

УДК 543.544:546.289

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В МОНОГЕРМАНЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДсорбЦИОННОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ С УГЛЕРОДНЫМ СОРБЕНТОМ

© В. А. Крылов^{1,2}, О. Ю. Чернова¹, А. Ю. Созин¹*Статья поступила 26 июня 2015 г.*

Показано, что применение кварцевой капиллярной колонки с углеродным адсорбентом позволяет эффективно разделять и определять в моногермане примеси постоянных газов, диоксида углерода, закиси азота, углеводородов $C_1 - C_2$ и силана. Изучено влияние объема вводимой пробы моногермана на определение этана и углекислого газа. Пределы хромато-масс-спектрометрического обнаружения примесей составили $(10 - 1) \cdot 10^{-6} \%$ мол. Предел обнаружения лимитирующей примеси — этана — удалось снизить в 7 раз по сравнению с литературными данными.

Ключевые слова: моногерман высокой чистоты; адсорбционная капиллярная колонка, примеси; предел обнаружения; правильность; хромато-масс-спектрометрия.

Высокоочищенный моногерман (GeH_4) широко востребован для различных современных технологий — от

производства детекторов ИК- и гамма-излучения и стекол на основе GeO_2 до получения изотопов гер-

¹ Институт химии высокоочищенных веществ им. Г. Г. Девятовых Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: k658995@mail.ru

² Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия.

мания. Поэтому разработка методик определения микропримесей в гидриде германия весьма актуальна. Основной метод глубокой очистки моногермана — низкотемпературная ректификация. Наиболее трудно-удаляемой из моногермана ($T_{\text{кип}} = -88,5^\circ\text{C}$) примесью является этан ($T_{\text{кип}} = -88,7^\circ\text{C}$) [1]. Предпринимались неоднократные попытки разработки методик высокочувствительного газохроматографического определения этой примеси в германе [2–8]. Основной проблемой определения этана является сложность его разделения с германом. Исследовано применение насадочных и капиллярных колонок с различными адсорбентами и неподвижными жидкими фазами. Ни в одном случае не удалось достичь приемлемого разделения. В единственной работе [9] предел обнаружения этана $2 \cdot 10^{-5}$ % мол. получен при его определении методом реакционной хроматографии с химическим удалением моногермана. Число возможных анализов определяется емкостью реакционной колонки и не превышает 12–15. Возможным решением проблемы разделения этана и германа является использование капиллярной колонки с углеродным сорбентом. Согласно закономерностям хроматографического удерживания на углеродных сорбентах [10] этан должен элюироваться раньше, и его пик не будет накладываться на тыльную часть пика моногермана. Это позволит обойтись без химического связывания основного компонента и снизить предел обнаружения этана.

Этим требованиям может удовлетворять капиллярная адсорбционная колонка CarbonPLOT с углеродным сорбентом.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности ее применения для определения примесей в высокочистом моногермане.

Анализ образцов проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N с капиллярной колонкой CarbonPLOT 25 м $\times$ 0,32 мм $\times$ 0,25 мкм с углеродным сорбентом. Хроматографический анализ выполняли в изотермическом режиме при температуре колонки 30 $^\circ\text{C}$. В качестве газа-но-

сителя использовали гелий марки 7,0 (ТУ 0271-001-45905715-02). Линейная скорость газа-носителя составляла 36 см/с. Установка для пробоотбора и условия работы масс-спектрометрического детектора подробно описаны в работах [5, 11].

Идентификацию примесей выполняли сравнением их масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST. Определение проводили в режиме регистрации выбранных ионов (SIM). Для исключения перегорания катода во время выхода основного компонента питание детектора отключали и определение этана при таком давлении не проводили. Концентрации примесей определяли методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Градуировочные смеси готовили на газосмесительной установке в калиброванных ампулах из молибденового стекла и в баллонах из нержавеющей стали марки 12X18H10T (объемом 200–300 см³) объемно-манометрическим методом. В качестве газа-разбавителя использовали моногерман, очищенный ректификацией, с содержанием примесей $<10^{-5}$ мол. %. В качестве исходных веществ использовали: O₂ (ГОСТ 5583–78), N₂ (ГОСТ 923–74), Ar (ТУ 6-21-12-79), CO₂ (ГОСТ 8050–85), N₂O (ТУ 2114-051-00203772-2006), набор углеводородов C₁–C₂ (ТУ 6-09-2454-85), SiH₄ (производства ИХВВ РАН).

Парциальное давление компонента смеси P_i рассчитывали по уравнению:

$$P_i = \frac{P_{\text{см}} c_i}{100\%}.$$

Давление измеряли вакуумметром ВТИ класса точности 0,6. Были приготовлены градуировочные смеси в диапазоне парциальных давлений 10^{-7} – 10^{-3} атм (10^{-5} – 10^{-1} % мол.). Погрешность их приготовления не превышала 7 %.

Определение примесей проводили путем регистрации их ионов, характеризующихся максимальным соотношением сигнал/шум, со значениями m/z , приведенными в табл. 1.

Таблица 1. Времена удерживания примесей, их содержание в моногермане и пределы обнаружения (C_{min} , % мол.)

Примесь	Время удерживания, мин	m/z	Содержание, % мол.	C_{min} , % мол.	
				Данные исследования	Литературные данные
N ₂	0,84	28	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$ [12]
O ₂	0,85	32	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$ [12]
Ar	0,85	40	$(6,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$ [12]
CH ₄	0,93	15	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$ [6]
CO ₂	1,26	44	$(5,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$ [13]
N ₂ O	1,49	44	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	—
C ₂ H ₂	2,30	26	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	—
C ₂ H ₄	2,44	27	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$ [9]
SiH ₄	2,52	30	$(4,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$ [7]
C ₂ H ₆	3,03	27	$(3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$ [9]

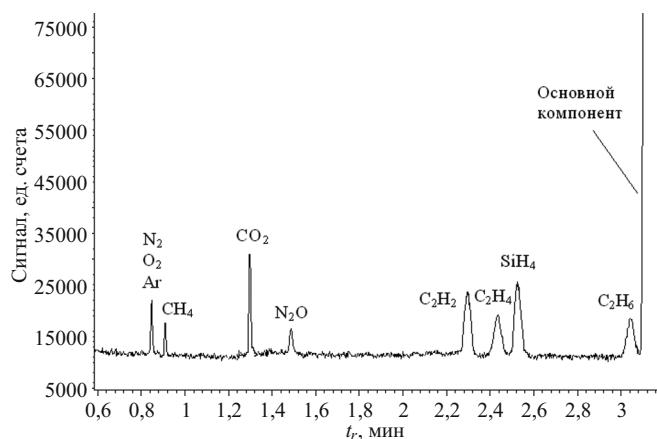


Рис. 1. Хроматограмма образца моногермана, полученная в режиме регистрации полного ионного тока

Содержание примесей в образцах моногермана C_i находили по уравнению:

$$C_i = \frac{P_i}{P_{\text{GeH}_4}} \cdot 100\%,$$

где P_{GeH_4} — давление пробы моногермана.

Пределы обнаружения примесей по парциальному давлению $p_{\min}$ рассчитывали для режима SIM как утроенное стандартное отклонение сигнала контрольного опыта:

$$p_{\min} = 3S/A,$$

где S (ед. счета) — стандартное отклонение аналитического сигнала контрольного опыта, A (ед. счета/атм) — коэффициент чувствительности детектора к определяемому веществу (определяли по градуировочным зависимостям). Пределы обнаружения примесей по концентрации $C_{\min}$ рассчитывали из соотношения $p_{\min}$ и максимального давления моногермана в системе дозирования $p_{\max} = 0,7$ атм:

$$C_{\min} = \frac{p_{\min}}{p_{\max}} \cdot 100\%.$$

Стандартное отклонение сигнала контрольного опыта рассчитывали по колебаниям площади пика, относящегося ко времени выхода определяемой примеси

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (B_i - \bar{B})^2},$$

где B_i (ед. счета) — единичное значение площади пика примеси; $\bar{B}$ (ед. счета) — среднее значение площади пика примеси; n — число измерений.

На рис. 1 приведена хроматограмма образца моногермана, полученная с использованием колонки CarbonPLOT в режиме регистрации полного ионного тока. Видно, что с помощью этой колонки разделены и идентифицированы примеси постоянных газов,

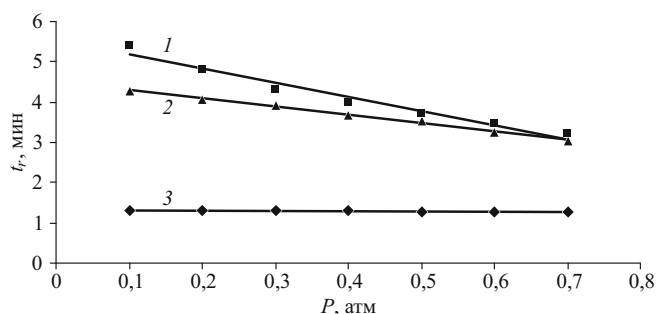


Рис. 2. Зависимость времени удерживания примесей C_2H_6 (2), CO_2 (3) и смещения фронта пика моногермана (1) от давления пробы

метана, диоксида углерода, закиси азота, ацетилена, этилена, силана, этана. Примеси закиси азота и ацетилена идентифицированы в моногермане впервые. Как видно из хроматограммы, пики большинства компонентов разрешены достаточно для определения. Примеси Ar , N_2 и O_2 не разделяются, однако это не мешает их индивидуальному определению из-за различия масс-спектров. Примеси углекислого газа, ацетилена, этилена и этана элюируются до основного компонента, что важно для их определения неселективными детекторами (гелиевым, детектором по теплопроводности).

Исследовано влияние количества основного вещества на разделение и определение примесей в моногермане. На рис. 2 представлены зависимости смещения фронта полосы моногермана и времен удерживания примесей C_2H_6 и CO_2 от давления вводимой пробы. Видно, что при увеличении давления пробы от 0,1 до 0,7 атм фронт пика моногермана смещается от 5,4 до 3,2 мин. Увеличение давления моногермана выше 0,7 атм приводит к наложению фронта его пика на пик этана.

Увеличение количества основного вещества приводит также к вытеснению примесей. В наибольшей степени оно проявляется для примесных компонентов, пики которых близко расположены к фронту пика моногермана (C_2H_6 , SiH_4 , C_2H_4 , C_2H_2). Так, при изменении давления вводимого моногермана от 0,1 до 0,7 атм время удерживания C_2H_6 уменьшается на 1,3 мин. Для «легких» веществ — N_2O , CO_2 , Ar , O_2 и N_2 — время удерживания практически не меняется.

Эффект вытеснения примесей сопровождается сужением их хроматографических пиков и возрастанием эффективности колонки. Наибольшее изменение эффективности колонки также характерно для веществ, пики которых расположены на хроматограмме вблизи пика моногермана. Из рис. 3 видно, что эффективность колонки для ацетилена увеличивается в 2,1 раза (кривая 1), для этана — в 3,5 раза (кривая 2).

Примеры градуировочных зависимостей для определения примесей этана и углекислого газа в моногермане приведены на рис. 4. Видно, что в диапазоне давлений 10^{-3} – 10^{-7} атм они линейны

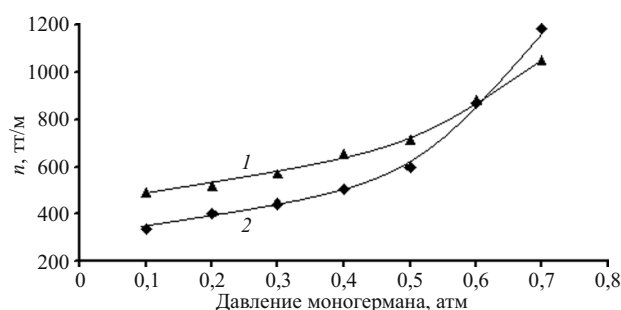


Рис. 3. Зависимость эффективности колонки CarbonPLOT от давления пробы моногермана для C_2H_2 (1), C_2H_6 (2)

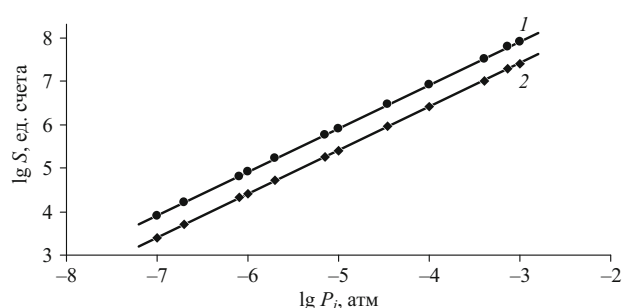


Рис. 4. Зависимость логарифма площади хроматографического пика от парциального давления CO_2 (1), C_2H_6 (2)

$[lg S = 1,011 lg P_i + 10,912, R^2 = 0,998 (CO_2); lg S = 1,016 lg P_i + 10,408, R^2 = 0,996 (C_2H_6)]$. Значения пределов обнаружения примесей приведены в табл. 1. Пределы обнаружения ацетилена и закиси азота в моногермане рассчитаны впервые. Для этана и углекислого газа они ниже в 7–20 раз по сравнению с ранее опубликованными данными [9, 12].

Результаты анализа наиболее чистого образца моногермана приведены в табл. 1. Видно, что содержание примесей находится на уровне $10^{-4} - 10^{-6}$ % мол. Сходимость определения примесей в этой области характеризуется относительным стандартным отклонением 0,08–0,2.

Правильность полученных результатов подтверждали методом варьирования объема пробы и сопоставлением с результатами газохроматографического анализа. Для этого сравнивали модуль разности средних значений результатов $|\bar{C}_1 - \bar{C}_2|$ с максимальной погрешностью этой разности ε , которую рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = t_{p,f} S_{взв} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}},$$

где $t_{p,f}$ — коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0,95$ и числа степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$.

Средневзвешенное стандартных отклонений $S_{взв}$ рассчитывали по формуле:

$$S_{взв} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}.$$

Результаты проверки правильности на примере определения примесей CO_2 , C_2H_6 и CH_4 приведены в табл. 2 и 3. Видно, что разница результатов определения при изменении давления напуска моногермана в 3 раза и при использовании независимого метода анализа статистически не значима.

Таким образом, для газохроматографического определения примесей в гидриде германия впервые применена кварцевая капиллярная колонка с углеродным адсорбентом, которая позволяет определять в моногермане примеси постоянных газов, диоксида углерода, закиси азота, углеводородов $C_1 - C_2$ и силана. Предел хромато-масс-спектрометрического обнаружения этана в моногермане составляет $3 \cdot 10^{-6}$ % мол., а остальных примесей — $(10 - 1) \cdot 10^{-6}$ % мол., что в 7–20 раз ниже достигнутых ранее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Девярых Г. Г., Зорин А. Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. — М.: Наука, 1974. — 206 с.
2. Крылов В. А., Чернова О. Ю., Созин А. Ю. Идентификация примесей в моногермане высокой чистоты методом хромато-масс-спектрометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 7. С. 11–15.

Таблица 2. Результаты проверки правильности анализа моногермана методом варьирования объема пробы ($n_1 = n_2 = 5$; $P = 0,95$)

Примесь	$P = 1,0$ атм		$P = 0,3$ атм		$S_{взв}$, % мол.	$ \bar{C}_1 - \bar{C}_2 $, % мол.	ε , % мол.
	$\bar{C}_1$, % мол.	S_1 , % мол.	$\bar{C}_2$, % мол.	S_2 , % мол.			
CO_2	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
C_2H_6	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3. Результаты хромато-масс-спектрометрического (ХМС) и газохроматографического (ГХ) определения примесей в моногермане ($n_1 = n_2 = 3$; $P = 0,95$)

Примесь	ХМС		ГХ		$S_{взв}$, % мол.	$ \bar{C}_1 - \bar{C}_2 $, % мол.	ε , % мол.
	$\bar{C}_1$, % мол.	S_1 , % мол.	$\bar{C}_2$, % мол.	S_2 , % мол.			
CH_4	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
C_2H_6	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$

3. Крылов В. А., Чернова О. Ю., Созин А. Ю., Киреев С. М., Буланов А. Д., Ворожцов Д. Л. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в германе высокой чистоты / Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 227 – 229.
4. Чурбанов М. Ф., Крылов В. А., Чернова О. Ю., Созин А. Ю., Буланов А. Д., Ворожцов Д. Л. Примесный состав изотопно-обогащенного моногермана / Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2010. Вып. 8. С. 105 – 109.
5. Крылов В. А., Чернова О. Ю., Созин А. Ю., Зорин А. Д. Хромато-масс-спектрометрический анализ германа высокой чистоты / Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 1. С. 45 – 51.
6. Ежелева А. Е., Батурина Н. М., Крылов В. А., Черныгин А. К. Газохроматографическое определение примесей метана, водорода, оксида и диоксида углерода в высокочистом моногермане с использованием селективной сенсibilизации электронного захвата / Высокочистые вещества. 1989. № 4. С. 231 – 235.
7. Ежелева А. Е., Снопатин Г. Е., Малыгина Л. С. Применение пламенно-фотометрического детектора при хроматографическом анализе летучих неорганических гидридов особой чистоты / Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. Вып. 12. С. 2308 – 2311.
8. Ежелева А. Е., Малыгина Л. С., Снопатин Г. Е. Газохроматографический анализ высокочистых летучих неорганических гидридов III – VI групп Периодической системы / Успехи газовой хроматографии. 1982. Вып. 6. С. 284 – 295.
9. Зорин А. Д., Фролов И. А., Карабанов Н. Т., Кедяркин В. М., Балабанов В. В., Кузнецова Т. С., Гурьянов А. Н. Хроматографический анализ диборана, силана и германа на содержание органических примесей / Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. № 10. С. 389 – 391.
10. Киселев А. В., Яшин Я. И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. — М.: Химия, 1979. — 288 с.
11. Крылов В. А., Чернова О. Ю., Созин А. Ю. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в изотопно-обогащенном силане / Масс-спектрометрия. 2007. № 4. С. 125 – 130.
12. Крылов В. А., Красотский С. Г., Малышев В. М., Салганский Ю. М. Криогенный метод концентрирования примесей водорода, аргона, кислорода и азота при их газохроматографическом определении в летучих неорганических гидридах / Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 11. С. 1137 – 1143.
13. Воротынцева В. М., Мочалов Г. М., Суворова С. С., Шишкин А. О. Газохроматографическое определение содержания примесей постоянных газов, метана, моно- и диоксида углерода в моногермане особой чистоты / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 6. С. 648 – 653.
- mass spectrometric determination of impurities in high-purity germane] / Perspekt. Mater. 2008. N 6. P. 227 – 229 [in Russian].
4. Churbanov M. F., Krylov V. A., Chernova O. Yu., Sozin A. Yu., Bulanov A. D., Vorozhtsov D. L. Primesnyi sostav izotopno-obogashchennogo monogermana [The impurity composition of isotopically enriched monogermane] / Perspekt. Mater. Spets. Vyp. 2010. N 8. P. 105 – 109 [in Russian].
5. Krylov V. A., Chernova O. Yu., Sozin A. Yu., Zorin A. D. Khromato-mass-spektrometricheskii analiz germana vysokoi chistoty [Gas chromatography-mass spectrometry analysis of high purity germane] / Analit. Kontrol'. 2015. Vol. 19. N 1. P. 45 – 51 [in Russian].
6. Ezheleva A. E., Baturina N. M., Krylov V. A., Chernyatin A. K. Gazokhromatograficheskoe opredelenie primesei metana, vodoroda, oksida i dioksida ugleroda v vysokochistom monogermane s ispol'zovaniem selektivnoi sensibilizatsii elektronnoho zakhvata [Gas chromatographic determination of impurities of methane, hydrogen, carbon monoxide and dioxide in high purity monogermane selective sensibilization using an electron capture] / Vysokochis. Veshch. 1989. N 4. P. 231 – 235 [in Russian].
7. Ezheleva A. E., Snopatin G. E., Malygina L. S. Primenenie plamenno-fotometricheskogo detektora pri khromatograficheskoi analize letuchikh neorganicheskikh gidridov osoboi chistoty [The use of a flame photometric detector in the chromatographic analysis of volatile inorganic hydrides of high purity] / Zh. Analit. Khimii. 1979. Vol. 34. N 12. P. 2308 – 2311 [in Russian].
8. Ezheleva A. E., Malygina L. S., Snopatin G. E. Gazokhromatograficheskii analiz vysokochistyykh letuchikh neorganicheskikh gidridov III – VI grupp Periodicheskoi sistemy [Gas chromatographic analysis of high-volatile inorganic hydrides III – VI of the Periodic Table] / Usp. Gaz. Khromatogr. 1982. N 6. P. 284 – 295 [in Russian].
9. Zorin A. D., Frolov I. A., Karabanov N. T., Kedyarkin V. M., Balabanov V. V., Kuznetsova T. S., Gur'yanov A. N. Khromatograficheskii analiz diborana, silana i germana na sodержanie organicheskikh primesei [Chromatographic analysis of diborane, silane and germane to the content of organic impurities] / Zh. Analit. Khimii. 1970. Vol. 25. N 10. P. 389 – 391 [in Russian].
10. Kiselev A. V., Yashin Ya. I. Adsorbtsionnaya gazovaya i zhidkostnaya khromatografiya [Adsorption gas and liquid chromatography]. — Moscow: Chemistry, 1979. — 288 p. [in Russian].
11. Krylov V. A., Chernova O. Yu., Sozin A. Yu. Khromato-mass-spektrometricheskaya identifikatsiya primesei v izotopno-obogashchennom silane [Gas chromatography-mass-spectrometric identification of impurities in isotopically enriched silane] / Mass-spektrometriya. 2007. N 4. P. 125 – 130 [in Russian].
12. Krylov V. A., Krasot-skii S. G., Malyshev V. M., Salganskii Yu. M. Kriogennyi metod kontsentrirvaniya primesei vodoroda, argona, kisloroda i azota pri ikh gazokhromatograficheskoi opredelenii v letuchikh neorganicheskikh gidridakh [Cryogenic method of concentration of the impurities of hydrogen, argon, oxygen, and nitrogen during their chromatographic determination in volatile inorganic hydrides] / Zh. Analit. Khimii. 2001. Vol. 56. N 11. P. 1137 – 1143 [in Russian].
13. Vorotyntsev V. M., Mochalov G. M., Suvorov S. S., Shishkin A. O. Gazokhromatograficheskoe opredelenie sodержaniya primesei postoyannykh gazov, metana, mono- i dioksida ugleroda v monogermane osoboi chistoty [Gas chromatographic determination of impurities permanent gases, methane, mono-, and dioxide of carbon in monogermane high purity] / Zh. Analit. Khimii. 2010. Vol. 65. N 6. P. 648 – 653 [in Russian].

REFERENCES