



**VALIDAZIONE DEL METODO ‘DETERMINAZIONE DELLA
ESPOSIZIONE/CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA’ DI RADON CON
RIVELATORI PASSIVI DI TRACCE NUCLEARI TIPO CR39’:
parametri di validazione ed esperimenti di robustezza**

Dr. Giuseppe Voli

Tutor: Dott.ssa Anna Maria Sotgiu

Data	Firma stagista	Firma Tutor	Firma Responsabile del Servizio

ABSTRACT

The drafting of an internal method and validation plan accompanied by the statement of validation and fitness are prerequisite to required accreditation of methods developed in the laboratory according to the UNI CEI EN ISO IEC 17025: 2005. For the method “Determination of exposure and the concentration of radon ^{222}Rn activity with nuclear track detectors CR-39” of radiometric measurements Service of the Italian National Institute for Environmental Protection and Research (ISPRA), have been described the validation parameters: limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), working range and linearity range, accuracy or correctness, repeatability, uncertainty, robustness and scope.

In the work is presented the validation plan of method developed on practical experience and scientific literature. On the validation parameters is described the verification process with an indication of possible acceptance criteria. On the experimental plan has worked on the robustness parameter, working with samples of CR-39 exposed to increasing concentrations of radon (about 100, 500, 1000 and 2000 kBqhm⁻³) using radon Service’s chamber, and controls of the experimental procedures exposed to point source of $^{241}\text{Americio}$.

La stesura di un metodo interno e del piano di validazione accompagnati dalla dichiarazione di validazione e idoneità sono passaggi necessari per richiedere l’accreditamento di metodi sviluppati in laboratorio secondo la norma UNI CEI EN ISO IEC 17025: 2005. Per il metodo ‘Determinazione della esposizione e della concentrazione di attività di radon ^{222}Rn con rivelatori di tracce nucleari CR-39’ del Servizio misure radiometriche dell’Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) sono stati descritti i parametri di validazione quali limite di rilevabilità (LOD), limite di quantificazione (LOQ), intervallo di lavoro e intervallo di linearità, esattezza o giustezza, ripetibilità, incertezza, robustezza e campo di applicazione. Nel lavoro è presentato il piano di validazione del metodo elaborato sulla base di conoscenze desunte dall’esperienza pratica e dalla letteratura scientifica. Per quanto riguarda i parametri di validazione é descritto il processo di verifica con indicazione dei possibili criteri di accettazione. Sul piano sperimentale si è operato sul parametro di robustezza, lavorando con campioni di CR-39 esposti a concentrazioni crescenti di radon (circa 100, 500, 1000 e 2000 kBqhm⁻³) utilizzando la camera radon del Servizio e campioni di controllo delle procedure sperimentali esposti ad una sorgente puntiforme di $^{241}\text{Americio}$.

PREFAZIONE

Il Servizio Misure Radiometriche del Dipartimento Nucleare, Rischio Tecnologico ed Industriale dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale ha disposto un Sistema di Gestione per la Qualità (SGQ) che opera in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 riguardo le attività di laboratorio e la validazione dei metodi analitici. In particolare, il metodo 'Determinazione della esposizione e della concentrazione di attività di radon ^{222}Rn con rivelatori di tracce nucleari CR-39' nell'ambiente confinato (abitazioni ad uso civile) deve essere validato e ciò costituisce una premessa indispensabile all'accreditamento da parte di un organismo nazionale preposto. Dopo una breve introduzione relativa al gas radon ed alle sue tecniche di misura nell'ambiente, la tesi di stage riporta il piano di validazione del metodo, descrive i parametri di validazione selezionati e per ogni parametro indica il processo di verifica ed i possibili criteri di accettazione. Infatti il lavoro di stage è consistito nella stesura del piano di validazione stesso e in una nuova verifica del parametro robustezza già sottoposto ad una valutazione preliminare. Queste azioni hanno consentito, la prima, l'avvio del lavoro sperimentale sui parametri che è parte integrante di una procedura di validazione, la seconda di aggiustare la dimensione del parametro robustezza riducendo la portata delle variazioni deliberate introdotte nelle fasi di realizzazione del metodo. I risultati delle prove di robustezza costituiscono parte del piano di validazione del metodo.

INDICE

INTRODUZIONE.....	1
METODOLOGIA	2
CAPITOLO I - Il Gas radon	3
1.1. Sorgenti di radon	6
1.2. Inquinamento indoor	7
1.3. La Normativa di Legge in Italia e in Europa	8
1.3.1. Ambienti di lavoro	8
1.3.2. Ambienti residenziali	10
CAPITOLO II - Metodi di misura del radon.....	11
2.1.Classificazione delle tecniche	11
2.1.1. Tecniche di misura attive	12
2.1.2. Tecniche di misura passive.....	13
2.2.Rivelatori a tracce nucleari	14
2.3.Rivelatori CR-39.....	15
CAPITOLO III - Validazione dei metodi.....	17
CAPITOLO IV - Parametri di validazione del metodo	19
4.1.Limite di rilevabilità (LOD).....	19
4.1.1. Processo di verifica	19
4.1.2. Criterio di accettazione	20
4.2.Limite di quantificazione (LOQ)	20
4.2.1. Processo di verifica	20
4.2.2. Criterio di accettazione	21
4.3.Intervallo di lavoro	21
4.4.Intervallo di linearità.....	21

4.4.1. Processo di verifica	21
4.4.2. Criterio di accettazione	22
4.5. Esattezza	22
4.5.1. Processo di verifica	22
4.5.2. Criterio di accettazione	24
4.6. Ripetibilità	24
4.6.1. Processo di verifica	24
4.6.2. Criterio di accettazione	25
4.7. Incertezza	25
4.7.1. Metodo di calcolo	26
4.7.2. Processo di verifica	27
4.7.3. Criterio di accettazione	27
4.8. Campo di applicazione	28
4.8.1. Processo di verifica	28
4.8.2. Criterio di accettazione	28
4.9. Robustezza e relativa valutazione	28
4.9.1. Valutazione della robustezza	29
4.9.2. Processo di verifica	30
4.9.3. Protocollo sperimentale	30
4.9.4. Risultati sperimentali delle prove	36
4.9.5. Criterio di accettazione	37
Conclusioni	38
Bibliografia	39

INTRODUZIONE

Il Radon é un gas nobile, pertanto chimicamente inerte, cioè non forma legami di alcun tipo con atomi o molecole dell'ambiente circostante. In virtù delle sue proprietà chimiche, il Radon può diffondere liberamente da un materiale all'altro o essere trasportato in qualsiasi mezzo ad esso accessibile senza cambiare le proprie caratteristiche fisiche. 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 e l'aria esterna. Diluito dalle correnti d'aria raggiunge generalmente basse concentrazioni negli ambienti esterni, mentre negli ambienti confinati tende ad accumularsi e può raggiungere anche alte concentrazioni. Per quanto concerne le normative, a livello nazionale, al momento sono vigenti solo obblighi di legge per i luoghi di lavoro (D.Lgs 81/2008 e D.Lgs 241/2000), mentre per gli ambienti di vita ci sono solo riferimenti a normative europee (raccomandazione 143/90 e 928/2000).

La misura del radon nelle diverse matrici ambientali (aria, acqua e suolo) si basa sulla rivelazione delle particelle α emesse dal suo decadimento e le tecniche di campionamento possono essere classificate, in base alla strumentazione utilizzata, e possono essere divise in strumentazione e/o metodi attivi e strumentazione e/o metodi passivi.

Il dispositivo passivo a tracce CR-39 in uso presso il Servizio misure radiometriche del Dipartimento Nucleare, Rischio Tecnologico e Industriale, dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), è costituito da una piccola lastra di materiale plastico alloggiato in un contenitore in polipropilene senza filtri di tipo "chiuso", modello RADOSURE detto "camera di diffusione".

L'obiettivo del presente lavoro è stato quello di effettuare una descrizione dei Parametri di validazione del metodo 'Determinazione della esposizione e della concentrazione di attività di radon ^{222}Rn con rivelatori di tracce nucleari CR-39', e una successiva valutazione di robustezza del metodo stesso. Ciò è stato effettuato seguendo la norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 e applicando il modello di Youden evidenziando le variabili più critiche del metodo e valutando la robustezza della procedura standard di analisi.

METODOLOGIA

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

La prima affronta la problematica del gas Radon illustrandone le principali caratteristiche, le tecniche di misure e la normativa a livello nazionale ed internazionale.

La seconda parte del lavoro, da una trattazione dettagliata dei diversi parametri selezionati per il metodo ‘Determinazione della esposizione e della concentrazione di attività di radon ^{222}Rn con rivelatori di tracce nucleari CR-39’ che definiscono le prestazioni del metodo stesso, indica il processo di verifica ed il criterio di accettazione per ogni parametro. L’insieme dei processi e dei criteri costituisce il piano di validazione del metodo.

La terza parte del lavoro riporta il protocollo sperimentale per la valutazione del parametro robustezza già sottoposto ad una valutazione preliminare. Il lavoro sperimentale è consistito inizialmente nello stabilire di quanto ridurre la portata delle variazioni deliberate nell’effettuazione del metodo ed in secondo luogo nell’effettuazione degli esperimenti del parametro secondo lo schema di Youden.

1. CAPITOLO I - Il gas radon

Il Radon é un gas nobile, pertanto chimicamente inerte, cioè non forma legami di alcun tipo con atomi o molecole dell'ambiente circostante.

Figura 1.1 - Rappresentazione grafica della tabella periodica, con il Radon messo in evidenza.

In virtù delle sue proprietà chimiche, il Radon può diffondere liberamente da un materiale all'altro o essere trasportato in qualsiasi mezzo ad esso accessibile senza cambiare le proprie caratteristiche fisiche, che sono riportate in tabella

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 d'ebollizione	4,4 g cm-3
Coefficiente di diffusione in aria	0,1 cm ² s-1
Coefficiente di diffusione in acqua	10-5 cm ² s-1
Viscosità alla pressione di 1 atm a 20°C	0,229 poise
<i>Coefficiente di solubilità in acqua in funzione della temperatura</i>	
0 °C	570 cm ³ kg-1
20 °C	250 cm ³ kg-1
37 °C	167 cm ³ kg-1
100 °C	106 cm ³ kg-1
<i>Coefficiente di solubilità a 18 °C in:</i>	
Glicerina	0,20 cm ³ kg-1
Alcool etilico	7,40 cm ³ kg-1
Petrolio	9,20 cm ³ kg-1
Toluene	13,24 cm ³ kg-1
Esano	16,56 cm ³ kg-1
Olio d' oliva	29,00 cm ³ kg-1

Tabella 1.1 - Caratteristiche chimico-fisiche del Radon [Tommasino L. 1995]

In natura esistono quattro famiglie radioattive, come visibile in tabella:

Nome delle serie	Capostipite	Tempo di decadimento (y)	Elemento finale
Torio	^{232}Th	1.41×10^{10}	^{208}Pb
Uranio	^{238}U	4.47×10^9	^{206}Pb
Attinio	^{235}U	7.04×10^8	^{207}Pb

Tabella 1.2 - Famiglie radioattive

I capostipiti del Radon hanno vita media dello stesso ordine di grandezza dell'età della terra (4.5×10^9 anni) [Eisenbud M. 1989]

Le caratteristiche delle tre serie radioattive che presentano fra i loro elementi il Radon sono riassunte nella seguente figura.

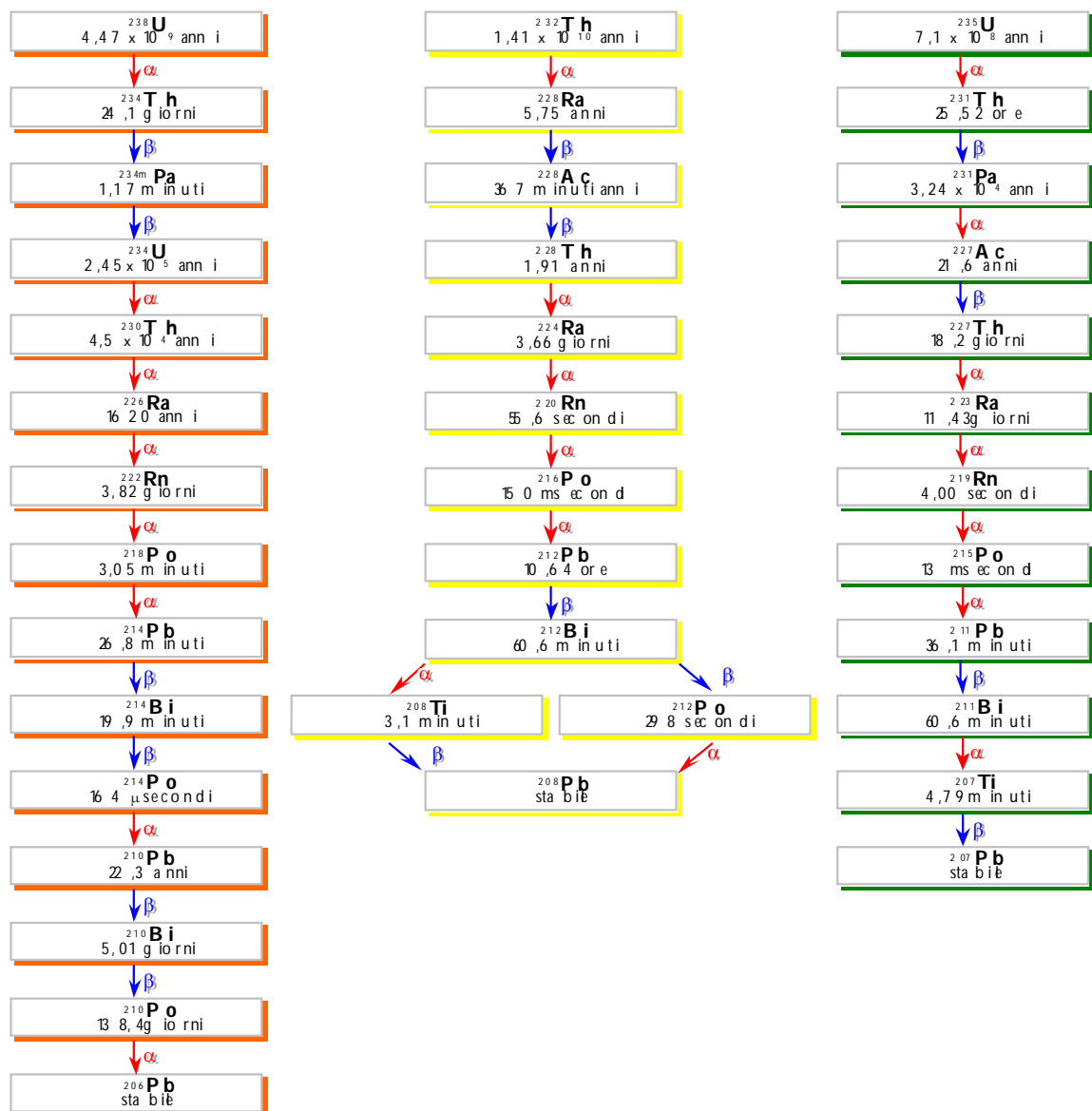


Figura 1.2 - schemi di decadimento delle serie radioattive naturali dell'uranio, torio e attinio

A meta di ciascuna catena di decadimento è presente un isotopo del Radon, in particolare:

- ^{222}Rn , prodotto dal decadimento α del ^{226}Ra ($\tau = 1600$ anni), ha una vita media di 3.82 giorni ed appartiene alla famiglia di decadimento di cui è capostipite l' ^{238}U ;
- ^{220}Rn , detto anche Thoron, prodotto dal decadimento α del ^{224}Ra ($\tau = 3.7$ giorni), ha una vita media di 55 sec. ed appartiene alla famiglia radioattiva che ha per capostipite il ^{232}Th ;
- ^{219}Rn , chiamato anche Actinon, ha una vita media di soli 4 sec. e discende dall' ^{235}U .

Dei tre isotopi, il ^{222}Rn è il più interessante in quanto, grazie alla sua vita media abbastanza lunga, può passare attraverso notevoli spessori di suolo o di materiali e quindi la sua concentrazione in atmosfera, in condizioni di scarsa diluizione, può essere molto elevata.

Il ^{220}Rn ed il ^{219}Rn riducono invece la loro concentrazione in superficie a livelli trascurabili in quanto, dal momento della loro produzione nelle rocce in profondità, durante il processo di diffusione attraverso il suolo, esauriscono la loro attività lungo il tragitto, decadendo quasi completamente prima di esalare dal suolo in atmosfera.

I prodotti di decadimento del ^{222}Rn si dividono in due grandi gruppi: i figli a vita media breve (^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po) ed i figli a vita media lunga (^{210}Po , ^{210}Pb , ^{210}Bi).

1.1. Sorgenti di radon

La genesi del substrato roccioso gioca, 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

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

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

Oltre la concentrazione di Uranio e Torio nelle rocce, esistono altri fattori che possono determinare alte concentrazioni di Radon nel suolo [Ielsch G. et al. 2001]. Tali fattori riguardano non solo la distribuzione delle possibili sorgenti che determinano la quantità di Radon prodotto nel sottosuolo, ma anche le modalità di migrazione del Radon che stabiliscono quanto del Radon formatosi dal minerale riesce a raggiungere la superficie, attraverso le formazioni geologiche del substrato roccioso e dei terreni di copertura. Questi ultimi possono rallentare o bloccare il flusso di Radon che proviene dal sottosuolo a seconda della loro permeabilità, composizione e spessore; pertanto, possono determinare situazioni di aumento di concentrazione nelle rocce sottostanti, il cosiddetto “confinamento litostatico”, per il limitato scambio di aria con l’atmosfera.

1.2. 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).

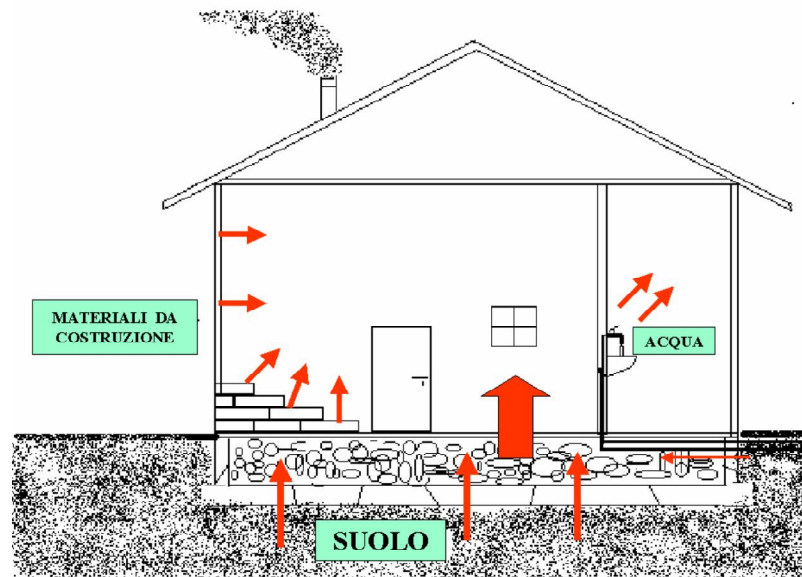


Figura 1.3 - vie di ingresso del radon negli edifici.

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].

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].

1.3. La Normativa di Legge in Italia e in Europa

Le normative in materia di radon in Italia e in Europa manifestano come caratteristica generale quella di fissare dei livelli di riferimento.

A livello internazionale vari organi competenti hanno fissato indicazioni in relazione ai livelli di riferimento; tra questi, ricordiamo l'ICRP (*International Commission on Radiological Protection*), l'IAEA (*International Atomic Energy Agency*) e la CE (Commissione Europea).

Nella maggior parte dei paesi europei, si riscontrano delle distinzioni per il tipo di normativa proposta tra ambienti di lavoro e ambienti residenziali (abitazioni).

1.3.1. Ambienti di lavoro

A livello nazionale, al momento sono vigenti solo obblighi di legge per i luoghi di lavoro, mentre per gli ambienti di vita ci sono solo riferimenti a normative europee (raccomandazione 143/90 e 928/2000).

Gli adempimenti di legge per l'esposizione al Radon negli ambienti di lavoro sono dettati da:

- D.Lgs 81/2008 : sancisce l'obbligo per il datore di lavoro di effettuare la valutazione del rischio specifico e di adottare le misure necessarie a garantire la sicurezza e la salute dei lavoratori;
- D.Lgs 241/2000: stabilisce che il datore di lavoro entro 24 mesi dall'inizio dell'attività produttiva deve procedere alla misurazione della concentrazione del Radon, elaborando poi una relazione finale. Il massimo "livello di azione" non deve superare i 500 Bq/ m³ inteso come concentrazione media annuale di Radon negli ambienti di lavoro.

Il livello di azione è variabile in funzione delle caratteristiche del luogo di lavoro ed il datore di lavoro dovrà adempiere ad una serie di controlli (vedi Capo III bis, art.10, lett. a, b):

1) Se le esposizioni valutate sono $< 500 \text{ Bq/m}^3$ il datore di lavoro deve solo ripetere la valutazione ogni tre anni o nel caso di variazione del ciclo produttivo;

2) Se l'esposizione è compresa tra l'80% ed il 100% del livello di azione, il datore di lavoro deve ripetere ogni anno la valutazione secondo le linee guida emanate dalla Commissione EURATOM (art. 10 septies D.Lgs 241/00);

3) Se l'esposizione è $> 500 \text{ Bq/m}^3$ il datore di lavoro deve spedire agli organi di controllo la relazione delle misure, incaricare un esperto qualificato per la valutazione della dose efficace assorbita dai singoli lavoratori e verificare la dose efficace.

Se la dose efficace è inferiore a 3 mSv/anno bisogna;

- Ripetere annualmente la misurazione.

Se la dose efficace è superiore o uguale a 3 mSv/anno , bisognerà che:

- L'esperto qualificato elabori la valutazione del rischio;
- Il datore di lavoro predisponga le azioni di rimedio ed al termine ripeta le misurazioni.

Se anche la nuova misurazione evidenzia valori superiori a 3 mSv/anno , il datore di lavoro dovrà provvedere a :

- Nominare l'esperto qualificato per la sorveglianza fisica;
- Nominare il Medico del Lavoro per la sorveglianza medica dei lavoratori;
- Predisporre ulteriori azioni di rimedio e ripetere le misurazioni.

Gli ambienti di lavoro dove effettuare controlli sulla presenza di Radon sono: tunnel, metropolitane, sottovie, catacombe, grotte, luoghi in superficie dove è possibile riscontrare forti concentrazioni di radon, attività lavorative dove si utilizzano materiali radioattivi contenenti radionuclidi, attività lavorative che comportino la produzione di residui con radionuclidi, stabilimenti termali e miniere uranifere.

1.3.2. Ambienti residenziali

Attualmente l'Italia non si è ancora dotata di una normativa specifica relativa all'esposizione della popolazione al gas radon negli ambienti residenziali. In passato l'unica norma di riferimento, era la raccomandazione europea 90/143/EURATOM che stabiliva per gli edifici residenziali un livello di riferimento come concentrazione media annua di gas radon all'interno degli edifici esistenti, pari a 400 Bq/m^3 ed un livello di progettazione per le nuove costruzioni di 200 Bq/m^3 . Nel 2009 l'organizzazione Mondiale della Sanità ha proposto che le autorità nazionali adottino un valore di riferimento di 100 Bq m^{-3} . Tuttavia se le particolari condizioni del singolo paese non consentono l'adozione di tale valore, comunque non dovrebbe superare i 300 Bq m^{-3} . La proposta di direttiva Euratom Basic Safety Standards, ancora in fase di emanazione (settembre 2011), stabilisce che ogni stato membro dovrà fissare livelli di riferimento nazionali per le concentrazioni medie annuali di radon indoor e che tali livelli non dovranno eccedere: per gli ambienti di lavoro 1000 Bq m^{-3} ; per gli ambienti residenziali ed edifici con pubblico accesso 200 Bq m^{-3} in caso di nuove abitazioni e nuovi edifici con pubblico accesso, 300 Bq m^{-3} in caso di abitazioni esistenti e di edifici esistenti con pubblico accesso (annuario ISPRA edizione 2011).

Per garantire il rispetto di detti livelli, in caso di superamento, si raccomanda di adottare appositi interventi di risanamento per gli edifici esistenti e interventi in sede progettuale e costruttiva per i nuovi edifici.

2. CAPITOLO II - Metodi di misura del radon

2.1. Classificazione delle tecniche

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.

Essenzialmente la misura del radon nelle diverse matrici ambientali (aria, acqua e suolo) si basa sulla rivelazione delle particelle α emesse dal suo 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.

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

- *Istantanei*: il campione d'aria é prelevato in un determinato punto di misura durante intervalli di tempo molto brevi (1 ora circa) e poi misurato durante il campionamento o 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 é effettuato in continuo e il risultato è dato 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 é 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 inoltre classificate, in base alla strumentazione utilizzata, in:

Strumentazione e/o metodi attivi: il campionamento del radon 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 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. [Ruckerbauer F. Winkler R., 2000].

2.1.1. Tecniche di misura attive

Fra i *sistemi attivi* maggiormente impiegati nella misura della concentrazione di radon si riportano:

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

Nella *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 sono 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.

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

Il *sistema a due filtri* è costituito da una camera di decadimento dotata di 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 della camera. L'attività del secondo filtro è generalmente misurata con rivelatori al ZnS, che

registrano le particelle α emesse dal radon e, con un algoritmo, ricavano la concentrazione di attività di radon in aria.

2.1.2. Tecniche di misura passive

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

- rivelatori a carica elettrostatica;
- rivelatori a canestri di carbone attivo;
- rivelatori a tracce nucleari.

Nei *rivelatori a carica elettrostatica* le misure avvengono tramite un disco caricato elettrostaticamente ed inserito in una camera, dove genera un campo elettrico. Quando il radon entra, le radiazioni α ionizzano l'aria presente dando origine a coppie di ioni che sono attratti dal campo e quindi si depositano sulla superficie del disco diminuendone la carica.

I *canestri a carbone attivo* sono formati da una scatola metallica cilindrica contenente carbone attivo. Dopo un tempo di esposizione dell'ordine di qualche giorno, il carbone attivo adsorbe il radon presente nell'aria che viene rivelato in un secondo momento mediante spettrometria γ , di solito con uno scintillatore a ioduro di sodio.

I *rivelatori a tracce* sono costituiti da film di polimeri sensibili alle particelle α che attraversando il materiale, perdono energia e provocano una variazione dello stato di aggregazione delle molecole polimeriche. Tali danni generano delle microtracce che risulteranno visibili dopo l'effettuazione di uno sviluppo chimico in una soluzione di soda in quanto più sensibili all'attacco chimico del materiale circostante. Così le microtracce sono visibili ad un successivo sistema di analisi di immagine per il loro conteggio. Sono utilizzati per osservazioni di lungo periodo e saranno presentati nel paragrafo successivo. [Durrani S.A. and Ilic R., 1997].

2.2. Rivelatori a tracce nucleari

I rivelatori a tracce nucleari o SSNTD's (*Solid State Nuclear Track Detector*) sono sistemi di misura costituiti di due parti: un rivelatore a tracce nucleari che costituisce l'elemento sensibile e un contenitore (dispositivo di campionamento) che lo racchiude.

I rivelatori sono realizzati in sottili lastre o film in materiale polimerico, sensibili alle radiazioni α , ma insensibili ad altri tipi di radiazione (in particolare β e γ).

Le particelle α che penetrano nel materiale sensibile producono una rottura permanente dei legami molecolari, detta "traccia latente". A seguito di un particolare attacco chimico da parte di una base forte, le tracce vengono allargate (fino a qualche decina di micrometri) fino ad essere visibili al microscopio ottico; la densità delle tracce prodotte dalle particelle α sulla superficie dei rivelatori è proporzionale alla concentrazione di radon e al tempo di esposizione. [Nikezic D. et al, 2004].

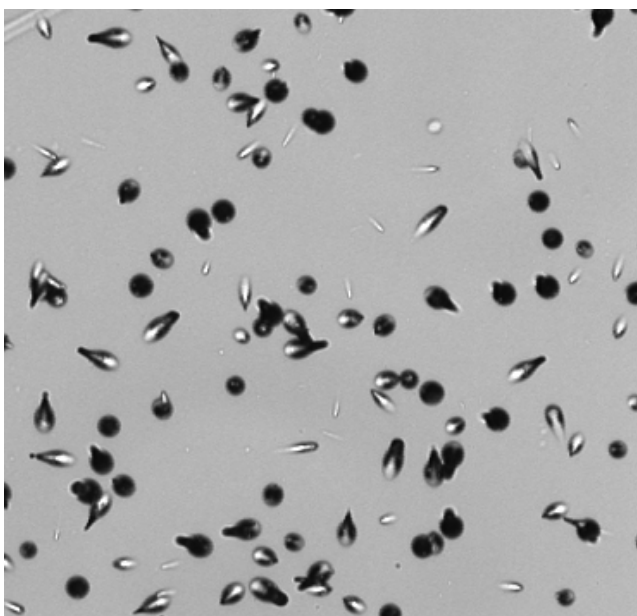


Figura 2.1 - aspetto delle tracce al microscopio ottico dopo l'attacco chimico

Gli effetti del passaggio di particelle α sono particolarmente visibili in materiali composti da lunghe molecole, infatti i rivelatori più utilizzati sono quelli a base di nitrato di cellulosa (LR-115), di policarbonato (Makrofol) e di allile-diglicole-carbonato (noto come CR-39, acronimo di Columbia Resin 39).

I dispositivi di campionamento sono di varie forme e dimensioni (nell'ordine di pochi centimetri cubi), tali da permettere l'ingresso del radon e non dei suoi prodotti di

decadimento e quindi daranno un risultato che è riferibile alla concentrazione del ^{222}Rn (radon gas); questi dispositivi sono definiti anche “rivelatori chiusi”.

I rivelatori di tipo “aperto” invece, consentono l’ingresso sia del radon che dei suoi prodotti di decadimento, con un risultato legato alla miscela radon più figli.

I rivelatori a tracce nucleari sono un sistema indicato per tempi di esposizione superiori a un mese, fino ad un massimo, indicativamente, di un anno. Per indagini su larga scala di misure integrate a lungo termine, i rivelatori a traccia hanno le caratteristiche più favorevoli: semplicità d'uso, robustezza, basso costo e sensibilità in genere elevata (indicati per misure anche di poche decine di Bq/m^3).

I rivelatori a tracce nucleari utilizzati in questo lavoro di tesi, e più comunemente utilizzati sono i rivelatori CR-39.

2.3. Rivelatori CR-39

Il dispositivo passivo a tracce CR-39 è costituito da una piccola lastra di materiale plastico alloggiato in un contenitore in polipropilene senza filtri di tipo "chiuso", modello RADOSURE detto “camera di diffusione”.



Figura 2.2 - rivelatore CR-39 composto da una lastrina e da una camera di diffusione.

La camera sfrutta la diffusione naturale del radon nelle piccole intercapedini presenti tra il coperchio e il fondo ed è inoltre progettata al fine di impedire il passaggio verso l’interno dei figli del radon e del thoron.

Il rivelatore CR-39 è costituito da una resina termoindurente ottenuta mediante un processo di polimerizzazione. La miscela della resina di cui è fatto il rivelatore CR-39 è composta per il 69,86% dal monomero allil-diglicol carbonato (ADC) caratterizzato dalla seguente struttura chimica:

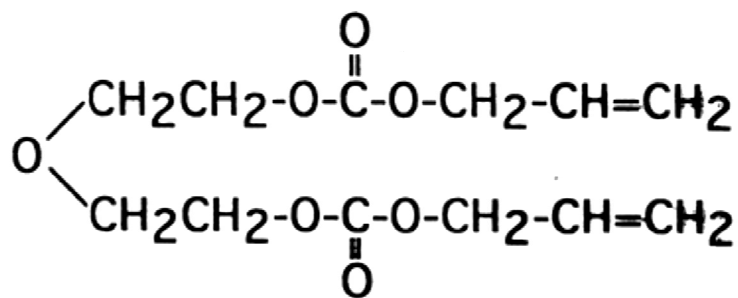


Figura 2.3 - struttura del monomero allil-diglicol carbonato (ADC)

Il gruppo funzionale $[CH_2 = CH-CH_2]$, presente due volte nella struttura del monomero, favorisce la polimerizzazione e la formazione della resina. Il 30% della miscela è costituita da polipropilene isotattico (iPP-10%) catalizzatore, il quale sciolto nella miscela si scinde in due radicali che innescano una reazione a catena con la molecola del monomero. La miscela è addizionata, inoltre, di Naugard 445 che fungendo da antiossidante, permette di mantenere inalterate più a lungo le caratteristiche delle lastre e di dioctiftalato (plastificante), che garantisce la trasparenza della superficie della plastica finale anche dopo attacchi chimici prolungati, riducendone però la sensibilità rispetto al CR-39 puro.

I maggiori problemi connessi all'impiego di tale dosimetro, sono relativi alla variabilità del numero di tracce di fondo del materiale, dovuta ad imperfezioni legate al processo di produzione, dipendente a sua volta da numerosi fattori, quali il grado di purezza del monomero di partenza, la sua concentrazione, il ciclo termico di polimerizzazione, nonché ovviamente dalle procedure di conservazione.

D'altra parte, l'utilizzo della tecnologia CR-39 offre i seguenti vantaggi:

- piccole dimensioni del rivelatore e del contenitore che offrono il vantaggio di un utilizzo in grandi quantità ed in condizioni di maneggevolezza;
- possibilità di archiviare i rivelatori già sviluppati in modo che essi rimangano sempre disponibili per eventuali ripetizioni delle misure;
- indipendenza della misura dalle condizioni ambientali (non influenzati da temperature fino a 110°C e da intervalli di umidità compresi tra il 5% ed il 95%);
- buone caratteristiche dosimetriche, una risposta su di un ampio intervallo di energia (200 keV - 14 MeV) ed una bassa soglia di rivelazione.

3. CAPITOLO III - Validazione dei metodi

La validazione è la conferma attraverso esame e l'apporto di evidenza oggettiva che i requisiti particolari per l'utilizzazione prevista sono soddisfatti (riferimento bibliografico).

Il laboratorio deve validare i metodi non normalizzati, i metodi sviluppati/progettati dal laboratorio, i metodi normalizzati utilizzati al di fuori del proprio scopo e campo di applicazione prefissato, così come estensioni e modifiche di metodi normalizzati, per confermare che i metodi siano adatti all'utilizzazione prevista. La validazione deve essere estesa in modo da soddisfare le esigenze di una data applicazione o campo di applicazione. Il laboratorio deve registrare i risultati ottenuti, le procedure utilizzate per la validazione, così come una dichiarazione circa l'idoneità del metodo per l'utilizzo previsto.

La validazione può comprendere delle procedure per il campionamento, la manipolazione ed il trasporto.

Le tecniche utilizzate per la determinazione della prestazione di un metodo dovrebbero essere una, o una combinazione delle seguenti:

- taratura, utilizzando campioni o materiali di riferimento;
- confronto dei risultati ottenuti con altri metodi;
- confronti interlaboratorio;
- valutazione sistematica dei fattori che influenzano il risultato;
- stima dell'incertezza dei risultati sulla base di una conoscenza scientifica dei principi teorici del metodo e di un'esperienza pratica.

Quando sono effettuati dei cambiamenti nei metodi non normalizzati validati, l'influenza di tali cambiamenti dovrebbe essere documentata e, se necessario, dovrebbe essere effettuata una nuova validazione.

La gamma e l'accuratezza dei valori ottenibili da metodi validati (per esempio l'incertezza dei risultati, i limiti di rivelazione, la selettività del metodo, la linearità, il limite di ripetibilità e/o di riproducibilità, la robustezza nei confronti di influenze esterne e/o la sensibilità incrociata nei confronti di interferenze provenienti dalla matrice del campione/oggetto da sottoporre a prova), così come valutati per l'utilizzo previsto, devono corrispondere alle esigenze del cliente.

La validazione comprende la specifica dei requisiti, la determinazione delle caratteristiche dei metodi, un controllo che i requisiti possano essere soddisfatti utilizzando il metodo ed una dichiarazione relativa alla validità.

In funzione dello sviluppo del metodo, dovrebbero essere eseguiti riesami regolari per verificare che le esigenze del cliente continuino ad essere soddisfatte. Qualsiasi variazione dei requisiti, che richieda modifiche al piano di sviluppo, dovrebbe essere approvata ed autorizzata.

La validazione è sempre un bilancio fra costi, rischi e possibilità tecniche. Vi sono molti casi in cui la gamma e l'incertezza dei valori (per esempio: l'incertezza, i limiti di rivelazione, la selettività, la linearità, la ripetibilità, la riproducibilità, la robustezza e la sensibilità incrociata alle interferenze) può essere fornita unicamente in modo semplificato a causa di mancanza di informazioni [UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005].

4. CAPITOLO IV - Parametri di validazione del metodo

4.1. Limite di rilevabilità (LOD)

Il limite di rilevabilità è 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.

4.1.1. Processo di verifica

Effettuare la determinazione su 10 campioni (campioni non esposti al radon) e calcolare la media della densità di tracce radon e lo scarto tipo. Secondo Torri et al. Il LOD è calcolato dal prodotto dello scarto tipo delle tracce radon per la costante K_α ed 1,41 (dove K_α e' la variabile standardizzata della distribuzione normale corrispondente alla probabilità $\alpha=0.05$ ($K_\alpha=1.645$)). Come valore atteso è stato utilizzato lo scarto tipo σ_f del valore di fondo (background) misurato su 92 campioni di CR-39 in fase di taratura pari a 20 ± 17 tracce cm^{-2} .

			ATTESO	DETERMINATO
			Tracce cm^{-2}	Tracce cm^{-2}
		Codice campione		
DATA	OPERATORE	PROVA		PROVA
		1		
		2		
		3		
		4		
		5		
		6		
		7		
		8		
		9		
		10		
Media di n campioni in fase di taratura			20	
scarto tipo (σ_f)			17	
LOD = $1.41K_\alpha\sigma_f$			39.43	

Tabella 4.1 – Valori del limite di rilevabilità (LOD)

4.1.2. Criterio di accettazione

Il valore di LOD determinato sperimentalmente deve essere ≤ 39.43 tracce cm^{-2} (valore di LOD atteso).

4.2. Limite di quantificazione (LOQ)

Il limite di quantificazione rappresenta 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.

4.2.1. Processo di verifica

Effettuare la determinazione su 10 campioni (campioni non esposti al radon) e calcolare la media della densità di tracce radon e lo scarto tipo. Secondo Torri et al. il LOQ è calcolato dal prodotto dello scarto tipo delle tracce radon per 1,41 e la somma delle costanti K_α e K_β (dove K_α e K_β sono la variabile standardizzata della distribuzione normale corrispondente alla probabilità $\alpha=\beta=0.05$ ($k_\alpha=k_\beta=1.645$)). Per il calcolo del valore atteso di LOQ è stato utilizzato lo scarto tipo σ_f del valore di fondo (background) misurato in maniera analoga al LOD

			ATTESO Tracce cm^{-2}	DETERMINATO Tracce cm^{-2}
		Codice campione		
DATA	OPERATORE	PROVA		PROVA
		1		
		2		
		3		
		4		
		5		
		6		
		7		
		8		
		9		
		10		
Media di n campioni in fase di taratura			20	
scarto tipo (σ_f)			17	
LOD = $1.41K_\alpha\sigma_f$			78.86	

Tabella 4.2 – Valori del limite di quantificazione (LOQ)

4.2.2. Criterio di accettazione

Il valore di LOQ determinato per via sperimentale deve essere ≤ 78.86 tracce cm^{-2} (valore di LOQ atteso).

4.3. Intervallo di lavoro

L'intervallo di lavoro è 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 LOD o il LOQ, mentre all'estremo superiore sono importanti le limitazioni dei vari effetti dipendenti dal sistema di risposta dello strumento. Per il metodo in oggetto l'estremo inferiore dell'intervallo di lavoro coincide con il LOQ in quanto il metodo è quantitativo e il limite superiore coincide con il limite superiore dell'intervallo di linearità (vedi determinazione del limite superiore dell'intervallo di linearità). Quindi il processo di verifica ed il criterio di accettazione per questo parametro sono determinati come per il LOQ e l'estremo superiore dell'intervallo di linearità.

4.4. Intervallo di linearità

L'intervallo di linearità è un intervallo di misure nel quale sussiste una relazione lineare tra il segnale misurato e la quantità dell'analita.

L'intervallo di linearità, per il metodo in oggetto, coincide con l'intervallo di lavoro.

Come limite inferiore si utilizza il LOQ in quanto il metodo è quantitativo inoltre si è deciso di far coincidere il limite superiore dell'intervallo di linearità con quello di lavoro. Poiché nelle misure di monitoraggio indoor ad un'esposizione di circa 2000 kBqhm^{-3} per 6 mesi corrisponde una concentrazione di circa 450 Bq/m^3 , si è deciso di verificare l'intervallo di linearità fino a questo valore.

4.4.1. Processo di verifica

Utilizzare 10 campioni per 4 tempi di esposizione per un totale di 40 campioni da posizionare in camera radon con una sorgente a concentrazione costante. I 4 livelli di esposizione sono: 100, 500, 1000 e $2000 \text{ kBq h m}^{-3}$. Sottoponendo i rilevatori a sviluppo

chimico e successiva lettura automatizzata si attende l'aumento lineare delle tracce di radon all'aumentare del tempo di esposizione in camera radon, fino al raggiungimento di un numero elevato di tracce che può dar luogo ad un fenomeno di sovrapposizione e di perdita di linearità definito effetto saturazione.

DATA	OPERATORE	TEMPO DI IRRAGGIAMENTO (h)	ATTESO TRACCE (tracce cm ⁻²)	ATTESO (kBqhm ⁻³)	DETERMINATO TRACCE (tracce cm ⁻²)	DETERMINATO (kBqhm ⁻³)	Determinate /attese

Tabella 4.3 – Valori dell'intervallo di linearità

4.4.2. Criterio di accettazione

Il rapporto fra il valore determinato delle tracce radon e quello atteso non deve essere superiore ad 1 e la retta per le 4 esposizioni è una funzione lineare.

4.5. Esattezza o giustezza

L'esattezza o giustezza (accuratezza della media) indica il "grado di concordanza fra il valore medio ottenuto a partire da un grande insieme di risultati di prova e un valore di riferimento accettato (UNI ISO 5725-1:2004).

4.5.1. Processo di verifica

Utilizzare 4 gruppi di 10 rivelatori esposti in camera radon a 4 livelli crescenti di esposizione (100, 500, 1000, 2000 kBqhm⁻³). Effettuare il calcolo di medie e scarto tipo dei valori misurati e dei valori di riferimento; applicare la formula per il calcolo della variabile t di Student:

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

dove \bar{x} è la media aritmetica delle n repliche, x_{Rif} è il valore di riferimento, s_r è lo scarto tipo delle n repliche, s_{Rif} è lo scarto tipo (o l'incertezza tipo) del valore di riferimento e t è la variabile di Student al 95% di intervallo di confidenza (valore posto=2).

Nel caso in cui l'incertezza dei valori di riferimento è trascurabile o non è conosciuta (perché il materiale è stato preparato all'interno del laboratorio) allora lo scarto tipo dei valori di riferimento s_{Rif} viene posto uguale a zero. In questo caso t assume il valore previsto per $\nu = n-1$ gradi di libertà.

Ad esempio nel nostro laboratorio la preparazione del materiale di riferimento ha un'incertezza non conosciuta mentre qualora il laboratorio dovesse rivolgersi ad un istituto primario di riferimento il valore dell'incertezza nota è pari in genere al 5% quindi è trascurabile. Quindi la formula diventerebbe:

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

			LIVELLO 1	LIVELLO 2	LIVELLO 3	LIVELLO 4
			Tracce cm ⁻²	Tracce cm ⁻²	Tracce cm ⁻²	Tracce cm ⁻²
		Codice campione				
DATA	OPERATORE	PROVA				
		1				
		2				
		3				
		4				
		5				
		6				
		7				
		8				
		9				
		10				
Media valori misurati						
Valori di riferimento						
Deviazione standard misurati						
t calcolato						

Tabella 4.4 – Valori dell'esattezza o giustezza

4.5.2. Criterio di accettazione

Con un livello di significatività uguale a 0,05 per 10 prove (9 gradi di libertà) il valore di t calcolato deve essere ≤ 2 .

4.6. Ripetibilità

La ripetibilità è la precisione in condizioni di ripetibilità. Per precisione si intende il grado di accordo fra risultati indipendenti di prova o di misurazioni ottenuti in condizioni specificate. Le 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 (giorni) ricadono nella ripetibilità stretta.

4.6.1. Processo di verifica

Effettuare la determinazione su 4 gruppi di rivelatori esposti in camera radon a 4 livelli crescenti di esposizione (100, 500, 1000, 2000 kBqhm⁻³). Successivamente eseguire prove indipendenti con lo stesso metodo, su identico materiale, nello stesso laboratorio, dallo stesso operatore, usando la stessa apparecchiatura e in intervalli di tempo brevi (*giorni*).

Eseguire la verifica della normalità dei risultati secondo l'algoritmo di Shapiro-Wilk che è utilizzabile per un numero n di dati compreso fra 3 e 50; in secondo luogo eseguire la verifica sulla presenza di dati anomali secondo gli algoritmi di Dixon, Grubbs e Huber.

Effettuare il calcolo dello scarto tipo σ_r per i 4 gruppi di rivelatori.

Poiché sono stati utilizzati più livelli, controllare graficamente il comportamento dello scarto tipo in funzione della media. Se lo scarto tipo si mantiene sufficientemente costante in tutto l'intervallo di livelli considerato (verifica mediante criterio basato sulla variabile F), basta calcolare la media quadratica pesata. Se invece lo scarto tipo varia in tutto l'intervallo di livelli considerato, si prendono in esame alcuni modelli di relazione funzionale, uno lineare e uno bilogaritmico, al fine di interpolare i dati sperimentali. Viene scelto il modello che meglio approssima l'andamento degli scarti tipo con le medie, per il quale è minore la varianza dei residui.

			LIVELLO 1	LIVELLO 2	LIVELLO 3	LIVELLO 4
			Tracce cm ⁻²	Tracce cm ⁻²	Tracce cm ⁻²	Tracce cm ⁻²
		Codice campione				
DATA	OPERATORE	PROVA				
		1				
		2				
		3				
		4				
		5				
		6				
		7				
		8				
		9				
		10				
Media (eliminati i transiti)						
Scarto tipo sperimentale (s _r)						
Varianza s _r ²						
Scarto tipo obiettivo (σ _r)						
Scarto tipo sperimentale (s _r)/scarto tipo obiettivo (σ _r)						
Limite di ripetibilità $ X_1 - X_2 \leq 2^{1/2} S_r t_{p=0,95; v=10}$ $t_{p=0,95; v=10} = 2,20$						

Tabella 4.5 – Valori della ripetibilità

4.6.2. Criterio di accettazione

Il rapporto scarto tipo sperimentale (s_r)/scarto tipo obiettivo (σ_r) è accettabile se il risultato per i 4 livelli considerati ricade all'interno dell'intervallo previsto dal prospetto 2 riportato nella Unichim 179/1, che in corrispondenza del numero di gradi di libertà v=n-1 per 10 prove è compreso fra 0,348 e 1,669.

4.7. Incertezza

L'incertezza è un parametro associato ad un risultato di prova che caratterizza l'escursione dei valori ragionevolmente attribuibili al misurando¹⁰ per un determinato livello di confidenza.

4.7.1. Metodo di calcolo

Il valore della concentrazione di radon di un singolo rivelatore è dato da:

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

dove:

D è la densità di tracce del rivelatore esposto (cm^{-2})

D_f è la densità di tracce dei rivelatori non esposto (cm^{-2})

F_{tar} è il fattore di taratura espresso in ($Bq^{-1} h 1 m^3 cm^{-2}$)

t è il tempo di esposizione (h)

Quindi l'incertezza tipo composta di misura della concentrazione è data dalla somma quadratica degli scarti tipo u_i associati ai singoli contributi moltiplicati ognuno per il corrispondente coefficiente di sensibilità c_i .

$$(u_{C_{Rn}})^2 = (c_D \cdot u_D)^2 + (c_{D_f} \cdot u_{D_f})^2 + (c_{F_{tar}} \cdot u_{F_{tar}})^2 + (c_t \cdot u_t)^2$$

Dove:

$C_D = \frac{1}{F_{tar} \cdot t}$	coefficiente di sensibilità per la densità delle tracce del rivelatore esposto
$C_{D_f} = \frac{1}{F_{tar} \cdot t}$	coefficiente di sensibilità per la densità delle tracce del rivelatore non esposto
$C_{F_{tar}} = \frac{(D - D_f)}{t \cdot F_{tar}^2}$	coefficiente di sensibilità per il fattore di taratura
$C_t = \frac{(D - D_f)}{F_{tar} \cdot t^2}$	coefficiente di sensibilità per il tempo di esposizione

L'equazione può essere quindi riscritta come segue:

$$(u_{C_{Rn}})^2 = \left(\frac{1}{F_{tar} \cdot t} \cdot u_D \right)^2 + \left(\frac{1}{F_{tar} \cdot t} \cdot u_{D_f} \right)^2 + \left(\frac{(D - D_f)}{t \cdot F_{tar}^2} \cdot u_{F_{tar}} \right)^2 + \left(\frac{(D - D_f)}{F_{tar} \cdot t^2} \cdot u_t \right)^2$$

L'incertezza estesa (U) è calcolata moltiplicando l'incertezza tipo composta di misura per un fattore di copertura $k=2$, che fornisce un livello di fiducia approssimativamente del 95%.

Per il calcolo utilizzando l'esposizione non bisogna considerare la variabile tempo (t).

4.7.2. Processo di verifica

Utilizzare 4 gruppi di 10 rivelatori esposti in camera radon a 4 livelli crescenti di esposizione (100, 500, 1000, 2000 kBq h m⁻³). Calcolare per i diversi livelli di esposizione l'incertezza estesa U, con coefficiente di copertura k=2. Confrontare i valori delle incertezze estese con i livelli massimi previsti in base allo scopo per cui il metodo è stato sviluppato ($2U \leq 20\%$). In caso di non accettabilità è necessario esaminare le componenti più importanti dell'incertezza per stabilire se sia possibile ridurre il loro peso in modo significativo. Nel metodo da noi utilizzato per il calcolo della esposizione radon con rivelatori CR-39, le componenti più importanti dell'incertezza sono: la densità di tracce del rivelatore esposto D, la densità di tracce del rivelatore non esposto D_f e il fattore di taratura F_{tar}.

			LIVELLO 1	LIVELLO 2	LIVELLO 3	LIVELLO 4
			Tracce cm ⁻²	Tracce cm ⁻²	Tracce cm ⁻²	Tracce cm ⁻²
		Codice campione				
DATA	OPERATORE	PROVA				
		1				
		2				
		3				
		4				
		5				
		6				
		7				
		8				
		9				
		10				
Media						
2 U misurata (incertezza tracce radon sperimentali)						
2 U obiettivo (20% tracce camera radon)						

Tabella 4.6 – Valori dell'incertezza per i 4 livelli

4.7.3. Criteri di accettazione

Se il valore della incertezza estesa U misurata ai vari livelli è minore della incertezza estesa massima prevista ($2U=20\%$) in base allo scopo del metodo si conclude per l'accettabilità del valore. In caso contrario si opera per ridurre, se possibile, il peso delle componenti significative dell'incertezza e si procede ad un nuovo confronto di valori.

4.8. Campo di applicazione

Il campo di applicazione è quell'intervallo di concentrazione per il quale è stato verificato che tutti i parametri di convalida, considerati in questo piano di validazione, hanno valori accettabili.

4.8.1. Processo di verifica

Confrontare gli intervalli di concentrazione all'interno dei quali ciascun parametro del piano di validazione assume valori accettabili e porre sull'asse delle concentrazioni gli intervalli dei parametri considerati. In questo modo si potrà individuare un segmento comune corrispondente all'intervallo in cui tutti i parametri di validazione sono soddisfatti. Questo segmento rappresenta il campo di applicazione sperimentale del metodo.

Per il metodo in oggetto il campo sperimentale ipotizzato è compreso fra il LOQ e le tracce radon per cm^2 corrispondenti ad un'esposizione di circa 2000 kBqhm^{-3} .

4.8.2. Criterio di accettazione

Se la differenza fra il campo sperimentale e quello ipotizzato è marginale e se i valori delle concentrazioni dei campioni più frequenti cadono nella zona centrale del campo o comunque nella zona non prossima agli estremi del segmento, allora il campo di applicazione realizzato è accettato. In caso contrario, è necessario rivedere il piano di validazione e ricominciare il processo di validazione.

4.9. Robustezza e relativa valutazione

La robustezza indica la capacità di un procedimento analitico di non essere influenzato, relativamente ai propri parametri di qualità, da piccole ma deliberate variazioni introdotte durante le sue fasi di realizzazione. La robustezza è quindi una caratteristica propria di ogni metodo analitico e descrive la sua abilità a fornire, in condizioni operative simili ma non identiche, gli stessi risultati 2.

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.

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

Tabella 4.7 – Schema di riferimento considerato con 8 combinazioni di sette variabili critiche per verificare la robustezza di un metodo [UNICHIM 1999]

La ripetibilità ottenuta in queste condizioni deve essere confrontata con quella stretta, 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.

4.9.1. Valutazione della robustezza

Il lavoro di stage da me svolto presso il laboratorio, ha avuto, essenzialmente, come obiettivo la verifica della robustezza del metodo.

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

CH₃COOH, tempo di permanenza in CH₃COOH, frequenza di messa a fuoco dell'analizzatore d'immagine.

4.9.2. Processo di verifica

Per il processo di verifica è stato utilizzato il metodo di calcolo di Youden considerando due livelli per 7 variabili critiche effettuando 8 prove di laboratorio secondo un determinato schema che nel nostro caso è riportato nella tabella 4.8.

	Condizioni di riferimento	Condizioni sperimentali							
Numero della prova	-	1	2	3	4	5	6	7	8
Numero rivelatori	11	10	10	10	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	96	98	98	98	98	94	94	94	94
Conc. NaOH (% P/V)	25	26	26	24	24	26	26	24	24
Tempo sviluppo (min)	60	62	58	62	58	62	58	62	58
Conc. CH ₃ COOH (% P/V)	2	2.5	2.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.5	2.5
Tempo CH ₃ COOH (min)	30	32	28	32	28	28	32	28	32
Livello di grigio	187	198	182	182	198	198	182	182	198
Frequenza di messa a fuoco	5 frame	1 frame	Mai	Mai	1 frame	Mai	1 frame	1 frame	Mai

Tabella 4.8 – Schema delle condizioni sperimentali con 7 variabili critiche per 8 prove

4.9.3. Protocollo sperimentale

Sono stati utilizzati 91 rivelatori CR39 esposti nella camera radon del Servizio e sono state effettuate le seguenti suddivisioni: 1 gruppo di 11 rivelatori (gruppo 0) e 8 gruppi di 10 rivelatori ognuno secondo la tabella 4.9 sotto riportata:

Gruppi di rivelatori	Numerazione esperimenti	Giorni	Numero rivelatori
Gruppo 0	Esperimento 0 di riferimento	Giorno 0	11
Gruppo 1	Esperimento 1	Giorno 1	10
Gruppo 2	Esperimento 2	Giorno 1	10
Gruppo 3	Esperimento 3	Giorno 2	10
Gruppo 4	Esperimento 4	Giorno 2	10
Gruppo 5	Esperimento 5	Giorno 3	10
Gruppo 6	Esperimento 6	Giorno 3	10
Gruppo 7	Esperimento 7	Giorno 4	10
Gruppo 8	Esperimento 8	Giorno 4	10

Tabella 4.9 – Gruppi rivelatori

Il lavoro è stato svolto modificando i parametri dello sviluppo chimico standard.

Lo sviluppo chimico standard è effettuato con una soluzione di idrossido di sodio 6.25 M (25% P/V) a 96°C per un'ora. Per lo sviluppo chimico sono necessarie una soluzione 6.25 M (25% P/V) di NaOH preparata direttamente nella la vasca del bagno termostatico a partire da 40 litri di acqua secondo le corrette pratiche di laboratorio e 20 litri di soluzione al 2% di acido acetico per ogni attacco chimico.

Al raggiungimento della temperatura desiderata del bagno termostatico pari a $96^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ si effettua la misura della concentrazione di idrossido di sodio. Con una micro pipetta si prelevano circa 10 mL di soluzione e si trasferisce in una provetta falcon da 10 ml chiudendola con il tappo. Si porta la soluzione a temperatura ambiente accelerando il raffreddamento con acqua fredda per 3-5 minuti. 200 μL di soluzione sono trasferiti nel bicchiere di titolazione precedentemente riempito con 40 mL di H_2O deionizzata. Si effettua la titolazione con acido cloridrico 0.1 mol/L (0.1 N). La titolazione è ripetuta per 3 volte. La concentrazione finale e' espressa in termini % ed è la media aritmetica di 3 misure di concentrazione. Qualora la concentrazione misurata non rientra nell'intervallo 24%- 26% si procede ad aggiungere H_2O o NaOH nelle quantità necessarie a raggiungere la concentrazione indicata.

L'attacco chimico è eseguito immergendo i rivelatori, fino ad un massimo di 375, precedentemente posizionati nel supporto, nel bagno termostatato (Figura 4.1) utilizzando gli appositi ganci metallici. Il tempo di permanenza dei rivelatori nella soluzione di soda e' di 60 minuti. Allo scadere del tempo si estrae il supporto e si effettua un primo risciacquo in acqua corrente per circa 1 minuti per rimuovere la maggior parte della soluzione di NaOH.



Figura 4.1 – Introduzione delle griglie metalliche contenenti le pellicole CR39

Successivamente si immerge il supporto con in acqua deionizzata per circa 1 minuto. Quindi si immergono i rivelatori nella soluzione di acido acetico al $2\% \pm 0.5\%$ per 30 minuti al fine di neutralizzare l'idrossido di sodio. Si effettua infine un ultimo lavaggio con acqua deionizzata per almeno 30 minuti. Al termine del lavaggio si lasciano asciugare all'aria i rivelatori.

In seguito al trattamento chimico le tracce α sono visibili al microscopio e si può procedere al conteggio tramite l'analizzatore automatico di immagini TASLIMAGE. Prima della lettura bisogna accertarsi che sui rivelatori non siano presenti eventuali residui dell'attacco chimico come ad esempio calcare o polvere; in questo caso bisogna pulirli accuratamente con acqua distillata e asciugarli con un panno morbido che non lasci residui.

Un supporto di metallo, che può contenere fino a 49 rivelatori, viene montato sul tavolo motorizzato del sistema avendo cura che il codice meccanografico sia sul lato sinistro e quello numerico verso l'alto e infine fissato con quattro viti.

La caratteristica di questo sistema consiste in una lettura automatizzata e basata sul software TASLIMAGE.

Il programma effettua automaticamente il conteggio delle tracce presenti grazie all'impostazione di pochi comandi.

Qui di seguito vengono descritte le semplici istruzioni da effettuare:

- Utilizzando le frecce presenti sulla tastiera si posiziona il tavolo motorizzato in modo da leggere il primo rivelatore e da visualizzare sul monitor un'immagine all'interno dell'area del rivelatore.
- Controllare la corretta illuminazione con il comando IMAGE CONTROL/GREY LEVEL HISTOGRAM. Il valore deve essere compreso fra 180 e 200;
- Usare i comandi SETTING –SCANNING per impostare il numero di plastiche da leggere;
- Impostare il numero delle plastiche in direzione X (X number of plastics) ovvero da sinistra verso destra;
- Impostare il numero delle plastiche in direzione Y (Y numbers of plastics) ossia dal fronte al retro dell'apparecchio;
- Tramite il comando SAVE AND APPLY salvare le modifiche e poi chiudere la finestra SETTING;
- Avviare la scansione cliccando su MULTIPLE SAMPLE SCAN (Figura 4.5);
- Alla fine della scansione appare una finestra che mostra i codici dei rivelatori sottoposti a lettura, la loro posizione e il numero di tracce conteggiate, eventuali errori sono indicati da opportuni colori. In caso di errore nella lettura del codice basta cliccare sullo stesso e immettere quello corretto.

- Con il tasto FINISH si chiude la finestra e i dati vengono salvati in automatico nel formato: IMGXXXXX.TRK; se una plastica viene riletta i dati vengono sovrascritti e in automatico viene creata una copia di BACKUP del precedente in formato *.BAK;
- Il comando SETUP AS DOSEREADER permette la visualizzazione dei risultati.
- Il file con i dati può essere aperto con EXCEL, in questo modo i dati possono essere filtrati, stampati o esportati.

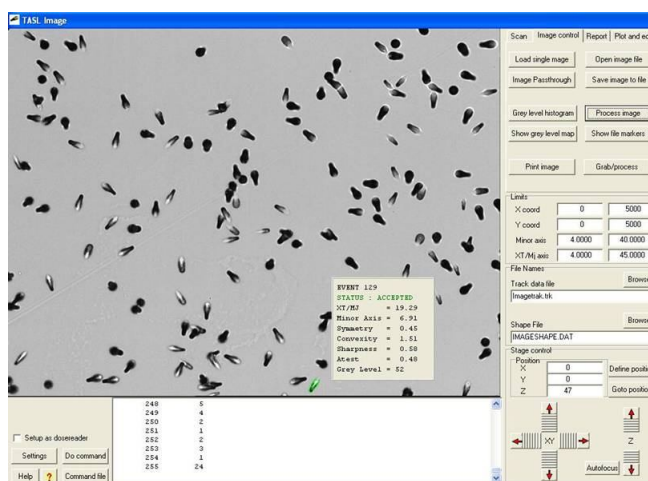


Figura 4.2 - visualizzazione sul monitor del conteggio delle tracce dopo aver avviato la scansione

Per il protocollo sperimentale si sono seguite le procedure riportate nelle tabelle:

GIORNO 0 Esperimento 0 con 11 rivelatori CR39

Operazioni	Valori
Regolare la concentrazione dell'idrossido di sodio (NaOH)	25±0.5%
Raggiungere la temperatura del bagno di idrossido di sodio (NaOH)	96°C
Tempo dei rivelatori in idrossido di sodio (NaOH)	60 minuti
Regolare la concentrazione di acido acetico (CH ₃ COOH)	2%
Tempo dei rivelatori in acido acetico (CH ₃ COOH)	30 minuti
Tempo lavaggio dei rivelatori con acqua deionizzata	30 minuti

Tabella 4.10 – Procedure sperimentali gruppo 0

GIORNO 1 Esperimenti 1 e 2 con rivelatori gruppo 1 e gruppo 2

Operazioni per il Gruppo 1	Valori
Regolare la concentrazione dell'idrossido di sodio (NaOH)	26±0.5%
Raggiungere la temperatura del bagno di idrossido di sodio (NaOH)	98°C
Tempo dei rivelatori in idrossido di sodio (NaOH)	62 minuti
Regolare la concentrazione di acido acetico (CH ₃ COOH)	2,5%
Tempo dei rivelatori in acido acetico (CH ₃ COOH)	32 minuti
Tempo lavaggio dei rivelatori con acqua deionizzata	30 minuti
Mentre i rivelatori del Gruppo 1 sono immersi nella soluzione di acido acetico operare con i rivelatori del Gruppo 2	
Controllare la concentrazione dell'idrossido di sodio (NaOH)	26±0.5%
Controllare la temperatura del bagno di idrossido di sodio (NaOH)	98°C
Tempo dei rivelatori in idrossido di sodio (NaOH)	58 minuti
Controllare la concentrazione di acido acetico (CH ₃ COOH)	2,5%
Tempo dei rivelatori in acido acetico (CH ₃ COOH)	28 minuti
Tempo lavaggio dei rivelatori con acqua deionizzata	30 minuti

Tabella 4.11 – Procedure sperimentali gruppo 1 e gruppo 2

GIORNO 2 Esperimenti 3 e 4 con rivelatori gruppo 3 e gruppo 4

Operazioni per il Gruppo 3	Valori
Regolare la concentrazione dell'idrossido di sodio (NaOH)	24±0.5%
Raggiungere la temperatura del bagno di idrossido di sodio (NaOH)	98°C
Tempo dei rivelatori in idrossido di sodio (NaOH)	62 minuti
Regolare la concentrazione di acido acetico (CH ₃ COOH)	1,5%
Tempo dei rivelatori in acido acetico (CH ₃ COOH)	32 minuti
Tempo lavaggio dei rivelatori con acqua deionizzata	30 minuti
Mentre i rivelatori del Gruppo 3 sono immersi nella soluzione di acido acetico operare con i rivelatori del Gruppo 4	
Controllare la concentrazione dell'idrossido di sodio (NaOH)	24±0.5%
Controllare la temperatura del bagno di idrossido di sodio (NaOH)	98°C
Tempo dei rivelatori in idrossido di sodio (NaOH)	58 minuti
Controllare la concentrazione di acido acetico (CH ₃ COOH)	1,5%
Tempo dei rivelatori in acido acetico (CH ₃ COOH)	28 minuti
Tempo lavaggio dei rivelatori con acqua deionizzata	30 minuti

Tabella 4.12 – Procedure sperimentali gruppo 3 e gruppo 4

GIORNO 3 Esperimenti 5 e 6 con rivelatori gruppo 5 e gruppo 6

Operazioni per il Gruppo 5	Valori
Regolare la concentrazione dell'idrossido di sodio (NaOH)	26±0.5%
Raggiungere la temperatura del bagno di idrossido di sodio (NaOH)	94°C
Tempo dei rivelatori in idrossido di sodio (NaOH)	62 minuti
Regolare la concentrazione di acido acetico (CH ₃ COOH)	1,5%
Tempo dei rivelatori in acido acetico (CH ₃ COOH)	28 minuti
Tempo lavaggio dei rivelatori con acqua deionizzata	30 minuti
Mentre i rivelatori del Gruppo 5 sono immersi nella soluzione di acido acetico operare con i rivelatori del Gruppo 6	
Controllare la concentrazione dell'idrossido di sodio (NaOH)	24±0.5%
Controllare la temperatura del bagno di idrossido di sodio (NaOH)	98°C
Tempo dei rivelatori in idrossido di sodio (NaOH)	58 minuti
Controllare la concentrazione di acido acetico (CH ₃ COOH)	1,5%
Tempo dei rivelatori in acido acetico (CH ₃ COOH)	32 minuti
Tempo lavaggio dei rivelatori con acqua deionizzata	30 minuti

Tabella 4.12 – Procedure sperimentali gruppo 5 e gruppo 6

GIORNO 4 Esperimenti 7 e 8 con rivelatori gruppo 7 e gruppo 8

Operazioni per il Gruppo 7	Valori
Regolare la concentrazione dell'idrossido di sodio (NaOH)	24±0.5%
Raggiungere la temperatura del bagno di idrossido di sodio (NaOH)	94°C
Tempo dei rivelatori in idrossido di sodio (NaOH)	62 minuti
Regolare la concentrazione di acido acetico (CH ₃ COOH)	2,5%
Tempo dei rivelatori in acido acetico (CH ₃ COOH)	28 minuti
Tempo lavaggio dei rivelatori con acqua deionizzata	30 minuti
Mentre i rivelatori del Gruppo 7 sono immersi nella soluzione di acido acetico operare con i rivelatori del Gruppo 8	
Controllare la concentrazione dell'idrossido di sodio (NaOH)	24±0.5%
Controllare la temperatura del bagno di idrossido di sodio (NaOH)	94°C
Tempo dei rivelatori in idrossido di sodio (NaOH)	58 minuti
Controllare la concentrazione di acido acetico (CH ₃ COOH)	2,5%
Tempo dei rivelatori in acido acetico (CH ₃ COOH)	32 minuti
Tempo lavaggio dei rivelatori con acqua deionizzata	30 minuti

Tabella 4.11 – Procedure sperimentali gruppo 7 e gruppo 8

4.9.4. Risultati sperimentali delle prove

Dalla verifica sperimentale delle 8 prove si è proceduto al calcolo delle varianze e del relativo rapporto, come riportato nelle tabelle 4.9 e 4.10.

			ATTESO		DETERMINATO
			Tracce cm ⁻²		Tracce cm ⁻²
DATA	OPERATORE	Campioni		PROVA	
		1	2867	1	2719
		2	2950	2	2800
		3	2969	3	2814
		4	2780	4	2850
		5	2804	5	2665
		6	2877	6	2882
		7	2695	7	2792
		8	3131	8	2515
		9	2821		
		10	2648		
		11	2928		
		Media	2860.89	Media	2754.49
		Scarto tipo	134.88	Scarto tipo	118.92
		Varianza attesa	18195	Varianza determinata	14143.86
Varianza determinata/Varianza attesa					0.77

Tabella 4.10 – Rapporto tra varianza determinata e varianza attesa al 95% di probabilità

Numero della prova		0=riferimento	8	7	4	3	6	5	2	1
Rivelatori numero		11	n	n	n	n	n	n	n	n
Temperatura (°C)		96	94	94	98	98	94	94	98	98
Conc. NaOH (% P/V)		25	24	24	26	26	24	24	26	26
Tempo sviluppo (min)		60	58	62	58	62	58	62	58	62
Conc. CH ₃ COOH (% P/V)		2	2,5	2,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,5	2,5
Tempo CH ₃ COOH (min)		30	32	28	28	32	32	28	28	32
Livello di grigio		187	198	182	198	182	182	198	182	198
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 Tracce radon (media di n misure)			2515	2792	2850	2814	2882	2665	2800	2719
Ripetibilità' del riferimento (numero combinazione=0) su 11 campioni		Variabili critiche			numero combinazione			risultato		
		V _{TEMP}	82,202275		1			s	2719,1754	
Rivelatore n.		V _{C NaOH}	24,002545		2			t	2799,8574	
1		V _{tempo}	14,497121		3			u	2813,536	
2		V _{C CH₃ COOH}	96,159712		4			v	2849,8111	
3		V _{t CH₃ COOH}	43,981412		5			w	2664,6593	
4		V _{LIV GRIGIO}	134,65838		6			x	2882,2883	
5		V _{FOCAL}	112,45486		7			y	2791,6103	
6					8			z	2515,0128	
7								media, x _{RO}	2754,4938	
8								scarto tipo s _{RO}	118,92799	
9								media riferimento, x	2860,8902	
10								scarto tipo riferimento s	134,88801	
11								Varianza s ² _{RO}	14143,866	
media x		2860,89024						Varianza riferimento s ²	18195	
scarto tipo s		134,8880085						s ² _{RO} /s ²	0,7773587	
Varianza s ²		18195								
					Variabile di Fisher			F _{tab} (α=0,05), 7, 10	3,14	OK

Tabella 4.11 – Foglio di calcolo con i risultati delle prove di robustezza ottenuti alle condizioni sperimentali sopraindicate

4.9.5. Criterio di accettazione

Il rapporto varianza determinata/varianza attesa non deve essere superiore alla variabile di Fischer (F) corrispondente ai gradi di libertà delle due varianze stesse ed al livello di rischio α prescelto ($\alpha=5\%$). Nel nostro caso, per 8 risultati delle prove sperimentali ($v_1=7$) e 11 campioni del riferimento ($v_2=10$), il valore della variabile di Fischer tabulato $F_{\text{tab}}_{(\alpha=0,05)}=3.14^3$.

CONCLUSIONI

I risultati delle prove di robustezza costituiscono parte della valutazione sperimentale che precede la procedura di accreditamento di un metodo analitico. Dallo studio condotto si può concludere che, da una valutazione di robustezza, il metodo “Determinazione dell’esposizione e della concentrazione di attività di radon con rivelatori passivi di tracce nucleari tipo CR39”, per le deliberate variazioni effettuate rispetto alla procedura standard di sviluppo, risulta essere robusto.

Per gli altri parametri del piano di validazione si è proceduto ad effettuare la stesura del processo di verifica e l’individuazione dei criteri di accettazione.

PARAMETRI	RICHIESTI	DETERMINATI
Robustezza	$F \leq 3.14$	$F = 0.77$
Limite di quantificazione (LOQ)	$\leq 78.86 \text{ tracce cm}^{-2}$	Risultati sperimentali
Limite di rilevabilità (LOD)	$\leq 39.43 \text{ tracce cm}^{-2}$	Risultati sperimentali
Ripetibilità	Per 10 prove con 10 rivelatori, s_r/σ_r deve essere compreso fra 0.348 e 1.669	Risultati sperimentali
Incertezza	U misurata \leq U obiettivo 2U obiettivo ai diversi livelli: 20% $100 \text{ kBqhm}^{-3} \Rightarrow 30 \text{ tracce cm}^{-2}$ $500 \text{ kBqhm}^{-3} \Rightarrow 147 \text{ tracce cm}^{-2}$ $1000 \text{ kBqhm}^{-3} \Rightarrow 279 \text{ tracce cm}^{-2}$ $2000 \text{ kBqhm}^{-3} \Rightarrow 586 \text{ tracce cm}^{-2}$	Risultati sperimentali
Esattezza o Giustezza	$t \leq 2.262$	Risultati sperimentali
Intervallo di linearità	Limite inferiore= LOQ Limite superiore= 3124 tracce cm^{-2} (a 2000 kBqhm^{-3} di esposizione)	Risultati sperimentali
Intervallo di lavoro	Limite inferiore= LOQ Limite superiore= 3124 tracce cm^{-2} (a 2000 kBqhm^{-3} di esposizione)	Risultati sperimentali
Campo di applicazione	da LOQ a 2000 kBqhm^{-3}	Risultati sperimentali
Specificità	Non valutata	Risultati sperimentali

BIBLIOGRAFIA

- 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.
- Busigin A., Van Der Viiren, Antoon W., Philips, Colin R., (1979) - Interpretation of the response of continuous Radon monitors to transient Radon concentration, Health Physics. 37(5), 659-667.
- De Felice P., Le norme ISO in preparazione sulla determinazione dei limiti di decisione e di rivelazione nelle misurazioni di radioattività, Convegno AIRP "Metodologie radiochimiche e radiometriche in radioprotezione" Urbino, 20-22 giugno 1995.
- Durrani S.A., Ilic R., Radon Measurements by Etched Track Detectors: Applications in Radiation Protection, Earth Sciences and the Environment, World Scientific, Singapore, 1997.
- Eisenbud M., Paschoa A.S., Environmental Radioactivity, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, vol 280, pp 470-482, (1989)
- EPA Document Number 402-R-92-004 (Luglio 1992) "Indoor Radon and Decay Product Measurement Device Protocol" (in particolare "Section 2.2 - Protocol for Using Alpha Track Detectors (AT or ATD) to Measure Radon Concentration").
- Ielsch G., Thièblemont D., Labed V., Richon P., Tymen G., Ferry C., Robé M.C., Baudron J.C., Béchenec F., Radon (^{222}Rn) level variations on a regional scale: influence of the basement trace element (U, Th) geochemistry on radon exhalation rates, Journal of Environmental Radioactivity, vol 53, pp 75-79 (2001)
- ISPRA annuario dei dati ambientali (edizione 2011)
- Nikezic D., F.M.F. Ng, K.N. Yu, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 217 (2004) 637.
- Norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005. Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura;
- Norma UNI CEI ENV 13005:2000. Guida all'espressione dell'incertezza di misura;

- Norma UNI EN ISO 9001 :2000 Sistemi di gestione per la qualità - Requisiti ;
- Norma UNI EN ISO 9004:2000 Sistemi di gestione per la qualità. Linee guida per il miglioramento delle prestazioni;
- Ruckerbauer F., Winkler R., Radon concentration in soil gas: a comparison of method, *Applied Radiation and Isotopes*, vol 55, pp 273- 280 (2000)
- Tommasino L., *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 17 (1995) 43.
- Torri G. et al., Risultati preliminari del primo interconfronto nazionale su misure di radon organizzato dall'APAT con riferibilità ai campioni nazionali dell'INMRI-ENEA. V Congresso Italiano "Metrologia & Qualità, Torino Marzo 2007.
- UNI ISO 3534-1:2000 "Statistica – Vocabolario e simboli".
- UNI ISO 5725-1:2004 "Accuratezza (esattezza e precisione) dei risultati e dei metodi di misurazione – Parte 1: Principi generali e definizioni ”
- UNICHIM 179/0 edizione 2011 "Linee Guida per la convalida di metodi analitici nei laboratori chimici. Criteri generali".
- UNICHIM 179/1 edizione 2011 "Linee Guida per la convalida di metodi analitici nei laboratori chimici. Valutazione della precisione (ripetibilità stretta) di un metodo analitico seguito in un unico laboratorio da un solo operatore su di un unico strumento in un breve intervallo di tempo".
- Voli G. *et al.* (2012) – Piano di validazione per un metodo interno per la misura di esposizione/concentrazione di attività di radon in aria con rivelatori passivi di tracce nucleari (SSNTD's). Atti del XXXV Congresso Nazionale di Radioprotezione (AIRP), Venezia 17 – 19 Ottobre 2012, pp. 445 – 460.
- Woolliscroft M., (1992) - The principles of radon remediation and protection in UK dwellings. *Radiation Protection Dosimetry* Vol. 42 No.3 pp. 211 – 216.