



Országos Atomenergia Hivatal

Mikromérleggel kombinált radioaktív nyomjelzéses mérés technika

Répánszki Réka







Az elektrokémiában rejlő lehetőségek, avagy hogyan lehet bizonyos folyamatokat jobban megérteni

Országos Atomenergia Hivatal

Elektrokémiai a mindennapjainkban:

- ipari galvanizáció
- galvánelemek, áramforrások
- Korróziós inhibitorok
- infúziós – sóoldatok

Elektrokémia a tudományban:

- új típusú elektródok 
- elektrokémiai oszcillációk
- kettősréteg – impedancia spektroszkópia 
- foto-elektrokémia
- elektrokémiai adszorpciós vizsgálatok 
- fémleválasztások (3D bélyeg és szendvics szerkezetű mágneses rendszerek)
- szerves ionos oldatok
- polarográfia
- Fémek előleválása UPD
- szolvatáció
- elektródreakciók kinetikája 
- Bacon cella – NASA áramforrása
- vezető polimerek....

Sugárvédelem:

„az ionizáló sugárzás káros hatásának korlátozására irányuló intézkedések sorozata”

Ehhez elengedhetetlen ismerni a felületi szennyezettséget!!!

- ismerni kell a felületet és annak kémiai állapotát
- ismerni kell az akkumulálódott iont és annak tulajdonságait
- ismerni kell a szorpció mechanizmusát, kinetikáját
- ismerni kell az adszorpciót leíró izotermát



Országos Atomenergia Hivatal

2003 után a feladat adott információt nyerni a felületi szennyezettségekről (elektrokémia segítségével)

Hasadási termékek:

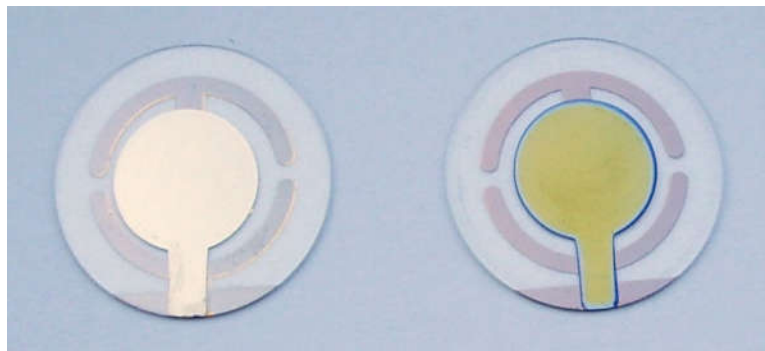
^{144}Ce , ^{134}Cs , ^{137}Cs , $^{235-238}\text{U}$, $^{238-240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm

Korróziós termékek:

Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, illetve kis mennyiségben Ag^+ és Mn^{2+}

Felületek:

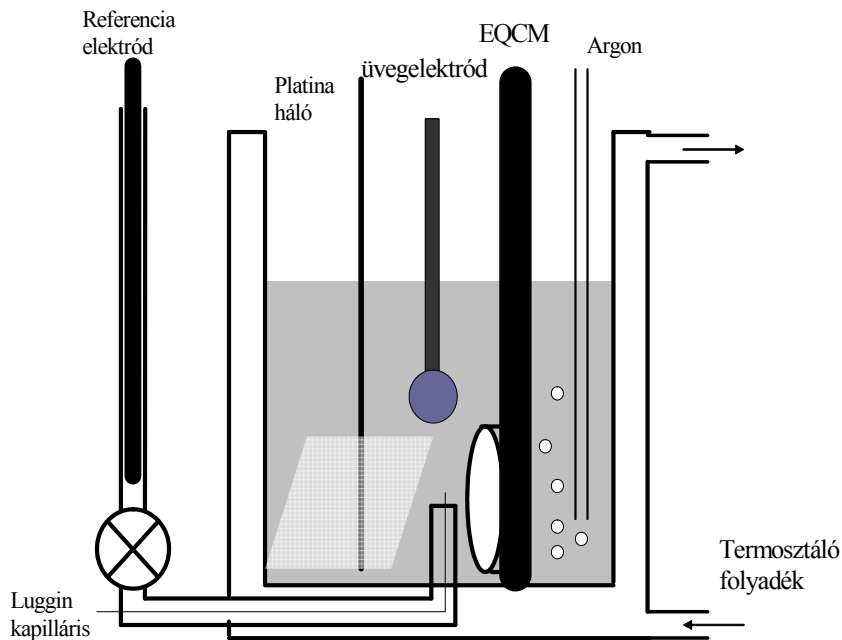
08H18N10T
(Sputtered – Ar)



Zr 1%Nb
Párolgatott (vákuumban)

Cél: Mérőrendszer építése a hasadási- és korróziós termékek adszorpciójának meghatározásához, illetve a szennyezett felületek állapotáról információt nyerni.

Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM)



- „In situ” mérési módszer
- Tömegváltozás és elektrokémiai mérések egyidejű végzése
- A felületére felvitt fémréteget használjuk munkaelektrodként
- Pontosság: 0,1 Hz ~ 2 ng/cm²

Sauerbrey egyenlet:

Δm : tömegváltozás

Δf : frekvenciaváltozás

C_f : érzékenységi faktor

(56,6 Hz $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 5MHz sajátfrekvenciájú kristályra)

$$\Delta m = \frac{-\Delta f}{C_f}$$

$$\Delta R_m = \left(\frac{n\omega_S L_U}{\pi} \right) \cdot \left(\frac{2\omega_S \rho_L \eta_L}{\rho_q \mu_q} \right)^{\frac{1}{2}}$$

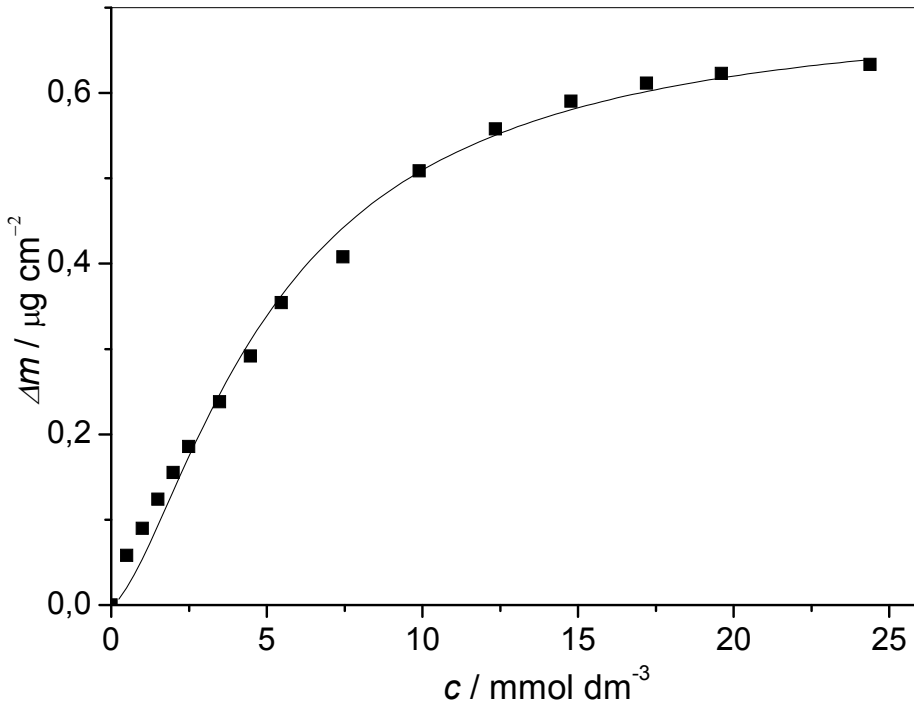
$$\Delta f_\eta = -f_U^{3/2} \left(\frac{\rho_L \eta_L}{\pi \rho_q \mu_q} \right)^{1/2}$$



Országos Atomenergia Hivatal

Adszorpció tömeg mérése

Cs⁺/SS



Langmuir – Freundlich izoterma (ext.2)

$$\Delta m(c) = \theta \Delta m_{\max} = \frac{(K \cdot c)^n}{1 + (K \cdot c)^n} \cdot \Delta m_{\max}$$



$$\Delta m(c) = \frac{1}{a + b \cdot c^{-n}}$$

$\Delta m=0$ az üres felület

$\Delta m=\Delta m_{\max}$ a maximálisan borított felület

$$a=1/\Delta m_{\max}$$

$$b=K^{-n}/\Delta m_{\max}$$

a , b és n paraméter nemlineáris

paraméterbecsléssel határozhatók meg

De mit mértünk ténylegesen????



Lehetséges adszorpciós mechanizmusok

Országos Atomenergia Hivatal

kemisorpció

specifikus adszorpció

Lecserélődés (borátion lecserélődése)

Együttes adszorpció (Cs-OH)

esetleg boráttal komplexet képezve???

Illeszkedés (szoros, Coulomb kh.)

Felület állapota változik-e – aktív helyek száma

Borítottság jellemzői (monoréteg, LBL)

Mi adszorbeálódott?

Milyen izotermával
jellemezhető?

Adszorpció kinetikája

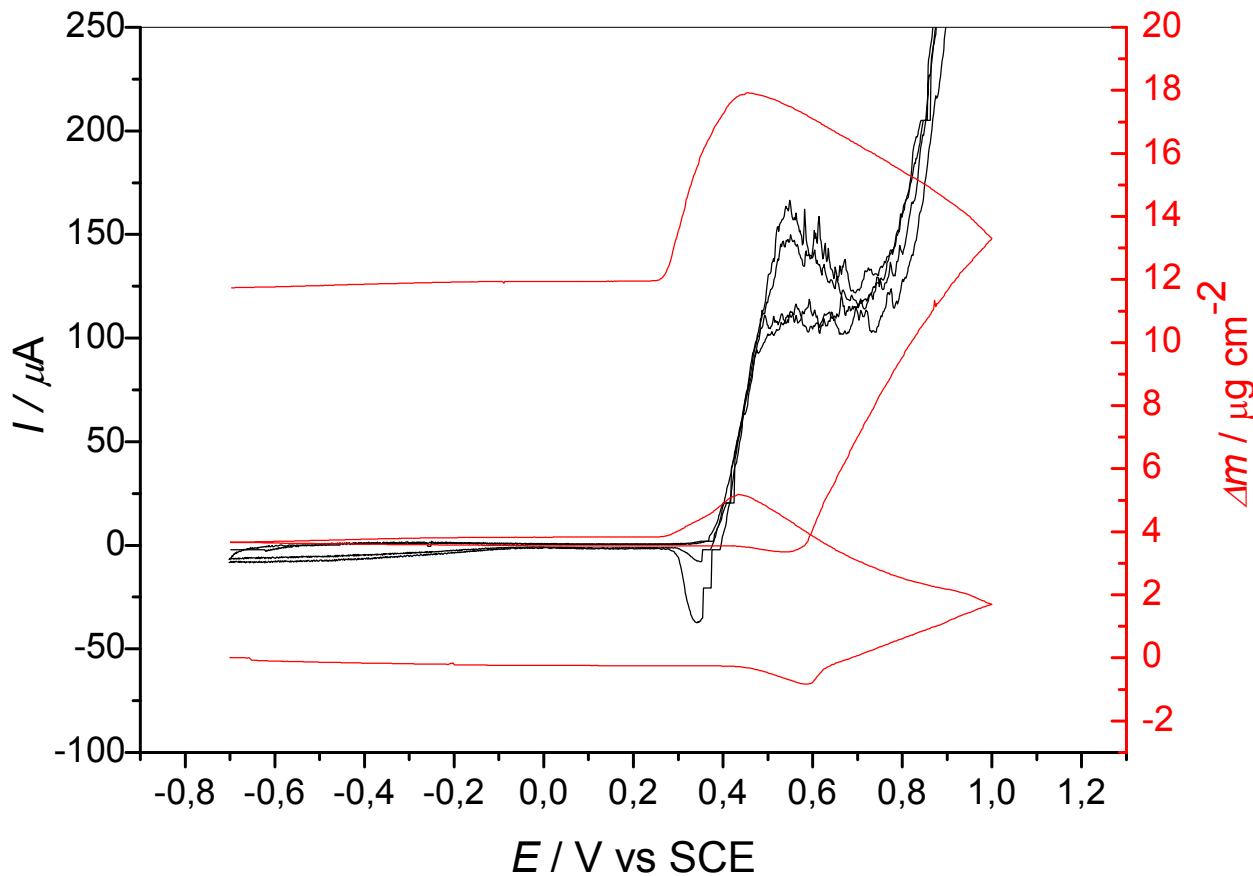
Deszorpció kinetikája

$$\frac{d\Gamma}{dt} k_a c \Gamma_{\max} - (k_a c + k_d) \Gamma = -\text{Konstans} \cdot e^{-(k_a c + k_d)t}$$

$$\Gamma_{\text{adsz}} = \frac{k_a c \Gamma_{\max}}{k_a c + k_d} \cdot (1 - e^{-(k_a c + k_d)t}) \quad \Gamma_{\text{desz}} = \frac{k_a c \Gamma_{\max} + e^{-(k_a c + k_d)t} \cdot k_d \Gamma_{\max}}{k_a c + k_d} \quad \frac{k_a c}{k_a c + k_d} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \theta$$

Klorid adszorpció mérése: elektrokémia és tömegváltozás

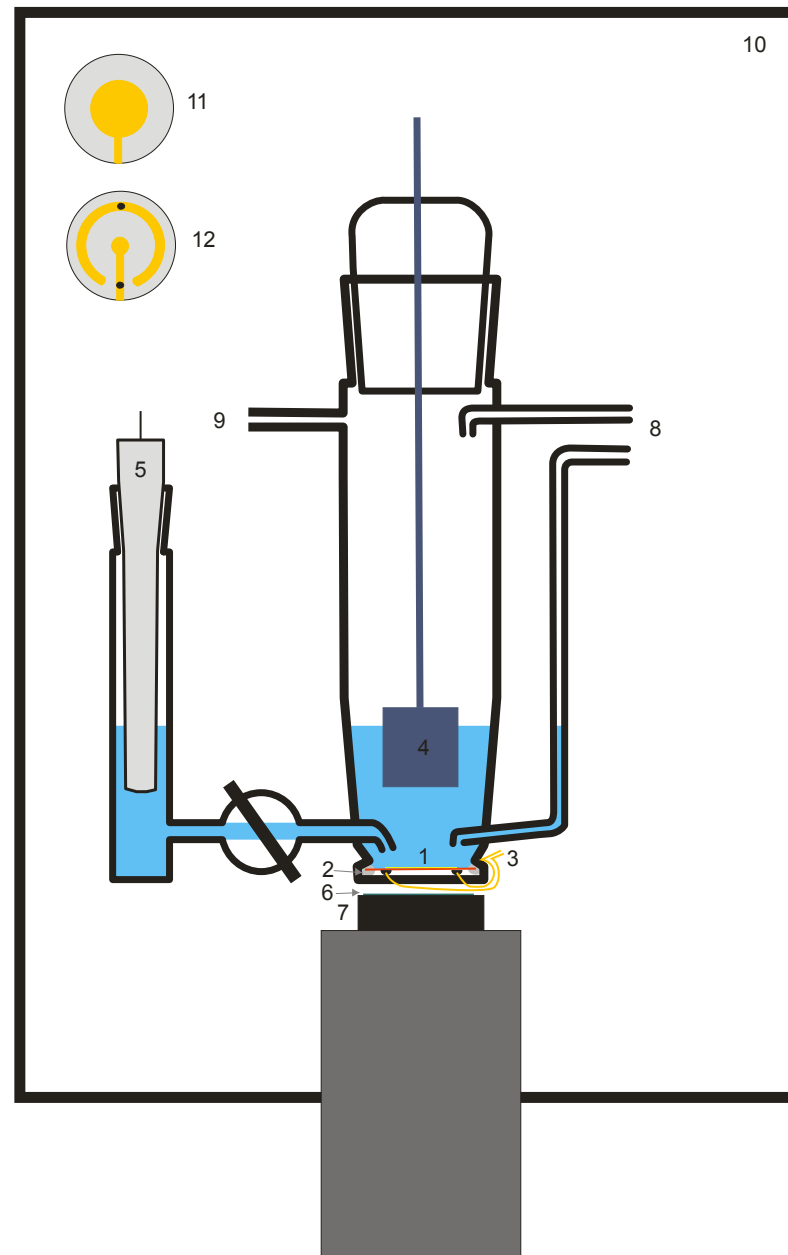
Országos Atomenergia Hivatal



Sebesség: 1mV/s
 C_{Cl^-} : 35mmol/dm³

Hogyan bonyolítható tovább a rendszer

1. rezgő kvarclap arany réteggel
2. rugalmas ragasztás
3. 0,05 mm átmérőjű arany vezetékek
4. platina lemez ellenelektrod
5. telített kalomel referenciaelektrod
6. **plasztik szcintillátor**
7. **fotoelektron sokszorozó**
8. gázbevezetések
9. gázkivezetés
10. fényszigetelt Faraday-kalitka
11. kvarclap felső oldala (munkaelektrod)
12. kvarclap alsó oldala (rezgőkör hozzávezetései)



Mérhető izotópok

Országos Atomenergia Hivatal

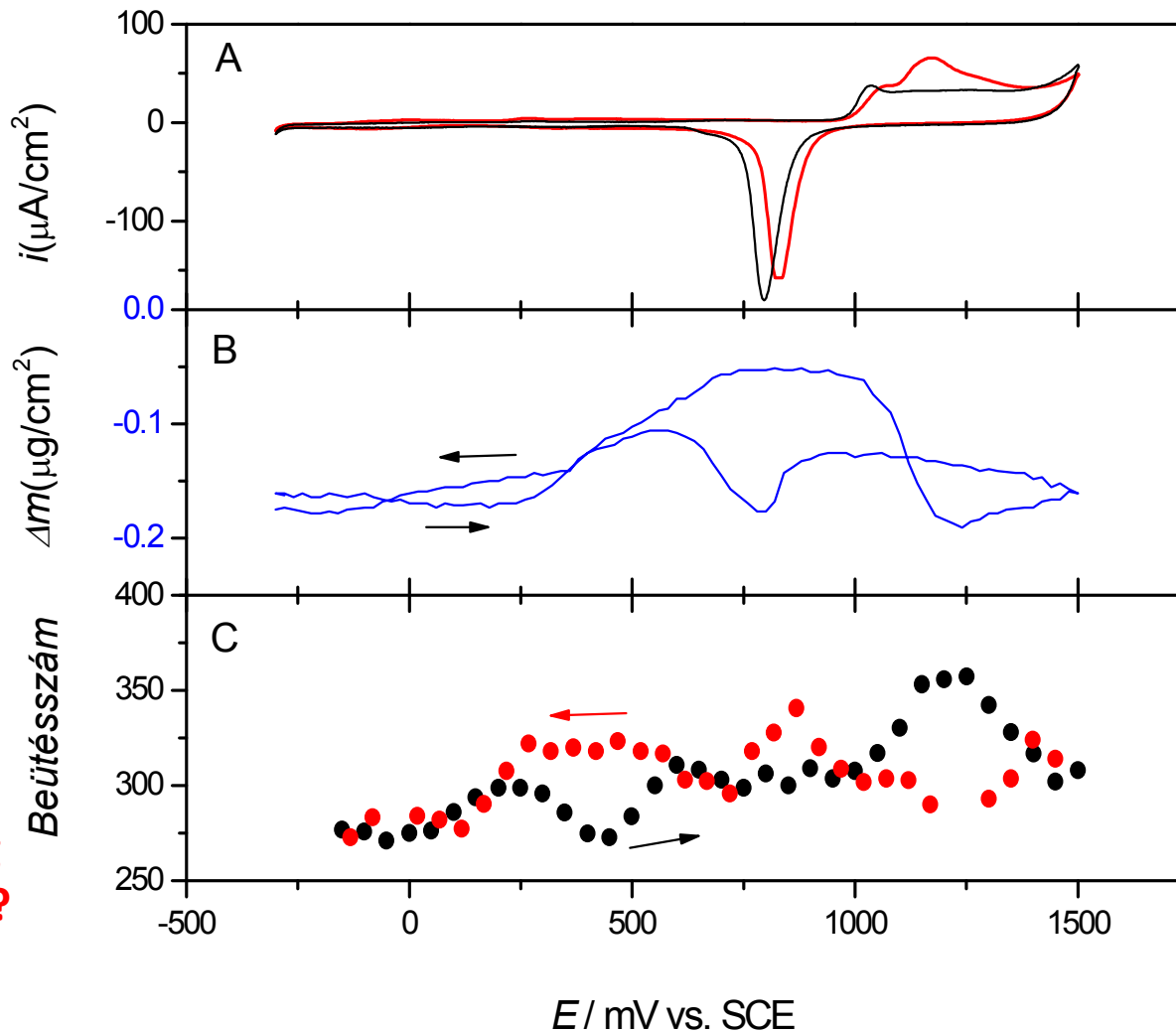
Nuklid	$T_{1/2}$	$E_{\beta, max}$ [MeV]	Tömegabszorpciós együttható μ , [cm ² g ⁻¹]	Felezési rétegvastagság $d_{1/2}$, [g cm ⁻²]	I/I_0 , [%]
¹⁴ C*	5730 év	0,155 (β-100%)	261	0,0025	< 0,0001
³² P	14,3 nap	1,718(β-100%)	10,8	0,064	48,5
³⁵ S	87,4 nap	0,167 (β- 100%)	243	0,0028	< 0,0001
³⁶ Cl	3,1 · 10 ⁵ év	0,714 (β-98,3%)	34,4	0,020	9,88
⁴⁵ Ca	165 nap	0,254 (β- 100%)	128	0,0051	< 0,0001
⁹⁰ Sr	28 év	0,54 (β- 100%)	49,9	0,0139	3,52
⁹⁰ Y	64,2 óra	2,25 (β- 100%)	7,5	0,093	60,6
²⁰⁴ Tl	3,8 év	0,765 (β-98%)	31,4	0,022	12,2

0,5 MeV-nél kisebb energiájú sugárzás gyakorlatilag teljesen elnyelődik a kvarcon

Jól mérhető: ³⁶Cl, a ³²P, ⁹⁰Y, a ²⁰⁴Tl és a ⁹⁰Sr

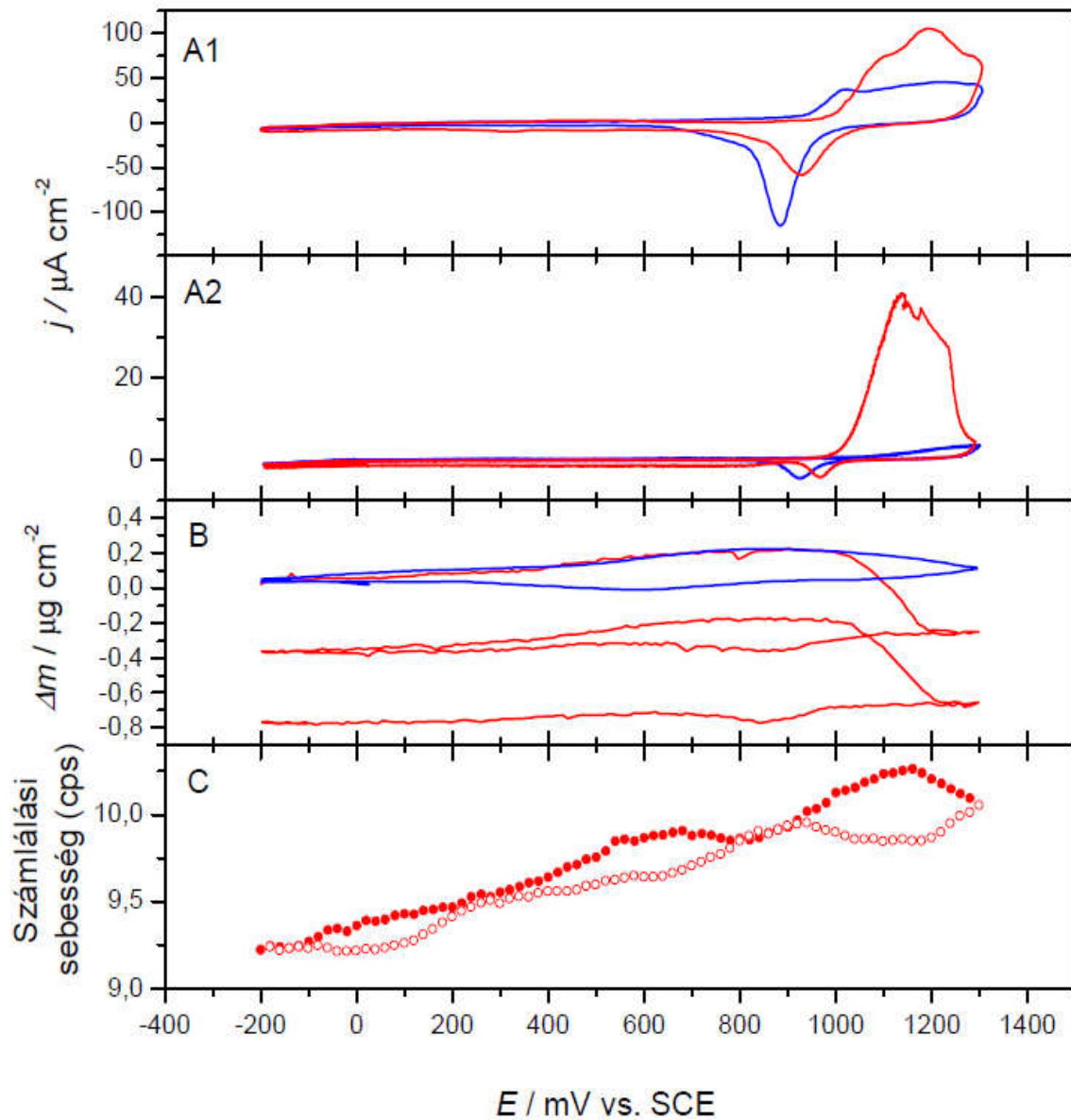
Klorid adszorpció mérése

- 0,1 mmol/dm³ HClO₄
- 0,1 mmol/dm³ Na³⁶Cl
- 1 mV/s potenciálváltozás



Hogyan finomítható még tovább a mérőrendszer??

- 0,1 mmol/dm³ HClO₄
- 0,1 mmol/dm³ Na³⁶Cl
- 1 mV/s potenciálváltozás (A1)
- 25 mV/s potenciálváltozás (A2)





A rendszer hibája, avagy hogyan tovább...

Országos Atomenergia Hivatal

Hibák:

- Földhurok
- Kevés izotóp mérhető
- Pt huzal / vezeték (kapacitív csatolás!!!)
- Mintacsere + hulladékgyártás

Hogyan tovább:

- Föld-független potenciosztát
- 10MHz AT kvarclapka **0,008cm vastag!!!!**
- Egyéb felületek; SS és Zr
- Impedancia mérés
- Együttes adszorpció (összes korr. termék iont tartalmazó keverékkel)



Országos Atomenergia Hivatal

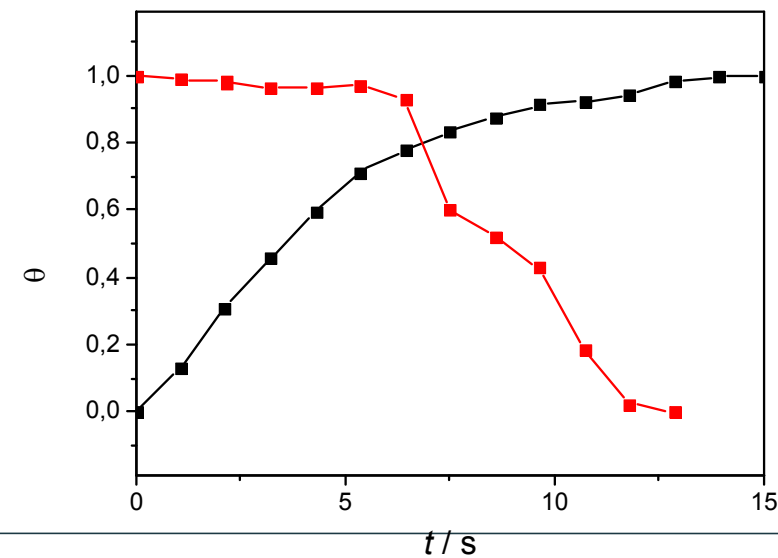
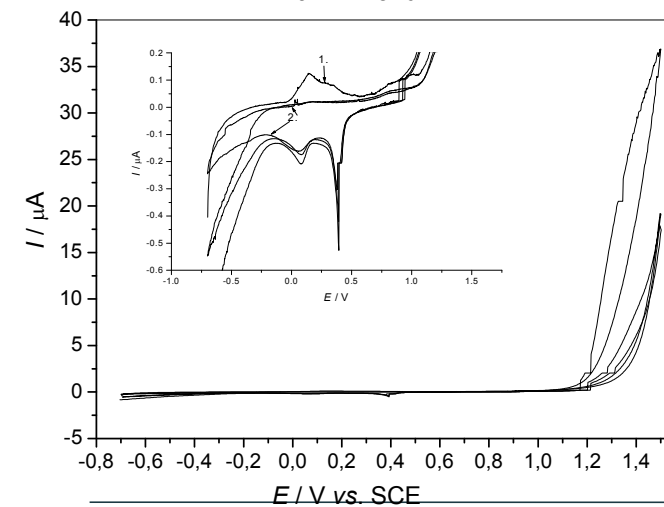
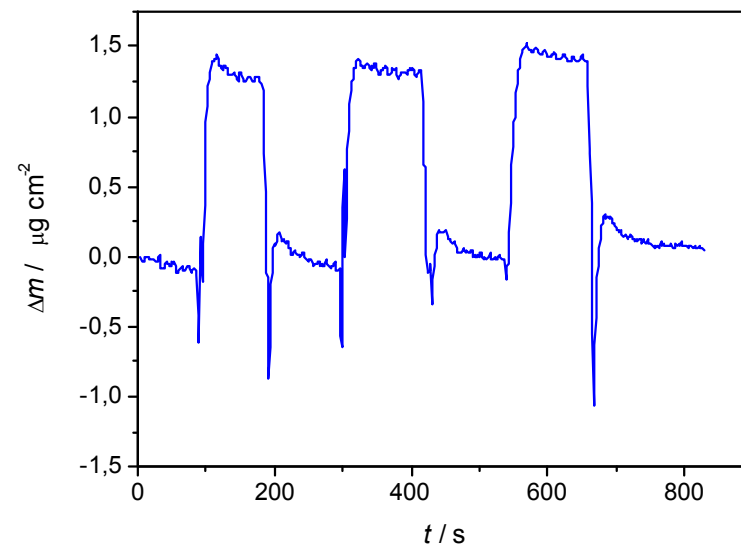
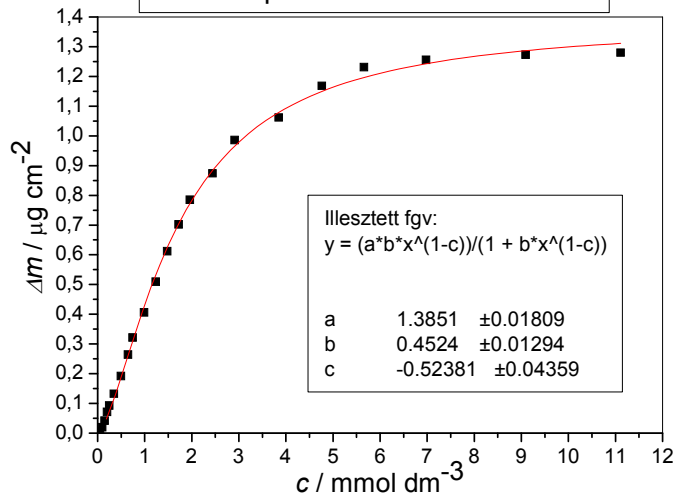
Köszönöm a figyelmet

és a SOMOS Alapítványnak a lehetőséget

Adszorpciós mérések I⁻ / SS

Országos Atomenergia Hivatal

I⁻ adszorpció rozsdamentes acélon





Országos Atomenergia Hivatal

Tanulság

Hogyan kombináljunk mérés technikákat....

- Fontos a tervezés:

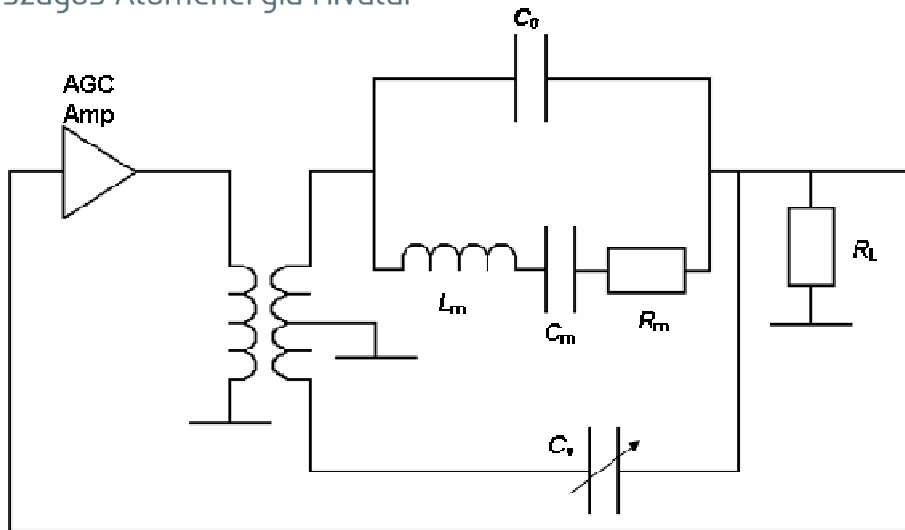


tudni kell mit mivel lehet összeépíteni és hogyan



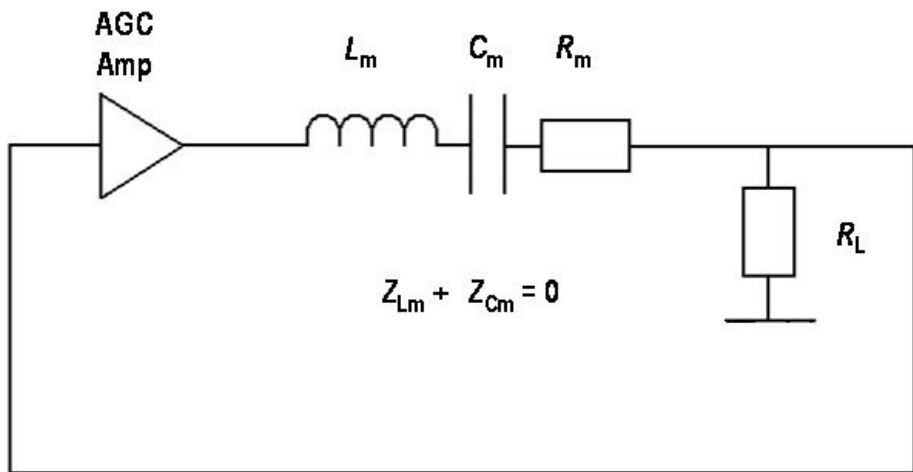
vagy egyszerűen bolti modulokkal megoldható méréseket kell tervezni

- Mérőrendszer stabilitása, mit mivel kompenzálhatunk
- Takarítás, mosogatás, hulladékok
- Megéri-e a sok veszélyt



$$\Delta R_m = \left(\frac{n\omega_S L_U}{\pi} \right) \cdot \left(\frac{2\omega_S \rho_L \eta_L}{\rho_q \mu_q} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \Delta f_\eta = -f_U^{3/2} \left(\frac{\rho_L \eta_L}{\pi \rho_q \mu_q} \right)^{1/2}$$

Helyettesítő körök szórt kapacitások



- a soros rezgésben R_m és R_L vesz részt, mint csillapító tagok
- az erősítés $A_V = (R_m + R_L)/R_L$
- a soros rezgés $f_{SR} = 1/[2\pi(C_m L_m)^{1/2}]$
- Barkhausen kritérium szerint egy áramkör akkor fog stacionáriusan oszcillálni, ha a fázis változása az áramkörben 360° egész számú többszöröse, és a hurok erősítés 1



AGC Amp erősítő tartja állandó értéken

