

全氟碳化合物示踪技术及应用

羊衍秋 杨通在 邢丕峰

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

摘要 示踪技术是研究环境污染传输和物质交换规律的重要手段。作者简要综述了全氟碳化合物示踪技术, 着重介绍了该技术在大气污染传输、泄漏监测及漏点定位、地下污染迁移途径等研究领域的应用实例, 同时阐述了其在建筑物空气渗漏和能量交换监测、污染源定位、污染水平评估、地质及水文学研究、火灾预警、爆药标记、汽油产品鉴定等方面的应用。

关键词: 示踪技术; 全氟碳化合物; 示踪剂; 大气污染; 泄漏监测

1 引言

电子捕获检测器 (ECD) 是一种灵敏度高、选择性强的检测器, 对卤化物有很高的分析灵敏度。Lovelock 等^[1]发现全氟二甲基环己烷 (PDCH)、全氟甲基环己烷 (PMCH)、全氟二甲基环丁烷 (PDCB) 等全氟碳化合物在 ECD 上具有很低的检出限; 而且, 全氟碳化合物具有大气本底低、热稳定性好、化学惰性、无毒、不破坏大气层等特性。因此, 全氟碳化合物是性能优良的大气示踪剂。美国国家海洋和大气局 (NOAA)、能源部环境监测实验室 (EML) 和布鲁克海文实验室 (BNL)、环保署 (EPA) 等机构一直致力于全氟碳化合物示踪技术的研究, 不断拓展其应用领域。20 世纪 80 年代中期, 多种全氟碳化合物示踪剂 (PFT) 同时投放、同时分析的多示踪剂应用技术开发成功^[2], 并成功应用于大气污染传输扩散、地下污染流体传输、建筑物通风及气体交换、泄漏检测和漏点定位及其他一些示踪应用研究。

日前, 我国广泛应用的大气示踪技术普遍采用六氟化硫 (SF_6) 示踪剂, 主要应用领域包括特定污染源扩散及其对当地大气质量影响的研究^[3,4]、房间换气速度监测^[5]、空调通风监测^[6]等。

2 大气示踪技术概述

2.1 主要的大气示踪剂

作为大气示踪剂的物质一般需满足无毒、性质稳定、不污染环境、检测灵敏度高 等特性。六氟化硫、氟利昂、全氟甲烷和全氟碳化合物等是较好的大气示踪剂, 在大气污染扩散实验中都有应用。

2003-02-21 收到, 2003-07-14 收到再改稿

SF₆ 示踪剂具有投放方便, 检测灵敏度高, 价格便宜等优点。1992 年 Allwine 等^[7]设计的 SF₆ 连续监测仪的检测下限为 1.0×10^{-14} L, 中国工程物理研究院核物理与化学研究所气相色谱分析系统对 SF₆ 的最低检测限为 5.0×10^{-15} L。但是 SF₆ 广泛应用于电力输送设施作为绝缘介质, 每年有数千吨 SF₆ 通过各种途径进入大气 (张仁健等人^[8]估算 1995 年全球 SF₆ 排放量为 5 800 t, 我国的排放量为 215 t), 从而造成 SF₆ 大气本底逐年升高。正因为大量的工业应用, SF₆ 示踪剂在扩散途中随时都有可能受到当地工业 (电力) 设施排放或泄漏的干扰, 影响实验数据的可靠性。因此, SF₆ 示踪剂一般不宜宜长距离 (超过 50 km) 大气扩散实验^[9]。

氟利昂示踪剂中常用的有三氟溴甲烷 (F_{13B1}, CBrF₃)、二氟二氯甲烷 (F₁₂, CCl₂F₂)、二氟二溴甲烷 (F_{12B2}, CBr₂F₂) 等。Dietz^[9]报道: F_{13B1} 的大气本底及其他性质与 SF₆ 相近, 但气相色谱检测灵敏度比 SF₆ 低 50 倍; F₁₂ 的大气本底较高 (3.05×10^{-10} L L⁻¹), GC-ECD (气相色谱电子捕获检测器) 的检测限也只能达到 10^{-10} 水平; F_{12B2} 的本底较低 (2×10^{-14} L L⁻¹), 但气相色谱分析时很难排除空气中沸点与之相近物质的干扰。因此, 氟利昂作大气示踪剂的应用报道较少。另一方面, 氟利昂破坏大气臭氧层, 国际上已停止或即将停止其生产和使用, 所以尽量不选用氟里昂作大气示踪剂。

全氟甲烷 (¹³CD₄, ¹²CD₄) 具有很低且稳定的大气本底, 示踪剂扩散过程中无干扰源, 质谱分析灵敏度高, 是很好的长距离大气示踪剂。投放很少量的全氟甲烷示踪剂便可达到很好的示踪效果, 并在一些大气示踪实验中得到应用^[10,11]。但是全氟甲烷示踪剂分析检测流程复杂, 费用高, 一般只在特殊的示踪实验中应用。

全氟碳化合物示踪剂一般为含取代基的全氟饱和环烷烃类化合物 (见表 1), 具有很强的热电子耦合能力, 在 ECD 上有很高的分析灵敏度, 与 SF₆ 相近。另外, 全氟碳化合物示踪剂具有稳定的低大气本底 (10^{-15} L L⁻¹ 量级), 几乎没有工业应用, 从而确保了实验数据的可靠性。其化学性质稳定, 无毒, 不污染环境, 多示踪剂同时使用能方便实现多污染源影响同时示踪研究。全氟碳化合物满足优良大气示踪剂所应具有的所有条件, 适合各种条件下的大气示踪研究。

表 1 常用全氟碳化合物示踪剂的大气本底

名 称	化学式	代号	分子量	沸点/℃	大气本底/(10^{-15} L L ⁻¹)
全氟二甲基环己烷	C ₆ F ₁₀ (CF ₃) ₂	PDCH	400	102	25.6 ^[2]
全氟间二甲基环己烷	m-C ₆ F ₁₀ (CF ₃) ₂	m-PDCH	400	102	11.8 ^[2]
全氟对二甲基环己烷	p-C ₆ F ₁₀ (CF ₃) ₂	p-PDCH	400	102	9.9 ^[2]
全氟邻二甲基环己烷	o-C ₆ F ₁₀ (CF ₃) ₂	o-PDCH	400	102	4.0 ^[2]
全氟二甲基环丁烷	C ₄ F ₈ (CF ₃) ₂	PDCB	300	45	2.5±0.4 ^[12]
全氟甲基环己烷	C ₆ F ₁₁ CF ₃	PMCH	350	76	5.2±1.3 ^[12]
全氟甲基环戊烷	C ₅ F ₉ CF ₃	PMCP	300		6.8±1.0 ^[12]
全氟乙基环己烷	C ₆ F ₁₁ C ₂ F ₅	PECH	400		<2.0 ^[2]

2.2 全氟碳化合物示踪技术

全氟碳化合物示踪技术包括示踪剂汽化投放、样品采集和痕量示踪气体分析等技术。示踪剂在常温常压下为液体, 投放前需定量汽化^[13], 投放量根据扩散距离、天气

状况和仪器的监测能力等条件进行估算。示踪技术的关键在于样品采集和分析。

样品采集通过专用采样器进行,采样器的形式有整体采样器和吸附管采样器两种。气体整体采样器为真空密封容器,全组分收集含有示踪剂组分的气体样品,具有制作简单、使用方便、适应性强等特点^[13,14]。但是,气体整体采样器不可能做到大容量和高选择性、高回收率收集示踪剂,而吸附管采样器可以做到。吸附管采样器选用对全氟碳化合物吸附性强的吸附剂,常温吸附大气中痕量示踪剂组份,提高分析检测能力。椰壳活性炭^[15]、13X 分子筛^[15,16]、Parapak-N^[17]、Carbosive-B^[18,19] 等是大气中卤碳化合物的良好吸附剂。Ferber 等^[20]设计的程控吸附采样器 (programmable sampler),利用采样泵抽吸大气通过采样管,此时,示踪剂被吸附,低沸点气体排空。其采样时间、抽气速率、采样量和采样管的切换等采样过程参数通过微机自动控制和数据存储,实现了野外采样作业的自动化。Dietz 等人^[21]设计的被动采样器 (passive sampler),用于室内空气质量评估和泄漏监测等静态采样情况。

超痕量全氟碳化合物组分快速、高灵敏度分析是决定示踪技术先进性和应用价值的关键环节。吸附采样管收集的样品快速升温脱附,经预分离柱切割排出高沸点组份并经钯催化床还原排出干扰组分,进入分析柱和检测器,得到示踪剂的色谱分析图,由此得出定量结果。Lagomarsino^[22]和 Kim 等人^[23]详细报道了全氟碳化合物的分析流程、各组分的保留时间和检测限。

3 全氟碳化合物示踪技术的应用

3.1 流体传输和扩散示踪

全氟碳化合物示踪技术是为了满足长距离大气示踪研究,提高大气传输和扩散模型有效性需要而开发的^[2]。检测房屋和建筑物内空气渗漏和通风是最初开发的商业应用之一^[24]。此外,全氟碳化合物示踪技术还广泛应用于加热、通风和空调系统的性能考核及地下流体的示踪等方面^[25~27]。

3.1.1 大气示踪

人类活动产生的各种污染物在大气中的积累,已成为影响全球气候变化的重要因素^[28]。为了解污染物在大气中混合与传输的途径和方式,预测重大工业事故对特定区域乃至全球环境的影响,人们建立了各种模拟污染物质在不同空间区域和气候条件下传输特性的大气传输模型 (ATM)。大气示踪实验是考核、验证各种大气扩散模型准确性和预见能力的重要手段^[29,30]。全氟碳化合物示踪技术在长距离大气传输示踪实验中的应用及其可靠性和准确性,在 OKC'80 大气示踪实验^[31]中得到了检验。

1983 年美国 and 加拿大联合进行的 CAPTEX'83 示踪实验从 7 个不同位置投放 PMCH,然后从距离投放点 300~1 000 km 的 80 个空间采样点采集大气样品,评价和改进大气污染扩散计算模型,研究长距离大气传输和扩散机理^[32]。1983~1984 年“METREX”实验应用了两种全氟碳化合物示踪剂 (PMCH 和 PDCH),实验结果为定量评定各种空气质量模型的误差提供了大量的基础数据^[35]。1987 年 1~5 月,横跨北美洲的“ANATEX”项目中 (示踪剂为 PMCH、*o*-PDCH 和 PTCH) 示踪剂传输距离大于 3 000 km,空气中示踪剂体积分数接近大气本底^[34,35]。1989 年 Machta 提议进行

欧洲大气示踪实验 (ETEX)^[36], 并于 1994 年采用 PMCH 和 PMCP 为示踪剂进行了两次实验, 目的在于检验各监测机构在紧急情况下对大气变化情况的实时预报能力, 评估大气预报结果的有效性, 扩展大气扩散传输实验数据库, 增强大气传输模型的普适性^[37,38]。

20 世纪 90 年代以来, 美国进行了一系列的大气气溶胶传输示踪实验, 调查特定污染源对区域气候现象的贡献。1992 年启动的 MOHAVE 项目以 *o*-PDCH 为示踪剂, 调查莫哈维电厂对美国大峡谷国家公园薄雾形成和能见度降低的影响^[39,40]; 1999 年夏天, BRAVO 项目以 *o*-PDCH、PCDB、PTCH 和 *i*-PPCH (全氟异丙基环己烷) 为示踪剂, 调查美国和墨西哥特定地区的污染源对美国大湾国家公园能见度降低的贡献^[41]; 1999 年 CRPAQS 研究计划^[42]解释了加利福尼亚州及周边地区大气气溶胶对能见度降低的影响。

3.1.2 地下流体示踪研究

在油气田开发中将水或气体导入油气井中, 提高石油或天然气回收率。其过程为以全氟碳化合物为注入流体的示踪剂与水或气体同时注入油气田中, 通过对示踪剂浓度的监测, 揭示导入流体 (水或气体) 的流动路径, 寻找油气井口^[43]。1986 年 Senum 等^[25]将几十克全氟碳化合物示踪剂稀释在数百万立方米的气体中, 从北海投放, 成功示踪了注入气体向挪威油气田目标井传输过程。1991 年夏天, 在加拿大 Elk Hills naval Petroleum Reserve 油田进行示踪研究时, 工程师在一口井中投放多种全氟碳化合物示踪剂, 根据示踪剂到达各目标油井的时间不同寻找示踪剂传输路径中的残余油孔^[44]。

另外, 全氟碳化合物示踪技术在水文学研究中的应用也很广泛。Ledwell 等^[45]、Watson 等^[46]用全氟萘烷微乳示踪研究海流的涡流扩散; Fogelqvist 等^[47]用全氟甲基萘烷微乳示踪研究礁湖混合过程; Jin 等^[48]、Deeds 等^[49]和 Dwarakanath 等^[50]用全氟碳化合物示踪研究美国能源部 Pantex 工厂地下非水相污染源流体向地面及室内渗透挥发过程, 揭示污染迁移规律。

3.1.3 建筑物通风及气体交换示踪研究

测量建筑物和房间内空气流动情况及其与外界的气体交换, 对评估建筑物能量交换和空气质量具有重要意义。全氟碳化合物示踪技术在测定空气流动的同时, 能测定污染水平, 确定污染源的位置及其强度, 该技术已在世界范围内得到广泛应用^[24,51,52]。Sherman^[53,54]对建筑物空气渗漏和气体交换示踪研究技术作了较全面的阐述, 并详细分析了空气流动速度计算的不确定性。

3.2 泄漏监测和漏点定位

泄漏监测及漏点定位, 是全氟碳化合物示踪技术最广泛和最具发展潜力的应用领域。20 世纪 80 年代以来, 全氟碳化合物示踪技术已成功应用于各种过程、产品及设备的泄漏监测和漏点查找。

3.2.1 地下管路流体泄漏检测

纽约 Consolidated Edison 公司地下电缆管道系统中有 6~7 百万加仑高压介电液。1988 年夏天和 1990 年夏天, 布鲁克海文实验室及其合作者在介电液中投放质量百分数为 0.02% 的全氟碳化合物示踪剂, 两次对该电缆系统进行了泄漏监测, 漏点精确定位在 1 英尺范围内^[44]。同样, 只需在天然气中投放体积分数为 1.0×10^{-7} 全氟碳化合物

示踪剂,便能实现天然气长途输送管道的泄漏监测,其监测灵敏度是甲烷浓度监测法的1 000倍以上^[44],可大大降低因天然气泄漏造成的经济损失和环境污染。另外,如果将被动吸附采样器及相应的监测仪安装在室内天然气管道附近,即能对室内天然气泄漏情况进行实时监控。

Dietz等^[55]比较了常用的地下管路泄漏监测方法(压力法、声学法、示踪气体法),认为示踪气体法经济性、灵敏度、漏点定位准确性等明显优于压力法和声学法。布鲁克海文实验室用全氟碳化合物示踪法监测流量为 2.5×10^6 GPH (gallons per hour)的地下能源输送管路,泄漏率检测限低于1 GPH,而一般检漏技术的泄漏率检测限为7 500 GPH^[55]。

3.2.2 地下储藏容器泄漏监测

地下储藏容器的漏点检测有两种方法,水力法和示踪气体法。示踪气体法的检测灵敏度比水力法高。在地下容器中投放全氟碳化合物示踪剂,监测容器外不同方位土壤中示踪剂浓度变化,便可计算容器泄漏量,判断泄漏点。在马萨诸塞州,研究者们将TRC (the tracer research corporation) 示踪剂与全氟碳化合物示踪剂同时投放在同一地下容器中,从外部土壤中采样分析,结果表明,全氟碳化合物示踪剂比TRC示踪剂的检测灵敏度高^[44]。

冷战结束后,从武器上卸下的核燃料,需要长期安全贮藏。1994年美国国家科学院提出的短期存放和长期贮藏途径,要求容器能确保50年以上的贮藏安全期,并要求配备相应的监测系统,用于容器泄漏监测、泄漏源鉴定和放射性气溶胶生成的定量监测^[56]。Kung^[57]从裂变燃料泄漏监测的要求,全氟化合物的物化性质,实时监控的可操作性及日常监测费用等方面,较全面论述了全氟碳化合物示踪技术在裂变燃料贮藏容器泄漏监测指纹技术方面应用的可行性。

地下液体污染物通过土壤渗流进入地下水,固体和半固体(如浆状粘稠物)污染物则在地下迁移分散,污染环境。地下隔离屏障是防止地下污染迁移扩散的有效方法^[58,59]。全氟碳化合物示踪技术可以用于检测隔离墙的物理性能,评估隔离墙的密封性^[60]。将示踪剂注入到隔离墙以内,监测隔离墙外示踪剂本底浓度变化,如果各监测点示踪剂浓度与正常环境本底相等,则说明封堵墙完好;如果封堵墙有裂纹或细小漏孔或其他结构缺陷,将造成监测点示踪剂浓度跃升,依此可以确定漏孔的大小和位置^[61,62]。Sullivan等人^[63]同时使用PMCH、o-PDCH、p-PDCH、PTCH和PMCP 5种示踪剂,成功实现了地下隔离墙多处泄漏点同时监测和定位。Heiser等^[64]用PDCB、PMCH、PMCP和o-PDCH表征了布鲁克海文实验室退役核反应堆主风管至风房区域的地下土壤核素迁移的可能路径,指出核退役处理应着重注意区域、线路。由于全氟碳化合物示踪技术在地下污染控制与处理中的重要作用,美国SCFA研究计划^[65]中将全氟碳化合物示踪技术作为重点研究项目。

3.2.3 其他各种装置及产品的密封性能检测

1991年,Dietz^[66]用全氟碳化合物示踪技术成功检测了空腔体积为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ L的半导体元件密封性能。将被检元件置于一密封容器内,抽真空,向容器内注入2 kPa体积分数为 1×10^{-4} 的o-PDCH(底气为空气),保持60 s,然后用2 kPa不含示踪剂的空气冲洗60 s。在此过程中,全氟化合物由于密封缺陷进入元件内部。之

后,用He冲洗,抽真空,反复操作。收集检测排出气体中的示踪剂,得到泄漏率。

在美国马歇尔航天中心, Dietz 等^[67]用全氟碳化合物示踪技术对 NASA 未来自由空间站模型舱的密封性能进行了快速定量检测。模型舱在室外充入体积分数为 4×10^{-6} 的 o-PDCH (用 N_2 稀释), 然后放入室内, 在模型舱和房间周围适当位置布放示踪气体采样器, 监测模型舱腔体内示踪气体泄漏情况。结果表明, 监测时间为 1h, 该方法的泄漏率监测下限低于 $2.0 \times 10^{-6} L s^{-1}$; 如果监测时间为 1 d, 则泄漏率的检测下限将低于 $1 \times 10^{-8} L s^{-1}$ 。但压力法的泄漏率检测下限仅为 $0.002 L min^{-1}$, 所需监测时间则为 2.5~8 d。

此外, 全氟碳化合物示踪技术的应用还包括: 核电发电机组系统凝结空气渗入量在线监测^[68], 发电机定子冷却水泄漏监测及定子绝缘棒漏点的寻找和精确定位^[14], 火灾预警^[69], 爆药标记^[70], 食品包装密封性能检测^[44]; 汽油产品鉴定^[44]等。

4 结语

全氟碳化合物示踪技术的发展已有近 30 年的历史, 20 世纪 80 年代中期以来, 随着人们环保意识的增强和对环境污染防治的重视, 全氟碳化合物示踪技术的应用研究发展迅速, 应用领域不断扩展。美国和欧洲等发达国家政府对全氟碳化合物示踪技术的研究很重视, 有关研究报道较多, 日本和韩国也有其应用研究报道。然而, 国内目前尚未见此报道, 因此, 中国有必要尽快开展全氟碳化合物示踪技术及其应用研究, 以满足我国能源开发和环境治理的需求。

参 考 文 献

- 1 Lovelock, J. E., and G. J. Ferber, Exotic tracers for atmospheric studies, *Atmos. Environ.*, 1982, **16**, 1467~1471.
- 2 Sandroni, S., Ed., *Regional and long-range transport of air pollution*, Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1987, 215~247.
- 3 酃桂芬、捧楚渊、施介宽, 河谷盆地冬季大气输送扩散的六氟化硫示踪模拟, *环境科学*, 1986, **7** (2), 18~22.
- 4 王华聪、蔡存福, 宝钢地区大气扩散规律的现场试验研究, *环境科学*, 1984, **5** (6), 1~5.
- 5 王景书、余秀芬、张永义等, 用示踪气体稀释法测量房间换气速度, *环境科学*, 1990, **11** (4), 65~69.
- 6 朱能, 示踪气体跟踪测量方法在空调通风上的应用, *暖通空调*, **29** (2), 1999, 58~62.
- 7 Allwine, K. J., B. K. Lamb, and R. Eskridge, Wintertime dispersion in a mountainous basin at Roanoke, Virginia: Tracer Study, *Journal of Applied Meteorology*, 1992, **31**, 1296~1311.
- 8 张仁健、王明星、杨昕等, 中国氢氟碳化物、全氟化碳和六氟化硫排放源初步估算, *气候与环境研究*, 2000, **5** (2), 175~179.
- 9 Dietz, R. N., *Gaseous-tracer technology and applications*, BNL-33585, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1983.
- 10 Mroz, E. J., *Tracking Antarctic Winds*, LA-UR-83-1419, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 1983.
- 11 Fowler, M. M., *The use of heavy methane as long range atmospheric tracers*, Report of LA-UR-80-1342, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 1983.

- 12 Cooke, K. M., P. G. Simmonds, G. Nickless, and A. P. W. Makepeace, Use of capillary gas chromatography with negative ion-chemical ionization mass spectrometry for the determination of perfluorocarbon tracers in the atmosphere, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 4295~4300.
- 13 Dietz, R. N., and G. I. Senum, Capabilities, Needs, and applications of gaseous tracers, BNL-35108, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1984.
- 14 Loss, W. M., R. N. Dietz, and G. I. Senum, Detection of leaks in a water-cooled generator stator bar using perfluorocarbon tracers, BNL-43654, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1989.
- 15 Clemons, C. A., A. I. Coleman, and B. E. Saltzman, Concentration and ultrasensitive chromatographic determination of sulfur hexafluoride for application to meteorological tracing, *Environ. Sci. Technol.*, 1968, **2**, 551~556.
- 16 Dietz, R. N., E. A. Cote, and R. W. Goodrich, Development and application of sulfur hexafluoride measurement capabilities at Brookhaven, BNL-21087, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1976.
- 17 Russell, J. W., and L. A. Shsdoff, The sampling and determination of halocarbons in ambient air using concentration on porous polymers, *J. Chromatogr.*, 1977, **134**, 375~384.
- 18 Bruner, F., G. Bertoni, and G. Crescentini, Critical evaluation of sampling and gas chromatographic analysis of halocarbons and other organic air pollutants, *J. Chromatogr.*, 1978, **167**, 399~407.
- 19 Bruner, F., G. Crescentini, F. Mangani et al., Determination of halocarbons in air by gas chromatography-high resolution mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1981, **53**, 798~801.
- 20 Ferber, G. J., K. Telegadas, J. L. Heffter, C. R. Dickson, R. N. Dietz, and P. W. Krey, Demonstration of a long-range atmospheric tracer system using perfluorocarbons, NOAA Tech. Memo. ERL ARL-101, Silver Spring MD, Air Resources Laboratory, National Oceanic and Atmospheric Administration, 1981.
- 21 Dietz, R. N., E. A. Cote, G. I. Senum, and R. F. Wieser, An inexpensive perfluorocarbon tracer technique for wide-scale infiltration measurements in homes, BNL-30032, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1981.
- 22 Lagomarsino, R. J., Gas chromatographic determination of perfluorocarbon tracers, HASL-300, 28th Edition, Environmental measurements Laboratory, U. S. Department of Energy, 1997.
- 23 Kim Hye Kyeon, Sun Kyung Yea, Chul-Un Ro et. al., Determination of atmospheric perfluorocarbon background concentrations of fL/L range at the western coastal area of Korea, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2002, **23**, 301~308.
- 24 Dietz, R. N., R. W. Goodrich, E. A. Cote, and R. F. Wieser, Detailed description and performance of a passive perfluorocarbon tracer system for building ventilation and air exchange measurements, ASTM STP 904, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1986, 203~264.
- 25 Senum, G. I., R. N. Dietz, T. W. D' Ottavio et al., A perfluorocarbon tracer transport and dispersion experiment in the North Sea Ekofish oil field, BNL-43811R, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1990.
- 26 Senum, G. I., and R. N. Dietz, Perfluorocarbon tracer tagging of drilling muds for the assessment of sample contamination, BNL-43145, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1990.
- 27 Senum, G. I., R. W. Goodrich, R. Wilson, and R. N. Dietz, Adaptation of the perfluorocarbon tracer technology for aqueous-phase studies in subsurface media, BNL-43812, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1990.
- 28 IPCC, Intergovernmental panel on climate change 1995, *The Science of Climate Change*, Cambridge, U. K.: Cambridge University Press, 1996.
- 29 Sandroni, S., Ed., *Regional and Long-Range Transport of Air Pollution*, Amsterdam, the Netherlands: Elsevier Science Publishers B. V., 1987, 437~465.
- 30 U. S. Environmental Protection Agency Office of Air Quality Planning and Standards Emissions, Monitoring, and Analysis Division Research Triangle Park, A comparison of calpuff modeling results to two-tracer field experiments, EPA-454/R-98-009, NC 27711.

- 31 Ferber, G. J., K. Telegadas, J. L. Heffter et al, Demonstration of a long-range tracer system using perfluorocarbons, Tech. Report EPA-600, January, 1981.
- 32 Ferber, G. J., J. L. Heffter, R. R. Draxler et al, Cross-Appalachian tracer experiment (CAPTEX'83) final report, NOAA Tech. Memo. ERL ARL-142, Silver Spring MD, Air Resources Laboratory, National Oceanic and Atmospheric Administration, 1986.
- 33 Draxler, R. R., One year of tracer dispersion measurements over Washington, D.C., *Atmos. Environ.*, 1987, **21**, 69~77.
- 34 Dietz, R. N., D. Spandau, T. D' Ottacio et al, Description and design of perfluorocarbon tracer (PFT) analysis system, NOAA Tech. Memo. ERL ARL-167, Air Resources Laboratory, National Oceanic and Atmospheric Administration, 1989.
- 35 Draxler, R. R., R. N. Dietz, R. J. Lagomarsino et al, Across North America Tracer Experiment (ANATEX): sampling and analysis, *Atmos. Environ.*, 1991, **25**, 2815~2836.
- 36 Nodop, K., R. Connolly, and F. Girardi, The field campaigns of the European Tracer Experiment (ETEX), *Atmos. Environ.*, 1998, **32**, 4095~4008.
- 37 Anne Grete Straume, R. N. Dietz, Ernest N'dri Koffi et al, Perfluorocarbon background concentrations in Europe, *Atmos. Environ.*, 1998, **32**, 4009~4022.
- 38 Hiromi Yamazawa, Akiko Furuno, and Masamichi Chino, Evaluation of a long-range lagrangian dispersion model with ETEX, *Atmos. Environ.*, 1998, **32**, 4343~4349.
- 39 Project MOHAVE Final Report, March 1999, submitted to the U.S. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/region09/air/mohave/>
- 40 Vincent, A. M., and R. J. Farber, Relating summer ambient particulate sulfur, sulfur dioxide, and light scattering to gaseous tracer emissions from the MOHAVE Power Project, *J. Air & Waste Manag. Assoc.*, 2000, **50**, 746~755.
- 41 Watson, T. B., R. Johnson, M. L. Pitchford et al, The Perfluorocarbon tracer releases during the Big Bend Regional Aerosol and Visibility Observational (BRAVO) study, http://www.aqd.nps.gov/ard/bravo/BRAVO_tracer_release.pdf
- 42 Hales, J. M., Tracer applications in the California Regional PM_{2.5}/PM₁₀ air quality study, 1998, <http://www.arb.ca.gov/airways/Documents/drafts/report.pdf>
- 43 Dugstad, O., T. Bjoernstad, and I. A. Hundere, Measurements of gas tracer retention under simulated reservoir conditions, *J. Pet. Sci. Eng.*, 1993, **10** (1), 17~25.
- 44 Dietz, R. N., Commercial applications of perfluorocarbon tracer (PFT) technology, BNL-46265, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1991.
- 45 Ledwell J. R., A. J. Watson, and W. S. Broecker, A deliberate tracer experiment in Santa Monica Basin, *Nature*, 1986, **323**, 322~324.
- 46 Watson, A. J., M. I. Liddicoat, and J. R. Ledwell, Perfluorodecalin and sulfur hexafluoride as purposeful marine tracers: some deployment and analysis techniques, *Deep-Sea Res.*, 1987, **34**, 19~31.
- 47 Fogelqvist, E., M. Krysell, and P. Ohman, Evaluation of perfluoromethyldecalin as a deliberate tracer for the study of water mixing process, *Marine Chem.*, 1989, **26**, 339~349.
- 48 Jin, M., M. Delshad, V. Dwarakanath et al, Partitioning tracer test for detection, estimation and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids, *Water Resour. Res.*, 1995, **31**, 1201~1210.
- 49 Deeds, N. E., D. C. McKinney, and G. A. Pope, Vadose zone characterization at a contaminated field site using partitioning interwell tracer technology, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 2745~2751.
- 50 Dwarakanath, V., N. Deeds, and G. A. Pope, Analysis of partitioning interwell tracer tests, *Environ. Sci. and Technol.*, 1999, **33**, 3829~3836.
- 51 Horn, E. G., R. N. Dietz, k. M. Aldous et al, Binghampton state office building decontamination of the basement mechanical room, EPRI 1991 PCB Seminar, Baltimore, October 1991.

- 52 Sateri, J. O. , The development of the PFT-method In the nordic countries, ISBN 91-540-5317-X, Nordic Building Research Cooperation Group, 1991.
- 53 Sherman, M. H. , Air infiltration measurement techniques, LBL-27656, Berkeley, California, December, Lawrence Berkeley Laboratory University of California, 1998.
- 54 Sherman, M. H. , Uncertainty in air flow calculations using tracer gas measurements, LBL-25415, Berkeley, California, December, Lawrence Berkeley Laboratory University of California, 1998.
- 55 Dietz, R. N. , G. I. Senum, Detection of interstate liquids pipeline leaks: feasibility evaluation, BNL-65970, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, October 1998.
- 56 U. S. Department of Energy, Office of Fissile Materials Disposition, Long-term storage and disposition of weapons-usable fissile materials programmatic environmental impact statement, implementation plan, US DOE/EIS 0229-IP, March, 1995.
- 57 Kung Jerry Kao, Use of sulfur hexafluoride and perfluorocarbon tracers in plutonium storage containers for leak detection, ANRCP-1998-4, Amarillo National Resource Center for Plutonium, May 1998.
- 58 Global Environment and Technology Foundation (GETF), Market assessment protective underground barrier technologies, prepared for the U. S. Department of Energy, 1996.
- 59 Siskind, B. , and J. Heiser, Regulatory issues and assumptions associated with barriers in the vadose zone surrounding buried waste, BNL-48749 (I), Upton, NY, Environmental and Waste Technology Center, Brookhaven National Laboratory, February 1993.
- 60 Sullivan, T. M. , J. Heiser, A. Gard et al, Monitoring subsurface barrier integrity using serfluorocarbon tracers, *J. Environ. Eng.* , 1998, **124** (6), 490~497.
- 61 Heiser, J. H. , and B. Dwyer, Summary report on close-coupled subsurface barrier technology initial field trials to full-scale demonstration, BNL-52531, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1997.
- 62 Pearlman, L. , Subsurface containment and monitoring systems: barriers and beyond (overview report), March, 1999, <http://www.chu-in.org/>
- 63 Sullivan, T. , J. Heiser, G. Senum, and L. Millian, Use of perfluorocarbon tracer (PFT) technology for subsurface barrier integrity verification at the Waldo test site, BNL-67302, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 2000.
- 64 Heiser, J. , T. Sullivan, P. Kalb, Characterization of leak pathways In the below grade ducts of the brookhaven graphite research reactor using perfluorocarbon tracers, BNL-52629, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 2001.
- 65 Middleman, L. L. , J. A. Wright, H. T. Hicks Jr. et al, The challenges and opportunities of institutional controls for long-term stewardship of the former DOE weapons complex, <http://www.wmsym.org/wm01/FinalProg.pdf>
- 66 Dietz, R. N. , The use of perfluorocarbon tracer (PFT) technology to determine fine leaks in hermeticity testing of semiconductor devices, BNL-46162, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1991.
- 67 Dietz, R. N. , and R. W. Goodrich, Demonstration of rapid and sensitive module leak certification for space station freedom, BNL-47242, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1991.
- 68 Loss, W. M. , and R. N. Dietz, Test report: generator stator bar leak quantification and pinpointing, BNL-44436, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, August 1990.
- 69 Dietz, R. N. , and G. I. Senum, A perfluorocarbon tracer pre-fire warning system, *Patent application* BNL-91-02, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1991.
- 70 Dietz, R. N. , and R. W. Goodrich, The continuously operating perfluorocarbon sniffer (COPS) for the detection of clandestine tagged explosives, BNL-28114, Upton, NY, Brookhaven National Laboratory, 1980.

Perfluorocarbon Tracer Technology and Application

Yang Yanqiu, Yang Tongzai, and Xing Pifeng

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of

Engineering Physics, Mianyang 621900)

Abstract Tracing technology is an essential methodology for pollutant transport. In this article, Perfluorocarbon tracer technology is summed briefly, and the applications of this tracer technology were introduced mainly, such as in tracing atmospheric pollutant's transport and dispersion, and leakage test and leak locating in the areas of safety and environmental concern, as well as measuring air infiltration and ventilation in homes and commercial buildings, evaluating pollution level, pinpointing the unknown pollutant source, geology and hydrology tracer study, early warning pre-fire detection, explosive tagging, and petroleum product identification, etc.

Key words: tracing technology; perfluorocarbon; tracer; atmospheric pollution; leak detection