

## Идентификация примесей в селене особой чистоты с использованием метода хромато-масс-спектрометрии

**\*А.Ю. Созин, М.Ф. Чурбанов, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, Г.Е. Снопатин, И.В. Скрипачев, Ю.А. Лесина**

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, Российская Федерация, 603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49*

\*Адрес для переписки: Созин Андрей Юрьевич, E-mail: Sozin@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 20 октября 2018 г., после доработки – 12 ноября 2018 г

Впервые с использованием метода хромато-масс-спектрометрии исследован молекулярный состав примесей в селене особой чистоты. Концентрат нижекипящих по отношению к селену примесей был получен при его вакуумной дистилляции. Примеси конденсировали и перемораживали из паровой фазы за зоной полной конденсации паров селена. Анализ полученных проб проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/5973N. Их ввод в аналитический прибор осуществляли с помощью вакуумной системы. Для разделения примесей использовали капиллярные адсорбционные колонки GS-GasPro 60 м × 0.32 мм с сорбентом модифицированным силикагелем и с сорбентом политриметилсилилпропином (ПТМСП) 25 м × 0.26 мм,  $df = 0.25$  мкм, позволяющие разделять вещества как с низкими, так и с достаточно высокими температурами кипения. Их совместное применение позволило определять в селене более широкий круг примесей. Идентификацию примесей выполняли по их масс-спектрам. Если масс-спектры определяемых веществ не соответствовали ни одному из библиотечных, то их идентификацию проводили восстановлением состава по фрагментным ионам. Таким образом был расшифрован и описан не найденный в литературных источниках масс-спектр примеси COSe. В селене идентифицированы примеси постоянных газов, диоксида углерода, углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>, ароматических углеводородов, карбонилсульфида, сероуглерода, некоторых хлорпроизводных углеводородов, циана, соединений селена, эфиров.

**Ключевые слова:** селен особой чистоты, примеси, масс-спектр, идентификация, хромато-масс-спектрометрический анализ.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 1, pp. 96–102

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.007

## Identification of impurities in special purity selenium using the gas chromatography-mass spectrometry method

**\*A.Iu. Sozin, M.F. Churbanov, O.Iu. Chernova, T.G. Sorochkina, G.E. Snopatin, I.V. Skripachev, Iu.A. Lesina**

*G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences, Tropinina Str., 49, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation*

Corresponding author: Andrei Yu. Sozin, E-mail: Sozin@ihps.nnov.ru

Submitted 20 October 2018, received in revised form 12 November 2018

The molecular composition of impurities in special purity selenium was studied for the first time using the gas chromatography-mass spectrometry method. The concentrate of impurities with boiling points below that of the selenium was obtained by its vacuum distillation. The impurities were condensed and frozen from the vapor phase beyond the zone of the complete condensation of selenium vapors. The analysis of the obtained samples was performed using an Agilent 6890 / 5973N gas chromatography-mass spectrometer with a quadrupole mass analyzer. The samples' input into the analytical device was carried out using a vacuum system made of stainless steel tubes. For the separation of impurities, GS-GasPro 60 m × 0.32 mm capillary adsorption columns with a silica gel sorbent and a 25 m × 0.26 mm polytrimethylsilylpropine (PTMSP) sorbent were used to separate the substances with low and quite high boiling temperatures. Their

combined use made it possible to determine a wider range of impurities in selenium. The impurities were identified by comparing the experimental mass spectra with the data from the NIST database. In the absence of mass spectra of the detected substances in this library, their identification was carried out by restoring the composition with the fragment ions. Thus, the mass spectrum of the COSe impurity, which was not found in the literature, was decoded and described. In selenium, impurities of constant gases, carbon dioxide,  $C_2 - C_6$  hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, carbonyl sulphide, some chlorinated hydrocarbons, cyan, selenium compounds, and ethers were identified.

**Keywords:** selenium of special purity, impurities, identification, gas chromatography-mass spectrometry, capillary column.

## Введение

Селен с низким содержанием примесей необходим для получения полупроводниковых и оптических материалов [1-5]. Используемый для этих целей селен должен иметь высокую степень химической и фазовой чистоты. На свойства получаемых из него материалов влияют примеси металлов, углерод-, кислород- и водородсодержащих веществ на уровне концентраций до  $10^{-6} - 10^{-7}$  % мас., примеси в форме наноразмерных гетерофазных включений до уровня  $10^3/\text{см}^3$  [1]. В селене установлено присутствие примесей в элементной форме в виде селенидов, оксидов, оксиселенидов, сульфидов, сульфитов, в виде гетерофазных включений и в виде молекулярных форм [1, 6-11]. Наименее исследованным является состав молекулярных примесей в селене. Из литературы известна лишь одна работа [9], посвященная изучению в селене таких форм примесей. Ими являются диоксид серы, сероводород, карбонилсульфид, азот, кислород, 1,2-дихлорэтан, углеводороды  $C_1 - C_4$ . Актуальным является расширение информации о молекулярном примесном составе особо чистого селена.

Использование метода хромато-масс-спектрометрии может повысить возможности его анализа. Так, использование этого метода для анализа серы позволило существенно расширить информацию о ее примесном составе [10-13].

Целью исследования являлась идентификация молекулярных примесей в селене особой чистоты с использованием метода хромато-масс-спектрометрии.

## Экспериментальная часть

Объектом исследования был особо чистый селен, полученный при высокотемпературном окислении кислородом отходов, образующихся при изготовлении оптических элементов из CVD – селенида цинка [14]. Селенид цинка был получен по реакции взаимодействия паров цинка и селеноводорода [15].

Концентрат нижекипящих по отношению к селену примесей был получен при глубокой очистке селена вакуумной дистилляцией. Примеси конденсировали и перемораживали из паровой фазы за зоной полной конденсации паров селена в ампулу из молибденового стекла [13]. Масса исходной партии селена, из которой были выделены примеси, составляла до 4 кг. Это способствовало полу-

чению больших концентраций примесей и повышению надежности их идентификации.

Анализ образцов выполняли с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N. Пробу из стеклянной ампулы вводили в прибор с помощью разработанной нами вакуумной системы [16]. Для ввода пробы в прибор использовали шестипортовый кран-дозатор Valco EH2C6WEZPH-CER5. Объем пробы, вводимый в колонку, составлял 50 мкл, а ее давление – до 1 атм. Для хроматографического разделения примесей использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м × 0.32 мм с сорбентом модифицированным силикагелем (производитель Agilent Technologies, Inc.) и колонку с сорбентом ПТМСП 25 м × 0.26 мм,  $d_f = 0.25$  мкм, разработанную авторами работы [17]. При проведении анализа с применением колонки GS-GasPro температура начала анализа составляла 30 °С. Затем через 8 минут ее повышали до 100 °С со скоростью 10 °С/мин. Выдерживали при этой температуре 5 минут и далее повышали температуру до 130 °С со скоростью 10 °С/мин. При проведении анализа с применением колонки с ПТМСП начальная температура составляла 30 °С. Через 8 минут ее повышали со скоростью 10 °С/мин до 130 °С и выдерживали эту температуру до окончания анализа.

Газом-носителем являлся гелий марки 70. Его средняя линейная скорость в колонках составляла 0.3 м/с.

Масс-спектры примесей получали в режиме электронной ионизации. Энергия электронов составляла 70 эВ. Диапазон сканирования масс был 12–350 а.е.м. Примеси идентифицировали по их масс-спектрам сравнением с данными базы NIST-98, входящей в состав программного обеспечения хромато-масс-спектрометра.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена полученная с использованием колонки GS-GasPro хроматограмма образца, содержащего сконцентрированные из селена примеси.

Из нее видно, что практически все примеси имеют достаточное разделение для их определения. При этом отсутствует наложение их масс-спектров, что упрощает и повышает надежность идентификации этих веществ. Исключением являются азот, аргон, кислород и окись азота (пик 1), имею-

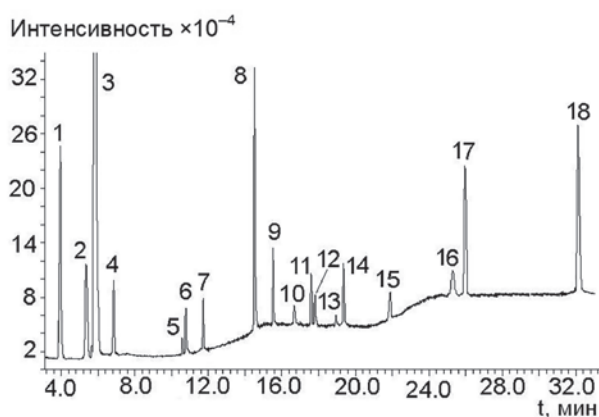


Рис. 1. Хроматограмма концентрата примесей, выделенных из селена. Получена с использованием колонки GS-GasPro 60 м × 0.32 мм. 1 – N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, NO; 2 – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; 3 – N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>; 4 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 5 – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; 6 – COS; 7 – C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 8 – COSe; 9 – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; 10 – i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>; 11 – n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>; 12 – CH<sub>3</sub>Cl; 13 – C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; 14 – CS<sub>2</sub>; 15 – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (1-пропен-2-метил); 16 – CSSe; 17 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl; 18 – CSe<sub>2</sub>.

Fig. 1. Chromatogram, obtained using column GS-GasPro 60 m × 0.32 mm, of the concentrate of impurities isolated from selenium. 1 – N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub> and NO, 2 – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 3 – N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, 4 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 5 – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 6 – COS, 7 – C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 8 – COSe, 9 – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 10 – i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 11 – n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 12 – CH<sub>3</sub>Cl, 13 – C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 14 – CS<sub>2</sub>, 15 – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (1-propen-2-methyl), 16 – CSSe, 17 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, 18 – CSe<sub>2</sub>.

щие одинаковые времена удерживания. Их определение проводили с использованием наиболее интенсивных ионов в масс-спектрах. В табл. 1 приведены примеси, установленные с использованием данной колонки, соответствующие им времена удерживания и массовые числа в масс-спектрах, имеющие наибольшее соотношение сигнал/шум для определения их в высокочувствительном режиме селективного ионного детектирования (SIM).

Примеси, идентифицированные при использовании колонки GS-GasPro, их времена удерживания и массовые числа (*m/z*) для определения в SIM режиме

Impurities identified using the GS-GasPro column, their retention times and mass numbers (*m/z*) for determining in SIM mode

Примесь	Время удерживания, минут	<i>m/z</i>	Примесь	Время удерживания, минут	<i>m/z</i>
N <sub>2</sub>	3.84	28	COSe	14.50	108
O <sub>2</sub>	3.84	32	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	15.53	41
Ar	3.84	40	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	16.75	43
NO	3.89	30	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	17.61	43
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.56	27	CH <sub>3</sub> Cl	17.73	50
N <sub>2</sub> O	5.74	44	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	19.00	52
CO <sub>2</sub>	5.79	44	CS <sub>2</sub>	19.38	76
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.86	27	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 1-пропен-2-метил	21.86	41
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	10.66	26	CSSe	25.31	124
COS	10.79	60	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	26.97	64
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	11.70	29	CSe <sub>2</sub>	31.87	172

Как видно, с использованием этой колонки можно определять в селене постоянные газы, диоксид углерода, углеводороды C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, карбонил-сульфид, некоторые хлорпроизводные углеводородов, циан, соединения селена. При идентификации большинства этих веществ с помощью базы NIST коэффициенты подобия их экспериментальных и библиотечных масс-спектров составляли 0.83–0.98, что свидетельствует о высокой надежности их соответствия. При использовании данной колонки времена удерживания указанных примесей не превышают 32 минут.

При определении примесей менее летучих веществ время анализа существенно увеличивается. В этом случае для их определения применяли колонку с ПТМСП. Хроматограмма примесей, полученная с ее использованием, приведена на рис. 2. Из хроматограммы видно, что время анализа проб с использованием данной колонки не превышает 20 минут. Также отмечено, что все элюирующиеся из нее кислородсодержащие примеси имеют асимметричные пики. Это можно видеть на примере высокоинтенсивных пиков 6 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), 16 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) 18 (CH<sub>3</sub>/<sub>2</sub>O, 23 (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O). Такая их форма для подобных классов веществ также отмечена в работе [12] и связана с размытием хроматографических зон примесей полярных соединений, описываемых выключкой изотермой распределения [18].

В табл. 2 приведены идентифицированные примеси, их времена удерживания в этой колонке и массовые числа с наибольшим соотношением сигнал/шум. Как следует из полученных данных, применение колонки с ПТМСП позволяет существенно расширить возможности анализа селена и дополнительно определять в нем примеси эфиров и более тяжелых углеводородов.

Из рис. 2 и табл. 2 видно, что примеси N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, NO и CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O имеют одинаковые времена удерживания и не разделяются. Идентификацию их про-

Таблица 1

Table 1

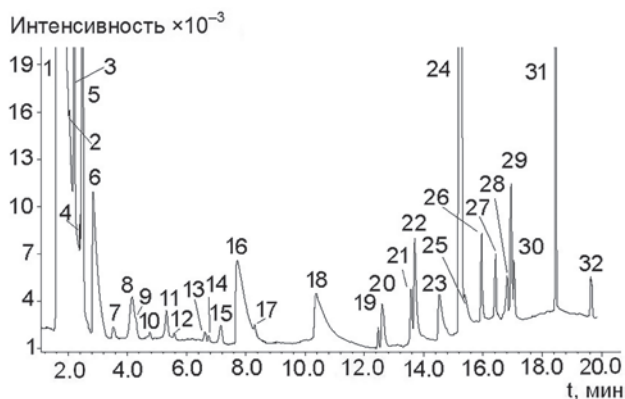


Рис. 2. Хроматограмма концентрата примесей, выделенных из селена. Получена с использованием колонки с сорбентом ПТМСП 25 м × 0.26 мм,  $d_f = 0.25$  мкм. 1 – постоянные газы, углеводороды группы  $C_2$  и COS, 2 –  $CH_3Cl$ , 3 –  $C_3H_6$ , 4 –  $C_3H_8$ , 5 – COSe, 6 –  $C_2H_4O$  (ацетальдегид), 7 –  $C_2H_4O_2$  (метилформиат), 8 –  $(CH_3)_2SiF_2$ , 9 –  $C_2H_5Cl$ , 10 – 1,3 –  $C_4H_6$ , 11 –  $C_4H_8$  (1-пропен-2-метил), 12 –  $i-C_4H_{10}$ , 13 –  $C_3H_4O$  (2-пропеналь), 14 –  $C_4H_4O$  (фуран), 15 –  $i-C_4H_{10}$ , 16 –  $C_3H_6O$  (пропаналь), 17 –  $CS_2$ , 18 –  $(CH_3)_2O$  (ацетон), 19 –  $CSSe$ , 20 –  $C_4H_6O$  (2-метилпропаналь), 21 –  $n-C_5H_{12}$ , 22 –  $C_4H_8O$  (бутаналь), 23 –  $C_4H_8O$  (бутанон), 24 –  $CSe_2$ , 25 –  $C_6H_6$ , 26 –  $C_4H_9Cl$ , 27 –  $C_4H_4Se$ , 28 –  $C_6H_{12}$  (циклогексан), 29 –  $C_5H_{10}O$  (3-метилбутаналь), 30 –  $C_5H_8O_2$  (метилловый эфир метакриловой кислоты), 31 –  $C_7H_8$  (толуол), 32 –  $C_6H_5Cl$ .

Fig. 2. Chromatogram, obtained using a sorbent column PTMSP 25 m × 0.26 mm, of the concentrate of impurities isolated from the selenium.  $d_f = 0.25$   $\mu$ m. 1 – permanent gases, hydrocarbons group  $C_2$  and COS, 2 –  $CH_3Cl$ , 3 –  $C_3H_6$ , 4 –  $C_3H_8$ , 5 – COSe, 6 –  $C_2H_4O$  (acetaldehyde), 7 –  $C_2H_4O_2$  (methylformiat), 8 –  $(CH_3)_2SiF_2$ , 9 –  $C_2H_5Cl$ , 10 – 1,3 –  $C_4H_6$ , 11 –  $C_4H_8$  (1-propen-2-methyl), 12 –  $i-C_4H_{10}$ , 13 –  $C_3H_4O$  (2-propenal), 14 –  $C_4H_4O$  (furan), 15 –  $i-C_4H_{10}$ , 16 –  $C_3H_6O$  (propanal), 17 –  $CS_2$ , 18 –  $(CH_3)_2O$  (acetone), 19 –  $CSSe$ , 20 –  $C_4H_6O$  (2-methylpropanal), 21 –  $n-C_5H_{12}$ , 22 –  $C_4H_8O$  (butanal), 23 –  $C_4H_8O$  (butanone), 24 –  $CSe_2$ , 25 –  $C_6H_6$ , 26 –  $C_4H_9Cl$ , 27 –  $C_4H_4Se$ , 28 –  $C_6H_{12}$  (cyclohexane), 29 –  $C_5H_{10}O$  (3-methylbutanal), 30 –  $C_5H_8O_2$  (methacrylic acid methyl ester), 31 –  $C_7H_8$  (toluene), 32 –  $C_6H_5Cl$ .

водили по характеристическим массовым числам и с использованием времен удерживания, приведенных в работе [12]. Примеси постоянных газов, углеводородов группы  $C_2$ , карбонилсульфида, хлорпропана элюируются за время, не превышающее 2.11 минут. Близость времен их удерживания и, в некоторых случаях, совпадение наиболее интенсивных пиков в масс-спектрах усложняет определение этих веществ. При использовании колонки GS-GasPro разница их времен удерживания между собой, за исключением примесей  $N_2$ ,  $Ar$  и  $O_2$ , более значимая. Поэтому ее применение является более предпочтительным для надежного определения этих веществ. При использовании колонки с ПТМ-

СП примесь  $C_2N_2$  не была установлена в образцах. Возможной причиной этого является отсутствие ее хроматографического разделения с примесями других веществ и наложение их масс-спектров.

При идентификации большинства примесей, разделяемых в колонке с ПТМСП (за исключением постоянных газов и углеводородов  $C_2$ ), их экспериментальные и библиотечные масс-спектры также имели коэффициенты подобия с библиотечными базами NIST 0.80-0.99. Это соответствовало высокой степени надежности их идентификации.

При идентификации примесей с одинаковыми масс-спектрами и временами удерживания

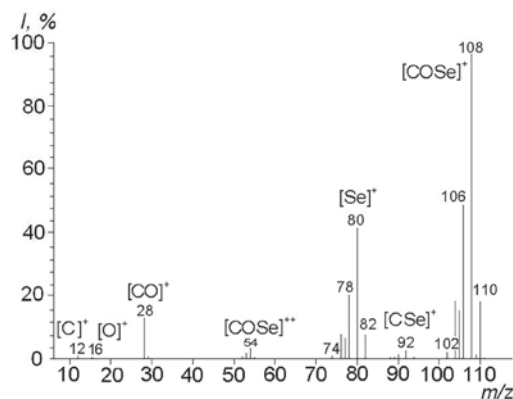


Рис. 3. Масс-спектр COSe.

Fig. 3. Mass spectrum of COSe.

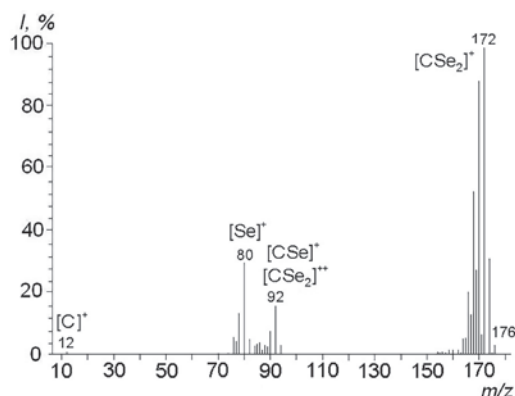


Рис. 4. Масс-спектр  $CSe_2$ .

Fig. 4. Mass spectrum of  $CSe_2$ .

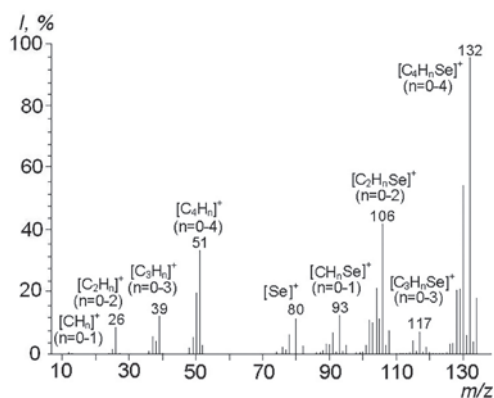


Рис. 5. Масс-спектр  $C_4H_4Se$ .

Fig. 5. Mass spectrum of  $C_4H_4Se$ .



Таблица 2

Примеси, идентифицированные при использовании колонки с сорбентом ПТМСП, их времена удерживания и массовые числа ( $m/z$ ) для определения в режиме SIM

Table 2

Impurities identified by using a PTMSP sorbent column, their retention times and mass numbers ( $m/z$ ) for determining in SIM mode

Примесь	Время удерживания, минут	$m/z$	Примесь	Время удерживания, минут	$m/z$
N <sub>2</sub> , Ar, O <sub>2</sub> , NO	1.67	28, 40, 32, 30	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7.20	43
CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O	1.69	44	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O пропаналь	7.72	29
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.72	26	CS <sub>2</sub>	8.32	76
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.78	27	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O ацетон	10.40	43
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.90	27	CSSe	12.51	124
COS	2.00	60	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O 2-метилпропаналь	12.65	41
CH <sub>3</sub> Cl	2.11	50	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	13.58	43
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.28	41	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O бутаналь	13.69	43
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.54	29	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O бутанон	14.65	43
COSe	2.57	108	CSe <sub>2</sub>	15.22	172
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O ацетальдегид	2.83	29	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	15.28	78
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> метилформиат	3.59	31	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	16.00	56
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub>	4.22	81	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> Se	16.43	132
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	4.40	64	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> циклогексан	16.85	56
1,3 - C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	4.80	39	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O 3-метилбутаналь	17.03	44
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 1-пропен-2-метил	5.44	41	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> метилвый эфир мета-криловой кислоты	17.14	41
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.60	43	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> толуол	18.49	91
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O 2-пропеналь	6.622	27	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl хлорбензол	19.70	112
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O фуран	6.78	39			

14.50 минут в колонке GS-GasPro и 2.57 минут в колонке с ПТМСП, а также 31.87 минут в колонке GS-GasPro, 15.22 и 16.43 минут в колонке с ПТМСП, коэффициенты подобия этих веществ с библиотечными базами NIST, имели низкие значения, не превышающие 0.25. Это свидетельствовало об отсутствии масс-спектров этих веществ в данной версии библиотеки.

Масс-спектры этих примесей приведены на рис. 3 – рис. 5. Как можно видеть из данных рисунков, в них есть общий кластер пиков с массами 74, 76, 77, 78, 80 и 82 а.е.м. и соотношением интенсив-

ностей, совпадающим с относительной природной распространенностью изотопов селена [19, 20]. Это свидетельствует о присутствии данного элемента в молекулах данных примесей.

Во всех спектрах высокую интенсивность имели кластеры пиков молекулярных ионов с характерным для селена изотопным соотношением. Это позволило установить молекулярные массы веществ.

Масс-спектр примеси со временем удерживания 14.50 минут в колонке GS-GasPro и 2.57 минут в колонке с ПТМСП (рис. 3) имеет четыре кластера пиков с максимумами 108, 92, 80 и 28 а.е.м. В

первых трех из них наблюдается идентичное изотопное распределение, характерное для селена. Кластер пиков с максимумом 108 а.е.м., по-видимому, представляет молекулярный ион. Отношение интенсивностей пиков, содержащих наиболее тяжелые изотопы селена в кластере молекулярного иона с  $m/z = 111 : 110$  составляет 1.1 %. Это указывает на то, что в состав этого вещества входит 1 атом углерода [19]. Разница в массах молекулярных ионов ( $M^+$ ) и фрагментами составляет 16, 28 и 80 а.е.м. Разница в 16 а.е.м. может быть обусловлена отщеплением от  $M^+$  атома кислорода, или молекулы метана. Разница в 28 а.е.м. может быть обусловлена отщеплением фрагмента CO, но не  $C_2H_4$ , поскольку в состав данной примеси входит 1 атом углерода. Таким образом, данная примесь имеет состав COSe, и является карбонилселенидом.

Из рис. 4 видно, что в масс-спектре примеси со временем удерживания 31.87 минут в колонке GS-GasPro и 15.22 минут в колонке с ПТМСП присутствуют четыре группы пиков. Наибольшую интенсивность в них имеют ионы с  $m/z$  80, 92 и 172. Последнюю группу, по-видимому, образует молекулярный ион. Разница между группами составляет 80 и 92 а.е.м., что соответствует потере атома селена и частицы CSe. Следовательно, молекула этого вещества имеет состав  $CSe_2$  и является селеноуглеродом. Поиск масс-спектра этого вещества в данных базы NIST, представленных на сайте [21] и сравнение его с полученным нами, позволило подтвердить правильность идентификации.

Из рис. 5 видно, что в масс-спектре примеси со временем удерживания 16.43 минут в колонке с ПТМСП присутствует кластер пиков с  $m/z$  74, 76, 77, 78, 80 и 82 в соотношении, характерном для атома селена. Кластер пиков с максимумом 132 а.е.м., по-видимому, представляет собой молекулярный ион. Разница между атомом селена и молекулярным ионом составляет 52 а.е.м., что соответствует потере частицы  $C_4H_4$ . Таким образом, брутто-формулой данной примеси может быть  $C_4H_4Se$ . Поиск масс-спектра этого вещества в данных базы NIST, представленных на сайте [21] и сравнение его с полученным нами, позволило подтвердить его структуру. Им является селенофен  $C_4H_4Se$ .

Таким образом, из полученных данных следует, что в исследуемом селене идентифицированы примеси постоянных газов, предельных, непредельных, ароматических углеводородов  $C_2-C_6$ , хлорпроизводных углеводородов, эфиров, соединений серы и селена, циана, диметилдифторсилана. Общее число установленных примесей составило 42.

В селене, предназначенном для синтеза халькогенидных стекол для волоконной оптики, большое влияние на оптические свойства этих материалов оказывают примеси кислорода, углерода и водорода, которые могут присутствовать в виде различных форм и соединений [1]. Полученная информация о присутствии этих элементов в селене

в виде широкого набора молекулярных соединений может способствовать оптимизации методов глубокой очистки и повышению степени его чистоты.

## Заключение

Впервые с использованием метода хромато-масс-спектрометрии в сочетании с адсорбционными капиллярными колонками GS-GasPro с сорбентом, модифицированным силикагелем, и с ПТМСП проведено исследование примесного состава особо чистого селена, полученного при переработке отходов, образующихся при изготовлении оптических элементов из селенида цинка. Пробоподготовка образцов выполнена с применением концентрирования примесей методом вакуумной дистилляции партии селена массой до 4 кг. Это позволило установить в нем широкий набор примесей постоянных газов, углеводородов, соединений серы и селена. Их общее число составило 42. Определены их времена удерживания в колонках GS-GasPro 60 м × 0.32 мм и с ПТМСП 25 м × 0.26 мм,  $d_f = 0.25$  мкм. Впервые получен и описан масс-спектр примеси COSe.

## Благодарности

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2018-2020 годы, № темы 0095-2018-0012.

## Acknowledgements

The work was done according to the Program of Fundamental Scientific Research of Governmental Academy of Sciences for 2018-2020, topic No. 0095-2018-0012.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чурбанов М.Ф., Скрипачев И.В. Получение высокочистого селена // Высокочистые вещества. 1988. № 5. С. 20-31.
2. Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений  $A_2B_6$ . Л.: Издательство ЛГУ, 1978. 311 с.
3. Savage J.A. Optical properties of chalcogenide glasses // Non-Cryst. Sol. 1982. V. 42. № 1. P. 101-115.
4. Гавришук Е.М. Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики // Неорганические материалы. 2003. Т. 9, № 9. С. 1031-1049.
5. Карась В.Р. Перспективные материалы для окон  $CO_2$ -лазеров. Обзорная информация. Серия: Монокристаллы. М.: НИИТЭХИМ и ВНИИ Монокристаллов, 1978. 53 с.
6. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М. Наука, 2003. 236 с.
7. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Высокочистые халькогены. Н. Новгород: Издательство Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 1997. 243 с.
8. Кеткова Л.А., Курилин А.В., Чурбанов М.Ф. Определение гетерофазных включений в стеклах, не прозрачных в видимом диапазоне // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 6. С. 1-5.

9. Ежелева А.Е., Малыгина Л.С., Чурбанов М.Ф. Газохроматографическое определение растворенных газов и других летучих веществ в халькогенах и халькогенидах. Журн. аналит. химии. 1982. Т. 32, № 8. С. 1502-1506.

10. Глубокая очистка моноизотопной серы  $^{32}\text{S}$  и  $^{34}\text{S}$  / М.В. Суханов [и др.] // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, № 2. С. 126-131.

11. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Определение микропримесей в халькогенах // Высокочистые вещества. 1990. № 1. С. 32-43.

12. Идентификация примесей в высокочистой сере с использованием метода хромато-масс-спектрометрии / А.Ю. Созин [и др.] // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, №3. С. 225-229.

13. Молекулярный состав примесей органических веществ в особо чистой сере / М.Ф. Чурбанов [и др.] // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, № 9. С. 989-992.

14. Пат. РФ. 2270166. МПК С01В19/00. Способ получения высокочистого диоксида селена / Девярых Г.Г., Мазавин С.М., Тихонова Е.Л., Караксина Э.В., Гавришук Е.М. Заявл. 07.12.2004; опубл. 20.02.2006. Бюл № 5. 4 с.

15. Пат. РФ. 2253705. МПК С30В28/14, 25/02, 29/48. Способ получения поликристаллического селенида цинка / Девярых Г.Г., Гавришук Е.М., Мазавин С.М. Заявл. 14.02.2004; опубл. 10.06.2005. Бюл № 16. 4 с.

16. 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.

17. Березкин В.Г., Королев А.А., Хотимский В.С. Политриметилсилилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии // Доклады Академии наук. 2000. Т. 370, №2. С. 200-204.

18. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: Транслит, 2009. 528 с.

19. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.

20. Изотопы: свойства, получение, применение. Т. 2 / под ред. В.Ю. Баранова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 728 с.

21. The NIST 17 Mass Spectral Library (NIST17/2017/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST17); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: октябрь 2018 г.).

## REFERENCES

1. Churbanov M.F., Skripachev I.V. [Preparation of high purity selenium]. *Vysokochistye veshchestva* [Highpurity substances], 1988, no. 5, pp. 20-31 (in Russian).

2. Kalinkin I.P., Aleskovskii V.B., Simashkevich A.V. *Epitaksial'nye plenki soedinenii A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>* [Epitaxial films of A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> compounds]. Leningrad, Izdatel'stvo LGU Publ., 1978. 311 p. (in Russian).

3. Savage J.A. Optical properties of chalcogenide glasses // *Non-Cryst. Sol.*, 1982, vol. 42, no 1, pp. 101-115.

4. Gavrishchuk E.M. [Polycrystalline zinc selenide for infrared optics]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2003, vol. 9, no. 9, pp. 1031-1049 (in Russian).

5. Karas' V.R. *Perspektivnye materialy dlia okon CO<sub>2</sub>-lazerov. Obzornaia informatsiia. Serii: monokristally* [Perspective materials for windows CO<sub>2</sub> lasers. Survey information. Series: Monocrystals]. Moscow, NIITEKHIM VNII Monokristallov Publ., 1978. 53 p. (in Russian).

6. Deviatykh G.G., Karpov Iu.A., Osipova L.I. *Vystavka-kollektsiia veshchestv osoboi chistoty* [Collection exhibition of

high purity substances]. Moscow, Nauka Publ., 2003. 236 p. (in Russian).

7. Deviatykh G.G., Churbanov M.F. *Vysokochistye khal'kogeny* [High-purity chalcogens]. N. Novgorod, Izdatel'stvo Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo Publ., 1997. 243 p. (in Russian).

8. Ketkova L.A., Kurilin A.V., Churbanov M.F. [Determination of heterophasic inclusions in glasses that are not transparent in the visible range] *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2008, vol. 44, no. 6, pp. 1-5 (in Russian).

9. Ezheleva A.E., Malygina L.S., Churbanov M.F. [Gas chromatographic determination of dissolved gases and other volatile substances in the chalcogens and chalcogenides]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of analytical chemistry], 1982, vol. 37, no. 8, pp. 1502-1504. (in Russian).

10. Sukhanov M.V., Storozheva T.I., Evdokimov I.I., Pimenov V.G., Sozin A.Iu., Kotertva T.V. [Deep purification of  $^{32}\text{S}$  and  $^{34}\text{S}$  monoisotopic sulfur]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2017, vol. 53, no. 2, pp. 126-131 (in Russian). doi: 10.7868/S0002337X17020142

11. Deviatykh G.G., Churbanov M.F. [Determination of trace impurities in chalcogens]. *Vysokochistye veshchestva* [High-purity substances], 1990, no. 1, pp. 32-43 (in Russian).

12. Sozin A.Iu., Churbanov M.F., Chernova O.Iu., Sorochkina T.G., Skripachev I.V., Snopatin G.E. [Identification of impurities in high-purity sulfur using gas chromatography-mass spectrometry]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2017, vol. 21, no. 3, pp. 225-229 (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2017.21.3.005

13. Churbanov M.F., Snopatin G.E., Sozin A.Iu., Skripachev I.V. [Molecular composition of organic matter in highly pure sulfur]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2017, vol. 53, no. 9, pp. 989-992 (in Russian). doi: 10.7868/S0002337X17090135

14. Deviatykh G.G., Mazavin S.M., Tikhonova E.L., Karakina E.V., Gavrishchuk E.M. *Sposob polucheiiia vysokochistogo dioksida sselena* [The method of obtaining high-purity selenium dioxide]. Patent RF, no. 2270166, 2006 (in Russian).

15. Deviatykh G.G., Mazavin S.M., Gavrishchuk E.M. *Sposob polucheiiia polikristallicheskogo selenida tsinka* [The method of obtaining polycrystalline zinc selenide]. Patent RF, no. 2253705, 2005 (in Russian).

16. Krylov V.A., Chernova O.Iu., Sozin A.Iu. [Chromatographic identification of impurities in isotope-enriched silane]. *Mass-spektrometriia* [Mass spectrometry], 2007, no. 4, pp. 125-130 (in Russian).

17. Bereskin V.G., Korolev A.A., Khotimskii V.S. [Polytrimethylsilylpropyne as an adsorbent in capillary gas chromatography]. *Doklady Akademii nauk* [Reports of the Academy of sciences], 2000, vol. 370, no. 2, pp. 200-204 (in Russian).

18. Iashin I.A., Iashin E.Ia., Iashin A.Ia. *Gazovaia khromatografiia* [Gas chromatography]. Moscow, TransLit Publ., 2009. 528 p. (in Russian).

19. Lebedev A.T. *Mass-spektrometriia v organicheskoi khimii* [Mass spectrometry in organic chemistry]. Moscow, Binom. Laboratoriia znanii Publ., 2003. 493 p. (in Russian).

20. Baranov V.Iu. *Izotopy: svoistva, poluchenie, primenenie* [Isotopes: properties, production, application]. Moscow: FIZMATLIT Publ., 2005. Vol. 2. 600 p. (In Russian).

21. The NIST 17 Mass Spectral Library (NIST17/2017/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST17); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (accessed october 2018).