

Obserwowane różnice kinetyki stapiania złota i platyny z podłożem krzemowym /rys. 2 i 5/ oraz wyniki pracy [2] wskazują na konieczność zbadania wpływu parametrów technologicznych na kształt obszarów stapianych /faza A wzrostu/. Natomiast różnice te nie wpływają na morfologię kryształów po wzroście.

Występujące różnice wyników analiz ilościowych dla próbek po przetopie i po wzroście z udziałem platyny nie podważają celowości stosowania badań instrumentalnych do kontroli faz wzrostu monokryształów krzemu według mechanizmu VLS w różnych temperaturach. Pozwalają natomiast określić minimalny czas wygrzewania w danej temperaturze, niezbędny do osiągnięcia odpowiedniego dla dalszego wzrostu VLS składu obszaru stopowego.

Wyrażamy podziękowanie mgr M. Pawłowskiej za wykonanie zdjęć /rys. 4, 5, 6/ na mikroskopie skaningowym JSM-2 firmy Jeol oraz dr Z. Jelonkowi za wykonanie zdjęć /rys. 8 i 9/ na mikroskopie skaningowym Stereoscan firmy Cambridge.

#### Literatura

1. Wagner R.S., Ellis W.C.: Trans. of the Metallurgical Soc. AIME 233, 1053, 1965
2. Jakubicki W., Weyher J.: Biuletyn WAT 6, 22, 1973
3. Hansen M., Anderko K.: "Constitution of binary alloys" 1958
4. Elliott P.: "Constitution of binary alloys" First Supplement 1970
5. Pearson W.B.: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals 2, 1967
6. Struthers J.D.: J. Appl. Phys. 27, 12, 1560, 1965
7. Wagner R.S., Doherty C.J.: J. Electrochem. Soc. 113, 12, 1966

Irena WOLNIK, Czesław JAWORSKI  
ONPMP

## Zastosowanie chromatografii gazowej do analizy mieszanin gazowych wodoru lub argonu z fosforowodorem

Oznaczanie  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $PH_3$  oraz  $O_2$  i  $H_2O$

Wymagania technologii półprzewodników dopuszczają co najwyżej śladowe zawartości zanieczyszczeń w gazach i mieszaninach gazowych, stosowanych m.in. do wytwarzania warstw epitaksjalnych. Zawartości składników utleniających:  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ , a także węglowodorów, tlenku węgla i azotu nie mogą przekraczać stężeń 1 ppm. W artykule opisano metody chromatograficznego oznaczania  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  i  $CO_2$  w mieszaninach: wodoru z fosforowodorem i argonu z fosforowodorem. Tlen oznaczano przy użyciu analizatora galwanicznego, po uprzednim oddzieleniu  $PH_3$ , parę wodną zaś - metodą punktu rosy /1/. Metoda chromatograficzna umożliwia również oznaczanie  $PH_3$ .

Przedmiotem badań były dwa rodzaje mieszanin gazowych: wodór zawierający ok. 25 vpm  $\text{PH}_3$  oraz argon zawierający ok. 1%  $\text{PH}_3$ . W badaniach stosowano chromatograf Pye-Unicam, model 104, z katarometrem jako detektorem. Czułość tego detektora jest niewystarczająca do bezpośredniego oznaczenia wymienionych zanieczyszczeń w wymaganym zakresie stężeń rzędu 1 vpm. Opracowano więc metody kumulacyjne, polegające na adsorbowaniu - na odpowiednio dobranym sorbencie - składnika oznaczanego z próbki gazu analizowanego o pojemności 1-3 l i następnej jego desorpcji do strumienia wodoru, jako gazu nośnego. Uzyskiwano w ten sposób wzrost stężenia oznaczanego składnika w wodorze przeciętnie o 2 rzędy wielkości w stosunku do stężenia w gazie analizowanym.

Czysty wodór - gaz nośny - otrzymywano przez oczyszczenie wodoru technicznego metodą opisaną w pracy [2].

## OZNACZANIE AZOTU, METANU I TLENKU WĘGLA

Jako wypełnienie kolumn chromatograficznych i kumulacyjnych użyto sit molekularnych 5A, zgodnie z wynikami dotychczasowych prac własnych [2] i szeregiem informacji literaturowych. Podczas badań stwierdzono, że fosforowodór jest dość silnie zatrzymywany przez sita molekularne 5A; nie zoobserwowano desorpcji  $\text{PH}_3$  nawet po ogrzaniu kolumn do temperatury 453 K /180°C/. Ponieważ w wybranych warunkach oznaczania  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}$  stosuje się grzanie kolumn najwyżej do temperatury 433 K /160°C/, obecność  $\text{PH}_3$  w gazie analizowanym nie przeszkadza oznaczeniu.  $\text{PH}_3$  skraca jednak "życie" kolumn kumulacyjnych i chromatograficznych, konieczna jest więc częsta regeneracja ich wypełnień przez wygrzewanie do temperatury ok. 623 K /350°C/.

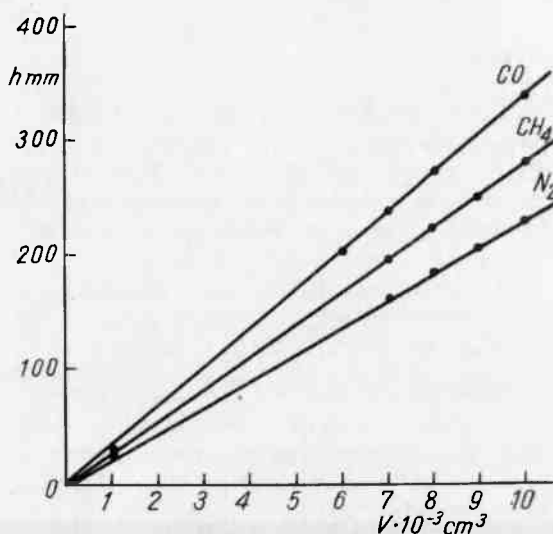
Kumulację  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}$  prowadzono w kolumnie kumulacyjnej, wykonanej z rurki miedzianej o długości 50 cm i średnicy wewnętrznej 4 mm, wypełnionej 5 g sit molekularnych 5A o granulacji 60-80 mesh. Kolumnę płukano przez 2 godz. czystym wodorem o szybkości przepływu 80-100  $\text{cm}^3/\text{min}$ , a następnie łączyło ją ze źródłem gazu analizowanego, ustalając przepływ gazu na 60-80  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Po kilku minutach kolumnę umieszczoną w naczyniu Dewara zalewano mieszaniną chłodzącą suchego lodu z acetonem /ok. 193 K, -80°C/. Licząc od tego momentu przepuszczano 1-3 l gazu, po czym nie przerywając chłodzenia kierowano na kolumnę wodór, przez odpowiednie przestawienie zaworu trójdrożnego, odcinając jednocześnie przepływ gazu analizowanego. Kolumnę kumulacyjną łączyło w tym momencie z układem chromatograficznym; wodór płynął przez kolumnę kumulacyjną i kolumnę chromatograficzną do detektora, przy wyłączonym zasilaniu elektrycznym mostka. Po ok. 12 min - licząc od momentu zakończenia kumulacji - włączano zasilanie mostka. Po wyrównaniu się linii zerowej na rejestratorze, tzn. po dalszych ok. 4 min, kolumnę kumulacyjną przekładano do oleju parafinowego o temperaturze 423-433 K /150-160°C/. Następowala wówczas desorpcja  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}$  z sit molekularnych.

Warunki analizy chromatograficznej:

- chromatograf Pye-Unicam, model 104,
- detektor - katarometr,
- kolumny chromatograficzne o długości 2,1 m i średnicy wewnętrznej 4 mm, wypełnione sitami molekularnymi 5A o granulacji 80-100 mesh,
- temperatura detektora i kolumn chromatograficznych: 223 K /50°C/,
- prąd mostka: 240 mA,
- gaz nośny - wodór,
- szybkość przepływu gazu nośnego - 45  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

Pik azotu pojawiał się po ok. 6 min licząc od momentu zmiany temperatury kolumny kumulacyjnej. Po "wyjściu" pik azotu włączano programowane grzanie kolumn chromatograficznych do temperatury 423 K /150°C/ z szybkością wzrostu temperatury: 48 K/min. Po 1 min, licząc od początku wzrostu temperatury, pojawiał się pik metanu, a po dalszych 2 min 15 s pik tlenku węgla.

Określono doświadczalnie zależność wysokości i powierzchni pików od objętości oznaczanego składnika. W tym celu w dobranych warunkach analizy wprowadzono do układu chromatograficznego znane ilości  $N_2$ ,  $CH_4$  i  $CO$ . Próbkę gazów wstrzykiwano do strumienia czystego wodoru za pomocą strzykawki Hamiltona o pojemności 0,001 i 0,01  $cm^3$ . Wykonano dwie serie pomiarów: w pierwszej wprowadzono próbki gazu przed oziębioną kolumnę kumulacyjną /cechowanie w warunkach kumulacji/ w drugiej - przed kolumnę chromatograficzną, z pominięciem kolumny kumulacyjnej /metoda bezpośrednia/.



Rys. 1. Zależność wysokości pików  $N_2$ ,  $CH_4$  i  $CO$  od objętości tych gazów w próbce analitycznej. /Objętość sprowadzona do warunków normalnych/.

Stwierdzono, że wysokości pików  $N_2$ ,  $CH_4$  i  $CO$  są proporcjonalne do objętości oznaczanego składnika i nie zależą od sposobu cechowania: metodą bezpośrednią czy w warunkach kumulacji. Przebieg krzywych cechowania pokazano na rys. 1.

W przypadku analizy mieszanin gazowych, zawierających większe ilości zanieczyszczeń /powyżej  $1 \cdot 10^{-3}\%$ / można zrezygnować z metody kumulacyjnej. W miejsce kolumny kumulacyjnej należy wówczas wstawić pętlę dozowniczą o pojemności nie większej od 10  $cm^3$ , umożliwiającą wprowadzanie do chromatografu próbek gazu analizowanego. Upraszcza to i skraca analizę. Krzywe cechowania /rys. 1/ są słuszne i dla tego przypadku.

## OZNACZANIE DWUTLENKU WĘGLA I FOSFOROWODORU

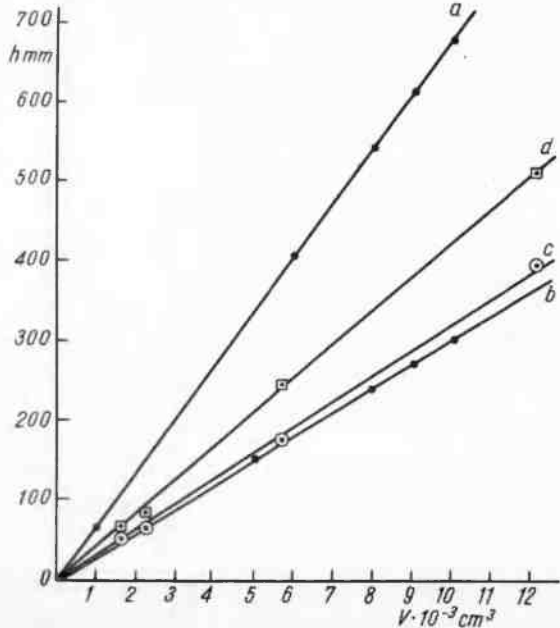
Sita molekularne 5A zatrzymują silnie dwutlenek węgla. Stwierdzono, że desorpcja  $CO_2$  z sit molekularnych następuje dopiero po ich podgrzaniu do 573 K /270°C/. Stosowanie tak wysokich temperatur w procesie kumulacji i chromatograficznego oznaczania  $CO_2$  jest kłopotliwe i niewskazane dla pracy chromatografu. Dobrano doświadczalnie inne wypełnienie kolumn chromatograficznych - porapak Q /firmy Waters Associates INC, USA/ o granulacji 150-200 mesh. Zastosowano kolumny chromatograficzne o długości 2,1 m i średnicy wewnętrznej 4 mm; w krótszych kolumnach czas retencji  $CO_2$  jest zbyt mały, co uniemożliwia oznaczenie, zwłaszcza metodą kumulacyjną. Porapak Q okazał się dobrym wypełnieniem również do chromatograficznego oznaczania  $PH_3$ . W dobranych warunkach analizy, tj. przy prądzie mostka 240 mA, temperaturze kolumn chromatograficznych 323 K /50°C/ i przepływie wodoru jako gazu nośnego.

go -  $45 \text{ cm}^3/\text{min}$  otrzymywano prostoliniowe zależności wysokości pików od objętości wprowadzonego  $\text{CO}_2$  i  $\text{PH}_3$  /rys. 2/. Dwutlenek węgla wprowadzano za pomocą strzykawki Hamiltona do strumienia czystego wodoru, bezpośrednio do kolumny chromatograficznej. Fosforowodór wprowadzano w postaci mieszaniny z argonem, zawierającej 1%  $\text{PH}_3$ , stosując pętlę dozowniczą o pojemności 0,157 do  $2,04 \text{ cm}^3$ .

Oznaczanie  $\text{CO}_2$  metodą bezpośrednią / przy stężeniu  $\text{CO}_2$  powyżej  $1 \cdot 10^{-3}\%$  / - podobnie jak oznaczanie  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}$  - jest możliwe przy użyciu pętli dozowniczej o pojemności nie przekraczającej  $10 \text{ cm}^3$ . Przy oznaczaniu  $\text{PH}_3$  pojemność pętli dozowniczej należy dobrać zależnie od spodziewanego stężenia fosforowodoru /nominalne stężenie  $\text{PH}_3$  w danej mieszaninie gazowej/.

Do oznaczania  $\text{CO}_2$  w zakresie ppm-owym zastosowano metodę kumulacyjną. Kumulację prowadzono w kolumnie szklanej o długości 50 cm i średnicy wewnętrznej 4 mm, wypełnionej żelazem krzemionkowym o granulacji 60-80 mesh i chłodzonej mieszaniną suchego lodu z acetonem /ok. 193 K,  $-80^\circ\text{C}$ /. Szybkość przepływu gazu analizowanego przez kolumnę kumulacyjną ustalono w granicach  $60-80 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Desorpcja  $\text{CO}_2$  do strumienia czystego wodoru następowała po przełożeniu kolumny do gorącej wody o temperaturze 333 K / $60^\circ\text{C}$ /.

Przy użyciu suchego silikażelu nie otrzymano dostatecznie wykształconych pików  $\text{CO}_2$ . Obserwowano jedynie niewielkie przesunięcie linii zerowej, co świadczy o równomiernej desorpcji  $\text{CO}_2$ , nie w postaci "paczki". Według Kisielewa i Jaszino oraz Rossiego i innych autorów <sup>3, 4</sup> korzystniejsze przebiegi desorpcji uzyskuje się na zdezaktywowanych sorbentach. Wyszuszone sorbenty nawilża się określoną ilością wody lub trudno-łatwej cieczy organicznej. Biorąc pod uwagę niską temperaturę kumulacji  $\text{CO}_2$  /193 K,  $-80^\circ\text{C}$  / do dezaktywacji żelu zastosowano alkohol izobutylovowy pierwszorzędowy o temperaturze topnienia 165 K / $-108^\circ\text{C}$  / i temperaturze wrzenia 380 K / $+107^\circ\text{C}$  /. Szklaną kolumnę kumulacyjną o kształcie u-rurki, napełniano suchym żelazem krzemionkowym w ilości ok. 1,5 g. Warstwę żelu zabezpieczano z obu stron u-rurki tamponami z waty szklanej. U-rurkę ważono, po czym żel zalewano alkoholem izobutylovowym do całkowitego nawilżenia. U-rurkę ponownie ważono i przepuszczano przez nią suchy argon z szybkością ok. 6 l/h, kontrolując okresowo ciężar u-rurki z wypoźnieniem. Argon przepuszczano do czasu osiągnięcia masy pozostałego w kolumnie alkoholu - ok. 0,015 g.



Rys. 2. Zależność wysokości pików:  
a - od objętości  $\text{CO}_2$  w metodzie bezpośredniej,  
b - " " " " kumulacyjnej,  
c - " "  $\text{PH}_3$  przy prądzie mostka 240 mA,  
d - " " " " " 260 mA.  
/Objętości gazów sprowadzone do warunków normalnych/.

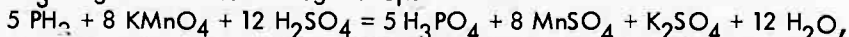
Na tak zdezaktywowanym silikożelu kumulował się w temperaturze 193 K /-80°C/ razem z CO<sub>2</sub> również PH<sub>3</sub>. Po ogrzaniu kolumny do 333 K /60°C/ uzyskiwano poprawne przebiegi desorpcji. Dobrze wykształcony pik CO<sub>2</sub> pojawiał się po ok. 2 min 45 s, a pik PH<sub>3</sub> po 7 min, licząc od momentu podgrzania kolumny kumulacyjnej.

Powierzchnia pod pikiem jest proporcjonalna do objętości CO<sub>2</sub>. Jednak piki CO<sub>2</sub>, otrzymane metodą kumulacyjną, są szersze i niższe od pików, otrzymanych metodą bezpośrednią. Bazując na pomiarze wysokości pików należy cechowanie wykonywać dla danej metody. Różne przebiegi krzywych cechowania dla obu metod pokazano na rys. 2 /krzywe: a i b/.

Przy analizie niskoprocentowych mieszanin fosforowodoru z wodorem lub argonem/np. o stężeniu 25 vpm PH<sub>3</sub>/ korzystnie jest zwiększyć prąd mostka do 260 mA. Uzyskuje się wówczas większą czułość oznaczenia PH<sub>3</sub>, co widoczne jest z przebiegu krzywej d w porównaniu z krzywą c /rys. 2/.

We "wzorcowej" mieszaninie argonu z fosforowodorem, używanej do sporządzania krzywej cechowania, należy oznaczyć zawartość PH<sub>3</sub> inną sprawdzoną metodą. Stwierdzono bowiem powolny spadek stężenia PH<sub>3</sub> w mieszaninie w miarę upływu czasu przechowywania gazu w butli.

Prosty sposób oznaczenia PH<sub>3</sub> polega na przepuszczeniu znanej objętości mieszaniny gazowej przez zestaw dwóch płuczek gazowych, wypełnionych odmierzoną ilością mianowanego roztworu 0,1 n KMnO<sub>4</sub>, zakwaszonego kwasem siarkowym do środowiska 4 n. PH<sub>3</sub> ulega utlenieniu według reakcji:



a nadmiar nieprzereagowanego KMnO<sub>4</sub> odmiareczkuje się kwasem szczawiowym.

1 cm<sup>3</sup> 0,1 n KMnO<sub>4</sub> odpowiada 0,42505 mg PH<sub>3</sub>, czyli 0,28 cm<sup>3</sup> w warunkach normalnych. Procentową zawartość PH<sub>3</sub> w mieszaninie oblicza się ze wzoru:

$$\% \text{ o\%j. PH}_3 = \frac{V_1 - V_2}{V} \cdot 0,28 \cdot 100$$

gdzie:

V<sub>1</sub> - objętość w cm<sup>3</sup> ściśle 0,1 n KMnO<sub>4</sub>, wprowadzonego łącznie do obu płuczek gazowych,

V<sub>2</sub> - objętość w cm<sup>3</sup> ściśle 0,1 n H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, zużyta na zmiareczkowanie nadmiaru KMnO<sub>4</sub>.

V - objętość gazu analizowanego w cm<sup>3</sup>, przepuszczanego przez płuczki, sprowadzona do warunków normalnych.

## OZNACZANIE TLENU

Do oznaczania tlenu w mieszaninach gazowych wykorzystano analizatory galwaniczne: polski wg Wacławika i Waszaka [5] oraz analizator Herscha Mark II, firmy Engelhard. Fosforowódz z analizowanych mieszanin gazowych usuwano wiążąc go sublimatem.

W tym celu analizowany gaz przepuszczano przez kolumnę szklaną o długości 25 cm i średnicy 3 cm, wypełnioną żelazem krzemionkowym o granulacji 0,297-0,420 mm, nasyconym 15% alkoholowym roztworem sublimatu. Kolumnę przygotowano w następujący sposób: żel zalewano w kolumnie roztworem sublimatu do całkowitego nawilżenia, po czym przez kolumnę przepuszczano czysty argon przez około 10 godz. do całkowitego odpędzenia alkoholu. Tak przygotowana kolumna zatrzymuje ilościowo PH<sub>3</sub>, a stopień zużycia wypełnienia jest widoczny wskutek barwienia się żelaz na żółto w miarę wiązania PH<sub>3</sub> w /HgCl<sub>3</sub>/ P i częściowej redukcji sublimatu do metalicznej rtęci. Tlen prze-

chodzi bez strat przez kolumnę i razem z gazem analizowanym płynie do analizatora. Granice oznaczalności  $O_2$  określone są zakresem pomiarowym analizatora. Polski przyrząd umożliwia oznaczanie  $O_2$  już od 0,5 vpm, zaś analizator Herscha – od 0,1 vpm.

Przy stężeniach  $PH_3$  w mieszaninach powyżej 100 vpm do 1% wskazane jest mieszanie gazu analizowanego z czystym beztlenowym argonem lub wodorem /zależnie od rodzaju osnowy mieszaniny/ w stosunku 1:1, a otrzymany wynik oznaczenia należy dzielić przez 2. Bowiem przy dużych koncentracjach  $PH_3$  w gazie może mieć miejsce niepełne usunięcie fosforowodoru w kolumnie z sublimatem.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przedstawione metody chromatograficzne umożliwiają oznaczenie:  $N_2$ ,  $CH_4$  i  $CO$  oraz  $CO_2$  i  $PH_3$  w mieszaninach gazowych wodoru lub argonu z fosforowodorem, z dolną granicą oznaczalności podaną w tabelicy 1.

Tabela 1

Oznaczany składnik	Oznaczalność w % obj.			Objętość próbki analitycznej w metodzie kumulacyjnej	
	metodą bezpośrednią · 10 <sup>-3</sup>	metodą kumulacyjną · 10 <sup>-5</sup>		1	
		w $H_2$	w Ar	$H_2$	Ar
Azot	4,5	1,5	4,5	3	1
Metan	3,5	1,2	1,8	3	2
Tlenek węgla	3,0	1	1,5	3	2
Dwutlenek węgla	2	0,7	2	3	1
Fosforowódór	2,5	nie bad.	nie bad.	-	-

Dolne granice oznaczalności metody bezpośredniej określono z objętości oznaczanego składnika, odpowiadającej wysokości pików – 10 mm, podzielonej przez maksymalną objętość próbki gazu analizowanego – 10 cm<sup>3</sup>. Oznaczenie mniejszych stężeń, oparte na pomiarze mniejszych pików, może mieć charakter tylko szacunkowy. Granice oznaczalności metody kumulacyjnej obliczono ze stosunku objętości oznaczanego składnika, odpowiadającej również pikowi o wysokości 10 mm, oraz maksymalnej objętości gazu analizowanego przepuszczanego przez kolumnę kumulacyjną. Objętości, podane w tabelicy 1, gwarantują pełne zatrzymanie oznaczanych składników w procesie kumulacji. Natomiast zwiększenie objętości powyżej tych wartości może spowodować częściową desorpcję skumulowanych gazów.

W obu analizowanych mieszaninach gazowych wykryto jedynie parę wodną /punkt rosy poniżej -60°C/ i dwutlenek węgla, a w mieszaninie argonu z fosforowodorem dodatkowo azot. Zawartość pozostałych zanieczyszczeń była niższa od dolnych granic oznaczalności metody kumulacyjnej. Parametry statystyczne metod kumulacyjnych, zamieszczone w tabelicy 2, obliczono z wyników wielokrotnego /n = 6 - 10/ oznaczania  $CO_2$  i  $N_2$  w mieszaninie na osnowie argonu oraz  $PH_3$  w mieszaninie wodorowej. Zamieszczone również analizę statystyczną wyników oznaczania  $N_2$ ,  $CH_4$  i  $CO$ , wykonaną metodą dodatków.

Tablica 2

Oznaczany składnik	Wprowadzono w % obj. $\cdot 10^{-4}$	Oznaczono x w % obj. $\cdot 10^{-4}$	S $\cdot 10^{-4}$	S <sub>r</sub>	Mieszanina
N <sub>2</sub>	-	4,8	0,17	0,035	Ar + 1% PH <sub>3</sub>
CO <sub>2</sub>	-	11	0,5	0,045	Ar + 1% PH <sub>3</sub>
PH <sub>3</sub>	-	23	1,0	0,045	H <sub>2</sub> +25vpmPH <sub>3</sub>
N <sub>2</sub>	10	9,7	0,74	0,077	- " -
CO	10	9,5	0,31	0,033	- " -
CH <sub>4</sub>	23	23	0,75	0,033	- " -

Przedstawione metody umożliwiają oczywiście również analizę wodoru i argonu o wysokiej czystości.

Przy analizie wodoru lub mieszaniny na osnowie wodoru sposób postępowania nieco się upraszcza. Można mianowicie po zakończonej kumulacji prowadzić od razu proces desorpcji, przepuszczając gaz nośny - wodór - przez ogrzaną kolumnę kumulacyjną i dalej w układ chromatografu. Przy analizie argonu lub mieszaniny na osnowie argonu konieczne jest uprzednie usunięcie nadmiaru argonu z chłodzonej kolumny kumulacyjnej zgodnie z podanym przepisem. W przeciwnym wypadku otrzymuje się na chromatografie duży pik argonu nachodzący na najbliższe piki: azotu i dwutlenku węgla.

Oznaczanie śladowych zawartości zanieczyszczeń wymaga sprawnej i bardzo szczelnej aparatury. Przed właściwym oznaczeniem należy koniecznie sprawdzić szczelność całego układu kumulacyjnego i chromatograficznego, wykonując oznaczenie "ślepej próby" przy użyciu czystego wodoru lub argonu. Wartości "ślepej próby" nie powinny przewyższać wartości odpowiadających pikom o wysokości 10 mm. Przy szczelnym układzie połączeń i stosowaniu podanego sposobu oczyszczania wodoru, jako gazu nośnego, można osiągnąć zerową wartość "ślepej próby".

Sprawdzono, doświadczalnie możliwość wstępnego oddzielania PH<sub>3</sub> również przy chromatograficznym oznaczaniu N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO i CO<sub>2</sub>. Kolumna sorpcyjna z sublimatem, opisana w rozdziale dotyczącym oznaczania O<sub>2</sub>, wstawiona przed kolumnę kumulacyjną nie powoduje strat oznaczanych składników. Zastosowanie tej kolumny nie wpływa więc na wyniki oznaczenia, przedłuża natomiast "czas życia" kolumn kumulacyjnych i chromatograficznych. Może więc być zalecane jedynie w wielkoseryjnych analizach mieszanin gazowych z fosforowodem.

#### Literatura

1. Jaworski Cz., Grabiec Z.: Polski wzór użytkowy nr 18841 kl. 42 i
2. Walnik I., Jaworski CZ.: Materiały Elektroniczne, nr 1, 1973
3. Kisielow A.W., Jas'In J.I.: Adsorpcyjno chromatografia
4. Rossi C., Munari S., Cengorle L.: Tealde G.F. Chím. et Ind. 42, 7341, 1960
5. Wacławik J. Waszak S. Polski Patent nr 100683, 1963