

УДК 546.110.23.002.637:543.05

Комплекс установок для отбора проб и измерений трития в объектах внешней среды

ГЕДЕОНОВ Л. И., БЛИНОВ В. А., СТЕПАНОВ А. В., ТИШКОВ В. П., МАКСИМОВА А. М., АНТИПОВ А. А.

Среди техногенных загрязнителей водных систем встречается много таких, которые длительное время остаются в растворенном (ионном) состоянии. Аналогом их распространения с водными массами может служить тритий. В настоящее время его содержание в водах достаточно для изучения миграции. Такие исследования позволяют прогнозировать поведение жидких промышленных отходов в районах, где проектируется размещение новых предприятий.

Использование ядерной энергии привело за последние десятилетия к заметному глобальному повышению концентрации трития почти во всех водных системах, в атмосферных осадках и в поверхностных водах суши. Так, среднемесячная концентрация трития в речных бассейнах США в 1966 г. достигала 130 тритиевых единиц (т. е.) [1], зимой 1971—1972 гг. в разных реках этой страны — от 60 до 360 т. е. [2], в реках префектур Японии в 1971 г. — в среднем 150 т. е. [3]; в северных реках СССР в 1972 г. — около 100 т. е. [4].

В крупных водоемах вследствие разбавления концентрация трития значительно ниже. Для ее определения необходимо создание высокочувствительных методик. Наибольшую чувствительность обеспечивают методы с применением сцинтилляционных и пропорциональных счетчиков. Анализ работ по определению трития в природных водах показывает, что при использовании обогащения нет хорошей воспроизводимости результатов, так как отсутствуют надежные способы определения степени обогащения пробы тритием при низкой исходной концентрации. Обеспечение высокой чувствительности (без обогащения) и выполнение абсолютных измерений — большое преимущество пропорциональных газонаполненных счетчиков.

Ранее была разработана и описана аппаратура для определения трития в пробах воды и атмосферной влаги [5]. В дальнейшем работа была направлена на усовершенствование методики.

Определение концентрации трития в водородной и воде проходит ряд этапов: отбор проб воды или улавливание атмосферной влаги; окисление атмосферного водорода; получение водорода разложением отобранной пробы; очист-

ка и введение водорода в счетчик с пропаном или включение исследуемого водорода в состав молекул счетного газа путем синтеза; измерение активности газа, заполняющего счетчик.

Диапазон концентрации трития, подлежащей измерению, весьма широк. В связи с этим комплекс применяемой аппаратуры состоит из независимых установок двух классов: первой — для измерения образцов «высокой» активности (с содержанием трития свыше $3 \cdot 10^3$ т. е.) и второй — для низкой активности (от $3 \cdot 10^3$ до 30 т. е.)

В применявшемся ранее методе подготовки проб к измерению можно отметить следующие недостатки: малое количество получаемого водорода, большие затраты времени на его получение (~ 2 ч), невысокая степень чистоты водорода, отрицательно влияющая на процесс синтеза и результаты измерения.

В новом варианте отбор проб воды проводится в стеклянные ампулы объемом до 250 мл, которые запаивают на месте отбора пробы. Это обеспечивает длительность хранения образцов, исключает возможность обогащения проб тритием в результате обмена с внешними источниками и позволяет при необходимости проводить повторные измерения других порций воды из той же пробы. Атмосферная влага, как и в прежнем варианте, улавливается на предварительно обезвоженном силикагеле. Конструкция пробоотборника очень проста. Он представляет собой алюминиевый патрон с двумя отверстиями, вмещающий 2 кг гранулированного силикагеля. Воздух просасывается через поглотитель пылесосом со скоростью, которая не допускает проскока паров воды. Основные параметры поглотительной установки следующие: высота слоя силикагеля поглотительной установки 10 см; площадь поглотителя 300 см²; скорость потока воздуха 0,5 м³/мин; сопротивление слоя поглотителя 30 мм рт. ст.

Продолжительность отбора определяется температурой и влажностью воздуха и выбирается такой, чтобы силикагель поглотил 250 мл атмосферной влаги. Извлечение атмосферной влаги из силикагеля и его регенерацию проводят потоком нагретого воздуха, циркулирующего в замкнутой системе (рис. 1). Затем при

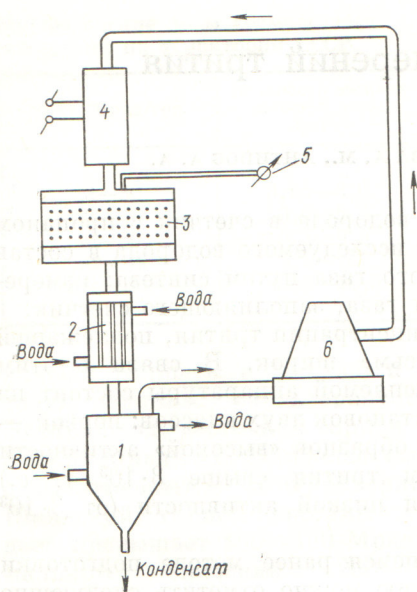


Рис. 1. Схема установки для регенерации силикагеля:

1 — сборник воды; 2 — холодильник; 3 — патрон с силикагелем; 4 — печь; 5 — термopар; 6 — пылесос

подготовке пробы к измерениям необходимое количество воды смешивают с окисью кальция и помещают в герметичный «реактор» из нержавеющей стали. При измерении проб воды высокой удельной активности (свыше 3000 т. е.) для получения водорода отбирают 0,2 мл воды и реактором служит пробирка из термостойкого стекла. Для измерения проб низкой удельной активности в реактор вводят 20 мл воды.

По окончании реакции $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ в реактор добавляют порошкообразный цинк.

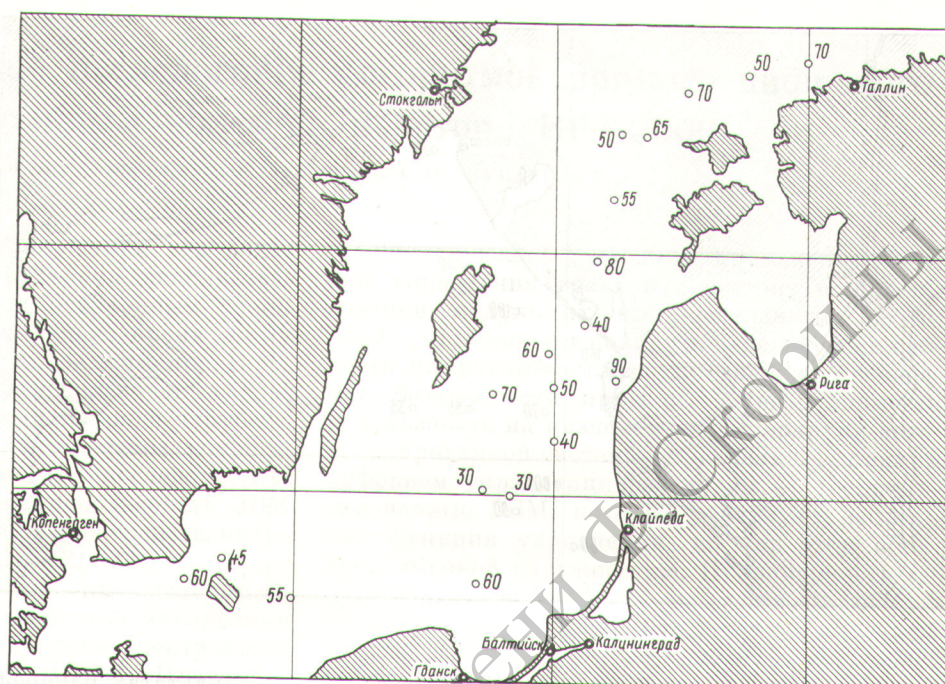
Полное протекание реакции $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnO} + \text{CaO} + \text{H}_2$ исключает какие-либо изотопные эффекты. Время получения водорода сокращено до 5–10 мин. Затем водород пропускают через фильтр (слой силикагеля и активированного угля), охлаждаемый жидким азотом. Подобного рода очистка позволяет получать водород, свободный от примесей, отравляющих катализатор при синтезе наполняющего счетчик газа, и от возможного присутствия радиоактивных благородных газов. Очищенный водород в смеси с пропаном применяют для наполнения счетчиков при измерении проб высокой удельной активности. При измерении низких концентраций трития водород поступает в систему синтеза и переводится в состав наполняющего газа — бутана. Последний синтезируется с помощью палладиевого катализатора из смеси бутадиена и водорода, получен-

ного из пробы по методике, описанной ранее [5]. Высокая чистота газа обеспечивает хорошую воспроизводимость измерений.

В установке для измерения высоких концентраций трития используют три пропорциональных счетчика, различающихся либо объемом, либо видом защиты от радиационного фона. Два имеют лишь пассивную защиту в виде слоя свинца толщиной 10 см и различаются только длиной и соответственно объемом (302 и 604 см³). Такое сочетание применяют для исключения краевого эффекта. В оба счетчика до одинакового парциального давления вводят водород, полученный из одного и того же образца. Измерения в счетчиках дают соответственно скорость счета n'_1 и n'_2 при объемах измеряемого водорода V_1 и V_2 . По графику аппаратного β -спектра, зарегистрированного с помощью многоканального анализатора, вводят поправку на неполноту регистрации низкоэнергетической части спектра и вместо n'_1 и n'_2 получают исправленные значения скоростей счета n_1 и n_2 . По сравнению с абсолютным значением активности из-за краевого эффекта каждое значение занижено на одинаковую величину, а их разность равна разности абсолютных значений, откуда $a_0 = (n_1 - n_2)/(V_1 - V_2)$, где a_0 — объемная удельная активность водорода по тритию. Третий счетчик объемом 302 см³ помещен в пассивную защиту и окружен кольцом счетчиков Гейгера — Мюллера, работающих в режиме антисовпадений с основным счетчиком. Эффективность последнего оценена с помощью образца известной активности и для стандартных условий измерения составляла ~90%.

Установки более высокой чувствительности с пропорциональными счетчиками объемом 3,1; 5 и 8 л находятся в подземном помещении с водным эквивалентом защиты 120 м. В этих условиях защита с помощью системы антисовпадений не требуется. Среднее значение фона счетчика объемом 3,1 л составляет $11,1 \pm \pm 0,4$ имп./мин (при доверительной вероятности 95% отклонение разового измерения фона равно $\pm 1,2$ имп./мин). Достоверным результатом считается превышение счета над фоном 3 имп./мин, что соответствует ~30 т. е. Сигналы с анода счетчика усиливаются, отбираются по амплитуде и регистрируются. Вся аппаратура выполнена на транзисторах и интегральных микромодулях. Структурная схема установки аналогична описанной ранее [5]. Фон счетчика объемом 302 см³, имеющего активную защиту, составляет 3,4 имп./мин.

Рис. 2. Концентрация трития (т. е.) в пробах воды Балтийского моря в 1975 г.



Воспроизводимость измерений на обоих установках проверена повторными определениями содержания трития в одной и той же пробе. Установка высокой чувствительности объемом 3,1 л характеризуется отклонением разового результата $\pm 20\%$ при доверительной вероятности 95%. Установка для определения более высокой активности (со счетчиком объемом 302 см³) дает отклонение $\pm 8\%$ при той же доверительной вероятности.

Возможности изучения распространения примесей в окружающей среде с помощью радиометрической аппаратуры были оценены в ходе работ на Балтийском море и в низовье Дуная. В 1975 г. были отобраны пробы воды в 20 пунктах Балтийского моря. После очистки проб однократной перегонкой без обогащения было определено содержание трития в них на чувствительном счетчике, размещенном под землей.

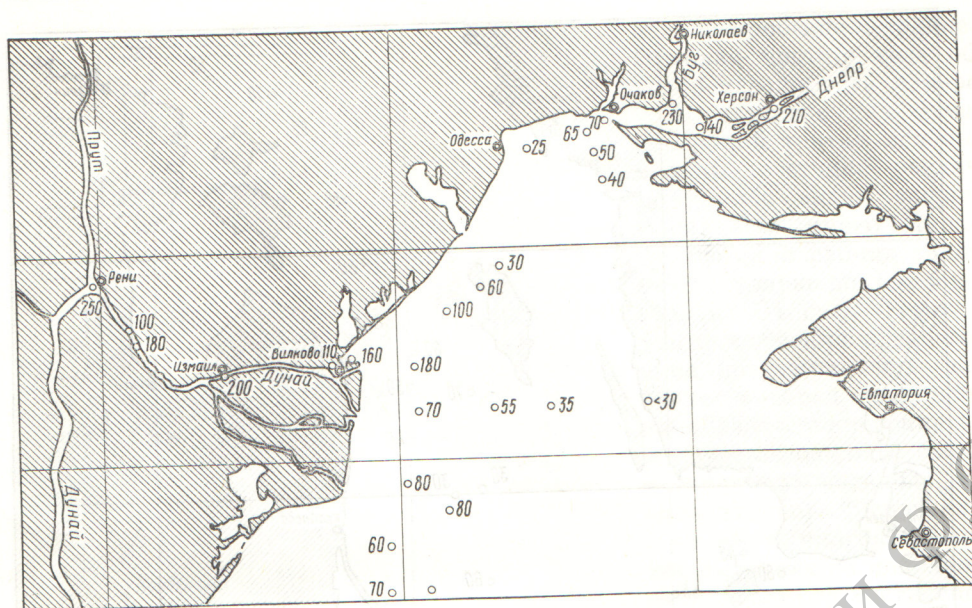
Места отбора проб и полученные результаты показаны на рис. 2. Среднее значение результатов всех выполненных определений составило 56 ± 20 т. е. с доверительной вероятностью 95%. Это значение мало отличается от результата анализа пяти проб воды из Балтийского моря в 1972 г. [4]. Совокупность данных характеризуется диапазоном от 30 до 90 т. е.

При доверительной вероятности 95% отклонение разового результата от среднего состав-

ляет 65%, что более чем в 3 раза превосходит разброс, характеризующий воспроизводимость при определении самых низких концентраций трития и составивший, как отмечено, $\pm 20\%$ при той же доверительной вероятности. Только девять результатов, полученных для проб из Балтийского моря, отклоняются от среднего значения менее чем на 20%, остальные отклоняются сильнее. Таким образом, с достоверностью 95% можно утверждать, что эти отклонения отражают вариабельность концентраций в Балтийском море, а не случайную погрешность метода.

Систематичности в расположении пунктов, концентрации трития в которых значительно отклоняются от среднего значения, не наблюдается. Это означает, что не отмечено влияния каких-либо локальных источников трития. Вероятно, это происходит по той причине, что воды суши с более высоким содержанием трития поступают в Балтику в разных ее районах, опресняя воды моря довольно равномерно. Ближе к проливам можно говорить о некоторой тенденции к более низким значениям.

Иная картина у впадения мощных пресноводных потоков в Черное море (рис. 3). Воды Дуная несут значительную концентрацию трития, примерно одинаковую на всем протяжении его нижнего течения, обследованного по Килийскому гирлу. Эти уровни сравнимы с содержа-



Р и с. 3. Концентрация трития (т. е.) в пробах воды нижнего течения Дуная и северо-западной части Черного моря

нием трития в современных атмосферных осадках. В 1969—1970 гг. средняя концентрация трития в атмосферных осадках составляла, например, в Тбилиси 244 т. е., в Одессе 247 т. е. и в Ростове-на-Дону 133 т. е. [6]. Разбавление большой массы дунайских вод достигается не сразу, и только на значительном расстоянии от дельты наблюдается снижение концентрации до минимального значения, измеряемого с помощью нашей методики без обогащения. Здесь речь идет о безопасных концентрациях трития, но полученная картина должна быть характерна и для других растворенных примесей, поступающих с водами Дуная, среди которых могут быть и токсичные.

Интересно, что при гораздо меньшем стоке вод Днепра и Буга повышение концентрации трития в водах Черного моря вблизи их впадения прослеживается на значительно меньшем удалении, чем у впадения Дуная. Однако и здесь очерчивается ореол распространения примеси.

Значения концентрации трития в Черном море и Дунае имеют широкий интервал. Провести здесь усреднение — значит, утратить всю информацию о различиях в разных частях ореола распространения трития. Как отмечено выше, воспроизводимость результатов измерений с помощью описанной системы характеризуется средним квадратическим отклонением $\pm 20\%$. Этот критерий можно использовать для оценки статистической достоверности различий

в результатах измерений концентрации трития в Дунае и Черном море. Почти все наблюдаемые различия реальны.

Несмотря на возросшее содержание трития в атмосферных осадках и поверхностных водах суши, остается еще много жизненно важных объектов с содержанием трития, измеряемым несколькими т. е. или даже долями их. Серьезную проблему представляет проникновение растворимых вредных примесей в глубинные слои воды океанов и в состав подземных вод. Для изучения этих объектов и процессов необходимо располагать предельно чувствительными методиками определения трития. Можно полагать, что методики с использованием пропорциональных счетчиков окажутся полезными.

Поступила в Редакцию 11/VIII 1976 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chesnutt M. e. a. «Radiol. Health Data and Reports», 1966, v. 7, p. 377.
2. «Radiation Data and Report», 1972, v. 13, N 5, p. 8.
3. Nat. Inst. of Radiolog. Sci. Chiba, Japan, NIRS-RSD-34, N 34, 1972.
4. Жигаловская Т. Н. и др. В сб.: Метеорологические аспекты радиоактивного загрязнения атмосферы. Л., Гидрометеиздат, 1975, с. 223.
5. Гедеонов Л. И. и др. In: Proc. IAEA Symp. «Environmental Surveillance around Nuclear Installations». Vienna, 1974, v. 1, p. 235.
6. Сойфер В. Н. и др. В сб.: Загрязнение природных сред. Вып. 3 (42). М., Гидрометеиздат, с. 85.