

Винахід відноситься до аналітичної хімії, а саме до способів контролю якості хімічних реактивів і середовищ.

Очистка реактивів від мікрогетеродомішок, що утворюють в розчинах колоїдні частинки (КЧ), аналіз складу, вмісту та розмірів останніх є одною з найбільш актуальних задач технології особливо чистих рідкофазних речовин для напівпровідникової техніки, особливо для мікросхемотехніки з високим рівнем інтеграції.

Удосконалення способу оперативного контролю за КЧ, які могли б бути включеними у технологічну схему, обумовлено необхідністю подальшого отримання все більш чистих речовин, у яких кількість домішок не перевищує допустимий.

Відомо спосіб визначення вмісту КЧ, що базується на оцінці релеевського розсіяння світла (PPC) частинками, розмір яких не перебільшує довжину хвилі світла, що проходить, шляхом вимірювання інтенсивності PPC розчином високочистої речовини, що аналізується (Борисов Б.Н. та ін. Релеевское светорассеяние в контроле чистоты жидкостей // Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых веществ - 1985. - №47. - С.145-152).

Але цей спосіб не враховує наявності у високочистій рідині найбільш вірогідного виду забруднення - розчиненого повітря, яке здатне до існування у вигляді мікробульбашок, що викликають PPC. Крім того, якщо КЧ не змочуються рідиною, то вони являють собою «ядра», що ініціюють вказане вище газовиділення. Нарешті, на парах частинка-бульбашка має місце подвійне PPC: спочатку на границі рідина - газ, а потім на границі газ - частинка. Це приводить до збільшення похибки в оцінюванні кількості КЧ шляхом вимірювання PPC майже на порядок.

Найбільш близьким по технічній суті і результату є спосіб контролю та вимірювання дисперсних систем за допомогою лазерних аналізаторів шляхом подачі газового або рідкого середовища, що містить КЧ, під тиском у проточну камеру, прозору для лазерного пучка (ЛП). Частинки рухаються вздовж камери і перетинають ЛП, який поширюється перпендикулярно до потоку (Овод В.И. Оценка порога чувствительности лазерных анализаторов микрочастиц // Измерительная техника. - 1990. - №3. - С.53-55).

Недоліком цього способу є технічна складність, в тому числі необхідність реєстрації «вперед» за допомогою фотодіодних матриць спеціальної конструкції з кільцевою конфігурацією і обробки інформації на міні-ЕОМ. З теоретичної точки зору цей спосіб потребує ретельної експериментальної перевірки відповідності одержаних показань реальним даним, особливо при реєстрації світлорозсіяння під кутом, близьким до 90°. Тому цей метод придатний лише для оперативної первинної сигналізації про небезпеку забруднення, причому після проведення експериментів з урахування характеру реального об'єкту.

Технічною задачею, яку вирішує винахід, що заявляється, є зменшення величини похибки визначення забруднень у високочистих розчинах шляхом реєстрації дифракційних картин від окремих КЧ.

Суть винаходу полягає у тому, що через розчин, який знаходиться у кюветі з рідиною, що містить КЧ, пропускається пучок лазера, який за допомогою лінзи фокусується на шарі рідини у кюветі таким чином, що фронт хвилі розсіяного світла робиться не плоским і відхиляється від напрямку лазерного пучка.

Креслення пояснює суть заявки. На фіг.1 зображена оптична схема реєстрації окремих КЧ, на фіг.2 - дифракційна картина від КЧ, отримана на початку вимірювання» на фіг.3 - дифракційна картина від тієї ж КЧ, отримана через 2 сек. Оптична схема (фіг. 1) складається з кювети 1 з рідиною, що аналізується, через яку пропускається пучок лазера 2, сфокусований на кюветі за допомогою лінзи 3. Дифракційна картина від кожної окремої КЧ, що попадає у фокусний об'єм, може бути розглянута на екрані 4 за допомогою рухомого дзеркала 5, або сфотографована на фотоплівці 6. Отримана таким чином дифракційна картина від окремої КЧ являє собою сукупність кілець, що рухаються по екрану (фіг.2 і 3) і сигналізують про наявність частинки, що контролюється.

Використовуючи перетворення дифракційного інтегралу Фраунгофера (Борн М, Вольф Э. Основы оптики / Пер. с англ. - М.: Наука, 1970. - 856 стр. с илл.):

$$U(P) = C \iint_A \exp(ik(p\xi + l\eta)) d\xi d\eta \quad (1)$$

розмір КЧ (P) визначають по формулі:

$$P = 0,61 \cdot \lambda \cdot \csc \phi \quad (2)$$

де λ - довжина хвилі лазера. Формула (2) правильна для речових кутів $\text{Re}\phi = f(r \geq 0,61 \cdot \lambda)$, а похибка у визначенні розмірів КЧ складає

$$S_f^2 = 0,4 \cdot \lambda^2 \cdot \text{ctg}^2 \phi \cdot \csc^2 \phi \cdot S_\phi^2 \quad (3)$$

Якщо рідина, якість якої контролюється, забарвлена, особливо коли $\lambda_{\text{макс.}} \approx \lambda_{\text{лазер.}}$, то оптимальна для використання довжина хвилі лазера є:

$$\lambda_{\text{лазер.}} \geq 4\lambda_{\text{макс.}} - 3\lambda_{\text{полуширины}} \quad (4)$$

Дифракційна картина може бути апроксимована функцією:

$$y_i = a^{-2} \cdot x_i^{-2} \cdot \sin^2 ax_i \quad (5)$$

де параметр апроксимації а оцінюється за допомогою метода найменших квадратів:

$$\sum_i (y_i - x_i^{-2} \cdot \cos^{2a} x_i^2 \cdot x_i) = 0 \quad (6)$$

У табл.1 приведено порівняння можливості способу, що заявляється, з використанням газового гелій-неонового лазера з відомими методами реєстрації КЧ ($\lambda_{\text{лазер.}} = 630$ нм; режим роботи - безперервний; потужність $1 \div 50$ мВт; розбіжність випромінювання - $0,5 \div 3$ мрад):

Таблиця 1

Способи	Розмір частинок, що реєструються, нм
Відомі способи: нефелометрія	20 ÷ 40
оптична мікроскопія	>180
ультрамікроскопія	2 ÷ 100
Спосіб, що заявляється: гелій-неоновий лазер	>380
лазер на неодимовому склі	>170
неоновий лазер	>140

Можливості способу, що заявляється, суттєво залежать від типу лазера, що використовується, і, хоч доступний для практичного використання інтервал довжин хвиль випромінювання лазерів охоплює 170-28000нм, необхідність реєстрації «ультрафіолетових» або «інфрачервоних» дифракційних картин ускладнює установку для проведення досліджень. Тип лазера, що використовується, обирається з урахуванням забарвлення розчинів - поглинання світла середовищем повинно бути мінімальним. Із креслення II видно, що при способі, що заявляється, дифракційна картина від окремої КЧ, на відміну від відомих методів, які використовують дифракцію лазерного пучка від ансамблю КЧ, утворюється не навкруги опорного пучка, а переміщується у межах всього поля видимості. Причиною цього є те, що фронт хвилі розсіяного світла внаслідок спеціально підібраних відстаней між елементами оптичної схеми та величини фокусного об'єму, вже не є плоским і відхиляється від напрямку оптичної осі.

Приклад. В табл.2 приведені результати вимірювання числа КЧ у 28 інтервалах розмірів в розчинах комплексу галлію п-нітрофенілфлуороном. Для

Таблица 2

Матриця розподілу числа колоїдних частинок по розмірам у трьох паралельних розчинах ди-п-нітрофенілфлуоронату Галлію
Концентрація комплексу 0,0001моль/л

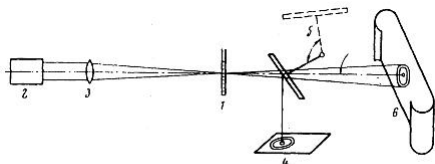
Інтервал розмірів частинок, нм	Число частинок з вказаними нижче розмірами у трьох паралельних розчинах		
	1	2	3
400-420	36	35	36
420-440	39	38	38
440-460	43	41	42
460-480	46	44	45
480-500	49	47	48
500-520	52	49	51
520-540	55	50	53
540-560	57	51	54
560-580	59	52	55
580-600	58	50	54
600-620	56	48	52
620-640	52	44	48
640-660	46	38	42
660-680	39	32	36
680-700	32	27	29
700-720 720-740	22 21	26 18	24 19
740-760	17	14	15
760-780	13	11	12
780-800	9	8	8
800-820	7	6	6
820-840	5	4	5
840-860	4	3	3
860-880	3	2	3
880-900	2	2	2
900-920	2	1	2
920-940	2	1	1

цього у ході однакових проміжків часу реєструють розміри КЧ, що проходять через фокус, та їх кількість у кожному розчині. Розгляд результатів, що приведені у табл. 2, показує, що у розчинах, що досліджують, реалізується мономодальний розподіл КЧ з розмірами, більшими, ніж 400нм, близький до розподілу Лорентца з модою в інтервалі 540-560нм. Таким чином, колоїдний стан розчину аналітичної форми галлію з п-нітрофенілфлуороном з концентрацією поряд $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л треба вважати встановленим. Дослідження розчинів з меншими концентраціями показали, що при концентраціях, менших за $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л реєструються лише одиничні КЧ. Тому такі розчини можна розглядати як близькі за властивостями до істинних і використовувати для вивчення їх властивостей звичайні методи. Для оцінки достовірності результатів на базі

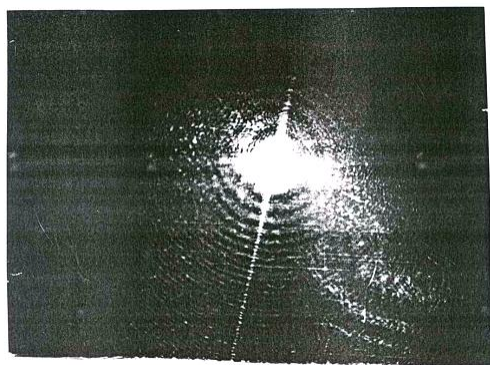
даних табл. 2 (А) розраховувалась квадратна матриця А для якої оцінювалась величина першого залишкового стандартного відхилення S (Kankare J.J. Computation of equilibrium constants for multicomponent systems from spectrophotometric data //Analit. Chem - 1970, - Vol. 42. -№12 -Р. 1322 - 1326):

$$S(n-1) = \text{tr}(A^T A) - \lambda_1 \quad (7)$$

де n - число інтервалів розмірів КЧ, що містить табл. 2; $\text{tr}(A^T A)$ - слід матриці, поіменованної у дужках; λ_1 - перше власне значення матриці $A^T A$. Отримане таким чином значення $S \sim 0,95$ не перебільшує величини одиничної реєстрації окремої частинки. Це означає, що розподіл КЧ по розмірам у розчинах, які досліджують, є лінійно-залежною функцією концентрації розчинів. В свою чергу це свідчить про відтворюємість результатів, отриманих способом, що заявляється, та про відсутність систематичних похибок.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3