Комплексные исследования качества компонентов, присутствующих в технологии синтеза моносилана, с помощью аналитических приборов

В.М. Ротштейн*, Х.Б. Ашуров, Р.Х. Ашуров

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Мирзо Улугбекский р-н, ул. Дўрмон йўли, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Получена 21.09.2020

* Corresponding author: e-mail Vladimir.rotshteyn@gmail.com, Phone: +998 93 3844004

Проведены комплексные качественные и количественные исследования исходного продукта, этанола, применяемого в технологическом процессе, конечным продуктом которого является моносилан, используемый в дальнейшем для получения нанокристаллического кремния термическим и ионно-плазменным разложением моносилана. Представлены используемые методики и приведены результаты, полученные в комплексных исследованиях с использованием методов хромато-масс-спектрометрии, спектрометрии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектрометрии. Продемонстрирована возможность осуществления количественного и качественного анализа образцов этанола методами спектрометрии комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасной спектрометрии (ИК), путем исследования интегральных интенсивностей спектральных полос С-Н в спектрах КР и ИК спектрах в диапазоне 2650–3050 $см^{-1}$, отвечающих за присутствие этанола, а также спектральных полос гидроксильных групп О-Н в диапазоне 3000–3700 $см^{-1}$, отвечающих за присутствие воды в исследуемых образцах.

Ключевые слова: этанол, комбинационное рассеяние, Фурье спектроскопия, моносилан, хромато-масс-спектрометрия.

Complex qualitative and quantitative studies of the initial product, ethanol, used in the technological process for monosilane synthesis are carried out. Monosilane is subsequently used to obtain nanocrystalline silicon by thermal and ion-plasma decomposition of monosilane. The methods of gas chromatography-mass spectrometry, Raman spectrometry and infrared spectrometry are presented and the results obtained in complex studies are presented. The possibility of performing a quantitative and qualitative analysis of ethanol samples by Raman spectrometry and infrared spectrometry (IR) was demonstrated by studying the integral intensities of the C-H spectral bands in the Raman spectra and IR spectra in the range of 2650–3050 cm^{-1} are responsible for the presence of ethanol, as well as the spectral bands of hydroxyl groups O-H in the range 3000–3700 cm^{-1}, which are responsible for the presence of water in the samples under study.

Keywords: ethanol, MSD, FTIR, monosilane, chromatography-mass spectrometry

I. Введение

Уникальная силановая технология получения поликристаллического кремния, разработанная в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз [1-12], позволила реализовать возможность получения кремния с наноразмерными структурами. Наличие моносилана высокой чистоты, получение которого обеспечивает данная технология, даёт возможность в ходе протекания ионно-плазменных процессов получить кремний с наноразмерными структурами. При этом очевид-

на перспектива дальнейшего использования получаемого материала для разработки эффективных преобразователей солнечной энергии.

Процесс синтеза моносилана осуществляется как каталитическое диспропорционирование триэтоксисилана по технологии, указанной в [5, 9, 10], и может быть представлен следующими двумя химическими стадиями: 1) получение триэтоксисилана $SiH(OC_2H_5)_3$ в реакции

$Si+3C_2H_5OH \rightarrow SiH(OC_2H_5)_3+H_2$;

2) диспропорционирование триэтоксисилана с образованием моносилана SiH_4 и тетраэтоксисилана $Si(OC_2H_5)_4$: $4SiH(OC_2H_5)_3 \rightarrow SiH_4 + 3Si(OC_2H_5)_4$

Получение нанокристаллического кремния реализуется в процессе протекания химической реакции: $SiH_4 \rightarrow Si+2H_2$.

Данный процесс осуществляется за счет использования либо технологии термического разложения (пиролиза) моносилана, либо ионно-плазменной технологии получения нанокремния.

Для получения моносилана высокой чистоты по данной технологии высокие требования предъявляются как к стерильности технологических помещений, так и к высокой степени качества исходных продуктов, таких, как этиловый спирт.

В связи с этим очевидно, что для успешной реализации указанного технологического процесса необходимо проведение в реальном времени контроля за качеством исходных продуктов химических реакций.

II. Экспериментальная аппаратура и методика исследований

Хромато-масс-спектрометрический метод контроля осуществлялся с использованием хромато-масс-спектрометра фирмы Agilent MSD 5975C – GC 7890A (MSD-GC). Прибор предназначен для анализа смесей главным образом органических веществ и определения следовых количеств веществ в объеме жидкости.

В режиме регистрации отдельных ионов прибор обеспечивает чувствительность 20 фемтограмм (10^{-15} г) октафторнафталина при введении в 1 мкл изооктана и использовании стандартной колонки HP-5MS 0.25 мм× 30 м×0.25 мкм, с отношением сигнал/шум не хуже 50:1 на отдельной хроматограмме по массе m/z 272.

Для измерения хромато-масс-спектров соответствующих продуктов химических реакций разрабатывались методы, учитывающие индивидуальные характеристики исследуемого продукта.

Как уже отмечалось ранее, одним из основных исходных продуктов химических реакций рассматриваемого технологического процесса является этанол. Каждая партия этанола до момента применения проходит проверку качества, в частности, с использованием MSD-GC.

Основные параметры, устанавливаемые на MSD-GC при активации метода ETHANOL.M, используемого для контроля за исходным продуктом, этанолом, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Основные параметры, устанавливаемые на MSD-GC при активации метода Ethanol.

Ethanol	Method
Inlets	
Heater	1500C
Pressure	0.1bar
Total flow	61.2 mL/min
Split mode	50:1
Columns HP-5MS 0.25 мм×30 м×0.25 мкм	
Flow	1.2 mL/min
Pressure	0.1bar
Average velocity	58.982 cm/sec
Oven	
Initial, °C	40
Hold time	1 min
Rate, °C/min	0.5
Next, °C	50
Rate, °C/min	100
Finish, °C	250
MSD	
EMV mode	Relative
Relative voltage	1741 V
Acq. mode	Scan
Scan group, amu	10.00-550.00
MS source	2300
MS Quad	1500 C

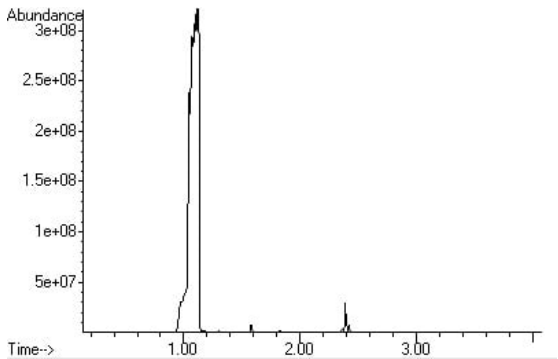


Рисунок 1. Штатная хроматограмма по полному ионному току образца этанола.

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

На рис. 1 представлена штатная хроматограмма по полному ионному току образца этанола, взятого из очередной поставленной партии.

Данные количественного анализа образца приведены в табл. 2, а соответствующие результаты библиотечного поиска даны в табл. 3.

Таблица 2. Данные количественного анализа образца этанола.

pk#	R.T. min	corr. area	corr. % max	% of total
4	1.076	8665389717	100.00%	46.856%

Таблица 3. Результаты библиотечного поиска для образца этанола.

pk#	Area,%	Library/ID	CAS#	Qual
4	46.86	C:\Database\W9N11.L Ethanol $$ Ethyl alcohol $$ Alcohol	000064-17-5	87

Дополнительное подтверждение наличия этанола в исследуемом образце было получено благодаря использованию функции Extracted Ion Chromatograms (хроматограммы извлеченных ионов) программного обеспечения MSD-GC.

В этом случае мы имеем хроматограмму ионов, соответствующих 46 m/z. При этом следует отметить, что указанная масса преобразуется в диапазоне масс от –0.3 до +0.7 m/z, благодаря чему автоматически компенсируется дефицит массы, а сама хроматограмма может быть проинтегрирована тем же способом, что и хроматограмма, зарегистрированная по полному ионному току.

Полученная хроматограмма представлена на рис. 2.

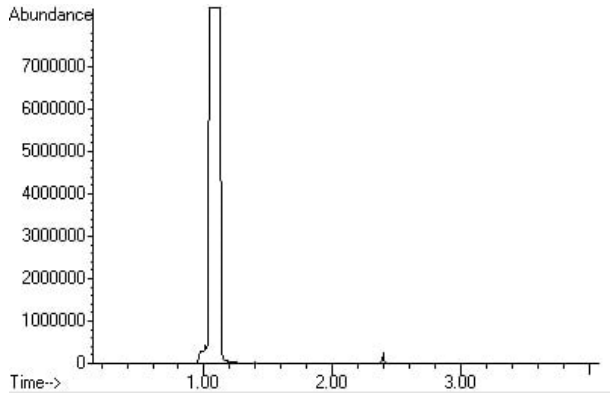


Рисунок 2. Данные количественного анализа образца этанола.

На рис. 3 показан масс-спектр этанола, соответствующий хроматограмме на рис. 2.

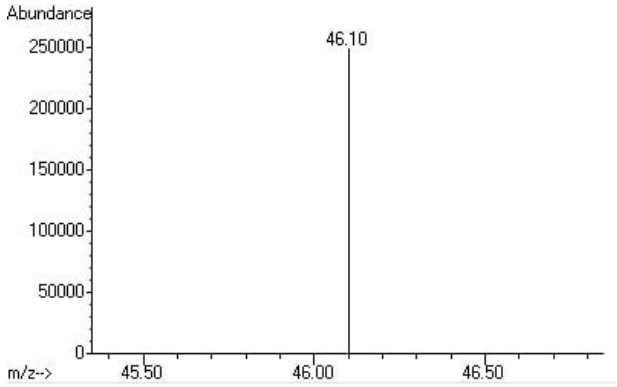


Рисунок 3. Масс-спектр этанола, соответствующий хроматограмме на рис. 2.

Из полученных качественных и количественных результатов следует, что данный образец, содержащий 46.856% этанола, не соответствует требованиям, предъявляемым к качеству этанола, используемого в нашем технологическом процессе, и требует дополнительной очистки.

Подобные исследования были проведены с образцом, прошедшим процедуру многоступенчатой очистки в ректификационных колонках.

На рис. 4 представлена штатная хроматограмма по полному ионному току образца этанола, прошедшего процедуру многоступенчатой очистки в ректификационных колонках.

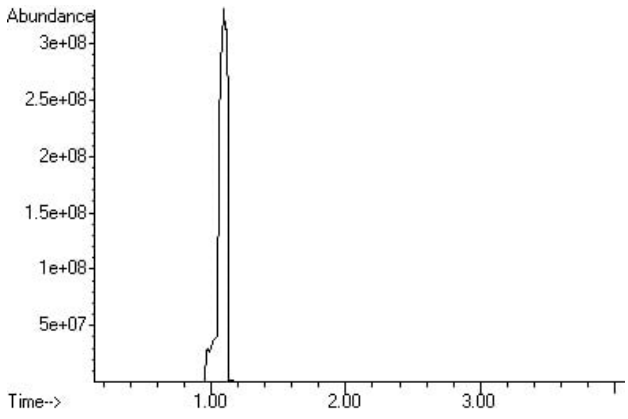


Рисунок 4. Хроматограмма по полному ионному току образца этанола, прошедшего процедуру многоступенчатой очистки в ректификационных колонках.

Данные количественного анализа образца показаны в табл. 4, а соответствующие результаты библиотечного поиска даны в табл. 5.

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

Таблица 4. Данные количественного анализа образца этанола, прошедшего очистку.

pk#	R.T. min	corr. area	corr. % max	% of total
9	1.093	14895976955	100.00%	96.254

Таблица 5. Результаты библиотечного поиска образца этанола, прошедшего очистку.

pk#	Area%	Library/ID	CAS#	Qual
9	96.25	C:\Database\W9N11.L Ethanol $$ Ethyl alcohol $$ Alcohol	000064-17-5	85

Хроматограмма ионов, соответствующих 46 m/z, представлена на рис. 5.

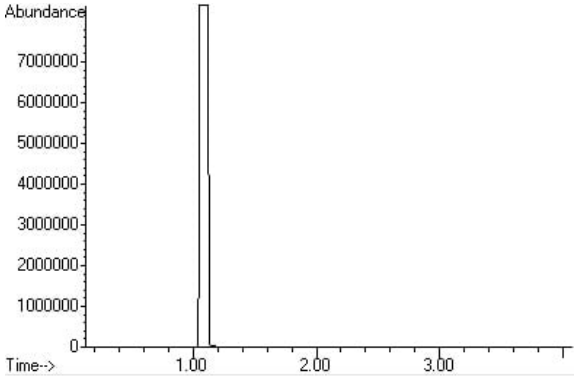


Рисунок 5. Хроматограмма ионов, соответствующих 46 m/z.

На рис. 6 показан масс-спектр этанола, соответствующий хроматограмме на рис. 5.

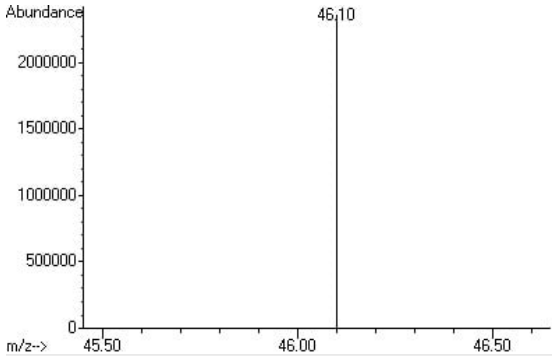


Рисунок 6. Масс-спектр этанола, соответствующий хроматограмме на рис. 5.

Результаты качественного и количественного анализа данного образца с 96.254% этанола, показали полное соответствие требованиям, предъявляемым к качеству этанола, используемого в нашем технологическом процессе, а также подтвердили необходимость проведения контроля качества исходных продуктов химических реакций.

В дополнение к хромато-масс-спектрометрическому анализу образцов этанола нами были исследованы данные образцы с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектрометрии комбинационного рассеяния (КР). Такие исследования проводили для получения дополнительной возможности осуществления экспресс-анализа образцов этанола с помощью соответствующих ИК спектров и спектров КР.

Одновременное использование методов ИК и КР спектрометрии объясняется тем, что, в отличие от спектра ИК, в котором присутствуют линии, соответствующие колебательным переходам с изменением дипольного момента молекулы, в спектре КР присутствуют линии, отвечающие колебательным переходам с изменением ее поляризуемости [13, 14].

Таким образом, ИК спектроскопия и КР спектрометрия являются независимыми и одновременно дополняющими друг друга спектральными методами, позволяющими получать колебательные спектры исследуемых объектов, характеризующие частоты молекулярных колебаний.

При этом молекулярные колебания реализуются в двух типах спектров: спектрах поглощения в инфракрасной области (ИК-спектрах) и спектрах комбинационного рассеяния света (спектрах КР).

Следует отметить, что колебательную спектроскопию можно отнести в основном к эмпирической, учитывая то, что основные частоты колебаний получены при сопоставлении спектров многих соединений одного класса. Но это совершенно не умаляет ценности метода, а значительное количество экспериментальных работ, посвященных определению характеристических полос органических соединений, в частности, [15-19], позволяет с достаточной уверенностью определить природу фиксируемых колебаний и сформировать сводную таблицу основных характеристических полос колебательных спектров исследуемых органических веществ.

При проведении анализа спектров образцов этанола, предназначенного для использования в указанном выше технологическом процессе, особое внимание уделялось вопросу содержания воды в исследуемых образцах, так как даже незначительное присутствие воды оказывает суще-

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

ственное воздействие на результаты химических реакций, протекающих в упомянутом технологическом процессе.

Как известно, водно-этаноловые смеси представляют собой сложную систему, свойства которой нелинейно зависят от количественного соотношения входящих в них компонентов [20].

При этом следует учитывать, что в бинарных системах воды и этанола водородной связью могут быть соединены молекулы воды между собой, молекулы спирта между собой (при этом образуются линейные цепочечные ассоциаты), а также молекулы спирта и воды [21].

Использование ИК спектрометрии для контроля за образцами этанола осуществляли с помощью ИК Фурье-спектрометра Agilent Technologies Cary 640 Series FTIR Spectrometer.

Данный прибор предназначен для идентификации неизвестных материалов, определения функциональных групп в органических и неорганических веществах, количественного определения компонентов в различных смесях, для расшифровки структуры кристаллов. Прибор работает в спектральном диапазоне 7900–375 $см^{-1}$ с оптическим спектральным разрешением <0.25 $см^{-1}$.

Как было отмечено ранее, используя результаты значительного количества экспериментальных работ, посвященных определению характеристических полос органических соединений, в частности, [15-19], возможно с достаточной уверенностью определять природу фиксируемых колебаний, чем мы и воспользовались при расшифровке основных характеристических полос колебательных спектров исследуемых образцов.

В качестве подлежащих исследованию на ИК спектрометре образцов, нами были использованы образцы этанола, исследованные ранее на MSD-GC. ИК спектр образца, содержащего, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 46.8% этанола, представлен на рис. 7.

Ниже приведена расшифровка основных характеристических полос полученного ИК спектра образца.

Широкая полоса с максимумом ν = 3368 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям гидроксильных О-Н групп как воды, так и этанола, которые располагаются в диапазоне 3000–3700 $см^{-1}$ в колебательных спектрах.

Полосы с максимумами ν = 2976 $см^{-1}$ и ν = 2895 $см^{-1}$ относятся к валентным асимметричным колебаниям С-Н-групп, расположенных в диапазоне 2650–3050 $см^{-1}$ в колебательных спектрах.

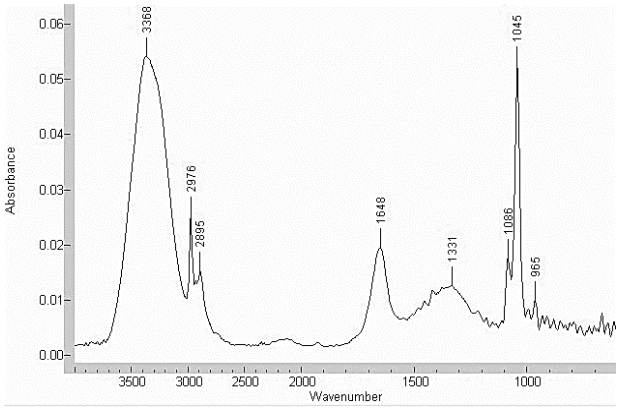


Рисунок 7. ИК спектр образца, содержащего ~47% этанола (по результатам MSD-GC анализа).

Полосы с максимумами ν = 1648 $см^{-1}$ и ν = 1331 $см^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям СОН групп, которые располагаются в диапазоне 1300–1800 $см^{-1}$ в колебательных спектрах.

Полоса с максимумом ν = 1086 $см^{-1}$ соответствует комбинации валентных колебаний ν (CCO) и вращательных колебаний метиловой *r* (CH_3)) и метиленовой *r* (CH_2) групп и деформационными колебаниями δ (OH) связи.

Полосы с максимумами ν = 1045 $см^{-1}$ и ν = 965 $см^{-1}$ соответствует комбинации валентных колебаний ν (CCO) с вращательными колебаниями метиловой группы *r* (CH_3).

Из полученных нами результатов отнесения полос колебательных спектров к колебаниям конкретных групп можно сделать вывод, что присутствие воды в образце этанола отражает спектральная полоса, которая располагается в диапазоне 3000–3700 $см^{-1}$ в колебательных спектрах.

Таким образом, анализируя динамику изменения данной спектральной полосы по отношению ко всему ИК спектру образцов этанола, можно получать информацию об относительном содержании воды в образце этанола.

ИК спектр образца, содержащего, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 96% этанола, представлен на рис. 8.

Расшифровка основных характеристических полос полученного ИК спектра образца приведена ниже.

Широкая полоса с максимумом ν = 3332 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям гидроксильных О-Н групп как воды, так и этанола, которые

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

располагаются в диапазоне 3000–3700 см$^{-1}$ в колебательных спектрах.

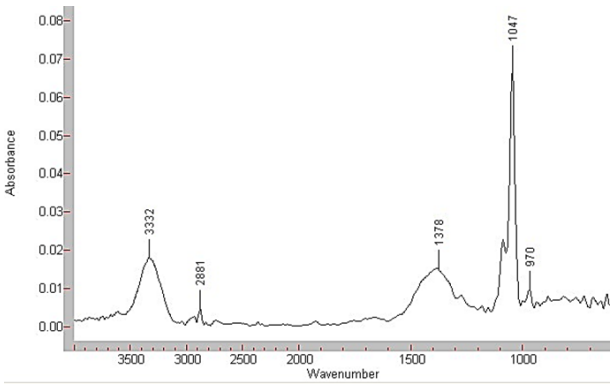


Рисунок 8. ИК спектр образца, содержащего 96% этанола (по результатам MSD-GC анализа).

Полоса с максимумом ν = 2881 см$^{-1}$ относится к валентным асимметричным колебаниям С-Н групп, которые располагаются в диапазоне 2650–3050 см$^{-1}$ в колебательных спектрах.

Полоса с максимумом ν = 1378 см$^{-1}$ относится к деформационным колебаниям СОН групп, которые располагаются в диапазоне 1300–1800 см$^{-1}$ в колебательных спектрах.

Полосы с максимумами ν = 1047 см$^{-1}$ и ν = 970 см$^{-1}$ соответствует комбинации валентных колебаний ν (ССО) с вращательными колебаниями метиловой группы *r* (CH_3).

Сравнительный анализ ИК спектров, представленных на рис. 7 и 8, демонстрирует существенное изменение в соотношении интенсивностей соответствующих спектральных полос.

Следует отметить, что частоты максимумов спектральных компонентов ИК спектров, представленных на рис. 7 и 8, демонстрируют практически постоянное положение главных полос для каждого типа спектра, не меняющееся при увеличении концентрации этанола Из этого следует, что изменение концентрации этанола в образцах не приводит к существенному изменению типов молекул, а изменяет лишь количественное распределение доли молекул, относящихся к той или иной группе.

Таким образом, при использовании результатов расшифровки основных характеристических полос ИК спектра образца этанола, ответственных за присутствие воды в образце и спектральных полос, ответственных за этанол, очевидна возможность получения данных о содержании воды в образцах этанола, посредством сравнительного анализа ИК спектра исследуемого образца с ИК спектром образца с известным содержанием воды. Сравнительный анализ в этом случае предусматривает определение соотношения между интегральными интенсивностями спектральных полос, ответственных за присутствие воды в образце и спектральных полос, ответственных за этанол.

Для демонстрации существенного изменения в соотношении интенсивностей соответствующих спектральных полос на рис. 9 представлено семейство ИК спектров образцов с 47% этанола (1) и 96% этанола (2)

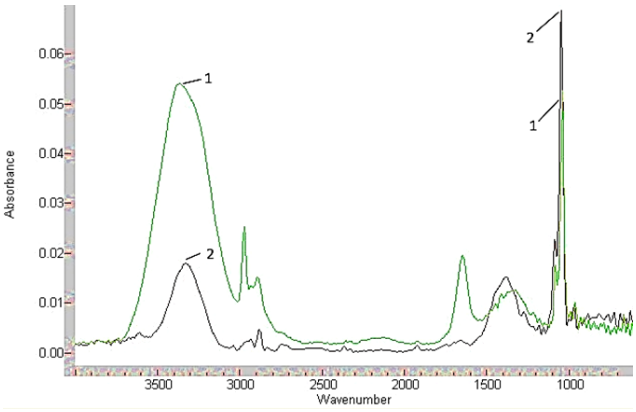


Рисунок 9. Семейство ИК спектров образцов с 47% этанола (1) и 96% этанола (2).

Исходя из того, что, как было отмечено выше, ИК спектрометрия и спектрометрия КР являются независимыми и дополняющими друг друга спектральными методами, позволяющими получать колебательные спектры исследуемых объектов, характеризующие частоты молекулярных колебаний, нами были проведены исследования образцов этанола методом спектрометрии КР с использованием InViaRaman спектрометра (Раман спектрометр) производства компании «Renishaw», Великобритания.

Данный прибор предназначен как для фундаментальных исследований, так и для структурных исследований рутинного характера, в том числе для получения «отпечатков» молекул, а также мониторинга изменений в структуре молекулярных связей (например, изменения состояния и напряжений и деформаций). Прибор имеет уникальное разрешение, лучше, чем 0.5 см$^{-1}$ в видимом диапазоне, хорошее соотношение сигнал/шум, возможность работы в акустической

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

области спектра от 1 $см^{-1}$, воспроизводимость лучше, чем 0.1$см^{-1}$.

Принципиальная возможность использования спектров КР для диагностики жидкостей заключается в высокой чувствительности количественных параметров спектральных полос к типу и концентрации растворенных веществ в жидкой среде.

Конфигурация и параметры Раман спектрометра, используемые в процессе исследований образцов этанола, представлены в табл. 6.

Таблица 6. Конфигурация и параметры Раман спектрометра, используемые в процессе исследований образцов этанола.

Detector	Renishaw CCD Camera – 1040×256
Laser	532 nm edge (mode: Regular)
Grating	1800 L/mm (vis)
Exposure time	10 s
Laser power	100%
Range	2500 to 3800 Raman shift/cm^{-1}
Slit opening	65 µm
Centre	1940 µm
Video field of view	6400–4800
Objective	X50

В качестве подлежащих исследованию на Раман спектрометре образцов, нами были использованы образцы этанола, исследованные ранее на MSD-GC.

Спектр КР образца, содержащего, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 46.8% этанола, представлен на рис.10.

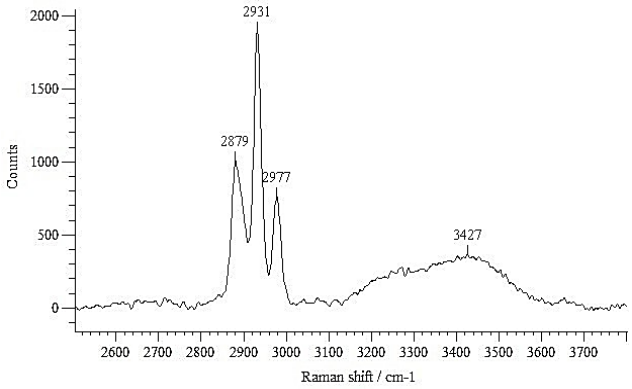
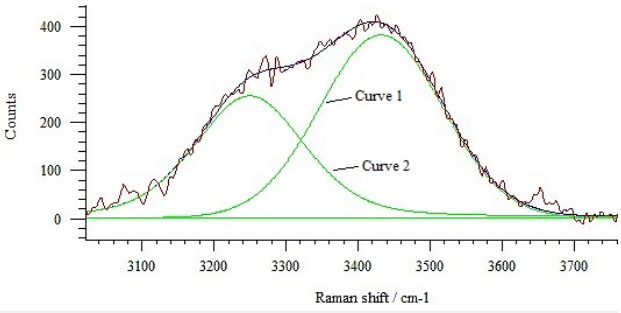


Рисунок 10. Спектр КР образца 47% (по результатам MSD-GC анализа) этанола.

На рис. 11 представлен результат разложения на компоненты участка спектра КР образца с 47% этанола (по результатам MSD-GC анализа), из которого следует, что широкая полоса в спектре КР (рис. 10) с максимумом ν = 3427 $см^{-1}$ представляет собой суперпозицию двух полос с максимумами ν = 3433 $см^{-1}$ и ν = 3249 $см^{-1}$ соответственно.



Curve Name	Centre	Width	Height	% Gaussian	Type
Curve 1	3432.6	202.013	383.158	100	Mixed
Curve 2	3248.93	180.51	255.723	68.4609	Mixed

Рисунок 11. Результат разложения на компоненты участка спектра КР образца с 47% этанола (по результатам MSD-GC анализа).

Приведем расшифровку основных характеристических полос полученного спектра КР образца.

Широкая полоса с максимумом ν = 3427 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям гидроксильных O-H групп, причем как воды, так и этанола, которые располагаются в диапазоне 3000–3700 $см^{-1}$ в колебательных спектрах.

Полосы с максимумами ν = 2977 $см^{-1}$, ν = 2931 $см^{-1}$ и ν = 2879 $см^{-1}$ относятся к валентным асимметричным колебаниям C-H-групп, которые располагаются в диапазоне 2650–3050 $см^{-1}$ в колебательных спектрах.

Как и в случае использования метода ИК спектрометрии, из полученных нами результатов о принадлежности полос колебательных спектров к колебаниям конкретных групп можно сделать вывод, что присутствие воды в образце этанола отражает спектральная полоса, расположенная в диапазоне 3000–3700 $см^{-1}$ в колебательных спектрах.

Соответственно, анализируя динамику изменения данной спектральной полосы по отношению ко всему спектру КР образцов этанола, можно получать информацию об относительном содержании воды в соответствующем образце этанола.

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

Спектр КР образца, содержащего 96% этанола, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, представлен на рис. 12.

На рис. 13 представлен результат разложения на компоненты участка спектра КР образца с 96% этанола (по результатам MSD-GC анализа), из которого следует, что широкая полоса в спектре КР с максимумом ν = 3302 см$^{-1}$ представляет собой суперпозицию двух полос с максимумами ν = 3423 см$^{-1}$ и ν = 3635 см$^{-1}$ соответственно.

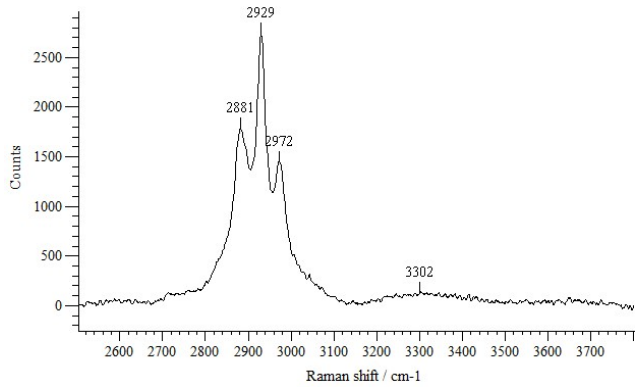
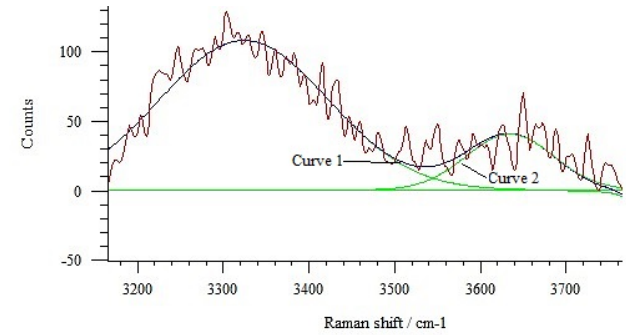


Рисунок 12. Спектр КР образца с 96% этанола (по результатам MSD-GC анализа).



Curve Name	Centre	Width	Height	% Gaussian	Type	Area
Curve 1	3323.45	232.11	108.559	100	Mixed	26822
Curve 2	3635.41	121.047	40.5128	100	Mixed	5220.11

Рисунок 13. Результат разложения на компоненты участка спектра КР образца 96% (по результатам MSD-GC анализа) этанола

Расшифровка основных характеристических полос полученного ИК спектра образца приведена ниже.

Широкая полоса с максимумом ν = 3302 см$^{-1}$ относится к валентным колебаниям гидроксильных О-Н групп воды, которые располагаются в диапазоне 3000–3700 см$^{-1}$ в колебательных спектрах.

Полосы с максимумами ν = 2972 см$^{-1}$, ν = 2929 см$^{-1}$ и ν = 2881 см$^{-1}$ относятся к валентным асимметричным колебаниям С-Н-групп, которые располагаются в диапазоне 2650–3050 см$^{-1}$ в колебательных спектрах.

Сравнительный анализ спектров КР, представленных на рис. 10 и рис. 12, показывает, как и в случае ИК спектров, существенное изменение в соотношении интенсивностей соответствующих спектральных полос.

Следует отметить, что частоты максимумов спектральных компонентов КР спектров, представленных на рис. 10 и 12, показывают практически постоянное положение главных полос для каждого типа спектра, не меняющееся при увеличении концентрации этанола. Отсюда можно предположить, что изменение концентрации этанола в образцах не приводит к существенному изменению типов молекул, а изменяет лишь количественное распределение доли молекул, относящихся к той, или иной группе.

Для демонстрации существенного изменения в соотношении интенсивностей соответствующих спектральных полос, на рис. 14 представлено семейство спектров КР образцов с 47% этанола (1) и 96% этанола (2)

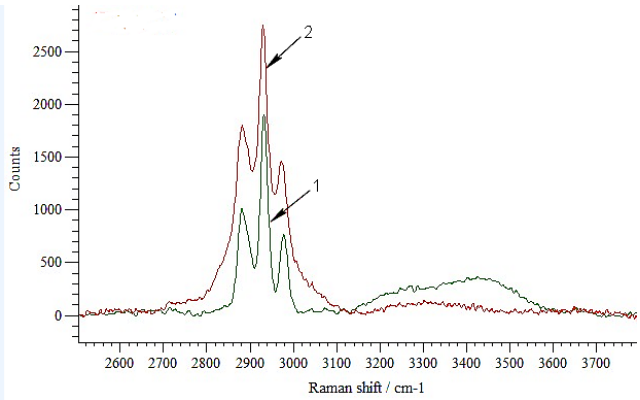


Рисунок 14. Семейство спектров КР образцов с 47% этанола (1) и 96% этанола (2).

Особо следует отметить, что, согласно литературным данным [22, 23], существенное влияние на спектр КР воды могут оказывать следовые примеси различных неорганических солей. Влияние простых ионов обычно проявляется только в изменениях параметров спектральных полос КР воды, в основном валентной полосы, в то время как валентные колебания групп сложных ионов, как правило, показывают собственные полосы КР в области

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

волновых чисел 700–1500 см$^{-1}$, положение максимумов, полуширина и интенсивности спектральных полос которых зависят от типа и концентрации растворенных неорганических соединений.

Таким образом, при анализе спектров КР этанола следует обратить особое внимание на возможное наличие характерных спектральных полос, отвечающих за присутствие в исследуемом образце примесей различных неорганических солей.

Полученные результаты расшифровки основных характеристических полос спектра КР, ответственных за присутствие воды в образце, и спектральных полос, ответственных за этанол, предполагают возможность получения данных о содержании воды в образцах этанола посредством сравнительного анализа спектра КР исследуемого образца со спектром КР образца с известным содержанием воды.

Сравнительный анализ в этом случае предусматривает определение соотношения между интегральными интенсивностями спектральных полос, ответственных за присутствие воды в образце, и спектральных полос, ответственных за этанол.

Для подтверждения корректности применения такого метода определения содержания компонентов в образцах этанола, основанного на том, что интенсивности полос валентных С-Н и других колебаний молекулы этанола монотонно увеличиваются с ростом концентрации этанола, нами были получены и проанализированы спектры КР образцов водного раствора этанола с различными концентрациями этанола.

При обработке полученных результатов для исключения побочных факторов интегральную интенсивность С-Н-полос (I_{CH}) в диапазоне от 2650–3050 см$^{-1}$ и О-Н-полосы (I_{OH}) в диапазоне 3000–3700 см$^{-1}$ нормировали на суммарную интенсивность (I_{CH}+I_{OH}) в диапазоне 2650–3700 см$^{-1}$.

Полученные зависимости отношения интегральных интенсивностей $I_{CH}/(I_{CH}+I_{OH})$ от концентрации этанола в растворе, представленные на рис. 15 в объемных процентах, показывают высокую точность аппроксимации линейными функциями.

Точность получения концентрации этанола с использованием данного метода, определенная как: % = $((M_{теор}–M_{практ})/M_{теор})\times100\%$, составила 0.4%.

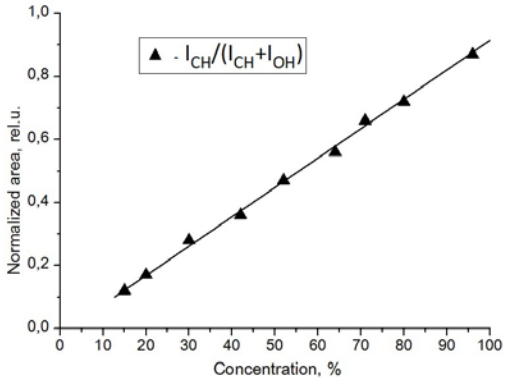


Рисунок 15. Зависимость интегральной интенсивности I_{CH} для валентных С-Н спектральных полос, нормированной на суммарную интенсивность полос (I_{CH}+I_{OH}) в диапазоне 2650–3700 см$^{-1}$ от концентрации этанола.

II. Заключение и выводы

Использование хромато-масс-спектрометра фирмы Agilent MSD 5975C–GC 7890A (MSD-GC) полностью обеспечивает проведение в реальном времени контроля за качеством исходных и промежуточных продуктов химических реакций, протекающих в процессе реализации технологии синтеза моносилана.

С целью своевременного внесения необходимых корректур в технологический процесс обоснована объективная необходимость контроля в реальном времени за качеством продуктов химических реакций, для реализации которого были использованы методы спектрометрии КР и ИК спектроскопии.

В процессе исследований образцов этанола методами спектрометрии КР и ИК спектроскопии, наблюдалось, что изменение концентрации этанола в образцах не приводит к существенному изменению типов молекул, что следует из практически постоянного положения главных полос для каждого типа спектра, не меняющегося при увеличении концентрации этанола, а изменяется лишь количественное распределение доли молекул, относящихся к той или иной группе.

При использовании результатов расшифровки основных характеристических полос как ИК спектра, так и спектра КР образцов этанола, ответственных за присутствие воды в образце, и спектральных полос, ответственных за этанол, очевидна возможность получения данных о содержании воды в образцах этанола посредством сравнительного анализа ИК и КР спектров исследуемого образца с ИК и КР спектрами

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

образца с известным содержанием воды. Сравнительный анализ в этом случае предусматривает определение соотношения между интегральными интенсивностями соответствующих спектральных полос.

На основании анализа спектров КР образцов водного раствора этанола с различными концентрациями этанола экспериментально доказана корректность применения метода определения содержания компонентов в образцах этанола, основанного на том, что интенсивности полос валентных С-Н и других колебаний молекулы этанола монотонно увеличиваются с ростом концентрации этанола.

Комплексные исследования образцов этанола, проведенные с использованием методов хромато-масс-спектрометрии, ИК спектроскопии и спектрометрии КР показали возможность проведения экспресс-анализа образцов этанола с получением достоверных результатов с помощью как Фурье спектрометра, так и Раман спектрометра, требующих значительно меньших временных затрат на проведение экспресс-анализа, в отличие от варианта с использованием MSD-GC.

Метаданные

Complex studies of the quality of components present in monosilane synthesis technology using analytical instruments

V.M. Rotshteyn, Kh.B. Ashurov, R.Kh. Ashurov

Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon yuli st. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

Complex qualitative and quantitative studies of the initial product, ethanol, used in the technological process for monosilane synthesis are carried out. Monosilane is subsequently used to obtain nanocrystalline silicon by thermal and ion-plasma decomposition of monosilane. The methods of gas chromatography-mass spectrometry, Raman spectrometry and infrared spectrometry are presented and the results obtained in complex studies are presented. The possibility of performing a quantitative and qualitative analysis of ethanol samples by Raman spectrometry and infrared spectrometry (IR) was demonstrated by studying the integral intensities of the C-H spectral bands in the Raman spectra and IR spectra in the range of 2650–3050 cm^{-1} are responsible for the presence of ethanol, as well as the spectral bands of hydroxyl groups O-H in the range 3000–3700 cm^{-1}, which are responsible for the presence of water in the samples under study.

Keywords: ethanol, MSD, FTIR, monosilane, chromatography-mass spectrometry

Литература (References)

[1] Kh.B. Ashurov, V.M. Rotshteyn, et al. Patent TW201339094(A1), Pub. Date: October 01, 2013.
[2] Kh.B. Ashurov, V.M. Rotshteyn, et al. Patent KR101422080(B1), Pub. Date: July 16, 2014.
[3] Kh.B. Ashurov, V.M. Rotshteyn, et al. Patent КНР CN103797018, Pub. Date: May 14, 2014.
[4] Kh.B. Ashurov, V.M. Rotshteyn, et al. Patent EP 2 754 664 (B1), Pub. Date: 28.12.2016, Bulletin 2016/52.
[5] Kh.B. Ashurov, V.M. Rotshteyn, et al. Patent TW201425222(A1), Pub. Date: July 01, 2014.
[6] Kh.B. Ashurov, V.M. Rotshteyn, et al. Patent JP5836489 (B2) Pub. Date: Dec. 24, 2015.
[7] Kh.B. Ashurov, V.M. Rotshteyn, et al., Patent US9156861 B2, Pub. Date: October. 13, 2015.
[8] Kh.B. Ashurov, V.M. Rotshteyn, et al. Patent KR101532142 (B1), Pub. Date: June 26, 2015.
[9] Kh.B. Ashurov, V.M. Rotshteyn, et al. Patent КНР CN104797527(A1), Pub. Date: July 22, 2015.
[10] Kh.B.shurov, V.M.otshteyn, et al. Patent EP 2 905 258 (A1), Pub. Date: August 12, 2015. Bulletin 2015 (33).
[11] Kh.B..Ashurov, V.M. Rotshteyn, et al. Patent JP 6014771 (B2), Pub. Date: 2016.10.25.
[12] Kh.B. Ashurov, V.M. Rotshteyn, et al. Patent US9278864 (B2), Pub. Date: March 8, 2016.
[13] M.M. Sushinskiy. Raman spectra of molecules and crystals (Moskva, Nauka, 1969), p.576c.
[14] K. Nakomoto. IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds (Moskva, Mir, 1991), p.536c.
[15] B.N. Tarasevich. IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials (MGU, Moscow, p. 54c.).
[16] W.J. Griddle, G.P. Ellis. Spectral and chemical characterization of organic compounds. A Laboratory Handbook (N.Y., John Wiley & Sones, 1990).
[17] N.P.G. Roeges. A Guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures (N.Y., John Wiley & Sones, 1994).
[18] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morri. Spectrometric identification of organic compounds (N.Y., John Wiley & Sones, 1980).
[19] S. Coussan, Y. Bouteiller, J.P. Perchard, and W.Q. Zheng. J. Phys. Chem. **102**, 578 (1998).
[20] U.I. Naberukhin. Riddles of water. Soros Educational Jour nal № 5, 41-48 (1996).
[21] A. Nose, M. Hojo, T. Ueda. J. Phys. Chem. B **108**, 798-804 (2004).
[22] G.E. Walrafen. J. Chem. Phys.**44**, № 4, 1546-1558 (1966).
[23] P. Terpstra. J. Chem. Phys. **92**, № 1, 65-70 (1989).

Аналитик қурилмалар ёрдамида моносилан сиздеги технологиясида мавжуд компонентлар сифатини комплекс таҳлил қилиш усуллари

В.М. Ротштейн, Х.Б. Ашуров, Р.Х. Ашуров

У.А. Арифов номидаги ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

Моносиланни ион-плазмали термик парчалаб нанокристал кремний олиш технологик жараёнда ишлатиладиган якуний махсулот моносиланни ишлаб чиқаришдаги оралик, махсулотлардан бири этил спиртининг сифати ва миқдорини аниқлаш тадқиқотлари ўтқазилди. Хромато-масс-спектромет-рия, комбинацион тарқалиш спектрометрия ва инфрақизил спектрометрия комплекс тадқикотлар усулларини курсатилди ва олинган натижалар кўрсатиб берилди. Хромато-масс-спектрометрия, комбинацион тарқалиш спектрометрия ва инфрақизил спектрометрия комплекс тадқикотлар усулларида этил спирти намуналари микдори ва сифати аниққланди, КР ва ИК спектрларида С-Н боглари 2650-3050см$^{-1}$ этанолга тегишли булган ва сувни мавжудлигини О-Н боглари учун хос булган 3000-3700см$^{-1}$ ютилишларда кузатилди.

Калит сўзлар: этанол, комбинацион тарқалиш, Фурье спектроскопияси, моносилан, хромато-масс-спектрометрия

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.