

Государственная корпорация по атомной энергии «РОСАТОМ»
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА
А.А. БОЧВАРА»
(АО «ВНИИНМ»)

УТВЕРЖДАЮ
Директор научно-
исследовательского
метрологического отделения –
руководитель Провайдера МСИ
В.Б. Горшков
_____ 2021 г.



ОТЧЕТ №532/838-2021
О ПРОВЕДЕНИИ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СЛИЧИТЕЛЬНЫХ
ИСПЫТАНИЙ
по программе П.МСИ.РХКВ-532/010-2021
«Радиохимический контроль водных сред»

МОСКВА 2021

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
1. Определяемые показатели	3
2. Образцы для контроля (ОК)	3
4. Анализ результатов исследований	9
5. Заключение.....	17
6. Контактные сведения о провайдере МСИ	18
7. Конфиденциальность	18

ВВЕДЕНИЕ

Целью данных межлабораторных сличительных испытаний (МСИ) являлась проверка качества радиохимического контроля водных сред.

В МСИ приняли участие 6 организаций.

1. Определяемые показатели

Контролируемые в ходе проведения МСИ показатели, диапазон измерения и единицы измерения каждого показателя приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Контролируемые показатели при проведении МСИ по радиометрическим видам контроля водных сред

Объект измерения	Определяемая характеристика	Диапазон измерений
Водные среды	Суммарная удельная активность альфа-излучающих радионуклидов	от 1,0 до 100 Бк/дм ³
Водные среды	Суммарная удельная активность бета-излучающих радионуклидов	от 1,0 до 100 Бк/дм ³
Водные среды	Удельная активность гамма-излучающих радионуклидов	от 1,0 до 100 Бк/дм ³

2. Образцы для контроля (ОК)

В качестве ОК были изготовлены и аттестованы специальные образцы. Требования к изготовлению, контролю качества и хранению изложены в ТЗ 505/532.030-2020 от 10.03.2020, ТЗ 505/532.031-2020 от 12.03.2020 г., ТЗ 505/532.032-2020 от 12.03.2020 г.

Изготовление ОК для определения суммарной удельной активности альфа-излучающих изотопов в водных средах

Материалом ОК для определения суммарной удельной активности α -излучающих изотопов в водных средах являлся водный раствор α -радионуклидов ^{241}Am .

Материал ОК был изготовлен из ранее приготовленного (ТЗ 505/532.014-2018) и аттестованного (протокол аттестации № 532/776-2019 от 01.10.2019) раствора, имеющего метрологические характеристики суммарной удельной активности равной (511 ± 46) Бк/дм³. Для приготовления раствора ОК автоматическим дозатором был отобран 1 см³ раствора альфа-излучающего радионуклида и перенесен в мерную колбу вместимостью 25 см³, после этого был тщательно промыт наконечник дозатора дистиллированной водой, при этом промывные воды переносились в мерную колбу, далее объем в колбе был доведен до метки дистиллированной водой и тщательно перемешан. Срок хранения материала ОК (раствора) – 1 год при комнатной температуре.

Материал ОК был расфасован в стеклянные флаконы, снабженные радиационно-стойкой прокладкой, с герметично закрывающимися крышками. Объем материала в пробирке составлял 1 см³. Каждый флакон был снабжен этикеткой, на которой указаны наименование Программы МСИ, шифр ОК, объем ОК, дата изготовления.

Однородность ОК была обеспечена процедурой приготовления всех экземпляров из одного раствора, содержащего радионуклид ^{241}Am .

Аттестованная характеристика и значение погрешности аттестованной характеристики изложены в протоколе метрологической аттестации № 532/833-2021. Аттестованное значение ОК суммарной удельной активности альфа-излучающих изотопов составляет $(19,8\pm 0,6)$ Бк/дм³.

Прослеживаемость аттестованного значения обеспечивалась применением образцовых мер активности (ОМАСН), представляющие из себя растворы и имеющие статус рабочих эталонов 1 разряда, калиброванных

с помощью первичного государственного эталона, калиброванных мер вместимости и поверенных средств измерения.

Изготовление ОК для определения суммарной удельной активности бета-излучающих изотопов в водных средах

Материалом ОК для определения суммарной удельной активности бета-излучающих изотопов в водных средах являлся водный раствор β -радионуклидов $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

В рамках программы было использовано 2 материала ОК с разными аттестационными значениями.

В качестве первого материала ОК был использован ранее приготовленный (ТЗ 505/532.014-2018) и аттестованный (протокол аттестации № 532/776-2019 от 01.10.2019) раствор, имеющий метрологические характеристики суммарной удельной активности β -радионуклидов равные (511 ± 46) Бк/дм³.

Для изготовления второго материала ОК был использован ранее приготовленный (ТЗ 505/532.014-2018) и аттестованный (протокол аттестации № 532/776-2019 от 01.10.2019) раствор с суммарной удельной активности равной (511 ± 46) Бк/дм³. Для приготовления раствора ОК автоматическим дозатором был отобран 1 см³ раствора бета-излучающих радионуклидов, перенесен в мерную колбу вместимостью 25 см³, после этого наконечник дозатора был тщательно промыт дистиллированной водой, перенося промывные воды в мерную колбу, далее объем в колбе был доведен до метки дистиллированной водой и тщательно перемешан. Срок хранения материала ОК (раствора) – 1 год при комнатной температуре.

Аттестованная характеристика и значение погрешности аттестованной характеристики изложены в протоколе метрологической аттестации № 532/833-2021. Аттестованное значение суммарной удельной активности

бета-излучающих изотопов второго материала ОК составляет $(17,2 \pm 0,6)$ Бк/дм³.

Материал ОК был расфасован в стеклянные флаконы, снабженные радиационно-стойкой прокладкой, с герметично закрывающимися крышками. Объем материала во флаконе составлял 2 см³ (1 см³ раствора β -излучающих радионуклидов $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ и 1 см³ азотной кислоты). Каждый флакон был снабжен этикеткой, на которой указаны наименование Программы МСИ, шифр ОК, объем ОК, дата изготовления.

Однородность ОК была обеспечена процедурой приготовления всех экземпляров из одного раствора, содержащего равновесную смесь радионуклидов $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

Прослеживаемость аттестованного значения обеспечивалась применением образцовых мер активности (ОМАСН), представляющие из себя растворы и имеющие статус рабочих эталонов 1 разряда, калиброванных с помощью первичного государственного эталона, калиброванных мер вместимости и поверенных средств измерения.

Изготовление ОК для определения удельной активности гамма-излучающих изотопов в водных средах.

Материалом ОК являлся водным раствором γ – радионуклида ^{137}Cs .

В рамках программы было использовано два материала ОК с разными аттестационными значениями.

В качестве первого материала ОК был использован ранее приготовленный (ТЗ 505/532.014-2018) и аттестованный (протокол аттестации № 532/776-2019 от 01.10.2019) раствор, имеющий метрологические характеристики удельной активности γ -радионуклидов равные (981 ± 34) Бк/дм³.

Материал второго ОК был приготовлен, используя ранее изготовленные (ТЗ 505/532/015-2018) и аттестованные (протокол аттестации № 532/776-2019 от 01.10.2019) растворы гамма-излучающего радионуклида с удельной активностью (981 ± 34) Бк/дм³. Раствор радионуклида количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 50 см³. При количественном переносе радионуклидов флаконы промыли дистиллированной водой. Промывные воды перелили в мерную колбу, далее объем раствора довели дистиллированной водой до метки и тщательно перемешали. Срок хранения материала ОК (раствора) – 1 год при комнатной температуре. Аттестованная характеристика и значение погрешности аттестованной характеристики изложены в протоколе метрологической аттестации № 532/833-2021. Аттестованное значение ОК суммарной удельной активности гамма-излучающих изотопов составляет $(17,3 \pm 0,6)$ Бк/дм³.

Материал ОК был расфасован в стеклянные флаконы, снабженные радиационно-стойкой прокладкой, с герметично закрывающимися крышками. Объем материала в пробирке составил 2 см³ (1 см³ раствора гамма-излучающего радионуклида и 1 см³ азотной кислоты). Каждый флакон был снабжен этикеткой, на которой указаны наименование Программы МСИ, шифр ОК, объем ОК, дата изготовления.

Однородность ОК обеспечивалась процедурой приготовления всех экземпляров из одного раствора, содержащего радионуклид ¹³⁷Cs. Прослеживаемость аттестованного значения была обеспечена применением образцовых мер активности (ОМАСН), представляющие из себя растворы и имеющие статус рабочих эталонов 1 разряда, калиброванных с помощью первичного государственного эталона, калиброванных мер вместимости и поверенных средств измерения.

3. Методы (методики) измерений и испытаний

В перечень методик, которые были использованы при определении суммарной удельной (объемной) активности альфа-излучающих радионуклидов, вошли:

- Методика выполнения измерений суммарной альфа- и бета-активности водных проб (пресные природные воды хозяйственно-питьевого назначения) после концентрирования альфа-бета радиометром УМФ-2000;
- Методика радиационного контроля. Суммарная альфа- бета-активность природных вод (пресных и минерализованных). Подготовка проб и выполнение измерений. ФР.1.40.2013.15386.

В перечень методик, которые были использованы при определении суммарной удельной (объемной) активности бета-излучающих радионуклидов, вошли:

- Методика выполнения измерений суммарной альфа- и бета-активности водных проб (пресные природные воды хозяйственно-питьевого назначения) после концентрирования альфа-бета радиометром УМФ-2000;
- Методика измерений удельной активности радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{226}Ra , ^{232}Th в поверхностных водах с применением пробоотбора;
- МР 2.6.1.0064-12. Ионизирующее излучение. Радиационная безопасность. Радиационный контроль питьевой воды методами радиохимического анализа. Методические рекомендации

В перечень методик, используемых для определения удельной активности гамма-излучающих радионуклидов в диапазоне энергий 0,2-2,8 МэВ*, вошли:

- Методика измерений удельной активности радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{226}Ra , ^{232}Th в поверхностных водах с применением пробоотбора;
- Методика измерений на гамма-спектрометрах с использованием программного обеспечения SpectraLine;

- Инструкция по эксплуатации установки спектрометрической МКС-01А «Мультирад»;
- Методика измерений активности (удельной активности) гамма-излучающих радионуклидов в счетных образцах с применением полупроводникового гамма-спектрометра CANBERRA с программным обеспечением Genie-2000 по количественному анализу гамма-спектров. 24.03.2014.

4. Анализ результатов исследований

Обработка полученных результатов производилась в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Оценка качества лабораторных измерений проводилась сравнением результата лаборатории с действительным значением ОК ($A \pm \Delta_{OK}$). Для каждой лаборатории рассчитывалась величина (E_i) (ГОСТ ISO/IEC 17043-2013) по формуле (1):

$$E_i = \frac{\bar{X}_i - A}{\sqrt{\Delta_{\bar{X}_i}^2 + \Delta_{OK}^2}}. \quad (1)$$

Если $|E_i| \leq 1$, результат i -той лаборатории считается удовлетворительным в границах заявленных погрешностей.

Если $|E_i| > 1$, результат i -той лаборатории считается неудовлетворительным.

Результаты расчета статистического критерия E_i при определении суммарной удельной активности альфа-, бета-излучающих радионуклидов и удельной активности гамма-излучающих радионуклидов в водных средах представлены в таблицах 2-6.

Т а б л и ц а 2 – Результаты расчета статистического критерия при определении суммарной удельной активности альфа-излучающих радионуклидов

№ в отчете	Шифр ОК	Аттестованное значение A , Бк/дм ³	Погрешность аттестованного значения ΔA , Бк/дм ³	Результат лаборатории X , Бк/дм ³	Погрешность результата лаборатории ΔX , Бк/дм ³	E_i	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	19,8	0,6	13,8	4,1	1,45	Неудовлетворительно
2	2	19,8	0,6	44	8	3,02	Неудовлетворительно

Т а б л и ц а 3 – Результаты расчета статистического критерия при определении суммарной удельной активности бета-излучающих радионуклидов при аттестационном значении равном $(17,2 \pm 0,6)$ Бк/дм³

№ в отчете	Шифр ОК	Аттестованное значение A , Бк/дм ³	Погрешность аттестованного значения ΔA , Бк/дм ³	Результат лаборатории X , Бк/дм ³	Погрешность результата лаборатории ΔX , Бк/дм ³	E_i	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	17,2	0,6	11,2	2,8	2,10	Неудовлетворительно
2	3	17,2	0,6	13,1	1,3	2,86	Неудовлетворительно

Т а б л и ц а 4 – Результаты расчета статистического критерия при определении суммарной удельной активности бета-излучающих радионуклидов при аттестационном значении равном (511 ± 46) Бк/дм³

№ в отчете	Шифр ОК	Аттестованное значение A , Бк/дм ³	Погрешность аттестованного значения ΔA , Бк/дм ³	Результат лаборатории X , Бк/дм ³	Погрешность результата лаборатории ΔX , Бк/дм ³	E_i	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	511	46	413,33	162,70	0,61	Удовлетворительно

Т а б л и ц а 5 – Результаты расчета статистического критерия при определении удельной активности гамма-излучающих радионуклидов при аттестационном значении равном $(981 \pm 34) \text{ Бк/дм}^3$

№ в отчете	Шифр ОК	Аттестованное значение A , Бк/дм ³	Погрешность аттестованного значения ΔA , Бк/дм ³	Результат лаборатории X , Бк/дм ³	Погрешность результата лаборатории Δx , Бк/дм ³	E_i	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	981	34	885,00	358,37	0,27	Удовлетворительно

Т а б л и ц а 6 – Результаты расчета статистического критерия при определении удельной активности гамма-излучающих радионуклидов при аттестационном значении равном $(17,3 \pm 0,6) \text{ Бк/дм}^3$

№ в отчете	Шифр ОК	Аттестованное значение A , Бк/дм ³	Погрешность аттестованного значения ΔA , Бк/дм ³	Результат лаборатории X , Бк/дм ³	Погрешность результата лаборатории Δx , Бк/дм ³	E_i	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	17,3	0,6	15,8	2,7	0,54	Удовлетворительно
2	3	17,3	0,6	15	3,2	0,71	Удовлетворительно
3	4	17,3	0,6	16,3	1,1	0,80	Удовлетворительно

На рисунках 1-5 представлены диаграммы, являющиеся графическим отображением оценки результата лаборатории по статистическому критерию.

На диаграммах каждый результат представлен с указанием границ погрешности измерения, указанной лабораторией.

Центральной линией на диаграммах обозначено аттестованное значение ОК, интервал ограниченный красными линиями – границы погрешности аттестованного значения ОК.

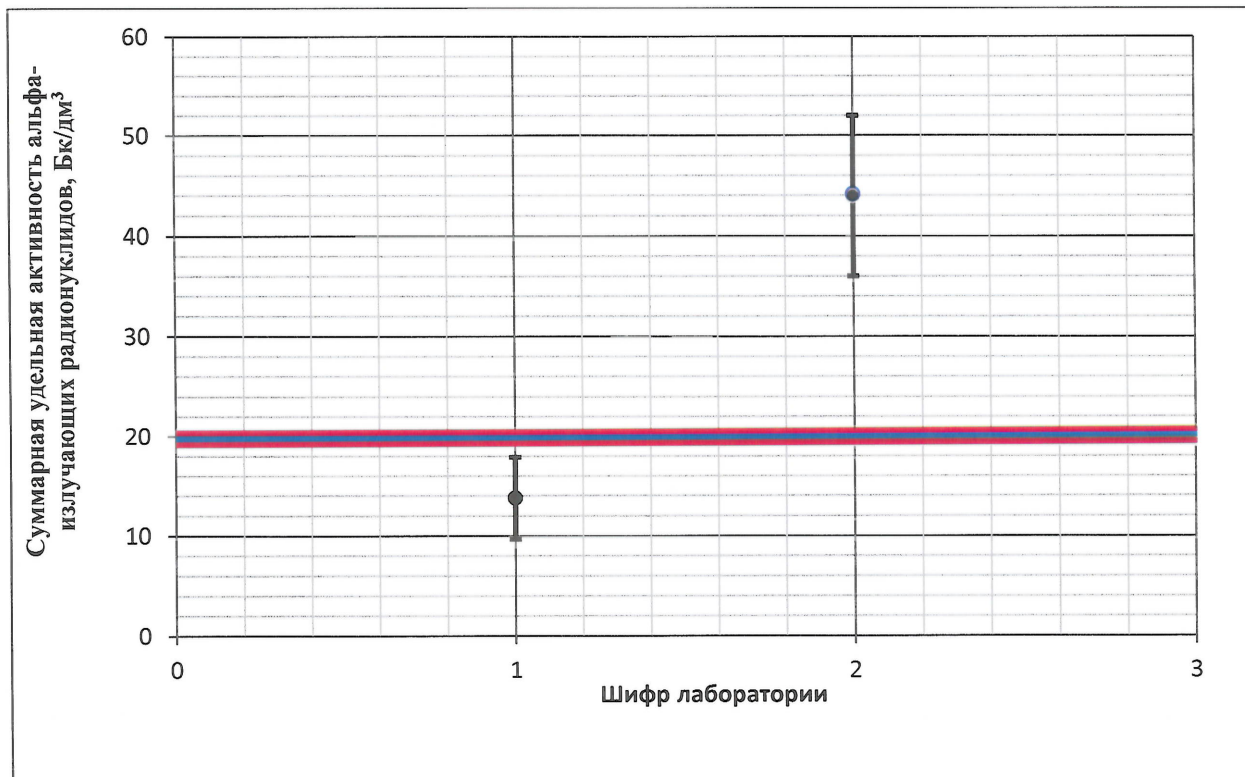


Рисунок 1 – Результаты определения суммарной удельной активности альфа-излучающих радионуклидов в водных средах

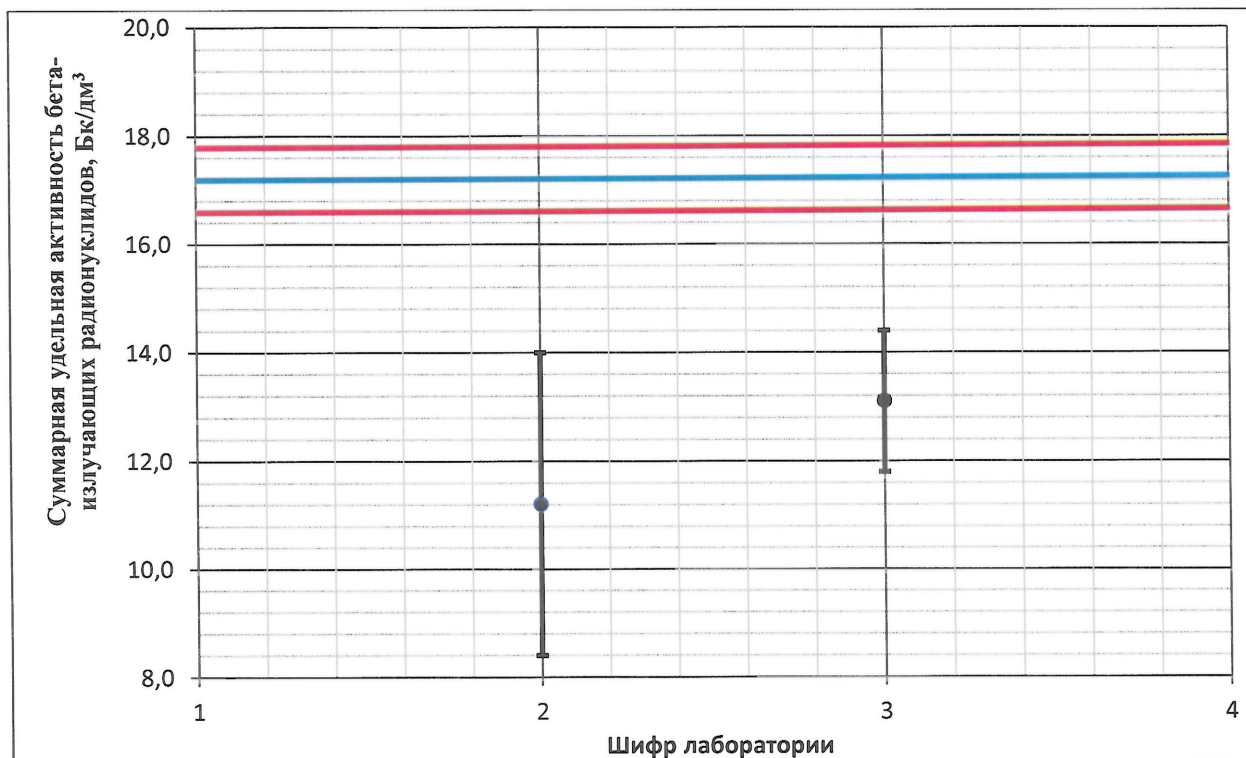


Рисунок 2 – Результаты определения суммарной удельной активности бета-излучающих радионуклидов в водных средах при аттестационном значении равном $(17,2 \pm 0,6)$ Бк/дм³

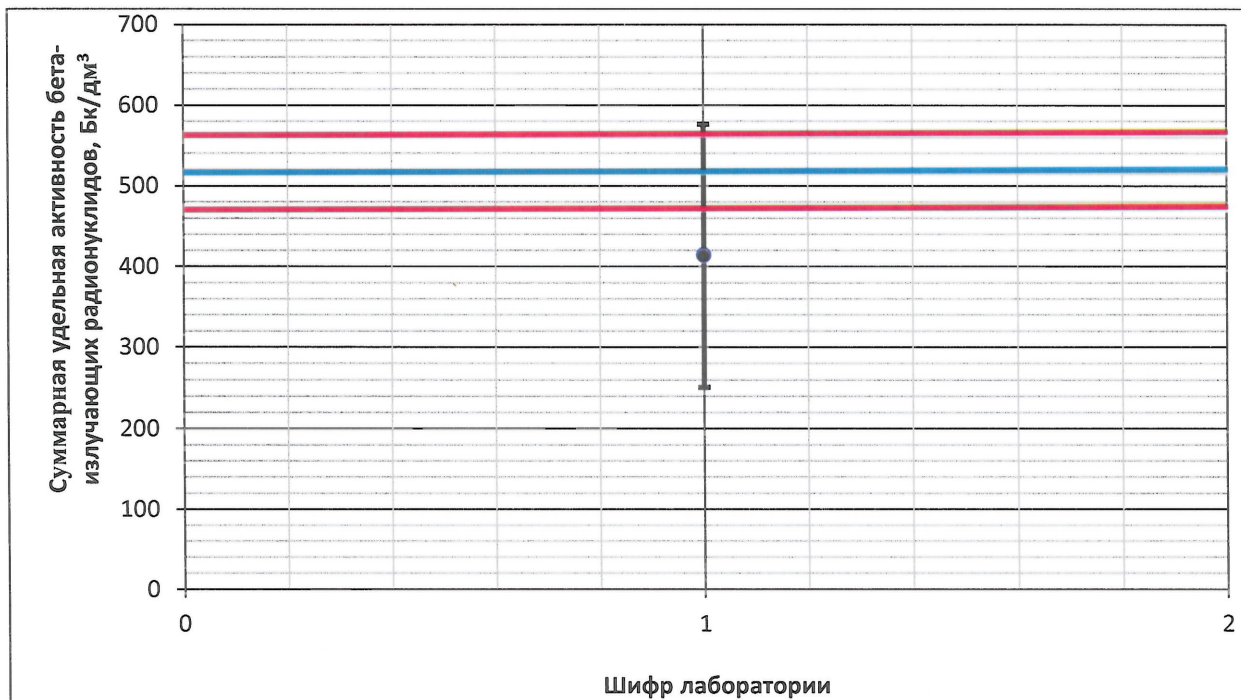


Рисунок 3 – Результаты определения суммарной удельной активности бета-излучающих радионуклидов в водных средах при аттестационном значении равном (511 ± 46) Бк/дм³

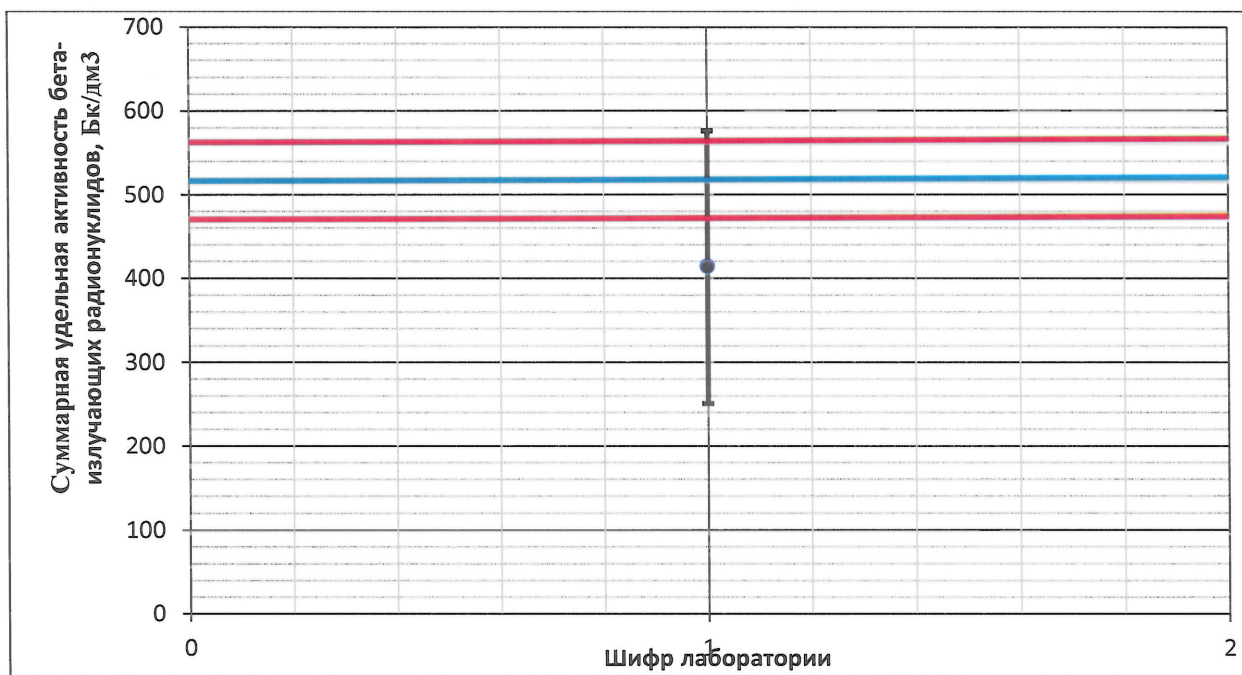


Рисунок 4 – Результаты определения удельной активности гамма-излучающих радионуклидов в водных средах при аттестационном значении равном (981 ± 34) Бк/дм³

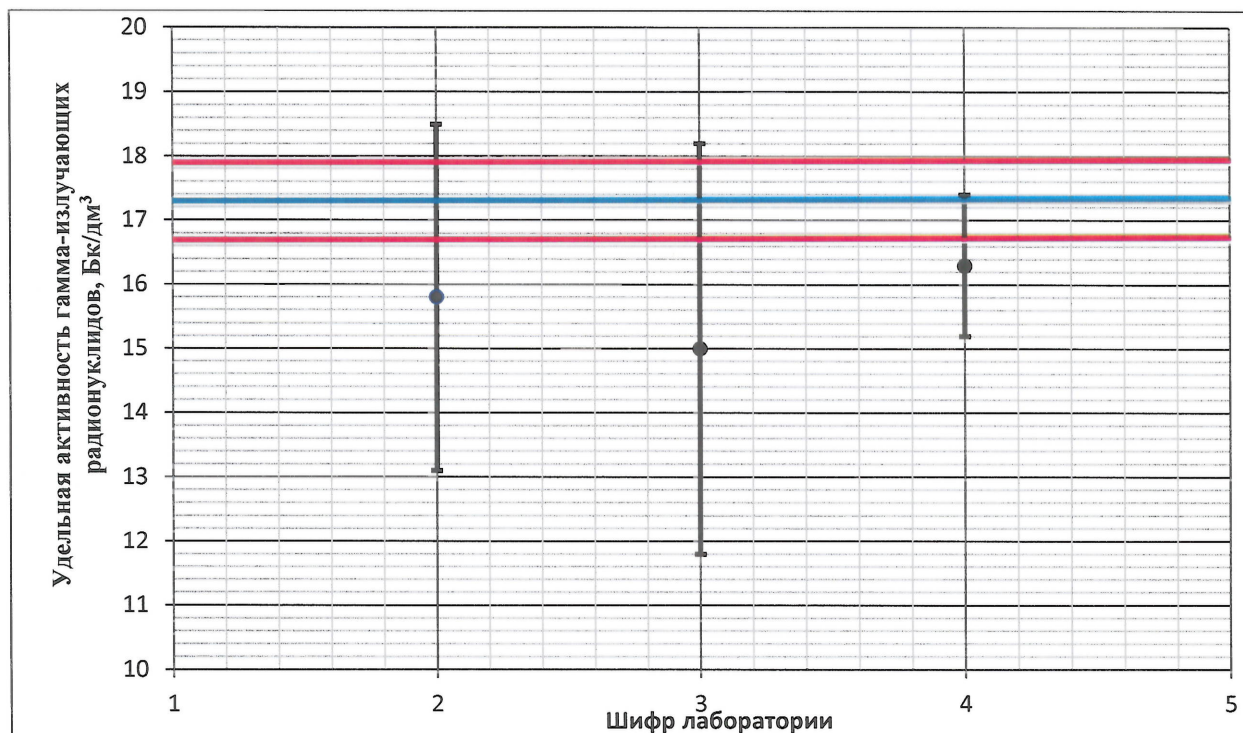


Рисунок 5 – Результаты определения удельной активности гамма-излучающих радионуклидов в водных средах при аттестационном значении равном $(17,3 \pm 0,6)$ Бк/дм³

Результаты измерений, погрешности которых имеют пересечения с границами погрешности ОК и удовлетворяют значению статистического критерия $E_i \leq 1$, считаются удовлетворительными в границах заявленных погрешностей.

Из представленных результатов видно, что ни одна из лабораторий не получила удовлетворительного результата суммарной удельной активности альфа-излучающих радионуклидов, суммарную удельную активности бета-излучающих радионуклидов верно определило 33,33% лабораторий (ОК №1), удельную активность гамма-излучающих радионуклидов верно измерил все участники.

Вторым критерием оценки качества результатов измерений, проведенных лабораторией, на основе единичных результатов измерений является Z-индекс. На основе результатов измерений вычисляется значение Z-индекса для каждого полученного от лаборатории результата измерений по формуле (2):

$$Z = \frac{X-A}{\sigma(\Delta_d)}, \quad (2)$$

где X – результат измерений;

A – аттестованное значение ОК для определяемого показателя;

$\sigma(\Delta_d)$ – среднее квадратическое отклонение погрешности, установленной для методики измерений, равное $\Delta/1,96$ (РМГ-103-2010 ГСИ).

Заключение о качестве результатов измерений контролируемого объекта по каждому определяемому показателю делали на основе сравнения значения $|Z|$ с установленными нормативами контроля:

– при $|Z| \leq 2$ качество результатов измерений признают удовлетворительным;

– при $2 < |Z| \leq 3$ качество результатов измерений признают сомнительным и подлежащим дополнительной проверке;

– при $|Z| > 3$ качество результатов измерений признают неудовлетворительным.

Результаты расчета Z-индекса при определении суммарной удельной активности альфа-, бета-излучающих радионуклидов и удельной активности гамма-излучающих радионуклидов в водных средах представлены в таблицах 7-11.

Т а б л и ц а 7 – Результаты расчета Z-индекса при определении суммарной удельной активности альфа-излучающих радионуклидов

№ в отчете	Шифр ОК	Аттестованное значение A, Бк/дм ³	Погрешность аттестованного значения Δ _A , Бк/дм ³	Результат лаборатории X, Бк/дм ³	Погрешность результата лаборатории Δ _X , Бк/дм ³	Z _i	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	19,8	0,6	13,8	4,1	2,87	Сомнительно
2	2	19,8	0,6	44	8	5,93	Неудовлетворительно

Т а б л и ц а 8 – Результаты расчета Z-индекса при определении суммарной удельной активности бета-излучающих радионуклидов при аттестационном значении равном $(17,2 \pm 0,6)$ Бк/дм³

№ в отчете	Шифр ОК	Аттестованное значение А, Бк/дм ³	Погрешность аттестованного значения ΔА, Бк/дм ³	Результат лаборатории Х, Бк/дм ³	Погрешность результата лаборатории Δх, Бк/дм ³	Z _i	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	17,2	0,6	11,2	2,8	4,20	Неудовлетворительно
2	3	17,2	0,6	13,1	1,3	6,18	Неудовлетворительно

Т а б л и ц а 9 – Результаты расчета Z-индекса при определении суммарной удельной активности бета-излучающих радионуклидов при аттестационном значении равном (511 ± 46) Бк/дм³

№ в отчете	Шифр ОК	Аттестованное значение А, Бк/дм ³	Погрешность аттестованного значения ΔА, Бк/дм ³	Результат лаборатории Х, Бк/дм ³	Погрешность результата лаборатории Δх, Бк/дм ³	Z _i	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	511	46	413,33	162,70	1,25	Удовлетворительно

Т а б л и ц а 10 – Результаты расчета Z-индекса при определении удельной активности гамма-излучающих радионуклидов при аттестованном значении равном (981 ± 34) Бк/дм³

№ в отчете	Шифр ОК	Аттестованное значение А, Бк/дм ³	Погрешность аттестованного значения ΔА, Бк/дм ³	Результат лаборатории Х, Бк/дм ³	Погрешность результата лаборатории Δх, Бк/дм ³	Z _i	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	981	34	885,00	358,37	0,53	Удовлетворительно

Т а б л и ц а 11 – Результаты расчета Z-индекса при определении удельной активности гамма-излучающих радионуклидов при аттестованном значении равном $(17,3 \pm 0,6)$ Бк/дм³

№ в отчете	Шифр ОК	Аттестованное значение А, Бк/дм ³	Погрешность аттестованного значения ΔА, Бк/дм ³	Результат лаборатории Х, Бк/дм ³	Погрешность результата лаборатории Δх, Бк/дм ³	Z _i	Итог
1	2	3	4	5	6	7	8
3	2	17,3	0,6	15,8	2,7	1,09	Удовлетворительно
4	3	17,3	0,6	15	3,2	1,41	Удовлетворительно
5	4	17,3	0,6	16,3	1,1	1,78	Удовлетворительно

Значения Z-индекса коррелируются со значениями статистического критерия (таблицы 2-6). Также по результатам расчета видно, что измерение суммарной удельной активности альфа-излучающих радионуклидов ОК №1, неудовлетворительное по статистическому критерию, является сомнительным по Z-индексу.

5. Вывод

Суммарную удельную активность альфа-излучающих радионуклидов не определила верно ни одна из участвующих лабораторий, суммарную удельную активность бета-излучающих радионуклидов верно определила одна из трех лабораторий (33,33%), удельную активность гамма-излучающих радионуклидов верно определили все участники.

6. Заключение

По результатам проведенных межлабораторных сличительных испытаний, всем участникам было выдано свидетельство об участии. Все свидетельства в качестве приложения содержат заключение с результатами измерений (испытаний) с указанием критериев их оценки.

7. Контактные сведения о провайдере МСИ

Провайдер МСИ (АО «ВНИИНМ»), аккредитованный в национальной системе аккредитации (Аттестат аккредитации RA.RU.430166 от 24.10.2016).;

123060, Москва, а/я 369, АО «ВНИИНМ»; Тел./факс: 8 (499) 190-23-25

Руководитель провайдера МСИ – директор научно-исследовательского метрологического отделения АО «ВНИИНМ» Горшков В.Б.

Координатор программы – начальник лаборатории метрологического обеспечения аналитического контроля АО «ВНИИНМ» Максимова И.М.

8. Конфиденциальность

Конфиденциальность обеспечивается в соответствии с РК-505-3-2021, разработанным Провайдером МСИ. На основании РК полная информация о результатах проведенной Программы предоставляется только заказчику. Идентичность участников МСИ является строго конфиденциальной информацией и известна только ограниченному числу лиц, принимавших участие в организации МСИ (директор отделения, начальник СП, проводящего МСИ и координатор МСИ).

Начальник лаборатории
метрологического обеспечения
аналитического контроля –
координатор МСИ, к.х.н.

И.М. Максимова

Ст. научный сотрудник лаборатории
метрологического обеспечения
аналитического контроля, к.т.н.

К.Н. Елистратова

Ведущий инженер-технолог лаборатории
метрологического обеспечения
аналитического контроля

Е.Е. Лебенкова