

大气氚化水被动采样技术研究进展

冯缤, 陈波, 卓维海

复旦大学放射医学研究所, 上海 200032

中图分类号: R144 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2017)01-0123-03

氚(^3H , Tritium)是一种放射性核素,半衰期为 12.33 a,衰变发射的 β 粒子最大能量为 18.6 keV,在水或人体组织中的最大射程约为 5 μm ,射程较短,对人体造成的外照射危害可以忽略,因此国际辐射防护委员会(ICRP)把氚归类为低毒组放射性核素^[1]。作为氢(^1H)唯一的放射性同位素,氚的理化性质与氢相似,可直接参与生物体的代谢过程,一旦通过吸入、皮肤渗入或食入等方式被摄入体内,会对人体的组织器官造成内照射危害^[2]。

环境中氚主要居留的形态有三种:①HTO(氚化水);②HT(气态氚);③ CH_3T (氚化甲烷);其中 HTO 是环境氚的主要存在形态,占有极高的比例(约为 99%),易与水或一切生物机体中的氢发生同位素交换,转移到其他环境介质中,参与氚在环境中的迁移转化过程^[3-5]。研究表明^[1],HTO 的剂量转换系数远高于 HT 与 CH_3T ,因此人们更关注 HTO 对机体的辐射危害。

目前环境氚主要来自天然产生、大气核试验产生和核能利用产生三个部分^[6-7]。其中天然氚的产量相对固定,构成了相对“稳定”的环境氚本底,大气核试验所产生的氚在《部分禁止核试验条约》的签订后,由于氚的衰变,大陆径流,海水稀释等作用,影响正在逐年减弱。近年来随着全球核电事业的发展,核能利用所产生的氚正逐渐成为环境中氚的主要来源,这将对公众与从业人员造成潜在的辐射危害^[7]。大气作为 HTO 的重要储存介质和传输通道,大气中的 HTO 浓度对反映地区氚浓度水平分布情况与评价氚所致公众辐射危害具有重要的参考意义。因此,对环境中(尤其是对核电站周边)的 HTO 浓度监测正日益受到重视。

被动式采样器由于结构简单、成本低廉、布设方便、无需外界动力、适用于长周期取样测量等优良特

性^[8]近年来被广泛应用于核设施工作场所和环境空气中 HTO 的监测。本文通过对国内外文献的调研,概述了大气氚化水被动采样技术的基本原理与现有采样器类型,分析了影响采样流量的相关因素,并展望了被动式氚采样技术的应用前景。

1 大气氚化水被动采样技术的基本原理

基于大气扩散原理,在采样器内设置对环境水蒸气有较好富集效果的吸附材料,促使采样器内外的水蒸气存在浓度差。根据菲克第一扩散定律,环境中浓度较高的水蒸气分子将沿浓度梯度向采样器内的吸附材料表面扩散,在外界空气与材料表面形成一个空气流动相对稳定、仅发生分子扩散的区域,确保了通过采样孔的水蒸气分子以扩散的方式通过稳定区域,在富集表面被吸附。

此过程中的扩散通量与物质的浓度梯度、分子扩散系数成正比,与扩散层的长度成反比,可描述为^[9]:

$$J = -D \times \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

式中: J 为扩散通量, $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$; D 为扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; dC/dx , $\text{g} \cdot \text{m}^{-4}$ 为浓度梯度;负号表示扩散方向为逆浓度梯度方向,即扩散物质由高浓度区向低浓度去扩散。

经一段时间的被动采集,采样器内收集得到的水蒸气质量为:

$$\Delta W = J \times S \times T \times 86400 \quad (2)$$

式中: ΔW 为被吸附剂所采集到的水蒸气质量, g ; S 为采集表面积, m^2 ; T 为采样天数, d ; 86400 为时间量纲转换系数。

假设采样器内的吸附材料为理想吸收体,即进入采样器内的水蒸气均被完全吸收,且采样器的有效扩散长度不会随吸附材料的膨胀而变化,即式(2)可变化为:

$$\Delta W = \frac{D \times H_{\text{air}} \times S \times T}{\delta} \quad (3)$$

基金项目:国家自然科学基金 11375048

作者简介:冯缤(1993-),男,湖南衡阳人,在读硕士研究生,主要从事辐射防护研究。

通讯作者:卓维海, E-mail: whzhuo@fudan.edu.cn

式中: H_{air} 为采样器周围空气的水蒸气浓度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); δ 为有效扩散长度 (m)。

令 $\eta = D * S / \delta$, 通过量纲分析可知 η 是一个与采样效率单位相同的参数, 对于一个特定的采样器, 其形状 S / δ 为定值, 因此理论上采样速率只是一个与 HTO 扩散系数 D 相关的数值。

由于环境中的 HTO 与水蒸气混合存在, 因此通过测量采集得到的水蒸气中氚的浓度便可得到空气中氚的平均浓度水平:

$$C_a = \frac{A}{\eta \times T} \quad (4)$$

式中: C_a 为空气中氚的平均浓度水平, $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$; A 为收集样品的放射性活度, Bq ; η 为等效采样效率, $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 。

2 大气氟化水被动采样器的类型及其应用

2.1 计数瓶采样器 Stephenson 于 1984 年设计的计数瓶采样器为第一款大气 HTO 被动采样器^[10]。该采样器由一个 20ml 的液闪计数瓶体与孔板瓶盖组成, 内置无氟水作吸附材料, 通过无氟水与环境 HTO 的同位素交换, 完成对环境 HTO 的富集。由于此款采样效率较低 (约 5L/d, 又被称为“5L 采样器”), 且易受环境水蒸气浓度的影响, 当环境中的绝对湿度低于采样器内的绝对湿度时, 无氟水可能会蒸发, 这将影响采样流量与可容纳的采样体积, 造成采样不均^[11]。因此 5L 采样器更适用于短期的高浓度 HTO 监测。

为改善吸附材料易挥发的情况, M. J. Wood 等人^[12]在 5L 采样器的结构基础上使用体积比为 1:1 的无氟水-乙二醇溶液作为吸附材料, 考虑到乙二醇的蒸汽压较低, 可有效减少无氟水的蒸发, 提高了被动式氚采样器的适用范围。现场实验结果表明^[13], 使用 5L 采样器收集的环境 HTO 经测量与主动法分析的结果相比较, 误差范围在 $\pm 50\%$ 内, 使用 Wallac 1220 Quantulus 液闪谱仪测定的方法探测下限为 0.2 Bq/m^3 。

为提高计数瓶采样器的应用范围, 杨海兰等人又对计数瓶采样器的几何结构进行了改进。考虑到环境中的气溶胶可能会对采样造成干扰, 研究者在采样开孔处附上一层滤膜并使用吸附能力更强的硅胶作吸附材料, 以稳定采样器的采集效率。研究结果表明^[14], 随着采样孔径的增大, HTO 可透过的孔径面积也随之增大, 但 HTO 透过滤膜的扩散速率与开孔面积存在负相关关系, 两种影响因素通常同时存在, 呈现竞争关系。当取样器孔径介于 2 ~ 10 mm 范围的范围内时,

等效采样速率 η 的取值与孔径的大小呈正相关, 即取开孔孔径越大, 取样流量越高。四孔 $\Phi 2 \text{ mm}$ 采样器与单孔 $\Phi 4 \text{ mm}$ 采样器尽管开孔面积相同, 但单孔采样器的采样效率要更高, 分析原因为四孔采样器的开孔相对密集, 各扩散孔对 HTO 的采样存在相互干扰, 因此四孔采样器的实际采样流量受到制约。在核电站周边布点的实验结果表明^[15], 通过被动式采样器采集的 HTO 经测量与常规方法测定的结果相比偏差小于 20%, 同一采样地点的不同采样器所测量的结果误差小于 10%。使用 Tri-carb 2250CA 液闪计数器测定的方法探测下限为 5.2 Bq/m^3 。

2.2 盒型采样器 考虑到单个计数瓶采样器的采样量无法满足环境级低水平 HTO 的测量要求^[16], Iida 等人^[17]于 1995 年设计了盒型采样器。该采样器采用聚乙烯方盒 ($260 \text{ mm} \times 190 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$) 作为外部材料, 并使用 4A 型分子筛作富集材料。4A 分子筛是一种碱金属硅铝酸盐, 其晶体内部遍布有效孔径为 4 \AA 的孔穴, 可对不同物质的分子选择性吸附^[18]。4A 分子筛的表面积大, 吸水能力极强, 能在一段采样时间内保持较好的线性吸附特性, 满足被动式氚采样器吸附材料的基本要求^[19]。现场布点实验表明^[17], 收集的环境 HTO 经测量与主动法分析的结果基本吻合。装有 350 g 吸附材料的盒型采样器 (顶端开有数个 $\Phi 20 \text{ mm}$ 的圆孔) 在一个月对环境水蒸气的收集量超过 60 g, 可满足样品的后处理分析量要求 (40 ml 对于 100 ml 计数瓶, 8 ml 对于 20 ml 计数瓶)。鉴于盒型采样器的吸附性能良好, 我国研究人员使用此款采样器在 90 年代初完成了对国内多座城市的大气水蒸气采样和大气环境氚水平的调查^[20]。

2.3 柱型采样器 为降低分子筛对空气中杂质气体 (如 $^{14}\text{CO}_2$) 的吸收, Akata 等人^[21]设计的柱型采样器使用有效孔径较 4A 分子筛更小的 3A 分子筛 (仅 3 \AA) 作吸附材料。该采样器的外部材料为塑料筒 ($\Phi 110$, 长 130 mm), 筒顶开孔 (单孔, $\Phi 70 \text{ mm}$) 处附上多孔聚乙烯滤膜以减少沉降物的影响。现场实验表明, 装有 300 g 吸附剂的柱型采样器可在 15 d 左右达到样品分析量的收集需求, 收集的环境 HTO 经测量与主动法分析的结果基本吻合。

3 影响大气氟化水被动采样器性能的相关因素

3.1 风向与风速 风速是影响被动式采样器采集效率的最重要因素^[22], 大量研究表明^[4, 23], 采样环境风速较大时 (大于 3 m/s), 采样器开孔处会产生涡旋, 造

成采样器内部出现湍流区,缩短了采样器的有效扩散长度,由式(3)可知,采样效率也因此有所提高。但风速随时间空间变化差异显著,吸附材料表面的湍流水平呈现明显的不均匀性,因此会在 HTO 浓度评价时产生不确定性。为降低风速对采样效率的影响,研究者在采样孔上方设置适当高度的挡风层^[24],增加了扩散区的长度,以降低吸附材料表面的空气湍流。

3.2 温度 根据分子扩散理论的描述,分子扩散速率随温度的升高而增加。采样期间环境昼夜温差明显,不同时段扩散系数各不相同,且温度变化还会影响到吸附材料的性能,因此在实际操作中需考虑环境温度的变化对采样速率的影响^[25]。

3.3 相对湿度 相对湿度对采样速率的影响应从两个方面考虑^[26]。其一,相对湿度对有效吸附容积存在影响。通常分子筛、硅胶、无水硫酸钙、活性氧化铝等强吸水材料优先吸附环境中的水蒸气分子,但当相对湿度较低时,其他杂质气体分子(如¹⁴CO₂)也可能被吸附剂所吸附,导致采样效果降低。其二,环境中存在的某些亲水分子(如 SO₂、NH₃)易与水分子相互作用产生结合物,水分子被固定,由此导致采集效率的降低。

3.4 滤膜 对于不同种类的滤膜,其过滤效率、表面收集效率、滤膜厚度、滤膜孔径大小等性能参数存在差异,故会对采样流量造成了不同程度的影响。马晓等人^[27]的实验研究表明,滤膜阻力与取样流量呈现正相关性,取样流量越大,滤膜阻力越大。在流量相同的情况下,滤膜阻力与滤膜孔径大小及孔隙率相关,滤膜孔径越小,孔隙率越低,滤膜阻力越大。

4 大气氟化水被动采样技术的前景展望

被动式氟采样技术自建立至今已超过 30 年,因其结构简单、成本低廉、布置方便、无需外界动力、适用于长周期取样测量等优点,近年来被广泛应用于核设施工作场所和环境空气中 HTO 的监测。但利用被动式氟采样器在对环境中的 HTO 进行采集时也受到很多因素的制约,如采样器几何结构、开孔孔径、滤膜种类、吸附剂种类的选择;环境温度、相对湿度、空气流场的干扰等,影响着测量结果的准确度与应用范围,目前仍存在着在一些需改进的地方。随着全球核电事业的发展,对环境氟的监测将越来越受到人们关注,被动式氟采样技术作为其中重要的组成部分,将在未来发挥更为重要的作用,有必要进一步加以方法研究。

参考文献

- [1] Boyer C, Vichot L, Fromm M, et al. Tritium in plants: A review of current knowledge[J]. Environmental and Experimental Botany, 2009, 67(1):34-51.
- [2] Herranz M, Alegria N, Idoeta R, et al. Sampling tritiated water vapor from the atmosphere by an active system using silica gel[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2011, 80(11):1172-1177.
- [3] Little M. P, Lambert B E. Systematic review of experimental studies on the relative biological effectiveness of tritium[J]. Radiation and Environmental Biophysics, 2008, 47(1):71-93.
- [4] Marang L, Siclet F, Luck M, et al. Modelling tritium flux from water to atmosphere: application to the Loire River[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2011, 102(3):244-251.
- [5] Noguchi H, Fukutani S, Yokoyama S, et al. Deposition of tritiated water vapour to water surface in an outdoor field[J]. Radiation Protection Dosimetry, 2001, 93(2):167-172.
- [6] Belot Y. Tritium in plants - A review[J]. Radiation Protection Dosimetry, 1986, 16(1-2):101-105.
- [7] Rosanvallon S, Torcy D, Chon J K, et al. Waste management plans for ITER[J]. Fusion Engineering and Design, 2016, 109(B):1442-1446.
- [8] Seethapathy S, Górecki T, Li X. Passive sampling in environmental analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1184(1-2):234-253.
- [9] Gorecki T, Namiesnik J. Passive sampling [J]. Trac - Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(4):276-291.
- [10] Stephenson J. A diffusion sampler for tritiated - water vapor[C]. Health Physics, 1984, 46(3):718-718.
- [11] Stephenson J. Re - evaluation of the diffusion sampler for tritiated water vapour[R]. Ontario Hydro Report HSD - SD - 90 - 20, 1990.
- [12] Wood M. J, Mcelroy R, Surette R. A, et al. Tritium sampling and measurement[J]. Health Physics, 1993, 65(6):610-627.
- [13] Wood M J. Outdoor field evaluation of passive tritiated water vapor samplers at Canadian power reactor sites [J]. Health Physics, 1996, 70(2):258-267.
- [14] 杨海兰,温雪莲,吴斌. 被动式氟取样器性能的实验研究[J]. 辐射防护通讯, 2001, 21(02):18-23.
- [15] 杨海兰,温雪莲,吴斌,等. 被动式氟取样器性能的实验研究[J]. 核电子学与探测技术, 2002, 22(06):545-548.
- [16] 杨怀元. 低水平氟测量进展概况[J]. 辐射防护通讯, 1983, 03:12-18.
- [17] Iida T, Yokoyama S, Fukuda H, et al. A sample passive method of collecting water - vapor for environmental tritium monitoring [J]. Radiation Protection Dosimetry, 1995, 58(1):23-27.
- [18] 胡宏杰,赵恒勤,王立卓,等. 沸石分子筛的制备及应用[J]. 矿产保护与利用, 1998, 05:12-15.
- [19] 段林海. 沸石分子筛的吸附扩散及应用[D]. 兰州:兰州大学化学化工学院, 2006.
- [20] 任天山,赵秋芬,陈炳如,等. 中国环境水氟浓度及其变化[J]. 中华放射医学与防护杂志, 2001, 21(05):68-74.

空气中氚的测量方法探讨

程丰民, 夏冰, 丁洪深, 罗磊, 吕蕴海

山东省核与辐射安全监测中心, 山东 济南 250117

中图分类号: R144 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2017)01-0126-02

氚是重要的天然和人工放射性核素, 其最大能量 18.6 keV, 平均能量 5.7 keV, 半衰期为 12.45 年。作为一种低能 β 放射性核素, 氚不易对人体产生外照射危害, 但由于其较长的半衰期及较高的同位素交换率和氧化率, 会对人体组织和器官造成内照射危害, 因此有必要对其在环境中的释放进行管理和控制^[1]。

空气中的氚, 以氚化水为主要存在形态, 而以 T_2 , HT, 或 CH_3T 等形态存在的氚极少, 但不论是以何种形态排放, 最终, 大部分氚将会形成氚化水。同时, 氚化水对人体可能造成的危害较 T_2 , HT 等含氚气体对人体造成的危害要大得多^[2]。因此在辐射环境监测中, 空气中氚化水浓度的测量是重要的监测项目之一。

1 空气中氚的测量方法

空气中氚的测量方法大致分为两类^[3]: 一类是直接法, 一类是间接法。

1.1 直接法—电离室测量法 直接法即电离室测量法。电离室测量法, 是利用探测器通过电离辐射的电离效应测量离子浓度的方法。电离室由处于不同电位的电极和其间的介质组成, 电离辐射在介质中产生电离离子对, 在电场的作用下, 正负离子分别向负极和正极漂移, 形成电离电流。由于电离电流与辐射的强度成正比, 测量该电流即可得到电离辐射的强度,

进而得到离子浓度。我国最早在现场投入使用的是 60 年代由中国原子能院研制的 5 L 半圆柱形流气式差分电离室。用电离室测量的一个重要问题是要消除外界 γ 辐射所产生的本底干扰。为减少这一干扰, 通常可采用 2 个紧挨在一起的电离室进行差分补偿测量, 但当外 γ 场具有方向性, 两个相邻的电离室就不能获得相同的 γ 射线通量, 差分补偿就会产生误差。现在, 国内外专家通过研究, 用同轴补偿电离室的方法解决了这一问题^[4]。

测氚电离室结构简单、线性宽, 可连续直接测量。但电离室测量灵敏度低, 一般在 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ Ci/L 之间。而环境大气中的氚浓度在几至 100 mBq/m³^[5], 由于灵敏度远远不能满足环境空气中氚的监测要求, 因此此法只能用于放射性工作场所中氚的测量, 对于大气环境中的氚, 电离室测量便不能奏效。

1.2 间接法 间接法, 即将空气中的氚分离出来, 然后制样、测量。国内外一般采用累积取样仪器或装置与液闪谱仪相结合的方式, 间接完成空气中氚浓度的分析^[6]。相对于液闪谱仪, 气相色谱法分析空气中氚的研究也有相关报道, 但由于气相色谱分析需要超低温的分离环境和专门的分析设备, 检测限较高, 限制了其在空气中氚的测量应用^[7-8]。总体而言, 间接法具有灵敏度高, 设备简单、可处理大量样品的优点。根据环境监测浓度低, 布点多并且分散的特点, 间接法在普通大气环境监测中更具优势。

作者简介: 程丰民(1962-), 男, 高级工程师, 从事辐射环境管理工作。

- [21] Akata N, Kakiuchi H, Kanno K, et al. Determination of the atmospheric HTO concentration around the nuclear fuel reprocessing plant in Rokkasho by using a passive type sampler [J]. Fusion Science and Technology, 2011, 60(4): 1292-1295.
- [22] Tuduri L, Harner T, Hung H. Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates [J]. Environmental pollution, 2006, 144(2): 377-383.
- [23] Guo H L, Lin H M, Zhang W, et al. Influence of meteorological factors on the atmospheric mercury measurement by a novel passive sampler [J]. Atmospheric environment, 2014, 97 (SI): 310-315.

- [24] Plaisance H, Plechoccki - Minguy A, Garcia - Fouque S, et al. Influence of meteorological factors on the NO₂ measurements by passive diffusion tube [J]. Atmospheric environment, 2004, 38 (4): 573-580.
- [25] 尹洪银, 邵华, 高希宝. 气体被动式采样器的研究进展 [J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(3): 569-571.
- [26] 崔九思. 扩散法被动式个体采样器的设计原理、试验装置和性能评价方法 [J]. 卫生研究, 1994, 23(S1): 1-12.
- [27] 马晓, 唐泉, 刘永辉, 等. 滤膜对 α -放射性气溶胶取样性能研究 [J]. 核电子学与探测技术, 2012, 23(01): 116-119.

收稿日期: 2016-10-11 修回日期: 2017-01-05