

*period the phase  $Cu_3Sn$  "eats" the phase  $Cu_6Sn_5$  and thus on interphases there voids formed. Formation of pores is caused by Kirkendall effect.*

*Further pores integrate and turn into microcracks that leads to distraction of soldering joints. Experimental investigations showed that similar process occurs in Cu-Sn system where the plate of copper is covered with a tin film. Tin was applied on copper plates with different grains by the galvanic method.*

*It has been stated by Haila that increasing size of copper grains influences of deceleration of rate of pores formation. The present paper is devoted to this subject. In the work it has been investigated dependence between rate of phase  $Cu_6Sn_5+Cu_3Sn$  growth and size of copper grains.*

*Experiment was made at two different temperatures 250 °C and 270 °C It has been stated that the increasing of grains sizes on plates of copper reduces the growth rate of the phases  $Cu_6Sn_5+Cu_3Sn$ . The results received in the present paper confirm the Haila's investigations, because under condition of slow diffusion the growth of pores is respectively decelerated.*

**Keywords:** reaction diffusion, binary system, electromigration, growth kinetics, grain boundaries, crystallization.

Одержано редакцією 20.10.2015

Прийнято до друку 30.11.2015

УДК 538.9

PACS 61, 61.20.-p, 61.20.Ne, 61.20.Ja, 61.20.Qg

**Я.Д. Король, Н.В. Сторожук**

### **ВИКОРИСТАННЯ МАС-СПЕКТРОМЕТРА МХ-7304А ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ РІДИН**

*Описано оригінальну вакуумно-термічну систему з електронним регулюванням для підготовки проби рідини до дослідження мас-спектрометричним методом за допомогою стандартного монопольного мас-спектрометра МХ-7304А. Роботу системи проілюстровано на прикладах аналізу технологічно важливих рідких речовин відомого складу.*

**Ключові слова:** мас-спектрометрія, вакуумна схема, тиск, насичена пара, рідина, випаровування.

#### **Вступ**

Вітчизняний монопольний мас-спектрометр динамічного типу МХ-7304А виробництва Сумського об'єднання «SELMІ» стандартно призначений для контролю складу залишкових газів вакуумованих технологічних об'ємів установок напilenня та іншого наукового обладнання [1]. Прилад має робочий діапазон мас 1-200 а.о.м. (розширений діапазон 1-350 а.о.м.) при роздільчій здатності порядку 1М на рівні 10% висоти піку, лінійну шкалу мас, високий коефіцієнт пропускання [2], компактні масогабаритні характеристики та доступну вартість. Розвиток комп'ютерної техніки

дозволив модернізувати мас-спектрометр за рахунок спеціального програмного забезпечення [3,4], що значно розширило можливості управління приладом та обробку спектрів мас. Завдяки цьому МХ-7304А набув значного поширення у науковому експерименті, зокрема для нестандартних задач – визначення параметрів дисоціації молекул технологічних речовин [5], контролю тиску парів металів у плавильній камері [6,7], процесів газовиділення з металів [8] тощо.

Стандартна конструкція мас-спектрометра МХ-7304А передбачає іонізацію електронним ударом газової проби, що подається через механічний дозуючий вентиль. Це обмежує сферу застосування приладу лише газоподібними зразками. У ряді вітчизняних робіт описано додаткові пристрої для підготовки проби, що дозволяють досліджувати склад твердих зразків – базальтів, сплавів тощо. У роботі [9] реалізовано схему вторинно-іонної мас-спектрометрії на базі високодозового іонного імплантера. Автори роботи [10] для випаровування матеріалу зразка використали випромінювання рубінового лазера, вбудованого у мікроскоп мікроаналізатора LMA-10.

Широке використання мас-спектрометричного аналізу в аналітичних лабораторіях та різноманітність фізичних явищ у спектрометрі зумовили поширеність відповідних лабораторно-практичних робіт у навчальних програмах ВНЗ технічного спрямування [8, 11, 12]. При цьому використання відносно простого у керуванні і розумінні принципів функціонування приладу типу МХ-7304А дає можливість ефективно опанувати основи мас-спектрометричного аналізу та супутних процесів.

У багатьох галузях (хімії, геології, медицині) при необхідності дослідження рідин використовують ізотопний, молекулярний, елементний аналізи [13,14], для яких проби готують методом електроспрею [15-17]. Для аналізу складу на мас-спектрометрі МХ-7304А переведення рідкого зразка у газоподібну форму вимагає використання додаткового обладнання для введення речовини у іонізаційну камеру – таку методику до цього часу в літературі не описано.

У той же час, цілий ряд органічних, неорганічних рідин і, навіть, твердих речовин мають пружність пари порядку 100 торр у діапазоні температур 20°C – 100°C. Як відомо з досвіду експлуатації, таке значення тиску на вході дозуючого вентиля забезпечує режим плавного напуску досліджуваного середовища в іонізаційну камеру мас-спектрометра МХ-7304А. Тиск насиченої пари в замкнутому об'ємі є функцією ряду термодинамічних параметрів речовини і найчастіше обраховується за відомим співвідношенням Антуана [18] з використанням спеціальних табульованих коефіцієнтів. Для значної кількості речовин залежність тиску насичуючої пари від температури дана в явному вигляді у табличній формі (наприклад, [19]). У таблиці 1 для найпоширеніших речовин наведені дані про пружність пари у зазначеному діапазоні та відповідні температури, що забезпечують такий тиск.

Таблиця 1

№	Речовина	Формула	Температура, °C	Тиск, мм.рт.ст
<b>Органічні рідини</b>				
1	Ацетон	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	22	200
2	Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	20	106
3	Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	30	118
4	Етиловий спирт	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	40	135
5	Мурашина кислота	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	126
6	Оцтова кислота	C <sub>3,7</sub> H <sub>7,4</sub> O <sub>3,7</sub>	70	136
7	Хлорбензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	80	145
<b>Неорганічні рідини</b>				
1	Чотирихлор. карбон	CCl <sub>4</sub>	30	143
2	Вода	H <sub>2</sub> O	50	110

## Продовження таблиці 1

3	Пентакарбоніл заліза	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	60	105
4	Тетрахлорид олова*	$\text{SnCl}_4$	60	130
5	Фосфору хлороокис*	$\text{POCl}_3$	47	100
6	Пероксид водню	$\text{H}_2\text{O}_2$	98	100
7	Персульфід водню	$\text{H}_2\text{S}_2$	22	100
<i>Тверді тіла</i>				
1	Фосфор білий*	P	200	100
2	Йод	$\text{I}_2$	110	95
3	Нафталін	$\text{C}_{10}\text{H}_6$	150	105
4	Камфара	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	140	100

\* Випари шкідливі

Для наочності на рисунку 1 показано залежність тиску насиченої пари деяких речовин від температури.

Таким чином, випаровування при нагріванні може бути простим природним способом переведення конденсованих середовищ у газоподібний стан для подальшого мас-спектрометричного аналізу. При цьому для більшості органічних розчинників і цілої низки неорганічних рідин (і навіть твердих речовин) достатньо нагрівання до невисоких температур, що достатньо легко реалізується технічно.

Для реалізації описаної методики підготовки конденсованого зразка до дослідження газовим мас-спектрометром МХ-7304А було виготовлено приставку, що включає вакуумну, термічну та вимірально-керуючу системи.

Вакуумну схему приставки наведено на рисунку 2. Вона включає герметичну ємність з досліджуваним зразком (1), вимірвач тиску (2) і температури (3), трьохпозиційний клапан (4) та форвакуумний насос (5). Структурна схема електронної системи вимірювання і стабілізації тиску парів наведено на рисунку 3.

На початку дослідження робочий об'єм відкачується до попереднього вакууму (порядку  $10^{-1}$  мм.рт.ст) і відсікається від вакуумної магістралі клапаном. Одночасно відбувається напуск атмосфери у форвакуумний насос для запобігання засмоктуванню масла з його камери у вакуумпровід. Колба з досліджуваним зразком через термобуферну рідину (поліетиленгліколь) нагрівається електричною спіраллю, при цьому тиск парів над ним зростає і вимірюється датчиком тиску. У якості датчика тиску використано мікромеханічний тензорезисторний сенсор 26PC15SMT фірми Honeywell зі стандартною лінійною схемою перетворювача опір-напруга на прецизійних операційних підсилювачах [20].

При досягненні заданого тиску спрацьовує електронний компаратор і схема переходить у режим пропорційного регулювання з відповідною сигналізацією. Далі

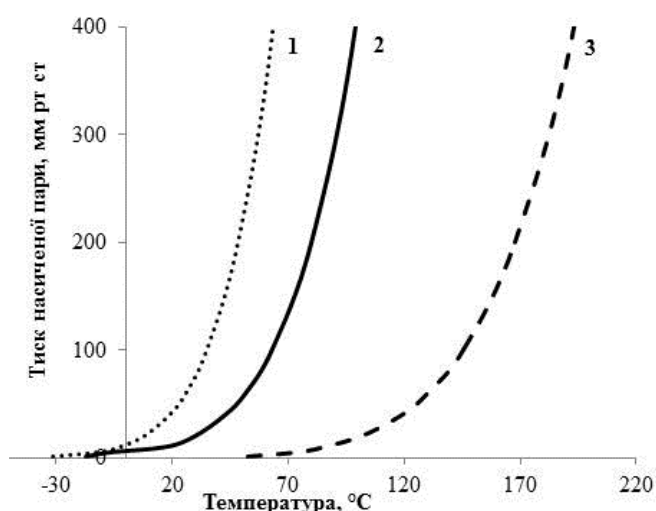


Рис.1. Залежність пружності пари від температури: 1 – етиловий спирт; 2 – оцтова кислота; 3 – нафталін

через дозуючий вентиль мас-спектрометра виконують напуск парів зразка й отримують спектр мас по стандартній для комп'ютеризованого мас-спектрометра MX-7304A процедурі. Для запобігання осідання речовини зразка на стінках приладу напускний вентиль і корпус спектрометра прогрівають до температури порядку 100°C вбудованими нагрівачами.

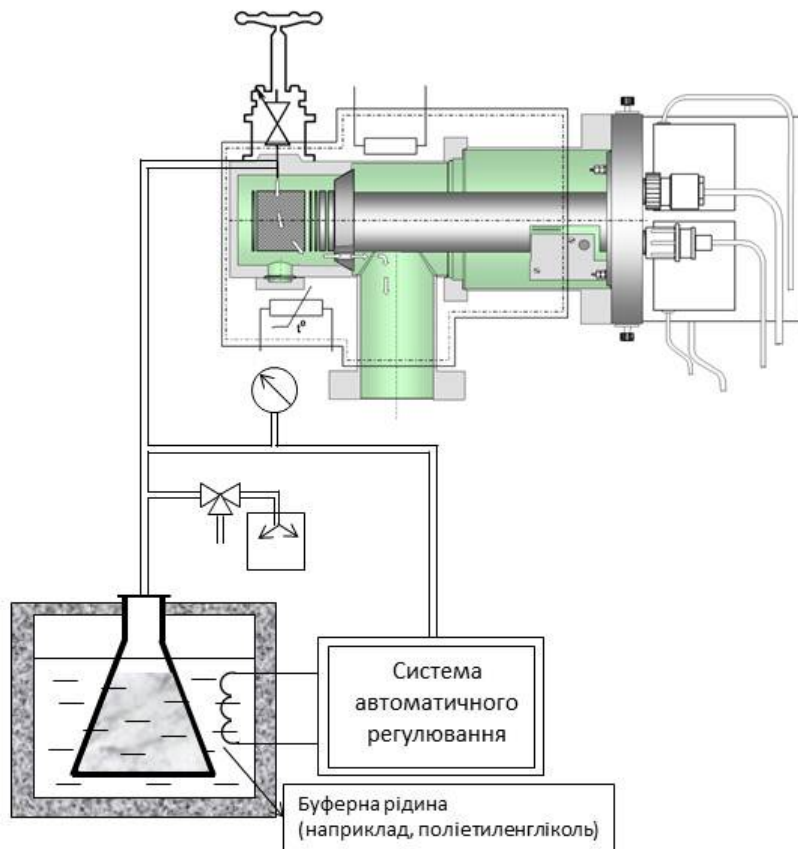


Рис. 2. Вакуумна схема приставки до мас-спектрометра MX-7304A

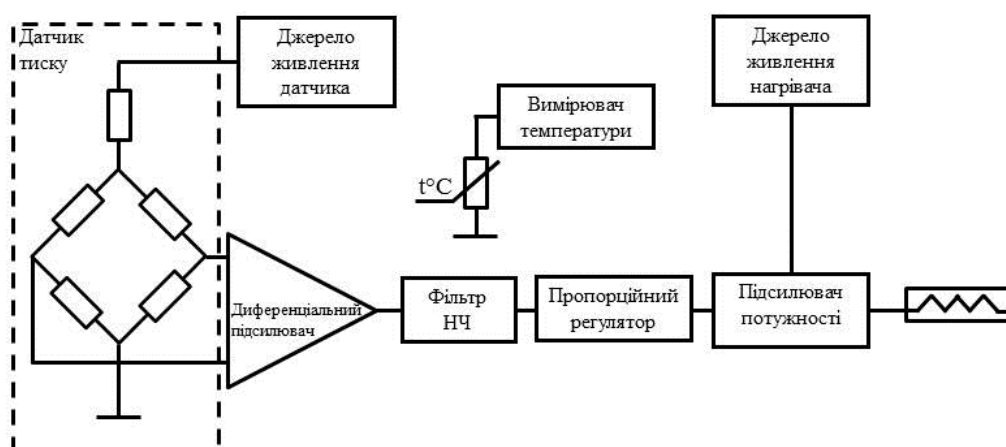


Рис.3. Структурна схема вимірювально-керуючої системи

Отриманий за допомогою мас-спектрометра MX-7304A та запропонованої приставки спектр мас етилового спирту наведено на рис.4.

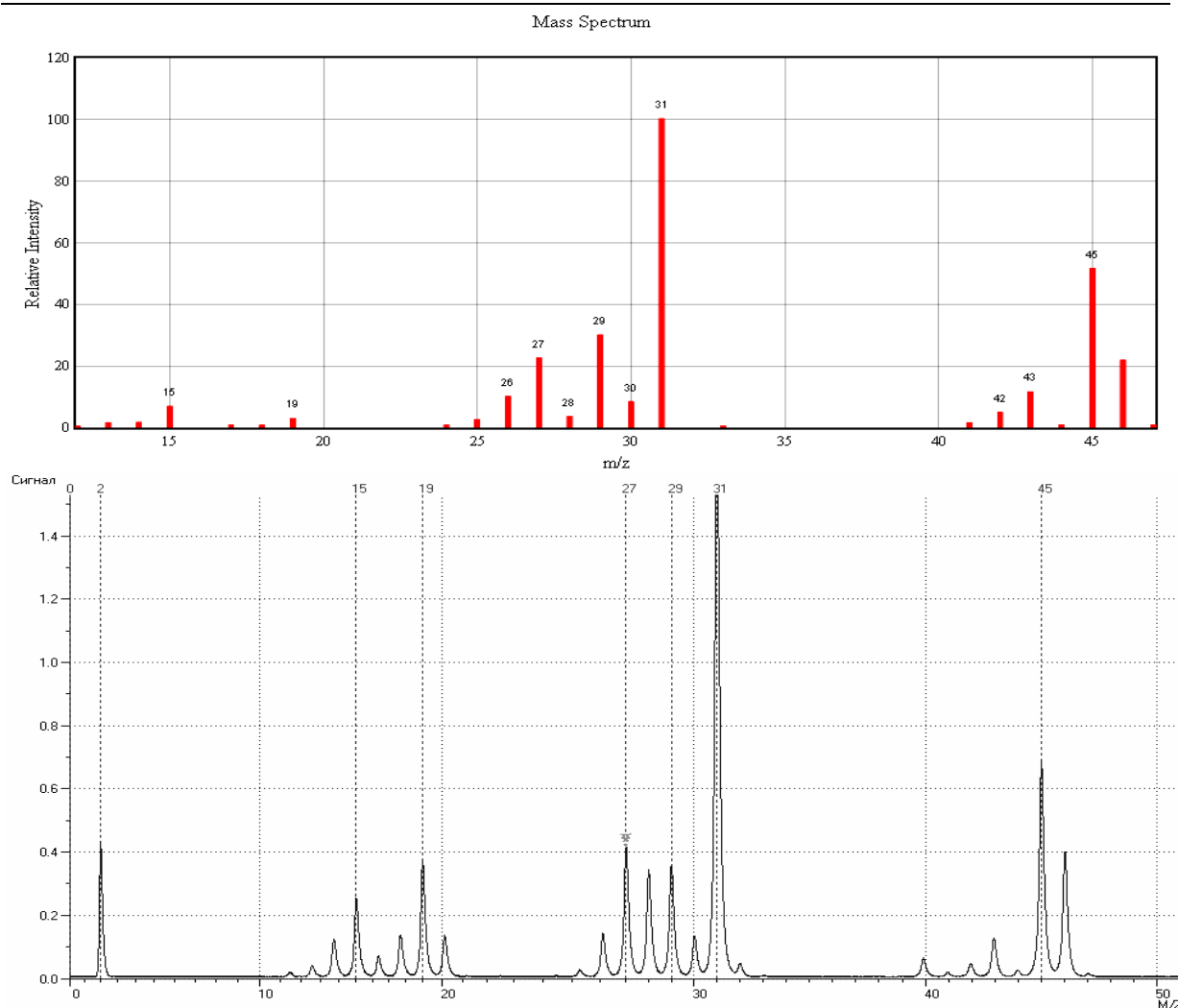


Рис.4. Спектр мас етилового спирту: а – отриманий на МХ-7304 при температурі 45°C; б – схема мас-спектру етилену з бази даних NIST.

Дана система з успіхом використовується у навчально-науковому центрі фізико-хімічних досліджень ЧНУ ім. Б. Хмельницького при проведенні лабораторного практикуму студентів хімічних спеціальностей.

### Висновки

У роботі запропоновано оригінальну методику використання газового мас-спектрометра для дослідження рідин. Методику апробовано на системі етилового спирту та ряді органічних рідин. Її застосування дозволяє значно спростити процес аналізу складу рідин та на виробництві, у лабораторіях тощо, а також ввести у курс лабораторного практикуму при вивченні мас-спектрометрії студентами.

### Подяки

Роботу виконано на базі Навчально-наукового центру фізико-хімічних досліджень. Робота підтримана Міністерством освіти і науки України (проект 0115 U 000638).

### Список використаної літератури

1. Мас-спектрометр MX-7304A. Технічний опис та інструкція по експлуатації. АО «SELMІ».
2. Батурич В. А. Определение коэффициента пропускания ионов монополярных масс-спектрометров типа MX-7304 / В. А. Батурич, С. А. Еремич // Вісник СумДУ. Серія фізика, математика, механіка, 2007 – № 2. – С. 127–132.
3. В. А. Батурич. Особенности программного обеспечения однополюсных масс-спектрометров типа MX7304A / В. А. Батурич, С. А. Еремич, В. А. Сурков // Вісник Сумського державного університету. Серія: Фізика, математика, механіка, 2003. – Т. 54. – № 8 – С. 65–71.
4. Титов Н.В. Модернизация систем управления и регистрации монополярного масс-спектрометра MX-7304 / Н. В. Титов, П. А. Шигин // Научная сессия МИФИ, 2005. – Т. 4. – С. 115.
5. Завилопуло А. Н. Пороговая ионизация молекулы гексафторида серы электронным ударом / А. Н. Завилопуло, О. Б. Шпеник, А. В. Снегурский, Ф. Ф. Чипев, В. С. Вукстич // Письма в ЖТФ, 2005. – Т. 31, Вып. 18. – С. 44–49.
6. Ажажа В. М. Использование масс-спектрометра для контроля состава слитков в процессе электронно-лучевой плавки металлов / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко // Заводская лаборатория, 2001. – №12. – С. 37–43.
7. Ажажа В. М. Вакуумные условия и ЭЛП циркония / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко // Вопросы атомной науки и техники, 2006. – №4. – С. 144–152.
8. Никитенков Н.Н. Исследование выхода изотопов водорода методами термогазовыделения. Методические указания к лабораторным работам / Н. Н. Никитенков, В. Д. Хоружий // – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – 49 с.
9. Батурич В. А. Вторично-ионный масс-спектрометр на базе высокодозного ионного имплантера / В. А. Батурич, С. А. Еремич, С. А. Пустовойтов // ЖТФ, 2007. – №6. – С. 93–98.
10. Севастьянов В. С. Использование масс-спектрометрии для определения С-О-Н-Н компонентов в стеклах основного состава / В. С. Севастьянов, А. А. Кадык, Б. К. Зуев // Вестник ОГГГН РАН, 2000. – Т. 2, № 2 (12), – С. 30–36.
11. Учебно-методический комплекс кафедры «Физическая электроника» для физиков Руководство к лабораторным работам. // Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 2008. – С. 70–83.
12. Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. – Донецьк: Донбас, 2004. – ISBN 966-7804-14-3.
13. Винарский В. А. и др. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектральный анализ: учебное пособие / В. А. Винарский и др. // М.: РХТУ им. ДИ Менделеева, 2013. – 251 с.
14. Yashin Y. S. Analysis of silyl derivatives of methylphosphonic acid esters by the method of gas chromatography/mass spectrometry with atmospheric pressure photoionization / Y. S. Yashin, I. A. Revel'sky, I. N. Tikhonova // Mass-spektrometria, 2014. – Т. 11. – №. 2. – Р. 118–122.
15. Каратасо Ю. О. и др. Количественный анализ лекарственных препаратов в плазме крови с использованием электроспрей ионизации-масс-спектрометрии без

хроматографического разделения / Ю. О. Каратасо и др. // Химико-фармацевтический журнал, 2006. – Т. 41. – №. 3. – С. 45–48.

16. Педерсен Ю. НУКЛЕАЗЫ *Serratia marcescens*. Сравнение природной и рекомбинантной нуклеаз с использованием электроспрей-масс-спектрометрии. / Ю. Педерсен, Ж. Андрсен, П. Роепсторф, М. Н. Филимонова, К. Бидерман // Биоорганическая химия, 1995. – Т. 21. – №. 5. – С. 330–335.

17. Макаревич А. М. Электроспрей масс-спектры водных растворов 4f-3d-гетерометаллических комплексонов / А. М. Макаревич, Б. Г. Кимель, Н. П. Кузьмина // Журнал неорганической химии, 2007. – Т. 52. – №. 11. – С. 1885–1891.

18. Андреева А. Д. Аналитическая модель ионного транспорта в интерфейсной области источника ионов ЭРИ АД (электроспрей) / А. Д. Андреева, А. А. Елистратов, Л. Н. Галль // Научное приборостроение, 2006. – Т. 16. – №. 2. – С. 73–77.

19. Вивчення конструкції та визначення метрологічних характеристик мас-спектрометра MX-7304A. Лабораторна робота // Видавництво СумДУ, 2008. – 10 с.

20. Термодинамика равновесия жидкость - пар. // Под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.

21. Стэлл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. Пер. с англ. / Д. Р. Стэлл – М.: Из-во иностранной литературы, 1949. – 71 с.

22. Пейтон А. Дж. Аналоговая электроника на операционных усилителях / А. Дж. Пейтон, В. Волш. – М.: БИНОМ, 1994 – 352 с.

## References

1. Mass spectrometer MX-7304A. Technical description and instruction manual. JSC «SELMI».

2. Baturin V. A., Eremin S. A. (2007). Determination of transmission monopoly ion mass spectrometers such as the MX-7304. *Bulletin of SumSU (Vysnyk SumDU)*, 2, 127–132.

3. Baturin V. A., Eremin S. A., Surkov V. A. (2003). Software Features single-pole type mass spectrometers MH7304A. *Bulletin of SumSU (Vysnyk SumDU)*, 54(8), 65–71.

4. Titov N. V., Shigin P. A. (2005). Modernization of control and registration of the monopoly of the mass spectrometer MX-7304. *Scientific Session of Moscow Engineering Physics Institute (Nauchnaya sessiya MIFI)*, 4, 115.

5. Zaviropulo A. N., Shpenik O. B., Snegyrskiy A. V., Chipev F. F., Vukstich V. S. (2005). The threshold ionization of sulfur hexafluoride molecules by electron impact. *Technical Physics Letters (Pisma v ZhTF)*, 31(18), 44–49.

6. Azhazha V. M., Vyugov P. N., Lavrinenko S. D., Pylypenko N. N. (2001). Using a mass spectrometer to control the composition of the ingots in electron beam melting of metals. *Factory Laboratory (Zavodskaya laboratoriya)*, 12, 37–43.

7. Azhazha V. M., Vyugov P. N., Lavrinenko S. D., Pylypenko N. N. (2006). Vacuum conditions and EBL zirconium. *Problems of Atomic Science and Technology (Voprosy atomnoy nauki i tehnyky)*, 4, 144–152.

8. Nikitenkov N. N., Horuzhy V. D. (2007). *The research output of the hydrogen isotopes of gas thermal methods. Guidelines for laboratory work*. Tomsk: Tomsk Polytechnic University (in Rus.).

9. Baturin V. A., Eremin S. A., Pustovoitov S. A. (2007). Secondary-ion mass spectrometer on the basis of high-dose ion implanter. *Technical Physics Journal (ZhTF)*, 6, 93–98.
10. Sevastyanov V. S., Kadyk A. A., Zhuev B. K. (2000). The use of mass spectrometry for the determination of C-O-H-T components in the glass composition of the core. *Bulletin of DGGGMS RAS (Vestnyk OGGGN RAN)*, 2 (12), 30–36.
11. *Educational-methodical complex of the Department "Physical Electronics" for physicists Manual for laboratory work.* (2008). Ural State University named after A. M. Gorky, 70–83.
12. Biletskyy V.S. (2004). *Small mining Encyclopedia: 3 toms.* Donetsk: Donbass, ISBN 966-7804-14-3 (in Ukr.).
13. Vynarsky V. A. et al. (2013). *Mass spectrometry and gas chromatography-mass spectral analysis: a tutorial.* M.: RChTU (in Rus.).
14. Yashin Y. S. (2014). Analysis of silyl derivatives of methylphosphonic acid esters by the method of gas chromatography/mass spectrometry with atmospheric pressure photoionization. *Mass-spektrometriya*, 11 (2), 118–122.
15. Karatasso J. O. et al. (2006) Quantitative analysis of drugs in the blood plasma using electrospray ionization mass spectrometry without chromatographic separation. *Pharmaceutical Chemistry Journal (Himiko-farmatsevticheskiy zhurnal)*, 41(3), 45–48.
16. Pedersen J. (1995) Nuclease *Serratia marcescens*. Comparing native and recombinant nucleases using electrospray mass spectrometry. *Bioorganic chemistry (Bioorganicheskaya himiya)*, 21(5), 330–335.
17. Makarevich A. M., Gomel B. G., Kuzmina N. P. (2007). Electrospray mass spectr of aqueous solutions of 4f-3d-heterometal components. *Journal of Inorganic Chemistry (Zhurnal neorganicheskoy himii)*, 52(11), 1885–1891.
18. Andreev A. D., Yelistratov A. A., Gall L. N. (2006). Analytical model of ion transport in the interface area ESI ion source pressure (electrospray). *Scientific Instrumentation (Nauchnoe priborostroenie)*, 16(2), 73–77.
19. *Study design and determination of metrological characteristics of a mass spectrometer MX-7304A. Lab.* (2008) Sumy: Sumy State University (in Ukr.).
20. Morachevskyy A. G. (1989) Liquid equilibrium Thermodynamics. L.: Himiya (in Rus.).
21. Stell D. R. (1949). *Tables vapor pressure of individual substances.* M.: Izdatelstvo inostrannoy literaturyi (in Rus.).
22. Peyton A. J., Walsh B. (1994). *Analog electronics with operational amplifiers.* M.: BINOM (in Rus.).

**Summary.** *Ya.D. Korol, N.V. Storozhuk. Investigation the composition of the liquids by mass spectrometer MX- 7304A. This paper describes the original vacuum-thermal system with electronic control for sample preparation, which allows to investigate the composition of the liquid by the mass spectrometric method using a standard monopoly instrument MX-7304A. The construction of the mass spectrometer includes the ionization by gas electron impact, which enters through a mechanical dosing valve.*

*This fact restricts scope of application the instrument by gaseous samples. For investigation of condensed sample on MX-7304A the system, which consists of a vacuum, thermal, measurement and control systems was constructed. Described in the paper is the work of our new console. The displacement volume (with the investigated sample) is pumped*



to vacuum  $10^{-1}$  mmHg, then it is cut from the vacuum line by the valve and then it heated by electric spiral through thermal fluid. During this process the vapor pressure over the sample is increasing and the pressure value is measured by special sensor. In the case of achieving of the given value there works the electronic comparator and the scheme changes its regime to the proportionate regulation regime for maintenance of temperature of a sample and pressure of its vapors about 100 mmHg. The dosing valve lets off steams and gets a mass spectrum of the sample by a standard for computerized MX-7304A procedure.

Dosing valve and spectrometer are heated up to the temperature of  $100^{\circ}\text{C}$  by arranged heaters. It is necessary to avoid the deposition of sample materials on the walls.

The results of the study of organic matter are shown in this paper. The resulting system is successfully used in the chemical specialties student's laboratory practicum at the Educational center of physics and chemistry research in the ChNU.

**Key words:** mass spectrometry, a vacuum scheme, pressure, saturated steam, liquid, evaporation.

Одержано редакцією 30.09.2015

Прийнято до друку 07.10.2015

УДК 538.9

PACS 61.72.Ji; 66.10.Cb; 66.30.-h; 66.30.Lw; 68.35.Fx

С.В. Корнієнко

## РЕАКЦІЙНА ДИФУЗІЯ В БІНАРНІЙ СИСТЕМІ ПРИ ЕЛЕКТРОМІГРАЦІЇ, ЗА НАЯВНОСТІ НЕРІВНОВАЖНИХ ВАКАНСІЙ

Розглянуто і проаналізовано модель дифузійного росту нової фази в бінарній системі, при проходженні постійного струму. Особливістю цієї моделі є те, що враховано існування нерівноважних вакансій. Показано, що нерівноважні вакансії не тільки впливають на швидкість росту фази, але і можуть змінити режим росту, тобто визначити, де буде швидше рости фаза – на катоді, чи аноді. Результати чисельного моделювання свідчать також про те, що коли джерела/стоки вакансій діють ефективно, ріст нової фази буде таким, як і для випадку рівноважної концентрації вакансій у системі.

**Ключові слова:** реакційна дифузія, електроперенесення, нерівноважні вакансії, кінетика росту фази, бінарна система.

### 1. Вступ

Однією з основних причин відмов пристроїв у сучасній мікроелектроніці є розрив електричного кола завдяки утворенню пор, що виникають у результаті росту інтерметалічних з'єднань на границі лют/електрод. Руйнування такого типу спостерігається при тривалому пропусканні електричного струму, як результат електроміграції [1-3]. Кінетика росту фази при протіканні постійного електричного