

SITO DI INTERESSE NAZIONALE DI TITO
Area "ex Liquichimica" di Tito Scalo (PZ)
PIANO DI CARATTERIZZAZIONE RADIOLOGICA
inerente il bacino fosfogessi

COORDINATORE DELLA PROGETTAZIONE:

Arch. Gerardo Marcello Soldo

PROGETTAZIONE ESECUTIVA:

Progettista ed Esperto Qualificato
Ing. Maurizio Palagonia

C.5

OGGETTO: Metodiche di determinazione di radionuclidi in acqua e nel terreno

DATA: 25/01/2016

REVISIONE: 01

Raggruppamento Temporaneo di Professionisti: **ATOM**

Ing. Maurizio Palagonia (capogruppo) - Via Belgio n.4 - 92019 Sciacca (AG). PEC: maurizio.palagonia@ingpec.eu

Dott. Biagio Favaro (mandante) - Via Leonardo Da Vinci n.111 - 90145 Palermo (PA). PEC: biagio.favaro@epap.sicurezzapostale.it

Ing. Matteo Accardi-ABGroup snc (mandante) - Via Giuseppe Licata n.311 - 92019 Sciacca (AG).PEC: abgroup@pec.it

Ing. Mariateresa Prinzivalli-ABGroup snc - P.zza Giovanni XXIII n.1 - 92010 Caltabellotta (AG).PEC: mariateresa.prinzivalli@ingpec.eu

SPAZIO PER I VISTI:

SOMMARIO

1. PREMESSA.....	2
2. SCOPO	2
3. NORME TECNICHE DI RIFERIMENTO	3
4. REQUISITI DEL LABORATORIO INCARICATO DELLE MISURE.....	4
5. MATRICI AMBIENTALI E TECNICHE DI MISURA.....	5
6. DEFINIZIONE DELLE MINIME ATTIVITÀ RILEVABILI (MAR)	7
7. INCERTEZZA DI MISURA.....	8
8. METODI DI MISURA DELLA RADIOATTIVITÀ	9
9. TECNICHE DI ANALISI RADIOMETRICA	9
10. REFERTAZIONE E PRESENTAZIONE DEI RISULTATI.....	12
11. ULTERIORI SPECIFICHE	12

1. PREMESSA

Nel presente documento vengono definite e descritte le specifiche tecniche riguardanti le metodiche di determinazione dei radionuclidi naturali nelle diverse matrici ambientali (terreno, acqua di falda, acqua superficiale e limo/sedimento del laghetto, e vegetali), ai fini della caratterizzazione radiologica della discarica fosfogessi del sito industriale "ex Liquichimica" di Tito Scalo (PZ).

Il Committente, prima dell'inizio delle analisi di laboratorio, richiederà - a carico dell'Affidataria - l'esecuzione di prove di verifica con materiale di riferimento certificato e a campioni ciechi, in contraddittorio con l'autorità di controllo, per le metodiche analitiche relative ai parametri ritenuti più significativi (prove di calibrazione inter-laboratorio). Il laboratorio dovrà, inoltre, specificare le proprie procedure di controllo di qualità utilizzate durante le determinazioni analitiche (controllo in duplicato, verifica con campione pulito, curve di calibrazione, ecc..).

2. SCOPO

Lo scopo del presente documento è quello di definire e descrivere le specifiche tecniche per l'esecuzione delle analisi radiometriche previste dal progetto su ciascuna matrice ambientale, indicando per ciascuna tecnica di misura i requisiti minimi richiesti.

3. NORME TECNICHE DI RIFERIMENTO

Per la stesura del presente documento e per l'esecuzione delle analisi radiometriche previste nel piano di caratterizzazione radiologica, trovano applicazione le norme, regolamenti, linee guida di seguito elencati:

- ISPRA: *Linee guida per il monitoraggio della radioattività*. Manuali e linee guida 83/2012.
- ISPRA: *L'analisi di conformità con i valori limite di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura*. Manuali e linee guida 52/2009.
- APAT: *Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale: H3, α e β totale in acque potabili, α e β emettitori artificiali e naturali in matrici ambientali*. AGF-T- GTE-03-01. Aprile 2005.
- ANPA: *Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale*. RTI CTN_AGF2/2002.

- UNI 11261: *Determinazione della concentrazione di attività di ^{222}Rn nelle acque mediante scintillazione liquida*. Aprile 2008.
- UNI 11260: *Determinazione del contenuto di attività alfa e beta nelle acque per il consumo umano*. Aprile 2008.
- UNI 10314: *Determinazione dell'uranio naturale e del ^{226}Ra nelle fosforiti e nei loro derivati*. Febbraio 1994.
- UNI EN 12341: *Determinazione del particolato in sospensione PM10: Metodo di riferimento e procedimento per prove in campo atte a dimostrare l'equivalenza dei metodi di misurazione rispetto al metodo di riferimento*. Aprile 2001.

- ISO 11929: 2010 "Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements and application", prima edizione, 1 marzo 2010.
- ISO 8769: *Calibration of surface contamination monitors - Alpha, beta and photon emitters*. 2010.
- ISO 9696: *Water quality - Measurement of gross alpha activity in non-saline water - Thick source method*. 2007.
- ISO 9697: *Water quality - Measurement of gross beta activity in non-saline water - Thick source method*. 2008.
- ISO 10703: *Water quality - Determination of the activity concentration of radionuclides - Method by high resolution gamma-ray spectrometry*. 2007.
- ISO 10704: *Water quality - Measurement of gross alpha and gross beta activity in non-saline water - Thin source deposit method*. 2009.
- ISO 11704: *Water quality - Measurement of gross alpha and beta activity concentration in non-saline water - Liquid scintillation counting method*. 2010.
- ISO 18589-1: *Measurement of radioactivity in the environment - Soil - Part 1: General guide lines and definitions*. 2005.
- ISO 18589-3: *Measurement of radioactivity in the environment - Soil - Part 3: Measurement of gamma-emitting radionuclides*. 2007.
- ISO 18589-6: *Measurement of radioactivity in the environment - Soil - Part 6: Measurement of gross alpha and gross beta activities*. 2009.

- IAEA: *A Procedure for the Sequential Determination of Radionuclides in Phosphogypsum. Liquid Scintillation Counting and Alpha Spectrometry for ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{226}Ra , Th and U Radioisotopes*. IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications No. IAEA/AQ/34. 2014.

4. REQUISITI DEL LABORATORIO INCARICATO DELLE MISURE

Il laboratorio incaricato di eseguire le analisi radiometriche previste nel progetto di caratterizzazione radiologica della discarica di fosfogessi dell'area "ex Liquichimica" ubicata all'interno del SIN di Tito Scalo (PZ), dovrà dimostrare adeguata esperienza e capacità tecniche scientifiche nella esecuzione di indagini radiometriche ambientali attraverso l'indicazione di attività simili già svolte in passato, l'utilizzo di tecniche di misura secondo standard nazionali ed internazionali riconosciuti, la partecipazione a circuiti di intercalibrazione nazionale e/o internazionale, ecc...

Il laboratorio incaricato delle prove analitiche dovrà operare secondo procedure approvate e convalidate con riferimento a standard nazionali/internazionali (ad esempio, norma UNI EN CEI ISO/IEC 17025:2000).

Si precisa che il Committente, prima dell'inizio delle analisi di laboratorio, richiederà - a carico dell'Affidataria - l'esecuzione di prove di verifica con materiale di riferimento certificato e a campioni ciechi, in contraddittorio con l'Ente di controllo individuato, per le metodiche analitiche relative ai parametri ritenuti più significativi (prove di calibrazione inter-laboratorio). Il laboratorio dovrà, inoltre, specificare le proprie procedure di controllo di qualità utilizzate durante le determinazioni analitiche (controllo in duplicato, verifica con campione pulito, curve di calibrazione, ecc..).

5. MATRICI AMBIENTALI E TECNICHE DI MISURA

Nella tabella seguente si riportano, per ciascuna delle matrici ambientali identificate, il numero di campioni da sottoporre a misura, le tecniche di misura per il vettore dei radionuclidi individuato e il numero totale di misure da effettuare, previsti in fase di progetto ed utilizzati per la stima dei costi.

Si riportano, inoltre, le analisi radiometriche previste per la eventuale fase di approfondimento che, tutte o in parte, dovranno essere effettuate a seguito di esplicita richiesta del Committente.

ELENCO DELLE MISURE RADIOMETRICHE DA EFFETTUARE

Matrice ambientale	N.ro campioni	Tecnica misura	Radionuclide	N.ro analisi
TERRENO	257 + 20 (bianco)	Spettrometria di massa (ICP-MS)	U-238	85
			U-235	
		Spettrometria gamma	Ra-226	85
			Th-232	
			Th-228	
			K-40	
		Conteggio beta	Pb-210	85
		Spettrometria alfa	Po-210	85
		Spettrometria gamma	U-238	192
			U-235	
	Ra-226			
	Pb-210			
	Th-232			
	Th-228			
N. 26 FASE APPROFONDIMENTO	Spettrometria alfa	Po-210	26	
		Spettrometria gamma - TOT.		277
		Spettrometria alfa - TOT.		85
		Conteggio beta - TOT.		85
		Spettrometria di massa (ICP-MS) - TOT.		85
LIMO/SEDIMENTO LAGHETTO	8	Spettrometria di massa (ICP-MS)	U-238	8
			U-235	
		Spettrometria gamma	Ra-226	8
			Cs-137	
	Conteggio beta	Pb-210	8	
	Spettrometria alfa	Po-210	8	
	N. 8 FASE APPROFONDIMENTO	Spettrometria gamma	U-238	8
			U-235	
			Ra-226	
			Pb-210	
Spettrometria alfa	Po-210	8		
	Spettrometria gamma - TOT.		8	
		Spettrometria alfa - TOT.		8
		Conteggio beta - TOT.		8
		Spettrometria di massa (ICP-MS) - TOT.		8

- segue -

Matrice ambientale	N.ro campioni	Tecnica misura	Radionuclide	N.ro analisi	
VEGETALI	8 + 2 (bianco)	Spettrometria di massa (ICP-MS)	U-238	10	
			U-235		
		Spettrometria gamma	Cs-137	10	
		Scintillazione liquida con pretrattamento	Ra-226	10	
			Spettrometria alfa	Po-210	10
	N. 8 FASE APPROFONDIMENTO	Spettrometria gamma	U-238	8	
			U-235		
			Ra-226		
			Cs-137		
			Spettrometria alfa	Po-210	8
	Spettrometria gamma - TOT.				10
Spettrometria alfa - TOT.				10	
Scintillazione liquida con pretrattamento - TOT.				10	
Spettrometria di massa (ICP-MS) - TOT.				10	
ACQUA DI FALDA	16 x 2 + 15 x 1 (bianco)	Spettrometria di massa (ICP-MS)	U-238	24	
			U-235		
		Scintillazione liquida con pretrattamento	Ra-226	24	
		Spettrometria gamma	Cs-137	24	
		Conteggio beta	Pb-210	24	
		Spettrometria alfa	Po-210	24	
	N. 23 FASE APPROFONDIMENTO	Spettrometria gamma	U-238	23	
			U-235		
			Ra-226		
			Cs-137		
			Pb-210		
			Spettrometria alfa	Po-210	23
	Spettrometria gamma - TOT.				47
Spettrometria alfa - TOT.				24	
Scintillazione liquida con pretrattamento - TOT.				24	
Conteggio beta - TOT.				24	
Spettrometria di massa (ICP-MS) - TOT.				24	
ACQUA SUPERFICIALE (LAGHETTO)	8	Spettrometria di massa (ICP-MS)	U-238	8	
			U-235		
		Spettrometria gamma	Cs-137	8	
		Scintillazione liquida con pretrattamento	Ra-226	8	
		Conteggio beta	Pb-210	8	
			Spettrometria alfa	Po-210	8
	N. 8 FASE APPROFONDIMENTO	Spettrometria gamma	U-238	8	
			U-235		
			Ra-226		
			Cs-137		
			Pb-210		
			Spettrometria alfa	Po-210	8
	Spettrometria gamma - TOT.				8
Spettrometria alfa - TOT.				8	
Scintillazione liquida con pretrattamento - TOT.				8	
Conteggio beta - TOT.				8	
Spettrometria di massa (ICP-MS) - TOT.				8	

6. DEFINIZIONE DELLE MINIME ATTIVITÀ RILEVABILI (MAR)

Le metodiche di misura definite per la determinazione dei radionuclidi ricercati nelle matrici ambientali da sottoporre ad indagine radiometrica al fine di caratterizzare il sito, dovranno garantire valori delle **Minime Attività Rilevabile (MAR)** per ciascun radionuclide, inferiori o uguali a quelle indicate in tabella, calcolate secondo la norma **ISO 11929: 2010**.

Il laboratorio incaricato delle misure potrà adottare, in alternativa, altre metodiche di misura che, in ogni caso, dovranno essere riconosciute e validate secondo norme nazionali e/o internazionali e garantire le MAR indicate in tabella per ciascuna matrice e radionuclide.

Nella tabella seguente si riportano, per ciascuna delle matrici ambientali identificate, il vettore dei radionuclidi individuato, le diverse tecniche di misura previste nel progetto di caratterizzazione e, per ciascuna di esse, la sensibilità richiesta (MAR), la quantità minima di materiale da analizzare ed il tempo richiesto per l'esecuzione dell'analisi per raggiungere tale sensibilità, nonché alcune note sui principali aspetti delle diverse tecniche di misura elencate.

TECNICHE DI MISURA: MATRICI AMBIENTALI, RADIONUCLIDI E MINIMA ATTIVITÀ RILEVABILE (MAR)

Matrice ambientale	Radionuclide	Tecnica misura	Quantità min. campione	Tempo analisi	MAR (Bq/kg o Bq/l)	Note
TERRENO	U-238	Spettrometria di massa (ICP-MS)	1 g	2 d	0,001	$A_5(U-238) = 12,4 \text{ kBq/g}$
		Spettrometria gamma	500 ml	3 d	10	misura indiretta: Th-234 e Pa-234m
	Ra-226	Spettrometria gamma	500 ml	30 d	1	misura indiretta: Pb-214 e Bi-214
	Pb-210	Conteggio beta con pretrattamento	10 g	30 d	1	misura indiretta: Bi-210 previa preparazione radiochimica
		Spettrometria gamma	500 ml	2 d	15	
	Po-210	Spettrometria alfa	10 g	10 d	0,1	previa preparazione radiochimica
	U-235	Spettrometria di massa (ICP-MS)	1 g	2 d	0,001	$A_5(U-235) = 80 \text{ kBq/g}$
		Spettrometria gamma	500 ml	3 d	1	
	Th-232	Spettrometria gamma	500 ml	3 d	2	misura indiretta: Ac-228
	Th-228	Spettrometria gamma	500 ml	3 d	1	misura indiretta: Pb-212, Bi-212 e Tl-208
K-40	Spettrometria gamma	500 ml	3 d	10	misura di controllo	
Cs-137	Spettrometria gamma	500 ml	3 d	0,5	misura di controllo	
ACQUA DI FALDA e ACQUA LAGHETTO	U-238	Spettrometria di massa (ICP-MS)	10 g	1 d	0,0001	$A_5(U-238) = 12,4 \text{ kBq/g}$
		Spettrometria gamma	5 l	3 d	1	misura indiretta: Th-234 e Pa-234m
	Ra-226	Scintillazione liquida con pretrattamento	200 g	30 d	0,01	misura indiretta tramite emissioni alfa radon e figli in equilibrio previa preparazione radiochimica
		Spettrometria gamma	5 l	30 d	0,2	misura indiretta: Pb-214 e Bi-214
	Pb-210	Conteggio beta con pretrattamento	500 g	30 d	0,01	misura indiretta: Bi-210 previa preparazione radiochimica
		Spettrometria gamma	5 l	3 d	1	
	Po-210	Spettrometria alfa	500 g	12 d	0,001	previa preparazione radiochimica
		Spettrometria di massa (ICP-MS)	10 g	1 d	0,0001	$A_5(U-235) = 80 \text{ kBq/g}$
	U-235	Spettrometria gamma	5 l	3 d	0,1	
		Spettrometria gamma	5 l	3 d	0,02	misura di controllo
	SET MISURE MAGGIORE SENSIBILITÀ					
	SET MISURE MINORE SENSIBILITÀ					

- segue -

TECNICHE DI MISURA: MATRICI AMBIENTALI E RADIONUCLIDI

Matrice ambientale	Radionuclide	Tecnica misura	Quantità min. campione *	Tempo analisi	MAR (Bq/kg o Bq/l)	Note
LIMO SEDIMENTO LAGHETTO	U-238	Spettrometria di massa (ICP-MS)	1 g	2 d	0,001	A _s (U-238) = 12,4 kBq/g
		Spettrometria gamma	500 ml	3 d	10	misura indiretta: Th-234 e Pa-234m
	Ra-226	Spettrometria gamma	500 ml	30 d	1	misura indiretta: Pb-214 e Bi-214
	Pb-210	Conteggio beta con pretrattamento	10 g	30 d	1	misura indiretta: Bi-210 previa preparazione radiochimica
		Spettrometria gamma	500 ml	2 d	15	
	Po-210	Spettrometria alfa	10 g	10 d	0,1	previa preparazione radiochimica
	U-235	Spettrometria di massa (ICP-MS)	1 g	2 d	0,001	A _s (U-235) = 80 kBq/g
Spettrometria gamma		500 ml	3 d	1		
Cs-137	Spettrometria gamma	500 ml	3 d	0,5	misura di controllo	
VEGETALI	U-238	Spettrometria di massa (ICP-MS)	10 g	2 d	0,001	A _s (U-238) = 12,4 kBq/g
		Spettrometria gamma	500 ml	3 d	20	misura indiretta: Th-234 e Pa-234m
	U-235	Spettrometria di massa (ICP-MS)	10 g	2 d	0,001	A _s (U-235) = 80 kBq/g
		Spettrometria gamma	500 ml	3 d	2	
	Ra-226	Scintillazione liquida con pretrattamento	10 g	30 d	0,05	misura indiretta tramite emissioni alfa radon e figli in equilibrio previa preparazione radiochimica
		Spettrometria gamma	500 ml	30 d	2	misura indiretta: Pb-214 e Bi-214
	Po-210	Spettrometria alfa	10 g	10 d	0,1	previa preparazione radiochimica
Cs-137	Spettrometria gamma	500 ml	3 d	1	misura di controllo	
(*) per i vegetali materiale portato a peso costante per essiccazione						
	SET MISURE MAGGIORE SENSIBILITÀ					
	SET MISURE MINORE SENSIBILITÀ					

7. INCERTEZZA DI MISURA

L'incertezza delle misure dovrà essere calcolata sulla base dei seguenti documenti:

- UNI CEI ENV 13005: 2000 - *Guida all'espressione dell'incertezza di misura.*
- ISPRA - *"L'analisi di conformità con i valori limite di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura"*. Manuali e linee guida; 52/2009.

8. METODI DI MISURA DELLA RADIOATTIVITÀ

Nei paragrafi seguenti vengono indicate le specifiche tecniche sui metodi di misura della radioattività nelle matrici ambientali individuate al fine di caratterizzare la discarica di fosfogessi previste nel progetto. Le principali fonti da cui si sono attinte le informazioni per redigere le specifiche sono qui citate:

- APAT: *Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale: H3, α e β totale in acque potabili, α e β emettitori artificiali e naturali in matrici ambientali. AGF-T- GTE-03-01. aprile 2005.*
- ANPA: *Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale. RTI CTN_AGF2/2002.*

Si rimanda, pertanto, a tali documenti per ulteriori dettagli e, soprattutto, ai riferimenti bibliografici in essi riportati che riguardano rapporti tecnici, guide, norme, ecc. degli enti di normazione nazionali e stranieri, e di alcuni tra i più prestigiosi enti di ricerca in campo ambientale.

9. TECNICHE DI ANALISI RADIOMETRICA

Le tecniche di misura della radioattività, che devono essere in grado di garantire le minime concentrazioni rivelabili per le diverse matrici prima definite, sono le seguenti:

- spettrometria gamma
- scintillazione liquida
- determinazione di Pb-210
- determinazione di Po-210
- spettrometria di massa di tipo ICP (Inductively Coupled Plasma)

La spettrometria gamma, utilizzata per tutte le matrici, è la tecnica di misura più diffusa e pertanto, verrà descritta in termini generali. La scintillazione liquida richiede una preparazione chimica del campione, che verrà analizzato in seguito con rivelatori per particelle alfa o beta. La determinazione del Pb-210 e del Po-210 sono descritte nel dettaglio ed, infine, si riporta anche una descrizione della spettrometria di massa (ICP-MS) di largo impiego per la determinazione degli isotopi dell'uranio.

Spettrometria gamma

In tutte le matrici si prevede l'esecuzione di una spettrometria gamma che dovrà essere fatta con un rivelatore al germanio iperpuro idoneo per la rivelazione X- γ (tipo n o equivalente) con un'efficienza relativa non inferiore al 20%. L'alta risoluzione del germanio permette di distinguere con facilità i picchi generati sullo spettro e di identificare così i diversi radionuclidi presenti nel campione.

Librerie

La libreria dei dati nucleari dovrà comprendere tutti i radionuclidi di interesse e i loro prodotti di decadimento; in ogni caso, i dati nucleari devono essere periodicamente aggiornati per confronto con librerie di riferimento internazionali (ad esempio: <http://laraweb.free.fr/>).

Energia

L'intervallo di energia utilizzato dovrà essere tale da comprendere tutte le emissioni dei principali radionuclidi ricercati. La finestra deve andare da 20 keV (per misurare il Pb-210) fino a 2,6 MeV (per comprendere l'emissione del Tl-208).

Trattamento campioni

Il campione può essere analizzato tal quale, oppure opportunamente trattato, per migliorare la sensibilità di misura. Le procedure di pretrattamento dipendono dal tipo di campione e dalla concentrazione che si vuole misurare. In genere si sottopone il campione a omogeneizzazione o lo si frulla per renderlo liquido o semi-liquido (eventualmente si aggiunge acqua demineralizzata). Molto spesso lo si sottopone a evaporazione, essiccazione e calcinazione in stufa per aumentare la concentrazione dei radioisotopi.

In alcuni casi, come per la misura del Ra-226 attraverso i suoi prodotti di decadimento, si richiede la sigillatura del campione in contenitore a tenuta dei gas radioattivi (Radon e Toron) per il conseguimento dell'equilibrio secolare.

Geometria di misura

Le geometrie di misura da adottare sono legate ai limiti di rivelazione che si vogliono ottenere, alla quantità di campione disponibile, ad una resa dell'eventuale processo di preconcentrazione. I contenitori più comuni sono i "beaker di Marinelli" di diverse dimensioni (in genere 0,5 o 1 litro).

Taratura

Di fondamentale importanza per la corretta esecuzione delle analisi sono le procedure di taratura a cui è necessario sottoporre i rivelatori al germanio. Occorre in particolare eseguire:

- taratura in energia;
- taratura in efficienza, di estrema importanza nelle misure di radioattività naturale per l'effetto di auto assorbimento per le emissioni a basse energie (ad es. Pb-210) o per effetto somma dovuto alla emissione contemporanea di più fotoni (ad es. Bi-214); la mancata correzione di questi due effetti produce una sistematica sottostima delle concentrazioni di attività;
- calcolo della **FWHM (Full Width Half Maximum)**, cioè la larghezza a metà altezza dei picchi in funzione dell'energia.

Metodi radiochimici

Nella esecuzione di analisi che prevedono la dissoluzione del campione (metodi radiochimici) si deve avere cura dei seguenti aspetti:

- efficienza di dissoluzione dei campioni: deve essere verificata, attraverso apposite procedure, la capacità di dissolvere completamente i campioni, soprattutto di terreno e sedimenti; infatti, mentre i fosfogessi possono essere totalmente disciolti con relativa facilità attraverso attacco acido, alcuni sedimenti e terreni possono presentare una forte resistenza ad attacchi chimici di routine. Il laboratorio deve dimostrare la capacità di dissoluzione dei campioni. Infatti, in caso di scarsa dissoluzione si avrebbero problemi di confronto tra tecniche di misura diverse ed una sistematica sottostima del contenuto di radioattività.
- resa chimica: il laboratorio deve indicare le procedure che intende adottare per la stima delle rese chimiche dei trattamenti, anche attraverso confronti tra metodi diversi su varie aliquote dei medesimi campioni di materiale.

Misura del ²²⁶Ra: scintillazione liquida con pretrattamento

Nella maggior parte dei metodi la preconcentrazione e la purificazione del ²²⁶Ra viene effettuata mediante coprecipitazione con bario solfato. I campioni solidi devono essere preventivamente disagregati con attacco acido o fusione alcalina. 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 o contenente solfato d'ammonio a pH 5 e vengono filtrati dopo breve agitazione ed alcune ore di attesa. Possono anche essere adottate modalità operative più complesse, con riprecipitazione dopo dissoluzione, per ottenere una più completa separazione.

Oltre ad un carrier di bario stabile, può essere aggiunto ¹³³Ba 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 ²²⁶Ra può essere a questo punto effettuata in modo indiretto attraverso il ²²²Rn, prodotto di decadimento del ²²⁶Ra, mediante conteggio in scintillazione liquida; l'uso di cocktail scintillanti immiscibili permette di misurare il conteggio dell'emissioni alfa del solo Rn-222 e dei suoi prodotti di decadimento alfa-emettitori a brevissima vita media.

In alternativa, la misura può essere fatta in modo diretto tramite spettrometria alfa previo trasferimento su apposito supporto; il conteggio viene normalmente effettuato con contatori al Silicio tipo PIPS, anche se questa tecnica pone serie difficoltà nella fase di trasferimento del campione sul supporto di misura (filtro o piattello) accompagnati con problemi di contaminazione delle camere di misura.

Misura del ^{210}Pb per conteggio beta con pretrattamento

Il ^{210}Pb può essere misurato per conteggio beta del ^{210}Bi che produce un'emissione più energetica. Come il polonio, si deposita spontaneamente su dischi in metallo. 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}Bi . In alternativa è possibile procedere alla separazione del piombo mediante resine a scambio ionico o mediante estrazione con un solvente complessante a base di ammonio quaternario. La prima procedura prevede la precipitazione di ^{210}Pb ed il conteggio di ^{210}Bi nel corso della sua crescita mentre la seconda comporta la precipitazione ed il conteggio di ^{210}Bi all'equilibrio. La valutazione della resa chimica viene effettuata per gravimetria o mediante spettrofotometria di assorbimento atomico.

Elenco dei metodi normati

- Lead-210 in bone, food, urine, feces, blood, air and water; Pb-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Radiochemical Determination of Lead-210 in Water and Solid Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Pb-01.

Misura del ^{210}Po : spettrometria alfa

La determinazione del ^{210}Po sfrutta la sua tendenza dell'elemento a depositarsi spontaneamente su alcuni tipi di metalli (argento e rame). 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. Nel caso di campioni solidi, questi vengono preventivamente disgregati per attacco acido. Il polonio viene co-precipitato con calcio, magnesio o lantanio in ambiente alcalino e ridisciolti in acido cloridrico. Il disco di metallo, 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}Po come tracciante.

Elenco dei metodi normati

- Polonium in water and urine; Po-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Polonium in water, vegetation, soil and air filters; Po-02-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.

Spettrometria di massa (ICP-MS)

Nell'analisi dell'uranio isotopico è utilizzabile, oltre alle principali tecniche radiometriche (spettrometria alfa e scintillazione liquida), la spettrometria di massa (ICP-MS) dato che le sempre più elevate prestazioni degli strumenti permettono la determinazione non più solo del ^{238}U (più abbondante in termini di massa), ma anche di ^{235}U e, in alcuni casi, ^{234}U , con elevata sensibilità.

Elenco dei metodi normati

- Determinazione dell'uranio naturale e del ^{226}Ra nelle fosforiti e nei loro derivati naturali; UNI 10314 (02/1994).
- Standard Test Method for Analysis of Urine for Uranium-235 and Uranium-238 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; ASTM C1379-97.
- Standard Test Method for Isotopic Uranium in Water by Radiochemistry; ASTM D3972-97.

10. REFERTAZIONE E PRESENTAZIONE DEI RISULTATI

Il risultato della misura dovrà essere fornito su apposito referto che deve riportare almeno le seguenti informazioni:

- N.ro e data referto.
- Campione sottoposto a misura: codice, tipologia, punto prelievo (desumibile da mappa e/o tabella), forma chimica/fisica, quantità e data consegnata, descrizione.
- Misure effettuate: tipologia, durata conteggio, data di riferimento, quantità campione analizzato (kg, litri o sottomultipli), risultato misura (Bq/kg o Bq/l), MAR (Bq/kg o Bq/l).
- Timbro e firma del responsabile tecnico del laboratorio.

Il dato (risultato misura e MAR) deve essere espresso in forma scientifica con non più di 2 decimali (X.XX E+0XX).

11. ULTERIORI SPECIFICHE

Il Committente si riserva di effettuare, a proprio carico e con il supporto di un Ente pubblico incaricato, controanalisi su una percentuale rappresentativa (almeno il 10%) dei campioni da analizzare.

L'Ente pubblico incaricato potrà supervisionare direttamente le operazioni di campionamento e misura.

Tutti i campioni, analizzati e non, dovranno essere conservati, secondo modalità atte a garantire la qualità dei campioni stessi (temperatura, oscurità, ecc..) separatamente da campioni provenienti da altre attività del laboratorio, fino alla validazione ed approvazione dei risultati della caratterizzazione radiologica da parte del Committente e degli Enti di controllo. Solo successivamente i campioni potranno essere smaltiti, a carico dell'Affidataria, secondo la vigente normativa e previa comunicazione scritta al Committente. Qualsiasi disposizione diversa dovrà essere espressamente autorizzata dal Committente.