

На правах рукописи



Созин Андрей Юрьевич

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТЫХ
ЛЕТУЧИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРИДАХ ЕСТЕСТВЕННОГО И
ИЗОТОПНО ОБОГАЩЁННОГО СОСТАВА МЕТОДОМ
ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Нижний Новгород – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых» Российской академии наук (ИХВВ РАН)

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор,
Крылов Валентин Алексеевич,
заведующий кафедрой аналитической химии Национального
исследовательского Нижегородского государственного
университета им. Н.И. Лобачевского (г. Н. Новгород)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Зенкевич Игорь Георгиевич,
кафедра органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет», Институт химии (г. Санкт-
Петербург)

доктор химических наук,
Савчук Сергей Александрович,
главный научный сотрудник отдела специальных лабораторных
исследований ФГБУ «РЦСМЭ» Минздрава России (г. Москва)

доктор химических наук, профессор
Штыков Сергей Николаевич,
кафедра аналитической химии и химической экологии ФГБОУ ВО
«Саратовский национальный исследовательский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского» (г. Саратов)

Ведущая организация:

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского
отделения РАН (г. Новосибирск)

Защита состоится 28 ноября 2019 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам, созданном при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте www.diss.unn.ru/946 и в Фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.166.08
кандидат химических наук

Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы

Летучие неорганические гидриды - это один из основных классов соединений водорода. Активный интерес к ним начал проявляться со второй половины 20 в. в связи с применением их для получения простых веществ и соединений в высокочистом состоянии, эпитаксиальных слоев, полупроводников и в других целях, используя реакции термического разложения гидрида на элемент и водород. В настоящее время это также остается основной областью их использования. Применение гидридов является неотъемлемой частью технологии получения многих высокочистых веществ, поскольку к ним могут быть достаточно просто применены методы глубокой очистки по сравнению с веществами в элементном состоянии. Широкий интерес к гидридам обоснован также и тем, что «гидридный» метод получения высокочистых веществ позволяет значительно снизить загрязняющее действие материала аппаратуры ввиду отсутствия высокотемпературных стадий процессов. В настоящее время к числу наиболее востребованных гидридов относятся силан, герман, арсин, фосфин, сероводород. Они являются исходными веществами для получения высокочистых кремния, германия, мышьяка, фосфора, серы и их соединений. В последние годы проявляется повышенный научный и практический интерес к монокристаллам и соединениям изотопно обогащенных веществ, в том числе к изотопам кремния ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si и германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge и ^{76}Ge . Опубликован ряд работ, посвященных их получению и изучению свойств. Высокочистый силан естественного и изотопно обогащённого состава был применен для создания физически обоснованного эталона для определения единицы массы – килограмма и уточнения значения числа Авогадро. Он рассматривается и используется как предпочтительный материал в разрабатываемых технологиях квантового компьютера, элементов интегральных схем, спиновой наноэлектроники, новых полупроводниковых структур, радиационно-стойких детекторов ионизирующих излучений. Высокочистый герман естественного и изотопно обогащенного состава находит применение в технологии детекторов для исследования двойного бета-распада ядер и поисков “темной” материи, создания многослойных структур, p-i-n-сверхрешеток, повышения теплопроводности элементов микросхем. Получаемые по “гидридной” технологии изотопно обогащенные вещества обладают свойствами, отличающимися от их аналогов с естественным изотопным составом. Так, теплопроводность изотопно обогащенного германия в 8,5 раз повышает ее по сравнению с германием природного изотопного состава. Теплоёмкость ^{76}Ge до

15% выше по сравнению с германием природного изотопного состава. Установлено, что теплопроводность изотопно обогащенного кремния при комнатной температуре на 9 % выше теплопроводности аналога естественного изотопного состава, а при температуре 26-28 К - до 10 раз. Важным параметром, влияющим на эти характеристики, также является и их химическая чистота.

Фосфин и арсин высокой чистоты используются в качестве исходного материала при газофазном выращивании сложных гетероэпитаксиальных структур $A^{III}B^V$ (например, фосфидов и арсенидов галлия и индия) для легирования полупроводников IV группы Периодической системы, применяющихся в лазерной технике, оптоэлектронике, гелиоэнергетике, для производства мощных сверхвысокочастотных приборов в микроэлектронике. Сероводород применяется при получении высокочистого сульфида цинка и других серосодержащих оптических материалов.

Летучие неорганические гидриды, являясь исходными веществами при получении такой высокотехнологичной продукции, должны обладать высокой химической и изотопной чистотой. Согласно современным требованиям концентрации молекулярных лимитируемых примесей в таких веществах не должны превышать 10^{-5} - 10^{-7} %, а в некоторых случаях эти значения могут быть ещё ниже. В настоящее время число установленных и контролируемых примесей в гидридах составляет от 15 до 24. При их получении аттестацию обычно проводят по ограниченному набору примесей: постоянные газы, углеводороды C_1 - C_4 , гидриды других элементов. Существующие методики их определения характеризуются пределами обнаружения до 10^{-4} - 10^{-7} %. Новые разработки материалов в фотонике, полупроводниковой технике требуют использования более чистых гидридов, охарактеризованных по существенно большему числу примесей и с меньшими пределами обнаружения. Осложняющим обстоятельством анализа гидридов является появление новых источников прекурсоров, используемых для их синтеза (например, мышьяксодержащие вещества, получаемые из люизита, сера, извлекаемая из природных углеводородных газов). Примесный состав получаемых гидридов требует обстоятельного изучения, поскольку может отличаться от такового в гидридах, синтезированных из традиционных прекурсоров. Литературные сведения, содержащие результаты исследования примесного состава гидридов, за последние годы представлены единичными публикациями. В основном они относятся ко второй половине 20 века и, в соответствии с современными требованиями, во многом нуждаются в уточнении. Для повышения степени чистоты гидридов при разработке и совершенствовании технологий их глубокой очистки чрезвычайно важно наиболее полно контролировать их

примесный состав. Это делает актуальным дальнейшее развитие и совершенствование методов аналитического контроля. Для определения в них молекулярных примесей наибольшее применение получили методы масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии [1, 2]. Эти методы имеют различные специфику применения и аналитические возможности, наибольшими перспективами обладает хромато-масс-спектрометрия (ХМС). К важнейшим ее достоинствам относятся высокая чувствительность регистрации примесей, возможность быстрой и надёжной их идентификации. В литературе найдено только несколько работ, посвящённых использованию этого метода для анализа гидридов. Практически все они выполнялись с использованием насадочных колонок, разделительная способность которых невысока. Использование ХМС с применением высокоэффективных капиллярных хроматографических колонок открывает возможность существенно расширить информацию о примесном составе данных гидридов и понизить пределы обнаружения примесей. С развитием технологии получения изотопно обогащенных веществ, актуальным является исследование примесного состава гидридов со смещенным изотопным составом. По сравнению гидридами естественного изотопного состава содержание примесей в них может существенно отличаться. Информация о примесном составе каждого изотопно обогащенного гидрида дает новые сведения об эффективности и особенностях центрифугирования как метода глубокой очистки веществ. В литературе имеются сведения об определении примесей в $^{28}\text{SiH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ методами ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием [3, 4]. Информация о примесном составе других изотопно обогащенных гидридов в литературе отсутствует.

Цели и задачи

Целью данной работы является развитие аналитической химии высокочистых летучих гидридов SiH_4 , GeH_4 , PH_3 , AsH_3 , H_2S естественного и изотопно обогащенного состава, заключающееся в исследовании возможности применения для их анализа метода хромато-масс-спектрометрии, расширении информации о молекулярном примесном составе этих веществ, снижении границ определяемых содержаний примесей до уровня 10^{-5} - 10^{-8} мол. %.

Основные задачи работы

1. Определить факторы, влияющие на возможности высокочувствительного анализа гидридов. Разработать общие подходы для их хромато-масс-спектрометрического анализа.
2. Разработать систему дозирования гидридов в хромато-масс-спектрометр, обеспечивающую низкий расход пробы и отсутствие изменения состава примесей.

3. Предложить хроматографические колонки с химически стойкими и селективными сорбентами. Определить условия детектирования примесей.
4. Исследовать примесный состав высокочистого сероводорода, германа, силана, арсина и фосфина природного изотопного состава.
5. Исследовать примесный состав высокочистых изотопно обогащенных германов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ и силанов $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$.
6. Сравнить примесный состав гидридов природного и изотопно обогащенного состава. Установить особенности их примесного состава.
7. Получить и описать масс-спектры новых примесных веществ.
8. Разработать методики количественного определения примесей в гидридах. Достичь пределов их обнаружения 10^{-5} - 10^{-8} мол. %.
9. Провести анализ наиболее чистых образцов гидридов H_2S , SiH_4 , $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$, GeH_4 , $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$, PH_3 , AsH_3 , Исследовать состав фракций, выделенных в процессе их ректификационной очистки.
10. Подтвердить правильность определения примесей в гидридах.

Научная новизна

1. Впервые предложен новый методологический подход для анализа высокочистых летучих гидридов естественного и изотопно обогащенного состава, заключающийся в использовании метода хромато-масс-спектрометрии с капиллярными адсорбционными колонками.
2. Разработаны методики хромато-масс-спектрометрического определения 26 примесей в высокочистом сероводороде, 57 примесей в высокочистом германе естественного и изотопно обогащенного состава, 70 примесей в высокочистом силане естественного и изотопно обогащенного состава, 57 примесей в высокочистом арсине и 49 примесей в высокочистом фосфине. Большинство из примесей идентифицированы впервые.
3. Впервые для исследования примесного состава гидридов применен метод химической ионизации с регистрацией положительно и отрицательно заряженных ионов. Данный метод позволил провести идентификацию ряда веществ с отсутствующими в литературе масс-спектрами и понизить пределы обнаружения некоторых галогенсодержащих примесей.
4. Достигнуты пределы обнаружения примесей $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ мол. %. Они находятся на уровне лучших известных из литературы, а для многих ниже до 1000 раз. Нижние границы определяемых концентраций примесей составили $3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-8}$ мол. %.
5. Получен большой массив данных по отсутствующим в литературе масс-спектрам электронной и химической ионизации соединений гомологов, алкилпроизводных гидридов, силоксанов, фторсилоксанов естественного и изотопно обогащенного состава.

6. Установлены факторы, влияющие на правильность определения примесей в гидридах при их хранении в металлических баллонах.

7. Установлено, что при изотопном обогащении германа происходит относительное накопление примесей, являющихся его молекулярными изобарами.

Теоретическая и практическая значимость работы

Выполненные в работе исследования позволили существенно расширить возможности анализа высокочистых летучих неорганических гидридов естественного и изотопно обогащенного состава. Впервые для их анализа применен метод хромато-масс-спектрометрии с использованием капиллярных PLOT колонок. С учетом высокой реакционной активности гидридов и некоторых примесей в них разработаны системы дозирования проб в хромато-масс-спектрометр. Их применение позволило уменьшить массу пробы гидрида до $2 \cdot 10^{-4}$ г, что актуально для анализа изотопно-обогащенных образцов. Разработанные методики анализа позволили существенно расширить информацию о примесном составе сероводорода, фосфина, арсина, силана, германа естественного и изотопно обогащенного состава. В каждом из исследованных веществ идентифицировано от 26 до 70 примесей, из которых впервые определены от 8 до 35. Получены и охарактеризованы более 70 масс-спектров отсутствующих в литературе алкилпроизводных и гомологов гидридов, силоксанов, фторсилоксанов, гидридов естественного и изотопно обогащенного состава. Исследовано влияние процесса изотопного обогащения гидридов и их прекурсоров на формирование примесного состава силана и германа. Достигнуты пределы обнаружения примесей и нижние границы их определения $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-8}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-8}$ мол. %, что позволяет осуществлять их контроль в наиболее чистых образцах. Разработанные аналитические методики были использованы в ИХВВ РАН, АО “НПП ”Салют” при создании и совершенствовании технологии глубокой очистки гидридов, для их текущего и паспортного контроля при получении высокочистых кремния, германия, фосфора, мышьяка, серы и их соединений естественного и изотопно обогащенного состава. Полученные из исследованных высокочистых изотопно обогащенных гидридов кремний и германий были использованы для изучения их фундаментальных физико-химических свойств: теплоемкости, теплопроводности, были получены их спектры фотолюминесценции и ЭПР. Получаемый из $^{28}\text{SiH}_4$ кремний ^{28}Si применялся в международных проектах по уточнению числа Авогадро и созданию физически обоснованного эталона массы. Силан и герман использованы для получения эпитаксиальных пленок, кремниево-германиевых гетероструктур, нитевидных нанокристаллов (нановискеров), создания центров окраски в алмазе при разработке технологии

создания квантового компьютера. Силан $^{30}\text{SiH}_4$ использован для получения кремния ^{30}Si и дальнейшей его трансмутации в ^{31}P в технологии создания квантовых битов. Разработанные методики анализа арсина и силана используются и внедрены в АО “НПП ”Салют” и ФКП “Горный”. С применением разработанных аналитических методик были охарактеризованы наиболее чистые гидриды естественного и изотопно обогащенного состава, поставленные на Постоянно-действующую выставку-коллекцию веществ особой чистоты (ИХВВ РАН).

Методология и методы исследования

Основным методом исследования примесного состава гидридов в настоящей работе является хромато-масс-спектрометрия. Хроматографическое разделение примесей проводили с использованием капиллярных адсорбционных колонок. Для идентификации примесей использовано сравнение их масс-спектров с известными из баз данных и литературы, а также проведено восстановление состава примесей по фрагментарным и квазимолекулярным ионам, полученным с применением положительной химической ионизации. Количественное определение примесей проводили с использованием аттестованных и приготовленных нами образцов сравнения, а также данных, связывающих чувствительность детектирования примесей с величинами их полных сечений ионизации. Анализ проводили с использованием режимов электронной и отрицательной химической ионизации. Для подтверждения правильности определения использованы методы варьирования величины пробы и сравнения с данными, полученными независимыми методами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Условия высокочувствительного хромато-масс-спектрометрического анализа высокочистых летучих гидридов.

2. Результаты идентификации примесей в гидридах с применением масс-спектров, известных из литературы и восстановленных по фрагментным ионам, полученным при электронной ионизации.

3. Результаты применения метода химической ионизации с регистрацией положительно и отрицательно заряженных ионов для идентификации и количественного определения примесей в высокочистых гидридах.

4. Методики хромато-масс-спектрометрического анализа высокочистых H_2S , PH_3 , AsH_3 , SiH_4 , $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$, GeH_4 , $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$, включающие использование капиллярных адсорбционных колонок с углеродным сорбентом, модифицированным силикагелем и политриметилсилилпропином, характеризующиеся нижними границами

определяемых концентраций примесей $3 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-8}$ мол. % и имеющие пределы их обнаружения $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-8}$ мол. %.

5. Исследование изотопного состава кремний-, германийсодержащих и ряда других примесей в изотопно обогащенных силане и германе.

6. Результаты исследования природы примесей в наиболее чистых образцах гидридов естественного и изотопно обогащенного состава, а также фракций, выделенных в процессе их глубокой очистки методом низкотемпературной ректификации.

7. Результаты подтверждения правильности определения примесей в гидридах, включающие данные межлабораторного анализа.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивалась применением современного оборудования и использованием веществ известной чистоты. Проведен расчет суммарной погрешности результатов определения примесей в гидридах. Подтверждение достоверности хромато-масс-спектрометрического определения примесей в рамках разработанных методик проведено варьированием объема пробы. Внешнее подтверждение правильности результатов осуществлено сравнением с данными, полученными независимыми методами газовой хроматографии и ИК-спектроскопии.

Результаты, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на конференциях различного уровня, в том числе “Analytical chemistry and chemical analysis” (Kyiv, Ukraine, 2005); XIII конференции “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение” (Н. Новгород, 2007, 2011, 2015, 2018); Новые высокочистые материалы (Н. Новгород, 2008, 2013); 32th International Symposium on Capillary Chromatography (Italy, 2008); Всероссийском симпозиуме “Хроматография и хромато-масс-спектрометрия” (Москва, 2008); Всероссийской конференции “Химический анализ” (Москва, 2008); III Всероссийская конференция “Аналитические приборы” (Санкт-Петербург, 2008, 2012); III Всероссийская конференция “Аналитика России” (Краснодар, 2009); Всероссийской конференции “Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии” (Самара, 2009); 15 симпозиум “EUROANALYSIS” (Innsbruck, Austria, 2009); Всероссийской конференции “Хроматография- народному хозяйству” (Дзержинск, 2010); IX научной конференции “Аналитика Сибири и Дальнего Востока” (Красноярск, 2012); Всероссийском симпозиуме с международным участием “Кинетика и динамика обменных процессов” (Краснодарский край, 2012, 2013); II съезде аналитиков России (Москва, 2013); II Всерос. конф. “Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез” (2013); IV Всерос. симп. с

международным участием “Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии” (Краснодар, 2014).

Публикации

Результаты исследований опубликованы в 23 научных статьях в центральных академических журналах, входящих в Перечень ВАК, 1, не входящей в перечень ВАК, и 36 тезисах докладов.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоял в постановке задач исследования, разработке теоретических и экспериментальных способов их решения, обработке экспериментальных данных, интерпретации и обобщении полученных результатов исследований, оформлении их в виде научных публикаций. Экспериментальная часть, обсуждение и оформление полученных данных в виде научных статей выполнена лично автором и в соавторстве.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 8 глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и авторского перечня публикаций. Работа изложена на 342 стр. машинописного текста, включая 157 рисунков, 65 таблиц и библиографию из 246 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, приведены основные положения, характеризующие научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, методологию и методы исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения по апробации, объему и структуре диссертации.

Глава 1 посвящена обзору литературы, касающейся анализа сероводорода, фосфина, арсина, силана и германа природного и изотопно обогащенного состава. В ней рассмотрены основные свойства этих веществ, формы присутствующих в них примесей. Приведены примеси молекулярных веществ, идентифицированные в каждом из этих гидридов. Обсуждены источники примесей в гидридах и пути их поступления. Исходя из метода получения и исходных веществ, участвующих в синтезе, возможно прогнозирование появления в сероводороде, фосфине, арсине, силане и германе тех или иных примесей, повышение надежности и упрощения их идентификации. Рассмотрены основные методы анализа гидридов. Ими являются газовая хроматография, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия; приведены возможности их использования и

определяемые с их помощью примеси. Наиболее чувствительными методами анализа рассматриваемых гидридов являются газовая хроматография и хромато-масс-спектрометрия. Достижимые с их использованием пределы обнаружения примесей составляют до 10^{-7} мол. % [1, 2]. Отмечается, что наиболее высокими возможностями идентификации и количественного определения молекулярных примесей в гидридах обладает хромато-масс-спектрометрия. Из литературных данных известны лишь несколько работ, посвященных анализу силана, арсина и фосфина с использованием этого метода. Практически все они выполнены в конце 20 века с использованием насадочных разделительных колонок. Применительно к арсину и фосфину данный метод использовался только для идентификации примесей. В соответствии с современными требованиями, связанными с получением, очисткой, применением высокочистых гидридов, существует необходимость более детального исследования их примесного состава и повышения чувствительности регистрации примесей. Это требует более активного использования метода хромато-масс-спектрометрии в аналитическом обеспечении этих процессов.

Глава 2 посвящена разработке и выбору аналитических подходов для хромато-масс-спектрометрического анализа высокочистых летучих неорганических гидридов. Рассмотрено влияния конструкционных материалов, чистоты газа-носителя на выбор и разработку систем дозирования этих веществ в хромато-масс-спектрометр. С учётом особенностей свойств гидридов, необходимости низкофоновой анализа и их небольшого расхода разработана вакуумная система дозирования проб в хромато-масс-спектрометр. Газовые коммуникации и вентили установки выполнены из нержавеющей стали - химически стойкого и каталитически инертного материала. В качестве газа-носителя использовали наиболее чистый из промышленно выпускаемых марок гелия – 7.0. Для предотвращения его загрязнения по пути в хромато-масс-спектрометр, в наиболее критическом месте его подачи использовали редуктор, который не содержит мембрану из полимерных материалов, являющуюся проницаемой для поступления примесей из окружающей атмосферы. Дозирование гидридов в хроматографическую колонку выполняли автоматическим краном-дозатором Valco. Величина дозируемой пробы в колонку составляла 50 мкл при давлении до 1 атм. Особенностью разработанных систем является то, что они являются замкнутыми и вакуумируемыми. Оставшийся в системе напуска после дозирования гидрид переконденсировали в приёмный баллон для дальнейшего использования. Таким образом, его расход не превышал $2 \cdot 10^{-4}$ г, что особенно важно при анализе дорогостоящих изотопно обогащенных веществ.

Примесный состав гидридов, в основном, характеризуется веществами с низкими температурами кипения. Поэтому для их хроматографического разделения нами предложен вариант газоадсорбционной хроматографии. В данной главе проведено сравнение возможностей применения насадочных и капиллярных колонок для разделения в гидридах примесей. Для решения поставленных задач аргументирован выбор PLOT колонок GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с сорбентом модифицированным силикагелем, GS-Q 30 м × 0,316 мм (сорбент порapak Q), с сорбентом политриметилсилилпропином (ПТМСП) 25 м × 0,26 мм, $d_f = 0,25$ мкм, изготовленной в институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, CarbonPlot 25 м × 0,32 мм × 0,25 мкм с углеродным сорбентом.

Рассмотрены методы идентификации примесей в хромато-масс-спектрометрическом анализе. Ключевым моментом являлось использование сравнения экспериментальных масс-спектров с табличными. В случае отсутствия табличных масс-спектров, идентификацию проводили по квазимолекулярным ионам с использованием химической ионизации, восстановлением структуры веществ на основании закономерностей фрагментации при электронной ионизации. Подтверждением данных масс-спектрометрической идентификации являлось сравнение с временами хроматографического удерживания известных веществ.

Обсуждены подходы для количественного определения примесей. Они основаны на применении образцов сравнения, а также использовании связи чувствительности детектирования с величиной полного сечения ионизации регистрируемых веществ.

Глава 3 посвящена изучению примесного состава сероводорода. Исследованы возможности применения капиллярных колонок для его анализа, определены условия хроматографирования примесей, позволяющие достичь высокой эффективности их разделения. На рис. 1 приведен пример хроматограммы, полученной при анализе H_2S с использованием колонки CS-GasPro. Показано, что ее применение позволяет определять примеси атмосферных газов, метана, этана, этилена, арсина, фосфина и COS, которые элюируются до основного компонента. После сероводорода из колонки элюируются примеси вышекипящих веществ - пропилена, *n*-бутана, *изо*-бутана, CS_2 , метилмеркаптана.

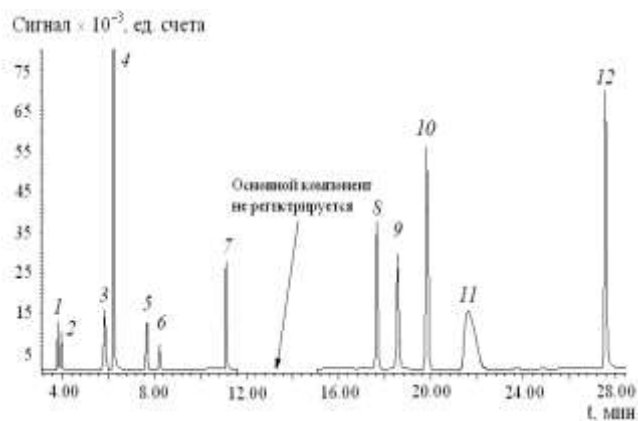


Рисунок 1. Хроматограмма сероводорода, полученная с применением колонки CS-GasPro 60 м × 0,32 мм. Температура колонки 30 °С (8 мин), рост до 100 °С со скоростью 10 °С/мин выдерживали при данной температуре 5 мин. Далее повышали до 130 °С со скоростью 10 °С/мин. 1–N₂, O₂, Ar, 2–CH₄, 3–C₂H₆, 4–CO₂, 5–C₂H₄, 6–AsH₃, 7–COS, 8–*i*-C₄H₁₀, 9–*n*-C₄H₁₀, 10–CS₂, 11– SO₂, 12 – CH₃SH.

На Рисунке 2 приведена хроматограмма H₂S, полученная с использованием колонки с ПТМСП. Ее применение позволяет определять примеси с достаточно высокими температурами кипения. Низкокипящие примеси постоянных газов, гидридов, углеводородов C₁–C₂ практически не разделяются с основным компонентом. При определении SO₂ давление напуска пробы не должно превышать 0,1 атм. Это связано с тем, что при больших давлениях эта примесь существенно экранируется тыльной частью основного компонента и определение её становится невозможным. Использование данной колонки позволило определить вышекипящие примеси углеводородов C₃–C₄, бензола, толуола, сероокиси углерода, сероуглерода, метилмеркаптана, тиофенов.

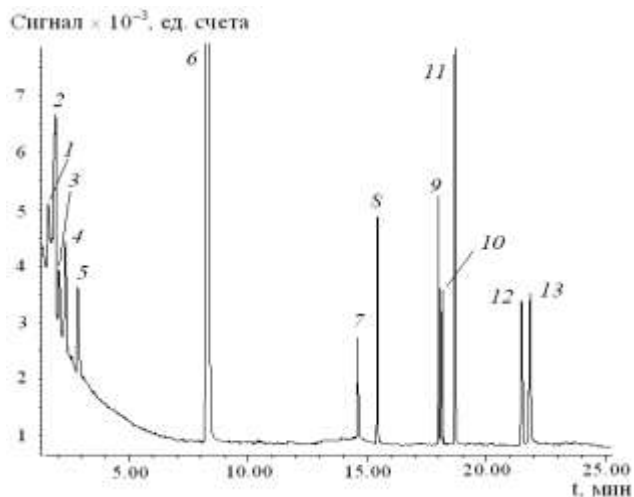


Рисунок 2. Хроматограмма сероводорода, полученная с применением колонки с ПТМСП. Начальная температура колонки 30 °С (8 мин), далее ее повышали со скоростью 10 °С/мин до 130 °С. 1 – SO₂; 2– COS, 3–C₃H₆, 4–C₃H₈, 5–CH₃SH, 6–CS₂, 7–C₄H₄S (тиофен), 8–C₆H₆, 9–C₅H₆S (2-метилтиофен), 10– C₅H₆S (3-метилтиофен), 11–толуол, 12– C₆H₈S (2-этилтиофен), 13– C₆H₈S (3-этилтиофен).

В сероводороде идентифицированы примеси N₂, O₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, *i*-C₄H₁₀, *n*-C₄H₁₀, C₆H₆, C₆H₅CH₃, SiH₄, GeH₄, PH₃, AsH₃, COS, CS₂, SO₂, CH₃SH, C₄H₄S (тиофен) C₅H₆S (2-метилтиофен), C₅H₆S (3-метилтиофен), C₆H₈S (2-этилтиофен), C₆H₈S (3-этилтиофен) - всего 26 примесных компонентов. Коэффициенты подобия экспериментальных и библиотечных масс-спектров (база данных NIST) примесей составляли 0,88 – 0,92. Подтверждено присутствие многих из ранее установленных примесей, а также впервые идентифицированы метилмеркаптан, тиофен, 2-метилтиофен, 3-метилтиофен, 2-этилтиофен, 3-этилтиофен, бензол, толуол.

Пределы обнаружения примесей определяли по $3S$ – критерию для пробы 50 мкл и давления 1 атм. Их значения составили $1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-7}$ мол. %, а нижние границы определяемых концентраций - $3 \cdot 10^{-4}$ - $6 \cdot 10^{-7}$ мол. %. Достигнутые пределы обнаружения азота, кислорода, аргона и углекислого газа на порядок лучше описанных в литературе, а германа и силана - в 70 и 90 раз, соответственно.

Глава 4 посвящена исследованию примесного состава германа GeH_4 , $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$. Изотопный состав исследуемых образцов приведен в Таблице 1 [5].

Таблица 1. Изотопный состав анализируемых германов

Изотопы германия	Изотопный состав, %				
	GeH_4	$^{72}\text{GeH}_4$	$^{73}\text{GeH}_4$	$^{74}\text{GeH}_4$	$^{76}\text{GeH}_4$
^{70}Ge	20,52	0,005 (1)	< 0,0001	< 0,0001	0,060(8)
^{72}Ge	27,43	99,953 (5)	0,0415 (10)	0,0010 (5)	0,090(9)
^{73}Ge	7,76	0,018 (3)	99,8961 (37)	0,0605 (10)	0,051(9)
^{74}Ge	36,54	0,023 (6)	0,0622 (30)	99,9355 (11)	11,592(188)
^{76}Ge	7,76	0,002 (1)	0,0002 (1)	0,0029 (2)	88,207(192)

Хроматограмма $^{73}\text{GeH}_4$ с применением колонки GS-GasPro приведена на Рис. 3.

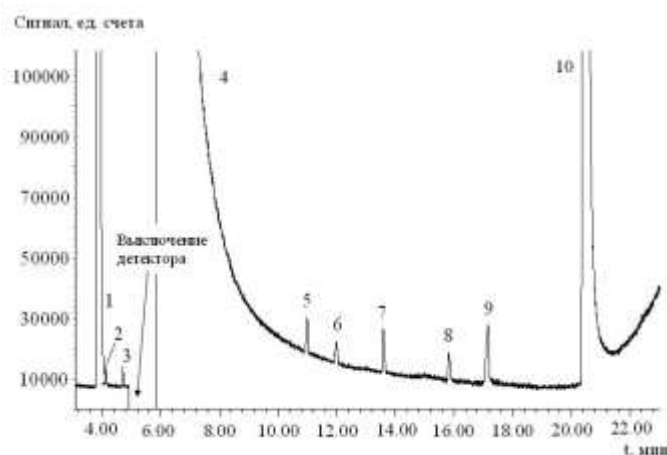


Рисунок 3. Хроматограмма $^{73}\text{GeH}_4$. Колонка GS-GasPro. Начальная температура колонки 30 °C (8 мин), рост до 100 °C со скоростью 10 °C/мин. Режим регистрации полного ионного тока. 1–Ar, N₂, O₂, 2–CO, 3–Xe, 4 – основной компонент, 5– COS, 6 – C₃H₈, 7– GeH₃CH₃, 8 – C₃H₆, 9 – *i*-C₄H₁₀, 10 – Ge₂H₆.

Видно, что достигнуто достаточное разрешение примесей для их индивидуального определения. Пик 1 является составным и включает примеси Ar, O₂, N₂. Определение их не вызывает затруднений ввиду существенного отличия их масс-спектров.

Одной из наиболее трудноопределяемых примесей в германе является этан ($T_{\text{кип}}\text{GeH}_4 = -88,5$ °C, $T_{\text{кип}}\text{C}_2\text{H}_6 = -88,7$ °C). Ни в одном случае, описанном в литературе, не удалось достигнуть их приемлемого разделения. Обычно определение этана ведут с использованием метода реакционной хроматографии с химическим удалением основы. Это требует постоянного обновления

колонок. Определение примеси CO_2 также является достаточно сложным из-за близости времени удерживания ее и германа. Для надежного определения этих веществ исследованы возможности использования колонки CarbonPLOT 25 м × 0,32 мм × 0,25 мкм с углеродным сорбентом. Полученная с ее применением хроматограмма образца германа приведена на рис. 4.

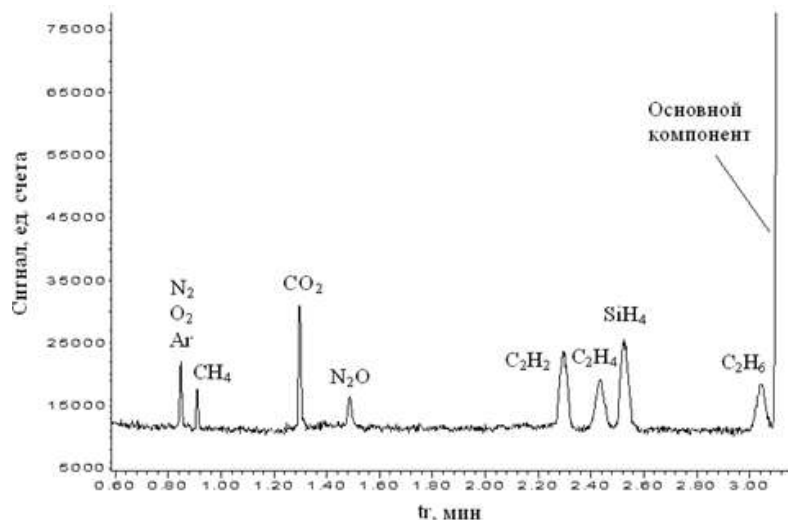


Рисунок 4. Хроматограмма GeH_4 . Температура колонки 30 °C.

Для разделения менее летучих веществ исследовали возможности применения колонки с адсорбентом ПТМСП. Хроматограмма германа $^{72}\text{GeH}_4$, полученная с ее использованием, приведена на рис. 5. Из нее видно, что примеси имеют хорошее разделение.

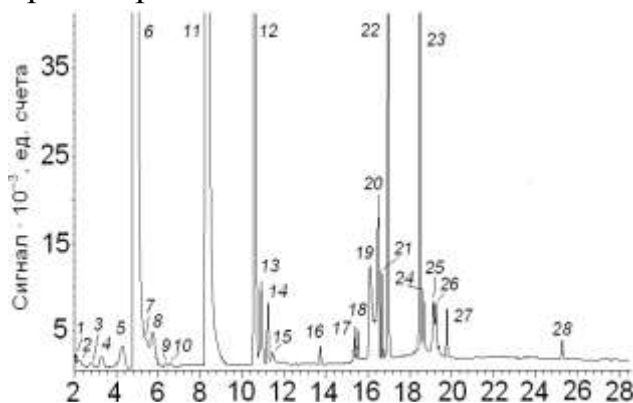


Рисунок 5. Хроматограмма $^{72}\text{GeH}_4$. Начальная температура колонки 30 °C (8 мин), далее ее повышали со скоростью 10 °C/мин до 130 °C.

1 – COS ; 2 – C_3H_6 ; 3 – CH_3GeH_3 ; 4 – $\text{C}_3\text{H}_7\text{F}$; 5 – $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$; 6 – GeH_3Cl ; 7 – C_4H_8 2-метил-1-пропен; 8 – $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$; 9 – C_4H_8 1-бутен; 10 – C_4H_8 2-бутен; 11 – CS_2 ; 12 – Ge_2H_6 ; 13 – 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$; 14 – 1- $\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$; 15 – 1,1,2- $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2\text{H}$; 16 – $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$; 17 – C_6H_6 ; 18 – $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ 2,3-дихлор-1-пропен; 19 – $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 1,4-диоксан; 20 – C_6H_{14} 2-метилпентан; 21 – C_6H_{14} 3-метилпентан; 22 – $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$; 23 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; 24 – Ge_3H_8 ; 25 – C_7H_{16} 2-метилгексан; 26 – C_7H_{16} 3-метилгексан; 27 – $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$; 28 – $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$.

При идентификации примесей в $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ установлено, что все германийсодержащие вещества обогащены таким же изотопом германия, как и основной компонент. Это видно из сравнения масс-спектров дигермана, идентифицированного в германе естественного и изотопно обогащенного состава (Рис. 6-10). Появление этих примесей может быть связано с протеканием реакции разложения германа, взаимодействия его с

примесями и конструкционными материалами технологического оборудования. Впервые получены экспериментальные масс-спектры различных изотопно обогащенных германов, хлоргермана, дигермана, тригермана, метилгермана.

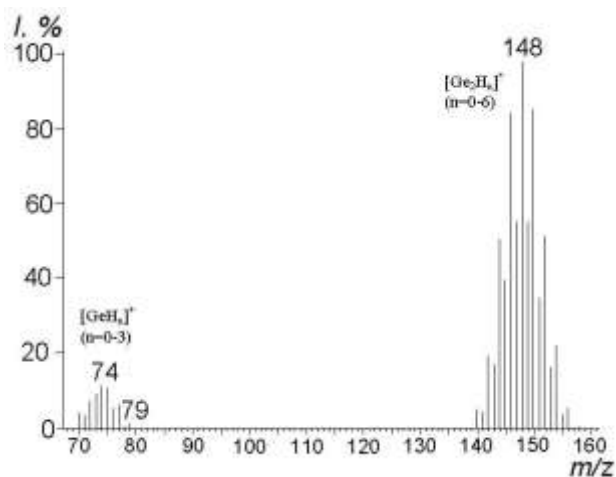


Рисунок 6. Масс-спектр Ge_2H_6

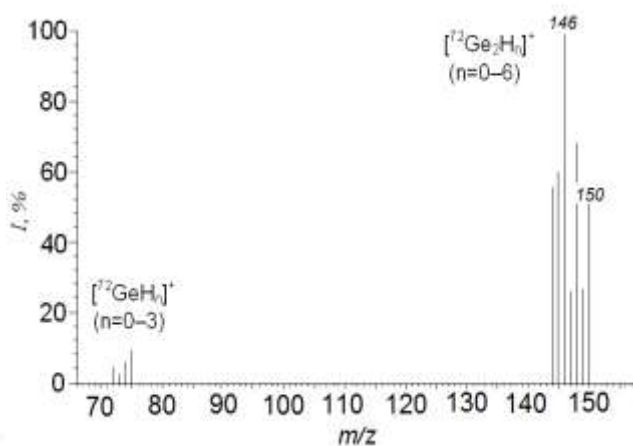


Рисунок 7. Масс-спектр $^{72}\text{Ge}_2\text{H}_6$

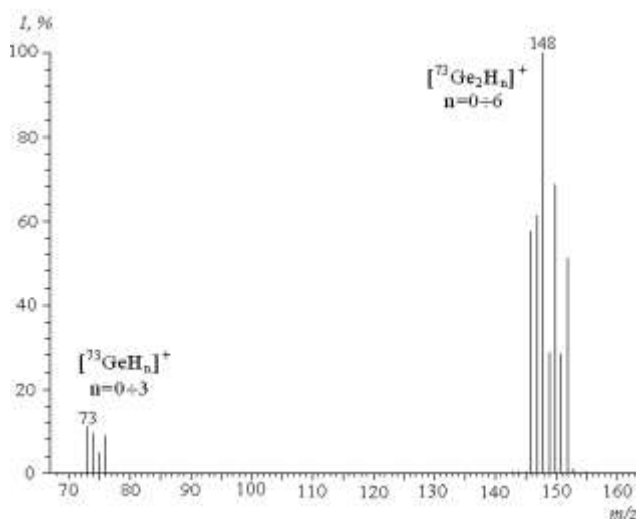


Рисунок 8. Масс-спектр $^{73}\text{Ge}_2\text{H}_6$

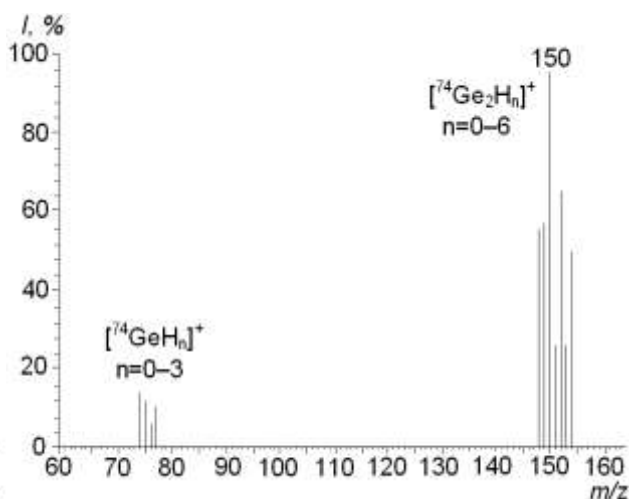


Рисунок 9. Масс-спектр $^{74}\text{Ge}_2\text{H}_6$

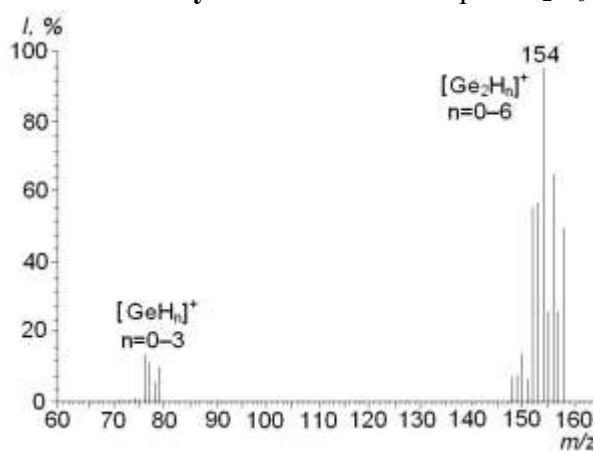


Рисунок 10. Масс-спектр $^{76}\text{Ge}_2\text{H}_6$

При идентификации примесей в германах также установлено, что в процессе их изотопного обогащения происходит относительное накопление примесей, являющихся с ним молекулярными изобарами (в $^{72}\text{GeH}_4$ - $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$, в $^{73}\text{GeH}_4$ - $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{33}\text{S}$, в $^{74}\text{GeH}_4$ - $^{12}\text{C}_6\text{H}_6$, $2\text{-C}_3\text{H}_7^{35}\text{Cl}$, $\text{C}^{32-34}\text{S}_2$).

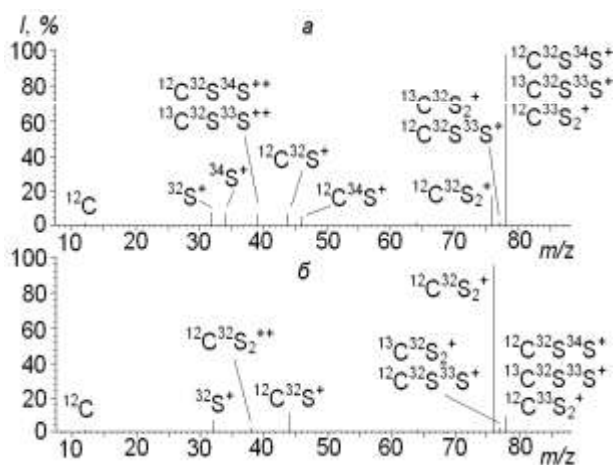


Рисунок 11. Масс-спектр CS_2 (а – экспериментальный, б – из базы данных NIST).

В результате исследования в германе естественного и изотопно обогащенного состава идентифицированы примеси постоянных газов, гидридов, предельных, непредельных, ароматических углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_9$, их фтор и хлорпроизводных, сероуглерода, сероокиси углерода, гомологов германа, алкилгерманов, хлоргермана, эфиров, диметилдифторсилана, диоксана. Всего в германах идентифицировано 57 примесных веществ. Они приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Примеси, идентифицированные в GeH_4 , $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$. (1) - известны из литературных источников, относящихся к герману с природным изотопным составом. (2) - идентифицированы только в изотопно обогащенном германе.

N_2 (1), O_2 (1), Ar (1), CO (1), CO_2 (1), N_2O , Xe (2), Kr (2)	CS_2 (2), COS (2)
SiH_4 (1), H_2S (1)	Ge_2H_6 (1), Ge_3H_8 (1)
CH_4 (1), C_2H_4 (1), C_2H_6 (1), C_3H_6 (1), C_3H_8 (1), C_4H_8 2-метил-1-пропен (2), 1- C_4H_8 (2), 2- C_4H_8 (2), $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (1), $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (1), $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, 2- C_6H_{14} (2), 3- C_6H_{14} (2), $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $i\text{-C}_7\text{H}_{16}$, 3- C_7H_{16} , $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$, C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (1), $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$	CH_3GeH_3 (1), GeH_3Cl (1), $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeH}_3$ (1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ge}_2\text{H}_5$ (CH_3) $_2\text{SiF}_2$ (2), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 1,4-диоксан (2)
2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (2), CHCl_3 (1), $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ (2), $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, 1,1,2- $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2\text{H}$, 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{F}$ (2), $\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$ (2), C_2Cl_4 , 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , CH_2Cl_2 , 1,1,2- $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	2- $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OCH}_3)$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, (C_2H_5) $_2\text{O}$ (1)

Из Таблицы 1 следует, что число идентифицированных нами примесей существенно превышает приведенные в литературных источниках. Впервые идентифицированы 35 веществ. Из полученных данных следует, что

примесный состав германов имеет различия. В изотопно обогащенном германе, по сравнению с природным, установлено присутствие 15 новых веществ.

Пределы обнаружения примесей, достигнутые при проведении анализа германа в режиме электронной ионизации, составили $1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-7}$ мол. %. При анализе в режиме отрицательной химической ионизации для CHCl_3 , C_2HCl_3 , $1,1,2\text{-C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, C_2Cl_4 их значения составили $9 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ мол. %. Нижние границы определяемых концентраций составили $3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-8}$ мол. %. Достигнутые пределы обнаружения примесей находятся на уровне лучших известных, а во многих случаях ниже их до трех порядков. В данной главе приводятся результаты анализа образцов германа и их фракций, выделенных в процессе их очистки.

Глава 5 содержит описание исследования примесного состава высокочистых силанов SiH_4 , $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$ и $^{30}\text{SiH}_4$ с изотопным обогащением выше 99,9 % (Таблица 3). Исследовали примесный состав силана, полученного по реакции взаимодействия силицида магния с хлористым аммонием и восстановлением тетрафторида кремния.

Таблица 3. Изотопный состав исследуемого силана

Изотопы кремния	Изотопный состав силана, ат. %			
	SiH_4	$^{28}\text{SiH}_4$	$^{29}\text{SiH}_4$	$^{30}\text{SiH}_4$
^{28}Si	92,23	99,993	0,0062	0,0008
^{29}Si	4,67	0,041	99,909	0,050
^{30}Si	3,10	0,014	0,042	99,944

Показано, что наиболее подходящими для определения легколетучих и труднолетучих примесей являются колонки GS-GasPro и с ПТМСП. Определены параметры разделения примесей. Примеры хроматограмм приведены на Рис. 12, 13. Из них видно, что практически все примеси имеют хорошее разделение.

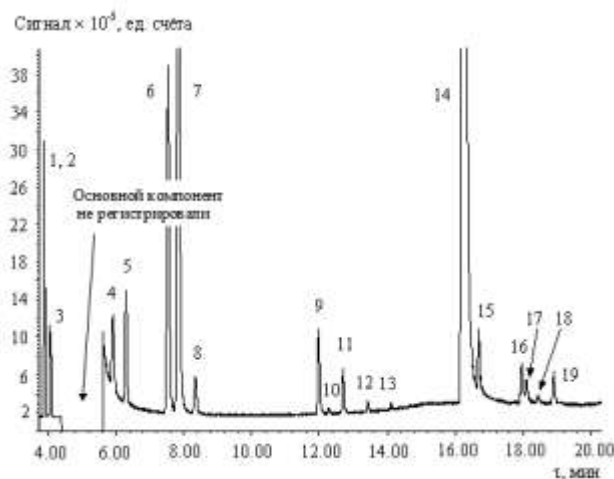


Рисунок 12. Хроматограмма образца $^{28}\text{SiH}_4$, полученная с использованием колонки GS-GasPro 60 м × 0,32 мм. Температура колонки 30 °C (8 мин), повышение до 100 °C со скоростью 10 °C/мин. При 100 °C выдерживали 5 мин, далее повышение до 130 °C со скоростью 10 °C/мин, 1— N_2 , 2— Ar , 3— CH_4 , 4— C_2H_6 , 5— CO_2 , 6— C_2F_4 , 7— C_2H_4 , 8— $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, 9— CH_3SiH_3 , 10— C_2HF_3 , 11— C_3H_8 , 12— H_2S , 13— $1,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, 14— Si_2H_6 , 15— C_3H_6 , 16— $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 17— $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$, 18— $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$, 19— $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$.

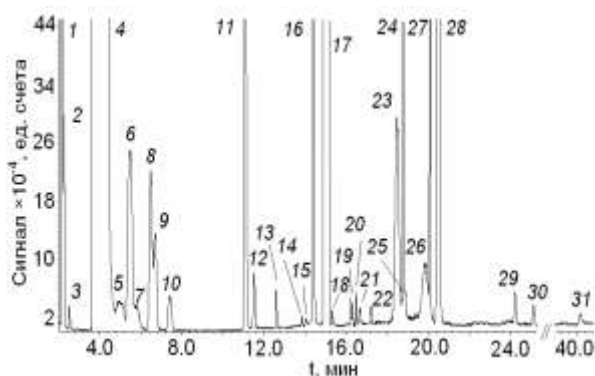


Рисунок 13. Хроматограмма образца силана $^{29}\text{SiH}_4$. Колонка с сорбентом ПТМСП. Начальная температура колонки 30 °С (8 мин), затем повышение со скоростью 10 °С/мин до 130 °С.

1 – CH_3SiH_3 , 2 – C_3H_6 , 3 – C_3H_8 , 4 – Si_2H_6 , Si_2OH_6 , 5 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$, 6 – C_4H_8 1-пропен-2-метил, 7 – *i*- C_4H_{10} , 8 – C_4H_8 1-бутен, 9 – C_4H_8 2-бутен, 10 – *n*- C_4H_{10} , 11 – $(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$, 12 – $\text{Si}_2\text{H}_5\text{CH}_3$, 13 – $\text{SiC}_3\text{H}_{10}$, 14 – *n*- C_5H_{12} , 15 – $\text{Si}_3\text{O}_2\text{FH}_7$, 16 – $\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_8$, 17 – Si_3H_8 , 18 – C_6H_6 , 19 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$, 20 – C_6H_{10} циклопентен-3-метил, 21 – C_6H_{10} циклогексен, 22 – *n*- C_6H_{14} , 23 – *i*- $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$ тетрасилоксан, 24 – C_7H_8 толуол, 25 – *n*- $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$ тетрасилоксан, 26 – *i*- Si_4H_{10} , 27 – *n*- C_7H_{16} , 28 – *n*- Si_4H_{10} , 29 – C_8H_{18} гептан-2-метил, 30 – *n*- C_8H_{18} , 31 – *n*- C_9H_{20} .

Идентификацию примесей проводили сравнением их экспериментальных масс-спектров с библиотечными базы данных NIST и с описанными в литературе. В тех случаях, когда отсутствовали стандартные масс-спектры исследуемых соединений, идентификацию начинали с определения молекулярных масс. Их устанавливали по квазимолекулярным ионам в масс-спектрах положительной химической ионизации метаном. Далее идентификацию проводили по характеристическим пикам, соответствующим осколочным ионам, образованным в результате электронной ионизации. (Пример на рис. 14-17).

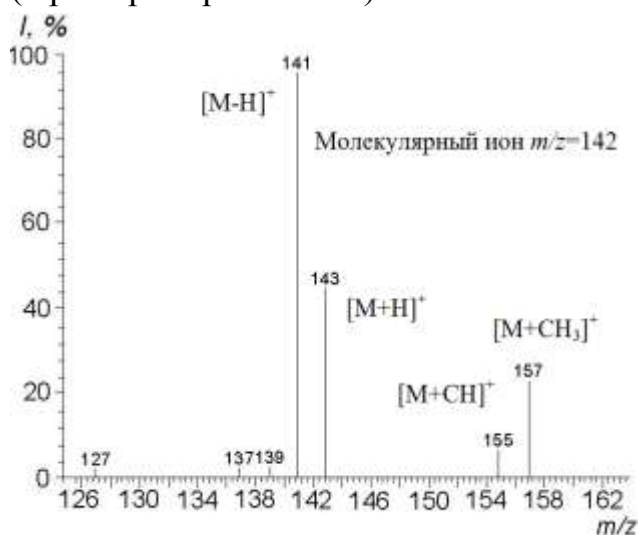


Рисунок 14. Масс-спектр положительной химической ионизации $\text{Si}_3\text{O}_2\text{FH}_7$

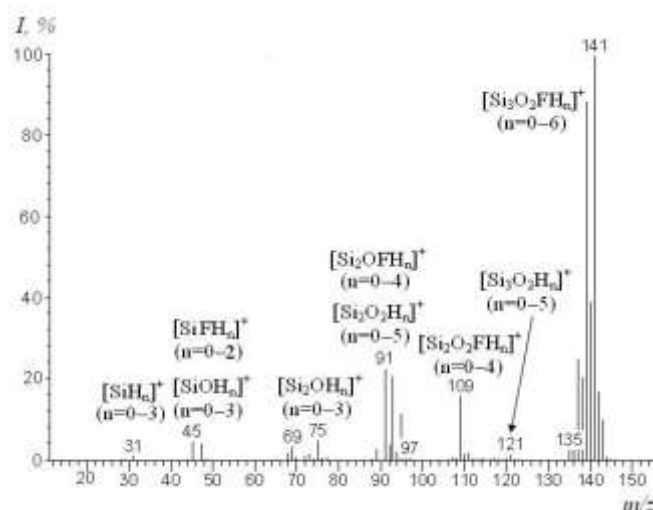


Рисунок 15. Масс-спектр электронной ионизации $\text{Si}_3\text{O}_2\text{FH}_7$

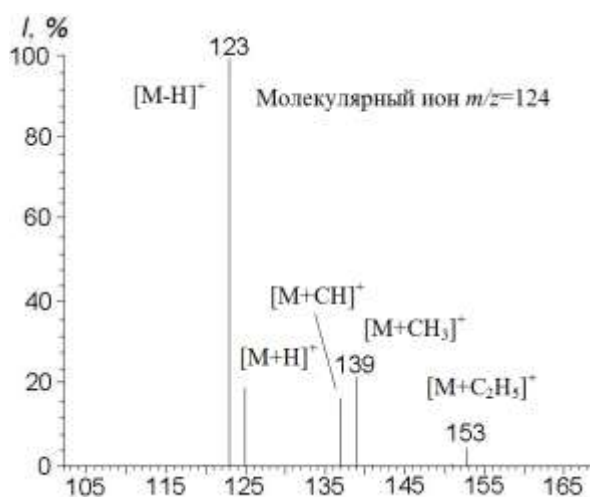


Рисунок 16. Масс-спектр положительной химической ионизации $\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_8$

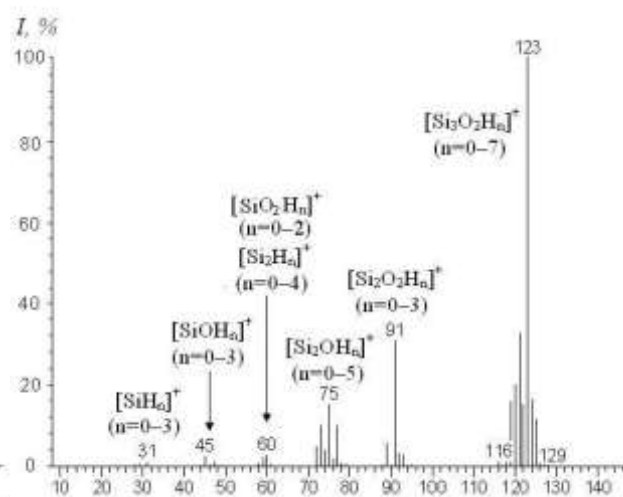


Рисунок 17. Масс-спектр электронной ионизации $\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_8$

В силане естественного и изотопно обогащенного состава идентифицированы примеси постоянных газов, гидридов, предельных, непредельных, ароматических углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_9$, галогенсодержащих углеводородов, гомологов силана $\text{Si}_2\text{-Si}_5$, алкилпроизводных силана и дисилана, силоксанов, фторсилоксанов, гексафторида серы, сульфурилфторида. Общее число составило 66. Установлено, что силан, полученный из силицида магния, по сравнению с полученным из тетрафторида кремния, содержит существенно меньший набор примесей. Установлено, что все кремнийсодержащие примеси в изотопно обогащенном силане являются обогащенными таким же изотопом кремния, как и основной компонент. Впервые получены масс-спектры электронной и положительной химической ионизации примесей естественного и изотопно обогащенного состава, гомологов силана, силоксанов, фторсилоксанов, алкилсиланов. Показано, что примеси фтор- и хлорсодержащих углеводородов, гексафторида серы, ксенона, сульфурилфторида являются характерными для изотопно обогащенного силана. Примеси CF_3Cl и SO_2F_2 имеют смещенный изотопный состав и являются молекулярными изобарами $^{28}\text{SiF}_4$.

Для регистрации примесей в высокочувствительном режиме селективного ионного детектирования определены их значения m/z , имеющие наибольшее соотношение сигнал/шум. Пределы обнаружения примесей с использованием электронной ионизации составили $1 \cdot 10^{-3}$ - $9 \cdot 10^{-8}$, а нижние границы определяемых концентраций $2 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-7}$ мол. %. Для SF_6 с использованием метода отрицательной химической ионизации предел обнаружения составил $1 \cdot 10^{-8}$ мол. %. Полученные значения находятся на уровне лучших опубликованных в литературных источниках и ниже их до двух порядков. В данной главе приведены результаты анализа силана после синтеза

и различных фракций, выделенных в процессе очистки методом низкотемпературной ректификации.

Глава 6 содержит описание исследования примесного состава высокочистого арсина, полученного по реакции взаимодействия хлорида мышьяка и боргидрида натрия. Исследовали образцы после синтеза, очищенные низкотемпературной ректификацией и фракции, содержащие сконцентрированные в процессе очистки примеси.

Для разделения примесей с невысокими относительно арсина температурами кипения использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м × 0,32 мм. Определены условия хроматографирования примесей. Пример хроматограммы, полученной с ее использованием, приведен на рисунке 18.

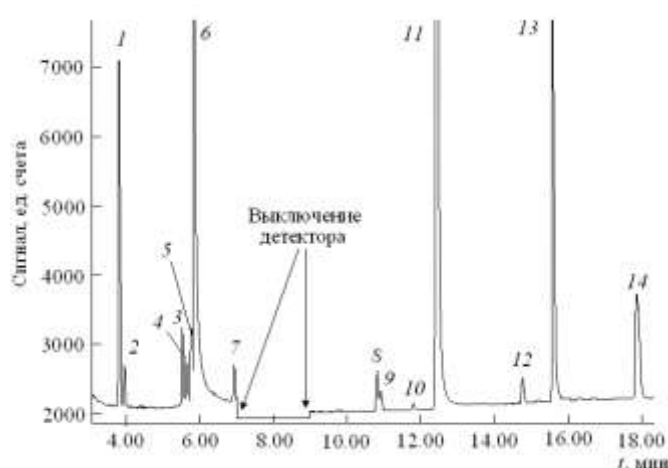


Рисунок 18. Хроматограмма арсина, полученная при использовании колонки GS-GasPro. Начальная температура анализа 30 °С (8 мин), далее повышение до 100 °С со скоростью 10 °С/мин. Давление пробы 0,1 атм. 1– N₂, O₂, Ar, 2– CH₄, 3– C₂H₆, 4– GeH₄, 5– N₂O, 6– CO₂, 7– C₂H₄, PH₃, 8– C₂H₂, 9– COS, 10– C₃H₈, 11– H₂S, 12– CCl₂F₂, 13– C₃H₆, 14– CH₃AsH₂.

Использование данной колонки при давлении пробы 1,0 атм не позволяет определять в арсине примесь этилена и фосфина из-за наложения на них пика основного компонента. Время выхода основной части хроматографического пика арсина при такой величине пробы составляет 6,20 – 9,00 мин. Время удерживания этилена – 6,96, фосфина - 7,02 мин. Установлено, что определение этих примесей возможно при давлении пробы, не превышающем 0,1 атм. При этом время выхода основной части пика основного компонента составляет 7,10 – 9,00 мин.

Для определения примесей с достаточно высокими температурами кипения относительно арсина использовали колонку с сорбентом ПТМСП 25 м × 0,26 мм, $d_f = 0,25$ мкм. Начальная температура анализа составляла 30 °С (8 мин), затем её повышали со скоростью 10 °С/мин до 130 °С. Во время выхода из колонки арсина питание детектора отключали для исключения перегорания катода. Его включение проводили после 2,20 мин начала анализа. На Рисунке 18 приведена хроматограмма образца арсина.

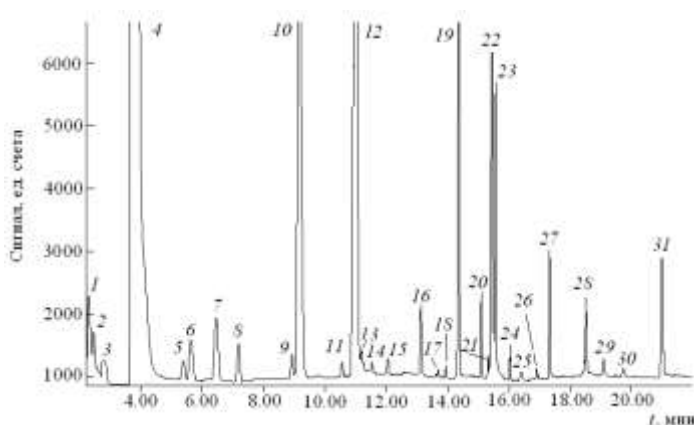


Рисунок 18. Хроматограмма арсина, полученная при использовании колонки с ПТМСП.

1– C₃H₆, 2– C₃H₈, 3– C₂H₅Cl, C₂H₃Cl, 4– CH₃AsH₂, 5–C₄H₈ (1-пропен-2- метил) 6–*i*-C₄H₁₀, 7–CH₂Cl₂, 8–*n*-C₄H₁₀, 9– (CH₃)₂S, 10– C₂H₃AsH₂, 11– C₃H₅Cl 1-пропен-3-хлор, 12–(CH₃)₂AsH, 13– C₂H₅AsH₂, 14–C₂H₂Cl₂ 1,2-*транс*-дихлорэтилен, 15–C₂H₂Cl₂ (1,2-*цис*-дихлорэтилен), 16– CHCl₃, 17– *n*-C₅H₁₂, 18 – C₂H₄Cl₂ (1,2-дихлорэтан), 19– As₂H₄, 20–C₃H₅AsH₂, 21–C₆H₆, 22– CH₃AsHC₂H₅, 23–C₃H₇AsH₂, 24– C₂HCl₃, 25– C₆H₁₄ (2-метилпентан), 26– *n*-C₆H₁₄, 27– As₂H₃CH₃, 28– C₇H₈ (толуол), 29–C₂Cl₄, 30– C₆H₅Cl, 31– C₂H₅As₂H₃.

Из полученных данных видно, что колонка с ПТМСП является подходящей для определения в арсине вышекипящих примесей.

Большинство веществ были идентифицированы с использованием масс-спектров, входящих в базу NIST, а также с приведенными в литературных источниках. Ряд примесей с использованием такого подхода идентифицировать не удалось. Установление их состава проводили на основе рассмотрения масс-спектров электронной ионизации и восстановления структуры по фрагментным ионам. Такими веществами являлись C₂H₃AsH₂, C₂H₅AsH₂, C₃H₅AsH₂, *i*-C₃H₇AsH₂, *n*-C₃H₇AsH₂, CH₃AsHC₂H₅, As₂H₃C₂H₅. Идентифицированные в арсине примеси приведены в таблице 4.

Таблица 4. Идентифицированные в арсине примеси, пределы обнаружения/нижние границы определяемых концентраций (мол. %.)

Примесь	Примесь	Примесь	Примесь
N ₂ (1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)	C ₄ H ₈ 1-бутен* (2·10 ⁻⁶ /6·10 ⁻⁶)	COS*(4·10 ⁻⁶ /2·10 ⁻⁶)	C ₆ H ₅ Cl*(1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)
O ₂ (1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)	C ₄ H ₈ 1-пропен-2-метил (2·10 ⁻⁶ /6·10 ⁻⁶)	(CH ₃) ₂ S*(2·10 ⁻⁶ /6·10 ⁻⁶)	CH ₃ AsH ₂ * (5·10 ⁻⁷ /2·10 ⁻⁶)
Ar (7·10 ⁻⁷ /2·10 ⁻⁶)	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀ (2·10 ⁻⁶ /6·10 ⁻⁶)	CHCl ₃ (3·10 ⁻⁷ /9·10 ⁻⁷) (9·10 ⁻⁸ / 3·10 ⁻⁷)**	C ₂ H ₃ AsH ₂ * (2·10 ⁻⁶ /6·10 ⁻⁶)
N ₂ O* (2·10 ⁻⁶ /6·10 ⁻⁶)	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ (2·10 ⁻⁶ /6·10 ⁻⁶)	CH ₂ Cl ₂ (1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)	C ₂ H ₅ AsH ₂ * (1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)
CO ₂ (1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)	C ₅ H ₁₂ 2-метилбутан* (1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)	C ₂ H ₃ Cl*(1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)	<i>i</i> -C ₃ H ₇ AsH ₂ * (1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)
GeH ₄ (1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂ (1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)	C ₂ H ₅ Cl*(1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)	C ₃ H ₇ AsH ₂ * (1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)
PH ₃ (5·10 ⁻⁶ /2·10 ⁻⁵)	C ₆ H ₁₂ 2-метил-1- пентен* (3·10 ⁻⁶ /9·10 ⁻⁶)	CCl ₂ F ₂ *(7·10 ⁻⁷ /2·10 ⁻⁶)	(CH ₃) ₂ AsH* (1·10 ⁻⁶ /3·10 ⁻⁶)
H ₂ S (2·10 ⁻⁶ /6·10 ⁻⁶)	C ₆ H ₁₄ 2-метилпентан* (3·10 ⁻⁶ /9·10 ⁻⁶)	C ₂ HCl ₃ *(4·10 ⁻⁷ /2·10 ⁻⁶) (5·10 ⁻⁸ / 2·10 ⁻⁷)**	C ₃ H ₅ AsH ₂ * (2·10 ⁻⁶ /6·10 ⁻⁶)

Продолжение Таблицы 4.

$\text{CH}_4 (1 \cdot 10^{-5} / 3 \cdot 10^{-5})$	$n\text{-C}_6\text{H}_{14} (2 \cdot 10^{-6} / 6 \cdot 10^{-6})$	$\text{C}_2\text{Cl}_4^* (5 \cdot 10^{-7} / 2 \cdot 10^{-6})$ $(1 \cdot 10^{-8} / 3 \cdot 10^{-8})^{**}$	$\text{CH}_3\text{AsHC}_2\text{H}_5^* (7 \cdot 10^{-7} / 3 \cdot 10^{-6})$
$\text{C}_2\text{H}_2^* (2 \cdot 10^{-6} / 6 \cdot 10^{-6})$	$\text{C}_6\text{H}_6 (2 \cdot 10^{-7} / 6 \cdot 10^{-7})$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 1,2- <i>цис</i> -ди-хлорэтилен $(1 \cdot 10^{-6} / 3 \cdot 10^{-6})$	$\text{As}_2\text{H}_3\text{CH}_3^* (7 \cdot 10^{-7} / 3 \cdot 10^{-6})$
$\text{C}_2\text{H}_4 (2 \cdot 10^{-5} / 6 \cdot 10^{-5})$	C_7H_8 толуол $(2 \cdot 10^{-7} / 6 \cdot 10^{-7})$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 1,2- <i>транс</i> -ди-хлорэтилен $(1 \cdot 10^{-6} / 3 \cdot 10^{-6})$	$\text{As}_2\text{H}_4^* (7 \cdot 10^{-7} / 3 \cdot 10^{-6})$
$\text{C}_2\text{H}_6 (2 \cdot 10^{-6} / 6 \cdot 10^{-6})$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ этилацетат* $(2 \cdot 10^{-6} / 6 \cdot 10^{-6})$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ 1,1,2-три-хлорэтан* $(9 \cdot 10^{-7} / 3 \cdot 10^{-6})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{As}_2\text{H}_3$ этилдиарсин* $(3 \cdot 10^{-7} / 9 \cdot 10^{-7})$
$\text{C}_3\text{H}_6 (1 \cdot 10^{-6} / 3 \cdot 10^{-6})$	$\text{CH}_3\text{OH}^* (4 \cdot 10^{-5} / 2 \cdot 10^{-4})$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 1,2- <i>цис</i> -ди-хлорэтан $(2 \cdot 10^{-7} / 6 \cdot 10^{-7})$	
$\text{C}_3\text{H}_8 (1 \cdot 10^{-6} / 3 \cdot 10^{-6})$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ацетон* $(3 \cdot 10^{-5} / 9 \cdot 10^{-5})$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ 1-пропен-3-хлор* $(1 \cdot 10^{-6} / 3 \cdot 10^{-6})$	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}^* (4 \cdot 10^{-7} / 2 \cdot 10^{-6})$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ 2-хлорпропан* $(9 \cdot 10^{-7} / 3 \cdot 10^{-6})$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 1,2- <i>транс</i> -ди-хлорэтан $(2 \cdot 10^{-7} / 6 \cdot 10^{-7})$	

*- примесь идентифицирована впервые, **- для режима отрицательной химической ионизации

Из приведенных данных следует, что в арсине идентифицировано 57 примесных веществ, из них 32 не определяемых ранее.

Пределы обнаружения примесей для режима электронной ионизации составили $1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-7}$ мол. % и $9 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ мол. % для режима отрицательной химической ионизации (Таблица 4). Нижние границы определяемых концентраций составили $3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-8}$ мол. %.

Глава 7 посвящена исследованию примесного состава высокочистого фосфина, полученного по реакции фосфида магния с водой. Определены условия разделения, при которых практически все примеси элюируются в виде отдельных хроматографических пиков, что сопровождается повышением надежности их определения. Пример хроматограмм приведен на рисунках 19, 20.

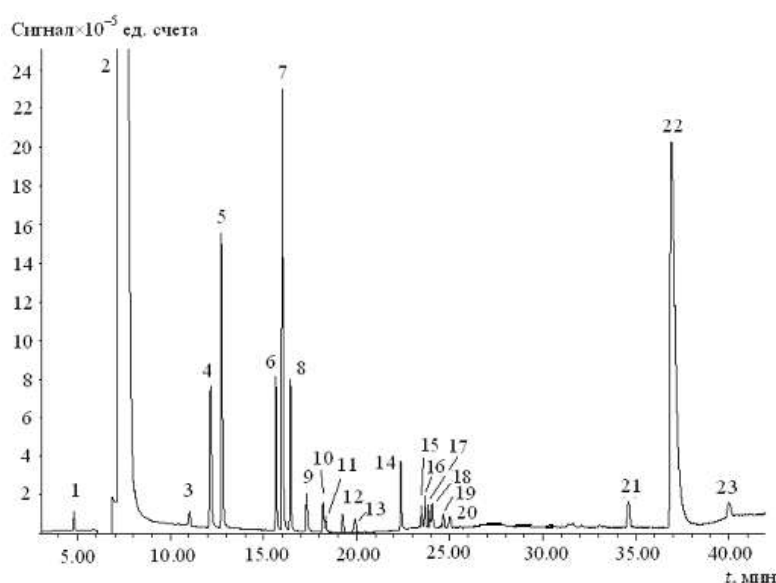


Рисунок 19. Хроматограмма фосфина. Колонка GS-GasPro. Температура колонки 30 (8 мин) до 100 °C со скоростью 10 °C/мин (5 мин), далее до 130 °C со скоростью 10 °C/мин. 1 – N_2 , O_2 и Ar, 2 – AsH_3 , 3 – $\text{COS} + \text{C}_2\text{H}_2$, 4 – C_3H_8 , 5 – H_2S , 6 – Si_2H_6 , 7 – C_3H_6 , 8 – C_3H_4 (пропадиен), 9 – *i*- C_4H_{10} , 10 – *n*- C_4H_{10} , 11 – CH_3Cl , 12 – $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, 13 – CS_2 , 14 – C_4H_8 (1-бутен), 15 – C_4H_8 (*транс*-2-бутен), 16 – C_4H_8 (*цис*-2-бутен), 17 – C_5H_{12} (2-метилбутан), 18 – C_4H_8 (1-пропен-2-метил), 19 – *n*- C_5H_{12} , 20 – *транс*-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, 21 – CHCl_3 , 22 – 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, 23 – C_2HCl_3 .

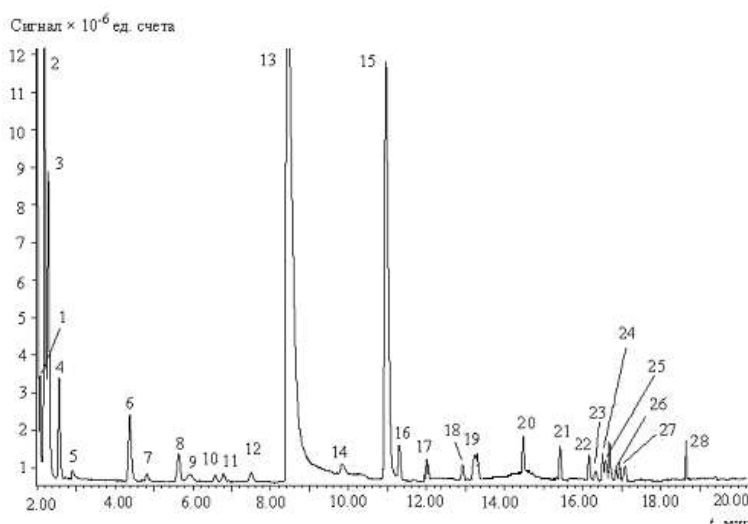


Рисунок 20. Хроматограмма фосфина. Колонка с ПТМСП. Начальная температура анализа 30 °С (8 мин), затем повышение со скоростью 10 °С/мин до 130 °С.

1 – CH_3Cl , 2 – C_3H_4 (пропадиен), 3 – C_3H_6 , 4 – C_3H_8 , 5 – $\text{CH}_3\text{-PH}_2$, 6 – Si_2H_6 , 7 – C_4H_6 (1,3-бутадиен), 8 – C_4H_8 (1-пропен-2-метил), 9 – $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ + C_4H_8 (циклобутан), 10 – C_4H_8 (1-бутен), 11 – C_4H_8 (2-бутен), 12 – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 13 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{PH}_2$, 14 – P_2H_4 , 15 – $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, 16 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsH}_2$, 17 – C_5H_{10} (2-метил-2-бутен) + *транс*-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, 18 – C_5H_{10} (2-пентен), 19 – C_5H_{10} (1-пентен) + CHCl_3 + $i\text{-C}_3\text{H}_8\text{S}$ (*i*-пропантиол), 20 – As_2H_4 , 21 – C_6H_6 , 22 – C_2HCl_3 , 23 – C_6H_{12} (2-метил-1-пентен), 24 – C_6H_{12} (4-метил-2-пентен), 25 – C_6H_{14} (2-метилпентан), 26 – C_6H_{14} (3-метилпентан), 27 – $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 28 – C_7H_8 (толуол).

При использовании колонки GS-GasPro установлено влияние величины пробы анализируемого вещества на разделение и определение примесей. В наибольшей степени этот эффект проявляется для примесей, близко расположенных к фронту основного компонента. Эффект вытеснения примесей сопровождается сужением хроматографического пика и возрастанием эффективности колонки. Влияние величины пробы фосфина на эффективность колонки приведено на Рисунке 21.

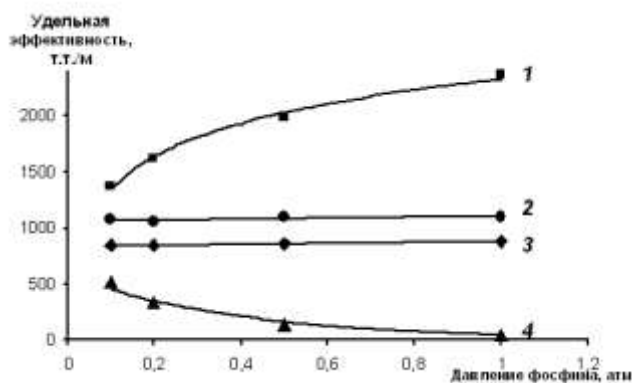


Рисунок 21. Зависимость удельной эффективности колонки GS-GasPro для CO_2 (1), C_2H_2 (2), CH_4 (3) и AsH_3 (4) от величины пробы фосфина.

Установлено, что эффективность колонки по диоксиду углерода увеличивается вдвое, а для метана она практически не меняется. Весьма заметное изменение эффективности колонки характерно для веществ, элюирующихся после фосфина. Из Рисунка 21 видно, что с увеличением давления напуска пробы свыше 0,1 атм происходит сильное уширение пика арсина.

Падение эффективности колонки может достигать 10 раз. Происходит также сильное искажение формы пика арсина. Эти факторы учитывали при разработке методик количественного определения примесей.

Идентификацию примесей проводили сравнением экспериментальных масс-спектров с данными базы NIST, а также с полученными нами масс-

спектрами германа, дисилана, диарсина, алкилпроизводных арсина. Идентифицированные примеси приведены в Таблице 5.

Таблица 5. Идентифицированные в арсине примеси, (пределы обнаружения/ нижние границы определяемых концентраций (мол. %.)

Примесь	Примесь	Примесь
N ₂ ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀ ($2 \cdot 10^{-6}/6 \cdot 10^{-6}$)	SiH ₄ ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)
O ₂ ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)	C ₅ H ₁₀ (2-метил-2-бутен) ($3 \cdot 10^{-6}/9 \cdot 10^{-6}$)	Si ₂ H ₆ * ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)
Ar ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)	C ₅ H ₁₀ (2-пентен) ($3 \cdot 10^{-6}/9 \cdot 10^{-6}$)	P ₂ H ₄ * ($5 \cdot 10^{-6}/2 \cdot 10^{-5}$)
CO ₂ ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)	C ₅ H ₁₀ (1-пентен) ($3 \cdot 10^{-6}/9 \cdot 10^{-6}$)	COS* ($6 \cdot 10^{-7}/2 \cdot 10^{-6}$)
CH ₄ ($1 \cdot 10^{-5}/3 \cdot 10^{-5}$)	C ₅ H ₁₂ * (2-метилбутан) ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)	CS ₂ ($4 \cdot 10^{-7}/2 \cdot 10^{-6}$)
C ₂ H ₂ ($2 \cdot 10^{-6}/6 \cdot 10^{-6}$)	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂ ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)	<i>i</i> -C ₃ H ₈ S* (<i>i</i> -пропантиол) ($5 \cdot 10^{-6}/2 \cdot 10^{-5}$)
C ₂ H ₆ ($2 \cdot 10^{-6}/6 \cdot 10^{-6}$)	C ₆ H ₆ ($2 \cdot 10^{-7}/6 \cdot 10^{-7}$)	CH ₃ Cl* ($5 \cdot 10^{-6}/2 \cdot 10^{-5}$)
C ₃ H ₆ ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)	C ₆ H ₁₂ (2-метил-1-пентен) ($2 \cdot 10^{-6}/6 \cdot 10^{-6}$)	CHCl ₃ * ($3 \cdot 10^{-7}/9 \cdot 10^{-7}$) ($9 \cdot 10^{-8}/3 \cdot 10^{-7}$)**
C ₃ H ₈ ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)	C ₆ H ₁₂ * (4-метил-2-пентен) ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)	C ₂ H ₃ Cl* ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)
C ₃ H ₄ * (пропадиен) ($2 \cdot 10^{-6}/6 \cdot 10^{-6}$)	C ₆ H ₁₄ * (2-метилпентан) ($3 \cdot 10^{-6}/9 \cdot 10^{-6}$)	C ₂ H ₂ Cl ₂ * (1,2-дихлорэтилен) ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)
C ₄ H ₆ * (1,3-бутадиен) ($3 \cdot 10^{-6}/9 \cdot 10^{-6}$)	C ₆ H ₁₄ (3-метилпентан) ($2 \cdot 10^{-6}/6 \cdot 10^{-6}$)	C ₂ HCl ₃ * ($4 \cdot 10^{-7}/2 \cdot 10^{-6}$) ($5 \cdot 10^{-8}/2 \cdot 10^{-7}$)**
C ₄ H ₈ * (2-бутин) ($4 \cdot 10^{-6}/2 \cdot 10^{-5}$)	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ ($2 \cdot 10^{-6}/6 \cdot 10^{-6}$)	2-C ₃ H ₇ Cl* ($3 \cdot 10^{-6}/9 \cdot 10^{-6}$)
C ₄ H ₈ (1-бутен) ($2 \cdot 10^{-6}/6 \cdot 10^{-6}$)	C ₇ H ₈ (толуол) ($2 \cdot 10^{-7}/6 \cdot 10^{-7}$)	CH ₃ PH ₂ * ($1 \cdot 10^{-5}/3 \cdot 10^{-5}$)
C ₄ H ₈ (<i>транс</i> -2-бутен) ($2 \cdot 10^{-6}/6 \cdot 10^{-6}$)	GeH ₄ ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)	C ₂ H ₅ PH ₂ * ($2 \cdot 10^{-6}/6 \cdot 10^{-6}$)
C ₄ H ₈ (<i>цис</i> -2-бутен) ($2 \cdot 10^{-6}/6 \cdot 10^{-6}$)	AsH ₃ ($5 \cdot 10^{-6}/2 \cdot 10^{-5}$)	C ₂ H ₅ AsH ₂ * ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)
C ₄ H ₈ * (1-пропен-2-метил) ($2 \cdot 10^{-6}/6 \cdot 10^{-6}$)	As ₂ H ₄ * ($1 \cdot 10^{-6}/3 \cdot 10^{-6}$)	
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ ($2 \cdot 10^{-6}/6 \cdot 10^{-6}$)	H ₂ S ($5 \cdot 10^{-5}/2 \cdot 10^{-4}$)	

*-примесь идентифицирована впервые, **- достигнуты в режиме химической ионизации

Приведенные данные указывают на то, что в фосфине установлен широкий круг примесных веществ. Известный состав примесей дополнен 21 веществом.

Пределы обнаружения и нижние границы определяемых концентраций примесей приведены в Таблице 5. Они составляют $5 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ мол. %. По сравнению с литературными источниками в два раза понижен

предел обнаружения углекислого газа и аргона, более чем в 3 раза – углеводородов C_2-C_4 , в 2-5 раз – гидридов кремния и германия по сравнению с данными ведущих зарубежных производителей фосфина. В 250 раз улучшен предел обнаружения бензола и на порядок – хлороформа.

Глава 8 посвящена метрологическому обеспечению анализа гидридов. В ней рассматриваются случайные и систематические погрешности определения. Расчет их проводили согласно ГОСТ Р 8.736-2011. Показано, что величина случайной составляющей в области рабочих концентраций примесей не превышает 6 %. Систематическая погрешность анализа складывается из погрешности инструментального характера (неисключенной систематической) и методической погрешности (детерминированной по знаку). Наиболее существенной является методическая погрешность. Причиной ее является несоответствие модели анализа действительным процессам, имеющим место при его выполнении.

Детерминированная (определенного знака) составляющая погрешности возникает из-за недостаточной разработанности теории явлений, положенных в основу измерений. Рассмотрены и учтены факторы, которые могут влиять на ее формирование. Среди них газопроницаемость полимерных материалов, используемых в газовых линиях и системах дозирования, возможность взаимодействия гидридов и примесей в них с водой и кислородом, присутствующих в газе-носителе, остаточное фоновое содержание пробы в системе дозирования.

Для исключения этих погрешностей были применены специальные подходы – использование вакуумных систем дозирования с проточной петлёй для ввода пробы краном-дозатором, наиболее чистого газ-носителя с низким содержанием примесей воды и кислорода, присоединение баллонов через редуктор, исключаяющий проникновение в систему компонентов воздуха. Важной составляющей методической погрешности является учет нестабильности определяемых в гидридах веществ.

Так, на Рисунке 22 показано, что за время 225 дней происходит изменение концентрации в силане примеси этилена с уровня $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ до $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ мол. %. Отмечено образование продукта реакции - этилсилана, образующегося в эквимольных количествах. Концентрация дисилана за время хранения 250 дней может возрасть на 2-а порядка (Рисунок 23).

В качестве примера на рис. 22 представлено изменение концентрации этилена в силане при хранении последнего в ампуле из боросиликатного стекла. Видно, что за 225 суток концентрация C_2H_4 уменьшается более чем на 2 порядка величины. При этом образуется эквивалентное количество этилсилана.

Изменение концентрации дисилана за время хранения 250 дней может возрасти до 2-х порядков (Рисунок 23).

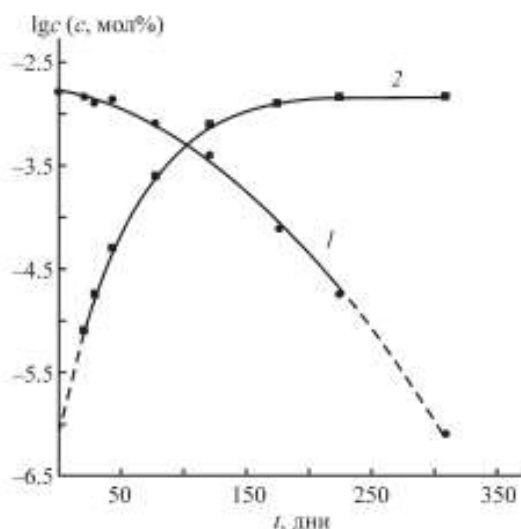


Рисунок 22. Изменение концентрации C (мол %) примеси C_2H_4 (1) и $SiH_3C_2H_5$ (2) во времени t (дни) при хранении силана в ампуле. Пунктир является аппроксимацией зависимости изменения концентрации этилена.

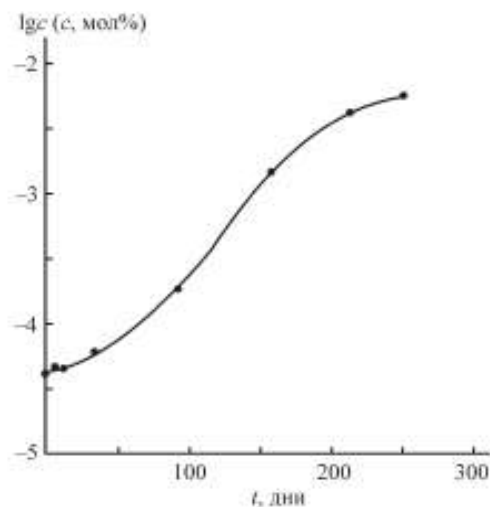


Рисунок 23. Изменение концентрации C (мол %) примеси Si_2H_6 во времени t (дни) при хранении силана в ампуле.

С другой стороны, результаты проведенного исследования показывают, что за время пробоотбора и дозирования пробы (5-10 мин) нестабильность примесей не оказывает влияния на достоверность получаемых результатов. Хранение образцов гидридов в течение нескольких суток и более может приводить к завышению (занижению) результатов определения на порядок величины и приводить к расхождению результатов межлабораторных анализов.

Расчет суммарной погрешности определения, состоящей из случайной и неисключенной систематической погрешности, оценивался по рекомендациям ГОСТ Р 8.736-2011. Суммарная погрешность определения примесей при использовании образцов сравнения ($n=5$, $P=0,95$) составляла от 14-26 % при определении концентраций больших, чем C_n , и до 20-35 % в области концентраций, близких к C_n . При определении примесей через сечение ионизации ($n=5$, $P=0,95$), суммарная погрешность составляла 19-35 % при определении концентраций на порядок и более превышающих C_n и 30-60 % в области концентраций, близких к C_n .

В данной главе приведены результаты подтверждения правильности анализа гидридов. Внутрелабораторное подтверждение осуществлялось варьированием величины пробы и сравнением с результатами газохроматографического анализа. В рамках внешнего подтверждения правильности был проведен межлабораторный анализ гидридов с участием

лаборатории плазмохимических методов исследования в ИХВВ РАН и лаборатории материалов электронной техники в АО “НПП” Салют” с применением методов ИК- спектроскопии с Фурье-преобразованием, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Некоторые результаты приведены в таблицах 6-8.

Таблица 6. Подтверждение правильности анализа H_2S методом варьирования величины пробы ($P = 0,95$, $n_1 = n_2 = 5$)

Примесь	P = 1,0 атм		P = 0,5 атм		$S_{взв}$, мол. %	$\left \frac{C_1}{C_2} - 1 \right $, мол. %	ε , мол. %
	$\bar{C}_1$, мол. %	S_1 , мол. %	$\bar{C}_2$, мол. %	S_2 , мол. %			
N_2	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$
CO_2	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$
C_3H_6	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$
COS	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$
CS_2	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
C_6H_6	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
CH_3SH	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$

Из приведённых в таблице 6 данных видно, что при изменении давления напуска H_2S разница определения средних концентраций примесей $\bar{C}$ не превышает погрешности этой разницы ε .

Таблица 7. Сравнение результатов анализа $^{28}SiH_4$, полученных методами ИК-спектроскопического (ИК) и хромато-масс-спектрометрического (ХМС) анализа

Примесь	Концентрация, мол. %	
	ИК	ХМС
C_2H_6	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$
C_2F_4	$(5,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-1}$	$(4,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-1}$
CH_4	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$
CO_2	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$

Таблица 8. Сравнение результатов анализа SiH_4 , выполненных в ИХВВ РАН и АО “НПП” Салют” (ГХ- газовая хроматография)

Примесь	Концентрация, мол. %	
	ИХВВ РАН (ХМС)	АО “НПП” Салют” (ГХ, ХМС)
N_2	$(6,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$(5,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$
Ar	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$
CO	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
CH_4	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
C_2H_6	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
PH_3	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(5,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$

Продолжение Таблицы 8

CO ₂	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
C ₂ H ₄	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
C ₂ H ₂	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
C ₃ H ₈	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Si ₂ H ₆	$(2,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-1}$	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$
C ₃ H ₆	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$

Из приведённых в таблицах 7 и 8 данных видно, что расхождение результатов анализа также не превышает погрешности их определения.

В заключении отмечаются основные результаты диссертационной работы. Приводится общее сравнение возможностей и особенностей метода хромато-масс-спектрометрии и разработанных методик высокочувствительного анализа гидридов с известными из литературы. Обсуждаются преимущества использования капиллярных адсорбционных колонок для определения примесей. Обсуждаются применяемые подходы для идентификации примесей, возможности их количественного определения. Отмечается необходимость создания стандартных образцов для определения установленных примесей. Отмечается актуальность и востребованность полученных результатов работы при решении научных и практических задач для развития химии высокочистых веществ и материалов.

Выводы

1. Впервые предложен, обоснован и реализован новый методологический подход в анализе гидридов H₂S, PH₃, AsH₃, SiH₄ и GeH₄ естественного и изотопно обогащенного состава - использование метода хромато-масс-спектрометрии с применением капиллярных колонок. Определены факторы, влияющие на возможности их высокочувствительного анализа.

2. Разработаны замкнутые вакуумируемые системы дозирования гидридов для хромато-масс-спектрометрического анализа. Их газовые тракты выполнены из трубок нержавеющей стали - инертного материала. Для ввода пробы использован автоматический кран-дозатор, функционирующий в атмосфере защитного инертного газа. Масса гидрида, используемая для анализа, не превышает $2 \cdot 10^{-4}$ г.

3. Для высокочувствительного определения примесей в гидридах предложено использование капиллярных PLOT колонок с углеродным сорбентом, модифицированным силикагелем и политриметилсилилпропином. Показано, что их комплексное применение позволяет определять примеси

различных классов с широким диапазоном температур кипения от -196 до +153 °С. Определены условия разделения и детектирования примесей.

4. С использованием метода хромато-масс-спектрометрии проведена идентификация примесей в гидридах естественного изотопного состава - сероводороде, германе, силане, фосфине и арсине. Для идентификации примесей применено сравнение экспериментальных масс-спектров с данными библиотеки NIST и с приведенными в литературе. Вещества с отсутствующими в этих источниках масс-спектрами идентифицированы по молекулярным массам, найденным с использованием положительной химической ионизации и восстановлением структуры по масс-спектрам электронной ионизации.

- в H_2S установлено присутствие 26 примесей, из них 8 впервые. Идентифицированными веществами являются постоянные газы, диоксид углерода, углеводороды $\text{C}_1\text{-C}_4$, ароматические углеводороды, летучие гидриды, сероуглерод, сероокись углерода, диоксид серы, тиофены, метилмеркаптан.

- в GeH_4 идентифицировано 42 примеси, из них 19 впервые. Ими являются постоянные газы, гидриды, углеводороды $\text{C}_1\text{-C}_9$, фтор- и хлорсодержащие углеводороды, гомологи германа, хлоргерман, алкилпроизводные германа, эфиры.

- в SiH_4 идентифицировано 46 примесей, из них 19 впервые. Установлены примеси постоянных газов, гидридов других элементов, углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_9$, гомологов силана $\text{Si}_2\text{-Si}_5$, алкилпроизводных силана и дисилана, силоксанов, фторсилоксанов.

- в AsH_3 - 57 примесей, из них 32 впервые. Идентифицированы постоянные газы, диоксид углерода, гидриды, углеводороды $\text{C}_1\text{-C}_7$, галогенсодержащие углеводороды, соединения серы, алкилпроизводные арсина и диарсина.

- в PH_3 установлено 49 примесей, из них 21 впервые. Ими являются постоянные газы, предельные, непредельные, хлорсодержащие углеводороды $\text{C}_1\text{-C}_5$, бензол, толуол, CS_2 , COS , изопропилтиол, гидриды и их гомологи, алкилпроизводные фосфина, силана и арсина.

5. Впервые методом хромато-масс-спектрометрии исследован молекулярный примесный состав изотопно обогащенных силанов $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$ и германов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$. В силанах идентифицировано до 68 примесных веществ, в германах – до 46. Идентифицированными веществами являются постоянные и благородные газы, гидриды, углеводороды $\text{C}_1\text{-C}_9$, галогенсодержащие углеводороды, гомологи силана и германа, алкилпроизводные этих гидридов, сероуглерод, сероокись углерода, силоксаны, фторсилоксаны, гексафторид серы.

6. Установлено, что состав примесей в гидридах естественного и изотопно-обогащенного состава имеет отличия. Это связано с поступлением примесей в рабочие вещества из ультрацентрифужного оборудования. В германе такими примесями являются благородные газы, некоторые углеводороды, их хлор- и фторпроизводные, соединения серы. В силане ими являются фторсодержащие углеводороды и сульфурилфторид. Установлено, что все кремний- и германийсодержащие примеси в соответствующих гидридах обогащены такими же изотопами кремния или германия, как и основной компонент. Впервые установлено, что в процессе изотопного обогащения германа происходит относительное накопление изобарных примесей (в $^{72}\text{GeH}_4$ - $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$, в $^{73}\text{GeH}_4$ - $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{33}\text{S}$, в $^{74}\text{GeH}_4$ - $^{12}\text{C}_6\text{H}_6$, $2\text{-C}_3\text{H}_7^{35}\text{Cl}$, $\text{C}^{32-34}\text{S}_2$).

7. Впервые получены и описаны более 70 масс-спектров электронной и химической ионизации для более 20 веществ природного и изотопно-обогащенного состава. Ими являются алкилпроизводные и гомологи гидридов, силоксаны, фторсилоксаны.

8. Разработаны методики количественного определения примесей в гидридах. Они основаны на использовании образцов сравнения и связи чувствительности детектирования с полными сечениями ионизации исследованных веществ. Достигнуты пределы обнаружения примесей при их электронной ионизации - $1 \cdot 10^{-4}$ - $9 \cdot 10^{-8}$ мол. %. При использовании химической ионизации с регистрацией отрицательно заряженных ионов пределы обнаружения ряда галогенсодержащих углеводородов и гексафторида серы составили $9 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ мол. %. Нижние границы определяемых концентраций примесей составили $3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-8}$ мол. %. Достигнутые в работе пределы обнаружения находятся на уровне лучших известных из литературы, а для многих ниже до трех порядков величины. Диапазон определяемых концентраций примесей составил $3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-8}$ – $(3-5) \cdot 10^{-1}$ мол. %. Погрешность определения концентраций примесей в этом диапазоне составила 14-60 %.

9. Разработанные методики анализа применены для текущего и паспортного контроля глубокой очистки H_2S , SiH_4 , $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$, GeH_4 , $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$, PH_3 , AsH_3 в ИХВВ РАН и АО "НПП Салют". С их использованием охарактеризован состав примесей в наиболее чистых гидридах, поставленных на Постоянно действующую выставку-коллекцию веществ особой чистоты.

10. Подтверждена правильность определения примесей в исследованных гидридах. В рамках разработанных методик хромато-масс-спектрометрического анализа использовали метод варьирования величины пробы и сравнение с результатами газохроматографического анализа. Кроме того, проведены межлабораторные анализы с применением независимых методов: ИК-

спектроскопии с Фурье-преобразованием, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Показано, что расхождение результатов анализа не превышает погрешности определения концентраций примесей.

Список цитируемой литературы

1. Крылов, В.А. Анализ высокочистых летучих веществ / В.А. Крылов // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т. 57. - № 8. - С. 790-802.
2. Крылов, В.А. Проблемы анализа высокочистых летучих агрессивных веществ / В.А. Крылов // Российский химический журнал. - 2002 - Т. 44. - № 4. - С. 71-75.
3. Сенников, П.Г. Изучение примесного состава изотопно-обогащенного германа методом ИК-Фурье спектроскопии высокого разрешения / П.Г. Сенников, И.А. Кошелева, А.Д. Буланов, С.А. Адамчик, С.К. Игнатов // Перспективные материалы. - 2011. - Специальный выпуск № 10. - С. 93-98.
4. Сенников, П.Г. Примеси в моносилане, синтезированном различными методами / П.Г. Сенников, А.П. Котков, С.А. Адамчик, Н.Д. Гришнова, Л.А. Чупров, С.А. Игнатов // Неорганические материалы. - 2010. - Т. 46. - № 4.- С. 415-420.
5. Потапов, А.М. Изотопный анализ моногерманов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (МСИСП) / А.М. Потапов, А.Е. Курганова, А.Д. Буланов, О.Ю. Трошин, С.М. Зырянов // Журн. аналит. химии. - 2016. - Т. 71. - № 7. - С. 698-706.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность академику М.Ф. Чурбанову, д.х.н. В.А. Крылову, д.х.н. А.Д. Буланову за непрерывный интерес к проводимым исследованиям и многолетнюю поддержку в работе. Автор благодарен сотрудникам ИХВВ РАН им. Г.Г. Девярых: О.Ю. Черновой, к.х.н. Т.Г. Сорочкиной, к.т.н. Л.Б. Нуштаевой, к.х.н. О.Ю. Трошину за активную помощь в выполнении работы и обсуждение результатов исследований, сотрудникам АО “НПП” Салют” к.х.н. А.П. Коткову, к.х.н. Н.Д. Гришновой, Г.В. Пушкареву, А.И. Скосыреву за плодотворное сотрудничество, предоставленные образцы и обсуждение результатов.

Публикации по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и включенные в международные научные базы данных:

1. Крылов, В.А. Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащённом силане высокой чистоты / В.А. Крылов, А.Ю. Созин, В.А. Зорин, В.Г. Березкин, А.В. Крылов // Масс-спектрометрия. - 2008. - Т. 4. - № 5. - С. 281-288.
2. Крылов, В.А. Молекулярный анализ изотопно-обогащенного $^{28}\text{SiF}_4$ и получаемого из него $^{28}\text{SiH}_4$ / В.А. Крылов, П.Г. Сенников, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, А.Ю. Созин, Л.А. Чупров, С.А. Адамчик, А.П. Котков // Неорганические материалы. - 2008. - Т. 44. - № 7. - С. 871-877.
3. Созин, А.Ю. Хромато-масс-спектрометрический анализ изотопно-обогащенного силана высокой чистоты / А.Ю. Созин // Перспективные материалы. - 2008. - Специальный выпуск 5. - С. 226-231.
4. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в германе высокой чистоты / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, С.М. Киреев, А.Ю. Созин, А.Д. Буланов, Д.С. Ворожцов // Перспективные материалы. - 2008. Специальный выпуск 6. - Часть 1. - С. 227-229.
5. Чурбанов, М.Ф. Примесный состав изотопно-обогащенного моногермана / М.Ф. Чурбанов, В.А.Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин, А.Д. Буланов, Д.Л. Ворожцов // Перспективные материалы. - 2010. - Специальный выпуск 8. - С. 100-105.
6. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрический анализ арсина высокой чистоты / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин, А.П. Котков // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2010. - №3. - Т. 76. - С.13-17.
7. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в силане природного изотопного состава и обогащенном ^{28}Si / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // Аналитика и контроль. - 2011. - Т. 5. - № 4. - С. 421-428.
8. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в сероводороде высокой чистоты с применением газoadсорбционных капиллярных колонок / В.А. Крылов, О.Ю.Чернова, А.Ю. Созин // Журнал аналитической химии. - 2011. - № 6. - Т. 66. - С. 629-635.
9. Адамчик, С.А. Глубокая очистка моногермана, обогащенного ^{76}Ge , методом ректификации / С.А. Адамчик, А.Д. Буланов, П.Г. Сенников М.Ф.Чурбанов, А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова, И.А. Кошелева, О.Ю. Трошин // Неорганические материалы. - 2011. - Т. 47. - № 7. - С. 777-779.

10. Буланов, А.Д. Образование примеси Si_2OH_6 в силане, полученном из тетрафторида кремния / А.Д. Буланов, П.Г. Сенников, А.Ю. Созин, А.Ю. Лашков, О.Ю. Трошин // Журн. неорганической химии. - 2011. - Т. 56. - № 4. - С. 550-552.
11. Крылов, В.А. Идентификация примесей в моногермане высокой чистоты методом хромато-масс-спектрометрии / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2012. - Т. 78. - № 2. - С. 11-15.
12. Bulanov, A.D. Monogermane $^{72}\text{GeH}_4$ with High Chemical and Isotopic Purity / A.D. Bulanov, M.F. Churbanov, A.Yu. Lashkov, S.A. Adamchik, O.Yu. Troshin, A.Yu. Sozin, A.M. Potapov // SMC Bulletin A Publication of the Society for Materials Chemistry. -2015. - V. 6. - № 1. - P. 62-64.
13. Крылов, В.А. Состав молекулярных примесей в высокочистом германе / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // Неорганические материалы. - 2015. - Т. 51. - № 10. - С. 1047-1053.
14. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрический анализ германа высокой чистоты / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин, А.Д. Зорин // Аналитика и контроль. - 2015. - Т. 19. - № 1. - С.45-51.
15. Крылов, В.А. Высокочувствительное хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в моногермане высокой чистоты с применением адсорбционной капиллярной колонки с углеродным сорбентом / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2016. - Т. 82. - № 2. - С. 23-27.
16. Созин, А.Ю. Исследование примесного состава силана, обогащенного изотопом ^{29}Si , методом хромато-масс-спектрометрии / А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова, А.Д. Буланов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2016. - № 9. - Т. 82. - С. 16-21
17. Созин, А.Ю. Хромато-масс-спектрометрическое исследование примесного состава силана, обогащенного изотопом ^{30}Si / А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, А.Д. Буланов // Перспективные материалы. - 2016. - № 12. - С. 72-78.
18. Созин, А.Ю. Примесный состав высокочистых изотопно-обогащенных моносилана и моногермана / А.Ю. Созин, А.Д. Буланов, М.Ф.Чурбанов, О.Ю.Чернова, Т.Г. Сорочкина, Л.Б. Нуштаева // Неорганические материалы. - 2017. - Т. 56. - № 1. - С 3-10.
19. Созин, А.Ю. Примесный состав моноизотопного германа $^{73}\text{GeH}_4$ высокой чистоты / А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, А.Д. Буланов, С.А. Адамчик, Л.Б. Нуштаева // Перспективные материалы. - 2017. - № 4. - С. 65-77.

20. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесного состава германа высокой чистоты, обогащенного изотопом ^{74}Ge / В.А. Крылов, А.Ю. Созин, А.Д. Буланов, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, Л.Б. Нуштаева // Аналитика и контроль. - 2017. - Т. 21. - № 1. - С. 25-32.
21. Созин, А.Ю. Исследование примесного состава моноизотопного германа $^{72}\text{GeH}_4$ высокой чистоты методом хромато-масс-спектрометрии / А.Ю. Созин, О.Ю.Чернова, Т.Г. Сорочкина, А.Д. Буланов, Л.Б. Нуштаева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2017. - Т. 83. - № 8. - С. 15-22.
22. Созин, А.Ю. Хромато-масс-спектрометрическое исследование примесного состава высокочистого моносилана, полученного из силицида магния / А.Ю. Созин, А.П. Котков, Н.Д. Гришнова, О.С. Аношин, А.И. Скосырев, Д.Ф. Архипцев, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2018. - Т. 84. - № 5. - С. 20-26.
23. Буланов, А.Д. Источники примеси углерода при получении высокочистого моноизотопного ^{28}Si гидридным методом / А.Д. Буланов, В.А. Гавва, А.Ю. Созин, М.Ф. Чурбанов, Т.В. Котерева, Ю.П. Кириллов, А.Ю. Лашков, О.Ю. Трошин, Т.Г. Сорочкина, О.Ю. Чернова, Н.В. Абросимов, Л.В. Шабарова // Неорганические материалы. - 2018. - Т. 54. - № 10. - С. 1033-1039.
24. Созин, А.Ю. Исследование стабильности ряда молекулярных примесей в моносилане / А.Ю. Созин, В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, А.Д. Буланов, О.Ю. Трошин, А.П. Котков, Н.Д. Гришнова, А.И. Скосырев, М.Н. Матвеева // Журнал прикладной химии. - 2019. Т. 92. - вып. 4. - С. 436-441.

**Публикации в сборниках тезисов докладов Всероссийских и
международных конференций**

25. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрический анализ изотопно-обогащенного силана высокой чистоты / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // Новые высокочистые материалы. Симпозиум, посвященный 90-летию академика Г.Г. Девярых и 20-летию Института химии высокочистых веществ. Тезисы докладов. - Н. Новгород, 2008. - С. 156-157.
26. Krylov, V.A. Application of PTMSP as original sorbent in capillary gas chromatography for high sensitive analysis of some inorganic hydrides / V.A. Krylov, V.G. Berezkin, O.Yu. Chernova, A.Yu. Sozin // 32th International Symposium on Capillary Chromatography. Book of abstracts. - Italy, Riva del Garda, 2008. - P. 126.
27. Крылов, В.А. Анализ изотопно-обогащённых веществ методами хромато-масс-спектрометрии и газовой хроматографии / В.А. Крылов, А.Ю. Созин,

- Т.Г. Сорочкина, О.Ю.Чернова // Всероссийский симпозиум “Хроматография и хромато-масс-спектрометрия”. Сборник тезисов докладов. - Москва, 2008. - С. 18.
28. Созин, А.Ю. Хромато-масс-спектрометрический анализ изотопно-обогащённых веществ / А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, В.А. Крылов // Всероссийская конференция “Химический анализ”. Сборник тезисов докладов. - Москва, 2008. - С. 54.
29. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометры для анализа высокочистых летучих веществ, в том числе изотопно-обогащённых / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // III Всероссийская конференция “Аналитические приборы”. Сборник тезисов докладов. - Санкт-Петербург, 2008. - С. 53.
30. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в германе высокой чистоты / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, С.М. Киреев, А.Ю. Созин, Д.С. Ворожцов // I международная конференция “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества”. Сборник тезисов докладов. - 2008. - С. 93.
31. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащённых высокочистых летучих веществах / В.А. Крылов, А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова //III Всероссийская конференция “Аналитика России”. Сборник тезисов докладов. - Краснодар, 2009. - С. 83.
32. Крылов, В.А. Анализ изотопно-обогащённых высокочистых летучих веществ методом хромато-масс-спектрометрии / В.А. Крылов, А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова // Всероссийская конференция “Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии”. Сборник тезисов докладов. - Самара, 2009. - С. 42.
33. Krylov, V.A Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of high-purity isotopically enriched volatile substances / V.A. Krylov, O.Ju. Chernova, A.Ju. Sozin // “EUROANALYSIS”. Book of abstracts. - Innsbruck, 2009. - P 155-A2.
34. Крылов, В.А. Молекулярный анализ изотопно-обогащённых силанов $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$ методом хромато-масс-спектрометрии / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин, Д.Л. Ворожцов // Всероссийская конференция “Хроматография - народному хозяйству”. Сборник тезисов докладов. - Дзержинск, 2010. - С. 45.
35. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в сероводороде высокой чистоты / В.А. Крылов, А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова // Всероссийская конференция “Хроматография - народному хозяйству”. Сборник тезисов докладов. - Дзержинск, 2010. - С. 74.
36. Крылов, В.А. Определение примесей в германе высокой чистоты методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии / В.А. Крылов,

- О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин, Д.Л. Ворожцов // Всероссийская конференция “Хроматография - народному хозяйству”. Сборник тезисов докладов. - Дзержинск, 2010. - С. 75.
37. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрический анализ германа высокой чистоты природного и изотопно-обогащенного состава / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // XIV конференция и VI школа молодых ученых “Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение”. Сборник тезисов докладов. - Н. Новгород, 2011. - С. 90.
38. Крылов, В.А. Молекулярный анализ изотопно-обогащенных силанов $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$ методом хромато-масс-спектрометрии / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // XIV конференция и VI школа молодых ученых “Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение”. Сборник тезисов докладов. - Н. Новгород, 2011. - С. 95.
39. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в сероводороде высокой чистоты / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // XIV конференция и VI школа молодых ученых “Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение”. Сборник тезисов докладов. - Н. Новгород, 2011 года. - С. 95.
40. Трошин, О.Ю. Изучение поведения примесей при синтезе моносилана из SiF_4 и CaH_2 / О.Ю. Трошин, А.М. Потапов, А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова, В.А. Крылов // XIV конференция и VI школа молодых ученых “Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение”. Сборник тезисов докладов. - Н. Новгород, 2011. - С. 166.
41. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометры для анализа высокочистых изотопно-обогащенных летучих веществ / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // 4-я Всероссийская конференция “Аналитические приборы”. Сборник тезисов докладов. - Санкт Петербург, 2012. - С. 39.
42. Крылов, В.А. Анализ германа высокой чистоты природного и изотопно-обогащённого состава хромато-масс-спектрометрическим методом / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // IX научная конференция “Аналитика Сибири и Дальнего Востока”. Сборник тезисов докладов. - Красноярск, 2012. - С. 147.
43. Крылов, В.А. Особенности хромато-масс-спектрометрического определения примесей в моногермане природного и изотопно-обогащенного состава / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // Всероссийский симпозиум с международным участием “Кинетика и динамика обменных процессов”. Сборник тезисов докладов. - Краснодарский край, 2012. - С. 53.

44. Крылов, В.А. Газохроматографический анализ изотопно-обогащённых летучих веществ высокой чистоты / В.А. Крылов, А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова // II съезд аналитиков России. Сборник тезисов докладов. - Москва, 2013. - С. 172.
45. Крылов, В.А. Определение примесей в высокочистом изотопно-обогащенном германе $^{74}\text{GeH}_4$ методом хромато-масс-спектрометрии / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // II Всерос. симп. "Кинетика и динамика обменных процессов". Сборник тезисов докладов. - Краснодарский край, с. Дивноморское, 2013. - С. 153-154.
46. Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрический анализ высокочистых изотопно-обогащённых веществ / В.А. Крылов, А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова // II Всерос. конф. "Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез". Сборник тезисов докладов. Краснодарский край, с. Дивноморское, - 2013. - С. 143.
47. Крылов, В.А. Особенности газохроматографического анализа высокочистых летучих веществ со смещенным изотопным составом / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // 2 Симп. и 7 Школа молодых ученых "Новые высокочистые материалы". Сборник тезисов докладов. - Н. Новгород, 2013. - С. 83.
48. Крылов, В.А. Определение примесей в высокочистом изотопно-обогащенном германе $^{73}\text{GeH}_4$ методом хромато-масс-спектрометрии / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // 2 Симп. и 7 Школа молодых ученых "Новые высокочистые материалы". Сборник тезисов докладов. - Н. Новгород, 2013. - С. 84.
49. Крылов, В.А. Концентрирование примесей в моноизотопных гидридах германия $^{72}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ методом фронтальной хроматографии / В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин // IV Всерос. симп. с международным участием "Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии". Сборник тезисов докладов. Краснодар, 2014. - С. 141.
50. Крылов, В.А. Определение примесного состава высокочистых изотопно-обогащенных гидридов $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$ и $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ методом хромато-масс-спектрометрии / В.А. Крылов, А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова, А.Д. Буланов, А.Ю. Лашков // Всероссийская XIV конференция и VIII школа молодых ученых "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". Сборник тезисов докладов. - Н. Новгород, 2015. - С. 65.
51. Созин, А.Ю. Исследование примесного состава высокочистых летучих гидридов с естественным и изотопно-обогащенным составом методом

хромато-масс-спектрометрии / А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, Л.Б. Нуштаева // 16 конференция “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Сборник тезисов докладов. - Н. Новгород, 2018. - С. 38.

52. Сорочкина, Т.Г. Исследование примесного состава высокочистого арсина с применением метода хромато-масс-спектрометрии / Т.Г. Сорочкина, А.Ю. Созин, О.Ю. Чернова, А.П. Котков, Н.Д. Гришнова, Г.В. Пушкарев // 16 конференция “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Сборник тезисов докладов. - Н. Новгород, 2018. - С.133.
53. Гришнова, Н.Д. Получение высокочистых моносилана и поликристаллического кремния / Н.Д. Гришнова, О.С. Аношин, Д.Ф. Архипцев, И.А. Андрющенко, А.И. Скосырев, Н.В. Банников, А.Ю.Туманов, А.П. Котков, А.Ю. Созин // 16 конференция “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Сборник тезисов докладов. Н. Новгород, 2018. - С. 29.
54. Ревин, М.В. Результаты применения метода функционального контроля по электрофизическим параметрам тестовых эпитаксиальных слоев GaAs и Al_xGa_{1-x}As для оценки качества исходных материалов: арсина, триметилгаллия и триметилалюминия / М.В. Ревин, Э.А. Колобов, Д.С. Смотрин, В.А. Иванов, Г.В. Пушкарев, Д.М. Полежаев, Н.Д. Гришнова, Ю.Ф. Радьков, Н.В. Свинков, А.П. Котков, А.Ю. Созин // 16 конференция “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Н. Новгород 28-31 мая 2018. - С. 55.