

Metodi di misura radiometrici: confronti e criticità

Rosella Rusconi
ARPA Lombardia

La radioattività nelle acque potabili ed il gemellaggio di ARPA Veneto e ARPA Lombardia con la Polonia. Verona, 4 dicembre 2007

Cosa misurare?

- Attività α e β totale
- Trizio
- Isotopi dell'Uranio
- Ra-226
- Ra-228
- Rn-222
- Pb-210
- Po-210
- Isotopi del Torio
- Sr-90
- γ emettitori

Con quale sensibilità?

- Attività α e β totale
- Trizio
- Isotopi dell'Uranio
- Ra-226
- Ra-228
- Rn-222
- Pb-210
- Po-210
- Isotopi del Torio
- Sr-90
- γ emettitori

LIVELLI DI SCREENING:

- 0,1 Bq/L; 1 Bq/L
- 100 Bq/L
- 3 Bq/L
- 0,5 Bq/l
- 0,2 Bq/L
- 100 Bq/L
- 0,2 Bq/L
- 0,1 Bq/L
- 0,6 Bq/L
- 4,9 Bq/L
- Cs-137: 11 Bq/L

Con quale sensibilità?

- Attività α e β totale
- Trizio
- Isotopi dell'Uranio
- Ra-226
- Ra-228
- Rn-222
- Pb-210
- Po-210
- Isotopi del Torio
- Sr-90
- γ emettitori

Il pretrattamento è sempre necessario

Nella maggior parte dei casi è necessaria una vera separazione radiochimica

1. Servono risorse radiochimiche
2. Problemi specifici di misure α e β ($\neq \gamma$)

Cosa misurare?

Parametro di screening:
concentrazione di attività
 α e β totale

**Livelli di screening
(proposta):**

α : 100 mBq/L

β : 1000 mBq/L

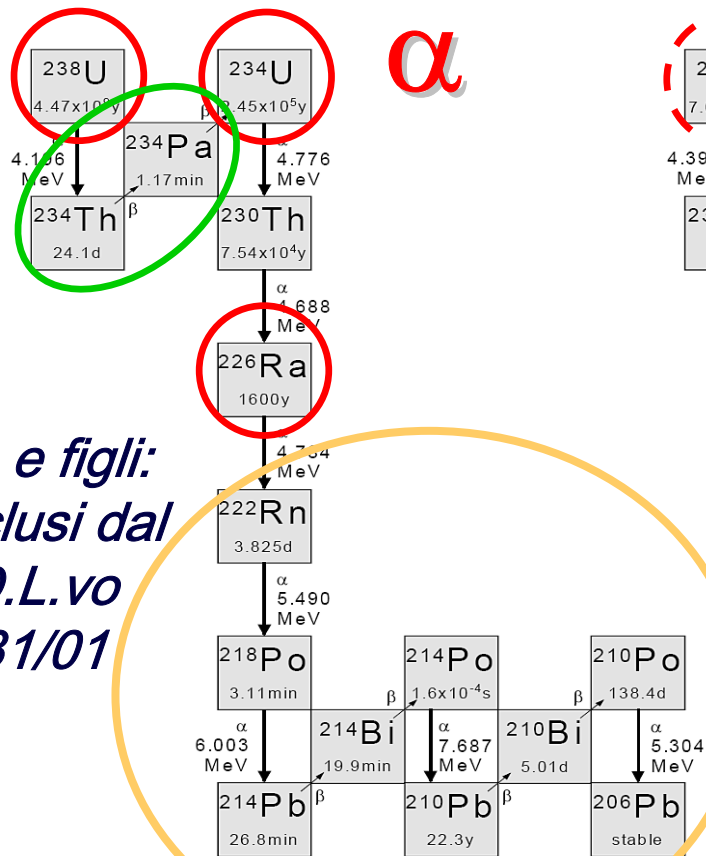
**Sensibilità
“desiderabili”:**

α : 40 mBq/L

β : 400 mBq/L

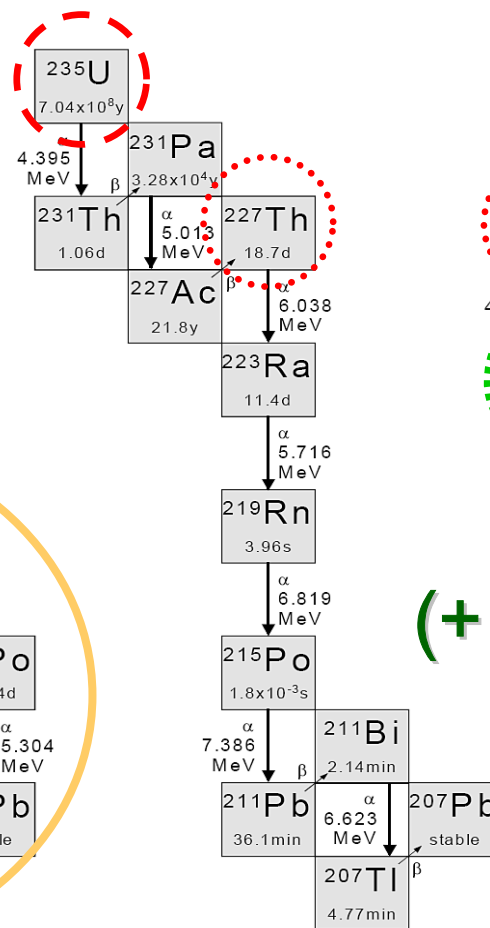
Attività alfa e beta totale

^{238}U -Series

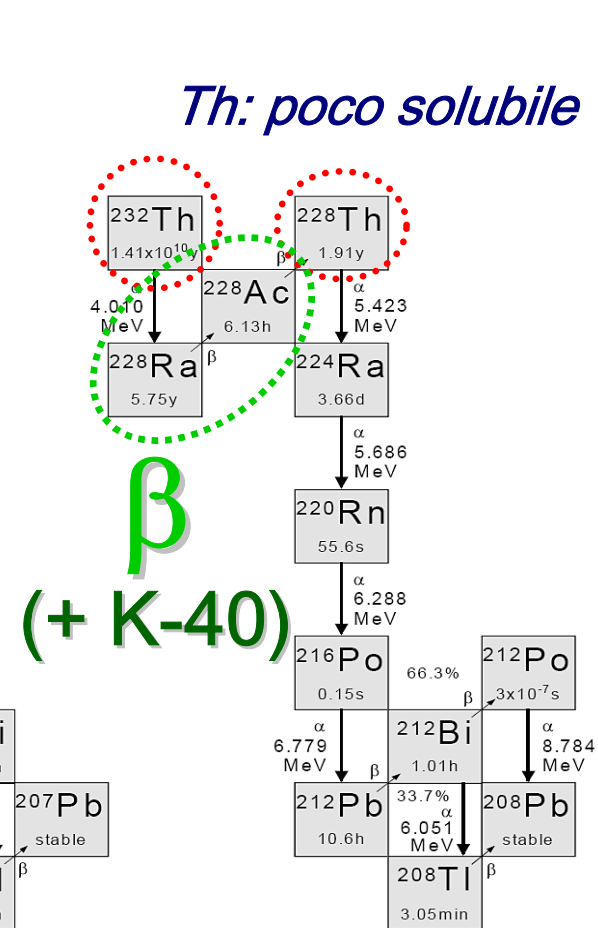


*Rn e figli:
esclusi dal
D.L.vo
31/01*

^{235}U -Series



^{232}Th -Series



➤ *E' necessario eliminare Rn e figli*

➤ *Contributo di Pb-210/Bi-210 (β) e Po-210 (α) : ?*

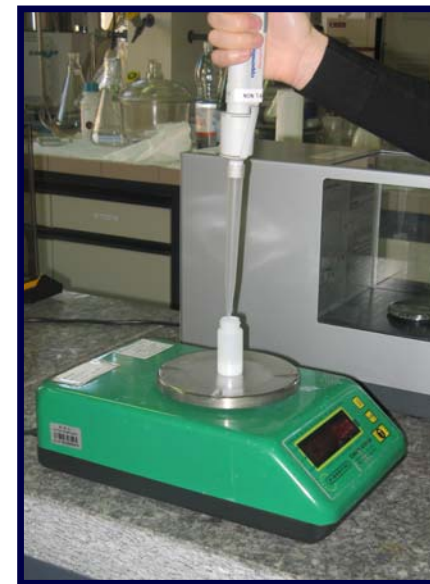
CONTEGGIO TOTALE della SORGENTE SPESSA (ISO 9696 E 9697)

- Acidificare con HNO_3 ed evaporare fino a quasi completa essiccazione (*Rn*)
- Aggiungere H_2SO_4 e calcinare in muffola a 350°C
- Distribuire su piattello




CONTEGGIO LSC CON DISCRIMINAZIONE α/β (In attesa pubblicazione UNI – In inchiesta pubblica ISO)

- Acidificare con HNO_3 a pH 2.5 e concentrare 1:10 per lenta evaporazione fino a pH 1,5 (*Rn*)
- Trasferire in una fiala in PET teflonato aggiungendo cocktail scintillante (base DIN)



PREPARAZIONE: ISO

1.  **Tempo : 48 h**

2. Ripetibilità nella preparazione del campione:

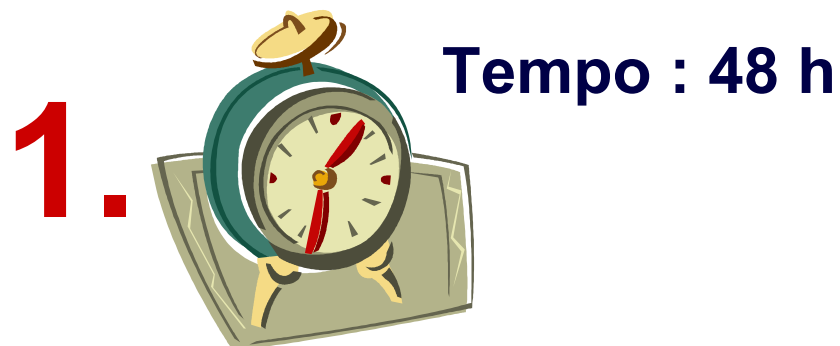
PREPARAZIONE: LSC

1.  **Tempo : 1-8 h**

2. Ripetibilità nella preparazione del campione:

Misura in condizioni di ripetibilità di campioni marcati, calcolo dello scarto tipo di ripetibilità (sottrazione componente poissoniana)

PREPARAZIONE: ISO



2. Ripetibilità nella preparazione del campione:

α : 15 %
 β : 7 %

PREPARAZIONE: LSC



2. Ripetibilità nella preparazione del campione:

α : 4,5 %
 β : 2,5 %

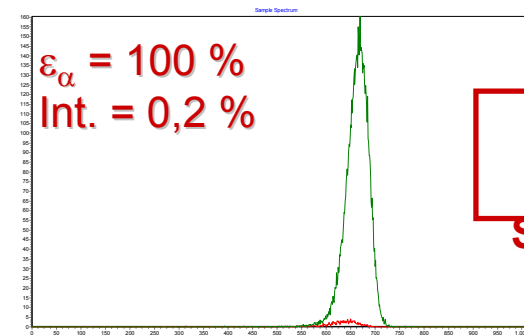
Contributo importante all'incertezza di misura

Impostazione e gestione strumento - ISO

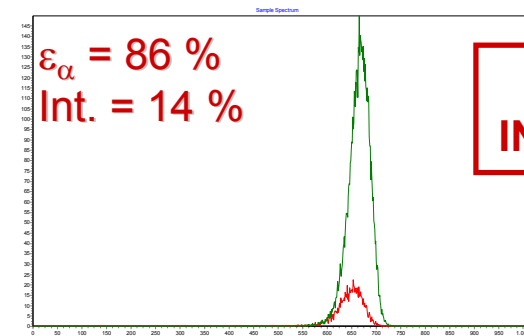
● Semplice nei contatori α e β totale, più laboriosa nei sistemi che misurano contemporaneamente α e β (impostazione discriminazione)

Impostazione e gestione strumento - LSC

■ Laboriosa: impostazione circuito di discriminazione, dipende dall'energia e dallo spegnimento del campione



**= SETUP,
≠
SPEGNIMENTO**



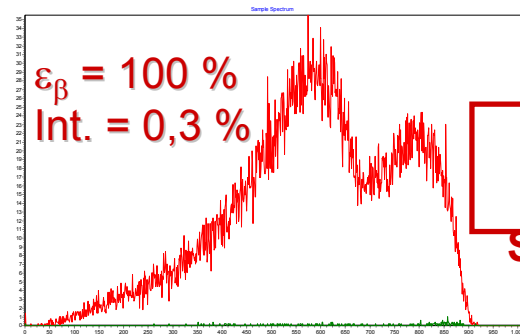
**≠
INTERFERENZA,
≠ EFFICIENZA**

Impostazione e gestione strumento - ISO

● Semplice nei contatori α e β totale, più laboriosa nei sistemi che misurano contemporaneamente α e β (impostazione discriminazione)

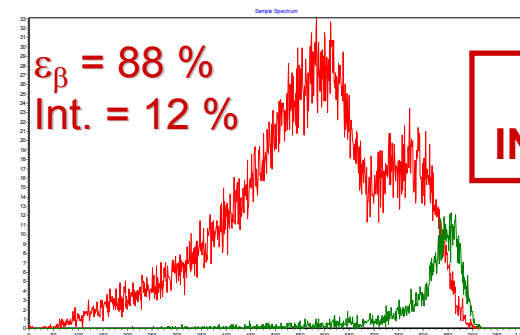
Impostazione e gestione strumento - LSC

■ Laboriosa: impostazione circuito di discriminazione, dipende dall'energia e dallo spegnimento del campione



= SETUP,
≠

SPEGNIMENTO



≠
INTERFERENZA,
≠ EFFICIENZA

Impostazione e gestione strumento - ISO

- Semplice nei contatori α e β totale, più laboriosa nei sistemi che misurano contemporaneamente α e β (impostazione discriminazione)
- Verifica periodica delle prestazioni strumentali (ε , discriminazione, fondo)

Impostazione e gestione strumento - LSC

- Laboriosa: impostazione circuito di discriminazione, dipende dall'energia e dallo spegnimento del campione
- Verifica periodica delle prestazioni strumentali (ε , discriminazione, fondo)
- Verifica periodica dei materiali (liquido scintillante, fiale)

EFFICIENZA: ISO

● α : dipende dall'Energia:

$$\varepsilon (^{241}\text{Am}) = 0,134 \pm 0,011$$

$$\varepsilon (^{236}\text{U}) = 0,090 \pm 0,014 \text{ -33\%}$$

● β : dipende dall'Energia e dalla forma dello spettro

$$\varepsilon (^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}) = 0,1012 \pm 0,0052$$

$$\varepsilon (^{40}\text{K}) = 0,0887 \pm 0,0076 \text{ -12\%}$$

EFFICIENZA: LSC

■ α : non dipende dall'Energia

$$\varepsilon = 1$$

■ β : dipende dall'Energia e dalla forma dello spettro

$$\varepsilon (^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}) = 0,591 \pm 0,023$$

$$\varepsilon (^{40}\text{K}) = 0,763 \pm 0,024 \text{ +29\%}$$

DICHIARARE IL RADIONUCLIDE UTILIZZATO PER LA TARATURA, INFLUENZA IL RISULTATO

RICALCOLARE L'EFFICIENZA UTILIZZANDO MEDIE E INCERTEZZE RETTANGOLARI :

EFFICIENZA

● ε_{α} (ISO):

$$\varepsilon (^{241}\text{Am}) = 0,134 \pm 0,011$$

$$\varepsilon (^{236}\text{U}) = 0,090 \pm 0,014$$

$$\varepsilon_{\text{rett}} = 0,112 \pm 0,013$$

● ε_{β} (ISO):

$$\varepsilon (^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}) = 0,1012 \pm 0,0052$$

$$\varepsilon (^{40}\text{K}) = 0,0887 \pm 0,0076$$

$$\varepsilon_{\text{rett}} = 0,0949 \pm 0,0036$$

INCERTEZZA DI MISURA E RISULTATI

Comprende il contributo dell'incertezza di interferenza

ALFA	Contributo % alla varianza	
	ISO	LSC
Grandezza		
C_L	8,8 %	73,3 %
C_F	4,4 %	8,4 %
ε	86,8 %	18,3 %
Q	0,0 %	0,0 %

BETA	Contributo % alla varianza	
	ISO	LSC
Grandezza		
C_L	16,4 %	83,9 %
C_F	6,0 %	14,1 %
ε	77,6 %	2,0 %
Q	0,0 %	0,0 %

Comprende il contributo dell'incertezza di ripetibilità

INCERTEZZA DI MISURA E RISULTATI

ALFA	Contributo % alla varianza	
	ISO	LSC
Grandezza		
C_L	8,8 %	73,3 %
C_F	4,4 %	8,4 %
ε	86,8 %	18,3 %
Q	0,0 %	0,0 %

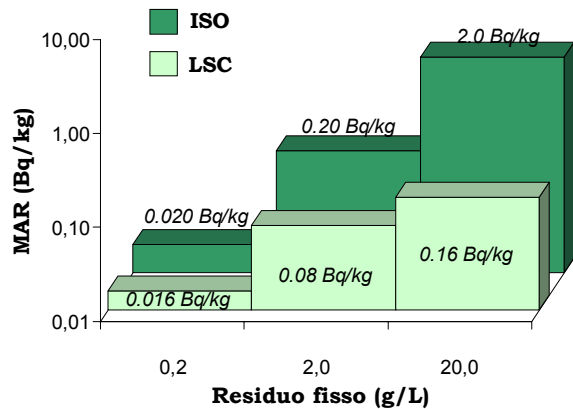
Risultato (mBq/L):	73 ± 28 (38%)	75 ± 18 (24%)
--------------------	----------------------	----------------------

BETA	Contributo % alla varianza	
	ISO	LSC
Grandezza		
C_L	16,4 %	83,9 %
C_F	6,0 %	14,1 %
ε	77,6 %	2,0 %
Q	0,0 %	0,0 %

Risultato (mBq/L):	119 ± 23 (19%)	160 ± 70 (44%)
--------------------	-----------------------	-----------------------

SENSIBILITA' ANALITICA

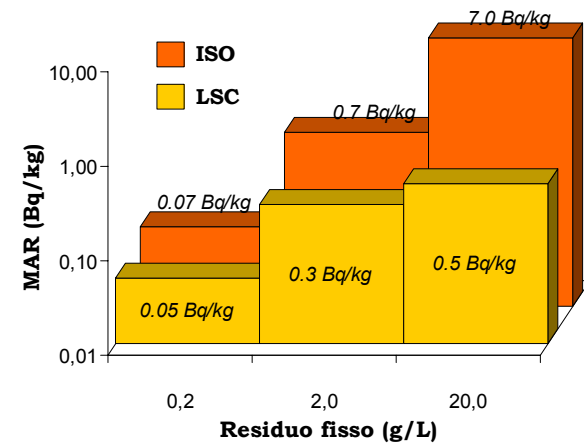
Alfa



**Sensibilità “desiderabile” : 40
mBq/L**

- ➔ LSC: sempre raggiunta
- ➔ ISO: residuo fisso < 300 mg/L

Beta



**Sensibilità “desiderabile” : 400
mBq/L**

- ➔ LSC: sempre raggiunta
- ➔ ISO: sempre raggiunta

Criticità proprie della LSC:

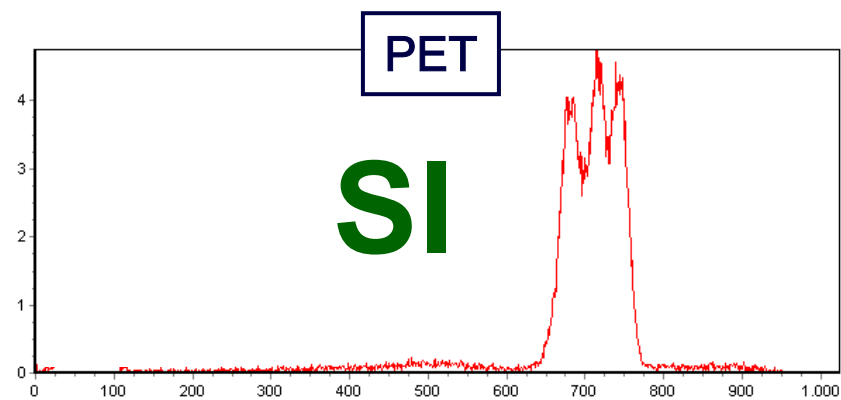
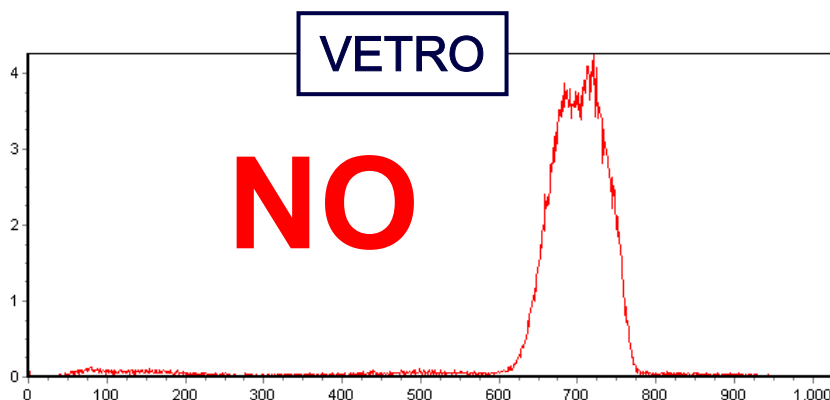
FIALE

● Fondo:

Fiala in vetro NO	Fiala in PET SI
7,182 ± 0,085 cpm	2,620 ± 0,051 cpm

● Impermeabilità al Rn: Vetro **SI**, PET **NO**, PET teflonato **SI**

● Influenza sulla discriminazione α/β :



Criticità proprie della LSC:

LIQUIDO SCINTILLANTE

- Modalità di conservazione (temperatura ambiente)
- Mantenimento nel tempo delle prestazioni (capacità di discriminazione)
- Mantenimento delle prestazioni al variare del lotto di produzione (capacità di discriminazione, fondo)



Verificare periodicamente le prestazioni, anche attraverso l'uso di campioni marcati

Alcune considerazioni generali

- Ogni metodo analitico ha le sue criticità:
Spettrometria γ : riproducibilità delle condizioni di taratura (geometria, densità e composizione chimica); utilizzo di materiali adeguati (es.: contenitori a tenuta di radon per misure di Rn e Ra); possibili disequilibri delle Σ radioattive naturali, etc.
- Abbiamo in genere minore dimestichezza con i metodi di misura della radiazione α e β , che presentano problemi peculiari
- Negli ultimi anni molti laboratori si sono dotati di contatori a scintillazione liquida: utili, ma non esenti da problemi specifici:
 - qualità dei materiali e costanza nel tempo delle loro prestazioni
 - 'sensibilità' alle caratteristiche proprie del campione (colore, pH, etc.)
 - cattiva risoluzione (α)
 - difficilmente è prevedibile l'uso di traccianti interni per efficienza e rese di separazione (cattiva risoluzione – traccianti radioattivi, modifica caratteristiche campione – traccianti chimici)
 - criticità dell'impostazione del circuito per la discriminazione α/β

Alcune considerazioni generali

- Molti laboratori sono coinvolti nelle pratiche per l'accreditamento dei metodi analitici (ISO 17025): siamo obbligati a ripensare a modalità di lavoro che davamo per scontate
- Nascono nuovi (e vecchi) problemi:
 - modalità di validazione dei metodi analitici
 - verifica periodica dei metodi
 - valutazione delle incertezze
 - modalità di espressione della sensibilità analitica
 - necessità di disporre di standard di taratura adeguati, e di garantirne l'affidabilità nel tempo (*costi !!*)
 - necessità di disporre di materiali di riferimento certificati
 - necessità di partecipare a circuiti interconfronto:
come rispondere?
- Le nuove norme ISO propongono la valutazione della minima attività rivelabile secondo le nuove norme della serie ISO 11929 (*dalla ISO 11929-7 in poi, che prevede l'uso di metodi statistici bayesiani per il calcolo dei limiti caratteristici*): come adeguarsi?

Concludendo:

- Abbiamo qualcosa da imparare dalla chimica analitica: la preparazione di ogni campione per la misura, dai casi più semplici (spettrometria γ sul tal quale) a quelli più complessi (metodi radiochimici) implica un'incertezza di ripetibilità mai trascurabile *a priori*, e spesso rilevante
- I metodi radiochimici che non consentono la valutazione puntuale della resa (*α/β tot, U in LSC, Ra-226 in LSC, Ra-226 in emanometria, etc.*) devono essere oggetto di attività di validazione 'robuste' e di verifiche periodiche (*verifica della ripetibilità, analisi di campioni fortificati, confronti interlaboratorio, etc.*)
- Metodi radiochimici su matrici 'complesse': la stima della resa non è 'insensibile' alle caratteristiche della matrice in analisi (*acque di scarico, terreno, materiali refrattari, etc.*)
- E' fondamentale il ruolo degli Enti centrali di riferimento, sia per facilitare la pianificazione di momenti di scambio di esperienze che per l'organizzazione di attività di approfondimento e interconfronto

Grazie