

Анализ результатов межлабораторных сравнительных испытаний 2014 года по измерениям суммарных альфа- и бета-активностей в питьевых водах

Рассмотрены результаты межлабораторных сравнительных испытаний 2014 г. по определению суммарных альфа- и бета-активностей в питьевых водах. Приведены анализ и оценка данных с использованием статистических приемов. Результаты показали существование двух распределений измеренных активностей в зависимости от процедуры измерений.

Ключевые слова: питьевые воды, суммарные альфа- и бета-активности, межлабораторные сравнительные испытания, контрольный образец, статистические критерии.

Т.М.Овсянникова, А.Е.Бахур (ФГУП "ВИМС", г.Москва)

О.Е.Тутельян, С.И.Кувшинников (ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора г.Москвы)

В 2002 г. в журнале «АНРИ» была начата публикация серии статей, посвященных межлабораторным сравнительным испытаниям (МСИ) по определению суммарных альфа- и бета-активностей в питьевых водах [1,2,7,11]. Эти испытания регулярно проводятся ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора – официальным провайдером проверок квалификации лабораторий. Количество участников МСИ увеличивается, однако проблемы остаются, некоторые из них рассмотрены ниже.

Согласно официальной информации провайдера, в 2014 г. получено 167 отчетов от участников МСИ по измерениям комплекта из 2-х контрольных образцов –

твердого и жидкого, аттестованных на суммарные альфа- и бета-активности. Аттестация контрольных образцов проводилась специалистами ФГУП «ВНИИФТРИ» (ФА «Ростехрегулирование»), погрешность аттестации составляла 10 %.

Некоторые участники МСИ (порядка 10 % от общего числа) выполнили измерения несколько раз. Наибольшие проблемы возникли с определением суммарных активностей в жидком образце ОК 1Г05-14, поскольку эти измерения требовали предварительной подготовки – разбавления пробы до 1 дм³ и последующего концентрирования радионуклидов в соответствии с имеющимися у лабораторий методиками. В от-

чете провайдера приводится информация об этих методиках; использовались следующие способы подготовки счетного образца:

- методика с выпариванием жидкой пробы без сульфатации – в 29 случаях;
- методика с выпариванием жидкой пробы с сульфатацией – в 125 случаях;
- методика с соосаждением на коллекторе – в 9 случаях;
- другая методика – в 1 случае.

В 3 случаях информация о способе пробоподготовки не была предоставлена участником.

При экспериментальной аттестации жидкого образца ОК 1Г05-14 разработчиком, согласно [6], использовалась методика радиохимического определе-

ния изотопов урана (с трассером ^{232}U и альфа-спектрометрическим окончанием) [8], а также методика выпаривания с последующей сульфатацией сухого остатка [9]; средняя масса остатка по результатам 10 параллельных анализов составила 0,372 г со стандартным отклонением 0,002 г.

Жидкий образец ОК 1Г05-14 был приготовлен на основе хорошо растворимых солей кальция и калия и аттестованного радиоактивного раствора, содержащего долгоживущий альфа-излучающий изотоп ^{234}U . Бета-активность образца ОК 1Г05-14 обусловлена присутствием ^{40}K в природном калии. Таким образом, химический и радионуклидный составы образца оставались неизменными в течение периода проведения МСИ; также исключалось выпадение осадка и сорбция радионуклидов на стенках флакона, в котором находился образец.

Методики с выпариванием и соосаждением на коллекторе являются принципиально различными способами концентрирования радионуклидов, причем последний не позволяет количественно выделять сумму бета-излучателей, в том числе ^{40}K . Также следует добавить, что основным европейским стандартом для пробоподготовки при измерениях суммарных активностей питьевых вод, рекомендованным также ВОЗ, являются методики ISO 9696 и ISO 9697 [14]. Эти методы предполагают выпаривание предварительно подкисленной пробы до суха, сульфатирование сухого остатка и его прокалывание при температуре 350 °С, измерение подготовленного счетного образца на пропорциональных альфа-бета-радиометрах или сцинтилляционных счетчиках. Этот метод разработан для вод с общим содержанием растворенных солей более 0,1 г/дм³ и имеет предел

определения 0,02–0,1 Бк/л при анализе из объема воды от 0,200 до 1 дм³ (в зависимости от минерализации) [10]. По сравнению с концентрированием (соосаждением) на коллекторе метод с выпариванием является более простым и при работе согласно регламентированным процедурам практически исключает потери радионуклидов, нелетучих при 350 °С.

Участники МСИ использовали преимущественно аналоги методов ISO 9696 и ISO 9697.

Метод с выпариванием без сульфатации (по всей видимости, по ГОСТ Р 51730-2001 [4]), который близок методике USEPA 900.0 и рекомендует стандарты сравнения на основе ^{241}Am или ^{238}Pu , применялся в МСИ 2014 г. ограниченно. Этот метод лимитирован по массе счетного образца и чувствителен к составу пробы, предполагает потери летучих радионуклидов, требует весьма аккуратной пробоподготовки [10].

Уровни суммарных альфа- и бета-активности контрольного образца ОК 1Г05-14 (порядка 1 Бк на образец при 100 % выходе), его радионуклидный и химический состав, уровень минерализации позволяли выполнять анализ любым из рассмотренных методов. При этом способ концентрирования на коллекторе мог использоваться только для определения альфа-активности.

Оценка результатов МСИ провайдером, как и ранее [11], основывалась на обработке всего массива данных согласно ГОСТ Р ИСО 13528-2010 – по критерию «Z-индекс» после исключения выбросов, выделенных при помощи критерия Граббса. Результат измерений, полученный отдельным участником испытаний, сопоставлялся со средним робастным значением по обработанной выборке. Робастные средние зна-

чения x^* , рассчитанные согласно ГОСТ Р ИСО 13528-2010 (приложение «С» алгоритм «А»), были приняты как опорные для результатов измерений суммарной альфа-активности контрольных образцов (твердого и жидкого), так как эти оценки и паспортные значения активностей существенно расходились, то есть условие:

$$x^* - X \leq 2 \sqrt{\frac{(1,25s^*)^2}{p} + u_X^2},$$

где s^* – робастное стандартное отклонение, p – количество участников, u_X – стандартная неопределенность расчетного значения активности, не выполнялось. Тот же принцип использовался при оценке результатов измерений бета-активности, хотя расхождения между паспортными значениями бета-активностей и робастными оценками не были значительными.

Имея в виду, что получение робастных оценок основывается на приведении распределения к определенной модели (в данном случае нормальной), мы сочли возможным использовать другой подход к анализу данных, который мог бы помочь установить причины отклонений в результатах измерений и, при необходимости, скорректировать дальнейшую работу участников МСИ.

В целом очевидно, что участники получили заниженные по сравнению с аттестованными величинами результаты по суммарной альфа-активности, что объясняется, в том числе, более низкой энергией альфа-излучения ^{234}U по сравнению со средней энергией альфа-излучения стандартов сравнения (калибровки), использованных при измерениях.

Вклад этого фактора при измерении счетных образцов, полученных по методике 900.0 USEPA, приблизительно оценили M.F.Arndt и L.West (табл.1).

Табл. 1. Изменения эффективности регистрации альфа-излучения в зависимости от калибровочного стандарта в методе 900.0 USEPA, по [13].

Отклонение, %		2 стандарт		
		U	²³⁰ Th	²⁴¹ Am
1 стандарт	U	1	-12,8	-43,1
	²³⁰ Th	14,7	1	-34,7
	²⁴¹ Am	75,7	53,2	1

Для сравнения отметим, что энергия альфа-излучения ²³⁰Th (4,69 МэВ) очень близка к энергии альфа-излучения ²³⁴U, который обуславливает альфа-активность контрольного образца ОК 1Г05-14 (4,77 МэВ).

При измерениях суммарной альфа-активности в питьевых водах в России в настоящее время обычно используются 2 стандарта:

- на основе 3-х изотопов плутония (238, 239, 242) с присутствием ²⁴¹Am;
- на основе чистого ²⁴¹Am.

Энергии альфа излучения изотопов Pu и Am составляют: 5,50 МэВ (²³⁸Pu), 5,16 МэВ (²³⁹Pu), 4,90 МэВ (²⁴²Pu) и 5,49 МэВ (²⁴¹Am). Средняя энергия изотопов плутония ниже энергии излучения ²⁴¹Am, но все же намного выше, чем для ²³⁴U. Как видно из таблицы, отклонения в результатах измерения альфа-активности проб за счет применения этих 2-х стандартов будут значительными (≥ 20 – 30 % от аттестованного значения активности). Это подтверждают результаты МСИ.

Для калибровки отечественных радиометров по бета-излучению, как правило, используется стандарт на основе ⁴⁰K, существенно реже – стандарты на основе ⁹⁰Sr + ⁹⁰Y или ¹³⁷Cs. Бета-активность образца ОК 1Г05-14 обусловлена ⁴⁰K, и анализ результатов МСИ показывает отсутствие существенного смещения по бета-активности от аттестованного значения.

По данным 125 опытов, в которых использована методика выпаривания с сульфатацией сухого остатка, средняя масса осадка составила 0,378 г при стандартном отклонении 0,047 г, что хорошо согласуется с опорным значением 0,372 г.

Однако в 10 случаях (из 125) получены сульфатированные остатки с массой, значительно отклоняющейся (на ±20 % и более) от опорного значения 0,372 г. Коэффициент корреляции между массой осадка и измеренной суммарной альфа-активностью по этой выборке составил 0,49, но, учитывая небольшой размер выборки, можно говорить лишь о тенденции, а не о достоверной корреляции этих параметров. При условии, что исполнители готовили счетные образцы одинаково, объяснить существенные отклонения в массе сухого осадка невозможно. Для этого необходим подробный анализ стадий пробоподготовки в каждом отдельном случае. Максимальные отклонения по массе остатка (более чем на ±40 % от опорного значения) сопровождалась и наибольшими отклонениями в результатах измерений от аттестованных значений – как по альфа-, так и по бета-активности – до 60 – 80 %; можно предположить, что в этой группе участников неудовлетворительные результаты связаны с нарушением процедуры пробоподготовки.

В целом по выборке из 125 опытов коэффициенты корреляции между массой осадка и измененными значениями альфа- и бета-активностей (в предположении нормального распределения выборок) составили соответственно 0,31 и 0,25, что говорит скорее об отсутствии значимой зависимости между этими параметрами.

При пробоподготовке с выпариванием без сульфатации (29 опытов) картина с результатами измерений была примерно такой же, только в двух случаях по не установленным причинам получены аномально большие остатки (около 1 г и 2 г).

Что касается методики с концентрированием радионуклидов на коллекторе (9 опытов), когда неактивная матрица пробы практически сбрасывается (и в том числе бета-активный калий), то во всех случаях ее использования хотя бы один из показателей суммарной активности существенно (≥ 30 %) отличался от аттестованного значения. При этом массы полученных осадков варьировали от 0,120 г до 0,450 г, что сложно объяснить, если корректно использовалась одна методика концентрирования.

Согласно [3] (п.4.1.3), «любой анализ необходимо начинать с исследования функции распределения результатов измерений». Ознакомиться с особенностями материала для анализа помогают диаграммы, однако они не могут заменить количественные критерии [12]. При первичной обработке результатов измерений суммарной альфа-активности в МСИ нами получена гистограмма¹ с 2 максимумами, приходящимися на интервалы 0,601–0,700 и 0,801–0,900 Бк/дм³ (рис.1). В этом случае можно предположить на-

¹Интервал (Бк/дм³) ~ погрешность аттестации контрольного образца ~ 1/2 стандартного отклонения результатов.

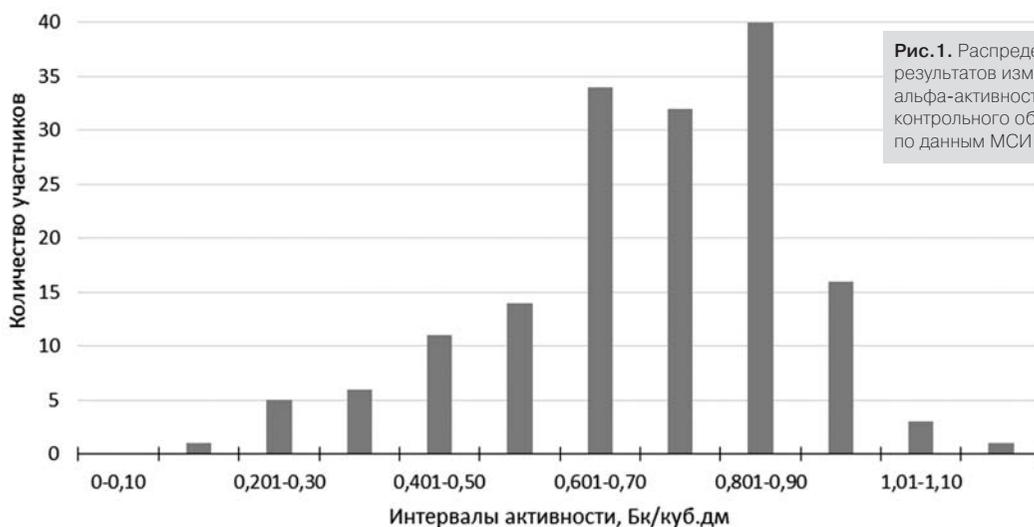


Рис. 1. Распределение результатов измерения суммарной альфа-активности жидкого контрольного образца ОК 1Г05-14 по данным МСИ 2014 г.

ложение 2-х независимых распределений с различающимися параметрами.

Построение гистограммы результатов измерения суммарной бета-активности (рис.2) позволяет оценить его характер как близкий к нормальному (с исключением очевидных выбросов).

С учетом выводов [1,2] можно предположить, что такое распределение результатов связано с использованием 2-х основных аппаратно-методических комплексов с различными характеристиками и настройками, а также с пробоподготовкой. Соответственно разделим все результаты измерений на 2 группы. К I группе можно отнести результаты, полученные с помощью различных спектрорадиометров, выпускаемых ООО НТЦ «Амплитуда», ко II группе – результаты по приборам УМФ-2000, выпускаемых ООО НПП «Доза», и LB-770 (Berthold Technologies, Германия).

Разделение всего массива результатов измерений альфа-активности на 2 независимые выборки (79 результатов в I группе и 87 результатов во II группе) и расчет средних значений и дисперсий, при условии нормальности этих распределений, показывают, что параметры распределений

различаются: среднее и дисперсия для I группы – 0,664 и 0,053 Бк/дм³; для II группы, соответственно, – 0,734 и 0,029 Бк/дм³.

Использование критериев Стьюдента (t) и Фишера (F) помогает оценить значимость различий параметров генеральных совокупностей, из которых взяты исследуемые выборки, при их нормальном распределении.

При предположении, что дисперсии генеральных совокупностей, из которых взяты случайные независимые выборки, неизвестны и не предполагаются равными, t-статистика вычисляется по формуле [5]:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

где \bar{x}_1, \bar{x}_2 – выборочные средние; μ_1, μ_2 – гипотетические генеральные средние; n_1, n_2 – объемы выборок; s_1^2, s_2^2 – выборочные дисперсии. Критическое значение t-критерия составляет $\leq 2,0$ при $\alpha = 0,05$ и минимальном числе степеней свободы 79. Сопоставление экспериментальных значений критерия с критическим значением показывает наличие значимых различий средних в генеральных совокупностях при сравнении вы-

борок результатов измерений альфа-активности (t-критерий = 2,2) и отсутствие значимых различий при сравнении выборок результатов измерения бета-активности (t-критерий = 1,3). Таким образом, генеральные совокупности I и II для суммарных альфа-активностей различны.

F-критерий вычислялся согласно формуле [5]:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

при условии, что дисперсия первой выборки больше дисперсии второй. Критическое значение F-критерия составляет $\leq 1,53$ при $\alpha = 0,05$ и имеющихся степенях свободы. Расчетные значения F-критерия составили 1,83 и 1,54 для результатов определения суммарных альфа- и бета-активностей соответственно. Отсюда вытекает значимость различий дисперсий генеральных совокупностей I и II.

Проверка статистических гипотез показывает, что случайное распределение результатов измерения активностей жидкого контрольного образца ОК 1Г05-14 получено как смесь 2-х случайных независимых распределений с разными средними и дисперсиями (группы I и II).

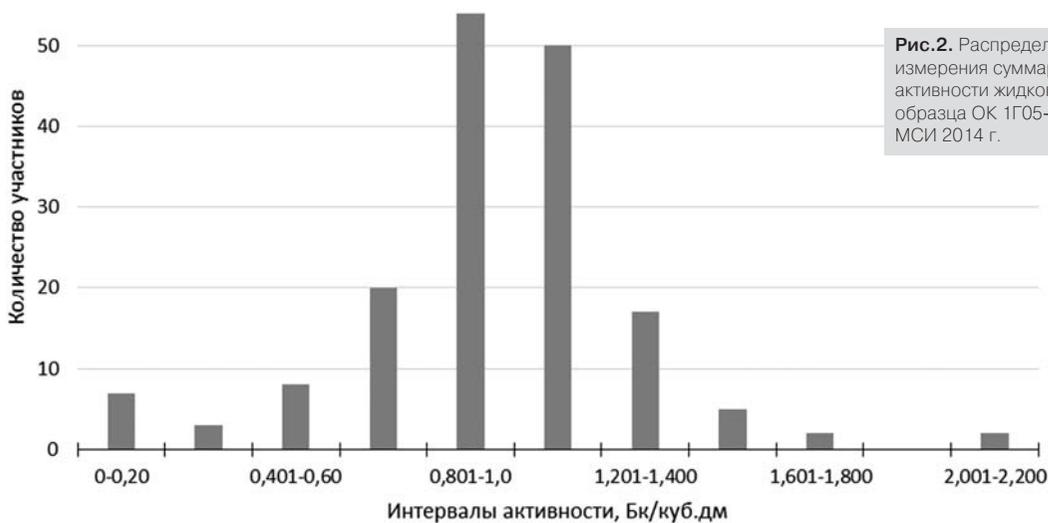


Рис.2. Распределение результатов измерения суммарной бета-активности жидкого контрольного образца ОК 1Г05-14 по данным МСИ 2014 г.

То есть при измерении суммарных альфа- и бета-активностей контрольных образцов на результаты влияет фактор используемого аппаратурно-методического комплекса. В такой ситуации оценивать результаты МСИ по отклонению от среднего значения, полученного по всему массиву данных, было бы некорректно.

Выводы относительно результатов измерений жидкого контрольного образца ОК 1Г05-14 могут быть распространены и на твердый порошковый образец, для которого также очевидна закономерная тенденция к занижению альфа-активности по сравнению с аттестованным значением (при отсутствии какой-либо пробоподготовки). Радионуклидный состав твердого образца аналогичен составу жидкого образца; его матрица представляет собой смешанную соль сернокислого кальция, калия и изотопа ^{234}U [6]. Подобный препарат (счетный образец) получается при подготовке жидкого образца ОК 1Г05-14 с использованием выпаривания и сульфатации сухого остатка.

Разделение результатов измерений альфа-активности твердого образца на 2 независимые выборки (78 результатов в I группе и 85 результатов во II группе) и оцен-

ка параметров (при условии нормальности этих распределений) дает следующие значения: среднее и дисперсия для I группы – 0,770 и 0,029 Бк/образец, для II группы, соответственно, – 0,846 и 0,020 Бк/образец. Дисперсии генеральных совокупностей, из которых взяты эти выборки, также при условии нормальности, значимо не различаются; в то же время различия средних значений этих совокупностей являются значимыми по критерию Стьюдента (t -критерий = 3,08 при критическом значении $\leq 2,0$, при $\alpha = 0,05$ и минимальном числе степеней свободы 78).

Выводы. Необходимость проведения межлабораторных сравнительных испытаний по определению суммарных альфа- и бета-активностей в питьевых водах очевидна для всех участников, поскольку это один из самых простых и эффективных способов подтверждения компетенции лабораторий радиационного контроля.

Опыт таких МСИ 2014 г. можно признать безусловно положительным, как по высокой доле удовлетворительных результатов, так и по комплексу использованных контрольных образцов, поз-

воляющих установить «слабые места» в конкретных лабораториях и процедурах анализа.

Более детальный анализ (по сравнению с робастной оценкой) может использоваться для установления факторов, оказывающих непосредственное влияние на результаты измерений.

В целом материалы МСИ подтверждают положения [3] (п.4.5): «для реального метода измерений определяет измерительная процедура»; «если участник применяет метод, отличный от метода, использованного при установлении приписанного значения, его результаты могут обладать смещением при полном соблюдении всех правил и процедур».

При оценке результатов МСИ должен учитываться характер распределения результатов, возможность смешения нескольких распределений в зависимости от аналитической процедуры.

Наличие информации об использованном конкретным участником аппаратурно-методическом комплексе позволяет корректировать результаты измерений, что предусматривается [3] (п.4.1.4), например, с использованием соответствующего эмпирического коэффициента.

Литература

1. Антропов С.Ю., Ермилов А.П., Ермилов С.А., Комаров Н.А. Измерения суммарной альфа-активности воды. В преддверии очередных сличительных испытаний. АНРИ №4 (75), 2013. С.38-44.
2. Бахур А.Е., Овсянникова Т.М., Зуев Д.М., Мартынюк Ю.Н. Некоторые вопросы межлабораторных сравнительных испытаний по определению суммарных альфа- и бета-активностей питьевых вод. АНРИ №3 (74), 2013. С.13-18.
3. ГОСТ Р ИСО 13528-2010. Статистические методы. Применение при экспериментальной проверке компетентности посредством межлабораторных сравнительных испытаний. ISO 13528:2005. М.: «Стандартинформ», 2012.
4. ГОСТ Р 51730-2001. Вода питьевая. Метод определения суммарной удельной альфа-активности радионуклидов. Госстандарт России. М., 2001.
5. Иванов О.В. Статистика. Учебный курс для социологов и менеджеров. Часть 2. Доверительные интервалы. Проверка гипотез. Методы и их применение. М., 2005, 220 с.
6. Изготовление комплекта образцов для контроля в межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ) на определение показателей суммарной альфа- и бета-активности в воде. Информационный отчет о результатах выполненных в 2014 году работ по договору № 253/06.14 от 17 июня 2014 г. М., ФГУП «ВИМС», 2014.
7. Кувшинников С.И., Степанов В.С., Тутельян О.Е., Бахур А.Е., Мануилова Л.И. Межлабораторные сличительные испытания водных проб. АНРИ №3 (30), 2002. С.4-14.
8. Методика измерений объемной активности изотопов урана (^{238}U , ^{234}U , ^{235}U) в пробах природных (пресных и минерализованных), технологических и сточных вод альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой. ФР.1.40.2013.15389. Свидетельство об аттестации № 40073.3Г181/01.00294-2010 от 22.04.2013.
9. Методика радиационного контроля. Суммарная альфа-бета-активность природных вод (пресных и минерализованных). Подготовка проб и выполнение измерений. ФР.1.40.2013.15386. Свидетельство об аттестации № 40073.3Г178/01.00294-2010 от 22.04.2013.
10. Овсянникова Т.М. Радиационный контроль питьевых вод: нормирование и методы определения суммарных активностей (мировой опыт и тенденции). АНРИ №2(65), 2011. С.2-15.
11. Тутельян О.Е., Кувшинников С.И., Бахур А.Е., Овсянникова Т.М., Зуев Д.М. Мануилова Л.И. Результаты межлабораторных сравнительных испытаний по определению суммарных активностей альфа- и бета-излучающих радионуклидов в питьевых водах с использованием контрольных проб. АНРИ № 2(73), 2013. С.14-21.
12. Фишер Р.А. Статистические методы для исследователей. М.: Госстатиздат, 1958.
13. Arndt M.F., West L. A Study of the Factors Affecting the Gross Alpha Measurement, and a Radiochemical Analysis of some Groundwater Samples from the State of Wisconsin Exhibiting an Elevated Gross Alpha Activity. Wisconsin State Laboratory of Hygiene, Madison, USA.
14. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality 3 – Chapter 9 DRAFT, 17 February, 2003.

The Measurement of Gross Alpha- and Beta-Activity Concentrations in Drinking Water: the Study of the 2014 Inter-Laboratory Comparison

Ovsyannikova Tatyana, Bakhur Alexandr (Federal State Unitary Enterprise "VIMS" named after N.M.Fedorovsky, Moscow, Russia); Tutelyan Olga, Kuvshinnikov Sergey (Federal centre of hygiene and epidemiology of Rospotrebnadzor, Moscow, Russia)

Abstract. The article provides results of inter-laboratory comparison on measurement of gross alpha- and beta-activity concentrations in drinking water in 2014 as well as the analysis by statistical estimation procedures. It's shown two general distributions of measured activity concentrations depend on measurement procedure.

Key words: drinking water, gross alpha- and beta- activity, inter-laboratory comparison, statistical tests.

Т.М.Овсянникова (к.т.н., в.н.с.), А.Е.Бахур (д.г.-м.н., зав.лаб.) – ФГУП «ВИМС», г. Москва, 119017, Старомонетный пер., д. 31.

О.Е.Тутельян (к.м.н., зав.лаб.), С.И.Кувшинников (эксперт-физик) – ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора, г. Москва, 117105, Варшавское ш., д. 19а;

Контакты: тел. +7 (495) 950-34-21; e-mail: bae@u238.ru.