

Oznaczanie sodu w BBr_3 , PCl_3 i $POCl_3$ metodą fotometrii płomieniowej

Bromek boru, trójchlorek i tlenochlorek fosforu znajdują zastosowanie w technologii wytwarzania materiałów półprzewodnikowych. Dodawane do związków krzemowych są - podczas procesu epitaksji krzemu - źródłem domieszek wpływających na typ i wielkość przewodnictwa. Właściwości elektryczne półprzewodników pozostają w ścisłej zależności od czystości wymienionych halogenków. Stwarza to konieczność opracowania zarówno metod ich oczyszczania, jak i analizy śladowej występujących w nich zanieczyszczeń.

Niniejsza praca przedstawia płomieniowo-fotometryczną metodę oznaczania śladowych ilości sodu w wymienionych halogenkach. Wykorzystując znaczne różnice temperatur wrzenia analizowanych substancji oraz chlorku i bromku sodu oddzielano główny składnik przez odparowanie w strumieniu gazu. Proces prowadzono w ochronnej atmosferze argonu, aby zapobiec hydrolizie makroskładnika i w konsekwencji - powstawaniu kwasów borowego i fosforowego, których obecność może powodować tłumienie emisji promieniowania sodu.

Stosowano następujące odczynniki i roztwory:

kwas azotowy 63-65% spektr.cz. destylowany w aparaturze kwarcowej, kwas azotowy - roztwór 0,5 n, alkohol metylowy do spektroskopii destylowany w aparaturze kwarcowej, trójbromek boru 5N produkcji Zakładu Związków Nieorganicznych ONPMP, trójchlorek fosforu cz. firmy "Xenon" oczyszczony przez destylację, tlenochlorek fosforu cz. firmy "Xenon" - oczyszczony przez destylację, roztwory podstawowe sodu /przygotowane z chlorku sodowego cz.d.a./ o stężeniach: roztwór A - 1000 $\mu\text{g Na/ml}$, roztwór B - 100 $\mu\text{g Na/ml}$, roztwór C - 10 $\mu\text{g Na/ml}$, wodę podwójnie destylowaną w destylarce kwarcowej firmy Heraeus.

Próbki odparowywano w kwarcowym aparacie do zagęszczania z zestawem do osuszania i oczyszczania argonu /rys. 1/.

Do pomiarów emisji promieniowania sodu stosowano:

fotometr płomieniowy Zeissa model III z galwanometrem skalowym o czułości $1-2 \times 10^{-9}$ A/działkę elementarną z filtrem Zeissa Na 59 J i z obudowanym układem optycznym. Obudowanie układu miało na celu wyeliminowanie wpływu zewnętrznych źródeł światła na wielkość mierzonego sygnału.

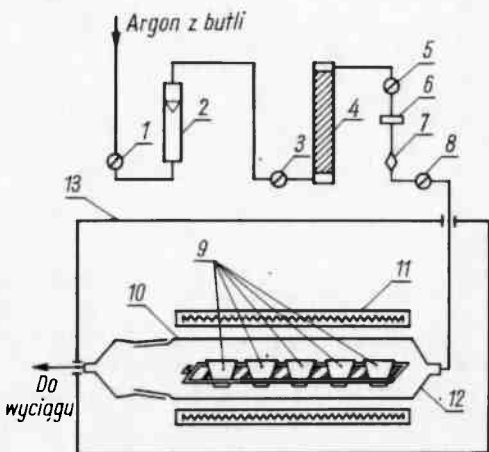
Aparaturę do zagęszczania umieszczano w winidurowej komorze, zaopatrzonej w otwory manipulacyjne zamknięte rękawicami gumowymi. Za pomocą autotransformatora ustalano napięcie prądu ogrzewającego rurę kwarcową /rys. / do temperatury blis-

kiej temperaturze wrzenia analizowanego związku /80°C - dla BBr₃ i PCl₃ i 100°C - dla POCl₃, przy przepływie argonu 80 l/godz/. Przez 30 min przepuszczano argon przez komorę winidurową z szybkością przepływu 80 l/godz. Następnie, nie przerywając przepływu argonu, pipetą zaopatrzoną w gumową gruszkę, odmierzano do kwarcowych tygli próbki analizowanego materiału, umieszczano w rurze i odparowywano.

BBr₃, PCl₃, POCl₃ łatwo ulegają hydrolyzie.

W warunkach wykonywania oznaczenia, mimo osuszania argonu, analizowane halogenki reagują z parą wodną zawartą w powietrzu pozostałym w komorze oraz w gazie nośnym. Produkty hydrolyzy osadzają się na powierzchni tygli, przy czym ilość tworzącego się osadu zależy głównie od wilgotności gazu wypełniającego komorę i czasu przebywania w niej próbek podczas napełniania kolejnych tygli. Po odparowaniu PCl₃ w tyglu pozostaje żółty nalot, prawdopodobnie P₂H /17/, a w przypadku BBr₃ - biały nalot H₃BO₃; POCl₃ nie pozostawia widocznego osadu.

Znaczne ilości żółtego nalotu, tworzącego się w wyniku reakcji zachodzących podczas hydrolyzy PCl₃, rozpuszczano kwasem azotowym. Stężenie powstałego w tych warunkach H₃PO₄ /określone metodą



Schemat aparatury. 1 - zawór iglicowy, 2 - rotametr, 3, 5, 8 - kurki jednodrogowe, 4 - kolumna osuszająca /P₂O₅/, 6 - filtr bibułowy, 7 - filtr piankowy G - 2, 9 - tygle kwarcowe, 10 - kratka kwarcowa, 11 - rura kwarcowa, 12 - płaszcz grzewczy zasilany przez autotransformator, 13 - komora winidurowa

kolorymetryczną /27/ nie przekraczało 0,01 n.

Zatem obecność kwasu fosforowego w analizowanym roztworze, zgodnie z wynikami pracy /3/, nie powinna powodować tłumienia emisji sodu.

Z pozostałości po odparowaniu BBr₃ biały nalot kwasu borowego usuwano alkoholem metylowym /w postaci lotnego boranu metylu/. Ilość H₃BO₃ określono z różnicy mas suchej pozostałości przed i po jego usunięciu. Maksymalna zawartość H₃BO₃ w analizowanym roztworze odpowiadała wartości stężenia 400 µg/ml.

Wobec położenia linii atomowych sodu 589,0-589,6 nm w pobliżu maksimum pasma cząsteczkowego kwasu borowego /4/ wydawało się celowe zbadanie wpływu H₃BO₃ na natężenie mierzonego promieniowania sodu.

Przygotowano serię roztworów o kolejno wzrastających stężeniach H₃BO₃ /0, 5, 10, 50, 100, 200, 400 µg/ml/, a stałych stężeniach sodu - 0,2 µg/ml i HNO₃ - 0,01 n.

Do przygotowania roztworów używano kwasu borowego otrzymanego z B₂O₃, produkcji Zakładu Związków Nieorganicznych ONPMP, o zawartości sodu poniżej 5·10⁻⁴%.

W badanym zakresie stężeń H₃BO₃ praktycznie nie stwierdzono wpływu kwasu borowego na natężenie promieniowania sodu. Bardzo nieznaczny wzrost wartości wy-

chylenia wskazówki galwanometru dla roztworu o stężeniu $400 \mu\text{g H}_3\text{BO}_3/\text{ml}$ w stosunku do wychylenia dla roztworu bez dodatku kwasu borowego odpowiadałby - na krzywej analitycznej sodu - stężeniu $0,015 \mu\text{g}/\text{ml}$. Wartość ta okazała się mniejsza niż różnice zawartości sodu w równoległe analizowanych próbkach BBr_3 i to zarówno w przypadku oznaczania sodu w obecności H_3BO_3 , jak i po jego usunięciu.

Kwas borowy usuwano z pozostałości po odparowaniu kilku próbek BBr_3 przez dodanie alkoholu metylowego i odparowanie powstałego boranu metylu. Wprowadzenie alkoholu do analizowanych próbek spowodowało zwiększenie emisji promieniowania. Dlatego też, dla zapewnienia identycznych warunków oznaczania sodu w obecności H_3BO_3 i po jego usunięciu, do suchej pozostałości po odparowaniu CH_3OH dodano HNO_3 w celu wyeliminowania wpływu alkoholu na emisję.

Biorąc powyższe pod uwagę w dalszej pracy zrezygnowano z usuwania kwasu borowego z pozostałości po odparowaniu BBr_3 .

Próbkę analizowanego materiału - 5 ml BBr_3 czy POCl_3 lub 10 ml PCl_3 /mniejsza zawartość sodu/ - odparowywano w aparaturze kwarcowej /rys.

W przypadku PCl_3 do suchej pozostałości dodawano 1 ml stężonego HNO_3 w celu rozpuszczenia żółtego nalotu i ponownie odparowywano w temperaturze 100°C . Równoległe wykonywano "ślepa próbę".

Do suchej pozostałości po odparowywaniu BBr_3 dodawano 0,5 ml 0,5 n HNO_3 i ogrzewano pod przykryciem do momentu zwilżenia ścianek tygla. Pozostałość w tyglach po odparowaniu PCl_3 i POCl_3 wymywano wodą. Roztwory przenoszono do kolb miarowych o pojemności 25 ml.

Stężenie sodu w roztworze określono metodą płomieniowo-fotometryczną, przy zachowaniu optymalnych warunków pracy fotometru:

- przełącznik galwanometru w pozycji Ix,
 - ciśnienie powietrza - 0,21 atm,
 - ciśnienie acetylenu - 90 mm słupa H_2O ,
 - przesłona irysowa w pozycji 40 dla zakresu
- | |
|---|
| 0 - 0,5 $\mu\text{g Na}/\text{ml}$, |
| 30 " " 0 - 2 $\mu\text{g Na}/\text{ml}$, |
| 25 " " 0 - 4 $\mu\text{g Na}/\text{ml}$. |

Krzywe wzorcowe wykreślano w zakresie stężeń 0 - 0,5, 0 - 2, 0 - 4 $\mu\text{g Na}/\text{ml}$ dla wodnych roztworów sodu /otrzymanych przez rozcieńczenie roztworów podstawowych B i C/ w przypadku analizy POCl_3 i PCl_3 oraz w zakresie 0 - 0,5 $\mu\text{g Na}/\text{ml}$ dla roztworów sodu w 0,01 n HNO_3 /analiza BBr_3 /.

Wszystkie krzywe charakteryzuje prostoliniowa zależność wychylenia wskazówki galwanometru od stężenia. W warunkach maksymalnej wykrywalności oznaczenia/pozycja przesłony - 40/ stężeniu $0,05 \mu\text{g Na}/\text{ml}$ odpowiada wychylenie 7 podziałek skali. Wobec wahań punktu zerowego rzędu 2-3 podziałek, przyjęto, że wartość ta /7 podziałek/ określa granicę wykrywalności metody.

WYNIKI I WNIOSKI

W celu sprawdzenia dokładności przedstawionej metody do badanego materiału wprowadzano znane ilości sodu i analizowano równoległe z próbkami bez dodatku sodu. Sód wprowadzano w postaci roztworu NaCl o stężeniu $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ /roztwór C/,

który odparowywano w tyglu kwarcowym do suchej pozostałości /aby uniknąć hydroli-
zy próbki/, a następnie dodawano odmierzoną ilość analizowanej substancji i odparowywano głównie składnik.

Równoległa analiza próbek bez dodatku sodu miała na celu wyeliminowanie w mak-
symalnym stopniu nie kontrolowanych wpływów zewnętrznych.

WYNIKI BADAŃ PRECYZJI METODY

Tabela 1

/t - na poziomie prawdopodobieństwa 95%/

Materiał	Liczba oznacz. n	Wynik średni \bar{x} /10 ⁻⁵ %/	Odchylenie standardowe s /10 ⁻⁵ %/	Względne odchylenie standardowe s _r	Przedział ufności $\bar{x} \pm t \cdot s$ /10 ⁻⁵ %/
BBr ₃ I	6	0,80	0,188	0,235	0,80 ± 0,48
BBr ₃ II	7	4,49	0,197	0,044	4,49 ± 0,48
PCl ₃ I	6	0,5	0,63	1,26	0,5 ± 1,8
PCl ₃ II	8	5,0	1,12	0,225	5,0 ± 2,7
POCl ₃ I	9	7,0	1,15	0,16	7,0 ± 2,6
POCl ₃ II	9	13,8	1,00	0,072	13,8 ± 2,3
POCl ₃ III	5	18,0	0,69	0,04	18,0 ± 1,9

WYNIKI BADAŃ DOKŁADNOŚCI METODY

Tabela 2

Materiał	Liczba oznacz. n	Zawartość Na w materiale /10 ⁻⁵ %/	Dodano Na /10 ⁻⁵ %/	Oznaczono łącznie \bar{x} /10 ⁻⁵ %/	Odzysk /10 ⁻⁵ %/	Średni błąd bez- względny /10 ⁻⁵ %/
BBr ₃	7	0,80	3,77	4,99	3,69	- 0,08
PCl ₃	8	0,5	3,2	4,5	4,0	+ 0,8
POCl ₃	9	7,0	6,0	13,8	6,8	+ 0,8

Uzyskane wyniki /tab. 1 i 2/ posłużyły do określenia precyzji metody oznaczania
różnych zawartości sodu w analizowanych materiałach. Precyzja metody wyrażona
przez względne odchylenie standardowe S_r rośnie wraz ze stężeniem sodu w próbkach.
Dokładność metody określona w badanym zakresie stężeń 3,2·10⁻⁵% - 3,3·10⁻⁴% Na
w PCl₃ i 1,2·10⁻⁵% - 9·10⁻⁵% Na w POCl₃ rośnie ze wzrostem zawartości sodu.
Dodatnie i ujemne wartości błędów wskazują, że metoda nie jest obciążona błędem
systematycznym.

Metoda pozwala na ilościowe oznaczenie sodu w analizowanych materiałach pół-
przewodnikowych od zawartości 1·10⁻⁵% w BBr₃ /5 ml/, 3·10⁻⁵% w PCl₃/10 ml/
1,5·10⁻⁵% w POCl₃ /5 ml/ do 1·10⁻⁴% Na. Górna granica zakresu jest określona
wymaganiami czystości materiałów półprzewodnikowych, dolna - stanowi granicę ozna-

czalności metody. Stosunkowo mała wykrywalność sodu w PCl_3 wynika z wysokiej wartości "ślepej próby" /dodatek kwasu azotowego do rozpuszczania nalotu/ zmieniającej się w zakresie $/0,6 - 4,3/ \cdot 10^{-5} \% Na$.

Łatwość hydrolizy analizowanych substancji oraz niemożliwość wyeliminowania wpływu zmiennych zawartości sodu i wilgoci w powietrzu rzutują na precyzję metody. Niska precyzja oznaczania sodu w PCl_3 tłumaczy się bliskością granicy wykrywalności metody oraz zmienną wartością "ślepej próby".

Literatura

1. Von Wazer J.R.: Phosphorus and Its compounds, Interscience Publishers Inc. New York 1958, s.230.
2. Методы анализа основных материалов применяемых в электровакуумной промышленности. Часть I под общей редакцией Г.А. Метилена. Научно-Исследовательский Институт, Министерство Радиотехнической Промышленности СССР, 34, 1954.
3. Połektow N.S.: Analiza metodą fotometrii płomieniowej. WNT, Warszawa 1960, s.115.
4. Movradineanu R., Bolteux H.: Flame Spectroscopy. Willey Interscience. New York 1965.