

УДК 543.27:543.544

## Газохроматографический анализ высокочистых летучих агрессивных веществ

В. А. Крылов

*ВАЛЕНТИН АЛЕКСЕЕВИЧ КРЫЛОВ — доктор химических наук, заведующий кафедрой аналитической химии Химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, заведующий лабораторией аналитической химии высокочистых веществ Института химии высокочистых веществ РАН. Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, аналитическая химия объектов окружающей среды.*

603950 Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49, Институт химии высокочистых веществ РАН,  
E-mail krylov@ihps.nnov.ru

Высокочистые вещества играют важную роль в развитии таких областей науки, как физика полупроводников, микроэлектроника и волоконная оптика. Наиболее широкое применение нашли летучие неорганические гидриды, хлориды и металлоорганические соединения. Содержание примесей в этих веществах не должно превышать  $10^{-7}\%$ (мол.). Определение примесей летучих веществ осуществляется чаще всего методами газовой хроматографии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Газовая хроматография имеет ряд преимуществ перед другими методами. Она позволяет определять примеси постоянных газов, что затруднительно или невозможно масс-спектрометрическим методом и спектроскопией ИК- и УФ-диапазонов. Газовая хроматография также предпочтительнее при определении органических веществ. Метод экспрессен и позволяет обходиться миллиграммовыми навесками, что существенно при анализе веществ в изотопно-чистом состоянии, которые доступны лишь в очень небольших количествах. Между тем газохроматографический анализ летучих агрессивных веществ на уровне концентраций  $10^{-5}$ — $10^{-7}\%$ (мол.) практически не реализован, хотя эта проблема возникла уже давно в связи с развитием технических областей, где используются высокочистые вещества, и отдельные ее вопросы ставились в ранее опубликованных работах [1—8].

В данном сообщении рассмотрены особенности анализа летучих агрессивных веществ, требования к хроматографическим материалам и оборудованию, метрологические аспекты анализа высокочистых летучих веществ и другие вопро-

сы, а также обсуждаются пути решения основных проблем анализа летучих агрессивных веществ.

### Основные требования к хроматографическим материалам в анализе высокочистых агрессивных веществ

Газохроматографический анализ высокочистых веществ — это определение примесей в присутствии основного вещества, сходного с ними по физико-химическим свойствам и превосходящего в  $10^6$ — $10^9$  раз количество примеси. Безусловно, это делает анализ высокочистых веществ весьма сложной задачей. Кроме того, определенные трудности обусловлены самой спецификой хроматографического процесса — разделением определяемых веществ на хроматографической колонке. Поверхность сорбента в колонке может достигать нескольких десятков тысяч квадратных метров. В ходе анализа проба контактирует с массой газа-носителя, в  $10^8$ — $10^{11}$  раз превышающей количество примеси в пробе. Присутствие активных веществ в газе-носителе и сорбенте может приводить к потере определяемых и появлению ложных примесей. Поэтому для получения достоверных результатов анализа агрессивных веществ предъявляются повышенные требования к инертности материала хроматографической аппаратуры, химической стойкости и чистоте сорбента и газа-носителя.

Как показали обширные исследования по выбору химически стойких конструкционных материалов для изготовления хроматографических колонок и систем дозирования летучих гидридов,

хлоридов и металлоорганических соединений, наиболее пригодны кварцевое и боросиликатное стекла [5, 9, 10].

### Неподвижные жидкие фазы

Близость физико-химических свойств основного компонента и определяемых примесей вынуждает использовать неподвижные жидкие фазы, обладающие высокой селективностью. К сожалению, повышение селективности неподвижных жидких фаз за счет введения в их структуру соответствующих функциональных групп приводит к заметному снижению химической стойкости фаз. По этой причине выбор неподвижных фаз для анализа агрессивных веществ крайне ограничен [10—12]. Неподвижные фазы даже на основе фторполимеров способны реагировать с анализируемым веществом и искажать результаты анализа [11, 13]. Наибольшие успехи в анализе хлоридов и металлоорганических соединений достигнуты с применением неподвижных жидких фаз на основе предельных углеводородов и полидиметилсилоксанов. Хроматографический анализ гидридов проводится, как правило, в адсорбционном варианте. Для их разделения используются неспецифические сорбенты типа порапак Q и карбопак ВНТ [11, 14, 15], примеси постоянных газов разделяются на молекулярных ситах.

### Сорбенты и твердые носители

Наличие следов примесей в сорбентах и на поверхности твердых носителей может приводить к систематическим погрешностям анализа. В настоящее время наибольшее применение нашли сорбенты на основе углерода и очищенного кремнезема. Однако даже эти сорбенты содержат примеси. Концентрация примесей металлов в диатомитовых носителях может достигать нескольких процентов [16]. Взаимодействие металлов с определяемыми примесями, например хлоридов, приводит к потере последних. Применение обработанных кислотой диатомитовых носителей позволяет в значительной степени устранить потери определяемых примесей в анализируемом веществе и достигнуть предела обнаружения на уровне  $10^{-6}$  % (мол.).

Кроме примесей металлов, сорбенты и твердые носители на основе кремнезема содержат гидроксильные группы. Поверхностная концентрация их составляет  $2-3 \text{ нм}^{-2}$ . Для дезактивации поверхности применяется силанизация сорбента или носителя (обработка хлорсиланами или силазанами). Примеси кислорода на поверхности углеродных сорбентов устраняются методом высокотемпературного восстановления водородом [17]. Анализу обычно предшествует кондиционирование хроматографической колонки веществами, определение которых связано с наибольшими трудностями. Так, в случае анали-

за хлоридов для устранения влияния гидроксильных групп колонки кондиционируются введением больших доз тетраоксида кремния [16]. При анализе гидридов предложено тренировку колонок осуществлять введением воды, фосфина, сероводорода [14, 17, 18].

### Газ-носитель

При подготовке газа-носителя следует иметь в виду, что введение в него веществ, нейтрализующих активные поверхностные центры, может приводить к нежелательным последствиям. Эти вещества могут вытесняться другими, еще более активно взаимодействующими соединениями. Это же происходит при повышении температуры колонки, например, в анализе с программированием температуры. Вследствие таких воздействий возникают пики ложных примесей. Так, авторы [19] при анализе аммиака наблюдали появление ложного пика воды, ранее накопленной аналитической колонкой из газа-носителя. Эти факторы являются одной из причин трудностей контроля воды в гидридах.

Наиболее нежелательные примеси в газе-носителе — влага и кислород — могут влиять на предел обнаружения и правильность определения примесных неорганических веществ. Вода и кислород химически взаимодействуют с примесями многих летучих неорганических хлоридов, гидридов и металлоорганических соединений, превращая их в нелетучие формы, что приводит к потере этих примесей. Так, показано, что при определении наногаммовых количеств трихлорида фосфора необходимо удалять кислород из газа-носителя до остаточной концентрации менее  $1 \cdot 10^{-6}$  % (мол.) [12].

На рис. 1 представлены результаты определения микропримеси тетраоксида кремния при

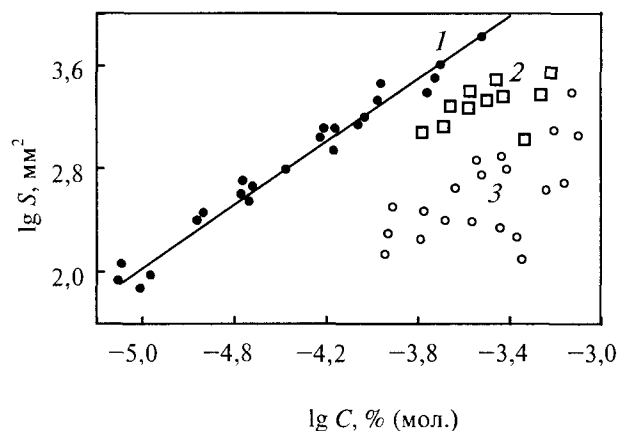


Рис. 1. Зависимость площади пика силана  $\text{SiCl}_4$  от концентрации воды в газе-носителе:

1 — менее  $1 \cdot 10^{-5}$  % (мол.) (колонку предварительно обрабатывали 3 мл  $\text{SiCl}_4$ ); 2 —  $(1-5) \cdot 10^{-4}$  %; 3 —  $2 \cdot 10^{-3}$  %

разной влажности газа-носителя (аргон) [16]. Из рисунка видно, что линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации примеси получена лишь при влажности аргона менее  $1 \cdot 10^{-5}\%$  (мол.).

Сильное влияние кислорода и влаги на результаты анализа проявляется в случае дозирования пробы микрошприцем. Надежное введение проб агрессивных веществ в хроматографическую колонку обеспечивается вакуумной системой дозирования с использованием бесшмазочных кранов со специальными вакуумными шлюзами [20]. Стеклообразные ампулы с образцами перед анализом припаиваются непосредственно к вакуумной системе ввода. Применение подобной системы позволяет определять примеси окисляющихся и гидролизующихся веществ на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-7}\%$  (мол.) [11].

### Методы газовой хроматографии в анализе высокочистых веществ

Перспективный путь развития анализа высокочистых агрессивных веществ связан с газовой хроматографией на основе высокоэффективных капиллярных колонок. Отметим основные достоинства капиллярной газовой хроматографии для анализа рассматриваемых веществ. Необходимое разрешение может быть достигнуто благодаря большей эффективности капиллярных колонок. Меньшая суммарная внутренняя поверхность капиллярных колонок, более высокая чистота материала капиллярных колонок ( $\text{SiO}_2$ ) и его химическая стойкость благоприятствуют высокочувствительному анализу агрессивных веществ. Могут предъявляться менее жесткие требования к чистоте газа-носителя ввиду незначительности объема хроматографической зоны и меньшего времени нахождения вещества в колонке. Меньшая емкость капиллярных колонок позволяет проводить анализ при пониженных температурах, что снижает вероятность химических превращений с участием разделяемых веществ. Отсутствие пористого зернистого наполнителя колонок резко уменьшает размывание тыла хроматографической полосы вещества-основы и позволяет заметно снизить предел обнаружения тяжелых примесей. Возможность реализации большего числа эффективных тарелок в единицу времени обеспечивает высокую экспрессность разделения. Создается более воспроизводимый режим разделения из-за меньшей тепловой инерции капиллярных колонок.

Возможность снижения предела обнаружения при замене насадочных колонок на капиллярные во многом зависит от типа применяемого детектора. Для колонок двух типов соотношение высот пиков от одного и того же количества при-

меси при использовании потокового детектора имеет вид [21]:

$$\frac{h_k}{h_n} = \frac{t_{r,n}}{t_{r,k}} \sqrt{\frac{N_k}{N_n}} \quad (1)$$

а в случае концентрационного детектора выполняется соотношение

$$\frac{h_k}{h_n} = \frac{t_{r,n} V_n}{t_{r,k} V_k} \sqrt{\frac{N_k}{N_n}} \quad (2)$$

где  $h$  — высота пика;  $t_r$  — время удерживания;  $N$  — эффективность колонки;  $V$  — расход газа-носителя; индексы «к» и «н» относятся к капиллярной и насадочной колонкам, соответственно.

Эффективность капиллярных колонок в 30–100 раз выше, чем насадочных, а времена удерживания в 5–10 раз меньше. Отсюда следует, что при сочетании капиллярной колонки с потоковым детектором возможно снижение абсолютного предела обнаружения на 1–1,5 порядка в сравнении с системой насадочная колонка—детектор, а с применением концентрационного детектора — более двух порядков.

Относительный (концентрационный) предел обнаружения зависит от объема вводимой пробы, и при хроматографировании на капиллярной колонке из-за малого объема пробы (а он в 100–1000 раз меньше, чем для насадочной колонки) концентрационный предел обнаружения может быть недостаточен для решения поставленной аналитической задачи. Малый объем пробы, вводимой в капиллярные колонки, связан с малым количеством неподвижной жидкой фазы, приходящейся на единицу длины колонки. Аналитические возможности улучшаются при толщине пленки неподвижной жидкой фазы порядка микрометров. Кроме того, при определении примесей, элюирующихся после вещества-основы, само анализируемое вещество может выполнять роль неподвижной жидкой фазы. При температуре на 15–20 К ниже температуры кипения вещества-основы реализуется вогнутая изотерма распределения концентраций и формируется полоса основы с резким тылом. Возникает так называемая фаза переменной емкости. Фронт полосы примеси, испытывая влияние этой фазы, замедляет свое движение, тыльная часть полосы примеси подтягивается к фронту, что приводит к ее сужению. Это явление, называемое «эффектом растворителя» [22], было успешно использовано для определения микропримесей. «Эффект растворителя» позволяет значительно увеличивать величину вводимой пробы, не ухудшая эффективности колонки. Пример использования этого

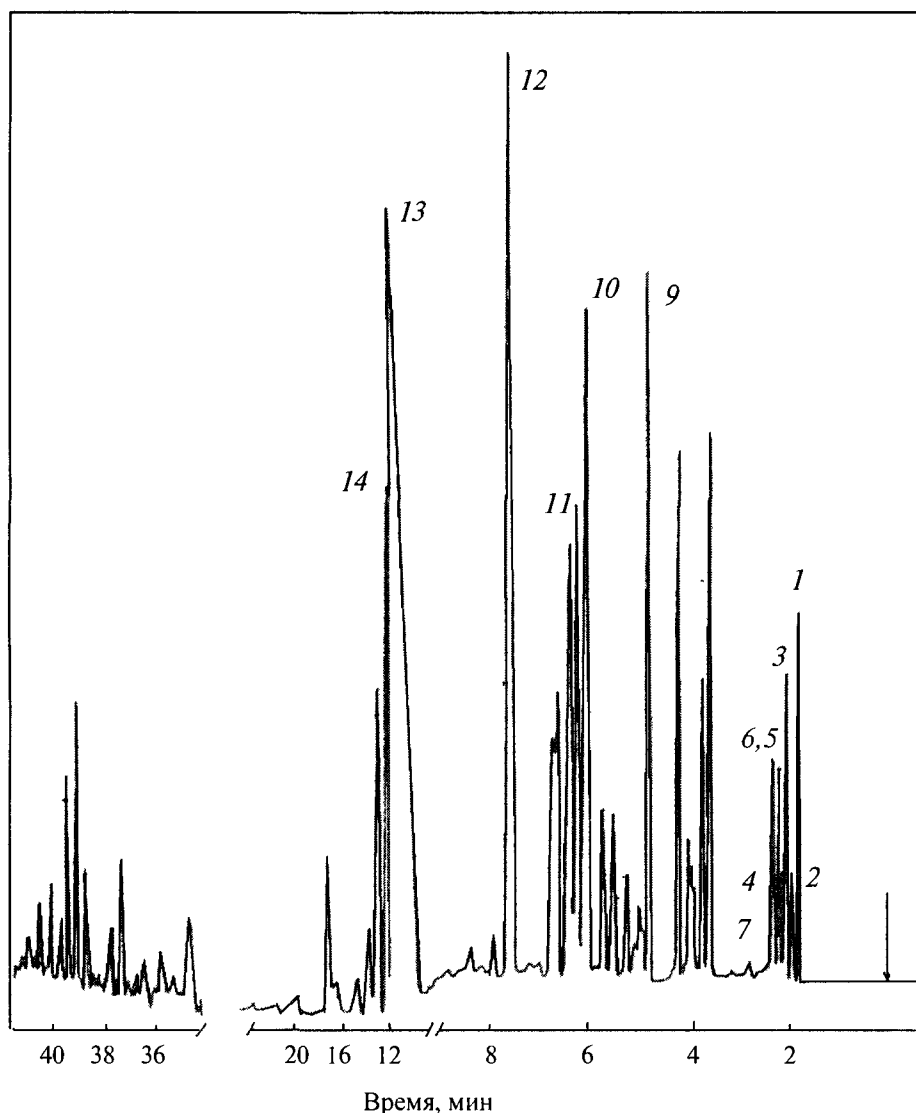


Рис. 2. Хроматограмма образца диэтилтеллура.

Кварцевая капиллярная колонка 30м×0,35мм, неподвижная жидкая фаза SE-54 (внутренний диаметр 0,5 мкм). Изотермический режим при 50 °С в течение 30 мин, далее программированное повышение температуры до 100 °С со скоростью 5 °С/мин; пламенно-ионизационный детектор, расход газа-носителя 1,2 мл/мин, проба — 0,2мг.

1 —  $C_2H_6$ ; 2 —  $n-C_4H_{10}$ ; 3 —  $C_2H_5OH$ ; 4 —  $(CH_3)_2CO$ ; 5 —  $(C_2H_5)_2O$ ; 6 —  $C_2H_5Br$ ; 7 —  $n-C_6H_{14}$ ; 8 —  $C_6H_6$ ; 9 —  $n-C_7H_{16}$ ; 10 —  $(C_2H_5)_2Se$ ; 11 —  $C_6H_5CH_3$ ; 12 —  $n-C_8H_{18}$ ; 13 —  $(C_2H_5)_2Te$ ; 14 —  $As(C_2H_5)_3$ ; 15 —  $n-C_9H_{20}$

эффекта для анализа диэтилтеллура высокой чистоты представлен на рис. 2.

«Эффект растворителя» в гораздо меньшей степени проявляется при определении тяжелых компонентов на насадочных колонках, что связано с остаточной пористостью твердого носителя, приводящей к формированию застойных зон вещества-основы и к образованию размытого тыла ее полосы.

Влияние основного компонента на разделение примесей устраняется при использовании варианта реакционной газовой хроматографии. При-

менение предварительных колонок, заполненных реагентом, селективно взаимодействующим с основным компонентом, позволяет удалять его из анализируемой смеси. При анализе гидридов в качестве поглотителя используются гидроксид калия, молекулярные сита, нитрат серебра, сульфат висмута [10, 14]. Хлориды связывают карбонатом натрия, гидроксидом и гидрофторидом калия и различными органическими комплексообразователями [23—26]. Хлориды и металлоорганические соединения иногда подвергают предварительному разложению водой, а определяе-

мые примеси экстрагируют органическим растворителем [7, 11, 27].

Метод реакционной газовой хроматографии может быть использован для перевода примесей в формы, определяемые с более высокой чувствительностью. Так, вода, углерод- и водородсодержащие вещества в условиях высоковольтного искрового разряда превращаются в метан и ацетилен. Это позволяет с помощью пламенно-ионизационного детектора определять примеси указанных веществ в летучих неорганических гидридах на уровне  $10^{-5}\%$  (масс.) [28]. Широкое распространение в практике реакционной газовой хроматографии получил метод перевода воды в ацетилен при взаимодействии ее с карбидом кальция. Использование такого приема позволяет успешно разделять аммиак и воду и определять содержание воды вплоть до  $2 \cdot 10^{-5}\%$  (мол.) [29]. Для удаления основного вещества используются также физико-химические методы. Так, методом криогенной конденсации гидридов можно удалять их на стадии дозирования. При этом пределы обнаружения постоянных газов в силане, германе, аммиаке, арсине, фосфине и сероводороде снижаются до  $3 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-6}\%$  (мол.) [30].

#### Детекторы

Возможности газохроматографического анализа высокочистых веществ во многом определяются чувствительностью и селективностью применяемых детекторов. Наиболее низкие пределы обнаружения характерны для электронно-захватного, фотоионизационного и масс-спектрометрического детекторов. Особенно высоки возможности масс-спектрометрического детектора. Только его применение позволило определять примеси арсина и дисилоксана в силане на уровне  $10^{-7}\%$  (мол.). Повышение чувствительности электронно-захватного детектора достигнуто введением в газ-носитель сенсibiliзирующей добавки [31].

#### Идентификация примесей и количественная интерпретация хроматограмм

Необходимый этап газохроматографического анализа высокочистых веществ — определение природы примесей. Число примесей, содержащихся в высокочистых летучих веществах, увеличивается при переходе от гидридов к металлоорганическим соединениям. Соответственно возрастают трудности идентификации примесей при переходе от гидридов к металлоорганическим соединениям. Качественный анализ облегчается, если применяется несколько селективных детекторов, таких, как термоионный, пламенно-ионизационный, электронно-захватный, атомно-абсорбционный [10—12]. Из рис. 3 видно, что применение такого приема улучшает иденти-

фикацию примесей в трихлорсилане [32]. При использовании неполярных жидких фаз число «подозреваемых» веществ может быть уменьшено, если провести оценку температуры кипения примесного вещества с помощью полулогарифмической зависимости удерживаемого объема от температуры кипения вещества. Правильность результатов идентификации проверяется анализом на колонках с неподвижными фазами различной полярности.

Универсальный метод идентификации — хромато-масс-спектрометрия. Идентификация примесей, масс-спектры которых имеются в справочной литературе, не представляет сложной проблемы. Постоянный контроль фонового масс-спектра позволяет легко выделить спектральные линии примеси и однозначно их идентифицировать. Идентификацию веществ, масс-спектры которых отсутствуют в литературе, осуществляют по осколочным ионам, образующимся в результате диссоциативной ионизации примесей анализируемых веществ.

Применение хромато-масс-спектрометрического метода позволило идентифицировать около 50 примесей органической и неорганической природы в тетрахлоридах кремния и германия [33, 34]. Хромато-масс-спектрометрический анализ силана и некоторых металлоорганических соединений описан в [26, 35—37].

Для количественной интерпретации хроматограмм высокочистых веществ наиболее подходящим является метод абсолютной градуировки. В отличие от метода внутреннего стандарта он не требует введения стандартных веществ в анализируемую пробу, что позволяет избежать дополнительного ее загрязнения. Линейность градуи-

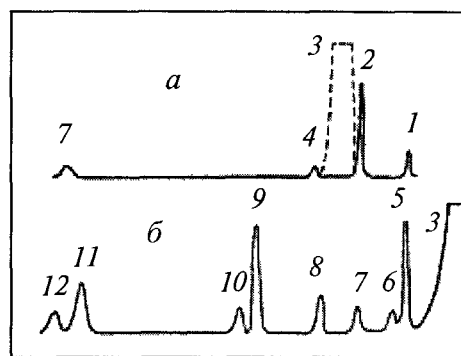


Рис. 3. Хроматограммы высокочистого трихлорсилана  $\text{SiHCl}_3$ , зарегистрированные с помощью пламенно-ионизационного (а) и электронно-захватного (б) детекторов:

1 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ; 2 —  $\text{CH}_2\text{ClSiH}_2\text{CH}_3$ ; 3 —  $\text{SiHCl}_3$ ;  
4 —  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ; 5 —  $\text{SiCl}_4$ ; 6, 10, 12 — не идентифицированы; 7 —  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ; 8 —  $\text{CCl}_4$ ;  
9 —  $\text{H}_2\text{ClSi-O-SiCl}_3$ ; 11 —  $\text{HCl}_2\text{Si-O-SiCl}_3$

ровочного графика в области малых концентраций часто нарушается даже для таких относительно стабильных веществ, как хлорпроизводные углеводородов. По этим причинам различие в результатах анализа, получаемых в разных лабораториях в области концентраций ниже  $10^{-4}\%$  (мол), может достигать порядка величины и более. Искусственные смеси для построения градуировочного графика при анализе высококислых веществ готовятся весовым или объемно-манометрическим методом, иногда используются методы экспоненциального разбавления и диффузии [38]. Методология приготовления образцов с примесями летучих веществ, используемых для градуировки, рассмотрена в [39].

### Метрологические аспекты анализа высококислых летучих веществ

Анализ летучих веществ осложняет то обстоятельство, что в условиях хранения и пробоотбора они представляют собой двухфазные системы, состоящие из пара и жидкости. В связи с этим не безразлично, из какой фазы отбирать пробу для анализа. Наиболее удобен отбор из паровой фазы, однако систематическая погрешность определения в случае больших значений коэффициента распределения может достигать сотни процентов. Погрешность анализа уменьшается, если проба отбирается из жидкости. Влияние распределения примесей в двухфазной системе на результаты анализа рассмотрено в [40], там же показано, что даже при отборе из жидкости при умеренных значениях коэффициента распределения примесей систематическая погрешность может достигать 20%. Для устранения этой погрешности необходим перевод образца в однофазную систему или учет соотношения масс примеси, распределенной между равновесными фазами.

Таким образом, существует много причин, приводящих к статистически значимому различию определенного и действительного содержания примеси. Поэтому контроль правильности анализа высококислых агрессивных веществ имеет особо важное значение.

Для оценки правильности анализа обычно используются методы добавок и варьирования навески образца. Разработан метод, позволяющий установить принадлежность обнаруженных примесей к анализируемому образцу или продуктам химических реакций, происходящих в ходе анализа [11]. Метод основан на сравнении экспериментальных данных по равновесию жидкость—пар с табличными значениями. Статистическая незначимость различия табличного значения коэффициента распределения и экспериментальной величины подтверждает правильность определения примеси. Такой подход позволил, например, установить образование некоторых

органических веществ на уровне  $10^{-2}\%$  (мол) при анализе диэтилтеллура [41].

Неисключенная систематическая погрешность анализа может быть оценена по уравнению, связывающему измеряемую концентрацию с другими параметрами (аналитические сигналы от исследуемого образца и стандарта, размер пробы и др.). Общая неопределенность анализа устанавливается сложением неисключенной систематической и случайной погрешностей [42, 43]. Оценка общей неопределенности газохроматографического анализа, например высококислых хлоридов, показала, что в области концентраций, превышающих предел обнаружения на порядок, ее значение составляет 14—25%. В случае больших концентраций неопределенность снижается до 3—12% [11].

Внешний контроль является наиболее надежным методом установления правильности определения. Удобно использование стандартных образцов состава К. К сожалению, в настоящее время сертифицированные стандартные образцы с низким содержанием примесей производятся только для анализа постоянных газов. Кроме того, маловероятно, что промышленно производимые стандартные образцы смогут удовлетворить потребности самых передовых методик анализа.

В последние 15 лет для контроля правильности методик анализа стал применяться межлабораторный эксперимент. В качестве примера приведем результаты анализа образцов германа, силана, диэтилцинка и тетраоксида германия, полученные разными методами или в разных лабораториях [11, 44—46]. Межлабораторный эксперимент по определению хлороорганических веществ в тетраоксида германия продолжался около пяти лет. Первоначальное расхождение результатов межлабораторного анализа составляло 1—1,5 порядка величины. После установления некоторых источников систематических погрешностей расхождение результатов удалось снизить до 30—80%. Основной причиной расхождения являлась неадекватность образцов сравнения. К сожалению, метод сопоставительного анализа еще редко используется для контроля правильности анализа высококислых веществ.

### Некоторые проблемы и перспективы газохроматографического анализа высококислых веществ

В табл. 1—3 приведены достигнутые в настоящее время пределы обнаружения примесей в гидридах В, Si, Ge, Sn, N, P, As, S, Se, Te, хлоридах В, С, Si, Ge, Sn, P, As и органических соединениях Zn, Cd, Al, Ga, In, Sn, Te. Из таблиц видно, что газохроматографический анализ агрессивных высококислых веществ дает весьма хорошие результаты — значения предела обнаружения

Таблица 1

Значения предела обнаружения  $C_{\text{мин}}$  примесей в высокочистых летучих гидридах [14, 18, 30, 28, 29, 31, 35, 37, 47]

Примесь	$C_{\text{мин}} 10^6$ , % (мол.)	Примесь	$C_{\text{мин}} 10^6$ , % (мол.)
$\Sigma\text{H}$	10	COS	30
$\Sigma\text{C}$	2-10	$\text{N}_2$	10
$\text{C}_2\text{H}_6$	2, 0,2	Ar	6
$\text{C}_2\text{H}_4$	4	$\text{H}_2$	30, 1
$\text{C}_3\text{H}_8$	0,3	$\text{AsH}_3$	0,5, 4
$\text{C}_2\text{H}_6$	3	$\text{PH}_3$	0,5, 0,03
$\text{C}_6\text{H}_6$	0,3	$\text{H}_2\text{S}$	0,5, 1
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	20	$\text{GeH}_4$	500
$\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$	6	$\text{SiH}_4$	500
$\text{CH}_3\text{SiH}_3$	2	$\text{H}_2\text{O}$	20
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	8	$\text{CO}_2$	0,4
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiH}$	20	CO	2
$\text{CS}_2$	0,3		

примесей достигают  $10^{-4}$ — $10^{-8}$ % (мол.) Вместе с тем некоторые проблемы высокочувствительного анализа остаются нерешенными Так, наиболее трудным является определение примеси воды в высокочистых гидридах Отмечается также сложность воспроизведения опубликованных методик ее контроля Предварительный перевод воды в более инертные формы — ацетилен и метан [27—29, 47] снимает проблему остаточной активности колонки, однако вопросы пробоотбора и пробоподготовки остаются открытыми По этим причинам газохроматографический метод определения воды стал вытесняться более надежными спектральными методами ИК-спектроскопией с применением перестраиваемых диодных лазеров и субмиллиметровой газовой спектроскопией [48] Требуется снижение пределов обнаружения примесей гидридов Si, Ge

Развитие газохроматографического анализа металлоорганических соединений несколько отстает от достижений в области анализа гидридов и хлоридов Причиной является неустойчивость этого класса веществ, приводящая к потере определяемых и образованию большого числа ложных примесей как при хранении металлоорганических соединений, так и в ходе их анализа Наибольшие сложности отмечаются при анализе органических соединений элементов IIIA группы [36] Провести границу между первичными примесями и продуктом разложения, образующимся при

Таблица 2

Значения предела обнаружения  $C_{\text{мин}}$  примесей в высокочистых летучих хлоридах [11, 12, 16, 23, 24, 34]

Примесь	$C_{\text{мин}} 10^6$ , % (мол.)	Примесь	$C_{\text{мин}} 10^6$ , % (мол.)
$\text{O}_2$	0,08	$\text{C}_6\text{H}_6$	1
$\text{N}_2$	0,1	$\text{SiHCl}_3$	6,0,8
Ar	0,2	$\text{SiCl}_4$	1
$1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	10	$\text{COCl}_2$	0,1
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	20	$\text{SiFCl}_3$	10
$\text{CHCl}_3$	3	$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	7	$\text{HCl}_2\text{Si-O-SiCl}_3$	10
$\text{C}_2\text{HCl}_3$	2	$\text{H}_2\text{ClSi-O-SiCl}_3$	80
$\text{CCl}_4$	0,2	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	20, 0,4
$1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	0,4	$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	40
$1,1,2,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	10	$\text{PCl}_3$	3, 0,01
$\text{CH}_3\text{Cl}$	10	$\text{POCl}_3$	3, 0,01
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	5	$\text{PSCl}_3$	4
$\text{C}_2\text{Cl}_4$	0,7		

Таблица 3

Значения предела обнаружения  $C_{\text{мин}}$  примесей в высокочистых летучих металлоорганических соединениях [7, 11, 12, 27, 36, 41]

Примесь	$C_{\text{мин}} 10^5$ , % (мол.)	Примесь	$C_{\text{мин}} 10^5$ , % (мол.)
$\text{CH}_4$	1000	$(\text{CH}_3)_2\text{Te}$	9
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	1000, 3	$(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$	6
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	0,7	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	1
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	5
$\text{CH}_3\text{I}$	0,2	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}$	10
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	10	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$	5
$\text{CH}_2\text{Br}_2$	0,5	$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	4
$\text{C}_6\text{H}_6$	1, 0,6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$	40

анализе, часто крайне затруднительно остро стоит вопрос разработки химически стойких неподвижных фаз для этого класса химических соединений

Проведенные в последние годы исследования по совершенствованию газохроматографического

анализа высокочистых веществ позволили установить основные причины, сдерживающие развитие этого метода, и достигнуть для большинства примесей пределов обнаружения, приближающихся к потенциально возможным, определяемым чувствительностью детекторов

Дальнейшее развитие хроматографического анализа высокочистых веществ может быть достигнуто при создании новых и совершенствовании существующих детекторов. Так, проводимые в настоящее время исследования селективности пламенно-ионизационного детектора показывают возможность использования его для высокочувствительного определения неорганических силианов. Изменением энергии электронов и введением добавок некоторых веществ в газ-носитель можно повысить чувствительность электронно-захватного детектора на 2—3 порядка. Масс-спектрометрический детектор пока еще крайне редко применяется для анализа высокочистых веществ. Объективной причиной здесь является сложность введения химически нестойких веществ в хромато-масс-спектрометрическую систему. Перспективным представляется использование селективных спектроскопических детекторов с лазером в качестве источника излучения.

Для повышения эффективности газохроматографического анализа нужны новые химически стабильные неподвижные жидкие фазы и сорбенты высокой чистоты и селективности. Требуется также разработка систем дозирования из коррозионно устойчивых материалов, обеспечивающих исключение загрязняющего действия окружающей среды на результаты анализа и эффективное введение в колонки проб анализируемых агрессивных веществ. Проведенные исследования показали, что принципиальных ограничений применения капиллярных колонок для анализа высокочистых агрессивных объектов нет, поэтому капиллярную хроматографию следует шире использовать для создания экспрессных методик анализа с низким пределом обнаружения. Потенциальные возможности капиллярных колонок для анализа гидридов убедительно продемонстрированы в [49].

Важным направлением в развитии газохроматографического анализа высокочистых веществ является создание эффективных методов концентрирования примесей, органично сочетающихся с газохроматографическим процессом. В этом отношении положительных результатов можно ожидать от кристаллизационного, мембранного, препаративного хроматографического методов. Молекулярные примеси галоген-, азот- и серосодержащих веществ могут быть переведены в ионогенную форму, поэтому метод газовой хроматографии может быть дополнен ионной хроматографией [50].

Таким образом, возможности газохроматографического метода далеко не исчерпаны. Он по-прежнему занимает лидирующее положение в аналитической химии высокочистых летучих веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Guiochon G, Pommier C Gas Chromatography in Inorganics and Organometallics, Ann Arbor An Arbor Science Publ, 1973 355 p
- 2 Schwedt G Chromatographic Methods in Inorganic analysis Heidelberg Huthig, 1981, 256 p
- 3 Inorganic chromatographic analysis Ed C J MacDonald, N Y Wiley, 1985, 400 p
- 4 Uden P C J Chromatogr, 1984, v 313, p 3—15
- 5 Иванова И Т, Франгулян Л А Газохроматографический анализ нестабильных и реакционноспособных соединений М Химия, 1979, 232 с
- 6 Taylor P A J Cryst Growth, 1988, v 89, 1, p 28—38
- 7 Салганский Ю М, Мусеев А Н Высокочистые вещества, 1987, 6, с 5—16
- 8 Новоторова Л Г, Новоторов Ю Н Там же, 1989, № 5, с 15—25
- 9 Sie S T, Bleumer J P, Rynders G W A Separat Sci, 1966, v 1, p 41—52
- 10 Девятых Г Г, Крылов В А Высокочистые вещества, 1987, № 3, с 35—48
- 11 Krylov V A Modern aspects of analytical chemistry Eds H-M Kuss, U Telgheder Aachen Mainz, 1997, p 255—285
- 12 Krylov V A GIT Labor Journal, 1998, v 2, № 2, p 104—107
- 13 Foltz R L, Neher M V, Hinnenkamp E R Anal Chem, 1967, v 39, p 1338—1341
- 14 Ежелева А Е, Малыгина Л С, Снопатин Г Е Успехи газовой хроматографии, 1982, вып 6, с 284—295
- 15 Bogaert R J, Rocheleau R E, Baron B N Chromatographia, 1986, v 24, № 3, p 109—113
- 16 Крылов В А, Салганский Ю М, Соколова Г В Ж аналит химии, 1984, т 39, № 4, с 671—677
- 17 Bruner F, Bertoni G, Ciccioli P J Chromatogr, 1976, v 120, p 307—311
- 18 Девятых Г Г, Ежелева А Е, Крылов В А и др Ж аналит химии, 1985, т 40, № 12, с 2161—2164
- 19 A'Campo C P M G, Lemkowitz S M, Verbrugge P e a J Chromatogr, 1981, v 203, p 271—275
- 20 Крылов В А, Красотский С Г, Яньков С В Высокочистые вещества, 1994, № 4, с 157—161
- 21 Yang F J, Gram S P Recent Advances in Capillary Gas Chromatography Heidelberg Huthig, 1981, p 57
- 22 Grob K, Grob Y J Chromatogr Sci, 1969, v 7, № 8, p 584—590
- 23 Rath U J, Schmidt D, Wimmer J Fresenius Z Anal Chem, 1979, Bd 295, S 266—270
- 24 Rath H J, Wimmer I Fresenius Z Ibid, 1980, Bd 303, S 14—17
- 25 Li Y, Yang Y, Zhang Y, Wang L Fenxi Huaxue, 1984, v 12, № 8, p 763—767



- 26 Николаева Л Г, Крылов В А, Борисова З К и др Ж анализ химии, 1982, т 37, № 12, с 2178—2181
- 27 Гришнова Н Д, Моисеев А Н, Салганский Ю М, Сорочкина Т Г Там же, 1986, т 41, № 2, с 328—325
- 28 Резчиков В Г, Кузнецова Т С, Зорин А Д Там же, 1977, т 32, № 1, с 60—64
- 29 Zhongming Li, Zhoole Wu Fenxi huaxue, 1983, № 12, p 885—889
- 30 Крылов В А, Красотский С Г, Малышев В М, Салганский Ю М Ж анализ химии, 2001, т 56, № 11, с 1137—1443
- 31 Ежелева А Е, Батурина Н М, Крылов В А, Чернятин А К Высокоочищенные вещества, 1989, № 4, с 231—235
- 32 Крылов В А, Макаров В Е, Салганский Ю М, Соколова Г В Ж анализ химии, 1984, т 39, Вып 5, с 890—893
- 33 Главин Г Г, Степанов А И, Казанский Л Н, Нисельсон Л А Докл АН СССР, 1982, т 263, № 5, с 1151—1155
- 34 Степанов А И Дис канд хим наук М ГИРЕДМЕТ, 1983, 134 с
- 35 Morisaka I, Kato T, Ino Y, Schaefer K Int J Mass Spectrom Ion Phys, 1983, v 48, p 19—23
- 36 Vaugh P J, Casson A, Jones M W, Jones A C Chemtronics, 1987, v 2, p 93—98
- 37 de Saint Etienne C, Mettes J Analyst, 1989, v 114, № 12, p 1649—1653
- 38 Namiesnik J J Chromatogr, 1984, v 300, p 78
- 39 Крылов В А, Степанов А Н, Малышев К К Высокоочищенные вещества, 1990, № 4, с 135—140
- 40 Николаев А Е, Крылов В А Ж анализ химии, 1981, т 36, № 11, с 2120—2123
- 41 Крылов В А, Красотский С Г, Саркисов А В, Чернова О Ю Высокоочищенные вещества, 1993, № 1, с 133—137
- 42 Guide to the expression of uncertainty in measurement, ISO, Geneva, Switzerland 1993, ISBN 92-67-10188-9
- 43 Прямые измерения с многократными наблюдениями Методы обработки результатов измерений Основные положения ГОСТ 8 207-76 М изд Стандартов, 1976, 10 с
- 44 Андреев Б А, Ежелева А Е, Казаков В П и др Ж анализ химии, 1986, т 41, № 9, с 1622—1625
- 45 Крылов В А, Красотский С Г, Соколова Г В и др Высокоочищенные вещества, 1989, № 6, с 95—101
- 46 Гордеев А М, Гришнова Н Д, Моисеев А Н и др Там же, 1990, № 3, с 167
- 47 Ding Tianhui, Liu Baogi, Zhang Hongyi et al Analyst, 1992, v 117, № 10, p 1577—1579
- 48 Крылов В А Ж анализ химии, 2002, т 57, № 8, с 790—802
- 49 Крылов В А, Березкин В Г, Чернова О Ю и др Там же, 2003, т 58, № 4, с 391—396
- 50 Крылов В А, Тихонова Е А, Чернова О Ю и др Там же, 2001, т 56, № 10, с 1057—1061