

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 Δx , 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 радиоллизе 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 концентрации, являющийся некоторой функцией от времени облучения, в пределах Δx не зависит от координаты, т.е. справедливо равенство $\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c - c_n}{\Delta x}$, где c — текущая концентрация газов внутри, а c_n — на поверхности кристалла, моль/см³; Δx — некоторый слой кристалла, из которого происходит диффузия газов в окружающее пространство, см.

3). Так как облучение ведется, в вакууме, примем, что $c \gg c_n$ 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 выделенной, моль/г.сек;
 S — удельная поверхность облучаемых кристаллов, см²/г;
 β — по определению Франк-Каменецкого [3] — константа скорости диффузии, см/сек.

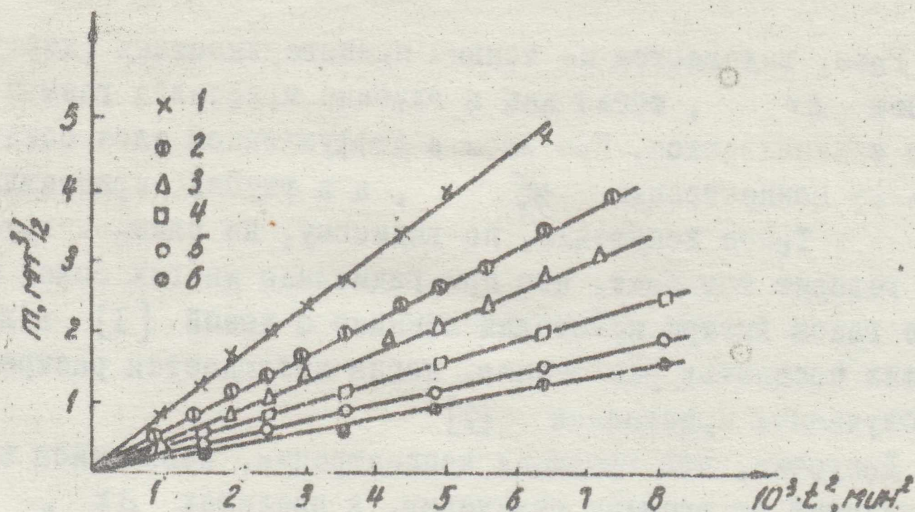
Зависимость c от времени облучения t для начальной стадии радиоллиза (до тех пор, пока концентрацию исходного вещества можно считать постоянной) можно записать в виде

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

где G — радиационно-химический выход газов, молек/100эв;
 J — мощность дозы, поглощаемой облучаемой солью, эв/см³.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 β (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 β в KNO_3 с использованием $G(O_2) = 1,0$ [1,3] дает $\beta_{O_2} \leq 10^{-6}$ см./сек. Если принять Δx 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 $< 10^{-9}$ см²/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 β и δ 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. Баберкин, М.А. Проскуркин, В.О. Орехов. В сб. "Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы" Из-во АН СССР, М., 1958, стр. 193.
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, Д.А. Захаров. Кинетика и катализ, 8, 210, 1967.
6. Д.А. Захаров, В.А. Невоструев. Х. физхимии, 42, 1156, 1968.
7. H.G. Neal, Canad. J. Chem. 37, 979, 1959
8. Д.А. Фракк-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.