



***Atti del XXXVIII Congresso Nazionale Airp di
Radioprotezione***



Milano, 28 - 30 settembre 2022

Frigoriferi Milanese - via Piranesi, 10

**Atti del XXXVIII Congresso Nazionale Airp di Radioprotezione
Milano, 28 - 30 Settembre 2022 - Frigoriferi Milanesi**



INDICE



XXXVIII Congresso Nazionale Airp
Milano, 28 – 30 settembre 2022

Verifica delle condizioni di applicabilità della norma UNI EN ISO 11665:2017 a campioni derivanti da pratiche NORM diverse

I. Peroni¹, E. Caldognetto², A. De Stena¹, G. La Verde⁵, F. Leonardi³, L. Luzzi³, C. Nuccetelli⁴, M. Pugliese⁵, R. Trevisi³, F. Trotti², R. Ugolini², G. Venoso⁴, S. Bucci¹

¹ARPAT, U.O. Radioattività e Amianto, via E. Petrella, 14, 50144 Firenze

²ARPAV, Dipartimento Regionale Rischi Tecnologici e Fisici - Unità Organizzativa Complessa Agenti Fisici, via A. Dominutti 8, 37135 Verona

³INAIL- Istituto nazionale per l'assicurazione contro gli infortuni sul lavoro - Settore Ricerca – DiMEILA, Via Fontana Candida 1, Monteporzio Catone, 00078 (RM)

⁴Istituto Superiore di Sanità - Centro Nazionale per la Protezione dalle Radiazioni e Fisica Computazionale, Viale Regina Elena, 299, 00161 Roma

⁵Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini", Napoli

i.peroni@arpato.toscana.it

Riassunto

Il D.Lgs.101/2020 ha ampliato l'elenco dei settori industriali e pratiche che comportano l'impiego di materiali contenenti radionuclidi di origine naturale soggetti alle disposizioni di radioprotezione (Allegato II - Tab. II-1), e nei quali l'esercente ha l'obbligo di provvedere alla misurazione della concentrazione di attività di alcuni radionuclidi di interesse sui materiali presenti nel ciclo produttivo e sui residui derivanti dall'attività lavorativa (art. 22).

Per l'attuazione della normativa, nell'ambito sia dell'attività istituzionale che del progetto di ricerca BRIC ID 30 di INAIL, è stato svolto un lavoro mirato a verificare la validazione del metodo di misurazione in spettrometria gamma ad alta risoluzione UNI 11665:2017 per matrici diverse da quelle sottoposte più frequentemente ad analisi nei laboratori.

Sono state campionate e analizzate le materie presenti (materie prime, intermedi di processo e residui) negli impianti di vari settori industriali (produzione di cemento, di refrattari, di energia geotermica e di pigmento TiO₂).

Il lavoro illustra i risultati ottenuti al variare della composizione e granulometria delle matrici, mettendo in evidenza alcuni limiti e potenzialità della tecnica di spettrometria gamma ad alta risoluzione. Per tenere conto della composizione nel calcolo dell'efficienza di rivelazione, sono stati usati sia strumenti di calcolo Montecarlo che la microanalisi in microscopia elettronica. Il lavoro fa emergere alcune indicazioni utili per la misura del Pb-210 e possibili limiti di applicabilità della tecnica e della norma.

INTRODUZIONE

Il Decreto Legislativo 101/2020 [D.Lgs. 101/2020], recepimento della direttiva 59/2013/Euratom [European Commission 2014], ha ampliato l'elenco dei settori industriali e pratiche che comportano l'impiego di materiali contenenti radionuclidi di origine naturale soggetti alle disposizioni di radioprotezione (Allegato II - Tab. II-1), e nei quali l'esercente ha l'obbligo di provvedere alla misurazione della concentrazione di attività sui materiali presenti nel ciclo produttivo e sui residui derivanti dall'attività lavorativa (art. 22). Sono stati inclusi nuovi settori industriali e, per ognuno, è stata specificata la classe o tipo di pratica coinvolta dalle disposizioni del decreto.

Al fine di indirizzare l'attuazione della normativa è stato promosso e svolto un progetto di ricerca BRIC ID 30 di INAIL, *Protocolli operativi e metodologie di calcolo per l'attuazione della nuova normativa di radioprotezione, recepimento della Direttiva 59/2013/EURATOM, in settori industriali NORM di particolare impatto radiologico* [Trevisi, 2022]. Il Progetto di Ricerca include la fase di campionamento e analisi di matrici presenti nel ciclo produttivo di alcuni impianti NORM. I radionuclidi di interesse sono i radionuclidi delle serie radioattive naturali di U-238 e



Th-232 e il K-40, con una particolare attenzione per i gamma emettitori di bassa energia come il Pb-210. Per questa tipologia di analisi la tecnica analitica principale è la spettrometria gamma ad alta risoluzione. Pertanto, nell'ambito sia del progetto di ricerca che anche dell'attività istituzionale, è stato svolto un lavoro mirato a verificare la validazione del metodo di misura in spettrometria gamma ad alta risoluzione UNI 11665:2017 [UNI, 2017] applicato a varie matrici provenienti da aziende NORM, con particolare riferimento alla verifica delle prestazioni del metodo per energie inferiori a 100 keV.

PRATICHE NORM

Nella prima fase del progetto sono stati coinvolti alcuni settori industriali: produzione di cemento, di refrattari, di energia geotermica e di pigmento TiO_2 . Per ogni settore sono stati individuati uno o più impianti rappresentativi. In figura 1 sono rappresentati alcuni degli impianti individuati.

Figura 1 - Impianti di pratiche NORM : Forno clinker (PD) (a), impianto di produzione di energia geotermica (PI) (foto di Fabio Sartori) (b), impianto di produzione di pigmento TiO_2 (GR) (c), impianto per la produzione di refrattari (TN) (d).



(a)



(b)



(c)



(d)

Uno degli obiettivi del progetto è definire quali materie presenti nel ciclo produttivo devono essere oggetto di campionamento e di analisi. Per questo è stato necessario campionare e analizzare un certo numero di materie prime, intermedi di processo e residui, in modo da individuare gli elementi critici del processo produttivo. A tale scopo è stato importante verificare le prestazioni e i limiti del metodo UNI 11665:2017 applicato ad una grande varietà di campioni, molto diversi sia fra loro, che dalle analisi eseguite più di routine dai laboratori di radioattività ambientale.

Nel seguito sono presentate in sintesi le fasi del lavoro svolto: una verifica dell'applicabilità della norma UNI 11665:2017 alla misura di radionuclidi naturali, sia in condizioni di equilibrio radioattivo secolare che non, in presenza di effetto di autoassorbimento del campione, particolarmente accentuato nell'intervallo di energia inferiore a 100 keV.

ANALISI DI SPETTROMETRIA GAMMA SU MATRICI NORM

Le matrici derivanti da pratiche NORM presentano alcune caratteristiche:

- composizione anche molto diversa dalle matrici ambientali;
- densità apparente diversa da 1 g/cm³ (e talvolta molto maggiore);
- quantità di campione disponibile molto limitata per alcune tipologie di campioni (ad es. incrostazioni).

Per i radionuclidi naturali, la norma UNI 11665:2017 definisce alcuni aspetti (Appendice B): ad esempio, le condizioni di misura in assenza di equilibrio radioattivo secolare sono specificate anche con riferimenti precisi riguardo ai tempi di attesa richiesti per raggiungere la condizione di equilibrio radioattivo per segmenti di catena (par. B.2). Tuttavia, per quanto riguarda i fattori correttivi per effetto somma, la norma assegna alcuni valori esemplificativi solo per i principali radionuclidi artificiali, mentre relativamente alla correzione per autoassorbimento, fornisce indicazioni valide solo per matrici analoghe a quelle alimentari e ambientali. Infatti al par. C.7 è riportato che *per una variazione della densità del campione rispetto a quella della sorgente minore di 10% e per fotoni di energia maggiore di 100 keV, la correzione può non essere effettuata dal momento che può ritenersi trascurabile l'effetto della composizione chimica per soluzioni acquose, alimenti (costituiti principalmente da acqua o carboidrati e proteine) e per materiali solidi quali i suoli, purché si consideri un contributo addizionale all'incertezza di 2% [Albertone, 2016].* Pertanto, per quanto riguarda i radionuclidi naturali, rimangono aperte alcune questioni:

- niente è definito riguardo ai fattori di correzione per effetto somma;
- per quanto riguarda l'effetto di autoassorbimento del campione, la correzione non è definita per:
 - campioni industriali non assimilabili ai campioni alimentari o ambientali;
 - emissioni gamma nell'intervallo di energia al di sotto di 100 keV.

Alcune di queste problematiche sono state approfondite nel presente lavoro, verificando le condizioni di applicabilità della norma UNI 11665:2017 e le prestazioni ottenute per la misura di radionuclidi naturali nelle matrici derivanti da alcune pratiche NORM.

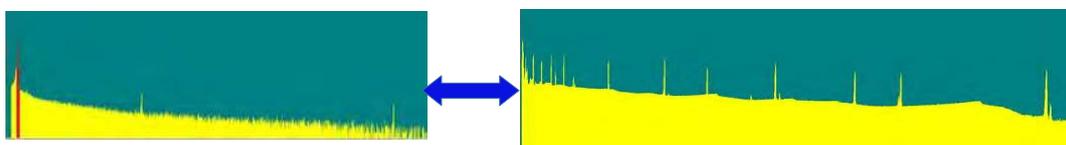
VERIFICA DELL'APPLICABILITÀ DELLA NORMA UNI 11665:2017 A MATRICI NORM

La verifica dell'applicabilità del metodo UNI 11665:2017 è stata svolta al pari di un processo di validazione di una tecnica analitica, in modo da comprendere sia la verifica che le prestazioni del laboratorio siano coerenti con quanto riportato nella norma tecnica, sia la determinazione di quelle prestazioni per cui la norma non fornisce una stima. Per quanto riguarda l'applicazione in esame, l'apparecchiatura utilizzata per svolgere le analisi di radionuclidi naturali è un rivelatore al germanio di elevata purezza, di tipo n, con la capsula interamente realizzata in fibra di carbonio, HPGe GMX, con il 45% di efficienza relativa.

TARATURA IN EFFICIENZA (UNI 11665: 2017 par. C.2)

E' stata effettuata la taratura analogamente a quanto previsto al par. C.1 della norma, utilizzando una sorgente liquida multigamma nell'intervallo 59 - 1800 keV e una sorgente liquida di Pb-210 (e Po-210 all'equilibrio radioattivo) per estendere l'intervallo di taratura a 45 keV (Fig. 2). Per ottimizzare la taratura alla riga del Pb-210, i due spettri gamma sono stati acquisiti separatamente in tre diverse geometrie (due beaker di Marinelli di diverso volume e un beaker cilindrico). I punti di taratura sono stati successivamente interpolati per avere un'unica curva di taratura (eventualmente costituita da 2 spezzate) nell'intervallo di taratura 45 - 1800 keV. In Tabella 1 sono riportati gli scarti del fit in efficienza per l'intervallo di taratura 45 - 136 keV.

Figura 2- Taratura in efficienza del rivelatore.



I due spettri gamma sono stati acquisiti separatamente per le due sorgenti di taratura; insieme costituiscono una curva di taratura nell'intervallo esteso 45 - 1800 keV.

Tabella 1 - Fit in efficienza per l'intervallo di taratura 45 - 136 keV.

Radionuclide	Energia (keV)	Efficienza (cps/Bq)	Fit in efficienza (cps/Bq)	Scarto %
Pb-210	46.54	0.091393	0.090930	0.51
Am-241	59.54	0.095220	0.095672	-0.47
Cd-109	88.03	0.096639	0.096204	0.45
Co-57	122.06	0.090322	0.090049	0.30
Co-57	136.47	0.086201	0.086387	-0.22

VERIFICA RIPETIBILITÀ DEL METODO (UNI 11665: 2017 par. C.3)

Analogamente all'esempio riportato al par. C.3 della norma, è stata valutata la ripetibilità con una misura di un campione di apatite, un materiale da costruzione con concentrazione di attività di radionuclidi naturali superiore a quella media del suolo. In tabella 2 sono riportati i risultati della verifica del contributo di ripetibilità: i dati sono riferiti a 6 ripetizioni misurate con la catena di spettrometria gamma HPGe GMX.

Tabella 2 - Contributo di ripetibilità per radionuclidi naturali

Radionuclide	Energia (keV)	Scarto tipo %	Incertezza di conteggio %
Pb-212	238.6	0.7	0.1
Pb-214	295.2	2.0	0.1
Pb-214	351.9	2.0	0.2
Tl-208	583.2	2.3	0.1
Bi-214	609.3	2.6	0.2
K-40	1460.8	1.7	0.3

Per tutte le righe di tabella 2 è riportato lo scarto tipo di ripetibilità: per tutte, tranne per la riga del Pb-212, lo scarto è significativamente diverso (valutazione effettuata tramite il test di Fisher) dall'incertezza statistica di conteggio. Lo scarto tipo rappresenta una stima della ripetibilità del

metodo; nella norma UNI è riportata la stima della ripetibilità pari al 2% per la misura di erba contaminata da Cs-137 (Prospetto C.3). I valori determinati in tabella sono compatibili con quanto riportato nella norma tecnica. Il laboratorio assume tuttavia una stima della ripetibilità pari al 3%, massimizzando i risultati ottenuti e introducendo tale valore come contributo di ripetibilità nella valutazione dell'incertezza di misura.

Per effettuare una valutazione della ripetibilità anche per l'intervallo di energia inferiore a 100 keV, sono stati misurati 6 ripetizioni di un campione di suolo contaminato da Ra-226 (e perciò anche da Pb-210) con il rivelatore HPGe GMX.

Tabella 3 - Contributo di ripetibilità per il Pb-210

Radionuclide	Energia (keV)	Scarto tipo %	Incertezza di conteggio %
Pb-210	46.5	0.5	0.8

I risultati in tabella 3 mostrano che lo scarto tipo di conteggio per il Pb-210 nel campione di suolo non è significativamente diverso dall'incertezza statistica di conteggio, perciò non si evidenzia un contributo di ripetibilità; si conferma pertanto la validità del contributo di ripetibilità pari al 3%.

VERIFICA GIUSTEZZA (UNI 11665: 2017 par. C.4)

Il metodo è stato applicato a diversi campioni nell'ambito di alcuni interconfronti su determinazione di radionuclidi naturali. Un esempio è riportato in tabella 4: un campione di suolo agricolo per il quale sono stati determinati i principali radionuclidi delle catene radioattive naturali e il K-40. La misura è stata effettuata con una correzione per effetto somma per la determinazione di Ac-228 e Bi-214 utilizzando dati tabulati in letteratura [Debertin, K, 1988] per una tipologia di rivelatore analogo a quelli utilizzati nelle misure. Inoltre, per quanto riguarda l'effetto di autoassorbimento, è stata introdotta una correzione sull'efficienza ottenuta a partire dalla composizione del campione¹. Con un software Montecarlo (*ORTEC - ANGLE Advanced Gamma Spectroscopy Efficiency Calibration Software*), è stata ricostruita la curva di efficienza grazie al trasferimento di efficienza a partire dalla misura della soluzione acquosa certificata acquisita nella stessa geometria di misura. Tutti i risultati sono accettabili secondo i criteri dell'interconfronto. Inoltre i dati in tabella 4 sono confrontabili con quanto presentato nel prospetto C.5 della norma.

Tabella 4 - Risultati di un interconfronto su un campione di suolo agricolo. I risultati sono corretti per effetto somma e autoassorbimento.

Radionuclide	Valore di riferimento (Bq/kg)	Incertezza (k=1) (Bq/kg)	Valore misurato corretto (Bq/kg)	incertezza (k=1) Bq/kg	z-score	Scarto %
Ra-226	31.2	3.1	32.9	5.3	-0.55	5.5
Pb-214	31.2	2.3	29.8	2.0	0.61	-4.5
Bi-214	31.2	3.0	28.9	2.2	0.77	-7.4
Pb-210	485	12	471	27	-0.52	-2.9
Ac-228	32.6	2.3	33.9	2.5	-0.57	4.0
Tl-208	11.7	1.3	11.8	0.7	-0.08	0.9
K-40	374	25	392	20	-0.69	4.8

1 Si -34,2%; O -49,5%; Al 7,7 %, Fe-3,1%; K-1,7%;Ca 1.3%, Mg-1,1% (misura con microscopia elettronica a scansione SEM-EDX).

In tabella 5 è riportato il valore di Pb-210 per lo stesso campione di suolo essiccato e macinato, confrontando l'attività calcolata con una taratura in efficienza per una sorgente liquida (soluzione acquosa a densità 1 g/cm³) con quella calcolata con una taratura ottenuta con trasferimento di efficienza utilizzando la composizione per il suolo (dati di misura con microscopia elettronica a scansione SEM-EDX) e densità 1.4 g/cm³.

Tabella 5 - Confronto fra due analisi di Pb-210 in un campione di suolo con e senza la correzione dell'effetto di autoassorbimento.

Radionuclide	Energia keV	Valore di riferimento (Bq/kg)	Valore misurato non corretto (Bq/kg)	Scarto %	Valore misurato corretto per composizione al SEM-EDX (Bq/kg)	Scarto %
Pb-210	46.5	485	362	-25	471	-3

PARTECIPAZIONE A INTERCONFRONTI

Al fine di completare la verifica di applicabilità a campioni provenienti da pratiche NORM, è stato svolto un confronto fra tre laboratori, di cui due partecipanti al Progetto INAIL BRIC ID 30. Il confronto riguardava un campione di incrostazione prelevato dall'interno di una tubazione al collettore di fluido geotermico. I risultati dell'analisi di Pb-210 sono riportati in tabella 6. Le tre misure in tabella sono ottenute con rivelatori al germanio di tipologia diversa (GMX e planare), tarati con materiali di riferimento diversi per geometria e radionuclidi, senza correzione per autoassorbimento, in quanto la densità della matrice è prossima a 1 g/cm³ e la matrice è misurata in strato sottile.

Tabella 6 - Confronto fra tre analisi di Pb-210 in un campione di incrostazione da impianto NORM

Concentrazione di attività di Pb-210						
Lab. 1		Lab. 2		Lab. 3		Scarto tipo %
Rivelatore planare		Rivelatore GMX		Rivelatore GMX		
Sorgente disco Pb-210		Sorgente liquida Eu-152		Sorgente liquida Pb-210		
Valore (Bq/kg)	Inc. k=1 (%)	Valore (Bq/kg)	Inc. k=1 (%)	Valore (Bq/kg)	Inc. k=1 (%)	
468	7	430	6	450	6	4,2

Il confronto mostra che i tre risultati, ottenuti in condizioni di rivelazione e taratura diverse, sono compatibili fra loro.

Per completezza si riportano gli esiti di un campione di interconfronto con radionuclidi naturali: si tratta di una sabbia lacustre tracciata con Ra-226. Per l'analisi del campione è stato necessario:

- essiccare e macinare fino ad ottenere un campione di granulometria omogenea;
- sigillare il campione in un contenitore di misura a tenuta di radon, in modo da ottenere l'equilibrio del Ra-226 con i discendenti a vita breve del Rn-222 attendendo 30 giorni prima della misura;
- misurare la composizione del campione per correggere l'autoassorbimento; la misura è stata fatta con microscopia elettronica a scansione (SEM-EDX).

I risultati sono riportati in tabella 7 dove si osserva il raggiungimento dell'equilibrio radioattivo fra il Ra-226 e i discendenti del Rn-222 a vita breve (Pb-214).

Tabella 7 - Risultati dell'interconfronto di misure di radionuclidi naturali in un campione di sabbia lacustre tracciata

Radionuclide	Attività (Bq/kg)	Inc. (k=2) (Bq/kg)	Val. riferimento (Bq/kg)	Diff. (%)
Ac-228	317	33	318	-0,3
Pb-212	322	34	321	0,3
Th-234	249	102	240	3,8
Ra-226	618	62	625	-1,1
Pb-214	610	71	625	-2,4
Pb-210	438	51	422	3,8

Infine in tabella 8 è riportato un confronto fra i due risultati ottenuti con due diverse correzioni per autoassorbimento nell'intervallo di energia <100 keV: la correzione è stata apportata sia applicando una composizione di sabbia di fiume da dati di letteratura, sia con la composizione determinata dalla misura al SEM-EDX. I risultati ottenuti con quest'ultima correzione corrispondono ad uno scarto ridotto a circa 1/3 rispetto a quello ottenuto con correzioni calcolate da dati di composizione medi di letteratura.

Tabella 8 - Confronto fra i risultati di misura di radionuclidi naturali in un campione di sabbia lacustre tracciata: le misure si riferiscono a diverse correzioni per autoassorbimento.

Radionuclide	Valore di riferimento (Bq/kg)	Valore misurato corretto per composizione usando dati in letteratura (Bq/kg)	Scarto %	Valore misurato corretto per composizione al SEM-EDX (Bq/kg)	Scarto %
Pb-210	422	369	-12.6	438	3.8
Th-234	240	213	-11.3	249	3.8

CONCLUSIONI

Il Decreto Legislativo 101/2020 ha ampliato l'elenco dei settori industriali e pratiche che comportano l'impiego di materiali contenenti radionuclidi di origine naturale soggetti alle disposizioni di radioprotezione e nei quali l'esercente ha l'obbligo di provvedere alla misurazione della concentrazione di attività sui materiali presenti nel ciclo produttivo e sui residui derivanti dall'attività lavorativa (art. 22). Al fine di indirizzare l'attuazione della normativa è stato promosso e svolto un progetto di ricerca INAIL BRIC ID 30, *Protocolli operativi e metodologie di calcolo per l'attuazione della nuova normativa di radioprotezione, recepimento della Direttiva 59/2013/EURATOM, in settori industriali NORM di particolare impatto radiologico.*

Nell'ambito del progetto di ricerca e dell'attività istituzionale, è stato svolto un lavoro mirato a verificare la validazione del metodo di misura in spettrometria gamma ad alta risoluzione UNI 11665:2017 applicato a varie matrici provenienti da aziende NORM, con particolare riferimento alla verifica delle prestazioni del metodo per energie inferiori a 100 keV.



Per tale scopo sono state analizzate le prestazioni e i limiti del metodo UNI 11665:2017 applicato ad una grande varietà di campioni, molto diversi sia fra loro che dalle analisi eseguite di routine dai laboratori di radioattività ambientale.

È stata svolta dunque una verifica dell'applicabilità della norma UNI 11665:2017 alla misura di radionuclidi naturali, sia in condizioni di equilibrio radioattivo secolare che non, in presenza di effetto di autoassorbimento del campione, particolarmente importante nell'intervallo di energia inferiore a 100 keV. Sono state verificate le prestazioni del metodo per radionuclidi naturali, verificando la stima della ripetibilità e della giustezza anche tramite partecipazione a interconfronti. Tutti i risultati ottenuti sono compatibili con quanto definito nella norma tecnica ove presenti. In particolare dalle verifiche sui risultati relativi all'intervallo di energia <100 keV, particolarmente importante per l'analisi di radionuclidi naturali, sono emerse indicazioni sulla necessità di effettuare sempre la correzione per composizione: i risultati ottenuti con dati di composizione di letteratura sono in linea con quanto previsto dalla norma tecnica, anche se i dati ottenuti effettuando una misura diretta della composizione del campione in esame migliorano le prestazioni del metodo (esempio: sabbia lacustre con uno scarto da circa -12% a circa 4%).

Bibliografia

Albertone L. *Stima dell'incertezza nella correzione per autoassorbimento in spettrometria gamma*, Atti del Sesto Convegno Nazionale "Il controllo degli agenti fisici: ambiente, territorio e nuove tecnologie" - Alessandria 06-08 giugno 2016, Arpa Piemonte, 2016.

Debertin, K. and Helmer, R.G. (1988) *Gamma and X-ray spectrometry with semiconductor detectors*. Elsevier Sci- ence, Amsterdam.

Decreto legislativo 31 luglio 2020 n.101. *Attuazione della direttiva 2013/59/Euratom, che stabilisce norme fondamentali di sicurezza relative alla protezione contro i pericoli derivanti dall'esposizione alle radiazioni ionizzanti, e che abroga le direttive 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom e 2003/122/Euratom e riordino della normativa di settore in attuazione dell'articolo 20, comma 1, lettera a), della legge 4 ottobre 2019, n. 117.*

European Commission, 2014. Council Directive 2013/59/Euratom of 5 December 2013 laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation, and repealing Directives 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97. *Off. J. Eur. Union*, p. 1-73.

International Organization for Standardization (ISO). (2022). *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison*, ISO 13528:2022.

Trevisi R. et al. *La radioprotezione nelle attività NORM: sviluppo di un sistema di strumenti metodologici, conoscitivi e formativi a sostegno degli stakeholders. Stato dell'arte del progetto di INAIL XXXVIII Congresso Nazionale AIRP di Radioprotezione*. Milano

UNI Ente Italiano di Normazione. *Determinazione di radionuclidi gamma emettitori mediante spettrometria gamma ad alta risoluzione UNI 11665:2017*.