

附件 3

**《核电厂液态流出物 总 β 放射性测量 标准曲线法
(征求意见稿)》编制说明**

《核电厂液态流出物总 β 监测方法》标准编制组

二〇二三年十二月

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析	2
2.1 β 射线的性质和环境影响.....	2
2.2 相关生态环境标准的需要.....	2
2.3 核电厂液态流出物的特点.....	3
2.4 国内水中总 β 测量标准.....	3
3 国内外相关分析方法研究	5
3.1 主要国家、地区及国际组织相关监测方法.....	5
3.2 国内相关测量方法.....	5
3.3 核电厂在用的液态流出物总 β 放射性测量方法.....	6
3.4 省级辐射环境监测站在用的液态流出物总 β 放射性测量方法.....	7
3.5 文献调研概况.....	8
4 标准制订的基本原则和技术路线	8
4.1 标准制订的基本原则.....	8
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	9
4.3 标准制订的技术路线.....	9
5 方法研究报告	11
5.1 方法研究的目的.....	11
5.2 方法原理.....	11
5.3 试剂和材料.....	11
5.4 仪器和设备.....	12
5.5 样品.....	12
5.6 分析步骤.....	12
5.7 试验和结果.....	14

5.7.1 样品采集和保存.....	14
5.7.2 干燥过程对测量结果的影响分析.....	15
5.8 方法比对.....	15
5.8.1 标准物质的选择.....	15
5.8.2 标准曲线的绘制.....	20
5.8.3 探测下限.....	21
5.9 标准实施建议.....	26
6 方法验证.....	26
6.1 方法验证方案.....	26
6.2 方法验证过程及结论.....	27
附件 方法验证报告.....	29

《核电厂液态流出物 总 β 放射性测量 标准曲线法》 征求意见稿编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《核电厂流出物放射性监测技术规范（试行）》（国核安发[2020]44号）（以下简称“技术规范”）由国家核安全局颁布，于2020年9月1日起施行。核电厂液态流出物中总 β 放射性监测是技术规范明确规定的监测项目之一，为了统一和规范各监测单位对核电厂液态流出物中总 β 放射性的监测工作，2021年生态环境部核设施安全监管司下达了《核电厂液态流出物总 β 监测方法》标准编制前期研究工作任务。

1.2 工作过程

2021年2月，我站接受《核电厂液态流出物总 β 监测方法》前期研究工作任务后，立即成立了标准编制组，经过资料调研、编制组讨论，制定了标准制订计划和实施步骤，编写了开题论证报告、标准草案和方法验证方案。

2021年7月，邀请10位专家对《核电厂液态流出物总 β 监测方法》开题论证报告和《核电厂液态流出物总 β 监测方法》标准草案进行函审。标准编制组根据专家的函审意见，对《核电厂液态流出物总 β 监测方法》开题论证报告和标准草案进行了修改。

2022年，组织六家实验室，针对本方法的特性指标进行了方法验证工作，编写《核电厂液态流出物 总 β 放射性测量 标准曲线法》方法验证报告，方法验证报告见附件。在此基础上编写了标准的草案和编制说明。

2023年4月19日，核一司组织在北京召开专家审查会，对《核电厂液态流出物 总 β 放射性测量 标准曲线法》标准草案和编制说明进行技术审查。

2 标准制订的必要性分析

2.1 β 射线的性质和环境影响

2.1.1 β 射线基本性质

β 辐射指原子核 β 衰变放出的高速运动的电子（记为 e^- ）和正电子（记为 e^+ ）。正电子带有一个正的元电荷，是电子的反粒子，称为 β^+ 粒子。 β 辐射是大多数人工核素的特性，某些天然核素也有这种性质。根据 β 衰变的电子中微子理论， β 粒子是核子的不同状态之间跃迁的产物，事先并不存在于核内。由于 β 衰变过程中同时放出中微子（或反中微子），衰变能在 β 粒子、中微子和子核之间分配， β 粒子能量可以是零到最大能量之间的任何值。因而， β 能谱不是线谱，是连续谱。不同原子核的 β 衰变能是不一样的，大多在几百keV到几MeV。

对于 β 粒子或电子，有一个依赖于辐射能量和物质原子的有限透射射程。但因电子容易被散射偏转，甚至有可能发生 180° 反散射，因此不可能建立一个简单的数学表示式来描述 β 粒子的吸收，通常用最大射程来描述。 β 辐射在铝吸收体中的最大射程 R_β 与 β 粒子最大能量 E_β 之间的关系可以用下面经验公式表示：

$$R_\beta = 0.407E_{\beta\max}^{1.38} \quad 0.15\text{MeV} < E_\beta < 0.8 \text{ MeV}$$

$$R_\beta = 0.542E_{\beta\max} - 0.133 \quad 0.8\text{MeV} < E_\beta < 3 \text{ MeV}$$

式中， R_β 以 g/cm^2 表示， E_β 用 MeV 为单位。

2.1.2 β 射线的环境影响

β 射线对生物体的作用，是一个比较复杂的过程。它通过直接的或间接的电离作用，使生物体的分子发生电离或者激发。对生物体的水分子，会使其产生多种自由基和活化分子，严重的，会导致细胞机体损伤甚至死亡。当然，电离辐射对生物体的作用是“可逆”的，生物体具有修复功能，这种修复能力的大小与生物个体素质有关，与原始损伤程度有关，因此一定要控制生物体所受剂量的大小。

2.2 相关生态环境标准的需要

2.2.1 《核电厂流出物放射性监测技术规范（试行）》（国核安发[2020]44号）

要求，核电厂开展自行监测时，在每批液态流出物排放前，应开展取样并分析每批次排放废液中放射性核素组成及其活度浓度，监测项目应包括监测方案确定的所有放射性核素。其中，液态流出物中总 β 放射性是要求监测的项目之一，技术规范要求总 β 的探测下限为1Bq/L；在对核电厂液态流出物进行监督性监测时，每月应至少抽采一个排放槽，每季度分析一次总 β 放射性。目前国内开展液态流出物总 β 放射性监测的核电厂和相关省级辐射环境监测机构所用分析方法不尽相同，还没有统一的经过验证的方法，不利于监测结果的可比性。因此，需要尽快出台统一的监测方法，以规范各核电厂和省级辐射环境监测机构对核电厂液态流出物总 β 放射性的监测。

2.2.2 《核动力厂环境辐射防护规定》（GB6249-2011）。对于滨海厂址，槽式排放出口处的放射性流出物中除 ^3H 和 ^{14}C 外其他放射性核素浓度不应超过1000Bq/L；对于内陆厂址，槽式排放出口处的放射性流出物中除 ^3H 和 ^{14}C 外其他放射性核素浓度不应超过100Bq/L，并保证排放口下游1km处受纳水体中总 β 放射性不超过1Bq/L， ^3H 浓度不超过100Bq/L。如果浓度超过上述规定，营运单位在排放前必须得到审管部门的批准。为了满足GB6249-2011的要求，有必要从源头上控制核电厂液态流出物中的总 β 放射性，因此，制订《核电厂液态流出物总 β 监测方法》是很有必要的。

2.3 核电厂液态流出物的特点

核电厂液态流出物中 ^3H 活度浓度较高（ $10^4\sim 10^8\text{Bq/L}$ ），采用现有标准方法（见2.4）测量核电厂液态流出物总 β 放射性，需要样品体积较大，实验步骤较多，在实验过程中会有部分 ^3H 挥发到工作环境中。因此须根据实际情况，制定一种样品用量少、实验步骤简单的分析方法，以适用于核电厂液态流出物总 β 放射性的测量。

2.4 国内水中总 β 测量标准

现行常用水中总 β 放射性测量标准有：

(1) 《水质 总β放射性的测定 厚源法》(HJ899-2017)

原环境保护部发布, 该标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中总β放射性的测定。

(2) 《生活饮用水标准检验方法第13部分: 放射性指标》(GB5750.13-2023)

中华人民共和国国家市场监督管理总局和国家标准化管理委员会发布, 适用于测定生活饮用水和/或水源水中β放射性核素(不包括在本文件规定条件下具有挥发性的核素)的总β放射性活度浓度。

(3) 《饮用天然矿泉水中总β放射性的测定方法 蒸发法》(GB8538-2022)

中华人民共和国国家卫生健康委员会和国家市场监督管理总局发布, 该标准采用薄样法和活性炭吸附法, 适用于饮用天然矿泉水中总β放射性的测定。

(4) 《水中总β放射性测定 蒸发法》(EJ/T900-1994)

中国核工业总公司发布, 适用于饮用水、地表水、地下水和工业排放废水中放射性核素的总β放射性的测定, 也可用于咸水或矿化水中放射性的测定。

(5) 《地下水水质检验方法》(DZ/T0064.1~0064.80-2021)

中华人民共和国自然资源部发布, 采用放射化学法, 适用于地下水总β放射性的测定。

(6) 《煤矿水中总α和总β放射性测定方法》(MT/T744-1997)。

原中华人民共和国煤矿工业部发布, 采用比较测量法, 适用于煤矿矿井水, 深井水总α和总β放射性测定。

实际上, 在对核电厂液态流出物总β放射性进行监测时, 上述的国家标准(GB)及环境行业标准(HJ)、核工业标准(EJ)、能源标准(NB)是可以借鉴的。由于核电厂液态流出物中³H活度浓度较高(10⁴~10⁸Bq/L), 采用上述方法测量核电厂液态流出物总β放射性, 需要样品体积较大、流程长、操作复杂, 在实验过程中会有部分³H挥发到工作环境中。因此须根据核电厂液态流出物的自身特点, 重新确定一些主要参数, 如样品取样量、标准物质, 制订适用于核电厂液态流出物总β放射

性的测量方法。在保证总 β 放射性探测下限符合“技术规范”要求的前提下(1Bq/L),达到操作步骤简便、样品用量少、样品前处理用时短的目的。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关监测方法

(1) 国际标准化组织 (ISO)

1992年,ISO发布了《水质-无盐水中总 β 放射性测量-厚源法》(ISO 9697:1992),最新修订于2018年。标准规定了地表水、地下水和淡水中总 β 放射性的测量。根据样品中总 β 放射性选择样品量,蒸发至近干,转换成硫酸盐后在马弗炉中350℃灼烧,称取一定量残渣铺盘后在 β 计数器上测量。标准物质为 ^{40}K 或 ^{90}Sr - ^{90}Y 。

2009年,ISO发布了《水质-无盐水中总 α 和总 β 中放射性测量-薄源沉积法》(ISO 10704:2009),最新修订于2019年。方法适用于饮用水、雨水、地表水、地下水,也适用于冷却水、工业用水、生活污水和工业废水。此方法可进行应急状态下总 α 和总 β 的放射性测量。取10 mL样品于85℃以下蒸发20 min,后于正比计数器上测量10 min,总 β 的探测限低于20 Bq/L。根据水样中可能存在的放射性核素种类选择相应的标准物质,天然核素选择 ^{40}K ,人工核素选择 ^{90}Sr 或 ^{137}Cs 。

(2) 美国环境保护局 (EPA)

1986年,EPA发布了地表水和地下水中总 α 和总 β 的测量方法(EPA 9310)。取一定水样蒸发浓缩,转至不锈钢盘中,残渣于105℃的烘箱内至少干燥1h,干燥器内冷却至恒重,上机计数。样品用量不超过20 mg/cm²。总 β 标准物质为 ^{90}Sr 或 ^{137}Cs 。

3.2 国内相关测量方法

目前国内总 β 放射性测量样品的前处理方法主要有吸附法和浓缩法。

吸附法是在pH为4的条件下,利用活性炭和硫酸钡将水中放射性物质沉淀和吸附下来,使水中的放射性物质浓集于活性炭和硫酸钡中,将沉淀灼烧,制成样品源后在低本底 β 测量仪上测量 β 放射性。该方法适用于活度浓度低、要求探测下限低、

样品用量大的样品中的总 β 放射性的测量，该方法在《饮用天然矿泉水中总 β 放射性的测定方法》（GB8538）有介绍，适用于饮用天然矿泉水中总 β 放射性的测定。

浓缩法是使水样中放射性核素浓缩到固体残渣中，制成样品源后在低本底 α/β 测量仪上测量 β 放射性。缓慢将待测样品蒸发浓缩，转化成硫酸盐后蒸发至干，然后置于马弗炉内灼烧得到固体残渣。准确称取不少于“最小取样量”的残渣于测量盘内均匀铺平，置于低本底 α/β 测量仪上测量总 β 的计数率，以计算样品中总 β 的放射性活度浓度。该方法在《水质总 β 放射性的测定厚源法》（HJ899）有介绍，适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中总 β 放射性的测定。

用吸附法测量水中总 β 放射性，需要样品体积较大、操作时间长、实验流程复杂，而且核电厂液态流出物中 ^3H 活度浓度较高（ $10^4\sim 10^8\text{Bq/L}$ ），因此吸附法不适用于核电厂液态流出物总 β 放射性的测量。浓缩法是使水样中放射性核素浓缩到固体残渣中，制成样品源后测量，由此可见，在总 β 放射性探测下限（ 1Bq/L ）满足“技术规范”要求的前提下，通过减少样品用量，可以降低核电厂液态流出物中 ^3H 对工作环境的影响。因此采用小体积样品浓缩测量核电厂液态流出物总 β 放射性是可行的。

3.3 核电厂在用的液态流出物总 β 放射性测量方法

经过调查，目前国内只有秦山核电、三门核电、田湾核电、福清核电开展核电厂液态流出物总 β 放射性的监测。监测方法如下：

（1）秦山核电厂液态流出物总 β 放射性测量方法：取20ml样品，分次移到样品盘中，每次使之分布均匀后，在红外灯下烘干，冷却后，制得待测样品，在低本底 α/β 测量仪上测量 β 计数率。标准物质为 ^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液或优级纯氯化钾。

（2）三门核电厂液态流出物总 β 放射性测量方法：将不锈钢盘放在精密恒温电加热板上，在不锈钢盘中间加入3~4滴0.1mol/L的碘化钾和0.1mol/L的氢氧化钠溶液。取2ml样品慢慢滴入不锈钢盘的中心，注意保持样品在不锈钢盘中心的均匀性，打开精密恒温电加热板电源，设定温度 80°C ，慢慢加热至没有水的痕迹，加3~4滴

无水乙醇使样品中的硼酸完全挥发。将不锈钢盘从电热板上用镊子转移到搪瓷盘中，让其自然冷却到室温后，在低本底在 α/β 测量仪上测量 β 计数率。标准物质为 ^{90}Sr - ^{90}Y 面源。

(3) 田湾核电站液态流出物总 β 放射性测量方法：准备一个干净的100mL的烧杯，在精度为0.1mg的电子天平上称重，用移液枪量取50mL被测样品至烧杯中，加入5mL的 β 载体液，再加入几滴柠檬酸液（约1mL），将装有样品的烧杯放在电炉上，打开电炉，将样品缓慢蒸干浓缩，将电炉调至350℃，使残渣灰化。冷却后称重。称重一干净、干燥的样品测量盘，从烧杯中取50±10mg残渣放入样品盘中，铺平称重，向样品盘中滴加5~7滴无水乙醇，使样品粉末在样品盘中分布均匀。将样品盘放置在红外灯下，烘干后冷却，得到样品源。在低本底在 α/β 测量仪上测量 β 计数率。标准物质为氯化钾。

(4) 福清核电站液态流出物总 β 放射性测量方法：样品分析用量为20mL，准备专用测量盘（直径60mm）将样品盘放在烘箱托盘中，（a）用5mL移液枪移取5mL水样到测量盘中。（b）将测量盘连同烘箱托盘放入烘箱中，烘干后取出。重复（a）、（b）3次。烘干完成后，冷却至室温。得到样品源。在低本底在 α/β 测量仪上测量 β 计数率。标准物质 ^{90}Sr - ^{90}Y 面源。

目前，核电厂在用的方法中，其测量原理基本相同，但标准物质、样品用量、实验步骤不尽相同。尤其是标准物质的选择，会影响测量结果的准确性，有必要做进一步的探讨。

3.4 省级辐射环境监测站在用的液态流出物总 β 放射性测量方法

根据全国辐射环境监测数据管理及应用平台上数据的报送情况，目前只有浙江省辐射环境监测站报送了秦山核电厂和三门核电厂液态流出物总 β 放射性的监测数据，其他省站还没有报送核电厂液态流出物总 β 放射性的监测数据。据调查，其他省站还没有开展核电厂液态流出物总 β 放射性的监测工作。浙江省辐射环境监测站在用的液态流出物总 β 监测方法是：

(1) 把 10ml 样品分一次或多次（每次增加少许）直接加入一个称过重量并测过 β 本底计数率的样品盘中（直径 5cm），使样品覆盖整个样品盘。水浴蒸发至干。

(2) 将样品盘放入电热恒温干燥箱中，105℃烘干，移入干燥器中冷却，称重，计算样品的质量厚度，计数前一直保持干燥。

(3) 将样品盘放在低本底 α/β 计数器上，测量 β 计数率，测量时间 1000min。标准物质为 ^{137}Cs 标准溶液。

3.5 文献调研概况

核电厂液态流出物总 β 放射性监测应当满足及时性和代表性的要求。陈跃等在《广东大亚湾核电站 1994~2002 年放射性流出物监测报告》（全国放射性流出物和环境监测与评价研讨会论文汇编，2003 年）中介绍了广东大亚湾核电厂液态流出物总 β 放射性的监测情况，放射性流出物在排放前均由人工取样，样品带回到厂区流出物实验室进行相应测量，液态流出物总 β 放射性样品用量：10ml，样品前处理采用方法：蒸干，测量时间：100min，测量仪器：德国 BERTHOLD LB770，本底： $<1.0\text{cpm}$ ，效率：43%~49%，探测下限：2.0Bq/L。金卫阳等《秦山第二核电厂液态流出物监测与管理》（全国放射性流出物和环境监测与评价研讨会论文汇编，2003 年）中介绍，秦山第二核电厂的废液排放系统分为常规岛废液排放系统和核岛废液排放系统，液态流出物总 β 放射性样品用量：20ml，样品前处理采用方法：蒸干，测量仪器：德国 BERTHOLD LB770。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本次标准制订遵循以下原则：

(1) 符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（环办函41号公告）、《标准编写规则》（GB/T 20001-2001）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ/T 565-2020）要求；

(2) 符合《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2020)的要求。

(3) 制订后的标准方法应满足相关环境保护标准要求,如《核电厂流出物放射性监测技术规范(试行)》(国核安发[2020]44号)。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准规定了核电厂运行状态下液态流出物总 β 放射性活度浓度的监测方法。

本标准适用于核电厂运行状态下液态流出物总 β 放射性活度浓度的监测,事故状态下参考使用。

本方法总 β 放射性的探测下限为 0.6 Bq/L。

4.2.2 主要技术内容

(1) 总 β 放射性:总 β 放射性是指核电厂液态流出物中各种核素的 β 放射性活度浓度的总和,它不包括 ^3H 、 ^{14}C 的放射性贡献。

(2) 本标准拟采用浓缩法,使核电厂液态流出物中放射性核素浓集在计数盘中,烘干后制成样品源,用 ^{137}Cs 标准溶液作为参考源,在低本底 α/β 计数器上测量 β 计数率,从而求得核电厂液态流出物中总 β 放射性。

(3) 标准的技术内容包括适用范围、分析步骤、计算结果、探测下限的计算、质量保证等。具体技术内容见标准征求意见稿。

(4) 据调研,国内省级环境监测系统总 β 测定配备的监测仪器均为低本底 α/β 测量系统,该测量系统本底低、效率高,环境水样总 β 放射性测量前处理方法均为浓缩法。目前核电厂在用的测量液态流出物总 β 放射性方法原理与本标准征求意见稿的方法原理基本一致。因此本标准征求意见稿采用的方法在实际工作中是易于推广使用的。

4.3 标准制订的技术路线

标准制订的技术路线图，见图1。

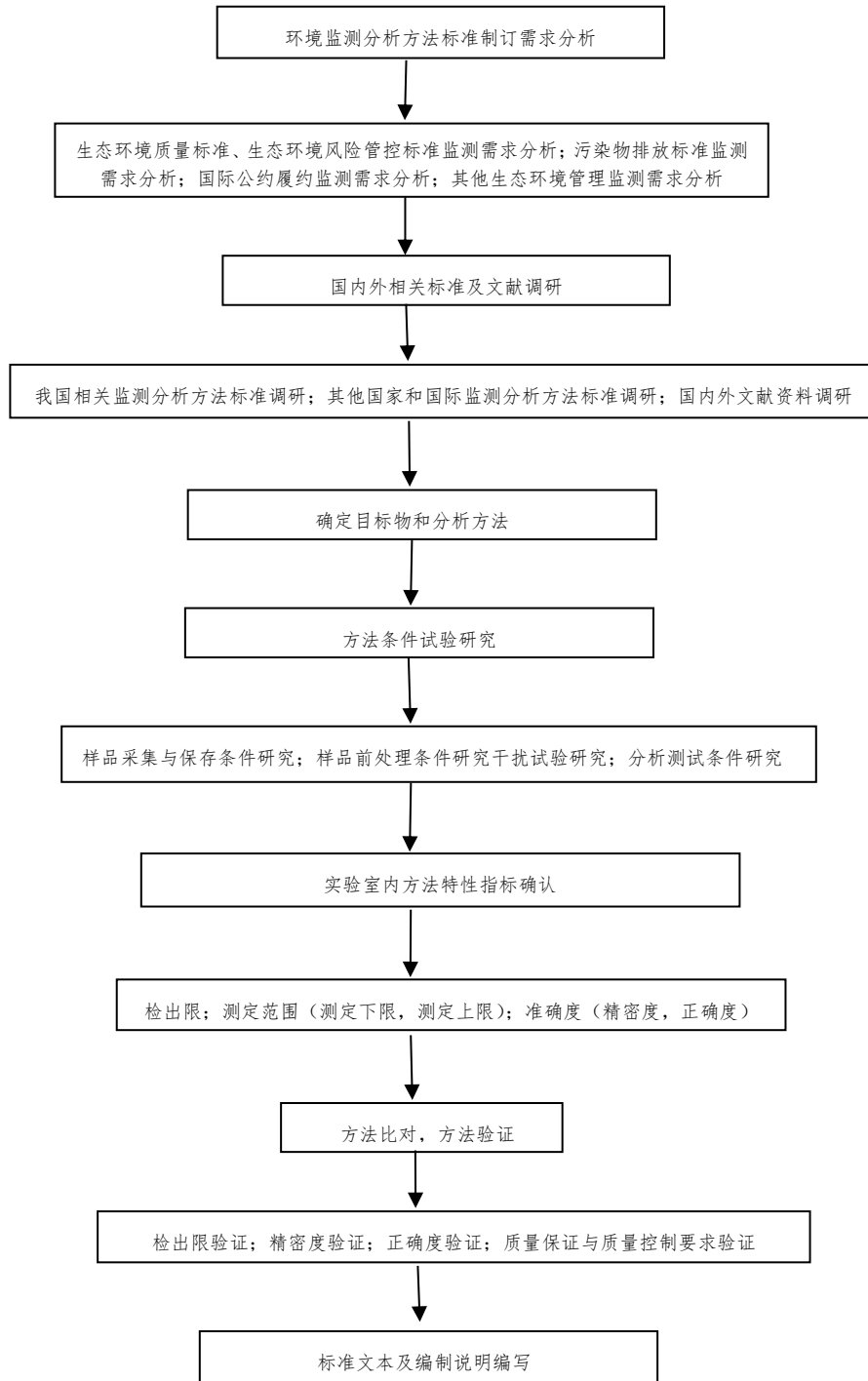


图1 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

通过试验，确定方法使用的标准物质、样品用量、测量时间、方法的适用范围以及探测下限。

(1) 本标准适用于核电厂液态流出物总 β 放射性的测定。

(2) 标准物质采用 ^{137}Cs 标准溶液。

(3) 样品用量 10ml。

(4) 方法的探测下限，方法的探测下限取决于被测样品的用量、测量时间、本底计数率和探测效率。探测下限典型值为 0.6Bq/L。

5.2 方法原理

将核电厂液态流出物样品直接蒸发浓缩在样品盘中，然后于 105 °C 烘干，制成样品源，在低本底 α/β 测量仪上测量总 β 计数率。

用已知总 β 放射性的标准溶液，制备成一系列不同质量厚度的标准源，测量标准源的计数效率与质量厚度关系，绘制质量厚度-总 β 计数效率曲线。将样品源在相同几何条件下测量总 β 计数率，由样品源的质量厚度在总 β 计数效率曲线上查出对应的计数效率，计算核电厂液态流出物的总 β 放射性。

5.3 试剂和材料

所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验室用水不低于 GB/T 6682 二级水或同等纯度的水。

5.3.1 标准物质： ^{137}Cs 标准溶液。

5.3.2 硫酸钙 (CaSO_4)，优质纯。

5.3.3 浓硝酸 (HNO_3)： $\rho = 1.42\text{g/ml}$ 。

5.3.4 硝酸 (HNO_3)：50% (V/V)。

5.3.5 ^{137}Cs 标准溶液：(1~10) Bq/g。

5.4 仪器和设备

5.4.1 低本底 α/β 测量仪：应符合 GB11682 规定的 I 级或 II 级要求。

5.4.2 分析天平：分度值不超过 0.1mg。

5.4.3 红外灯。

5.4.4 电热恒温干燥箱。

5.4.5 样品盘：能抗试剂腐蚀的金属制品，样品盘的直径应与探测器灵敏区直径及仪器内放置测量源的托架相匹配。

5.5 样品

核电厂液态流出物采样方法按 GB11217 规定执行。采样容器用聚乙烯瓶，采样量约 30 ml。样品采集后按照 HJ 493 的规定，用硝酸酸化至 pH 1~2，盖紧瓶盖，样品应尽快分析测量。

5.6 分析步骤

5.6.1 把 10ml 样品分一次或多次（每次增加少许，使样品覆盖样品盘底部）直接加入一个称过重量并测过 β 本底计数率的样品盘（5.4.5）中。在红外灯下蒸发至干。

5.6.2 将样品盘（5.6.1）放入培养皿中，在电热恒温干燥箱中（5.4.4），105℃烘干 30min，移入干燥器中冷却，称重，计算样品的质量厚度，计数前一直保持干燥。

5.6.3 将样品盘放在低本底 α/β 测量仪上（5.4.1），测量总 β 计数率。

5.6.4 仪器效率曲线

5.6.4.1 总 β 标准溶液的制备

称取 0.25g 硫酸钙（5.3.2）于 150ml 烧杯中，加 80ml 去离子水，加 1ml 硝酸溶液（5.3.4），微热搅拌，使其溶解，放至室温。在 100ml 容量瓶中，加入 2g（准确至 0.0001g） ^{137}Cs 标准溶液（5.3.1.2），将上述硫酸钙溶液转入该容量瓶中，加去离子水稀释至容量瓶刻度线，得总 β 标准溶液。总 β 标准溶液的活度浓度（A）计算公式如下：

$$A = \frac{A_0 \times m}{100} \dots\dots\dots (1)$$

式中：A——标准溶液总β放射性活度浓度，Bq/ml；

A_0 —— ^{137}Cs 标准溶液活度浓度，Bq/g；

m—— ^{137}Cs 标准溶液重量，g；

100——容量瓶体积，ml。

5.6.4.2 仪器效率曲线的绘制

分别吸取 2ml、5ml、10ml、20ml、40ml 总β标准溶液（5.6.4.1）于已测β本底计数率并称重的样品盘（5.4.5）中，使溶液完全覆盖测量盘底部（如样品体积不够，可添加适量去离子水），在红外灯下蒸干后，放在培养皿中，在 105℃ 烘箱中烘干 30min，放冷后称重，减去测量盘重量，得样品盘中残渣重量（源重）。

将制备好的一系列标准源分别置于低本底α/β测量仪上，测量总β计数率，测量时间 1000min，并按式（2）计算总β计数效率。

$$\varepsilon_\beta = \frac{n_s - n_0}{A \times V} \dots\dots\dots (2)$$

式中： ε_β ——总β探测效率，%；

n_s ——标准源的总β计数率， s^{-1} ；

n_0 ——（试剂空白+测量盘）总β计数率， s^{-1} ；

A——标准溶液总β放射性活度浓度，Bq/ml；

V——总β标准溶液体积，ml。

由低本底α/β测量仪的计数效率 ε_β （纵坐标）与相对应的烘干后样品盘中残渣的质量厚度（ mg/cm^2 ）（横坐标）作图，绘制出低本底α/β测量仪质量厚度与总β计数效率曲线或拟合经验公式。

5.6.5 计算结果与表示

液态流出物中总β放射性，按照公式（3）进行计算。

$$A_{\beta} = \frac{n_x - n_0}{\varepsilon_{\beta} V} \dots\dots\dots (3)$$

式中： A_{β} ——液态流出物中总 β 放射性活度浓度，Bq/L；

n_x ——样品源的总 β 计数率， s^{-1} ；

n_0 —— β 本底计数率， s^{-1} ；

ε_{β} ——样品源质量厚度相对应的低本底 α/β 测量仪 β 探测效率， $s^{-1} \cdot Bq^{-1}$ ；

V ——测量样品体积，L。

5.7 试验和结果

5.7.1 样品采集和保存

5.7.1.1 样品的采集

中华人民共和国国家标准 GB11217-1989《核设施流出物监测的一般规定》中 4.2.4 规定，对于液态流出物，间歇排放时，应在废水罐中的废液得到充分搅拌后再采样。连续排放时，若流速变化大，应采用正比采样；若流速相当恒定，可进行定期采样。中华人民共和国国家环境保护标准 HJ493-2009《水质 样品的保存和管理技术规定》中对有关放射学分析的水样保存技术的要求如表 1。据调查，核电厂运行状态下液态流出物中放射性核素 ^{131}I 、 ^{133}I 是测不到的，因此，结合表 1 的要求，核电厂液态流出物中总 β 放射性测量所需样品的采样容器宜用聚乙烯瓶，所采样品要加硝酸酸化至 pH 值 1~2，样品应尽快分析测量，样品体积根据实际需要，大约取 30ml 即可。

表 1：放射学分析的保存技术

待测项目	采样容器	保存方法及保存剂用量	最小采样量/ml	可保存时间	备注
β 放射性 (放射碘除外)	聚乙烯瓶(桶)	用硝酸酸化, pH1~2	2000	1 月	如果样品已蒸发, 不酸化
	聚乙烯瓶(桶)	---	2000	1 月	
放射碘	聚乙烯瓶(桶)	---	3000	2 天	1L 水样加入 2~4ml 次氯酸钠 溶液(10%), 确保过量氯
放射性铯	聚乙烯瓶(桶)	---	1000	1 月	---
放射性铊	聚乙烯瓶(桶)	---	5000	2 天	---

5.7.2 干燥过程对测量结果的影响分析

取 10ml 样品分一次或多次（每次增加少许，使样品覆盖样品盘底部）直接加入一个称过重量并测过 β 本底计数率的样品盘中。红外灯下蒸发至干。将样品盘放入培养皿中，在电热恒温干燥箱中，105℃分别烘干 10min、20min、30min、40min，移入干燥器中冷却，测得总 β 放射性见表 2。由表 2 可见，烘干时间在 10min~40min，总 β 放射性无明显变化。因此烘干时间，标准选用 30min 是合适的。

表 2 烘干时间与测量结果的关系

烘干时间	10min	20min	30min	40min
总 β 放射性 (Bq/L)	4.3	4.0	4.4	4.6

5.8 方法比对

5.8.1 标准物质的选择

目前，总 β 放射性测量的标准物质一般采用优质纯 KCl、 ^{137}Cs 标准溶液、 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 标准溶液。

根据 ISO10704:2019 : Water quality-Gross alpha and gross beta activity-Test method using thin source deposit，测量天然核素的总 β 放射性时，标准物质可选择 KCl(105℃ 烘干)，测量人工核素溶液中的总 β 放射性时，标准物可选择 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 标准溶液或 ^{137}Cs 标准溶液。

5.8.1.1 环境样品总 β 放射性

因为环境样品中总 β 放射性主要是由 ^{40}K 贡献的，在测量环境样品中总 β 放射性时，一般采用优质纯 KCl 作为标准物质，如《水质 总 β 放射性的测定 厚源法》（HJ899）、《生活饮用水标准检验方法》（GB5750）、《水中总 β 放射性测定 蒸发法》（EJ/T900）中均采用优质纯 KCl 作为标准物质。

5.8.1.2 秦山核电厂液态流出物的源项

秦山核电厂液态流出物源项有： $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 、 ^{144}Ce 、 ^{58}Co 、 ^{60}Co 、 ^{51}Cr 、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{59}Fe 、 ^{153}Gd 、 ^{159}Gd 、 ^{131}I 、 ^{133}I 、 ^{54}Mn 、 ^{95}Nb 、 ^{124}Sb 、 ^{125}Sb 、 ^{160}Tb 、 ^{65}Zn 、 ^{95}Zr 、 ^{90}Sr 、 ^{106}Ru 、

¹⁴C。这些源项的β射线能量的最大值和发射几率、半衰期见表 3。

表 3: 秦山核电厂液态流出物源项 (除 ³H) 的β射线能量和发射几率

源项	半衰期	最大能量 (MeV)	平均能量 (MeV)	发射几率
^{110m} Ag	249.85 天	0.083866	0.0218	0.673
		0.13381	0.0357	0.00407
		0.3153	0.092836	0.001863
		0.53067	0.1656	0.305
¹⁴⁴ Ce	284.3 天	0.18466	0.0502	0.196
		0.23809	0.0661	0.047
		0.3182	0.0911	0.772
⁵⁸ Co	70.8 天	0	0	0
⁶⁰ Co	5.271 年	0.3179	0.09579	1.000
⁵¹ Cr	27.704 天	0	0	0
¹³⁴ Cs	2.062 年	0.9755	0.33529	0.00053
		0.41509	0.1234	0.0248
		0.088543	0.02306	0.274
		0.65786	0.21011	0.701
¹³⁷ Cs	30.17 年	1.1732	0.4152	0.054
		0.51155	0.1568	0.946
⁵⁹ Fe	44.63 天	0.0841	0.0222	0.00091
		0.13079	0.0357	0.0137
		0.27344	0.081	0.452
		0.46578	0.1492	0.531
		1.565	0.6145	0.0018
¹⁵³ Gd	241.6 天	0	0	0
¹⁵⁹ Gd	18.56 小时	0.337	0.097588	0.000808
		0.61115	0.1904	0.09
		0.62651	0.196	0.0022
		0.9167	0.3057	0.21
		0.9747	0.3286	0.7
¹³¹ I	8.04 天	0.24791	0.06936	0.0212
		0.30388	0.08695	0.00627
		0.33383	0.09662	0.0736
		0.60632	0.19158	0.893
		0.6297	0.20022	0.00069
		0.80687	0.28325	0.00393

续表 3：泰山核电厂液态流出物源项（除 ^3H ）的 β 射线能量和发射几率

源项	半衰期	最大能量 (MeV)	平均能量 (MeV)	发射几率
^{135}I	20.8 小时	0.16998	0.046	0.0041
		0.37385	0.11	0.0124
		0.40962	0.122	0.00397
		0.46176	0.14	0.0375
		0.52357	0.162	0.0313
		0.7077	0.23	0.00542
		0.85	0.284	0.00027
		0.88467	0.299	0.0416
		1.0162	0.352	0.181
		1.2301	0.441	0.835
		1.5268	0.573	0.0107
^{54}Mn	312.7 天	0	0	0
^{95}Nb	35.06 天	0.15977	0.04335	0.9997
		0.9256	0.32195	0.0003
^{124}Sb	60.2 天	0.13008	0.0346	0.0052
		0.2032	0.0559	0.00502
		0.21129	0.0583	0.0876
		0.42164	0.1262	0.0037
		0.4476	0.13878	0.00389
		0.61127	0.194	0.528
		0.72244	0.236	0.00258
		0.81324	0.2713	0.0064
		0.86566	0.292	0.0409
		0.94706	0.3247	0.0213
		1.5795	0.5934	0.0514
		1.6564	0.6273	0.0253
		2.3023	0.9186	0.219
^{125}Sb	2.77 年	0.095387	0.0249	0.136
		0.12465	0.0331	0.0581
		0.13078	0.0348	0.181
		0.2416	0.0675	0.0159
		0.30342	0.087	0.399
		0.44571	0.1345	0.074
		0.62204	0.2155	0.135
^{65}Zn	244.4 天	0	0	0
^{95}Zr	64.02 天	0.36638	0.1093	0.554
		0.39891	0.1204	0.437
		0.88741	0.327	0.0078
		1.1231	0.4054	0.001

续表 3： 秦山核电厂液态流出物源项（除 ^3H ）的 β 射线能量和发射几率

源项	半衰期	最大能量 (MeV)	平均能量 (MeV)	发射几率
^{160}Tb	72.3 天	0.29901	0.0846	0.00218
		0.43446	0.1286	0.044
		0.44703	0.1328	0.0093
		0.47483	0.1423	0.094
		0.54581	0.1669	0.0331
		0.5478	0.1676	0.000142
		0.56873	0.175	0.456
		0.67766	0.2144	0.0017
		0.78437	0.2543	0.058
		0.8673	0.286	0.246
		1.5496	0.5652	0.0038
1.7466	0.6499	0.05		
^{90}Sr	28.6 年	0.546	0.1958	1
^{106}Ru	368.2 天	0.039401	0.01003	1
^{14}C	5730 年	0.15648	0.04947	1

按照每个核素的 β 衰变的分支比，秦山核电厂液态流出物加权以后的 β 粒子平均最大能量值为 0.493MeV， ^{137}Cs 按 β 衰变的分支比，加权以后的 β 粒子平均最大能量值为 0.547MeV， ^{40}K 加权以后的 β 粒子平均最大能量值为 1.172MeV， ^{90}Sr 标准溶液中会有 ^{90}Y ， $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 标准溶液中加权以后的 β 粒子平均最大能量值为 1.415MeV，详见表 4。由表 4 可以看出，秦山核电厂液态流出物加权以后的 β 粒子平均最大能量值为 0.493MeV， ^{137}Cs 加权以后的 β 粒子平均最大能量值为 0.547MeV， $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 加权以后的 β 粒子平均最大能量值为 1.415MeV，因此在测量核电厂液态流出物总 β 放射性时，标准物质选择 ^{137}Cs 较为合适。

表 4： 秦山核电厂液态流出物源项加权后 β 粒子平均最大能量值

源项	加权平均最大能量值	与液态流出物源项的相对偏差
秦山核电厂液态流出物源项	0.493MeV	---
^{137}Cs	0.547MeV	5.2%
^{40}K	1.172MeV	40.8%
$^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$	1.415MeV	48%

5.8.1.3 宁德核电厂液态流出物的源项

宁德核电厂液态流出物源项有： $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 、 ^{58}Co 、 ^{60}Co 、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{59}Fe 、 ^{131}I 、 ^{54}Mn 、

^{124}Sb 、 ^{106}Ru 、 ^{14}C 。这些源项的 β 射线能量最大值和发射几率、半衰期见表5。按照每个核素的 β 衰变的分支比，宁德核电厂液态流出物加权以后的 β 粒子平均最大能量值为0.418MeV， ^{137}Cs 按 β 衰变的分支比，加权后的 β 粒子平均最大能量值为0.547MeV， ^{40}K 加权以后的 β 粒子平均最大能量值为1.172MeV， ^{90}Sr 标准溶液中会有 ^{90}Y ， $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 标准溶液中加权后的 β 粒子平均最大能量值为1.415MeV，详见表6。由表6可以看出，宁德核电厂液态流出物加权以后的 β 粒子平均最大能量值为0.493MeV， ^{137}Cs 加权后的 β 粒子平均最大能量值为0.547MeV， $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 加权以后的 β 粒子平均最大能量值为1.415MeV，因此在测量核电厂液态流出物总 β 放射性时，标准物质选择 ^{137}Cs 较为合适。

表 5：宁德核电厂液态流出物源项（除 ^3H ）的 β 射线能量和发射几率

源项	半衰期	最大能量 (MeV)	平均能量 (MeV)	发射几率
^{110m}Ag	249.85 天	0.083866	0.0218	0.673
		0.13381	0.0357	0.00407
		0.3153	0.092836	0.001863
		0.53067	0.1656	0.305
^{58}Co	70.8 天	0	0	0
^{60}Co	5.271 年	0.3179	0.09579	1.000
^{134}Cs	2.062 年	0.9755	0.33529	0.00053
		0.41509	0.1234	0.0248
		0.088543	0.02306	0.274
		0.65786	0.21011	0.701
^{137}Cs	30.17 年	1.1732	0.4152	0.054
		0.51155	0.1568	0.946
^{59}Fe	44.63 天	0.0841	0.0222	0.00091
		0.13079	0.0357	0.0137
		0.27344	0.081	0.452
		0.46578	0.1492	0.531
		1.565	0.6145	0.0018
^{131}I	8.04 天	0.24791	0.06936	0.0212
		0.30388	0.08695	0.00627
		0.33383	0.09662	0.0736
		0.60632	0.19158	0.893
		0.6297	0.20022	0.00069
		0.80687	0.28325	0.00393

续表 5：宁德核电厂液态流出物源项（除 ^3H ）的 β 射线能量和发射几率

源项	半衰期	最大能量 (MeV)	平均能量 (MeV)	发射几率
^{54}Mn	312.7 天	0	0	0
^{124}Sb	60.2 天	0.13008	0.0346	0.0052
		0.2032	0.0559	0.00502
		0.21129	0.0583	0.0876
		0.42164	0.1262	0.0037
		0.4476	0.13878	0.00389
		0.61127	0.194	0.528
		0.72244	0.236	0.00258
		0.81324	0.2713	0.0064
		0.86566	0.292	0.0409
		0.94706	0.3247	0.0213
		1.5795	0.5934	0.0514
		1.6564	0.6273	0.0253
2.3023	0.9186	0.219		
^{106}Ru	368.2 天	0.039401	0.01003	1
^{14}C	5730 年	0.15648	0.04947	1

表 6：宁德核电厂液态流出物源项总 β 加权平均最大能量值

源项	加权平均最大能量值	与液态流出物源项的相对偏差
宁德核电厂液态流出物源项	0.418MeV	---
^{137}Cs	0.547MeV	13.4%
^{40}K	1.172MeV	47.4%
^{90}Sr - ^{90}Y	1.415MeV	54.4%

5.8.1.4 根据 2009 年，ISO 发布的《水质-无盐水中总 α 和总 β 中放射性测量-薄源沉积法》(ISO 10704:2009)，根据水样中可能存在的放射性核素种类选择相应的标准物质，天然核素选择 ^{40}K ，人工核素选择 ^{90}Sr 或 ^{137}Cs 。且核电厂液态流出物加权以后的 β 粒子平均最大能量值 (0.493MeV) 与 ^{137}Cs β 粒子加权以后平均最大能量值 (0.547MeV) 较为接近。因此，《核电厂液态流出物 总 β 放射性测量 标准曲线法》征求意见稿的标准物质拟采用 ^{137}Cs 标准溶液。

5.8.2 标准曲线的绘制

根据专家意见，在做计数效率曲线的时候，因为实际样品渣样量少，前面质量

比较小的点可以密集一些。在标准征求意见稿中，对计数效率曲线作了改正，详见标准征求意见稿 8.4.2。

5.8.3 探测下限

“技术规范”要求，核电厂液态流出物总 β 放射性的探测下限为 1BqL。

5.8.3.1 探测下限的计算公式

根据《辐射环境监测技术规范》(HJ61-2021)，样品中核素活度浓度的判断限(MSC)和探测下限(MDC)的计算参见 IAEA/AQ/48，一般也可按照公式(4)和公式(5)计算：

$$MSC = \frac{K_{\alpha} \sqrt{N_s + N_b}}{w} \dots\dots\dots (4)$$

$$MDC = (K_{\alpha} + K_{\beta}) \frac{\sqrt{N_s + N_b}}{w} \dots\dots\dots (5)$$

式中：MSC——样品中核素活度浓度的判断限；

K_{α} ——犯第一类错误的概率为 α 时的标准正态分布上侧分位数， K_{α} 取值见表 7；

N_s ——样品总计数；

N_b ——本底计数；

w ——换算因子；

MDC——样品中核素活度浓度的探测下限；

K_{β} ——犯第二类错误的概率为 β 时的标准正态分布上侧分位数， K_{β} 取值见表 7。

换算因子 w 包括探测效率、化学回收率、样品质量、样品体积、测量时间及其他参数，一般可按照公式(6)计算：

$$w = m \cdot \varepsilon \cdot \rho \cdot D \cdot t \dots\dots\dots (6)$$

式中： w ——换算因子；

m ——样品质量或体积；

ε ——探测效率；

ρ ——化学回收率，核素相关参数可参考国际度量衡局(BIPM)发布的最新版本放射性核素表；

D ——衰变修正因子，包括采样衰变修正因子、放置时间衰变修正因子、测量过程衰变修正因子，具体计算方法可参见 HJ 1127；

t ——测量时间。

对于低活度测量，考虑样品总计数 N_s 可以和本底计数 N_b 相比拟；并考虑 $\alpha=\beta=0.05$ ，即 $K_\alpha=K_\beta=1.645$ ，置信度为 95%，此时 MSC 和 MDC 可按照公式 (7) 和公式 (8) 计算：

$$MSC = \frac{2.33\sqrt{N_b}}{w} \dots\dots\dots (7)$$

$$MDC = 2MSC = \frac{4.66\sqrt{N_b}}{w} \dots\dots\dots (8)$$

式中：MSC——样品中核素活度浓度的判断限；

N_b ——本底计数；

w ——换算因子；

MDC——样品中核素活度浓度的探测下限。

表 7：常用 K 值表

α 或 β	$1-\alpha$ 或 $1-\beta$	K (K_α 或 K_β)
0.02	0.98	2.054
0.05	0.95	1.645
0.10	0.90	1.282
0.20	0.80	0.842
0.50	0.50	0

因此，核电厂液态流出物总 β 放射性探测下限可以用公式 (9) 计算：

$$MDC = \frac{4.66}{\varepsilon_\beta \times V} \sqrt{\frac{n_0}{t_0}} \dots\dots\dots (9)$$

式中：MDC——核电厂液态流出物总 β 放射性探测下限，Bq/L；

ε_β —— β 探测效率， $s^{-1} \cdot Bq^{-1}$ ；

V ——所测试样的体积，L；

n_0 ——本底计数率， s^{-1} ；

t_0 ——本底测量时间，s。

5.8.3.2 探测下限的计算结果

(1) 探测下限与样品体积的关系

根据公式 (9)，标准物质为 ^{137}Cs 标准溶液，计数效率选取 $0.38 \text{ s}^{-1} \cdot \text{Bq}^{-1}$ ，测量时间 1000min ，本底计数率 0.017 s^{-1} (1cpm)，不同样品体积的探测下限见表 8。不同样品体积与探测下限的关系见图 2。由图 2 可以看出，当样品体积超过 10ml 时，再增加样品体积，探测下限的下降趋势明显趋缓。因此，选取测量用样品体积 10ml 是合适的。

(2) 探测下限与测量时间的关系

根据公式 (9)，标准物质为 ^{137}Cs 标准溶液，计数效率选取 $0.38 \text{ s}^{-1} \cdot \text{Bq}^{-1}$ ，样品体积 10ml，本底计数率 0.017 s^{-1} (1cpm)，不同测量时间的探测下限见表 9。不同测量时间与探测下限的关系见图 3，由图 3 可以看出，当测量时间超过 1000min 时，再增加测量时间，探测下限的下降趋势明显趋缓。

表 8 不同样品体积的探测下限

标准物质	计数效率	测量时间	本底计数率	样品体积 (L)	探测下限 (Bq/L)
^{137}Cs 标准溶液	$0.38 (\text{s}^{-1} \cdot \text{Bq}^{-1})$	$1000 \times 60 \text{ (s)}$	$1/60 (\text{Bq}^{-1})$	1×10^{-3}	6.5
				2×10^{-3}	3.3
				3×10^{-3}	2.2
				4×10^{-3}	1.6
				5×10^{-3}	1.3
				6×10^{-3}	1.1
				7×10^{-3}	0.93
				8×10^{-3}	0.82
				9×10^{-3}	0.73
				10×10^{-3}	0.65
				11×10^{-3}	0.59
				12×10^{-3}	0.54
				13×10^{-3}	0.50
				14×10^{-3}	0.47
				15×10^{-3}	0.44
				16×10^{-3}	0.41
				17×10^{-3}	0.38
				18×10^{-3}	0.36
				19×10^{-3}	0.34
				20×10^{-3}	0.33

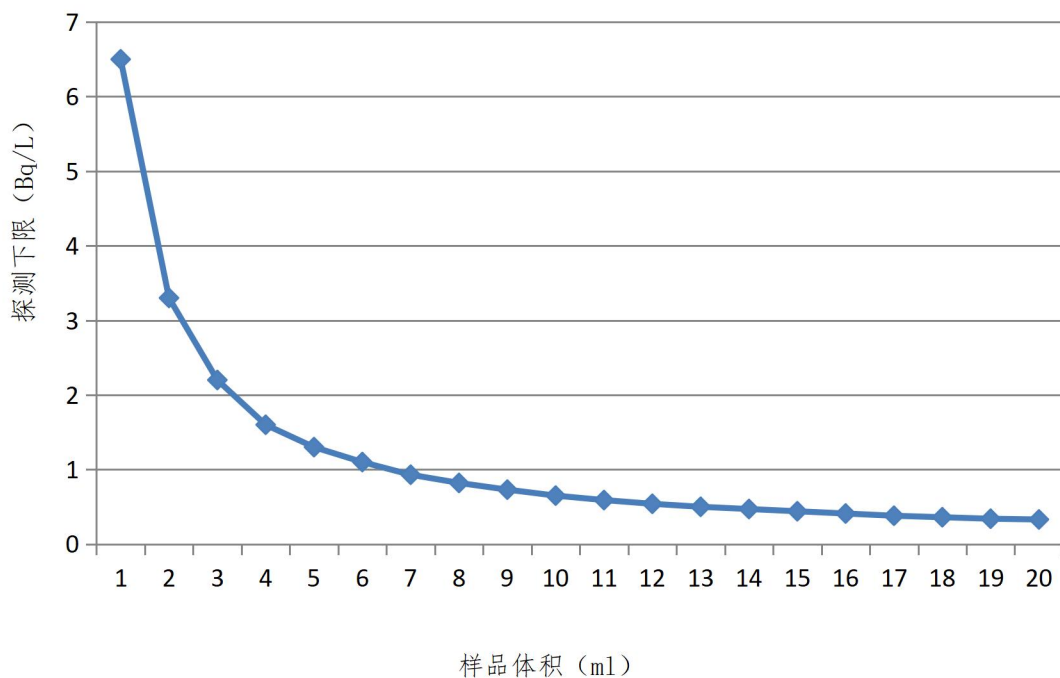


图 2: 不同样品体积与探测下限的关系

表 9 不同测量时间的探测下限

标准物质	计数效率	样品体积	本底计数率	测量时间 (s)	探测下限 (Bq/L)
¹³⁷ Cs 标准溶液	0.38 (s ⁻¹ · Bq ⁻¹)	10 × 10 ⁻³ L	1/60 (Bq ⁻¹)	100 × 60	2.1
				200 × 60	1.5
				300 × 60	1.2
				400 × 60	1.0
				500 × 60	0.92
				600 × 60	0.84
				700 × 60	0.78
				800 × 60	0.73
				900 × 60	0.69
				1000 × 60	0.65
				1100 × 60	0.62
				1200 × 60	0.60
				1300 × 60	0.57
				1400 × 60	0.55
				1500 × 60	0.53
				1600 × 60	0.52
				1700 × 60	0.50
1800 × 60	0.49				
1900 × 60	0.47				
2000 × 60	0.46				

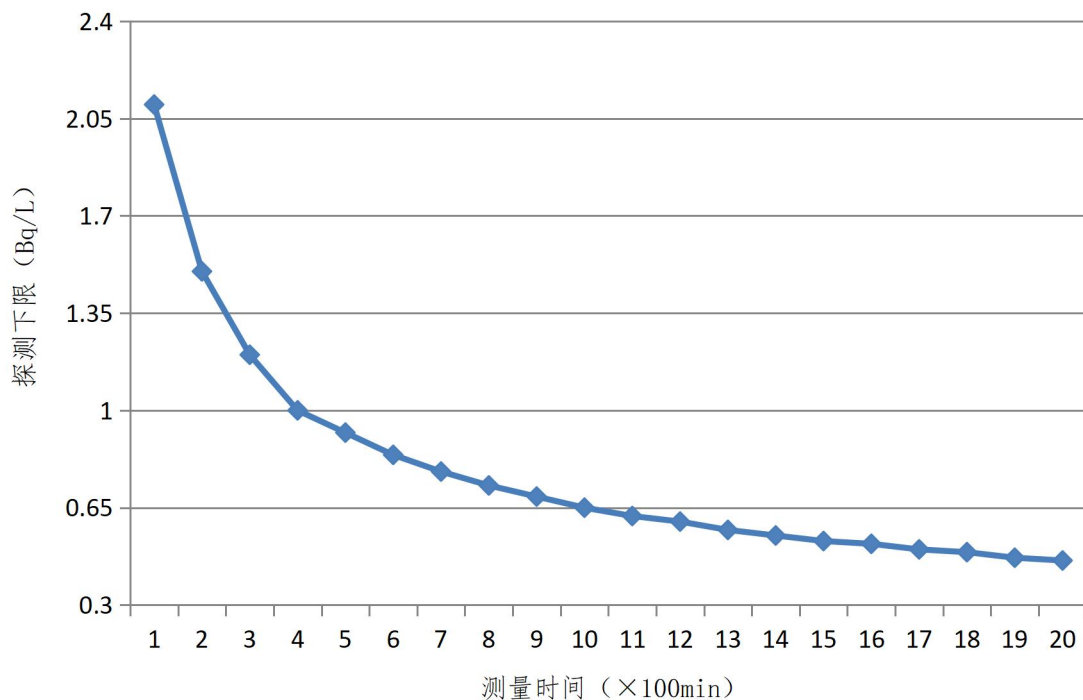


图 3: 不同测量时间与探测下限的关系

(3) GB/T11682-2008《低本底α和/或β测量仪》的有关规定分析

GB/T11682-2008《低本底α和/或β测量仪》规定，根据仪器的本底计数率、效率比、效率稳定性和串道比的四个主要指标，将仪器分为 I 级、II 级、III 级。其中 β 本底计数率要求见下表。

		仪器分级		
技术指标		I 级	II 级	III 级
单位面积的平均本底计数率 (计数·cm ⁻² ·h ⁻¹)	β	≤3.0	≤9.0	≤30.0

根据公式 (9)，标准物质为 ¹³⁷Cs 标准溶液，计数效率选取 0.38 s⁻¹·Bq⁻¹，样品体积 10ml，测量盘面积为 19.625cm²(直径 5cm)。使探测下限达到 1Bq/L，I 级仪器需要最长测量时间 409min，II 级仪器需要最长测量时间 1228min，III 级仪器需要最长测量时间 4098min。从这次方法验证情况来看，低本底α/β测量仪β本底计数率能达到 I 级和 II 级仪器的要求，标准要求低本底α/β测量仪β本底计数率要达到 I 级

和 II 级的要求是合适的。

5.9 标准实施建议

5.9.1 核电厂液态流出物中 ^3H 活度浓度较高 ($10^4 \sim 10^8 \text{Bq/L}$)，在实验工作中，会有少量 ^3H 挥发到周围环境中，因此，核电厂液态流出物总 β 放射性测量的前处理，必须在流出物实验室完成，必要时，根据《电离辐射防护与辐射源安全基本标准》GB18871-2002 的要求，按照非密封源工作场所的分级，根据放射性核素的日等效操作量判断实验室的等级，办理相关许可。

5.9.2 核电厂液态流出物前处理必须在负压通风柜内进行，在通风柜内装备水蒸汽回收装置，减少 ^3H 对实验室的污染。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

(1) 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表 11。

表11 参加验证的实验室及人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	单位
李鹏翔	女	39	研究员	放射化学	16	中国辐射防护研究院
傅馨逸	女	36	高工	通讯工程	14	中核核电运行管理有限公司
陈东	男	35	工程师	应用化学	12	三门核电有限公司
张晔	女	41	高工	环境工程	6	浙江国辐环保科技有限公司
陈彬	男	56	高工	工业分析	20	浙江省辐射环境监测站
王晓	女	35	工程师	放射性同位素技术	7	浙江省辐射环境监测站海盐前沿站

(2) 方法验证的样品

本方法验证工作选择了 9 个样品，开展验证工作。其中总 β -1、总 β -2、总 β -3 为核电厂液态流出物样品，总 β -4、总 β -5、总 β -6 为核电厂液态流出物样品加标，

总 β -7、总 β -8、总 β -9 为有证标准物质。具体信息见表 12:

表 12 方法验证样品一览表

序号	样品编号	总 β 放射性范围 (Bq/L)	备注
1	总 β -1	1~5	实际样品
2	总 β -2	20~30	实际样品
3	总 β -3	100~200	实际样品
4	总 β -4	5~10	实际样品加标
5	总 β -5	30~50	实际样品加标
6	总 β -6	200~300	实际样品加标
7	总 β -7	1~5	有证标准物质
8	总 β -8	20~30	有证标准物质
9	总 β -9	100~200	有证标准物质

6.2 方法验证过程及结论

6.2.1 方法验证的主要工作过程

分别采集 3 个不同总 β 放射性的核电厂液态流出物样品，分别分装成 6 份，编号为总 β -1、总 β -2、总 β -3。

将上述采集到的 3 个不同总 β 放射性的核电厂液态流出物样品，分别加入 ^{137}Cs 标准溶液，编号为总 β -4、总 β -5、总 β -6。再分别分装成 6 份，配成实际样品加标。

在去离子水中加入 ^{137}Cs 标准溶液，编号分别为总 β -7、总 β -8、总 β -9，配成有证标准物质。

将上述样品分别分发给参加方法验证的六家单位，按标准草案的要求对样品测量总 β 放射性。

6.2.2 方法精密度、准确度统计分析结论

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2020)，本方法精密度、准确度验证分析结论如下。

(1) 通过实验验证，核电厂液态流出物总 β 放射性的探测下限在 0.45 Bq/L~

0.58 Bq/L之间，能满足《核电厂流出物放射性监测技术规范（试行）》的通知（国核安发[2020]44号），关于核电厂液态流出物总 β 放射性探测下限（1Bq/L）的要求。

（2）六家实验室对3个不同总 β 放射性的样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为3.4%~12%，1.6%~3.7%，1.3%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为4.97%，3.78%，4.68%；重复性限分别为0.93Bq/L，2.1 Bq/L，7.3 Bq/L；再现性限分别为1.1Bq/L，3.5 Bq/L，20 Bq/L。

（3）六家实验室对3个不同总 β 放射性的样品进行加标分析测定，加标回收率分别为93.5%~112%，96.3%~116%，82.8%~114%。加标回收率最终值分别为102% \pm 12.8%，108% \pm 13.6%，100% \pm 24.6%。

（4）六家实验室对总 β 放射性分别为2.46 Bq/L、24.7 Bq/L和115 Bq/L的有证标准物质进行了6次重复测量。相对误差分别为：8.94%~18.3%、0%~13.0%、2.61%~19.7%。相对误差最终值分别为：15.7% \pm 7.2%，2.2% \pm 3.2%，13.3% \pm 12.4%。

6.2.3 方法验证报告

《核电厂液态流出物 总 β 放射性测量 标准曲线法》方法验证报告见附件。

附件 方法验证报告

方法验证报告

方法名称：核电厂液态流出物 总 β 放射性测量 标准曲线法

方法主编单位：浙江省辐射环境监测站

验证单位：中国辐射防护研究院、中核核电运行管理有限公司、

三门核电有限公司、浙江国辐环保科技有限公司、

浙江省辐射环境监测站、浙江省辐射环境监测站海盐前沿站

项目负责人及职称：陈彬（高级工程师）

通讯地址：浙江省杭州市文一路306号

电话：0571-28065812

报告编写人及职称：陈彬（高级工程师）

报告日期：2022年11月11日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表1.1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	单位
李鹏翔	女	39	研究员	放射化学	16	中国辐射防护研究院
傅馨逸	女	36	高工	通讯工程	14	中核核电运行管理有限公司
陈东	男	35	工程师	应用化学	12	三门核电有限公司
张晔	女	41	高工	环境工程	6	浙江国辐环保科技有限公司
王晓	女	35	工程师	放射性同位素技术	7	浙江省辐射环境监测站海盐前沿站
陈彬	男	56	高工	工业分析	20	浙江省辐射环境监测站

表1.1-2 使用仪器情况登记表

单位	仪器名称	型号规格	仪器出厂编号	性能状况	备注
中国辐射防护研究院	低本底 α/β 测量仪	LB770	6438	良好	---
中核核电运行管理有限公司	低本底 α/β 测量仪	LB770	1085117	良好	---
三门核电有限公司	低本底 α/β 测量仪	MPC9604	12096246	良好	---
浙江国辐环保科技有限公司	低本底 α/β 测量仪	MPC9604	19018513	良好	---
浙江省辐射环境监测站海盐前沿站	低本底 α/β 测量仪	MPC9604	20294547	良好	---
浙江省辐射环境监测站	低本底 α/β 测量仪	MPC9604	19207526	良好	---

表1.1-3 使用试剂及溶剂登记表

单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
中国辐射防护研究院	---	---	---	总 β 标准溶液由浙江省辐射环境监测站统一配制，用到的试剂为硫酸钙和硝酸。 硫酸钙的生产厂家、规格是：上海泗联化工厂、分析纯。 硝酸的生产厂家、规格是：成都市科隆化学品有限公司、分析纯。
中核核电运行管理有限公司	---	---	---	
三门核电有限公司	---	---	---	
浙江国辐环保科技有限公司	---	---	---	
浙江省辐射环境监测站海盐前沿站	---	---	---	
浙江省辐射环境监测站	---	---	---	

1.2 方法探测下限测试数据

表1.2-1 方法探测下限测试数据表

验证单位：中国辐射防护研究院

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		本底计数率 (cpm)						备注
		1道	2道	3道	4道	5道	6道	
测量结果 (cpm)	1	0.737	0.418	0.399	0.504	0.644	0.855	---
	2	0.754	0.441	0.386	0.499	0.642	0.847	---
	3	0.674	0.402	0.408	0.504	0.678	0.759	---
	4	0.708	0.409	0.399	0.472	0.702	0.839	---
	5	0.706	0.421	0.426	0.510	0.621	0.823	---
	6	0.683	0.410	0.436	0.507	0.644	0.825	---
平均值 \bar{x}_i (cpm)		0.71	0.42	0.41	0.50	0.66	0.82	---
标准偏差s (cpm)		0.03	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	---
仪器探测效率%		42.6	41.8	40.0	37.6	31.0	42.8	---
测量时间 (min)		1500	1500	1500	1500	1500	1500	---
测量样品体积 (L)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	---
探测下限 (Bq/L)		0.40	0.31	0.32	0.38	0.53	0.42	---

表1.2-2 方法探测下限测试数据表

验证单位：中核核电运行管理有限公司

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		本底计数率 (cpm)				备注
		1道	3道	7道	9道	
测量结果 (cpm)	1	0.528	0.311	0.460	0.458	---
	2	0.553	0.338	0.489	0.537	---
	3	0.549	0.365	0.523	0.512	---
	4	0.564	0.344	0.513	0.527	---
	5	0.487	0.350	0.499	0.508	---
	6	0.531	0.360	0.493	0.490	---
平均值 \bar{x}_i (cpm)		0.54	0.34	0.50	0.51	---
标准偏差s (cpm)		0.03	0.02	0.02	0.03	---
仪器探测效率%		40	40	40	40	---
测量时间 (min)		1000	1000	1000	1000	---
测量样品体积 (L)		0.01	0.01	0.01	0.01	---
探测下限 (Bq/L)		0.45	0.36	0.43	0.44	---

表1.2-3 方法探测下限测试数据表

验证单位：三门核电有限公司

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		本底计数率 (cpm)				备注
		A道	B道	C道	D道	
测量结果 (cpm)	1	0.965	1.014	1.063	0.935	---
	2	0.955	0.903	0.808	0.973	---
	3	0.998	0.867	1.007	0.97	---
	4	0.591	0.636	0.937	0.94	---
	5	1.024	0.872	0.984	0.918	---
	6	0.965	0.809	0.843	0.852	---
平均值 \bar{x}_i (cpm)		0.92	0.85	0.94	0.93	---
标准偏差s (cpm)		0.16	0.12	0.10	0.04	---
仪器探测效率%		44.4	44.4	41.5	40.7	---
测量时间 (min)		1000	1000	1000	1000	---
测量样品体积 (L)		0.01	0.01	0.01	0.01	---
探测下限 (Bq/L)		0.53	0.51	0.57	0.58	---

表1.2-4 方法探测下限测试数据表

验证单位：浙江国辐环保科技有限公司

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		本底计数率 (cpm)				备注
		A道	B道	C道	D道	
测量结果 (cpm)	1	0.54	0.63	0.59	0.54	---
	2	0.52	0.56	0.58	0.62	---
	3	0.54	0.56	0.61	0.63	---
	4	0.65	0.59	0.56	0.57	---
	5	0.62	0.65	0.63	0.64	---
	6	0.54	0.57	0.51	0.66	---
平均值 \bar{x}_i (cpm)		0.57	0.59	0.58	0.61	---
标准偏差s (cpm)		0.05	0.04	0.04	0.05	---
仪器探测效率%		36.3	36.4	36.9	35.7	---
测量时间 (min)		1000	1000	1000	1000	---
测量样品体积 (L)		0.01	0.01	0.01	0.01	---
探测下限 (Bq/L)		0.51	0.52	0.51	0.54	---

表1.2-5 方法探测下限测试数据表

验证单位：浙江省辐射环境监测站海盐前沿站

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		本底计数率 (cpm)				备注
		A道	B道	C道	D道	
测量结果 (cpm)	1	0.57	0.52	0.58	0.59	---
	2	0.58	0.52	0.52	0.61	---
	3	0.58	0.66	0.60	0.69	---
	4	0.55	0.69	0.49	0.67	---
	5	0.52	0.63	0.59	0.61	---
	6	0.48	0.52	0.52	0.56	---
平均值 \bar{x}_i (cpm)		0.55	0.59	0.55	0.62	---
标准偏差s (cpm)		0.04	0.08	0.05	0.05	---
仪器探测效率%		37.3	37.8	36.8	36.9	---
测量时间 (min)		1000	1000	1000	1000	---
测量样品体积 (L)		0.01	0.01	0.01	0.01	---
探测下限 (Bq/L)		0.49	0.50	0.49	0.52	---

表1.2-6 方法探测下限测试数据表

验证单位：浙江省辐射环境监测站

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		本底计数率 (cpm)				备注
		A道	B道	C道	D道	
测量结果 (cpm)	1	0.57	0.47	0.40	0.57	---
	2	0.63	0.50	0.44	0.64	---
	3	0.63	0.54	0.50	0.62	---
	4	0.62	0.53	0.47	0.56	---
	5	0.73	0.54	0.48	0.70	---
	6	0.64	0.50	0.56	0.63	---
平均值 \bar{x}_i (cpm)		0.64	0.51	0.48	0.62	---
标准偏差s (cpm)		0.05	0.03	0.05	0.05	---
仪器探测效率%		43.4	41.5	41.8	41.0	---
测量时间 (min)		1000	1000	1000	1000	---
测量样品体积 (L)		0.01	0.01	0.01	0.01	---
探测下限 (Bq/L)		0.45	0.42	0.41	0.47	---

1.3 方法精密度测试数据

表1.3-1 精密度数据表

验证单位：中国辐射防护研究院

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		试样			备注
		样品1	样品2	样品3	
测量结果 (Bq/L)	1	4.38	27.26	147.11	---
	2	3.95	26.11	142.37	---
	3	4.41	25.69	143.14	---
	4	4.49	25.65	142.37	---
	5	4.45	25.65	142.76	---
	6	4.38	25.58	142.76	---
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)		4.34	26.0	143	---
标准偏差 S_i (Bq/L)		0.20	0.65	1.83	---
相对标准偏差RSD _i (%)		4.6	2.5	1.3	---

表1.3-2 精密度数据表

验证单位：中核核电运行管理有限公司

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		试样			备注
		样品1	样品2	样品3	
测量结果 (Bq/L)	1	4.58	29.1	158	---
	2	4.20	29.6	158	---
	3	4.11	28.5	156	---
	4	3.76	28.6	152	---
	5	4.09	28.0	156	---
	6	4.29	28.4	157	---
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)		4.17	28.7	156	---
标准偏差 S_i (Bq/L)		0.27	0.57	2.2	---
相对标准偏差RSD _i (%)		6.5	2.0	1.4	---

表1.3-3 精密度数据表

验证单位：三门核电有限公司

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		试样			备注
		样品1	样品2	样品3	
测量结果 (Bq/L)	1	4.70	26.6	142	---
	2	4.87	26.9	137	---
	3	4.52	27.0	136	---
	4	5.72	27.6	137	---
	5	4.00	26.4	136	---
	6	4.53	27.2	135	---
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)		4.72	27.0	137	---
标准偏差 S_i (Bq/L)		0.57	0.43	2.48	---
相对标准偏差RSD _i (%)		12	1.6	1.8	---

表1.3-4 精密度数据表

验证单位：浙江国辐环保科技有限公司

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		试样			备注
		样品1	样品2	样品3	
测量结果 (Bq/L)	1	4.32	27.6	152	---
	2	4.63	29.2	150	---
	3	4.79	28.5	148	---
	4	5.32	29	156	---
	5	4.41	27.1	149	---
	6	4.58	29.5	148	---
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)		4.68	28.5	150	---
标准偏差 S_i (Bq/L)		0.36	0.95	3.08	---
相对标准偏差RSD _i (%)		7.7	3.3	2.1	---

表1.3-5 精密度数据表

验证单位：浙江省辐射环境监测站海盐前沿站

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		试样			备注
		样品1	样品2	样品3	
测量结果 (Bq/L)	1	4.56	28.9	157	---
	2	4.23	28.9	151	---
	3	4.44	27.6	155	---
	4	4.56	26.7	153	---
	5	4.20	26.7	154	---
	6	3.83	28.6	149	---
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)		4.30	27.9	153	---
标准偏差 S_i (Bq/L)		0.28	1.04	2.86	---
相对标准偏差RSD _i (%)		6.5	3.7	1.9	---

表1.3-6 精密度数据表

验证单位：浙江省辐射环境监测站

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		试样			备注
		样品1	样品2	样品3	
测量结果 (Bq/L)	1	4.19	26.2	146	---
	2	4.54	27.3	147	---
	3	4.57	26.6	143	---
	4	4.30	27.8	148	---
	5	4.31	26.3	148	---
	6	4.27	27.4	152	---
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)		4.36	26.9	147	---
标准偏差 S_i (Bq/L)		0.15	0.66	2.9	---
相对标准偏差RSD _i (%)		3.4	2.5	2.0	---

1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 有证标准物质测试数据

表1.4-1 有证标准物质测试数据表

验证单位：中国辐射防护研究院

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		试样（有证标准物质）			备注
		样品7	样品8	样品9	
测量结果 (Bq/L)	1	3.35	25.54	119.32	---
	2	2.73	24.62	115.96	---
	3	2.58	24.01	118.26	---
	4	3.07	25.12	118.26	---
	5	2.84	24.59	118.26	---
	6	2.31	24.59	117.11	---
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)		2.81	24.7	118	---
有证标准物质总 β 放射性 μ (Bq/L)		2.46	24.7	115	---
相对误差RE _i (%)		14.2	0	2.61	---

表1.4-2 有证标准物质测试数据表

验证单位：中核核电运行管理有限公司

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		试样（有证标准物质）			备注
		样品7	样品8	样品9	
测量结果 (Bq/L)	1	1.99	24.3	95.8	---
	2	2.09	24.4	93.3	---
	3	2.10	24.2	93.5	---
	4	1.92	24.5	93.3	---
	5	1.94	22.6	89.1	---
	6	2.17	22.3	89.6	---
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)		2.04	23.7	92.4	---
有证标准物质总 β 放射性 μ (Bq/L)		2.46	24.7	115	---
相对误差RE _i (%)		17.1	4.05	19.7	---

表1.4-3 有证标准物质测试数据

验证单位：三门核电有限公司

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		试样（有证标准物质）			备注
		样品7	样品8	样品9	
测量结果 (Bq/L)	1	2.46	24.6	102	---
	2	3.77	24.3	102	---
	3	2.55	23.8	101	---
	4	2.67	23.8	102	---
	5	2.63	23.4	101	---
	6	3.27	24.1	101	---
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)		2.89	24.0	102	---
有证标准物质总 β 放射性 μ (Bq/L)		2.46	24.7	115	---
相对误差 RE_i (%)		17.5	2.83	11.3	---

表1.4-4 有证标准物质测试数据

验证单位：浙江国辐环保科技有限公司

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		试样（有证标准物质）			备注
		样品7	样品8	样品9	
测量结果 (Bq/L)	1	2.42	25.3	130	---
	2	2.87	24.9	132	---
	3	2.59	25.1	137	---
	4	3.08	25.9	136	---
	5	2.59	25.8	130	---
	6	2.51	25.4	135	---
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)		2.68	25.4	133	---
有证标准物质总 β 放射性 μ (Bq/L)		2.46	24.7	115	---
相对误差 RE_i (%)		8.94	2.83	15.7	---

表1.4-5 有证标准物质测试数据

验证单位：浙江省辐射环境监测站海盐前沿站

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		试样（有证标准物质）			备注
		样品7	样品8	样品9	
测量结果 (Bq/L)	1	2.39	24.1	131	---
	2	3.00	24.0	127	---
	3	2.97	24.3	131	---
	4	3.01	25.8	128	---
	5	3.01	24.5	131	---
	6	3.04	24.0	127	---
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)		2.90	24.4	129	---
有证标准物质总 β 放射性 μ (Bq/L)		2.46	24.7	115	---
相对误差RE _i (%)		17.9	1.21	12.2	---

表1.4-6 有证标准物质测试数据表

验证单位：浙江省辐射环境监测站

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		试样（有证标准物质）			备注
		样品7	样品8	样品9	
测量结果 (Bq/L)	1	2.97	21.0	128	---
	2	2.94	21.5	141	---
	3	2.71	21.6	133	---
	4	3.00	21.9	141	---
	5	3.01	21.3	130	---
	6	2.83	21.7	142	---
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)		2.91	21.5	136	---
有证标准物质总 β 放射性 μ (Bq/L)		2.46	24.7	115	---
相对误差RE _i (%)		18.3	13.0	18.3	---

1.4.2 实际样品加标测试数据

表1.4-7 实际样品加标测试数据表

验证单位：中国辐射防护研究院

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		加标试验		加标试验		加标试验		备注
		样品1	加标样品4	样品2	加标样品5	样品3	加标样品6	
测量结果 (Bq/L)	1	4.38	8.36	27.26	42.08	147.11	247.22	---
	2	3.95	8.41	26.11	40.86	142.37	236.35	---
	3	4.41	7.87	25.69	41.24	143.14	238.66	---
	4	4.49	8.14	25.65	40.86	142.37	238.27	---
	5	4.45	7.99	25.65	41.63	142.76	238.66	---
	6	4.38	7.64	25.58	42.40	142.76	237.89	---
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (Bq/L)		4.34	8.07	26.0	41.5	143	240	---
加标量 μ (Bq/L)		3.71		16.1		99.0		---
加标回收率 P_1 (%)		101		96.3		98.0		---

表1.4-8 实际样品加标测试数据表

验证单位：中核核电运行管理有限公司

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		加标试验		加标试验		加标试验		备注
		样品1	加标样品4	样品2	加标样品5	样品3	加标样品6	
测量结果 (Bq/L)	1	4.58	8.26	29.1	48.2	158	252	---
	2	4.20	8.24	29.6	47.7	158	251	---
	3	4.11	8.12	28.5	47.7	156	248	---
	4	3.76	8.31	28.6	48.0	152	242	---
	5	4.09	7.59	28.0	46.6	156	246	---
	6	4.29	8.09	28.4	46.0	157	243	---
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (Bq/L)		4.17	8.10	28.7	47.4	156	247	---
加标量 μ (Bq/L)		3.71		16.1		99.0		---
加标回收率 P_1 (%)		106		116		91.9		---

表1.4-9 实际样品加标测试数据表

验证单位：三门核电有限公司

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		加标试验		加标试验		加标试验		备注
		样品1	加标样品4	样品2	加标样品5	样品3	加标样品6	
测量结果 (Bq/L)	1	4.70	8.16	26.6	42.1	142	239	---
	2	4.87	8.14	26.9	46.3	137	238	---
	3	4.52	8.17	27.0	45.2	136	233	---
	4	5.72	8.07	27.6	45.6	137	235	---
	5	4.00	8.06	26.4	45.5	136	233	---
	6	4.53	8.56	27.2	45.0	135	232	---
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (Bq/L)		4.72	8.19	27.0	45.0	137	235	---
加标量 μ (Bq/L)		3.71		16.1		99.0		---
加标回收率 P_i (%)		93.5		112		99.0		---

表1.4-10 实际样品加标测试数据表

验证单位：浙江国辐环保科技有限公司

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		加标试验		加标试验		加标试验		备注
		样品1	加标样品4	样品2	加标样品5	样品3	加标样品6	
测量结果 (Bq/L)	1	4.32	8.55	27.6	47.7	152	256	---
	2	4.63	9.16	29.2	44.6	150	264	---
	3	4.79	8.68	28.5	43.3	148	272	---
	4	5.32	9.25	29	45.4	156	265	---
	5	4.41	9.17	27.1	46.3	149	256	---
	6	4.58	8.22	29.5	47	148	267	---
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (Bq/L)		4.68	8.84	28.5	45.7	150	263	---
加标量 μ (Bq/L)		3.71		16.1		99.0		---
加标回收率 P_i (%)		112		107		114		---

表1.4-11 实际样品加标测试数据表

验证单位：浙江省辐射环境监测站海盐前沿站

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		加标试验		加标试验		加标试验		备注
		样品1	加标样品4	样品2	加标样品5	样品3	加标样品6	
测量结果 (Bq/L)	1	4.56	7.88	28.9	47.0	157	266	---
	2	4.23	8.13	28.9	46.4	151	268	---
	3	4.44	9.08	27.6	46.3	155	268	---
	4	4.56	8.24	26.7	47.0	153	259	---
	5	4.20	7.62	26.7	43.6	154	268	---
	6	3.83	7.95	28.6	44.0	149	268	---
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (Bq/L)		4.30	8.15	27.9	45.7	153	266	---
加标量 μ (Bq/L)		3.71		16.1		99.0		---
加标回收率 P_1 (%)		104		111		114		---

表1.4-12 实际样品加标测试数据表

验证单位：浙江省辐射环境监测站

测试日期：2022.4~2022.10

平行号		加标试验		加标试验		加标试验		备注
		样品1	加标样品4	样品2	加标样品5	样品3	加标样品6	
测量结果 (Bq/L)	1	4.19	7.87	26.2	43.7	146	224	---
	2	4.54	7.75	27.3	45.5	147	227	---
	3	4.57	7.64	26.6	44.3	143	215	---
	4	4.30	8.13	27.8	44.8	148	228	---
	5	4.31	8.26	26.3	41.4	148	234	---
	6	4.27	8.39	27.4	44.6	152	247	---
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (Bq/L)		4.36	8.01	26.9	44.0	147	229	---
加标量 μ (Bq/L)		3.71		16.1		99.0		---
加标回收率 P_1 (%)		98.4		106		82.8		---

2方法验证数据汇总

2.1 方法探测下限数据汇总

表2-1 方法探测下限测试数据汇总表

实验室号	样品1探测下限 (Bq/L)
1	0.53
2	0.45
3	0.58
4	0.54
5	0.52
6	0.47

结论：参加验证的六家实验室，方法探测下限在0.45 Bq/L~0.58 Bq/L之间，能满足《核电厂流出物放射性监测技术规范（试行）》的通知（国核安发[2020]44号），关于核电厂液态流出物总β放射性探测下限（1Bq/L）的要求。

2.2 方法精密度数据汇总

表2-2 精密度测试数据汇总表

实验室号	样品1			样品2			样品3		
	\bar{x}_i (Bq/L)	S_i (Bq/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (Bq/L)	S_i (Bq/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (Bq/L)	S_i (Bq/L)	RSD_i (%)
1	4.34	0.20	4.6	26.0	0.65	2.5	143	1.83	1.3
2	4.17	0.27	6.5	28.7	0.57	2.0	156	2.2	1.4
3	4.72	0.57	12	27.0	0.43	1.6	137	2.48	1.8
4	4.68	0.36	7.7	28.5	0.95	3.3	150	3.08	2.1
5	4.30	0.28	6.5	27.9	1.04	3.7	153	2.86	1.9
6	4.36	0.15	3.4	26.9	0.66	2.5	147	2.9	2.0
l	6	6	6	6	6	6	6	6	6
$\bar{\bar{x}}_i$ (Bq/L)	4.43	---	---	27.5	---	---	148	---	---
S' (Bq/L)	0.22	---	---	1.04	---	---	6.92	---	---
RSD' (%)	4.97	---	---	3.78	---	---	4.68	---	---
重复性限 r (Bq/L)	0.93	---	---	2.1	---	---	7.3	---	---
再现性限 R (Bq/L)	1.1	---	---	3.5	---	---	20	---	---

结论：六家实验室对3个不同总 β 放射性的样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为3.4%~12%，1.6%~3.7%，1.3%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为4.97%，3.78%，4.68%。重复性限分别为0.93 Bq/L，2.1 Bq/L，7.3 Bq/L；再现性限分别为1.1Bq/L，3.5 Bq/L，20 Bq/L。

2.3 方法准确度数据汇总

2.3.1 有证标准物质测试数据汇总

表2-3 有证标准物质测试数据汇总表

实验室号	样品7		样品8		样品9	
	\bar{x}_i (Bq/L)	RE_i (%)	\bar{x}_i (Bq/L)	RE_i (%)	\bar{x}_i (Bq/L)	RE_i (%)
1	2.81	14.2	24.7	0	118	2.61
2	2.04	17.1	23.7	4.05	92.4	19.7
3	2.89	17.5	24.0	2.83	102	11.3
4	2.68	8.94	25.4	2.83	133	15.7
5	2.90	17.9	24.4	1.21	129	12.2
6	2.91	18.3	---	---	136	18.3
l	6	6	6	6	6	6
\overline{RE} (%)	---	15.7	---	3.99	---	13.3
$S_{\overline{RE}}$ (%)	---	3.60	---	4.6	---	6.2

结论：六家实验室对3个不同总 β 放射性的有证标准物质进行测定，相对误差最终值分别为：15.7%±7.2%，2.2%±3.2%，13.3%±12.4%。

2.3.2 实际样品加标回收率测试数据汇总

表2-4 实际样品加标回收率测试数据汇总表

实验室号	样品4	样品5	样品6
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	101	96.3	98.0
2	106	116	91.9
3	93.5	112	99.0
4	112	107	114
5	104	111	114
6	98.4	106	82.8
l	6	6	6
\overline{P} (%)	102	108	100
$S_{\overline{P}}$ (%)	6.4	6.8	12.3

结论：六家实验室对3个不同总 β 放射性的样品进行加标分析测定，加标回收率分别为93.5%~112%，96.3%~116%，82.8%~114%。加标回收率最终值分别为102% \pm 12.8%，108% \pm 13.6%，100% \pm 24.6%。

3 方法验证结论

(1) 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由。在验证过程中，异常值的剔除采用Crubbs法剔除（ n 取6， α 取0.05），通过检验，第6个实验室样品8有证标准物质的监测数据被剔除。

(2) 通过实验验证，核电厂液态流出物总 β 放射性的探测下限在0.45 Bq/L~0.58 Bq/L之间，能满足《核电厂流出物放射性监测技术规范（试行）》的通知（国核安发[2020]44号），关于核电厂液态流出物总 β 放射性探测下限（1Bq/L）的要求。

(3) 六家实验室对总 β 放射性分别为4.43 Bq/L，27.5 Bq/L和148 Bq/L的核电厂液态流出物样品进行了6次重复测量，室内相对标准偏差分别为3.4%~12%，1.6%~3.7%，1.3%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为4.97%，3.78%，4.68%；重复性限分别为0.93Bq/L，2.1 Bq/L，7.3 Bq/L；再现性限分别为1.1Bq/L，3.5 Bq/L，20 Bq/L。

(4) 六家实验室对3个不同总 β 放射性的样品进行加标分析测定，加标回收率分别为93.5%~112%，96.3%~116%，82.8%~114%。加标回收率最终值分别为102% \pm 12.8%，108% \pm 13.6%，100% \pm 24.6%。

(5) 有证标准物质的相对误差

六家实验室对总 β 放射性分别为2.46 Bq/L、24.7 Bq/L和115 Bq/L的有证标准物质进行了6次重复测量。相对误差分别为：8.94%~18.3%、0%~13.0%、2.61%~19.7%。相对误差最终值分别为：15.7% \pm 7.2%，2.2% \pm 3.2%，13.3% \pm 12.4%。

上述实验数据表明，“核电厂液态流出物总 β 放射性测量标准曲线法”的各项指标得到了验证。