



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, K.Pachocki, M.Kardaś, M.Kazimierowicz, K.Trzpił

Praca finansowana przez Państwową Agencję Atomistyki
(Umowa nr 29/2022/CEZAR/67 z dnia 13.06.2022 r.)

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Materiał referencyjny (wymagania)

Oznaczenie ^{137}Cs :

mleko w proszku – 5 – 15 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$

Oznaczenie ^{90}Sr :

mleko w proszku – 0,06 – 5 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Harmonogram pracy

- ETAP I – do dnia 13 czerwca 2023 r – przygotowanie materiału referencyjnego, oznaczenie stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs i ^{90}Sr w przygotowanym materiale, dystrybucja próbek
- 15.05.2023 r. – 29.09.2023 r. – wykonywanie analiz przez Placówki
- ETAP II – do dnia 10 grudnia 2023 r. – przeprowadzenie oceny nadesłanych przez placówki wyników, ocena Placówek, przygotowanie raportu dla Dyrektora Centrum do Spraw Zdarzeń Radiacyjnych

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024



CLOR: metody, aparatura i oznaczone stężenie promieniotwórcze

❖ ¹³⁷Cs – QPB 1 „Badanie sztucznej i naturalnej promieniotwórczości w próbkach żywności i próbkach środowiskowych metodą spektrometrii gamma”, Wydanie 11 z dnia 15.03.2021 r.

Zestaw spektrometryczny składający się z detektora półprzewodnikowego HPGe o wydajności 50,0% 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.

9,31 ± 0,61 Bq·kg⁻¹

na dzień 15.03.2023 r.

❖ ⁹⁰Sr – 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 ⁹⁰Sr.

0,26 ± 0,03 Bq·kg⁻¹

na dzień 18.04.2023 r..

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

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.

1.

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.

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Ocena biegłości placówek

Różnica oznaczenia w stosunku do wartości referencyjnej

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

Wskaźniki:

$$z = \frac{x_{lab} - X_{ref}}{\sigma}$$

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

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

$|z| <$ wynik zadowalający

$2 < |z| < 3$ wynik wątpliwy

$|z| > 3$ wynik niezadowalający

$E_n \leq 1$ – wynik zadowalający

$E_n > 1$ – wynik niezadowalający

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

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

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Zestawienie wyników pomiaru stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs w próbce *mleka w proszku*

Wyniki nadesłały 23 placówki:
17 wykonało oznaczenie tylko spektrometryczne,
3 tylko radiochemiczne,
3 oboma metodami

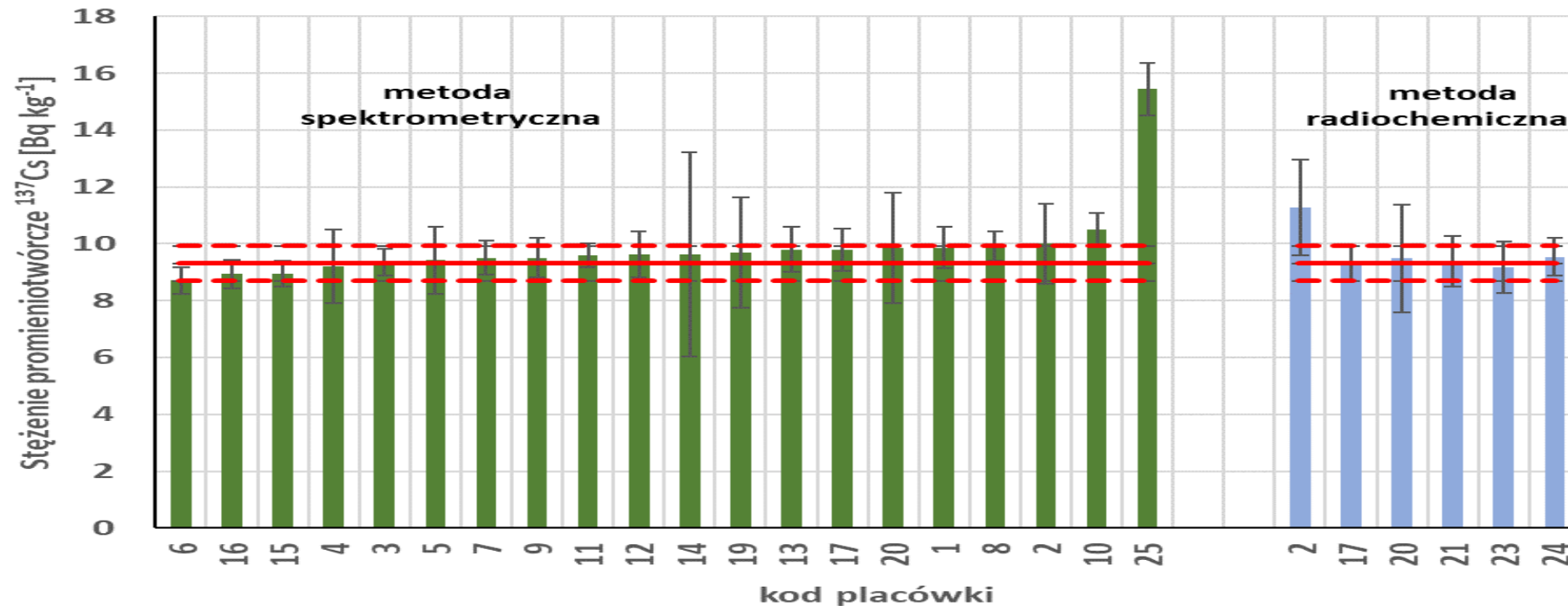
Spektrometria gamma:
Aparatura pomiarowa to głównie detektory NaI(Tl) z sondą 3"x 3", analizatorem Canberra (Tukan, TDSP)
Geometria pomiarowa: pojemnik Marinelli - 1000 ml.

Metoda radiochemiczna:
Liczniki Sapos, spektrometr beta ASA-100 f-my Canberra i TDSP-1 z sondą scyntylacyjną

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

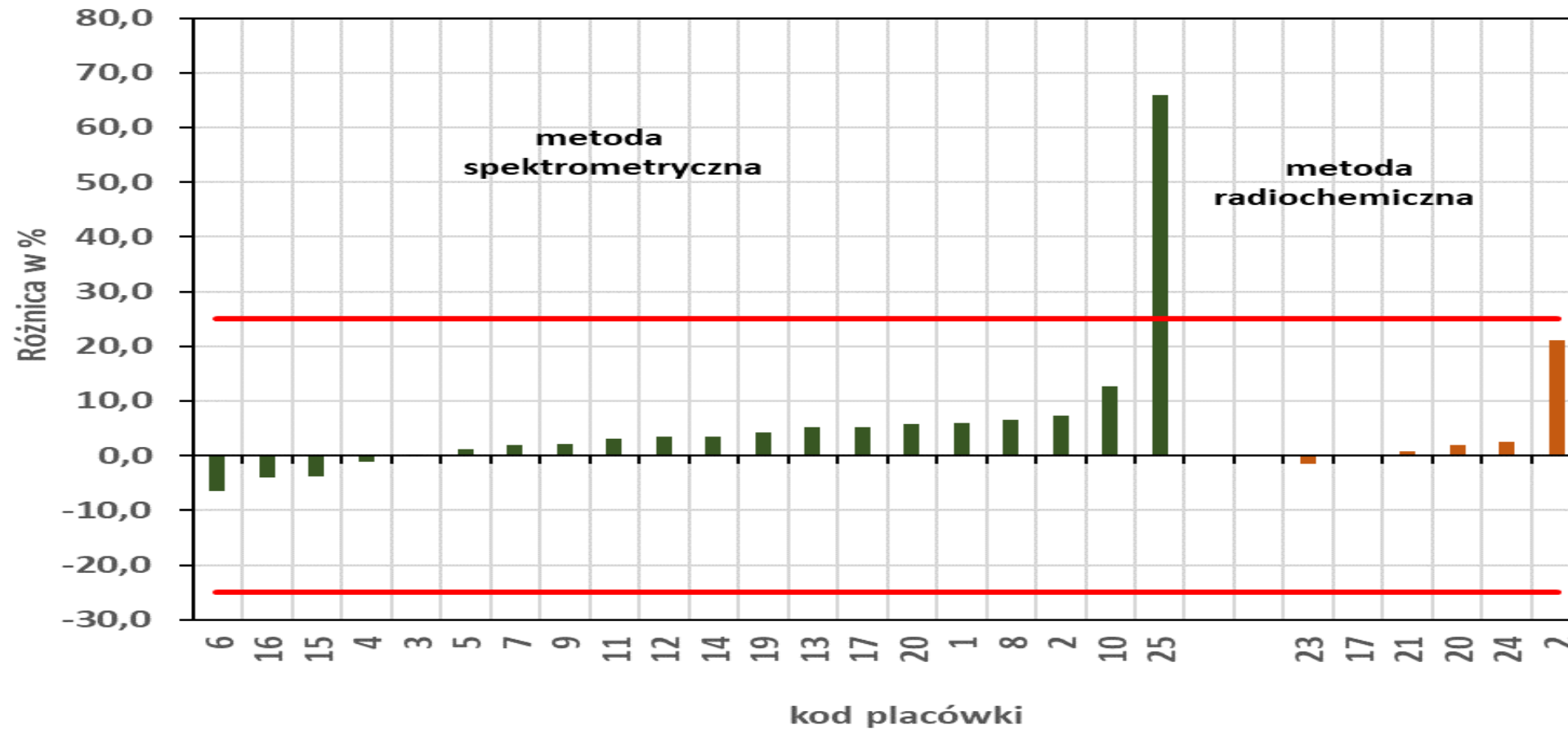
L.p.	Wartość referencyjna stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs (k=2), [Bq·kg ⁻¹]	Kod placówki	Metoda spektrometryczna ^{137}Cs	Metoda radiochemiczna ^{137}Cs
			Stężenie promieniotwórcze z niepewnością (k=1), [Bq·kg ⁻¹]	Stężenie promieniotwórcze z niepewnością (k=1) [Bq·kg ⁻¹]
1	9,31 ± 0,61	2	10,0 ± 1,4	11,28 ± 1,69
2		7	9,5 ± 0,6	
3		11	9,60 ± 0,43	
4		4	9,2 ± 1,3	
5		6	8,71 ± 0,48	
6		15	8,95 ± 0,45	
7		20	9,85 ± 1,95	9,49 ± 1,90
8		9	9,51 ± 0,69	
9		1	9,87 ± 0,74	
10		5	9,43 ± 1,18	
11		23		9,18 ± 0,90
12		21		9,38 ± 0,89
13		24		9,54 ± 0,67
14		19	9,7 ± 1,94	
15		25	15,44 ± 0,92	
16		8	9,92 ± 0,51	
17		10	10,5 ± 0,6	
18		12	9,63 ± 0,81	
19		17	9,8 ± 0,74	9,31 ± 0,61
20		13	9,8 ± 0,8	
21		16	8,94 ± 0,50	
22		14	9,64 ± 3,59	
23		3	9,34 ± 0,47	

Wyniki stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs oznaczonego metodą spektrometryczną i radiochemiczną w próbce *mleka w proszku*



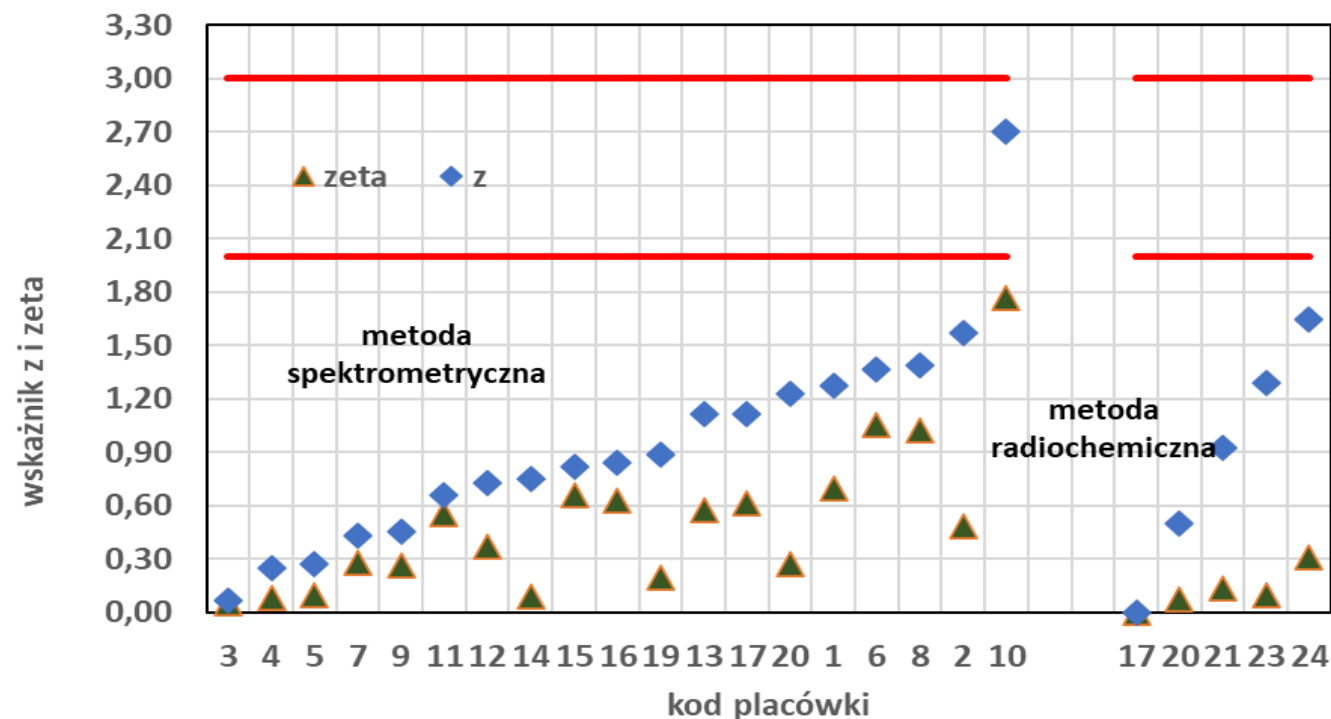
Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

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



Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Wskaźniki z i zeta (próbka mleka w proszku, metoda spektrometryczna i radiochemiczna)

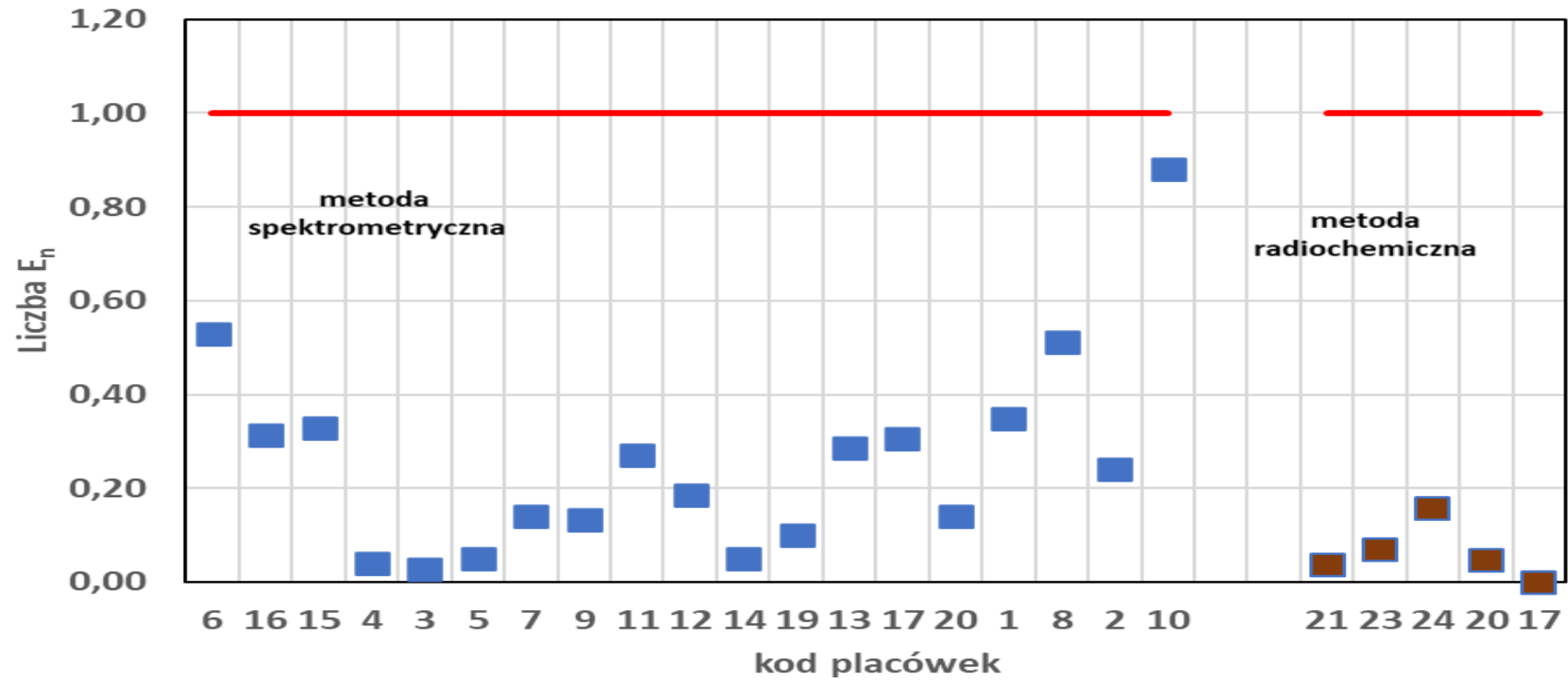


- $z < 2$ - wynik zadowalający
- $2 < z < 3$ - wynik wątpliwy, ale nie można odrzucić
- $z > 3$ - wynik wątpliwy

zeta – wartości krytyczne są takie same jak wskaźnika z

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Liczba E_n (próbka *mleka w proszku*, metoda spektrometryczna i radiochemiczna)



Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

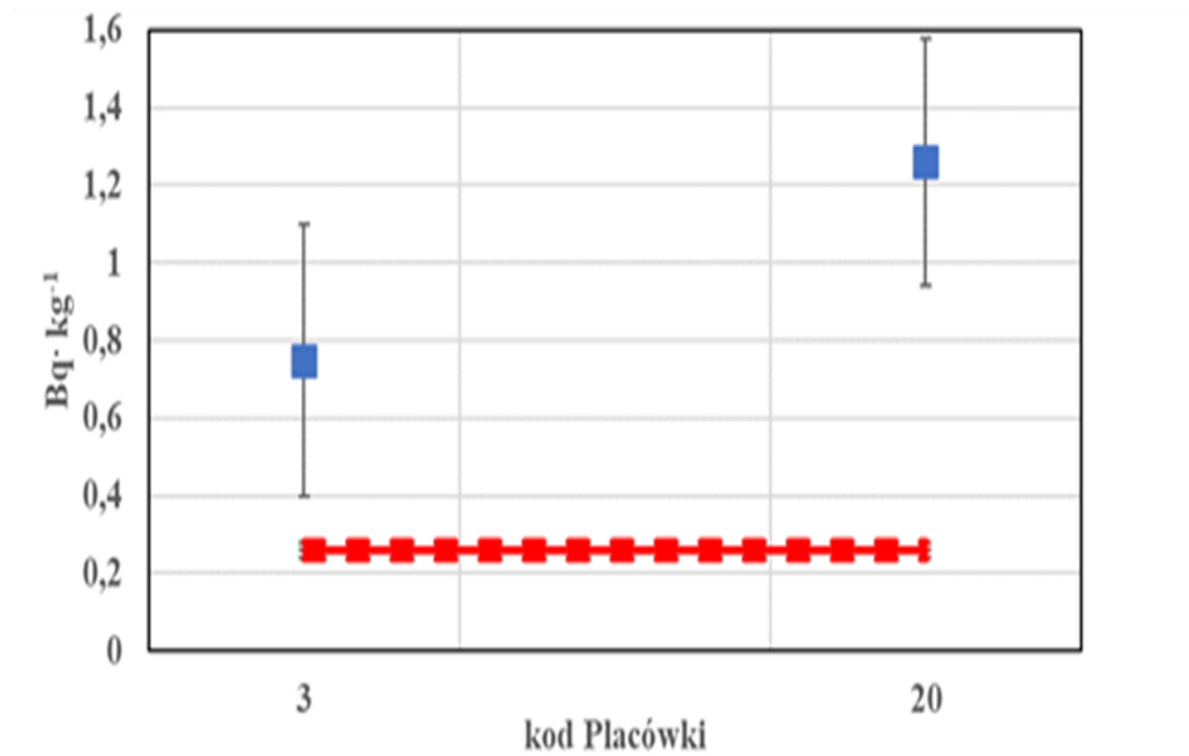
Ocena poprawności i precyzji (próbka *mleka w proszku*, metoda spektrometryczna i radiochemiczna)

L.p.	Kod placówki	$ x_{ref} - x_{lab} $ [Bq·kg ⁻¹]	Poprawność	Akceptacja	Precyzja	Akceptacja	Status końcowy
1	6	0,6	1,47	+	6,4	+	+
2	16	0,37	1,51	+	6,5	+	+
3	15	0,36	1,40	+	6,0	+	+
4	4	0,11	3,45	+	14,5	+	+
5	3	0,03	1,45	+	6,0	+	+
6	5	0,12	3,14	+	12,9	+	+
7	7	0,19	1,74	+	7,1	+	+
8	9	0,2	1,95	+	8,0	+	+
9	11	0,29	1,36	+	5,5	+	+
10	12	0,32	2,23	+	9,0	+	+
11	14	0,33	9,30	+	37,4	-	W
12	19	0,39	5,07	+	20,3	+	+
13	13	0,49	2,21	+	8,8	+	+
14	17	0,49	2,07	+	8,2	+	+
15	17 R	0	1,76	+	7,3	+	+
16	20	0,54	5,09	+	20,1	+	+
17	20 R	0,18	4,96	+	20,3	+	+
18	1	0,56	2,07	+	8,2	+	+
19	8	0,61	1,53	+	6,1	+	+
20	2	0,69	3,70	+	14,4	+	+
21	10	1,19	1,74	+	6,6	+	+
22	25	X					
23	21 R	0,07	2,43	+	10,0	+	+
24	23 R	0,13	2,45	+	10,3	+	+
25	24 R	0,23	1,90	+	7,7	+	+
26	2 R	X					

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Ocena wyników stężenia ^{90}Sr w próbce *mleka w proszku* oznaczonego metodą radiochemiczną

L.p.	Wartość referencyjna (k=2) [$\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Kod Placówki	Stężenie promieniotwórcze ^{90}Sr z niepewnością (k=1), [$\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$]
1	$0,26 \pm 0,03$	20	$1,26 \pm 0,32$
2		3	$0,75 \pm 0,35$



Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Podsumowanie: ^{137}Cs w próbce *mleka w proszku*

Placówki wykonały:

20 oznaczeń spektrometrycznych

6 – oznaczeń radiochemicznych

odrzucono 2 wyniki po jednym w każdej metodzie

różnica w stosunku do wartości referencyjnej w granicach $\pm 25\%$, $\text{zeta} < 2$, liczba $E_n < 1$ - 92%
wyników

wskaźnik $z < 2$ – 88% wyników

precyzja i poprawność – 88% wyników

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024



Podsumowanie: ^{90}Sr w próbce *mleka w proszku*

Dwie placówki oznaczały stężenie promieniotwórcze w próbce mleka w proszku. Nadesłane wyniki istotnie różniły się od wartości referencyjnej. Zostały odrzucone.

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

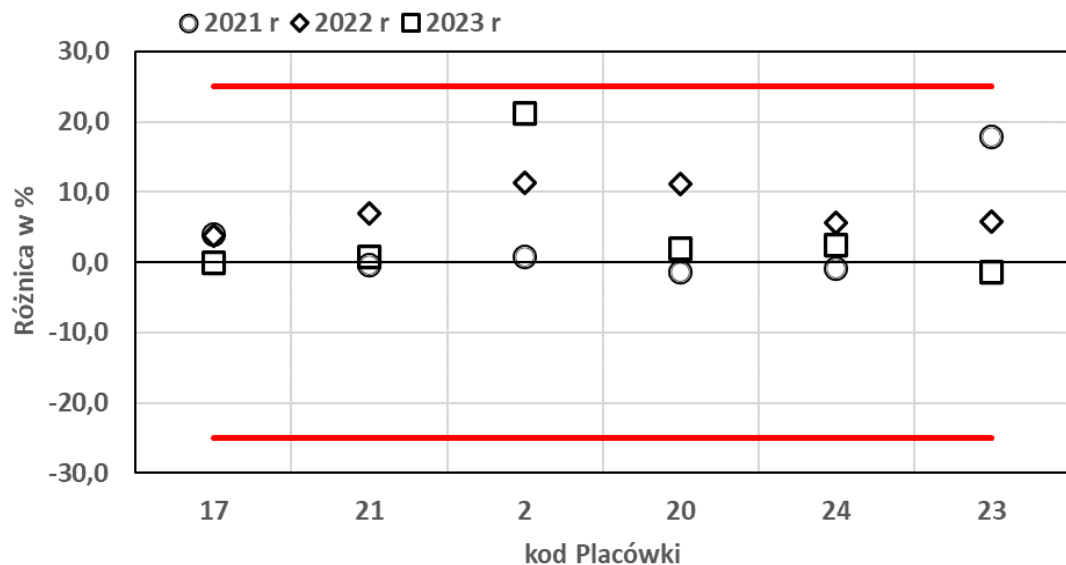


Ocena placówek biorących udział w pomiarach porównawczych w zakresie oznaczania stężenia ^{137}Cs w latach 2021-2023

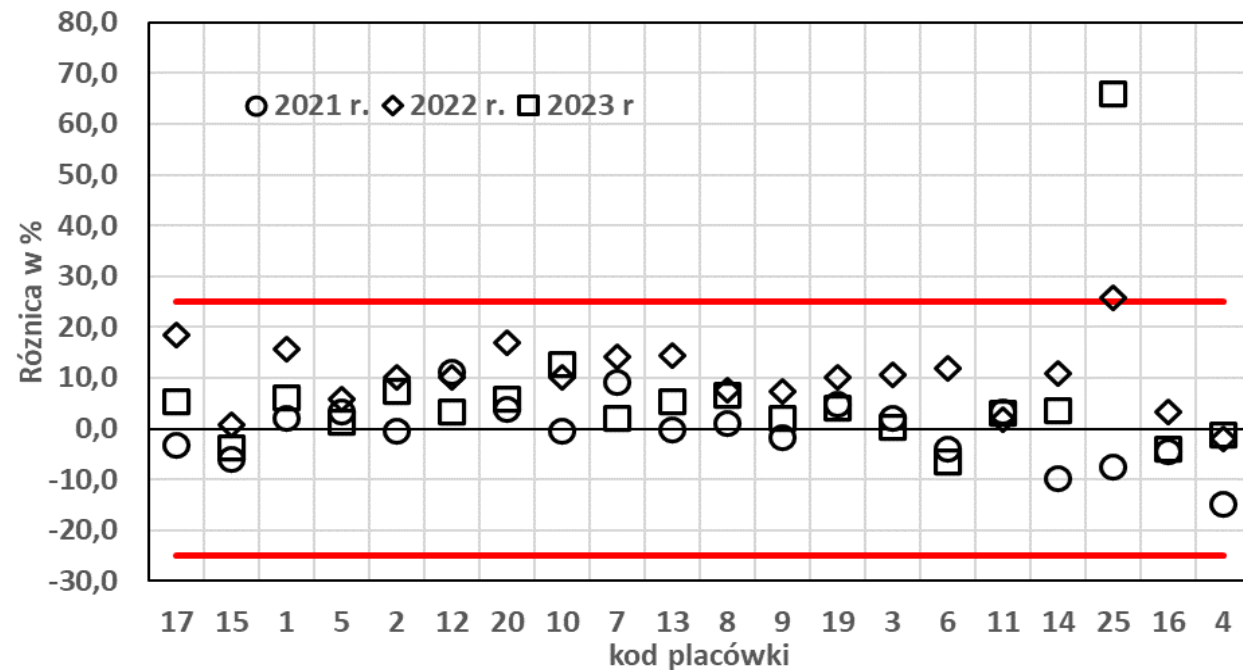
Rok	matryca	Oznaczone stężenie promieniotwórcze ^{137}Cs
2021	Woda pitna	$4,31 \pm 0,24 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$
2022	Grzyby suszone	$86,43 \pm 3,47 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$
2023	Mleko w proszku	$9,31 \pm 0,62 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Ocena Placówek wykonujących pomiary stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs w latach 2021-2023 – różnica w stosunku do wartości referencyjnej



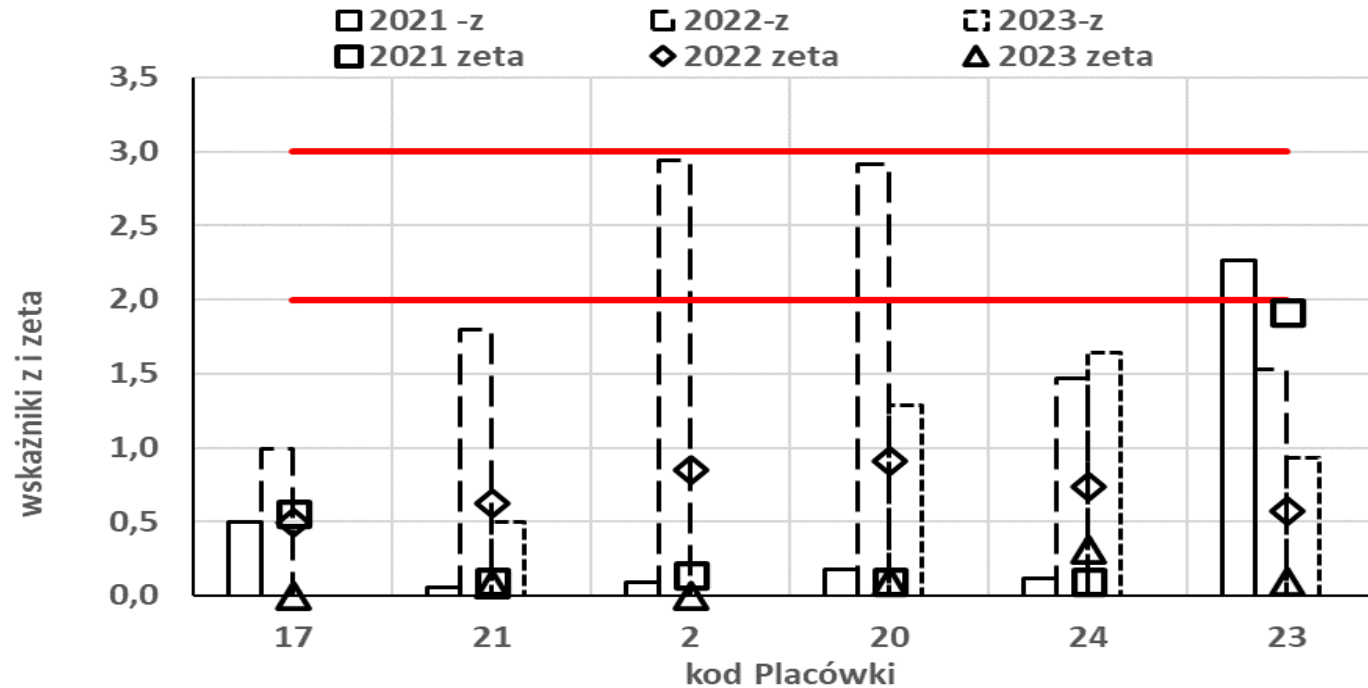
Metoda radiochemiczna



Metoda spektrometryczna

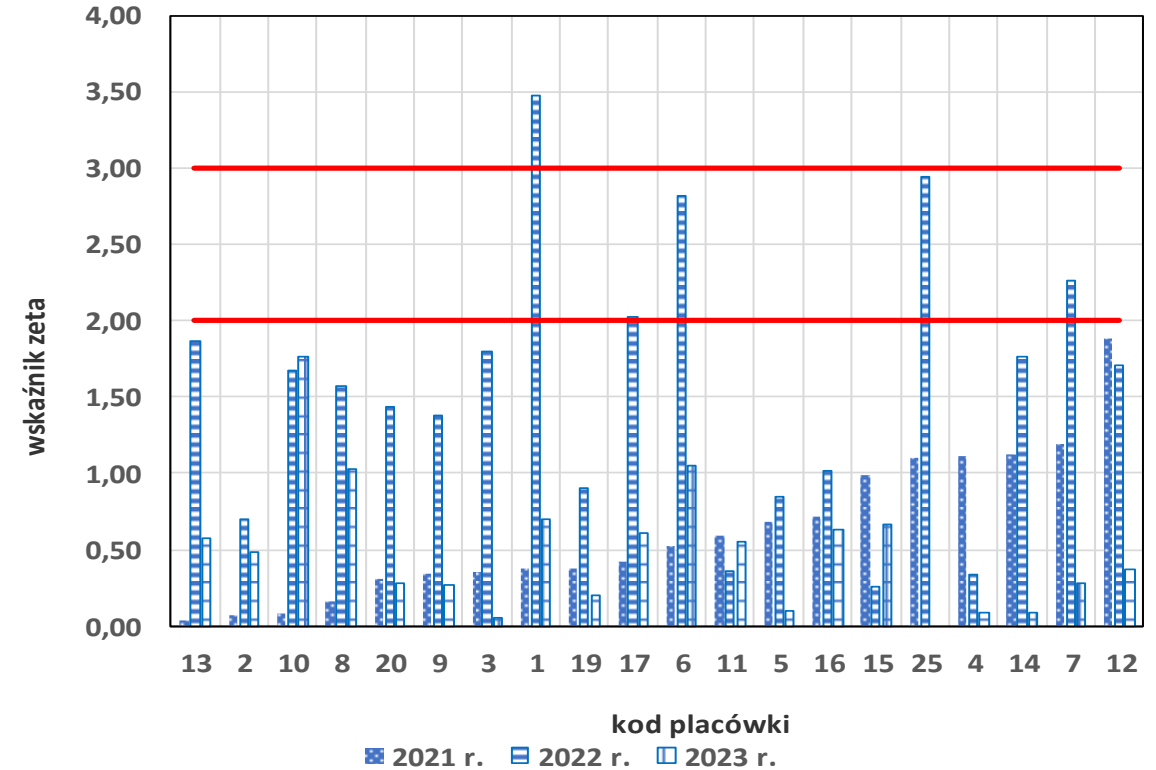
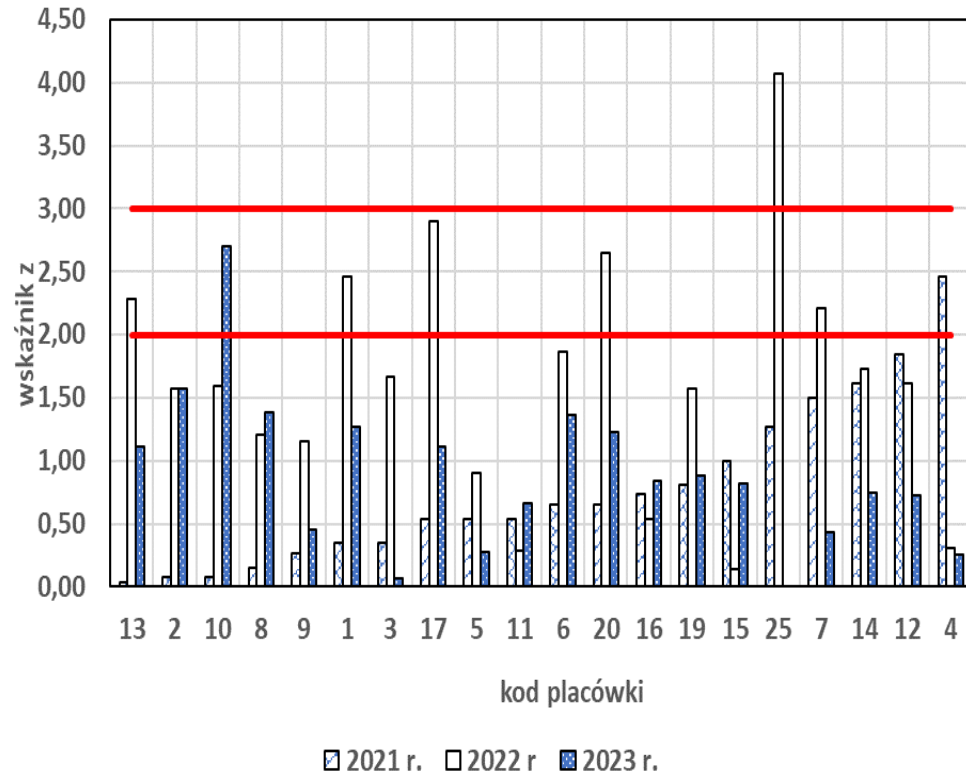
Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Ocena Placówek wykonujących pomiary stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs w latach 2012-2023– wskaźniki z i zeta (metoda radiochemiczna)



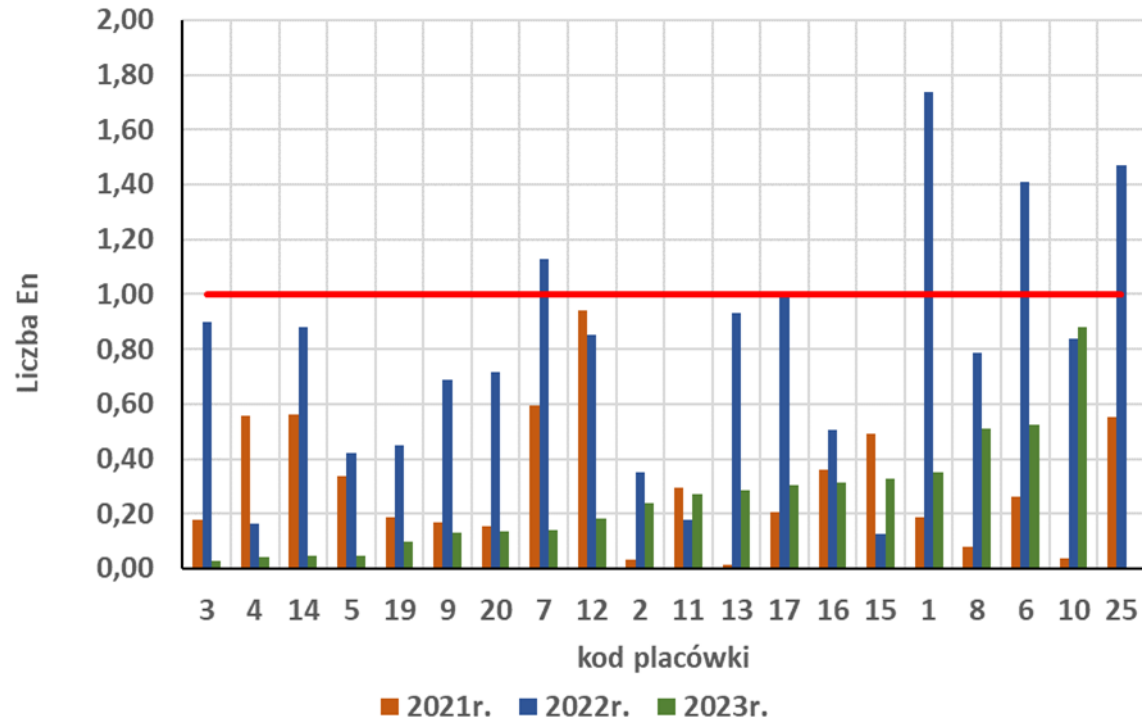
Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Ocena Placówek wykonujących pomiary stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs w latach 2021-2023– wskaźniki z i zeta (metoda spektrometryczna)

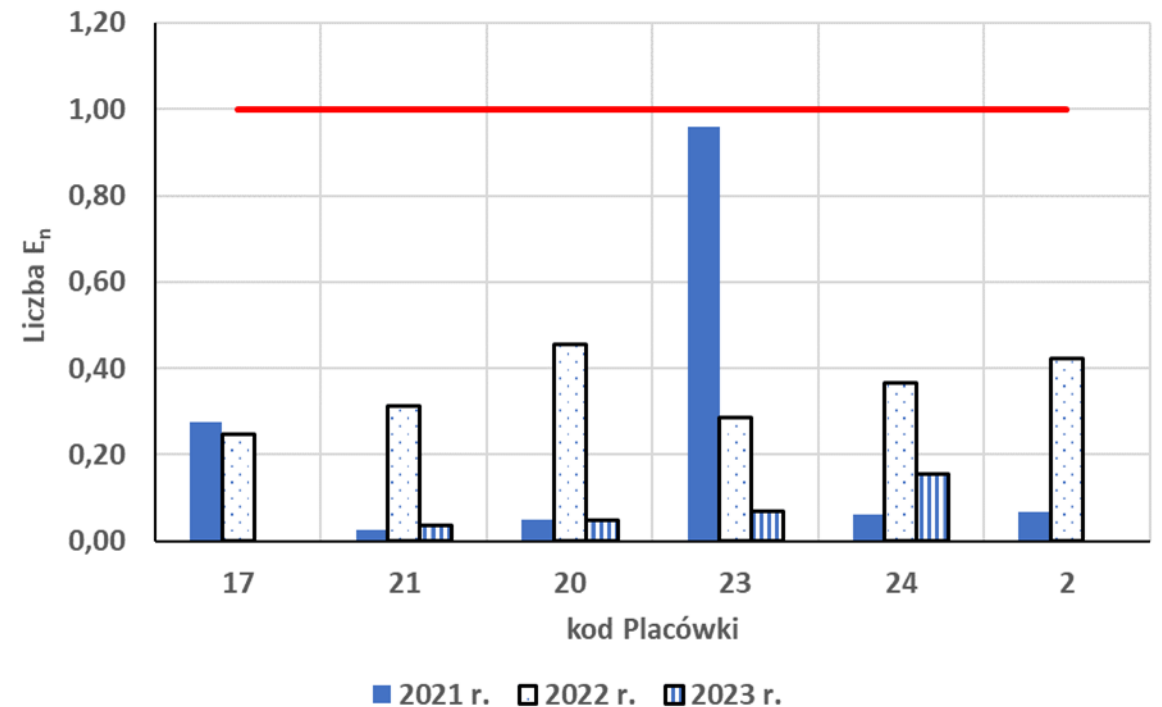


Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Ocena Placówek wykonujących pomiary stężenia promieniotwórczego ^{137}Cs w latach 2021-2023– Liczba E_n



metoda spektrometryczna



metoda radiochemiczna

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Ocena Placówek wykonujących pomiary stężenia promieniotwórczego ^{90}Sr w latach 2021-2023

Rok	matryca	Oznaczone stężenie promieniotwórcze ^{90}Sr
2021	Woda pitna	$2,70 \pm 0,24 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$
2022	Woda powierzchniowa	$15,37 \pm 1,46 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$
2023	Mleko w proszku	$0,26 \pm 0,03 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$

2023		Kod placówki	2022		2021	
Mleko w proszku			Woda powierzchniowa		Woda pitna	
Błąd względny w %	Poprawność/ precyzja		Błąd względny w %	Poprawność/ precyzja	Błąd względny w %	Poprawność/ precyzja
X		3	+	+	-	+
X		20	-	W	+	+

Seminarium sprawozdawcze
CLOR za 2023 rok, kwiecień 2024

Ocena placówek 2021 -2023

➤ ^{137}Cs : wykonano 78 oznaczeń spektrometrycznych i 18 radiochemicznych

odrzucono tylko dwa wyniki (po jednej w każdej metodzie) – 2,1% wszystkich wyników

1 wynik przekraczał $\pm 25\%$ wartości referencyjnej – 1,0%

3 wyniki – wskaźnik z >3 wyniki wątpliwe – 3,1%

2 wynik – wskaźnik zeta >3 - 2,1%

4 wyniki – Liczba $E_n >1$ – 4,2%

Poprawność i precyzja –spełnione dwa warunki – 94% wyników

Placówki wykonujące oznaczenia ^{137}Cs potwierdziły swoje kompetencje .

➤ ^{90}Sr : wykonano 6 oznaczeń

Z oznaczaniem stężenia ^{90}Sr placówki mają problemy.

2024

Seminarium sprawozdawcze CLOR za 2023 rok, kwiecień



Dziękuję za uwagę