

Изучение радиолиза твердых солей по измерению  
скорости газовыделения при облучении их  
в вакууме

В.А.Невоструев

( Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии )

Для определения количества газообразных продуктов радиолиза твердых неорганических солей облученный образец растворяют в воде [1], либо нагревают до температуры модификационного или фазового перехода [2,3]. В обоих случаях возможно изменение состава и количества газообразных продуктов радиолиза.

Свободным от указанных недостатков методом определения скорости газообразных продуктов при облучении твердых солей является регистрация изменения давления газов в калиброванном объеме [4]. Так как основная часть газообразных продуктов при этом остается внутри облучаемых кристаллов, непосредственно по количеству выделившегося газа нельзя судить о скорости радиолиза. К тому же, из-за наложения диффузии скорость газовыделения оказывается не постоянным во времени даже в тех случаях, когда радиационно-химический выход постоянен. Действительно, как видно из данных [4-6], независимо от химического состава облучаемой соли вид кинетических кривых газовыделения одинаков: с увеличением поглощенной дозы скорость выделения газов увеличивается.

Целью настоящей работы было рассмотрение применимости такой методики для получения количественной характеристики относительных изменений скорости радиолиза твердых солей.

Найти зависимость количества выделяющегося газа и концентрации газа в решетке от времени и координат в общем виде не удается, так как уравнение не поддается интегрированию. Однако, задачу можно упростить, приняв следующие допущения.

1). Газы, выделяются из тонких приповерхностных (диффузионных) слоев  $\Delta x$ , тогда как в глубине кристалла газы непрерывно накапливаются. При этом в диффузионном слое создается градиент концентрации  $\frac{dc}{dx}$ , а в глубине кристалла  $\frac{dc}{dx} = 0$ . Такое допущение, по-видимому, не слишком грубое. Об этом говорит тот факт, что при радиолизе многих солей накопление газов внутри кристалла линейно с дозой [1] вплоть до больших процентов разложения, когда наблюдается растрескивание облучаемых кристаллов [7].

2). Допустим, что градиент концентраций, являющийся некоторой функцией от времени облучения, в пределах  $\Delta x$  не зависит от координаты, т.е. справедливо равенство  $\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c - c_0}{\Delta x}$ , где  $c$  - текущая концентрация газов внутри, а  $c_0$  - на поверхности кристалла, моль/см<sup>3</sup>;  $\Delta x$  - некоторый слой кристалла, из которого происходит диффузия газов в окружающее пространство, см.

3). Так как облучение ведется, в вакууме, примем, что  $c \gg c_0$  и поэтому  $c \approx \Delta c$ . Тогда, пользуясь первым уравнением Фика, получим

$$\frac{dm}{dt} = A S \frac{dc}{dx} = A S \frac{c}{\Delta x} = \beta S c, \quad (1)$$

где  $\frac{dm}{dt}$  - удельная скорость газовой выделенности, моль/г.сек;  
 $S$  - удельная поверхность облучаемых кристаллов, см<sup>2</sup>/г;  
 $\beta$  - по определению Франк-Каменецкого [3] - константа скорости диффузии, см/сек.

Зависимость  $c$  от времени облучения  $t$  для начальной стадии радиолиза (до тех пор, пока концентрацию исходного вещества можно считать постоянной) можно записать в виде

$$c = \kappa G J t, \quad (2)$$

где  $G$  - радиационно-химический выход газов, молек/100эв;  
 $J$  - мощность дозы, поглощаемой облучаемой солью, эв/см<sup>3</sup>.сек;

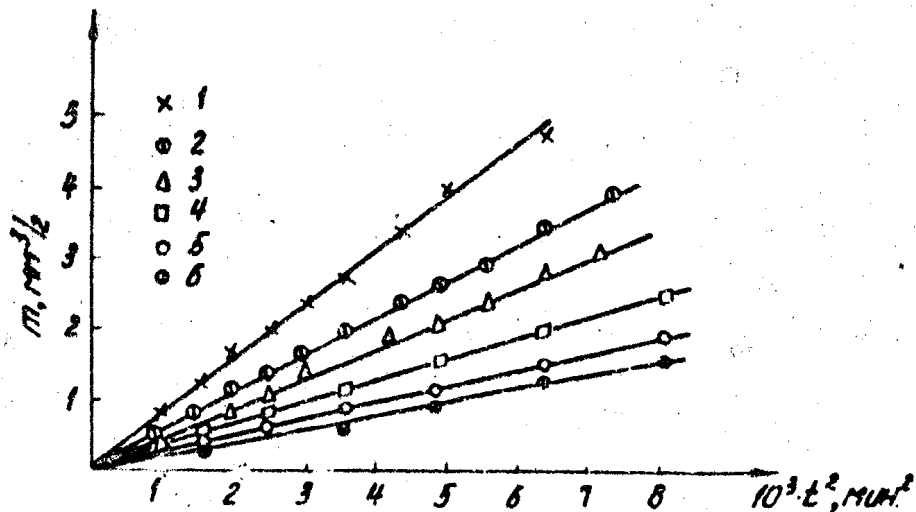
$t$  - время облучения, сек;

$\kappa = \frac{1}{100 N_A}$  - коэффициент размерности,  $N_A$  - число

Авогадро.

Из уравнений (1) и (2) с учетом начального условия (при  $t = 0$   $m = 0$ ) получаем:

$$m = \frac{1}{2} \kappa G J \beta S t^2. \quad (3)$$



Зависимость удельного газовыделения при облучении рентгеновскими лучами перхлората аммония (1), нитрата калия (2) с размерами кристаллов 250 микрон, нитрата аммония (3) и нитрата натрия с размерами кристаллов: 90 микрон (4), 170 микрон (5), 250 микрон (6)

Обработка экспериментальных результатов по газовыделению при облучении нитратов [5,6] и перхлората аммония показана на рисунке. Видно, что во всех случаях газовыделение пропорционально  $t^2$ . Таким образом, наклон прямых в координатах уравнения (3) определяется двумя неизвестными параметрами  $G$  и  $\beta$  ( $S$  и  $J$  известны или могут быть определены экспериментально). Поэтому рассматриваемая методика не может быть использована для определения абсолютных значений  $G$  газов, если не известны соответствующие коэффициенты диффузии. С другой стороны, используя известные значения  $G$  газов, можно определить коэффициент диффузии газа в твердой соли. Так оценка по уравнению (3) величины  $\beta$  в  $KNO_3$  с использованием  $G(O_2) = 1,0$  [1,3] дает  $\beta_{O_2} \leq 10^{-6}$  см./сек. Если принять  $\Delta x$  таким же, как и в случае свинца [6], т.е.  $\Delta x \leq 5 \cdot 10^{-4}$  см., то коэффициент диф-

фузии кислорода  $D$  получается  $< 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/сек, что согласуется с немногочисленными литературными данными по величине  $D$  газов в твердом теле [9].

В тех случаях, когда интересует лишь относительное изменение скорости радиоллиза солей в различных условиях (например, при изучении влияния добавок) для количественных оценок можно использовать уравнение (3) при условии, что  $A$  и  $S$  остаются постоянными. Тогда, отношение тангенсов угла наклона будет определяться лишь отношением скорости радиоллиза.

Автор считает приятным долгом выразить благодарность Ю. А. Захарову и С.М. Рябых за внимание к работе и дискуссии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А. Захаров, В.А. Невоструев, Успехи химии, 37, 143, 1968.
2. А.С. Бабуркин, М.А. Проскурнин, В.О. Орехов. В сб. "Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы" Из-во АН СССР, М., 1958, стр. 195.
3. J. Cunningham, J. Phys. Chem. 67, 1772, 1963
4. И.М. Блаунштейн, Автореферат диссертации, НИИ ЯФ АН Ув.ССР, 1963.
5. В.А. Невоструев, Ю.А. Захаров. Кинетика и катализ, 8, 210, 1967.
6. Ю.А. Захаров, В.А. Невоструев. Д.Физхимии, 42, 1156, 1968.
7. H.G. Neal, Canad. J. Chem. 37, 979, 1959
8. Д.А. Фраки-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М.-Л., Из-во АН СССР, 1947, стр. 24.
9. Р.Баррер, Диффузия в твердых телах, Из-во ИЛ., 1948.