

МЕТОДИКИ РАДИАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИХ АЭРОЗОЛЕЙ

Л. Ф. Беловодский

Российский Федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ), г. Саров

В статье представлены методики контроля тритийсодержащих аэрозолей в воздухе рабочих помещений, технологическом оборудовании и вентиляционных выбросах. Разработанные методики основаны на термическом и химическом разложении отобранных на аналитические фильтры аэрозолей с последующим измерением выделившегося трития ионизационной камерой. Разработана также методика количественного определения активности аэрозолей по тормозному излучению бета-частиц трития.

Введение

1 Принцип методов

Разработанные методы основаны на осаждении аэрозолей соединений трития (далее по тексту будем обозначать Т) на аналитические фильтры АФА-РМП-20 с последующим разложением (термически и химически) выделившегося Т ионизационной камерой с регистрирующим прибором. Кроме того, количественное определение отобранных аэрозолей осуществляется по тормозному (рентгеновскому) излучению, создаваемому β -частицами Т в материале аэрозолей.

В отличие от известных методов автордиографии или сжигания фильтров с пробами частиц над оксидом меди и последующего измерения окисленного Т на жидкостном сцинтилляционном счетчике [1, 2] приведенные в данной работе методы более просты и оперативны.

Соединения Т с металлами разлагаются под действием высокой температуры и некоторых кислот. Так, тритиды титана и циркония начинают разлагаться с выделением Т примерно при 300 °С; полное выделение Т происходит в вакууме около 900 °С в течение нескольких минут [3–5]. При комнатной температуре указанные выше соединения практически не разлагаются. Тритид лития частично разлагается при комнатной температуре под действием влаги и кислорода, присутствующих в воздухе. Из тритидов титана и циркония газообразный Т выделяется под действием травильного раствора, состоящего из смеси плавиковой, азотной кислот и дистиллированной воды [6]. Тритид лития разлагается в дистиллированной воде [3, 4].

Определять количество Т в его соединениях можно также по тормозному излучению. Известно, что при взаимодействии β -частиц с кулоновским полем ядер атомов возникает тормозное излучение, по численному значению

которого можно определить активность β -излучателя. Поэтому активность частиц (по Т) тритийсодержащих соединений, осажденных на фильтр, определяют по интенсивности тормозного излучения, создаваемого β -частицами Т. При этом измеряют скорость счета тормозного излучения от фильтра с аэрозолями соединений Т, которая сравнивается с эталоном, содержащим известное количество соединений Т. Тормозное излучение β -частиц Т детектируется торцевыми гейгеровскими счетчиками или сцинтилляторами NaI, CsI [7,8], а также сцинтиллирующими пластмассами [6].

Указанные выше методы не позволяют осуществлять непрерывный контроль концентрации в воздухе соединений Т, так как отбор проб и их обработка разделены во времени. Для непрерывного контроля используют прокачку контролируемого воздуха через устройство для термического разложения соединений Т и измерения выделившегося Т с помощью прокачной ионизационной камеры.

2 Термическое разложение

Термическое разложение соединений и измерение выделившегося Т проводят на установке, схема которой представлена на рис. 1.

Установка состоит из кварцевой (либо металлической) пробирки 1 объемом 0,2 л, в которую помещают обрабатываемый фильтр. Пробирка закрывается притертой пробкой со стандартным шлифом для подсоединения к установке, помещают ее в трубчатую электрическую печь 2, обеспечивающую нагревание до 1000 °С. Температура печи поддерживается постоянной терморегулятором 3. В установку также входит фильтр 4 с мембраной из стекловолна. Фильтр помещают в герметичный фильтродержатель. Фильтр служит для задержки продуктов сжигания при перепускании газа из пробирки в ионизационную камеру. Ионизационная камера 6 с измерителем слабых токов 7 служит для количественного определения выделившегося Т. Объем ионизационной камеры 1–5 л, камера герметизирована и оборудована входным и выход-

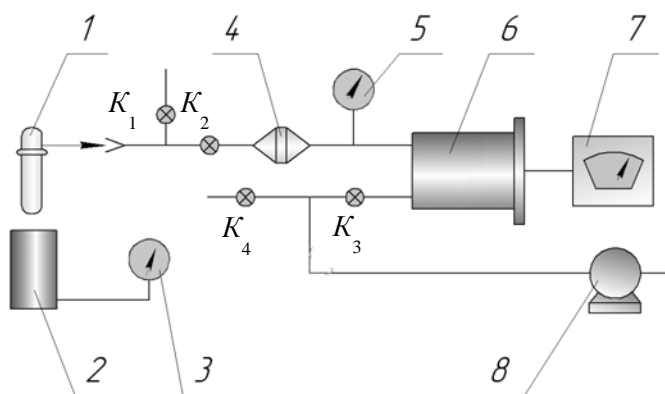


Рис. 1. Схема установки для термического разложения соединений трития: 1 – пробирка $V = 0,2$ л; 2 – электропечь; 3 – терморегулятор; 4 – мембранный фильтр; 5 – датчик давления; 6 – ионизационная камера; 7 – регистратор; 8 – форвакуумный насос

ным отверстиями со штуцерами. В качестве измерителей токов можно использовать микрорентгенметры СП или СП-1М, а также электрометрические усилители типа ЭМУ. Элементы установки соединяются между собой вакуумными шлангами или трубопроводами из нержавеющей стали. Установка откачивается форвакуумным насосом 8, степень откачки контролируется датчиком давления.

Пробы аэрозолей отбирают, прокачивая контролируемый воздух на фильтры АФА-РМП-20 без марлевой подложки. При этом фиксируют объем прокачанного воздуха с помощью газового счетчика или ротаметра (фиксируется скорость прокачки и время). После отбора пробы фильтр помещают в чашку Петри и отправляют на анализ. Перед анализом фильтр освобождают от бумажной обоймы.

Для термического разложения освобожденный от бумажной обоймы фильтр пинцетами скатывают в шарик (активным слоем внутрь) и помещают на дно кварцевой пробирки 1, которую закрывают пробкой на вакуумной смазке и подсоединяют к установке (см. рис. 1). Установку (вместе с пробиркой) откачивают до остаточного давления примерно 13,3 Па, при этом краны K_2 , K_3 открыты. После откачки установки краны K_2 , K_3 перекрывают и нагревают пробирку в электрической печи 2 при температуре 1000 °С в течение 10 мин. Выделившиеся при разложении фильтра газы из пробирки перепускают в ионизационную камеру 6 через фильтр 4. При этом пробирку 3–4 раза «промывают» воздухом через кран K_1 а затем давление в камере доводят до атмосферного, впуская туда воздух. Ионизационный ток в камере измеряют прибором 7. Затем пробирку с фильтром отсоединяют от установки. Ионизационную камеру дезактивируют путем последовательных напусков и откачки воздуха из камеры. После дезактивации фиксируют фоновые показания прибора 7. К установке подсоединяют другую пробирку с фильтром и проводят операции разложения и измерения в описанной выше последовательности. При нагревании пробирки необходимо охлаждать ее пробку во избежание размягчения вакуумной смазки, что может привести к разгерметизации установки. Охлаждение пробки можно производить марлевым тампоном, смоченным водой.

Дезактивацию пробирок проводят, отжигая их в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 2–3 ч. После остывания пробирки промывают хромовой смесью и дистиллированной водой, а затем сушат в сушильном шкафу.

3 Установка для химического разложения

Установка для химического разложения соединений Г представлена на рис. 2. Измерительная часть схемы, включающая ионизационную камеру и измерительный прибор, а также форвакуумный насос и датчик давления, аналогичны схеме рис. 1. Установка содержит три стакана из органического стекла 1–3 с пробками на резьбе и фторопластовыми уплотнениями. Стакан 3 объемом ~ 0,1 л наполняется на 3/4 травильным раствором концентрированных плавиковой (20 %) и азотной (1 %) кислот в дистиллированной воде (79 %). В стакан 2 объемом 0,1 л с помощью держателя, прикрепленного к пробке, помещают обрабатываемый фильтр 4. Стакан с фильтром (барботажный) со-

единен со стаканом 3 в виде сообщающихся сосудов. Стакан 1 объемом около 0,2 л наполняется предварительно осушенным силикагелем марки КСМ. Слой силикагеля препятствует поступлению паров травильного раствора в ионизационную камеру. Стаканы 2 и 3 изготавливают из единого блока органического стекла, соединительные каналы высверливают в блоке (см. рис. 2), либо делают отдельно и соединяют трубопроводами из органического стекла при помощи клея. Для разложения тритида лития стакан 3 наполняется дистиллированной водой. В этом случае элементы установки могут быть выполнены из стекла.

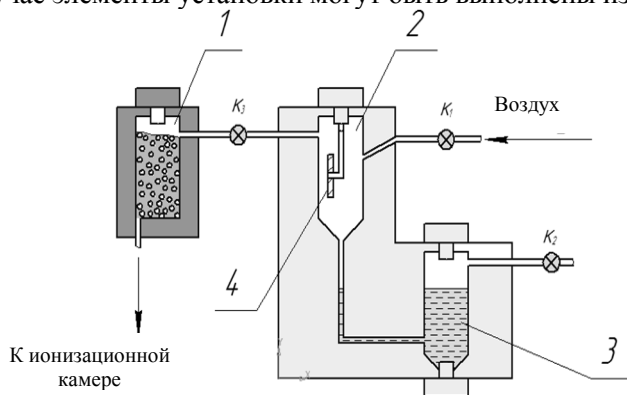


Рис. 2. Установка для химического разложения соединений тритида:

1 – стакан с силикагелем; 2 – стакан с фильтром; 3 – стакан с травильным раствором; 4 – фильтр; K_1 – K_3 вакуумные краны

Для химического разложения в стакан 2 (см. рис. 2) помещают фильтр 4, подлежащий обработке. При закрытых кранах K_1 – K_3 установку откачивают примерно до 133 Па. После окончания откачки кран K_3 медленно открывают, и травильный раствор из стакана 3 поступает в стакан 2. Кран K_3 перекрывают, когда раствор полностью смочит фильтр. В таком положении установку выдерживают 5–7 мин. Затем открывают K_3 и весь раствор переходит в стакан 2; открывают K_1 и воздух, барботируя через раствор, захватывает выделившийся Т и переносит его в ионизационную камеру через ловушку с силикагелем 1. Когда давление в ионизационной камере достигнет атмосферного, закрывают K_3 и измеряют ионизационный ток камеры, по величине которого определяют количество выделившегося Т.

После измерения изымают проанализированный фильтр и дезактивируют элементы установки путем продувки воздухом.

В 100 г травильного раствора можно разложить несколько граммов тритида титана или тритида циркония, после чего раствор в стакане 3 подлежит замене.

4 Измерение по тормозному излучению

Измерение по тормозному излучению количества Т в соединениях, отобранных на фильтр, проводят на стандартной радиометрической аппаратуре, включающей в себя детектор излучения и пересчетный прибор. В качестве детекторов тормозного излучения β -частиц Т используют торцовые счетчики

с достаточно тонким окном ($3-5 \text{ мг/см}^2$), например, СИ-2Б, МСТ-17 и др. Счетчик помещают в защитный свинцовый домик типа ДС-000. Характеристики некоторых торцовых счетчиков представлены в таблице. Из данных таблицы видно, что наибольшей чувствительностью к тормозному излучению β -частиц Т обладают счетчики СИ-2Б и МСТ-17. При этом предпочтение следует отдать счетчику СИ-2Б, имеющему большую площадь окна.

Скорость счета тормозного излучения может быть также определена с помощью сцинтилляционной двухканальной установки со схемой совпадения для регистрации низкоэнергетичных β -излучений.

Характеристики торцовых счетчиков

Характеристика	Тип счётчика			
	СИ-2Б	МСТ-17	СБТ-13	СБТ-9
Рабочее напряжение, В	1700–1900	1700–1900	400	400
Плотность окна, мг/см ²	5	5	3	1,5
Площадь окна, см ²	12,50	3,14	5,60	0,20
Максимальная скорость счёта, имп/мин	10^4	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^4
Срок службы, имп.	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$	10^{10}	10^{10}
Фон, имп./мин	50	15	10	5
Скорость фона от источника тормозного излучения активностью около $4 \cdot 10^{-5}$ Ки, имп./мин	660	260	105	4
Приведённая скорость счёта, имп./мин·см ²	50	78	20	8

При этом в качестве детектора излучения используют сцинтилляционную пластмассу, содержащую 2 % РОР и 0,2 % РОРОР на основе полистирола. Фильтр, подлежащий обработке, просветляют в парах диоксана или толуола, а затем зажимают между двумя дисками (диаметром 50 мм и толщиной 5 мм) из сцинтилляционной пластмассы. Диски с фильтром помещают между фотомножителями и проводят измерение.

5 Непрерывный контроль соединений Т

Для непрерывного контроля концентрации Т в его соединениях в воздухе используется установка, схема которой представлена на рис. 3. Установка состоит из блока б, который включает две прокачные ионизационные камеры типа ДЗ-70, работающие в дифференциальном режиме, при этом на одноименные электроды обеих камер 11, 13 подается напряжение разной полярности от высоковольтного источника 12. Через обе камеры осуществляется прокачка контролируемого воздуха с помощью воздуходувки 8. Скорость прокачки контролируют ротаметры 7 типа РС-5. На входе одной из камер 11 установлен фильтр 5 типа АФА-РМП-20 для улавливания аэрозолей соединений Т.

На входе другой камеры 13 установлена трубчатая электрическая печь 1, нагреваемая до 1100 °С. Температура печи поддерживается постоянной терморегулятором 2. Печь представляет собой кварцевую трубку длиной 25–30 см с внутренним диаметром 20 мм. На трубку наматывают нихромовую проволоку диаметром 0,8 мм с шагом намотки 1 мм. Спираль изолируют асбестом. Внутреннюю часть печи набивают фарфоровыми шариками диаметром не более 3 мм или кварцевым песком. Со стороны входа в печь устанавливают датчик терморегулятора (термопара хромель – алюмель), конец которого размещают на 1/2 длины печи. Линейный участок печи заканчивается четырьмя-пятью витками (диаметром около 100 мм) змеевика 3, изготовляемого также из кварцевой трубки. Змеевик соединен с фильтродержателем закрытого типа 4, в который вставляют мембрану из стекловолокна.

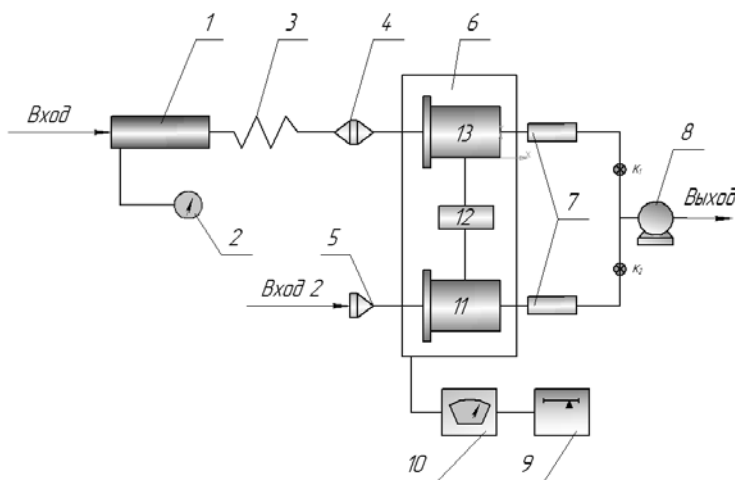


Рис. 3. Установка для непрерывного контроля в воздухе соединений трития:

- 1 – электропечь; 2 – терморегулятор; 3 – змеевик; 4 – фильтр; 5 – входной фильтр;
- 6 – блок ионизационных камер; 7 – регулятор расхода; 8 – воздуходувка;
- 9 – самопишущ; 10 – микрорентгенометр «Кактус»; 11, 13 – ионизационная камера;
- 12 – высоковольтный источник питания ионизационных камер;
- K_1 – K_2 – проходные краны

Необходимость одновременной прокачки контролируемого воздуха через две ионизационные камеры обусловлена тем, что наряду с соединениями Т в воздухе, как правило, присутствует газообразный Т и пары его оксида, на фоне которых необходимо определять соединения Т. Поэтому камера 11 служит для измерения тритиевого фона, а камерой 13 измеряют суммарную концентрацию Т: фон и Т, выделившийся при разложении его соединений. По разности ионизационных токов камер 11 и 13 определяют концентрацию соединений Т с помощью микрорентгенометра типа «Кактус» 10, показания которого фиксируются самопишущим электронным потенциометром 9 типа ПС 1-02.

Можно проводить измерения концентрации соединений Т с помощью двух независимых ионизационных камер с двумя отдельными приборами, т. е.

не в дифференциальном режиме. При этом концентрацию соединений Т определяют по разности показаний двух приборов.

Для определения концентрации соединений Т по тормозному излучению фильтр, подлежащий измерению, выдерживают в течение суток для распада короткоживущих естественных радионуклидов. Затем фильтр обсчитывают на выбранной счетной установке. Скорость счета от фильтра сравнивают с эталоном, содержащим известное количество соединений Т. При этом фильтр и рабочий эталон измеряют в фиксированной геометрии.

Эталон готовят из фильтра АФА-РМП-20 (без марлевой подложки), через который предварительно прокачивают воздух, содержащий аэрозоли соединений Т. Из фильтра вырезают рабочую часть диаметром 50 мм и фильтр накладывают на обезжиренную алюминиевую подложку толщиной 0,5 мм, а затем просветляют в парах толуола или диоксана в течение 15–20 мин. Просветление проводят в эксикаторе, в который заливают диоксан (толуол), а сверху на решетки помещают фильтр. После просветления фильтр на подложке извлекают из эксикатора и сушат при комнатной температуре. На подложке образуется прозрачная пленка с прочно закрепленными в ней частицами соединений Т.

Для определения активности изготовленного эталона определяют зависимость между количеством (Q в Ки) соединений Т на фильтре и скоростью счета тормозного излучения (N , имп/мин) по соотношению:

$$Q = \alpha N, \text{ где } \alpha - \text{коэффициент пропорциональности.}$$

Величину α определяют путем осаждения на 10–15 фильтров различных количеств соединений Т прокачкой через них загрязненного воздуха. Каждый фильтр обсчитывают по тормозному излучению на выбранной счетной установке (без просветления), затем определяют количество соединений Т на этих фильтрах (в Ки по тритию) путем термического или химического разложения. По результатам анализов строят зависимость $N = f(Q)$, на которой определяют величину α как тангенс угла наклона кривой $N = f(Q)$ к оси абсцисс.

Экспериментально найденная зависимость скорости счета тормозного излучения от активности аэрозолей тритида титана на фильтрах представлена на рисунке 4. Тормозное излучение измеряли счетчиком СИ-2Б (расстояние от окна счетчика 15 мм) на установке Б-2, активность аэрозолей определяли путем термического разложения. Видно (см. рис. 4), что скорость счета тормозного излучения линейно возрастает с увеличением активности аэрозолей от 10^{-6} до 10^{-4} Ки.

Аналогично готовят эталон для измерения фильтров на установке с жидким сцинтиллятором. При этом фильтр просветляют с бумажной обоймой без алюминиевой подложки. После сушки из фильтра вырезают его рабочую часть, зажимают между дисками органического сцинтиллятора и помещают в счетную установку. После обсчета фильтр подвергают термическому разложению.

Для измерения соединений Т по тормозному излучению готовят несколько эталонов, отличающихся друг от друга по активности примерно в 10 раз.

Метод тормозного излучения применим только для тритидов титана и циркония и других неразлагающихся при нормальных условиях соединений Т. Для тритида лития метод непригоден, так как в процессе отбора проб, а также при изготовлении эталона происходит частичное выделение Т из тритида лития.

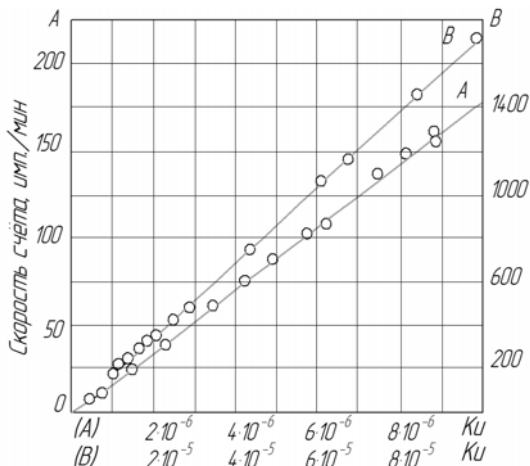


Рис. 4. Экспериментальная зависимость $N = f(Q)$ для счетчика СИ-2Б с установкой Б-2

Для непрерывного контроля концентрации тритийсодержащих аэрозолей включают измерительный прибор 10, самописец 9, а также электрическую печь (рис. 3), которую прогревают в течение 15-20 мин. Одновременно на вход ионизационной камеры 11 вставляют фильтр АФА-РМП-20. Затем включают воздухоудвку 8 и прокачивают контролируемый воздух. При этом скорость прокачки через камеры 11 к 13 поддерживают одинаковой. Скорость прокачки регулируют с помощью кранов K_1 и K_2 . Концентрацию соединений Т определяют по показаниям прибора 10 или по разности показаний двух приборов, если ионизационные камеры работают не в дифференциальном режиме.

6 Обработка результатов измерений

При термическом и химическом разложении активность Q выделившегося Т определяют по току ионизационной камеры. Концентрацию C соединений Т в контролируемом воздухе определяют по соотношению $C = Q/V$, где V – объем прокачанного через фильтр воздуха, л.

Чувствительность методов термического и химического разложения определяется чувствительностью прибора, используемого для измерения Т по ионизационному току, и объемом воздуха, прокачанного через фильтр. При использовании микрорентгенометра типа «Кактус» с чувствительностью по току $3 \cdot 10^{-12}$ А или $3 \cdot 10^{-7}$ Ки Т и прокачке через фильтр 10^3 л воздуха чувствительность в определении концентрации соединений Т составит $3 \cdot 10^{-10}$ Ки/л.

При непрерывном контроле соединений Т чувствительность измерений определяется чувствительностью измерительного прибора и объемом используемой ионизационной камеры. Для прибора «Кактус» с ионизационной каме-

рой типа ДЗ-70 (объем 70 л) чувствительность составляет $4,3 \cdot 10^{-9}$ Ки/л.

Погрешность измерений складывается из погрешностей измерительного прибора и определения объема прокачанного воздуха. Эта погрешность может достигать 40–50 % при использовании прибора «Кактус» и погрешности в определении объема прокачанного воздуха, равной 20–30 %. Для уменьшения погрешности измерения прибор «Кактус» градуируют по постоянному току, при этом входные сопротивления прибора и подаваемое напряжение измеряют с погрешностью 1–2 %. При такой градуировке погрешность прибора может быть уменьшена до 3–5 %. Уменьшение погрешности в определении объема прокачанного воздуха достигается применением прецизионных газовых счетчиков, имеющих погрешность не более 5 %. Тогда погрешность в определении концентрации Т методом термического и химического разложения не будет превышать 10 %. Однако столь высокая точность необходима только для изготовления эталона при снятии зависимости $N = f(Q)$. Для практической дозиметрии достаточно определять концентрацию соединений Т в воздухе с погрешностью около 30 %.

При непрерывном контроле соединений Т возникает дополнительная погрешность за счет проскока (без разложения) части аэрозолей через электрическую печь, которая может привести к росту общей погрешности измерений. Экспериментально установлено, что при скорости прокачки 20 л/мин проскок через рекомендуемую выше печь не превышает 3 %. В этом случае дополнительную погрешность можно не учитывать. Однако с увеличением скорости прокачки проскок аэрозолей может быть значительным, а это требует введения соответствующей поправки в результаты измерений.

Концентрацию соединений Т по тормозному излучению определяют по соотношению $C = \alpha N/V$.

Чувствительность данного метода определяется фоном счетной установки, требуемой статистической погрешностью измерения и объемом прокачанного через фильтр воздуха. При скорости счета тормозного излучения N , сравнимой с фоном N_ϕ , целесообразно выбирать время обсчета фильтра t_N , равное времени измерения фона t_ϕ [9]. Тогда относительная погрешность σ измеряемой величины определяется соотношением:

$$\sigma = \pm \frac{2}{N - N_\phi} \sqrt{\frac{N_\phi}{t_N - t_\phi}} \cdot 100 \% .$$

Для счетчика СИ-2Б в свинцовом домике ДС-000 $N_\phi \approx 50$ имп./мин при $t_N = t_\phi = 30$ мин и $\sigma = \pm 20$ % превышение скорости счета над фоном составит 9 имп./мин. Экспериментально установлено (см. рис. 4), что для счетчика СИ-2Б коэффициент $\alpha \approx 0,58$ Ки·мин/имп. при измерениях, выполняемых на расстоянии 15 мм от окна счетчика. Тогда чувствительность измерения соединений Т, соответствующая 9 имп./мин, составит $Q = 5,2 \cdot 10^{-7}$ Ки.

Чувствительность измерения соединений Т по тормозному излучению значительно повышается при измерении просветленных фильтров с помощью сцинтиллятора. При $\sigma = \pm 20\%$, $t_N = t_\phi = 30$ мин и $N_\phi \sim 300$ имп./мин чувствительность метода составляет 10^{-8} Ки или 10^{-11} Ки/л при прокачке через фильтр 10^3 л воздуха.

Суммарная погрешность в определении концентрации соединений Т при погрешности изготовленного эталона $\pm 10\%$ составляет около 40 %.

При изготовлении эталонов для торцового счетчика СИ-2Б следует учитывать, что алюминиевая подложка эталона увеличивает скорость счета тормозного излучения на 2 % вследствие обратного рассеяния.

Описанные методы контроля концентрации соединений Т в воздухе могут быть использованы для определения загрязненности рабочих поверхностей этими соединениями. При этом с контролируемой поверхности снимают мазок (сухой или влажный) с помощью бумажного обеззоленного фильтра небольшого диаметра. Фильтр подвергают термическому (химическому) разложению с целью выделения и измерения Т либо обчисляют по тормозному излучению с помощью торцового счетчика. Поверхностную загрязненность соединениями Т определяют с учетом размера поверхности и коэффициента снятия мазка, который определяют экспериментально [10, 11].

Заключение

Представленные методики радиационного контроля тритийсодержащих аэрозолей опубликованы в книге «Дозиметрический и радиометрический контроль при работе с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений (методическое руководство)», том 1; М.: Атомиздат, 1980. Эти методики используются на некоторых предприятиях Росатома РФ.

Список литературы

1. Biro'J., Feher J. Assessment of Airborne Radioactivity. Vienna, IAEA, 1967, p.502.
2. Эванс Э. Тритий и его соединения. М.: Атомиздат, 1970.
3. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера и др. М.: Атомиздат, 1973.
4. Михеева Г. И. Гидриды переходных металлов. М.: Издательство АН СССР, 1960.
5. Горловой Г. Д., Степаненко В. А. Тритиевые излучатели. М.: Атомиздат, 1965.
6. Беловодский Л. Ф. и др. // Атомная энергия, 1974, т. 38, вып. 5, с. 417.
7. Лобов С. И. Цукерман В. А. // Приборы и техника эксперимента, 1963, № 4, с. 164.
8. Westermarck T., Devell L., Chanem N.A. // Nucl. Instrum. and Methods, 1960, № 9, p. 141.
9. Гольданский В. И., Куценко А. В., Подгорный Н. И. Статистика отсчетов при регистрации ядерных частиц. М. - Л., Физматгиз, 1959.
10. Дозиметрический и радиометрический контроль при работе с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений (методическое руководство) том 1 / Под ред. В. И. Гришмановского. М.: Атомиздат, 1980.
11. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985.