



Научная статья

УДК 546.74+544.35

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-48-54

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ТЕТРАКИС(ТРИФТОРФОСФИН)НИКЕЛЯ

Д.М. Зимина¹, О.Ю. Трошин^{1,2}, А.Ю. Созин^{1,2}, П.А. Отопкова²,
А.М. Потапов²

Дарья Михайловна Зимина, аспирант; Олег Юрьевич Трошин, канд. хим. наук, доцент; Андрей Юрьевич Созин, д-р хим. наук; Полина Андреевна Отопкова, канд. хим. наук; Александр Михайлович Потапов, канд. хим. наук

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022, Россия, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23; daria.m.zimina@yandex.ru

²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, 603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

Ключевые слова:

тетракис(трифторфосфин) никеля, примесь, дистилляция, глубокая очистка, коэффициент разделения.

Аннотация.

Представлены результаты работ по получению образцов высокочистого тетракис(трифторфосфин) никеля. Методами хромато-масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой охарактеризован примесный элементный и молекулярный состав исходного и очищенного образцов. При проведении процесса при скорости перегонки 80 мкл/мин и доле отбора 50% содержание лимитируемых примесей химических элементов железа, меди и кобальта находится ниже 0.01 ррт, содержание PF_3 , CH_2Cl_2 и углеводов на уровне $n \cdot 10^{-3} \div n \cdot 10^{-5}$ мол. %.

Для цитирования:

Зимина Д.М., Трошин О.Ю., Созин А.Ю., Отопкова П.А., Потапов А.М. Получение высокочистого тетракис(трифторфосфин)никеля // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 1. С. 48-54. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Введение

Никель состоит из пяти стабильных изотопов ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni , ^{64}Ni , также известны радиоактивные изотопы ^{59}Ni ($\tau_{1/2}$ 10^5 лет), ^{63}Ni (10^2 лет) и ^{56}Ni (6,08 дней) [1, 2]. Изотопы никеля применяются как стартовый материал в синтезе различных нуклидов: ^{61}Ni и ^{64}Ni – для получения ^{61}Cu и ^{64}Cu [2-4], ^{60}Ni – для получения ^{57}Co [5], ^{62}Ni – при синтезе радиоактивного изотопа ^{63}Ni для компактных источников питания микроваттной мощности с долгим сроком службы [5, 6]. Индивидуальные изотопы никеля также могут представлять фундаментальный интерес для изучения изотопных эффектов в конструкционных материалах [2, 7].



Для получения изотопов никеля методом ультрацентрифугирования в качестве рабочего вещества благодаря высокому давлению пара, относительной химической и термической устойчивости, моноизотопности фтора и фосфора используется тетраakis(трифторфосфин) никеля $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ [6, 8-10].

Для указанных областей применения необходим $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ высокой чистоты, однако информация о примесном составе $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, методах его очистки и получении высокочистого вещества в научной литературе отсутствует. Имеется одна публикация о качественном примесном составе паровой фазы образца $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, полученного по реакции никеля с фторидом фосфора (III) [11]. Основными молекулярными примесями в $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ являются углеводороды, галогениды фосфора и смешанные алкил-фторфосфиновые производные никеля, однако в работе [11] не приводится количественное содержание указанных примесей, также не исследован примесный элементный состав вещества. В связи с этим изучение примесного состава, получение и характеристика высокочистых образцов $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ является актуальной задачей.

Примеси в $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ можно разделить на четыре группы, каждая из которых предполагает индивидуальные подходы для исследования и выделения.

К первой группе относятся примеси химических элементов – схожих по свойствам металлов и неметаллов, обладающих высоким сродством к никелю. В [11] при анализе образца никеля методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП–МС) установлено, что наибольший примесный вклад вносят следующие химические элементы (мг/кг): Fe (236 ± 8), P (до 58 ± 6), Cu (16.0 ± 2.0), As (29.0 ± 2.0), Ag (11.1 ± 0.3), Sb (11.0 ± 1.0), Bi (10.9 ± 0.3), Co (7.0 ± 2.0) [12]. Лимитируемыми примесями в изотопах никеля являются медь, железо, кобальт [13], изотопы которых вступают в параллельные радиопревращения и загрязняют получаемые целевые нуклиды.

Реакция получения $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ведется в избытке трифторида фосфора, он является основным загрязняющим прекурсором и относится ко второй группе примесей. Трифторид фосфора обладает давлением насыщенных паров более $1 \cdot 10^4$ мм рт. ст., что негативно сказывается на процессе ультрацентрифугирования [7], поэтому примесь PF_3 является для $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ лимитируемой. Для очистки $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ от трифторида фосфора используют дистилляционный метод и метод газовой сепарации на каскаде центрифуг [7].

К третьей группе примесей относятся предельные и ароматические углеводороды, их производные и галогенуглеводороды, наличие которых обусловлено содержанием данных примесей в исходных веществах. Их содержание варьируется на уровне $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-4}$ масс.%. Данные примеси могут вступать в реакции с никелем, при этом вытесняя PF_3 и образуя комплексы вида $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OR})$ и $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{R})$ (R – углеводородный радикал) [11]. Уменьшение количества данных примесей снизит вероятность получения смешанных фторфосфиновых–углеводородных комплексов, наличие которых негативно влияет на процесс ультрацентрифугирования.

Четвертую группу составляют примеси распространенных (постоянных) газов (O_2 , N_2 , Ar и др.), наличие которых увеличивает общее давление смеси и снижает эффективность изотопного разделения.



Исходя из физико-химических свойств основы и рассмотренных примесей, можно предположить, что дистилляционный метод является перспективным для очистки $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. Целью работы является определение равновесных коэффициентов разделения жидкость – пар для систем $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – примесь и получение образцов высокочистого $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ дистилляционным методом.

Основная часть

Для проведения опытов по дистилляционной очистке использовали $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, полученный по реакции никеля и трифторида фосфора по методике, предложенной в работе [14]. Для получения высокочистого образца исследуемый $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ загружали в ампулу из молибденового стекла объемом 150 см^3 и проводили дистилляцию при температуре 298 К со скоростью испарения $8.0 \pm 0.2 \text{ мкл/мин}$ с отбором целевой средней фракции. Полученные образцы исследовали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием прибора Agilent 6890/MSD 5973N. Ввод пробы проводили с использованием вакуумируемой системы дозирования, дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли автоматическим двухпозиционным краном-дозатором Valco EH2C6WEZPH-CER5.

Содержание молекулярных примесей в исходном образце и образце, полученном после дистилляционной очистки, определяли методом хромато-масс-спектрометрии. Результаты определения представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что концентрация примесей варьировалась в диапазоне $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-1}$ мол.%, при этом наблюдалось существенное снижение концентрации примесей.

Таблица 1. Содержание молекулярных примесей в исходном и очищенном образцах $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ и полученные коэффициенты разделения жидкость – пар для систем $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – примесь

Примесь	Содержание в исходном образце $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, мол.%	Содержание в полученном образце $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, мол.%	α
PF_3	0.632	$3.2 \cdot 10^{-3}$	26.3
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0.149	$6.5 \cdot 10^{-4}$	3.6
CH_2Cl_2	0.601	$1.1 \cdot 10^{-4}$	3.1
$i\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0.015	$1.8 \cdot 10^{-4}$	1.2
3-этилгексан	0.003	$3.1 \cdot 10^{-5}$	2.0
3-метилгексан	0.002	$5.0 \cdot 10^{-5}$	2.0
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$	0.147	$1.1 \cdot 10^{-3}$	3.7
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	0.007	$9.7 \cdot 10^{-5}$	1.8
2,2-диметилгексан	0.009	$7.7 \cdot 10^{-4}$	2.0

Общая мольная доля указанных примесей в полученном образце не превышает $5 \cdot 10^{-3}\%$, массовая доля $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ составляет более 99.998%.

Содержание примесей химических элементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью одноколлекторного масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 [15].



Результаты определения представлены в таблице 2. Концентрация примесей варьировалась в диапазоне $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^1$ ppmw.

Таблица 2. Содержание примесей химических элементов в исходном и очищенном образцах $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$

Примесь	Исходное содержание, ppmw	Содержание в полученном образце, ppmw	Примесь	Исходное содержание, ppmw	Содержание в полученном образце, ppmw
Al	0.6	0.1	Mo	0.01	<0.004
As	0.03	0.001	Na	2	<1
B	0.5	<0.05	Nb	0.005	<0.001
Ba	0.03	<0.02	Pb	0.002	<0.001
Bi	0.002	<0.00003	Sb	0.001	<0.001
Cd	0.004	<0.001	Si	20	0.3
Cd	0.05	0.002	Sr	0.05	0.003
Co	0.01	0.005	Ta	0.006	0.002
Cr	0.005	<0.001	Te	0.04	0.002
Cu	0.06	<0.01	Ti	0.1	0.005
Fe	0.1	<0.01	Tl	0.0005	<0.0003
Ga	0.05	0.002	U	0.00002	<0.00003
In	0.003	<0.001	V	0.1	<0.005
Lu	0.003	<0.002	W	0.003	<0.002
Mg	0.2	<0.03	Zn	0.05	0.01
Mn	0.002	<0.001	–	–	–

При сравнении данных из таблицы 2 можно сделать вывод о существенном снижении содержания всех примесей химических элементов, в том числе лимитируемых примесей железа и меди.

Опыты по определению значений эффективного коэффициента разделения жидкость – пар в системе $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – примеси проводили методом релеевской дистилляции на установке, схема которой приведена в работе [16]. Основными узлами установки являются стеклянная ампула с модельной смесью и магнитной мешалкой, помещенная в термостат, и приемный баллон, охлаждаемый жидким азотом. Скорость испарения модельной смеси регулировали при помощи вентиля тонкой регулировки и контролировали по показаниям образцового вакуумметра ВО 11201. Опыты проводили при температуре 298 К, продолжительность опытов составляла 5-300 мин. Состав смесей определяли методом хромато-масс-спектрометрии.

Значения эффективных коэффициентов разделения жидкость – пар α для систем $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – примеси рассчитывали по формуле Релея [16, 17]:

$$\frac{x}{x_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\alpha-1},$$

где V_0 , x_0 , V , x – объем жидкости и концентрация примеси в перегонной колбе до перегонки и после перегонки соответственно.

Графики зависимости эффективного коэффициента разделения от обратной скорости испарения для ряда примесей в $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ представлены на рис. 1. Значение равновесного α находили путем экстраполяции зависимости эффективного



коэффициента разделения от обратной скорости испарения к нулевой скорости испарения.

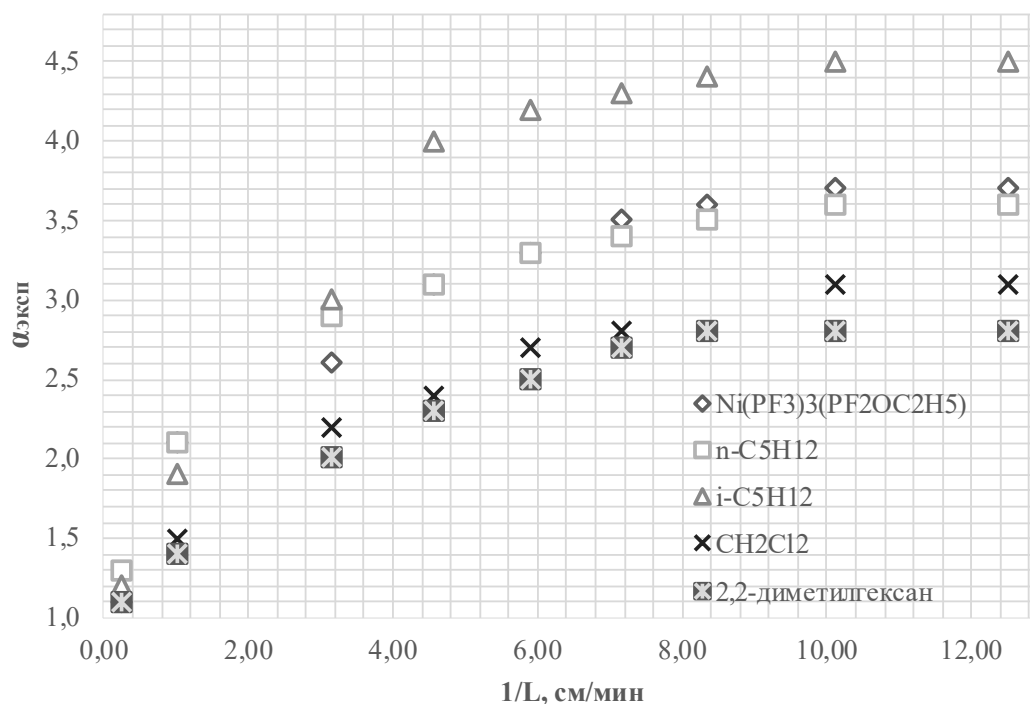


Рис. 1. Зависимость эффективного коэффициента разделения пар – жидкость в системе $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – примеси от обратной скорости испарения $1/L$

Для получения образцов высокочистого $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ применяли многократную перегонку исходной смеси с отбором порций дистиллята и кубового остатка [16, с. 58]. При перегонке исследовали распределение примесей пентана и $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_3\text{OR})$ в зависимости от доли отобранного вещества. Исходный $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ объемом 100 мл заливали в стеклянную ампулу и перегоняли при температуре 298 К в охлаждаемую жидким азотом приемную ампулу. После отбора около 10 см³ жидкости приемную ампулу отсоединяли и заменяли на следующую. В результате были получены десять образцов $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ в виде двухфазной системы и твердый нелетучий порошкообразный остаток. Состав жидкой и паровой фаз образцов определяли методом хромато-масс-спектрометрии.

По результатам исследования строили кривые распределения примесей в зависимости от доли отобранного вещества, которые приведены на рис. 2.

Согласно рис. 2 видно, что оптимальной схемой проведения процесса является отбор 20 – 30% фракций, обогащенных более летучими примесями, выделение 30 – 40% целевых средних фракций и дальнейший отброс кубовых фракций.

Твердый остаток растворяли в разбавленной азотной кислоте марки «ХЧ», полученный раствор высушивали на танталовой подложке при температуре 300 °С, после чего определяли элементный состав методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) на масс-спектрометре ЭМАЛ-2 по методике, приведенной в работе [18]. Элементный состав твердого остатка представлен в таблице 3.

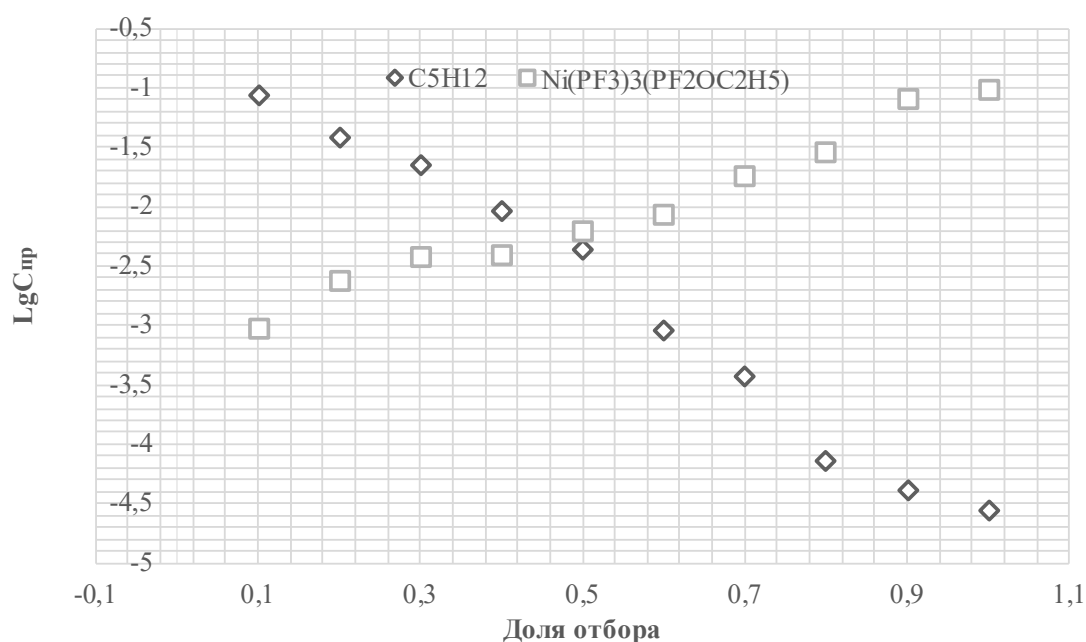


Рис. 2. Зависимость логарифма концентрации примеси от доли отобранного вещества для системы $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ – примеси

Таблица 3. Результаты анализа нелетучего остатка

Элемент	C, ат.%	Элемент	C, ат.%
B	0.05	Cl	0.08
C	3.6	K	0.1
O	> 30	Ca	0.007
Na	0.05	Ti	0.01
Mg	0.0007	Mn	0.008
Al	0.02	Cr	0.08
Si	12	Fe	0.4
S	0.04	Co	0.0005
Cu	0.002	–	–

Из таблицы 3 видно, что основными химическими элементами в составе нелетучего остатка являются кислород, кремний и углерод. Наличие этих химических элементов позволяет предположить, что основным составляющим остаток соединением является SiO_2 , источником которого служит стеклянная аппаратура.

Выводы и рекомендации

Методом релеевской дистилляции определены коэффициенты разделения жидкость – пар для примесей PF_3 , $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, CH_2Cl_2 , $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, 3-этилгексан, 3-метилгексан, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, 2,2-диметилгексан. Дистилляционным методом получен образец высокочистого $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ с содержанием молекулярных примесей фторида фосфора, дихлорметана, алканов, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$ на уровне $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-5}$ мол.% и примесей химических элементов на уровне $n \cdot 10^1$ – $n \cdot 10^{-5}$ ppmw.



Список источников

1. **Makhatadze G.V., Schiller M., Bizzarro M.** High precision nickel isotope measurements of early Solar System materials and the origin of nucleosynthetic disk variability. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2023, 343, 17-32. DOI: 10.1016/j.gca.2022.12.020.
2. **Баранов В.Ю.** Изотопы: свойства, получение, применение. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2005, 600 с.
3. **Klein C.B., Costa M.** Handbook on the Toxicology of Metals (Fifth Edition). *Volume II: Specific Metals*, 2022, 615–637.
4. **Хорасанов Г.Л., Иванов А.П., Блохин А.И., Демин Н.А.** Высокониكلевые стали, обедненные изотопом никель-58, для оболочек твэлов быстрых реакторов. *Вопр. атом. науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*, 2006, 2(67), 229-232.
5. **Uhm Y.R., Choi B.G., Kim J.B., Jeong D.H., Son K.J.** Study of a betavoltaic battery using electroplated nickel-63 on nickel foil as a power source. *Nucl. Eng. Technol.*, 2016, 48(3), 773-777. DOI: 10.1016/j.net.2016.01.010.
6. **Харитонов И.Д., Мазгунова В.А., Бабаин В.А., Костылев А.И., Меркушкин А.О., Шемухин А.А., Балакшин Ю.В., Кожемяко А.В., Калмыков С.Н., Магомедбеков Э.П.** CVD-технология производства атомных источников на основе Ni. *Радиохимия*, 2018, 60(2), 143-147.
7. **Балдохин Ю.В., Перфильев Ю.Д., Куликов Л.А., Бурназян М.А.** Окисление железа с разным содержанием изотопов. *Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия*, 2015, 56(2), 91-97.
8. **Асадулин Р.С., Галкин Д.Е., Маслов А.Е., Палиенко А.А., Совач В.П., Тухватуллин В.К., Ушаков А.А.** Патент РФ № 2748573 С1, 2021.
9. **Орлов А.А., Ушаков А.А., Совач В.П.** Разделение изотопов никеля в процессе заполнения каскада газовых центрифуг с различным количеством ступеней. *ТОХТ*, 2019, 53(2), 146-151. DOI: 10.1134/S0040357119020131.
10. **Меркулов И.А., Тихомиров Д.В., Обедин А.А., Жабин А.Ю., Парецкова С.А., Томарев А.Н., Кудрина Ю.В., Григорьева В.А.** Патент РФ № 2650955 С1, 2018.
11. **Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Трошин О.Ю., Буланов А.Д.** Идентификация примесей в тетракис(трифторфосфине) никеля с использованием метода хромато-масс-спектрометрии. *АиК*, 2018, 22(3), 253-258. DOI: 10.15826/analitika.2018.22.3.010.
12. **Алексеев А.В., Якимович П.В., Кваченок И.К.** Определение примесей в никеле методом ИСП-МС. *Труды ВИАМ*, 2020, 2(86), 101-108. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-101-108. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=42392009> (Дата обращения 29.01.2025).
13. **Топоров Ю.Г., Тарасов В.А., Романов Е.Г., Казаков Л.Л., Андреев О.И., Андрейчук Н.Н., Корнилов А.С., Ротманов К.В.** Получение препарата никеля-63 для источников тока. *Сборник трудов АО ГНЦ НИИАР*, 2018, 2, 34-40.
14. **Прусаков В.Н., Петров Ю.В., Симонов Н.Ф., Хрусталева Б.В.** Патент SU 1061391, 1987.
15. **Отопкова П.А., Потапов А.М., Сучков А.И., Буланов А.Д., Лашков А.Ю.** Применение внутреннего стандарта при изотопном анализе высокообогащенного кремния-28 методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой. *АиК*, 2021, 25(2), 98-109. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.2.009.
16. **Troshin O.Yu., Bulanov A.D., Chernova O.Yu.** Liquid-Vapor Equilibria in the $\text{SiCl}_4\text{-A}$ ($\text{A} = \text{SiCl}_4\text{-nFn}$ ($n = 1\text{-}4$) Impurity) Systems. *Inorg. Mater.*, 2018, 54, 840-843. DOI: 10.1134/S0020168518080162.
17. **Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е.** Глубокая очистка веществ. Учеб. пособие для вузов. М.: «Высшая школа». 1974, 160 с.
18. **Ковалев И.Д., Потапов А.М., Буланов А.Д.** Измерение изотопного состава изотопно-обогащенного кремния и его летучих соединений методом лазерной масс-спектрометрии. *Масс-спектрометрия*, 2004, 1(1), 37-44.

Поступила в редакцию 19.12.2024

Одобрена после рецензирования 27.01.2025

Принята к опубликованию 05.02.2025