

气球法氡气测量中滤膜性能的实验研究

杨 强¹ 葛良全¹ 王尔奇² 周晓剑²

1 (成都理工大学 地学核技术重点实验室 成都 610059)

2 (环境保护部核与辐射安全中心 北京 100082)

摘要 滤膜是气球测氡仪的重要组成部分,选择过滤效率高、自吸收小的滤膜,不仅可以提高取样速度,更可有效减小测量误差。根据氡及其子体在滤膜上收集的物理过程,能够推导出空气滤膜上氡子体的收集和衰变随时间的变化规律。通过实验,在标准氡室中对不同材料的三种微孔滤膜过滤效率和自吸收因子关键指标进行了测试。实验表明,在同等厚度条件下,聚四氟乙烯滤膜和尼龙滤膜的过滤效率比常用玻璃纤维滤膜高,其自吸收情况也较玻璃纤维膜小;从气阻情况分析,聚四氟乙烯滤膜气阻最低,尼龙滤膜气阻最大;对常用玻璃纤维滤膜,通过增加膜厚度能够有效改善其性能指标。不仅为气球法测氡仪滤膜的选择提供了重要依据,也适用于其他滤膜测氡装置。

关键词 自吸收,过滤效率,气球法测氡,滤膜

中图分类号 TL84

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.060404

随着社会的发展,人们对辐射环境的关注日益提升。据联合国原子辐射效应科学委员会(United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, UNSCEAR)估计,来自天然的辐射对公众的年有效剂量为 2.4 mSv,其中氡及其子体的贡献占 54%^[1]。气球法测氡是一种主动式测量方法,利用托马斯(Thomas)绝对测氡公式,无需达到放射性衰变平衡,即可同时测量氡及其子体的潜能浓度,可广泛应用于矿山及环境中氡及其子体浓度的快速测量^[2]。

气球法测氡的基本思想是将经滤膜过滤后去除子体的“纯氡气”压入气球中,等待一段时间后,气球内的氡气衰变产生“新子体”,再将“新子体”收集在采样滤膜上,测定其 α 放射性^[3]。由此可见,取样滤膜是气球测氡法工作过程的重要组成部分,一般采用微孔滤膜作为氡子体的收集装置。目前常见的微孔滤膜种类很多,根据材料的不同有:滤纸(Filter Paper, FP)、玻璃纤维(Glass Fibre, GF)、混合纤维素(Cellulose Nitrate & Cellulose Acetate, CN-CA)、硝酸纤维素(Nitrocellulose, NC)、醋酸纤维素(Cellulose Acetate, CA)、尼龙(Nylon)、直孔滤膜(Track Etch Membrane)以及聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)滤膜等,其孔径在 0.15–5.0 μm ^[4]。滤膜有两个主要性能指标分别是过滤效率和自吸收因子,选择过滤效率高、自吸收小

的滤膜,不仅可以提高取样速度,更可有效减小测量误差^[5]。双滤膜测氡仪一般采用玻璃纤维滤膜,近年来 PTFE 滤膜在空气气溶胶采样中广泛使用。

1 氡子体在滤膜上的富集原理

1.1 取样期间氡子体在滤膜上的累积

假定取样期间空气中各子体的浓度不变,并以恒定的抽气速率(V)取样,则滤膜上氡子体的变化规律服从 Bateman 方程^[6–8]:

$$\frac{dN_i(t)}{dt} + \lambda_i N_i(t) = VQ_i + \lambda_{i-1} N_{i-1}(t) \quad i=1,2,3 \quad (1)$$

式中, $N_i(t)$ 为取样 t 时滤膜上子体 i 的原子数; λ_i 为子体 i 的衰变常数; VQ_i 表示取样过程中 i 种子体在滤膜上直接富集数; $\lambda_{i-1} N_{i-1}(t)$ 表示滤膜上已沉积的前一种子体衰变产生 i 种子体,而使 i 种子体增加的数目; $\lambda_i N_i(t)$ 是 i 种子体自身衰变而减少的数目, Q_i 是 i 种子体的浓度单位为(原子数/L),下标 $i=1,2,3$ 分别对应 RaA(钋-218)、RaB(铅-214)和 RaC(铋-214)。则氡三种子体的变化过程可用式(2)表示:

$$\begin{cases} \frac{dN_1(t)}{dt} + \lambda_1 N_1(t) = VQ_1 \\ \frac{dN_2(t)}{dt} + \lambda_2 N_2(t) = VQ_2 + \lambda_1 N_1(t) \\ \frac{dN_3(t)}{dt} + \lambda_3 N_3(t) = VQ_3 + \lambda_2 N_2(t) \end{cases} \quad (2)$$

由式(1)引入初始条件:取样前换上的新滤膜,设滤

国家 863 计划课题“高精度能谱探测仪器研发”(No.2010AA061803)、中国地质调查局工作项目(No.1212011120186)资助

第一作者:杨强,男,1982年出生,2012年于成都理工大学获博士学位,核技术及应用专业

收稿日期:2014-02-25,修回日期:2014-04-01

膜上无氦子体原子, 即 $N_i(0)=0$, 解方程得^[7]:

$$N_i(t) = V \sum_{j=1}^3 D_{ij}(t) Q_j \quad i=1,2,3 \quad (3)$$

式中, $D_{ij}(t)$ 是取样时间的函数, 下标 j 与 i 含义相同, 为三种不同的氦子体。式(3)表明抽气时 t 时刻第 i 种子体的数量与抽气速率、抽气时间以及空气中子体的浓度有关。根据气球法测氦的基本原理, 在抽气结束后需等待 5–10 min, 使收集到的老子体充分衰变成新子体后, 再进入测量阶段, 测量时间 3–10 min。因此, 有必要讨论子体在滤膜上的衰变规律。

1.2 取样结束后氦子体在滤膜上的衰变

取样结束后, 抽气速率 $V=0$ 。设取样结束时间, 即 t 时刻为衰变起始时间 $T=0$ 时刻, 则 Bateman 方程变为:

$$dM_i(T)/dT + \lambda_i M_i(T) = \lambda_{i-1} M_{i-1}(T) \quad i=1,2,3 \quad (4)$$

式中, $M_i(T)$ 为衰变 T 时滤膜上子体 i 的原子数。

1.3 测量期间滤膜上的积分计数

式(4)是采样结束后滤膜上各子体随时间的变化规律, 即 $t=T$ 时刻滤膜上各子体的原子数。在气球法测氦过程中, 得到的是一段范围 α 子体的积分结果, 即 $t \in (T_a - T_e)$ 间隔的积分净计数, 故有:

$$C_i(T) = G_i \sum_{i=1}^3 \int_{T_a}^{T_e} \lambda_i M_i(T) dT \quad i=1,2,3 \quad (5)$$

式中, $C_i(T)$ 为子体 i 的积分净计数; G_i 为仪器对子体 i 的总效率 (包括仪器效率、滤膜过滤效率和自吸收等); T_a 和 T_e 分别为取样结束后测量起始和终止时间, min。由式(5), 仪器测量的净计数除与子体的浓度、收集时间有关以外, 还与仪器探测效率、滤膜过滤效率和自吸收等因素有关, 应该开展相关研究。

2 滤膜性能指标的测试方法

从滤膜上氦子体随时间的变化关系可以看出, 如果滤膜过滤效率太低, 在式(1)中除气球中产生的新子体外, 还有部分外部空气中“老子体”的影响。由于“老子体”中各子体的形成时间未知, 会使得式(5)中仪器测量的积分净计数与子体数量的线性关系破坏, 造成结果的偏差。此外, 滤膜的自吸收

效应会使得到达探测器表面的 α 粒子数量减小, 降低仪器的灵敏度。

2.1 滤膜的过滤效率

滤膜过滤效率 η 的定义是: 滤膜收集到的粒子数与射向滤膜的粒子总数之比, 即:

$$\eta = 1 - K_p \quad (6)$$

式中, K_p 为透过率, 测定 η 要先确定 K_p , 一般可用双层法测定 K_p 。假定射向第一张滤膜的总放射性活度为 A_0 , 一二层之间的为 A_1 , 而透过第二张的为 A_2 , 根据气溶胶粒子在滤膜中随着深度是按指数规律分布, 所以有:

$$A_1 = A_0 e^{-k\alpha}$$

$$A_2 = A_1 e^{-k\alpha} = A_0 e^{-k\alpha} e^{-k\alpha} \quad (7)$$

式中, k 为比例常数, α 为滤膜的厚度。而透过率为:

$$K_p = \frac{A_1}{A_0} = \frac{A_2}{A_1} = e^{-k\alpha} \quad (8)$$

K_p 虽然有了定量表达式, 但 $e^{-k\alpha}$ 并不是一个好测的量。现假定第一、二张滤膜截留的放射性活度分别为 N_1 、 N_2 , 则有:

$$N_1 = A_0 - A_1 = A_0 - A_0 e^{k\alpha} = A_0 (1 - e^{k\alpha})$$

$$N_2 = A_1 - A_2 = A_1 - A_1 e^{-k\alpha} = A_0 e^{-k\alpha} (1 - e^{-k\alpha})$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{A_0 e^{-k\alpha} (1 - e^{-k\alpha})}{A_0 (1 - e^{-k\alpha})} = e^{-k\alpha} = K_p \quad (9)$$

则过滤效率 η 为:

$$\eta = 1 - \frac{N_2}{N_1} \quad (10)$$

2.2 滤膜的自吸收

滤膜所收集的 α 粒子分布于整个滤膜中, 在进行测量时, 部分 α 粒子会由于滤材的阻挡不被记录, 这种现象叫做滤膜的自吸收, 经常用自吸收因子来表征。

假定 A_1 层内的 α 粒子能够射入探测器的灵敏体积内, 令其 α 粒子数为 N_1 , A_2 层内的粒子射不到探测器的灵敏体积内, 其数量为 N_2 , 则 α 自吸收因子 K_α 定义为:

$$K_\alpha = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad (11)$$

由于式(11)中 N_1 和 N_2 不太容易直接被测量,常用正反面计数法来测量滤膜的自吸收因子。该方法的操作程序为利用待测滤膜取样氦子体,等待 30 min 后测量样品正面 α 计数率,记为 n_1 ; 迅速将此样品翻过来,测其反面的 α 计数率,记为 n_2 ; 以同种滤膜盖在样品的正面,再测其 α 计数率,记为 n_3 ; 自吸收因子 K_α 由式(12)确定:

$$K_\alpha = \frac{2n_1}{2n_1 + n_2 - n_3} \quad (12)$$

3 实验过程与结果

3.1 测量仪器

本次实验使用的是成都理工大学研制的气球法测氦仪,该仪器采用 $\phi 20$ mm 金硅面垒型半导体探测器,抽气流量为 $30 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,可根据测量程序自动切换气路,仪器主要技术指标见表 1。

表 2 仪器工作稳定性数据表
Table 2 Instrumentation stability data.

次数 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
计数 Count	439	421	432	462	452	450	457	446	425	465
次数 No.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
计数 Count	471	452	455	461	473	461	497	436	448	453
次数 No.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
计数 Count	489	441	485	445	484	461	470	429	457	464
次数 No.	31	32	33	34	35	46	37	38	39	40
计数 Count	405	460	463	431	495	442	433	436	453	446

测量数据标准误差为 21.3,标准偏差为 20.3,落在 1 倍、2 倍和 3 倍均方差内的数据点的概率分别为 72.5%、95.0%和 100%,基本符合放射性统计涨落的分布规律。

3.2 实验滤膜

实验玻璃纤维滤膜、PTFE 滤膜以及尼龙滤膜均为国产。玻璃纤维滤膜使用玻璃纤维制成,机械强度差,吸水性小,耐高温^[9],在滤膜法测氦仪中广泛使用。通过测量,购置的单张玻璃纤维滤膜厚度可达 1 mm,对于气球测氦仪所使用的小型直流采样泵阻力太大,可分解为 4 层,通过叠加测量求得单层玻璃纤维膜的厚度约为 280 μm 。PTFE 滤膜采用 PTFE 为原料,经拉伸压制后形成,具有表面光滑、透气量大、耐高温、过滤效率高的优势,常覆合在其他基材上具有极好的机械抗拉性能,适合

表 1 气球测氦仪主要技术指标
Table 1 Main specifications of balloon emanometer.

参数名 Parameters	技术指标 Specifications
探测器 Detector	$\phi 20$ mm 金硅面垒型半导体探测器 $\phi 20$ mm Au-Si surface barrier detector
测量范围 Measuring range	$4 \sim 4 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$
灵敏度 Sensitivity	$4 \text{ cpm} \cdot \text{Bq}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$
本底计数 Background count	$< 5 \text{ count} \cdot \text{h}^{-1}$
气泵流量 Flow	$30 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

测量前仪器在南华大学氦室进行了氦及其子体潜能浓度的刻度。在使用前开展了仪器稳定性测量工作,测量采用的是 ^{239}Pu 面源,活度未知,测量时间 600 s,共得到了 40 组数据,见表 2。

大流量的空气采样。测得实验用单张 PTFE 滤膜的厚度约为 100 μm ,不可再进一步分层。尼龙滤膜具有较好的亲水性,用在氦气测量采样装置中,可以降低湿度对测量结果的影响。实测单张尼龙滤膜厚度约为 120 μm ,不可再分层。

对于气球法测氦仪测量的氦子体(^{222}Rn)而言,衰变的主要能量为 5.49 MeV,根据 α 粒子在空气中的射程公式^[10],推导出其在空气中的射程约为 4.2 cm,远大于实验滤膜的厚度。图 1 为滤膜在物镜($\times 10$)条件显微镜观测照片。可以看出,在相同放大倍数条件下,三种滤膜纤维密度按大小顺序为:尼龙、玻璃纤维、PTFE 滤膜。尼龙滤膜表面看不到明显的空隙,PTFE 滤膜纤维间隙明显,单其底面基材密度很高。

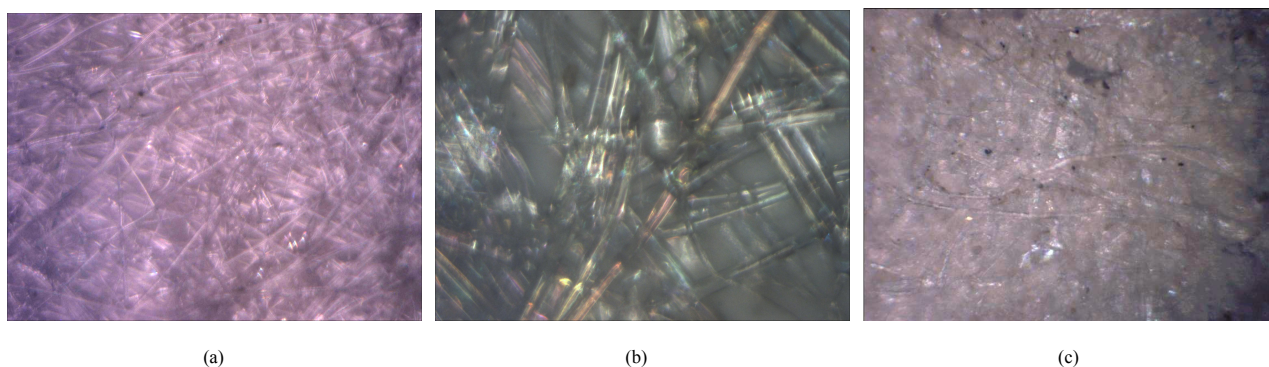


图 1 玻璃纤维滤膜(a)、PTFE 滤膜(b)和尼龙滤膜(c)镜下观测照片
Fig.1 Photo of glass fiber filter (a), PTFE filter (b) and nylon membrane filter (c).

由镜下观测结果可推测, 三种滤膜的空气阻力尼龙最大, 其次是玻璃纤维。透气性最好的是 PTFE 滤膜。在直流抽气泵相同功率条件下, 单张三种不同材料滤膜实测流量为玻璃纤维 $26 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、PTFE 滤膜 $30 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、尼龙滤膜 $22 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。实测结果与观察结果一致, 尼龙滤膜气阻最大, 要达到相同流量所需功耗也高, 这对于仪器的野外使用产生不利的影响。

3.3 滤膜过滤效率测量

测量过程如下: 将气球测氦仪放在氦室中, 保持氦浓度不变; 选 2 张厚度相近的滤膜 (厚度相对

误差小于 20%), 重叠在一起, 保证滤膜间有 2.0 mm 的距离, 以 $30 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速采样 5 min ; 采样结束后, 将 2 张滤膜分别装在一个采样头上, 在同一台仪器上各自测量 2 min , 得到两条衰变曲线; 根据氦子体的衰变常数推算出初始时刻 (采样完的时刻) 的校正计数, 得到 N_{10} 、 N_{20} , 代入式(10)即得 η 值, 每种滤膜测量三次取平均值, 结果见表 3。

可以看出, 单 PTFE 滤膜和尼龙滤膜的过滤效率均接近 99%, 比单层玻璃纤维滤膜的过滤效率约高 1 倍。

表 3 三种滤膜过滤效率结果对比表
Table 3 Comparison results of three kinds of membrane filtration efficiency.

滤膜种类 Filter type	N_{10}	N_{20}	效率 Efficiency / %	平均效率 Average efficiency / %
玻璃纤维 Glass fibre	680	392	42.4	42.2
	644	369	42.7	
	635	372	41.4	
PTFE 滤膜 PTFE filter	788	10	98.7	98.6
	756	8	98.9	
	755	14	98.1	
尼龙滤膜 Nylon filter	719	18	97.5	97.5
	63	12	98.1	
	657	21	96.8	

注: 玻璃纤维滤膜为单层的测量结果, 非单张滤膜
Note: Result for a single layer of glass fiber filter

3.4 滤膜自吸收因子测量

根据前面所述方法, 在氦室中分别测量三种滤膜的自吸收因子, 每种滤膜测量三次取平均值, 结果见表 4。

通过对比可以看出, 尼龙和 PTFE 滤膜对 α 粒子的自吸收因子均比玻璃纤维滤膜要大 10%, 说明

尼龙和 PTFE 滤膜自吸收情况要好于玻璃纤维滤膜。同时, 从仪器测量的净计数值来看, PTFE 滤膜最高, 其次是尼龙滤膜, 玻璃纤维滤膜最低, 这也说明 PTFE 滤膜的过滤效率也较高。结果表明 PTFE 和尼龙滤膜对于 α 粒子具有较高的过滤效率和较低的自吸收现象。

表 4 两种滤膜自吸收因子对比表
Table 4 Comparison results of two kinds of membrane absorption factor.

滤膜种类 Filter type	n_1	n_2	n_3	$K_a / \%$	$\bar{K}_a / \%$
玻璃纤维滤膜 Glass fibre	389	312	89	77.7	76.6
	320	278	75	75.9	
	348	297	78	76.1	
PTFE 滤膜 PTFE filter	512	130	30	91.1	91.2
	548	141	24	90.4	
	496	117	33	92.2	
尼龙滤膜 Nylon filter	477	169	55	89.3	89.2
	421	172	65	88.7	
	433	158	58	89.6	

3.5 不同厚度滤膜实验结果

上述实验结果仅针对单层玻璃纤维滤膜。购买的单张玻璃纤维滤膜共分为 4 层，将多层滤膜叠加对其性能改善效果如何？对此，开展了不同厚度滤膜性能的测试实验。实验中，分别采用单层、双层、三层和四层（单张）玻璃纤维滤膜采用§3.2 和§3.3 方法再次测量过滤效率和自吸收因子，结果见表 5。

表 5 不同厚度玻璃纤维滤膜过滤效率对比表
Table 5 Filter efficiency of different thicknesses glass fiber membrane.

厚度 Thickness	N_{10}	N_{20}	效率 Efficiency / %
单层 Monolayer	658	376	42.9
双层 Two-layer	629	171	72.8
三层 Three-layer	693	63	90.9
四层 Four-layer	687	15	97.8

由表 5，采用四层即单张玻璃纤维滤膜合并也能获得 99%左右的过滤效率，这也是单张玻璃纤维膜分四层构成的重要原因。因此，增加滤膜厚度确实能够改善滤膜的性能指标。但是，与 PTFE 滤膜相比，达到同等过滤效率所需玻璃纤维滤膜的厚度较 PTFE 滤膜厚 10 倍以上，会极大地增大空气阻力。

4 结语

滤膜是气球法测氡仪的重要组成部分，其主要性能指标过滤效率和自吸收系数对测量结果的准确性和仪器灵敏度有极大的影响。通过对三种材料滤膜过滤效率和自吸收系数的实验测试，结果表明：PTFE 和尼龙滤膜的自吸收情况好于玻璃纤维滤膜；在获得同等过滤效率的条件下，玻璃纤维滤膜厚度约为其他两种滤膜的十倍以上；从气阻情况来看，PTFE 滤膜明显好于其他两种滤膜，尼龙滤膜最差。

综上所述，虽然 PTFE 滤膜的价格较高，但在气球法测氡仪中，具有极好过滤性能的 PTFE 滤膜是一种理想的过滤装置。该结论也适用于其他滤膜法测氡装置。

参考文献

- 汪越, 马续波, 顾洪坤, 等. 福岛核事故辐射所致我国公众的剂量分析[J]. 中国辐射卫生, 2012, 21(03): 319-321
WANG Yue, MA Xubo, GU Hongkun, *et al.* The public doses analysis of the Fukushima nuclear accident radiation in China[J]. Chinese Journal of Radiological Health, 2012, 21(03): 319-321
- 杨强, 葛良全, 花永涛, 等. 马尔科夫法气球测氡仪的研制[J]. 核技术, 2012, 35(11): 859-862
YANG Qiang, GE Liangquan, HUA Yongtao, *et al.* The development of balloon radon measure instrument by Markov method[J]. Nuclear Techniques, 2012, 35(11): 859-862
- 田德源, 陈树义, 贾地, 等. 气球法测氡比对实验[J]. 核电子学与探测技术, 1994, 14(02): 90-93+113
TIAN Deyuan, CHEN Shuyi, JIA Di, *et al.* Radon intercomparison exercises for the balloon method[J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 1994, 14(02): 90-93+113
- 宫美乐, 袁国梁. 我国微孔滤膜研究现状与发展[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(04): 186-189
GONG Meile, YUAN Guoliang. Status and prospects of microporous filtration membrane in China[J]. Membrane Science and Technology, 2003, 23(04): 186-189
- 马晓. 放射性气溶胶取样滤膜性能研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2012
MA Xiao. Research on the performance of filters for α -radioactive aerosol sampling[D]. Hengyang: University of South China, 2012
- 徐立鹏, 葛良全, 曾兵, 等. 成都地区室内氡浓度调查[J]. 辐射防护, 2012, 32(3): 177-180
XU Lipeng, GE Liangquan, ZENG Bing, *et al.* Investigation of indoor radon concentration in Chengdu[J]. Radiation Protection, 2012, 32(3): 177-180
- 苟全录. 氡及其子体测量方法简介[J]. 辐射防护通讯, 1994, 14(06): 35-41
GOU Quanlu. Radon measurement methods[J]. Radiation Protection Bulletin, 1994, 14(06): 35-41
- 田德源, 陆治钊, 何志坚. 测量空气中氡子体的新三段法[J]. 核电子学与探测技术, 1994, 14(06):

- 361-362+366
- TIAN Deyuan, LU Zhizhao, HE Zhijian. New Three-Count technique for radon decay products in air[J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 1994, 14(06): 361-362+366
- 9 骆巨新. 分析实验室装备手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 489-490
- 10 LUO Juxin. Analytical laboratory equipment manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 489-490
- 王汝贍, 卓韵裳. 核辐射测量与防护[M]. 北京: 原子能出版社, 1990: 11-12
- WANG Rushan, ZHUO Yunshang. Nuclear radiation measurement and protection[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1990: 11-12

Performance research of filter in radon measurement with balloon method

YANG Qiang¹ GE Liangquan¹ WANG Erqi² ZHOU Xiaojian²

¹(Applied Nuclear Techniques in Geosciences Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

²(Nuclear and Radiation Safety Centre, Beijing 100082, China)

Abstract Background: Filter membrane is an important part of the balloon emanometer. The membrane of high filtration efficiency but little self-absorption can not only improve the sampling rate, but also reduce the measurement error effectively. **Purpose:** The experiment aims to compare the performance of three different filter membrane materials. **Methods:** Based on the radon and its progeny collecting physical processes on the membrane, we deduced the collection of radon in filters and its decay variation with time. Through the experiment, the filtration efficiency and self-absorption factor of the three different membranes have been tested. **Results:** When the thickness is almost the same, the filtration efficiency of Polytetrafluoroethylene (PTFE) filter and nylon filter is higher than that of commonly used glass fiber filter and its self-absorption is better than that of glass fiber membrane. The air resistance of PTFE filter is the best. It can effectively improve the performance by increasing thickness of the glass fiber filter membrane. **Conclusion:** This is not only a good reference for the selection of filter membrane in radon measurement with balloon method, but also applicable to radon-measuring devices with other methods.

Key words Self-absorption, Filtration efficiency, Balloon radon method, Filter membrane

CLC TL84