ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 4

ОДНОВРЕМЕННОЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАДИАЦИИ

В. И. Медведовский

Возможность одновременного определения концентрации двух и более веществ, появляющихся во время протекания химической реакции, может оказаться полезной во многих областях. Настоящая работа была направлена на изыскание метода одновременного определения концентрации нескольких продуктов, образующихся в водных растворах неорганических солей во время действия излучения.

В радиационной химии почти все исследования, в той или иной мере связанные с вопросами образования или распада перекиси водорода, основываются на данных, полученных при определении ее концентрации разнообразными методами после конца облучения.

Однако хорошо известно, что перекись водорода в определенных условиях способна вступать во взаимодействие с другими продуктами радиолиза и каталитически разлагаться с различной скоростью на воду и кислород.

Из этого следует, что при определении концентрации перекиси водорода после конца облучения обычно получаются заниженные величины, дающие неправильные значения радиационно-химических выходов ее образования или разложения.

Это обстоятельство привело одновременно и независимо В. И. Веселовского с сотрудниками [1] и нас [2] к идее применения полярографического метода определения H_2O_2 во время действия излучения, причем В. И. Веселовским был использован метод анодной полярографии с вращающимся платиновым электродом, а нами — метод катодной полярографии с ртутным капельным электродом.

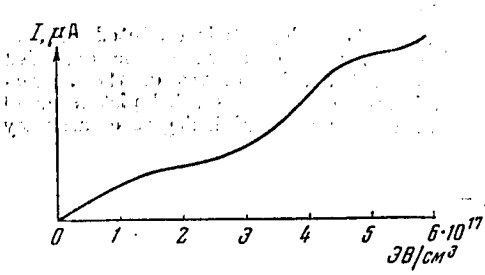


Рис. 1. Кривая накопления перекиси водорода в 1 *N* растворе $NaNO_3$ на начальных стадиях облучения.

Принципиально, методика сводилась к тому, что после поглощения раствором определенного количества энергии, без прекращения облучения, снимались кривые зависимости тока от потенциала, по которым определялась концентрация перекиси водорода. В отличие от существующего мнения [1,3 и др.] о наличии линейной зависимости между концентрацией образующейся перекиси и поглощенной энергией в пределах доз до $\sim 1 \cdot 10^{19}$ eV $см^3$ нами при тщательном исследовании было замечено, что в нитратных растворах такая зависимость не наблюдается и на кинетической кривой накопления перекиси водорода в этом интервале доз имеются участки с различными наклонами.

Для определения правильного значения начального выхода образования перекиси водорода возникла необходимость получения точных данных по образованию H_2O_2 на возможно более ранних стадиях облучения.

Для этой цели указанный метод снятия полярограмм оказался мало пригодным, так как первая точка на кривой накопления перекиси водорода могла быть получена лишь через 3—4 минуты после начала облучения, что при мощности дозы $1 \cdot 10^{15}$ eV/$см^3$ сек. составляет $\sim 2 \cdot 10^{17}$ eV/$см^3$ поглощенной энергии.

Для получения более ранних точек нами был использован метод, позволяющий определять концентрацию перекиси водорода через несколько секунд после начала облучения. Метод этот заключается в том, что при потенциале, соответствующем предельному току восстановления перекиси водорода одновременно с началом облучения, включается запись тока, определяющего концентрацию образующейся перекиси водорода в зависимости от количества поглощенной энергии.

Минимальная концентрация, определяемая этим методом, составляет $\sim 1 \cdot 10^{-9} M/см^3$ при дозе $\sim 1 \cdot 10^{16}$ eV/$см^3$. На рис. 1 представлена типичная кривая, снятая в указанных условиях.

Из характера изменения кривой накопления перекиси водорода в облучаемом растворе нам казалось невероятным, что ее образование может идти таким неравномерным путем. Более правдоподобным было предположить, что одновременно с линейным ходом образования перекиси водорода идет ее разложение, скорость которого меняется в зависимости от различных условий.

В этом случае одновременно с перекисью водорода в растворе должен появляться молекулярный кислород, ход накопления которого должен быть противоположен ходу накопления перекиси водорода. Раздельное определение концентраций перекиси водорода и молекулярного кислорода в облучаемом растворе в двух различных опытах не может дать достаточно точных представлений о взаимосвязи в образовании и накоплении этих двух молекулярных продуктов, так как разложение перекиси водорода в различных опытах не обязательно должно протекать одинаково во времени и по скорости. Более правильным являлось оформление опыта таким образом, чтобы наблюдение за процессами образования H_2O_2 и накопления O_2 проводилось в одном и том же растворе.

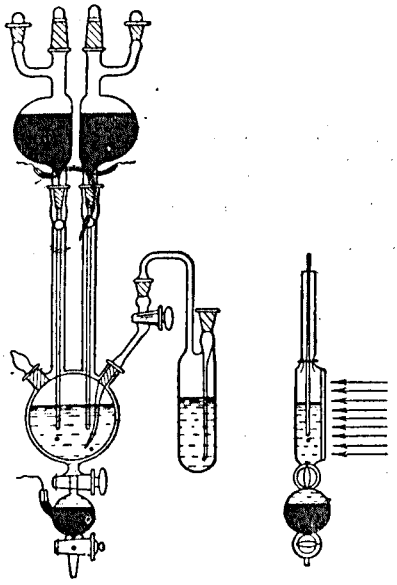


Рис. 2

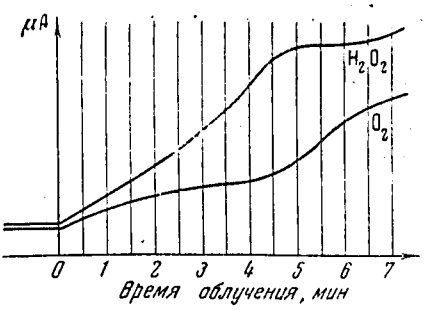


Рис. 3

Рис. 2. Полярографическая ячейка для одновременного определения H_2O_2 и O_2 во время действия рентгеновского излучения

Рис. 3. Одновременная запись двух предельных токов диффузии, соответствующих изменению концентрации H_2O_2 и O_2 в растворе $NaNO_3$ в зависимости от количества поглощенной энергии: *1* — накопление H_2O_2, чувствительность гальванометра $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ А/*мм*; *2* — накопление O_2, чувствительность гальванометра $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ А/*мм*

Для этой цели нами была сконструирована полярографическая ячейка, позволяющая одновременно определять накопление этих двух продуктов в зависимости от количества поглощенной энергии.

Схематическое изображение ячейки показано на рис. 2.

Ячейка имеет тонкостенную мембрану, через которую проникает ионизирующее излучение. В нее же входят два капилляра с вытекающей ртутью, служащей катодом. Анодом служит ртуть в шарике, целиком заполненном во время вытеснения кислорода из исследуемого раствора.

Перед началом облучения часть ртути из шарика сливается и образуется зеркало с поверхностью 3 $см^2$. Ячейка позволяет вести исследование при постоянной температуре, контролируемой термопарой.

Измерительная схема полярографической установки состоит из двух самостоятельных электрических цепей, включающих описанную ячейку с двумя раздельными катодами и одним общим анодом.

На один из капилляров с анодом накладывается потенциал, соответствующий предельному току при восстановлении кислорода, а на другой — потенциал, соответствующий предельному току восстановления перекиси водорода.

В наших условиях эти потенциалы для разных концентраций нитрата натрия соответственно равны 0,6 и 1,4—1,6 V.

После соответствующей компенсации тока заряжения, перед началом облучения, зайчики обоих гальванометров, направленные на один вращающийся барабан, устанавливаются в определенном положении и записывается нулевое значение тока.

Через некоторое время, одновременно включаются излучение и отсечка времени и на фотобумагу записываются два одновременно протекающих процесса образования перекиси водорода и накопления кислорода, в зависимости от количества поглощенной энергии.

Данные по выходу образования H_2O_2 и O_2, полученные этим методом, и их обсуждение изложены в другой статье [4].

На рис. 3 представлена лишь одна из полярограмм, полученных для облученного раствора.

Кривая *1* соответствует накоплению перекиси водорода, кривая *2* — накоплению молекулярного кислорода.

Как видно из рисунка, описанная методика позволяет не только определять изменение концентрации исследуемых веществ, но и судить о их природе, как, например, появление молекулярного кислорода за счет разложения H_2O_2.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
15.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веселовский, Н. Б. Миллер, Д. М. Шуб, Сб. работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 49.
2. Н. А. Бах, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Заседание отделения химических наук, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 23.
3. M. Lefort, J. chim. phys., 47, 776, 1950.
4. Н. А. Бах, В. И. Медведовский, А. А. Бродова, В. Д. Битюков, Труды Первого всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 45.

THE SIMULTANEOUS POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF OXYGEN AND HYDROGEN PEROXIDE IN THE PROCESS OF THEIR FORMATION UNDER THE INFLUENCE OF IRRADIATION

V. I. Medvedovskiĭ (Moscow)

Summary

A procedure has been developed for the simultaneous polarographic determination of the concentrations of two or more substances formed in the process of an experiment, with automatic recording of the change in concentration with time of each of the substances.