

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 радиолизе твердых неорганических солей под действием проникающих излучений и окружающее кристалл пространство выходит лишь незначительная часть газообразных продуктов радиолиза. 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 радиолиза.

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

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 радиолиза солей, с успехом и в простом варианте может быть использован омегатронный масс-спектрометр.

Схема установки для анализа продуктов радиолиза приведена на рис. 1. Термостатируемая ячейка для облучения (1), выполненная из стекла, имеет тонкую торцевую стенку, что позволяет изучать радиолиз 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). Газоизделение при облучении образца в ячейке контролируется термопарным датчиком ЛТ-2; давление при радиолизе должно возрасти не менее, чем на 2 порядка. Омегатронная лампа РМО-4С (4) предварительно откачивается комбинацией механического, пароргутного и

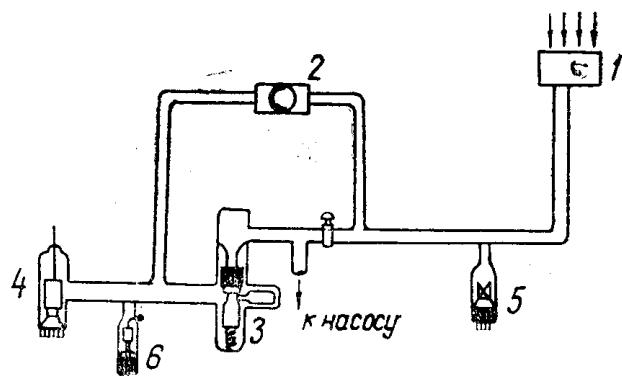


Рис. 1. Схема установки. Объяснение в тексте.

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 радиолиза перхлората аммония в поле рентгеновского излучения (мощность поглощаемой дозы $1,2 \cdot 10^{16}$ эв/г сек. при температуре 20°C — рис. 2, сплошная линия

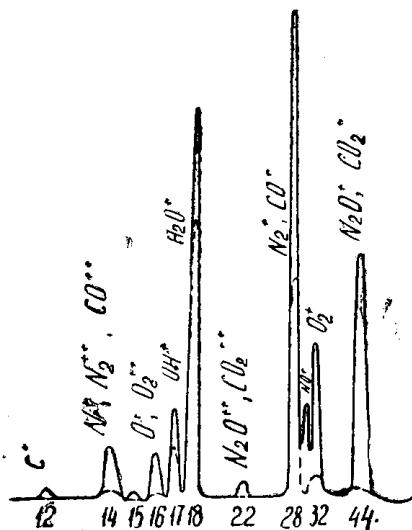


Рис. 2. Масс-спектр газообразных продуктов радиолиза перхлората аммония (сплошная линия) при общем давлении $6,2 \times 10^{-6}$ мм. рт. ст. Пунктиром показан масс-спектр фона

ная линия). Из этого спектра видно, что увеличение общего давления при напуске продуктов радиолиза 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 радиолиза 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. Свиринов. 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 ,A	10000 ,A ⁰
19	I-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	O = □ + 2e + 1/20 ₂	O = □ + e + 1/20 ₂
23	13 сверху	За счет электронов	За счет захвата электрона в
	16 сверху	Кристаллов постоянных	кристаллов постоянным
28	7 снизу	A → A ⁰ + e	A ← A ⁰ + 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)	1gt (сек)
64	5 сверху	кристаллах позволяет получить с контролируемой величиной поверхности	кристаллах с контролируемой величиной поверхности позволяет получить
69	8 сверху и 13 снизу	ПП-Ш	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	А. Д. Уоффе
71	7 снизу	Д. А. Захаров	Ю. А. Захаров
74	подпись под рис. 4	0,5 %	0,05 %
	10 снизу	lg δ	lg σ _γ
	подпись под рис. 1 и 2	N ₃ → N ₃ ⁰ + 1	N ₃ → N ₃ ⁰ + e
77	5 и 6 сверху	HO	H ₀
79	17 снизу	ClO	ClO ₃ ⁻
81	8 сверху	Cl ₄ → Cl ₄ , l, [ClO ₄ ⁻]*	ClO ₄ → ClO ₄ , e, [ClO ₄ ⁻]*
88	2 снизу	% 116δ	№ 1168
91	11 снизу	NH ₃	¹⁵ NH ₃
III.	1 снизу	I ₁₈	I ₁₈
126	7 сверху	₁₄ N ₁₅ N ⁺ , ₁₂ C ₁₆ O ⁺	₁₂ C ₁₆ O ⁺ , ₁₄ N ₁₅ N ⁺
128	1 снизу	Каделаци	Каденаци
132	11 сверху	Kj	KI
146	5 снизу	G = g + j	G = g + V _k
		V	спектроскопия