

УДК 543.062:543.42:546.59

DOI 10.53403/9785951505170_2021_26_2_52

Определение золота в отходах производства элементов микроэлектроники методами атомно- абсорбционной спектрометрии и гравиметрии

Разработаны методики количественного определения золота в отходах производства элементов микроэлектроники методами пламенного атомно-абсорбционного спектрального и гравиметрического анализов. Найдены оптимальные условия подготовки проб жидких и твердых отходов сложного, переменного матричного состава. Определены границы относительной суммарной погрешности методов. Показано, что применение методик позволяет получить сходимые в рамках погрешностей измерений результаты. Разработанные методики аттестованы метрологической службой предприятия и могут применяться в т.ч. для сопровождения технологии производства элементов микроэлектроники.

**С. И. Усенко, В. Н. Голубева, И. А. Конопкина,
И. В. Астахова, О. В. Вахнина,
А. Ю. Кораблева, О. А. Анищенко,
А. А. Калинина, К. Б. Жогова**

Введение

Золото определяют в природных и промышленных объектах самого разнообразного происхождения. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний золота в сплавах и изделиях подробно описаны в обзоре [1]. Не менее важной задачей является определение золота в минеральном сырье, технологических продуктах и отходах производства [2–6]. Последние, как объекты химического анализа на содержание золота, наиболее сложны по двум причинам: из-за широких диапазонов содержания, а также различий химического и фазового составов.

Для определения с высокой точностью золота как основного вещества в твердых образцах и при содержании его свыше 1 мг/см^3 в растворах целесообразно применять гравиметрический и титриметрический методы [7–9]. Более низкие концентрации золота определяют современными

инструментальными методами, в частности, спектральным атомно-абсорбционным с пламенной и электротермической атомизацией, атомно-эмиссионным спектральным возбуждением проб в индукционно связанной плазме [4, 10], масс-спектрометрическим с индукционно связанной плазмой [5], рентгеноспектральным [6, 11], нейтронно-активационным [12], спектрофотометрическим [13], а также полярографическим, флуориметрическим и другими методами [7]. В сочетании с предварительным отделением и концентрированием золота – экстракцией, хроматографией, соосаждением и другими способами [4, 7] – эти методы обеспечивают достоверное количественное определение золота в природных и промышленных объектах самого разнообразного происхождения.

Из перечисленных методов анализа одним из наиболее экспрессных, селективных и имеющих хорошую воспроизводимость является ПААС метод, позволяющий определять золото в широком диапазоне концентраций. Для анализа отходов, содержащих высокие концентрации золота, а также получения более точных результатов целесообразно использовать метод гравиметрии.

Несмотря на значительное количество публикаций по определению золота в различных объектах, методики его определения в объектах исследования – отходах раствора для травления золота ($KJ+J_2$), в технологической смеси, образующейся после очистки установки вакуумного напыления раствором царской водки, и в золотосодержащем порошке, полученном после переработки жидких отходов, не представлены. Цель данной работы – адаптация известных подходов к определению золота методами ПААС и гравиметрического анализов применительно к анализу отходов производства элементов микроэлектроники, а также разработка методик определения золота и их применение для определения золота в отходах.

Объекты исследования

При производстве элементов микроэлектроники золото попадает в отходы на стадиях технологических операций вакуумного напыления и жидкостного травления.

Образование отходов в процессе вакуумного напыления обусловлено тем, что золото осаждается не только на поверхности технологических заготовок, но и на внутренних элементах вакуумной камеры напылительной установки. Золото, осевшее на поверхность камеры, удаляют раствором царской водки (концентрированный раствор азотной и соляной кислот в объемном соотношении 1:3). В результате химического взаимодействия золото переходит в раствор в виде комплекса $H[AuCl_4]$ [14, 15]. Наряду с золотом воздействию царской водки также подвергаются поверхности элементов вакуумной камеры, выполненных из нержавеющей стали. Это приводит к тому, что вместе с золотом в раствор переходят элементы, большую часть которых составляют компоненты стали. Их концентрация в отходах может быть различной, поскольку зависит от времени обработки поверхности конструкции царской водкой. По результатам ПААС максимальная массовая доля компонентов стали в отходах может достигать 38 %. Из них на основной компонент стали – железо – приходится до 27 %, на медь – до 4 %, никель – до 3 %, хром – до 2 %, кремний – до 1 %, марганец – до 0,6 %. В отходы также попадают остатки бумажных фильтров и вспомогательных материалов, используемых при очистке вакуумной камеры. Образующиеся таким образом технологические отходы представляют собой взвесь, состоящую из жидкой и твердой фаз. Диапазоны концентраций золота в жидкой фазе взвеси составляют от 0,15 до 28 г/дм³, массовых долей в твердой фазе – от 3 до 78 %.

В технологическом процессе часть жидких отходов подвергается переработке по технологии реагентной очистки электролитов, в результате которой образуется твердый золотосодержащий порошок (в основном, $\text{Au}(\text{OH})_3$ с примесями гидроксидов металлов с поверхности вакуумной камеры) с массовой долей золота до 80 %.

При жидкостном травлении деталей реагентом для травления, содержащим $270 \text{ г/дм}^3 \text{ KI}$ и $50 \text{ г/дм}^3 \text{ I}_2$, отходы образуются за счет взаимодействия золота с реагентом для травления. При этом золото переходит в раствор в виде комплекса $\text{K}[\text{AuI}_2]$ [7, 9]. Образующийся золотосодержащий раствор (далее – отходы реагента для травления) может содержать от 0,03 до 30 г/дм^3 золота.

Таким образом, золотосодержащие отходы производства микроэлектроники представляют собой технологическую смесь, состоящую из жидкой и твердой фаз, золотосодержащий порошок и отходы реагента для травления.

Методики пламенного атомно-абсорбционного спектрального анализа

При разработке методик определения золота в отходах методом ПААС анализа основное внимание уделяли подготовке проб к анализу и подбору условий атомизации проб. Измерения выполняли на спектрофотометрах фирмы «Shimadzu» модели AA6200 и AA7000 с дейтериевой коррекцией фона. В качестве аналитической линии при измерении сигнала абсорбции золота использовали резонансную линию $\text{Au } 242,8 \text{ нм}$. Резонансное излучение, испускаемое источником излучения – лампой с полым катодом (Au), пропускали через пламя, выделяли монохроматором с шириной щели 0,7 мм и измеряли аналитический сигнал с помощью регистрирующей системы, время интегрирования сигнала – 3 с. Для получения градуировочных зависимостей использовали образец сравнения – водный раствор ионов Au с аттестованным значением массовой концентрации ионов Au ($10,00 \pm 0,03$) мг/см^3 в 10 %-м растворе HCl (High Purity Standarts, США, part Number – 10M21-2, lot Number – 1006202, source Material – Gold Metal, 99,999 %). Метрологические характеристики методик определения золота устанавливали при доверительной вероятности $P = 0,95$ расчетно-экспериментальным методом. Случайную составляющую суммарной погрешности оценивали по 20-ти параллельным результатам определений золота в технологических пробах отходов золота, а также в искусственных смесях.

Анализ технологической смеси и золотосодержащего порошка. Для определения суммарного содержания золота технологическую смесь предварительно разделяли на жидкую и твердую фазы. Для этого взвесь сначала отстаивали и затем декантировали. Осадок твердой фазы промывали вчетверо большим по массе количеством воды (промывные воды) и отфильтровывали через бумажный фильтр. Жидкую фазу, отделенную от осадка декантацией, объединяли с промывными водами. Полученный раствор использовали для определения золота в жидкой фазе. Осадок твердой фазы вместе с бумажным фильтром помещали в кварцевый тигель, добавляли 4 см^3 концентрированной H_2SO_4 и проводили озоление и прокаливание. Получившуюся золу помещали в тефлоновый автоклав и проводили разложение царской водкой при $160 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Раствор использовали для определения золота в твердой фазе.

Золотосодержащий порошок, полученный после переработки жидких технологических отходов, просушивали при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы, перетирали и просеивали через сито с размером ячейки не более 0,3 мм. Навеску пробы массой ($100,0 \pm 0,3$) мг взвешивали на весах элек-

тронных лабораторных AUW-120D (Shimadzu, Япония), помещали в стакан вместимостью 100 см³ и растворяли при нагревании в 2 см³ царской водки, содержимое стакана количественно переносили в стеклянную мерную колбу объемом 50 см³. Объем содержимого колбы доводили до метки деионированной водой. Полученный раствор использовали для определения золота в золотосодержащем порошке.

Как правило, при ПААС определении золота применяют пламя ацетилен–воздух [16]. Однако при использовании данного пламени для анализа проб технологической смеси и золотосодержащего порошка неизбежны влияния элементов матрицы на величину аналитического сигнала золота, которые могут проявляться на стадии испарения частиц, атомизации и возбуждения атомов [16, 20]. Использование более высокотемпературного пламени ацетилен–динитрооксид позволяет снизить матричные влияния [16, 17]. Поэтому при определении золота в технологической смеси и золотосодержащем порошке для атомизации проб применяли пламя ацетилен–динитрооксид, скорость потока газов для ацетилена составляла 7,0 дм³/мин, для динитрооксида – 11 дм³/мин, длина щели горелки – 50 мм.

Известно, что при ПААС определении тугоплавких благородных металлов (Rh, Pd, Ir, Pt) возникают так называемые структурные помехи [16, 20]. Соли благородных металлов в пламенах легко восстанавливаются до элементарного состояния, образуя небольшие многоатомные частицы свободного металла, имеющего высокую температуру кипения (выше 2500 °С). Такие частички не успевают испариться и атомизироваться в пламени, что существенно ухудшает предел обнаружения и приводит к искривлению градуировочной зависимости. Аналогичные помехи могут иметь место при определении золота, поэтому для более полного испарения и атомизации золота в анализируемые и градуировочные растворы добавили испаряющую добавку – сульфат натрия [16, 17]. На примере анализа производственной пробы показано, что относительное среднее квадратическое отклонение (S_r) результатов определения золота при добавлении 2 мг/см³ сульфата натрия составило 0,026 (при количестве параллельных определений $n = 5$), без сульфата натрия – 0,063 ($n = 6$). Сульфат натрия обладает низкой по сравнению с золотом температурой парообразования и, по-видимому, как и в случае других благородных металлов (Rh, Pd, Ir, Pt), способствует разделению в испаряемой в пламени частичке аэрозоля атомов золота, тем самым не позволяя им образовывать трудноиспаряемые металлические кластеры, что облегчает процесс испарения и приводит к получению более воспроизводимых результатов.

Кроме того, при проведении исследований было обнаружено, что при распылении растворов, содержащих золото, происходит накопление золота на внутренних поверхностях распылителя и горелки (что подтверждается регистрацией спонтанных сигналов абсорбции золота при введении в распылительную систему и горелку раствора KI и I₂). В дальнейшем золото вымывается, поступает в пламя и произвольным образом влияет на сигнал абсорбции, что приводит к ухудшению воспроизводимости и, как следствие, точности результатов определения. Поэтому промывку распылительной камеры и горелки проводили раствором KI и I₂.

Градуировочные растворы с концентрацией золота 10, 15 и 20 мкг/см³ готовили разбавлением исходного образца сравнения золота, добавлением сульфата натрия из расчета 2 мг/см³ и раствора царской водки из расчета 2,5 % по объему. Оценку систематической погрешности, обусловленной влиянием компонентов матрицы анализируемых растворов отходов взвеси и золотосодержащего порошка, при проведении ПААС анализа в пламени ацетилен–динитрооксид проводили методом «введено–найдено» на трех искусственных смесях, которые готовили введением золота из образца сравнения в раствор, содержащий матричные компоненты в соотношении Au:Fe:Cu:Ni:Cr:Si:Mn, равном 1:0,9:0,14:0,1:0,07:0,03:0,02. Выполнили по пять параллельных определений золота в каждой искусственной смеси, на основании полученных данных рассчитали

выборочные стандартные отклонения (S) и значения t -критерия Стьюдента, результаты приведены в табл. 1. Значимость расхождения между средними полученными результатами определения золота и его содержанием в искусственных смесях проверяли по t -критерию Стьюдента при уровне значимости $\beta = 0,05$ и количестве параллельных определений $n = 5$ путем сравнения полученных значений с коэффициентом распределения Стьюдента $t_{\alpha, f} = 2,78$ [19] (см. таблицу). Установлена незначимость расхождения между результатами анализа и содержанием золота в искусственных смесях, что указывает на отсутствие систематической погрешности, обусловленной влиянием компонентов матрицы анализируемых растворов отходов взвеси и золотосодержащего порошка, при проведении ПААС в пламени ацетилен–динитрооксид.

Таблица 1

Оценка систематической погрешности ПААС определения золота методом «введено–найдено» на искусственных смесях, содержащих матричные компоненты пробы ($n = 5, \beta = 0,05$)

Содержание золота в искусственной смеси, мг/см ³	Средний результат определения золота при $n = 5$, мг/см ³	S , мг/см ³	t -критерий Стьюдента
10	10,1	±0,2	1,12
15	15,0	±0,1	0,00
20	19,9	±0,3	0,75

При проведении анализа анализируемые пробы технологической смеси и золотосодержащего порошка готовили путем разбавления полученных растворов деионированной водой с одновременным введением сульфата натрия из расчета 2 мг/см³ и 2,5 % по объему раствора царской водки.

Нулевое значение атомно-абсорбционного спектрометра (AUTOZERO) устанавливали по деионированной воде. Для учета аналитического сигнала фона определяли значение абсорбции «холостой пробы» (BLANK), содержащей все вводимые в градуировочные растворы компоненты, кроме золота. Каждое измерение абсорбции проводили по два раза, результат измерения абсорбции вычисляли как среднее арифметическое значение. Градуировочная зависимость имеет вид

$$A = b + aC, \quad (1)$$

где A – величина сигнала абсорбции, C – концентрация Au в градуировочном растворе, мг/см³; a, b – коэффициенты, рассчитанные по методу регрессионного анализа.

Значение коэффициента корреляции составило $R^2 \geq 0,9992$.

При анализе производственных проб концентрацию Au в г/дм³ в жидких отходах с учетом коэффициента разбавления и массовую долю золота в процентах в твердых отходах с учетом коэффициента разбавления вычисляли как среднее арифметическое значение из трех результатов параллельных определений.

Метрологические характеристики разработанных методик определения золота в технологической смеси и золотосодержащем порошке приведены в табл. 2.

Анализ отходов реагента для травления. Определение золота в отходах реагента для травления проводили без предварительной подготовки. Пробы отходов с диапазонами концентраций золота от 0,02 до 40 г/дм³ анализировали после соответствующего разбавления проб деионированной водой и добавления концентрированной H₂SO₄. При разбавлении проб отходов реагента

травления водой более чем в 200 раз наблюдали осаждение Au на внутренних и наружных поверхностях горелки и распылительной системы, что приводило к нестабильности сигналов абсорбции, поэтому разбавление проб проводили исходным реагентом для травления, который предварительно разбавляли деионированной водой. Для создания оптимальных условий атомизации золота при его содержании в нижнем диапазоне градуировочной зависимости в пробы и градуировочные растворы добавляли концентрированную H_2SO_4 для образования в частичках аэрозоля сульфата калия [16]: при разбавлении проб до 200-кратного – из расчета $0,004\text{ см}^3$ на 1 см^3 пробы, при большем разбавлении – $0,002\text{ см}^3$ на 1 см^3 пробы.

Для атомизации растворов применяли пламя ацетилен–воздух и горелку с длиной щели 97 мм. Скорость потока ацетилена составляла $1,8\text{ дм}^3/\text{мин}$, воздуха – $8\text{ дм}^3/\text{мин}$. Градуировочные растворы готовили введением золота из образца сравнения в разбавленный раствор реагента для травления и добавлением концентрированной H_2SO_4 . Концентрация Au в градуировочных растворах составляла 2, 4, 6, 8 и $10\text{ мкг}/\text{см}^3$.

Градуировочная зависимость имеет вид

$$A = aC^2 + bC + d, \quad (2)$$

где a , b и d – коэффициенты, рассчитанные по методу регрессионного анализа.

Таблица 2

Характеристики методик определения золота в отходах производства микроэлектроники ($n = 3$; $P = 0,95$) методом ПААС

Характеристика	Значение характеристик при определении содержания золота в объектах			
	отходы раствора для травления	жидкая фаза технологической смеси	твердая фаза технологической смеси	золото-содержащий порошок
Диапазон определения концентрации золота, $\text{г}/\text{дм}^3$	0,02–40	0,1–30	–	–
Диапазон определения массовой доли золота, %	–	–	3–80	3–80
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения, $^e S_r$	0,020	0,029	0,029	0,029
Границы относительной случайной погрешности, $\delta\varepsilon$, %	$\pm 2,3$	$\pm 3,4$	$\pm 3,4$	$\pm 3,4$
Границы относительной неисключенной систематической погрешности*, $\delta\theta$, %	$\pm 4,2$	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$
Границы относительной суммарной погрешности, δ , %	$\pm 5,0$	$\pm 3,9$	$\pm 3,9$	$\pm 3,9$

Примечание: * $\delta\theta$ установлены расчетно-экспериментальным методом в соответствии с РМГ 61-2010 [18] и включают в себя погрешности: установления градуировочной зависимости, образца сравнения, приготовления растворов для получения градуировочной зависимости, приготовления рабочих растворов проб.

Значение коэффициента корреляции составило $R^2 \geq 0,998$.

Для полного удаления остатков золота из распылительной системы и со стенок горелки для промывания использовали раствор для травления, разбавленный в 200 раз деионированной водой.

Концентрацию золота в реагенте для травления с учетом разбавления проб рассчитывали как среднее арифметическое значение из трех результатов параллельных определений.

Метрологические характеристики разработанной методики определения золота в отходах реагента для травления приведены в табл. 2.

Методика гравиметрического анализа

Методика гравиметрического анализа разработана для жидкой фазы технологической смеси, содержащей значительное количество золота для получения результатов с более высокой точностью. За основу взят широкоизвестный способ гравиметрического определения золота восстановлением его гидразином гидрохлоридом [15, 21], который применяется в ГОСТ 27973.0-88 [8] для предварительного анализа компактного золота с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %. Методика основана на восстановлении золотохлористоводородной кислоты $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ гидразином гидрохлоридом до элементарного золота, фильтровании, прокаливании при $900\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления побочных органических соединений и доведении восстановленного золота до компактного состояния и взвешивании. Химическая реакция описывается уравнением [14]



Методика [8] не позволяет анализировать жидкую фазу технологической смеси, в которой присутствуют значительные количества кислот и примесных элементов. Были проведены исследования, направленные на отработку условий выделения золота из сложных по матричному составу проб жидкой фазы отходов, определение влияющих на результат анализа факторов и оценку метрологических характеристик полученной методики.

Разработанная методика позволяет определять концентрацию золота в жидкой фазе технологической смеси в диапазоне от 0,5 до $500,0\text{ г/дм}^3$ при массе Au в анализируемом объеме (аликвоте) от 0,04 до 0,06 г и от 0,09 до 0,11 г. При выполнении анализа отбирали аликвоту жидкой фазы технологической смеси, объем которой выбирали таким образом, чтобы измеряемая масса золота попадала в указанные диапазоны масс золота в аликвоте. Для создания восстановительной среды золота гидразином дигидрохлоридом из аликвоты удаляли азотную кислоту, которая содержалась в значительном количестве в пробе, упаривая с дистиллированной водой. Затем к остатку прибавляли раствор гидразина дигидрохлорида (квалификации ч. ГОСТ 22159) с концентрацией 50 г/дм^3 и выдерживали на водяной бане при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$ до полной коагуляции осадка и осветления раствора над осадком. Осадок отфильтровывали через обеззолненный фильтр (синяя лента ТУ 6-09-1678 или ТУ 2642-001-13927158) и промывали горячей дистиллиро-

ванной водой до нейтральной реакции. Фильтр с осадком помещали в фарфоровый тигель, озоляли и прокаливали при температуре 900 °С в течение 3 ч. После охлаждения взвешивали.

В процессе разработки методики была проведена оценка вкладов в погрешность результата анализа различных факторов, таких как холостой опыт, полнота осаждения золота, потери в процессе промывки осадка и влияние матричных компонентов.

Результат холостого опыта зависит от зольности фильтров и чистоты применяемых реактивов. Согласно паспортным данным для фильтров обеззоленных, синяя лента диаметром 9 см зольность колеблется от 0,00022 до 0,00070 г на один фильтр. Поскольку при анализе содержащих золото проб часто количество пробы ограничено, возникает необходимость проводить измерения в нижнем диапазоне масс в аликвоте. В этом случае величина холостого опыта может внести значимый вклад в результат определения массы золота гравиметрическим методом. Для его оценки провели холостые опыты: фильтры диаметром 9 см в состоянии поставки провели через все стадии анализа (пропускание через фильтр раствора смеси соляной и азотной кислот, воды, раствора гидразина солянокислого, промывка водой), затем поместили в предварительно доведенные до постоянной массы фарфоровые тигли, озолили, прокалили при температуре 900 °С в течение 3 ч и взвесили на весах с суммарной погрешностью взвешивания не более $\pm 0,0001$ г согласно описанию типа весов. Результаты холостых опытов для разных партий фильтров варьировались от $< 0,0001$ до 0,0004 г. При разработке методики, исходя из погрешности аналитических весов, принято условие постоянства массы при взвешивании $\pm 0,0003$ г. Исходя из этого, значение холостого опыта выше или равное 0,0003 г необходимо учитывать при расчете результатов определений.

Методом «введено–найдено» проведена проверка полноты восстановления и полноты осаждения золота из раствора, а также выявлены возможные потери золота в процессе фильтрования, отмывки и других аналитических процедур. Для этого навески золотой фольги (с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %) массой около 0,100 г растворяли в царской водке и в полученном растворе определяли содержание золота гравиметрическим методом. После процедур растворения, осаждения и фильтрования была определена массовая концентрация золота в фильтрате методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. При чувствительности 0,5 мкг/см³ золото в фильтрате не обнаружено. То есть полнота восстановления и осаждения золота такова, что потери могут составить не более 0,018 %.

Для изучения влияния примесей металлов (матричных помех), входящих в состав нержавеющей стали, на результаты определения золота гравиметрическим методом были составлены искусственные смеси № 1 с массовым соотношением компонентов Au:Fe:Cr:Cu:Ni = 1,00:1,00:0,06:0,14:0,10 и № 2 с массовым соотношением Au:Fe:Cr:Cu:Ni = 1,00:0,01:0,006:0,014:0,01. Искусственные смеси готовили из золотой фольги с массовой долей золота не менее 99,9 % и образца сравнения – растворов ионов металлов с аттестованными значениями массовой концентрации производства High Purity Standards, США. В табл. 3 представлены результаты определения золота в чистых растворах золота, искусственных смесях (все растворы в царской водке) и рассчитанные значения S .

Результаты определения золота в чистых растворах и искусственных смесях

Номер раствора	Найдено золота, мг		
	в чистом растворе Au	в искусственной смеси	
Раствор золота № 1 (введено 42,00 мг)	41,67	смесь № 2 42,50 41,88 42,17	
	42,00		
	42,14		
	Средний результат $\pm S$, мг		41,9 \pm 0,2
Раствор золота № 2 (введено 51,60 мг)	51,69	смесь № 2 51,51 51,58 51,78	
	51,56		
	51,50		
	Средний результат $\pm S$, мг		51,6 \pm 0,1
Номер раствора	Найдено золота, мг		
	в чистом растворе Au	в искусственной смеси	
Средний результат $\pm S$, мг	51,6 \pm 0,1	51,6 \pm 0,1	
Раствор золота № 3 (введено 47,20 мг)	47,06	смесь № 1 47,50 47,22 47,21	
	47,19		
	Средний результат $\pm S$, мг		47,1 \pm 0,1
	47,3 \pm 0,2		

Значимость расхождения между средними значениями найденного содержания золота в чистых растворах и искусственных смесях проверяли по t -критерию Стьюдента [19]. Предварительно сравнивали выборочные дисперсии каждой пары групп результатов по F -критерию, основанному на распределении Фишера, при уровне значимости $\beta = 0,05$. Различие дисперсий для каждой пары групп результатов незначимо и результаты можно считать равнозначными. Затем рассчитывали t -критерий, который сравнивали с табличным значением коэффициента Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0,95$. По результатам табл. 3 во всех трех случаях значение t -критерия ниже табличного. Следовательно, расхождение средних результатов незначимо и присутствие в анализируемом растворе катионов металлов значимо не влияет на результаты определения золота.

При анализе проб согласно приведенной методике золото в тигле находится в виде компактного королька и мелких частиц темно-коричневого цвета. Было сделано предположение, что при осаждении золота происходит окклюзия металлов, входящих в состав нержавеющей стали. Провели количественную оценку содержания металлов в золоте из искусственной смеси № 2 после прокаливания, как в корольке, так и в мелких частицах темно-коричневого цвета методом ПААС. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты определения металлов в золоте, восстановленном из раствора искусственной смеси № 2, после прокаливания

Номер пробы	Внешний вид пробы	Масса пробы, мг	Обработка проб	Найдено металла, мг				
				Fe	Cu	Cr	Ni	сумма (массовая доля в навеске)
1	Королек + частицы темно-коричневого цвета	83	Растворение в царской водке	0,03	0,055	0,005	0,005	0,095 (0,114 %)
2	Три королька	300		0,02	0,15	≤0,005	≤0,005	0,18 (0,06 %)
3	Частицы темно-коричневого цвета	4		0,004	0,003	≤0,001	≤0,001	Не более 0,007 (не более 0,175 %)

Из таблицы видно, что количество металлов как в корольке, так и в частицах темно-коричневого цвета незначительно, несмотря на высокое их содержание в искусственной смеси, и не влияет значительно на результаты анализа.

Набор данных для оценки случайной составляющей погрешности гравиметрической методики измерений проводили в двух диапазонах содержания золота в аликвоте – от 0,04 до 0,06 г и от 0,09 до 0,11 г. Метрологические характеристики методики определения для $n = 3$ и $P = 0,95$ приведены в табл. 5.

Таблица 5

Значения характеристик методики определения концентрации золота в жидкой фазе отходов производства микроэлектроники гравиметрическим методом ($n = 3$; $P = 0,95$)

Метрологическая характеристика	Значение метрологической характеристики	
Диапазон масс золота в анализируемом объеме (аликвоте раствора), г	0,04–0,06	0,09–0,11
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения, bS_r	0,0071	0,0042
Границы относительной случайной погрешности $\delta\varepsilon$, %	±0,83	±0,49
Границы относительной неисклученной систематической погрешности $\delta\theta$, %	± $\delta\theta$	± $\delta\theta$
Границы относительной суммарной погрешности, δ , %	± $\sqrt{0,83^2 + \delta\theta^2}$	± $\sqrt{0,49^2 + \delta\theta^2}$

Относительная систематическая составляющая погрешности результата анализа $\delta\theta$ зависит от погрешности измерения массы золота, измерения объема аликвоты раствора и рассчитывается по формуле

$$\delta\theta = 1,1 \cdot 100 \sqrt{\left(\frac{0,0003}{M}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{M}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \quad (4)$$

где M – масса золота после прокаливания, г; $0,0003$ – условие постоянства массы после прокаливания, принятое разработчиком, г; Δm – погрешность весов, г; ΔV – погрешность пипетки для отбора аликвоты анализируемого раствора по ГОСТ 29169, см³; V – объем аликвоты пробы, отобранный пипеткой, см³.

В табл. 6 представлены результаты определения золота в образцах жидкой фазы технологической смеси, полученные по разработанным методикам ПААС и гравиметрического анализа.

Таблица 6

Результаты определения золота в образцах жидкой фазы технологической смеси

Номер образца жидкой фазы технологической смеси	Концентрация золота ± погрешность по методике, г/дм ³	
	ПААС	гравиметрия
1	24,3±0,9	24,8±0,4
2	15,2±1,0	15,5±0,2
3	17,5±1,1	17,1±0,2
4	15,0±1,0	15,0±0,2

Полученные результаты определений золота в образцах имеют хорошую сходимость. Таким образом, для определения золота в образцах жидкой фазы технологической смеси в зависимости от требований к точности результатов можно использовать оба метода химического анализа, методики для которых разработаны и аттестованы.

Заключение

Разработаны методики определения золота в отходах производства элементов микроэлектроники методами ПААС и гравиметрического анализа. Применение методик ПААС анализа позволяет анализировать отходы, имеющие сложную матрицу переменного состава, в широком диапазоне содержаний золота: в отходах раствора для травления золота в диапазоне от 0,02 до 40 г/дм³ с относительной суммарной погрешностью (δ) не более ±5 %; в жидкой фазе технологической смеси, полученной после обработки металлических деталей конструкции раствором царской водки, в диапазоне от 0,1 до 30 г/дм³ с δ не более ±4 %, в твердой фазе технологической смеси и золотосодержащем порошке, полученном после переработки жидких отходов, в диапазоне массовых долей от 3 до 80 % с δ не более ±4 %. Гравиметрическая методика позволяет определять концентрацию золота в жидкой фазе технологической смеси после осаждения золота гидразином гидрохлоридом в диапазоне содержаний от 0,5 до 500,0 г/дм³ с относительной случайной погрешностью не более ±0,83 %, а относительная суммарная погрешность зависит от используемых средств измерения и не превышает ±1,3 %. Разработанные методики аттестованы метрологической службой предприятия и могут применяться в т. ч. для сопровождения технологии производства элементов микроэлектроники.

Список литературы

1. Житенко Л. П. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний золота в сплавах и изделиях (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 11. С. 3–12.
2. Доронина М. С., Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Комбинированные методы анализа возвратного металлосодержащего сырья (обзор) // Там же. 2016. Т. 82, № 4. С. 5–11.
3. Остапчук И. С., Кузнецов А. П., Коротков В. А. Определение платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота и серебра в концентратах платиновых металлов марок КН-1, КП-2, ОК и КПП // Там же. 2014. Т. 80, № 10. С. 17–20.
4. Корда Т. М., Демидова М. Г., Гуськова Е. А. Определение платиновых металлов и золота в углеродсодержащих геологических объектах // Там же. 2012. Т. 78, № 5. С. 7–10.
5. Туркин А. А., Чижов А. С., Серегина И. Ф. и др. Определение золота и сурьмы в новых материалах на основе диоксида олова методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Там же. 2014. Т. 80, № 10. С. 5–7.
6. Гоганов А. Д., Иванов О. А., Плотников Р. И. и др. Применение рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора БРА-18 для определения золота в рудах // Там же. 2013. Т. 79, № 10. С. 16–19.
7. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия элементов. Золото. М.: Наука, 1973.
8. ГОСТ 27973.0-88. Золото. Общие требования к методам анализа. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999.
9. ГОСТ 12563.1-82. Сплавы золотопалладиевые. Метод определения золота. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1984.
10. Кузьмин Н. М., Кубракова И. В., Пуховская В. М., Кудинова Т. Ф. Ускоренное определение благородных металлов в некоторых рудах, продуктах их переработки и катализаторах методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной (с индуктивно связанной плазмой) спектрометрии // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49, № 2. С. 199–208.
11. Симаков В. А., Исаев В. Е. Рентгеноспектральное определение золота в геологических пробах после его концентрирования с использованием низкотемпературной пробирной плавки // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 10. С. 11–13.
12. Андреев А. В., Фирсов В. И., Ципенюк Ю. М. Нейтронно-активационный анализ геологических проб с использованием микротрона и нейтронного генератора // Там же. 2012. Т. 78, № 5. С. 19–23.
13. Гурьева Р. Ф., Саввин С. Б. Спектрометрические методы определения благородных металлов // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 11. С. 1158–1175.
14. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. М: Химия, 2000.
15. Малышев В. М., Румянцев Д. В. Золото. М: Metallургия, 1979.

16. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М: Мир, 1976.
17. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М: Техносфера, 2009.
18. Пат. 2464546 С1 РФ, МПК⁵¹ G01N 21/31, G01N 21/72, G01J 3/42, C01G 7/00. Способ определения золота в отходах производства элементов электронной техники / С. И. Усенко // Бюллетень. 2012. № 29.
19. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Ленинград: Химия, 1984.
20. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартиформ, 2012.
21. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. М: Химия, 1969.

Determination of Gold in Microelectronic Waste Using a Atomic Absorption Spectroscopy and Gravimetry Method

**S. I. Usenko, V. N. Golubeva, I. A. Konopkina, I. V. Astakhova, O. V. Vakhnina,
A. Y. Korableva, O. A. Anishenko, A. A. Kalinina, K. B. Zhogova**

The methods of analysis to determine gold in microelectronic waste by techniques of flame atomic absorption spectroscopy and gravimetric analyses are developed. Optimal way to prepare and analyze samples of liquid and solid wastes having complex, variable matrix composition is found. Limits of the relative error for these methods are determined. It is shown that the developed methods of analysis demonstrate good convergence of results within the framework of errors. The methods of analysis are certified by the Metrological Department of the enterprise and can be applied to support technology of microelectronics componentry production.