

УДК 543.5:543.4:546.1

НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕГУЧИХ ВЕЩЕСТВ

© 2023 г. А. Ю. Созин^а, *, В. А. Крылов^б, О. Ю. Чернова^а, Т. Г. Сорочкина^а,
А. Д. Буланов^а, А. П. Котков^с

^аИнститут химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603600 Россия

^сАО НПП “Салют”
ул. Ларина, 7, Нижний Новгород, 603950 Россия

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

Поступила в редакцию 31.10.2022 г.

После доработки 16.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Обзор посвящен рассмотрению перспектив и направлений развития методов и подходов к анализу высокочистых технических газов, летучих гидридов, хлоридов, фторидов, элементоорганических соединений с природным и изотопно обогащенным составом. Проанализированы известные на сегодняшний день возможности определения в них примесей с применением методов масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: высокочистое летучее вещество, анализ, примеси, концентрация, предел обнаружения.

DOI: 10.31857/S0044450223050158, **EDN:** MIXIYF

Развитие высокотехнологичных и наукоемких отраслей, таких как микроэлектроника, полупроводниковая, лазерная техника, фотоника, во многом базируется на использовании функциональных устройств, выполненных на основе высокочистых летучих веществ. Наибольшее применение получили летучие хлориды (SiCl_4 , GeCl_4 , PCl_3 , POCl_3 , AsCl_3 , BCl_3 и др.), фториды (SiF_4 , GeF_4 , BF_3 , SF_6 и др.), гидриды (GeH_4 , SiH_4 , AsH_3 , PH_3 , H_2S и др.) с природным и изотопно обогащенным составом, технические газы (He , N_2 , Ar , O_2 , H_2 , Xe , Kr), металлоорганические соединения ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и др.). Негативное влияние на функциональные свойства получаемых из летучих веществ материалов оказывают присутствующие в них примеси. С появлением новых научных направлений и высокотехнологичных разработок, связанных, например, с созданием квантового компьютера, полупроводниковых приборов, с развитием изотопной инженерии и материалов на основе изотопно обогащенных веществ, требования к чистоте используемых для их получения веществ непрерывно растут, что приводит к повышению требований к способам их анализа.

В табл. 1 и 2 в качестве примера приведены данные фирмы “Matheson Tri-gas Inc [1]. Видно, как менялись требования к чистоте некоторых веществ за период с 1993 до 2022 гг. Концентрации ряда примесей, по которым аттестуются эти вещества, изменились в 2–5 раз, а также расширился список нормируемых веществ.

В современных паспортных данных фторидов, гидридов, хлоридов, технических газов указаны примеси с концентрациями, не превышающими 10^{-7} – $10^{-4}\%$, что не всегда достаточно для их потребителей [1, 3–5]. Максимальные требования к чистоте веществ и материалов предъявляют различные разделы современной физики. Так, физика полупроводниковых материалов определяет допустимое содержание в них атомов электроактивных примесей на уровне, не превышающем 10^{-10} – $10^{-8}\%$, а теоретически предсказываемый предел их влияния на отдельные свойства составляет $10^{-15}\%$ [6]. Такие примеси могут поступать в вещества различными путями, в том числе в виде их летучих соединений, которые необходимо контролировать.

Обработка методами математической статистики [7] данных по примесному составу образцов постоянно действующей выставки-коллекции ве-

Таблица 1. Концентрации (об.%) нормируемых примесей в BCl_3 производства “Matheson Tri-gas Inc.” (США) [1, 2]

Примесь	1993 г.	2022 г.
O_2	$<1 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-5}$
N_2	$<4 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-5}$
CO_2	$<2 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-5}$
CO	$<5 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-5}$
CH_4	$<5 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-5}$
POCl_2	–	$<1 \times 10^{-5}$
HCl	–	$<1 \times 10^{-4}$
SiCl_4	–	$<2 \times 10^{-4}$

Таблица 2. Концентрации (об.%) нормируемых примесей в AsH_3 производства “Matheson Tri-gas Inc.” (США) [1, 2]

Примесь	1993 г.	2022 г.
H_2O	3.5×10^{-5}	$<1 \times 10^{-5}$
N_2	2.5×10^{-5}	$<5 \times 10^{-6}$
O_2	$<4 \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}$
CO_2	$<4 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}$
CO	$<1 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}$
$\text{C}_1\text{--C}_2$	$<5 \times 10^{-6}$	$<5 \times 10^{-6}$
$\text{C}_3\text{--C}_5$	–	$<5 \times 10^{-6}$
Ar	–	$<2 \times 10^{-6}$
GeH_4	$<5 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}$
H_2S	$<5 \times 10^{-6}$	$<5 \times 10^{-6}$
SiH_4	–	$<1 \times 10^{-6}$
PH_3	$<5 \times 10^{-6}$	$<2.5 \times 10^{-6}$
COS	–	$<2.5 \times 10^{-6}$
N_2O	–	$<2 \times 10^{-6}$

шествой особой чистоты показала, что в наиболее чистых летучих веществах с аттестованными значениями концентраций примесей на уровне 10^{-7} – $10^{-6}\%$ возможно присутствие еще довольно большого числа примесей с более низким содержанием [8]. Определение их на более низком уровне является сложной задачей, которая пока остается нерешенной.

Таким образом, для обеспечения современных требований науки в области получения и использования чистых материалов актуальным направлением является развитие методов и подходов к высокочувствительному анализу летучих веществ.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению перспектив развития методов анализа высокочистых летучих веществ.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Летучие вещества, такие как гидриды, фториды, хлориды, элементоорганические соединения, в большинстве случаев представляют собой высококорреакционные, агрессивные и токсичные соединения. Определение в них примесей является сложной задачей, требующей комплексного решения вопросов, связанных с обеспечением представительного пробоотбора и хранения образцов, выбором химически инертных конструкционных и вспомогательных материалов аналитического оборудования, дозированием их в аналитические приборы, учетом высокой реакционной активности вещества-основы и примесей, наличием образцов сравнения реакционно-активных веществ, идентификацией действительных примесей и установлением ложных [9]. Многие вопросы, связанные с улучшением чувствительности анализа, напрямую зависят от успешного решения данных задач. Подробное рассмотрение и примеры их реализации приводятся в работах [6, 9–14].

Актуальной задачей является контроль правильности результатов анализа высокочистых реакционно-активных веществ. Для этого наиболее часто используют подходы, связанные с варьированием величины навески образца и применением метода добавок [6, 10, 15]. Надежным методом является использование стандартных образцов состава. Однако в настоящее время они в основном выпускаются для анализа постоянных газов.

Для анализа двухфазных систем перспективен метод, основанный на сравнении экспериментальных и табличных данных по распределению примеси между жидкой и паровой фазами [16]. Внешний контроль является наиболее надежным методом подтверждения правильности анализа. Он позволяет выявить несовпадение модели анализа и реального процесса. Для этого наиболее перспективным является проведение межлабораторного анализа. Но пока для анализа высокочистых веществ такой подход применяется очень редко [6].

Представляют интерес сведения о химической устойчивости примесей при хранении высокочистых веществ. Изменение примесного состава может существенно влиять на результаты аттестации веществ и на качество получаемых из них материалов. Данные, касающиеся поведения примесей при хранении летучих соединений, немногочисленны [10, 17], и их расширение является актуальной задачей.

Таблица 3. Примеси, определяемые в высокочистых летучих веществах

Основной компонент	Определяемые примеси
Технические газы: N ₂ , He, Ar, O ₂ , H ₂ , CO ₂ , Kr, Xe	N ₂ , Ar, O ₂ , H ₂ , CO, CO ₂ , N ₂ O, NO, H ₂ O, углеводороды C ₁ –C ₄
Гидриды: SiH ₄ , AsH ₃ , PH ₃ , GeH ₄ , H ₂ S, NH ₃ , H ₂ Se, H ₂ Te	N ₂ , Ar, O ₂ , H ₂ , CO, CO ₂ , N ₂ O, NO, углеводороды C ₁ –C ₉ , H ₂ O, SiH ₄ , AsH ₃ , PH ₃ , GeH ₄ , H ₂ S, гомологи, алкилпроизводные гидридов, SiH _x Cl _y , SiH _x F _y , GeH _x Cl _y , Si _x O _y H _z , Si _x O _y H _z Cl, Si _x O _y H _z F, C _x H _y F _z , C _x H _y Cl _z
Фториды: SiF ₄ , GeF ₄ , SF ₆	N ₂ , Ar, O ₂ , H ₂ , CO, CO ₂ , N ₂ O, углеводороды C ₁ –C ₈ , C _x F _y , H ₂ O, SiF ₄ , SiF–R, углеводороды C ₁ –C ₇ , SF ₆ , SiHF ₃
Хлориды: SiCl ₄ , SiHCl ₃ , GeCl ₄ , AsCl ₃ , PCl ₃ , POCl ₃ , BCl ₃ , CCl ₄	SiCl ₄ , PCl ₃ , AsCl ₃ , Si _x O _y H _z Cl, Si _x O _y H _z F, SiH–R, углеводо- роды C ₁ –C ₈ , алкилгалогениды, C _x H _y Cl _z
Элементоорганические соединения: Te(C ₂ H ₅) ₂ , Te(CH ₃) ₂ , Ga(CH ₃) ₃ , Ni(PF ₃) ₄ , Fe(CO) ₅ , Zn(C ₂ H ₅) ₂	N ₂ , Ar, O ₂ , CO, CO ₂ , углеводороды C ₃ –C ₉ , алкильные соединения

ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ПРИМЕСИ

В летучих веществах установлено присутствие широкого круга примесей. Они относятся к различным классам соединений и приведены в табл. 3. В ряде веществ число обнаруженных примесей достигает 60 [6, 10, 18–20]. В зависимости от матричного компонента ими могут быть постоянные газы, углеводороды C₁–C₉, галогенопроизводные углеводородов, гидриды, их гомологи и алкилпроизводные, фтор-, хлорсодержащие и элементоорганические соединения. Информация о примесном составе данных веществ необходима как для расширения фундаментальных знаний, так и для их практического применения. С изменением условий синтеза летучих веществ и возможностей аналитических методов информация об их примесном составе может меняться и нуждаться в уточнении. Например, примесный состав силанов, полученных разными методами (из силицида магния, тетрафторида кремния, тетрахлорида кремния, тетраэтоксисилана), имеет существенные различия [21–23], что требует применения различных методик их анализа. Для получения арсина в России с недавних пор начал активно развиваться и применяться метод, основанный на использовании нетрадиционного сырья – продуктов детоксикации люизита [24]. Состав примесей в нем существенно отличается от арсина, получаемого по другим технологиям [20, 22, 25].

При анализе многих летучих веществ часто возникает сложность с идентификацией примесей. Такими примесями могут являться некоторые алкил- и галогенопроизводные гидридов и их гомологов, галогенопроизводные силосанов, элементоорганические соединения, а также вещества со смещенным изотопным составом. Затруд-

нения при идентификации связаны с отсутствием в литературе и базах данных аналитических параметров примесей – масс-спектров, ИК-спектров, времен хроматографического удерживания и др. Для установления природы таких веществ возможно использование метода газовой хроматографии с применением различных селективных детекторов. Однако такой подход является достаточно трудоемким и не всегда дает надежную информацию о точном составе примесей. Перспективно использование метода масс-спектрометрии высокого разрешения, который обладает большими возможностями для идентификации примесей в высокочистых веществах, но пока для этого он не находит широкого применения.

Наиболее перспективным методом идентификации рассмотренных выше веществ является хромато-масс-спектрометрия, для чего применяют восстановление их состава и структуры на основе анализа их масс-спектров и времен удерживания в колонках [26]. С помощью химической ионизации с регистрацией положительно заряженных ионов определяют молекулярные массы примесей и осуществляют их идентификацию [18, 26].

Отсутствие табличных спектров ряда примесей существенно осложняет анализ хлоридов, гидридов, фторидов, элементоорганических соединений, поэтому необходимо расширение и создание баз данных, включающих аналитические характеристики подобных соединений, для определения их различными методами.

При исследовании примесного состава изотопно обогащенных веществ обнаружены примеси, присутствие которых не связано с технологией синтеза и наличием в исходных соединениях. Показано, что они поступают на стадии центри-

Таблица 4. Изобарные примеси в изотопно обогащенных германе и тетрафториде кремния

Основной компонент		Примесь	
формула	молекулярная масса, а.е.м.	формула	молекулярная масса, а.е.м.
$^{72}\text{Ge}^1\text{H}_4$	75.91	$^{12}\text{C}_4^1\text{H}_9^{19}\text{F}$	76.06
		$^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$	75.94
$^{73}\text{Ge}^1\text{H}_4$	76.95	$^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{33}\text{S}$	76.94
$^{74}\text{Ge}^1\text{H}_4$	77.95	$^{12}\text{C}_6^1\text{H}_6$	78.11
		$2\text{-}^{12}\text{C}_3^1\text{H}_7^{35}\text{Cl}$	78.02
		$^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$	77.94
		$^{12}\text{C}^{33}\text{S}_2$	77.94
$^{28}\text{Si}^{19}\text{F}_4$	103.97	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^{19}\text{F}_2$	103.95
		$^{12}\text{C}^{19}\text{F}_3^{35}\text{Cl}$	103.96

Примечание: значения молекулярных масс получены сложением атомных масс [26].

фужного разделения в качестве фоновых после предыдущих процессов, а также за счет выделения из конструкционных материалов аппаратуры [21, 27–29]. Такими примесями, обнаруженными в изотопно обогащенных германах, силанах, тетрафториде кремния, а также в арсине, являются криптон, ксенон, некоторые предельные, непредельные углеводороды $\text{C}_4\text{--C}_6$, соединения серы, хлор- и фторсодержащие углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_4$, ароматические углеводороды. Эти вещества имеют естественный и смещенный изотопный состав. Их концентрации в образцах после изотопного обогащения могут достигать $10^{-7}\text{--}10^{-4}$ об.%. Надо полагать, что состав таких примесей в зависимости от многих факторов, связанных с использованием газоцентрифужного оборудования, может меняться. В связи с этим развитие методик определения примесей в изотопно обогащенной продукции является необходимым и востребованным направлением.

Еще одной особенностью примесного состава изотопно обогащенных веществ является появление в них изобарных примесей с измененным изотопным составом. Некоторые такие примеси, обнаруженные в изотопно обогащенных германе и тетрафториде кремния, перечислены в табл. 4 [28, 29]. Их концентрации после ультрацентрифужного обогащения могут достигать 10^{-4} об. % [21, 28, 29]. Контроль подобных веществ, например, в перспективе развития изотопной инженерии, где может учитываться не только элементный, но и изотопный состав структурных внедрений, также является весьма важным.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

При анализе высокочистых летучих соединений наилучшие аналитические характеристики обеспечивают методы ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии [9, 10, 13]. Эти методы отличаются возможностями, спецификой применения. Информация, получаемая при их совместном использовании, является взаимодополняющей [30, 31].

Применение ИК-спектроскопии позволяет определять примеси, обладающие дипольным моментом, с пределами обнаружения $10^{-7}\text{--}10^{-3}$ об. % [6]. Возможности масс-спектрометрии существенно зависят от степени чистоты анализируемых веществ. Для многокомпонентных смесей пределы обнаружения примесей составляют до $10^{-5}\text{--}10^{-3}$ об. %. В случае анализа бинарных систем и высокочистых веществ они достигают 10^{-8} об. % [32, 33]. Для газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии пределы обнаружения примесей достигают 10^{-8} об. % [6, 10].

Можно полагать, что в перспективе развития аппаратного оформления и программного обеспечения данных методов их чувствительность при определении примесей может быть повышена. В ИК-спектроскопии возможными направлениями развития являются использование многоходовых кювет и лазерных источников излучения, повышение разрешающей способности, улучшение автоматической обработки аналитических сигналов [6, 13]. В настоящее время наибольшее применение в области высокочувствительного анализа находит ИК-Фурье-спектроскопия. Этот метод позволяет определять примеси в высокочистых летучих веществах на уровне до 10^{-7} об. % [6]. Высокими возможностями обладает метод диодной лазерной ИК-спектроскопии. В работах [6, 34–37] описано его применение для контроля примесей воды, диоксида углерода, углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_2$, ряда гидридов. Пределы обнаружения этих веществ составляют $10^{-7}\text{--}10^{-3}$ об. %. Перспективным направлением развития ИК-спектроскопии является проведение исследований при низких температурах (криогенная ИК-спектроскопия). Например, в работах [38, 39], посвященных анализу постоянных газов, гексафторида серы, трифторида азота, достигнуты пределы обнаружения примесей углеводородов, фреонов, соединений серы на уровне $10^{-8}\text{--}10^{-5}$ об. %. Важным достоинством ИК-спектроскопии является возможность идентификации промежуточных продуктов химических превращений основного вещества, которые определить другими методами не удается, или получаемые результаты нельзя считать надежными. Это, прежде всего, относится к частичному гидролизу галогенидов при хранении [6].

При масс-спектрометрическом анализе для ионизации веществ наиболее часто применяют электронную ионизацию. При этом эффективность ионизации примесей составляет около 0.01% [26]. Повышение чувствительности метода может достигаться повышением этого значения, например, с использованием альтернативных способов ионизации проб. Один из таких вариантов – применение индуктивно связанной плазмы и полевой ионизации [13, 40]. Например, значения относительных коэффициентов чувствительности при полевой ионизации превосходят значения этих параметров для электронной ионизации в случае PH_3 в 3 раза, H_2S в 5 раз, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и C_6H_6 в 25 раз, CH_3COCH_3 в 133 раза [40].

В работах [13, 41] на примере анализа постоянных газов показана перспективность применения метода ионизации при атмосферном давлении (МСИАД) в плазме коронного разряда. Как видно из табл. 5, в этом случае пределы обнаружения примесей достигают 10^{-10} – 10^{-7} об.%.

Совершенствование аппаратного оформления методов приводит к повышению чувствительности анализа. Из табл. 6 на примере приборов различных поколений видно, как менялась чувствительность хромато-масс-спектрометров фирмы “Agilent Technologies” (США) [42]. Около 20 лет назад предел детектирования стандартного вещества – октафторнафталина составлял 20 фг, а с использованием современного прибора модели 7010 В он в 40 раз выше и составляет 0.5 фг.

Перспективным направлением развития хромато-масс-спектрометрии, призванным повысить чувствительность детектирования и снизить величину шума, от которых зависят предельные возможности метода, является применение тройных квадрупольных масс-анализаторов. Согласно паспортным характеристикам известных производителей, пределы обнаружения ряда веществ с их использованием достигают 0.5 фг (Agilent Technologies, США) [42], (Shimadzu, Япония) [43].

Методом, позволяющим понизить пределы обнаружения примесей электрофильных веществ, является химическая ионизация с регистрацией отрицательно заряженных ионов [26]. Так, например, ее использование позволило снизить пределы обнаружения в гидридах примесей фтор- и хлорсодержащих углеводородов до $(1-9) \times 10^{-8}$ мол. %, что гораздо ниже (до 15 раз), чем при электронной ионизации [18].

Перспективным направлением повышения чувствительности определения примесей методом хромато-масс-спектрометрии является применение индуктивно связанной плазмы в качестве способа их ионизации [13]. Из табл. 7 видно, что использование этого способа позволяет регистрировать вещества с концентрациями 10^{-9} – 10^{-7} об.%.

Таблица 5. Пределы обнаружения примесей (об.%) при использовании метода ионизации при атмосферном давлении (МСИАД) [13]

Примесь	Основной компонент		
	N_2	Ar	H_2
Ar	2×10^{-4}	–	–
CO_2	4×10^{-9}	6×10^{-9}	4×10^{-9}
CO	3×10^{-7}	1×10^{-8}	4×10^{-9}
CH_4	3×10^{-8}	4×10^{-8}	1.4×10^{-9}
N_2	–	3×10^{-5}	2.5×10^{-7}
O_2	4×10^{-8}	2×10^{-5}	1.9×10^{-8}
H_2O	2×10^{-9}	9×10^{-9}	7×10^{-10}

Таблица 6. Чувствительность хромато-масс-спектрометров фирмы “Agilent Technologies” (США) разных поколений [42]

Модель	Чувствительность по октафторнафталину
5973N	20 фг, сигнал/шум 10 : 1
5975 С	20 фг, сигнал/шум 50 : 1
5977 В	1.5 фг
7010 В	0.5 фг

Сравнение паспортных характеристик часто применяемых в газовой хроматографии детекторов по теплопроводности и пламенно-ионизационного 1980–90-х годов и современных (табл. 8) показывает, что их чувствительность повысилась, но ненамного. Аналогичная ситуация наблюдается и с другими типами наиболее распространенных детекторов (пламенно-фотометрический, фотоионизационный, электрозахватный и др.) [42, 44, 45]. Очевидно, что их предельные возможности практически достигнуты, и пока существенных изменений в этом направлении нет.

Для хроматографического анализа летучих веществ применяют насадочные и капиллярные колонки. Применение последних более предпочтительно, поскольку обеспечивает более низкие абсолютные пределы обнаружения примесей и сокращает продолжительность анализа проб [11, 46, 47]. Применение капиллярных колонок также позволяет разделять и определять примеси с близкими к основному веществу и другим компонентам свойствами.

Гидриды, хлориды, фториды, металлоорганические вещества и многие примеси в них обладают высокой реакционной способностью и могут взаимодействовать с материалами колонки. Например, использование капиллярной колонки GS-GasPro, применяемой для анализа многих

Таблица 7. Пределы обнаружения примесей методом хромато-масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [13]

Вещество	Предел обнаружения, об. %
SiH ₄	$(2-5) \times 10^{-7}$
PH ₃	$(2-5) \times 10^{-7}$
GeH ₄	$<1 \times 10^{-9}$
AsH ₃	$<2 \times 10^{-9}$
H ₂ Se	$<8 \times 10^{-8}$
SnH ₄	$<1 \times 10^{-9}$
SbH ₃	$<2 \times 10^{-9}$
H ₂ S	$(2-5) \times 10^{-7}$
Ni(CO) ₄	$<2 \times 10^{-9}$
Fe(CO) ₅	$<2 \times 10^{-9}$
Cr(CO) ₆	$<2 \times 10^{-9}$
Mo(CO) ₆	$<1 \times 10^{-9}$
C _x H _y Cl _z	$(1-0.5) \times 10^{-5}$
C _x H _y Br _z	$(1-0.5) \times 10^{-7}$

высокоочищенных веществ [18], не позволяет определять в силане нормируемые примеси силоксанов, фторсиланов [48]. При анализе силана с применением насадочной колонки с сорбентом оксидом алюминия отмечена возможность конверсии примеси этилена в этан. Подобные ограничения должны приводить к поиску новых, подходящих сорбентов и условий анализа. Таким образом, тенденции развития хроматографического анализа высокоочищенных летучих веществ должны включать разработку методик, предусматривающих применение капиллярных колонок с химически стабильными и селективными сорбентами и неподвижными жидкими фазами.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Одно из перспективных направлений снижения пределов обнаружения примесей, кроме эволюции аналитического оборудования, — их концентрирование. Пределы обнаружения примесей при использовании концентрирования могут быть существенно ниже достигнутых при прямом анализе. Описаны различные варианты концен-

трирования примесей при анализе летучих веществ. Некоторые основаны на предварительном получении концентрата примесей с дальнейшим отбором их в аналитический прибор, другие объединяют эти стадии в одну. Так, например, в работе [49] для разделения и концентрирования веществ предложено использовать селективные мембраны. Пробу со сконцентрированными с применением мембраны примесями отбирали в приемный баллон и направляли на анализ. Такой подход позволил достичь предела обнаружения фосфина в германе газохроматографическим методом $3 \times 10^{-7}\%$. Другим вариантом является проведение концентрирования непосредственно в ходе анализа. Например, в работе [50] в процессе хроматографического анализа примеси концентрировали в ловушке, расположенной в системе ввода проб, а затем вводили в разделительную колонку. Использование такого подхода позволило понизить пределы обнаружения углеводородов C₁–C₄ в гидридах до уровня $(2-6) \times 10^{-7}\%$.

Перспективным направлением при определении низких концентраций примесей хроматографическим методом является применение бинарных фаз переменной емкости [51]. Данный метод позволяет дозировать в капиллярные колонки пробы большого объема, концентрировать элюирующиеся после основного компонента примеси непосредственно в процессе хроматографического разделения и реализовывать эффективность колонки намного выше достигаемой в условиях линейной изотермы распределения. Метод бинарных фаз переменной емкости практически решает наиболее сложную проблему определения примесей, находящихся в тыльной части полосы основного компонента. Достигнутые с его использованием пределы обнаружения примесей составляют 10^{-8} – 10^{-6} мас. %, что в 5–10 раз лучше, чем в условиях линейной изотермы распределения [52, 53].

Для исследовательских целей перспективным направлением является определение примесного состава веществ по результатам анализа их фракций, выделенных в процессе очистки и содержащих сконцентрированные примеси. Такие подходы широко применяются, например, в ИХВВ РАН и АО НПП “Салют” [20]. Они позволяют установить примеси в чистых веществах, которые ввиду ограниченности чувствительности прямого анализа определить не удается.

Таблица 8. Сравнение чувствительности некоторых детекторов

Детектор по теплопроводности		Пламенно-ионизационный детектор	
1980–90-е гг. [44]	наше время [42, 45]	1980–90-е гг. [44]	наше время [42, 45]
$0.4-2 \times 10^{-6}$ мг/мл	$4-8 \times 10^{-7}$ мг/мл	$1-5 \times 10^{-9}$ мг/с	$1.2-1.4 \times 10^{-9}$ мг/с

Для анализа хлоридов, представляющих собой жидкости, перспективно проведение гидролиза основы [54, 55] с последующим капельным или твердофазным микроэкстракционным концентрированием примесей [56, 57]. Использование такого подхода позволяет достигать пределов обнаружения 10^{-5} – 10^{-3} мг/л, что на два и более порядков ниже, чем в случае других способов [58]. Разработка новых методик концентрирования примесей будет способствовать повышению предельных возможностей методов анализа летучих веществ.

ОБРАЗЦЫ СРАВНЕНИЯ

При оценке содержания примесей в летучих веществах используют различные подходы – методы нормирования, градуировочного графика и др. [15]. Наиболее широкое применение нашел метод внешнего стандарта. В настоящее время используют стандартные образцы сравнения на основе чистых инертных веществ (гелия, аргона, некоторых углеводородов и др.).

При анализе летучих веществ возможны ситуации, когда необходимо определять примеси в условиях влияния на них основного компонента или других примесей, что обычно не предусматривается при анализе образцов сравнения. В этих случаях результаты анализа реальных проб могут быть отягощены существенными систематическими погрешностями. Для исключения таких факторов необходимо применять образцы сравнения, созданные на основе анализируемых веществ. Пример приготовления такого стандартного образца высокочистого GeCl_4 описан в работе [59]. В настоящее время коммерческий выпуск подобных эталонных смесей высокочистых летучих веществ пока не налажен, и этот вопрос ждет своего решения.

Наиболее надежным является использование аттестованных образцов сравнения с концентрациями примесей, близкими к определяемым. В настоящее время существуют коммерческие поверочные смеси на основе инертных веществ с концентрациями 10^{-5} – $10^{-3}\%$ [60, 61]. Для компонентов с наиболее низкими концентрациями погрешность аттестации достигает 30% и более. Эта величина учитывается при метрологической обработке результатов определения примесей. Анализ высокочистых веществ предполагает определение веществ с более низкими концентрациями. Для снижения величины погрешности необходимо создание и применение образцов сравнения, охарактеризованных с большей точностью.

В высокочистых летучих веществах обнаружены примеси соединений, которые пока целевым образом не получают или они являются труднодоступными. К таким веществам относятся, на-

пример, некоторые элементоорганические соединения, алкилпроизводные и гомологи гидридов, фторированные силоксаны. Это приводит к невозможности приготовления соответствующих образцов сравнения. При хроматографическом анализе такие вещества можно определять с применением неселективного детектора по теплопроводности методом нормировки. Однако его чувствительность не позволяет регистрировать вещества на уровне ниже 10^{-5} – $10^{-4}\%$. Необходимо также, чтобы все компоненты пробы элюировались из колонки, что при анализе реакционно-активных соединений не всегда возможно.

Перспективным способом определения примесей труднодоступных веществ является метод хромато-масс-спектрометрии. Он позволяет с использованием значений полных сечений ионизации веществ оценивать их концентрации в исследуемых образцах [62, 63]. Несмотря на существующие подходы к определению труднодоступных примесей, остается актуальным создание их адекватных аттестованных образцов сравнения.

Таким образом, несмотря на достигнутые к настоящему времени успехи в области анализа высокочистых веществ (постоянных газов, летучих гидридов, фторидов, хлоридов, элементоорганических веществ) имеется целый ряд направлений, позволяющих повышать возможности контроля в них примесей. Наиболее значимые, на наш взгляд, пути и перспективы развития таких направлений рассмотрены в данной работе.

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2022–2024 годы, № темы FFSR-2022-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайт фирмы “Matheson TriGas”: <https://www.mathesongas.com/> (01.05.2022 г.).
2. Каталог фирмы “Matheson Gases & Equipment”. 1993. Р. 291.
3. Сайт фирмы “ХОРСТ”: <https://www.horst.ru/> (28.04.2022 г.).
4. Сайт фирмы “НИИ КМ”: <https://www.niikm.ru/> (28.04.2022 г.).
5. Сайт фирмы “Air Liquide”: <https://www.airliquide.com/> (28.04.2022 г.).
6. Чурбанов М.Ф., Карпов Ю.А., Зломанов П.В., Федоров В.А. Высокочистые вещества. М.: Научный мир, 2018. 994 с.
7. Малышев К.К., Степанов В.М. Статистическая оценка суммарной концентрации примесей по неполным данным анализа на примере Te , Mn , Al // Высокочистые вещества. 1990. № 2. С. 229.

8. *Девятых Г.Г., Карнов Ю.А., Осипова Л.И.* Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
9. *Крылов В.А.* Проблемы анализа высокочистых летучих агрессивных веществ // Российский химический журн. 2002. Т. 44. № 4. С. 71.
10. *Крылов В.А.* Анализ высокочистых летучих веществ // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 8. С. 790.
11. *Девятых Г.Г., Крылов В.А.* Газохроматографический анализ высокочистых летучих неорганических веществ // Высокочистые вещества. 1987. № 3. С. 35.
12. *Крылов В.А.* Газохроматографический анализ высокочистых летучих агрессивных веществ // Российский химический журн. 2003. Т. 47. № 1. С. 55.
13. *Geiger W.M., Raynor M.W.* Trace Analysis of Specialty and Electronic Gases. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013. 386 p.
14. *Иванова Н.Т., Франгулян Л.А.* Газохроматографический анализ нестабильных и реакционно-способных соединений. М.: Химия, 1979. 232 с.
15. *Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. Изд. 2-е.: в 2-х тт. М.: Высшая школа, 2000. Т. 1. 351 с.
16. *Krylov V.A.* Modern Aspects of Analytical Chemistry / Eds. Kuss H.M., Telgheder U. Aachen Mainz, 1997. P. 255.
17. *Созин А.Ю., Крылов В.А., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Скосырев А.И., Матвеева М.Н.* Исследование стабильности ряда молекулярных примесей в моносилане // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 4. С. 436.
18. *Созин А.Ю., Крылов В.А., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Скосырев А.И., Пушкарев Г.В.* Хромато-масс-спектрометрический анализ высокочистых летучих неорганических гидридов // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 5. С. 387.
19. *Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю., Котков А.П., Пушкарев Г.В.* Хромато-масс-спектрометрическая идентификация в фосфине высокой чистоты // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 2. С. 1.
20. *Созин А.Ю., Сорочкина Т.Г., Чернова О.Ю., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Пушкарев Г.В., Ермолаев С.В.* Определение содержания примесей в арсине высокой чистоты методом хромато-масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 3. С. 253.
21. *Созин А.Ю., Крылов В.А., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Скосырев А.И.* Хромато-масс-спектрометрический анализ высокочистого силана естественного и изотопно обогащенного состава // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 11. С. 1040.
22. *Девятых Г.Г., Зорин А.Д.* Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 206 с.
23. *Сенников П.Г., Котков А.П., Адамчик С.А., Гришнова Н.Д., Чупров Л.А., Игнатов С.А.* Примеси в моносилане, синтезированном различными методами // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 415.
24. *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 высокочистых соединений мышьяка из продуктов детоксикации люизита // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 392.
25. *Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Пушкарев Г.В., Буланов А.А.* Идентификация примесей в высокочистом арсине методом хромато-масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 5. С. 422.
26. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
27. *Зайков А.А., Зырянов С.М., Пульников И.И., Скорынин Г.М., Власов В.А.* Определение содержания газообразных примесей в высокочистом арсине при его очистке на газовых центрифугах // Изв. Томского политех. ун-та. 2006. Т. 309. № 3. С. 81.
28. *Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Созин А.Ю., Чернова О.Ю.* Примесный состав моноизотопного тетрафторида кремния $^{28}\text{SiF}_4$ // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 12. С. 1331.
29. *Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Нуштаева Л.Б.* Исследование примесного состава моноизотопного германа $^{72}\text{GeH}_4$ высокой чистоты методом хромато-масс-спектрометрии // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 8. С. 15.
30. *Крылов В.А., Сенников П.Г., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Созин А.Ю., Чупров Л.А., Адамчик С.А., Котков А.П.* Молекулярный анализ изотопно-обогащенного $^{28}\text{SiF}_4$ иполучаемого из него $^{28}\text{SiH}_4$ // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 871.
31. *Адамчик С.А., Буланов А.Д., Сенников П.Г., Чурбанов М.Ф., Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Кошелева И.А., Трошин О.Ю.* Глубокая очистка GeH_4 , обогащенного ^{76}Ge , методом ректификации // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 777.
32. *Николаева Л.Г., Агафонов И.Л.* Возможности определения примесей в летучих неорганических веществах особой чистоты методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии / Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1978. С. 168.
33. *Зорин А.Д., Агафонов И.Л., Ларин Н.В., Кедяркин В.М., Фролов И.А., В.В. Балабанов, Кузнецова Т.С.* Анализ летучих неорганических гидридов на содержание микропримесей газо-хроматографическим и масс-спектрометрическим методами / Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970. С. 146.
34. *Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б., Шаповалов Ю.П., Спиридонов М.В., Кузьмичев А.С., Надеждинский А.И., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Аношин О.С., Скосырев А.И., Полежаев Д.М.* Контроль степени ректификационной очистки неорганических гидридов методом абсорбционной диодной лазерной спектроскопии // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1356.

35. *Девярых Г.Г., Засавицкий И.И., Ильин В.М., Максимов Г.А., Надеждинский А.И., Соловьев Ю.А., Хоршев В.А., Шапин С.М.* ИК-спектрометр на перестраиваемых диодных лазерах для молекулярного анализа высокочистых летучих веществ // *Высокочистые вещества*. 1990. № 6. С. 106.
36. *Кривцун В.М., Курицын Ю.А., Снегирев Е.П., Засавицкий И.И., Шотов А.П.* Измерение малых концентраций PH_3 в GeH_4 с помощью спектрометра на перестраиваемых диодных лазерах // *Журн. прикл. спектроскопии*. 1985. Т. 63. С. 571.
37. *Schaeffr R.D., Sproul J.C., J.O'Connell J., van Vloten C., Mantz A.W.* Multipass absorption cell designed for high temperature UHV operation // *Appl. Optics*. 1989. V. 28. № 9. P. 1710.
38. *Molecular Cryospectroscopy / Advances in Spectroscopy*. V. 23 / Eds. Clark R.J.H., Hester R.E. N.Y.: Wiley, 1995. P. 338.
39. *Коузов А.П.* Молекулярная криоспектроскопия / Под ред. Буланина М.О. СПб: СПбГУ, 1993. 300 с.
40. *Агафонов И.Л., Девярых Г.Г.* Масс-спектрометрический анализ газов и паров особой чистоты. М.: Наука, 1980. 336 с.
41. *Siefering K., Berger H., Whitlock W.* Quantitative analysis of contaminants in ultrapure gases at the parts-per-trillion level using atmospheric pressure ionization mass spectroscopy // *J. Vacuum Sci. Technol A*. 1993. V. 11. № 4. P. 1593
42. Сайт фирмы "Agilent": <https://www.agilent.com/> (25.05.2022 г.).
43. Сайт фирмы "Shimadzu": <https://www.shimadzu.ru/> (25.05.2022 г.).
44. *Бражников В.В.* Детекторы для хроматографии. М.: Машиностроение, 1992. 320 с.
45. Сайт фирмы "ЗАО СКБ "Хроматэк": <https://chromatec.ru/> (28.05.2022 г.).
46. *Noy Th., Cramers C.* The effect of column characteristics of the minimum analyte concentration and the minimum detectable amount in capillary gas chromatography // *J. High Resolut. Chromatogr. Commun.* 1988. V. 11. P. 264.
47. *Хайвер К.* Высокоэффективная газовая хроматография. М.: Мир, 1993. 288 с.
48. *Созин А.Ю., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Аношин О.С., Скосырев А.И., Архипцев Д.Ф., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г.* Хромато-масс-спектрометрическое исследование примесного состава высокочистого моносилана, полученного из силицида магния // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 5. С. 20.
49. *Крылов В.А., Воротынцева В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А., Ежелева А.Е.* Концентрирование примеси фосфина в германе методом диффузии через полимерную мембрану // *Высокочистые вещества*. 1989. № 4. С. 236.
50. *Крылов В.А., Березкин В.Г., Чернова О.Ю., Салганский Ю.М., Созин А.Ю.* Применение капиллярной газовой хроматографии для анализа высокочистого силана на содержание углеводородов // *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60. № 9. С. 958.
51. *Карабанов Н.Т.* Бинарные системы в газовой хроматографии // *Высокочистые вещества*. 1992. № 3. С. 31.
52. *Крылов В.А., Мосягин П.В., Крылов А.В., Бочкарева Л.В., Нуштаева Л.Б.* Возможности метода бинарных фаз переменной емкости в газохроматографическом определении микропримесей / Тез. докл. Всерос. конф. "Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез". Краснодар. 26 сентября—1 октября 2010. С. 19.
53. *Крылов В.А., Мосягин П.В., Крылов А.В., Созин А.Ю., Нуштаева Л.Б.* Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в четыреххлористом углеводе высокой чистоты // *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 10. С. 1084.
54. *Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю.* Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в тетрахлориде германия высокой чистоты // *Вестник ННГУ*. 2008. № 5. С. 63.
55. *Крылов В.А., Чернова О.Ю., Салганский Ю.М.* Высокочувствительное газохроматографическое определение примесей углерод- и водородсодержащих веществ в тетрахлориде кремния // *Журн. аналит. химии*. 2001. Т. 56. № 9. С. 956.
56. *Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О.* Жидкостное микроэкстракционное концентрирование // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 4. С. 341.
57. *Зайцев В.Н., Зуй М.Ф.* Твердофазное микроэкстракционное концентрирование // *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69. № 8. С. 787.
58. *Крылов В.А., Чернова О.Ю.* Газохроматографический анализ оксихлорида фосфора высокой чистоты с микроэкстракционным концентрированием примесей // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 7. С. 660.
59. *Крылов В.А., Степанов А.И., Малышев К.К.* Приготовление стандартного образца высокочистого тетрахлорида германия // *Высокочистые вещества*. 1990. № 4. С. 135.
60. Сайт фирмы "ПГС-сервис": <https://pgs.ru/> (02.06.2022 г.).
61. Сайт фирмы "ООО "Мониторинг": <https://www.ooo-monitoring.ru/> (02.06.2022 г.).
62. *Крылов В.А., Созин А.Ю., Зорин В.А., Березкин В.Г., Крылов А.В.* Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогатшенном силане высокой чистоты // *Масс-спектрометрия*. 2008. Т. 5. № 4. С. 225.
63. *Fitch W.L., Sauter A.D.* Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules // *Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 832.