

## Газохроматографическое определение фторид-хлоридов кремния $\text{SiCl}_n\text{F}_{4-n}$ ( $n = 0 \div 4$ ), полученных по реакции тетрафторида кремния с хлоридом алюминия(III)

**\*Т.Г. Сорочкина, О.Ю. Чернова, О.Ю. Трошин, А.Ю. Созин, А.Д. Буланов, А.А. Ермаков**

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук, 603950, Российская Федерация, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49*

\*Адрес для переписки: Сорочкина Татьяна Геннадьевна, E-mail: sorochkina@ihvv.org

Поступила в редакцию 23 октября 2019 г., после доработки – 14 ноября 2019 г.

Впервые с использованием метода газовой хроматографии проведено определение фторид-хлоридов кремния  $\text{SiCl}_n\text{F}_{4-n}$  ( $n = 0 \div 4$ ), являющихся исходными, промежуточными и конечными веществами при получении тетрахлорида кремния из тетрафторида кремния и хлорида алюминия(III). Анализ проб, отобранных в процессе протекания данной реакции, проводили с использованием газового хроматографа «Цвет-800». Их ввод в прибор осуществляли с помощью вакуумируемой системы дозирования. Для разделения компонентов применяли насадочную хроматографическую колонку из молибденового стекла длиной 5 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненную хроматоном N-AW-HMDS (размер зерна 0.250-0.315 мм) с 15 % метилсиликонового эластомера E-301. Регистрацию фторид-хлоридов кремния осуществляли с использованием детектора по теплопроводности. Идентификацию  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$  в смеси проводили сравнением времен удерживания хроматографических пиков со временами удерживания соответствующих индивидуальных веществ. Времена удерживания веществ, отсутствующих у нас в индивидуальном состоянии  $\text{SiClF}_3$ ,  $\text{SiCl}_2\text{F}_2$  и  $\text{SiCl}_3\text{F}$ , оценивали с использованием зависимости логарифма исправленного времени удерживания от их молекулярной массы. Определение концентраций фторид-хлоридов кремния выполнено с использованием метода внутренней нормировки. Получены данные по изменению концентраций этих веществ в процессе синтеза тетрахлорида кремния. Подтверждение правильности результатов анализа выполнено с использованием метода варьирования величины пробы.

**Ключевые слова:** фторид-хлориды кремния, газовая хроматография, идентификация, калибровочный коэффициент, правильность.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 4, pp. 525-531

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.4.011

## Gas chromatographic determination of silicon fluoride-chlorides $\text{SiCl}_n\text{F}_{4-n}$ ( $n = 0 \div 4$ ) obtained by the reaction of silicon tetrafluoride with aluminum chloride (III)

**\*T.G. Sorochkina, O.Yu. Chernova, O.Yu. Troshin, A.Yu. Sozin, A.D. Bulanov, A.A. Ermakov**

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

\*Corresponding author: Tatiana G. Sorochkina, E-mail: sorochkina@ihvv.org

Submitted 23 October 2019, received in revised form 14 November 2019

It is for the first time that the method of gas chromatography was used for the determination of silicon fluoride-chlorides  $\text{SiCl}_n\text{F}_{4-n}$  ( $n = 0 \div 4$ ) which are the initial, intermediate and final substances while producing silicon tetrachloride from silicon tetrafluoride and aluminum chloride (III). The analysis of samples taken during this reaction was carried out using the "Tsvet - 800" gas chromatographer. The samples were injected

into the instrument using a vacuum dosing system. To separate the components, a chromatographic column made of molybdenum glass with a length of 5 m and an internal diameter of 3 mm was used. It was filled with a Chromatone N-AW-HMDS (grain size 0.250-0.315 mm) with 15% methylsilicon elastoplastic E-301. The registration of silicon fluoride-chlorides was implemented using a thermal conductivity detector. The identification of  $\text{SiF}_4$  and  $\text{SiCl}_4$  in the mixture was conducted by comparing the times of holding the chromatographic peaks with the times of holding these individual substances. The times of holding not available for  $\text{SiClF}_3$ ,  $\text{SiCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SiCl}_3\text{F}$  in the individual states were determined using the dependence of the logarithm of the corrected holding time on their molecular mass. The concentrations of silicon fluoride-chlorides were determined using the internal normalization method. The data were obtained on the changes in the concentrations of these substances during the synthesis of silicon tetrachloride. The confirmation of the correctness of the analysis results was made using the method of varying the size of the sample.

**Key words:** silicon fluoride-chlorides, gas chromatography, identification, calibration factor, correctness.

## ВВЕДЕНИЕ

Тетрахлорид кремния является исходным веществом для получения высокочистого кремния и его соединений, которые находят широкое применение в электронной промышленности и оптоэлектронике [1]. Научный и практический интерес представляет получение кварцевых световодных структур с модифицированным изотопным составом кремния и кислорода [2]. Для их изготовления в качестве исходных веществ перспективным является использование хлоридов изотопно обогащенного кремния ( $^{28}\text{SiCl}_4$ ,  $^{29}\text{SiCl}_4$ ,  $^{30}\text{SiCl}_4$ ) [3]. Данные хлориды могут быть востребованы также для получения изотопно обогащенных хлорсиланов, пленок и массивных образцов изотопно обогащенного кремния. Исходным соединением для разделения изотопов кремния является тетрафторид кремния [4]. Для конверсии  $\text{SiF}_4$  в  $\text{SiCl}_4$  в качестве хлорирующего агента предложено использовать хлорид алюминия(III) [5, 6]. Данная реакция протекает последовательно с образованием промежуточных продуктов  $\text{SiClF}_3$ ,  $\text{SiCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SiCl}_3\text{F}$  [5]. Информация об их концентрации в реакционной смеси в процессе протекания конверсии является важной для разработки и совершенствования технологии синтеза  $\text{SiCl}_4$  природного и изотопно обогащенного состава. Поэтому определение этих веществ в получаемом тетрахлориде кремния является актуальной задачей. Литературные данные по определению фторид-хлоридов кремния в тетрахлориде кремния нами не обнаружены.

Наиболее перспективным и экспрессным методом анализа, позволяющим контролировать содержание фторид-хлоридов кремния, является газовая хроматография. Цель данной работы – газохроматографическое определение содержания фторид-хлоридов кремния  $\text{SiCl}_n\text{F}_{4-n}$  ( $n = 0 \div 4$ ) в продуктах реакции тетрафторида кремния с хлоридом алюминия(III).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фторид-хлоридов кремния проводили путем нагревания хлорида алюминия(III) (ООО «Ланхит», г.Москва) и тетрафторида кремния с естественным изотопным составом, полученного из  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  [7], в закрытом реакторе из нержавеющей стали при температуре 250 °С в течение 4 часов [6]. Фторид-хло-

риды кремния являются реакционноспособными, легко гидролизующимися летучими веществами [8]. Поэтому для их надежного определения необходимо использование герметичной системы ввода проб, выполненной из химически инертных материалов. Применение для этих целей предложенной нами вакуумной системы исключает возможность контакта реакционноспособных веществ с атмосферой и малоустойчивой мембраной испарителя, что неизбежно при дозировании шприцем.

Газохроматографический анализ исследуемых смесей проводили на установке, собранной на базе хроматографа «Цвет–800» с детектором по теплопроводности, включающей вакуумную систему ввода проб на основе бесшмазочных кранов из стекла и фторопласта и систему осушки газа-носителя. Газовые линии хроматографической установки

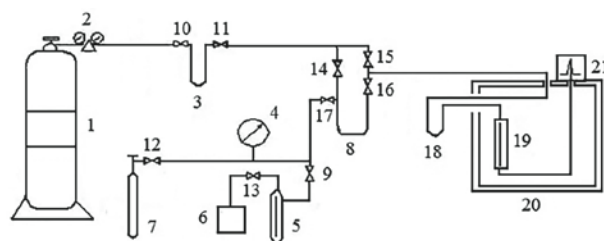


Рис. 1. Схема хроматографической установки для анализа смеси  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiClF}_3$ ,  $\text{SiCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SiCl}_3\text{F}$ ,  $\text{SiCl}_4$ : 1 – баллон с гелием; 2 – редуктор; 3 – система осушки газа-носителя; 4 – вакуумметр; 5 – криоловушка с активированным углем марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74); 6 – форвакуумный насос; 7 – ампула со смесью; 8 – дозирующий объем вакуумной системы ввода пробы; 9-17 – бесшмазочные краны из стекла и фторопласта; 18 – петля для криофокусировки пробы; 19 – разделительная колонка; 20 – термостат колонок; 21 – детектор по теплопроводности.

Fig. 1. Scheme of the gas chromatographic set-up for the analysis of the mixtures of  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiClF}_3$ ,  $\text{SiCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SiCl}_3\text{F}$ ,  $\text{SiCl}_4$ : 1 – Cylinder with helium; 2 – Reductor; 3 – System for drying gas carrier; 4 – Vacuum gage; 5 – Cryotrap with activated coal of brand BAU-A (GOST 6217-74); 6 – Forevacuum pump; 7 – Ampoule with mixture; 8 – Dosing volume of the vacuum sample input system; 9-17 – Nonlubricated valves made of glass and fluoroplastic; 18 – Loop for cryofocusing the sample; 19 – Separation column; 20 – Oven columns; 21 – Thermal conductivity detector.

изготавливали цельнопаянными из молибденового стекла марки С52-1 и нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Соединение стекло-металл выполняли с помощью коваровых переходов. Схема установки приведена на рис. 1.

В качестве газа-носителя использовали гелий марки 6.0 (ТУ 0271-001-45905715-2016). Для получения надёжных и воспроизводимых результатов анализа концентрация примеси воды в нем не должна превышать  $1 \cdot 10^{-5}$  % об. [9]. Поэтому в линии подачи газа-носителя использовали дополнительную систему его осушки. Она представляла собой спиральную колонку из молибденового стекла С52-1 (длина 2 м, диаметр 4 мм), заполненную молекулярными ситами 5А и охлаждаемую жидким азотом. Контроль чистоты газа-носителя на содержание воды осуществляли методом «точки росы». Концентрация паров воды в газе-носителе после осушки не превышала требуемой величины.

Отбор проб на анализ проводили из стеклянной ампулы, которую припаивали к системе дозирования для исключения проникновения в неё компонентов воздуха и влаги через соединительные материалы. При анализе образцов, находящихся в двухфазном состоянии, отбирали поочередно сначала жидкую, затем паровую фазы. Для дозирования жидкости ампулу располагали краном вниз, а пара – краном вверх. Величина дозируемого объёма пробы в парообразном состоянии составляла  $6 \text{ см}^3$ . Давление паров смеси в системе напуска варьировали в интервале 10-100 мм.рт.ст. Контроль давления осуществляли при помощи ртутного манометра. Для снижения экстраколлоидного размывания хроматографических пиков пробу криофокусировали в течение 1 минуты при температуре жидкого азота в U-образной трубке объёмом  $0.5 \text{ см}^3$ , заполненной таким же сорбентом, как и разделительная колонка. Ввод пробы в аналитическую колонку осуществляли с использованием быстрого нагрева петли горячей водой [9]. Использование такого подхода позволило повысить эффективность разделения и разрешение примесей, а также надёжность их определения.

Для разделения компонентов пробы применяли хроматографическую колонку из молибденового стекла длиной 5 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненную хроматоном N-AW-HMDS (размер зерна 0.250-0.315 мм) с 15 % метилсиликонового эластомера Е-301. Температура термостата колонок составляла  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Скорость потока газа-носителя была 30 мл/мин. Регистрацию компонентов смеси осуществляли с помощью детектора по теплопроводности. Температура термостата детекторов составляла  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , ток моста детектора – 150 мА. Для получения воспроизводимых результатов анализа перед началом работы проводили кондиционирование газовых линий и разделительной колонки с целью подавления реакционно-активных центров путем введения 5-6 проб  $\text{SiCl}_4$ .

Ввод пробы исследуемой реакционной смеси веществ в хроматограф осуществляли следующим образом. Из ампулы 7 (рис. 1) смесь дозировали в предварительно откачанный градуированный объём 8, ограниченный кранами 16 и 17. При этом кран 15 в системе дозирования был открыт, что обеспечивало поток газа-носителя через хроматографическую разделительную колонку 19. Затем посредством бесшумных кранов вакуумной системы дозирования направляли пробу в ловушку 18, где осуществлялось криофокусирование. После нагревания ловушки 18 в стакане с горячей водой, пробу десорбировали в аналитическую колонку 19. Разделенные в колонке вещества регистрировались детектором 21. Осуществлялась компьютерная обработка сигнала. Поглотительная ловушка 5, заполненная углем БАУ или СКТ, ставилась перед форвакуумным насосом для предотвращения попадания в него остатков исследуемой смеси в системе.

Идентификацию  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$  в исследуемой реакционной смеси проводили сравнением времён удерживания определяемых компонентов смеси и индивидуальных веществ. Оценка времен удерживания недоступных для коммерческого приобретения и отсутствующих у нас  $\text{SiF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiF}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{SiFCl}_3$  проводили с использованием зависимости логарифмов исправленных времен удерживания от молекулярной массы веществ, которая для членов гомологического ряда при анализе в изотермических условиях имеет линейную зависимость [10]. В качестве несорбирующегося компонента использовали аргон. Его время удерживания составляло 1.80 минуты.

Определение концентраций компонентов смеси проводили методом внутренней нормировки с использованием поправочных коэффициентов [11]. Концентрацию  $i$ -го компонента  $X_i$  (% мол.) в исследуемой пробе вычисляли по уравнению:

$$X_i = \frac{A_i \cdot K_i'}{\sum_n (A_i \cdot K_i')} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $A_i$  - площадь хроматографического пика  $i$ -го компонента на хроматограмме, мВ·мин;  $K_i'$  – относительный мольный поправочный коэффициент для детектора к данному компоненту смеси,  $n$  – число компонентов в пробе.

Относительные мольные поправочные коэффициенты рассчитывали по уравнению:

$$K_i' = \frac{K_i}{K_{cm}}, \quad (2)$$

где  $K_i$  – калибровочный коэффициент  $i$ -го компонента смеси, % мол. / мВ·мин;  $K_{cm}$  – калибровочный коэффициент  $\text{SiF}_4$ , выбранного в качестве стандарта, % мол. / мВ·мин.

Калибровочные коэффициенты  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$  определяли при хроматографировании индивидуальных веществ, чистота которых была не менее

98 %. Чтобы определить относительные молярные поправочные коэффициенты  $\text{SiF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiF}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{SiFCl}_3$ , строили зависимость  $K_i'$  от молекулярной массы для  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$ . Из полученного уравнения оценивали значения поправочных коэффициентов фторид-хлоридов кремния, отсутствующих в индивидуальном состоянии.

Правильность результатов определения подтверждали методом варьирования величины пробы [12]. Для этого сравнивали модуль разности средних значений результатов  $|\bar{C}_1 - \bar{C}_2|$  с максимальной погрешностью этой разности  $\varepsilon$ . Максимальную погрешность разности результатов  $\varepsilon$  рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = t_{p,t} S_{\text{взв}} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}, \quad (3)$$

где  $t_{p,t}$  – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности  $P = 0.95$ ,  $n$  – число определений,  $S_{\text{взв}}$  – средневзвешенное стандартных отклонений.  $S_{\text{взв}}$  рассчитывали по формуле:

$$S_{\text{взв}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}, \quad (4)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  – выборочная оценка стандартного отклонения результата определения концентрации  $i$ -го компонента, рассчитанного по формуле:

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_i)^2}{n - 1}}, \quad (5)$$

где  $C_i$  – результат определения концентрации  $i$ -го компонента;  $\bar{C}_i$  – среднее арифметическое результатов  $n$  параллельных определений концентрации  $i$ -го компонента, рассчитанное по формуле:

$$\bar{C}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i \quad (6)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена хроматограмма смеси фторид-хлоридов кремния  $\text{SiCl}_n\text{F}_{4-n}$  ( $n = 0 \div 4$ ). Пики со временами удерживания 1.84 и 11.82 минут соответствуют  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$ . Их отнесение проводили при анализе этих индивидуальных веществ.

Идентификацию веществ с временами удерживания 1.95, 2.34 и 4.19 минут проводили с использованием зависимости логарифма исправленного времени удерживания (в минутах) от молекулярной массы веществ (рис. 3). Эта зависимость получена с использованием данных для  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$ . Применение полученной зависимости позволило через молекулярные массы  $\text{SiClF}_3$  (120.5 а.е.м.),  $\text{SiCl}_2\text{F}_2$  (137 а.е.м.) и  $\text{SiCl}_3\text{F}$  (153.4 а.е.м.) оценить параметры

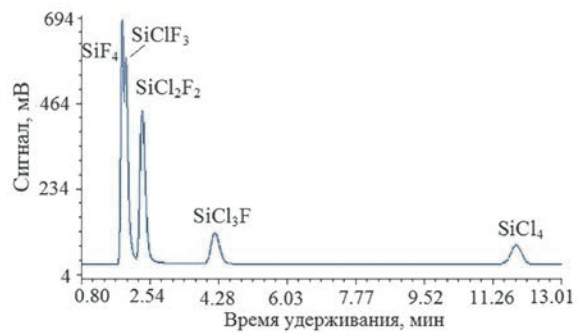


Рис. 2. Хроматограмма фторид-хлоридов кремния  $\text{SiCl}_n\text{F}_{4-n}$  ( $n = 0 \div 4$ ).

Fig. 2. Chromatogram of silicon fluoride-chlorides  $\text{SiCl}_n\text{F}_{4-n}$  ( $n = 0 \div 4$ ).

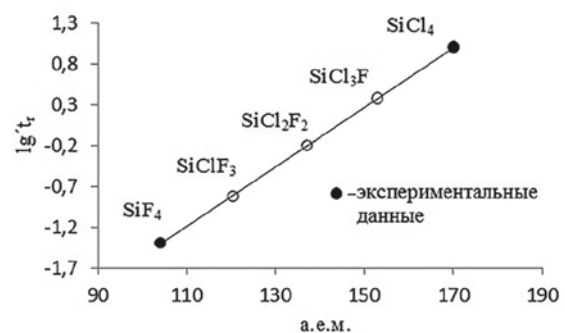


Рис. 3. Зависимость логарифма исправленного времени удерживания  $\lg' tr$  (время в мин) от молекулярной массы  $Mr$  (а.е.м.) фторид-хлоридов кремния  $\text{SiCl}_n\text{F}_{4-n}$  ( $n = 0 \div 4$ ). Уравнение зависимости:  $\lg' tr = 0.0365Mr - 5.215$ ,  $R^2 = 0.999$ .

Fig. 3. Dependence of the logarithm of the corrected holding time  $\lg' tr$  (min.) on the molecular mass  $Mr$  (a.e.m.) of silicon fluoride-chlorides  $\text{SiCl}_n\text{F}_{4-n}$  ( $n = 0 \div 4$ ). Dependence equation:  $\lg' tr = 0.0365Mr - 5.215$ ,  $R^2 = 0.999$ .

удерживания этих веществ и отнести их к конкретным соединениям. Из рис. 2 и 3 видно, что теоретически оцененные времена удерживания  $\text{SiClF}_3$  (1.95 мин),  $\text{SiCl}_2\text{F}_2$  (2.34 мин),  $\text{SiCl}_3\text{F}$  (4.19 минуты) согласуются с определенными по хроматографическим пикам.

Из хроматограммы на рис. 2 видно, что время анализа смеси не превышает 12 мин. Разделение компонентов  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_3\text{F}$  является не полным. Во всех остальных случаях разделение происходило полное.

В табл. 1 приведены достигнутые величины разрешения пиков  $R$  [13]. Как видно из приведённых данных, значение  $R$  для  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_3\text{F}$  составляет 0.51, что указывает на неполное разделение ( $R < 1.5$ ). Поэтому для определения их содержания использовали различные способы графического разделения.

При оценке относительных молярных поправочных коэффициентов мы использовали литературные сведения о том, что между величиной относительного молярного отклика детектора по теплопроводности и молекулярной массой соединений внутри гомоло-



**Таблица 1**  
Значения разрешения пиков (*R*)

**Table 1**  
Values for resolution of peaks (*R*)

Вещества	R
SiF <sub>4</sub> - SiClF <sub>3</sub>	0.5
SiClF <sub>3</sub> - SiCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1.6
SiCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> - SiCl <sub>3</sub> F	4.5
SiCl <sub>3</sub> F - SiCl <sub>4</sub>	9.0

гического ряда наблюдается линейная зависимость [14]. Были определены калибровочные коэффициенты для чистых компонентов SiF<sub>4</sub> и SiCl<sub>4</sub>. Затем по уравнению 2 рассчитаны относительные молярные поправочные коэффициенты чувствительности детектора к этим веществам. Для SiF<sub>4</sub>, выбранного в качестве стандарта,  $K'_{cm}$  равен 1, а для SiCl<sub>4</sub>  $K'_i = 0.78$ . Для этих двух компонентов была рассчитана зависимость величины их относительных молярных поправочных коэффициентов от молекулярной массы:

$$K'_i = -0.0033Mr + 1.3467, \quad (7)$$

где  $K'_i$  – относительный молярный поправочный коэффициент чувствительности детектора к SiF<sub>4</sub> или к SiCl<sub>4</sub>; *Mr* – молекулярная масса соответствующего вещества.

**Таблица 2**  
Результаты определения фторид-хлоридов кремния в паровой и жидкой фазах одного образца

**Table 2**  
Results of determination of silicon fluoride-chlorides in the vapor and gas phases of the single sample

Примесь	Концентрация, % мол.	
	пар	жидкость
SiF <sub>4</sub>	1.3 ± 0.2	<0.1
SiF <sub>3</sub> Cl	9.7 ± 2.5	0.3 ± 0.1
SiF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	32 ± 5	4.7 ± 0.8
SiFCl <sub>3</sub>	34 ± 4	34 ± 4
SiCl <sub>4</sub>	23 ± 3	61 ± 6

Концентрации фторид-хлоридов кремния в различных смесях, отобранных в процессе проведения реакции хлорирования тетрафторида кремния

**Таблица 3**  
Concentration of silicon fluoride-chlorides in different mixtures sampled during the chlorination of silicon tetrafluoride

Примесь	C, % мол.				
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
SiF <sub>4</sub>	99.7 ± 9.3	75.6 ± 9.5	21.0 ± 2.5	1.1 ± 0.2	<0.1
SiClF <sub>3</sub>	<0.1	4.0 ± 0.9	17.9 ± 3.6	4.5 ± 0.8	<0.1
SiCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	<0.1	5.1 ± 0.5	12.2 ± 1.9	15.1 ± 1.5	<0.1
SiCl <sub>3</sub> F	<0.1	2.7 ± 0.3	8.9 ± 0.9	26.1 ± 2.5	2.0 ± 0.5
SiCl <sub>4</sub>	<0.1	12.6 ± 1.3	40.0 ± 4.1	53.0 ± 4.9	98.0 ± 9.8

Из уравнения (5) рассчитаны значения относительных молярных поправочных коэффициентов отклика детектора для SiClF<sub>3</sub>, SiCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SiCl<sub>3</sub>F. Они составили величины 0.95, 0.89 и 0.84, соответственно.

В табл. 2 приведены результаты анализа паровой и жидкой фаз одного из исследованных образцов реакционной смеси. Видно, что в паровой фазе концентрации SiF<sub>4</sub>, SiF<sub>3</sub>Cl и SiF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> существенно превышают их значения в жидкой. Концентрация SiCl<sub>4</sub> в жидкой фазе примерно в три раза выше, чем в паровой. Данные различия связаны с разной летучестью этих веществ и должны учитываться при синтезе и очистке тетрахлорида кремния.

Результаты количественного анализа ряда исследуемых смесей, отобранных в процессе синтеза SiCl<sub>4</sub>, приведены в табл. 3. Образцы 1-5 отбирали последовательно в процессе протекания данной реакции. При анализе отбор пробы проводили из жидкой фазы. Из табл. 3 видно, что в процессе синтеза SiCl<sub>4</sub> происходит уменьшение концентраций исходного реагента SiF<sub>4</sub> и накопление продукта реакции. Содержание целевого продукта SiCl<sub>4</sub> достигает 98 %. В конечном продукте отмечается присутствие примеси SiCl<sub>3</sub>F на уровне 2 %. Из полученных данных также можно видеть изменение концентрации промежуточных продуктов реакции, что является важной информацией при совершенствовании технологии синтеза тетрахлорида кремния.

В табл. 4 приведены результаты подтверждения правильности проведённого анализа одного из образцов. Из таблицы видно, что, при изменении давления смеси в системе дозирования в 4 раза, разность в определении концентраций примесей не превышает максимальной погрешности этой разности.

Таблица 4

Результаты анализа смесей методом варьирования величины пробы ( $P = 0.95, n_1 = n_2 = 3$ )

Table 4

Results of analysis of mixtures by the method of variation of the sample amount of analytes ( $P = 0.95, n_1 = n_2 = 3$ )

Примесь	$P = 10$ мм рт. ст.		$P = 40$ мм рт. ст.		$S_{\text{взв}},$ % мол.	$ \bar{C}_1 - \bar{C}_2 ,$ % мол.	$\epsilon,$ % мол.
	$\bar{C}_1,$ % мол.	$S_1,$ % мол.	$\bar{C}_2,$ % мол.	$S_2,$ % мол.			
$\text{SiCl}_2\text{F}_2$	0.9	0.2	0.8	0.2	0.2	0.1	0.45
$\text{SiCl}_3\text{F}$	6.0	0.5	5.6	0.4	0.45	0.4	1.0
$\text{SiCl}_4$	93.1	2.5	93.6	2.5	2.2	0.5	5.0

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что применение метода газовой хроматографии является достаточно экспрессным для определения фторид-хлоридов кремния  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiClF}_3$ ,  $\text{SiCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SiCl}_3\text{F}$  и  $\text{SiCl}_4$  в реакции синтеза  $\text{SiCl}_4$ . Для разделения определяемых компонентов предложено использовать насадочную хроматографическую колонку длиной 5 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненную хроматоном N-AW-HMDS (размер зерна 0.250-0.315 мм) с 15 % метилсиликонового эластомера E-301. Показано, что хроматографирование фторид-хлоридов кремния в изотермическом режиме при температуре колонки 40 °C, позволяет разделять все компоненты реакционной смеси. Для регистрации веществ использовали неселективный детектор по теплопроводности. Установлено, что концентрации компонентов в смеси находятся на уровне 0.1-98 % мол.

Предложенная методика позволяет определять в тетрахлориде кремния примеси фторид-хлоридов кремния – источников примеси фтора, которая влияет на показатель преломления оптических кварцевых материалов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019-2021 годы, № темы 0095-2019-0001, 0095-2019-0008.

## ACKNOWLEDGEMENT

The work was performed in accordance with the Program of Fundamental Research of the State Academies of Sciences for 2019-2021, topic No. 5-2019-0001, 0095-2019-0008.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов: учеб. для вузов. Изд. 3-е. СПб.: Лань, 2002. 424 с.
2. Плеханов В.Г. Изотопическая инженерия // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 11. С. 1245-1252.
3. Патент РФ. Способ получения изотопно-обогащенных стеклообразных диоксидов кремния / Чурбанов М.Ф., Бу-

ланов А.Д., Трошин О.Ю., И.А. Кужелев И.А. № 2692310; опублик. 24.06.2019, Бюл. № 18.

4. A new generation of 99.999% enriched  $^{28}\text{Si}$  single crystals for the determination of Avogadro's constant / N. V. Abrosimov [et al.] // Metrologia. 2017. V. 54. P. 599–609.
5. Some metathetical Reactions of the Gaseous Fluorides of Group IV / W. C. Schumb [et al.] // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 1074-1076.
6. Патент РФ. Способ получения изотопнообогащенного тетрахлорида кремния/ Чурбанов М.Ф., Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Гребеньков К.С. № 2618265; опублик. 03.05.2017, Бюл. № 13.
7. Получение высокочистого тетрафторида кремния термическим разложением  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  / А.Д. Буланов [и др.] // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76, № 9. С. 1433-1435.
8. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 718 с.
9. Крылов В.А. Газохроматографический анализ высокочистых летучих агрессивных веществ // Российский химический журнал. 2003. Т. 47, № 1. С. 55-63.
10. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках: пер с англ. М.: Мир. 1980. 232 с.
11. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа. 1987. 335 с.
12. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. Л.: Химия, 1984. 168 с.
13. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию: пер. с англ. М.: Мир. 1970. 277 с.
14. Чмутов К.В. Молекулярная хроматография. М.: Наука, 1964, 161 с.

## REFERENCES

1. Tairov YU.M., Cvetkov V.F. *Tekhnologiya poluprovodnikovoykh i dielektricheskikh materialov: ucheb. dlia vuzov* [Technology of semiconductor and dielectric materials: Textbook for universities]. 3th ed. Saint-Petersburg, Lan' Publ., 2002. 424 p. (in Russian)
2. Plekhanov V.G. [Isotopic engineering]. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Physics-Uspekhi], 2000, vol. 170, no. 11, pp. 1245-1252.
3. Churbanov M.F., et al. *Sposob polucheniia izotopno-obo-gashchennykh stekloobraznykh dioksidov kremniia* [A technique for preparation of isotopically enriched vitreous silicon dioxides]. Patent RF, no. 2692310, 2019 (in Russian)
4. N. V. Abrosimov, D. G. Aref'ev, P. Becker, H. Bettin, A. D. Bulanov, M. F. Churbanov, S. V. Filimonov, V. A. Gavva, O. N. Godisov, A. V. Gusev, T. V. Kotereva, D. Nietzold, M. Peters, A. M. Potapov, H-J. Pohl, A. Pramann, H. Riemann, P-T. Scheel, R. Stosch, S. Wundrack, S. Zakel. [A new generation of 99.999% enriched  $^{28}\text{Si}$  single crystals for the de-

- termination of Avogadro's constant]. *Metrologia*. 2017, vol. 54, pp. 599–609.
5. Schumb W. C., Breck D. W. Some metathetical Reactions of the Gaseous Fluorides of Group IV. *J. Amer. Chem. Soc.* 1952. vol. 74, pp. 1074-1076.
6. Churbanov M.F., e.a. *Sposob polucheniiia izotopnoobogashchennogo tetrakhlorida kremniia* [A technique for preparation of isotopically enriched silicon tetrachloride]. Patent RF, no. 2618265, 2017. (in Russian)
7. Bulanov A.D., Pryakhin D.A., Balabanov V.V. [Preparation of high-purity silicon tetrafluoride by thermal decomposition of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ]. *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2003, vol.76, no. 9, pp. 1433-1435 (in Russian)
8. Ryss I. G. *Khimiia ftora i ego neorganicheskikh soedinenii* [Chemistry of fluorine and its inorganic compounds]. Moscow, Goskhimizdat. 1956. 718 p. (in Russian)
9. Krylov V.A. [Gas chromatographic analysis of high-purity volatile aggressive substances]. *Rossiiskii himicheskii zhurnal* [Russian chemical journal], 2003, vol. 47, no.1, pp. 55-63 (in Russian)
10. Jennings W. *Gas chromatography with glass capillary columns*. New York, San Francisco, London, Academic Press, 1978. (Russ. ed.: Dzhennings V. *Gazovaia khromatografiia na stekliannykh kapilliarnykh kolonkakh*. Moscow, Mir, 1980. 232 p.)
11. Viakhirev D.A., Shushunova A.F. *Rukovodstvo po gazovoi khromatografii*. [Handbook on gas chromatography]. Moscow, Vysshaia shkola. 1987. 335 p. (in Russian)
12. Charykov A.K. *Matematicheskaia obrabotka rezul'tatov khimicheskogo analiza. Metody obnaruzheniia i otsenki oshibok* [Mathematical processing of the results of chemical analysis. Methods for detection and estimation of errors]. Leningrad, Khimiia Publ., 1984. 168 p. (in Russian)
13. McNair H.M., Bonelli E.J. *Basic gas chromatography*. Oakland, California, Consolidated printers, 1967 (Russ. ed.: Mak-Neir G., Bonelli E. *Vvedenie v gazovuiu khromatografiu*. Moscow, Mir, 1970. 277 p.)
14. Chmutov K.V. *Molekuliarnaia khromatografiia* [Molecular chromatography]. Moscow, Nauka, 1964. 161 p. (in Russian)