

# APAT

## SISTEMA NAZIONALE CONOSCITIVO E DEI CONTROLLI IN CAMPO AMBIENTALE

### Centro Tematico Nazionale Agenti Fisici

*Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale: H3,  $\alpha$  e  $\beta$  totale in  
acque potabili,  $\alpha$  e  $\beta$  emettitori artificiali e naturali in matrici ambientali*

*AGF-T- GTE-03-01*

OBIETTIVO SPECIFICO: OB 06.08		TASK: TK 06.08.03.a	
TEMI: T21			
STATO: (1) Definitivo		VERSIONE: 0	
REDATTO DA: (2)	Maria Clivia Losana Mauro Magnoni Maurizio Forte Rosella Rusconi	DATA:	31/03/2004
RIVISTO DA: (3)	Mauro Magnoni	DATA:	31/03/2004
APPROVATO PER IL RILASCIO DA: (4)	Sandro Fabbri Giancarlo Torri	DATA DI RILASCIO:	04/04/2005

- (1) Bozza, definitivo
- (2) Autore/autori del documento
- (3) Responsabile della task
- (4) Responsabile CTN\_AGF e Responsabile di Progetto APAT



## INDICE

INDICE.....	III
INTRODUZIONE .....	1
1. ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE .....	3
1.1 Metodi analitici .....	3
1.2 Elenco dei metodi normati .....	5
2. TRIZIO .....	6
2.1 Caratteristiche del trizio .....	6
2.2 Metodi analitici .....	6
2.3 Elenco dei metodi normati .....	8
3. CARBONIO-14 .....	9
3.1 Caratteristiche del carbonio-14 .....	9
3.2 Metodi analitici .....	9
3.3 Elenco dei metodi normati .....	9
3.4 Altri metodi .....	10
4. STRONZIO-90 .....	11
4.1 Caratteristiche dello stronzio-90 .....	11
4.2 Metodi analitici .....	11
4.3 Elenco dei metodi normati .....	14
4.4 Altri metodi .....	14
5. PLUTONIO .....	15
5.1 Caratteristiche del plutonio .....	15
5.2 Metodi analitici .....	16
5.3 Elenco dei metodi normati .....	18
5.4 Altri metodi .....	19
6. TORIO .....	20
6.1 Elenco dei metodi normati .....	20
7. URANIO .....	21
7.1 Caratteristiche dell'uranio.....	21
7.2 Metodi analitici .....	21
7.3 Elenco dei metodi normati .....	24

<b>8.</b>	<b>RADIO .....</b>	<b>26</b>
8.1	Caratteristiche del radio .....	26
8.2	Radio-226 - Metodi analitici .....	26
8.3	Radio-228 - Metodi analitici .....	27
8.4	Radio-224 - Metodi analitici .....	28
8.5	Elenco dei metodi normati .....	28
<b>9.</b>	<b>RADON-222 .....</b>	<b>29</b>
9.1	Caratteristiche del radon .....	29
9.2	Metodi analitici .....	29
9.3	Elenco dei metodi normati .....	29
<b>10.</b>	<b>PIOMBO-210 .....</b>	<b>30</b>
10.1	Caratteristiche del piombo-210 .....	30
10.2	Metodi analitici .....	30
10.3	Elenco dei metodi normati .....	30
<b>11.</b>	<b>POLONIO-210 .....</b>	<b>31</b>
11.1	Caratteristiche del polonio-210 .....	31
11.2	Metodi analitici .....	31
11.3	Elenco dei metodi normati .....	31
<b>12.</b>	<b>ELENCO DEI METODI ANALITICI .....</b>	<b>32</b>

#### **FILES ALLEGATI**

<b>Determinazione del contenuto di attività alfa totale e beta totale nel particolato atmosferico.....</b>	<b>Allegato 1</b>
<b>Determinazione del contenuto di attività alfa totale in acque destinate al consumo umano mediante deposizione su piattello .....</b>	<b>Allegato 2</b>
<b>Determinazione del contenuto di attività beta totale in acque destinate al consumo umano mediante deposizione su piattello .....</b>	<b>Allegato 3</b>
<b>Determinazione del contenuto di attività alfa totale e beta totale in acque destinate al consumo umano mediante scintillazione liquida .....</b>	<b>Allegato 4</b>
<b>Determinazione del contenuto di attività di trizio in acque destinate al consumo umano mediante scintillazione liquida .....</b>	<b>Allegato 5</b>
<b>Determinazione del contenuto di attività di radon in acque destinate al consumo umano mediante scintillazione liquida .....</b>	<b>Allegato 6</b>

## INTRODUZIONE

La presente pubblicazione contiene una rassegna ragionata dei metodi di misura dei radionuclidi di maggior interesse radioprotezionistico emessi dai principali enti di normazione italiani e stranieri e alcune metodiche, non normate, di pronta utilizzazione. I metodi a cui si fa riferimento sono essenzialmente i metodi radiochimici e la scintillazione liquida. Non sono stati volutamente inseriti, tranne poche inevitabili eccezioni, riferimenti alla letteratura scientifica più recente dal momento che lo scopo di questa rassegna non è tanto quello di fornire un quadro aggiornato dello “stato dell’arte” quanto di raggruppare in modo il più possibile organico e completo il complesso dei metodi oggi disponibili.

Molti di questi metodi dovrebbero poter essere impiegati, senza necessità di ulteriori validazioni, anche presso laboratori accreditati.

Si è voluto con questo fornire, principalmente ai laboratori regionali, uno strumento che, in linea di principio, consentisse loro di affrontare alcune tra le principali problematiche poste dalle determinazioni radiometriche in matrici ambientali (e alimentari) per quei radionuclidi che, per le loro caratteristiche fisiche, necessitano di procedimenti chimici.

Da questo punto di vista quindi, tale lavoro è un necessario completamento della Guida tecnica che trattava in generale del problema della misura della radioattività nelle principali matrici ambientali e alimentari.

Per la Guida Tecnica il punto di vista scelto era quello delle matrici, coerentemente con il suo scopo di delineare le caratteristiche di una Rete di misura della radioattività. In questo lavoro, invece, il criterio di raggruppamento è costituito dai radionuclidi. Per i radionuclidi di interesse è stato quindi dedicato uno specifico paragrafo e al suo interno vengono descritti in modo sintetico i metodi analitici e vengono elencati i metodi normati attualmente disponibili. Nella seconda sezione sono invece riportate le metodiche di analisi per le singole matrici.

L’unica eccezione a questo schema organizzativo è costituita dal paragrafo dedicato alle misure alfa e beta totale. Si è infatti ritenuto opportuno includere anche questo argomento perché le misure alfa e beta totali possono fornire in tempi brevi, e con pretrattamenti molto semplici, informazioni molto utili che poi, eventualmente, possono essere approfondite con più complesse indagini radiochimiche.

Nell’individuare i radionuclidi da trattare o meno, si è operato una scelta che, ovviamente, può essere stata, almeno entro certi limiti, arbitraria. Tale scelta è stata però guidata da un generale criterio radioprotezionistico: sono stati infatti inclusi i radionuclidi più radiotossici che possono essere immessi nell’ambiente in seguito ad un incidente nucleare (Sr-90, Pu), i radionuclidi delle serie radioattive naturali di maggior impatto dosimetrico (U, Th, Ra, Po-210, Pb-210).

Le fonti a cui si sono attinte le informazioni e, soprattutto, i riferimenti bibliografici proposti, sono tratti principalmente dagli enti di normazione nazionali e stranieri, oltre che da alcuni tra i più prestigiosi enti di ricerca in campo ambientale (vedi elenco fonti). Come sopra ricordato, le tecniche indicate non necessariamente riflettono gli orientamenti della più aggiornata letteratura scientifica. In questi ultimi anni si è registrata l’affermazione e l’espansione di tecniche di misura quali ad esempio la

spettrometria di massa e la scintillazione liquida, grazie al notevole incremento delle performance strumentali, che le ha rese più competitive più rispetto a tecniche più tradizionali. Parallelamente sono stati immessi sul mercato kit di reagenti (colonne preimpaccate, liquidi estraenti selettivi) specifici per l'isolamento di singoli radionuclidi che permettono analisi anche con un elevato grado d'automazione.

Si è ritenuto tuttavia prioritario, dato lo scopo della presente pubblicazione, concentrare l'attenzione su metodi ampiamente verificati. Sono state inserite anche metodiche da tempo in uso presso alcuni laboratori regionali o altri laboratori nazionali che, anche se formalmente non ancora validate, sono comunque collaudate da un lungo impiego.

La molteplicità di metodi e la loro diversificazione rende in qualche caso complesso operare un confronto ed una scelta che necessariamente dipende da numerosi fattori: qualità del dato analitico richiesto, tipo di contaminanti presenti nella matrice, dotazioni del laboratorio d'analisi in termini di strumentazione, tempo e preparazione tecnica degli addetti.

Non si è volutamente esplicitata una preferenza per alcuno dei metodi citati; sono state invece segnalate, alla luce dell'esperienza e delle informazioni a disposizione degli estensori, le criticità proprie nell'applicazione dei metodi stessi presso realtà ed in situazioni quali quelle riscontrabili presso i nostri laboratori, che hanno tra i compiti istituzionali quello del controllo della radioattività ambientale.

Questo lavoro, non avendo l'ambizione di essere una ricerca originale, non pretende certo di esaurire i problemi trattati, alcuni dei quali molto complessi e soggetti a continui aggiornamenti, ma solo di fornire una base comune di conoscenze e di approcci che permettano una reale confrontabilità dei dati e un proficuo scambio di esperienze.

**I metodi elencati sono stati codificati con una sigla: CTN-AGF-xx-nn.**

La lettera x identifica il radionuclide:

AB	alfa e beta totale
A	alfa totale
B	beta totale
H3	trizio
C	carbonio
SR	stronzio
PU	plutonio
PB	piombo
PO	polonio
RN	radon
RA	radio
U	uranio
TH	torio

La lettera n indica il numero progressivo delle metodiche per lo specifico radionuclide.

## 1. ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE

### 1.1 Metodi analitici

La determinazione di attività alfa e beta totale può avvenire con diversi metodi. Vi è la possibilità di utilizzare rivelatori a basso fondo a flusso di gas o di rivelatori a barriera superficiale di silicio. Vi è la possibilità di effettuare la misura dopo aver depositato i radionuclidi alfa e beta emettitori su filtri o piattelli di dimensioni adatte agli specifici strumenti. In alternativa è anche possibile utilizzare scintillatori liquidi. La scelta del metodo dipende dal tipo di campione. I metodi in cui è prevista una deposizione su filtro o piattello sono più laboriosi per i campioni liquidi, mentre sono indicati ad esempio per il particolato atmosferico. La scintillazione liquida invece è molto più semplice nei casi in cui il campione è già in forma liquida.

#### *Metodi di misura della “sorgente spessa”*

La misura dell'attività alfa e beta totale del particolato atmosferico è l'esempio più semplice di utilizzo di questi metodi, in quanto il particolato presente nell'aria si deposita direttamente su un filtro durante l'aspirazione e risulta quindi già pronto per l'analisi.

Il metodo definito dall'ISO (1.1, 1.2) per le acque prevede l'analisi del residuo secco ottenuto per evaporazione completa del campione e la trasformazione dei sali ottenuti in solfati. Una quantità pesata di solfati ultimi viene disposta in modo uniforme su di un piattello d'acciaio inossidabile e misurata.

Le norme emesse da istituzioni nazionali europee o statunitensi (1.3-1.6, 1.10-1.13) prevedono l'evaporazione del liquido direttamente sul piattello di misura, effettuata in modo da ottenere una deposizione uniforme del residuo. Questo rappresenta indubbiamente uno dei punti di maggior criticità del metodo.

Per la sola misura dell'attività alfa in acqua, l'EPA (1.7) e l'APHA (1.5) propongono in alternativa il metodo della coprecipitazione, in cui i radionuclidi vengono precipitati come solfati e filtrati. La misura viene, in questo caso, effettuata sul filtro preventivamente essiccato. In modo analogo, il metodo UNI (1.8) per la determinazione dell'attività alfa totale degli attinidi nelle urine prevede la coprecipitazione dei fosfati; in questo caso vengono eliminati gli isotopi del radio.

La misura dell'attività alfa può essere effettuata mediante rivelatori a solfuro di zinco, a barriera superficiale di silicio o contatori proporzionali a flusso di gas. La misura beta può essere invece fatta con rivelatori a scintillazione o contatori proporzionali a flusso di gas; tali rivelatori, nel caso sia necessario misurare livelli di radioattività molto bassi, devono prevedere la sottrazione del fondo dovuto ai raggi cosmici con il metodo dell'anticoincidenza. Diversamente, per alcuni tipi di misure, possono essere impiegati vantaggiosamente anche sistemi meno sofisticati (può anche bastare un GM a finestra sottile).

La determinazione dell'efficienza di rivelazione viene effettuata preparando, nelle stesse condizioni del campione, piattelli contenenti opportuni standard.

Per le misure alfa totale vengono consigliati  $^{241}\text{Am}$  (1.1), uranio naturale (1.3),  $^{239}\text{Pu}$  (1.6), per le misure beta totale  $^{137}\text{Cs}$  (1.4),  $^{90}\text{Sr}$  o  $^{40}\text{K}$  (1.6). Data l'elevata influenza dell'autoassorbimento sull'efficienza è opportuno preparare vari standard di calibrazione con diverso peso del residuo secco, specie se si opera con metodi che non consentono il controllo esatto del peso del campione (1.3-1.6).

Vanno tenute presenti alcune importanti avvertenze:

- questi metodi permettono la determinazione di alfa e beta emettitori non volatili a 350 °C dato che i campioni vengono calcinati prima della misura;
- i risultati possono variare in funzione del radionuclide utilizzato per la calibrazione del metodo che deve quindi essere esplicitamente citato;
- la presenza di elevate quantità di  $^{226}\text{Ra}$  nel campione dà luogo ad un aumento dei conteggi nel tempo dovuto alla crescita di  $^{222}\text{Rn}$  e figli. La misura deve quindi essere effettuata immediatamente dopo la preparazione del campione.

#### *Metodi per scintillazione liquida*

Il metodo risulta particolarmente indicato per i campioni acquosi, in quanto è più semplice e più veloce dei metodi illustrati in precedenza.

La scintillazione liquida si basa sulla capacità che hanno alcune sostanze organiche di convertire l'energia cinetica della particelle  $\alpha$  o  $\beta$  emesse dai radionuclidi in energia luminosa. Il campione da analizzare viene disciolto in un opportuno solvente in grado di solubilizzare anche lo scintillatore. Le molecole del solvente frenano le particelle emesse dal decadimento dei radionuclidi presenti nel campione, si eccitano, assorbendone l'energia, e quindi si diseccitano trasmettendo l'energia ad altre molecole del solvente. Si instaura un processo di trasferimento di energia da una molecola del solvente ad un'altra, fino a che l'energia viene trasferita ad una molecola di scintillatore. Lo scintillatore è in grado di ricevere l'energia grazie alla parte aromatica presente nella sua molecola, si eccita come il solvente, ma riemette l'energia sotto forma di radiazione a lunghezza d'onda maggiore, nella parte visibile dello spettro. Il numero di impulsi luminosi emessi è proporzionale al numero di decadimenti e l'intensità degli impulsi è proporzionale all'energia cinetica della particella emessa.

In linea di principio il dispositivo di misura potrebbe constare essenzialmente di una fiala trasparente alla luce (vial di vetro o di plastica), che racchiude il campione da analizzare e lo scintillatore disciolti nel solvente aromatico, con di fronte un fotomoltiplicatore che rivela la luce emessa. In realtà, in genere, gli strumenti constano di due fotomoltiplicatori posti a 180° attorno al campione, collegati da un circuito di coincidenza avente la funzione di ridurre il rumore di fondo dovuto ai fotomoltiplicatori stessi.

Addizionali schermi attivi (basati sull'impiego di rivelatori di guardia in liquido scintillante collegati ai due fotomoltiplicatori da circuito di anticoincidenza) e passivi (schermo di piombo che avvolge tutto il sistema) permettono di ridurre notevolmente il contributo al fondo dovuto a tutte le altre fonti di rumore (raggi cosmici, radioattività naturale...).

È attualmente in corso la predisposizione da parte di organismi tecnici dell'UNI l'elaborazione di un metodo normato basato su questa tecnica di misura.

## 1.2 Elenco dei metodi normati

- 1.1) Water quality – Measurement of gross alpha activity in non-saline water – Thick source method; ISO 9626 (1992).
- 1.2) Water quality – Measurement of gross beta activity in non-saline water; ISO 9697 (1992).
- 1.3) Standard Test Method for Alpha Particle Radioactivity of Water; ASTM D1943-96.
- 1.4) Standard Test Method for Beta Particle Radioactivity of Water; ASTM D1890-96.
- 1.5) Gross Alpha and gross Beta Radioactivity (total, suspended and dissolved); Standard Methods (APHA, 1982), 7110A-C.
- 1.6) Radiochemical Determination of Gross Alpha and Gross Beta Particle Activity in Water; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-01.
- 1.7) Radiochemical Determination of Gross Alpha Activity in Drinking Water by Coprecipitation; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-02.
- 1.8) Determinazione dell'attività  $\alpha$  totale degli attinidi nelle urine; UNI 8323 (12/81).
- 1.9) Determinazione dell'indice di attività alfa nelle acque dolci; UNICHIM acque 78 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).
- 1.10) Determinazione dell'indice di attività beta nelle acque dolci; UNICHIM acque 43 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).
- 1.11) Mesurage de l'indice de radioactivité alpha en équivalent plutonium 239 dans l'eau peu chargée en sels: Norme Française AFNOR M 60-801 (1997).
- 1.12) Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Trink, Grund und Oberflächenwasser; Deutsche Norm DIN 38 404 Teil 14.
- 1.13) Bestimmung der Rest-Beta-Aktivitätskonzentration in Trink, Grund und Oberflächenwasser; Deutsche Norm DIN 38 404 Teil 15.

## 2. TRIZIO

### 2.1 Caratteristiche del trizio

Il trizio viene prodotto nell'atmosfera sotto l'azione dei raggi cosmici e artificialmente nei test termonucleari o nella produzione di energia nucleare. È presente nell'ambiente principalmente come acqua triziata (HTO). Il trizio è usato anche a scopo di ricerca per marcature di composti organici e biologici (perlopiù per studi di farmacocinetica). Il trizio decade in  $^3\text{He}$  con un'emissione  $\beta$  a energia massima di 18,6 keV e  $t_{1/2}$  di 12,26 anni. Il trizio di sola origine naturale presente nell'acqua piovana è stimato inferiore a 3,7 Bq/litro.

### 2.2 Metodi analitici

#### *HTO in acqua*

La determinazione del trizio come acqua triziata viene di regola effettuata per mezzo della scintillazione liquida (2.1, 2.5, 2.7, 2.11, 2.13, 2.14, 2.15) sull'acqua purificata per distillazione.

La distillazione consente la rimozione della maggior parte dei radionuclidi che, essendo presenti in soluzione in forma ionica, non passano nella fase di vapore. Una possibile eccezione è il radioiodio, volatile nella forma  $\text{I}_2$ . La preventiva alcalinizzazione del campione e l'aggiunta di tiosolfato di sodio (2.1) riduce  $\text{I}_2$  a  $\text{I}^-$  impedendo il suo passaggio nel distillato.

L'aggiunta di un agente ossidante viene consigliato in alcuni metodi (2.5, 2.7) per favorire la distruzione di sostanze organiche volatili eventualmente presenti. Nel metodo Unichim (2.15) viene proposta, allo scopo di velocizzare la preparazione, una modalità più rapida di distillazione, in cui il campione viene posto in una capsula Petri in vetro appoggiata su una piastra riscaldante. Si raccolgono infine con una pipetta le gocce di condensato sul coperchio del Petri.

Le procedure in elenco, ed in particolare la procedura ISO (2.1), descrive esaurientemente la metodologia della misura e la determinazione dell'efficienza di conteggio. Si consiglia l'uso di vials in polietilene o polietilene teflonato e liquidi scintillanti caratterizzati da buona miscibilità con l'acqua e bassa diffusione nei materiali plastici. Per quanto alcuni dei metodi sottoelencati riportino la composizione dei liquidi scintillanti da utilizzare, la loro disponibilità sul mercato a prezzi contenuti e la continua evoluzione in termini di prestazioni e facilità di smaltimento, consente agevolmente di scegliere il prodotto commerciale più conveniente per l'uso specifico.

La sensibilità del metodo (senza procedure di arricchimento isotopico) dipende sia dalle condizioni di misura (tipo di liquido scintillante e quantità di acqua miscibile in esso) che dal tipo di strumento utilizzato.

Indicativamente varia tra 10-15 Bq/l per uno strumento standard e 2-4 Bq/l per un ultra-basso fondo. Utilizzando strumenti ultra-basso fondo è dunque possibile raggiungere

sensibilità che consentono spesso anche la misura dei livelli ambientali senza ricorrere all'arricchimento isotopico.

La disponibilità di strumenti ad elevate prestazioni (e le relativamente elevate concentrazioni di trizio da determinare nei casi in cui il trizio è impiegato come marcatore di molecole biologiche) rende perciò meno attuale l'impiego dei metodi di arricchimento isotopico mediante elettrolisi (2.8, 2.9).

#### *HTO in altre matrici*

La tecnica di misura rimane la stessa, viene modificato parzialmente a seconda dei casi la tecnica di estrazione e purificazione dell'acqua dal campione in esame. Per l'urina, il metodo UNI 8322 (2.2) propone la stessa tecnica di distillazione del sopracitato metodo Unichim (2.15).

L'EPA (2.12) consiglia di effettuare l'estrazione dell'acqua triziata da generiche matrici biologiche (latte, urina, vegetali) e dal terreno con il metodo della distillazione azeotropica. Al campione viene aggiunto cicloesano e la distillazione viene effettuata in un apposito apparato (dispositivo di Markusson). Il condensato si smiscela in due fasi, quella acquosa viene raccolta e misurata per scintillazione.

#### *Trizio in composti organici*

La determinazione del trizio non come acqua triziata (composti organici marcati), comporta la distruzione completa della matrice per combustione in atmosfera controllata di argon e ossigeno (2.10). La combustione ad elevata temperatura decompone la matrice ad acqua e anidride carbonica. L'acqua (contenente il trizio) viene condensata per raffreddamento e misurata per scintillazione liquida. È necessaria, per questo tipo di analisi, un'apparecchiatura relativamente complessa, dotata di sistema di purificazione dei gas, camera di combustione e trappole per la raccolta dei prodotti di combustione come descritto nella metodica citata.

### 2.3 Elenco dei metodi normati

- 2.1) Water Quality – Determination of Tritium Activity Concentration – Liquid Scintillation Counting Method; ISO 9698 (1989).
- 2.2) Determinazione del tritio presente nelle urine come HTO; UNI 8322 (12/81).
- 2.3) Determinazione del tritio in aria. Misura discontinua; UNI 9107/1 (01/88).
- 2.4) Determinazione del tritio in aria. Misura continua; UNI 9107/2 (03/99).
- 2.5) Standard Test Method for Tritium in Drinking Water; ASTM D4107-98.
- 2.6) Standard Test Method for Gaseous Tritium Content of the Atmosphere; ASTM D3442.
- 2.7) Tritium - Liquid Scintillation Spectrometric Method; Standard Methods (APHA, 1982), 7500-<sup>3</sup>H.
- 2.8) Tritium in Water – Acid Electrolysis 3H-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 2.9) Tritium in Water – Alkaline Electrolysis; 3H-02-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 2.10) Organically Labelled Tritium – Combustion Procedure; 3H-03-RC, EML Procedures Manual, HASL 300, 1997.
- 2.11) Tritium in Water –Liquid Scintillation Counting; 3H-04-RC, EML Procedures Manual; HASL 300, 1997.
- 2.12) Radiochemical Determination of Tritium in Milk, Soil, Urin, Vegetation and Other Biological Samples: Azeotropic Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) H-01.
- 2.13) Radiochemical Determination of Tritium in Water: Dioxane Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) H-02.
- 2.14) Radiochemical Determination of Tritium in Water Samples: Emulsion Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) H-03.
- 2.15) Determinazione del tritio; UNICHIM acque 6 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).

### **3. CARBONIO-14**

#### **3.1 Caratteristiche del carbonio-14**

Il  $^{14}\text{C}$  ha sia un'origine naturale che artificiale. Viene infatti prodotto naturalmente dall'interazione dei raggi cosmici con l'azoto presente nell'atmosfera e artificialmente nei reattori nucleari. I test nucleari in atmosfera degli anni '50-'60 hanno aumentato artificialmente i livelli presenti in natura. Il  $^{14}\text{C}$  è un beta emettitore con energia massima pari a 156 keV e tempo di dimezzamento di 5700 anni.

#### **3.2 Metodi analitici**

Il  $^{14}\text{C}$  può essere presente in forma inorganica, ad esempio negli anioni carbonato o bicarbonato, oppure in forma organica, all'interno di molecole più complesse. Un trattamento di forti ossidanti in soluzione acida lo trasforma, in entrambi i casi, in  $\text{CO}_2$  che può essere intrappolata da opportuni reagenti. Nel metodo 3.1 per la determinazione di  $^{14}\text{C}$  nell'acqua, la  $\text{CO}_2$  prodotta dall'aggiunta di  $\text{KMnO}_4$  in soluzione solforica al campione viene fatta gorgogliare in una soluzione di  $\text{CaCl}_2$ . Il precipitato di carbonato di calcio viene raccolto su di un filtro e misurato con un contatore beta.

Alcuni metodi più recenti prevedono la misura in scintillazione liquida del  $^{14}\text{C}$ . Anche in questo caso il campione viene trattato in modo da ottenere la sua completa degradazione dei composti contenenti  $^{14}\text{C}$  a  $\text{CO}_2$  che può essere fissata su opportuni cocktail scintillanti o trasformata, mediante un processo piuttosto complesso, in benzene, che viene successivamente aggiunto al liquido scintillante e contato. Date le difficoltà della tecnica, che richiede strumentazione dedicata, sono state aggiunte alcune indicazioni bibliografiche relative ad alcuni metodi non normati (3.2 – 3.7).

#### **3.3 Elenco dei metodi normati**

- 3.1) Radiochemical Determination of Carbon-14 in Aqueous Samples;  
Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) C-01.

### 3.4 Altri metodi

- 3.2) Qureshi, Aravena, Fritz, Drimmie; The CO<sub>2</sub> absorption method as an alternative to benzene synthesis method for <sup>14</sup>C dating; Applied Geochemistry, Vol. 4; 1989.
- 3.3) Momoshima, Kawamura, Takashima; Determination of <sup>14</sup>C in environmental materials: combination of CO<sub>2</sub> absorbent and a large-volume low-background liquid-scintillation counter; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 173, N° 2; 1993.
- 3.4) Woo, Chun, Cho, Kim, Kang, Kim; Optimization of liquid scintillation counting techniques for the determination of carbon-14 in environmental samples; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 239, N° 3; 1999.
- 3.5) Nair, Sinha, Joseph, Rao; Radiocarbon Dating up to 37,000 Years Using CO<sub>2</sub> Absorption Technique; Nucl. Geophys., Vol. 9, N° 3; 1995.
- 3.6) Aravena, Drimmie, Qureshi, McNeely, Sandy Fabris; New possibilities for <sup>14</sup>C measurements by liquid scintillation counting; Radiocarbon, Vol. 31, N° 3; 1989.
- 3.7) Rao, Killey; *Quantitative Separation and Determination of Organic Forms of Total Carbon and Radiocarbon in Natural Waters and Application at a Radioactive Waste Management Site; Radiochimica Acta 65; 1994.*

## 4. STRONZIO-90

### 4.1 Caratteristiche dello stronzio-90

Lo  $^{90}\text{Sr}$  ha origine esclusivamente artificiale; è uno dei principali prodotti di fissione dell' $^{235}\text{U}$ . Ha un  $t_{1/2}$  di 28.15 anni e un'energia massima di 546 keV. Il suo decadimento produce  $^{90}\text{Y}$ , anch'esso beta emettitore con  $t_{1/2}$  di 64.1 ore ed energia massima di 2284 keV. L' $^{90}\text{Y}$  decade infine a  $^{90}\text{Zr}$  stabile.

Lo  $^{90}\text{Sr}$ , a tempi brevi dalla sua produzione in un reattore nucleare, può essere accompagnato da  $^{89}\text{Sr}$ , beta emettitore con  $t_{1/2}$  di 50.5 giorni ed  $E_{\text{max}}$  1.5 MeV che produce  $^{89}\text{Y}$  stabile.

In ambiente lo  $^{90}\text{Sr}$  è normalmente presente in tracce nel suolo e nel latte, a seguito dei fallout dovuto agli esperimenti nucleari in atmosfera degli anni sessanta e, in misura minore, in conseguenza dell'incidente di Chernobyl. Tracce di  $^{89}\text{Sr}$  possono essere tuttora presenti in taluni comparti ambientali, nonostante la breve emivita, per l'impiego di tale radionuclide in radioterapia metabolica.

Lo stronzio assunto per ingestione tende a fissarsi alle ossa, mentre per inalazione di stronzio in forma insolubile, l'organo critico viene indicato nel polmone.

### 4.2 Metodi analitici

Chimicamente lo stronzio appartiene, come il calcio, al gruppo II A dei metalli alcalino terrosi. La separazione dal calcio, che ha un comportamento molto simile, rappresenta un primo problema dato che questo elemento è presente in maniera abbondante nella maggior parte delle matrici.

L'ittrio appartiene al gruppo III B come lo scandio, il lantanio e l'attinio. La sua propensione a formare complessi e il suo comportamento chimico differenziato rispetto agli elementi più diffusi nelle matrici ambientali permette una maggior flessibilità nel disegno di procedure per la sua separazione.

Sono quindi possibili due strategie: la separazione diretta dello stronzio e la sua misura, la separazione dell'ittrio una volta raggiunto l'equilibrio secolare col progenitore e la determinazione indiretta dello  $^{90}\text{Sr}$  attraverso l' $^{90}\text{Y}$ . La seconda modalità richiede tuttavia l'attesa dei tempi necessari all'equilibrio (20 giorni c.a.) e non permette l'eventuale determinazione dello  $^{89}\text{Sr}$ . In molte circostanze, laddove l'equilibrio  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  è ragionevolmente certo, l'attesa del raggiungimento dell'equilibrio può però essere evitata.

I metodi proposti dalle fonti citate sono ampiamente differenziati. Si riscontra anche in letteratura un'ampia gamma di tecniche proposte, in evoluzione anche in tempi recenti (4.17).

### *Pretrattamento dei campioni*

I campioni solidi (terreno, tessuti animali e vegetali ecc.) vengono essiccati ed inceneriti in muffola, dato che lo stronzio non forma composti volatili (4.8). Il residuo può essere solubilizzato per trattamento con acido fluoridrico, che consente l'eliminazione dei silicati presenti (4.8).

In alternativa è possibile adottare la tecnica della fusione della matrice con un eccesso di alcali solidi (soda, carbonato di sodio o altro). La massa fusa viene successivamente solubilizzata per trattamento con acqua e acidi (4.8, 4.10).

Entrambi i metodi, tuttavia, sono applicabili a matrici di piccole dimensioni (alcuni grammi). Quando è necessario aumentare la sensibilità analitica, date le basse concentrazioni di  $^{90}\text{Sr}$  normalmente presenti in ambiente, operando su quantità elevate di campione (alcuni hg) è possibile ricorrere alla lisciviazione acida. Dal momento che lo stronzio, contrariamente al cesio ed al plutonio, ad esempio, è un elemento piuttosto mobile, la sua estrazione da matrici complesse risulta normalmente agevole. In tale caso lo stronzio viene estratto per ebollizione a ricadere con soluzioni di acido cloridrico, nitrico o entrambi (leaching acido) (4.3, 4.7, 4.8, 4.9).

I campioni liquidi (acqua, latte, urina) possono essere essiccati e trattati come i campioni solidi (4.7); più convenientemente lo stronzio può venire estratto per trattamento con resine a scambio ionico (4.2) o per precipitazione come fosfato (4.1) o carbonato (4.6).

### *Separazione dello stronzio*

Il metodo tradizionale per la separazione dello stronzio, detto delle "precipitazioni sequenziali" prevede una serie di passaggi di purificazione in cui viene sfruttata la differente solubilità dei composti dello stronzio e dei suoi interferenti (4.6 – 4.9, 4.14, 4.15). Lo stronzio viene separato dal calcio tramite ripetute precipitazioni da acido nitrico al 90%, dal bario come cromato, dai lantanidi come idrossido, dal cesio come carbonato. Per matrici particolari (es. urina) sono consigliate versioni semplificate della procedura (4.1) data la possibilità di escludere a priori la presenza di alcuni contaminanti.

Il metodo è piuttosto laborioso e richiede l'impiego di un reagente pericoloso, l'acido nitrico fumante, che emette vapori fortemente corrosivi, quindi si tende oggi a sostituirlo con metodi più rapidi e sicuri.

I metodi suggeriti dall'EPA prevedono la separazione dello stronzio per cromatografia ionica su una colonna di resina cationica forte. La selettività viene conferita dall'eluente che contiene un'agente complessante, l'EDTA, sensibile al pH. A pH inferiori a 5.1 viene eluito il calcio insieme alla maggioranza dei cationi, successivamente lo stronzio viene eluito con HCl 1.5 M. Il metodo si può applicare, dopo uno specifico pretrattamento, ad ogni tipo di matrice (4.10-4.13).

Nel 1993 è stato approvato un metodo rapido per la determinazione dello stronzio nel latte ad opera dell'UNI che segue una strategia simile (4.4).

Il metodo più recente, per ora normato solo nel caso delle acque (4.5), si basa sulle proprietà degli "eteri corona"; in particolare l'etere 18-crown-6 è un complessante specifico dello stronzio e viene commercialmente distribuito già fissato su apposite colonne cromatografiche pronte all'uso. Il costo del reagente è, tuttavia, ancora relativamente elevato.

### *Separazione dell'ittrio*

La separazione dell'ittrio è normalmente più agevole di quella dello stronzio, date le sue caratteristiche di comportamento chimico.

Per alcune matrici liquide (urina e latte) l'UNI consiglia procedure particolarmente semplificate in cui l'ittrio viene separato per semplice precipitazione dell'idrossido (4.1, 4.2).

Il metodo più universalmente utilizzato comporta l'uso di un derivato organico dell'acido fosforico (acido bis-2-etil-esil ortofosforico o HDEHP) che ha la proprietà di complessare, in un determinato intervallo di pH, selettivamente l'ittrio. Questo può essere estratto dalla matrice opportunamente mineralizzata e precipitato.

L'HDEHP può essere utilizzato in fase liquida (sciolto in un solvente organico) (4.14) o fissato su una fase stazionaria solida (4.3).

Il metodo estrattivo con HDEHP è particolarmente rapido ed agevole, quindi adatto per le analisi di routine.

Va tenuta tuttavia presente la possibilità di alcune interferenze, sia chimiche ( $\text{Fe}^{3+}$ , specie nei terreni) che radiometriche ( $^{140}\text{La}$ , specie in caso di ricadute recenti, radioisotopi naturali ed in particolare  $^{210}\text{Bi}$ ). L'interferenza da  $\text{Fe}^{3+}$  e da  $^{210}\text{Bi}$  può essere soppressa adottando alcuni accorgimenti quali la preventiva purificazione mediante la precipitazione degli ossalati e/o mediante cromatografia su Microtene/TNOA (4.16).

### *Conclusioni*

La maggior parte dei metodi normati in elenco indicano, come procedura analitica per la separazione di  $^{90}\text{Sr}$ , il metodo delle precipitazioni sequenziali che tuttavia è oggi caduto largamente in disuso sia per la sua laboriosità che per la pericolosità dei reagenti necessari.

Per matrici povere di interferenti radiometrici, quale ad esempio il latte, è diffusa presso molti laboratori la tecnica di estrazione e misura di  $^{90}\text{Y}$  in condizioni di equilibrio secolare (4.14); occorre tuttavia ricordare che la procedura non è stata finora oggetto di codifica normativa.

In matrici ricche di interferenti naturali, come il terreno, la determinazione di basse concentrazioni di  $^{90}\text{Sr}$  è critica; i metodi normati riportati non necessariamente forniscono soluzioni adeguate e/o facilmente praticabili al problema specifico. Può essere opportuno, in questo caso, riferirsi anche alla letteratura scientifica più recente (es. 4.16, 4.17).

Va tenuto infine presente che, nel caso di ricadute radioattive recenti, non deve essere trascurata la possibile presenza di  $^{89}\text{Sr}$ , anch'esso beta emettitore il cui contributo deve essere distinto e quantificato usando opportuni metodi (4.4, 4.7, 4.14).

### 4.3 Elenco dei metodi normati

- 4.1) Determinazione dello stronzio 90 nelle urine; UNI 8693 (09/85).
- 4.2) Determinazione dei principali radionuclidi nel latte – Misura mediante metodo radiochimico; UNI 9882 (07/91).
- 4.3) Determinazione radiochimica dello  $^{90}\text{Sr}$ ; UNI 9888 (12/91).
- 4.4) Metodo rapido di determinazione di  $^{90}\text{Sr}$  e di  $^{89}\text{Sr}$  nel latte e in matrici similari; UNI 10374 (06/94).
- 4.5) Standard Test Method for Strontium-90 in water; ASTM D5811-95.
- 4.6) Total radioactive strontium and strontium-90; Standard Methods (APHA, 1982), 7500-Sr.
- 4.7) Strontium-89; Sr-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 4.8) Strontium-90; Sr-02-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 4.9) Strontium-90 in environmental matrices; Sr-03-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 4.10) Radiochemical Determination of Radiostrontium in Food Ash and Other Solid Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Sr-01.
- 4.11) Radiochemical Determination of Radiostrontium in Milk; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Sr-02.
- 4.12) *Radiochemical Determination of Radiostrontium in Urine; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Sr-03.*
- 4.13) Radiochemical Determination of Radiostrontium in Water, Sea Water and other Aqueous Media; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Sr-04.
- 4.14) C. Osimani, V. Aspesi: Metodologie di misura per analisi di contaminazione da stronzio 89-90; ENEL, Maggio 1987.
- 4.15) Determinazione del radiostronzio nell'acqua; UNICHIM acque 46 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).

### 4.4 Altri metodi

- 4.16) J. Guogang, C. Testa, D. Desideri, F. Guerra, C. Roselli: Sequential separation and determination of plutonium, americium-241 and strontium-90 in soils and sediments; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 230, pag. 21-27(1998).
- 4.17) R.D. Wilken, S.R. Joshi: Rapid Methods for Determining  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Y}$  in Environmental Samples: A Survey; *Radioactivity & Radiochemistry* 3, pag. 14-27(1991).

## 5. PLUTONIO

### 5.1 Caratteristiche del plutonio

Il plutonio è un elemento esclusivamente artificiale che si produce attraverso reazioni nucleari. I principali isotopi sono alfa-emettitori ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ); di interesse radioprotezionistico anche il  $^{241}\text{Pu}$ , beta emettitore<sup>1</sup>.

Isotopo	Tipo di emissione	Emissione (%)	Energia (MeV)	$t_{1/2}$	Attività specifica (Bq/g)
$^{238}\text{Pu}$	$\alpha_1$	$71,04 \pm 0,06$	5,499	87,74 anni $\pm$ 0,10	6,3E+11
	$\alpha$	$28,84 \pm 0,06$	5,456		
	$\gamma_1$	$5,34 \pm 0,1$	0,016		
$^{239}\text{Pu}$	$\alpha_1$	$73,0 \pm 0,4$	5,156	2,41E+04 anni $\pm$ 3,0E+01	2,3E+09
	$\alpha$	$15,1 \pm 0,2$	5,143		
	$\alpha$	$11,7 \pm 0,2$	5,105		
	$\gamma_1$	$5,8 \pm 0,5$	0,012		
$^{240}\text{Pu}$	$\alpha_1$	$72,9 \pm 0,5$	5,168	6560,0 anni $\pm$ 10,0	8,4E+09
	$\alpha$	$27,0 \pm 0,5$	5,124		
	$\gamma_1$	$10,0 \pm 1,0$	0,011		
$^{241}\text{Pu}$	$\beta_1$ <sup>2</sup>	100	0,005 <sup>3</sup>	14,4 anni $\pm$ 0,1	3,8E+12
	$\gamma_1$	$1,2\text{E}-03 \pm 1,0\text{E}-04$	0,016		

Il plutonio è un elemento generalmente poco mobile in relazione sia alle caratteristiche della sua produzione ed immissione in ambiente (ad esempio, ossidi di plutonio prodotti ad alta temperatura) e chimiche (tendenza alla formazione di polimeri e all'adsorbimento stabile su particelle solide). Per quanto alcuni fattori, come la concimazione e l'aumento dell'acidità dei suoli, possano aumentarne la mobilità, la sua migrazione è dovuta più a trasporto fisico delle particelle cui è legato che per dissoluzione. Parallelamente la possibilità di trasferimento all'acqua e agli organismi viventi è limitata. I fattori di trasferimento e di concentrazione nelle specie vegetali dal suolo sono normalmente molto bassi.

Gli stati di ossidazione possibili per il plutonio sono +3, +4, +5, +6 (come  $\text{PuO}_2^{++}$ ). Gli stati +4 e +6 sono i più stabili. È possibile convertire con opportuni reagenti il plutonio presente in una soluzione allo stato di ossidazione desiderato.

<sup>1</sup> Se non diversamente precisato, i dati nucleari sono stati ricavati da: *Bibliothèque de données nucléaires pour la spectrométrie gamma et alpha – LARA, DAMRI/LPRI, 1990*

<sup>2</sup> Radionuclide transformations – Energy and intensity of emissions, Annals of ICRP, ICRP Publication 38, 1983

<sup>3</sup> energia media

## 5.2 Metodi analitici

Il plutonio, come l'uranio, forma facilmente complessi anionici e di addizione con elettrondonatori come fosfine e fosfinossidi, ammine, anioni come  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  ecc.; lo stato di ossidazione +3 forma complessi meno stabili degli stati di ossidazione +4 e +6. Per questo motivo, una strategia generalmente utilizzata per l'isolamento del plutonio prevede la sua conversione allo stato di ossidazione 6 (con  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ecc.) o 4 (con  $\text{NaNO}_2$ ) in soluzione fortemente acida per fissarlo sull'estraente utilizzato, sia solido che liquido (resine anioniche, triottilfosfinossido ecc.) e la successiva riduzione a  $\text{Pu}^{3+}$  (con HI o altro) per liberarlo.

### *Pretrattamento del campione*

Nei metodi sottoelencati sono indicate numerose vie per ottenere la solubilizzazione del plutonio presente nella matrice: attacchi con varie miscele di acidi forti, disgregazione completa con acido fluoridrico, fusione alcalina con diverse miscele di fondenti.

La scelta non può prescindere dalla conoscenza delle caratteristiche della matrice e dall'esperienza personale, occorre tuttavia tenere presente una distinzione. Alcuni metodi si riferiscono all'analisi di materiali in cui è presente plutonio in forma massiva (5.8), come ossido o allo stato metallico, o comunque fortemente contaminati (5.4). In questo caso è possibile operare su quantità ridotte di campione eseguendo attacchi drastici in grado di solubilizzare matrici molto resistenti. Sono anche applicabili sistemi di attacco in recipienti sotto pressione e/o con riscaldamento a microonde (5.8).

Altri metodi citati, pur non riferendosi a simili situazioni, indicano procedure comunque applicabili su campioni di piccole dimensioni, uguali o inferiori al grammo (5.10-5.18, 5.22): nel caso delle matrici ambientali, ciò può valere per i filtri dell'aria (5.3, 5.9, 5.23) o per le matrici liquide come le urine (5.1, 5.14, 5.15), il latte (5.27) o l'acqua (5.18, 5.21), che possono essere agevolmente preconcentrate.

In generale, tuttavia, le spesso limitate concentrazioni di plutonio presenti rendono necessario l'impiego di elevate quantità di campione (sull'ordine delle centinaia di grammi); da un punto di vista pratico si rende in tal caso difficile operare ad esempio con fusione alcalina o dissoluzione totale del campione con acido fluoridrico. La strada della lisciviazione acida a ricadere (5.2, 5.4) diventa quindi l'unica via effettivamente percorribile. Miscele acide fortemente ossidanti come l'acqua regia (acido nitrico + cloridrico) sembrano particolarmente efficaci.

Recentemente Testa e coll. hanno proposto un interessante metodo per l'attacco di suoli e sedimenti che comporta l'uso di acido fluoridrico diluito in acido nitrico (5.30).

### *Separazione del plutonio*

Le tecniche di separazione del plutonio adottate nelle metodiche qui riportate si basano sui principi illustrati nella parte introduttiva. La miscela di partenza, proveniente dalla dissoluzione della matrice, è una soluzione a media concentrazione di acidi forti (cloridrico o nitrico); in queste condizioni il plutonio è presente come complesso degli anioni  $\text{Cl}^-$  o  $\text{NO}_3^-$ .

I metodi EPA (5.22-5.26) prevedono l'estrazione liquido-liquido del plutonio da una soluzione HCl 9M con tri-isottillammina in p-xilene. In queste condizioni vengono coestratti plutonio, uranio, ferro (ma non il torio). I radionuclidi vengono riportati in fase acquosa per estrazione con  $\text{HNO}_3$  diluito e infine il plutonio viene coprecipitato selettivamente con  $\text{LaF}_3$ .

Analogamente il metodo EML (5.13) propone l'estrazione selettiva del plutonio da una soluzione nitrica 8M con Aliquat 336 (metil-tricapril ammonio cloruro) in toluene.

La purificazione per cromatografia ionica su resine anioniche (Biorad AG 1X8, Dowex 1X8) è adottata nel metodo standard EML (5.19) e UNI (5.4). Il plutonio, in soluzione nitrica 8M viene portato allo stato di ossidazione 4 e fatto percolare sulla resina; in queste condizioni il solo plutonio si fissa sulla resina come complesso anionico mentre U, Th, Am, Fe vengono eluiti. Successivamente il Pu viene recuperato eluendo con acido iodidrico in HCl che riduce il plutonio allo stato di ossidazione 3, distruggendo così il complesso. Il procedimento può essere ripetuto per eliminare eventuali tracce di interferenti.

Una simile tecnica cromatografica viene impiegata nei metodi UNI (5.1, 5.2); in questo caso si utilizza, invece della resina anionica, un letto di polietilene in polvere su cui viene fissato triottilfosfinossido (TOPO). La procedura è simile a quella sopra descritta. Nel metodo UNI (5.2) la separazione viene perfezionata utilizzando una seconda colonna simile, posta in serie, per eliminare le eventuali tracce di uranio e altri contaminanti.

#### *Misura radiometrica*

Il plutonio viene misurato per spettrometria alfa sul campione microprecipitato con LaF<sub>3</sub> o elettrodepositato.

La resa complessiva viene determinata con la misura del tracciante (<sup>236</sup>Pu o <sup>242</sup>Pu).

Per determinare anche il <sup>241</sup>Pu, il campione finale ottenuto dai procedimenti di separazione viene diviso in due aliquote uguali: una viene elettrodepositata per la determinazione degli isotopi alfa emettitori e la seconda misurata per scintillazione liquida per la quantificazione del <sup>241</sup>Pu beta emettitore, nota l'efficienza di rivelazione (5.4).

#### *Conclusioni*

La scelta del metodo dipende grandemente dal tipo di matrice, dalle concentrazioni di plutonio e dalla natura e quantità dei contaminanti presenti. Le considerazioni sul pretrattamento sono state espone precedentemente; per quanto riguarda la separazione bisogna ricordare che nei campioni ambientali più comuni la quantità di plutonio attesa, in termini di massa, è estremamente ridotta sia in rapporto ai radionuclidi naturali che ai contaminanti chimici (principalmente ferro).

Un'insufficiente purificazione del plutonio produce campioni elettrodepositati di spessore eccessivo (con conseguente perdita di risoluzione) e inquinati da altri alfa-emettitori.

I metodi cromatografici (5.2, 5.4, 5.19), seppure più laboriosi e lenti di quelli estrattivi, garantiscono spesso separazioni più complete; per campioni particolarmente "sporchi" (ad esempio i terreni) una singola separazione cromatografica non è normalmente sufficiente.

Qualora lo spettro alfa ottenuto venga giudicato di qualità insufficiente è possibile risciolgere il campione elettrodepositato e procedere ad un'ulteriore purificazione

### 5.3 Elenco dei metodi normati

- 5.1) Determinazione del plutonio nelle urine; UNI 8325 (12/81).
- 5.2) Determinazione degli isotopi alfa emettitori del plutonio nei terreni, fanghi e sedimenti; UNI 9778 (11/90).
- 5.3) Determinazione del  $^{238}\text{Pu}$  e  $^{239+240}\text{Pu}$  in aria; UNI 10620 (11/97).
- 5.4) Disattivazione di impianti nucleari – Determinazione degli isotopi di plutonio, americio e curio. UNI Progetto di norma UNICEN 188.
- 5.5) Standard Test Method for Radiochemical Determination of Plutonium in Soil by Alpha Spectroscopy; ASTM C1001-00.
- 5.6) Standard Test Method for Plutonium Water; ASTM D3865-97.
- 5.7) Standard Practice for the Ion Exchange Separation of Uranium and Plutonium Prior to Isotopic Analysis; ASTM C1411-01.
- 5.8) Standard Practice for Preparation and Dissolution of Plutonium Materials for Analysis; ASTM C1168-90.
- 5.9) Plutonium in Air Filters; Pu-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 5.10) Plutonium in Soil Samples; Pu-02-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 5.11) Plutonium in Soil Residue-Total Dissolution Method; Pu-03-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 5.12) Plutonium in Tissue; Pu-04-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 5.13) Plutonium in Tissue-Solvent Extraction; Pu-05-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 5.14) Plutonium in Urine; Pu-06-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 5.15) Plutonium in Large Urine Samples; Pu-07-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 5.16) Plutonium in Vegetation and Tissue – Nitric/Hydrochloric Acid Method; Pu-08-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 5.17) Plutonium in Vegetation and Tissue – Nitric/Sulfuric Acid Method; Pu-09-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 5.18) Plutonium in Water; Pu-10-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 5.19) Plutonium Purification – Ion Exchange Technique; Pu-11-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 5.20) Plutonium and/or Americium in Soils or Sediments; Pu-12-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 5.21) Americium, Plutonium and Uranium in Water; Se-03, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 5.22) Radiochemical Determination of Plutonium in Ashed Samples Including Soil, Coal, Fly Ash, Ores, Vegetation, Biota and Water; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Pu-01.
- 5.23) Radiochemical Determination of Plutonium, Thorium and Uranium in Air Filters; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-04.
- 5.24) Radiochemical Determination of Plutonium, Thorium and Uranium in Ashed Samples Including Soil, Coal, Fly Ash, Ores, Vegetation and Biota: Fusion Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-05.

- 5.25) Radiochemical Determination of Plutonium, Thorium and Uranium in Ashed Samples: Nonfusion Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-06.
- 5.26) Radiochemical Determination of Plutonium and Uranium in Milk; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-09.

#### **5.4 Altri metodi**

- 5.27) J. Guogang, C. Testa, D. Desideri, F. Guerra, C. Roselli: Sequential separation and determination of plutonium, americium-241 and strontium-90 in soils and sediments; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 230, pag. 21-27(1998).

## **6. TORIO**

### **6.1 Elenco dei metodi normati**

- 6.1) Determinazione del torio nelle urine. Metodo colorimetrico; UNI 8564 (01/84).
- 6.2) Standard Test Method for Analysis of Total and Isotopic Uranium and Total Thorium in Soils by Spectrometry; ASTM C 1345-96.
- 6.3) Standard Test Method for Analysis of Uranium and Thorium in Soils by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence; ASTM C 1255-93.
- 6.4) Thorium – Atomic Absorption Spectrometric Method; Standard Methods (APHA, 1982), 7500-Th B.
- 6.5) Thorium in Urine; Th-01-RC, EML Procedures Manual; HASL300, 1997.
- 6.6) Isotopic Uranium, Isotopic Thorium and Radium-226; Se-02, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 6.7) Radiochemical Determination of Plutonium, Thorium and Uranium in Air Filters; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-04.
- 6.8) Radiochemical Determination of Plutonium, Thorium and Uranium in Ashed Samples Including Soil, Coal, Fly Ash, Ores, Vegetation and Biota: Fusion Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-05.
- 6.9) Radiochemical Determination of Plutonium, Thorium and Uranium in Ashed Samples: Nonfusion Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-06.
- 6.10) Radiochemical Determination of Thorium and Uranium in Water; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-07.

## 7. URANIO

### 7.1 Caratteristiche dell'uranio

I principali stati di ossidazione dell'uranio sono 4+ e 6+; i composti dello stato 4+ sono spesso poco solubili, nello stato 6+ l'uranio è presente in soluzione come ione uranile  $\text{UO}_2^{++}$  che mostra una spiccata propensione alla formazione di complessi. Nell'acqua di mare, in cui la concentrazione media è di 3 ppb, l'uranio è presente soprattutto come complesso uranile tricarbonato  $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{4+}$ . La forma chimica dipende comunque da molti fattori; in generale a  $\text{pH} < 4$  prevalgono i complessi fluoruri e cloruri, tra  $\text{pH} 4$  e  $7,5$  i fosfati e a  $\text{pH} > 7,5$  i carbonati. Condizioni riducenti (acqua povera di ossigeno, presenza di materiali organici o solfuri) favoriscono lo stato d'ossidazione 4+ e la precipitazione dell'uranio.

Materiali argillosi, acidi umici e fulvici del terreno hanno propensione a coordinare l'uranio ai carbonili e agli ossidrili e a trattenerlo fortemente. L'uranio è quindi spesso poco mobile e la sua estrazione completa dalla matrice rappresenta un problema analitico cruciale.

### 7.2 Metodi analitici

I metodi d'analisi dell'uranio possono essere divisi in due principali categorie.

- a) Analisi dell'uranio come elemento: non vengono differenziati gli isotopi ma quantificato l'uranio complessivo. Tra le tecniche disponibili si ricordano la fluorimetria (7.31), la spettrometria di fluorescenza X, la spettrometria di assorbimento atomico, la spettrometria di emissione atomica con induzione al plasma (ICP-AES). Dall'esame delle attività specifiche (vedi tabella) si deduce che la concentrazione dell'uranio in termini di massa coincide sostanzialmente con quella dell'isotopo  $^{238}\text{U}$ . Un approccio radiometrico alla determinazione non isotopica dell'uranio prevede la sua determinazione attraverso misure alfa totali che forniscono una stima complessiva delle attività degli isotopi dell'uranio (7.2, 7.16, 7.21).
- b) Analisi dell'uranio isotopico. Le principali tecniche radiometriche utilizzabili sono la spettrometria alfa e la scintillazione liquida. Una crescente importanza va assumendo la spettrometria di massa (ICP-MS) dato che le sempre più elevate prestazioni degli strumenti permettono la determinazione non più del solo  $^{238}\text{U}$  (più abbondante in termini di massa), ma anche di  $^{235}\text{U}$  e, in alcuni casi,  $^{234}\text{U}$ .

In tabella vengono riportate alcune caratteristiche radiometriche degli isotopi dell'uranio <sup>4</sup>.

Isotopo	Tipo di emissione	Emissione (%)	Energia (MeV)	t <sub>1/2</sub>	Attività specifica (Bq/g)
<sup>234</sup> U	α <sub>1</sub>	71,37 ± 0,02	4,775	2,457E+05 anni ± 6,0E+02	2,3E+08
	α	28,42 ± 0,02	4,723		
	γ <sub>1</sub>	0,123 ± 0,002	0,053		
<sup>235</sup> U	α <sub>1</sub>	55,0 ± 3,0	4,400	7,040E+08 anni ± 1,0E+06	8,0E+04
	α	17,0 ± 2,0	4,365		
	α	5,7 ± 0,6	4,218		
	α	5,0 ± 0,5	4,599		
	α	4,4 ± 0,5	4,325		
	α	4,2 ± 0,3	4,556		
	α	2,1 ± 0,2	4,414		
	γ <sub>1</sub>	57,2 ± 0,5	0,186		
	γ	10,96 ± 0,08	0,144		
	γ	5,08 ± 0,04	0,163		
<sup>238</sup> U	α <sub>1</sub>	79,0 ± 3,0	4,202	4,470E+09 anni ± 2,0E+07	1,2E+04
	α	21,0 ± 3,0	4,153		
	γ <sub>1</sub>	8,0 ± 2,0	0,015		

Vengono qui in particolare considerati i metodi che consentono la determinazione dell'uranio per via radiometrica, data la maggior disponibilità della necessaria strumentazione. Sono stati tuttavia citati nella bibliografia acclusa anche molti metodi per la determinazione dell'uranio come elemento.

#### *Pretrattamento del campione*

Matrici liquide: la preconcentrazione dell'uranio da matrici liquide (acqua, urine) può essere effettuata semplicemente evaporando il campione (7.2, 7.19, 7.28); in alternativa l'uranio viene coprecipitato con l'idrossido ferroso (7.5, 7.16, 7.17) o come fosfato (7.18).

Per le matrici solide (tessuti vegetali o animali, terreni, rocce, particolato atmosferico) è possibile ricorrere sia alla lisciviazione acida (con eventuale aggiunta di acido fluoridrico per disgregare i silicati) (7.3, 7.19, 7.20, 7.21, 7.25, 7.27) che alla fusione alcalina (7.21, 7.26, 7.30).

Va rilevato che un pretrattamento non adeguato può portare ad una sottostima anche rilevante dell'uranio dovuta alla sua incompleta solubilizzazione. Questo inconveniente può ad esempio essere riscontrato nella solubilizzazione per lisciviazione alcune rocce e terreni, nel cui caso l'attacco per fusione alcalina si dimostra più efficace. Materiali particolari (ad esempio i refrattari zirconiferi) presentano particolari difficoltà di solubilizzazione e richiedono metodi di attacco ad hoc.

<sup>4</sup> Se non diversamente precisato, i dati nucleari sono stati ricavati da: *Bibliothèque de données nucléaires pour la spectrométrie gamma et alpha – LARA, DAMRI/LPRI, 1990*

### *Separazione dell'uranio*

Le diverse tecniche di separazione dell'uranio si basano tutte sulla sua tendenza alla formazione di complessi anionici. In acido cloridrico abbastanza concentrato (4 M), ad esempio, si forma l'anione  $\text{UO}_4\text{Cl}_6^{2-}$  che si coordina stabilmente con composti elettron-donatori quali organofosforati (triottilfosfinossido detto TOPO oppure acido bis-2-etil-esilortofosforico detto HDEHP), ammine (tri-n-ottilammina detta TNOA oppure Tri-iso-ottilammina detta TIOA), resine anioniche forti (Dowex 1X8 o Biorad AG 1X8). La differenza di comportamento dei contaminanti meno facilmente separabili, sia chimici (es.  $\text{Fe}^{3+}$ ) che radiometrici (Pu, Th), ne permette l'isolamento.

I protocolli EPA (7.25-7.29) prevedono l'estrazione liquido-liquido dell'uranio con TIOA in xilene.

Generalmente, tuttavia, si preferisce effettuare la separazione con l'elettron-donatore organico fissato su una fase stazionaria e percolando lentamente la soluzione attraverso una colonna cromatografia (cromatografia di estrazione).

I metodi ASTM (7.5), APHA (7.16, 7.17) e HASL 300 (7.18, 7.19, 7.21) prevedono il percolamento della soluzione cloridrica del campione su resina anionica forte, i metodi UNI (7.2, 7.3) e ANPA (7.30) utilizzano una fase stazionaria di polietilene microporoso su cui viene fissato triottilfosfinossido (TOPO) su cui viene percolata una soluzione nitrica.

La resa viene determinata usando come tracciante  $^{232}\text{U}$ .

L'isolamento dell'uranio dalle acque è particolarmente agevole data la limitata presenza di contaminanti (come il torio) dovuta anche alla loro scarsa solubilità. È possibile in questo caso applicare un metodo particolarmente rapido ed efficiente basato sull'estrazione selettiva dell'uranio con acido bis-2-etil-esilortofosforico (HDEHP) miscelato con un cocktail scintillante (7.6). L'estraente viene sottoposto direttamente al conteggio in scintillazione liquida (si applica la discriminazione degli impulsi  $\alpha$  e  $\beta$ ) e permette di determinare le concentrazioni di  $^{234}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ .

### *Misura radiometrica*

La misura radiometrica finale dell'uranio separato chimicamente dalla matrice può essere condotta con:

- conteggio alfa totale sul campione depresso ed evaporato su di un opportuno supporto (7.2, 7.16). In questo caso si determina l'attività totale degli isotopi dell'uranio;
- spettrometria alfa sul campione coprecipitato con  $\text{LaF}_3$  (7.18, 7.19, 7.20, 7.25, 7.26) o elettrodepositato (7.3, 7.5, 7.18, 7.19, 7.20)

### *Conclusioni*

Come viene evidenziato nei precedenti paragrafi, il metodo per la determinazione dell'uranio va scelto in base al tipo di risultato analitico desiderato ed alla strumentazione disponibile.

Per quanto riguarda i metodi radiometrici, la separazione radiochimica seguita da elettrodeposizione e spettrometria alfa è sicuramente laboriosa ma fornisce risultati affidabili e completi.

È necessario scegliere con cura il pretrattamento opportuno per non incorrere in sottostime dovute all'incompleta dissoluzione dell'uranio; in particolare nel caso di campioni di suolo, rocce e materiali refrattari la fusione alcalina può essere utilmente impiegata.

La scelta del procedimento di separazione dipende dalla rapidità desiderata e dalla presenza di particolari contaminanti nel campione. Ad esempio, il metodo ANPA (7.30), rapido e semplice, non consente una decontaminazione completa dal plutonio, osservabile quando questo sia presente in elevate quantità. Metodi più laboriosi che contemplano l'uso di un reagente selettivo per l'eliminazione del plutonio (acido iodidrico) (7.5, 7.16) consentono di ottenere una maggior purificazione. L'efficacia della separazione viene evidenziata dall'esame dello spettro alfa e non necessariamente la presenza di limitate quantità di altri radioisotopi (come quelli del plutonio, appunto) impediscono una corretta valutazione delle concentrazioni di uranio.

Il metodo dell'estrazione con liquido scintillante e misura in scintillazione liquida (7.6) è un metodo molto utile per lo screening rapido delle acque che consente la determinazione dell'attività totale degli isotopi dell'uranio e la concentrazione di  $^{234}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$  ed è attualmente oggetto di studio da parte di una commissione tecnica UNI.

### 7.3 Elenco dei metodi normati

- 7.1) *Determinazione dell'uranio naturale nelle urine. Metodo fluorimetrico; UNI 8324 (12/81).*
- 7.2) Determinazione dell'uranio arricchito nelle urine; UNI 8562 (01/84).
- 7.3) Determinazione dell'uranio naturale e del  $^{226}\text{Ra}$  nelle fosforiti e nei loro derivati naturali; UNI 10314 (02/94).
- 7.4) Standard Test Method for Analysis of Urine for Uranium-235 and Uranium-238 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; ASTM C1379-97.
- 7.5) Standard Test Method for Isotopic Uranium in Water by Radiochemistry; ASTM D3972-97.
- 7.6) Standard Test Method for Uranium in Drinking Water by High Resolution Alpha-Liquid Scintillation Spectrometry; ASTM D6239-98a.
- 7.7) Standard Test Method for Radiochemical Determination of Uranium Isotopes in Soil by Alpha Spectrometry; ASTM C1000-00.
- 7.8) Standard Test Method for Radiochemical Determination of Uranium Isotopes in Urine by Alpha Spectrometry; ASTM C1473-00.
- 7.9) Standard Test Method for Trace Uranium in Water by Pulsed-Laser Phosphorimetry; ASTM D5174-97.
- 7.10) Standard Test Method for Microquantities of Uranium in Water by Fluorometry; ASTM D2907-97.
- 7.11) Standard Test Method for Uranium Analysis in Natural and Waste Water by X-Ray Fluorescence; ASTM C 1416-99.
- 7.12) Standard Test Method for Analysis of Uranium and Thorium in Soils by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence; ASTM C 1255-93.
- 7.13) Standard Test Method for Chemical and Atomic Absorption Analysis of Uranium-Ore Concentrate; ASTM C 1022-93.
- 7.14) Standard Practice for the Ion Exchange Separation of Uranium and Plutonium Prior to Isotopic Analysis; ASTM C1411-01.
- 7.15) Standard Practice for Preparation and Dissolution of Uranium Materials for Analysis; ASTM C1347-96a.

- 7.16) Uranium – Radiochemical Method (proposed); Standard Methods (APHA, 1982), 7500-U B.
- 7.17) Uranium – Isotopic Method (proposed); Standard Methods (APHA, 1982), 7500-U C.
- 7.18) Enriched Uranium in Urine; U-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 7.19) Isotopic Uranium in Biological and Environmental Materials; U-02-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 7.20) Isotopic Uranium in Bone Ash; U-0-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 7.21) Uranium in Biological and Environmental Materials; U-04-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 7.22) Isotopic Uranium and Radium-226; Se-01, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 7.23) Isotopic Uranium, Isotopic Thorium and Radium-226; Se-02, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 7.24) Americium, Plutonium and Uranium in Water; Se-03, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 7.25) Radiochemical Determination of Plutonium, Thorium and Uranium in Air Filters; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-04.
- 7.26) Radiochemical Determination of Plutonium, Thorium and Uranium in Ashed Samples Including Soil, Coal, Fly Ash, Ores, Vegetation and Biota: Fusion Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-05.
- 7.27) Radiochemical Determination of Plutonium, Thorium and Uranium in Ashed Samples: Nonfusion Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-06.
- 7.28) Radiochemical Determination of Thorium and Uranium in Water; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-07.
- 7.29) Radiochemical Determination of Plutonium and Uranium in Milk; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-09.
- 7.30) *J. Guogang, S. Rosamilia, S. Gaudino: Uranium Isotopes Determination; Procedure ANPA.*
- 7.31) *Determinazione dell'uranio in acque dolci (metodo fluorimetrico); UNICHIM acque 44 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).*

## 8. RADIO

### 8.1 Caratteristiche del radio

Il radio chimicamente appartiene al gruppo IIa (metalli alcalino-terrosi) come il magnesio, il calcio, lo stronzio e il bario. Gli isotopi del radio sono tutti radioattivi e quelli più diffusi in natura appartengono alle serie naturali  $4n$  ( $^{228}\text{Ra}$  e  $^{224}\text{Ra}$ ),  $4n+2$  ( $^{226}\text{Ra}$ ). In tabella vengono riportate alcune caratteristiche radiometriche di questi tre isotopi del radio <sup>5</sup>.

Isotopo	Tipo di emissione	Emissione (%)	Energia (MeV)	$t_{1/2}$	Attività specifica (Bq/g)
$^{224}\text{Ra}$	$\alpha_1$	$94,9 \pm 0,2$	5,686	$(3,66 \pm 0,04)$ giorni	5,9 E+15
	$\alpha$	$5,07 \pm 0,05$	5,445		
	$\gamma_1$	$4,05 \pm 0,04$	0,241		
$^{226}\text{Ra}$	$\alpha_1$	$94,45 \pm 0,05$	4,784	$(1600 \pm 7)$ anni	3,7 E+10
	$\alpha$	$5,55 \pm 0,05$	4,602		
	$\gamma_1$	$3,51 \pm 0,25$ <sup>6</sup>	0,186		
$^{228}\text{Ra}$	$\beta$	100	$0,0099$ <sup>7</sup>	$(5,75 \pm 0,03)$ anni	1,0 E+13
	$\beta_1$	$1,6 \pm 0,0$	0,014		

Tutti e tre gli isotopi si portano all'equilibrio secolare con i discendenti in tempi sufficientemente rapidi da permetterne la determinazione indiretta attraverso questi ultimi. Questa proprietà è utile per la determinazione del  $^{226}\text{Ra}$  che può essere quantificato, oltre che con misure dirette, anche attraverso il  $^{222}\text{Rn}$  all'equilibrio.

### 8.2 Radio-226 – Metodi analitici

Nella maggior parte dei metodi sottoelencati la preconcentrazione e la purificazione del  $^{226}\text{Ra}$  viene effettuata mediante coprecipitazione con bario solfato.

I campioni solidi devono essere preventivamente disgregati con attacco acido (8.8) o fusione alcalina (8.10, 8.16). Nei campioni liquidi come l'acqua e le urine il radio viene direttamente precipitato come fosfato, carbonato o solfato.

La coprecipitazione dei solfati di radio e bario è un procedimento semplice e quantitativo. I solfati precipitano da una soluzione solforica 1-2 M (8.16, 8.18) o contenente solfato d'ammonio a pH 5 (8.1, 8.2, 8.7-8.15) e vengono filtrati dopo breve agitazione ed alcune ore di attesa.

<sup>5</sup> Se non diversamente precisato, i dati nucleari sono stati ricavati da: Bibliotheque de donnees nucleaires pour la spectrometrie gamma et alpha – LARA, DAMRI/LPRI, 1990

<sup>6</sup> PTB/ENEA (2000)

<sup>7</sup> energia media

Possono anche essere adottate modalità operative più complesse, con riprecipitazione dopo dissoluzione (8.5), per ottenere una più completa separazione.

Oltre ad un carrier di bario stabile, può essere aggiunto  $^{133}\text{Ba}$  come tracciante per la determinazione della resa chimica tramite la misura della sua emissione gamma. In alternativa la resa viene stimata per via gravimetrica, nota la quantità di bario aggiunta.

La misura del  $^{226}\text{Ra}$  può essere a questo punto effettuata in modo diretto sul precipitato di  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  deposto su filtro tramite spettrometria alfa o in modo indiretto attraverso il  $^{222}\text{Rn}$ , prodotto di decadimento del  $^{226}\text{Ra}$ , per emanometria.

Nel primo caso (8.1, 8.5, 8.13) il conteggio viene effettuato con scintillatori al solfuro di zinco o con contatori proporzionali immediatamente dopo la preparazione e seguendo la crescita dei prodotti di decadimento o al raggiungimento dell'equilibrio isotopico (tre settimane circa). Il metodo non è selettivo e si deve tener conto della possibile presenza degli altri isotopi del radio e dei loro prodotti di decadimento.

Nel secondo caso la determinazione del  $^{222}\text{Rn}$  viene effettuata mediante il metodo emanometrico (8.6, 8.9, 8.19); il solfato di bario e radio viene ridisciolti e posti in un opportuno recipiente dotato di chiusura a tenuta. Raggiunto l'equilibrio secolare (20 giorni), il radon viene desorbito per gorgogliamento di gas e trasferito in una cella di Lucas. Il conteggio viene effettuato dopo almeno quattro ore per permettere l'equilibrio con i prodotti di decadimento del radon.

Questo metodo è specifico per il  $^{226}\text{Ra}$  dato che il  $^{220}\text{Rn}$  prodotto dal  $^{228}\text{Ra}$  ha vita troppo breve per interferire con la misura.

Nel metodo UNICHIM (8.21) viene effettuata la determinazione indiretta del  $^{226}\text{Ra}$  in acqua attraverso la misura emanometrica di  $^{222}\text{Rn}$  senza preconcentrazione. In questo caso il campione d'acqua viene acidificato e fatto bollire per eliminare il radon già presente, successivamente sigillato in un drexel e lasciato a riposo per il tempo necessario all'instaurarsi dell'equilibrio secolare. Viene infine effettuata l'estrazione e la misura del  $^{222}\text{Rn}$ .

### 8.3 Radio-228 – Metodi analitici

Il  $^{228}\text{Ra}$  in acqua viene determinato attraverso il suo prodotto di decadimento  $^{228}\text{Ac}$ , beta emittitore anch'esso (8.20). Il radio viene inizialmente separato per coprecipitazione. Questa viene ripetuta più volte, ridissolvendo il precipitato con dietilentiuriamminopentaacetato, per eliminare completamente il  $^{228}\text{Ac}$  già presente. Si attende il tempo necessario per la crescita di  $^{228}\text{Ac}$  dal radio (36 ore) e si elimina quest'ultimo per coprecipitazione. Infine il  $^{228}\text{Ac}$  viene estratto con HDEHP in n-eptano a pH 3, depositato per evaporazione su di un apposito supporto in metallo e misurato mediante un contatore proporzionale a basso fondo.

Non sono disponibili traccianti per una valutazione della resa che viene determinata effettuando un identico procedimento di separazione su di una soluzione contenente una quantità nota di  $^{228}\text{Ra}$ .

Una variante a questa procedura (8.7) prevede, dopo coprecipitazioni ripetute analogamente al metodo precedentemente descritto, e l'eliminazione del piombo come solfuro, la coprecipitazione dell' $^{228}\text{Ac}$  e dell'ittrio come idrossidi. In questo caso la resa viene determinata per le due fasi della separazione, attraverso la resa dei coprecipitanti bario e ittrio.

#### 8.4 Radio-224 – Metodi analitici

Il  $^{224}\text{Ra}$  viene quantificato nelle urine (8.12) isolando uno dei suoi prodotti di decadimento, il  $^{212}\text{Pb}$ , e misurando attraverso la scintillazione liquida l'attività  $\alpha$  del  $^{212}\text{Bi}$  e del  $^{212}\text{Po}$  originati dal  $^{212}\text{Pb}$ .

#### 8.5 Elenco dei metodi normati

- 8.1) Determinazione del radio-226 nelle urine; UNI 8563 (01/84).
- 8.2) Determinazione dell'uranio naturale e del  $^{226}\text{Ra}$  nelle fosforiti e nei loro derivati naturali; UNI 10314 (02/94).
- 8.3) Standard Test Method for Radium-226 in Water; ASTM D3454-97.
- 8.4) Standard Test Method for Alpha-Particle-Emitting Isotopes of Radium in Water; ASTM D2460-97.
- 8.5) Radium – Precipitation Method; Standard Methods (APHA, 1982), 7500-Ra B.
- 8.6) Radium – Emanation Method; Standard Methods (APHA, 1982), 7500-RaCB.
- 8.7) Radium – Sequential Precipitation Method (proposed); Standard Methods (APHA, 1982), 7500-Ra D.
- 8.8) Radium-226 in Bone Ash; Ra-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 8.9) Radium-226-Emanation Procedure; Ra-02-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 8.10) Radium-226 in Soil, Vegetation Ash and Ion Exchange Resin; Ra-03-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 8.11) Radium-226 in Tap Water, Urine and Feces; Ra-04-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 8.12) Radium-224 in Urine; Ra-05-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 8.13) Radium-226 in Urine and Water; Ra-06-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 8.14) Isotopic Uranium and Radium-226; Se-01, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 8.15) Isotopic Uranium, Isotopic Thorium and Radium-226; Se-02, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 8.16) Radiochemical Determination of Radium-226 in Solid Samples Requiring Fusions; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986)Ra-01.
- 8.17) Radiochemical Determination of Radium-226 in Urine; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Ra-02.
- 8.18) Radiochemical Determination of Radium-226 in Water Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Ra-03.
- 8.19) Radiochemical Determination of Radium-226. De-emanation Procedure; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Ra-04.
- 8.20) Radiochemical Determination of Radium-228 in Water Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Ra-05.
- 8.21) Determinazione del radio-226; UNICHIM acque 4 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).

## 9. RADON-222

### 9.1 Caratteristiche del radon

Il  $^{222}\text{Rn}$  è un gas nobile d'origine naturale, appartenente alla serie radioattiva dell' $^{238}\text{U}$ , presente in modo ubiquitario ed in quantità relativamente elevate nella crosta terrestre. Si forma per decadimento radioattivo del  $^{226}\text{Ra}$ , e a sua volta decade rapidamente in altri elementi. Il suo tempo di dimezzamento fisico è di 3,82 giorni ma, data la breve emivita dei suoi immediati discendenti, in circa 4 ore si porta in condizioni di equilibrio secolare con questi ed in particolare con  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$  e  $^{214}\text{Po}$ . Oltre al radon, anche i due isotopi del polonio decadono con emissione di radiazione alfa, mentre piombo e bismuto emettono radiazione beta. Il decadimento di un atomo di  $^{222}\text{Rn}$  origina quindi l'emissione di tre particelle alfa e due beta. Gli ulteriori discendenti radioattivi del radon ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  e  $^{210}\text{Po}$ ) non si trovano normalmente in condizioni di equilibrio radioattivo con il progenitore in conseguenza del valore del loro tempo di dimezzamento e/o della loro posizione all'interno della catena di decadimento. *Esistono in natura altri isotopi del radon, ed in particolare il  $^{220}\text{Rn}$ , appartenente alla famiglia del  $^{232}\text{Th}$ , e il  $^{219}\text{Rn}$ , appartenente alla famiglia dell' $^{235}\text{U}$ . La loro importanza è tuttavia minore, data la brevissima emivita del primo (56 secondi) e la ridotta presenza in natura del secondo.*

Da un punto di vista chimico il radon appartiene al gruppo dei gas nobili e, quindi, non ha attitudine alla formazione di legami chimici stabili; questo condiziona sia i suoi meccanismi di diffusione nell'ambiente che il suo comportamento metabolico nell'organismo. La sua facilità di desorbimento dalle varie matrici ne rende particolarmente agevole la separazione mentre rende particolarmente delicato il prelievo del campione.

### 9.2 Metodi analitici

Non sono stati qui considerati i metodi per la determinazione del  $^{222}\text{Rn}$  in aria e per l'emanazione dal terreno o dai materiali da costruzione, oggetto di una vasta e specifica bibliografia.

La misura del radon in acqua può essere effettuata mediante la tecnica della scintillazione liquida (9.1). Il radon viene estratto dalla matrice acquosa semplicemente per agitazione con un cocktail scintillante immiscibile all'acqua e contatto.

Anche altre tecniche di misura quali ad esempio la spettrometria gamma e l'emanometria sono normalmente impiegate per la misura del radon in acqua. In particolare la tecnica emanometrica è utilizzata per la determinazione indiretta del  $^{226}\text{Ra}$ , quindi le modalità di misura sono descritte nelle norme relative, riportate nel paragrafo dedicato al  $^{226}\text{Ra}$ .

### 9.3 Elenco dei metodi normati

9.1) Standard Test Method for Radon in Drinking Water; ASTM D 5072-98.

## 10. PIOMBO-210

### 10.1 Caratteristiche del piombo-210

Il  $^{210}\text{Pb}$  deriva dal decadimento radioattivo del  $^{214}\text{Po}$  ed appartiene alla serie naturale dell' $^{238}\text{U}$  ( $4n + 2$ ). È il primo discendente a “vita lunga” del  $^{222}\text{Rn}$ . Il  $^{210}\text{Pb}$  è un beta emettitore che decade a  $^{210}\text{Bi}$  ( $e_{\text{max}} = 0,015 \text{ MeV}$ ; 81%). Il bismuto si porta in equilibrio secolare in 25 giorni c.a. con il progenitore e decade a sua volta con emissione beta ( $e_{\text{max}} = 1,16 \text{ MeV}$ ; 100%).

### 10.2 Metodi analitici

Il  $^{210}\text{Pb}$  viene misurato per conteggio beta del  $^{210}\text{Bi}$  che produce un'emissione più energetica. Come il polonio, si deposita spontaneamente su dischi di nichel. Questo può essere sfruttato per effettuare un'autodeposizione simultanea di polonio e bismuto, purificati preventivamente mediante precipitazione come idrossidi. Il bismuto viene determinato per conteggio beta e la sua resa mediante la misura in spettrometria gamma del tracciante  $^{207}\text{Bi}$  (10.6, 10.7).

In alternativa è possibile procedere alla separazione del piombo mediante resine a scambio ionico (10.4) o mediante estrazione con un solvente complessante a base di ammonio quaternario (10.5). La prima procedura (10.4) prevede la precipitazione di  $^{210}\text{Pb}$  ed il conteggio di  $^{210}\text{Bi}$  nel corso della sua crescita mentre la seconda comporta la precipitazione ed il conteggio di  $^{210}\text{Bi}$  all'equilibrio. La valutazione della resa chimica viene effettuata per gravimetria o mediante spettrofotometria di assorbimento atomico.

### 10.3 Elenco dei metodi normati

- 10.1) Determinazione del  $^{210}\text{Pb}$  nei carboni e nelle ceneri di carbone; UNI 10313 (06/93).
- 10.2) Lead-210 in bone, food, urine, feces, blood, air and water; Pb-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 10.3) Determination of  $^{210}\text{Pb}$  in bone ash by measurement of  $^{210}\text{Po}$ ; Po-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 10.4) Determinazione del  $^{210}\text{Pb}$  nei carboni e nelle ceneri di carbone; UNI 10313 (29/94).
- 10.5) Radiochemical Determination of Lead-210 in Water and Solid Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Pb-01.
- 10.6) Radiochemical Determination of Lead-210 and Polonium-210 in Dry Inorganic Biological Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-03.
- 10.7) Radiochemical Determination of Lead-210 and Polonium-210 in Coal and Oil Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-08.

## **11. POLONIO-210**

### **11.1 Caratteristiche del polonio-210**

Il  $^{210}\text{Po}$  deriva dal decadimento radioattivo del  $^{210}\text{Pb}$  ed appartiene alla serie naturale dell' $^{238}\text{U}$  ( $4n + 2$ ). Decade a  $^{206}\text{Pb}$  stabile con l'emissione di una particella alfa di energia pari a 5,305 MeV.

### **11.2 Metodi analitici**

La determinazione del  $^{210}\text{Po}$  sfrutta la sua tendenza a depositarsi spontaneamente sull'argento e sul nichel. Per la matrice acqua non è necessario alcun pretrattamento e questa viene semplicemente acidificata con acido cloridrico mentre nel caso dell'urina viene preventivamente effettuata un'ossidazione chimica dei soluti organici con acido nitrico (11.1). Nel caso di campioni solidi, questi vengono preventivamente disgregati per attacco acido (11.2). Il polonio viene coprecipitato con calcio, magnesio o lantanio in ambiente alcalino e ridisciolti in acido cloridrico. Un disco di nichel (11.1 - 11.4) o di argento (11.5), con una delle due facce protetta da un materiale resistente agli acidi, viene agitato a caldo nella soluzione per alcune ore. Il disco viene poi sciacquato e misurato per spettrometria alfa. La resa del polonio viene determinata grazie alla preventiva aggiunta di  $^{209}\text{Po}$  come tracciante.

### **11.3 Elenco dei metodi normati**

- 11.1) Polonium in water and urine; Po-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 11.2) Polonium in water, vegetation, soil and air filters; Po-02-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- 11.3) Radiochemical Determination of Lead-210 and Polonium-210 in Dry Inorganic Biological Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-03.
- 11.4) Radiochemical Determination of Lead-210 and Polonium-210 in Coal and Oil Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-08.
- 11.5) Determinazione del Polonio-210 nell'acqua di mare; UNICHIM acque 48 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).

## 12. ELENCO DEI METODI ANALITICI

In questo paragrafo vengono riportati alcuni metodi analitici per la determinazione di attività alfa e beta totale, trizio e radon. I metodi sono strutturati sotto forma di schede indipendenti per ogni metodo, in modo da poter essere facilmente utilizzati e consultati. La versione grafica è quindi volutamente schematica per far sì che le metodiche siano chiare e di immediata applicazione. Alcuni metodi seguono abbastanza fedelmente i metodi ISO, anche se ciò comporta in alcune occasioni una certa obsolescenza rispetto alle tecniche e alle strumentazioni attualmente in uso presso i laboratori. Si prevede pertanto un futuro aggiornamento di queste metodiche, congiuntamente all'aggiunta di nuove.

Riportiamo di seguito un elenco provvisorio delle metodiche previste per questo manuale, riportando in grassetto le metodiche già presenti allo stato attuale e fornite come allegati in forma di file.

Codice	Titolo metodica
<b>CTN_AGF AB01</b>	<b>Attività alfa e beta totale nel particolato atmosferico</b> Attività alfa e beta totale nelle deposizioni al suolo
<b>CTN_AGF A01</b>	<b>Attività alfa totale nelle acque destinate al consumo umano mediante deposizione su piattello</b>
<b>CTN_AGF B01</b>	<b>Attività beta totale nelle acque destinate al consumo umano mediante deposizione su piattello</b>
<b>CTN_AGF AB02</b>	<b>Attività alfa totale e beta totale in acque destinate al consumo umano mediante scintillazione liquida</b> Attività alfa e beta totale nelle acque di superficie Attività alfa e beta totale nelle acque di mare Attività alfa e beta totale negli alimenti Trizio in atmosfera Trizio nel suolo
<b>CTN_AGF H301</b>	<b>Trizio nelle acque destinate al consumo umano mediante scintillazione liquida</b> Trizio nelle acque superficiali Trizio nelle acque di mare Trizio negli alimenti Stronzio-90 nel particolato atmosferico Stronzio-90 nelle deposizioni al suolo Stronzio-90 nel particolato sospeso e nel detrito sedimentabile Stronzio-90 nel suolo Stronzio-90 nei muschi Stronzio-90 nelle acque potabili Stronzio-90 nelle acque superficiali Stronzio-90 nelle acque di mare Stronzio-90 nel latte Stronzio-90 negli alimenti Plutonio nel particolato atmosferico

Plutonio nelle deposizioni al suolo  
Plutonio nel particolato sospeso e nel detrito sedimentabile  
Plutonio nel suolo  
Plutonio nei muschi  
Plutonio nelle acque potabili  
Plutonio acque superficiali  
Plutonio acque di mare  
Uranio nel particolato sospeso e nel detrito sedimentabile  
Uranio nel suolo  
Uranio nei materiali inerti contenenti NORM  
Uranio nelle acque potabili  
Uranio nelle acque superficiali  
Uranio nelle acque di mare  
Radio-226 nei materiali inerti contenenti NORM  
Radio-226 nelle acque potabili  
Radio-226 nelle acque superficiali  
Radio-226 nelle acque di mare  
Radon-222 nei materiali inerti contenenti NORM  
Radon-222 nelle acque potabili  
**CTN\_AGF RN01 Radon-222 in acque destinate al consumo umano mediante scintillazione liquida**  
Radon-222 nelle acque superficiali  
Radon-222 nelle acque di mare  
Piombo-210 nel particolato atmosferico  
Piombo-210 nei materiali inerti contenenti NORM  
Piombo-210 nelle acque potabili  
Polonio-210 nel particolato atmosferico  
Polonio-210 nei materiali inerti contenenti NORM  
Polonio-210 nelle acque potabili