

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-12-19

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕМЕНТОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ МЕТОДАМИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И ГРАВИМЕТРИИ

© Светлана Ивановна Усенко, Валентина Николаевна Голубева, Ирина Андреевна Конопкина, Инга Владимировна Астахова, Ольга Викторовна Вахнина, Анна Юрьевна Кораблева, Оксана Анатольевна Анищенко, Анна Алексеевна Калинина, Кира Борисовна Жогова

Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»), г. Саров, Нижегородская обл., Россия; e-mail: otd4@expd.vniief.ru

Статья поступила 27 декабря 2017 г.

Разработаны методики определения золота методами атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени и гравиметрии в отходах производства элементов микроэлектроники: отходах раствора для травления золота ($KI + I_2$), технологической смеси, образующейся после очистки установки вакуумного напыления раствором царской водки, и золотосодержащем порошке, полученном после переработки жидких отходов. Найдены оптимальные условия подготовки проб жидких и твердых отходов сложного переменного матричного состава. Атомно-абсорбционные методики позволяют определять золото в технологических отходах в широких диапазонах содержаний: в отходах раствора для травления золота — от 0,02 до 40 г/дм³; в жидкой фазе технологической смеси — от 0,1 до 30 г/дм³, в твердой фазе технологической смеси и золотосодержащем порошке — от 3 до 80 % с относительным стандартным отклонением не более 0,023 и относительной суммарной погрешностью, не превышающей ± 5 %. Гравиметрическая методика позволяет определять золото в жидкой фазе технологической смеси после его восстановления гидрохлоридом гидразина в диапазоне содержаний от 0,5 до 500,0 г/дм³ с относительным стандартным отклонением не более 0,007 и относительной суммарной погрешностью, не превышающей $\pm 1,3$ %. Показано, что применение методик обеспечивает сходимость результатов анализа. Разработанные методики аттестованы метрологической службой предприятия и могут применяться, в том числе, для сопровождения производства элементов микроэлектроники.

Ключевые слова: твердые и жидкие золотосодержащие отходы производства; определение золота; атомно-абсорбционный анализ; гравиметрический анализ.

DETERMINATION OF GOLD IN MICROELECTRONIC WASTE USING ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY AND GRAVIMETRY

© Svetlana I. Usenko, Valentina N. Golubeva, Irina A. Konopkina, Inga V. Astakhova, Olga V. Vakhnina, Anna Yu. Korableva, Oksana A. Anishenko, Anna A. Kalinina, Kira B. Zhogova

Russian Federal Nuclear Center — All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Nizhni Novgorod region, Russia; e-mail: otd4@expd.vniief.ru

Submitted December 27, 2017.

The procedures of gold determination in microelectronic waste using flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) and gravimetric analysis are developed. The developed methods are used for gold determination in the waste of gold etching ($KI + I_2$) solution, technological mixture formed after cleaning vacuum deposition unit with aqua-regia solution as well as in a gold-containing powder obtained after reprocessing of liquid wastes. Optimum conditions for preparation and analysis of liquid and solid wastes having complex and variable matrix composition are specified. The FAAS methods of analysis provide determination of wastes in a wide range of gold concentration: in the solution for gold etching within the concentration range from 0.02 to 40 g/dm³, in the liquid phase of the technological mixture — from 0.1 to 30 g/dm³, in the solid phase of the technological mixture and in the gold-containing powder — from 3 to 80 wt. % with the relative error no more than ± 5 %. The gravimetric methods provide gold determination in the liquid phase of the technological mixture after gold reduction with hydrazine

hydrochloride within the range of gold concentration from 0.5 to 500.0 g/dm³ with the relative error no more than $\pm 1.3\%$. It is shown that the developed methods of analysis demonstrate good convergence of the results of analysis. The methods of analysis are certified by the Metrological Department of the enterprise and can be in a support technology of microelectronics production.

Keywords: solid and liquid gold-containing wastes; gold determination; atomic absorption analysis; gravimetric analysis.

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 наиболее сложны как объекты химического анализа на содержание золота, по двум причинам: из-за широкого диапазона содержаний золота, а также разнообразия химического и фазового состава.

Для определения с высокой точностью золота как основного вещества в твердых образцах и при его содержании свыше 1 мг/см³ в растворах целесообразно применять гравиметрический и титриметрический методы [7 – 9]. Более низкие концентрации золота определяют современными инструментальными методами, в частности, методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени (ПААС) и электротермической атомизацией, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой [4, 10], масс-спектрометрии с индуктивно-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 определение золота в природных и промышленных объектах самого разнообразного происхождения.

Из перечисленных методов анализа одним из наиболее экспрессных, селективных и имеющих хорошую воспроизводимость является метод ПААС, который позволяет определять золото в широком диапазоне концентраций. При анализе отходов с высоким содержанием золота для 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 ($KI + I_2$), технологической смеси, образующейся после очистки установки вакуумного

напыления раствором царской водки, и золотосодержащем порошке, полученном после переработки жидких отходов, — в литературе отсутствуют. Цель данной работы — адаптация известных подходов к определению золота методами ПААС и гравиметрии применительно к анализу отходов производства элементов микроэлектроники и разработка соответствующих методик.

Объекты исследования. При производстве элементов микроэлектроники золото попадает в отходы на стадиях 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 поверхностях элементов вакуумной камеры напылительной установки, с которых его удаляют раствором царской водки (концентрированный раствор азотной и соляной кислот в объемном соотношении 1:3): 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. По результатам ПААС максимальная массовая доля компонентов стали в отходах может достигать 38 %. Из них содержание основного компонента стали — железа — составляет до 27 %, меди — до 4 %, никеля — до 3 %, хрома — до 2 %, кремния — до 1 %, марганца — 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. Диапазон содержаний золота в жидкой фазе взвеси составляет от 0,15 до 28 г/дм³, в твердой фазе — от 3 до 78 %.

Часть жидких отходов подвергается переработке по технологии реагентной очистки электролитов, в результате которой образуется твердый золотосодержащий порошок (в основном $Au(OH)_3$ с примесями гидроксидов металлов с по-

верхности вакуумной камеры) с массовой долей золота до 80 %.

При жидкостном травлении деталей реагентом для травления, содержащим $270 \text{ г/дм}^3 \text{ KI}$ и $50 \text{ г/дм}^3 \text{ I}_2$, золото переходит в раствор в виде комплекса $\text{K[AuI}_2\text{]}$ [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 атомно-абсорбционного анализа

При разработке методик определения золота в отходах методом ПААС основное внимание уделяли подготовке проб к анализу и подбору условий атомизации проб. Для анализа использовали спектрофотометры Shimadzu моделей AA6200 и AA7000 с дейтериевой коррекцией фона. В качестве аналитической выбрали резонансную линию Au 242,8 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 содержанием Au ($10,00 \pm 0,03$) мг/см³ в 10 %-ном растворе HCl (High Purity Standards, 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 результатам 20 параллельных 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 исполь-

зовали 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 , затем озоляли и прокаливали. Получившуюся золу помещали в тефлоновый автоклав и проводили разложение царской водкой при 160°C в течение 4 ч. Раствор использовали для определения золота в твердой фазе.

Золотосодержащий порошок, полученный после переработки жидких технологических отходов, высушивали при 100°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 электронных лабораторных весах AUW-120D (Shimadzu, Япония), помещали в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяли при нагревании в 2 см^3 царской водки. Содержимое стакана количественно переносили в стеклянную мерную колбу на 50 см^3 и доводили объем раствора до метки деионированной водой. Полученный раствор использовали для определения золота в золотосодержащем порошке.

Как правило, при ПААС определении золота применяют пламя ацетилен — воздух [20]. Однако при использовании данного пламени для анализа проб технологической смеси и золотосодержащего порошка неизбежны влияния элементов матрицы на аналитический сигнал 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 ацетилена составляла $7,0 \text{ дм}^3/\text{мин}$, динитрооксида — $11 \text{ дм}^3/\text{мин}$, 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 атомарного состояния, образуя небольшие многоатомные частицы свободного металла, имеющего высокую температуру кипения (выше 2500°C). Такие частицы 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 его более полного испарения и атомизации в анализируемые и градуировочные растворы добавили испаряющую добавку — сульфат на-

трия [16, 17]. На примере анализа производственной пробы показано, что относительное среднеквадратическое 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 кипения и, по-видимому, как и в случае других благородных металлов (Rh, Pd, Ir, Pt), способствует разделению атомов золота в испаряемой частице аэрозоля, тем самым не позволяя им образовывать трудноиспаряемые металлические кластеры. Это облегчает процесс испарения и приводит к получению более воспроизводимых результатов.

Кроме того, было обнаружено, что при распылении растворов, содержащих золото, происходит его накопление 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 с добавлением 2 мг/см³ сульфата натрия и раствора царской водки из расчета 2,5 % об. Систематическую погрешность, обусловленную влиянием компонентов матрицы анализируемых растворов отходов взвеси и золотосодержащего порошка, оценивали методом «введено – найдено» при анализе трех искусственных смесей, 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 (табл. 1). Из таблицы видно, что расхождение между результатами анализа и содержанием золота в искусственных смесях незначимо, что указывает на отсутствие влияния компонентов матрицы анализируемых растворов отходов взвеси и золотосодержащего порошка на результаты атомно-абсорбционного определения золота в пламени ацетилен-динитрооксид.

Пробы технологической смеси и золотосодержащего порошка готовили для анализа путем разбавления полученных растворов деионированной водой с одновременным введением 2 мг/см³ сульфата натрия и раствора царской водки из расчета 2,5 % об.

Нулевое значение атомно-абсорбционного сигнала (AUTOZERO) устанавливали по деионированной воде. Для учета 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 характеристика хорошо аппроксимируется уравнением линейной регрессии ($R^2 \geq 0,9992$).

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 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 содержанием золота от 0,02 до 40 г/дм³ анализировали после соответствующего разбавления деионированной водой и добавления концентрированной H₂SO₄. При разбавлении проб 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 пробы разбавляли исходным реагентом для травления, предварительно разбавленным деионированной водой. Для создания оптимальных условий атомизации золота при его содержании, соответствующем нижнему диапазону градуировочной зависимости, в пробы и градуировочные растворы добавляли концентрированную H₂SO₄ для образования в частицах аэрозоля сульфата калия [16]: при разбавлении проб до 200-кратного — из расчета 0,004 см³ на 1 см³ пробы, при большем разбавлении — 0,002 см³ на 1 см³ пробы.

Таблица 1. Результаты определения золота методом ПААС в искусственных смесях ($n = 5$; $P = 0,95$)

Искусственная смесь	Содержание золота, мкг/см ³		t -критерий	
	Введено	Найдено ($\bar{x} \pm S$)	расч.	табл. [19]
1	10	10,1 $\pm$ 0,2	1,12	2,78
2	15	15,0 $\pm$ 0,1	0,00	
	20	19,9 $\pm$ 0,3	0,75	

Для атомизации растворов применяли пламя ацетилен – воздух и горелку с длиной щели 97 мм. Скорость потока ацетилена составляла 1,8 дм³/мин, воздуха — 8 дм³/мин. Градуировочные растворы готовили введением золота из образца сравнения в разбавленный раствор реагента для травления с добавлением концентрированной H₂SO₄. Концентрация Au в градуировочных растворах составляла 2, 4, 6, 8 и 10 мкг/см³.

Градуировочная характеристика аппроксимируется квадратичной зависимостью ($R^2 \geq 0,998$).

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 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. За основу взят широко известный способ гравиметрического определения золота его восстановлением гидрохлоридом гидразина [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 включает восстановление золотохлористоводородной кислоты до элементарного зо-

лота по реакции $4\text{H}[\text{AuCl}_4] + 3\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl} \rightarrow 4\text{Au}$ (коллоид) + $3\text{N}_2\uparrow + 19\text{HCl}$ [14], фильтрование, прокаливание при 900 °С для удаления побочных органических соединений, доведение восстановленного золота до компактного состояния и взвешивание.

Методика [8] не позволяет анализировать жидкую фазу технологической смеси, в которой присутствуют значительные количества кислот и примесных элементов. Изучили условия выделения золота из проб жидкой фазы отходов сложного состава, влияющие на результат анализа факторы и оценили метрологические характеристики предложенной методики.

Разработанная методика позволяет определять золото в жидкой фазе технологической смеси в диапазоне содержаний от 0,5 до 500,0 г/дм³ при его массе в анализируемом объеме (аликвоте) от 0,04 до 0,06 г и от 0,09 до 0,11 г. При выполнении анализа объем отбираемой аликвоты жидкой фазы технологической смеси выбирали таким образом, чтобы определяемая масса золота попадала в указанные диапазоны. Для создания восстановительной среды сначала из пробы путем упаривания с дистиллированной водой удаляли азотную кислоту, затем к остатку прибавляли раствор дигидрохлорида гидразина квалификации ч (ГОСТ 22159) с концентрацией 50 г/дм³ и выдерживали на водяной бане при температуре 90 °С до полной коагуляции осадка и осветления раствора над осадком. Осадок отфильтровывали через обеззоленный фильтр «синяя лента» (ТУ 6-09-1678 или ТУ 2642-001-13927158) и промывали горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции. Фильтр с осадком помещали в фарфоровый тигель, озолняли и прокаливали

Таблица 2. Метрологические характеристики методик определения золота в отходах производства микроэлектроники методом ПААС ($n = 3$; $P = 0,95$)

Характеристика		Объект анализа			
		Отходы раствора для травления	Жидкая фаза технологической смеси	Твердая фаза технологической смеси	Золото-содержащий порошок
Диапазон определяемых содержаний золота,	г/дм ³	0,02 – 40	0,1 – 30	—	—
	%	—	—	3 – 80	3 – 80
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения, S_r^B		0,020	0,029	0,029	0,029
Границы относительной случайной погрешности, δ_e , %		±2,3	±3,4	±3,4	±3,4
Границы относительной неисключенной систематической погрешности*, δ_θ , %		±4,2	±2,0	±2,0	±2,0
Границы относительной суммарной погрешности, δ , %		±5,0	±3,9	±3,9	±3,9

* Установлены расчетно-экспериментальным методом в соответствии с РМГ 61–2010 [18] и включают в себя погрешность установления градуировочной зависимости, погрешность образца сравнения, погрешность приготовления растворов для получения градуировочной зависимости, погрешность приготовления рабочих растворов проб.

при температуре 900 °С в течение 3 ч, а после охлаждения взвешивали.

В процессе разработки методики оценили вклад в погрешность результата анализа таких факторов, как холостой опыт, полнота осаждения золота, потери в процессе промывания осадка и влияние матричных компонентов.

Результат холостого опыта зависит от зольности фильтров и чистоты применяемых реактивов. Согласно паспортным данным для обеззолённых фильтров «синяя лента» диаметром 9 см зольность колеблется от 0,00022 до 0,00070 г на один фильтр. Поскольку при анализе золотосодержащих проб количество пробы часто ограничено, возникает необходимость проводить измерения в нижнем диапазоне масс золота в аликвоте. В этом случае результат холостого опыта может внести значимый вклад в результат гравиметрического определения золота. Для оценки этого вклада фильтры диаметром 9 см в состоянии поставки провели через все стадии анализа (пропускание через фильтр раствора смеси соляной и азотной кислот, воды, раствора гидрохлорида гидразина, промывание 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. 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» оценили полноту восстановления и осаждения золота из раствора, а также возможные потери золота в процессе фильтрования, промывания 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 определяли золото в

фильтрате методом ПААС. При чувствительности 0,5 мкг/см³ золото в фильтрате не обнаружено, т.е. полнота восстановления и осаждения золота такова, что потери могут составить не более 0,018 %.

Для изучения влияния примесей металлов, входящих в состав нержавеющей стали, на результаты определения золота гравиметрическим методом были составлены искусственные смеси 1 и 2 с массовым соотношением компонентов Au:Fe:Cr:Cu:Ni 1,00:1,00:0,06:0,14:0,10 и 1,00:0,01:0,006:0,014:0,01 соответственно. Искусственные смеси готовили из золотой фольги с массовой долей золота не менее 99,9 % и образцов сравнения — растворов ионов металлов с аттестованными значениями концентрации (High Purity Standards, США). В табл. 3 представлены результаты определения золота в чистых растворах и искусственных смесях (все растворы в царской водке).

Из табл. 3 видно, что во всех трех случаях 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. Методом ПААС определили примеси в золоте из искусственной смеси 2 после прокаливания (как в корольке, так и в мелких частицах темно-коричневого цвета). Результаты представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что несмотря на высокое содержание металлов в искусственной смеси их количество как в корольке, так и в частицах темно-коричневого цвета незначительно и значимо не влияет на результаты анализа.

Метрологические характеристики методики определения золота для двух диапазонов его содержания в аликвоте приведены в табл. 5.

Относительную систематическую составляющую погрешности результата анализа $\delta\theta$, которая зависит от погрешности измерения массы зо-

Таблица 3. Результаты определения золота в чистых растворах и искусственных смесях ($n = 3$; $P = 0,95$)

Номер раствора	Введено Au, мг	Найдено Au, мг		t -критерий	
		в чистом растворе	в искусственной смеси	расч.	табл.
1	42,00	$41,9 \pm 0,2$	$42,2 \pm 0,3$	1,47	4,3
2	51,60	$51,6 \pm 0,1$	$51,6 \pm 0,1$	0	
3	47,20	$47,1 \pm 0,1$	$47,3 \pm 0,2$	1,53	

Таблица 4. Результаты атомно-абсорбционного определения металлов в золоте, восстановленном из раствора искусственной смеси 2, после прокаливания

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

Таблица 5. Метрологические характеристики методики определения золота в жидкой фазе отходов производства микроэлектроники гравиметрическим методом ($n = 3$; $P = 0,95$)

Метрологическая характеристика	Масса золота в анализируемом объеме (аликвоте раствора), г	
	0,04 – 0,06	0,09 – 0,11
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения, S_r^p	0,0071	0,0042
Границы относительной случайной погрешности, $\delta\epsilon$, %	±0,83	±0,49
Границы относительной неисключенной систематической погрешности, $\delta\theta$, %	± $\delta\theta$	± $\delta\theta$
Границы относительной суммарной погрешности, δ , %	± $\sqrt{0,83^2 + \delta\theta^2}$	± $\sqrt{0,49^2 + \delta\theta^2}$

Таблица 6. Результаты определения золота (г/дм³) в образцах жидкой фазы технологической смеси ($n = 3$; $P = 0,95$)

Номер образца жидкой фазы технологической смеси	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

лота и объема аликвоты раствора, рассчитывают по формуле

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

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 методами гравиметрии и ПААС, полученные по разработанным методикам.

Видно, что результаты, полученные двумя методами, имеют хорошую сходимость, и 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.

Таким образом разработаны методики определения золота в отходах производства элементов микроэлектроники методами ПААС и гравиметрии. Применение атомно-абсорбционных методик позволяет анализировать отходы, имеющие сложную матрицу переменного состава, и определять золото в широком диапазоне содержаний: 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 золото-содержащем порошке, полученном после переработки жидких отходов, — в диапазоне от 3 до 80 % с δ не более ±4 %. Гравиметрическая методика позволяет определять золото в жидкой фазе технологической смеси после его осаждения гидроксидом гидразина 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 том числе, для сопровождения технологии производства элементов микроэлектроники.

ЛИТЕРАТУРА

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) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 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 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 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 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 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 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 10. С. 5 – 7.
6. **Гоганов А. Д., Иванов О. А., Плотноков Р. И. и др.** Применение рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора БРА-18 для определения золота в рудах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 10. С. 16 – 19.
7. **Бусев А. И., Иванов В. М.** Аналитическая химия элементов. Золото. — М.: Наука, 1973. — 264 с.
8. ГОСТ 27973.0–88. Золото. Общие требования к методам анализа. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. — 3 с.
9. ГОСТ 12563.1–82. Сплавы золотопалладиевые. Метод определения золота. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1984. — 3 с.
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 микрофона и нейтронного генератора / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 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. — 480 с.
15. **Мальшев В. М., Румянцев Д. В.** Золото. — М.: Металлургия, 1979. — 288 с.
16. **Пушпшев А. А.** Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009. — 784 с.
17. Пат. 2464546 С1 РФ, МПК51 G 01 N 21/31, G 01 N 21/72, G 01 J 3/42, C 01 G 7/00. Способ определения золота в отходах производства элементов электронной техники / Усенко С. И.; заявитель и патентообладатель ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». — № 2011132691/04; заявл. 03.08.2011; опублик. 20.10.2012, бюл. № 29.
18. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2013. — 58 с.
19. **Чарыков А. К.** Математическая обработка результатов химического анализа. — Л.: Химия, 1984. — 168 с.
20. **Прайс В.** Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. — М.: Мир, 1976. — 355 с.
21. **Шарло Г.** Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. — М.: Химия, 1969. — 1203 с.

REFERENCES

1. **Zhitenko L. P.** State of the Art and Problems in Determining High Gold Contents in Alloys and Articles (Review) / Inorg. Mater. 2013. Vol. 49. N 14. P. 1294 – 1302.
2. **Doronina M. S., Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B.** Combined Methods of Analysis of Metal-Containing Raw Material (Review) / Inorg. Mater. 2017. Vol. 53. N 14. P. 1411 – 1417.
3. **Ostapchuk I. S., Kuznetsov A. P., Korotkov V. A.** Determination of Platinum, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Gold and Silver in the Concentrates of Platinum Group Metals of Different Grades (KP-1, KP-2, OK, and KPP) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 10. P. 17 – 20 [in Russian].
4. **Korda T. M., Demidova M. G., Guskova E. A.** Determination of Platinum Group Metals and Gold in Carbon-Containing Geological Objects / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 5. P. 7 – 10 [in Russian].
5. **Turkin A. A., Chizhov A. S., Seregina I. F., et al.** Determination of Gold and Antimony in Advanced Materials Based on Tin Dioxide Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / Inorg. Mater. 2015. Vol. 51. N 14. P. 1420 – 1422.
6. **Goganov A. D., Ivanov O. A., Plotnikov R. I., et al.** The Use of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analyzer BRA-18 for Gold Determination in Ores / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 10. P. 16 – 19 [in Russian].
7. **Busev A. I., Ivanov V. M.** Analytical chemistry of elements. Gold. — Moscow: Nauka, 1973. — 264 p. [in Russian].
8. RF State Standard GOST 27973.0–88. Gold. General requirements for methods of analysis. — Moscow: Izd. Standartov, 1999. — 3 p. [in Russian].
9. RF Stat Standard GOST 12563.1–82. Gold-palladium alloys. Method for the determination of gold. — Moscow: Izd. Standartov, 1984. — 3 p. [in Russian].
10. **Kuzmin N. M., Kubrakova I. V., Puhovskaya V. M., Kudinova T. F.** Rapid Determination of Noble Metals in Some Ores, Their Processing Products, and Catalysts by Atomic Absorption and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry / Zh. Anal. Khimii. 1994. Vol. 49. N 2. P. 199 – 208 [in Russian].
11. **Simakov V. A., Isaev V. E.** X-Ray Spectral Determination of Gold in Geological Samples after Its Concentration by Low-Temperature Fire Assay / Inorg. Mater. 2016. Vol. 52. N 14. P. 1440 – 1443.
12. **Andreev A. V., Firsov V. I., Cipenyuk Yu. M.** Neutron Activation Analysis of Geological Samples Using Microtron and the Neutron Generator / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 5. P. 19 – 23 [in Russian].
13. **Gur'eva R. F., Savvin S. B.** Spectrophotometric Methods for Determining Noble Metals / J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. N 11. P. 980 – 996.
14. **Lidin R. A., Molochko V. A., Andreeva L. L.** Chemical properties of inorganic substances. — Moscow: Khimiya, 2000. — 480 p. [in Russian].
15. **Malyshev V. M., Rumyantsev D. V.** Gold. — Moscow: Metallurgiya, 1979. — 288 p. [in Russian].
16. **Pupyshev A. A.** Atomic absorption spectral analysis. — Moscow: Technosfera, 2009. — 784 p. [in Russian].
17. RF Pat. 2464546, MPK51 G 01 N 21/31, G 01 N 21/72, G 01 J 3/42, C 01 G 7/00. Method for the determination of gold in the waste products of electronic equipment / Usenko S. I. N 2011132691/04; publ. 20.10.2012 [in Russian].
18. RMG 61–2010. State System for ensuring the uniformity of Measurement. Accuracy, trueness and precision of the Methods of quantitative chemical analysis. The methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2013. — 58 p. [in Russian].
19. **Charykov A. K.** Mathematical processing of the results of chemical analysis. — Leningrad: Khimiya, 1984. — 168 p. [in Russian].
20. **Price W. J.** Analytical atomic absorption spectrometry. — London – New York: Heyden, 1972. — 239 p.
21. **Sharlo G.** Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds. Part 2. — Moscow: Khimiya, 1969. — 1203 p. [in Russian].