

**ДРУШТВО ЗА ЗАШТИТУ ОД ЗРАЧЕЊА
СРБИЈЕ И ЦРНЕ ГОРЕ**



**ЗБОРНИК
РАДОВА**

**XXIX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
Сребрно језеро
27- 29. септембар 2017. године**

**Београд
2017. године**

**SOCIETY FOR RADIATION PROTECTION OF
SERBIA AND MONTENEGRO**



PROCEEDINGS

**XXIX SYMPOSIUM DZZSCG
Srebrno jezero
27- 29. September 2017**

**Belgrade
2017**

ЗБОРНИК РАДОВА

XXIX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
27-29.09.2017.

Издавачи:

Институт за нуклеарне науке „Винча“
Друштво за заштиту од зрачења Србије и Црне Горе

За извршног издавача:

Др Борислав Грубор

Уредници:

Др Јелена Станковић Петровић
Др Гордана Пантелић

ISBN 978-86-7306-144-3

©Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Техничка обрада:

Јелена Станковић Петровић, Гордана Пантелић

Штампа:

Институт за нуклеарне науке ”Винча”, Мике Петровића Аласа 12-14, 11351
Винча, Београд, Србија

Тираж:

150 примерака

Година издања:

Септембар 2017.

KONTROLA KVALITETA GAMA SPEKTROMETRIJSKE METODE ODREĐIVANJA SADRŽAJA RADIONUKLIDA U UZORCIMA ZEMLJIŠTA I SEDIMENATA

Jovana ILIĆ, Vesna ARSIĆ, Suzana BOGOJEVIĆ i Irena TANASKOVIĆ
*Institut za medicinu rada Srbije „Dr Dragomir Karajović“, Beograd, Srbija,
jovana.ilic@institutkarajovic.rs*

SADRŽAJ

Mnogi prirodni i veštački radionuklidi koji se mogu naći u zemljištu i sedimentima mogu imati uticaj na životnu sredinu i javno zdravlje te je njihova aktivnost faktor koji treba pratiti. Danas, jedna od najčešće korišćenih tehnika za određivanje aktivnosti radionuklida, gama emitera, je tehnika visokorezolucione gama spektrometrije pomoću poluprovodničkog HPGe detektora. Međunarodni standard ISO/IEC 17025:2005 obavezuje laboratorije za ispitivanje da osiguraju sledljivost i da procenjuju mernu nesigurnost, što je preduslov za pouzdanost rezultata laboratorijskih ispitivanja. Laboratorija mora sprovoditi kontrole kvaliteta rezultata svojih ispitivanja koje mogu biti interne i eksterne. U ovom radu prikazana je interna kontrola kvaliteta ispitivanja koja se odnosi na metodu za određivanje koncentracija aktivnosti prirodnih, veštačkih i radionuklida kosmogenog porekla, koji emituju gama zračenje u energetskom opsegu od 60 keV do 2 MeV (gamaspektrometrijsko ispitivanje) u uzorcima zemljišta i sedimenta. U tu svrhu kontrolisani su parametri preciznost i tačnost te je vršeno njihovo poređenje sa unapred definisanim kriterijumima prihvatljivosti. Za potrebe interne kontrole kvaliteta korišćen je uzorak sedimenta poznatih aktivnosti radionuklida (laboratorijski kontrolni uzorak) dobijen u okviru međunarodne interkomparacije ALMERA IAEA-TEL-2014-04. Gama spektrometrija je izvedena koristeći poluprovodnički HPGe detektor proizvođača Ortec, a dobijeni spektri obrađeni korišćenjem softvera GammaVision 32.

1. UVOD

Mnogi prirodni i veštački radionuklidi koji se mogu naći u zemljištu i sedimentima mogu imati uticaj na životnu sredinu i javno zdravlje te je njihova aktivnost faktor koji treba pratiti. Danas, jedna od najčešće korišćenih tehnika za određivanje aktivnosti radionuklida, gama emitera, je tehnika visokorezolucione gama spektrometrije pomoću poluprovodničkog HPGe detektora. Međunarodni standard ISO/IEC 17025:2005 [1] obavezuje laboratorije za ispitivanje da osiguraju sledljivost i da procenjuju mernu nesigurnost, što je preduslov za pouzdanost rezultata laboratorijskih ispitivanja. Laboratorija mora sprovoditi kontrole kvaliteta rezultata svojih ispitivanja koje mogu biti interne i eksterne. U radu je prikazano sprovođenje interne kontrole kvaliteta, standardne metode [2] gamaspektrometrijskog određivanja prirodnih radionuklida i veštačkog radionuklida, ^{137}Cs u uzorcima zemljišta i sedimenta. Za internu kontrolu kvaliteta su iskorišćena 2 identična uzorka sedimenta masa od po 250 g dobijena u okviru interkomparacije IAEA, od kojih je napravljen jedan uzorak ukupne mase 500 g. Korišćenjem ovog uzorka izvršena je kontrola kvaliteta metode merenjem u marineli posudi od 0,5 l koja se u laboratoriji koristi za merenje uzoraka sedimenta i zemljišta.

2. METODA

Uzorak sedimenta poznatih aktivnosti radionuklida gama emitera iz interkomparacije ALMERA IAEA-TEL-2014-04, mase 500 g je presut u marineri posudu zapremine 0,5 l i posuda je hermetički zatvorena. Nakon 40 dana što je dovoljno vremena da se uspostavi radioaktivna ravnoteža između ^{226}Ra i njegovih potomaka ^{222}Rn , ^{214}Bi i ^{214}Pb , uzorak je meren uzastopno pet puta na poluprovodničkom HPGe detektoru proizvođača ORTEC, relativne efikasnosti 25% i rezolucije 1,95 keV na liniji 1332,5 keV Co-60, a za obradu dobijenih spektara korišćen je softver GammaVision 32. Vreme merenja uzorka bilo je 60000 s, a fona 250000 s. Kalibracija efikasnosti kao i energetska kalibracija detektora je izvršena sertifikovanim referentnim materijalom-mešavina radionuklida, homogeno raspoređena u zapremini 450 cm³, mase 443,25 g, gustine 0,985g/cm³ Češkog metrološkog instituta Cert.No. 931-OL-422/12. Interna kontrola kvaliteta metode sprovedena je tako što su ispitani parametri preciznost u uslovima ponovljivosti i tačnost za više radionuklida kako bi se pokrio što širi opseg energija. U tabeli 1 dati su radionuklidi čije su koncentracije aktivnosti određivane kao i energije linija koje su korišćene za izračunavanje i odgovarajući prinosi.

Tabela 1. Izabrani radionuklidi i korišćene gama linije

Određivani radionuklid	Mereni radionuklid	Energija E _γ (keV)	Prinos P _E (%)
^{238}U	^{234}Th	63,28	4,1
	^{234}Th	92,37	2,42
	^{234}Th	92,79	2,39
^{226}Ra	^{226}Ra	186,10	3,51
^{214}Pb	^{214}Pb	295,22	18,15
	^{214}Pb	351,93	35,10
^{214}Bi	^{214}Bi	609,31	44,6
	^{214}Bi	1120,29	14,70
	^{214}Bi	1764,49	15,10
^{228}Ac	^{228}Ac	338,32	11,27
	^{228}Ac	911,20	25,80
	^{228}Ac	968,97	15,8
^{212}Pb	^{212}Pb	238,63	43,30
	^{212}Pb	300,09	3,28
^{208}Tl	^{208}Tl	583,19	30,4
^{40}K	^{40}K	1460,83	10,67
^{137}Cs	^{137}Cs	661,65	84,99

Provera preciznosti

Proveravana je preciznost u uslovima ponovljivosti odnosno parametar koji treba da ukaže na stepen slaganja rezultata uzastopnih merenja međuranda, minimum pet merenja, izvedenih pod istim uslovima-isti analitičar, isti merni instrument, u kratkom vremenskom periodu [3]. Preciznost u uslovima ponovljivosti se izražava kao relativna standardna devijacija dobijenih rezultata merenja odnosno kao odnos standardne devijacije i srednje vrednosti rezultata. Kriterijum prihvatljivosti je definisan tako da je preciznost zadovoljavajuća ukoliko je dobijena relativna standardna devijacija $\leq 20\%$.

Provera tačnosti

Tačnost je parametar koji opisuje koliko je rezultat merenja blizak tačnoj vrednosti [3]. Da bi procenila tačnost rezultata svojih ispitivanja laboratorija može vršiti poređenje rezultata sa rezultatima druge validovane ili standardne metode, učestvovati u međulaboratorijskim poređenjima ili izvršiti analizu sertifikovanog ili sekundarnog referentnog materijala. Ovaj parametar je ispitan poređenjem dobijenih rezultata sa poznatim vrednostima za analizirane radionuklide datim u okviru konačnog izveštaja interkomparacije.

Organizator interkomparacije je za veštački radionuklid ^{137}Cs dao referentnu vrednost koncentracije aktivnosti i njoj pridruženu kombinovanu mernu nesigurnost. Da bi bio zadovoljen kriterijum prihvatljivosti za tačnost koji je preuzet od IAEA [4] relativno odstupanje (BIAS_{rel}) mora biti manje ili jednako od maksimalno dozvoljenog relativnog odstupanja (MARB) koje iznosi 20%. Relativno odstupanje (bias rezultata) se računa po formuli:

$$\text{Bias}_{\text{relative}} = \frac{\text{Value}_{\text{lab}} - \text{Value}_{\text{ref}}}{\text{Value}_{\text{ref}}} \times 100\% \quad (1)$$

gde su:

$\text{Value}_{\text{lab}}$ -srednja vrednost koncentracije aktivnosti za dati radionuklid dobijena iz 5 merenja u laboratoriji (Bq/kg)

$\text{Value}_{\text{ref}}$ - referentna vrednost koncentracije aktivnosti za dati radionuklid (Bq/kg);

Kriterijum prihvatljivosti: $\text{BIAS}_{\text{rel}} \leq \text{MARB}$, $\text{MARB} (\text{Cs-137}) = 20\%$;

Za proveru tačnosti rezultata za radionuklid ^{137}Cs primenjen je i u_{test} kriterijum prema preporukama IAEA [4].

$$u_{\text{test}} = \frac{|\text{Value}_{\text{ref}} - \text{Value}_{\text{lab}}|}{\sqrt{u_{\text{ref}}^2 + u_{\text{lab}}^2}} \quad (2)$$

gde su:

u_{ref} - merna nesigurnost koncentracije aktivnosti data u konačnom izveštaju interkomparacije

u_{lab} -merna nesigurnost koncentracije aktivnosti izračunata u laboratoriji

Vrednost u_{test} je upoređena sa kritičnom vrednošću koju je dala IAEA, a koja iznosi 2,58 za nivo poverenja 99%. Kriterijum prihvatljivosti je $u_{\text{test}} \leq 2,58$ [4]

Za ostale, prirodne radionuklide, referentna vrednost je data kao srednja vrednost rezultata merenja svih laboratorija koje su učestvovalе u interkomparaciji. Date su i odgovarajuće standardne devijacije.

Poređenje izmerenih vrednosti sa referentnom srednjom vrednosti izvršeno je na sledeći način:

$$z_{\text{score}} = \frac{\text{Value}_{\text{lab}} - \text{Value}_{\text{ref}}}{\sigma} \quad (3)$$

gde je:

σ -referentna standardna devijacija

Kriterijum prihvatljivosti: $z_{\text{score}} \leq 2$

3. REZULTATI

U tabeli 2 prikazane su izračunate srednje vrednosti koncentracije aktivnosti za svaki radionuklid - A_{st} (Bq/kg), standardne devijacije-STDEV i relativne standardne devijacije-RSD (%), koje su upoređivane sa zadatim kriterijumom prihvatljivosti.

Табела 2. Резултати провере прецизности у условима поновљивости

Radionuklid	A_{sr} (Bq/kg)	STDEV	RSD (%)
Cs-137	11,9	0,2	2
Ac-228	12,4	0,3	2
Bi-214	15,6	0,4	3
K-40	276	4,6	2
Pb-212	11,3	0,5	4
Pb-214	16,0	0,4	3
Ra-226	16,2	1,3	8
Tl-208	3,9	0,2	5
U-238	15,6	1,4	9

U tabeli 3 date su referentna vrednost koncentracije aktivnosti radionuklida ^{137}Cs - A_{ref} (Bq/kg) i odgovarajuća merna nesigurnost- Unc_{ref} (Bq/kg), srednje vrednosti koncentracije aktivnosti za ostale radionuklide uzete kao referentne- A_{srref} (Bq/kg) i odgovarajuće standardne devijacije- σ_{ref} , srednje vrednosti koncentracije aktivnosti dobijene iz pet uzastopnih merenja za svaki od analiziranih radionuklida sa standardnom devijacijom A_{lab} (Bq/kg) i σ_{lab} . Za radionuklid ^{137}Cs data je koncentracija aktivnosti A_{lab} (Bq/kg) kao i merna nesigurnost Unc_{lab} (Bq/kg). Merna nesigurnost je procenjena uzimajući u obzir nesigurnost odbroja, kalibracije efikasnosti, fizičkih konstanti, kao i merenja mase uzorka i izražena je kao prošrena merna nesigurnost za faktor $k=1$, koji za normalnu raspodelu odgovara nivou poverenja od 68%. Prikazano je i relativno odstupanje rezultata odnosno bias za svaki radionuklid izražen u procentima-BIAS (%), kao i u_{test} i Z_{score} koji su upoređivani sa zadatim kriterijumom prihvatljivosti.

Табела 3. Резултати провере таčnosti

Radionuklid	IAEA		Laboratorija		BIAS (%)	u_{test}
	A_{ref} (Bq/kg)	Unc_{ref} (Bq/kg)	A_{lab} (Bq/kg)	Unc_{lab} (Bq/kg)		
Cs-137	12,0	0,4	11,7	0,4	2,5	0,6
Radionuklid	A_{srref} (Bq/kg)	σ_{ref}	A_{sr} (Bq/kg)	σ_{lab}	BIAS (%)	Z_{score}
Ac-228	12,1	1,5	12,4	0,3	3	0,2
Bi-214	15,9	2,4	15,6	0,4	2	0,1
K-40	270	27	276	4,6	2	0,2
Pb-212	12,2	1,5	11,3	0,5	7	0,6
Pb-214	16,8	2,0	16,0	0,4	5	0,4
Ra-226	19,0	4,8	16,2	1,3	15	0,6
Tl-208	4,1	0,7	3,9	0,2	4	0,2
U-238	16,0	3,8	15,6	1,4	2	0,1

Kako su za sve analizirane radionuklide vrednosti relativne standardne devijacije bile u opsegu 2-9%, unapred zadati kriterijum prihvatljivosti od maksimalno 20% je zadovoljen. Rezultati провере таčnosti dati u tabeli 3 pokazuju da je za ^{137}Cs dobijena

vrednost u_{test} od 0,6 što je daleko ispod zadatog kriterijuma prihvatljivosti od 2,58. Takođe, z_{score} je za sve analizirane prirodne radionuklide bio manji od 2.

4. ZAKLJUČAK

Interna kontrola kvaliteta metode gamaspektrometrijskog određivanja prirodnih radionuklida i veštačkog radionuklida, ^{137}Cs pokazala je da su rezultati laboratorije zadovoljavajući u pogledu tačnosti i preciznosti te da je primenjena kalibracija efikasnosti adekvatna za analizu sadržaja radionuklida u uzorcima zemljišta i sedimenta.

5. LITERATURA

- [1] SRPS ISO/IEC 17025 Opšti zahtevi za kompetentnost laboratorija za ispitivanje i laboratorija za etaloniranje, 2006
- [2] SRPS ISO 18589-3 Merenje radioaktivnosti u životnoj sredini–Zemljište, deo 3, Merenje radionuklida, emitera gama zračenja, mart 2011
- [3] B. Magnusson and U. Örnemark (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0, www.eurachem.org
- [4] IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 18. 2010. IAEA, Vienna

QUALITY CONTROL OF GAMMA SPECTROMETRY METHOD FOR DETERMINATION OF RADIONUCLIDES ACTIVITY CONCENTRATION IN SOIL AND SEDIMENT SAMPLES

Jovana ILIĆ, Vesna ARSIĆ, Suzana BOGOJEVIĆ i Irena TANASKOVIĆ
Serbian Institute of Occupational Health " Dr Dragomir Karajovic", Belgrade, Serbia,
jovana.ilic@institutkarajovic.rs

ABSTRACT

Many natural and artificial radionuclides which can be found in soil and sediments can have an impact on the environment and public health so their activity concentration is a factor that needs to be monitored. Today, one of the most commonly used techniques for determination of the activity concentration of gamma emitters is high resolution gamma ray spectrometry using HPGe detectors. According to the international standard ISO/IEC 17025:2005 testing laboratories have to ensure traceability and evaluate the measurement uncertainty, which is a prerequisite for the reliability of the laboratory tests results. The laboratory shall have quality control procedures for monitoring the validity of tests undertaken. The quality controls can be internal and external. This paper describes an in-house quality control of gamma spectrometry method for determination of radionuclides emitting gamma radiation in the energy range of 60 keV to 2 MeV in soil and sediment samples. The evaluated parameters precision and accuracy were compared with pre-defined criteria. Sediment sample used for this purpose was obtained through the IAEA-ALMERA proficiency test (IAEA-TEL-2014-04). Gamma spectrometry was performed using the Ortec HPGe detector and the spectra were analyzed using the software GammaVision 32.