Rapport de l'exercice de mesure dans le cadre de l'intercomparaison 2016 en spectrométrie gamma

Destinataire : Aux laboratoires de mesure de la radioactivité

Version du :	21.11.2016	Claude Bailat, François Bochud, Thierry Buchillier, Frédéric Juget, Corinne Moratal, Youcef Nedjadi et Auteurs : Sandrine Zufferey, IRA Sybille Estier et Philipp Steinmann, OFSP
--------------	------------	--

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. ILAC, ILAC Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, ILAC G13, 2007.
- 3. ISO/IEC, Proficiency testing by interlaboratory comparisons. International Standard Organization, ISO Guide 43, 1997.
- 4. ISO/IEC, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. International Standard Organization, ISO 13528, 2005.

L'échantillon de l'intercomparaison gamma de cette année est un échantillon multinucléidique de référence contenant une forte concentration de K-40.

Sur les 26 laboratoires suisses concernés par ce type de mesure, 20 ont participé. La liste des participants est présentée dans le Tableau 1. Le Tableau 2 résume les équipements utilisés par ces participants.

Tableau 1 : Participants à l'intercomparaison.

Andreas Leupin ENSI Bereich Strahlenschutz 5200 Brugg andreas.leupin@ensi.ch

> Dietmar Baumann Amt für Lebensmittelsicherheit und Tiergesundheit GR Planaterrastrasse 11 Postfach 7001 Chur dietmar.baumann@alt.gr.ch

Sergio Giannini SUVA Bereich Physik Rösslimattstrasse 39 CP 4358 6002 Luzern sergio.giannini@suva.ch

Stephan Reber Kantonales Labor ZH Fehrenstrasse 15 Postfach 8032 Zürich stephan.reber@klzh.ch

Giovanni Ferreri OFSP Section Radioactivité de l'environnement Schwartzenburgstr. 157 3003 Bern giovanni.ferreri@bag.admin.ch Robert Brogioli Dienststelle Lebensmittelkontrolle und Veterinärwesen (DILV) Analytik/Qualitätssicherung Vonmattstrasse 16 6003 Luzern robert.brogioli@lu.ch

Patrick Franz Axpo Power AG KKW Beznau KBU-C 5312 Döttingen patrick.franz@axpo.com

Hans Sahli Labor Spiez Austrasse Gruppe Radioaktivität 3700 Spiez hans.sahli@babs.admin.ch

Fabrice Malacrida CERN DGS - SEE 1211 Genève 23 fabrice.malacrida@cern.ch

Jean-Luc Loizeau Institut F.-A. Forel Université de Genève Uni Carl-Vogt - 2ème étage Bd Carl-Vogt 66 1211 Genève 4 jean-luc.loizeau@unige.ch

Marco Jermini Laboratorio cantonale Via Mirasole 22 6500 Bellinzona marco.jermini@ti.ch

Rolf Althaus Kernkraftwerk Leibstadt AG Kalteslabor UCK 5325 Leibstadt rolf.althaus@kkl.ch

Erich Schmutz BKW FMB Energie AG Kernkraftwerk Mühleberg Ressort Chemie 3203 Mühleberg erich.schmutz@bkw-fmb.ch

Jost Eikenberg Paul Scherrer Institut Abteilung für Strahlenschutz und Sicherheit (ASI) Radioanalytik 5232 Villigen - PSI jost.eikenberg@psi.ch

Eric Poitevin Centre de Recherche Nestlé Vers-chez-les-Blanc Case postale 44 1000 Lausanne 26 eric.poitevin@rdls.nestle.com



Claudius Gemperle Kanton Aargau DGS Amt für Verbraucherschutz Lebensmittelkontrolle Obere Vorstadt 14 5000 Aarau claudius.gemperle@ag.ch

Pascal Froidevaux Institut de radiophysique GRE Rue du Grand-Pré 1 1007 Lausanne pascal.froidevaux@chuv.ch

Markus Zehringer Kantonales Laboratorium BS Kannenfeldstrasse 2 Postfach 4012 Basel markus.zehringer@bs.ch Gilles Triscone hepia haute école du paysage, d'ingénierie et d'architecture Laboratoire de Physique Nucléaire Rue de la Prairie 4 1202 Genève gilles.triscone@hesge.ch

Alfred Lück EAWAG SURF Ueberlandstrasse 133 Postfach 611 8600 Dübendorf alfred.lueck@eawag.ch

Matthias Brennwald EAWAG W+T Ueberlandstrasse 133 Postfach 611 8600 Dübendorf matthias.brennwald@eawag.ch



Participants	Détecteur	Mise en fonction	Eff. [%]	Logiciel	Étalonnage, type	Date	
Kanton Aargau Amt für Verbraucherschutz	HPGe type p PGT IGC27	1989	27.7	Winner ver. 6.0	Intergamma CMI CBSS2	2015	
Amt für Lebensmittelsicherheit und Tiergesundheit GR	HPGe type p Ortec GEM-25P4	2005	25.6	InterWinner ver.5.05	Intergamma CMI CBSS2	2015	
	PGT GeWell	1984	26.6				
	Canberra GCW3022	1988	30		Mix		
SURF	Canberra GR2719	1990	-	Genie 2000	IVIIA Eakort Ziaglar	2015	
3011	Canberra GCW 3523	1991	35		ECKert-Ziegier		
	Canberra GCW 3523	1996	30				
Kantonales Labor ZH	HPGe type p PGT Ge-IGC 25	1989	25.3	Interwinner 7.1	Mix 565	1999	
Laboratorio cantonale	HPGe type p Ortec GEM30	2003	30	Interwinner ver. 5.0	Intergamma CMI CBSS2	2015	
BKW FMB Energie AG Kernkraftwerk Mühleberg	Ortec GEM 20P4	2009	24.3	Interwinner 7.0	IRA	2009	
DILV Analytik/Qualitätssicherung	Ortec GMX30P4	2006	32.8	InterWinner ver. 7.0	СМІ	2012	
SUVA Bereich Physik	HPGe type p Ortec GEM20-70	2012	23	Winner ver. 6.0	Intergamma CMI CBSS2	2012	

Tableau 2 : Résumé des équipements des différents laboratoires.



Participants	Détecteur	Mise en fonction	Eff. [%]	Logiciel	Étalonnage, type	Date
Labor Spiez	HPGe type n Canberra GR 2519	2010	29.2 Genie 2000 Apex		Labsocs	2013
Axpo Power AG KKW Beznau	Canberra type p GC3018	2006	2006 30 Interwinner		Intergamma CMI CBSS2	2015
HEPIA Laboratoire de Physique Nucléaire	Eurisys EGPC 155	1997	32 Interwinner 5.0		IRA + CEA	2000
Centre de Recherche Nestlé Vers-chez-les-Blanc	HPGe type p Ortec GEM 40P	2004	40	LVIS Version 2.3.1.0	Intergamma CMI CBSS2	2015
KL BS	Ortec type n EGC25	-	25	Interwinner 7.0	CMI	2014
Paul Scherrer Institut Abteilung für Strahlenschutz und Sicherheit	Ortec GEM35P4-70	2012	012 30 Winner ver. 7.0		Eckert Ziegler	2015
Institut de radiophysique GRE	HPGe type p Canberra GCW4523	2001	2001 40 Apex Gamma		IRA	2010
Kernkraftwerk Leibstadt AG Kalteslabor UCK	Canberra GC4518, p-type, Cryocycle II	2012	2012 45 Interwinner 7.1		AC-8818 Marinelli	2014
ENSI	Canberra GC5019, p-type	2008	50	Interwinner 7.1	Labsocs	2010
CERN SE	Canberra GC 5019	2015	50	G2K 3.3 Apex 1.3	LabSOCS	-
OFSP Section Radioactivité de l'environnement	Ortec GMX 30P4-70	2011	30	InterWinner 6.0	Intergamma CMI CBSS2	2015
Université de Genève - Faculté des Sciences	HPGe type n Ortec GMX-50220	2013	-	Gamma Vision ver. 6	IRA	2009

Préparation des échantillons et valeurs de référence

Comme indiqué précédemment, les échantillons de l'intercomparaison gamma ont été obtenus en ajoutant à une solution multinucléidique de référence une masse connue de potassium. La solution d'étalonnage provient du lot Mix4B05 préparée à l'occasion de l'intercomparaison gamma de 2009, mais avec de l'Am-241 en plus. Cet ajout n'avait pas été possible pour les participants en 2009 en raison des restrictions de radioprotection, mais avait été fait pour les collaborateurs de l'IRA. La première étape de la réalisation des échantillons a consisté à dissoudre du KCI dans de l'eau ultrapure à 10 g K par litre. Puis, une solution froide HCI 0.1 M de grand volume (~ 20 litres) a été préparée avec des entraîneurs. Ensuite, la solution radioactive de référence et celle de potassium ont été diluées dans cette solution froide. Après agitation, un 1^{er} échantillon de 500 ml a été prélevé et conditionné dans un Semadeni 500 ml. Celui-ci a été mesuré sur notre spectromètre de référence pour contrôler la concentration radioactive de la solution avant sa distribution dans les flacons de l'intercomparaison. Après ce contrôle, 0.6 litre de cette solution a été distribué dans chacun des 25 flacons de 0.75 litre. Un 2^{eme} échantillon de 500 ml a été également mesuré à la fin pour contrôler l'activité après distribution. Les masses ont été mesurées individuellement avant envoi, mais ce paramètre n'est pas important, car ce sont les concentrations radioactives qui doivent être évaluées.

Les flacons transmis aux participants avaient une activité totale inférieure à LE. Ceci a permis d'éviter toutes restrictions de manipulation dans les laboratoires de même que les restrictions de transport.

L'évaluation des valeurs de référence a été réalisée de deux manières. Pour le K-40, la concentration de K dans la solution a été déterminée par pesée puis l'activité de la solution a été calculée au moyen de la valeur de l'activité spécifique de K-40 dans le potassium publiée dans la littérature (« The ⁴⁰K activity of one gram of potassium », Phys. Med. Biol. 42 (1997) 407-413). Pour les autres radionucléides, les valeurs de référence de 2009 ont été reprises directement.

Les valeurs de référence sont synthétisées dans le Tableau 3. Pour le K-40, l'incertitude type relative reportée a été obtenue en combinant quadratiquement les incertitudes provenant de la pesée lors de la dilution et l'incertitude sur l'activité spécifique de K-40 dans le potassium. Pour les autres radionucléides, les valeurs ont été calculées en combinant quadratiquement les incertitudes provenant de la solution de référence et de la pesée lors de la dilution. La solution de référence datant de 2009 et n'ayant pas été conservée dans une bouteille en verre, il est prudent de prendre en compte le vieillissement de la solution. En effet, l'évaporation de la solution engendre une augmentation de la concentration radioactive et l'absorption dans les parois une diminution de celle-ci. Cette contribution a été prise en compte lors de l'évaluation des résultats en élargissant l'incertitude sur les valeurs de référence.

Activités de référence								
Nucléide	Bq/kg	u						
K-40	292.6	2.4%						
Co-60	73.3	0.16%						
Cd-109	13.8	0.57%						
Ba-133	75.4	0.24%						
Cs-137	103.2	0.21%						
Am-241	58.9	1.5%						

Tableau 3 : Valeurs d'activité de référence pour chaque radionucléide. Date de référence : 15.9.2016.

Résultats et discussion

Les participants ont principalement utilisé la feuille distribuée avec les échantillons pour communiquer leurs résultats. Le Tableau 4 présente l'ensemble des valeurs de concentration radioactive en Bq/kg et d'incertitude élargie relative (U) (k=2) communiqués par chaque laboratoire avec la date de remise des résultats. La moyenne des valeurs de concentration radioactive est calculée par radionucléide, ainsi que son écart-type relatif associé. Le biais représente l'écart relatif à la valeur de référence du Tableau 3.

On remarque que les radionucléides K-40, Co-60, Ba-133 et Cs-137 ont été mesurés par tous les laboratoires. Le Cd-109 n'a été quantifié que par moins de la moitié des laboratoires. La raison est que l'activité était assez faible et l'intensité du seul gamma émis est très basse donc le pic dans le spectre était difficilement quantifiable. L'Am-241 possède des émissions à basse énergie, qui se trouvent en dehors des courbes d'étalonnage de certains détecteurs. Même pour les laboratoires qui ont quantifiés ces deux radionucléides, leurs résultats sont moins exacts, le biais est élevé, et souffrent d'une variance entre les laboratoires élevées (>40%).

Le Tableau 5 regroupe les valeurs de biais relatifs à la valeur de référence et ils sont représentés dans la Figure 1. On voit que la majorité des participants restent dans des écarts relatifs en dessous de 20 %. Pour le Cs-137 et le Co-60, qui sont des radionucléides mesurés fréquemment, on voit que les écarts relatifs ne dépassent jamais 11 %. En moyenne, les résultats surestiment la valeur de concentration radioactive, ce qui indique de l'évaporation de la solution.

#	Date retour	K-40	U(K-40)	Co-60	U(Co-60)	Cd-109	U(Cd-109)	Ba-133	U(Ba-133)	Cs-137	U(Cs-137)	Am-241	U(Am-241)
1	29.09.2016	327.7	8	77.82	6			75.73	8	111.3	7	76.09	15
2	07.10.2016	291	7	70	4	34	40	73	4	106	4		
3	30.09.2016	324	4.5	78.8	3.4			79.6	4.2	106.7	3.7	60.3	6.5
4	05.10.2016	313	12	75.4	2.1			78	2.5	114	3.3	65.2	2.7
5	30.09.2016	296	5	73.1	5			74.8	5	104	5	60.5	20
6	03.10.2016	292.3	8.2	75.2	7.6	10.3	47	76.9	12.6	103.2	12	57.5	17.6
7	30.09.2016	302.2	10.6	75.8	10			79.8	10.2	106.3	10.1	68.4	10.2
8	28.09.2016	335	10	72	6			69	10	103	6	60	15
9	30.09.2016	300	3	75	3	15	10	75	6	105	3	66	7
10	30.09.2016	320	12	74	10			78	10	102	10	170	12
11	27.09.2016	294	12	75	5			81	6	106	6	114	22
12	03.10.2016	310	15	78	5	15	4	78	10	110	6	47	8
13	30.09.2016	294.8	3.4	69.24	2.1	13.21	28.7	66.09	2.2	99.94	2.1	58.42	3.3
14	28.09.2016	285.1	6.9	71.4	6.1	34	25.4	71.8	6.3	102.6	6.2	61.9	9.8
15	03.10.2016	411.8	9.4	72.9	7.8	41.3	5.1	95	8	107	7.7		
16	22.09.2016	299.1	10.5	71.9	4.2			76.4	10.4	101.7	4.7	60.4	15
17	28.09.2016	299	8.9	74.3	8.5			78.3	5.6	106	8.6	68.4	11.1
18	03.10.2016	314	10	76	15	11	30	74	15	105	25	62	30
19	22.09.2016	310	7	72	6			68	7	104	6	61	8
20	03.10.2016	287	15	74	2			75.5	2	102	5	49.3	7
	Moyenne	310.3		74.1		21.7		76.2		105.3		70.4	
	Ecart-type relatif	8.9%		3.5%		57.5%		7.8%		3.3%		40.6%	
	Biais	6.0%		1.1%		56.9%		1.0%		2.0%		19.5%	

Tableau 4 : Résultats bruts de concentration radioactive et incertitudes élargies relatives (U) (*k*=2) communiqués par chaque laboratoire avec la date de remise des résultats (date). La moyenne des valeurs de concentration radioactive est calculée par radionucléide, ainsi que son écart-type relatif associé. Le biais représente le biais relatif à la valeur de référence du Tableau 3.

#	K-40	Co-60	Cd-109	Ba-133	Cs-137	Am-241
1	12.0%	6.2%		0.4%	7.8%	29.2%
2	-0.6%	-4.5%	145.6%	-3.2%	2.7%	
3	10.7%	7.5%		5.6%	3.4%	2.4%
4	7.0%	2.9%		3.4%	10.4%	10.7%
5	1.1%	-0.3%		-0.8%	0.7%	2.7%
6	-0.1%	2.6%	-25.6%	2.0%	0.0%	-2.4%
7	3.3%	3.4%		5.8%	3.0%	16.2%
8	14.5%	-1.8%		-8.5%	-0.2%	1.9%
9	2.5%	2.3%	8.4%	-0.5%	1.7%	12.1%
10	9.3%	0.9%		3.4%	-1.2%	188.7%
11	0.5%	2.3%		7.4%	2.7%	93.6%
12	5.9%	6.4%	8.4%	3.4%	6.5%	-20.2%
13	0.7%	-5.5%	-4.6%	-12.4%	-3.2%	-0.8%
14	-2.6%	-2.6%	145.6%	-4.8%	-0.6%	5.1%
15	40.7%	-0.6%	198.3%	26.0%	3.6%	
16	2.2%	-1.9%		1.3%	-1.5%	2.6%
17	2.2%	1.4%		3.8%	2.7%	16.2%
18	7.3%	3.7%	-20.5%	-1.9%	1.7%	5.3%
19	5.9%	-1.8%		-9.8%	0.7%	3.6%
20	-1.9%	0.9%		0.1%	-1.2%	-16.3%

Tableau 5 : Valeurs de biais relatifs à la valeur de référence du Tableau 3.





Figure 1 : Ecart relatif par radionucléide et par participant.



Afin de juger des résultats, on a utilisé l'outil statistique du test ζ , qui est défini par la relation :

$$\varsigma = \frac{A_{mes} - A_{ref}}{\sqrt{u(A_{mes})^2 + \sigma_{ref}^2}}$$

où A_{mes} est la concentration radioactive mesurée par le participant, A_{ref} est la concentration radioactive de référence, la valeur de u est l'incertitude type communiquée par les participants (U/2) et σ_{ref} est la valeur d'incertitude type de l'intercomparaison. Cette dernière peut être assimilée à une valeur de tolérance et a été calculée en combinant l'incertitude type sur les valeurs de référence, une incertitude type relative tenant en compte le stockage de la solution de 1 % et une incertitude-type typique des mesures par spectrométrie gamma de 2 % pour tous les radionucléides sauf l'Am-241 et le Cd-109, pour lesquels une valeur de 5 % a été utilisée.

La valeur de ζ s'interprète de la manière suivante :

- Quand le score est au-dessus de 2.0 ou en dessous de -2.0, cela signale un avertissement (WARNING).
- Quand le score 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).

Tableau 6 présente les valeurs calculées par radionucléide et par participant. Celles-ci sont reportées dans la Figure 5. On remarque que la plupart des participants a pu répondre à l'exigence de rester en dessous de 2. Cependant, 11 valeurs sont dans la zone de warning et 8 dans la zone d'action. Pour le Cd-109, qui souffrait de nombreuses valeurs de biais relatifs élevés, les valeurs de ζ raisonnables démontrent que l'incertitude a été pour la plupart des participants correctement évaluée. L'Am-241 est le radionucléide posant le plus de problèmes et ceux-ci semblent provenir d'une incertitude sous-estimée. Aucune valeur pour le K-40 ne se trouve dans la zone d'action.

La majorité des participants a donc obtenu des résultats satisfaisants. Une meilleure estimation des incertitudes aurait permis à certains participants d'obtenir de meilleurs scores ζ , mais dans l'ensemble, on voit une bonne maîtrise de l'ensemble de la procédure de mesure.



#	K-40	Co-60	Cd-109	Ba-133	Cs-137	Am-241
1	2.4	1.6		0.1	1.8	2.7
2	-0.1	-1.5	2.9	-1.1	0.9	
3	3.2	2.6		1.8	1.1	0.4
4	1.0	1.2		1.3	3.6	2.0
5	0.3	-0.1		-0.2	0.2	0.2
6	0.0	0.6	-1.4	0.3	0.0	-0.2
7	0.6	0.6		1.0	0.5	2.1
8	2.4	-0.5		-1.7	-0.1	0.2
9	0.9	0.9	1.1	-0.1	0.6	1.9
10	1.3	0.2		0.6	-0.2	10.5
11	0.1	0.7		1.9	0.7	4.3
12	0.7	1.8	1.5	0.6	1.7	-3.4
13	0.3	-2.3	-0.3	-5.1	-1.3	-0.1
14	-0.6	-0.7	4.6	-1.3	-0.2	0.7
15	5.8	-0.1	21.7	4.7	0.8	
16	0.4	-0.6		0.2	-0.5	0.3
17	0.4	0.3		1.0	0.5	2.0
18	1.3	0.5	-1.6	-0.2	0.1	0.3
19	1.4	-0.5		-2.5	0.2	0.5
20	-0.3	0.4		0.0	-0.4	-2.8

Tableau 6 : Valeurs de ζ par participant et par radionucléide.

Conclusions

20 laboratoires ont participé à l'intercomparaison 2015. Les participants ont démontré une maîtrise de la mesure en spectrométrie gamma. Par contre, des difficultés à mesurer à basse énergie ont été remarquées pour plusieurs laboratoires, mais pour de nombreuses applications, les émissions en dessous de 100 keV ne sont pas d'une grande importance.

Remerciements

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