

AMBIENTE E RADIOATTIVITÀ: SISTEMA NAZIONALE DI MONITORAGGIO

18|19

giugno 2015

Ministero dell'Ambiente
e della Tutela
del Territorio e del Mare



Trattamento matrici e metodi di analisi di radionuclidi

M. Forte – ARPA Lombardia L. Albertone – ARPA Piemonte

Task 01.01.04



MINISTERO DELL'AMBIENTE
E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale



Trattamento matrici e metodi di analisi di radionuclidi



Maurizio Forte (ARPA Lombardia)

Rosella Rusconi

Luca Albertone (ARPA Piemonte)

Giuliana Garbarino

Giorgio Evangelisti (ARPA Lazio)

Paola Sabatini (ARPA Umbria)

Claudia Fontana (Croce Rossa Italiana)

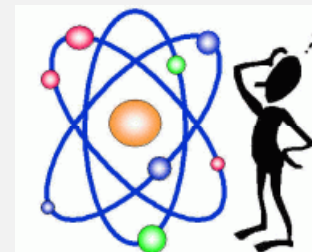
Sonia Fontani (ISPRA)

...e molti altri colleghi

Trattamento matrici e metodi di analisi di radionuclidi

Sottogruppi:

Selezione del materiale disponibile/in uso presso i partecipanti al GdL



Indagine-intervista alle ARPA non partecipanti

Selezione della letteratura scientifica «utile»



- Indice
- Prima bozza

Riunioni dei sottogruppi + plenarie + condivisione telematica

Trattamento matrici e metodi di analisi di radionuclidi

Riunioni dei sottogruppi + plenarie + condivisione telematica



- Revisione da parte della ARPA interessate
- Bozza finale

Manuale: 342 pagine con parte generale su metodi radiometrici, controllo qualità, schede metodi radiochimici, appendici di approfondimento

Spettrometria gamma

- Omogeneità
- Scelta del contenitore
- Riempimento-geometria
- Fondo ambientale e bianco
- Correzioni per il decadimento
- Tempo morto, somma casuale, linearità
- Sorgenti di taratura
- Taratura in efficienza
- Taratura in energia
- Autoassorbimento
- Somma per coincidenza
- Software
- Pretrattamento

Misura di alfa e beta emettitori

1. Spettrometria gamma
2. Misura di alfa e beta emettitori
3. Metodi normati e di letteratura
4. Assicurazione qualità
5. Bibliografia

Appendice 1

Appendice 2

Appendice 3

Appendice 4

^3H , Pu , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra ,
 ^{228}Ra , ^{222}Rn , ^{90}Sr , Th , U



1. Contatori a scintillazione stato solido
2. LSC
3. Contatori a flusso di gas
4. Spettrometria alfa (Si)
5. Misure attività α/β totale
6. Misure ^{90}Sr e Pu
7. Misure radiochimiche acque potabili

Metodi normati e di letteratura

1. Spettrometria gamma
2. Misura di alfa e beta emettitori
3. Metodi normati e di letteratura
4. Assicurazione qualità
5. Bibliografia



Principali standard nazionali e internazionali:
UNI, ISO, ASTM, EPA, DOE-HASL300 ecc.

- Appendice 1
- Appendice 2
- Appendice 3
- Appendice 4

Assicurazione qualità

1. Spettrometria gamma
2. Misura di alfa e beta emettitori
3. Metodi normati e di letteratura
4. Assicurazione qualità
5. Bibliografia



- Validazione
- Carte di controllo
- Incertezze
- Limiti caratteristici

Appendice 1

Appendice 2

Appendice 3

Appendice 4



Appendici

1. Spettrometria gamma
2. Misura di alfa e beta emettitori
3. Metodi normati e di letteratura
4. Assicurazione qualità
5. Bibliografia

Appendice 1 → **LSC**

Appendice 2 → **Incertezze**

Appendice 3 → **Limiti caratteristici**

Appendice 4 → **Schede (N° 41)**

Spettrometria gamma

- Omogeneità
- Scelta del contenitore
- Riempimento-geometria
- Fondo ambientale e bianco
- Correzioni per il decadimento
- Tempo morto, somma casuale, linearità
- Sorgenti di taratura
- Taratura in efficienza
- Taratura in energia
- Autoassorbimento
- Somma per coincidenza
- Software
- Pretrattamento

Spettrometria gamma

Box 1.1.3.a– RELAZIONE TRA RIEMPIMENTO ED EFFICIENZA

Variazioni del livello di riempimento effettivo del contenitore utilizzato per l'analisi introducono una differenza tra la geometria di analisi e quella di taratura in efficienza e di conseguenza (se non è possibile ricondurre il campione in analisi alla geometria di riferimento) può rendersi necessario l'utilizzo di fattori correttivi. Un esempio dell'entità di questo effetto è riportato nelle due tabelle seguenti, i cui dati numerici sono stati valutati per la geometria Marinelli da 1000 cm³ e per un beaker cilindrico da 100 cm³ con diametro pari a 60 mm.

Variazione % dell'efficienza di rivelazione in funzione del livello di riempimento effettivo del contenitore di analisi – Marinelli 1000 cm³ (dati ARPA Lombardia).

Differenza assoluta tra il livello di riempimento di riferimento e quello di misura (mm)	Differenza % in efficienza rispetto alla geometria di taratura
0	0
- 5 mm	+ 3,7%
+ 5 mm	- 3,7%

Variazione % dell'efficienza di rivelazione in funzione del livello di riempimento effettivo del contenitore di analisi – Beaker cilindrico 100 cm³ (dati ARPA Lombardia).

Differenza assoluta tra il livello di riempimento di riferimento e quello di misura (mm)	Differenza % in efficienza rispetto alla geometria di taratura
0	0
- 3 mm	+ 5,2%
+ 3 mm	- 5,2%

Spettrometria gamma

Box 1.1.11.a – SOMMA PER COINCIDENZA

Nella tabella seguente sono presentati, a titolo esemplificativo, i fattori correttivi valutati per alcuni radionuclidi utilizzando il software GESPECOR (<http://www.gespecor.de/en/>). I fattori correttivi sono stati valutati per due diversi rivelatori con efficienza relativa pari rispettivamente al 30% e al 50% per soluzioni acquose nelle geometrie Marinelli 1000 cm³, Marinelli 450 cm³, beaker cilindrico 100 cm³.

Fattori correttivi per somma per coincidenza (dati Arpa Umbria).

Radionuclide	keV	Rivelatore tipo p Eff.=30%			Rivelatore tipo n Eff.=50%	
		Marinelli 1000 cm ³	Marinelli 450 cm ³	Beaker 100 cm ³	Marinelli 1000 cm ³	Beaker 100 cm ³
⁵⁷ Co	122,06	0,999	0,999	1,000	0,998	0,995
	136,47	0,999	0,999	1,000	1,011	1,023
⁶⁰ Co	1173,23	0,938	0,915	0,940	0,916	0,927
	1332,49	0,936	0,912	0,939	0,913	0,924
¹³¹ I	284,31	0,967	0,956	0,969	0,891	0,884
	364,49	1,002	1,003	1,002	1,003	1,004
	636,99	1,000	1,000	1,000	1,001	1,001
¹³³ Ba	81,00	0,904	0,874	0,912	0,803	0,800
	276,40	0,934	0,911	0,940	0,754	0,738
	302,85	0,961	0,948	0,968	0,792	0,775
	356,01	0,968	0,957	0,973	0,839	0,826
	383,85	1,035	1,052	1,050	0,954	0,945
¹³⁴ Cs	563,23	0,856	0,809	0,863	0,810	0,833
	569,32	0,857	0,810	0,865	0,811	0,834
	604,69	0,910	0,880	0,915	0,880	0,897
	795,84	0,910	0,880	0,916	0,881	0,896
	801,93	0,867	0,824	0,875	0,825	0,849
¹⁵² Eu	121,78	0,910	0,880	0,916	0,801	0,803
	244,70	0,878	0,837	0,884	0,733	0,739
	344,28	0,944	0,924	0,946	0,925	0,934
	778,90	0,918	0,890	0,925	0,889	0,904
	964,08	0,933	0,911	0,939	0,800	0,801
	1085,84	1,018	1,030	1,030	0,939	0,939
	1112,08	0,919	0,892	0,962	0,823	0,821
	1408,01	0,946	0,927	0,952	0,817	0,817

Spettrometria gamma

Valori indicativi dei limiti di rivelabilità (^{137}Cs) in varie condizioni di misura, confrontate con le sensibilità richieste dalla rete di monitoraggio. Evidenziati in grigio i casi in cui non è rispettato il requisito.

Matrice	Unità di misura	Quantità di campione	Tempo di misura (s)	Geometria di misura	Limite di rivelabilità (Bq/ u. di m.)	Sensibilità richiesta (Bq/ u.d.m.)
Aria (PTS) mensile * medio volume	m ³	2 000	240000	100 ml	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴
Aria (PTS) giomaliera ** alto volume	m ³	2 000	5400	Petri	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
Aria (PTS) mensile ** alto volume	m ³	60 000	240 000	500 ml	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
Fall out	m ²	1,28	120000	20 ml	0,03	0,1
Acque superficiali	l	2	120000	2 l	0,07	0,1
DMO, sedimenti, suoli	kg (secco)	1	120000	1 l	0,09	0,1
Alimenti	kg (fresco)	0,5	120000	500 ml	0,2	0,1
Alimenti	kg (fresco)	1	120000	1 l	0,09	0,1
Alimenti	kg (fresco)	2	120000	2 l	0,07	0,1
Foraggi, mangimi	kg (fresco)	2	120000	2 l	0,07	0,1
Acqua potabile tal quale	l	2	120000	2 l	0,07	0,01
Acqua potabile preconcentrata	l	200	60000	1 l	0,0007	0,01
Acque/fanghi da impianti di depurazione	kg	2	120000	2 l	0,07	1

Spettrometria gamma



Box 1.4.2.3a – VERIFICA DELLA LINEARITA': UN ESEMPIO

Nel caso della spettrometria gamma la linearità del metodo di prova dipende principalmente dalla linearità della risposta strumentale.

Una semplice procedura per la verifica della linearità della risposta strumentale di un rivelatore al germanio iperpuro consiste nel valutare l'efficienza di rivelazione – in una specifica configurazione – al variare del rateo totale di conteggio. Se l'efficienza non cambia in modo statisticamente significativo al variare del rateo totale di conteggio significa che l'efficienza stessa risulta costante, quindi la risposta strumentale è lineare rispetto al segnale in ingresso.

Nella tabella seguente sono riportati dei dati di esempio relativi alla verifica della linearità della risposta strumentale per l'efficienza relativa di un rivelatore al germanio iperpuro di tipo n con efficienza relativa nominale del 40%. Le misure sono state effettuate posizionando una sorgente puntiforme di ^{60}Co a 25 cm dal rivelatore – utilizzando un supporto per garantire il corretto posizionamento (vedi figura) – per tempi di misura scelti in modo tale da ottenere la stessa incertezza statistica di conteggio sull'area netta del picco a 1,33 MeV (condizione di omoschedasticità). Il rateo totale di conteggio è stato fatto variare posizionando una sorgente di ^{137}Cs a differenti distanze dal rivelatore, mantenendo sempre nella stessa posizione la sorgente di ^{60}Co .

Supporto per la determinazione dell'efficienza relativa di un rivelatore al germanio iperpuro.



Andamento dell'efficienza relativa di un rivelatore al germanio iperpuro di tipo n con efficienza relativa nominale del 40% in funzione del rateo totale di conteggio (Dati Arpa Piemonte).

Rateo totale di conteggio r (s $^{-1}$)	Tempo morto	Efficienza relativa $\epsilon_{\text{relativa}}$ (s $^{-1}$ /Bq) (k=1)
293,09	3,78%	43,75% \pm 0,38%
1194,58	12,89%	43,05% \pm 0,38%
1827,28	18,85%	42,96% \pm 0,38%
3267,33	30,64%	43,45% \pm 0,38%
4495,88	39,31%	43,03% \pm 0,37%

Da un'analisi della regressione si ottiene:

$$\epsilon_{\text{relativa}} = (0,4301 \pm 0,0030) + (4,206\text{E} - 07 \pm 1,009\text{E} - 06) \cdot r$$

Come si può facilmente osservare la pendenza della retta di regressione è compatibile con zero, per cui l'efficienza relativa non cambia in modo statisticamente significativo al variare del rateo totale di conteggio. Ciò significa che l'efficienza risulta costante al variare del rateo totale di conteggio e quindi la risposta può considerarsi lineare.

Box 1.4.2.4.b – LO SCARTO TIPO DI RIPETIBILITA': UN ESEMPIO

Nel caso della spettrometria gamma lo scarto tipo di ripetibilità sperimentale spesso è completamente spiegato dall'incertezza statistica di conteggio.

I casi in cui lo scarto tipo di ripetibilità non è completamente spiegato dall'incertezza statistica di conteggio sono limitati a matrici solide caratterizzate da una scarsa omogeneità – quali i suoli – o per le quali può essere difficoltoso riprodurre esattamente la geometria di taratura (per il livello di riempimento o per l'impaccamento del campione), e ad attività elevate dei campioni sottoposti a prova. In tali casi è necessario stimare il contributo allo scarto tipo di ripetibilità non spiegato dall'incertezza statistica di conteggio e tenerne conto come contributo addizionale all'incertezza composta. Il peso di tale contributo deve comunque essere valutato rispetto alle altre fonti di incertezza.

Per determinare il contributo allo scarto tipo di ripetibilità non spiegato dall'incertezza statistica di conteggio è possibile, ad esempio, effettuare la prova su diverse aliquote dello stesso campione in condizioni di ripetibilità stretta e valutare la compatibilità statistica tra lo scarto tipo osservato dell'attività e lo scarto tipo atteso secondo la distribuzione di Poisson:

- 1 se lo scarto tipo osservato è compatibile con lo scarto tipo atteso significa che l'incertezza statistica di conteggio spiega completamente lo scarto tipo osservato;
- 2 in caso contrario significa che esiste un contributo non trascurabile allo scarto tipo di ripetibilità non spiegato dall'incertezza statistica di conteggio, che è necessario considerare come contributo addizionale all'incertezza composta.

Nella tabella seguente sono riportati i dati relativi a prove effettuate sul materiale di riferimento certificato IAEA-375 (suolo).

Valutazione dello scarto tipo di ripetibilità sul materiale di riferimento certificato IAEA-375 (suolo) (Dati Arpa Piemonte).

	^{137}Cs				^{40}K		
	Massa (kg)	Attività (Bq)	Incetezza conteggio (Bq)	Incetezza conteggio relativa	Attività (Bq)	Incetezza conteggio (Bq)	Incetezza conteggio relativa
	0,13293	712,8	4,6	0,65%	56,1	4,4	7,88%
	0,13288	687,9	4,5	0,66%	64,2	4,7	7,26%
	0,13287	702,6	4,6	0,66%	63,0	5,1	8,11%
	0,13293	706,0	4,6	0,65%	51,7	4,3	8,28%
	0,13248	724,5	4,7	0,64%	57,2	4,5	7,79%
Media	0,13282	706,8		0,65%	58,4		7,86%
Scarto tipo	0,00019	13,5			5,2		
CV	0,14%	1,90%			8,83%		

La corretta valutazione dei dati presentati prevede l'effettuazione di test statistici sulla compatibilità delle varianze (test F). Si può comunque facilmente osservare che per ^{40}K lo scarto tipo osservato è completamente spiegato dall'incertezza statistica di conteggio, mentre ciò non accade per ^{137}Cs .

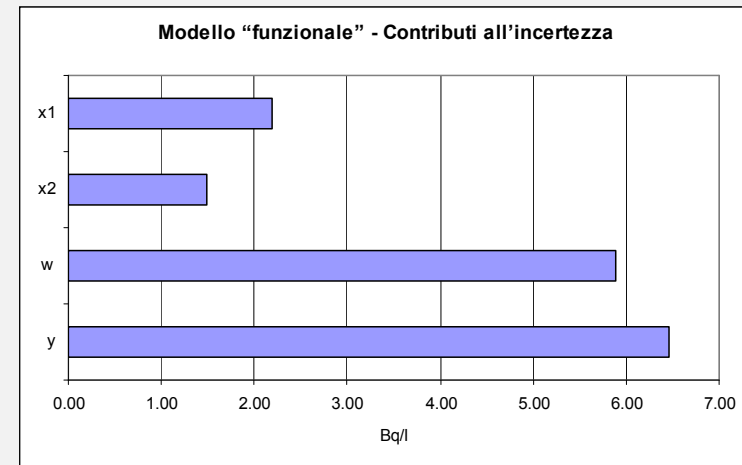
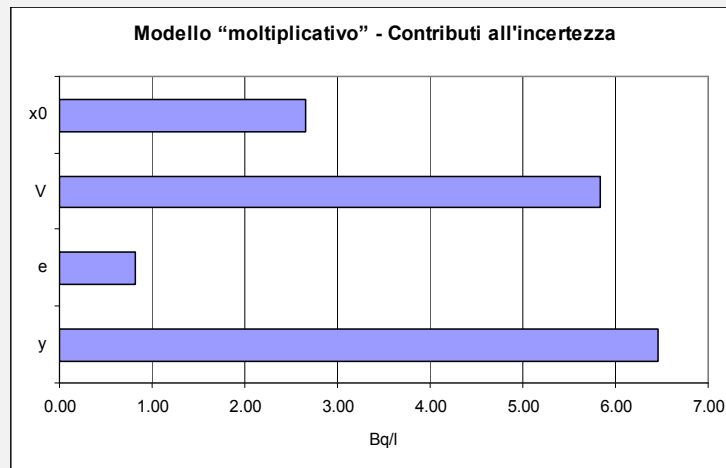
Si può quindi assumere in questo caso un contributo addizionale all'incertezza composta pari a circa il 2%.

Incertezze e Limiti caratteristici



Modelli per il calcolo delle incertezze

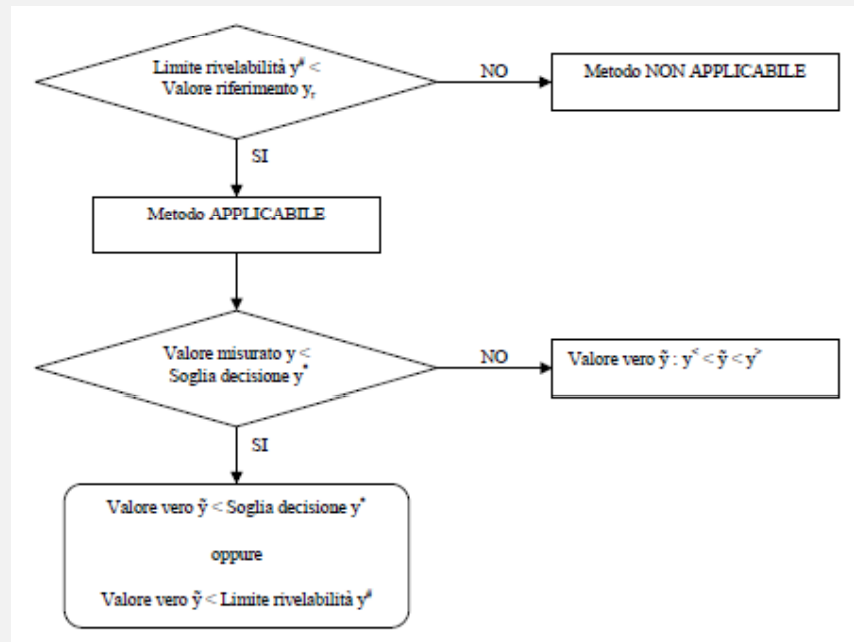
	Incertezza tipo composta	Incertezza tipo composta
Modello "moltiplicativo"	$y = \frac{x_0}{V\varepsilon}$	$u_{rel}(y) = \sqrt{u_{rel}^2(x_0) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(\varepsilon)}$
Modello "funzionale"	$y = (x_1 - x_2)w$	$u(y) = \sqrt{\left[\frac{2x_2}{t}\right]w^2 + y\frac{w}{t} + y^2u_{rel}^2(w)}$



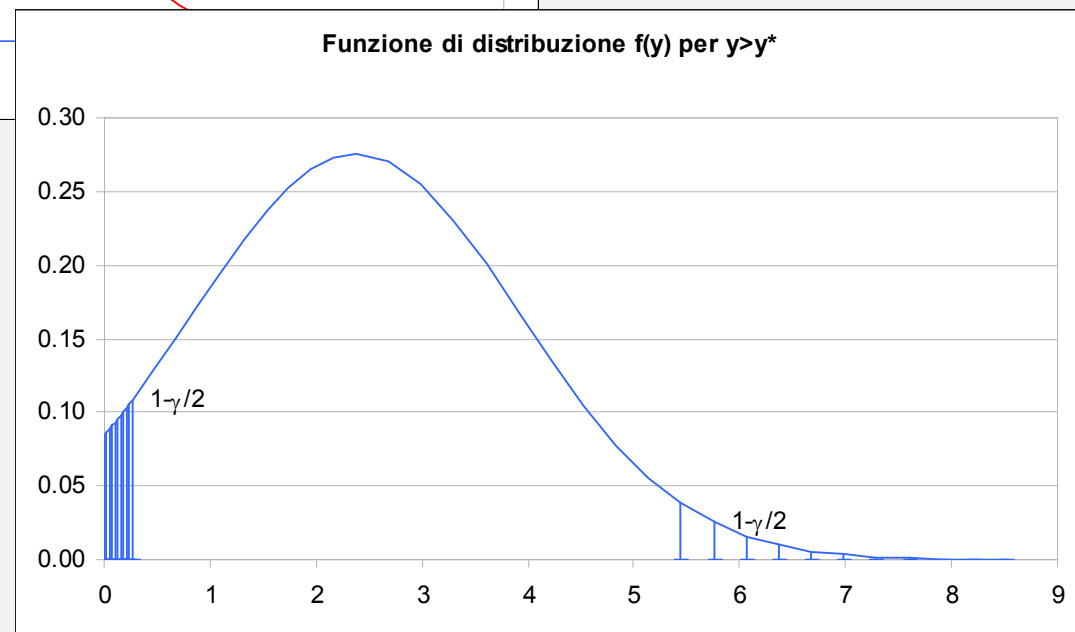
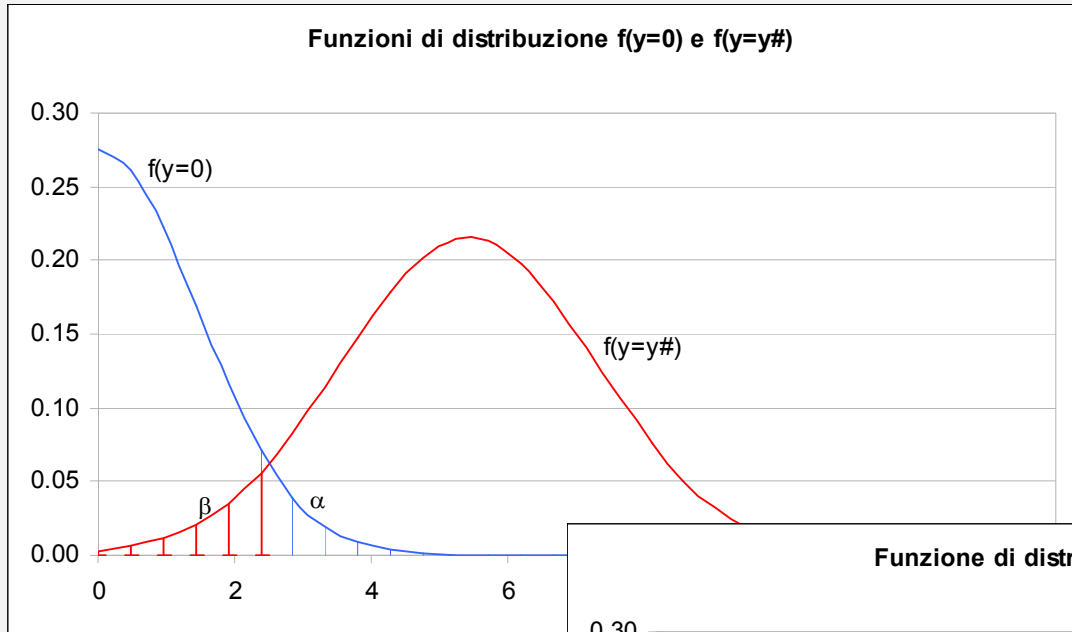
Incertezze e Limiti caratteristici

Test d'ipotesi per la definizione dei limiti caratteristici

Ipotesi $H_0: \bar{y}=0$	Accettata	Rifiutata
Valida	Buona decisione: vero negativo $P=1-a$	Errore di I tipo: falso positivo $P=a$
Sbagliata	Errore di II tipo: falso negativo $P=b$	Buona decisione: vero positivo $P=1-b$



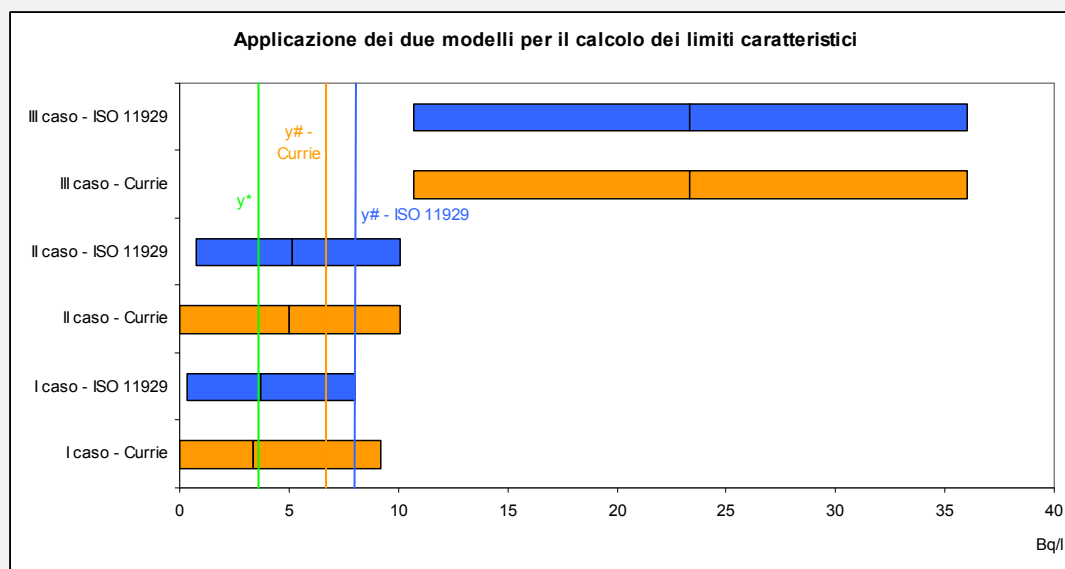
Incertezze e Limiti caratteristici



Incertezze e limiti caratteristici



	Modello classico - Currie	Modello Bayesiano - ISO 11929
Soglia di decisione	$y^* = k\sqrt{\frac{2x_2}{t}}w = 2,33\sqrt{\frac{x_2}{t}}w$	$y^* = k\sqrt{\frac{2x_2}{t}}w = 2,33\sqrt{\frac{x_2}{t}}w$
Limite di rivelabilit�	$y^{\#} = \left[2k\sqrt{\frac{2x_2}{t} + \frac{k^2}{t}} \right]w = \left[4,6\sqrt{\frac{x_2}{t} + \frac{2,71}{t}} \right]w$	$y^{\#} = \frac{\left[2k\sqrt{\frac{2x_2}{t} + \frac{k^2}{t}} \right]w}{1 - k^2 u_{rel}^2(w)} = \frac{\left[4,65\sqrt{\frac{x_2}{t} + \frac{2,71}{t}} \right]w}{1 - k^2 u_{rel}^2(w)}$
Limiti dell'intervallo di copertura	$y^< = y - k_{1-\gamma/2}u(y) = y - 1,96u(y)$ $y^> = y + k_{1-\gamma/2}u(y) = y + 1,96u(y)$	$y^< = y - k_p u(y), \quad p = \omega(y)\left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)$ $y^> = y + k_q u(y), \quad q = 1 - \omega(y)\frac{\gamma}{2}$ $\omega(y) = \Phi(y/u(y))$



Schede metodo



Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	PREPARAZIONE DI CAMPIONI ACQUOSI TRAMITE EVAPORAZIONE PARZIALE	Procedura operativa	
		Cod.:	MET - 03
		Revisione:	00
		Data emissione:	25/03/2014
		Pagina 1 di 2	

1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la preparazione di campioni di acqua tramite evaporazione parziale da sottoporre a misure di spettrometria gamma.
La presente modalità di preparazione si applica per volumi da qualche litro a qualche decina di litri.

2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Piemonte)

3. Riferimenti bibliografici

ISO 10703: 2007 Water quality – Determination of the activity concentration of radionuclides – Method by high resolution gamma-ray spectrometry

4. Simboli, definizioni e unità di misura

- c_i concentrazione per unità di volume del radionuclide *i*-esimo (Bq/L)
- ρ densità apparente del campione evaporato (kg/dm³)
- m massa del campione evaporato (kg)
- v volume del campione evaporato (L)
- v_n volume nominale del contenitore di misura (L)
- V volume totale del campione (L)

5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'interazione tra i fotoni gamma emessi dai radionuclidi presenti nei campioni da analizzare e il cristallo semiconduttore di germanio iperpuro.

6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua di Grado 3 secondo ISO 3696
- Beaker
- Contenitore di misura
- Bilancia tecnica
- Piastra riscaldante con agitator

Nota:

Tutti i reagenti devono essere di grado analitico.

7. Procedura operativa

- Determinare il volume totale del campione V .
- Evaporare il campione su piastra, sotto agitazione continua, in Beaker di capacità adeguata sino al volume nominale v_n del contenitore di misura, aggiungendo eventualmente acqua.
- Introdurre nel contenitore di misura il campione evaporato determinandone il volume v . Se il contenitore di misura non è tarato determinare preliminarmente il volume v del campione evaporato con cilindri o Beaker graduati e tarati.

Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	PREPARAZIONE DI CAMPIONI ACQUOSI TRAMITE EVAPORAZIONE PARZIALE	Procedura operativa	
		Cod.:	MET - 03
		Revisione:	00
		Data emissione:	25/03/2014
		Pagina 2 di 2	

- Determinare la massa m del campione evaporato e la densità apparente ρ come rapporto tra la massa m ed il volume v .

Nota:

può essere necessario acidificare preventivamente il campione (ad esempio con HNO₃) per impedire la precipitazione di sali poco solubili (tipicamente carbonati) durante la preconcentrazione.

8. Espressione dei risultati

Il risultato delle misure sul campione deve essere espresso come concentrazione per unità di volume del radionuclide *i*-esimo c_i [Bq/L].



Schede metodo

- MET_01_Preparazione matrici alimen...
- MET_02_Preparazione acqua (evapor...
- MET_03_Preparazione acqua (evapor...
- MET_04_Preparazione acqua (resine)
- MET_05_Preparazione acqua (gelific...
- MET_06_Preparazione DMOS
- MET_07_Preparazione fallout
- MET_08_Preparazione fallout (ritenzi...
- MET_09_Preparazione aria (PTS)
- MET_10_Preparazione aria (gas)
- MET_11_Preparazione suolo
- MET_12_Preparazione muschi
- MET_13_Spettrometria gamma
- MET_14_Conteggio ABtotale (PTS)
- MET_15_Conteggio ABtotale (solidi)
- MET_16_Sr90 dieta mista
- MET_17_Sr90 latte
- MET_18_Sr90 acqua
- MET_19_Sr90 suolo
- MET_20_Sr90 fallout
- MET_21_Sr-90 latte (Eichrom)
- MET_22_Sr-90 acqua (Eichrom)
- MET_23_Plutonio acqua
- MET_24_Plutonio suolo e nel DMO
- MET_25_Plutonio fallout
- MET_26_Plutonio acqua (Eichrom)
- MET_27_Plutonio suolo (Eichrom)
- MET_28_ABtotale acqua (LSC)
- MET_29_H3 acqua (LSC)
- MET_30_H3 acqua (screening LSC)
- MET_31_Uranio acqua (LSC)
- MET_32_Uranio acqua (spettrometri...
- MET_33_Uranio acqua (Eichrom)
- MET_34_Ra226 acqua (LSC)
- MET_35_Ra226 acqua (emanometria)
- MET_36_Rn222 acqua (LSC)
- MET_37_Rn222 acqua (emanometria)
- MET_38_Torio acqua (spettrometria ...)
- MET_39_Po210 acqua (spettrometria...
- MET_40_Pb210 (diretto)
- MET_41_Pb210 (tramite Bi210)

Sviluppi ...

Nuova norma tecnica nazionale UNI

Codice progetto proposto: U54022340 (Inchiesta terminata)

Titolo: - Determinazione di radionuclidi gamma emettitori mediante spettrometria gamma ad alta risoluzione -

Sommario: La norma descrive il pretrattamento e la misura mediante spettrometria gamma ad alta risoluzione relativa a campioni alimentari, ambientali ed assimilabili.

Giustificazioni: La nuova norma codificherà la più diffusa procedura di analisi radiometrica, sostituendo alcune norme obsolete e legate a matrici singole o singoli radionuclidi. La predisposizione di una unica norma per un'ampia gamma di matrici e per tutti i radionuclidi gamma emettitori è mirata a semplificare la gestione di questa linea analitica e le procedure necessarie al suo accreditamento secondo la ISO 17025.

Benefici attesi: La predisposizione di una unica norma per un'ampia gamma di matrici e per tutti i radionuclidi gamma emettitori è mirata a snellire la gestione di questa linea analitica e le procedure necessarie al suo accreditamento secondo la ISO 17025.

Organo tecnico di riferimento: Tecnologie nucleari e radioprotezione

Data di inizio inchiesta preliminare: 11/05/2015

Data di fine inchiesta preliminare: 26/05/2015