



MD-DG-52

Rev. 2

Data: 04.2006

Pag. 1 di 1

MODULO DI DISTRIBUZIONE CONTROLLATA

DISTRIBUZIONE EFFETTUATA DA:

FIRMA:

TITOLO DOCUMENTO:

SIGLA IDENTIFICATIVA:

	David J. Williams 1118-A-03-110 80-06-09
---	---

LISTA DI DISTRIBUZIONE DOCUMENTI

[illegible]

RESTITUTION:

□ RGQ

RQ

LEGENDA: D = DISTRIBUITO A.  R = RITIRATO REV/AGG. PRECEDENTE A.

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona</i> - Servizio Radiazioni/Rumore-	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	ALLEGATO N. 1 VALIDAZIONE DEL METODO INTERNO: DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 6 di 6

Tab. 3 – Validazione del metodo di prova con materiale di riferimento IAEA-152 utilizzando una geometria Marinelli da 500 ml e il rivelatore Detector Systems GmbH mod. PGC 2019

N° Determinazioni	Cs-134 Rif. 31/08/1987 (Bq/kg)	Cs-137 Rif. 31/08/1987 (Bq/kg)	K-40 Rif. 31/08/1987 (Bq/kg)
1	588.96	1918.30	497.03
2	766.23	1917.30	502.19
3	691.23	1901.20	488.03
4	675.43	1852.20	485.95
5	784.72	1871.40	480.87
6	628.24	1862.90	484.52
Valutazione esattezza			
$\bar{x}$	689.14	1887.22	489.77
μ	764.00	2129.00	539.00
σ_{Lm}	110.16	226.82	77.89
s_w	76.18	28.76	8.14
n	6	6	6
σ_D	114.47	227.12	77.96
$-2\sigma_D$	-228.93	-454.25	-155.92
$+2\sigma_D$	228.93	454.25	155.92
$\bar{x} - \mu$	-74.87	-241.78	-49.24
Valutazione precisione			
$s_w\%$	11.05	1.52	1.66
$\sigma_{wo}\%$	10.00	10.00	10.00
χ_c^2	1.22	0.02	0.03
χ_{Table}^2	2.21	2.21	2.21

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona</i> <i>- Servizio Radiazioni/Rumore -</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	ALLEGATO N. 1 VALIDAZIONE DEL METODO INTERNO: DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 5 di 6

Tab. 2 – Validazione del metodo di prova con materiale di riferimento IAEA-152 utilizzando una geometria Marinelli da 150 ml e il rivelatore EG&G Ortec mod. GEM 80210 p

N° Determinazioni	Cs-134 Rif. 31/08/1987 (Bq/kg)	Cs-137 Rif. 31/08/1987 (Bq/kg)	K-40 Rif. 31/08/1987 (Bq/kg)
1	< MAR	1959.40	525.31
2	< MAR	1971.90	547.18
3	< MAR	1929.70	512.39
4	< MAR	1800.20	498.41
5	< MAR	1935.70	525.27
6	< MAR	1963.80	526.33
Valutazione esattezza			
$\bar{x}$	-	1926.78	522.48
μ	764.00	2129.00	539.00
σ_{Lm}	110.16	226.82	77.89
S_w	-	64.16	16.26
N	-	6	6
σ_D	-	228.33	78.17
$-2\sigma_D$	-	-456.65	-156.34
$+2\sigma_D$	-	456.65	156.34
$\bar{x} - \mu$	-	-202.22	-16.52
Valutazione precisione			
$S_w\%$	-	3.33	3.11
$\sigma_{wo}\%$	-	10.00	10.00
χ_c^2	-	0.11	0.10
χ_{Table}^2	-	2.21	2.21

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona</i> <i>- Servizio Radiazioni/Rumore -</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	ALLEGATO N. 1 VALIDAZIONE DEL METODO INTERNO: DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 4 di 6

Tab. 1 – Validazione del metodo di prova con materiale di riferimento IAEA-152 utilizzando una geometria Marinelli da 500 ml e il rivelatore EG&G Ortec mod. GEM 80210 p

N° Determinazioni	Cs-134 Rif. 31/08/1987 (Bq/kg)	Cs-137 Rif. 31/08/1987 (Bq/kg)	K-40 Rif. 31/08/1987 (Bq/kg)
1	589.11	1830.80	488.40
2	670.51	1833.40	491.71
3	692.32	1851.80	508.13
4	602.35	1851.20	501.38
5	595.50	1850.60	499.82
6	579.24	1785.70	479.71
Valutazione esattezza			
$\bar{x}$	621.51	1833.92	494.86
μ	764.00	2129.00	539.00
σ_{Lm}	110.16	226.82	77.89
s_w	47.53	25.42	10.24
n	6	6	6
σ_D	111.86	227.06	78.00
$-2\sigma_D$	-223.71	-454.11	-156.00
$+2\sigma_D$	223.71	454.11	156.00
$\bar{x} - \mu$	-142.50	-295.08	-44.14
Valutazione precisione			
$s_w\%$	7.65	1.39	2.07
$\sigma_{wo}\%$	10.00	10.00	10.00
χ_c^2	0.58	0.02	0.04
χ_{Table}^2	2.21	2.21	2.21

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona</i> - Servizio Radiazioni/Rumore -	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	ALLEGATO N. 1 VALIDAZIONE DEL METODO INTERNO: DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 3 di 6

e viene confrontato tale valore con i valori tabulati della funzione χ_{Table}^2 pari a:

$$\frac{\chi^2_{(n-1);0.95}}{n-1} \quad (4)$$

La precisione del metodo è contenuta entro il 10 % se $\chi_c^2 \leq \chi_{Table}^2$.

Nelle tabelle seguenti comprese tra il n. 1 ed il n. 3 vengono riportati, per ciascuna geometria di misura e per ciascun rivelatore utilizzato, i parametri relativi alle relazioni (1), (2), (3) e (4) sopra indicate, che permettono di valutare sia l'esattezza del metodo di prova che la sua precisione.

Come è possibile vedere dalle singole tabelle risulta che il metodo di prova ha superato il test di valutazione dell'esattezza per tutte le geometrie di misura utilizzate (Marinelli da 500 ml e da 150 ml) e con 2 diversi rivelatori coassiali al germanio, nel caso di campioni aventi radionuclidi con attività superiori alla Minima Attività Rivelabile (MAR).

Per quanto riguarda la precisione del metodo, questa è contenuta entro il valore del 10%, per valori di attività dei radionuclidi contenuti nel campione che siano superiori alla MAR.

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore -	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	ALLEGATO N. 1 VALIDAZIONE DEL METODO INTERNO: DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 2 di 6

σ_D = è la deviazione standard associata con il processo di misura dell'utente del materiale di riferimento. Essa è data dalla seguente relazione:

$$\sigma_D^2 = \sigma_{Lm}^2 + \frac{s_w^2}{n} \quad (2)$$

dove

σ_{Lm} è la deviazione standard delle medie statisticamente accettate nell'interconfronto, da cui sono stati ricavati i valori raccomandati nel reference sheet del materiale di riferimento. Tale dato è disponibile nei rapporti IAEA relativi a ciascun interconfronto internazionale. Nel caso specifico del materiale di riferimento IAEA-152 il rapporto da consultare è quello avente il codice IAEA/AL/009;

s_w è la deviazione standard ottenuta dall'utente del materiale di riferimento sulla base delle determinazioni effettuate

n è il numero di determinazioni indipendenti effettuate dall'utente del materiale di riferimento.

Nel caso in questione il laboratorio ritiene di poter trascurare i parametri a_1 e a_2 della relazione (1), dal momento che non sussistono nel metodo di prova utilizzato ulteriori incertezze dovute a limitazioni tecniche o economiche, di conseguenza a_1 e a_2 vengono posti uguale a zero.

La precisione del metodo viene valutata confrontando la deviazione standard percentuale $s_w\%$ dei risultati ottenuti nelle determinazioni effettuate per ciascuna geometria e per ciascun radionuclide con la deviazione standard percentuale $\sigma_{wo}\%$ fissata dal laboratorio ad un valore pari al 10 %.

Viene definito il parametro χ_c^2 pari a:

$$\left(\frac{s_w\%}{\sigma_{wo}\%} \right)^2 \quad (3)$$

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore-</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	ALLEGATO N. 1 VALIDAZIONE DEL METODO INTERNO: DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 1 di 6

ALLEGATO N. 1

VALIDAZIONE PER LA MATRICE ALIMENTI DEL METODO DI PROVA: DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA

I parametri di riferimento utilizzati per la validazione del presente metodo di prova nel caso della matrice alimenti sono l'esattezza, intesa come grado di accordo fra il valore medio ottenuto da una larga serie di risultati ed il valore di riferimento accettato e la precisione intesa come grado di accordo fra i risultati indipendenti ottenuti con un procedimento di analisi in condizioni ben specificate.

Per ciascuna geometria di misura, utilizzando un determinato rivelatore coassiale al germanio sono state eseguite 6 determinazioni, con un tempo di conteggio pari a 25000 secondi.

Per ciascuna determinazione sono stati misurati i valori di concentrazione di attività relativi ai seguenti radionuclidi gamma emittenti, contenuti nel materiale di riferimento IAEA-152: Cs-134, Cs-137 e K-40. I valori di concentrazione di attività sono stati poi corretti per il decadimento radioattivo, prendendo come data di riferimento quella del 31/08/1987, riportata sul reference sheet del materiale di riferimento IAEA-152.

Il valor medio di concentrazione di attività per ciascun radionuclide e per ciascuna geometria di misura e rivelatore utilizzato è stato indicato con il simbolo $\bar{x}$, in analogia con la notazione utilizzata dalla pubblicazione ACQS dell'IAEA precedentemente citata.

Il valore di concentrazione di attività raccomandato per ciascun radionuclide contenuto nel materiale di riferimento, è stato analogamente denominato μ .

La validazione del metodo di prova viene confermata se l'esattezza soddisfa la seguente relazione riportata nella pubblicazione ACQS dell'IAEA e ripresa dalla Guida ISO 33 (Uses of certified reference materials):

$$-a_2 - 2\sigma_D \leq \bar{x} - \mu \leq a_1 + 2\sigma_D \quad (1)$$

dove

$a_{1,2}$ = livello ulteriore di incertezza definito dall'utente per rispondere a limitazioni o a condizioni tecniche o economiche

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore -</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA -	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 22 di 22

		11	PRECISAZIONI IN MERITO ALLE VALUTAZIONI DELL'INCERTEZZA NELLA MISURA DEL PESO DEL CAMPIONE SOTTOPOSTO AD ANALISI E NELL'INCERTEZZA DEL VOLUME DI ARIA CAMPIONATA DAL CAMPIONATORE D'ARIA
10	30/06/08	2	INSERIMENTO SPECIFICAZIONE RELATIVA AI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI OGGETTO DELLA DETERMINAZIONE
		2-3	CHIARIMENTI SULLE MODALITA' DI TRATTAMENTO DEL CAMPIONE; ELIMINAZIONE EQUIVOCI CON ALTRE NORME UNI RELATIVE ALLA DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA
		4	INSERIMENTO CAMPO DI MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' NELL'INTERVALLO DI ENERGIA 60-2000 KEV
		8	INSERIMENTO SPECIFICAZIONE TRATTAMENTO DEI CAMPIONI SECONDO LE MODALITA' RIPORTATE AL PARAGRAFO 3
		9	REVISIONE DELLE MODALITA' DI MANTENIMENTO DELLA QUALIFICA DEL PERSONALE ADDETTO ALL'ESECUZIONE DEL METODO DI PROVA
		10	INSERIMENTO FORMULE UTILIZZATE DAL SOFTWARE GAMMAVISION PER CALCOLARE L'EFFICIENZA DI RIVELAZIONE E LA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' DEI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI PRESENTI NEL CAMPIONE
		11	REVISIONE DELLE PROCEDURE DI STIMA DELL'INCERTEZZA DI MISURA, CON INSERIMENTO DELLA VALUTAZIONE DEL CONTRIBUTO RELATIVO ALLA VARIAZIONE DELLA DENSITA' DEL CAMPIONE E DELLA GEOMETRIA; INSERIMENTO FORMULA UTILIZZATA DAL SOFTWARE GAMMAVISION PER CALCOLARE LA MDA (MINIMUM DETECTABLE ACTIVITY)

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore-	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA -	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 21 di 22

8	02/01/07	2 E 3	INSERIMENTO NUOVA DENOMINAZIONE DI ANPA; AGGIORNAMENTO RIFERIMENTI A DOCUMENTI INTERNI SISTEMA AGENZIALE APAT/ARPA
		5	ELIMINAZIONE DENOMINAZIONE NON PIU' ATTUALE DELLA DITTA FORNITRICE DELLA CATENA ELETTRONICA DI SPETTROMETRIA GAMMA
		8	INTRODUZIONE NUOVA MODALITA' INFORMATIZZATA DI ACCETTAZIONE DEI CAMPIONI; ADEGUAMENTO AL DOCUMENTO INTERNO AGF-T-GTE-00-02 DEL SISTEMA AGENZIALE APAT/ARPA PER QUANTO RIGUARDA IL PRETRATTAMENTO DEI CAMPIONI
		10	INTRODUZIONE RIFERIMENTO ALLA IO-Rr-17 PER LA TARATURA IN ENERGIA ED IN EFFICIENZA DEL SISTEMA DI SPETTROMETRIA GAMMA; INTRODUZIONE DEL SOFTWARE APPLICATIVO IM_FRONT_END_ARPAM PER LA REDAZIONE INFORMATIZZATA DEL RAPPORTO DI PROVA; MODIFICA DELLE MODALITA' DI ARCHIVIAZIONE DEI RAPPORTI DI PROVA
		10 E 11	SOSTITUZIONE DELLA PAROLA "CALIBRAZIONE" CON LA PAROLA "TARATURA"
		11	INSERIMENTO RIFERIMENTO ALLA PG-16
		TUTTI	INSERIMENTO DELLA DICITURA "ULTIMA REVISIONE" IN RELAZIONE AI DOCUMENTI (PG E IO) ARPAM CITATI IN QUESTA IO.
9	26/09/07	3	CHIARIMENTO PER QUANTO RIGUARDA LE INDICAZIONI CONTENUTE NEL DOCUMENTO AGF-T-GTE-00-02 PER IL PRETRATTAMENTO DEGLI ALIMENTI E DEI FILTRI AMBIENTALI E PER QUANTO RIGUARDA IL RIFERIMENTO AL DOCUMENTO AGF-T-GTE-00-02 NELLE ANALISI SU FILTRI AMBIENTALI
		8	ELIMINAZIONE DEL RIFERIMENTO ALLA IO-Rr-06 PER QUANTO RIGUARDA LE MODALITA' DI ANALISI. TRASFERIMENTO DI TALI INFORMAZIONI DALLA IO-Rr-06 AL PRESENTE METODO DI PROVA
		9	INSERIMENTO DEL NUMERO MINIMO DI PROVE PER IL MANTENIMENTO DELLA QUALIFICAZIONE DEL PERSONALE

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore -</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA -	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 20 di 22

LISTA DELLE REVISIONI			
Revisione Numero	Data	Modific a del punto	Descrizione delle modifiche
1	11/99	/	CAMBIO NATURA GIURIDICA DELL'ENTE
2	04/00	/	CAMBIO DA METODO UFFICIALE A METODO INTERNO CON MODIFICHE NEI RIFERIMENTI
3	11/01	/	ADEGUAMENTO ALLA NORMA UNI EN ISO/IEC 17025 – 2000 ED AL NUOVO ORDINAMENTO ARPAM
4	01/03	/	MODIFICA IN SEGUITO ALLE NUOVE PG-03 E PG-16
5	10/03	/	INSERIMENTO DEI NUOVI RIVELATORI E VALIDAZIONE.
6	02/04	/	INSERIMENTO GEOMETRIA DI MISURA DA 1000 ml, VALIDAZIONE PER RIVELATORE PGT CONTENUTA NELL'ALLEGATO N. 3, INSERIMENTO DETERMINAZIONE MDA E CORREZIONE IMPRECISIONI RISCONTRATE
7	07/05	/	VALIDAZIONE DEL METODO DI PROVA PER LA MATRICE ALIMENTI MEDIANTE L'UTILIZZO DEL MATERIALE DI RIFERIMENTO IAEA-152 E PER LA MATRICE FILTRI AMBIENTALI MEDIANTE PARTECIPAZIONE A INTERCONFRONTO NAZIONALE

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore -	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA -	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 18 di 22

l'incertezza relativa alla variazione dell'altezza di riempimento del campione rispetto all'altezza di riferimento $u(h)$.

L'incertezza tipo composta $u_c(y)$ derivante da tutte le incertezze tipo sopra riportate è determinata, nella sezione "Incertezza composta ed estesa" del foglio elettronico MD-Rr-33, secondo la seguente formula:

$$u_c = \sqrt{\sum u_{ri}^2 + (1/3) \cdot \sum u_{si}^2}$$

Essa è data dalla radice quadratica della somma dei quadrati delle incertezze di tipo casuale u_{ri} e da 1/3 della somma dei quadrati delle incertezze di tipo sistematico u_{si} , dove il termine 1/3 è dovuto al fatto che viene ipotizzata una distribuzione rettangolare per le incertezze di tipo sistematico.

Su indicazione del documento Sinal DT-0002, sul rapporto di prova il risultato è espresso indicando l'incertezza estesa, ottenuta moltiplicando per un opportuno fattore di copertura l'incertezza tipo composta.

Questo laboratorio ritiene sufficiente utilizzare un livello di probabilità dell'intervallo di confidenza al 95%. Pertanto, essendo questo tipo di analisi caratterizzate dall'avere un numero di gradi di libertà effettivi (v_{eff}) superiore a 10, si assume come fattore di copertura $K=2$.

La determinazione dell'incertezza estesa assoluta viene valutata nella sezione "Incertezza composta ed estesa" del foglio elettronico MD-Rr-33.

Per quanto riguarda la determinazione della MDA (Minimum Detectable Activity) questa è calcolata direttamente dal software di analisi GammaVision 32. La formula di calcolo scelta dal laboratorio è quella indicata dal software stesso con l'identificativo "EG&G ORTEC LLD" ed è la seguente:

$$MDA = 4.66 \cdot \frac{\sigma_p}{t \cdot \varepsilon \cdot I_\gamma}$$

dove:

σ_p = errore nell'area di fotopicco

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona</i> <i>- Servizio Radiazioni/Rumore-</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA -	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 17 di 22

campione di taratura, di valori di efficienza determinati con una sorgente di taratura di densità pari a 1.0 g/cm³.

Tutti i calcoli per la stima di tale incertezza sono effettuati nella sezione "Inc. densità camp. Alim." del foglio elettronico MD-Rr-33.

Poiché nel lavoro di Boshkova et al. non viene presa in considerazione la geometria Marinelli da 150 cm³ ma solo le geometrie Marinelli "standard" da 450 cm³ e da 1000 cm³, si è deciso di utilizzare per la geometria Marinelli da 150 cm³ gli stessi valori di incertezza relativa della geometria Marinelli da 450 cm³, stimando in tal modo un errore, per eccesso, dell'ordine al massimo del 4 % per basse energie (< 100 keV) e per densità comprese tra 0.3 g/cm³ e 1.7 g/cm³. Tale stima è stata determinata a partire dalle differenze nelle incertezze dovute a variazioni di densità nell'intervallo 0.3-1.7 g/cm³ fra la geometria Marinelli da 1000 cm³ e la geometria Marinelli da 450 cm³ ed ipotizzando che si abbia una stessa differenza percentuale di incertezza tra la geometria Marinelli da 450 cm³ e la geometria Marinelli da 150 cm³.

- 7) *L'incertezza relativa alla variazione della geometria del campione alimentare u(h) è stata stimata a partire dai risultati del lavoro di P. Jodlowski, pubblicato sulla rivista "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A" con il titolo "Correction factors to account for minor sample height variations in gamma-ray spectrometry" (cfr. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 580 (2007) 238-241).*

In particolare dal suddetto lavoro si deduce che per una geometria Marinelli l'incertezza relativa ad una variazione dell'altezza del campione rispetto all'altezza di riferimento della specifica geometria è dell'ordine dell' 1% per ogni millimetro di variazione dell'altezza del campione rispetto all'altezza di riferimento. Si è pertanto determinata per ogni geometria Marinelli usata in laboratorio (150 ml, 500 ml e 1000 ml) l'altezza di riferimento relativa al riempimento del beaker con un' aliquota del campione di prova.

Per ogni campione alimentare sottoposto ad analisi di spettrometria gamma viene riportata, nella sezione "Inc. geometria camp. alim." del foglio elettronico MD-Rr-33, la geometria Marinelli utilizzata (150 ml, 500 ml, 1000 ml), il tipo di beaker utilizzato, l'altezza di riferimento della geometria Marinelli utilizzata h_{rif} , l'altezza di riempimento h_{riemp} del campione, la differenza in millimetri tra l'altezza di riempimento del campione e l'altezza di riferimento della geometria Marinelli utilizzata e del beaker utilizzato, nonché

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore-</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA -	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 16 di 22

Tale incertezza è calcolata direttamente dal programma di analisi *Gamma Vision-32* ed è reperibile nel report di analisi prodotto dal suddetto software.

Per quanto riguarda le valutazioni delle altre incertezze mediante i metodi di tipo B esse possono essere così riassunte:

- 1) l'incertezza della probabilità di emissione di fotoni gamma ad una determinata energia $u(I_\gamma)$ è derivata direttamente dai dati riportati nelle librerie di dati nucleari che vengono utilizzate per l'analisi. Nel nostro caso viene utilizzata la libreria di dati nucleari *NUCLEIDE-LARA* del Laboratorio nazionale francese di metrologia delle radiazioni ionizzanti *Henry Becquerel*;
- 2) l'incertezza del fitting in efficienza $u(\epsilon)$ dovuto alla taratura viene posta pari al 5%, dal momento che come riportato nella IO-Rr-17 nella taratura periodica del sistema di spettrometria gamma viene al massimo accettata una differenza percentuale del 5 % tra il valore fittato ed il valore sperimentale dell'efficienza relativo ad una determinata energia;
- 3) l'incertezza relativa alla determinazione dell'attività della sorgente campione di taratura $u(A_c)$ è derivata direttamente dal dato fornito sul certificato di taratura;
- 4) l'incertezza nella misura del peso del campione sottoposto ad analisi $u(p)$ viene tratta direttamente dal modulo di taratura periodica della bilancia. Poichè l'incertezza risulta di un ordine di grandezza inferiore alle altre componenti essa viene trascurata;
- 5) l'incertezza nella misura del volume di aria campionata dal campionatore ad alto volume $u(V)$ viene tratta direttamente dal modulo MD-Rr-27. Poichè l'incertezza risulta di un ordine di grandezza inferiore alle altre componenti anch'essa viene trascurata;
- 6) l'incertezza relativa alla variazione della densità del campione alimentare analizzato $u(\rho)$ viene determinata a partire dai fattori correttivi C_s di autoassorbimento dell'efficienza nei sistemi di spettrometria gamma derivati dal lavoro di T. Boshkova e L. Minev pubblicato sulla rivista "Applied Radiation and Isotopes" con il titolo "Corrections for self-attenuation in gamma-ray spectrometry of bulks samples" (cfr. Appl. Radiat. Isot. 54 (2001), 777-783). In particolare per ciascuna delle 3 geometrie di misura in beaker di Marinelli (da 150 ml, 500 ml o 1000 ml) in cui possono essere analizzati i campioni alimentari vengono determinate al variare della densità del campione (da 0.1 g/cm³ a 2.0 g/cm³) e dell'energia dei radionuclidi gamma emettitori (da 60 keV a 2000 keV) le incertezze relative (esprese in percentuale) derivanti dall'utilizzo, su campioni aventi densità differente da quella del

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona</i> <i>- Servizio Radiazioni/Rumore -</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA –	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 15 di 22

B.

In particolare con il metodo di tipo A viene valutata:

- l'incertezza di conteggio $u(C)$;

con il metodo di tipo B viene valutata:

- l'incertezza della probabilità di emissione di fotoni gamma ad una determinata energia $u(I_\gamma)$;
- l'incertezza del fitting in efficienza dovuto alla taratura $u(\varepsilon)$;
- l'incertezza relativa alla determinazione dell'attività della sorgente campione di taratura $u(A_c)$;
- l'incertezza nella misura del peso $u(p)$ o del volume $u(V)$ del campione sottoposto ad analisi;
- l'incertezza relativa alla densità del campione alimentare analizzato $u(\rho)$;
- l'incertezza relativa alla geometria del campione alimentare, ovvero alle variazioni in altezza del campione analizzato rispetto al livello di riferimento di riempimento del campione in un beaker di Marinelli $u(h)$.

L'incertezza di conteggio è un'incertezza casuale mentre tutte le altre incertezze sono incertezze sistematiche.

L'incertezza di conteggio $u(C)$ relativo ad ogni picco o meglio l'incertezza dell'area netta di conteggio del picco è determinata dalla somma quadratica delle incertezze relative all'area totale del picco $u(C_{AT})$ e all'incertezza relativa al conteggio di fondo $u(C_F)$ presente all'interno del picco.

L'incertezza relativa all'area totale del picco $u(C_{AT})$ è data dalla radice quadrata dell'area totale sottesa dal picco, dove per area intendiamo la somma di conteggi presenti in un ciascun canale che è compreso nel picco.

Dal momento che è noto che i decadimenti radioattivi seguono una distribuzione di Poisson, sappiamo anche che in una distribuzione di Poisson la sua deviazione standard è pari alla radice quadrata del conteggio medio e nel caso in cui il conteggio medio sia grande, come nel nostro caso, la distribuzione di Poisson è ben approssimata dalla funzione di Gauss.

Ora poiché l'area netta di conteggio del picco è data dalla differenza tra l'area totale del picco e l'area del fondo presente all'interno del picco stesso e che la distribuzione di ciascuno di questi conteggi è approssimabile ad una distribuzione gaussiana, allora anche la distribuzione della loro differenza sarà una distribuzione gaussiana con una deviazione standard data dalla somma quadratica delle deviazioni standard di ciascuno dei due conteggi.

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore-</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA -	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 14 di 22

6) correzione per l'eventuale decadimento radioattivo

Al termine dell'analisi il software crea un file dove sono riportati in dettaglio tutti i dati relativi alle operazioni precedentemente elencate. Tale file viene stampato e considerato quale dato grezzo. L'analista annota sullo stampato sia il range di temperatura entro il quale si è svolta l'analisi, controllando che questa si sia mantenuta entro l'intervallo 17°C – 27°C, sia il range dell'umidità relativa, controllando che questa si sia mantenuta entro l'intervallo 20-80 %.

I dati grezzi ed elaborati, costituiti dai rapporti di analisi, debitamente firmati dal personale laureato o tecnico preposto che ha eseguito l'analisi, sono conservati a cura del personale di laboratorio in un apposito raccoglitore.

L'analista provvede a redigere il rapporto di prova sulla base dei dati grezzi ed utilizzando il software applicativo IM_FRONT_END_ARPAM.

Una copia del rapporto di prova viene mantenuta archiviata nel laboratorio F 7 mentre un'altra viene inviata/consegnata al committente.

11. INCERTEZZA O LE PROCEDURE DI STIMA DELL'INCERTEZZA

Per quanto riguarda la valutazione dell'incertezza nella determinazione dell'attività o della concentrazione di attività dei radionuclidi gamma emettitori mediante spettrometria gamma si fa riferimento alla PG-16 ultima revisione.

Il misurando Y viene determinato a partire dalle misure di un certo numero N di grandezze X_i ($i=1, \dots, N$) dalle quali lo stesso misurando dipende attraverso una opportuna relazione funzionale. Le informazioni sulle grandezze X_i sono i valori di misura x_i e le incertezze di misura $u(X_i)$, dette incertezze tipo. Il risultato della misurazione, che descrive il valore del misurando Y, deve essere espresso da un intervallo di valori numeri associato ad una unità di misura:

$$Y = y \pm u_c(y)$$

Essendo y la stima del misurando e $u_c(y)$ l'incertezza associata alla misurazione, detta incertezza di tipo composta. Essa viene stimata come la radice quadrata positiva della somma pesata dei quadrati delle incertezze tipo X_i secondo la legge di propagazione delle incertezze.

Nel nostro caso le incertezze tipo $u(X_i)$ sono valutate sia con metodi di tipo A sia con metodi di tipo

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona</i> <i>- Servizio Radiazioni/Rumore -</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA -	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 13 di 22

La formula utilizzata per calcolare la concentrazione di attività del radionuclide che emette fotoni gamma all'energia E , riferita alla data di misura, è la seguente:

$$C_E = \frac{N_E}{\varepsilon_E \cdot t \cdot I_{\gamma E} \cdot W}$$

dove

C_E = concentrazione di attività del radionuclide di energia E (in Bq/kg o Bq/m³)

N_E = conteggi netti relativi al fotopicco di energia E (espressi in cps)

ε_E = efficienza del rivelatore all'energia E

$I_{\gamma E}$ = probabilità di emissione gamma all'energia E

t = tempo vivo (in sec.)

w = peso o volume del campione (in kg o m³)

Nel caso di un radionuclide con più fotopicchi la concentrazione di attività sarà data dalla media pesata delle concentrazioni di attività determinate per ciascuna emissione gamma, dove il fattore peso è dato dalla probabilità di emissione gamma all'energia E . Tale procedura è attuata qualora l'attività del secondo picco sia entro 2 volte l'errore dell'attività del primo picco. Nel caso di 3 o più picchi tale procedura è attuata qualora l'attività del terzo picco o di ciascun picco successivo sia entro 2 volte l'errore dell'attività media calcolata sui picchi precedenti.

Per una trattazione completa di tutte le operazioni e di tutti i calcoli eseguiti dal software di analisi si rimanda al relativo manuale (Gamma Vision-32 A66-B32 software user manual cod. int. Afa014, detenuto nella laboratorio F7).

Di seguito vengono riportate le principali operazioni che il software di analisi effettuerà sui dati contenuti nel file di acquisizione dello spettro:

- 1) individuazione dei picchi presenti
- 2) determinazione della posizione dei picchi e calcolo della loro area netta
- 3) determinazione delle energie corrispondenti ai vari picchi
- 4) identificazione dei picchi e dei radionuclidi presenti
- 5) calcolo dell'attività e della concentrazione di attività dei vari radionuclidi presenti

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore-</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA -	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 12 di 22

al sistema, denominato "GAMMA VISION-32" e prodotto dalla società EG&G-ORTEC.

Le modalità di taratura in energia ed in efficienza del sistema di spettrometria gamma sono riportate in maniera dettagliata nella istruzione operativa IO-Rr-17, ultima revisione.

La formula utilizzata dal software d'analisi per la determinazione dell'efficienza di rivelazione ε in funzione dell'energia E del fotopicco è la seguente:

$$\varepsilon(E) = \frac{n(E)}{A \cdot I_\gamma(E) \cdot e^{(0.693 \cdot (\Delta t / T_{1/2}))}}$$

Dove:

ε =efficienza di rivelazione all'energia E di fotopicco;

$N(E)$ = rateo di conteggio dell'area netta di fotopicco relativo all'energia E (espressa in cps);

A = attività relativa alla data di riferimento della sorgente campione di taratura (espressa in Bq) per il radionuclide che emette fotoni gamma all'energia E ;

I_γ =probabilità di emissione di fotoni gamma del radionuclide all'energia E ;

Δt = periodo di tempo trascorso tra la data di riferimento della sorgente campione di taratura e la data di taratura (espresso in giorni)

$T_{1/2}$ = tempo di dimezzamento fisico del radionuclide che emette fotoni gamma all'energia E (espresso in giorni)

Il fit che viene utilizzato per descrivere la curva di efficienza in funzione dell'energia è di tipo polinomiale. Esso fitta il logaritmo naturale dell'efficienza in funzione dell'energia ed è il seguente:

$$\varepsilon = e^{(\sum_{i=1}^6 a_i E^{2-i})}$$

dove:

ε = efficienza all'energia E ;

a_i = coefficienti di fitting;

E = energia in MeV;

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona</i> <i>- Servizio Radiazioni/Rumore -</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA –	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 11 di 22

provvede a compilare la conferma annuale.

QUALIFICAZIONE DEL METODO

La qualificazione del metodo di prova viene effettuata considerando la ripetibilità sulle prove condotte da tutti gli operatori qualificati per il metodo stesso.

Il presente metodo di prova si considera qualificato se il CV calcolato risulta migliore del 5%.

La qualificazione viene riportata nel modulo MD-T-78, che viene firmato per approvazione da RS e conservato da RS stesso.

10. DATI DA REGISTRARE E I METODI DI ANALISI E DI PRESENTAZIONE

I dati ottenuti in uno spettrometro gamma sono espressi in forma bidimensionale come frequenza di impulsi per canale in funzione del numero di canali.

Per ottenere le informazioni relative all'identificazione dei radionuclidi gamma emettitori e alla determinazione della loro concentrazione è necessario procedere alla taratura del sistema spettrometrico (costituito cioè dal rivelatore e dalla successiva catena elettronica associata) in termini di energia e in termini di efficienza.

Mediante la taratura in energia associamo a ciascun canale dello spettro un valore di energia (espressa in termini di keV), mentre mediante la taratura in efficienza possiamo determinare il numero di fotoni gamma, emessi dai radionuclidi presenti nel campione, per unità di tempo, a partire dal numero di impulsi registrati nello spettrometro gamma per unità di tempo.

La successiva determinazione dell'attività del radionuclide sarà data semplicemente dalla conoscenza del numero di fotoni gamma emessi dalla sorgente per unità di tempo e dalla probabilità I_γ di emissione gamma per quel determinato radionuclide (quest'ultimo dato è reperibile consultando apposite librerie di dati nucleari).

La concentrazione di un radionuclide gamma sarà quindi determinata dal rapporto tra la sua attività e la massa del campione analizzato, nel caso di matrici alimentari, o dal rapporto tra la sua attività e il volume d'aria aspirato nel caso di filtri ambientali.

E' opportuno sottolineare che la determinazione della taratura in energia, della taratura in efficienza nonché della determinazione della concentrazione di attività avviene in maniera automatizzata, mediante l'utilizzo di un apposito software di acquisizione e di analisi, in dotazione

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona</i> <i>- Servizio Radiazioni/Rumore-</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA -	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 10 di 22

La conferma della validazione del presente metodo di prova per la matrice filtri ambientali è stata realizzata partecipando alla campagna di interconfronto organizzata dall'APAT e dall'Istituto Nazionale di Metrologia delle Radiazioni Ionizzanti dell'ENEA, a novembre 2004, per i laboratori delle reti di sorveglianza della radioattività ambientale.

La sorgente incognita utilizzata nella campagna di interconfronto 2004 simulava la tipologia del filtro comunemente usato per la misura della radioattività nel particolato atmosferico.

I risultati ottenuti dal laboratorio sono rientrati ampiamente nel valore medio di accuratezza del 10-15 % ottenuto dai vari laboratori partecipanti all'interconfronto.

Di conseguenza tale metodo di prova risulta pienamente validato anche per la matrice filtri ambientali.

QUALIFICAZIONE DEL PERSONALE

Alla esecuzione delle analisi è preposto il personale del laboratorio opportunamente addestrato. L'elenco del personale preposto alle misure è riportato nel MD-T-47 "Personale qualificato per i metodi di prova".

La qualificazione del personale viene effettuata attraverso prove di ripetibilità, come definita nella PG-16, ultima revisione. Consiste nell'effettuare 10 prove, indipendenti l'una dall'altra ma alle stesse condizioni operative dello strumento. Tali prove vengono ripetute sullo stesso campione.

Di queste 10 prove si calcolano la media, la deviazione standard ed il coefficiente di variazione CV (dato dal rapporto tra la deviazione standard e la media) relativo all'attività totale misurata sui radionuclidi a lunga emivita, presenti nella sorgente campione certificata.

Il personale si ritiene qualificato se il CV% calcolato risulta migliore del 5 %.

La qualificazione viene riportata nel modulo MD-T-78, a cui si allegano i brogliacci di lavoro firmati.

Il mantenimento della qualifica del personale avviene tramite la verifica periodica dei parametri di taratura definiti nella procedura di Assicurazione di Qualità (Quality Assurance) del software "Gamma Vision-32" e riportati nella IO-Rr-06 u.r.

Tale procedura prevede anche la memorizzazione automatica dei risultati ottenuti in apposite carte di controllo.

Il mantenimento della qualificazione per ogni operatore è evidenziato nel modulo "Mantenimento qualificazioni" (MD-DG-86a) nel quale RUO provvede a riportare la pianificazione dell'attività di mantenimento della qualificazione e a verificarne di volta in volta l'avvenuta effettuazione e RS

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore -</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA –	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 9 di 22

I valori raccomandati sono relativi alla data di riferimento del 31/08/1987 e si riferiscono a condizioni di peso secco del campione. Accanto ai valori raccomandati sono riportati i relativi intervalli di confidenza al 95%. Tali valori sono stati stabiliti sulla base dei risultati statisticamente validi inviati dai laboratori di misura che hanno partecipato ad un interconfronto internazionale organizzato dall'IAEA e tenutosi nel corso dell'anno 1987. I dettagli relativi a tale interconfronto sono stati pubblicati nel Rapporto IAEA/AL/009, a cui si rimanda per ulteriori approfondimenti.

Il materiale di riferimento contiene radionuclidi gamma emettitori che hanno emissioni gamma comprese nell'intervallo di energia di validazione (59.5-1836.0 keV) e concentrazioni di attività differenti: da 1.9 Bq/kg per il Cs-134 a 1409.4 Bq/kg per il Cs-137 (valori riferiti alla data del 09/07/05).

Il metodo di prova è stato sottoposto a validazione utilizzando le seguenti geometrie di misura con i seguenti rivelatori coassiali al germanio:

- 1) Geometria Marinelli in beaker da 500 ml con rivelatore Detector Systems GmbH mod. PGC 2019;
- 2) Geometria Marinelli in beaker da 500 ml con rivelatore EG&G Ortec mod. GEM 80210 p;
- 3) Geometria Marinelli in beaker da 150 ml con rivelatore EG&G Ortec mod. GEM 80210 p;

Per ciascuna delle sopra elencate geometrie di misura sono state eseguite 6 determinazioni, in analogia con quanto raccomandato dall'IAEA per gli interconfronti internazionali.

I parametri di riferimenti utilizzati nella validazione del presente metodo sono l'esattezza e la precisione, così come definiti dalla norma ISO 3534-1:1993.

Le valutazioni dell'esattezza e della precisione sono state effettuate seguendo le indicazioni contenute nella seguente pubblicazione dell' Analytical Quality Control Service (AQCS) dell'IAEA (scaricabile dal sito web dell'AQCS):

"Intended use of the IAEA Reference Materials. Part I: Examples on Reference Materials for the Determination of Radionuclides or Trace elements." In The Use of Matrix Reference Materials in Environmental Analytical Processes, Eds. Fajgelj and Parkany, 1999, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Le misure ed i calcoli effettuati per confermare la validazione del presente metodo di prova per la matrice alimenti sono riportati nell' allegato n. 1.

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore -</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA –	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 8 di 22

Il programma registra lo spettro acquisito in un file, che contiene anche il numero identificativo del campione, la data e l'ora di inizio misura. La durata della misura varia a seconda di quale grado di errore statistico di conteggio si vuole raggiungere: l'errore statistico di conteggio varia inversamente alla radice quadrata del tempo di conteggio. Normalmente vengono utilizzati tempi di misura compresi tra 10.000 e 50.000 sec.

Al termine della acquisizione si procede all'analisi dello spettro usando sempre l'apposito software Gamma Vision-32 in dotazione.

Al termine dell'analisi si ottiene un rapporto, contenente tutte le elaborazioni effettuate dal programma, sia direttamente sul video sia su supporto cartaceo.

Nel rapporto di analisi vengono riportati oltre ai dati relativi al campione (numero identificativo, descrizione del campione, data di effettuazione dell'analisi, durata dell'analisi) anche le impostazioni di misura ed un elenco di tutti i radionuclidi gamma identificati, insieme con la loro concentrazione di attività e l'incertezza tipo composta.

9. CRITERI E/O REQUISITI PER L'APPROVAZIONE/RIFIUTO

VALIDAZIONE

La validazione del metodo viene eseguita in conformità a quanto previsto nella PG-03 ultima revisione. Dei quattro metodi proposti nella PG-03 da utilizzare per validare il metodo di prova si è scelto di impiegare per la matrice alimenti quello per confronto tra i valori sperimentali ottenuti in laboratorio con i valori raccomandati contenuti nel reference sheet di un materiale di riferimento, mentre per la matrice filtri ambientali la validazione è stata realizzata partecipando ad un interconfronto nazionale tra laboratori di misura.

Nel caso della validazione del metodo di prova per la matrice alimenti, si è utilizzato come materiale di riferimento quello acquistato dall'Agenzia Internazionale per l'Energia Atomica (IAEA) di Vienna, avente il codice IAEA-152 e costituito da un campione di latte in polvere radiocontaminato a seguito dell'incidente nucleare di Chernobyl.

Nel reference sheet relativo al campione IAEA-152 sono riportati i valori raccomandati di concentrazione di attività relativi ai seguenti radionuclidi gamma emettitori contenuti nel campione di latte in polvere: Cs-134, Cs-137 e K-40.

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona</i> <i>- Servizio Radiazioni/Rumore-</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA -	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 7 di 22

Per ovviare a questo problema si utilizza sia un condizionatore d'aria che, durante l'acquisizione, mantiene la temperatura pari a $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e l'umidità relativa entro il range 20-80 % (tali livelli di temperatura e di umidità relativa da mantenere, per un corretto utilizzo della strumentazione, sono specificati nella scheda tecnica "Norme per l'approntamento del locale adibito ad ospitare un sistema di spettrometria gamma", fornita dalla EG&G), sia uno stabilizzatore digitale di spettro che, mediante una sorgente di taratura, permette una vera e propria autocalibrazione hardware del sistema.

Per garantire il monitoraggio della temperatura locale e dell'umidità relativa (vicino al sistema di acquisizione) è presente un termoigrometro in grado di registrare le massime e le minime di temperatura e il livello di umidità relativa. Per quanto concerne le variazioni di temperatura stagionali, le procedure di taratura periodiche consentono di operare sempre in regime di buona accuratezza.

8. DESCRIZIONE DELLA PROCEDURA

L'accettazione dei campioni da provare viene effettuata come descritto nella IO-T-03 "Accettazione campioni", ultima revisione.

I campioni alimentari ed i filtri ambientali da analizzare mediante spettrometria gamma sono pretrattati ed analizzati in conformità alle modalità *riportate nel precedente paragrafo 3*, stabilite nel documento AGF-T-GTE-00-02 del sistema agenziale APAT/ARPA sopra citato.

Il campione alimentare viene introdotto in un contenitore di plastica apposito per l'analisi (Beaker Marinelli) e pesato sulla bilancia posta nella stanza F-10.

Per quanto riguarda i filtri ambientali, essi vengono posizionati in un' apposita capsula di Petri di diametro pari a 55 mm, in cui viene introdotto anche un coperchio di plastica allo scopo di far ben aderire il filtro al fondo della capsula stessa.

Sul beaker o sulla capsula viene apposta una etichetta contenente il codice identificativo assegnato al campione.

Il beaker, o la capsula, viene poi introdotto nel pozzetto di piombo che viene poi richiuso. A questo punto il sistema viene messo in funzione, dopo aver digitato l'apposito comando di "start" del software Gamma Vision-32 e ha inizio immediatamente l'acquisizione dello spettro di emissione dei radionuclidi gamma emettitori contenuti nel campione in esame.

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore-</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA –	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 6 di 22

Metrologia delle Radiazioni Ionizzanti dell'ENEA (Istituto Metrologico Primario per l'Italia nel settore delle Radiazioni Ionizzanti) o da Aziende che siano state accreditate come laboratori di taratura dai rispettivi Istituti Nazionali Metrologici Primari.

I radionuclidi gamma emettitori presenti nelle sorgenti campione utilizzate da questo Laboratorio emettono fotoni di energia compresa tra 59.5 keV e 1836.0 keV.

Tali sorgenti campione sono disponibili in varie geometrie di misura, a seconda del tipo di matrice da analizzare e/o a seconda della loro quantità in termini di volume o peso.

Il Laboratorio dispone pertanto di sorgenti campione in soluzione liquida o in matrice solida da utilizzare per la taratura del sistema di spettrometria gamma nel caso di impiego di matrici alimentari, che siano in quantità tali da essere contenute rispettivamente in un beaker da 1000 ml, 500 ml o da 150 ml e che abbiano una densità pari a 1 g/cm³.

Per quanto riguarda la taratura del sistema di spettrometria gamma utilizzato per la determinazione della radioattività gamma prodotta da particolato atmosferico raccolto su filtri ambientali vengono utilizzate sorgenti campione costituite da filtri singoli o da pacchetti di filtri dello stesso tipo di quelli utilizzati nelle misure routinarie, che però sono tracciati con una miscela di radionuclidi gamma-emettitori. Questi filtri campione sono contenuti in contenitori uguali a quelli utilizzati nelle misure routinarie.

Ciascuna sorgente campione è corredata da un codice identificativo e da un certificato di taratura, in cui per ciascun radionuclide gamma presente nella sorgente campione è riportata la sua attività o il suo rateo di emissione di fotoni, riferito ad una determinata data. Viene inoltre riportata l'incertezza relativa alla determinazione dell'attività.

L'elenco delle sorgenti di taratura a disposizione del laboratorio ed il loro utilizzo a seconda del tipo e della quantità di matrice da analizzare è riportato nell'IO-Rr-06 ultima revisione.

7. CONDIZIONI AMBIENTALI E PERIODO DI STABILIZZAZIONE RICHIESTO

La variazione di temperatura dei locali in cui è posta la catena elettronica del sistema di spettrometria gamma può influire sulla misura. In particolare variazioni rilevabili di temperatura possono portare a derive nel guadagno dell'amplificatore e nello zero del convertitore analogico digitale (ADC), determinando una degradazione nello spettro di acquisizione tale da compromettere la ricerca e l'identificazione dei radionuclidi da parte del software di sistema.

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona</i> <i>- Servizio Radiazioni/Rumore-</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA –	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 5 di 22

Per tale motivo i rivelatori sono posti in un criostato, contenente azoto liquido, che permette il raffreddamento del rivelatore sino a tali temperature.

Applicando un'opportuna tensione elettrica al rivelatore si genera all'interno dello stesso un campo elettrico. Tale campo permette di raccogliere tutta la carica elettrica Q generata dall'interazione della radiazione gamma, prodotta dai radionuclidi presenti nel campione, con il rivelatore.

Tale carica Q è proporzionale all'energia della radiazione gamma dissipata entro il rivelatore. Questa carica verrà poi convertita in un impulso di tensione mediante una opportuna catena elettronica costituita da un preamplificatore e da un amplificatore. Successivamente un analizzatore di ampiezza d'impulso (analizzatore multicanale) provvederà ad assegnare ad ogni impulso di tensione un corrispondente canale.

Tale analizzatore opera mediante un convertitore analogico-digitale (ADC) ovvero un circuito capace di trasformare l'ampiezza di un impulso in un numero ad essa proporzionale. Un tipico convertitore analogico-digitale ha 8192 canali.

I rivelatori coassiali al germanio in dotazione a questo laboratorio, sono collegati alla catena elettronica fornita dalla ditta EG&G Ortec.

Ultimo stadio di questo sistema modulare di misura è il collegamento ad un personal computer che permette tramite apposito software la memorizzazione degli spettri di acquisizione prodotti nell'analizzatore multicanale e la loro successiva elaborazione per l'identificazione dei radionuclidi gamma emettitori presenti nel campione e per la determinazione della loro concentrazione.

Per la preparazione e la conservazione dei campioni vengono utilizzate le seguenti attrezzature:

- bilancia;
- forno;
- frullatore;
- freezer.

6. CAMPIONI E/O MATERIALI DI RIFERIMENTO RICHIESTI

Le sorgenti campione di riferimento sono sorgenti multigamma, ovvero sorgenti contenenti una miscela di radionuclidi gamma-emettitori in soluzione liquida o sotto forma di materiale solido, che vengono utilizzate per la taratura degli spettrometri gamma.

Le sorgenti campione utilizzate presso questo Laboratorio sono preparate dall'Istituto Nazionale di

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore -</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA –	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 4 di 22

Anche l'analisi su filtri ambientali riportata nel presente metodo di prova è conforme al sopra citato documento AGF-T-GTE-00-02 del sistema agenziale APAT/ARPA.

4. PARAMETRI O GRANDEZZE E CAMPI DI MISURA DA DETERMINARE

Il metodo permette sia l'identificazione dei radionuclidi gamma-emettitori presenti su campioni alimentari e filtri ambientali, mediante la determinazione dell'energia dei picchi di assorbimento totale presenti nello spettro di acquisizione, sia la determinazione della loro concentrazione in termini di attività per unità di massa (Bq/kg) o attività per unità di volume (Bq/l o Bq/m³).

La grandezza fisica attività (A) viene definita come:

$$A = dN/dt$$

Dove dN è il numero di trasformazioni nucleari spontanee di un radionuclide che si producono durante il tempo dt. L'unità di misura speciale S.I. dell'attività è il Becquerel (Bq) dove:

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$$

Attualmente la determinazione della concentrazione di attività dei radionuclidi gamma emettitori presso questo Laboratorio è limitata ai radionuclidi aventi fotoni di energia compresa tra 60 keV e 2000 keV, dal momento che la taratura in efficienza del sistema spettrometrico è determinata con una sorgente campione di riferimento multigamma, costituita da una miscela di radionuclidi gamma emettitori aventi energie di emissione comprese all'interno del sopra citato intervallo di energia.

Nel caso di campioni alimentari il campo di misura della concentrazione di attività è compreso tra 0.01 Bq/kg e 3 GBq/kg, mentre per quanto riguarda i filtri ambientali il campo di misura della concentrazione di attività è compreso tra 0.1 mBq/m³ e 8 MBq/m³.

5. ATTREZZATURE ED APPARECCHIATURE

I moderni sistemi di spettrometria gamma sono costituiti da rivelatori al Germanio iperpuro posti all'interno di pozzetti di piombo a basso fondo, la cui funzione è quella di schermare la componente della radiazione gamma dovuta alla radioattività naturale. Tali rivelatori devono essere mantenuti ad una temperatura di circa 77° K per minimizzare il rumore elettronico di fondo, prodotto dalla eccitazione termica degli elettroni all'interno del rivelatore al Germanio.

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona - Servizio Radiazioni/Rumore-</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA –	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 3 di 22

dai centri riguardanti la radioattività dell'atmosfera, delle acque, del suolo, delle sostanze alimentari e delle matrici rilevanti, seguendo le modalità di esecuzione e promuovendo criteri di normalizzazione e di intercalibrazione”.

3. DESCRIZIONE DEL TIPO DI MATERIALE DA PROVARE

L'esecuzione della prova per gli alimenti è effettuata su campioni tal quali oppure su campioni trattati in conformità al documento interno AGF-T-GTE-00-02 prodotto dal Centro Tematico Nazionale Agenti Fisici (CTN-AGF) del sistema agenziale ANPA/ARPA (oggi APAT/ARPA) e denominato “Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale derivanti dall'adeguamento dei relativi insiemi di dati” che ha revisionato e ampliato il documento “Raccolta dei risultati dell'attività dei gruppi di lavoro delle Reti Nazionali” (1995), che prescrive metodiche comuni di campionamento e analisi per tutti i CRR della Rete Nazionale di Sorveglianza della Radioattività Ambientale.

In particolare, per quanto riguarda gli alimenti ed i filtri ambientali in tema di pretrattamento dei campioni, si procede in questo modo:

- 1) Gli alimenti liquidi o semiliquidi non necessitano di alcun pretrattamento.
- 2) Per quanto riguarda gli alimenti solidi sono necessarie alcune operazioni per adattare il campione al contenitore di misura: il campione viene frullato per renderlo più omogeneo possibile e di densità prossima a quella dell'acqua, tipica delle condizioni di taratura. *Solo* nel caso di alimenti solidi e asciutti il campione viene macinato.
- 3) Per quanto riguarda i filtri ambientali la spettrometria gamma giornaliera va eseguita sul filtro tal quale dopo almeno un'ora dal prelievo.

Le modalità di analisi eseguite presso il nostro laboratorio, conformi alle metodiche ANPA, si possono discostare da quelle descritte dalle norme UNI 9890 (1991) e UNI 10136 (1992) per il volume di campione analizzato (500 ml e 150 ml *oltre che* 1000 ml) e per la *non* essiccazione del campione (il metodo UNI 9890 prevede la determinazione della concentrazione di attività riferita al peso secco, mentre la metodica ANPA prevede anche la possibilità di determinare la concentrazione di attività riferita al peso fresco).

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona</i> <i>- Servizio Radiazioni/Rumore -</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA –	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 2 di 22

1. IDENTIFICAZIONE APPROPRIATA

Determinazione di radionuclidi gamma emettitori, in termini di identificazione dei radionuclidi presenti e in termini di determinazione della loro attività, mediante spettrometria gamma su matrici alimentari e filtri ambientali.

2. SCOPO

Lo scopo della prova, da effettuarsi in laboratorio, è quello di permettere sia l' identificazione dei radionuclidi gamma-emettitori *con energia compresa tra 60 keV e 2000 keV*, presenti su campioni di matrici alimentari e di filtri ambientali sia la determinazione della loro concentrazione in termini di attività per unità di massa (Bq/kg) o attività per unità di volume (Bq/l o Bq/m³).

La misura su matrici alimentari *viene eseguita sul campione tal quale o sul campione trattato secondo la metodica ANPA* [oggi APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici)].

La presente metodica prescinde dal sistema di prelevamento dei campioni che è effettuato a cura dei committenti l'analisi per quello che riguarda gli alimenti, mentre per i filtri ambientali c'è la possibilità per questo Servizio di effettuare il campionamento (IO-Rr-14, ultima revisione).

Il controllo della radioattività ambientale e degli alimenti e bevande destinate al consumo umano ed animale è esercitato rispettivamente dai ministeri dell'Ambiente e della Sanità, che si avvalgono di reti di sorveglianza regionale e nazionale (Art. 104 D.Lvo 230/95). Il Servizio Radiazioni/Rumore del Dipartimento Provinciale di Ancona dell'ARPAM rappresenta per la Regione Marche il Centro Regionale di Riferimento (CRR) per la Radioattività Ambientale e in quanto tale fa parte della Rete Nazionale di Sorveglianza della Radioattività Ambientale.

Il sopra citato art. 104 prescrive che "le regioni, per l'effettuazione dei prelievi e delle misure, debbano avvalersi,, delle strutture pubbliche idoneamente attrezzate. Le direttive dei ministeri riguardano anche la standardizzazione dei metodi delle tecniche di campionamento e misura. ... Per assicurare l'omogeneità dei criteri di rilevamento e delle modalità di esecuzione dei prelievi e delle misure relativi alle reti nazionali ai fini dell'interpretazione integrata dei dati rilevati ... sono affidate all'ANPA le azioni di coordinamento tecnico." Quest'ultima "coordina le misure effettuate

ARPAM AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE AMBIENTALE DELLE MARCHE		
<i>Dipartimento di Ancona</i> <i>- Servizio Radiazioni/Rumore -</i>	METODO DI PROVA	MIP-Rr-03
- Regione Marche -	METODO INTERNO: -DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA -	Rev. 10 Data: 30/06/08 pag. 1 di 22

MIP - Rr - 03

DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA

INDICE

1. IDENTIFICAZIONE APPROPRIATA
2. SCOPO
3. DESCRIZIONE DEL TIPO DI MATERIALE DA PROVARE
4. PARAMETRI O GRANDEZZE E CAMPI DI MISURA DA DETERMINARE
5. ATTREZZATURE ED APPARECCHIATURE
6. CAMPIONI E/O MATERIALI DI RIFERIMENTO RICHIESTI
7. CONDIZIONI AMBIENTALI E PERIODO DI STABILIZZAZIONE RICHIESTO
8. DESCRIZIONE DELLA PROCEDURA
9. CRITERI E/O REQUISITI PER L'APPROVAZIONE/RIFIUTO
10. DATI DA REGISTRARE E I METODI DI ANALISI E DI PRESENTAZIONE
11. INCERTEZZA O LE PROCEDURE DI STIMA DELL'INCERTEZZA

Lista di distribuzione:

METODO DI PROVA DISTRIBUITO A:	
RESPONSABILE GARANZIA QUALITÀ (RGQ)	RESP. QUALITÀ DI DIPARTIMENTO (RQ)
RESP. SERVIZIO RADIAZIONI, RUMORE (RSRR)	RESP. UNITÀ OPERATIVA (RUO)
SINAL	ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ - ORL

REDATTO DA: RUO	VERIFICATO DA: RQ	APPROVATO DA: RS
--------------------	----------------------	---------------------

Carlo Pizzini *Luigi Pizzini* *Ugo Pizzini*