



Przeprowadzenie pomiarów porównawczych
w zakresie oznaczania izotopów Cs-137 i Sr-90
przez Placówki podstawowe wykonujące pomiary
skażeń promieniotwórczych w ramach
monitoringu radiacyjnego kraju

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

Praca finansowana przez Państwową Agencję Atomistyki
Umowa nr 21/OR/2018/104 z dnia 18 maja 2018 r.

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2020 rok

Materiał referencyjny

Oznaczenie ^{137}Cs :

ziemniaki - w zakresie od 0,1 do 5 Bq/kg

grzyby suszone- stężenie naturalne

Oznaczenie ^{90}Sr :

ziemniaki - w zakresie od 0,06 do 5 Bq/kg

Harmonogram pracy

- ETAP I – do dnia 16 lipca 2020 r. – przygotowanie materiału referencyjnego, oznaczenie stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs i ^{90}Sr w przygotowanym materiale, dystrybucja próbek
- 16.05.2020 r. – 15.10.2020 r. – wykonywanie analiz przez Placówki
- ETAP II – do dnia 20 listopada 2020 r. – przeprowadzenie oceny nadesłanych przez placówki wyników, ocena Placówek, przygotowanie raportu dla Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki.

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 2 „Oznaczanie stężenia promieniotwórczego strontu-90”, Wydanie 9 z dnia 02.01.2020 r.

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

Przygotowanie próbek do oznaczenia stężenia ^{137}Cs

Zakupiono 20 kg puree ziemniaczanego w Selgrosie w Warszawie i 20 kg grzybów suszonych w firmie Runoland Sp. z o.o. w Górze

Stężenie promieniotwórcze ^{137}Cs w próbkach puree ziemniaczanego, na dzień 15.02.2020 r wyniosło:

$0,30 \pm 0,07 \text{ Bq/kg}$

Stężenie promieniotwórcze ^{137}Cs w próbkach grzybów suszonych, na dzień 15.02.2020 r wyniosło:

$843,27 \pm 31,99 \text{ Bq/kg}$

Przygotowanie próbek do oznaczenia stężenia ^{90}Sr



Zakupiono 25 kg płatków ziemniaczanych firmy Solan Investment Sp z o.o. w Głownie.

Pobrano próbę 10 kg. Próbę wymieszano przy użyciu mieszadła mechanicznego. Homogeniczność próby sprawdzono oznaczając stężenie promieniotwórcze ^{40}K – współczynnik zmienności 2,6 %. Oznaczono stężenie ^{90}Sr . Stężenie to wynosiło $0,06 \pm 0,01 \text{ Bq/kg}$.

Odważono 18 próbek po 300 g. Masa próbki jest tak dobrana aby po spopieleniu uzyskać ok. 10 g popiołu.

Następnie dodano wagowo po 2 ml roztworu wzorcowego ^{90}Sr o stężeniu $0,25 \text{ Bq/g}$. Oznaczono stężenie promieniotwórcze ^{90}Sr . Współczynnik zmienności wyniósł 1,5 %. Wykonano pomiary sprawdzające.

Stężenie promieniotwórcze ^{90}Sr w płatkach ziemniaczanych , na dzień 03.03.2020 r wyniosło:

$$1,70 \pm 0,18 \text{ Bq/kg}$$

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

$1 < |z| < 2$ – wynik wątpliwy

$|z| > 2$ – 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

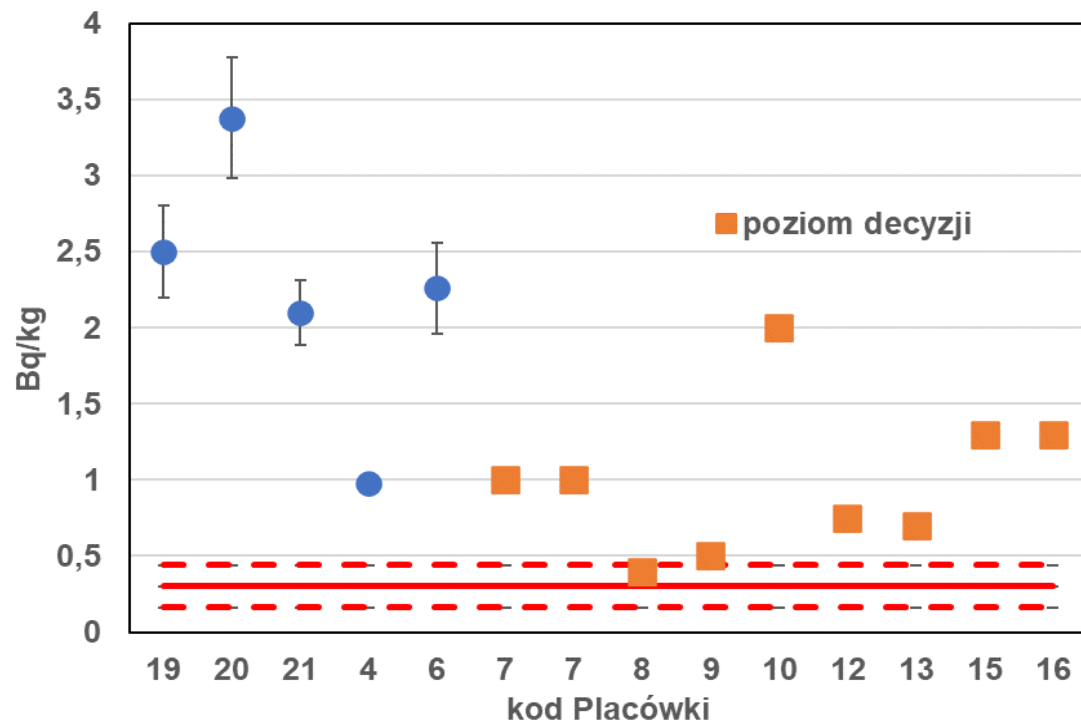
$$\sqrt{\frac{U_{lab}^2}{x_{lab}} + \frac{U_{ref}^2}{X_{ref}}} \times 100\% < 25\% \text{ lub } 30\%$$

Wynik jest akceptowany jeżeli spełnia obydwa kryteria

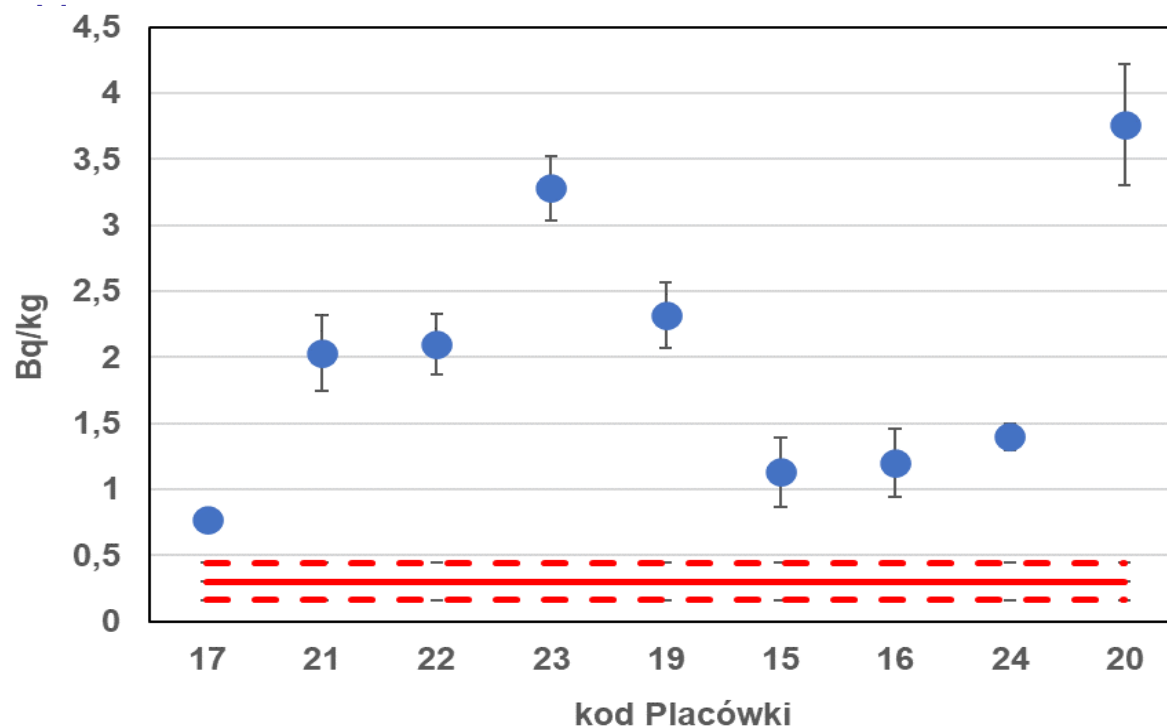
Puree ziemniaczane

Kod placówki	Puree ziemniaczane	
	Metoda spektrometryczna ¹³⁷ Cs	Metoda radiochemiczna ¹³⁷ Cs
	Stężenie promieniotwórcze z niepewnościami (k=1) [Bq kg ⁻¹]	Stężenie promieniotwórcze z niepewnościami (k=1) [Bq kg ⁻¹]
17		0,77 ± 0,06
22		2,10 ± 0,23
4	0,98 ± 0,05	
19	2,5 ± 0,3	2,32 ± 0,25
6	2,26 ± 0,30	
7	<1	
7	<1	
8	<0,4	
9	<0,5	
12	<0,75	
15	<1,3	1,13 ± 0,26
13	<0,7	
10	<2	
16	<1,3	1,20 ± 0,26
20	3,38 ± 0,40	3,76 ± 0,46
21	2,10 ± 0,21	2,03 ± 0,29
23		3,28 ± 0,24
24		1,4 ± 0,1

Wyniki stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs oznaczonego metodą spektrometryczną i radiochemiczną w próbce puree ziemniaczanego



Metoda spektrometryczna

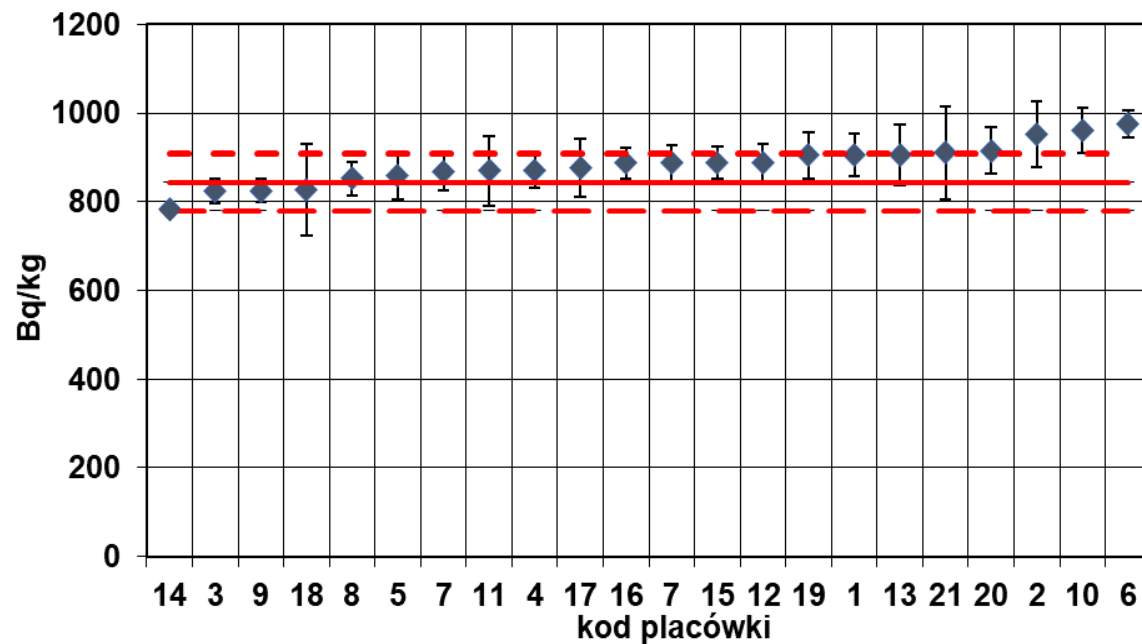


Metoda radiochemiczna

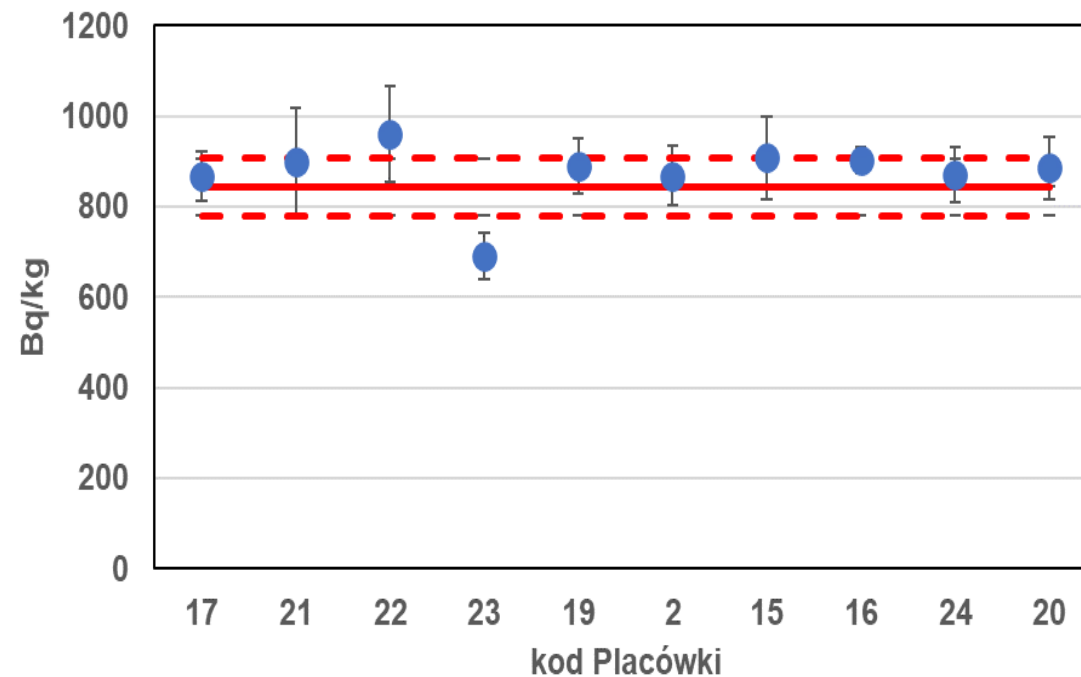
Grzyby suszone

Grzyby suszone				
Kod placówki	Metoda spektrometryczna ¹³⁷ Cs		Metoda radiochemiczna ¹³⁷ Cs	
	Stężenie promieniotwórcze z niepewnością (k=1)	[Bq kg ⁻¹]	Stężenie promieniotwórcze z niepewnością (k=1)	[Bq kg ⁻¹]
17	877 ± 66		868 ± 55	
22			961,6 ± 105,8	
4	870,90 ± 39,64			
19	904,6 ± 52,7		890,61 ± 60,25	
6	975,49 ± 31,26			
7	869,0 ± 42,1			
7	887,5 ± 41,3			
8	852,46 ± 37,93			
3	825 ± 28			
9	825,7 ± 25,7			
12	889 ± 42			
15	888 ± 36		908 ± 32	
13	905,1 ± 68,9			
10	960,74 ± 52,03			
16	887 ± 36		903 ± 30	
20	915 ± 52		885 ± 70	
21	910,45 ± 105,1		900,74 ± 116,23	
23			691,42 ± 51,86	
24			869 ± 61	
2	952,2 ± 74,3		868,06 ± 66,44	
1	905 ± 48			
5	860,0 ± 53,5			
11	870 ± 79			
14	782,73 ± 8,53			
18	828 ± 103,5			

Stężenie promieniotwórcze ^{137}Cs w próbce grzybów suszonych (metoda spektrometryczna i radiochemiczna)

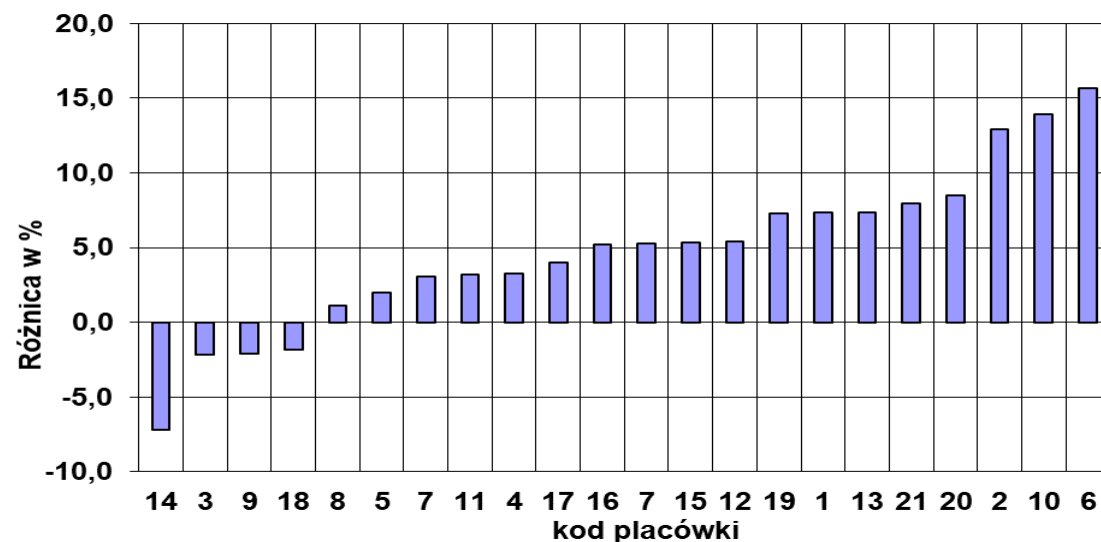


Metoda spektrometryczna
($883,68 \pm 20,56$ Bq/kg)

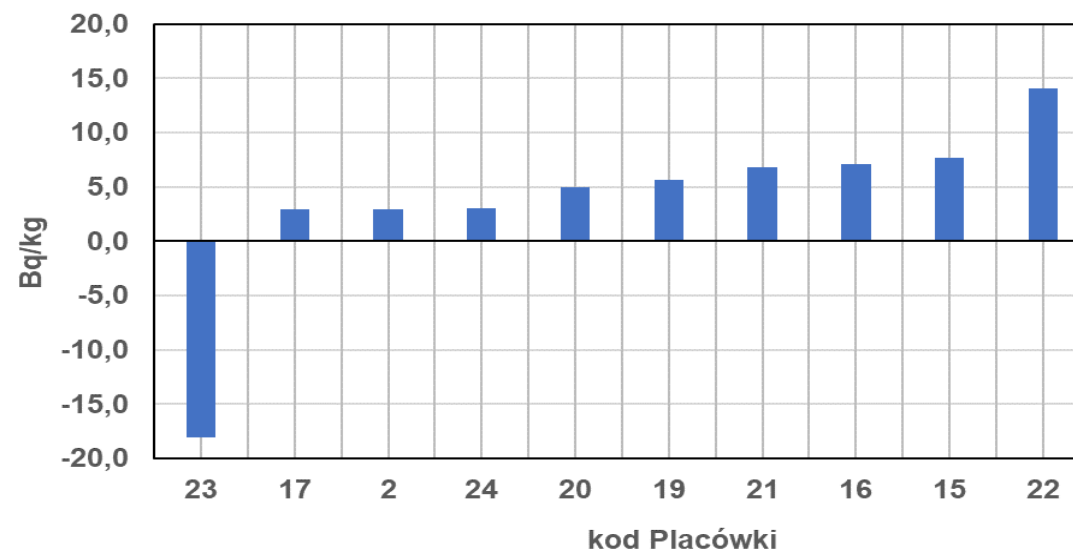


Metoda radiochemiczna
($894,89 \pm 22,66$ Bq/kg)

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

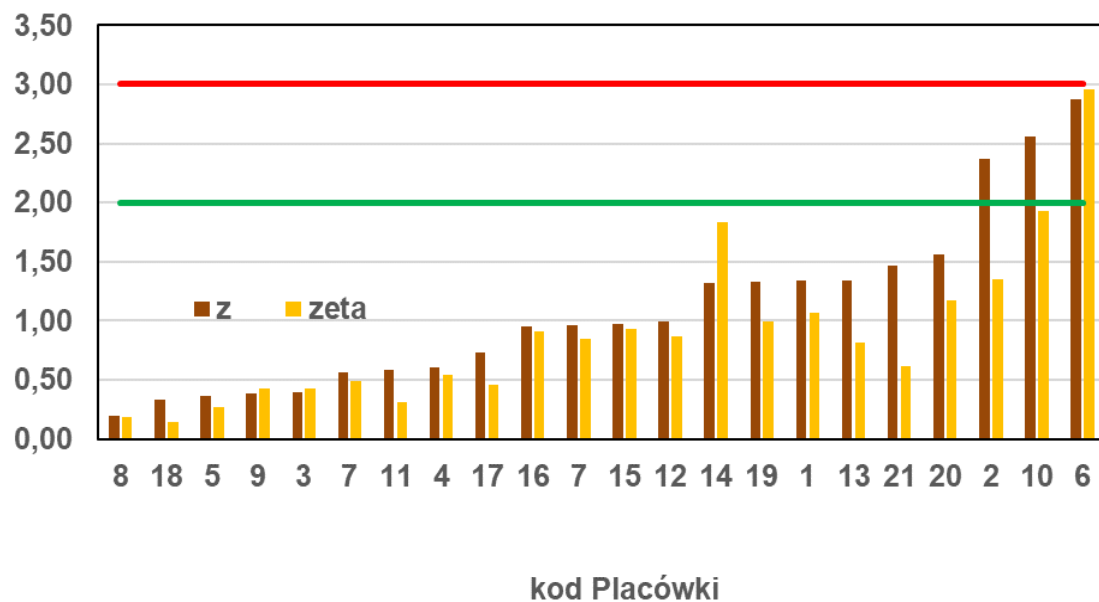


Metoda spektrometryczna

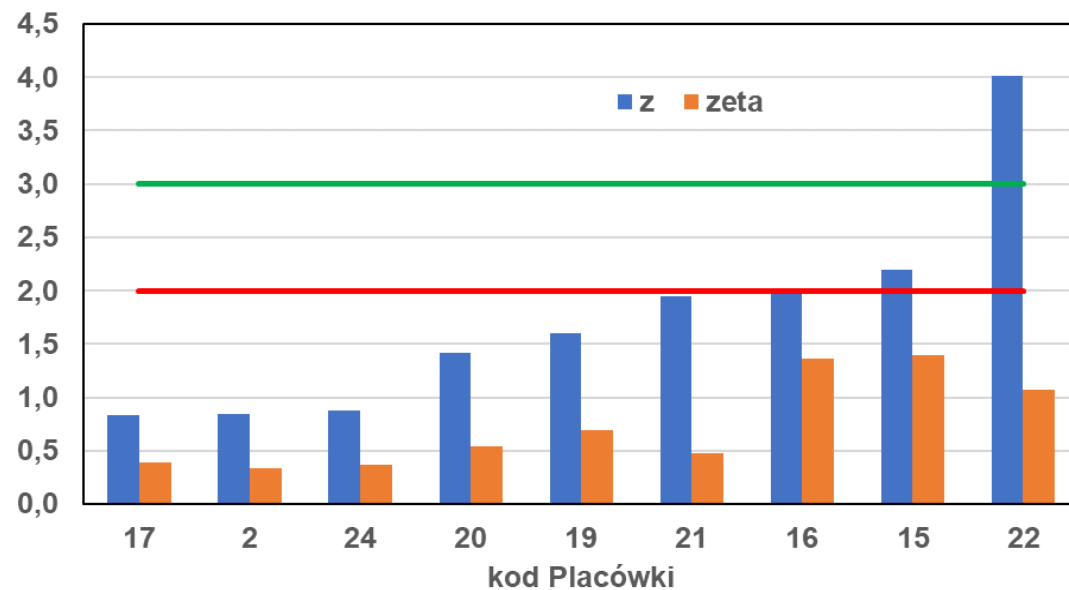


Metoda radiochemiczna

Wskaźniki z i zeta (próbka grzybów suszonych, metoda spektrometryczna i radiochemiczna)

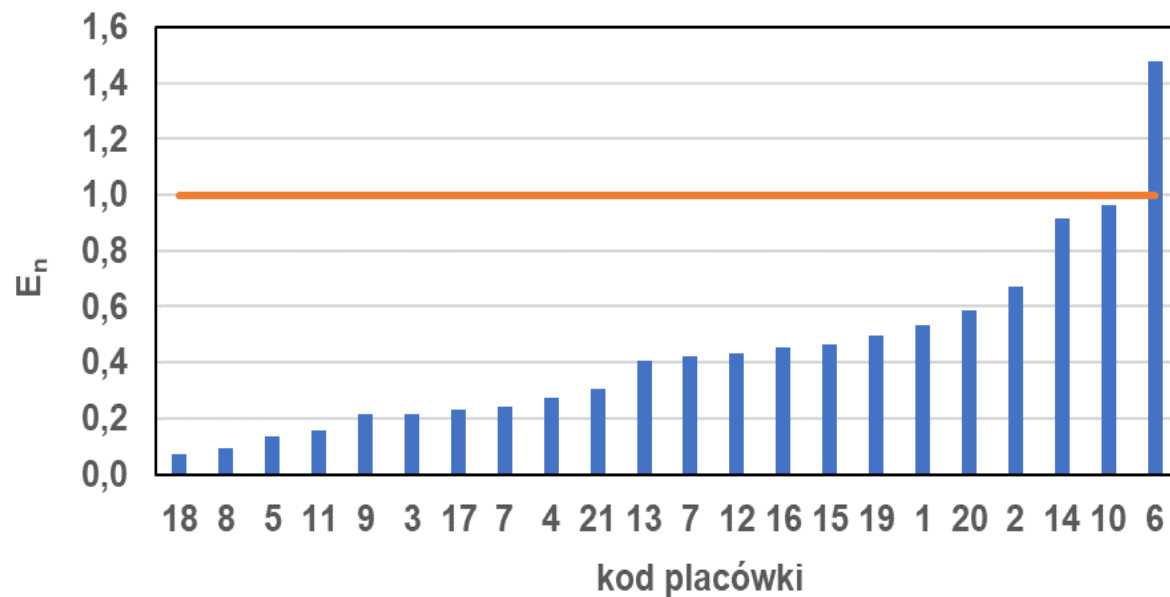


Metoda spektrometryczna

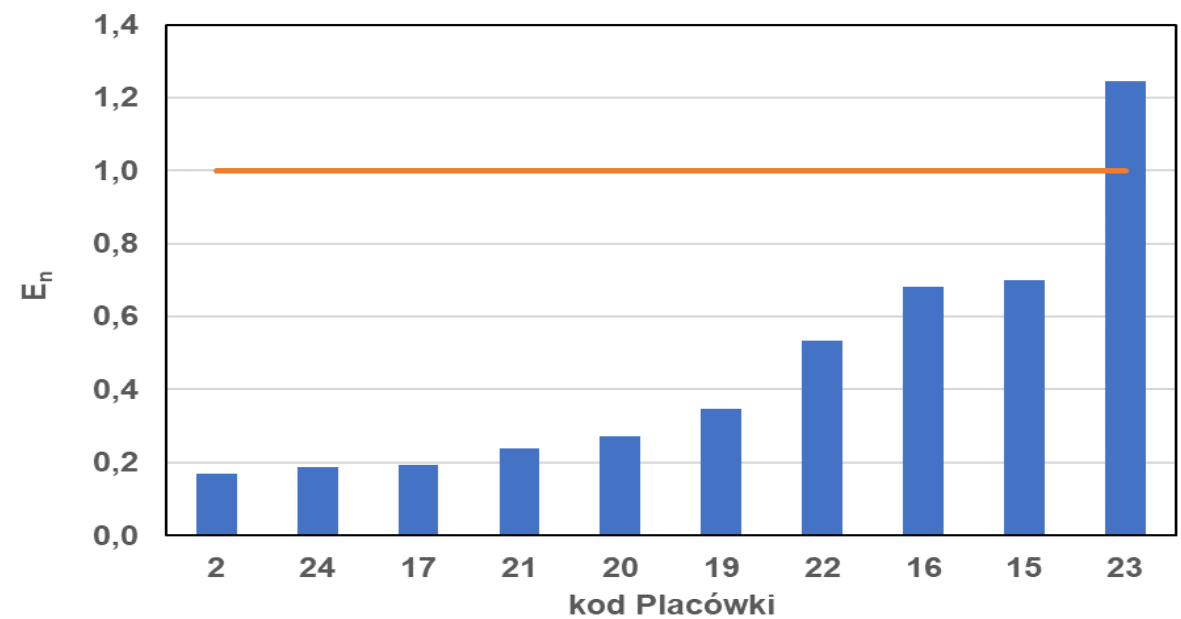


Metoda radiochemiczna

Liczba E_n (próbka grzybów suszonych, metoda spektrometryczna i radiochemiczna)



Metoda spektrometryczna



Metoda radiochemiczna

Ocena poprawności i precyzji (próbka grzybów suszonych, metoda spektrometryczna i radiochemiczna)

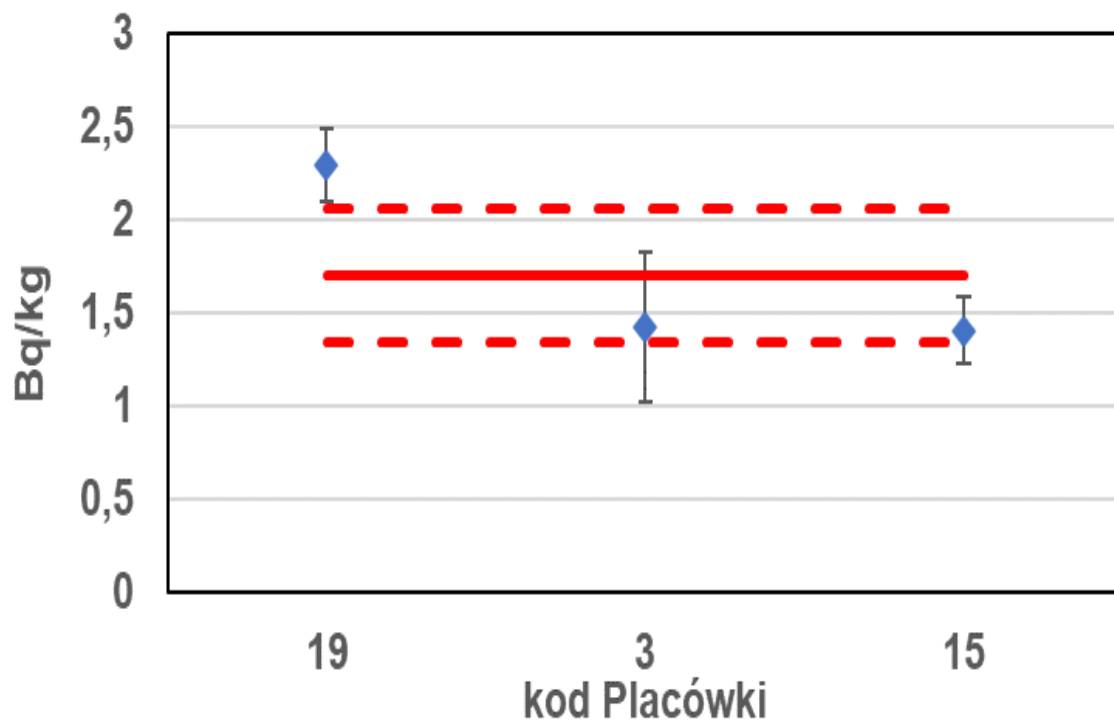
Kod placówki	$ x_{\text{ref}} - x_{\text{lab}} $ [Bq·kg ⁻¹]	Poprawność	Akceptacja	Precyzja	Akceptacja	Status końcowy
8	9,19	128,02	+	5,8	+	+
18	15,27	279,49	+	13,1	+	+
5	16,73	160,82	+	7,3	+	+
9	17,57	105,87	+	4,9	+	+
3	18,27	109,68	+	5,1	+	+
7	25,73	136,42	+	6,2	+	+
11	26,73	219,90	+	9,8	+	+
4	27,63	131,42	+	5,9	+	+
17	33,73	189,23	+	8,4	+	+
16	43,73	124,25	+	5,6	+	+
7	44,23	134,78	+	6,0	+	+
15	44,73	124,25	+	5,6	+	+
12	45,73	136,21	+	6,1	+	+
14	60,54	85,42	+	3,9	+	+
19	61,33	159,06	+	7,0	+	+
1	61,73	148,82	+	6,5	+	+
13	61,83	195,99	+	8,5	+	+
21	67,18	283,44	+	12,2	+	+
20	71,73	157,51	+	6,8	+	+
2	108,93	208,71	+	8,7	+	+
10	117,47	157,58	+	6,6	+	+
6	132,22	115,40	-	5,0	+	W

Kod placówki	$ x_{\text{ref}} - x_{\text{lab}} $ [Bq·kg ⁻¹]	Poprawność	Akceptacja	Precyzja	Akceptacja	Status końcowy
17	24,73	164,16	+	7,4	+	+
21	57,47	311,02	+	13,4	+	+
22	118,33	285,17	+	11,6	+	+
19	47,34	176,00	+	7,8	+	+
2	24,79	190,25	+	8,5	+	+
15	64,73	116,74	+	5,2	+	+
16	59,73	113,15	+	5,0	+	+
24	25,73	177,71	+	8,0	+	+
20	41,73	198,57	+	8,8	+	+
23	151,85 ^{*)}					

Metoda radiochemiczna

← Metoda spektrometryczna

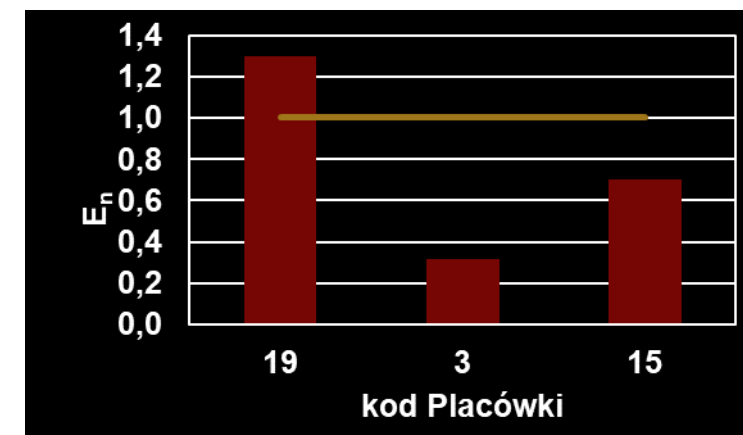
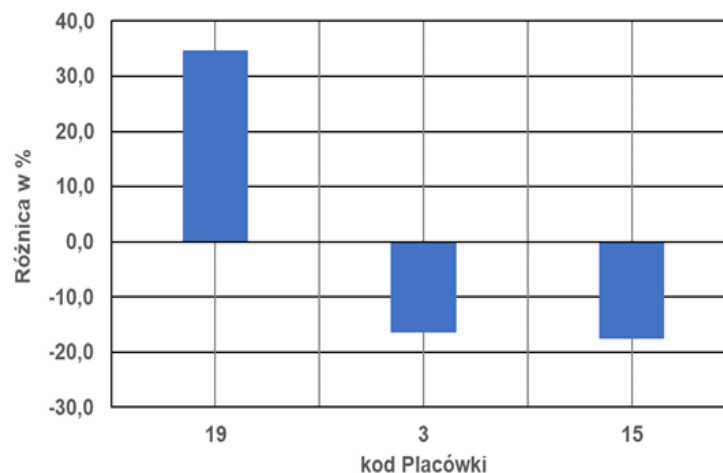
Wyniki stężenia promieniotwórczego ^{90}Sr oznaczonego metodą radiochemiczną w próbce płatków ziemniaczanych



Kod Placówki	Stężenie promieniotwórcze ^{90}Sr z niepewnością (k=1), [Bq kg ⁻¹]
19	2,29 ± 0,20
3	1,42 ± 0,40
15	1,40 ± 0,18

Ocena wyników stężenia ^{90}Sr w płatkach ziemniaczanych oznaczonego metodą radiochemiczną

Kod Placówki	Oznaczone przez placówkę stężenie promieniotwórcze [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]	Różnica oznaczenia w stosunku do wartości referencyjnej	
		[$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]	%
19	2,29	0,59	34,7
3	1,42	-0,28	-16,5
15	1,40	-0,30	-17,6



Kod placówki	$ x_{\text{ref}} - x_{\text{lab}} $ [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]	Poprawność	Akceptacja	Precyzja	Akceptacja	Status końcowy
19	0,59	2,85	+	13,7	+	+
3	0,28	3,02	+	30,1	+	+
15	0,30	2,83	+	16,6	+	+

nośniki	19	3	15
γ^{3+}	0,95	1,00	0,75
Sr^{2+} , Sr^{85}	0,85		

Podsumowanie

¹³⁷Cs metoda spektrometryczna

Wykonano 36 oznaczeń, w tym 14 – puree ziemniaczanego w zakresie od $<0,4$ do $3,38 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$
(za poprawne wyniki uznano wyrażone „mniej niż”)
22 – grzybów suszonych w zakresie od 782,72 do $975,49 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$

GRZYBY SUSZONE

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

Wskaźniki z i $zeta$

$z \leq 2$	- 19 wyników	$zeta < 2$	- 21 wyników
$2 < z < 3$	- 3 wyniki	$2 < zeta < 3$	- 1 wynik

$E_n \leq 1$ - 21 wyników (95%)

21 wyników spełniło kryterium precyzji i dokładności

Podsumowanie

¹³⁷Cs metoda radiochemiczna

Wykonano 19 oznaczeń, w tym 9 – puree ziemniaczanego w zakresie od 0,77 do 3,76 Bq·kg⁻¹
(wszystkie wyniki znacznie powyżej wartości referencyjnej)
10 – grzybów suszonych w zakresie od 691,42 do 961,6 Bq·kg⁻¹

GRZYBY SUSZONE

1 wynik odrzucony

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

Wskaźniki z i zeta

$z \leq 2$	- 7 wyników	$zeta < 2$	- 9 wyników
$2 < z < 3$	- 1 wynik		
$z > 3$	- 1 wynik		

$E_n \leq 1$ - 9 wyników (90%)

9 wyników spełniło kryterium precyzji i dokładności

Podsumowanie

^{90}Sr metoda radiochemiczna

Wykonano 3 oznaczenia w zakresie od 1,40 do 2,29 Bq·kg⁻¹

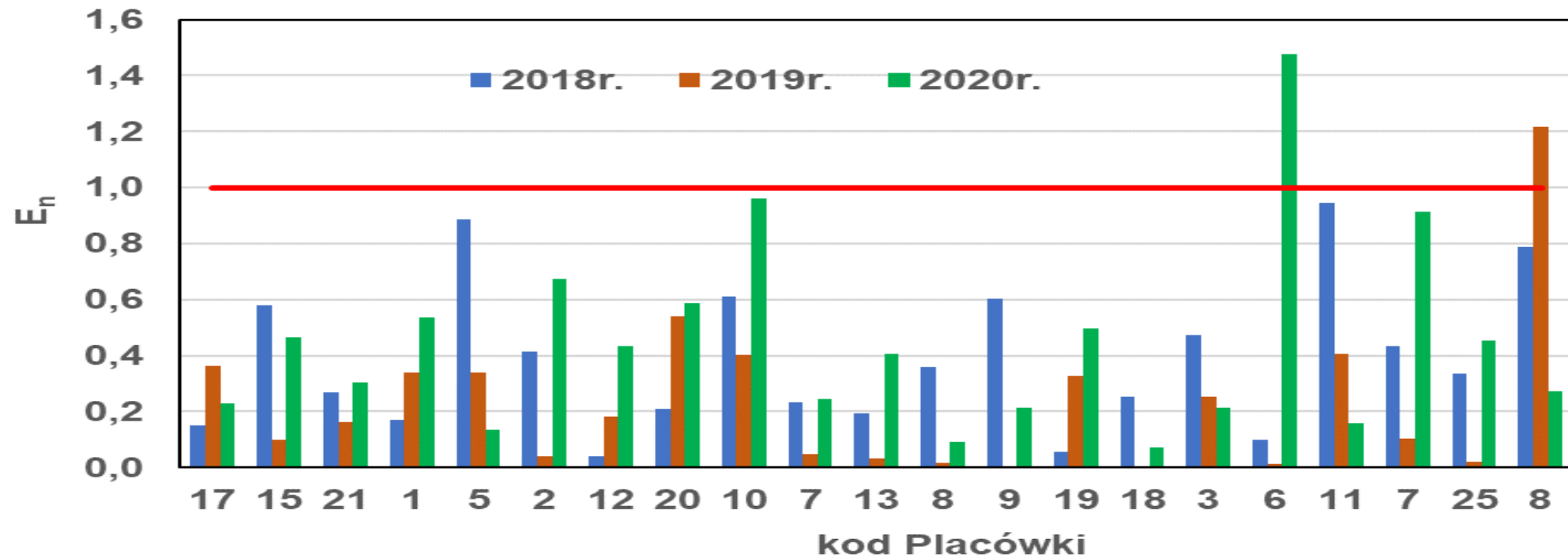
Liczba wyników w zakresie $\pm 30\%$ stanowi 67% nadesłanych wyników.

Nie prowadzono oceny wskaźników z i $zeta$

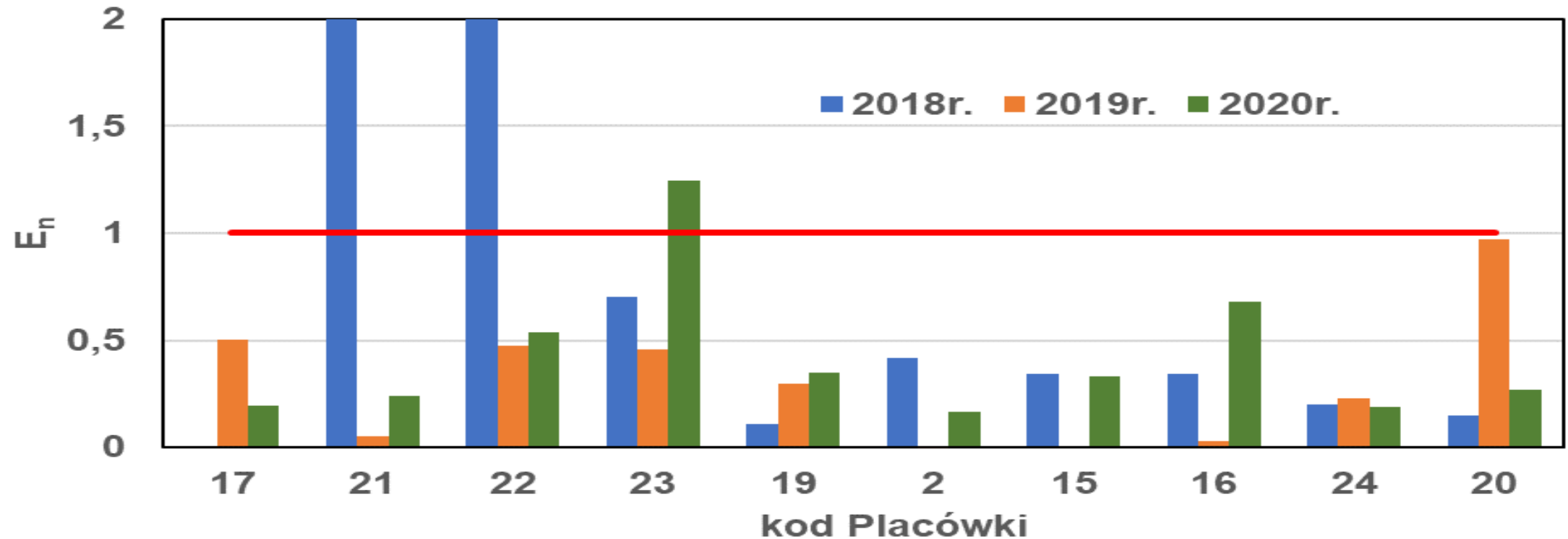
$E_n \leq 1$ - 2 wyniki (67%)

2 wyniki spełniły kryterium precyzji i dokładności

Ocena Placówek wykonujących pomiary stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs metodą spektrometryczną (2018-2020)



Ocena Placówek wykonujących pomiary stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs metodą radiochemiczną (2018-2020)



Ocena Placówek wykonujących pomiary stężenia promieniotwórczego ^{90}Sr metodą radiochemiczną (2018-2020)

2018			Kod Placówki	2019			2020			Status końcowy 2020
Woda pitna				Mleko w proszku			Płatki ziemniaczane			
Różnica oznaczenia w stosunku do wartości referencyjnej	Test z	Poprawność/ precyzja		Różnica oznaczenia w stosunku do wartości referencyjnej	Test z	Poprawność/ precyzja	Różnica oznaczenia w stosunku do wartości referencyjnej	Test z	Poprawność precyzja	
-		W		3	+		+	+		
+		+	19	+		+	-		+	W
+		+	15	X			+		+	+

Udział Zakładu (LARiS) w pomiarach porównawczych

	¹³⁷ Cs		⁹⁰ Sr	
	Wartość referencyjna [Bq/l]	Wartość oznaczona przez LARiS [Bq/l]	Wartość referencyjna [Bq/l]	Wartość oznaczona przez LARiS [Bq/l]
PROCORAD (2019)	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

Dziękuję za uwagę

