



**PROVE DI ROBUSTEZZA PER LA VALIDAZIONE DEL METODO
INTERNO MI RL01 “DETERMINAZIONE DELL’ESPOSIZIONE E
DELLA CONCENTRAZIONE DI RADON IN ARIA CON
RIVELATORI A TRACCE NUCLEARI CR39”
E STUDIO DEI FENOMENI DI AGEING E FADING**

Dott.ssa Valentina Nastro

Tutor: Dott.ssa Anna Maria Sotgiu

Data	Firma stagista	Firma Tutor	Firma Responsabile del Servizio

ABSTRACT

Quality of a measurement is a recommended parameter to assure the reliability of radon measurements. The aim of this work is a first evaluation of the robustness for the future validation of MI RL 01 inside method for Radon measurements. A preliminary analysis show that for decisional changes of the standard procedure of development, the method is not robust. It require an accurate measurement from the operator.

This assessment was associated with a study on the variation of sensitivity to traces of radon detectors (ageing and fading) stored in air before or after exposure to radiation or kept in a freezer. To evaluate the effects of ageing and fading the t-Student test is used for a preliminary evaluation. It was noted that detectors permanence in freezer reduces the phenomena of aging.

La qualità di una misura è un parametro fondamentale per assicurare l'affidabilità delle misure di radon. Lo scopo di questo lavoro è quello di iniziare a valutare il parametro robustezza per la futura validazione del metodo interno MI RL 01 di misurazione del Radon. Da una prima valutazione si ha che per le deliberate variazioni effettuate rispetto alla procedura standard di sviluppo, il metodo risulta non essere robusto, necessitando di un'accuratezza di misura da parte dell'operatore.

Tale valutazione è stata associata ad uno studio sulla variazione di sensibilità alle tracce radon (ageing e fading) di rivelatori CR-39 conservati all'aria prima o dopo l'esposizione alla radiazione oppure conservati in congelatore. Per valutare i gli effetti dell'ageing e del fading si è partiti da una prima valutazione utilizzando il test t-Student. Si è registrato che la permanenza dei rivelatori in freezer attenua i fenomeni di ageing.

PREFAZIONE

Il Servizio misure radiometriche del Dipartimento Nucleare Rischio Tecnologico ed Industriale dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) agisce nell'ambito di un Sistema di Gestione per la Qualità (SGQ) che prevede fra le attività anche l'effettuazione di misure di concentrazione di attività di radon in aria.

Dopo un'introduzione sul radon e sulle tecniche di misura del gas nell'aria, la tesi di stage riporta nel dettaglio la procedura adottata presso il Servizio per la misura dell'esposizione e della concentrazione di attività di radon mediante rivelatori a tracce nucleari SSNTD del tipo CR-39. In particolare il lavoro di stage è consistito nella effettuazione di una serie di prove di Robustezza del metodo interno MI RL 01 'Determinazione della esposizione e della concentrazione di attività di radon ^{222}Rn in aria con rivelatori di tracce nucleari CR39' adottato presso il Servizio e nella interpretazione dei risultati.

Inoltre si è valutata la sensibilità dei rivelatori CR-39 di una fornitura utilizzata dal Servizio riguardo l'esposizione all'aria prima o dopo esposizione in ambiente a concentrazione nota e controllata di radon. Tale valutazione ha la finalità di misurare l'effetto di invecchiamento (*Ageing*) e di attenuazione (*Fading*) delle tracce formatesi dopo l'esposizione del rivelatore al radon per stabilire se apportare fattori di correzione alle misure di radon effettuate dal laboratorio nella pratica corrente. I risultati delle prove di robustezza e delle prove di sensibilità dei rivelatori CR-39 costituiscono parte della valutazione sperimentale che precede la procedura di accreditamento del metodo interno.

INDICE

INTRODUZIONE	pag. I
METODOLOGIA	pag. II

CAPITOLO I – GENERALITÀ SUL RADON

1.1 Cenni sulla Radioattività naturale	pag 1
1.2 Il Radon	“ 2
1.3 Sorgenti di Radon e fenomeni di trasporto	“ 4
1.4 Inquinamento Indoor	“ 6
1.5 Effetti sulla salute	“ 7
1.6 La situazione in Italia	“ 9
1.7 La Normativa in Italia	“ 10

CAPITOLO II – TECNICHE E STRUMENTI DI MISURA

2.1 Metodologie di Campionamento	“ 11
2.2. Tecniche di Misura Attive	“ 12
2.3. Tecniche di Misura Passive	“ 13
2.4. Rivelatori Passivi a Tracce Nucleari	“ 14
2.5 Modalità Operative del metodo intreno	“ 16

CAPITOLO III– VALIDAZIONE DEL METODO INTERNO ISPRA: ROBUSTEZZA

3.1 Parametri Di Validazione Del Metodo Interno Ispra	pag. 23
3.1.1 Selettività	“ 24
3.1.2 Limite di Rilevabilità (LOD)	“ 24
3.1.3 Limite di quantificazione (LOQ)	“ 25
3.1.4 Intervallo di lavoro e intervallo di linearità	“ 25
3.1.5 Esattezza	“ 26

3.1.6 Ripetibilità	“ 27
3.1.7 Incertezza	“ 28
3.1.8 Robustezza	“ 28
3.2 Valutazione della robustezza	“ 30
3.2.1 Procedura Analitica	“ 30
3.2.1.1 Esperimento n.1	“ 31
3.2.1.2 Esperimento n.2	“ 33
 CAPITOLO IV – AGEING E FADING	
4.1 Ageing e Fading	“ 45
4.2 Procedura Analitica	“ 46
4.3 Risultati Ottenuti	“ 51
 CONCLUSIONI	 pag. 56
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	“ 58

INTRODUZIONE

La radioattività naturale rappresenta la principale fonte di esposizione dell'uomo alle radiazioni ionizzanti. In particolare l'inalazione del radon e dei suoi prodotti di decadimento contribuisce alla dose annua procapite dovuta alla radioattività per circa il 50% e per tale motivo rappresenta uno tra gli argomenti di maggiore attualità nell'ambito dei fattori fisici di rischio ambientale.

Da una prima analisi delle diverse tecniche di misurazione del gas Radon l'attenzione si è focalizzata sui rivelatori CR-39 e sul TASLIMAGE, metodo di misura passivo in uso presso il Servizio misure radiometriche del Dipartimento Nucleare, Rischio Tecnologico e Industriale, dell'Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale (ISPRA). Esso si basa sulla lettura ottica, automatica e seriale dei rivelatori CR-39, in seguito all'esposizione al radon e ad un trattamento chimico degli stessi.

Ai fini del controllo di qualità delle misure gruppi di rivelatori CR-39 vengono esposti in maniera controllata e riproducibile, ad una sorgente di ^{241}Am Americio.

L'obiettivo che si voleva ottenere da questo studio è stato duplice:

1° Obiettivo → iniziare a valutare l'aspetto della robustezza per la futura validazione del metodo interno di misurazione del Radon.

2° Obiettivo → valutare la qualità delle misure andando a considerare la risposta dei rivelatori utilizzati.

In particolare l'obiettivo del presente lavoro è di effettuare una prima valutazione di robustezza del metodo interno MI RL 01 "Determinazione della esposizione e della concentrazione di attività di radon ^{222}Rn in aria con rivelatori di tracce nucleari CR39".

Ciò è stato effettuato seguendo le linee guida UNICHIM, 1999 applicando il modello di Youden evidenziando le variabili più critiche e valutando la robustezza della procedura standard di analisi.

Tale valutazione è stata associata ad uno studio sulla variazione di sensibilità alle tracce radon (ageing e fading) di rivelatori CR-39 conservati all'aria prima o dopo l'esposizione alla radiazione oppure conservati in congelatore. Per valutare i gli effetti dell'ageing e del fading si è partiti da una prima valutazione utilizzando il test t-Student, che permette di confrontare la significatività statistica tra le medie di due gruppi di dati, per poi effettuare una parallela analisi della variazione del numero di tracce e sull'area.

METODOLOGIA

Il presente lavoro di stage è stato diviso in due parti.

La prima teorico-descrittiva affronta la problematica del Radon illustrandone le principali caratteristiche, i danni legati alla salute (Capitolo I), e le principali tecniche di misure dando ampio spazio alla metodica adottata presso il Servizio misure radiometriche dell'ISPRA (Capitolo II).

La seconda parte del lavoro, da una breve trattazione dei diversi parametri che definiscono le prestazioni di un metodo analitico riconosciuti a livello internazionale, illustra il protocollo sperimentale utilizzato per effettuare gli esperimenti di robustezza sul metodo interno MI RL 01., per valutarne la sua precisione ed accuratezza, analizzandone dettagliatamente i risultati ottenuti (Capitolo III).

Infine nel Capitolo IV sono state effettuate delle valutazioni sulla sensibilità delle pellicole CR-39, valutandone gli effetti dell'ageing e del fading (Capitolo IV), in quanto al fine di garantire una buona qualità dei dati, parallelamente ai criteri di validazione visti precedentemente, è opportuno effettuare anche un controllo sui materiali. I risultati ottenuti dalla procedura analitica effettuata, sono stati confrontati utilizzando il test del t di Student

CAPITOLO I - GENERALITÀ SUL RADON

Il Radon ed i suoi prodotti di decadimento sono uno degli argomenti di maggiore attualità nell'ambito dei fattori fisici di rischio ambientale. Nell'uso comune il termine Radon è riferito al solo ^{222}Rn , l'isotopo più abbondante in natura.

1.1 CENNI SULLA RADIOATTIVITÀ NATURALE

Le radiazioni ionizzanti hanno da sempre accompagnato lo sviluppo dell'ecosistema terrestre, per cui l'uomo è stato esposto sin dalle sue origini a radiazioni naturali che, nonostante il largo impiego di sorgenti radioattive artificiali (irradiazioni mediche ai fini diagnostici e la radioterapia), rimangono la fonte di maggior contributo alla dose totale ricevuta da un individuo.

La radioattività naturale ha una duplice origine, nello spazio, dal quale riceviamo la radiazione cosmica (esposizione interna), e nella crosta terrestre, che contiene gli elementi radioattivi primordiali che sono contemporanei alla formazione della terra, inclusi quelli che danno origine al Radon (esposizione esterna).

In Tabella 1.1 sono schematizzati i contributi all'esposizione di un individuo della popolazione a causa del fondo naturale di radiazioni.

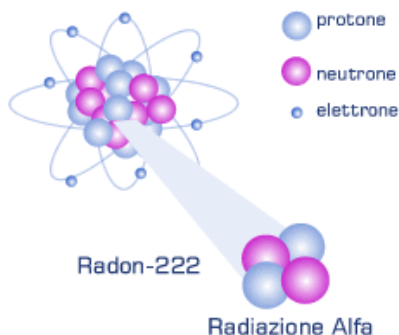
Tabella 1.1 - Esposizione media di un individuo dovuta a fonti di irradiazione naturali presenti nell'ambiente [ANPEQ 2002]

Fonte	(mSv/anno)
raggi cosmici	0.355
radionuclidi presenti in natura prodotti dalla radiazione cosmica	0.015
radionuclidi primordiali	
Irradiazione esterna	0.41
^{40}K	0.18
Famiglie radioattive (^{238}U e ^{232}Th)	1.42 (*)
Totale	2.38

(*) estremamente variabile (dipende dal contributo dovuto alla inalazione di radon, gas radioattivo naturale emesso sia dal terreno sia dai materiali di costruzione degli edifici)

1.2 IL RADON

Il radon è un gas radioattivo naturale, inodore, insapore e incolore, estremamente volatile e non produce alcun effetto avvertibile dai sensi anche ad elevate concentrazioni.



Rispetto agli altri gas nobili, esso risulta il più pesante (8 volte più denso dell'aria), con il più alto punto di fusione, con la maggior temperatura critica e con la più elevata pressione critica.

A tal fine può diffondersi liberamente da un materiale all'altro o essere trasportato in qualsiasi mezzo ad esso accessibile senza cambiare le proprie caratteristiche fisiche (Tabella 1.2).

Tabella 1.2- Caratteristiche chimico-fisiche del Radon

Numero atomico	86
Densità alla pressione di 1 atm a 0 °C	9.96 Kg/m ³
Punto di ebollizione	- 61.8 °C
Densità del liquido al punto di ebollizione	4.4 g/cm ³
Coefficiente di diffusione in aria	0.1 cm ² /s
Coefficiente di diffusione in acqua	10 ⁻⁵ cm ² /s
Viscosità alla pressione di 1 atm a 20 °C	0.220 poise
<i>Coefficiente di solubilità in acqua in funzione della temperatura</i>	
0 °C	570 cm ³ /Kg
20 °C	250 cm ³ /Kg
37 °C	167 cm ³ /Kg
100 °C	106 cm ³ /Kg

È presente naturalmente nel suolo ed è prodotto dal decadimento di tre nuclidi capostipiti, Thorio-232, Uranio-235 ed Uranio-238, che danno luogo a tre famiglie radioattive. Precisamente, dall'²³⁸U, nasce il Radon-222, il ²³²Th e ²³⁵U, che produce a sua volta il Radon-220 e il Radon-219 (Figura 1.1).

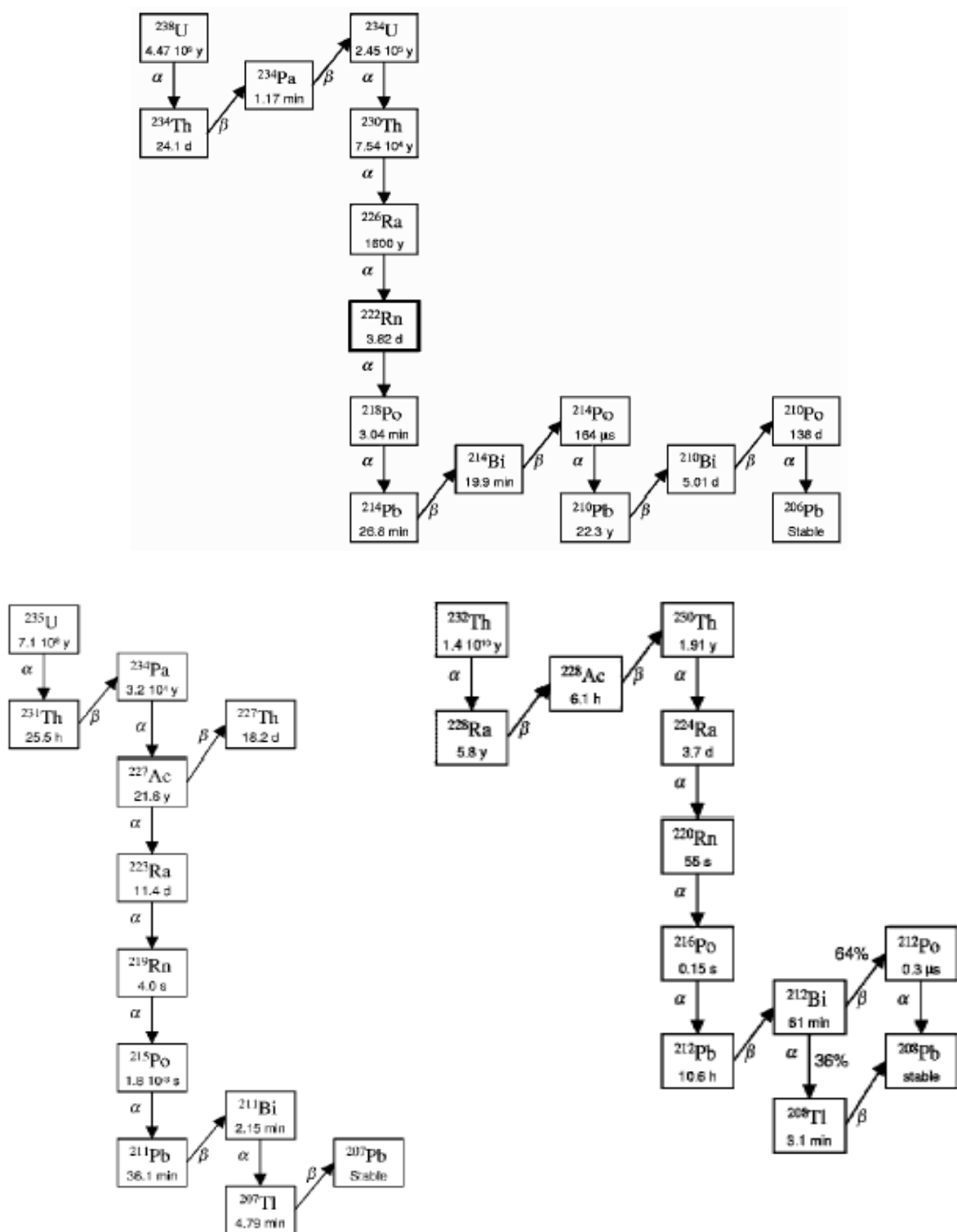


Figura 1.1 – Serie radioattiva dell'Uranio-238, dell'Uranio-235 e del Torio-232

1.3 SORGENTI DI RADON E FENOMENI DI TRASPORTO

Come già detto precedentemente il Radon è presente ovunque in livelli di concentrazione diversi relativamente al contesto geologico locale.

La genesi del substrato roccioso gioca, quindi, un ruolo fondamentale in quanto la concentrazione di ^{238}U e di ^{232}Th varia a seconda del tipo di roccia presente, come si può osservare in Tabella 1.3.

Tabella 1.3 - Contenuto in Bq/Kg di Uranio e Torio in diversi tipi di rocce

Rocce	^{238}U (Bq/Kg)	^{232}Th (Bq/Kg)
<i>Calcari</i>	27	7
<i>Rocce carbonatiche</i>	26	8
<i>Arenarie</i>	18	11
<i>Granito</i>	59	81
<i>Basalto</i>	11	11
<i>Sieniti-nefeline</i>	100	69

Il radon si forma nelle rocce in seguito al decadimento del ^{226}Ra .

In particolare viene emessa una particella α e l'atomo di radon appena formato rincula nella direzione opposta. La posizione dell'atomo di radio nel granulo e la direzione di rinculo dell'atomo stesso determinano la fuoriuscita o meno del radon verso i pori tra i granuli. La quantità di radon che si forma nelle rocce e nel suolo dipende strettamente dal loro contenuto di uranio e radio.

Da un punto di vista geologico, la distribuzione di questi due elementi nel suolo varia in funzione del tipo di roccia o di terreno, in base al luogo e alle modalità di formazione.

Il radon migra attraverso il suolo grazie a processi come: la diffusione e la convezione o il trasporto forzato nel momento in cui è il fluido a trasportare il radon. La diffusione e la convezione consentono lo spostamento del radon su distanze che variano dai centimetri ai metri, al contrario, il trasporto da parte di un fluido può determinare migrazioni per distanze maggiori. La diffusione avviene in quanto il radon si sposta verso una zona a minor concentrazione; la velocità con la quale si muove dipende essenzialmente dalla porosità, dalla permeabilità, dal contenuto di fluidi e dalla temperatura. Il radon spesso rimane intrappolato nei solidi contenenti il suo progenitore, oppure può diffondere nell'aria o nell'acqua circostante ed essere trasportato lontano dal luogo di origine [Tanner A. B., 1964].

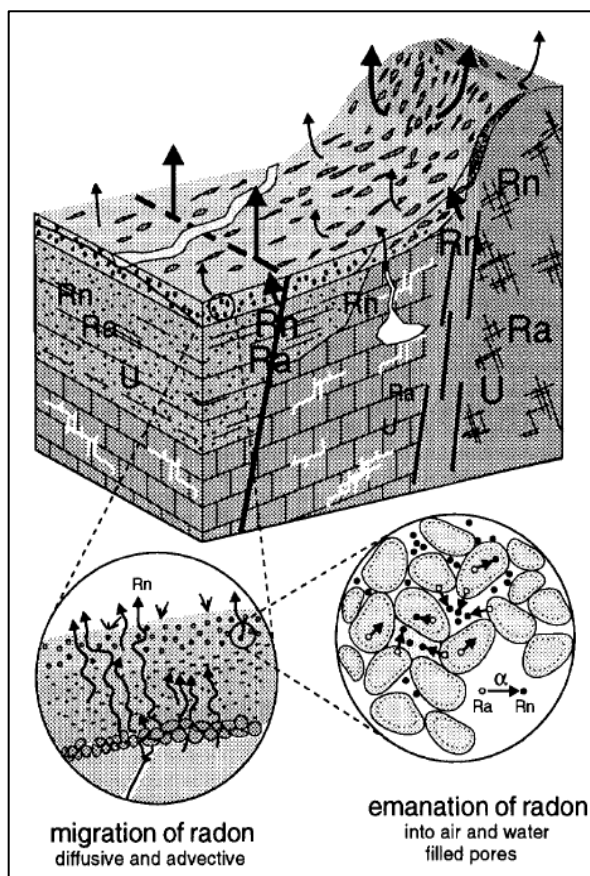


Figura 1.2 - Processi di emanazione [Shweikani R., et al., 1995] (con il processo di rinculo) e migrazione del Radon nel sottosuolo

Tra i parametri che maggiormente influenzano la capacità di migrazione del radon troviamo:

- ⇒ *Fratturazione della roccia*: influenza sia la capacità di esalazione del radon dalla roccia, sia la capacità di migrazione dei gas attraverso un ammasso roccioso.
- ⇒ *Faglie* In funzione delle loro caratteristiche possono creare vie preferenziali di risalita di gas, può essere sede di migrazione di fluidi, è sempre associato a zone fortemente fratturate e deformate; tutti elementi che influenzano la presenza di radon in superficie.
- ⇒ *Manifestazioni gassose*: la circolazione dei fluidi ad alta temperatura favorisce la mobilità di U-238 e Ra-226 e la migrazione di gas verso la superficie.
- ⇒ *Gradiente geotermico*: nelle aree ad alto gradiente, in base alla variazione di temperatura al variare della profondità, si ha una forte mobilità di fluidi che possono trasportare in superficie il radon formatosi in profondità, se le rocce profonde hanno alto contenuto in elementi radioattivi [Nero A. N. et al., 1988].

- ⇒ *Concentrazione di isotopi radioattivi nelle rocce*: parametro fondamentale poiché gli elementi radioattivi (in particolare il ^{226}Ra) costituiscono la sorgente da cui è emanato il radon.
- ⇒ *Spessore della roccia*: definisce i volumi di roccia in gioco e le quantità totali di elementi radioattivi presenti [Schroeder G.L. et al., 1995].
- ⇒ *Porosità del suolo* sia primaria che secondaria.

La diffusione del radon dal suolo dipende anche da fattori meteorologici: decresce con l'aumentare della pressione atmosferica e cresce con l'aumento del tasso di umidità del suolo.

I principali fattori, che regolano la concentrazione del radon nelle acque e nei gas sono: la pressione atmosferica e la piovosità. L'entità di questi due parametri è condizionata dalla permeabilità dei suoli considerati, riducendosi a valori minimi se i suoli e gli orizzonti di questi sono poco permeabili.

1.4 INQUINAMENTO INDOOR

Il Radon presente in un edificio è il risultato del contributo di diverse fonti: il suolo o le rocce sottostanti all'abitazione, i materiali da costruzione, l'acqua, l'aria esterna. Diluito dalle correnti d'aria raggiunge generalmente basse concentrazioni, mentre negli ambienti confinati tende ad accumularsi e può raggiungere anche alte concentrazioni.

Il meccanismo maggiormente responsabile dell'ingresso del radon è la differenza di pressione (Δp) che si viene a creare tra l'interno e l'esterno dell'abitazione stessa per via della differenza di temperatura [Woolliscroft M., 1992].

La depressione presente negli ambienti confinati, determina il cosiddetto “effetto camino” che è responsabile del richiamo di gas dal sottosuolo, attraverso tutte le aperture (giunture, tubazioni o fessure) esistenti nelle fondazioni (Figura 1.3).

Questa depressione produce dei moti convettivi nel suolo che fanno sì che il radon venga "aspirato", penetrando all'interno degli edifici stessi. Maggiore è la differenza di temperatura e maggiore sarà la differenza di pressione [Woolliscroft M., 1992].



Figura 1.3 - Effetto camino

La differenza di temperatura produce un dislivello di pressione dal basso verso l'alto.

In inverno tale differenza aumenta all'interno di ogni piano o tra diversi piani e può venire accentuata da elementi come il vano dell'ascensore [ARPA FVG, 2002].

In Figura 1.4 si può osservare, nel dettaglio, l'andamento della pressione tra suolo ed edificio:

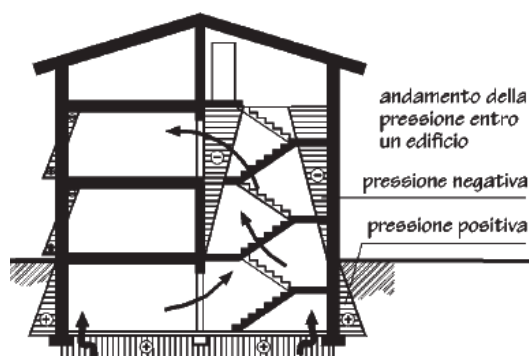


Figura 1.4 - Andamento della pressione in un edificio[ARPA FVG, 2002]

1.5 EFFETTI SULLA SALUTE

L'osservazione degli effetti dannosi del Radon sulla salute risale al XV secolo quando iniziò lo sfruttamento intensivo delle miniere. Le prime segnalazioni risalgono al XVI secolo da parte di Paracelsus, il quale svolse studi sui minatori delle miniere di Sassonia e Boemia.

Nel 1977 il Radon è stato classificato, in un rapporto del Comitato Scientifico delle Nazioni Unite sugli effetti della radiazione atomica (UNSCEAR), come la principale sorgente di radiazioni ionizzanti a cui la popolazione mondiale è esposta.

Il ^{222}Rn con i suoi prodotti di decadimento, quali il ^{214}Po , ^{218}Po entrambi ad elevato impatto sulla salute pubblica, sono tra degli argomenti di maggiore attualità nell'ambito dei fattori fisici di rischio ambientale. Essi vengono considerati tra i principali inquinanti dell'aria indoor, classificati come agenti cancerogeni di gruppo 1 (agenti di accertata cancerogenicità per l'uomo) dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC/OMS) [WHO-IARC, 1988].

L'esposizione umana alle radiazioni può essere di natura esterna, prodotta da sorgenti poste nell'ambiente o interna a sorgenti introdotte nell'organismo per inalazione o ingestione. L'inalazione del Radon attraverso le vie respiratorie è causa di un'esposizione di tipo interno. In Figura 1.5 vengono schematizzati i danni da radiazioni α :

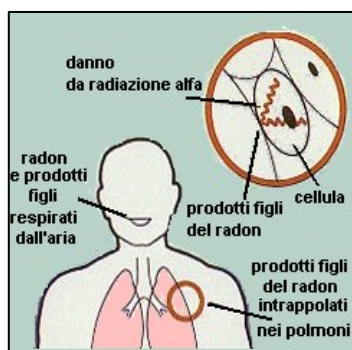


Figura 1.5 - Danno da radiazione alfa [Bochicchio F. et al., 1994]

Inoltre, soprattutto negli ambienti polverosi le particelle, formatesi in seguito al decadimento del Radon, si fissano al pulviscolo dell'aria prima dell'inalazione e così sono veicolate fino agli alveoli polmonari.

I fumatori sono i soggetti a rischi maggiori in quanto esiste un effetto sinergico tra il fumo di sigaretta e la presenza del radon. Per prevenire il rischio di contrarre malattie sono state fissati livelli di riferimento per le abitazioni e per l'ambiente di lavoro, al di sotto dei quali il rischio si ritiene accettabile, anche se per le sostanze radioattive.

Considerato la seconda causa di tumore al polmone dopo il tabacco, il Radon rappresenta un fattore di rischio rilevante per circa 1 milione di edifici in tutta Italia. Sul

territorio nazionale, si stima che circa il 10%-30% dei carcinomi polmonari sia imputabile al Radon [Bochicchio F. et al., 1994].

1.6 LA SITUAZIONE IN ITALIA

Il Comitato Scientifico delle Nazioni Unite sugli Effetti della Radiazione Atomica (UNSCEAR) ha stimato che la concentrazione media mondiale di radon indoor è di 40 Bq/m³: un'indagine svolta in Italia tra la fine degli anni '80 e gli anni '90 del secolo scorso, sotto il coordinamento dell'Istituto Superiore di Sanità dai Centri Regionali di Riferimento della Radioattività Ambientale degli assessorati regionali alla Sanità, oggi confluiti nelle Agenzie per la protezione dell'ambiente regionali e provinciali (ARPA e APPA), ha stimato che la concentrazione media di radon indoor nelle abitazioni italiane è di **70 Bq/m³** (Figura 1.2). Tale concentrazione risulta essere elevato se si confrontano la media mondiale e quella europea, quest'ultima di circa 59 Bq/m³ [<http://www.apat.gov.it>].



Figura 1.2 – Carta tematica delle concentrazioni di attività di ²²²Rn nelle abitazioni, per regione e provincia autonoma [Annuario dei dati ambientali APAT]

Nella varie regioni esiste una situazione molto diversificata con concentrazioni medie regionali che vanno da poche decine di Bq/m³ fino ad oltre 100 Bq/m³ e singole abitazioni che arrivano fino a migliaia di Bq/m³ [<http://www.apat.gov.it>].

L'Italia, pertanto, è caratterizzata da una concentrazione di radon indoor circa doppia rispetto a quella media mondiale.

1.7 LA NORMATIVA IN ITALIA

Il Decreto Legislativo 241/2000 (che modifica e integra il precedente Decreto Legislativo 230/95) ha introdotto la valutazione e il controllo dell'esposizione al radon nei luoghi di lavoro (scuole incluse). Il decreto fissa anche un livello di riferimento medio annuo di 500 Bq/m^3 , *(che corrispondono a 3 mSv/anno per $2.000 \text{ ore lavorative}$)* ed un livello di attenzione di 400 Bq/m^3

Oltre i valori di 500 Bq/m^3 il datore di lavoro deve intervenire con più approfondite valutazioni ed eventualmente con azioni di bonifica, con valori compresi tra $400\text{-}500 \text{ Bq/m}^3$ l'obbligo si assolve effettuando la misura entro 1 anno e con valori inferiori ai 400 Bq/m^3 non vi è nessun obbligo da parte dell'esercente, che eseguirà un controllo radiometrico, solo nell'ipotesi in cui variano le condizioni di lavoro;

Per quanto riguarda, invece, le abitazioni in Italia ancora non c'è una chiara normativa. Si può fare riferimento ai valori raccomandati dalla Comunità Europea (Raccomandazione Euratom n. 143/90) di 200 Bq/m^3 per le nuove abitazioni (come parametro di progetto) e 400 Bq/m^3 per quelle già esistenti.

CAPITOLO II - Tecniche e Strumenti di Misura

Il ^{222}Rn rappresentando la maggiore sorgente di radioattività ambientale ha stimolato un rilevante e crescente interesse sia nel campo scientifico che sanitario portando allo sviluppo di diversi metodi di misura.

Diverse sono le tecniche di misura della concentrazione di radon e dei suoi prodotti di decadimento. La scelta del metodo dipende principalmente dal tipo di informazione che si vuole ottenere e dal grado di precisione e di accuratezza con cui si ritiene accettabile il dato.

2.1 METODOLOGIE DI CAMPIONAMENTO

In relazione alle modalità di campionamento i metodi possono essere classificati in:

- *istantanei* il campione d'aria viene raccolto in un determinato punto di misura durante intervalli di tempo molto brevi (1 ora circa) e poi misurato in un secondo momento. Questo tipo di campionamento permette di effettuare una misura definita nel tempo;
- *continui* consentono di determinare le variazioni temporali delle concentrazioni del radon. Il campionamento viene effettuato mediante una serie di misure istantanee. Tale campionamento è utile per studiare le variazioni periodiche (giornaliere e/o stagionali) di concentrazione del gas a seconda della durata della misura.
- *integrati* il campione di aria viene prelevato in intervalli di tempo che generalmente variano da qualche giorno a diversi mesi: con essi è possibile determinare il valore della concentrazione media nell'intervallo di tempo considerato.

Le tecniche di campionamento possono essere classificate, in base alla strumentazione utilizzata, in:

- *Strumentazione e/o metodi attivi*: il campionamento del radon e della sua progenie avviene attraverso l'aspirazione forzata di un volume noto di aria mediante l'uso di una pompa;
- *Strumentazione e/o metodi passivi*: il campionamento del radon e dei suoi prodotti di decadimento è basato sulla naturale diffusione del gas. In questo caso i rilevatori

registrano il decadimento e l'elaborazione dei dati avviene successivamente in laboratorio.

Spesso il monitoraggio di Radon viene condotto facendo ricorso ad entrambi i metodi di campionamento, attivo e passivo.

2.2. TECNICHE DI MISURA ATTIVE

Le tecniche di tipo attivo maggiormente impiegate nella misura della concentrazione di radon sono:

- camere a ionizzazione;
- camere a scintillazione;
- dispositivi a barriera di superficie [Busigin A. *et al.*, 1979].

Camera a ionizzazione: il radon diffonde all'interno di una determinata camera, a volume noto, attraverso una membrana permeabile e decadendo ionizza l'aria; gli ioni così generati vengono raccolti per mezzo di elettrodi. Dal conteggio degli impulsi di tensione, è possibile risalire al numero di decadimenti α avvenuti, e conseguentemente alla concentrazione di radon nell'aria immessa. Il campionamento può essere effettuato in flusso continuo o con prelievi istantanei. In commercio la camera a ionizzazione più diffusa per la misura del radon è l'Alpha-guard (Figura 2.1).

Camera a scintillazione: un fotomoltiplicatore trasforma gli impulsi luminosi, generati in seguito agli urti delle particelle α con del materiale sensibile, solfuro di zinco (ZnS), di cui è rivestita la camera (più comunemente celle di Lucas), in impulsi elettrici che vengono misurati da un contatore. Il loro numero è direttamente proporzionale al numero di particelle α , quindi, alla concentrazione di radon.

Metodo dei due filtri: tali dispositivi sono costituiti essenzialmente da una camera di decadimento, di solito di geometria cilindrica, con due filtri, uno all'ingresso ed uno all'uscita, e da una pompa per l'aspirazione dell'aria. Il primo filtro elimina il particolato facendo passare solo il radon, mentre il secondo, consente di raccogliere i prodotti di decadimento formati durante il tempo di transito all'interno del volume della camera. L'attività del secondo filtro viene generalmente misurata con rivelatori al ZnS, che dopo un determinato tempo registra le particelle α emesse dal radon e, con un algoritmo di calcolo, ricava la concentrazione di attività di radon in aria.

2.3.TECNICHE DI MISURA PASSIVE

Le tecniche di tipo passivo maggiormente impiegate nella misura della concentrazione di radon indoor sono:

- Rilevazione delle tracce alfa;
- adsorbimento su canestri a carboni attivi;
- rivelazione di carica elettrica mediante elettrete [Thomas J.W. et al.,1979].

Rilevazione delle tracce alfa: Tale sistema di misura (dosimetri) è composto da un contenitore e da un rivelatore a tracce nucleari (elemento sensibile). I rivelatori nucleari a tracce o SSNTD (Solid State Nuclear Track Detector) sono dei polimeri, realizzati in sottili lastre, largamente utilizzati per monitorare l'esposizione al radon della popolazione.

In commercio i tipi più diffusi sono: LR-115 (nitrato di cellulosa), Columbia Resin-39 CR-39 (poliallil di glicol carbonato PADC), Makrofol (policarbonato).

Questi film di polimeri sono sensibili alle particelle α che attraversandoli perdono energia provocando delle fratture ai legami polimerici del sensore lungo la traiettoria della particella. Le particelle α che interagiscono con il materiale causano un danno ai legami chimici (traccia latente), il quale viene evidenziato mediante un trattamento chimico e/o elettrochimico. Tali processi amplificano la traccia sino a renderla misurabile con tecniche basate sulla lettura ottica.

Adsorbimento su canestri a carboni attivi. Si tratta di una scatola metallica cilindrica contenente carboni attivi che adsorbono il radon presente nell'aria. Dopo un tempo di esposizione, dell'ordine di qualche giorno, i canestri, che adsorbono il radon ma non lo rivelano, subiscono un'analisi di spettrometria gamma tramite rivelatore a scintillazione, tipicamente a cristalli di ioduro di sodio. Dai risultati dell'analisi spettrale, dalla conoscenza del tempo di esposizione e del fattore di calibrazione si ricava la concentrazione relativa al periodo di esposizione.

Rivelazione di carica elettrica mediante elettrete: è un disco di Teflon che mantiene un potenziale elettrostatico stabile. Quando è posto in una camera contenente un certo volume di aria, raccoglie gli ioni prodotti dalle emissioni del radon e dei suoi discendenti, per cui il suo potenziale si riduce in modo proporzionale all'attività presente nella camera. Misurando con un voltmetro la perdita di potenziale durante un certo intervallo di tempo e utilizzando appropriati fattori di calibrazione si determina la concentrazione media di radon nella camera e quindi nell'ambiente. Il risultato è immediato, preciso e indipendente da fattori ambientali quali temperatura e umidità. Gli

ioni positivi sono attratti dal campo elettrico e si depositano sulla superficie dell'elettrodo neutralizzandone in parte la carica originaria. Dalla differenza di carica tra la prima e l'ultima misura si risale all'esposizione al radon.

2.4. RIVELATORI PASSIVI A TRACCE NUCLEARI

I rivelatori passivi sono costituiti da un materiale sensibile alle radiazioni α emesse dal radon e dai suoi prodotti di decadimento che attraversandoli formano una "traccia latente".

Il numero di "tracce" rilevate è proporzionale alla concentrazione del radon presente nell'ambiente dopo un tempo di permanenza, la cui durata dipende dal tipo di rivelatore, il quale poi è sottoposto in laboratorio a procedure di tipo chimico-fisico per la determinazione della concentrazione media nel periodo di misura.

Il rivelatore a tracce nucleari è costituito da un foglio di materiale polimerico, tipicamente nitrato di cellulosa (LR115), polialil diglicol carbonato (CR39) o policarbonato (Makrofol) che interagisce con le emissioni α del radon e della sua progenie, riportando tracce sufficientemente profonde sulla propria superficie.

La formazione della traccia latente dipende dal tipo d'interazione con cui la particella α perde energia all'interno del materiale. Durante il moto attraverso il mezzo, uno ione acquista una carica efficace:

$$Z_{\text{eff}} = Z(1 - \exp[-130\beta Z^{2/3}])$$

Per elevate velocità gli ioni interagiscono con gli elettroni atomici del solido ionizzando gli atomi. La particella α durante il passaggio attraverso il materiale del rivelatore a tracce produce la rottura delle lunghe catene polimeriche, provocando delle vacanze che a temperatura ambiente si conservano per un determinato tempo. La Figura

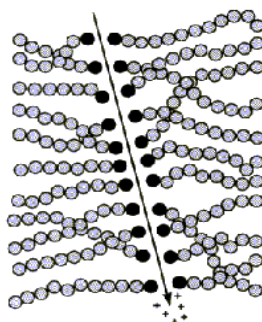


Figura 2.1 - Traccia prodotta da una particella α [Mazur D. et al., 1999]

2.1 mostra la traccia prodotta da una particella α :

La soluzione, fortemente basica rimuove il materiale con cui viene a contatto con velocità di attacco differente: V_b e V_t . La prima è la velocità di attacco del reagente chimico attraverso il materiale, la seconda è la velocità di sviluppo lungo le tracce (Figura 2.2).

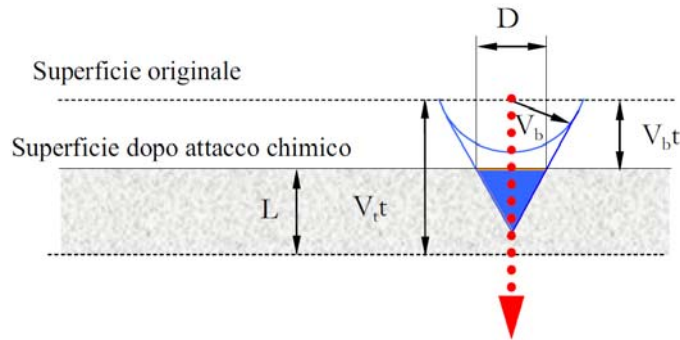


Figura 2.2 - Meccanismo di formazione delle tracce

Affinché la traccia venga evidenziata in seguito al trattamento chimico, la velocità V_t deve essere maggiore a quella di V_b .

La profondità delle tracce è data dalla:

$$L = (V_t - V_b) t$$

Ed il suo diametro

$$D = 2V_b t (V_t - V_b)^{1/2} / (V_t + V_b)^{1/2}$$

Nel caso di tracce troppo inclinate rispetto alla superficie del rivelatore, l'attacco chimico produce il dissolvimento superficiale dell'area invece che lo sviluppo delle tracce.

Ciò avviene quando l'angolo di incidenza della particella è inferiore ad un certo angolo limite θ_C , caratteristico del materiale in esame, e, quindi dipendente dal rapporto tra le due velocità di attacco secondo la relazione [Illic R., 1990]:

$$\theta_C = \arcsen (V_b/V_t)$$

La densità delle tracce, espressa come il numero di tracce per unità di superficie, è proporzionale alla concentrazione di radon presente nell'ambiente e al tempo d'esposizione.

2.5 MODALITÀ OPERATIVE DEL METODO INTERNO

Per il nostro studio è stato utilizzato il sistema di dosimetria Radon TASLIMAGE di Track Analysis Systems Ltd, U.K., sistema completo per il trattamento, la scansione e l'analisi dei rivelatori a tracce nucleari TASTRAK. Tali rivelatori hanno dimensione di 25x25 mm e 1mm di spessore e presentano un codice di identificazione in formato numerico e "a punti".

Il metodo analitico si compone di 4 fasi:

1. preparazione dei rilevatori;
2. esposizione;
3. attacco chimico;
4. lettura dei rivelatori, attraverso il software di gestione del microscopio ottico del sistema TASLIMAGE.

Preparazione dei rivelatori

Prima di essere esposti i rivelatori vengono lavati in acqua distillata per rimuovere la polvere ed i residui del taglio e dell'incisione del codice, asciugati e trattati con un liquido antistatico il quale deve essere spruzzato su un panno morbido in microfibra che non lasci residui, con il quale impregnare entrambi i lati del rivelatore. Successivamente si procede al loro posizionamento all'interno di appositi contenitori che permettono l'ingresso al loro interno del solo gas radon (RADOSURE) con il lato attivo rivolto verso l'alto (vedi Figura 2.3) ed alla chiusura del dispositivo con una pressa manuale, avendo l'accortezza di evitare eventuali rotture e/o spostamenti del rivelatore. I rivelatori, prima e dopo la preparazione e prima dell'esposizione vengono sigillati in buste di polietilene-alluminio o di poliestere-polietilene a bassa permeabilità al radon e conservati in freezer.



Figura 2.3 - Posizionamento della pellicola CR39 nel rivelatore

Esposizione

I RADOSURE contenenti i rivelatori CR-39, vengono posizionati negli ambienti indoor per tempi programmati da un mese ad un anno (generalmente 6 mesi). In tale lavoro di tesi, ai fini degli esperimenti i dosimetri sono stati esposti nella Camera Radon dell'ISPRA per tempi variabili, a concentrazioni controllate e/o nel laboratorio radon del Servizio misure radiometriche.

Attacco chimico

Le tracce latenti prodotte dall'interazione delle particelle α del radon (e dei suoi prodotti di decadimento all'interno del dosimetro) sui CR-39 sono rese visibili attraverso un attacco chimico. I dosimetri vengono aperti utilizzando un dispositivo ad aria compressa e posizionati all'interno di un telaio metallico in acciaio inox utilizzato per lo sviluppo chimico. L'attacco chimico effettuato secondo le procedure del metodo interno dell'ISPRA, avviene in NaOH al 25% ad una temperatura di 96°C per un tempo di circa 60 minuti (Figura 2.4).



Figura 2.4 – Introduzione delle griglie metalliche contenenti le pellicole CR39

Infine dopo un rapido risciacquo in acqua distillata per togliere l'eccesso di soda, si effettua un bagno in una soluzione di CH_3COOH al 2% per un tempo di circa 30 minuti. Dopodiché si esegue un ultimo risciacquo in acqua distillata per ulteriori 30 minuti.

Durante la fase di attacco chimico vengono tenuti sotto controllo alcuni parametri della soluzione di sviluppo chimico quali la temperatura (96 °C) facendo uso di un termometro certificato, la densità con un densimetro a peso costante e la concentrazione (espressa in %) con un titolatore.

Parallelamente per verificare la buona riuscita dello sviluppo chimico si utilizzano dei rivelatori CR-39 di controllo i quali vengono inseriti fra i campioni dello sviluppo

chimico. I rivelatori di controllo, da 3 a 5, sono preparati esponendo i CR-39 ad una sorgente di Americio 241 (^{241}Am) con l'ausilio di un apposito dispositivo di irraggiamento in alluminio anodizzato (Figura 2.5).

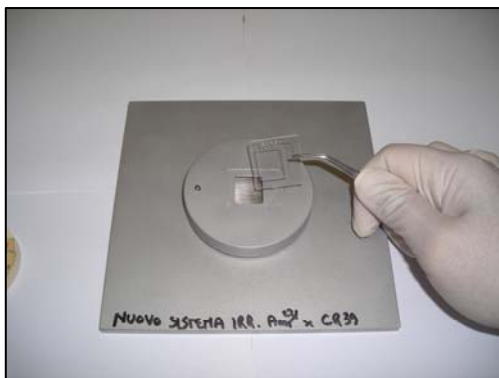


Figura 2.5 – Esposizione dei rivelatori alla sorgente di americio utilizzando il sistema metallico

Le misure ottenute dai rivelatori di controllo vengono inserite in una carta di controllo di Shewhart con due limiti di controllo, superiore e inferiore, calcolati statisticamente (Figura 2.6). Se i valori dei rivelatori di controllo ricadono fuori dal limite superiore o inferiore ovvero oltre il 'limiti d'azione' della carta si conclude che il processo non è più in controllo e si adottano le misure necessarie a riportare il processo in controllo.

	Limite di Controllo Superiore	
+3 σ		5197
+2 σ		4880
+ σ		4563
	Media	
- σ		3929
-2 σ		3612
-3 σ		3295
	Limite di Controllo Inferiore	

Figura 2.6 – Carta di controllo di Shewhart

Conteggio delle tracce

I rivelatori sottoposti a sviluppo chimico vengono quindi posizionati in apposite griglie metalliche che sono di volta in volta montate sul ripiano regolabile del microscopio a luce trasmessa del TASL (Figura 2.7).

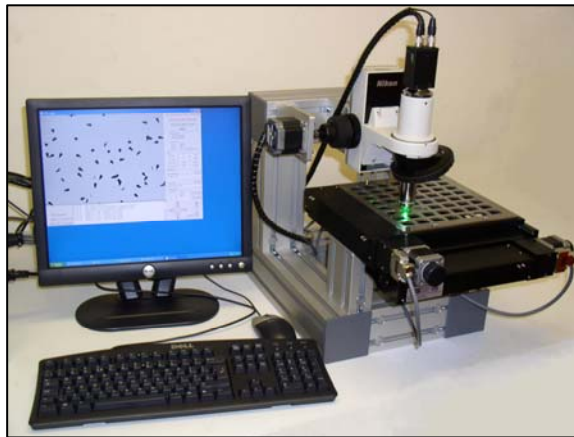


Figura 2.7 – Sistema di lettura TASL

I rivelatori vengono quindi letti tramite il microscopio cui è associato l'analizzatore automatico di immagini TASLIMAGE.

Il software permette di impostare e controllare i seguenti parametri:

- il livello di grigio, corrispondente all'intensità della luce, che deve essere compreso tra 180 e 200;
- la frequenza di messa a fuoco, che generalmente è impostata a 5 frame ovvero la messa a fuoco è effettuata ogni 5 fotogrammi e a partire dalle tracce.

Dal software è, inoltre, possibile estrapolare, con un'accurata procedura, i seguenti dati:

- Lunghezza totale della traccia proiettata sul lato orizzontale (X_t);
- Asse maggiore dell'imboccatura (l'intersezione della traccia con la superficie della plastica) (M_j);
- Asse minore dell'imboccatura del foro (M_i);
- Raggio della traccia (M_2);
- Profondità totale della traccia (Z_t).

Tali parametri, schematizzati in Figura 2.8, sono rappresentati graficamente sullo stesso software del programma TASL.

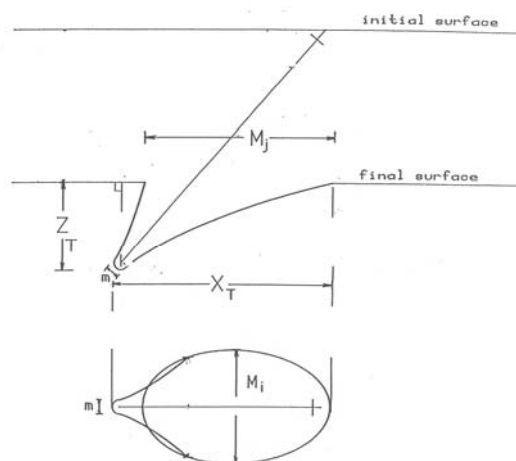


Figura 2.8 – Schema delle parti di una traccia trattata chimicamente

Dopo la lettura delle griglie si estrapolano i dati forniti dal TASL su un foglio di calcolo excel e sono così rappresentati:

Tabella 2.1 – Esempio di output dei dati dal TASL

Device	File_date	Start_date	Finish_date	Days	Total	KBqm ⁻³ h	Bq/m ³	Bqm ⁻³ Ann	N1	N2	Extra1	Extra2	Extra3	Area
30811	09/06/2009	09/06/2009	09/06/2009	0	4084	1811±100	0±0	0±0	122	3925	78	59	4306	312

dove :

- CODICE TASTRAK: codice numerico del dispositivo letto;
- FILE DATE: data di creazione del file;
- START DATE FINISH DATE: data di inizio e fine esposizione;
- DAYS: numero di giorni di esposizione;
- TOTAL: numero di tracce accettate per cm²;
- ESPOSIZIONE TASL [KBq m⁻³ h]: valore dell'esposizione con incertezza tipo composta uc(E) forniti dal sistema TASLIMAGE;
- CONCENTRAZIONE TASL [Bq m⁻³] concentrazione di attività di radon con incertezza tipo composta forniti dal sistema TASLIMAGE;
- ESPOSIZIONE ANNUA TASL [Bq m⁻³ anno]: valore dell'esposizione annuale con incertezza tipo, impiegato nel Regno Unito;
- N1: numero di tracce attribuibili al ²¹⁴Po;
- N2: numero totale di tracce accettate dopo tutte le selezioni, prima delle correzioni per densità ed eventuale non uniformità della distribuzione di tracce;

- EXTRA1: tracce rifiutate nella banda sotto ^{214}Po poiché troppo piccole in confronto al rumore;
- EXTRA 2: tracce rifiutate secondo i parametri di simmetria, convessità, nitidezza ed a-test;
- EXTRA 3: numero totale di oggetti dopo la selezione per livello di grigio e prima delle altre selezioni;
- AREA: area delle tracce.

Successivamente si passa alla loro elaborazione attraverso un algoritmo di calcolo messo a punto dal servizio ISPRA, dal quale si ricava l'effettivo numero di tracce del radon.

Prima di utilizzare i rivelatori CR39 e sottoporli all'iter appena esposto questi vengono caratterizzati a campione per definirne la loro accettabilità di fornitura. Si possono schematizzare tre fasi principali della procedura:

⇒ Forniture di rivelatori CR-39 in stock suddivisi a loro volta in lotti di produzione:

gli stock di rivelatori forniti dal produttore giungono suddivisi in lotti di produzione in funzione del numero di giorni in cui i rivelatori sono stati messi in produzione. Ad esempio una fornitura di 14000 rivelatori è stata prodotta in due mesi differenti (luglio 2008 e settembre 2008); lo stock di luglio 2008 è pervenuto suddiviso in 7 lotti prodotti in 7 giorni mentre lo stock di settembre è stato messo in produzione in 6 giorni e la fornitura è stata suddivisa in 6 lotti.

⇒ Prima verifica dell'accettabilità delle forniture mediante caratterizzazione dello stock:

un numero adeguato di rivelatori CR39 viene prelevato per la caratterizzazione della partita che consiste nella misura delle tracce di fondo dei rivelatori (che deve essere non superiore a 20 per concludere che la fornitura sia accettabile) e nella misura delle tracce di americio-241 dopo irraggiamento con idonea sorgente (per una prima valutazione della sensibilità dei rivelatori CR-39 appartenenti a lotti differenti).

⇒ Selezione dei rivelatori (suddivisi in lotti) per taratura in camera radon di Istituto

Primario: un numero adeguato di rivelatori CR-39, inoltre, vengono estratti da ogni lotto di produzione per esposizione nella camera radon di un Istituto Primario per 2 o 3 differenti livelli di esposizione in atmosfera controllata che garantisca la riferibilità metrologica, nel contempo è necessario prelevare per ogni lotto e per

ogni esposizione un numero adeguato di rivelatori di transito per la sottrazione delle tracce radon eventualmente formatesi sui rivelatori durante il periodo di esposizione dei rivelatori di taratura nella camera radon. Viene successivamente opportunamente calcolato un fattore di calibrazione per singolo rivelatore e per singolo lotto e persino dell'intera fornitura.

CAPITOLO III – VALIDAZIONE DEL METODO INTERNO ISPRA: ROBUSTEZZA

Un laboratorio di prova per essere tecnicamente competente, per attuare un sistema di gestione della qualità dei dati (SGQ) e per produrre risultati tecnicamente validi deve soddisfare i requisiti richiesti dalla norma UNI CEI EN ISO IEC 17025:2005.

Il metodo utilizzato dal servizio misure radiometriche dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) è oggetto di validazione.

3.1 PARAMETRI DI VALIDAZIONE DEL METODO INTERNO ISPRA

I parametri caratteristici che definiscono le prestazioni di un metodo analitico riconosciuti a livello internazionale sono:

- ⇒ Selettività;
- ⇒ Limite di rilevabilità;
- ⇒ Limite di quantificazione;
- ⇒ Intervallo di lavoro ed intervallo di linearità;
- ⇒ Precisione (ripetibilità e riproducibilità);
- ⇒ Esattezza;
- ⇒ Robustezza;
- ⇒ Incertezza.

È opportuno sottolineare che, ai fini dell'accreditamento ISO 17025, un metodo, una volta validato, deve poter essere controllato nel tempo. Infatti attraverso un programma adeguato devono essere tenuti sotto controllo (controllo di qualità) eventuali scostamenti casuali o eventualmente sistematici delle prestazioni legati principalmente a malfunzionamenti delle apparecchiature. Tale programma deve prevedere sia periodici controlli interni (come materiali di riferimento, carte di controllo, limiti di accettazione, attenzione ed azione), che esterni, partecipando a programmi d'interconfronto [Torri G. *et al.*, 2007; *Linee Guida UNICHIM 179/0-1-2 Ed. 1999,2001*; *Linee guida delle Agenzie regionali e Provinciali per la Protezione dell'Ambiente, 2003*].

3.1.1 SELETTIVITÀ

Rappresenta il grado con cui un metodo può essere utilizzato per determinare particolari analiti in miscele o matrici, senza interferenze da parte di altri componenti di comportamento simile [Vessman J, et al., 2001; Vessman J., 2001].

Nel nostro caso particolare tale parametro è rivolto alla misurazione del gas radon. Visto che le misure vengono effettuate con le pellicole CR-39, ed essendo queste sensibili alle sole particelle α del radon e dei suoi figli che si formano all'interno del rivelatore contenente il CR-39, tale peculiarità determina di fatto la sua selettività.

3.1.2 LIMITE DI RILEVABILITÀ (LOD)

Rappresenta il più basso valore della proprietà valutata che può essere rilevato con un certo grado di sicurezza ovvero con una certa probabilità.

Nel nostro caso rappresenta la più bassa esposizione / concentrazione di attività di radon. In particolare applicando l'impostazione di Currie per le determinazioni di elementi radioattivi il limite di rilevabilità è legato alla variabilità fondo [Currie L.A., 1968; Currie L.A. 1984]. Supponendo che gli errori sistematici siano trascurabili, che il fondo e la misura non siano correlate e che siano determinate mediante identiche procedure analitiche, si può affermare che il limite di rilevabilità, in termini di densità di tracce è pari a:

$$LOD_D = 1.41 K_\alpha \sigma_f$$

espressa in tracce cm^{-2} , in cui:

K_α = variabile standardizzata della distribuzione normale, corrispondente alla probabilità α ,

σ_f = scarto tipo del fondo.

Esprimendo il limite di rilevabilità in termini di esposizione di radon va considerata l'incertezza del fattore di calibrazione FC del metodo. Assumendo, inoltre, un $\alpha = 0.05$ ($K_\alpha = 1.645$) si può approssimare la precedente espressione a:

$$LOD_R = 3 \sigma_R$$

in cui:

σ_R = 'incertezza del fondo espressa in Bq h m^{-3} [Torri G. et al., 2007].

3.1.3 LIMITE DI QUANTIFICAZIONE (LOQ)

È il minimo contributo di analita nel campione che può essere rilevato con una certa probabilità, stabilita a priori e in genere relativamente alta (95 – 99%). Nel nostro caso rappresenta la minima esposizione che può essere determinata con un accettabile e predeterminato livello di ripetibilità. Effettuando le medesime considerazioni espresse per il limite di rilevabilità possiamo affermare che:

$$LOQ_D = 1.41(K_\alpha + K_\beta)\sigma_f$$

Espressa in tracce cm^{-2} , in cui:

K_β = variabile standardizzata della distribuzione normale, corrispondente alla probabilità β .

Esprimendo il limite di quantificazione in termini di esposizione di radon va considerato l'incertezza del fattore di calibrazione del metodo. Inoltre, assumendo, $\alpha=\beta= 0.05$ ($K_\alpha=K_\beta=1.645$) la precedente espressione diventa:

$$LOQ_R = 5\sigma_R$$

in cui

σ_R = incertezza del fondo espressa in Bq h m^{-3} [Torri G. et al., 2007].

3.1.4 INTERVALLO DI LAVORO E INTERVALLO DI LINEARITÀ

Rappresenta l'intervallo di concentrazione dell'analita entro il quale il metodo è applicabile garantendo le condizioni di accuratezza e precisione stabilite; all'estremo inferiore il fattore limitante è il limite di rilevabilità o il limite di quantificazione, mentre all'estremo superiore sono importanti le limitazioni dei vari effetti dipendenti dal sistema di risposta dello strumento. All'interno di questo intervallo si estende l'intervallo di linearità, in cui sussiste una relazione lineare tra il segnale misurato e la concentrazione dell'analita.

In particolare, nel nostro caso, questi intervalli si riferiscono alla esposizione: il limite inferiore può essere identificato con il limite di rilevabilità o il limite di quantificazione; i limiti superiori dipendono dall'eventuale saturazione dei rivelatori ossia della sovrapposizione delle tracce ad alte esposizioni. Tali limiti possono essere determinati esponendo gruppi di rivelatori a esposizioni crescenti e costruendo una curva

di risposta in funzione della esposizione. Nel nostro caso si è fatto coincidere il limite superiore dell'intervallo di linearità con quello di lavoro. L'esposizione corrispondente a tale limite è dell'ordine di $15000 \text{ kBq h m}^{-3}$ equivalente ad una concentrazione di circa 3500 Bqm^{-3} per un periodo di sei mesi di esposizione. Va sottolineato a riguardo, per misure in ambienti indoor, queste risultano essere concentrazioni estremamente elevate che generalmente richiedono opportuni approfondimenti, quali la ripetizione delle misure con un tempo di esposizione dei rivelatori inferiore e tale a rientrare negli intervalli di lavoro e di linearità della esposizione [Torri G. et al., 2007].

3.1.5 ESATTEZZA

Specifica “la concordanza fra la media aritmetica di un gran numero di risultati ed il valore vero, o quello accettato come riferimento” [ISO 17025, 2005; UNICHIM 179/0, 1999].

Nel caso del metodo interno ISPRA la stima dell'esattezza è stata realizzata eseguendo ~10 prove indipendenti utilizzando rivelatori CR39 esposti a pari concentrazione di riferimento, riferibile ad un campione primario.

Il metodo viene ritenuto esatto se viene rispettata la seguente relazione:

$$\frac{|\bar{x} - x_{rif}|}{\sqrt{\left(\frac{s_r^2}{n}\right) + s_{Rif}^2}} \leq t$$

in cui \bar{x} = media aritmetica delle n repliche,

x_{Rif} = valore di riferimento,

s_r = scarto tipo delle n repliche,

s_{Rif} = scarto tipo (o l'incertezza tipo) del valore di riferimento,

t = variabile di *student* al 95% di intervallo di confidenza (valore posto = 2).

Va sottolineato che le n misure devono corrispondere a rivelatori esposti alla medesima esposizione, ma sottoposti a procedimenti diversi (compresi gli attacchi chimici) [Torri G. et al., 2007].

3.1.6 RIPETIBILITÀ

Rappresenta la precisione di prove eseguite in condizioni indipendenti con lo stesso metodo, su identico materiale, nello stesso laboratorio, dallo stesso operatore, usando la stessa apparecchiatura e in intervalli di tempo brevi dell'ordine dei giorni [UNI ISO 3534-1:2000].

In tali condizioni la ripetibilità è definita ripetibilità stretta [UNICHIM 179/1, 2001], lo scarto tipo dei risultati di prova è detto scarto tipo di ripetibilità.

Per la validazione di metodi interni, la ripetibilità deve essere inferiore al valore obiettivo che può essere definito solo sulla base della esperienza.

Per determinare la ripetibilità del metodo, è necessario:

1. definire quante prove eseguire alla concentrazione di interesse;
2. controllare che i dati ottenuti abbiano una distribuzione normale ed eventualmente scartare quelli anomali mediante algoritmi di calcolo;
3. valutare che lo scarto tipo di ripetibilità stimato sia compatibile con lo scarto tipo obiettivo. In particolare l'accettabilità dello scarto tipo di ripetibilità sperimentale si effettua confrontando il rapporto tra lo stesso e lo scarto tipo obiettivo, con i valori riportati nel "prospetto" n.2 di riferimento del Manuale Unichim, 179/1 – 2001 e con una probabilità di rischio fissata (per esempio al 5%, $\alpha = 0,05$). Se il risultato ricade nell'intervallo previsto dal prospetto in corrispondenza del numero di gradi di libertà $v = n-1$, lo scarto tipo di ripetibilità sperimentale stimato è accettabile.

Nel nostro caso, la ripetibilità dipende dal valore della esposizione e tale relazione è possibile ricavarla con l'esperienza effettuata su gruppi di rivelatori esposti a concentrazioni variabili. Di solito il coefficiente di variazione percentuale (scarto tipo relativo percentuale) varia con il quadrato dell'esposizione.

Lo scarto tipo per la validazione deve corrispondere al valore calcolato al rispettivo livello di esposizione attraverso la relazione ricavata dalla curva di regressione CV - esposizione.

Il calcolo dello scarto tipo di ripetibilità si potrebbe schematizzare come:

$$|x_1 - x_2| \leq \sqrt{2} s_r t_{p=1-\alpha; v=n-1}$$

in cui

x_1 e x_2 = risultati di due prove indipendenti effettuate alla stessa esposizione,

sr = scarto tipo dei risultati ottenuti in sede di validazione,

t = variabile di student al livello di probabilità prescelto con v gradi di libertà relativi alla prova effettuata in sede di validazione [Torri G. et al., 2007].

3.1.7 INCERTEZZA

È una stima legata ad un risultato di prova che caratterizza il range dei valori entro cui si suppone che cada il valore vero [UNICHIM 179/1 edizione 2001] per un determinato livello di confidenza. La valutazione e l'espressione dell'incertezza tipo composta associata alla prova viene calcolata secondo la normativa UNI CEI ENV 13005:2000. Nel caso della determinazione della concentrazione di attività di radon si applica la:

$$C_{Rn} = \frac{(D - D_f) \cdot F_{cal}}{t} (Bqm^{-3})$$

in cui:

D = densità di tracce misurata espressa in cm^{-2} ,

D_f = densità di tracce di fondo,

F_{cal} = fattore di calibrazione espresso in $Bq \cdot h \cdot m^{-3} \cdot cm^2$,

t = tempo di esposizione espresso in ore.

L'incertezza di misura è data dalla:

$$(u_c(C_{Rn}))^2 = (c_{F_{cal}} u(F_{cal}))^2 + (c_D u(D))^2 + (c_{D_f} u(D_f))^2 + (c_t u(t))^2$$

in cui

$C_{F_{cal}}, C_D, C_{D_f}, C_t$ = coefficienti di sensibilità associati alla stima della rispettiva grandezza

$u(F_{cal}), u(D), u(D_f), u(t)$ = incertezze associate alle rispettive grandezze.

[Torri G. et al., 2007].

3.1.8 ROBUSTEZZA

Un metodo analitico è definito robusto quando non risulta alterato da piccole variazioni dei parametri che, a priori, possono presumibilmente influenzarne i risultati. Si va così a valutare l'affidabilità della procedure analitica durante la procedura del protocollo di analisi.

Il grado di robustezza di un metodo deve essere misurato effettuando prove in condizioni operative deliberatamente alterate rispetto a quelle utilizzate durante le operazioni di routine.

Viene così verificato il livello di insensibilità delle variazioni apportate alla procedura. I test di robustezza vengono applicati ai metodi per studiare gli effetti sulla precisione e sull'accuratezza.

Youden [Unichim, 1999] ha elaborato un metodo per effettuare una stima sulla robustezza, calcolando l'effetto globale sui risultati dovuto alle variazioni imposte a 3 o a 7 variabili critiche contemporaneamente, effettuando 4 o 8 esperimenti (Tabella 3.1).

Per determinare la robustezza è opportuno individuare le variabili ritenute critiche, suddividendo il procedimento analitico in fasi singole e valutarne l'eventuale variabilità, impostando la verifica almeno su due livelli di concentrazione.

Tabella 3.1 – Schema di riferimento considerato con 8 combinazioni di sette variabili critiche per verificare la robustezza di un metodo [UNICHIM 1999]

VARIABILI CRITICHE	COMBINAZIONI							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A/a	A	A	A	A	a	a	a	a
B/b	B	B	b	b	B	B	b	b
C/c	C	c	C	c	C	c	C	c
D/d	D	D	d	d	d	d	D	D
E/e	E	e	E	e	e	E	e	E
F/f	F	f	f	F	F	f	f	F
G/g	G	g	g	G	g	G	G	g
Risultati	s	t	u	v	w	x	y	z

La ripetibilità ottenuta in queste condizioni deve essere confrontata con quella ristretta, valutata precedentemente mediante il test statistico di Fisher. La valutazione della robustezza si basa sul confronto tra il rapporto della varianza degli otto risultati delle rispettive prove e della varianza ottenuta effettuando la prova nelle condizioni di riferimento, con valori tabulati della variabile di Fisher al livello di significatività prescelto. Se le varianze risultano essere compatibili il metodo in questione si può definire robusto, limitatamente alle variazioni operate dal laboratorio.

In una fase successiva è possibile identificare quali sono le variabili che hanno gli effetti più significativi nel metodo, garantendo così che l'impiego della metodica sia stato verificato in tutti i suoi punti.

3.2 VALUTAZIONE DELLA ROBUSTEZZA

Il lavoro di stage svolto presso il laboratorio, ha avuto, essenzialmente, come obiettivo la verifica della robustezza del metodo interno ISPRA per le misurazioni di gas Radon in aria, che ha previsto l'attuazione di due esperimenti.

Inizialmente sono state individuate 4 variabili principali: concentrazione della soluzione dell'NaOH, temperatura della soluzione NaOH, tempo di attacco chimico in soda, livello di grigio dell'analizzatore d'immagine. A queste sono state affiancate ulteriori 3 variabili scelte come variabili fittizie di riempimento: concentrazione della soluzione del CH₃COOH, tempo di permanenza in CH₃COOH, frequenza di messa a fuoco dell'analizzatore d'immagine.

3.2.1 PROCEDURA ANALITICA

Sono stati selezionati 91 rivelatori CR39 per essere poi esposti in Camera Radon, suddivisi nel seguente modo: 11 rivelatori per il gruppo 0 di riferimento, in cui è stata applicata la procedura standard di attacco chimico e lettura al TASL, com'è già stata descritta nel capitolo precedente, e 8 gruppi di 10 rivelatori in cui sono state applicate delle piccole deliberate variazioni dei parametri. A ciascun gruppo sono stati affiancati ulteriori tre rivelatori CR-39 esposti ad una sorgente di ²⁴¹Am in condizioni riproducibili, per calcolare correzioni delle risposte sperimentali rispetto alla prova di riferimento [Vander Heyden Y et al., 2001].

Nel dettaglio lo schema delle condizioni utilizzate per la verifica della robustezza del metodo interno ISPRA, condotto in due esperimenti differenti, è riportato in Tabella 3.2

Tabella 3.2 – Confronto tra le condizioni di riferimento e i livelli di variazione dei parametri

NOME DELLA VARIABILE	CONDIZIONE DI RIFERIMENTO	ESPERIMENTO n. 1		ESPERIMENTO n.2	
		Liv. L-	Liv. L+	Liv. L-	Liv. L+
TEMP Temperatura di sviluppo (°C)	96	93	99	94	98
C NaOH Densità della soluzione	25%	23%	27%	23%	27%
tempo Tempo di sviluppo (min)	60	50	70	58	62
C CH₃COOH Concentrazione soluzione Acido acetico (%)	2	1	3	1	3
t CH₃COOH tempo di permanenza CH ₃ COOH	30	25	35	28	32
LIV GRIGIO Livello di grigio (GLH)	187	182	198	184	190
FOCAL Frequenza di focalizzazione	5 frame	never	Ogni frame	never	Ogni frame

3.2.1. ESPERIMENTO N.1

In Tabella 3.3 è riportato lo schema delle condizioni utilizzate per effettuare l'esperimento n.1 per verificare la robustezza del metodo interno ISPRA.

Tabella 3.3 – Condizioni sperimentali delle prove di laboratorio effettuate per il 1° esperimento sulla robustezza

VARIABILI CRITICHE	COMBINAZIONI							
	1	2	3	4	5	6	7	8
TEMP	99	99	99	99	93	93	93	93
C NaOH	27%	27%	23%	23%	27%	27%	23%	23%
tempo	70	50	70	50	70	50	70	50
C CH₃COOH	3	3	1	1	1	1	3	3
t CH₃COOH	35	25	35	25	25	35	25	35
LIV GRIGIO	198	182	182	198	198	182	182	198
FOCAL	Ogni fr	Nev	Nev	Ogni fr	Nev	Ogni fr	Ogni fr	Nev
Risultati Tracce radon	s	t	u	v	w	x	y	z

Inizialmente sono state considerate le tracce radon e sono state calcolate le variabili critiche [UNICHIM 179/0 Ed. 1999]:

$$V_{TEMP} = \frac{1}{4}(s + t + u + v) - \frac{1}{4}(w + x + y + z)$$

$$V_{C NaOH} = \frac{1}{4}(s + t + w + x) - \frac{1}{4}(u + v + y + z)$$

$$V_{tempo} = \frac{1}{4}(s + u + w + y) - \frac{1}{4}(t + v + x + z)$$

$$V_{C CH_3 COOH} = \frac{1}{4}(s + t + y + z) - \frac{1}{4}(u + v + w + x)$$

$$V_{t CH_3 COOH} = \frac{1}{4}(s + u + x + z) - \frac{1}{4}(t + v + w + y)$$

$$V_{LIV GRIGIO} = \frac{1}{4}(s + v + w + z) - \frac{1}{4}(t + u + x + y)$$

$$V_{FOCAL} = \frac{1}{4}(s + v + x + y) - \frac{1}{4}(t + u + w + z)$$

Ordinando i valori assoluti di tali variabili critiche si osserva, come è osservabile in Tabella 3.4 l'ordine d'importanza delle variabili. In questo caso risulta, come variabile principale il tempo di neutralizzazione dei rivelatori nella concentrazione di acido acetico, e a seguire la sua concentrazione, in terzo luogo il livello di grigio, in quarta posizione la temperatura della soluzione di NaOH, al quinto posto il tempo al quale i rivelatori sono sottoposti ad attacco chimico, al sesto posto la frequenza di messa a fuoco, ed infine all'ultimo posto d'importanza risulta essere la concentrazione della soluzione di NaOH.

Andando a confrontare il rapporto tra la varianza totale di tutti i gruppi (dall'1 all'8) s^2_{RO} e quella s^2 (ottenuta considerando le tracce Radon ottenute nella procedura standard di analisi), con il valore della funzione statistica $F_{tabulata}$ in corrispondenza dei gradi di libertà

delle due varianze (7, 10) e del livello di significatività $\alpha = 0,05$ si osserva (Tabella 3.4) come tale rapporto risulti essere maggiore rispetto a F_{tabulata} . Da ciò il metodo risulta non essere robusto. Medesimi risultati sono stati ottenuti effettuando le correzioni dei risultati sperimentali con le tracce Americio dei gruppi di rivelatori rispetto alle tracce Americio dell'esperimento di riferimento.

Tabella 3.4 – Risultati ottenuti considerando le tracce Radon

Numero della prova	0=Rif.	8	7	4	3	6	5	2	1
Rivelatori numero	11	4	4	4	4	4	4	4	4
Temperatura (°C)	96	93	93	99	99	93	93	99	99
Conc. NaOH (% P/V)	25	23	23	23	23	27	27	27	27
Tempo sviluppo (min)	60	50	70	50	70	50	70	50	70
Conc. CH ₃ COOH (% P/V)	2	3	3	1	1	1	1	3	3
Tempo CH ₃ COOH (min)	30	35	25	25	35	35	25	25	35
Livello di grigio	187	197	182	197	182	182	197	182	197
Frequenza di messa a fuoco	ogni 5 frame	never	ogni frame	ogni frame	never	ogni frame	never	never	ogni frame
Identificativo combinazione		z	y	v	u	x	w	t	s
Tracce Radon		1377,95	2698,69	2892,37	2723,59	1976,48	2871,23	2830,48	1704,03

Ripetibilità del riferimento (n. combinazione=0) su 11 campioni		Variabili critiche		numero combinazione		risultato	
Rivelatore n.	Tracce Radon	V _{TEMP}					
1	2120,70002	V _{C NaOH}	306,534	4°	1	s	1704,03
2	2666,68829	V _{tempo}	77,593	7°	2	t	2830,48
3	2516,11620	V _{C CH₃ COOH}	230,066	5°	3	u	2723,59
4	2682,43747	V _{t CH₃COOH}	463,132	2°	4	v	2892,37
5	2825,45066	V _{LIV GRIGIO}	877,677	1°	5	w	2871,23
6	2733,89020	V _{FOCAL}	345,915	3°	6	x	1976,48
7	2541,39418		132,919	6°	7	y	2698,69
8	2729,38307				8	z	1377,95
9	2686,49232					media, x _{RO}	2384,35
10	2802,73109					scarto tipo s _{RO}	603,572
11	2667,27101					media riferimento, x	2633,87
media x	2633,8686					scarto tipo riferimento s	194,274
scarto tipo s	194,2745					Varianza s ² _{RO}	364299
Varianza s ²	37743					Varianza riferimento s ²	37743
						s ² _{RO} /s ²	9,652
						Variabile di Fisher	F_{tab} (α=0,05), 7,10=
							6,09 WARNING

Ciò è apparso alquanto anomalo soprattutto considerando l'ordine d'importanza delle variabili critiche. Infatti la concentrazione della soda risulterebbe nell'esperimento effettuato il parametro operativo meno influente nella procedura analitica per lo sviluppo e

lettura delle pellicole CR39. Infatti il ruolo dell'acido acetico nella procedura analitica è quello di neutralizzare la soluzione basica della soda. Dalla letteratura è ben noto, infatti, che sono differenti i fattori che condizionano il buon andamento dell'attacco chimico (concentrazione della soda, temperatura della soluzione di sviluppo e tempo di sviluppo nell'NaOH) [Durrani S.A, 1997].

3.2.1. ESPERIMENTO N.2

Il secondo esperimento è stato programmato in base all'esperienza acquisita nel 1° esperimento. Infatti dai risultati non soddisfacenti ottenuti da questo, si sono scelti, come si può osservare dalla Tabella 3.5 e dalla Tabella 3.2 intervalli di variazioni dei parametri d'attacco e di lettura meno scostanti rispetto alla procedura standard di misura.

Tabella 3.5 – Condizioni sperimentali delle prove di laboratorio effettuate per il 2° esperimento sulla robustezza

VARIAB. CRITICHE	COMBINAZIONI							
	1	2	3	4	5	6	7	8
TEMP	98	98	98	98	94	94	94	94
C NaOH	27%	27%	23%	23%	27%	27%	23%	23%
tempo	62	58	62	58	62	58	62	58
C CH₃COOH	3	3	1	1	1	1	3	3
t CH₃COOH	32	28	32	28	28	32	28	32
LIV GRIGIO	190	184	184	190	190	184	184	190
FOCAL	Ogni fr	Nev	Nev	Ogni fr	Nev	Ogni fr	Ogni fr	Nev
Risultati Tracce radon	s	t	u	v	w	x	y	z

Inizialmente sono state considerate le tracce radon e si è andati a calcolare le variabili critiche come effettuato nell'esperimento 1 [UNICHIM 179/0 Ed. 1999].

Ordinando i valori assoluti di tali variabili critiche si osserva, come è osservabile in Tabella 3.6 l'ordine d'importanza delle variabili. In questo caso risulta, come variabile principale la concentrazione di acido acetico, in secondo luogo la concentrazione di soda, e a seguire la temperatura della soluzione di sviluppo, in quarto luogo il livello di grigio, al quinto posto il tempo a cui i rivelatori sono sottoposti ad attacco chimico, al sesto posto il tempo di neutralizzazione in acido acetico, ed infine all'ultimo posto d'importanza risulta esserci la frequenza di messa a fuoco.

Andando a confrontare il rapporto tra la varianza totale di tutti i gruppi (dall'1 all'8) s^2_{RO} e quella s^2 (ottenuta considerando le tracce Radon ottenute nella procedura standard di

analisi), con il valore della funzione statistica F_{tabulata} in corrispondenza dei gradi di libertà delle due varianze (7, 10) e del livello di significatività $\alpha = 0,05$ si osserva (Tabella 3.6) come tale rapporto risulti essere maggiore rispetto a F_{tabulata} . Da ciò deriva che i parametri operativi che hanno dato origine agli effetti più rilevanti, in questo caso la concentrazione di acido acetico, devono essere controllati in modo idoneo e che debba essere inclusa una dichiarazione precauzionale nella procedura analitica del metodo interno ISPRA.

Tabella 3.6 – Risultati ottenuti considerando le tracce Radon

Numero della prova	0=Rif.	8	7	4	3	6	5	2	1
Rivelatori numero	11	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	96	94	94	98	98	94	94	98	98
Conc. NaOH (% P/V)	25	23	23	23	23	27	27	27	27
Tempo sviluppo (min)	60	58	62	58	62	58	62	58	62
Conc. CH ₃ COOH (% P/V)	2	3	3	1	1	1	1	3	3
Tempo CH ₃ COOH (min)	30	32	28	28	32	32	28	28	32
Livello di grigio	187	190	184	190	184	184	190	184	190
Frequenza di messa a fuoco	ogni 5 frame	never	ogni frame	ogni frame	never	ogni frame	never	never	ogni frame
Identificativo combinazione		z	y	v	u	x	w	t	s
TRACCE RADON		1317,85	1572,21	2057,18	2106,71	2155,85	2194,15	2042,43	2003,44

Ripetibilità del riferimento (n. combinazione=0) su 11 campionii		Variabili critiche		numero combinazione		risultato	
Rivelatore n.	TRACCE RADON						
1	2094	V _{TEMP}	242,43 3°	1	s	2003,44	
2	2113	V _{C NaOH}	335,48 2°	2	t	2042,43	
3	2126	V _{tempo}	75,80 5°	3	u	2106,71	
4	2220	V _{C CH₃ COOH}	394,49 1°	4	v	2057,18	
5	2022	V _{t CH₃ COOH}	70,53 6°	5	w	2194,15	
6	1867	V _{LIV GRIGIO}	76,14 4°	6	x	2155,85	
7	2085	V _{FOCAL}	31,89 7°	7	y	1572,21	
8	2098			8	z	1317,85	
9	2261				media, x _{RO}	1931,23	
10	2154				scarto tipo s _{RO}	313,723	
11	2014				media riferimento, x	2095,73	
media x	2095,7294				scarto tipo riferimento s	105,658	
scarto tipo s	105,65802				Varianza s ² _{RO}	98422	
Varianza s ²	11164				Varianza riferimento s ²	11164	
					s ² _{RO} /s ²	8,82	
					Variabile di Fisher	F _{tab (a=0,05),7,10}	3,14 WARNING

Risultato simile si è ottenuto considerando le tracce Radon corrette rispetto alle tracce totali dei controlli dell'Americio (Tabella 3.7).

In questo caso si osserva come varino dalla quarta posizione in poi l'ordine di importanza delle variabili, in particolare il tempo dell'attacco chimico risulterebbe la variabile meno influente nella procedura analitica.

Tabella 3.7 – Risultati ottenuti considerando le tracce Radon corrette dalle tracce Total dell'Americio di controllo

Numero della prova	0=riferimento	8	7	4	3	6	5	2	1
Rivelatori numero	11	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	96	94	94	98	98	94	94	98	98
Conc. NaOH (% P/V)	25	23	23	23	23	27	27	27	27
Tempo sviluppo (min)	60	58	62	58	62	58	62	58	62
Conc. CH ₃ COOH (% P/V)	2	3	3	1	1	1	1	3	3
Tempo CH ₃ COOH (min)	30	32	28	28	32	32	28	28	32
Livello di grigio	187	190	184	190	184	184	190	184	190
Frequenza di messa a fuoco	ogni 5 frame	never	ogni frame	ogni frame	never	ogni frame	never	never	ogni frame
Identificativo combinazione		z	y	v	u	x	w	t	s
Tracce radon		1318	1572	2057	2107	2156	2194	2042	2003
Total americio	4421	3977	3812	3696	4081	3888	4168	3875	3875
		0,90	0,86	0,84	0,92	0,88	0,94	0,88	0,88
Tracce radon Am corrette		1465	1824	2461	2282	2451	2327	2264	2286
Ripetibilità del riferimento (n. combinazione=0) su 11 campioni	Variabili critiche			numero combinazione		risultato			
Rivelatore n.	Tracce Radon	V _{TEMP}	306,58	3°	1	s	2286,10		
		V _{C NaOH}	324,26	2°	2	t	2264,17		
		V _{tempo}	19,35	7°	3	u	2282,21		
		V _{C CH₃ COOH}	420,79	1°	4	v	2461,12		
		V _{t CH₃COOH}	97,84	5°	5	w	2327,32		
		V _{LIV GRIGIO}	70,41	6°	6	x	2451,37		
		V _{FOCAL}	170,83	4°	7	y	1823,52		
					8	z	1465,09		
						media, x _{RO}	2170,11		
						scarto tipo s _{RO}	346,53		
						media riferimento, x	2095,73		
1	2094					scarto tipo riferimento s	105,658		
2	2113						120080,		
3	2126					Varianza s ² _{RO}	86		
4	2220					Varianza riferimento s ²	11164		
5	2022					s ² _{RO} /s ²	10,76		
6	1867								
7	2085								
8	2098								
9	2261								
10	2154								
11	2014								
media x	2095,73								
scarto tipo s	105,658								
Varianza s ²	11164								
					Variabile di Fisher	F _{tab (a=0,05),7,10=}	3,14	WARNING	

Dalla lettura al microscopio delle pellicole CR39 dei diversi gruppi di campioni dell'esperimento si è osservata una variazione della dimensione delle tracce al variare delle condizioni sperimentali (Figura 3.1).

Infatti com'è noto in letteratura l'aumento della dimensione delle tracce può essere attribuito alla temperatura di sviluppo chimico ovvero l'area di superficie delle tracce aumenta del 15% per una variazione di 1°C della temperatura della soluzione di sviluppo [Durrani S.A. 1997].

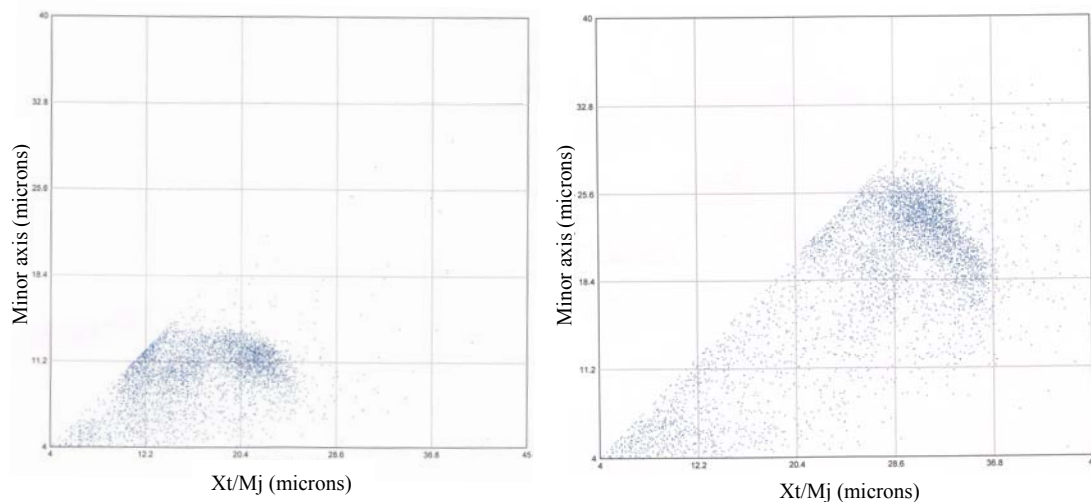


Figura 3.1 – Distribuzione delle tracce Radon in una lastrina CR39 del gruppo 0 di riferimento (a sinistra) e del gruppo 1 (a destra) rispetto all'asse minore (M_i) e al rapporto tra lunghezza totale della traccia proiettata sul lato orizzontale e l'asse maggiore (M_j)

Inoltre dal sistema di lettura automatico TASL è possibile ricavare, oltre alle tracce Total, dalle quali si ricavano le tracce effettive legate al Radon (vedi Capitolo II), anche ulteriori parametri caratteristici delle tracce quali l'area, l'asse minore, l'asse maggiore e il raggio.

In Tabella 3.8 sono esposti i valori rispetti di tali parametri per ciascun gruppo.

Da qui si è proceduto nuovamente alla verifica della robustezza, considerando negli schemi di calcoli [UNICHIM 179/0 Ed. 1999] ciascuno di questi parametri corretti con i loro rispettivi americi.

Tabella 3.8 - Schema riassuntivo dei dati mediati ottenuti dall'esperimento n.2

GRUPPO	TRACCE RN	TOTAL	AREA	ASSE MINORE	ASSE MAGGIORE	RAGGIO
0 Am	2096	2874	161,273	11,27	14,78	3,12
	3240	4421	203	12,46	17,18	4,35
1 Am	2003	2832	345,5	16,15	20,85	3,83
	2839	3875	410	18,93	24,34	6,33
2 Am	2042	2819	288,2	14,50	18,90	3,44
	2923	3988	353	16,96	22,62	5,32
3 Am	2107	2884	232,9	13,57	17,48	3,43
	2669	4081	290	15,43	20,97	5,39
4 Am	2057	2812	185,6	11,98	15,64	3,23
	2305	3696	239	13,38	18,36	4,78
5 Am	2194	3012	208,7	12,70	16,87	3,29
	3055	4168	233	13,35	18,54	4,66
6 Am	2156	2942	176,5	11,76	15,46	3,20
	2849	3888	213	12,27	16,78	4,41
7 Am	1572	2726	113,4	9,42	12,33	2,68
	2321	3812	142	9,56	13,59	3,02
8 Am	1318	2576	97,6	8,82	11,61	2,38
	2597	3977	112	8,76	12,51	2,51

In particolare andando a considerare l'asse minore (Mi) (Tabella 3.9) nei calcoli delle variabili critiche si ha che ordinando i loro valori assoluti il parametro più importante è la temperatura della soluzione di NaOH.

A questa seguono la sua concentrazione, il tempo di permanenza dei rivelatori nella soluzione di sviluppo, il livello di grigio utilizzato durante la lettura al TASL, la concentrazione di acido acetico, il tempo di neutralizzazione dell'acido acetico, ed infine all'ultimo posto risulta esserci la frequenza di messa a fuoco. Da ciò si ha che i parametri operativi che hanno dato origine agli effetti più rilevanti, in questo caso la concentrazione della soda, la sua temperatura e il tempo di permanenza dei rivelatori in essa devono essere considerati i parametri con maggiore attenzione e sensibilità.

Siccome $F_{\text{sperimentale}}$ è maggiore di F_{tabulata} , gli effetti in valore assoluto maggiore (temperatura, concentrazione, e tempo dell'NaOH) devono essere attentamente considerati (Tabella 3.9). Il metodo risulta non essere robusto.

Tabella 3.9 – Risultati ottenuti considerando i valori medi dell'asse minore delle tracce Radon corrette rispetto l'Americio di controllo

Numero della prova	0=riferimento	8	7	4	3	6	5	2	1
Rivelatori numero	11	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	96	94	94	98	98	94	94	98	98
Conc. NaOH (% P/V)	25	23	23	23	23	27	27	27	27
Tempo sviluppo (min)	60	58	62	58	62	58	62	58	62
Conc. CH ₃ COOH (% P/V)	2	3	3	1	1	1	1	3	3
Tempo CH ₃ COOH (min)	30	32	28	28	32	32	28	28	32
Livello di grigio	187	190	184	190	184	184	190	184	190
Frequenza di messa a fuoco	ogni 5 frame	never	ogni frame	ogni frame	never	ogni frame	never	never	ogni frame
Identificativo combinazione		z	y	v	u	x	w	t	s
Asse Minore Tracce Rn		8,82	9,42	11,98	13,57	11,76	12,70	14,50	16,15
Asse Minore Americio	12,458	8,765	9,558	13,385	15,431	12,270	13,348	16,957	18,932
		0,70	0,77	1,07	1,24	0,98	1,07	1,36	1,52
Tracce corrette Asse Minore (Am)		12,54	12,28	11,15	10,95	11,94	11,85	10,66	10,63
Ripetibilità del riferimento (n. combinazione=0) su 11 campioni	Variabili critiche			numero combinazione		risultato			
Rivelatore n.	Asse Minore	V _{TEMP}	1,304	1°	1	s	10,63		
		V _{C NaOH}	0,460	2°	2	t	10,66		
	1	V _{tempo}	0,143	3°	3	u	10,95		
	2	V _{C CH₃ COOH}	0,052	5°	4	v	11,15		
	3	V _{t CH₃COOH}	0,030	6	5	w	11,85		
	4	V _{LIV GRIGIO}	0,087	4°	6	x	11,94		
	5	V _{FOCAL}	0,002	7°	7	y	12,28		
	6				8	z	12,54		
	7					media, x _{RO}	11,4987		
	8					scarto tipo s _{RO}	0,7455		
	9					media riferimento, x	11,2657		
	10					scarto tipo riferimento s	0,2596		
	11					Varianza s ² _{RO}	0,5558		
media x	11,2657					Varianza riferimento s ²	0,0674		
scarto tipo s	0,25963					s ² _{RO} /s ²	8,24		
Varianza s ²	0,06741					Variabile di Fisher	F _{tab (a=0,05),7,10}	3,14	WARNING

Andando a considerare, questa volta, l'asse maggiore delle tracce corrette mediante l'Americio di controllo, si ottiene nuovamente una variazione d'importanza delle variabili critiche (Tabella 3.10). Al primo posto troviamo la temperatura della soda, al secondo posto il livello di grigio, al terzo il tempo nella soluzione di acido acetico, al quarto posto la frequenza di messa a fuoco, al quinto posto il tempo di permanenza delle pellicole CR39

nella soluzione di soda, al sesto posto la concentrazione dell'acido acetico ed infine al settimo posto la concentrazione della soda.

Tabella 3.10 – Risultati ottenuti considerando i valori medi dell'asse maggiore delle tracce Radon corrette mediante l'Americio di controllo

Numero della prova	0=riferimento	8	7	4	3	6	5	2	1
Rivelatori numero	11	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	96	94	94	98	98	94	94	98	98
Conc. NaOH (% P/V)	25	23	23	23	23	27	27	27	27
Tempo sviluppo (min)	60	58	62	58	62	58	62	58	62
Conc. CH ₃ COOH (% P/V)	2	3	3	1	1	1	1	3	3
Tempo CH ₃ COOH (min)	30	32	28	28	32	32	28	28	32
Livello di grigio	187	190	184	190	184	184	190	184	190
Frequenza di messa a fuoco	ogni 5 frame	never	ogni frame	ogni frame	never	ogni frame	never	never	ogni frame
Identificativo combinazione		z	y	v	u	x	w	t	s
Asse Maggiore Tracce Rn		11,61	12,3324	15,6419	17,4807	15,4625	16,8741	18,8987	20,8458
Asse Maggiore Am	17,177	12,513	13,591	18,358	20,967	16,785	18,545	22,623	24,340
		0,73	0,79	1,07	1,22	0,98	1,08	1,32	1,42
Tracce corrette Asse Maggiore (Am)		15,94	15,59	14,64	14,32	15,82	15,63	14,35	14,71
Ripetibilità del riferimento (n. combinazione=0) su 11 campioni	Variabili critiche			numero combinazione		risultato			
Asse	V _{TEMP}	1,2399	1°	1		s	14,71		
Rivelatore n. Maggiore	V _{C NaOH}	0,0086	7°	2		t	14,35		
1	V _{tempo}	0,1244	5°	3		u	14,32		
2	V _{C CH₃ COOH}	0,0436	6°	4		v	14,64		
3	V _{t CH₃ COOH}	0,1480	3	5		w	15,63		
4	V _{LIV GRIGIO}	0,2085	2°	6		x	15,82		
5	V _{FOCAL}	0,1298	4°	7		y	15,59		
6				8		z	15,94		
7						media, x _{RO}	15,1240		
8						scarto tipo s _{RO}	0,6839		
9						media riferimento, x	14,7815		
10						scarto tipo riferimento s	0,40845		
11						Varianza s ² _{RO}	0,4677		
media x	14,7815					Varianza riferimento s ²	0,1668		
scarto tipo s	0,40845					s ² _{RO} /s ²	2,80		
Varianza s ²	0,1668					Variabile di Fisher F _{tab (a=0,05),7,10=}	3,14	OK	

In questo caso andando a confrontare il rapporto tra la varianza totale di tutti i gruppi (dall'1 all'8) s²_{RO} e quella s² (ottenuta considerando gli assi maggiori delle tracce Radon ottenute nella procedura standard di analisi), con il valore della funzione statistica F_{tabulata}

in corrispondenza dei gradi di libertà delle due varianze (7, 10) e del livello di significatività $\alpha = 0,05$ si osserva (Tabella 3.10) come tale rapporto risulti essere maggiore rispetto a F_{tabulata} . Il metodo risulta essere robusto.

Prendendo in considerazione i valori medi dei raggi (M2) delle tracce corrette mediante il raggio delle tracce Americio di controllo (Tabella 3.11), si ha che in valore assoluto la variabile più critica è la temperatura dell'NaOH a seguire la concentrazione

Tabella 3.11 – Risultati ottenuti considerando i valori medi del raggio (M2) delle tracce Radon corrette rispetto all'Americio di controllo

Numero della prova	0=riferimento	8	7	4	3	6	5	2	1
Rivelatori numero	11	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	96	94	94	98	98	94	94	98	98
Conc. NaOH (% P/V)	25	23	23	23	23	27	27	27	27
Tempo sviluppo (min)	60	58	62	58	62	58	62	58	62
Conc. CH ₃ COOH (% P/V)	2	3	3	1	1	1	1	3	3
Tempo CH ₃ COOH (min)	30	32	28	28	32	32	28	28	32
Livello di grigio	187	190	184	190	184	184	190	184	190
Frequenza di messa a fuoco	ogni 5 frame	never	ogni frame	ogni frame	never	ogni frame	never	never	ogni frame
Identificativo combinazione		z	y	v	u	x	w	t	s
M2 Tracce Radon		2,3846	2,6798	3,2249	3,4277	3,2013	3,2876	3,441	3,8302
M2 (Am)	4,35367	2,51300	3,02067	4,78033	5,38467	4,41333	4,65867	5,32367	6,32667
		0,58	0,69	1,10	1,24	1,01	1,07	1,22	1,45
M2 tracce radon corrette con Am		4,13	3,86	2,94	2,77	3,16	3,07	2,81	2,64
Ripetibilità del riferimento (n. combinazione=0) su 11 campioni		Variabili critiche			numero combinazione		risultato		
Rivelatore n.	Raggio (M2)	V _{TEMP}	0,7664	1°	1	s	2,64		
		V _{C NaOH}	0,5055	2°	2	t	2,81		
	1	V _{tempo}	0,1746	4°	3	u	2,77		
	2	V _{C CH₃ COOH}	0,3761	3°	4	v	2,94		
	3	V _{t CH₃ COOH}	0,00264	7	5	w	3,07		
	4	V _{LIV GRIGIO}	0,0426	6°	6	x	3,16		
	5	V _{FOCAL}	0,0490	5°	7	y	3,86		
	6				8	z	4,13		
	7					media, x _{RO}	3,1728		
	8					scarto tipo s _{RO}	0,5396		
	9					media riferimento, x	3,1244		
	10					scarto tipo riferimento s	0,0997		
	11					Varianza s ² _{RO}	0,2912		
media x	3,1244					Varianza riferimento s ²	0,0099		
scarto tipo s	0,0997					s ² _{RO} /s ²	29,29		
Varianza s ²	0,0099								
					Variabile di Fisher	F _{tab (a=0,05),7,10=}	3,14	WARNING	

della stessa, quella dell'acido acetico, il tempo di permanenza nella soda, la frequenza di messa a fuoco ed il livello di grigio, ed infine il tempo di permanenza nell'acido acetico.

Confrontando il valore del rapporto delle varianze con i valori tabulati della variabile di Fisher, corrispondenti ai gradi di libertà 7 e 10 ed al livello di rischio α 0,05, il metodo risulta non essere robusto.

Infine, a completamento dello studio, si è voluto svolgere la stessa procedura di calcolo considerando i valori delle tracce Total TASL. Queste come già visto nel capitolo precedente, rappresentano il conteggio totale delle tracce che rientrano nelle dimensioni accettabili per tracce da radon come riportato nella descrizione del manuale operativo TASL. In particolare lo schema di calcolo è stato applicato sia alle tracce Total che a quelle corrette mediante quelle dell'Americio.

Nel primo caso (Tabella 3.12), ordinando i valori assoluti di tali variabili critiche, si osserva come l'ordine d'importanza delle variabili risulta essere dall'alto verso il basso la concentrazione dell'acido acetico, quella dell'idrossido di sodio e il tempo di permanenza in esso, la temperatura di quest'ultimo, il livello di grigio, il tempo di permanenza nell'acido acetico, ed infine la frequenza di messa a fuoco.

Calcolando la funzione statistica $F_{\text{sperimentale}}$ e confrontandola con i valori tabulati della variabile di Fischer $F_{\text{tabulata}} (\alpha=0,05), 7, 10$, essendo quest'ultima maggiore, il metodo risulta essere robusto.

Tabella 3.12 – Risultati ottenuti considerando le tracce Total Tasl del Radon

Numero della prova	0=riferimento	8	7	4	3	6	5	2	1
Rivelatori numero	11	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	96	94	94	98	98	94	94	98	98
Conc. NaOH (% P/V)	25	23	23	23	23	27	27	27	27
Tempo sviluppo (min)	60	58	62	58	62	58	62	58	62
Conc. CH ₃ COOH (% P/V)	2	3	3	1	1	1	1	3	3
Tempo CH ₃ COOH (min)	30	32	28	28	32	32	28	28	32
Livello di grigio	187	190	184	190	184	184	190	184	190
Frequenza di messa a fuoco	ogni 5 frame	never	ogni frame	ogni frame	never	ogni frame	never	never	ogni frame
Identificativo combinazione		z	y	v	u	x	w	t	s
Risultati TOTAL TASL		2623	2726	2812	2884	2942	3012	2820	2874

Ripetibilità del riferimento (n. combinazione=0) su 11 campioni		Variabili critiche		numero combinazione		risultato	
Rivelatore n.	TOTAL TASL	V _{TEMP}					
1	2857	V _{C NaOH}	21,832	4°	1	s	2873,73
2	2883	V _{tempo}	150,531	2°	2	t	2819,90
3	2901	V _{C CH₃ COOH}	74,482	3°	3	u	2883,80
4	3029	V _{t CH₃COOH}	151,718	1°	4	v	2812,20
5	2759	V _{LIV GRIGIO}	11,768	6°	5	w	3011,50
6	2701	V _{FOCAL}	12,768	5°	6	x	2941,90
7	2845		3,882	7°	7	y	2725,90
8	2863				8	z	2623,00
9	3085					media, x _{RO}	2836,49
10	2940					scarto tipo s _{RO}	121,91
11	2748					media riferimento, x	2873,73
						scarto tipo riferimento s	115,76
						Varianza s ² _{RO}	14862,6
						Varianza riferimento s ²	13399
						s ² _{RO} /s ²	1,109
						Variabile di Fisher	F _{tab (α=0,05),7,10=} 3,14 OK

Infine, prendendo in considerazione le tracce Total del radon corretto mediante le tracce Total dell'Americio, nei calcoli delle variabili critiche si ha che ordinando i loro valori assoluti il parametro più importante è la frequenza di messa a fuoco, la concentrazione di CH₃COOH, poi quella dell'NaOH, e la sua temperatura, poi il tempo in CH₃COOH e poi quello in NaOH ed infine il livello di grigio.

Tabella 3.13 – Risultati ottenuti considerando le tracce Total del Radon corretto mediante le tracce Total dell'Americio

Numero della prova	0=riferimento	8	7	4	3	6	5	2	1
Rivelatori numero	11	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	96	94	94	98	98	94	94	98	98
Conc. NaOH (% P/V)	25	23	23	23	23	27	27	27	27
Tempo sviluppo (min)	60	58	62	58	62	58	62	58	62
Conc. CH ₃ COOH (% P/V)	2	3	3	1	1	1	1	3	3
Tempo CH ₃ COOH (min)	30	32	28	28	32	32	28	28	32
Livello di grigio	187	190	184	190	184	184	190	184	190
Frequenza di messa a fuoco	ogni 5 frame	never	ogni frame	ogni frame	never	ogni frame	never	never	ogni frame
Identificativo combinazione		z	y	v	u	x	w	t	s
Risultati TOTAL TASL		2623	2726	2812	2884	2942	3012	2820	2874
TOTAL AMERICIO	4421	3977	3812	3696	4081	3888	4168	3988	3875
		0,90	0,86	0,84	0,92	0,88	0,94	0,90	0,88
M2 tracce radon corrette con Am		2916	3161	3364	3124	3345	3194	3126	3279
Ripetibilità del riferimento (n. combinazione=0) su 11 campioni	Variabili critiche			numero combinazione		risultato			
Rivelatore n.	TOTAL TASL	V _{TEMP}	69,125	4°	1	s	3278,92		
1	2857	V _{C NaOH}	94,633	3°	2	t	3125,81		
2	2883	V _{tempo}	1,863	6°	3	u	3123,80		
3	2901	V _{C CH₃ COOH}	136,24	2°	4	v	3364,14		
4	3029	V _{t CH₃COOH}	45,48	5°	5	w	3194,04		
5	2759	V _{LIV GRIGIO}	0,74	7°	6	x	3344,91		
6	2701	V _{FOCAL}	197,47	1°	7	y	3161,39		
7	2845				8	z	2915,84		
8	2863					media, x _{RO}	3188,61		
9	3085					scarto tipo s _{RO}	144,77		
10	2940					media riferimento, x	2873,73		
11	2748					scarto tipo riferimento s	115,76		
media x	2873,727					Varianza s ² _{RO}	20959,6		
scarto tipo s	115,755					Varianza riferimento s ²	13399		
Varianza s ²	13399					s ² _{RO} /s ²	1,564		
					Variabile di Fisher	F_{tab (α=0,05),7,10=}	3,14	OK	

Anche in questo caso come nel precedente dal confronto tra il rapporto tra la varianza totale di tutti i gruppi (dall'1 all'8) s^2_{RO} e quella s^2 (ottenuta considerando le tracce Radon ottenute nella procedura standard di analisi), con il valore della funzione statistica $F_{tabulata}$ in corrispondenza dei gradi di libertà delle due varianze (7, 10) e del livello di significatività $\alpha = 0,05$ si osserva (Tabella 3.12) come tale rapporto risulti essere maggiore rispetto a $F_{tabulata}$. Il metodo risulta essere robusto.

Quindi si osserva una variazione nell'ordine assoluto delle variabili critiche dell'esperimento prendendo in considerazione sia le tracce radon, i Total, o parametri legati alla geometria della traccia e sia l'associato parametro di correzione delle tracce Americio di controllo. Comunque va sottolineato che tutti questi parametri, come del resto le variabili ritenute più critiche sono correlate tra di loro, da qui la diversa risposta della valutazione della robustezza del metodo.

Infatti i diametri delle tracce dipendono dalle velocità di rimozione del materiale danneggiato e da quello non danneggiato, che concorre alla determinazione dello spessore rimosso totale.

I fattori che possono alterare tali parametri sono diversi e non sempre possono essere controllabili: le variazioni di concentrazione della soluzione di attacco durante l'attacco stesso, e da attacco ad attacco; le variazioni delle caratteristiche del materiale, che può variare da fornitura a fornitura, ed anche all'interno della stessa fornitura; le modalità d'impiego dei rivelatori e la durata dell'esposizione che può dar luogo a fenomeni di ageing e di fading [Calamosca M. et al. 2008] tutti riconducibili ad una modifica della risposta del rivelatore.

In conclusione, il metodo risulta robusto se si considera come parametro il Total TASL ovvero le tracce che rientrano nelle dimensioni accettabili per tracce da radon fornite dal software di lettura del TASL o il diametro maggiore delle tracce radon, mentre risulta non robusto considerando le tracce radon, ed altri parametri riguardanti la sua geometria, quali asse minore e raggio.

Il parametro Tracce radon fornite dal software di calcolo del Servizio misure radiometriche risulta essere sensibile a variazioni della concentrazione della soluzione di acido acetico richiedendo un controllo idoneo durante le operazioni di sviluppo chimico della concentrazione dell'acido acetico e la stesura di una dichiarazione precauzionale da includere nel metodo interno.

CAPITOLO IV – AGEING E FADING

Al fine di garantire una buona qualità dei dati, parallelamente ai criteri di validazione visti precedentemente, è opportuno effettuare anche un controllo dei materiali. Nel particolare le pellicole CR39, devono essere sottoposte, oltre che ad un controllo periodico di accettabilità, di interconfronto, come abbiamo precedente visto nel Capitolo 2, anche ad un controllo del naturale invecchiamento del materiale.

Tale invecchiamento può essere legato sia alla conservazione prima dell'esposizione e sia a quella dopo l'esposizione.

4.1 AGEING E FADING

È noto che le pellicole CR-39 esposte all'aria perdano di sensibilità con il tempo. In particolare con il termine di *Ageing* (*Invecchiamento*) viene definito la variazione della risposta del CR39 legata alla conservazione in aria prima dell'esposizione alla radiazione α , mentre con il termine di *Fading* (*Scolorimento*) è definito la variazione della risposta causata dalla conservazione all'aria dopo l'esposizione [Hardcastle G.D. and Miles. J.C.H., 1996]. In particolare sulle pellicole CR39 si formano un numero inferiore di tracce per effetto dell'invecchiamento, mentre con il fading le tracce sul rivelatore diventano indistinte, perdono freschezza e colore.

Questo è legato ad un decremento delle tracce totali contate, ma spesso è associato al rapporto tra le tracce sviluppate e le tracce di fondo.

La grandezza del decremento della sensibilità dovuto ai fenomeni di ageing e di fading dipende dal tipo di radiazione che produce la traccia, dalle tecniche di sviluppo, e di conteggio che vengono utilizzate e dai criteri, impostati nello strumento di lettura, quali la dimensione e la geometria, che determinano la sua accettazione o meno da parte del software di gestione.

Diversi sono stati gli studi eseguiti sugli effetti dell'ageing e del fading e diversi hanno utilizzato tracce causate dall'irradiazione elettronica [Gilvin P. J. et al., 1988; Tanner R. et al., 1990; Harrison K.G. et al., 1986; Harrison K.G. et al., 1986].

In particolare Gilvin et al. 1988, hanno notato che la sensibilità delle tracce in una data area e per una data esposizione neutronica diminuisce con un tasso che aumenta con il tempo: dopo un tempo di durata di sei mesi la sensibilità si dimezza.

Invece conservando in aria libera, quale un laboratorio, i rivelatori CR39 per più di 125 giorni si ha una perdita di sensibilità di circa il 30% [Tanner et al., 1990], invece conservandoli per 6 mesi in aria si ha una perdita di sensibilità pari al 5% per mese, che si è osservato che può essere ridotta mantenendoli in azoto dry [Harrison K.G. et al., 1986].

Ulteriori studi hanno riscontrato una perdita di sensibilità già nei primi 19 giorni dalla manifattura, da qui la loro consequenziale chiusura in sacchetti di polietilene, per impedire la diffusione del radon, conservandoli a temperatura ambiente e in assenza di luce. Conservando le pellicole CR39 a temperature inferiori ai 20°C l'effetto iniziale di ageing e fading risulta essere inferiore e per oltre 6 mesi la sensibilità risulta essere stabile [Portwood T. et al., 1986].

Un fattore importante risulta essere la temperatura di conservazione delle pellicole, più che il tempo di esposizione, che bloccherebbe il loro invecchiamento [Csige I., et al., 1991]. Questo risulta essere un fattore importante per le misure delle tracce sviluppate dal radon di rivelatori esposti per diversi mesi.

Inoltre gli effetti di ageing e fading influenzano il diametro delle tracce Radon, riducendolo, e andando a modificare, se pure lievemente, la velocità d'attacco. Si è osservato come i principali fattori che portano ad influenzare l'evolversi degli effetti di ageing e fading, sono la temperatura e la durata di esposizione (conservazione) in condizioni differenti da quelle del laboratorio. L'illuminazione, risulta, invece, non svolgere un ruolo determinante [Calamosca M. et al. 2008].

Gli studi ad oggi effettuati non permettono ancora di ricavare dei fattori correttivi per l'ageing e il fading, in quanto tali effetti possono dipendere dalle energie delle particelle alfa, dal materiale CR39, e dalle condizioni di sviluppo e di conteggio delle tracce.

4.2 PROCEDURA ANALITICA

Per effettuare le valutazioni sui fenomeni di ageing e fading i rivelatori CR-39 sono stati organizzati e divisi in 13 gruppi da ~10 rivelatori (Tabella 4.1).

In particolare lo studio ha previsto l'organizzazione in 5 gruppi ulteriormente divisi in sottogruppi di 3 (eccetto per il gruppo 1): 1, 2_2a_2b, 3_3a_3b, 4_4_4b, T1_ T2_ T3.

Tabella 4.1 – Organizzazione dei gruppi di rivelatori CR-39 per lo studio su ageing e fading

GRUPPI	N. RIVELATORI	VALUTAZIONE DEGLI EFFETTI
Gruppo 1	8	Ageing + fading
Gruppo 2	9	Ageing
Gruppo 2a	10	Ageing
Gruppo 2b	10	Ageing
Gruppo 3	10	Ageing
Gruppo 3a	10	Ageing
Gruppo 3b	10	Ageing
Gruppo 4	11	Fading
Gruppo 4A	10	Fading
Gruppo 4B	10	Fading
Gruppo T ₁	10	Ageing + fading
Gruppo T ₂	10	Ageing + fading
Gruppo T ₃	9	Ageing + fading

Ciascun gruppo è stato sottoposto ad un differente percorso, com'è schematizzato in Tabella 4.2 per poter valutare l'eventuale effetto di ageing e fading.

Lo studio è iniziato a luglio 2007 e ha previsto l'effettuazione di prove fino a gennaio 2009 secondo i seguenti semestri di esposizione dei rivelatori:

- I SEMESTRE da luglio 2007 a febbraio 2008;
- II SEMESTRE da febbraio 2008 a luglio 2008;
- III SEMESTRE da luglio 2008 a gennaio 2009.

I rivelatori utilizzati in tale studio sono prodotti dalla TASL ed appartengono ad una fornitura del 2004 e fino al loro utilizzo per lo studio sono stati conservati in aria nel freezer del laboratorio radon sigillati entro buste a bassa permeabilità di radon.

I rivelatori del gruppo 1, utilizzato come riferimento, per la procedura analitica ha previsto una prima preparazione iniziale (vedi Capitolo II, par.2.5), un'esposizione in Camera radon ad alte concentrazioni e la loro successiva misura. I gruppi di rivelatori 2, 2a, 2b, 4, 4A e 4B prevedono lo stesso trattamento, ma con intervalli di tempi dell'ordine dei 6, dei 12 e dei 18 mesi in cui i diversi gruppi di rivelatori vengono esposti in ambiente indoor a bassa concentrazione dopo essere stati preparati. I rivelatori dei gruppi T₁, T₂ e T₃, sono sottoposti allo stesso percorso, con omissione dell'esposizione in Camera Radon.

Lo sviluppo chimico è stato effettuato per tutti i rivelatori dello studio secondo il protocollo del metodo interno (concentrazione della soluzione di NaOH 25%, temperatura di sviluppo 96°C, tempo di attacco 60 minuti, concentrazione dell'acido acetico 2%, per un tempo di 30 minuti).

Tabella 4.2 – Schema di attuazione per la valutazione degli effetti dell' ageing e del fading sulle pellicole CR39

OBIETTIVO	GRUPPO RIVELATORI (8-10)	INIZIO PROVE	ESPOSIZIONE I SEMESTRE	FINE ESPOSIZIONE I SEMESTRE	ESPOSIZIONE II SEMESTRE	FINE ESPOSIZIONE II SEMESTRE	ESPOSIZIONE III SEMESTRE	FINE ESPOSIZIONE III SEMESTRE	NOTE
AGEING FADING	1	Preparazione esp. CR alta conc. Misura							
AGEING	2	Preparazione	Esp indoor Bassa conc.	Esp. CR alta conc. Misura					
AGEING	2a	Preparazione	Esp indoor bassa conc.			Esp. CR alta conc. Misura			
AGEING	2b	Preparazione	Esp indoor bassa conc.					Esp. CR alta conc. Misura	
AGEING	3			Preparazione esp. CR alta conc. Misura					per invecchiamento in congelatore
AGEING	3a					Preparazione esp. CR alta conc. Misura			
AGEING	3b							Preparazione esp. CR alta conc. Misura	
FADING	4	Preparazione esp. CR alta conc.	Esp indoor Bassa conc.	Misura					
FADING	4a	Preparazione esp. CR alta conc.	Esp indoor bassa conc.			Misura			
FADING	4b	Preparazione esp. CR alta conc.	Esp indoor bassa conc.					Misura	
AGEING FADING	T ₁	Preparazione	Esp indoor Bassa conc.	Misura					
AGEING FADING	T ₂	Preparazione	Esp indoor bassa conc.			Misura			
AGEING FADING	T ₃	Preparazione						Misura	

Infine i gruppi 3, 3a e 3b sono stati tenuti, rispettivamente per 6, 12 e 18 mesi, in congelatore prima di essere preparati, esposti ad alta concentrazione in Camera Radon e misurati.

Durante l'esposizione di ciascun gruppo in ambiente indoor a bassa concentrazione, questa è stata tenuta sotto continuo monitoraggio attraverso lo strumento AB4. L'intero andamento misurato, è mostrato in Figura 4.1, nella quale vengono evidenziati i periodi di misura dei singoli semestri e i limiti di inizio e di fine esposizione entrambi con le relative concentrazioni medie, di ciascun gruppo esposto.

Allo stesso modo l'esposizione nella Camera Radon dell'ISPRA è stata monitorata contemporaneamente da tre strumentazioni, l'MR1, l'alpha-guard PQ2000-PRO e l'AB5. Per comodità in Tabella 4.3 vengono riportati i dati di esposizione, concentrazione media, inizio e fine irraggiamento, relativi al solo alpha-guard.

Tabella 4.3 – Dati relativi all'installazione in camera Radon dell'Alpha-guard

Strumento	Inizio irraggiamento rivelatori		Fine irraggiamento rivelatori		Concentrazione media Bq/m ³	Esposizione	Rivelatori
	Data	Ora	Data	Ora			
α-guard	13/07/2007	16.00	03/08/2007	10.20	3464	1725	Gruppo 1
α-guard	08/02/2008	16.00	29/02/2008	16.20	3425	1726	Gruppo 2, 3, 4
α-guard	08/07/2008	16.00	30/07/2008	16.20	3536	1757	Gruppo 2a, 3a
α-guard	15/01/2009	15.45	04/02/2009	15.00	3629	1735	Gruppo 2b, 3b

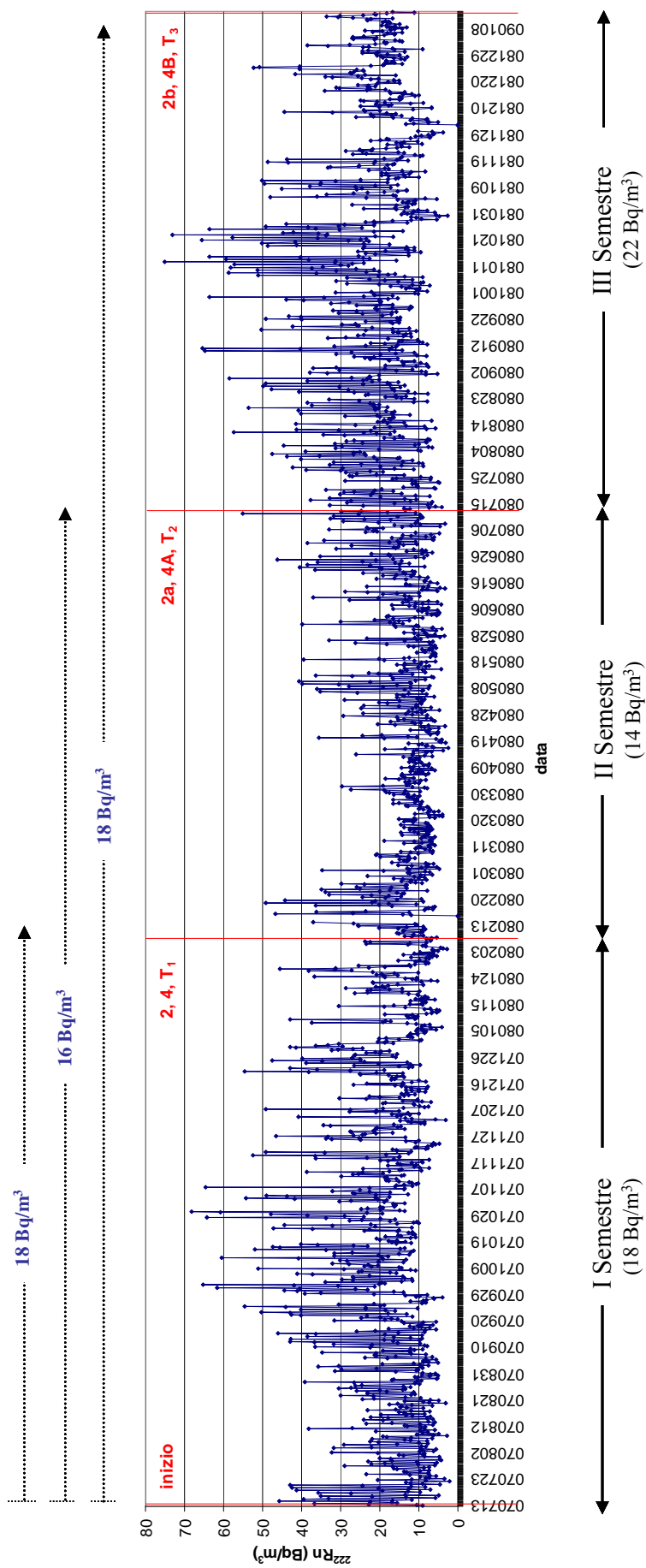


Figura 4.1 - Andamento delle concentrazioni indoor di gas Radon nei tre semestri di esposizione relativi ai gruppi di rivelatori 2, 4, T₁, 2a, 4A, T₂, 2b, 4b, T₃.

4.3 RISULTATI OTTENUTI

In Tabella 4.4 vengono riportati le esposizioni medie e il numero delle tracce che hanno registrato i diversi gruppi di rivelatori CR39, la loro deviazione standard (S.D), e l'errore (CV).

Tabella 4.4 – Risultati ottenuti dalla procedura analitica alla quale sono stati sottoposti i gruppi di rivelatori per la valutazione degli effetti di ageing e fading

GRUPPI	ESDOSIZ. MEDIA (KBq·h·m ⁻³)	S.D.	CV (%)	TRACCE	S.D.	CV (%)	TRACCE/ESPOS.
1	1821	37	2	3010	61	2	1,7451
2	836	51	6	1396	84	6	0,080087
2a	514	169	33	868	277	32	0,4938
2b	637	57	9	1219	448	37	0,7023
3	1649	71	4	2728	117	4	1,5807
3a	1389	85	6	2301	140	6	1,3097
3b	1764	58	3	2916	95	3	1,6809
4	926	53	6	1542	87	6	0,8941
4a	730	79	11	1223	129	11	0,7088
4b	1093	152	14	1817	249	14	1,0530
T ₁	62	14	23	127	23	18	-
T ₂	71	15	20	143	24	17	-
T ₃	148	36	24	269	59	22	-

Inoltre è riportato anche il rapporto tra il numero medio delle tracce per ciascun gruppo e l'esposizione in Camera radon registrato dall'alpha-guard.

Per valutare i fenomeni di ageing e fading su gruppi di rivelatori CR39 sottoposti a differenti cicli di esposizione nella camera radon dell'ISPRA, si è partiti da una prima valutazione utilizzando il test t-Student, che permette di confrontare la significatività statistica tra le medie di due gruppi di dati. Lo studio di ageing e fading ha previsto la suddivisione di un insieme di rivelatori CR39 in 4 gruppi ulteriormente divisi in sottogruppi di 3 (2,2A, 2b, 3, 3a,3b, 4, 4a, 4b, T₁, T₂, T₃)

Inizialmente si sono analizzati i singoli sottogruppi e successivamente sono state effettuate le relazioni ritenute più adeguate tra i diversi gruppi.

Applicando il t-Student a ciascun gruppo 1, 2, 2a, 2b, 3, 3a, 3b, 4, 4a, 4b, T₁, T₂, T₃ nelle diverse combinazioni (2 → 2a, 2 → 2b, 2a → 2b, ecc.), si rileva una differenza significativa al 95% fra le medie dei gruppi, per cui l'ipotesi H₀ di differenze non

significative delle medie fra i gruppi risulta rigettata. L'unica eccezione si riscontra

Tabella 4.4 – Risultati ottenuti dall'applicazione dello *t*-Student alle tracce dei rivelatori dei singoli gruppi

GRUPPO	T CALCOLATO	T TABULATO	ESITO TEST	TEST F
1→2	44,766	2,131	Non ok	falso
1→2a	21,360	2,120	Non ok	falso
1→2b	11,169	2,120	Non ok	falso
1→3	6,163	2,120	Non ok	falso
1→3a	13,319	2,120	Non ok	falso
1→3b	2,422	2,120	Non ok	falso
1→4	40,959	2,110	Non ok	falso
1→4a	35,913	2,120	Non ok	falso
1→4b	13,160	2,120	Non ok	falso
1→T ₁	138,272	2,120	Non ok	0,001875415
2→2a	5,488	2,110	Non ok	falso
2→2b	1,166	2,110	ok	falso
2→3	28,234	2,110	Non ok	falso
2→4	3,815	2,110	Non ok	falso
2→T ₁	45,985	2,110	Non ok	0,001875415
2a→2b	2,109	2,101	Non ok	falso
2a→3a	14,623	2,101	Non ok	5,1288E-05
2a→4a	3,676	2,101	Non ok	5,9967E-05
2a→T ₂	8,252	2,101	Non ok	0,001752693
2b→3b	11,734	2,101	Non ok	0,000111617
2b→4b	3,690	2,101	Non ok	1,61009E-05
2b→T ₃	6,298	2,11	Non ok	0,00029182
3→3a	7,419	2,101	Non ok	falso
3→3b	3,959	2,101	Non ok	0,000111617
3→T ₁	69,077	2,101	Non ok	0,001875415
3a→3b	11,535	2,101	Non ok	0,000111617
3a→T ₂	48,182	2,101	Non ok	0,001752693
3b→T ₃	72,277	2,11	Non ok	0,00029182
4→4a	6,725	2,093	Non ok	falso
4→4b	3,434	2,093	Non ok	falso
4→T ₁	49,983	2,093	Non ok	0,001875415
4a→4b	6,691	2,101	Non ok	falso
4a→T ₂	26,004	2,101	Non ok	0,001752693
4b→T ₃	18,135	2,11	Non ok	0,00029182
T₁→T₂	1,487	2,101	OK	falso
T ₁ →T ₃	7,093	2,11	Non ok	falso
T ₂ →T ₃	6,280	2,11	Non ok	falso
2→4	3,815	2,021	Non ok	falso

confrontando le medie del gruppo di rivelatori T_1 e T_2 per cui si rileva l'unica differenza non significativa (ipotesi H_0 accettata).

In quest'ultimo caso si deduce che, esponendo i rivelatori CR39 a basse concentrazioni indoor dai 6 mesi ad un anno, non si registrano differenze di ageing e fading fra i gruppi.

Considerando le tracce radon si ha che confrontando il gruppo 1 con il gruppo 2 a parità di esposizione in camera Radon l'esposizione indoor a bassa concentrazione di radon per il gruppo 2 per un periodo di 6 mesi, dopo l'esposizione in camera radon, si traduce in una diminuzione di tracce sviluppate di circa il 54 %.

Confrontando il gruppo 1 con il gruppo 2a, che ha avuto un periodo d'esposizione maggiore (1 anno) a basse concentrazioni indoor, quest'ultimo presenta un numero di tracce pari a 868 nettamente inferiori rispetto a quelle del gruppo 1 (3010), con diminuzione percentuale pari a circa il 71%.

L'esposizione dei rivelatori a basse concentrazioni indoor per periodi massimi di un anno presentano tracce inferiori rispetto a quelli esposti per tempi inferiori pari a sei mesi.

Considerando il gruppo 2b i cui rivelatori sono stati esposti in indoor per un periodo pari a 18 mesi, si registra un valore di tracce superiore a quello del gruppo 2a. Ciò potrebbe essere legato ad un incremento della concentrazione di radon indoor, nel periodo che va da agosto ad ottobre 2008 (vedi Figura 4.1) registrato dallo strumento AB4, che avrebbe determinato un aumento delle tracce sulle pellicole CR-39.

Quindi, concludendo, osservando il comportamento dei gruppi di rivelatori 2, 2a, 2b rispetto al gruppo 1, esponendoli per intervalli di tempi via via maggiori in ambienti a basse concentrazioni indoor si ha una perdita di tracce legate al fenomeno dell'ageing per i primi dodici mesi di esposizione cui si contrappone un aumento delle tracce per i rivelatori esposti per 18 mesi.

Anche per i campioni dei gruppi 3 3a e 3b si registra un analogo comportamento a quelli dei gruppo 2, 2a 2 b per quanto il numero delle tracce radon. Ad un'iniziale decremento delle tracce imputabile ad una maggiore permanenza dei rivelatori in congelatore si contrappone un successivo aumento delle tracce del gruppo 3b conservato in congelatore per 18 mesi probabilmente imputabile ad un'influenza della concentrazione di radon indoor nel laboratorio (differenza statisticamente significativa al 95% di probabilità). L'esposizione all'aria, anche per i rivelatori conservati in congelatore, causa effetto ageing tuttavia confrontando i gruppi 2 e 3 emerge che per i rivelatori conservati nel congelatore

gli effetti di ageing sono minori: infatti il numero di tracce formate per i gruppi 3, 3a e 3b è comunque superiore agli analoghi gruppi 2, 2a e 2b esposti in ambienti indoor.

I rivelatori dei gruppi 4, 4a e 4b preparati ed esposti ad alte concentrazioni in camera radon sono stati poi sottoposti ad esposizioni a basse concentrazioni indoor per intervalli di tempo via via crescenti. Anche in questo caso si è registrato a un graduale diminuzione delle tracce tra il gruppo 4 e 4a per poi registrare un aumento nel gruppo 4b per l'influenza dell'aumento delle concentrazioni in ambiente indoor. Inoltre dal confronto del gruppo 4 con il gruppo 1 si registra un dimezzamento delle tracce.

Confrontando gli effetti ageing e fading risulterebbe che la riduzione di tracce legata all'ageing è più importante di quella attribuibile al fading. Ciò si evince dai risultati ottenuti dal gruppo 2, 2a e 2b con i gruppi 4, 4a e 4b. Anche per il gruppo 4 vale ciò che è stato valutato per i gruppo 2, 2a 2b e 3, 3a e 3b cioè di un aumento delle tracce per i rivelatori esposti ad un maggior tempo di esposizione indoor dovute ad un effettivo aumento delle concentrazioni di radon indoor nel laboratorio.

Mantenendo i rivelatori nel congelatore e poi sottoponendoli alla camera radon ad una concentrazione pari a quella del gruppo 1, si registra una riduzione delle tracce per i gruppi 3 e 3a ma un incremento per il gruppo 3b.

Andando a confrontare i gruppi di rivelatori T_1 , T_2 e T_3 (preparati ed esposti in ambiente indoor per periodi via via maggiori di 6 mesi (T_1), 12 mesi (T_2) e 18 mesi (T_3) si rileva un giustificato progressivo aumento del numero delle tracce legato a tempi maggiori di esposizione. Ma gli incrementi sono limitati per la concomitanza degli effetti di ageing e di fading.

La differenza fra le medie dei valori tra i gruppi T_1 e T_2 risulta essere statisticamente non significativa, mentre dal confronto tra i gruppi T_2 e T_3 risultano differenze statisticamente significative, ciò potrebbe avvalorare l'effetto dell'azione del fading.

Prendendo in considerazione la geometria delle tracce ed in particolare la loro area (Tabella 4.5) si osserva come questa diminuisce per tutti i gruppi in rapporto a quella di riferimento dei rivelatori appartenenti al gruppo 1. Eccezione è fatta per i gruppi 3, 3a e 3b, che, come si osserva dallo schema procedurale d'indagine in Tabella 4.2, sono sottoposti ad un diverso, incrementale, periodo di stazionamento in congelatore.

Allo stesso modo di come è stato evidenziato per le tracce con il t-Student, ad un iniziale decremento dell'area delle tracce, imputabile ad una maggiore permanenza dei

rivelatori in congelatore, si contrappone un successivo aumento delle stesse per il gruppo 3b, conservato in congelatore per 18 mesi.

Tabella 4.5 – Area media dei rivelatori utilizzati per la stima dell'ageing e del fading

Gruppo	1	2	2a	2b	3	3a	3b	4	4A	4B	T ₁	T ₂	T ₃
Area	151,38	97,22	77,9	98,45	123,9	109,7	151,6	97,73	87,5	109,1	106,2	89,6	110,4

CONCLUSIONI

I risultati delle prove di robustezza e delle prove di sensibilità dei rivelatori CR-39 costituiscono parte della valutazione sperimentale che precede la procedura di accreditamento di un metodo analitico.

Dallo studio condotto si può concludere che, da una prima valutazione di robustezza, il metodo interno MI RL O1 “Determinazione dell’esposizione e della concentrazione di radon in aria con rivelatori a tracce nucleari CR39”, per le deliberate variazioni effettuate rispetto alla procedura standard di sviluppo, risulta non essere robusto, necessitando di un’accuratezza di misura da parte dell’operatore.

Nonostante si fossero effettuate variazioni piccole (esperimento n.2) rispetto alle normali condizioni operative, queste sono risultate comunque critiche, in grado di influenzarne la qualità.

In futuro sarebbe necessario effettuare ulteriori misure atte a determinare quale sia, per ciascuna variabile, il livello di errore per ritenere il metodo robusto.

Dall’analisi degli effetti di ageing e fading su una fornitura di rivelatori CR-39 esposti in ambiente a concentrazione nota e controllata di radon o conservati in congelatore, sono emersi i seguenti risultati:

- Tutti i gruppi sottoposti ai diversi tempi di esposizione in aria e in Camera Radon (eccetto T₁, T₂ e T₃), rispetto a quello di riferimento, presentano una diminuzione delle tracce. Tale decremento è ridotto per i gruppi di rivelatori (3, 3a e 3b) conservati in congelatore prima di qualsiasi trattamento.
- Applicando il t-Student a ciascun gruppo e nelle diverse combinazioni si rileva una differenza significativa al 95% fra le medie dei gruppi, per cui l’ipotesi H₀ di differenze non significative delle medie fra i gruppi risulta essere rigettata. L’unica eccezione si riscontra confrontando i gruppi di rivelatori T1 e T2 (ipotesi H₀ accettata).
- Esponendo i rivelatori CR39 a basse concentrazioni, indoor dai 6 mesi ad un anno, non si registrano differenze legate all’ageing o al fading fra i gruppi.

- Prendendo in considerazione l'area delle tracce, si è osservato un decremento di queste, salvo che per il gruppo 3b conservato in congelatore per 18 mesi. Scostamenti minori si sono riscontrati per tempi di stazionamento in freezer minori e per esposizioni solo a basse concentrazioni. Sono questi i gruppi in cui i rispettivi effetti di ageing e/o di fading sono stati attenuati.

Partendo da tali risultati, in futuro sarebbe opportuno, focalizzare l'attenzione sulla geometria della traccia visto che gli effetti di ageing e di fading vanno a modificare, se pur lievemente la velocità d'attacco.

Riferimenti bibliografici

ANPEQ (2002) - La radioprotezione nelle attività industriali e di ricerca. Manuale informativo ad uso dei lavoratori. *Pubblicato dalla Regione Lombardia-Sanità in ottobre 2001.*

ARPA FVG (Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli-Venezia Giulia), (2002) - Indicazioni e proposte per la protezione degli edifici dal radon, *ISBN 88-88735-00-3.*

BOCHICCHIO F. N. et al., (1994) - "Indagine nazionale sulla radioattività naturale nelle abitazioni". *Rapporto ISTISAN Congressi 34 Roma. (ISSN 0393-5620).*

BUSIGIN A., VAN DER VOOREN, ANTOON W., PHILLIPS, COLIN R., (1979) - Interpretation of the response of continuous Radon monitors to transient Radon concentration, *Health Physics*. **37**(5), 659-667.

CALAMOSCA M., PENZO S., (2008) – Are ageing and fading really a problem for the quality of the passive radon measurements?. *Radiation Measurements* **43** S422-S426.

CSIGE I., HUNYADI I. AND CHARVAT J., (1991) – Environmental effects on induction time and sensitivity of different types of CR39. *Nuclear Tracks Radiation Measurements* **19** (1-4), 151-154.

CURRIE L.A., 1968 - Limits for qualitative detection and quantitative determination. *Anal. Chem.*, **40**, 586-593.

CURRIE L.A., (1984) - Lower limit of detection: definition and elaboration of a proposed position for radiological effluents and environmental measurements, Washington, DC, U. S. Nuclear Regulatory Commission, Report No. NUREG/CR-4007.

DE FELICE P., (1995) - Le norme ISO in preparazione sulla determinazione dei limiti di decisione e di rivelazione nelle misurazioni di radioattività, *Atti Convegno AIRP*

“Metodologie radiochimiche e radiometriche in radioprotezione” Urbino, 20-22 giugno 1995.

DECRETO LEGISLATIVO 17 MARZO 1995, N. 230 – Attuazione delle direttive Euratom 80/836, 84/466, 90/641 e 92/3 in materia di radiazioni ionizzanti. *Gazzetta Ufficiale n. 136 Suppl. Ordinario, 13 giugno 1995.*

DECRETO LEGISLATIVO 26 MAGGIO 2000, N. 241 – Attuazione della direttiva 96/29/Euratom in materia di protezione sanitaria della popolazione e dei lavoratori contro i rischi derivanti dalle radiazioni ionizzanti. *Gazzetta Ufficiale n. 203 Suppl. Ordinario, 31 agosto 2000.*

DURRANI S. A. (1997) - Radon measurement by etched track detectors: Application in Radiation Protection, Earth science and environment. *Saeed A. Durrani & Radomir Ilic Editores.*

GILVIN P. J., BARTLETT D. T., AND STEELE J. D., (1988) – Progress in a operational dosimetry system using PACD. *Nuclear Measurements* **15**(1-4), 577-581.

HARDCASTLE G.D. AND MILES J.C.H. (1996) - Ageing and fading of alpha particle tracks in CR-39 exposed to air *Radiation Protection Dosimetry* VOL. 67 No. 4 295-298.

HARDCASTLE G. D., HOWARTH C. B., NAISMITH S.P., ALGAR R.A. AND MILES J. C. H., (1996) – NRPB Etched-track detectors for area monitoring of radon. Chilton, NRPB-R283 (London: HMSO).

HARRISON K.G., HAIGH R. M. AND GOODENOUGH R.J., (1986) - Some studies of the neutron response, background, ageing and fading properties of two different types of CR39 plastic processed by electrochemical etching. *Nuclear tracks* **12**(1-6), 653-656.

ILLIC R. 1990 - Damage Track detectors for Track formation and detector processing” *Singapore.*

KOTRAPPA ET AL. (1990) - A Practical E-PERM (Electret Passive Environmental Radon Monitor). *Health Physics*, vol. 58, No. 4; pp. 461-467.

MAZUR D. (1999) – Measurement of radon concentration in soil gas by CR-39 detectors. *Radiation Measurement 31, Pergamon Press, Oxford, 295-300.*

NERO A.N., NAZOROFF W. W., (1988) - Radon and its decay products in indoor air. *Wiley & sons Inc, 3.*

PORTWOOD T. HAIGH R.M., AND STEJNY J., (1986) - Ageing effects in CR39. *Nuclear tracks 12(1-6), 109-112.*

RACCOMANDAZIONE EURATOM N. 143/90 della Commissione del 21 febbraio 1990 sulla tutela della popolazione contro l'esposizione al radon in ambienti chiusi (*in Gazz. Uff. CEE, 27 marzo, L 80*).

SCHROEDER G.L., KRANER R.D. AND EVANS R.D.: Diffusion of radon in several naturally occurring soil types, *Jou. Geoph. Res.* 70 (1995)

SHWEIKANI R., GADDUI T. G., DURRANI S. A. (1995) - The effect of soil parameters on the radon concentration values in the environment. *Radiation Measurements, vol. 25, pp.581-584.*

TANNER A..B. (1964) - Radon migration in the ground a review. *Chap. 9 in Adams, J.A.S., and Lowder, W.M., eds., The Natural Radiation Environment: Chicago Univ. Press, p. 161-190.*

TANNER R. J., GILVIN P.J. STEEL J.D., BARTLETT D.T. AND WILLIAMS, S.M., (1990) – The NRPB PACD neutron personal dosimeter: recent developments. *Radiat. Prot. Dosim.* **34**(1-4), 17-20.

TENAGLIA H., VENTURINI E., RAFFAELLI R., (2003)- Linee guida per la validazione dei metodi analitici e per il calcolo della incertezza di misura. *I manuali di ARPA Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente Dell' Emilia Romagna.*

THOMAS I. W. and COUNTESS R.J., (1979) - Continuous Radon monitor, *Health Physics* 36.

TORRI G., INSOLVIBILE M., BIDOLLI G., LEONE P., SOTGIU A.M., (2007) - Validazione del metodo interno “determinazione della esposizione e della concentrazione di attività di radon ^{222}Rn in aria con rivelatori di tracce nucleari CR39” ai fini dell’accreditamento secondo la norma UNI CEI EN ISO IEC 17025:2005. *AIRP –Convegno nazionale di radioprotezione : Sicurezza e qualità in radioprotezione, Vasto Marina, 1-3 ottobre 2007; ISBN 88-88648-06-2.*

UNI CEI EN ISO IEC 17025:2005 “ Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura ”.

UNI CEI ENV 13005:2000 “Guida all’espressione dell’incertezza di misura”.

UNI ISO 3534-1:2000 “Statistica – Vocabolario e simboli”.

UNICHIM 179/0 edizione 1999 “Linee guida per la validazione di metodi analitici nei laboratori chimici”.

VANDER HEYDEN Y., NIJHUIS A., SMEYERS-VERBEKE J., VANDEGINSTE B.G.M., MASSART D.L., (2001) - Guidance for robustness/ruggedness tests in method validation. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 24, 723-753.

VESSMAN J Selectivity- the hallmark of an analytical chemist: the current situation in the analytical sciences, *Accred Qual Assur*, 6, 522-527, 2001.

VESSMAN J., STEFAN R.I., VAN STADEN J.F., DANZER K., LINDNER W., BURNS D.T., FAJGELJ A., MULLER H., 2001 - Selectivity in analytical chemistry, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 8, 1381-1386.

WHO-IARC (WORLD HEALTH ORGANIZATION - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER) (1988). IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic risks to Humans: man made mineral fibres and Radon. *IARC MONOGRAPH VOL.43, LYON, FRANCE.*

WOOLLISCROFT M., (1992) - The principles of radon remediation and protection in UK dwellings. *Radiation Protection Dosimetry* Vol. 42 No.3 pp. 211 – 216.

Siti web consultati:

www.apat.gov.it