) идентификацию наблюдаемых линий, т. е. отнесение их к конкретному веществу с указанием квантовых чисел состояний, между которыми происходит переход; 3) измерение максимального или интегрального коэффициента поглощения спектральной линии примеси, связанного с концентрацией.

Число исследованных субмиллиметровых спектров молекул мало, поэтому идентификация не сводится к сравнению частоты наблюдаемой спектральной линии с каталогом спектров. Диапазон РАД содержит, как правило, несколько интенсивных линий вращательного спектра молекулы, что позволяет проводить идентификацию переходов, принадлежащих основному веществу или примеси, на основе приближенного расчета частот спектральных линий и сравнения их с экспериментальными одновременно для большого числа наблюдаемых переходов по методике, изложенной ранее <sup>(3)</sup>. На рис. 1 приведен участок обзорной записи спектра образца теллуридоводорода, выполненной при большой скорости изменения частоты. Идентифицированный вращательный спектр  $\text{H}_2\text{Te}$ , наиболее густой из исследованных нами спектров аммиака, фосфина, воды, сероводорода и теллуридоводорода, не мешает определению примесей, следовательно, летучие неорганические гидриды могут быть проанализированы без предварительного разделения, что особенно важно для образцов, подвергнутых глубокой очистке. Частичное разложение  $\text{H}_2\text{Te}$  в измерительной ячейке не изменяло чувствительности акустического детектора.

Наиболее очевидным способом определения концентрации идентифицированной примеси является сравнение выходных сигналов РАД для спектральных линий примеси в исследуемых и эталонном образцах. В табл. 1 приведены результаты определения примесей в модельных смесях с аммиаком, показывающие удовлетворительное согласие между заданными и полученными значениями концентрации. В соответствии с условиями корректного сравнения, приведенными в <sup>(4)</sup>, отношение concentra-



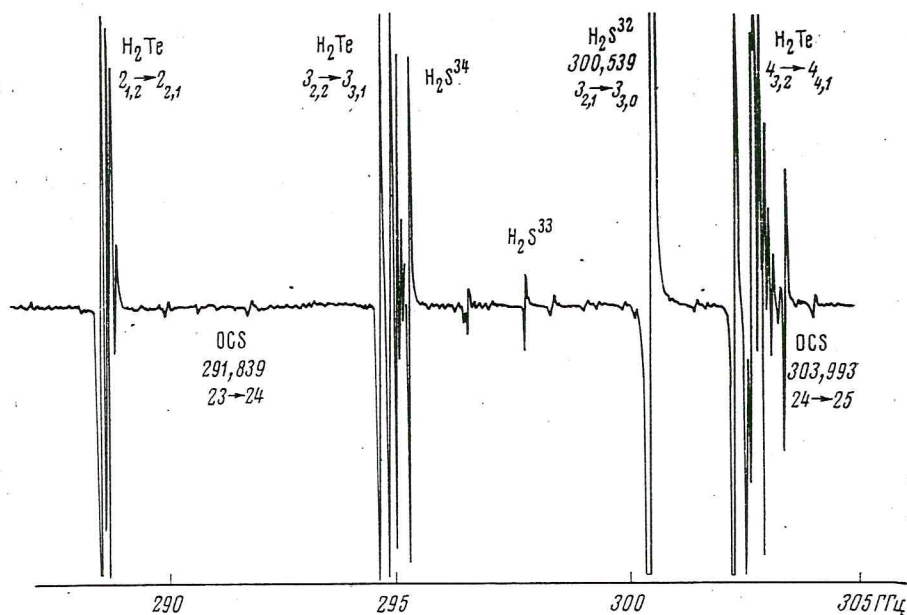


Рис. 1. Участок спектра  $\text{H}_2\text{Te}$ . Линии в группах соответствуют молекулам с различными изотопами Te. Сильные линии ограничены самописцем. Концентрация  $\text{H}_2\text{S}^{32} \sim 10^{-1}$  мол.%;  $\text{OCS} \sim 10^{-4}$  мол.%. Время записи — 5 мин.

ций примеси в исследуемом образце и эталоне определялось как отношение максимальных выходных сигналов (высот пиков на ленте самописца) для пробы и эталона, близких по составу, или как отношение интегральных интенсивностей (площадей пиков) для эталонов с большим содержанием примеси.

Анализ гидридов на содержание легко сорбируемых примесей, таких как вода, проводился в потоке газа через тщательно откачанную измерительную ячейку. Предел обнаружения, определенный из известных изотопных соотношений или из известных концентраций молекул в возбужденных колебательных состояниях, составлял величины:  $1 \cdot 10^{-5}$  мол. % для воды в аммиаке (линия  $1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$ , 556,936 ГГц);  $1 \cdot 10^{-3}$  мол. % для фосфина в аммиаке (линия  $0_0 \rightarrow 1_0$ , 266,945 ГГц);  $2 \cdot 10^{-4}$  мол. % для сероводорода в теллуридоводороде (линия  $3_{2,1} \rightarrow 3_{3,0}$ , 300, 506 ГГц);  $2 \cdot 10^{-4}$  мол. % для сероокиси углерода в сероводороде (линия 23  $\rightarrow$  24, 291, 840 ГГц). Относительное стандартное отклонение при параллельных измерениях не превышало, как правило, 10%. К трудностям сравнительной методики относятся необходимость приготовления эталонов и проведение сравнения для каждой пробы из-за отсутствия контроля мощности излучения.

Более удобной для проведения анализа является методика, основанная на измерении абсолютного значения коэффициента поглощения спектральной линии примеси, который для линий вращательного спектра (в отличие, например, от колебательного) может быть легко рассчитан по известной

Таблица 1

Определение концентрации примесей в модельных смесях

Вид примеси	Концентрация, мол. %		Вид примеси	Концентрация, мол. %	
	задано	получено		задано	получено
$\text{H}_2\text{O}^{16}$	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$\text{H}_2\text{S}^{32}$	2,3	2,6
	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$		$5,1 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$
	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$		$5,2 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$



формуле (4)

$$\gamma = \frac{8\pi^2 F |\mu_{ij}|^2 \nu_0^2 x p}{3c(kT)^2 \Delta\nu} \frac{1}{1 + (\nu - \nu_0)^2 / \Delta\nu^2}, \quad (4)$$

где  $c$  — скорость света,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $\nu$  и  $\nu_0$  — частоты излучения и центра спектральной линии соответственно,  $|\mu_{ij}|$  — матричный элемент дипольного момента для перехода между вращательными уровнями  $i$  и  $j$ ,  $F$  — доля молекул на нижнем для данного перехода уровне,  $x$  — концентрация поглощающих излучение молекул в мольных долях,  $p$  — общее давление газа в ячейке,  $\Delta\nu$  — полуширина спектральной линии. Для проведения измерений  $\gamma$  первая на пути излучения — поглощающая ячейка (полый стальной цилиндр с фторопластовыми окнами или фторопластовый цилиндр, прозрачные для излучения) длиной 20 см заполнялась пробой при давлении  $p_1$ , а вторая — измерительная ячейка — примесным компонентом, содержание которого в пробе необходимо определить. Концентрация примесного компонента в измерительной ячейке близка к 100%, а давление ( $p_2$ ) больше, чем в поглощающей ячейке. Сигнал от спектральной линии, фиксируемый в измерительной ячейке, равен

$$A = KP_0(1 - \exp\{-\gamma_2 l_2\}) \cdot \exp\{-\gamma_1 l_1\}, \quad (2)$$

где  $K$  — постоянная, не зависящая от частоты;  $P_0$  — мощность излучения на входе в первую ячейку;  $l_1$  и  $l_2$  — длина пути излучения;  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — коэффициенты поглощения спектральных линий в первой и второй ячейках соответственно. При выполнении условия  $\Delta\nu_1 \ll \Delta\nu_2$ , что имеет место при  $p_1 \ll p_2$ , поглощение излучения в первой ячейке на частоте линии примеси приводит к появлению узкого провала в центре широкой линии, записываемой в измерительной ячейке (рис. 2а). Величина провала связана с коэффициентом поглощения в центре линии примеси в пробе соотношением  $\gamma_1 = (1/l_1) \cdot \ln(A_1/A_2)$ , где  $A_1$  и  $A_2$  — значения выходного сигнала в максимуме широкой линии и в центре провала соответственно. Запись спектральной линии в виде производной (рис. 2б) контрастирует узкий провал, что позволяет проводить измерения малых коэффициентов поглощения (при малых концентрациях), когда величина провала  $A_1 - A_2 \ll A_1$ . Отношение измеренных абсолютных значений коэффициентов поглощения в различных пробах равно отношению концентраций, в соответствии с формулой (1). В табл. 2 приведены измеренные и рассчитанные по формуле (1) значения максимальных коэффициентов поглощения для линий в чистых образцах сероводорода и фосфина.

Таблица 2

Коэффициенты поглощения в центрах спектральных линий

Идентификация вращательного перехода		$\gamma_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\gamma_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$
$\text{H}_2\text{S}^{32}$	$3_{2,1} \rightarrow 3_{3,0}$	$(4,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$
	$4_{1,1} \rightarrow 2_{2,0}$	$(8,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{PH}_3$	$0_1 \rightarrow 1_0$	$(7,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$

Существующие регулярные методы расчета величин, входящих в (1), позволяют достаточно точно рассчитать коэффициенты поглощения спектральных линий широкого класса молекул (4), что обеспечивает безэталонное определение концентрации. Измеренное или рассчитанное значение  $\gamma$  является эталоном при всех последующих определениях данной примеси, поскольку измеряемое по данной методике значение  $\gamma$  не зависит от изменений мощности излучения и чувствительности РАД.

Предел обнаружения, по сравнению с эталонной методикой, использующей запись спектра пробы непосредственно в измерительной ячейке,



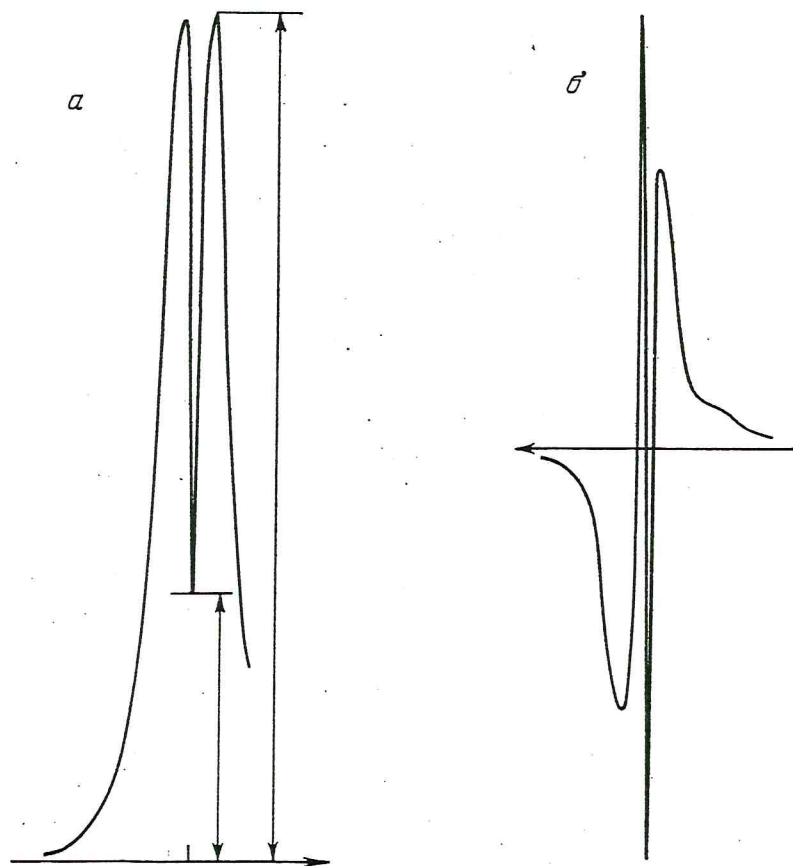


Рис. 2. *a* — запись спектральной линии воды  $1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$  на частоте 556,936 ГГц в измерительной ячейке, заполненной парами воды. В поглощающей ячейке проба аммиака с концентрацией воды 6 мол.%, *б* — запись той же линии в виде производной

не изменяется существенно для примесей, имеющих линии с коэффициентом поглощения  $\gamma_2 \sim 1/l_2$  (при концентрации, близкой к 100%), где  $l_2 = 28$  см — длина пути излучения в измерительной ячейке. Такими интенсивными линиями в субмиллиметровом диапазоне обладают, в частности, вода, аммиак, сероводород, сероокись углерода.

Следующая из (2) при  $\gamma_1 l_1 \ll 1$  линейная зависимость между величиной провала и длиной пути излучения в поглощающей ячейке позволяет увеличивать чувствительность безэталонного анализа с применением длинных поглощающих ячеек. Ограничивающим фактором являются не учитываемые в (2) потери мощности, не связанные с поглощением в пробе. Используемая нами поглощающая ячейка длиной 290 см из медной трубы диаметром 1,2 см имела на частоте 276 ГГц коэффициент затухания мощности за счет поглощения в стенках, равный  $2,6 \cdot 10^{-3}$  см $^{-1}$ . При данном коэффициенте затухания изменение длины поглощающей ячейки от 20 до 290 см позволяет увеличить размер провала  $A_1 - A_2$  и чувствительность анализа в 7 раз, если взаимодействие пробы с материалом ячейки не приведет к существенному возрастанию потерь мощности в стенках ячейки.

Институт химии  
Академии наук СССР  
Горький

Поступило  
2 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Г. Десятых, А. Д. Зорин, Летучие неорганические гидриды особой чистоты, М., «Наука», 1974.
- <sup>2</sup> С. П. Белов, А. В. Буренин и др., Оптика и спектроскопия, т. 35, в. 2, 295 (1973).
- <sup>3</sup> Б. А. Андреев, А. В. Буренин и др., Оптика и спектроскопия, т. 39, в. 5, 864 (1975).
- <sup>4</sup> Ч. Таунс, А. Шавлов, Радиоспектроскопия, М., ИЛ, 1959.