

中核四〇四有限公司国外核科技文献翻译丛书

氙的测量技术

主编 胡晓丹 丁戈龙 刘文彬



原子能出版社

中核四〇四有限公司国外核科技文献翻译丛书

氡的测量技术

(美国辐射防护与测量委员会报告No. 47)

主编	胡晓丹	丁戈龙	刘文彬
翻译	李芸菲		
审校	贾瑞和	孟纪群	黄厚坤

原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

氚的测量技术/胡晓丹,丁戈龙,刘文彬主编.

—北京:原子能出版社,2010.10

ISBN 978-7-5022-5090-4

I. ①氚… II. ①胡… ②丁… ③刘… III. ①氚—
基本知识 IV. ①O613.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 200370 号

氚的测量技术(美国辐射防护与测量委员会报告No. 47)

出版发行 原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 卫广刚

技术编辑 冯莲凤

责任印制 潘玉玲

印 刷 中国文联印刷厂

经 销 全国新华书店

开 本 850 mm×1168 mm 1/32

印 张 3.125 字 数 88 千字

版 次 2010 年 10 月第 1 版 2010 年 10 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-5090-4 定 价 28.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn>

发行电话: 010-68452845

E-mail: atomep123@126.com

版权所有 侵权必究

中核四〇四有限公司

《国外核科技文献翻译丛书》

一、出版委员会

主 任 王俊峰

副主任 张天祥 姚守忠 胡晓丹 韩建平 李江颖 张燕春

二、编译委员会

主 编 胡晓丹 丁戈龙 刘文彬

成 员 (按姓氏笔划排序)

牛爱文	付云杉	代云水	任 立	刘学刚	孙小玉
孙银峰	宋崇立	张 伟	张彩云	陆文博	武成玉
贾娅敏	梁 勇	焦荣洲	蒙金红		

三、审校组成员 (按姓氏笔划排序)

王 邵	王玉荟	付云杉	代云水	任 立	刘秋生
孙志杰	孙银峰	宋崇立	张 伟	张 焰	李元洪
李嘉梁	杨吉荣	陈海腾	南洁滨	胡丕显	贾瑞和
黄 勃	焦荣洲	韩秉魁	蒋建国		

四、编辑组成员 (按姓氏笔划排序)

王海峰	付云杉	代云水	田 甜	刘大伟	孙志杰
余东昌	张振兴	李连顺	杨 莉	杨吉荣	陈 亮
蒋建国					

总 序

核科技是一个相对年轻的专业科技领域,其起源和发展到现在不过百年历史。我国的核科技起步晚,发展快,有着广阔的市场发展潜力。随着我国大力发展核电,完善核燃料循环系统、加快推进后处理技术发展,我国核科技事业面临着前所未有的挑战。在新形势下,加强核科技交流与技术引进就显得尤为重要。

中核四〇四有限公司是我国体系最完整、规模最大的核工业联合企业,核科技在这里既有着广泛的应用,又有着巨大的需求。为了更好地借鉴先进技术,推动核科技事业的发展,中核四〇四有限公司核信息中心组织专业人员翻译了这套《国外核科技文献翻译丛书》(以下简称《丛书》)。这是一项重大的科技工程,我很赞成,也很高兴看到《丛书》的出版发行。

《丛书》致力于推介核工业的最新技术,翻译了大量美、英、俄等核科技发展和应用强国的专业文献,涉及专业广,有着很强的技术性和指导性;同时介绍了国际原子能机构发布的行业标准、政策等。《丛书》的出版对我国核工业科技工作者开阔眼界,探索新技术、新领域提供了有益的参考。

科学技术是第一生产力,科技的发展离不开交流与借鉴,相信这套《丛书》的出版必将为我国核科技事业的发展提供有力的支撑。在此,我向《丛书》的翻译者表示感谢,并向广大科技工作者推荐这套《丛书》。

潘自強

前 言

来自核裂变和中子活化的氚被应用在加速器、工业、科研和环境调查中,加之它在环境中的分布,使得其重要性日益增加,因此,美国辐射防护与测量委员会(NCRP)指定了一个科学委员会起草一份目前可接受的关于氚测量方法的报告。该报告目的是帮助人们在解决手头问题时选择适用的方法。

这份报告的内容是关于实验室和环境用途的氚测量技术,由NCRP第36科学委员会起草。报告起草期间服务于委员会的成员有:

WILLIAM C. REINIG 主席

J. M. ROBIN HUTCHINSON ROBERT V. OSBORNE

JOHN J. KORANDA H. GOTE OSTLUND

A. ALAN MOGHISSI

JOHN I. PETERSON 顾问

NCRP 希望对委员会成员表示感谢,感谢他们为起草该报告所投入的时间和精力。

Lauriston S. Taylor
美国辐射防护与测量委员会主席
贝塞斯达,马里兰
1975年11月12日

目 录

前言

1 引言	(1)
2 氚的放射性	(2)
3 氚分析的样品收集	(3)
3.1 引言	(3)
3.2 从空气中收集氚	(3)
3.3 水的收集	(7)
3.4 尿液的收集	(7)
3.5 生物和土壤样品的收集	(8)
3.6 含氚粒子的取样	(9)
4 样品制备	(10)
4.1 引言	(10)
4.2 环境样品	(10)
4.3 有机物中的氚	(15)
4.4 示踪剂	(19)
4.5 尿样	(20)
4.6 浓缩	(21)
5 测量技术	(25)

5.1	引言	(25)
5.2	间断样品的测量	(30)
5.3	实时测量	(40)
5.4	表面放射性的测量	(53)
5.5	其他方法	(55)
5.6	测量方法的对比	(58)
6	标准化和校准	(61)
6.1	引言	(61)
6.2	校准	(63)
6.3	标准的使用	(67)
6.4	空白试样	(68)
6.5	实时仪器的校准	(69)
6.6	误差传递	(71)
6.7	预期的准确度	(73)
	参考文献	(74)

1 引 言

自 1939 年 Alvarez 和 Cornog 发现氙的放射性以来,这种放射性核素在短期内就在许多科学和工业领域中显得十分重要。自然界中,存在氙,核裂变和中子活化也可以产生氙。武器试验以及核工业中氙的产生及其对人体的影响得到了相当多的关注(Jacobs,1968)。氙在科研、工业以及核电发展中看来会有新的用途。所有这些活动都会激起人们对氙测量方面的研究兴趣。

本报告描述并讨论了在多种介质中测量氙的方法,目的是协助个人或组织选择最适宜的方法,在一定资源条件下解决其特殊的问题。报告内容多是氙测量的重要方法,及其优缺点的信息。本报告没有测定方法的逐步讲解和设备的详细描述,建议读者参考引用的文献来获取相关信息。

2 氚的放射性

氚(^3H 或 T)是氢的一种放射性同位素。它可以通过释放 β 粒子衰变为氦, $^3_1\text{H} \rightarrow ^3_2\text{He} + \text{e}^-$, 最大能量 18 keV, 平均能量 5.7 keV。放射性衰变的半衰期为 12.33 a。比活度 9 620 Ci/g ($1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$)。

对于大多数氚分析,尤其是保健物理测量,都报告出单位体积或单位质量的居里数(或微居/毫居)。然而某些场合,习惯上表达氚的化验结果与样品中氢原子的数量有关。国际辐射单位和测量委员会(ICRU)推荐术语“氚比”(TR)用于此种情况(ICRU, 1963):氚比为 1 即每 10^{18} 个氢原子中有 1 个氚原子。术语“氚单位”(TU)也被用于表述同样的关系,尽管 ICRU 不赞成使用“氚单位”这个词。应该注意“氚比”(TR)类似于化学中使用的摩尔比,是一个浓度比。例如,如果一个 25 °C 的水样中,每 10^{18} 个氢原子中有 1 个氚原子,那么 TR 就为 1.00,它的比活度为 3.2 pCi/L^①。可是,如果一个苯样品(同为 25 °C),每 10^{18} 个氢原子中有 1 个氚原子,TR 为 1.00,但比活度为 1.95 pCi/L。说一个样品是 500TR,或样品的 TR 为 500,这都是正确的说法,但不能说样品包含或含有 500TR。因为有关术语“氚比”的用法容易出错,建议严格限定这个术语的惯用领域,而且不得在其他领域中使用,如辐射防护领域。

① 对于符号和术语,一般本报告遵守国际理论和应用化学联合会(1970)的推荐。单位的分子和分母的前缀符号,例如, $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$, 会在本报告中的适当位置处使用。

3 氚分析的样品收集

3.1 引言

与其他物质一样,氚分析的有代表性样品的收集,也会遇到同样的问题。对于取样理论和统计的描述,特别是取样点、样本大小以及采样率,请读者参考合适的文献(Dixon 和 Massey,1969;Crow et al.,1960;Bancroft,1957;Hald,1952)。但是,在正确的氚的取样过程中有需要注意的特点。在总活度或浓度测量过程中,有 3 个可能出错的地方:

- 通过吸收、解析或冷凝,大气中的水分可加入到收集的样品中。
- 样品中水分的蒸发。如果一个正被测量的样品在蒸发,就会直接导致总放射性测量误差。而且,如果研究者感兴趣的是氚浓度,那么氚化水和非氚化水不同的蒸发率,特别是在低温下,就会导致出错。注意,室温下, H_2O 的蒸气压和氚化水(HTO)的蒸气压相差大约 10%(Sepall 和 Mason,1960)。

• 有机物中氢与大气水中氢的交换。样品附近经常会有的一些金属氧化物会催化这种交换。

3.2 从空气中收集氚

氚化水蒸气和氢气是氚在空气中最常见的形式。这两种形式的氚自然生成,也是从核设施中和核武器试验中释放出的氚的主要形式。空气中氚的其他形式包括自然形成的氚化甲烷和乙烷(Haines 和 Musgrave,1968);氚化甲烷也在武器试验中生成(Martell,1963)。氚化烃可以在实验室生成,有些易挥发并在空气中散播。然而,最受关注的是从空气中收集氚化水蒸气,尤其是在邻近核反应堆

和核燃料后处理厂的区域进行收集。

3.2.1 从空气中收集氟化水蒸气

从空气中收集氟化水蒸气可以为在水汽中测量氟的比活度做准备,或者为测量单位体积的空气中氟的浓度做准备。可以有下列 3 种收集途径:

- 使空气通过非氟化水或其他适合的溶剂鼓泡。
- 使空气通过干燥剂。
- 冷凝或冷冻。

方法的选择、预防措施,以及辅助测量都由收集的目的来决定。对于比活度的测定,仅仅需要测量用上述第二种或第三种方法收集的水汽中氟的浓度。如果已经通过第一种方法收集了 HTO,那么空气的绝对湿度一定要确定,而且必须测量生成 HTO 的空气总体积。通常直接测量相对湿度(或露点)和空气温度;然后从湿度表中查出绝对湿度。如果取样周期很短,或者气候条件足够稳定,只测量温度和相对湿度就足够了。对于取样周期长的情况,可能需要记录湿度计上的读数以估算平均绝对湿度。空气体积可以用湿式气表直接测量,或者通过平均空气流速和取样时间来估算。气表应当更适宜(湿式气表总是)被安装在收集设备的下风处,使取到的水汽污染(或稀释)最小化。气泵也应当位于收集器的下风处。

对于空气中氟浓度的测量,必须确定所取空气样品中氟的总量,包含它的空气体积也要确定。氟总量可以通过收集量和收集效率直接估算,或者从收集的水汽的比活度和绝对湿度来直接估算。

样品一旦被收集,就应当小心地封存在一个具备低湿气吸收率或低渗透性的容器(例如玻璃)中,以减少稀释、蒸发或污染。

3.2.1.1 用稀释法从空气中收集 HTO。这种技术被广泛应用是从空气中收集 HTO 最简便的方法。空气可通过充水的洗气瓶鼓泡。如果水中 HTO/H₂O 的同位素比,比进入的空气中 HTO/H₂O 的同位素比低,那么收集效率就高并且可以预见(Osborne, 1973)。

已经报道的收集效率范围从 90% 到 98%，而且可以很容易地用一系列鼓泡器来确定收集效率 (McConnon, 1970; Valentine, 1968; Dannecker 和 Spittel, 1967; Banville, 1965)。但是, 利用这种技术对氙气体的收集效率低于 0.01% (Eakins 和 Zrinzo, 1973)。

3.2.1.2 用干燥法从空气中收集 HTO。被吸入的空气通过一个装有干燥剂的小室或柱子。收集氟化水蒸气的吸附剂应当(a)能够容纳大量的水汽;(b)具备好的水汽保留性,这是有意令吸附剂被解吸;(c)具备解吸后的低残留吸收性;以及(d)机械稳定性和化学惰性。从空气中收集 HTO 的典型干燥剂包括硅胶、分子筛(硅酸铝)、无水硫酸钙和活性氧化铝 (Trussell 和 Diehl, 1963)。当达到平衡时,所有吸附剂吸附的水量,与空气的相对湿度有关。例如,在正常的地面取样温度下,相对湿度为 10% 时,硅胶的吸附量(水的质量/吸附剂的质量)是 0.05;相对湿度为 50% 时,硅胶的吸附量是 0.26。对于分子筛,吸附量较少依赖相对湿度,从 10% 的相对湿度,吸附量 0.15,变化至 50% 的相对湿度,吸附量 0.18 (Bolz 和 Tuve, 1970)。通常由制造厂家提供有关具体吸附剂吸附能力的信息。

所需干燥剂的量要根据它的吸附能力和期望从空气中除去的总水分来估算。在取样位置,后者难以准确估算,所以取样单元取的样应当少于正常要求收集量的一半。在某种条件下,当达到饱和状态时使用带有变色指示剂的吸附剂是可行的。

收集效率通常由串联的收集器试验来确定。Ostlund (1968) 利用同位素稀释技术,确定了一个带有分子筛的吸收池 (图 1) 的收集效率。这个吸收池以及其他精心设计的收集

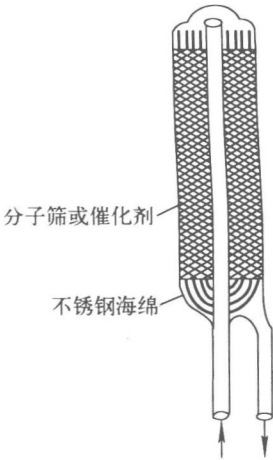


图 1 吸收大气水分的吸收池

器的收集效率通常大于 99% (Osloond et al., 1973; Steinberg 和 Rohrbough, 1965)。

Sax 和 Gabay (1970) 描述了一种取样方法, 是在空气中悬挂一个装有硅胶的塑料网袋。因为通入空气时没有经过吸附剂的吸附, 所以不需要气泵或其他动力。这种方法用于环境监测时, 结果显示有良好的再现性, 而且也符合其他取样方法做出的结果。

由于在后续分析中水分不能够被轻易地去除, 所以像浓硫酸和颗粒状 P_2O_5 这样很好的水分吸附剂, 在从空气中收集氟化水时都不是很有效。

第 4.2.1.2 节将叙述如何从干燥剂中提取 HTO。

3.2.1.3 通过冷凝或冷冻, 从空气中收集 HTO。 依靠降低空气温度达到或低于露点来进行氟化水蒸气的冷凝。利用液氮、液态空气或各种干冰溶剂混合物冷却捕集器, 可以从空气样品中收集水汽。在通过流量计和气泵之前, 空气应当通过冷的捕集器(冷阱), 以避免损失氟化水蒸气。冷阱中会形成细小的冰颗粒, 冰粒随后掉落会导致收集率的降低。为防止损失, 有时会在捕集器中放置玻璃棉、玻璃球或钢珠。

当不要求高收集率时, 可以使用水冷却的冷凝器 (Gibson 和 Burt, 1966) 或家用减湿器 (Ballard 和 Ely, 1963)。这些收集器可持续不断地提取水分, 所收集的水分也能够得到连续不断的分析。

Iyengar 等人 (1965) 研发了一种“冷带”设备, 由一片下端浸入液氮的铝带组成, 剩余部分伸入空气中。水分在设备的上端部分冷凝和结冰, 当液氮耗尽时, 融化的冰滴入杜瓦瓶。

Koranda 等人 (1971) 描述了类似的取样器, 由一个安装在铝盘上的铝罐组成, 铝罐里装满碾碎的干冰。在取样周期结束时, 收集的大气水在罐边结成霜, 霜成为碎片掉入铝盘, 然后融化并流入取样瓶。

3.2.2 从空气中收集 HT 或 T_2

对于一般环境大气中的氟气体, 取样在空气液化(分离)设备内

进行。常压精馏塔顶部的不可冷凝的馏分,称为“粗氦”馏分,包含着处理后空气中的大气氢气成分。这些馏分很容易取样,再经过氢气的纯化之后,可以对氦进行分析(Begemann 和 Friedman,1968)。

近期研发的方法(Ostlund 和 Mason,1974; Ostlund,1970)中,没有限定在空气液化厂内进行,空气经过一个完全干燥的分子筛床来收集大气水(包括 HTO)。然后空气与不含氦的氢(0.3%体积比)混合,通过如图 1 所示的容器,容器中装有吸附于分子筛的钯催化剂。空气中的氢气在周围介质温度或略高于此温度下燃烧,生成的水在分子筛处就被吸收。由于氢的加入,可以收集到显著可见量的水(几克),水可以从分子筛中有效地去除,以便计数测量。已经开发了几种技术以降低分子筛床的“记忆力”,并且克服了催化剂能力有限的问题。

3.2.3 空气中其他氟化气体的收集

大气中的氟化烃,主要是甲烷和乙烷,通常从空气液化设备中取样,并计数测量氟(Begemann 和 Friedman,1968; Haines 和 Musgrave,1968)。

3.3 水的收集

在收集水样时,尤其是那些氟浓度低于空气水分中氟浓度的样品,要特别注意把它们在空气中的暴露时间缩减到最短。因为即使样品温度高于露点,水与氟化大气水分之间的交换也可能污染样品。

含有低浓度氟的水样应当储存在封闭良好的容器中。大气中的氟化水蒸气能够通过聚乙烯容器扩散,并污染水样(IAEA,1967)。所以,当样品不得不储存几周或更长时间时,应当使用玻璃或金属容器盛装样品。

3.4 尿液的收集

因为一次分析只需要几毫升的尿液,所以单次排尿就已足够。

如果收集尿样是用于监测职业照射,工人应当在取样之前脱去所有防护服并彻底清洁手部。HTO 被吸收后需要几小时才能均匀地分布在体液中。所以,在经过照射后立即取样不能代表峰浓度(Osborne,1970b)。理想状态下,尿样应当是在照射结束后至少两小时的一次完全排尿后收集。如果样品是在收集后的几天之内分析,则无须使用防腐剂。由于样品可能受热或长时间储存,所以应当用硫柳汞(Moghissi 和 Lieberman,1970)的水溶液来保存样品。

3.5 生物和土壤样品的收集

如果要测量样品中水的比活度,那么必须避免空气水分的稀释作用。若样品的收集和分析时间只相隔几个小时,则样品应当在室温下保存。生物样品必须冷冻保存直至分析,冷冻前应当包装以防止空气水分在样品上凝结。

3.5.1 生物样品

植物样品和动物样品可以通过多种方式收集,以获取对生物种群、栖息地或所研究的实验组有代表性的样品。收集乔木和灌木的叶子可以通过从单个植物上取样,或从许多棵植物上各收集一两片叶子,以得到收集区域的综合值。草本植物可以从已知面积,例如 1 dm^2 的区域剪取样品,进行完整样品分析以提供单位面积数据;或者在一个大面积区域的许多位置使用“啃草”方式来收集草样。

一般来说,最好在收集样品之后尽快降低包装样品的温度。样品的储存温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,这样可以暂时保存动物和植物组织用于氡分析。对于动物样品,温度超过冰点以上,器官和组织就会自溶,而且冰来保存不应延续太长时间。植物样品在出现变质和腐败之前或许可以保存稍长时间,而且冰点温度会防止运送过程中叶面蒸腾水的大量流失。