

研究报告

SF₆-1211 大气扩散双元示踪剂研究

王景书 余秀芬 蔡 匀

(华北辐射防护研究所)

郭青云 马桂兰 刘圣年

(中国科学院原子能研究所)

高 应 为 李 淑 梅

(二 机 部 827 厂)

一、概 述

对于地形复杂、大气环境多变的区域,大气中污染物的输送和扩散规律,采用一般的公式来计算,是很难得到正确的结论。而利用示踪试验却是一种直观、有效的办法。所谓示踪试验,便是人为地、定量地向大气中释放某种示踪物质来模拟大气的输送、扩散状态。双元或多元示踪试验是在同一时间、不同的位置(或高度)释放不同的示踪剂,并在预布的各采样点收集空气样品,测量出示踪剂的浓度,便可以对比了解它们的扩散行为。特别在地形复杂的地方,不同位置或不同高度排放的污染物扩散规律有显著差异。与一元示踪法相比,双元示踪法不仅能从数量的角度提高工作效率,更重要的是可以解决一元示踪法所不能解决的问题。它可以在完全相同的气象条件下,根据两个示踪系统的数据,对比寻求出不同位置各自的扩散规律,也可以对明显的误差决定取舍。这样,便显著地提高了试验质量。

二、双元示踪剂的选择

国外进行大气扩散试验使用过许多种示踪剂^[1],国内也用过几种,如荧光素钠、氧化钡、六氟化硫、乙炔、二氧化硫等^[2-4]。Guthals

等人^[5]详述了作为大气扩散示踪剂应具备的条件。使用的示踪剂不同,释放、采样和浓度分析方法亦不同。1974—1977 年美国圣瓦纳河实验室(SRP)和爱德华实验室(INEL)曾使用了 SF₆ 和 ¹³CD₄、¹²CD₄、⁸⁵Kr 同时作示踪剂^[6];1974 年西德 Karlsruhe 核中心在铁塔的不同高度上同时释放 HTO 和 CCl₄、HTO 和 CFCl₃ 或 HTO 和 CF₂Br₂ 作双元示踪^[7]。显然,使用这样的示踪剂作双元示踪,除了放射性及其它麻烦外,采样、分析都要几套装备,不利于野外及实验室工作,数据对比亦有困难。

1976 年以来,我们采用 SF₆ 作为示踪剂,几次试验都证明它是一个良好的示踪气体。为了找出能与 SF₆ 用气相色谱法联合测定,并且可作为大气示踪剂的物质,我们从强电负性的、在电子捕获检测器上有很高响应的卤化物中进行选择,我们选定 CF₂ClBr (简称 1211) 作为示踪剂。

多次实验的结果表明:1211 在电子捕获检测器(ECD)上的灵敏度是很高的,与 CF₂Cl₂ 相当,可达 0.1—0.3ppb,在几种色谱柱上的保留时间比 CF₂Br₂ 要小得多。而且它的毒性较小,易汽化释放,在大气中沉降慢,在器皿表面上腐蚀性小,吸附轻微,可与 SF₆ 共同采集,在气相色谱仪上可与 SF₆ 同时

分析。因此,采用 1211 与 SF_6 作双元示踪。

三、试验部分

1. 地面采样:

将 SF_6 和 1211 在铁塔的 103 米和 74 米处,同时匀速释放,释放时间为 30—50 分钟。当气温低于 5°C 时,需对 1211 加热。释放量用减量法确定。

用便携式大气采样器采集空气样,气样贮于抽空的聚氯乙烯或聚乙烯袋中。采样点(30—40 个)按 45° — 60° 扇形水平布点,它们与铁塔的距离在 650—9000 米之间。每 10 分钟取一次样,每次取 2—3 个样。

2. 实验室分析:

(1) SF_6 和 1211 标准气的纯度分析

SF_6 与 1211 气体用色谱法扣除其中空气量,然后在 SP-2307 型气相色谱仪的热导检测器上进行纯度分析。实验条件:桥流 200—250 毫安;电压 7V;不锈钢柱($\phi 4 \times 0.5$ 毫米 $\times$ 1.5 米)中填充 5 A 分子筛(60—80 目);高纯氮(99.99%)为载气,流速 50 毫升/分。室温下将 SF_6 、1211 及纯净空气分别进样,按下式计算样品纯度:

$$[\text{SF}_6] = \left[1 - \frac{H_0(\text{SF}_6) \cdot V(\text{air})}{H_0(\text{air}) \cdot V(\text{SF}_6)} \right] \times 100\%$$

$$[1211] = \left[1 - \frac{H_0(1211) \cdot V(\text{air})}{H_0(\text{air}) \cdot V(1211)} \right] \times 100\%$$

式中: $H_0(\text{SF}_6)$ 、 $H_0(\text{air})$ 、 $H_0(1211)$ 分别为 SF_6 、空气、1211 样品中的氧气在记录仪上

的峰高(毫米); $V(\text{air})$ 、 $V(\text{SF}_6)$ 、 $V(1211)$ 分别为空气、 SF_6 、1211 的进样体积(μl)。结果见表 1。

(2) 仪器装置

将 SP-2305E 和 SP-2307 气相色谱仪中电压表的串联电阻 100k Ω 和 200k Ω 改为 10k Ω 和 20k Ω ,可使极化电压的读数精度提高一个量级。

为了减小噪声,在放大器与记录仪之间接一 RC 低通滤波器,时间常数为 0.2—0.6 秒。检测器为同轴圆筒式电子捕获检测器(氙钛源 0.6Ci)。载气为 99.99% 高纯氮气,再经硅胶和 5 A 分子筛(球状)净化管去水;银分子筛去氧。分析柱选用 5 A 分子筛(60—80 目)和 A101(40—60 目)的 $\phi 3 \times 0.5$ 毫米不锈钢柱各一米串联。为了减小交流噪声,除加温部分外,均由稳压电源供电,其流程如图 1 所示:

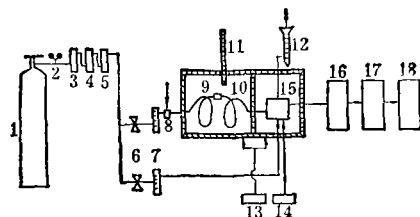


图 1 分析流程图

1. 载气 2. 压力表 3、4、5. 净化管 6. 稳压阀
7. 流量计 8. 进样 9、10. 分离柱 11. 温度指示
12. 电导流量计 13. 控温 14. 极化电压
15. ECD 16. 放大器 17. 滤波器 18. 记录仪

(3) 最佳工作条件的选定

载气: 载气纯度对灵敏度影响甚大, 杂质 (H_2O 、 O_2) 含量高, 会使极化电压不断增高, 灵敏度降低。载气流速对柱效率的影响以及与峰高的关系见图 2、图 3。

从图 3 可见, 有一最佳流速存在, 这与速率理论方程是一致的。

冲洗气体对分析无明显影响。

柱温 (T_c) 和检测器温度 (T_D): T_c 和 T_D 对分析影响很大, 尤其是 T_c 。1211 在室

表 1 SF_6 和 1211 的纯度分析

样品	进样量 V (μl)	氧峰高 H_0 (mm)	SF_6 含量 (%)	SF_6 平均含量 (%)
空气	50	20.5	0	0
SF_6	250	36.0	96.5	97.3 ± 0.8
	100	7.0	98.3	
	500	62.0	97.0	
1211	250	18.5	98.2	98.4 ± 0.2
	250	12.0	98.5	

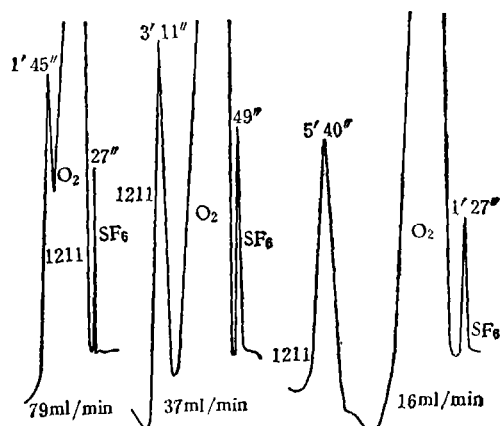


图2 载气流速对柱效率的影响

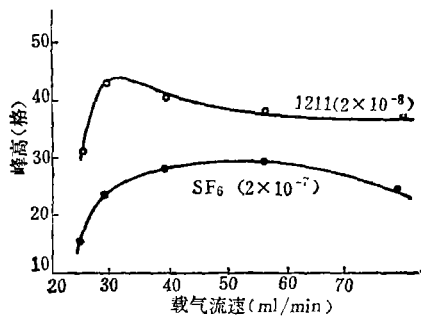
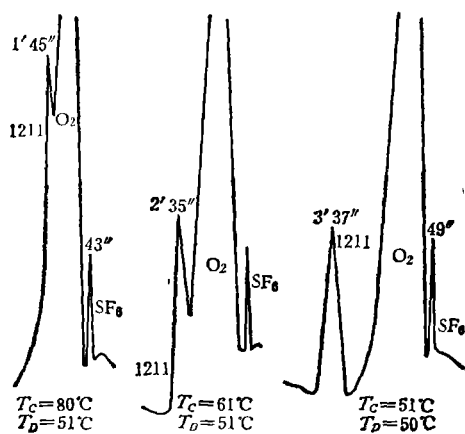


图3 载气流速与峰高的关系

温(15℃)分析时保留时间可达15分钟,峰形平缓,故须加温;但过高的温度会使1211与O₂的分离变坏,如图4所示。

图4 柱温(T_c)对分析的影响

极化电压: 加在检测器上的极化电压对

分析的影响见图5和图6。

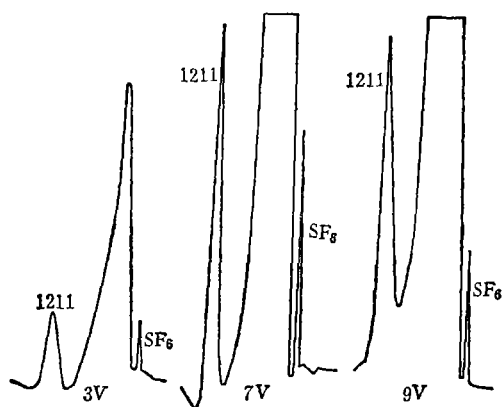


图5 极化电压对分析的影响

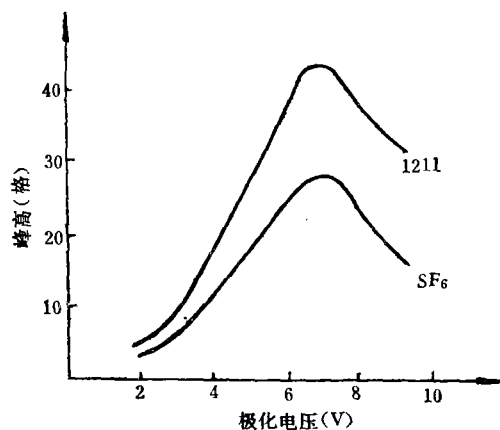


图6 极化电压与峰高的关系

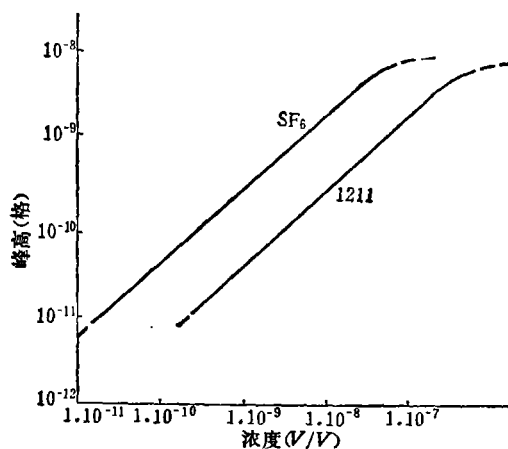
图7 SF₆-1211 浓度分析标准曲线

表 2 柱 效 率

特征峰		半峰宽 $y(\text{sec})$	保留时间 $t(\text{sec})$	理论塔板数 $n(\text{个})$	塔板高 $H(\text{m})$	$\bar{n}(\text{个})$	$\bar{H}(\text{米})$	分离度 $R_{1,2}$
SF ₆	0.95×10^{-9}	4.8	53	675	3.0×10^{-3}	567	3.5×10^{-3}	$R_{\text{SF}_6-\text{O}_2}$ 1.72
	1.87×10^{-8}	5.4	56	595	3.4×10^{-3}			
	1.89×10^{-8}	6.0	53	432	4.6×10^{-3}			
O ₂		31.2	84.8	41	0.05	41	0.05	R_{O_2-1211} 4.91
1211	0.95×10^{-8}	16.8	218	932	2.1×10^{-3}	671	3.0×10^{-3}	
	1.87×10^{-7}	25.8	268	597	3.4×10^{-3}			
	1.89×10^{-7}	23.4	219	485	4.1×10^{-3}			

综上所述,最佳工作条件为:注射器直接进样,进样量为 2.0 毫升; $T_c=T_D=50^\circ\text{C}$;极化电压约 7 伏;载气流速为 37 毫升/分;冲洗气流速为 36 毫升/分,高阻 10^9 欧姆。

(4) 标准工作曲线

配制一系列标准样品,作出浓度-峰高曲线,见图 7。

从图 7 可见, SF₆ 检出下限为 $2-4 \times 10^{-11}(\text{V/V})$, 1211 为 $2-4 \times 10^{-10}(\text{V/V})$; SF₆ 在 $10^{-8}-10^{-11}$, 1211 在 $10^{-7}-10^{-10}(\text{V/V})$ 内线性良好。样品分析周期为 4—5 分钟。柱理论塔板数及分离度见表 2。其精密度用变异系数 $\frac{\sigma}{\bar{H}}$ 来表示 ($\bar{H}$ 为峰高平均值, σ 为峰高标准差), SF₆ 为 12%, 1211 为 9%。

四、结果和讨论

1. 在 1978—1979 年期间,经过不同气象条件下的九次 SF₆-1211 双元示踪试验以及多次 SF₆、1211、荧光素钠单元和多元示踪试验,分析了 1400 多个气样。实践证明: 1211 与 SF₆ 作双元示踪,从释放、采样到分析都是简便可行的。从而为评价复杂下垫面区域的大气环境提供了更有效的手段。其中一例是 1979 年 12 月 3 日 16 点 46 分至 17 点 16 分的试验。稳定度为 D 类,风速为 1.5 米/秒,风向 EES,释放高度 SF₆ 为 102 米,1211 为 75 米,释放量 SF₆ 为 20 公斤,1211 为 6.8 公

斤。其浓度分布如图 8 所示。

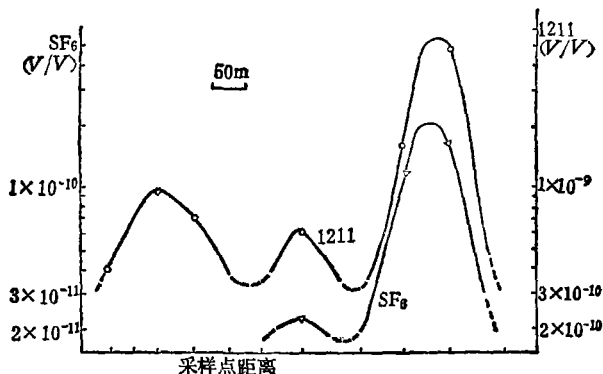


图 8 在距释放源 1570 米地面弧线上 SF₆、1211 的浓度分布

从图 8 可见,距地面较近的 1211,由于受不平坦地形的影响,扩散要复杂一些;而较高处的 SF₆ 的扩散,受地形影响小一些,近似高斯扩散。多次试验求得了一系列扩散参数 σ_y 和 σ_z ,并与气象、风洞观测数据、双向风标 σ_θ 和 σ_ϕ 的现场记录,放烟照像求得的 σ_x 等进行了对照分析。通过与荧光素钠共同示踪,对气溶胶粒子的扩散和沉降进行了探讨。从而对该区域的大气扩散规律有了一定的了解,对建筑设施布局及有害物质的排放等方面提出合理的建议。

2. 吸附问题:示踪剂在采样、分析器皿上的吸附会给结果带来误差。Diety 等发现 SF₆ 在聚四氟乙烯上发生吸附,而在聚乙烯上吸附不明显^[14]。Guthals 等测量了 SF₆ 在莎纶

表 3 1211 在塑料袋上的吸附

1211 原始浓度 $c_0, (V/V)$	$c/c_0(\%)$ 容 器	吸附时间 (小时)	2	4	8	24	32
2×10^{-8}	聚乙烯取样袋		98	95	91	72	
	聚氯乙烯取样袋		95	92	88	72	63
2×10^{-9}	聚乙烯取样袋		89	82	78	47	
	聚氯乙烯取样袋		86	83	79	63	55

取样袋上无吸附^[5]。我们的结果是： SF_6 在不锈钢和玻璃上无吸附。浓度在 10^{-9} — 10^{-10} (V/V) 范围内，在聚乙烯或聚氯乙烯膜上都无吸附。1211 在玻璃上无明显吸附，但在聚乙烯或聚氯乙烯膜上有明显吸附，浓度随吸附时间的增长而降低。详见表3，因此吸附会给结果带来一定误差，应予校正。

3. 干扰问题：抽取荧光素钠雾气作色谱分析时，除氧气的特征峰外，无其它峰出现。将 1.4 克/升的荧光素钠酒精溶液加入到 SF_6 -1211 气样中，作色谱分析，亦不发生干扰。故可用 SF_6 -1211 与荧光素钠共同示踪。

为了能与放烟照相试验同时进行，需考虑烟气对色谱分析的影响。取大发烟罐发出的烟进行多次色谱分析，结果不完全相同，有时在氧峰后面（保留时间 4—5 分钟）发现一个峰，且使基线抬移。可见，在 SF_6 -1211 示踪试验中，当样品中烟气浓度很高时，可能会影响色谱分析。

4. 目前，国外已使用便携、连续自动的 SF_6 分析器^[15,16]，但是地面采样，实验室分析还不可能被取代，特别是对双元示踪体系尚未有更好的分析方法。因此，进一步完善本方法是十分必要的。

参加本工作的还有马健、杨水平等同志。李旺长、徐秉森同志对本文提出过宝贵意见，特此感谢。

参 考 文 献

[1] 清华大学、北京大学，大气试验总结，《原子能参

考资料》，1977年。

- [2] 胡二邦、李士奎、王景书，核防护 4 (1978).
- [3] 温玉朴，环境科学，2, 50(1980).
- [4] Collins, G. F. and F. E. Bartlett, *J. Air Pol. Con. Asso.* 15(3), 109(1965).
- [5] Guthals, P. R. and M. M. Fowler, LA-7321-Ms Informal Report Ve-11, July 1978.
- [6] KFK 2285, Juli, 1976.
- [7] Clemons, C. A., *Analyt. Chem.* 38(1), 135 (1966).
- [8] Orgill, M. M. and R. N. Lee, Symposium of Atmospheric Diffusion and Air Pollution, 9 (13), 91(1974).
- [9] Simmonds, P. G. and G. R. Shoemaker, *Analyt. Chem.* 44(4), 860(1972).
- [10] NOAA-TM-ERL-ARI-40 VNCLAS.
- [11] Tyson, B. J., *Analyt. Letters.* 8(11), 807 (1975).
- [12] Saltzman, B. E. and A. I. Coleman, *Analyt. Chem.* 38(6), 753(1966).
- [13] 船舶检验局上海办事处，《齿化物灭火专辑》，1973年。
- [14] Dietz, R. N. and E. A. Cote, *Environmental Science and Technology* 7(4), 338(1973).
- [15] Simmonds, P. G. and A. J. Lovelock, *J. Chromatography*, 126, 3—9(1976).
- [16] Dietz, R. N., IAEA-SM-206121, ISBN 92-060076-X, Vienna IAEA, 277, 1976.

(上接第 26 页)

和 HgS 量分别不超过 14 克、16 克、20 克和 335 克，50 年内不会生产出超标的稻米。

参 考 文 献

- [1] Frank, M. D'Itri, The Environmental Mercury Problem, CRC Press, Ohio USA, (1972).
- [2] 日本环境厅水质保全局土壤农药课，公害和防止对策，土壤污染，213—230 页，白亚书房，1973 年。
- [3] 公害与农业编译组，公害与农业，石油化学工业出版社，120 页，1976 年。
- [4] 熊毅，土壤农化参考资料，2, 8(1975).
- [5] 杨国治等，土壤学报，16(1), 38(1979).