

УДК 543.544:621.315.592

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ТЕТРАХЛОРИДЕ ГЕРМАНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

© 2008 г.

В.А. Крылов^{1,2}, О.Ю. Чернова², А.Ю. Созин²

¹ Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

² Институт химии высокочистых веществ РАН

krylov@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 10.07.2008

Разработана методика хромато-масс-спектрометрического определения примесей в тетрахлориде германия высокой чистоты с предварительным гидролизом основного компонента и последующей экстракцией примесей высокочистым *n*-пентаном. Идентифицированы примеси хлор- и бромсодержащих углеводородов, циклических и ароматических углеводородов. Впервые идентифицированы примеси 1,2-дихлорпропана, бромдихлорметана, метилциклогексана, 1-бром-2-хлорэтилена, 1,2-дихлорбутана, толуола, 1,3-дихлорпропана, дибромхлорметана, 1,2,2-трихлорпропана. Достигнутые пределы обнаружения составляют $6 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-8}$ масс.% и являются наиболее низкими из известных в литературе.

Ключевые слова: хромато-масс-спектрокопия, тетрахлорид германия, примесь.

Введение

Тетрахлорид германия высокой чистоты находит широкое применение в микроэлектронике для получения полупроводникового германия, в волоконной оптике для легирования световодов, а также во многих других областях науки [1]. Качество получаемой из него продукции во многом определяется его чистотой. Так, при производстве полупроводникового германия суммарное содержание примесей органических веществ в тетрахлориде германия не должно превышать 10^{-3} – 10^{-4} масс.% [2, 3], а для производства волоконных световодов с предельно малыми оптическими потерями (менее 1 дБ/км) их концентрация не должна быть более 10^{-5} – 10^{-6} масс.% [4]. Наибольшими возможностями определения примесей на уровне низких концентраций в тетрахлориде германия обладают методы газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии [5–8]. С помощью этих методов и масс-спектрометрии в тетрахлориде германия определены примеси углеводородов C_2 – C_{12} нормального строения и циклических, ароматических углеводородов, хлорпроизводных бензола и нафталина, бромбензола, хлорпроизводных углеводородов, сероуглерода, фосгена, спиртов. Наиболее низкие пределы обнаружения для этих веществ составили $5 \cdot 10^{-6}$ – $8 \cdot 10^{-8}$ масс.% [6, 7].

Перспективным методом анализа тетрахлорида германия является хромато-масс-спектрометрия. К важнейшим достоинствам метода

относятся высокая чувствительность детектирования примесей, возможность быстрого проведения их идентификации и индивидуальное определение хроматографически не разделённых веществ.

Целью работы является разработка методики хромато-масс-спектрометрического анализа тетрахлорида германия высокой чистоты и реализация более низких пределов обнаружения по сравнению с известными.

Экспериментальная часть

Тетрахлорид германия относится к высокореакционным веществам, он легко гидролизуется на воздухе с образованием осадка, что затрудняет его прямой хромато-масс-спектрометрический анализ. Для выполнения анализа нами был использован метод реакционной газовой хроматографии, заключающийся в замене матрицы тетрахлорида германия на более подходящую. В качестве такой матрицы использовали высокочистый *n*-пентан с содержанием примесей не более 10^{-8} масс.%, а сам процесс замены проводили путём гидролиза образца в бидистиллированной воде с последующей экстракцией примесей в выбранный растворитель.

Суммарное уравнение гидролиза имеет следующий вид [1]:



В работе исследовали образцы GeCl_4 производства фирмы Merck, ГИРЕДМЕТ и образцы, очищенные в ИХВВ РАН.

Подготовку пробы к анализу осуществляли следующим образом: в колбу наливали 60 мл бидистиллированной воды, взвешивали пробирку с образцом, вскрывали её и выливали содержимое в колбу с водой. Далее в течение 10 минут проходил гидролиз пробы. Количество пробы тетрахлорида германия определяли по разности масс пустой и заполненной пробирок, оно составляло 1–2 г. Для концентрирования примесей из колбы отбирали в пикнометр 25 мл реакционной смеси, к которой добавляли 0.3 мл высокочистого *n*-пентана. Содержимое пикнометра перемешивали 5 минут, затем после отстаивания и полного визуального расслоения водной и органической фаз микрошприцем МШ-10М отбирали аналитическую навеску *n*-пентана и проводили её дозирование в хромато-масс-спектрометр. При проведении пробоподготовки данным способом необходимо учитывать коэффициенты распределения примесей между водной и органической фазами. Литературные данные о значениях коэффициентов распределения определяемых примесей для системы вода – пентан не обнаружены. Поэтому для исключения необходимости использования коэффициентов распределения при количественном определении примесей подобную аналитическую процедуру применяли для получения градуировочных зависимостей с использованием стандартных образцов [9, 10] и образцов сравнения собственного приготовления на основе высокочистого тетрахлорида германия. Были приготовлены смеси, содержащие смеси C_6H_6 , $1,1,2-C_2H_3Cl_3$, $1,2-C_2H_4Cl_3$, $CHCl_3$, CCl_4 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4 и $1,1,1-C_2H_3Cl_3$ в высокочистом $GeCl_4$ в диапазоне концентраций $2 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ масс.%. Методика приготовления смесей описана в работе [9]. Погрешность приготовления смесей не превышала 7%.

Анализ проводили на хромато-масс-спектрометре «Agilent 6890/MSD 5973N» с квадрупольным масс-анализатором. Разделение примесей осуществляли в кварцевой капиллярной колонке HP-5MS 30 м ? 0.25 мм, $d_f = 0.25$ мкм. Начальная температура колонки составляла 30°C (2 мин). Далее температуру повышали со скоростью 20°C/мин до 100°C и выдерживали её до окончания анализа. Вводимый объём пробы составлял 5 мкл. Деление потока в испарителе составляло 1:10. Скорость газа-носителя через колонку 30 см/с. В качестве газа-носителя использовали гелий марки 60 (ТУ 0271-011-45905715-02).

Ионизацию примесей осуществляли электронным ударом при энергии электронов 70 эВ. Напряжение на электронном умножителе, вы-

ставленное при автоматической настройке электронной оптики, составляло 1388 В. Температура источника ионов – 150°C, квадрупольного фильтра масс – 106°C, интерфейса – 200°C, испарителя – 180°C. Регистрацию хроматограмм проводили по полному ионному току (Scan) и в режиме регистрации выбранных ионов (SIM). Диапазон регистрируемых масс в режиме Scan составлял 28–400 а.е.м. при скорости сканирования 5 скан/с. Настройку шкалы масс проводили по спектру перфтортрибутиламина. Регистрацию хроматограмм начинали с 2.6 мин хода анализа после выхода основного компонента (2.36 мин) и большей части тыла его хроматографического пика.

Идентификацию примесей проводили сравнением их масс-спектров, полученных в режиме Scan, с масс-спектрами библиотеки NIST, а также по временам удерживания индивидуальных веществ. При идентификации примесей путём сравнения экспериментальных и библиотечных масс-спектров коэффициенты их подобия составили 0.70–0.99. Для подтверждения правильности идентификации примесей проводили регистрацию масс-спектров располагаемых нами индивидуальных веществ (C_6H_6 , $1,1,2-C_2H_3Cl_3$, $1,2-C_2H_4Cl_3$, CCl_4 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4 и $1,1,1-C_2H_3Cl_3$). Масс-спектры этих соединений оказались тождественны масс-спектрам зарегистрированных примесей.

Результаты и их обсуждение

Полученная хроматограмма образца $GeCl_4$ производства фирмы Merck приведена на рис 1. Видно, что все примеси имеют хорошее разделение. Результаты идентификации примесей в $GeCl_4$ приведены в табл. 1. Установленными примесями являются хлор- и бромсодержащие углеводороды, циклические и ароматические углеводороды – всего 18 веществ. Анализ литературных данных показывает, что нами обнаружен широкий круг примесей, не определяемых ранее, это 1,2-дихлорпропан, бромдихлорметан, метилциклогексан, 1-бром-2-хлорэтилен, 1,2-дихлорбутан, толуол, 1,3-дихлорпропан, дибромхлорметан, 1,2,2-трихлорпропан. Следует отметить обнаружение бромсодержащих углеводородов как нового класса контролируемых примесей.

Количественное определение примесей проводили методом абсолютной градуировки. Градуировочные зависимости, построенные на основе анализа образцов сравнения $GeCl_4$, приведены на рис. 2. Как видно из графиков, данные зависимости линейны во всём диапазоне исследуемых концентраций.

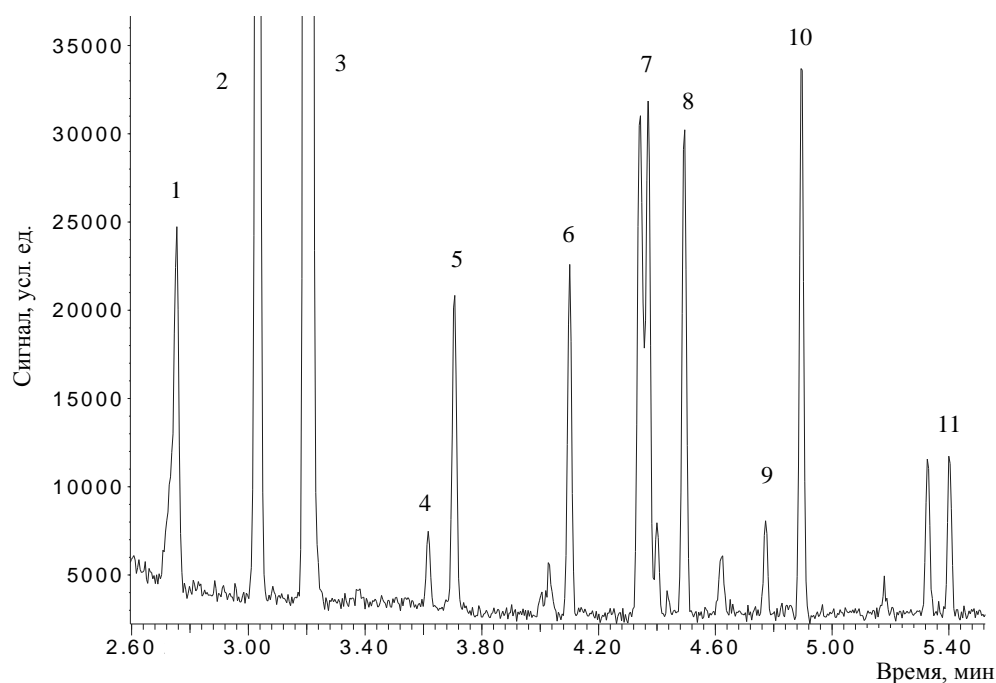


Рис. 1. Хроматограмма образца GeCl_4 , полученная с использованием колонки HP-5MS 30 м ? 0.25 мм, $d_f = 0.25$ мкм/ $T_{\text{нач}} = 30^\circ\text{C}$ (2 мин), скорость программирования $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, $T_{\text{кон}} = 100^\circ\text{C}$.
1 – CHCl_3 , 2 – $1,1,1\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, 3 – CCl_4 , 4 – $1,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$, 5 – CHCl_2Br , 6 – $1,2\text{-C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$, 7 – $1,1,1\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$, 8 – $1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, 9 – CHClBr_2 , 10 – $1,2,2\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, 11 – $1,1,1,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$

Таблица 1

Результаты идентификации примесей в различных образцах тетрахлорида германия

№	Название примеси	Формула	t_R , мин	$T_{\text{кип}}$, °C [11]	Merck	ГИРЕДМЕТ	ИХВВ РАН
1	Хлороформ	CHCl_3	2.76	61.3	+	+	–
2	1,1,1-Трихлорэтан	$1,1,1\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	3.03	74.1	+	+	–
3	1-Хлорбутан	$1\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	3.08	78.0	–	+	–
4	Бензол	C_6H_6	3.21	80.1	–	+	+
5	Четырёххлористый Углерод	CCl_4	3.21	76.8	+	+	+
6	1,2-Дихлорпропан	$1,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$	3.62	96.8	+	+	–
7	Трихлорэтилен	C_2HCl_3	3.63	89	–	+	–
8	Бромдихлорметан	CHCl_2Br	3.71	87	+	+	–
9	Метилциклогексан	C_7H_{14}	3.90	100.9	–	+	–
10	1-Бром-2-хлорэтилен	$\text{C}_2\text{H}_2\text{ClBr}$	3.95	106	–	+	–
11	1,2-Дихлорбутан	$1,2\text{-C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$	4.10	105	+	+	–
12	1,1,1-Трихлорпропан	$1,1,1\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$	4.37	108	+	–	–
13	Толуол	C_7H_8	4.44	110.6	–	+	–
14	1,1,2-Трихлорэтан	$1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	4.50	113.5	+	+	–
15	1,3-Дихлорпропан	$1,3\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$	4.66	125	–	+	–
16	Дибромхлорметан	CHClBr_2	4.77	119	+	–	–
17	1,2,2-Трихлорпропан	$1,2,2\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$	4.90	123	+	–	–
18	1,1,1,2-Тетрахлорэтан	$1,1,1,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	5.40	138	+	–	–

«+» – обнаружено присутствие примеси; «–» – примесь не обнаружена; t_R – время удерживания примеси

Пределы обнаружения примесей рассчитывали по утроенному стандартному отклонению сигнала контрольного опыта. Достигнутые пределы обнаружения примесей приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, пределы обнаружения примесей ниже по сравнению с известными из литературы до двух порядков величины, и являются достаточными для анализа наиболее чистых образцов GeCl_4 , отвечающих современ-

ным требованиям микроэлектроники и волоконной оптики.

Результаты определения примесей в образцах GeCl_4 приведены в табл. 3. Из таблицы видно, что наиболее чистым является образец, прошедший очистку в ИХВВ РАН.

Проверку правильности анализа GeCl_4 проводили сравнением с результатами газо-хроматографического определения, выполненного

Таблица 2

Пределы обнаружения примесей в GeCl_4

Примесь	ПО ? 10^8 , масс.%, настоящая работа	ПО ? 10^8 , масс.%, литературные данные
CHCl_3	3	500 [6]
$1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	6	300 [7]
$1,1,1\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	1	500 [6]
C_6H_6	1	8 [7]
CCl_4	3	500 [6]
C_2HCl_3	2	500 [6]
$1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	3	500 [6]
C_2Cl_4	2	500 [6]

Таблица 3

Содержание примесей в различных образцах GeCl_4

Примесь	Концентрация, масс.%		
	Merck	ГИРЕДМЕТ	ИХВВ РАН
CHCl_3	$(4.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-8}$
$1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$< 6 \cdot 10^{-8}$	$< 6 \cdot 10^{-8}$	$< 6 \cdot 10^{-8}$
$1,1,1\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(4.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$
C_6H_6	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-8}$
CCl_4	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(3.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(3.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-7}$
C_2HCl_3	$< 2 \cdot 10^{-8}$	$(4.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-8}$
$1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$(3.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-8}$
C_2Cl_4	$< 2 \cdot 10^{-8}$	$< 2 \cdot 10^{-8}$	$< 2 \cdot 10^{-8}$

Таблица 4

Сравнение результатов хромато-масс-спектрометрического (ХМС) и газо-хроматографического (ГХ) анализов ($P = 0.95$, $n_1 = n_2 = 5$, $t_{\text{табл.}} = 2.306$)

Примесь	ХМС		ГХ		$S_{\text{взв}}$, масс.%	$ \bar{C}_1 - \bar{C}_2 $, масс.%	ε
	\bar{C}_1 , масс.%	S_1 , масс.%	\bar{C}_2 , масс.%	S_2 , масс.%			
CHCl_3	$8.9 \cdot 10^{-5}$	$6.8 \cdot 10^{-6}$	$8.5 \cdot 10^{-5}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$9.4 \cdot 10^{-6}$
$1,1,1\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$4.0 \cdot 10^{-6}$	$7.9 \cdot 10^{-7}$	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$7.8 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$
C_6H_6	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$
CCl_4	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$
C_2HCl_3	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$3.9 \cdot 10^{-6}$	$4.1 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$	$4.6 \cdot 10^{-7}$	$6.2 \cdot 10^{-7}$
$1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$

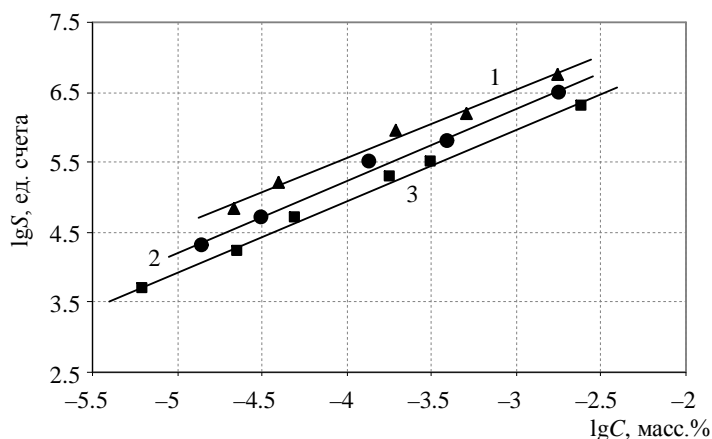


Рис. 2. Градуировочные зависимости для CCl_4 (1), C_6H_6 (2) и $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (3). Уравнения графиков: (1) $\lg S = 0.9825 \lg C + 9.4922$, $R^2 = 0.9922$, (2) $\lg S = 1.0377 \lg C + 9.3781$, $R^2 = 0.9930$, (3) $\lg S = 1.0232 \lg C + 9.0461$, $R^2 = 0.9944$, S – площадь хроматографического пика, C – концентрация примеси

на хроматографе «Цвет-100» с детектором электронного захвата.

При сравнении результатов хромато-масс-спектрометрического определения примесей с данными газо-хроматографического определения сначала устанавливали равнозначность методов. Для этого рассчитывали коэффициент Фишера $F_{\text{экс}} [12]$:

$$F_{\text{экс}} = \frac{S_2^2}{S_1^2}, \quad (2)$$

где S_i – стандартное отклонение результата измерения концентрации i -примеси.

Во всех случаях значения $F_{\text{экс}}$ не превышали 1.5 ($P = 0.95$, $n_1 = n_2 = 5$). Таким образом, экспериментальные значения $F_{\text{экс}}$ не превышают табличного значения коэффициента Фишера (6.4 для $n_1 = n_2 = 5$), а следовательно проведённые измерения равнозначны.

Результаты проверки правильности приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что разница в результатах определения концентраций примесей не превышает максимальную погрешность этой разницы ϵ . Таким образом, установлено, что в разработанной методике анализа GeCl_4 систематические погрешности статистически незначимы по сравнению со случайными.

Выводы

Таким образом, разработана методика хромато-масс-спектрометрического определения при-

месей в GeCl_4 высокой чистоты. Идентифицированы 18 примесей, из них 9 установлены впервые. Пределы обнаружения примесей составили $6 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-8}$ масс.% и являются наиболее низкими из достигнутых.

Список литературы

1. Фурман А.А. Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980. 416 с.
2. Попенко В.Ф., Щекотов П.Д., Коробов И.Н. и др. // Высокочистые вещества. 1987. № 3. С. 222–230.
3. Павлов П.В. Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1978. 160 с.
4. Нисельсон Л.А., Бейлин Ю.А., Третьякова Ю.А. и др. // Высокочистые вещества. 1988. № 4. С. 59–66.
5. Крылов В.А. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 8. С. 790–802.
6. Weidenhotter Z., Plzak Z., Dolansky J. // J. Chromatogr. 1985. V. 350. P. 324–327.
7. Степанов А.И. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. М.: ГИРЕДМЕТ, 1983. 21 с.
8. Крылов В.А., Лазарев В.А., Красотский С.Г. // Высокочистые вещества. 1988. № 1. С. 184–189.
9. Крылов В.А., Степанов А.И., Малышев К.К. // Высокочистые вещества. 1990. № 4. С. 135–140.
10. Крылов В.А., Красотский С.Г., Соколова Г.В. // Высокочистые вещества. 1989. № 6. С. 95–101.
11. Справочник химика. Изд. 2-е испр. в 6 т. / Гл. ред. Б.П. Никольский. Л.: Химия, 1964. Т. 2. 1168 с.
12. Основы аналитической химии. Изд. 2-е. в 2 т. / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2000.

GAS CHROMATOGRAPHIC-MASS-SPECTROMETRIC DETERMINATION OF IMPURITIES IN HIGH-PURITY GERMANIUM TETRACHLORIDE

V.A. Krylov, O.Yu. Chernova, A.Yu. Sozin

A technique of gas chromatographic-mass-spectrometric determination of impurities in high-purity germanium tetrachloride has been developed, whereby the main component is preliminarily hydrolyzed with subsequent extraction of impurities by high-purity n -pentane. The impurities of chlorine- and bromine-containing hydrocarbons, cyclic and aromatic hydrocarbons have been identified. The impurities of 1,2-dichloropropane, bromodichloromethane, methylcyclohexane, 1-bromo-2-chloroethylene, 1,2-dichlorobutane, toluene, 1,3-dichloropropane, dibromochloromethane, and 1,2,2-trichloropropane have for the first time been identified. The detection limits attained are $6 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-8}$ mass percent being the lowest ones so far known.