

· 研究报告 ·

半导体生产排放的废气和废水中砷、磷、硫的分析方法研究

闻瑞梅, 邓守权, 张亚峰, 范 伟

(同济大学, 上海 200092)

摘 要: 研究了一种快速、灵敏、可靠的高温氢还原-气相色谱分析方法^[1-2], 并自行设计了高温还原系统(还原炉、六通阀等), 测定半导体生产排放废气和废水中的砷、磷、硫及其化合物, 样品不需预处理, 使气相色谱仪能直接测定固、液、气相样品中砷、磷、硫及其化合物的含量。砷、磷、硫的检测限分别为 0.01 mg/L、0.003 mg/L、0.02 mg/L; 相对标准偏差分别为 6.2%、8.6% 和 0.3%, 与经典方法进行对比, 结果基本一致。从分析方法的误差统计角度, 也说明该方法准确、可靠。

关键词: 高温氢还原-气相色谱; 砷; 磷; 硫; 分析方法

中图分类号: X830.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-2141(2003)12-0001-03

半导体工业是一个多学科性的新型工业, 众多工厂和实验室排放的废气和废水中含有砷、磷、硫等有毒物质如: 砷烷、磷烷、二氧化硫、三氧化硫、硫酸、磷酸、砷酸、砷、磷、及其化合物等。

随着高新技术的发展, 给环境带来新的污染, 特别是在半导体、高温超导薄膜、量子阱和超晶格薄层等材料的制备工艺过程中伴随着大量的有毒气体、废水, 多数单位不加治理就任意排放, 给环境造成了严重污染, 并危害到人的健康。目前国内外测定半导体工业生产过程的废气和废水中砷、磷、硫等非金属离子的方法一般有滴定法、比色法、原子发射光谱法、原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体质谱法、离子色谱法、气相色谱法等。这些方法中使用较多的是分光光度法^[3], 但样品前处理繁琐; 用“光谱法”又都离不开“化学富集”, 大体积进样等; 用离子色谱法测定^[4-6], 样品必须是液体而且为离子态; 有用气相色谱测定^[7], 样品必须为气态, 若为固、液相样品, 需经热解处理, 缺乏直接的测试手段, 操作繁琐, 耗时长, 同时灵敏度低。因此研究半导体工业生产过程的废气和废水中砷、磷、硫非金属离子直接、快速、灵敏、可靠而不需预处理的检测方法, 有重要的现实意义。

1 实验

1.1 取样

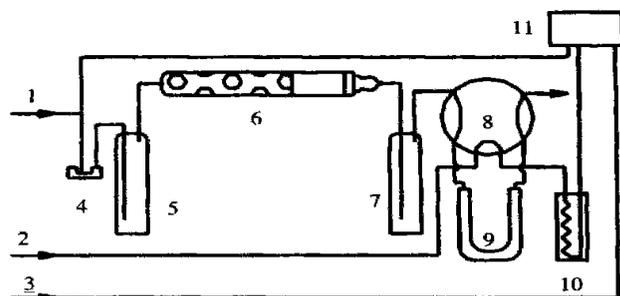
根据尾气中砷化物、磷化物、硫化物的形态, 采用了两种不同的取样方法。若尾气中有不同形态的杂质均可用溶液吸收法取样: 将装有 1% NaOH 加 H₂O₂ 的吸收液取样管与人气采样器连接, 并控制气体流速为 0.3 L/min, 采样时间为 20 min, 然后将吸收液分次倒入石英舟中, 放在红外灯下缓慢烘干(在通风柜中操作)。若尾气中只有气态砷、磷、硫及其化合物, 采用低温浓缩法取样较好, 因为低温浓缩取样法快速简便: 将装有色谱硅

胶的 U 形管放到 -80 (将液氮加入到乙醇中并搅拌混合, 温度至 -80 即可) 的冷阱中, 一端与大气采样器连接, 待测气体从另一端抽入到取样器中, 其中的 AsH₃、PH₃、SO₂、H₂S 等被富集, 控制气体流速为 0.4 L/min, 采样时间为 30 min。液相样品则直接取样。

1.2 仪器及分析过程

1.2.1 仪器及其测试条件

仪器: 高温氢还原-气相色谱, 见图 1。



1-氢气瓶 2-氮气瓶 3-空气瓶 4-进样口 5-四级逆式配室 6-还原炉管(填充石英砂) 7-NaOH 富集净化器 8-玻璃六通阀 9-捕集柱 10-分离柱 11-双火焰光度检测系统

图 1 高温氢还原-气相色谱示意图

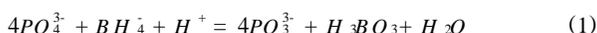
高温氢还原-气相色谱操作条件, 见表 1。

表 1 高温氢还原-气相色谱系统操作条件

气相色谱系统		还原系统	
火焰氢流速(m l/min)	180	还原氢流速(m l/min)	200
空气(1)流速(m l/min)	80	还原炉温()	950(A s); 1000(P); 850(S)
空气(2)流速(m l/min)	170	捕集时间(m in)	8
氮载气流量(m l/min)	50	冲洗氮(m l/min)	80
分离柱温度()	80		
检测器温度()	100		

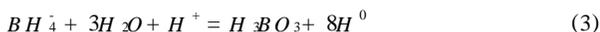
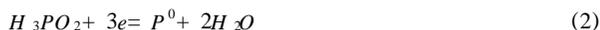
1.2.2 测定原理及方法

在半导体生产过程中排放的废气和废水中, 一般只有砷、磷、硫及其化合物在高温条件下才能被氢还原成氧化物, 而氧化物可用气相色谱直接测定, 现以磷为例:



收稿日期: 2003-05-28

作者简介: 闻瑞梅(1933-), 女, 教授, 博导, 长期在第一线从事水化学基础、水处理及表征技术、环保治理及检测的研究, 获国家级、中科院、上海市和北京市各种科技二等奖十四次。专著 2 部, 专利 17 项, 中英文论文 120 多篇。



其中 P^0 为磷原子 H^0 为氢原子

通过热力学计算, 得到 $P-H_2-KBH_4$ 分压与温度的关系图, 见图 2。

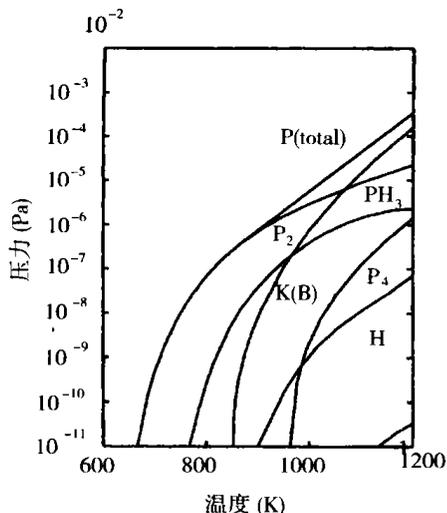


图 2 $P-H_2-KBH_4$ 分压与温度的关系图

从图 2 中可以看出, 在不同的温度下, $PH_3 > P_{K,B} > P_H$, 根据道尔顿分压定律, 可知 K、B 浓度较磷的浓度低, 因此对测定的干扰很小; 对于砷和硫, 也有磷一样类似的规律。而且 KBH_4 安全、价廉, 在选择产生氢原子的材料时, 实验中选用 KBH_4 。

从以上分析可知, 这种高温氢还原-气相色谱法是一种快速、直接的分析方法, 可直接测定半导体生产过程中排放的固、液、气相样品中砷、磷、硫及其化合物的含量。

1.2.3 砷、磷、硫的标准曲线绘制

取 2.5% 砷烷和磷烷 1ml 稀释至 100ml 作为标气, 分别取标气 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0ml 进样, 测峰高 (h), 以峰高和含量绘制标准曲线; 对于样品中大浓度的磷含量, 取浓度为 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0ml 等进样, 以峰高和含量绘制大浓度杂质的标准曲线。取 Na_2S 和 H_2SO_4 生成的含 90% H_2S 1ml 稀释至 100ml 为标气, 以峰高的平方根 ($h^{1/2}$) 和含量绘制标准曲线。

1.2.4 实验步骤

实验中待测的砷、磷、硫样品可为固、液、气相样品; 若为固相样品, 需将磨细的固体样品和 5mg 干燥 KBH_4 (或 $NaBH_4$) 混合放入石英舟内, 再将石英舟送入还原炉反应, 通过峰信号的高低与标准曲线比较或用外标法计算出砷、磷、硫的含量。若是液体样品, 则在红外灯下烘干, 与 KBH_4 混合后测定。若样品为气相, 可直接用气相色谱法测定。样品均不需化学预处理, 直接与 KBH_4 分解的原子氢在还原炉中反应, 试样中的砷、磷、硫杂质被还原为 AsH_3 、 PH_3 和 H_2S , 被氢气载入处于冷阱中的捕集柱, 经低温捕集 (-80) 后, 将取样管接色谱仪, 此时六通阀位于“取样”位置, 用载气 N_2 冲洗 1~2min, 再将六通阀置于“进样”位置, 将取样管放入沸水中, 使管中吸附的气体解吸, 进入气相色谱系统, 选择波长为 526nm 的滤光片, 用双火焰光度检测器

进行检测。根据砷化氢、磷化氢、硫化物发射的光强度与浓度之间的比例关系, 用标准曲线或外标法计算出砷、磷及硫的含量。

1.3 测试结果

1.3.1 测定砷、磷、硫的回收实验

为了反应测定结果的真实性和可靠性, 在废气吸收瓶内分别加入一定量 AsH_3 、 PH_3 和 SO_2 , 在废水中加一定量的 AsO_3 、 HPO_3 和 SO_4^{2-} , 按测试样品的操作步骤测定其回收率, 结果见表 2。

表 2 废气和废水回收率实验

项目	废气的回收率实验			废水的回收率实验		
	AsH_3	PH_3	SO_2	AsO_3	HPO_3	SO_4^{2-}
测定元素	AsH_3	PH_3	SO_2	AsO_3	HPO_3	SO_4^{2-}
元素添加量 (ng)	10.0	10.0	6.0	5.0	10.0	10.0
回收率 (%)	95.8	109.2	99.0	98.2	96.0	108.7

从表 2 中废水、废气的回收率实验可见, 用高温氢还原-气相色谱在测定半导体生产过程中排放的痕量的非金属砷、磷和硫时, 回收率都很高, 说明该测量方法测定的结果准确。

1.3.2 废气中非金属砷、磷、硫含量的测试结果

在排气筒高为 42m 的排放口取样, 废气中非金属砷、磷、硫含量测试结果, 见表 3; 在距排放口 20m 处环境中取不同 4 种样品的检测结果, 见表 4。

表 3 废气排放口非金属砷、磷、硫含量测试结果

污染物形式	砷化物	磷化物	硫酸雾
浓度 (mg/m^3)	0.080	0.045	0.082
标准	0.3*	0.3*	70**

* 为 TJ36-79 (工业企业设计卫生标准)

** 为 GB16297-96 (大气污染的综合排放标准)

表 4 距排放口 20m 处环境中取样检测结果

	As (mg/m^3)	P (mg/m^3)	SO_4^{2-} (mg/m^3)
尾气样品 I	0.016	0.003	0.090
尾气样品 II	0.040	0.014	0.092
尾气样品 III	0.011	0.006	0.080
尾气样品 IV	0.025	0.004	0.082

1.3.2 废水中砷、磷、和硫含量测试结果, 见表 5。

表 5 废水中杂质浓度 (pH = 6.8 - 7.2)

污染物形式	AsO_3	HPO_3	SO_4^{2-}
废水 a 样浓度 (mg/L)	0.08	0.04	0.39
废水 b 样浓度 (mg/L)	0.09	0.05	0.24
标准	0.5*	2.0*	1.0**

* 为 GB8978-88 (污水综合排放标准)

** 为 CJ18-86 (污水排入城市下水道水质标准)

从表 3、4、5 中可以看出, 半导体生产过程中排放的废气废水中砷、磷、硫的含量都比较低, 远低于国家排放标准; 用高温氢还原-气相色谱法, 可直接地、快速地、准确地测定半导体生产过程中排放的废气废水中痕量的砷、磷、硫。

2 不同方法测砷、磷、硫结果的对比

为了进一步验证测定结果的准确性、真实性, 实验中将不

同样品用高温氢还原-气相色谱法与分光光度法或离子色谱法测定半导体工艺废气、废水中砷、磷、硫的结果对比, 见表 6、7。

表 6 不同方法测定砷、磷的结果对比

样品号	高温氢还原-气相色谱法		分光光度法	
	As	P	As	P
1 样品 A (气) (mg/m ³)	0.02	0.03	0.02	0.04
2 样品 B (固) (mg/L)	0.12	1.50	0.12	1.20
3 样品 C (液) (mg/L)	0.18	0.14	0.20	0.15

表 7 不同方法测定硫的结果对比

样品号	高温氢还原-气相色谱法	离子色谱法
	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
1 样品 a (气) (mg/m ³)	0.10	0.10
2 样品 b (气) (mg/m ³)	0.10	0.12
3 样品 c (气) (mg/m ³)	1.00	0.90

从表 6 和表 7 中可以看出用高温氢还原-气相色谱法测定砷、磷、硫的结果与用分光光度法或离子色谱法测定的结果一致, 也说明高温氢还原-气相色谱法在测定半导体生产过程中排放的痕量砷、磷和硫时, 测试结果可靠, 测量方法准确。

3 高温氢还原-气相色谱法测方法误差统计

3.1 最小检测限

最小检测量计算公式为 $D = R_n/S$, 式中 R_n 为噪声, S 为单单位的物质通过检测器时产生信号的大小。本方法的检测极限对 AsH₃、PH₃、H₂S 和 As、P 的固体或溶液分别为 0.013mg/L、0.0031mg/L、0.03mg/L、0.0088mg/L 和 0.0031mg/L。

3.2 测试结果的重复性

用 0.025% PH₃、AsH₃ 和 0.9% H₂S 标准气体, 用本方法进行 10 次测定, 结果如表 8、9 和 10。

表 8 砷烷分析的重复性(以 0.025% 的砷烷标准气体测定)

峰高 h(mm)	平均偏差	相对偏差	标准偏差	相对标准偏差
40.0, 44.0, 45.0, 41.5,				
44.0, 48.0, 46.0, 48.0,	0.00119	4.8%	0.00155	6.20%
47.0, 45.0				

表 9 磷烷分析的重复性(以 0.025% 的磷烷标准气体测定)

峰高 h(mm)	平均偏差	相对偏差	标准偏差	相对标准偏差
39.5, 36.0, 42.0, 40.0,				
44.0, 45.0, 41.5, 44.0,	0.0017	6.9%	0.00214	8.56%
48.0, 46.0				

表 10 H₂S 分析的重复性(以 0.9% 的 H₂S 标准气体测定)

峰高的平方根 h ^{1/2} (mm ^{1/2})	平均偏差	相对偏差	标准偏差	相对标准偏差
125.73, 126.49, 126.49, 126.24, 125.98,				
126.49, 126.74, 126.24, 126.49, 126.75	0.002	0.2%	0.0027	0.3%

从表 8、9、10 中可看出, 用高温氢还原-气相色谱法测定砷、磷、硫的平均偏差、标准偏差都很小, 相对标准偏差分别为 6.2%、8.56% 和 0.3%, 说明该方法有很好的重复性。

4 讨论与结论

4.1 设计了高温氢还原炉, 建立的一套用低温(-80)富集取相和高温富氢条件下使固、液、气相样品中砷、磷、硫及其化合物还原为氢化物, 而其它杂质不能生成氢化物, 从而排除了杂质干扰, 样品不需预处理, 快速、准确、灵敏度高。

4.2 用热力学分析计算方法提出磷非金属等在不同温度下浓度分布模型及测定的最佳温度。高温氢还原系统中选择 KBH₄ 作为还原剂, 为理想的产生原子氢的原料, 同时价廉易得到。

4.3 用高温氢还原-气相色谱法测定废气、废水等中的砷、磷、硫, 快速、灵敏、可靠, 分析实验操作空白稳定, 分析误差满足痕量分析要求, 回收率理想, 砷、磷、硫的检测限分别为 0.01mg/L、0.003mg/L、0.02mg/L, 相对标准偏差分别为 6.2%、8.6% 和 0.3%。

5 参考文献

- 1 Wen Ruimei Measurement of trace phosphorus in dichlorosilane by high-temperature hydrogen reduction gas chromatography. Journal of Chromatography A, 1997, 757(1-2): 319~ 323
- 2 Wen Ruimei Thermodynamic analysis and determination and control of phosphorus in the semiconductors process Chinese Journal of Electronics, 1995, 4(4): 93~ 95
- 3 国家环境保护局 空气和废气监测分析方法 北京: 中国环境科学出版社 1990 257~ 368
- 4 牟世芬, 刘开录 离子色谱 北京: 科技出版社, 1987. 226~ 313
- 5 E Dabek-Zlotorzynska and F. Douly: Automatic simultaneous determination of anions and cations in atmospheric aerosols by ion chromatography. Chromatography, 1993, (640): 217~ 226
- 6 W. T. Frankenberger, H. C. Mehra, D. T. Gierde et al Environmental application of ion chromatography. Chromatography, 1990, 504: 211~ 245
- 7 David D. J. Gas chromatographic detector, New York: 1974: 114~ 144

· 简讯 ·

重庆市出台《重庆市固定污染源在线监测系统技术规范(试行)》

为了更好地执行国家、地方污染物排放标准, 实施国家污染源排放污染物总量控制, 重庆市环保局于 2003 年 7 月编制了《重庆市固定污染源在线监测系统技术规范(试行)》, 并发出通知, 要求各有关单位遵照执行。

该技术规范规定了重庆市固定污染源在线监测系统的组成、主要技术指标、安装、检测项目、检测方法、质量保证措施和验收等。

(傅建绵)

Analytical Method of As, P and S in the Waste Gases and Water Emitted from Semiconductor Process

Wen Ruimei, Deng Shouquan, Zhang Yafeng, Fan Wei
(Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract A convenient, sensitive, reliable method, high-temperature hydrogen reduction gas chromatography, was mainly investigated in this paper. And the high-temperature hydrogen reduction system was designed out independently including reduction furnace and six-way valve. It was convenient to determine directly the contents of arsenic, phosphorus, sulfur and their compounds in solid, liquid, gaseous phase samples by high-temperature hydrogen reduction gas chromatography for samples needn't be treated in advance. The lower limit of detection for arsenic, phosphorus and sulfur by this method were 0.01 mg/L, 0.003 mg/L, 0.02 mg/L, respectively, and their relative standard deviations were 6.2%, 8.6% and 0.3%, respectively. Results from gas chromatography were primarily accordant to those of conventional methods such as colorimetry and ion-chromatography. The error statistics of analysis methods also showed that this method was accurate and reliable.

Key words: high-temperature hydrogen reduction gas chromatography; As, P, S; analytical method

A Study on the Enrichment Ability of Some Popular Vegetables for Heavy Metals in Guangzhou Vegetable Production Base

He Jianghua^{1,2}, Liu Yong^{1,2}, Wang Shaoyi³, Chen Junjian^{1,2},
Wei Xiuguo^{1,2}, Du Yingqiong^{1,2}, He Wenbiao³, Yang Xiuqin^{1,2}

(1. Guangdong Institute of Eco-environment
and Soil Sciences, Guangzhou 510650;

2. Guangdong Key Laboratory of Integrated Control
of Agriculture Environment, Guangzhou 510650;

3. The Inspect Center of Guangdong Green-vegetable,
Guangzhou 510700)

Abstract Based on the investigation of contamination condition of heavy metals (lead, mercury, cadmium, chromium, arsenic) in Guangzhou vegetable garden soils and some popular vegetables, the content of five elements in 95 soil samples and 292 vegetable samples were detected. To study the enrichment ability of different vegetables for heavy metals, some popular vegetables were chosen as follows: lettuce, pakchoi, flowering chinese cabbage, youn ai lettuce, leaf mustard, spinach, pea, kid-

ney bean, tomato and eggplant. At the same time, the enrichment coefficients of these vegetables for five elements were calculated. With mathematical statistical method, we have done some comparison among different vegetables. The results showed that the enrichment ability of various vegetables for Pb, Hg, Cd, Cr, As have something to do with the discrepancy of vegetable growth as well as with the discrepancy of vegetables absorbing heavy metals (hereditary property).

Key words: vegetables; heavy metals; enrichment coefficient

Pollution Study of Anionic Surfactant in Weihe River in Baoji City

Wang Lujun, Ju Guopeng

(Geo. & Evo. Dep. of Baoji University of Arts
and Sciences, Baoji 721007)

Abstract The amount of anionic surfactant (AS) in the Weihe River in Baoji city was measured by the improved method of methylene blue spectrophotometer, the results showed that when Weihe River flows into the area of Baoji city till the botanical garden, the amount of AS in it is low and the average value of day is 0.049 mg/L, it gets the "I" standard of ground water (GB 3838-88, the ground water quality standard); when it flows through Shengli Bridge and Weihe Bridge, since it encounters the convergence of Qingjiang River and Jinling River and has more and more serious pollutions, the AS amount's average value of day in them are 0.34 mg/L and 0.54 mg/L separately; in Douji area the AS amount's average value of day is 0.424 mg/L which far exceeds the "V" standard of ground water quality (0.3 mg/L) (GB 3838-88, the ground water quality standard). The results showed that the AS amount in double rest day is higher than in workday; the Qingjiang River and Jinling River have serious pollution so their convergence cause great impact for the water quality of Weihe River, thus for harnessing the Weihe River we must harness the Qingjiang River and Jinling River firstly.

Key words: the area of Weihe in Baoji city; anionic surfactant; state of pollution

A Pilot Scale Study of Landfill Leachate Treatment Using Anoxic Biofilter—UASB Process

He Zongjian¹, Deng Guozhi¹, Huang Mingquan², Cao Xuexin³

(1. School of Environmental Science and Engineering,