

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА ГУАНИДИНИЯ

Р. Н. ИСАЕВ, В. Н. МЕЛЕНЕВСКИЙ, А. Т. ЦИКУНОВ, Ю. А. ЗАХАРОВ,  
И. А. ТИХОМИРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии и лаборатории ХТФ)

Масс-спектральный метод, применявшийся ранее преимущественно для целей точного определения масс ядер и анализа изотопного состава, в последнее время приобрел значительное распространение как метод анализа химического состава сложных смесей, и, в частности, при анализе газовых смесей [1, 3—5].

Целью настоящей работы является исследование качественного состава газообразных продуктов термического разложения чистого перхлората гуанидиния и влияния добавок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$  на спектр выделяющихся газов.

### Методика эксперимента

Для исследования использовался технический перхлорат гуанидиния, перекристаллизованный из дистиллированной воды. Количество вводимых примесей составляло 10 весовых процентов. Примеси (марки ч.д.а.) вводились путем простого перемешивания с растиранием смесей в фарфоровой ступке в течение 15 мин., а в случае  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — до равномерной окраски состава добавкой. Аналогично готовилось металлизированное топливо, при этом смесь бралась 50%  $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{HClO}_4$  и 50% металлического Mg. А также 50% ( $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{HClO}_4 + 10\% \text{ZnO}$ ) + 50% Mg. Навеска пробы, равная 100 мг., помещалась в стеклянную ампулу, откачивалась до остаточного давления  $\approx 10^{-3}$  мм. рт. ст. и отпаивалась. Затем ампула с веществом подвергалась нагреванию в металлической бане при заданной постоянной температуре, которая регулировалась с помощью контактного термометра с точностью  $\pm 0,5^\circ \text{C}$ .

После разложения до определенного процента превращения ампула вынималась и помещалась в систему вскрытия ампул, соединенную с напускной системой масс-спектрометра МИ-1305 (рис. 1). Использование напускной системы этого прибора, предназначенной для изотопного анализа газов, при проведении химанализа сложных газовых смесей невозможно. Поэтому первым этапом работы являлось создание системы напуска анализируемой газовой смеси в источник ионов, работающей в режиме молекулярного натекания. Выполнение этого требования является, как известно, [1] одним из основных условий газового масс-спектрометрического анализа, так как в случае молекулярного

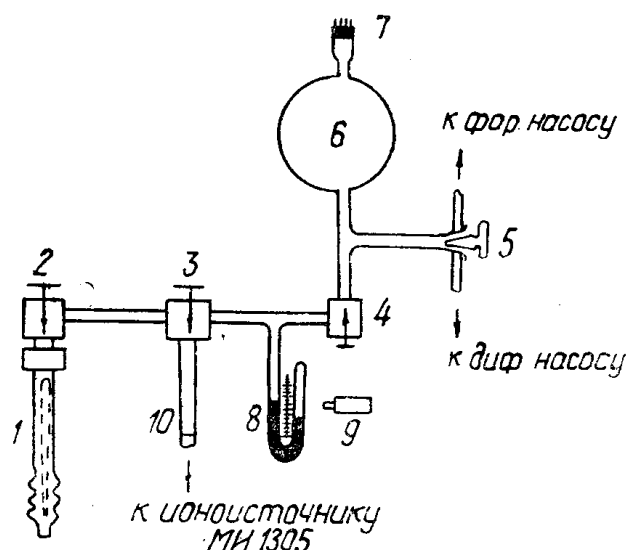


Рис. 1. Схема установки для напуска газа в масс-спектрометре

натекания парциальное давление каждого компонента смеси в области, где производится ионизация, не зависит от присутствия других компонентов и прямо пропорционально давлению этого компонента в исходной смеси. Система напуска схематически показана на рис. 1. Ампула исследуемой смеси помещалась в съемное хранилище (1), выполненное из металлической трубки длиной 20 см и диаметром 15 мм. С хранилищем плотно связан сильфон для взламывания ампул. Хранилище (1) присоединялось к запорному вентилю (2) с помощью накидной гайки и резинового уплотнительного кольца.

U-образный ртутный манометр (8) позволял измерять давление до 80 мм с точностью 0,05 мм рт. ст. (отсчет производился с помощью микроскопа (9), на рис. 1 (6) — стеклянная колба емкостью 5 л. (5) — двухходовой кран для эвакуации напускной системы. Молекулярное натекание осуществлено через алюминиевую диафрагму (10) толщиной 8 м, в которой иглой проколоты два отверстия диаметром 10—15 м. Напускная система предварительно откачивалась до давления  $10^{-5}$  мм. рт. ст., затем при помощи сильфона производилось взламывание ампулы и краном (2) анализируемая смесь из хранилища напускалась в «стандартный» (или промежуточный) объем, образованный соединительными трубками между кранами (2) и (3), (3) и (4) и полостями этих кранов. При открывании вентиля (4) давление в промежуточном и напускном (6) объеме уравнивается и составляет величину порядка  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  мм. рт. ст. (в зависимости от давления в стандартном объеме).

### Результаты экспериментов и обсуждение

Режим работы масс-спектрометра выбран следующим: давление в области ионного источника  $(8-9) \cdot 10^{-7}$ , а в области анализатора  $(3-4) \cdot 10^{-7}$  мм. рт. ст.; ионизирующее напряжение — 80 в., ток эмиссии 2 ма, ускоряющее напряжение 4 кв.

До проведения анализов были изучены условия натекания газов из напускного баллона в ионисточник. Соблюдение пропорционально-

сти между интенсивностью масс-спектральных линий и давлением газа в промежуточном объеме (рис. 2) свидетельствует о том, что поток во всей рабочей области давлений молекулярен.

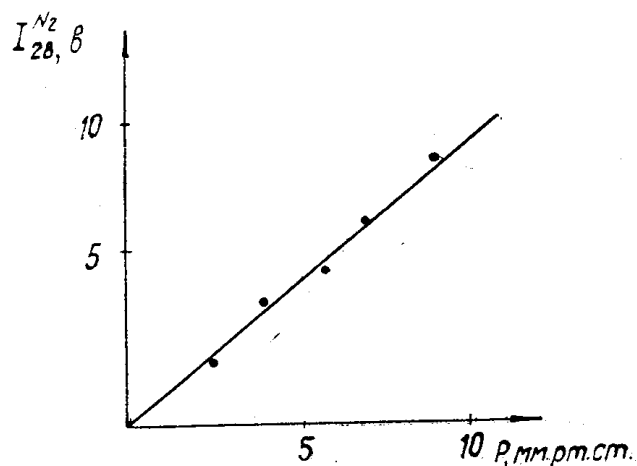


Рис. 2. Зависимость величины ионного тока  $N_2^+$  от давления в промежуточном объеме.

Предварительный анализ масс-спектров разложения ГП показал, что в спектре присутствуют линии с  $m/e$ , равными 12, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 28, 29, 30, 32, 44, 45, 46. В соответствии с предположенным механизмом реакции разложения ГП [6—7] можно предположить, что эти линии обусловлены ионами:  $^{12}C^+$ ,  $^{14}N^+$ ,  $NH^+$ ,  $NH_2^+$ ,  $NH_3^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $OH^+$ ,  $N_2O^{++}$ ,  $CO_2^{++}$ ,  $^{14}N_2^+$ ,  $^{14}N^{16}N^+$ ,  $^{12}C^{16}O^+$ ,  $NO^+$ ,  $O_2^+$ ,  $N_2O^+$ ,  $^{12}C^{16}O_2^+$ ,  $^{13}C^{16}O_2^+$ ,  $^{12}C^{16}O^{18}O^+$ .

Соответственно выше изложенному, суммарные интенсивности наблюдаемых линий запишутся в виде:

$$I_{14} = I_{14}^{N_2} + I_{14}^{N_2O} + I_{14}^{NO};$$

$$I_{12} = I_{12}^{CO} + I_{12}^{CO_2};$$

$$I_{15} = I_{15}^{NH_3};$$

$$I_{16} = I_{16}^{O_2} + I_{16}^{NH_3} + I_{16}^{NO} + I_{16}^{CO} + I_{16}^{N_2O} + I_{16}^{CO_2};$$

$$I_{17} = I_{17}^{NH_3} + I_{17}^{H_2O};$$

$$I_{18} = I_{18}^{NH_3} + I_{18}^{H_2O};$$

$$I_{22} = I_{22}^{N_2O} + I_{22}^{CO_2};$$

$$I_{28} = I_{28}^{N_2} + I_{28}^{CO_2} + I_{28}^{N_2O} + I_{28}^{CO};$$

$$I_{29} = I_{29}^{N_2(14N_{15}N)} + I_{29}^{13CO} + I_{29}^{CO_2} + I_{29}^{N_2O};$$

$$I_{30} = I_{30}^{NO} + I_{30}^{N_2O};$$

$$I_{44} = I_{44}^{CO_2} + I_{44}^{N_2O};$$

$$I_{45} = I_{45}^{C_{12}(13C_{16}O_2)} + I_{45}^{N_2O(14N_{15}N_{16}O)};$$

$$I_{46} = I_{45}^{CO_2} + I_{46}^{N_2O};$$

Для отождествления спектральных линий прибор градуировался по чистым газам, присутствие которых предполагалось в исследуемых образцах, то есть  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $O_2$ ,  $NH_3$ . Значения калибровочных данных, полученные нами, оказались лежащими в пределах, сообщаемых, например, в работе [2]. Дальнейшая расшифровка масс-спектрограмм не встретила особых затруднений и проводилась по обычной методике [3, 4]. Основные результаты работы сведены в табл. 1. Интенсивность линии  $I_{CO_2}$  была принята за сто (100), интенсивности остальных линий отнесены к интенсивности  $I_{CO_2}$ .

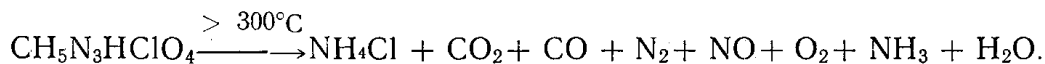
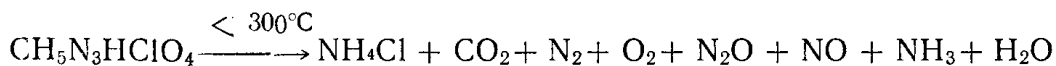
Таблица 1

Условие разложения	$H_2O$	$NH_3$	$CO$	$N_2$	$O_2$	$NO$	$N_2O$	$CO_2$	Вещество
Время разложения = 2 часа									
$t = 270^\circ C$	—	0,65	—	160	1,35	—	47	100	Чистый $CH_5N_3HClO_4$
$t = 270^\circ C$	0,8	0,9	—	160	1	15,8	45	100	— » —
$\tau = 3$ часа									
$t = 270^\circ C$	—	2,3	—	90	3,5	11	7,5	100	— » —
$\tau = 5$ час.									
$t = 270^\circ C$	—	0,25	—	130	0,73	7,2	4	100	— » —
$t = 325^\circ C$	—	0,46	17	133	10,5	1,5	3	100	— » —
$t = 325^\circ C$	—	0,4	10	92	5,5	2,3	—	100	— » —
$t = 325^\circ C$	—	0,4	3,7	115	4,3	1,8	—	100	— » —
$t = 270^\circ C$	0,4	0,08	23	91	0,7	2,5	—	100	с 10% $Fe_2O_3$
$t = 270^\circ C$	1	0,6	4	106	0,7	2,4	—	100	— » —
$t = 270^\circ C$	—	0,8	12	98	4	8	—	100	— » —
$t = 270^\circ C$	1,3	0,14	—	27	0,3	0,5	—	100	с 10% $ZnO$
— » —	1,5	0,1	0,3	20	0,6	0,6	—	100	— » —
$t = 270^\circ C$	1,1	—	5,6	74	0,5	0,5	—	100	— » —

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, основными компонентами газообразных продуктов разложения ГП являются азот, окись углерода, углекислый газ, закись азота, присутствуют также NO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, причем, относительное содержание их меняется в зависимости от условий проведения разложения и типа вводимых добавок. Результаты анализа показывают, что в масс-спектрах продуктов разложения ГП отсутствуют хлор и хлорсодержащие соединения (HCl, ClO и т. п.).

Необходимо также отметить, что данные о содержании в продуктах воды и аммиака также не выражают, по всей вероятности, истинного соотношения их в исследованных образцах, поскольку H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub> могут сорбироваться системой прибора.

Результаты анализа продуктов термического разложения чистого CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>HCIO<sub>4</sub> показывают, что состав продуктов меняется в зависимости от температуры, что согласуется с литературными данными [6, 7]. Ниже 300°С основными продуктами являются CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O. При 325°С в составе продуктов появляется CO, отсутствует N<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O, заметно увеличивается содержание O<sub>2</sub>. С увеличением степени разложения содержание продуктов уменьшается, особенно N<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O. Отсутствие в продуктах хлорсодержащих соединений, по-видимому, можно объяснить тем, что они связываются твердым остатком разложения, давая твердые нелетучие продукты, возможно, NH<sub>4</sub>Cl, температура плавления которого составляет 520°С [8]. Исходя из этого, уравнение распада CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>HCIO<sub>4</sub> можно представить в следующем виде:



В случае термоллиза ГП с примесью Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ускоряющей реакцию термического разложения CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>HCIO<sub>4</sub>, в качестве основных газовых продуктов обнаружены CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO и NO. Установлено также присутствие NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, но в количествах, значительно меньших, чем при термоллизе чистого ГП, и полное отсутствие в продуктах N<sub>2</sub>O. При термическом разложении смеси CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>HCIO<sub>4</sub> + 10% ZnO состав продуктов разложения такой же, как в случае смеси с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с той лишь разницей, что относительное содержание компонентов N<sub>2</sub>, CO, NO, NH<sub>3</sub> значительно уменьшилось. По-видимому, это можно объяснить наличием химического взаимодействия ZnO либо с газообразными продуктами разложения перхлората гуанидиния, либо твердофазной реакцией ZnO с CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>HCIO<sub>4</sub> с образованием твердого раствора-продукта реакции в виде перхлората, хлорида, либо нитрата цинка. Образование перхлората и хлорида цинка, видимо, наиболее вероятно, если следуя за авторами [6] принять, что термоллиз ГП включает, в качестве обязательной стадии образование NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, разложение которого и лимитирует суммарный процесс термоллиза ГП. Образование же в системе NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> + ZnO перхлората цинка убедительно показано в ряде работ [10, 11].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Барнард. Современная масс-спектрометрия. Изд. И.Л., М., 1957.
2. S. M. Ross, Anal. Chem., 23, № 2, 261, 1951.
3. Н. Н. Шумиловский, Р. И. Стаховский. Масс-спектральные методы, Изд. «Энергия», М.-Л., 1966.

4. В. Л. Тальрозе. Молекулярный масс-спектральный анализ, Зав. лаб. 20, № 3, 292, 1954.
5. Д. Бейнон. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. М., 1964.
6. A. Glasper, Maikovka A., J. Chem., Soc., 182, 1953.
7. A. Glasper, Maikovka A., J. Chem., Soc. 1606—10, 1954.
8. Краткий справочник химика. т. I, Госхимиздат, стр. 609, 1962.
9. A. E. Simchen, J. Appl. Chem., 13, № 9, 1963.
10. А. В. Болдырева, В. Н. Мозжова. Кинетика и анализ, 7, в 4 734—6, 1966.
11. Р. Н. Исаев, Ю. А. Захаров, В. В. Бордачев. Настоящий сборник, стр. 84.

## ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	Табл. 4	Расщепление	Расщепление, гаусс
8	Рис. 2	1000 ,А	10000 ,А <sup>0</sup>
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\ominus} = \square + 2e + 1/20_2$	$O^{\ominus} = \square + e + 1/20_2$
23	13 сверху 16 сверху	За счет электронов Кристаллов постоянных	За счет захвата электронов кристаллов постоянным
28	7 снизу	$A^- \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$	$A^- \rightleftharpoons A + e$
36	12 снизу	Zoumeine	Roumeine
40	3 сверху	выходе	выходе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. 1	$NH_3^+$	$NH_3^+$
51	Табл. 1	$HCl_{37}^+$	$HCl_{37}^+$
54	Рис. 2	t (сек)	lgt (сек)
64	5 сверху	кристаллах позволяет получить с контроли- руемой величиной по- верхности	кристаллах с контролируемой величиной поверхности позволяет получить
69	8 сверху и 13 снизу	ПП—Ш	ПП—III
70	Табл. 1	$0,99 + 1,06 \cdot 10^{13}$	$0,99 + 1,06 \cdot 10^{13}$
71	3 и 6 снизу авторы	А. Д. Уоббе Д. А. Захаров	А. Д. Uoffe Ю. А. Захаров
71	7 снизу	0,5 %	0,05 %
74	подпись под рис. 4	$lg \delta$	$lg \sigma_{\gamma}$
74	10 снизу	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + 1$	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + e$
77	подпись под рис. 1 и 2	НО	Н <sub>0</sub>
79	5 и 6 сверху	ClO	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
81	17 снизу	$Cl_4^{\ominus} \rightleftharpoons Cl_{4,1}, [ClO_4^{\ominus}]^*$	$ClO_4^{\ominus} \rightleftharpoons ClO_{4,e}, [ClO_4^{\ominus}]^*$
88	8 сверху	% 116δ	№ 1168
91	2 снизу	$I_{18}$	$^{15}NH_3$
91	11 снизу	$^{14}N_{15}N + ^{12}C_{16}O +$	$^{12}C_{16}O + ^{14}N_{15}N +$
III.	1 снизу	Каделацы	Каденацы
126	7 сверху	Kj	KI
128	1 снизу	$G = g + j$	$G = g + \gamma$
132	11 сверху	V	V <sub>K</sub>
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия