

УДК 543.544:543.51:546.181.1

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ В ФОСФИНЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

**В.А. Крылов^{1, 2}, О.Ю. Чернова¹, А.Ю. Созин^{1, 3}, А.П. Котков^{1, 3},
Г.В. Пушкарев^{2, 3}**

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых
Российской академии наук

603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
химический факультет

603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

³ФГУП «НПП «Салют»

603950, Нижний Новгород, ул. Ларина, 7

k658995@mail.ru

Поступила в редакцию 1 апреля 2012 г

Методом хромато-масс-спектрометрии исследован примесный состав фосфина высокой чистоты. Идентифицированы примеси постоянных газов, предельных, непредельных, хлорсодержащих и ароматических углеводородов, арсина, сероводорода, силана, германа, их гомологов и алкилпроизводных. Всего обнаружено 60 примесей индивидуальных веществ.

Ключевые слова: фосфин, идентификация, примеси, хромато-масс-спектрометрия, адсорбционные капиллярные колонки.

Крылов Валентин Алексеевич – заведующий лабораторией аналитической химии высокочистых веществ ИХВВ РАН, заведующий кафедрой аналитической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, доктор химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, неорганическая химия, хроматография, хромато-масс-спектрометрия, метрология.

Автор более 200 публикаций.

Чернова Ольга Юрьевна – старший научный сотрудник ИХВВ РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, высокочистые летучие неорганические гидриды, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрический анализ, метрология.

Автор 31 публикации.

Созин Андрей Юрьевич – научный сотрудник ИХВВ РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, высокочистые летучие неорганические гидриды, хромато-масс-спектрометрический анализ.

Автор 21 публикации.

Котков Анатолий Павлович – старший научный сотрудник ИХВВ РАН, кандидат химических наук, сотрудник ФГУП НПП «Салют».

Область научных интересов: получение высокочистых неорганических гидридов.

Автор более 40 публикаций.

Пушкарев Геннадий Владимирович – аспирант кафедры аналитической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, сотрудник ФГУП НПП «Салют».

Область научных интересов: аналитическая химия, получение высокочистых неорганических гидридов.

Автор 2 публикаций.

Введение

Фосфин высокой чистоты используется в качестве исходного материала при газофазном выращивании сложных гетероэпитаксиальных

структур A^{III}B^V (например, фосфидов галлия и индия) методами газофазного осаждения, а также применяется для легирования полупроводников IV группы Периодической системы. Целевые свойства эпитаксиальных структур в значительной мере

определяются природой и концентрацией примесей в фосфине. В настоящее время крупнейшими производителями фосфина нормируются и определяются примеси постоянных газов, диоксида углерода, углеводородов C_1-C_5 , арсина, германа, сероводорода, силана и воды [1-3].

Наиболее высокочувствительным методом определения примесей в фосфине является газовая хроматография [4-9]. Для регистрации примесей применяются детекторы различной селективности. Определение постоянных газов и диоксида углерода выполняют с использованием детектора по теплопроводности, пироэлектрического катаметра и гелиевого ионизационного детектора, углеводородов – пламенно-ионизационного де-

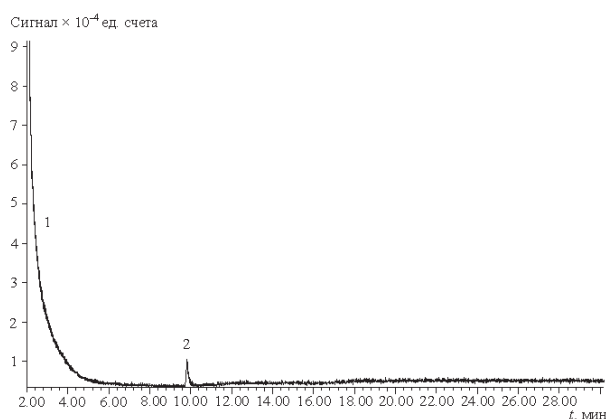


Рис. 1. Хроматограмма очищенного фосфина (колонок с ПТМСП 25 м × 0.25 мм, $d_f = 0.25$ мкм): 1 – PH_3 , 2 – P_2H_4

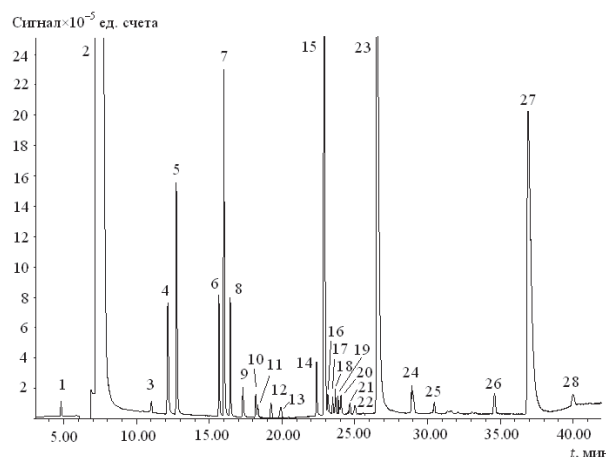


Рис. 3. Хроматограмма фосфина, обогащенного вышекипящими относительно него примесями (колонок GS-GasPro 60 м × 0.32 мм): 1 – N_2 , O_2 и Ar , 2 – AsH_3 , 3 – $COS + C_2H_2$, 4 – C_3H_8 , 5 – H_2S , 6 – Si_2H_6 , 7 – C_3H_6 , 8 – C_3H_4 (пропадиен), 9 – $i-C_4H_{10}$, 10 – $n-C_4H_{10}$, 11 – CH_3Cl , 12 – C_2H_3Cl , 13 – CS_2 , 14 – C_4H_8 (1-бутен), 15 – C_3H_4 (пропин), 16 – $(CH_3)_3SiH$, 17 – C_4H_8 (транс-2-бутен), 18 – C_4H_8 (цис-2-бутен), 19 – C_5H_{12} (2-метилбутан), 20 – C_4H_8 (1-пропен-2-метил), 21 – $n-C_5H_{12}$, 22 – транс-1,2- $C_2H_2Cl_2$, 23 – $(CH_3)_4Si$, 24 – C_5H_8 (циклопентен), 25 – C_4H_6 (1-бутин), 26 – $CHCl_3$, 27 – 2- C_3H_7Cl , 28 – C_2HCl_3

тектора, летучих неорганических гидридов – пламенно-фотометрического, фотоионизационного и хемилюминесцентного детекторов.

Перспективным методом анализа фосфина является хромато-масс-спектрометрия. Метод позволяет надежно идентифицировать и с высокой чувствительностью проводить определение различных групп примесей в одной пробе. В работе [7] этим методом в фосфине были установлены примеси углеводородов C_4-C_7 , кислород- и хлорсодержащих органических веществ, сероуглерода.

Разделение примесей, содержащихся в фосфине, осуществляют с использованием насадочных колонок. Данных о применении капиллярных колонок нами не обнаружено. Их использование в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием может позволить идентифицировать новые примеси.

Целью работы являлась идентификация примесей в фосфине высокой чистоты с применением капиллярных адсорбционных колонок методом хромато-масс-спектрометрии.

Экспериментальная часть

Исследовали примесный состав фосфина высокой чистоты и различных фракций, выделенных при его очистке методом низкотемпературной ректификации. Фосфин синтезирован по реакции фосфида магния с водой [10].

Анализ фосфина выполняли с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором.

Фосфин из баллонов вводили в прибор с помощью вакуумной системы, выполненной из трубок нержавеющей стали марки 12X18H10T внутренним диаметром 4 мм и включающей мембранные краны (ТУ 14-3P-09-94 ООО "Лазер-Газ"). Дозирование пробы в колонку осуществляли автоматическим краном-дозатором "Valco Instruments Co. Inc.". Вводимый объем пробы составлял 50 мкл при давлении 0.1-1 атм. Подробное описание используемой системы пробоотбора приводится в работе [11].

Для хроматографического разделения примесей использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м × 0.32 мм с сорбентом – модифицированным силикагелем и колонку с сорбентом политриметилсилилпропином (ПТМСП) 25 м × 0.26 мм, $d_f = 0.25$ мкм [12]. Разделение примесей вели при следующих условиях: при использовании колонки GS-GasPro температуру программировали от 30 (8 мин) до 100 °C со скоростью 10 °C/мин (5 мин) и далее до 130 °C со скоростью 10 °C/мин. При использовании колонки с ПТМСП начальная температура анализа составляла 30 °C (8 мин), затем её повышали со скоростью 10 °C/мин до 130 °C. Во время выхода из колонки фосфина питание детектора отключали для исключения перегорания катода.

В качестве газа-носителя использовали гелий марки 60 (ТУ 0271-011-45905715-02). Линейная скорость газа-носителя в колонках составляла 30 см/с.

Масс-спектры примесей регистрировали в режиме ионизации электронами (ЭИ) (энергия ионизирующих электронов 70 эВ) в диапазоне сканирования масс 12–350 а.е.м. Температура источника ионов была 150 °С, квадрупольного фильтра масс – 106 °С, интерфейса – 200 °С. Идентификацию примесей проводили сравнением экспериментальных масс-спектров с библиотечными из базы данных NIST, дополненной полученными нами при анализе искусственных смесей масс-спектрами германа и дисилана. Идентификацию изомеров подтверждали сравнением времен удерживания подозреваемых и индивидуальных веществ. В тех случаях, когда в базе данных NIST и в литературных источниках отсутствовали масс-спектры исследуемых соединений, их идентифицировали на основании закономерностей фрагментации при ЭИ. Мы полагали, что в составе молекул и осколочных ионов наиболее вероятно присутствие фосфора, как элемента, образующего вещество-основу, и его электронного аналога – мышьяка.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1-4 приведены хроматограммы по полному ионному току образцов фосфина, очищенного низкотемпературной ректификацией (рис. 1), а также фракций, в которых сконцентрированы ниже- (рис. 2) и вышекипящие (рис. 3 и 4) относительно фосфина примеси. Видно, что в очищенном образце обнаружен только один примесный компонент. Из рис. 2 следует, что нижекипящие примеси (постоянные газы, диоксид углерода, метан, ацетилен, этан, силан, герман) целесообразно хроматографировать с использованием колонки GS-GasPro. Из этой колонки за небольшое время элюируются также вышекипящие примеси – арсин и сероводород, углеводороды C₃-C₅ и хлорсодержащие органические вещества, алкилпроизводные силана, дисилан (рис. 3). Время удерживания менее летучих веществ велико, поэтому разделение этих соединений проводили в колонке с ПТМСП. Из рис. 4 следует, что в этом случае наблюдается хорошее разделение всех вышекипящих компонентов: углеводородов C₃-C₆, бензола, толуола, хлорсодержащих углеводородов, ди- и трисилана, алкилпроизводных фосфина, арсина и кремния, дифосфина и диарсина.

Идентифицированные в фосфине примеси приведены в табл. 1 и 2. В фосфине установлены примеси постоянных газов, предельных, непредельных, хлорсодержащих углеводородов C₁-C₅, бензола, толуола, CS₂, COS, изопропилтиола, силана, германа, арсина, сероводорода, их гомологов и алкилпроизводных фосфина, силана и арсина. Всего обнаружено 60 примесей индивидуальных

веществ. Подтверждено присутствие в фосфине большинства ранее установленных примесей [4-9].

Масс-спектры примесей со временами удерживания 5.74 и 15.68 мин для колонки GS-GasPro и 9.82, 11.30, 14.48, 15.24 и 15.68 мин для колонки с ПТМСП имели низкие значения коэффициентов совпадения с масс-спектрами библиотеки NIST.

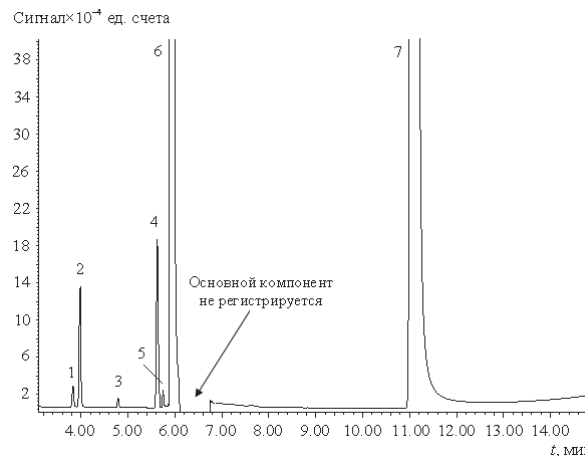


Рис. 2. Хроматограмма фосфина, обогащенного нижекипящими относительно него примесями (колонка GS-GasPro 60 м × 0.32 мм): 1 – N₂, O₂ и Ar, 2 – CH₄, 3 – SiH₄, 4 – C₂H₆, 5 – GeH₄, 6 – CO₂, 7 – C₂H₂

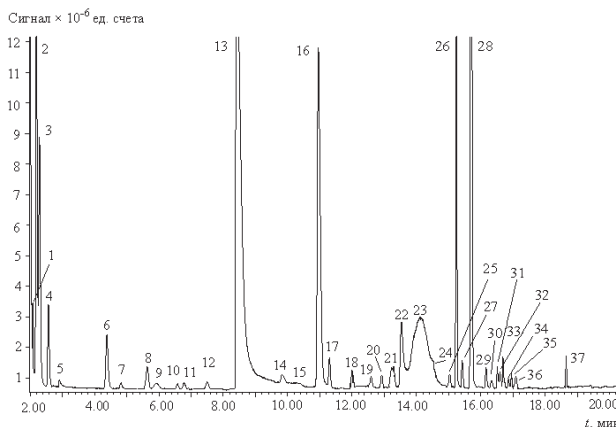


Рис. 4. Хроматограмма фосфина, обогащенного вышекипящими относительно него примесями (колонка с ПТМСП 25 м × 0.25 мм, d_f = 0.25 мкм): 1 – CH₃Cl, 2 – C₃H₄ (пропин + пропадиен), 3 – C₃H₆, 4 – C₃H₈, 5 – CH₃-PH₂, 6 – Si₂H₆, 7 – C₄H₆ (1,3-бутадиен), 8 – C₄H₈ (1-пропен-2-метил), 9 – i-C₄H₁₀ + C₄H₈ (циклобутан), 10 – C₄H₈ (1-бутен), 11 – C₄H₈ (2-бутен), 12 – n-C₄H₁₀, 13 – C₂H₅PH₂, 14 – P₂H₄, 15 – (CH₃)₃SiH, 16 – 2-C₃H₇Cl, 17 – C₂H₅AsH₂, 18 – C₅H₁₀ (2-метил-2-бутен) + транс-1,2-C₂H₂Cl₂, 19 – C₅H₈ (циклопентен), 20 – C₅H₁₀ (2-пентен), 21 – C₅H₁₀ (1-пентен) + CHCl₃ + i-C₃H₇S (i-пропантиол), 22 – i-C₃H₇PH₂, 23 – (CH₃)₄Si, 24 – As₂H₄, 25 – Si₃H₈, 26 – C₃H₅AsH₂, 27 – C₆H₆, 28 – C₃H₇AsH₂, 29 – C₂HCl₃, 30 – C₆H₁₂ (2-метил-1-пентен), 31 – C₆H₁₂ (4-метил-2-пентен), 32 – C₆H₁₄ (2-метилпентан), 33 – C₆H₁₂ (3-метил-2-пентен), 34 – C₆H₁₄ (3-метилпентан), 35 – C₆H₁₂ (2,3-диметил-2-бутен), 36 – n-C₆H₁₄, 37 – C₇H₈ (толуол)

Таблица 1

Примеси, идентифицированные с использованием колонки GS-GasPro

Примесь	t_r , мин	K	Примесь	t_r , мин	K	Примесь	t_r , мин	K
N ₂	3.83	1.0	H ₂ S	12.72	0.95	C ₄ H ₈ (транс-2-бутен)	23.47	0.97
O ₂	3.83	1.0	Si ₂ H ₆ *	15.68	0.97	C ₄ H ₈ (цис-2-бутен)	23.66	0.98
Ar	3.83	1.0	C ₃ H ₆	16.02	0.96	C ₅ H ₁₂ * (2-метилбутан)	23.94	0.97
CH ₄	3.99	0.91	C ₃ H ₄ * (пропадиен)	16.45	0.95	C ₄ H ₈ * (1-пропен-2-метил)	24.05	0.98
SiH ₄	4.80	0.90	i-C ₄ H ₁₀	17.31	0.96	n-C ₅ H ₁₂	24.68	0.99
C ₂ H ₆	5.57	0.90	n-C ₄ H ₁₀	18.20	0.97	C ₂ H ₂ Cl ₂ * (1,2-дихлорэтилен)	25.04	0.98
GeH ₄	5.74	0.98	CH ₃ Cl*	18.30	0.92	(CH ₃) ₄ Si*	26.63	0.97
CO ₂	5.92	0.95	C ₂ H ₃ Cl*	19.17	0.89	C ₅ H ₈ * циклопентен	29.09	0.95
AsH ₃	7.74	0.98	CS ₂	19.89	0.91	C ₄ H ₆ * (1-бутин)	30.43	0.96
C ₂ H ₂	11.09	0.93	C ₄ H ₈ 1-бутен	22.37	0,98	CHCl ₃ *	34.60	0.98
COS*	11.09	0.95	C ₃ H ₄ * (пропин)	22.87	0.97	2-C ₃ H ₇ Cl*	37.29	0.98
C ₃ H ₈	12.15	0.97	(CH ₃) ₃ SiH*	23.11	0.99	C ₂ HCl ₃ *	40.05	0.99

Примечания: t_r - времена удерживания; K - коэффициенты подбора экспериментальных и библиотечных масс-спектров, * - примеси, установленные впервые.

Таблица 2

Примеси, идентифицированные с использованием колонки с ПТМСР

Примесь	t_r , мин	K	Примесь	t_r , мин	K	Примесь	t_r , мин	K
CH ₃ Cl*	2.11	0.92	P ₂ H ₄ *	9.82		Si ₃ H ₈ *	15.01	0.99
C ₃ H ₄ *	2.20	0.97	(CH ₃) ₃ SiH*	10.60	0.97	C ₃ H ₅ AsH ₂ *	15.24	
C ₃ H ₆	2.29	0.96	2-C ₃ H ₇ Cl*	10.96	0.97	C ₆ H ₆	15.43	0.98
C ₃ H ₈	2.56	0.97	C ₂ H ₅ AsH ₂ *	11.30		C ₃ H ₇ AsH ₂ *	15.68	
CH ₃ PH ₂ *	2.89	0.85	C ₅ H ₁₀ (2-метил-2-бутен)	12.04	0.98	C ₂ HCl ₃ *	16.16	0.97
Si ₂ H ₆ *	4.32	0.97	C ₂ H ₂ Cl ₂ * (1,2-дихлорэтилен)	12.08	0.96	C ₆ H ₁₂ (2-метил-1-пентен)	16.36	0.96
C ₄ H ₆ * (1,3-бутадиен)	4.80	0.95	C ₅ H ₈ * (циклопентен)	12.58	0.92	C ₆ H ₁₂ * (4-метил-2-пентен)	16.54	0.92
C ₄ H ₈ * (1-пропен-2-метил)	5.60	0.96	C ₅ H ₁₀ (2-пентен)	12.80	0.96	C ₆ H ₁₄ * (2-метилпентан)	16.60	0.91
i-C ₄ H ₁₀	5.90	0.98	C ₅ H ₁₀ (1-пентен)	13.17	0.92	C ₆ H ₁₂ (3-метил-2-пентен)	16.72	0.90
C ₄ H ₈ * (циклобутан)	5.93	0.96	CHCl ₃ *	13.20	0.98	C ₆ H ₁₄ (3-метилпентан)	16.87	0.95
C ₄ H ₈ (1-бутен)	6.55	0.98	i-C ₃ H ₈ S* (i-пропантиол)	13.25	0.89	C ₆ H ₁₂ * (2,3-диметил-2-бутен)	16.94	0.96
C ₄ H ₈ (2-бутен)	6.75	0.97	i-C ₃ H ₇ PH ₂ *	13.53	0.89	n-C ₆ H ₁₄	17.08	0.97
n-C ₄ H ₁₀	7.47	0.95	(CH ₃) ₄ Si*	13.90	0.99	C ₇ H ₈ (толуол)	18.65	0.99
C ₂ H ₅ PH ₂ *	8.42	0.87	As ₂ H ₄ *	14.48				

Примечания: t_r - времена удерживания; K - коэффициенты подбора экспериментальных и библиотечных масс-спектров, * - примеси, установленные впервые.

Примесь со временем удерживания 9.82 мин имеет масс-спектр с двумя группами пиков: с $m/z = 31-34$ и более интенсивными с $m/z = 62-66$ (рис. 5, а). Подобную картину фрагментации можно ожидать у дифосфина P_2H_4 . Первая группа пиков может представлять ионы $[PH_n]^+$ с разным числом атомов водорода (от 0 до 3). Пик с $m/z = 66$ можно отнести к молекулярному иону дифосфина $[P_2H_4]^+$, а другие пики этой группы с $m/z = 62-65$ - к ионам, образующимся в результате последовательных потерь атомов водорода. Предположение было подтверждено совпадением наблюдаемого масс-спектра с масс-спектром дифосфина [13].

Примесь со временем удерживания 14.48 мин, образующая масс-спектр с двумя группами пиков с $m/z = 75-78$ и $m/z = 150-154$ (рис. 5, б), может быть диарсином. Первую группу пиков образуют ионы $[AsH_n]^+$, а вторую - $[As_2H_n]^+$ с разным числом атомов водорода. Предположение подтвердилось сходством масс-спектров исследуемого соединения и диарсина, приведенного в [13, 14].

Масс-спектры со временами удерживания 11.30, 15.24 и 15.68 мин представлены на рис. 5, в, г и д. Эти вещества, по-видимому, нельзя отнести к соединениям, содержащим фосфор в своем составе, из-за отсутствия в их масс-спектрах характерных пиков с $m/z = 31, 45$ и 62 , соответствующих ионам P^+ , PCl_2^+ и P_2^+ . Особенностью масс-спектров рассматриваемых веществ является наличие групп пиков с $m/z = 75-77$. Данную группу пиков нельзя отнести к соединениям германия, имеющего пять природных изотопов ($^{70}Ge, ^{72}Ge, ^{73}Ge, ^{74}Ge$ и ^{76}Ge) с близкой распространенностью, из-за отсутствия в исследуемых масс-спектрах, пиков с $m/z = 70-74$. Селен имеет шесть изотопов, из них только два распространенных: ^{78}Se и ^{80}Se , т.е. масс-спектр его соединений будет сдвинут в область больших значений m/z по сравнению с исследуемым. Пики с $m/z = 75-77$ могут относиться к ионам, содержащим моноизотопный элемент мышьяк ^{75}As в виде группы AsH_n^+ , где $n = 0-2$. Таким образом, наиболее вероятным является принадлежность исследуемых примесей к соединениям мышьяка.

Соединение со временем удерживания 11.30 мин (рис. 5, в) образует масс-спектр, состоящий из четырех групп пиков с m/z равным 26-29, 75-78, 88-91 и 99-107 (с максимумами m/z равным 29, 75, 90 и 106). В группе пиков с $m/z = 75-78$ массу 75 а.е.м. может иметь ион As^+ , а другие массы - ионы $[AsH_n]^+$ с одним, двумя и тремя атомами водорода. Образование иона $[AsH_3]^+$ возможно в результате перегруппировочных процессов, когда при фрагментации наряду с отщеплением нейтральной частицы идет миграция атома водорода к мышьяку [15, с. 230]. Пики с $m/z = 26-29$ характерны для масс-спектров алканов и могут быть образованы ионами $[C_2H_n]^+$, где $n = 2-5$. Поскольку более крупных углеводородных фрагментов в масс-спектре нет, то молекула соединения содержит, вероятно, этильную группу.

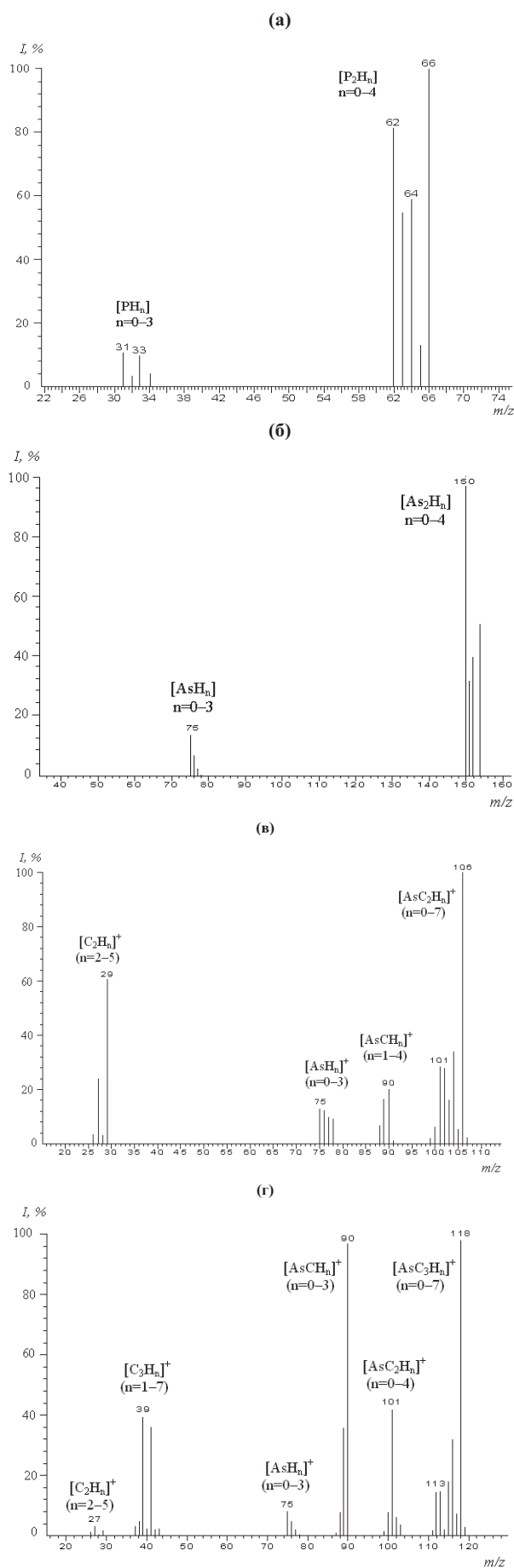


Рис. 5. Масс-спектры: а - P_2H_4 , б - As_2H_4 , в - $C_2H_5AsH_2$, г - $C_3H_5AsH_2$, д - $C_3H_7AsH_2$

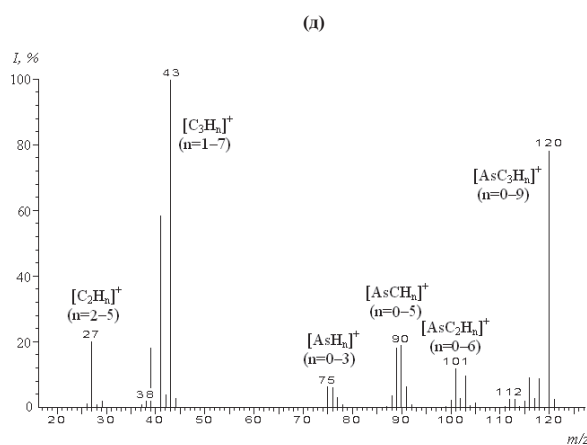


Рис. 5. Масс-спектры: а – P_2H_4 , б – As_2H_4 , в – $C_2H_5AsH_2$, г – $C_3H_5AsH_2$, д – $C_3H_7AsH_2$

Поэтому, идентифицируемое соединение может представлять собой этиларсин. Тогда пики с $m/z = 99-107$ образованы ионами $[C_2H_nAs]^+$ с числом атомов водорода от 0 до 7. Пик с $m/z = 106$, вероятнее всего, соответствует молекулярному иону, поскольку имеет наибольшую массу [15, с. 63; 16, с. 79]. Пик с $m/z = 107$ может соответствовать иону, содержащему ^{13}C . Интенсивность пиков с $m/z = 107$ относительно с $m/z = 106$ составляет 2.3 %. Это свидетельствует о присутствии двух атомов углерода в молекуле [15, с. 70-72; 16, с. 77]. Группа пиков с $m/z = 88-91$ образована ионами $[AsCH_n]^+$, где $n = 1-4$, при потере молекулярным ионом частицы CH_3 . Масс-спектр диметиларсина, приведенный в работе [17], имеет те же группы пиков с m/z равными 75-78, 88-91 и 99-107 (с максимумами m/z равными 75, 90 и 106), что и полученный нами, но их относительные интенсивности существенно отличаются от наблюдаемого нами масс-спектра. Поэтому, исследуемое вещество может представлять собой этиларсин ($C_2H_5AsH_2$), а не его изомер $(CH_3)_2AsH$.

Масс-спектр соединения со временем удерживания 15.24 мин (рис. 5, в) характеризуется наличием шести групп пиков с максимумами m/z равными 27, 41, 75, 90, 101 и 118. Как и в описанном выше случае, имеются пики с $m/z = 75-78$, образованные, по-видимому, ионами $[AsH_n]^+$ где $n = 0-3$. Пики групп с $m/z = 37-43$ и $m/z = 26-29$ характерны для углеводородов, и, вероятно, их формируют ионы $[C_3H_n]^+$, где $n = 1-7$, и $[C_2H_n]^+$, где $n = 2-5$. В этих группах интенсивность пиков алкеновой серии $[C_nH_{2n-1}]^+$, а именно $C_3H_5^+$ с $m/z = 41$ и $C_2H_3^+$ с $m/z = 27$, выше, чем алкановой, поэтому углеводородная часть молекулы представляет собой алкен – пропен (C_3H_6). Идентифицируемая примесь может иметь брутто-формулу C_3H_7As . Группу пиков с $m/z = 111-119$ образуют ионы $[AsC_3H_n]^+$, где $n = 0-7$. Наиболее тяжелый (молекулярный) ион этой группы с $m/z = 119$ содержит изотоп углерода ^{13}C . Его относительная интенсивность к иону с $m/z = 118$ составляет 3.3 %. Это свидетельствует о наличии трех атомов углерода в молекуле [15, с. 70-72; 16,

с. 77]. Фрагментация происходит в результате потери частиц CH_3 (пики с $m/z = 99-104$, образованные ионами $[AsC_2H_n]^+$, где $n = 0-4$) и C_2H_4 (пики с $m/z = 87-91$, образованные ионами $[AsCH_n]^+$, где $n = 0-4$). Таким образом, рассмотренный масс-спектр может соответствовать изомерам пропенарсина $C_3H_5AsH_2$. Установить расположение арсиновой группы в молекуле не удалось.

Соединение со временем удерживания 15.68 мин (рис. 5, д), подобно вышерассмотренной примеси, имеет масс-спектр с шестью группами ионов с максимумами m/z равными 27, 43, 75, 90, 101 и 120. Группы пиков с m/z равными 75-78, 88-92 и 99-105, по-видимому, как в предыдущем случае, образованы ионами $[AsH_n]^+$, $[AsCH_n]^+$ и $[AsC_2H_n]^+$. Максимальную интенсивность в спектре имеет ион $[C_3H_7]^+$ с $m/z = 43$. Этот ион всегда имеет высокую интенсивность в масс-спектрах алканов [15 с. 177]. Исследуемая примесь может представлять собой пропил или изопропиларсин $C_3H_7AsH_2$. В группе пиков с наибольшими массами ($m/z = 111-121$), которые, возможно, образованы ионами $[AsC_3H_n]^+$, где $n = 0-9$, самым интенсивным является ион с наибольшим $m/z = 120$. Он может быть молекулярным. Интенсивность пика с $m/z = 121$ составляет 3.3 % от его интенсивности, что свидетельствует о наличии трех атомов углерода в молекуле данного соединения. Это также подтверждает присутствие примеси изомера пропиларсина.

Заключение

Методом хромато-масс-спектрометрического анализа с применением газоадсорбционных капиллярных колонок проведена идентификация примесей в фосфине. Установлено присутствие предельных и непредельных углеводородов C_1-C_6 , хлорсодержащих и ароматических углеводородов, летучих неорганических гидридов, алкилфосфинов и -арсинов, серосодержащих веществ. Всего идентифицировано 60 примесей индивидуальных веществ. Впервые обнаружены примеси дифосфина, диарсина, гомологов силана, алкилпроизводных фосфина, силана и арсина, изопропилтиола, хлорметана, хлорэтилена и 2-хлорпропана, ди- и трихлорэтилена, хлороформа.

ЛИТЕРАТУРА

- [Электронный ресурс]: www.mathesongas.com / сайт фирмы "Matheson TriGas" (дата обращения 21.02.2012).
- [Электронный ресурс]: <http://www.scottsemi-con.com> / сайт фирмы "Scott Specialty Gases" (дата обращения 21.02.2012).
- [Электронный ресурс]: <http://www.praxair.com> / сайт фирмы "Praxair" (дата обращения 21.02.2012).

4. Крылов В.А. Анализ высокочистых летучих веществ // Ж. аналит. химии 2002. Т.57. С. 790–802.
5. Ежелева А.Е., Малыгина Л.С., Снопатин Г.Е. Газохроматографический анализ высокочистых летучих неорганических гидридов III–VI групп Периодической системы // Успехи газовой хроматографии. Казань. 1982. Вып. 6. С. 284–295.
6. Ежелева А.Е., Малыгина Л.С., Крылов В.А. Применение фотоионизационного детектора при газохроматографическом определении летучих неорганических гидридов и некоторых органических веществ // Высокочистые вещества. 1987. № 3. С. 214–218
7. Иванова Н.Т., Вислых Н.А., Воеводина В.В. Источник примесей при получении арсина и фосфина // Высокочистые вещества. 1990. № 5. С. 198–203.
8. Иванова Н.Т., Вислых Н.А., Воеводина В.В. Аналитический контроль производства гидридов As, P, Si, B и смесей на их основе // Высокочистые вещества. 1989. № 6. С. 102–107.
9. Криогенный метод концентрирования примесей водорода, аргона, кислорода и азота при их газохроматографическом определении в летучих неорганических гидридах / В.А. Крылов и [др.] // Ж. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 11. С. 1137–1143.
10. Жигач А.Ф. Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 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. Берёзкин В.Г., Королёв А.А., Хотимский В.С. Политриметилсилилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии // Доклады Академии наук. 2000. Т. 370. С. 200–204.
13. Агафонов И.Л., Девярых Г.Г. Масс-спектрометрический анализ газов и паров особой чистоты. М.: Наука, 1980. 336 с.
14. Identification of organic arsenic, tin, antimony and tellurium compounds in environmental samples by GC-MS / J. Kösters [et al.] // J. of Molecular Structure 2003. V. 661-662. P. 347–356.
15. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
16. Карасек Ф., Клемент Р. Введение в хромато-масс-спектрометрию. М.: Мир, 1993. 237 с.
17. Pantsar-Kallio M., Korpela A. Analysis of gaseous arsenic species and stability studies of arsine and trimethylarsine by gas chromatography-mass spectrometry // Analytica Chimica Acta. 2000. V. 410. P. 65–70.

GAS CHROMATOGRAPHY–MASS SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF IMPURITIES IN HIGH PURITY PHOSPHINE

V.A. Krylov^{1, 2}, O.Yu. Chernova¹, A.Yu. Sozin¹, A.P. Kotkov^{1, 3}, G.V. Pushkarev^{2, 3}

¹G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences

Russia, 603950, Nizhny Novgorod, Tropinina Str., 49

²N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Chemical Department

Russia, 603950, Nizhny Novgorod, Gagarina prosp., 23

³FGUP NPP “Saljut”

Russia, 603950, Nizhny Novgorod, Larina Str., 7

k658995@mail.ru

The impurity content of high-purity phosphine has been investigated by gas chromatography–mass spectrometry method. The impurities of permanent gases, saturated and unsaturated hydrocarbons, chlorine-containing and aromatic hydrocarbons, arsine, hydrogen sulfide, silane, germane and their homolog and alkyl derivatives were identified. Totally 60 substances were detected.

Keywords: phosphine, identification, impurities, gas chromatography–mass spectrometry, adsorption capillary columns.