

**И. Н. БЕКМАН, А. П. БРОВКО**

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ДИФФУЗИИ РАДИОАКТИВНЫХ ГАЗОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ. 1. УСТАНОВКИ ДЛЯ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ВАРИАНТОВ МЕТОДА ПРОНИЦАЕМОСТИ**

**Разработана и испытана конструкция радиохимической установки для интегрального и дифференциального вариантов метода проницаемости. Определены диффузионные параметры (константа проницаемости, константа растворимости и коэффициент диффузии) радона в полиэтилене низкой плотности.**

Исследование процессов миграции примесных атомов в твердых телах стало возможным в широких масштабах только после разработки количественных методов определения диффузионных параметров с применением в качестве индикаторов радиоактивных изотопов. Однако методы меченых атомов еще слабо применяются для изучения сорбции, диффузии и проницаемости газов. Между тем имеется несколько причин для развития радиохимических вариантов известных методов.

1. Диффузионные параметры элементов, не имеющих стабильных изотопов (например, радона), невозможно измерить традиционными методами.
2. Использование радиоактивных изотопов существенно повышает чувствительность методов и облегчает их автоматизацию.
3. Применение детекторов спектроскопического типа позволяет проводить одновременное измерение диффузионных параметров нескольких газов. В связи с этим появляется возможность изучения последовательной или встречной диффузии различных веществ.
4. Детекторы безразличны к составу окружающей среды. Допускается работа в вакууме, инертной атмосфере, при обычных атмосферных условиях и даже в агрессивных средах.
5. Использование автордиографических методов регистрации дает возможность непосредственно контролировать развитие диффузионного процесса в твердой фазе.

Особенности радиоактивных изотопов (наличие проникающей радиации, а также процессов накопления и распада) требуют модификации как аппаратуры, так и феноменологической теории метода. Благодаря своей простоте и доступности метод проницаемости занимает ведущее место среди других методов изучения диффузии газов в твердых телах. Метод позволяет одновременно определять коэффициент диффузии, константу проницаемости и константу растворимости. Для проведения эксперимента обычно используется ячейка, разделенная мембраной из исследуемого вещества на две камеры: резервуар и приемник. В начальный момент времени в резервуар запускается газ и изучается процесс его перехода в приемник. В интегральном варианте метода проницаемости регистрируется изменение во времени количества газа в приемнике, в дифференциальном — изменение во времени скорости прохождения газа через мембрану.

Известны радиохимические установки [1], в которых вмонтированный в приемник детектор ионизирующих излучений измеряет активность газа в образце. Этот вариант требует специальных экспериментов по изучению законов ослабления излучения в материале мембраны. Поэтому большее распространение получили установки, основанные на определении количества вещества, прошедшего сквозь образец. Измерение осуществляется перенесением периодически отбираемых из приемника проб во внешний счетчик. Такова, например, установка [2], предназначенная для измерения влагопроницаемости полимерных пленок с помощью воды, меченной тритием. Периодический отбор проб вызывает плохую воспроизводимость результатов и не позволяет изучать быстрые диффузионные процессы. Проведение эксперимента трудоемко и не может быть автоматизировано.

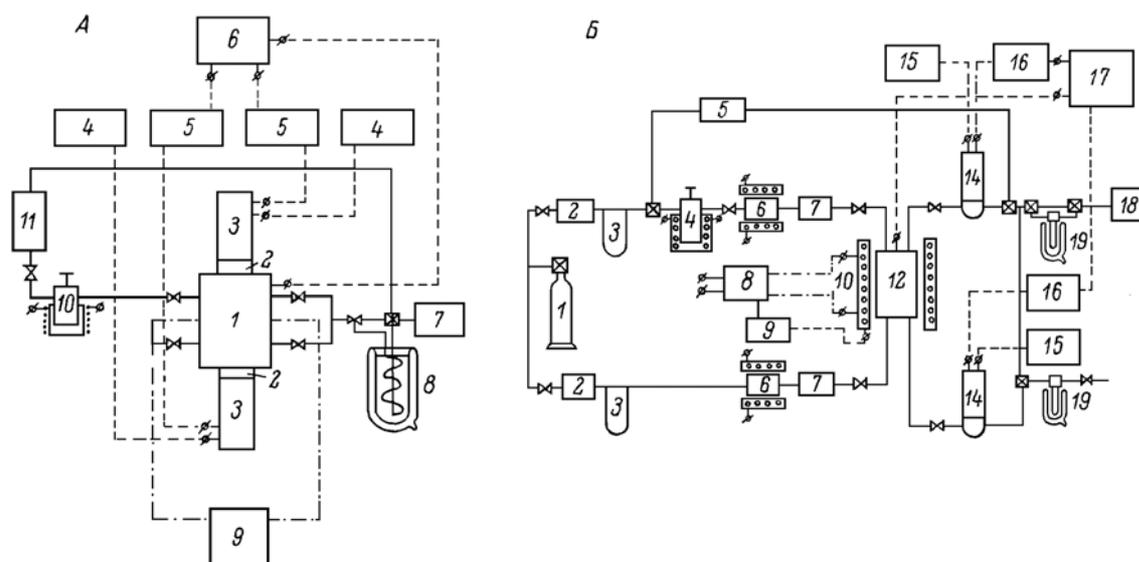
Целью настоящей работы является создание автоматической универсальной установки для радиохимических вариантов метода проницаемости. Предложенные методы применены для

определения параметров диффузии радона в полиэтилене низкой плотности.

**Аппаратура.** Установка состоит из диффузионной ячейки, системы регистрации, системы напуска радиоактивного газа, системы очистки газа - носителя, системы измерения и регулирования температуры и системы поглощения радиоактивного газа после окончания эксперимента (рис. 1). Аппаратура позволяет проводить автоматическую непрерывную регистрацию в процессе эксперимента активности газа по обе стороны мембраны (или активности газа в мембране) и температуры образца. Конструкция допускает смену детекторов для различных видов излучения.

**Интегральный вариант.** Диффузионная ячейка (рис. 2, А — вариант со сцинтилляционными детекторами) состоит из двух секций для зажима образца и двух секций для крепления детекторов. Секции для зажима образца имеют отверстия для впуска и выпуска газа и ножевые уплотнения. Одна из секций составляет единое целое с термостатируемым объемом и имеет карман для термодпары. Образец, поддерживаемый сеткой, находится в центре термостатируемого объема. Уплотнение секции достигается за счет материала пленки или путем использования вкладышей. В секциях для крепления детекторов расположены детекторы радиоактивного излучения, отделенные от объема ячейки тонкой алюминиевой фольгой, светопроводы и фотоэлектронные умножители. Детекторы охлаждаются проточной водой. Рабочий интервал температур 0—150° С.

**Дифференциальный вариант.** Диффузионная ячейка состоит из двух частей, при стягивании которых происходит уплотнение мембраны. Наличие сильфона позволяет уплотнять образец после достижения заданной температуры и полной дегазации. Диффузионная ячейка с помощью фланца крепится к нагревателю. Температура измеряется встроенной термодпарой, расположенной в непосредственной близости от мембраны. В процессе эксперимента газ-носитель омывает мембрану и увлекает продифундировавший газ во внешний детектор проточного типа. Рабочий интервал температур 20—800° С.



**Рис. 1.** Блок-схема радиохимической установки для метода газопроницаемости.

А — интегральный вариант. 1 - диффузионная ячейка; 2 - детектор радиоактивного излучения; 3 - фотоэлектронный умножитель; 4 - блок высоковольтного питания детектора; 5 - измеритель скорости счета; 6 - многоточечный электронный потенциометр; 7 - форвакуумный насос; 8 — цеолитовая ловушка в сосуде Дьюара с жидким азотом; 9 - термостат; 10 - давилка с нагревателем; 11 — циркуляционный насос.

Б — дифференциальный вариант. 1 - баллон с газом-носителем; 2 - система стабилизации потока газа-носителя; 3 - реометр; 4 - давилка с нагревателем; 5 - циркуляционный насос; 6 - система очистки газа-носителя; 7 - осушитель; 8 - блок питания нагревателя; 9 - блок терморегулирования; 10 - нагреватель; 11 - управляющая термодпара; 12 - диффузионная ячейка; 13 - контрольная термодпара; 14 - проточный детектор; 15 - блок высоковольтного питания детектора; 16 - измеритель скорости счета; 17 - многоточечный электронный потенциометр; 18 - форвакуумный насос; 19 - цеолитовая ловушка в сосуде Дьюара с жидким азотом.

Разработанная нами установка полностью автоматизирована и допускает использование изотопов с различными типами излучений, в том числе короткоживущих и со сложным характером

распада. Отсутствие разности давлений по обе стороны мембраны дает возможность работать с мембранами из хрупких и эластичных материалов. Наличие двух детекторов (в резервуаре и приемнике) существенно расширяет возможности метода.

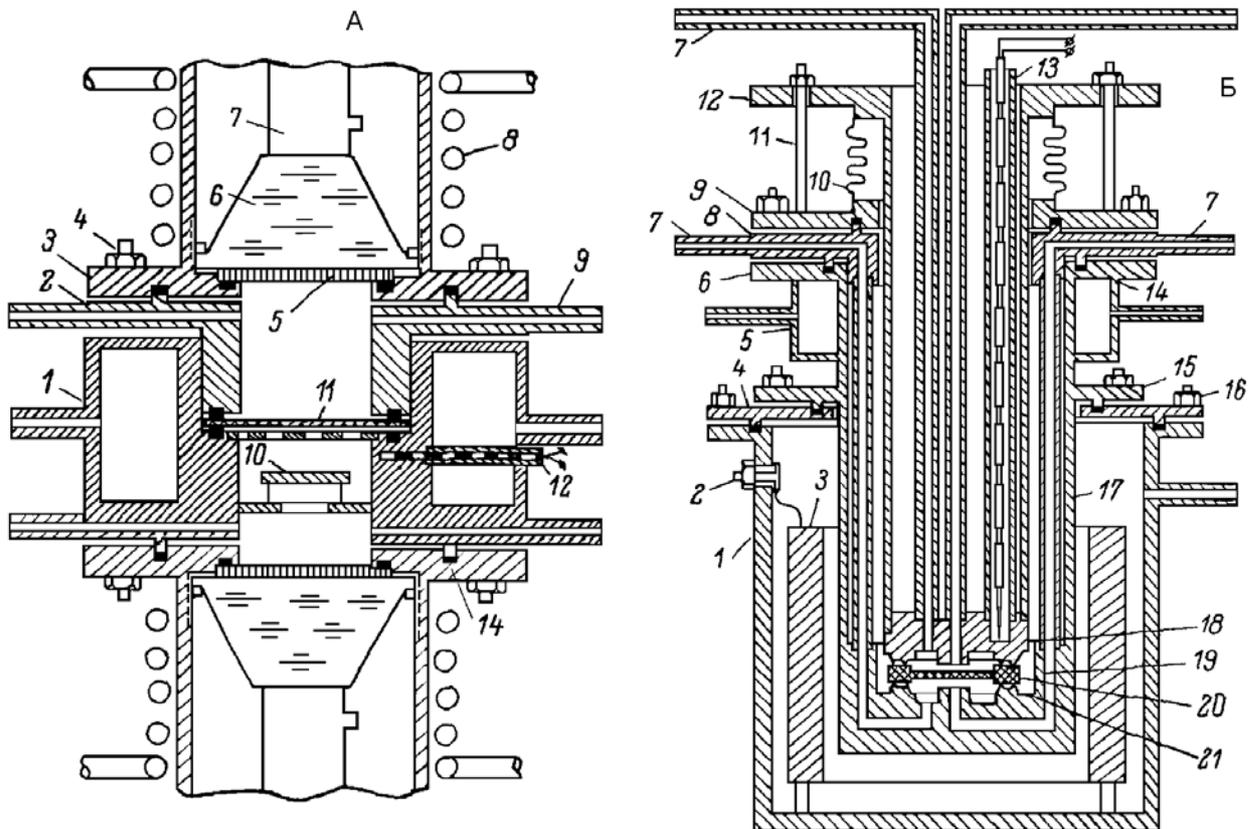
1. Облегчает расчет константы проницаемости.

2. Позволяет непосредственно в ходе диффузионного эксперимента контролировать процессы распада и накопления радиоактивных изотопов.

3. Дает возможность снятия температурной зависимости константы проницаемости в широком диапазоне температур на одном образце.

4. При обработке результатов допускает использование данных, зарегистрированных детектором в приемнике, детектором в резервуаре, или данных обоих детекторов.

Можно надеяться, что предложенные установки найдут применение для изучения диффузии радиоактивных газов и паров в металлических, стеклообразных и полимерных мембранах.

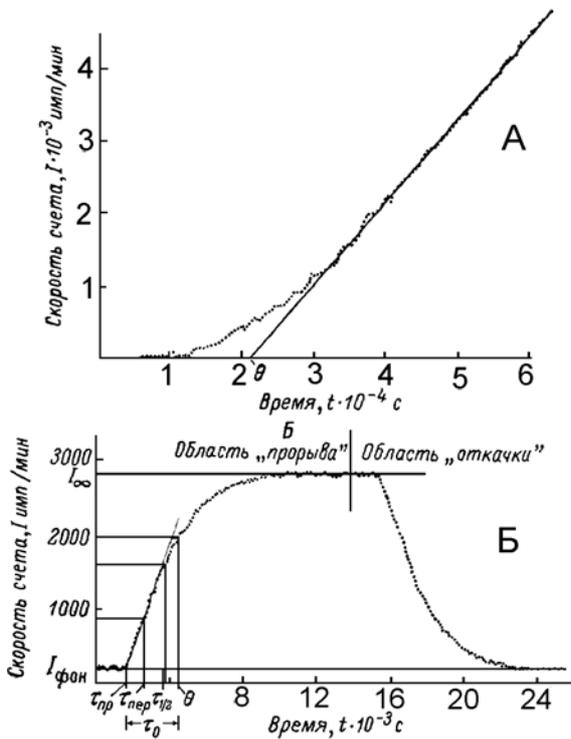


**Рис. 2.** Конструкции диффузионных ячеек.

А - интегральный вариант. 1 - секция ячейки, составляющая одно целое с термостатируемым объемом; 2 - вторая секция диффузионной ячейки; 3 - секция для крепления детекторов; 4 - болты, при стягивании которых происходит уплотнение секции; 5 - сцинтилляционный детектор; 6 - светопровод; 7 - фотозлектронный умножитель; 8 - водяное охлаждение детектора; 9 - газопровод; 10 - защитные экраны, предотвращающие прямое попадание излучения от газа в резервуаре на детектор в приемнике; 11 - мембрана из исследуемого вещества; 12 - термопара; 13 - поддерживающая сетка; 14 - ножевое уплотнение.

Б - дифференциальный вариант. 1 - кожух печи; 2 - токоввод; 3 - нагреватель; 4 - крышка печи; 5 - водоохлаждаемая рубашка; 6 - светопровод, 7, 8, 10, 14, 15 и 16 - соединительные фланцы; 17 - кожух, составляющий единое целое с секцией диффузионной ячейки; 18 - вторая секция диффузионной ячейки; 19 - образец; 20 - ножевое уплотнение; 9 - шпилька; 11 - гайки, при стягивании которых происходит уплотнение мембраны; 12 - сильфон; 13 - газопровод; 13 - термопара.

**Методика проведения эксперимента и обработки результатов.** Перед началом эксперимента образец дегазировали. С этой целью одновременно откачивали резервуар и приемник и выдерживали мембрану при температуре несколько выше температуры эксперимента. После дегазации температуру понижали до заданного значения. В это время аппаратура регистрировала фоновую активность в обеих камерах. Затем вакуумным методом или с помощью циркуляционного насоса переводили исследуемый газ в резервуар и регистрировали возрастание скорости счета в замкнутом



приемнике (интегральный вариант) или в проточном детекторе (дифференциальный вариант).

**Рис. 3.** Типичные кривые диффузии радона в полиэтилене низкой плотности. А - интегральный вариант; Б - дифференциальный вариант.

В интегральном варианте зависимость скорости счета от времени (т. е. количество газа, прошедшее в приемник через поверхность мембраны  $X = H$ ) имеет вид:

$$I_1 = akP \frac{S}{H} \frac{T}{T_0} p_0 \left[ t - \frac{H^2}{6D} - \frac{2H^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left\{ - \left( \frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} \right] \quad (1)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии;  $H$  - толщина мембраны;  $a$  - удельная активность газа в резервуаре;  $P$  - константа проницаемости;  $S$  - площадь поверхности мембраны;  $T$  - температура, К;  $T_0$  и  $p_0$  - нормальная температура и давление;  $k$  - коэффициент счета излучения данного изотопа. При больших временах график уравнения (1)

представляет собой прямую линию, из тангенса угла наклона которой находят константу проницаемости

$$P = \frac{V}{p_0} \frac{T_0}{T} \frac{H}{S} \frac{1}{p} \operatorname{tg} \alpha, \quad (2)$$

где  $V$  - объем резервуара,  $\alpha$  - угол наклона прямолинейного участка. Коэффициент диффузии можно рассчитать из отрезка (так называемого «времени запаздывания»  $\theta$ ), отсекаемого продолжением прямолинейного участка на оси времени,

$$D = \frac{H^2}{6\theta}. \quad (3)$$

Константу растворимости рассчитывали по формуле

$$Kp = \frac{P}{D}. \quad (4)$$

В дифференциальном варианте метода проницаемости при обычных граничных условиях метода проницаемости зависимость скорости счета в проточном детекторе от времени (т. е. поток газа через мембрану) описывается следующим уравнением:

$$I_t = \frac{DSC_0}{H} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left\{ - \frac{n^2 \pi^2}{H^2} Dt \right\} \right] \quad (5)$$

График уравнения (5) при больших временах достигает постоянного значения, из которого может быть определена константа проницаемости

$$P = \frac{Q_{\infty} H}{Sp} \quad (6)$$

Коэффициент диффузии можно определить по времени достижения величины потока, равной половине значения потока при стационарном состоянии (т. е.  $\tau_{1/2}$  - время, при котором  $I_t/I_0 = 0.5$ )

$$D = \frac{H^2}{7,2\tau_{1/2}}. \quad (7)$$

Изучение диффузии радона в полиэтилене. Предложенные методы были использованы для изучения диффузии радиоактивного инертного газа - радона ( $^{222}\text{Rn}$ ) — в пленках из полиэтилена низкой плотности (степень кристалличности 57%). Типичные экспериментальные кривые приведены на рис. 3. В таблице даны значения параметров диффузии радона в полиэтилене при

95%-ом уровне значимости (температура 18° С), измеренные интегральным (3 образца, 7 измерений) и дифференциальным (4 образца, 7 измерений) методами.

Диффузионные параметры радона в полиэтилене низкой плотности

Вариант метода	D, см <sup>2</sup> /сек	P, см <sup>2</sup> /сек*Па	Kp, см <sup>2</sup> /Па
Интегральный	$(5.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$	$(4.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-13}$	$(0.85 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$
Дифференциальный	$(3.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$	$(2.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-13}$	$(0.82 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$

#### Литература

[1] Hefelsfinger P., Gun F. — Helv. Chim. Acta, 1960, vol. 43, p. 529.

[2] Финкель Э. Э. - ЖФХ, 1957, т. 31, № 7, с. 1650.

[3] Michaels A. S., Parker R. B. — J. Phys. Chem., 1958, vol. 62, p. 1604.