

А. ФРЕЙБЕРГ, Х. КЕЙС, М. ПЯРНОЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ O_2^- В КРИСТАЛЛАХ

В течение последнего десятилетия с успехом изучаются свойства и спектры молекулярных ионов O_2^- в кристаллах щелочных галогенидов. В связи с изучением влияния концентрации на спектры люминесценции [1] возникает необходимость в надежном и в то же время достаточно простом способе определения малых концентраций ионов O_2^- в кристаллах.

Предложенный в [2] метод определения концентрации O_2^- -центров в кристалле KCl основывается на фотохимической обработке кристалла и измерении спектров поглощения различных центров, образующихся в процессе обработки. Помимо сложности, вытекающей из многостадийности получения окончательных результатов, требуются кристаллы, содержащие ничтожное количество OH-ионов. Результаты определения концентрации ионов O_2^- в KCl в [3] приведены без описания методики.

В практике аналитической химии для определения концентрации растворенного в воде кислорода широко применяется химический метод Винклера. Однако в случае малых концентраций кислорода применение этого метода затруднительно.

В настоящей работе предложен электрохимический способ определения концентрации ионов O_2^- в кристаллах, который отличается от упомянутых выше методов простотой, надежностью, быстродействием, высокой точностью и возможностью автоматизации процесса регистрации. Хотя метод обсуждается на примере соли KCl, он с успехом может использоваться для определения концентрации кислорода в различных растворяющихся в воде кристаллах.

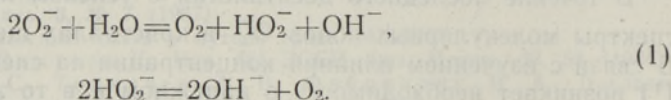
Методика и кристаллы

Кристаллы KCl, содержащие ионы O_2^- , выращивались по методу Киропулоса из соли марки «ос. ч.» в газовой смеси из $1/3$ He и $2/3$ O_2 с добавлением от 0,1 до 2 вес. % KO_2 . Выбор парциального давления кислорода определялся разложением KO_2 при температуре плавления соли. Данная методика позволяет в широких пределах (2—3 порядка) менять концентрацию ионов O_2^- .

Для определения концентрации кислорода в кристаллах использовался электрохимический анализатор растворенного кислорода (ЭАК) УТ-6803, разработанный в лаборатории электрохимии Тартуского

государственного университета [4, 5]. ЭАК предназначен для определения концентрации растворенного в воде кислорода, находящегося в равновесии с газовой фазой. Принцип работы ЭАК заключается в измерении тока ионизации кислорода, диффундирующего к индикаторному электроду датчика через полупроницаемую мембрану. Так как лимитирующей стадией в этом процессе является медленная диффузия кислорода через мембрану, то измеряемый ток прямо пропорционален концентрации кислорода на границе исследуемая среда — мембрана ЭАК. Для устранения градиента концентрации кислорода в исследуемой среде необходимо перемешивание раствора со скоростью не менее 10 см/сек. Погрешность определения концентрации кислорода ЭАК составляет $\pm 0,1$ мг/л при комнатной температуре.

Обсудим вопрос о применимости ЭАК для определения концентрации ионов O_2^- в кристаллах. Растворяя в некотором объеме воды кусок смешанного кристалла $KCl-KO_2$, мы переводим в раствор ионы O_2^- , которые превращаются в молекулярный кислород согласно следующим уравнениям химической реакции [6]:



Концентрация кислорода в растворе определяется с помощью ЭАК. Зная, что после растворения в воде все содержащиеся в кристалле O_2^- -ионы реагируют с молекулами воды по химическим уравнениям (1), можно определить концентрацию ионов O_2^- в исходном кристалле.

Однако при этом следует учесть, что концентрация кислорода в водном растворе, получающаяся при растворении кристалла, как правило, существенно меньше равновесной. Увеличение концентрации кислорода в данном объеме раствора за счет увеличения массы растворенного кристалла приводит к уменьшению растворимости и повышению активности кислорода, создавая трудноконтролируемый источник погрешности (см. обсуждение).

Чтобы избежать увеличения концентрации кислорода при контакте с атмосферой, измерения проводились в герметичной ячейке, изображенной на рис. 1. Для уменьшения температурных флуктуаций ячейка, состоящая из двух цилиндрических стеклянных сосудов, соединенных краном, погружалась в термостат. В правый сосуд помещались измельченные куски кристалла, вертушка для магнитной мешалки и ЭАК. В левый сосуд наливалась дистиллированная вода. Система предварительно продувалась электролитическим водородом* для удаления остатков кислорода. Очищение электролитического водорода от следов кислорода производилось продуванием газа через нагретую до 500°С колонку, заполненную платинированным асбестом. Затем вода вдавливалась в сосуд с кристаллом до заполнения объема.

Была измерена концентрация O_2^- -ионов в серии кристаллов KCl , выращенных с добавлением различных концентраций соли KO_2 . В таблице сравнены концентрации KO_2 в расплаве и концентрация O_2^- -ионов в кристалле. Вычисленный на основе этих данных коэффициент распределения O_2^- -ионов между твердой и жидкой фазами соли KCl K определен равным $\sim 0,04$. Однако эту величину следует считать ориентиро-

* Для продувки можно использовать любой достаточно чистый от кислорода инертный газ.

Концентрация KO_2 в расплаве $C_{\text{KO}_2}^{(L)}$ и концентрация O_2^- -ионов в кристалле $C_{\text{O}_2^-}^{(S)}$ в разных кристаллах КСl

$C_{\text{KO}_2}^{(L)}$ вес. %	$C_{\text{O}_2^-}^{(S)}$ 10^{17} см^{-3}
0,10	2,6
0,25	3,3
0,50	24,3
0,6*	15,1
1,02	147,0
2,04	160,0

* Не соответствует действительной $C_{\text{KO}_2}^{(L)}$ из-за разложения KO_2 в процессе роста кристалла.

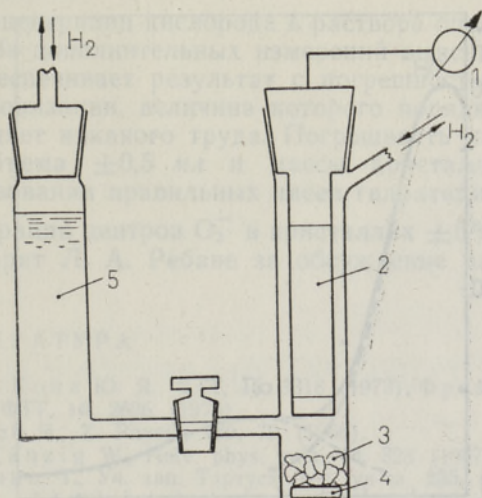


Рис. 1. Герметичная ячейка для измерения концентрации кислорода в растворенном в воде кристалле. Обозначения: 1 — регистратор тока ионизации, 2 — ЭАК, 3 — куски кристалла, 4 — вертушка магнитной мешалки, 5 — дистиллированная вода.

вочной, поскольку она может оказаться заниженной вследствие частичного гидролиза KO_2 и, кроме того, может зависеть от условий роста кристалла.

На рис. 2 изображен типичный спектр поглощения кристалла $\text{КСl}-\text{O}_2^-$ при комнатной температуре, измеренный на двухлучевом спектрофотометре «SPECORD UV VIS». Видны интенсивная полоса поглощения OH^- -центров с максимумом при 204 нм и самая длинноволновая из трех полос поглощения O_2^- -центров [2] с максимумом при 244 нм.

Зная концентрацию центров и обусловленную ими интегральную интенсивность поглощения, можно вычислить силу осциллятора f соответствующего перехода по формуле [7]

$$f = 0,821 \cdot 10^{17} \cdot \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{1}{C} \int \kappa(E) dE, \quad (2)$$

где $\kappa(E)$ — коэффициент поглощения в см^{-1} , E — энергия в эв, n — показатель преломления кристалла-основания около максимума полосы поглощения примеси и C — число поглощающих центров в см^3 .

Разделение полос поглощения OH^- и O_2^- -ионов производилось аппроксимацией формы полосы поглощения OH^- -ионов кривой Гаусса [8].

Интеграл поглощения в полосе 244 нм оказался в хорошем приближении линейной функцией концентрации ионов O_2^- в кристалле (рис. 3), что подтверждает принадлежность этой полосы к одиночным ионам O_2^- и позволяет уверенно определить силу осциллятора f равной $0,057 \pm 0,003$. Эта величина хорошо согласуется с величиной 0,051, полученной в [9].

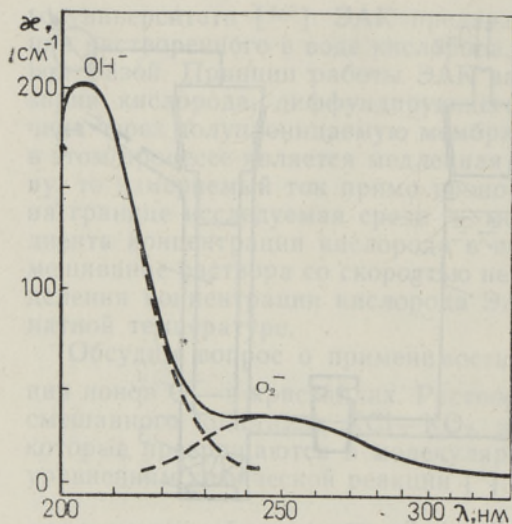


Рис. 2. Спектр поглощения кристалла KCl-O_2^- , содержащий $2,43 \cdot 10^{18}$ ионов O_2^- в см^3 кристалла. Штриховой линией обозначены разделенные контуры полос поглощения OH^- и O_2^- -ионов.

Обсуждение

Представляется целесообразным остановиться на основных источниках погрешностей при определении концентрации кислорода в солевых растворах. Таковыми являются диффузия кислорода между раствором и газовой средой, погрешность измерений тока ионизации, температуры, объема раствора, массы растворенной соли и достоверность данных о числе гидратации. Как известно [10, 11], значения концентрации кислорода в растворах электролитов, измеренные электрохимическим анализатором, получаются завышенными по сравнению с химическим определением по методу Винклера. Причиной подобного явления авторы считают повышенную активность растворенного кислорода, обусловленную гидратацией ионов электролита. В процессе гидратации часть воды связывается более или менее прочно в гидратную оболочку ионов, уменьшая концентрацию «свободной» воды и вызывая рост относительной концентрации кислорода в растворе.

В случае определения количества кислорода в солевых растворах, как это имеет место в данной работе, поправка, учитывающая различные активности кислорода в солевых растворах, может быть учтена по формуле

$$I_t = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} - (S+1)C_s}{C_{\text{H}_2\text{O}}} I_m, \quad (3)$$

где $C_{\text{H}_2\text{O}}$ и C_s — соответственно концентрация воды и соли в нормальностях, S — число гидратации, т. е. среднее суммарное число молекул воды в гидратной оболочке ионов соли, I_m — измеренный с помощью ЭАК ток ионизации кислорода, I_t — ток, соответствующий действительной концентрации кислорода в растворе. Экспериментально найденные числа гидратации для различных солей приведены, например, в [11].

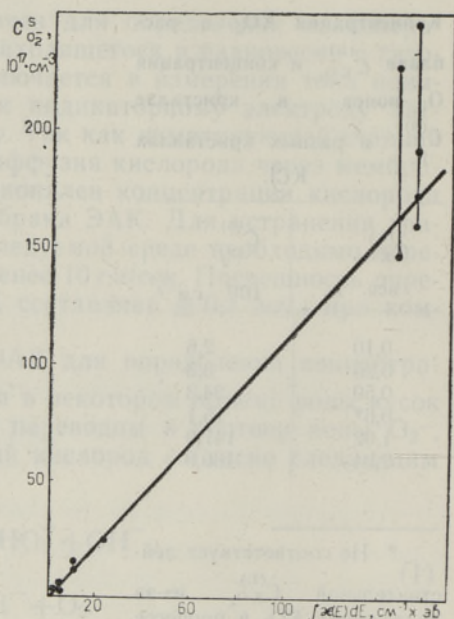


Рис. 3. Зависимость между концентрацией и интегральной интенсивностью поглощения центров O_2^- в кристалле KCl . Отдельными точками при одной величине интеграла отмечены отличающиеся больше предела ошибки величины $C_{\text{O}_2^-}$.

Время опыта на измерение концентрации кислорода в растворе определяется диффузией кислорода. Из дополнительных измерений выяснилось, что время опыта 3 мин обеспечивает результат с погрешностью меньше $\pm 4\%$. Измерение тока ионизации, величина которого порядка 10 мка, естественно, не представляет никакого труда. Погрешность измерения температуры $\pm 0,1^\circ$, объема $\pm 0,5$ мл и массы кристалла $\pm 0,02$ г обеспечивает при использовании правильных чисел гидратации погрешность определения концентрации центров O_2^- в кристаллах $\pm 5\%$.

В заключение авторы благодарят Л. А. Ребане за обсуждение работы и замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане Л. А., Фрейберг А. М., Кони Ю. Я., ФТТ, 15, 3318 (1973); Фрейберг А. М., Ребане Л. А., ФТТ, 16, 2626 (1974).
2. Fischer F., Gründig H., Hilsch R., Z. Physik, 189, 79 (1966).
3. Waldkirch Th., Zeller H. R., Känzig W., Helv. phys. acta, 40, 823 (1967).
4. Марвет Р., Раудсепп И., Тенно Т., Уч. зап. Тартуск. гос. ун-та, 235, 94 (1969).
5. Марвет Р. В., Раудсепп И. Я., Тенно Т. Т., Авт. свидетельство № 296022 от 11 окт. 1968 г.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., Современная неорганическая химия, II, М., 1969.
7. Dexter D. D., Phys. Rev., 101, 48 (1956).
8. Klein M. V., Kennedy S. O., Gie T. I., Wedding B., Mat. Res. Bull., 3, 677 (1968).
9. Zeller H. R., Känzig W., Helv. phys. acta, 40, 845 (1967).
10. Мансу К. Н., Окун Д. А., Рейллей С. Н., J. Electroanal. Chem., 4, 65 (1962).
11. Марвет Р., Тенно Т., Уч. зап. Тартуск. гос. ун-та, 235, 100 (1969).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР
Тартуский государственный
университет

Поступила в редакцию
27/II 1974

A. FREIBERG, H. KEIS, M. PARNOJA

ELEKTROKEEMILINE MEETOD O_2^- -IOONIDE KONTSENTRATSIOONI MÄÄRAMISEKS KRISTALLIDES

Soovitatakse lihtsat, kuid täpset ($\pm 5\%$) elektrokeemilist meetodit O_2^- -ioonide kontsentratsiooni määramiseks kristallides ning kirjeldatakse O_2^- -ioonide kontsentratsiooni määramise meetodikat KCl monokristallis. Leiti, et KCl soola tahke ja vedela faasi vaheline O_2^- -ioonide jaotuskoefitsient $K \cong 0,04$. Määrati O_2^- -ioonide neeldumisspektri maksimumile 244 nm vastava ülemineku ostsillaatori tugevus KCl-s — $f = 0,057 \pm 0,03$.

A. FREIBERG, H. KEIS, M. PARNOJA

AN ELECTROCHEMICAL METHOD FOR DETERMINING O_2^- ION CONCENTRATION IN CRYSTALS

A simple but precise ($\pm 5\%$) electrochemical method for the determination of O_2^- ion concentration in crystals is proposed. The method of determination of O_2^- ion concentration in KCl single crystals is described. The distribution coefficient of O_2^- ions between solid and liquid phases of the KCl salt is calculated and found $K \cong 0.04$. The oscillator strength in the absorption band of O_2^- ions in KCl at 244 nm is measured $f = 0.057 \pm 0.003$.