

空气冷凝法对氚化水采集与测量的实验研究

丁洪深, 赵新景, 刘晓林

山东省核与辐射安全监测中心, 山东 济南 250117

摘要: **目的** 测试空气冷凝法对氚化水蒸气的采集与测量性能, 为更好开展核电厂外围环境空气中氚化水蒸气的监督性监测提供技术支持。 **方法** 将环境空气中的水蒸气冷凝为液态水, 然后蒸馏纯化液态水样品, 再用液体闪烁计数器测试水中氚的活度浓度, 并对方法的精密度、准确度、探测下限等进行测试, 验证方法的适用性。 **结果** 该方法实验室内多组样品测试结果相对标准偏差平均值为 14.2%, 相对误差范围为 -9.8% ~ 5.2%, 探测下限可达 13.7 mBq/m³, 适用于湿润环境条件下空气中氚化水蒸气样品的采集与测量。 **结论** 该方法可用于在湿润季节时核电厂周边空气中氚化水蒸气样品的采集与测量。

关键词: 氚化水蒸气; 冷凝; 测量方法

中图分类号: TL812⁺.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2018)02-0142-03

An experimental study on collection and measurement of tritiated water vapor by air condensation method

DING Hongshen, ZHAO Xinjing, LIU Xiaolin

Shandong Nuclear and Radiation Safety Monitoring Center, Jinan 250117 China

Abstract: **Objective** To test the performance of air condensation method for collection and measurement of tritiated water vapor in air, to provide technical support for monitoring of tritiated water vapor in the surrounding environment of nuclear power plants. **Methods** The water vapor in air was condensed to liquid water, and the liquid water sample was distilled and purified, and the activity concentration of tritium in water was measured with a low background of liquid scintillation counter. The precision, accuracy and detection limit of the method are tested, and the applicability of the method were verified. **Results** The test results of several groups of samples in the laboratory show that, the average relative standard deviation was 14.2%, the relative error ranged from -9.8% to 5.2%, and the lower detection limit was 13.7 mBq/m³, which was suitable for the collection and measurement of tritiated water vapor samples in air under humid environment. **Conclusion** This method can be used to collect and measure the samples of tritiated water vapor in the air around nuclear power plants in wet seasons.

Key words: Tritiated Water Vapor; Condensation; Measurement Method

氚(³H 或 T, 又称超重氢)是氢的放射性同位素, 是一种低能纯 β 放射性核素, 其射线的最大能量 18.6 keV, 平均能量 5.7 keV, 半衰期为 12.33a^[1]。空气中的氚主要以氚化水(HTO)的形态存在^[2], 可以通过呼吸等方式进入人体, 对人体组织器官产生内照射, 造成放射性危害。因此, 开展环境空气中氚化水蒸气的采集和测量方法的研究, 准确测试环境空气中氚化水非常必要。本研究选用低本底液体闪烁计数器测量氚化水的放射性, 是现今测量 β 射线最为准确的方法之一^[3]。

1 方法

1.1 原理 冷凝空气中的水蒸气为液态水样品, 经蒸

馏得到的馏出液用低本底液体闪烁计数器测量氚的活度浓度, 再换算为空气中氚化水蒸气的活度浓度。

1.2 仪器与材料 低本底液体闪烁计数器: PerkinElmer Quantulus 1220 超低本底液体闪烁能谱仪, 本底 ≤ 1.0 cpm, 探测效率 ≥ 20%; 冷凝装置(除湿机): 川井 DH-504B 除湿机, 除湿量 50 L/d(温度 30℃, 相对湿度 80%); 蒸馏装置: 500 ml 圆底烧瓶、蛇形冷凝管和导管等组成; 温湿度计: 温度精度 0.1℃; 相对湿度精度 0.1%; 聚乙烯计数瓶: 20 ml; 高锰酸钾(KMnO₄), 分析纯; 无水碳酸钠(Na₂CO₃), 分析纯; 闪烁液: OPTIPHASE 'HISAFE' 3; 本底水: 氚计数率尽量低的深井水或者冰川水; 氚标准溶液: (11.43 ± 0.39) Bq/g, 国防科技工业电离辐射一级计量站。

1.3 方法步骤 将冷凝装置(除湿机)置于距地面高

作者简介: 丁洪深(1985-), 男, 山东寿光人, 硕士, 工程师, 主要从事核与辐射环境监测工作。E-mail: fushengzuo@126.com

1.5 m 的位置采样。采样过程中每隔 10 min 记录一次环境温度和相对湿度,当采集液态水量大于 0.5 L 后,停止采样。收集液态水样于磨口玻璃瓶中,密封并尽快分析。

取 250 ml 液态水样品置于圆底烧瓶,加入 0.25 g 高锰酸钾、0.5 g 无水碳酸钠,并加入少量沸石,蒸馏并收集中段且电导率 $\leq 5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的馏出液。

准确称取 8.00 g 馏出液于聚乙烯计数瓶中,加入 12.0 ml 闪烁液;将聚乙烯计数瓶密封后震荡使馏出液样品和闪烁液充分混匀。计数瓶外壁用酒精棉球擦拭清洁,放入液体闪烁计数器的样品室中,避光 12 h 后测量 1000 min。用本底水和氚标准溶液制备本底试样和标准试样,按上步骤测量 1000 min。

1.4 结果计算 空气中氚化水蒸气活度浓度计算见公式 1)。

$$A = \frac{(N_1 - N_0) \times \rho_{\text{饱和}} \times RH}{60 \times E \times 8.00} \quad 1)$$

式中: A —空气中氚化水蒸气活度浓度, Bq/m^3 ; N_1 —试样计数率, min^{-1} ; N_0 —本底试样计数率, min^{-1} ; $\rho_{\text{饱和}}$ —采样期间气温平均值的空气水蒸气饱和密度, g/m^3 ; RH —采样期间空气相对湿度平均值, %; E —仪器探测效率, %; 8.00—测量试样的质量, g。仪器探测效率计算见公式 2)。

$$E = \frac{N_B - N_0}{60 \times A_0 \times 8.00} \times 100\% \quad 2)$$

式中: E —仪器探测效率, %; N_B —标准试样计数率, min^{-1} ; N_0 —本底试样计数率, min^{-1} ; A_0 —氚标准溶液活度浓度, Bq/g ; 8.00—氚标准溶液质量, g。

1.5 探测下限 探测下限计算见公式 3)。

$$LLD = \frac{4.65 \times \rho_{\text{饱和}} \times RH}{60 \times E \times 8.00} \times \sqrt{\frac{N_0}{t_0}} \quad 3)$$

式中: LLD —探测下限, Bq/m^3 ; $\rho_{\text{饱和}}$ —采样期间气温平均值的空气水蒸气饱和密度, g/m^3 ; RH —采样期间空气相对湿度平均值, %; E —仪器探测效率, %; 8.00—测量试样的质量, g。 N_0 —本底试样计数率, min^{-1} ; t_0 —本底试样计数时间, 1000 min。

2 方法验证

2.1 方法验证内容 方法验证内容主要为方法探测下限、精密度、准确度、样品采集适用温湿度条件等;其中,方法探测下限、精密度、准确度的结果计算,所用气温平均值为 25℃、相对湿度平均值为 50 %,在此条件下饱和水蒸气密度为 23.05 g/m^3 ^[4]。

①方法探测下限。取本底水为空白样品,重复测试 7 次。以 7 次测定结果的最大值作为方法探测下

限。②方法精密度。在距离某核电 5 km 范围内,平行采集并测试 6 个样品,计算 6 次测试结果的标准偏差表征方法精密度。③方法准确度。向同一样品中加入一定活度浓度的氚标准溶液,作为已知活度浓度样品,重复测试 6 次,以测试结果的相对误差表征方法准确度。④样品采集适用温湿度条件。冷凝装置(除湿机)在不同季节典型温湿度条件下,试验采集空气中水蒸气,以是否收集到冷凝水来分析除湿机采集样品的适用温湿度条件。

2.2 方法验证结果

2.2.1 探测下限测试结果 见表 1。在典型气温 25℃,相对湿度 50 % 时探测下限可达 13.7 mBq/m^3 。

表 1 探测下限测试结果

样品编号	测试结果(mBq/m^3)	探测下限(mBq/m^3)
1	13.3	
2	13.6	
3	13.5	
4	13.6	13.7
5	13.7	
6	13.7	
7	13.6	

2.2.2 精密度测试结果 见表 2。对于活度浓度约 50 mBq/m^3 的样品,重复 6 次测试结果相对标准偏差为 14.2 %。

表 2 精密度测试结果

样品编号	测试结果(mBq/m^3)	相对标准偏差
1	54.1	
2	50.8	
3	65.2	
4	46.3	14.2 %
5	51.7	
6	44.3	
平均值	52.1	

2.2.3 准确度测试结果 见表 3。测试已知活度浓度为 305 mBq/m^3 样品的相对误差范围为 -9.8 % ~ 5.2 %。

表 3 准确度测试结果

样品编号	测试结果(mBq/m^3)	相对误差
1	300	-1.6 %
2	321	5.2 %
3	275	-9.8 %
4	308	1.0 %
5	293	-3.9 %
6	304	-0.3 %
平均值	300	-1.6 %

注:样品已知活度浓度为 305 mBq/m^3 。

2.2.4 样品采集试验的温湿度条件分析 见表 4。 境温度约 20℃ 时,该方法在相对湿度 >30% 时可以收集到液态水样品;在夏季温度和相对湿度均较高,湿润环境下该方法采集效果理想。

表 4 样品采集温湿度条件测试结果

季节	温度 (℃)	相对湿度 (%)	是否 收集到水	季节	温度 (℃)	相对湿度 (%)	是否 收集到水	季节	温度 (℃)	相对湿度 (%)	是否 收集到水
冬	-3.6	67.0	否	春秋	19.0	23.0	否	夏	18.1	77.3	是
	-2.7	72.0	否		20.2	23.0	否		19.1	70.1	是
	-2.2	45.0	否		22.8	28.0	否		20.2	58.2	是
	0.1	39.0	否		24.2	28.4	是		21.2	52.2	是
	0.7	36.1	否		16.9	28.5	否		22.0	46.2	是
	1.4	36.0	否		21.7	29.5	否		23.1	71.6	是
	1.7	26.2	否		23.6	30.1	是		24.1	68.4	是
	2.3	56.6	否		16.3	31.9	否		25.0	72.1	是
	3.1	56.7	否		21.4	34.2	是		25.9	64.8	是
	3.9	55.2	否		20.7	39.5	是		27.2	60.0	是
	4.9	41.8	是		17.7	40.7	是		27.5	60.0	是
	6.2	39.4	否		18.7	50.6	是		28.3	55.7	是

注:表中温湿度均为平均值;数据仅代表该型除湿机样品收集能力。

3 结果讨论

经验证,该采样方法在典型气温 25℃,相对湿度 50 % 时探测下限可达 13.7 mBq/m³;活度浓度约 50 mBq/m³ 的样品,重复 6 次测试结果相对标准偏差为 14.2%;活度浓度为 305 mBq/m³ 样品测试结果相对误差范围为 -9.8% ~ 5.2%。该研究所用冷凝装置(除湿机),在环境温度 <5℃ 时,难以收集到液态水样品;环境温度约 20℃,相对湿度 >30% 时可以收集到液态水样品;夏季湿润环境条件下该方法采集效果理想。

建议使用采样速率较快(≥50 L/d)的采样设备,缩短采样时间,降低采样过程中因环境温湿度变化引入的不确定度。

参考文献

- [1] TRITIUM HANDLING AND SAFE STORAGE[R]. Washington, D. C.; U. S. DOE handbook, 2008.
- [2] 彭述明,王和义. 氟化学与工艺学[M]. 北京:国防工业出版社, 2015: 254.
- [3] 王长虹. 氚检测研究进展[J]. 科技资讯, 2013, 1: 111.
- [4] 潘自强. 电离辐射环境监测与评价[M]. 北京:原子能出版社, 2007: 414 - 419.

收稿日期: 2018 - 01 - 20