

环境水体中 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的监测方法

廖运璇¹, 卢瑛², 涂兴明², 吕彩霞¹, 侯术果², 汪萍^{1,*}, 班莹²

1. 环境保护部核与辐射安全中心, 北京 100082; 2. 中国原子能科学研究院辐射安全研究所, 北京 102413

摘要:以国家标准为基础, 对环境水体中 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的监测方法进行了技术改进: 增大采样量(50~100 L), 选择高效沉淀剂和低水平探测器。采用改进后的方法测定了 50~100 L 水中 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs , 结果显示: ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的浓集效率分别为 $(91.3 \pm 2.8)\%$ 和 $(97.2 \pm 1.4)\%$; ^{90}Sr 的全程回收率为 $81.5\% \pm 2.8\%$; ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的探测下限分别为 $8.6 \times 10^{-4} \text{ Bq/L}$ 和 $9.8 \times 10^{-4} \text{ Bq/L}$ 。50 L 水中 ^{90}Sr 的比对结果显示, 4 家实验室测定值与标称值的相对偏差均小于 11%。以上结果表明, 该方法适用于环境水中微量 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的监测, 可满足环境本底调查和环境监测的要求。

关键词: ^{90}Sr ; ^{137}Cs ; 放射性; 环境本底; 环境监测

中图分类号: TL277 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)01-0062-05

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2016077

Monitoring Method of ^{90}Sr and ^{137}Cs in Environmental Water

LIAO Yun-xuan¹, LU Ying², TU Xing-ming², LYU Cai-xia¹,
HOU Shu-guo², WANG Ping^{1,*}, BAN Ying²

1. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Beijing 100082, China; 2. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(133), Beijing 102413, China

Abstract: Based on the national standard, the monitoring method of ^{90}Sr and ^{137}Cs in the environmental water was improved, such as increasing the sampling(50-100 L), selecting effective precipitant and low level detector. ^{90}Sr and ^{137}Cs in the water(50-100 L) were measured using the improved method. Results show that the concentration efficiency of ^{90}Sr and ^{137}Cs are $(91.3 \pm 2.8)\%$ and $(97.2 \pm 1.4)\%$. The full recovery of ^{90}Sr are $81.5\% \pm 2.8\%$. The minimum detectable limit of ^{90}Sr and ^{137}Cs are $8.6 \times 10^{-4} \text{ Bq/L}$ and $9.8 \times 10^{-4} \text{ Bq/L}$ respectively. The comparison results about ^{90}Sr in the water(50 L) show that the relative deviation of measured value of four units and the nominal value is less than 11%. The results show that this method is applicable to monitoring trace of the radioactive in the environment water and can meet the requirements of environmental background survey and environmental monitoring.

收稿日期: 2016-09-08; **修订日期:** 2017-02-15

基金项目: 环保公益性行业科研专项(201509074)

作者简介: 廖运璇(1981—), 男, 四川宜宾人, 硕士, 高级工程师, 从事辐射防护与环境影响评估工作, E-mail: yun252@163.com

*** 通信联系人:** 汪萍(1978—), 女, 河北保定人, 硕士, 高级工程师, 从事核设施环境影响评价的审评工作, E-mail: marcy2002@163.com

网络出版时间: 2017-09-04; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20170904.1618.008.html>

Key words: ⁹⁰Sr; ¹³⁷Cs; radioactivity; environmental background; environmental monitoring

⁹⁰Sr和¹³⁷Cs的半衰期分别为28.79 a和30.17 a^[1],是²³⁵U和²³⁹Pu的裂变产物。自然界中的⁹⁰Sr和¹³⁷Cs主要有3种来源^[2]:核试验的全球沉降、核事故的释放和核燃料循环后段设施运行的排放。

由于⁹⁰Sr和¹³⁷Cs的产额高、寿命长,对环境的影响比较重要,因此在国内外的环境监测中,对⁹⁰Sr和¹³⁷Cs都极为重视,开展了许多测量方法的研究^[3]。⁹⁰Sr的分析方法主要包括沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法。目前我国现行有效的国家标准^[4]中对水体中⁹⁰Sr的监测主要分为发烟硝酸法、离子交换法和二-(2-乙基己基)磷酸萃取色层法。¹³⁷Cs的分析初期应用放化分离结合β计数测量,随着半导体探测器的出现和计算机解谱技术的成熟,使得不经分离的浓缩样品直接γ能谱进行测量。目前我国国家标准^[5]中对水体中¹³⁷Cs的监测主要采用磷钼酸铵吸附-碘铋酸盐沉淀的方法。

为了监测全球核试验产生放射性对我国的影响,我国于20世纪60年代开始陆续开展了各类环境介质中的放射性核素的监测^[6],其中包括对各类天然水体中⁹⁰Sr和¹³⁷Cs的监测。随着我国核电事业的发展,将有越来越多的新建核电厂以及其他核燃料循环设施相继建设并投入运行。为了解设施运行后释放的放射性核素在水环境的累积以及对水环境的影响,需要在设施运行前对周围的水环境进行运行前的本底调查,以获取相应的背景水平。由于⁹⁰Sr和¹³⁷Cs在环境水体中的放射性浓度很低,要监测到水环境中微量的⁹⁰Sr和¹³⁷Cs,一方面需要高效的浓集和分离手段,另一方面还需要低水平的探测仪器。

本工作在国家标准的基础上,研究建立大体积水样中(50~100 L)⁹⁰Sr和¹³⁷Cs放射性浓度的测定方法;拟对水中¹³⁷Cs的测量方法进行改进,拟采用磷钼酸铵法和亚铁氰化钴钾两种沉淀剂对¹³⁷Cs进行吸附并沉淀,用γ谱仪进行测量;测定浓集效率和全程回收率;并对⁹⁰Sr的分析方法进行四家实验室的比对;并用所建立的方法测定地表水、地下水和饮用水中⁹⁰Sr和¹³⁷Cs。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

GMX60-S型HPGe低本底γ谱仪,美国

ORTEC公司,相对效率为60%,70 keV~2.0 MeV范围内积分本底为1.4 s⁻¹;BH1217型低本底β测量装置,本底1.1~1.5 min⁻¹,对¹³⁷Cs源的探测效率为24%~26%,对⁹⁰Sr-⁹⁰Y源的探测效率为35%~40%,北京核仪器厂;色层柱,φ10 mm(内径)×250 mm,北京天连玻璃仪器厂。

Sr载体(50 g/L)、Y载体(20 g/L)、Cs载体(20 g/L),市售。氯化铯、硝酸钷、氯化铯、磷钼酸铵、亚铁氰化钴钾、硝酸等化学试剂,中国国药集团化学试剂有限公司,纯度为分析纯。

P204萃淋树脂(粒径0.250~0.42 mm,含磷酸二(2-乙基己基)酯50%),由核工业北京化工冶金研究院提供;¹³⁷Cs标准溶液(15 kBq/L)、⁹⁰Sr标准溶液(10 kBq/L),由北京原子高科股份有限公司提供。

实验室用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

1.2 实验方法

1) 水中⁹⁰Sr的分析测定

本方法水中⁹⁰Sr的浓度是根据与其处于放射性平衡子体⁹⁰Y的β活度来确定的。采用碳酸钠浓集、P204萃淋树脂色层柱从样品溶液中定量吸附Y,在色层柱中通过清除干扰离子和解吸Y后,以草酸钷沉淀形式进行β计数测量,通过测定⁹⁰Y的活度实现⁹⁰Sr的快速测定。主要分析步骤如下:

采集50 L水样,放置澄清取上清液,加入50 mg Sr载体、20 mg Y载体,搅拌均匀;向水样中加入80 g固体碳酸钠(或150 g固体碳酸铵)用NaOH调pH至9,搅拌45 min;放置样液至澄清,虹吸上清液,将沉淀物转入塑料离心管离心,弃去上清液;将沉淀物用6 mol/L HNO₃溶解,溶解液用氨水调节pH至1.0;溶解液以2 mL/min流速通过P204萃淋树脂色层柱。记下从开始过柱至过柱完毕的中间时刻,作为Sr、Y分离时刻;用1.5 mol/L硝酸洗涤色层柱,再用30 mL 6 mol/L硝酸以1 mL/min流速解吸Y,解吸液收集于烧杯中。向解吸液加入5 mL饱和草酸溶液,用氨水调节溶液pH至1.5~2,加热至接近沸腾,再冷却至室温。沉淀物经抽滤后连同滤纸固定在测量盘上,在低本底β测量仪上进行计数,同时记下测量的时刻。沉淀在40~50℃下干燥至恒重。按草酸钷(Y₂(C₂O₄)₃·9H₂O)的分子

式计算化学回收率。

2) 水中¹³⁷Cs 的分析测定

对水中¹³⁷Cs 的分析测定采用磷钼酸铵法和亚铁氰化钴钾法对样品进行预处理,处理后的样品通过低本底 γ 谱仪测量。主要分析步骤如下:

(1) 磷钼酸铵法共沉淀

采集 100 L 水样,加入 20 mg Cs 载体、搅拌均匀。用浓 HNO₃ 调水样酸度为 pH 至 3,加入 10 g 磷钼酸铵,搅拌 30 min,放置 4 h。虹吸上清液,离心 15 min,弃去上清液。将沉淀用 2 mol/L NaOH 溶解,转入 γ 谱测量盒内,称其质量。将溶解的样品在低本底 γ 谱仪上进行测定。

(2) 亚铁氰化钴钾法共沉淀

采集 100 L 水样,加入 20 mg Cs 载体,搅拌均匀。用 10 mol/L NaOH 调水样 pH 至 7,加 4 g 亚铁氰化钴钾,搅拌 5 min,加入高锰酸钾 10~15 g 和 100 mL H₂O₂,搅拌 45 min(如溶液呈紫色再加入 H₂O₂,直至沉淀为棕色上清液无色),放置过夜。虹吸上清液,离心 15 min。将沉淀在烘箱 110 ℃ 下烘干,研磨成粉末装入 γ 谱测量盒,称重,在低本底 γ 谱仪上进行测定。

2 结果与讨论

2.1 水中⁹⁰Sr 的分析测定

1) 全程回收率和 Y 的浓集效率

平行分析 4 个 50 L 水样,加入 Sr 载体为 50 mg、Y 载体为 20 mg,经碳酸钠和氢氧化钠载带共沉淀、浓集放射性 Sr 和 Y,上柱体积为 50 mL,上柱酸度为 0.1 mol/L,分别测定全程化学回收率和 Y 的浓集效率。Y 浓集效率根据全程回收率和柱分离解吸效率计算求出,即:全程化学回收率+(1-解吸效率)=浓集效率。

结果表明,全程回收率为 77.7%~84.4%,平均值为(81.5±2.8)%;Y 的解析率为 83.9%~96.3%,平均值为(90.2±6.0)%;Y 的浓集效率为 87.5%~94.2%,Y 的浓集效率平均值为(91.3±2.8)%。全程回收率和 Y 的浓集效率均较高,且基本稳定。

2) 试剂空白样的测定

取 50 L 去离子水按推荐程序操作,然后在低本底 β 测量装置进行计数,测量试剂本底,同时进行仪器本底的测量,测定结果列于表 1。从表 1 分析测定结果可以看出,试剂空白本底高于仪器本底,这可能是由于采样量大,浓集样时,加入的

试剂量大,有一定本底贡献,因此,在分析实际样品时应考虑试剂本底的贡献,进行扣除。

表 1 水中⁹⁰Sr 的试剂空白本底和仪器本底测定结果
Table 1 Reagent blank background and instrumental background of ⁹⁰Sr in water

No	试剂空白本底/s ⁻¹	仪器本底/s ⁻¹
1	0.060 8	0.026 4
2	0.056 7	0.043 0
3	0.058 4	0.028 0
4	0.067 9	0.028 4
5	0.059 2	0.030 7
6	0.056 3	0.025 7
	(0.059 9±0.004 3)	(0.030 4±0.006 4)

注:括号中数值为平均值

3) ⁹⁰Sr 的方法探测下限

根据测定的试剂空白本底 3 倍标准偏差(3σ),代入公式(1)计算出方法探测下限。

$$LLD = \frac{3\sigma}{\eta \cdot V \cdot Y \cdot e^{-\lambda t}} \tag{1}$$

式中:LLD 为探测下限;σ 为试剂空白本底的标准偏差;η 为仪器对⁹⁰Y 的探测效率;V 为采集水样的体积,L;Y 为分析过程化学回收率;e^{-λt} 为⁹⁰Y 的衰变因子;λ 为⁹⁰Y 的衰变常数;t 为溶解液上柱至分离完毕的中间时刻到对草酸钪测量时刻的时间间隔(详见分析步骤 1.2 节)。

经实验测定,取 V=50 L、η=0.394、Y=0.81、e^{-λt}=0.94 时,由式(1)可计算得方法对⁹⁰Sr 的探测下限为 8.6×10⁻⁴ Bq/L。

2.2 水中¹³⁷Cs 的分析测定

1) 水中¹³⁷Cs 的浓集效率测定

按照推荐的分析程序,选用两种沉淀剂,分别对¹³⁷Cs 进行吸附浓集,将浓集样在低本底 γ 谱仪上测量,测定结果列于表 2。根据测定结果,磷钼酸铵(AMP)对¹³⁷Cs 的吸附浓集效率为(97.2±1.4)%,优于亚铁氰化钴钾(91.7±5.3)%,使用 AMP 处理水样过程快速,使用试剂量少,最后以液体样制源,均匀度好,测量误差小,因此,AMP 是吸附浓集水中¹³⁷Cs 的理想沉淀剂。

2) ¹³⁷Cs 的试剂空白样和方法探测限的测定

实验分别用两种沉淀试剂进行空白水样分析,按照分析程序处理,用低本底 HPGe γ 谱仪测定(试剂本底),同时测定谱仪的探测下限(仪器本

底),测量结果列于表 3。从表 3 结果可以看出,两个试剂空白样¹³⁷Cs 放射性活度浓度测量值均低于测量仪器的探测下限,实验未测出空白水样中的¹³⁷Cs。这可能是由于本分析流程比较简单,过程中加入的试剂量较小,因此对仪器本底的影响很小。尽管如此,在进行实际样品测量时,应进行试剂本底的分析测量,以确定所用试剂对样品的影响,如果试剂本底明显大于仪器本底,应在实验中扣除试剂本底。

表 3 ¹³⁷Cs 试剂空白样测量结果
Table 3 Measurement results of ¹³⁷Cs reagent blank sample

沉淀剂	空白水样体积/L	测量时间/s	10 ⁴ 放射性活度浓度/(Bq·L ⁻¹)	10 ⁴ 探测限/(Bq·L ⁻¹)
磷钼酸铵	100	81 481	4. 53	9. 82
亚铁氰化钴钾	50	172 800	2. 78	13. 7

2.3 水中⁹⁰Sr 的分析测量比对

为了检验大体积水样中⁹⁰Sr 的分析方法的重复性和准确性,将制备好的标准水样(标准参考值为 2. 95 Bq/L)分配给四家环境放射性分析实验室,对环境水样中⁹⁰Sr 进行了比对分析,比对结果列于表 4。从表 4 的比对结果可以看出,各实验室测量值与标准参考值相对偏差分别为:1 号实验室 9. 8%, 2 号实验室 1. 0%, 3 号实验室 10. 8%, 4 号实验室 9. 2%。四个实验室中最大相对偏差小于 11%,分析结果的重复性和准确性均较好,该方法是可行的。此外,1 号实验室测量数

表 4 水中⁹⁰Sr 的分析测定比对结果
Table 4 Comparison results about ⁹⁰Sr in water

实验室	分析用样体积/L	分析样品数	放射性活度浓度/(Bq·L ⁻¹)		相对偏差/%
			标准参考值 R	测量值 N	
1	50	7	2. 95	2. 66±1. 0	9. 8
2	50	6	2. 95	2. 98±0. 33	1. 0
3	50	6	2. 95	2. 63±0. 20	10. 8
4	50	6	2. 95	2. 68±0. 42	9. 2

表 5 不同采样量⁹⁰Sr 方法探测限的比较
Table 5 Comparison of detectable limit about different sampling ⁹⁰Sr

No	分析用样体积/L	仪器本底/s ⁻¹	测量时间/s	方法探测限/(Bq·L ⁻¹)
1	1	0. 020 4	3 600	3. 50×10 ⁻²
2	10	0. 020 4	11 400	1. 97×10 ⁻³
3	50	0. 030 4	28 800	3. 02×10 ⁻⁴

表 2 水中¹³⁷Cs 浓集率测定结果
Table 2 Concentration efficiency of ¹³⁷Cs in water

No	A(¹³⁷ Cs)/Bq	浓集效率/%	
		AMP 沉淀剂	亚铁氰化物沉淀剂
1	360. 8±4. 0	96. 8	91. 7
2		98. 3	88. 1
3		98. 3	87. 8
4		95. 4	92. 2
		(97. 2±1. 4)	(91. 7±5. 3)

注:括号中数值为平均值

据偏差较其他几家实验偏大,达到了约 37. 6%。经核实与分析,可能是测量样品时间过短原因所致。因此,在低水平放射性测量中,为满足测量精度的要求,必须保证足够的测量时间。

2.4 方法探测限的比较

方法探测限的高低主要取决于采样量和测量时间。本方法采用增大采样量和增加测量时间,并与采用不同分析用量和不同测量时间的测量方法进行了方法探测限的比较,结果列于表 5。从表 5 结果可以看出,当增大采样量和增加测量时间时,方法探测限可降低1~2个数量级,完全能满

足环境本底调查及环境监测等方面的监测要求。

2.5 实际样品的测定

实验采集了某地区的地表水、地下水和饮用水,分别分析测定了水中⁹⁰Sr 和¹³⁷Cs 的含量,测量结果列于表 6。从表 6 测量结果可以看出,某地区环境水体中的⁹⁰Sr 放射性活度浓度为 2.49~5.20 mBq/L;水体中¹³⁷Cs 含量很低,低于或接近探测下限。本方法满足环境水体中⁹⁰Sr 和¹³⁷Cs 的监测要求。

表 6 地下水、地表水、饮用水中⁹⁰Sr 和¹³⁷Cs 测定结果
Table 6 Results of ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs in groundwater, surface water and drinking water

样品	分析用样 体积/L	放射性活度浓度/(mBq·L ⁻¹)	
		⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs
地表水	50	5.20±0.63	1.40±0.3
地下水	50	2.49±0.13	<LLD
饮用水	50	4.64±0.35	<LLD

注:¹³⁷Cs 的探测下限为(0.98±0.1) mBq/L

3 结 论

(1) 建立了大体积水中⁹⁰Sr 的分析方法,测定了 Y 的浓集回收率、吸附解吸率和全程回收率,分别为(91.3±2.8)%、(90.2±6.0)%和(81.5±2.8)%。水中⁹⁰Sr 的分析比对结果表明,4 个实验室的测量值与标准参考值的相对偏差小于 11%,重复性和准确性均较好,方法可行。

(2) 采用两种沉淀剂(AMP 和亚铁氰化钴钾)和 γ 谱仪的测量方法简化了水中¹³⁷Cs 的分析程序。实验结果表明两种沉淀剂(AMP 和亚铁

氰化钴钾)均能定量吸附¹³⁷Cs, AMP 对¹³⁷Cs 的吸附浓集效率为(97.2±1.4)%,优于亚铁氰化钴钾((91.7±5.3)%)。该方法满足环境水样中¹³⁷Cs 的监测要求。

(3) 在测定环境水体中放射性含量时,应进行试剂空白样分析,当试剂本底值高于仪器本底时,在实际样品测量中应扣除试剂空白本底值。

(4) 实验测定了某地区地表水、地下水和饮用水中⁹⁰Sr 和¹³⁷Cs 的含量,⁹⁰Sr 的放射性活度浓度为 2.49~5.20 mBq/L,¹³⁷Cs 的含量很低,低于或接近探测下限。本方法能满足环境水体中⁹⁰Sr 和¹³⁷Cs 的监测。

由于条件所限,本工作对草酸铊采取称重法计算其浓集效率,建议用质谱或光谱测量浓集沉淀物中 Y 的含量计算,可以减少其他可能引入的干扰,使浓集效率更为准确。

参考文献:

[1] 潘自强. 辐射安全手册[M]. 北京:科学出版社, 2011.

[2] 党磊,吉艳琴. 低水平⁹⁰Sr 的分析方法研究进展[J]. 核化学与放射化学,2010,32(3):129-144.

[3] 郭景儒. 裂变产物分析技术[M]. 北京:原子能出版社,2008.

[4] 环境保护部. HJ815-2016 水和生物样品灰中铯-90 的放射化学分析方法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2016.

[5] 环境保护部. HJ816-2016 水和生物样品灰中铯-137 的放射化学分析方法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2016.

[6] 潘自强,刘森林. 中国辐射水平[M]. 北京:原子能出版社,2010.