

С целью оптимизации режимов и условий определения кобальта исследованы модельные образцы, содержащие известное количество металла. Подготовку пробы проводили по ГОСТ 26929. Результаты приведены в таблице. Из таблицы видно, что найденное количество кобальта близко к введенному количеству. Стандартное отклонение не превышает 1,159 мкг/л, а доверительный интервал составляет $\pm 1,569$ и $\pm 1,843$ мкг/л соответственно при содержании кобальта в растворе 20,000 и 40,000 мкг/л, что свидетельствует о высокой точности разработанной методики.

Таблица

Результаты анализа модельных растворов

Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	Дисперсия, V	Стандартное отклонение, s	Доверительный интервал, ϵ
20,000	19,813	0,974	0,987	$\pm 1,569$
	22,026			
	20,119			
	20,409			
40,000	40,741	1,343	1,159	$\pm 1,843$
	41,221			
	41,327			
	38,835			

Методика анализа была опробована при определении кобальта в питьевой воде. Для этого пробу воды объемом 100 см³ перенесли в выпарительную чашку, добавили 2 см³ концентрированной азотной кислоты и упарили раствор до влажных солей. Эту операцию повторили 3 раза до получения светлого остатка. Остаток растворили в 15 см³ фоновое электролита и провели анализ. Получены следующие результаты (мкг/л): 23,683; 24,271; 24,507; 23,988. Отсюда средняя концентрация кобальта в ячейке составляет 24,112 мкг/л. Это соответствует содержанию кобальта в анализируемой пробе питьевой воды 3,617 мкг/л, что не превышает ПДК (100 мкг/л).

Таким образом, разработанная методика определения кобальта методом инверсионной вольтамперометрии может быть рекомендована к применению для анализа различных объектов окружающей среды.

УДК 543.064+543.422

А.А. Сапожникова, студентка; Н.И. Заяц, ст.преподаватель

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ И ПЛАМЕННОЙ ЭМИССИИ

The subject – matter of this work is the elaboration a methodic for determination microadmixture of the copper, iron, natrium in the hudrochloric acid special purity.

В настоящее время в таких областях современной техники, как химическая и фармацевтическая промышленность, в производстве полупроводниковых материалов, оптических стекол, световодов и во многих других областях науки и техники возросла потребность в особо чистых реактивах и веществах. Для контроля чистоты таких веществ используются различные методы: электрохимические, оптические, радиохими-

ческие, хроматографические. Выбор метода анализа для определения содержания микропримесей определяется прежде всего требованиями к точности результатов анализа.

Интерес для анализа веществ особой чистоты на наличие в них микропримесей представляют методы атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа, так как обладают высокой селективностью, низкими пределами обнаружения, позволяют определять несколько элементов из одного и того же раствора, разрешают преобразование аналитического сигнала в конечную форму, выраженную в единицах концентрации.

Целью данной работы являлась разработка методики контроля содержания микропримесей в соляной кислоте особой чистоты, предназначенной для использования в операциях химической отмывки кремниевых пластин в субмикронной технологии изготовления интегральных микросхем на НПО «Интеграл». В анализируемой соляной кислоте особой чистоты должно контролироваться содержание следующих металлических примесей: железа, меди, натрия, калия, кальция, свинца и алюминия. Эти примеси могут вызвать дефекты, которые оказывают вредное воздействие на рабочие характеристики приборов и процент выхода годной продукции.

Разрабатываемая методика предназначена для определения концентрации примесей меди, железа и натрия в соляной кислоте особой чистоты методом атомной абсорбции и пламенной эмиссии.

Названные элементы являются наиболее критичными для полупроводникового производства: ионы железа и меди при попадании на поверхность кремния уменьшают время жизни неосновных носителей заряда, в результате чего увеличиваются токи утечки р-п – переходов, а ионы натрия при попадании в оксид кремния, который наносится на кремниевую подложку, создает в нем заряды, которые изменяют пороговое напряжение в МОП – транзисторах.

Экспериментальные исследования проводились на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС 3. Он представляет собой управляемую микроЭВМ установку для проведения абсорбционного и эмиссионного анализа веществ, возбуждение атомов которых осуществляется пламенным или беспламенным устройством.

Анализируемая соляная кислота особой чистоты, предназначенная для использования в операциях химической отмывки кремниевых пластин в субмикронной технологии изготовления интегральных микросхем, выпускается по ГОСТ 14261-77 ООО «Сигматек» (г. Москва).

Разработка методики включает в себя подбор методов пробоподготовки, режимов проведения анализа, получение экспериментальных данных, их обработку и расчет погрешностей методики выполнения измерений.

Предел обнаружения элементов у атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС 3 составляет (%): для меди – $4 \cdot 10^{-6}$; для железа – $5,5 \cdot 10^{-6}$; для натрия – $9 \cdot 10^{-6}$.

Известно, что определяемые примеси должны содержаться в соляной кислоте особой чистоты в концентрациях, не превышающих следующие предельные значения (%): медь – не более $1 \cdot 10^{-6}$; железо – не более $3 \cdot 10^{-6}$; натрий – не более $1 \cdot 10^{-5}$, что соответствует пределу обнаружения спектрофотометра, поэтому прямое их определение в соляной кислоте особой чистоты невозможно. Для повышения чувствительности метода примеси необходимо сконцентрировать.

Известно большое число различных физических и химических методов концентрирования [1]. При анализе жидких веществ – кислот, водного аммиака, органических растворителей проблема концентрирования решается упариванием в боксированных устройствах [2].

Упаривание проводили при условиях, соответствующих классу чистоты 100 по ГОСТ 27025-86, в ламинарных боксах или вытяжных устройствах с отфильтрованным воздухом.

Экспериментальные исследования по определению кратности упаривания показали, что для определения содержания меди и железа наиболее оптимальным является концентрирование в 50 раз, а натрия в 10 раз. При концентрировании примесей меди и железа в 50 раз и натрия в 10 раз аналитический сигнал этих элементов находится в области линейной зависимости показания прибора от концентрации элементов, что повышает точность определения.

Концентрирование примесей осуществляется упариванием досуха определенных объемов анализируемой кислоты (при определении меди и железа – 500 см³, при определении натрия – 100 см³) непосредственным нагреванием чашек с пробами на электрической плитке, которая должна быть покрыта графитовой пластиной или другим соответствующим материалом (например, кварцевой пластиной или стеклотканью), при среднем ее нагреве. После упаривания в чашки приливали по 10 см³ 5 %-ного раствора соляной кислоты и слегка подогревали на плитке для растворения примесей в осадке, затем перемешивали раствор в чашках легкими круговыми движениями. После этого пробы готовы к измерениям.

Для получения экспериментальных данных в подготовленных по описанной выше методике анализируемых и холостой пробах соляной кислоты особой чистоты определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС 3 содержание примесей меди, железа и натрия.

При выборе режимов проведения анализа руководствовались рекомендациями, приведенными в Инструкции по эксплуатации атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС и в Справочнике по атомному поглощению фирмы Pye Unicam.

С учетом этих рекомендаций для определения содержания микропримесей меди, железа и натрия в соляной кислоте особой чистоты наиболее оптимальными являются следующие режимы работы прибора:

- режим интегрирования – повторяющееся интегрирование с осреднением по времени (R-INT);
- время интегрирования – TIME=2,0 с;
- время задержки – DELAY=3,0 с;
- время измерения автоматики нулевого уравнивания – AZ=1,0 с;
- время измерения энергии – INTS=0,3 с;
- статистика – режим трехкратного измерения со статистической обработкой следующих друг за другом проб.

Значения аналитических линий, тока лампы и ширины щелей, при которых проводились измерения, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики аналитической линии, тока лампы и ширины щели

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм	Ток лампы, мА	Ширина щели, мм
Медь	324,8	4,0	0,30
Железо	248,3	15,0	0,15
Натрий	589,0	–	0,20

Для получения данных о количественном содержании определяемых примесей в соляной кислоте особой чистоты для каждого элемента был получен градуировочный график зависимости показания прибора от концентрации элемента. Для этого готовились градуировочные растворы определяемых элементов путем разбавления соответствующих стандартных образцов (ГСОРМ) деионизованной водой по схеме, представленной в табл. 2.

Таблица 2

Данные для приготовления градуировочных растворов

Номер градуировочного раствора	Концентрация элемента в градуировочном растворе, мкг/см ³	Аликвотная часть стандартного раствора определяемого элемента, см ³
1	1,0	0,1
2	3,0	0,3
3	5,0	0,5
4	8,0	0,8

Аликвотные части стандартного раствора определяемого элемента переносили в мерные колбы объемом 100 см³ и доводили до метки деионизованной водой.

Выбранные концентрации градуировочных растворов охватывают весь интервал определяемых концентраций примесей меди, железа и натрия в соляной кислоте особой чистоты.

После построения градуировочного графика в атомизатор прибора вводили анализируемые растворы и регистрировали значения аналитических сигналов, которые являются средним арифметическим значением трех последовательных определений, вычисленным микроЭВМ.

Массовую долю элемента X в процентах определяли по формуле

$$X = \frac{(C - C_0) 10^{-6}}{V_u \rho / V_k} \cdot 100 \%,$$

где C – концентрация примесей в измеряемом растворе, мкг/см³; C₀ – концентрация примесей в холостой пробе, мкг/см³; V_и – исходный объем анализируемого раствора, см³; V_к – объем раствора после концентрирования, см³; ρ – плотность исходного анализируемого раствора, г/см³ (1,19 г/см³).

Результаты параллельных определений содержания микропримесей меди, железа и натрия в соляной кислоте особой чистоты представлены в табл. 3.

Полученные данные были использованы для определения случайной погрешности. Было установлено, что случайная погрешность результатов измерений составила при определении содержания меди 7,4 %, при определении содержания железа 1,9 %, при определении натрия 4,4 %. Общая погрешность разрабатываемой методики выполнения измерений составила при определении содержания меди 7,8 %, при определении железа 2,7 %, при определении содержания натрия 4,8 %.

Продолжительность проведения анализа по разработанной методике составила с учетом пробоподготовки 8 часов.

Результаты экспериментальных определений микропримесей

Медь			Железо			Натрий		
Концентрация в растворе, мкг/см ³	Концентрация в холостой пробе, мкг/см ³	Массовая доля, %	Концентрация в замеряемом растворе, мкг/см ³	Концентрация в холостой пробе, мкг/см ³	Массовая доля, %	Концентрация в замеряемом растворе, мкг/см ³	Концентрация в холостой пробе, мкг/см ³	Массовая доля, %
0,24	0,01	$3,8 \cdot 10^{-7}$	1,66	0,05	$2,71 \cdot 10^{-6}$	0,61	0,03	$4,87 \cdot 10^{-6}$
0,29	0,01	$4,7 \cdot 10^{-7}$	1,62	0,05	$2,64 \cdot 10^{-6}$	0,60	0,03	$4,79 \cdot 10^{-6}$
0,28	0,02	$4,4 \cdot 10^{-7}$	1,70	0,05	$2,77 \cdot 10^{-6}$	0,64	0,05	$4,96 \cdot 10^{-6}$
0,26	0,02	$4,0 \cdot 10^{-7}$	1,69	0,05	$2,76 \cdot 10^{-6}$	0,59	0,05	$4,54 \cdot 10^{-6}$
0,23	0,02	$3,5 \cdot 10^{-7}$	1,63	0,06	$2,64 \cdot 10^{-6}$	0,57	0,06	$4,29 \cdot 10^{-6}$
0,28	0,02	$4,4 \cdot 10^{-7}$	1,60	0,06	$2,59 \cdot 10^{-6}$	0,63	0,06	$4,79 \cdot 10^{-6}$
0,28	0,02	$4,4 \cdot 10^{-7}$	1,65	0,05	$2,69 \cdot 10^{-6}$	0,56	0,03	$4,45 \cdot 10^{-6}$
0,26	0,02	$4,0 \cdot 10^{-7}$	1,66	0,05	$2,71 \cdot 10^{-6}$	0,63	0,03	$4,96 \cdot 10^{-6}$

Результаты экспериментальных исследований были использованы для разработки методики определения содержания примесей меди, железа и натрия в соляной кислоте особой чистоты методом атомной абсорбции и пламенной эмиссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа чистых химических реактивов / М.С. Чупахин, А.И. Сухановская, В.З. Красильщиков и др. – М.: Химия, 1984.
2. Концентрирование следов элементов / Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. – М.: Наука, 1988.

УДК 632.95.+620.266.1

С.Г. Вайтехович, аспирант; С.А. Ламоткин, ассистент; А.М. Поживилко, студент

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ПЕСТИЦИДОВ В ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

The analysis of a content of pesticides and toxiferous metals in textile production, chromatographic and atomic absorption methods is carried out, with the purpose of checkout of its safety.

Экологические проблемы текстильной промышленности в большинстве случаев имеют отношение к решению задач, связанных с утилизацией и регенерацией отходов производства:

- очисткой сточных вод;
- созданием системы оборотного водоснабжения;
- очисткой от пыли воздуха рабочей зоны производства и др.

К сожалению, другому аспекту экологических проблем текстильной промышленности – экологическому контролю качества самой текстильной продукции – уделяется в настоящее время мало внимания.