

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОМЕРНЫХ ГРАДУИРОВОК ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА И ФОСФОРА В ПРОДУКТАХ ПРОИЗВОДСТВА КРЕМНИЯ

Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева

Учреждение Российской академии наук
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А
shev@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 2 июня 2011 г.

В статье приведены примеры определения бора и фосфора в продуктах производства кремния методом прямого дугового атомно-эмиссионного анализа. Для обработки спектров применены многомерные градуировки. Показано, что такая обработка спектральной информации обеспечивает снижение нижней границы определений на 1-2 порядка содержаний за счёт минимизации влияния спектральных наложений и матричных эффектов на интенсивность спектральных линий определяемых элементов. Полученные результаты хорошо согласуются с данными методов ИСП-МС, спектрофотометрии, сорбционно-атомно-эмиссионного и инструментального нейтронно-активационного анализов, демонстрируя эффективность применения многомерного градуирования.

Ключевые слова: прямой атомно-эмиссионный анализ, многомерные градуировки, бор и фосфор, продукты кремниевого производства.

Шабанова Елена Владимировна – старший научный сотрудник ИГХ СО РАН, кандидат технических наук.

Область научных интересов: многоэлементные спектральные методы анализа, хемотрикс.

Автор 95 публикаций.

Васильева Ирина Евгеньевна – заведующая лабораторией оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН, доктор технических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.
Автор более 150 публикаций.

Введение

Кремний сохраняет лидирующее место среди полупроводниковых материалов, используемых для преобразования солнечной энергии в электрическую. Примеси бора и фосфора определяют тип проводимости высокочистого кремния, поэтому постоянный контроль содержания этих элементов в исходных и промежуточных материалах, а также в готовой продукции при производстве кремниевых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) для солнечной энергетики является актуальной аналитической задачей.

На предприятиях, имеющих полный цикл производства от получения металлургического кремния до изготовления ФЭПов, содержание бора и фосфора необходимо определять в разнообразных материалах различной степени чистоты, таких как природные кварциты и кварц, обогащенная кварцевая крупка и кварцевое стекло различных сортов, диоксид кремния, металлургический и поликристаллический кремний,

силаны и т.д. Диапазон содержания примесей в перечисленных объектах анализа варьирует более чем на 5 порядков от 10^{-8} до 10^{-2} % мас. Обычно для выполнения определений В и Р в таком диапазоне содержаний используется несколько аналитических методов [1-3]. Для определения содержаний более 0.0001 % мас. возможно использование прямых методик дугового атомно-эмиссионного анализа (АЭА) твердого вещества [1, 3-6]. При определении более низких содержаний применяются методы масс-спектрометрии с искровым возбуждением и комбинированные методики, в частности, основанные на сорбционном концентрировании примесей. Инструментальное окончание выполняется методами дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии [1, 3, 4, 7], масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [2, 3, 7], рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением [2] и т.д.

В нашей лаборатории после установки на спектрограф ДФС-458 С (обратная дисперсия 0.52 нм/мм) многоканального анализатора

эмиссионных спектров (**МАЭС**) фотографическая регистрация была заменена на фотоэлектрическую. Запись спектров осуществляется в цифровом виде в коммерческой программе АТОМ. Для модернизированной спектральной установки была разработана и аттестована методика прямого, без предварительной химической пробоподготовки, атомно-эмиссионного определения 12 элементов (Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Mn, Ni, V, Cr, Cu, Zr и В) в природных кварцах, кварце, обогащённой кварцевой крупке и кристаллическом кремнии различных сортов, включая поликристаллический кремний для солнечных батарей – СТП ИГХ-015-01 [4], результаты использования которой продемонстрированы в [5, 6]. Снижение аналитической

навески до 5-10 мг, добавка к образцам буфера в соотношении 1:1, использование токо-временной развёртки и регистрация полного спектра в три дополнительных спектра, программный учёт величины контрольного опыта позволили получить нижнюю границу определения бора, равную 1.5×10^{-4} мас. %. При этом допустимая погрешность результата при выполнении двухтрёх независимых определений для каждой пробы, рассчитанная как отношение C_{\max}/C_{\min} не превышала 1.8. Определение более низких содержаний бора не представлялось возможным из-за спектральных наложений линии Fe I 249.6533 нм на линию В I 249.6771 нм и кантов молекулярной полосы SiO на обе линии бора (рисунк, а). Определение фосфора по мето-

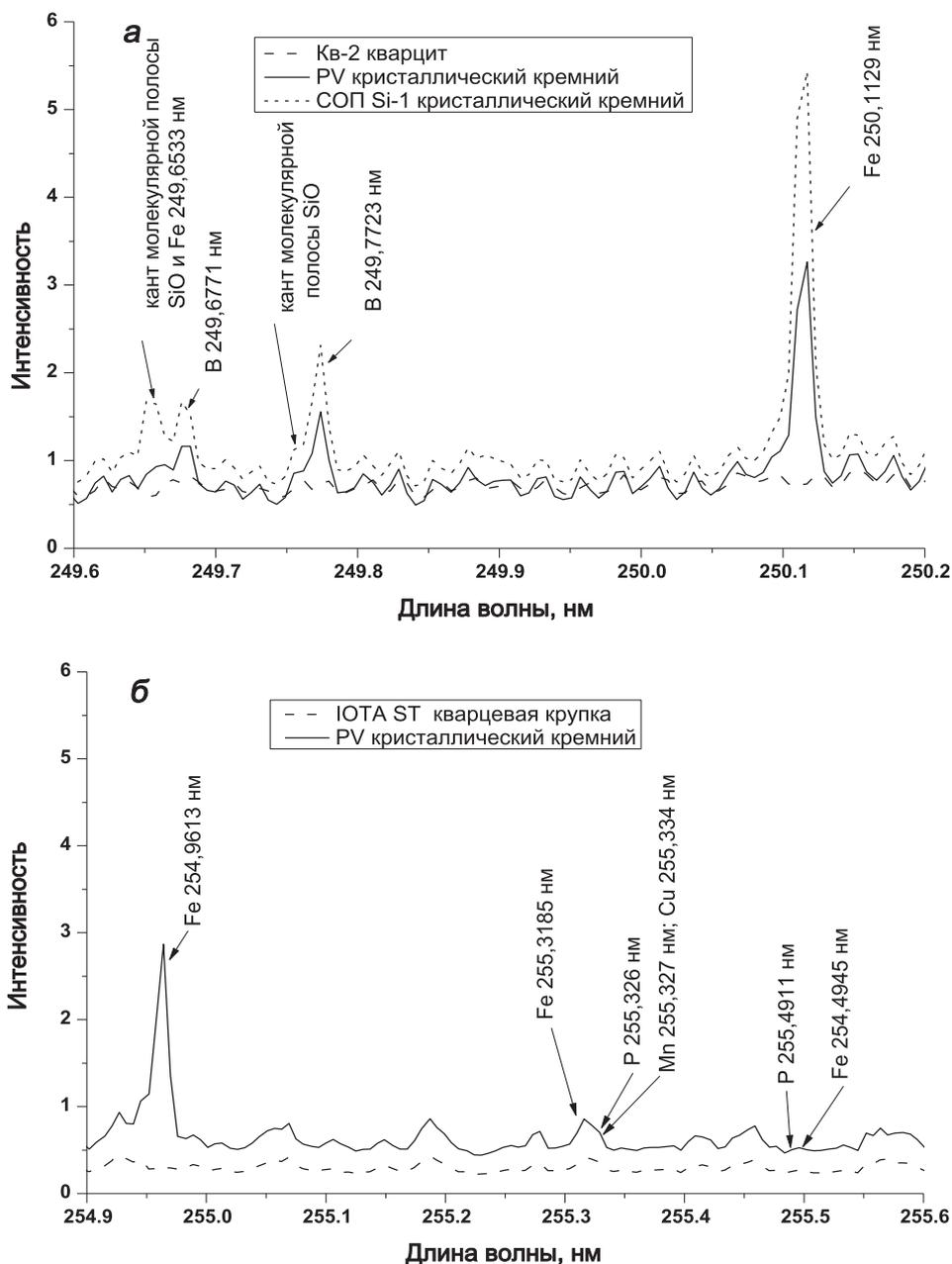


Рис. Участки спектров с линиями: а – бора, железа и молекулярной полосой SiO; б – фосфора, железа, марганца и меди

дике [4] не проводилось из-за наложений линий железа на линии фосфора (рисунок, б). В исследуемых объектах необходимо определять фосфор на уровне 1×10^{-5} мас. %, но при содержании железа ≥ 0.01 мас. % нижняя граница определения фосфора составляет только 2×10^{-3} мас. %. Однако при содержании железа менее 0.001 мас. % в условиях выполнения прямого АЭА [4] в некоторых образцах появлялась возможность определения фосфора с 0.0002 мас. %.

В работах [8, 9] было показано, что применение многомерных градуировок способно обеспечить использование единых градуировочных зависимостей при анализе разнообразных по составу проб, а также расширение диапазона определяемых содержаний элементов за счёт снижения их предела обнаружения. В разработанном авторами интегрированном программном продукте **ИПП АРДЭС** (Автоматическая Расшифровка Дуговых Эмиссионных Спектров) [10] была реализована возможность построения многомерных градуировок для учёта матричных влияний и спектральных наложений. Представляло интерес оценить аналитические возможности двух способов обработки одной и той же спектральной информации в коммерческой программе АТОМ и программном продукте АРДЭС при определении примесей бора и фосфора в образцах различного состава от высококислотных кварцитов до металлургического кремния.

Теория

Атомно-эмиссионный спектр пробы – это суперпозиция характеристических спектров атомов, составляющих изучаемое вещество, и постоянного излучения от источника возбуждения спектров. Известно, что интенсивность каждой спектральной линии зависит от количества атомов и ионов всех присутствующих в пробе элементов и состава газовой атмосферы, в которой горит дуга [11]. Температура газовой облака горящей на воздухе угольной дуги зависит от испаряемых в ней элементов и составляет 4000–6500 К, что обуславливает полную или частичную диссоциацию молекул до атомов и полную или частичную ионизацию атомов.

В рассматриваемых объектах анализа содержание кремния, элемента основы, изменяется от 40 мас. % в кварцитах до 99 мас. % в кристаллическом кремнии, а примесных элементов (Fe, Al, Ca, Mg, Ti, Ni и др.) – в сотни и тысячи раз при значительных вариациях состава проб, поэтому в спектрах мы наблюдаем для каждого элемента от одной-двух до нескольких тысяч линий, интенсивности которых изменяются нередко в сотни и тысячи раз. В спектрах также постоянно присутствуют молекулярные полосы циана и SiO, интенсивность последних тоже меняется от состава образцов (рисунок). Так как

в прямом АЭА пробы подвергаются только измельчению, в дуговых спектрах матричные эффекты и спектральные наложения проявляются наиболее ярко.

Аналитические линии бора и фосфора испытывают как спектральные помехи со стороны линий Fe, Mn и молекулярной полосы SiO (рисунок), так и матричные неспектральные помехи от Si, Fe, Al, Mg, Ca и Mn. Устранить спектральные наложения возможно при использовании спектрометров с обратной дисперсией не хуже 0.2 нм/мм. Минимизация влияния матричных эффектов на интенсивность линий определяемых элементов может быть обеспечена физическим моделированием вещества, например, за счёт отделения примесей от основы [1, 3, 7]. Применение специальной компьютерной обработки спектральной информации позволяет учесть оба типа влияний на интенсивность аналитических линий определяемых элементов. Для улучшения предела обнаружения примеси необходимо реализовать хотя бы одно из условий: увеличить отношение сигнал/шум, уменьшить погрешности воспроизводимости и/или величины контрольного опыта.

Использование регистраторов спектра на основе твердотельных детекторов изображения и высокостабильных дуговых генераторов [12] обеспечило существенное снижение случайных погрешностей измерения интенсивности и результатов АЭА [5, 6]. Но эмпирически устанавливаемое соотношение (формула Ломакина-Шейбе), обычно используемое для описания зависимости интенсивности спектральной линии от содержания аналита, не позволяет учесть влияния матричных эффектов и спектральных наложений с достаточной точностью при существенных вариациях состава образцов [6]. S. Wold показал эффективность использования информационной модели «химическая модель + шум» при поиске многомерных регрессионных зависимостей, применяемых в аналитической химии [13]. Методология эффективного выделения селективной информации из неселективных данных, исходя из хемометрических представлений, описана в [14] и основана на переведении неградуированных вкладов матричных эффектов и спектральных наложений в градуированные [15].

Наиболее широко применяемыми многомерными регрессионными моделями являются множественная линейная регрессия (**МЛР**), регрессия на главные компоненты (**РГК**) и регрессия проекцией на латентные структуры (**ПЛС**). Эти модели работают по принципу «обучение-предсказание (прогноз)». Для этого составляется два набора из стандартных образцов (**СО**) и контрольных проб с известным содержанием аналитов – обучающая и тестовая выборки. В аналитической

практике интервалы содержаний определяемого элемента в обучающей выборке шире, чем в тестовой, а не наоборот. Для эффективного использования многомерных градуировок в дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии на основе моделирования структуры спектральных данных разработаны принципы формирования обучающих и тестовых наборов образцов и спектральных признаков для учёта матричных эффектов и наложения линий мешающих элементов [8, 9]. Критериями оптимизации градуировочных моделей любого типа на этапах обучения и тестирования методик являются общие в аналитической химии представления о качестве результатов анализа, характеризуемом минимальными систематическими и случайными погрешностями [6, 8, 9, 16]. Относительные величины погрешностей являются более устойчивыми оценками, поэтому используются при оценивании качества результатов. Относительная систематическая погрешность (ОСП) результата определения i -го аналита в каждом j -ом СО вычисляется по формуле

$$R(i, j) = \frac{\bar{C}_{ij}^{calc} - C_{ij}^{cert}}{C_{ij}^{cert}} \times 100\%, \quad (1)$$

где \bar{C}^{calc} и C^{cert} – вычисленное и аттестованное значения соответственно. Размах относительной систематической погрешности (РОСП) является интервальной оценкой качества градуировки при обучении и тестировании и вычисляется как

$$\Delta R_i = \arg \max_j R(i, j) - \arg \min_j R(i, j), \quad (2)$$

где количество СО $j = \overline{1, J_{train}}$ для обучающей выборки, для тестовой выборки количество СО $j = \overline{1, J_{test}}$, $J_{train} \geq J_{test}$

С позиций оптимизации методик по параметрам качества результатов полезен ранговый критерий выбора n -мерной градуировочной модели, которая наиболее адекватно описывает аналитические процессы в дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии [6, 8, 9]. Для этого оценки РОСП для каждого аналита ранжируются по возрастанию с присвоением рангов. Минимальному значению РОСП соответствует ранг, равный 1, следующему 2 и т.д. В случае, когда величины РОСП двух или более градуировочных зависимостей различны не более чем на 5 % (цена деления ранговой шкалы), им присваиваются ранги, равные среднему значению между номерами мест, на которые они попадают при ранжировании. Оптимальной признаётся градуировка, для которой сумма рангов обучающей и тестовой выборок минимальна, то есть

$$\begin{cases} \Delta R_{learn} \rightarrow \min, \\ \Delta R_{test} \rightarrow \min; \end{cases} \quad \forall \Delta R_{learn} + \Delta R_{test} \rightarrow \min \quad (3)$$

При оценке качества градуировочной модели надежнее применять процедуру «testing prediction» (предсказание испытанием), т.к. она наиболее точно описывает реальный аналитический процесс для новых образцов [8, 9, 15]. Объединение размахов относительной систематической погрешности обучающей и тестовой выборок снижает влияние различного числа наблюдений.

Экспериментальная часть

Для оптимального использования возможностей компьютеризированного спектрального оборудования [12] в ИПП АРДЭС [10] были объединены новые методические подходы к обработке аналитической информации с применением математического моделирования и проекционных методов многомерного анализа данных [6, 8, 9].

Оборудование. Для выполнения определений В и Р использована спектральная установка, включающая дифракционный спектрограф ДФС-458 С (ПО КОМЗ, Казань), многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС на основе микросборки фотодиодных линеек, электродуговой генератор «Везувий» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск). Управление работой генератора и записью спектра осуществлялось коммерческим программным продуктом АТОМ [12], а компьютерная обработка спектральных данных проводилась двумя способами: в программе АТОМ (в соответствии с требованиями СТП ИГХ-015-01) и в ИПП АРДЭС.

Объектами анализа являются порошки природных и техногенных образцов: кварцы и кварциты, кварцевая крупка, диоксид кремния и кристаллический кремний.

Материалы и реактивы. Используются графитовые стержни класса Е тип 0.062 (ТУ №3497-001-51046676-2008; ООО «Карботек», г. Москва), из которых выточены нижние и верхние электроды. Длина нижнего электрода 30 мм, диаметр канала 3 мм, глубина канала 4 мм, толщина стенки 0,8 мм. Верхний электрод заточен на плоскость. Для удаления загрязнений с поверхности графитовых электродов проводится их предварительный обжиг (постоянный ток 10 А в течение 5 с). В качестве спектроскопического буфера использован графитовый порошок марки ос.ч. Для установления градуировочной зависимости (обучающая выборка) и контроля правильности результатов АЭА (тестовая выборка) использовались международные и государственные стандартные образцы (ГСО), стандартные образцы предприятий (СОП) кремния и кварца, а также их смеси. Список использованных образцов приведён в табл. 1.

Методика выполнения прямого определения бора и фосфора. От каждого образца из обучающей и тестовой выборок, и анализиру-

емых объектов отбирали навеску 0.010 ± 0.001 г, которую смешивали с графитовым порошком (1:1), и навеску 0.020 ± 0.002 г помещали в канал нижнего электрода. Смеси разных по крупности образцов (например, кристаллический кремний и кварцевая крупка 1:1) готовили непосредственно при отборе аналитических навесок по

0.005 г в каждый электрод, а затем добавляли 0.010 г графитового порошка. Смеси близких по крупности образцов (СДПС-1 и Кв-1) готовили из представительных навесок (более 250 мг), предварительно перемешивая их со спиртом в ступке из оргстекла. Для всех образцов использовали не менее двух навесок. Для учёта

Таблица 1

Стандартные образцы и их смеси, используемые для построения (обучение) и контроля правильности градуировок (тест)

Образец		Выборка для определения Р		Выборка для определения В		Содержание элементов, % мас.								
Тип	Название	Обучение	Тест	Обучение	Тест	Si	Fe	Mg	Mn	Al	Ca	Cu	B	P
Кварцевая крупка UNIMIN Corp., США	ЮТА 4	+	-	+	+	46.5	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	0.00079	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	ЮТА ST	+	-	+	+	46.5	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	0.0019	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Кварц СОП ИГХ	Кв-1	+	+	+	+	46.4	0.32	0.0004	0.0013	0.0079	0.0021	0.00065	0.00024	0.0002
Кварцит СОП ИГХ	Кв-2	+	-	+	-	46.5	0.00055	0.0002	$5 \cdot 10^{-5}$	0.0005	0.00055	0.0002	$3 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Кварцит ГСО № 2577-83	СКв-1	+	+	+	+	46.2	0.44	0.018	0.0046	0.063	0.063	0.001	0.0002	0.0044
Кремний кристаллический № 6106-56, США	PV	-	+	+	-	99.4	0.32	нет данных	0.010	0.14	0.010	0.031	0.0019	0.0021
Смесь кремния кристаллического и кварцевой крупки	PV + ЮТА 4 (1:1)	-	+	-	+	73.0	0.16	нет данных	0.0050	0.07	0.0052	0.016	0.00095	0.0011
	СОП Si-4 + ЮТА 4 (1:1)	-	+	-	+	72.9	0.23	0.00026	0.0080	0.035	0.0085	0.0010	0.00055	0.0031
	СОП Si-1 + ЮТА 4 (1:1)	-	+	-	+	71.8	0.51	0.0036	0.0060	0.57	0.34	0.012	0.0030	0.0027
Кристаллический кремний. СОП ЗАО "Кремний"	СОП Si-12	+	-	+	-	99.8	0.19	0.0006	0.011	0.056	0.0082	0.002	0.0011	0.0045
	СОП Si-4	+	-	+	-	99.2	0.45	0.0005	0.016	0.08	0.017	0.002	0.0014	0.0062
	СОП Si-3	+	-	+	-	98.0	0.68	0.0036	0.0078	0.73	0.34	0.0025	0.0047	0.0054
	СОП Si-1	+	-	+	-	97.2	1.01	0.0071	0.012	1.14	0.68	0.023	0.0059	0.0055
Смесь почвы и кварца	СДПС-1 + Кв-1 (1:5)	-	+	-	+	45.6	0.39	0.013	0.0025	0.30	0.034	0.00069	0.00084	0.0027
	СДПС-1 + Кв-1 (1:3)	-	+	-	+	45.5	0.42	0.020	0.0031	0.45	0.065	0.00071	0.00097	0.004
	СДПС-1 + Кв-1 (1:1)	-	+	-	+	45.5	0.51	0.036	0.0049	0.89	0.097	0.00078	0.0017	0.0079
Почва ГСО № 2500-83; № 2499-83; № 2498-83	СДПС-3	+	-	+	-	42.6	0.69	0.078	0.0085	1.78	0.19	0.026	0.0030	0.016
	СДПС-2	+	-	+	-	42.6	0.69	0.078	0.0085	1.78	0.19	0.010	0.0030	0.016
	СДПС-1	-	+	-	+	42.6	0.69	0.078	0.0085	1.78	0.19	0.0009	0.0030	0.016

Примечание: знаками плюс (+) и прочерк (-) отмечено включение и невключение образца в обучающую и/или тестовую выборку, соответственно.

загрязнений, вносимых графитовыми электродами и графитовым порошком, отбирали две навески графитового порошка по 0.010 ± 0.001 г, которые помещали в каналы двух нижних электродов, что явилось контрольным опытом. Спектры проб, стандартных и контрольных образцов получены по способу полного испарения вещества из канала нижнего электрода (анод) в вертикальной дуге постоянного тока с токо-временной разверткой: первая ступень – ток 10 А в течение 33 с; вторая и третья ступени – ток 15 А в течение 67 с, так как в программе АТОМ невозможно задать ступени различной длительности. Время используемого при обработке в программе АТОМ сигнала спектральных линий фосфора соответствовало 33 с, а бора – 100 с. В ИПП АРДЭС обрабатывались только спектры, зарегистрированные в течение 100 с. Аналитические параметры спектральных линий всех аналитов рассчитывались как вычисленное значение интенсивности соответствующей линии на одном диоде с учётом фона под максимумом её пика.

Результаты и их обсуждение

Построение одномерных градуировок и определение содержаний в пробах проведено в программе АТОМ [5, 6], многомерных граду-

ировочных зависимостей – в ИПП АРДЭС. Для определения примесей бора и фосфора в ИПП АРДЭС были построены многомерные градуировочные модели (МЛР, РГК, ПЛС) с разным количеством спектральных линий определяемых и мешающих элементов, а также элемента основы (табл. 2) для одной и той же обучающей выборки (набора градуировочных образцов). Для каждого аналита все варианты градуировок имели постоянный интервал определяемых содержаний. Для РГК и ПЛС количество главных компонент соответствовало количеству элементов, входящих в модель. На основе ранговой оценки размахов относительной систематической погрешности (формулы (1)-(3)) из 90 вариантов градуировок были выбраны ПЛС модели для определения содержаний бора со структурой из пяти элементов (Al; B; Ca; Fe; Si), фосфора – из восьми элементов (Al; Ca; Cu; Fe; Mg; Mn; P; Si), включая все линии этих элементов из табл. 2. В табл. 3 приведены типы выбранных многомерных градуировок для определения бора и фосфора, наборы образцов в обучающих и тестовых выборках. Эти градуировки являются общими для определения аналитов по единой градуировочной зависимости во всём разнообразии исследуемых объектов от исходных и

Таблица 2

Спектральные линии, используемые в структуре градуировочных моделей

Элемент	Спектральная линия: степень ионизации; длина волны, нм	Роль в структуре градуировочной модели
B	I 249.6772	Группа линий аналита
	I 249.7723	
P	I 253.5608	Группа линий аналита
	I 255.3262	
	I 255.4913	
Al	I 265.2476	Учёт неспектрального влияния
	I 308.2151	
	I 309.2708	
Ca	II 315.8869	Учёт неспектрального влияния
	II 317.9332	
Cu	I 324.7532	Учёт спектральной помехи Cu I 255.3343 нм
	I 327.3954	
Fe	I 299.4427	Учёт спектральных помех Fe I 249.6533 и Fe I 255.3185 или Fe I 255.4945 нм
	I 302.0639	Учёт неспектрального влияния
	I 302.1073	
Mg	II 279.5528	Учёт неспектрального влияния
	II 280.2705	
Mn	I 279.4817	Учёт спектральной помехи Mn I 255.327
	I 280.1076	Учёт матричного влияния
Si	I 212.4123	Учёт неспектрального влияния основы и спектральных наложений кантов молекулярной полосы SiO
	I 243.8767	

Таблица 3

Многомерные градуировочные зависимости и их структуры для определения содержаний бора и фосфора

Определяемый элемент	Тип градуировочной зависимости (Используемые элементы)	Обучающая выборка СО и АС	Тестовая выборка СО и АС
Бор	ПЛС-5 (В; Al; Ca; Fe; Si)	ИОТА 4; ИОТА ST; Кв-1; Кв-2; СКв-1; PV; СОП Si-4 + ИОТА 4 (1:1); СОП Si-12; СОП Si-4; СОП Si-3; СОП Si-1; СДПС-3; СДПС-2	ИОТА 4; ИОТА ST; Кв-1; СКв-1; PV+ИОТА 4 (1:1); СОП Si-4+ИОТА 4 (1:1); СОП Si-1+ИОТА 4 (1:1); СДПС-1+Кв-1 (1:5); СДПС-1+Кв-1 (1:3); СДПС-1+Кв-1 (1:1); СДПС-1
Фосфор	ПЛС-8 (P; Al; Ca; Cu; Fe; Mg; Mn; Si)	ИОТА 4; ИОТА ST; Кв-1; Кв-2; СКв-1; СОП Si -12; СОП Si-4; СОП Si-3; СОП Si -1; СДПС-3; СДПС-2	ИОТА 4; ИОТА ST; Кв-1; СКв-1; PV; PV+ИОТА 4 (1:1); СОП Si-4+ИОТА 4 (1:1); СОП Si-1+ИОТА 4 (1:1); СДПС-1+Кв-1 (1:5); СДПС-1+Кв-1(1:3); СДПС-1+Кв-1 (1:1); СДПС-1

промежуточных материалов до готовой продукции. В табл. 4 приведены средние результаты и погрешности определения бора и фосфора в одной из тестовых выборок. Относительная систематическая погрешность определения бора не превышает 30 % для всех образцов тестовой выборки. Значения ОСП определения фосфора более 30 % чаще наблюдаются для образцов, в которых содержание железа составляет более 0.3 мас. % (например, смеси почвы СДПС-

1 и кварцита Кв-1), а также в смесях образцов кремния (PV, СОП Si-1, Si-4), с кварцевой крупкой ИОТА 4, что объясняется непредставительностью навески 5 мг, используемой при их приготовлении. Результаты для тестовой выборки, представленные в табл. 4, при условии использования многомерных градуировок единых для различных типов образцов кварцитов и кристаллического кремния имеют доверительные интервалы менее 30 % отн. и демонстрируют

Таблица 4

Содержания бора и фосфора (10^{-4} % мас.) в образцах тестовых выборок

Образец	Р			В		
	Опорное значение	Предсказанное значение	ОСП, % отн.	Опорное значение	Предсказанное значение	ОСП, % отн.
ИОТА 4	0.2	0.23 ± 0.01	13	0.04 (0.05)*	0.031 ± 0.010	-21
ИОТА ST	0.2	0.16 ± 0.01	-20	0.08 (0.1)	0.091 ± 0.005	13
Кв-1	2.0 ± 0.1	3.5 ± 1.0	73	2.4 ± 0.5	1.7 ± 0.1	-29
СКв-1	44	40 ± 1	-8.1	2	1.7 ± 0.1	-15
PV	21 ± 5	29 ± 1	38	Не использовался в тестовой выборке		
PV + ИОТА 4 (1:1)	11	17 ± 1	63	9.5	9.5 ± 0.1	-0.3
СОП Si-4 + ИОТА 4 (1:1)	31	31 ± 2	0.0	5.5	6.7 ± 1.9	26
СОП Si-1 + ИОТА 4 (1:1)	27	18 ± 1	-35	30	27 ± 2	-8.0
СДПС-1+Кв-1 (1:5)	27	30 ± 1	12	8.4	7.5 ± 0.1	-10
СДПС-1+Кв-1 (1:3)	40	26 ± 1	-35	9.7	8.5 ± 0.1	-13
СДПС-1+Кв-1 (1:1)	79	99 ± 3	26	17	14 ± 1	-18
СДПС-1	160 ± 25	120 ± 2	-21	30 ± 10	32 ± 2	6.2

Примечания: * – в скобках указано максимально допустимое значение (по сертификату); курсивом выделены рекомендуемые опорные значения.

возможности определения содержаний фосфора от 1×10^{-5} % мас. и бора от 2×10^{-6} % мас.

Результаты анализа природного кварцита, измельченного механическим истиранием и термодроблением (соответственно образцы Кв-1 и Кв-1т), образцов кварцевой крупки месторождений Бурал-Сарьдаг (Россия) и Уштобе (Казахстан) (БС и Уштобе, соответственно), и фирмы UNIMIN Corp. (США) – IOTA STANDARD; стандартного образца кварцевой крупки RS-1 (Германия); а также образцов кристаллического кремния – Si-1 и Si-2 (Омск, Россия), представленные в табл. 5, получены различными аналитическими методами. Для сравнения аналитических возможностей выполнена обработка одних и тех же спектров, зарегистрированных по описанной выше методике прямого АЭА, при использовании коммерческой программы АТОМ и ИПП АРДЭС. Использование многомерных градуировок с выбранной структурой данных обеспечило улучшение нижней границы определяемых содержаний бора и фосфора, а, следовательно, и пределов определе-

ния, по сравнению с коммерческой программой АТОМ. Правильность результатов прямого АЭА, полученных при обработке спектров в ИПП АРДЭС, подтверждается определениями бора и фосфора, которые получены методами сорбционно-АЭА [4], масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), спектрофотометрии (СПФ) [17] и инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) [18]. Нижние границы определения бора и фосфора для этих методов также указаны в табл. 5. Результаты прямого АЭА при обработке спектров с помощью многомерных градуировок хорошо согласуются с данными ИНАА, а также методов ИСП-МС, спектрофотометрии, сорбционно-атомно-эмиссионного анализа, для выполнения которых необходимо переведение твердых образцов в раствор с применением особоочистых реактивов.

Правильность определений бора и фосфора, полученных при анализе образцов разнообразного состава (табл. 5), подтверждается в диапазоне $(0.03-380) \times 10^{-4}$ % мас. В и (0.2-

Таблица 5

Результаты определения бора и фосфора (10^{-4} % мас.) в стандартных образцах (обозначены курсивом) и пробах разнообразного состава

Элемент	Образец		Аттестованное значение	Прямой АЭСА		Сорбционно-АЭА, АТОМ [4]	ИСП-МС	ИНАА* [18]	СПФ [17]
	Тип	Название		АТОМ [4]	АРДЭС				
В	Кварцит	<i>Кв-1</i>	2.4 ± 0.5	2.4 ± 0.1	2.5 ± 0.7	–	1.5 ± 0.1	–	Метод не используется для определения бора
	Кварцевая крупка	<i>IOTA ST</i>	0.08 (0.10)**	< 2	0.09 ± 0.02	0.13 ± 0.06	0.08 ± 0.01	–	
		<i>RS-1</i>	0.025 ± 0.005	2.4 ± 0.7	0.032 ± 0.002	–	–	–	
		Кв-1т	–	< 2	0.36 ± 0.16	0.88 ± 0.15	0.85 ± 0.12	–	
		БС	–	< 2	0.16 ± 0.05	–	0.35 ± 0.20	0.25	
		Уштобе	–	5 ± 2	0.23 ± 0.03	–	0.23 ± 0.17	–	
	Кремний	Si-1	–	> 50	380 ± 57	–	370 ± 90	–	
		Si-2	–	20 ± 5	24 ± 1	–	26 ± 9	–	
Нижняя граница определения				2	0.02	0.05	0.05	–	
Р	Кварцит	<i>Кв-1</i>	0.9 ± 0.1	< 20	3.5 ± 1.4	2.0 ± 0.4	1.2 ± 0.2	–	0.90 ± 0.18
	Кварцевая крупка	<i>IOTA ST</i>	0.2	< 2	0.25 ± 0.04	0.40 ± 0.17	0.17 ± 0.05	–	0.15 ± 0.06
		<i>RS-1</i>	не аттестован	< 2	0.22 ± 0.02	–	–	–	–
		Кв-1т	–	< 2	0.62 ± 0.30	1.1 ± 0.3	0.48 ± 0.10	–	0.69 ± 0.14
		БС	–	< 2	0.24 ± 0.10	–	0.30 ± 0.20	0.30	–
		Уштобе	–	< 2	1.6 ± 0.5	–	–	–	–
	Кремний	Si-1	–	30 ± 5	45 ± 10	25 ± 5	36 ± 9	–	–
		Si-2	–	< 20	23 ± 2	–	21 ± 6	–	–
Нижняя граница определения				2 (20)	0.1	0.1	0.05	–	0.1

Примечания: * – анализ выполнен в Курчатовском центре, г. Москва; остальные результаты получены в ИГХ СО РАН, г. Иркутск;

** – в скобках указано максимально допустимое значение содержания (по сертификату); прочерк (–) указывает на отсутствие данных для конкретного аналитического метода.

30)×10⁻⁴ % мас. Р. Таким образом, при существенном снижении затрат времени и средств на химическую пробоподготовку нижние границы определяемых содержаний бора и фосфора соответствуют требованиям к содержанию аналитов в сортах кварцевой крупки и кремния как российских, так и зарубежных производителей. Полученные результаты определения бора и фосфора в разнообразных по составу образцах кварца и кристаллического кремния (табл. 4 и 5) методом прямого дугового АЭА подтверждают теоретические предположения о возможности снижения пределов определения за счёт учёта спектральных наложений и матричных влияний с помощью многомерных нелинейных градуировок (ПЛС), в структуру которых, кроме линий аналитов, включены спектральные линии элементов, создающих такие эффекты.

Заключение

Применение единых многомерных градуировочных зависимостей для определения: бора – ПЛС со структурой из пяти компонент (В, Al, Са, Fe, Si – 12 спектральных линий) и фосфора – ПЛС со структурой из восьми компонент (Р, Al, Са, Cu, Fe, Mg, Mn, Si – 19 спектральных линий), построенных в ИПП АРДЭС, обеспечили учёт матричных влияний и спектральных помех. Обработка спектральной информации с использованием приёмов многомерного градуирования привела к снижению нижних границ определения В до 2×10⁻⁶ % мас. и Р до 1×10⁻⁵ % мас. в разнообразных по составу продуктах производства кремния различных сортов без проведения трудоёмкой химической пробоподготовки или использования высокоразрешающих спектрометров. Примеры определения бора и фосфора в кварце и кремнии свидетельствуют об эффективности использования многомерных нелинейных градуировок для учёта спектральных и матричных эффектов в прямом дуговом атомно-эмиссионном анализе, что подтверждает теоретические предположения о снижении пределов определения за счёт многомерной обработки спектральной информации.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 26239.0-84 – 2639.3-84 «Кремний полупроводниковый, исходные продукты для его получения и кварц». М.: 1984. 1-45 С.
- Metrology Roadmap: A Supplement to the National Technology Roadmap for Semiconductors. Technology Transfer #94102578A–TR. SEMATECH. 1995. 26 p.
- Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства / И.Е. Васильева [и др.] // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 1. С. 24-34.
- СТП ИГХ-015-01. Мультикремний, кремний кристаллический, диоксид кремния, кварц и трихлорсилан. Методика выполнения измерений массовых долей примесей методом атомно-эмиссионного анализа (Свидетельство об аттестации МВИ №05-2002 ВСНИИФТРИ). Иркутск: ИГХ СО РАН, 2001. 25 с.
- Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Непомнящих А.И. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 1. С. 11-18.
- Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Васильев И.Л., Непомнящих А.И. Модели градуировки и оценка их применимости в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе твердых образцов // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 2. С. 9-15.
- Некоторые аспекты подготовки проб к атомно-эмиссионному спектральному и масс-спектрометрическому определению микроэлементов / А.И. Сапрыкин [и др.] // Ж. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 3. С. 273-279.
- Shabanova E.V., Vasilyeva I.E. Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry // Progress in Chemometric research. / Editor A. Pomerantsev. New York: NOVA Science Publishers. 2005. P. 137-149.
- Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Моделирование структуры данных при использовании многомерной градуировки в атомно-эмиссионной спектрометрии // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13, № 1. С. 23-32.
- Интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ИПП АРДЭС) зарегистрирован в Реестре программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (свид-во № 2006610490 от 01.02.2006 г. авторы Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Павлов С.М.).
- Boumans P.W.J.M. Theory of spectrochemical excitation. Hilger & Wats, London, 1966. 383 p.
- Журнал «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 4-40.
- Wold S. Chemometrics: what do we mean with it, and what do we want from it? // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 1995. V. 30. P. 109-115.
- Uncertainty estimation and figures of merit for multivariate calibration (IUPAC Technical Report) / A.C. Oliveri [et al.] // Pure Appl. Chem., 2006. V. 78, № 3. P. 633-661.
- Faber K., Kovalski B.R. Propagation of measurement errors for the validation of predictions obtained by principal component regression and partial list squares // J. Chemometrics. 1997. V. 11, № 3. P. 181-238.

16. Currie L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995) // *Anal. Chim. Acta.* 1999. V. 391. P. 105-126.
17. СТП ИГХ-014-01. Мультикремний, диоксид кремния, кварц. Методика выполнения измерений массовой доли фосфора методом спектрофотометрии (Свидетельство об аттестации

МВИ №04-2002 ВСНИИФТРИ). Иркутск: ИГХ СО РАН, 2001. 10 с.

18. Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // *ДАН.* 2003. Т. 390, №2. С. 219-223.

USING MULTIVARIATE CALIBRATIONS FOR ATOMIC-EMISSION DETERMINATION OF BORON AND PHOSPHORUS IN PRODUCTS OF SILICON INDUSTRY

E.V. Shabanova, I.E. Vasilyeva

*Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS
1a Favorsky Str., Irkutsk, 664033, Russia
shev@igc.irk.ru*

The article presents some examples of the determination of boron and phosphorous in products of silicon industry by the direct atomic-emission analysis with arc discharge. Multivariate calibrations were used for processing of spectra. It is shown that such processing of spectral information provides the reduction of detection limits due to minimizing of spectral and non-spectral effects on intensities of lines of determined elements. The gained results are well conformed to data of ICP-MS, spectrophotometric, sorption atomic-emission and instrumental neutron activation analytical methods, demonstrating the effectiveness of application of multivariate calibrations in the direct atomic-emission analysis with arc discharge.

Key words: direct atomic-emission analysis, multivariate calibrations, boron and phosphorous, products of silicon industry.