

---

# Rapport de l'exercice de mesure dans le cadre de l'intercomparaison 2023 en spectrométrie gamma

---

*Destinataire :* Aux laboratoires de mesure de la radioactivité

*Version du :* 10.01.2024

*Auteurs :* Thierry Buchillier, Claude Bailat, François Bochud, IRA

Sybille Estier et Philipp Steinmann, OFSP

---

## Table des matières

1.	Introduction.....	1
2.	Préparation des échantillons et valeurs de référence.....	3
3.	Résultats et discussion.....	7
3.1.	Communication des résultats par les participants .....	7
3.1.1.	Activités mesurées .....	7
3.2.	Méthode d'analyse des résultats.....	10
3.3.	Discussion des résultats .....	14
3.3.1.	Performances globales .....	15
4.	Conclusions.....	16
5.	Remerciements .....	17
6.	Annexe : liste des participants.....	18

---

## 1. Introduction

L'Institut de radiophysique (IRA) est mandaté par l'Institut fédéral de métrologie (METAS) pour la détermination, le maintien et la diffusion de l'unité d'activité, le becquerel. La Section de la radioactivité de l'environnement (URA) de l'Office fédéral de la santé publique (OFSP) est responsable de la surveillance de la radioactivité dans l'environnement. Comme de coutume, l'IRA et l'URA ont invité l'ensemble des laboratoires effectuant des mesures d'activité dans l'environnement et les produits de consommation à participer à l'intercomparaison annuelle de spectrométrie gamma.

L'organisation et l'analyse des données de l'intercomparaison suivent autant que possible les prescriptions des normes suivantes :

1. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1995.

2. ISO/IEC 17043:2010, Conformity assessment — General requirements for proficiency testing (Évaluation de la conformité — Exigences générales concernant les essais d'aptitude), International Standard Organization.
3. ISO 13528:2015, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons (Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires). International Standard Organization.

Le thème de l'intercomparaison de 2022 est l'analyse d'un fertilisant (ou engrais) disponible sur le marché. L'objectif est d'exercer l'aptitude des participants à mesurer l'activité naturelle dans un échantillon composé d'une matrice différente de celle utilisée pour l'étalonnage du détecteur. Il s'agit aussi de déterminer et d'appliquer, si possible, des corrections d'autoatténuation liée à cette matière particulière. L'analyse de la radioactivité naturelle (NORM) dans des produits commerciaux est une demande que nos laboratoires reçoivent de temps en temps et qui pourraient devenir plus fréquentes à l'avenir.

Le fertilisant se présente sous la forme de granulés. Il a été distribué tel quel aux participants.

Les radionucléides présents dans cette matière sont d'origine naturelle uniquement.

Sur la trentaine d'institutions suisses concernées par les analyses d'échantillons de l'environnement ou de produits de consommation, 20 laboratoires ont participé et 18 ont fourni des résultats. Un laboratoire a eu des problèmes avec son détecteur. Il a pu identifier les radionucléides présents mais pas quantifier leur activité. Un autre laboratoire a indiqué que son installation de spectrométrie n'est pas validée pour l'analyse des radionucléides d'origine exclusivement naturelle. La liste des participants est présentée en annexe. Le Tableau 1 résume les équipements utilisés par ces participants.

Tableau 1. Détecteurs et méthodes d'étalonnage utilisés par les laboratoires

Participant	Détecteur	Mise en fonction	Eff. [%]	Logiciel	Étalonnage, type	Date
Amt für Lebensmittelsicherheit und Tiergesundheit GR	HPGe type p, Ortec GEM-25P4	2005	24	GammaVision V8.10.02/LVIS V3.1.9.0	Nuclide-Mix CMI CBSS2	2020
CERN HSE-RP-CS	Canberra GE GC 5019	2007	50	Genie 2000 3.4 APEX 1.4	LabSOCS	-
Dienststelle Lebensmittelkontrolle und Verbraucherschutz	Ortec type n GMX 30P4	2006	32.8	InterWinner ver. 7.0	CMI CBSS2	2019
ENSI Eidgenössisches Nuklearsicherheitsinspektorat	Canberra GC5019 p-type	2017	50	Interwinner 8.00	LabSOCS	2017
Département Forel UNIGE	Ortec GWL-110230	-	-	GammaVision 6.08	IRA, IAEA	-
hepia haute école du paysage, d'ingénierie et d'architecture	Eurisys type p EGPC 155 P15	1997	32	Interwinner 8.0	IRA et DAMRI	2000
Institut de radiophysique	HPGe p Ortec GEM 23185 HPGe p Canberra GCW4523 HPGe n Ortec GMX 35P4-76	1986 2001 2012	23 45 39	Genie 2000 APEX Gamma InterWinner 7.0	IRA	2010 2020 2012
Kanton Aargau DGS	HPGe type p PGT IGC27	1989	27.7	Winner ver. 6.0	DA6 Std 2019	2019

Participant	Détecteur	Mise en fonction	Eff. [%]	Logiciel	Étalonnage, type	Date
Kantonaies Laboratorium BE	HPGe type p Canberra GC 2018	2014	23.1	Genie 2000	LabSOCS/Isocs	2021
Kantonaies Laboratorium BS	Ortec type p GEM 50P4-83	2020	50	Interwinner 8.0	CMI CBSS2	2023
Kantonaies Labor Zürich	HPGe type p GEM-C30 P4	2023	35	LVis 3.3.66.0	CMI CBSS2	2023
KKB - Axpo Power AG	Canberra BE6530	2015	65	Interwinner 8.0	CMI CBSS2	2023
KKM - BKW Energie AG	Canberra BeGe 6530	2019	60	Genie 2000 APEX 1.41	LabSOCS	2020
Laboratorio cantonale Ti	HPGe type p, Ortec GEM30	2003	30	Interwinner 5.0	CMI CBSS2	2019
Labor Spiez	HPGe type n Canberra GR 2519	2011	29	Genie 2000 APEX 1.41	LabSOCS	2023
OFSP	Ortec type n GMX 30-83-A type n	2019	30	Winner 7.0	CMI CBSS2	2018
Paul Scherrer Institut	Ortec type p GEM 30-70	2009	32	InterWinner 8.0	Multinuklid-Standard R-410	2023
SUVA	HPGe type p Ortec GEM 20-70	2012	23	InterWinner 8.0	CMI-Standard-mischlösung	2022
Zwilag	Ortec type p	2005	20	InterWinner 8.0	Eckert&Ziegler GCRB13919	2019

## 2. Préparation des échantillons et valeurs de référence

### Description de l'échantillon

Un sac de 50 kg de fertilisant Landor Triphoska a été acheté. Ce produit contient principalement du potassium et des phosphates. Sa composition détaillée est donnée dans le descriptif du fournisseur. Le taux de potassium est exprimé en %  $K_2O$  mais il est présent sous la forme de KCl. Le taux de phosphore est exprimé en %  $P_2O_5$ , mais il est présent sous la forme de phosphate  $PO_4^{3-}$ . Le soufre est présent sous la forme de sulfate  $SO_4^{2-}$ . Le carbonate  $CO_3^{2-}$  provient du carbonate de Mg. Il s'ajoute 18.7 % d'eau pour obtenir 100 % de la masse. Cela est cohérent avec la présence de  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  dans ce genre d'engrais. Il n'y a pas d'azote et donc absence de nitrate ou ammonium.

Tableau 2. Constituants de l'engrais

Composant	% masse	Composant	% masse
KCl	39.6	SO <sub>4</sub>	12.0
Mg	2.4	Ca	10.0
CO <sub>3</sub>	4.0	H <sub>2</sub> O	18.7
PO <sub>4</sub>	13.4		
		Total	100.0

La composition élémentaire dérivée des informations ci-dessus est indiquée dans le Tableau 3.

Un échantillon de fertilisant de 1.3 kg environ (dans un flacon de 1 litre) a été remis à chaque participant.

Tableau 3. Composition élémentaire

Elément	% masse
K	20.75
Mg	2.40
C	0.79
P	4.36
S	4.00
Ca	10.00
Cl	18.82
O	36.78
H	1.04

### Activité de référence des échantillons de l'intercomparaison

L'activité de référence de l'échantillon d'intercomparaison est basée sur des mesures à l'IRA au moyen du détecteur de référence (HPGe no 1) du groupe de radiométrie (Ortec GMX type n, 23%). Quatre mesures ont été réalisées, en utilisant 3 géométries différentes afin de prendre en compte le mieux possible les effets de l'autoatténuation dans la source (Semadeni 250 ml et 500 ml et D5 40 ml). La durée totale des mesures est de 17 jours. Le Tableau 4 donne les résultats. La valeur moyenne constitue la valeur de référence (valeur assignée) de l'intercomparaison. L'incertitude élargie est donnée à la dernière ligne.

Tableau 4. Mesures de référence. La moyenne constitue la valeur de référence de l'intercomparaison. Date de référence 1.8.2023.

Activité en Bq/kg et incertitude élargie (k=2)												
Mesure	K-40		TI-208		Pb-210		Pb-212		Pb-214		Bi-214	
SE 500 ml	6049	10%	0.57	93%	294	14%	2.14	45%	283	10%	276	10%
SE 500 ml	6225	10%	0.67	35%	329	14%	1.8	20%	288	10%	280	10%
D5 40 ml	6053	10%	0.63	91%	264	14%	1.7	40%	271	10%	260	10%
SE 250 ml	6170	10%	0.37	67%	302	14%	1.5	30%	283	10%	282	10%
<b>Moyenne</b>	<b>6124</b>		<b>0.6</b>		<b>297</b>		<b>1.8</b>		<b>281</b>		<b>275</b>	
<b>Ec.-type</b>	<b>88</b>		<b>0.1</b>		<b>27</b>		<b>0.3</b>		<b>7</b>		<b>10</b>	
<b>Ec.-t.rel.</b>	<b>1.4%</b>		<b>24%</b>		<b>9%</b>		<b>16%</b>		<b>3%</b>		<b>4%</b>	
<b>Incertitude relative U</b>	<b>8%</b>		<b>90%</b>		<b>14%</b>		<b>30%</b>		<b>10%</b>		<b>10%</b>	

Activité en Bq/kg et incertitude élargie (k=2)												
Mesure	Ra-226		Th-227		Th-230		Th-234		Pa-234m		U-235	
SE 500 ml	230	30%	16	25%	571	45%	535	18%	437	28%	29.4	15%
SE 500 ml	247	20%	17	15%	669	30%	513	18%	516	15%	29.7	15%
D5 40 ml	232	20%	13	20%	443	30%	459	20%	588	15%	29.5	15%
SE 250 ml	265	20%	14	20%	601	30%	479	20%	554	15%	28.6	15%
<b>Moyenne</b>	<b>244</b>		<b>15</b>		<b>571</b>		<b>497</b>		<b>524</b>		<b>29.3</b>	
<b>Ec.-type</b>	<b>16</b>		<b>2</b>		<b>95</b>		<b>34</b>		<b>65</b>		<b>0.5</b>	
<b>Ec.-t.rel.</b>	<b>7%</b>		<b>12%</b>		<b>17%</b>		<b>7%</b>		<b>12%</b>		<b>2%</b>	
<b>Incertitude relative U</b>	<b>20%</b>		<b>20%</b>		<b>30%</b>		<b>20%</b>		<b>15%</b>		<b>20%</b>	

La teneur en potassium annoncée par le fabricant, 21 %, permet d'estimer l'activité du K-40, sachant que l'activité de 1 g de potassium naturel est d'environ 31 Bq<sup>1</sup>. On obtient 6'500 Bq/kg.

Les séries de radioactivité naturelles de l'uranium ne se trouvent pas complètement à l'équilibre radioactif, à cause des traitements chimiques pour la préparation du fertilisant. Quelques équilibres existent cependant.

L'activité de U-238 est donnée, au moins approximativement, par Th-234 ( $T_{1/2}=24$  j) et Pa-234m (1.2 min).

L'activité du Ra-226 est donnée par l'évaluation de sa propre émission  $\gamma$ . On peut aussi se baser sur l'activité de ses filles à vie courte Pb-214 et Bi-214, si on a laissé l'échantillon dans un récipient étanche environ 1 mois pour garantir la croissance du Rn-222 (3.8 j).

Le Pb-210 (22 a), lui, ne peut pas être supposé à l'équilibre avec ses précurseurs.

L'U-235 est mesuré avec une incertitude non négligeable. On constate en particulier que l'activité des mesures de référence n'est pas parfaitement cohérente avec les abondances naturelles de U-238 et U-235 et du rapport d'activité correspondant (21.7) :  $A_{U-238}/21.7=22$  Bq/kg ce qui diffère de la mesure à 29.3 Bq/kg.

Le Th-227 fait partie de la chaîne de radionucléides à l'équilibre radioactif : Ac-227  $\rightarrow$  Th-227  $\rightarrow$  Ra-223  $\rightarrow$  Rn-219  $\rightarrow$  Po-215  $\rightarrow$ ... $\rightarrow$  Pb-207. L'activité de référence de tous ces radionucléides est la même que celle du Th-227 donnée dans le Tableau 4.

Dans la série naturelle du Th-232, on n'observe que Pb-212 et Tl-208 qu'on peut admettre à l'équilibre avec Th-232. L'activité est très faible. Ac-228, Ra-228 et Th-232 sont en dessous des limites de détection.

Rappelons que tous les participants ont reçu le même échantillon.

### Comparaison avec les niveaux d'activité pertinents pour la surveillance

On peut considérer que cette matière fait partie des matières radioactives naturelles (NORM). Les limites de libération LL applicables sont de 1'000 Bq/kg pour les radionucléides de la chaîne de l'U-238, de 1'000 Bq/kg pour les radionucléides de la chaîne du Th-232 et de 10'000 Bq/kg pour le K-40.

### Contrôle des prescriptions de l'ADR pour l'envoi

L'échantillon avait une activité inférieure à la limite de libération LL des NORM de l'ordonnance sur la radioprotection ORaP. Le colis avait un indice de transport selon l'ADR 2016 de 0.16, c'est-à-dire bien inférieur à 1 (limite pour un transport exempté). Ceci a permis de le transmettre aux participants par les services de la poste.

### Corrections d'autoatténuation

Pour nos mesures de référence, un calcul de l'atténuation avec le logiciel InterWinner 8.0 a été effectué. Il s'agit d'un modèle simplifié de la géométrie source-détecteur. On a considéré les récipients de type Semadeni 250 et 500 ml (réf.1741 et 1742), ainsi que Semadeni 40 ml (boîte cylindrique plate, réf. 1712), posés directement sur le détecteur. La masse volumique variait selon la compacité du remplissage entre 1.20 et 1.32 g/cm<sup>3</sup>. On a déterminé le facteur de correction

<sup>1</sup> The <sup>40</sup>K activity of one gram of potassium, S B Samat, Phys Med Biol. 1997 Feb;42(2):407-13

$f_{\text{corr}}$  par lequel il faut multiplier l'activité non corrigée pour avoir la valeur d'activité corrigée pour cet effet. La correction a été déterminée pour le HPGe de référence (Ortec GMX type n, 23%). Elle ne dépend probablement pas beaucoup du détecteur.

Les facteurs de correction obtenus sont donnés dans la Figure 1.

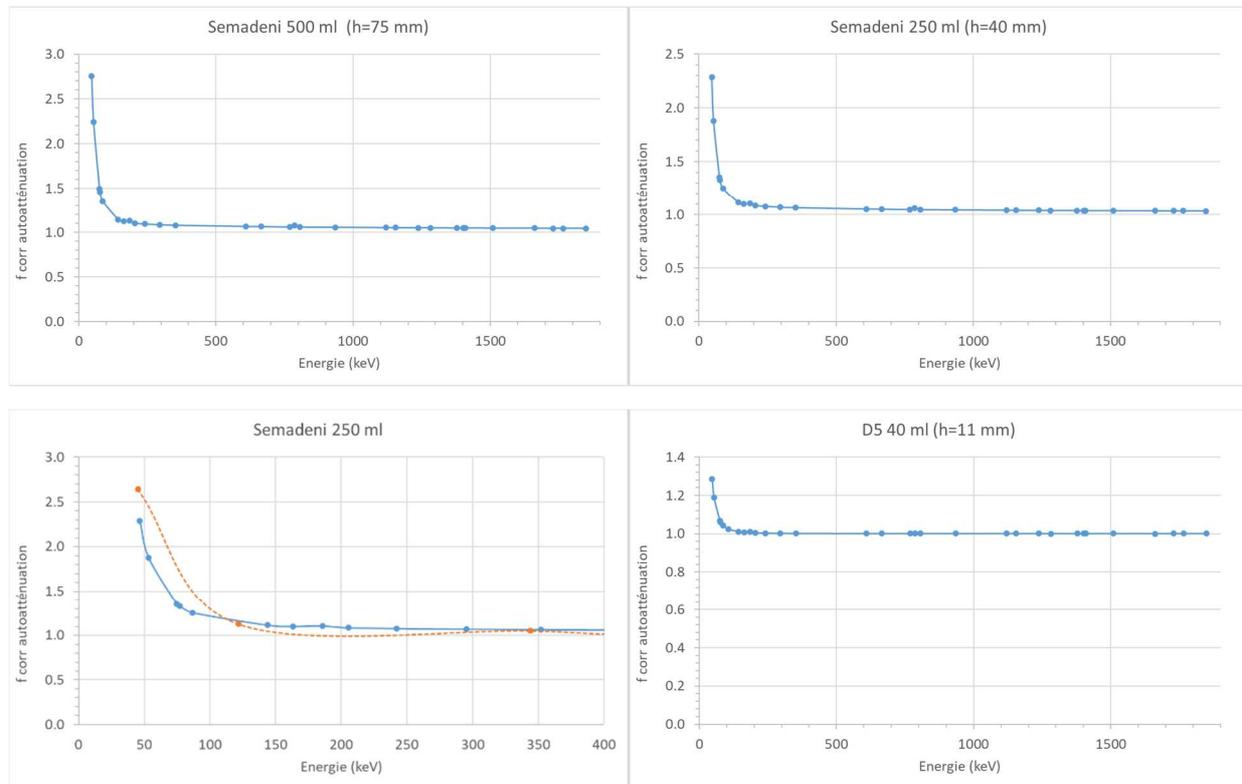


Figure 1. Facteurs de correction d'autoatténuation pour différentes géométries de mesure déterminés par InterWinner 8. Pour le Semadeni 250 ml, on a effectué aussi une détermination expérimentale de l'atténuation produite par le fertilisant et par de l'eau au moyen d'une source d'Eu-152 et en utilisant un modèle simple. Le facteur de correction est pris comme la racine carrée du rapport des comptages eau/fertilisant (modèle de la source ponctuelle à mi-hauteur de remplissage). Le résultat (courbe orange) est assez proche de celui de InterWinner 8.

On remarque que la correction d'autoatténuation est indispensable pour déterminer l'activité du Pb-210 (46 keV), de l'U-235 et du Ra-226 (tous deux à 186 keV). Au-dessus de 200 keV, elle tombe en dessous de 10%.

Rappelons que si on n'applique pas de correction pour ce phénomène, il faut en tenir compte dans le budget d'incertitude.

### Corrections de sommations dues aux coïncidences vraies

Ce type de sommations est dû aux événements où deux photons d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  émis simultanément par le radionucléide sont détectés ensemble dans le détecteur, ce que l'on dénomme *coïncidences vraies*. Il s'ensuit une perte du nombre de coups dans les pics correspondants à  $E_1$  et  $E_2$ , et on observe des coups supplémentaires à l'énergie  $E=E_1+E_2$ .

Quand l'échantillon est dans une position proche du détecteur, le risque de détection simultanée des gammas devient notable. Sans correction, l'erreur peut dépasser 10%, selon la géométrie de mesure. Pour éviter ce phénomène, il faut placer la source à une distance suffisamment grande du détecteur (>15 cm) et disposer de la courbe d'efficacité correspondante. Mais ceci est difficile dans le cas d'un échantillon peu radioactif.

Certains logiciels de spectrométrie gamma permettent de faire les corrections de sommations directement, et d'autres logiciels dédiés permettent de calculer les facteurs de correction (EFFTRAN, ETNA, Genie 2K Labsocs, Gespecor, InterWinner, ...).

Ces corrections devraient être effectuées lors de l'étalonnage du détecteur, c'est-à-dire pour établir la courbe d'efficacité de la géométrie de mesure avec des solutions radioactives certifiées (typiquement pour Co-60, Y-88, etc.). Puis, elles devraient être effectuées lors de l'analyse des échantillons pour les radionucléides qui le nécessitent.

La base de données *Nucléide-Lara* sur le site du LNHB<sup>2</sup> indique quelles sont les lignes  $\gamma$  qui peuvent avoir des sommations.

Si on se satisfait d'une précision moins bonne sur la mesure, on peut renoncer à corriger les résultats, mais dans ce cas il est recommandé de tenir compte de cette approximation dans le budget d'incertitudes.

### 3. Résultats et discussion

Comme indiqué plus haut, l'objectif était d'analyser l'activité de l'échantillon. On ne précisait pas quels radionucléides devaient être recherchés et quantifiés.

#### 3.1. Communication des résultats par les participants

Les laboratoires ont reçu un formulaire de protocole de résultats sur lequel ils ont fourni leurs valeurs d'activité mesurées, ainsi que des indications concernant leur détecteur et leur méthode de mesure (les informations du Tableau 1). Les laboratoires no 3 et 15, qui n'ont pas pu délivrer de résultats pour les raisons évoquées en introduction, ne figurent pas dans l'analyse des résultats qui suit.

##### 3.1.1. Activités mesurées

Comme on l'a vu, l'échantillon de l'intercomparaison contient principalement du K-40, ce qui induit son intérêt pour les laboratoires de surveillance de la radioactivité. Tous les participants ont indiqué l'activité de ce radionucléide. Le Tableau 5 donne les activités et les incertitudes élargies relatives  $U$  (à  $k=2$ ) communiquées par les laboratoires.

Le fertilisant contient aussi de la radioactivité provenant des séries naturelles, principalement celles de l'U-238 et de l'U-235. Le nombre de radionucléides détectés et quantifiés par les participants est variable. Quelques radionucléides rapportés par les laboratoires ne sont pas indiqués ici ou ont été attribués à leur mère (Pb-211, Rn-219, Ac-227, Th-231, Pa-231 ; « Ra-223ouD » signifie Ra-223 ou ses filles).

Le Tableau 7 indique quelles corrections ont été appliquées par les participants. Il n'y a pas eu d'autre correction de celles d'autoatténuation et de sommations.

---

<sup>2</sup> <http://www.lnhb.fr/donnees-nucleaires/module-lara/>

**Tableau 5. Résultats communiqués par les participants**

Labo	K-40			Tl-208			Pb-210			Pb-212			Bi-212			Pb-214			Bi-214			Ra-223ouD		
	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)
1	6638	10%													315.0	10%		265.6	10%		17.6	10%		
2	6370	10%					351	16%							276	10%		271	10%		23.6	18%		
4	5690	12.4%													245	12.5%		229	12.5%					
5	6752.0	8.4%					332.1	12.1%		1.8	33.6%				307.3	8.0%		296.4	8.9%		16.8	15.2%		
6	6136	6%		0.9	76%					1.0	38%		4.1	77%			211	17%	225	9%	11.5	19%		
7	6042	10%													269	10%		255	10%					
8	5910	8.6%					281	28.8%							313	9.6%		306	5.4%					
9	6220	14.5%					250	13.5%							250	13.5%		250	13.5%					
10	5900	8.6%																						
11	5828	20%								2	30%				187	20%		221	20%		16	30%		
12	6140	30%		0.5	36%		241	31%		1.3	33%				304	30%		270	35%		16	33%		
13	6528	16.5%													273.9	20.5%		254.1	19.0%		12.88	53.9%		
14	6270	5%					342	25%							275	10%		259	10%					
16	6910	8.4%					282	29.6%		1.27	38.6%				66.1	45.2%								
17	6240	6.50%													274	6.74%		277	6.25%		14.595	8.01%		
18	6068	25%													285	25%		279	25%					
19	6240	15%																						
20	6810	12%					302	15%							299	12%								
		Réf.	Biais		Réf.	Biais		Réf.	Biais		Réf.	Biais												
moyenne	<b>6261</b>	6124	2.2%	<b>0.7</b>	0.56	25%	<b>298</b>	297	0.1%	<b>1.5</b>	1.79	-18%	<b>4.1</b>	6.98	-41%	<b>259</b>	281	-7.8%	<b>261</b>	275	-4.9%	<b>16.1</b>	15.0	7.5%
écart-type	<b>349</b>			<b>0.3</b>			<b>41.4</b>			<b>0.4</b>					<b>62.6</b>			<b>25.1</b>			<b>3.6</b>			
écart-t.rel. (%)	<b>6%</b>			<b>40%</b>			<b>14%</b>			<b>28%</b>					<b>24%</b>			<b>10%</b>			<b>23%</b>			
Max	<b>6910</b>			<b>0.9</b>			<b>351</b>			<b>2</b>			<b>4.1</b>		<b>315</b>			<b>306</b>			<b>24</b>			
min	<b>5690</b>			<b>0.5</b>			<b>241</b>			<b>1.0</b>			<b>4.1</b>		<b>66.1</b>			<b>221.0</b>			<b>12</b>			

Labo	Ra-226			Th-227			Th-228			Th-230			Th-234			Pa-234m			U-235			U-238		
	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)	Act. (Bq/kg)	U (k=2) (%)	U (Bq/kg)
1	370.4	17%		17.84	10%					541.1	43%		464.4	60%		530.7	11%		26.96	10%				
2				15.6	31%								538	10%		619	26%		26	26%				
4	257	30.9%											217	18.8%				22.2	21.1%		237	37.6%		
5	324.8	18.4%		21.6	23.3%					724	28.5%		599.1	9.7%		546.1	18.6%		21.0	12.1%				
6	281	18%		10.1	34%		1.4	35%				228.0	44%		431.0	19%		13.4	22%					
7													339	75%		490	50%							
8	312	30%											469	14.6%		463	13.2%		22.8	29.2%				
9	250	13.5%											670	18.1%		670	18.1%		30	16.8%		670	18.1%	
10	250	9.6%																24	12.6%		320	12.8%		
11	304	20%																25	20%					
12	323	30%		15	32%								440	30%		466	31%		25	32%				
13	455.1	50.2%											305.0	31.7%		496.2	42.1%							
14	287	15%		13.9	15%								477	20%		529	20%		23.7	15%				
16	304	3.0%								531	34.8%							33.1	14.2%		672	11.6%		
17	401	11.19%																17.85	10.15%		477	7.50%		
18	211	25%											400	25%		400	25%		30.2	25%		400	25%	
19	305	15%		18	20%													22	20%		483	20%		
20													473	27%										
		Réf.	Biais		Réf.	Biais																		
moyenne	<b>309</b>	244	27%	<b>16.0</b>	14.9	7.8%	<b>1.4</b>	4.0	-65%	<b>599</b>	571	4.9%	<b>432</b>	497	-13%	<b>513</b>	524	-2.1%	<b>24.2</b>	29.3	-17.4%	<b>466</b>	497	-6.2%
écart-type	<b>62.5</b>			<b>3.6</b>			<b>108.6</b>			<b>134.1</b>			<b>79.1</b>			<b>4.9</b>			<b>164.6</b>					
écart-t.rel. (%)	<b>20%</b>			<b>23%</b>			<b>18%</b>			<b>31%</b>			<b>15%</b>			<b>20%</b>			<b>35%</b>					
Max	<b>455</b>			<b>21.6</b>			<b>1.4</b>			<b>724</b>			<b>670</b>			<b>670</b>			<b>33.1</b>		<b>672</b>			
min	<b>211</b>			<b>10.1</b>			<b>1.4</b>			<b>531.0</b>			<b>217</b>			<b>400.0</b>			<b>13.4</b>		<b>237.0</b>			

Tableau 6. Rapport mesuré/référence

Labo No	K-40 (-)	Tl-208 (-)	Pb-210 (-)	Pb-212 (-)	Bi-212 (-)	Pb-214 (-)	Bi-214 (-)	Ra-223ouD (-)	Ra-226 (-)	Th-227 (-)	Th-228 (-)	Th-230 (-)	Th-234 (-)	Pa-234m (-)	U-235 (-)	U-238 (-)
1	1.08					1.12	0.97	1.17	1.52	1.20		0.95	0.94	1.01	0.92	
2	1.04		1.18			0.98	0.99	1.57		1.05			1.08	1.18	0.89	
3																
4	0.93					0.87	0.83		1.06				0.44		0.76	0.48
5	1.10		1.12	1.01		1.09	1.08	1.12	1.33	1.45		1.27	1.21	1.04	0.72	
6	1.00	1.61		0.56	0.59	0.75	0.82	0.77	1.15	0.68	0.35		0.46	0.82	0.46	
7	0.99					0.96	0.93						0.68	0.94		
8	0.97		0.95			1.11	1.11		1.28				0.94	0.88	0.78	
9	1.02		0.84			0.89	0.91		1.03				1.35	1.28	1.02	1.35
10	0.96								1.03						0.82	0.64
11	0.95			1.12		0.66	0.80	1.07	1.25						0.85	
12	1.00	0.89	0.81	0.73		1.08	0.98	1.07	1.33	1.01			0.89	0.89	0.85	
13	1.07					0.97	0.92	0.86	1.87				0.61	0.95		
14	1.02		1.15			0.98	0.94		1.18	0.94			0.96	1.01	0.81	
15																
16	1.13		0.95	0.71		0.24			1.25			0.93			1.13	1.35
17	1.02					0.97	1.01	0.97	1.65						0.61	0.96
18	0.99					1.01	1.02		0.87				0.81	0.76	1.03	0.81
19	1.02								1.25	1.21					0.75	0.97
20	1.11		1.02			1.06							0.95			
moyenne	1.022	1.250	1.001	0.823	0.587	0.922	0.951	1.075	1.269	1.078	0.352	1.049	0.871	0.979	0.826	0.938
écart-type	0.06	0.51	0.14	0.23		0.22	0.09	0.24	0.26	0.24		0.19	0.27	0.15	0.17	0.33
éc.-t.rel.	6%	40%	14%	28%		24%	10%	23%	20%	23%		18%	31%	15%	20%	35%
max	1.13	1.61	1.18	1.12	0.59	1.12	1.11	1.57	1.87	1.45	0.35	1.27	1.35	1.28	1.13	1.35
min	0.93	0.89	0.81	0.56	0.59	0.24	0.80	0.77	0.87	0.68	0.35	0.93	0.44	0.76	0.46	0.48

Les rapports *mesuré/référence* des principaux radionucléides sont aussi représentés dans les Figure 2 à Figure 8.

Tableau 7. Indication concernant les corrections appliquées

Labo No	correction sommations	correction autoatténuation
1	non	oui
2	oui	oui
4	oui	non
5	oui	oui
6	oui	non
7	non	oui
8	oui	pas indiqué
9	non	oui
10	non	non
11	oui	non
12	oui	oui
13	non	non
14	non	oui
16	non	non
17	oui	non
18	oui	oui
19	non	non
20	non	oui

### 3.2. Méthode d'analyse des résultats

Le rapport  $R$  de la valeur mesurée à la valeur de référence a été calculé pour chaque résultat :

$$R = \frac{\text{valeur mesurée}}{\text{valeur de référence}}$$

Les valeurs de ce rapport sont données dans le Tableau 6.

Afin de juger des résultats, on a utilisé l'outil statistique du score  $\zeta$  (zêta). Celui-ci tient compte non seulement de l'écart par rapport à la valeur de référence dans le jugement de la performance, mais incorpore aussi l'évaluation de l'incertitude donnée par le participant. Ce score est défini par la relation :

$$\zeta = \frac{A_{mes} - A_{ref}}{\sqrt{u_{mes}^2 + u_{ref}^2}}$$

où  $A_{mes}$  est la concentration radioactive mesurée par le participant,  $A_{ref}$  est la concentration radioactive de référence, la valeur de  $u_{mes}$  est l'incertitude-type absolue communiquée par le participant (calculée à partir de l'incertitude relative  $U$  à  $k=2$  du Tableau 5 et divisée par 2) et  $u_{ref}$  est l'incertitude-type absolue de la valeur de référence de l'intercomparaison (calculée à partir de l'incertitude relative  $U$  du Tableau 4 et divisée par 2).

La valeur du score  $\zeta$  s'interprète de la manière suivante :

- Quand le score  $\zeta$  est situé entre -2.0 et +2.0, cela indique une performance adéquate et aucun signal particulier n'est donné.
- Quand le score  $\zeta$  est situé entre -3.0 et -2.0 ou entre 2.0 et 3.0, cela indique une performance discutable et un avertissement est signalé (**WARNING**).
- Quand le score  $\zeta$  est au-dessus de 3.0 ou en dessous de -3.0, cela signale qu'il faut procéder à une amélioration ou action corrective (**ACTION**).

Le Tableau 8 présente les valeurs du score  $\zeta$  calculées pour chaque résultat.

Tableau 8. Scores  $\zeta$  obtenus pour les mesures des participants

Labo No	K-40 (-)	Tl-208 (-)	Pb-210 (-)	Pb-212 (-)	Bi-212 (-)	Pb-214 (-)	Bi-214 (-)	Ra-223ouD (-)	Ra-226 (-)	Th-227 (-)	Th-228 (-)	Th-230 (-)	Th-234 (-)	Pa-234m (-)	U-235 (-)	U-238 (-)
1	1.2					1.6	-0.5	0.9	3.2	1.7		-0.2	-0.2	0.1	-0.9	
2	0.6		1.5			-0.3	-0.2	2.5		0.3				0.7	1.1	-0.8
4	-1.0					-1.7	-2.3		0.3					-5.2	-2.2	-3.9
5	1.7		1.2	0.0		1.4	1.1	0.6	2.1	2.3		1.1		1.8	0.3	-3.3
6	0.0	0.8		-2.4	-1.2	-3.1	-2.9	-1.2	1.1	-2.1	-4.0			-3.8	-1.6	-6.0
7	-0.2					-0.6	-1.1							-1.2	-0.3	
8	-0.6		-0.4			1.5	1.9		1.3					-0.5	-1.2	-1.6
9	0.2		-1.8			-1.4	-1.1		0.2					2.2	2.0	0.2
10	-0.6								0.2							-2.0
11	-0.5			0.5		-4.0	-2.1	0.3	1.6							-1.3
12	0.0	-0.2	-1.3	-1.4		0.5	-0.1	0.3	1.5	0.1				-0.7	-0.7	-0.9
13	0.7					-0.2	-0.7	-0.5	1.8					-2.8	-0.2	
14	0.5		0.9			-0.3	-0.8		1.3	-0.5				-0.3	0.1	-2.0
16	2.1		-0.3	-1.4		-10.5			2.4			-0.3				1.2
17	0.4					-0.4	0.1	-0.2	4.8							-4.8
18	-0.1					0.1	0.1		-0.9					-1.4	-1.9	0.2
19	0.2								1.8	1.3						-2.3
20	1.4		0.2			0.8								-0.3		

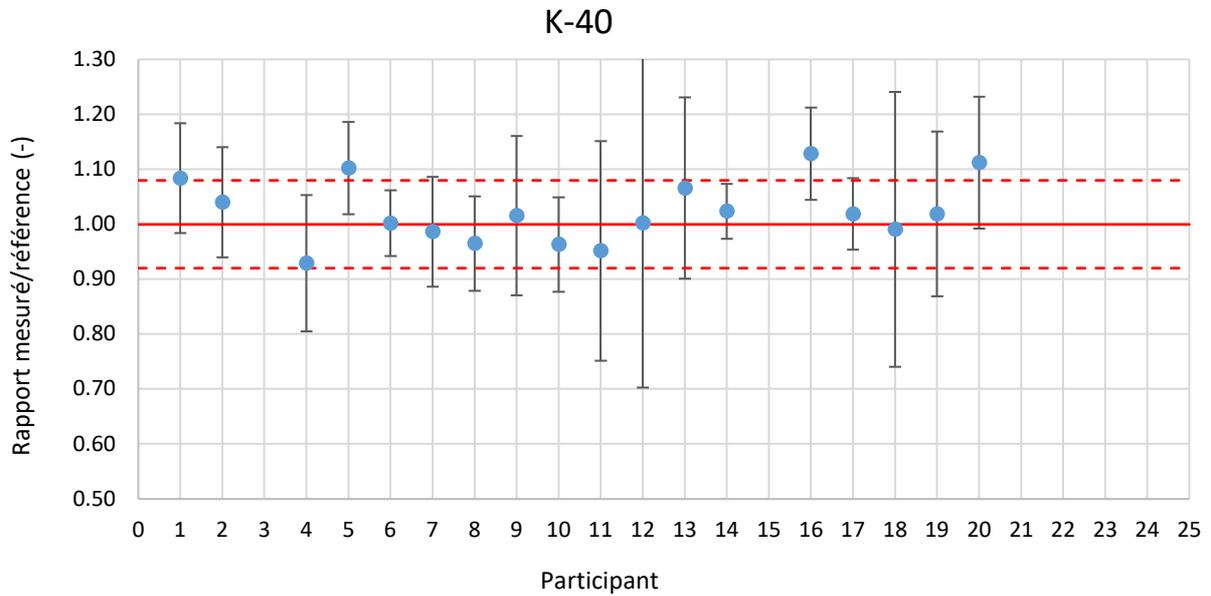


Figure 2. Rapport mesuré/référence et incertitudes élargies à  $k=2$  pour le K-40. Les lignes horizontales représentent les valeurs de référence et leurs incertitudes élargies à  $k=2$ .

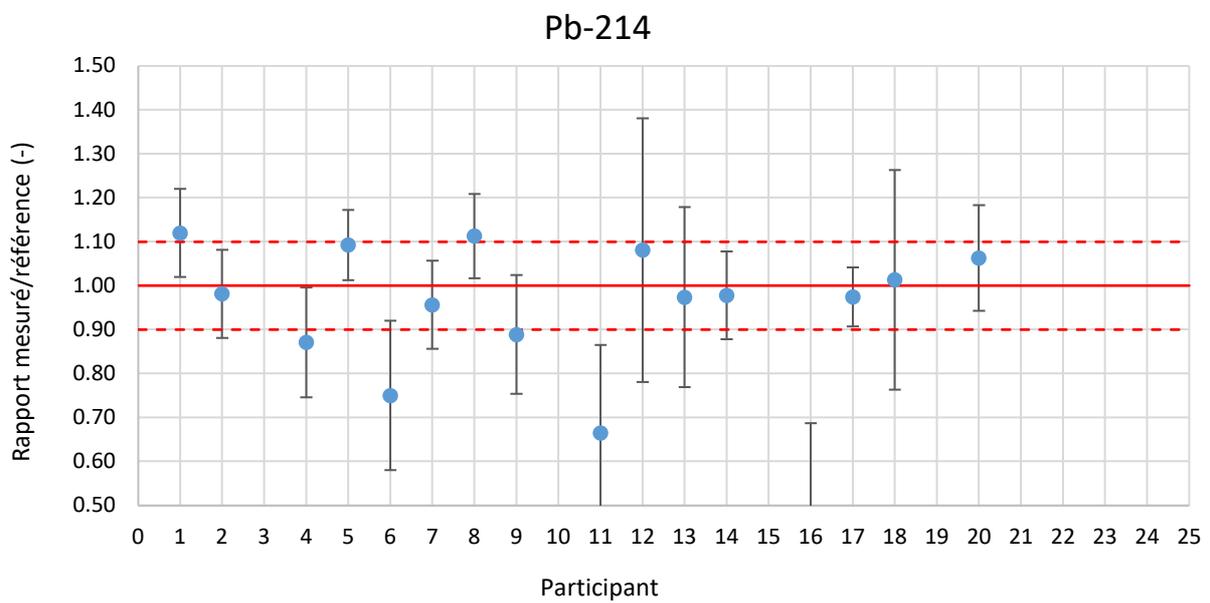


Figure 3. Rapport mesuré/référence et incertitudes élargies à  $k=2$  pour le Pb-214. Les lignes horizontales représentent les valeurs de référence et leurs incertitudes élargies à  $k=2$ .

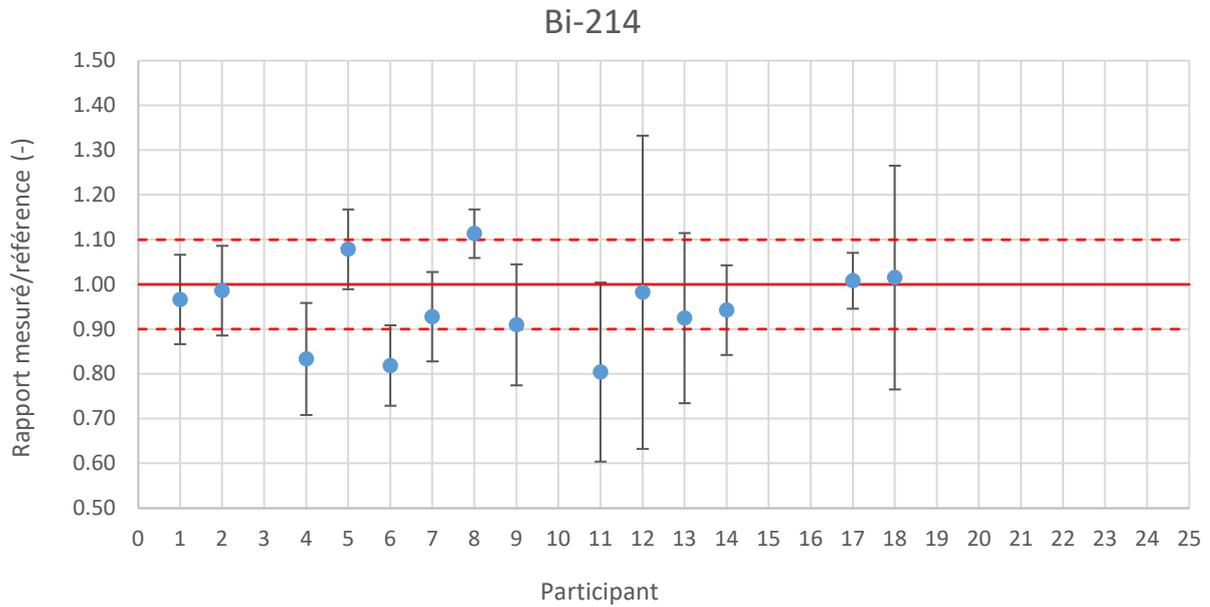


Figure 4. Rapport mesuré/référence et incertitudes élargies à  $k=2$  pour le Bi-214. Les lignes horizontales représentent les valeurs de référence et leurs incertitudes élargies à  $k=2$ .

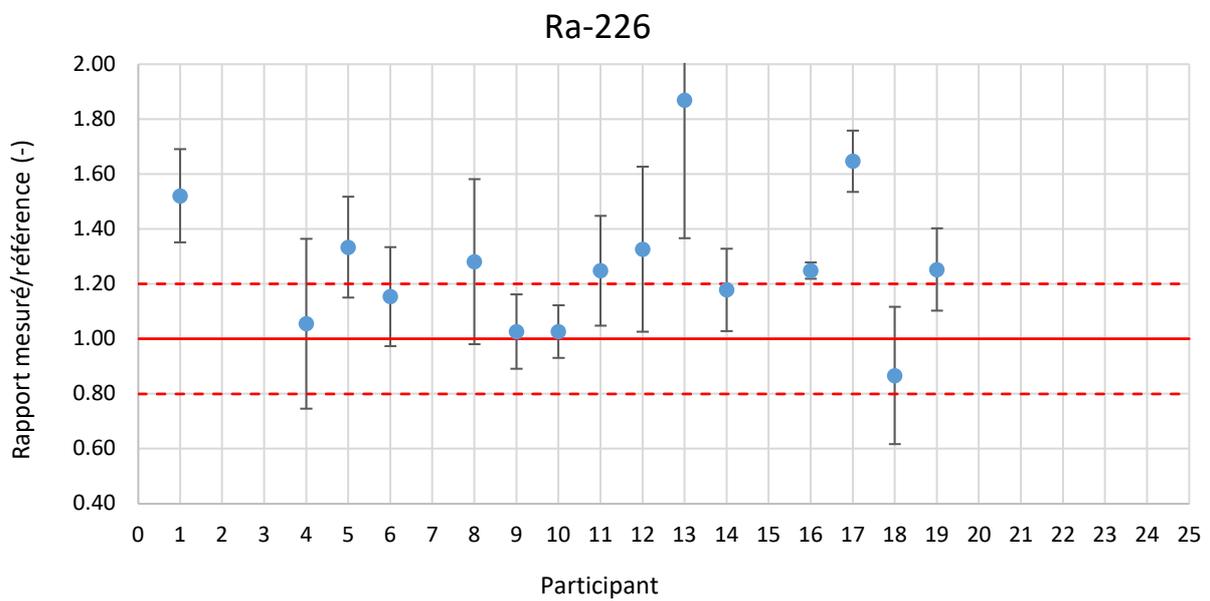


Figure 5. Rapport mesuré/référence et incertitudes élargies à  $k=2$  pour le Ra-226. Les lignes horizontales représentent les valeurs de référence et leurs incertitudes élargies à  $k=2$ .

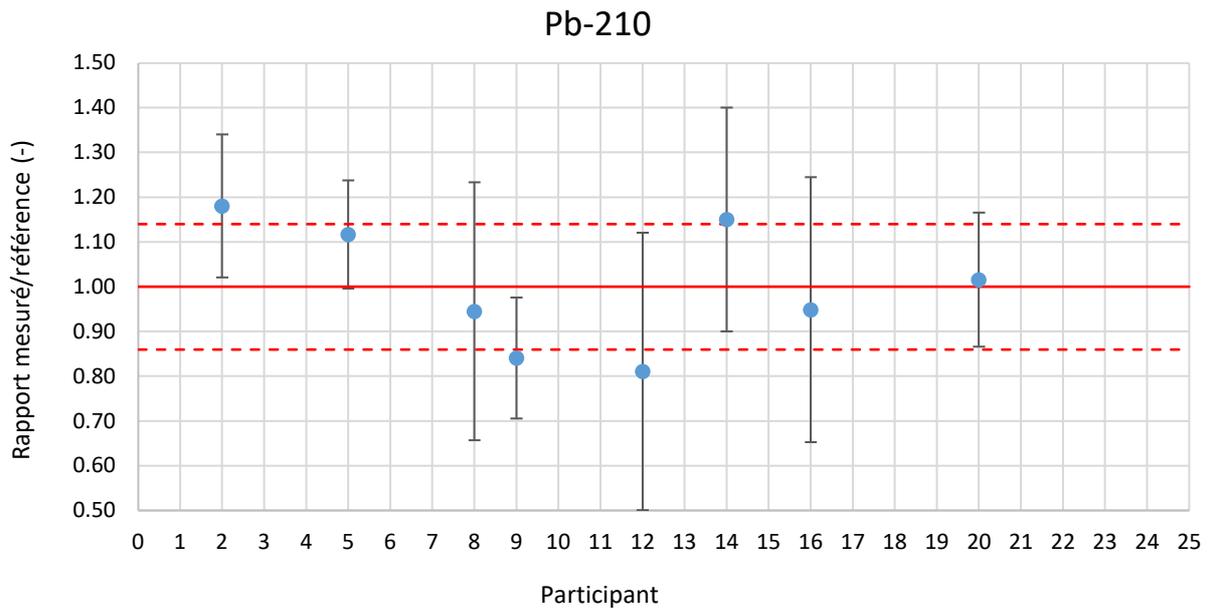


Figure 6. Rapport mesuré/référence et incertitudes élargies à  $k=2$  pour le Pb-210. Les lignes horizontales représentent les valeurs de référence et leurs incertitudes élargies à  $k=2$ .

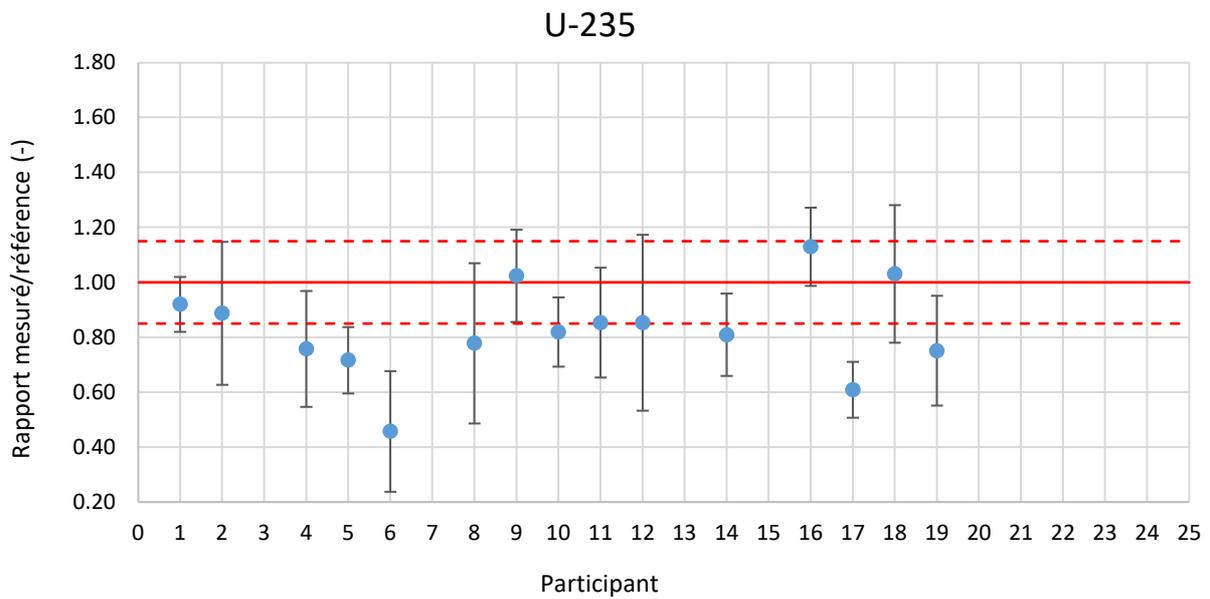


Figure 7. Rapport mesuré/référence et incertitudes élargies à  $k=2$  pour l'U-235. Les lignes horizontales représentent les valeurs de référence et leurs incertitudes élargies à  $k=2$ .

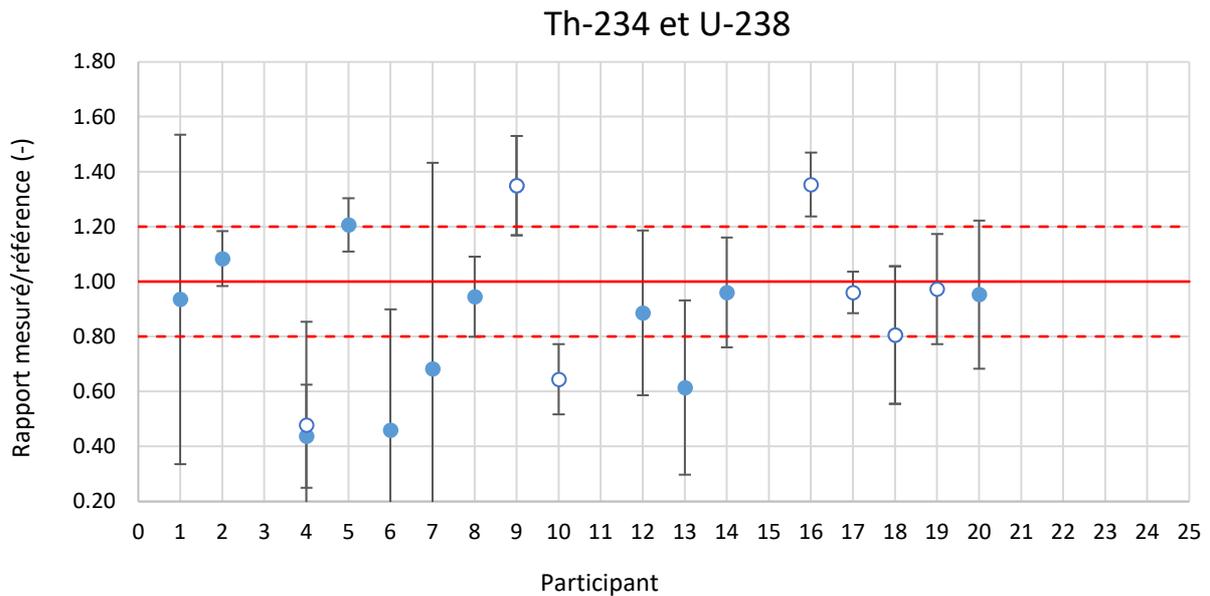


Figure 8. Rapport mesuré/référence et incertitudes élargies à  $k=2$  pour le Th-234 (plein) et l'U-238 (vide). Les lignes horizontales représentent les valeurs de référence et leurs incertitudes élargies à  $k=2$ .

### 3.3. Discussion des résultats

Une grande diversité de géométries ont été utilisées pour les mesures (de 6 à 1000 cm<sup>3</sup> d'échantillon). Un peu plus de la moitié des participants ont analysé 500 ml d'échantillon.

La moitié des laboratoires a appliqué des corrections de sommations et des corrections d'autoatténuation, le plus souvent avec LabSCOCS, InterWinner 8 et Gespecor.

#### K-40

Pour le K-40, le rapport *mesuré/référence* moyen des participants est de  $1.02 \pm 0.06$  (1 écart-type). L'accord général entre les participants et l'activité de référence est donc bon.

Le score  $\zeta$  montre que tous les laboratoires ont un résultat en ordre, dans un seul cas il y a un léger signal de WARNING (16).

#### Pb-210

Huit laboratoires sur 18 ont évalué l'activité du Pb-210. Le rapport *mesuré/référence* moyen des participants est de  $1.00 \pm 0.14$  (1 écart-type). L'accord général entre les participants et l'activité de référence est donc bon. Ceci signifie que la géométrie de mesure a été bien choisie et que la correction d'autoatténuation a été convenablement estimée (elle est élevée, par exemple un facteur de correction de l'ordre de 2.7 pour un Semadeni 500 ml).

Tous les résultats reçus sont en ordre selon leur score  $\zeta$ .

#### Pb-214 et Bi-214

Les rapports *mesuré/référence* moyens sont de 0.92 et de 0.95 respectivement. La légère sous-estimation peut provenir du fait que tous les participants n'ont pas forcément laissé l'échantillon fermé dans un récipient étanche avant la mesure. L'équilibre radioactif des filles du Ra-226 n'est donc pas forcément atteint et il est normal d'obtenir une activité plus faible que la référence mesurée après croissance du Rn-222. Dans ces conditions, les résultats de mesure ne peuvent pas vraiment être comparés, et il ne faut donc pas accorder une grande confiance aux scores  $\zeta$  pour ces 2 radionucléides.

Pour Pb-214, il y a un résultat manifestement erroné qui diminue la moyenne des valeurs. Si ce résultat est négligé, la moyenne est de 0.97.

Pour Bi-214, l'absence de correction de sommation entraîne aussi une sous-estimation (environ -5% pour un HPGe de 23% avec un Semadeni 500 ml).

### Ra-226

Le rapport *mesuré/référence* moyen est de  $1.27 \pm 0.26$  (1 écart-type). L'accord entre les participants et l'activité de référence n'est pas respecté aux incertitudes près. Il y a une assez grande incertitude sur la valeur de référence liée à la présence de U-235 et de l'interférence entre les lignes  $\gamma$ .

Onze résultats sont en ordre selon leur score  $\zeta$ , 2 sont signalés avec un WARNING (5 et 16) et 2 avec un ACTION (1 et 17).

Le biais systématique entre les participants et la référence pourrait indiquer que celle-ci n'est peut-être pas exacte.

### Th-234, Pa-234m et U-238

Si on admet que le fertilisant a été fabriqué plusieurs mois avant la mesure, l'U-238 est en équilibre radioactif avec ses filles Th-234 (24 j) et Pa-234m. Les participants qui ont donné l'activité de l'U-238 ont fait cette hypothèse.

Il y a une assez grande incertitude sur la mesure du Th-234 à cause de la basse énergie des lignes  $\gamma$  et de l'importance de l'autoatténuation. La mesure du Pa-234m est plus fiable à cet égard grâce à la ligne à 1001 keV, qui est peu affectée par cet effet.

Le rapport *mesuré/référence* moyen est de  $0.87 \pm 0.26$ ,  $0.98 \pm 0.15$  et  $0.94 \pm 0.33$  (1 écart-type). L'accord entre les participants et les activités de référence est respecté aux incertitudes près.

Du point de vue des scores  $\zeta$ , les résultats du Pm-234m sont les meilleurs. Ils sont tous en ordre sauf un léger WARNING (9). Les résultats du Th-234 et U-238 sont moins bons, reflétant la difficulté de mesure (WARNING pour 9, 13 et 16 ; ACTION pour 4, 5, 6, et 10).

### U-235

On l'a dit, l'interférence entre les lignes  $\gamma$  de U-235 et Ra-236 (186 keV) provoque une incertitude accrue sur les activités de ces 2 radionucléides.

Le rapport *mesuré/référence* moyen est de  $0.83 \pm 0.17$  (1 écart-type). L'accord entre les participants et les activités de référence est respecté aux incertitudes près mais ce biais notable remet en question la justesse de la valeur de référence.

Du point de vue des scores  $\zeta$ , les résultats de l'U-235 sont en ordre dans 10 cas. Deux d'entre eux sont signalés par un WARNING (4 et 19) et trois par une ACTION (5, 6 et 17). On tiendra compte cependant des doutes sur la valeur de référence.

## 3.3.1. Performances globales

On voit que les radionucléides principaux, c'est-à-dire K-40, Pb-210, Ra-226 et U-238 ont été mesurés par presque tous les laboratoires.

Tous les laboratoires ont mesurés K-40 avec une bonne précision.

Tous les laboratoires ont mesuré Ra-226, si on intègre aussi l'évaluation basée sur les filles Pb-214 et Bi-214.

Si on prend en compte aussi Th-234 et Pa-234m, 16 laboratoires ont déterminé l'U-238. Seuls 2 laboratoires ne l'ont pas fait.

Pb-210 est le moins bien analysé, seuls 8 laboratoires sur 18 ont pu donner son activité. Ceci est sans doute dû au fait que les étalonnages en efficacité ne s'étendent pas tous jusqu'à 46 keV et peut-être à la difficulté de corriger pour l'autoatténuation. Ce n'est pas une question de niveau d'activité : le signal était plus de 10 fois supérieur au bruit de fond typique d'une installation de spectrométrie.

Compte tenu du fait qu'il n'y avait aucune exigence sur les radionucléides à inclure dans l'analyse, on ne va pas examiner plus en détail les performances. On indique seulement à titre indicatif le classement des résultats selon le score  $\zeta$  dans le Tableau 9.

Tableau 9. Nombres de cas observés dans chaque catégorie de score zêta

	K-40	Tl-208	Pb-210	Pb-212	Bi-212	Pb-214	Bi-214	Ra-223ouD	Ra-226	Th-227	Th-228	Th-230	Th-234	Pa-234m	U-235	U-238	Total	Relatif
OK	17	2	8	4	1	13	11	7	11	5	0	3	9	10	10	3	114	40%
WARNING	1	0	0	1	0	0	3	1	2	2	0	0	2	1	2	2	17	6%
ACTION	0	0	0	0	0	3	0	0	2	0	1	0	2	0	3	2	13	5%
Pas mesuré	0	16	10	13	17	2	4	10	3	11	17	15	5	7	3	11	144	50%
total	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	288	100%

## 4. Conclusions

Dix-huit laboratoires ont pris part à l'intercomparaison 2023 et ont fourni des résultats. Les participants ont identifié convenablement la présence de radioactivité naturelle dans l'échantillon de fertilisant agricole.

Le K-40, qui constituait le radionucléide principal à déterminer, a été très bien mesuré par les participants.

Les radionucléides des chaînes de l'uranium-238 et 235 ont été analysés correctement. Le radium-226 aussi. La détermination du plomb-210 pose plus de difficulté à cause de la faible énergie de la ligne  $\gamma$ . Tous les détecteurs ne sont pas étalonnés jusqu'à cette énergie et, en outre, une correction importante d'autoatténuation était indispensable pour cet échantillon de matière solide.

La moitié des laboratoires n'effectuent pas de corrections de sommations ou d'autoatténuation. Ceci n'est pas critiquable car ils n'ont peut-être pas les moyens d'effectuer ces calculs. Nous leur recommandons cependant de fixer des incertitudes suffisamment grandes pour tenir compte de ces effets. Notons que les logiciels récents permettent d'introduire une composante supplémentaire d'incertitude dans les paramètres de l'analyse.

En conclusion, on peut dire que les participants ont démontré leur capacité à déterminer l'activité des radionucléides naturels (NORM) dans un échantillon de matière solide.

Le niveau de performance général est semblable à celui des années précédentes. La majorité des laboratoires disposent d'installation relativement récentes, bien entretenues et régulièrement étalonnées. Les logiciels utilisés et les versions sont assez variés et n'influent pas sur la qualité des mesures.

## 5. Remerciements

Les organisateurs tiennent à remercier chaleureusement les participants pour le soin qu'ils ont apporté au bon déroulement de cette campagne de mesure.

---

## 6. Annexe : liste des participants

---

Herr Dietmar Baumann  
Amt für Lebensmittelsicherheit und  
Tiergesundheit GR  
Ringstrasse 10  
Postfach  
7001 Chur  
081 257 26 24 / dietmar.baumann@alt.gr.ch

---

Herr Sandro D'Amato  
SUVA  
Bereich ALC  
Rösslimattstrasse 39  
CP 4358  
6002 Luzern  
041 419 64 03 / sandro.damato@suva.ch

---

Monsieur Giovanni Ferreri  
OFSP  
Division Radioprotection  
Radioactivité de l'environnement  
Schwartzenbergstr. 157  
3003 Bern  
058 465 19 12 / giovanni.ferreri@bag.admin.ch

---

Herr Claudius Gemperle  
Kanton Aargau DGS  
Amt für Verbraucherschutz  
Lebensmittelkontrolle  
Obere Vorstadt 14  
5000 Aarau  
062 835 30 55 / claudius.gemperle@ag.ch

---

Herr Martin Heule  
Paul Scherrer Institut  
Abteilung für Strahlenschutz und Sicherheit  
(ASI)  
Radioanalytik  
5232 Villigen - PSI  
056 310 31 52 / martin.heule@psi.ch

---

Monsieur Jean-Luc Loizeau  
Département F.-A. Forel des sciences de l'env.  
et de l'eau  
Université de Genève  
Uni Carl Vogt - 2ème étage  
Boulevard Carl-Vogt 66  
1211 Genève 4  
022 379 03 19 / jean-luc.loizeau@unige.ch

---

Frau Susanne Nussbaumer  
Kantonales Laboratorium BE  
Muesmattstrasse 19  
3012 Bern  
031 633 11 11 / susanne.nussbaumer@be.ch

---

Herr Robert Brogioli  
Dienststelle Lebensmittelkontrolle und  
Verbraucherschutz (DILV)  
Chemie 1  
Vonmattstrasse 16  
6003 Luzern  
041 248 84 05 / robert.brogioli@lu.ch

---

Monsieur Marco De Rossa  
Laboratorio cantonale  
Via Mirasole 22  
6500 Bellinzona  
091 814 61 65 / marco.derossa@ti.ch

---

Herr Patrick Franz  
Axpo Power AG  
Kernkraftwerk Beznau  
KBU-C  
5312 Döttingen  
056 266 73 18 / patrick.franz@axpo.com

---

Herr Ruedi Habegger  
ENSI Eidgenössisches  
Nuklearsicherheitsinspektorat  
Bereich Strahlenschutz  
Industriestrasse 19  
5201 Brugg  
056 460 86 75 / ruedi.habegger@ensi.ch

---

Herr Stefan Kradolfer  
Labor Spiez  
Gruppe Radioaktivität  
Austrasse  
3700 Spiez  
058 465 22 25 /  
stefan.kradolfer@babs.admin.ch

---

Monsieur Nabil Menaa  
CERN  
Esplanade des Particules 1  
HSE-RP  
B24/E-024  
1217 Meyrin  
075 411 45 03 / nabil.menaa@cern.ch

---

Madame Stavroula Pallada  
hepia haute école du paysage, d'ingénierie et  
d'architecture  
Laboratoire de Physique Nucléaire  
Rue de la Prairie 4  
1202 Genève  
022 546 25 26 / stavroula.pallada@hesge.ch

---

---

Frau Anja Pregler  
Kantonales Laboratorium BS  
Kannenfeldstrasse 2  
4056 Basel  
061 385 25 63 / anja.pregler@bs.ch

---

Herr Alexander Schönmann  
Kernkraftwerk Gösgen-Däniken AG  
Kraftwerkstrasse  
4658 Däniken  
062 288 31 67 / aschoenmann@kkg.ch

---

Frau Eva Vogt  
Zwilag  
Zwischenlager Würenlingen AG  
Industriestrasse Beznau 1  
5303 Würenlingen  
056 297 47 56 / eva.vogt@zwilag.ch

---

Herr Stephan Reber  
Kantonales Labor Zürich  
Abteilung Elementanalytik  
Fehrenstrasse 15  
Postfach 1471  
8032 Zürich  
043 244 71 93 / stephan.reber@kl.zh.ch

---

Madame Marietta Straub  
Institut de radiophysique - CHUV  
GCR  
Rue du Grand-Pré 1  
1007 Lausanne  
021 314 81 73 / marietta.straub@chuv.ch

---

Herr Hans Zbinden  
BKW Energie AG  
Kernkraftwerk Mühleberg  
Gruppe Chemie  
3203 Mühleberg  
058 477 73 09 / hans.zbinden@bkw.ch

---