

Na zlecenie Prezesa PAA przeprowadzono pomiary porównawcze próbki popiołu w których udział wzięło 29 laboratoriów. Sprawozdania zawierające opracowanie uzyskanych rezultatów (16 + 72 strony) przekazano do PAA.

Praca była finansowana ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki oraz funduszy własnych CLOR.

2.9 PRZEPROWADZENIE POMIARÓW PORÓWNAWCZYCH W ZAKRESIE OZNACZANIA IZOTOPÓW Cs-137 I Sr-90 PRZEZ PLACÓWKI PODSTAWOWE PROWADZĄCE POMIARY SKAŻEŃ PROMIENIOTWÓRCZYCH W RAMACH MONITORINGU RADIACYJNEGO KRAJU

B. Rubel, W. Muszyński, W. Kurowski, D. Grabowski

Celem pracy było przeprowadzenie pomiarów porównawczych w zakresie oznaczeń aktywności izotopów Cs-137 i Sr-90 w próbkach materiału referencyjnego przez placówki podstawowe prowadzące pomiary skażeń promieniotwórczych w Polsce.

Materiałem referencyjnym do pomiarów porównawczych była woda pitna domieszkowana cezem 137 (wymagane stężenie cezu około 5 Bq na litr) lub strontem 90 (wymagane stężenie strontu około 2 Bq na litr).

W przygotowanym materiale referencyjnym stężenie Cs-137 wynosiło (5,14 + 0,26) Bq/l a stężenie Sr-90 (2,07 + 0,10) Bq/l na dzień 20 czerwca 2005 r.

Z roztworów wzorcowych (z Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Izotopów POLATOM w Świerku) przygotowano wagowo roztwory robocze do sprawdzenia kalibracji aparatury pomiarowej. Do sprawdzenia kalibracji dwóch spektrometrów gamma (analyzer wielokanałowy Canberra z oprogramowaniem GENIE 2000, detektory HPGe o wydajności: 30% (PGT) i 20% (TEN)) użyto robocze roztwory Cs-137 o aktywności 333,7 Bq/l + 3% oraz 4361,0 Bq/l + 3%.

Wykonano po 3 pomiary (w geometrii Marinelli 0,45 litra) każdego przygotowanego roztworu. Otrzymano następujące wyniki pomiarów:

Roztwór roboczy (333,7 + 10,0) Bq/l.

Aktywność zmierzona detektor PGT (328,6 + 5,7) Bq/l

detektor TEN (334,5 + 6,1) Bq/l

Roztwór roboczy (4361,0 + 130,8) Bq/l.

Aktywność zmierzona detektor PGT (4349,8 + 56,4) Bq/l

detektor TEN (4445,8 + 54,1) Bq/l

Różnice pomiędzy aktywnością wyliczoną na podstawie wagowo przygotowanego roztworu a aktywnością zmierzoną z przyjętymi w programie współczynnikami kalibracyjnymi mieszczą się w granicach rozszerzonej niepewności całkowitej.

Poprawność kalibracji była również sprawdzona w porównaniu międzynarodowym „Radiotoxicology Intercomparisons 2005”, organizowanym przez PROCORAD, Francja: aktywność Cs-137 w materiale referencyjnym (4,75 + 0,24) Bq/l, aktywność zmierzona (4,86 + 0,15) Bq/l.

Sprawdzono kalibrację układu pomiarowego promieniowania beta (Low-level β multiscouter – produkcji duńskiej) wykorzystywanego do oznaczania aktywności Sr-90. Przygotowano roztwór roboczy Sr-90 o aktywności 4,148 Bq/ml. Pobrano 1 ml i 0,5 ml roztworu i stosując procedurę radiochemiczną oznaczania aktywności Sr-90 przygotowano preparaty pomiarowe itru-90 i wykonano pomiary aktywności. Wyliczono współczynniki kalibracji dla trzech torów pomiarowych. Wynosiły one:

0,036 + 0,001 [Bq*min/imp]

0,035 + 0,001 [Bq*min/imp]

0,035 + 0,001 [Bq*min/imp], i nie różniły się od współczynników kalibracji aparatury pomiarowej.

Materiał referencyjny do oznaczania Cs-137 przygotowano w pojemniku o objętości ok. 80 litrów. Pojemnik wysycono roztworem nośnika Cs jako CsCl w 0,1 mol/litr HCl. Pojemnik opróżniono i następnie nalano 64 litry wody pitnej, wodę zakwaszono (1 ml HNO₃ stęż. na 1 litr wody). Przygotowano rozcieńczony roztwór wzorcowy Cs-137, rozcieńczenie przeprowadzono zgodnie z zaleceniami producenta roztworu wzorcowego. Dodano do wody rozcieńczony roztwór wzorcowy w takiej objętości, aby otrzymać roztwór referencyjny o stężeniu wymaganym w zleceniu. Do wody nie dodawano nośnika Cs jako CsCl. W metodzie radiochemicznej oznaczania Cs, nośnik Cs wpływa niekorzystnie na sorpcję na złożu AMP.

Próbę wody wymieszano mechanicznie i zostawiono na trzy dni. Przyjmuje się, że roztwory wodne są homogenne na mocy praw fizycznych (termodynamicznych). Z tak przygotowanej próby pobrano 15 próbek i przeprowadzono pomiary. Wyniki pomiarów zestawiono poniżej:

- liczba pomiarów: 15
- zakres wartości wyników pomiarów: od (5,04 + 0,24) Bq/l do (5,37 + 0,27) Bq/l
- wartość średnia: (5,14 + 0,26) Bq/l

Różnice w oznaczonych aktywnościach poszczególnych próbek zawierają się w granicach błędu pomiarowego. Potwierdzona została jednorodność materiału referencyjnego. Stężenie Cs-137 w materiale referencyjnym wynosi $(5,14 + 0,26)$ Bq/l.

Sporządzono referencyjne próbki do rozesłania do placówek. Pojemniki HDPE (45 sztuk) wysycano roztworem CsCl w 0,1 mol/litr HCl w celu zapobieżenia reakcji Cs-137 ze ściankami naczynia. Następnie wlewano po ok. 1200 ml materiału referencyjnego do pojemnika.

Po upływie tygodnia z dwóch losowo wybranych pojemników pobrano próbki roztworu do ponownego oznaczenia stężenia Cs-137. Otrzymane wyniki $(5,10 + 0,24)$ Bq/l i $(5,18 + 0,25)$ Bq/l nie różnią się od wcześniej oznaczonego stężenia Cs-137 w materiale referencyjnym.

Dla sporządzenia materiału referencyjnego do oznaczania Sr-90, przygotowano 20 litrową próbę zakwaszonej wody (1ml stęż. HNO₃ na 1 litr wody) z dodatkiem nośnika Sr jako SrCl₂ w ilości 1mg na 1 litr wody. Następnie dodano do wody rozcieńczony roztwór wzorcowy w takiej objętości, aby otrzymać roztwór referencyjny o stężeniu wymaganym w zleceniu. Wodę wymieszano i pozostawiono na trzy dni. Następnie pobrano po 3 próbki o objętości 100, 250 i 500 ml i oznaczono aktywność Sr-90 zgodnie z procedurą radiochemicznego oznaczania Sr-90. Wyniki pomiarów zestawiono poniżej:

- liczba pomiarów: 9
- zakres wartości wyników pomiarów: od $(2,04 + 0,12)$ Bq/l do $(2,14 + 0,13)$ Bq/l
- wartość średnia: $(2,07 + 0,10)$ Bq/l

Wyniki pomiarów aktywności poszczególnych próbek wskazują na jednorodność materiału referencyjnego. Stężenie Sr-90 w materiale referencyjnym wynosi $(2,07 + 0,10)$ Bq/l.

Następnie przygotowano próbki materiału referencyjnego do rozesłania do placówek. Do 15 pojemników HDPE rozlano po ok. 1200 ml roztworu. Po upływie tygodnia pobrano z dwóch losowo wybranych pojemników próby do ponownego oznaczenia aktywności Sr-90. Otrzymane wyniki $(2,04 + 0,12)$ Bq/l i $(2,12 + 0,12)$ Bq/l nie różnią się od wcześniej oznaczonego stężenia Sr-90 w materiale referencyjnym.

Próbki materiału referencyjnego rozesłano do podstawowych placówek pomiarowych zgodnie z deklarowanym przez placówki udziałem w pomiarach porównawczych (próbki do oznaczeń Cs-137 do 41 placówek, próbki do oznaczeń Sr-90 do 7 placówek).

Wyniki pomiarów próbek materiału referencyjnego otrzymano z 41 placówek. Placówki wykonały 57 oznaczeń aktywności Cs-137 w tym:

- metodą spektrometryczną - oznaczenia wykonało 16 placówek,
- metodą radiochemiczną - 9 placówek
- metodą spektrometryczną i radiochemiczną - 16 placówek.

Łącznie pomiary aktywności Cs-137 metodą spektrometryczną wykonały 32 placówki a metodą radiochemiczną 25 placówek.

Wyniki oznaczeń Sr-90 metodą radiochemiczną w materiale referencyjnym nadesłało 7 placówek.

Wszystkie wyniki pomiarów wprowadzono do rejestru i przeprowadzono ich analizę. Wyniki pomiarów porównano z wartościami referencyjnymi. Wykorzystując właściwe testy (Dixona, Grubbsa, T-Studenta) odrzucono wyniki wątpliwe, pozostałe poddano analizie statystycznej.

Wyniki oznaczeń Cs-137 metodą spektrometryczną.

Nadesłano 32 wyniki, zakres wszystkich wyników 3,39 Bq/l – 6,18 Bq/l. W ocenie statystycznej uwzględniono 27 wyników, zakres 3,94 Bq/l – 6,16 Bq/l. Różnice wartości oznaczenia w stosunku do wartości referencyjnej od -23,3% do 19,8%. Wartość średnia 4,81 Bq/l, 95% przedział ufności dla wartości średniej (4,81 + 0,22) Bq/l.

Wyniki oznaczeń Cs-137 metodą radiochemiczną.

Nadesłano 25 wyników, zakres wszystkich wyników 2,16 Bq/l – 6,02 Bq/l. W ocenie statystycznej uwzględniono 24 wyniki, zakres 3,06 Bq/l – 6,02 Bq/l. Różnica wartości oznaczenia w stosunku do wartości referencyjnej od -40,5% do 17,1%. Wartość średnia 4,48 Bq/l, 95% przedział ufności dla wartości średniej (4,48 + 0,27) Bq/l.

Wyniki oznaczeń Sr-90.

Wyniki nadesłało 7 placówek. Zakres od 0,55 Bq/l do 3,01 Bq/l. Różnice wartości oznaczenia w stosunku do wartości referencyjnej od -73,4% do 45,4%. Wartość średnia (2,07 + 0,10) Bq/l.

Niewielka liczba oznaczeń i równomierny rozkład wyników oznaczeń w dużym przedziale nie umożliwia statystycznej oceny. Zastosowane testy nie dają podstaw do odrzucenia jakiegokolwiek wyniku. Wartość średnia z pomiarów jest zgodna z wartością referencyjną.

Oceniono dokładność i precyzję wyników oznaczeń aktywności w próbkach referencyjnych przez placówki pomiarowe. Wyznaczono parametr Z, który pozwala ocenić dokładność wyniku pomiaru na tle wyników pomiarów wszystkich placówek biorących udział

w porównaniu. Wyniki pomiarów porównawczych aktywności cezu 137 można ocenić pozytywnie. Na 57 wykonanych oznaczeń (spektrometrycznie i radiochemicznie), w analizie statystycznej nie uwzględniono 6 wyników. Zakres 52 analizowanych wyników od 3,06 Bq/l do 6,16 Bq/l. Wartość średnia analizowanych wyników 4,57 Bq/l.

Różnice, wartości oznaczenia w stosunku do wartości referencyjnej od -40,5% do 19,8%. Liczba wyników w przedziale + 25% wartości referencyjnej wynosi 48. Wartość bezwzględna wyznaczonego parametru Z jest mniejsza od 2 dla 45 wyników (wynik w sposób istotny nie różni się od wartości referencyjnej).

Praca finansowana przez Państwową Agencję Atomistyki w ramach umowy nr 21/OR/2005
