
Selezione e caratterizzazione dei campioni di prova

Stefania Costantino, Matteo Zanetti, Maurizio Forte

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

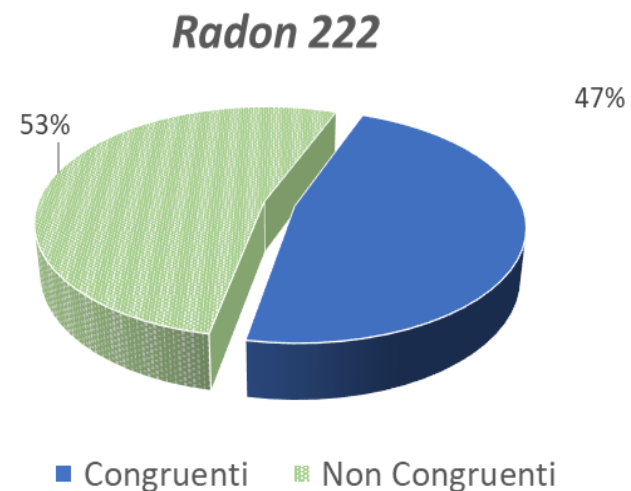
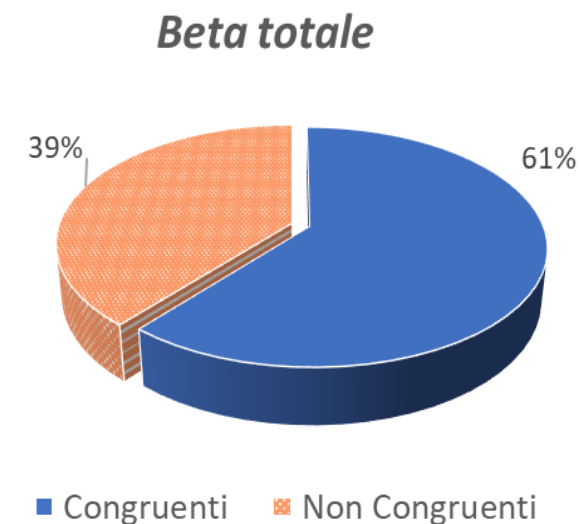
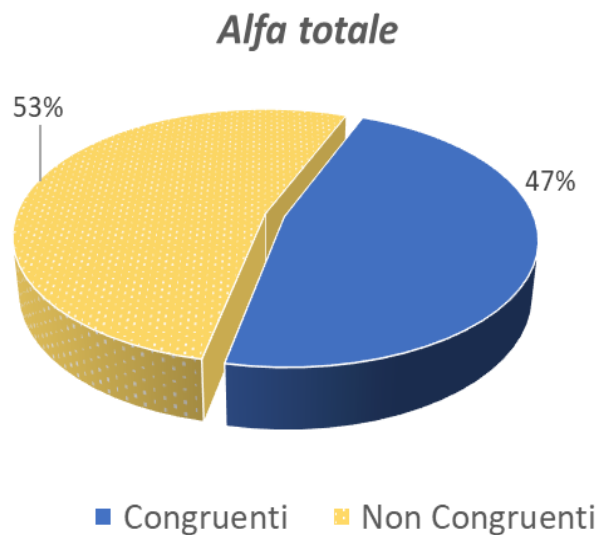
Il D.Lgs 28/2016 richiede la misura dell'attività alfa/beta totale come parametro di screening per escludere il superamento del valore di dose

Attualmente in Italia operano almeno 44 laboratori in grado di effettuare questo tipo di misure, di cui la metà (22) sono Agenzie Ambientali (ARPA).

Il decreto richiede requisiti di qualità dimostrabili ma oggi solo 15 laboratori (poco più di 1/3) sono accreditati ISO 17025. Tra i laboratori ARPA si riscontra una percentuale simile.

Inoltre buona parte dei laboratori non ha esperienza specifica nelle misure radiometriche.

L'esperienza di questi ultimi anni in Lombardia ha messo in luce che spesso le misure effettuate dall'ente pubblico (controlli esterni) non sono compatibili con quelle effettuate da parte dei gestori (controlli interni). In particolare spesso non vengono confermati i superamenti del valore di parametro per alfa totale (0,1 Bq/l)



Risultati 2020 in Lombardia

La prova interlaboratorio Water Rad 01: le caratteristiche



I circuiti interlaboratorio disponibili sono in **numero limitato e non sempre accessibili a tutti i laboratori**

Inoltre spesso propongono campioni con **attività molto maggiori** di quelle reali. I campioni sono di regola **già acidificati**, e spesso in modo incompatibile con il campo di applicazione della UNI EN ISO 11704 (LSC)

Per questi motivi abbiamo pensato di organizzare in collaborazione con Unichim **un interconfronto su basi differenti**. Si è registrata un'ampia partecipazione (39 iscritti), corrispondente a circa l' 89% dei laboratori censiti in Italia.

Sono state selezionate due **acque minerali naturali** con caratteristiche simili alle «normali» acque di acquedotto, prelevate e imbottigliate come per la vendita nell'arco di pochi secondi (collaborazione con **Dr. Giuseppe Dada – Ferrarelle**)

Parametro	Valore par.	Req. prestazionale
Alfa tot	0,1 Bq/l	0,04 Bq/l
Beta tot	0,5 Bq/l	0,02 Bq/l

Campione 1A

Residuo	300 mg/l	
Alfa totale	0,02 Bq/l	(2·MAR)
Beta totale	1 Bq/l	(10·MAR)

Campione 1B

Residuo	400 mg/l	
Alfa totale	0,15 Bq/l	(10·MAR)
Beta totale	0,20 Bq/l	(2·MAR)

Trattandosi di acque naturali non acidificate particolare attenzione è stata dedicata alla verifica della omogeneità e della stabilità (i tempi si sono prolungati causa Covid).

I campioni sono stati prelevati e imbottigliati il 2 e 4 marzo 2020. L'acqua è stata sempre conservata in cella frigorifera (+3°C) in attesa della ripresa delle normali attività

I test di omogeneità sono stati realizzati a fine agosto da ARPA Lombardia con UNI EN ISO 11704.

Verifica omogeneità:

1 misura ogni 10 bottiglie (10 misure per 100 bottiglie totali).

Campione 1A	repliche	Att. media (Bq/kg)	u media % (k=1)	scarto tipo %
Alfa	10	0,017	19%	20%
Beta	10	0,904	6%	2%

NOTA: i valori misurati per 1A (alfa) e 1B (beta) sono prossimi a D.L.

Gli scarti tipo risultano più elevati

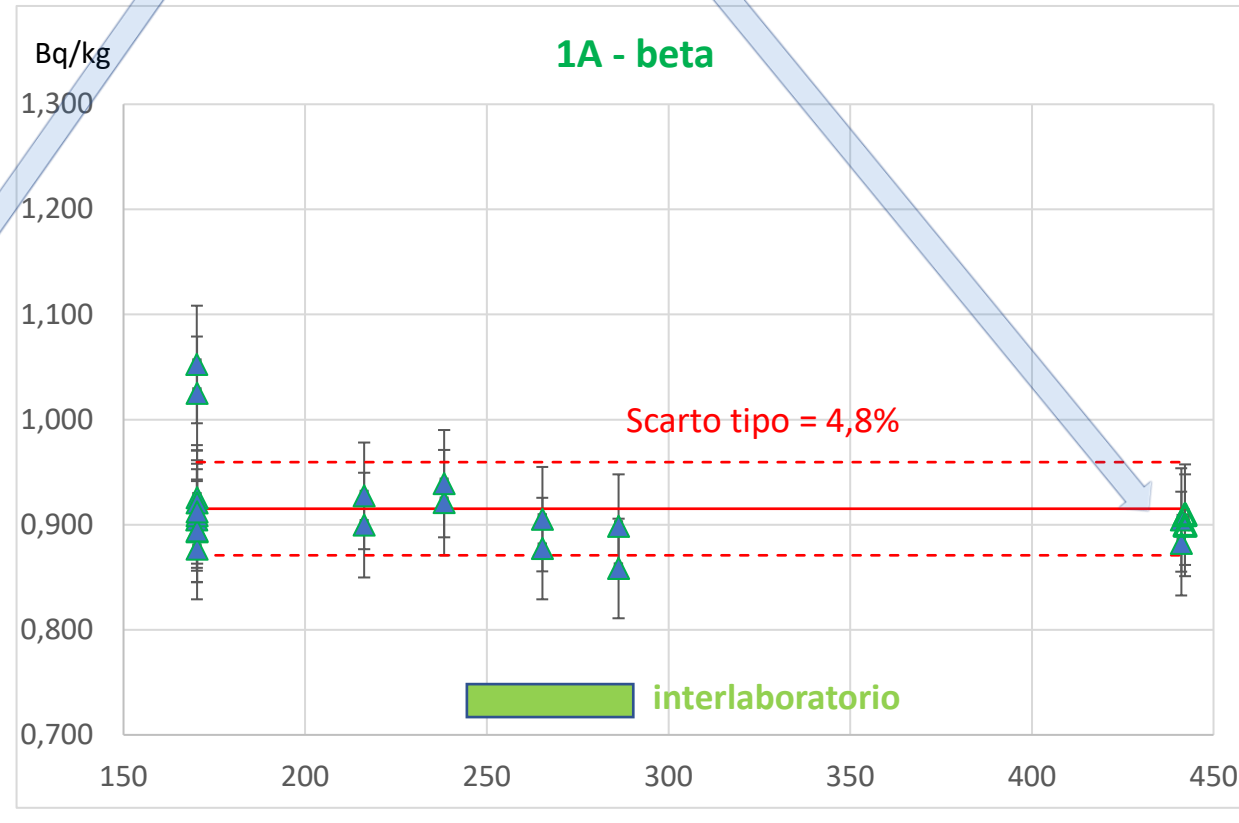
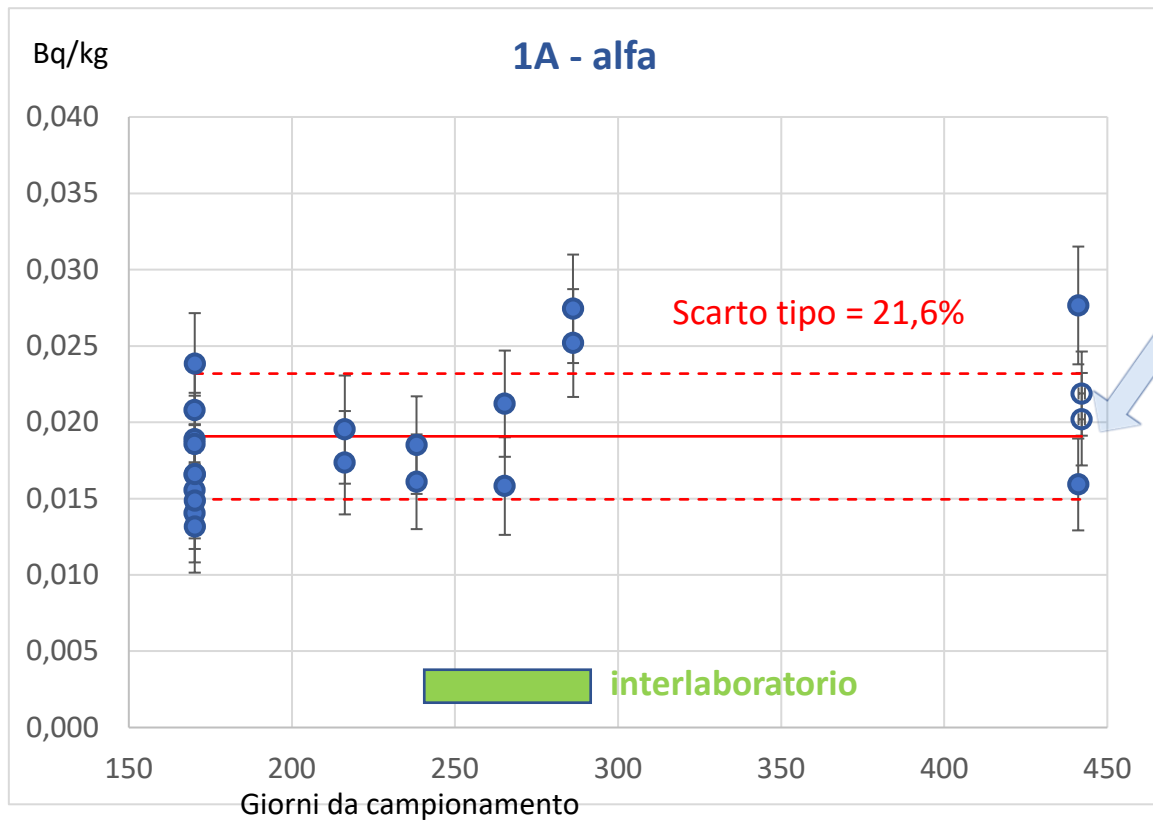
Campione 1B	repliche	Media (Bq/kg)	u media % (k=1)	scarto tipo %
Alfa	10	0,136	6%	8%
Beta	10	0,166	11%	24%

La prova interlaboratorio Water Rad 01: la stabilità

La verifica della stabilità del campione è proseguita con l'esecuzione di prove in doppio per tutta la durata della prova interlaboratorio (novembre 2020).

Abbiamo ritenuto interessante verificare la stabilità a lungo termine effettuando una misura in doppio nel mese di maggio 2021.

Un'ultima verifica, effettuata sempre nel maggio '21, è consistita nell'acidificare l'acqua all'intero della bottiglia con HNO_3 a pH 2 c.a., agitandola più volte nell'arco di 24h ed effettuando alla fine una misura in doppio.

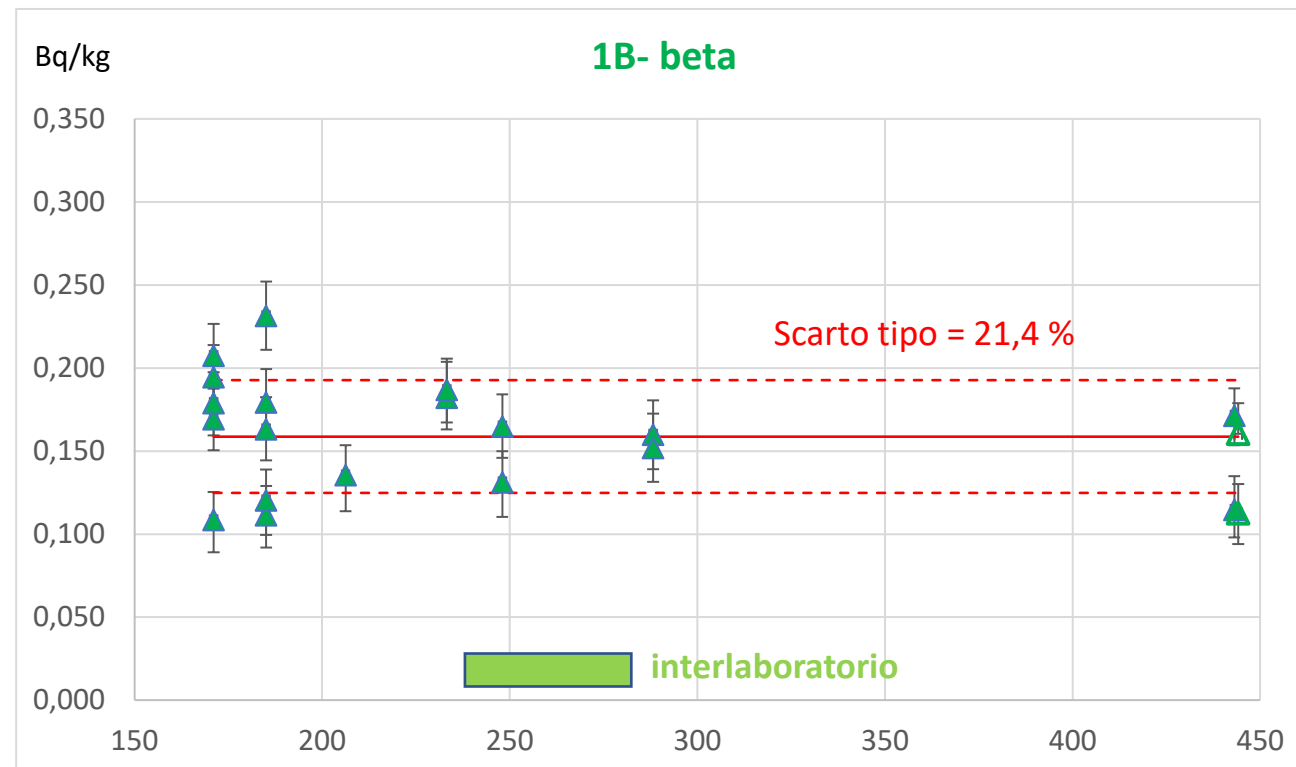
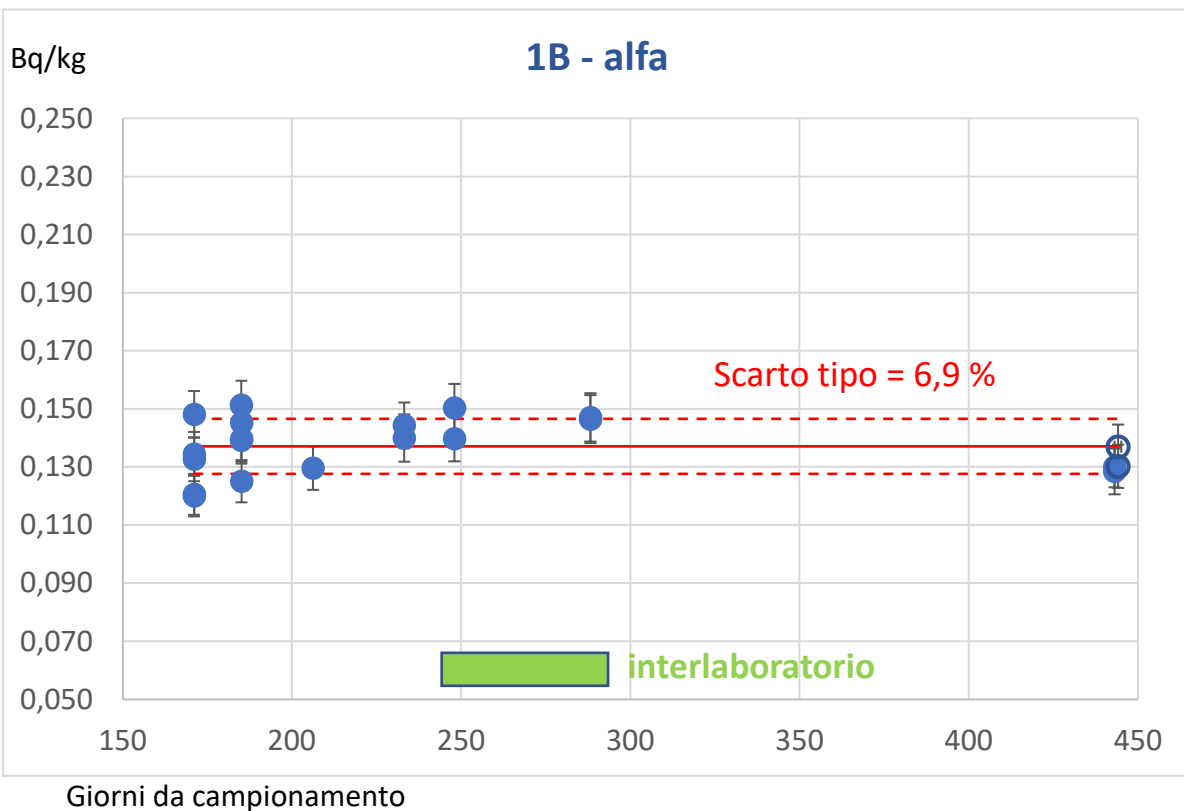


La prova interlaboratorio Water Rad 01: la stabilità

Le stesse verifiche, compresa l'acidificazione diretta del campione in bottiglia, sono state condotte su 1B

Tutte le variazioni possono essere considerate non significative ed i campioni omogenei e stabili per il periodo interessato dall'esercizio.

Come già rilevato, scarti tipo sono diversi nei quattro gruppi di risultati e maggiori quanto più i valori misurati si avvicinano al limite di rivelazione.



Sono stati individuati alcuni “laboratori esperti” per la definizione dei valori di riferimento. Tutti questi laboratori hanno impiegato la tecnica della scintillazione liquida anche se non necessariamente la procedura ISO 11704.

- BfS - Berlino (Germania)
- IAEA - Seibersdorf (Austria)
- Jozef Stefan Institut - Lubiana (Slovenia)
- Joint Research Centre – Geel (Unione Europea)
- STUK – Helsinki (Finlandia)
- Università di Salamanca (Spagna)

I valori di riferimento sono stati utilizzati a scopo informativo (per alcune delle elaborazioni dei risultati che verranno presentate successivamente) ma non valutativo dato il carattere della prova.

E' stato richiesto ai laboratori esperti di fornire i risultati di misurazioni effettuate in doppio. I dati ottenuti sono stati elaborati secondo la ISO 5725-2 che impone condizioni sull'accettabilità dei dati. Per il campione 1A sono stati scartati i risultati di un laboratorio che non soddisfacevano il requisito di ripetibilità sia per alfa che per beta.

Campione	Parametro	N° prove	Attività Bq/l	Scarto tipo di riproducibilità Bq/l	Incertezza composta (u, k=1) Bq/l	Incertezza composta % (u, k=1) %
1A	alfa	12	0,0253	0,0097	0,0028	11
1A	beta	12	0,947	0,0682	0,019	2
1B	alfa	12	0,1408	0,0253	0,0068	5
1B	beta	12	0,192	0,0824	0,021	11

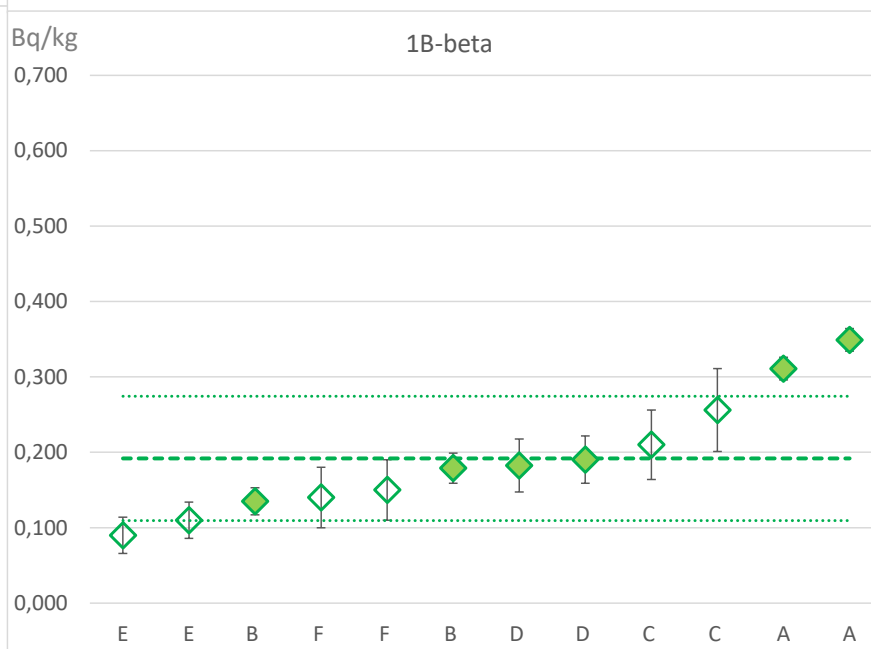
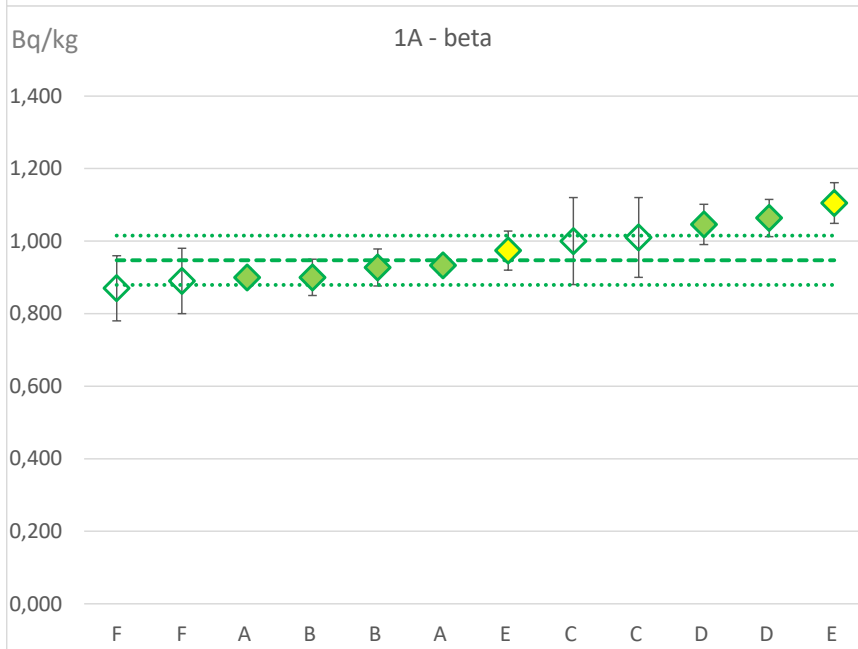
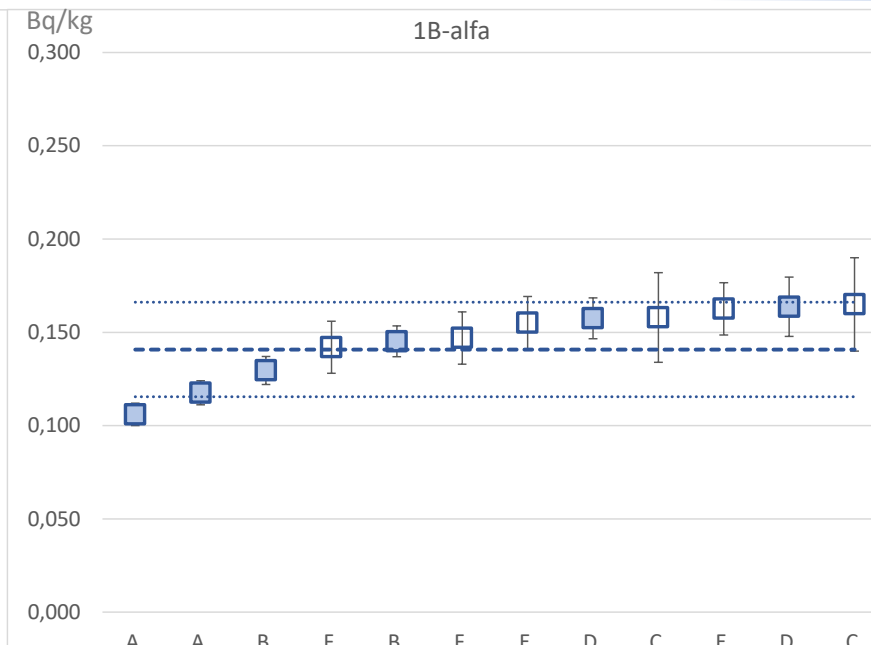
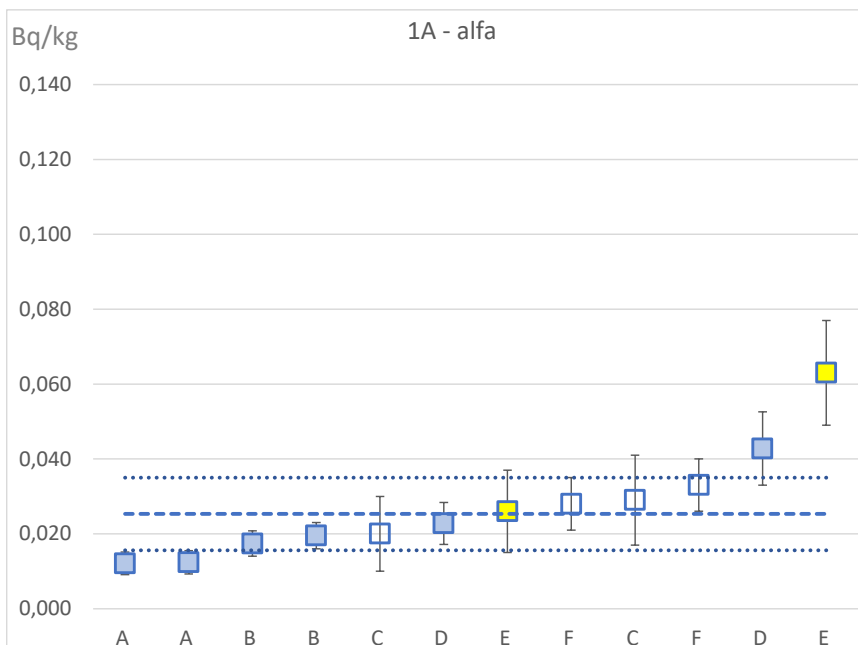
Per quanto riguarda i valori di dispersione, rappresentati dallo scarto tipo di riproducibilità (u_{rip}), si nota che i più elevati sono riferibili ai campioni con attività prossime ai limiti di rivelazione (approssimativamente $2 \cdot DL$).

L'attività alfa del campione 1A risulta prossima ai limiti di rivelazione. La misura dei singoli radionuclidi in 1A fornisce i seguenti risultati:

$$U_{tot} = 0,0089 \pm 0,0011 \text{ Bq/kg}; \quad {}^{226}\text{Ra} < 0,0018 \text{ Bq/kg}$$

Analizzando la forma dello spettro si può ipotizzare un contributo non trascurabile dell'interferenza (spillover) all'attività alfa misurata.

La prova interlaboratorio Water Rad 01: i valori di riferimento



Valori di riferimento forniti dai laboratori «esperti» con associate le incertezze composte ($u, k=1$)

■ Indicatore pieno: utilizzato metodo ISO 11704

□ Indicatore vuoto: utilizzato metodo LSC «in house»

■ Indicatore giallo: valori scartati con i criteri dell'organizzatore (ripetibilità)

- La preparazione dei campioni di prova per l'interlaboratorio Water Rad 01 ha riscontrato difficoltà e ritardi a causa dell'emergenza Covid.
- I test di omogeneità e stabilità del campione hanno dato esito positivo. In particolare si è evidenziato che la stabilità anche a lungo termine di un'acqua imbottigliata e conservata in condizione idonee (batteriologicalmente pura, in contenitori PET, mantenuta al buio e refrigerata) è garantita fin oltre un anno.
- La mancata acidificazione del campione al prelievo non provoca, in queste condizioni, perdita di analita per adesione alle pareti.
- Le caratteristiche dei campioni riflettono condizioni normalmente riscontrabili nelle usuali attività di controllo sia per i parametri chimici (residuo) che per quanto riguarda i parametri radiometrici. Il primo campione (1A) presenta un valore di attività alfa molto basso e di attività beta più consistente (vicino al valore di parametro della Direttiva Euratom). Come secondo campione, è stata scelta un'acqua (1B) con valori di attività alfa e beta simili e vicini rispettivamente a quelli di parametro (alfa) e ai requisiti prestazionali (beta). Questo campione è particolarmente "sfidante" soprattutto in relazione alla gestione dell'interferenza alfa/beta.
- La determinazione dei valori di riferimento da parte di un gruppo di "laboratori esperti" si è dimostrata critica, specie per i campioni con bassissime attività. Questo può essere imputato alle variazioni di impostazioni sulla misura (radionuclide di riferimento, finestre ecc.) su cui non sono state imposte restrizioni.