

УДК 543.544:543.51:546.181.1

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ФОСФИНЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАПИЛЛЯРНЫХ АДсорбЦИОННЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК

**В.А. Крылов^{1,2}, О.Ю. Чернова¹, А.Ю. Созин¹, А.П. Котков^{1,3},
Г.В. Пушкарев^{2,3}**

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
высокоочищенных веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук
Российская Федерация, 603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

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

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

³ФГУП "НПП "Салют"

Российская Федерация, 603950, Нижний Новгород, ул. Ларина, 7
k658995@mail.ru

Поступила в редакцию 17 июня 2013 г.,
после исправления – 14 октября 2013 г.

Изучена возможность применения капиллярных адсорбционных колонок в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием для определения содержания примесей в высокоочищенном фосфине. Исследовано влияние количества основного вещества на разделение и определение примесей. В наибольшей степени этот эффект проявляется для примесей, близко расположенных к фронту фосфина. При изменении давления вводимого фосфина от 0.1 до 1 атм относительное время удерживания диоксида углерода уменьшается на 1-5 %. Для примесных соединений, имеющих фактор удерживания не более 0.5, время удерживания от количества вводимого фосфина не зависит. Эффект вытеснения примесей сопровождается возрастанием эффективности колонки. Для веществ, элюирующихся после фосфина, например арсина, при давлении напуска пробы свыше 0.1 атм происходит падение эффективности колонки до 10 раз. Достигнуты пределы обнаружения веществ $5 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ % об. Они находятся на уровне лучших известных из литературы, а для ряда примесей ниже в 2-1000 раз. С использованием градуировочных зависимостей и оценки чувствительности от величин полных сечений ионизации определяемых веществ установлено содержание 35 примесей. Определено содержание примесей в пробах очищенного фосфина и фракциях, отобранных из верхней и нижней части ректификационной колонны. Установлено, что наиболее трудно удаляемыми примесями являются углекислый газ, арсин и пропилен.

Ключевые слова: фосфин, примеси, хромато-масс-спектрометрия, адсорбционные капиллярные колонки, предел обнаружения, правильность.

Крылов Валентин Алексеевич – заведующий лабораторией аналитической химии высокоочищенных 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, высокоочищенные летучие неорганические гидриды, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрический анализ, метрология.

Автор 32 публикаций.

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

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

Автор 22 публикаций.

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 3 публикаций.

Введение

Фосфин находит применение в промышленности при выращивании сложных гетероэпитаксиальных структур $A^{III}B^V$ методами газофазного осаждения и для легирования полупроводников IV группы Периодической системы. По этой причине к чистоте применяемого фосфина предъявляются высокие требования [1]. Так, например, в наиболее чистом коммерческом фосфине “Solkatronic Megabit™ III Grade”, выпускаемом фирмой Air Products and Chemicals (США), содержание постоянных газов, метана, гидридов серы, кремния и мышьяка лимитируется на уровне $(2-10) \cdot 10^{-6}$ % об. [2].

Из литературы известно, что наиболее низкие пределы обнаружения примесей в фосфине были достигнуты методом газовой хроматографии с применением насадочных газоадсорбционных колонок и наиболее чувствительных детекторов (пирозлектрический катарометр, гелиевый ионизационный, пламенно-ионизационный, пламенно-фотометрический, фотоионизационный). Пределы обнаружения постоянных газов и диоксида углерода составляют $2 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ % об. [3-5], углеводородов C_1 - C_4 – $(1-5) \cdot 10^{-6}$ % об. [4, 6], хлорпроизводных углеводородов – $7 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ % об. [4], бензола и толуола – $5 \cdot 10^{-5}$ % об. [4], сероводорода, силана, арсина – $7.5 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ % об. [4, 6]. Хромато-масс-спектрометрию, являющуюся наиболее перспективным методом анализа, применяли только для идентификации примесей в фосфине [7, 8] и не использовали для их количественного определения.

Цель настоящей работы – разработка методики хромато-масс-спектрометрического определения примесей в фосфине высокой чистоты с применением капиллярных адсорбционных колонок.

Экспериментальная часть

Образцы фосфина анализировали на установке, созданной на базе хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором, оборудованной вакуумной системой ввода проб из нержавеющей стали марки 12X18H10T с автоматическим краном-дозатором Valco EH2C-6WEZPH-CER5, функционирующим в защитной атмосфере гелия марки Б (ТУ 51-940-80) [9]. Для промывки системы ввода проб использовали гелий марки 60 (ТУ 0271-011-45905715-02). Объем пробы фосфина составлял 50 мкл. Его давление ва-

рьировали в диапазоне 0.1-1 атм и измеряли вакуумметром ВТИ класса точности 0.6.

В качестве газа-носителя применяли гелий марки 60. Гелий из баллона поступал через редуктор Restek (Dual-Stage model № 20662) в систему дополнительной очистки от влаги Agilent Technologies 5060-9084. Содержание воды было менее $1 \cdot 10^{-5}$ % об., а диоксида углерода – менее $1 \cdot 10^{-6}$ % об. Линейная скорость газа-носителя была 30-35 см/с.

Для разделения примесей использовали адсорбционную кварцевую капиллярную колонку GS-GasPro с модифицированным силикагелем $60 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм}$ и колонку с политриметилсилилпропином (ПМТСП) $25 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм}$ с толщиной слоя сорбента 0.25 мкм [8]. Разделение примесей вели при следующих условиях: при использовании колонки GS-GasPro температуру программировали от 30 (8 мин) до 100 °С со скоростью 10 °С/мин (5 мин) и далее до 130 °С со скоростью 10 °С/мин. При использовании колонки с ПМТСП начальная температура анализа составляла 30 °С (8 мин), затем её повышали со скоростью 10 °С/мин до 130 °С. Во время выхода из колонки фосфина питание детектора отключали для исключения перегорания катода.

Количественное определение примесей в фосфине проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков, записанных в режиме мониторинга заданных ионов (SIM). Детектирование примесей осуществляли по группам, число ионов в которых составляло 2-4. Для каждой примеси выбирали ионы со значениями m/z , для которых наблюдалось максимальное соотношение сигнал/шум. Выбранные для количественных расчетов значения m/z ионов приведены в табл. 1. Градуировочные смеси готовили в ампулах из молибденового стекла или баллонах из нержавеющей стали марки 12X18H10T постадийным разбавлением объёмно-манометрическим способом. В качестве исходных веществ использовали: набор углеводородов C_1 - C_4 (ТУ 6-09-2454-85); AsH_3 (т.г. 0.045.028 ТУ, ФГУП НПП Салют); GeH_4 , SiH_4 , H_2S и Si_2H_6 , очищенные ректификацией до содержания примесей менее 10^{-3} % об.; N_2 (ГОСТ 923-74); Ar (ТУ 6-21-12-79); O_2 (ГОСТ 5583-78); CO_2 (ГОСТ 8050-85); бензол (ГОСТ 9572-93); COS фирмы Sigma-Aldrich (Германия); $(CH_3)_4Si$ и $2-C_3H_7Cl$ фирмы Merck; $CHCl_3$ (ГОСТ 20015-88); C_2HCl_3 (ГОСТ 9976-94). В качестве газоразбавителя применяли гелий 60. Давление при приготовлении смесей контролировали образцо-

Таблица 1

Пределы обнаружения $c_{\text{мин}}$ примесей в высококичтом фосфине, % об.

Примесь	Ион, m/z	$c_{\text{мин}} \times 10^6$	
		Наши данные	Литературные данные
N_2	28	10	10 [2, 12, 13]
O_2	32	5	2 [2]
Ar	40	1	2 [2]
CO_2	44	1	2 [2]
CH_4	15	10	2 [2]
C_2H_6	27	3	10 [13]
C_3H_8	29	1	10 [13]
C_3H_6	41	1	-
<i>изо</i> - C_4H_{10}	43	3	10 [13]
<i>н</i> - C_4H_{10}	43	3	10 [13]
SiH_4	30	1	2 [2]
GeH_4	76	1	5 [13]
AsH_3	76	5	0.75 [4]
H_2S	36	2	2 [2]
C_2H_2	26	2	-
C_3H_4 (пропадиен)	40	2	-
COS	60	0.6	0.8 [4]
C_4H_8 (2-метил -1-пропен)	41	5	-
C_4H_8 (1-бутен)	41	5	-
C_3H_4 (пропин)	40	2	-
Si_2H_6	60	1	-
$(CH_3)_3SiH^*$	59	0.5	-
$(CH_3)_4Si$	73	0.8	-
2- C_3H_7Cl	78	3	-
$CH_3PH_2^*$	46	10	-
$C_2H_5PH_2^*$	62	2	-
$P_2H_4^*$	66	5	-
<i>i</i> - $C_3H_7PH_2^*$	76	5	-
$CHCl_3$	83	0.3	7-50 [4]
C_2HCl_3	130	0.4	-
C_6H_6	78	0.05	50 [4]
$C_2H_5AsH_2^*$	106	1	-
$C_3H_5AsH_2^*$	118	1	-
$C_3H_7AsH_2^*$	120	1	-
$As_2H_4^*$	150	1	-

Примечание: * – рассчитаны с использованием полных сечений ионизации.

вым вакуумметром ВТИ класса точности 0.4 и образцовым манометром МТИ класса точности 0.6. Погрешность приготовления градуировочных смесей в диапазоне парциальных давлений примесей 10^{-3} - 10^{-7} атм. (10^{-1} - 10^{-5} % об.) не превышала 2-7 %.

Определение примесей, для которых отсутствовали образцы сравнения, осуществляли с использованием зависимости чувствительности от величин полных сечений ионизации определяемых веществ [9].

Предел обнаружения примесей в фосфине рассчитывали по утроенному стандартному отклонению сигнала холостого опыта. Расчет флуктуаций площади пика проводили на участке хроматограммы, соответствующем времени выхода определяемой примеси. Правильность определения примесей подтверждали методом добавок и варьированием величины пробы [10].

Результаты и их обсуждение

Исследовано влияние количества основного вещества на разделение и определение примесей в фосфине. На рис. 1 представлена хроматограмма фосфина. Видно, что пик фосфина имеет крутой фронт и размытый тыл. Это характерно для газоадсорбционной хроматографии и связано с проявлением выпуклой изотермы распределения в области высоких концентраций хроматографируемых веществ [11]. Нами установлено проявление эффекта вытеснения примесей, элюирующихся до фосфина. В наибольшей степени этот эффект проявляется для примесей, близко расположенных к фронту фосфина. Так, например, при изменении давления вводимого фосфина от 0.1 до 1 атм относительное время удерживания диоксида углерода уменьшается на 1-5 %. Для примесных соединений, имеющих фактор удерживания не более 0.5, время удерживания от количества вводимого фосфина не зависит.

Эффект вытеснения примесей сопровождается сужением хроматографического пика и возрастанием эффективности колонки. Влияние величины пробы фосфина на эффективность колонки представлено на рис. 2. Видно, что наибольшее изменение эффективности характерно также для веществ, расположенных на хроматограмме вблизи фосфина. Так, эффективность колонки по диок-

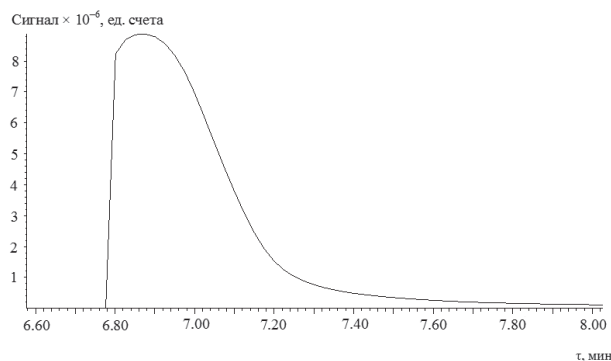


Рис. 1. Хроматограмма фосфина. Пик основного компонента. Колонка GS-GasPro начальная температура анализа 30 °C (8 мин), далее повышение до 100 °C со скоростью 10 °C/мин (5 мин) и далее до 130 °C со скоростью 10 °C/мин

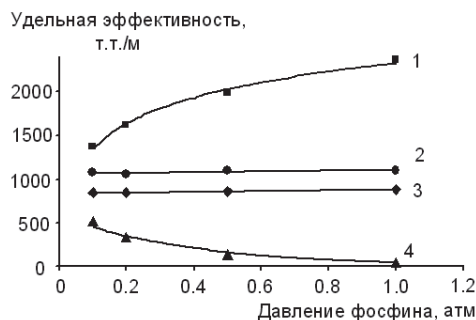


Рис. 2. Зависимость удельной эффективности колонки GS-GasPro для CO₂ (1), C₂H₂ (2), CH₄ (3) и AsH₃ (4) от величины пробы фосфина

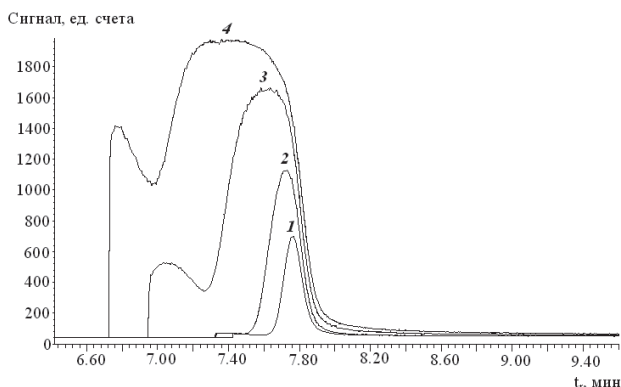


Рис. 3. Изменение формы сигнала иона с $m/z = 76$ (AsH₃) от величины пробы фосфина (давление, атм): (1) – 0.1, (2) – 0.2, (3) – 0.5, (4) – 1.0

сиду углерода увеличивается вдвое, а для метана оно практически не меняется. Весьма заметное изменение эффективности колонки характерно для веществ, элюирующихся после фосфина. Например, из рис. 3 видно, что с увеличением давления напуска пробы свыше 0.1 атм происходит сильное уширение пика арсина. Падение эффективности колонки может достигать 10 раз. Происходит также сильное искажение формы пика арсина. Причиной может служить дополнительное удерживание фронта примеси AsH₃ сорбированным фосфином размытой части тыла его хроматографической полосы. Для примесей с фактором удерживания 1.5

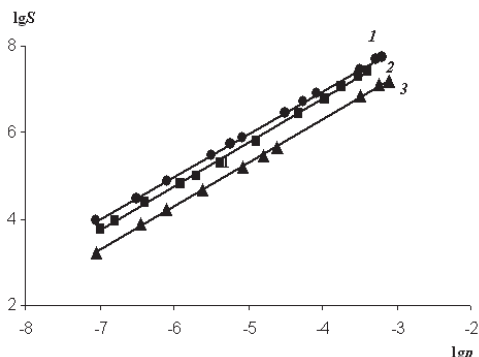


Рис. 4. Зависимость логарифма площади хроматографического пика S (ед. счета) от логарифма парциального давления p (атм.) CO₂ (1), AsH₃ (2) и C₂H₂ (3). Уравнения регрессии: (1) $\lg S = 0.994 \lg p + 10.924$, $R^2 = 9.9999$; (2) $\lg S = 1.018 \lg p + 10.849$, $R^2 = 9.9989$; (3) $\lg S = 1.009 \lg p + 10.344$, $R^2 = 9.9996$

и более удельная эффективность колонки практически не меняется.

Примеры градуировочных зависимостей для расчета концентраций примесей CO₂, AsH₃ и C₂H₂ приведены на рис. 4. Видно, что в исследованной области парциальных давлений примесей 10⁻³-10⁻⁷ атм наблюдается линейная зависимость площади пика от содержания веществ. Для остальных исследованных примесей градуировочные зависимости также линейны. Сходимость результатов определения примесей в данном интервале парциальных давлений характеризуется величиной относительного стандартного отклонения, не превышающего 0.2.

С использованием полученных градуировочных зависимостей определены пределы обнаружения примесей, которые рассчитывали из соотношения минимально определяемого парциального давления и максимального давления дозируемого фосфина – 1 атм. Пределы обнаружения веществ приведены в табл. 1, из которой видно, что достигнуты значения 5·10⁻⁸-1·10⁻⁵ % об. В два раза понижен предел обнаружения углекислого газа и аргона, более чем в 3 раза – углеводородов C₂-C₄, в 2-5 раз – гидридов кремния и германия по сравнению с данными ведущих зарубежных производителей фосфина. На три порядка улучшен предел обнаружения бензола и на порядок – хлороформа по сравнению с литературными источниками. Относительно высокий предел обнаружения арсина объясняется тем, что он оценен для давления вводимого фосфина 0.2 атм, поскольку при больших давлениях, как отмечено выше, наблюдается сильное размывание пика арсина. Повышенный предел обнаружения сероводорода связан с тем, что для количественных расчетов использовали ион с $m/z = 36$, относительная интенсивность которого в 20 раз ниже, чем основного иона масс-спектра – $m/z = 34$. Невозможность использования иона с $m/z = 34$ связана с тем, что это молекулярный ион фосфина, экранирующий пик примесного компонента. Впервые в фосфине определены примеси пропадиена, 2-метил-1-пропена, 1-бутена, пропина, дифосфина, диарсина, гомологов силана, алкилпроизводных фосфина, силана и арсина, трихлорэтилена, 2-хлорпропана и хлороформа.

В табл. 2 представлены результаты определения содержания примесей в пробах, отобранных из равновесных жидкой и паровой фаз одних и тех же образцов фосфина из верхней и нижней части ректификационной колонны. Видно, что в отборе из верхней части колонны концентрируются примеси с температурами кипения ниже, чем у фосфина: постоянные газы, диоксид углерода, метан, ацетилен, этилен, этан, силан и герман. В паровой фазе их концентрации выше, чем в жидкой. Основными примесями являются ацетилен и углекислый газ. Во фракции, отобранной снизу ректификационной колонны, концентрируются примеси

Таблица 2

Результаты анализа PH₃

Примесь	Концентрация, % об.				Ректификат
	Фракции, отобранные в верхней части колонны**		Фракции, отобранные в нижней части колонны**		
	Паровая фаза	Жидкая фаза	Паровая фаза	Жидкая фаза	
N ₂	$(4.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	$(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
O ₂	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Ar	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
CO ₂	0.71 ± 0.05	0.31 ± 0.03	$(9.3 \pm 0.9) \cdot 10^{-4}$	$(3.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(3.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$
SiH ₄	$(2.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
H ₂ S	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	0.11 ± 0.02	0.15 ± 0.02	$<2 \cdot 10^{-6}$
GeH ₄	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
AsH ₃	$(9.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	15 ± 2	25 ± 2	$(8.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$
CH ₄	$(5.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	$(8.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
C ₂ H ₆	$(6.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	$(5.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-2}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
C ₂ H ₂	4.0 ± 0.3	2.4 ± 0.3	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(3.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
C ₃ H ₆	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$(4.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	$(8.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-2}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
C ₃ H ₈	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$(3.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
C ₃ H ₄ пропадиен	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$(5.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
COS	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$<6 \cdot 10^{-7}$
C ₄ H ₈ (1-пропен- 2-метил)	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(6.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
C ₄ H ₈ (1-бутен)	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(4.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
C ₃ H ₄ (пропин)	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	0.21 ± 0.02	0.38 ± 0.04	$<2 \cdot 10^{-6}$
i-C ₄ H ₁₀	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(5.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
n-C ₄ H ₁₀	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$(6.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$	$(4.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Si ₂ H ₆	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
(CH ₃) ₃ SiH*	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$(5.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-7}$
(CH ₃) ₄ Si	$<8 \cdot 10^{-6}$	$<8 \cdot 10^{-6}$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	0.13 ± 0.01	$<8 \cdot 10^{-7}$
2-C ₃ H ₇ Cl	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	0.22 ± 0.02	$<3 \cdot 10^{-6}$
CH ₃ PH ₂ *	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$(7.4 \pm 1.2) \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
C ₂ H ₅ PH ₂ *	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	0.98 ± 0.3	$<2 \cdot 10^{-6}$
P ₂ H ₄ *	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$(2.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$
i-C ₃ H ₇ PH ₂ *	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$(4.8 \pm 0.9) \cdot 10^{-2}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
CHCl ₃	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
C ₂ HCl ₃	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$(5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-7}$
C ₆ H ₆	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-7}$	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-8}$
C ₂ H ₅ AsH ₂ *	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$(1.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
C ₃ H ₅ AsH ₂ *	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	0.12 ± 0.04	$<1 \cdot 10^{-6}$
C ₃ H ₇ AsH ₂ *	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	0.43 ± 0.17	$<1 \cdot 10^{-6}$
As ₂ H ₄ *	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$(8.2 \pm 2.5) \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-6}$

Примечания: * – рассчитаны с использованием полных сечений ионизации; ** – рассчитаны для давления напуска 0.1 атм.

с температурами кипения выше, чем у фосфина. Их содержание выше в жидкой фазе, чем в паровой. Видно, что наиболее трудно удаляемыми ректификацией примесями в фосфине являются углекислый газ, арсин и пропилен.

Результаты подтверждения правильности определения арсина в фосфине методом добавок приведены в табл. 3. Они свидетельствуют о том,

что систематические погрешности статистически незначимы по сравнению со случайными.

Результаты подтверждения правильности определения примесей методом варьирования величины пробы приведены в табл. 4. Рассчитывали максимальную погрешность разности результатов ε :

Таблица 3

Проверка правильности определения арсина методом добавок ($n = 3, P = 0.95$)

Содержание примеси без добавки, % об.	Добавлено, % об.	Найдено, % об.
$(8.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$(2.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$

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

где $t_{p,f}$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0.95$ и числа степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$.

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

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

Модуль разности полученных средних значений концентраций $|\bar{C}_1 - \bar{C}_2|$ сравнивали с максимальной погрешностью разности ε . Из табл. 4 видно, что разность в результатах определения концентраций примесей не превышает максимальную погрешность этой разности ε . Таким образом, систематическая погрешность результатов анализа статистически незначима по сравнению со случайной.

Заключение

Методом хромато-масс-спектрометрического анализа с применением капиллярных адсорбционных колонок определено содержание 35 примесей в высокочистом фосфине. Достигнуты пределы обнаружения примесей $5 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ % об. По сравнению с лучшими мировыми достижениями предел обнаружения Ag и CO₂ понижен в 2 раза, углеводородов C₂–C₄ – в 3–10 раз, гидридов кремния и германия – в 2–5 раз, трихлорметана – в 23 раза, бензола – в 1000 раз. Впервые в фосфине определены примеси пропандиена, 2-метил-1-пропена, 1-бутена,

пропина, дифосфина, диарсина, гомологов силана, алкилпроизводных фосфина, силана и арсина, трихлорэтилена, 2-хлорпропана и хлороформа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балабанов С.С. Физико-химические основы получения высокочистого фосфина: автореф. дис. ... к-та хим. наук: 02.00.04. Н. Новгород, 2007. 21 с.
2. [Электронный ресурс]: www.airproducts.com / сайт фирмы "Air Products and Chemicals, Inc." (дата обращения: 4.02.2013).
3. Крылов В.А. Анализ высокочистых летучих веществ // Ж. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 8. С. 790–802.
4. 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.
5. 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.
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. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в фосфине высокой чистоты / В.А. Крылов [и др.] // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 2. С. 196–202.
9. Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты / В.А. Крылов [и др.] // Масс-спектрометрия. 2008. № 4. С. 225–233.
10. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. Л.: Химия, 1984. 168 с.
11. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: Транслит, 2009. 528 с.
12. [Электронный ресурс]: www.mathesongas.com / сайт фирмы "Matheson TriGas" (дата обращения: 4.02.2013).
13. [Электронный ресурс]: <http://www.praxair.com> / сайт фирмы "Praxair" (дата обращения: 4.02.2013).

Таблица 4

Проверка правильности определения примесей в фосфине варьированием величины пробы ($n_1 = n_2 = 5, P = 0.95, t_{p,f} = 2.31$)

Примесь	$p_1 = 1.0$ атм		$p_2 = 0.5$ атм		$S_{\text{взв}}$, % об.	$ \bar{C}_1 - \bar{C}_2 $, % об.	ε , % об.
	\bar{C}_1 , % об.	s_1 , % об.	\bar{C}_2 , % об.	s_2 , % об.			
CO ₂	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$0.3 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$0.3 \cdot 10^{-5}$	$0.3 \cdot 10^{-5}$	$0.3 \cdot 10^{-5}$	$0.5 \cdot 10^{-5}$
H ₂ S	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$0.4 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$0.4 \cdot 10^{-5}$	$0.4 \cdot 10^{-5}$	$0.3 \cdot 10^{-5}$	$0.6 \cdot 10^{-5}$
C ₂ H ₂	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$0.8 \cdot 10^{-5}$	$8.3 \cdot 10^{-5}$	$0.9 \cdot 10^{-5}$	$0.9 \cdot 10^{-5}$	$0.9 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
P ₂ H ₄	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$0.4 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$0.3 \cdot 10^{-5}$	$0.4 \cdot 10^{-5}$	$0.4 \cdot 10^{-5}$	$0.6 \cdot 10^{-5}$
C ₃ H ₆	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$0.7 \cdot 10^{-6}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$	$0.7 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$0.6 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$

CHROMATO-MASS-SPECTROMETRIC DETERMINATION OF IMPURITIES IN HIGH-PURITY PHOSPHINE USING CAPILLARY ADSORPTION CHROMATOGRAPHIC COLUMNS

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

¹G.G. Devyatikh 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

A possibility of the use of capillary adsorption columns in combination with mass-spectrometric detection was investigated with the aim to determine the content of impurities in high-purity phosphine. The effect of the volume of the main substance on separation and determination of impurities was studied. This effect mostly manifests itself with respect to impurities closely located to the front of phosphine. During the change of pressure of the introduced phosphine from 0.1 to 1 atm. the relative retention time of carbon dioxide decreases by 1-5 %. In case of impurity compounds with the retention factor not more than 0.5 the retention time does not depend on the volume of the introduced phosphine. The effect of displacement of impurities is accompanied by the increase in efficiency of a column. In substances eluting after phosphine, e.g., arsine, at pressure input of a sample more than 0.1 atm. there is almost a 10 times decrease is observed in efficiency of the column. The limits of detection of substances of $5 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ vol. % were attained. They are the best values among those available in literature and for some impurities they by 2-1000 times lower. The content of 35 impurities was detected using the calibrating dependencies and estimates of sensitivity on the values of the total ionization cross sections of the determined substances. The content of impurities was determined in the samples of purified phosphine and in the fractions extracted from the top and the bottom part of rectification column. It was found that carbon dioxide, arsine and propylene are the mostly hard-to-remove impurities.

Keywords: phosphine, impurities, gas chromatography–mass spectrometry, adsorption capillary columns, detection limit, trueness.

REFERENCES

- Balabanov S.S. *Fiziko-khimicheskie osnovy polucheniya vysokochistogo fosfina. Diss. kand. khim. nauk.* [Physical and chemical bases of obtaining high-purity phosphine. Cand. chem. sci. diss.]. N. Novgorod, 2007. 21 p. (in Russian).
- Sait firmy "Air Products and Chemicals, Inc." [the site of the firm "Air Products and Chemicals, Inc."]. Available at: <http://www.airproducts> (accessed 4 February 2013).
- Krylov V.A. [Analysis of high-purity of volatile substances]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of analytical chemistry], 2002, vol. 57, no. 8, pp. 790-802 (in Russian).
- Ezheleva A.E., Malygina L.S., Snopatin G.E. [Gas chromatography analysis of high-purity volatile inorganic hydrides III-VI groups of the periodic table]. *Uspekhi gazovoi khromatografii* [Advances gas chromatography], 1982, vol. 6, pp. 284-295 (in Russian).
- Krylov V.A., Krasotskii S.G., Malyshev V.M., Salganskii Iu.M. [Cryogenic method of concentration of the impurities of hydrogen, argon, oxygen and nitrogen during their chromatographic determination in volatile inorganic hydrides]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of analytical chemistry], 2001, vol. 56, no. 11, pp. 1137-1143 (in Russian).
- Ezheleva A.E., Malygina L.S., Krylov V.A. *Vysokochistye veshchestva* [Use of photo ionization detector in gas-chromatographic determination of volatile inorganic hydrides and some organic substances]. *Vysokochistye veshchestva* [High-Purity Substances], 1987, no. 3, pp. 214-218 (in Russian).
- Ivanova N.T., Vislykh N.A., Voevodina V.V. [Source impurities in the preparation of arsine and phosphine]. *Vysokochistye veshchestva* [High-Purity Substances], 1990, no. 5, pp. 198-203 (in Russian).
- Krylov V.A., Chernova O.Iu., Sozin A.Iu., Kotkov A.P., Pushkarev G.V. [Chromato-mass spectrometric identification of impurities in high purity phosphine]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2012, vol. 16, no. 2, pp. 196-202 (in Russian).
- Krylov V.A., Sozin A.Iu., Zorin V.A., Berezkin V.G., Krylov A.V. [Chromatography-mass spectrometric determination of impurities in isotopically enriched high-purity silane]. *Mass-spektrometriia* [Mass Spectrometry], 2008, no. 4, pp. 225-233 (in Russian).
- Charykov A.K. *Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov khimicheskogo analiza. Metody obnaruzheniia i otsenki oshibok* [Mathematical processing of results of chemical analysis. Methods of detecting and measuring errors]. Leningrad, Chemistry Publ., 1984. 168 p. (in Russian).
- Iashin Ia.I., Iashin E.Ia., Iashin A.Ia. *Gazovai khromatografiia* [Gas chromatography]. Moscow, TransLit Publ., 2009. 528 p. (in Russian).
- Sait firmy "Matheson TriGas" [the site of the firm "Matheson TriGas"]. Available at: <http://www.mathesongas.com> (accessed 4 February 2013).
- Sait firmy "Praxair" [the site of the firm "Praxair"]. Available at: <http://www.praxair.com> (accessed 4 February 2013).