

Хромато-масс-спектрометрический анализ высокочистого гексафторида серы, обогащенного изотопом ^{32}S

***В.А. Крылов¹, О.Ю. Чернова², А.Ю. Созин²**

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, Российская Федерация, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН,
603950, Российская Федерация, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

*Адрес для переписки: Крылов Валентин Алексеевич, E-mail: k658995@mail.ru

Поступила в редакцию 17 февраля 2015 г., после исправления – 3 марта 2015 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии впервые исследован примесный состав высокочистого гексафторида серы, обогащенного изотопом ^{32}S . Для разделения примесей использовали адсорбционную капиллярную колонку GS-GasPro 60 м × 0.32 мм с модифицированным силикагелем и колонку 25 м × 0.26 мм, $d_p = 0.25$ мкм с политриметилсилилпропином. Показано, что колонка GS-GasPro позволяет определять примеси веществ с невысокими молекулярными массами: от постоянных газов до пентана. При использовании колонки с политриметилсилилпропином возможно определение примесей с большими молекулярными массами и температурами кипения. Идентификацию примесей проводили сравнением экспериментальных масс-спектров с данными базы NIST. Идентифицировано 26 примесных веществ, из них 18 – впервые по сравнению с известными примесями в SF_6 природного изотопного состава. Идентифицированными примесями являются: постоянные газы, диоксид углерода, предельные и непредельные углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_8$, ароматические и фторсодержащие углеводороды. Количественное определение примесей проводили в режиме селективного ионного детектирования по наиболее интенсивным пикам их масс-спектров. В качестве образцов сравнения использовали аттестованную поверочную смесь на основе высокочистого гелия и градуировочные смеси, приготовленные объемно-манометрическим методом. Диапазон концентраций примесей в использованных смесях составлял $10^{-5}\text{--}10^{-1}$ % об. Приводятся результаты анализа реального образца $^{32}\text{SF}_6$. Концентрации обнаруженных примесей составляет $3 \cdot 10^{-6}\text{--}9.2 \cdot 10^{-3}$ % об. В наибольших концентрациях присутствуют азот и тетрафторид углерода – $5 \cdot 10^{-8}\text{--}1 \cdot 10^{-5}$ % об. Пределы обнаружения примесей составляют $1 \cdot 10^{-5}\text{--}5 \cdot 10^{-8}$ % об. Правильность определения примесей в $^{32}\text{SF}_6$ подтверждали методом варьирования величины пробы. Показано, что систематические погрешности статистически незначимы по сравнению со случайными.

Ключевые слова: гексафторид серы, изотоп, адсорбционная капиллярная колонка, примеси, предел обнаружения, правильность, хромато-масс-спектрометрия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 1, pp. 41–46

DOI: 10.15826/analitika.2015.20.1.007

Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of high purity sulfur hexafluoride enriched with ^{32}S isotope

***V.A. Krylov¹, A.Iu. Sozin², O.Iu. Chernova²**

¹N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Prosp. Gagarina, 23,
Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation

²G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina, 49, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation

*Corresponding author: Valentin A. Krylov, E-mail: k658995@mail.ru

Submitted 17 February 2016, received in revised form 03 March 2016

The method of gas chromatography-mass spectrometry was used for the first time to investigate the impurity composition of high-purity sulfur hexafluoride enriched with ^{32}S isotope. For the separation of impurities an adsorption capillary column GS-GasPro of 60 m \times 0.32 mm with a modified silica gel and a column of 25 m \times 0.26 mm, $d_f = 0.25$ microns with a polytrimethylsilylpropine (PTMSP) were used. It was shown that GS-GasPro column allowed separating the impurity substances with low molecular weights - from permanent gases to pentane. When using the polytrimethylsilylpropine (PTMSP) column, the determination of the impurities with higher molecular weights and boiling points were possible. The identification of impurities was performed by comparing the experimental mass spectra with a NIST data base. 26 impurity substances were identified, of which 18 – for the first time in comparison with the known SF_6 impurities in the natural isotopic composition. The following impurities were defined: permanent gases, carbon dioxide, saturated, unsaturated hydrocarbons $\text{C}_1\text{-C}_8$, aromatics, oxygenates and fluorinated hydrocarbons. The quantitative determination of impurities was performed using the selective ion mode detection of the most intense peaks in the mass spectra. As certified reference samples a reference mixture based on the high-purity helium and calibration mixtures were used. The range of impurity concentrations in the mixtures used was $10^{-5}\text{-}10^{-1}$ % vol. The results of the $^{32}\text{SF}_6$ analysis were presented. The concentrations of impurities in them were $3\cdot 10^{-6}\text{-}9.2\cdot 10^{-3}$ % vol. Carbon tetrafluoride and nitrogen were present in the highest concentrations - $9.2\cdot 10^{-3}$ and $2.8\cdot 10^{-3}$ % vol. respectively. The detection limits of impurities were $5\cdot 10^{-8}\text{-}1\cdot 10^{-5}$ % vol. The correctness of the determination of impurities in $^{32}\text{SF}_6$ was confirmed by varying the value of the sample. It was shown that the systematic errors were not statistically significant when compared with the random ones.

Keywords: sulfur hexafluoride, isotope, adsorption capillary column, impurities, detection limit, trueness, gas chromatography-mass spectrometry

Введение

В настоящее время изотопы серы находят применение в биологии, геологии, геохимии, экологии, агрохимии и медицине. Актуальным направлением материаловедческих и фундаментальных исследований является получение изотопно-обогащенной серы и изучение изотопных эффектов в ее свойствах. Исходным веществом для получения такой серы является гексафторид, изотопно-обогащенный центробежным способом. Велика вероятность перехода примесей из гексафторида в изотопно-обогащенную серу. Поэтому важным является исследование примесного состава гексафторида серы. Литературных сведений по методам анализа изотопно-обогащенного гексафторида серы не найдено. В гексафториде серы природного изотопного состава, выпускаемом зарубежными и отечественными производителями, контролируются примеси азота, кислорода, оксидов углерода, тетрафторида кремния, воды и фтористого водорода на уровне $10^{-5}\text{-}10^{-3}$ % об. [1-3]. Наиболее исследован примесный состав гексафторида серы, представленного на Выставке-коллекции веществ особой чистоты [4, 5]. Содержание в нем примесей постоянных газов, серосодержащих веществ, тетрафторида кремния и галогенсодержащих углеводородов находится на уровне до 10^{-4} % об. Определение примесей в SF_6 проводится чаще всего методами ИК-спектроскопии и газовой хроматографии [6-8]. В работе [8] использован метод хромато-масс-спектрометрии. Наименьшие пределы обнаружения достигнуты методом хроматографии и составляют 10^{-5} % об. Для газохроматографического разделения использованы насадочные колонки. Эффективность их невысока, что приводит к увеличению времени анализа и недостаточно низким пределам обнаружения. Наиболее перспектив-

ным методом анализа гексафторида серы является хромато-масс-спектрометрия с использованием капиллярных колонок.

Целью работы являлось исследование примесного состава высокочистого гексафторида серы $^{32}\text{SF}_6$ методом хромато-масс-спектрометрии с использованием капиллярных колонок.

Экспериментальная часть

В работе исследовали примесный состав гексафторида серы $^{32}\text{SF}_6$ (содержание ^{32}S 99.6 %). Анализ проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N. Масс-спектры регистрировали в режиме ионизации электронным ударом с энергией электронов 70 эВ. Температура источника ионов составляла 150°C , температура квадрупольного фильтра масс – 106°C , температура интерфейса – 200°C . Для разделения примесей использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м \times 0.32 мм с модифицированным силикагелем и колонку 25 м \times 0.26 мм, $d_f = 0.25$ мкм с сорбентом полидиметилсилилпропином (ПТМСП) [9]. В качестве газа-носителя применяли гелий марки 7.0 (ТУ 0271 - 001 - 45905715 - 02). Линейная скорость газа-носителя в колонках составляла 30 см/с. При использовании колонки GS-GasPro начальная температура анализа была 30°C (8 мин), затем её повышали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 100°C и выдерживали при этой температуре 5 мин. Затем температуру снова повышали до 130°C и выдерживали до окончания анализа. При использовании колонки с ПТМСП начальная температура анализа была 30°C (8 мин), затем её повышали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 130°C . Во время выхода из колонки основного компонента питание детектора отключали для исключения перегорания катода ионного источника. При использовании колонки GS-

GasPro время выключения составляло 5.64-6.50 мин, при использовании колонки с ПТМСП время включения катода составляло 1.90 мин после начала анализа.

Определение примесей проводили анализом жидкой фазы. Это позволяет сделать пробоотбор представительным [10]. При отборе жидкой фазы баллон с $^{32}\text{SF}_6$ переворачивали вентилем вниз. Жидкость отбирали в промежуточный объем 0.5 мл и испаряли в баллон емкостью 300 мл. Из него затем отбирали пробы в систему напуска, описанную в [11]. Объем газообразной пробы, вводимый в колонку, составлял 50 мкл при давлении до 1 атм.

Идентификацию примесей проводили с использованием базы данных масс-спектров NIST.

Количественное определение примесей проводили в режиме селективного ионного детектирования. Использовали метод абсолютной градуировки по площадям пиков. Градуировочные смеси готовили на газосмесительной установке в калиброванных ампулах из молибденового стекла и в баллонах из нержавеющей стали марки 12X18H10T (объемом 200-300 см³) объемно-манометрическим методом. Газом-разбавителем служил гелий марки 60. В качестве исходных веществ использовали: $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (6-09-3661-74); $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (ГОСТ 2631-003-05807999-98); $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (ГОСТ 25828-83); $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (ТУ 6-09-3748-74); C_6H_6 (ГОСТ 9572-93); C_7H_8 (толуол) (ГОСТ 14710-78); CF_4 (ТУ301-14-78-92); аттестованную поверочную газовую смесь (ТУ 6-16-2956-92), содержащую CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, N_2 , O_2 , Ar , CO_2 с концентрациями $(1.0\text{-}5.4)\cdot 10^{-3}$ % об.

Для уменьшения числа операций разбавления использовали промежуточный калиброванный объем $V_{K_i} = 0.5$ мл. Концентрацию первоначальной смеси C_i в ампуле или баллоне рассчитывали по уравнению

$$C_i = \frac{P_i V_{K_i}}{V_A p_{\text{см}}} 100 \text{ \% об.},$$

где V_{K_i} и V_A – емкость калиброванного сосуда и ампулы (мл), P_i и $p_{\text{см}}$ – давление примесного компонента и смеси (атм).

Парциальное давление компонента в смесях для градуировки p_i рассчитывали по уравнению

$$p_i = \frac{P_{\text{см}} C_i}{100 \text{ \% об.}},$$

где $P_{\text{см}}$ – задаваемое давление градуировочной смеси.

Давление измеряли вакуумметром ВТИ класса точности 0.6. Были приготовлены градуировочные смеси в диапазоне парциальных давлений примесей $10^{-7}\text{-}10^{-3}$ атм ($10^{-5}\text{-}10^{-1}$ % об.). Погрешность их приготовления не превышала 7 %.

Концентрацию примесей в гексафториде серы С находили по уравнению

$$C = \frac{P_j}{P_{\text{SF}_6}} 100 \text{ \% об.},$$

где p_{SF_6} – давление $^{32}\text{SF}_6$, P_j – экспериментально определенное парциальное давление примеси.

Концентрацию веществ, недоступных для приготовления образцов сравнения (1-пропен-2-метил, 1-бутен, 2-бутен, 2-метилгексан, 3-метилгексан, гексафторэтан, 2-метилпропаналь), определяли с использованием зависимости коэффициентов чувствительности их детектирования от величины полных сечений ионизации [12, 13].

Пределы обнаружения примесей по парциальному давлению p_{min} рассчитывали по утроенному стандартному отклонению сигнала контрольного опыта

$$p_{\text{min}} = \frac{3S}{A}$$

где: S (ед. счёта) – стандартное отклонение аналитического сигнала контрольного опыта, A (ед. счёта/атм) – коэффициент чувствительности детектора к определяемому веществу. Стандартное отклонение сигнала контрольного опыта рассчитывали по отклонениям площади пика, относящегося к времени выхода определяемой примеси,

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

где: B_i (ед. счёта) – единичное значение площади пика примеси; \bar{B} (ед. счёта) – среднее значение площади пика примеси; n – число измерений.

Пределы обнаружения примесей по концентрации C_{min} рассчитывали из соотношения p_{min} и максимального давления анализируемого $^{32}\text{SF}_6$ в системе дозирования $p_{\text{max}} = 1.0$ атм:

$$C_{\text{min}} = \frac{P_{\text{min}}}{P_{\text{max}}} 100\% \text{ об.}$$

Правильность результатов определения подтверждали методом варьирования величины пробы [14]. Для этого сравнивали модуль разности средних значений результатов $|\bar{C}_1 - \bar{C}_2|$ с максимальной погрешностью этой разности ε . Максимальную погрешность разницы результатов ε рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = t_{p,f} S_{\text{взв}} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}},$$

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

$$S_{\text{взв}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}.$$

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены хроматограммы $^{32}\text{SF}_6$, полученные с использованием колонок GS-GasPro и с ПТМСП. Из хроматограмм видно, что практически все пики имеют высокое разрешение для их индивидуального определения. Пики примесей N_2 , O_2 , Ar не делятся между собой, а C_2H_4 , C_3H_6 и C_3H_8 находятся на тыльной части пиков основного компонента. Однако это не мешает их индивидуальному определению ввиду существенного отличия масс-спектров этих веществ и гексафторида серы.

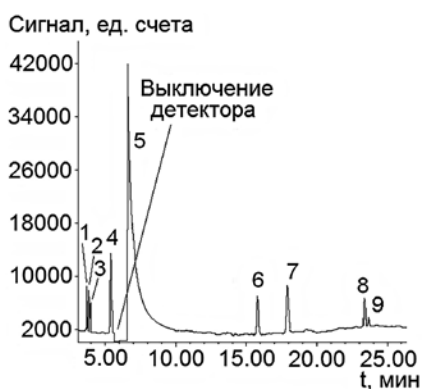


Рис. 1. Хроматограмма $^{32}\text{SF}_6$, полученная с использованием колонки GS-GasPro: 1 – N_2 , O_2 , Ar, 2 – CH_4 , 3 – CF_4 , 4 – C_2H_6 , 5 – $^{32}\text{SF}_6$, 6 – C_3H_8 , 7 – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 8 – C_4H_8 (1-пропен-2-метил), 9 – C_4H_8 (1-бутен)

Fig. 1. Chromatogram of $^{32}\text{SF}_6$ obtained using the GS-GasPro column: 1 – N_2 , O_2 , Ar, 2 – CH_4 , 3 – CF_4 , 4 – C_2H_6 , 5 – $^{32}\text{SF}_6$, 6 – C_3H_8 , 7 – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 8 – C_4H_8 (1-propen-2-methyl), 9 – C_4H_8 (1-butene)

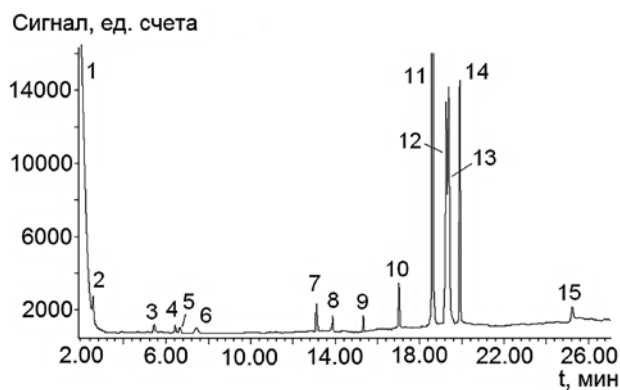


Рис. 2. Хроматограмма $^{32}\text{SF}_6$, полученная с использованием колонки с ПТМСП: 1 – $^{32}\text{SF}_6$, 2 – C_3H_8 , 3 – C_4H_8 (1-пропен-2-метил), 4 – C_4H_8 (1-бутен), 5 – C_4H_8 (2-бутен), 6 – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 7 – $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (2-метилпропаналь), 8 – $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, 9 – C_6H_6 , 10 – $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 11 – C_7H_8 (толуол), 12 – C_7H_{16} (2-метилгексан), 13 – C_7H_{16} (3-метилгексан), 14 – $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, 15 – $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$

Fig. 2. Chromatogram of $^{32}\text{SF}_6$ obtained using a PTMSP column: 1 – $^{32}\text{SF}_6$, 2 – C_3H_8 , 3 – C_4H_8 (1-propen-2-methyl), 4 – C_4H_8 (1-butene), 5 – C_4H_8 (2-butene), 6 – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 7 – $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (2-methylpropanal), 8 – $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, 9 – C_6H_6 , 10 – $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 11 – C_7H_8 (toluene), 12 – C_7H_{16} (2-methylhexane), 13 – C_7H_{16} (3-methylhexane), 14 – $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, 15 – $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$

В табл. 1 приведены примеси, идентифицированные в $^{32}\text{SF}_6$. Из таблицы видно, что установлено 26 примесных веществ, из них 18 – впервые по сравнению с примесным составом SF_6 природного изотопного состава. Обнаруженными веществами являются: постоянные газы, диоксид углерода, предельные, непредельные углеводороды $\text{C}_1\text{-C}_8$, ароматические, фторсодержащие и кислородсодержащие углеводороды. В табл. 1 также приведены времена удерживания этих веществ в колонках GS-GasPro и с сорбентом ПТМСП и значения массовых чисел, по которым проводили определение этих примесей в режиме селективного ионного детектирования. Видно, что колонка GS-GasPro позволяет определять примеси веществ с невысокими молекулярными массами – от постоянных газов до пентана. Определение веществ с более высокими молекулярными массами связано с существенным увеличением времени и температуры анализа. При использовании колонки с ПТМСП возможно определение примесей с более высокими молекулярными массами и температурами кипения. Однако их определение возможно только начиная с пропена, поскольку вещества с меньшими температурами кипения и молекулярными массами не делятся с гексафторидом серы.

На рис. 3 представлены примеры градуировочных зависимостей для количественного определения примесей C_6H_6 , $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ и CF_4 . Видно, что полученные зависимости линейны в исследуемой области парциальных давлений. Подобный вид градуировочных зависимостей наблюдался и для других веществ. С использованием градуировочных зависимостей были определены концентрации примесей в изотопно-обогащенном гексафториде серы.

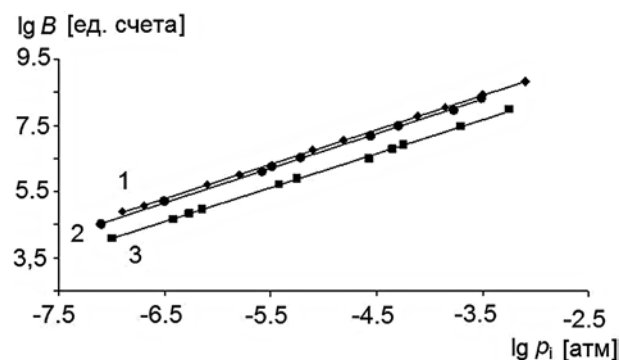


Рис. 3. Зависимость логарифма площади хроматографического пика B (ед. счёта) от парциального давления p_i (атм) примеси: C_6H_6 (1), $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (2), CF_4 (3). Уравнения регрессии: (1) $\lg B = 1.013 \lg p_i + 12.081$, $R^2 = 0.991$, (2) $\lg B = 1.015 \lg p_i + 11.963$, $R^2 = 0.999$, (3) $\lg B = 1.010 \lg p_i + 11.297$, $R^2 = 0.999$

Fig. 3. Dependence of the logarithm of the area of chromatographic peak B (units of the account) from the partial pressure p_i (atm) of the impurities: C_6H_6 (1), $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (2), CF_4 (3). Regression equations: (1) $\lg B = 1.013 \lg p_i + 12.081$, $R^2 = 0.991$, (2) $\lg B = 1.015 \lg p_i + 11.963$, $R^2 = 0.999$, (3) $\lg B = 1.010 \lg p_i + 11.297$, $R^2 = 0.999$

Таблица 1

Примеси, обнаруженные в $^{32}\text{SF}_6$, массовые числа (m/z), использованные для количественного определения примесей, времена удерживания (t_r), концентрации примесей (C) и пределы их обнаружения ($C_{\text{мин}}$)

Impurities determined in $^{32}\text{SF}_6$, mass numbers (m/z) used for quantification, retention times (t_r), concentrations of impurities (C) and their detection limits ($C_{\text{мин}}$)

| Примесь | m/z | t_r , мин | | C , % об. | $C_{\text{мин}}$, % об. |
|---|-------|-------------|--------|-------------------------------|--------------------------|
| | | GS-GasPro | ПТМСП | | |
| N_2 | 28 | 3.72 | < 2.25 | $(9.2 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| O_2 | 32 | 3.72 | < 2.25 | $(6 \pm 2) \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| Ar | 40 | 3.72 | < 2.25 | $(5.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$ | $9 \cdot 10^{-7}$ |
| CH_4 | 15 | 3.86 | < 2.25 | $(3.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| CF_4 | 69 | 3.99 | < 2.25 | $(2.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-7}$ |
| CO_2 | 44 | 5.59 | < 2.25 | $(8 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| C_2F_6 | 69 | 5.61 | < 2.25 | $(4 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ |
| * C_2H_2 | 26 | 10.90 | < 2.25 | $(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| * C_2H_4 | 27 | 6.96 | < 2.25 | $(2.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| C_2H_6 | 27 | 5.41 | < 2.25 | $(6 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| * C_3H_6 | 41 | 15.74 | 2.25 | $(4.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| * C_3H_8 | 29 | 11.92 | 2.48 | $(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| * <i>i</i> - C_4H_{10} | 43 | 17.05 | 5.91 | $(5 \pm 2) \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| * <i>n</i> - C_4H_{10} | 43 | 17.92 | 7.45 | $(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| * C_4H_8 1-пропен-2-метил | 41 | 23.62 | 5.39 | $(7 \pm 2) \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| * C_4H_8 1-бутен | 41 | 23.90 | 6.31 | $(1.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| * C_4H_8 2-бутен | 41 | 23.39 | 6.49 | $(8 \pm 2) \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| * <i>n</i> - C_5H_{12} | 43 | 24.50 | 13.82 | $(1.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| * <i>n</i> - C_6H_{14} | 57 | > 25 | 16.97 | $(2.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| * <i>n</i> - C_7H_{16} | 43 | > 25 | 19.86 | $(1.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| * C_7H_{16} 2-метилгексан | 43 | > 25 | 19.18 | $(1.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| * C_7H_{16} 3-метилгексан | 43 | > 25 | 19.30 | $(1.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| * <i>n</i> - C_8H_{18} | 43 | > 25 | 25.32 | $(1.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| * C_6H_6 | 78 | > 25 | 15.34 | $(3.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ |
| * C_7H_8 толуол | 91 | > 25 | 18.56 | $(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| * $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 2-метилпропаналь | 43 | > 25 | 13.04 | $(1.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-6}$ |

*- примесь определена впервые

В табл. 1 приведены результаты анализа одного из образцов с сконцентрированными примесями. Видно, что концентрации примесей находятся на уровне $3 \cdot 10^{-6}$ – $9.2 \cdot 10^{-3}$ % об. Наибольшими концентрациями характеризуются азот и тетрафторид углерода, они составляют $9.2 \cdot 10^{-3}$ и $2.8 \cdot 10^{-3}$ % об. Появление новых веществ в изотопно-обогащенном гексафториде серы может быть связано с

поступлением их из центробежного оборудования от предыдущих процессов разделения. В таблице также приведены достигнутые пределы обнаружения примесей. Они составляют $5 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ % об.

Подтверждение правильности анализа гексафторида серы проводили варьированием величины пробы. Результаты подтверждения представлены в

Таблица 2

Подтверждение правильности анализа $^{32}\text{SF}_6$ варьированием величины пробы ($P = 0.95$, $n_1 = n_2 = 5$)

Confirmation of the trueness of the analysis of $^{32}\text{SF}_6$ by varying the value of the sample ($P = 0.95$, $n_1 = n_2 = 5$)

| Примесь | $P = 1.0$ атм | | $P = 0.5$ атм | | $S_{\text{взб}}$, % об. | $ C_1 - C_2 $, % об. | ε , % об. |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | \bar{C}_1 , % об. | $S_{2'}$, % об. | \bar{C}_2 , % об. | $S_{2'}$, % об. | | | |
| C_6H_6 | $4.1 \cdot 10^{-6}$ | $1.1 \cdot 10^{-6}$ | $4.5 \cdot 10^{-6}$ | $1.4 \cdot 10^{-6}$ | $1.2 \cdot 10^{-6}$ | $0.4 \cdot 10^{-6}$ | $1.0 \cdot 10^{-6}$ |
| C_3H_6 | $4.6 \cdot 10^{-5}$ | $0.8 \cdot 10^{-5}$ | $5.1 \cdot 10^{-5}$ | $0.9 \cdot 10^{-5}$ | $0.9 \cdot 10^{-5}$ | $0.5 \cdot 10^{-5}$ | $1.3 \cdot 10^{-5}$ |
| CF_4 | $1.2 \cdot 10^{-2}$ | $0.2 \cdot 10^{-2}$ | $1.3 \cdot 10^{-2}$ | $0.2 \cdot 10^{-2}$ | $0.2 \cdot 10^{-2}$ | $0.1 \cdot 10^{-2}$ | $2.9 \cdot 10^{-3}$ |
| O_2 | $2.5 \cdot 10^{-5}$ | $0.4 \cdot 10^{-5}$ | $2.2 \cdot 10^{-5}$ | $0.3 \cdot 10^{-5}$ | $0.4 \cdot 10^{-5}$ | $0.3 \cdot 10^{-5}$ | $0.6 \cdot 10^{-5}$ |
| <i>n</i> - C_8H_{18} | $1.3 \cdot 10^{-5}$ | $0.2 \cdot 10^{-5}$ | $1.2 \cdot 10^{-5}$ | $0.2 \cdot 10^{-5}$ | $0.2 \cdot 10^{-5}$ | $0.1 \cdot 10^{-5}$ | $0.3 \cdot 10^{-5}$ |

табл. 2. Видно, что изменение давления гексафторида серы в системе дозирования в 2 раза не приводит к статистически значимым различиям.

Это показывает, что систематические погрешности определения концентраций примесей статистически незначимы по сравнению со случайными.

Заключение

Методом хромато-масс-спектрометрии проведено исследование примесного состава гексафторида серы, обогащенного серой ^{32}S . Идентифицировано 26 примесных веществ, 18 из них впервые. Более широкий примесный состав $^{32}\text{SF}_6$, по сравнению с SF_6 , связан, по-видимому, с поступлением их в образцы из центробежного оборудования. Пределы обнаружения примесей составляют $5 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ % об.

Литература

- [Электронный ресурс]: <http://www.scottsemicon.com/> сайт фирмы "Scott Specialty Gases" (дата обращения: 04.08.2015).
- [Электронный ресурс]: <http://www.praxair.com/> сайт фирмы "Praxair" (дата обращения: 04.08.2015).
- [Электронный ресурс]: <http://www.ooo-monitoring.ru/> сайт фирмы "ООО Мониторинг" (дата обращения: 04.08.2015).
- Примесный состав образцов выставки-коллекции веществ особой чистоты. Фториды / Г.Г. Девятых [и др.] // Высокочистые вещества. 1994. № 2. С. 7-10.
- Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
- Меликова С.М., Зьюнг Ай Фьюнг, Сенников П.Г. Изучение примесного состава гексафторида серы методом ИК-криоспектроскопии // Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 145-147.
- Качественный анализ SF_6 на молекулярные примеси при помощи ИК-спектров поглощения растворов в жидком аргоне / Л.А. Жигуль [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 56, № 4. С. 591-596.
- Ван Зи-Цзун, Юнь Фу-Пень, Са Ши-Гань Метод определения примесей в гексафториде серы // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41, № 4. С. 649-652.
- Берёзкин В.Г., Королёв А.А., Хотимский В.С. Политриметилсилилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии // Докл. АН. 2000. Т. 370. С. 200-204.
- Крылов В.А., Николаев А.Е. О систематической погрешности определения примесей при анализе жидких образцов // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, № 11. С. 2120-2123.
- Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в изотопно-обогащённом силане // Масс-спектрометрия. 2007. № 4. С. 125-130.
- Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащённом силане высокой чистоты / В.А. Крылов [и др.] // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 4. С. 225-233.
- Fitch W.L. Calculation of relative Electron Impact Total Ionization Cross Sections for Organic Molecules // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 832-835.

14. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. Л.: Химия, 1984. 168 с.

REFERENCES

- Sait firmy "Scott Specialty Gases"* [the site of the firm "Scott Specialty Gases"]. Available at: <http://www.scottsemicon.com> (accessed 4 August 2015).
- Sait firmy "Praxair"* [the site of the firm "Praxair"]. Available at: <http://www.praxair.com> (accessed 4 August 2015).
- Sait firmy "Monitoring"* [the site of the firm "Monitoring"]. Available at: <http://www.ooo-monitoring.ru> (accessed 4 August 2015).
- Deviatykh G.G., Krylov V.A., Kovalev I.D., Osipova L.I., Ian'kov S.V. [The impurity composition of the samples of the collection exhibition of special-purity substances. Fluorides]. *Vysokochistye veshchestva* [High-Purity Substances], 1994, no. 4, pp. 7-10 (in Russian).
- Deviatykh G.G., Karpov Yu.A., Osipova L.I. *Vystavka-kollektsiia veshchestv osoboi chistoty* [The collection exhibition of special-purity substances]. Moscow, Nauka Publ., 2003. 236 p. (in Russian).
- Melikova S.M., Z'iyung Ai F'iyung., Sennikov P.G. [The study of the impurity composition of sulfur hexafluoride by the method of IR-criospectroscopy]. *Vysokochistye veshchestva* [High-Purity Substances], 1990, no. 6, pp. 145-147 (in Russian).
- Zhigul' L.A., Kolomiitseva T.D., Z'iyung Ai F'iyung., Melikova S.M., Shchetkin D.N. [Qualitative analysis of SF_6 molecular impurities with the help of the IR absorption spectra of solutions in liquid argon]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii* [Journal of applied spectroscopy], 1992, vol. 56, no. 4, pp. 591-596 (in Russian).
- Van Zi-Tszun, Lun' Fu-Pen', Sa Shi-Gan' [Method for determination of impurities in the sulfur hexafluoride]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of analytical chemistry], 1986, vol. 4, pp. 649-652 (in Russian).
- Berezkin V.G., Korolev A.A., Khotimskii V.S. [Politrimetilsililpropin as adsorbent in capillary gas chromatography]. *Doklady akademii nauk* [Reports of the academy of sciences], 2000, no. 370, pp. 200-204 (in Russian).
- Krylov V.A., Nikolaev A.E. [About systematic error of determination of impurities in the analysis of liquid samples]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of analytical chemistry], 1981, vol. 36, no 11, pp. 2120-2123. (in Russian).
- Krylov V.A., Chernova O.Yu., Sozin A.Yu. [Gas chromatography-mass-pectrometric identification of impurities in isotopically enriched silane]. *Mass spektrometriia* [Mass Spectrometry], 2007, no. 4, pp. 125-130 (in Russian).
- Krylov V.A., Sozin A.Yu., Zorin V.A., Berezkin V.G., Krylov A.V. [Chromatography-mass spectrometric determination of impurities in isotopically enriched high-purity silane]. *Mass-spektrometriia* [Mass Spectrometry], 2008, no. 4, pp. 225-233 (in Russian).
- Fitch W.L. Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules // *Anal. Chem.*, 1983, vol. 55, pp. 832-835.
- Charykov A.K. *Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov khimicheskogo analiza. Metody obnaruzheniia i otsenki oshibok* [Mathematical processing of results of chemical analysis. Methods of detecting and measuring errors]. Leningrad, Chemistry Publ., 1984. 168 p. (in Russian).