

北京市某监测点气溶胶中 ^{90}Sr 的放射性水平

官增艳, 刘 陆, 黄 微

北京市辐射安全技术中心, 北京 100089

摘要:参考《土壤中镭-90的分析方法》(EJ/T1035-2011), 对2009—2016年间北京市某监测点气溶胶中 ^{90}Sr 放射性水平进行监测。历年监测数据以及异常数据的分析表明:北京市某监测点气溶胶中 ^{90}Sr 放射性活度浓度范围约为0.051 2~0.444 mBq/m³;持续性大雾可导致大气中的固体颗粒物含量发生变化从而可能导致气溶胶中 ^{90}Sr 的放射性水平升高。

关键词:气溶胶; ^{90}Sr ; 放射性活度浓度

中图分类号: TL751 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)02-0127-05

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2017047

Radioactive Level of ^{90}Sr in Aerosol Monitored in Beijing

GONG Zeng-yan, LIU Lu, HUANG Wei

Beijing Radiation Safety Technology Center, Beijing 100089, China

Abstract: With reference to analytical method for ^{90}Sr in soil(EJ/T 1035-2011), the radioactive level of ^{90}Sr in aerosol was monitored in Beijing from 2009 to 2016. The results indicate that, the range of radioactive concentration of ^{90}Sr in aerosol at the monitoring point in Beijing is 0.051 2-0.444 mBq/m³. The analysis of abnormal data shows that, the radioactive concentration of ^{90}Sr in aerosol will possibly increase as the changes of the content of solid particles in the atmosphere caused by durative fog.

Key words: aerosol; ^{90}Sr ; radioactive concentration

^{90}Sr 为纯 β 核素,主要通过反应堆或加速器生产以及在核武器爆炸时产生,是重要的裂变产物,具有裂变产额高、高毒性^[1]、物理半衰期(28.1 a)和生物半衰期较长(约7 a)^[2]等特点。锶与钙同为IIA族元素,化学性质类同,故 ^{90}Sr 在机体内运转也与钙相似,是一种典型的亲骨性核素,易于骨沉积,其高能 β 射线会对骨髓造血组织和骨骼

组织产生较大的辐射损伤。 ^{90}Sr 在全球分布较为广泛,可通过食物链进入人体并参与新陈代谢,属环境监测与评价中重点关注的核素之一,因此监测分析环境各种介质中的 ^{90}Sr 水平具有重要意义。

对水、土壤、生物样品灰中的 ^{90}Sr 分析,国内已有相应的标准方法^[3-4],而对于气溶胶中 ^{90}Sr 的

分析,国内目前尚无标准方法。本工作根据实验操作经验,参考 EJ/T 1035-2011《土壤中铯-90 的分析方法》^[3],对北京市 2009—2016 年间气溶胶中⁹⁰Sr的放射性水平进行监测与分析。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

低本底 α/β 测量仪,德国 BERTHOLD 公司,对 60 mm 的样品盘,本底计数率小于 1 min^{-1} ,对⁹⁰Sr-⁹⁰Y平面源, β 探测效率为 54%,最小可探测限(测量时长为 1 h)为 20 mBq;分析天平,瑞士 METTLER TOLEDO 公司,最小感量为 0.1 mg;微波灰化炉,意大利 MILESTONE 公司;可拆卸三件套漏斗,英国 WHATMAN 公司;色层柱,定制,柱内径 8~10 mm,柱高 250 mm。

⁹⁰Sr-⁹⁰Y标准溶液,北京树诚科技发展有限公司;P204 萃淋树脂,核工业北京化工冶金研究院,粒径 0.250~0.42 mm,含磷酸二(2-乙基己基)酯 50%(质量分数);实验用水均为去离子水;实验所需盐酸、硝酸、草酸、氯化铯、硝酸钷、过氧化氢、氢氧化钠、无水乙醇等均为市售分析纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 载体的配制 铯载体溶液($\rho(\text{Sr}) \approx 50 \text{ g/L}$):称取 38.25 g 氯化铯($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于 25 mL 1 mol/L硝酸溶液中,用水稀释至 250 mL。钷载体溶液($\rho(\text{Y}) \approx 20 \text{ g/L}$)配制:称取 86.2 g 硝酸钷加热溶解于 100 mL 6.0 mol/L 硝酸溶液中,转入 1 L 容量瓶内,用水稀释至刻度线;标定:取 4 份 2.00 mL 配置好的钷载体溶液,分别加入 30 mL 水和 5 mL 饱和草酸溶液,用氨水和 2 mol/L 硝酸调节溶液 pH 值至 1.5,在水浴中加热使沉淀凝聚,冷却至室温。沉淀过滤在置有定量滤纸的三角漏斗中,依次用水、无水乙醇各 10 mL 洗涤,取下滤纸置于瓷坩埚中,在电炉上烘干并炭化后置于 800 °C 微波灰化炉中灼烧 30 min,在干燥器中冷却至室温后,称量其质量。铋载体溶液($\rho(\text{Bi}) \approx 10 \text{ g/L}$):称取 11.60 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用 6 mol/L 盐酸溶液溶解并稀释至 500 mL。

1.2.2 仪器探测效率校准 向 4 只烧杯中各分别加入 30 mL 水、1 mL 铯载体、1 mL 钷载体、1 mL ⁹⁰Sr-⁹⁰Y标准溶液,用硝酸或氨水调节 pH=1.0。溶液通过 P204 色层柱,记录过柱开始到过柱完毕的中间时刻,作为铯、钷分离时刻。40 mL 1.5 mol/L 硝酸洗涤色层柱,弃去流出液;30 mL

6.0 mol/L 硝酸洗涤色层柱,收集解析液于烧杯中,加入 5 mL 饱和草酸溶液,滴加氨水调节溶液 pH 值至 1.5~2.0,冷却至室温。过滤,依次用 1% 草酸溶液和无水乙醇洗涤沉淀物,沉淀物在 45~50 °C 下干燥,在干燥器中冷却至室温后,称量其质量。在低本底 α/β 测量仪上测量计数,记录测量的时刻。按公式(1)计算⁹⁰Y的探测效率。

$$E_t = \frac{N}{AY(Y)e^{-\lambda(t_3-t_2)}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: E_t ,⁹⁰Y的探测效率; A ,⁹⁰Sr-⁹⁰Y标准溶液的活度, min^{-1} ; N ,标准溶液的净计数率, min^{-1} ; $e^{-\lambda(t_3-t_2)}$,⁹⁰Y的衰变修正因子; t_2 为铯、钷分离的时刻,h; t_3 为⁹⁰Y测量进行到一半的时刻,h; $\lambda = 0.693/T_{1/2}$, $T_{1/2}$ 为⁹⁰Y的半衰期,64.2 h; $Y(Y)$,钷的化学回收率。

1.2.3 样品操作步骤 称取适量样品置于瓷坩埚中,加入 2.00 mL 铯载体和 1.00 mL 钷载体,600 °C 灼烧 1 h,冷却后加入 6.0 mol/L 盐酸溶液加热浸取,用 1.0 mol/L 盐酸溶液洗涤残渣,将上清液和洗涤液合并,弃去残渣。向浸取液中加入 60 g 草酸和 20 g 二水合柠檬酸三钠,加热溶解,加入适量氢氧化钠溶液,调节溶液 pH 值为 3;水浴加热,得到带有白色沉淀物的亮绿色溶液,继续加热 15 min。冷却后过滤,用 $w=1\%$ 草酸溶液洗涤沉淀物 2 次,将沉淀物移入 100 mL 瓷坩埚中,烘干、炭化后,800 °C 灼烧 1 h。冷却后转入 150 mL 烧杯中,用硝酸溶解残渣,加入 H_2O_2 脱色,将溶液 pH 值调至 1.0 后抽滤。滤液以 2.0 mL/min 的流速通过色层柱,记录过柱开始到过柱完毕的中间时刻,作为⁹⁰Sr与⁹⁰Y的分离时刻;分别用 1.0 mol/L 盐酸溶液和 1.3 mol/L 硝酸溶液洗涤柱子。用 6.0 mol/L 硝酸溶液解吸钷。解吸液收集于 150 mL 烧杯中,加入 1.00 mL 铋载体,用氨水调至 pH 值为 1.0,并滴加 0.5 mL 硫化钠溶液,生成黑色的硫化铋沉淀,采用 G4 玻璃砂芯漏斗抽滤,滤液收集于 150 mL 烧杯中。加入 5 mL 饱和草酸溶液,用氨水调节溶液 pH 值至 1.5~2.0 后,水浴加热煮沸 10 min。冷却后过滤。依次用 $w=1\%$ 草酸溶液、水、无水乙醇各 5 mL 洗涤沉淀物。将沉淀物烘干至恒重后测量。气溶胶中⁹⁰Sr的放射性活度浓度计算公式如下:

$$C = \frac{N \cdot J_0}{K \cdot V \cdot E_t \cdot Y(Y) \cdot e^{-\lambda(t_3-t_2)} \cdot J} \quad (2)$$

式中: C ,气溶胶中⁹⁰Sr的放射性活度浓度, Bq/m^3 ;

N ,样品净计数率, min^{-1} 或 s^{-1} ; K ,单位转换系数, N 单位为 s^{-1} 时 $K=1$, N 单位为 min^{-1} 时 $K=60$; V ,采样体积, m^3 ; J_0 ,仪器探测效率校准时所测得的 ^{90}Sr - ^{90}Y 电镀源的计数率, s^{-1} ; J ,测量水样时所测得的 ^{90}Sr - ^{90}Y 电镀源的计数率, s^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 采样方法

在北京市海淀区某路辐射中心主楼楼顶布放一个气溶胶采样点位^[5],2009—2014年间每年采集一个样品分析其 ^{90}Sr 放射性水平,2015年调整

为每月月初采集一个样品分析其 ^{90}Sr 放射性水平,2016年调整为每月采集一个样品,累积到年底共采集12个样品,统一灰化、研磨后,混合均匀,取适量年混合样品分析其 ^{90}Sr 放射性水平。

2.2 实验结果

按照1.2.3节的操作步骤分析气溶胶样品中 ^{90}Sr ,使用低本底 α/β 测量仪进行测量,测量时间为36 h,使用该方法分析 ^{90}Sr 的探测下限为0.002 mBq/ m^3 。根据北京市辐射环境监测质量保证方案的要求, ^{90}Sr 的放射性活度浓度监测值取三位有效数字。2009—2016年测量结果列于表1。

表1 2009—2016年北京市气溶胶中⁹⁰Sr监测结果
Table 1 Radioactive level of ⁹⁰Sr in aerosol in Beijing from 2009 to 2016

监测点位	采样时间	采样体积/ m^3	⁹⁰ Sr放射性活度浓度/(mBq· m^{-3})
辐射中心	2009年09月21日08:30~09月26日10:30	10 374	0.180
	2010年07月05日09:30~07月12日09:30	10 061	0.106
	2011年12月05日10:00~12月12日09:30	10 660	0.444
	2012年08月15日14:00~08月20日09:00	14 686	0.179
	2013年02月01日10:00~02月05日09:00	10 000	0.181
	2014年11月03日09:20~11月04日09:08	13 636	0.259
	2015年 ¹⁾		0.147
	2016年 ²⁾		0.051 2

注:1) 2015年每月均采样监测⁹⁰Sr,每月月初采样,取平均值;
2) 2016年每月采样,采集的所有样品积累到年底灰化、研磨均匀后取适量监测,为全年监测平均值

2015年1—12月北京市气溶胶中 ^{90}Sr 监测结果列于表2。

2.3 讨论

通过表1、表2的有限取样监测数据可以看出,采样点位处气溶胶中 ^{90}Sr 的活度水平监测值范围为0.051 2~0.444 mBq/ m^3 ,其中:

1) 2011年12月份监测的气溶胶中 ^{90}Sr 的放射性水平稍高,为0.444 mBq/ m^3 ,可能造成这一监测结果的原因有:① 2011年3月发生的日本福岛核事故中放射性物质泄漏导致;② 北京市周边核设施流出物中含有一定活度水平的 ^{90}Sr 导致;③ 气象原因导致大气中的固体颗粒物含量发生变化导致。针对以上可能的原因,翻阅了历史气象资料及2011年前后监测的总 α 、总 β 、 γ 核素分析等数据资料,得知:

① 同一点位气溶胶样品的2011年3月份监

测结果测出含有一定活度水平的人工核素 ^{137}Cs 、 ^{131}I ,同年4月份监测结果测出更低活度水平的 ^{137}Cs 、未检出 ^{131}I ,同年5月至次年3月,均未检出 ^{137}Cs 、 ^{131}I 。而理论上,福岛核事故释放的大气放射性物质应能体现在 ^{137}Cs 和 ^{131}I 的数据变化上^[6],因此判断排除因日本福岛核事故中放射性物质泄漏导致 ^{90}Sr 监测结果偏高这一可能;

② 同年10月至12月时间段内监测北京市周边核设施5公里范围内的气溶胶中 ^{90}Sr 的放射性水平小于0.203 mBq/ m^3 ,而采样点位距离北京市周边核设施均大于30公里。因此判断排除因北京市周边核设施流出物中含有一定活度水平的 ^{90}Sr 导致监测结果偏高这一可能;

③ 经调查北京市气象资料得知,采样时间段中的5日—8日持续三天北京市气象状况为雾霾,能见度不足1 000米。而大气中的 ^{90}Sr 是吸附

表 2 2015 年 1—12 月北京市气溶胶中⁹⁰Sr监测结果
Table 2 Radioactive level of ⁹⁰Sr in aerosol in Beijing from Jan. to Dec., 2015

监测点位	采样时间	采样体积/m ³	⁹⁰ Sr放射性活度浓度/(mBq·m ⁻³)
辐射中心	01 月 04 日 11 : 01~01 月 05 日 13 : 01	15 814	0.244
	02 月 02 日 00 : 00~02 月 03 日 23 : 01	13 857	0.231
	03 月 02 日 09 : 01~03 月 03 日 10 : 01	14 923	0.192
	04 月 01 日 09 : 01~04 月 02 日 09 : 01	13 571	0.155
	05 月 05 日 09 : 01~05 月 06 日 09 : 01	14 415	0.163
	06 月 01 日 09 : 01~06 月 02 日 09 : 01	13 683	0.191
	07 月 01 日 09 : 01~07 月 02 日 09 : 01	14 449	0.165
	08 月 03 日 15 : 01~08 月 04 日 17 : 01	15 364	0.062 6
	09 月 02 日 12 : 01~09 月 03 日 12 : 01	14 414	0.050 5
	10 月 08 日 09 : 01~10 月 09 日 09 : 01	14 405	0.058 8
	11 月 10 日 15 : 01~11 月 11 日 15 : 01	14 420	0.170
	12 月 01 日 09 : 01~12 月 02 日 09 : 01	14 326	0.078 6
			0.147 ¹⁾
			0.068 ²⁾

注:1) 均值;
2) 标准偏差

在固体颗粒物上的,固体颗粒物的体积浓度发生变化必然导致⁹⁰Sr的监测结果发生变化。通过对国内外网络数据库的检索,雾霾天气下环境气溶胶中⁹⁰Sr的研究的相关文献较少,有文献[7]表明气溶胶中总 α、总 β、⁷Be、²¹⁰Pb、²¹⁰Po 含量与灰尘浓度、PM10、PM2.5 呈现正相关性。又经过调查 2011 年前后监测的总 α、总 β、γ 核素分析等数据资料,得知同一气溶胶样品除⁹⁰Sr监测结果稍高外,总 α 与²¹⁰Pb 监测结果偏高,总 β 监测结果稍高,与推测原因是符合的。因此推测 2011 年 12 月份监测的气溶胶中⁹⁰Sr的放射性水平稍高可能是雾霾这一气象原因所致。然而,需要强调的是,虽然监测结果偏高,但偏高的辐射水平所致公众有效剂量相比较天然辐射照射水平而言仍然是微不足道的;

2) 表 1 的监测数据表明不同年份不同季节气溶胶中⁹⁰Sr的活度浓度是不同的,表 2 的监测数据表明,同一年中不同月份的气溶胶中⁹⁰Sr的放射性活度浓度也不同。剔除 2011 年 12 月份因大雾造成监测结果稍高这一数据后,2009—2016 年采样点处气溶胶中⁹⁰Sr的放射性活度浓度监测值范围为

0.051 2~0.259 mBq/m³,均值为 0.158 mBq/m³,标准偏差为 0.066 mBq/m³;这与 2015 年测量的 12 个月份的⁹⁰Sr的放射性活度浓度范围 0.050 5~0.244 mBq/m³、均值为 0.147 mBq/m³、标准偏差为 0.068 mBq/m³ 是符合的;2009—2016 年北京市气溶胶中⁹⁰Sr放射性活度浓度范围和均值与 2015 年 1—12 月气溶胶中⁹⁰Sr放射性活度浓度范围和均值的对比示于图 1。

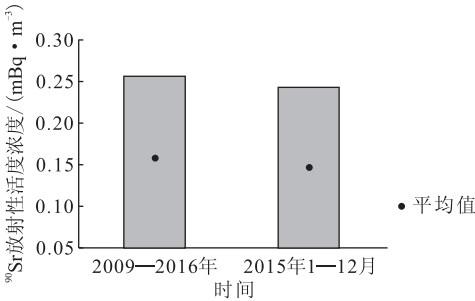


图 1 2009—2016 年与 2015 年 1—12 月
北京市气溶胶中⁹⁰Sr放射性活度浓度
Fig. 1 Contrast of radioactive level of ⁹⁰Sr
in aerosol in Beijing from 2009 to 2016 and
from Jan. to Dec., 2015

3) 测得的气溶胶中⁹⁰Sr的放射性活度浓度高值与低值之间可差数倍,这是由于受到大气中固体颗粒物的含量变化的影响、同时环境水平气溶胶中⁹⁰Sr的放射性水平较低造成的。

4) 本工作对北京市某监测点空气气溶胶中的⁹⁰Sr水平进行了较长期(2009—2016年)的取样监测分析,由于历史原因监测数据量稍显不足,今后若有条件,可充分考虑样品代表性,合理增加布设点位和采样频次,以获得更为科学、准确、完整的气溶胶中⁹⁰Sr的放射性水平。

3 结 论

北京市某监测点 2009—2016 年空气气溶胶中⁹⁰Sr的放射性活度浓度监测值为 0.051 2~0.444 mBq/m³,持续性雾霾可导致大气中的固体颗粒物含量发生变化从而可能导致气溶胶中⁹⁰Sr的放射性水平升高。

今后若有条件,可充分考虑样品代表性,合理增加布设点位和采样频次,深入开展雾霾天气与

空气气溶胶中⁹⁰Sr的活度水平相关性的研究。

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 18871-2002 电离辐射防护与辐射源安全基本标准[S]. 北京:中国标准出版社,2002.

[2] 叶宏生,丁声耀,荣超凡,等. 放射性分析手册[M]. 第二版. 北京:原子能出版社,2006:399.

[3] 核工业标准化研究所. EJ/T 1035-2011 土壤中铈-90的分析方法[S]. 北京:核工业标准化研究所,2011.

[4] 环境保护部. HJ 815-2016 水和生物样品灰中铈-90的放射化学分析方法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2016.

[5] 国家环境保护总局. HJ/T 61-2001 辐射环境监测技术规范[S]. 北京:中国环境科学出版社,2001.

[6] 帅震清,赵强,庞荣华,等. 日本福岛核事故对四川省辐射环境影响[J]. 四川环境,2016,35(1):92-97.

[7] 覃连敬,李美丽,蒋岚,等. 广州地区大气环境气溶胶样品放射性特征[J]. 核技术,2016,39(9):090501-1-090501-7.