

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所

半导体材料的分析

(内部资料)

科学出版社

内 容 简 介

本书叙述了高纯度的硅、二氧化硅、三氯硅烷、四氯化硅、锗、二氧化锗、镓、砷、砷化镓、锑等半导体材料及其中间产品中痕量杂质元素的测定方法，这些方法大部分是化学光谱法，此外也有比色法和极谱法。附录中叙述了高纯石墨的分析方法和高纯物质分析中常用试剂的提纯方法。

本书可供科学研究机关和产业部门从事上述半导体材料和高纯物质分析工作人员参考，也可供有关高等院校和中等专业学校分析化学教学参考用。

半导体材料的分析

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

北京市书刊出版业营业许可出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行

*

1966 年 4 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1966 年 4 月第一次印刷 印张：3

印数：0001—1,850 字数：75,000

统一书号：13031·2297

本社书号：3478·13—4

定 价：0.60 元

前 言

几年来,随着我国科学技术的飞跃发展,分析工作也有了相应的提高。原子能、半导体、电子技术、航空等领域的进展,对稀有金属的冶金、加工和半导体材料的制取等方面提出了越来越高的要求,这就必须有更多更好的分析方法与之相适应。目前国内却很少看到这方面的成套资料。有鉴于此,我们将日常分析工作中所使用的一些方法加以整理,分成六册出版,希望达到总结工作、交流经验、共同提高的目的。这六册书是:

- (1) 锂和铍的冶金分析;
- (2) 钛的冶金分析;
- (3) 锆和铅的冶金分析;
- (4) 铌和钽的冶金分析;
- (5) 稀有金属合金和有色金属合金的分析;
- (6) 半导体材料的分析。

为着使用上的方便,将光谱分析、极谱分析和金属中气体的分析,同有关物料的化学分析编在一起,不再另订一册。

在整理材料和编写的过程中,注意到了去粗取精的原则,舍弃了一些不够成熟的方法。但是,由于我们的工作还做得不够深入细致,在编写书刊方面也缺乏经验,书中一定还存在着不少缺点。在分析方法配套方面,也可能满足不了有关冶金分析工作者的要求。我们诚恳地希望有关单位和读者随时向我们提出宝贵的意见,帮助我们改进工作。

编 者

1965年11月于北京

目 录

第一章 高纯硅及其化合物的分析.....	1
§ 1-1 纯硅和二氧化硅中微量杂质的化学光谱测定.....	1
§ 1-2 高纯硅、二氧化硅、石英、四氯化硅、三氯硅烷中痕量杂 质的化学光谱测定.....	3
§ 1-3 三氯硅烷中痕量杂质的化学光谱测定.....	7
§ 1-4 三氯硅烷中痕量镉、铟、铅、铜、铋的汞齐极谱测定.....	10
§ 1-5 三氯硅烷和四氯化硅中痕量硼的化学光谱测定 (I).....	12
§ 1-6 三氯硅烷中痕量硼的化学光谱测定 (II).....	15
§ 1-7 三氯硅烷含量的测定.....	17
第二章 高纯锗和二氧化锗的分析.....	21
§ 2-1 二氧化锗中痕量杂质的化学光谱测定.....	21
§ 2-2 二氧化锗中痕量硼的化学光谱测定.....	25
§ 2-3 二氧化锗中微量硼的比色测定.....	28
§ 2-4 二氧化锗中微量硅的测定.....	30
I. 目视比色法.....	30
II. 萃取光度法.....	31
§ 2-5 二氧化锗中痕量砷的测定.....	33
§ 2-6 锗及二氧化锗中痕量铋的测定.....	35
§ 2-7 二氧化锗中痕量钠的测定.....	37
第三章 高纯镓、砷及其化合物的分析	39
§ 3-1 高纯镓中痕量杂质的化学光谱测定.....	39
§ 3-2 高纯镓中痕量金的比色测定.....	41
§ 3-3 高纯镓中痕量铁的比色测定.....	43
§ 3-4 高纯砷及其化合物中痕量杂质的化学光谱测定.....	44
§ 3-5 高纯砷中痕量杂质的化学光谱测定.....	47
§ 3-6 高纯砷中痕量铋的比色测定.....	50
§ 3-7 高纯砷中痕量硒的比色测定.....	51

§ 3-8	高纯砷中硫的散射浊度法测定	53
§ 3-9	高纯砷和三氯化砷中痕量碲的示波极谱测定	54
§ 3-10	高纯砷和氧化砷中痕量锡的化学光谱测定	56
§ 3-11	高纯镓、砷和氧化砷中痕量硫的比色测定	58
§ 3-12	高纯镓、砷和氧化砷中痕量汞的化学光谱测定	60
§ 3-13	高纯镓、砷和砷化镓中痕量硅的比色测定	63
§ 3-14	砷化镓中痕量杂质的化学光谱测定	66
§ 3-15	砷化镓中碲的方波极谱测定	68
第四章	高纯铟的分析	70
§ 4-1	高纯铟中痕量杂质的化学光谱测定	70
§ 4-2	高纯铟中锑、镓、铈、金、铁的化学光谱测定	72
附录 1	高纯石墨的分析	76
I.	高纯石墨中微量杂质的化学光谱测定	76
II.	高纯石墨中痕量硼的光谱测定	78
III.	高纯石墨中痕量硼的化学光谱测定	80
附录 2	几种试剂的提纯	84
I.	水	84
II.	盐酸	84
III.	硝酸	86
IV.	氢氟酸	86
V.	氢溴酸	87
VI.	高氯酸	87
VII.	氢氧化铵	88
VIII.	溴	89
IX.	异丙醚	89

第一章 高純硅及其化合物的分析

§ 1-1 純硅和二氧化硅中微量杂质的化学光谱測定

方法要点

用氢氟酸和硝酸分解硅或用氢氟酸分解二氧化硅，挥发除去氟硅酸，以纯碳粉吸附杂质，蒸干后装入电极孔穴中，用直流电弧激发，在 ИСП-28 中型石英摄谱仪上摄谱，同时做空白实验。可测定 Cu, Al, Ti, Ni, Ca, Sb, Fe, Mg 等八个元素。灵敏度如下：Ca 为 10^{-3} — $10^{-4}\%$ ；Cu, Ti, Fe, Al 为 $5 \times 10^{-5}\%$ ；Mg, Ni, Sb 为 $3 \times 10^{-4}\%$ 。

试剂、仪器、材料

- (1) 氢氟酸：一级品，蒸馏提纯。
- (2) 硝酸：一级品，蒸馏提纯。
- (3) 纯氧化物：氧化铜，氧化铝，二氧化钛，三氧化二铁，氧化钙，三氧化二锑，氧化镁，氧化镍。
- (4) 显影剂和定影剂。
- (5) ИСП-28 中型石英摄谱仪。
- (6) 汞整流器。
- (7) МФ-2 型测微光度计。
- (8) 加工电极的车床。
- (9) 玛瑙乳钵。
- (10) Agfa 紫外(或 СП-II 型)感光板。
- (11) 直径 6 毫米的光谱纯碳电极和不含被测杂质元素的纯

碳粉。

分析步骤

(1) 标准试样的配制：按计算量称取各种被测杂质元素的氧化物和纯碳粉，置于玛瑙乳钵中，研磨均匀，制成含各种杂质元素 5% 的第一号标准试样，然后以纯碳粉逐次稀释，研磨均匀，配成一套标准试样。各种杂质元素的浓度依次为：5%，1%，0.1%，0.03%，0.01%，0.003%，0.001%，0.0005%。称取杂质含量为 0.1—0.0005% 的各个标准试样各三份，每份 50 毫克，全部装入碳电极孔穴中，摄谱。

(2) 分析试样的处理：

(i) 硅和石英试样的处理：称取 1 克硅粉或石英粉试样，每个试样称三份，置于铂坩埚中，各加入 10 毫升氢氟酸，并逐滴加入 1—2 毫升硝酸，盖上坩埚盖，放在低温电炉上慢慢分解。分解完全后，将溶液浓缩至 2 毫升左右，加入 50 毫克纯碳粉，小心混匀，于低温电热板上蒸发至干，并在 300℃ 的电炉上烘烤 5 分钟。冷却后，将碳粉富集物装入碳电极孔穴中。空白试验与分析试样的处理步骤相同。最后用光谱法测定。

(ii) 二氧化硅试样的处理：称取 1—2 克二氧化硅试样三份，分别置于铂坩埚中，各加入 1—2 毫升水和 7—12 毫升氢氟酸，放在电热板上分解。分解完全后将溶液浓缩到 2 毫升左右，加入 50 毫克纯碳粉，小心混匀，于低温电热板上蒸发至干，并在 300℃ 的电炉上烘烤 5 分钟。冷却后，将碳粉富集物装入碳电极孔穴中。空白试验以相同的步骤处理。最后进行光谱测定。

(3) 光谱测定条件：

摄谱仪：ИСП-28 中型石英摄谱仪，狭缝 15 微米，三透镜照明系统，中间光阑高度 2 毫米。

光源：直流电弧，输出电压 220 伏，电流 10 安。

电极：下电极孔径 4 毫米，深 6 毫米，壁厚 1 毫米，在孔穴内装入 50 毫克碳粉富集物(或标准试样)，这个电极作阳极；上电极

为圆锥形,作阴极。

曝光时间: 2.5 分钟。

感光板: Agfa 紫外感光板或 СП-II ГОСТ 16 单位的感光板。

感光板处理: A + B (A:B = 1:1) 显影液,在 20°C 显影 4 分钟, F-5 定影液定影后,在流水中冲洗干净,然后干燥。

光度测量: 用 MΦ-II 型测微光度计测量分析线和背景 (见表 1) 的黑度。

表 1 分 析 线

元 素	分 析 线, Å	背 景 的 测 量 位 置
Cu	Cu I 3247.54	分析线的短波方向
Ca	Ca II 3179.33	分析线的短波方向
Ti	Ti II 3088.03	分析线的短波方向
Al	Al I 3082.16	分析线的长波方向
Ni	Ni I 3050.82	分析线的长波方向
Mg	Mg 2779.83	分析线的长波方向
Fe	Fe II 2598.37	分析线的长波方向
Sb	Sb I 2598.06	分析线的短波方向

工作曲线的绘制: 以 $\Delta S - \lg C$ 绘制工作曲线, 借此查得碳粉富集物中各杂质元素的含量, 扣除空白值, 并按取样量换算为分析试样中各杂质元素的含量。

§ 1-2 高纯硅、二氧化硅、石英、四氯化硅、

三氯硅烷中痕量杂质的化学光谱测定

方法要点

在硝酸存在下, 用氢氟酸分解硅和石英, 生成的氟硅酸可以挥发除去。二氧化硅直接用氢氟酸分解, 四氯化硅和三氯硅烷则需先经过水解, 然后以氟硅酸形式将硅挥发掉, 其中含的杂质富集在残渣中。用盐酸溶解残渣, 并转移到平头碳电极上, 用火花或断续交流电弧激发, 在中型石英摄谱仪上摄谱, 以 $\lg R - \lg C$ 绘制工作

曲线,可同时测定 Mn, Fe, Mg, Pb, Cr, Ga, Ni, Al, Ti, Ca, Mo, Cu, Sn, In, Zn 15 个元素. 本方法的灵敏度为 1×10^{-5} — $5 \times 10^{-6}\%$.

试剂、仪器、材料

(1) 氢氟酸: 一级品,在铂蒸馏器中于 120°C 蒸馏,馏出速度为 50 毫升/小时,取其中间馏分(弃去开始和最后的馏分,其量各约为蒸馏量的 10%). 再蒸馏一次,所得中间馏分贮存在聚乙烯瓶中.

(2) 硝酸: 一级品,蒸馏提纯.

(3) 盐酸: 一级品,蒸馏提纯.

(4) 杂质元素标准溶液: 将杂质元素的氯化物或硝酸盐配成每毫升相当于 10 微克杂质元素的混合溶液,在使用前稀释至每毫升相当于 1 微克杂质元素.

(5) 铍标准溶液(作内标用): 称取 0.1477 克硝酸铍 $[\text{Be}(\text{NO}_3)_2]$ 溶解在 50 毫升 1% 硝酸钾溶液中,再以 1% 硝酸钾溶液稀释至 100 毫升,此溶液 1 毫升相当于 1 毫克铍,使用前稀释至每毫升相当于 1 微克铍.

(6) 高纯水: 两次离子交换水,用石英蒸馏器蒸馏一次.

(7) 封闭剂: 4% 阿皮踪 M 或高真空油苯溶液和液体石蜡.

(8) 显影剂和定影剂.

(9) ИСП-28 中型石英摄谱仪.

(10) HFO-1 型火花发生器或 ABR-3 型断续交流电弧发生器.

(11) Zeiss-II 型测微光度计.

(12) 加工电极的车床.

(13) 铂蒸馏器 (500—1000 毫升).

(14) 光谱分析用的计算板.

(15) Agfa 紫外感光板或 СИ-И 型感光板.

(16) 直径 6 毫米的光谱纯石墨电极或碳电极.

分析步骤

(1) 分析试样的处理:

(i) 纯硅及石英的处理: 称取 0.2—0.5 克硅粉(或 0.1—0.5 克石英粉)三份¹⁾,置于铂坩埚中,加入 5—10 毫升氢氟酸,盖上铂盖,将坩埚放在石墨电热板上。加热至 40—50℃ 时,分次滴入硝酸,每次约 0.3—0.4 毫升,直到大部分试样分解。升高温度(至 130℃ 左右),取下铂盖,继续蒸发至干。将坩埚移入高温炉中(或高温石墨电热板上)于 300℃ 烘烤 20 分钟²⁾,往坩埚中加入 0.2 毫升盐酸,在低温(70—80℃)石墨板上加热以溶解残渣,用水冲洗坩埚壁,加热,将溶液浓缩到 0.05 毫升,冷却后加入 0.1 微克铍(加铍标准溶液)作内标元素,混匀。将溶液转移到涂有二、三滴 4% 阿皮腺 M 苯溶液和一滴液体石蜡的一对平头石墨电极或碳电极上³⁾,用 0.1 毫升水洗坩埚再分滴于这对电极上,在红外灯下烤干(70—80℃),将电极移入清洁的高温炉中,逐渐升温到 350℃,烤 20 分钟,冷却后进行摄谱。同时作三份空白试验。

(ii) 纯二氧化硅的处理: 称取 0.5—1 克纯二氧化硅三份置于铂坩埚中,用 0.5 毫升水润湿,加入 3—5 毫升氢氟酸,在石墨电热板上加热分解并蒸干。于 300℃ 烘烤 10 分钟,以下操作同纯硅的处理方法。

(iii) 纯四氯化硅和三氯硅烷的处理: 将盛有 10—15 毫升纯水的铂坩埚,置于铺在干冰上的塑料薄膜上,当水温下降到开始结冰时,用移液管量取 1 或 2 毫升四氯化硅或三氯硅烷(平行做三份),分别慢慢滴入冰水中,进行水解⁴⁾。待水解完全后,取出坩

-
- 1) 根据杂质的含量称取试样,称出样中杂质的含量不要超过工作曲线的分析范围。一般含量在 0.1—1 微克较准确。
 - 2) 残留的硝酸盐、硅的某些氟化物及一些有机物可在 300℃ 加热除掉。如果不除掉,会影响内标线的黑度,使结果不稳。
 - 3) 在试验中发现阿皮腺 M 或高真空油苯溶液的封闭效果较好,但憎水性强,不易把水溶液滴上,所以要在阿皮腺 M 苯溶液烤干后,再滴上一滴液体石蜡并烤干。
 - 4) 在水解时需控制温度不超过 10℃,以免部分杂质损失。

坩,逐滴加入 3—7 毫升氢氟酸,将坩埚移到约 130℃ 的石墨电板上蒸发至干,并于 300℃ 烘烤 10—20 分钟,以下操作同纯硅的处理。

(2) 标准系列的配制:在七对清洁的小烧杯中,分别加入含 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 1.00, 3.00 微克 15 种元素的混合标准溶液(每个标准溶液都取双份),加入含 0.1 微克铍的铍标准溶液。用与试样相同的方法将溶液转移至电极上,摄谱。

(3) 光谱测定条件:

摄谱仪:ИСП-28 中型石英摄谱仪,狭缝 15 微米,三透镜照明系统,中间光阑高度为 5 毫米。

光源:可以任意选用下列一种光源:

(i) ABR-3 型断续交流电弧发生器,燃弧脉冲频率 120 次/分,每次脉冲持续时间 1/5 秒,每次脉冲间歇时间 1.5/5 秒,电流 9 安。

(ii) HFO-1 型火花发生器,用同步马达控制放电。电压 220 伏/10700 伏,电容 6000 微微法,电感 1.5 毫亨。

电极:上下电极均为直径 6 毫米、长 25 毫米的平头石墨电极或碳电极,分析间隙 2 毫米。

曝光时间:2 分钟。

感光板:Agfa 紫外感光板或 ЦП-II 型 ГОСТ 16 单位的感光板。

感光板处理: A + B (A:B = 1:1) 显影液,在 18—20℃ 的温度下显影 4 分钟; F-5 定影液定影后,在流水中冲洗干净,然后干燥。

光度测量:用 Zeiss-II 型测微光度计测量分析线对(见表 2)的黑度。

工作曲线的绘制:以 $\lg R - \lg C$ 绘制工作曲线,借此查出被测杂质元素的含量,扣除空白值,并按取样量换算为分析试样中被测杂质元素的百分含量。

表2 分析线对

元 素	分析线, Å	内标线, Å	元 素	分析线, Å	内标线, Å
Mn	MnII 2576.10	Be I 2650.47	Fe	Fe II 2599.4	Be I 2650.47
Mg	Mg 2779.83	Be I 2650.47	Pb	Pb I 2833.07	Be I 2650.47
	MgII 2790.79	Be I 2650.47	Cr	CrII 2835.63	Be I 2650.47
Ga	Ga I 2943.64	Be I 2650.47	Ni	Ni I 3050.83	Be I 3321.34
Al	Al I 3082.16	Be I 3321.34	Ti	TiII 3088.03	Be I 3321.34
Mo	Mo 3170.35	Be I 3321.34	Sn	Sn I 3175.02	Be I 3321.34
Ca	Ca II 3179.33	Be I 3321.34		Sn I 2839.99	Be I 2650.47
Cu	Cu I 3247.54	Be I 3321.34	In	In I 3256.09	Be I 3321.34
Zn	Zn I 3345.02	Be I 3321.34			

§ 1-3 三氯硅烷中痕量杂质的化学光谱测定

方法要点

乙腈能与一些金属的氯化物生成稳定的络合物, 于三氯硅烷中加入乙腈, 在适当的温度下将主体挥发除去, 残留的二氧化硅用氢氟酸除净。残渣溶于盐酸中, 转移到平头石墨电极上, 进行光谱测定。本方法适用于高纯三氯硅烷中 12 个杂质元素的测定。分析灵敏度如下: Ca 为 $5 \times 10^{-7}\%$; Fe, Al, Mg 为 $2 \times 10^{-7}\%$; Sn, Cu, Zn, Co, Ni 为 $1 \times 10^{-7}\%$; Mn, Cr, In 为 $5 \times 10^{-8}\%$ 。

试剂、仪器、材料

(1) 乙腈: 市售, 蒸馏两次, 每升乙腈弃去最初馏分 50—60 毫升和末馏分 60—70 毫升, 取中间馏分保存于石英瓶中。

(2) 氢氟酸: 一级品, 经两次蒸馏提纯, 弃去前后馏分(各占全量的 10%), 取中间馏分。馏速 50 毫升/小时。

(3) 盐酸: 一级品, 经两次蒸馏提纯。

(4) 铍标准溶液: 每毫升相当于 1 微克铍。见 § 1-2。

(5) 12 个杂质元素的混合标准溶液: 每毫升相当于 10 微克各杂质元素。

- (6) 封闭剂: 4%阿皮腺M或高真空油的苯溶液和液体石蜡。
- (7) 显影剂和定影剂。
- (8) HCTI-28 中型石英摄谱仪。
- (9) HFO-1 型火花发生器或 ABR-3型断续交流电弧发生器。
- (10) Zeiss-II 型测微光度计。
- (11) 加工电极的车床。
- (12) 铂蒸馏器, 容积 500 毫升或 1000 毫升。
- (13) 有机玻璃蒸发器 (见图 1)。

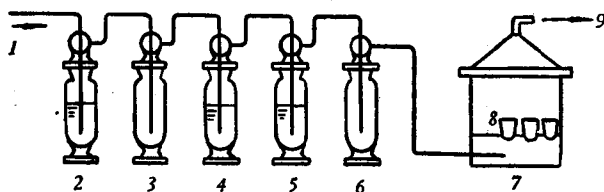


图1 蒸发装置

- 1——氮气入口; 2——EDTA 溶液; 3, 6——空瓶; 4, 5——硫酸;
7——有机玻璃密闭蒸发器; 8——铂坩埚; 9——通排风道。

- (14) 石英取样瓶, 容积 50 毫升。
- (15) 光谱分析用的计算板。
- (16) Agfa 紫外感光板或 CII-II 型感光板。
- (17) 直径 6 毫米的光谱纯石墨电极或光谱纯碳电极。

分析步骤

(1) 分析试样的处理: 取 20—30 毫升三氯硅烷置于石英取样瓶中, 内放电磁搅拌子, 每个试样平行做三份, 在电磁搅拌子搅拌下慢慢滴入 1 毫升乙腈, 搅拌 15 分钟¹⁾。将瓶口塞紧, 于干冰冷却下静置过夜, 将三氯硅烷移入清洁干燥的铂坩埚内, 再放入有机玻璃蒸发器中, 通入氮气 (气流速度为 1 升/分), 控制蒸发器内

1) 为防止搅拌时瓶内温度升高, 在瓶的周围放一些干冰。

部温度在 25℃ 左右¹⁾(同时放三个盛 1 毫升乙腈的铂坩埚做空白试验),使三氯硅烷慢慢挥发。当三氯硅烷挥发尽时,用纯氢氟酸洗去坩埚外部的二氧化硅,于坩埚内加入 0.5 毫升纯水及 1 毫升氢氟酸,在 130℃ 左右的电热板上蒸干,再于 300℃ 烤 15 分钟。冷却后,加入 0.2 毫升纯盐酸以溶解残渣,以下操作步骤与“高纯硅、二氧化硅、石英、四氯化硅、三氯硅烷中微量杂质的化学光谱测定”的分析试样的处理相同。

(2) 标准系列的配制: 标准系列的配制方法与“高纯硅、二氧化硅、石英、四氯化硅、三氯硅烷中微量杂质的化学光谱测定”的配制方法相同。

(3) 光谱测定条件:

摄谱仪: ИСП-28 中型石英摄谱仪,狭缝 15 微米,三透镜照明系统,中间光阑高度 5 毫米。

光源: 可以任意选用下列一种:

(i) ABR-3 型断续交流电弧发生器,燃弧脉冲频率 120 次/分,每次脉冲持续时间 1/5 秒,每次脉冲间歇时间 1.5/5 秒,电流 9 安。

(ii) HFO-1 型火花发生器,用同步马达控制放电。电压 220 伏/10700 伏,电容 6000 微微法,电感 1.5 毫亨。

电极: 上下电极均为直径 6 毫米长 25 毫米的平头石墨电极或碳电极,分析间隙 2 毫米。

曝光时间: 2 分钟。

感光板: Agfa 紫外感光板或 СП-II 型 ГОСТ 16 单位的感光板。

感光板处理: A + B (A:B = 1:1) 显影液,在 18—20℃ 下显影 4 分钟; F-5 定影液定影后,在流水中冲洗干净,然后干燥。

光度测量: 用 Zeiss-II 型测微光度计测量分析线对 (见表 3) 的黑度。

1) 根据试验测定,当蒸发器外部的水浴温度在 33—35℃ 时,蒸发器内部的温度一般在 23—25℃。

表3 分析线对

元 素	分析线, Å	内标线, Å	元 素	分析线, Å	内标线, Å
Mn	MnII 2576.10	Be I 2650.47	Fe	Fe II 2599.40	Be I 2650.47
Mg	MgII 2790.79	Be I 2650.47	Cr	Cr II 2835.63	Be I 2650.47
Sn	Sn I 2839.99	Be I 2650.47	Al	Al I 3092.71	Be I 3321.34
	Sn I 3175.02	Be I 3321.34	Ca	CaII 3179.33	Be I 3321.34
Cu	Cu I 3247.54	Be I 3321.34	In	In I 3256.09	Be I 3321.34
Zn	Zn I 3345.02	Be I 3321.34	Co	Co I 3412.63	Be I 3321.34
Ni	Ni I 3414.77	Be I 3321.34			

工作曲线的绘制: 以 $\lg R - \lg C$ 绘制工作曲线, 借此查出待测杂质元素的含量, 扣除空白值, 并按取样量算出分析试样中被测杂质元素的百分含量。

§ 1-4 三氯硅烷中痕量镉、铟、铅、铜、铋的汞齐极谱测定

方法要点

由于三氯硅烷的沸点较低 (31.7°C), 可在室温 (22°C 左右) 挥发除去, 其中痕量杂质元素则富集在残渣中。用氢氟酸除去残留的硅, 将杂质元素转变为氯化物, 于 pH 2 的 0.1M 氯化钠支持电解质中, 以汞齐极谱法进行测定。本方法适用于测定高纯三氯硅烷中的痕量杂质, 灵敏度为 $4 \times 10^{-8} - 7 \times 10^{-9} \% ^{1)}$ 。

试剂与仪器

- (1) 盐酸: 一级品, 蒸馏提纯, 配成 0.1M 和 6M 的溶液。
- (2) 氯化钠: 一级品, 6M 溶液, 用汞阴极电解提纯, 稀释至 0.1M。
- (3) 氢氟酸: 一级品, 经两次蒸馏提纯。

1) 本方法仅适用于高纯三氯硅烷, 至于粗三氯硅烷, 由于钛的含量往往高于待测元素数十倍甚至数千倍, 以致干扰测定, 必须预先把钛分离。

- (4) K-1000 型示波极谱仪, 附阳极转换器及预电解装置。
- (5) 杯型静汞电极。
- (6) 电磁搅拌器。
- (7) 有机玻璃蒸发器一套 (见 § 1-3, 图 1)。

分析步骤

取 10—20 毫升三氯硅烷试样 (根据杂质含量而定) 置于清洁干燥的铂坩埚中, 将坩埚移入有机玻璃密闭蒸发器中。控制外部水浴温度, 使密闭蒸发器中的温度为 22℃ 左右。调节通入的氮气流, 使流速为 1—1.5 升/分钟。试样挥发尽后, 加几滴纯水, 使坩埚底部湿润, 加入 0.5—1 毫升氢氟酸, 在低温电炉上加热除去残留的二氧化硅, 蒸干后, 将坩埚移到电炉上 (约 300℃) 烤 15 分钟, 加入数滴盐酸, 再蒸干。准确加入 2 毫升 pH 2 的 0.1M 氯化钠溶液¹⁾, 于电炉上微热后进行极谱测定。

以饱和甘汞电极为阳极, 静汞电极为阴极, 在 -1.6 伏 (对饱和甘汞电极) 预电解 3—10 分钟 (视杂质含量而定), 同时用电磁搅拌器搅拌。停止搅拌 30 秒种后, 在 K-1000 型示波极谱仪上测定杂质元素的阳极氧化波。Cd, In, Pb, Cu, Bi 的阳极氧化波峰电位分别为 -0.62, -0.55, -0.42, -0.20 及 -0.07 伏 (对饱和甘汞电极)。测定结果按下式计算:

$$C = \frac{G}{V \times D} \times 100$$

C——三氯硅烷中杂质元素的百分含量;

G——用标准比较法测得的杂质元素量, 克;

V——三氯硅烷的体积, 毫升;

D——三氯硅烷的密度 (1.34 克/毫升)。

1) 支持电解质溶液必须在测定前预先检查, 因为贮存久后贮存器的有机物会溶解, 影响测定。

§ 1-5 三氯硅烷和四氯化硅中痕量硼的化学光谱测定 (I)

方法要点

三氯硅烷和四氯化硅中的痕量硼一般是以硼烷、氯硼烷或三氯化硼的形式存在。这些含硼化合物极易水解，生成硼酸。由于硼酸与甘露醇能生成稳定的络合物，所以可以将三氯硅烷或四氯化硅滴入含有甘露醇的水中，使硼与甘露醇生成络合物，然后加入氢氟酸在水浴上蒸发除去硅，残渣用水溶解，以铍作内标元素，将溶液转移到一对平头铜电极上，用火花或断续交流电弧激发残渣试样，在中型石英摄谱仪上摄谱，以 $\lg R - \lg C$ 绘制工作曲线，进行光谱测定。测定的硼含量范围为 $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5}\%$ 。

试剂、仪器、材料

(1) 氢氟酸：二级品，经蒸馏后，弃去前后馏分（各占总量的10%），取中间馏分2000毫升放入铂蒸馏器中，加入1克甘露醇，于124—126℃时进行蒸馏，馏速为50—60毫升/小时，纯酸收集在聚乙烯瓶中。

(2) 甘露醇：1%水溶液，保存在聚乙烯瓶中。

(3) 硼标准溶液：硼酸水溶液，每毫升相当于1微克和每毫升相当于0.1微克硼两种，保存在聚乙烯瓶中。

(4) 铍标准溶液：每毫升相当于3微克铍，保存在聚乙烯瓶中（见§1-2）。

以上试剂全部用高纯水配制。

(5) 高纯水：将一次石英蒸馏水，加入少量甘露醇，再于双重蒸馏器中蒸馏一次，纯水收集在聚乙烯瓶中。

(6) 封闭剂：液体石蜡。

(7) 显影剂和定影剂。

(8) ИСП-28 中型石英摄谱仪。

(9) HFO-1 型火花发生器或 ABR-3 型断续交流电弧发生器。