

УДК 543:54-483

Проблемы анализа высокочистых летучих агрессивных веществ

В. А. Крылов

ВАЛЕНТИН АЛЕКСЕЕВИЧ КРЫЛОВ — доктор химических наук, заведующий кафедрой аналитической химии Химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, заведующий лабораторией аналитической химии высокочистых веществ Института химии высокочистых веществ РАН. Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, аналитическая химия объектов окружающей среды.

603950 Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23, Химический факультет Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

*603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49, Институт химии высокочистых веществ РАН,
E-mail krylov@ihps.nnov.ru*

Проблемы аналитической химии агрессивных веществ наиболее полно раскрываются в анализе веществ высокой степени чистоты. С особыми трудностями сопряжен контроль чистоты летучих веществ, необходимость проведения которого обусловлена спецификой применения этих веществ. Летучие неорганические гидриды, хлориды и металлоорганические соединения высокой чистоты широко используются в производстве полупроводников, в микроэлектронике и волоконной оптике. Установление чистоты летучих агрессивных веществ даже на уровне 10^{-4} % (масс.) представляет крайне сложную задачу и требует применения наиболее надежных аналитических методов [1]. В настоящее время существует необходимость получения этих соединений с концентрацией примесей 10^{-7} — 10^{-12} % (масс.). Анализ химически активных веществ на уровне столь малых концентраций практически не разработан и требует дальнейших исследований. Некоторые вопросы анализа этих веществ рассматриваются в обзорах [1—8]. В данном сообщении рассмотрены основные проблемы анализа летучих агрессивных веществ и обсуждаются пути их решения.

Основные проблемы анализа высокочистых летучих агрессивных веществ связаны прежде всего с их химическими свойствами, малой концентрацией примесей и могут быть сведены к ряду задач, главные из которых: 1) обеспечение представительного пробоотбора; 2) выбор химически инертных конструкционных и вспомогательных материалов для создания аналитического оборудования; 3) подбор высокочувствительных методов анализа; 4) учет нестабильности контролируемых веществ и определяемых в них примесей в процессе анализа; 5) идентификация действительных загрязнений и установление ложных примесей; 6) контроль правильности анализа.

Важным моментом в разработке методик высокочувствительного анализа летучих веществ является классификация содержащихся в них примесей. Предложено разделять примеси на две формы в зависимости от их растворимости в основном веществе: молекулярно-растворенные вещества и взвешенные части-

цы [9]. Такое разделение имеет принципиальный характер, так как каждая из этих форм определяет свой подход к пробоотбору, выбору метода концентрирования, к аналитическому окончанию. Остановимся подробнее на особенностях определения отдельных групп примесей.

Элементный анализ рассматриваемых веществ чаще всего проводится методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии, реже используются более дорогостоящие методы нейтронно-активационного анализа и масс-спектрометрии [4, 6].

Наиболее низкие пределы обнаружения труднолетучих примесей в составе анализируемых веществ достигнуты с применением предварительного концентрирования [6]. Для этой цели были исследованы методы дистилляции, экстракции, ионного обмена, фильтрации, соосаждения, адсорбции и их комбинации. Со временем выяснилось, что чистота реагентов, используемых для пробоподготовки агрессивных объектов, ниже чистоты самих анализируемых веществ. Поэтому рациональным оказался переход на безреагентный метод концентрирования — дистилляцию.

Исследование влияния различных факторов на эффективность дистилляционного концентрирования показало, что наиболее важным параметром является скорость дистилляции. Для эффективного концентрирования взвешенных частиц и труднолетучих соединений металлов скорость перегонки не должна превышать $3 \cdot 10^{-4}$ г·см⁻²·с⁻¹. В этом случае степень извлечения примесей составляет не менее 90—98 %, а коэффициент концентрирования их не ниже $(1-3) \cdot 10^3$. Проведен ряд работ по поиску химически стойких конструкционных материалов для изготовления аппаратуры для концентрирования. Согласно [10] контакт некоторых хлоридов с нержавеющей сталью ведет к появлению металлосодержащих взвешенных частиц. При этом концентрация железа, никеля, хрома и кальция в анализируемом объекте может повышаться до 10^{-4} % (масс.). Более стойкими материалами являются высокочистые кварцевое и боросиликатное стекла.

Однако даже в случае высокочистого кварцевого стекла скорость поступления металлов, например, в хлоридсодержащий анализируемый образец может составлять 10^{-8} — 10^{-10} г·м⁻²·ч⁻¹ [11], что затрудняет определение примесей на уровне 10^{-9} — 10^{-11} % (масс.).

Достигнутые пределы обнаружения металлов в хлоридах, гидридах и металлоорганических веществах при концентрировании примесей из пробы массой 10—800 г составляют 10^{-6} — 10^{-11} % (масс.).

Наиболее ответственной задачей в создании аналитических методик является выбор высокочувствительного метода анализа. В последние пятнадцать лет в аналитической практике получил развитие метод, использующий индуктивно связанную плазму для возбуждения и ионизации примесей, с атомно-эмиссионной и масс-спектрометрической регистрацией сигнала [12—15]. Наибольшие успехи были достигнуты при определении малораспространенных элементов [13]. В частности, этот метод был использован для определения мышьяка и иода в силане. При этом силан для уменьшения разложения разбавляли 5—6-кратным избытком водорода и хлористого водорода. Прямое определение мышьяка и иода в силане методом воздействия индуктивно связанной плазмой с последующим спектрометрическим измерением позволило достигнуть уровня $(5—6) \cdot 10^{-8}$ % (масс.) [13]. Это значение для мышьяка и иода остается до настоящего времени рекордным.

Рассмотренные методы позволяют определять суммарное содержание труднолетучих примесей и взвешенных частиц. Отдельную проблему составляет определение взвешенных частиц (их содержание в высокочистых веществах редко превышает 10^{-6} — 10^{-7} % масс.). Чаще всего взвешенные частицы в агрессивных летучих веществах определяют методом лазерной ультрамикроскопии. При этом регистрируется рассеянный частицами свет. Минимально определяемый размер частиц составляет 0,2—0,04 мкм [4, 16, 17]. Более чувствительный метод ядер конденсации, основанный на выделении примесей на частицах пересыщенного пара, позволяет обнаруживать частицы в гидридах и хлоридах размером до 0,003 мкм [4, 18].

Надежное определение взвешенных частиц в пробе осложняется тем, что дополнительное их количество может образовываться из конструкционных материалов при хранении образцов или за счет химического взаимодействия анализируемых веществ со следами воды и кислорода. Так, в [19] показано, что примесь воды в силане и дисилане при концентрации более $3 \cdot 10^{-6}$ % (мол.) вызывает образование субмикронных частиц состава SiO_x (x = 1,2). Другим фактором, влияющим на правильность результатов определения твердых частиц, могут быть парогазовые пузырьки. Методом лазерной ультрамикроскопии парогазовые пузырьки воспринимаются как твердые частицы аналогичных размеров. Для устранения данного влияния предложено осуществлять многократное вакуумирование образца для удаления растворенных газов.

Что касается молекулярных примесей, то самым распространенным методом их определения в аналитической практике остается газовая хроматография. В настоящее время существуют высокочувствительные детекторы и хроматографические колонки, обладающие высокой разделительной способностью. Возможность газохроматографического анализа особенно

возросли после разработки капиллярных колонок из высокочистого кварцевого стекла [2], которые позволяют определять большое число примесей лабильных веществ, не установленных ранее при хроматографировании с насадочными колонками [5, 20]. Наиболее сложная проблема газохроматографического определения примесей — элюирование на размытом тыле полосы основного вещества — решается посредством «эффекта растворителя» [21].

При газохроматографическом анализе летучих агрессивных веществ возникают дополнительные трудности, обусловленные их химической активностью и летучестью. Чтобы исключить возможность химического взаимодействия, требуется глубокая осушка газа-носителя и удаление следов кислорода. Содержание влаги в газе-носителе не должно превышать $1 \cdot 10^{-5}$ % (мол.), а кислорода — $1 \cdot 10^{-6}$ % (мол.). Надежное введение проб летучих веществ в хроматографическую колонку достигается с помощью вакуумной системы дозирования, снабженной бесшланговыми кранами со специальными вакуумными шлюзами [22]. Фторопласт, часто используемый для изготовления систем пробоотбора и дозирования, в данном случае применять нельзя из-за его газопроницаемости и способности обменивать фтор на хлор. Установлено, что газопроницаемость фторопластовых штоков бесшланговых кранов ведет к более чем стократному завышению результатов газохроматографического определения азота и кислорода на уровне 10^{-5} — 10^{-6} % (мол.) [4]. В случае анализа образцов силана возможно образование трихлорфторсилана при контакте с фторопластовыми штоками бесшланговых кранов, что не позволяет получать достоверные результаты на уровне 10^{-4} — 10^{-5} % (мол.) [5].

Вместе с тем способность рассматриваемых веществ реагировать с самыми различными веществами может быть использована для удаления матричных компонентов в варианте реакционной газовой хроматографии. Для этой цели часть хроматографической колонки заполняют реагентом, селективно взаимодействующим с основным компонентом и удаляющим его из анализируемой пробы. Так, в случае анализа гидридов в качестве поглотителя предлагаются гидроксид калия, молекулярные сита, нитрат серебра, сульфат висмута, а для анализа хлоридов — карбонат натрия, гидроксид и гидрофторид калия, а также различные органические комплексобразователи. Иногда хлориды и металлоорганические соединения подвергают разложению водой, а примеси экстрагируют органическим реагентом [2, 8]. Последующая регистрация примесей электронно-захватным, пламенно-фотометрическим, пламенно-ионизационным, гелиевым и фотоионизационным детекторами позволяет определить органические соединения, постоянные газы и летучие неорганические вещества на уровне 10^{-5} — 10^{-8} % (мол.) [2, 4, 8].

Трудности высокочувствительного определения воды газохроматографическим методом связаны с ее высокой полярностью и, как следствие, способностью сорбироваться на развитой поверхности хроматографической аппаратуры и сорбентов. Для решения этой проблемы предложено предварительно переводить воду в более инертные формы — ацетилен [23, 24] и метан [24]. В этом случае предел обнаружения воды достигает $5 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-6}$ % (мол.).

Наибольшее применение для количественного определения воды нашли спектральные методы: ИК-спектроскопия и микроволновая спектроскопия [25—29]. При использовании традиционных ИК-спектрофотометров с тепловым источником излучения анализ проводится в жидкой фазе. Достигнутый предел обнаружения в тетрахлоридах кремния и германия воды и продуктов гидролиза составил $1 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-6}$ % (мол.). В отношении материалов для изготовления кювет и оптических окон в аппаратуре, применяемой при анализе воды, можно сказать следующее. Фторопласт не может применяться из-за проницаемости его водой. Наиболее подходящим материалом кювет является нержавеющей сталь. В качестве оптических окон лучше всего использовать хлорид серебра или сульфид мышьяка; флюорит и хлорид натрия имеют меньшую прозрачность, что приводит к сокращению числа определяемых примесей.

Есть сообщения об использовании ИК-спектрофотометров высокого разрешения, функционирующих на основе перестраиваемых диодных лазеров. Эти приборы допускают применение источников излучения со спектральной яркостью до 10^{-5} Вт/(см²·ср·Гц), что на восемь порядков больше, чем для тепловых источников излучения [28]. Метод диодно-лазерной ИК-спектроскопии при давлении 1—10 мм рт. ст. при анализе летучих веществ в паровой фазе позволяет достигнуть разрешения 10^{-3} ·см⁻¹. Предел обнаружения воды в германоводороде, селеноводороде и аммиаке снижается до $6 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-7}$ % (мол.).

Широкие возможности получил метод субмиллиметровой спектроскопии после разработки перестраиваемого генератора монохроматического излучения — лампы обратной волны. Для снижения предела обнаружения воды в хлоридах до $9 \cdot 10^{-7}$ % (мол.) предложено использовать аналитическую ячейку в качестве резонатора [29]. Отмечается, что поправка контрольного опыта значительно уменьшается в случае продолжительного пропускания образца газа через измерительную ячейку.

Значительный прогресс достигнут в масс-спектрометрическом определении воды. На уровне развития этого метода в 70—80-х годах предел обнаружения воды был не лучше $1 \cdot 10^{-4}$ % (мол.). Установлено, что он лимитируется сорбционно-десорбционными процессами в ионном источнике и газовых коммуникациях прибора. Использование в масс-спектрометрическом анализе двухкамерного ионного источника с ионизацией при атмосферном давлении [30] позволило резко понизить вклад фона примесей в аналитический сигнал и избежать выделения твердых осадков кремния (при анализе силанов) в ионном источнике. Предел обнаружения воды составил $5 \cdot 10^{-10}$ % (мол.).

Для идентификации примесей эффективен хромато-масс-спектрометрический метод [31—33]. В случае идентификации соединений, масс-спектры которых отсутствуют в литературе, используется прием, позволяющий восстановить состав и структуру веществ по осколочным ионам, образующимся в результате диссоциативной ионизации определяемых примесей. Хромато-масс-спектрометрическим методом идентифицировано около 50 примесей органической природы в хлоридах и металлоорганических соединениях. Пределы обнаружения при анализе силана, тетрагидридов кремния, германия и олова и некоторых эле-

ментоорганических соединений составили $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ % [31, 34].

Разработан метод, позволяющий установить принадлежность обнаруженных примесей к анализируемому образцу или к продуктам химических реакций, протекание которых возможно в ходе химического анализа, причем можно обнаружить химическое превращение как примеси, так и основного вещества [4]. Метод основан на сравнении экспериментальных данных по равновесию жидкость-пар с табличными значениями. Статистически незначимые различия табличного значения коэффициента разделения и экспериментальной величины подтверждают правильность отнесенной найденной примеси к содержащейся в образце. Такой подход позволил, например, установить образование некоторых органических веществ на уровне 10^{-2} % (масс.) в ходе анализа диэтилтеллура [4].

Трудности анализа летучих веществ, помимо влияния фактора летучести, связаны еще с тем, что эти вещества представляют собой двухфазные системы, состоящие из пара и жидкости. Примеси распределяются между этими фазами, поэтому неизбежно, из какой фазы производится отбор пробы. Пробоотбор из паровой фазы более удобен, но если величина коэффициента распределения велика, систематическая погрешность может достигать сотен процентов [4]. Для уменьшения погрешности анализа рационально проводить отбор пробы из жидкости. Но даже в случае умеренных значений коэффициента распределения погрешность может превышать 20 %. Полностью устранить погрешность пробоотбора можно путем перевода вещества испарением в однофазную пробу, в противном случае при расчете концентрации должно приниматься во внимание распределение примесей между фазами [4].

Как видно из вышеизложенного, существует множество факторов, приводящих к статистически значимому различию между результатом анализа и действительным содержанием примесей. Поэтому проблема контроля правильности результатов анализа высокочистых агрессивных веществ особенно существенна. В рамках разработанных методик правильность контролируется методами добавок и варьирования навески образца. К сожалению, инструментальная систематическая погрешность определения остается неустановленной, поскольку при выполнении методики и при контроле правильности используются одни и те же средства измерения. Эта погрешность анализа может быть оценена из уравнения, связывающего определяемую концентрацию с другими параметрами методики.

Внешний контроль является наиболее надежным методом установления правильности определения, только этот метод позволяет выявить несовпадение модели анализа и реального процесса. Для оценки правильности результатов анализа удобно использовать стандартные образцы состава. К сожалению, в настоящее время сертифицированные стандартные образцы с низким содержанием примесей производятся только для анализа постоянных газов. Кроме того, маловероятно, что промышленно производимые стандартные образцы смогут удовлетворить потребности самых передовых методов анализа. В последние 15—20 лет для контроля правильности анализа стали применять межлабораторный эксперимент [35, 36].

Показано, что основной причиной расхождения является неадекватность образцов сравнения.

В табл. 1—3 приведены достигнутые значения предела обнаружения примесей в летучих неорганических гидридах В, Si, Ge, Sn, N, P, As, Sb, S, Se, Te, хлоридах В, С, Si, Ge, Sn, P, As и металлоорганических соединениях Zn, Cd, Al, Ga, Si, Sn, Te. Как видно, современные физические и физико-химические методы анализа дают весьма хорошие результаты — значения предела обнаружения примесей составляют 10^{-5} — 10^{-10} % (масс.). Вместе с тем, некоторые проблемы высокочувствительного анализа остаются нерешенными. В первую очередь это касается определения серы, кремния, фосфора и бора. В этом отношении наибольшие

перспективы видятся в дальнейшем развитии сочетания метода индуктивно связанной плазмы с атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическим окончанием. Остается также нерешенной проблема градуировки по примесям металлов, не образующих летучих соединений, что необходимо для прямого определения примесей.

Развитие анализа металлоорганических соединений несколько отстает от аналитической химии гидридов и хлоридов. Причиной является неустойчивость этого класса веществ, приводящая к образованию большого числа органических веществ-загрязнителей как при хранении образцов исходных соединений, так и в процессе их анализа. Провести границу между загрязнителем и про-

Таблица 1

Значения предела обнаружения $C_{мин}$ примесей в высокочистых летучих хлоридах

Примесь	Метод анализа	$C_{мин}$, % (масс.)
Al, Fe, Mg, Cd, Bi, Ca, Sb, Ag, Co, Cr, Cu, Mn, Zn, Na, Ni, Sn, Pb, Mo, Ti	Атомно-эмиссионный	$3 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-10}$
Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Co, Zn	Атомно-абсорбционный	$2 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-10}$
Cu, Zn, Mn, Fe, Sb, Cr, Ni, Co, Hg, In, Au, Br, Ga, As, Na, Mg, Sn, Ti, V, Te, Zn, Al	Нейтронно-активационный	$1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-11}$
Хлориды В, As, Si, Sn, P, Sb, Ge, Ga	Масс-спектрометрический	$5 \cdot 10^{-1}$ — $6 \cdot 10^{-6}$
H ₂ O, оксихлориды, SiHCl ₃ , COCl ₂ , HCl, CO ₂ , CS ₂ , SO ₂ Cl ₂ , органические вещества	ИК-спектроскопия	$1 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-6}$
BCl ₃	Диодно-лазерная ИК-спектроскопия	$3 \cdot 10^{-6}$
Органические вещества, SiHCl ₃ , RSiCl ₃ , COCl ₂ , HCl, SiCl ₄ , SiFCl ₃ , PCl ₃ , оксихлориды	Газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-8}$
O ₂ , N ₂ , Ar	Газовая хроматография	$2 \cdot 10^{-7}$ — $4 \cdot 10^{-8}$
H ₂ O, HCl	Субмиллиметровая спектроскопия	$1 \cdot 10^{-6}$ — $9 \cdot 10^{-7}$
Взвешенные частицы	Ультрамикроскопия	0,5—0,003 мкм

Таблица 2

Значения предела обнаружения $C_{мин}$ примесей в высокочистых летучих гидридах

Примесь	Метод анализа	$C_{мин}$, % (масс.)
Al, Ba, Cu, Mg, Fe, Co, Mn, In, Ag, Cd, Ca, Cr, Cd, Zn, Na, Ni, Ti, Pb, Mo, V, Bi	Атомно-эмиссионный	$6 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-10}$
Al, As, В, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mo, Ni, P, Na, K	Атомно-абсорбционный	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-8}$
B ₂ H ₆ , SiH ₄ , SnH ₄ , H ₂ S, H ₂ Se, PH ₃ , H ₂ Te, SbH ₃ , AsH ₃ , GeH ₄ , O ₂ , CO ₂ , N ₂ , органические вещества	Масс-спектрометрия	$1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-6}$
As, I, Al, Mn, Ni, Cu, Zn	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	$5 \cdot 10^{-8}$ — $6 \cdot 10^{-10}$
As, P, Ni, Mo, Cr, Co, В, Al, Ca, Cu, Fe, Mg, K, Na, S	Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой	$8 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-6}$
B ₂ H ₆ , SiH ₄ , PH ₃ , AsH ₃ , GeH ₄ , H ₂ S, O ₂ , H ₂ , N ₂ , Ar, CO ₂ , органические вещества	Газовая хроматография	$2 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-7}$
F, Cl	Ионообменная хроматография	$1 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-6}$
CH ₄ , RSiH ₃ , Si ₂ H ₆ , Si ₂ H ₆ O, AsH ₃ , PH ₃ , H ₂ S, O ₂ , Ar, N ₂	Хромато-масс-спектрометрия	$7 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-7}$
H ₂ O	Масс-спектрометрия с ионным источником при атмосферном давлении	$5 \cdot 10^{-10}$
H ₂ O, PH ₃ , HCN, H ₂ S, N ₂ O	Субмиллиметровая спектроскопия	$2 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-6}$
H ₂ O	Газовая хроматография	$5 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-6}$
H ₂ O, PH ₃	Диодно-лазерная ИК-спектроскопия	$6 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-7}$
H ₂ O	Кулонометрия	$1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-5}$
Взвешенные частицы	Ультрамикроскопия	0,06—0,05 мкм

Таблица 3

Значения предела обнаружения $C_{\text{мин}}$ примесей в высокочистых летучих металлоорганических соединениях

Примесь	Метод анализа	$C_{\text{мин}}$, % (масс.)
Al, Pb, Zn, Cd, In, Ge, Sn, Bi, Ga	Атомно-эмиссионный	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$
Cu, Mg, Fe, Co, Ti, Mn, Ag, Ca, Na, K, Mg, Ni, Cr, Mo, V, W	Атомно-эмиссионный с концентрированием	$4 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-10}$
Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Ni, V, Zn, Si	Атомно-абсорбционный	$5 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-6}$
Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Zn	Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-6}$
S, Se, Te	Люминесцентный	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$
Органические вещества, элементоорганические соединения	Газовая хроматография	$1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-6}$
	Хромато-масс-спектрометрия	$n \cdot 10^{-1}$
	Масс-спектрометрия	$1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}$
Взвешенные частицы	Ультрамикроскопия	0,04 мкм

дуктом разложения часто бывает крайне трудно. Практически не исследовано поведение воды в металлоорганических веществах. Возможно, оно не менее сложно, чем в случае хлоридов. Наиболее подходящим методом исследования форм превращения воды в металлоорганических соединениях представляется ИК-спектроскопия, позволяющая проводить одновременное определение всех продуктов реакции.

Существует проблема определения примесей непосредственно в месте использования летучего вещества. В настоящее время только взвешенные частицы и в меньшей степени вода определяются таким образом [37, 38].

В области метрологии анализа основной проблемой остается устранение источников методической систематической погрешности. Проблема контроля правильности анализа агрессивных веществ также ждет своего решения. Межлабораторный анализ представляется наиболее подходящим для этой цели, но пока еще данный метод оценки качества анализа очень редко применяется для высокочистых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- Mitchell J.W. Solid State Technology, 1985, v. 28, №3, p. 131—137.
- Десятых Г.Г., Крылов В.А. Высокочистые вещества, 1987, № 3, с. 35—48.
- Devyatikh G.G., Karpov U.A., Krylov V.A., Lazukina O.P. Talanta, 1987, № 1, p. 133—139.
- Krylov V.A. Modern aspects of analytical chemistry. Eds. H.-M. Kuss, U. Telgheder Aachen: Mainz, 199, p. 255—285.
- Krylov V.A. GIT Labor. Journal, 1998, v. 2, №2, p. 104—107.
- Шишов В.Н. Высокочистые вещества, 1990, № 4, с. 33—47.
- Taylor P. A. J. Cryst. Growth, 1988, v. 89, № 1, p. 28—38.
- Салганский Ю. М., Моисеев А. Н. Высокочистые вещества, 1987, № 6, с. 5—16.
- Десятых Г.Г., Степанов В.М., Чурбанов М.Ф. и др. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 3, с. 670—674.
- Faix W.G., Schramm W., Vix F. e. a. Fresenius J. Anal. Chem., 1988, v. 329, p. 847—852.
- Десятых Г. Г., Кофтук В. А., Краснова С. Г. и др. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 1, с. 145—148.
- Bertenyi I., Barnes R.M. Analyt. Chem., 1986, v. 58, №8, p. 1734.
- Hutton R.C., Bridenne M., Coffre E. e. a. J. Anal. At. Spectrom., 1990, v. 5, p.463—466.
- Jahl M., Barnes R. J. Anal. Atom. Spectrom., 1992, v. 7, № 6, p.833—838.
- Takeda K., Minobe M., Hoshika T. Analyst, 1990, v. 115, №5, p. 535—538.
- Laly. S., Nakagawa K., Kimijima T., Taguchi S., e. a. Anal. Chem., 1996, v. 68, p. 4312—4315.
- Крылов В.А., Лазукина О.П., Лазарев С.Е. Высокочистые вещества, 1987, № 5, с. 25—41.
- Десятых Г.Г., Крылов В.А., Лазукина О.П. и др. Там же, 1990, № 3, с. 198—204.
- Ohmi T., Nakamura M., Ohki A. e. a. J. Electrochem. Soc., 1992, v. 139, № 9, p. 2654—2659.
- Крылов В.А., Красотский С.Г., Саркисов А.В., Чернова О.Ю. Высокочистые вещества, 1993, № 1, с. 133—137.
- Grob K., Grob Y. J. Chromatogr. Sci., 1969, v.7, №8, p. 584—590.
- Крылов В.А., Красотский С.Г., Яньков С.В. Высокочистые вещества, 1994, № 4, с. 157—161.
- Ding Tianhui, Liu Baogi, Zhang Hongyi e. a. Analyst, 1992, v. 117, № 10, p. 1577—1579.
- Резчиков В.Г., Кузнецова Т.С., Бадасек Е.Б., Легков А.В. Ж. аналит. химии, 1987, т. 42, № 3, с. 402—407.
- Королев В.В. Зав. лаб., 1970, т. 36, № 12, с. 1536—1539.
- Wood D. L., Luongo J. P., Devala S. S. Anal. Chem., 1981, v. 53, № 12, p. 1967—1972.
- Kometani T. Y., Wood D. L., Luongo J. P. Anal. Chem., 1987, v. 59, № 8, p. 1089—1093.
- Devyatikh G. G., Maksimov G.A., Nadezhdinskii A.I. e. a. Proc. SPIE, 1992, v. 1724, p. 335—338.
- Десятых Г. Г., Андреев Б. А., Казаков В. П. и др. Ж. аналит. химии, 1986, т. 41, № 10, с. 1812—1815.
- Mitsui Y., Irie T, Lijima S. e. a. Jpn. J. Appl. Phys., 1995, v. 34, part 1, № 12A, p. 6308—6313.
- Степанов А.И. Дис. канд. хим. наук. М.: ГИРЕДМЕТ, 1983, 134 с.
- Главин Г.Г., Квин В.Е., Красильникова А.А., Степанов А.И. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 5, с. 1151—1154.
- Крылов В.А., Степанов А.И., Чернова О.Ю. Высокочистые вещества, 1994, № 6, с. 114—118.
- de Saint Etienne C., Mettes J. Analyst, 1989, v. 114, №12, p. 1649.
- Крылов В.А., Красотский С.Г., Соколова Г.В., Степанов А.И. и др. Высокочистые вещества, 1989, № 6, с. 95—99.
- Андреев Б. А., Ежелева А.Е., Казаков В. П. и др. Ж. аналит. химии, 1986, т. 41, № 9, с. 1622—1625.
- Peters L. Semicond. Int., 1992, v. 15, № 11, p. 52—58.
- McAndrew J. Ibid., 1998, v. 5, p. 71—78.