

УДК 546.19:543.544.3

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В АРСИНЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2021 г. А. Ю. Созин<sup>а, \*</sup>, Т. Г. Сорочкина<sup>а</sup>, О. Ю. Чернова<sup>а</sup>, А. П. Котков<sup>б</sup>, Н. Д. Гришнова<sup>б</sup>, Д. М. Полежаев<sup>б</sup>, Г. В. Пушкарев<sup>б</sup>, С. В. Ермолаев<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук  
ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

<sup>б</sup>АО НПП “Салют”  
ул. Ларина, 7, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: Sozin@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.

После доработки 19.04.2020 г.

Принята к публикации 23.10.2020 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии исследован примесный состав арсина. Определены примеси постоянных газов, диоксида углерода, гидридов, предельных, непредельных, ароматических углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>, галогенсодержащих углеводородов, соединений серы, алкилпроизводных арсина и диарсина. Содержание примесей в высокочистом арсине находится на уровне 10<sup>-6</sup>–10<sup>-5</sup> об. %. В арсине после синтеза и во фракциях, выделенных в процессе его ректификационной очистки, концентрации примесей достаточно высоки и лежат в интервале 10<sup>-6</sup>–0.1 об. %. Пределы обнаружения примесей составили 2 × 10<sup>-7</sup>–2 × 10<sup>-4</sup> об. %.

**Ключевые слова:** арсин, хромато-масс-спектрометрия, примеси, предел обнаружения, правильность.

**DOI:** 10.31857/S0044450221030130

Высокочистый арсин находит широкое применение для получения полупроводниковых материалов (арсенидов галлия, индия, алюминия), применяющихся в микроэлектронике, лазерной технике, оптоэлектронике гелиоэнергетике, для производства мощных сверхвысокочастотных приборов [1–3], халькогенидных стекол для волоконной оптики [4].

Физико-химические свойства полупроводниковых и оптических материалов существенно зависят от чистоты исходных веществ. Согласно современным требованиям, уровень чистоты арсина, применяемого в микроэлектронике, должен составлять не ниже 99.99994% (ТУ 2114-001-07611801-2010), а содержание в нем примесей, в первую очередь электрически активных, – не выше 10<sup>-6</sup>–10<sup>-5</sup> об. %. Работ, посвященных исследованию примесного состава арсина, в литературе немного. В значительной степени это связано с его высокой токсичностью и в связи с этим предпочтительным анализом получаемых из арсина конечных менее токсичных материалов. Наибольшими аналитическими возможностями определения примесей в арсине обладают методы масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, газовой хроматографии и хромато-масс-спектромет-

рии [5]. В работах [6, 7] методом масс-спектрометрии в арсине определили примеси толуола, фреонов, ксилола, фосфина с пределом обнаружения 1 × 10<sup>-5</sup> об. %. Описано [8, 9] ИК-спектроскопическое исследование содержания воды в арсине с пределом обнаружения 7 × 10<sup>-5</sup> об. %. Основными методами анализа арсина, позволяющими определять широкий круг молекулярных примесей с низкими пределами обнаружения, являются газовая хроматография и хромато-масс-спектрометрия [5]. С использованием метода газовой хроматографии определены постоянные газы и диоксид углерода с пределами обнаружения 2 × 10<sup>-6</sup>–1 × 10<sup>-5</sup> об. % [10, 11], летучие неорганические гидриды элементов 3–6 групп периодической системы с пределами обнаружения 2 × 10<sup>-7</sup>–1 × 10<sup>-4</sup> об. % [12–14], углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> с пределами обнаружения 2 × 10<sup>-6</sup>–1 × 10<sup>-56</sup> об. % [13–15]. Во всех работах по газохроматографическому анализу арсина примеси определяли с использованием насадочных колонок и различных селективных детекторов, позволяющих регистрировать с высокой чувствительностью только ограниченный набор примесей. Во многих случаях низкие пределы обнаружения достигнуты за счет концентрирования и использования проб боль-

шого объема, что не всегда приемлемо в случае анализа высокочистых веществ.

Метод хромато-масс-спектрометрии использовали в основном для идентификации примесей. В работах [16, 17] в арсине установлены постоянные газы, некоторые углеводороды  $C_4-C_6$ , ди-хлорметан, хлороформ, 1,2-дихлорэтан, гидриды. Пределы их обнаружения составили  $2 \times 10^{-7}-2 \times 10^{-5}$  об. %. В работе [18] этим методом с применением капиллярных адсорбционных колонок идентифицировали более 50 примесных веществ, среди которых постоянные газы, летучие неорганические гидриды, углеводороды  $C_1-C_6$ , хлор- и фторсодержащие углеводороды, триметилфторсилан, диметилсульфид, карбонилсульфид, толуол, хлорбензол, алкилпроизводные арсина и диарсина.

Хромато-масс-спектрометрический метод является наиболее перспективным для определения примесей в арсине. Его применение в сочетании с капиллярными колонками с различной селективностью даст возможность добиться высокоэффективного хроматографического разделения примесей с близкими свойствами и обеспечить их надежное высокочувствительное определение. Сведения по количественному определению в арсине большинства обнаруженных примесей в литературе отсутствуют.

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали примесный состав арсина, полученного электрохимическим восстановлением мышьяковой кислоты, синтезированной из мышьяксодержащего сырья [19]. Анализировали образцы арсина после синтеза, очищенные низкотемпературной ректификацией, и фракции, выделенные в процессе его очистки.

Для анализа арсина использовали хромато-масс-спектрометр Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором. Разработали специальную вакуумную систему дозирования арсина в хромато-масс-спектрометр, предусматривающую возможность применения независимых газовых линий для дозирования арсина разной степени чистоты. Схема установки приведена и подробно описана в работе [18].

Для разделения примесей с невысокими относительно арсина температурами кипения и молекулярными массами использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м × 0.32 мм с сорбентом модифицированным силикагелем (Agilent Technologies, Inc., США). Для разделения

менее летучих примесей использовали колонку с сорбентом политриметилсилилпропином 25 м × 0.26 мм,  $d_f = 0.25$  мкм [20]. Условия проведения анализа и разделения примесей, их идентификация описаны в работе [18].

Количественное определение примесей проводили методом внешнего стандарта по площадям хроматографических пиков в режиме селективного ионного детектирования (SIM) по регистрации их единичных ионов, характеризующихся максимальным соотношением сигнал/шум. Значения  $m/z$  этих ионов приведены в табл. 1.

В качестве образцов сравнения использовали аттестованные газовые смеси постоянных газов и углеводородов  $C_1-C_6$  (соответствуют ТУ 6-16-2956-92). В случае гидридов и ряда хлорсодержащих веществ аттестованные газовые смеси отсутствовали, поэтому соответствующие образцы сравнения готовили самостоятельно [29] статическим разбавлением индивидуальных веществ. Газом-разбавителем служил гелий марки 60 (ТУ 0271-011-45905715-02). Градуировочные смеси готовили в диапазоне парциальных давлений  $10^{-7}-10^{-3}$  атм ( $10^{-5}-0.1$  об. %). Погрешность их приготовления не превышала 15%.

Концентрацию примеси  $i$  ( $c_i$ ) в образцах арсина находили по уравнению:

$$c_i = p_i/P_{\text{гидр}} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $p_i$  – установленное парциальное давление примеси,  $P_{\text{гидр}}$  – давление пробы арсина.

Концентрации веществ, для которых отсутствовали образцы сравнения (алкилпроизводные арсина, диарсин, серосодержащие вещества, некоторые хлорсодержащие углеводороды, ряд изомеров углеводородов  $C_4-C_6$ ), определяли с использованием коэффициентов чувствительности детектирования, установленных с использованием их полных сечений ионизации [30–33].

Контрольный опыт проводили дозированием в колонку промывочного газа системы напуска – гелия марки 7.0 (ТУ 0271-001-45905715-02).

Пределы обнаружения примесей по парциальному давлению  $p_{\text{min}}$  рассчитывали для режима SIM по утроенному стандартному отклонению сигнала контрольного опыта [34]:

$$p_{\text{min}} = 3s/A, \quad (2)$$

где  $s$  (ед. счета) – стандартное отклонение аналитического сигнала контрольного опыта,  $A$  (ед. счета/атм) – коэффициент чувствительности детектора к определяемому веществу.

Стандартное отклонение сигнала контрольного опыта рассчитывали по колебаниям площади пика, относящегося к времени выхода определяемой примеси:

Таблица 1. Концентрации примесей в различных образцах арсина, их регистрируемые массовые числа ( $m/z$ ) и пределы обнаружения  $c_{\min}$ 

Примесь	Концентрация, об. %				$m/z$	$c_{\min}$ , об. %	
	“исходный”	“легкая” фракция	“тяжелая” фракция	“ректификаг”		наши данные	литературные данные
$N_2$ (азот)	$(9 \pm 1) \times 10^{-4}$	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	28	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$ [21, 22] $1 \times 10^{-4}$ [23]
$O_2$ (кислород)	$< 2 \times 10^{-5}$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$< 2 \times 10^{-5}$	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	32	$5 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$ [21] $2.5 \times 10^{-6}$ [22]
Ar (аргон)	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(3.0 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(3.0 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(2.0 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	40	$9 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-6}$ [24]
CO (угарный газ)	$< 2 \times 10^{-4}$	$< 2 \times 10^{-4}$	$< 2 \times 10^{-4}$	$< 2 \times 10^{-4}$	12	$2 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-6}$ [24] $5 \times 10^{-6}$ [22, 25]
CO <sub>2</sub> (углекислый газ)	$(2.7 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	2.14	$(8.8 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	$(8 \pm 2) \times 10^{-6}$	44	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$ [24] $5 \times 10^{-6}$ [23] $1 \times 10^{-6}$ [21] $2.5 \times 10^{-6}$ [22]
N <sub>2</sub> O (оксид азота(I))	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(2.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$< 2 \times 10^{-6}$	$< 2 \times 10^{-6}$	44	$2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$ [21]
CH <sub>4</sub> (метан)	$< 1 \times 10^{-5}$	$(2.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-5}$	$< 1 \times 10^{-5}$	15	$1 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-4}$ [24] $5 \times 10^{-6}$ [22, 25]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (ацетилен)	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(5.7 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$	26	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$ [26] —**
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (этилен)	$(7.3 \pm 0.7) \times 10^{-1}$	10.9	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-5}$	27	$1 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-6}$ [24] $2 \times 10^{-5}$ [26] $4 \times 10^{-6}$ [14]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (этан)	$(7.7 \pm 0.8) \times 10^{-4}$	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^{-1}$	$(8.0 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	$< 2 \times 10^{-6}$	27	$1 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$ [22, 27] $2.5 \times 10^{-5}$ [26]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (пропилен)	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(7.0 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	$(6.3 \pm 0.6) \times 10^{-1}$	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	41	$2 \times 10^{-6}$	$7 \times 10^{-6}$ [14] $5 \times 10^{-6}$ [24] $5 \times 10^{-5}$ [26]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (пропан)	$(4.0 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	$< 2 \times 10^{-6}$	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$< 2 \times 10^{-6}$	29	$2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$ [24] $5 \times 10^{-5}$ [26]
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> * (бутадиен-1,3)	$(9 \pm 3) \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$(5 \pm 2) \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$	54	$1 \times 10^{-6}$	—
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> * (2-метилпропен-1)	$(9 \pm 3) \times 10^{-5}$	$< 3 \times 10^{-6}$	$(9 \pm 2) \times 10^{-2}$	$< 3 \times 10^{-6}$	41	$3 \times 10^{-6}$	—

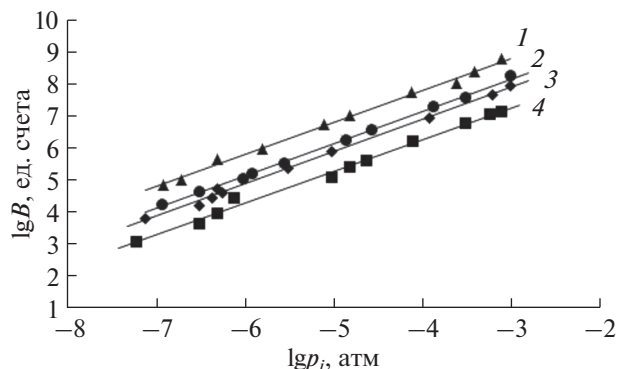
Таблица 1. Продолжение

Примесь	Концентрация, об. %				m/z	C <sub>min</sub> , об. %	
	“исходный”	“легкая” фракция	“тяжелая” фракция	“ректификаг”		наши данные	литературные данные
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (изобутан)	(1.0 ± 0.1) × 10 <sup>-4</sup>	(1.0 ± 0.1) × 10 <sup>-5</sup>	(8.0 ± 0.8) × 10 <sup>-5</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup>	43	3 × 10 <sup>-6</sup>	1 × 10 <sup>-6</sup> [24] 2 × 10 <sup>-6</sup> [14]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ( <i>n</i> -бутан)	(1.0 ± 0.1) × 10 <sup>-4</sup>	(1.0 ± 0.1) × 10 <sup>-5</sup>	(2.3 ± 0.2) × 10 <sup>-4</sup>	<2 × 10 <sup>-6</sup>	43	2 × 10 <sup>-6</sup>	1 × 10 <sup>-6</sup> [24] 4 × 10 <sup>-5</sup> [26] 2 × 10 <sup>-6</sup> [14]
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ( <i>n</i> -пентан)	(1.9 ± 0.5) × 10 <sup>-5</sup>	<2 × 10 <sup>-6</sup>	<2 × 10 <sup>-6</sup>	<2 × 10 <sup>-6</sup>	43	2 × 10 <sup>-6</sup>	—
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> * (2-метилбутан)	<2 × 10 <sup>-6</sup>	<2 × 10 <sup>-6</sup>	(1.0 ± 0.3) × 10 <sup>-5</sup>	<2 × 10 <sup>-6</sup>	43	2 × 10 <sup>-6</sup>	—
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> * (2-метилпентен-1)	<3 × 10 <sup>-6</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup>	(9 ± 3) × 10 <sup>-6</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup>	56	3 × 10 <sup>-6</sup>	—
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> * (2-метилпентан)	<3 × 10 <sup>-6</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup>	(9 ± 3) × 10 <sup>-6</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup>	43	3 × 10 <sup>-6</sup>	—
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ( <i>n</i> -гексан)	<3 × 10 <sup>-6</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup>	(1.0 ± 0.2) × 10 <sup>-5</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup>	57	3 × 10 <sup>-6</sup>	—
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> * (триметилгексан)	<4 × 10 <sup>-6</sup>	<4 × 10 <sup>-6</sup>	(3 ± 1) × 10 <sup>-5</sup>	<4 × 10 <sup>-6</sup>	43	4 × 10 <sup>-6</sup>	—
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (бензол)	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	(9 ± 3) × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	78	1 × 10 <sup>-6</sup>	1 × 10 <sup>-5</sup> [24]
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (толуол)	<3 × 10 <sup>-6</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup>	(1.7 ± 0.5) × 10 <sup>-5</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup>	91	3 × 10 <sup>-6</sup>	2 × 10 <sup>-5</sup> [24]
SiH <sub>4</sub> (силан)	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	30	1 × 10 <sup>-6</sup>	1 × 10 <sup>-4</sup> [14, 24]
GeH <sub>4</sub> (герман)	(1.0 ± 0.1) × 10 <sup>-5</sup>	(7.0 ± 0.7) × 10 <sup>-4</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	76	5 × 10 <sup>-7</sup>	1 × 10 <sup>-6</sup> [22, 28]
PH <sub>3</sub> (фосфин)	<1 × 10 <sup>-5</sup>	<1 × 10 <sup>-5</sup>	(7 ± 2) × 10 <sup>-5</sup>	<1 × 10 <sup>-5</sup>	34	1 × 10 <sup>-5</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup> [24] 1 × 10 <sup>-4</sup> [23]
H <sub>2</sub> S (сероводород)	(4.0 ± 0.4) × 10 <sup>-5</sup>	(1.0 ± 0.3) × 10 <sup>-5</sup>	(4.0 ± 0.4) × 10 <sup>-5</sup>	<5 × 10 <sup>-6</sup>	36	5 × 10 <sup>-6</sup>	1 × 10 <sup>-5</sup> [24] 1 × 10 <sup>-6</sup> [14]
SN <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (метилхлорид)	(5 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	(1.5 ± 0.5) × 10 <sup>-1</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	49	1 × 10 <sup>-6</sup>	5 × 10 <sup>-6</sup> [22, 28]
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> * (дифтордихлорметан)	<7 × 10 <sup>-7</sup>	<7 × 10 <sup>-7</sup>	(6 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>	<7 × 10 <sup>-7</sup>	85	7 × 10 <sup>-7</sup>	6 × 10 <sup>-5</sup> [24]
CH <sub>3</sub> Cl (хлорметан)	(1.1 ± 0.3) × 10 <sup>-4</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	(1.7 ± 0.5) × 10 <sup>-2</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	50	1 × 10 <sup>-6</sup>	—
CHCl <sub>3</sub> (хлороформ)	(2.3 ± 0.7) × 10 <sup>-5</sup>	<8 × 10 <sup>-7</sup>	(8 ± 2) × 10 <sup>-2</sup>	<8 × 10 <sup>-7</sup>	83	8 × 10 <sup>-7</sup>	3 × 10 <sup>-5</sup> [24]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <i>транс</i> -1,2-дихлорэтилен)	<4 × 10 <sup>-7</sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup>	(1.5 ± 0.5) × 10 <sup>-6</sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup>	61	4 × 10 <sup>-7</sup>	—
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> (трихлорэтилен)	(1.0 ± 0.3) × 10 <sup>-6</sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup>	(4 ± 1) × 10 <sup>-1</sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup>	130	4 × 10 <sup>-7</sup>	—
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <i>цис</i> -1,2-дихлорэтилен)	<4 × 10 <sup>-7</sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup>	(1.0 ± 0.3) × 10 <sup>-6</sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup>	61	4 × 10 <sup>-7</sup>	—

Таблица 1. Окончание

Примесь	Концентрация, об. %				m/z	с <sub>мин</sub> , об. %	
	“исходный”	“легкая” фракция	“тяжелая” фракция	“ректификат”		наши данные	литературные данные
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl (хлорэтилен)	(3.0 ± 0.9) × 10 <sup>-5</sup>	<6 × 10 <sup>-7</sup>	(7.1 ± 2.1) × 10 <sup>-3</sup>	<6 × 10 <sup>-7</sup>	62	6 × 10 <sup>-7</sup>	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (1,2-дихлорэтан)	<3 × 10 <sup>-7</sup>	<3 × 10 <sup>-7</sup>	(3 ± 1) × 10 <sup>-6</sup>	<3 × 10 <sup>-7</sup>	62	3 × 10 <sup>-7</sup>	1 × 10 <sup>-5</sup> [24]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl (хлорэтан)	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	(9 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	64	1 × 10 <sup>-6</sup>	—
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (1,1,2-трихлорэтан)	<2 × 10 <sup>-6</sup>	<2 × 10 <sup>-6</sup>	(1.0 ± 0.3) × 10 <sup>-5</sup>	<2 × 10 <sup>-6</sup>	97	2 × 10 <sup>-6</sup>	—
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (тетрахлорэтилен)	<2 × 10 <sup>-7</sup>	<2 × 10 <sup>-7</sup>	(3 ± 1) × 10 <sup>-6</sup>	<2 × 10 <sup>-7</sup>	166	2 × 10 <sup>-7</sup>	—
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Cl* (3-хлорпропен-1)	(4 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	(4 ± 2) × 10 <sup>-2</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	41	1 × 10 <sup>-6</sup>	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl* (2-хлорпропан)	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	43	1 × 10 <sup>-6</sup>	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl (хлорбензол)	<6 × 10 <sup>-7</sup>	<6 × 10 <sup>-7</sup>	(7 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>	<6 × 10 <sup>-7</sup>	112	6 × 10 <sup>-7</sup>	—
CH <sub>3</sub> CHO (ацетальдегид)	(1.0 ± 0.3) × 10 <sup>-4</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	(2.6 ± 0.8) × 10 <sup>-2</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	29	1 × 10 <sup>-6</sup>	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O (ацетон)	(8 ± 2) × 10 <sup>-4</sup>	<8 × 10 <sup>-6</sup>	(8 ± 2) × 10 <sup>-1</sup>	<8 × 10 <sup>-6</sup>	43	8 × 10 <sup>-6</sup>	—
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O* (2-бутанон)	<8 × 10 <sup>-6</sup>	<8 × 10 <sup>-6</sup>	(3 ± 1) × 10 <sup>-5</sup>	<8 × 10 <sup>-6</sup>	43	8 × 10 <sup>-6</sup>	—
CH <sub>3</sub> AsH <sub>2</sub> * (метиларсин)	(2.3 ± 0.7) × 10 <sup>-2</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	47 ± 15	<5 × 10 <sup>-7</sup>	90	5 × 10 <sup>-7</sup>	—
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> AsH <sub>2</sub> * (диметиларсин)	(3 ± 1) × 10 <sup>-4</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	1.2 ± 0.3	<1 × 10 <sup>-6</sup>	102	1 × 10 <sup>-6</sup>	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsH* (диметиларсин)	(6 ± 2) × 10 <sup>-5</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	(3 ± 1) × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	90	1 × 10 <sup>-6</sup>	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AsH <sub>2</sub> * (этиларсин)	(2.8 ± 0.8) × 10 <sup>-3</sup>	<6 × 10 <sup>-7</sup>	14 ± 4	<6 × 10 <sup>-7</sup>	106	6 × 10 <sup>-7</sup>	—
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> AsH <sub>2</sub> * (пропенарсин)	<8 × 10 <sup>-7</sup>	<8 × 10 <sup>-7</sup>	(2.0 ± 0.6) × 10 <sup>-5</sup>	<8 × 10 <sup>-7</sup>	90	8 × 10 <sup>-7</sup>	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> AsH <sub>2</sub> * (пропиларсин)	(5 ± 1) × 10 <sup>-5</sup>	<8 × 10 <sup>-7</sup>	(1.1 ± 0.3) × 10 <sup>-1</sup>	<8 × 10 <sup>-7</sup>	120	8 × 10 <sup>-7</sup>	—
CH <sub>3</sub> AsHC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> * (диарсин)	(1.3 ± 0.4) × 10 <sup>-5</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	(9 ± 2) × 10 <sup>-2</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	90	1 × 10 <sup>-6</sup>	—
As <sub>2</sub> H <sub>4</sub> * (диарсин)	(6 ± 2) × 10 <sup>-5</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	(3 ± 1) × 10 <sup>-1</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	90	1 × 10 <sup>-6</sup>	—
CH <sub>3</sub> As <sub>2</sub> H <sub>3</sub> * (метилдиарсин)	(1.5 ± 0.5) × 10 <sup>-4</sup>	<8 × 10 <sup>-7</sup>	(2.2 ± 0.7) × 10 <sup>-5</sup>	(3 ± 1) × 10 <sup>-5</sup>	150	8 × 10 <sup>-7</sup>	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> As <sub>2</sub> H <sub>3</sub> * (этилдиарсин)	(1.7 ± 0.5) × 10 <sup>-5</sup>	<9 × 10 <sup>-7</sup>	(3 ± 1) × 10 <sup>-2</sup>	<9 × 10 <sup>-7</sup>	150	9 × 10 <sup>-7</sup>	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub> * (диметилдифторсилан)	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	(9 ± 3) × 10 <sup>-5</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	103	1 × 10 <sup>-6</sup>	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiF* (триметилдифторсилан)	(1.4 ± 0.4) × 10 <sup>-4</sup>	<7 × 10 <sup>-7</sup>	(4 ± 1) × 10 <sup>-4</sup>	<7 × 10 <sup>-7</sup>	81	7 × 10 <sup>-7</sup>	—
CH <sub>3</sub> SH* (метантиол)	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	77	1 × 10 <sup>-6</sup>	—
COС* (серооксид углерода)	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	(7 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	47	1 × 10 <sup>-6</sup>	—
	(8 ± 1) × 10 <sup>-7</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	(4.0 ± 1.2) × 10 <sup>-5</sup>	(1.0 ± 0.3) × 10 <sup>-6</sup>	60	5 × 10 <sup>-7</sup>	2.5 × 10 <sup>-6</sup> [21] 5 × 10 <sup>-6</sup> [22]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S* (диметилсульфид)	<3 × 10 <sup>-6</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup>	(2.0 ± 0.7) × 10 <sup>-5</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup>	62	3 × 10 <sup>-6</sup>	—
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> S* (тиофен)	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	(9 ± 3) × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	84	1 × 10 <sup>-6</sup>	—

\*Расчитаны через полные сечения ионизации [30–33], \*\* данные не обнаружены.



**Рис. 1.** Зависимость логарифма площади хроматографического пика  $B$  (ед. счета) от логарифма парциального давления  $p_i$  (атм) примеси:  $C_2H_3Cl$  (1),  $GeH_4$  (2),  $n-C_6H_{14}$  (3),  $CH_2Cl_2$  (4). Уравнения регрессии: (1)  $lgB = 0.998lgp_i + 11.840$ ,  $R^2 = 0.991$ ; (2)  $lgB = 1.011lgp_i + 11.237$ ,  $R^2 = 0.999$ ; (3)  $lgB = 1.010lgp_i + 10.977$ ,  $R^2 = 0.999$ ; (4)  $lgB = 0.992lgp_i + 10.272$ ,  $R^2 = 0.999$ .

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (B_i - \bar{B})^2}{n-1}}, \quad (3)$$

где  $B_i$  (ед. счета) — единичное значение площади пика примеси,  $\bar{B}$  (ед. счета) — среднее значение площади пика примеси;  $n$  — число измерений.

Коэффициенты чувствительности детектирования  $A$  определяли экспериментально с применением образцов сравнения, а также рассчитывали с использованием полных сечений ионизации.

Пределы обнаружения примесей  $c_{\min}$  рассчитывали из соотношения  $P_{\min}$  и максимального давления анализируемого газа в системе дозирования  $P_{\max} = 1.0$  атм:

$$c_{\min} = \frac{P_{\min}}{P_{\max}} \times 100\%. \quad (4)$$

Пределы обнаружения примесей рассчитывали в режиме SIM по ионам, выбранным из их масс-спектров, для которых значение сигнал/шум является максимальным (табл. 1).

Правильность результатов определения подтверждали способом варьирования величины пробы. Для этого сравнивали модуль разности средних значений результатов определения концентраций  $|\bar{c}_1 - \bar{c}_2|$  с максимальной погрешностью этой разности  $\varepsilon$  [35]. Максимальную погрешность разности результатов  $\varepsilon$  рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = t_{P,f} s_{\text{взв}} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}, \quad (5)$$

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

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

$$s_{\text{взв}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}. \quad (6)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены примеры градуировочных зависимостей для ряда примесных веществ. Видно, что полученные зависимости линейны в исследованной области парциальных давлений примесей.

В табл. 1 приведены концентрации примесей в некоторых исследованных образцах арсина, которые в работе [18] отнесены к следующим группам: “исходные” после синтеза, “легкая” и “тяжелая” фракции, отобранные в верхней и нижней частях ректификационной колонны, а также очищенный образец — “ректификат”. Как видно, в исходном образце концентрации примесей находятся на уровне  $10^{-6}$ – $0.1$  об. %. В ходе очистки в “легкой” фракции концентрируются примеси предельных и непредельных углеводородов  $C_1$ – $C_2$ , оксида азота(I), германа, сероводорода. Их концентрации могут отличаться до трех порядков величины по сравнению с “исходным” образцом. В “тяжелой” фракции концентрируются примеси с более высокими температурами кипения, чем у арсина — предельные, непредельные, ароматические углеводороды  $C_3$ – $C_7$ , хлорсодержащие углеводороды, алкилпроизводные арсина и диарсина. Содержание последних достаточно велико и достигает единиц процентов.

Во всех образцах установлены примеси постоянных газов. Их присутствие во многом связано с возможностью проникновения в систему очистки и перегрузки арсина через полимерные уплотняющие материалы за счет диффузии [36]. Аргон и азот, кроме того, являлись промывочными газами технологического оборудования. Диоксид углерода в ходе очистки концентрируется в “легкой” фракции, несмотря на то, что в соответствии с его температурой кипения он должен переходить в “тяжелую” фракцию. Такое нетипичное поведение этой примеси, вероятно, связано с тем, что при давлении, при котором ведется ректификация, диоксид углерода не сжижается.

Присутствие примесей остальных веществ связано с их поступлением из исходного мышьяксодержащего сырья. Алкилпроизводные арсина и диарсина, а также диарсин могут образовываться в процессе синтеза арсина с участием углеводородов, содержание которых в получаемом арсине велико и достигает  $0.1$  об. %.

**Таблица 2.** Подтверждение правильности результатов (об. %) анализа арсина методом варьирования величины пробы ( $n_1 = n_2 = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Примесь	Давление пробы, атм				$s_{\text{взв}}$	$ c_1 - \bar{c}_2 $	$\epsilon$
	1.0		0.5				
	$\bar{c}_1$	$s_1$	$\bar{c}_2$	$s_2$			
N <sub>2</sub>	$6.2 \times 10^{-5}$	$0.5 \times 10^{-5}$	$5.7 \times 10^{-5}$	$0.4 \times 10^{-5}$	$0.4 \times 10^{-5}$	$0.5 \times 10^{-5}$	$9.1 \times 10^{-6}$
Ar	$7.4 \times 10^{-6}$	$0.8 \times 10^{-6}$	$8.3 \times 10^{-6}$	$0.9 \times 10^{-6}$	$0.9 \times 10^{-6}$	$0.9 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-6}$
CO <sub>2</sub>	$1.9 \times 10^{-5}$	$0.3 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$0.3 \times 10^{-5}$	$0.3 \times 10^{-5}$	$0.3 \times 10^{-5}$	$0.5 \times 10^{-5}$
COS	$5.6 \times 10^{-6}$	$0.7 \times 10^{-6}$	$6.2 \times 10^{-6}$	$0.7 \times 10^{-6}$	$0.7 \times 10^{-6}$	$0.6 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-6}$
H <sub>2</sub> S	$1.5 \times 10^{-5}$	$0.2 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$0.2 \times 10^{-5}$	$0.2 \times 10^{-5}$	$0.2 \times 10^{-5}$	$0.3 \times 10^{-5}$
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$2.5 \times 10^{-5}$	$0.4 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-5}$	$0.3 \times 10^{-5}$	$0.4 \times 10^{-5}$	$0.3 \times 10^{-5}$	$0.6 \times 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> AsH <sub>2</sub>	$5.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$6.1 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$5.6 \times 10^{-5}$
As <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$5.7 \times 10^{-5}$	$0.4 \times 10^{-5}$	$6.2 \times 10^{-5}$	$0.5 \times 10^{-5}$	$0.4 \times 10^{-5}$	$0.5 \times 10^{-5}$	$9.1 \times 10^{-5}$

В очищенном образце установлены примеси постоянных газов, серооксида углерода, пропилена, диарсина. Концентрации их не превышают  $10^{-5}$  об. %. Содержания остальных веществ не превышают пределов обнаружения.

В табл. 1 приведены достигнутые пределы обнаружения примесей. Они рассчитаны для максимального давления пробы арсина 1.0 атм и составили  $2 \times 10^{-7}$ – $2 \times 10^{-4}$  об. %. Из табл. 1 видно, что пределы обнаружения находятся на уровне наиболее низких, известных из литературы, а для примесей GeH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>O, COS, H<sub>2</sub>S, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> они ниже в 2–100 раз. Для ряда углеводородов C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub>, галогенсодержащих углеводородов, алкилпроизводных арсина и диарсина пределы обнаружения определены впервые. Достаточно высокие их значения для некоторых кислородсодержащих веществ объясняются размыванием хроматографических пиков, как это показано в работе [18]. Пределы обнаружения этилена и фосфина также достаточно высоки. Это связано с их определением из пробы в 10 раз ниже по величине, чем для остальных веществ, для исключения наложения пика основного компонента [18].

Правильность анализа арсина оценивали методом варьирования величины пробы на примере ряда примесей (табл. 2). Как видно из табл. 2, изменение давления арсина в системе дозирования в 2 раза не приводит к статистически значимым различиям определения концентраций примесей. Различия в результатах определения не превышает максимальной погрешности этой разницы  $\epsilon$  [34, 37]. Косвенным подтверждением правильности полученных результатов является соответствие направления концентрирования веществ их летучести при ректификационной очистке арсина.

\* \* \*

Таким образом, методом хромато-масс-спектрометрии исследован примесный состав арсина, в том числе высокочистого. Установлены и определены содержания примесей постоянных газов, диоксида углерода, гидридов, предельных, непредельных, ароматических углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>, галогенсодержащих углеводородов, соединений серы, алкилпроизводных арсина и диарсина. Достигнутые пределы обнаружения примесей составляют  $2 \times 10^{-7}$ – $2 \times 10^{-4}$  об. %. Большинство из них в настоящее время является наиболее низкими. Установлено, что концентрации примесей в высокочистом арсине не превышают  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  об. %. В неочищенных образцах они достаточно высоки и лежат в интервале  $10^{-6}$ –0.1 об. %.

*Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019–2021 годы, № темы 0095-2019-0001.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бузынин Ю.Н., Гусев С.А., Данильцев В.М., Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Мурель А.В., Хрыкин О.И., Шапкин В.И. Монокристаллические слои GaAs, AlGaAs и InGaAs, полученные методом газофазной эпитаксии их металлоорганических соединений арсенида галлия // Письма в журн. техн. физики. 2000. Т. 26. № 7. С. 64.
2. Черняев В.Н., Кожитов Л.В. Технология эпитаксиальных слоев арсенида галлия и приборы на их основе. М.: Энергия, 1974. 231 с.
3. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Полупроводниковые фотоэлектронпреобразователи для ультрафиолетовой области спектра // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 9. С. 1025.

4. Чурбанов М.Ф., Карнов Ю.А., Зломанов П.В., Федоров В.А. Высокоочищенные вещества. М.: Научный мир, 2018. 994 с.
5. Крылов В.А. Анализ высокоочищенных летучих веществ // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 8. С. 790.
6. Зайков А.А., Зырянов С.М., Пульников И.И., Скорынин Г.М., Власов В.А. Определение содержания газообразных примесей в высокоочищенном арсине при его очистке на газовых центрифугах // Изв. Томского политехн. ун-та. 2006. Т. 309. № 3. С. 81.
7. Зайков А.А., Зырянов С.М., Кулинич Ю.А., Пульников И.И., Скорынин Г.М., Власов В.А. Исследование загрязнений, вносимых резиновыми уплотнителями, в очищаемый на газовых центрифугах арсин // Изв. Томского политехн. ун-та. 2007. Т. 310. № 1. С. 137.
8. Радугин Д.А., Сенников П.Г., Шкрунин В.Е., Янков С.В. Молекулярное состояние и растворимость воды в арсине // Высокоочищенные вещества. 1993. № 1. С. 67.
9. Девярых Г.Г., Сенников П.Г. Спектроскопическое определение и изучение молекулярного состояния примеси воды в высокоочищенных летучих неорганических веществах // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 9. С. 872.
10. Иванова Н.Т., Вислых Н.А., Воеводина В.В. Аналитический контроль производства гидридов As, P, Si и смесей на их основе // Высокоочищенные вещества. 1989. № 6. С. 102.
11. Крылов В.А., Красотский С.Г., Малышев В.М., Салганский Ю.М. Криогенный метод концентрирования примесей водорода, аргона, кислорода и азота при их газохроматографическом определении в летучих неорганических гидридах // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 9. С. 1137.
12. Ежелева А.Е., Снопатин Г.Е., Малыгина Л.С. Применение пламенно-фотометрического детектора при хроматографическом анализе летучих неорганических гидридов особой чистоты // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 7. С. 2308.
13. Ежелева А.Е., Малыгина Л.С., Крылов В.А. Применение фотоионизационного детектора при газохроматографическом определении летучих неорганических гидридов и некоторых органических веществ // Высокоочищенные вещества. 1987. № 3. С. 214.
14. Воротынец В.М., Балабанов В.В., Абдрахманов Р.Р., Малыгина Л.С. Электрохимический синтез особо чистого арсина // Высокоочищенные вещества. 1993. № 5. С. 22.
15. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Салганский Ю.М., Малыгина Л.С., Котков А.П. Высокочувствительное определение примесей углеводородов в арсине методом реакционной газовой хроматографии // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 8. С. 841.
16. Иванова Н.Т., Вислых Н.А., Воеводина В.В. Источник примесей при получении арсина и фосфина // Высокоочищенные вещества. 1990. № 5. С. 198.
17. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю., Котков А.П. Хромато-масс-спектрометрический анализ арсина высокой чистоты // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 3. С. 13.
18. Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Котков А.П., Гришинова Н.Д., Полежаев Д.М., Пушкарев Г.В., Буланова А.А. Идентификация примесей в высокоочищенном арсине методом хромато-масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 5. С. 422.
19. Турыгин В.В., Смирнов М.К., Березкин М.Ю., Сохадзе Л.А., Степнова Н.П., Томилов А.П., Федоров В.А., Потолоков Н.А. Физико-химические основы получения высокоочищенных соединений мышьяка из продуктов детоксикации люизита // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 392.
20. Березкин В.Г., Королев А.А., Хотимский В.С. Политриметилсилилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии // Доклады АН. 2000. Т. 370. С. 200.
21. <http://www.mathesongas.com>. (27.02.2020)
22. <https://www.versummaterials.com> (27.02.2020)
23. <https://www.praxair.com> (27.02.2020)
24. Девярых Г.Г., Карнов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
25. Девярых Г.Г. Гидридный метод получения элементов особой чистоты. Получение и анализ веществ особой чистоты. Горький: ИХ АН СССР, 1974. С. 15.
26. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 206 с.
27. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.
28. Девярых Г.Г. О гидридном методе получения элементов особой чистоты // Труды по химии и химической технологии ИХ АН СССР. 1962. Вып. 2. С. 221.
29. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Высокочувствительное хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в моногермане высокой чистоты с применением адсорбционной капиллярной колонки с углеродным сорбентом // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 2. С. 23.
30. Крылов В.А., Созин А.Ю., Зорин В.А., Березкин В.Г., Крылов А.В. Хроматомасс – спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 4. С. 225.
31. Fitch W.L. Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 832.
32. Mann J. B. Ionization cross sections of the elements calculated from mean-square radii of atomic orbitals // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1646.
33. Beran J. A., Kevan L. Molecular electron ionization cross sections at 70 eV // J. Phys. Chem. 1959. V. 73. P. 3866.
34. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Изд. 2-е.: в 2-х тт. М.: Высшая школа, 2000. Т. 1. 351 с.
35. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. Л.: Химия, 1984. 168 с.
36. Девярых Г.Г., Крылов В.А., Красотский С.Г., Саркисов А.В., Батурина Н.М., Колесников А.Н., Янков С.В. Влияние газопроницаемости политетрафторэтилена на правильность газохроматографического определения постоянных газов в высокоочищенных летучих веществах // Высокоочищенные вещества. 1988. № 6. С. 173.
37. ГОСТ Р 8.736–2011 Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2013. 20 с.