



Zorganizowanie i przeprowadzenie pomiarów porównawczych zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w materiałach budowlanych dla jednostek organizacyjnych prowadzących takie pomiary (w 2022 roku)

- mgr Olga Stawarz
- mgr inż. Krzysztof Isajenko
- mgr Barbara Piotrowska
- mgr inż. Karol Wojtkowski
- Anita Kiełbasińska
- Marcin Kozdój

Sprawozdanie z Umowy nr 73/2022/ CEZAR/173 z dnia 04.10.2022, zawartej pomiędzy Skarbem Państwa - Prezesem PAA a CLOR

Zgodnie z umową zakres prac obejmował:

1. Nawiązanie kontaktu z laboratoriami dopuszczonymi do pomiarów porównawczych przez Prezesa PAA, zgodnie z dostarczoną przez PAA listą laboratoriów.
2. Pozyskanie materiału na próbki do pomiarów porównawczych.
3. Przygotowanie próbek do pomiarów porównawczych, w tym próbek do pomiarów kontrolnych jednorodności materiału oraz ich dystrybucję do laboratoriów według listy, o której mowa w pkt 1. Wykonanie pomiarów kontrolnych przynajmniej dwóch próbek.
4. Opracowanie i przedstawienie Prezesowi PAA sprawozdania z wykonania prac, o których mowa w pkt 1-3 wraz z ich opisem, metodykami pomiarowymi stosowanymi przez laboratoria i wynikami badań kontrolnych, o których mowa w pkt 3.
5. Zebranie wyników pomiarów od wszystkich uczestników pomiarów porównawczych, nadanie numerów kodowych uczestniczącym laboratoriom.
6. Sporządzenie zestawienia, dokonanie analizy i oceny nadesłanych wyników pomiarów.
7. Opracowanie i przedstawienie Prezesowi PAA sprawozdania końcowego obejmującego w szczególności:
 - 1) opis technik przygotowania materiałów wyjściowych, próbek referencyjnych i kontrolnych oraz wyniki pomiarów tych materiałów i próbek;
 - 2) zestawienie wyników pomiarowych uzyskanych z laboratoriów;
 - 3) analizę statystyczną wyników;
 - 4) ocenę dokładności i precyzji pomiarów;
 - 5) wykaz placówek uczestniczących w pomiarach.

L.p.	Nazwa laboratorium	Adres laboratorium
1.	Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej Katedra Zastosowań Fizyki Jądrowej Laboratorium Spektrometrii Jądrowej	Al. Adama Mickiewicza 30 30-059 Kraków
2.	Politechnika Łódzka Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej Laboratorium Metod Izotopowych	Ul. Wróblewskiego 15 93-590 Łódź
3.	Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego PZH – Państwowy Instytut Badawczy Laboratorium Zakładu Higieny Radiacyjnej i Radiobiologii	Ul. Chocimska 24 00-791 Warszawa

Zadanie	Planowany termin
Przygotowanie obiektu badań (wraz ze sprawdzeniem jednorodności za pomocą próbek kontrolnych)	10.10.2022
Przygotowanie 5 próbek CLOR – do leżakowania przez min. 14 dni, a następnie pomiaru w celu wyznaczenia wartości odniesienia	10.10.2022
Rozesłanie informacji o sposobie przeprowadzenia pomiarów porównawczych, ankiet oraz klauzul informacyjnych (RODO)	20.10.2022
Dystrybucja obiektów badań (po uzyskaniu jednorodności) - kurier	20.10.2022
Rzesłanie instrukcji przeprowadzenia pomiarów oraz arkuszy do wprowadzenia wyników badań	20.10.2022
Zebranie wypełnionych i podpisanych ankiet oraz podpisanych informacji o sposobie przeprowadzenia pomiarów i podpisanych klauzul informacyjnych (RODO)	31.10.2022
Sporządzenie i wysłanie do PAA sprawozdania z I etapu pracy	03.11.2022
Pomiar 5 próbek CLOR oraz wyznaczenie wartości odniesienia	21.11.2022
Zebranie wyników badań od uczestników	21.11.2022
Porównanie wyników badań z założonymi kryteriami	30.11.2022
Opracowanie sprawozdania końcowego z pomiarów porównawczych	02.12.2022
Wysłanie do PAA sprawozdania końcowego	03.12.2022
Rzesłanie uczestnikom sprawozdania z pomiarów porównawczych	12.2022 – 01.2023

Przygotowanie próbek

Materiał - popiół paleniskowy pochodzący z elektrofiltrów EC Siekierki i EC Kawęczyn

Popiół wielokrotnie i długotrwale mieszano za pomocą mieszalnika bębnowego, aby otrzymać próbkę jak najbardziej jednorodną.

Materiał został podzielony na:

- próbki do badań jednorodności materiału - próbki kontrolne - 5 szt.
- próbki do badań porównawczych - próbki dla uczestników porównań - 3 szt.
- próbki do określenia przez CLOR wartości odniesienia (wartości referencyjnych) - 5 szt.

Po okresie leżakowania (minimum 14 dni) sprawdzono jednorodność materiału za pomocą toru spektrometrycznego z detektorem półprzewodnikowym HPGe GX3020. Każdą z pięciu próbek kontrolnych o jednakowej masie mierzono przez 80 000 s. Porównano liczbę zliczeń w fotopikach odpowiadających energiom promieniowania: ^{226}Ra (186 keV), ^{212}Pb (239 keV), ^{214}Pb (295 keV, 352 keV), ^{214}Bi (609 keV) oraz ^{40}K (1461 keV). Dla wszystkich badanych próbek względna różnica liczby zliczeń nie przekroczyła 3,5 % → pozyskany materiał charakteryzuje się b. dobrą jednorodnością.

W celu wyznaczenia wartości odniesienia (wartości referencyjnych) stężenia ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th oraz wskaźnika stężenia promieniotwórczego I próbki (szczelnie zamknięte w pojemnikach pomiarowych) leżakowały minimum 14 dni. Każda próbka była mierzona na analizatorze MAZAR raz w czasie standardowym i raz w czasie wydłużonym do ok. 24 godzin. Obliczono wartości średnie i niepewności (odchylenia standardowe dla $k=2$) stężeń radionuklidów naturalnych oraz wskaźnika I → wartości odniesienia służące do analizy i oceny rezultatów nadesłanych przez uczestników.

Pozostałe próbki (3 szt.) rozesłano do uczestników porównań wraz z odp. dokumentami.

Analiza wyników pomiarów

Laboratoria przeprowadziły pomiary próbek metodą spektrometrii promieniowania gamma - z użyciem analizatora z sondą scyntylacyjną NaI (TI) (MAZAR) lub z detektorem półprzewodnikowym HPGe – w standardowym i wydłużonym do ok. doby czasie pomiaru.

Przeanalizowano wyniki pomiarów uzyskane dla dwóch czasów pomiaru dla:

- stężenia potasu ^{40}K
- stężenia radu ^{226}Ra
- stężenia toru ^{232}Th
- wskaźnika stężenia promieniotwórczego I, obliczonego ze wzoru:

$$I = \frac{C_{K-40}}{3000 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}} + \frac{C_{Ra-226}}{300 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}} + \frac{C_{Th-232}}{200 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}}$$

gdzie: C_{K-40} , C_{Ra-226} , C_{Th-232} – stężenia promieniotwórcze ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th , wyrażone w Bq/kg.

Wartości odniesienia:

Stężenie radionuklidu [Bq/kg]			Wskaźnik stężenia promieniotwórczego I
potasu ^{40}K	radu ^{226}Ra	toru ^{232}Th	
429 ± 14	251 ± 3	$91,5 \pm 2,4$	$1,44 \pm 0,01$

Analiza wyników pomiarów (cd.)

Dla zachowania poufności rezultatów każde z laboratoriów dostało losowo wybrany numer kodowy.

W sprawozdaniu przedstawiono w formie tabel zestawienie (dla obu czasów pomiaru) wartości stężeń ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th oraz wskaźnika I wraz z niepewnościami (wartości określone przez uczestników), odchylenia od wartości odniesienia (liczbowe i %) oraz wartości względne (stosunek wartości otrzymanej przez laboratorium do wartości referencyjnej). Rezultaty te zobrazowano także na wykresach.

Wyniki otrzymane od uczestników (dla obu czasów pomiaru) poddano analizie statystycznej, stosując testy i procedury zalecane przez MAEA i PCA oraz oparte na normie PN-EN ISO/IEC 17043.

Testy Z, dokładności i precyzji zostały przeprowadzone w odniesieniu do wartości referencyjnych stężeń ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th oraz wskaźnika I, natomiast test E_n - tylko w odniesieniu do wartości referencyjnej wskaźnika I.

Znajomość **parametru Z** pozwala ocenić dokładność wyników na tle całej populacji.

$$Z = \frac{\text{wynik lab.} - \text{wynik ref.}}{\delta}$$

gdzie: δ – odchylenie standardowe populacji

Dla oceny biegłości laboratorium przyjęto następujące kryteria:

$|Z| \leq 2$ - wynik zadowalający,

$2 < |Z| < 3$ - wynik wątpliwy, ale do przyjęcia,

$|Z| \geq 3$ - wynik niezadowalający, uzasadniający podjęcie działań naprawczych.

Analiza wyników pomiarów (cd.)

Dokładność wyniku jest zadowalająca, jeśli:

$$|\text{wynik lab.} - \text{wartość ref.}| \leq 2,58 \cdot \sqrt{U_{ref}^2 + U_{lab}^2}$$

Precyzja wyniku jest zadowalająca, jeśli wartość:

$$\sqrt{\left(\frac{U_{ref}}{\text{wartość ref.}}\right)^2 + \left(\frac{U_{lab}}{\text{wynik lab.}}\right)^2} \cdot 100\%$$

jest mniejsza lub równa 16% dla wskaźnika I oraz mniejsza lub równa 25% dla stężeń ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th .

Test E_n

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

gdzie: x_{lab} – wynik uzyskany w laboratorium

x_{ref} – wynik uzyskany w laboratorium odniesienia (wartość referencyjna)

U_{lab} - niepewność wyniku podana przez laboratorium

U_{ref} - niepewność wyniku podana przez laboratorium odniesienia

$|E_n| \leq 1$ - rezultat porównania jest zadowalający

$|E_n| > 1$ - wynik porównania jest niezadowalający

Wyniki testu Z, dokładności i precyzji – standardowy czas pomiaru

NUMER KODOWY	Stężenie ⁴⁰ K [Bq/kg]	U _K [Bq/kg]	Z	STATUS Z	K _{lab} -K _{ref}	STATUS DOKŁADNOŚCI	PRECYZJA WYNIKU (dop. 25%)	STATUS PRECYZJI
LAB01	397	58	0,499	+	32	+	14,97	+
LAB02	463	102	0,530	+	34	+	22,27	+
LAB03	178,66	332,76	3,900	-	250,34	+	186,28	-

NUMER KODOWY	Stężenie ²²⁶ Ra [Bq/kg]	U _{Ra} [Bq/kg]	Z	STATUS Z	Ra _{lab} -Ra _{ref}	STATUS DOKŁADNOŚCI	PRECYZJA WYNIKU (dop. 25%)	STATUS PRECYZJI
LAB01	291	18	2,78	+/-	40	+	6,30	+
LAB02	263	58	0,83	+	12	+	22,09	+
LAB03	315,06	62,31	4,46	-	64,06	+	19,81	+

Wartość referencyjna stężenia: [Bq/kg]	
⁴⁰ K	²²⁶ Ra
429 ± 14	251 ± 3

Wyniki testu Z, dokładności i precyzji – standardowy czas pomiaru

NUMER KODOWY	Stężenie ²³² Th [Bq/kg]	U _{Th} [Bq/kg]	Z	STATUS Z	Th _{lab} -Th _{ref}	STATUS DOKŁADNOŚCI	PRECYZJA WYNIKU (dop. 25%)	STATUS PRECYZJI
LAB01	90	14	0,20	+	1,5	+	15,78	+
LAB02	98,2	22	0,87	+	6,7	+	22,56	+
LAB03	63,35	17,77	3,67	-	28,15	+	28,17	-

NUMER KODOWY	Wskaźnik stężenia prom. I	U _I	Z	STATUS Z	I _{lab} -I _{ref}	STATUS DOKŁADNOŚCI	PRECYZJA WYNIKU (dop. 16%)	STATUS PRECYZJI
LAB01	1,55	0,35	3,64	-	0,11	+	22,59	-
LAB02	1,52	0,22	2,65	+/-	0,08	+	14,49	+
LAB03	1,426	0,252	0,46	+	0,014	+	17,69	-

Wartość referencyjna	
stężenie ²³² Th [Bq/kg]	wskaźnik I
91,5 ± 2,4	1,44 ± 0,01

Wyniki testu Z, dokładności i precyzji – wydłużony do ok. 24 godz. czas pomiaru

NUMER KODOWY	Stężenie ⁴⁰ K [Bq/kg]	U _K [Bq/kg]	Z	STATUS Z	K _{lab} -K _{ref}	STATUS DOKŁADNOŚCI	PRECYZJA WYNIKU (dop. 25%)	STATUS PRECYZJI
LAB01	416	25	0,12	+	13	+	6,84	+
LAB02	461	92	0,29	+	32	+	20,22	+
LAB03	0	103,97	3,93	-	429	-	-	-

NUMER KODOWY	Stężenie ²²⁶ Ra [Bq/kg]	U _{Ra} [Bq/kg]	Z	STATUS Z	Ra _{lab} -Ra _{ref}	STATUS DOKŁADNOŚCI	PRECYZJA WYNIKU (dop. 25%)	STATUS PRECYZJI
LAB01	286	14	1,57	+	35	+	5,04	+
LAB02	262	52	0,49	+	11	+	19,88	+
LAB03	350,84	21,63	4,47	-	99,84	-	6,28	+

Wartość referencyjna stężenia: [Bq/kg]	
⁴⁰ K	²²⁶ Ra
429 ± 14	251 ± 3

Wyniki testu Z, dokładności i precyzji – wydłużony do ok. 24 godz. czas pomiaru

NUMER KODOWY	Stężenie ^{232}Th [Bq/kg]	U_{Th} [Bq/kg]	Z	STATUS Z	$ \text{Th}_{\text{lab}} - \text{Th}_{\text{ref}} $	STATUS DOKŁADNOŚCI	PRECYZJA WYNIKU (dop. 25%)	STATUS PRECYZJI
LAB01	91	12	0,04	+	0,5	+	13,45	+
LAB02	99,9	20	0,72	+	8,4	+	20,19	+
LAB03	48,32	5,7	3,71	-	43,18	-	12,08	+

NUMER KODOWY	Wskaźnik stężenia prom. I	U_I	Z	STATUS Z	$ \text{I}_{\text{lab}} - \text{I}_{\text{ref}} $	STATUS DOKŁADNOŚCI	PRECYZJA WYNIKU (dop. 16%)	STATUS PRECYZJI
LAB01	1,54	0,22	3,10	-	0,10	+	14,30	+
LAB02	1,53	0,20	2,79	+/-	0,09	+	13,09	+
LAB03	1,411	0,085	0,90	+	0,029	+	6,06	+

Wartość referencyjna	
stężenie ^{232}Th [Bq/kg]	wskaźnik I
$91,5 \pm 2,4$	$1,44 \pm 0,01$

Wyniki testu E_n dla standardowego i wydłużonego czasu pomiaru

Wartość referencyjna: $1,44 \pm 0,01$

Standardowy czas pomiaru				
NUMER KODOWY	Wskaźnik stężenia promieniotwórczego I	U_1	$ E_n $	OCENA
LAB01	1,55	0,35	0,31	+
LAB02	1,52	0,22	0,36	+
LAB03	1,426	0,252	0,06	+
Wydłużony czas pomiaru				
NUMER KODOWY	Wskaźnik stężenia promieniotwórczego I	U_1	$ E_n $	OCENA
LAB01	1,54	0,22	0,45	+
LAB02	1,53	0,20	0,45	+
LAB03	1,411	0,085	0,34	+

Podsumowanie

W pomiarach porównawczych zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w surowcach budowlanych, przeprowadzonych w 2022 r. wzięty udział 3 laboratoria.

Pomiary w czasie standardowym

Przy określaniu stężenia ^{40}K laboratorium Lab03 podało wynik niezadawalający w teście Z i w teście dokładności. Precyzja wyników dla wszystkich laboratoriów była zadowalająca. Przy określaniu stężenia radu ^{226}Ra w teście Z laboratorium Lab03 uzyskało wynik niezadawalający, uzasadniający podjęcie działań naprawczych oraz laboratorium Lab01 otrzymało wynik wątpliwy, ale do przyjęcia. Wyniki testów dokładności i precyzji były zadowalające dla wszystkich uczestników.

W przypadku określania stężenia toru ^{232}Th laboratorium Lab03 uzyskało wynik niezadawalający w teście Z i w teście precyzji. Rezultaty testu dokładności były zadowalające dla wszystkich laboratoriów.

Dla wskaźnika stężenia promieniotwórczego I w teście Z laboratorium Lab01 podało wynik niezadawalający, wymagający działań naprawczych oraz laboratorium Lab02 uzyskało wynik wątpliwy, ale do przyjęcia. Precyzja wyznaczenia wartości wskaźnika I była niezadawalająca dla uczestników o kodzie Lab01 i Lab03. Wynik testu dokładności był zadowalający dla wszystkich laboratoriów.

Pomiary w czasie wydłużonym

Przy oznaczaniu stężenia ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th laboratorium Lab03 uzyskało niezadawalające wyniki testów Z i dokładności dla wszystkich izotopów oraz niezadawalający rezultat testu precyzji dla oznaczenia stężenia ^{40}K . Pozostałe wyniki testów Z, dokładności i precyzji, przeprowadzonych dla stężeń radionuklidów naturalnych były zadowalające.

Podsumowanie (cd.)

Przy określaniu wartości wskaźnika stężenia promieniotwórczego I - w teście Z laboratorium Lab01 uzyskało wynik niezadowolający, wymagający działań naprawczych oraz laboratorium Lab02 uzyskało wyniki wątpliwy, ale do przyjęcia.

Dokładność i precyzja wyznaczenia wartości wskaźnika I była zadowolająca dla wszystkich uczestników pomiarów porównawczych.

Wszystkie laboratoria uzyskały zadowolające wyniki testu E_n dla określenia wartości wskaźnika stężenia promieniotwórczego I, zarówno w standardowym, jak i w wydłużonym czasie pomiaru.

Literatura

Prawo atomowe z dnia 29 listopada 2000 r. (tekst jednolity: Dz. U. 2021, poz. 1941)

Norma PN-EN ISO/IEC 17043:2010 „Ocena zgodności. Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości”

DA-05 „Polityka dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości” (dok. PCA, wyd. 8 z 18.06.2021 r.)

Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 17 grudnia 2020 r. w sprawie materiałów budowlanych, w przypadku których oznacza się stężenie promieniotwórcze izotopów promieniotwórczych potasu ^{40}K , radu ^{226}Ra i toru ^{232}Th , wymagań dotyczących dokonywania tych oznaczeń oraz wartości wskaźnika stężenia promieniotwórczego, o której przekroczeniu informuje się właściwe organy” (Dz. U. 2021, poz. 33)

Poradnik Instytutu Techniki Budowlanej nr 455/2010 „Badania promieniotwórczości naturalnej wyrobów budowlanych”

Dziękuję za uwagę 😊