

Metodi radiometrici di misura delle acque potabili: esperienze e nuovi sviluppi

Maurizio Forte, Rosella Rusconi, Silvia Bellinzona, Maria Teresa Cazzaniga e Giuseppe Sgorbati

ARPA Lombardia – Dipartimento Provinciale di Milano, via Juvara 22, 20129 Milano - m.forte@arpalombardia.it

Abstract

Il monitoraggio radiometrico delle acque potabili assume oggi particolare importanza anche alla luce delle nuove regolamentazioni nazionali ed internazionali.

La molteplicità dei parametri analitici necessari ad una completa definizione della qualità radiometrica dell'acqua e l'onerosità di questo tipo di misure rende necessaria una attenta valutazione preliminare che tenga conto del livello di dettaglio e delle sensibilità richieste, delle potenzialità strumentali e umane del laboratorio, della estensione delle campagne di misura necessarie.

La spettrometria gamma può fornire alcune utili indicazioni se applicata con opportuni accorgimenti, soffre tuttavia di notevoli limitazioni.

L'applicazione di metodi radiochimici offre la possibilità di misurare con i limiti di sensibilità richiesti tutti quei radionuclidi che non possono essere efficacemente determinati mediante spettrometria gamma.

Il loro impiego, però, può risultare talvolta gravoso in termini di tempo e di relativa complessità delle procedure richieste.

La tecnica della scintillazione liquida (LSC) rappresenta spesso una efficiente alternativa in quanto consente la determinazione dei principali parametri radiometrici con un ridotto impiego di procedure radiochimiche di pretrattamento del campione.

1. Introduzione

Il D.L.vo 31/2001 sulla qualità delle acque destinate al consumo umano [1], recepimento della Direttiva Europea 98/83/CE [2], prevede esplicitamente e per la prima volta l'obbligo di verificare nelle acque ad uso potabile il valore di due parametri relativi al contenuto di radioattività: la concentrazione di trizio, che deve essere inferiore a 100 Bq/L, e la dose totale indicativa (DTI), che deve essere inferiore a 0,1 mSv/anno (tabella 1). Come noto la dose totale indicativa non può essere valutata mediante una misura diretta ma deve essere

Categoria di radionuclidi	Valore di parametro che deve essere rispettato
H-3	100Bq/L
Dose totale indicativa*	0,1 mSv/anno
*Ad eccezione del trizio, K-40, radon e prodotti di decadimento del radon	

Tab. 1 – Valori di parametro stabiliti dal D.L.vo 31/01 per la radioattività.

calcolata sommando le dosi relative ai singoli radionuclidi, che dipendono tra l'altro anche dalla classe d'età considerata. Le dosi dovute ai singoli radioisotopi, a loro volta, si ottengono moltiplicando le concentrazioni dei radionuclidi (misurabili analiticamente) per opportuni coefficienti di conversione, espressi in Sv/Bq [3], e per le quote di consumo medio d'acqua.

In tabella 2 vengono riportati i coefficienti di conversione Sv/Bq per alcuni radionuclidi (il cui valore numerico dipende fondamentalmente dalla radiotossicità e dal comportamento metabolico del radionuclide stesso) e la formula per il calcolo della DTI.

Radionuclide	Coefficienti di dose impegnata per ingestione - $h_i(g)$ - in funzione della classe di età (Sv/Bq)		
	≤ 1 anno (consumo: 250 litri/anno)	7-10 anni (consumo: 350 litri/anno)	17 anni (consumo: 730 litri/anno)
Σ uranio - 238			
U-238	3,4 E-07	6,8 E-08	4,5 E-08
U-234	3,7 E-07	7,4 E-08	4,9 E-08
Ra-226	4,7 E-06	8,0 E-07	2,8 E-07
Rn-222*	-----	-----	3,5 E-09 [2]
Pb-210*	8,4 E-06	1,9 E-06	6,9 E-07
Po-210*	2,6 E-05	2,6 E-06	1,2 E-06
Σ torio - 232			
Ra-228	3,0 E-05	3,9 E-06	6,9 E-07
Altri radionuclidi primordiali			
K-40*	6,2 E-08	1,3 E-08	6,2 E-09

DTI = $C \cdot \sum A_i \cdot h_i(g)$
 A_i : concentrazione in acqua dell'i-esimo isotopo [Bq/kg]
 $h_i(g)$: coefficiente di dose proprio dell'isotopo e della classe di età [Sv/Bq] [3]
 C : consumo annuale d'acqua in funzione della classe di età [kg/anno] [3]
 *: radionuclidi esplicitamente esclusi dal calcolo della DTI ai sensi del D.L.vo 31/01

Tab. 2 – Principali radionuclidi naturali presenti nelle acque potabili e coefficienti per il calcolo della DTI.

Dal calcolo della dose, in base ai succitati disposti di legge, sono esplicitamente esclusi sia il ^{40}K che il ^{222}Rn e suoi prodotti di decadimento. Radon e figli a vita lunga (^{210}Pb , ^{210}Bi e ^{210}Po) vengono, al contrario, presi in considerazione dalla Raccomandazione della Commissione Europea 2001/928/Euratom [4] che stabilisce anche per essi i valori di parametro riportati nella tabella 3.

Categoria di radionuclidi	Valore di attenzione sopra cui valutare l'adozione di azioni correttive	Valore di parametro sopra cui è necessaria l'adozione di azioni correttive
Radon-222	100 Bq/L	1000 Bq/L
Piombo-210	0,2 Bq/L	-----
Polonia-210	0,1 Bq/L	-----

Tab. 3 – Valori di parametro stabiliti dalla Raccomandazione della Commissione Europea 2001/928/Euratom.

Nelle acque sono normalmente presenti i radionuclidi naturali delle serie di ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U che derivano dall'erosione e dalla solubilizzazione delle rocce costituenti l'acquifero. In linea di principio, tuttavia, possono essere presenti anche radionuclidi artificiali immessi nell'acquifero da fenomeni di inquinamento antropico o da eventi incidentali.

Tale possibilità è tanto più plausibile quanto l'acquifero è superficiale, quindi meno difeso.

Allo stato attuale ne' il citato D.L.vo ne' la direttiva da cui deriva forniscono indicazioni precise sulle modalità analitiche e di calcolo della DTI.

Ulteriori chiarimenti dovrebbero essere forniti in proposito da un allegato non ancora emanato.

Data l'onerosità delle analisi radiometriche e la molteplicità dei radionuclidi che potrebbero essere presenti in acqua e quindi contribuire alla dose, ciò pone una obbiettiva difficoltà all'analista e a chi è in caricato di progettare e/o eseguire i controlli.

L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha da tempo indicato nelle proprie linee guida l'attività alfa e beta totale come utile valore derivato per trarre indicazioni (sotto alcune ragionevoli ipotesi) sulla conformità dell'acqua rispetto ad un fissato valore di DTI.

Nell'edizione del 1993 delle linee guida sulla qualità delle acque destinate al consumo umano [5] tale valore era stato fissato in 0,1 Bq/L per l'attività alfa totale e 1 Bq/L per l'attività beta totale.

Nella terza edizione (2004) il valore dell'attività alfa totale e' stato innalzato a 0,5 Bq/L [6]. Rimane tuttavia il fatto che un computo preciso della DTI presuppone comunque la misura diretta dei radionuclidi che possono essere con più probabilità presenti in acqua alla luce della conoscenze generali e particolari di un dato acqui-

fero. A titolo esemplificativo riportiamo in tabella 4 un elenco di radionuclidi con i relativi valori di parametro (vale a dire il valore di concentrazione cui corrisponderebbe, nell'ipotesi che il radionuclide in questione fosse l'unico contaminante presente in acqua, una dose pari a 0,1 mSv/anno) e le minime attività rivelabili (MAR) richieste alla metodica analitica, così come riportati in una delle proposte discusse in sede comunitaria (senza alcun carattere di ufficialità) nel corso dell'elaborazione del sopraccitato allegato alla Direttiva 98/83/CE.

Categoria di radionuclidi	Valori di parametro (Bq/L)	M.A.R. richiesta (Bq/L)	M.A.R. spettrometrica γ ⁽¹⁾ (Bq/L)
^3H	100	10	no
α tot.	0,1	0,04	no
β tot.	1	0,4	no
^{238}U	3	0,005	0,15 ⁽²⁾
^{234}U	2,8	0,005	no
^{226}Ra	0,5	0,04	0,005 ⁽³⁾
^{228}Ra	0,2	0,08	0,01 ⁽⁴⁾
^{90}Sr	4,9	0,4	no
$^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$	0,6	0,004	no
^{241}Am	0,7	0,006	0,02
^{60}Co	40	0,5	0,003
^{134}Cs	7,2	0,5	0,003
^{137}Cs	11	0,5	0,003
^{131}I	6,2	0,5	0,005

1)20L di campione concentrato su 1L di resina a scambio ionico e misurato per 4000 minuti mediante rivelatore HPGe, efficienza 30%
 2)determinato attraverso la misura dei prodotti di decadimento ^{234m}Pa e ^{234}Th
 3)determinato attraverso la misura dei prodotti di decadimento ^{214}Pb e ^{214}Bi dopo 20 giorni
 4)determinato attraverso la misura dei prodotti di decadimento ^{228}Ac

Tab. 4 – Prestazioni della spettrometria gamma in relazione ai valori proposti come bozza di lavoro in sede CE.

Questi valori pongono vincoli precisi sul tipo, il numero e la qualità dei dati che dovrebbero essere forniti. Allo scopo di una programmazione efficace dei controlli, vanno infine considerate le potenzialità dei laboratori incaricati in termini di dotazioni strumentali ed umane, numerosità dei campioni gestibili ecc.

Questo lavoro effettuerà una breve ricognizione sui metodi analitici più diffusi e consolidati in relazione alla loro onerosità ed alle performance analitiche ottenibili.

In questa ricognizione sui metodi analitici verranno considerate anche le procedure per la misura del ^{222}Rn e dei suoi figli a vita lunga (^{210}Pb , ^{210}Bi e ^{210}Po).

2. Misure per spettrometria gamma

La spettrometria gamma ad alta risoluzione e' una delle tecniche analitiche più diffuse nei laboratori radiometrici.

Oggi generalmente ci si avvale di rivelatori al germa-

nio ultrapuro (HPGe) con efficienza relativa dell'ordine del 30%.

L'analisi di campioni d'acqua analizzati tal quale non consente nella maggior parte dei casi di ottenere limiti di sensibilità adeguati rispetto alle sensibilità analitiche richieste in tabella 4.

E' tuttavia possibile incrementare in modo semplice la sensibilità della misura preconcentrando il campione tramite eluizione su resina a scambio ionico.

A titolo esemplificativo, 20 litri di campione possono essere eluiti in circa 4 ore (flusso 80 ml/min) su resina a letto misto e dotata di indicatore cromatico di saturazione (ad esempio Amberlite MB6113) posta in una colonna cromatografia di volume opportuno.

Alternativamente, la colonna di resina può essere posta in serie ad una linea di erogazione dell'acqua potabile ed il percolamento può essere effettuato in continuo, a basso flusso, per il periodo di tempo desiderato (ad esempio un mese).

Al termine del periodo di campionamento la resina viene trasferita in un cristallizzatore in vetro ed essiccata in corrente d'aria.

La resina secca viene poi posta in un contenitore di Marinelli ed analizzata mediante spettrometria gamma per 4000 minuti.

Le MAR ottenute analizzando 20 litri di campione per 4000 minuti sono riportate in tabella 4 e possono essere confrontate con quelle richieste.

Questo tipo di determinazione analitica consente di ricavare informazioni sufficienti sulla maggior parte dei radionuclidi artificiali, con l'eccezione degli isotopi alfa o beta emettitori puri (come ad esempio gli isotopi del plutonio e lo stronzio-90).

Per quanto riguarda gli elementi radioattivi naturali, ed in particolare gli isotopi dell'uranio, il ^{235}U può essere determinato in modo diretto ed il ^{238}U in modo indiretto, attraverso la misura dei discendenti $^{234\text{m}}\text{Pa}$ e ^{234}Th . Nessuna indicazione può essere ricavata sulle effettive concentrazioni di ^{234}U , alfa emettitore puro.

Questo costituisce un primo limite della misura in quanto e' noto dalla letteratura [7][8] che ^{234}U ed ^{238}U non si trovano normalmente in stato di equilibrio secolare nelle acque (contrariamente a quanto avviene nelle rocce) e che l'isotopo ^{234}U può essere presente in concentrazioni di attività anche molto maggiori dell'isotopo ^{238}U .

Tra gli isotopi naturali del radio, il ^{228}Ra viene determinato indirettamente attraverso la misura di ^{228}Ac , mentre il ^{226}Ra può essere stimato attraverso la misura dei prodotti di decadimento ^{214}Pb e ^{214}Bi .

In quest'ultimo caso tuttavia, data la presenza all'interno della frazione della catena di decadimento del ^{222}Rn occorre:

- 1) attendere un tempo sufficiente (almeno 20 giorni) tra il campionamento e la misura al fine di assicurare l'instaurarsi delle condizioni di equilibrio radioattivo;
- 2) assicurarsi che durante il periodo di attesa l'acqua sia già conservata nel contenitore che sarà utilizzato per l'analisi, che deve avere caratteristiche tali da evitare fughe del gas radon.

La spettrometria gamma non consente infine di trarre nessuna indicazione sulla concentrazione di attività alfa e beta totale.

3. Metodi radiochimici

Per la determinazione dei più importanti parametri radiometrici relativi alle acque potabili (attività alfa e beta totale, concentrazione di trizio, isotopi dell'uranio, isotopi del radio, radon e suoi discendenti a vita lunga) sono individuabili in letteratura diversi metodi di separazione radiochimica e misura.

Alcuni di questi sono stati oggetto di normazione da parte di organismi internazionali (ISO) o nazionali.

Una rassegna ragionata dei principali metodi normati è in preparazione da parte di un gruppo di lavoro CTN-AGF e sarà pubblicato prossimamente all'interno della "Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale".

Le procedure normate, tuttavia, sono per lo più piuttosto laboriose e poco adatte ad estese campagne di monitoraggio. L'ARPA Lombardia ha perciò messo a punto metodiche basate sulla tecnica di conteggio in scintillazione liquida che richiedono un trattamento preliminare del campione semplice e rapido.

Questi metodi, che sono stati oggetto di validazione interna per confronto con le tecniche normate e hanno fornito ottimi risultati in interconfronti internazionali, sono descritti in dettaglio in pubblicazioni specifiche consultabili sul sito web dell'ARPA Lombardia (www.arpalombardia.it) e sono di seguito descritti nelle loro linee generali.

Alcuni di questi metodi sono stati recentemente recepiti dall'UNI come Metodi Normati nazionali.

3.1. Determinazione della concentrazione di attività alfa e beta totale

La concentrazione di attività alfa e beta totale può essere determinata mediante conteggio totale del residuo secco del campione (metodi ISO 9696 e 9697) [9]

[10].

Il campione viene acidificato, ridotto di volume per lenta evaporazione su piastra riscaldante e trasferito in una capsula tarata; si aggiunge successivamente acido solforico per la trasformazione dei sali in solfati e quindi il campione viene essiccato completamente.

Il residuo risultante è trasferito su di un piattello in modo da formare uno strato sottile ed omogeneo e contato mediante contatore alfa totale (del tipo a solfuro di zinco) e beta totale (del tipo a scintillatore plastico).

Alcune cautele devono essere osservate: la omogeneità dello spessore dello strato influenza direttamente la risposta in termini di efficienza, a causa del fenomeno di autoassorbimento.

La manualità dell'operatore riveste particolare importanza e quindi la ripetibilità del metodo deve essere opportunamente valutata durante la messa a punto del metodo. L'efficienza di rivelazione, specie quella alfa, dipende dall'energia delle emissioni del campione: si impone quindi una ulteriore riflessione sulla scelta dello standard di riferimento sia per le misure beta che, principalmente, per le misure alfa.

In alternativa, la determinazione dell'attività alfa e beta totale mediante conteggio in scintillazione liquida di campioni preconcentrati [11] [12] [13] [14] è applicabile a tutte le acque potabili con contenuto di sali inferiore a 1 g/l e presenta il vantaggio di una maggiore rapidità di esecuzione.

Il campione viene acidificato a pH controllato con acido nitrico e ridotto di volume mediante lenta evaporazione. Una aliquota di campione concentrato viene trasferita in una fiala per scintillazione in polietilene cui viene aggiunto liquido scintillante adatto alla discriminazione alfa/beta (ad esempio Quicksafe 400 - Zinsser).

Il conteggio viene effettuato mediante scintillatore liquido a basso fondo dotato di dispositivo di discriminazione alfa/beta.

Per la corretta esecuzione della analisi un aspetto cruciale è rappresentato dalla corretta determinazione del parametro di discriminazione alfa/beta nonché, soprattutto per la componente beta, delle efficienze di rivelazione.

3.2. Determinazione della concentrazione di ^{222}Rn

I più diffusi metodi di misura del ^{222}Rn sono la misura diretta mediante spettrometria gamma [15], la misura mediante metodo emanometrico (desorbimento del gas radon dal campione mediante flusso di gas inerte e conteggio in cella di Lucas [16]), il conteggio in scintillazione liquida [17] [18].

Quest'ultima procedura offre sensibilità analitiche decisamente più elevate rispetto alla spettrometria gamma ed ha una ripetibilità migliore rispetto alla tecnica emanometrica [19] (tabella 5).

Per la misura del radon mediante una siringa, il campione d'acqua viene trasferito in una fiala di scintillazione in polietilene teflonato riempita per metà di un liquido scintillante immiscibile all'acqua, prestando particolare attenzione nella fase di prelievo al fine di evitare perdite di radon dal campione.

Il radon, per breve agitazione, viene estratto in modo quantitativo e selettivo dal liquido scintillante e viene quindi misurato nello scintillatore.

	LSC	Emanometria	Spettrometria γ
Volume campione (L)	0,01	0,5	0,5
M.A.R. (Bq/L)	0,5	0,02	5
Incertezza tipica * (%)	7	10	6
Ripetibilità** (%)	5	20	13
T conteggio (ore)	1	0,1	4
T preparazione (ore)	0,2	0,5	0,2
Campionamento con recipienti comuni	si	no	no

* riferita a concentrazioni di 15 Bq/Kg, K=1
 ** deviazione standard su misure ripetute con concentrazioni comprese tra 5 e 15 Bq/Kg

Tab. 5 - Caratteristiche di tre tecniche di misura del ^{222}Rn

3.3. Determinazione della concentrazione di ^{226}Ra

Il radio-226 può essere misurato, oltre che col citato metodo della spettrometria gamma su campioni fortemente preconcentrati, anche per spettrometria alfa preceduta da precipitazione selettiva o da elettrodeposizione del radio [20].

Tuttavia, nel caso delle analisi delle acque risulta particolarmente conveniente la sua misura indiretta (attraverso cioè il radon-222 prodotto dal suo decadimento) mediante scintillazione liquida [12].

In questo caso un campione d'acqua acidificato e concentrato per lenta evaporazione (può essere utilizzata una aliquota del campione preparato per la determinazione dell'attività alfa/beta totale - par. 3.1.) viene trasferito in una fiala per scintillazione contenente un liquido scintillante immiscibile all'acqua (come descritto in 3.2).

La riduzione di volume per evaporazione ha in questo caso anche la funzione di allontanare dal campione il radon già presente.

La misura viene effettuata dopo tre settimane circa per permettere l'instaurarsi dell'equilibrio secolare con il ^{222}Rn prodotto dal solo radio disciolto.

L'utilizzo di scintillatori liquidi dotati di discriminazione alfa/beta, in cui si consideri la finestra di conteggio alfa, consente di ottenere sensibilità analitiche decisamente elevate.

3.4. Determinazione della concentrazione degli isotopi dell'uranio

La determinazione dell'attività dei singoli radioisotopi dell'uranio (^{234}U , ^{235}U e ^{238}U) è di norma abbastanza laboriosa e complessa.

L'uranio presente nel campione viene isolato tramite cromatografia su resine a scambio ionico o mediante estrazione selettiva [21] [22].

L'uranio viene poi elettrodepositato su piattelli di acciaio (o microprecipitato) e misurato per spettrometria alfa. La resa chimica viene quantificata mediante l'aggiunta di un tracciante artificiale (normalmente ^{232}U).

Anche in questo caso la scintillazione liquida rappresenta una alternativa adatta a semplificare ed abbreviare il percorso analitico [12] [23] [24].

Il campione d'acqua, acidificato e concentrato per lenta evaporazione, viene estratto con un liquido scintillante immiscibile all'acqua e contenente acido etil-esil-ortofosforico (HDEHP) che complessa l'uranio e permette il suo trasferimento nel liquido scintillante stesso.

Il campione viene misurato per scintillazione liquida; particolari accorgimenti permettono di ottenere uno spettro sufficientemente risolto rispetto alle emissioni degli isotopi ^{234}U e ^{238}U di cui è possibile determinare il rapporto per deconvoluzione spettrale. Non è possibile, in questo caso, la quantificazione individuale dell'isotopo ^{235}U per l'insufficiente risoluzione spettrale.

3.5. Determinazione della concentrazione di trizio

La determinazione del trizio in acqua (presente come HTO) è descritta nella norma ISO 9698 [25], che prevede la distillazione del campione, la sua miscelazione con liquido scintillante e successiva misura per scintillazione liquida. La sensibilità analitica dipende fortemente dallo strumento utilizzato e difficilmente può essere inferiore ai 3-4 Bq/L; maggiori sensibilità possono essere ottenute preconcentrando l'acqua triziata attraverso la complessa tecnica dell'arricchimento isotopico per via elettrolitica [26].

3.6. Determinazione della concentrazione di ^{90}Sr

Numerose alternative sono riportate in letteratura per la determinazione di ^{90}Sr , sia attraverso la sua misura

diretta che attraverso la quantificazione del suo diretto discendente ^{90}Y [27].

Lo stronzio-90 è un radionuclide artificiale e la sua presenza in ambiente spesso esigua.

Ciò rende particolarmente critica la separazione completa dai radionuclidi interferenti naturali la cui concentrazione è spesso notevolmente superiore.

La procedura proposta dall'UNI, basata sull'estrazione di ^{90}Y all'equilibrio secolare tramite acido bis (2 etil-esil ortofosforico (HDEHP) [28] può ritenersi adatta qualora si possa ritenere trascurabile l'interferenza del ^{210}Bi mentre, in caso contrario, è opportuno procedere alla sua eliminazione attraverso procedure specifiche [29] [30].

Alternativamente l'ittrio-90 può essere estratto da un liquido scintillante contenente lo stesso HDEHP che permette di effettuare direttamente il conteggio in scintillazione liquida.

Pur non consentendo una rilevante semplificazione della procedura questa tecnica, che permette di visualizzare con buone caratteristiche di risoluzione lo spettro beta, consente di sopprimere efficacemente le interferenze radiometriche selezionando opportunamente la finestra di conteggio [31] (Appendice 1).

3.7. Determinazione della concentrazione di ^{210}Po

Il polonio-210 viene determinato normalmente per spettrometria alfa.

La sua separazione è piuttosto agevole dato che questo elemento si deposita spontaneamente su alcuni metalli.

Nel campione d'acqua acidificato viene introdotto un dischetto di argento o di nichel fissato su di un opportuno supporto di materiale plastico [32] [33].

Un riscaldamento di alcune ore provoca la deposizione del ^{210}Po sulla superficie libera del disco che viene successivamente estratto, asciugato ed analizzato per spettrometria alfa con rivelatore a semiconduttore.

La resa di deposizione viene stimata mediante il metodo del tracciante interno (tipicamente ^{209}Po).

3.8. Determinazione della concentrazione di ^{210}Pb

Il ^{210}Pb può essere misurato per conteggio beta totale previa separazione radiochimica [33] [34], la procedura è tuttavia piuttosto laboriosa.

Per questo motivo ARPA Lombardia ha elaborato un metodo rapido di misura basato sulla scintillazione liquida. In questo caso la separazione del ^{210}Pb viene effettuata percolando l'acqua su di un filtro selettivo (Radium Rad Empore Disk) creato per trattenere in

modo specifico gli isotopi del radio.

Nelle stesse condizioni anche il piombo viene ritenuto e può essere eluito con opportuni reagenti, in modo specifico e senza sbloccare il radio, direttamente nella fiala di scintillazione. Il metodo viene descritto dettagliatamente in Appendice 2.

3.9. Determinazione della concentrazione degli isotopi del plutonio

La determinazione dell'attività dei radioisotopi alfa emettitori del plutonio (^{238}Pu , ^{239}Pu e ^{240}Pu) presenta analogie con la misura dell'uranio tramite spettrometria alfa previa separazione radiochimica [30] [35] [36].

La procedura di isolamento del plutonio è però normalmente più complessa sia per le sue caratteristiche chimiche che, soprattutto, per le sue minori concentrazioni nei campioni ambientali e la conseguente necessità di eliminare in modo assolutamente efficace tutti i possibili interferenti naturali.

La sua presenza nell'acqua è di norma assai poco probabile dal momento che tutti i suoi isotopi sono artificiali e che l'elemento stesso presenta una limitatissima mobilità nel terreno ed una scarsa solubilità in acqua.

Le sensibilità analitiche del metodo sono comunque più che sufficienti a garantire il rispetto dei limiti di legge, decisamente restrittivi, previsti per questo radionuclide.

4. Prestazioni e problematiche analitiche

Allo scopo di permettere un primo confronto qualitativo tra le tecniche precedentemente riassunte riportiamo di seguito uno schema riassuntivo (tabella 6) in cui

sono indicate, per ogni metodo, le prestazioni in termini di sensibilità analitica, di incertezza di misura, nonché i tempi indicativi di lavoro effettivo per la preparazione del campione, misura e di produzione effettiva del risultato analitico (sono inclusi anche gli eventuali tempi di attesa per il raggiungimento delle condizioni di equilibrio secolare).

Più difficile è la quantificazione dei costi analitici, qui esclusa, in quanto dipende fortemente dal numero di analisi per anno effettuate, dal momento che i costi dell'ammortamento strumentale contribuiscono di norma in modo percentualmente elevato.

Non sono inoltre riportati in tabella la maggior parte dei radionuclidi artificiali (ad eccezione di ^{90}Sr ed isotopi del plutonio) nonché il ^{228}Ra , in quanto vengono efficacemente determinati tramite spettrometria gamma, con modalità e tempi descritti nel capitolo 2.

Dall'esame della tabella si può notare che tutti i metodi presi in esame sono in grado di raggiungere M.A.R. soddisfacenti e compatibili con le esigenze analitiche (cfr. Tab. 3 e 4). Nei casi in cui sono stati testati più metodi alternativi, in base all'esperienza sin qui maturata, non sono state riscontrate differenze significative in termini di incertezza o riproducibilità.

Si può tuttavia osservare come l'impegno di tempo richiesto e la durata complessiva dell'analisi siano estremamente variabili in funzione delle procedure adottate.

5. Conclusioni

La programmazione di attività analitiche relative alla verifica dei disposti legislativi in vigore necessita, da parte del laboratorio di analisi, di alcune riflessioni preliminari.

Radionuclide	Tecnica	Vol campione (L)	M.A.R. (Bq/L)	Inc. tipica (k=1, %)	T conteggio (ore)	T preparazione (ore)	Durata proc. (giorni)
^3H	LSC	0,008	2	10	16	2	1,5
α tot	Cont. α	0,2-5	0,003-0,060	15	16	4	5
	LSC	0,08	0,01	10	16	0,5	1,5
β tot	Cont. β	0,2-5	0,006-0,150	15	16	4 ⁽¹⁾	5
	LSC	0,08	0,070	25	16 ⁽¹⁾	0,5 ⁽¹⁾	1,5
^{234}U , ^{238}U	Spettr. α	1	0,0005	5	66	8	6
	LSC	1	0,001	10	16	0,5	2
^{226}Ra	Emanometria	0,5	0,020	15	1	3	21
	LSC	0,1	0,002	20	16	0,5 ⁽¹⁾	21
^{90}Sr	Cont. β	4	0,004	10	24	5	18
	LSC	4	0,002	10	16	5	18
^{239}Pu + ^{240}Pu	Spettr. α	1	0,0005	5	66	8	6
^{222}Rn	Emanometria	0,5	0,020	10	0,1	0,5	0,5
	LSC	0,01	0,500	7	1	0,2	0,5
^{210}Pb	LSC	1	0,010	10	16	5	28
^{210}Po	Spettr. α	1	0,0005	5	66	2	4

(1) da non sommarsi a quanto richiesto per l'alfa totale

Tab. 6 - Caratteristiche e prestazioni delle tecniche radiochimiche di misura.

Dal momento che non é a tutt'oggi chiaro il metodo di calcolo della DTI, va stabilito a priori se limitarsi ad una valutazione indicativa tramite la misura delle attività alfa e beta totali piuttosto che effettuare il calcolo in maniera "completa" previa la misura di un sufficiente numero di radionuclidi naturali ed artificiali.

Un sensato approccio intermedio potrebbe contemplare:

- 1) misura dell'attività alfa beta totale
- 2) misura dell'uranio totale
- 3) misura del ^{226}Ra qualora l'attività alfa totale non sia giustificata, nei limiti dell'incertezza di misura, dall'attività dell'uranio totale
- 4) misura dei radionuclidi artificiali nel caso di risorse idriche vulnerabili (falde poco profonde o captazione da acque superficiali).

Seguendo la logica sopraesposta, un laboratorio attrezzato di strumentazione per spettrometria gamma ad alta risoluzione, di contatori alfa e beta a basso fondo e di un limitato (ma necessario) laboratorio chimico, può dare risposte sufficienti.

La presenza di uno strumento per scintillazione liquida a fondo sufficientemente basso (del tipo ultra low-level) riduce nella maggior parte delle analisi sia i tempi di preparazione che di misura permettendo la realizzazione di campagne di misura estese senza pregiudicare la funzionalità di un laboratorio gravato da differenti compiti.

Introduce, inoltre, una notevole semplificazione in alcune procedure particolarmente complesse (come nel caso dell'uranio) garantendo un elevato controllo della qualità del dato analitico (rispetto ad esempio alla presenza di interferenti, come nel caso delle analisi di stronzio-90).

Appendice 1

Separazione e misura del ^{90}Sr tramite separazione radiochimica e conteggio in scintillazione liquida

Materiali e strumentazione

Tutti i reagenti utilizzati sono di grado analitico, ad eccezione di p-xilene, naftalene e 2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzossazolo (PBBO), di grado spettrofotometrico.

L'acqua deionizzata (con cui sono state effettuate tutte le diluizioni e preparate le soluzioni impiegate) è stata ottenuta con un dispositivo Millipore Academic e bollita prima dell'utilizzo per eliminare il ^{222}Rn .

La soluzione di riferimento di ^{90}Sr è stata fornita dalla

CIS Diagnostici. Come soluzioni carrier (Y^{3+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}) sono state utilizzate soluzioni di riferimento per assorbimento atomico Baker da 10.000 ppm (10 mg/ml).

Le fiale per scintillazione in polietilene teflonato Polyvials SLD sono prodotte dalla Zinsser Analytical. Per la determinazione della resa in stronzio è stato impiegato uno spettrometro per assorbimento atomico Varian AA10.

Per il conteggio radiometrico è stato utilizzato uno scintillatore Quantulus 1220 Perkin Elmer.

Separazione del ^{90}Y

Ad 4 kg di campione sono stati aggiunti 300 ml di HNO_3 70% e 500 mg di Sr^{2+} carrier.

La soluzione è stata concentrata per lenta evaporazione su piastra fino ad un volume di circa 300 ml.

Sono stati aggiunti 10 g di acido ossalico, 2 g di sodio acetato e idrossido d'ammonio 8 M fino a pH 4.

Gli ossalati precipitati sono stati filtrati su filtro di carta (banda blu), asciugati in stufa e trasferiti in un beaker.

Nel beaker sono stati successivamente aggiunti 20 ml di H_2O_2 (120 volumi) e 5 ml di HNO_3 70%.

Per breve riscaldamento accompagnato da agitazione è stata ottenuta una soluzione limpida in seguito alla distruzione degli ossalati.

La soluzione è stata mandata a secco ed il residuo ridisciolti con HNO_3 0,1 M.

Sono stati aggiunti alla soluzione 10 mg di Pb^{2+} , 10 mg di Bi^{3+} carrier e 50 mg di Na_2S , ottenendo la formazione immediata di un precipitato nero.

I solfuri precipitati sono stati eliminati per filtrazione su filtro in nitrato di cellulosa (0,8 mm).

Il filtrato è stato portato a secco, addizionato di 0,1 mg di Y^{3+} , ripreso con 40 ml di HCl 0,1 M ed estratto due volte con aliquote di 50 ml di soluzione di acido bis (2-etilesil) ortofosforico (HDEHP) in toluene (20%).

La fase acquosa è stata portata a volume (50 ml) in matraccio tarato ed una piccola aliquota è stata prelevata per la determinazione della resa chimica dello Sr^{2+} mediante spettrometria di assorbimento atomico; sono stati successivamente aggiunti nel matraccio 10 mg di Y^{3+} carrier.

Dopo 20 giorni il campione è stato estratto con due aliquote da 10 ml di liquido scintillante (vedi sotto).

Le due aliquote sono state riunite in una fiala per scintillazione, degasate per flussaggio con argon (30 minuti) e misurate per conteggio in scintillazione liquida.

Preparazione del liquido scintillante

Sono stati trasferiti in una beuta 400 g di naftalene, 2 g di PBBO, 25 g di HDEHP, 400 ml di p-xilene.

La miscela è stata posta in agitazione per circa un'ora, successivamente è stata trasferita in un matraccio tarato da 500 ml filtrando su lana di vetro, portando infine a volume con p-xilene.

Taratura e conteggio

Il campione di bianco è stato preparato trasferendo in una fiala per scintillazione 20 ml di liquido scintillante e flussandolo poi con argon per 30 minuti; la misura è stata effettuata utilizzando le medesime impostazioni strumentali impiegate per la misura dei campioni.

E' stata determinata l'efficienza complessiva (estrazione e rivelazione) estraendo con le stesse modalità sopra descritte 50 ml di una soluzione di HCl 0,1 M addizionata di: soluzione di riferimento di ^{90}Sr (10 Bq, con ^{90}Y all'equilibrio secolare), 10 mg di Y^{3+} carrier, 10 mg di Sr^{2+} carrier.

Anche se l'ittrio-90 è un radionuclide beta emettitore puro, sia nella determinazione dell'efficienza che nel conteggio dei campioni incogniti si è scelto di utilizzare l'opzione di discriminazione α/β [12] [13] al fine di eliminare il contributo di qualunque eventuale interferente alfa emettitore di origine sia naturale che artificiale.

Le impostazioni di misura (spettro β , finestra 800-1000, durata della misura: 500 + 500 minuti) sono state selezionate in modo tale da ottimizzare la sensibilità analitica del metodo.

L'efficienza complessiva è stata stimata sulla base di prove replicate in condizioni di ripetibilità ed è risultata dell'ordine del 65 %; in particolare, anche se il metodo non prevede l'aggiunta di traccianti per la stima della resa di estrazione, la ripetibilità del metodo è risultata più che soddisfacente (deviazione standard della media di 6 prove ripetute: 1,5 %).

La minima attività rivelabile nelle condizioni analitiche sopra descritte è dell'ordine di 0,002 Bq/L.

Appendice 2

Separazione e misura del ^{210}Pb tramite separazione radiochimica e conteggio in scintillazione liquida

Materiali e strumentazione

Tutti i reagenti utilizzati sono di grado analitico. L'acqua deionizzata (con cui sono state effettuate tutte le diluizioni e preparate le soluzioni impiegate) è stata

ottenuta con un dispositivo Millipore Academic e bollita prima dell'utilizzo per eliminare il ^{222}Rn .

La soluzione di riferimento di ^{210}Pb è stata fornita dalla CIS Diagnostici. Come soluzione carrier è stata utilizzata una soluzione di riferimento per assorbimento atomico Aldrich da 1.000 ppm.

I filtri Radium Rad Disk Empore sono forniti dalla 3M Filtration Products (USA). Le fiale per scintillazione in polietilene teflonato Polyvials SLD e il liquido scintillante Quicksafe 400 sono prodotti dalla Zinsser Analytical. Per il conteggio è stato utilizzato uno scintillatore Quantulus 1220 Perkin Elmer.

Separazione del ^{210}Pb

Ad 1 kg di campione è stato aggiunto HNO_3 70% ad ottenere una soluzione 2 M e 0,1 ml di soluzione carrier di piombo (equivalente a 0,1 mg di Pb^{2+}).

La soluzione è stata filtrata su Radium Rad Disk ad un flusso di 8-10 ml/min (applicando eventualmente un vuoto moderato al recipiente di raccolta).

Il filtro è stato poi lavato con 40 ml di HNO_3 2M e successivamente con 60 ml di acqua.

Il piombo è stato poi eluito, direttamente nella fiala di scintillazione, mediante 8 ml di soluzione di EDTA 0,1 M a pH 5. La soluzione di EDTA è stata preparata a partire da acido etilen-diammino-tetraacetico sale bisodico (37,2 g), acido acetico (6 g), idrossido d'ammonio aggiunto sino a pH 5 ed acqua sino ad 1 L.

Dall'eluato è stata prelevata una aliquota (100mL) per la determinazione della resa di estrazione mediante assorbimento atomico.

Nella fiala di scintillazione sono stati aggiunti 12 mL di liquido scintillante; la fiala, chiusa, agitata e pulita esternamente con etanolo, è stata lasciata a riposo fino al raggiungimento delle condizioni di equilibrio radioattivo tra il ^{210}Pb ed il ^{210}Bi (circa 25 giorni) e successivamente misurata mediante contatore per scintillazione liquida. La resa chimica è risultata variabile tra il 55 ed il 75%.

Taratura e conteggio

Il campione di bianco è stato preparato miscelando 8 ml di soluzione di EDTA con 12 ml di liquido scintillante; la misura è stata effettuata utilizzando le medesime impostazioni strumentali impiegate per la misura dei campioni. La sorgente di taratura è stata preparata trasferendo in una fiala di scintillazione una quantità nota di soluzione di riferimento di ^{210}Pb (all'equilibrio con il prodotto di decadimento ^{210}Bi , 10 Bq), la soluzione di

EDTA sino a 8 ml totali e 12 ml di liquido scintillante.

Anche se ^{210}Pb e ^{210}Bi sono radionuclidi beta emettitori puri, sia nella determinazione dell'efficienza che nel conteggio dei campioni incogniti si è scelto di utilizzare l'opzione di discriminazione α/β [12] [13] al fine di eliminare il contributo di qualunque eventuale interferente alfa emettitore di origine sia naturale che artificiale. Le impostazioni di misura (spettro β , finestra 100-1000, durata della misura: 500 + 500 minuti) sono state selezionate in modo tale da ottimizzare la sensibilità analitica del metodo. L'efficienza di rivelazione congiunta di ^{210}Pb e ^{210}Bi è stata stimata sulla base di prove replicate in condizioni di ripetibilità ed è risultata dell'ordine del 185 % (deviazione standard della media di 3 prove ripetute: 1 %). La minima attività rivelabile nelle condizioni analitiche sopra descritte è dell'ordine di 0,002 Bq/L.

BIBLIOGRAFIA

- [1] **Decreto Legislativo 2 febbraio 2001, n. 31.** "Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alle acque destinate al consumo umano"; Supplemento ordinario alla G.U. n. 52, 3 marzo 2001
- [2] **Council Directive 98/83/CE of 3 november 1998** "on the quality of water intended for human consumption" Gazzetta ufficiale delle Comunità Europee n. L 330, 5 dicembre 1998.
- [3] **S. Risica and S. Grande (2000).** "Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption: calculation of derived activity concentrations". Rapporto ISTISAN 00/16.
- [4] **Commissione Europea (2001).** "Raccomandazione della Commissione 2001/928/Euratom sulla tutela della popolazione contro l'esposizione al radon nell'acqua potabile". Gazzetta ufficiale delle Comunità Europee n. L 344, 28 dicembre 2001
- [5] **World Health Organization (1993).** "Guidelines for drinking water quality" 2nd edition, Volume 1, Recommendations, Geneva.
- [6] **World Health Organization (2004).** "Guidelines for drinking water quality, Recommendations" 3rd edition, Volume 1, Geneva.
- [7] **Ivanovich M., Harmon R.S. (1992).** "Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine and environmental sciences." Clarendon Press - Oxford, 2nd edition.
- [8] **Cothorn C.R., Rebers P.A. (1990).** "Radon, Radium and Uranium in Drinking Water" Lewis Publiser.
- [9] **ISO 9696 (1992).** "Water quality-Measurement of gross alpha activity in non-saline water - thick source method," 1st edition.
- [10] **ISO 9697 (1992).** "Water quality-Measurement of gross beta activity in non-saline water" 1st edition.
- [11] **UNI (2004).** "Qualità dell'acqua - determinazione del contenuto di attività alfa e beta totale in acque destinate al consumo umano mediante scintillazione liquida" Progetto di norma UNICEN 216.
- [12] **Forte M., Rusconi R., Di Caprio E., Bellinzona S. and G. Sgorbati (2003).** "Natural radionuclides measurements in drinking water by liquid scintillation counting" in: Warwick P. "Environmental Chemical Analysis II", Royal Chemical Society, pp. 128-141.
- [13] **Rusconi R., Forte M., Badalamenti P., Bellinzona S., Gallini R., Maltese S., Romeo C. and Sgorbati G. (2004).** "The monitoring of tap waters in Milano: planning, methods and results" *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 111, No. 4 pp. 373-376.
- [14] **Forte M., Rusconi R., Abbate G., Bellinzona S., Danieli W., Gatti A.P., Panzeri P., Russo M. e Sgorbati G. (2004).** "La radioattività naturale nelle acque di falda: pianificazione ed esecuzione di una campagna di indagine" *Acque sotterranee*, Fasc. 87 pp. 39-54.
- [15] **Facchini U., Sesana L., Agostoni G., Testa V., Bianchi-Santamaria A. (1997).** "Radon risk in Lombardy and Emilia-Romagna" *Med. Biol. Environm.* p. 93, 215(1).
- [16] **Lucas, F.H. (1957).** "Improved low level alpha scintillation counter for radon" *Rev. of Scientific Instruments* p. 680, vol 28.
- [17] **American Society for Testing and Materials (1998).** "Standard test method for radon in drinking water" ASTM D 50721-98.
- [18] **UNI (2004).** "Qualità dell'acqua - Determinazione della concentrazione di attività di ^{222}Rn nelle acque mediante scintillazione liquida" Progetto di Norma UNICEN 217.
- [19] **Forte M. et al., (2004).** "Metodi di misura del radon-222 nelle acque di rete: l'esperienza di ARPA Lombardia" Documento ARPA Lombardia.
- [20] **U.S. Department of Energy (1997).** "Radium-226 in urine and water Ra-06-RC" EML-HASL300 28th edition.
- [21] **U.S.Environmental Protection Agency (1984).** "Radiochemical determination of thorium and uranium in water" *Radiochemistry Procedure Manual EPA 520/5-84-006*
- [22] **American Society for Testing and Materials (1997).** "Standard test method for isotopic uranium in water by radiochemistry" ASTM D 3972-97.
- [23] **American Society for Testing and Materials (1998).** "Standard test method for uranium in drinking water by high-resolution alpha liquid scintillation spectrometry" ASTM D 6239-98a.
- [24] **Forte M., Rusconi R., Margini C., Abbate G., Maltese S. Badalamenti P. and Bellinzona S. (2001).** "Determination of uranium isotopes in food and environmental samples by different techniques: a comparison" *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 97, No. 4 pp. 325-328.
- [25] **ISO 9698 (1989).** "Water quality-Determination of tritium activity concentration-liquid scintillation counting method" 1st edition.
- [26] **U.S. Department of Energy (1997).** "Tritium in water-acid electrolysis H-01-RC" EML-HASL300 28th edition.
- [27] **Wilken R.D., Joshi S.R. (1991).** "Rapid methods for determining ^{90}Sr , ^{89}Sr and ^{90}Y in environmental samples: a survey" *Radioactivity and Radiochemistry*, Vol. 3 pp 14-27.
- [28] **UNI (1990).** "Determinazione radiochimica dello ^{90}Sr " Norma UNI 9888.
- [29] **Jia G. (1994).** "A rapid and accurate method for the determination of strontium-90 in environmental soil" *J. Radioanal. Nucl. Chem.* Vol. 185, No. 2, pp. 255-264.
- [30] **Jia G., Testa C., Desideri D., Guerra F., Roselli C. (1998).** "Sequential separation and determination of plutonium, americium-241 and strontium-90 in soils and sediments" *J. Radioanal. Nucl. Chem.* Vol. 230, No.1-2 pp. 21-27.
- [31] **Forte M. (2004).** "Determinazione dello stronzio-90 nelle acque potabili" Procedura interna ARPA Lombardia.
- [32] **U.S. Department of Energy (1997).** "Polonium in water and urine Po-01-RC" EML-HASL300 28th edition.
- [33] **Jia G., Belli M., Blasi M., Marchetti A., Rosamilia S., Sansone M. (2000).** " ^{210}Pb and ^{210}Po determination in environmental samples" *Appl. Radiat. Isot.* Vol. 53, pp. 115-120.
- [34] **U.S. Department of Energy (1997).** "Lead-210 in bone, food, urine, feces, blood, air and water Pb-01-RC" EML-HASL300 28th edition.
- [35] **U.S. Department of Energy (1997).** "Plutonium in water Pu-10-RC" EML-HASL300 28th edition.
- [36] **UNI (1979).** "Determinazione del plutonio nelle urine" Norma UNI 8325.