

УДК 546.289:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА МОНОИЗОТОПНОГО ГЕРМАНА $^{72}\text{GeH}_4$ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ¹

© А. Ю. Созин², О. Ю. Чернова², Т. Г. Сорочкина²,
А. Д. Буланов^{2,3}, Л. Б. Нуштаева²

Статья поступила 8 февраля 2017 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии исследован примесный состав германа, обогащенного изотопом германия ^{72}Ge до 99,953 % ат. Для хроматографического разделения примесей использовали кварцевые газодсорбционные капиллярные колонки GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с модифицированным силикагелем, CarbonPlot 25 м × 0,32 мм × 0,25 мкм с углеродным сорбентом и 25 м × 0,26 мм × 0,25 мкм с сорбентом политриметилсилилпропином. Идентификацию примесей проводили сравнением их масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST и с использованием приведенных в литературе данных по временам удерживания и масс-спектрам германийсодержащих веществ. В образцах различных фракций $^{72}\text{GeH}_4$, отобранных в ходе его ректификационной очистки, идентифицированы примеси постоянных газов, ксенона, криптона, оксида азота (I), диоксида углерода, силана, углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_8$, ароматических, хлор- и фторсодержащих углеводородов, гомологов германа, метилгермана, хлоргермана, сероуглерода, карбонилсульфида, 1,4-диоксана, дифтордиметилсилана. Примеси ксенона, криптона, сероуглерода, карбонилсульфида, 1,4-диоксана и дифтордиметилсилана идентифицированы в германе впервые. Установлено, что примеси сероуглерода, криптона и ксенона имеют смещенный изотопный состав, а примеси метилгермана, гомологов германа и хлоргермана, как и основной компонент, являются изотопно-обогащенными. Примеси определяли в режиме регистрации выбранных ионов (SIM) с использованием изотопов, для которых соотношение сигнал/шум максимально. Концентрации примесей определяли методом абсолютной градуировки по площадям пиков с использованием аттестованных или приготовленных нами поверочных смесей. В случае отсутствия образцов сравнения концентрации примесей определяли с использованием зависимости коэффициентов чувствительности их детектирования от величины полных сечений ионизации. Пределы обнаружения примесей рассчитывали по утроенному стандартному отклонению сигнала «холостого» опыта. Они составили $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-8}$ % мол. Правильность анализа подтверждена методом варьирования величины пробы.

Ключевые слова: хромато-масс-спектрометрия; идентификация; изотопно-обогащенный герман; примеси; масс-спектры.

Изотопно-обогащенный германий является перспективным материалом для повышения быстродействия вычислительной техники, создания детекторов для исследования двойного бета-распада ядер и поисков «темной» материи, создания многослойных структур, *p-i-n*-сверхрешеток [1 – 5]. Используемый для таких целей германий должен обладать высокой изотопной и химической чистотой. Получение изотопно-обогащенного германия включает изотопное обогащение германа и его последующее термическое разложение [6 – 8]. Наиболее вероятным источником поступления примесей в германий является их переход из изотопно-обо-

гащенного германа. В моноизотопные германы примеси могут поступать при синтезе исходного полиизотопного германа и при его изотопном обогащении из центрифужного каскада в качестве фоновых от предыдущих процессов. Поэтому исследование примесного состава моноизотопных германов является актуальной задачей. Для анализа германа обычно применяют методы газовой хроматографии [9 – 15], масс-спектрометрии [9, 10, 15] и ИК-спектроскопии [16 – 18]. Перспективным методом определения примесей в германе является хромато-масс-спектрометрия. Этим методом определяли примеси в германе с природным изотопным составом и обогащенном изотопом ^{76}Ge [19 – 23]: постоянные газы, предельные, непредельные, галогенсодержащие, ароматические углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_9$, гомологи, алкилпроизводные германа, хлоргерман. Данные по примесному составу других моногерманов не найдены. Цель данной работы — исследование примесного состава высокочистого изо-

¹ Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований Российской академии наук на 2016 – 2018 гг., № темы 0095-2014-0004.

² Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: sozin@ihps.nnov.ru

³ Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия.

топно-обогащенного германа $^{72}\text{GeH}_4$ методом хромато-масс-спектрометрии.

В работе исследовали примесный состав германа $^{72}\text{GeH}_4$ (^{70}Ge — 0,005, ^{72}Ge — 99,953, ^{73}Ge — 0,018, ^{74}Ge — 0,023, ^{76}Ge — 0,002 %) [24]. Его изотопное обогащение проводили в ОАО «ПО «Электрохимический завод» (г. Зеленогорск Красноярского края) методом ультрацентрифугирования [6]. Исходный герман с естественным изотопным составом был получен по реакции восстановления тетрахлорида германия боргидридом натрия [25]. Исследовали примесный состав германа после центрифужного обогащения (исходный) и фракции, выделенные в процессе его очистки методом низкотемпературной ректификации — очищенный герман (ректификат) и обогащенные нижекипящими (легкая фракция) и вышекипящими (тяжелая фракция) относительно германа примесями. Пробы отбирали из газовой фазы из специально предназначенных для хранения германа баллонов.

Анализ образцов выполняли с помощью установки, собранной на базе хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/5973N с квадрупольным масс-анализатором и включающей вакуумную систему пробоотбора, выполненную из нержавеющей стали. Дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли автоматическим двухпозиционным краном-дозатором Valco EH2C6WEZPH-CER5 [26].

Для хроматографического разделения примесей использовали кварцевые газоадсорбционные капиллярные колонки GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с модифицированным силикагелем, CarbonPlot 25 м × 0,32 мм × 0,25 мкм с углеродным сорбентом [23] и 25 м × 0,26 мм × 0,25 мкм с сорбентом политриметилсилилпропином (ПТМСП) [27]. При использовании колонки GS-GasPro начальная температура анализа составляла 30 °C (8 мин), затем ее повышали со скоростью 10 °C/мин до 100 °C. При использовании колонки CarbonPlot с углеродным сорбентом анализ проводили в изотермическом режиме при температуре 30 °C, а в случае с ПТМСП начальная температура анализа составляла 30 °C (8 мин), затем ее повышали со скоростью 10 °C/мин до 130 °C и выдерживали до окончания анализа. Во время выхода максимальной

концентрации основного компонента отключали напряжение на ионном источнике для исключения перегорания катода. Для колонки GS-GasPro время выключения составляло 4,6–5,9 мин, а в случае колонки CarbonPlot определяемые примеси элюировались до основного компонента и отключать детектор не требовалось. При использовании колонки с ПТМСП напряжение включали через 2 мин после начала анализа. В качестве газа-носителя применяли гелий марки 7.0 (ТУ 0271-001-45905715-02). Линейная скорость газа-носителя в колонках составляла 30–36 см/с.

Идентификацию примесей проводили сравнением их масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST и с использованием данных по временам удерживания и масс-спектров германийсодержащих примесей, приведенных в работах [19, 21–23, 28, 29].

Примеси определяли в режиме регистрации выбранных ионов (SIM) с использованием массовых чисел, приведенных в табл. 1, для которых соотношение сигнал/шум максимально. Определение концентраций постоянных газов, диоксида углерода, углеводородов проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков с использованием аттестованных или приготовленных нами поверочных смесей. Их описание и процедура приготовления приведены в работах [21, 22].

Концентрации примесей с природным изотопным составом (метилпропен, бут-1-ен, бут-2-ен, 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2-метилгексан, 3-метилгексан, 2-хлорпропан, 2,3-дихлорпроп-1-ен, фторбутан, 2-фторпропан, диметилдифторсилан, карбонилсульфид, 1,4-диоксан) и изотопно-обогащенным (криптон, ксенон, сероуглерод, соединения германия), для которых отсутствовали образцы сравнения, определяли с использованием зависимости коэффициентов чувствительности их детектирования от величины полных сечений ионизации [30–33]. Пределы обнаружения примесей рассчитывали по утроенному стандартному отклонению сигнала «холостого» опыта [34]. Описание расчетов приведено в работах [21, 22].

На рис. 1–3 представлены хроматограммы обогащенных примесями фракций $^{72}\text{GeH}_4$, полученные с использованием различных колонок.

Из хроматограмм видно, что пики большинства примесей имеют достаточное разрешение для их индивидуального определения. Пик 1 на рис. 1 является составным и включает пики четырех компонентов — Ar , O_2 , N_2 , CO . На рис. 2 пик 1 принадлежит примесям Ar , O_2 и N_2 , пики которых невозможно разделить. Определение таких примесей не вызывало затруднений ввиду существенного отличия их масс-спектров.

При использовании колонки GS-GasPro примесь CO_2 элюируется на фоне заднего фронта пика основного компонента. Ее определение проводили в режиме SIM по пику с m/z 44. Более подходящей для определения этой примеси является колонка CarbonPlot. При

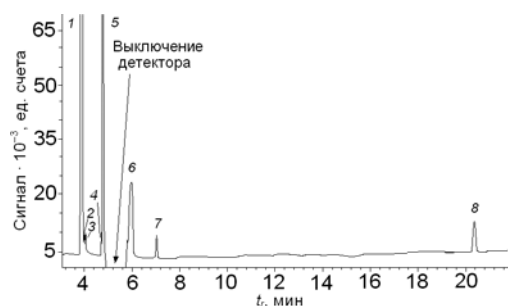


Рис. 1. Хроматограмма, полученная с использованием колонки GS-GasPro 60 м × 0,32 мм: 1 — Ar , O_2 , N_2 , CO ; 2 — CH_4 ; 3 — Kr ; 4 — SiH_4 ; 5 — Xe ; 6 — CO_2 ; 7 — C_2H_4 ; 8 — Ge_2H_6

ее использовании отсутствовало наложение пиков CO₂ и основного компонента.

Примеси, формирующие пики 1 – 7 (см. рис. 1), 1 – 8 (см. рис. 2) и 1, 2, 4, 5, 7 – 11, 13 – 23, 25 – 28 (см. рис. 3), идентифицированы сравнением их экспериментальных масс-спектров с данными базы NIST как Ar, O₂, N₂, CO, CH₄, Kr, SiH₄, Xe, CO₂, C₂H₄, N₂O,

C₂H₂, C₂H₆, COS, C₃H₆, C₃H₇F, (CH₃)₂SiF₂, C₄H₈ (метилпропен, *изо*-C₄H₁₀, C₄H₈ (бут-1-ен), C₄H₈ (бут-2-ен), CS₂, 2-C₃H₇Cl, 1-C₄H₉F, 1,1,2-C₂F₃Cl₂H, *н*-C₃H₁₂, C₆H₆, C₃H₄Cl₂ (2,3-дихлорпроп-1-ен), C₄H₈O₂ (1,4-диоксан), C₆H₁₄ (2-метилпентан), C₆H₁₄ (3-метилпентан), *н*-C₆H₁₄, C₆H₅CH₃, C₇H₁₆ (2-метилгексан), C₇H₁₆ (3-метилгексан), *н*-C₇H₁₆, и *н*-C₈H₁₈. Совпадение их экс-

Таблица 1. Примесный состав фракций ⁷²GeH₄, регистрируемые массовые числа ионов и пределы обнаружения примесей

Примесь	<i>m/z</i>	Концентрация, % мол.				
		Исходный	Легкая фракция	Тяжелая фракция	Ректификат	<i>C</i> _{min}
N ₂	28	(2,0 ± 0,2) · 10 ⁻³	(1,2 ± 0,1) · 10 ⁻¹	(8,0 ± 0,8) · 10 ⁻²	(9,1 ± 0,9) · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻⁶
O ₂	32	(4,0 ± 0,4) · 10 ⁻⁵	< 5 · 10 ⁻⁵	(6,2 ± 0,6) · 10 ⁻⁵	(1,1 ± 0,2) · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁶
Ar	40	(2,5 ± 0,3) · 10 ⁻⁵	(2,0 ± 0,2) · 10 ⁻¹	(1,9 ± 0,2) · 10 ⁻²	(5,0 ± 0,5) · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁶
CO	12	< 6 · 10 ⁻⁵	(2,2 ± 0,2) · 10 ⁻⁴	< 6 · 10 ⁻⁵	< 6 · 10 ⁻⁵	6 · 10 ⁻⁵
CO ₂	44	(3,8 ± 0,4) · 10 ⁻⁵	(2,8 ± 0,3) · 10 ⁻³	(7,6 ± 0,8) · 10 ⁻⁴	(4,1 ± 0,4) · 10 ⁻⁵	
Xe ^{*,**}	132	(3,5 ± 0,4) · 10 ⁻⁴	(1,7 ± 0,5) · 10 ⁻²	(6 ± 2) · 10 ⁻⁵	< 3 · 10 ⁻⁷	3 · 10 ⁻⁷
Kr ^{*,**}	82	Не определяли	(1,8 ± 0,4) · 10 ⁻⁵	< 4 · 10 ⁻⁷	< 4 · 10 ⁻⁷	4 · 10 ⁻⁷
N ₂ O	44	(1,0 ± 0,3) · 10 ⁻⁵	(9 ± 3) · 10 ⁻⁴	(2,0 ± 0,8) · 10 ⁻⁶	< 9 · 10 ⁻⁷	9 · 10 ⁻⁷
SiH ₄	30	< 1 · 10 ⁻⁶	(1,0 ± 0,2) · 10 ⁻⁵	(4 ± 2) · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
PH ₃	34	< 1 · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
AsH ₃	76	< 2 · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶
H ₂ S	34	< 3 · 10 ⁻⁶	< 3 · 10 ⁻⁶	< 3 · 10 ⁻⁶	< 3 · 10 ⁻⁶	3 · 10 ⁻⁶
CH ₄	15	< 8 · 10 ⁻⁶	(2,1 ± 0,2) · 10 ⁻⁵	< 8 · 10 ⁻⁶	< 8 · 10 ⁻⁶	8 · 10 ⁻⁶
C ₂ H ₂	26	< 2 · 10 ⁻⁶	(7 ± 2) · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶
C ₂ H ₄	27	< 1 · 10 ⁻⁶	(1,8 ± 0,2) · 10 ⁻⁵	< 1 · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
C ₂ H ₆	27	< 2 · 10 ⁻⁶	(4 ± 2) · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶
C ₃ H ₆	41	(3 ± 1) · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	(4,8 ± 0,6) · 10 ⁻⁵	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
C ₃ H ₈	29	< 1 · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	(5 ± 1) · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
C ₄ H ₈ ^{*,**} (метилпроп-1-ен)	43	(1,3 ± 0,4) · 10 ⁻⁵	< 2 · 10 ⁻⁶	(1,1 ± 0,3) · 10 ⁻⁴	< 2 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶
C ₄ H ₈ ^{*,**} (бут-1-ен)	43	< 2 · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	(9 ± 3) · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶
C ₄ H ₈ ^{*,**} (бут-2-ен)	43	< 2 · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	(1,4 ± 0,3) · 10 ⁻⁵	< 2 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶
<i>н</i> -C ₄ H ₁₀	43	< 2 · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	(3 ± 1) · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶
<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	43	(3 ± 1) · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	(1,7 ± 0,2) · 10 ⁻⁴	< 2 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶
<i>н</i> -C ₅ H ₁₂	43	< 1 · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	(9 ± 3) · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
<i>н</i> -C ₆ H ₁₄	57	(1,7 ± 0,5) · 10 ⁻⁵	< 1 · 10 ⁻⁶	(8 ± 2) · 10 ⁻⁴	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
C ₆ H ₁₄ ^{*,**} (2-метилпентан)	43	(1,0 ± 0,3) · 10 ⁻⁵	< 1 · 10 ⁻⁶	(4 ± 1) · 10 ⁻⁴	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
C ₆ H ₁₄ ^{*,**} (3-метилпентан)	57	(4 ± 1) · 10 ⁻⁶	< 8 · 10 ⁻⁷	(1,3 ± 0,3) · 10 ⁻⁴	< 8 · 10 ⁻⁷	8 · 10 ⁻⁷
C ₇ H ₁₆ ^{**} (2-метилгексан)	43	(9 ± 3) · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	(1,1 ± 0,3) · 10 ⁻⁴	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
C ₇ H ₁₆ ^{**} (3-метилгексан)	43	(8 ± 3) · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	(1,4 ± 0,5) · 10 ⁻⁴	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
<i>н</i> -C ₇ H ₁₆	43	(1,4 ± 0,5) · 10 ⁻⁵	< 1 · 10 ⁻⁶	(1,1 ± 0,3) · 10 ⁻⁴	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
<i>н</i> -C ₈ H ₁₈	43	(5 ± 2) · 10 ⁻⁶	< 2 · 10 ⁻⁶	(1,8 ± 0,3) · 10 ⁻⁵	< 2 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶
C ₃ H ₄ Cl ₂ ^{*,**} (2,3-дихлорпроп-1-ен)	75	(2 ± 1) · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	(5 ± 1) · 10 ⁻⁵	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
2-C ₃ H ₇ Cl ^{*,**}	43	(9 ± 3) · 10 ⁻⁶	< 9 · 10 ⁻⁷	(3 ± 1) · 10 ⁻⁴	< 9 · 10 ⁻⁷	9 · 10 ⁻⁷
C ₄ H ₉ F ^{*,**}	41		< 4 · 10 ⁻⁶	(3 ± 1) · 10 ⁻⁴	< 4 · 10 ⁻⁶	4 · 10 ⁻⁶
C ₃ H ₇ F ^{*,**} (2-фторпропан)	47	(3 ± 1) · 10 ⁻⁶	< 4 · 10 ⁻⁷	(1,3 ± 0,3) · 10 ⁻⁴	< 4 · 10 ⁻⁷	4 · 10 ⁻⁷
C ₆ H ₆	78	(7 ± 2) · 10 ⁻⁷	< 5 · 10 ⁻⁸	(1,0 ± 0,1) · 10 ⁻⁵	< 5 · 10 ⁻⁸	5 · 10 ⁻⁸
C ₆ H ₅ CH ₃	91	(2,4 ± 0,3) · 10 ⁻⁵	< 2 · 10 ⁻⁶	(1,8 ± 0,2) · 10 ⁻⁴	< 2 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶
1,1,2-C ₂ F ₃ Cl ₂ H		(1,1 ± 0,3) · 10 ⁻⁶	< 8 · 10 ⁻⁷	(4 ± 1) · 10 ⁻⁵	< 8 · 10 ⁻⁷	8 · 10 ⁻⁷
CH ₃ GeH ₃ ^{**}	89	(2 ± 1) · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁶	(8 ± 2) · 10 ⁻⁵	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
GeH ₃ Cl ^{**}	75	(9 ± 3) · 10 ⁻⁴	< 2 · 10 ⁻⁶	(3 ± 1) · 10 ⁻²	< 2 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶
Ge ₂ H ₆ ^{**}	146	(2,0 ± 0,8) · 10 ⁻⁴	(3 ± 1) · 10 ⁻⁵	(8 ± 2) · 10 ⁻³	(2,3 ± 0,7) · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻⁷
Ge ₃ H ₈ ^{**}	148	(5 ± 2) · 10 ⁻⁶	(5 ± 2) · 10 ⁻⁶	(9 ± 3) · 10 ⁻⁵	(2,5 ± 0,8) · 10 ⁻⁶	3 · 10 ⁻⁷
CS ₂ ^{*,**}	76	(3,6 ± 0,4) · 10 ⁻⁴	(1,8 ± 0,5) · 10 ⁻⁶	(7 ± 2) · 10 ⁻³	< 4 · 10 ⁻⁷	4 · 10 ⁻⁷
COS ^{*,**}	60	< 4 · 10 ⁻⁶	< 4 · 10 ⁻⁶	(1,1 ± 0,3) · 10 ⁻⁴	< 4 · 10 ⁻⁶	4 · 10 ⁻⁶
C ₄ H ₈ O ₂ ^{*,**} (1,4-диоксан)	88	(1,4 ± 0,5) · 10 ⁻⁴	< 1 · 10 ⁻⁶	(6 ± 2) · 10 ⁻⁴	< 1 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁶
(CH ₃) ₂ SiF ₂ ^{*,**}	81	(3 ± 1) · 10 ⁻⁶	< 3 · 10 ⁻⁷	(1,4 ± 0,5) · 10 ⁻⁴	< 3 · 10 ⁻⁷	3 · 10 ⁻⁷

* — Примесь идентифицирована впервые, ** — рассчитаны через полные сечения ионизации [30 – 33].

периментальных масс-спектров с библиотечными составляет 80 – 96 %.

Вещества, соответствующие пикам 8 (см. рис. 1) и 3, 6, 12, 24 (см. рис. 3), не удалось идентифицировать с помощью данной библиотеки по причине низкого совпадения их экспериментальных масс-спектров с библиотечными. Эти примеси идентифицировали по параметрам удерживания и масс-спектрам, приведенным в работах [19, 21 – 23, 28, 29], как метилгерман, хлоргерман, дигерман и тригерман. Полученные масс-спектры этих примесей представлены на рис. 4.

По сравнению с данными, приведенными в работах [19, 28, 29] и базе данных NIST, характерной особенностью экспериментальных масс-спектров является меньшее число пиков, образованных Ge-содержащими ионами. В состав масс-спектров этих примесей входят кластеры из 4 пиков с m/z 72 – 75, характерных для $^{72}\text{GeH}_4$ (рис. 5).

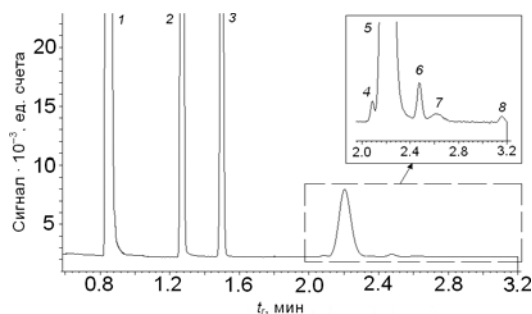


Рис. 2. Хроматограмма, полученная с использованием колонки CarbonPlot 25 м × 0,32 мм × 0,25 мкм: 1 — Ar, O₂, N₂; 2 — CO₂; 3 — N₂O; 4 — C₂H₂; 5 — Xe; 6 — C₂H₄; 7 — SiH₄; 8 — C₂H₆

Из этого следует, что примеси метилгермана, хлоргермана, дигермана и тригермана, так же как и основной компонент, обогащены изотопом ^{72}Ge , и их молекулы имеют состав $\text{CH}_3^{72}\text{GeH}_3$, $^{72}\text{GeH}_3\text{Cl}$, $^{72}\text{Ge}_2\text{H}_6$ и $^{72}\text{Ge}_3\text{H}_8$.

Идентифицированные в $^{72}\text{GeH}_4$ 43 примеси приведены в табл. 1. Впервые установлено наличие 15 примесных веществ [10, 19, 21, 22]: ксенона, криптона, ряда углеводородов C₄, C₆, фтор- и хлорсодержащих углеводородов, соединений серы, 1,4-диоксана, дифтордиметилсилана.

При идентификации примеси сероуглерода совпадение его экспериментального масс-спектра с библио-

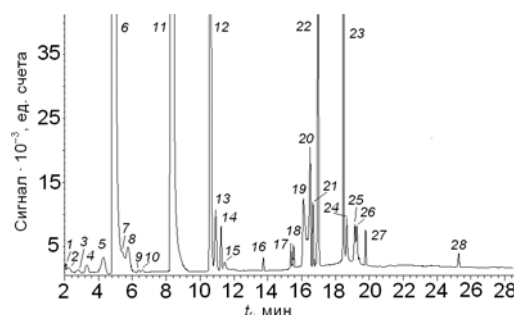


Рис. 3. Хроматограмма, полученная с использованием колонки с сорбентом ПТМСП 25 м × 0,26 мм, $d_f = 0,25$ мкм: 1 — COS; 2 — C₃H₆; 3 — CH₃GeH₃; 4 — C₃H₇F; 5 — (CH₃)₂SiF₂; 6 — GeH₃Cl; 7 — C₄H₈ (метилпропен); 8 — *изо*-C₄H₁₀; 9 — C₄H₈ (бут-1-ен); 10 — C₄H₈ (бут-2-ен); 11 — CS₂; 12 — Ge₂H₆; 13 — 2-C₃H₇Cl; 14 — 1-C₄H₉F; 15 — 1,1, 2-C₂F₃Cl₂H; 16 — *n*-C₅H₁₂; 17 — C₆H₆; 18 — C₃H₄Cl₂ (2,3-дихлорпроп-1-ен); 19 — C₄H₈O₂ (1,4-диоксан); 20 — C₆H₁₄ (2-метилпентан); 21 — C₆H₁₄ (3-метилпентан); 22 — *n*-C₆H₁₄; 23 — C₆H₅CH₃; 24 — Ge₃H₈; 25 — C₇H₁₆ (2-метилгексан); 26 — C₇H₁₆ (3-метилгексан); 27 — *n*-C₇H₁₆; 28 — *n*-C₈H₁₈

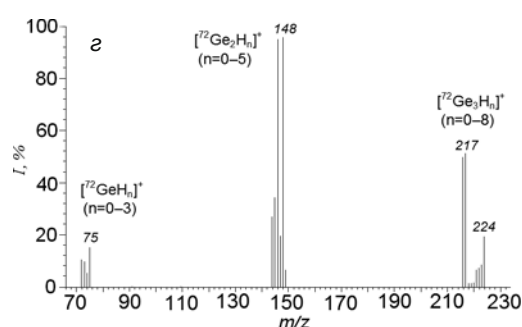
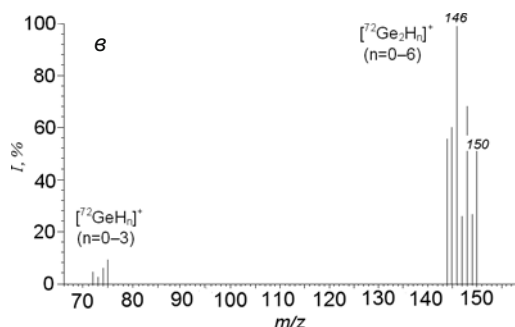
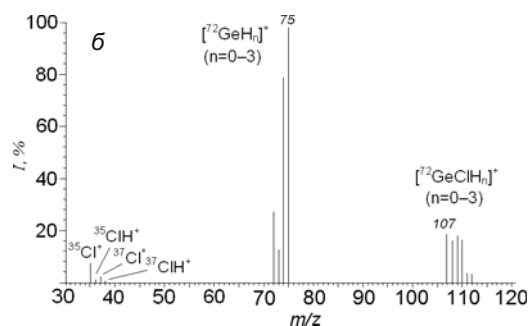
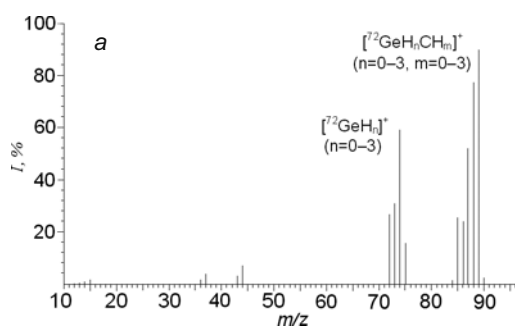


Рис. 4. Масс-спектры $^{72}\text{GeH}_3\text{CH}_3$ (а), $^{72}\text{GeH}_3\text{Cl}$ (б), $^{72}\text{Ge}_2\text{H}_6$ (в) и $^{72}\text{Ge}_3\text{H}_8$ (г)

течным (рис. 6) составляло 80 %. Из сравнения приведенных спектров видно, что пики с m/z 76–78, которые могут соответствовать ионам $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2^+$, $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{33}\text{S}^+$, $^{13}\text{C}^{32}\text{S}_2^+$, $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{33}\text{S}^+$, $^{12}\text{C}^{33}\text{S}_2^+$, имеют различные относительные интенсивности. В экспериментальном масс-спектре, в отличие от библиотечного, практически отсутствуют пики с m/z 77 и 78.

Это свидетельствует о том, что молекулы сероуглерода в основном имеют состав $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$. Подобные различия этих масс-спектров можно объяснить тем, что в ходе изотопного обогащения германа произошло концентрирование присутствующей в нем примеси сероуглерода молекулярными изобарами $^{72}\text{GeH}_4$ ($M_r(^{72}\text{GeH}_4) = 75,95$ а.е.м., $M_r(^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2) = 75,94$ а.е.м.). Таким образом, установлено, что данная примесь в образце $^{72}\text{GeH}_4$ представляет собой сероуглерод, обогащенный изотопом серы ^{32}S и в основном имеет состав $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$. В германе также было установлено наличие примеси, являющейся его молекулярной изобарой — $1-\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$ ($M_r = 76,11$ а.е.м. [35]).

При идентификации примесей криптона и ксенона было установлено, что их экспериментальные и библиотечные масс-спектры имеют отличия (рис. 7, 8). Их совпадение не превышало 80 %. Видно, что в экспериментальных и библиотечных масс-спектрах этих веществ есть общие пики, однако их относи-

тельные интенсивности существенно отличаются. Это свидетельствует о том, что криптон и ксенон имеют смещенный изотопный состав. Их появление в $^{72}\text{GeH}_4$ может быть связано с поступлением из коммуникаций центрифужных каскадов в качестве фоновых примесей от ранее проводимых процессов изотопного разделения.

В табл. 1 суммированы типичные результаты определения примесей в различных образцах фракций германа $^{72}\text{GeH}_4$. Из таблицы видно, что в «исходном» германе в наибольших концентрациях, достигающих $10^{-3} - 10^{-4}$ % мол., содержатся примеси азота и хлоргермана. Хлоргерман может содержаться в тетрахлоргермане, участвующем в синтезе германа, или являться промежуточным продуктом реакции.

В легкой фракции обнаружены примеси с невысокими относительно германа температурами кипения ($T_{\text{кип}} \text{GeH}_4 = -88,5$ °C [25]), в тяжелой — с более высокими. Концентрации примесей в этих фракциях достигают $10^{-1} - 10^{-6}$ % мол. Примеси атмосферных

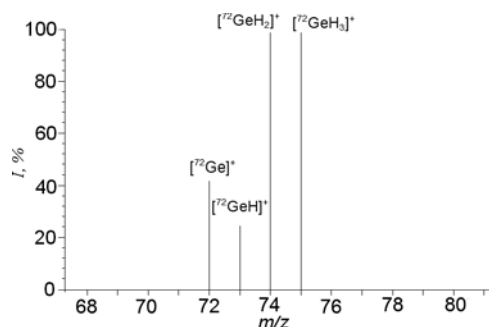


Рис. 5. Масс-спектр $^{72}\text{GeH}_4$

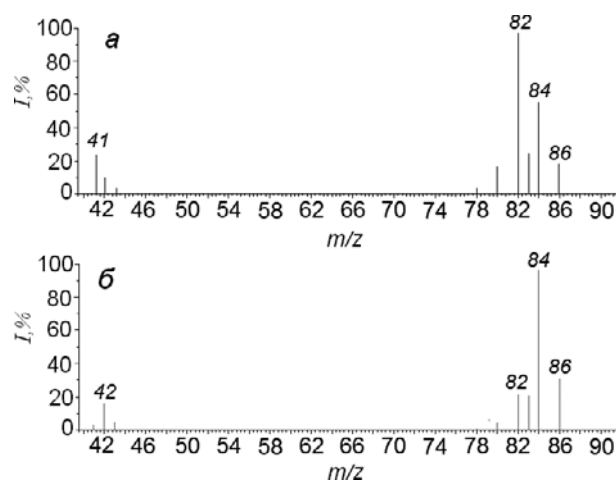


Рис. 7. Масс-спектры Kr: экспериментальный (а) и из базы данных NIST (б)

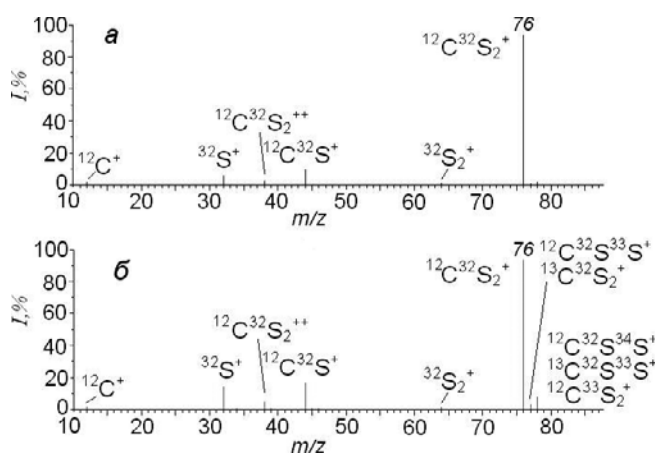


Рис. 6. Масс-спектры CS_2 : экспериментальный (а) и из базы данных NIST (б)

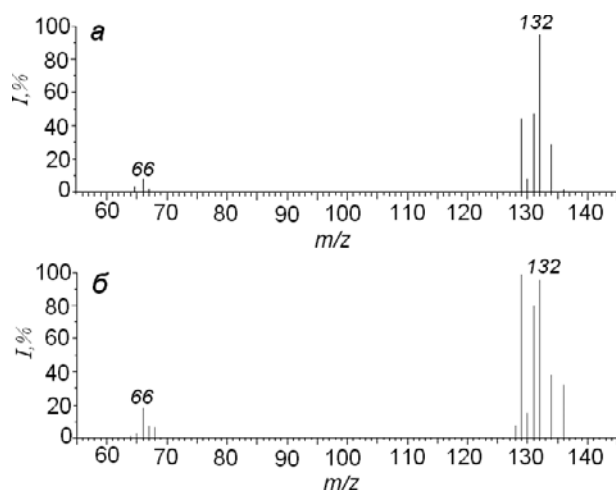


Рис. 8. Масс-спектры Xe: экспериментальный (а) и из базы данных NIST (б)

Таблица 2. Результаты проверки правильности анализа $^{72}\text{GeH}_4$ методом варьирования величины пробы ($n_1 = n_2 = 5$; $P = 0,95$)

Примесь	$P = 1,0$ атм		$P = 0,5$ атм		$S_{\text{взв}}, \% \text{ мол.}$	$ C_1 - \bar{C}_2 , \% \text{ мол.}$	$\epsilon, \% \text{ мол.}$
	$\bar{C}_1, \% \text{ мол.}$	$S_1, \% \text{ мол.}$	$\bar{C}_2, \% \text{ мол.}$	$S_2, \% \text{ мол.}$			
SiH_4	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
C_3H_6	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
CO_2	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
O_2	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
CH_4	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$

газов определены во всех образцах, их концентрации достигают $10^{-1} - 10^{-2} \% \text{ мол.}$ Углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_2$ определены только в концентрате легкой фракции. Более тяжелые углеводороды $\text{C}_3 - \text{C}_8$ определены в исходном германе и концентрируются в тяжелой фракции. Их концентрации во фракциях находятся на уровне до $10^{-4} - 10^{-6} \% \text{ мол.}$ В очищенном германе установлено присутствие только постоянных газов, диоксида углерода и гомологов германа. Концентрации остальных примесей находятся на уровне ниже пределов их обнаружения. Во всех образцах установлено присутствие примесей дигермана и тригермана, которые могут образовываться из основного компонента, и для них не прослеживается направление концентрирования при ректификационной очистке.

Достигнутые пределы обнаружения примесей приведены в табл. 1. Они составляют $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-8} \% \text{ мол.}$ и находятся на уровне лучших известных из литературы [23 – 25].

Правильность полученных результатов подтвердили методом варьирования величины пробы [34]. Результаты проверки правильности анализа ряда образцов на примере примесей O_2 , CO_2 , SiH_4 , CH_4 , C_3H_6 приведены в табл. 2. Видно, что изменение давления напуска германа в два раза не приводит к статистически значимой разнице в результатах определения, т.е. систематические погрешности определения примесей статистически незначимы по сравнению со случайными.

Таким образом, методом хромато-масс-спектрометрии в германе, обогащенном изотопом ^{72}Ge до 99,953 %, были идентифицированы примеси постоянных газов, диоксида углерода, силана, углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_8$, бензола, толуола, галогенсодержащих углеводородов, метилгермана, хлоргермана, гомологов германа, сероуглерода, карбонилсульфида, 1,4-диоксана, дифтордиметилсилана. Примеси ксенона, криптона, сероуглерода, карбонилсульфида, 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2-хлорпропана, 2,3-дихлорпроп-1-ена, фторбутана, 2-фторпропана, 1,4-диоксана, дифтордиметилсилана идентифицированы в германе впервые. Анализ фракций, выделенных при ректификационной очистке германа и содержащих сконцентрированные примеси, позволил определить в нем оксид углерода, криптон, силан, некоторые углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_5$, карбонилсульфид, не определяемые в ис-

ходном $^{72}\text{GeH}_4$, а также повысить надежность идентификации примесей с низкими концентрациями.

Установлено, что примеси метилгермана, хлоргермана, гомологов германа, как и основной компонент, являются изотопно-обогащенными. При изотопном обогащении $^{72}\text{GeH}_4$ происходит концентрирование примесей $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ и $1-\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$, являющихся его молекулярными изобарами. Правильность анализа подтверждена методом варьирования величины пробы. Пределы обнаружения примесей составили $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-8} \% \text{ мол.}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Шубин А. Н., Гилев А. Н., Кононов Д. Б. и др. Новые требования к обогащенным изотопам для экспериментов по изучению безнейтринного двойного β -распада (эксперимент Герда) / Атомная энергия. 2006. Т. 101. № 2. С. 588 – 592.
2. Avignone F. T., Brodzinski R. L., Klimenko A. A., et al. Results of the Pilot Experiment to Search for Inelastic Interactions of WIMPS with ^{73}Ge / Physics of Atomic Nuclei. 2000. Vol. 63. N 7. P. 1337 – 1340.
3. Деточенко А. П., Денисов С. А., Дроздов М. Н. и др. Эпитаксиально выращенные моноизотопные слои Si, Ge и твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: получение и некоторые свойства / Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 3. С. 350 – 353.
4. Klimenko A. A., Osetrov S. B., Smolnikov A. A., et al. Experimental limit on the charge non-conserving β decay of Ge-73 / Phys. Lett. B. 2002. Vol. 535. P. 77 – 84.
5. Журавлева Л., Плеханов В. Изотопическая наноинженерия для телекоммуникационных систем / Наноиндустрия. 2012. Т. 33. № 3. С. 54 – 59.
6. Арефьев Д. Г., Васин С. А., Долгов С. В. и др. О применении моногермана для разделения изотопов германия на газовых центрифугах / Перспективные материалы. 2010. Специальный выпуск № 8. С. 19 – 24.
7. Гусев А. В., Буланов А. Д., Филимонов С. В. и др. Получение высокочистого изотопно-обогащенного германия ^{76}Ge / Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 17 – 20.
8. Пат. 2412747 РФ, МПК В 01 D 59/20. Способ разделения изотопов германия / Арефьев Д. Г. и др.; заявитель и патентообладатель Институт химии высокочистых веществ РАН, ОАО «Производственное объединение «Электрохимический завод». — № 2009127051/05; заявл. 16.07.2009. опубл. 27.02.2011, бюл. № 6.
9. Крылов В. А. Анализ высокочистых летучих веществ / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 8. С. 790 – 802.
10. Девятых Г. Г., Зорин А. Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. — М.: Наука, 1974. — 206 с.
11. 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. № 12. С. 2308 – 2311.
12. Крылов В. А., Красотский С. Г., Малышев В. М. и др. 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. Зорин А. Д., Фролов И. А., Карабанов Н. Т. и др. Хроматографический анализ силана и германа на содержание органических примесей / Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. № 10. С. 389 – 391.
14. Воротынцева В. М., Мочалов Г. М., Суворов С. С. и др. 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.
15. Николаева Л. Г., Агафонов И. Л. Возможности определения примесей в летучих неорганических веществах особой чистоты методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии / Получение и анализ веществ особой чистоты. — М.: Наука, 1978. С. 168 – 174.
16. Девятых Г. Г., Засавицкий И. И., Ильин В. М. и др. ИК-спектрометр на перестраиваемых диодных лазерах для молекулярного анализа высокочистых летучих веществ / Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 106 – 114.
17. Кривцун В. М., Курицын Ю. А., Снегирёв Е. П. и др. Измерение малых концентраций PH_3 в GeH_4 с помощью спектрометра на перестраиваемых диодных лазерах / Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 63. С. 571 – 576.
18. Сеников П. Г., Кошелева И. А., Буланов А. Д. и др. Изучение примесного состава изотопно-обогащенного германа методом ИК-Фурье спектроскопии высокого разрешения / Перспективные материалы. 2011. Вып. 10. С. 93 – 98.
19. 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.
20. Чурбанов М. Ф., Крылов В. А., Чернова О. Ю. и др. Примесный состав изотопно-обогащенного моногермана / Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2010. Вып. 8. С. 105 – 108.
21. Крылов В. А., Чернова О. Ю., Созин А. Ю. и др. Хромато-масс-спектрометрический анализ германа высокой чистоты / Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 1. С. 45 – 51.
22. Крылов В. А., Чернова О. Ю., Созин А. Ю. Состав молекулярных примесей в высокочистом германе / Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1047 – 1053.
23. Крылов В. А., Чернова О. Ю., Созин А. Ю. Высококчувствительное хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в моногермане высокой чистоты с применением адсорбционной капиллярной колонки с углеродным сорбентом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 2. С. 23 – 27.
24. Потапов А. М., Курганова А. Е., Буланов А. Д. и др. 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 (МС-ИСП) / Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 7. С. 698 – 706.
25. Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. — Л.: Химия, 1969. — 676 с.
26. 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.
27. Берёзкин В. Г., Королёв А. А., Хотимский В. С. Политриметилсилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии / Доклады АН. 2000. Т. 370. С. 200 – 204.
28. Агафонов И. Л., Девятых Г. Г. Масс-спектрометрический анализ газов и паров особой чистоты. — М.: Наука, 1980. — 336 с.
29. van der Kelen G. P. The mass spectra of mono- and digermane / Bulletin des sociétés chimiques Belgas. 1960. Vol. 69. P. 504 – 516.
30. Fitch W. L. Calculation of relative Electron Impact Total Ionization Cross Sections for Organic Molecules / Anal. Chem. 1983. Vol. 55. P. 832 – 835.
31. Mann J. B. Ionization cross sections of the elements calculated from mean-square radii of atomic orbitals / J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. P. 1646 – 1651.
32. Beran J. A., Kevan L. Molecular Electron Ionization Cross Sections at 70 eV / J. Phys. Chem. 1959. Vol. 73. P. 3866 – 3876.
33. Крылов В. А., Созин А. Ю., Зорин В. А. и др. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты / Масс-спектрометрия. 2008. Т. 6. № 4. С. 225 – 233.
34. Основы аналитической химии. Изд. 2-е.: в 2 т. / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Высшая школа, 2000. — 351 с.
35. Справочник химика. Изд. 2-е испр.: в 6 т. Т. 2 / Гл. ред. Б. П. Никольский. — Л.: Химия, 1964. — 1168 с.

UDC 546.289:543.544

STUDY OF THE IMPURITY COMPOSITION OF MONOISOTOPIC HIGH PURITY GERMANE $^{72}\text{GeH}_4$ USING GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

© A. Yu. Sozin, O. Yu. Chernova, T. G. Sorochkina,
A. D. Bulanov, and L. B. Nushtaeva

Submitted February 8, 2017.

Gas chromatography-mass spectrometry is used to study the impurity composition of germane, isotopically enriched with germanium ^{72}Ge to 99.953 %at. For the chromatographic separation of impurities, we used quartz gas-adsorption capillary columns GS-GasPro 60 m $\times$ 0.32 mm with modified silica gel, CarbonPlot 25 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm with a carbon sorbent and 25 m $\times$ 0.26 mm $\times$ 0.25 μm with polytrimethylsilylpropyne. Identification of the impurities was carried out by comparing their mass spectra with the mass spectra of NIST database, using literature data on the retention time and mass spectra of germanium-containing substances. The impurities of permanent gases, xenon, krypton, nitrous oxide, carbon dioxide, silane, hydrocarbons $\text{C}_1 - \text{C}_8$, aromatic, chlorinated and fluorinated hydrocarbons, homologues of germane, methylgermane, chlorogermane, carbon disulfide, carbonyl sulfide, 1,4-dioxane, difluorodimethylsilane are identified in different fractions of $^{72}\text{GeH}_4$ obtained during rectification. Impurities of xenon, krypton, carbon disulfide carbon oxides, 1,4-dioxane and difluorodimethylsilane have been identified in germanium for the first time. The impurities of carbon disulfide, krypton and xenon exhibit shifted isotopic composition while the impurities of methylgermane, homologues of germane and chlorogermane, as well as the main component are isotopically enriched. Quantitative determination of the impurities is carried out in the mode of selected ion monitoring (SIM) using the mass numbers with the maximum signal-to-noise ratio. The impurity concentrations are determined by absolute calibration

of peak areas using self-prepared and certified calibration mixtures. In the absence of reference samples, the impurity concentrations are determined from the dependence of the coefficients of detection sensitivity on the value of the total ionization cross section. Detection limits calculated by tripling value of the standard deviation of a signal in the “blank” experiment range within $1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-8} \% \text{ mol}$.

Keywords: gas chromatography-mass spectrometry; identification; isotopically enriched germane; impurities; mass spectra.

REFERENCES

1. Shubin A. N., Gilev A. N., Kononov D. B., et al. New requirements for enriched isotopes for experiments for the study of neutrinoless double- β -decay (Gerda experiment) / *Atom. Energiya*. 2006. Vol. 101. N 2. P. 588 – 592 [in Russian].
2. Avignone F. T., Brodzinski R. L., Klimenko A. A., et al. Results of the Pilot Experiment to Search for Inelastic Interactions of WIMPS with ^{73}Ge / *Physics of Atomic Nuclei*. 2000. Vol. 63. N 7. P. 1337 – 1340.
3. Detochenko A. P., Denisov S. A., Drozdov M. N., et al. Epitaxially grown monoisotopic layers of Si, Ge and solid solution $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: reception and some properties / *Fiz. Tekh. Poluprovod.* 2016. Vol. 50. N 3. P. 350 – 353 [in Russian].
4. Klimenko A. A., Osetrov S. B., Smolnikov A. A., et al. Experimental limit on the charge non-conserving β decay of Ge-73 / *Phys. Lett. B*. 2002. Vol. 535. P. 77 – 84.
5. Zhuravleva L., Plekhanov V. Isotopic nanoengineering for telecommunication systems / *Nanoindustrialiya*. 2012. Vol. 33. N 3. P. 54 – 59 [in Russian].
6. Aref'ev D. G., Vasin S. A., Dolgov S. V., et al. On the application monogermane for separating germanium isotopes in gas centrifuges / *Persp. Mater.* 2010. Special issue N 8. P. 19 – 24 [in Russian].
7. Gusev A. V., Bulanov A. D., Filimonov S. V., et al. Production high purity isotopically enriched germanium ^{76}Ge / *Persp. Mater.* 2011. N 10. P. 17 – 20 [in Russian].
8. RF Pat. No. 2412747, MPK B 01 D 59/20. Aref'ev D. G., et al. The method of separation of germanium isotopes; applier and owner Institut khimii vysokochistyykh veshchestv RAN, OAO «Proizvodstvennoe ob"edinenie «Elektrokhimicheskii zavod». — N 2009127051/05; appl. 16.07.2009. publ. 27.02.2011 / *Byull. Otkryt. Izobret.* N 6 [in Russian].
9. Krylov V. A. Analysis of high-purity volatile compounds / *J. Anal. Chem.* 2002. Vol. 57. N 8. P. 660 – 671.
10. Devyatykh G. G., Zorin A. D. Volatile inorganic hydrides high purity. — Moscow: Nauka, 1974. — 206 p. [in Russian].
11. Ezheleva A. E., Snopatin G. E., Malygina L. S. The use of a flame photometric detector in chromatographic analysis of volatile inorganic hydrides of high purity / *Zh. Analit. Khimii* 1979. Vol. 34. N 12. P. 2308 – 2311 [in Russian].
12. Krylov V. A., Krasot'skii S. G., Malyshev V. M., et al. Cryogenic preconcentration of hydrogen, argon, oxygen and nitrogen in the gas chromatographic determination of their impurities in volatile inorganic hydrides / *J. Anal. Chem.* 2001. Vol. 56. N 11. P. 996 – 1001 [in Russian].
13. Zorin A. D., Frolov I. A., Karabanov N. T., et al. Chromatographic analysis of silane and germane to the content of organic impurities / *Zh. Analit. Khimii*. 1970. Vol. 25. N 10. P. 389 – 391 [in Russian].
14. Vorotyntsev V. M., Mochalov G. M., Suvorov S. S., et al. Gas-chromatographic determination of the impurity composition of permanent gases, methane, carbon monoxide, carbon dioxide in high purity monogermane / *J. Anal. Chem.* 2010. Vol. 65. N 6. P. 634 – 639 [in Russian].
15. Nikolaeva L. G., Agafonov I. L. The possibility of determining the impurities in the volatile inorganic materials of high purity by mass spectrometry and gas chromatography / *Preparation and analysis of substances of special purity*. — Moscow: Nauka, 1978. P. 168 – 174 [in Russian].
16. Devyatykh G. G., Zasavitskii I. I., Il'in V. M., et al. IR spectrometer with a tunable diode lasers for molecular analysis of high purity volatile substances / *Vysokochis. Veshch.* 1990. N 6. P. 106 – 114 [in Russian].
17. Krivtsun V. M., Kuritsyn Yu. A., Snegirev E. P., et al. Measuring small concentrations PH_3 in GeH_4 using a spectrometer on tunable diode lasers / *Zh. Prikl. Spektrosk.* 1985. Vol. 63. P. 571 – 576 [in Russian].
18. Sennikov P. G., Kosheleva I. A., Bulanov A. D., et al. The study of the impurity composition of isotopically enriched germane by FTIR — spectroscopy high resolution / *Persp. Mater.* 2011. N 10. P. 93 – 98 [in Russian].
19. Krylov V. A., Chernova O. Yu., Sozin A. Yu. Identification of the impurities in high purity monogermane using chromato-mass-spectrometry / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 7. P. 11 – 15 [in Russian].
20. Churbanov M. F., Krylov V. A., Chernova O. Yu., et al. The impurity composition of isotopically enriched monogermane / *Persp. Mater.* 2010. Special issue N 8. P. 105 – 108 [in Russian].
21. Krylov V. A., Chernova O. Yu., Sozin A. Yu., et al. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of high purity germane / *Analit. Kontrol'*. 2015. Vol. 19. N 1. P. 45 – 51 [in Russian].
22. Krylov V. A., Chernova O. Yu., Sozin A. Yu. Composition of molecular impurities in high-pure germane / *Inorg. Mater.* 2015. Vol. 51. N 10. P. 965 – 971.
23. Krylov V. A., Chernova O. Yu., Sozin A. Yu. High sensitive gas chromatographic-mass spectrometric determination of impurities in high purity monogermane using adsorption capillary column with a carbon sorbent / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 2. P. 23 – 27 [in Russian].
24. Potapov A. M., Kurganova A. E., Bulanov A. D., et al. Isotope analysis of $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ and $^{76}\text{GeH}_4$ monogermanes by inductively-coupled plasma high resolution mass spectrometry (ICP MS) / *J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 71. N 7. P. 667 – 675.
25. Zhigach A. F., Stasinevich D. S. Chemistry of hydrides. — Leningrad: Khimiya, 1969. — 676 p. [in Russian].
26. Krylov V. A., Chernova O. Yu., Sozin A. Yu. Chromato-mass-spectrometric identification of impurities in isotopically enriched silane / *Mass-spektrometriya*. 2007. N 4. P. 125 – 130 [in Russian].
27. Ber'zkin V. G., Korol'y A. A., Khotimskii V. S. Politrimetilsililpropin as adsorbent in capillary gas chromatography / *Dokl. RAN*. 2000. Vol. 370. P. 200 – 204 [in Russian].
28. Agafonov I. L., Devyatykh G. G. Mass spectrometric analysis of gases and high purity vapor. — Moscow: Nauka, 1980. — 336 p. [in Russian].
29. van der Kelen G. P. The mass spectra of mono- and digermane / *Bulleten des societes chimiques Belgas*. 1960. Vol. 69. P. 504 – 516.
30. Fitch W. L. Calculation of relative Electron Impact Total Ionization Cross Sections for Organic Molecules / *Anal. Shem.* 1983. Vol. 55. P. 832 – 835.
31. Mann J. B. Ionization cross sections of the elements calculated from mean-square radii of atomic orbitals / *J. Shem. Phys.* 1967. Vol. 46. P. 1646 – 1651.
32. Beran J. A., Kevan L. Molecular Electron Ionization Cross Sections at 70 eV / *J. Phys. Chem.* 1959. Vol. 73. P. 3866 – 3876.
33. Krylov V. A., Sozin A. Yu., Zorin V. A., et al. Chromatography-mass spectrometric determination of impurities in isotopically enriched high-purity silane / *Mass-spektrometriya*. 2008. Vol. 6. N 4. P. 225 – 233 [in Russian].
34. Fundamentals of analytical chemistry. 2nd Edition / Yu. A. Zolotov (ed.). — Moscow: Vysshaya shkola, 2000. — 351 p. [in Russian].
35. Chemist's handbook. 2nd Edition. Vol. 2 / B. P. Nikol'skii (chief ed.). — Leningrad: Khimiya, 1964. — 1168 p. [in Russian].