

УДК 543.51+543.422.4+546.11.02.2

ИК- И МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗОТОПНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ ФТОРИДА ДЕЙТЕРИЯ

В. С. Парбузин, В. Ф. Суховерхов*, В. А. Яковлев

(кафедра физической химии; e-mail: vsp@physch.chem.msu.su)

Описывается специальная процедура депротизации аналитической системы, обеспечивающая корректный анализ изотопной и химической чистоты высокоагрессивного фторида дейтерия ИК- и масс-спектральными методами.

Пик интереса к фториду дейтерия пришелся на 70–80-е годы и был связан с разработкой HF/DF-лазера космического базирования [1]. В дальнейшем изучали в основном спектральные характеристики этой молекулы в различных системах, в частности, в криогенных матрицах [2]. Для подобного рода исследований необходимы достаточно большие количества безводного DF. Мы разработали два оригинальных метода лабораторного синтеза DF в системах D_2O-CIF_3 и $D_2-AgF_2-CIF_3$ [3]. Для контроля чистоты DF в этих исследованиях были использованы масс-спектрометр МИ-1201 и спектрофотометр «Перкин-Элмер» модель 577 (использовали площади полос поглощения при 2998 и 4139 см^{-1} для DF и HF соответственно [4]).

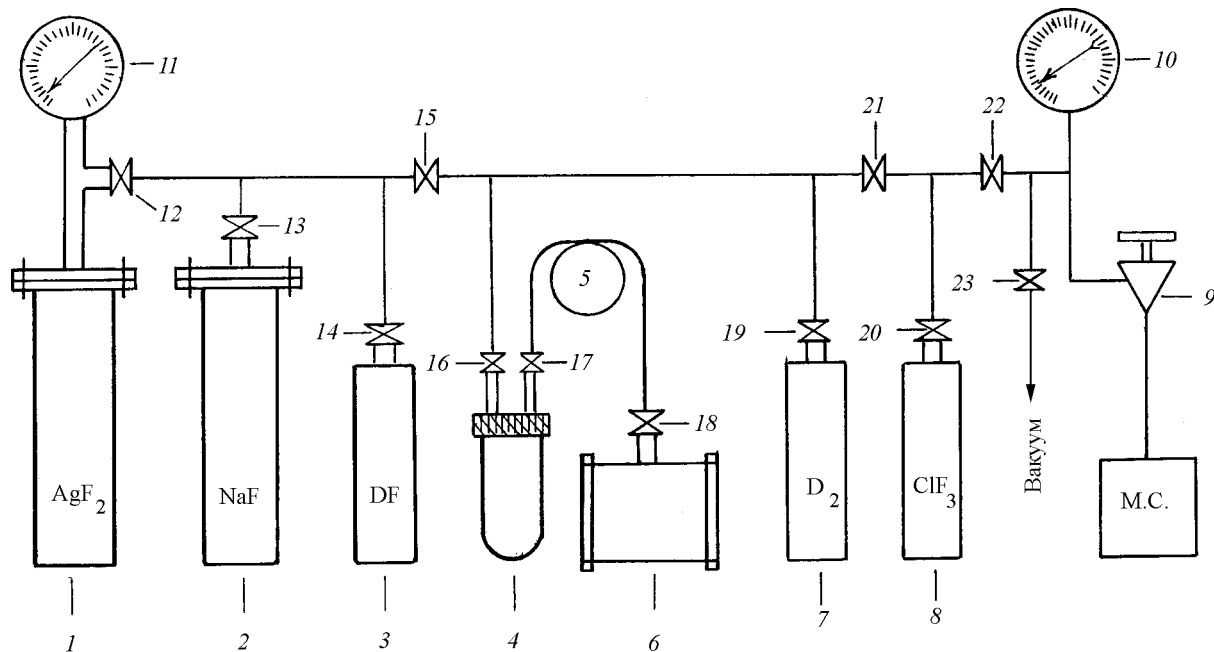
При реализации этих спектральных методов анализа возникли специфические затруднения, которые мы успешно преодолели. Поскольку фирмы, продающие D-мече-

ные препараты, не раскрывают свои методы анализа, наша разработка в этой области может быть полезна для специалистов, имеющих дело с DF.

Установка. Опыты по отработке методик анализа проводили на установке, упрощенная схема которой изображена на рисунке.

Все детали установки за исключением 4, 5, 6 выполнены из коррозионно-стойких материалов (нержавеющей стали, никеля и монель-металла). Для обеспечения герметичности соединений использовали медные прокладки. Пробы DF на анализ подавали из баллончика 3. При необходимости можно было синтезировать дополнительное количество DF действием D_2 на AgF_2 в реакторе 1 [3].

В первых опытах отсутствовал сосуд 4, и кювета 6 из монеля с окнами из BaF_2 через вентиль 18 соединялась с системой напрямую с помощью длинного (2 м) фторо-



Упрощенная схема установки для анализа изотопной и химической чистоты фторида дейтерия ИК- и масс-спектральными методами: 1 – реактор с AgF_2 для получения DF; 2 – контейнер со специально подготовленным NaF для очистки DF; 3 – баллончик для DF; 4 – прозрачная пробирка из фторопласта для D_2O ; 5 – фторопластовый капилляр; 6 – кювета для ИК-анализа; 7 – баллончик для D_2 ; 8 – контейнер с чистым CIF_3 ; 9 – дозирующий вентиль; 10 – образцовый вакууметр; 11 – аммиачный мановакууметр на 16 атм; 12–23 – микровентили Хока; МС – масс-спектрометр

пластового капилляра 5, что обеспечивало возможность переноса кюветы из термостата (125°) в спектрофотометр (нагрев кюветы необходим для предотвращения полимеризации молекул DF [4]). В процессе записи спектра температура кюветы снижалась до 70°. Перед напуском пробы DF-кювету откачивали форвакуумным насосом.

На масс-спектрометре МИ-1201 была полностью переделана система напуска: исключено стекло, разборные соединения по возможности заменены на паяные твердым припоем, алюминиевые прокладки заменены на медные. Для напуска газа был использован стандартный игольчатый дозирующий вентиль.

Методика анализов. Первые анализы DF показали, что в масс-спектре помимо линий DF (отношение массы к заряду $m/e = 21,19,2$); присутствуют также линии HF (20,18,1) и линии H₂O (18,17,1). Обычная методика тренировки системы напуска (откачка с прогревом до 250°) привела лишь к частичному снижению интенсивности линий воды.

Некоторое дополнительное снижение фона HF было получено в результате многократных «промываний» системы небольшими порциями анализируемого DF. Однако и после этого наблюдался значительный неустраняемый противный фон. Причина этого очевидна – наличие на внутренних стенках аппаратуры пленки воды, образующей при контакте с DF водный раствор кислот HF и DF. Прогрев с откачкой приводит к удалению воды, а на поверхности металла остается прочно адгезированная пленка HF+DF. Известно, что пленку HF на поверхности металла не удается полностью устранить даже с помощью длительной откачки при 250° [5]. В связи с этим была принята новая стратегия депротизации аппаратуры.

Процедура депротизации. Суть разработанной двустадийной процедуры устранения протия заключалась в том, что сначала удаляли пленку воды действием ClF₃, а затем заменяли полученную безводную пленку HF на DF изотопным обменом с тяжелой водой.

Для реализации этой процедуры в систему добавляли емкость (пробирка) 4 объемом 75 мл из прозрачного фторопласта 4МБ, снабженную герметизирующей крышкой специальной конструкции с двумя стационарными микровентильями. В емкость 4 в сухой камере помещали около 20 мл тяжелой воды (99,8 ат.% D) и герметично подсоединяли к системе через никелевые капилляры, на

которые с помощью перфторидной смазки вакуумплотно надевали фторопластовые капилляры.

Затем действия совершали в следующей последовательности:

Удаляли из системы следы противной воды. С этой целью коммуникации промывали 4–5 раз порциями тщательно очищенного ClF₃ из сосуда 8, оставляя газ на 20–25 мин, после чего продукты из газовой фазы откачивали форвакуумным насосом. В результате в масс-спектре резко снизилась интенсивность линий воды ($m/e = 18, 17,1$), но заметно возросла интенсивность линии HF (20,19,1).

Устраняли примеси фторида протия. Для этого в коммуникации попеременно подавали пары D₂O из сосуда 4 и затем пары ClF₃ из контейнера 8. В объеме и на внутренних стенках аппаратуры протекала реакция деструктивного дейтерололиза трифторида хлора тяжелой водой [3], при которой образовывались в основном DF, а также хлор и кислород. Два последних газа легко откачивались из системы при прогреве до 250°, а DF образовывал на внутренних стенках прочную пленку, заменяющую пленку фторида протия.

По данным анализов, после 3-кратного повторения этой процедуры отношение (H⁺/D⁺) в масс-спектре снизилось до 0,01–0,009 (99,0–99,1% DF), и не изменилось после 4-й процедуры. Что касается ИК-анализа, отношение HF/DF в газе снижалось только до 0,02 (98% DF). Очевидно, это объясняется неполнотой устранения HF со стенок кюветы и фторопластового капилляра из-за невозможности их прогрева при повышенных температурах. Так как у нас не было возможности прогрева кюветы непосредственно в спектрофотометре, в дальнейшем мы учитывали только результаты масс-спектрального анализа.

Применение разработанной процедуры позволило установить истинную изотопную чистоту синтезированного продукта – 99,1% DF. Химическая чистота полученного DF также была очень высокой. В масс-спектре DF после заключительной очистки на специально подготовленном NaF [3] в сосуде 2 были обнаружены лишь незначительные следы Cl₂ и DCl.

Таким образом, разработана специальная методика депротизации аналитической системы, обеспечивающая адекватный контроль изотопной и химической чистоты фторида дейтерия ИК- и масс-спектральными методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 19. Fluorine. Supplement, Vol.3. Compounds with Hydrogen. Springer. Berlin, 1982.
2. Andrews L., Souter P.E. // J. Chem. Phys. 1999. 259. P. 62.
3. Парбузин В.С., Суховерхов В.Ф., Яковлев В.А. / 10-й Симпоз. по химии неорганических фторидов. Москва, июнь 1998 г. Тез. докл. С. 125.
4. Kuipers G.A., Smith D.F. // J. Chem. Phys. 1956. 25. P. 275.
5. Advances in mass spectrometry / Ed. J.D. Waldron. 1959. (русский перевод: Успехи масс-спектрометрии. М., 1963. С. 210).

Поступила в редакцию 21.02.01