

Элементный анализ пентакарбонила железа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

***М.О. Стешин^{1,2}, А.М. Потапов¹, А.Д. Буланов^{1,2},
Ю.С. Белозеров¹, А.И. Сучков¹**

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук (ИХВВ РАН), 603950, Российская Федерация, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

²Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Российская Федерация, 603950, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23

*Адрес для переписки: Стешин Максим Олегович, E-mail: steshin@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 11 января 2019 г., после исправления – 20 февраля 2019 г.

Разработана методика количественного элементного анализа пентакарбонила железа методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой. Пробы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ предварительно переводили в азотнокислый раствор. Для учета матричных помех и дрейфа чувствительности масс-спектрометра в процессе анализа в различных диапазонах масс применяли три внутренних стандарта (^9Be , ^{59}Co , ^{181}Ta). Нормировка измеренных интенсивностей сигналов аналитов на интенсивности соответствующих внутренних стандартов позволила значительно повысить точность определения концентраций примесей при использовании внешней градуировки по чистым стандартам. С применением разработанной методики определено содержание примесей 29 элементов. Изучено поведение примесей элементов, образующих собственные карбонилы в процессе фракционной разгонки пентакарбонила железа. Анализ фракций пентакарбонила железа, показал, что примеси В, Ni и Ti концентрируются в легких фракциях, а примеси Cr, Co, Cd, Mo и W – в тяжелых. Пределы обнаружения в пентакарбониле железа для распространенных примесей Mg, Al, P, Cr, Ni составили $10^{-6} \div 10^{-5}$ % мас., для нераспространенных примесей Bi, Cd, Co, Pt, Re, Tl, W, U – $10^{-8} \div 10^{-7}$ % мас.

Ключевые слова: пентакарбонил железа, элементный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 1, pp. 71–77

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.014

Elemental analysis of iron pentacarbonyl by inductively coupled plasma mass spectrometry

***M.O. Steshin^{1,2}, A.M. Potapov¹, A.D. Bulanov^{1,2},
Yu.S. Belozеров¹, A.I. Suchkov¹**

¹G.G. Devyatikh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences (IChHPS RAS), 49 Tropinina St., Nizhny Novgorod, 603951, Russian Federation

²National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, pr. Gagarina 23, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation

*Corresponding author: Maksim O. Steshin, E-mail: steshin@ihps.nnov.ru

Submitted 11 January 2019, received in revised form 20 February 2019

A technique for the quantitative elemental analysis of iron pentacarbonyl by high-resolution mass spectrometry with inductively coupled plasma has been developed. Samples of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ were transferred to a nitrate solution for the analysis. To account for the matrix effects and the drift of the sensitivity of the mass spectrometer during the analysis, three internal standards (^9Be , ^{59}Co , ^{181}Ta) for the various mass ranges were used. The normalization of the measured intensities of analyte signals to the intensities of the corresponding internal standards made it possible to significantly improve the accuracy of determining the concentrations of impurities using the external calibration according to the pure standards. Using the developed technique, the concentrations of 29 elements' impurities were determined. The behavior of impurities of elements forming their own carbonyl compounds in the process of fractional distillation of iron pentacarbonyl was studied. The

analysis of iron pentacarbonyl fractions showed that the impurities of B, Ni and Ti were concentrated in the light fractions, and the impurities of Cr, Co, Cd, Mo and W in the heavy ones. The detection limits of iron in pentacarbonyl for widespread impurities such as Mg, Al, P, Cr, Ni were 10^{-6} – 10^{-5} wt. %, and for less common impurities of Bi, Cd, Co, Pt, Re, Tl, W, U - 10^{-8} ÷ 10^{-7} wt. % respectively.

Keywords: iron pentacarbonyl, impurities determination, high resolution ICP-MS.

ВВЕДЕНИЕ

Пентакарбонил железа (ПКЖ) применяется как исходное вещество для получения особо чистого железа и его оксидов. Высокое давление паров ПКЖ и низкая коррозионная активность позволяют проводить его очистку дистилляционными методами, а также использовать в качестве рабочего вещества для разделения изотопов железа на газовых центрифугах [1, 2].

Варьированием условий разложения получают карбонильное железо в высокодисперсном состоянии, в виде нитевидных кристаллов или тонких плёнок высокочистого железа и его оксида [3-6]. Уже в процессе синтеза карбонила железа осуществляется достаточно глубокая очистка исходного железа от большинства примесных элементов (серы, фосфора, кремния и др.), не образующих в условиях процесса летучих карбониллов. Получаемый при синтезе ПКЖ содержит лишь следы некоторых элементов, сопутствующих железу [3, стр. 49] и для контроля его чистоты требуются высокочувствительные методы анализа.

Литературные данные о содержании примесей в ПКЖ немногочисленны и содержат сведения только по ограниченному набору примесей. В [7] приведены пределы обнаружения по примесям 15 элементов, составляющие 0.05-5.0 мкг/мл. В приведенном списке отсутствует ряд элементов, способных образовывать летучие карбонилы, поведение которых в процессе очистки представляет наибольший интерес. Процедура пробоподготовки и условия анализа не описаны.

Метод масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС) является одним из наиболее чувствительных методов элементного анализа и позволяет одновременно определять широкий круг примесей с низкими пределами обнаружения. Целью данного исследования является разработка методики КХА анализа пентакарбонила железа методом ИСП-МС высокого разрешения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для анализа методом ИСП-МС пары летучего ПКЖ можно непосредственно подавать в горелку потоком газа носителя. Отсутствие соответствующих образцов сравнения для построения градуировочной зависимости и возможность утечек высокотоксичного пентакарбонила железа, а также образующегося при его разложении СО, делают предпочтительным предварительный перевод ПКЖ в азотнокислый раствор.

Реактивы и посуда. Исследовали фракции пентакарбонила железа, полученные перегонкой исходного ПКЖ производства ООО «Синтез-ПКЖ» (г. Дзержинск, Нижегородской области), полученного

в соответствии с ТУ 2436-051-05807977-99. Для подготовки проб использовали деионизованную воду (18 МОм·см), азотную кислоту (*Suprapur, Merck*, Германия), трубки из ПФА (перфторалкокси), центрифужные полипропиленовые пробирки 15 мл с завинчивающейся крышкой фирмы «Corning» (США), дозаторы пипеточные переменного объема 100-1000 мкл «Ленпипет» с наконечниками «Optifit» фирмы «Biohit» (Финляндия). Для определения массы навесок применяли весы Sartorius A200S (Германия) с точностью взвешивания ± 0.1 мг. Перед применением химическую посуду выдерживали в течение трех суток в 5 % HNO_3 , затем троекратно ополаскивали.

Инструментальная часть. Исследования выполнены на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 (Thermo Scientific, Германия). Он позволяет регистрировать спектры в трех режимах разрешения: низком (≈ 300), среднем (≈ 4000) и высоком (≈ 10000). Основные использованные рабочие параметры масс-спектрометра приведены в табл. 1. Система ввода образцов включала стеклянный микроконцентрический распылитель, кварцевую двухпроходную распылительную камеру Скотта, охлаждаемую элементом Пельтье, и заземленную горелку Фассела. Использовали никелевые конусы интерфейса.

Методика подготовки проб к анализу. Навески ПКЖ массой ≈ 0.5 г отбирали из жидкой фазы с помощью одноразового полипропиленового шприца, переносили в предварительно подготовленную и взвешенную полипропиленовую пробирку, герметично закрывали завинчивающейся крышкой и взвешивали.

Наиболее удобным путем перевода ПКЖ в раствор является разложение азотной кислотой, так как большинство ее солей легко растворимы.

Таблица 1

Рабочие параметры ИСП-МС спектрометра Element 2

Table 1

Operating parameters of the "Element 2" ICP-MS spectrometer

Параметр	Значение
Плазма	
Мощность генератора, Вт	1250
Охлаждающий газ, л мин ⁻¹	16
Дополнительный поток Ar, л мин ⁻¹	1
Поток Ar через распылитель, л мин ⁻¹	≈ 1
Условия измерения сигнала	
Число спектров в одном измерении	6
Разрешение	
Низкое	≈ 300
Среднее	≈ 4000
Высокое	≈ 10000

В результате реакции разложения ПКЖ азотной кислотой, помимо образования нитратов двух- и трехвалентного железа, выделяется большое количество газообразных продуктов: монооксид углерода, оксиды азота и водород [3, стр. 35; 8, 9].

В работе [10] исследовали поглощение ПКЖ из потока монооксида углерода азотной кислотой различной концентрации. Было показано, что при пропускании пузырьков газа, содержащего пары ПКЖ, через концентрированную азотную кислоту степень извлечения достигает 98 %.

При прямом добавлении концентрированной азотной кислоты к навеске жидкого пентакарбонила железа реакция проходила бурно, с быстрым разогревом смеси, что приводило к возрастанию давления пара пентакарбонила. Поток выделяющихся газов захватывал и уносил пары ПКЖ, вызывая большие потери материала пробы. С целью снижения потерь разложение ПКЖ проводили в две стадии. Использовали две полипропиленовые пробирки, соединенные трубкой из ПФА (рис. 1). В первую пробирку помещали навеску ПКЖ массой ≈ 0.5 г и приливали 4 мл 20 %-й, а во вторую пробирку наливали 4 мл концентрированной (65 %) азотной кислоты. При использовании 20 %-го раствора азотной кислоты разложение пентакарбонила железа проходило с медленным выделением пузырьков газа.

Выделяющийся в первой пробирке газ через трубку подавали во вторую пробирку и пропускали через слой концентрированной азотной кислоты, которая эффективно разлагает пары захватываемого газом пентакарбонила.

После полного разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ содержимое первой и второй пробирок объединяли и доводили объем раствора до 15 мл деионизованной водой.

Полиатомные и изобарные интерференции. Определение примесей методом ИСП-МС в диапазоне средних масс осложняется наличием большого количества интерференций, обусловленных присутствием в плазме не только однозарядных ионов определяемых элементов, но и, в значительно больших количествах, ионов, образованных компонентами плазмообразующего газа (аргона), водного раствора (водорода, кислорода) и матричных элементов. Эти ионы, как в плазме, так и при прохождении интерфейса

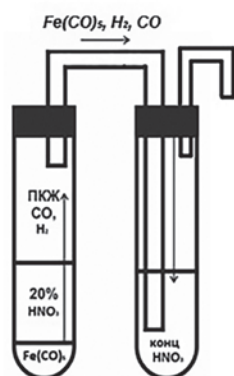


Рис. 1. Схема перевода ПКЖ в раствор.

Fig. 1. Transfer scheme of iron pentacarbonyl in a solution.

сталкиваются с другими атомами и молекулами и вступают в различные плазмохимические реакции, в результате которых образуются полиатомные ионы, имеющие массу, близкую к массе определяемого элемента [11].

При анализе азотнокислых растворов железа наибольшие интенсивности имеют полиатомные ионы, содержащие атомы водорода, углерода, азота, кислорода, аргона и железа. Они затрудняют определение примесей хрома, марганца, кобальта, германия, мышьяка, молибдена и кадмия (табл. 2). Влияние большинства интерференций удаётся исключить, выбирая изотопы, свободные от наложений полиатомных или изобарных ионов. Режим среднего разрешения (более 4 000) позволяет разделить аналитические изотопы от пиков двухзарядных ионов редкоземельных элементов и большинства наложений полиатомных ионов.

Определение концентраций примесей проводили по следующим изотопам: ⁷Li, ⁹Be, ¹¹B, ²⁴Mg, ²⁷Al, ³¹P, ⁴⁷Ti, ⁴⁸Ti, ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁷⁴Ge, ⁷⁵As, ⁸⁸Sr, ⁹²Mo, ¹⁰⁰Mo, ¹⁰²Ru, ¹¹¹Cd, ¹¹⁴Cd, ¹¹⁵In, ¹²¹Sb, ¹³⁸Ba, ¹⁸⁴W, ¹⁸⁵Re, ¹⁹⁰Os, ¹⁹⁵Pt, ²⁰⁵Tl, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁹Bi, ²³⁸U.

Аналитические изотопы ¹¹B, ²⁰⁵Tl, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁹Bi, ²³⁸U регистрировали в режиме низкого разрешения, ⁷⁴Ge и ⁷⁵As в режиме высокого разрешения, остальные в режиме среднего разрешения. Для исключения наложений ионов FeAr⁺ и Fe₂⁺, при определении Mo и Cd регистрировали по два изотопа (⁹²Mo, ¹⁰⁰Mo и ¹¹¹Cd, ¹¹⁴Cd) и контролировали сохранение изотопных отношений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Градуировочные зависимости строили по сериям растворов в интервале концентраций от 0.1-20 нг/г, приготовленных весовым методом из комплекта растворов многоэлементного стандарта ICP-MS-68A-(A, B, C), производства «High-Purity Standards», США. Разбавление проводили 5 %-м раствором HNO₃.

Известно, что железо оказывает значительное матричное влияние на сигналы аналитов при ИСП-МС анализе растворов. В работе [13], показано, что при концентрации железа в 1000 мг/л происходит снижение интенсивности сигналов редкоземельных элементов более чем на 30 %. Кроме того, анализ более концентрированных растворов приводит к быстрому загрязнению интерфейса и нестабильности калибровки.

В нашей работе для анализа маточные растворы весовым методом разбавляли 5 %-й HNO₃ до концентрации 1000 мкг/г по железу. Для определения поправки на матричный эффект готовили пробы с концентрацией 1000 мкг/г по железу и добавкой 10 нг/г многоэлементного стандарта ICP-MS-68A-(A, B, C).

Коэффициент матричных несспектральных помех для каждого измеряемого изотопа рассчитывали по формуле:

Таблица 2

Основные полиатомные и изобарные интерференции при ИСП-МС анализе азотнокислых растворов железа

Table 2

Main polyatomic and isobaric interferences in the ICP-MS analysis of nitric acid solutions of iron

Масса изотопа	Изотопная распространенность, % [12]	Мешающий ион	Требуемое разрешение
⁵² Cr	83.789	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺	2375
⁵³ Cr	9.501	⁴⁰ Ar ¹² C ¹ H ⁺	1791
⁵⁴ Cr	2.365	⁵⁴ Fe ⁺	73888
		⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺	2031
⁵⁵ Mn	100	⁵⁴ FeH ⁺	5851
		⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹ H ⁺	1560
⁵⁶ Fe	91.72	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺	2503
⁵⁷ Fe	2.2	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺	1916
		⁵⁶ Fe ¹ H ⁺	7726
⁵⁸ Ni	68.077	⁵⁸ Fe ⁺	27988
		⁵⁷ Fe ¹ H ⁺	7353
⁵⁹ Co	100	⁵⁸ Fe ¹ H ⁺	7451
⁷² Ge	26.66	⁵⁶ Fe ¹⁶ O ⁺	9257
		⁵⁷ Fe ¹⁴ N ¹ H ⁺	2970
		¹⁴⁴ Nd ⁺⁺	2182
		¹⁴⁴ Sm ⁺⁺	2121
⁷³ Ge	7.73	⁵⁷ Fe ¹⁶ O ⁺	10646
		⁵⁶ Fe ¹⁶ O ¹ H ⁺	5129
		⁵⁸ Fe ¹⁴ N ¹ H ⁺	3520
		¹⁴⁶ Nd ⁺⁺	2203
⁷⁴ Ge	35.94	⁵⁸ Fe ¹⁶ O ⁺	10546
		⁵⁷ Fe ¹⁶ O ¹ H ⁺	4359
		¹¹⁴⁸ Nd ⁺⁺	1984
		¹⁴⁸ Sm ⁺⁺	2041
⁷⁵ As	100	⁵⁸ Fe ¹⁶ O ¹ H ⁺	5196
		¹⁵⁰ Nd ⁺⁺	1929
		¹⁵⁰ Sm ⁺⁺	2023
⁹² Mo	14.84	⁵⁶ Fe ³⁶ Ar ⁺	21273
⁹⁴ Mo	9.25	⁵⁴ Fe ⁴⁰ Ar ⁺	30290
⁹⁵ Mo	15.92	⁵⁴ Fe ⁴⁰ Ar ¹ H ⁺	23846
⁹⁶ Mo	16.68	⁵⁶ Fe ⁴⁰ Ar ⁺	13029
⁹⁷ Mo	9.55	⁵⁷ Fe ⁴⁰ Ar ⁺	11759
⁹⁸ Mo	24.13	⁵⁸ Fe ⁴⁰ Ar ⁺	10165
¹¹⁰ Cd	12.49	⁵⁶ Fe ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺	41946
		⁵⁴ Fe ⁵⁶ Fe ⁺	3860
¹¹¹ Cd	12.8	⁵⁷ Fe ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺	33303
		⁵⁴ Fe ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺	201644
¹¹² Cd	24.13	⁵⁸ Fe ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺	27766
		⁵⁶ Fe ⁵⁶ Fe ⁺	3402
¹¹³ Cd	12.22	⁵⁶ Fe ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺	26013
		⁵⁶ Fe ⁵⁷ Fe ⁺	3313
¹¹⁴ Cd	28.7	⁵⁷ Fe ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺	40105
		⁵⁶ Fe ⁵⁸ Fe ⁺	3240

Примечание: жирным шрифтом выделено требуемое разрешение, превышающее возможности использованного прибора.

$$K_{\text{матр}}^i = \frac{I_{\text{ст.}}^i - I_{\text{фон}}^i}{I_{\text{Fe+ст.}}^i - I_{\text{Fe}}^i}, \quad (1)$$

где: $I_{\text{ст.}}^i$ и $I_{\text{фон}}^i$ – интенсивность сигнала i -го изотопа в растворе многоэлементного стандарта с концентрацией 10 нг/г и в холостом опыте соответственно; I_{Fe}^i и $I_{\text{Fe+ст.}}^i$ – интенсивность сигнала i -го изотопа в растворе 1000 мкг/г железа и в таком же растворе с добавкой многоэлементного стандарта. Далее

концентрации элементов, определенные по градуировочной зависимости, корректировали с учетом матричных помех для данного элемента.

Известно, что при ИСП-МС анализе высокосольевых растворов соединения матричных элементов осаждаются на конусах интерфейса и снижают трансмиссию (пропускную способность) ионов. Контроль трансмиссии прибора в процессе измерения

проводили с использованием метода внутреннего стандарта. Т.к., по литературным данным, величина матричных неспектральных помех зависит не только от массы матричного элемента, но и массы аналита [11], для перекрытия всего диапазона масс использовали в качестве внутренних стандартов изотопы следующих элементов: ^9Be – для примесей легких элементов, ^{181}Ta – для тяжелых и ^{59}Co – для среднего диапазона масс. Эти элементы в концентрации 10 нг/г добавляли во все исследуемые растворы и холостые пробы.

Рис. 2 иллюстрирует изменение чувствительности масс-спектрометра для изотопов, используемых в качестве внутреннего стандарта (^9Be , ^{59}Co , ^{181}Ta) в зависимости от содержания железа в анализируемом растворе и количества измеренных проб. По оси ординат отложены интенсивности аналитических сигналов, нормированные на первое измерение, по оси абсцисс – номера измерения растворов с концентрацией железа 10 и 1000 мкг/г (время измерения одной пробы составляло ≈ 1 мин).

Как видно из данного рисунка, при повторных измерениях растворов с содержанием матричного элемента 10 мкг/г колебания интенсивности изотопов ^9Be , ^{59}Co , ^{181}Ta носят случайный характер и не превышают 7 %. При возрастании содержания железа в анализируемом растворе от 10 мкг/г до 1000 мкг/г интенсивность аналитического сигнала тантала падает на ≈ 20 %, кобальта на ≈ 40 % и бериллия на ≈ 50 %. Первые потенциалы ионизации (j_1) для тантала и кобальта близки (7.86 и 7.89 эВ соответственно), а потенциал ионизации бериллия $j_1 = 9.32$ эВ существенно от них отличается. Напротив, величина подавления сигнала ^{59}Co ближе к аналогичной для ^9Be , чем для ^{181}Ta , что согласуется с известным из литературы [14] выводом о большем влиянии на величину матричного

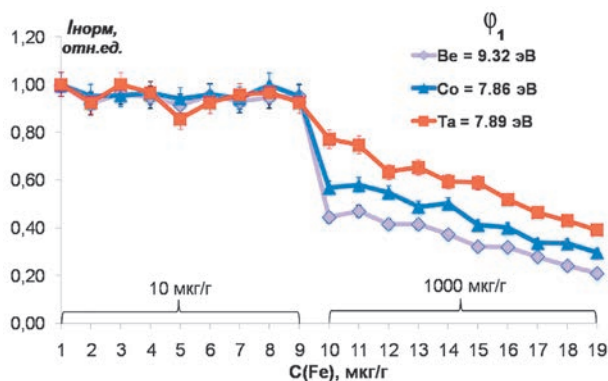


Рис. 2. Изменение интенсивности сигналов ^9Be , ^{59}Co и ^{181}Ta , в зависимости от концентрации матрицы и числа измеренных проб. В правом верхнем углу приведены значения первых потенциалов ионизации элементов.

Fig. 2. Changes in the intensity of the ^9Be , ^{59}Co and ^{181}Ta signals, depending on the concentration of the matrix and the number of samples measured. The values of the first ionization potentials of elements are given in the upper right corner.

эффекта атомной массы аналита, чем его потенциала ионизации.

Из рисунка также видно, что многократное последовательное измерение проб с концентрацией железа 1000 мкг/г приводит к постепенному снижению чувствительности масс-спектрометра, вследствие загрязнения конусов и снижения их пропускной способности.

Повторное измерение интенсивности сигналов аналитов в растворе многоэлементного стандарта с концентрацией 10 нг/г после серии измерений из десяти растворов с высокой концентрацией матричного элемента (1000 мкг/г) выявило снижение интенсивности сигналов на 60 % для легких элементов (Li, Be, B), на 50-56 % для среднего диапазона масс (от Ti до Te), и 43-48% для тяжелых.

Разброс нормированных значений для элементов тех же самых диапазонов масс не превышал 10 %, 8 % и 5 % при нормировке на интенсивности пиков ^9Be , ^{59}Co и ^{181}Ta соответственно. Таким образом, применение внутренних стандартов позволяет значительно повысить точность определения концентрации примесей при использовании внешней градуировки по чистым стандартам.

Полноту перевода проб ПКЖ в раствор контролировали сравнением измеренного содержания железа в маточных растворах с рассчитанным теоретически по стехиометрии из массы навески $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Для этого маточные растворы весовым методом разбавляли до концентрации железа 10 мкг/г 5 %-й азотной кислотой и определяли в них содержание железа по интенсивности пика малораспространенного изотопа ^{57}Fe .

Правильность определения степени извлечения железа проверяли сопоставлением с результатами гравиметрического определения железа по методике, описанной в [15] (табл. 3.). Как видно из табл. 3, степень извлечения (R) для разных фракций составляла 90 – 97 %.

Методом ИСП-МС высокого разрешения определено содержание примесей во фракциях

Таблица 3

Степень извлечения железа при переводе различных фракций ПКЖ в раствор. Доверительный интервал для ИСП-МС $\pm \Delta$ приведен для $\alpha = 0.05$; $n = 6$

Table 3

Iron extraction degree in transferring of various fractions of IPC into the solution. The confidence interval is given by ICP-MS $\pm \Delta$ for $\alpha = 0.05$; $n = 6$

Фракция	Степень извлечения (R) Fe, %	
	ИСП-МС	Гравиметрия
Первая легкая фракция	90 \pm 2	93.1 \pm 0.4
Вторая легкая фракция	92 \pm 4	93.0 \pm 0.3
Целевой продукт	97.6 \pm 1.3	95.1 \pm 0.2
Кубовый остаток	97 \pm 3	96.5 \pm 0.3

Таблица 4

Результаты определения примесей (С, мкг/г) во фракциях Fe(CO)₅. Доверительный интервал ± Δ приведен для α = 0.05; n = 6

Table 4

The results of determination of impurities (μg/g) in fractions of Fe (CO)₅. The confidence interval ±Δ is given for α = 0.05; n = 6

Примесь	Первая легкая фракция	Вторая легкая фракция	Целевой продукт	Кубовый остаток	Предел обнаружения (ПО), мкг/г
V	1.14 ± 0.06	<ПО	<ПО	<ПО	0.03
Cd	<ПО	<ПО	<ПО	0.057 ± 0.003	0.003
Co	<ПО	<ПО	<ПО	0.017 ± 0.001	0.003
Cr	<ПО	<ПО	<ПО	0.11 ± 0.01	0.01
Mo	<ПО	<ПО	<ПО	0.09 ± 0.01	0.01
Ni	0.34 ± 0.01	<ПО	<ПО	3.4 ± 0.1	0.01
Ti	0.011 ± 0.001	0.006 ± 0.001	<ПО	<ПО	0.003
W	<ПО	<ПО	<ПО	0.03 ± 0.01	0.01

Примечание: содержание остальных определяемых примесей находится ниже предела обнаружения (Al, As, Ge, Li, Mg < 0,01 мкг/г; Ba, Be, Mn, Os, Pb, Pt, Ru, Sb, Sr, V < 0,001 мкг/г; Bi, In, Re, Tl, U < 0,0001 мкг/г).

при очистке пентакарбонила железа вакуумной отгонкой. Результаты измерений приведены в табл. 4.

В первой легкой фракции концентрируются примеси В, Ni и Ti, а в кубовом остатке – примеси Cd, Co, Cr, Mo, W и Ni. Накопление Ni в кубовом остатке может быть следствием частичного терморазложения Ni(CO)₄, поскольку он начинает разлагаться при более низких температурах, чем Fe(CO)₅.

Предел обнаружения C_{min} определяли как 3S фона. Уровень фона, эквивалентный концентрации (мкг/г), рассчитывали из интенсивностей сигналов анализов в холостых пробах, нормированных на соответствующий внутренний стандарт, с учетом разбавления и коэффициента чувствительности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика ИСП-МС высокого разрешения определения содержания примесей во фракциях пентакарбонила железа полученных в процессе фракционной разгонки. В интервале концентраций 10⁻⁶ – 10⁻⁴ % мас. обнаружены примеси В, Ti и Ni в легких фракциях и примеси Cr, Co, Mo, Cd и W в кубовом остатке. В целевом продукте содержание примесей всех определяемых элементов было ниже пределов обнаружения. Содержание примесей Al, As, Ba, Be, Bi, Ge, In, Li, Mg, Mn, Os, P, Pb, Pt, Re, Ru, Sb, Sr, Tl, V, U находилось ниже пределов обнаружения во всех фракциях.

Необходимость перевода пробы в раствор и использование режимов среднего и высокого разрешения для исключения влияния интерференций значительно повышает методические пределы обнаружения. Тем не менее, вследствие высокой чувствительности и универсальности метод ИСП-МС позволяет охарактеризовать примесный состав ПКЖ с пределами обнаружения для распространенных примесей (Mg, Al, P, Cr, Ni) - 10⁻⁶ ÷ 10⁻⁵ % мас., для менее распространенных примесей Bi, Cd, Co, Pt, Re, Tl, W, U - 10⁻⁸ ÷ 10⁻⁷ % мас.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019-2021 годы, № темы 0095-2019-0001, 0095-2019-0007.

Acknowledgements

The work was accomplished according to the Program of Fundamental Scientific Research of Governmental Academies of Sciences for 2018-2020, topic No. 0095-2019-0001, 0095-2019-0007.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В.И. Металлоорганические соединения в разделении стабильных изотопов. М.: Альфа-Лабл, 2001. 200 с.
2. Заявка на изобретение RU 2005114795. Способ получения высокообогащенных изотопов железа / Е.В. Елисеев [и др.]. № 2005114795/150; заявл. 14.05.2005; опубл. 20.11.2006, 1 с.
3. Волков В.Л., Сыркин В.Г., Толмасский И.С. Карбонильное железо. М.: Металлургия. 1969. 256 с.
4. Maruyama T., Shinyashiki Y. Iron-iron oxide composite thin films prepared by chemical vapor deposition from iron pentacarbonyl // Thin Solid Films. 1998. V. 333, № 1-2. P. 203-206.
5. Formation and chemical stability of metallic glass particles prepared by thermolysis of Fe(CO)₅ / J. van Worterghem [et al.] // Hyperfine Interact. 1986. V. 27, № 1. P. 333-336.
6. Filamentary iron nanostructures from laser-induced pyrolysis of iron pentacarbonyl and ethylene mixtures / H. Hofmeister [et al.] // Appl. Phys. 2001. V. A 72, P. 7–11.
7. [Электронный ресурс]: <http://www.metalorganics.ru/> Сайт фирмы "ООО ЭЛМОС" (дата обращения: 12.12.2017).
8. Dewar J., Jones H.O. The Physical and Chemical Properties of Iron Carbonyl // Proceedings of the Royal Society of London. 1905. V. 76, № 513. P. 558-577.
9. Окисление кубового остатка после ректификации пентакарбонила железа / И.В. Спирина [и др.] // Журн. прикл. хим. 1992. Т.66, № 12. С. 2808-2812.

10. Tepe K.R., Vassallo D., Jacksier T. The synthesis of iron and nickel carbonyl as calibration materials for spectroscopic systems // *Spectrochimica Acta Part B*. 2000. V. 55. P. 165-175.
11. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / В.К. Карандашев [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. № 1. 2007. Т. 73. С. 12-22.
12. Berglund M., Wieser M.E.. Isotopic compositions of the elements 2009 // *Pure Appl. Chem.*, 2011. V. 83, № 2. P. 397–410.
13. Скворцова Л.Н., Подпругин А.С. Отделение железа (III) и алюминия (III) при анализе геохимических объектов на содержание редкоземельных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Вестник Томского государственного университета*. 2014. № 382. С. 234-240.
14. Agatemor C., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review // *Analytica Chimica Acta*. 2011. V. 706. P. 66-83.
15. ГОСТ 26473.3-85. Сплавы и лигатуры на основе ванадия. Методы анализа железа: Сб. ГОСТов. - М.: Издательство стандартов. 1985. 18 с.
16. Filamentary iron nanostructures from laser-induced pyrolysis of iron pentacarbonyl and ethylene mixtures. *Appl. Phys.*, 2001, vol. A 72, pp. 7–11. DOI: 10.1007/s003390000599
7. *Sait firmy* ООО "Elmos" [the site of the firm "Elmos"]. Available at: <http://www.metalorganics.ru/> (accessed 12 December 2017) (in Russian).
8. Dewar J., Jones H.O. The Physical and Chemical Properties of Iron Carbonyl. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1905, vol. 76, no. 513, pp. 558-577.
9. Spirina I.V., Fedyai A.B., Chernov Yu.A., Emelyanova O.V., Maslennikov V.P. *Okisleniie kubovogo ostatka posle rektifikatsii pentakarbonila zheleza* [Oxidation of the cubic residue after rectification of iron pentacarbonyl]. *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], 1992, vol. 66, no. 12, pp. 2808-2812 (in Russian)
10. Tepe K.R., Vassallo D., Jacksier T. The synthesis of iron and nickel carbonyl as calibration materials for spectroscopic systems. *Spectrochimica Acta. Part B.*, 2000, vol. 55, pp. 165-175. DOI: 10.1016/S0584-8547(99)00174-3
11. Karandashev V.K., Turanov A.N, Orlova T.A, Lezhnev A.E., Nosenko S.V., Zolotareva N.I., Moskvina I.R. *Ispol'zovanie metoda mass-spektrometrii s induktivno-sviazannoy plazmoi v elementnom analize ob'ektov okruzhaiushchei sredy* [Use of mass spectrometry with inductively coupled plasma method for element analysis of surrounding medium objects]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2007, vol. 73, no. 2, pp. 12-22 (in Russian).
12. M. Berglund, M. E. Wieser. Isotopic compositions of the elements 2009. *Pure Appl. Chem.*, 2011, vol. 83, no. 2, pp. 397–410. DOI:10.1351/PAC-REP-10-06-02
13. Skvortsova L.N., Podpругin A.S. *Otdelenie zheleza (III) i aliuminiia (III) pri analize geokhimicheskikh ob'ektov na sodержanie redkozemel'nykh elementov metodom mass-spektrometrii s induktivno-sviazannoi plazmoi* [The separation of iron (III) and aluminum (III) in the analysis of geochemical objects for the content of rare-earth elements by the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2014, no. 382, pp. 234-240. DOI: 10.17223/15617793/382/39 (in Russian)
14. Agatemor C., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Analytica Chimica Acta*, 2011, vol. 706, pp. 66-83. DOI:10.1016/j.aca.2011.08.027
15. *GOST 26473.3-85. Splavy i ligatury na osnove vanadiia. Metody analiza zheleza* [State Standard 26473.3-85. Vanadium base alloys and alloying elements. Methods for determination of iron]. Moscow: Standartinform Publ., 1985. 18 p. (in Russian).

REFERENCES

1. Volkov V.L., Syrkin V.G., Tolmasskii I.S. *Karbonil'noe zhelezo* (Carbonyl Iron). Moscow: Metallurgiya, 1969 (in Russian).
2. Maruyama T., Shinyashiki Y. Iron-iron oxide composite thin films prepared by chemical vapor deposition from iron pentacarbonyl. *Thin Solid Films*, 1998, vol. 333, no. 1–2, pp. 203–206. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)00999-7
3. Van Worterghem J., Mørup S., Charles S.W., Wells S., Villadsen J.R. Formation and chemical stability of metallic glass particles prepared by thermolysis of Fe(CO)₅. *Hyperfine Interact.*, 1986, vol. 27, no. 1, pp. 333–336. DOI: 10.1007/BF02354774
4. Kuznetsov V.I., *Metalloorganicheskie soedineniia v razdelenii stabil'nykh izotopov* (Metalorganic Compounds in the Separation of Stable Isotopes), Moscow: Al'fa-Labl, 2001 (in Russian).
5. Eliseev E.V., Pul'nikov I.I., Riabukhin A.V., Savitskii A.V., Sharin G.A. *Sposob polucheniia vysokoobogashchennykh izotopov zheleza* [A technique for preparation of highly enriched isotopes of iron] Application for an invention, no. 2005114795/150; applied on 14.05.2005; published 20.11.2006, 1 p. (in Russian).
6. Hofmeister H., Huisken F., Kohn B., Alexandrescu R., Cojocararu S., Crunteanu A., Morjan I., Diamandescu L.