

经验交流

氯硅烷的气相色谱分析*

沈怡文 曲吉川 张洪度

(中国科学院金属研究所 沈阳 110015)

提 要 采用涂邻苯二甲酸二乙酯的气相色谱柱对用化学气相沉积法制备 SiC 纤维的主要原料——氯硅烷直接进样分析, 在较短的时间内即可得知每批原料的差异。实验表明, 方法操作简便、快速, 重复性和精密度较好, 重复6次的变异系数均 $< 1\%$ 。可用于 SiC 纤维原料的质量监测。

关键词 气相色谱法, 氯硅烷

分类号 O658/O62

1 前言

用化学气相沉积法(CVD)生产的大直径 SiC 纤维具有良好的室温及高温性能, 是用于制备金属基、陶瓷基及树脂基复合材料的一种理想的高性能增强组元。氯硅烷中的甲基三氯硅烷和甲基二氯硅烷是 CVD 法制备 SiC 纤维所用主要原料之一, 它的纯度、杂质含量直接影响着 SiC 纤维的沉积质量, 故我们开展氯硅烷原料气相色谱分析方法的研究^[1], 以配合制备工艺研究原料成分对 SiC 纤维质量的影响。每批甲基三氯硅烷和甲基二氯硅烷原料都有一定的差异, 这对产品的性能有很大的影响。氯硅烷主成分的沸点均很低(在 $41 \sim 67^\circ\text{C}$ 之间), 化学性质极不稳定, 在空气中易水解, 腐蚀性强, 因此对氯硅烷主要成分的测定必须在较短的时间内完成, 若采用化学分析方法是无法满足要求的。我们采用气相色谱法在7min内即可检出每批原料的差异。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: 北京 SP-2305III 气相色谱仪。配备热导池检测器, XWC-100/AB 自动平衡记录仪。

主要试剂: 邻苯二甲酸二乙酯, SE-30 甲基硅橡胶; 甲基三氯硅烷(简称 M_1 , $> 95\%$); 二甲基二氯硅烷(简称 M_2 , $> 95\%$), 三甲基氯硅烷(简称 M_3 , $> 90\%$), 甲基二氯硅烷(简称 MH), 四氯化硅(SiCl_4 , $> 95\%$), 二甲基氯硅烷(简称 M_2H)。

2.2 实验条件

色谱柱1: $3\text{m} \times 0.3\text{mm}$ 不锈钢柱; 固定相: 60~80目“6201”担体涂以10% SE-30 甲基硅橡胶; 柱温

90°C , 汽化温度 140°C , 热导池温度 160°C ; 载气为高纯 H_2 , 流速 60mL/min 。色谱柱2: $3\text{m} \times 0.3\text{mm}$ 不锈钢柱; 固定相: 60~80目“6201”担体涂以10% 邻苯二甲酸二乙酯; 柱温 60°C , 汽化温度 110°C , 热导池温度 140°C ; 载气为高纯 H_2 , 流速 60mL/min 。

考虑到试样本身的特性, 取样时应在较干燥的条件下进行, 分析柱要求绝对干燥。在进气口及排气口处均加干燥柱装置, 可避免造成峰拖尾的现象, 保证试样的分离效果。

3 结果与讨论

3.1 色谱柱的选择

分离的色谱柱有色谱柱1和色谱柱2两种。色谱柱1能够把高沸点的成分全部分离开, 而对低沸点成分分离不够理想, M_1 与 M_2 完全重叠。色谱柱2与色谱柱1正相反, 不能分离高沸点的组分, 但能较好地分离低沸点成分(如图1), 二者配合使用能够取得较好的分离效果。在实际测试中, 无论是 M_1 样品还是 MH 样品, 其高沸点的成分含量均小于 0.2% , 因此可以将高沸点的含量忽略不计, 直接选用色谱柱2便可达到快速测试的目的。

3.2 定性测定方法

由于分析氯硅烷所需的标样大多为一次性的, 费用较高, 较难购买, 因此采用纯度大于 95% 的试剂 M_3 、 M_1 、 M_2 、MH、 SiCl_4 、 M_2H 为基准物质, 利用标准物质保留时间和加入已知物(增加峰高)定性。通过 GC-MS 分析确定其定性的结果是准确可靠的。在实际样品的测定中也采用上述方法进行样品定性。

3.3 定量测定方法

采用峰面积归一化法对样品进行含量测定。

* 本课题由“863”计划资助, 并获中科院科技进步三等奖
本文收稿日期: 1996-01-16, 修回日期: 1996-04-26

3.4 分析结果的精密度

对一样品重复测定6次, 结果见表1。测试结果

表明, 此方法精密度较好, 标准偏差及变异系数均满足分析测试要求。

表1 样品测试结果(%)

Table 1 Analytical results of samples (%)									
样品 Sam ples	1	2	3	4	5	6	平均值 Average	标准偏差 SD	变异系数 CV
M ₁	97.96	98.23	98.38	98.10	97.83	97.36	97.98	0.33	0.33
MH	91.67	93.11	92.31	92.36	91.66	91.35	92.08	0.59	0.64

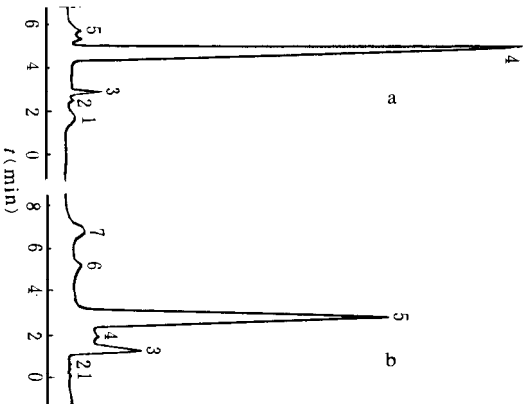


图1 M₁样品(a)和MH样品(b)的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of methyl chlorosilane(a) and methyl dichlorosilane(b) (phthalate column)

a. 1. M₂H (dimethyl chlorosilane), 2. MH (methyl dichlorosilane), 3. M₃ (trimethyl chlorosilane), 4. M₁ (methyl chlorosilane), 5. M₂(dimethyl dichlorosilane)。b. 1. CH₃Cl, 2. 未知峰(unknown), 3. M₂H, 4. SiCl₄, 5. MH, 6. M₁, 7. M₂。

3.5 样品的稳定性考察

氯硅烷原料的化学性质极不稳定, 原料在不密闭保存的情况下, 其主成分的含量随放置时间的加长而下降(见表2, 3)。由此可见, 该原料极易吸湿, 保存时应装在密闭的容器内, 且使用时最好一次用完。在取样时应采用氮气或氩气将取样瓶中的空气排净后即灌入试样, 以避免发生水解。取样后应做到当日

取样立即测定, 避免因放置时间过长使被测物的成分发生改变。在用进样器取样时也应注意每次取样应将进样器用试样清洗多次后立即取样注入。

实验表明, 该方法简便、快速, 准确度和精密度较好, 在SiC产品的质量控制和工艺改进中是一种较理想的分析方法。

表2 M₁样品稳定性考察结果(%)

Table 2 Stability of sample M ₁ (%)				
取样时间 Time of analysis	M ₁	M ₂ H	M ₃	M ₂
当日取当日测 Same day as sampling	97.95	0.71	0.96	0.47
放置3天后 3 days after sampling	96.42	2.83	0.55	0.02

表3 MH样品稳定性考察结果(%)

Table 3 Stability of sample MH(%)					
取样时间 Time of analysis	MH	M ₂ H	M ₂	M ₁	SiCl ₄
当日取当日测 Same day as sampling	92.36	6.05	0.70	0.12	0.24
放置3天后 3 days after sampling	81.70	16.23	0.83	0.27	0.40
放置15天后 15 days after sampling	58.35	36.12	2.96	0.56	0.77

参 考 文 献

1 吉林化学工业公司研究院编. 气相色谱实用手册. 北京: 化学工业出版社, 1980: 277-283

Determination of Chlorosilanes by Gas Chromatography

Shen Yiwen, Qu Jichuan and Zhang Hongdu

(Institute of Metal Research, the Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 110015)

Abstract Chlorosilanes are the essential raw material of SiC fibre made by “CVD (chemical vapour deposition)” method. The purity of chlorosilane affects the quality of SiC fibre obtained. Therefore, a simple and reliable method for the determination of the constituent of chlorosilane is needed. A gas chromatographic method for quantitative analysis of chlorosilane is described in this paper. The gas chromatographic conditions were as follows: column, 10% diethyl phthalate on 6201 support(60-80 mesh), 3m×5mm i.d. stainless-steel column; column temp., 60℃; injection temp., 110℃; thermal conductivity detector temp., 140℃ carrier gas H₂ with flow rate of 60 mL/min. The results show that the method is simple and rapid, and has good precision and reproducibility. The coefficient of variation of the method was less than 1% (n = 6).

Key words gas chromatography, chlorosilanes