



Przeprowadzenie pomiarów porównawczych
w zakresie oznaczania izotopów ^{137}Cs i ^{90}Sr
dla placówek podstawowych wykonujących
pomiar skażeń promieniotwórczych w ramach
monitoringu radiacyjnego kraju

B.Rubel, M.Kardaś, K.Pachocki, K.Wiatr, K.Trzpil

Praca finansowana przez Państwową Agencję Atomistyki
(Umowa nr 37/2021/CEZAR/103 z dnia 12.07.2021 r.)

Materiał referencyjny (wymagania)

Oznaczenie ^{137}Cs :

woda pitna - w zakresie od 0,1 do 5 Bq/l

Oznaczenie ^{90}Sr :

woda pitna - w zakresie od 0,06 do 5 Bq/l

Harmonogram pracy

- ETAP I – od dnia 12 lipca do dnia 12 września 2021 r. – przygotowanie materiału referencyjnego, oznaczenie stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs i ^{90}Sr w przygotowanym materiale, dystrybucja próbek
- 12.09.2021 r. – 10.11.2021 r. – wykonywanie analiz przez Placówki
- ETAP II – do dnia 12 grudnia 2021 r. – przeprowadzenie oceny nadesłanych przez placówki wyników, ocena Placówek, przygotowanie raportu dla Dyrektora Centrum do Spraw Zdarzeń Radiacyjnych

Metody i aparatura

❖ ^{137}Cs – QPB 1 „Badanie sztucznej i naturalnej promieniotwórczości w próbkach żywności i próbkach środowiskowych metodą spektrometrii gamma”, Wydanie 10 z dnia 02.01.2020 r.

Zestaw spektrometryczny składający się z detektora półprzewodnikowego HPGe o wydajności 35,1% współpracującego z analizatorem Canberra. Do oznaczania jakościowego i ilościowego wykorzystano oprogramowanie Genie 2000. Kalibrację energetyczną i wydajnościową wykonano przy użyciu źródła wzorcowego – mix gamma w zakresie energii od 59,5 keV do 1836 keV.

❖ ^{90}Sr – QPB 8 „Oznaczanie stężenia promieniotwórczego strontu-90 w wodzie”, Wydanie 4 z dnia 02.01.2020 r.

Niskotłowy układ pomiarowy oparty na licznikach przepływowych GM (producent Riso, Dania). Tłó 0,10-0,15 imp/min. Do kalibracji stosowano roztwór wzorcowy ^{90}Sr .

Przygotowanie próbek do oznaczenia stężenia ^{137}Cs i ^{90}Sr

Wodę pitną pobrano z wodociągu w Centralnym Laboratorium Ochrony Radiologicznej w Warszawie

Oznaczono stężenie początkowe: ^{137}Cs – $2,1 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$ i ^{90}Sr – $2,1 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$
Przygotowano czterolitrowe próbki wody zakwaszonej do pH 1 w kanistrach PET. Następnie dodawano po 2 ml (wagowo) wzorcowych roztworów ^{137}Cs i ^{90}Sr (osobne próbki dla każdego izotopu)

Wykonano pomiary sprawdzające (co najmniej jedna próba na 10 próbek referencyjnych i co najmniej dwa pomiary dla każdej próbki).

Stężenie promieniotwórcze ^{137}Cs w próbkach wody pitnej na dzień 02.08.2021 r wyniosło:

$$4,31 \pm 0,26 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

Stężenie promieniotwórcze ^{90}Sr w próbkach wody pitnej na dzień 25.08.2021 r wyniosło:

$$2,70 \pm 0,24 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

Kryteria oceny wyników pomiaru

Odrzucanie wyników obarczonych błędem grubym

Test Dixona

$$Q = \frac{|x_z - x_w|}{x_{\max} - x_{\min}}$$

x_w – wynik wątpliwy

x_z – wynik najbliższy wyniku wątpliwego

$x_{\max}$ i $x_{\min}$ – wyniki najwyższy i najniższy

Wynik jest odrzucany jeżeli $Q > Q_{\text{kryt}}$
odczytanego z tablic.

Test Grubbsa

$$G = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s}$$

x_i – wynik wątpliwy

$\bar{x}$ – średnia

s – odchylenie standardowe

Wynik jest odrzucany jeżeli $G > G_{\text{kryt}}$ odczytanego z tablic.

Ocena biegłości placówek

Różnica oznaczenia w stosunku do wartości referencyjnej

$$D_{\%} = \frac{(x_{lab} - X_{ref})}{X_{ref}} \times 100\%$$

Wskaźniki:

$$z = \frac{x_{lab} - X_{ref}}{\sigma} \quad zeta = \frac{|x_{lab} - X_{ref}|}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

$$E_n = \frac{|x_{lab} - X_{ref}|}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

$|z| < 1$ - wynik zadowalający

$1 \leq |z| < 2$ - wynik wątpliwy

$|z| \geq 2$ - wynik niezadowalający

$E_n \leq 1$ - wynik zadowalający

$E_n > 1$ - wynik niezadowalający

Ocena dokładności

Poprawność

$$|x_{lab} - X_{ref}| \leq 2,58 \times \sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}$$

Precyzja

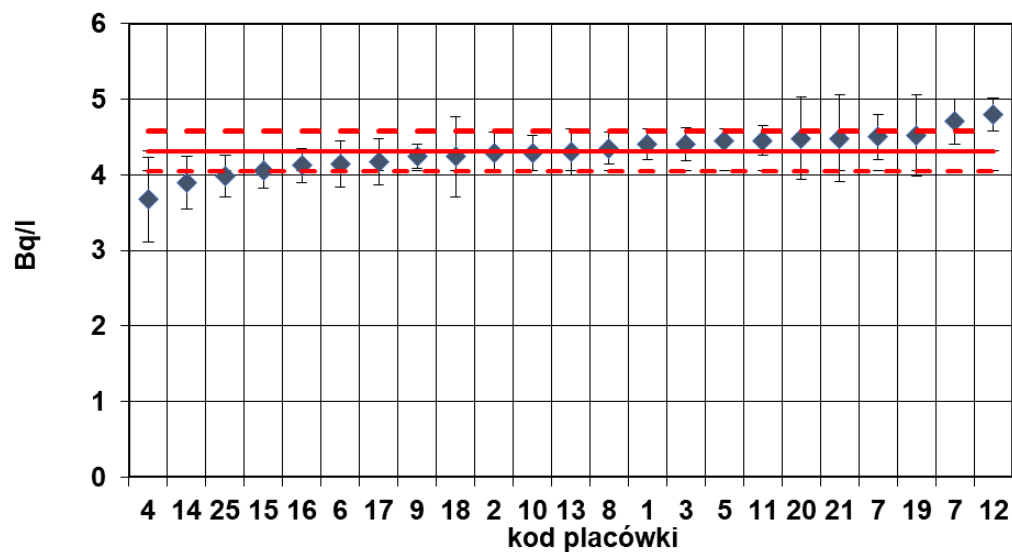
$$\sqrt{\frac{U_{lab}^2}{x_{lab}} + \frac{U_{ref}^2}{X_{ref}}} \times 100\% < 25\% \text{ lub } 30\%$$

Wynik jest akceptowany jeżeli spełnia obydwa kryteria

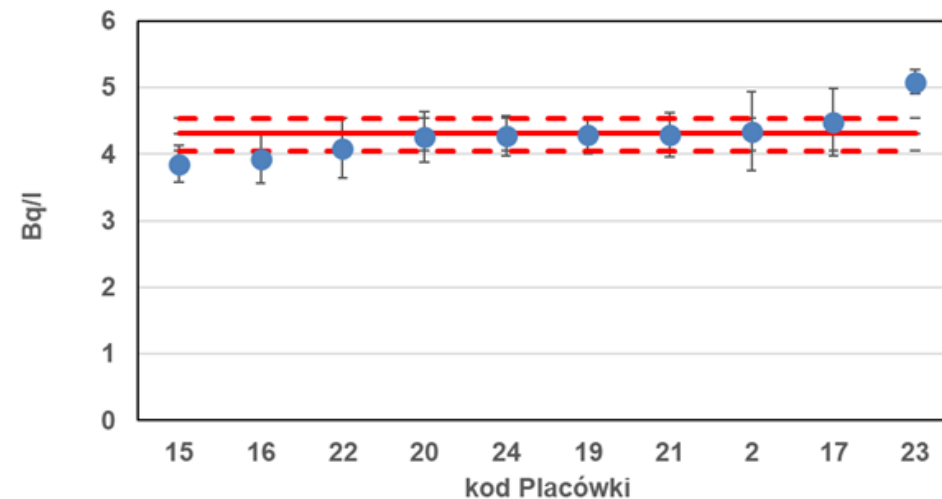
Zestawienie wyników pomiaru stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs w próbce wody pitnej

Kod placówki	Woda pitna	
	Metoda spektrometryczna ^{137}Cs	Metoda radiochemiczna ^{137}Cs
	Stężenie promieniotwórcze z niepewnościami ($k=1$), [$\text{Bq}\cdot\text{t}^{-1}$]	Stężenie promieniotwórcze z niepewnościami ($k=1$), [$\text{Bq}\cdot\text{t}^{-1}$]
1	4,4 ± 0,2	
17	4,17 ± 0,31	4,48 ± 0,28
15	4,05 ± 0,23	3,85 ± 0,27
21	4,48 ± 0,57	4,29 ± 0,36
5	4,45 ± 0,16	
2	4,29 ± 0,27	4,34 ± 0,18
12	4,79 ± 0,22	
20	4,48 ± 0,54	4,25 ± 0,59
10	4,29 ± 0,23	
7	4,7 ± 0,3	
7	4,5 ± 0,3	
13	4,3 ± 0,3	
8	4,35 ± 0,21	
9	4,24 ± 0,16	
19	4,52 ± 0,54	4,28 ± 0,51
18	4,24 ± 0,53	
3	4,4 ± 0,22	
6	4,14 ± 0,3	
11	4,45 ± 0,2	
14	3,89 ± 0,35	
25	3,98 ± 0,27	
16	4,12 ± 0,23	3,92 ± 0,33
4	3,67 ± 0,56	
22		4,09 ± 0,45
23		5,08 ± 0,38
24		4,27 ± 0,3

Wyniki stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs oznaczonego metodą spektrometryczną i radiochemiczną w próbce wody pitnej

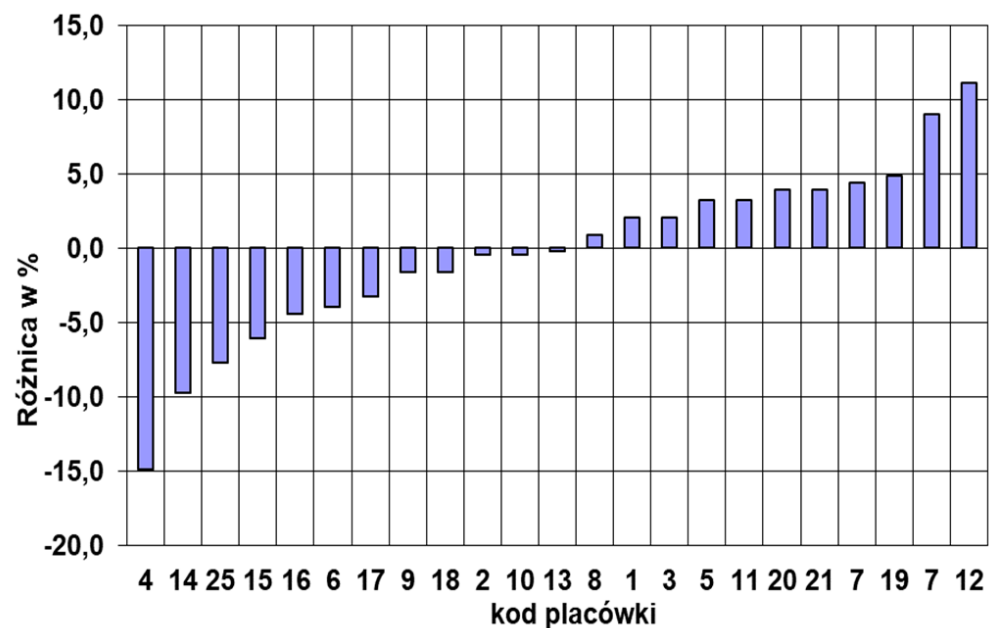


Metoda spektrometryczna

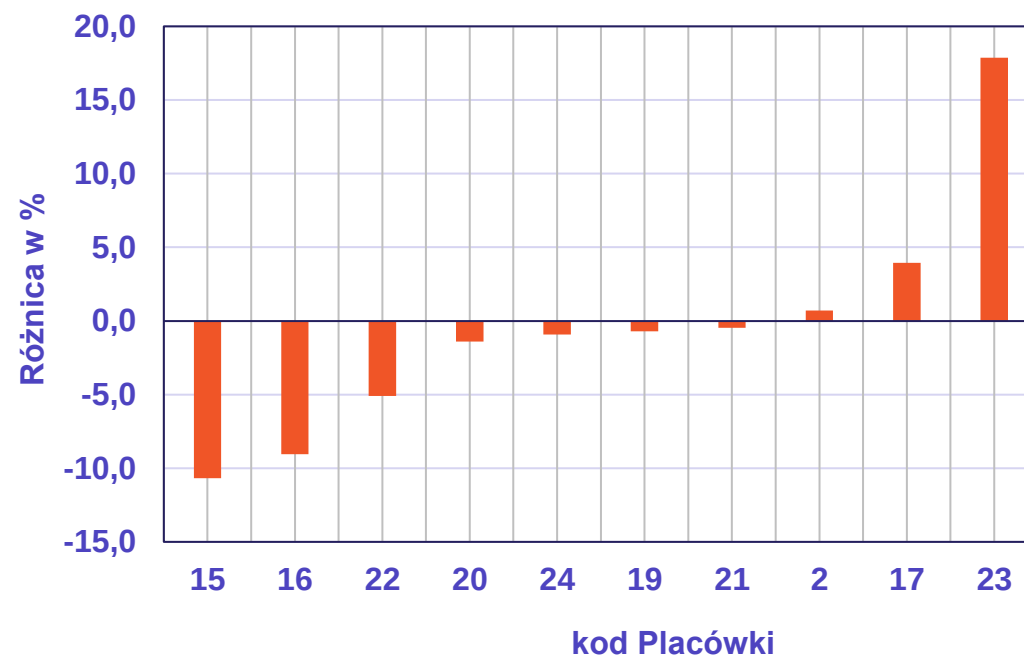


Metoda radiochemiczna

Różnica wartości pomiaru stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs w stosunku do wartości referencyjnej (próbka wody pitnej, metoda spektrometryczna i radiochemiczna)

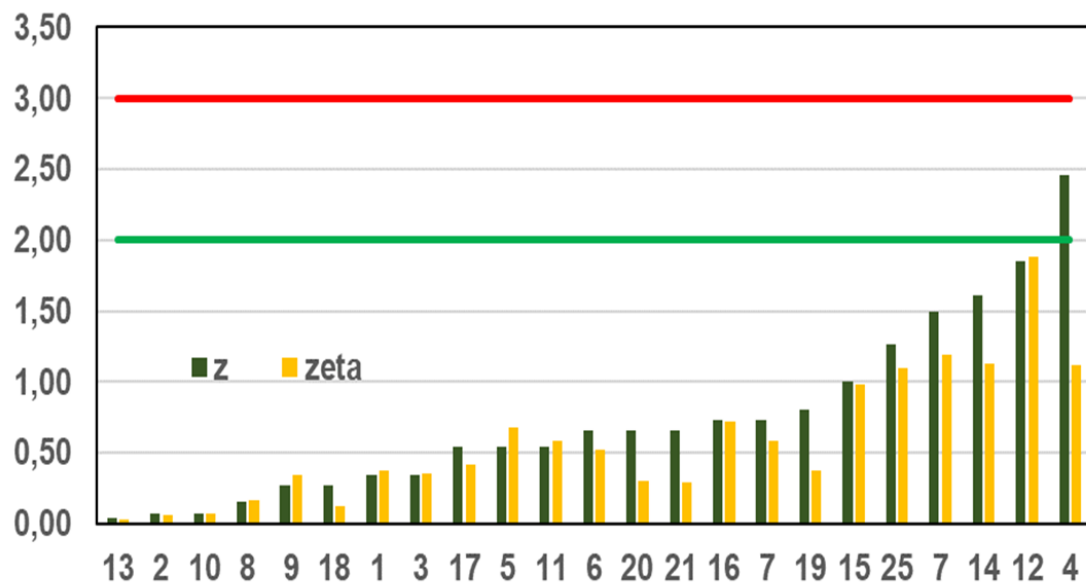


Metoda spektrometryczna



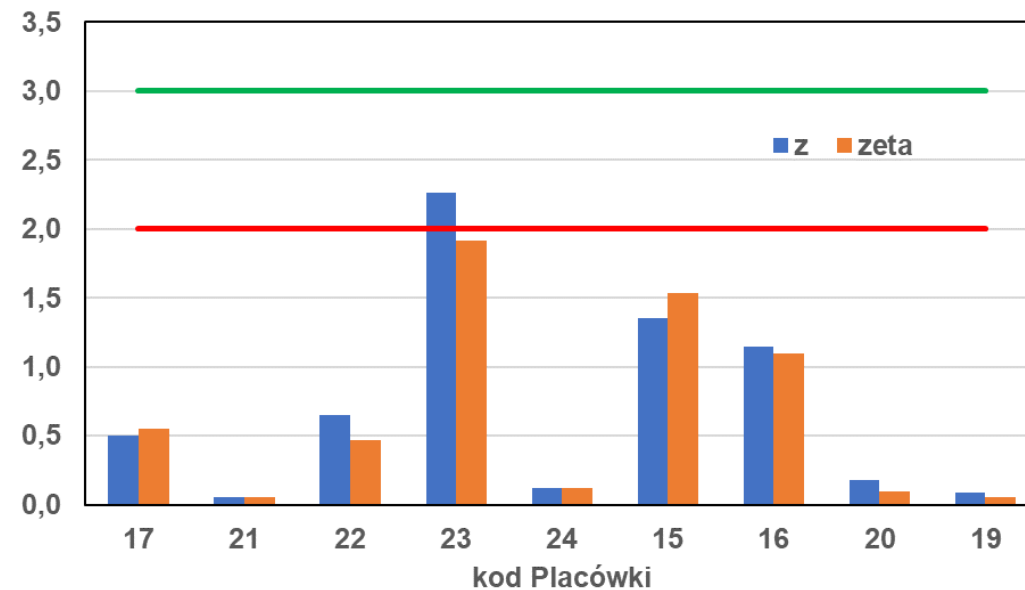
Metoda radiochemiczna

Wskaźniki z i zeta (próbka wody pitnej, metoda spektrometryczna i radiochemiczna)



kod Placówki

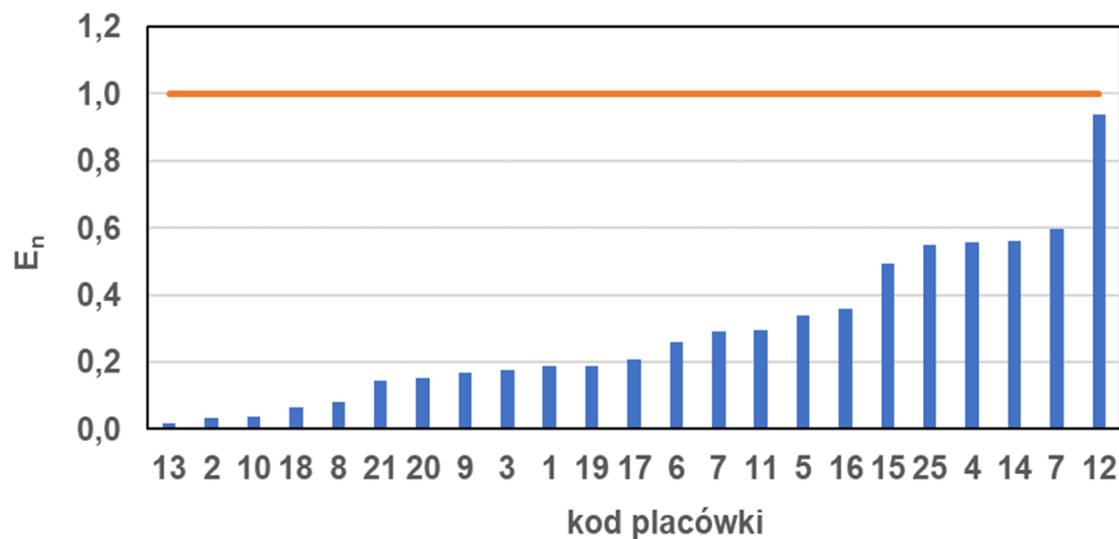
Metoda spektrometryczna



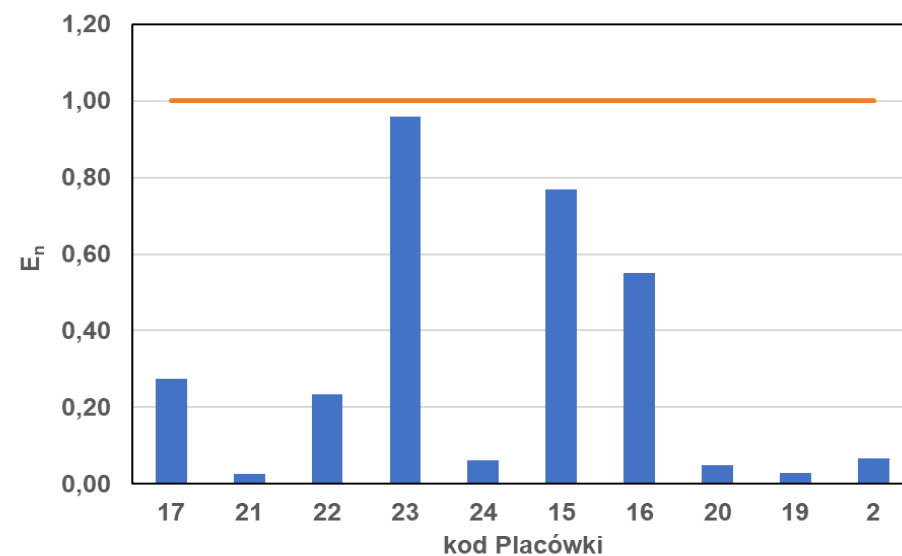
kod Placówki

Metoda radiochemiczna

Liczba E_n (próbka woda pitna, metoda spektrometryczna i radiochemiczna)



Metoda spektrometryczna



Metoda radiochemiczna

Ocena poprawności i precyzji (próbka wody pitnej, metoda spektrometryczna i radiochemiczna)

Kod placówki	$ x_{\text{ref}} - x_{\text{lab}} $ [Bq·l ⁻¹]	Poprawność	Akceptacja	Precyzja	Akceptacja	Status końcowy
4	0,64	1,48	+	15,6	+	+
14	0,42	0,96	+	9,5	+	+
25	0,33	0,77	+	7,4	+	+
15	0,26	0,68	+	6,4	+	+
16	0,19	0,68	+	6,3	+	+
6	0,17	0,84	+	7,8	+	+
17	0,14	0,87	+	8,0	+	+
9	0,07	0,53	+	4,8	+	+
18	0,07	1,41	+	12,9	+	+
2	0,02	0,77	+	7,0	+	+
10	0,02	0,68	+	6,2	+	+
13	0,01	0,84	+	7,6	+	+
8	0,04	0,64	+	5,7	+	+
1	0,09	0,62	+	5,5	+	+
3	0,09	0,66	+	5,8	+	+
5	0,14	0,53	+	4,7	+	+
11	0,14	0,62	+	5,4	+	+
20	0,17	1,43	+	12,4	+	+
21	0,17	1,51	+	13,1	+	+
7	0,19	0,84	+	7,3	+	+
19	0,21	1,43	+	12,3	+	+
7	0,39	0,84	+	7,1	+	+
12	0,48	0,66	+	5,5	+	+

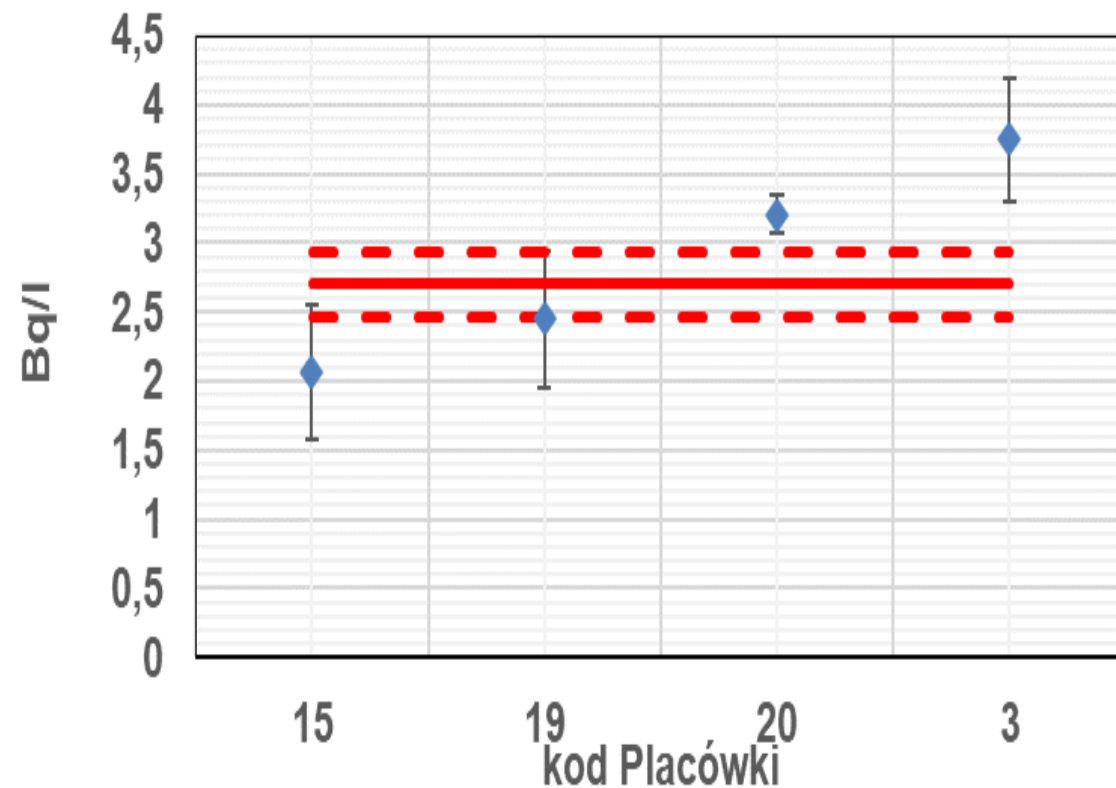
Kod placówki	$ x_{\text{ref}} - x_{\text{lab}} $ [Bq·l ⁻¹]	Poprawność	Akceptacja	Precyzja	Akceptacja	Status końcowy
21	0,02	0,99	+	8,9	+	+
19	0,03	1,36	+	12,3	+	+
2	0,03	0,57	+	5,1	+	+
24	0,04	0,84	+	7,6	+	+
20	0,06	1,56	+	14,2	+	+
17	0,17	0,80	+	6,9	+	+
22	0,22	1,21	+	11,4	+	+
16	0,39	0,92	+	8,9	+	+
15	0,46	0,77	+	7,6	+	+
23	0,77	1,04	+	8,1	+	+

Metoda radiochemiczna

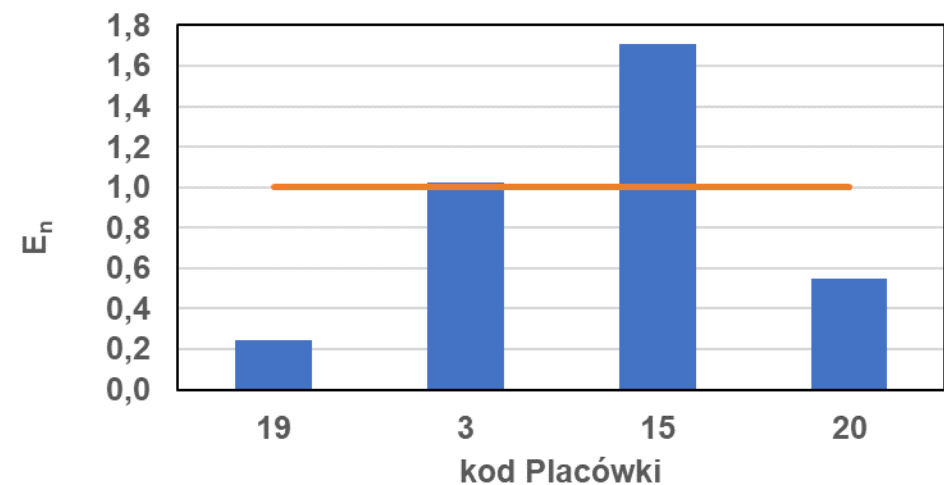
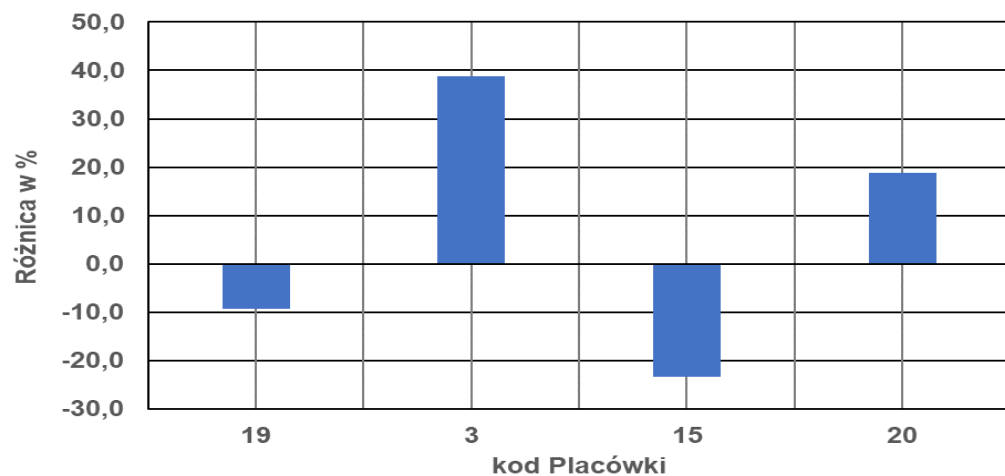
← Metoda spektrometryczna

Wyniki stężenia promieniotwórczego ^{90}Sr oznaczonego metodą radiochemiczną w próbce wody pitnej

Kod Placówki	Stężenie promieniotwórcze ^{90}Sr z niepewnością ($k=1$), [$\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$]
19	$2,45 \pm 0,49$
3	$3,75 \pm 0,5$
15	$2,07 \pm 0,14$
20	$3,21 \pm 0,45$



Ocena wyników stężenia ^{90}Sr w próbce wody pitnej oznaczonego metodą radiochemiczną



Kod placówki	$ x_{\text{ref}} - x_{\text{lab}} $ [Bq·l ⁻¹]	Poprawność	Akceptacja	Precyzja	Akceptacja	Status końcowy
19	0,25	3,08	+	20,5	+	+
3	1,05	3,09	+	14,05	+	+
15	0,63	2,76	+	8,1	+	+
20	0,51	3,05	+	14,7	+	+

Podsumowanie

➤ ^{137}Cs metoda spektrometryczna

Wykonano 23 oznaczenia w próbce wody pitnej

Liczba wyników w zakresie $\pm 25\%$ stanowi 100% wszystkich nadesłanych wyników.

Wskaźniki z i zeta

$z \leq 2$ - 22 wyniki
 $2 < z < 3$ - 1 wynik

$zeta < 2$ - 23 wyników

$E_n \leq 1$ - 100% wyników

23 wyniki spełniły kryterium precyzji i dokładności (100%)

Podsumowanie

^{137}Cs metoda radiochemiczna

Wykonano 10 oznaczeń w próbce wody pitnej

Liczba wyników w zakresie $\pm 25\%$ stanowi 100% wszystkich nadesłanych wyników.

Wskaźniki z i zeta

$z \leq 2$	- 9 wyników	$zeta < 2$	- 10 wyników
$2 < z < 3$	- 1 wynik		

$E_n \leq 1$ - 100% wyników

10 wyników spełniło kryterium precyzji i dokładności (100%)

Podsumowanie

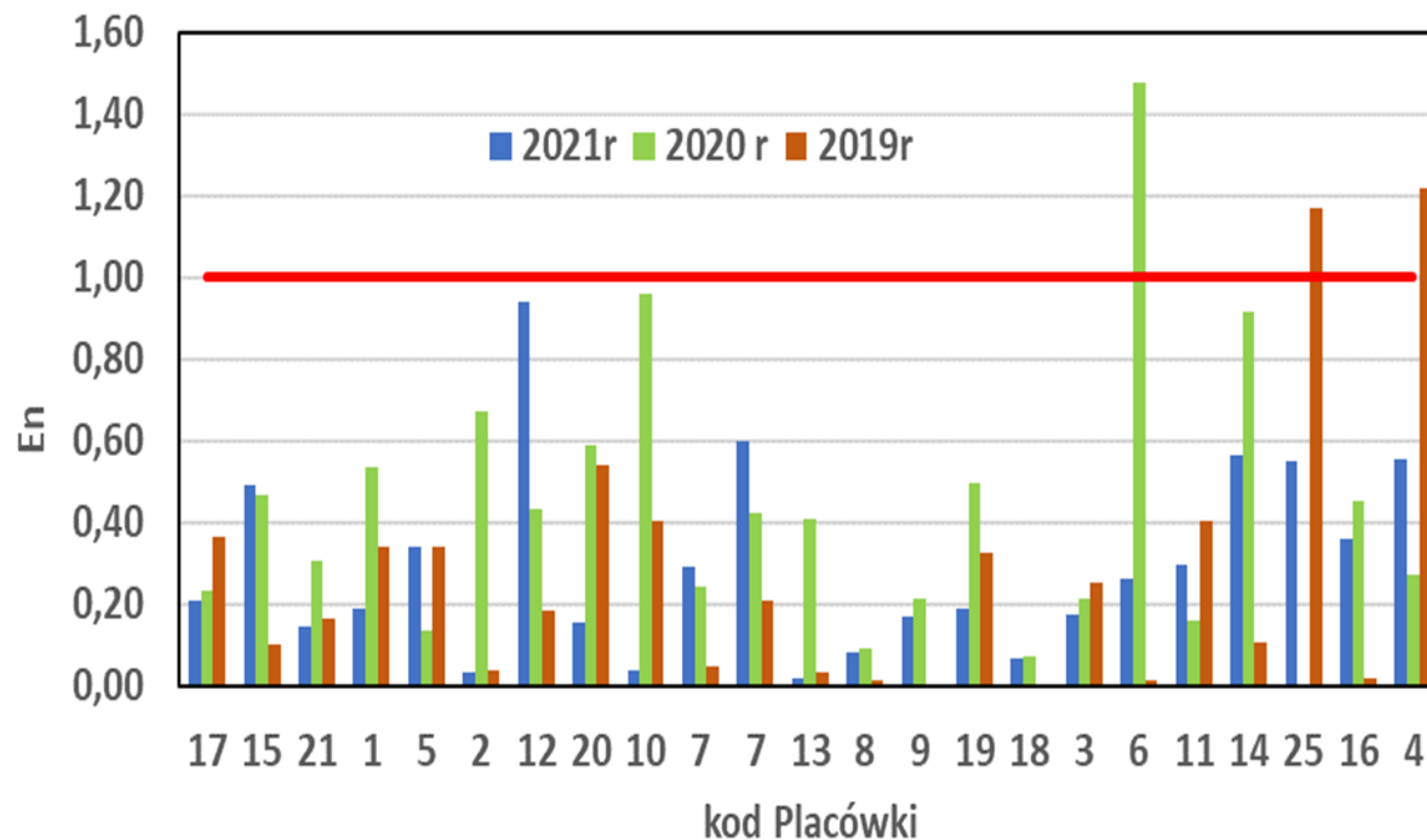
^{90}Sr metoda radiochemiczna

Wykonano 4 oznaczenia w próbce wody pitnej

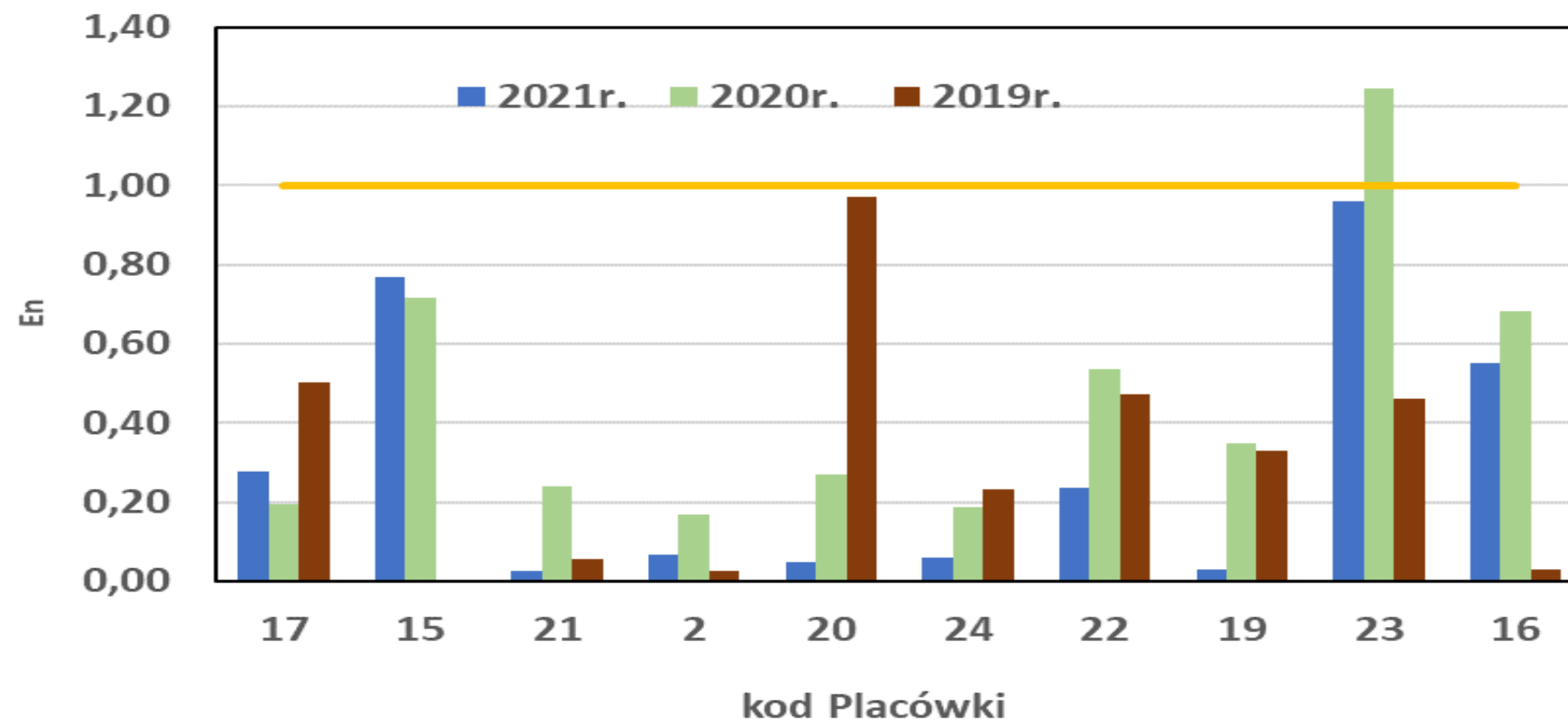
Liczba wyników w zakresie $\pm 30\%$ - 3 wyniki (75%)

$E_n \leq 1$ - 3 wyniki (75%)

Ocena Placówek wykonujących pomiary stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs metodą spektrometryczną (2019-2021)



Ocena Placówek wykonujących pomiary stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs metodą radiochemiczną, (2019-2021)



Ocena Placówek wykonujących pomiary stężenia promieniotwórczego ^{90}Sr metodą radiochemiczną, (2019-2021)

2021			Kod Placówki	2019			2020		
Woda pitna				Mleko w proszku			Płatki ziemniaczane		
Różnica oznaczenia w stosunku do wartości referencyjnej	Test IzI	Poprawność / precyzja		Różnica oznaczenia w stosunku do wartości referencyjnej	Test IzI	Poprawność / precyzja	Różnica oznaczenia w stosunku do wartości referencyjnej	Test IzI	Poprawność / precyzja
-		+		3	+		+	+	
+		+	19	+		+	-		+
+		+	15	X			+		+
+		+	20	+		+			

Udział Zakładu (LARIŚ) w pomiarach porównawczych

	¹³⁷ Cs		⁹⁰ Sr	
	Wartość referencyjna [Bq/l]	Wartość oznaczona przez LARIŚ [Bq/l]	Wartość referencyjna [Bq/l]	Wartość oznaczona przez LARIŚ [Bq/l]
PROCORAD (2019 - mocz)	16,98 ± 0,69 5,19 ± 0,41	17,01 ± 0,51 5,18 ± 0,16		
ICH TJ/PAA (2020)	2,91 ± 0,15 0,071 ± 0,005 1,77 ± 0,11	2,85 ± 0,14 0,068 ± 0,004 1,78 ± 0,12	0,74 ± 0,05 0,321 ± 0,021	0,75 ± 0,05 0,30 ± 0,02
PROCORAD (2021 - mocz)			6,06 ± 0,34 3,11 ± 0,17	6,18 ± 0,56 3,28 ± 0,56 (N)

Dziękuję za uwagę

