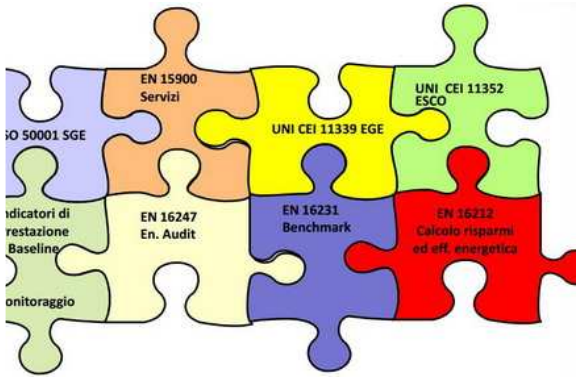
Normazione e accreditamento di metodi radiometrici per le acque potabili
Tendenze e nuovi sviluppi

Maurizio Forte, Rosella Rusconi, Silvia Arrigoni

Centro Regionale di Radioprotezione (CRR) ARPA Lombardia, Via Juvara 22, 20129 Milano

- **Evoluzione della regolamentazione**

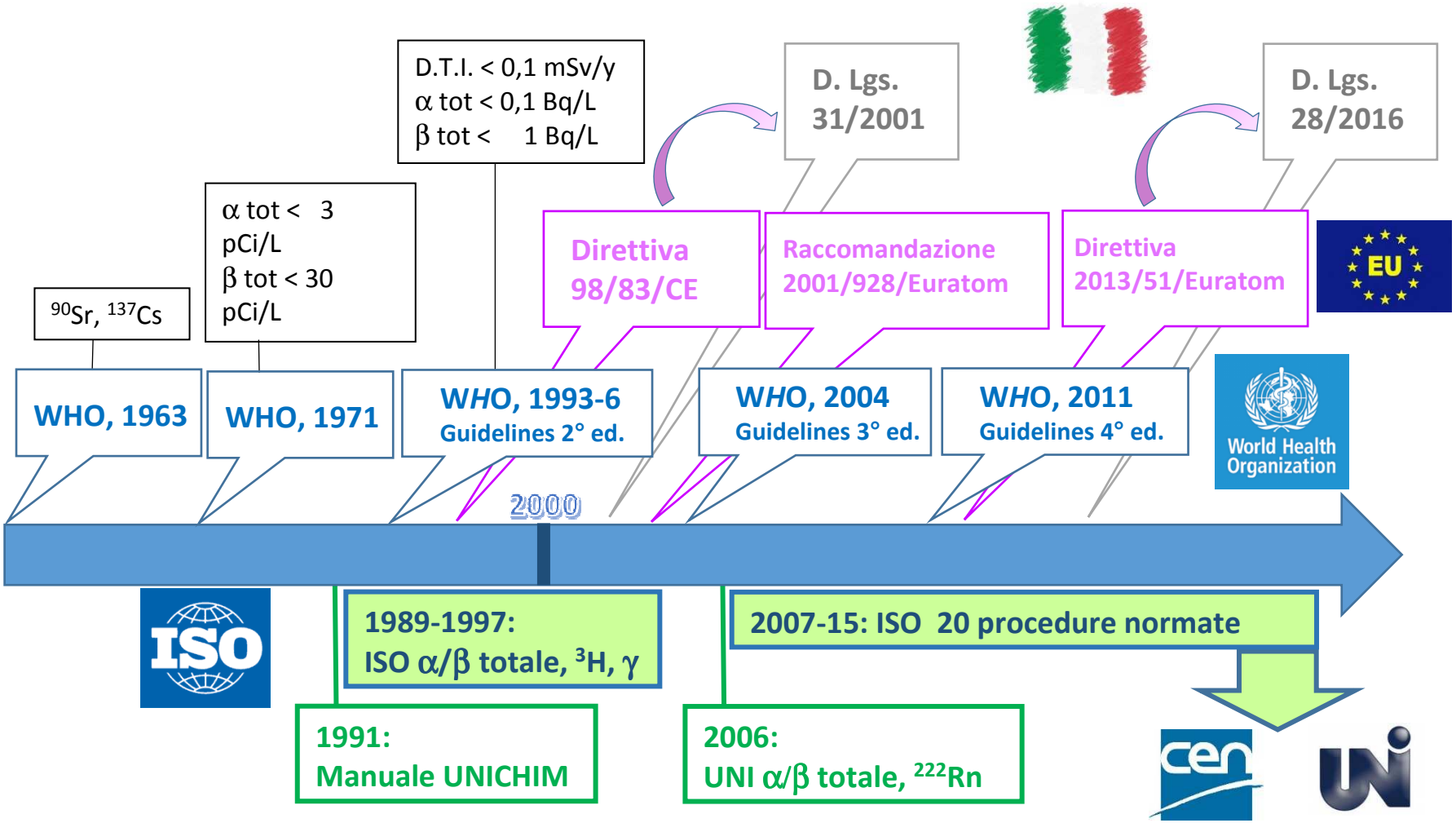


- **Produzione di nuovi metodi normati**

- **Evoluzione delle procedure**

- **Metodi normati e accreditamento**

- **Validazione dei metodi – assicurazione di qualità**


D.T.I. < 0,1 mSv/y
α tot < 0,1 Bq/L
β tot < 1 Bq/L
D. Lgs. 31/2001
D. Lgs. 28/2016
α tot < 3 pCi/L
β tot < 30 pCi/L
^{90}Sr, ^{137}Cs
Direttiva 98/83/CE
Raccomandazione 2001/928/Euratom
Direttiva 2013/51/Euratom
EU
WHO, 1963
WHO, 1971
WHO, 1993-6 Guidelines 2° ed.
WHO, 2004 Guidelines 3° ed.
WHO, 2011 Guidelines 4° ed.
World Health Organization
2000
ISO
1989-1997: ISO α/β totale, ^{3}H, γ
2007-15: ISO 20 procedure normate
1991: Manuale UNICHIM
2006: UNI α/β totale, ^{222}Rn
cen
UNI

Procedure ISO per la misura radioattività

ISO **Technical Commission 85** (Nuclear energy, nuclear technologies, and radiological protection)- SC2 WG17: Radioactivity measurements:

- ❑Dosimetria
- ❑Tecniche misure nucleari
- ❑Metodi per matrici di vario tipo

Radioattività nelle acque – situazione ante 2000

ISO **Technical Commission 147** (Water quality): 1978 (campionamento, procedure chimiche..) SC3: Radioactivity measurements

Codice	Anno emissione	Titolo norma
Unichim	1991	Saggi radiometrici sulle acque (N.154/1991)
ISO 9696	1992	Attività alfa totale (sorgente spessa)
ISO 9697	1992	Attività beta totale (sorgente spessa)
ISO 9698	1989	Trizio
ISO 10703	1997	Spettrometria gamma

Procedure ISO per la radioattività nelle acque – post 2000

Tc 147 – SC3: 20 + 8 paesi

Codice	Anno emissione	Titolo norma
ISO 9696	2007	Attività alfa totale (sorgente spessa)
ISO 9697	2015	Attività beta totale (sorgente spessa)
ISO 9698	2010	Trizio
ISO 10703	2007	Spettrometria gamma
ISO 10704	2009	Attività alfa e beta totale (sorgente sottile)
ISO 11704	2010	Attività alfa e beta totale (sorgente sottile)
ISO 13160	2012	Stronzio 89 e stronzio 90
ISO 13161	2011	Polonio 210
ISO 13162	2011	Carbonio 14
ISO 13163	2013	Piombo 210
ISO 13164-1	2013	Radon 222 – Principi generali
ISO 13164-2	2013	Radon 222 – Spettrometria gamma
ISO 13164-3	2013	Radon 222 – Emanometria
ISO 13164-4	2015	Radon 222 – Scintillazione liquida
ISO 13165-1	2013	Radio 226 – Scintillazione liquida
ISO 13165-2	2014	Radio 226 - Emanometria
ISO 13165-3	2016	Radio 26 – Coprecipitazione e spettrometria gamma
ISO 13166	2014	Uranio – Spettrometria alfa
ISO 13167	2015	Plutonio, americio, curio and nettunio —Spettrometria alfa
ISO 13168	2015	Trizio e carbonio 14 – metodo simultaneo

Codice	Anno revisione	Titolo norma
ISO 9696	2012 (R3)	Attività alfa totale (sorgente spessa)
ISO 9697	2015 (R3)	Attività beta totale (sorgente spessa)
ISO 9698	2010 (R2)	Trizio
ISO 10703	2011 (R3)	Spettrometria gamma

LE NORME ISO NEGLI ULTIMI ANNI:

- Recepimento automatico (2015): ISO ~~EN~~ ~~UNI~~
- Introduzione di parametri di qualità
- Calcolo dell'incertezza di misura e limiti caratteristici
- Anche acque di scarico/industriali
- Metodi rapidi

Metodi normati: utili per l'accreditamento ISO 17025 (verifica delle prestazioni)

ACCREDIA RT-08: anche procedure di enti «autorevoli» (IAEA, ASTM, EPA, ...ISPRA ecc.)

ISPRA: Manuale «Trattamento campioni e metodi di analisi» Task 01.01.04 (???)

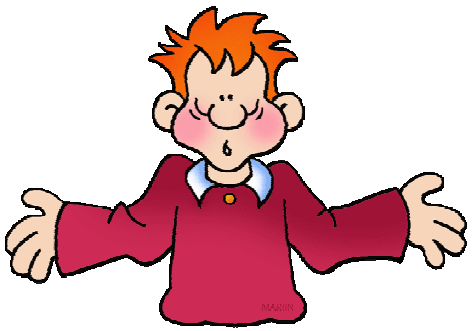
UNI: no norme sulle acque – in preparazione metodo generale spettrometria γ !

Laboratori radiometrici e accreditamento in Italia: la situazione a oggi

Tecnica/parametro	N° laboratori italiani accreditati	N° laboratori ARPA accreditati	% laboratori ARPA sul totale
Spettrometria gamma	21	11	52 %
Attività alfa/beta totale	5	5	100 %
Radio 226	1	1	100 %
Radon 222*	3	2	66 %
Stronzio 90	4	2	50 %

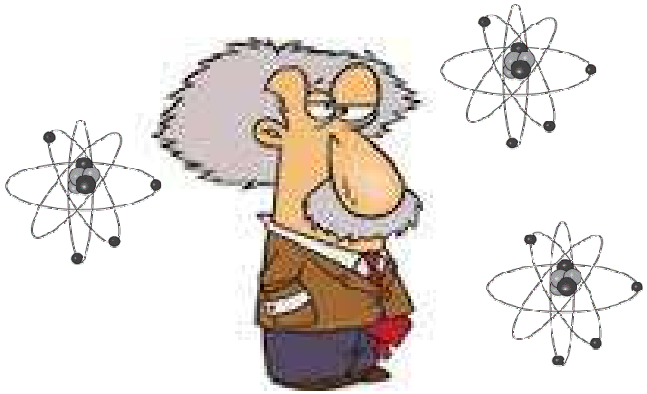
D. Lgs. 28/2016: requisiti sull'assicurazione di qualità dei dati !!!

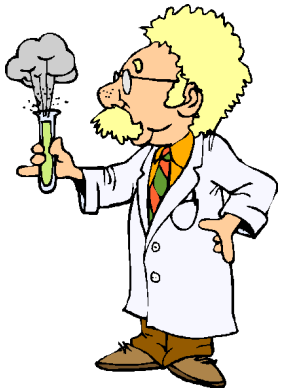
- *Accreditamento ISO 17025*
- *Sistema qualità interno (verifica I.S.S.)*



VALIDAZIONE DI METODI RADIOMETRICI:

- ISO 17025: Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura
- Eurachem Guide: The fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics", 2nd edition (+altri progetti europei)
- ACCREDIA (RT-08: Prescrizioni per l'accreditamento dei laboratori….)
- IAEA (TecDoc, procedures, collaborative studies)
- Altri paesi (Nordtest….)
- Documenti interni
  - ❑ Ritagliati su procedure chimiche
  - ❑ Necessità di adattamento «critico»
  - ❑ Specificità: variabilità del misurando (distribuzione poissoniana dei conteggi)
  - ❑ Specificità: variabilità delle condizioni di misura (tempi di conteggio….)





VALIDAZIONE DI METODI RADIOMETRICI:

- Campo di applicazione (range di misura, linearità)
- Precisione (ripetibilità, limite di ripetibilità, riproducibilità)
- Esattezza
- Incertezza
- Limiti caratteristici (soglia di decisione, limite di rivelazione)

nostre considerazioni

ISPRA: Manuale «Trattamento campioni e metodi di analisi» Task 01.01.04

CAMPO DI APPLICAZIONE

Campo di applicazione - intervallo di misura

Tipo di matrice
Tipo di radionuclide, energia (spettr. γ)

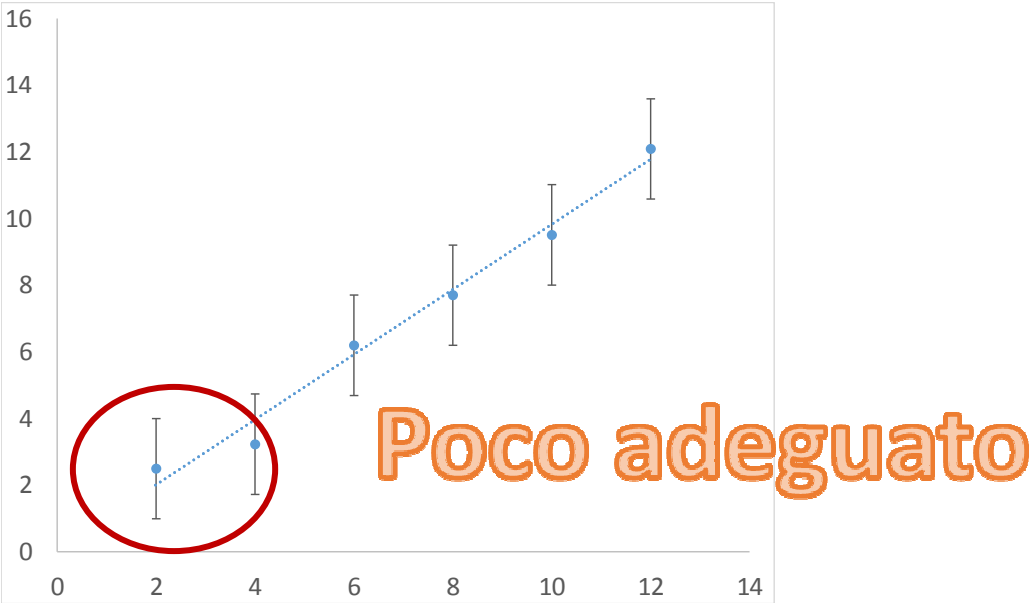
Intervallo di valori di concentrazione

Intervallo di linearità

Sempre necessario? In teoria NO
Nel nostro caso il modello da verificare è $y = m \cdot x$ $m = \varepsilon$ (efficienza)
Limite inferiore = Limite di rivelazione

VERIFICA LINEARITÀ $r_{net} = \varepsilon \cdot a$

- Intervalli equispaziati
- Omoschedasticità
- Test di Mandel
- *(Verifica passaggio per l'origine)*



ANALISI DEI RESIDUI

- Non necessariamente equispaziati
- No omoschedasticità
- Eventuale passaggio per l'origine

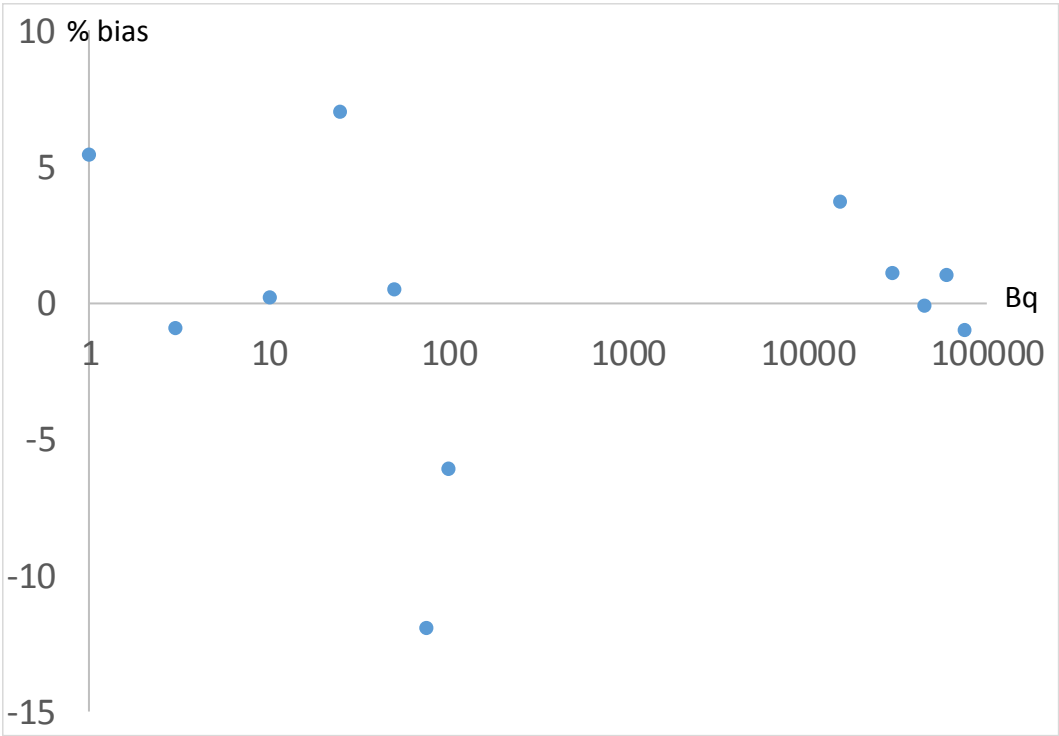
Camp. N°	Attività /DL	Residuo (cps)	Residuo (%)
1	1	$2{,}72\ 10^{-5}$	5,4
2	3	$-1{,}32\ 10^{-5}$	-0,9
3	10	$8{,}73\ 10^{-6}$	0,2
4	25	$8{,}9310^{-4}$	7
5	50	$1{,}17\ 10^{-4}$	0,5
6	75	$-3{,}83\ 10^{-3}$	-11,9
7	100	$-2{,}73\ 10^{-3}$	-6,1
8	15000	$2{,}80\ 10^{-1}$	3,7
9	30000	$1{,}60\ 10^{-1}$	1,1
10	45000	$-2{,}19\ 10^{-2}$	-0,1
11	60000	$2{,}90\ 10^{-1}$	1
12	75000	$3{,}41\ 10^{-1}$	-1

VERIFICA LINEARITÀ

- ~~Intervalli equispaziati~~
- ~~Omoschedasticità~~
- ~~Test di Mandel~~

ANALISI DEI RESIDUI

- Non necessariamente equispaziati
- No omoschedasticità
- Eventuale passaggio per l'origine



EFFICIENZA

Di conteggio / complessiva (comprende resa chimica non valutata ?)

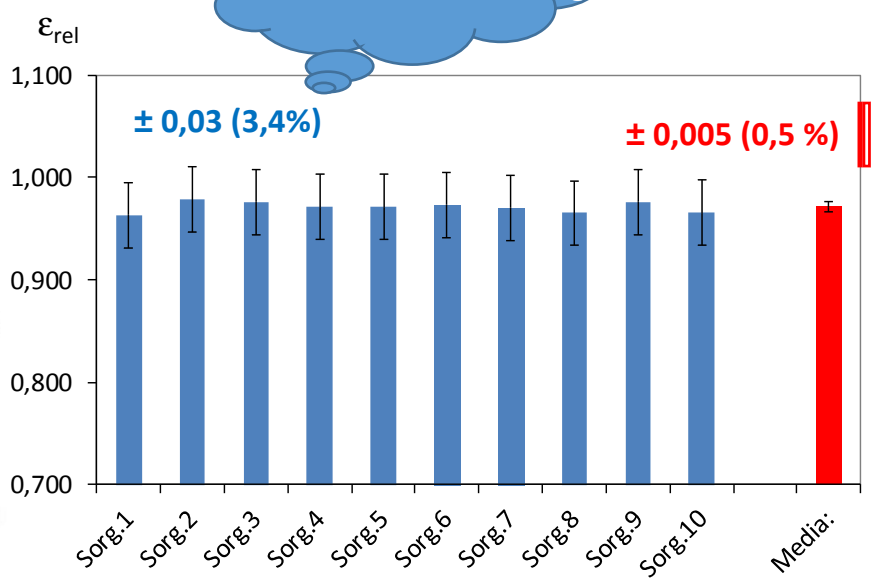
Come calcolarla? In un punto compreso nell'intervallo di linearità

$r_{net} = \varepsilon \cdot a$

Ripetizioni? Incertezza?

A_{std}, m, C_{lor}, C_{bkg}

Ripetibilità



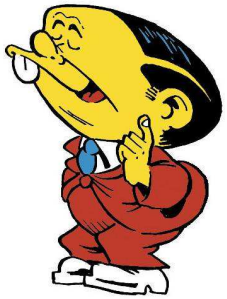
Dev. std. (ripetibilità)

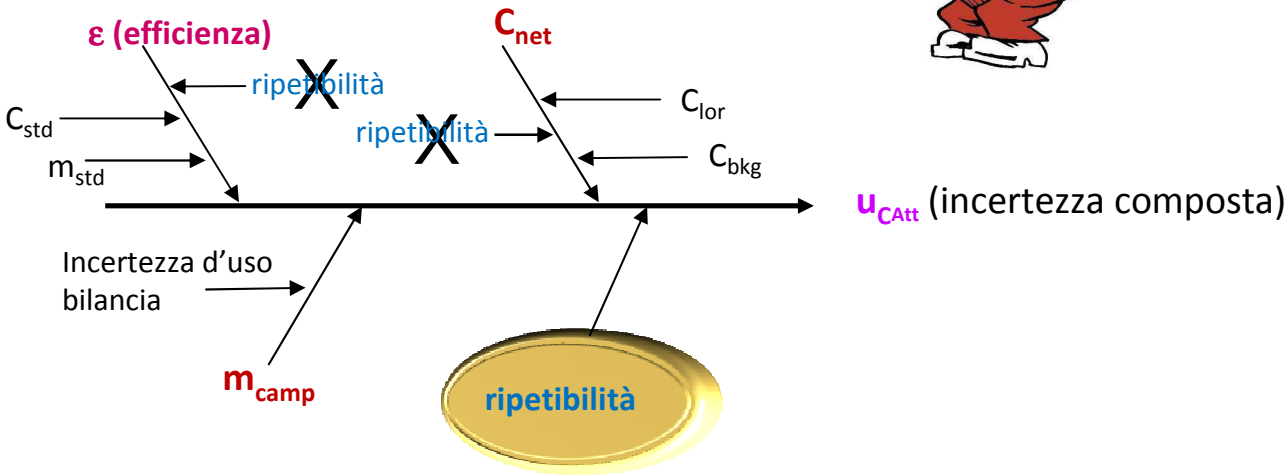
Incertezza di misura: approccio metrologico (bottom-up)

Fase 1: $y = f(x_1, x_2 \ldots x_n)$

Es.: $c_{Att} = \varepsilon \cdot C_{net} / t \cdot m_{camp}$ dove $C_{net} = C_{lor} - C_{bkg}$ $\varepsilon = C_{std} / c_{Std} \cdot m_{Std} \cdot t$

Fase 2: Diagramma di Ishikawa





Qualche esempio concreto di valutazione della ripetibilità

Eseguiamo la completa preparazione + misura su diverse aliquote (≈10)

Consideriamo diversi livelli di concentrazione

Misure di ^{226}Ra per scintillazione

Set	^{226}Ra (Bq/kg)	Ripetizioni (N°)	Conteggi netti (media)	Contributo di Poisson ($u_{c\ net\ \%}$)	Ripetibilità ($s_{c\ net\%}$)	
1	0,050	10	801	3,6	4,9	f
2	0,100	9*	1497	2,6	4,3	f
3	50,0	10	685543	0,12	3,1	f

Test di Fisher

Test di Fisher: non diversi!

=

Test di Fisher: diversi!

≠

Valutazione della ripetibilità

Misure di attività α totale per scintillazione

Set	Att. α (Bq/kg)	Ripetizioni (N°)	Contributo di Poisson ($\dot{u}_{c\,net\,\%}$)	Ripetibilità ($s_{c\,net\%}$)
1	0,010	10	6,3	7,9
2	200	10	0,4	3,4

Misure di attività β totale per scintillazione

Set	Att. b (Bq/kg)	Ripetizioni (N°)	Contributo di Poisson ($\dot{u}_{c\,net\,\%}$)	Ripetibilità ($s_{c\,net\%}$)
1	0,100	10	12,2	17,4
2	100	10	0,7	4,2

Stima conservativa della ripetibilità.
Valutazione del limite di ripetibilità sulle prove in doppio (verifica periodica operatori e metodi)

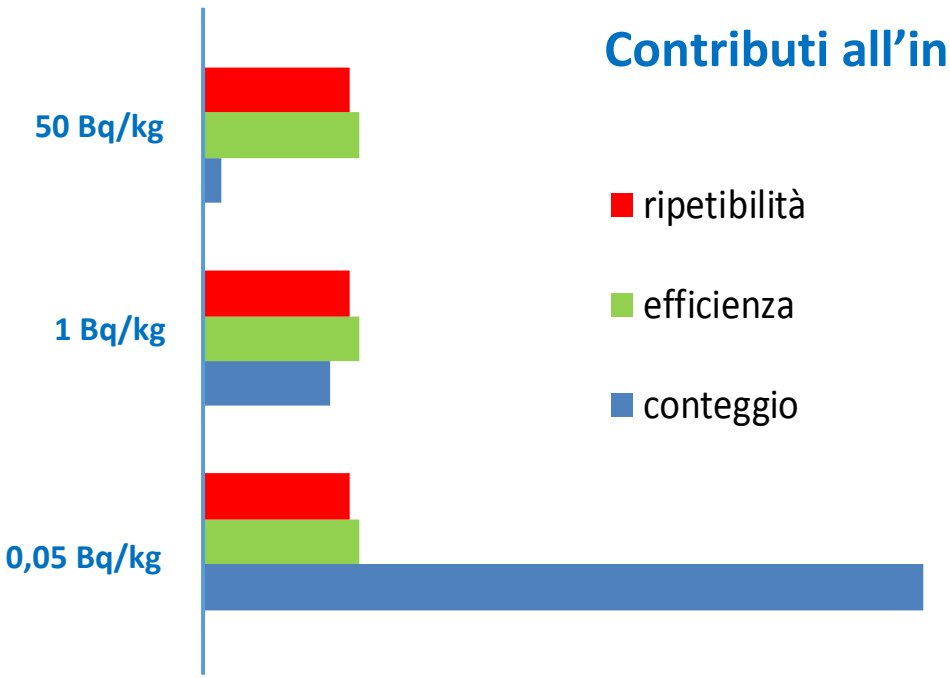
Componente incertezza

Nelle norme u_{rip} ancora assente !

E' sempre da considerare? E come?

Valutazione dell'incertezza composta: misura di ^{226}Ra per LSC

$$\dot{u} = \sqrt{\dot{u}^2_{c\ net} + \dot{u}^2_{eff} + \cancel{\dot{u}^2_{t}} + \cancel{\dot{u}^2_{m}} + \dot{u}^2_{ripet}}$$



Contributi all'incertezza composta relativa $\dot{u}$

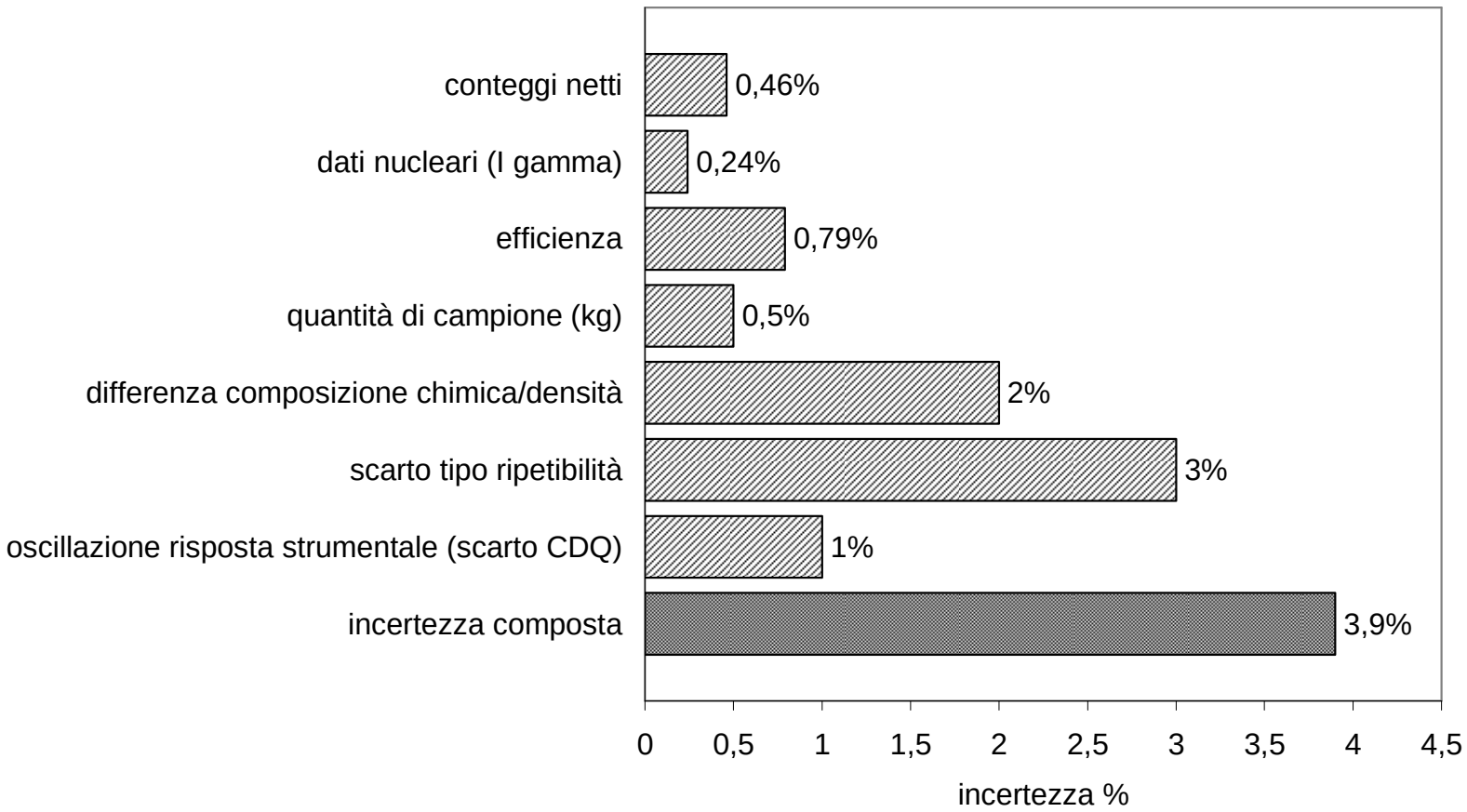
- ripetibilità
- efficienza
- conteggio

Incertezza sulle masse (incertezza d'uso delle bilance) - normalmente ininfluente

Verifica : $2U > r$ dove $U = k \cdot u$

Valutazione dell'incertezza composta: spettrometria gamma

HPGe 30%, ^{137}Cs, v = 100 cm^3, t = 60.000s



Esattezza

Criterio della compatibilità metrologica: confronto di valore noto e misurato tenendo conto dell'incertezza.

zeta score (u test)

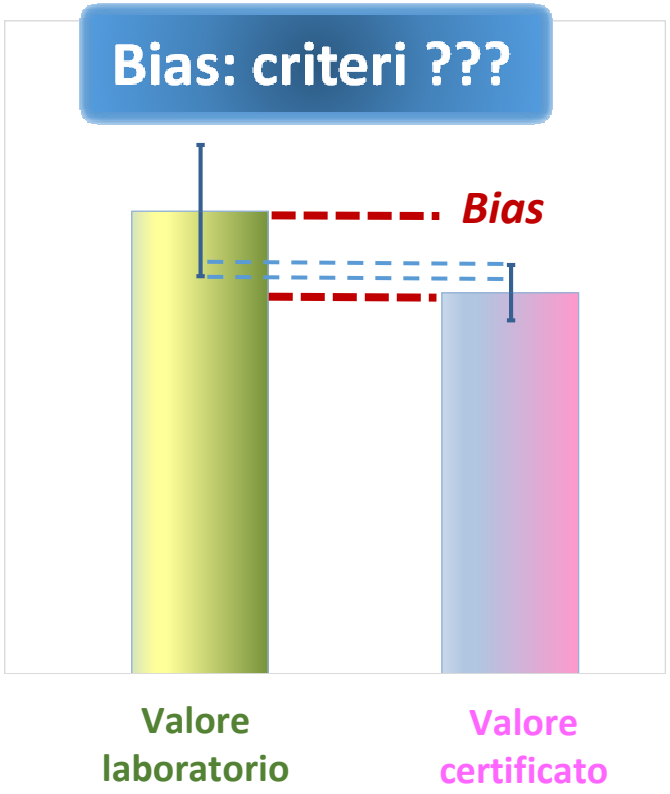
$$\zeta = \frac{x_{lab} - x_{cert}}{\sqrt{u^2_{lab} + u^2_{cert}}} < 2$$

- Bulgaria – 1
- Canada – 2
- Estonia – 1
- Finland – 1
- France – 3
- Germany – 1
- Greece – 1
- Italy – 10
- Moldova – 1
- Montenegro – 1
- Poland – 1
- Portugal – 2
- Serbia – 1
- Spain – 1
- Sweden – 1
- USA – 15

^{222}Rn in water intercomparison

Dept. of Health, NY (U.S.A.)

M.Kitto – (2016)

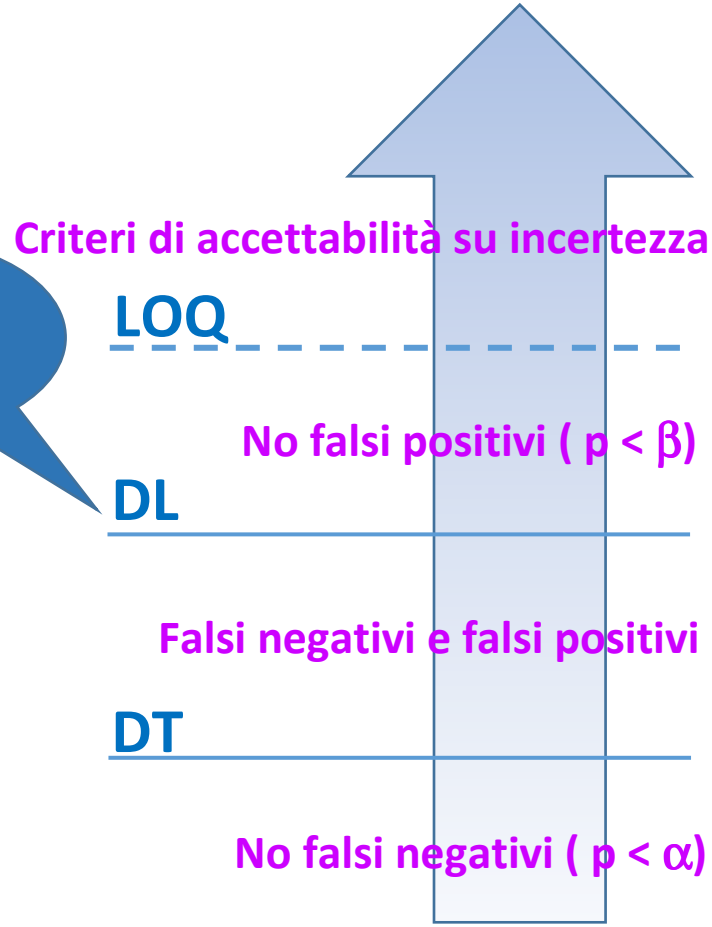


Anche z-score, E_n

Limiti caratteristici: Currie, ISO 11929

- Soglia di decisione: DT (a*)
- Limite di rivelazione DL (a#)
- Limite di quantificazione (LOQ)
- Limite dell'intervallo di copertura

MAR



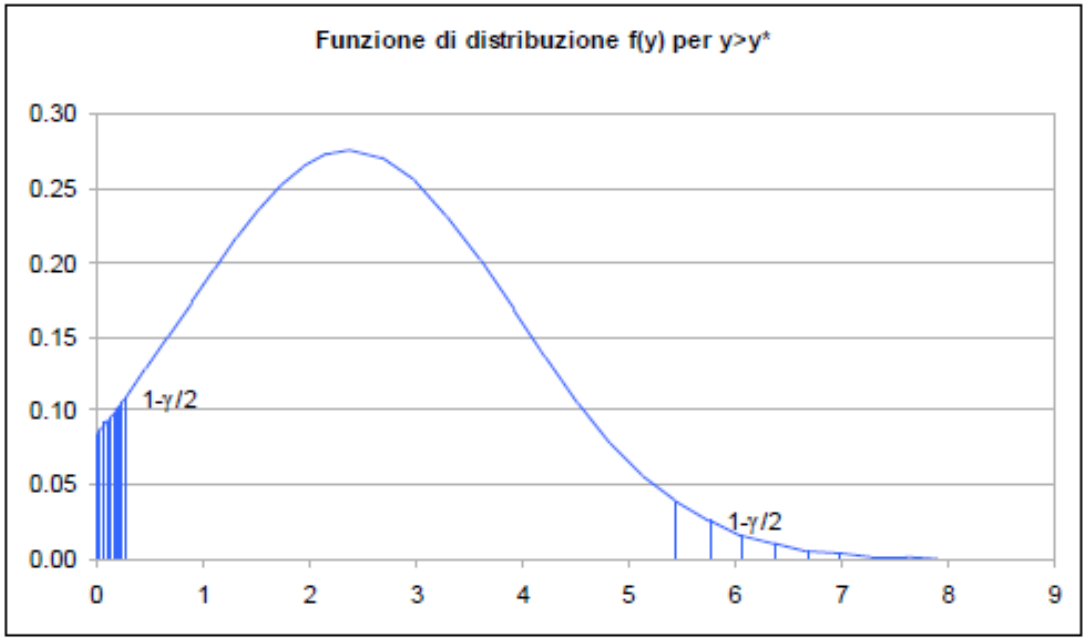
Errore di primo tipo (falso positivo)

Errore di secondo tipo (falso negativo)

Verifica sperimentale DL

Limiti caratteristici

Currie (1968) → **Statistica bayesiana ISO 11929:2010 (intervalli asimmetrici)**



$$a_{RN} = \frac{r_{lor} - r_{net}}{\varepsilon \cdot m} \qquad w = \frac{1}{\varepsilon \cdot m}$$

Fattori di conversione per DL da Currie a Bayes

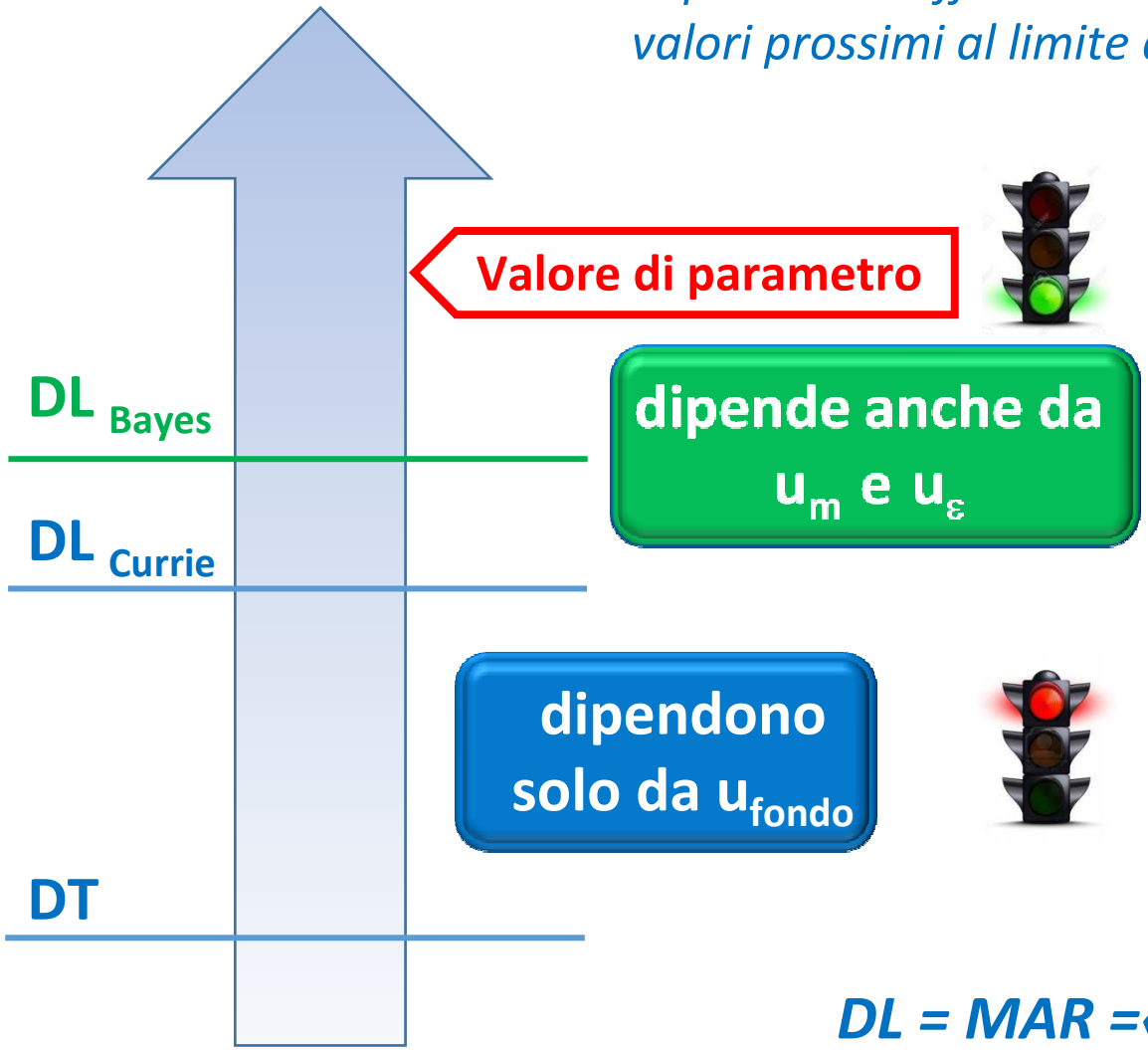
u_{rel} (w)	F
1,0 %	1,0003
5,0 %	1,0068
10,0 %	1,0278
15,0 %	1,0648
20,0 %	1,1214
25,0 %	1,2035
30,0 %	1,3219

Albertone, 2014

$DL_{Bayes} > DL_{Currie}$ >> per contributi non Poissoniani elevati

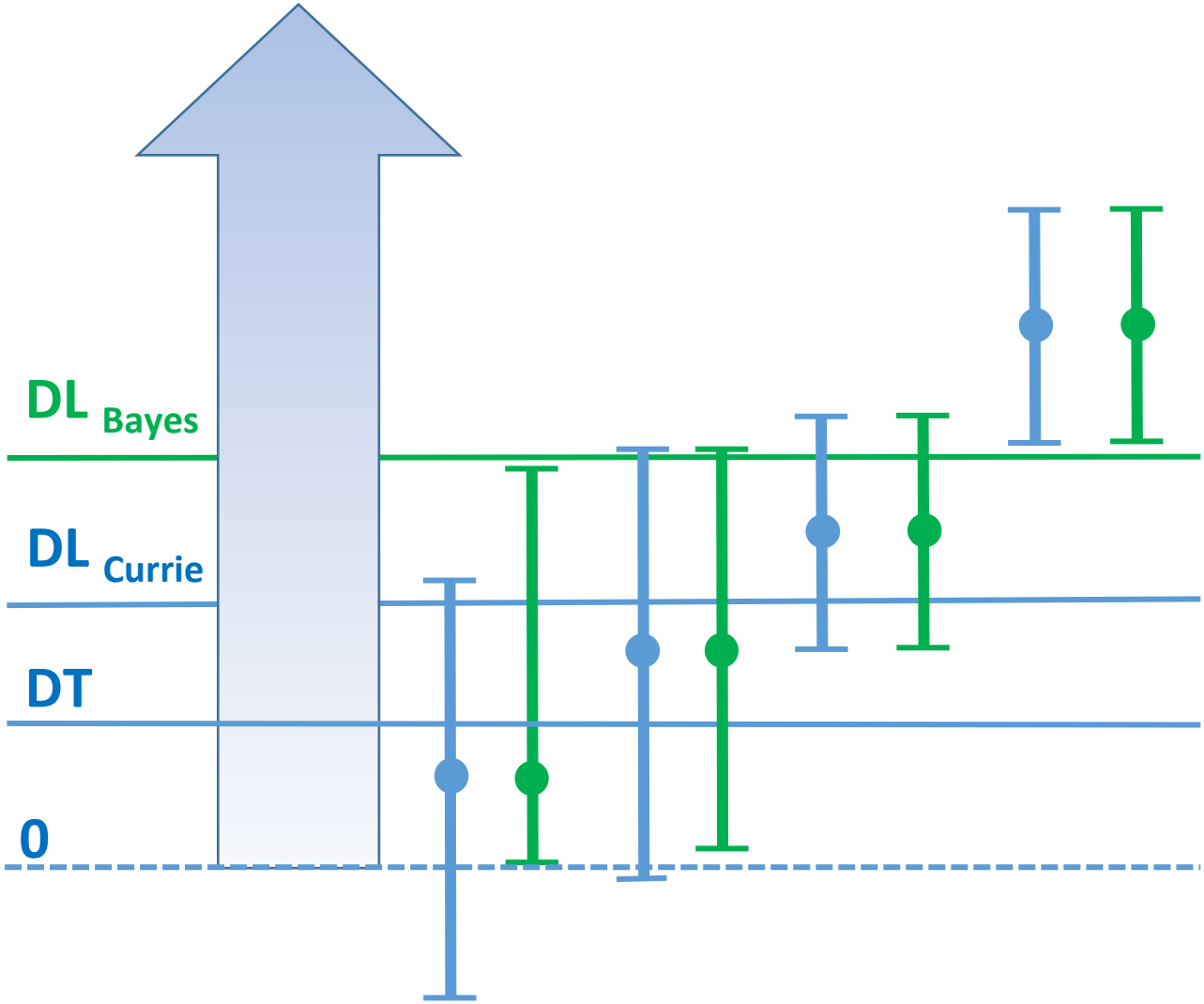
Limiti caratteristici

In pratica le differenze sono rilevanti per valori prossimi al limite di rivelazione



DL = MAR =«sensibilità» ???

Limiti caratteristici



Conclusioni

- ✓ *Mettere in opera sistemi di controllo della qualità (o accreditamento ISO 17025) è importante sia da un punto di vista formale che sostanziale anche se ciò rappresenta un forte impegno da parte del laboratorio.*
- ✓ *Il maggior numero e completezza di metodi normati è un potente aiuto a questo fine. Inoltre c'è oggi una maggior flessibilità su cosa può essere accettato come procedura normata.*
- ✓ *Questo testimonia l'importanza che le istituzioni e organismi internazionali annettono sempre più a questo argomento.*
- ✓ *I processi di validazione e di verifica delle prestazioni in campo radiometrico non consentono una applicazione acritica delle strategie adottate in campo chimico. Questo pone certamente alcune difficoltà ma rende più stimolante l'argomento e richiede uno sforzo maggiore di comprensione del significato di questa attività.*
- ✓ *Una posizione consapevole e critica è utile anche nella relazione con i certificatori, non necessariamente a conoscenza delle specificità del nostro settore, per una interazione produttiva per entrambi.*
- ✓ *L'obiettivo finale è trarre frutto dalla standardizzazione e dal controllo della qualità del dato in modo che questo diventi non un inutile appesantimento formale ma una cornice entro cui accrescere il livello della nostra attività.*