

18. RF State Standard GOST 1953.15–79. Bronzy olovyannye. Metody opredeleniya mysh'yaka [Tin bronze. Methods for determination of arsenic]. — Moscow: Izd. Standartov, 2002. 5 p.
19. RF State Standard GOST 1953.15–79. Bronzy olovyannye. Metody opredeleniya vismuta [Tin bronze. Methods for determination of bismuth]. — Moscow: Izd. Standartov, 2002. 7 p.
20. Mayorova A. V., Belozero A. A., Pechischeva N. V., et al. Teoreticheskaya i éksperimental'naya otsenka éffektivnosti otdeleniya vol'frama i zheleza dlya dal'neishego opredeleniya mysh'yaka i sur'my v ferrovol'frame metodom ISP-AES [Theoretical and experimental estimation of tungsten and iron separation effectiveness for further arsenic and antimony determination in ferrotungsten by ICP-AES] / Butlerovskie Soobshch. 2015. Vol. 41. N. 1. P. 31 – 38 [in Russian].
21. Doronina M. S., Shiryayeva O. A., Filatova D. G., et al. Opredelenie mysh'yaka, kadmiya, selenia i tellura v tekhnogennom syr'e posle sorbtionnogo kontsentrirvaniya na gidroksidakh metodom atomno-émissionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Determination of arsenic, cadmium, selenium, and tellurium in the technogenic raw materials after the sorption concentration on hydroxides using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N. 8. P. 3 – 7 [in Russian].
22. BS ISO 13547-1:2014(en). Copper, lead, zinc and nickel sulfide concentrates — Determination of arsenic — Part 1: Iron hydroxide concentration and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method. The British Standards Institution, 2014. P. 14.
23. Manshilin V. I., Vinokurova E. K., Doroshenko A. I. Opredelenie massovoi doli Pb, Sn, Fe, Bi, Sb, As, Al, Mn, Ni, Si, Te, Zn, Se v probakh materialov na osnove medi i fosfora metodom atomno-émissionnoi spektrometrii s induktsionnoi plazmoi [Determination of mass fraction of Pb, Sn, Fe, Bi, Sb, As, Al, Mn, Ni, Si, Te, Zn, Se in samples of material on the base of copper and phosphor using the ICP spectrometry] / Metody Ob'ekty Khim. Analiza. 2008. Vol. 3. N. 2. P. 163 – 166 [in Russian].
24. Nemodruk A. A. Analiticheskaya khimiya mysh'yaka [Analytical chemistry of arsenic]. — Moscow: Nauka, 1976 — 242 p. [in Russian].
25. Nemodruk A. A. Analiticheskaya khimiya sur'my [Analytical chemistry of antimony]. — Moscow: Nauka, 1978 — 224 p. [in Russian].
26. Busev A. I. Analiticheskaya khimiya vismuta [Analytical chemistry of bismuth]. — Moscow: Nauka, 1953. — 383 p. [in Russian].
27. Karpov Yu. A., Savostin A. P. Metody probootbora i probopodgotovki [Methods of sampling and sample preparation]. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2003. — 243 p. [in Russian].
28. RF State Standard GOST 31382–2009. Med'. Metody analiza [Copper. Methods of analysis]. — Moscow: Izd. Standartov, 2010. — 89 p. [in Russian].
29. Tokoro C., Yatsugi Y., Koga H., Owada S. Sorption Mechanisms of Arsenate during Coprecipitation with Ferrihydrite in Aqueous Solution / Environ. Sci. Technol. 2010. Vol. 44. N. 2. P. 638 – 643.
30. Plotnikov V. I., Usatova L. P. Soosazhdenie malykh kolichestv mysh'yaka s gidrookisymi metallov [Coprecipitation of small amounts of arsenic metal hydroxid] / Zh. Analit. Khimii. 1964. Vol. 19. N. 10. P. 1183 – 1187 [in Russian].
31. RF State Standard GOST 25086–2011. Tsvetnye metally i ikh splavy. Obshchie trebovaniya k metodam analiza [Non-ferrous metals and their alloys. General requirements for methods of analysis]. — Moscow: Izd. Standartov, 2012. — 8 p. [in Russian].

УДК 543.544.3:661.233

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕКСАФТОРИДА СЕРЫ, ОБОГАЩЕННОГО ИЗОТОПОМ ^{34}S

© В. А. Крылов¹, А. Ю. Созин², О. Ю. Чернова², М. Ф. Чурбанов²

Статья поступила 16 декабря 2015 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии впервые исследован примесный состав SF_6 , обогащенного изотопом ^{34}S . Для разделения примесей использовали адсорбционные капиллярные колонки с модифицированным силикагелем и политриметилсилилпропином. Идентифицировано 23 вещества: постоянные газы, предельные, непредельные и ароматические углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_8$, диэтиловый эфир, диэтилсульфид и 2-метилфуран. По сравнению с SF_6 природного изотопного состава 18 веществ обнаружены впервые. Пределы обнаружения примесей составили $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-8} \%$ мол. Правильность анализа подтверждена методом варьирования величины пробы.

Ключевые слова: гексафторид серы; изотоп; адсорбционная капиллярная колонка; примеси; предел обнаружения; правильность; хромато-масс-спектрометрия.

В настоящее время изотопы серы находят применение в биологии, геологии, геохимии, агрохимии и медицине. Актуальным направлением материаловедческих и фундаментальных исследований является получение изотопно-обогащенной серы и изучение влияния изотопных эффектов на ее свойства. Исходным веще-

ством для получения такой серы является ее гексафторид, изотопно-обогащенный центробежным методом. Поэтому высока вероятность перехода примесей из гексафторида в изотопно-обогащенную серу, исследование примесного состава SF_6 является весьма важным.

Литературных данных по методам анализа изотопно-обогащенного гексафторида серы нами не найдено. В SF_6 природного изотопного состава, выпускаемом зарубежными и отечественными производи-

¹ Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: k658995@mail.ru

² Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия.

телями, контролируются примеси азота, кислорода, оксидов углерода, тетрафторида кремния, воды и фтороводорода на уровне $10^{-3} - 10^{-5}$ % мол. [1–3]. Наиболее исследован примесный состав SF_6 , представленного на Выставке-коллекции веществ особой чистоты [4, 5]. Содержание в нем примесей постоянных газов, серосодержащих веществ, тетрафторида кремния и галогенсодержащих углеводородов находится на уровне до 10^{-4} % мол. Примеси в SF_6 определяют чаще всего методами ИК-спектроскопии и газовой хроматографии [6–8]. В работе [8] использован метод хромато-масс-спектрометрии. Наименьшие пределы обнаружения достигнуты методом хроматографии и составляют 10^{-5} % мол. Для газохроматографического разделения использованы насадочные колонки. Эффективность их невысока, что приводит к увеличению времени анализа и недостаточно низким пределам обнаружения.

Целью работы являлось исследование примесного состава $^{34}\text{SF}_6$ методом хромато-масс-спектрометрии с использованием капиллярных колонок.

В работе исследовали примесный состав $^{34}\text{SF}_6$ (содержание ^{34}S — 99,89 % ат.). Анализ проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N. Масс-спектры регистрировали в режиме ионизации электронным ударом (энергия электронов — 70 эВ). Температура источника ионов составляла 150°C , температура квадрупольного фильтра масс — 106°C , температура интерфейса — 200°C . Примеси разделяли на капиллярной адсорбционной колонке GS-GasPro 60 м $\times$ 0,32 мм с модифицированным силикагелем и колонке 25 м $\times$ 0,26 мм, $d_f = 0,25$ мкм с политриметилсилилпропином (ПТМСП) [9]. В качестве газа-носителя применяли гелий марки 70 (ТУ 0271-001-45905715-02). Линейная скорость газа-носителя в колонках составляла 30 см/с. При использовании колонки GS-GasPro начальная температура анализа была 30°C (8 мин), затем ее повышали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 100°C и выдерживали 5 мин. Затем температуру снова повышали до 130°C и поддерживали до окончания анализа. При использовании колонки с ПТМСП начальная температура анализа была 30°C (8 мин), затем ее повышали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 130°C . Во время выхода из колонки наибольшей концентрации основного компонента питание детектора отключали для исключения перегорания катода ионного источника. При использовании колонки GS-GasPro время выключения катода составляло 5,64–6,50 мин, колонки с ПТМСП — 1,90 мин после начала анализа.

Примеси определяли в представительной пробе, отобранной из жидкой фазы [10]. При отборе жидкой фазы баллон с $^{34}\text{SF}_6$ переворачивали вентилем вниз. Жидкость отбирали в промежуточный объем 0,5 мл и испаряли в баллон емкостью 300 мл. Далее пробу переводили в вакуумную систему напуска, описанную в работе [11]. Объем газообразной пробы,

вводимой в колонку, составлял 50 мкл при давлении 0,1–1,0 атм.

Идентификацию примесей осуществляли по масс-спектрам с использованием базы данных NIST, определение примесей проводили в режиме регистрации выбранных ионов, для которых соотношение сигнал/шум было наибольшим. Использовали метод 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. Газом-разбавителем служил гелий марки 60. В качестве исходных веществ использовали: $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (ТУ 6-09-3661-74); $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (ГОСТ 2631-003-05807999-98); $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (ГОСТ 25828-83); $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (ТУ 6-09-3748-74); C_6H_6 (ГОСТ 9572-93); C_7H_8 (толуол) (ГОСТ 14710-78); $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (ТУ 2600-001-43852015-10); аттестованные поверочные газовые смеси (ТУ 6-16-2956-92), содержащие до $1,0 \cdot 10^{-3}$ % мол. CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, N_2 , O_2 , Ar.

Для уменьшения числа операций разбавления использовали промежуточный калиброванный объем $V_{K_i} = 0,5$ мл. Концентрацию первоначальной смеси C_i в ампуле или баллоне рассчитывали по уравнению:

$$C_i = \frac{p_i V_{K_i}}{V_A p_{\text{см}}} \cdot 100\%,$$

где V_{K_i} и V_A — емкость калиброванного сосуда и ампулы (мл); p_i и $p_{\text{см}}$ — давление примесного компонента и смеси (атм).

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 %.

Концентрацию примесей в гексафториде серы C_i находили по уравнению:

$$C_i = \frac{p_i}{p_{^{34}\text{SF}_6}} \cdot 100\%,$$

где $p_{^{34}\text{SF}_6}$ — давление $^{34}\text{SF}_6$.

Концентрацию веществ, недоступных для приготовления образцов сравнения: (2-метилпроп-1-ен, бут-1-ен, бут-2-ен, 2-метилгексан, 3-метилгексан, диэтилсульфид, 2-метилфуран), определяли с использованием зависимости коэффициентов чувствительности их детектирования от величины полных сечений ионизации [12, 13].

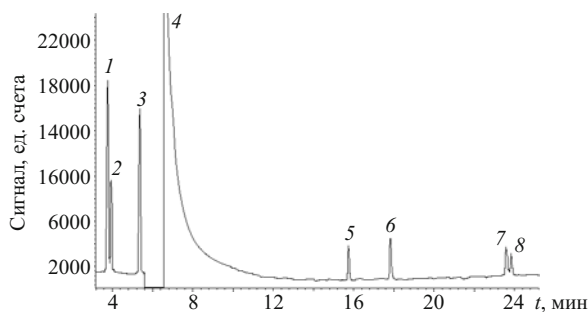


Рис. 1. Хроматограмма $^{34}\text{SF}_6$ (колонок GS-GasPro): 1 — N_2 , O_2 , Ar; 2 — CH_4 ; 3 — C_2H_6 ; 4 — SF_6 ; 5 — C_3H_8 ; 6 — $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$; 7 — C_4H_8 (2-метилпроп-1-ен); 8 — C_4H_8 (бут-1-ен)

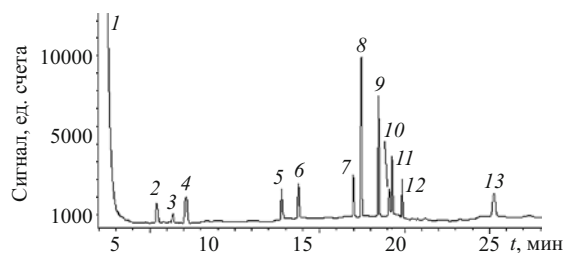


Рис. 2. Хроматограмма $^{32}\text{SF}_6$ (колонок с ПТМСП): 1 — SF_6 ; 2 — C_4H_8 (2-метилпроп-1-ен); 3 — C_4H_8 (бут-1-ен); 4 — $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$; 5 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; 6 — $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ (2-метилфуран); 7 — $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$; 8 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$; 9 — C_7H_8 (толуол); 10 — C_7H_{16} (2-метилгексан); 11 — C_7H_{16} (3-метилгексан); 12 — $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$; 13 — $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$

Пределы обнаружения примесей по парциальному давлению $p_{\min}$ рассчитывали по утроенному стандартному отклонению сигнала контрольного опыта:

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

где S — стандартное отклонение аналитического сигнала контрольного опыта, ед. счета; A — коэффициент чувствительности детектора к определяемому веществу, ед. счета/атм. Стандартное отклонение сигнала контрольного опыта рассчитывали по колебаниям площади пика, относящегося ко времени выхода определяемой примеси [14].

Пределы обнаружения примесей по концентрации $C_{\min}$ рассчитывали из соотношения $p_{\min}$ и максимального давления анализируемого $^{34}\text{SF}_6$ в системе дозирования $p_{\max} = 1,0$ атм:

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

Правильность результатов определения подтверждали методом варьирования величины пробы [14]. Для этого сравнивали модуль разности средних значений результатов $|\bar{C}_1 - \bar{C}_2|$ с максимальной погрешностью этой разности ε , которую рассчитывали по формуле:

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

где $t_{p,f}$ — коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0,95$ и числа степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$, $S_{\text{взв}}$ — средневзвешенное стандартных отклонений,

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

На рис. 1 и 2 приведены хроматограммы $^{34}\text{SF}_6$, полученные с использованием колонок GS-GasPro и с ПТМСП.

Из хроматограмм видно, что достигнутое разделение достаточно для определения практически всех веществ. Не удалось разделить N_2 , O_2 и Ar, однако это

не мешает их индивидуальному определению ввиду существенного отличия масс-спектров этих веществ и $^{34}\text{SF}_6$.

В табл. 1 приведены результаты определения примесей, идентифицированных в $^{34}\text{SF}_6$: обнаружено 23 вещества, из них 18 — впервые. Обнаружены постоянные газы, предельные, непредельные и ароматические углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_8$, диэтиловый эфир, диэтилсульфид и 2-метилфуран. В табл. 1 также приведены времена удерживания этих веществ (t_r) в колонках GS-GasPro и с сорбентом ПТМСП, а также массовые числа (m/z), по которым определяли примеси в режиме регистрации выбранных ионов. Видно, что колонка GS-GasPro позволяет определять примеси веществ с невысокими молекулярными весами — от постоянных газов до n -пентана. Определение веществ с более высокими молекулярными весами осложняется существенным увеличением времени их удерживания. Колонка с ПТМСП позволяет определять соединения, начиная с пропена. Пики веществ меньшего молекулярного веса накрываются тыльной частью полосы $^{34}\text{SF}_6$. Таким образом, применение двух колонок позволяет определять все обнаруженные примеси.

Полученные уравнения градуировочных зависимостей для определения некоторых примесей приведены ниже:

$$\text{C}_6\text{H}_6: \lg B = 1,013 \lg P_i + 12,081 \quad (R^2 = 0,991);$$

$$n\text{-C}_5\text{H}_{12}: \lg B = 1,015 \lg P_i + 11,963 \quad (R^2 = 0,999);$$

$$\text{C}_7\text{H}_8 \text{ (толуол)}: \lg B = 1,012 \lg P_i + 11,685 \quad (R^2 = 0,999).$$

Видно, что полученные зависимости линейны в области парциальных давлений $10^{-7} - 10^{-3}$ атм., что соответствует ($10^{-5} - 10^{-1}$ % мол.). Подобный вид градуировочных зависимостей характерен и для других исследованных веществ.

Из табл. 1 видно, что содержание примесей составляет $8 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-6}$ % мол. В наибольшей концентрации присутствуют диэтилсульфид, азот и углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_2$. Достигнутые пределы обнаружения примесей составляют $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-8}$ % мол.

Подтверждение правильности анализа $^{34}\text{SF}_6$ проводили методом варьирования величины пробы, достигнутого изменением давления ее напуска. Результаты подтверждения на примере анализов одного из исследованных образцов представлены в табл. 2. Видно, что изменение давления гексафторида серы в системе дозирования в 2 раза не приводит к статистически значимым различиям примесного состава. Это показывает, что систематические погрешности определения примесей статистически незначимы по сравнению со случайными.

Таким образом, впервые с использованием хромато-масс-спектрометрического метода исследован примесный состав SF_6 , обогащенного изотопом ^{34}S . Идентифицировано 23 примеси: постоянные газы, предельные, непредельные и ароматические углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_8$, диэтиловый эфир, диэтилсульфид и 2-метилфуран. 18 веществ обнаружено впервые.

Пределы обнаружения примесей составили $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-8} \% \text{ мол.}$

ЛИТЕРАТУРА

1. URL: <http://www.scottsemicon.com> (дата обращения: 04.05.2015).
2. URL: <http://www.praxair.com> (дата обращения: 04.05.2015).
3. URL: <http://www.ooo-monitoring.ru> (дата обращения: 04.05.2015).
4. Девятых Г. Г., Крылов В. А., Ковалев И. Д. и др. Примесный состав образцов выставки-коллекции веществ особой чистоты. Фториды / Высокочистые вещества. 1994. № 2. С. 7 – 10.
5. Девятых Г. Г., Карпов Ю. А., Осипова Л. И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. — М: Наука, 2003. — 236 с.
6. Меликова С. М., Зьонг Ай Фьонг, Сенников П. Г. Изучение примесного состава гексафторида серы методом ИК-криоспектроскопии / Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 145 – 147.
7. Жигуль Л. А., Коломийцева Т. Д., Зьонг Ай Фьонг и др. Качественный анализ SF_6 молекулярные примеси при помощи ИК-спектров поглощения растворов в жидком аргоне / Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 56. № 4. С. 591 – 596.
8. Ван Зи-Цзун, Юнь Фу-Пень, Са Ши-Гань. Метод определения примесей в гексафториде серы / Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 4. С. 649 – 652.

Таблица 1. Времена удерживания на различных колонках, содержание и пределы обнаружения установленных в $^{34}\text{SF}_6$ примесей

Примесь	m/z	t_r , мин		C , % мол.	$C_{\min}$, % мол.
		GS-GasPro	ПТМСП		
N_2	28	3,72	<2,25	$(5,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$
O_2	32	3,72	<2,25	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Ar	40	3,72	<2,25	$(8,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-7}$
CH_4	15	3,86	<2,25	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
C_2H_4^*	27	6,96	<2,25	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
C_2H_6	27	5,41	<2,25	$(4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$
C_3H_6^*	41	15,74	2,25	$(4,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
C_3H_8^*	29	11,92	2,48	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}^*$	43	17,92	7,45	$(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
C_4H_8 (2-метилпроп-1-ен)*	41	23,62	5,39	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
C_4H_8 (бут-1-ен)*	41	23,90	6,31	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
C_4H_8 (бут-2-ен)*	41	23,39	6,49	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}^*$	43	24,50	13,82	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}^*$	57	>25	16,97	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}^*$	43	>25	19,86	$(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
C_7H_{16} (2-метилгексан)*	43	>25	19,18	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
C_7H_{16} (3-метилгексан)*	43	>25	19,30	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}^*$	43	>25	25,32	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
C_6H_6^*	78	>25	15,34	$(4,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$
C_7H_8 (толуол)*	91	>25	18,56	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^*$	59	>25	12,82	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}^*$	75	>25	17,31	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ (2-метилфуран)*	82	>25	13,80	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$

* Определены впервые.

Таблица 2. Подтверждение правильности анализа $^{34}\text{SF}_6$ ($P = 0,95$, $n_1 = n_2 = 5$)

Примесь	$P = 1,0 \text{ атм}$		$P = 0,5 \text{ атм}$		$S_{\text{взв}}$, % мол.	$ \bar{C}_1 - \bar{C}_2 $, % мол.	ϵ , % мол.
	$\bar{C}_1$, % мол.	S_2 , % мол.	$\bar{C}_2$, % мол.	S_2 , % мол.			
N_2	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
C_2H_6	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$
C_6H_6	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$

9. Березкин В. Г., Королев А. А., Хотимский В. С. Политриметилсилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии / Докл. РАН. 2000. Т. 370. С. 200 – 204.
10. Крылов В. А., Николаев А. Е. О систематической погрешности определения примесей при анализе жидких образцов / Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 11. С. 2120 – 2123.
11. Крылов В. А., Чернова О. Ю., Созин А. Ю. Хроматомасс-спектрометрическая идентификация примесей в изотопно-обогащенном силане / Масс-спектрометрия. 2007. Т. 4. № 2. С. 125 – 130.
12. Крылов В. А., Созин А. Ю., Зорин В. А. и др. Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты / Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. № 4. С. 281 – 288.
13. Fitch W. L. Calculation of relative Electron Impact Total Ionization Cross Sections for Organic Molecules / Anal. Chem. 1983. Vol. 55. P. 832 – 835.
14. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. — Л.: Химия, 1984. — 168 с.
7. Zhigul' L. A., Kolomiitseva T. D., Z'iung Ai F'iung, Melikova S. M., Shchetkin D. N. Kachestvennyi analiz SF₆ na molekulyarnye primesi pri pomoshchi IK-spektrov pogloshcheniya rastvorov v zhidkom argone [Qualitative analysis of SF₆ molecular impurities with the help of the IR absorption spectra of solutions in liquid argon] / Zh. Prikl. Spektrosk. 1992. Vol. 56. N 4. P. 591 – 596 [in Russian].
8. Van Zi-Tszun, Iun' Fu-Pen', Sa Shi-Gan'. Metod opredeleniya prime-sei v geksaftoride sery [Method for determination of impurities in the sulfur hexafluoride] / Zh. Analit. Khimii. 1986. Vol. 41. N 4. P. 649 – 652 [in Russian].
9. Berezkin V. G., Korolev A. A., Khotimskii V. P. Politrimetilsilpropin kak adsorbent v kapillyarnoi gazovoi khromatografii [Polytrimethylsilylpropyne as an adsorbent in capillary gas chromatography] / Dokl. RAN. 2000. Vol. 370. P. 200 – 204 [in Russian].
10. Krylov V. A., Nikolaev A. E. O sistematicheskoi pogreshnosti opredeleniya primesei pri analize zhidkikh obraztsov [About systematic error of determination of impurities in the analysis of liquid samples] / Zh. Analit. Khimii. 1981. Vol. 36. N 11. P. 2120 – 2123 [in Russian].
11. Krylov V. A., Chernova O. Iu., Sozin A. Yu. Khromato-mass-spektrometricheskaya identifiktsiya primesei v izotopno-obogashchennom silane [Gas chromatography-mass-spectrometric identification of impurities in isotopically enriched silane] / Mass-spektrometriya. 2007. Vol. 4. N 2. P. 125 – 130 [in Russian].
12. Krylov V. A., Sozin A. Iu., Zorin V. A., Berezkin V. G., Krylov A. V. Khromatomass-spektrometricheskoe opredelenie primesei v izotopno-obogashchennom silane vysokoi chistoty [Gas chromatography-mass spectrometric determination of impurities in isotopically enriched high-purity silane] / Mass-spektrometriya. 2008. Vol. 5. N 4. P. 281 – 288 [in Russian].
13. Fitch W. L. Calculation of relative Electron Impact Total Ionization Cross Sections for Organic Molecules / Anal. Chem. 1983. Vol. 55. P. 832 – 835.
14. Charykov A. K. Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov khimicheskogo analiza. Metody obnaruzheniya i otsenki oshibok [Mathematical processing of results of chemical analysis. Methods for detection and evaluation errors]. — Leningrad: Khimiya, 1984. — 168 p. [in Russian].

REFERENCES

1. URL: <http://www.scottsemicon.com> (accessed 04.05.2015).
2. URL: <http://www.praxair.com> (accessed 04.05.2015).
3. URL: <http://www.ooo-monitoring.ru> (accessed 04.05.2015).
4. Devyatykh G. G., Krylov V. A., Kovalev I. D., et al. Primesnyi sostav obraztsov vystavki-kollektsii veshchestv osoboi chistoty. Ftorigidy [The impurity composition of the samples of the collection exhibition of special-purity substances. Fluorides] / Vysokochist. Veshch. 1994. N 4. P. 7 – 10 [in Russian].
5. Devyatykh G. G., Karpov Iu. A., Osipova L. I. Vystavka-kollektsiya veshchestv osoboi chistoty [The collection exhibition of special-purity substances]. — Moscow: Nauka, 2003. — 236 p. [in Russian].
6. Melikova S. M., Z'iung Ai F'iung., Sennikov P. G. Izuchenie primesnogo sostava geksaftorida sery metodom IK-spektroskopii [The study of the impurity composition of sulfur hexafluoride by the method of IR-