分类号 _____ 密级 _____

UDC _____ 编号 _____

南華大學
UNIVERSITY OF SOUTH CHINA

硕士学位论文

燃煤电厂对周围空气中 ^{210}Po 贡献的初步研究

研 究 生 姓 名：李加兴

指导教师姓名、职称：于 涛 教 授

陈 凌 研究员

学 科 、 专 业 名 称：核 技 术 及 应 用

研 究 方 向：辐射监测与评价

2014 年 12 月

万方数据

南华大学学位论文原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得南华大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：　　年　　月　　日

南华大学学位论文版权使用授权书

本学位论文是本人在南华大学攻读_____（博/硕）士学位期间在导师指导下完成的学位论文。本论文的研究成果归南华大学所有，本论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。本人同意南华大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保留学位论文；学校可根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文。同意学校将论文加入《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》，并按《中国优秀博硕士学位论文全文数据库出版章程》规定享受相关权益。同意授权中国科学信息技术研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。对于涉密的学位论文，解密后适用该授权。

作者签名：　　导师签名：

年　月　日　　年　月　日

万方数据

目　录

摘　要 I

Abstract III

第一章　前言 1

1.1 我国燃煤发电现状 1

1.1.1 我国燃煤电厂状况及发展趋势 1

1.1.2 燃煤电厂在我国造成的放射性污染 2

1.2 我国大气颗粒物污染现状 4

1.2.1 大气颗粒物的分类及相关标准 4

1.2.2 大气颗粒物的来源 5

1.2.3 大气颗粒物中的放射性 ^{210}Po 5

1.3 研究的意义 6

第二章　燃煤过程中 ^{210}Po 物理化学形态变化 8

2.1 燃煤过程中 ^{210}Po 的放射性富集 8

2.2 燃煤过程中 ^{210}Po 的转化及高温下的行为 8

2.2.1 燃煤过程中 ^{210}Po 的转化 9

2.2.2 ^{210}Po 在高温下的行为模式 11

2.3 小结 16

第三章　燃煤电厂外气溶胶取样和分析测量 17

3.1 高井燃煤电厂外气溶胶取样方案 17

3.1.1 高井电厂资料 17

3.1.2 取样装置介绍 18

万方数据

3.1.3 取样方案的制定.....20
3.2 气溶胶样品中 ^{210}Po 的分析测量.....24
3.2.1 ^{210}Po 的测量原理及方法.....24
3.2.2 气溶胶样品的放化处理及电镀制样.....25
3.2.3 ^{210}Po 活度的测量和计算.....27
3.2.4 ^{210}Po 的分析方法回收率测定.....30
3.3 小结.....30
第四章 测量结果及分析.....32
4.1 高井电厂及比对点样品中 ^{210}Po 的测量结果.....32
4.2 数据的分析.....32
4.2.1 电厂周围大气中 ^{210}Po 浓度的变化规律及分析.....32
4.2.2 电厂周围大气颗粒物中 ^{210}Po 比活度的变化规律及分析.....33
4.2.3 电厂周围大气中 ^{210}Po 浓度在上下风向的变化规律及分析.....35
4.2.4 本文测量值与国外测量值的比较.....36
4.3 评价燃煤电厂对周围大气中的 ^{210}Po 的贡献.....40
4.3.1 石景山区近地面大气 ^{210}Po 总额.....41
4.3.2 高井电厂 ^{210}Po 排放量估算.....41
4.4 电厂周围大气中的 ^{210}Po 所致公众剂量评价.....42
4.4.1 电厂周围居民因吸入 ^{210}Po 造成的有效剂量计算.....42
4.4.2 石景山区居民因吸入 ^{210}Po 产生的集体剂量计算.....44
第五章 总结与展望.....45
5.1 全文工作总结.....45
5.2 全文的主要结论.....45

万方数据

5.3 展望.....46
参考文献 47
致 谢 51

万方数据

摘　要

我国是燃煤大国，70%以上的电力供应依赖于煤炭，自 2009 年起我国每年火力发电的燃煤量已超过 13 亿吨，其排放对环境和人类健康的影响不容忽视。本文以燃煤电厂排放的 ^{210}Po 为立足点，首先对燃煤过程中钋元素的物理化学变化进行调研，分析了 ^{210}Po 在高温燃煤过程中是如何转化，富集和排放的，^{210}Po 这种易挥发核素会富集在飞灰颗粒上，且粒径越小，^{210}Po 的比活度越大。UNSCEAR 1993 报道 ^{210}Po 在飞灰上的平均富集因子为 17，比活度 1700Bq/Kg。国内外也有很多文献证明了 ^{210}Po 在燃煤飞灰上有很高的富集度。

为了搞清燃煤电厂周围大气中 ^{210}Po 的活度浓度，以及其中电厂排放所占份额，本论文结合取样现场的条件制定了气溶胶取样计划，在高井电厂附近设立两个取样点，在北京市辐射安全技术中心设立比对点。通过为期一年的监测取样，共得到 51 份气溶胶样品。经过文献调研和试验研究，制定了气溶胶样品中 ^{210}Po 的放化处理和测量的实验步骤。通过分析气溶胶 ^{210}Po 的活度，得到燃煤电厂周围大气中 ^{210}Po 活度浓度一年的数据，范围从 0.079mBq/m^3～1.37mBq/m^3，年平均值为 0.42mBq/m^3。

论文最后结合气象数据对燃煤电厂周围大气中的 ^{210}Po 的变化规律进行分析，探讨了气温、风速、风向等气象条件对电厂附近 ^{210}Po 活度浓度的影响，发现电厂排放的 ^{210}Po 会在下风向处有明显的沉积。在电厂附近地区和辐射安全中心的测量结果，均显示冬季空气中的 ^{210}Po 的活度浓度要高于夏季，同样的规律也出现在 EML 实验室（Environmental Measurements Laboratory）的测量结果里。文章最后根据实验结果对周围居民所受的吸入内照射做了剂量估算。得出成人因吸入 ^{210}Po 造成的内照射有效剂量为 14μSv/a，儿童为 13μSv/a。石景山区居民因吸入大气中 ^{210}Po 所致集体剂量为 8.57 人 Sv。

万方数据

本论文针对燃煤电厂排放的 ^{210}Po 做了调研和初步的取样研究，发现燃煤排放到环境中的 ^{210}Po 的量是不可忽视的。同时分析测量气溶胶中 ^{210}Po 的方法也为以后进一步的研究奠定了基础。

关键词：燃煤电厂，大气颗粒物，钋—210，飞灰

万方数据

Preliminary study on contribution of polonium-210 in surrounding air by coal-fired power plant

Abstract

Coal palys an increasingly important role to cover the energy needs of China. More than 1.3 billion tons coal bruned in coal power plants every years in China from 2009. It is can not be ignored that the pollution of coal-fired power plant. And here, the physical and chemical behavior of Po-210 in high temperature processes is described, that can explain how does Po-210 transform, enrich and discharge during coal combustion. It is also predicts a stabilization of the specific activity for smaller radius of the particles up to a maximum value. UNSCEAR 1993 shows that the average enrichment factor of polonium-210 on fly ash is 17, specific activity is 1700 Bq/kg. There are a lot of papers have proved the high enrichment factor on fly ash.

In order to find out the activity concentration of ^{210}Po in air around coal-fired power plant, the aerosol sampling plan had been worked out base on the field sampling conditions. Three sampling sites were chosen in this paper: two sites around Gao Jing coal-fired power plant and one comparative site at Radiation safety center in Beijing. Through literature research and experimental research, we worked out the radiochemistry processing and measurement procedures of ^{210}Po in aerosol samples. The aerosol samples from three sites were processed. The measuring result of ^{210}Po in the atmosphere of one year show, the ^{210}Po concentration in atmosphere varied between 0.079 and 1.37mBq/m^3 , with a geometric mean of 0.42 mBq/m^3.

This paper analyzed the measurement data of ^{210}Po around coal-fired power plant combined with meteorological data, include the temperature, wind speed, wind

万方数据

direction and other weather conditions. The ^{210}Po escaped from power plant will deposit in the wind. The measuring results from the three sampling sites show the concentration of ^{210}Po in winter is higher than in summer, and EML(Environmental Measurements Laboratory) data showed the similar results. Finally according to the experimental results, we estimated the effective does according ^{210}Po inhalation of surrounding residents. Effective doses of an adult caused by inhalation of ^{210}Po is 14 μSv/a, a child is 13 μSv/a. Collective dose of the residents in shijingshan District is 8.57 man • Sv.

In view of the coal-fired power plant emissions of ^{210}Po, this paper do the sampling investigation and preliminary research, found that the amount of the ^{210}Po discharged from coal-fired power plants to the environment can not be ignored. The determination method of ^{210}Po in aerosol samples and the research methods of this article are laid the groundwork for further research.

Li Jiaxing (Nuclear Technology and Application)

Directed by Yu Tao

keywords: coal-fired power plant, particulate matter, polonium-210, fly ash

万方数据

第一章 前言

工业的发展加快了人类文明发展的脚步，使人们在享受其创造的现代生活的同时，也让人类遭受着随之带来的生态破坏和环境污染等各种问题的危害，近些年一系列的环境问题使人类认识到环境保护的重要性。

1.1 我国燃煤发电现状

1.1.1 我国燃煤电厂状况及发展趋势

1995 年进行的第三次全国工业普查表明，全国发电量为 1.00703×10^{12}KWh，其中火电为 0.80×10^{12}KWh，发电量占到了 79.7%。2003 年，全国发电量为 1.91×10^{12}KWh，其中火电为 1.58×10^{12}KWh，占 82.7%[1]，火电发电量比 1995 年增长了 96.96%。从 1995 年到 2003 年，我国发电量年均增长 8.34%，火电年均增长 8.84%。据国家发改委消息，2010 年全国发电量为 4.14×10^{12}KWh，并首次超越了美国的总发电量，其中煤电发电量也达到了 3.33×10^{12}KWh，比例为 80.2%。

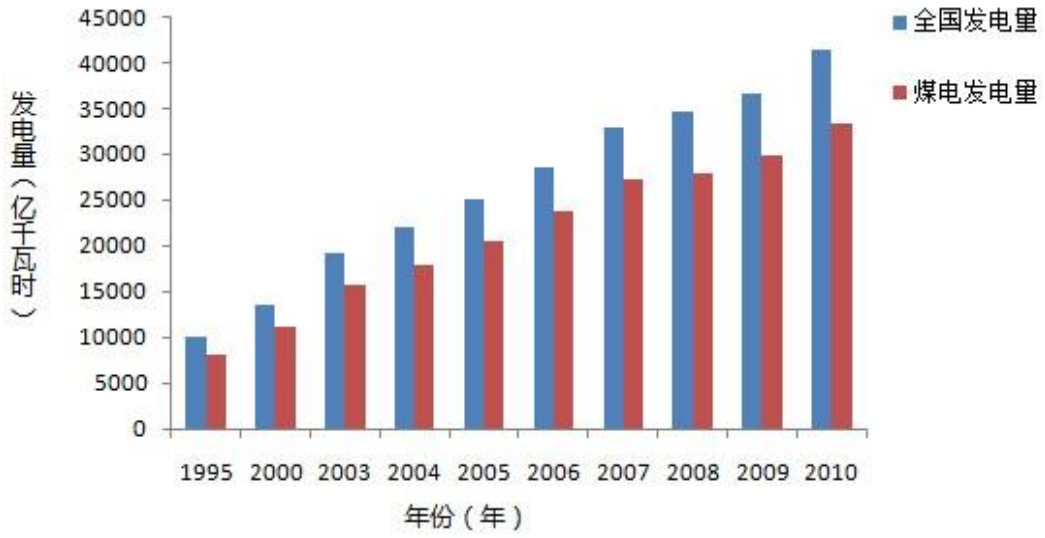

图 1 我国历年发电量统计图

万方数据

图 1 统计了自 1995 年来我国年发电量，及煤电发电量。可以看出，尽管自 1995 年以来电力工业取得了较快的发展，但是火电所占比例居高不下，随着新能源的采用和发电用煤技术的提高，并且受行业竞争和环保要求的限制，煤电在电力能源消费总量的比例将逐年下降[2]。图 2 为 2009 年我国发电设备结构统计图，火力发电占到了 75%，燃煤发电仍然起着主导作用。

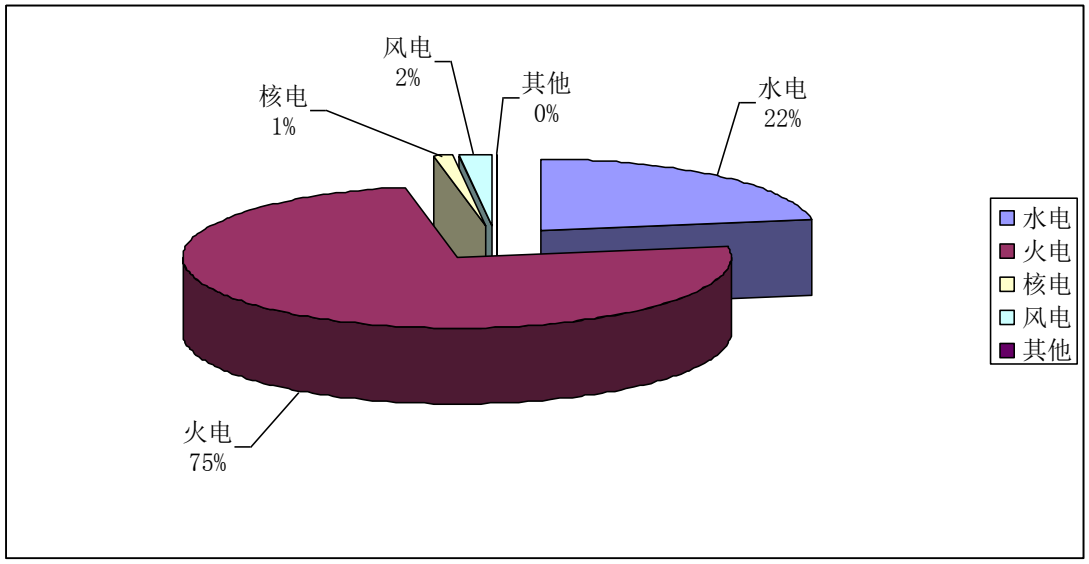

图 2 我国 2009 年发电设备结构统计图

当前我国每年火力发电煤炭消耗总量已超过 13 亿吨，2009 年，在全国火电装机容量比上年增长 8.0%，火电发电量比上年增加 7.45%的情况下，烟尘排放总量为315吨比上年下降4.5%;全国火电厂烟尘平均排放绩效达到1g/(kWh)，比上年下降了 0.2g/(kWh)[3]，我国对于煤电排放的治理略显成效，在逐年增大燃煤量的情况下，减少了烟尘的产生，但是由于煤电比例基数过大，所以关注其对环境的污染还是今后的重要课题。

1.1.2 燃煤电厂在我国造成的放射性污染

煤炭中普遍含有铀、钍、镭等放射性物质。早在 20 世纪 60 年代就发现国内许多含煤地层中有铀矿化现象，铀的含量一般为 0.04%至 0.1%。表 1 列出了我国各地煤矿中放射性核素的含量[4]。

万方数据

表 1 我国各地产煤中天然放射性核素的比活度（Bq/kg）

产地	放射性核素（Bq/kg）				
	^{238}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{210}Pb	^{210}Po
河南平顶山	44.4±2.7	18.5±2.1	32.2±1.7	15.9±0.8	5.9±2.7
河北七台河	64.8±2.3	23.3±2	38.1±1.3	13±3.7	3.7±0.4
内蒙古石炭井	60.3±1.9	23.7±2.7	19.2±2.6	15.5±0.7	7.4±0.3
辽宁开原	72.1±2.6	35.9±2.8	31.5±1.4	21.1±0.9	8.9±0.4
开滦开中	71.4±2.6	50.7±3.3	32.9±1.2	28.1±1.3	13.3±0.6
山西临汾	70.3±1.8	25.5±3	31.5±3.7	17.4±1.1	14.1±0.6
山西大同	90.7±3.1	17±1.7	75.5±4	18.9±1.4	6.7±0.4
平均值	67.7±14.1	27.8±11.8	37.3±17.8	18.6±4.9	8.6±3.9

煤炭在燃烧过程中，存在于煤中的放射性物质便随着燃煤产生的烟气、煤渣等介质经迁移、弥散、沉积等作用大量进入环境中。烟气中的放射性物质对大气环境造成污染；煤渣中的放射性物质在贮存过程中，因雨水淋溶而对地表水和土壤造成污染；近年来用煤渣制成的大量建筑材料，也会造成室内外环境的放射性污染。以输出功率 1GW 的燃煤电厂年耗煤量 2×10^6t 左右、除尘效率 99%计算，即 1%烟尘从烟囱排出，则铀、钍的总排放量为 0.73GBq，以全世界来推算，燃煤发电厂每年释放到大气中的 ^{210}Pb 可达 2.6TBq，一般的在燃煤飞灰中 $^{210}Po/^{210}Pb\geq1$，则每年至少也有 2.6TBq 的 ^{210}Po 进入大气，占大气中自然存在 ^{210}Po 总量的 10%～20%，^{210}Po 是 α 核素，属极毒组核素。

万方数据

1.2 我国大气颗粒物污染现状

大气颗粒物也称作大气气溶胶，是大气中的固体或液体颗粒状物质的总称。近两年，由于一些大城市严重的雾霾天气变多，使得大气颗粒物污染已不仅局限于科学研究，如何切实有效的控制颗粒物污染变成了社会面临的很现实的问题。随着国家出台的《环境空气质量标准》以及在 2013 年全国科学技术名词审定委员会确定将 $PM_{2.5}$ 命名为“细颗粒物”，大气颗粒物正在被公众熟知。

1.2.1 大气颗粒物的分类及相关标准

根据空气动力学粒径不同，由小到大一般的把大气颗粒物分为细颗粒物（$PM_{2.5}$）、可吸入颗粒物（PM_{10}）和总悬浮颗粒物 TSP（Total Suspended Particulates）。细颗粒物是空气动力学直径 2.5μm 的颗粒物；可吸入颗粒物是空气动力学直径≤10μm 的颗粒物；总悬浮颗粒物是空气动力学直径≤100μm 的颗粒物。

1971 年，美国环境环保署制定了《国家环境空气质量标准》（National Ambient Air Quality Standards，NAAQS），确定了 6 种管制的空气污染物，包括一氧化碳、二氧化氮、二氧化硫、总悬浮颗粒物、碳氢化合物、光化学氧化剂。其中包括悬浮在大气中的颗粒物，英文拼写是 particulate matter，缩写为 PM，其粒径范围是 0.1 至 100 微米，一级标准规定了年均值和 24 小时浓度均值分别为 75μg/m³和 260μg/m³；二级标准仅规定了 24 小时浓度均值，为 150μg/m³。随着对悬浮颗粒物污染控制的成功和颗粒物对人体健康影响研究的不断深入，发现健康效应与粒径更小的颗粒物关系更加紧密，所以美国环保署在 1987 年、1997 年和 2006 年三次修改了颗粒物的质量标准。现执行的美国环境空气质量标准关于颗粒物浓度的水平是：PM_{10} 的 24 小时平均浓度为 150μg/m³，$PM_{2.5}$ 的 24 小时平均浓度为 35μg/m³，年均浓度为 15.0μg/m³。

我国也制定了相应的空气颗粒物质量标准，在《环境空气质量标准》（GB3095-2012）[5]中规定空气颗粒物浓度限值要求见表 2。

万方数据

表 2 我国空气颗粒物浓度限值要求（GB3095-2012）

污染项目	平均时间	浓度限值		单位
		一级	二级	
颗粒物（粒径小于等于 10μm）	年平均	40	70	μg/m³
	24 小时平均	50	150	
颗粒物（粒径小于等于 2.5μm）	年平均	15	35	
	24 小时平均	35	75	

1.2.2 大气颗粒物的来源

大气气溶胶按其来源及物理形态的不同可分为天然气溶胶和人工气溶胶、烟雾、尘等。天然源包括各种地面扬尘、火山爆发的产物、自然火灾的燃烧物、海洋水汽、植物花粉、孢子和宇宙陨星尘等，这类来源具有明显的粒径、时间、地域等特征。如：土壤扬尘一般颗粒物较大，影响高度较小。如果在研究中需要避免该类来源的影响，是比较容易做到的。人类源主要是燃料燃烧、汽车排放、工业生产、二次颗粒物等，其有毒有害成分比较多而受到重视。

城市大气中颗粒物粒径较大的部分主要来自于土壤和建筑扬尘，粒径较小的部分主要来自燃烧、工业生产和汽车排放等人为污染。

1.2.3 大气颗粒物中的放射性 ^{210}Po

铀-镭系的原始核是 U-238，经过 14 次衰变，包括 8 次 α 衰变和 6 次 β 衰变，最终衰变成为不带放射性的稳定核素 Pb-206。空气中的天然放射性核素主要由地表的氡及其子体进入大气，其中 ^{210}Po 是长寿命子体，半衰期为 138 天。地表析出的氡气经过衰变称为 ^{210}Pb 和 ^{210}Po 等游离态的子体，极易被大气颗粒物吸着，使得大气颗粒物带有放射性元素 ^{210}Po。

万方数据

由于单质 ^{210}Po 是金属，所以大气中的 ^{210}Po 以附着于大气颗粒物的形式存在，所以大气中放射性核素 ^{210}Po 与大气颗粒物一样也可分为两大类来源，一类是天然来源，一类是人工来源。

Howard E. Moore 等人[6]对美国八公里高度内的大气中 ^{210}Po 含量及来源进行了估算，得到土壤对大气的 ^{210}Po 注入量为 2.442×10^{13}Bq/y，植物代谢对大气 ^{210}Po 的贡献是 1.7×10^{13}Bq/y，化石燃料燃烧的贡献为 0.037×10^{13}Bq/y，美国大气中 ^{210}Po 的年注入量为 4.07×10^{13}Bq。数据显示，化石燃料燃烧产生的 ^{210}Po 仅不足 1%，但值得注意的是，这篇文章是对 1972 年美国做的估算，年耗煤量为 3.8×10^{8} 吨，原煤中 ^{210}Po 的活度浓度为 11.1Bq/kg。本文主要考虑电厂周围大气中的 ^{210}Po，大气中的 ^{210}Po 主要以附着于气溶胶颗粒的形式存在。

1.3 研究的意义

随着电力行业的快速发展，到 2012 年底，我国新增发电装机 8000 万千瓦，全国发电装机总量超过 11.4 亿千瓦，同比增长 7.5%。其中火力发电 8.2 亿千瓦，占到了总容量的 72%，我国火电供电煤耗下降到 324g/千瓦时，较 2011 年下降了 6g/千瓦时。2012 年全国发电供热用煤约 13 亿吨标煤，燃煤电厂的发展也带来了大量的废物排放。在众多的污染物中，燃煤引起的污染始终是占很大比重的。我国的大气污染依然成为经济和社会可持续发展的一个重要问题。

^{210}Po 是长寿命氡子体，半衰期 138.4 天，通过 α 衰变为稳定核素 ^{206}Pb，在一个大气压下，^{210}Po 的沸点为 962±1.9℃，是一种低沸点的金属元素。其单位质量的放射性活度是 166TBq/g，所以微克量级的 ^{210}Po 即可在全身产生 50Sv 的照射剂量，针对这种极毒的核素 ^{210}Po，IAEA 给出的危险量是 60GBq，也就是 0.3mg[7]。

燃煤给社会带来能量的同时，不可忽视的也带来了大量的污染，如温室气体、有毒气体、固体废物、颗粒物等。国内外已有大量的文献研究这些污染物的排放，本文立足于燃煤电厂排放的放射性核素 ^{210}Po，在选题时有以下几点考虑：1.我国燃煤消耗量巨大；2.^{210}Po 是一种极毒的核素，对公众健康的影响不

万方数据

可忽视；3.^{210}Po 沸点低，会在燃煤排放的烟尘中富集。

目前在我国，对大气中 ^{210}Po 活度浓度测量得工作还开展的很少，更缺少浓度等相关数据。本文研究燃煤电厂排放的 ^{210}Po，一方面可以用数据说明燃煤对城市环境中 ^{210}Po 的贡献，为治理大气污染提供帮助；另一方面，为大气颗粒物的研究提供另一种手段，比如污染物溯源、颗粒物滞留时间等问题。大气污染是直接关系到人类健康的问题，通过本文的研究，能更好地了解大气污染来源，为治理环境污染提供借鉴。

万方数据

第二章 燃煤过程中 ^{210}Po 物理化学形态变化

2.1 燃煤过程中 ^{210}Po 的放射性富集

国内外许多文献报道了燃煤电厂气体排放物的放射性影响，燃煤电厂锅炉的温度可以高达1700℃，^{210}Po 和 ^{210}Pb 沸点低，所以原本可能处于化合物的 ^{210}Po 和 ^{210}Pb 在高温锅炉内被分解，挥发从烟囱排出。UNSCEAR 1989 报道燃煤电厂排放的飞灰比活度值如下：^{40}K 为 265Bq/kg，^{238}U 为 200Bq/kg，^{226}Ra 为 240Bq/kg，^{210}Pb 为 930Bq/kg，^{210}Po 为 1700Bq/kg，^{232}Th 为 70Bq/kg。吴锦海等人文章[8]比较了上海煤电厂部分原煤中的天然放射性核素含量，包括 ^{238}U，^{232}Th，^{226}Ra，^{210}Pb，^{210}Po，并且对比了在原煤，煤渣和飞灰中，五种核素比活度水平，其中 ^{210}Po 在飞灰中的浓集倍数最高，达到了 17.2 倍，其次是 ^{210}Pb，浓集倍数为 9.3，^{226}Ra 的飞灰浓集倍数最低为 2 倍。李树棠等人[9]分析了燃煤锅炉排放物中 ^{210}Po 的分布规律，得到了我国部分原煤、炉渣和排出烟尘中 ^{210}Po 平均比活度分别为 25.4、15.4 和 1.45×10^{3}Bq/kg。炉渣中的 ^{210}Po 比活度比原煤减少了 39.2%，证明 ^{210}Po 在烟尘中得到了富集，平均富集因子为 25。这种富集作用使得 ^{210}Po 比活度分布最高是在烟尘中，下来是除尘器灰，原煤，最低的是炉渣。所以对于燃煤电厂放射性的危害，除了关注 ^{238}U、^{232}Th，^{226}Ra 以外，烟尘中 ^{210}Pb 和 ^{210}Po 也是不可忽视的。

2.2 燃煤过程中 ^{210}Po 的转化及高温下的行为

图 3 所示是煤在燃烧过程中物理形态的转化，从图中可见原煤中矿物质在经过高温燃烧后会发生一系列的变化最终形成了灰粒和飞灰。原煤在高温条件转变为焦炭，焦炭在更高的温度下燃烧，煤中原有的细微矿物质（<0.1μm）随着焦炭颗粒的变化也逐渐释放。同时矿物质开始裂解并转化成气体（1100～1200℃）。在气相中会发生一系列类似的化学反应并伴随着同质或异质的凝集过

万方数据

程发生，粒径在 0.02～0.2μm 的飞灰是通过同一凝集方式形成的，其余的矿物质碎片则形成 0.2～10μm 的灰粒[30,31]。未经过处理的烟道气中会含有各种粒径（几微米到几十微米）的颗粒，但是在经过除尘和脱硫技术后，大部分颗粒会被清除。而最终被排入大气的物质主要是以飞灰的形式存在。

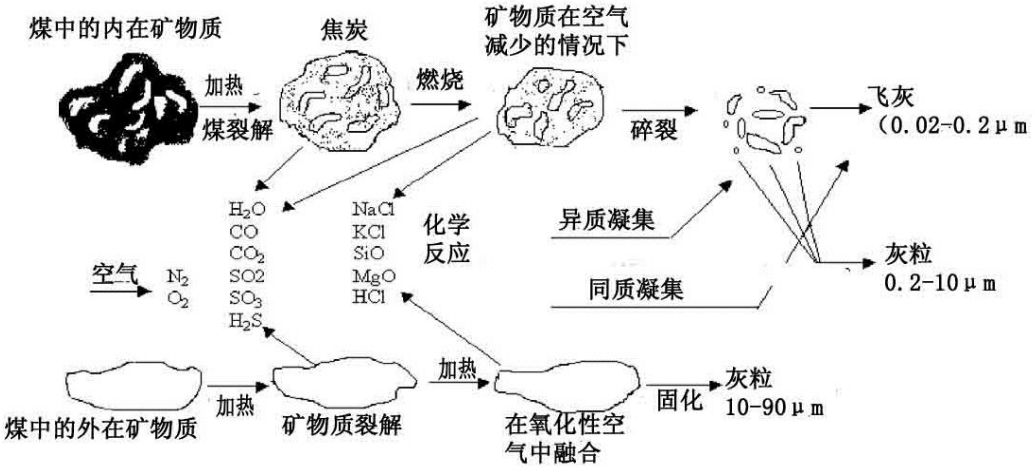

图 3 煤在燃烧过程中的转化机制

2.2.1 燃煤过程中 ^{210}Po 的转化

在燃煤工业过程中，原料中广泛的存在天然放射性核素。像硒和钋一类的氧族元素有着相同的化学性质，并且它们主要会形成两种化学式：像二硫化铁与金属结合（M_xPo_{1-x}）的形式，或有机物形式。这两种结合形式在燃煤锅炉内高温条件下都会被分解。

燃煤电厂有着特殊的条件，高温高压和氧气环境。通过实验发现，有机形态的 Po 会很快在燃烧过程中被氧化成 PoO_2，而 PoO_2 在 500℃时就会开始裂解。在 1600℃的高温情况下，黄铁矿形式的 Po 也会发生分解[10]。由于煤燃烧的温度是在 1500±200℃，所以这样就可以假设在燃烧的第一阶段，在天然材料中的钋元素都以单质钋的形式蒸发。

在第一阶段后，压力和温度不是保持一个常数不变的，所以出现了另一个不同的化学反应进行描述。在一阶段后，压力和温度会一直下降，气态的钋会与其他气体结合，像空气还有气体中悬浮的一些固体颗粒。这种反应体现了像

万方数据

燃煤工业这类有高温燃烧过程和其他工业的主要差异。

当温度低于化合物的分解温度（T_{dec}），气体开始与钋反应，每一种化合物的形成速率是根据其反应决定的。尽管速率不能被预测，因为每一次 Po 反应的速率常数（k）不能确定，但在燃煤电厂里可以假设先形成氧化物（PoO_2 的分解温度为 500℃），同时如果 SO_2 存在的话会形成 $Po(SO_4)_2$（T_{dec}=550℃）。这两种化合物的形成都是放热反应。低于那个温度，如果硫存在于尾气中还会生成 PoS（分解温度为 275℃），同理如果 Cl_2 在到达那些温度时有一定的浓度，$PoCl_4$（分解 T_{dec}=390℃）和 $PoCl_2$（T_{sub}=190℃）也会存在于尾气中。双原子的 Po_2 的形式也有可能存在。因此排入大气的 Po 主要是上述这些形式的物质。

这些化合物的溶解度可以被用作判断他们哪个优先形成。其中 PoO_2 拥有更高的溶解度。随着炉内飞灰排出进入大气的过程中，各种形式的钋也会不断地得到凝结（烟道气中悬浮颗粒的同源凝集或是在低温物体表面凝集）。如图 4 所示可见通过不断地富集在最终排入大气的 Po 的放射性比活度是相当高的。

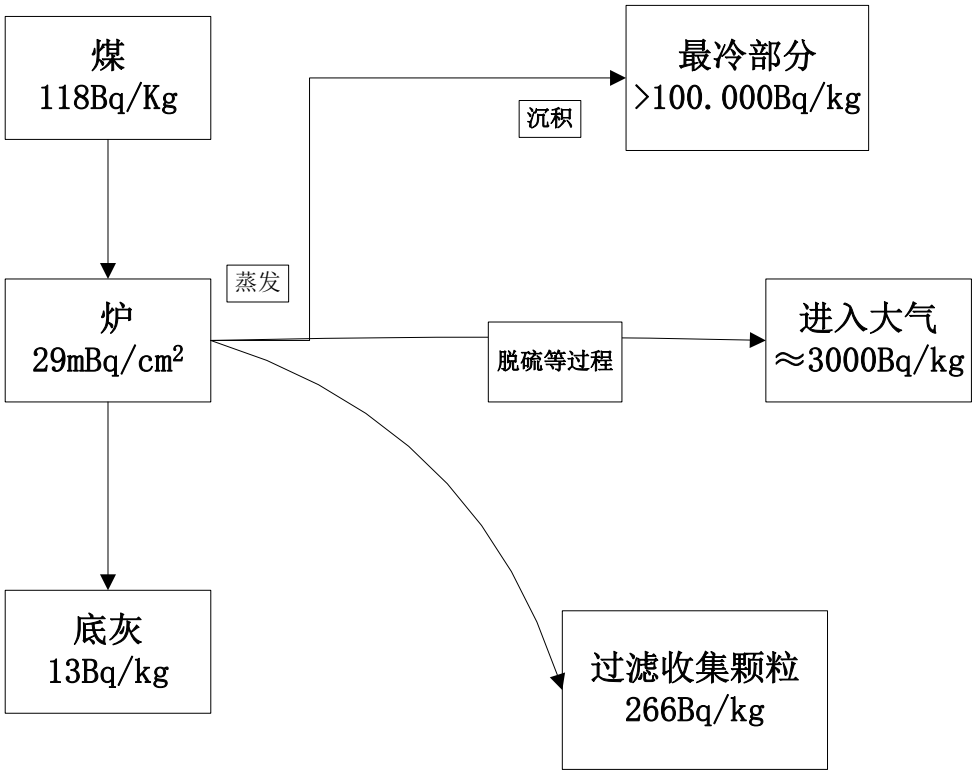

图 4 燃煤过程中 Po-210 在各阶段产物中的比活度

万方数据

2.2.2 ^{210}Po 在高温下的行为模式

2.2.2.1 燃烧过程中化合物的变化

如上一节所描述，燃烧过程可以分为两个阶段，在第一个阶段，原料中所有的钋都蒸发单质钋。燃煤电厂的尾气主要是 CO_2、SO_2 和 NO_x 和过剩的 O_2，还有少量的卤素和低沸点元素。所以第二阶段，当温度下降到低于以下物质的分解温度时，它们就很有可能生成：PoO_2（分解温度 500℃），$Po(SO_4)_2$（分解温度 550℃），PoS（分解温度 275℃），$PoCl_4$（分解温度 390℃），$PoCl_2$（升华温度 190℃）。其中，PoO_2 的溶解性最高，即生成的几率最大，除此之外在以上物质上也能发现金属钋的存在。

2.2.2.2 Po 元素的相图

在一大气压下 Po 元素的沸点是 962±1.9℃[11]，Figgins 在 1955 年通过它从 438 到 745℃的蒸汽压力的 9 个值推出了蒸汽曲线。而在现代工业过程中，大多是高温高压环境，所以覆盖所有压力和温度范围的相图是必要的。也可以利用相图来研究钋在一定的气压和温度下行为模式的变化。

为了制作相图需要知道三种曲线，它们分别是蒸汽压力曲线、溶解曲线和临界点曲线。

蒸气压力曲线[12]：logP=-5377.8[±6.7]/T+7.2345[±0.0068]，其中 P 单位为 mmHg，T 温度为 K。

溶解曲线：T=252±2℃，其中，100atm>P>1atm。

临界点曲线：P=98atm，T=2004K。

J.C.Mora[13]综合了 Brooks[12]]和 Figgins[11]的研究成果给出金属钋在相图，见图 5。

万方数据

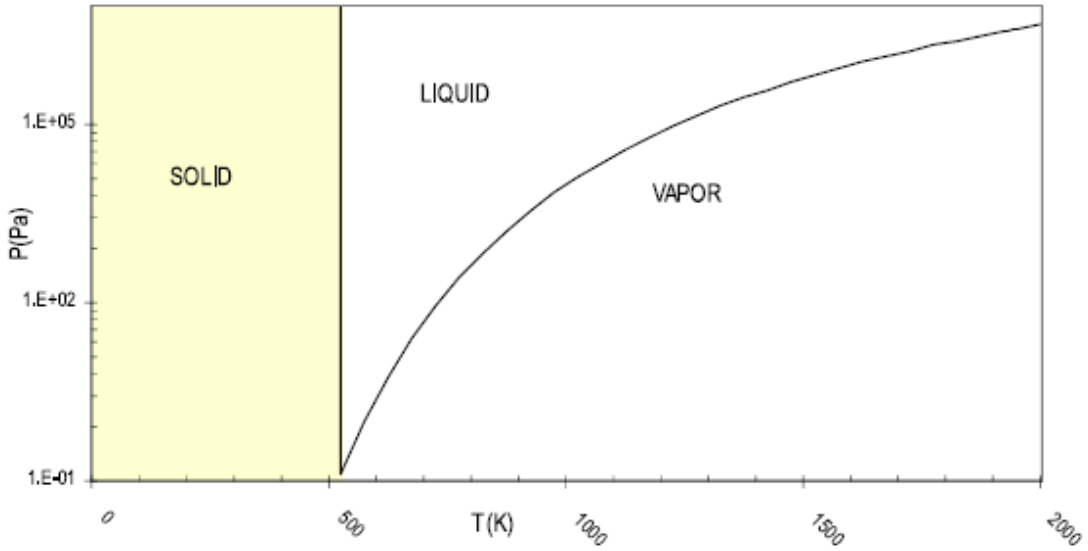

图 5 钋元素的相图

2.2.2.3 Po 元素的凝结过程

钋经过完全蒸发后温度压力下降，会引发一些化学反应和钋的凝结。凝结有两种情况，一种凝结模式叫做均匀凝结（homogeneous condensation），在这种情况下，元素钋主要凝结在悬浮于尾气中的固体颗粒表面；另一种凝结叫做表面凝结（surface condensation），在这种情形下，元素钋主要凝结在冷却的设备表面或者自凝结物质表面上。

对于均匀凝结可以利用 Stokes 定律对钋凝结的颗粒直径进行估算[13]。

$$r_{part} = \sqrt{\frac{9}{2}\frac{\eta v_{gas}}{\rho g}} \qquad (1)$$

其中 η 是气体的速度，ρ 是密度，v_{gas} 是气体相对颗粒的速度，g 是重力加速度。

悬浮颗粒半径，理论上可用上述的 Stokes 定律公式（1）进行计算，计算可得最大的粒子半径为 272μm；实验测量，用可改变电场的过滤器，收集 95%的悬浮颗粒，拟合高斯曲线，得到最大的粒子直径为 245μm（参见图 6），与理论计算结果在一个数量级。

万方数据

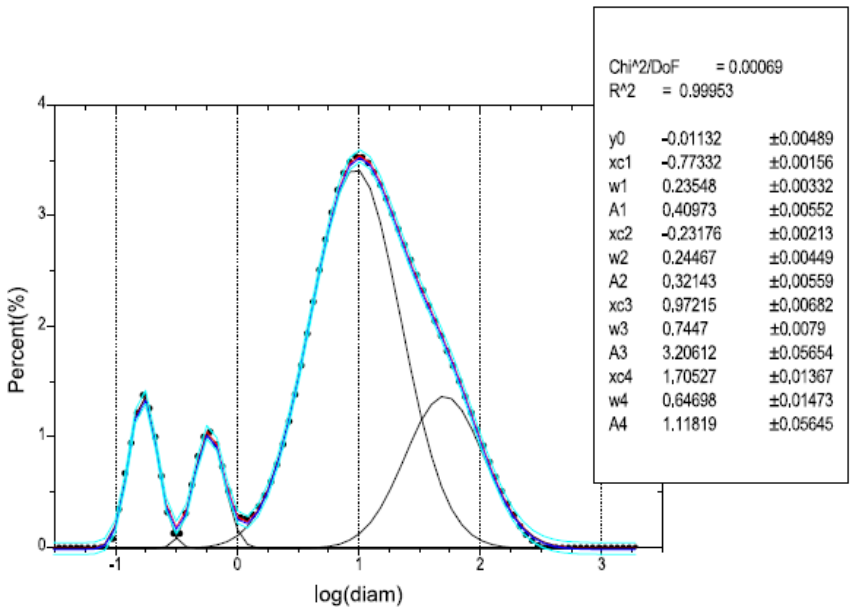

图 6 四个电除尘过滤器收集颗粒直径的测量结果（单位 um）的高斯拟合图

如果考虑凝结后的悬浮颗粒的初始直径为连续的对数正态分布，那么通过减去滞留在过滤器中的颗粒的测量值来获得透过电除尘装置进入烟囱的颗粒的直径大小。利用包络分布（enveloping distribution），减去滞留颗粒直径分布后的颗粒直径分布参见图 7，从图 7 可得到刚从烟囱中放出的粒子直径大小主要在 1.7μm。

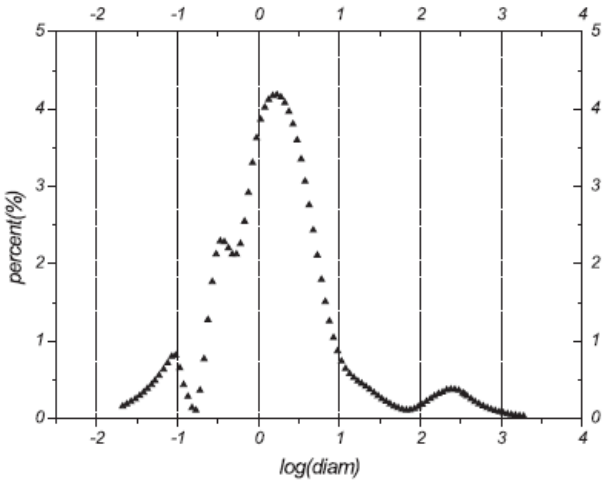

图 7 在测量结果分布函数上减去一个包络正态对数分布后的分布图

钚在悬浮颗粒表面的凝结情况可以通过建立数学模型来定性的在理论上确定。J.C.Mora[13]等就建立了一个数学模型来确定悬浮颗粒表面的 ^{210}Po 的活度大

万方数据

小。为了考察这些颗粒表面的活度与颗粒直径的函数关系，用到几个简化条件，（1）悬浮颗粒是完美的球形（见图 8）；（2）颗粒外层凝结的钋的厚度 e 与颗粒大小无关，并且不能忽略不计；（3）ρ_c，ρ_n，A_{sn}，A_{sc} 都被认为是常数，得到颗粒中 ^{210}Po 的活度 As 的表达式。

$$A_s = \frac{A_{sn}\rho_n r_n^3 + A_{sn}\rho_c(e^3 + 3e^2 r_n + 3e r_n^2)}{r_n^3\rho_n + (e^3 + 3e^2 r_n + 3e r_n^2)\rho_c} \qquad (2)$$

其中 r_n 是凝结核的半径。ρ_c 凝结物的密度，ρ_n 是凝结核的密度，A_{sc} 是凝结核中的 ^{210}Po 活度，A_{sn} 是凝结物中的 ^{210}Po 活度。

通过方程（2）可以得到如下的结果：如果半径趋近与零，那么颗粒物的活度大小趋近于 A_{sc}，如果半径足够大，那么颗粒物的活度大小趋近与 A_{sn}。方程（2）也在一定程度上说明，凝结核半径越小，可能沉积的 ^{210}Po 活度越高，而且方程（2）也可以给出在凝结核稳定过程中可能的最大的 ^{210}Po 凝结活度。在燃煤电厂中，从烟囱排到大气中的气溶胶颗粒直径往往是很小的，因此排入大气中的颗粒物中含有的 ^{210}Po 的活度相对于过滤下来的颗粒的 ^{210}Po 活度是偏高的。

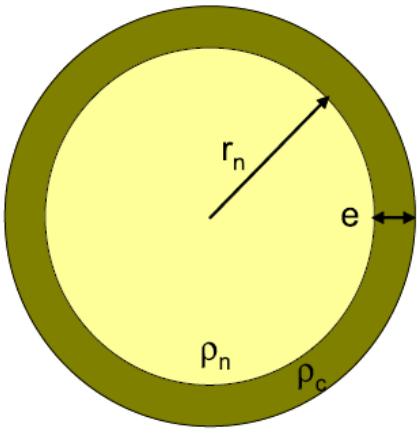

图 8 Po-210 富集与凝结核的建模图示

以方程（2）中的凝结核的半径为变量作颗粒物 ^{210}Po 活度的大小曲线，可以看出凝结核 ^{210}Po 活度随着凝结核半径大小变化的关系。参见图 9。

万方数据

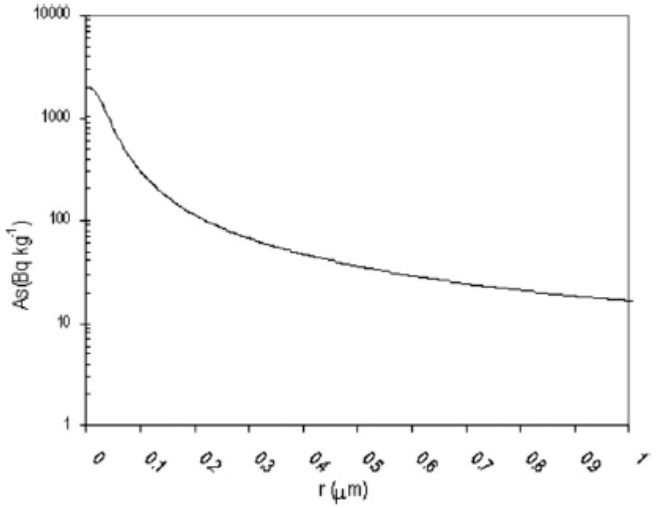

图 9 颗粒物 ^{210}Po 活度随着凝结核半径变化曲线

为了验证模型的准确性，J. C. Mora 等人也通过测量实验对模型进行了验证。他们对电除尘过滤下的电除尘灰进行了 α 谱测量，测量了不同直接颗粒物中 ^{210}Po 的活度。实验测量结果参见图 10。

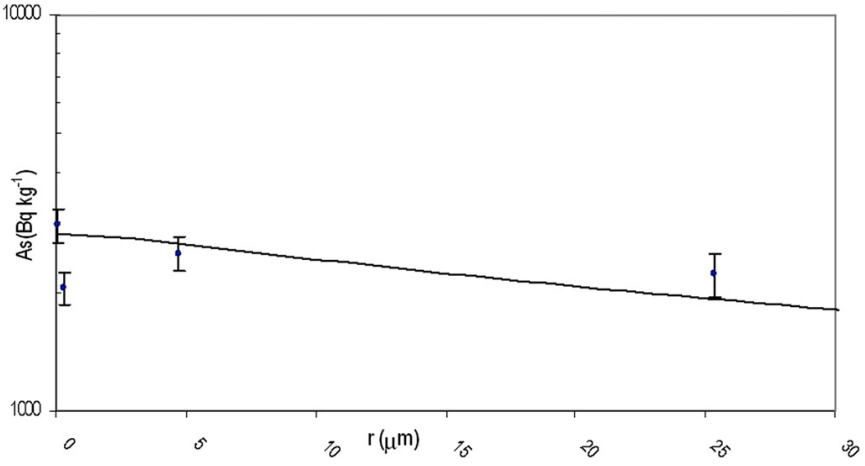

图 10 电除尘灰的 α 谱测量结果图

收集的颗粒，凝结的 ^{210}Po 层是可溶于水的，表明 PoO_2 更易于在颗粒表面凝结。PoO_2 在氧气存在条件下于 250℃生成。实际上，表层凝结的物质是多种低沸点物质的混合物，包括钋。因为它的活度最大值为数千 Bq/kg，大大低于元素钋 1.66×10^{14}Bq/g 的活度。

对于表面沉积（surface condensation），当任何表面温度低于不同化合物的露点时可发生表面凝结。在本文中测到在热交换器的管路上 ^{210}Po 浓度达到

万方数据

29±6mBq/cm^2。另外有文献报道，^{210}Po 沉积在装置的最冷的部位是因为重力的原因。^{210}Po 在表面的凝结数量还取决于挥发和冷凝两个过程的平衡。

2.2.2.4 燃煤过程中 ^{210}Po 的物料守恒

J.C.Mora 等人列举了一个 1GW 的电站，其用原煤中 ^{210}Po 的含量为 6～146Bq/Kg，一年产 3.2×10^{16}J 的能量燃煤量大约为 3×10^{9}Kg，于是一年这个电站可以产生 4.38×10^{11}Bq（2.6g 的 ^{210}Po）。经过物料衡算发现，其中大约有 1.4×10^{11}Bq 的量损失，约占总量的 40%。另有文献报道的结果也显示，从烟囱中出来的尾气，其中 ^{210}Po 的损失达 10%至 50%[14,15]，文献中讨论了损失可能的原因，认为可能的原因是钋在设备内表面的凝结造成的，另一部分的 ^{210}Po 可能被水，如用于气体过滤的水或环境中水的湿气所吸收。

2.3 小结

燃煤电厂的发电过程伴随着煤炭在锅炉内的高温燃烧，其温度往往会高于 1600℃，在如此高温的环境下，^{210}Po 这种低沸点元素会大量的富集在排放烟尘中，电厂的除尘器不能 100%的截留，剩余部分被排放到大气环境中。从烟囱排放出的颗粒主要分布在 1.7μm 的粒径范围上，这部分被排放的颗粒 ^{210}Po 活度可达数千 Bq/kg，而且粒径越小 ^{210}Po 的比活度越大。大约有 40%的 ^{210}Po 在燃煤过程中的质量衡算中无法平衡，其原因可能因为在设备的内表面会凝结 ^{210}Po，使之无法统计。

万方数据

第三章 燃煤电厂外气溶胶取样和分析测量

为了研究燃煤电厂对周围大气的 ^{210}Po 的贡献，本文选择了对北京高井电厂附近的空气取样，同时在北京辐射安全技术中心进行对比取样。高井电厂在近几年对除尘器进行升级改造，除尘率达到了 99.96%，是国内最环保的燃煤电厂之一。

3.1 高井燃煤电厂外气溶胶取样方案

3.1.1 高井电厂资料

高井热电厂[16]是大唐国际发电股份有限公司的直属电厂，位于北京市石景山区的西部，距离市中心约 30km，其地理位置坐标为 E 116°8′9″，N 39°56′17″，厂址东侧为石门路，西侧为丰沙铁路线，位置如图 11 所示。电厂始建于 1969 年，到 1974 年全部建成投产，目前装机为 6 台 100 兆瓦凝气式汽轮发电机组和 8 台高温高压燃煤锅炉。

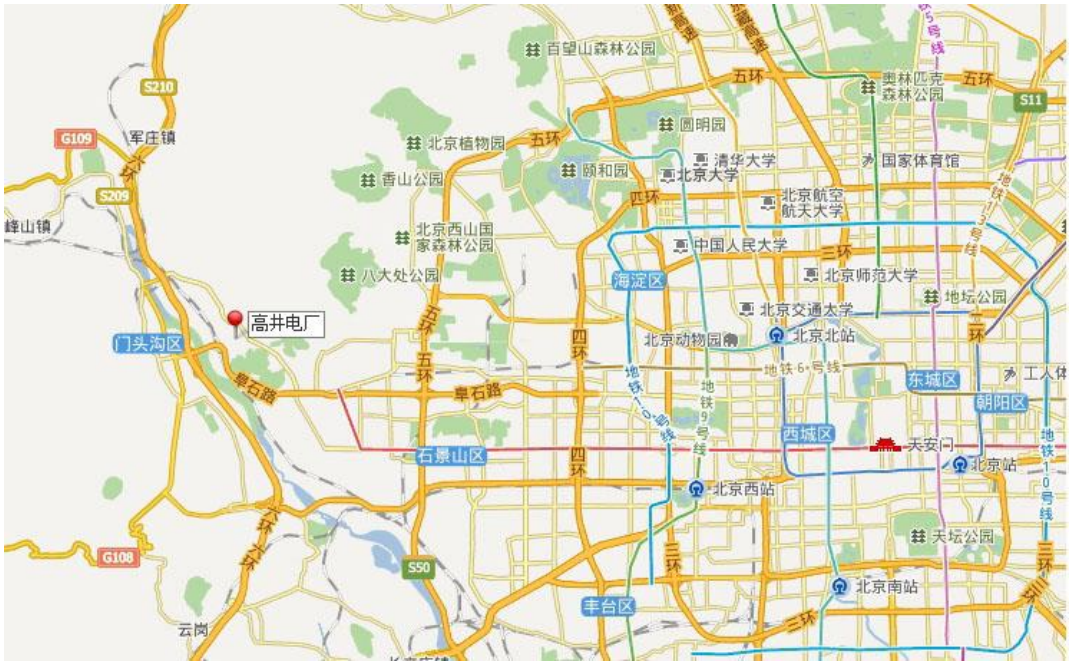

图 11 高井电厂地理位置

万方数据

1-2 号汽轮发电机组，配 1-4 号 220t/h 高温高压煤粉锅炉，两炉一机；3-6 号 100MW 汽轮发电机组，分别配 5-8 号 410、430t/h 高温高压煤粉锅炉，一炉一机。年发电量约 35 亿千瓦时，年耗煤量约 200 万吨左右，设计煤种主要是大同矿务局煤种。布袋除尘器的除尘率可达 99.96%。

机组状况

（1） 锅炉

型式：单汽包、自然循环、固态排渣煤粉炉；锅炉的设计参数如表 3。

表 3 高井电厂锅炉设计参数

名称	1-4 号锅炉	5-8 号锅炉
额定蒸发量（t/h）	220	410、430
主蒸汽压力（MPa）	9.8	9.8
主蒸汽温度（℃）	540	540
效率（%）	90	90
每台炉小时耗煤量（t/h）	28.9（朔州）26.3（大同）	52.8（朔州）48.1（大同）

（2） 烟囱

1-4 号炉烟气经 1 个公用的烟囱排放，5、6 号炉公用一个烟囱，7、8 号炉公用一个烟囱，烟囱高 120 米，出口内径 6 米。

3.1.2 取样装置介绍

3.1.2.1 便携式空气取样器

本文选用的是美国 HI-Q 公司的便携式空气取样器如图 12，型号为 CF-1000BRL。采用无刷电机，二阶离心风机，流量可调。取样时配有三脚架，

万方数据

滤布架和野外柴油发电机。采样尺寸为 23cm×17.8cm，采样流速 2.3L/min。

图 12 TSP 取样器

3.1.2.2 滤布选择

对过滤膜材料的要求：

- 在流量比较大的情况下（例如每分钟数百升）有高的过滤效率
- 表面收集性能好
- 要求阻力小
- 化学处理简单：能溶于便于化学处理的酸、碱或有机溶剂（如四氯化碳、三氯甲烷、丙酮等）中

万方数据

- 灰量小
- 滤材的收集性能不受湿度变化的影响

目前，所采用的滤纸主要有醋酸纤维素滤纸、醋酸和石棉混合物滤纸、玻璃纤维滤纸和薄膜滤纸等[17,18]。本文为了便于取样后的放化处理采用玻璃纤维滤膜进行采样。

3.1.3 取样方案的制定

根据国家相关规定初步设定燃煤电厂周围空气中气溶胶 ^{210}Po 的采样方法如下：

3.1.3.1 采样时间估计

本文用到 Canberra 公司的 α 谱仪，对于直径 10mm 的 ^{210}Po 面源，置信水平为 95%，测量 20000s 时的最小可探测下限：

$$A = \frac{2.33}{\eta}\sqrt{\frac{B}{T}} \qquad (3)$$

3 式中，B 为 ^{210}Po 的 5.3MeV 全能峰下的本底计数，在 ^{210}Po 的能域上低于 5.78×$10^{-6}s^{-1}$。η 为 α 谱仪对 5.3MeV 的 α 粒子的全能峰效率，η=10%。T 为测量时间，20000s。通过计算，得到 α 谱仪对 ^{210}Po 面源的最小探测下限为 3.96e-4Bq。

UNSCEAR 1993 给出的大气中 ^{210}Po 的活度浓度的推荐值为 0.05mBq/m^3；2011 年原子能院辐安所对我国部分城市的大气气溶胶样品做了 ^{210}Po 的活度浓度测量。32 个城市的 ^{210}Po 活度浓度范围是 0.23～1.62mBq/m^3。以空气中 ^{210}Po 浓度为 0.01mBq/m^3估算，取样的最小体积应为 39.6m^3。由于是野外作业，考虑到出车时间和柴油发电机的续航时间，不可能长时间取样，所以设定了每个采样点采样时间为 150 分钟，体积 300m^3 以上，可以满足测量要求。

万方数据

3.1.3.2 采样方案

利用一台大流量空气飘尘采样器（型号：CF-1000BRL）对北京市高井电厂周围大气进行取样。按照电厂常年主导上风向和下风向约 600m 位置设置两个取样点 1#采样点和 2#采样点（如图 13 所示）。每半个月进行一次气溶胶样品采集，为期一年，每个采集周期为 150 分钟。取样高度设定为 1.5M，记录当天的气象信息。采样滤膜使用玻璃纤维滤膜，在采样前和采样后使用分析天平称量滤纸的重量，便可以得到取样颗粒物的总质量。本研究在高井电厂设置了两个采样点的同时，还在北京辐射安全技术中心设置了一个比对点，地点在万柳中路如图 14 所示。

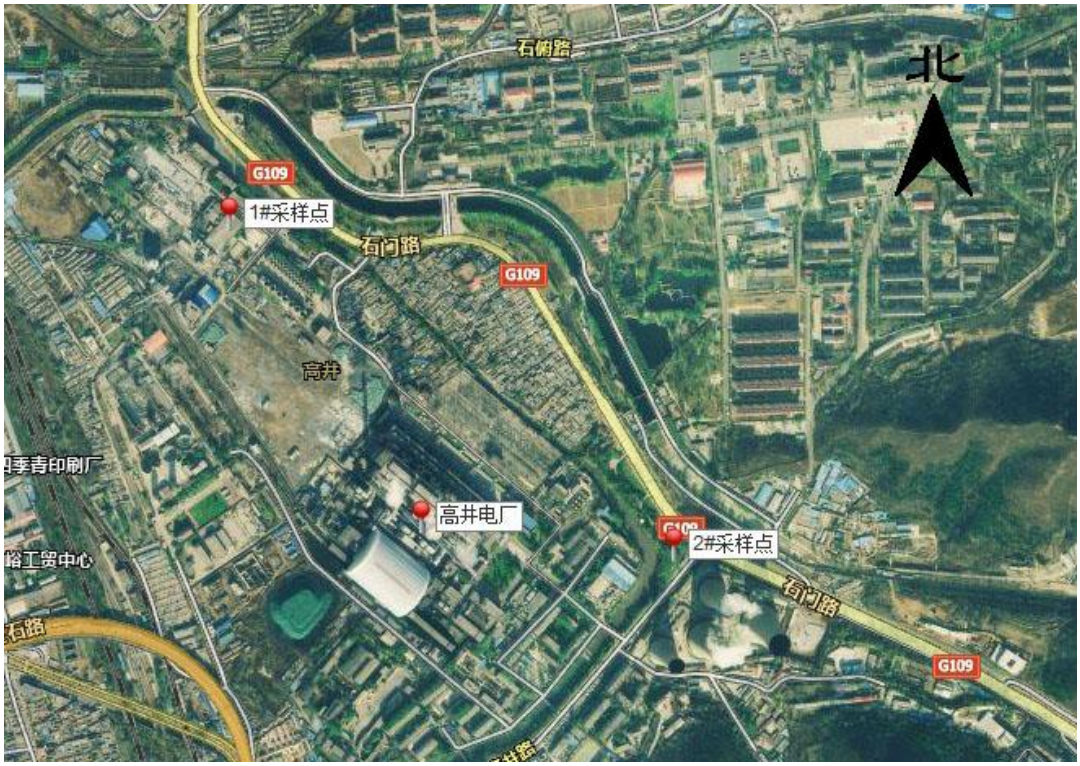

图 13 两个采样点与电厂的卫星地图

采样点的设置在地形较为开阔，周围无较高的建筑物遮挡的地方。1#采样点位于高井电厂北偏西约 600 米处，仪器放置在广场旁的草地上，周围车辆极少。2#采样点位于高井电厂东南方向约 600 米，仪器放置在公园的草地上，距离公路 50m 以上。两个点的采样时均将仪器的三脚架与地面固定，防止采样器被大风刮倒；装上滤膜，接通柴油发电机电源，检查采样器的电机、自动控制

万方数据

系统是否正常工作，检查完毕，关闭电源，准备随时使用。记录气压表和温度计的读数用于采样体积转化为标况体积。

图 14 高井电厂和比对点的地理位置

3.1.3.3 标准流量换算公式

$$Q_n = Q \times \frac{P_1 \times T_n}{P_n \times T_1} \quad (4)$$

式中：Q_n——标准状态下的采样体积，m^3；

Q——采样体积，m^3；

P_1——采样时的环境大气压力，kPa；

T_n——标准状态下的绝对温度，273k；

T_1——采样时的环境温度，k；

P_n——标准状态下的大气压力，101.235kPa。

万方数据

3.1.3.4 气溶胶取样影响因素

为了研究燃煤电厂周围大气中的气溶胶 ^{210}Po 的活度浓度，需要对气溶胶进行取样，风速、温湿度等气象因素会影响取样，以下对气象因素对近地面气溶胶的影响做了讨论[19,20]。

（1） 温度：大气中的气溶胶颗粒主要来自于人类的生产活动，因此近地面气溶胶浓度较大。空气对流和粒子的布朗运动，都使得气溶胶粒子向浓度偏低的上空运动。温度越高，空气对流和粒子的布朗运动越剧烈。因此，低温时，近地面气溶胶浓度大，空气中的气溶胶浓度低。温度高时，空气对流和布朗运动加剧，近地面气溶胶粒子浓度降低，空气中颗粒物浓度升高。另一方面考虑冬季气温过低，北方城市会燃煤供暖，在供暖期间由于燃煤原因会大大增加空气中颗粒物的浓度。

（2） 湿度：空气的湿度会影响气溶胶的浓度和颗粒的尺寸。粒子与周围空气相互作用的过程中，气溶胶粒子将会与水混合，粒子的尺度及其分布、形状均将发生变化。就单个粒子而言，当相对湿度增加时，粒子质量增加，在粒子数目不发生变化的情况下，相当于粒子的质量浓度增加，但如果湿度继续增加，由于气溶胶粒子是悬浮在空气中的，有些粒子可能会因为吸湿太多，质量太大很快的沉降到地面。把导致大部分粒子沉降到地面的相对湿度值称为相对湿度临界值。在当地空气相对湿度低于相对湿度临界值时，随着湿度的增加，气溶胶质量浓度随之增加。相对湿度达到临界值时，气溶胶质量浓度达到最大值。在相对湿度超过该地区相对湿度临界值时，随着湿度增大，高空粒子迅速沉降，部分粒子沉降到地面，因而高空的气溶胶质量浓度会随之降低，近地面的气溶胶质量浓度也会因为沉降而下降，但其值仍维持在高浓度。

（3） 风：风速和风向对大气颗粒物浓度具有非常显著的影响。微风或静风时，气溶胶的稀释扩散被抑制，气溶胶浓度维持在高水平上。随着风速增大，污染物会被稀释，浓度减小。强风时（一般为 6m/s），大风易将地表扬尘卷入大气，造成气溶胶质量浓度急剧增加。若城市周围有颗粒物污染源，则风向会更直接的影响该地区空气中颗粒物浓度，若上风向有污染源，则风会将污染颗粒物搬

万方数据

运至监测点，使空气气溶胶质量浓度增大。

（4） 气压：空气悬浮颗粒物浓度与月平均气压呈正相关性：气压越高时，大气越稳定，污染物越容易积累，造成污染物浓度升高。

（5） 雨，雪：降水是影响大气颗粒物浓度的重要气象，空气颗粒物作为降水形成的凝结核，其浓度会经雨水的冲刷作用而降低。另一方面雪覆盖地表，是地面温度降低，并且对太阳辐射的反射增加、吸收减少，这样会导致逆温现象不利于空气颗粒物的扩散。

3.2 气溶胶样品中 ^{210}Po 的分析测量

自然界中的 ^{210}Po 作为氡衰变的长寿命子体，广泛存在于土壤、水和大气环境中。其半衰期为 138.4 天，衰变主要发射 α 粒子。人们关注 ^{210}Po 这个核素主要是在两个领域：（1）它被用作自然环境的示踪剂；（2）它通过电离辐射对人体健康产生的影响。^{210}Po 对人类和有机生命产生的影响主要是由于它发射的 α 粒子，它被认为是天然放射性核素里最毒一种核素，并且广泛的存在于自然环境中，可以通过食入和吸入途径对人产生照射剂量。

3.2.1 ^{210}Po 的测量原理及方法

气溶胶中 ^{210}Po 放化分析的关键在于控制温度避免在分析过程中的挥发。在处理过程中 ^{210}Po 会在 100℃左右时开始挥发，当温度到达 800℃以上，所有的 ^{210}Po 将会挥发掉。所以放化处理 ^{210}Po 的整个流程应该将温度控制的越低越好。

^{210}Po 在放化分析过程中损失的量可以通过同位素示踪的方法来计算，而且示踪的方法不会干扰放化分析。加入的示踪剂要与 ^{210}Po 在处理过程中有相似的物理化学性质，并且有充足的时间等溶液平衡。以前，^{208}Po 由于它具有更好的实用性所以被选作示踪剂。但是 ^{209}Po 比 ^{208}Po 更好的一点是，^{209}Po 的 α 射线能量要离 ^{210}Po 的更远些[21]，这意味着在做 α 能谱时会有更好辨认的峰。再者 ^{209}Po 的半衰期要更长。无论用哪种同位素，只有溶解在酸溶液里示踪剂才能保持稳定，常见的是溶解在 1mol/L 的盐酸中。用于做回收率示踪的同位素，要在

万方数据

放化处理前加入，以便于做全程回收率的测定。

对于 α 放射性核素一般采用 α 计数器或 α 能谱仪进行测量。本文首先对现场大气进行气溶胶取样，通过放化处理使气溶胶上的 ^{210}Po 溶解在溶液中，然后经过电化学置换反应将溶液中的 ^{210}Po 电镀于银片上，最后利用 Canberra 公司的 α 能谱分析仪测量出银片上 ^{210}Po 的 α 放射性活度，结果经处理后即可得到大气中 ^{210}Po 的活度浓度。

3.2.2 气溶胶样品的放化处理及电镀制样

气溶胶中 ^{210}Po 的提取与制样，一般会先把样品中的 ^{210}Po 转化成粒子状态的 Po^{2+}或 Po^{4+}。使用强酸除去样品中的有机物，采用强氧化性的双氧水或者高氯酸来分解样品，^{210}Po 以 Po^{4+}态进入溶液。Po^{4+}在低于 1mol/L 的强酸中，是以钋酰络阴粒子存在，如硝酸络钋酰$Po(NO_3)_8^-$或者氯络钋酰$PoCl_8^-$等形式存在；在浓度更高的强酸中，则缔合络阴离子，如$Po(NO_3)^{5-}$，$Po(NO_3)_6^{2-}$，$PoCl_5^-$，$PoCl_6^{2-}$等形式存在。$PoCl_5^-$，$PoCl_6^{2-}$比$PoCl_8^-$更容易置换到银的表面上[22]。在抗坏血酸存在时，用银置换钋的化学反应式如下：

$$PoCl_5^- + C_6H_8O_6 + 3H^+ = Po^{2+} + C_6H_8O_6 + 5HCl$$

$$Ag = Ag^+ + 2e^-$$

$$Po^{2+} + 2e^- = Po$$

从上式说明在用盐酸，氢氟酸和高氯酸分解完样品后，加入抗坏血酸对于提高电镀效率是很重要的。同时为了得到电镀及放化回收率，^{209}Po 需作为示踪剂加入。

3.2.2.1 主要试剂和仪器装置

浓硝酸——分析纯，16mol/L

万方数据

高氯酸——分析纯

浓盐酸——分析纯，12mol/L

稀盐酸——将浓盐酸溶于 23 倍体积的去离子水中，0.5mol/L

银片——纯度 99.9%

抗坏血酸——分析纯

移液枪

玻璃烧杯：100ml、500ml

玻璃搅拌棒

玻璃漏斗和定性滤纸

温控电热板

搅拌器

温度计——量程 120℃以上

低本底 α 谱仪——Alpha Analyst，Canberra 公司生产，型号 7200-08

3.2.2.2 样品处理及制样步骤

（1） 将取样滤布剪下 10cm×10cm 大小的用作制样，剩余滤布保存备用；

（2） 把裁下的滤布剪碎于 100ml 的玻璃烧杯中；

（3） 向玻璃烧杯中加入 20ml 浓 HNO_3 并将其放在温控电热板上，温度设定 100℃，加热至蒸干（图 15 左）；

（4） 再往烧杯中加入 10ml 浓 HNO_3，加热至蒸干；

（5） 取下烧杯，待冷却后向烧杯中加入 5ml 高氯酸，加热温度控制在 90℃以内；

（6） 再向烧杯中加入 5ml 高氯酸，继续加热；

（7） 向烧杯中缓慢滴入 10ml 浓盐酸，保持温度不变，加热约 24 小时；

万方数据

（8） 向溶液中加入 25ml 稀盐酸（0.5mol/L），用定性滤纸过滤，用稀盐酸多次冲洗滤渣；

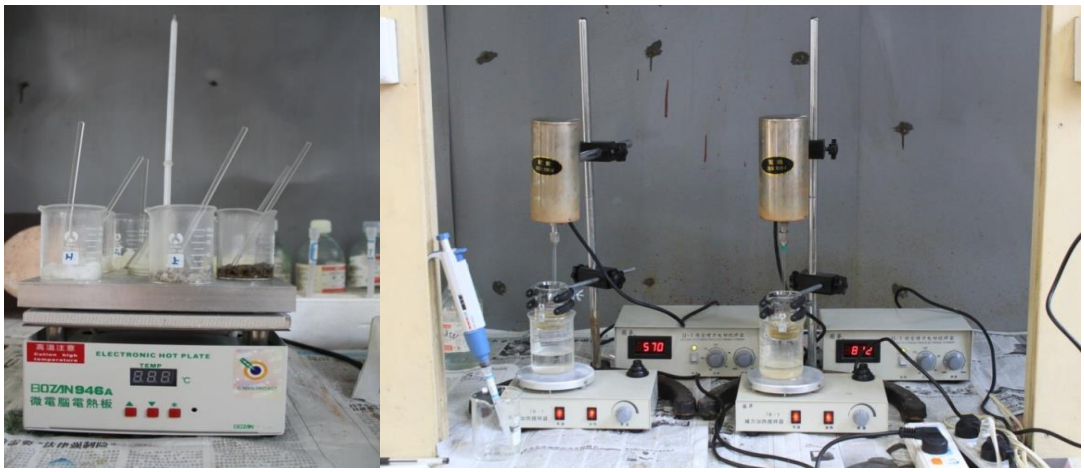

图 15 气溶胶样品进行放化处理和 ^{210}Po 电镀的照片

（9） 准备直径 1cm 的圆形银片，将其一面用砂纸打磨，避免其表面氧化膜妨碍自镀，另一面编号并用透明胶封好，蒸馏水清洗。

（10） 将做好的银片放入小烧杯中，并使其光面朝上，加入少量抗坏血酸，还原溶液中 Fe^{3+}。

（11） 将小烧杯水浴加热搅拌，约 4 小时，完成电镀过程（图 15 右）。

（12） 取出银片，用蒸馏水冲洗干净，完成制样。

3.2.3 ^{210}Po 活度的测量和计算

3.2.3.1 α 谱仪及其基本参数

本文用与探测 α 能谱的仪器是 Canberra 公司生产的 α 谱仪，型号为 7200-08（见图 16），可以一次测量 8 个 α 放射性样品的能谱。α 谱仪共有四对双 α 探测模块，每个双探测模块配有两个真空室，真空室采用低本底不锈钢，尺寸为 8.26×6.03×6.35cm（H×W×D）。测量样品的直径最大可达 51mm，探头与被测样品之间有 11 档的距离可选，从 1mm 到 45mm，相邻两档间的距离差为 4mm。每路探测器偏压、真空度和漏电流均可在电脑软件相关界面上显示。探测器偏

万方数据

压：范围 0±100V，大小和正负极性均可在电脑主机上进行调节。漏电流检测器：范围-4nA 到+2500nA。真空范围从 0 到大于 26.7kPa（0 到＞200 Torr），具有真空/偏压锁定控制功能，当真空室的真空度低于 10kPa（75 Torr），该功能被打开，则不能给探测器施加偏压，从而保护了探测器。

基于使用 450-18AM 钝化离子注入平面型硅探测器（PIPS）探测器和高质量的 ^{241}Am 点源得到的技术参数为：

（1） 在样品面积与探测器面积一样大时，抽真空后能量分辨率小于 18KeV；

（2） 探测器效率：≥25%（探测器到源的距离小于 10mm）；

（3） 本底：在 3MeV 以上，每小时计数≤1；

（4） 增益稳定性：＜±100ppm/℃；

（5） 尺寸：52.1×43.8×65.4cm（W×H×D），重量 61kg；

（6） 电源：198V-242V，47-63Hz，功率 121W；

（7） 工作环境：温度 0 到 50℃，湿度低于 90%。

图 16 Canberra 公司生产的 α 谱仪（型号：7200-08）

万方数据

3.2.3.2 α 能谱分析

^{210}Po 发射能量为 5.3MeV 的单能 α 射线，发射概率为 100%。图 17 是对镀有 ^{210}Po 的银片的测量谱图。根据谱图分析，采用银片自镀 ^{210}Po，只要控制好酸度等条件，银片对 ^{210}Po 有很好的选择性，测量几乎没有其他核素的干扰。

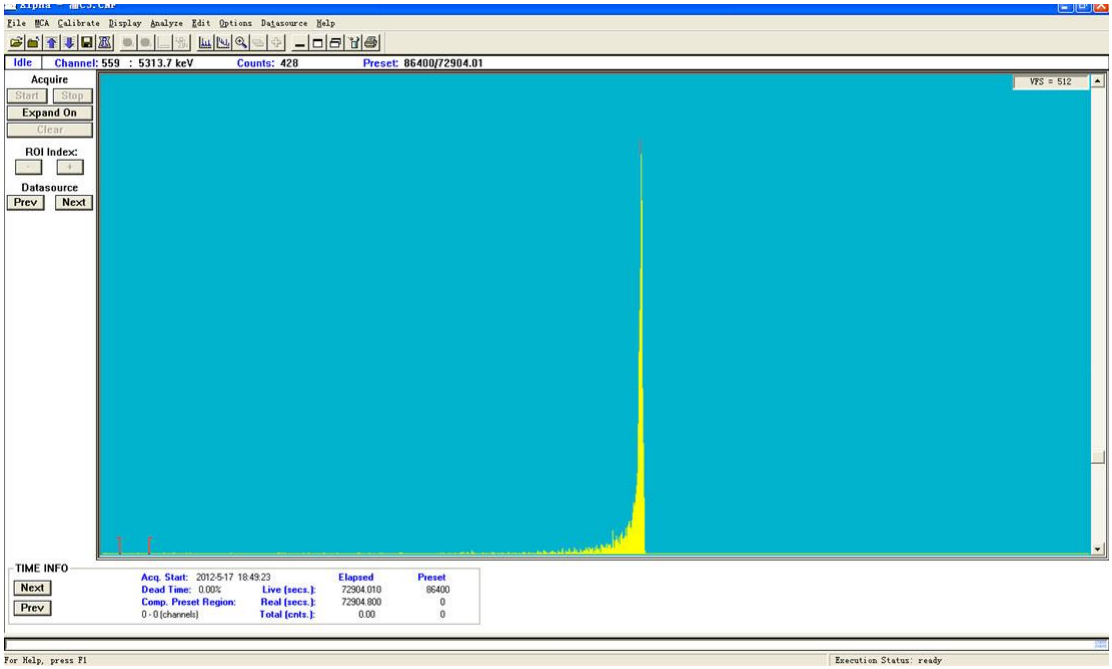

图 17 Po-210 的 α 能谱测量结果

3.2.3.3 气溶胶样品 ^{210}Po 的活度计算：

取样时空气中 ^{210}Po 活度浓度的计算公式：

$$A(Po)=\frac{1000\times C}{t\times\eta\times E\times S\times\tau} \qquad (5)$$

式中：A（Po）——空气样品的 ^{210}Po 活度浓度（mBq/m ^{3}）；

C——α 谱仪的总计数；

t——测量时间（s）；

η——^{210}Po 的全程回收率；

E——α 谱仪的探测效率；

万方数据

S——分析的气溶胶滤布大小所对应的气体体积；

τ——半衰期校正系数。

半衰期校正系数 τ 的计算公式[23]：

$$\tau = e^{\frac{-\ln 2}{T_{1/2}\times\Delta t}} \quad (6)$$

式中：ln 2——取 0.693；

$T_{1/2}$——核素的半衰期，本文采用 ^{210}Po 的半衰期，为 138.4 天；

Δt——测量时间与采样时间的时间间隔。

3.2.4 ^{210}Po 的分析方法回收率测定

关于回收率的测定，一般的是使用 ^{208}Po 或 ^{209}Po 进行示踪。但由于条件有限，在论文期间没有买到这类核素，所以没法用同位素示踪的方法来测定回收率。通过国外文献调研，有些实验室通过 ^{210}Po 的平衡溶液通过控制实验条件重复相同的实验步骤，可以得到方法回收率。

本文使用 ^{210}Pb、^{210}Bi、^{210}Po 的平衡溶液，在相同的实验条件下，配制不同活度的溶液，按照 3.2.2.2 小节的处理步骤和测量。重复 7 次，得到该套处理方法的回收率稳定在 75%±1%，有很好的重复性。

3.3 小结

本章系统的介绍了大气采样方案和样品中 ^{210}Po 的测量方法。第一部分首先根据现场条件和取样条件制定了较为周密的取样计划，并且依照计划在 2011 年至 2012 年对高井电厂进行了为期 12 个月的气溶胶采样。本章的第二部分对分析气溶胶样品中的 ^{210}Po 从原理、方法、仪器设备进行了介绍，目前针对颗粒物中 ^{210}Po 的分析没有国家标准，通过调研和实验的手段，本文建立了合适的分析气溶胶中 ^{210}Po 的方法，并用该方法对高井电厂的空气样品进行分析测量。本文的研究的目的是为了搞清燃煤电厂对周围环境中 ^{210}Po 的贡献量，本

万方数据

章的方法提供了可靠的样品来源和测量数据，为以后进一步的研究做了铺垫。

万方数据

第四章 测量结果及分析

4.1 高井电厂及比对点样品中 ^{210}Po 的测量结果

通过对高井电厂为期 12 个月的监测，总共得到 44 个气溶胶样品。经过放化分析和测量，得到的结果以及采样当天收集的气象数据在表 5 中列出。作为对比点的北京市万柳中路（北京市辐射安全技术中心）共有 7 份气溶胶样品，测量结果和气象数据在表 4 中列出。

表 4 比对点（北京市辐射安全技术中心）气溶胶测量结果及气象数据

样品编号	取样日期	^{210}Po 的活度浓度 (mBq/m^3)	平均风速 (0.1m/s)	最大风速的风向	平均气温 (0.1℃)	平均气压	平均相对湿度 (1%)
S1#	2011/10/10	1.42E+00	15	5	179	10208	52
S2#	2011/10/24	2.02E-01	17	16	100	10242	36
S3#	2011/11/23	1.08E+00	36	16	17	10281	25
S4#	2011/11/24	5.02E-01	14	10	-3	10237	52
S5#	2011/12/27	1.69E+00	13	3	-22	10268	58
S6#	2012/3/6	1.64E-01	32	15	48	10119	21
S7#	2012/3/7	1.68E-01	38	16	55	10170	21

万方数据

表 5 高井电厂周边气溶胶测量结果及气象数据

采样日期	Po-210 在空气中的活度浓度（mBq/m^3）		Po-210 在颗粒物中的比活度（Bq/kg）		颗粒物质量浓度（μg/m^3）		平均风速 (0.1m/s)	最大风速的风向	平均气温 (0.1℃)	平均气压	平均相对湿度(1%)
	1#采样点	2 号采样点	1#采样点	2#采样点	1#采样点	2#采样点					
2011/10/9	1.090	1.080	1330	1260	820	857	11	4	192	10142	74
2011/10/25	0.225	0.389	701	2240	321	174	13	10	85	10257	49
2011/11/11	0.901	0.374	1890	1070	477	350	15	10	86	10110	63
2011/11/28	0.521	0.183	1120	259	465	707	25	6	49	10217	60
2011/12/14	0.239	0.247	470	806	509	306	49	16	-13	10287	25
2011/12/29	3.270	1.720	9900	4640	330	371	19	7	-35	10335	55
2012/1/13	0.924	1.700	6030	5660	153	300	14	11	-13	10231	37
2012/2/15	0.192	0.184	4850	4420	40	42	14	11	-23	10246	56
2012/2/29	0.262	0.232	1060	746	247	311	16	11	35	10162	49
2012/3/16	0.198	0.391	291	1900	680	206	14	9	75	10089	71
2012/3/30	0.110	0.231	695	1150	158	201	40	14	106	10178	15
2012/4/28	0.069	0.094	234	473	296	199	25	16	162	10077	16

万方数据

2012/5/16	0.043	0.037	340	243	128	152	35	16	228	9985	20
2012/5/31	0.170	0.120	537	447	317	268	24	13	205	10123	54
2012/6/19	0.261	0.125	1140	756	229	165	28	6	253	9968	69
2012/7/3	0.047	0.057	626	209	75	270	11	7	313	9920	39
2012/7/16	0.149	0.109	634	1000	235	109	19	11	285	10035	54
2012/7/27	0.126	0.108	1160	1190	109	91	15	4	269	10016	87
2012/8/8	0.101	0.085	188	918	537	93	14	16	284	10013	79
2012/8/28	0.075	0.054	246	131	304	414	17	2	271	9992	72
2012/9/6	0.115	0.163	186	358	618	455	10	11	188	10133	74
2012/9/26	0.144	0.080	529	227	272	354	15	16	204	10156	61

万方数据

4.2 数据的分析

4.2.1 电厂周围大气中 ^{210}Po 浓度的变化规律及分析

图 18 是电厂周围环境中 ^{210}Po 活度浓度月份变化的趋势，可以看到在 2 月份到 9 月份（春夏季节），其活度浓度变化范围是 0.079mBq/m³～0.233mBq/m³，10 月至次年 1 月（秋冬季节）测得的 ^{210}Po 活度浓度都在 0.5mBq/m³以上，在 12 月甚至高达 1.37mBq/m³。秋冬季节（10 月至次年 1 月）高井电厂周围大气中 ^{210}Po 的活度浓度均值为 0.968mBq/m³，春夏季节（2 月至 9 月）活度浓度均值为 0.14mBq/m³，^{210}Po 的浓度在秋冬季节比夏季高出近 7 倍。冬季由于气候寒冷，不利于污染物扩散，大气颗粒物在空中停留时间长。加之冬季全市供暖，燃煤量加大，所以燃煤排放的附属物 ^{210}Po 可能也会比其他时间的高些。

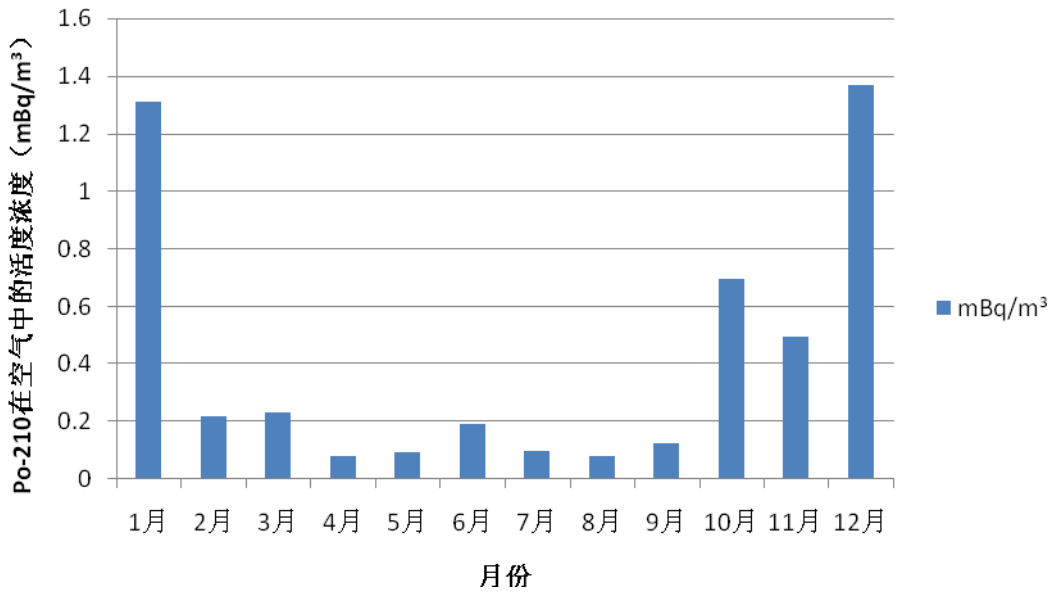

图 18 高井电厂周围大气中 ^{210}Po 活度浓度

作为比对点的北京市辐射安全技术中心共取样 7 次，分别 2011 年 10 月 2 次，11 月 2 次，12 月 1 次，2012 年 3 月 2 次。图 19 为高井电厂与辐射安全中心的比对图表，可以看出，在这 4 个月份里，两地的 ^{210}Po 活度浓度有相同的变化规律，空气中 ^{210}Po 的活度浓度不论在燃煤电厂附近还是在远离电厂的城

万方数据

区都会有明显的季节变化规律，冬季要高于夏季。但是在 10、11、12 三个月市环保局采样的 ^{210}Po 浓度要高于高井电厂采样的浓度，考虑到电厂排放的烟尘由于气象等条件会扩散到下风向及更远的地方，而本文的电厂周边的浓度是通过两个取样点的浓度值平均后所得，是平均值，所以图 19 的柱状图没有反应出电厂周边的浓度高于比对点，具体的比对实验需在进一步研究。

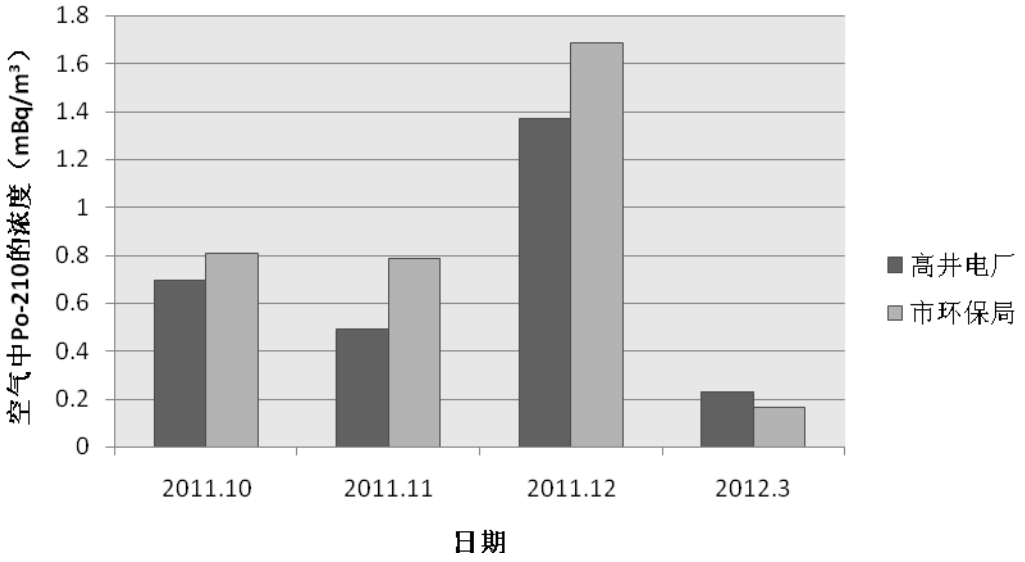

图 19 高井电厂与市环保局样品比对图

4.2.2 电厂周围大气颗粒物中 ^{210}Po 比活度的变化规律及分析

图 20 是一年内测量电厂附近大气颗粒物上 ^{210}Po 比活度按月份的变化规律，明显的看出，在秋冬季节，^{210}Po 在颗粒物上的比活度要比非采暖期高出很多。10 月至次年 2 月，颗粒物上 ^{210}Po 的比活度范围是 1085～5845Bq/Kg，平均值为 3413Bq/Kg；3 月至 9 月的 ^{210}Po 比活度范围是 325～1383Bq/Kg，平均值是 698Bq/Kg。秋冬季节的 ^{210}Po 比活度是春夏季节的近 5 倍，这与上一节 Po-210 的活度浓度结果的规律类似。

值得注意的是在冬季颗粒物上 ^{210}Po 的比活度达到数千 Bq/Kg，甚至在 1 月份达到 5845Bq/Kg。这个 ^{210}Po 比活度的值要明显的高于燃煤电厂排放烟尘的比活度。UNSCEAR 1993 里报道，燃煤电厂的逃逸飞灰中 ^{210}Po 比活度的算术平均值为 1700Bq/kg。李树堂等人通过分析燃煤锅炉排放物中的 ^{210}Po，得到其排

万方数据

出烟尘中 ^{210}Po 平均比活度为 1450Bq/Kg。针对出现的上述问题，就其原因提出下面是三个假设：

（1）采样点周围有更高 ^{210}Po 比活度（数千 Bq/kg）的颗粒物被排放到大气中，且所占份额大，这种排放源主要在冬季排放。如果这个假设成立，则这种排放源成了空气中 ^{210}Po 的主要贡献者，燃煤电厂的贡献则很小。

（2）由于秋冬季节特殊的气象因素，如气压高，温度过低形成的逆温现象等，不利于大气中氡的扩散，^{210}Po 作为氡的子体，也会在大气中含量升高，并且附着于大气颗粒物上。

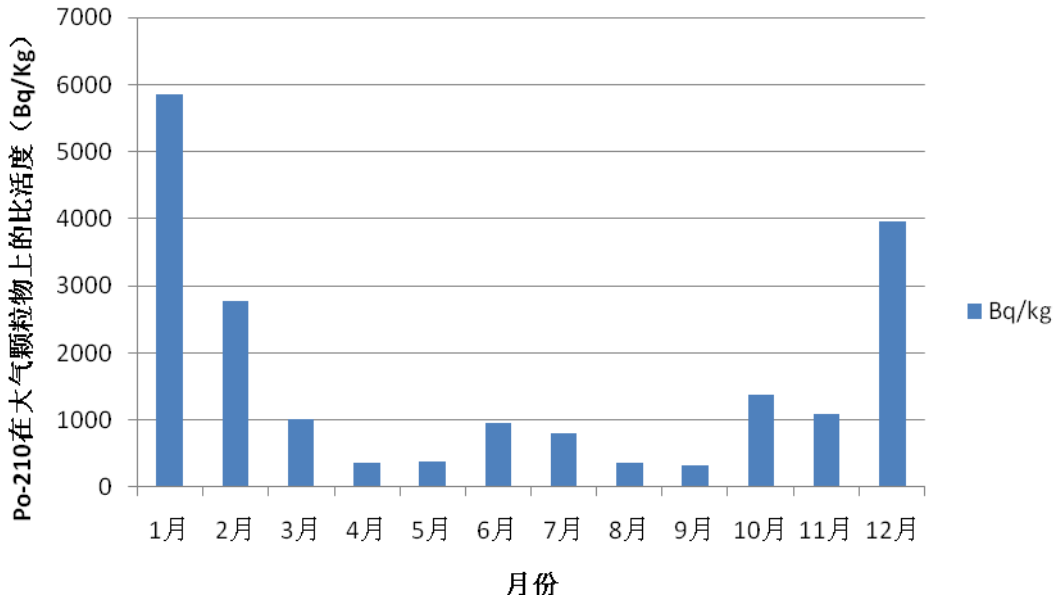

图 20 高井电厂大气颗粒物中 ^{210}Po 的比活度

（3）高井燃煤电厂排放出烟尘的 ^{210}Po 比活度要比其他文献中列出的高，因为现在电厂对除尘系统升级改造，更多大粒径的颗粒物被截留，排出烟囱的颗粒物粒径更小[29]，且由第二章知道，粒径越小，^{210}Po 的比活度越高。如果这个因素成立，则燃煤电厂是周围大气的 ^{210}Po 的主要贡献源。

本论文的工作不能确定造成大气颗粒物比活度偏高的原因，这里只分析假设了三个可能的因素，真正的原因还得在以后进一步的研究验证。

万方数据

4.2.3 电厂周围大气中 ^{210}Po 浓度在上下风向的变化规律及分析

本文围绕燃煤电厂的烟囱设定了两个取样点，每次取样都会记录当天的风向和风速。通过对测量结果和气象数据的分析得到以下规律：

（1）在 2011 年 12 月 14 日和 2012 年 5 月 16 日 2 天，风向方位为 NNW，两个采样点均不在电厂的下风向，平均风速大于 3m/s。从表 1 数据中显示 1#和 2#两点空气中 ^{210}Po 的活度浓度要明显低于同季节其他时间测得的结果，且两点的活度浓度很接近。3m/s 的风速加快了污染物扩散的速度，而由于风向的原因，使两个采样点均不是电厂的下风向，所以两个点的 ^{210}Po 浓度值基本相等。

表 8 风向影响比对表（1）

采样日期	Po-210 在空气中的活度浓度（mBq/m^3）		平均风速 (0.1m/s)	取样时风向
	1 号采样点	2 号采样点		
2011/12/14	0.239	0.247	49	NNW
2012/5/16	0.043	0.037	35	NNW

（2）2011 年 3 月 30 日，平均风速为 4m/s，风向方位 WNW，在此风向下 2#点处于电厂下风向。由表 9 可以得出，2#点的活度浓度为 0.231mBq/m³，1#点的值为 0.11mBq/m³，有明显的上下风向影响，处于下风向的 2#点 ^{210}Po 活度浓度值要高于 1#点的值。

表 9 风向影响比对表（2）

采样日期	Po-210 在空气中的活度浓度（mBq/m^3）		平均风速 (0.1m/s)	取样时风向
	1 号采样点	2 号采样点		
2012/3/30	0.110	0.231	40	WNW

（3）表 10 中所列，共有 4 次的取样，均是以 1#点为下风向，且风速大于

万方数据

1.5m/s 小于 3m/s。这样不大的风速，污染物扩散缓慢，但由于有明确的风向，所以会出现 1#取样点的测量值高于 2#点的值的情况。

表 10 风向影响比对表（3）

采样日期	Po-210 在空气中的活度浓度（mBq/m^3）		平均风速 (0.1m/s)	取样时风向
	1 号采样点	2 号采样点		
2011/11/11	0.901	0.374	15	SSW
2011/11/28	0.521	0.183	25	ESE
2011/12/29	3.270	1.720	19	SE
2012/6/19	0.261	0.125	28	ESE

（4）2011 年 10 月 25 日、2012 年 5 月 31 日两次取样风速过小，且无稳定的风向。剩余的 11 次取样的风向为东北风或西南风，具体见表 4，在这种风向下两个采样点均不在上下风向上，所以不能用其数据研究燃煤电厂上下风向规律。

本论文由于条件所限，只在电厂的两个方向进行了采样，在有限的取样次数下，得到了风向对空气中 ^{210}Po 浓度的影响，而且电厂排放 ^{210}Po 会在下风向有明显的沉降，说明电厂排放的 ^{210}Po 的量不可忽视。

4.2.4 本文测量值与国外测量值的比较

本文对电厂周围空气进行为期一年的取样，并分析其 ^{210}Po 的活度浓度。由于国内很少有实验室做大气中 ^{210}Po 活度浓度研究，这里拿几篇国外文献的测量值进行比较，具体见表 11。

表 11 一些地区大气中 ^{210}Po 的活度浓度与本文测量值的比较

地点	浓度范围(mBq/m^3)	数据来源
Lodz, Poland	0.010~0.431	Magdalenda Dlugosz et al. (2010)[32]
São José dos , Brazil	0.04~0.458	A.A. Silva (2007)[33]

万方数据

Tartous city	0.44~1.1	M.S. Al-Masri et al. (2006)[34]
Chilton, England	0.002~0.069	S.R. Daish et al. (2005)[35]
参考值	0.05	UNSCEAR 1993
高井电厂附近	0.079~1.37	本文
北京市环保局	0.164~1.69	本文

从表 11 中可以明显的看出本文的测量值要高于外国其他地区的数值，北京市大气中 ^{210}Po 的浓度偏高。这与北京市的颗粒物污染及市内污染源排放有关，并且应给予一定的重视。

美国 EML 实验室[36]（Environmental Measurements Laboratory）在网站上公布有他们对气溶胶中 ^{210}Pb 的测量结果，考虑到 ^{210}Po 是 ^{210}Pb 的子体，在一定情况下他们在大气中的活度浓度是有相似的变化规律的，所以将 EML 实验室与本文的 ^{210}Po 进行比较。

图 21 EML 采样点地理位置图

根据 EML 实验室公布的数据，将美国阿拉斯加、美国夏威夷、新西兰、澳大利亚等地的 ^{210}Pb 数据与北京电厂的气溶胶比较。EML 实验室气溶胶采样频率为 1 次/月，采样周期为 1 个月。样品采用放射化学方法，将 ^{210}Pb 单独分离出来后，放置 2～3 周后，利用低本底 β 闪烁计数器测量 ^{210}Bi。

采样点地理位置见图 21，各采样点 ^{210}Pb 的活度浓度见图 22。

万方数据

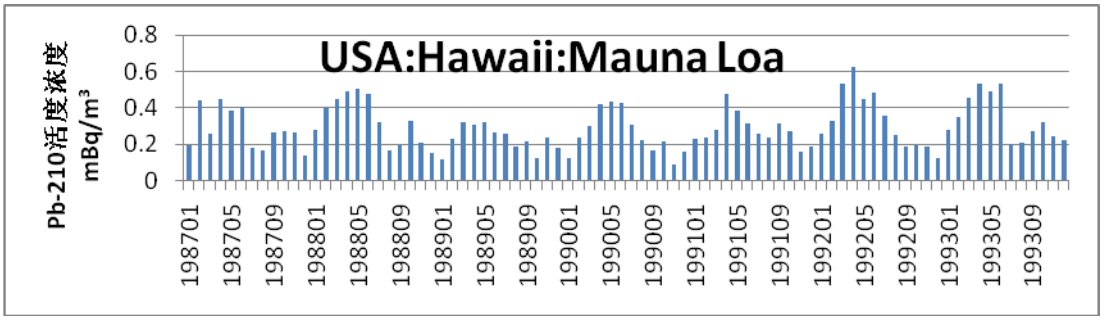

图 22 Mauna Loa 空气中 Pb-210 的活度浓度

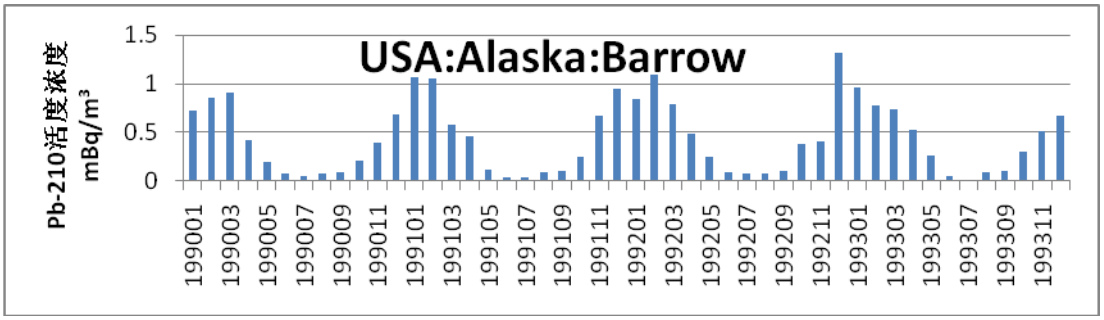

图 23 Barrow 空气中 Pb-210 的活度浓度

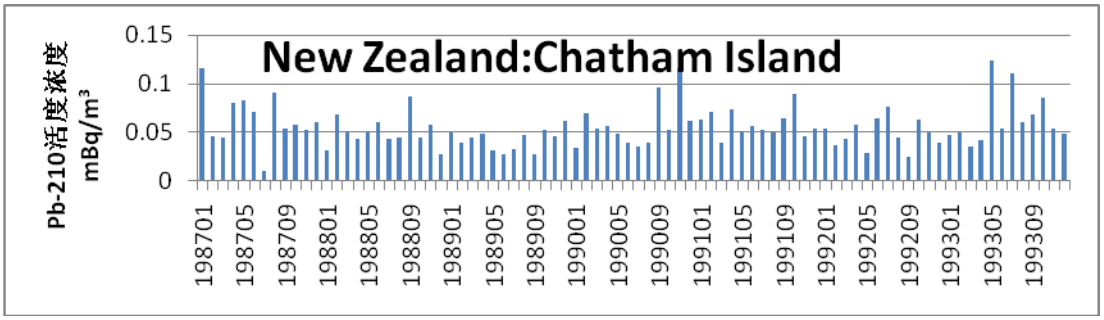

图 24 Chatham Island 空气中 Pb-210 的活度浓度

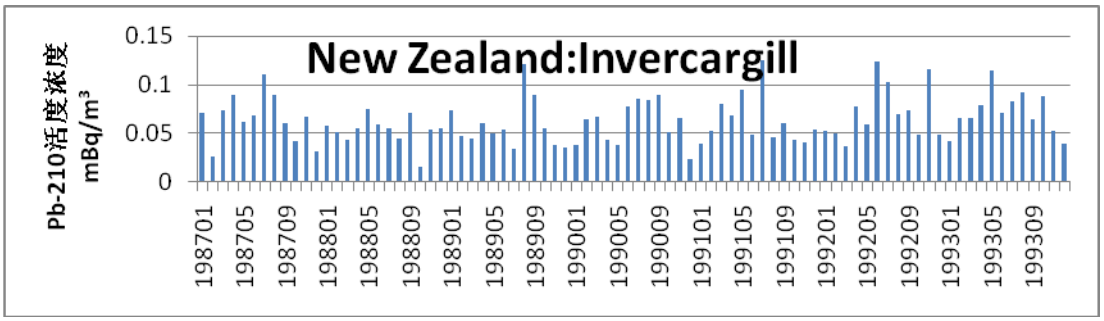

图 25 Invercargill 空气中 Pb-210 的活度浓度

万方数据

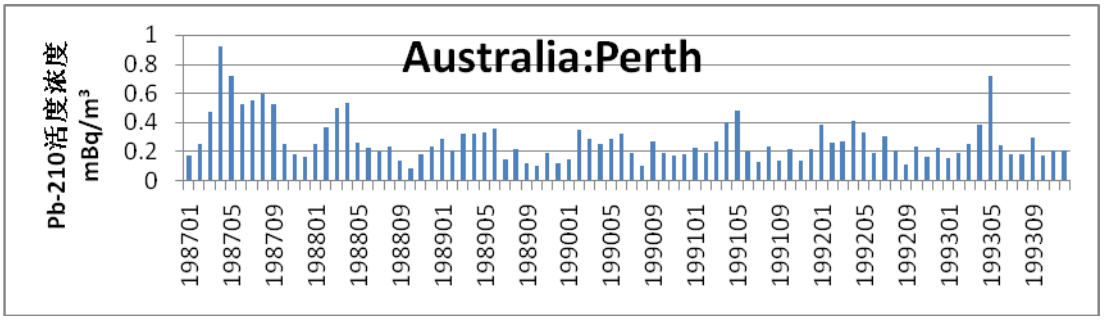

图 26 Perth 空气中 Pb-210 的活度浓度

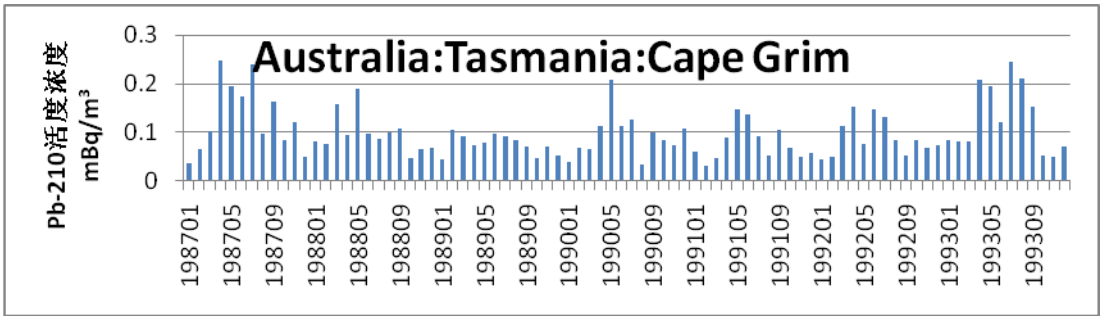

图 27 Cape Grim 空气中 Pb-210 的活度浓度

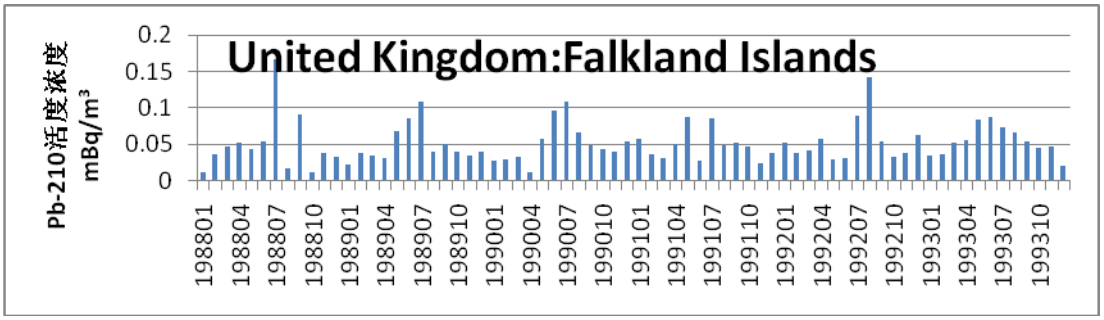

图 28 Falkland Islands 空气中 Pb-210 的活度浓度

这里选取了 EML 实验室 7 个地点的监测结果，其中美国阿拉斯加和美国夏威夷是属于北半球，剩余 5 个地区包括新西兰澳大利亚等是南半球。从图 22 能够看出 7 个地区的 ^{210}Pb 变化一致，呈季节变化的规律。

美国夏威夷连续 7 年 ^{210}Pb 呈夏季高冬季低的规律。美国阿拉斯加连续 4 年 ^{210}Pb 呈冬季高夏季低的规律。新西兰 Chatham 岛连续 7 年 ^{210}Pb 呈冬季高夏季低的规律，但变化不明显。新西兰 Invercargill 连续 7 年 ^{210}Pb 呈冬季高夏季低的规律。澳大利亚 Perth 连续 7 年 ^{210}Pb 呈冬季高夏季低的规律。澳大利亚 Tasmania 连续 7 年 ^{210}Pb 呈冬季高夏季低。Falkland 岛连续 6 年 ^{210}Pb 呈冬季高

万方数据

夏季低。

一般情况下 ^{210}Pb 较大值出现在秋、冬季节，某些地区夏季 ^{210}Pb 高。冬季表面空气层温度低，容易形成逆温，不利于大气流动，所以氡及其子体更容易积累。

本文测量值的季节变化规律见图 4，与 EML 结果相似，北京市空气中 ^{210}Po 也呈季节变化规律，秋冬季节活度浓度高，夏季活度浓度低。考虑其因素一方面是由于气象差异，导致污染物在冬天不利于扩散，另一方面是由于我国北方城市冬季由于供暖等需要，造成了燃煤量加大，所以大气中 ^{210}Po 升高。

4.3 评价燃煤电厂对周围大气中的 ^{210}Po 的贡献

通过取样分析，得到了燃煤电厂周围大气 1 年内 ^{210}Po 的活度浓度，大气中的 ^{210}Po 来源组成很多，Howard E. Moore 等人[6]对美洲大陆的 ^{210}Po 做了来源的估算，分析结果见表 12。

表 12 美洲大陆 ^{210}Po 的来源产额分析

Po-210 来源	产额（10^{13}Bq/y）
土壤颗粒	2.442
植物代谢	1.7
同温层	0.148
森林火灾	0.037
施肥	0.185
化石燃料燃烧	0.037
其他	0.044
总量	4.07

从上表数据，燃煤对于 ^{210}Po 的贡献量只占到不到 1%。本节通过计算，希望能得到高井电厂 ^{210}Po 的产额占石景山区空气中总量的份额。

万方数据

4.3.1 石景山区近地面大气 ^{210}Po 总额

石景山区占地面积 86 平方千米，其近地面空气（1km）中一年内，^{210}Po 在空气中的活度浓度见表 4，这样可以由计算得到，石景山区近地面大气中 ^{210}Po 一年的产额为 $1.32\times10^{10}Bq/y$。

4.3.2 高井电厂 ^{210}Po 排放量估算

本文由于没有对高井电厂的燃煤和烟囱进行取样，所以对于 ^{210}Po 排放量只能参考其他文献给出的数据，结合高井电厂的资料进行估计。

高井电厂年耗煤量约 200 万吨，其主要用煤来自大同，山西大同煤中 ^{210}Po 比活度为 6.7Bq/Kg[25]。这样可以计算高井电厂一年内 ^{210}Po 的输入总量约为 $1.34\times10^{10}Bq$。

高井电厂采用干法脱销，布袋除尘器，除尘效率可达 99.96%。Douglas 等人[24]统计了几个燃煤电厂 ^{210}Po 在原煤、底灰、飞灰等产物中的份额。其中 M-34 号机组采样干法脱硫，与本文的高井电厂工艺流程类似。文章中 M-34 机组由烟囱排出的 ^{210}Po 占总的 ^{210}Po 输入量的份额为 0.05%，炉渣和电除尘装置过滤灰中总共含有的 ^{210}Po 占总 ^{210}Po 输入量份额的 75%，由此可以看出绝大部分的 ^{210}Po 留在了炉渣和电除尘灰中。但是仍然有大约 25%的 ^{210}Po 没有被统计到，Douglas 没有对这个现象进行解释。但是根据 J.C.Mora 研究中所指出的 ^{210}Po 的沉积模式可知，这部分未统计到的 ^{210}Po 可能残留在了锅炉设备中。Douglas 工作中给出的 5 台机组中通过烟囱向环境中排放的 ^{210}Po 占总 ^{210}Po 输入总量的份额一般小于 3%。

本节采用其平均值 1%来进行估算，及通过烟囱向环境中排放的 ^{210}Po 占总 ^{210}Po 输入总量的份额为 1%。

所以进过估算，高井电厂一年通过烟囱向环境中排放的 ^{210}Po 总量为 $1.34\times10^{8}Bq$。占到石景山区近地面大气中 ^{210}Po 总量的 1.01%，与文献[6]的估算结果相近。

万方数据

4.4 电厂周围大气中的 ^{210}Po 所致公众剂量评价

4.4.1 电厂周围居民因吸入 ^{210}Po 造成的有效剂量计算

居住在燃煤电厂周围的居民受到放射性烟云吸入的内照射、烟云浸没的外照射、沉积到地面的放射性核素造成的外照射和通过食入的内照射。本文主要研究燃煤电厂周围大气中的 ^{210}Po，其主要附着在气溶胶颗粒上，并且是 α 衰变核素，所以这里只考虑附近居民的吸入内照射。

吸入途径剂量计算，吸入 ^{210}Po 的有效剂量用下式计算[37]：

$$E_i = I_i \cdot e\ (g) \tag{7}$$

式中：E_i——核素吸入所致年龄组 i 成员的有效剂量（Sv/a）；

I_i——年龄组 i 公众个体经吸入途径的核素的年摄入量（Bq/a）；

e(g)——摄入核素经吸入途径所致年龄组 i 成员的有效剂量系数（Sv/Bq）。

本文将计算儿童和成人两个年龄段有效剂量，e（g）值通过查表 GB 18871-2002[26]得到，儿童选取年龄段 7 至 15 岁，^{210}Po 吸入所致有效剂量系数为 4.6×10^{-6}Sv/Bq，成年人的 ^{210}Po 吸入所致有效剂量系数为 3.3×10^{-6}Sv/Bq，吸收类别为 M。

年摄入量 I_i 由当地 ^{210}Po 活度浓度和自身的呼吸量决定，呼吸率数据具体值见表 13[27]。

表 13 儿童和成人的呼吸速率

年龄组	休息（睡眠）（m^3/h）	轻体力活动（m^3/h）
儿童	0.31	1.1

万方数据

成年	0.45	1.5

本文设定一名儿童在一天（24 小时）中，睡眠 10 小时，轻体力活动 14 小时。一名成年男性睡眠 8 小时，轻体力活动 16 小时。由于本文只测量室外空气中 ^{210}Po 的活度浓度，做估算就认为室内外的 ^{210}Po 浓度相同。

通过表 10 的参数计算得到一名儿童一天呼吸空气量是 18.5m^3，一名成年男性一天呼吸量是 27.6m^3。

为了计算电厂附近居民 ^{210}Po 的年摄入量，需要知道空气中 ^{210}Po 的活度浓度。这里我们采用本文的测量值，分 12 个月，每个月 ^{210}Po 的平均活度浓度见表 14。

表 14 ^{210}Po 在空气中的活度浓度月均值（mBq/m^3）

月份	1	2	3	4	5	6
活度浓度	1.312	0.218	0.232	0.082	0.093	0.193
月份	7	8	9	10	11	12
活度浓度	0.099	0.079	0.126	0.696	0.495	1.369

根据上面对呼吸量的假设，估算得到居住在电厂周围的儿童一年 ^{210}Po 的摄入量是 2.83Bq，成年人一年中 ^{210}Po 的摄入量是 4.23Bq。由公式（7）计算，居住在电厂周围的居民由于一年内吸入 ^{210}Po 造成的有效剂量为：儿童为 13μSv a^{-1}，成人 14μSv a^{-1}。UNSCEAR 1993 给出的天然放射性核素 ^{210}Po 平均年龄加权年摄入量是 0.35Bq[28]，年有效剂量是 0.35μSv·a^{-1}。与本文差距较大，因为 UNSCEAR 给出的空气中 ^{210}Po 的放射性浓度推荐值 0.05mBq/m^3，这个数值仅能供参考，不具有代表性。本文通过气溶胶取样，测量了电厂周围空气中的 ^{210}Po 活度浓度，其范围从 0.079mBq/m^3～1.369mBq/m^3。

万方数据

4.4.2 石景山区居民因吸入 ^{210}Po 产生的集体剂量计算

根据 2010 年第六次全国人口普查公报，石景山区常住人口为 61.6 万人，其中 0～14 岁的人口为 5.5 万人，15 岁以上人口为 56.1 万人。

石景山区居民经吸入 ^{210}Po 所致集体剂量可以下式计算：

$$S = P \cdot \sum_a E_a \cdot f_a \qquad (8)$$

式中：P——估算范围内的公众的人口总数；

E_a——区内 a 年龄组平均个人有效剂量（Sv）；

f_a——估算范围内 a 年龄组成员在该区内人口中的比例。

计算得到石景山区居民吸入 ^{210}Po 所致集体剂量为 8.57 人·Sv。

万方数据

第五章 总结与展望

5.1 全文工作总结

1） 对我国的燃煤污染和城市颗粒物状况做了调研，分析了 ^{210}Po 为何经过高温燃烧过程后会在烟气上富集。

2） 本文对现场采样及电厂的情况进行了前期的准备，确定了具体的取样方案。

3） 通过调研和试验，建立了气溶胶中 ^{210}Po 的放化处理方法和测量方法。

4）对北京高井电厂周围大气进行了为期一年的取样，并对高井样品和比对点样品的 ^{210}Po 进行了分析测量。

5） 结合气象数据对测量结果的变化规律进行分析。

6） 根据测量值，对高井电厂附近居民估算因吸入 ^{210}Po 产生的内照射剂量和集体剂量。

5.2 全文的主要结论

1） 通过对 ^{210}Po 相关文献的调研，建立了一套较快捷、可靠的放化处理方法，并用 Canberra 公司的低本底 α 谱仪进行活度测量，放化回收率在 75%左右。该方法适用于气溶胶样品 ^{210}Po 的测量，为以后进一步研究提供了方法的保障。

2） 通过为期一年的采样测量，得到了电厂周围大气中 ^{210}Po 一年的数据。发现空气中 ^{210}Po 的活度浓度冬季比夏季高出很多，且 ^{210}Po 在颗粒物上的比活度可以达到 1085~5845Bq/Kg，远高于 UNSCEAR 给出的燃煤电厂飞灰中的比活度。这是一个值得重视的问题，本文只能对其原因做了可能性分析，还有待进一步的工作去研究。

3） 风向、风速、雨水等气象条件对空气中 ^{210}Po 的活度浓度有明显的影响，影响的方式与对颗粒物的类似。处于燃煤电厂烟囱下风向的取样点测量值均高

万方数据

于上风向的测量值，说明电厂对环境中的 ^{210}Po 的贡献不可忽视。

4） 本文对燃煤电厂对空气中 ^{210}Po 的贡献份额做了估算，得到高井电厂排放占石景山区近地面空气总量的 1%，这个值与美国 1976 年估算值近似。

5） 燃煤电厂周围居民通过吸入大气中 ^{210}Po 产生的内照射剂量是，儿童 13μSv/a，成人 14μSv/a。石景山区居民因吸入大气中 ^{210}Po 所致集体剂量为 8.57 人 Sv。

5.3 展望

本文围绕电厂排放的 ^{210}Po 开展了为期一年的取样测量，得到一些初步的研究结论，但由于时间及条件所限，有一些问题没有能进一步研究清楚，所以今后的工作可以对一下几个方面继续深入的研究：

1） 用 ^{209}Po 或者 ^{208}Po 对本文的放化分析方法进行更加准确的 Po 回收率测定。

2） 随着电厂除尘技术的提高，从电厂排除的烟囱粒径原来越小，有文献指出，其排放粒径主要分布在几微米的量级，本文只针对电厂周围大气的总悬浮颗粒物进行了取样分析，略显粗糙，所以日后可以对周围大气进行分粒径取样，来研究电厂排放贡献份额。

3） 后续工作还需对电厂烟囱口的排放烟囱进行取样分析，就可以得到电厂 ^{210}Po 的排放量，这样就可以更为准确的计算电厂排放的 ^{210}Po 所占份额。

4） 对同一气溶胶样品可以进行 ^{210}Pb、^{210}Bi 和 ^{210}Po 的分析，测定其各核素的活度浓度，用来计算当地气溶胶的滞留时间，对于城市大气颗粒物溯源，控制污染有这重要的研究意义。

万方数据

参考文献

[1] 才庆玲. 论燃煤过程中的放射性污染[J]. 辽宁城乡环境科技, 2006, 26(6).

[2] 鲁兴. 燃煤电厂排放颗粒物对大气污染的监测与危害研究[D].郑州: 郑州大学博士学位论文, 2005.

[3] 张建宇, 潘荔, 杨帆等. 中国燃煤电厂大气污染物控制现状分析[J]. 环境工程技术报, 2011, 1(3).

[4] 吴锦海, 张传座, 李金全等. 燃煤电厂对环境放射性水平的贡献[J]. 核技术, 1994, 17(12).

[5] 国家环境保护总局 GB 3095-2012. 中华人民共和国国家标准——环境空气质量标准. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.

[6] Howard E. Moore, Edward A. Martell, and Stewart E. Poet, Sources of Polonium-210 in Atmosphere [J]. Environmental Science& Technology, 1976.11, Vol.10 No.6.

[7] 郭秋菊. 关于钋-210[J]. 辐射防护, 2007, 27(2).

[8] 吴锦海, 王力, 王凤仙等. 上海燃煤电厂释放飞灰对环境的辐射影响[J]. 辐射防护通讯, 2000, 20(1).

[9] 李树堂. 燃煤排放物中有害物质的测定与分析[M], 原子能出版社, 1993.

[10] Lide, D.R., Handbook of Chemistry and Physics[M]. eightieth ed. CRC Press, Boca Raton, London, 1999-2000.

[11] Figgins, P.E., The Radiochemistry of Polonium[M]. Nuclear Science Series. National Research Council, 1961, NAS-NS-3037.

[12] Brooks, LS., The vapor pressure of polonium[J]. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77(12), 3211.

万方数据

[13] J.C. Mora, B. Robles, J.A. Corbacho, et al, Modelling the behaviour of ^{210}Po in high temperature processes [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2011, 520-526.

[14] Roeck, D.R., Partitioning of natural radionuclides in the waste streams of coal-fired utilities[J]. Health Physics Journal, 1987, 52(3), 311-323.

[15] Vrecek, P., Benedik, ^{210}Pb and ^{210}Po in fossil fuel combustion at the Sostanj thermal power plant[J], Czechoslovak Journal of Physics, 2003,53.

[16] 北京国电华北电力工程有限公司. 大唐国际高井热电厂燃气热电联产扩建工程初步可行性研究报告[R], 2009.12.

[17] 吴晓飞, 刘鸿诗. 核电站放射性环境调查的气溶胶采样方法[J]. 核电子学与探测技术, 2004, 24(5).

[18] 周程, 张起虹, 蒋云平等. 大气中放射性气溶胶的监测和评价[J], 核技术, 2011, 第十一期.

[19] 韩道文, 刘文清, 张玉钧等. 温度和相对湿度对气溶胶质量浓度垂直分布的影响[J]. 中国科学院研究生院学报, 2007, 第 9 期.

[20] 张立盛, 石广玉. 相对湿度对气溶胶辐射特性和辐射强迫的影响, 气象学报, 2002, 第二期.

[21] K. Murray Matthews, Chang-Kyu Kim, Paul Martin, Determination of 210Po in environmental materials: A review of analytical methodology[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2007, 65, 267-279.

[22] 单健. 大气颗粒物滞留时间的测量方法研究及应用[D]. 衡阳: 南华大学博士学位论文, 2010.

[23] 潘自强. 电离辐射环境监测与评价[M], 原子能出版社, 2007.

[24] Douglas R. Roeck, Partitioning of natural radionuclides in the waste streams of coal-fired utilities[J]. Health Physics, 1987, Vol.52, No. 3, 311-323.

万方数据

[25]李凤翔, 金光宇, 张建洲等. 61 个电厂燃煤和灰分中的天然放射性水平及其对环境的辐射影响[J], 辐射防护, 1987, 7(4).

[26]国家质量监督检验检疫总局 GB 18871-2002. 中华人民共和国国家标准——电离辐射防护与辐射源安全基本标准, 2012.

[27]ICRP, Basic anatomical and physiological data for use in radiological protection. ICRP Publication 90. Ann. ICRP 33(1/2).

[28]UNSCEAR, 1993. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources and Effects of Ionizing Radiation. 1993 Report to the General Assembly with Scientific Annexes, United Nations, New York. (电离辐射源与生物效应, 联合国原子辐射效应科学委员会 1993 年报告. 北京: 原子能出版社, 1995).

[29]刘建忠, 范海燕, 周俊虎等. 煤粉炉 $PM_{10}/PM_{2.5}$ 排放规律的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(1).

[30]王圣, 朱法华, 王慧敏等. 基于实测的燃煤电厂细颗粒物排放特性分析与研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(3).

[31]鲁晟, 姚德飞, 燃煤电厂烟气中颗粒物粒径分布特征研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(8).

[32]Magdalena Dlugosz, Pawel Grabowski. ^{210}Pb and ^{210}Po radionuclides in the urban air of Lodz, Poland[J]. Radioanal Nucl Chem, 2010, 283:719-725.

[33]A.A. Silva, L.H. Claro. Surface air radon progeny at São José dos Campos, Brazil[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39:4619-4625.

[34]M.S. Al-Masri, K. Al-Karfan, H. Khalili, et al. Speciation of ^{210}Po and ^{210}Pb in air particulates determined by sequential extraction[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2006, 91:103-112.

[35]S.R. Daish, A.A. Dale, C.J. Dale, et al. The temporal variations of ^{7}Be, ^{210}Pb and ^{210}Po in air in England[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2005, 84:457-467.

万方数据

[36]Environmental Measurements Laboratory[OL].
http://www.nbl.doe.gov/htm/EML_Legacy_Website/databases.htm.

[37]潘自强. 辐射安全手册 [M], 科学出版社, 2011.

万方数据

致　谢

时光飞逝，转眼三年的研究生学习即将结束。在这三年的研究生生活里，我收获了很多，在获取了丰富知识的同时也学会了做人的道理，让我的人生踏上新的里程。在此，我十分感谢那些曾经给我鼓励和帮助的老师和同学。

本文是在于涛教授和中国原子能科学研究院辐射安全研究所陈凌研究员、潘竞舜老师和文富平老师的悉心指导下完成的。几位恩师无论实在学术上还是生活上都给我以极大的关怀，也为本文的完成创造了良好的科研工作条件。他们丰厚的专业知识、精益求精的敬业精神、积极进取的人生态度、诲人不倦的育人风范和宽宏大度的人生品质是我终身做人和学习的榜样。在此衷心的感谢辐安所的老师们对我三年硕士生涯的培育之恩。

于老师为能进一步提高我的学术水平，将我送至原子能院辐安所这一全国顶尖的研究机构学习，百忙中还不忘关心我的学习生活。在辐安所实习两年期间，我得到了很多老师在知识上的教诲还有师兄师姐在学业上的帮助。

感谢我的同学和朋友们，感谢他们这么多年来的支持和鼓励。

感谢我的家人，感谢他们对我的关心和帮助。

感谢我的父母，感谢他们的养育之恩。

回想整个论文从开始选题到实验到最后一次一次修改写作的过程，虽然历经艰辛，但让我除去了年轻的浮躁，经历了思考和启示，也让我更加深刻的体会到了核学科的重大意义，对自己经历的这段硕士学习过程倍感珍惜。

李加兴

2013 年 5 月

万方数据