

Межлабораторные сличения с определением суммарной активности питьевой воды: что нового?

Межлабораторные сличения (испытания) – эффективный способ подтверждения квалификации лабораторий, выполняющих массовые скрининговые исследования качества питьевых вод по суммарным показателям радиационной безопасности (удельной суммарной альфа- и бета-активности). При использовании двух контрольных образцов (жидкого и твердого) со сходными энергетическими характеристиками, близкими к характеристикам калибровочных стандартов, сличения позволяют выявить некорректную работу на стадиях пробоподготовки и измерений, если сочетать изучение исходных данных, представленных в наглядном виде, корректировку на смещение методов (при необходимости) и рабочую оценку. Также при определении приемлемых результатов может быть полезно применять нестатистические допуски, соответствующие цели сличений. Влияние факторов некорректной пробоподготовки и калибровки (градуировки) качественно оценено по данным МСИ Роспотребнадзора 2021–2023 гг. и собственных экспериментальных лабораторных исследований.

Ключевые слова: питьевые воды, суммарная активность, удельная альфа- и бета-активность, межлабораторные сличения.

Т.М.Овсянникова,
А.В.Гулынин, А.Е.Бахур

(Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, г. Москва)

Радиационная безопасность человека достигается путем ограничения и снижения воздействия от всех основных видов облучения, включая внутреннее облучение за счет потребления питьевой воды. Международной комиссией по радиационной защите (МКРЗ), Российской научной комиссией по радиологической защите (РНКРЗ) при Российской академии медицинских наук (РАМН), Всемирной организацией здравоохранения и другими подобными организациями введено понятие «условно безопасного уровня» воздействия ионизирующего излучения при потреблении питьевой воды и установлен его предел для взрослого населения – 0,1 мЗв/год. Этому значению, с учетом дозовых коэффициентов (мЗв/Бк), соответствуют активности (Бк) отдельных радионуклидов,

присутствующих в воде, на их индивидуальных уровнях вмешательства UV_i (Бк/л(кг)). Для быстрого получения информации и оптимизации расходов на исследования предусмотрена предварительная оценка качества питьевой воды по показателям радиационной безопасности – значениям удельной суммарной альфа- (A_α) и бета-активности (A_β), устанавливаемым экспериментально на большом объеме данных (в зарубежных источниках – «скрининг»). Согласно НРБ-99/2009 при значениях этих показателей ниже 0,2 и 1,0 Бк/кг, соответственно, дальнейшие исследования воды не являются обязательными, т. е. вода может считаться «безопасной». В противном случае необходим дорогостоящий анализ в соответствии с приоритетным перечнем радионуклидов, установленным санитарным законодательством. Определение «суммарных показателей» – наиболее массовый вид радиационных исследований воды, результаты которых, несмотря на качественный характер [7], имеют принципиальное значение для последующих решений и действий. Достоверность и сопоставимость результатов скрининга, в том числе, подтверждаются внешними проверками квалификации лабораторий-исполнителей, в частности, при межлабораторных сличительных испытаниях (МСИ), ежегодно проводимых ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора (на текущий момент – это единственный в РФ провайдер МСИ по определению суммарных показателей радиационной безопасности в питьевых водах).

С начала сличений выявились проблемы с определением суммарной альфа-активности, рассмотренные в серии публикаций в журнале АНРИ в 2013 г. и так и не разрешенные полностью. Как разработчики образцов для контроля, обладая информацией о их свойствах, мы хотели бы предложить дополнительные меры по улучшению ситуации и обосновать альтернативный подход к оценке показателей

МСИ по определению суммарных активностей в пробах питьевых вод. Анализ результатов сличений выполнен нами независимо от провайдера по опубликованным данным (https://fcgie.ru/labisp_round.html).

Требования к методам, используемым для радиационного контроля источников питьевого водоснабжения и питьевой воды, подаваемой системами водоснабжения, либо находящейся в емкостях, либо бутилированной питьевой воды, включая минеральную природную столовую, кроме лечебно-столовой и лечебной минеральной воды, изложены в методических указаниях «Радиационный контроль и гигиеническая оценка источников питьевого водоснабжения и питьевой воды по показателям радиационной безопасности. Оптимизация защитных мероприятий источников питьевого водоснабжения с повышенным содержанием радионуклидов» [6], утвержденных руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, главным санитарным врачом РФ. В этом документе под суммарной (общей) альфа- или бета-активностью воды понимается «условная альфа- или бета-активность счетного образца, полученного из контролируемой пробы с помощью регламентированной методики пробоподготовки, численно равная активности назначенного образца сравнения при одинаковых показаниях используемого радиометра». Таким образом, неявно предполагается, что чувствительность (эффективность) регистрации детектором излучения (альфа- или бета-) всех радионуклидов в пробе (счетном образце) одинакова и равна значению этого параметра для образца сравнения, который, по сути, является калибровочным (градуировочным) «стандартом». Хотя требования к калибровочным (градуировочным) стандартам не являются темой этой статьи (это отдельный непростой вопрос), пока они четко не определены, конкретный выбранный лабораторией

или разработчиком измерительной аппаратуры стандарт напрямую обуславливает результаты измерений суммарных показателей.

При огромном природном разнообразии вод (выборку из которых представляют анализируемые пробы или имитирующие их образцы для контроля в МСИ), их радионуклидный состав, энергетический спектр излучения и иные характеристики в большинстве случаев не совпадают с характеристиками доступных стандартов, в той или иной степени адекватных измерительной задаче. Согласно [8], это одна из главных причин существенного отклонения средних рабочих значений суммарной альфа-активности в контрольных образцах уранового состава от активности введенной добавки урана в этих образцах в случае, если калибровка (градуировка) радиометрической аппаратуры осуществлялась по образцам сравнения (стандартам) на основе изотопов плутония (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu) и ^{241}Am , обладающих более высокими энергиями альфа-излучения по сравнению с изотопами урана. Ранее для метода 900.0 US EPA с выпариванием небольшого объема (до 200 мл) водной пробы, переведением в стальную кювету, последующим накаливанием пленки сухого остатка (для перевода солей в оксиды и уменьшения массы образца) и измерениями на газовом пропорциональном счетчике получена оценка занижения альфа-активности проб, содержащих равновесный уран, на уровне 43%, если калибровку выполняли по ^{241}Am (масса образцов ~ 50 мг) [11]. Если радионуклидный состав проб известен заранее, авторы советуют выбрать модификации метода EPA 900.02 и EPA 900.13, позволяющие проводить калибровку по наиболее подходящему стандарту, в том числе на основе природного урана («нулевое» отклонение, связанное с калибровкой,

для проб с равновесным ураном) или ^{230}Th (небольшое, $\sim 13\%$, занижение для проб с равновесным ураном и минимальное для проб со значительным преобладанием ^{234}U , так как энергии альфа-излучения ^{230}Th и ^{234}U близки).

В других публикациях, в частности, [4] не рекомендуется проводить заключительную стадию упаривания пробы непосредственно в измерительной кювете, так как выпадение разных солей из раствора в осадок происходит последовательно, и в кювете образуется многослойный препарат с неравномерным распределением радионуклидов, что приводит к значительным погрешностям в результатах измерений, особенно суммарной альфа-активности.

Поскольку участники МСИ, используя различные методики пробоподготовки (с выпариванием, сульфатацией, без сульфатации, соосаждением), не предоставляют провайдеру информацию о калибровочных (градуировочных) стандартах (а в некоторых случаях, по-видимому, сами ей не обладают, если пользуются автоматизированным расчетом)¹, вероятно, что этот фактор по-прежнему может оказывать неучтенное влияние на результаты сличений. Чтобы выделить ошибки, связанные только с измерениями или пробоподготовкой, в комплект для МСИ были введены два контрольных образца: жидкий образец, требующий подготовки в соответствии с применяемой методикой, и порошкообразный твердый образец, практически готовый к измерениям (кроме жидкостной сцинтилляционной радиоспектрометрии). При идентичности (сходстве) подготовленных контрольных образцов по своим характеристикам (активности, радионуклидному составу, массе, составу солей, дисперсности) можно считать, что отклонения в показаниях радиометра при их измерениях

¹ При радиационных измерениях калибровка обеспечивает прослеживаемость измерений (к единице измерений, эталону и т. п.) и обычно проводится производителем измерительной аппаратуры для определенной (штатной) геометрии измерений. Градуировка в нашем случае – внутрилабораторная процедура, в общем аналогичная калибровке.

главным образом будут определяться корректностью выполнения процедур пробоподготовки.

Востребованность урана как добавки в контрольные образцы обусловлена тем, что изотопы урана (^{234}U , ^{238}U) часто встречаются в природных водах (обычно преобладает ^{234}U) и источниках хозяйствственно-питьевого водоснабжения, в том числе в превышающих УВ_и количествах [9], время жизни этих изотопов очень велико, а образованием дочерних продуктов распада, в том числе газообразных, при измерении суммарной (общей) активности можно пренебречь. Стабильность во времени и однородность жидкой и твердой форм образцов, содержащих уран, достаточно легко обеспечить, соответственно, созданием определенной кислотности и общей минерализации растворов, переведением урана в состав негигроскопичных солей (обычно сульфатов). Важную роль играют доступность для приобретения и относительно низкая радиационная токсичность соединений урана. В связи с этим, несмотря на предполагаемые пробле-

мы с калибровкой, суммарную альфа-активность образцов для МСИ чаще всего формировали путем внесения изотопов урана в той или иной пропорции.

Анализ результатов измерений удельной суммарной альфа-активности контрольных образцов, разосланных провайдером по программе МСИ за последние 3 года (табл.1), подтверждает теоретически обусловленное занижение средних результатов лабораторий-участников по сравнению с расчетным значением суммарной активности изотопов урана. Такое «смещение» результатов, хотя и принципиально важно, но может быть учтено для каждой лаборатории (или группы лабораторий) при введении поправочного коэффициента K_i , если известен радионуклидный состав контрольных образцов и стандартов сравнения. Более существенную проблему представляет «избыточное» по сравнению с полученным расчетным путем занижение средних результатов, особенно для жидких образцов, большой разброс и левосторонняя асимметрия распределения (рис.1, 2). Тем не менее, все

Табл.1. Характеристики жидких и твердых образцов для контроля и результаты статистической обработки результатов измерений суммарной альфа-активности (приведены на 1 кг (л) пробы) при МСИ в 2021–2023 гг.

Показатель /год /вид образца	2021 г.		2022 г.		2023 г.	
	Жидкий	Твердый	Жидкий	Твердый	Жидкий	Твердый
Состав радионуклидов (РН)	Природный уран	^{234}U	^{234}U	^{234}U , ^{238}U , ^{235}U	^{234}U	^{234}U
Суммарная удельная активность РН, Бк/кг (обр.)	0,90	0,79	1,33	1,39	0,87	0,93
Коэффициент K_i ^(a)	0,77	0,90	0,90	0,81	0,90	0,90
Расчетная удельная суммарная альфа-активность ^(б) , Бк/кг (обр.)	0,70	0,71	1,20	1,13	0,78	0,84
Измеренная суммарная альфа-активность ^(в) , Бк/кг (обр.) ^(г)	0,56 (-20%)	0,67 (-6%)	0,82 (-32%)	0,88 (-22%)	0,65 (-17%)	0,71 (-15%)
СКО, Бк/кг (обр.)	0,16	0,12	0,21	0,16	0,11	0,12
Коэффициент вариации	29%	17%	25%	18%	17%	16%

(а) учитывает различие в чувствительности (эффективности) радиометра с нижним уровнем дискриминации 3 МэВ по отношению к альфа-излучению i -го РН в счетном образце и РН со средней энергией $\approx 5,15$ МэВ в образце сравнения, по [6]; (б) представляет собой произведение активности i -го РН на соответствующий коэффициент K_i (с учетом содержания в образце), аналогично для суммы РН; (в) среднее значение после исключения выбросов по методу J. Tukey (верхняя и нижняя квартили определены по S. Dobbs, J. Miller (2009), приведенным в [10]), в скобках – отклонение от расчетной величины; (г) в скобках – отклонение от расчетного значения.

статистически исследованные выборки (после устранения грубых промахов) могут считаться однородными по величине коэффициента вариации ($\leq 33\%$) и близкими к нормальному распределению (практически все результаты укладываются в диапазон 3σ). По сравнению с предшествующими этапами МСИ, в 2023 г. однородность данных улучшилась (табл.1), распределение стало более симметричным. В исходном массиве данных обращают на себя внимание неожиданно «популярные» результаты, полученные большим числом лабора-

торий (рис.3). В МСИ 2023 г. для твердого образца результат 0,63 Бк/кг получен восемь раз, для жидкого образца 0,57 Бк/кг – семь. Эти активности достаточно далеко отстоят от выборочных оценок средних (0,71 и 0,65 Бк/кг, соответственно) и модальных значений распределений, что может указывать на попадание в выборки зависимых данных.

Напротив, при определении бета-активности жидкого образца, обусловленной ^{40}K , выборочное среднее значение активности и введенная добавка радионуклида оказались очень близки

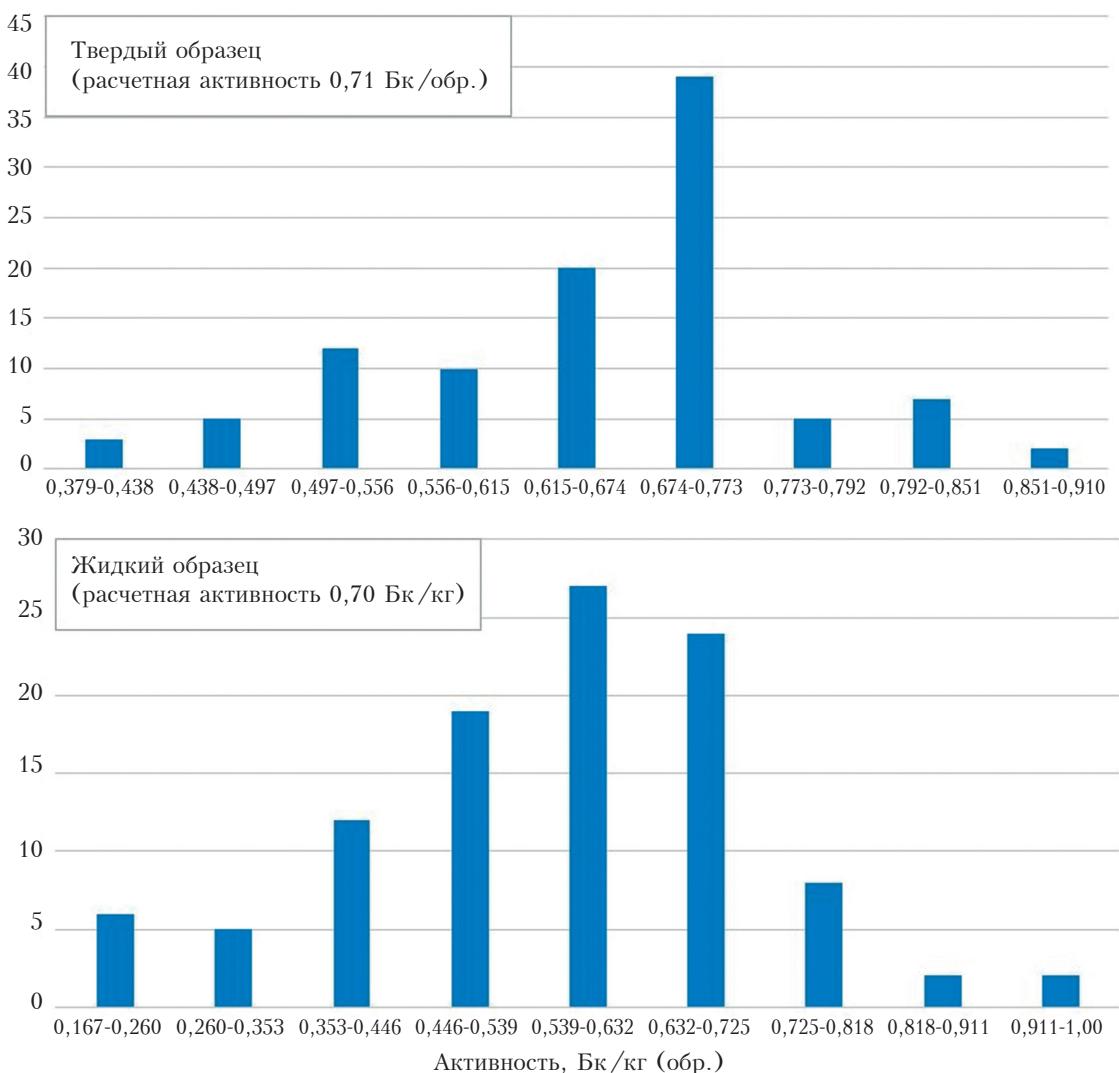


Рис.1. Частотное распределение результатов измерений суммарной альфа-активности твердого образца на основе ^{234}U и жидкого контрольного образца на основе природного равновесного урана при МСИ 2021 г. Здесь и на рис.2–4 число интервалов группировки, «исправление» частот согласно [2], грубые ошибки и статистические выбросы исключены.

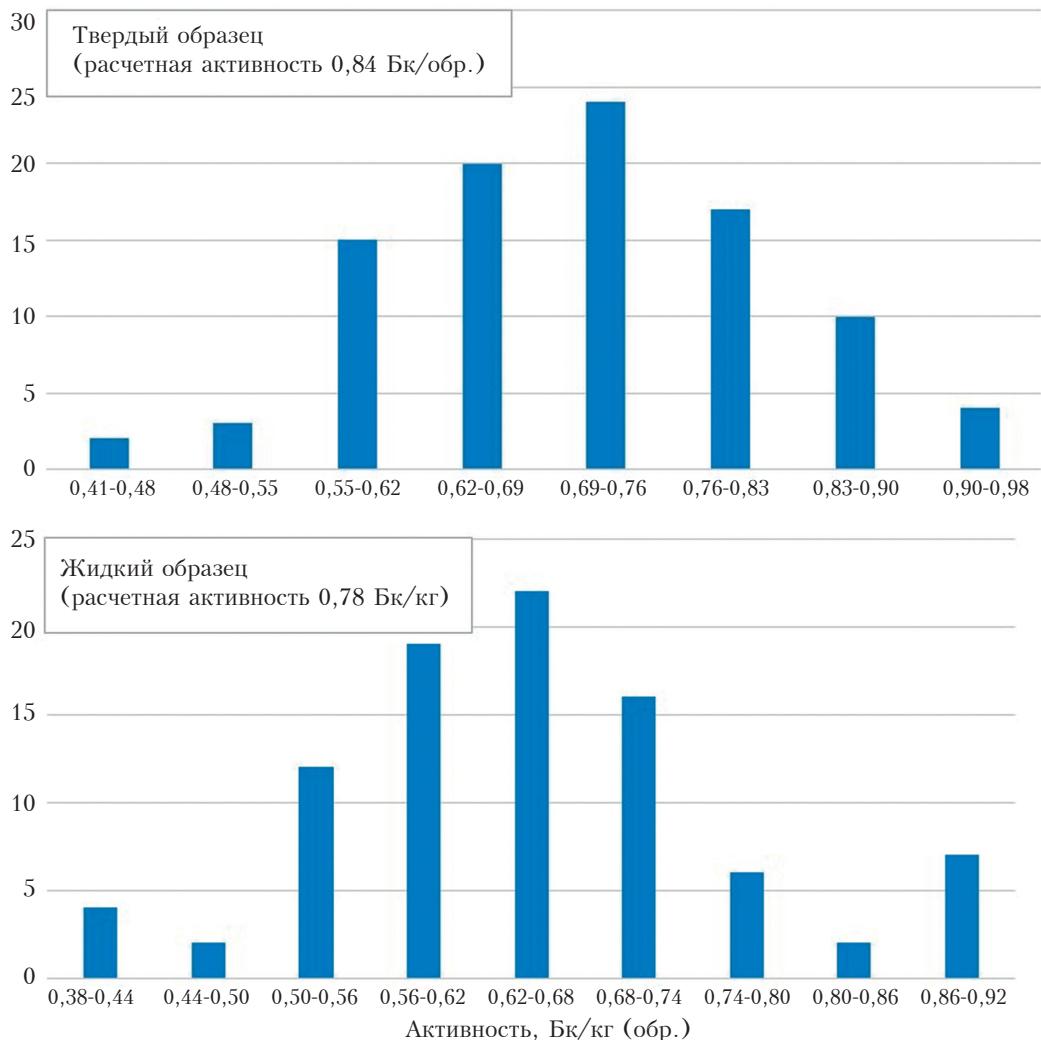


Рис.2. Частотное распределение результатов измерений суммарной альфа-активности твердого и жидкого контрольных образцов на основе ^{234}U при МСИ 2023 г.

(0,89 и 0,85 Бк/кг, соответственно). Влияние «популярных» (одинаковых) результатов измерений вызвало смещение моды распределения (0,98 Бк/кг), значение которой практически совпало с наиболее «популярным» результатом (рис.4). В целом с определением суммарной бета-активности образцов с добавками солей калия, за счет которых преимущественно формируется бета-активность природных вод [1], проблем при сличениях не возникает [8].

Распределение результатов измерений суммарной альфа-активности жидкого образца в зависимости от массы сухого остатка позволяет косвенным образом оценить влияние

проведенной пробоподготовки согласно применяемым методикам. В целом плотность распределения на диаграмме относительно высокая, а его центр практически совпадает с расчетным значением массы сульфатированного сухого остатка, получаемого при выпаривании пробы с последующей сульфатацией и прокаливанием материала – 0,31 г (рис.5). Этот способ выбрало большинство участников МСИ. Кроме грубого нарушения процедур пробоподготовки, заметные отклонения от этой массы возможны в нескольких случаях: если лаборатория применяет метод соосаждения с носителями (масса осадка зависит от массы введенных носителей, но обычно подобрана таким

образом, чтобы обеспечить выход 0,2–0,4 г, как в [5]); произошла потеря какой-либо части материала при пробоподготовке; при неполном удалении кристаллизационной воды (набор влаги из окружающего воздуха материалом образца после выпаривания, в том числе без обработки серной кислотой, маловероятен из-за его сульфатной солевой матрицы). В двух последних случаях «прогнозируется» пропорциональное уменьшение суммарных активностей анализируемого образца (как альфа-, так и бета-). Сомнения в результатах измерений вызывают «аномальные» значения массы сухого остатка, далеко отстоящие от центра распределения (3 результата). Исключенные при статистической обработке выбросы (всего 6 выбросов из 96 результатов) в трех случаях соответствуют образцам с аномально низкой массой (для одного из выбросов также зарегистрирована пониженная бетаактивность, хотя и не попадающая в катего-

рию выбросов) и в одном случае – образцу с аномально высокой массой.

Выявленная взаимосвязь между полученными лабораториями значениями удельной суммарной альфа-активности в жидким и твердом контрольных образцах – коэффициенты корреляции составили 0,61 (2021 г.), 0,47 (2022 г.) и 0,51 (2023 г.) – при близости состава (энергетических спектров) образцов скорее указывает на влияние калибровки (градуировки), чем на некорректную пробоподготовку.

На результаты измерений суммарной альфа-активности образцов также могли повлиять: «нештатный» выбор энергетического окна (вероятно, более узкого, чем при калибровке) для регистрации альфа-излучения, если эта функция имеется у прибора и доступна для пользователя; отсутствие градуировки по массе насыпного образца сравнения (стандарта); разная дисперсность материала стандарта и

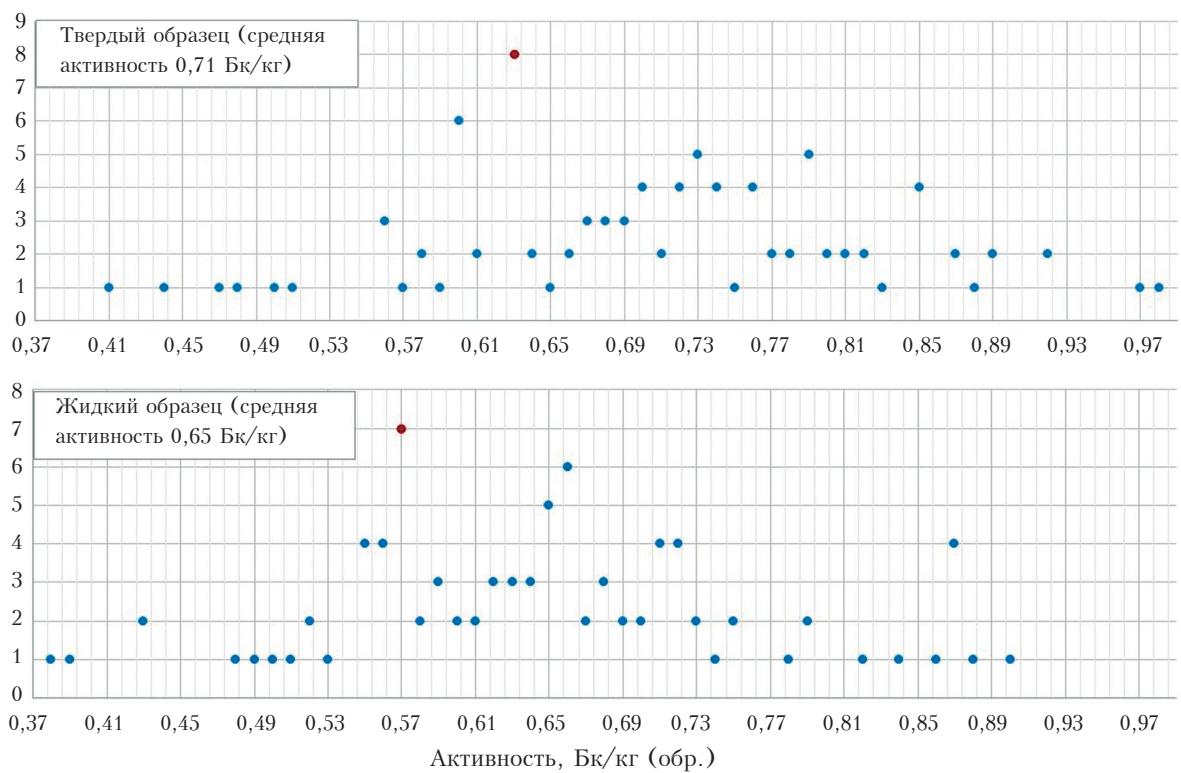


Рис.3. Распределение числа одинаковых результатов измерений суммарной альфа-активности твердого и жидкого контрольных образцов при МСИ 2023 г.

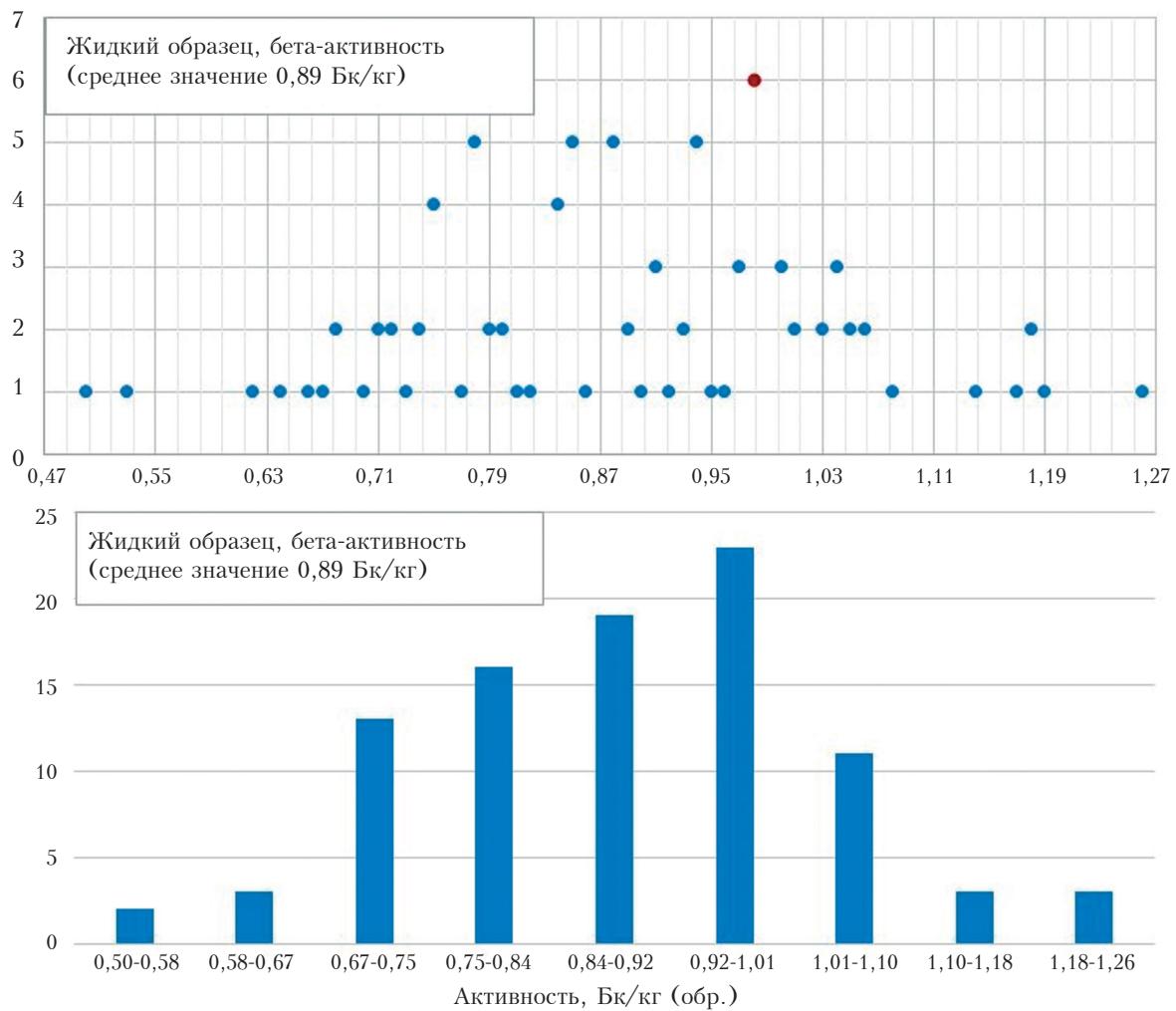


Рис.4. Частотное распределение результатов измерений суммарной бета-активности жидкого контрольного образца при МСИ 2023 г. и соответствующее распределение одинаковых результатов измерений.

измеряемого образца; неравномерное распределение образца в измерительной кювете; набор влаги образцом. Влияние некоторых из этих факторов можно выявить экспериментально.

На этапе изготовления образцов для контроля в МСИ 2023 г. в лаборатории изотопных методов анализа ФГБУ «ВИМС» оценивались их однородность и стабильность, эти данные включены в отчет, предоставленный провайдеру МСИ. По завершении сличений мы повторили измерения семи навесок по 0,25 г материала твердого порошкообразного образца, оставшегося в лаборатории, заведомо неравномерно распределяя материал в кюве-

тах с помощью этилового спирта (образцы № 1–3, 5) или деионизированной воды (№ 4, 6, 7), таким образом искусственно создав фактор некорректной пробоподготовки и возможного набора влаги сухим остатком (рис.6). Для сравнения «правильно» – по инструкции, приложенной к контрольному образцу, подготовили две навески (№ 8, 9).

Кюветы с навесками взвешивали сразу после приготовления и периодически в ходе эксперимента и убедились, что их масса остается постоянной (в пределах погрешности взвешивания) независимо от способа приготовления (со спиртом или водой).

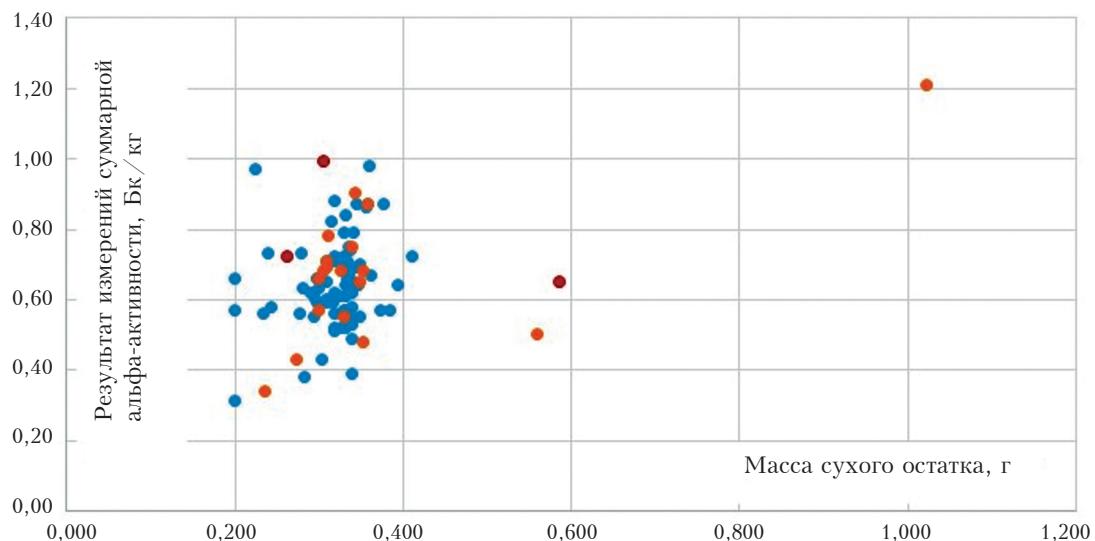


Рис.5. Распределение результатов измерений суммарной альфа-активности жидкого образца в зависимости от массы полученного сухого остатка при МСИ 2023 г. Пробоподготовка: выпаривание с сульфатацией сухого остатка (точки голубого цвета), выпаривание без сульфатации (точки оранжевого цвета), соосаждение на носителе (точки красного цвета).

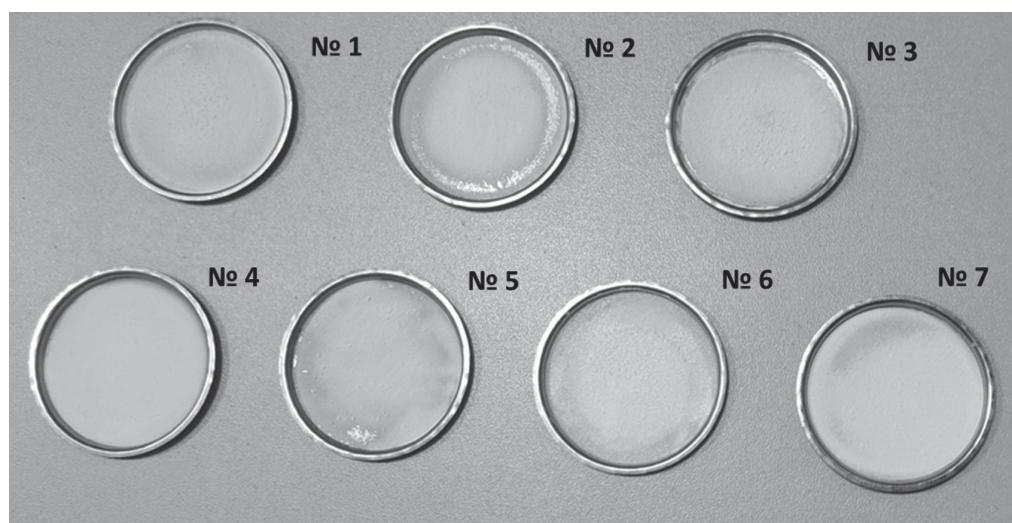


Рис.6.
Образцы в кюветах, приготовленные заведомо некорректно.

Активность образцов измеряли на радиометре УМФ-2000 № 1491 (производитель – НПП «Доза») через разные промежутки времени приблизительно в течение месяца. Радиометр был предварительно градуирован с помощью насыпных образцов сравнения на основе плутония (ОМАСН № 164 – «КП-А-242») и ^{40}K (ОМАСН № 165 – «КП-Б-40»). Объем данных, полученных в одной лаборатории, – 45 результатов (табл.2) – почти в 2 раза меньше, чем при МСИ 2023 г., но позволяет провести статистический анализ.

Различий между результатами измерений бета-активности образцов, на которые следовало бы обратить внимание, нет. Статистические параметры выборок практически совпадают с расчетным значением введенной добавки ^{40}K .

Как видно из рис.7(А), характер распределения результатов измерений суммарной альфа-активности в твердом образце – бимодальный, визуально не соответствует нормальному закону. Грубых ошибок и статистических выбросов нет. Поскольку образцы готовили двумя способами (со смачиванием спиртом и

Табл.2. Результаты измерений навесок твердого порошкообразного образца, предназначенного для МСИ 2023 г., в одной лаборатории.

Номер образца, дата приготовления	Дата измерения	Скорость счета частиц ^(a) , с ⁻¹		Суммарная активность, Бк/обр.		Отклонение от активности добавки, %	
		альфа-	бета-	альфа-	бета-	альфа-	бета-
1	2	3	4	5	6	7	8
1 (25.12.2023)	25.12.2023	0,0224	0,1334	1,01	0,82	16	-12
	26.12.2023	0,0173	0,1388	0,78	0,86	-10	-8
	27.12.2023	0,0177	0,1440	0,80	0,89	-8	-4
	28.12.2023	0,0197	0,1413	0,89	0,87	2	-6
	10.01.2024	0,0184	0,1388	0,83	0,86	-5	-8
	11.01.2024	0,0187	0,1383	0,84	0,86	-3	-8
	17.01.2024	0,0189	0,1330	0,85	0,82	-2	-12
	18.01.2024	0,0170	0,1300	0,77	0,80	-11	-14
2 (25.12.2023)	25.12.2023	0,0185	0,1529	0,84	0,95	-3	2
	27.12.2023	0,0161	0,1637	0,72	1,02	-17	10
	28.12.2023	0,0172	0,1470	0,77	0,91	-11	-2
	10.01.2024	0,0144	0,1588	0,65	1,00	-25	8
	11.01.2024	0,0181	0,1575	0,81	0,98	-7	5
	18.01.2024	0,0150	0,1447	0,68	0,90	-22	-3
3 (25.12.2023)	25.12.2023	0,0196	0,1322	0,88	0,81	1	-13
	27.12.2023	0,0206	0,1530	0,93	0,95	7	2
	28.12.2023	0,0173	0,1516	0,78	0,94	-10	1
	10.01.2024	0,0164	0,1448	0,74	0,90	-15	-3
	11.01.2024	0,0161	0,1441	0,73	0,90	-16	-3
	24.01.2024	0,0201	0,1533	0,91	0,95	5	2
	26.01.2024	0,0177	0,1545	0,80	0,96	-8	3
	29.01.2024	0,0176	0,1537	0,79	0,96	-9	3
4 (12.01.2024) с водой	12.01.2024	0,0144	0,1498	0,65	0,94	-25	1
	15.01.2024	0,0120	0,1496	0,54	0,94	-38	1
	16.01.2024	0,0118	0,1545	0,53	0,97	-39	4
	17.01.2024	0,0142	0,1500	0,64	0,94	-26	1
	19.01.2024	0,0170	0,1580	0,77	0,99	-11	6
	23.01.2024	0,0101	0,1517	0,45	0,96	-48	3
	25.01.2024	0,0132	0,1624	0,59	1,02	-32	10
5 (12.01.2024)	15.01.2024	0,0189	0,1492	0,85	0,92	-2	-1
	16.01.2024	0,0179	0,1425	0,81	0,88	-7	-5
	17.01.2024	0,0193	0,1587	0,87	0,99	0	6
	18.01.2024	0,0146	0,1447	0,66	0,90	-24	-3
	19.01.2024	0,0163	0,1528	0,73	0,95	-16	2
	29.01.2024	0,0165	0,1427	0,74	0,89	-15	-4
	30.01.2024	0,0184	0,1521	0,83	0,94	-5	1

1	2	3	4	5	6	7	8
6 (24.01.2024) с водой	24.01.2024	0,0143	0,1463	0,64	0,92	-26	-1
	25.01.2024	0,0159	0,1530	0,72	0,96	-17	3
	26.01.2024	0,0128	0,1388	0,58	0,87	-33	-6
7 (24.01.2024) с водой	24.01.2024	0,0213	0,1501	0,96	0,93	10	0
	25.01.2024	0,0168	0,1511	0,76	0,94	-13	1
	26.01.2024	0,0137	0,1456	0,61	0,91	-30	-2
	29.01.2024	0,0142	0,1331	0,64	0,83	-26	-11
8 (30.01.2024)	30.01.2024	0,0178	0,1417	0,80	0,88	-8	-5
9 (30.01.2024)	30.01.2024	0,0175	0,1295	0,79	0,80	-9	-14

(a) за вычетом фона

Табл.3. Статистические оценки параметров распределений результатов измерений суммарной альфаактивности твердого порошкообразного образца в одной лаборатории.

Параметры/оценки	Способы приготовления навесок образца (выборки)		
	смешанный	со спиртом	с водой
Число результатов	45 (100%)	31 (69%)	14 (31%)
Среднее	0,75	0,80	0,65
Медиана	0,80	0,80	0,64
Мода	0,77	0,80	0,64
Дисперсия (s^2)	0,12	0,08	0,13

водой), оценку статистических параметров, помимо всего массива данных, также провели для соответствующих выборок (табл.3).

В выборке результатов для навесок, приготовленных со спиртом, распределение соответствует нормальному закону как визуально (рис.7(Б)), так и по признаку равенства среднего значения, моды и медианы. Статистические оценки немного смещены (примерно на 8% в сторону занижения) от известной активности добавки ^{234}U (0,87 Бк/обр.) и близки к расчетному значению суммарной альфаактивности образца (0,78 Бк/обр.). Однаковые результаты закономерно концентрируются вблизи «центра» распределения. Таким образом, фактор неравномерного распределения навесок материала образца в кюветах при смачивании спиртом незначительно влияет на оценку среднего значения.

Несколько иная картина наблюдается для выборки результатов по образцам, приготов-

ленным со смачиванием водой. Распределение результатов близко к нормальному, но смещение (занижение) оценок статистических параметров значительное – примерно на 25%.

Проверка принадлежности двух рассмотренных выборок (по способу приготовления) к одной совокупности по параметрическому критерию Фишера со сравнением дисперсий выборочных совокупностей показывает ($F = 2,55$, $F_{крит.} = 2,38$ при $f_1 = 30$, $f_2 = 13$; 5% – уровень значимости; $F > F_{крит.}$), что выборки статистически различаются, так что рассчитывать для них «общие» параметры было бы неверно.

Чем больше «вклад» второй выборки (здесь 31%) в совокупность экспериментальных данных, тем сильнее смещаются ее статистические оценки, увеличивается отклонение от нормального распределения (левосторонняя асимметрия). В том числе, это подтверждается наличием двух максимумов на гистограмме

на рис.7(А). Для подобного типа «смешанных» данных, если по каким-либо причинам исключить «посторонние» результаты не удается, имеет преимущество робастная оценка медианы или моды. Тот же вывод распространяется и на оценку результатов МСИ.

Несмотря на то, что, как показано выше, ошибки в пробоподготовке могли бы привести к занижению оценки среднего значения, маловероятно, что доля действительно некорректных результатов в массиве данных МСИ будет так велика, чтобы вызывать существенное отклонение. Грубые ошибки и статистические выбросы устраняются заранее, так что уместно предположить, что наблюдаемое занижение результатов МСИ и робастных оценок вызвано воздействием не более «активного», а очень «распространенного» фактора, охватывающего значительную часть результатов (участников МСИ). Этим фактором, по-видимому, являются особенности энергетической калибровки (градуировки) аппаратуры, однако, как уже говорилось, разделение результатов лабораторий на отдельные выборки по этому признаку затруднительно.

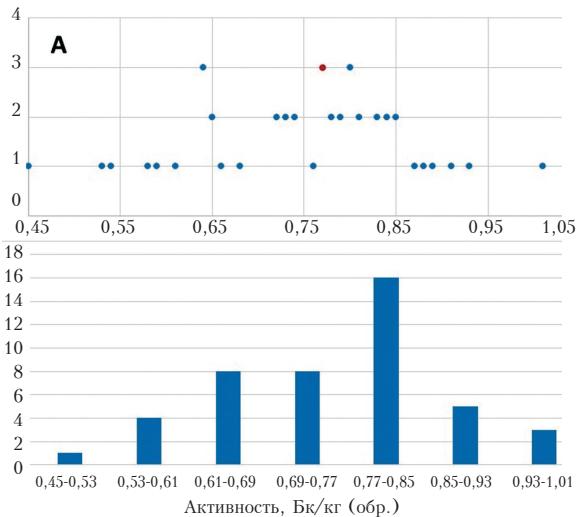
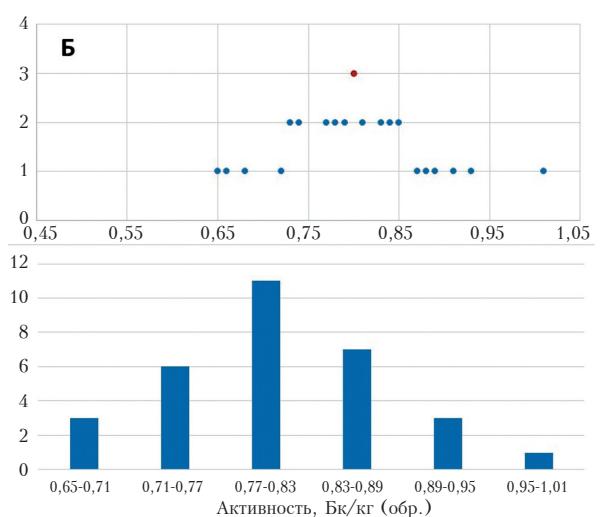


Рис. 7. Частотное распределение результатов измерений суммарной альфа-активности твердого порошкообразного образца и соответствующее распределение одинаковых результатов в одной лаборатории: А — «смешанные» данные; Б — выборка по образцам, приготовленным со спиртом; точки красного цвета соответствуют моде распределений.

В схемах проверки квалификации отклонение результатов измерений участника от приписанного значения сравнивается с установленным критерием, так что выбор этих двух параметров принципиально важен. ГОСТ Р 50779.60-2017 предусматривает две «стратегии» выбора: 1) независимо от результатов измерений участников или 2) на основе результатов измерений, представленных участниками. Часто прибегают ко второму варианту, предусматривающему получение приписанного значения как согласованной оценки участников, хотя ГОСТ рекомендует сопоставление с независимой оценкой, которая, в том числе, может быть получена расчетным путем на основе состава материала образцов или «эталонным методом». Если образцы для контроля в МСИ выступают в качестве стандартных образцов (как они определяются в ГОСТ), то независимой оценкой служат их установленные (приписанные) характеристики (референтные значения). Согласно ГОСТ, если разность между приписаным (согласованным) значением и независимой оценкой больше удвоенной соответствующей этой разности стандартной неопределенности, провайдер



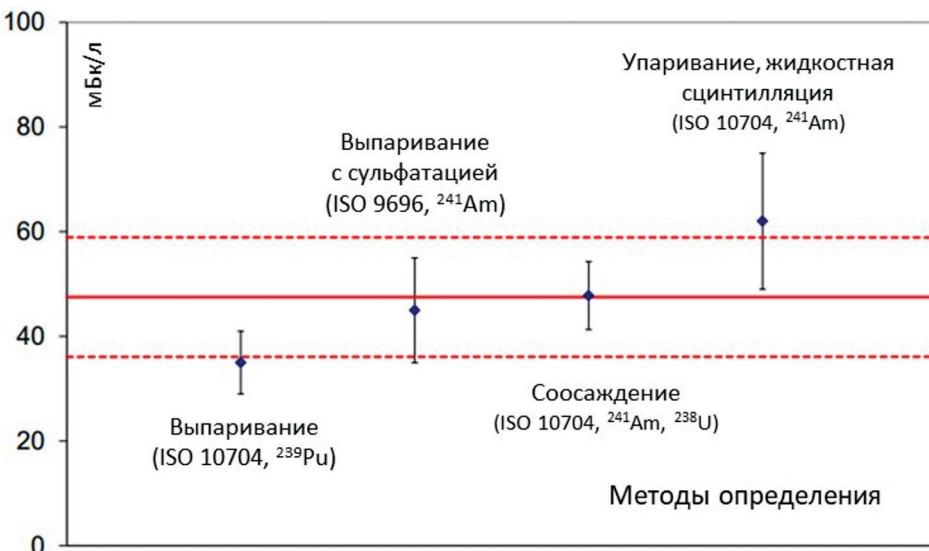


Рис. 8. Значения суммарной (общей) альфа-активности природной воды уранового состава, полученные различными методами; среднее (референтное) значение показано сплошной линией, пунктиром обозначен интервал неопределенности измерений ($K=1$), по [12].

должен выявить возможные причины этого явления и, при необходимости, пересмотреть будущий план эксперимента.

Оценка результатов по референтным значениям (интервалам) применялась при подобных сличиях за рубежом [12]. Референтные значения суммарных (общих) альфа- и бета-активностей в подготовленных пробах воды предварительно вычислялись путем осреднения результатов измерений, полученных тремя компетентными лабораториями различными методами или расчетным путем (для проб, подготовленных с добавками радионуклидов). В дальнейшем критерием приемлемости результата участника сличий было попадание в 30% референтный интервал. При подготовке эксперимента установлено смещение между распространенными методами определения суммарной альфа-активности и калибровочными стандартами (рис.8), так что выбор метода учитывался провайдером.

В этой работе мы принципиально не рассматривали количественные оценки провайдера МСИ, но наши собственные данные по выборочным средним результатам и соответствующим значениям суммарной альфа-активности, полученные расчетным путем и подтвержденные измерениями независимым мето-

дом (альфа-спектрометрией с предварительным радиохимическим выделением урана), выявили заметные различия между ними (как для жидкого, так и для твердого образцов). Из частотных распределений данных видно, что некоторые из результатов (особенно в левой части, на низких активностях), пройдя общий согласованный критерий, не попали бы в 30% или даже 50% «референтный» диапазон независимой оценки, будь он принят провайдером.

При нормальном законе распределения результатов измерений при выборочном среднем значении 0,6 Бк одинаково вероятно появление значений 0,2 и 1,0 Бк, однако первое из них в 3 раза ниже среднего, а второе – в 1,7 раза выше него. С точки зрения обеспечения радиационной безопасности (и здравого смысла) вряд ли можно согласиться, что троекратное занижение измеренного значения суммарной альфа-активности питьевой воды так же приемлемо, как и завышение в 1,7 раза (очевидно, что первое приводит к большим рискам).

В качестве «гипотетического» примера рассмотрим ситуацию наличия в питьевой воде распространенного альфа-излучающего ^{226}Ra с удельной активностью 0,50 Бк/кг на границе

с его индивидуальным уровнем вмешательства (0,49 Бк/кг). Энергия альфа-излучения ^{226}Ra близка средней энергии альфа-излучения ^{234}U . «Теоретическое» значение удельной суммарной альфа-активности, которая будет получена при измерениях пробы воды на радиометре, градуированном по плутониевому стандарту, с учетом коэффициента $K_i = 0,90$ составит 0,45 Бк/кг. В соответствии с «типичной» картиной измерений при МСИ, вероятным занижением среднего результата (~20%) и широким разбросом данных (коэффициент вариации ~17%), диапазон значений активности, которые могут быть признаны приемлемыми при проверке квалификации лабораторий, $0,35 \pm 0,18$ Бк/кг. Нижняя граница диапазона (0,17 Бк/кг) не достигает уровня «скрининга» (0,20 Бк/кг), таким образом, некоторые лаборатории, квалификация которых подтверждается согласованной оценкой, могут ошибочно принять такую воду как условно безопасную для потребления.

В дополнение к относительно «мягкому» согласованному критерию оценки результатов МСИ может быть принят более жесткий нестатистический критерий – «допуск», что соответствует п. 8.6.2.2 ГОСТ Р 50779.60-2017, где указано, что «провайдер проверки квалификации может устанавливать верхнюю и нижнюю границы на результаты, которые могут быть оценены как приемлемые..., когда симметричные интервалы включают результаты, не соответствующие установленным целям». Конечно допуски должны быть обоснованы и понятны участникам проверок (сличений).

С учетом «конечных» целей проверок квалификации, а именно, необходимости повышения качества лабораторных работ в сфере радиационного контроля воды, при планировании программ и анализе результатов сличений с определением суммарных показателей, на наш взгляд, целесообразно:

- минимизировать воздействие фактора энергетической калибровки (градуировки) за счет применения контрольных образцов определенного радионуклидного состава, близкого к распространенным калибровочным (градуировочным) стандартам;
- продолжить практику применения двух контрольных образцов (жидкого и твердого) для выявления и разграничения погрешностей при пробоподготовке и измерениях;
- по возможности проводить группировку исходных данных сличений в соответствии с используемой участниками методикой измерений и калибровочным стандартом для последующей корректировки результатов с учетом предполагаемого и реального смещения метода (предусматривается [3]);
- если используется согласованный критерий оценки результатов проверок, дополнительно применять обоснованные нестатистические «допуски» для исключения результатов, неприемлемых для целей исследований.

Выводы. Межлабораторные сличения (испытания) – эффективный способ подтверждения квалификации лабораторий, выполняющих массовые скрининговые исследования качества питьевых вод по суммарным показателям радиационной безопасности (альфа- и бета-активности). При использовании двух контрольных образцов (жидкого и твердого) со сходными характеристиками, близкими к характеристикам калибровочных (градуировочных) стандартов, сличения позволяют выявить некорректную работу на стадиях пробоподготовки и измерений, если сочетать изучение исходных данных, представленных в наглядном виде, корректировку на смещение методов (при необходимости) и робастную оценку. Также при определении результатов, приемлемых для целей сличений, может быть полезным введение нестатистических критериев оценки (допусков) при их соответствующем обосновании.

Благодарности.

Авторы благодарны специалистам лаборатории изотопных методов анализа ФГБУ «ВИМС» за их вклад в результаты работ и представителям ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора О.Е. Тутельян и С.И. Кувшинникову за многолетнее сотрудничество при разработке контрольных образцов для сличений.

Литература

1. Бахур А.Е. Научно-методические основы радиоэкологической оценки геологической среды: диссертация на соискание уч. ст. доктора геол.-мин. наук. М., 2008.
2. Воробьев С.А. Математическая обработка геолого-геохимических данных: учебное пособие для вузов. М.: Издательство «Юрайт», 2022, 237 с.
3. ГОСТ Р 50779.60-2017. Статистические методы. Применение при проверке квалификации по-средством межлабораторных испытаний. URL: <https://srv3117.futu.ru/docs> (дата обращения: 09.01.2024).
4. Коробков В.И., Лукьянов В.Б. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности. М.: Атомиздат, 1973, 216 с.
5. Методика измерений общей (суммарной) альфа- и бета-активности в пробах объектов окружающей среды и технологических сред (после их предварительной подготовки) с использованием низкофоновых альфа-бета-радиометров (ФР.1.40.2018.31581).
6. Методические указания. Радиационный контроль и гигиеническая оценка источников питьевого водоснабжения и питьевой воды по показателям радиационной безопасности. Оптимизация защитных мероприятий источников питьевого водоснабжения с повышенным содержанием радионуклидов. URL: <https://srv3117.futu.ru/docs> (дата обращения: 18.12.2023).
7. Овсянникова Т.М. Радиационный контроль питьевых вод: нормирование и методы определения суммарных активностей (мировой опыт и тенденции) // АНРИ. 2011. № 2(65). С. 2-15.
8. Овсянникова Т.М., Бахур А.Е., Тутельян О.Е., Кувшинников С.И. Анализ результатов межлабораторных сравнительных испытаний 2014 года по измерениям суммарных альфа- и бета-активностей в питьевых водах // АНРИ. 2015. № 2(81). С. 2-7.
9. Пивоварова Е.А., Пивоваров А.А. Радиационно-гигиеническая оценка источников хозяйствственно-питьевого водоснабжения населения на территории Республики Хакасия // Радиационная гигиена. 2016. Том 9. № 3. С. 61-68.
10. Фалин Г.И., Фалин А.И. Квартили в описательной статистике. URL: <http://mech.math.msu.su/~falin/files> (дата обращения: 18.12.2023).
11. M.F. Arndt, L. West. «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. URL: <https://wri.wisc.edu/wp-content/uploads/FinalWR02R009.pdf> (дата обращения: 15.12.2023).
12. Evaluation of the 2012 EC interlaboratory comparison on gross alpha/beta activity concentration in drinking water. European Atomic Energy Community, 2016. URL: PDF ISBN 978-92-79-64622-5, ISSN 1831-9424, doi: 10.2789/573272 (дата обращения: 05.02.2024).

Interlaboratory Comparisons on the Determination of Total Activity of Drinking Water: What's New?

Ovsyannikova Tatyana, Gulynin Alexandr, Bakhur Aleksandr (All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources named after N.M. Fedorovsky, Moscow, Russia)

Abstract. Interlaboratory comparisons (ILCs) is an effective way to confirm the qualifications of laboratories performing mass screening of drinking water quality by the total radiation safety indicators (specific alpha and beta activity). By using two control samples (liquid and solid) with similar energy characteristics, close to the characteristics of calibration standards, we can identify inaccuracies at the stages of sample preparation and measurements, due to combining the study of the raw data presented in a visual form, correction for method bias (if necessary) and the robust estimates. Additionally, in determining acceptable results, it will be useful to apply non-statistical tolerances corresponding to the ILCs purposes. The influence of factors of incorrect sample preparation and calibration (graduation) was qualitatively assessed using the Rospotrebnadzor ILCs data (2021–2023) and the experimental laboratory studies.

Key words: drinking water, gross activity, specific alpha and beta activity, interlaboratory comparisons.

Т.М. Овсянникова (к.т.н., вед.н.с.), А.В. Гулынин (к.б.н., зав.лаб.), А.Е. Бахур (д.г.-м.н., гл.н.с.)

(Всеросийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, г. Москва)

Контакты: тел. +7 (495) 959-34-33; e-mail: aife@yandex.ru, bae@u238.ru