

АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ТРИХЛОРСИЛАНЕ И ЧЕТЫРЁХХЛОРИСТОМ КРЕМНИИ

**Е.В. Шабанова¹, А.А. Джугашвили², И.Е. Васильева¹,
С.К. Струневич², О.А. Пройдакова¹**

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)
г. Иркутск, ул. Фаворского 1А
shev@igc.irk.ru

² ООО «Усолье-Сибирский Силикон»
г. Усолье-Сибирское, Иркутская область, п/о 8, а/я 100

Поступила в редакцию 26 января 2012 г.

Рассмотрена аттестованная методика определения в трихлорсилане и четыреххлористом кремнии массовых долей 22 элементов-примесей после их концентрирования на графитовый порошок. Описаны методические приёмы и условия выполнения атомно-эмиссионного анализа концентратов на спектральном оборудовании с фотодиодными линейками МАЭС. Оценены показатели прецизионности (повторяемости и правильности) результатов. Достоинствами разработки является высокая информативность получаемых аналитических данных и экспрессность измерений.

Ключевые слова: трихлорсилан, кремний четырёххлористый, примеси, атомно-эмиссионная спектроскопия с фотодиодными линейками МАЭС.

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

Область научных интересов: многоэлементные спектральные методы анализа, хемометрика.

Автор более 100 печатных работ.

Джугашвили Александр Александрович – инженер химик I категории ООО «Усолье-Сибирский Силикон».

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, дуговой атомно-эмиссионный анализ.

Автор трёх печатных работ.

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 печатных работ.

Пройдакова Ольга Анатольевна – старший научный сотрудник ИГХ СО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.

Автор более 75 печатных работ.

Струневич Софья Константиновна – ведущий инженер ООО «Усолье-Сибирский Силикон».

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, спектральные методы анализа.

Автор четырёх печатных работ.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших материалов, используемых в солнечной энергетике, является кремний [1]. Пятый по распространённости элемент – кремний в свободном состоянии в природе

практически не встречается, поэтому существует проблема получения высокочистого кремния с малыми содержаниями примесей, которые влияют на электрофизические свойства, а тип проводимости определяется содержаниями бора и фосфора. Для контроля уровня примес-

ных элементов в исходном сырье – трихлорсилане (ТХС) и четырёххлористом кремнии (ЧХК) – не утратили свою актуальность ранее рекомендованные методики [2, 3]. В них применяется концентрирование примесей на графитовый порошок при отгонке основы в виде тетрахлоорида-тетрафторида кремния. Атомно-эмиссионное определение 17 примесей выполняется в присутствии хлористого натрия, используемого в качестве носителя, снижающего эффект фракционного испарения, и легкоионизируемой добавки, стабилизирующей плазму дуги. Бор определяют по индивидуальной методике, в которой для получения концентрата сорбция проводится в присутствии маннита, а при атомно-эмиссионном окончании для уменьшения карбидизации применяют смесь фторида натрия и фторопласта. В то же время при использовании в процессе ректификации ТХС и ЧХК для снижения уровня примеси бора необходимо определение содержания натрия. Определение фосфора выполняют с использованием: колориметрического метода без или с экстракцией и нейтронной активации [2, 3].

В настоящее время спектральное оборудование, описанное в [2, 3], для атомно-эмиссионного анализа претерпело значительные изменения. Например, изменения в конструкции электродуговых генераторов и применение многоканальной фотоэлектрической регистрации спектров [4] привели к снижению погрешности измерения аналитического сигнала. Цифровая запись и компьютерная обработка спектров позволяют реализовать различные методические приёмы анализа и обеспечить повышение точности и производительности работ [5-7]. Для современного оборудования с многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров МАЭС, дуговыми генераторами «Везувий» и «Шаровая молния» [4] была разработана и аттестована методика определения массовых долей 22 примесей атомно-эмиссионным методом [8], в которой, также как в [2, 3], применяется процедура концентрирования примесей на графитовый порошок. Особенности пробоподготовки трихлорсилана и тетрахлоорида кремния для последующего автоматизированного атомно-эмиссионного анализа рассмотрены в [9]. Значения показателей точности и диапазоны содержаний определяемых элементов, полученные этой методикой, приведены в табл. 1. Для градуирования методики используются государственные стандартные образцы и стандартные образцы предприятия состава графитового коллектора микропримесей, что позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний и надёжно оценить величину контрольного опыта. В данной статье рассматриваются приёмы, позволившие расширить круг одновременно опре-

деляемых элементов и включить в их список бор и фосфор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. При разработке методики использовано два вида сочетаний спектрального оборудования с фотодиодными линейками МАЭС (ВМК-Оптоэлектроника, г. Новосибирск):

- Комплекс I – спектрометр ДФС-458 (ПО КОМЗ, г. Казань); штатив ПС-164 (ЛОМО, г. Ленинград); генератор «Везувий-2» (ВМК-Оптоэлектроника, г. Новосибирск);
- Комплекс II – спектрометр «Гранд»; штатив «Глобула» с видеокамерой, через которую ведётся наблюдение и коррекция приводов-держателей электродов в соответствии с заданным межэлектродным промежутком; генератор «Шаровая молния» (ВМК-Оптоэлектроника, г. Новосибирск).

Оба комплекса обеспечивают:

- испарение концентратов из канала графитового электрода в вертикальной дуге постоянного тока, получаемой с помощью спектроаналитического генератора;
- возбуждение атомов в плазме дугового разряда;
- преобразование излучения дифракционным прибором в монохроматический спектр в диапазоне 193-445 нм;
- измерение интенсивности спектральных линий и фона путём преобразования световых сигналов в электрические сигналы и далее в цифровую форму, с передачей их в компьютер.

Режимы управления спектральным комплексом для получения, регистрации и обработки спектральной информации задаются и реализуются в коммерческом программном обеспечении АТОМ [4]. Массовые доли определяемых элементов рассчитываются с помощью градуировочных графиков – функциональных зависимостей первой или второй степени между интенсивностью его спектральной линии и содержанием каждого элемента в образцах сравнения.

Материалы и реактивы. В ходе анализа применялись графитовый порошок ОСЧ-8-4 (ГОСТ 23463-79) и графитовые электроды, выточенные из графитовых стержней класса Е тип 0.062 (ТУ-№3497-001-51046676-2008; ООО «Карботек», г. Москва). Длина нижнего электрода 30 мм, диаметр канала 3 мм, глубина канала 4 мм, толщина стенки 0.6-0.8 мм. Длина верхнего электрода 60-80 мм, торец заточен на плоскость. Для удаления загрязнений с поверхности графитовых электродов, проводится предварительный обжиг в дуге постоянного тока при 10 А в течение 5-10 с.

Для установления градуировочной зависимости использовались образцы сравнения (ОС):

Таблица 1

Диапазоны определения массовых долей примесей в ТХС и ЧХК, значения допускаемых отношений наибольшего результата к наименьшему, показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики при доверительной вероятности ($P = 0,95$) [8]

Элемент	Диапазон содержаний, мас. %	Показатель точности, $\pm \Delta$, мас. %	Отношение наибольшего результата к наименьшему	Предел повторяемости, r , %	Предел воспроизводимости, R , %
Al	От $3 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-6}$	0.53С	4.0	0.85С	0.76С
	От $2 \cdot 10^{-6}$ до $1.9 \cdot 10^{-5}$	0.47С	3.6	0.72С	0.66С
	От $2 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.29С	3.2	0.42С	0.41С
В	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $6.9 \cdot 10^{-8}$	0.49С	3.5	0.81С	0.69С
	От $7 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.31С	3.1	0.50С	0.44С
Ba	От $1 \cdot 10^{-7}$ до $4.49 \cdot 10^{-6}$	0.39С	3.0	0.66С	0.56С
	От $4.5 \cdot 10^{-6}$ до $9.6 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.29С	3.0	0.51С	0.43С
Bi	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-6}$	0.41С	3.2	0.69С	0.58С
	От $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.27С	2.8	0.44С	0.38С
Ca	От $1 \cdot 10^{-7}$ до $6.9 \cdot 10^{-7}$	0.61С	4.8	1.03С	0.86С
	От $7 \cdot 10^{-7}$ до $1.39 \cdot 10^{-5}$	0.45С	4.8	0.70С	0.62С
	От $1.4 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ вкл.	0.35С	3.8	0.54С	0.49С
Cd	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $4.9 \cdot 10^{-8}$	0.51С	3.8	0.81С	0.71С
	От $5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.35С	3.6	0.60С	0.51С
Co	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-7}$	0.57С	4.8	0.94С	0.79С
	От $2 \cdot 10^{-7}$ до $1.9 \cdot 10^{-5}$	0.37С	4.8	0.61С	0.52С
	От $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ вкл.	0.16С	3.8	0.26С	0.22С
Cr	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $1.39 \cdot 10^{-7}$	0.51С	3.8	0.87С	0.73С
	От $1.4 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.27С	3.6	0.46С	0.39С
Cu	От $2 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-7}$	0.55С	3.6	0.92С	0.77С
	От $2 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.24С	3.2	0.39С	0.34С
Fe	От $3 \cdot 10^{-8}$ до $9.9 \cdot 10^{-8}$	0.67С	4.2	0.97С	0.95С
	От $1 \cdot 10^{-7}$ до $4.9 \cdot 10^{-7}$	0.33С	3.8	0.51С	0.47С
	От $5 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.24С	3.4	0.39С	0.33С
Mg	От $3 \cdot 10^{-8}$ до $5.9 \cdot 10^{-6}$ вкл.	0.39С	4.8	0.63С	0.55С
Mn	От $2 \cdot 10^{-8}$ до $9.9 \cdot 10^{-8}$	0.51С	3.6	0.85С	0.73С
	От $1 \cdot 10^{-7}$ до $9.9 \cdot 10^{-7}$	0.35С	3.2	0.58С	0.51С
	От $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.41С	2.8	0.65С	0.58С
Na	От $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ вкл.	0.37С	3.6	0.60С	0.53С
Ni	От $2 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-7}$	0.51С	4.0	0.84С	0.71С
	От $2 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.35С	3.8	0.53С	0.50С
P	От $1 \cdot 10^{-7}$ до $4.9 \cdot 10^{-6}$	0.29С	3.8	0.48С	0.42С
	От $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ вкл.	0.20С	3.6	0.33С	0.28С
Pb	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-8}$	0.41С	3.8	0.66С	0.58С
	От $2 \cdot 10^{-8}$ до $1.09 \cdot 10^{-6}$	0.31С	3.7	0.48С	0.44С
	От $1.1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.20С	3.6	0.33С	0.29С
Sb	От $1 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-6}$	0.27С	3.0	0.41С	0.39С
	От $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.22С	2.8	0.36С	0.30С
Sn	От $2 \cdot 10^{-8}$ до $4.9 \cdot 10^{-7}$	0.43С	3.0	0.63С	0.60С
	От $5 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.37С	2.2	0.50С	0.51С
Ti	От $2 \cdot 10^{-8}$ до $2.9 \cdot 10^{-7}$	0.47С	3.8	0.80С	0.67С
	От $3 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.37С	3.0	0.57С	0.52С
V	От $1 \cdot 10^{-7}$ до $5.9 \cdot 10^{-7}$	0.47С	3.0	0.73С	0.67С
	От $6 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.35С	3.0	0.57С	0.49С
Zn	От $1 \cdot 10^{-6}$ до $4.9 \cdot 10^{-6}$	0.25С	3.2	0.38С	0.35С
	От $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ вкл.	0.18С	3.0	0.28С	0.26С
Zr	От $3 \cdot 10^{-8}$ до $1.9 \cdot 10^{-7}$	0.55С	3.6	0.81С	0.79С
	От $2 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ вкл.	0.29С	3.0	0.45С	0.42С

Примечания: вкл. – включительно; С – содержание элемента примеси в анализируемом образце.

Таблица 2

Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей для градуировки и контроля правильности результатов анализа [8]

Наименование образцов	Индекс образцов	Количество аттестованных элементов
Комплект СОГ-21-1÷5	ГСО № 4519-89/4523-89	21
Комплект СОГ-24-2÷5	ГСО № 7751-2000	24
Комплект СОГ-37-1÷5	ГСО № 8487-2003	37
Комплект СОГ-13-1÷4	СОП РАЛ 01-94	13
ОС 1÷5(фосфор)	АС	1

государственные стандартные образцы (ГСО) и стандартные образцы предприятия (СОП) состава графитового коллектора микропримесей (УГТУ-УПИ, г. Екатеринбург). Список образцов сравнения для градуировки и контроля правильности результатов приведён в табл. 2. Основной образец сравнения для определения фосфора получают из раствора с массовой долей фосфора 0.01 мг/см³ путем разбавления деионизированной водой и высаживанием на графитовый порошок; для получения серии образцов сравнения (ОС1-ОС5) выполняют последовательное разбавление основного и каждого последующего образца сравнения графитовым порошком марки ос.ч.

Подготовка градуировочных образцов и проб к анализу. Методика приготовления концентратов ТХС и ЧХК описана в [9]. Навески ТХС (7.5 или 15 см³) или ЧХК (6.5 или 13 см³) помещали в стеклоглеродные чашки с графитовым порошком и 1 %-ым раствором маннита, удаляли из раствора основную часть кремния естественным испарением в виде тетрахлорида и трихлорсилана. Затем к диоксиду кремния, образовавшемуся в процессе гидролиза, добавляли 5-7 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривали досуха. Коэффициент концентрирования примесей составлял 500 или 1000 в зависимости от массы навески ТХС или ЧХК. Для каждой партии проб ТХС или ЧХК готовили три концентрата. Одновременно с анализируемой пробой через все стадии пробоподготовки проводили три контрольных опыта (ко) для учёта загрязнения реактивов и материалов.

От каждого ОС отбирали навески по 0.020 ± 0.001 г и полученные концентраты помещали в каналы предварительно обожжённых нижних электродов. Для каждого ОС использовали не менее двух навесок. Для учёта загрязнений, вносимых графитовыми электродами и графитовым порошком, используемыми для получения концентратов, отбирали две навески графитового порошка по 0.020 ± 0.001 г, которые помещали в каналы двух нижних электродов. Эти спектры использовали как контрольный опыт для спектров образцов сравнения при построении градуировок.

Регистрация спектров. Для оценки возможности одновременного определения элементов из разных групп летучести использовали метод полного испарения вещества из канала угольного электрода с токо-временной развёрткой спектра [6]. Для учёта индивидуального характера поступления атомов примесей в плазму разряда и уменьшения времени полного испарения для каждого спектрального комплекса были использованы токо-временные развёртки в три экспозиции (табл. 3): комплекс I – по 15 с; комплекс II – по 18 с. В программе АТОМ ток дуги задавали в две ступени: первая – ток 10 А (для выгорания легколетучих элементов); вторая – ток 15 А (для ускорения испарения среднелетучих и тугоплавких элементов). Определение легколетучих элементов выполнялось по первым экспозициям спектров выгорания, зарегистрированным в дополнительные графики (терминология программы АТОМ). Определение элементов средней летучести и тугоплавких – по полным спектрам.

Таблица 3

Параметры режимов измерения интенсивностей атомно-эмиссионных спектров на комплексах с разным спектральным оборотованием [8]

Условия	Комплекс I	Комплекс II
Базовая экспозиция, мс	250	250
Число накоплений в цикле	60	72
Количество спектров выгорания (циклов)	3	3
Время регистрации спектра одного цикла, с	15	18
Время полного испарения (экспозиция), с	45	54
Время генерации постоянного тока 10 А, с	15	18
Время генерации постоянного тока 15 А, с	30	36

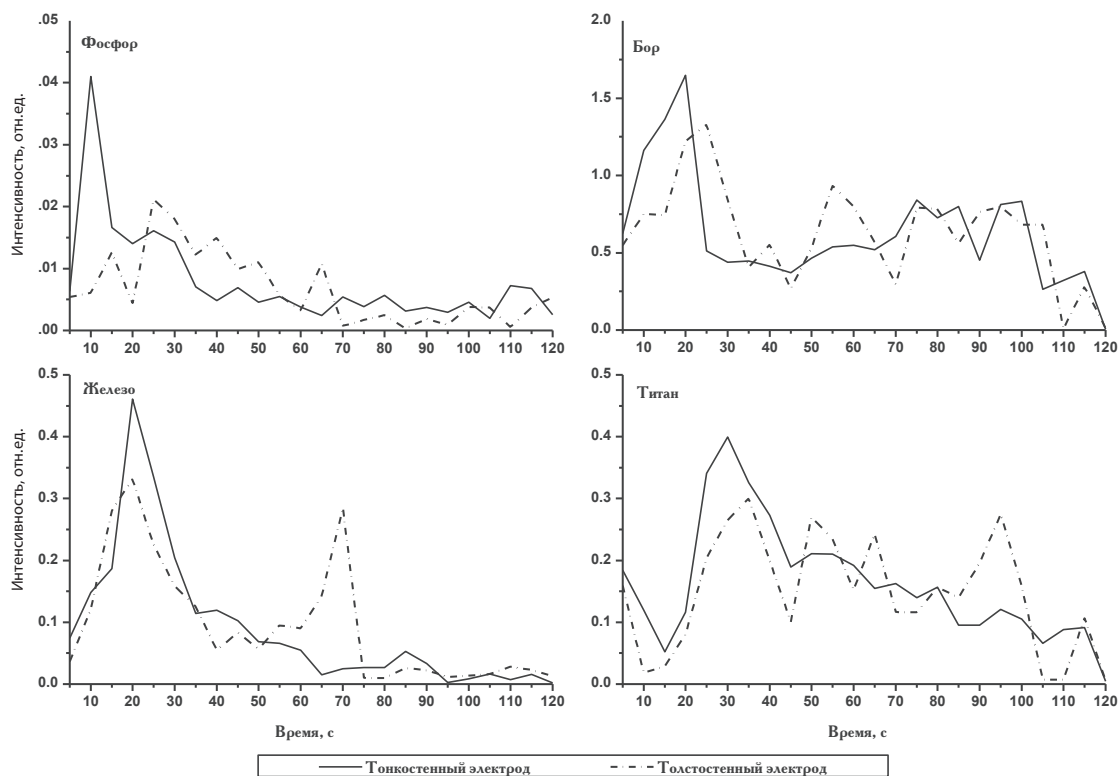


Рис. 1. Кривые испарения-возбуждения примесей ($\sim 3.2 \times 10^{-3}$ мас. %) в ОС СОГ-24-2/3, полученные при использовании электродов с различной толщиной стенки

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальность конфигурации электродов была выбрана при исследовании гистограмм спектров выгорания стандартного образца СОГ-24-2/3 из тонкостенных (0.6-0.8 мм) и толстостенных (1-1.5 мм) электродов. На рис. 1 приведены кривые испарения-возбуждения легколетучего элемента – фосфора, элементов средней летучести – железа, а также бора и титана, при испарении которых образуются карбиды. В случае использования электродов глубиной 4 мм и тонкой стенкой происходит быстрое испарение вещества (наблюдается более высокая интенсивность первых пиков аналитических линий), что препятствует образованию карбидов (наличие более слабых по интенсивности вторых максимумов на кривых выгорания). Таким образом, применение токо-временной развёртки спектра и тонкостенных электродов, по сравнению с толстостенными, даёт преимущества во времени и в интенсивности аналитического сигнала.

Отличием разработанной методики от методик [2, 3] является отказ от использования носителя NaCl. Использование этой добавки исключает возможность одновременного определения натрия и других примесей при незначимом сокращении времени регистрации спектров и отсутствии существенного улучшения стабильности параметров плазмы, ввиду того, что современные электродуговые генераторы обеспечивают высокую стабильность по току,

фотодиодные линейки – надёжную регистрацию слабых аналитических сигналов. Необходимо отметить, что состав концентратов на графитовом порошке является достаточно постоянным при отлаженном технологическом регламенте получения ТХС и ЧХК и не требует дополнительной стабилизации параметров плазмы. Приведенные на рис. 2 кривые испарения-возбуждения бора и титана из СОГ-21-3 (1×10^{-3} мас. %) не

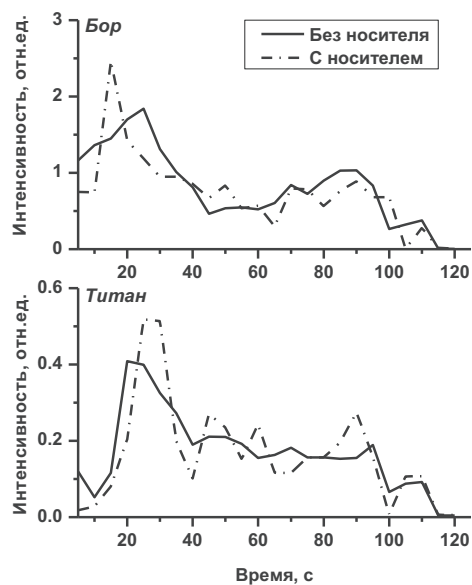


Рис. 2. Кривые испарения-возбуждения титана и бора из СОГ-21-3 (1×10^{-3} мас. %) с использованием в качестве носителя добавки NaCl и без её использования

Таблица 4

Аналитические линии некоторых определяемых элементов, их аналитические параметры и характеристики градуировочных зависимостей

Элемент, степень ионизации	Длина волны, нм	Способ учёта фона				Способ расчёта интенсивности				Границы диапазонов градуировочных графиков, %				Степень уравнивания градуировочной зависимости
		Границы линии (диоды)		Фон		Поиск центра линии (диоды)		Интенсивность (диоды)		$C_{\min} \cdot 10^{-4}$		$C_{\max} \cdot 10^{-4}$		
		Комплекс		Комплекс		Комплекс		Комплекс		Комплекс		Комплекс		
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
Al II	265.2476	МЗП (20)	МЗП (20)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И (3)	П	10	10	1000	1000	2
Al I	309.2708	МИФ(20)	МЗП(15)	Слева	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И(3)	И(3)	0.3	0.4	300	100	2
B I	249.7723	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	Справа	ПА(2)	ПА(2)	И(1)	И(2)	0.1	0.13	500	100	2
Bi I*	306.772	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(1)	П	И(1)	0.1	0.3	35	100	2
Ca II	315.8869	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	П	10	10	500	1000	2
Ca II	317.9332	МЗП (7)	МИФ(10)	Слева	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И(1)	П	0.15	1	500	1000	2
Co I	345.3511	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	П	0.1	0.1	100	100	2
Cr II	284.3249	МИФ(10)	МЗП(7)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(1)	0.3	1	100	100	2
Cr II	284.9837	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И(1)	П	0.1	0.1	100	100	2
Cu II	282.437	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	Справа	ПА(2)	ПА(2.5)	П	И(3)	10	3	1000	1000	2
Cu II	324.7532	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(2)	0.1	0.1	100	100	2
Fe I	299.4427	МЗП(7)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И(1)	И(1)	0.2	0.2	500	100	2
Fe I	302.1073	МИФ(10)	МЗП(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(3)	0.1	0.2	1000	100	2
Mg II	280.2705	МИФ(10)	МЗП(7)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(5)	0.3	0.3	35	50	1
Na I*	330.2368	МИФ(10)	МЗП(12)	ПМП	Слева	ПА(2)	ПА(2)	И(1)	И(3)	10	10	1000	1000	2
Na I*	330.2979	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	Справа	ПА(2)	ПА(1)	И(3)	И(2)	100	100	1000	1000	1
Ni I	310.1555	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	Справа	ПА(1)	ПА(1)	И(1)	И(1)	0.15	0.15	500	100	2
P I*	255.3262	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(1)	П	И(1)	1.3	1.3	1000	100	2
Pb I*	283.3053	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	П	0.1	0.1	1000	100	2
Sb I*	259.8073	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(3)	0.1	0.12	350	300	2
Sn I	283.999	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(2)	0.3	0.3	35	100	2
Sn I	303.412	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И(1)	П	0.3	0.3	100	100	1
Ti II	308.8037	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(1)	ПА(2)	И(1)	П	0.2	0.2	500	500	2
V II	310.2289	МЗП(7)	МЗП(7)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	И(2)	И(3)	0.5	0.1	100	1000	1
Zn I*	334.557	МИФ(10)	МИФ(10)	ПМП	ПМП	ПА(2)	ПА(2)	П	И(2)	5	10	1000	1000	2

Примечания: для элементов, отмеченных звёздочкой (*), градуировочные зависимости строятся по первой экспозиции спектра выгорания; МИФ – минимум интенсивности фона; МЗП – минимум в зоне поиска; ПМП – под максимумом пика; ПА – полуавтоматический; И – интеграл; П – площадь; прочерком (–) обозначены линии, неиспользуемые на конкретном комплексе.

указывают на принципиальное улучшение режимов получения и регистрации спектров за счёт использования добавки носителя NaCl.

Следует отметить, что по алгоритмам [5] для каждой спектральной линии определяемого элемента был проведён выбор оптимальных условий учёта фона и вычисления интенсивности, подобран оптимальный аналитический параметр и диапазон измерений содержания. Эти исследования были проведены для обоих комплексов спектрального оборудования индивидуально, так как спектрометры Гранд и ДФС-458, оснащённые МАЭС, отличаются величиной обратной дисперсии и светосилой. В качестве примера в табл. 4 указаны используемые спек-

тральные линии некоторых элементов и их аналитические параметры. Выбранный режим регистрации спектров легколетучих элементов (1-я экспозиция, ток 10 А) обеспечил увеличение наклона градуировок и позволил снизить нижнюю границу определения Bi, Cd, Na, Pb, Sb, P и Zn. На рис. 3 представлены градуировочные графики для определения фосфора на комплексах I и II. Аналитический сигнал сформирован на основе применения одной и той же линии, но в первом случае используются спектры 1-ой экспозиции, полученные за 15 и 18 с, а во втором – полные спектры (за 45 и 54 с).

Сравнение нижних границ определения примесей, получаемых двумя методиками,

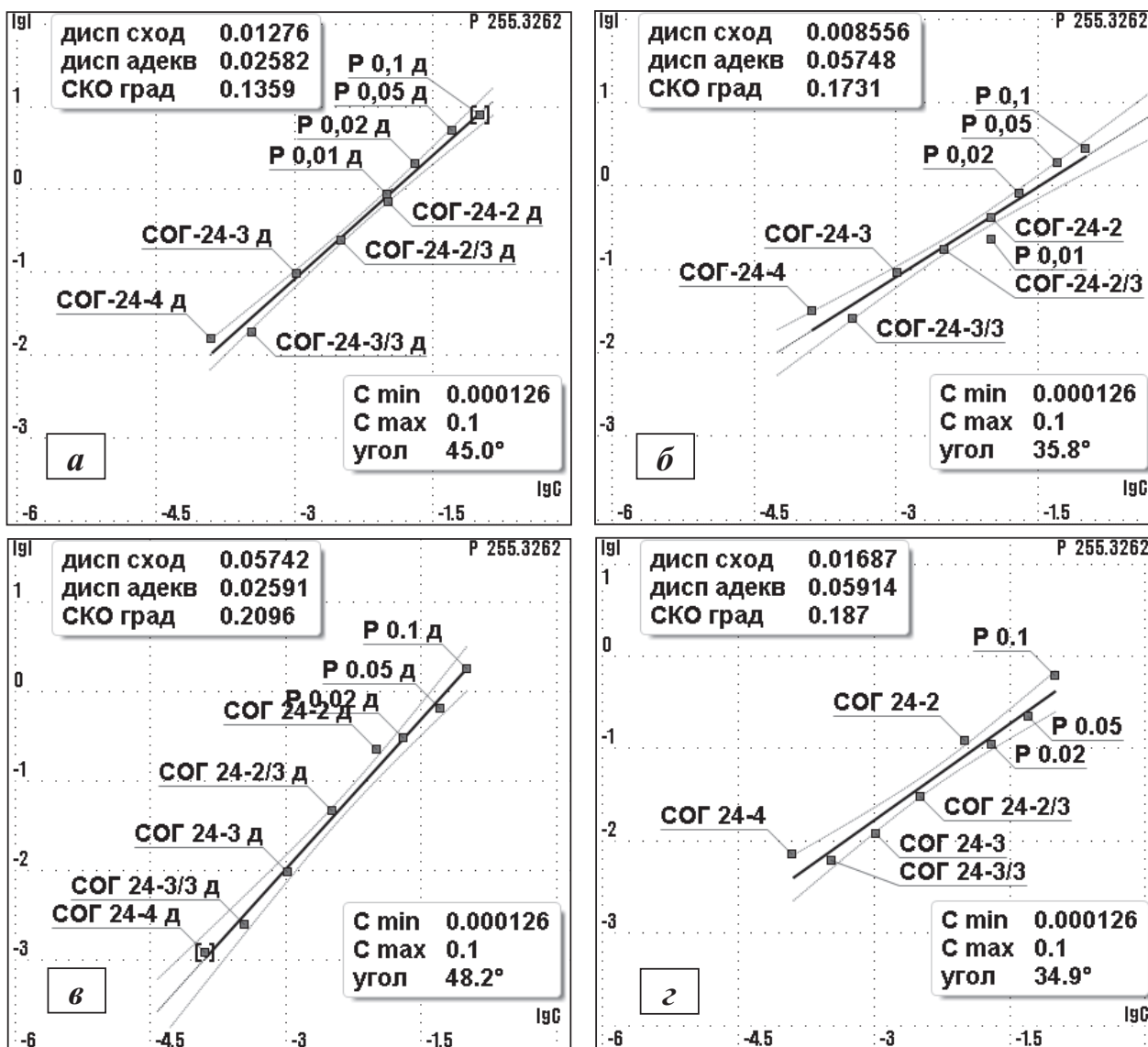


Рис. 3. Градуировочные графики для определения фосфора, полученные на комплексе I (а), (б) и комплексе II (в), (г) с применением (а), (в) и без применения (б), (г) токо-временной развертки

отражает положительное влияние использованных методических приёмов и расширение аналитических возможностей разработанной методики (табл. 5). Правильность атомно-эмиссионных определений примесей в пробах ТХС и ЧХК подтверждена определением бора в ОС ОАО «ПХМЗ» (табл. 6), способом «введено-найденно» (табл. 7) и сравнением с данными ИСП-МС анализа [7, табл. 6].

Способ «введено-найденно» выполнен при анализе реальных высокочистых проб ТХС и ЧХК с содержанием примесей на уровне контрольного опыта. На таком уровне содержаний трудно получить повторяемые результаты, так как относительное стандартное отклонение может превышать 0.9. Поэтому пробы искусственно загрязняли внесением добавок известных количеств многоэлементных стандартных растворов, содержащих 10^{-5} - 10^{-7} мас. % элементов. В этом случае результаты определения при-

месей характеризовались величинами относительного стандартного отклонения ≤ 0.4 .

Сопоставимые результаты определения железа (10^{-7} мас. %) в пробе ЧХК 14.5 ± 1.0 и 15.0 ± 0.8 получены соответственно в ИГХ СО РАН и «Sterlite Industries India» Ltd. (Индия) по ИК-спектрометрической методике. Все полученные данные свидетельствуют об удовлетворительном качестве определения примесей. Показатели прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) результатов анализа разработанной методики (табл. 1) соответствуют требованиям, предъявляемым к анализу высокочистых веществ [2, 3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в аттестованной методике определения примесей в концентратах ТХС и ЧХК благодаря применённым методическим

Таблица 5

Сравнение нижних границ определения примесей

Элемент	Нижняя граница определения примеси, %	
	ГОСТ [3]	ФР.1.31.2010.07881 [8]
Алюминий	2×10^{-8}	$3 \cdot 10^{-8}$
Барий	Не определяется	$1 \cdot 10^{-7}$
Бор	3×10^{-8}	$1 \cdot 10^{-8}$
Ванадий	2×10^{-8}	$1 \cdot 10^{-7}$
Висмут	Не определяется	$1 \cdot 10^{-8}$
Железо	2×10^{-7}	$2 \cdot 10^{-8}$
Кадмий	Не определяется	$1 \cdot 10^{-8}$
Кальций	4×10^{-7}	$7 \cdot 10^{-7}$
Кобальт	Не определяется	$1 \cdot 10^{-8}$
Магний	2×10^{-8}	$3 \cdot 10^{-8}$
Марганец	2×10^{-8}	$1 \cdot 10^{-8}$
Медь	2×10^{-8}	$2 \cdot 10^{-8}$
Натрий	Не определяется	$1 \cdot 10^{-6}$
Никель	2×10^{-8}	$2 \cdot 10^{-8}$
Олово	2×10^{-8}	$3 \cdot 10^{-8}$
Свинец	2×10^{-8}	$1 \cdot 10^{-8}$
Сурьма	1×10^{-7}	$1 \cdot 10^{-8}$
Титан	2×10^{-7}	$2 \cdot 10^{-8}$
Хром	5×10^{-8}	$1 \cdot 10^{-8}$
Фосфор	5.6×10^{-8}	$1 \cdot 10^{-7}$
Цинк	5×10^{-7}	$1 \cdot 10^{-6}$
Цирконий	Не определяется	$3 \cdot 10^{-8}$

Таблица 7

Контроль правильности результатов определения примесей (10^{-6} мас. %) в пробах ТХС и ЧХК способом «введено-найденно»

Аналит	ТХС		ЧХК	
	Введено-но	Найдено-но	Введено-но	Найдено-но
Al	3.0 ± 0.1	2.6 ± 1.0	4.0 ± 0.2	3.8 ± 1.0
B	3.0 ± 0.1	2.9 ± 0.9	10.0 ± 0.4	8.0 ± 1.8
Ca	9.0 ± 0.3	10.8 ± 2.2	5.0 ± 0.2	5.5 ± 1.4
Cd	3.0 ± 0.1	3.1 ± 1.3	5.0 ± 0.2	6.0 ± 1.8
Co	3.0 ± 0.1	2.5 ± 0.8	10.0 ± 0.4	8.2 ± 2.5
Cr	9.0 ± 0.3	7.2 ± 2.2	5.0 ± 0.2	8.7 ± 2.6
Cu	3.0 ± 0.1	2.3 ± 0.8	5.0 ± 0.2	4.1 ± 1.2
Fe	9.0 ± 0.3	10.1 ± 3.3	5.0 ± 6.7	6.7 ± 1.7
Mg	9.0 ± 0.3	7.0 ± 2.1	5.0 ± 0.2	6.6 ± 1.8
Mn	9.0 ± 0.3	9.4 ± 2.8	5.0 ± 0.2	4.7 ± 1.0
Na	10.0 ± 0.4	12.6 ± 3.2	10.0 ± 0.4	8.7 ± 2.2
Ni	9.0 ± 0.3	7.8 ± 2.7	5.0 ± 0.2	6.4 ± 1.9
P	4.0 ± 0.2	3.3 ± 0.8	2.5 ± 0.1	1.9 ± 0.7
Pb	9.0 ± 0.3	9.9 ± 3.0	5.0 ± 0.2	4.9 ± 1.1
Sb	9.0 ± 0.3	11.3 ± 4.1	5.0 ± 0.2	5.0 ± 1.1
Ti	9.0 ± 0.3	9.5 ± 3.4	5.0 ± 0.2	9.2 ± 2.8
V	9.0 ± 0.3	8.8 ± 1.6	5.0 ± 0.2	6.4 ± 1.6
Zn	3.0 ± 0.1	2.6 ± 0.7	5.0 ± 0.2	4.2 ± 1.3

Таблица 6

Контроль правильности результатов определения бора в ОС по разработанной методике [8]

Образец сравнения (ОАО «ПХМЗ», г. Подольск)	Содержание, 10^{-4} мас. %		Абсолютное расхождение, 10^{-4} мас. %	
	Расчетное	Найденное	Фактическое	Допускаемое
ОС1	7.5 ± 0.1	7.6 ± 0.1	0.1	1.6
ОС2	2.5 ± 0.1	2.6 ± 0.1	0.1	1.6

приёмам реализована возможность увеличения числа одновременно определяемых примесей до 22, включая бор и фосфор. Использование современного спектрального оборудования за счёт перехода от фотометода к автоматизированной многоканальной фотоэлектрической регистрации и компьютерной обработке спектров позволило расширить арсенал методических приёмов, обеспечив получение результатов с требуемыми метрологическими характеристиками при увеличении в 2-3 раза производительности количественного химического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. [Электронный ресурс] <http://www.nitolsolar.com> / Сайт группы НИТОЛ (Дата обращения 12.12.2011 г.)

2. ТУ 48-4-180-77. Трихлорсилан технический. Технические условия. 30 с.

3. ГОСТ 26239.0-84 – 2639.3-84. Кремний полупроводниковый. Исходные продукты для его получения и кварц. Методы определения примесей. М.: 1984. С. 5-46.

4. [Электронный ресурс] <http://vmk.ru> / Сайт ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (Дата обращения 12.12.2011 г.)

5. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Непомнящих А.И. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 1. С. 11-18.

6. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Прямое атомно-эмиссионное определение серебра и золота в геологических образцах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 10. С. 10-16.

7. 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.

8. ФР.1.31.2010.07881. Трихлорсилан и кремний четыреххлористый. КХА. Определение примесей. Методика определения массовых долей

примесей сорбционно-атомно-эмиссионным методом. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2010. 24 с.

9. Некоторые особенности пробоподготовки трихлорсилана и четыреххлористого кремния к атомно-эмиссионному определению примесей / С.К. Струневич и [др.] // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 1. С. 4-13.

ATOMIC-EMISSION DETERMINATION OF IMPURITIES IN TRICHLOROSILANE AND SILICON TETRACHLORIDE

**E.V. Shabanova¹, A.A. Dzhugashvili², I.E. Vasilyeva¹,
S.K. Strunevich², O.A. Proydakova¹**

¹ Vinogradov Institute of Geochemistry,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS)
Irkutsk, Favorsky Str. 1A
shv@igc.irk.ru

² Usoliye-Sibirskiy Silicon Ltd.
Usolie-Sibirskoe, Irkutsk region, p/o 8, P.O. box 100

The technique of atomic-emission determination of mass content of 22 impurities in trichlorosilane and silicon tetrachloride after their concentration on graphite powder was suggested and certified. The methodical ways and conditions of executing atomic-emission analysis of concentrates by spectral equipments with MAES photodiode arrays were described. Precision (trueness and repeatability) indexes were estimated. The highest informative analytical data obtained and rapidity of determinations are the benefits of this developing.

Key words: trichlorosilane, silicon tetrachloride, impurities, atomic-emission spectrometry with MAES photodiodes arrays