

УДК 543.544.546.131

## ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКСИХЛОРИДА ФОСФОРА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ С МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

© 2020 г. В. А. Крылов<sup>а, \*</sup>, О. Ю. Чернова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет  
просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

<sup>б</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых Российской академии наук  
ул. Троицына, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: k658995@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2019 г.

После доработки 04.04.2019 г.

Принята к публикации 23.12.2019 г.

Разработана методика газохроматографического определения примесей в оксихлориде фосфора ( $\text{POCl}_3$ ) после предварительного гидролиза основы и микроэкстракции примесей органических и хлорорганических веществ *n*-гексаном. Идентифицированы примеси хлороформа, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена, четыреххлористого углерода и бензола. Степень микроэкстракционного извлечения примесей 0.17–0.76. Достигнутые пределы обнаружения примесей находятся на уровне 0.00009–0.007 мг/л, что в 4–300 раз ниже достигнутых ранее.

**Ключевые слова:** оксихлорид фосфора, предел обнаружения, микроэкстракция, степень извлечения.

**DOI:** 10.31857/S0044450220070129

Высокочистый оксихлорид фосфора находит применение в микроэлектронике и волоконной оптике. В частности, его используют в качестве легирующего агента световедущей сердцевины кварцевых световодов с малыми оптическими потерями [1]. Качество продукции, получаемой при использовании оксихлорида фосфора, во многом зависит от содержания в нем примесей. Наибольшее влияние на оптические потери в кварцевых волоконных световодах оказывают гидроксильные группы. Одним из источников появления гидроксильных групп в стекле являются примеси органических и хлорорганических соединений в исходных веществах. Наиболее подходящим методом контроля этих примесей в хлоридах и оксихлоридах является газовая хроматография [2]. Достигнутые пределы обнаружения при прямом газохроматографическом анализе  $\text{POCl}_3$  находятся на уровне  $10^{-2}$  мас. % [3]. Недостаточно низкий уровень пределов обнаружения объясняется высоким сигналом контрольного опыта, обусловленным взаимодействием  $\text{POCl}_3$  с хроматографическими материалами [4]. Предварительное концентрирование примесей из паровой фазы на колонке с активным углем позволило понизить пределы хромато-масс-спектрометрического обнаружения до  $5 \times 10^{-6}$  мас. % [5]. Снижение пре-

делов обнаружения примесей в  $\text{POCl}_3$  возможно с использованием метода вычитания вещества-основы, одним из вариантов которого является гидролитическое разложение оксихлорида фосфора. Из данных работ [6, 7] следует, что практически полный гидролиз  $\text{POCl}_3$  происходит при 10–15-кратном избытке воды по сравнению со стехиометрическим количеством в течение нескольких минут. Содержащиеся в оксихлориде фосфора органические вещества переходят в водную фазу и могут быть отделены от продуктов гидролиза экстракцией. Такой подход к определению хлорорганических примесей в оксихлориде фосфора с использованием в качестве экстрагента высокочистого *n*-пентана (200 мкл) и разделением примесей в насадочной хроматографической колонке позволил достичь пределов обнаружения аналитов  $(2-6) \times 10^{-6}$  мас. % (0.03–0.1 мг/л) [7].

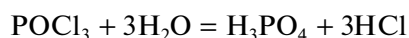
Цель настоящего исследования – дальнейшее снижение пределов обнаружения примесей за счет микроэкстракционного концентрирования аналитов [8], их разделения в эффективных капиллярных колонках и высокочувствительного детектирования электрозахватным (ЭЗД) и пламенно-фотометрическим (ПФД) детекторами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

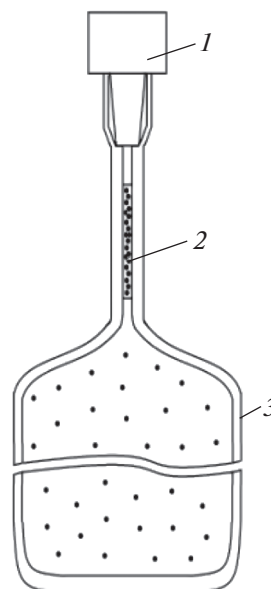
**Реактивы.** Исследовали образцы  $POCl_3$ , очищенные ректификацией и хранившиеся в запаянных стеклянных ампулах. В качестве индивидуальных примесных веществ использовали бензол (ТУ-4П-1224-14), трихлорэтилен (ТУ 20631-031-44493179-99), тетрахлорэтилен (ТУ 2631-002-11291058-94), хлороформ (ГОСТ 20015-88) и четыреххлористый углерод (ос. ч. 18-4, ТУ 6-09-3219-84). Для экстракции применяли *n*-гексан (ос. ч., ТУ СОМР 2-046-06), дополнительно очищенный ректификацией [9]. *n*-Гексан менее летуч ( $T_{кип} = 68^{\circ}C$ ), чем использованный в работе [7] *n*-пентан ( $T_{кип} = 36^{\circ}C$  [10]). Это уменьшает систематическую погрешность пробоподготовки из-за испарения экстрагента. Для гидролиза  $POCl_3$  использовали воду, очищенную дистилляцией и направленной кристаллизацией. Чистоту исходной воды и посуды проверяли проведением холостого опыта с экстракцией примесей *n*-гексаном. Концентрация примесей исследованных веществ в воде не превышала  $2 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4}$ , в *n*-гексане – 0.001–0.008 мг/л.

**Материалы и оборудование:** центрифуга ЦЛН-2 (ТУ 42-2-57-70), ультразвуковая ванна ПСБ-Галс 1335-05 мощностью 50 Вт и рабочей частотой 35 кГц, уплотняющие мембраны испарителя Agilent p/n 5183-4757-s, микрофлаконы Agilent 5182-0714; стеклянные ампулы емк. 5–10 мл с притертыми стеклянными пробками; микрошприцы THERMO емк. 10 и 50 мкл; весы AW-220 (SHIMADZU) с ценой деления 0.0001 г.

**Пробоподготовка.** Гидролиз проб  $POCl_3$  по реакции



проводили в стеклянном концентраторе емк. 10 мл с капиллярным верхним отводом диаметром 2 мм и пришлифованной герметизирующей пробкой (рис. 1). Для этого в концентратор наливали 9 мл очищенной воды, ампулу с  $POCl_3$  вскрывали и содержимое через капиллярную воронку переливали в концентратор. Уточненные количества воды и  $POCl_3$  определяли по разности масс пустого и заполненного концентратора. Масса  $POCl_3$  составляла 0.9–1.0 г, что соответствовало объему 0.54–0.6 мл. После завершения гидролиза (8–10 мин) объем водной фазы доводили до 10 мл, в концентратор микрошприцем добавляли 50 мкл *n*-гексана с одновременным облучением в ультразвуковой ванне [11]. Затем концентратор с эмульгированным *n*-гексаном помещали в центрифугу. Жидкость расслаивалась, экстракт накапливался в виде столбика в капилляре концентратора. Высоту столбика жидкости для определения объема экстракта измеряли штангенциркулем. Далее из капилляра микрошприцем THERMO емк.



**Рис. 1.** Схема концентратора для микроэкстракции. 1 – емкость для водной фазы, 2 – капилляр для сбора экстракта, 3 – притертая пробка.

10 мкл отбирали экстракт объемом 2 мкл и вводили в испаритель хроматографа.

**Хромато-масс-спектрометрическую идентификацию** примесей осуществляли на хромато-масс-спектрометре Agilent 5973N с квадрупольным масс-анализатором сравнением экспериментальных масс-спектров анализов с данными базы NIST’11.

Для газохроматографического определения примесей использовали газовый хроматограф Хромос ГХ-1000 с ПДФ и ЭЗД. Примеси разделяли на кварцевых капиллярных колонках с неполярной неподвижной жидкой фазой (НЖФ) – силиконовым эластомером SE-30 (30 м × 0.32 мм × 0.51 мкм) и высокополярной НЖФ – эфиром нитротерефталевой кислоты и полиэтиленгликоля FFAP (50 м × 0.32 мм × 0.25 мкм). Условия проведения анализа представлены в табл. 1.

**Степень извлечения примесей ( $R_i$ )** из  $POCl_3$  микроэкстракционным концентрированием рассчитывали по формуле:

$$R_i = \frac{c_{i,э}V_э}{c_{i,исх}V_{POCl_3}}$$

где  $c_{i,э}$  – концентрация примеси в концентрате, определенная экспериментально;  $V_э$  – объем экстракта, мл;  $c_{i,исх}$  – концентрация примеси в приготовленной синтетической смеси на основе оксихлорида фосфора;  $V_{POCl_3}$  – объем анализируемого  $POCl_3$ .

**Приготовление искусственных смесей на основе  $POCl_3$ .** Для определения степени извлечения при-

Таблица 1. Условия проведения анализа

Условия разделения	Колонка с SE-30	Колонка с FFAP
	30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм	60 м × 0.32 мм × 0.25 мкм
Газ-носитель	Азот	Азот
Средняя линейная скорость газа-носителя, см/с	14	14
Деление потока газа-носителя	1 : 10	1 : 10
Температура испарителя, °С	250	250
Начальная температура колонки, °С	30	50
Конечная температура колонки, °С	100	240
Скорость программирования температуры, град/мин	10	10
Детектор	ЭЗД	ПФД
Температура детектора, °С	200	170
Сбор и обработка данных анализа	TWS-MaxiChrom	TWS-MaxiChrom
Дополнительный поток газа-носителя в детектор, мл/мин	30	—

месей из оксихлорида фосфора готовили искусственные смеси на основе наиболее чистого  $\text{POCl}_3$  методом последовательного разбавления, уточняя массу примеси и объемы матричного вещества взвешиванием. Аналогичным образом готовили градуировочные смеси на основе *n*-гексана. Концентрацию присей в реальных образцах оксихлорида фосфора  $c_{i,\text{POCl}_3}$  (мг/л) рассчитывали по формуле:

$$c_{i,\text{POCl}_3} = \frac{c_{i,3}V_3}{V_{\text{POCl}_3}R_i}$$

Правильность определения примесей оценивали методом добавок.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сконцентрированные в экстракте примеси идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии. Установлено присутствие хлороформа, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена, четыреххлористого углерода и бензола. Коэффициенты подобия экспериментальных и библиотечных масс-спектров NIST'11 составили 0.90–0.96. На рис. 2 и 3 приведены хроматограммы концентратов, полученные с регистрацией примесей ПФД и ЭЗД. Видно, что основной компонент *n*-гексан не мешает определению примесей при использовании

обоих детекторов; примеси эффективно разделяются на подобранных колонках. Продолжительность разделения составляет не более 15.8 мин.

Центрифужное выделение экстракта проводили при скорости вращения ротора 6000 об./мин. При больших значениях скорости вращения происходило растрескивание концентратора и отмывание капилляра.

Влияние продолжительности центрифугирования на извлечение экстракта исследовали в интервале 1–5 мин. Как видно из рис. 4, объем экстракта не изменяется в течение 3 мин центрифугирования, его продолжительность практически такая же, как и в случае инертных экстракционных систем, т.е. продукты гидролиза слабо влияют на поверхностное натяжение *n*-гексана и не осложняют выделение экстракта. В табл. 2 приведены величины степени извлечения примесей из  $\text{POCl}_3$ . Относительно небольшая степень извлечения хлороформа (0.17) связана, вероятно, с полярностью этого вещества и, как следствие, повышенной растворимостью в солянокислых растворах [12].

Величину относительной суммарной погрешности определения примесей  $\delta_\Sigma$  рассчитывали сложением относительных частных составляющих по формуле [13]:

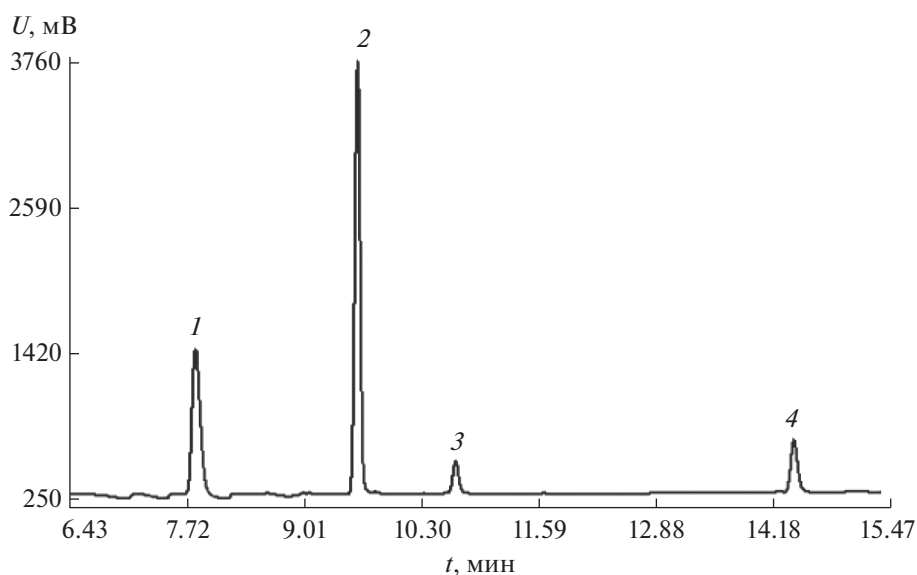
$$\delta_\Sigma = \sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \delta_3^2 + \delta_4^2 + \delta_5^2 + \delta_6^2},$$

где  $\delta_1$  – прецизионность измерения площади пика,  $\delta_2$  – погрешность приготовления градуировочных растворов,  $\delta_3$  – погрешность градуировочной зависимости,  $\delta_4$  – погрешность ввода пробы,  $\delta_5$  – погрешность измерения объема экстракта,  $\delta_6$  – погрешность степени извлечения примеси *R*. Относительная суммарная погрешность определения

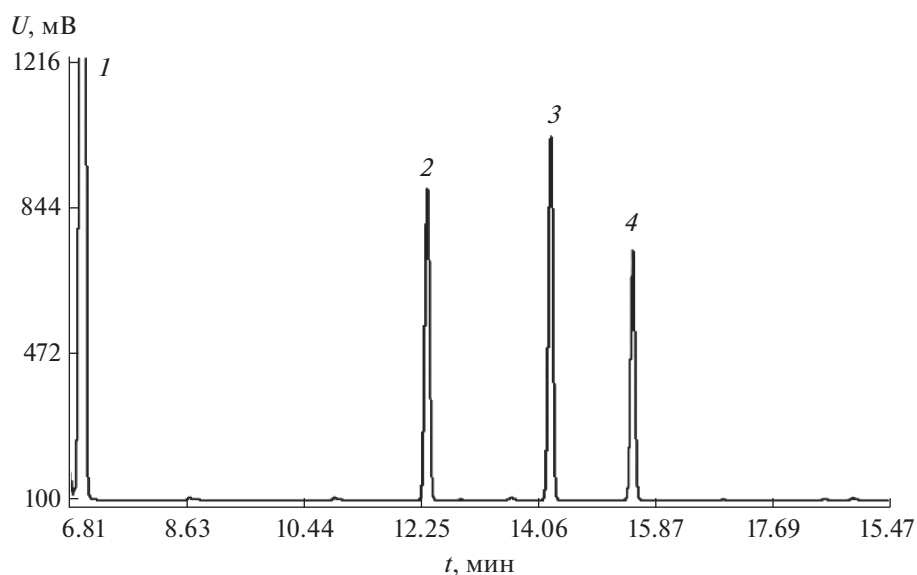
Таблица 2. Степень извлечения примесей из  $\text{POCl}_3$  ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Примесь	$R^*$	Примесь	$R^*$
$\text{CHCl}_3$	$0.17 \pm 0.02$	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	$0.76 \pm 0.09$
$\text{CCl}_4$	$0.57 \pm 0.08$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$0.59 \pm 0.09$
$\text{C}_2\text{HCl}_3$	$0.48 \pm 0.07$		

\* Приведены максимальные значения погрешности.



**Рис. 2.** Хроматограмма экстракта примесей из  $\text{POCl}_3$ , на колонке с неполярной фазой SE-30 с электрозахватным детектором. Условия разделения приведены в табл. 1. 1 – хлороформ, 2 – четырехлористый углерод, 3 – трихлорэтилен, 4 – тетрачлорэтилен.



**Рис. 3.** Хроматограмма экстракта примесей из  $\text{POCl}_3$  на колонке с FFAP с пламенно-фотометрическим детектором. Условия разделения приведены в табл. 1. 1 – *n*-гексан, 2 – трихлорэтилен, 3 – бензол, 4 – тетрачлорэтилен.

примесей составила 7.5–21.1%. Вклад отдельных составляющих погрешности (%) представлен ниже:

$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$	$\delta_5$	$\delta_6$
2–7	1–8	0.3–9	5	1	5–15

В табл. 3 приведены результаты анализа наиболее чистых образцов  $\text{POCl}_3$ , прошедших очистку ректификацией. Видно, что практически во

всех образцах оксихлорида фосфора присутствуют примеси хлороформа, четырехлористого углерода, трихлорэтилена, тетрачлорэтилена и бензола на уровне  $(62-1.2) \times 10^{-3}$  мг/л.

Значения предела обнаружения, рассчитанные как утроенное стандартное отклонение результатов анализа наиболее чистых образцов  $\text{POCl}_3$  с учетом экспериментально определенных значений степени извлечения примесей (для объема  $\text{POCl}_3$  0.6 мл), приведены в табл. 4. Как видно, пределы

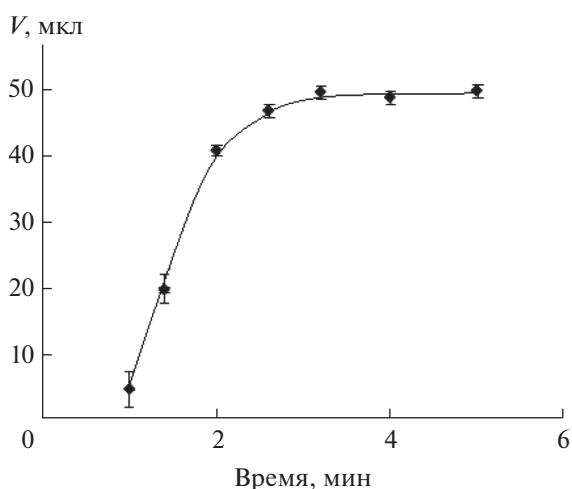


Рис. 4. Зависимость объема выделенного экстракта от времени центрифугирования.

обнаружения примесей в  $\text{POCl}_3$  находятся на уровне  $9 \times 10^{-5}$ – $6 \times 10^{-3}$  мг/л, что в 4–300 раз ниже достигнутых ранее [5, 7]. Линейный динамический диапазон определяемых содержаний зависит от применяемого детектора и составляет:

Таблица 3. Результаты ( $c \times 10^3$ , мг/л) определения содержания примесей в очищенном оксихлориде фосфора ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Примесь	Образец		
	1	2	3
$\text{CHCl}_3$	$32 \pm 6$	$52 \pm 10$	$26 \pm 5$
$\text{CCl}_4$	$10 \pm 2$	$17 \pm 3$	$1.2 \pm 0.2$
$\text{C}_2\text{HCl}_3$	<5	$25 \pm 5$	$34 \pm 7$
$\text{C}_2\text{Cl}_4$	$17 \pm 3$	$62 \pm 10$	$24 \pm 5$
$\text{C}_6\text{H}_6$	$11 \pm 2$	$29 \pm 6$	$15 \pm 3$

Таблица 4. Пределы обнаружения ( $c_{\min} \times 10^3$ , мг/л) примесей в  $\text{POCl}_3$  (объем пробы 0.6 мл)

Вещество	ПФД	ЭЗД
$\text{CHCl}_3$	–	5
$\text{CCl}_4$	–	0.09
$\text{C}_2\text{HCl}_3$	6	5
$\text{C}_2\text{Cl}_4$	7	3
$\text{C}_6\text{H}_6$	1	–

Таблица 5. Результаты ( $c \times 10^3$ , мг/л) подтверждения правильности определения примесей в  $\text{POCl}_3$  методом добавок ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Примесь	Введено	Найдено	
		без добавки	с добавкой
$\text{CHCl}_3$	10	$26 \pm 5$	$32 \pm 6$
$\text{CCl}_4$	0.6	$1.2 \pm 0.2$	$2.0 \pm 0.4$
$\text{C}_2\text{HCl}_3$	16	$34 \pm 7$	$48 \pm 9$
$\text{C}_2\text{Cl}_4$	12	$24 \pm 5$	$34 \pm 7$
$\text{C}_6\text{H}_6$	10	$15 \pm 3$	$27 \pm 5$

$(0.3\text{--}20) \times 10^{-3}$ – $(0.2\text{--}10)$  мг/л (ЭЗД);  $(3\text{--}20) \times 10^{-3}$ – $(2\text{--}10) \times 10^2$  мг/л (ПФД).

Правильность полученных данных по определению примесей в  $\text{POCl}_3$  подтверждали методом добавок [14]. Результаты представлены в табл. 5. Видно, что результаты определения соответствуют добавкам примесей, что подтверждает правильность разработанной методики.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Тенденции в создании материалов на основе высокочистых веществ // Рос. хим. журн. 1991. № 6. С. 656.
2. Крылов В.А. Анализ высокочистых летучих веществ // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 8. С. 790.
3. Аглиулов Н.Х., Варьгин В.В., Крылов В.А. Газохроматографический анализ технической хлорокси фосфора // Заводск. лаборатория. 1988. Т. 54. № 8. С. 17.
4. Крылов В.А. Определение примесей в высокочистых летучих веществах / Высокочистые вещества / Под ред. Чурбанова М.Ф. М.: Научный мир, 2018. С. 249.
5. Сыбр М., Плзак З. Получение высокочистого оксихлорида фосфора для волоконной оптики // Высокочистые вещества. 1992. № 1. С. 44.
6. Mitchell J.W. Purification of optical waveguide glass forming reagents: phosphorus oxychloride // Surface Charges. 1983 V. 131. № 2. P. 361.
7. Крылов В.А., Лазарев В.А., Соколова Г.В., Красотский С.Г. Газохроматографический анализ трихлорида и оксихлорида фосфора высокой чистоты // Высокочистые вещества. 1987. № 2. С. 159.
8. Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Матковская Ю.О. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 341. (Krylov V.A., Krylov A.V., Mosyagin P.V., Matkovskaya Yu.O. Liquid-phase microextraction preconcentration of impurities // J. Analyt. Chem. 2011. V. 66. № 4. P. 331.)
9. Крылов В.А., Мосягин П.В., Смирнова Л.В., Буланова С.А., Житухина И.А., Пушкарев Г.В. Повышение чистоты органических растворителей для микроэкстракционного концентрирования при-

- месей // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 136.
10. *Перельман В.И.* Краткий справочник химика. Л.: Химия, 1964. 624 с.
  11. *Крылов В.А., Нестерова В.В.* Определение эфиров *o*-фталевой кислоты в воде методом хромато-масс-спектрометрии с эмульсионным микроэкстракционным концентрированием // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 8. С. 809. (*Krylov V.A., Nesterova V.V.* Determination of *o*-phthalic acid esters in water by chromatography–mass spectrometry with emulsion dispersive liquid–liquid microextraction preconcentration // J. Analyt. Chem. 2016. V. 71. № 8. P. 777.)
  12. *Трегер Ю.А.* Справочник по физико-химическим свойствам хлоралифатических соединений. Л.: Химия, 1973. 184 с.
  13. *Фридман А.Э.* Основы метрологии. Современный курс. СПб: НПО “Профессионал”, 2008. 284 с.
  14. *Смагунова А.Н.* Способы оценки правильности результатов анализа // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 10. С. 1022.