



*Il controllo degli agenti fisici:  
ambiente, salute e qualità della vita*

*Novara, 6-8 giugno 2012*

## **Valutazione della robustezza di un metodo: un esempio**

**M. Forte - Arpa Lombardia**  
[m.forte@arpalombardia.it](mailto:m.forte@arpalombardia.it)



**Attività  $\alpha/\beta$  totale tramite LSC nelle acque: rapido e poco laborioso, efficace metodo di screening, utile per estese campagne di monitoraggio.**

**Procedura:**

- Acidificazione ( $\text{HNO}_3$ )
- Concentrazione per evaporazione (1:10)
- Aggiunta cocktail scintillante (8:12)
- Conteggio LS (1000 min,  $\alpha/\beta$  discrimination)

*(Rusconi, Forte et al. J. Rad. Nucl. Chem. 260, 421 (2004))*

**Validazione interna (per accreditamento ISO 17025)**

**Metodo normato nazionale (UNI 11260/2008)**

**International Standard (ISO 11704/2010)**

**Differenti procedure descritte in letteratura**

**US Standard: ASTM D 7283 - 06**

## ***ALCUNI PROBLEMI:***

- Radionuclidi da misurare:  sconosciuti



Parametri di conteggio : finestre? efficienza di conteggio?

- Dipendenza dalla composizione chimica del campione  
(effetto degli acidi e dei sali disciolti)

quenching   $\alpha/\beta$  misclassification (spillover)

# **Robustezza del metodo**

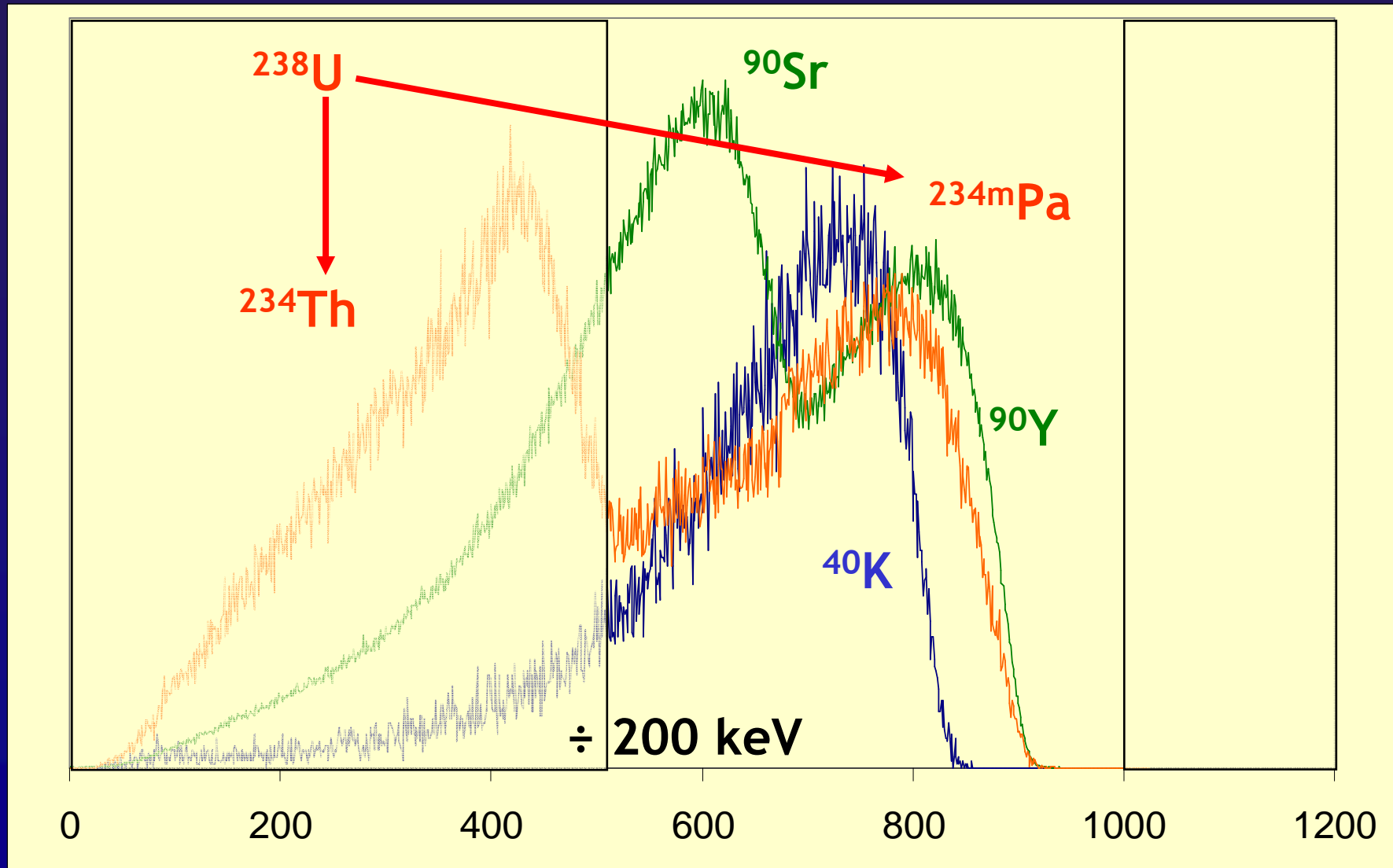


## Robustezza

- La robustezza di una procedura analitica è la sua capacità di non essere influenzata da piccole, ma deliberate, variazioni nei parametri del metodo, e fornisce una indicazione della sua affidabilità durante l'impiego normale.
- *La valutazione della robustezza dovrebbe essere considerata in fase di sviluppo e dipende dal tipo di metodo in studio. Dovrebbe dimostrare l'affidabilità dei risultati rispetto a deliberate variazioni dei parametri del metodo. Se i risultati sono suscettibili a variazioni delle condizioni analitiche, queste dovranno essere controllate in modo idoneo, oppure deve essere inclusa una dichiarazione precauzionale nella procedura.*

- ✓ La robustezza è un indice di quanto piccole modifiche nella procedura influenzino l'affidabilità del dato (accuratezza o esattezza).
- ✓ Vanno analizzati TUTTI I PARAMETRI CRITICI

# 1 - EFFICIENZA DI CONTEGGIO



$\text{Eff}_{\alpha} \div 100\%$  ;  $\text{Eff}_{\beta}$  dipende dall'energia

L'attività  $\alpha/\beta$  totale dovrebbe essere riferita ai radionuclidi di taratura ma spesso non lo è (anche negli interconfronti)

- Comparabilità degli output analitici

RN	Beta emettitore	Eff % (0-2000 keV)	Eff % (200-2000 keV)
$^{40}\text{K}$	$^{40}\text{K}$	$102 \pm 3$	$86 \pm 3$
$^{90}\text{Sr}$	$^{90}\text{Sr}$ , $^{90}\text{Y}$	$100 \pm 3^*$	$68 \pm 2^*$
$^{238}\text{U}$	$^{234}\text{Th}$ $^{234}\text{Pa}$	$102 \pm 3^*$	$49 \pm 1^*$

\* Efficienza media (totale/2)

Distribuzione rettangolare:  $\text{Eff}_\beta = 68 \pm 11$  ( $u_{\text{eff}} = 16 \%$ ,  $k = 1$ )

## 2 - SPILLOVER - $\alpha/\beta$ MISCLASSIFICATION

Radionuclide alfa emettitori :

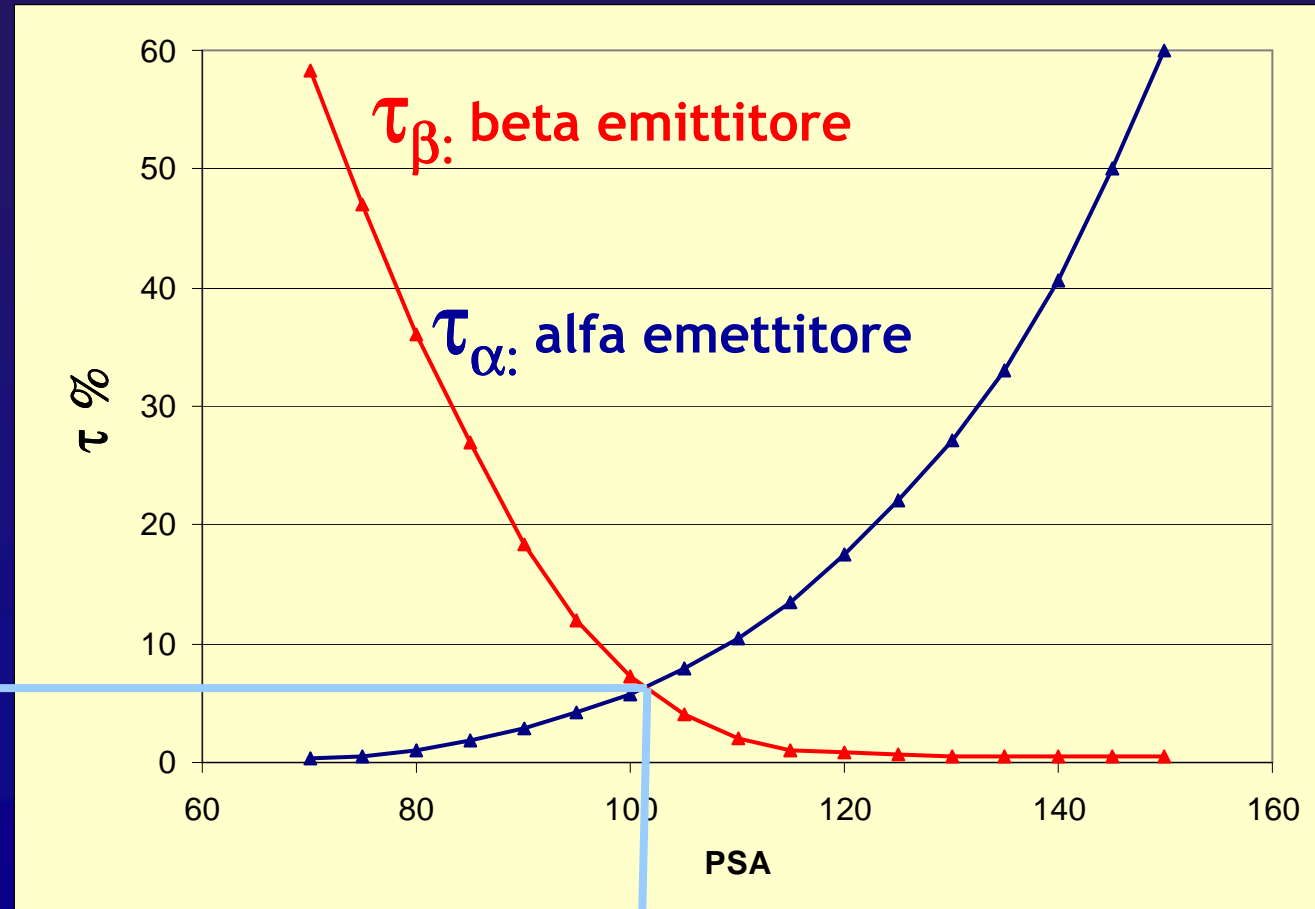
$$\tau_{\alpha} \% = \alpha \text{ conteggi nella finestra } \beta / \text{conteggi } \alpha \text{ totali} * 100$$

Idem per beta

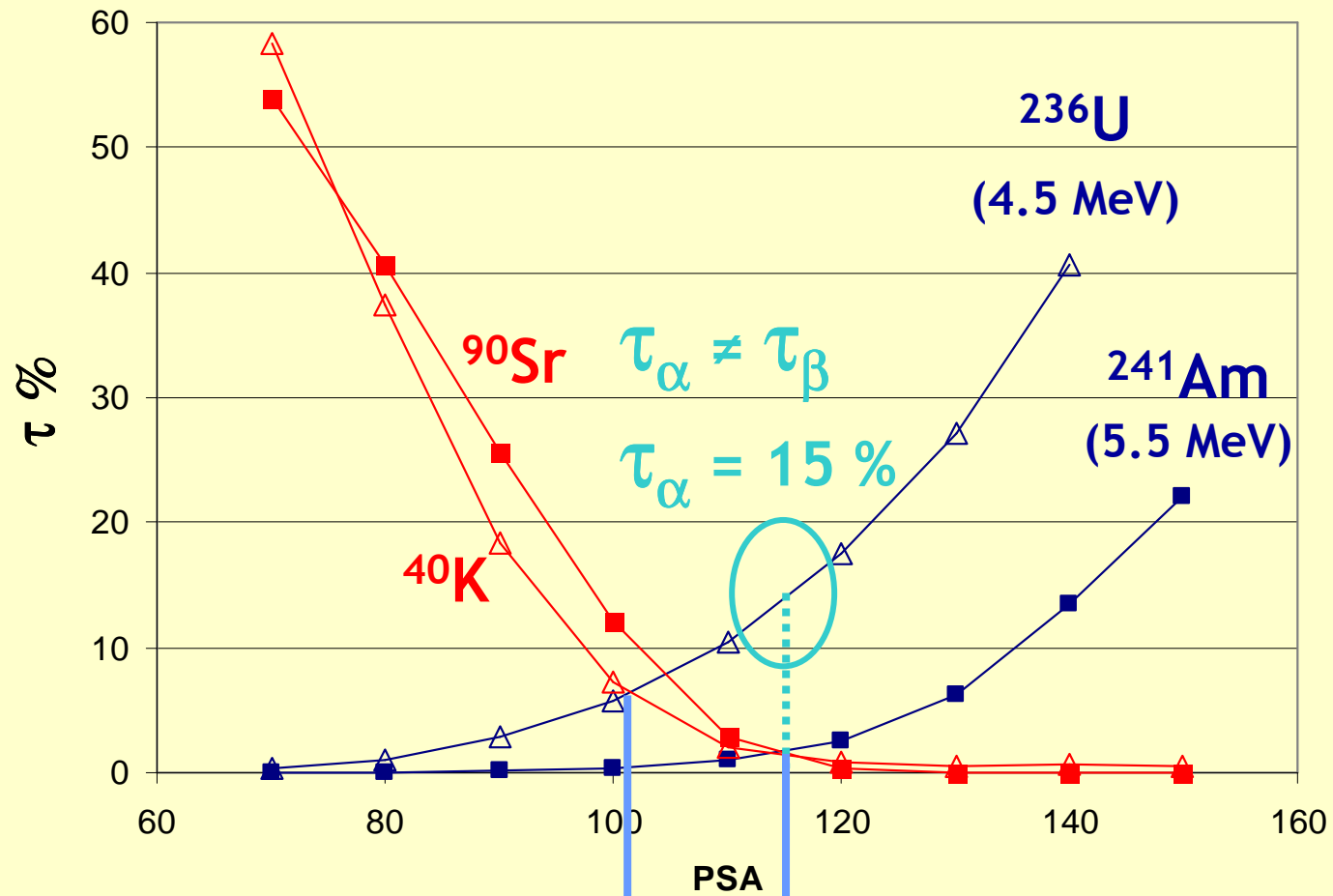
Interferenza minima

$$\tau_{\alpha} = \tau_{\beta}$$

Punto di lavoro



Miglior parametro di discriminazione



PSA = 100

$\tau = 6\%$

PSA = 115

$\tau = 1.5\%$



# COMPOSIZIONE CHIMICA DEL CAMPIONE

Vari autori hanno studiato la dipendenza dei parametri di conteggio ottimali dalla composizione del campione e del cocktail scintillante:

Sanchez-Cabeza, Pujol: Radiocarbon 43 (1993)

Pates: Radiocarbon 75 (1996); Analyst 123, 2201 (1998)

Salonen: Radiocarbon 135 (2006)

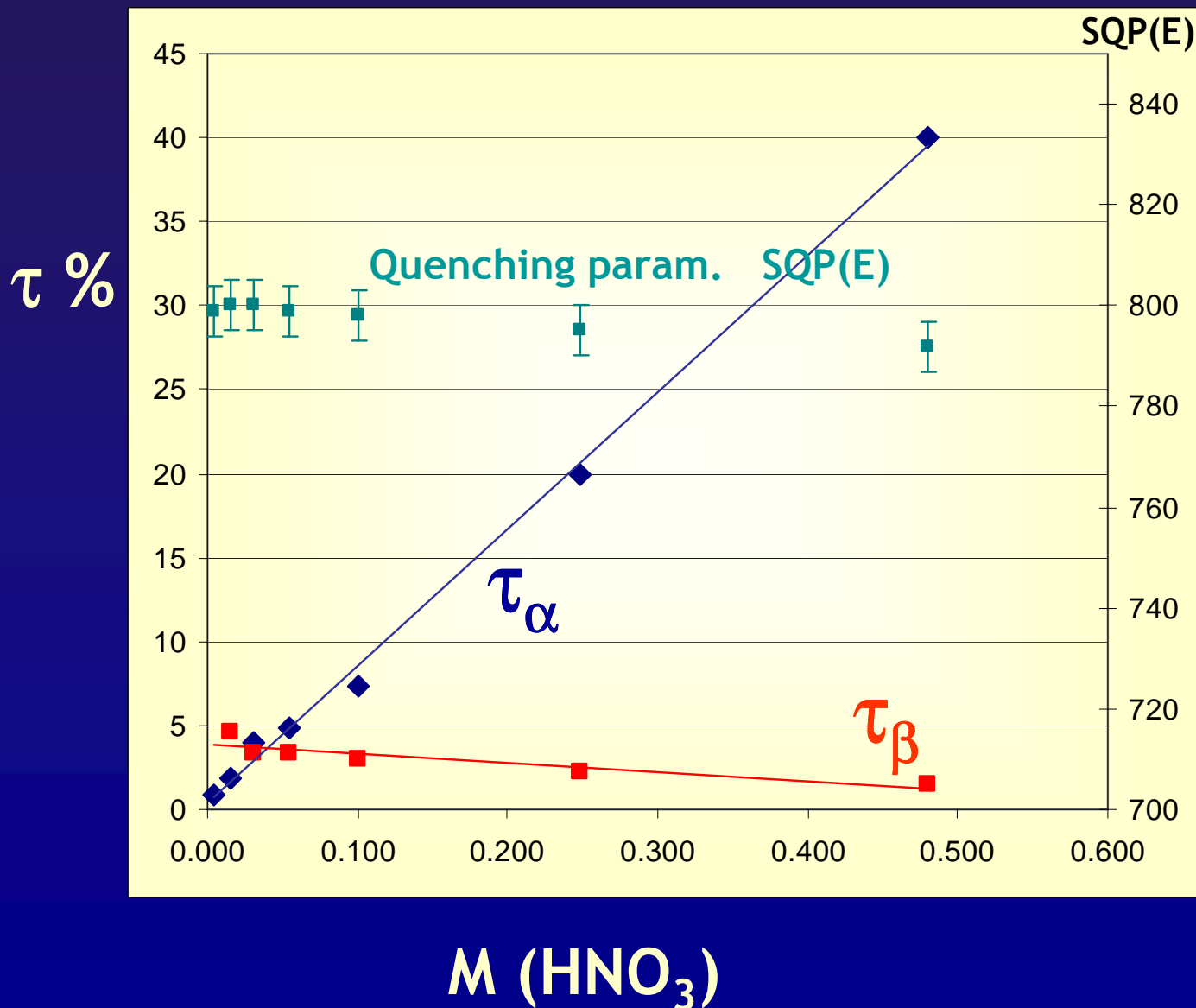
DeVol: Health Physics 92, 105 (2007)

in questa presentazione:

- Parametro di discriminazione (PSA) costante
- Effetto della composizione del campione (acidi, sali...) sui risultati

# Pretrattamento del campione: acidificazione ( $\text{HNO}_3$ )

$\text{HNO}_3$  normalmente impiegato per acidificare e conservare i campioni  
(ISO 5667-3 Guidance on the preservation and handling of water samples)

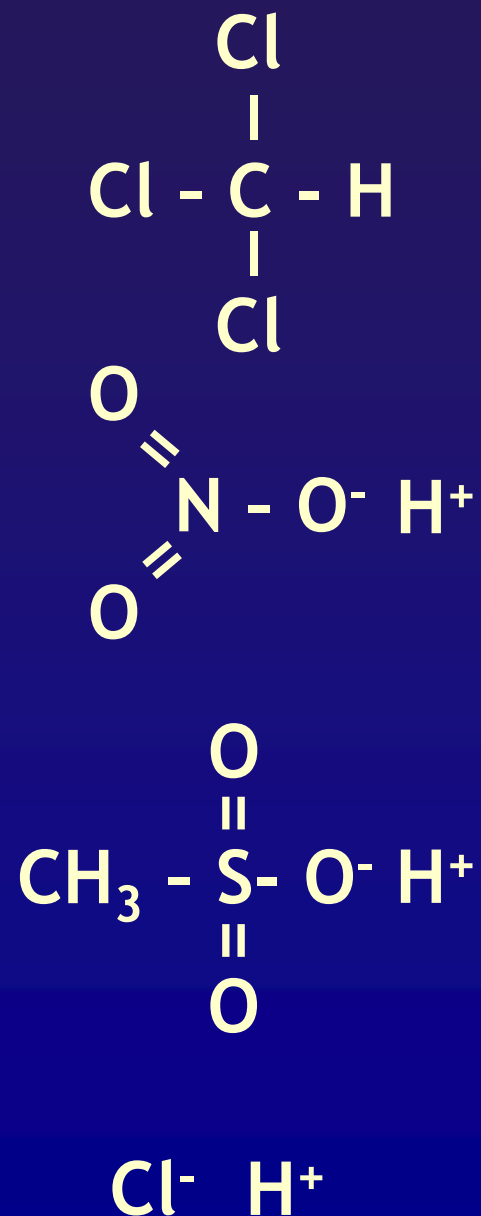
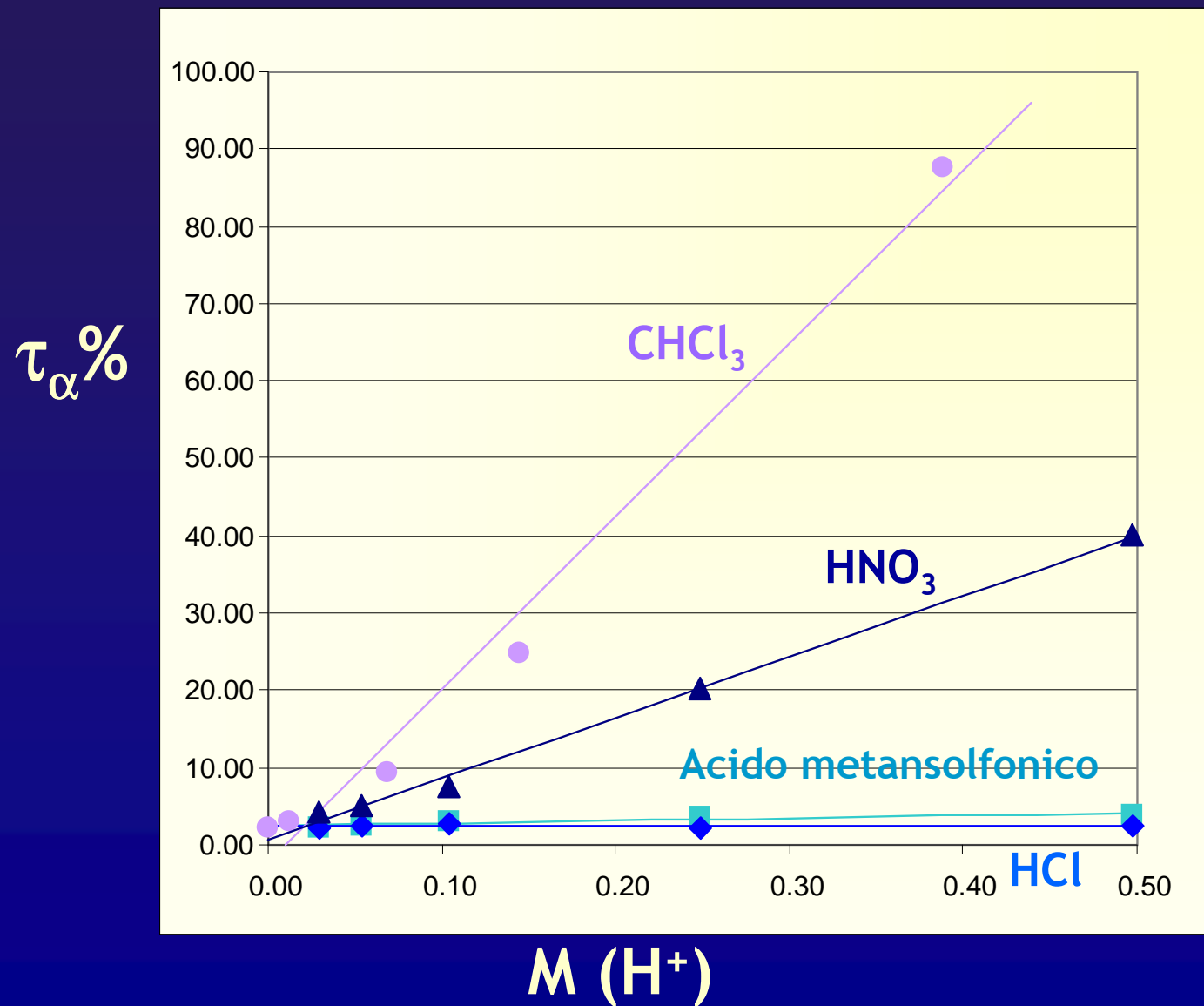


$\tau_\alpha$  fortemente  
dipendente dalla  
concentrazione  
di  $\text{HNO}_3$

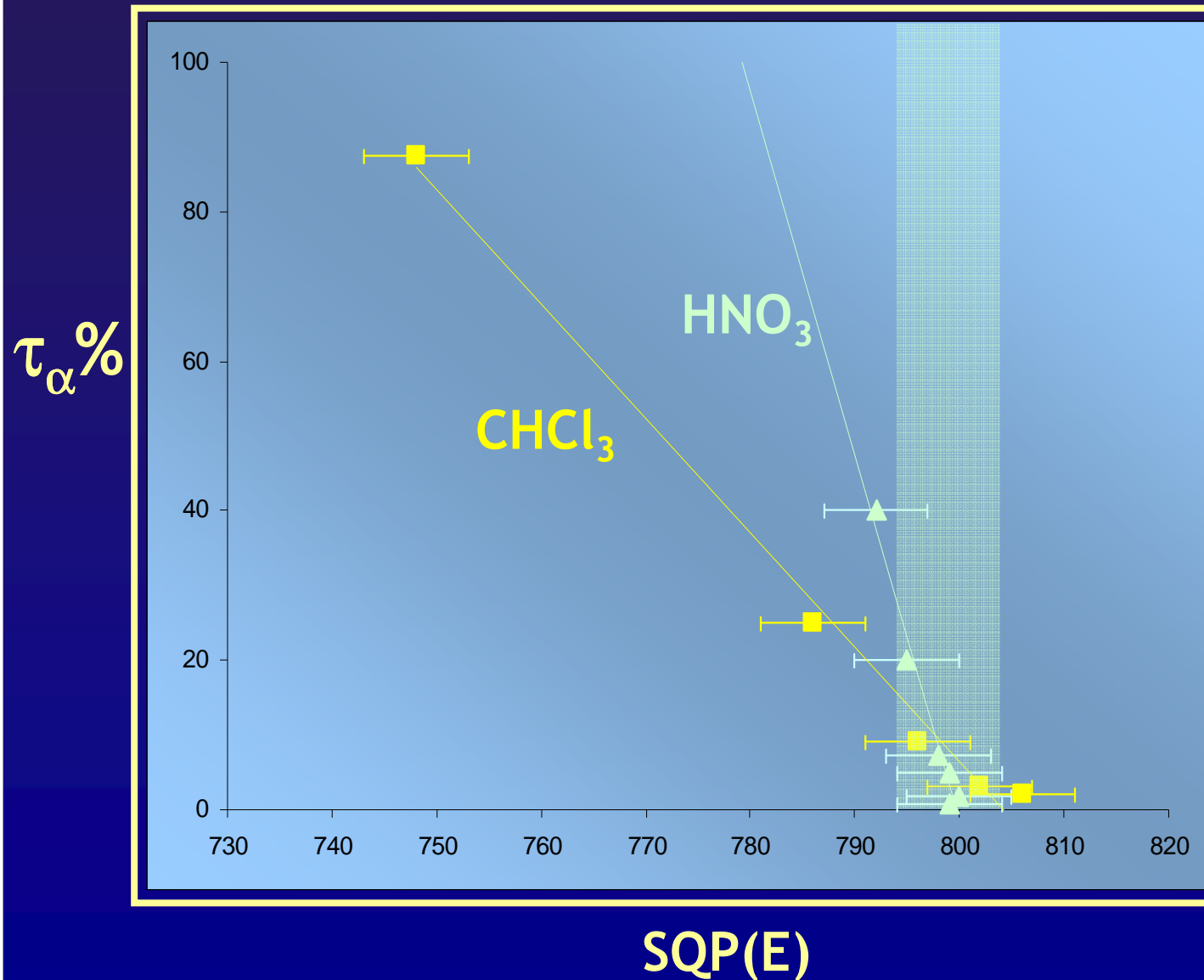
$\tau_\beta$  diminuisce  
leggermente

Le variazioni del  
parametro di  
quenching sono  
trascurabili a  
meno della  
incertezza  
sperimentale

Dipendenza dello spillover  $\alpha$  dalla concentrazione di:



# Interferenza $\alpha$ vs quenching

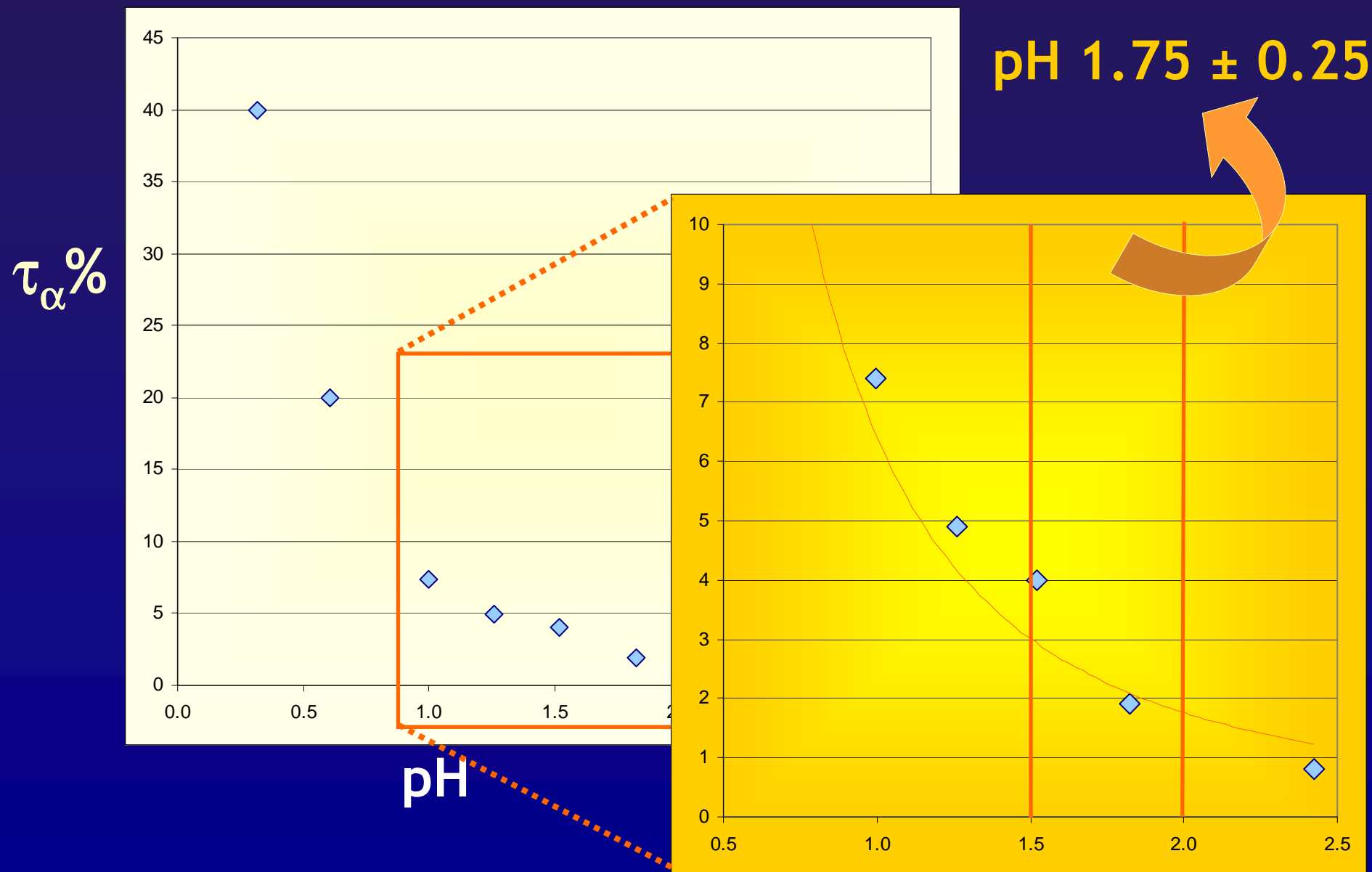


**ATTENZIONE!!**

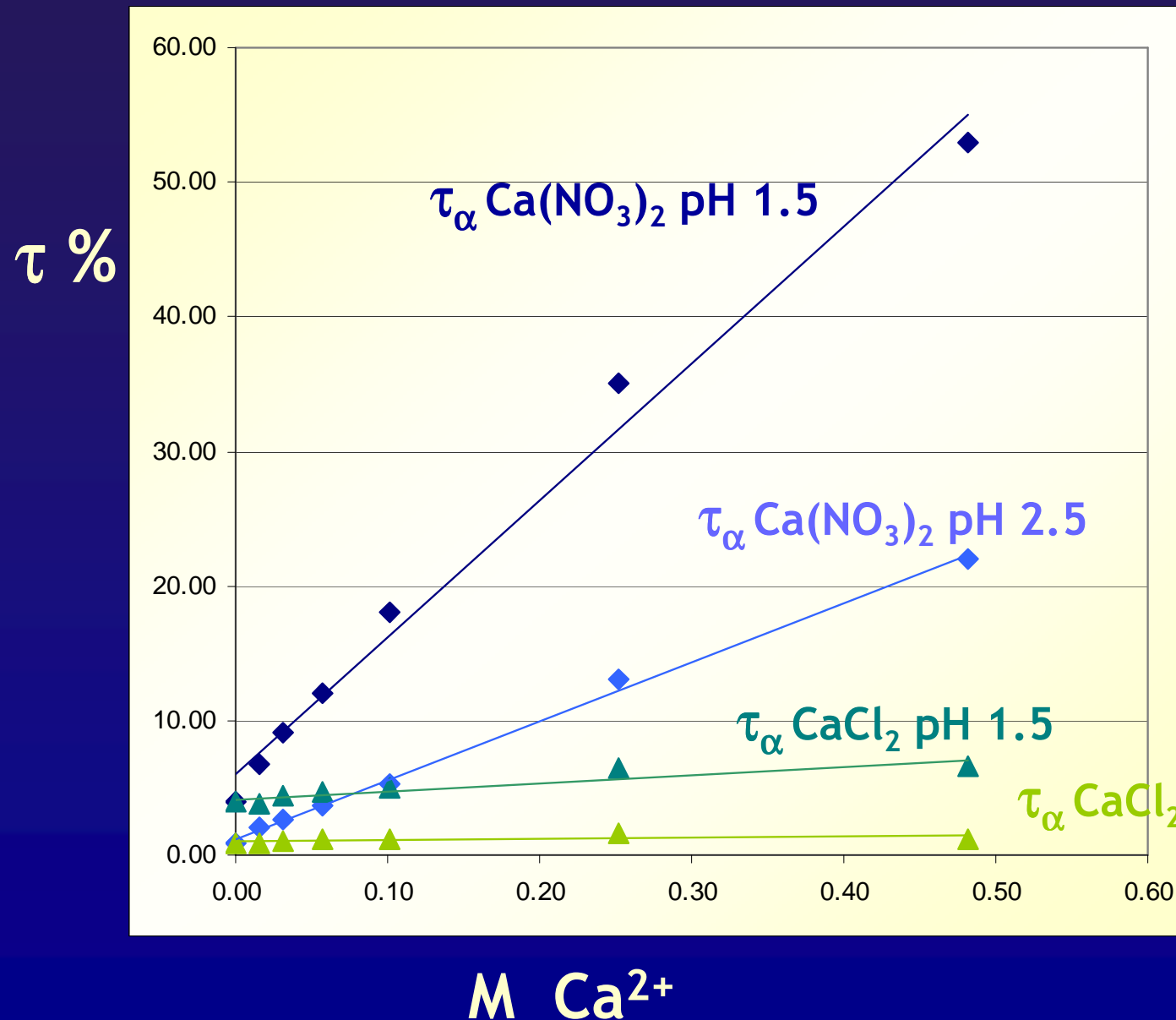
Impiegare correlazioni stabilite con agenti quenchanti differenti non è sempre corretto

SQP(E) non è sempre un indicatore utile se è impiegato  $\text{HNO}_3$

## Scelta delle condizioni sperimentali: acidificazione con $\text{HNO}_3$



# Composizione del campione: effetto dei sali disciolti



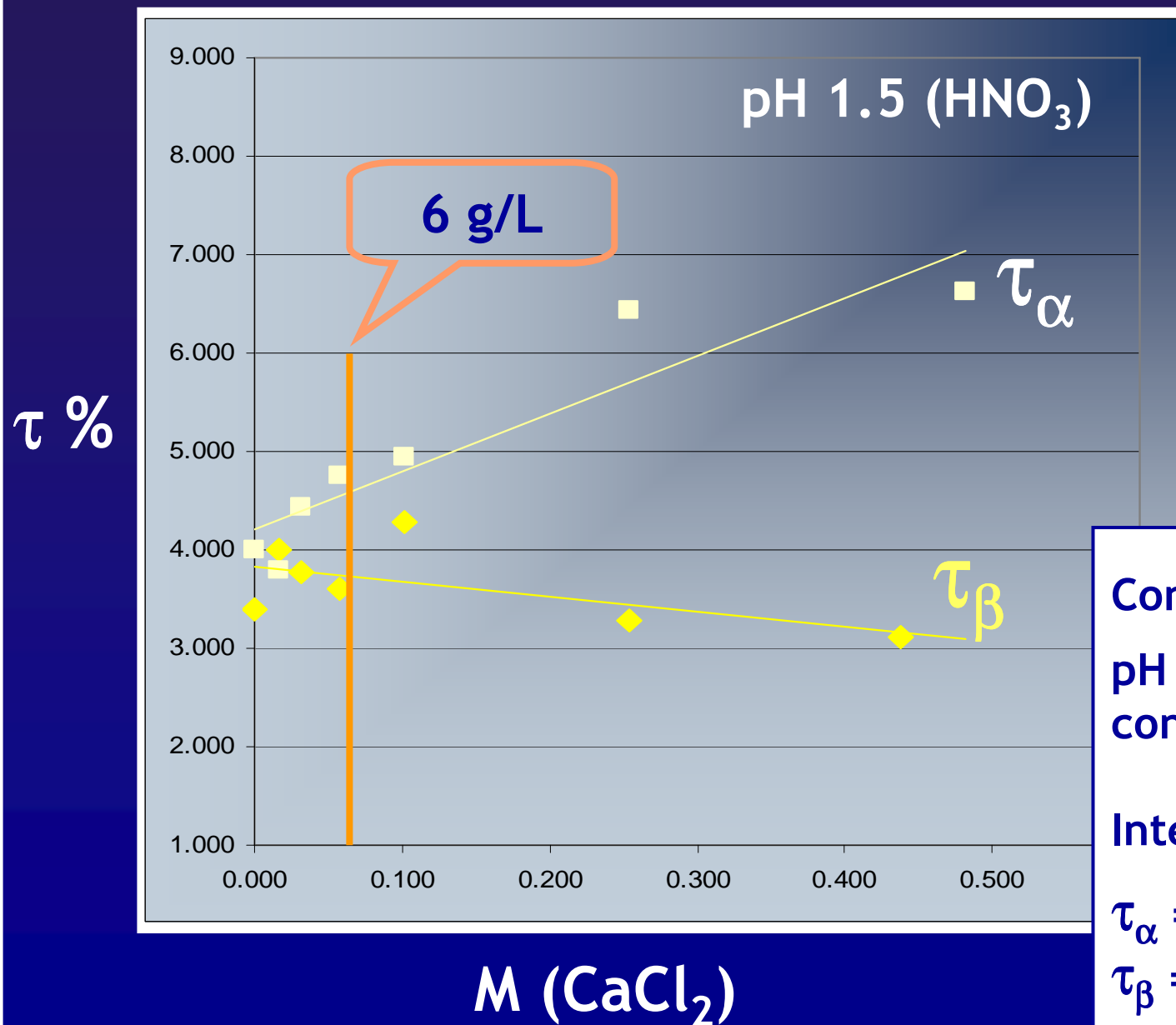
*Campioni acidificati con  $\text{HNO}_3$  a pH 1.5 o 2.5*

*L'anione nitrato causa un aumento di  $\tau_\alpha$*

*L'effetto di  $\text{Ca}^{2+}$  è piccolo*



# Composizione del campione: effetto dei sali disciolti



L'aumento della concentrazione di sali non causa un rilevante aumento dell'interferenza

Condizioni di lavoro:

pH =  $1.75 \pm 0.25$

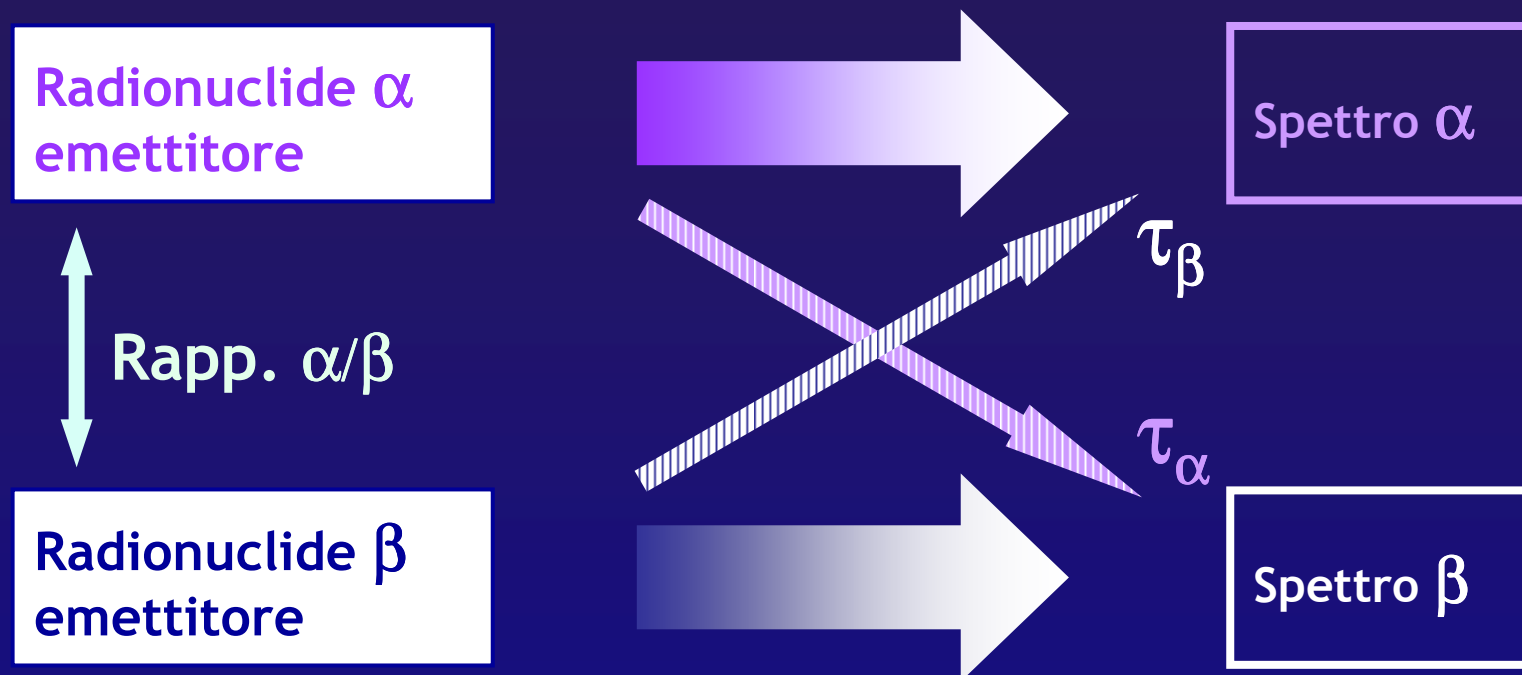
conc.sali = 0 - 6 g/L

Interferenza:

$\tau_\alpha = 4 \% \pm 1.5$

$\tau_\beta = 4 \% \pm 0.5$

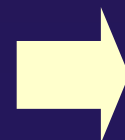
# Correzione dei risultati per l'interferenza $\alpha/\beta$



$$C_{\text{tot } \alpha} = C_{\alpha} - C_{\beta} * \tau_{\beta} + C_{\alpha} * \tau_{\alpha}$$

$$A_{\alpha} = \frac{(C_{G\alpha} - C_{B\alpha})(1 - \tau_{\beta}) - (C_{G\beta} - C_{B\beta})\tau_{\beta}}{(1 - \tau_{\alpha} - \tau_{\beta}) \cdot \epsilon_{\alpha} \cdot Q \cdot \Delta T}$$

$$A_{\alpha} = \frac{(C_{G\alpha} - C_{B\alpha})(1 - \tau_{\beta}) - (C_{G\beta} - C_{B\beta})\tau_{\beta}}{(1 - \tau_{\alpha} - \tau_{\beta}) \cdot \varepsilon_{\alpha} \cdot Q \cdot \Delta T}$$



Propagazione degli errori  
(derivate parziali)

Attività alfa	0.2 Bq/L
Attività beta	0.2 Bq/L
Massa del camp.	80 g (a 8 g)
Tempo cont.	1000 min
Efficienza alfa	101 % ± 3
Efficienza beta	86 % ± 3
$\tau_{\alpha}$	4.0 % (± 1.5)
$\tau_{\beta}$	4.0 % (± 0.5)

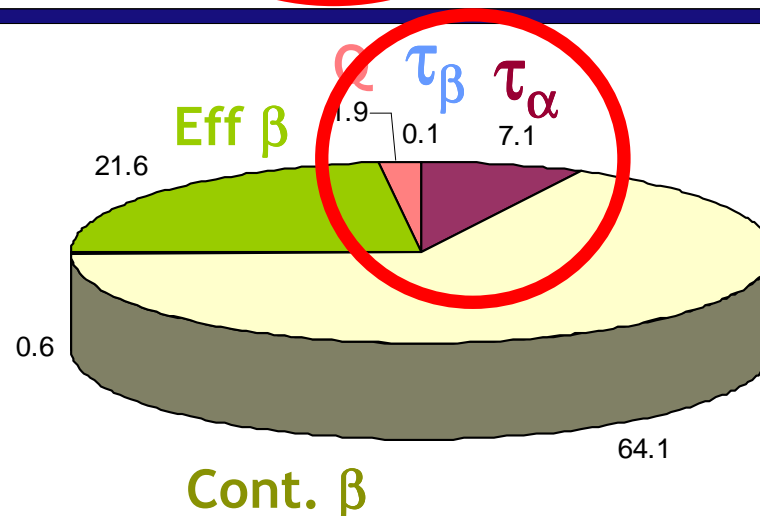
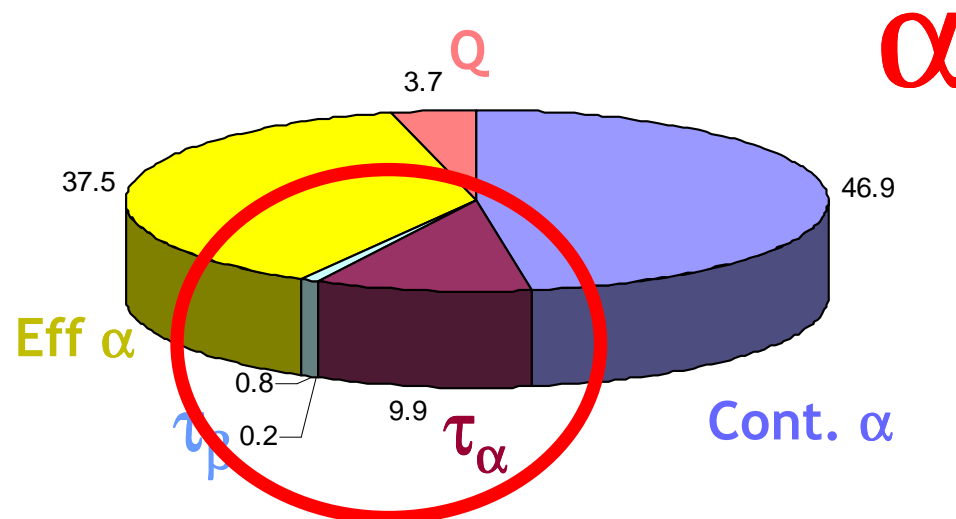
Inc. attività  $\alpha$  = 5.2 %

Inc. attività  $\beta$  = 7.2 %

(k=1)

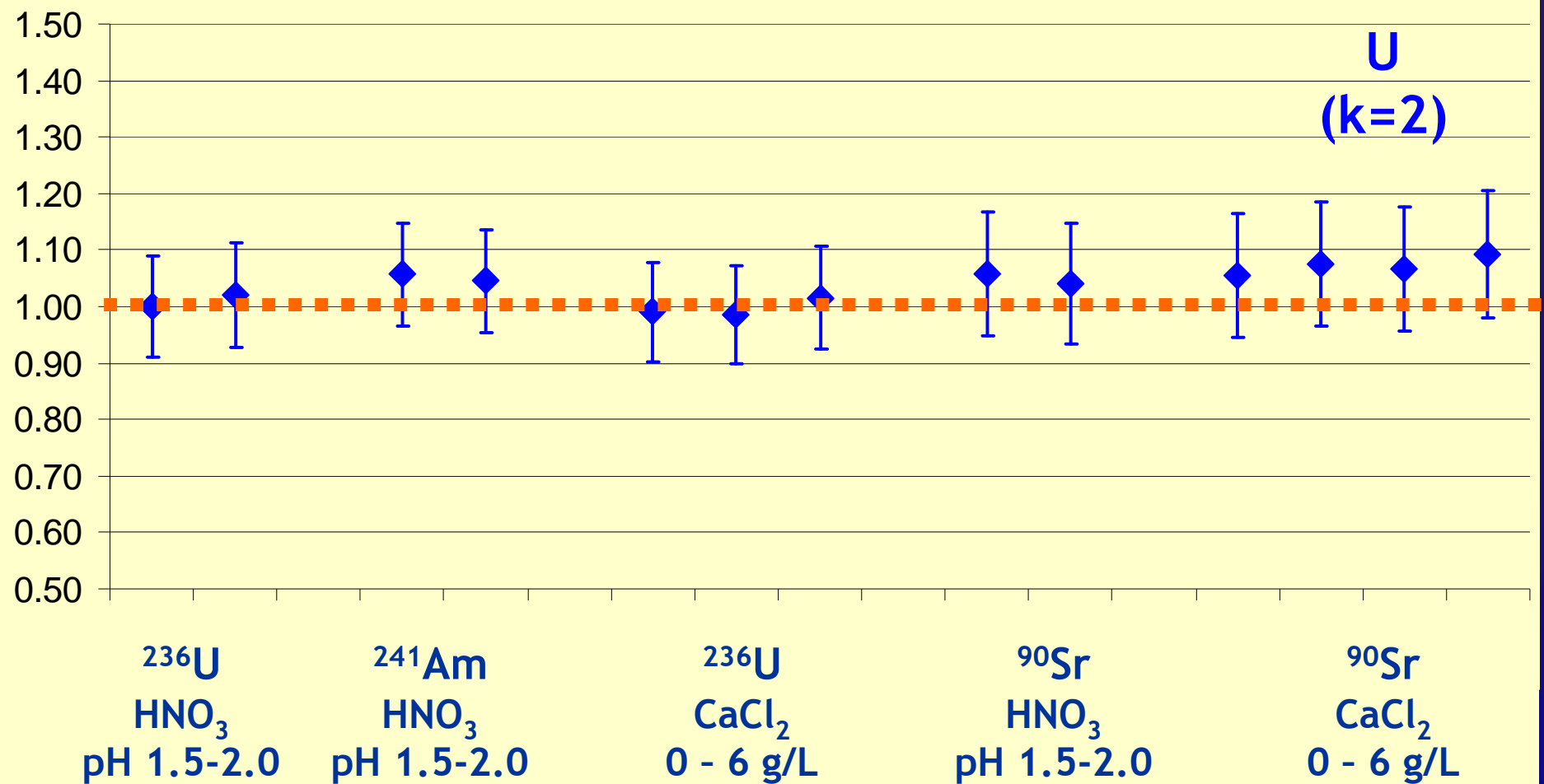
Il contributo di  $\tau$  all'incertezza è piccolo ma non trascurabile

## Contributo % alla varianza



$\beta$

# Valutazione sperimentale della robustezza:



# Test: acqua tracciata con $^{236}\text{U}$ e $^{40}\text{K}$ - $\text{HNO}_3$ 0,02 M pH=1,7

Attività nominale			Attività misurata (formula esatta)				Valutazione			
Att. $\alpha$ (Bq/kg)	Att. $\beta$ (Bq/kg)	R (att. $\alpha/\beta$ )	Att. $\alpha$ (Bq/kg)	$\pm$	Att. $\beta$ (Bq/kg)	$\pm$	Esatt. $\alpha$ %	Esatt. $\beta$ %	$u_{\text{test}} \alpha$	$u_{\text{test}} \beta$
56	576	0,1	54	3	591	21	-4,5	2,6	-0,67	0,56
56	291	0,2	56	3	299	11	-0,4	2,7	-0,07	0,60
57	117	0,5	59	2	119	4	3,3	1,9	0,67	0,41
57	59	1	59	2	61	2	2,7	3,4	0,54	0,69
114	59	2	118	4	60	3	3,2	2,0	0,65	0,33
286	59	5	294	11	61	6	3,0	3,6	0,61	0,34
564	59	10	576	21	69	11	2,1	17	0,43	0,91

## Non viene effettuata la correzione per lo spillover

Attività nominale			Attività misurata (formula approssimata)				Valutazione			
Att. $\alpha$ (Bq/kg)	Att. $\beta$ (Bq/kg)	R (att. $\alpha/\beta$ )	Att. $\alpha$ (Bq/kg)	$\pm$	Att. $\beta$ (Bq/kg)	$\pm$	Esatt. $\alpha$ %	Esatt. $\beta$ %	$u_{test} \alpha$	$u_{test} \beta$
56	576	0,1	58	2	575	20	4,1	-0,19	0,89	-0,04
56	291	0,2	56	2	292	10	0,12	0,34	0,03	0,08
57	117	0,5	58	2	118	4	0,98	0,63	0,21	0,14
57	59	1	57	2	61	2	0,11	3,8	0,02	0,84
114	59	2	114	4	62	2	-0,02	5,9	-0,003	1,3
286	59	5	285	10	69	2	-0,1	18	-0,03	3,6
564	59	10	559	19	87	3	-0,9	48	-0,20	8,1

INOLTRE:

- Confronto con metodo normato (sorgente spesso ISO 9696 e 9697)
- Interconfronti



# CONCLUSIONI

La misura dell'attività alfa e beta totale è certamente utile ma deve essere intesa come misura di screening preliminare.

La composizione del campione (sia da un punto di vista radiometrico che chimico) influenza il risultato analitico.

## EFFICIENZA:

Nella messa a punto del metodo le condizioni di conteggio (ad es. le finestre) e il radionuclide di taratura devono essere scelti attentamente (specie per quanto riguarda la misura dell'attività beta). Il radionuclide di taratura dovrebbe essere riportato nel rapporto di prova (ad es. "...<sup>40</sup>K equivalente).

## COMPOSIZIONE E PREPARAZIONE DEL CAMPIONE:

L'acidificazione del campione deve essere attentamente controllata, specie quando viene impiegato  $\text{HNO}_3$ .

Concentrazioni elevate di acido (e comunque di anione nitrato) dovrebbero essere comunque evitate.

Il parametro di quenching (es SQPe) non è un indicatore utile per il controllo e/o la correzione dell'interferenza  $\alpha/\beta$ .

Deve essere precisato nel metodo un intervallo di accettabilità per quanto riguarda la composizione del campione (pH, residuo fisso...).

Deve essere verificata la robustezza del metodo rispetto ai parametri rilevanti.

Non è sempre necessario correggere i risultati per l'interferenza. In tal caso è però opportuno introdurre un ulteriore contributo all'incertezza di misura



*e per eventuali ulteriori informazioni:*