

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОМЕГАТРОНА ДЛЯ АНАЛИЗА ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. А. НЕВОСТРУЕВ, Ю. А. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

В многочисленных работах (обзоры [1, 2]) показано, что при радиоллизе твердых неорганических солей под действием проникающих излучений и окружающее кристалл пространство выходит лишь незначительная часть газообразных продуктов радиоллиза. Основная же часть их (до 90—95%) задерживается в кристаллической матрице. Это обстоятельство, а также сравнительно небольшие величины радиационных выходов продуктов затрудняют использование масс-спектрометров с обычными системами напуска для целей анализа состава газообразных продуктов радиоллиза.

Видимо, в связи с изложенным, работы по масс-спектрометрическому изучению продуктов, выделяющихся непосредственно при радиоллизе неорганических солей, практически отсутствуют.

В выполненных же исследованиях продукты анализируются либо после прогрева облученных солей (с целью удаления задержанных газов) до температур плавления или полиморфного перехода, либо после растворения их в воде. Естественно, что после такой обработки состав сложной газовой смеси может существенно отличаться от первоначального.

Анализ же малых количеств (менее 10^{-6} моля) газов на масс-спектрометрах с разделением ионов в постоянных электростатическом и магнитном полях (типа МХ) требует либо эвакуации их до сверхвысокого вакуума, либо построения усложненных систем напуска.

Нами установлено, что для целей анализа сложных газовых смесей, непосредственных продуктов радиоллиза солей, с успехом и в простом варианте может быть использован омегатронный масс-спектрометр.

Схема установки для анализа продуктов радиоллиза приведена на рис. 1. Термостатируемая ячейка для облучения (1), выполненная из стекла, имеет тонкую торцевую стенку, что позволяет изучать радиоллиз в поле мягкого рентгеновского излучения. При закрытом игольчатом напускном вентиле (2) ячейка откачивается до давления около 10^{-4} мм. рт. ст., после чего перекрывается галлиевый затвор (3). Газовыделение при облучении образца в ячейке контролируется термопарным датчиком ЛТ-2; давление при радиоллизе должно возрасти не менее, чем на 2 порядка. Омегатронная лампа РМО-4С (4) предварительно откачивается комбинацией механического, парортутного и

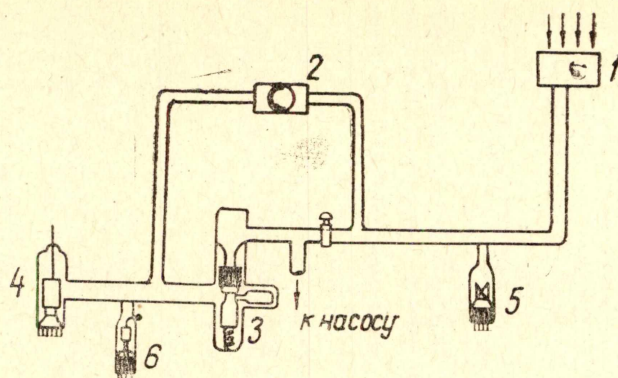


Рис. 1. Схема установки. Объяснение в тексте.

титанового сорбционного насосов до давления около 10^{-7} мм. рт. ст., и при этих условиях снимается масс-спектр остаточных газов. На рис. 2 спектр остаточных газов (фон) при общем давлении $2,6 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. показан пунктирной линией. С помощью напускного вентиля в систему омегатронной лампы РМО-4С напускается исследуемый газ до давления не выше 10^{-5} мм. рт. ст. и снимается спектр.

Нами исследован спектр газообразных продуктов радиолитического разложения перхлората аммония в поле рентгеновского излучения (мощность поглощаемой дозы $1,2 \cdot 10^{16}$ эв/г сек. при температуре 20°C — рис. 2, сплош-

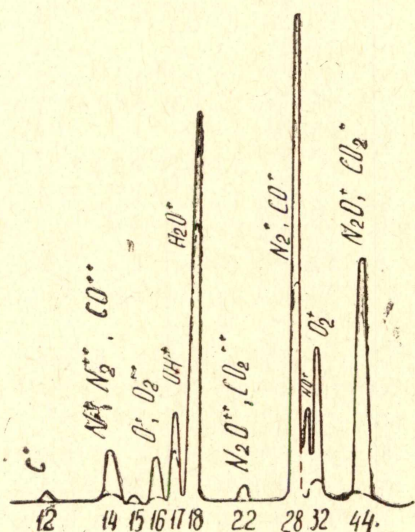


Рис. 2. Масс-спектр газообразных продуктов радиолитического разложения перхлората аммония (сплошная линия) при общем давлении $6,2 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст. Пунктиром показан масс-спектр фона

ная линия). Из этого спектра видно, что увеличение общего давления при напуске продуктов радиолитического разложения перхлората аммония на $3,6 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст. обусловлено увеличением парциальных давлений главным образом $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$, O_2 , NO , $\text{N}_2 + \text{CO}$ и H_2O . Вклад окислов углерода в величину тока ионов с массовыми числами 44 и 28 обусловлен увеличением концентрации кислорода и горением катода в этой атмосфере, о чем свидетельствует появление тока ионов C^+ .

Таким образом, в качестве газообразных продуктов радиолитического разложения могут быть названы N_2O , O_2 , NO и H_2O .

Выполненный эксперимент показал, что установка позволяет фиксировать незначительные парциальные давления газов (до 10^{-10} мм.

рт. ст.). Однако, идентифицировать газы, имеющие молекулярный вес больше 44, становится затруднительным.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Свиридов. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ, ВШ, Минск, 1964.
2. Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев. Успехи химии, 37, 143, (1968).

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	Табл. 4	Расщепление	Расщепление, гаусс
8	Рис. 2	1000 ,А	10000 ,А ⁰
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\ominus} = \square + 2e + 1/20_2$	$O^{\ominus} = \square^{\ominus} + e + 1/20_2$
23	13 сверху 16 сверху	За счет электронов Кристаллов постоянных	За счет захвата электронов кристаллов постоянным
28	7 снизу	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$
36	12 снизу	Zoumeine	Roumeine
40	3 сверху	выходе	входе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. I	NH ³⁺	NH ₃ ⁺
51	Табл. I	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-III	ПП-III
70	Табл. I	0,99+1,06. 10 ¹³	0,99+1,06. 10 ¹³
71	3 и 6 снизу авторы	А. Д. Уоббе Д. А. Захаров	А. Д. Уoffe Ю. А. Захаров
71	7 снизу	0,5 %	0,05 %
74	подпись под рис. 4	lg δ	lg σ _γ
77	10 снизу подпись под рис. 1 и 2	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + 1$	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + e$
79	5 и 6 сверху	НО ClO	Н ₀ ClO ₃ ⁻
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	NH ₃	¹⁵ NH ₃
111	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+γ
132	11 сверху	V	V _к
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия