

OŚRODEK  
NAUKOWO-  
PRODUKCYJNY  
MATERIAŁÓW  
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH  
WARSZAWA

# PRACE ONPMP

CHROMATOGRAFICZNE METODY ANALIZY  
MIESZANIN GAZOWYCH

$H_2 + 5\% PH_3$ ,  $H_2 + 10\% AsH_3$ ,

$H_2 + 0,05\% H_2Se$

ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFU  
Z DETEKTOREM HELOWYM  
W ANALIZIE GAZÓW DO CELÓW  
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

1977

NR 12



OŚRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY  
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Irena Wolnik, Romuald Wiśniewski

## **CHROMATOGRAFICZNE METODY ANALIZY MIESZANIN GAZOWYCH**

**$H_2 + 5\% PH_3$ ,  $H_2 + 10\% AsH_3$ ,  
 $H_2 + 0,05\% H_2Se$**



## **ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFU Z DETEKTOREM HELOWYM W ANALIZIE GAZÓW DO CELÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH**

WYDAWNICTWA PRZEMYSŁU MASZYNOWEGO „WEMA”

<http://rcin.org.pl>

## KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław Jakowlew  
Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł Drzewiecki

### Redaktorzy Działowi:

Jan Bekisz  
Bohdan Ciszewski  
Zenon Horubała  
Andrzej Hruban  
Czesław Jaworski  
Edward Szabelski  
Andrzej Taczanowski  
Władysław Włosiński

Sekretarz Redakcji: Katarzyna Adamiak-Lenartowicz

### Adres Redakcji:

ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa  
tel. 43-74-61, 43-54-24

Do użytku służbowego

<http://rcin.org.pl>

# CHROMATOGRAFICZNE METODY ANALIZY MIESZANIN GAZOWYCH $H_2 + 5\% PH_3$ , $H_2 + 10\% AsH_3$ , $H_2 + 0,05\% H_2Se$

## WSTĘP

Mieszanki wodoru z fosforowodorem lub arsenowodorem o zawartościach  $PH_3$  i  $AsH_3$  rzędu kilku procent oraz mieszanki wodoru z selenowodorem o zawartości  $H_2Se$  500 vpm stosuje się w procesie wytwarzania epitaksjalnych warstw arsenku, fosforu lub arseno-fosforu galu. Selen jest domieszką donorową. Zgodnie z wymaganiami technologii półprzewodników zawartość zanieczyszczeń  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  w mieszaninach nie powinna przekraczać stężeń rzędu 1 vpm.

Analizy czystych gazów lub mieszanin gazowych dokonuje się zwykle metodą chromatografii gazowej. Wieloletnie doświadczenia Zakładu Analiz w tym zakresie [1] - [3] skłoniły autorów niniejszej pracy do posłużenia się tą techniką również w opracowaniu metod analizy wysokoprocentowych mieszanin  $PH_3$  lub  $AsH_3$  z wodorem. Wynikami prac doświadczalnych są opisane tu chromatograficzne metody oznaczania azotu, metanu, tlenku węgla, dwutlenku węgla, arsenowodoru, fosforowodoru i selenowodoru. Tlen oznaczano za pomocą galwanicznego analizatora, parę wodną - metodą punktu rosy [4].

W badaniach stosowano chromatograf firmy PYE Unicam, model 104 z detektorem -katarometrem. Czułość katarometru jest niewystarczająca do bezpośredniego oznaczania zanieczyszczeń przy stężeniach rzędu 1 vpm. Dlatego z ok. 0,5 l próbk. mieszaniny kumulowano zanieczyszczenia na odpowiednio dobranym sorbencie i oznaczano je po ich desorpcji do gazu nośnego. Dzięki zastosowaniu metody kumulacji zanieczyszczeń osiąga się granicę oznaczalności  $< 1$  vpm.

W celu wypełnienia kolumny kumulacyjnej stosuje się w przypadku kumulacji  $N_2$ ,  $CH_4$  i  $CO$  sita molekularne 5A, które adsorbują  $AsH_3$ ,  $PH_3$  i  $H_2Se$  w sposób trwały. Wprowadzenie zatem do kolumny kumulacyjnej mieszanin gazowych o dużej zawartości aktywnych składników ( $PH_3$ ,  $AsH_3$  i  $H_2Se$ ), o objętości potrzebnej do skumulowania niezbędnych ilości zanieczyszczeń, spowodowałoby prawie natychmiastowe jej zużycie. Wyeliminowano to zjawisko przez oddzielanie aktywnych domieszek przed kumulacją zanieczyszczeń z mieszanin gazowych. Skutecznym sposobem oddzielania  $AsH_3$ ,  $PH_3$  i  $H_2Se$  okazała się metoda oparta na absorpcji tych związków w wodnym roztworze jodu.

W opisanej w części doświadczalnej aparaturze uzyskiwano całkowite pochłonięcie  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  i  $\text{H}_2\text{Se}$  bez strat oznaczanych zanieczyszczeń. Po usunięciu aktywnych domieszek z mieszaniny, analiza chromatograficzna sprowadza się do oznaczania zanieczyszczeń w wodorze, co opisano w pracy [1]. Dwutlenek węgla oznaczano bez usuwania  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  i  $\text{H}_2\text{Se}$ , gdyż stosowane w przypadku oznaczania tego zanieczyszczenia wypełnienie kolumny kumulacyjnej - żel krzemionkowy dezaktywowany pierwszorzędowym alkoholem izobutylovym, i wypełnienie kolumny kumulacyjnej - porapak Q [1] - nie adsorbują aktywnych domieszek w sposób trwały i ich obecność nie ma wpływu ani na przebieg kumulacji ani na analizę chromatograficzną.

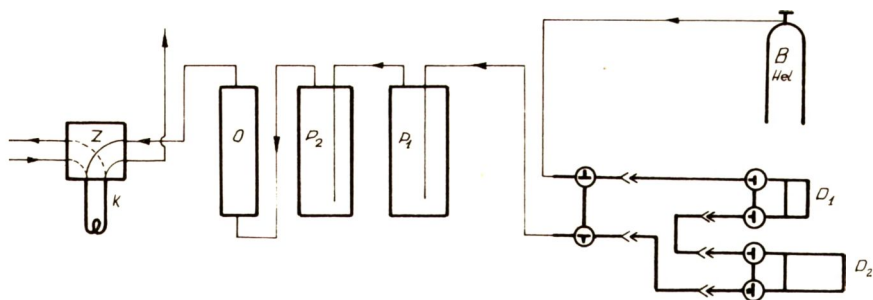
Badano mieszaniny  $\text{H}_2 + \text{AsH}_3$  o zawartości arsenowodoru 10% obj., mieszaniny  $\text{H}_2 + \text{PH}_3$  - 5% fosforowodoru, i mieszaniny  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{Se}$  - 500 vpm selenowodoru. Mieszanki pochodzą z firmy L'AIR LIQUIDE.

## 1. ODDZIELANIE ARSENOWODORU, FOSFOROWODORU I SELENOWODORU

Do oddzielania  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  i  $\text{H}_2\text{Se}$  zastosowano roztwór jodu, który przygotowano w następujący sposób: 300 g KJ zalewano ok. 50 cm<sup>3</sup> wody; na zwilżony jodek wsypiano 100 g jodu, po ok. 15 min wlewano 200 cm<sup>3</sup> wody, a po całkowitym rozpuszczeniu się jodu rozcieńczano roztwór do objętości ok. 700 cm<sup>3</sup>. Stwierdzono, że dzięki takiemu postępowaniu duże ilości jodu rozpuszczają się bardzo szybko. Selenowódor, którego stężenie w mieszaninach nie jest zbyt duże, można także oddzielać w kolumnie z sublimatem osadzonym na żelu krzemionkowym. Przygotowanie takiej kolumny opisano dokładnie w pracy [1]. Pochłanianie  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  i  $\text{H}_2\text{Se}$  prowadzono w płuczce o pojemności 1 l z porowatym dnem. Za tą płuczką umieszczano płuczkę z 2 n roztworem tiosiarczanu sodu do pochłaniania par jodu wyplukiwanych z roztworu przez płynący gaz. Skuteczność pochłaniania sprawdzano za pomocą chromatografu, oznaczając zawartość  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  i  $\text{H}_2\text{Se}$  w gazie wypluwającym z płuczki. Przy prędkościach przepływu mieszaniny < 10 l/h nie stwierdzono obecności tych związków. Przed przystąpieniem do oznaczeń, było konieczne sprawdzenie, czy w procesie oddzielania  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  i  $\text{H}_2\text{Se}$  nie zachodzi pochłanianie azotu, metanu i tlenku węgla. W tym celu zmontowano układ kumulacyjny pokazany na rys. 1. Kolumnę kumulacyjną przyłączano w miejscu pętli dozującej, dzięki czemu można ją włączać bądź w układ chromatograficzny, bądź w układ kumulacyjny.

Dozownik  $D_1$  napełniano mieszaniną argonu z azotem /zawartość  $\text{N}_2$  - 5%/.

Zamknięty dozownik dołączano do układu /do układu przyłączony otwarty dozownik  $D_2$ /. Układ przepłukiwano przez ok. 1/2 godziny helem z prędkością przepływu 4 ÷ 5 l/h. W tym czasie kolumna kumulacyjna była włączona w układ chromatograficzny. Następnie wykonywano ślepe próby: kolumnę kumulacyjną oziębiano do -80°C i po 2 ÷ 3 min. włączano w układ kumulacyjny. Po przepuszczeniu 3 l helu kolumnę włączano do układu chromatograficznego i przekładano do gorącej wody. Po stwierdzeniu, że układ jest szczelny /brak piku azotu/, ponownie ją oziębiano i włączano do układu kumulacyjnego. Po 2 ÷ 3 min. otwierano dozownik  $D_1$  z mieszaniną argonu z azotem. Dalej postępowano tak, jak podczas wykonywania ślepej próby. Po stwierdzeniu, że wysokość piku azotu jest taka sama, jak przy bezpośrednim wprowadzaniu takiej samej



Rys. 1. Schemat układu kumulacyjnego: B - butla z helem N55, D - dozownik o pojemności 0,126 cm<sup>3</sup>, D<sub>2</sub> - wykalibrowany dozownik o pojemności ok. 500 cm<sup>3</sup>, P<sub>1</sub> - płuczka z roztworem jodu, P<sub>2</sub> - płuczka z 2 n roztworem tiosiarczanu sodu, O - kolumna ze zregenerowanym żelazem krzemionkowym, Z - zawór dozujący chromatografu, K - kolumna kumulacyjna z sitami molekularnymi 5A

objętości mieszaniny argonu z azotem, dozownik D<sub>1</sub> ponownie napełniano mieszaniną argonu z azotem, a dozownik D<sub>2</sub> badaną mieszaniną. Zamknięte dozowniki dołączano do układu kumulacyjnego. Po przepłukaniu układu, oziębieniu i włączeniu kolumny kumulacyjnej w układ kumulacyjny, otwierano jednocześnie dozowniki D<sub>1</sub> i D<sub>2</sub>.

Dalej postępowano, jak poprzednio. Okazało się, że i w tym przypadku wysokość pików azotu jest taka sama, co świadczy o braku strat azotu w procesie oddzielenia PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>Se.

W podobny sposób, ale napełniając dozownik D<sub>1</sub> mieszaniną argonu z metanem /5% CH<sub>4</sub>/ lub tlenkiem węgla /5% CO/ - stwierdzono, że oddzielenie aktywnych składników z wszystkich trzech rodzajów mieszanin gazowych nie powoduje strat metanu i tlenku węgla.

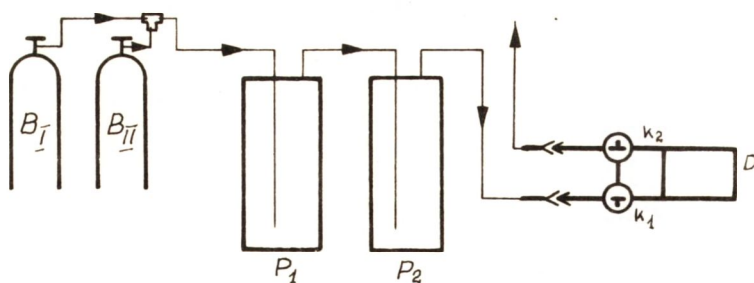
## 2. OZNACZANIE AZOTU , METANU, TLENKU WĘGLA I DWUTLENKU WĘGLA

Układ kumulacyjny i tok analizy chromatograficznej stosowane podczas oznaczania N<sub>2</sub>, CO i CH<sub>4</sub> w mieszaninach gazowych są podobne do tych, które opisano w rozdz.

1. Z układu kumulacyjnego wyeliminowano jedynie płuczki z roztworem jodu i z roztworem tiosiarczanu sodu, ponieważ dozownik D<sub>2</sub> napełnia się gazem badanym po oddzieleniu PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> lub H<sub>2</sub>Se.

Na rysunku 2 pokazano sposób napełniania dozownika gazem analizowanym: układ przepłukiwano argonem N55 z butli tak długo, dopóki zawartość tlenu /mierzona analizatorem Herscha/ w gazie wypływającym z układu nie zrównała się ze stężeniem O<sub>2</sub> w argonie bezpośrednio z butli. Następnie zamykano dopływ argonu i otwierano butlę z badaną mieszaniną, przepuszczając gaz z prędkością ok. 6 l/h. Po około 30 min. zamykano dozownik D i dopływ badanej mieszaniny, a następnie otwierano butlę

z argonem. Po kilku minutach odłączano dozownik. Przez chwilowe otwarcie jednego kranu dozownika wyrównywano ciśnienie panujące w dozowniku atmosferycznym. Napełniony gazem analizowanym dozownik przyłączano do układu kumulacyjnego.



Rys. 2. Schemat układu do napełniania dozownika gazem analizowanym: B<sub>I</sub> - butla z argonem N55, B<sub>II</sub> - butla z badaną mieszaniną, P<sub>1</sub> - płuczka z roztworem jodu, P<sub>2</sub> - płuczka z roztworem tiosiarczanu sodu, D - wykalibrowany dozownik o pojemności ok. 500 ml, K<sub>1</sub> i K<sub>2</sub> - kranu dozownika

Stosowano następujące warunki analizy chromatograficznej:

Gaz nośny - wodór techniczny oczyszczony [2]

Kolumna chromatograficzna o długości 2,1 m i średnicy wewnętrznej 4 mm napełniona porapakiem Q o granulacji 150÷200 mesh do oznaczania CO<sub>2</sub>.

Kolumna chromatograficzna o takich samych jak poprzednio wymiarach, napełniona sitami molekularnymi 5A o granulacji 80÷100 mesh do oznaczania N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i CO.

Temperatura kolumn chromatograficznych 323 K

Temperatura detektora 343 K

Prąd mostka 240 mA

Prędkość przepływu gazu nośnego 45 cm<sup>3</sup>/min.

Wprowadzając próbki gazu o pojemności 500 cm<sup>3</sup> można oznaczać azot od 0,9 vpm, metan od 0,7 vpm, tlenek węgla od 0,6 vpm i dwutlenek węgla od 0,5 vpm [1].

W badanych mieszaninach wykryto i oznaczono:

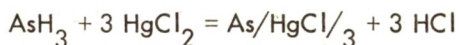
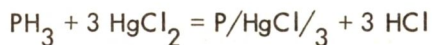
Mieszanina	N <sub>2</sub> /vpm/	CO /vpm/	CO <sub>2</sub> /vpm/	CH <sub>4</sub> /vpm/
H <sub>2</sub> + PH <sub>3</sub>	0,9	1,4	43	nie wykryto
H <sub>2</sub> + AsH <sub>3</sub>	0,8	nie wykryto	13	nie wykryto
H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> Se	1,1	nie wykryto	nie wykryto	nie wykryto



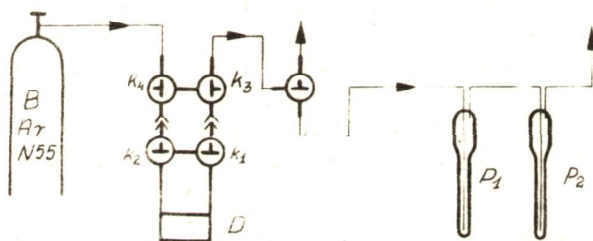
### 3. OZNACZANIE ARSENOWODORU, FOSFOROWODORU I SELENOWODORU

Krzywe wzorcowe najwygodniej wykreśla się stosując mieszaniny wzorcowe o znanym składzie. Ponieważ nie dysponowano takimi mieszaninami, pojawiła się konieczność określenia zawartości  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  i  $\text{H}_2\text{Se}$  w badanych mieszaninach innymi metodami analitycznymi.

W przypadku arsenowodoru i fosforowodoru zastosowano metodę pochłaniania tych związków w roztworze chlorku rtęciowego i następnie oznaczenia wydzielonego kwasu solnego [5] [6]



W celu wykonania oznaczenia, próbki badanego gazu wprowadzano z dozownika o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  /dozownik napełniano badanym gazem w sposób opisany w rozdz. 1, w układzie pokazanym na rys. 2 - bez płuczek/. Do płuczek wlewano po  $8 \text{ cm}^3$  5% wodnego roztworu sublimatu. Po napełnieniu dozownika badanym gazem przyłącza-  
no go do układu pokazanego na rys. 3. Układ z zamkniętym dozownikiem, przy usta-  
wieniu kranów  $K_3$ ,  $K_4$  i  $K_5$ , jak pokazano na rysunku, przepłukiwano argonem N55  
przez ok. 15 min. przy prędkości przepływu ok. 20 l/h. Następnie zmniejszono prę-  
d-  
kość przepływu argonu do ok. 1 l/h i kran  $K_5$  ustawiono tak, aby gaz płynął przez  
płuczki z roztworami. Argon przepuszczano przez około pół godziny, potem otwierano  
dozownik utrzymując wymienioną prędkość przepływu argonu.



Rys. 3. Układ do wypłukiwania gazu badanego do płuczek z roztworem sublimatu:  
B - butla z argonem N55, P<sub>1</sub> i P<sub>2</sub> - płuczki Poleżajewa, D - wykalibrowany dozownik  
o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  z kranami K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, K<sub>4</sub> i K<sub>5</sub> - krany

Wypłukiwanie gazu badanego z dozownika przeprowadzano przez ok. pół godziny. Wytrącony w czasie reakcji osad z obu płuczek odsączano, przemywano wodą dejonizowaną, a następnie odmiareczkowałyano w przesączu kwas solny 0,1 n roztworem wodorotlenku sodu wobec oranżu metylowego.

W badanych mieszaninach  $\text{H}_2 + \text{AsH}_3$  i  $\text{H}_2 + \text{PH}_3$  oznaczone zawartości wynosiły:  
 $\text{AsH}_3$  - 11,2% obj.,  $\text{PH}_3$  - 4,8% obj.

Metodę oznaczania selenowodoru opracowano i przeprowadzono badanie w Pracowni Analiz Chemicznych Zakładu Analiz. Dozownik napełniano mieszaniną wodoru z selenowodorem w podobny sposób, jak w przypadku mieszanin wodoru z arsenowodorem lub

wodoru z fosforowodorem. Gaz z dozownika o pojemności 97 cm<sup>3</sup> wypłukiwano do dwóch płuczek Poleżajewa w układzie pokazanym na rys. 3. Do płuczek wlewano po 10 cm<sup>3</sup> roztworu zawierającego jony jednowartościowej miedzi lub po 10 cm<sup>3</sup> 0,5 n wodorotlenku sodowego. W pierwszym przypadku wypada czarny osad Cu<sub>2</sub>Se, w drugim - tworzy się rozpuszczalny osad NaHSe. Po utlenieniu jonów Se<sup>2-</sup> na IV stopień wartościowości selen oznaczano metodą fotometryczną pod postacią barwnego związku z 3,3'-dwuaminobenzydyną. Szczegółowe warunki oznaczania są podane w instrukcji sprawozdania [7].

Zawartość selenowodoru w badanej mieszaninie wynosiła 0,042% obj. Zanalizowane za pomocą wyżej podanych metod mieszaniny wykorzystano do sporządzenia krzywych cechowania w układzie: wysokość pik - zawartość AsH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> lub H<sub>2</sub>Se.

Do analiz chromatograficznych zastosowano kolumnę o długości 2,1 m i średnicy wewnętrznej 4 mm, napełnioną porapakami Q o granulacji 150÷200 mesh. Stwierdzono, że bezpośrednio przed oznaczaniem selenowodoru porapak należy regenerować przez ok. 2 godziny w temperaturze 180°C. Bez regeneracji nie otrzymywano pików selenowodoru, co było prawdopodobnie spowodowane tym, że H<sub>2</sub>Se, który jest związkiem nie trwałym, reagował ze śladowymi zanieczyszczeniami zadsorbowanymi na porapaku.

Przy prędkości przepływu gazu nośnego równej 45 cm<sup>3</sup>/min i temperaturze kolumn 50°C pik fosforowodoru pojawia się po 7 min, arsenowodoru po 12 min, a pik selenowodoru po 20 min. Aby zmniejszyć czasy retencji arsenowodoru i selenowodoru, a tym samym zwiększyć czułość metody, oznaczenia arsenowodoru i selenowodoru przeprowadzono przy prędkości przepływu gazu nośnego równej 60 cm<sup>3</sup>/min i w temperaturze kolumn 60°C. W tych warunkach pik arsenowodoru pojawia się po 5 min, a pik selenowodoru po 12 min. Podczas pomiarów prąd mostka detektora wynosił 280 mA. Próbkę mieszaniny wodoru z arsenowodorem wprowadzano do chromatografu z pętli dozujących o pojemnościach: 0,116; 0,146; 0,163 i 0,2 cm<sup>3</sup>; próbki mieszaniny wodoru z selenowodorem - z pętli o pojemnościach 10; 5; 4; 3; 2 cm<sup>3</sup>. Kalibrację na fosforowódor opisano w pracy [1]. Krzywą kalibracji dla arsenowodoru pokazano na rys. 4, a dla selenowodoru na rys. 5.

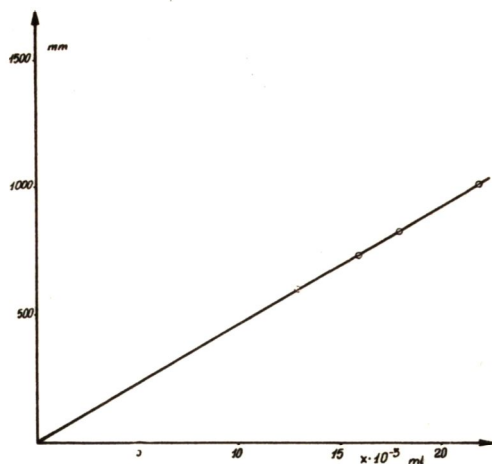
Z krzywych kalibracji wynika, że najmniejszą dającą się oznaczyć objętością AsH<sub>3</sub>, określoną z objętości oznaczanego składnika, odpowiadającą pikowi o wysokości 10 mm jest 2,1·10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>, a H<sub>2</sub>Se - 3,3·10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>. Zatem stosując największą pętlę dozującą o pojemności 10 cm<sup>3</sup> można oznaczyć arsenowódor od stężenia

$$\frac{0,00021 \cdot 100}{10} = 0,0021\% \text{ obj.}$$

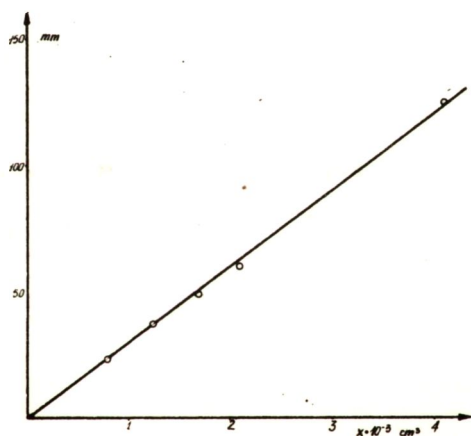
a selenowódor od

$$\frac{0,00033 \cdot 100}{10} = 0,0033\% \text{ obj.}$$

Fosforowódor można oznaczyć od stężenia 0,0025% obj.



Rys. 4. Zależność wysokości piku od objętości arsenowodoru

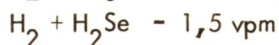
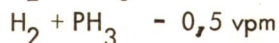
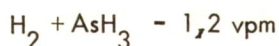


Rys. 5. Zależność wysokości piku od objętości selenowodoru

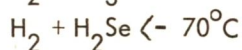
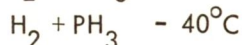
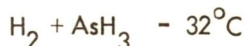
#### 4. OZNACZANIE TLENU I PARY WODNEJ

Tlen oznaczano w mieszaninach za pomocą analizatora z ogniwem Herscha, po usunięciu  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  i  $\text{H}_2\text{Se}$  w roztworze jodu w sposób podany na początku niniejszej pracy. Stwierdzono, przepuszczając mieszaninę 1 : 1 argonu o znanej zawartości tlenu /6 vpm/ i gazu badanego, że tlen przechodzi przez roztwór jodu bez strat.

Zawartość tlenu wynosiła w badanych mieszaninach:



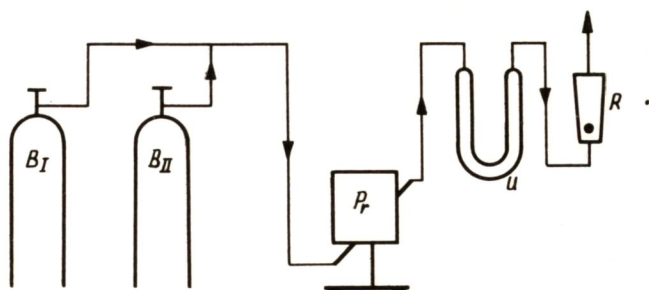
Parę wodną oznaczano w mieszaninach metodą punktu rosy. Zmierzone punkty rosy wynosiły:



Ze względu na możliwość tworzenia się w pewnych warunkach hydratów /dotyczy to szczególnie  $\text{AsH}_3$ / i dobrej rozpuszczalności  $\text{H}_2\text{Se}$  w wodzie, konieczne było sprawdzenie, czy zmierzone punkty rosy są istotnie punktami skraplania pary wodnej. W tym celu, w przypadku mieszaniny  $\text{H}_2\text{Se}$ , do jej strumienia wprowadzono określone objętości wodoru o punkcie rosy  $-20^\circ\text{C}$ . Zmierzone punkty rosy odpowiadały zawartościom wilgoci, tak jak dla gazów obojętnych. Z powodu braku mieszanin wodoru z arsenowodorem i wodoru z fosforowodorem o punkcie rosy  $< -70^\circ\text{C}$ , konieczne było dla sprawdzenia wpływu  $\text{AsH}_3$  i  $\text{PH}_3$  na punkty rosy osuszenie posiadanych mieszanin. Osuszanie za pomocą sit molekularnych nie wchodziło w grę, gdyż pochłaniają one także  $\text{AsH}_3$  i  $\text{PH}_3$ . Próby osuszenia w stuprocentowym kwasie siarkowym nie dawały pożądanych wyników, a ponadto obserwowano wytrącanie się dużych ilości siarki, co świadczyło o reakcji  $\text{AsH}_3$  i  $\text{PH}_3$  z kwasem siarkowym, a zatem o stratach arsenowodoru i fosforowodoru, co w efekcie uniemożliwiało badanie wpływu tych związków na punkt rosy.

Dobre wyniki, tzn. osuszenie mieszanin do punktów rosy  $< -70^\circ\text{C}$  bez strat  $\text{AsH}_3$  i  $\text{PH}_3$ , uzyskano przepuszczając mieszaniny przez sita molekularne 5A, przygotowane w następujący sposób: sita 5A produkcji firmy Fluka AG o wymiarach: długość ok. 4 mm i średnica ok. 1,6 mm, po wysypaniu do U-rurki o długości ok. 330 mm i średnicy ok. 25 mm regenerowano przez 6 godzin w temperaturze  $350^\circ\text{C}$ . Następnie przez U-rurkę przepuszczano przez ok. 4 godziny mieszaninę argonu z dwuborowodorem / $\text{B}_2\text{H}_6 - 1\%$ / z prędkością przepływu 8 l/h. Operacja ta miała na celu zatrzymanie w sitach dwuborowodoru, który jak wiadomo powoduje szybki i całkowity rozkład pary wodnej. Następnie przez U-rurkę przepuszczano mieszaninę  $\text{H}_2 + \text{PH}_3$ . Początkowo punkt rosy był mniejszy od  $-70^\circ\text{C}$ , ale w gazie wyptywającym nie było także  $\text{PH}_3$ . Dopiero po przepuszczeniu przez U-rurkę ok. 120 l mieszaniny stwierdzono, że w gazie wyptywającym z U-rurki zawartość  $\text{PH}_3$  jest taka sama, jak na wejściu do niej. Punkt rosy był w dalszym ciągu mniejszy od  $-70^\circ\text{C}$ . Do osuszonej w ten sposób mieszaniny wprowadzano podobnie, jak w przypadku mieszaniny  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{Se}$  określone objętości wodoru o punkcie rosy  $-20^\circ\text{C}$ . Na podstawie wyników nie stwierdzono wpływu fosforowodoru na punkt rosy mieszaniny. W taki sam sposób osuszano mieszaninę  $\text{H}_2 + \text{AsH}_3$ . Początkowo do

osuszania stosowano U-rurkę z sitami nasyconymi fosforowodorem. Okazało się jednak, że w osuszonym gazie wypływającym z U-rurki nie ma arsenowodoru, natomiast znajduje się fosforowódór, co świadczyło o tym, że wskutek silnej adsorpcji arsenowodoru związek ten "wypycha" fosforowódór i zajmuje jego miejsce w sitach. Podobnie, jak w przypadku selenowodoru i fosforowodoru stwierdzono, że arsenowódór nie ma wpływu na punkt rosy mieszaniny /układ do pomiaru punktu rosy w mieszaninach pokazano na rys. 6/.



Rys. 6. Układ do pomiaru punktu rosy w mieszaninach gazowych:  $B_I$  - butla z argonem suchym /punkt rosy  $< -70^{\circ}\text{C}$ /,  $B_{II}$  - butla z badaną mieszaniną,  $P_r$  - przyrząd do pomiaru punktu rosy,  $R$  - rotometr,  $U$  - rurka z sitami molekularnymi 5A

Przed pomiarem punktu rosy badanej mieszaniny układ przepłukiwano suchym argonem z prędkością przepływu około 60 l/h tak długo, aż punkt rosy był mniejszy od  $-70^{\circ}\text{C}$ . Następnie zamykano dopływ argonu, a otwierano dopływ gazu badanego z prędkością około 30 l/h. Po zakończonym pomiarze układ ponownie przepłukiwano argonem. U-rurkę z sitami molekularnymi umieszczano na końcu układu w celu pochłaniania  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  i  $\text{H}_2\text{Se}$  w gazach odlotowych.

## 5. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przedstawione metody analizy umożliwiają oznaczanie  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  i  $\text{H}_2\text{Se}$  w mieszaninach gazowych  $\text{H}_2 + \text{AsH}_3$ ,  $\text{H}_2 + \text{PH}_3$  i  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{Se}$ , z dolną granicą oznaczalności podaną w tabl. 1.1.

Tablica 1.1

### DOLNE GRANICE OZNACZALNOŚCI

Oznaczany składnik	Oznaczalność /% obj./	Objętość próbki /cm <sup>3</sup> /
azot	$9 \cdot 10^{-5}$	500
metan	$7 \cdot 10^{-5}$	500
tlenek węgla	$6 \cdot 10^{-5}$	500
dwutlenek węgla	$5 \cdot 10^{-5}$	500
fosforowódór	$2,5 \cdot 10^{-3}$	10
arsenowódór	$2,1 \cdot 10^{-3}$	10
selenowódór	$3,3 \cdot 10^{-3}$	10

Dolną granicę oznaczalności fosforowodoru, arsenowodoru i selenowodoru określano z objętości oznaczanego składnika, odpowiadającej wysokości pików /10 mm/, podzielonej przez maksymalną objętość próbki gazu analizowanego w metodzie bezpośredniej /10 cm<sup>3</sup>/. Oznaczanie mniejszych stężeń, oparte na pomiarze mniejszych pików, może mieć charakter tylko szacunkowy.

Granice oznaczalności N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> określano z objętości oznaczanego składnika, odpowiadającego również pikowi o wysokości 10 mm, podzielonej przez objętości gazu analizowanego /500 cm<sup>3</sup>/, wprowadzonego z dozownika do kolumny kumulacyjnej.

Wyniki oceny statystycznej metod chromatograficznych oznaczania azotu, metanu, tlenku węgla i dwutlenku węgla w badanych mieszaninach są takie same, jak wyniki oceny metody oznaczania tych zanieczyszczeń w mieszaninach wodoru z fosforowodorem o niewielkiej tzn. 100 vpm zawartości PH<sub>3</sub> [1].

Względne odchylenia standardowe nie przekraczają wartości 0,10.

Parametry statystyczne chromatograficznych metod oznaczania arsenowodoru, fosforowodoru i selenowodoru, do których obliczenia wykorzystano wyniki cechowania zamieszczono w tabl. 1.2.

Tablica 1.2

STATYSTYCZNE PARAMETRY CHROMATOGRAFICZNYCH METOD OZNACZANIA AsH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>Se i PH<sub>3</sub>

Oznaczany składnik	$\bar{x}$ /% obj. · 10 <sup>-2</sup> /	$\bar{s}$ / · 10 <sup>-4</sup>	$\bar{s}_1$
AsH <sub>3</sub>	1,6	5,0	0,03
H <sub>2</sub> Se	4,2	7,6	0,018
PH <sub>3</sub>	0,23	1,0	0,045

Podczas analizy mieszanin gazowych należy zwrócić wyjątkową uwagę na szczelność układów gazowych, gdyż arsenowodór, fosforowodór i selenowodór są związkami bardzo toksycznymi. Próbę szczelności można wykonać najprościej łącząc układ z analizatorem Herscha i przepuszczając gaz obojętny o zawartości tlenu < 0,5 vpm. Nieszczelności sygnalizowane są zwiększoną zawartością tlenu w gazie.

LITERATURA

1. Wolnik I., Jaworski Cz.: Materiały Elektroniczne 3, 1973, 14
2. Wolnik I., Jaworski Cz.: Materiały Elektroniczne 2, 1973, 46
3. Wolnik I., Chudy M., Wiśniewski R.: Materiały Elektroniczne 3, 1975
4. Jaworski Cz., Grabiec Z.: Polski wzór użytkowy nr 18841 kl. 42i
5. Waszak S., Wacławik J.: Analiza Gazów 1956
6. Katalog f-my L'AIR LIQUIDE
7. Wolnik I., Witkowska J., Wiśniewski R., Kondratowicz M.: Opracowanie metod analizy mieszanin H<sub>2</sub>+0,05% H<sub>2</sub>Se. Sprawozdanie wewnętrzne ONPMP, marzec 1976

# ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFU Z DETEKTOREM HELOWYM W ANALIZIE GAZÓW DO CELÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

## WSTĘP

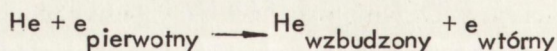
Klasyczne detektory, stosowane w chromatografii gazowej, mają ograniczoną czułość detekcji. Na przykład katarometr, najbardziej popularny detektor, umożliwia osiągnięcie granicy oznaczalności gazów nieorganicznych rzędu kilkudziesięciu vpm, przy wprowadzaniu próbki gazu analizowanego o maksymalnej objętości 10 cm<sup>3</sup>.

Oznaczenie zanieczyszczeń w czystych gazach, w zakresie stężeń poniżej 1 vpm, jest możliwe tylko przez zastosowanie wstępnej operacji zagęszczania oznaczanych składników. Osiąga się to zwykle tzw. metodami kumulacyjnymi. Przepuszczając kilkulinitrową próbkę analizowanego gazu przez kolumnę kumulacyjną, wypełnioną odpowiednio dobranym sorbentem, oddziela się składnik podstawowy gazu od zanieczyszczeń adsorbujących się selektywnie w danych warunkach w kolumnie. Przez zmianę warunków /najczęściej podgrzanie kolumny kumulacyjnej/ dokonuje się desorpcji zanieczyszczeń do małej objętości gazu nośnego. Tą drogą można osiągnąć współczynnik zagęszczenia próbki, tj. wzrost stężenia oznaczanych składników w próbce zagęszczonej w stosunku do stężenia tych składników w gazie początkowym wyrażający się, jak 100: 1000.

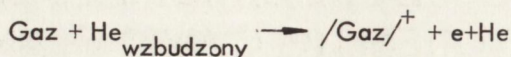
Metody kumulacyjne stosowano dotychczas w Zakładzie Analiz ONPMP do oznaczania śladowych zanieczyszczeń praktycznie we wszystkich gazach i mieszaninach gazowych do celów półprzewodnikowych. Osiągnięto wprawdzie dołą granicę oznaczalności poszczególnych zanieczyszczeń rzędu 0,1 vpm, ale wykonanie analizy było żmudne, długotrwałe i wymagające szczególnej staranności w trakcie przygotowania kolumn, aparatury i samej operacji oznaczenia [1] - [3]. Dopiero zastosowanie chromatografu z detektorem helowym umożliwiło bezpośrednie oznaczenie zanieczyszczeń w czystych gazach, nawet na poziomie stężeń 0,01 vpm, z pominięciem wstępnej operacji zagęszczania próbki.

Zasada działania detektora helowego opiera się na pracy Jesse i Sadauskisa [10], którzy wykazali, że atomy gazów szlachetnych, pobierając z zewnątrz energię, przechodzą w metastabilny stan wzbudzenia przed osiągnięciem potencjałów jonizacji. Potencjał metastabilnych atomów helu jest, z wyjątkiem neonu, wyższy od potencjałów jonizacji wszystkich gazów trwałych. Dlatego wzbudzone atomy helu, zderzając się z cząsteczkami innych gazów, powodują ich jonizację, same przechodząc w stan podstawowy.

Zjawiska te wykorzystano w detektorze helowym. Strumień helu przepływa przez kolumnę chromatograficzną i wpływa do detektora. Tu, pod działaniem elektronów przyspieszanych w polu elektrycznym, obojętne atomy helu ulegają wzbudzeniu wg schematu:

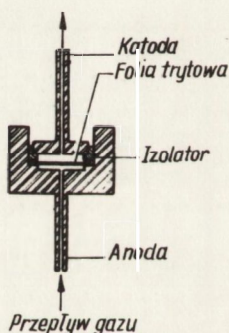


Wzbudzone atomy helu, zderzając się z cząsteczkami innych gazów, powodują ich jonizację wg schematu:



Dodatknie jony gazów, przyspieszane w polu elektrycznym detektora, są źródłem prądu jonizacji proporcjonalnego do liczby jonów w jednostce czasu, a więc do stężenia danego składnika gazowego w helu.

Budowę detektora helowego zastosowanego w chromatografii Varian pokazano na rys. 7. Jest to w zasadzie komora jonizacyjna zbudowana z dwóch równoległych elektrod, umieszczonych jedna od drugiej w odległości 1 mm. Dolną /anodę/ stanowi porowata folia trytowa o wymiarach 1,27 x 1,27 cm. Do górnej elektrody /katody/ jest przyłożony ujemny potencjał ok. 400 V w celu wytworzenia gradientu potencjału pola elektrycznego ok. 4000 V/cm. Pojemność komory wynosi ok. 160 μl. Źródłem elektronów pierwotnych, powodujących wzbudzenie atomów helu, jest promieniotwórczy tryt, z którego zbudowana jest anoda detektora. Gaz nośny, hel, wpływa od spodu elektrody trytowej w przestrzeń międzyelektrodową i wypływa przez kanał w górnej elektrodzie.



Rys. 7. Schemat detektora helowego

Opisany detektor helowy ma wyjątkowo wysoką czułość detekcji, określaną przez wielu autorów jako granicę oznaczalności gazów, mieszczącą się w przedziale stężeń  $10^{-9} \div 10^{-7} \% \text{ obj.}$  [4] - [9]. Warunkiem osiągnięcia tak wysokiej wykrywalności jest oczywiście zastosowanie jako gazu nośnego helu o szczególnie wysokiej czystości. Czystość helu musi być taka, by występujące w nim zanieczyszczenia śladowe miały mniejsze stężenie od wartości stężenia oznaczanego składnika gazowego. W przeciwnym przypadku poziom szumów detektora, odpowiadający linii zerowej chromatogramu, przykryje sygnał, pochodzący od tego składnika.

Celem opisanej tu pracy było zastosowanie chromatografu Varian typ 2700 z detektorem helowym do analizy czystych gazów: argonu i wodoru oraz mieszanin gazowych na osnowie wodoru, zawierających alternatywnie:  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  i  $\text{H}_2\text{Se}$ . Wymaga-

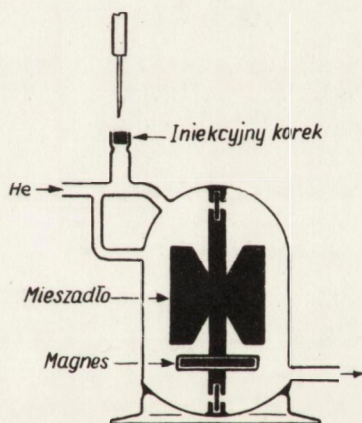


nia techniczne na wymienione gazy zmuszały do osiągnięcia oznaczalności poszczególnych zanieczyszczeń rzędu 0,1 vpm. Tym samym konieczne było posiadanie helu o czystości co najmniej 7 N /99,99999% He/, a wobec braku w handlu takiego helu zastosowanie skutecznej metody oczyszczania helu do tego poziomu czystości.

Druga poważna trudność, występująca przy bezpośrednim oznaczaniu gazów w zakresie stężeń poniżej 1 vpm, dotyczy kalibracji detektora. Praktycznie wzorcowe mieszaniny gazowe, o atestowanych dokładnie stężeniach zanieczyszczeń w tak niskim zakresie są niedostępne. Problem ten udało się rozwiązać Lovelockowi, który opisał urządzenie do przygotowywania mieszanin wzorcowych w szerokim zakresie stężeń [11]. Podobny aparat opracowali Hartmann i Dimick [12]. Jest to tzw. naczynie eksponencjalnego rozcieńczania /rys. 8/, stosowane obecnie powszechnie w chromatografii gazowej śladów. Metoda kalibracji polega na tym, że stężenie badanego składnika w helu opuszczającym naczynie zmienia się w sposób kontrolowany wg wzoru:

$$C = C_0 \cdot e^{-Q/T}$$

- gdzie: C - stężenie składnika po czasie T /vpm/  
 $C_0$  - stężenie początkowe w czasie  $T_0$  /vpm/  
 V - objętość naczynia /cm<sup>3</sup> /  
 Q - objętościowa szybkość przepływu helu przez naczynie /cm<sup>3</sup>/min/

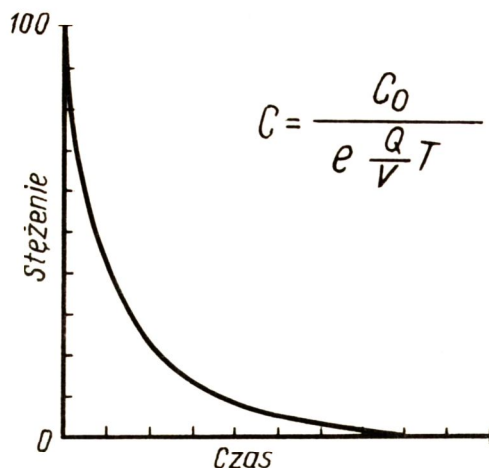


Rys. 8. Naczynie eksponencjalnego rozcieńczania

Stężenie  $C_0$  oblicza się z objętości  $V_w$  gazu wzorcowego wprowadzonego do naczynia, podzielonej przez objętość naczynia, czyli

$$C_0 = \frac{V_w \cdot 10^6}{V} \text{ vpm.}$$

Znając objętość naczynia oraz stężenie początkowe  $C_0$  można obliczyć stężenie C w funkcji czasu T przepuszczania czystego helu, płynącego przez naczynie ze stałą szybkością Q. Zależność tę przedstawiono graficznie na rys. 9.



Rys. 9. Krzywa rozcieńczenia

W praktyce wygodniej operować czasem, po którym - licząc od momentu wprowadzenia do naczynia próbki wzorcowej - osiąga się potrzebne do kalibracji stężenie składnika  $C$ , wg wzoru:

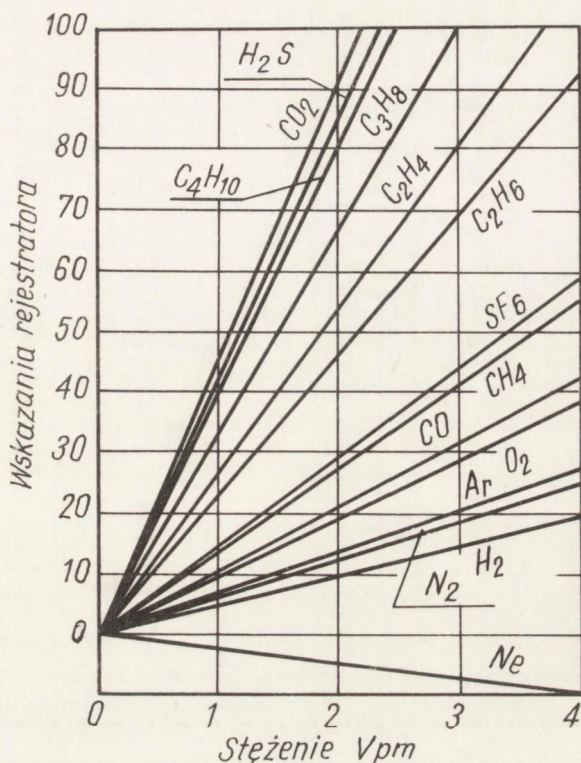
$$T = \frac{V}{Q} \ln \frac{C_0}{C}$$

Krzywe kalibracji detektora helowego, sporządzone metodą eksponencjalnego rozcieńczenia, zamieszczono na rys. 10 [9]. Ujemny sygnał detektora, pochodzący od neonu, ma swe uzasadnienie w wysokim potencjale wzbudzenia i jonizacji neonu w porównaniu z hellem.

Naczynie eksponencjalnego rozcieńczenia wykorzystano do sporządzenia krzywych kalibracji, zamieszczonych w części doświadczalnej. Na ich podstawie opracowano chromatograficzne metody oznaczania  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  i  $CO_2$  w argonie i wodorze.

Aktywne składniki  $B_2H_6$ ,  $PH_3$ ,  $SiH_4$ ,  $AsH_3$ ,  $H_2Se$  mieszanin gazowych do celów półprzewodnikowych są silnymi reduktorami. Łatwość rozkładu tych substancji, zwłaszcza w obecności wilgoci i rozwiniętych aktywnych powierzchni sorbentów i powierzchni elementów konstrukcyjnych aparatury, oraz brak jednoznacznych informacji o ich ewentualnym szkodliwym działaniu na detektor helowy były powodem, dla którego autorzy pracy nie ryzykowali bezpośredniej analizy mieszanin gazowych na detektorze helowym. Każde zanieczyszczenie detektora, zwłaszcza związkami stałymi i trudno usuwalnymi, na długi okres czasu może zwiększyć szumy detektora do poziomu uniemożliwiającego analizę gazów w zakresie niskich stężeń. Oznaczanie zanieczyszczeń w mieszaninach zrealizowano więc po uprzednim oddzieleniu aktywnych składników adsorbując je w kolumnie wypełnionej sitami molekularnymi 5A, które, jak już stwierdzono we wcześniejszych pracach [2], [3], [13], całkowicie pochłaniają  $PH_3$ ,  $B_2H_6$ ,  $AsH_3$ ,  $H_2Se$  i  $SiH_4$ . Ten sposób oddzielania aktywnych składników eliminuje jednak możliwość chromatograficznego oznaczania  $CO$  i  $CO_2$  w mieszaninach gazowych, bowiem sita

molekularne 5A wiążą trwale  $\text{CO}_2$  i częściowo  $\text{CO}$ . Wyjątkowa wrażliwość detektora helowego na przypadkowe zanieczyszczenia, a zwłaszcza ślady wilgoci, sprawiła, że zaniechano prób poszukiwania ciekłych sorbentów do selektywnego oddzielania wodorów, stosowanych dotychczas wielokrotnie [13].



Rys. 10. Czułość detektora helowego dla różnych gazów

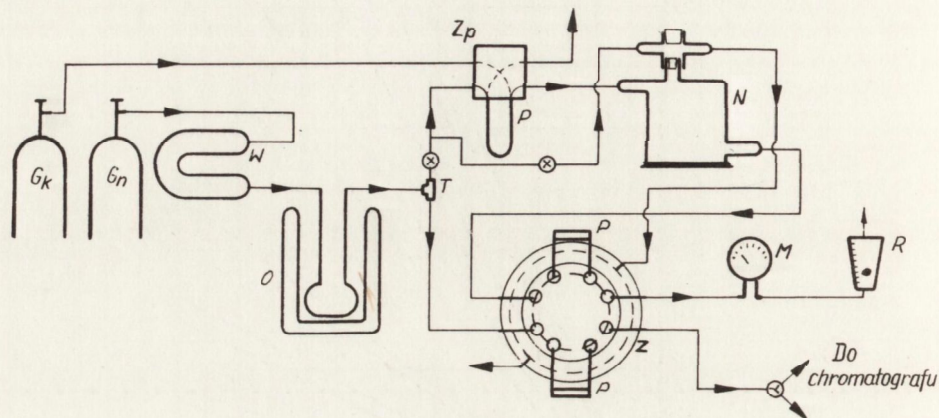
## 1. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 1.1. Badanie warunków analizy chromatograficznej

Jako gazu nośnego użyto helu 99,9996 produkcji NRD. Dostarczony przez firmę Varian oczyszczalnik od wody z nadchlorałem magnezu nie nadawał się do użycia, gdyż powodował bardzo silne dławienie przepływu gazu nośnego. Zastąpiono go węzownicą o długości ok. 1,5 m i średnicy ok. 8 mm z sitami molekularnymi 5A /zmieszane sita produkcji krajowej o granulacji  $0,297-0,420$  mm i sita molekularne firmy PYE o granulacji 40-60 mesh/. Oczyszczanie helu od innych zanieczyszczeń, głównie od azotu, prowadzono za pomocą dostarczonego z chromatografem oczyszczalnika z sitami molekularnymi 5A, który zanurzano w ciekłym azocie. Osiągnięto w ten sposób poziom szumów detektora, umożliwiającą analizę chromatograficzną na poziomie stężeń rzędu 0,1 vpm.

Naczynie eksponencjalnego rozcieńczania przed użyciem dokładnie wykalibrowano. Pojemność naczynia oznaczano z różnicy ciężarów naczynia napełnianego wodą i pustego.

Pojemność naczynia stosowanego w badaniach wynosiła  $160,6 \text{ cm}^3$ . Składnik badany wprowadza się zwykle do naczynia za pomocą strzykawki. W czasie prób stwierdzono, że ten sposób jest bardzo kłopotliwy, ponieważ igła strzykawki często zapycha się podczas przekłuwania korka w naczyniu. Z tego powodu do wprowadzania próbek zastosowano zawór firmy PYE Unicam z pętlą, połączony z naczyniem eksponencjalnego rozcieńczania. Sposób połączenia naczynia z zaworem dozującym i z chromatografem pokazano na rys. 11.



Rys. 11. Schemat połączenia naczynia eksponencjalnego rozcieńczania: G<sub>k</sub> - butla z gazem /CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub>, Ar+5% CO<sub>2</sub>/ do kalibracji, G<sub>n</sub> - butla z gazem nośnym /helum/, W - węzownica z sitami molekularnymi, O - oczyszczalnik helu f-my Varian w naczyniu Dewara z ciekłym azotem, T - trójnik, Z<sub>p</sub> - zawór dozujący f-my PYE, N - naczynie eksponencjalnego rozcieńczania, Z - zawór dozujący chromatografu, P - pętla dozująca, M - manometr

Jak widać na rysunku gaz nośny za oczyszczalnikami dzieli się na 2 części: jedna płynie na kolumny chromatograficzne, druga - przez zawór dozujący do naczynia eksponencjalnego rozcieńczania.

Zastosowano kolumny chromatograficzne o długości 6 m i średnicy wewnętrznej ok. 3 mm, wypełnione: jedna - do oznaczania CO<sub>2</sub> - porapakiem Q firmy Waters Associates INC /USA/ o granulacji  $120 \div 150$  mesh, regenerowanym przez kilkanaście godzin w temperaturze 200°C; druga - do oznaczania N<sub>2</sub>, CO i CH<sub>4</sub> - sitami molekularnymi 5A firmy PYE o granulacji  $60 \div 80$  mesh, regenerowanymi przez 24 godziny w temperaturze 320°C.

W celu kalibracji detektora na azot, metan i tlenek węgla próbki tych gazów wprowadzano do naczynia eksponencjalnego rozcieńczania z pętli dozującej o pojemności  $0,12 \text{ cm}^3$ , co dawało stężenie początkowe danego składnika  $C_0 = 750 \text{ vpm}$ . Prędkość przepływu gazu nośnego przez kolumny i naczynie eksponencjalnego rozcieńczania wynosiła  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

W podanych warunkach obliczono czasy dla różnych stężeń CO, CH<sub>4</sub> i N<sub>2</sub>:

Stężenie /vpm/	Czas /min, s/		Stężenie /vpm/	Czas /min, s/	
750	0		5	13	26
100	5	24	2	15	52
50	7	15,5	1	17	44
20	9	43	0,5	19	34
10	11	34	0,1	23	53

Podczas kalibracji na dwutlenek węgla stwierdzono, że duże ilości pary wodnej zawartej w dwutlenku węgla spożywczym, jakim dysponowano, wywołują zakłócenia w pracy chromatografu i dlatego do naczynia eksponencyjnego rozcieńczania wprowadzono suchą mieszaninę argonu z dwutlenkiem węgla /zawartość  $\text{CO}_2$  - 5%/ z pętli o pojemności  $1 \text{ cm}^3$ , co dawało stężenie początkowe  $C_0 = 312 \text{ vpm}$ .

Odpowiednie czasy dla dwutlenku węgla wynosiły:

Stężenie /vpm/	Czas /min, s/		Stężenie /vpm/	Czas /min, s/	
312	0		1	15	22
50	4	53,5	0,5	17	13
20	7	21	0,1	21	31,5
10	9	12	0,05	23	23
5	11	3,5	0,01	27	41,5
2	13	30,5			

Kalibrację i oznaczanie azotu, metanu i dwutlenku węgla przeprowadzono w temperaturze kolumn  $50^\circ\text{C}$  i w temperaturze detektora  $65^\circ\text{C}$ . W przypadku oznaczania tlenku węgla stwierdzono, że w temperaturze kolumn  $50^\circ\text{C}$  nie otrzymuje się pików  $\text{CO}$ . Po 51 min zaobserwowano jedynie kilkumilimetrowe rozmyte wzniesienia. W temperaturze  $70^\circ\text{C}$  po 25 min pojawiał się pik o szybkim wzroście i bardzo powolnym spadku. Wysokie symetryczne pików otrzymano w temperaturze  $130^\circ\text{C}$ , ale jednocześnie obserwowano tak duże wahania linii zerowej, że pomiar wysokości pików przy minimalnej redukcji prądu /maksymalnej czułości/ był utrudniony. Ostatecznie zdecydowano się wykonywać pomiary w temperaturze  $120^\circ\text{C}$ , w której pików mają jeszcze niewielkie ogony, ale pomiar ich wysokości nie sprawia kłopotów.

Przy stosowanej prędkości przepływu gazu nośnego  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$  czasy retencji wynoszą:

- dla azotu - 9 min 30 s
- metanu - 14 min 30 s
- tlenku węgla - 9 min 55 s
- dwutlenku węgla - 4 min 50 s

We wszystkich pomiarach stosowano temperaturę detektora  $65^\circ\text{C}$  i napięcie 400 V.

W czasie badań stwierdzono, że programowanie temperatury dla jednoczesnego oznaczenia wszystkich zanieczyszczeń wywoływało duże zakłócenia linii zerowej i w związku z tym  $\text{CO}$  oznaczano oddzielnie po podwyższeniu temperatury kolumn i ustabilizowaniu się linii zerowej.

## 1.2. Kalibracja i oznaczanie metanu i azotu

Kalibrację na metan i azot przeprowadzano stosując pętlę dozującą chromatografu o pojemności  $0,5 \text{ cm}^3$ . Otrzymane wyniki przedstawiono w tabl. 2.1. i 2.2. Stwierdzono, że szerokość pików nie zależy od stężenia. Krzywe zależności wysokości pików od stężenia azotu i metanu pokazano na rys. 12. Dolna granica oznaczalności odpowiadająca wysokości pików równej 10 mm wynosi dla metanu  $0,1 \text{ vpm}$ , dla azotu  $0,5 \text{ vpm}$ .

Tablica 2.1

### ZALEŻNOŚĆ WYSOKOŚCI PIKÓW OD STĘŻENIA METANU

Stężenie /vpm/	Wysokość pików /mm/						
	I seria	II seria	III seria	IV seria	V seria	VI seria	średnia
100	7744	7584	7616	7744	7489	7744	7653
50	3872	3936	3840	3872	3712	3872	3851
20	1624	1632	1664	1624	1516	1624	1614
10	828	856	856	840	768	840	832
5	448	468	448	448	416	448	442
2	190	210	210	192	180	192	196
1	98	120	122	98	98	98	106
0,5	53	59	63	59	55	59	58
0,1	13	13	13	12	12	13	12,5

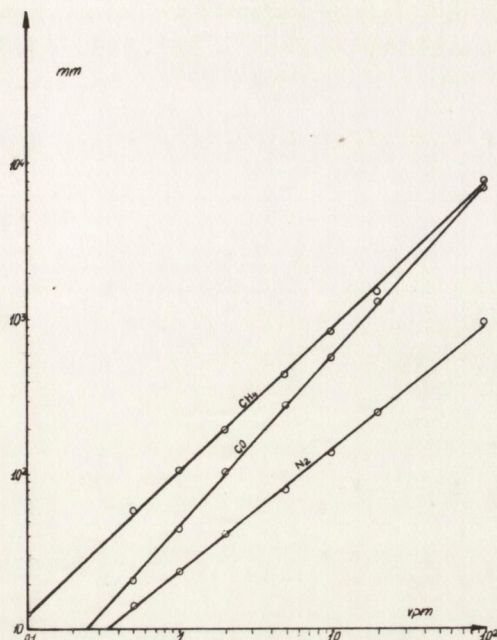
Tablica 2.2

### ZALEŻNOŚĆ WYSOKOŚCI PIKÓW OD STĘŻENIA AZOTU

Stężenie /vpm/	Wysokość pików /mm/						
	I seria	II seria	III seria	IV seria	V seria	VI seria	średnia
100	940	952	948	960	952	962	952
50	528	544	532	542	544	544	539
20	246	254	252	254	252	256	252
10	130	134	132	136	133	138	134
5	76	78	77	78	78	80	78
2	40	41	42	43	41	43	42
1	22	23	22	23	22	28	23
0,5	11	12	11	13	12	14	12

W przypadku oznaczania samego metanu w argonie czułość metody można zwiększyć dwukrotnie stosując dozownik o pojemności 2 razy większej. Podczas jednoczesnego oznaczania azotu i metanu w argonie wprowadzanie większych niż  $0,5 \text{ cm}^3$  porcji badanego gazu sprawia, że dokładne określenie zawartości azotu z pików wychodzącego na dużym spadku pików argonowego jest niemożliwe. Natomiast w przypadku oznaczania

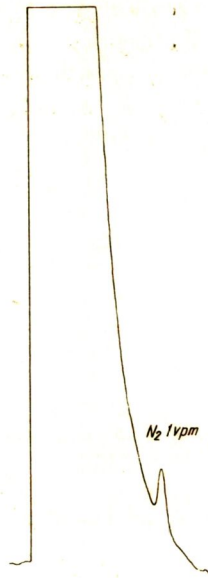
azotu i metanu w wodorze czułość metody można zwiększyć nawet pięciokrotnie wprowadzając badany gaz z odpowiednio większych dozowników. Należy zwrócić uwagę na fakt, że podczas oznaczania azotu w gazach układ dozujący trzeba przepłukiwać badanym gazem przez ok. pół godziny, aby wypłukać resztki powietrza.



Rys. 12. Krzywe zależności wysokości pików od stężenia azotu, metanu i tlenku węgla

Na zawartość azotu i metanu badano argon z cysterny, argon z butli, mieszaninę wodoru i 100 vpm fosforowodoru i wodór z instalacji gazowej. Metanu nie wykryto. Nie wykryto również azotu w argonie z cysterny i w mieszaninie wodoru z fosforowodem. Natomiast w wodorze z instalacji zawartość azotu była większa od 100 vpm, a w argonie z butli wynosiła ok. 1 vpm.

Na rysunku 13 przedstawiono chromatogram azotu w argonie z butli.



Rys. 13. Chromatogram azotu w argonie z butli /redukcja prądu 0/

### 1.3. Kalibracja na tlenek węgla

Próbki gazu z tlenkiem węgla wprowadzono z pętli o pojemności  $1 \text{ cm}^3$ . Wyniki cechowania zestawiono w tabl. 2.3.

Tablica 2.3

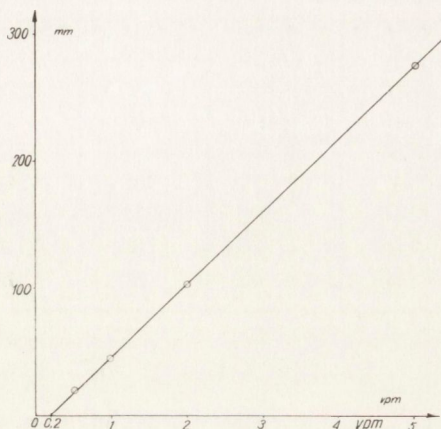
### ZALEŻNOŚĆ WYSOKOŚCI PIKÓW OD STĘŻENIA TLENKU WĘGLA

Stężenie /vpm/	Wysokość pików /mm/						
	I seria	II seria	III seria	IV seria	V seria	VI seria	średnia
100	6976	6976	6848	6976	6934	6934	6924
50	3392	3392	3360	3424	3392	3424	3397
20	1280	1272	1256	1296	1272	1272	1275
10	580	572	568	580	576	572	575
5	272	276	272	274	276	274	276
2	102	106	100	104	105	104	103,5
1	44	45	43	44	44	45	44
0,5	20	20	20	20	20	20	20

Nie wprowadzono próbek gazu o stężeniu 0,5 vpm, gdyż w temperaturze  $120^\circ\text{C}$ , przy minimalnej redukcji prądu, jaką stosuje się, wahania linii zerowej nie są wpraw-



dzie duże, ale utrudniają pomiar pików o mniejszej wysokości. Stężenie 0,5 vpm jest zatem dolną granicą oznaczalności CO. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślono krzywą zależności wysokości pików od stężenia którą, pokazano na rys. 14. Z krzywej, wykreślonej dla stężeń CO od 0 do 5 vpm, widać, że przecina ona oś stężeń w punkcie odpowiadającym stężeniu 0,2 vpm. Potwierdzają to opisane poprzednio obserwacje, z których wynikało, że sita molekularne 5A pochłaniają częściowo tlenek węgla.



Rys. 14. Zależność wysokości pików od stężenia CO w zakresie stężeń od 0,5 do 5 vpm

W stosowanej podczas analizy temperaturze 120°C jeszcze pewna ilość pozostaje na sorbencie. Niestety, z powodów podanych wcześniej, nie można zwiększyć temperatury. Nie ma to jednak wpływu na wynik oznaczania, ponieważ kalibrację prowadzi się w tych samych warunkach.

W badanych gazach, tzn. w argonie i w wodorze, nie wykryto tlenu węgla.

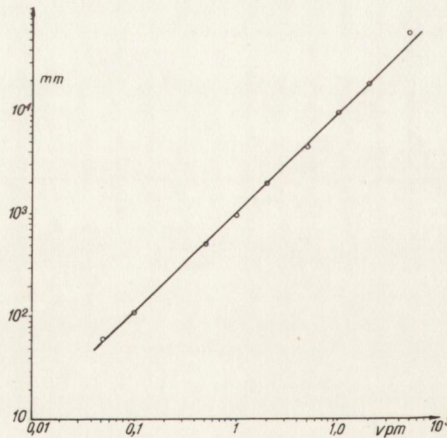
#### 1.4. Kalibracja na dwutlenek węgla

Ponieważ czas retencji CO<sub>2</sub> jest dość mały, dlatego mieszaniny z CO<sub>2</sub> wprowadzono z dozownika o pojemności 0,2 cm<sup>3</sup>. W przypadku większych próbek piki CO<sub>2</sub> wychodzące na spadku pików argonowego lub wodorowego, są trudne do zmierzenia. Stwierdzono, że szerokość pików dwutlenku węgla zależy od stężenia i dlatego trzeba mierzyć pola pików. Pomiary wykonywano przy przesuwie papieru z prędkością 200 cm/h. W tabelicy 2.4. przedstawiono wyniki cechowania.

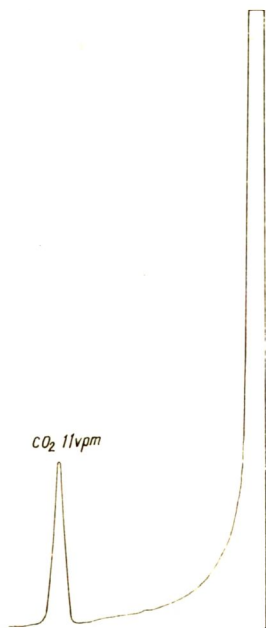
ZALEŻNOŚĆ POLA PIKÓW OD STĘŻENIA DWUTLENKU WĘGLA

Stężenie /vpm/	Pole pików /mm <sup>2</sup> /						
	I seria	II seria	III seria	IV seria	V seria	VI seria	średnia
50	57600	54144	56160	57312	54432	55296	55822
20	18720	16704	17712	18720	17280	17568	17784
10	9840	8560	9140	9760	8800	8960	9177
5	4840	4040	4400	4600	4120	4200	4361
2	2040	1734	1938	1856	1754	1795	1853
1	1020	867	938	938	898	918	930
0,5	525	484	500	510	485	485	498
0,1	104	114	114	104	109	114	108
0,05	65	60	65	60	60	60	61

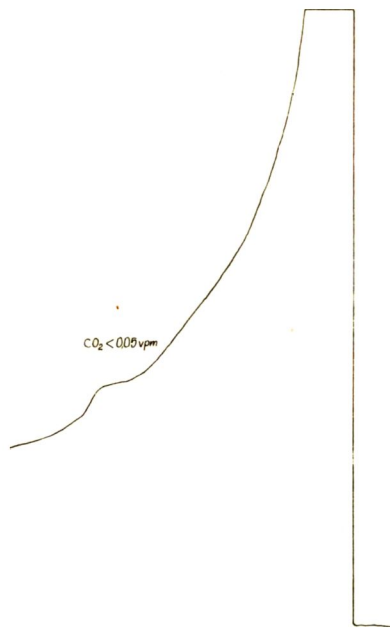
Na podstawie otrzymanych wyników wykreślono krzywą pokazaną na rys. 15. Dolną granicę oznaczalności CO<sub>2</sub> stanowi stężenie 0,05 vpm, odpowiadające pikowi o wysokości 10 mm. Na rysunkach 16 i 17 przedstawiono chromatogramy dwutlenku węgla w argonie z butli. W argonie z cysterny i w wodorze z instalacji gazowej nie wykryto dwutlenku węgla.



Rys. 15. Zależność pola pików od stężenia CO<sub>2</sub>



Rys. 16. Chromatogram dwutlenku węgla w argonie w butli /32-krotna redukcja prądu, prędkość przesuwu papieru 200 cm/h/



Rys. 17. Chromatogram dwutlenku węgla w argonie z butli /redukcja prądu 0, prędkość przesuwu papieru 500 cm/h/

## 2. OCENA WYNIKÓW BADAŃ

Podczas wielokrotnego wprowadzania próbek tego samego badanego gazu stwierdzono, że otrzymuje się piki zanieczyszczeń o niezmiennej wysokości, a zatem źródłem błędów opracowanych metod jest cechowanie za pomocą naczynia eksponencyjnego rozcieńczania. W związku z tym obliczono względne odchylenia standardowe metod oznaczania zanieczyszczeń dla poszczególnych stężeń, wykorzystując wyniki cechowania. Dane zestawiono w tabl. 2.5. Z podanych wyników widać, że błędy metod dla wszystkich zanieczyszczeń nie przekraczają 10%. Największym błędem jest obarczona metoda oznaczania dwutlenku węgla, co jest związane z wyjątkowo dużą czułością detektora helowego na  $\text{CO}_2$ .

W przypadku stosowania chromatografu z detektorem helowym szczególną uwagę należy zwracać na szczelność aparatury, która powinna być sprawdzana wg instrukcji obsługi chromatografu. Niewielkie nieszczelności wywołują poważne zakłócenia /wzrost szumów, dryf i wahania linii zerowej/, uniemożliwiające wykonanie analizy.

Na podstawie doświadczeń stwierdzono, że po zmontowaniu chromatografu, dopiero po co najmniej dwóch dobach, utrzymując przez cały czas temperaturę kolumny  $120^\circ\text{C}$ , temperaturę detektora  $130^\circ\text{C}$  i przepływ gazu nośnego można przystąpić do pomiarów. Bez takiego przygotowania aparatury prąd tła jest tak duży, że nie można go skompensować. Po wymianie butli, lub po wymianie części układu należy także przez długi czas przepłukiwać aparaturę w wymienionych wyżej warunkach. Dlatego czynności te najlepiej wykonywać przy końcu pracy i zostawić układ do przepłukania na noc.

WARTOŚCI WZGLĘDNYCH ODCHYLEŃ STANDARDOWYCH OZNACZANIA  $N_2$ ,  $CH_4$ , CO i  $CO_2$  DLA RÓŻNYCH STĘŻEŃ

Stężenie /vpm/	Względne odchylenie standardowe			
	$CH_4$	$N_2$	CO	$CO_2$
100	0,014	0,008	0,007	-
50	0,019	0,013	0,007	0,026
20	0,031	0,014	0,010	0,045
10	0,039	0,021	0,008	0,056
5	0,038	0,017	0,006	0,070
2	0,061	0,029	0,017	0,063
1	0,112	0,100	0,020	0,055
0,5	0,060	0,082	0,0	0,033
0,1	0,040	-	-	0,044
0,05	-	-	-	0,043

## LITERATURA

1. Wolnik I., Wiśniewski R.: Sprawozdanie wewnętrzne ONPMP: Opracowanie metody oznaczania zanieczyszczeń w argonie stosowanym w produkcji półprzewodników, 1973
2. Wolnik I., Wiśniewski R.: Sprawozdanie wewnętrzne ONPMP: Opracowanie metod oznaczania zanieczyszczeń w mieszaninach  $H_2+PH_3$ , 1972
3. Wolnik I., Wiśniewski R.: Sprawozdanie wewnętrzne ONPMP: Opracowanie metod oznaczania zanieczyszczeń w mieszaninach  $Ar+PH_3$ , 1073
4. Willis W.: Nature 184, 1959, 894
5. Berry R.: Nature 188, 1960, 579
6. Ellis J.F., Forrest C.W.: Anal. Chim. Acta 24, 1961, 329
7. Karmen A., Guiffrida L., Bovan R.L.: J. Chromatography 9, 1962, 13
8. Bourke B.J., Dawson R.W., Denton W.H.: J. Chromatography 13, 1964, 387
9. Hartmann C.H.: Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. Pittsburgh March 1965
10. Jesse W.P., Sadauskis J.: Phys. Rev. 100, 1955, 1755
11. Lovelock J.E.: Gas Chromatography 1960, 26
12. Hartmann C.H., Dimick K.P.: J. Gas Chromat 4, 1966, 163
13. Wolnik I., Witkowska J., Wiśniewski R., Kondratowicz M.: Sprawozdanie wewnętrzne ONPMP: Opracowanie metod analizy mieszanin  $H_2+PH_3$ ,  $H_2+AsH_3$  i  $H_2+AsH_3$  i  $H_2+H_2Se$ , marzec 1976

## SPIS TREŚCI

I. Chromatograficzne metody analizy mieszanin gazowych $H_2+5\% PH_3, H_2+10\% AsH_3, H_2+0,05\%H_2Se$	3
Wstęp	3
1. Oddzielanie arsenowodoru, fosforowodoru i selenowodoru	4
2. Oznaczanie azotu, metanu, tlenku węgla i dwutlenku węgla	5
3. Oznaczanie arsenowodoru, fosforowodoru i selenowodoru	7
4. Oznaczanie tlenu i pary wodnej	9
5. Omówienie wyników	11
Literatura	12
II. Zastosowanie chromatografu z detektorem helowym w analizie gazów do celów półprzewodnikowych	13
Wstęp	13
1. Część doświadczalna	17
1.1. Badanie warunków analizy chromatograficznej	17
1.2. Kalibracja i oznaczanie metanu i azotu	20
1.3. Kalibracja na tlenek węgla	22
1.4. Kalibracja na dwutlenek węgla	23
2. Ocena wyników badań	25
Literatura	26

WPM „WEMA”. Warszawa 1977. Nakł. 250+25 egz. Zam. 377/77-Z/C  
Druk: Zakład Poligraficzny WPM „WEMA”. Zam. 350/77

<http://rcin.org.pl>



