

北京市环境气溶胶中¹³⁷Cs 放射性水平测量

甘睿琳, 杜娟, 刘陆, 高鹏, 马秀凤*

北京市核与辐射安全中心, 北京 100089

摘要: 随着我国核能与核技术应用的发展, 放射化学分析在环境质量监测、核设施周边辐射环境监测、核与辐射事故应急监测等方面发挥着越来越重要的作用。¹³⁷Cs 是典型的人工放射性核素, 主要由全球大气层核试验、核事故和核技术应用等活动产生, 其通过食物链进入人体后会均匀地分布至全身, 形成内照射, 因此监测环境介质中¹³⁷Cs 放射性水平具有重要意义。本工作采用放化分析法对北京市环境气溶胶样品进行了前处理, 在灰化-浸取后增加了除²¹⁰Pb 的步骤, 减小了²¹⁰Pb 对气溶胶中¹³⁷Cs 活度浓度测量的影响, 并将放化分析法测量结果与 γ 能谱法测量结果进行了对比, 验证了放化分析法的可靠性, 进而采用放化分析法对北京市环境气溶胶中¹³⁷Cs 放射性水平进行了分析。分析结果表明: 2016—2023 年北京市环境气溶胶中¹³⁷Cs 活度浓度范围为(0.477±0.098)~(7.05±0.14) μ Bq/m³, 均值为(1.46±1.26) μ Bq/m³, 处于全国气溶胶监测正常结果范围内; 此外, 结合¹³⁷Cs 监测结果与气象条件分析, 沙尘天气导致的地表再悬浮可能会造成气溶胶中¹³⁷Cs 活度浓度升高, 后续有必要进行长期跟踪监测, 深入开展沙尘天气与气溶胶中¹³⁷Cs 活度浓度水平的相关性研究。

关键词: 放化分析法; 气溶胶; ¹³⁷Cs

中图分类号: TL751

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)02-0163-06

doi: 10.7538/hhx.2025.47.02.0163

Measurement of Radioactive Levels of ¹³⁷Cs in Environmental Aerosols in Beijing

GAN Rui-lin, DU Juan, LIU Lu, GAO Peng, MA Xiu-feng*

Beijing Municipal Nuclear and Radiation Safety Center, Beijing 100089, China

Abstract: With the development of nuclear energy and nuclear technology utilization in China, radiochemical analysis plays an important role in environmental quality monitoring, radiation environment monitoring around nuclear facilities, and emergency monitoring of nuclear and radiation accidents. ¹³⁷Cs are typical artificial radioactive nuclides, mainly produced by global atmospheric nuclear testing, nuclear accidents, and nuclear technology applications. After entering the human body through the food chain, it will be evenly distributed throughout the body, causing internal irradiation. Therefore, monitoring the radioactive levels of ¹³⁷Cs in environmental media is of great significance. There are two main methods for measuring ¹³⁷Cs in aerosols: gamma spectrometer methods and radiochemical analysis. Due to the detection limit of gamma spectrometer methods is high, suitable for high activity samples, while the detection limit of radiochemical analysis is low, suitable for most environmental samples. In order to obtain more accurate results, this article used radiochemical analysis to pretreat environmental aerosol samples in Beijing. By

收稿日期: 2024-01-26; 修订日期: 2024-05-15

* 通信联系人: 马秀凤

analyzing and comparing samples at the same location using two pre-processing methods, it was found that ^{210}Bi in the samples has a significant impact beta counting rate, resulting in higher measurement results. After ashing and leaching the sample, the isotopic carrier was added to remove ^{210}Bi using co-precipitation method, and the pretreatment process was optimized. Gamma-ray spectrometry method was used to compare with the radiochemical analysis method to verify its reliability. It can be seen that the results are satisfactory in an experimental condition. Then, measurement of the radioactive levels of ^{137}Cs in environmental aerosols in Beijing was conducted by radiochemical analysis method. The analysis results show that the activity concentration level of ^{137}Cs in environmental aerosols in Beijing from 2016 to 2023 is $(0.477\pm 0.098)-(7.05\pm 0.14) \mu\text{Bq}/\text{m}^3$, whose average values is $(1.46\pm 1.26) \mu\text{Bq}/\text{m}^3$. The monitoring results of environmental aerosols in Beijing are within the normal range of national aerosol monitoring results. In addition, based on the monitoring results and meteorological data analysis, dust weather can lead to an increase in the concentration of solid particles in the atmosphere, which in turn elevates the activity concentration of ^{137}Cs in aerosols. Moving forward, it would be advisable to conduct long-term monitoring and further investigate the correlation between dust weather events and the activity concentration of ^{137}Cs in environmental aerosols.

Key words: radiochemical analysis method; aerosol samples; ^{137}Cs

^{137}Cs 是典型人工放射性核素, 主要由全球大气层核试验、核事故和核技术应用等活动产生, 随大气弥散迁移, 造成全球性沉降。由于 ^{137}Cs 半衰期较长 (30.17 a)^[1], 通过食物链进入人体后会均匀地分布至全身, 参与新陈代谢, 因此监测环境介质中 ^{137}Cs 放射性水平具有重要意义。 ^{137}Cs 能够同时发出 β 射线和 γ 射线, 主要的测量方法是放化分析法和 γ 能谱法。 γ 能谱法的探测限较高, 活度浓度较低的环境样品不容易检出; 放化分析法的探测限较低, 适用于大部分环境样品。

我国现行标准只有针对水和生物中的 ^{137}Cs 放化分析方法, 目前没有用于气溶胶中的 ^{137}Cs 分析的标准放化分析方法。本工作参照《水和生物样品灰中铯-137 的放射化学分析方法》(HJ 816—2016)^[2], 优化了样品的前处理过程, 对北京市环境气溶胶中 ^{137}Cs 的活度浓度进行分析。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

马弗炉, 意大利 MILESTONE 公司; LB770 低本底 α/β 测量仪, 德国 Berthold 公司, 60 mm 样品盘, 本底计数率小于 1/min, 对 ^{90}Sr - ^{90}Y 平面源 2π 探测效率为 54%; MS204TS/01 分析天平, Mettler-Toledo 公司, 最小感量 0.1 mg; HRHA01-SFS800/A 超大流量气溶胶采样器、采样膜(聚丁烯纤维膜, 无灰滤膜), 市售。

参照 HJ 816—2016 标准^[2], 本次实验的试剂包括: 铯载体溶液 (20 g/L)、浓硝酸(质量分数 65%~68%)、过氧化氢(质量分数 30%)、铋载体溶液 (10 g/L)、硫化钠溶液 (0.3 mol/L)、 ^{137}Cs 标准溶液 ($(2.068\pm 0.026) \text{Bq}/\text{g}$) 等, 除特别说明外, 所有试剂均使用符合国家标准的分析纯市售化学试剂, 实验用水为新制备的去离子水。

1.2 载体溶液配制

铯载体溶液 (20 g/L) 配制: 称取 12.7 g 在 110 °C 下烘干的 CsCl 溶于 100 mL 水中, 再加入 7.5 mL 浓硝酸, 移入 500 mL 容量瓶中用水稀释至刻度。标定: 吸取 4 份 2 mL 铯载体溶液分别放入锥形瓶中, 加入 1 mL 浓硝酸和 5 mL 高氯酸。加热蒸发至冒出浓白烟, 冷却至室温, 加入 15 mL 无水乙醇, 搅拌, 置于冰水浴中冷却 10 min, 将高氯酸铯 (CsClO_4) 沉淀抽滤于已恒重的 G4 型玻璃砂芯漏斗中, 用 10 mL 无水乙醇洗涤沉淀。在 105 °C 烘箱中干燥至恒重。

铋载体溶液 (10 g/L) 配制: 称取 11.6 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。

1.3 仪器本底和效率质量控制

定期测量 LB770 低本底 α/β 测量仪每通道的本底和电镀源效率, 并绘制本底和效率质控图。电镀源效率测量为每季度 1 次, 测量时间为 3 min, 循环测 5 次, α 电镀源为 ^{241}Am 源, β 电镀源为 ^{90}Sr -

⁹⁰Y源;本底测量为每月1次,测量时间为6h,循环测6次,取不锈钢盘洗涤后用酒精擦拭烘干,放入25mm滤纸片,置于仪器中测量(不锈钢盘和滤纸片均未使用过,无污染)。长期统计结果表明,LB770低本底 α/β 测量仪性能正常,长期保持稳定,本底质控图示于图1,效率质控图示于图2。

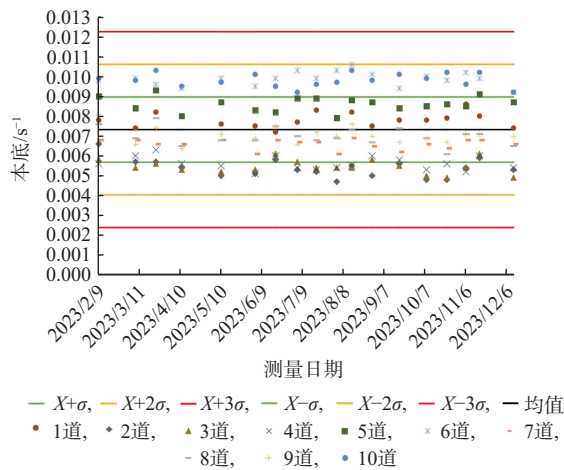


图1 β 本底计数率质控图

Fig. 1 Quality control chart of β background counting rate

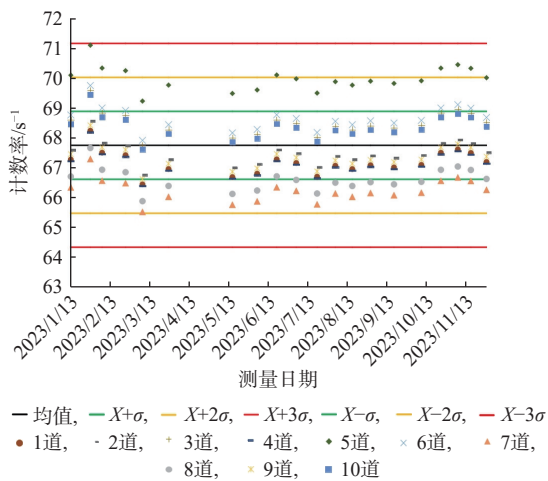


图2 β 效率质控图

Fig. 2 Quality control chart of β energy efficiency

1.4 仪器探测效率刻度

取五个烧杯,分别加入0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mL铯载体溶液,各加入1.00 mL ¹³⁷Cs标准溶液,置于冰水浴中,分别加2 mL冰乙酸和2.5 mL碘铯酸钠溶液擦壁搅拌至生成沉淀;将沉淀转入垫有已恒重滤纸的可拆卸漏斗中抽滤。用冰乙酸洗至滤液无色,用10 mL乙醇洗涤1次,弃去滤液。将碘铯酸铯沉淀连同滤纸在110 °C烘干至恒

重后称重,以Cs₃Bi₂I₉形式计算Cs的化学回收率。将沉淀同滤纸置于测量盘内,在低本底测量仪上计数,所制标准源与样品源大小相同。将所制标准源计数分别除以经过回收率校正后的¹³⁷Cs的活度,即得探测效率(式(1))。绘制探测效率-质量曲线,供分析样品时查用。

$$E_r = \frac{N_s}{AY} \quad (1)$$

式中: E_r , ¹³⁷Cs的探测效率; N_s , ¹³⁷Cs标准源的净计数率, s⁻¹; A , 1.00 mL ¹³⁷Cs标准溶液的活度, Bq; Y , Cs的化学回收率。

1.5 样品采集与预处理

使用超大流量气溶胶采样器采集样品^[3],流速设定为600 m³/h,采集效率为85.1%^[4],采样体积约12 000 m³,聚丁烯纤维膜滤膜尺寸为570 mm×470 mm。将样品折叠后放入坩埚中,置于电炉上缓慢加热,炭化。将坩埚转移至马弗炉中,在440 °C下灰化4 h,取出放入干燥器中冷却至室温,称量灰样总重。用研杵研细残渣,混匀备用。

1.6 实验方法

取适量预处理后的灰样,置于150 mL瓷蒸发皿内,用少量去离子水湿润样品灰,加入1 mL铯载体溶液。缓慢加入10 mL浓硝酸和3 mL过氧化氢。搅拌均匀,盖上玻璃表面皿,在砂浴上蒸干,将蒸发皿置于低温电炉上加热,直至样品不再有黄烟冒出。参照HJ 816—2016标准^[2]用硝酸溶液(硝酸与水体积比1:9)分2~3次浸取灰样,加热并趁热过滤,弃去残渣,合并滤液,收集滤液于250 mL烧杯中。加入1.0 mL 10 g/L铯载体溶液,用氨水调pH=1.0,并滴加0.5 mL 0.3 mol/L硫化钠溶液,生成黑色的硫化铯沉淀,过滤,滤液收集于250 mL烧杯中。滤液中加入1 g磷钼酸铵,搅拌0.5 h,放置1 h以上。用50 mL G4玻璃砂芯漏斗抽滤,用40 mL硝酸-硝酸铵溶液洗涤2~3次,弃去滤液。用10 mL 2 mol/L NaOH溶液溶解漏斗中的沉淀,抽滤。用10 mL水洗涤漏斗,滤液与洗涤液收集于抽滤瓶内的25 mL试管中,将收集液转入50 mL烧杯,加入5 mL柠檬酸溶液(质量分数为30%),溶液在电热板上蒸发至8~10 mL,冷却后置于冰水浴中,加入2 mL冰乙酸和2.5 mL碘铯酸钠溶液,用玻璃棒擦壁搅拌3 min,碘铯酸铯沉淀生成后继续在冰水浴中静置5 min。将沉淀转入垫有已恒重滤纸的可拆卸式漏斗中抽滤。

用冰乙酸洗至滤液无色,再用 10 mL 乙醇洗涤一次,弃去滤液。将碘铋酸铯沉淀连同滤纸在 110 °C 烘干至恒重称重,以 $Cs_3Bi_2I_9$ 形式计算 Cs 的化学回收率。将沉淀同滤纸置于测量盘内,在低本底 α/β 测量仪上计数。活度浓度按式(2)进行计算:

$$a = \frac{NJ_0}{E_f V \eta Y J} \quad (2)$$

式中: a , 气溶胶中 ^{137}Cs 的放射性活度浓度, Bq/m^3 ; N , 样品源净计数率, s^{-1} ; J_0 , 刻度测量仪器的探测效率测得的 ^{137}Cs 参考源的净计数率, s^{-1} ; E_f , 探测效率, 由 ^{137}Cs 探测效率-质量曲线查出; V , 样品体积, m^3 ; η , 样品采集效率; Y , 铯的化学回收率; J , 样品源测量时 ^{137}Cs 参考源的净计数率, s^{-1} 。

1.7 两种前处理方法分析测量

选取北京市气溶胶采样点 Q 不同时段采集的样品,其中: Q1 和 Q5 为 6 月采集的样品、Q2 和 Q6 为 7 月采集的样品、Q3 和 Q7 为 8 月采集的样品、Q4 和 Q8 为 9 月采集的样品,然后分别参照 HJ 816—2016 标准^[2]中的生物样前处理方法(不除 ^{210}Bi)和本工作实验方法(除 ^{210}Bi)进行分析测量。测量条件为连续测量 6 h, 循环测定 6 次,取平均值。

1.8 分析方法验证

采用 γ 能谱法测量和放射分析法测量结果比对进行方法验证,减小样品低活度加标不均匀产生的误差。因 γ 能谱法测量的探测限较高,故优先选取历年检出 ^{137}Cs 的气溶胶采样点位,本工作方法验证选取北京市不同采样点、不同时段采集的样品,气溶胶样品先进行 γ 能谱测量,然后按照本工作实验方法进行前处理后在低本底 α/β 测量仪上测量。

2 结果与讨论

2.1 两种前处理方法分析测量

采用两种前处理方法处理的气溶胶样品中 β 计数率随放置时间的变化结果示于图 3, 其中样品 Q1、Q2、Q3、Q4 为除 ^{210}Bi 测量, 样品 Q5、Q6、Q7、Q8 为未除 ^{210}Bi 测量。由图 3 可知: 除 ^{210}Bi 样品的计数率随放置时间的增长基本无变化; 而未除 ^{210}Bi 样品生成碘铋酸铯沉淀的计数率随放置时间的增长而减小, 且在 30 天内数值变化较为明显, 未除 ^{210}Bi 样品计数率的这种变化初步判断是由短半衰期核素 ^{210}Bi (半衰期为 5.01 d) 造成的。

大气气溶胶主要吸附的是 ^{210}Pb , 而 ^{210}Bi 则是通过气溶胶中 ^{210}Pb 衰变产生的^[5], 采样过程中, 滤膜上的 ^{210}Pb 和 ^{210}Bi 在不停地累积和衰变。因大气中 ^{210}Pb 的活度浓度受气温等环境因素影响, 秋季略高于春、夏两季, 导致 Q5 和 Q6 与 Q7 和 Q8 样品中 β 计数率变化趋势有差异。鉴于本实验室的监测结果和相关文献^[6]记录, 气溶胶中 ^{210}Pb 的活度浓度处于 mBq/m^3 量级, ^{137}Cs 的活度浓度处于 $\mu Bq/m^3$ 量级, 为避免 ^{210}Bi 对实验结果的影响, 应灰化浸取后先除 ^{210}Bi 再进行磷钼酸铵共沉淀。

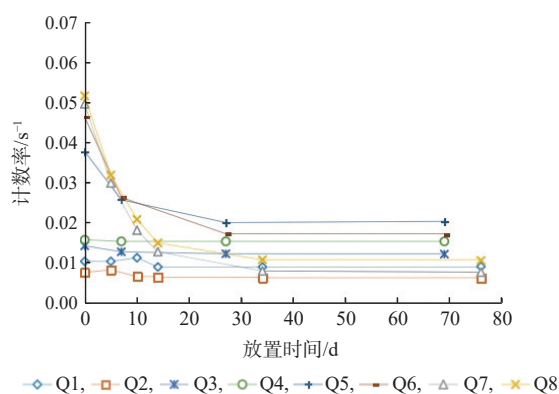


图 3 气溶胶样品中 β 计数率随放置时间的变化
Fig. 3 Variation of β counting rate in aerosol samples with placement time

2.2 分析方法验证

放射分析法和 γ 能谱法验证实验结果列于表 1。表 1 结果表明, 两种方法结果的相对偏差范围为 $-15.3\% \sim 7.6\%$, 满足 HJ 61—2021 标准^[3]中气溶胶 ^{137}Cs 放射法平行双样相对偏差控制指标 $< 30\%$ 的质控要求。

表 1 两种分析方法比对结果

Table 1 Comparison results of two analysis methods

样品编号	$a/(\mu Bq \cdot m^{-3})$		相对偏差/%
	放射分析法 ¹⁾	γ 能谱法 ²⁾	
1	9.88±0.59	10.0±0.30	0.8
2	7.37±0.59	7.61±0.46	1.6
3	5.79±0.64	6.75±0.46	7.6
4	7.32±0.56	6.83±0.44	-3.5
5	5.11±0.61	5.43±0.50	3.0
6	3.54±0.57	3.35±0.52	-2.7
7	1.72±0.36	1.86±0.52	3.9
8	2.35±0.43	1.73±0.54	-15.3

注: 1) 测量次数 $n=6$;

2) $n=1$

2.3 实验结果

选取北京市环境监测点气溶胶样品测量其中的¹³⁷Cs活度浓度,每月采集1个样品,累积至年底共12个样品,合并灰化、研磨,混合均匀,取适量年累积混合样品按照1.5—1.6节操作步骤分析测量,得到全年平均值,测量结果列于表2。

从表2可见,2016—2023年北京市环境气溶胶样品中¹³⁷Cs活度浓度水平为(0.477±0.098)~(7.05±0.14)μBq/m³,均值为(1.46±1.26)μBq/m³。其

中B点位2021年监测结果明显高于其他点位监测结果。根据同时段北京市周边核设施流出物中¹³⁷Cs的监测结果可排除核设施流出物的影响;查阅文献[7-8]并调查北京市气象及北京市空气质量可知,北京市2021年1月、3月均出现沙尘暴天气,空气质量达到严重污染级别^[9]。该点位样品采集时段与沙尘天气有关,分析监测结果偏高的原因是受采样过程中地表沉降物再悬浮所致。

表2 北京市环境气溶胶样品中¹³⁷Cs活度浓度测量结果

点位名称	2016年	2017年	2018年	2019年	2020年	2021年	2022年	2023年
A	0.625±0.058	0.561±0.078	1.03±0.05	0.477±0.098	1.18±0.04	1.09±0.03	1.53±0.09	0.814±0.124
B					2.09±0.04	7.05±0.14	0.705±0.086	1.02±0.07
C					1.22±0.02	2.03±0.08	1.41±0.04	1.03±0.03
D					0.796±0.030	1.14±0.06	1.36±0.06	0.777±0.074
E					1.73±0.02	2.35±0.09	1.26±0.06	1.75±0.04
								(1.46±1.26)

注:2016—2019年北京市环境气溶胶放射分析法测量点位为A点,2020年起增加至5个点;括号中数值为平均值;n=6

全面禁止核试验条约组织国际监测系统北京放射性核素台站和北京放射性核素实验室对2006—2010年北京地区大气气溶胶中¹³⁷Cs进行监测,活度浓度范围为(0.77~25.42)μBq/m³;在大风扬沙、沙尘暴天气高发时段多次监测到¹³⁷Cs,表明¹³⁷Cs的监测与气象条件密切相关,来自地表沉降的再悬浮^[10]。武永伟等^[6]在2013—2016年对北京地区34组气溶胶样品监测分析表明,¹³⁷Cs活度浓度范围为(<0.37±0.03)~(10.12±0.72)μBq/m³,平均值为2.36μBq/m³,在空气轻度污染阶段达到峰值后随着污染加剧核素活度浓度会逐步递增;受温带季风气候影响,北京冬春季多为西北风且¹³⁷Cs活度浓度在西北风天气达到峰值。

全国辐射环境质量报告(表3)^[11]数据显示:2016—2022年全国采用放化分析测量的环境气溶胶样品1086个,其中有979个样品¹³⁷Cs活度浓度高于探测限,活度浓度范围为(0.01~6.9)μBq/m³^[11]。剔除2021年因沙尘天气影响造成测量结果偏高的这一数据,2021年北京市环境气溶胶样品中¹³⁷Cs的活度浓度水平为(1.09~2.35)μBq/m³,与全国2021年监测结果相符;2016—2023年北京市环境气溶胶中¹³⁷Cs的活度浓度在全国监测结果范围内。因大气环境中¹³⁷Cs放射性水平较低,受大

气中固体颗粒物影响较大,故年均值波动较大,但整体水平处于正常波动范围。

表3 全国辐射环境质量报告气溶胶中¹³⁷Cs监测结果(放化分析法)

Table 3 National radiation environmental quality report on radioactive levels of ¹³⁷Cs in aerosols (radiochemical analysis)

年份	检出值数	测值总数	a检出值/(μBq·m ⁻³)
2016	32	38	0.12~5.5
2017	60	67	0.04~6.9
2018	83	92	0.01~4.3
2019	93	114	0.05~3.4
2020	194	221	0.07~3.3
2021	193	205	0.02~3.3
2022	324	349	0.05~2.9
	979	1086	0.01~6.9

注:表中数据来自文献^[11]

3 结论

通过对北京市5个环境监测点位8年共24个气溶胶样品监测分析表明:

(1)北京市环境监测点2016—2023年气溶胶中

^{137}Cs 活度浓度为 $(0.477\pm 0.098) \sim (7.05\pm 0.14) \mu\text{Bq}/\text{m}^3$, 均值为 $(1.46\pm 1.26) \mu\text{Bq}/\text{m}^3$; 沙尘天气导致大气中固体颗粒物浓度增大可造成 ^{137}Cs 活度浓度明显升高;

(2) 由于大气中 ^{210}Pb 放射性水平较高, 样品前处理过程中应灰化浸取后先除 ^{210}Bi 再使用磷钼酸铵共沉淀分离提纯, 可有效避免 ^{210}Bi 对 ^{137}Cs 结果的影响;

(3) 为及时掌握和深入研究北京市环境气溶胶中放射性核素活度浓度水平, 有必要开展长期监测, 增加扬尘等天气时样品的采集数量, 开展空气中 ^{137}Cs 活度浓度水平与气象条件相关性研究。

参考文献:

- [1] 阿农齐塔.放射性分析手册[M].《放射性分析手册》译.北京:原子能出版社,2006:888.
- [2] 中华人民共和国环境保护部.HJ 816—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.
- [3] 中华人民共和国生态环境部.HJ 61—2021 辐射环境监测技术规范[S].北京:中国环境科学出版社,2021.
- [4] 顾先宝,於国兵,杜勤,等.福岛核事故应急监测气溶胶样品 γ 核素分析结果的修正[J].原子能科学技术,2016,50(4):720-724.
- [5] 张静,李周,李鹏翔,等.气溶胶中 ^{210}Bi 对 ^{210}Po 测量结果推算的影响[J].辐射防护,2020,40(1):10-15.
- [6] 武永伟,曾志,马豪.北京市气溶胶放射性核素分析(2013—2016)[J].辐射防护,2018,38(3):197-205.
- [7] 谢波,胡胜,龙兴贵.福岛核事故释放放射性气溶胶的化学分析进展[J].核化学与放射化学,2017,39(2):129-137.
- [8] 刘丹彤,王锦龙,毕倩倩,等.福岛核事故后上海气溶胶中 ^{131}I 、 ^{134}Cs 和 ^{137}Cs 的来源途径分析[J].核化学与放射化学,2017,39(1):103-112.
- [9] 北京市生态环境局.北京市辐射环境质量日报[R].北京:北京市生态环境局,2024.
- [10] 樊元庆,王世联,李慧娟,等.北京地区大气中 ^7Be 、 ^{137}Cs 和 ^{131}I 活度浓度分布规律初步研究[J].原子能科学技术,2013,47(2):189-192.
- [11] 中华人民共和国生态环境部.2016—2023年全国辐射环境质量报告[R].北京:中华人民共和国生态环境部,2024.