

Функциональная связь между концентрацией трития и активностью адсорбента

А.А.Хомич, В.В.Кириченко, А.Ю.Буки, Н.Г.Шевченко

ИФВЭЯФ ННЦ ХФТИ, г. Харьков

●1. ВВЕДЕНИЕ

В работе на базе модели мономолекулярного слоя для физической адсорбции рассмотрены соотношения, однозначно связывающие активность адсорбента с концентрацией адсорбата. Так, если измерять активность адсорбента, можно определить концентрацию адсорбата. Оценки показали, что в случае малой концентрации трития ($\sim 10^{-9}$ Ки/л) при времени нахождения адсорбента в атмосфере адсорбата, равной 10 сек., и площади адсорбента, равной 1 см^2 активность последнего возрастает на несколько порядков. При этом предполагалось, что адсорбент холодный, поэтому десорбция не учитывалась.

В первом разделе рассмотрено уравнение эволюции адсорбции в предположении, что давление и температура адсорбата поддерживались постоянными. Во втором разделе учитывалось изменение давления из-за адсорбции. Проводятся численные оценки для атомарного трития и молекул ТН и Т₂.

●2. ЭВОЛЮЦИЯ АДсорбЦИИ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Основы теории адсорбции изложены во многих монографиях и учебниках [1-4]. Используя эту информацию, остановимся на некоторых соотношениях и понятиях, необходимых для получения рабочих формул. Если частицы адсорбата поступают на поверхность вещества из газообразной фазы, то, согласно кинетической теории газов, число частиц Y_a , адсорбированных за единицу времени единицей площади поверхности, определяется соотношением:

$$Y_a = \alpha(1-\Theta)P/(2\pi MKT)^{1/2}, \quad (1)$$
 где P – давление; M – масса адсорбированной частицы; $\Theta = N/N_1$ – степень покрытия; N – число частиц, адсорбированных на единице площади; N_1 – число частиц на единице площади, образующих мономолекулярный или монокатомный слой; α – коэффициент конденсации, указывающий какая часть частиц, падающих на чистую поверхность, адсорбируется ею. Сделаем предположения: 1) адсорбент является холодным и пренебрежем испарением частиц с

холодного адсорбента; 2) вероятность адсорбции пропорциональна величине $1-\Theta$; 3) площадь адсорбента равна некоторой величине S ; 4) давление адсорбата поддерживается постоянным; 5) к адсорбату применимы законы идеального газа; 6) период полураспада адсорбата достаточно большой, так что можно пренебречь распадами за время наблюдения.

За время dt на поверхность адсорбента падает $Sndt$ частиц, где n – поток частиц в единицу времени на единицу поверхности. Из них на адсорбенте остается:

$$dN = (1-\Theta) \alpha n dt. \quad (2)$$

Учитывая, что $N = \Theta N_1$, получим:

$$d\Theta/dt = \alpha n (1-\Theta)/N_1. \quad (3)$$

Решая уравнение (3) при начальном условии $t=0$, $\Theta=0$, получаем:

$$N = N_1(1 - \exp(-\alpha n t / N_1)) \quad (4)$$

Принимая во внимание, что $n = P/(2\pi MKT)^{1/2}$ и $P = n_x KT$, где n_x – концентрация адсорбата, получим

$$N = N_1 [1 - \exp(-\alpha n_x t (KT/2\pi M)^{1/2} / N_1)]. \quad (5)$$

Таким образом, за время нахождения адсорбента в атмосфере адсорбата t_n на поверхности адсорбента накопится $SN(t_n)$ частиц.

В общем случае частицы могут быть молекулами, содержащими несколько радиоактивных ядер. Пусть количество радиоактивных ядер частицы равно m . Тогда за время наблюдения t_n на адсорбенте накопится радиоактивных ядер:

$$N_n = mSN(t_n). \quad (6)$$

В момент времени t_n активность адсорбента составит:

$$A = \lambda N_n = \lambda mSN(t_n), \quad (7)$$

где λ – постоянная распада. Из соотношений (5), (7) следует связь между концентрацией адсорбата n_x и активностью адсорбента A :

$$n_x = N_1 (2\pi M/KT)^{1/2} \ln[1/(1 - A/mSN_1\lambda)]/\alpha t_n. \quad (8)$$

В формуле (8) $A/mSN_1\lambda$ представляет отношение активности адсорбента, полученной за время наблюдения t_n , к его активности, когда он полностью покрыт монослоем.

Пусть условия измерения таковы, что величина $\beta = A/mSN_1\lambda \ll 1$. Тогда, разлагая (8) в ряд по степеням β и ограничиваясь линейным членом, получим:

$$n_x = A(2\pi M/KT)^{1/2} / t_n m S \lambda \quad (9)$$

Проведем численные оценки по формуле (9) для атомарного трития Т, а также молекул Т₂ и ТН. Положим начальную активность трития близкой к предельно допустимой $\sim 10^{-9}$ Ки/л ($\sim 2.0510^{13}$ част./м³). Примем следующие значения исходных величин:

$S = 1$ см², $N_1 = 15.2410^{18}$ м⁻², время нахождения адсорбента в атмосфере трития $t_n = 10$ сек., коэффициент конденсации $\alpha = 1$, $\lambda = 1.802410^{-9}$ сек⁻¹, $T = 300^\circ\text{K}$. При этих условиях активности атомарного трития A^T и молекул согласно формуле (9) будут равны соответственно: $A^T = 1.3410^4$ сек⁻¹, $A^{ТН} = 1.1410^4$ сек⁻¹, $A^{Т2} = 9.5410^3$ сек⁻¹. Таким образом, видно, что активность адсорбента в течение 10 сек может возрасти на четыре порядка. Если измерять эту активность, то согласно формуле (9) можно определить концентрацию адсорбата.

●3. ЭВОЛЮЦИЯ АДсорбЦИИ С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ

В этом разделе будем предполагать, что адсорбат занимает известный объем V и одновременно все сделанные выше допущения, за исключением постоянства давления, которое изменяется в результате адсорбции. При этих условиях, как показано в работе [5], степень покрытия θ будет описываться уравнением:

$$d\theta/dt = \alpha q n_x(0)(1-\theta)/N_1 - \gamma \theta + \gamma \theta^2, \quad (10)$$

где $\gamma = \alpha q S / V$; при $t=0$, $\theta=0$.

Уравнение для концентрации n_x имеет вид:

$$dn_x/dt = \gamma (n_x(0)V / N_1 S - 1) n_x - \alpha q n_x^2 / N_1, \quad (11)$$

где $q = (KT/2\pi M)^{1/2}$.

Решение уравнения (10) при $N_1 S N_0 n_x(0) V$ имеет вид:

$$\theta = (1 - \exp(-\gamma(1-\delta)t)) \delta / (1 - \delta \exp(-\gamma(1-\delta)t)), \quad (12)$$

где $\delta = n_x(0)V / N_1 S$ – отношение числа частиц адсорбата в начальный момент времени к максимальному числу частиц, которые могут конденсироваться на адсорбенте с площадью S. Решение уравнения (11) в случае $N_1 S N_0 n_x(0) V$ можно представить в виде

$$n_x(t) = n_x(0) (\delta - 1) / (\delta - \exp(\gamma(1-\delta)t)) \quad (13)$$

В случае, когда $N_1 S = n_x(0)V$, уравнения (11) и (12) принимают вид:

$$d\theta/dt = \gamma(1-\theta)^2, \quad (14)$$

$$dn_x/dt = -\gamma n_x^2 / n_x(0). \quad (15)$$

Решениями этих уравнений соответственно будут:

$$\theta = \gamma t / (1 + \gamma t), \quad (16)$$

$$n_x(t) = n_x(0) / (1 + \gamma t). \quad (17)$$

К соотношениям (16), (17) можно также прийти, устремив $\delta \rightarrow 1$ в соотношении (12), (13) и раскрыв соответствующую неопределенность по правилу Лопиталя.

Число частиц, адсорбированных единицей площади поверхности, определяется формулой:

$$N(t) = \delta N_1 [(1 - \exp(-\gamma(1-\delta)t)) / (1 - \delta \exp(-\gamma(1-\delta)t))]. \quad (18)$$

Отметим, что при $V \rightarrow \infty$ формула (18) переходит в соответствующую формулу раздела 1.

Пусть адсорбент был в среде радиоактивного адсорбата в течение времени t_n , а частицы адсорбата имеют m радиоактивных ядер. Тогда активность адсорбента составит

$$A = m \lambda S N(t_n). \quad (19)$$

Когда $\delta \ll 1$, тогда, разлагая (18) в ряд по δ и ограничиваясь линейным членом, получим

$$A = m \lambda n_x(0) V (1 - \exp(-\gamma t_n)). \quad (20)$$

Оценим нарастание активности адсорбента во времени, используя формулу (20). Пусть t_L – время, в течение которого относительная активность достигает уровня $L = A/A_{\max}$. Здесь A_{\max} – активность адсорбента, когда он полностью поглотил адсорбат из объема V. Заметим, что

$$t_L = V \ln|1-L| / \alpha q S. \quad (21)$$

Взяв объем адсорбата 1 м³ с объемной активностью 10^{-9} Ки/л и адсорбент площадью 1 см² для атомарного трития Т и молекулы ТН, получим данные, которые показаны в таблице.

t_L , сек; t_n	t_L , сек; T	A , сек ⁻¹	L
1.96	1.69	$2.21 \cdot 10^3$	0.06
3.30	2.84	$3.62 \cdot 10^3$	0.10
7.10	6.12	$7.38 \cdot 10^3$	0.20
16.20	13.90	$1.48 \cdot 10^4$	0.40

Таким образом, активность адсорбента приблизительно за 10 сек достигает около 10^4 распадов/сек. Все это в совокупности указывает на принципиальную возможность использования адсорбции для измерения малых концентраций радиоактивных газов. Следует подчеркнуть, что сконструированный с использованием этого явления прибор может иметь линейную шкалу.

●Литература

1. Л.Д. Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика. Ч.1, М.:Изд.Наука, 1976.
2. С.Дешман. Научные основы вакуумной техники. М.:Изд.Мир, 1964.
3. Н.В.Черешнин. Сорбционные явления в вакуумной технике. М.:Изд. Советское радио, 1973.
4. Л.Н.Розанов. Вакуумная техника. М.: Изд.Выс-шая школа, 1990.

5. А.Ю.Буки и др. Препринт ХФТИ 97-10/Харьков:
ННЦ ХФТИ, 1997, -8 с.

Статья поступила: в редакцию 25 мая 1998 г.,
в издательство 1 июня 1998 г.