

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ В КВАРЦЕВОМ СЫРЬЕ:
ВНУТРЕННЯЯ ОТГОНКА МАТРИЦЫ
ПРИ СВЧ-РАЗЛОЖЕНИИ КВАРЦЕВОЙ КРУПКИ**

Н.Г. Солошенко, Н.В. Чередниченко, О.А. Березикова

Кварцевое сырье используется для получения полупроводникового кремния для микроэлектроники, волоконной оптики и оптических приборов. Технология производства высокочистого кварца требует постоянного контроля наличия механических и структурных примесей в нем. Для анализа высокочистого кварца требуется инструментальная техника, обладающая высокой чувствительностью [Ueng, 2005]. Наиболее чувствительными методами определения следовых количеств элементов являются ИСП-МС, ИСП-АЭС и ААС, все эти методы требуют первичного перевода кварцевой крупки в раствор и отгонку матрицы (SiO_2). Предложенный нами метод позволяет совместить во времени и пространстве несколько аналитических операций: растворение, концентрирование и отделение матрицы и существенно сократить время пробоподготовки.

Цель работы: определение микропримесей в кварце методом ИСП-МС на масс-спектрометре ELAN 9000. Экспериментальное обоснование возможности применения метода парофазного разложения с использованием способа внутренней отгонки кремниевой матрицы при СВЧ-вскрытии технологических проб.

Объекты исследования: пробы кварцевой крупки ОАО «Кыштымский ГОК» с известным содержанием микропримесей.

Экспериментальная часть. Микроволновый метод разложения заключается в управляемом химическом превращении материала, изменении в структуре растворителя и сольватированных ионов под воздействием электрической составляющей поля при высоком градиенте объемного нагрева раствора. Современ-

ные микроволновые системы обеспечивают контроль параметров происходящих процессов (времени, мощности излучения и давления в системе) и позволяют, таким образом, повысить надежность и воспроизводимость состава получаемых растворов.

Оборудование и реагенты

Анализ микропримесей выполняли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000. Для микроволнового разложения проб применяли СВЧ-печь «Гефест», укомплектованную фторопластовыми сосудами объемом 100 мл фирмы Du Pont. Для приготовления растворов использовали тефлоновые бюксы объемом 5 мл и полипропиленовые контейнеры объемом 15 мл. Очистку азотной и плавиковой кислот классификации ОСЧ производили в системе перегонки кислот BSB-939-IR (Berghoff, Германия). На всех стадиях приготовления контрольных и анализируемых проб использовали воду, очищенную методом обратного осмоса в системе очистки воды Milli-Q (фирма Millipore, Франция). Выпаривание растворов производили с помощью электронагревателя с плавной регулировкой температуры поверхности. Для градуирования использовали сертифицированные мультиэлементные стандартные растворы (Perkin-Elmer Instruments).

Подготовка образцов

Опыты по разложению проводили на СО-Пах кварцевой крупки, предоставленных ОАО «Кыштымский ГОК», с известными содержаниями примесей. Методом многофакторного планирования были изучены условия вскрытия проб. В качестве варьируемых факторов были взяты объем плавиковой кислоты, объем азот-

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ной кислоты и давление. В качестве функции отклика использовали: полноту извлечения микропримесей, оцениваемую по максимальному сигналу элементов, и качество вскрытия проб, оцениваемое по разбросу получаемых результатов. На основании факторного планирования был предложен следующий алгоритм парофазного разложения кварцевой крупки.

Навеску (≈ 500 мг) в тефлоновом бюксе помещали в стакан для разложения. На дно стакана добавляли смесь кислот: 8 мл $\text{HF}_{\text{конц}}$ + 2 мл $\text{HNO}_{3\text{конц}}$. Внутрь бюкса приливали 1 мл $\text{HF}_{\text{конц}}$ + 1 мл $\text{HNO}_{3\text{конц}}$. Далее стакан закрывали крышкой, помещали в защитный кожух и проводили разложение пробы в СВЧ-поле при заданной временной программе (рис. 1). После СВЧ-вскрытия сосуды охлаждали, вынимали бюксы из стаканов. Остаток раствора в бюксе выпаривали на плите до сухого остатка. Для удаления остатков кремния и перевода определяемых примесей в нитраты сухой остаток обрабатывали 0,5 мл $\text{HNO}_{3\text{конц}}$. Полученные препараты переносили количественно в полипропиленовые сосуды объемом 15 мл, доводили до метки 1 % раствором HNO_3 . В каждую пробу добавляли внутренний стандарт (индий).

Результаты и обсуждение

Принцип метода парофазного разложения SiO_2

В отличие от классического метода, где происходит прямое действие кислоты, в методе парофазного вскрытия пары фтороводородной кислоты, помещенной во внешний стакан при температуре 210-220 °С, заполняют автоклав и взаимодействуют с навеской кварцевой крупки, помещенной в бюкс. В результате реакции образуется легколетучее содинение SiF_4 , парциальное давление которого быстро возрастает и взаимодействует с жидкой фазой фтороводородной кислоты с образованием хорошо растворимой и малолетучей кремнефтористой кислоты H_2SiF_6 . Благодаря очень низкому парциальному давлению паров кремнефтористой кислоты, процесс взаимодействия тетрафторида кремния с фтороводородной кислотой практически необратим, и происходит «перекачка» кремния из навески препарата в жидкую фазу кислоты [Чупахин и др., 1984].

Содержание микропримесей в высокочистом кварце находится на ультраследовом уровне (табл. 1). Для лития, магния, алюминия, титана, хрома, марганца, никеля, меди, герма-

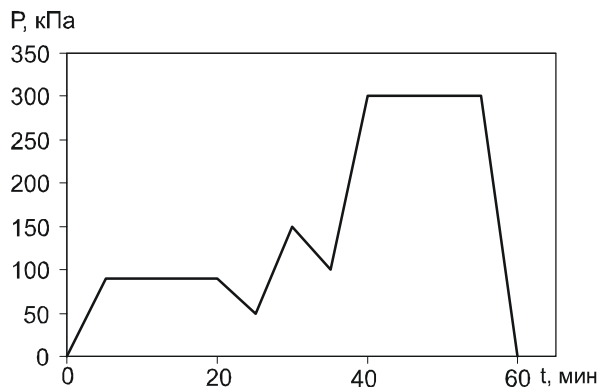


Рис. 1. Временная программа изменения давления при СВЧ-вскрытии кварцевой крупки.

ния, стронция наблюдается хорошая сходимость результатов. Найденные содержания калия, железа и кальция завышены. Это связано с тем, что на сигналы определения $^{39}\text{K}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$ существенное влияние оказывают ионы $^{40}\text{Ar}^+$, $^{38}\text{Ar}^+\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ соответственно [Ueng, 2005]. Влияние аргоновых радикалов может быть устранено при определении содержания микропримесей в кварце методом «холодной плазмы» при мощности источника возбуждения 600 Вт (обычное масс-спектрометрическое определение проводят при мощности источника возбуждения 1300 Вт). При такой мощности атомы аргона не ионизируются и, следовательно, ме-

Таблица 1

Результаты ИСП-МС анализа СОП высокочистого кварца (производитель ОАО «Кыштымский ГОК»)

Элемент	Паспортные данные, г/т	Найденное значение, г/т
Li	0,24	0,28±0,03
B	0,10	0,74±0,07
Na	0,37	0,74±0,29
Mg	0,09	0,15±0,04
Al	5,20	5,46±0,72
K	<0,50	0,80±0,37
Ca	1,50	2,51±0,55
Ti	3,10	3,06±0,28
Cr	0,02	0,04±0,01
Fe	1,00	1,40±0,91
Mn	0,017	0,023±0,019
Ni	0,064	0,055±0,006
Cu	0,012	0,015±0,004
Zn	0,015	0,065±0,013
Ge	0,68	0,90±0,06
Sr	0,029	0,038±0,025
Zr	0,21	0,12±0,03

шающие определению $^{39}\text{K}^+$; $^{56}\text{Fe}^+$ полиатомные ионы с аргоновыми радикалами не образуются (для калия мешает сам ион аргона). Но в этом случае ионизируются только легкоионизируемые элементы. Хорошей альтернативой методу ИСП-МС при определении «проблемных» элементов является метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией.

Значительным преимуществом метода является то, что в методе парофазного разложения кварца общее время анализа и сигнал контрольного (холостого) опыта существенно ниже, чем в методе прямого разложения при обработке навески кислотами. При использовании СВЧ-печи методика парофазного разложения позволяет проводить разложение кварцевой крупки и отгонку элемента-матрицы в одной стадии. Для отработки методики определения микропримесей в составе кварца планируется анализ стандартных образцов высококислотного кварца.

Выводы

1. С целью определения микропримесей в кварцевом сырье методом ИСП-МС в связи с задачами ОАО «Кыштымский ГОК» (г. Кыштым) экспериментально подобраны оптимальные условия СВЧ-вскрытия проб: подобрана смесь кислот и временная программа разложения. Выполнен количественный анализ на масс-

спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000.

2. При определении лития, магния, алюминия, титана, хрома, марганца, никеля, меди, германия, стронция в обогащенной кварцевой крупке получены результаты с относительной погрешностью определения до 30 %. Затруднено определение содержания калия и железа из-за влияния аргоновых радикалов; их влияние может быть устранено при определении в «холодной» плазме методом ИСП-МС или при определении методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией.

Список литературы

Вотяков С.Л., Киселева Д.В., Шагалов Е.С. и др. Мультиэлементный анализ геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на ELAN 9000 // Ежегодник-2004. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2005. С. 425-430.

Чупахин М.С., Сухановская А.И., Кра-сильщик В.З. Методы анализа чистых химических реактивов. М: Химия, 1984. С. 30-33.

Microwave-assisted volatilization of silicon fluorides for the determination of trace impurities in high purity silicon powder and quartz by ICP-MS/ R.-L. Ueng et al. // *Analit. Chim. Acta.* 2005. V. 536. P. 295-299.