



**ISPRA**Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca AmbientaleDipartimento nucleare, rischio  
tecnologico e industrialeMINISTERO DELL'AMBIENTE  
E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE

Direzione per le valutazioni ambientali

Convenzioni tra ISPRA e ARPA, APPA, l'ENEA-INMRI, CRI, ISS nell'ambito della Convenzione del 29.12.2006 MATTM-ISPRA avente per oggetto "Supporto tecnico alla DSA all'elaborazione di linee guida ed indirizzi metodologici", linea di attività "Prevenzione dai rischi dell'esposizione a radiazioni ionizzanti", tematica "Implementazione di un sistema nazionale di monitoraggio della radioattività ambientale"

## Task 01.01.04

### Trattamento campioni e metodi di analisi

Rev. 0		
Soggetti partecipanti	Verifica Coordinatore task (data e firma)	Approvazione ISPRA (data e firma)
ARPA Lombardia	23/4/2014 Maurizio Forte (ARPA Lombardia) 	30/04/2014 Giancarlo Torri (ISPRA) 
ARPA Lazio		
ARPA Piemonte		
ARPA Umbria		
Croce Rossa Italiana		

---

Note

Revisioni

n.	data	Oggetto modifica

---

L'istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), le Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente (ARPA), le Agenzie Provinciali per la Protezione dell'Ambiente (APPA), la Croce Rossa Italiana e le persone che agiscono per loro conto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute nel presente documento.

### **Autori**

Maurizio Forte (ARPA Lombardia)  
Rosella Rusconi (ARPA Lombardia)  
Luca Albertone (ARPA Piemonte)  
Giuliana Garbarino (ARPA Piemonte)  
Giorgio Evangelisti (ARPA Lazio)  
Paola Sabatini (ARPA Umbria)  
Claudia Fontana (Croce Rossa Italiana)

### **Ringraziamenti**

Si ringraziano:

Sonia Fontani (ISPRA) per la costante presenza ed il coordinamento editoriale

I colleghi non sopra citati di ARPA Lombardia e ARPA Piemonte per il contributo tecnico:

Giuseppe Abbate, Silvia Arrigoni, Silvia Bellinzona, Pietro Badalamenti, Stefania Costantino, Annamaria Cugini, Gianni Gadaleta, Daniela Lunesu, Michelino Palermo, Marco Romanelli (ARPA Lombardia) e Mauro Magnoni, Stefano Bertino, Maria Clivia Losana, Maura Ghione, Manuela Marga, Roberta Olivetti, Laura Porzio (ARPA Piemonte).

I colleghi di altri Enti che hanno pazientemente letto e utilmente commentato le bozze del lavoro:

Lorenzo Achilli (ARPA Emilia Romagna), Mauro Bonomi (APPA Trento), Elena Caldognetto e Flavio Trotti (ARPA Veneto), Antonio Conti (ARPA Sicilia), Claudio Cristofaro (ARPA Molise), Pierino De Felice (ENEA INMRI), Donatella Desideri (Università di Urbino), Giacomina Durante (ARPA Calabria), Massimo Faure Ragani (ARPA Valle d'Aosta), Carmela Fortunato (ARPA Basilicata), Corrado Pantalone (ARPA Marche), Stefano Pegoretti (APPA Trento), Luca Verdi (APPA Bolzano).

---

## Sommario

1	TRATTAMENTO MATRICI E METODI ANALISI.....	8
1.1	Misure di spettrometria gamma .....	8
1.1.1	Omogeneità .....	10
1.1.2	Scelta del contenitore .....	10
1.1.3	Riempimento e geometria .....	11
1.1.4	Fondo ambientale e bianco.....	12
1.1.5	Correzione per il decadimento .....	12
1.1.6	Tempo morto, somma casuale, linearità della risposta.....	12
1.1.7	Sorgenti di taratura .....	12
1.1.8	Taratura in energia .....	13
1.1.9	Taratura in efficienza .....	14
1.1.10	Autoassorbimento, composizione chimica, densità .....	15
1.1.11	Somma per coincidenza .....	17
1.1.12	Software .....	19
1.1.13	Pretrattamento matrici .....	20
1.1.13.1	Matrici alimentari (e assimilabili) senza preconcentrazione .....	20
1.1.13.2	Matrici alimentari (e assimilabili) con preconcentrazione .....	21
1.1.13.3	Matrici ambientali .....	23
1.1.14	Misura radiometrica .....	28
1.1.15	Dati utili .....	28
1.2	Misure di alfa e beta emettitori .....	30
1.2.1	Contatori a scintillazione a stato solido.....	31
1.2.2	Contatori alfa/beta totali per scintillazione liquida (LSC) .....	31
1.2.3	Contatori alfa/beta totali a flusso di gas .....	33
1.2.4	Spettrometria alfa con rivelatori al silicio .....	34
1.2.5	Misure di attività alfa e beta totale .....	35
1.2.5.1	Misura nelle polveri totali sospese (MET-14).....	35
1.2.5.2	Misura nelle acque potabili e superficiali.....	35
1.2.5.3	Misura di suolo e sedimenti (MET-15) .....	36
1.2.6	Misure di <sup>90</sup> Sr e isotopi del plutonio in matrici ambientali e alimentari .....	37
1.2.6.1	Preparazione di matrici per la determinazione di <sup>90</sup> Sr.....	37
1.2.6.2	Separazione e misura di stronzio-90 .....	38
1.2.6.3	Separazione e misura degli isotopi alfa emettitori del plutonio .....	38
1.2.6.4	Pretrattamento matrici per la determinazione del plutonio .....	39
1.2.6.5	Separazione e misura del plutonio.....	39
1.2.6.6	Separazione e misura simultanea di stronzio-90 e plutonio .....	40
1.2.7	Misure radiochimiche sulle acque potabili.....	40
1.2.7.1	Preparazione .....	40
1.2.7.2	Trizio .....	40
1.2.7.3	Piombo-210.....	41
1.2.7.4	Plutonio .....	41
1.2.7.5	Polonio-210.....	41
1.2.7.6	Radio-226.....	41
1.2.7.7	Radio-228.....	42
1.2.7.8	Radon-222.....	42
1.2.7.9	Stronzio-90.....	42
1.2.7.10	Torio.....	42
1.2.7.11	Uranio.....	42
1.3	Metodi normati e di letteratura per i principali radionuclidi .....	44
1.3.1	Attività alfa e beta totale .....	44

---

1.3.2	Radionuclidi gamma-emettitori.....	44
1.3.3	Carbonio-14.....	45
1.3.4	Trizio.....	45
1.3.5	Piombo-210.....	46
1.3.6	Plutonio.....	46
1.3.7	Polonio-210.....	47
1.3.8	Radio.....	47
1.3.9	Radon-222.....	48
1.3.10	Stronzio-90.....	48
1.3.11	Torio.....	49
1.3.12	Uranio.....	49
1.4	Assicurazione di qualità dei metodi, validazione, limiti caratteristici .....	51
1.4.1	Generalità.....	51
1.4.2	Procedure di validazione dei metodi.....	51
1.4.2.1	Che cos'è la validazione.....	51
1.4.2.2	Quando e come applicare la validazione.....	52
1.4.2.3	Il processo di validazione.....	52
1.4.2.4	I parametri di validazione.....	53
1.4.3	Assicurazione di qualità del dato.....	55
1.4.4	Le carte di controllo.....	58
1.4.5	Calcolo delle incertezze.....	62
1.4.6	Limiti caratteristici.....	68
1.5	Bibliografia.....	74
	Appendice 1 - Conteggio per scintillazione liquida.....	75
	Appendice 2 - Calcolo delle incertezze.....	98
	Appendice 3 - I limiti caratteristici.....	102
	Appendice 4 - Elenco schede procedure.....	110

---

## **ACRONIMI**

ACCREDIA – Ente italiano di accreditamento (già SINAL)

APPA – Agenzie per la protezione dell'ambiente delle province autonome

ARPA – Agenzie regionali per la protezione dell'ambiente

ASTM – American society for testing and materials, ente di normazione statunitense

CRI – Croce Rossa Italiana

DSA – Direzione per la Salvaguardia Ambientale

DVA– Direzione Generale per le Valutazioni Ambientali

EML – Environmental Measurements Laboratory

EN – Norme Europee

ENEA – Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente

EPA – Environmental Protection Agency

INMRI – Istituto di Metrologia delle Radiazioni Ionizzanti

IRSA – Istituto di Ricerca Sulle Acque

ISO – International Organization for Standardization

ISPRA – Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale

ISS – Istituto Superiore di Sanità

MATTM – Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare

NIST – National institute of standards and technology, istituto metrologicoprincipale statunitense

UNI – Ente Nazionale Italiano di Unificazione

---

## **PREMESSA**

Il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare-Direzione Generale per le Valutazioni Ambientali (DVA) e l'ISPRA hanno stipulato una Convenzione avente per oggetto il supporto tecnico alla DSA (ora DVA) all'elaborazione di linee guida ed indirizzi metodologici.

La Convenzione include la linea di attività "Prevenzione dai rischi dell'esposizione a radiazioni ionizzanti", che a sua volta include la tematica "Implementazione di un sistema nazionale di monitoraggio della radioattività ambientale".

Nell'ambito della tematica sopra citata, attraverso una preventiva consultazione con tutte le Agenzie regionali e provinciali per la protezione ambientale e gli enti qualificati, quali l'Istituto Superiore di Sanità (ISS), l'Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile-Istituto Nazionale di Metrologia delle Radiazioni Ionizzanti (ENEA-INMRI) e la Croce Rossa Italiana (CRI), sono state individuate sedici specifiche attività prioritarie (task).

Per la realizzazione delle task sono state stipulate apposite convenzioni tra l'ISPRA e le ARPA, APPA, l'ENEA-INMRI e la CRI e un accordo con l'ISS. Nell'allegato tecnico alle convenzioni sono state individuate le compagini e i coordinatori delle task.

Il presente documento rappresenta il prodotto della task 01.01.04 "Trattamento campioni e metodi di analisi.". Alla realizzazione della task, coordinata da ARPA Lombardia hanno contribuito ARPA Lazio, ARPA Piemonte, ARPA Umbria, Croce Rossa Italiana

---

# 1 TRATTAMENTO MATRICI E METODI ANALISI

In questo capitolo vengono trattate e discusse le procedure analitiche utilizzate per la misura dei radionuclidi di interesse ambientale relativamente alla rete nazionale di monitoraggio della radioattività.

La prima parte riguarda la tecnica della spettrometria gamma: essa consente di quantificare un elevato numero di radioisotopi ed è la più diffusa ed utilizzata nei laboratori ARPA. Vengono trattati i principi generali e le criticità della metodologia e, successivamente, le procedure di trattamento dei campioni da sottoporre a misura.

La seconda parte si interessa delle tecniche di misura dei radionuclidi alfa e beta emettitori. Dapprima si illustrano le caratteristiche delle principali classi di strumenti utilizzati (contatori per scintillazione a stato solido, contatori per scintillazione liquida, contatori a flusso di gas, spettrometri alfa); successivamente si riassumono e si discutono le procedure di misura dell'attività alfa e beta totale e le tecniche radiochimiche per la separazione di  $^{90}\text{Sr}$  e degli isotopi del plutonio necessarie per la loro misura.

In aggiunta a questi parametri radiometrici richiesti dalla rete di monitoraggio, si è ritenuto utile inserire anche le procedure per la determinazione di alcuni radionuclidi naturali nelle acque, dato il crescente interesse di questo argomento.

La terza parte elenca i principali metodi normati relativi a tutte le misure trattate precedentemente.

La quarta parte approfondisce alcuni temi legati all'assicurazione di qualità del dato trattando brevemente le procedure per la validazione dei metodi, il calcolo delle incertezze e dei limiti caratteristici.

Nelle appendici vengono approfonditi alcuni dei temi già trattati nel testo ad uso di quanti ritengano di dedicare un'attenzione particolare a questi argomenti.

In ultimo sono state aggiunte le schede operative (contraddistinte con la sigla MET-NN) che sono destinate all'applicazione pratica delle procedure. La loro struttura è quella tipica delle Istruzioni Operative (e delle norme) e possono essere utilizzate indipendentemente dal testo del manuale.

## 1.1 Misure di spettrometria gamma

La spettrometria gamma ad alta risoluzione con rivelatori al germanio iperpuro (*HPGe* da *High Purity Germanium*) è una tecnica analitica non distruttiva tra le più diffuse in campo ambientale: tale tecnica permette l'identificazione e la quantificazione simultanea di centinaia di radionuclidi, sia naturali sia artificiali, tramite semplici trattamenti – costituiti essenzialmente da operazioni di omogeneizzazione e concentrazione – dei campioni sottoposti a prova.

Il punto di forza della spettrometria gamma è dovuto al fatto che nella maggior parte dei decadimenti radioattivi sono emessi fotoni gamma con energie caratteristiche ben definite. Solo in alcuni casi, come per emettitori beta puri quali  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  o elementi transuranici quali plutonio, il decadimento radioattivo non comporta l'emissione di fotoni gamma o le probabilità di emissione dei fotoni sono troppo piccole per applicazioni pratiche: in tali casi non è possibile utilizzare la spettrometria gamma per la loro identificazione ed è necessario utilizzare altre tecniche analitiche.

Le proprietà che caratterizzano le interazioni tra i fotoni e la materia (vedi Box 1.1.1 – Le interazioni dei fotoni con la materia) sono tali da rendere controllabile l'effetto matrice attraverso l'utilizzo, ove necessario, di opportuni fattori correttivi che dipendono dalla composizione chimica della matrice e dalla sua densità apparente. Il metodo si applica quindi, virtualmente, a qualsiasi matrice omogenea indipendentemente dalla sua composizione chimica e densità.



### BOX 1.1.1 – LE INTERAZIONI DEI FOTONI CON LA MATERIA

I fotoni nell'attraversare un mezzo possono interagire sia con gli elettroni sia con il nucleo atomico. Le interazioni con gli elettroni possono dar luogo a:

- effetto fotoelettrico;
- effetto Compton;
- diffusione Rayleigh;

mentre le interazioni con il nucleo sono responsabili di:

- reazioni fotonucleari;
- produzione di coppie.

L'effetto fotoelettrico consiste nell'interazione del fotone con un elettrone atomico, al quale il fotone cede tutta la sua energia; l'elettrone viene espulso dall'atomo acquistando un'energia cinetica pari all'energia del fotone incidente diminuita dell'energia di legame dell'elettrone.

Nell'effetto Compton il fotone interagisce con un elettrone libero cedendo a questo parte della sua energia: ne consegue una diffusione del fotone che risulterà avere un'energia inferiore; la differenza di energia tra fotone incidente e fotone diffuso sarà impartita all'elettrone sotto forma di energia cinetica. A differenza dell'effetto fotoelettrico il fotone non cede tutta la sua energia in una sola interazione, ma rilascia solo una frazione della propria energia deviando rispetto alla direzione incidente.

La diffusione Rayleigh, o scattering coerente, è un processo nel quale il fotone incidente viene deviato dalla sua direzione iniziale senza trasmettere energia al mezzo attraversato, per cui non ci occuperemo di tale interazione.

Le reazioni fotonucleari sono reazioni nucleari tra i fotoni ed i nuclei atomici: non verranno trattate nel seguito in quanto le energie dei fotoni necessarie ad originare tali reazioni sono molto più grandi delle energie dei fotoni emessi nei decadimenti radioattivi, pari al massimo a circa 3 MeV.

La produzione di coppie è il processo mediante il quale un fotone si materializza creando una coppia elettrone-positrone: tale processo può verificarsi solo se il fotone possiede un'energia maggiore della somma delle masse delle due particelle prodotte, pari a 1022 keV. Si ha poi l'annichilazione delle particelle create, ossia la totale trasformazione della massa in energia, con conseguente emissione di due fotoni di energia pari alla massa a riposo del positrone e dell'elettrone (511 keV).

Le modalità di interazione più rilevanti ai fini della spettrometria gamma sono quindi l'effetto fotoelettrico, l'effetto Compton e la produzione di coppie.

I fotoni nell'attraversare un mezzo cedono parte della loro energia al mezzo stesso. Indicando con  $I_0$  l'intensità iniziale di un fascio collimato di fotoni – condizioni di “buona” geometria – l'intensità  $I(x)$  dei fotoni dopo aver attraversato uno spessore  $x$  di materiale è data da:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}$$

dove  $\mu$  è detto coefficiente di attenuazione lineare e dipende sia dall'energia del fotone sia dalle caratteristiche del mezzo attraversato. Il coefficiente di attenuazione lineare  $\mu$  è la somma dei coefficienti parziali per i tre processi elementari di interazione con la materia, cioè:

$$\mu = \mu_{\text{Fotoelettrico}} + \mu_{\text{Compton}} + \mu_{\text{ProduzioneCoppie}}$$

I coefficienti di attenuazione possono essere espressi anche come coefficienti di attenuazione massici  $\mu/\rho$ ; conseguentemente lo spessore attraversato deve essere espresso come  $x/\rho$ .

Per composti e miscele vale la relazione:

$$\mu_{\text{composto}} = \sum_{\text{elementi}} w_{\text{elemento}} \cdot \frac{\mu_{\text{elemento}}}{\rho_{\text{elemento}}} \cdot \rho_{\text{composto}}$$

dove  $w_{\text{elemento}}$  è la frazione in massa del singolo elemento nel composto.

Un'apparecchiatura per spettrometria gamma è schematicamente composta da un rivelatore costituito da un cristallo di germanio iperpuro (vedi Box 1.1.2 – Principali caratteristiche di un rivelatore) raffreddato a circa

---

80 K con azoto liquido, o adeguati apparati refrigeranti, posizionato all'interno di un pozzetto di piombo con la funzione di schermo, un preamplificatore, un modulo alta tensione, un amplificatore, un convertitore analogico digitale (ADC), una memoria multicanale (MCB), un computer ed un software di analisi. Per la strumentazione di più recente realizzazione alcuni degli elementi citati possono essere integrati in un unico apparato.

### **BOX 1.1.2 – PRINCIPALI CARATTERISTICHE DI UN RIVELATORE**

#### *Range energetico*

La risposta di un rivelatore dipende innanzitutto dall'energia del fotone incidente. I rivelatori più diffusi sono rivelatori coassiali di tipo  $p$  o  $n$  caratterizzati da differenti range energetici, indicativamente:

- 5 keV ÷ 2 MeV per rivelatori di tipo  $n$ ;
- 50 keV ÷ 2 MeV per rivelatori di tipo  $p$ .

#### *Risoluzione e forma del picco*

Il picco dovuto all'interazione per effetto fotoelettrico ha idealmente forma gaussiana. La risoluzione, che rappresenta la capacità di un rivelatore di distinguere tra valori di energia prossimi tra loro, è espressa dalla larghezza a metà altezza del picco FWHM (*Full Width Half Maximum*). La relazione tra FWHM e la  $\sigma$  di una gaussiana è data da:

$$\text{FWHM} = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma \cong 2.355\sigma$$

Tipicamente la FWHM è compresa nell'intervallo 1,5 keV ÷ 3 keV a 1,33 MeV.

#### *Efficienza relativa*

E' data dal rapporto tra l'efficienza a 1,33 MeV per una sorgente puntiforme di  $^{60}\text{Co}$  posta coassialmente al rivelatore ad una distanza di 25 cm e l'efficienza, nella stessa configurazione, di un rivelatore NaI 3"×3". L'efficienza relativa è proporzionale al volume del rivelatore e per la maggior parte delle applicazioni varia nel range 10% ÷ 100%.

Da un punto di vista strettamente operativo la misura per spettrometria gamma viene effettuata inserendo il campione – se necessario opportunamente omogeneizzato e concentrato – in appositi contenitori e posizionando gli stessi all'interno del pozzetto a contatto con il rivelatore, per poi procedere con l'acquisizione dello spettro e la sua elaborazione.

Nonostante l'apparente semplicità operativa nell'esecuzione della prova sono numerosi i fattori che influenzano la corretta esecuzione della stessa, sia in fase di trattamento sia in fase di analisi. Senza pretesa di completezza nel seguito verranno indicati i principali fattori che possono avere influenza diretta sui risultati di prova: spetta ad ogni laboratorio valutare quali fattori considerare, individuare gli strumenti più adeguati per effettuare le correzioni necessarie e stimare i rispettivi contributi all'incertezza composta associata al risultato della misura.

#### **1.1.1 Omogeneità**

Le misure di spettrometria gamma si basano sul presupposto che il campione sia omogeneo. I campioni solidi devono essere ridotti in piccoli pezzi mediante sminuzzamento o macinazione, ben miscelati e pressati in modo da ridurre il volume d'aria. Se il campione è costituito da una fase solida ed una liquida, è necessario separare le due fasi o renderle stabilmente omogenee attraverso un adeguato pretrattamento.

#### **1.1.2 Scelta del contenitore**

I contenitori utilizzati sono normalmente bottiglie, barattoli, beaker di Marinelli in materiale plastico di volume variabile da 10 cm<sup>3</sup> a 2000 cm<sup>3</sup>.

Se il campione da analizzare ha caratteristiche di corrosività tali da potere danneggiare il contenitore, occorre utilizzare altri tipi di contenitori: ad esempio, nel caso di campioni di solventi od oli essenziali non compatibili con contenitori in polietilene, devono essere utilizzati contenitori in vetro.

Il materiale plastico non è a tenuta di  $^{222}\text{Rn}$ , quindi questo non è adatto a misure in cui  $^{222}\text{Rn}$  e figli a vita breve devono portarsi all'equilibrio secolare con il progenitore  $^{226}\text{Ra}$ . In tal caso devono essere utilizzati contenitori di materiale sicuramente non permeabile, ad esempio acciaio, con chiusure a tenuta e riempiti completamente dalla matrice in modo da non presentare spazi di testa che darebbero luogo a disomogeneità, in misura variabile in funzione della matrice, a causa del maggiore coefficiente di solubilità del radon in aria. Per ogni tipo di contenitore utilizzato deve essere effettuata una specifica taratura in efficienza.

I contenitori sono spesso forniti di tacca di livello; in mancanza di essa è possibile fissarne una per confronto con un contenitore tarato. E' opportuno verificare l'effettivo volume di riempimento ad esempio pesando il contenitore riempito a livello con acqua distillata. E' anche opportuno verificare le dimensioni dei contenitori di ogni nuova partita per assicurarsi che non siano state apportate variazioni.

### 1.1.3 Riempimento e geometria

Il volume di campione trasferito nel contenitore per l'analisi deve corrispondere al volume nominale del contenitore per cui è stata effettuata la taratura, accantonando se necessario le eventuali eccedenze o aggiungendo, omogeneizzandolo, materiale inerte tale da non influenzare l'analisi. E' anche possibile determinare preliminarmente il volume del campione mediante opportuna vetreria tarata sebbene nel caso di campioni solidi sia possibile un differente impaccamento che può determinare una variazione del volume.

E' opportuno valutare la relazione tra l'effettiva geometria di riempimento del contenitore di misura e quella della sorgente utilizzata per la taratura in efficienza e quindi l'incertezza associata al riempimento che entrerà a far parte dell'incertezza composta (vedi Box 1.1.3 – Relazione tra riempimento ed efficienza). La configurazione geometrica del sistema di misura (campione + rivelatore) deve essere la stessa utilizzata per la taratura. Per ogni eventuale variazione devono essere applicate opportune correzioni.

#### BOX 1.1.3 – RELAZIONE TRA RIEMPIMENTO ED EFFICIENZA

Variazioni del livello di riempimento effettivo del contenitore utilizzato per l'analisi introducono una differenza tra la geometria di analisi e quella di taratura in efficienza e di conseguenza (se non è possibile ricondurre il campione in analisi alla geometria di riferimento) può rendersi necessario l'utilizzo di fattori correttivi. Un esempio dell'entità di questo effetto è riportato nelle due tabelle seguenti, i cui dati numerici sono stati valutati per la geometria Marinelli da  $1000\text{ cm}^3$  e per un beaker cilindrico da  $100\text{ cm}^3$  con diametro pari a 60 mm.

*Variazione % dell'efficienza di rivelazione in funzione del livello di riempimento effettivo del contenitore di analisi – Marinelli  $1000\text{ cm}^3$  (dati ARPA Lombardia).*

Differenza assoluta tra il livello di riempimento di riferimento e quello di misura (mm)	Differenza % in efficienza rispetto alla geometria di taratura
0	0
- 5 mm	+ 3,7%
+ 5 mm	- 3,7%

*Variazione % dell'efficienza di rivelazione in funzione del livello di riempimento effettivo del contenitore di analisi – Beaker cilindrico  $100\text{ cm}^3$  (dati ARPA Lombardia).*

Differenza assoluta tra il livello di riempimento di riferimento e quello di misura (mm)	Differenza % in efficienza rispetto alla geometria di taratura
0	0
- 3 mm	+ 5,2%
+ 3 mm	- 5,2%

### 1.1.4 Fondo ambientale e bianco

La sottrazione del fondo ambientale deve sempre essere effettuata, anche quando i radionuclidi di interesse non sono identificabili nel fondo stesso: in particolare tale sottrazione deve sempre essere effettuata per radionuclidi naturali.

Il contenitore di misura ed eventuali reagenti o materiali utilizzati per il prelievo o la preparazione del campione possono dare anch'essi un contributo: in questo caso sarà necessario sottrarre tale contributo per consentire la corretta quantificazione dei radionuclidi presenti nel campione. Ci si riferisce a tale correzione con il termine di sottrazione del bianco.

La metodica per la valutazione del fondo (in assenza di contenitore, con contenitore vuoto o riempito d'acqua di laboratorio) deve essere specificata nella procedura di prova del laboratorio.

### 1.1.5 Correzione per il decadimento

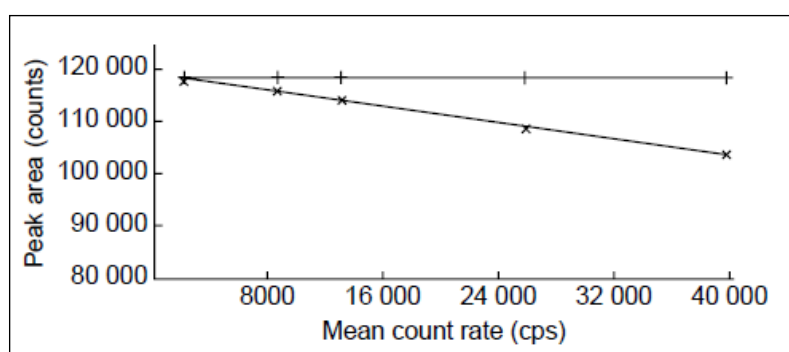
Tutte le attività devono essere riportate ad una specifica data di riferimento: se non diversamente indicato la data di riferimento coincide con la data di prelievo.

Nel caso di campionamenti non puntuali ma estesi nel tempo – come nel caso del prelievo di particolato atmosferico – è opportuno considerare anche il decadimento nel corso del prelievo. In questo caso la data di riferimento è la media tra la data di inizio e la data di fine del prelievo.

### 1.1.6 Tempo morto, somma casuale, linearità della risposta

La registrazione di un segnale richiede un tempo – detto tempo morto, dell'ordine di 10  $\mu\text{s}$  per segnale – durante il quale il rivelatore rimane insensibile ad altri segnali: se un secondo evento non dista temporalmente dal primo per più del tempo morto, non può essere processato. È quindi necessario conoscere il tempo morto per determinare correttamente il rateo di conteggio. La correzione per il tempo morto – normalmente effettuata dall'elettronica di conteggio associata al rivelatore – deve sempre essere effettuata.

Al crescere del rateo di emissione la correzione per il tempo morto non è più sufficiente, dal momento che due segnali possono essere registrati contemporaneamente: si ha in questo caso un segnale dato dalla somma dei due segnali singoli. Questo fenomeno, detto di somma casuale dal momento che non è dovuto ad alcuna correlazione tra i fotoni emessi, può essere trascurato a bassi ratei di conteggio, tipicamente al di sotto di 2000  $\text{s}^{-1}$  (fonte ASTM D7282-06 “Standard Practice for Set-up, Calibration, and Quality Control of Instruments Used for Radioactivity Measurements”). Per ratei di conteggio più elevati possono essere utilizzati opportuni fattori correttivi o algoritmi di correzione gestiti dall'elettronica di conteggio associata al rivelatore (*Pile-Up Correction*), allo scopo di garantire la linearità della risposta.



**Figura 1.1** – Effetto tipico della somma casuale sulla linearità della risposta (col simbolo x il rateo di conteggio non corretto per la somma casuale e con simbolo + il rateo di conteggio corretto per la somma casuale).

### 1.1.7 Sorgenti di taratura

La taratura di rivelatori al germanio iperpuro (HPGe) deve essere effettuata con sorgenti certificate contenenti radionuclidi gamma emittenti con emissioni a energie differenti, distribuite sull'intero intervallo di taratura (tipicamente da 50 keV a 2 MeV); i certificati devono essere emessi da Istituti metrologici primari o Centri di taratura ACCREDIA LAT o equivalenti. Tipicamente le sorgenti sono in forma di soluzioni

acquose a densità  $1 \text{ kg/dm}^3$  e possono essere diluite per la realizzazione di sorgenti di taratura nelle diverse geometrie di misura; queste sorgenti devono essere utilizzate entro breve tempo dalla data della loro preparazione allo scopo di minimizzare i fenomeni di evaporazione delle stesse nei contenitori di prova. La data di scadenza della sorgente deve essere valutata e fissata dal laboratorio in funzione della propria esperienza, delle modalità di conservazione e delle caratteristiche della sorgente stessa. In alternativa, è possibile richiedere al fornitore la preparazione di sorgenti di taratura già inserite nei contenitori di analisi utilizzati dal laboratorio; in questo caso le sorgenti a densità unitaria sono tipicamente in forma di gel o comunque su supporto solido. E' possibile richiedere al fornitore anche la preparazione di sorgenti a densità diversa da  $1 \text{ kg/dm}^3$ .

Nella tabella seguente è riportata, a titolo esemplificativo, la miscela di radionuclidi tipica di una sorgente di taratura.

**Tabella. 1.1** – Miscela di radionuclidi tipica di una sorgente di taratura.

Radionuclide	Energia (keV)
$^{241}\text{Am}$	59,54
$^{109}\text{Cd}$	88,03
$^{57}\text{Co}$	122,06
$^{57}\text{Co}$	136,47
$^{139}\text{Ce}$	165,86
$^{51}\text{Cr}$	320,08
$^{113}\text{Sn}$	391,70
$^{85}\text{Sr}$	514,01
$^{137}\text{Cs}$	661,66
$^{88}\text{Y}$	898,04
$^{60}\text{Co}$	1173,23
$^{60}\text{Co}$	1332,49
$^{88}\text{Y}$	1836,06

Per la taratura al di sotto di 50 keV si utilizzano – tipicamente – sorgenti di  $^{210}\text{Pb}$  (46 keV) e, solo per rivelatori di tipo n,  $^{55}\text{Fe}$  (5,9 keV); in questo caso però l'effetto dell'autoassorbimento del campione in funzione della composizione chimica del campione diventa significativo e deve essere opportunamente valutato. L'attività da introdurre nei contenitori di misura per la realizzazione delle sorgenti di taratura deve essere tale da ottenere almeno 10000 conteggi nell'area netta dei picchi utilizzati per la taratura.

### 1.1.8 Taratura in energia

La taratura in energia permette l'identificazione qualitativa dei radionuclidi presenti nel campione sottoposto a prova. Essa consiste nel ricavare la relazione tra i canali dello spettro e l'energia dei fotoni gamma emessi dalla sorgente (figura 1.2), nonché la relazione tra la FWHM e l'energia dei fotoni (figura 1.3); non dipende dalle caratteristiche geometriche sorgente-rivelatore né dalla densità della sorgente, per cui è comune a tutte le geometrie di misura. L'esito della taratura in energia produce due funzioni di regressione.

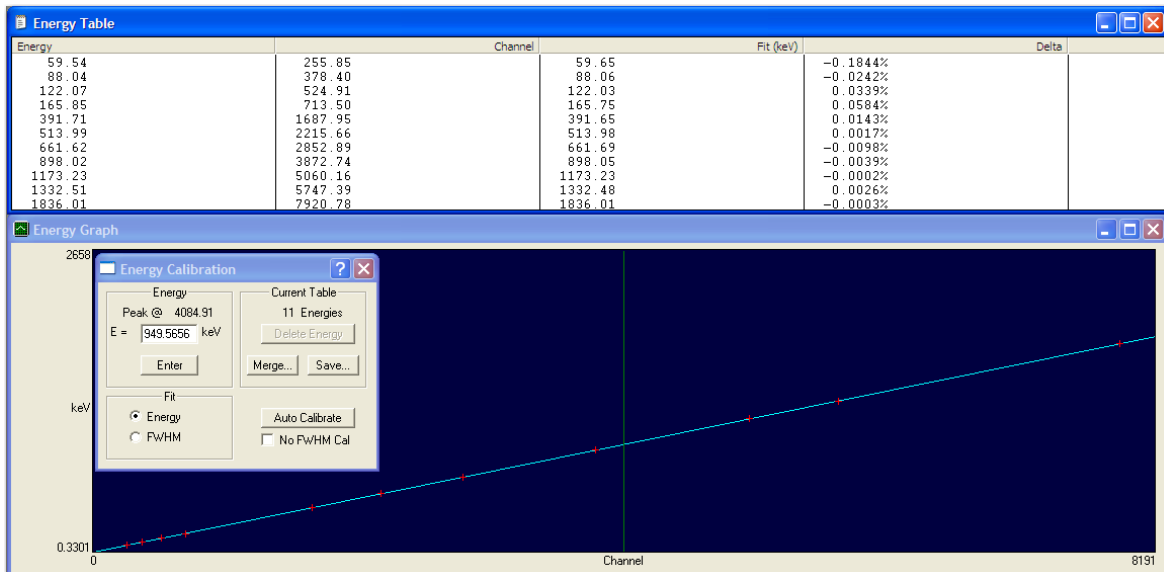


Figura 1.2 – Andamento tipico della taratura in energia per un rivelatore al germanio iperpuro, beaker di Marinelli da 1 L, rivelatore tipo n efficienza relativa 40% (Dati Arpa Piemonte).

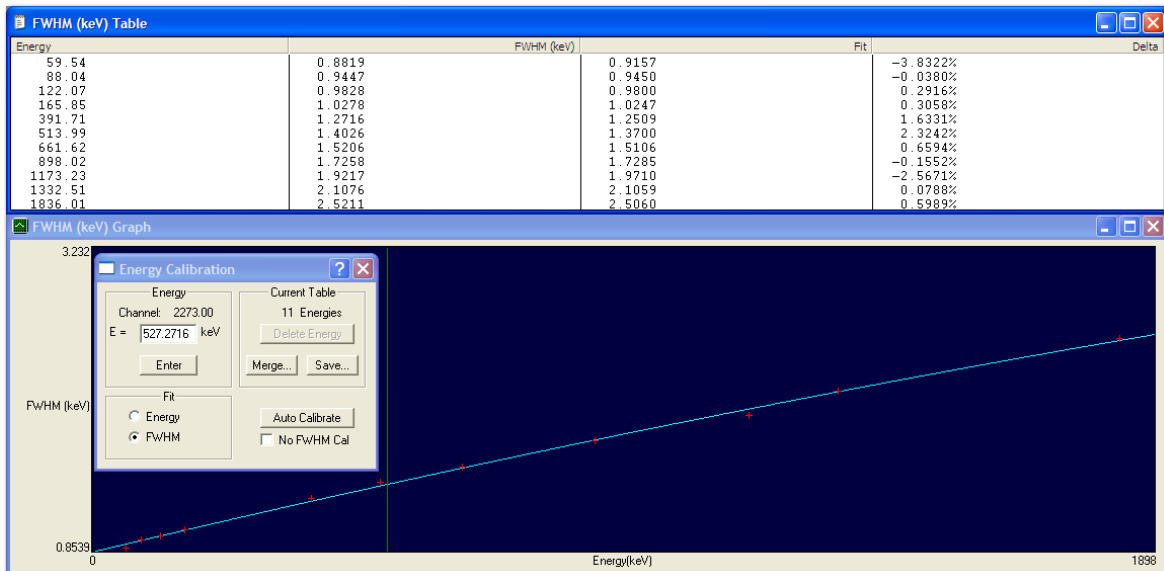


Figura 1.3 – Andamento tipico della FWHM in funzione dell'energia per un rivelatore al germanio iperpuro, beaker di Marinelli da 1 L, rivelatore tipo n efficienza relativa 40% (Dati Arpa Piemonte).

### 1.1.9 Taratura in efficienza

La taratura in efficienza permette la determinazione quantitativa dei radionuclidi presenti nel campione sottoposto a prova. Si definiscono due efficienze:

- l'efficienza fotoelettrica, definita come il rapporto tra il rateo di conteggio nell'area netta del picco dovuto all'interazione per effetto fotoelettrico e il rateo di emissione del fotone gamma corrispondente;
- l'efficienza totale, definita come il rapporto tra il rateo di conteggio integrato su tutto lo spettro – al netto del fondo – e il rateo di emissione del fotone gamma corrispondente.

La taratura in efficienza consiste nel ricavare la relazione tra l'efficienza di rivelazione fotoelettrica e l'energia della radiazione gamma (figura 1.4), e deve sempre essere effettuata.

La taratura in efficienza totale può essere necessaria ad esempio ai fini dell'utilizzo di alcuni metodi di correzione dell'effetto somma. E' necessario tenere conto, in fase di taratura, della presenza di radionuclidi con emissioni in coincidenza eventualmente presenti nella sorgente di taratura.(vedi par. 1.1.11).

La taratura in efficienza dipende dalle caratteristiche geometriche sorgente-rivelatore, per cui per ogni rivelatore è necessaria una specifica taratura in efficienza per ogni geometria di misura e per ogni configurazione relativa della sorgente rispetto al rivelatore. Esistono algoritmi – implementati anche in software commerciali – che consentono di derivare la taratura in efficienza per una geometria a partire dalla taratura in un'altra geometria: si ha in questo caso un trasferimento di efficienza. Esiste inoltre un altro approccio alla taratura in efficienza basato sull'utilizzo di metodi Monte Carlo a partire dalle caratteristiche del rivelatore e della geometria di misura.

La taratura in efficienza è valida esclusivamente all'interno dell'intervallo energetico definito dalla taratura in energia. L'esito della taratura in efficienza consiste in una o più curve di regressione polinomiali.

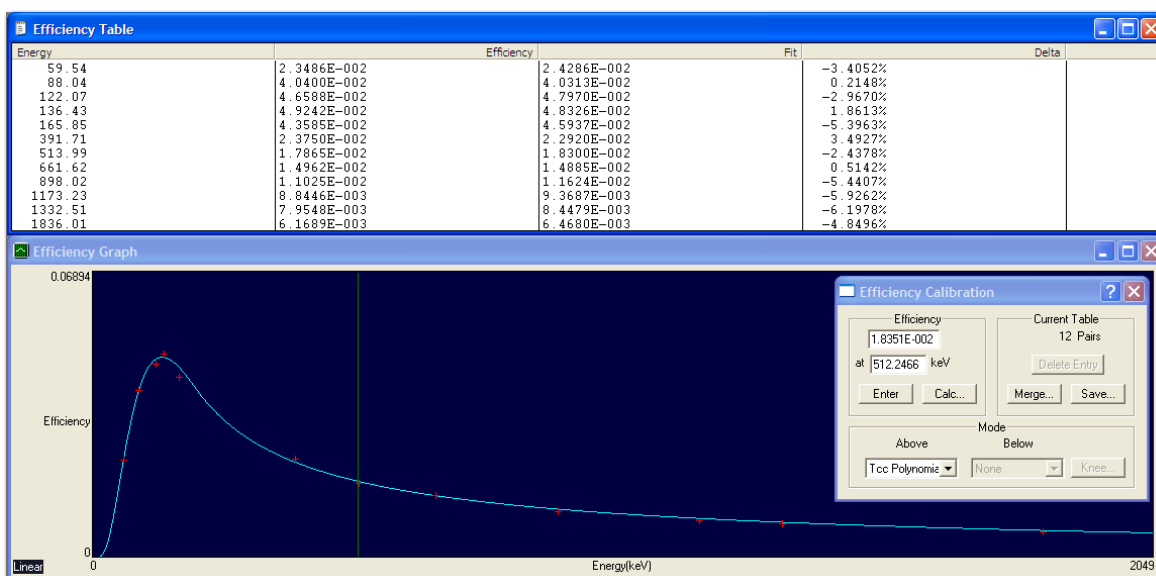


Figura 1.4 – Andamento tipico della taratura in efficienza per un rivelatore al germanio iperpuro. Beaker di Marinelli da 1 L, rivelatore tipo p efficienza relativa 30% (Dati Arpa Piemonte).

### 1.1.10 Autoassorbimento, composizione chimica, densità

Per autoassorbimento si intende il fenomeno secondo il quale si ha un assorbimento di radiazioni da parte della matrice stessa che le emette.

Per fotoni di energia superiore a 100 keV, l'autoassorbimento dipende pressoché esclusivamente dalla densità del campione. Per fotoni di energia inferiore a 100 keV è necessario considerare anche l'effetto della composizione chimica della matrice analizzata.

Deve quindi essere sempre determinata la densità apparente del campione – ottenuta dividendo la massa del campione per il volume nominale del contenitore – e verificato che sia compresa nell'intervallo di accettabilità definito dal laboratorio al momento della taratura. Nei casi in cui è necessario considerare anche l'effetto della composizione chimica del campione, la stessa deve essere stimata almeno approssimativamente (anche utilizzando dati di letteratura) e verificato che sia compatibile con la composizione chimica della matrice utilizzata per la taratura, oppure utilizzata come dato di ingresso nella applicazione di metodi numerici di correzione.

Un esempio di calcolo del fattore correttivo, nel caso in cui la densità del campione sottoposto a prova o la sua composizione chimica sia diversa dalla densità della sorgente di taratura, è riportato di seguito:

$$k = \frac{\epsilon_{\text{Campione}}}{\epsilon_{\text{Sorgente}}} = \frac{\mu_{\text{Sorgente}} \cdot (1 - e^{-\mu_{\text{Campione}} \cdot t})}{\mu_{\text{Campione}} \cdot (1 - e^{-\mu_{\text{Sorgente}} \cdot t})}$$

dove  $\mu_{\text{Sorgente}}$  e  $\mu_{\text{Campione}}$  sono, rispettivamente, i coefficienti di attenuazione lineari per la sorgente di taratura e per il campione sottoposto a prova (vedi Box 1.1.1 – Le interazioni dei fotoni con la materia e Box 1.1.4 – Coefficienti di attenuazione), mentre  $t$  è la lunghezza equivalente per la specifica geometria sorgente-rivelatore (vedi Box 1.1.5 – Lunghezza equivalente).



Le correzioni per autoassorbimento possono essere valutate in diversi modi, anche facendo riferimento all'uso di software commerciali.

E' importante osservare che il fattore correttivo per autoassorbimento non dipende linearmente né dai coefficienti di attenuazione lineare né dalla densità apparente del campione. Per emissioni al di sopra di 100 keV la composizione chimica può ritenersi trascurabile, in quanto i fattori correttivi non si discostano significativamente dall'unità, se le densità apparenti sono confrontabili. Invece, la correzione per densità apparente del campione non è quasi mai trascurabile, anche se la sua entità decresce rapidamente all'aumentare dell'energia dei fotoni gamma.

### BOX 1.1.4 – COEFFICIENTI DI ATTENUAZIONE

Una vasta libreria di coefficienti di attenuazione è fornita da NIST attraverso due diversi DB:

- *Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients* (<http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/index.cfm>)
- *XCOM: Photon Cross Sections Database* (<http://www.nist.gov/pml/data/xcom/index.cfm>).

XCOM consente di determinare i coefficienti di attenuazione per composti e miscele, a partire dalla loro composizione. Nelle tabelle seguenti sono riportati, a titolo esemplificativo, i coefficienti di attenuazione massici  $\mu/\rho$  per acqua e suolo, assumendo per quest'ultimo una composizione chimica standard tratta dalla letteratura; sono inoltre riportati i fattori correttivi per autoassorbimento  $k$  assumendo che la sorgente di taratura sia in soluzione acquosa. Si può facilmente osservare che al di sopra di 100 keV la composizione chimica può ritenersi trascurabile, mentre non è in generale trascurabile la densità.

*Composizione chimica di un suolo standard (fonte EPA 402-R-93-081).*

Elemento	Frazione massica
H	0,021
C	0,016
O	0,577
Al	0,050
Si	0,271
K	0,013
Ca	0,041
Fe	0,011

*Coefficienti di attenuazione massici per acqua e suolo e fattori correttivi per autoassorbimento con  $t=1$  cm.*

Energia (keV)	$\mu/\rho$ – acqua ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	$\mu/\rho$ – suolo ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	k ( $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ )	k ( $\rho=2 \text{ g/cm}^3$ )
10	5,10E+000	2,03E+001	0,253	0,126
50	2,08E-001	3,09E-001	0,953	0,826
100	1,65E-001	1,64E-001	1,000	0,925
500	9,67E-002	8,86E-002	1,004	0,961
1000	7,07E-002	6,47E-002	1,003	0,972
2000	4,94E-002	4,55E-002	1,002	0,980
3000	3,97E-002	3,69E-002	1,001	0,983



### BOX 1.1.5 – LUNGHEZZA EQUIVALENTE

Il concetto di lunghezza equivalente è stato inizialmente introdotto per sorgenti sferiche nell'ipotesi che il rivelatore possa considerarsi puntiforme. Un semplice algoritmo per la stima della lunghezza equivalente nel caso di geometrie estese a contatto con il rivelatore – configurazione nella quale le dimensioni del rivelatore non possono essere trascurate – è riportato in Sima O., “Photon attenuation for samples in Marinelli beaker geometry: an analytical computation”, Health Physics, 62, (1992).

Per i beaker di Marinelli l'algoritmo proposto fornisce la seguente espressione della lunghezza equivalente t:

$$\left\{ \begin{array}{l} t = \frac{1}{p} [f(r_e, h_1) + f(r_e, h_0) - f(r_i, h_2) - f(r_i, h_0)] \\ p = 1 + \frac{h_0}{\sqrt{h_0^2 + r_i^2}}, \quad h_1 = h_e - h_0, \quad h_2 = h_i - h_0 \\ f(r, h) = r \cdot \arctg\left(\frac{h}{r}\right) + \frac{h}{2} \cdot \ln\left[\left(\frac{r}{h}\right)^2 + 1\right] \end{array} \right.$$

dove  $r_i$ ,  $h_i$ ,  $r_e$ ,  $h_e$  sono rispettivamente i raggi e le altezze interne ed esterne del beaker di Marinelli e  $h_0$  è la distanza tra il centro del rivelatore e la base inferiore del beaker.

Per contenitori di forma cilindrica si può ricavare un'espressione analoga:

$$\left\{ \begin{array}{l} t = \frac{1}{p} [f(r, h + h_0) - f(r, h)] \\ p = 1 - \frac{h_0}{\sqrt{r^2 + h_0^2}} \\ f(r, h) = r \cdot \arctg\left(\frac{h}{r}\right) + \frac{h}{2} \cdot \ln\left[\left(\frac{r}{h}\right)^2 + 1\right] \end{array} \right.$$

dove  $r$ ,  $h$  sono raggio ed altezza del contenitore e  $h_0$  è la distanza tra il centro del rivelatore e la base inferiore del contenitore.

#### 1.1.11 Somma per coincidenza

Radionuclidi con emissioni in cascata – quali ad esempio  $^{134}\text{Cs}$  e  $^{152}\text{Eu}$  – possono essere soggetti a perdite di conteggio per somme in coincidenza (*TCC True Coincidence Correction*), soprattutto nel caso di rivelatori ad alta efficienza e geometrie di conteggio ad elevata efficienza geometrica; per rivelatori a bassa efficienza o per geometrie che vedono il rivelatore sotto un piccolo angolo solido, l'effetto può considerarsi trascurabile. Il fenomeno deriva dal fatto che due segnali – corrispondenti a due diverse emissioni gamma – possono essere registrati contemporaneamente: si ha così una diminuzione dei conteggi per le singole emissioni gamma (*summing out*) ed un segnale dovuto dalla somma dei due segnali singoli (*summing in*).

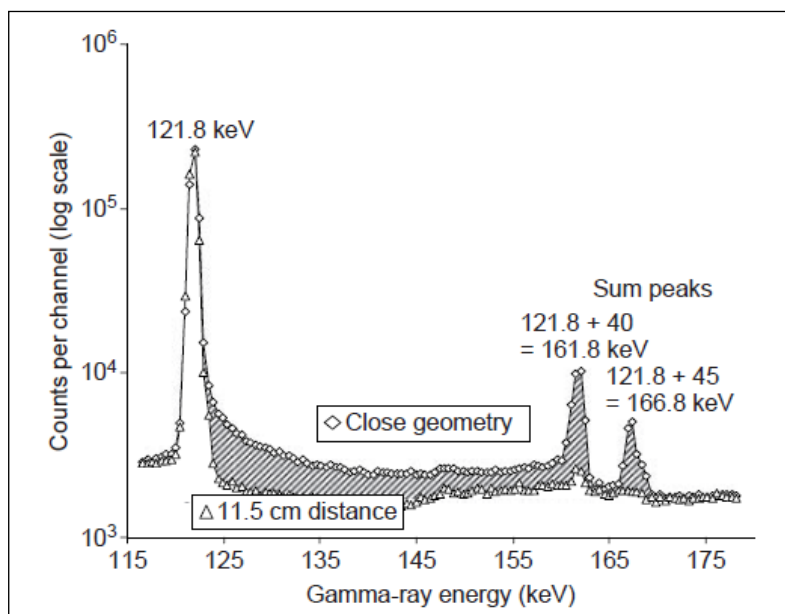


Figura 1.5 – Effetto della somma per coincidenza nel caso di  $^{152}\text{Eu}$ .

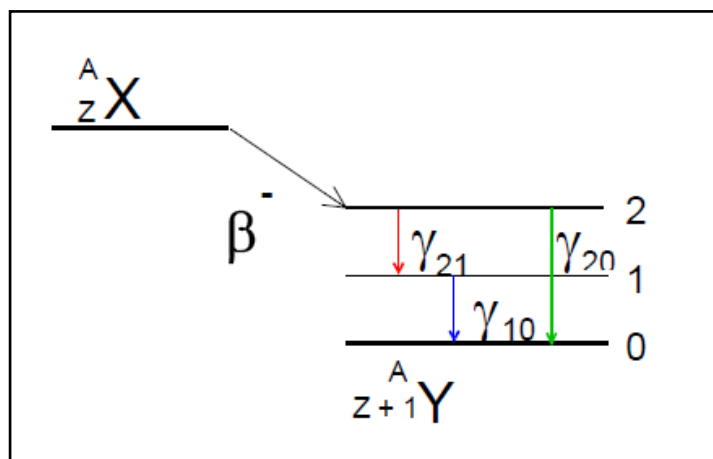


Figura 1.6 – Generico schema di decadimento con emissioni in cascata.

Per il generico schema di decadimento riportato in figura il rateo di conteggio atteso all'energia  $E_{10}$  si può esprimere come:

$$N_{10} = AP_{10}\varepsilon(E_{10})[1 - P_{21}\varepsilon_t(E_{21})]$$

da cui si ottiene il fattore correttivo per somma per coincidenza:

$$C_{10} = [1 - P_{21}\varepsilon_t(E_{21})]^{-1}$$

dove:

$N_{ij}$  = rateo di conteggio netto per il fotone di energia  $E_{ij}$

$A$  = attività della sorgente

$P_{ij}$  = probabilità di emissione per il fotone di energia  $E_{ij}$

$\varepsilon$  = efficienza fotoelettrica

$\varepsilon_t$  = efficienza totale

$E_{ij}$  = energia del fotone per la transizione dal livello  $i$  al livello  $j$

$C_{ij}$  = fattore correttivo per somma per coincidenza

In modo analogo si possono scrivere i fattori correttivi per le altre emissioni riportate nello schema in figura 1.6, che dipendono dallo schema di decadimento e dall'efficienza totale  $\varepsilon_t$ .

In generale la correzione per coincidenza dipende dal radionuclide, dal rivelatore e dalle caratteristiche geometriche sorgente-rivelatore. La correzione non è necessaria per radionuclidi che non presentano

emissioni in cascata o nel caso in cui i radionuclidi di interesse siano presenti anche nella sorgente di taratura.

Le correzioni per coincidenza possono essere valutate in diversi modi, anche facendo riferimento all'uso di software commerciali (Box 1.1.6 – Somma per coincidenza).

### BOX 1.1.6 – SOMMA PER COINCIDENZA

Nella tabella seguente sono presentati, a titolo esemplificativo, i fattori correttivi valutati per alcuni radionuclidi utilizzando il software GESPECOR (<http://www.gespecor.de/en/>). I fattori correttivi sono stati valutati per due diversi rivelatori con efficienza relativa pari rispettivamente al 30% e al 50% per soluzioni acquose nelle geometrie Marinelli 1000 cm<sup>3</sup>, Marinelli 450 cm<sup>3</sup>, beaker cilindrico 100 cm<sup>3</sup>.

*Fattori correttivi per somma per coincidenza (dati Arpa Umbria).*

Radionuclide	keV	Rivelatore tipo p Eff.=30%			Rivelatore tipo n Eff.=50%	
		Marinelli 1000 cm <sup>3</sup>	Marinelli 450 cm <sup>3</sup>	Beaker 100 cm <sup>3</sup>	Marinelli 1000 cm <sup>3</sup>	Beaker 100 cm <sup>3</sup>
<sup>57</sup> Co	122,06	0,999	0,999	1,000	0,998	0,995
	136,47	0,999	0,999	1,000	1,011	1,023
<sup>60</sup> Co	1173,23	0,938	0,915	0,940	0,916	0,927
	1332,49	0,936	0,912	0,939	0,913	0,924
<sup>131</sup> I	284,31	0,967	0,956	0,969	0,891	0,884
	364,49	1,002	1,003	1,002	1,003	1,004
	636,99	1,000	1,000	1,000	1,001	1,001
<sup>133</sup> Ba	81,00	0,904	0,874	0,912	0,803	0,800
	276,40	0,934	0,911	0,940	0,754	0,738
	302,85	0,961	0,948	0,968	0,792	0,775
	356,01	0,968	0,957	0,973	0,839	0,826
<sup>134</sup> Cs	383,85	1,035	1,052	1,050	0,954	0,945
	563,23	0,856	0,809	0,863	0,810	0,833
	569,32	0,857	0,810	0,865	0,811	0,834
	604,69	0,910	0,880	0,915	0,880	0,897
	795,84	0,910	0,880	0,916	0,881	0,896
<sup>152</sup> Eu	801,93	0,867	0,824	0,875	0,825	0,849
	121,78	0,910	0,880	0,916	0,801	0,803
	244,70	0,878	0,837	0,884	0,733	0,739
	344,28	0,944	0,924	0,946	0,925	0,934
	778,90	0,918	0,890	0,925	0,889	0,904
	964,08	0,933	0,911	0,939	0,800	0,801
	1085,84	1,018	1,030	1,030	0,939	0,939
	1112,08	0,919	0,892	0,962	0,823	0,821
1408,01	0,946	0,927	0,952	0,817	0,817	

#### 1.1.12 Software

Oltre ai diffusi software commerciali realizzati dai produttori di rivelatori, che consentono la gestione delle apparecchiature, l'acquisizione e l'analisi completa degli spettri, sono numerosi i software *off-line* per applicazioni diverse: senza pretesa di completezza nel Box 1.1.7 – Software si riportano alcuni di tali software, sia liberi che commerciali.

## BOX 1.1.7 – SOFTWARE

- ETNA – *Efficiency Transfer for Nuclide Activity measurements* (<http://www.nucleide.org>) consente di effettuare le correzioni per autoassorbimento, il trasferimento di efficienza e le correzioni per coincidenza (software libero).
- GESPECOR – *Germanium Spectra Correction* (<http://www.gespecor.de/en/>) consente di effettuare le correzioni per autoassorbimento, il trasferimento di efficienza e le correzioni per coincidenza (software commerciale).
- EFFTRAN – *Efficiency transfer and coincidence summing corrections for gamma-ray spectrometry* (<http://efftran.com/>) consente di effettuare le correzioni per autoassorbimento, il trasferimento di efficienza e le correzioni per coincidenza (software libero).
- FitzPeaks – *Gamma Spectroscopy Analysis software package* (<http://www.jimfitz.demon.co.uk>) è un completo analizzatore multicanale che consente l'individuazione e la quantificazione dei radionuclidi presenti in spettri di diversi formati (software commerciale).
- PENELOPE (<http://www.oecd-nea.org/>) applicativo sviluppato per la simulazione del passaggio delle particelle attraverso la materia (software libero).
- Geant4 (<http://geant4.cern.ch/>) applicativo sviluppato per la simulazione del passaggio delle particelle attraverso la materia (software libero).

Da citare inoltre l'utilizzo delle schede audio di cui sono dotati i normali PC come analizzatori multicanali ed i software collegati come PRA - Gamma Spectroscopy Software (<http://www.gammaspectacular.com>).

### 1.1.13 Pretrattamento matrici

Il pretrattamento delle matrici ha la finalità di rendere il campione in grado di soddisfare i requisiti soprariportati (es. rendendolo omogeneo) e di privarlo delle parti che non devono essere sottoposte ad analisi in base alle convenzioni adottate (es. parti non edibili degli alimenti, sassi nei suoli ecc.). I vegetali vengono inizialmente lavati ed asciugati per eliminare il terriccio eventualmente presente<sup>1</sup>. I successivi trattamenti sono riassunti nella tabella 1.2.

In alcuni casi il pretrattamento può essere volto a ridurre il volume del campione per aumentare la sensibilità analitica (preconcentrazione). I campioni solidi (come ad esempio i vegetali) possono essere preconcentrati per essiccazione in stufa ventilata e ulteriormente per calcinazione in muffola.

Per i vegetali ad ognuno di questi passaggi il peso si riduce approssimativamente di un ordine di grandezza. Alcuni liquidi (come ad esempio l'acqua sia meteorica che superficiale o di falda) possono essere preconcentrati per evaporazione o per percolazione su resina a scambio ionico. In questi casi la massa del campione può venire ridotta di 2-3 ordini di grandezza.

#### 1.1.13.1 Matrici alimentari (e assimilabili) senza preconcentrazione

Le matrici alimentari o assimilabili ad esse come pasta, riso, farine, carni, pesce, molluschi, latticini, latte<sup>2</sup>, frutta, verdura, mangimi, foraggi, funghi, frutti di bosco, miele ecc. possono essere analizzate con un pretrattamento minimo volto, eventualmente, a privare il campione della parte non edibile e migliorarne l'omogeneità sminuzzandolo o macinandolo<sup>3</sup>; in particolare frutta e verdura vanno lavate ed asciugate (come al consumo) per eliminare residui di terra. La matrice viene poi trasferita nel contenitore di misura sino al livello di riempimento prestabilito.

<sup>1</sup> In caso di ricadute recenti la verdura a foglia larga può essere considerata un efficace indicatore ambientale relativamente alle ricadute. In questo caso può essere utile evitare il lavaggio dei vegetali. Questa variazione deve essere chiaramente esplicitata.

<sup>2</sup> Il latte può presentare problemi di conservazione: il suo deterioramento può causare disomogeneità o problemi di tenuta al contenitore. E' possibile aggiungere al contenitore di Marinelli con il latte un agente conservante come formaldeide o sodio azide.

<sup>3</sup> Con sminuzzare si intende il tagliare la matrice a piccoli pezzi (1-2 cm); la macinazione viene effettuata invece con un mulino a palle o a lame, oppure con un frullatore: in questo la matrice viene ridotta in poltiglia o in polvere più o meno grossolana (orientativamente < 1 mm).

Nella tabella 1.2 vengono riassunte le operazioni di trattamento preliminare da effettuarsi su alcune tra le principali matrici alimentari.

*Tabella 1.2 – Trattamento delle matrici alimentari (senza preconcentrazione).*

<b>Matrice</b>	<b>Parti non edibili da eliminare</b>	<b>Trattamento</b>
Pasta	nessuna	sminuzzare o macinare
Riso, farine	nessuna	nessuno
Carni	ossa, grasso	sminuzzare
Pesce	testa, interiora, lische	sminuzzare
Molluschi	gusci	sminuzzare o macinare (vedi sotto)
Latticini	crosta se sicuramente non edibile	sminuzzare
Latte	nessuna	nessuno
Frutta	nocciolo, buccia (quando sicuramente non edibile)	sminuzzare o macinare
Verdura	buccia (quando sicuramente non edibile)	sminuzzare o macinare
Funghi	tallo	sminuzzare o macinare
Funghi secchi	nessuna	reidratare (vedi sotto)
Frutti di bosco	nessuna	nessuno
Miele	nessuna	nessuno
Pasto completo	nessuna	sminuzzare o macinare (vedi sotto)
Mangimi e foraggi	nessuna	sminuzzare o macinare

#### *Molluschi*

I molluschi possono essere più agevolmente aperti se riscaldati per alcuni minuti in un recipiente coperto. Il mollusco viene estratto e ne viene determinato il peso fresco (peso a cui viene riferita l'analisi), l'acqua prodotta viene scartata.

Il mollusco così ottenuto può essere direttamente introdotto nel contenitore di misura oppure essiccato in stufa ventilata e macinato. L'essiccazione è consigliata perché, oltre a ridurre il volume e facilitare l'omogeneizzazione, migliora la conservabilità del prodotto nel caso l'analisi non venga condotta immediatamente evitando così esalazioni maleodoranti.

#### *Funghi secchi (e altri prodotti disidratati)*

I funghi secchi possono essere analizzati tal quali o previa reidratazione, ponendoli per un'ora in un volume di acqua pari circa al doppio del loro volume; al termine di tale lasso di tempo i funghi vengono fatti sgocciolare per 30 minuti circa, pesati e quindi posti nel contenitore per l'analisi. In ogni caso, come previsto dal Regolamento CE 733/2008, il risultato finale deve essere riferito al peso del prodotto ricostituito, come pronto per il consumo<sup>4</sup>.

#### *Pasto completo*

Il pasto completo viene omogeneizzato frullandolo. Questa operazione risulta più agevole se preceduta da essiccamento in stufa ventilata. Il peso a cui riferire l'analisi è comunque il peso fresco.

### *1.1.13.2 Matrici alimentari (e assimilabili) con preconcentrazione*

Allo scopo di ridurre il limite di rivelabilità, la massa del campione può essere ridotta per trattamento termico per evaporazione (campioni liquidi), per essiccamento seguito eventualmente da calcinazione (campioni solidi) o per estrazione dei radionuclidi mediante resine a scambio ionico (campioni liquidi). Vengono di seguito riportati i procedimenti più frequentemente utilizzati. Anche altre matrici quali carne, pesce, formaggi possono essere trattate in modo analogo, benché la procedura possa presentare inconvenienti pratici come esalazioni maleodoranti per la calcinazione di materiale proteico. La preparazione del campione è descritta nella scheda MET-01 "Pretrattamento di matrici alimentari con e senza preconcentrazione". I campioni essiccati o inceneriti presentano normalmente densità inferiori a 0,25 kg/dm<sup>3</sup>. Nel caso non sia disponibile una taratura valida per basse densità, è possibile inumidire il campione aggiungendo una quantità opportuna di acqua distillata in modo da ottenere una densità finale maggiore, ricompresa nell'intervallo di accettabilità della taratura (normalmente densità apparente prossima a 1 kg/dm<sup>3</sup>).

Per il calcolo della densità apparente del campione è utile registrare sul foglio di lavoro anche il peso del campione inumidito. Nella tabella 1.3 vengono riportate indicativamente le modalità di essiccazione e di calcinazione di alcune matrici alimentari.

<sup>4</sup> I livelli di riferimento applicabili ai prodotti concentrati o disidratati si riferiscono al prodotto ricostituito, come pronto per il consumo (Regolamento 733/2008 - CE, 2008, modificato dal Regolamento 1409/2009 - CE, 2009) che tuttavia non specifica l'esatta procedura di reidratazione.

L'essiccazione ha il solo scopo di ridurre il volume del campione eliminando l'acqua; dal momento che il valore numerico della massa essiccata non viene utilizzato per il calcolo della concentrazione di attività, le temperature e i tempi di essiccazione non sono critici da questo punto di vista. Nel caso non si intenda eseguire la calcinazione è opportuno eseguire l'essiccazione a temperature inferiori (indicativamente non più di 80°C) per non provocare la parziale combustione del campione che ne renderebbe più difficile la successiva omogeneizzazione.

La calcinazione è completa quando produce "ceneri bianche", ossia ceneri in cui la sostanza organica è completamente combusta e che si presentano di colore grigio chiaro: questo si ottiene generalmente a temperature prossime ai 500 °C. Tuttavia, se l'incenerimento è diretto alla semplice riduzione di volume e non devono essere applicate successivamente procedure radiochimiche che comportano dissoluzione del campione, non è indispensabile arrivare alle ceneri bianche, anzi, secondo alcuni autori, temperature maggiori di 350 °C potrebbero causare perdite di <sup>137</sup>Cs, dotato di una certa volatilità.

**Tabella 1.3** – Essiccazione ed incenerimento dei vegetali – tempi e temperature indicative.

Categoria	Quantità media di campione fresco	Temperatura essiccazione	Durata media del trattamento di essiccazione	Temperatura calcinazione	Durata media del trattamento di calcinazione
Frutta	2 kg	80-105 °C	24 - 36 ore	350-500 °C	5 ore
Ortaggi	2 kg	80-105 °C	24 - 36 ore	350-500 °C	5 ore
Tuberi e radici	2 kg	80-105 °C	24 - 36 ore	350-500 °C	5 ore
Verdura a foglia larga	2 kg	80-105 °C	12 ore	350-500 °C	5 ore

Nella tabella 1.4 vengono riportati a titolo esemplificativo le riduzioni di massa di alcune matrici sottoposte ad essiccazione (105 °C) e successivamente a calcinazione (450 °C). Tali valori sono stati ricavati da dati storici di ARPA Lombardia e sono sostanzialmente in accordo con quelli riportati in letteratura (DOE 1997; USDA 2011, INRAN). Hanno naturalmente valore puramente indicativo.

**Tabella1.4** – Essiccazione ed incenerimento dei vegetali – riduzione di peso.

Categoria	Matrice	Peso fresco (g)	Peso secco (frazione edibile) (g)	Peso incenerito (frazione edibile) (g)
Verdura foglia largh	catalogna	1000	60	10
	cicorino	1000	70	13
	coste	1000	70	15
	lattuga	1000	50	9
	radicchio	1000	60	8
	spinaci	1000	100	19
Ortaggi	broccoletti	1000	90	11
	carciofi	1000	130	14
	carote	1000	110	14
	cavolfiore	1000	80	9
	cipolle	1000	90	6
	fagiolini	1000	90	11
	finocchio	1000	60	14
	melanzana	1000	70	7
	peperoni	1000	70	12
	pomodoro	1000	70	21
Frutta	zucchine	1000	50	12
	albicocche	1000	90	26
	arance	1000	130	11
	fichi	1000	180	17
	fragole	1000	70	15
	kiwi	1000	140	30
	limoni	1000	140	9
	mele	1000	140	17
	pere	1000	180	7
	pesche	1000	110	13
	prugne	1000	110	19
	uva	1000	170	8

---

### *Preconcentrazione di campioni liquidi (acqua potabile, latte) (MET-02,03,04,05)*

La preconcentrazione di campioni di acqua potabile può essere effettuata con diverse modalità (arricchimento su resina, evaporazione ecc.). Le procedure sono riassunte nel paragrafo seguente e descritte in dettaglio nelle schede MET-02,03,04,05.

La preconcentrazione di campioni di latte non viene normalmente effettuata per le misure in spettrometria gamma, mentre viene adottata per le analisi radiochimiche, ad esempio nelle determinazioni di <sup>90</sup>Sr e plutonio. La procedura è descritta nelle schede relative a queste determinazioni analitiche.

#### *1.1.13.3 Matrici ambientali*

##### *Acque (imbottigliate di rete, di falda, superficiali, reflue, di mare) (MET-02,03,04,05)*

I campioni d'acqua che si presentano apparentemente limpidi e privi di deposito visibile sul fondo del contenitore di prelievo possono essere analizzati senza alcuna filtrazione preliminare.

Mentre le acque imbottigliate e di rete non presentano normalmente particolato sospeso, questo può essere presente in acque di pozzo, superficiali, reflue ecc.: in tal caso convenzionalmente si procede alla filtrazione e questa viene effettuata prima di ogni ulteriore trattamento compresa l'acidificazione. Le norme ISO sulle acque talvolta non specificano il tipo e la porosità dei filtri da utilizzare. Normalmente vengono utilizzati filtri con porosità 0,45 µm: questo tipo di filtri viene esplicitamente indicato nella norma UNI relativa alla misura dell'attività alfa beta totale nelle acque (UNI 11260: 2008). Se ritenuto opportuno il filtro può essere analizzato separatamente.

Se invece è necessario, per motivi specifici, analizzare il campione d'acqua assieme al particolato sospeso, va adottato un metodo di preparazione che consenta di ottenere un campione omogeneo (ad esempio attraverso evaporazione con aggiunta di un supporto massivo inerte o aggiunta di agar).

I campioni d'acqua sono soggetti alla possibilità di crescita di organismi (batteri, alghe, mucillagini), precipitazione di composti poco solubili, formazione di colloidali che aderiscono alle pareti del contenitore ecc. Questi fenomeni possono causare la perdita di analiti e vanno pertanto evitati conservando il campione per tempi brevi, al buio e in frigorifero. Il campione filtrato e acidificato presenta maggior stabilità. Le acque imbottigliate, preferibilmente conservate in bottiglie di polietilene hanno minori problemi di conservazione: può ragionevolmente far fede la data di scadenza riportata sulla bottiglia. Le modalità di conservazione delle acque sono descritte nella UNI EN ISO 5667-3:2013. Nella norma, analogamente alla precedente edizione, vengono proposte come tecniche di conservazione, per un periodo di tempo di 1 mese, alternativamente la conservazione al buio e in frigorifero (tra 1 e 5 °C) o l'acidificazione a pH acido (pH < 2).

Normalmente, per ottenere limiti di rivelazioni adeguati, le acque vengono concentrate prima dell'analisi. Alcuni dei metodi adottabili sono riassunti di seguito e descritti per esteso nelle schede citate.

Nel caso debbano essere effettuate analisi radiochimiche, il metodo di pretrattamento ed eventuale concentrazione è descritto all'interno della procedura.

##### *Preparazione tramite evaporazione completa (MET-02)*

Nell'evaporazione completa, le acque sono poste in un recipiente di vetro o di acciaio e mandate a secchezza per lenta evaporazione. Eventualmente, dopo una prima parziale concentrazione possono essere mandate a secco in un recipiente più piccolo. Il residuo viene asportato e misurato. E' un metodo molto semplice che presenta tuttavia lo svantaggio della lentezza della preparazione e di una certa difficoltà nell'asportare tutto il residuo e ricreare una geometria di misura riproducibile. E' inadatto ad acque che presentano un basso residuo fisso.

Per ovviare a questo inconveniente si può aggiungere al campione una quantità stabilita (in relazione alla geometria di misura che si intende adottare) di un materiale inerte tale da non influenzare l'analisi (ad esempio silice per cromatografia).

In generale, ma soprattutto per acque con elevato contenuto di carbonati e bicarbonati, è opportuno acidificare il campione allo scopo di evitare la formazione di depositi difficilmente asportabili sulle pareti del contenitore. Rispetto al metodo precedente consente un facile recupero del residuo e la possibilità di riprodurre correttamente la geometria di misura. Questo metodo si applica anche all'acqua di mare.

##### *Preparazione tramite evaporazione parziale (MET-03)*

Nell'evaporazione parziale, il campione è concentrato come sopra senza arrivare a secchezza. Raggiunto il volume desiderato, compatibile con il recipiente di misura, il campione viene trasferito e misurato. Si deve

---

prestare cura a che non avvengano fenomeni di precipitazione, o che comunque non si creino disomogeneità nel campione.

*Preparazione mediante resine a scambio ionico (MET-04)*

Nel pretrattamento con resine a scambio ioniche, sono comunemente utilizzate resine a letto misto (anionica + cationica), preferibilmente con indicatore di saturazione, o resine cationica e anionica separatamente. L'acqua viene fatta lentamente percolare su di essa a circuito aperto o fatta ricircolare tramite una pompa. La resina viene poi essiccata in stufa o asciugata tramite filtrazione sottovuoto, trasferita nel contenitore di misura e analizzata. E' un metodo adatto al monitoraggio in continuo. E' inoltre adatto alla preconcentrazione rapida di campioni di medie dimensioni (5-50 L) e al trattamento di campioni di grandi volumi (fino a qualche centinaio di litri). I limiti sono rappresentati dal costo relativamente elevato della resina e dalla sua limitata capacità di scambio: quest'ultima può essere espressa, per comodità, in grammi di residuo per millilitro di resina, grandezza indicativa che dipende dal tipo e dalle caratteristiche degli anioni presenti. Ad esempio nel caso della ampiamente utilizzata Amberlite MB6113 (resina a letto misto, con indicatore) questa varia da circa 50 g/ml a circa 95 g/ml (dati ARPA Lombardia). Questa tecnica è quindi poco adatta ad acque ad alto residuo fisso che tendono a saturare rapidamente la resina. Non è garantito il trattenimento di un eventuale particolato sospeso.

*Preparazione per gelificazione (MET-05)*

Campioni liquidi disomogenei, quali ad esempio quelli risultanti da evaporazione parziale possono essere resi omogenei attraverso l'uso di un agente "gelificante" (es. agar batteriologico a basso contenuto di pigmenti). Al campione preconcentrato, viene aggiunto un quantitativo prestabilito di agar solido (indicativamente in proporzione di 15 g/l). La soluzione è quindi riscaldata e sottoposta ad agitazione al fine di consentire lo scioglimento dell'agar e la distribuzione omogenea del materiale in sospensione. Raggiunto lo scioglimento, la soluzione, sempre sotto agitazione, è raffreddata rapidamente a temperatura prossima al punto di solidificazione dell'agar e quindi trasferita, nel beaker di misura, in un luogo refrigerato sino a completa solidificazione. Tale procedura trova inoltre impiego nella preparazione di campioni di definite geometrie di misura, a partire da materiale (essiccato o incenerito) disponibile in piccole quantità e a bassa densità. In questo caso l'agar è miscelato direttamente al campione ed il tutto è portato al volume prestabilito con acqua distillata. Le successive fasi di riscaldamento e raffreddamento sono analoghe a quelle sopra descritte.

*Preparazione del detrito minerale organico sedimentabile e di sedimenti lacustri e marini (MET-06)*

La matrice del DMOS e dei sedimenti viene setacciata ad 1 mm, (se possibile sul luogo di prelievo) scartando la frazione di granulometria maggiore. Il campione di DMOS e di sedimento non viene essiccato per evitare la perdita di radionuclidi volatili quali lo  $^{131}\text{I}$ , tuttavia il risultato analitico viene convenzionalmente riferito alla massa secca. Per effettuare la conversione viene determinato il rapporto massa fresca/massa secca essiccando una aliquota di pochi grammi di campione a 105 °C per 24-48 ore.

Per la caratterizzazione del DMOS e dei sedimenti, contemporaneamente al pretrattamento possono essere determinati anche gli altri parametri utili quali granulometria e frazione organica.

Per stabilire la composizione granulometrica, una aliquota (circa 20-40 g) del campione setacciato a 1 mm viene setacciato ad umido a 62 µm. La frazione fine è quella costituita da limo e argilla.

Per calcolare la percentuale di materia organica si calcina in muffola a 500 °C per 24 ore una piccola aliquota (1-2 g) di campione essiccato. Il peso perso nella combustione è ascrivibile alla frazione organica. Dal momento che questi due parametri sono spesso scarsamente indicativi e difficilmente correlabili all'effettiva radiocontaminazione, la procedura di calcolo non è descritta nella scheda MET-06. Maggiori particolari possono essere reperiti nelle guide ANPA (ANPA, 1995) e nei documenti elaborati dal CTN (ANPA, 2000).

*Preparazione di deposizioni umide e secche (fallout) (MET-07)*

Il metodo di pretrattamento del fallout deve tenere in considerazione la sua natura disomogenea. Particelle solide di varia densità e dimensione sono normalmente presenti e la loro quantità e natura possono variare notevolmente. Il prelievo di una aliquota per l'effettuazione, ad esempio, di una misura diretta non è quindi normalmente accettabile a meno di particolari situazioni emergenziali in cui debba essere effettuato un primo screening in tempi particolarmente rapidi.



---

In situazioni ordinarie il campione di fallout viene raccolto interamente e portato a secchezza per lenta evaporazione su piastra; il residuo viene poi omogeneizzato meccanicamente, trasferito in un opportuno contenitore e misurato. Questo tipo di pretrattamento consente di effettuare successivamente l'analisi di altri radionuclidi di interesse come  $^{90}\text{Sr}$  o isotopi del plutonio.

In alternativa, il fallout raccolto può venire concentrato al volume desiderato e reso omogeneo mediante aggiunta di un agente "gelificante" (vedi scheda MET-05). In questo caso diventa più difficile effettuare le successive analisi radiochimiche che implicano la dissoluzione del campione.

In caso di emergenza viene adottata una diversa procedura per evitare la perdita per evaporazione dello  $^{131}\text{I}$ , uno dei radionuclidi prodotti in modo più significativo negli incidenti su vasta scala (vedi scheda MET-08). In particolare vengono aggiunti sali di argento che, precipitando lo iodio come  $\text{AgI}$ , consentono di trattenerlo in modo specifico. Questa procedura produce una massa di campione solido difficilmente solubile utile ad una analisi spettrometrica gamma ma poco adatta a eventuali successive analisi radiochimiche.

### *Prelievo e preparazione di polveri totali sospese (PTS) in aria (MET-09,10)*

Il prelievo può essere effettuato con sistemi di aspirazione a medio-basso volume oppure ad alto volume. In entrambi i casi esso riguarda le polveri totali sospese (PTS), costituite da materiale non gassoso in sospensione nell'aria (acqua esclusa). Le particelle sospese possono essere costituite da composti organici o inorganici di origine sia antropica che naturale, materiale organico proveniente da vegetali, materiale inorganico prodotto da agenti naturali e dall'erosione del suolo. Nelle aree urbane il particolato può avere origine da lavorazioni industriali, dagli impianti di riscaldamento, dall'usura dell'asfalto, degli pneumatici, dei freni e dalle emissioni di scarico degli autoveicoli. Non può essere trascurata inoltre la frazione di particolato secondario, ovvero l'insieme delle particelle formatesi in atmosfera per processi chimici e fisici a partire da composti gassosi (es. composti organici bassobollenti, biossido di zolfo, ammoniaca, ecc.) detti precursori, a loro volta emessi da sorgenti antropiche o naturali.

Ai fini radiometrici, possono essere sottoposti a misura anche i filtri prelevati per determinazioni convenzionali quali  $\text{PM}_{10}$  e  $\text{PM}_{2,5}$ .

Il filtro può essere in fibra di vetro, carta, acetato o nitrato di cellulosa, teflon, quarzo e può avere forme e dimensioni diverse in funzione del campionatore utilizzato. I filtri devono essere sostenuti durante l'aspirazione dell'aria da un supporto che impedisca ogni loro possibile deformazione e danneggiamento. I filtri di carta sono caratterizzati da un'efficienza di trattenimento estremamente variabile<sup>5</sup>.

In funzione del sistema di aspirazione può essere necessaria una verifica dell'eventuale saturazione del filtro, che può comportare una diminuzione del flusso di aspirazione nel corso del prelievo.

Ogni laboratorio può scegliere il tipo di materiale che risponde meglio alle proprie esigenze di prelievo ed analisi, tenendo però in particolare considerazione la porosità e l'efficienza di trattenimento. Ulteriori informazioni sono riportate in tabella 1.5 e in ISO 2889: 2010 "Sampling airborne radioactive materials from the stacks and ducts of nuclear facilities". In particolare la risoluzione riportata in tabella 1.5 fornisce un'utile indicazione sulla penetrazione del particolato all'interno del filtro, ed il conseguente autoassorbimento (particolarmente rilevante per le emissioni alfa).

---

<sup>5</sup> Nel caso questa non sia prossima al 100% è teoricamente possibile tenerne conto effettuando una opportuna correzione: tuttavia, non conoscendo la distribuzione dimensionale delle particelle perse, questa non è facilmente applicabile in pratica. Di solito questo fenomeno è contenuto entro pochi punti percentuali.

**Tabella 1.5 – Principali caratteristiche dei filtri utilizzabili per il prelievo di particolato atmosferico** (dati tratti da ISO 2889: 2010).

Tipo di filtro	Composizione	Flusso tipico (l/min/cm <sup>2</sup> )	FWHM Po-218 (keV)	Efficienza di trattenimento
Millipore type SMWP (5,0 µm pore size), Millipore Corp., Bedford, MA	Esteri misti di acetato di cellulosa e nitrato di cellulosa (fragile, elettrostatico, lati identici)	16	670	98,1% ÷ > 99,99%
Millipore type AW19 (5,0 µm pore size), Millipore Corp.	Polimeri microporosi e omogenei di esterati di cellulosa formati intorno a una rete di cellulosa (robusto, lati identici)	16	470	99,93% ÷ > 99,99%
Durapore (5,0 µm pore size), Millipore Corp.	Polivinilidenefluoruro (robusto, lati identici)	14	790	-
Fluoropore (3,0 µm pore size), Millipore Corp.	Politetrafluoroetilene legato a fibre di polipropilene ad alta densità (robusto; lati distinguibili)	23	350	98,2% ÷ > 99,98%
Fluoropore (5,0 µm pore size), Millipore Corp.	Politetrafluoroetilene	-	-	-
Versapor 3000 (3,0 µm pore size, Gelman Sciences, Ann Arbor, MI)	Copolimero acrilico su un supporto di fibre di nylon (robusto, lati identici)	25	590	99,7% ÷ > 99,99%
Gelman type A/E (~1,0 µm pore size) Gelman Sciences	Fibre di vetro borosilicato senza legante (delicato lati identici)	25	>1000	99,6% ÷ > 99,99%
Whatman EPM 2000, Whatman LabSales, Hillsboro, OR	Fibre di vetro borosilicato senza legante (delicato lati identici)	20	>1000	-
Whatman 41, Whatman LabSales	Filtro di carta cellulosa-cotone (robusto; utilizzato principalmente per la filtrazione di liquidi; lati identici)	25	>1500	43% ÷ > 99,5%
Nuclepore (0,6 µm pore size), VWR Scientific, Pleasanton, CA	Membrana in policarbonato (robusto; sottile; molto elettrostatico; utilizzato principalmente per la filtrazione di liquidi; lati distinguibili)	4	500	53% ÷ > 99,5%
Millipore type AA (0,8 µm pore size), Millipore Corp.	Esteri misti di cellulosa (fragile; elettrostatico; lati distinguibili)	7	520	99,999% ÷ > 99,999%

Anche se la maggior parte dei radionuclidi è fissata sul particolato sospeso, quelli volatili come <sup>3</sup>H e <sup>131</sup>I non vengono efficacemente captati dai filtri. In particolare nel caso dello iodio è stato dimostrato in occasione dell'incidente di Fukushima (Rusconi, 2011) che solo una frazione inferiore al 50% viene trattenuta assieme al PTS. Per evitare di sottostimare la concentrazione di <sup>131</sup>I è necessario predisporre trappole specifiche a valle del filtro, contenenti un materiale adsorbente efficace quale i carboni attivi addizionati di reagenti specifici per lo iodio (ammine, metilioduro, sali di iodio). Modelli di trappole per la captazione selettiva dello iodio sono disponibili presso ARPA Lombardia (MET-10).

L'analisi radiometrica può essere effettuata sia sul campione giornaliero sia sui campioni composti settimanali e mensili. Può essere utile, per stabilizzare il particolato sul filtro, un fissativo o spray per disegnatori per garantire una buona conservazione, ma deve essere tassativamente eseguito solo dopo aver effettuato le misure alfa totale e beta totale.

Sono considerati sistemi di aspirazione a medio-basso volume quei sistemi in grado di operare nell'intervallo compreso tra 30-140 litri di aria al minuto. Per questi sistemi il filtro è generalmente circolare ed è idoneo ad essere sottoposto sia a misure di spettrometria gamma sia a misure alfa totale e beta totale senza ulteriori trattamenti.

I sistemi di aspirazione ad alto volume sono in grado di aspirare almeno 1000-2000 m<sup>3</sup>/giorno di aria. L'impiego di questi sistemi di prelievo consente di ottenere elevatissime sensibilità (dell'ordine del mBq/m<sup>3</sup> per il <sup>137</sup>Cs) per scopi di monitoraggio giornaliero (ad esempio punti della rete diradata) o per disporre di un sistema in grado di campionare grossi volumi in breve tempo in caso di emergenze. Uno svantaggio di questo sistema consiste nel fatto che il filtro non può essere analizzato tal quale ma deve essere adattato al contenitore prescelto per la misura, piegando o ritagliando opportunamente il filtro stesso. Per lo stesso motivo il filtro sovente non è idoneo ad essere immediatamente sottoposto a misure alfa totale e beta totale, dal momento che i rivelatori commercialmente disponibili prevedono di solito come campione dei filtri circolari con diametro pari a circa 50 mm. I filtri impiegati in questi sistemi sono quindi di solito sottoposti alla sola spettrometria gamma, anche se è sempre possibile ritagliare opportunamente una parte del filtro per ulteriori misure (analisi radiochimiche per la ricerca <sup>90</sup>Sr e plutonio o anche semplici misure alfa totale e beta totale).

---

Per analogia al prelievo del PM 10 e PM 2,5 ai fini della verifica della qualità dell'aria, in cui il volume aspirato non viene normalizzato a temperatura e pressione standard (vedi D. Lgs. 155/10), sembra opportuno non effettuare correzioni sul volume campionato in relazione alla temperatura e alla pressione effettive.

Se tuttavia una normalizzazione viene tradizionalmente effettuata da un laboratorio (ad es a 25 °C e 1013 millibar), questa dovrebbe essere esplicitamente dichiarata.

Correzioni per le variazioni di temperatura e pressione devono essere invece effettuate quando queste vengono provocate dall'apparato di prelievo ed influenzano il sistema di misura. La correzione deve riportare il dato ottenuto alla temperatura e pressione ambientali effettive.

Eventuali variazioni delle condizioni di normalizzazione devono essere specificate ed indicate dal laboratorio.

### *Prelievo e preparazione di suolo (MET-11)*

I diversi metodi di prelievo del suolo (con sagoma, carotatore, trincea ecc.) sono descritti nel capitolo relativo al campionamento, mentre il pretrattamento è riportato in MET-11.

L'essiccazione ha lo scopo di determinare il peso secco del campione e facilitarne la successiva omogeneizzazione. Può essere realizzato all'aria in ambiente controllato, oppure in stufa ventilata con termostato.

In ogni caso, un campione viene considerato secco, quando, effettuate pesate successive, i valori misurati risultano essere costanti. L'essiccazione all'aria richiede tempi che variano da alcuni giorni ad alcune settimane a seconda del tipo del campione. Compatibilmente con le esigenze di spazio, per ridurre i tempi di trattamento è consigliabile distendere i campioni su vassoi di superficie più ampia possibile e procedere saltuariamente al loro rimescolamento. In alternativa all'asciugatura all'aria, l'essiccazione si può effettuare in stufa a temperatura compresa tra 40 e 105°C (va tenuta registrazione ed evidenza delle temperature di essiccazione). In tal modo, pur evitando la volatilizzazione di gran parte dei radionuclidi di interesse, si ottiene un notevole abbattimento del tempo di trattamento. Lo strato di suolo posto nelle apposite teglie deve essere sufficientemente sottile (< 2 cm) per permettere una efficiente essiccazione.

Se sono previste determinazioni geopedologiche come la percentuale di argilla, va conservata a parte una frazione non essiccata in stufa dal momento che la temperatura può alterare la composizione granulometrica.

Una volta raggiunto il peso costante si può procedere alla separazione dei sassi e delle radici di dimensioni maggiori ed alla frantumazione dei grumi con un pestello da mortaio. Si procede con la setacciatura a secco a 2 mm, che consente di separare la componente fine dallo scheletro. Qualora si abbia una quantità di materiale sufficientemente grande, per costruire un campione rappresentativo della quantità di suolo prelevata si può utilizzare il metodo della "quartatura" che prevede che il campione venga disteso in strato uniforme su una superficie piana e suddiviso in quattro parti con un separatore, costituito da due aste ortogonali: si prelevano le quantità di due quadranti opposti che possono essere a loro volta suddivisi nello stesso modo. Qualora non fosse eseguita l'essiccazione del campione di suolo in stufa ventilata, il fattore di conversione peso fresco peso secco può essere calcolato su una o più aliquote di campione (tipicamente 1-5 g) che vengono pesate ed essiccate alla temperatura di riferimento.

La concentrazione dei radionuclidi può essere espressa per unità di massa (Bq/kg) o per unità di superficie (Bq/m<sup>2</sup>).

La formula per la conversione è la seguente:

$$s_i = k \frac{M_s - M_{sk}}{S} a_i = k \frac{M_t}{S} a_i$$

dove

- $a_i$  concentrazione per unità di massa del radionuclide i-esimo;
- $s_i$  concentrazione per unità di superficie del radionuclide i-esimo;
- $M_s$  massa totale del campione essiccato;
- $M_{sk}$  massa totale dello scheletro;
- $M_t$  massa totale della componente fine;
- $S$  superficie campionata;
- $k$  fattore di conversione peso fresco – peso secco.

La formula tiene conto del fatto che lo scheletro, costituito da sassi, contribuisce al peso complessivo ma non all'adsorbimento di radionuclidi.

Qualora si ritenesse utile ottenere una maggior omogeneità del campione, o comunque una granulometria più fine per esigenze analitiche specifiche (ad esempio misure alfa totale o beta totale), si può utilizzare il metodo riportato in ISO 18589-2: 2007, che prevede:

- essiccazione a 40 °C;
- disgregazione manuale e setacciatura a 2 mm;
- essiccazione della frazione fine a 105 °C;
- frantumazione totale in mulino e setacciatura a 200 µm.

#### *Prelievo e preparazione di muschi (MET-12)*

I muschi campionati a scopi radiometrici sono quelli appartenenti a specie che formano tappeti (muschi pleurocarpi). La parte inferiore del tappeto è costituita da materiale proveniente dal muschio in decomposizione e poggia direttamente sul substrato minerale, mentre la parte superiore è formata da fusticini del muschio fittamente addensati. Le specie appartenenti ai generi Hypnum e Isothecium soddisfano questi requisiti.

I siti di prelievo vanno scelti in base alle esigenze di monitoraggio, cercando di rappresentare il territorio di indagine nella sua totalità. Per ogni sito va prelevato un numero sufficiente di campioni per garantire la rappresentatività. Convenzionalmente si consiglia di prelevare almeno 15 campioni di muschio, di spessore non inferiore a 1 cm. Vanno scelti i muschi che crescono su rocce o sassi e la superficie del campione deve essere di almeno 100 cm<sup>2</sup> e posta orizzontalmente. Sono da evitare i muschi che crescono verticalmente o al riparo dalle precipitazioni atmosferiche. È meglio effettuare la raccolta con clima asciutto.

I campioni vengono asciugati all'aria, ripuliti manualmente dai pezzi di terra e ritagliati in pezzi di forma regolare. Si misura la superficie complessiva delle aliquote da misurare e queste sono introdotte in un beaker di Marinelli.

#### **1.1.14 Misura radiometrica**

La procedura per la misura radiometrica è descritta nel dettaglio nella relativa scheda (MET-13). Le librerie di radionuclidi utilizzate per le analisi quantitative sono in genere incluse nel programma di analisi; tuttavia, vista l'importanza di utilizzare riferimenti univoci e autorevoli per i dati nucleari (in particolare per il tempo di dimezzamento e le abbondanze di emissione gamma), si riportano di seguito i riferimenti delle principali banche di dati nucleari, selezionati su suggerimento dell'Istituto Nazionale di Metrologia delle Radiazioni Ionizzanti.

#### **BOX 1.1.8 – BANCHE DATI NUCLEARI**

1. <http://www.bipm.org/en/publications/monographie-ri-5.html>
2. [http://www.nucleide.org/DDEP\\_WG/DDEPdata.htm](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm)
3. <https://www-nds.iaea.org/exfor/endl.htm>
4. <http://laraweb.free.fr/>
5. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>
6. <http://www.oecd-nea.org/janis/>

Queste banche dati sono accessibili gratuitamente sul web. L'ordine di presentazione corrisponde ad un ordine di preferenza nella scelta della fonte, anche se occorre rilevare che le banche dati 1. e 2. fanno parte di un progetto internazionale di armonizzazione e dovrebbero quindi proporre gli stessi insiemi di dati nucleari.

#### **1.1.15 Dati utili**

Si riportano di seguito, a titolo di esempio, i limiti di rivelabilità per <sup>137</sup>Cs ottenibili con un rivelatore al germanio iperpuro di tipo p, di efficienza nominale pari al 30%, per le principali matrici previste dalla rete di monitoraggio, in alcune delle possibili condizioni di misura (quantità di campione, geometria, tempo di misura). Sono evidenziati in grigio i due casi nei quali non si raggiungono le sensibilità richieste per la rete di monitoraggio.

**Tabella 1.6** – Valori indicativi dei limiti di rivelabilità ( $^{137}\text{Cs}$ ) in varie condizioni di misura, confrontate con le sensibilità richieste dalla rete di monitoraggio. Evidenziati in grigio i casi in cui non è rispettato il requisito.

Matrice	Unità di misura	Quantità di campione	Tempo di misura (s)	Geometria di misura	Limite di rivelabilità (Bq/ u. di m.)	Sensibilità richiesta (Bq/ u.d.m.)
Aria (PTS) mensile * medio volume	m <sup>3</sup>	2 000	240000	100 ml	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>
Aria (PTS) giornaliera ** alto volume	m <sup>3</sup>	2 000	5400	Petri	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>
Aria (PTS) mensile ** alto volume	m <sup>3</sup>	60 000	240 000	500 ml	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
Fall out	m <sup>2</sup>	1,28	120000	20 ml	0,03	0,1
Acque superficiali	l	2	120000	2 l	0,07	0,1
DMO, sedimenti, suol	kg (secco)	1	120000	1 l	0,09	0,1
Alimenti	kg (fresco)	0,5	120000	500 ml	0,2	0,1
Alimenti	kg (fresco)	1	120000	1 l	0,09	0,1
Alimenti	kg (fresco)	2	120000	2 l	0,07	0,1
Foraggi, mangimi	kg (fresco)	2	120000	2 l	0,07	0,1
Acqua potabile tal quale	l	2	120000	2 l	0,07	0,01
Acqua potabile preconcentrata	l	200	60000	1 l	0,0007	0,01
Acque/fanghi da impianti di depurazione	kg	2	120000	2 l	0,07	1

\* requisiti riferiti alla rete fitta

\*\* requisiti riferiti alla rete diradata

---

## 1.2 Misure di alfa e beta emettitori

Come nel caso dei fotoni gamma, anche nel caso di particelle alfa e beta (vedi Box 1.2.1 – Le interazioni delle particelle cariche con la materia) vale il principio di funzionamento di tutti i rivelatori di particelle, che consiste nel trasferimento di tutta o di una parte dell'energia della radiazione al rivelatore, dove è convertita in una forma misurabile: tutti i rivelatori moderni forniscono essenzialmente un tipo di risposta elettrico, cioè l'informazione dal rivelatore è trasformata in impulsi elettrici che poi sono processati da opportuni circuiti elettronici. La ionizzazione delle particelle interagenti produce, nei rivelatori a gas, ioni che danno origine ad un segnale elettrico, mentre negli scintillatori induce transizioni energetiche molecolari che risultano nella emissione di luce.

### BOX 1.2.1 – LE INTERAZIONI DELLE PARTICELLE CARICHE CON LA MATERIA

Le particelle cariche pesanti – particelle alfa, protoni, nuclei completamente ionizzati – nell'attraversare un mezzo interagiscono quasi esclusivamente con gli elettroni atomici, mentre le particelle cariche leggere – elettroni e positroni – sono soggette non solo alla interazione con gli elettroni atomici del mezzo attraversato, ma subiscono anche un secondo tipo di meccanismo di perdita di energia, importante per energie elevate della particella incidente, dovuto alla interazione coi nuclei atomici. Questo secondo tipo di interazione è detta perdita di energia per irraggiamento. Inoltre per le particelle cariche leggere gli effetti relativistici non possono essere trascurati, avendo queste una massa a riposo molto più piccola delle particelle cariche pesanti.

Gli elettroni atomici del mezzo attraversato possono essere condotti a livelli energetici superiori (eccitazione) o essere del tutto strappati all'atomo (o alla molecola) a cui appartengono (ionizzazione).

Man mano che la particella penetra nella materia cede una frazione della propria energia. Possiamo indicare con  $dE/dx$  la quantità di energia persa per unità di percorso. La forma esplicita di  $dE/dx$  - detta anche potere frenante – dipende da numerosi parametri e dalla natura della particella incidente ed è nota come Formula di Bethe-Bloch (per le particelle cariche leggere ne esiste una versione modificata). Il potere frenante varia a seconda del materiale, della carica e della velocità della particella, quindi varia lungo la traiettoria durante il processo di arresto.

Nota la perdita di energia per unità di percorso, il range – o capacità di penetrazione – di una particella può essere calcolato: le particelle cariche pesanti, come le particella alfa, vengono facilmente assorbite su distanze molto brevi (un foglio di carta può sufficientemente bloccare un fascio di particelle alfa di qualche MeV di energia), mentre un piccolo spessore di alluminio è sufficiente a schermare le particelle beta.

Per quanto riguarda le particelle cariche leggere la perdita di energia per irraggiamento è detta irraggiamento da frenamento o *bremßstrahlung*.

Oltre ai processi di collisione e radiazione, un altro fenomeno di perdita di energia che interessa le particelle cariche nell'interazione con un mezzo materiale è dato dall'effetto Cerenkov. Tale effetto consiste nell'emissione di radiazione elettromagnetica da parte di particelle cariche che attraversano un mezzo trasparente con un velocità maggiore della velocità della luce in quel mezzo.

Si possono distinguere diverse categorie di strumenti per la rivelazione di particelle alfa e beta:

- i contatori a scintillazione a stato solido;
- i contatori a scintillazione liquida;
- i contatori a gas;
- i rivelatori al silicio.

Molte delle considerazioni generali riportate al paragrafo 1.1 valgono anche per queste categorie di strumenti, in particolare per quanto riguarda:

- fondo ambientale e bianco;
- correzione per il decadimento;
- tempo morto, somma casuale, linearità della risposta;

- 
- taratura in efficienza.

La taratura in energia non è applicabile a tutti gli strumenti utilizzati come contatori, mentre è necessaria per spettrometri e rivelatori al silicio.

La scelta della tecnica analitica per la determinazione di emettitori beta puri quali  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  o elementi transuranici quali plutonio dipende dal tipo di emissione e dal suo spettro energetico.

### ***1.2.1 Contatori a scintillazione a stato solido***

Si tratta di contatori in cui un materiale interagisce con le particelle incidenti producendo delle emissioni luminose (UV/VIS) poi raccolte ed amplificate elettricamente da un tubo fotomoltiplicatore (PMT).

I materiali scintillanti a stato solido sono suddivisi in due grandi categorie:

scintillatori inorganici di cui fanno parte gli alogenuri alcalini attivati con altri elementi come lo NaI(Tl), lo CsI(Tl) in forma di cristalli; polveri cristalline come il ZnS(Ag); vetri scintillanti come il Ce attivato con Li scintillatori organici in forma di cristalli come l'Antracene, Trans-Stilbene e Naftalene; scintillatori organici in soluzioni solide, ovvero uno o più soluti in un solvente plastico solido.

L'energia dissipata da una particella carica (per ionizzazione o per eccitazione) è trasformata in emissione di luminescenza. Per luminescenza si intende il fenomeno per cui alcune sostanze sono capaci di riemettere, sotto forma di radiazione elettromagnetica, una parte dell'energia assorbita in precedenza sotto varie forme.

A seconda delle cause dell'eccitazione si distinguono vari tipi di luminescenza (chemiluminescenza, elettroluminescenza...). Se l'emissione avviene in tempi dell'ordine  $10^{-8}$  s o meno si parla di fluorescenza, invece se l'emissione è molto più lunga ( $10^{-4}$  s) si parla di fosforescenza. In generale la luminescenza (UV/VIS) avviene a energia minore di quella assorbita dalla radiazione incidente.

Per la rivelazione di particelle alfa un materiale molto usato è lo ZnS(Ag), mentre per la rivelazione di particelle beta si utilizzano spesso scintillatori plastici.

Per la rivelazione di fotoni gamma si utilizzano cristalli di elevata densità e numero atomico efficace, così da massimizzare la probabilità di interazione per effetto fotoelettrico. Il più diffuso scintillatore inorganico per la misura di fotoni gamma è NaI(Tl).

### ***1.2.2 Contatori alfa/beta totali per scintillazione liquida (LSC)***

Nella scintillazione liquida il misurando è rappresentato da una soluzione liquida che viene miscelata, all'interno di un flaconcino (vial) con un liquido scintillante (cocktail di scintillazione). Quest'ultimo è costituito da sostanze che vengono eccitate dalle emissioni radioattive del misurando e che, diseccitandosi, emettono per fluorescenza radiazioni luminose nel campo del visibile (vedi Box 1.2.2 – I liquidi scintillanti).

## BOX 1.2.2 – I LIQUIDI SCINTILLANTI

I costituenti fondamentali di uno scintillatore organico liquido sono:

- il solvente S che ha la duplice funzione di solubilizzare sia il campione che gli altri componenti del cocktail di scintillazione e di interagire con la radiazione incidente producendo stati eccitati
- il soluto F costituito da molecole in grado di intrappolare l'energia degli stati eccitati del solvente e produrre per fluorescenza fotoni luminosi
- l'emulsionante utile ad aumentare la miscibilità tra campione e soluto quando questa non è sufficiente (ad esempio nel caso di campioni acquosi e solventi idrocarburici aromatici)

I processi di scambio dell'energia che portano alla produzione di un fotone  $h\nu$  che può essere rivelato dal tubo fotomoltiplicatore PMT si possono schematizzare come segue, dove  $P^*$  è la particella emessa nel corso del decadimento radioattivo:

1.  $P^* + S \rightarrow P + S^*$  eccitazione del solvente
2.  $S^* + F \rightarrow S + F^*$  eccitazione della molecola fluorescente
3.  $F^* \rightarrow F + h\nu$  emissione del fotone  $h\nu$  375-425 nm
4.  $h\nu + \text{PMT} \rightarrow e$  rivelazione/conversione fotoelettrica

Il primo passaggio si riferisce al processo di eccitazione elettronica della molecola di solvente S causata dal trasferimento dell'energia cinetica della particella  $P^*$ ; successivamente l'energia di eccitazione del solvente si trasforma in eccitazione elettronica del soluto  $F^*$  (punto 2), che diseccitandosi emette un fotone,  $h\nu$  (punto 3). La rivelazione del fotone  $h\nu$  da parte del tubo fotomoltiplicatore (punto 4) rappresenta l'anello finale della catena di produzione e trasferimento dell'energia di scintillazione.

Il numero di fotoni luminosi prodotti nel liquido scintillante per unità di energia depositata dalla radiazione incidente (resa di scintillazione) dipende sia dal tipo di radiazione incidente che dalla sua energia. In particolare, la resa di scintillazione di particelle alfa e beta differisce in modo significativo. Inoltre, l'analisi degli impulsi di fluorescenza consente l'identificazione della particella incidente (alfa o beta).

Il contatore è uno strumento che rileva, tramite uno o più fotomoltiplicatori, la radiazione luminosa prodotta generando uno spettro. Una descrizione più esaustiva della tecnica è riportata in Appendice 1 (1.6).

Questa tecnica ha trovato, nelle ultime decadi, sempre maggiori applicazioni in campo ambientale grazie alla disponibilità di strumenti ad elevate prestazioni, caratterizzati da livelli di background sempre più bassi (LSC ultra low-level). Sono state messe a punto procedure, pubblicate sia in letteratura scientifica che come metodi normati, per la misura di molti alfa e beta emettitori con ottime sensibilità.

La principale limitazione della scintillazione liquida è che il misurando deve essere costituito da una soluzione liquida di piccolo volume (alcuni ml), limpida e non (o scarsamente) colorata. Anche la composizione chimica ha delle limitazioni legate, tra l'altro, alla compatibilità della soluzione col liquido scintillante. Dopo la miscelazione, il sistema campione-scintillante deve risultare omogeneo e stabile. Devono essere assenti emulsioni lattescenti che impediscano la trasmissione degli impulsi luminosi e inoltre non devono essere presenti composti che causino una precoce degradazione del cocktail scintillante o che comunque provochino una degradazione del segnale (vedi Box 1.2.3 – Il quenching).



### BOX 1.2.3 – IL QUENCHING

Con il termine quenching, o spegnimento, si intendono tutti i processi di diseccitazione delle molecole eccitate che non comportano l'emissione di luce, o più in generale di radiazione, e nel corso dei quali l'eccitazione si degrada principalmente sotto forma di calore. Si intende per agente quenchante qualunque composto che, interagendo con le molecole eccitate direttamente o indirettamente dalla radiazione, rimuove la loro energia di eccitazione contribuendo a dissiparla per via non radiativa.

E' possibile distinguere tra diversi tipi di quenching:

- quenching di assorbimento
- quenching chimico
- quenching ottico, o di colore

Il fenomeno del quenching è presente in tutti i campioni e varia in funzione delle caratteristiche del campione stesso, anche se non sempre in modo prevedibile e controllabile; interferendo nei processi di conversione e trasferimento dell'energia, influenza non solo la forma dello spettro ma anche la sua intensità, provocando variazioni significative dell'efficienza di rivelazione che è il parametro fondamentale delle determinazioni radiometriche quantitative.

E' quindi necessario che la presenza e l'intensità dei fenomeni di quenching sia monitorata in tutti i campioni analizzati, soprattutto allo scopo di disporre di un indice attraverso il quale ricavare il valore corretto dell'efficienza di rivelazione.

Nonostante queste limitazioni, la scintillazione liquida è una tecnica con vaste possibilità applicative e che permette di adottare procedure particolarmente rapide e poco laboriose. Questo è particolarmente vero nel caso dell'analisi radiometrica delle acque in quanto la matrice di partenza possiede già le caratteristiche richieste ed è relativamente facile produrre un misurando adatto al conteggio LSC.

### 1.2.3 Contatori alfa/beta totali a flusso di gas

Un rivelatore a flusso di gas è uno strumento in cui un campo elettrico viene applicato attraverso un volume riempito di gas. Le particelle cariche di una radiazione che si muovono attraverso il gas, a seguito della loro interazione, ionizzano il gas producendo ioni positivi ed elettroni. La presenza del campo elettrico fa sì che ioni positivi ed elettroni si muovano in versi opposti lungo le linee di forza del campo, producendo una corrente di ionizzazione. Schematizzando il rivelatore come un condensatore piano a facce parallele riempito di gas, al variare della differenza di potenziale tra le armature si ottiene per la risposta un andamento tipico mostrato in figura 1.7.

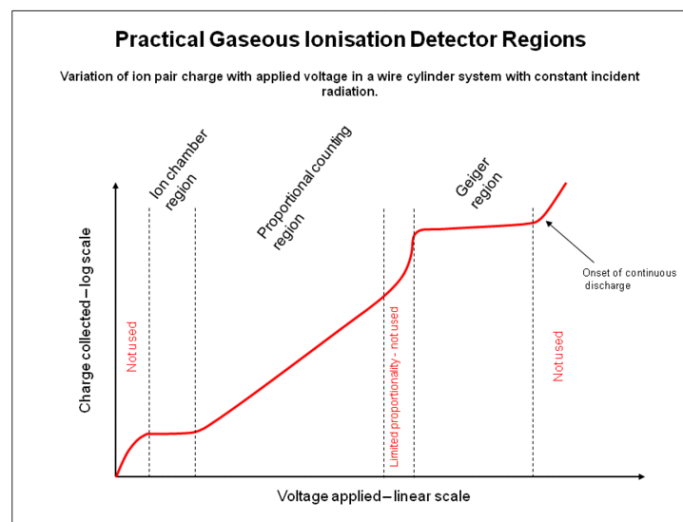


Figura 1.7 – Andamento tipico della risposta di un rivelatore a gas.

---

Nel primo tratto la corrente cresce in quanto è presente, per bassi valori della tensione, il fenomeno della ricombinazione e quindi la neutralizzazione degli ioni prodotti. Quando il campo elettrico è sufficientemente alto, la ricombinazione non può avvenire e la corrente raccolta resta costante. La zona del pianerottolo è la tipica regione di funzionamento della camera ad ionizzazione, utilizzata per misure di intensità di campi di radiazioni.

Quando il valore del campo elettrico aumenta al di sopra di un certo valore, l'impulso in uscita da rivelatore inizia ad aumentare, pur rimanendo proporzionale alla ionizzazione iniziale: un rivelatore che opera in queste condizioni è detto contatore proporzionale. In tale regime è possibile la rivelazione di particelle alfa e beta.

Se la tensione aumenta ulteriormente sino alla regione Geiger si ha una scarica indipendente dalla ionizzazione iniziale: il segnale elettrico che ne deriva è grande (quindi facilmente leggibile), ma ha perso la proporzionalità con la ionizzazione iniziale. Il contatore Geiger può essere utilizzato per misure di intensità di campi di radiazioni.

Il gas di riempimento è di solito un gas nobile (tipicamente Argon) con aggiunta di piccole quantità (10%) di molecole complesse capaci di assorbire i fotoni prodotti senza ionizzarsi a loro volta (tipicamente CH<sub>4</sub>).

I contatori proporzionali a gas non sono spettrometri ma consentono, attraverso opportuni circuiti di discriminazione, l'identificazione della particella incidente (alfa o beta), anche se è sempre necessario considerare le reciproche interferenze (le interferenze delle emissioni beta sono in genere trascurabili).

I contatori proporzionali a gas sono utilizzati sia per la determinazione di emissioni alfa totali e beta totali (ad esempio nel particolato atmosferico o nelle acque), sia per la determinazione di singoli radionuclidi dopo opportune separazioni radiochimiche (ad esempio <sup>90</sup>Sr).

#### ***1.2.4 Spettrometria alfa con rivelatori al silicio***

La spettrometria alfa con rivelatori al silicio (vedi Box 1.2.4 – I rivelatori al silicio) in camera a vuoto consente l'identificazione e la quantificazione degli isotopi alfa emettitori di uno specifico elemento chimico dopo opportune separazioni radiochimiche.

Una apparecchiatura per spettrometria alfa è schematicamente composta da un rivelatore al silicio, posizionato all'interno di una camera a vuoto, un amplificatore, un convertitore analogico digitale (ADC), una memoria multicanale (MCB), un elaboratore elettronico ed un software di analisi.

Dal momento che le particelle alfa sono caratterizzate da range estremamente ridotti (qualche cm in aria, qualche mm in acqua), il campione deve essere preparato in uno strato sottile tramite elettrodeposizione o microprecipitazione e deve essere sottoposto a misura in una camera in cui sia praticato il vuoto.

L'utilizzo di uno standard di resa interno può rendere non necessaria la taratura in efficienza, dal momento che è possibile determinare l'attività incognita per confronto diretto con quella dello standard aggiunto (in questo modo, però, non è possibile determinare la resa di separazione).

---

## BOX 1.2.4 – I RIVELATORI AL SILICIO

### *Range energetico ed efficienza*

I rivelatori al silicio hanno un'efficienza del 100% per le particelle alfa che incidono sull'area attiva indipendentemente dalla loro energia – tipicamente compresa nel range 3 MeV ÷ 6 MeV. Dal momento che le particelle sono emesse dalla sorgente casualmente in tutte le direzioni, l'efficienza di rivelazione dipende essenzialmente dall'angolo solido sotteso dal rivelatore:

$$\varepsilon \cong \frac{A}{4\pi d^2}$$

dove A è l'area attiva del rivelatore (fornita dal costruttore come valore nominale) e d la distanza sorgente rivelatore. La determinazione di tali parametri non è sempre agevole per cui è comunque necessaria una taratura in efficienza con una specifica sorgente di taratura.

### *Risoluzione e forma del picco*

Il picco dovuto alle interazioni di particelle alfa monoenergetiche con il rivelatore ha idealmente forma gaussiana: emissioni multiple e fenomeni legati all'autoassorbimento da parte del campione producono in realtà picchi asimmetrici con una coda esponenziale a bassa energia.

Tipicamente la *FWHM* è compresa nel range 20 keV ÷ 100 keV.

### *Contaminazione*

L'emissione di particelle alfa comporta inevitabilmente la contaminazione della camera a vuoto e del rivelatore: nonostante siano presenti in commercio sistemi per la riduzione del fenomeno è sempre necessario monitorare – attraverso sistematiche misure di fondo – l'andamento di tale contaminazione.

## 1.2.5 Misure di attività alfa e beta totale

### 1.2.5.1 Misura nelle polveri totali sospese (MET-14)

Il metodo permette di misurare l'attività alfa totale e beta totale in aria attraverso un campione di particolato atmosferico depositato su filtro; il filtro è lo stesso sul quale viene effettuata la misura di spettrometria gamma. E' necessario però effettuare la misura almeno 120 ore dopo il prelievo del filtro, in modo da far decadere i radionuclidi naturali con breve tempo di dimezzamento. Viceversa, un'attesa superiore ai 30 giorni circa conduce ad un significativo incremento dei conteggi alfa dovuta alla crescita del <sup>210</sup>Po dal <sup>210</sup>Pb. Non è necessario un particolare pretrattamento del filtro; è sufficiente che il diametro del filtro sia compatibile con quello del rivelatore. Particolare attenzione deve essere posta alle interferenze delle emissioni alfa nei conteggi beta.

### 1.2.5.2 Misura nelle acque potabili e superficiali

La misura dell'attività alfa totale e beta totale nelle acque può essere effettuata con differenti metodi.

#### *Metodo della sorgente spessa*

La misura delle attività alfa e beta totale con il metodo della sorgente spessa sono descritte rispettivamente nelle norme ISO 9696: 2007 e ISO 9697: 2008. L'acqua viene concentrata termicamente ed il residuo secco viene solfatato per aggiunta di acido solforico. La miscela di solfati così ottenuti viene depositata su un piattello metallico cercando di rendere lo spessore più omogeneo possibile. Il campione viene misurato mediante contatori alfa/beta totali.

---

### *Metodo della sorgente sottile*

La misura delle attività alfa e beta totale con il metodo della sorgente sottile è descritta nella ISO 10704: 2009. L'acqua viene parzialmente preconcentrata termicamente. Una aliquota viene prelevata e trasferita su un piattello in acciaio dove viene evaporata a secchezza formando uno strato piuttosto sottile. Anche in questo caso il campione viene misurato mediante contatori alfa/beta totali.

### *Metodo della scintillazione liquida (MET-28)*

La misura delle attività alfa e beta totale tramite scintillazione liquida è descritta dalla UNI 11260: 2008 e dalla ISO 11704: 2010. Il campione viene portato ad un pH prestabilito con acido nitrico e successivamente scaldato sotto agitazione per allontanare il  $^{222}\text{Rn}$  o, se si desidera aumentare la sensibilità della misura, concentrato termicamente. Una aliquota viene poi trasferita in una vial per scintillazione cui è aggiunto un opportuno cocktail scintillante ed il campione è misurato previa applicazione della discriminazione alfa/beta. Il metodo della scintillazione liquida è attualmente quello più correntemente utilizzato data la semplicità e la velocità del pretrattamento. Nella scintillazione liquida l'efficienza degli alfa emettitori è sostanzialmente costante mentre quella dei beta emettitori dipende dall'energia: esiste quindi la possibilità di sottostimare in modo anche rilevante i beta emettitori a bassa energia. Inoltre, se il campione ha colorazioni anche apparentemente deboli o contiene agenti quenchanti chimici (come l'acido nitrico, spesso usato per stabilizzare i campioni, anche nel caso degli interconfronti) in quantità più elevata di quanto consentito dal campo di applicazione, la sua applicazione può essere problematica.

Nei metodi della sorgente spessa e della sorgente sottile il fenomeno di autoassorbimento (e relativa variazione dell'efficienza di rivelazione in funzione dell'energia) interessa più gli alfa che i beta emettitori. Nella scintillazione liquida, al contrario, le variazioni di composizione del campione influenzano maggiormente l'efficienza di rivelazione beta mentre quella alfa rimane sempre prossima al 100%.

Relativamente al metodo della sorgente spessa, va tenuto presente che più le acque sono ricche di sali (alto residuo fisso), minore sarà l'aliquota che potrà essere analizzata, data la necessità di avere una quantità di residuo costante, con la conseguente riduzione del limite di rivelabilità.

#### *1.2.5.3 Misura di suolo e sedimenti (MET-15)*

La misura dell'attività alfa totale e beta totale in matrici solide è descritta nella ISO 18589-6: 2009. La norma descrive le modalità di preparazione di campioni di suolo, ma può essere estesa a matrici con caratteristiche simili, quali sedimenti, DMOS e fanghi.

Questo tipo di misura è utile qualora sia necessario eseguire uno screening su un elevato numero di campioni, essendo una metodica di rapida esecuzione sia nella fase di preparazione del campione, sia in quella di misura.

Occorre tuttavia effettuare una valutazione preliminare dell'adeguatezza del limite di rivelabilità del metodo rispetto agli scopi della misura. In particolare, per la componente alfa, è possibile che il limite di rivelabilità sia troppo elevato nel caso in cui ci si prefigga di verificare il rispetto dei livelli di *clearance* per i principali radionuclidi alfa emettitori previsti dall'RP122 "Practical Use of the Concepts of Clearance and Exception" ( $^{241}\text{Am}$ , isotopi del plutonio, ecc.). Un altro aspetto importante è l'interpretazione del dato che si ottiene dalla misura; può infatti essere necessario eliminare il contributo dei radionuclidi naturali presenti nel campione, in particolare del  $^{40}\text{K}$  come beta emettitore. Si deve procedere mediante confronto con campioni prelevati in un'area di bianco vicina a quella di studio, in modo da eliminare il contributo del fondo ambientale.

La preparazione del campione è molto semplice e prevede la macinazione fine del campione (fino a una granulometria di 200  $\mu\text{m}$ ) e la deposizione su un piattello portacampione in uno strato il più possibile sottile e uniforme. L'aliquota viene fissata al piattello portacampione con un apposito agente fissante; la misura è effettuata mediante un contatore proporzionale a flusso di gas o contatore solido a scintillazione, con la possibilità di discriminare gli impulsi alfa e beta.

Tale metodica presenta alcune problematiche rilevanti, in particolare legate al trattamento del campione e all'omogeneità di preparazione tra campioni. Lo spessore dell'aliquota di campione deposta sul piattello portacampione è un altro aspetto cruciale e legato alla manualità dell'operatore; deve infatti essere il più possibile costante tra i vari campioni perché avendo un'influenza diretta su fenomeni di autoassorbimento è possibile sottostimare l'attività, in particolare alfa totale.

---

## 1.2.6 Misure di $^{90}\text{Sr}$ e isotopi del plutonio in matrici ambientali e alimentari

### 1.2.6.1 Preparazione di matrici per la determinazione di $^{90}\text{Sr}$

#### *Preparazione di alimenti solidi (MET-16)*

Gli alimenti solidi vengono essiccati e inceneriti sino ad ottenere “ceneri bianche”. A tal fine il processo di incenerimento può essere ripetuto per eliminare completamente la parte organica e carboniosa, e le temperature portate sino a 500-600 °C dal momento che gli isotopi ricercati non sono volatili.

Le ceneri vengono poi attaccate mediante leaching acido (ebollizione a ricadere sotto agitazione con acido nitrico e/o cloridrico) seguito da filtrazione; il processo, eventualmente ripetuto, è normalmente in grado di portare in soluzione la quasi totalità del materiale.

#### *Preparazione di alimenti liquidi (latte) (MET-17)*

Per alimenti liquidi come il latte, il processo di essiccazione e incenerimento è egualmente applicabile. Nel caso delle analisi di  $^{90}\text{Sr}$  è conveniente concentrare il radioisotopo, mediante estrazione con resina a scambio ionico (resina cationica forte, di tipo solfonico). Si usa una resina in forma sodica per evitare di cagliare il latte e si aggiunge durante il processo di estrazione un carrier di stronzio stabile per monitorare la resa di estrazione. Viene aggiunto anche acido citrico per portare il pH a 5 e favorire lo scambio tra lo stronzio contenuto nel latte e quello carrier aggiunto. I cationi vengono poi eluiti dalla resina mediante una soluzione di acido nitrico; la soluzione così ottenuta viene poi sottoposta alle successive separazioni radiochimiche.

La determinazione del plutonio nel latte non viene normalmente effettuata e non è descritta in questo manuale.

#### *Preparazione di acque (MET-18)*

Come riportato precedentemente le acque sotterranee o superficiali possono essere efficacemente preconcentrate mediante evaporazione, previa (eventuale) filtrazione ed acidificazione. La soluzione concentrata viene poi sottoposta alle successive separazioni radiochimiche. Il metodo è vantaggioso qualora i volumi trattati non siano eccessivamente elevati (< 5 L circa).

Nel caso si desideri effettuare analisi di plutonio su quantità di campioni elevate diventa più pratica la preconcentrazione per coprecipitazione. In questo caso viene aggiunto al campione sia il plutonio tracciante che un carrier stabile di ferro. Si aggiunge ammoniaca sino a reazione basica provocando la flocculazione dell'idrossido di ferro che precipita intrappolando il plutonio. Il precipitato viene poi filtrato e ridisciolto per le successive separazioni radiochimiche. La preconcentrazione del plutonio e di altri attinidi può essere effettuata anche mediante la coprecipitazione con calcio fosfato.

#### *Preparazione di suolo, DMOS e sedimenti (MET-19)*

La matrice viene setacciata ed essiccata come descritto precedentemente (MET-11). E' consigliabile utilizzare aliquote comprese tra 10 e 100 g che sono facilmente maneggiabili e consentono di ottenere limiti di rivelabilità adeguati. L' aliquota su cui va effettuata la determinazione dello stronzio e/o plutonio viene poi calcinata in muffola per eliminare la frazione organica (ad es. 450 °C per 5 ore, eventualmente rimescolando e ripetendo la procedura una seconda volta).

La dissoluzione del campione può essere effettuata mediante leaching acido, ad esempio con miscele di acido nitrico, cloridrico e fluoridrico, possibilmente ripetuto un paio di volte. Il filtrato, che contiene lo stronzio ed il plutonio disciolti viene sottoposto ai processi di separazione radiochimica.

Non sono normalmente necessari attacchi più drastici (dissoluzione completa con acido fluoridrico, fusione alcalina) dal momento che i radioisotopi artificiali sono di provenienza esogena e quindi non incorporati nel reticolo cristallino. Si rammenti che, in linea di principio, la misura dei carrier stabili (stronzio) o dei traccianti radioattivi ( $^{242}\text{Pu}$ ), aggiunti al campione (normalmente dopo la sua dissoluzione) per valutare la resa chimica del processo di separazione e purificazione dei radioisotopi, non possono dare indicazioni sulla resa di estrazione. E' importante perciò testare l'accuratezza del processo su matrici più simili possibili utilizzando matrici di riferimento certificate o partecipando ad interconfronti.

---

### *Preparazione di deposizioni (fallout) e particolato atmosferico (PTS) (MET-20)*

Sul residuo ottenuto dall'essiccazione delle ricadute (MET-07) si opera in modo analogo ai suoli (vedi sopra). L'aliquota destinata all'analisi radiochimica viene calcinata ed portata in soluzione mediante leaching acido. Non è possibile utilizzare a questo scopo il residuo ottenuto dal procedimento per il pretrattamento in presenza di  $^{131}\text{I}$  (MET-08).

Il particolato atmosferico, raccolto su filtro, viene trattato in modo analogo. Il filtro viene tagliato in piccole porzioni ed attaccato mediante leaching acido. Data la limitata quantità di materiale può essere evitata la calcinazione in muffola. Il filtro, normalmente in fibra di vetro, non viene attaccato in modo significativo nel leaching.

#### *1.2.6.2 Separazione e misura di stronzio-90*

Sono possibili due differenti approcci che consistono nella separazione diretta e misura dello  $^{90}\text{Sr}$  o nella separazione e misura del suo prodotto di decadimento, il  $^{90}\text{Y}$ .

Nel primo caso non è necessario attendere l'instaurarsi dell'equilibrio secolare e la misura può essere effettuata in tempi brevi<sup>6</sup>. Inoltre, in caso di ricadute recenti, è possibile effettuare, con opportuni accorgimenti, anche la misura di  $^{89}\text{Sr}$ . Nel secondo caso è necessario attendere il tempo sufficiente per la crescita all'equilibrio di  $^{90}\text{Y}$  (15 giorni); per contro la separazione dell'ittrio è relativamente semplice date le sue caratteristiche chimiche. Tradizionalmente la separazione diretta dello  $^{90}\text{Sr}$  veniva effettuata mediante una complessa serie di precipitazioni (DOE, 1997 – proc. Sr-02-RC) tra cui la precipitazione dei nitrati da  $\text{HNO}_3$  100%, reagente particolarmente aggressivo e difficile da maneggiare e stoccare. Attualmente sono preferite tecniche diverse quali quelle proposte di seguito.

#### *Misura di stronzio-90 mediante separazione (HDEHP) e misura di ittrio-90 all'equilibrio (MET-16,17,18,19,20).*

Questa procedura si basa sulla estrazione selettiva di  $^{90}\text{Y}$ , prodotto di decadimento di  $^{90}\text{Sr}$ , da parte di una soluzione di acido etilico ortofosforico (HDEHP) in toluene. La matrice, dopo un pretrattamento volto a portarla in forma facilmente solubile, viene sciolta in  $\text{HCl}$  0,1 M (pH 1), estratta una prima volta con HDEHP in toluene che elimina l'ittrio preesistente e gli interferenti chimici e radiometrici che hanno un analogo comportamento chimico. La soluzione acquosa viene lasciata riposare per 15 giorni, in modo da permettere allo stronzio di produrre  $^{90}\text{Y}$  e portarsi in condizioni di equilibrio secolare.

L'ittrio viene riestratto con HDEHP in toluene, precipitato come ossalato e contato per conteggio beta totale.

In alcuni casi si preferisce effettuare un conteggio Cerenkov tramite scintillazione liquida.

Questa procedura non consente la misura dello  $^{89}\text{Sr}$  eventualmente presente.

#### *Separazione diretta e misura di stronzio-90 mediante resine chelanti (MET-21,22).*

Questa procedura si basa sulla estrazione selettiva di  $^{90}\text{Sr}$  da parte di una resina chelante costituita dall'etere corona 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano 18-crown-6 in 1-otanol (concentrazione 1,0 M) su di un supporto polimerico inerte. La matrice, dopo un pretrattamento volto a portarla in forma facilmente solubile, viene sciolta in  $\text{HNO}_3$  8 M, passata sulla resina e lavata con soluzioni di  $\text{HNO}_3$  a differente molarità per eliminare gli interferenti chimici e radiometrici che hanno un analogo comportamento chimico.

Il  $^{90}\text{Sr}$  viene estratto con  $\text{HNO}_3$  0,05 M e misurato per conteggio beta totale. E' possibile comunque lasciare riposare per 15 giorni la soluzione contenente  $^{90}\text{Sr}$  in modo da permettere la produzione di  $^{90}\text{Y}$  e portarsi in condizioni di equilibrio secolare, effettuando successivamente la separazione di  $^{90}\text{Y}$  e la misura per conteggio beta totale. Combinando le misure di  $^{90}\text{Sr}$  e  $^{90}\text{Y}$  è possibile determinare lo  $^{89}\text{Sr}$  eventualmente presente.

#### *1.2.6.3 Separazione e misura degli isotopi alfa emettitori del plutonio*

Gli isotopi alfa emettitori del plutonio ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ) vengono normalmente separati mediante tecniche cromatografiche, elettrodepositati (o microprecipitati) e misurati per spettrometria alfa ad alta risoluzione. Le attività vengono determinate col metodo dello standard interno: un radioisotopo tracciante (di solito  $^{242}\text{Pu}$ ) viene aggiunto all'inizio dell'analisi. La complessità della separazione non rende sempre possibile ottenere

---

<sup>6</sup> E' comunque possibile, anche in questo caso, attendere la crescita, parziale o totale, del  $^{90}\text{Y}$  per migliorare la sensibilità della misura.

rese chimiche elevate (di solito oscillano tra il 40% e 80% in dipendenza della procedura, dalla pratica dell'operatore e dal tipo di matrice).

L'elevata radiotossicità del plutonio rende desiderabile una sensibilità analitica elevata che presuppone l'utilizzo di quantità di campione relativamente grandi; tuttavia, dal momento che l'aumento di quantità di campione iniziale rende ancora più laboriosa una procedura già complessa, è opportuno ottimizzare la quantità di matrice in relazione alle necessità. In tabella 1.6 vengono riportate alcune matrici nelle quantità tipicamente utilizzate e i limiti di rivelabilità ottenuti per ciascuno degli isotopi del plutonio per tempi di misura di 72 ore, efficienza di rivelazione del 30%, rese chimiche del 50%.

*Tabella 1.6 – Limiti di rivelabilità indicativi per analisi di plutonio in varie matrici.*

Matrice	Quantità	Limite di rivelabilità
Acqua	5 kg	$1 \cdot 10^{-4}$ Bq/kg
Suolo	0,1 kg	$5 \cdot 10^{-3}$ Bq/kg
Deposizioni	1 m <sup>2</sup>	$2 \cdot 10^{-4}$ Bq/m <sup>2</sup>

#### 1.2.6.4 Pretrattamento matrici per la determinazione del plutonio

Nel caso di matrici solide (suolo, deposizioni) il plutonio viene portato in soluzione mediante leaching acido. Dal momento che si può ragionevolmente supporre che il plutonio non sia presente all'interno del reticolo cristallino, non è necessario utilizzare tecniche di attacco più drastiche (fusione alcalina, dissoluzione totale con HF) come, ad esempio, nel caso dell'uranio. Al contrario è stato osservato (Desideri, comunicazione privata) che queste favoriscono la presenza di interferenti che riducono l'efficienza della separazione. L'utilizzo di dissolutori a microonde in pressione è limitato dalle dimensioni del campione. I dati parziali sin ora ottenuti (ARPA Lombardia, dati non pubblicati) non indicano comunque chiari vantaggi per l'impiego di questo tipo di tecnica.

#### 1.2.6.5 Separazione e misura del plutonio

Possono essere utilizzate differenti tecniche di separazione del plutonio. Si riportano di seguito i metodi basati su due tipi di procedura di separazione.

##### *Preparazione mediante separazione per cromatografia di estrazione (MET-26,27)*

Questa procedura è stata sviluppata presso l'Università di Urbino e consente la separazione, con elevata selettività, di piccole quantità di plutonio in presenza di interferenti delle catene naturali. Si basa sulla cromatografia di estrazione ed impiega come fase stazionaria triottilfosfinossido (TOPO) fissato su polietilene microporoso (Microthene). Vengono normalmente effettuate più separazioni sia in ambiente nitrico che cloridrico. Il campione viene infine elettrodepositato con il metodo di Talvitie (Talvitie, 1972) riportato anche nel manuale HASL300, Volume 1, Proc. G-02 (DOE 1997) e misurato per spettrometria alfa ad alta risoluzione.

##### *Preparazione mediante separazione su resine specifiche (MET-23,24,25)*

Questa procedura si basa sulla estrazione selettiva degli isotopi di americio, plutonio e uranio da parte di una combinazione di resine costituite da diamil,amilfosfonato (DAAP) e octilfenil-N,N-di-isobutil carbamoilfosfinossido (CMPO) su supporti polimerici inerti. La matrice, dopo un pretrattamento volta a portarla in forma facilmente solubile, viene sciolta in HNO<sub>3</sub> 3 M, passata sulle resine e lavata con soluzioni acide a differente composizione e molarità per eliminare gli interferenti chimici e radiometrici che hanno un analogo comportamento chimico.

Gli isotopi del plutonio vengono estratti con ammonio biossallato, sottoposti ad elettrodeposizione e misurati tramite spettrometria alfa ad alta risoluzione.

---

### **BOX 1.2.5. – PREPARAZIONE DELLE SORGENTI PER LA SPETTROMETRIA ALFA**

Il metodo comunemente utilizzato per la preparazione di sorgenti per la spettrometria alfa è l'elettrodeposizione. Il radionuclide in soluzione (dopo la separazione radiochimica dagli interferenti) viene posto in una apposita cella cui verrà applicata una tensione elettrica. Il catodo è costituito da un dischetto di acciaio su cui andrà a depositarsi il radionuclide in forma metallica. L'elettrodeposizione consente di ottenere un misurando disposto su uno strato molto sottile ed omogeneo; un altro vantaggio è la forte adesione del radionuclide al dischetto che ne garantisce un'elevata stabilità meccanica e conseguentemente un ridotto rischio di perdita di materiale. Le procedure più diffuse sono il metodo di Mitchell e il metodo di Talvitie, entrambi descritti nel manuale HASL300, Volume 1, rispettivamente Proc. G-01 e G-02 (DOE 1997). Esistono comunque numerose varianti ai metodi citati.

Un'altra diffusa tecnica è la microprecipitazione, in cui viene aggiunta alla soluzione contenente il misurando una piccola quantità di sostanze (come il titanio o il lantanio) adatte a coprecipitare il radionuclide di interesse. Il precipitato viene raccolto su filtri di dimensioni adatte alla misura per spettrometria alfa. Questa seconda tecnica è più rapida ma l'omogeneità dello strato e soprattutto la sua stabilità meccanica possono essere peggiori di quelli ottenuti con l'elettrodeposizione. La perdita di materiale è particolarmente critica, anche per lo strumento di misura, se avviene all'interno della camera di misura al momento dell'applicazione o della rimozione del vuoto e può causare la contaminazione del rivelatore.

#### *1.2.6.6 Separazione e misura simultanea di stronzio-90 e plutonio*

Dal momento che viene talvolta richiesta, come nel caso del fallout, la determinazione sia di  $^{90}\text{Sr}$  che degli isotopi del plutonio, è conveniente impiegare una procedura in cui il pretrattamento sia comune. Si tratta semplicemente di una combinazione delle procedure sopradescritte, in cui il trattamento preliminare (concentrazione, leaching ecc.) è comune per i radioisotopi in oggetto; la prima fase di trattamento radiochimico (ad esempio la prima colonna a scambio ionico utilizzata per la separazione del plutonio) permette di separare  $^{90}\text{Sr}$  dagli isotopi del plutonio. Queste due differenti frazioni vengono poi trattate come descritto nelle procedure specifiche.

#### **1.2.7 Misure radiochimiche sulle acque potabili**

##### *1.2.7.1 Preparazione*

Le acque ad uso potabile non richiedono di norma pretrattamenti, ad eccezione della preconcentrazione che viene descritta di seguito nelle singole metodiche.

La filtrazione non viene di norma effettuata in quanto le acque potabili non presentano solitamente solidi sospesi, in caso contrario verrà effettuata una filtrazione (convenzionalmente viene indicata una porosità di  $0,45\ \mu\text{m}$ ) prima dell'eventuale acidificazione.

Le procedure di conservazione del campione sono riportate dalla UNI EN ISO 5667-3: 2013 e richiamate in precedenza.

##### *1.2.7.2 Trizio*

###### *Metodo per distillazione (MET-29)*

Il metodo è descritto dalla ISO 9698: 2010. Il campione d'acqua viene distillato per eliminare ogni interferente chimico e radiometrico. Una aliquota viene trasferita in un vial in polietilene, addizionata di cocktail scintillante e misurata per scintillazione liquida. Il metodo è in grado di misurare unicamente il trizio presente come acqua triziata ma non quello eventualmente legato ad altre molecole (ad esempio



---

radiofarmaci). Nella misura deve essere posta particolare attenzione al controllo dello spegnimento (quenching) dato che l'emissione beta del trizio è ad energia piuttosto bassa ( $E_{\max} = 18 \text{ keV}$ ).

#### *Metodo di screening (MET-30)*

Una misura di screening sul trizio totale è possibile a partire da un campione non distillato preparandolo come per la misura dell'attività alfa beta totale (MET-28). Da questo tipo di misura è possibile verificare se la quantità di trizio è inferiore ad una soglia prefissata piuttosto elevata (ad es. 10 Bq/kg). Particolare attenzione deve essere posta all'interferenza di altri beta emettitori eventualmente presenti.

#### *1.2.7.3 Piombo-210*

##### *Metodo per separazione di piombo-210 e conteggio beta totale (MET-40)*

Il  $^{210}\text{Pb}$  viene separato mediante cromatografia ionica e successivamente purificato per precipitazioni successive (come solfato e come solfuro). Viene infine precipitato il solfato e contato, dopo il raggiungimento dell'equilibrio isotopico col figlio  $^{210}\text{Bi}$ , tramite contatore beta totale (proporzionale a flusso di gas o plastico). Per la determinazione della resa chimica viene utilizzato piombo stabile.

##### *Metodo per separazione di bismuto-210 e conteggio beta totale (MET-41)*

Il  $^{210}\text{Pb}$  viene misurato attraverso il figlio  $^{210}\text{Bi}$  all'equilibrio isotopico. Se necessario il campione viene preventivamente concentrato mediante coprecipitazione con idrossido ferrico o mediante resina a scambio ionico (quando siano presenti anioni interferenti come fosfati in elevata quantità). Il bismuto viene poi separato per cromatografia a scambio ionico, precipitato come solfuro e contato tramite contatore beta totale (proporzionale a flusso di gas o plastico). Per la determinazione della resa chimica vengono utilizzati piombo e bismuto stabili.

#### *1.2.7.4 Plutonio*

Per quanto riguarda la misura degli isotopi del plutonio si rimanda ai precedenti paragrafi e alle relative schede (MET 26).

#### *1.2.7.5 Polonio-210*

Il  $^{210}\text{Po}$  viene determinato per spettrometria alfa ad alta risoluzione dopo autodeposizione a temperatura controllata del polonio su un piattello di nichel o argento (MET-39). Non è necessaria alcuna separazione preliminare, al campione d'acqua vengono aggiunti gli opportuni reagenti chimici e il tracciante di resa  $^{209}\text{Po}$  e viene effettuata la autodeposizione secondo la procedura stabilita.

#### *1.2.7.6 Radio-226*

##### *Metodo per scintillazione liquida (MET-34)*

Il metodo per scintillazione liquida prevede che venga prelevata una aliquota (e.g. 10 ml) di campione, preventivamente acidificato per impedire possibili precipitazioni di sali disciolti, ed eventualmente preconcentrato per evaporazione nel caso si voglia aumentare la sensibilità della misura. L'aliquota viene trasferita in un vial per scintillazione liquida in polietilene teflonato; si aggiunge una quantità simile (10 ml) di cocktail per scintillazione idrofobico e adatto alla discriminazione alfa/beta. Si attende il tempo necessario (30 giorni) all'instaurarsi dell'equilibrio isotopico con il figlio  $^{222}\text{Rn}$  e discendenti a vita breve. In questo lasso di tempo il gas radon formatosi si concentra spontaneamente nella fase organica (cocktail scintillante) grazie ai favorevoli coefficienti di distribuzione ( $C_d$  acqua:aria:solvente = 1:4:50) (Prichard, 1977). Viene effettuato quindi il conteggio mediante un contatore per scintillazione liquida. In fase organica sono presenti gli alfa emettitori  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Po}$  e i beta emettitori  $^{214}\text{Pb}$  e  $^{214}\text{Bi}$ , mentre  $^{226}\text{Ra}$  rimane, con tutti gli altri radioisotopi presenti nel campione come specie ioniche, nella fase acquosa e non origina segnale. La diffusione di  $^{222}\text{Rn}$  verso la fase organica è selettiva e consente una buona separazione di  $^{222}\text{Rn}$ . La resa chimica di questo processo non viene valutata separatamente ma inglobata nell'efficienza complessiva (estrazione + rivelazione). Nonostante sia possibile considerare i conteggi complessivi (sia alfa che beta) relativi a tutti e cinque i decadimenti di  $^{222}\text{Rn}$  e figli, è stato verificato che, soprattutto per le basse

---

concentrazioni di  $^{226}\text{Ra}$  è conveniente considerare le sole emissioni alfa dato che il fondo alfa è particolarmente basso e stabile.

Il metodo è descritto in dettaglio in MET-34 ricalca fedelmente la norma ISO 13165-1: 2013.

#### *Metodo per emanometria (MET-35)*

Il metodo per emanometria si basa sul trasferimento del campione d'acqua, o di una sua aliquota preconcentrata, in un contenitore che consenta l'estrazione del radon per flussaggio e gorgogliamento con un secondo gas (ad esempio azoto). Il radon, trasportato dal gas di flussaggio, viene raccolto in una cella di Lucas. Trascorso il tempo necessario all'equilibrio isotopico tra il radon e i figli a vita breve, viene effettuato il conteggio della cella mediante un apposito lettore.

#### *Metodo per spettrometria gamma (MET-13)*

Il  $^{222}\text{Rn}$  può essere misurato anche per spettrometria gamma. Dal momento che il radon tende a desorbirsi rapidamente dall'acqua e può permeare attraverso il polietilene (e materiali analoghi), devono essere utilizzati contenitori impermeabili al radon (come metallo, vetro ecc.) e costruiti in modo che non sia presente un battente interno d'aria che possa consentire l'alterazione della distribuzione omogenea del radon all'interno del contenitore stesso.

#### *1.2.7.7 Radio-228*

Il  $^{228}\text{Ra}$  può essere misurato per spettrometria gamma (MET- 13), attraverso l'emissione del figlio  $^{228}\text{Ac}$ . Alternativamente sono disponibili metodi radiochimici, piuttosto complessi, come quelli riportati in 1.3.8. o in letteratura.

#### *1.2.7.8 Radon-222*

I metodi più diffusi per la misura del  $^{222}\text{Rn}$  in acqua sono, analogamente al  $^{226}\text{Ra}$  (vedi sopra) il conteggio per scintillazione liquida (MET-36), il metodo emanometrico (MET-37) e la spettrometria gamma (MET-13).

Una pubblicazione interna ARPA Lombardia paragona caratteristiche, prestazioni e limiti di queste tre tecniche (Forte, 2004).

#### *1.2.7.9 Stronzio-90*

Per quanto riguarda la misura degli isotopi dello stronzio si rimanda ai precedenti paragrafi e alle relative schede (MET 18, 22).

#### *1.2.7.10 Torio*

Il torio può essere separato mediante cromatografia su resina anionica ed elettrodepositato (MET-38) in maniera analoga all'uranio. Il campione viene misurato per spettrometria alfa ad alta risoluzione per la misura degli isotopi alfa emettitori del torio ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}$ ). Viene impiegato un tracciante per la determinazione della resa chimica (normalmente  $^{229}\text{Th}$ ).

#### *1.2.7.11 Uranio*

##### *Metodo con scintillazione liquida (MET-31)*

L'uranio viene estratto da un campione d'acqua acidificato a pH controllato ed eventualmente preconcentrato con un cocktail per scintillazione immiscibile all'acqua e contenente un complessante organico (HDEHP) in grado di estrarre l'uranio con resa chimica prossima al 100%.

L'estratto viene contato in scintillazione liquida: è possibile determinare l'attività totale degli isotopi di uranio ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ ). La risoluzione dello spettro è tale da permettere normalmente la deconvoluzione e la determinazione del rapporto  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Non è possibile separare il contributo di  $^{235}\text{U}$ .

---

*Metodo mediante cromatografia su resina anionica con spettrometria alfa ad alta risoluzione (MET-32)*

L'uranio viene separato mediante cromatografia su resina anionica ed elettrodepositato. Il campione viene misurato per spettrometria alfa ad alta risoluzione. Il metodo è più lungo e laborioso del precedente ma permette di raggiungere elevatissime sensibilità. Inoltre la risoluzione spettrale consente di determinare le attività dei tre isotopi naturali ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ ). Viene impiegato un tracciante per la determinazione della resa chimica (normalmente  $^{232}\text{U}$ ).

*Metodo mediante cromatografia su resina specifica con spettrometria alfa ad alta risoluzione (MET-33)*

Questa procedura si basa sulla estrazione selettiva degli isotopi di uranio da parte di una resina costituita da diamyl,amylphosphonate (DAAP) su supporto polimerico inerte. La matrice, dopo un pretrattamento volta a portarla in forma facilmente solubile, viene sciolta in  $\text{HNO}_3$  3 M, passata sulla resina e lavata con soluzioni acide a differente composizione e molarità per eliminare gli interferenti chimici e radiometrici che hanno un analogo comportamento chimico.

Gli isotopi dell'uranio vengono estratti con acido cloridrico, sottoposti ad elettrodeposizione e misurati tramite spettrometria alfa ad alta risoluzione. La risoluzione spettrale consente di determinare le attività dei tre isotopi naturali ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ ).

*Metodo per spettrometria di massa (ICP-MS)*

La misura per spettrometria di massa (non trattata qui in dettaglio) è sempre più frequentemente utilizzata date le ottime performance e la rapidità del pretrattamento. Gli strumenti più semplici (ICP-MS a quadrupolo) possono comunque fornire misure con sufficiente sensibilità del  $^{238}\text{U}$ , più abbondante in termini di massa. Più delicata la misura di  $^{235}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  che può essere effettuata con strumenti di classe più elevata (ICP MS magnetici o sector field).

---

## 1.3 Metodi normati e di letteratura per i principali radionuclidi

### 1.3.1 Attività alfa e beta totale

#### *Metodi normati*

- Water quality – Measurement of gross alpha activity in non-saline water – Thick source method; ISO 9696 (2007).
- Water quality – Measurement of gross beta activity in non-saline water; ISO 9697 (2008).
- Water quality – Measurement of gross alpha and gross beta activity in non-saline water – Thin source deposit method; ISO 10704 (2009)
- Water quality – Measurement of gross alpha and gross beta activity in non-saline water – Liquid scintillation counting method; ISO 11704 (2009)
- Standard Test Method for Alpha Particle Radioactivity of Water; ASTM D1943-96.
- Standard Test Method for Alpha Particle Spectrometry of Water; ASTM D3084-96.
- Standard Test Method for Beta Particle Radioactivity of Water; ASTM D1890-96.
- Standard Test Method for Alpha and Beta Activity in Water By Liquid Scintillation Counting; ASTM D7283-13
- Gross Alpha and gross Beta Radioactivity (total, suspended and dissolved); Standard Methods (APHA, 1982), 7110A-C.
- Radiochemical Determination of Gross Alpha and Gross Beta Particle Activity in Water; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-01.
- Radiochemical Determination of Gross Alpha Activity in Drinking Water by Coprecipitation; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-02.
- Determinazione dell'attività alfa totale degli attinidi nelle urine; UNI 8323 (12/81).
- Qualità dell'acqua: determinazione del contenuto di attività alfa e beta totale in acque destinate al consumo umano mediante scintillazione liquida; UNI 11260 (2008)
- Determinazione dell'indice di attività alfa nelle acque dolci; UNICHIM acque 78 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).
- Determinazione dell'indice di attività beta nelle acque dolci; UNICHIM acque 43 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).
- 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).
- Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Trink, Grund und Oberflächenwasser; Deutsche Norm DIN 38 404 Teil 14.
- Bestimmung der Rest-Beta-Aktivitätskonzentration in Trink, Grund und Oberflächenwasser; Deutsche Norm DIN 38 404 Teil 15.

### 1.3.2 Radionuclidi gamma-emettitori

#### *Metodi normati*

- Water quality – Determination of the activity concentration of radionuclides by high resolution gamma – ray spectrometry; ISO 10703 (2007)
- Measurement of radioactivity in the environment – Soil – Part 3: Measurement of gamma-emitting radionuclides; ISO 18589-3 (2007)
- Determinazione dei principali radionuclidi nel latte; UNI 9882 (1991)
- Determinazione di emettitori gamma in matrici agroalimentari e prodotti derivati; UNI 10136 (1992)
- Standard Practice for High-Resolution Gamma-Ray Spectrometry of Water; ASTM D3649-06
- Standard Practice for the Rapid Assessment of Gamma-ray Emitting Radionuclides in Environmental Media by Gamma Spectrometry; ASTM D7784-12

- 
- Standard Guide for High-Resolution Gamma-Ray Spectrometry of Soil Samples; ASTM C1402-04(2009)

### 1.3.3 Carbonio-14

#### *Metodi normati*

- Radiochemical Determination of Carbon-14 in Aqueous Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) C-01.
- Water quality — Determination of carbon 14 activity — Liquid scintillation counting method; ISO 13162 (2011)

#### *Altri metodi*

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Aravena, Drimmie, Qureshi, McNeely, Sandy Fabris; New possibilities for <sup>14</sup>C measurements by liquid scintillation counting; Radiocarbon, Vol. 31, N° 3; 1989.
- 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.

### 1.3.4 Trizio

#### *Metodi normati*

- Water Quality – Determination of Tritium Activity Concentration – Liquid Scintillation Counting Method; ISO 9698 (2010).
- Determinazione del tritio presente nelle urine come HTO; UNI 8322 (12/81).
- Determinazione del tritio in aria. Misura discontinua; UNI 9107/1 (01/88).
- Determinazione del tritio in aria. Misura continua; UNI 9107/2 (03/99).
- Standard Test Method for Tritium in Drinking Water; ASTM D4107-98.
- Standard Test Method for Gaseous Tritium Content of the Atmosphere; ASTM D3442.
- Tritium - Liquid Scintillation Spectrometric Method; Standard Methods (APHA, 1982), 7500-3H.
- Tritium in Water – Acid Electrolysis 3H-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Tritium in Water – Alkaline Electrolysis; 3H-02-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Organically Labelled Tritium – Combustion Procedure; 3H-03-RC, EML Procedures Manual, HASL 300, 1997.
- Tritium in Water –Liquid Scintillation Counting; 3H-04-RC, EML Procedures Manual; HASL 300, 1997.
- Radiochemical Determination of Tritium in Milk, Soil, Urin, Vegetation and Other Biological Samples: Azeotropic Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) H-01.
- Radiochemical Determination of Tritium in Water: Dioxane Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) H-02.
- Radiochemical Determination of Tritium in Water Samples: Emulsion Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) H-03.
- Determinazione del tritio; UNICHIM acque 6 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).

---

### 1.3.5 *Piombo-210*

#### *Metodi normati*

- Lead-210 in bone, food, urine, feces, blood, air and water; Pb-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Determination of  $^{210}\text{Pb}$  in bone ash by measurement of  $^{210}\text{Po}$ ; Po-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Determinazione del  $^{210}\text{Pb}$  nei carboni e nelle ceneri di carbone; UNI 10313 (29/94).
- Radiochemical Determination of Lead-210 in Water and Solid Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Pb-01.
- Radiochemical Determination of Lead-210 and Polonium-210 in Dry Inorganic Biological Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-03.
- Radiochemical Determination of Lead-210 and Polonium-210 in Coal and Oil Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-08.
- Water quality – Lead 210 – Test method using liquid scintillation counting; ISO 13163: 2013.

### 1.3.6 *Plutonio*

#### *Metodi normati*

- Measurement of radioactivity in the environment – Soil – Part 4: Measurement of plutonium isotopes (plutonium 238 and plutonium 239 + 240) by alpha spectrometry; ISO 18589-4 (2009)
- Determinazione del plutonio nelle urine; UNI 8325 (12/81).
- Determinazione degli isotopi alfa emettitori del plutonio nei terreni, fanghi e sedimenti; UNI 9778 (11/90).
- Determinazione del  $^{238}\text{Pu}$  e  $^{239+240}\text{Pu}$  in aria; UNI 10620 (11/97).
- Disattivazione di impianti nucleari – Determinazione degli isotopi di plutonio, americio e curio. UNI Progetto di norma UNICEN 188.
- Standard Test Method for Radiochemical Determination of Plutonium in Soil by Alpha Spectroscopy; ASTM C1001-00.
- Standard Test Method for Plutonium Water; ASTM D3865-97.
- Standard Practice for the Ion Exchange Separation of Uranium and Plutonium Prior to Isotopic Analysis; ASTM C1411-01.
- Standard Practice for Preparation and Dissolution of Plutonium Materials for Analysis; ASTM C1168-90.
- Plutonium in Air Filters; Pu-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Plutonium in Soil Samples; Pu-02-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Plutonium in Soil Residue-Total Dissolution Method; Pu-03-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Plutonium in Tissue; Pu-04-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Plutonium in Tissue-Solvent Extraction; Pu-05-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Plutonium in Urine; Pu-06-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Plutonium in Large Urine Samples; Pu-07-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Plutonium in Vegetation and Tissue – Nitric/Hydrochloric Acid Method; Pu-08-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Plutonium in Vegetation and Tissue – Nitric/Sulfuric Acid Method; Pu-09-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Plutonium in Water; Pu-10-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Plutonium Purification – Ion Exchange Technique; Pu-11-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Plutonium and/or Americium in Soils or Sediments; Pu-12-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Americium, Plutonium and Uranium in Water; Se-03, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.

- Radiochemical Determination of Plutonium in Ashed Samples Including Soil, Coal, Fly Ash, Ores, Vegetation, Biota and Water; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Pu-01.
- Radiochemical Determination of Plutonium, Thorium and Uranium in Air Filters; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-04.
- 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.
- Radiochemical Determination of Plutonium, Thorium and Uranium in Ashed Samples: Nonfusion Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-06.
- Radiochemical Determination of Plutonium and Uranium in Milk; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-09.
- Determinazione del  $^{238}\text{Pu}$  e del  $^{239+240}\text{Pu}$  in aria; UNI 10620 (1997)

#### *Altri metodi*

- 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).
- Nora Vajda, Chang-Kyu Kim: Determination of Pu isotopes by alpha spectrometry: a review of analytical methodology. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry: 283, 203-223 (2010).

### **1.3.7 Polonio-210**

#### *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.
- Radiochemical Determination of Lead-210 and Polonium-210 in Dry Inorganic Biological Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-03.
- Radiochemical Determination of Lead-210 and Polonium-210 in Coal and Oil Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-08.
- Determinazione del Polonio-210 nell'acqua di mare; UNICHIM acque 48 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).
- Water quality – Measurement of polonium 210 activity concentration in water by alpha spectrometry; ISO 13161: 2013.

#### *Altri metodi*

- K. Murray Matthews, Chang-Kyu Kim, Paul Martin: Determination of  $^{210}\text{Po}$  in environmental materials: A review of analytical methodology; Appl. Radiat. Isot. 65(3), 267-374 (2007).

### **1.3.8 Radio**

#### *Metodi normati*

- Determinazione del radio-226 nelle urine; UNI 8563 (01/84).
- Determinazione dell'uranio naturale e del  $^{226}\text{Ra}$  nelle fosforiti e nei loro derivati naturali; UNI 10314 (02/94).
- 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.
- Radium – Precipitation Method; Standard Methods (APHA, 1982), 7500-Ra B.
- Radium – Emanation Method; Standard Methods (APHA, 1982), 7500-RaCB.
- Radium – Sequential Precipitation Method (proposed); Standard Methods (APHA, 1982), 7500-Ra D.
- Radium-226 in Bone Ash; Ra-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Radium-226-Emanation Procedure; Ra-02-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.

- 
- Radium-226 in Soil, Vegetation Ash and Ion Exchange Resin; Ra-03-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
  - Radium-226 in Tap Water, Urine and Feces; Ra-04-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
  - Radium-224 in Urine; Ra-05-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
  - Radium-226 in Urine and Water; Ra-06-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
  - Isotopic Uranium and Radium-226; Se-01, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
  - Isotopic Uranium, Isotopic Thorium and Radium-226; Se-02, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
  - Radiochemical Determination of Radium-226 in Solid Samples Requiring Fusions; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986)Ra-01.
  - Radiochemical Determination of Radium-226 in Urine; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Ra-02.
  - Radiochemical Determination of Radium-226 in Water Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Ra-03.
  - Radiochemical Determination of Radium-226. De-emanation Procedure; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Ra-04.
  - Radiochemical Determination of Radium-228 in Water Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Ra-05.
  - Determinazione del radio-226; UNICHIM acque 4 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).
  - Water quality – Radium-226 – Part 1: Test method using liquid scintillation counting; ISO 13165-1 (2013).

### **1.3.9 Radon-222**

#### *Metodi normati*

- Standard Test Method for Radon in Drinking Water; ASTM D 5072-98.
- Qualità dell'acqua: determinazione della concentrazione di attività del Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) nelle acque mediante scintillazione liquida; UNI 11260 (2008).
- Water quality – Radon-222 – Part 1: General principles; ISO 13164-1 (2013)
- Water quality – Radon-222 – Part 2: Test method using gamma-ray spectrometry; ISO 13164-2 (2013)
- Water quality – Radon-222 – Part 3: Test method using emanometry; ISO 13164-3 (2013)
- Water quality – Radon-222 – Part 4: Test method using two-phase liquid scintillation counting; ISO 13164-4 (in preparazione)

### **1.3.10 Stronzio-90**

#### *Metodi normati*

- Determinazione dello stronzio 90 nelle urine; UNI 8693 (09/85).
- Determinazione dei principali radionuclidi nel latte – Misura mediante metodo radiochimico; UNI 9882 (07/91).
- Determinazione radiochimica dello  $^{90}\text{Sr}$ ; UNI 9888 (12/91).
- Metodo rapido di determinazione di  $^{90}\text{Sr}$  e di  $^{89}\text{Sr}$  nel latte e in matrici similari; UNI 10374 (06/94).
- Standard Test Method for Strontium-90 in water; ASTM D5811-95.
- Total radioactive strontium and strontium-90; Standard Methods (APHA, 1982), 7500-Sr.
- Strontium-89; Sr-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Strontium-90; Sr-02-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Strontium-90 in environmental matrices; Sr-03-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
- Radiochemical Determination of Radiostrontium in Food Ash and Other Solid Samples; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Sr-01.
- Radiochemical Determination of Radiostrontium in Milk; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Sr-02.



- 
- Radiochemical Determination of Radiostrontium in Urine; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Sr-03.
  - Radiochemical Determination of Radiostrontium in Water, Sea Water and other Aqueous Media; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) Sr-04.
  - Measurement of radioactivity in the environment - Soil - Part 5: Measurement of strontium 90; ISO 18589-5 (2009)
  - Strontium 90 and strontium 89 – Test methods using liquid scintillation counting or proportional counting; ISO 13160 (2012)
  - Determinazione del radiostronzio nell'acqua; UNICHIM acque 46 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).

#### *Altri metodi*

- C. Osimani, V. Aspesi: Metodologie di misura per analisi di contaminazione da stronzio 89-90; ENEL, Maggio 1987.
- 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).
- 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).
- S. Brun, Y. Kergadallan, B. Boursier, J.M. Fremy, F. Janin: Methodology for determination of radiostrontium in milk: a review. Lait 83 1-15 (2003).
- N. Vajda, C.K. Kim: Determination of radiostrontium isotopes: a review of analytical methodology. Appl. Radiat. Isot. 68(12), 2306-26 (2010).

### **1.3.11 Torio**

#### *Metodi normati*

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

### **1.3.12 Uranio**

#### *Metodi normati*

- Determinazione dell'uranio naturale nelle urine. Metodo fluorimetrico; UNI 8324 (12/81).
- Determinazione dell'uranio arricchito nelle urine; UNI 8562 (01/84).

- 
- Determinazione dell'uranio naturale e del  $^{226}\text{Ra}$  nelle fosforiti e nei loro derivati naturali; UNI 10314 (02/94).
  - 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.
  - Standard Test Method for Uranium in Drinking Water by High Resolution Alpha-Liquid Scintillation Spectrometry; ASTM D6239-98a.
  - Standard Test Method for Radiochemical Determination of Uranium Isotopes in Soil by Alpha Spectrometry; ASTM C1000-00.
  - Standard Test Method for Radiochemical Determination of Uranium Isotopes in Urine by Alpha Spectrometry; ASTM C1473-00.
  - Standard Test Method for Trace Uranium in Water by Pulsed-Laser Phosphorimetry; ASTM D5174-97.
  - Standard Test Method for Microquantities of Uranium in Water by Fluorometry; ASTM D2907-97.
  - Standard Test Method for Uranium Analysis in Natural and Waste Water by X-Ray Fluorescence; ASTM C 1416-99.
  - Standard Test Method for Analysis of Uranium and Thorium in Soils by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence; ASTM C 1255-93.
  - Standard Test Method for Chemical and Atomic Absorption Analysis of Uranium-Ore Concentrate; ASTM C 1022-93.
  - Standard Practice for the Ion Exchange Separation of Uranium and Plutonium Prior to Isotopic Analysis; ASTM C1411-01.
  - Standard Practice for Preparation and Dissolution of Uranium Materials for Analysis; ASTM C1347-96a.
  - Uranium – Radiochemical Method (proposed); Standard Methods (APHA, 1982), 7500-U B.
  - Uranium – Isotopic Method (proposed); Standard Methods (APHA, 1982), 7500-U C.
  - Enriched Uranium in Urine; U-01-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
  - Isotopic Uranium in Biological and Environmental Materials; U-02-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
  - Isotopic Uranium in Bone Ash; U-0-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
  - Uranium in Biological and Environmental Materials; U-04-RC, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
  - Isotopic Uranium and Radium-226; Se-01, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
  - Isotopic Uranium, Isotopic Thorium and Radium-226; Se-02, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
  - Americium, Plutonium and Uranium in Water; Se-03, EML Procedures Manual, HASL300, 1997.
  - Radiochemical Determination of Plutonium, Thorium and Uranium in Air Filters; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-04.
  - 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.
  - Radiochemical Determination of Plutonium, Thorium and Uranium in Ashed Samples: Nonfusion Method; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-06.
  - Radiochemical Determination of Thorium and Uranium in Water; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-07.
  - Radiochemical Determination of Plutonium and Uranium in Milk; Radiochemistry Procedure Manual, EPA (1986) 00-09.
  - J. Guogang, S. Rosamilia, S. Gaudino: Uranium Isotopes Determination; Procedure ANPA.
  - Determinazione dell'uranio in acque dolci (metodo fluorimetrico); UNICHIM acque 44 (Manuale N. 154 – Ed. 1991).

---

## 1.4 Assicurazione di qualità dei metodi, validazione, limiti caratteristici

### 1.4.1 Generalità

Quanto descritto in questo capitolo ha particolare relazione con il processo di accreditamento dei metodi secondo la UNI CEI EN ISO/IEC 17025: 2005. L'impianto teorico e i documenti di riferimento, riportati nel box seguente, sono stati sviluppati negli ultimi anni sostanzialmente in campo chimico. L'applicazione di questo approccio, e in certa misura anche delle definizioni date, per il settore delle misure radiometriche non è sempre scontato. Nei paragrafi seguenti vengono riportati estratti dei documenti di riferimento ed interpretazioni applicative suscettibili di modifiche anche se almeno già parzialmente testate dai laboratori radiometrici accreditati nel corso di un pluriennale confronto con l'organismo di verifica.

#### **BOX 1.4.1 – DOCUMENTI FONDAMENTALI SULL'ASSICURAZIONE QUALITÀ**

Per quanto riguarda gli aspetti generali dell'accREDITAMENTO dei metodi di prova:

- UNI CEI EN ISO/IEC 17025: 2005 “Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura”;
- UNI EN ISO 10012: 2004 “Sistemi di gestione della misurazione. Requisiti per i processi e le apparecchiature di misurazione”;
- ACCREDIA RT-08 (2012) “Prescrizioni per l'accREDITAMENTO dei laboratori di prova”.

Per quanto riguarda definizioni e simboli:

- UNI CEI 70099: 2008 “Vocabolario Internazionale di Metrologia - Concetti fondamentali e generali e termini correlati (VIM)” Versione italiana dell'aprile 2010;
- UNI CEI ISO 80000-10: 2013 “Grandezze ed unità di misura. Parte10: Fisica atomica e nucleare”.

Per quanto riguarda la valutazione delle incertezze:

- UNI CEI ENV 13005: 2000 “Guida all'espressione dell'incertezza di misura” (GUM 1995)
- EA-4/02 (2013) “Evaluation of the uncertainty of measurement in calibration” European Accreditation;
- QUAM, Guide CG4 (2012) “Quantifying uncertainty in analytical measurement” 3° Edition, Eurachem-CITAC;
- ACCREDIA DT-05-DT (2012) “Introduzione ai criteri di valutazione della incertezza di misura nelle tarature”;
- IAEA TECDOC 1401 “Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements”.

Per quanto riguarda i limiti caratteristici:

- L.A. Currie, “Limits for qualitative detection and quantitative determination – application to radiochemistry”. Anal Chem. 40(3), 586-593 (1968);
- ISO 11929: 2010 “Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of confidence interval) for measurements of ionizing radiation – Fundamentals and application”.

Per quanto riguarda il calcolo della ripetibilità e dei limiti di ripetibilità:

- SINAL DT-0002/6 (2007) “Guida al calcolo della ripetibilità di un metodo di prova ed alla sua verifica nel tempo”.

### 1.4.2 Procedure di validazione dei metodi

#### 1.4.2.1 Che cos'è la validazione

La validazione di un metodo è la conferma, attraverso esame e con apporto di evidenza oggettiva, che i requisiti particolari per l'utilizzazione prevista siano soddisfatti. Il processo di validazione ha l'obiettivo di

dimostrare la validità di un metodo per il suo utilizzo verificando che i requisiti che il laboratorio si prefigge di raggiungere siano soddisfatti.

Ogni metodo utilizzato dal laboratorio deve essere preventivamente sottoposto a validazione o a verifica dell'applicabilità.

Lo scopo della validazione è provare l'adeguatezza della procedura in esame, documentare la competenza dell'operatore e fornire dati sufficienti alla definizione dei limiti di controllo utili per garantire la qualità del dato.

#### 1.4.2.2 Quando e come applicare la validazione

La validazione e/o la verifica deve essere eseguita prima dell'uso routinario del metodo, tuttavia la validazione deve essere intesa anche come un processo continuo: per ogni modifica al sistema analitico occorre verificare la necessità di effettuare una nuova validazione, ridotta o completa.

Il processo di validazione si applica ai metodi non normalizzati, a quelli normalizzati utilizzati al di fuori dal proprio campo di applicazione, a estensioni o modifiche di metodi normalizzati e infine ai metodi sviluppati dal laboratorio.

Nel caso di un metodo normalizzato (metodo emesso da organismi di normazione nazionali o internazionali – es. UNI, CEI, CEN, ISO, UNICHIM, AOAC ecc.) il laboratorio dovrà verificare l'effettiva capacità di applicarlo confrontando le proprie prestazioni con quelle indicate nel metodo stesso.

Quando un metodo normalizzato, non normalizzato o ufficiale riporta valori di ripetibilità ed esattezza, il laboratorio è tenuto a verificare che, in condizioni di ripetibilità, le prestazioni del laboratorio siano compatibili con quelle indicate. Ove manchino tali informazioni, il laboratorio deve determinare la propria ripetibilità e l'esattezza e verificarne il suo mantenimento nel tempo.

Quando i metodi non contengono dati di prestazione esaustivi (precisione, esattezza, incertezza...), il laboratorio non è messo in condizione di verificare, per confronto, la capacità di applicarli e deve pertanto procedere con una propria validazione, che comprenda la determinazione di tali parametri.

Le modifiche apportate ad un metodo validato che ne migliorano le prestazioni senza snaturarne il principio comportano una opportuna validazione ridotta.

Si riporta di seguito una guida indicativa relativa alla validazione minima e alle verifiche di compatibilità richieste in funzione del metodo di analisi scelto dal laboratorio.

**Tabella 1.7 – Validazione minima o verifiche richieste.**

Metodo d'analisi	Validazione minima o verifiche richieste
Metodo ufficiale o normalizzato con parametri di prestazione (ripetibilità e esattezza)	Verificare che le prestazioni del laboratorio siano compatibili con quelle indicate. Devono essere valutati almeno i seguenti parametri: ripetibilità, esattezza, linearità, limite di rivelabilità o quantificazione.
Metodo ufficiale o normalizzato con parametri di prestazione, applicato a matrici diverse o in un differente intervallo di concentrazione o in differenti condizioni migliorative	E' richiesta una validazione in riferimento alla variazione introdotta al fine di dimostrare che le prestazioni del metodo siano compatibili con quelle indicate.
Metodo ufficiale o normalizzato o non normalizzato privo di parametri di prestazione	Validazione estesa.
Metodo descritto in letteratura del quale non sono noti i parametri di prestazione	Validazione estesa.
Metodo descritto in letteratura ma del quale sono stati valutati i principali parametri di qualità tramite un confronto interlaboratorio	Verificare almeno i seguenti parametri: precisione, esattezza, linearità, limite di rivelabilità o quantificazione e robustezza.
Metodo sviluppato all'interno del laboratorio	Validazione estesa.
Metodo precedentemente validato ma in condizioni sperimentali differenti (nuova strumentazione, nuovo analista) o dopo un lungo periodo dall'ultima applicazione	Rivalutare tutti i parametri di qualità potenzialmente a rischio o peggioramento: range lineare, esattezza, precisione, limite di rivelabilità

#### 1.4.2.3 Il processo di validazione

La validazione di un metodo interno è strettamente correlata al suo sviluppo e, in genere, le due cose sono svolte in parallelo. Viene innanzitutto svolto uno studio di fattibilità che, partendo dall'esame dei requisiti che il metodo deve garantire per soddisfare la richiesta del cliente, dia indicazioni sulla capacità del laboratorio di fornire i dati richiesti evidenziando le risorse necessarie. Si procede quindi alla redazione del metodo di prova, in bozza, e di tutte le istruzioni operative eventualmente necessarie per il controllo delle apparecchiature necessarie per l'esecuzione del metodo. Quando le condizioni operative sono definite e dettagliate, può iniziare la validazione. Al termine del processo di validazione il metodo viene redatto in forma definitiva, approvato ed emesso.

La validazione di un metodo analitico comporta:

- una fase di progettazione iniziale;
- la stesura di un piano di validazione;
- l’attività di sviluppo e la registrazione dei risultati di ogni singola fase della validazione;
- l’analisi periodica dei risultati ottenuti;
- la valutazione finale comportante una dichiarazione di validità del metodo all’interno del campo di applicazione stabilito.

#### 1.4.2.4 I parametri di validazione

Si riporta di seguito l’elenco dei parametri (qualitativi o quantitativi) che devono essere considerati nella validazione del metodo. Alcuni di questi possono essere già adeguatamente presi in considerazione all’interno del metodo scelto, in tal caso va al più dimostrata la capacità del laboratorio di fornire una prestazione compatibile con quanto riportato nel metodo.

*Tabella 1.8 – Parametri di validazione.*

Parametro	Definizione
Specificità	La specificità è un indice che valuta l’affidabilità delle misure in presenza di interferenti. È normalmente definito all’interno del metodo.
Limite di rivelabilità	Per i metodi radiometrici nella comune pratica di laboratorio sono stimati MAR (Minima Attività Rivelabile) o MCR (Minima Concentrazione Rivelabile). Più recentemente (ISO 11929: 2010) sono stati introdotti i concetti di Limite di rivelabilità corrispondente sostanzialmente alla MAR e di Soglia di decisione (vedi par. 1.7.5). Normalmente il metodo impiegato specifica come calcolarli. Il valore numerico viene determinato analisi per analisi in quanto dipendente dai parametri analitici (tempo di misura, quantità del campione ecc.)
Range o intervallo di misura	Non va valutato se coincide con il campo di applicazione riportato nel metodo e definito con “intervallo dei valori del misurando, compresi gli estremi, entro cui la qualità dei parametri di validazione è ritenuta accettabile per l’uso previsto”. Deve essere valutato nel caso sia più esteso.
Linearità	Definito come intervallo in cui esiste una relazione lineare tra risposta strumentale e valori dell’analita. Può essere anche inteso come range in cui il valore dell’efficienza di rivelazione è costante. L’impostazione della verifica della linearità deve essere accuratamente pianificata in quanto sia la scelta dei punti di controllo, dei parametri di analisi e del test statistico utilizzato per dimostrarla possono presentare alcune difficoltà aggiuntive in campo radiometrico rispetto a quello chimico.
Precisione	La precisione di un metodo è normalmente determinata in circostanze specifiche (ripetibilità stretta, ripetibilità intermedia o riproducibilità) che nella pratica routinaria possono essere molto varie. <b>La ripetibilità stretta</b> fornisce una stima della variabilità dei risultati di un metodo ottenuti in un laboratorio mantenendo costanti tutte le condizioni sperimentali: strumentazione, operatori, condizioni ambientali; in particolare gli strumenti di misura non vengono ritirati durante la sequenza delle prove e le misure sono eseguite in un breve lasso di tempo. <b>La ripetibilità intermedia (o riproducibilità intralaboratorio)</b> riguarda i risultati ottenuti in un laboratorio quando una o più condizioni di lavoro non sono mantenute costanti durante la sperimentazione, in particolare quando le prove non sono eseguite in un breve lasso di tempo. <b>La riproducibilità</b> infine è una stima della precisione che si ottiene quando uno stesso materiale analizzato da diversi laboratori. Una volta ottenuta la serie di dati dalle misure replicate è necessario valutare la normalità della distribuzione e la presenza di eventuali dati anomali con opportuni test statistici. La precisione è solitamente indicata in termini di scarto tipo.
Esattezza o giustezza	L’esattezza o giustezza (secondo la definizione di UNI CEI 70099: 2008) è un’espressione di quanto la media di un insieme di risultati prodotti dal metodo è vicino al valore vero. Essa è normalmente espressa in termini di scostamento (bias). La valutazione della esattezza si effettua secondo modalità che sono diverse in funzione delle finalità della procedura da validare e in funzione delle risorse umane, economiche e materiali disponibili. La stima dell’esattezza può essere effettuata secondo una delle seguenti modalità in funzione della disponibilità o meno di materiali di riferimento, matrici tracciate, metodi validati alternativi, confronti interlaboratorio.
Accuratezza	L’accuratezza esprime la vicinanza di un valore al valore vero (assumendo la definizione derivata dalla UNI ISO 3534-1: 2006). La validazione del metodo, cerca di quantificare la probabilità di accuratezza dei risultati valutando sia gli effetti sistematici che quelli casuali aventi effetti sull’accuratezza. L’accuratezza è, quindi, normalmente studiata attraverso la caratterizzazione di due componenti: esattezza e precisione.
Robustezza	La robustezza è la capacità posseduta da un metodo di non essere influenzato significativamente, in termini di risultati finali, per effetto di variazioni deliberate, introdotte nelle sue fasi di realizzazione. In altri termini può essere intesa come l’efficienza di un metodo e il modo in cui le sue prestazioni si adeguano ad una non perfetta esecuzione analitica. In ogni metodo ci sono certi passaggi nei quali, se non si opera con la cura necessaria, si verificano degli imprevisti effetti sulle performance, fino ad arrivare all’inutilizzabilità pratica del metodo. La robustezza è normalmente valutata durante lo sviluppo del metodo, tipicamente dal laboratorio che l’ha sviluppato.

### BOX 1.4.2 – VERIFICA DELLA LINEARITA': UN ESEMPIO

Nel caso della spettrometria gamma la linearità del metodo di prova dipende principalmente dalla linearità della risposta strumentale.

Una semplice procedura per la verifica della linearità della risposta strumentale di un rivelatore al germanio iperpuro consiste nel valutare l'efficienza di rivelazione – in una specifica configurazione – al variare del rateo totale di conteggio. Se l'efficienza non cambia in modo statisticamente significativo al variare del rateo totale di conteggio significa che l'efficienza stessa risulta costante, quindi la risposta strumentale è lineare rispetto al segnale in ingresso.

Nella tabella seguente sono riportati dei dati di esempio relativi alla verifica della linearità della risposta strumentale per l'efficienza relativa di un rivelatore al germanio iperpuro di tipo  $n$  con efficienza relativa nominale del 40%. Le misure sono state effettuate posizionando una sorgente puntiforme di  $^{60}\text{Co}$  a 25 cm dal rivelatore – utilizzando un supporto per garantirne il corretto posizionamento (vedi figura) – per tempi di misura scelti in modo tale da ottenere la stessa incertezza statistica di conteggio sull'area netta del picco a 1,33 MeV (condizione di omoschedasticità). Il rateo totale di conteggio è stato fatto variare posizionando una sorgente di  $^{137}\text{Cs}$  a differenti distanze dal rivelatore, mantenendo sempre nella stessa posizione la sorgente di  $^{60}\text{Co}$ .

*Supporto per la determinazione dell'efficienza relativa di un rivelatore al germanio iperpuro.*



*Andamento dell'efficienza relativa di un rivelatore al germanio iperpuro di tipo  $n$  con efficienza relativa nominale del 40% in funzione del rateo totale di conteggio (Dati Arpa Piemonte).*

Rateo totale di conteggio $r$ ( $\text{s}^{-1}$ )	Tempo morto	Efficienza relativa $\epsilon_{\text{relativa}}$ ( $\text{s}^{-1}/\text{Bq}$ ) ( $k=1$ )
293,09	3,78%	43,75% $\pm$ 0,38%
1194,58	12,89%	43,05% $\pm$ 0,38%
1827,28	18,85%	42,96% $\pm$ 0,38%
3267,33	30,64%	43,45% $\pm$ 0,38%
4495,88	39,31%	43,03% $\pm$ 0,37%

Da un'analisi della regressione si ottiene:

$$\epsilon_{\text{relativa}} = (0,4301 \pm 0,0030) + (4,206\text{E} - 07 \pm 1,009\text{E} - 06) \cdot r$$

Come si può facilmente osservare la pendenza della retta di regressione è compatibile con zero, per cui l'efficienza relativa non cambia in modo statisticamente significativo al variare del rateo totale di conteggio. Ciò significa che l'efficienza risulta costante al variare del rateo totale di conteggio e quindi la risposta può considerarsi lineare.

### BOX 1.4.3 – LO SCARTO TIPO DI RIPETIBILITA': UN ESEMPIO

Nel caso della spettrometria gamma lo scarto tipo di ripetibilità sperimentale spesso è completamente spiegato dall'incertezza statistica di conteggio.

I casi in cui lo scarto tipo di ripetibilità non è completamente spiegato dall'incertezza statistica di conteggio sono limitati a matrici solide caratterizzate da una scarsa omogeneità – quali i suoli – o per le quali può essere difficoltoso riprodurre esattamente la geometria di taratura (per il livello di riempimento o per l'impaccamento del campione), e ad attività elevate dei campioni sottoposti a prova. In tali casi è necessario stimare il contributo allo scarto tipo di ripetibilità non spiegato dall'incertezza statistica di conteggio e tenerne conto come contributo addizionale all'incertezza composta. Il peso di tale contributo deve comunque essere valutato rispetto alle altre fonti di incertezza.

Per determinare il contributo allo scarto tipo di ripetibilità non spiegato dall'incertezza statistica di conteggio è possibile, ad esempio, effettuare la prova su diverse aliquote dello stesso campione in condizioni di ripetibilità stretta e valutare la compatibilità statistica tra lo scarto tipo osservato dell'attività e lo scarto tipo atteso secondo la distribuzione di Poisson:

- se lo scarto tipo osservato è compatibile con lo scarto tipo atteso significa che l'incertezza statistica di conteggio spiega completamente lo scarto tipo osservato;
- in caso contrario significa che esiste un contributo non trascurabile allo scarto tipo di ripetibilità non spiegato dall'incertezza statistica di conteggio, che è necessario considerare come contributo addizionale all'incertezza composta.

Nella tabella seguente sono riportati i dati relativi a prove effettuate sul materiale di riferimento certificato IAEA-375 (suolo).

*Valutazione dello scarto tipo di ripetibilità sul materiale di riferimento certificato IAEA-375 (suolo)  
(Dati Arpa Piemonte).*

Massa (kg)	<sup>137</sup> Cs			<sup>40</sup> K		
	Attività (Bq)	Incetezza conteggio (Bq)	Incetezza conteggio relativa	Attività (Bq)	Incetezza conteggio (Bq)	Incetezza conteggio relativa
0,13293	712,8	4,6	0,65%	56,1	4,4	7,88%
0,13288	687,9	4,5	0,66%	64,2	4,7	7,26%
0,13287	702,6	4,6	0,66%	63,0	5,1	8,11%
0,13293	706,0	4,6	0,65%	51,7	4,3	8,28%
0,13248	724,5	4,7	0,64%	57,2	4,5	7,79%
<b>Media</b>	<b>0,13282</b>	706,8	<b>0,65%</b>	58,4		<b>7,86%</b>
<b>Scarto tipo</b>	<b>0,00019</b>	13,5		5,2		
<b>CV</b>	<b>0,14%</b>	<b>1,90%</b>		<b>8,83%</b>		

La corretta valutazione dei dati presentati prevede l'effettuazione di test statistici sulla compatibilità delle varianze (test F). Si può comunque facilmente osservare che per <sup>40</sup>K lo scarto tipo osservato è completamente spiegato dall'incertezza statistica di conteggio, mentre ciò non accade per <sup>137</sup>Cs.

Si può quindi assumere in questo caso un contributo addizionale all'incertezza composta pari a circa il 2%.

#### 1.4.3 Assicurazione di qualità del dato

Il ruolo di un laboratorio di analisi è quello di produrre misurazioni basate su dati tecnicamente validi, legalmente difendibili, e di qualità conosciuta. Tutte le misure contengono errori, che possono essere sistematici (grandezza invariabile) o casuali (grandezza variabile e con la stessa probabilità di essere positivi o negativi). Le prestazioni del metodo analitico sono definite dalla combinazione tra gli errori sistematici e

---

casuali. L'assicurazione della qualità del dato è un programma progettato per rendere il processo di misura il più affidabile possibile. Il controllo della qualità è l'attività necessaria per identificare e determinare le fonti di errore.

E' pertanto necessario definire le modalità di gestione dei Controlli Qualità (CQ) relativamente alle attività analitiche al fine di garantire, attraverso l'utilizzo di metodi di controllo di qualità, la produzione mantenuta nel tempo di dati analitici affidabili.

I controlli di qualità, costituiscono un importante strumento tipicamente utilizzato per:

- verificare le competenze di un laboratorio ad eseguire correttamente determinate procedure analitiche;
- rilevare gli errori di una misura analitica che si collocano al di fuori dei limiti di accettabilità per poter dare affidabilità ai dati analitici prodotti;
- determinare la dispersione o variabilità analitica di un determinato metodo analitico;
- determinare la giustezza del metodo impiegato.

Il laboratorio che utilizza metodi validati è tenuto anche successivamente a verifiche, con una periodicità stabilita a priori.

#### Riesame del metodo e rivalidazione

Il riesame dei metodi di prova deve essere eseguito con una periodicità definita (in linea di massima annuale).

Il periodo tra un riesame ed il successivo può essere altrimenti definito considerando anche aspetti relativi al carico di lavoro (numero di prove eseguite; disponibilità di operatori ecc.).

In tale occasione devono essere valutati almeno i seguenti elementi:

- risultati dei controlli qualità, intralaboratorio ed interlaboratorio, eseguiti nel corso del periodo trascorso dal riesame precedente;
- verifica di ripetibilità ed esattezza (o giustezza): il laboratorio deve verificare di mantenere nel tempo tali parametri;
- verifica dell'adeguatezza dei parametri di qualità del metodo rispetto ai riferimenti normativi in vigore e alle richieste del cliente;
- obiettivi del laboratorio, quali estensione dell'accreditamento, estensione del campo di applicazione dei metodi, ecc;
- richieste del cliente;
- eventuali NC rilevate a seguito dell'applicazione del metodo.

Il riesame del metodo può comportarne la rivalidazione.

La rivalidazione può rendersi necessaria in caso di:

- variazioni alle normative di riferimento che apportino ad es. modifiche ai limiti di legge, alle modalità di espressione di parametri oggetto di prove ecc.;
- revisione dei metodi normati di riferimento;
- acquisizione e messa in uso di apparecchi di misura differenti;
- esito non soddisfacente dei controlli di qualità e dei parametri di validazione.

Il grado di rivalidazione richiesta dipende dalla natura dei cambiamenti. La rivalidazione può essere ridotta ai soli parametri di qualità del metodo che sono modificati dalla normativa e/o che vengono influenzati dal cambiamento del sistema.

#### Verifica della taratura

La taratura del metodo va periodicamente verificata – tramite opportuni controlli ed adeguati metodi statistici per la loro interpretazione – o rieseguita. I risultati possono fare parte del riesame del metodo o della sua rivalidazione.

#### Verifica del metodo e partecipazione ad interconfronti

In generale la verifica di un metodo di prova può essere efficacemente effettuata attraverso l'utilizzo sistematico di campioni di controllo insieme alla loro interpretazione con adeguati metodi statistici, ad esempio con carte di controllo.

La verifica dei campioni di controllo può essere effettuata, ad esempio, attraverso l'utilizzo dell'errore normalizzato  $E_n$  (Vedi Box 1.4.4) dove il criterio di accettabilità è solitamente:  $E_n \leq 1$  (probabilità di copertura del 95% per una distribuzione normale).



#### BOX 1.4.4 – ILC, PT e criteri di accettabilità

Il documento Accredia RT-24 Rev 01, 2010 e la UNI CEI EN ISO IEC 17043: 2010 definiscono:

**Confronto interlaboratorio o Interlaboratory Comparison (ILC):** organizzazione, esecuzione e valutazione di misurazioni o prove sugli stessi materiali o su materiali simili da parte di due o più laboratori in conformità a condizioni prestabilite.

**Prova valutativa interlaboratorio o Proficiency Testing (PT):** valutazione della prestazione di un partecipante a fronte di criteri prestabiliti utilizzando confronti interlaboratorio.

I criteri valutativi sono stabiliti dall'organizzatore, alcuni parametri valutativi comunemente utilizzati sono i seguenti i:

z-score:

$$z = \frac{x - X}{\sqrt{\sigma^2 + u_x^2}} \quad \text{criterio: accettabile se } z \leq 1$$

zeta-score (o u-test):

$$\text{zeta} = \frac{x - X}{\sqrt{u_x^2 + u_X^2}} \quad \text{criterio: accettabile se } \text{zeta} \leq 2$$

errore normalizzato  $E_n$ :

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_x^2 + U_X^2}} \quad \text{criterio: accettabile se } E_n \leq 1$$

dove:

- x: risultato del laboratorio
- X: risultato di riferimento
- $\sigma$ : valore fornito dall'organizzatore e collegato alla dispersione di tutti i risultati
- $u_x$ : incertezza composta fornita dal laboratorio
- $u_X$ : incertezza composta del valore di riferimento
- $U_x$ : incertezza estesa fornita dal laboratorio
- $U_X$ : incertezza estesa del valore di riferimento

La verifica di un metodo può essere effettuata anche attraverso la partecipazione a confronti interlaboratorio. Lo scopo delle prove valutative interlaboratorio (PT o *Proficiency Test*) è di verificare l'accuratezza dei laboratori partecipanti. Vanno effettuati con un periodicità prestabilita, tenuto conto della disponibilità concreta e delle possibilità del laboratorio.

Devono essere scelti preferibilmente PT di organizzatori accreditati secondo la UNI CEI EN ISO/IEC 17043: 2010 "Valutazione della conformità - Requisiti generali per prove valutative interlaboratorio" e che rielaborano i dati secondo la norma ISO 13528: 2005 "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons".

Il rapporto di prova rilasciato riporta per ogni risultato trasmesso dai laboratori partecipanti una valutazione di "proficiency" secondo modalità proprie dell'organizzatore del PT (per esempio può essere assegnato ad ogni risultato uno zeta-score) che mette in evidenza i risultati critici o anomali. I dati anomali richiedono l'attuazione di un'azione correttiva, i dati critici devono essere attentamente valutati.

---

### Verifica delle prestazioni degli operatori

Gli operatori abilitati all'esecuzione di una prova devono verificare con una periodicità stabilita le proprie prestazioni.

Tipicamente ogni operatore effettua una prova su di un materiale per cui è disponibile un valore di riferimento al fine di verificare l'accuratezza, attraverso, ad esempio, l'utilizzo dell'errore normalizzato oppure l'espressione, algebricamente identica, dello zeta-score (noto anche come u-test), vedi Box 1.5.4, ove il criterio di accettabilità è solitamente: zeta-score  $\leq 2$  (probabilità di copertura del 95% per una distribuzione normale).

Un'altra strategia consiste nell'effettuare prove in doppio su di un materiale, non necessariamente certificato, al fine di verificare la precisione; la differenza tra due prove replicate su uno stesso campione in condizioni di ripetibilità deve essere inferiore al limite di ripetibilità:

$$r = \sqrt{2} \cdot t_{p,v} \cdot s_r$$

dove:

- $t_{p,v}$  t di Student per v gradi di libertà;  $v=n-1$  (n = numero di repliche effettuate in fase di validazione);
- $s_r$  scarto tipo di ripetibilità.

### **1.4.4 Le carte di controllo**

Una carta di controllo è basata sulle caratteristiche statistiche delle variazioni casuali di un valore misurato, definite dalla funzione di distribuzione, generalmente supposta normale, di tali variazioni.

Uno dei tipi più vecchi e più semplici di carta di controllo è la carta X (o carta di controllo delle medie), che si basa sulla distribuzione dei valori di controllo nell'intorno di un valore vero o di un valore atteso. Si può usare per monitorare il verificarsi di effetti sistematici e casuali combinati sui valori di controllo, siano essi risultati singoli o una media calcolata su più analisi.

Parallelamente, la carta R (o carta degli intervalli) è utile per il controllo della ripetibilità. L'intervallo è definito come la differenza tra il più grande e il più piccolo risultato singolo, per due o più aliquote separate degli stessi campioni. Per applicazioni pratiche nei laboratori analitici la carta R viene, di solito, utilizzata nella sua forma più semplice, cioè la sola determinazione in duplicato di campioni di prova per ogni serie analitica.

Esistono una vasta letteratura e numerose norme sulle carte di controllo e le loro applicazioni, tra cui, senza pretesa di completezza:

- UNI ISO 7870-1: 2010 "Carte di controllo - Parte 1: Linee guida generali";
- UNI ISO 8258: 2004 "Carte di controllo di Shewhart";
- Rapporti ISTISAN 12/29, "Controllo della qualità interno: manuale per i laboratori di analisi chimiche. Quarta edizione (2011) del Nordtest Report TR 569, Traduzione italiana", noto come Troll Book (<http://www.nordtest.info/index.php/download/tag/trollbook.html>).

Nel seguito si farà riferimento all'approccio presentato nel TrollBook, testo di agevole utilizzo soprattutto per le applicazioni pratiche ai controlli interni della qualità di un laboratorio analitico.

Nelle applicazioni ai controlli interni della qualità di un laboratorio analitico si definiscono generalmente:

1. una **linea centrale** (LC), che rappresenta la media dei valori di controllo o il valore nominale di un materiale di riferimento o un valore di specifica assegnato;
2. due linee, ad una distanza di due volte lo scarto tipo dalla linea centrale ( $LC \pm 2s$ ), denominate **limiti di allarme** (LW); purché i risultati siano distribuiti normalmente, approssimativamente il 95% dei risultati stessi dovrebbe trovarsi all'interno di questi limiti; lo scarto tipo può essere determinato sperimentalmente o essere un valore obiettivo assegnato o un valore di specifica assegnato;
3. due linee, ad una distanza di tre volte lo scarto tipo dalla linea centrale ( $LC \pm 3s$ ), denominate **limiti di azione** (LA); il 99,7% dei dati normalmente distribuiti dovrebbe trovarsi all'interno di questi limiti.

Statisticamente, solo tre misurazioni su mille potrebbero trovarsi al di fuori dei limiti di azione. Se il valore si trova fuori dai limiti di azione, c'è un'alta probabilità che il processo sia fuori controllo statistico. Nel caso in cui si utilizzino valori di specifica assegnati è possibile non definire i limiti di allarme ma solo quelli di azione.

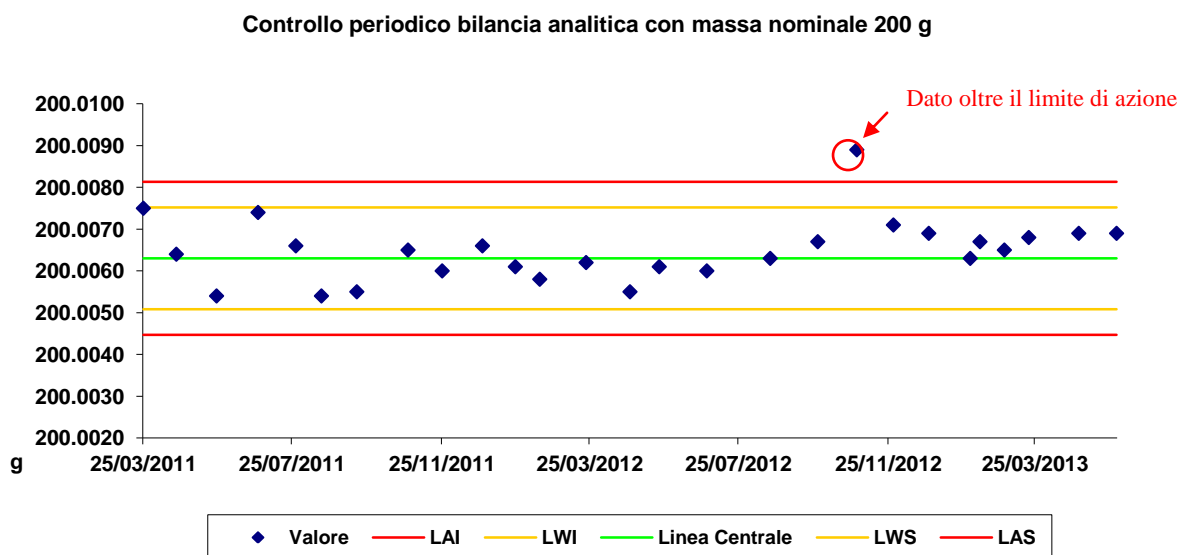
I controlli interni della qualità di un laboratorio analitico si riferiscono principalmente all'utilizzo di campioni di controllo per ogni corsa analitica o per ogni gruppo di campioni, ma possono essere facilmente estesi al controllo delle prestazioni strumentali o al controllo delle prestazioni degli operatori.

L'interpretazione dei dati porta a tre casi possibili.

1. Il processo è sotto controllo e la variabilità osservata è dovuta alla natura aleatoria del fenomeno. Ciò accade se il dato è al di sotto del limite di allarme oppure se si trova tra il limite di allarme ed il limite di azione ma i due precedenti sono al di sotto del limite di allarme.
2. Il processo è sotto controllo ma presenta un andamento significativo dal punto di vista statistico. Ciò accade se sette dati in ordine consecutivo aumentano o diminuiscono oppure se su undici valori di controllo consecutivi, dieci si trovano dallo stesso lato della linea centrale. In questo caso è possibile riportare i risultati ma sono presenti indizi del manifestarsi di un problema.
3. Il processo è fuori controllo poiché sono presenti dati anomali non giustificati dalla natura aleatoria del fenomeno. Ciò accade se il dato è al di sopra del limite di azione oppure se si trova tra il limite di allarme ed il limite di azione e almeno uno dei due precedenti è anch'esso tra il limite di allarme ed il limite di azione (regola del due su tre). In questo caso, di regola, nessun risultato può essere rilasciato.

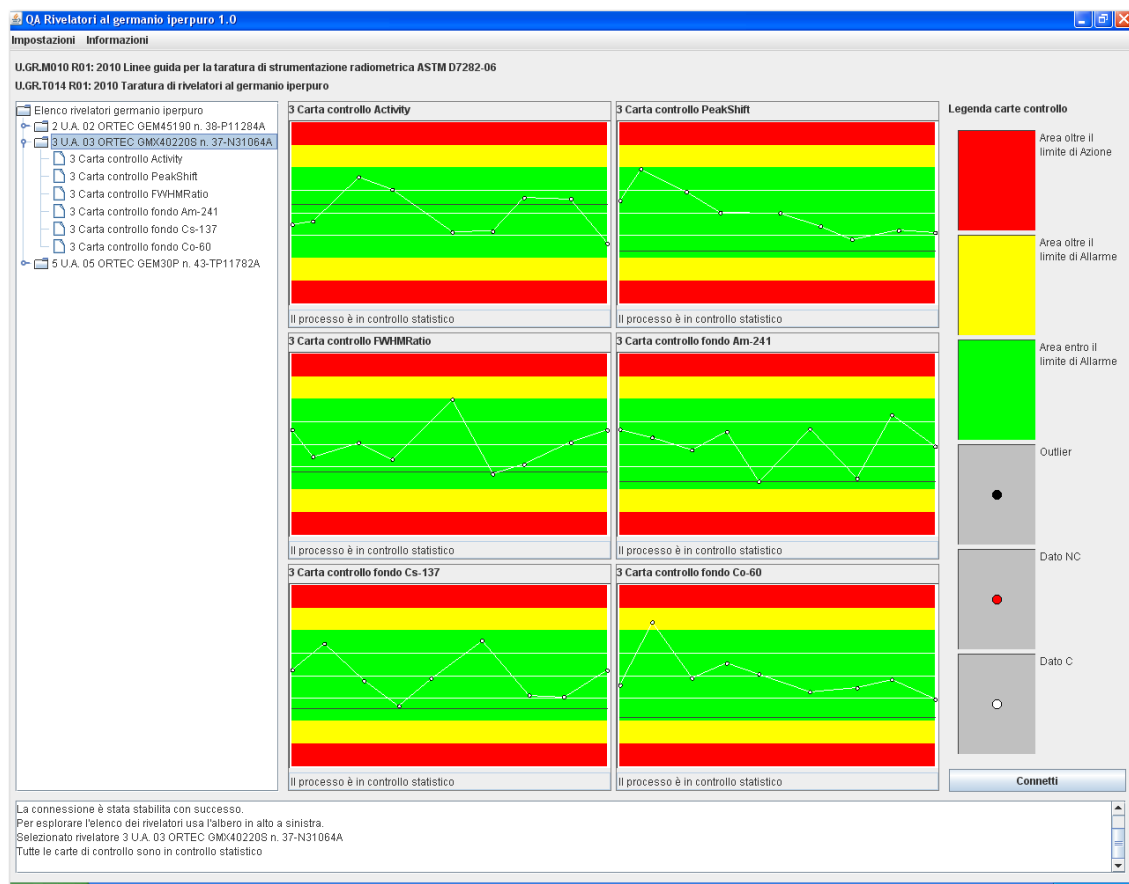
Nel seguito sono riportati alcuni esempi di carte di controllo.

Il primo esempio (figura 1.8) riguarda la verifica della risposta strumentale di una bilancia analitica. La verifica – effettuata con frequenza mensile – consiste nella pesata di una massa campione con massa nominale di 200 g. La linea centrale ed i limiti di allarme sono stati preventivamente determinati a partire dalla media (200,0063 g) e dallo scarto tipo (0,0006 g) di una serie di osservazioni. Il dato evidenziato – al di sopra del limite di azione superiore – corrisponde ad una situazione fuori controllo. Nel caso specifico l'analisi delle cause ha individuato nell'operatore la causa del dato anomalo e non è stata rilevata alcuna non conformità nei dati prodotti in precedenza, dal momento che lo scarto (0,0026 g) rispetto alla media (200,0063 g) risulta del tutto trascurabile (0,0013%).



**Figura 1.8 - Controllo periodico bilancia analitica (Dati Arpa Piemonte).**

Un altro esempio (figura 1.9) di verifica delle prestazioni strumentali è dato da un insieme di sei carte di controllo utilizzate per verificare le prestazioni di un rivelatore al germanio iperpuro: le verifiche – effettuate con frequenza mensile – riguardano l'attività di una sorgente sigillata, la risoluzione e la forma del picco, il fondo ambientale in corrispondenza di tre diverse regioni dello spettro ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ). Anche in questo caso le linee centrali ed i limiti sono stati preventivamente determinati a partire dalle medie e dagli scarti tipo di una serie di osservazioni. L'insieme delle sei carte di controllo consente di tenere sotto controllo statistico il sistema per i diversi aspetti che lo caratterizzano.



**Figura 1.9** – Verifica delle prestazioni strumentali di un rivelatore al germanio iperpuro di tipo n con efficienza relativa nominale del 40% (Dati Arpa Piemonte)

Per quanto concerne il controllo dei metodi di prova il seguente esempio (figura 1.10) presenta il controllo del processo di trattamento tramite resine a scambio ionico di campioni di acque sottoposte a misure di spettrometria gamma (MET-04).

Il controllo del metodo viene effettuato sistematicamente su tutti i campioni attraverso la misura della conducibilità in uscita: il processo termina quando il rapporto tra la conducibilità in uscita e la conducibilità iniziale è inferiore a 1%.

Periodicamente – con frequenza settimanale ed almeno sul 10% dei campioni – viene effettuato un campione di controllo tramite l’aggiunta di una quantità nota di soluzione di riferimento certificata di  $^{85}\text{Sr}$  ad uno dei campioni da sottoporre a prova. E’ stato scelto  $^{85}\text{Sr}$  in quanto sicuramente assente nei campioni da trattare e non interferente con i radionuclidi di interesse. Scopo del controllo è verificare che il processo abbia un recupero del 100%, scopo per il quale sarebbe sufficiente una verifica puntuale, ma è stata comunque predisposta una carta di controllo per evidenziare eventuali tendenze.

La linea centrale ed i limiti di allarme sono stati preventivamente determinati a partire dalla media (96,3%) e dallo scarto tipo (4,1 %) di una serie di osservazioni. Il dato evidenziato – al di sotto del limite di azione inferiore – corrisponde ad una situazione fuori controllo, dovuta probabilmente a cause diverse e non facilmente identificabili (errore dell’operatore, mancato trattenimento della resina, disomogeneità della resina nel contenitore di misura, ecc.). Nel caso specifico il trattamento è stato ripetuto.

E’ importante notare che lo scarto tipo sperimentale sopra citato – determinato in condizioni di ripetibilità intermedia – non può considerarsi integralmente come contributo addizionale all’incertezza di misura dal momento che è influenzato dall’incertezza statistica di conteggio.



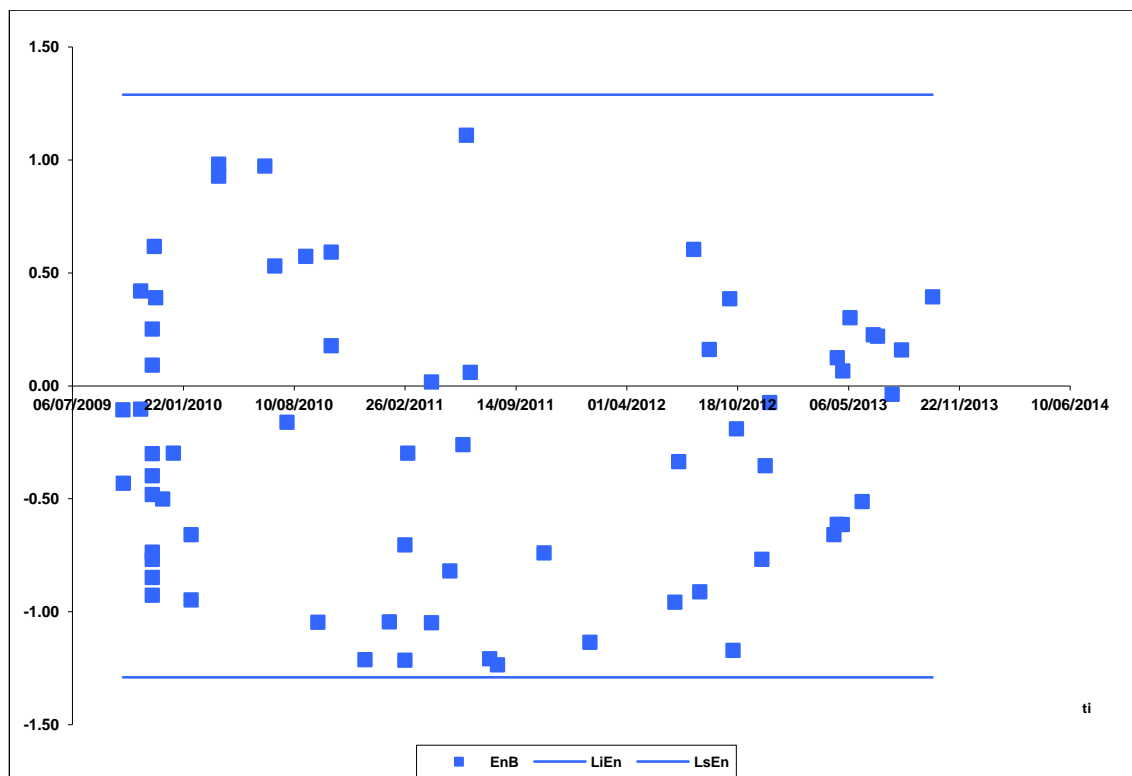


Figura 1.11 - Controllo di un metodo di separazione radiochimica (MET-22, dati Arpa Piemonte).

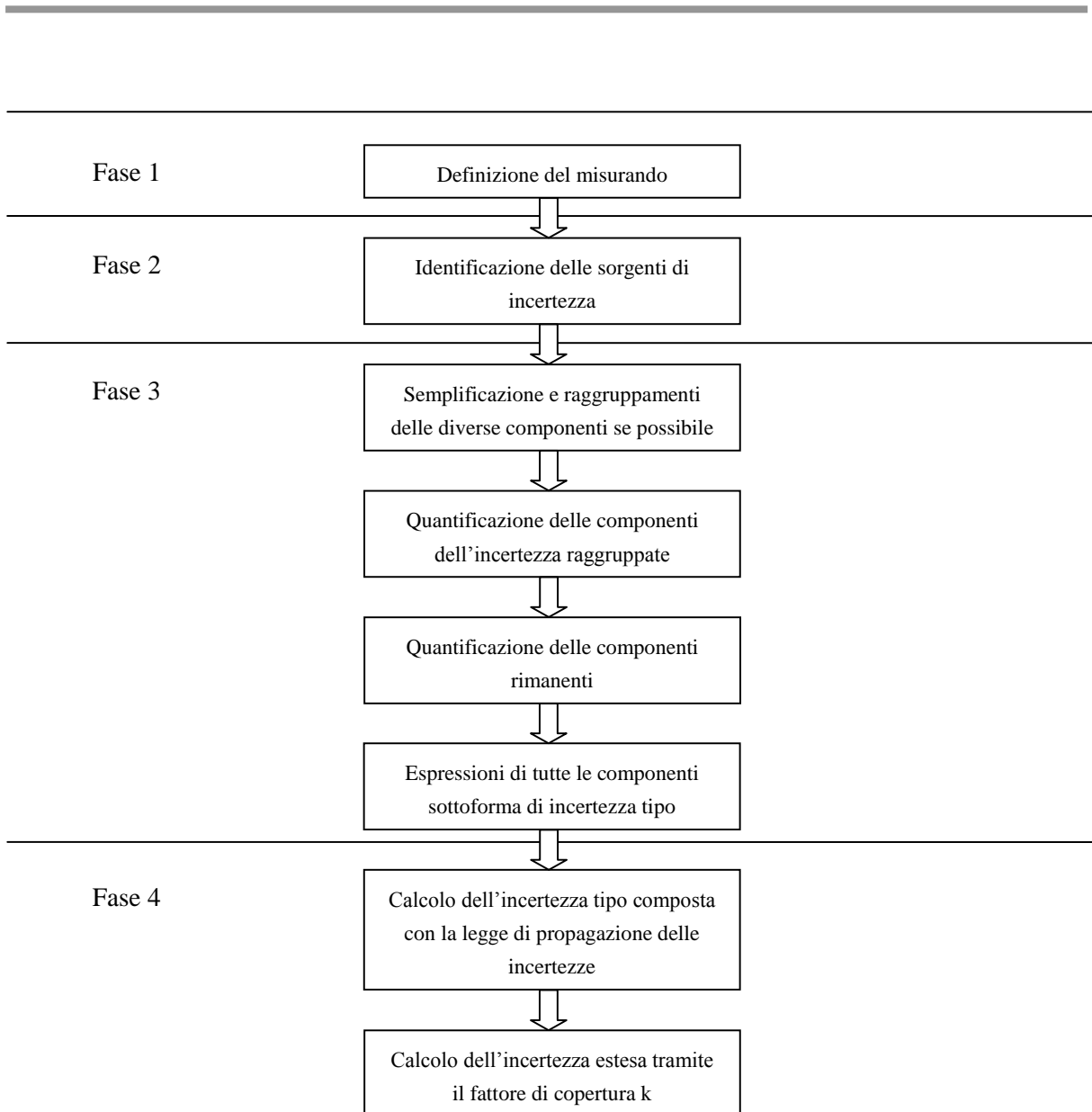
### 1.4.5 Calcolo delle incertezze

La UNI CEI ENV 13005: 2000 “Guida all’espressione dell’incertezza di misura”, che traduce in italiano la guida GUM 1995, (vedi Box 1.4.1) enuncia nella sua introduzione che: “Nel riportare il risultato della misurazione di una grandezza fisica, è obbligatorio fornire una qualche indicazione quantitativa della qualità del risultato, cosicché gli utenti ne possano accertare l’attendibilità. Senza tale indicazione i risultati delle misurazioni non possono essere confrontati né tra di loro, né con valori di riferimento assegnati da specifiche o norme. È pertanto necessario che esista una procedura di agevole comprensione ed applicazione, per caratterizzare la qualità del risultato di una misurazione, vale a dire, per valutarne ed esprimerne l’incertezza.”

Sono possibili diversi approcci al calcolo dell’incertezza, ma in questo manuale viene illustrato unicamente il cosiddetto “metodo metrologico o “bottom-up”, trattato anche dalla guida Q.U.A.M. 2012 “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement” redatta da EURACHEM/CITAC (vedi Box 1.4.1).

Il metodo di calcolo indicato nella UNI CEI ENV 13005: 2000 presuppone la stima di tutte le componenti di incertezza di misura valutando i singoli contributi al misurando. La norma classifica in due categorie A e B i metodi di valutazione dell’incertezze delle grandezze in ingresso, dalle quali si ottiene la stima dell’incertezza complessiva della grandezza in uscita. Il metodo di valutazione di categoria A dell’incertezza tipo è basato sull’analisi statistica di una serie di osservazioni tra loro indipendenti, in questo caso l’incertezza tipo è lo scarto tipo della media delle prove ripetute. La valutazione delle incertezze tipo di categoria B si basa su metodi diversi dall’analisi statistica di una serie di osservazioni quali altre informazioni o conoscenze. Queste categorie non sostituiscono i termini casuali o sistematici; la suddivisione in queste due categorie ha unicamente una utilità didattica, e le due componenti si utilizzano esattamente allo stesso modo ai fini del calcolo dell’incertezza composta. Il metodo valuta poi l’incertezza composta, tenendo in considerazione tutti i vari contributi all’incertezza delle grandezze in ingresso attraverso la legge di propagazione delle incertezze.

La guida QUAM 2012 (vedi Box 1.4.1) schematizza in modo chiaro come procedere per il calcolo dell’incertezza tipo composta ed individua 4 fasi, sintetizzate nel diagramma di flusso sottostante (figura 1.12).



*Figura 1.12 - Il processo di stima dell'incertezza secondo QUAM 2012.*

**Fase 1: Specificazione del misurando**

La Fase 1 consiste nella trascrizione dei principi teorici e/o pratici del metodo di prova o del metodo di misura in termini di una funzione matematica.

Deve perciò essere definita l'equazione completa che consente di calcolare il misurando  $y$  a partire dalle grandezze di ingresso  $x_1, x_2 \dots x_n$

$$y = f(x_1, x_2 \dots x_n)$$

Molto spesso l'espressione matematica del principio di misura del parametro o della grandezza è già definita univocamente nel metodo di prova o taratura. Nel caso di metodi interni questa operazione deve essere effettuata contestualmente alla elaborazione del metodo stesso da personale con un adeguato grado di preparazione.

Le grandezze di ingresso  $x_i$  della equazione possono essere considerate esse stesse misurandi, che possono a loro volta dipendere da altre grandezze e questa dipendenza può essere definita da una analoga espressione matematica:

$$x_i = f'(z_{i1}, z_{i2} \dots z_{in})$$

Alcuni metodi analitici, definiti come empirici, sono caratterizzati da una incertezza intrinseca elevata che dipende fortemente dal metodo stesso utilizzato (ad esempio perché soggetti a effetti legati alla matrice, come nelle analisi dei suoli). Spesso non è possibile definire in modo completo ed esauriente il misurando, in

---

tal caso la definizione del misurando coincide con il metodo stesso. Quando esistono convenzioni definite a livello nazionale o internazionale, per questi metodi empirici non è necessario stimare questa componente di incertezza intrinseca.

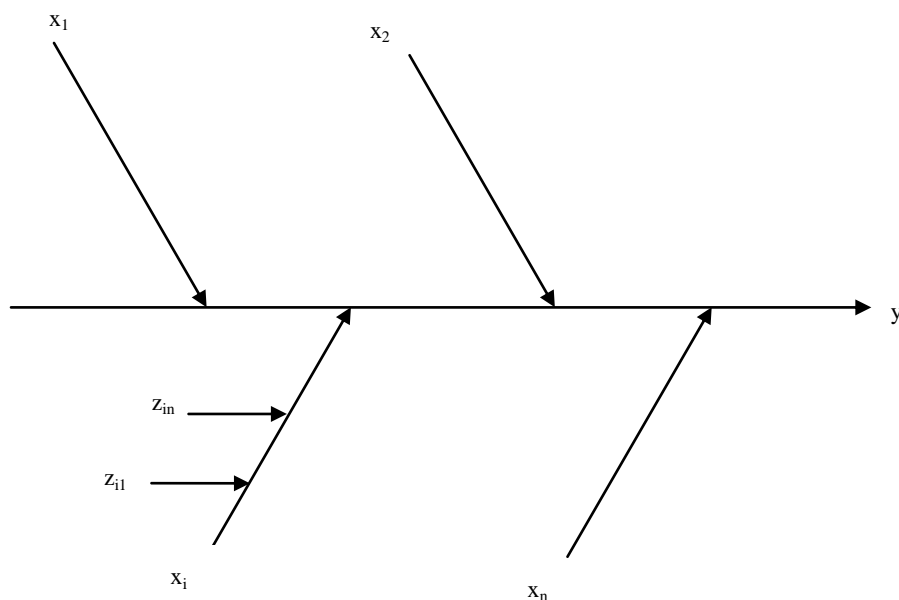
La norma UNI CEI EN 13005: 2000 definisce una “incertezza del misurando” che è dovuta alla sua non completa definizione. Per esempio nelle misure radiometriche, il misurando (attività) è caratterizzato da una incertezza intrinseca che dipende dalla fisica del decadimento radioattivo che non è costante nel tempo: la variazione del decadimento nell’unità di tempo è rappresentata statisticamente da una distribuzione di Poisson. Questa è una componente di cui occorre tenere conto.

### **Fase 2: Identificazione delle componenti**

Successivamente vengono identificate le componenti dell’incertezza; a tale scopo può essere utile costruire un diagramma causa-effetto, noto anche come diagramma di *Ishikawa* o a lisca di pesce, in cui si identificano gli effetti delle diverse componenti all’incertezza sul risultato.

I rami principali sono costituiti dalle grandezze di ingresso del modello, come illustrato nella figura 1.13.

Vanno quindi determinate le incertezze associate alle grandezze di ingresso  $x_i$ . Queste possono dipendere a loro volta da altre grandezze.



**Figura 1.13** – Diagramma di Ishikawa o diagramma causa-effetto.

### **Fase 3: Quantificazione delle componenti dell’incertezza identificate nella fase 2.**

Le incertezze associate alle variabili di ingresso  $x_i$  possono essere calcolate con metodi statistici (componenti di tipo A) o con valutazioni legate alla conoscenza che si ha del fenomeno (componenti di tipo B). Non esiste una differenza sostanziale nelle incertezze di tipo A e B, la distinzione si riferisce al modo in cui vengono calcolate.

I contributi di tipo A dipendono dalle variabilità intrinseche del metodo (random), non sono prevedibili, sono misurabili e contribuiscono al calcolo dell’incertezza valutando la precisione, espressa in termini di ripetibilità del metodo come scarto tipo. I contributi di tipo B derivano da fattori che non possono essere tenuti sotto controllo o il cui effetto quantitativo non può essere ragionevolmente determinato a priori, sono



di origine sia tecnico-strumentale, sia umana, sia ambientale. Vengono valutati sulla base di ripetizioni di prove.

I contributi di tipo B portano a variazioni costanti e ripetibili che spesso non sono noti. Quando possibile sono stimati in termini di scarto tipo, sulla base di specifiche fornite dal produttore, dati di letteratura, modelli teorici, esperienze precedenti.

Si sottolinea che, nel calcolo dell'incertezza composta, tutti i contributi siano, essi di tipo A che di tipo B, devono essere espressi come scarto tipo.

**Fase 4: Calcolo dell'incertezza tipo composta ed estesa**

*a) Incertezza composta*

Data la relazione funzionale che collega il misurando  $y$  alle  $n$  grandezze di ingresso  $x_1, x_2 \dots x_n$

$$y = f(x_1, x_2 \dots x_n)$$

la varianza di  $y$  si ottiene sommando le varianze delle grandezze di ingresso secondo la seguente espressione nota, in accordo con UNI CEI ENV 13005: 2000, come legge di propagazione delle incertezze:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)$$

Si definisce incertezza tipo la radice quadrata della varianza ed incertezza relativa il rapporto tra l'incertezza tipo ed il misurando:

$$u_{rel}(y) = \frac{u(y)}{y}$$

La discussione completa è fornita nell'Appendice 2 Calcolo delle incertezze.

Il modello più semplice nel caso delle misure radiometriche si può scrivere come

$$y = \frac{x_1 - x_2}{V\varepsilon} = \left( \frac{n_1}{t} - \frac{n_2}{t} \right) \frac{1}{V\varepsilon}$$

dove:

- $y$  concentrazione di attività per unità di volume;
- $x_1$  rateo di conteggio totale del campione, dato dal rapporto tra il numero di conteggi  $n_1$  ed il tempo di misura  $t$ ;
- $x_2$  rateo di conteggio del fondo, dato dal rapporto tra il numero di conteggi  $n_2$  ed il tempo di misura  $t$ ;
- $V$  volume del campione;
- $\varepsilon$  efficienza.

L'espressione dell'incertezza  $u(y)$  del misurando si può facilmente ricavare utilizzando la legge di propagazione delle incertezze con diverse modalità di espressione.

In particolare, assumendo che l'incertezza sui ratei di conteggio sia determinata esclusivamente dalla statistica di Poisson:

$$u^2(x_{1,2}) = \frac{x_{1,2}}{t}$$

con la definizione di rateo netto di conteggio  $x_0$ :

$$\begin{cases} x_0 = x_1 - x_2 \\ u^2(x_0) = u^2(x_1) + u^2(x_2) = \frac{x_1}{t} + \frac{x_2}{t} \end{cases}$$

ed introducendo il termine

$$\begin{cases} w = \frac{1}{V\varepsilon} \\ u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(\varepsilon) \end{cases}$$

si possono derivare le seguenti modalità di espressione – del tutto equivalenti – per l'incertezza tipo composta.

**Tabella 1.9** – Incertezza tipo composta: differenti modalità di espressione.

	Incetzza tipo composta	Incetzza tipo composta
<b>Modello “moltiplicativo”</b>	$y = \frac{X_0}{V\varepsilon}$	$u_{rel}(y) = \sqrt{u_{rel}^2(x_0) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(\varepsilon)}$
<b>Modello “funzionale”</b>	$y = (x_1 - x_2)w$	$u(y) = \sqrt{\left[\frac{2x_2}{t}\right]w^2 + y\frac{w}{t} + y^2u_{rel}^2(w)}$

Nel primo caso sono esplicitati i contributi delle singole grandezze di ingresso all’incertezza tipo composta del misurando, mentre nel secondo caso è esplicitato l’andamento funzionale dell’incertezza tipo composta del misurando in funzione del misurando stesso. I due casi differiscono soltanto nella modalità di espressione ma conducono esattamente agli stessi risultati.

A titolo esemplificativo riportiamo il caso della misura della concentrazione di  $^3\text{H}$  in un campione di acqua destinata al consumo umano, utilizzando dati tratti da ISO 9698: 2010 “Water quality – Determination of tritium activity concentration – Liquid scintillation counting method”, come evidenziato nelle tabelle seguenti.

**Tabella 1.10** – Dati di ingresso all’esempio per il calcolo dell’incertezza tipo composta (dati tratti da ISO 9698: 2010 Annex A).

	Simbolo	UM	u	$u_{rel}$
<b>Conteggi lordi campio</b>	$n_1$		3	15,06
<b>Conteggi fondo</b>	$n_2$		1	17,45
<b>Tempo di misura</b>	$t$	s	36	trascurab -
<b>Volume</b>	$V$	l	0,01	0,00 25,0
<b>Efficienza</b>	$\varepsilon$	$\text{s}^{-1}$	0,25	0,00 3,50

**Tabella 1.11** – Modello “moltiplicativo” per il calcolo dell’incertezza tipo composta (dati tratti da ISO 9698: 2010 Annex A).

	Simbolo	UM	u	$u_{rel}$	Contribu alla varian
<b>Rateo di conteggio net</b>	$X_0 = \frac{n_1}{t} - \frac{n_2}{t}$	$\text{s}^{-1}$	0,05	0,006	11,37
<b>Volume</b>	$V$	l	0,01	0,00	25,0
<b>Efficienza</b>	$\varepsilon$	$\text{s}^{-1}$	0,25	0,00	3,50
<b>Misurando</b>	$y = \frac{X_0}{V\varepsilon}$	Bq/l	23,6	6,27,65	

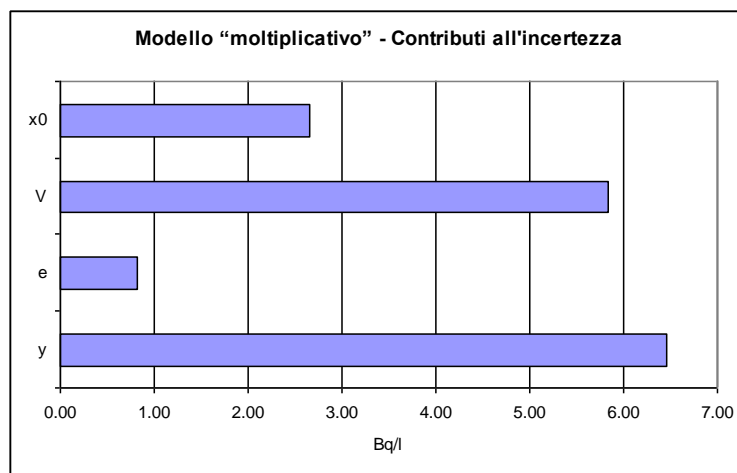
**Tabella 1.12** – Modello “funzionale” per il calcolo dell’incertezza tipo composta (dati tratti da ISO 9698: 2010 Annex A).

	Simbolo	UM	u	$u_{rel}$	Contribu alla varian
<b>Rateo di conteggio campio</b>	$X_1 = \frac{n_1}{t}$	$\text{s}^{-1}$	0,10	0,00	5,06
<b>Rateo di conteggio fondo</b>	$X_2 = \frac{n_2}{t}$	$\text{s}^{-1}$	0,05	0,003	7,45
<b>w</b>	$w$	Bq/(l s)	4	1	25,2
<b>Misurando</b>	$y = (x_1 - x_2)w$	Bq/l	23,6	6,27,65	

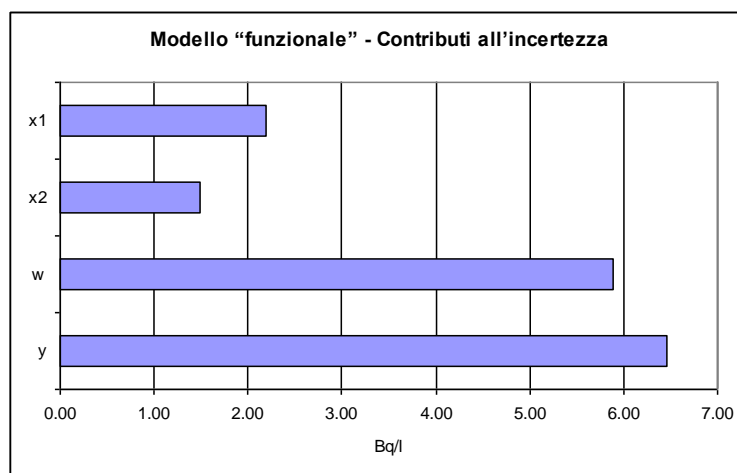
Il modello “funzionale” risulta particolarmente utile per rappresentare l’andamento dell’incertezza composta in funzione del misurando, soprattutto per evidenziare le prestazioni di un metodo di prova.

*b) Valutazione componenti significative*

Al termine del calcolo dell’incertezza è opportuno riassumere in una tabella (vedi tabelle 1.11 e 1.12) i contributi all’incertezza composta (o i contributi relativi alla varianza) insieme ad una loro valutazione quantitativa. E’ utile rappresentare graficamente i risultati per evidenziare quelli che danno un contributo maggiore. Nelle figure 1.14 e 1.15 viene riportata una rappresentazione grafica dei contributi all’incertezza composta nel caso dei due modelli proposti; l’ultima barra si riferisce all’incertezza composta. Il modello “moltiplicativo” è particolarmente utile a questo scopo.



**Figura 1.14** – Contributi all’incertezza  $(dy/dx)u(x)$  nel “modello moltiplicativo”



**Figura 1.15** – Contributi all’incertezza  $(dy/dx)u(x)$  nel “modello funzionale”

I contributi preponderanti devono essere esaminati in modo approfondito perché una loro eventuale riduzione può portare ad una apprezzabile diminuzione dell’incertezza composta. Nel caso dell’esempio considerato si può facilmente notare che il contributo maggiore è dato dall’incertezza sulla misura del volume (che nel modello “funzionale” ricade nel contributo del termine w).

E’ importante sottolineare che non sempre è possibile ridurre i contributi all’incertezza composta: nel caso della spettrometria gamma, ad esempio, non effettuare le correzioni per autoassorbimento e per somma per coincidenza può comportare un’incertezza sino a oltre il 30%, in funzione della matrice, della geometria di misura e del radionuclide di interesse.

---

c) *Calcolo dell'incertezza estesa*

Come ultimo passaggio è necessario moltiplicare l'incertezza tipo composta per un prescelto fattore di copertura  $k_{1-\gamma/2}$ , per ottenere un'incertezza estesa associata ad un intervallo di copertura che ci si possa aspettare contenga i valori che possono ragionevolmente essere attribuiti al misurando con una probabilità di copertura  $1-\gamma$ . Gli estremi di tale intervallo vengono detti limiti dell'intervallo di copertura (si veda il paragrafo successivo).

L'incertezza estesa, nel caso più semplice di una distribuzione normale, è data dalla relazione:

$$U(y) = k_{1-\gamma/2} \cdot u(y)$$

dove  $u(y)$  è l'incertezza tipo composta e  $k_{1-\gamma/2}$  il fattore di copertura:

$$k_{1-\gamma/2} = \Phi\left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)$$

avendo indicato con  $\Phi$  la funzione di distribuzione normale.

Il risultato della misura viene solitamente espresso come:

$$\tilde{y} = y \pm U(y) = y \pm k_{1-\gamma/2} u(y)$$

mentre i limiti dell'intervallo di copertura, per una probabilità di copertura  $1-\gamma$ , sono dati da:

$$y^< = y - U(y) = y - k_{1-\gamma/2} u(y)$$

$$y^> = y + U(y) = y + k_{1-\gamma/2} u(y)$$

Per un probabilità di copertura  $1-\gamma=95\%$  il fattore di copertura  $k_{0,975}=1,96$  può essere posto, in prima approssimazione, uguale a 2.

In generale l'intervallo di copertura può non essere simmetrico rispetto al valore misurato, per cui in tali casi può essere necessario procedere ad una stima più precisa dei limiti dell'intervallo di copertura (si veda il paragrafo successivo).

#### **1.4.6 Limiti caratteristici**

Le misure di radioattività ambientale sono spesso effettuate a livelli tali per cui i radionuclidi di interesse sono difficilmente distinguibili dal fondo ambientale naturale. In queste condizioni l'incertezza relativa associata al misurando tende a crescere fino al punto in cui l'intervallo di copertura del misurando arriva ad includere lo zero.

Tale regione è associata a quella che nella pratica di laboratorio viene considerata la "sensibilità" di un metodo: esistono però numerosi criteri, terminologie e formulazioni di tale concetto, spesso in conflitto fra loro.

Nel seguito saranno brevemente trattati due approcci:

- Il modello classico, che origina da Lloyd A. Currie, "Limits for quantitative detection and qualitative determination", Analytical Chemistry Division, National Bureau of Standards, Washinton, D.C., vol. 40, no. 3, marzo 1968;
- Il modello Bayesiano, in accordo con ISO 11929: 2010 "Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation - Fundamentals and application".

Con il termine Limiti caratteristici si intendono complessivamente:

- la Soglia di decisione, che consente di effettuare una decisione sulla presenza o meno dell'effetto fisico quantificato dal misurando;
- il Limite di rivelabilità, che indica il più piccolo valore vero del misurando che può essere rivelato con la procedura di misura scelta; consente di effettuare una decisione sull'applicabilità o meno di una procedura di misura rispetto ai requisiti richiesti per una specifica applicazione;
- i Limiti dell'intervallo di copertura racchiudono, nel caso in cui l'effetto fisico investigato sia presente, l'intervallo contenente il valore vero del misurando con una specifica probabilità (si veda il paragrafo precedente).

Seppur sviluppati per definire e calcolare gli stessi limiti caratteristici, i due modelli presentano una fondamentale differenza nell'approccio con cui la teoria viene sviluppata.

In entrambi le misure fisiche sono trattate come casuali e indipendenti, cioè il verificarsi di un evento aleatorio non ha effetto su quello di un altro, ma mentre nel modello classico di Currie la valutazione

considera esclusivamente la distribuzione Poissoniana del dato grezzo di misura (i conteggi), nel modello ISO 11929 l'approccio è basato sulla statistica Bayesiana applicata direttamente al misurando (la concentrazione di attività).

La statistica Bayesiana si differenzia da quella convenzionale – o frequentista – per la diversa definizione di probabilità, che non viene interpretata come il limite della frequenza di accadimento di un evento, ma come livello di fiducia nel verificarsi di un dato evento.

La terminologia utilizzata è conforme alla versione italiana di UNI CEI 70099: 2008 “Vocabolario Internazionale di Metrologia - Concetti fondamentali e generali e termini correlati (VIM). Versione italiana dell'aprile 2010”. Nel caso del modello classico di Currie, il Limite di rivelabilità viene spesso indicato come MAR (Minima Attività Rivelabile) o MCR (Minima Concentrazione Rivelabile).

La differenza nell'utilizzo della Soglia di decisione e del Limite di rivelabilità è data dal fatto che il valore misurato deve essere confrontato con la Soglia di decisione mentre il Limite di rivelabilità deve essere confrontato con il Valore di riferimento, valore per il quale si intende il requisito di un metodo di prova derivante da conoscenze scientifiche, requisiti normativi o altre fonti.

Se il valore misurato è inferiore alla Soglia di decisione, la probabilità di falsi negativi (mancata rivelazione dell'effetto fisico laddove questo è in realtà presente) è inferiore ad una specifica probabilità  $\alpha$  (generalmente  $\alpha=0,05$ ). Un falso negativo viene anche detto errore di prima specie o I tipo.

Se il valore misurato è superiore al Limite di rivelabilità, allora la probabilità di falsi positivi (rivelazione dell'effetto fisico laddove questo in realtà non è presente) è inferiore ad una specifica probabilità  $\beta$  (generalmente  $\beta=0,05$ ). Un falso positivo viene anche detto errore di seconda specie o II tipo.

Assumendo che il valore vero sia nullo, si hanno complessivamente le quattro possibilità riportate in tabella.

**Tabella 1.13** – Test d'ipotesi per la definizione dei limiti caratteristici.

Ipotesi $H_0: \bar{y}=0$	Accettata	Rifiutata
<b>Valida</b>	Buona decisione: vero negativo $P=1-\alpha$	Errore di I tipo: falso positivo $P=\alpha$
<b>Sbagliata</b>	Errore di II tipo: falso negativo $P=\beta$	Buona decisione: vero positivo $P=1-\beta$

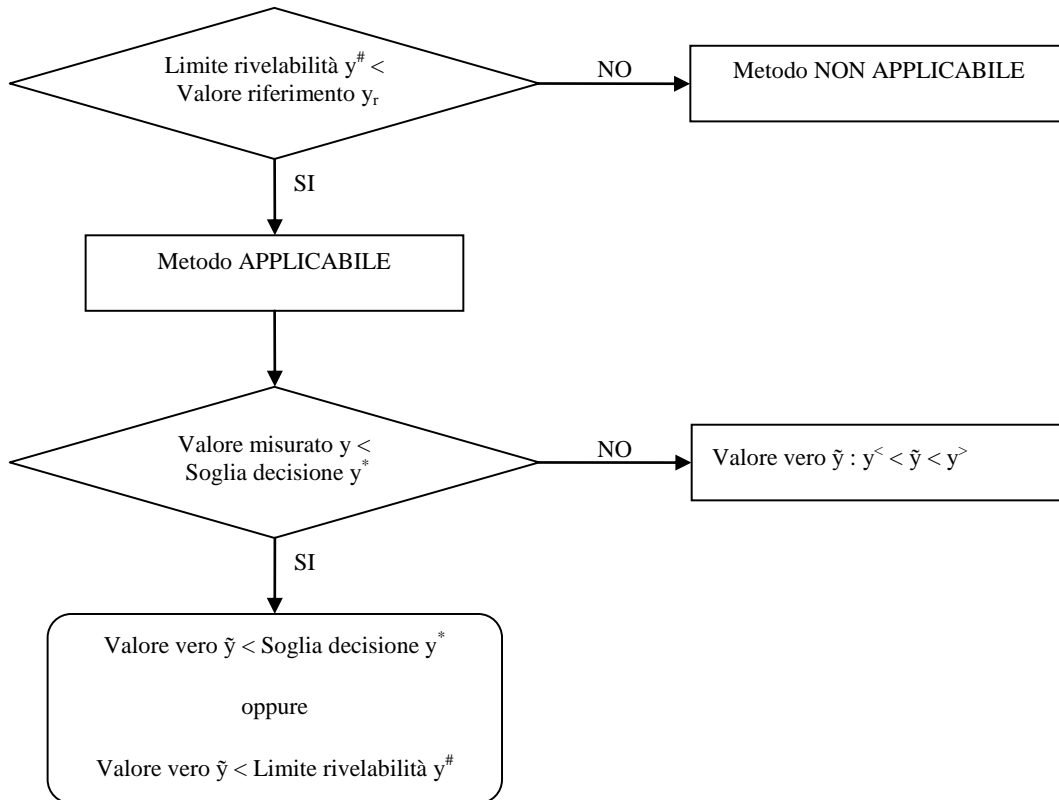
In particolare se il valore misurato è inferiore alla Soglia di decisione potremo dire:

- che il valore vero è nullo, sapendo di poter avere un falso negativo;
- che il valore vero è inferiore al Limite di rivelabilità, e così si tiene conto anche dei falsi negativi.

Il metodo sarà applicabile se e solo se il Limite di rivelabilità risulta inferiore al Valore di riferimento pertinente.

Se il valore misurato è superiore alla Soglia di decisione potremo dire che il valore vero è compreso tra i Limiti dell'intervallo di copertura con una definita probabilità di copertura  $1-\gamma$  (generalmente  $\gamma=0,05$ ).

Nella figura 1.16 è riassunto schematicamente l'utilizzo dei Limiti caratteristici sopra esposto.



**Figura 1.16** – Diagramma di flusso per l'utilizzo dei limiti caratteristici.

Assumendo per semplicità  $\alpha=\beta=0,05$  ( $k=k_{0,95}=1,645$ ) i due modelli, per il semplice caso riportato al paragrafo precedente, portano alle seguenti espressioni per Soglia di decisione e Limite di rivelabilità (per una trattazione dettagliata si veda Appendice 3 - Limiti caratteristici).

**Tabella 1.14** – I due modelli per il calcolo dei limiti caratteristici.

	Modello classico - Currie	Modello Bayesiano - ISO 11929
<b>Soglia di decisione</b>	$y^* = k\sqrt{\frac{2x_2}{t}}w = 2,33\sqrt{\frac{x_2}{t}}w$	$y^* = k\sqrt{\frac{2x_2}{t}}w = 2,33\sqrt{\frac{x_2}{t}}w$
<b>Limite di rivelabilità</b>	$y^\# = \left[ 2k\sqrt{\frac{2x_2}{t}} + \frac{k^2}{t} \right] w =$ $= \left[ 4,65\sqrt{\frac{x_2}{t}} + \frac{2,71}{t} \right] w$	$y^\# = \frac{\left[ 2k\sqrt{\frac{2x_2}{t}} + \frac{k^2}{t} \right] w}{1 - k^2 u_{rel}^2(w)} =$ $= \frac{\left[ 4,65\sqrt{\frac{x_2}{t}} + \frac{2,71}{t} \right] w}{1 - k^2 u_{rel}^2(w)}$
<b>Limiti dell'intervallo di copertura</b>	$y^< = y - k_{1-\gamma/2}u(y) =$ $= y - 1,96u(y)$ $y^> = y + k_{1-\gamma/2}u(y) =$ $= y + 1,96u(y)$	$y^< = y - k_p u(y), \quad p = \omega(y) \left( 1 - \frac{\gamma}{2} \right)$ $y^> = y + k_q u(y), \quad q = 1 - \omega(y) \frac{\gamma}{2}$ $\omega(y) = \Phi(y/u(y))$

I due modelli forniscono la stessa espressione per la Soglia di decisione mentre il Limite di rivelabilità calcolato attraverso il modello Bayesiano è sempre maggiore di quello ottenuto dal modello classico. Ciò è dovuto alla presenza del termine  $u_{rel}^2(w)$  a denominatore, che tiene in considerazione tutte le fonti di incertezza non Poissoniane, tra le quali l'incertezza sulla quantità di campione, sull'efficienza e su tutti i fattori correttivi. La differenza tra i due modelli non è trascurabile ove le fonti di incertezza non Poissoniane risultino contribuire in modo significativo all'incertezza composta. Anche il calcolo dei Limiti dell'intervallo di copertura differisce nei due modelli dal momento che, per effetto dell'asimmetria della distribuzione nel modello Bayesiano, in generale l'intervallo di copertura è asimmetrico rispetto al valore misurato e risulta simmetrico solo se  $y/u(y) > 4$  (poiché in questo caso  $\omega(y)=1$ ). Inoltre, sempre nel modello Bayesiano, la migliore stima del valore vero di un misurando è sempre maggiore del valore misurato e la corrispondente incertezza sempre inferiore a quella del valore misurato.

A titolo esemplificativo consideriamo nuovamente il caso della misura della concentrazione di  $^3\text{H}$  in campioni di acqua destinata al consumo umano, utilizzando dati tratti da ISO 9698: 2010. Supponiamo che un cliente richieda la valutazione della conformità al limite di 100 Bq/L (definito dal Decreto legislativo 2 febbraio 2001, n. 31, Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano) di tre campioni di acqua destinata al consumo umano con una "sensibilità" di 10 Bq/L. Nel caso specifico la richiesta di una "sensibilità" di 10 Bq/L diventa un requisito sul Limite di rivelabilità del metodo. La misura del bianco consente di determinare, a priori, per entrambi i modelli sia la Soglia di decisione sia il Limite di rivelabilità.

**Tabella 1.15** – Applicazione dei due modelli per il calcolo della Soglia di decisione e del Limite di rivelabilità (dati tratti da ISO 9698: 2010 Annex A).

	U	Soglia di decisione	Limite di rivelabilità	Valore di riferimento
<b>Modello classico - Currie</b>	Bq	3,	7,	
<b>Modello Bayesiano - ISO 119</b>	Bq	3,	8,	

In entrambi i modelli il metodo è applicabile: le Soglie di decisione coincidono, mentre il Limite di rivelabilità è maggiore nel modello Bayesiano, comunque inferiore al Valore di riferimento. E' interessante notare che se la richiesta fosse stata di una "sensibilità" di 7,5 Bq/L – a parità dei dati di ingresso – sarebbe applicabile solo il modello classico.

Sottoposti a misura, i tre campioni rappresentano tre casi diversi:

- I caso: il valore misurato del campione è inferiore alla Soglia di decisione;
- II caso: il valore misurato del campione è compreso tra Soglia di decisione e Limite di rivelabilità;
- III caso: il valore misurato del campione è superiore al Limite di rivelabilità.

Applicando i due differenti modelli ai tre campioni si ottengono i seguenti risultati (i risultati in forma estesa sono riportati nelle tabelle 1.17 e 1.18):

**Tabella 1.16** – Applicazione dei due modelli per i tre campioni (dati tratti da ISO 9698: 2010 Annex A).

	Simbo	U	I ca	II ca	III ca
<b>Conteggi lordi campione</b>	$n_1$		2	2	3
<b>Modello classico - Currie</b>	$\hat{y}$	Bq	<7,	5,00±5,	23,33±12,
<b>Modello Bayesiano - ISO 119</b>	$\hat{y}$	Bq	<8,	5,16±4,	23,34±12,

Per il I caso entrambi i modelli concordano nel ritenere nullo il valore vero del misurando, ma differiscono per quanto riguarda i Limiti dell'intervallo di copertura: il modello classico prevede un Limite superiore dell'intervallo di copertura (7,94 Bq/L) superiore al corrispondente Limite di rivelabilità (7,24 Bq/L), evidenziando una certa incongruenza rispetto alle definizioni. E' interessante notare che se la richiesta fosse stata di una "sensibilità" di 7,5 Bq/L il modello classico, pur applicabile, fornirebbe un valore del Limite

superiore dell'intervallo di copertura (7,94 Bq/L) superiore al Valore di riferimento (in questo caso 7,5 Bq/L). Nel caso del modello Bayesiano non si evidenziano tali incongruenze.

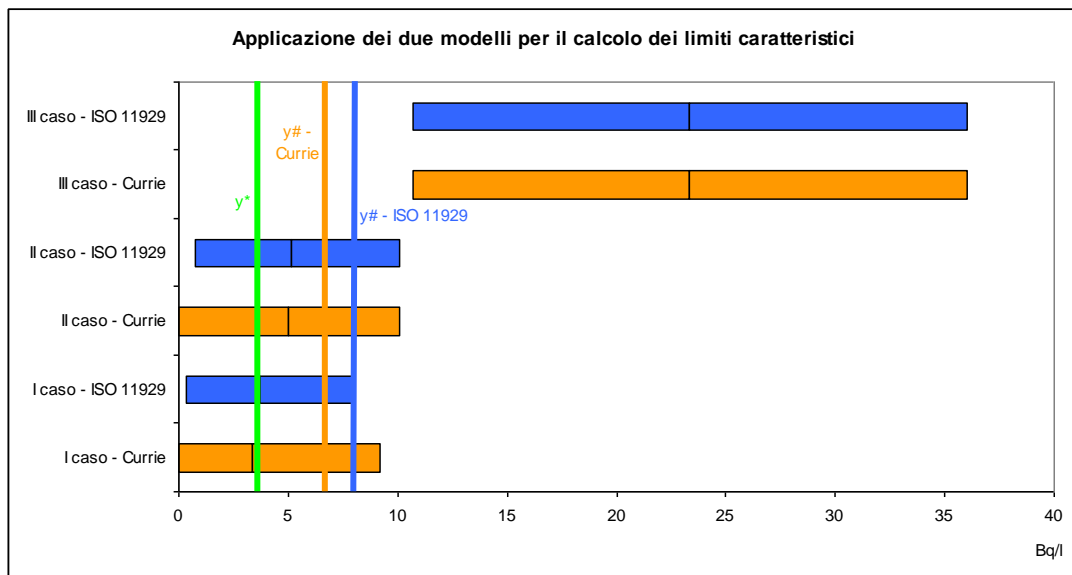
Per il II caso entrambi i modelli concordano nel ritenere non nullo il valore vero del misurando ma differiscono nuovamente per quanto riguarda i Limiti dell'intervallo di copertura: il modello classico prevede un Limite inferiore dell'intervallo di copertura (-0,03 Bq/L) inferiore a zero, evidenziando una certa incongruenza rispetto alle definizioni; inoltre l'incertezza estesa è maggiore del valore misurato. Nel caso del modello Bayesiano non si evidenziano tali incongruenze.

Per il III caso i due modelli portano, per le applicazioni pratiche, agli stessi risultati.

I tre campioni risultano, comunque, tutti conformi al limite di 100 Bq/L indipendentemente dal modello utilizzato, in particolare perché i Limiti di rivelabilità risultano sufficientemente inferiori al limite stesso.

Si evidenzia nuovamente che la differenza tra i due modelli non è trascurabile ove le fonti di incertezza non Poissoniane risultino contribuire in modo significativo all'incertezza composta, mentre sostanzialmente coincidono nel caso opposto.

Nella maggior parte dei casi pratici, in particolare quando i Limiti di rivelabilità risultano sufficientemente inferiori ai Valori di riferimento, i due modelli sostanzialmente coincidono.



*Figura 1.17 – Applicazione dei due modelli per il calcolo dei limiti caratteristici.*

Nelle tabelle seguenti sono riportati in forma estesa tutti i risultati. Nell'applicazione del modello classico sono riportati i Limiti caratteristici sia per i conteggi netti che per il misurando.



**Tabella 1.17** – Applicazione del Modello classico – Currie per il calcolo dei limiti caratteristici (dati tratti da ISO 9698: 2010 Annex A).

	Simbo	U	I ca	II ca	III ca
Conteggi lordi campio	$n_1$		2	2	3
Conteggi netti	$n_0$				2
Incertezza	$u(n_0)$		1 $\xi$	2 $\xi$	2 $\xi$
Limite inferiore intervallo copertura	$n_0^{<}$		- $\xi$	$\xi$	16 $\xi$
Limite superiore intervallo copertura	$n_0^{>}$		6 $\xi$	8 $\xi$	25 $\xi$
Soglia di decisione	$n_0^*$		3 $\xi$	3 $\xi$	3 $\xi$
Limite di rivelabilità	$n_0^\#$		6 $\xi$	6 $\xi$	6 $\xi$
Misurando	$y$	Bq	3,	5,	23,
Incertezza	$u(y)$	Bq	2,	2,	6,
Limite inferiore intervallo copertura	$y^{<}$	Bq	-1,	-0,	10,
Limite superiore intervallo copertura	$y^{>}$	Bq	7,	10,	35,
Soglia di decisione	$y^*$	Bq	3,	3,	3,
Limite di rivelabilità	$y^\#$	Bq	7,	7,	7,

**Tabella 1.18** – Applicazione del Modello Bayesiano – ISO 11929 per il calcolo dei limiti caratteristici (dati tratti da ISO 9698: 2010 Annex A).

	Simbo	U	I ca	II ca	III ca
Conteggi lordi campio	$n_1$		2	2	3
Misurando	$y$	Bq	3,	5,	23,
Incertezza	$u(y)$	Bq	2,	2,	6,
Misurando miglior stim	$\hat{y}$	Bq	3,	5,	23,
Incertezza miglior stim	$u(\hat{y})$	Bq	2,	2,	6,
Limite inferiore intervallo copertura	$y^{<}$	Bq	0,	0,	10,
Limite superiore intervallo copertura	$y^{>}$	Bq	8,	10,	36,
Soglia di decisione	$y^*$	Bq	3,	3,	3,
Limite di rivelabilità	$y^\#$	Bq	8,	8,	8,

---

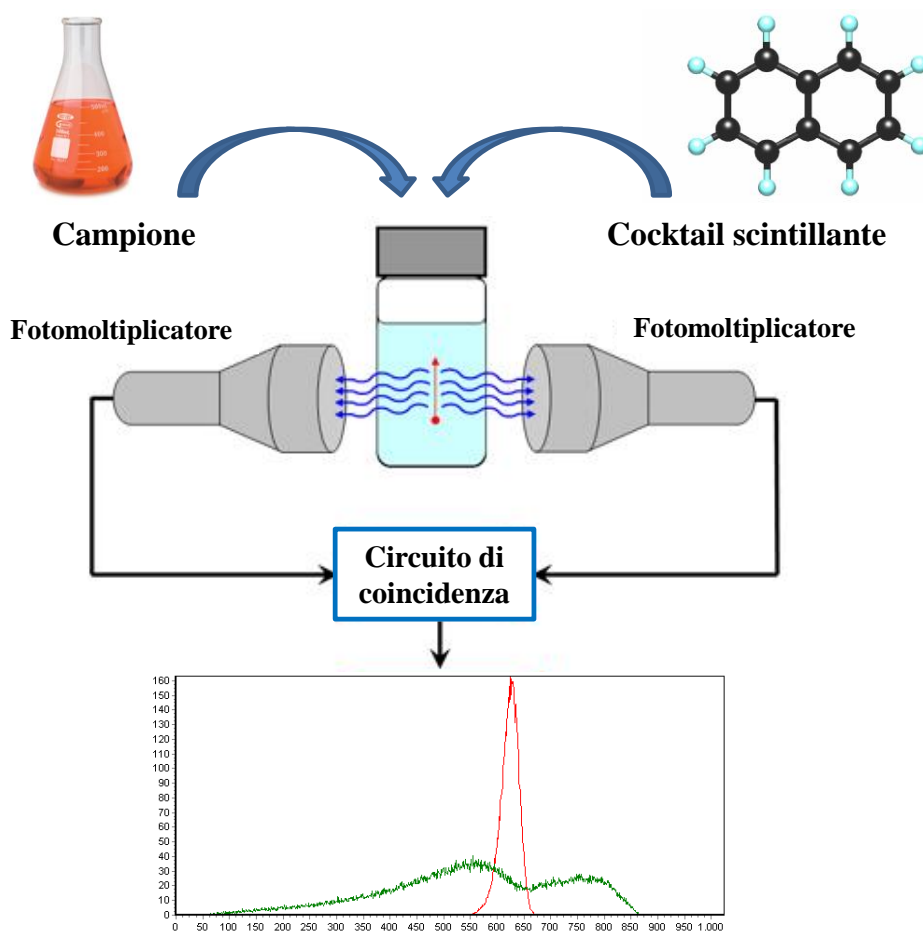
## 1.5 Bibliografia

- ANPA (Agenzia Nazionale Protezione dell'Ambiente), 1995: Raccolta dei risultati dell'attività dei gruppi di lavoro delle Reti Nazionali. Roma maggio 1995.
- ANPA (Agenzia Nazionale Protezione dell'Ambiente), 2000: "Sistema nazionale conoscitivo e dei controlli in campo ambientale. Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale derivanti dall'adeguamento dei relativi insiemi di dati" Centro Tematico Nazionale Agenti Fisici (CTN AGF) Doc. AGF-T-GTE-00-02.
- Debertin K., Helmer R.G., 1988: Gamma- and X-Ray Spectrometry with semiconductor detectors. North Holland.
- DOE (U.S. Department of Energy), 1997: EML Procedures Manual, HASL300.
- EPA (United States Environmental Protection Agency), 1993: "External Exposure to Radionuclides in Air, Water, and Soil", EPA 402-R-93-081
- EPA (United States Environmental Protection Agency), 2004: "Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual", NUREG-1576, EPA 402-B-04-001, NTIS PB2004-105421.
- EPA (United States Environmental Protection Agency), 2010: "Rapid Radiochemical Methods for Selected Radionuclides in Water for Environmental Restoration Following Homeland Security Events", EPA 402-R-10-001.
- Forte M. et al., 2004: "Metodi di misura del radon-222 nelle acque di rete: l'esperienza di ARPA Lombardia" in [www.arpalombardia.it](http://www.arpalombardia.it)
- Gilmore G., 2008: "Practical Gamma-ray Spectroscopy" John Wiley & Sons Ltd.
- L'Annunziata M.F., 2012: Handbook of Radioactivity Analysis. Elsevier – Academic Press
- INRAN (Istituto Nazionale di Ricerca per gli Alimenti e la Nutrizione): Tabelle di composizione degli alimenti (<http://www.inran.it>).
- Knoll G.F., 2000: Radiation Detection and Measurement.
- Rusconi R., Alberici A., Arrigoni S., Cati A., Forte M., Maggioni T., Sacchi B. e Sgorbati G., 2011: "Il controllo dell'impatto radiologico di Fukushima in Lombardia". Convegno "Chernobyl 25 year later – Studies, remarks and recent findings" AIRP, Udine 21 giugno 2011.
- Prichard H.M., Gesell T.F., 1977: "Rapid measurements of <sup>222</sup>Rn concentrations in water with a commercial liquid scintillation counter" Health Physics, **33**, 577
- Sima O., 1992: "Photon attenuation for samples in Marinelli beaker geometry: an analytical computation", Health Physics, **62**(5), 445.
- USDA (U.S. Department of Agriculture), 2011: National Nutrient Database for Standard Reference, Release 24 (<http://ndb.nal.usda.gov>).

## Appendice 1 - Conteggio per scintillazione liquida

### Introduzione

La scintillazione liquida è una tecnica che permette di effettuare analisi radiometriche di radionuclidi alfa e beta emettitori in soluzione. Il liquido contenente il radionuclide viene miscelato con un liquido organico “scintillante” (cocktail di scintillazione), costituito da sostanze capaci di essere eccitate dalle emissioni radioattive e che, diseccitandosi, emettono luce. Questa emissione è isotropa, viene quindi rivelata da fotomoltiplicatori in coincidenza. La somma dei segnali genera conteggi e uno spettro che comprende sia quanto prodotto dai decadimenti alfa che beta. I due contributi possono essere distinti attraverso un’analisi del segnale mediante appositi circuiti di discriminazione. I paragrafi seguenti illustrano in dettaglio i meccanismi di generazione del segnale e la tecnica di rivelazione.



*Figura 1.18 – Schema riassuntivo del principio di funzionamento della scintillazione liquida*

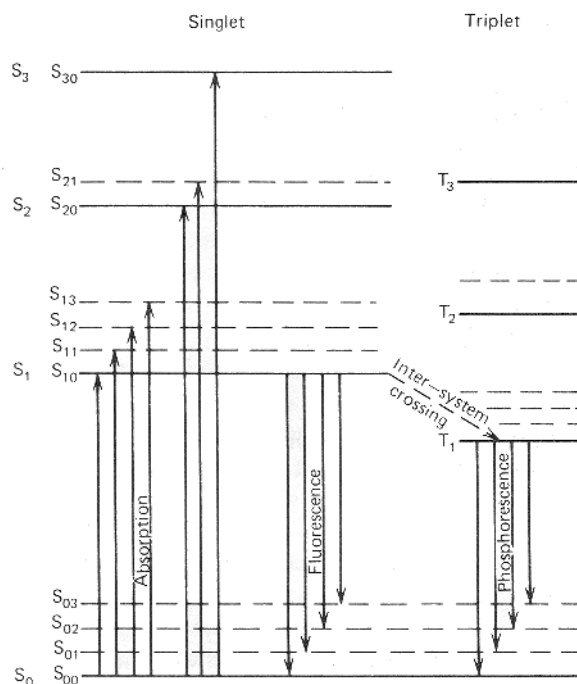
### I meccanismi di scintillazione nei materiali organici

Nei materiali organici il fenomeno di fluorescenza, vale a dire la produzione di energia luminosa a seguito di fenomeni di eccitazione elettronica e/o molecolare causati dall’interazione con una particella carica, ha origine da transizioni nella struttura dei livelli energetici di una singola molecola e non dipende, pertanto, dallo stato fisico del materiale scintillante; per questo motivo alla categoria degli scintillatori organici appartengono composti solidi, liquidi e gassosi.

Tra le sostanze organiche che possiedono le proprietà proprie degli scintillatori vi sono le molecole organiche che possiedono legami  $\pi$  (in particolar modo se delocalizzati come ad esempio nei composti aromatici) dotati

di orbitali di antilegame facilmente accessibili. Questi orbitali permettono una permanenza relativamente lunga di un elettrone nello stato eccitato.

I livelli energetici  $\pi$ -elettronici di una molecola organica che abbia queste proprietà sono illustrati in figura 1.19.



**Figura 1.19** – Livelli energetici  $\pi$ -elettronici di una molecola organica

In presenza di una configurazione elettronica di questo tipo i processi di eccitazione elettronica prodotti dall'interazione con la radiazione ionizzante possono coinvolgere diversi livelli energetici e produrre una varietà di stati eccitati.

Nella figura è indicata una serie di stati di singoletto (spin 0), denominati rispettivamente  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ . E' inoltre riportato un insieme simile di livelli elettronici di tripletto (spin 1), denominati rispettivamente  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , ... Nel caso delle molecole che possono essere utilizzate come scintillatori organici la distanza in energia tra i livelli  $S_0$  ed  $S_1$  è dell'ordine di 3-4 eV, mentre la distanza tra i livelli energetici superiori è normalmente inferiore. Ciascuno di questi livelli energetici è ulteriormente suddiviso in una serie di livelli (indicati in figura 1.19 con  $S_{00}$ ,  $S_{01}$ ,  $S_{02}$ , etc.) con spaziatura molto più fine, dell'ordine di 0.15 eV, che corrispondono ai diversi stati vibrazionali di ognuno dei livelli energetici della molecola. Poiché la distanza tra gli stati vibrazionali è grande rispetto al valore medio dell'energia termica (0.025 eV), a temperatura ambiente, pressoché tutte le molecole si trovano nello stato  $S_{00}$ .

A seguito dell'interazione con una particella carica, la molecola assorbe parte dell'energia cinetica della radiazione incidente che provoca l'eccitazione di uno o più degli stati elettronici fondamentali (rappresentati in figura dalle frecce verso l'alto). Gli stati di singoletto che hanno subito la maggiore eccitazione (in figura 1.19:  $S_{3n}$ ,  $S_{2n}$ ) si diseccitano rapidamente (in tempi dell'ordine dei picosecondi) e tornano al livello  $S_1$  attraverso processi di conversione interna che non comportano l'emissione di radiazione. Inoltre, ogni livello con energia vibrazionale in eccesso (come gli stati  $S_{11}$ ,  $S_{12}$ , etc.) si riporta rapidamente allo stato di equilibrio termico con i livelli adiacenti cedendo rapidamente l'energia vibrazionale in eccesso. L'effetto netto del processo di eccitazione in un cristallo organico semplice è quindi, quello di produrre, dopo un intervallo di tempo trascurabile, una popolazione di molecole eccitate nello stato  $S_{10}$ .

La diseccitazione di queste molecole eccitate attraverso l'emissione di luce viene definita, genericamente, *luminescenza*; nei composti organici la luminescenza può assumere caratteristiche diverse. La luce di scintillazione principale (o *fluorescenza pronta*) è emessa a seguito di transizioni tra il livello  $S_{10}$  ed uno degli stati vibrazionali dello stato elettronico fondamentale (queste transizioni sono indicate in figura dalle frecce rivolte verso il basso). Se  $\tau$  rappresenta la costante di tempo di decadimento per fluorescenza del

livello  $S_{10}$ , allora l'intensità della fluorescenza pronta al tempo  $t$  successivo all'evento di eccitazione è data da:

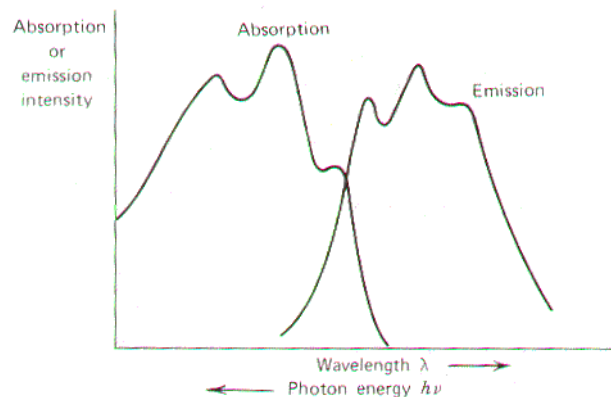
$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Nella maggior parte degli scintillatori organici  $\tau$  è dell'ordine di pochi nanosecondi.

La vita media del primo stato di tripletto  $T_1$  è significativamente più lunga di quella dello stato  $S_1$ . Attraverso una transizione chiamata "transizione inter-sistema" alcuni stati di singoletto eccitati possono essere convertiti in stati di tripletto. La vita media di  $T_1$  può essere anche dell'ordine di  $10^{-3}$  sec (mediamente varia tra  $10^{-7}$  e  $10^{-3}$  sec), e la radiazione emessa nella diseccitazione da  $T_1$  ad  $S_0$  è perciò una emissione di luce ritardata caratterizzata come *fosforescenza*. Poiché il livello energetico  $T_1$  è inferiore ad  $S_1$ , la lunghezza d'onda dello spettro di fosforescenza è maggiore di quella dello spettro di fluorescenza.

E' anche possibile che alcune delle molecole che si trovano nello stato eccitato  $T_1$  vengano nuovamente eccitate allo stato  $S_1$ , e che successivamente tornino allo stato fondamentale  $S_0$  mediante l'emissione di fluorescenza. Questo processo è responsabile dei fenomeni di *fluorescenza ritardata* (vita media dell'ordine di  $10^{-6}$  sec) che si osservano a volte nei materiali organici.

La figura 1.20 rende anche conto del perchè gli scintillatori organici sono pressochè trasparenti alla loro stessa emissione di fluorescenza. Infatti la lunghezza delle frecce verso l'alto corrisponde a quei valori di energia dei fotoni che sarebbero fortemente riassorbiti dal materiale stesso; poichè, d'altro canto, tutte le transizioni di fluorescenza (rappresentate dalle frecce verso il basso), con l'eccezione di  $S_{10}$ - $S_{00}$ , hanno energia più bassa di quella minima richiesta per l'eccitazione, gli spettri ottici di assorbimento e di emissione risultano di fatto solo parzialmente sovrapposti, e di conseguenza i fenomeni di autoassorbimento della fluorescenza sono di fatto limitati.



**Figura 1.20** – Spettri di emissione ed assorbimento tipici di uno scintillatore organico

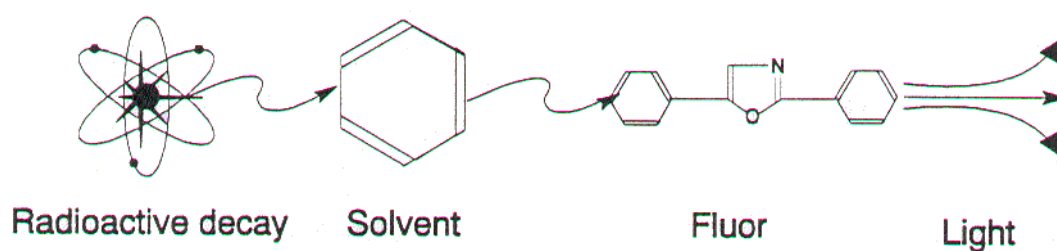
In quasi tutti i materiali organici il processo di diseccitazione dei livelli energetici eccitati  $S_{10}$  e  $T_1$  allo stato fondamentale è spesso preceduto da processi ripetuti di trasferimento dell'energia di eccitazione tra molecole adiacenti. In alcuni casi, al fine di limitare ulteriormente la possibilità che si verifichino fenomeni di autoassorbimento della fluorescenza prodotta è possibile aggiungere al materiale scintillante una ulteriore componente, denominata *waveshifter*, la cui funzione è quella di assorbire la luce prodotta dallo scintillante primario e reirradiarla a lunghezza d'onda maggiore; in questo modo si produce di fatto uno spostamento dello spettro di emissione che può essere funzionale sia per garantire un migliore accoppiamento con la sensibilità spettrale del tubo fotomoltiplicatore che per minimizzare ulteriormente i fenomeni di autoassorbimento.

I processi di produzione e scambio dell'energia. L'effetto dell'interazione della radiazione ionizzante con un liquido scintillante.

Consideriamo un cocktail scintillante composto da un solvente S e da un materiale scintillante F, nel quale sia presente ossigeno, O<sub>2</sub>, ed una molecola M che contiene il radionuclide che emette la particella radioattiva P. I processi di scambio dell'energia che portano alla produzione di un fotone hν che può essere rivelato dal tubo fotomoltiplicatore PMT, si possono schematizzare come segue (l'asterisco indica uno stato eccitato):

1.  $P^* + S \rightarrow P + S^*$                       eccitazione del solvente
2.  $S^* + F \rightarrow S + F^*$                       eccitazione della molecola fluorescente
3.  $F^* \rightarrow F + h\nu$                               emissione del fotone hν 375-425 nm
4.  $3 h\nu + \text{PMT} \rightarrow e$                       rivelazione/conversione fotoelettrica  
(si assume che l'efficienza del PMT sia pari al 33%)

Il primo passaggio si riferisce al processo di eccitazione elettronica della molecola di solvente S causata dal trasferimento dell'energia cinetica della particella radioattiva P\*; successivamente l'energia di eccitazione del solvente si trasforma in eccitazione elettronica del soluto, o fluoro, F\* (punto 2), che diseccitandosi emette un fotone, hν (punto 3). La rivelazione del fotone hν da parte del tubo fotomoltiplicatore (punto 4) rappresenta l'anello finale della catena di produzione e trasferimento dell'energia di scintillazione. La stessa catena di eventi è presentata in modo schematico in figura 1.21



*Fig. 1.21- Trasferimento dell'energia nella soluzione scintillante*

I processi che hanno luogo in un liquido scintillante a seguito dell'interazione con la radiazione ionizzante contemplano, in realtà, una serie di possibili alternative; tali alternative sono relative non solo alle modalità di interazione primaria della radiazione con lo scintillante, ma anche ai processi cui possono andare incontro i prodotti dell'interazione primaria, ivi compresi i processi di trasferimento di energia. Poiché tali fenomeni hanno un'importanza fondamentale nel determinare la risposta di uno scintillatore ai diversi tipi di radiazione ed in diverse situazioni sperimentali, se ne dà di seguito un rapido cenno.

La radiazione ionizzante interagendo con un materiale scintillante produce ionizzazione ed eccitazione; le specie prodotte a seguito dell'interazione primaria (ioni, molecole eccitate, radicali, etc.) possono andare incontro ad ulteriori processi di interazione il cui risultato è la produzione di altre specie e particelle secondarie.

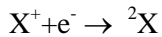
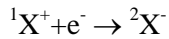
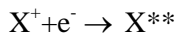
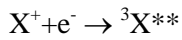
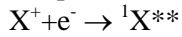
Nel caso specifico di un liquido scintillante, costituito da un solvente S e da un composto scintillante F, l'interazione primaria con la radiazione ionizzante può produrre ioni positivi e negativi sia di solvente che del composto scintillante (S<sup>+</sup>, S<sup>-</sup>, F<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>), molecole eccitate (S\*, F\*) e radicali (S·, F·). Gli stati elettronici eccitati di ciascuna delle specie prodotte possono essere di singoletto, doppietto e tripletto: ad esempio <sup>1</sup>S, <sup>1</sup>F, <sup>3</sup>S, <sup>3</sup>F.

La concentrazione di particelle eccitate o ionizzate determina, a sua volta, i tipi di processi (fisici o chimici) che intervengono come risultato dell'interazione primaria con la radiazione ionizzante. Infatti le specie prodotte a seguito dell'interazione primaria possono interagire ulteriormente fra di loro ed eventualmente, di nuovo, con la radiazione incidente primaria dando luogo ad una varietà di processi chimici (ad esempio reazioni di ricombinazione di ioni, reazioni di radicali liberi, formazione di eccimeri, etc.) e fisici (tra cui, ad esempio, emissione di raggi X, fluorescenza, fosforescenza, migrazione o trasferimento di energia). La probabilità di accadimento di ciascuno di questi fenomeni secondari dipende (ed in genere aumenta) dalla concentrazione delle specie prodotte dall'interazione con la radiazione ionizzante; il risultato finale desiderato dell'interazione della radiazione ionizzante con un liquido scintillante, vale a dire l'emissione di

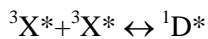
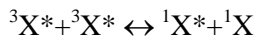
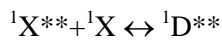
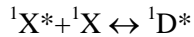
un fotone luminoso che sia rivelato dal tubo fotomoltiplicatore, dipende in modo drastico dalla competizione con tutti i processi concorrenti più sopra richiamati.

Un elenco non esaustivo delle reazioni secondarie cui possono andare incontro le specie formatesi in un liquido scintillante a seguito dell'interazione primaria con la radiazione ionizzante è il seguente ( $X = S$  o  $F$ ,  $D =$  dimero,  $Q =$  qualunque agente di spegnimento,  $P =$  particella ionizzante):

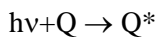
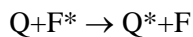
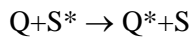
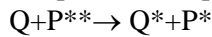
– processi di ricombinazione di carica:



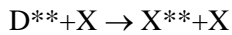
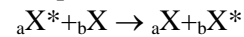
– formazione di eccimeri:



– processi di spegnimento:



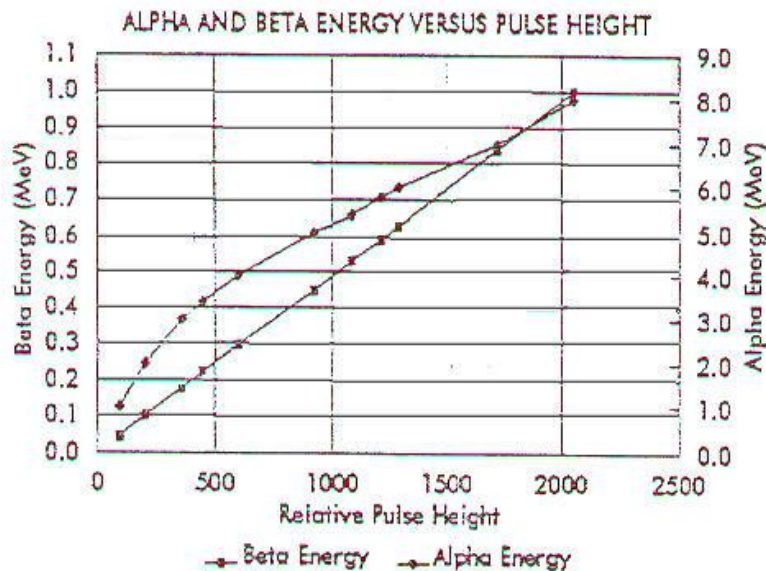
– processi di scambio dell'energia:



La resa di scintillazione e la risposta degli scintillatori in funzione della densità di ionizzazione della radiazione incidente

Il numero di fotoni luminosi prodotti nel liquido scintillante per unità di energia depositata dalla radiazione incidente (*resa di scintillazione*) dipende sia dal tipo di radiazione incidente che dalla sua energia. In particolare, la resa di scintillazione di particelle alfa e beta differisce in modo significativo.

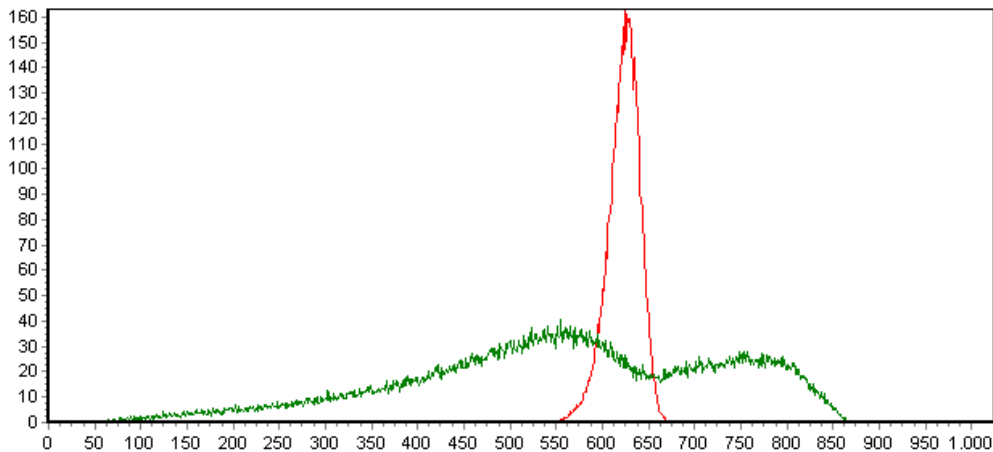
La figura 1.22 mette a confronto la relazione tra l'altezza dell'impulso e l'energia della particella incidente in un dato liquido scintillante rispettivamente per particelle alfa e beta. Come si può osservare nel grafico, la relazione tra l'altezza dell'impulso e l'energia è lineare su tutto l'intervallo per le particelle beta, mentre per le particelle alfa la linearità è limitata all'intervallo di energie compreso tra 4 e 6 MeV; inoltre appare evidente che la resa di scintillazione delle particelle alfa è molto inferiore di quella delle particelle beta.



**Figura 1.22** – Altezza dell'impulso prodotto da particelle alfa e beta in funzione dell'energia della particella incidente

La resa di scintillazione dipende dalla ionizzazione specifica prodotta dalla radiazione incidente. La ionizzazione specifica di una particella alfa è maggiore di quella di una particella beta; ne segue che la concentrazione delle specie prodotte dall'interazione di una particella beta con un liquido scintillante è inferiore rispetto a quella prodotta dall'interazione con una particella alfa; di conseguenza, la possibilità che i prodotti dell'interazione interagiscano ulteriormente tra di loro dissipando l'energia secondo modalità non radiative è minore per una particella beta rispetto ad una particella alfa.

Per questo motivo una particella alfa che interagisce con un liquido scintillante produce mediamente lo stesso numero di fotoni per unità di energia di una particella beta la cui energia sia 10 volte più bassa. Questo fatto è evidente nel grafico in figura 1.23, nel quale sono visibili lo spettro beta del  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (energia massima di emissione: 546 keV - 2283 keV) e lo spettro alfa di  $^{241}\text{Am}$  (energia di emissione 5,486 MeV), praticamente sovrapposti nonostante la differenza in energia dei due tipi di particelle.



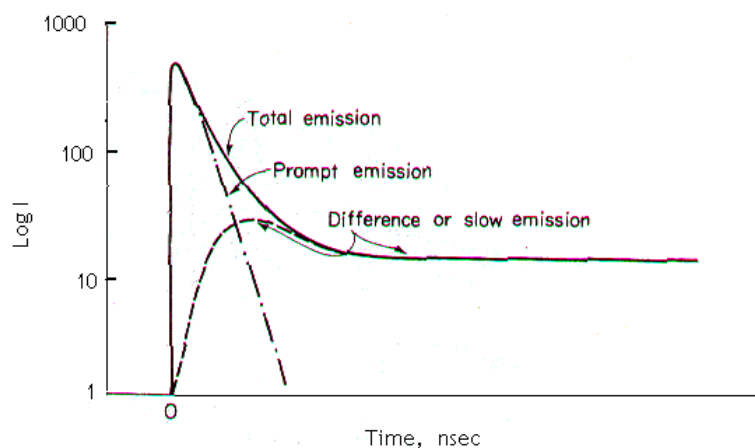
**Figura 1.23** - Spettro di un campione di  $^{241}\text{Am}$  (rosso) e di un campione di  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  (verde)- in ascissa sono riportati i canali

Il conteggio in scintillazione e la discriminazione della forma degli impulsi

Se si segue nel tempo l'impulso di luce generato dalla radiazione in un materiale scintillante è possibile osservare l'esistenza di due componenti, ciascuna delle quali può essere descritta da una funzione esponenziale:

$$I(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$





**Figura 1.24**– Tempi di decadimento della componente veloce e della componente lenta del segnale generato da uno scintillatore organico

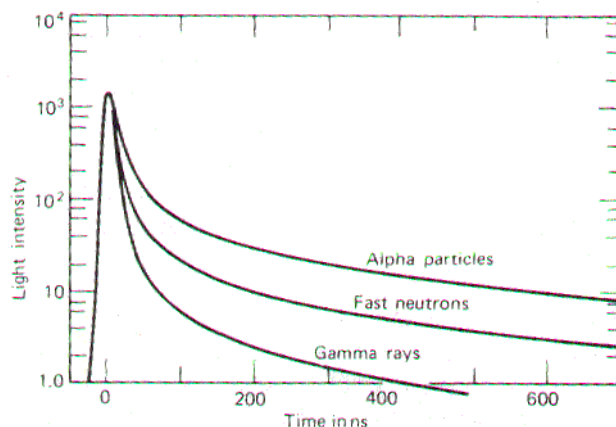
I tempi di decadimento delle due componenti sono significativamente diversi e dipendono dalla composizione del complesso scintillante: mediamente, si osserva che la componente veloce ha un tempo di decadimento compreso nell'intervallo 1-10 nanosecondi, mentre quella lenta ha un tempo di decadimento compreso nell'intervallo di 200-350 ns (Figura 1.24) La tabella 1.19 riporta, a titolo di esempio, i tempi di decadimento di alcuni composti scintillanti.

**Tabella 1.19** – Tempi di decadimento

Sostanza	$\tau_{fast}$	$\tau_{slow}$
Stilbene	6,2 ns	370 ns
Antracene	33 ns	370 ns
p-quaterphenyl	4,5 ns	350 ns
p-terphenyl (4g/l)		
+POPOP (0,4g/l)		
+Toluene	2,8 ns	200 ns

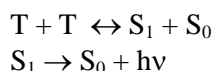
La maggior parte della luce prodotta è contenuta nella componente veloce. Nel 1956 G.T. Wright ha però scoperto che la distribuzione della luce tra le due componenti dipende dalla natura della particella incidente. Più esattamente, maggiore è la densità di ionizzazione della particella incidente, maggiore è l'intensità della componente lenta.

La figura 1.25 evidenzia la differenze delle due componenti per diversi tipi di particelle nel caso dello stilbene.



**Figura 1.25** - Dipendenza temporale dell'intensità di scintillazione nello stilbene dopo l'interazione con i diversi tipi di radiazione

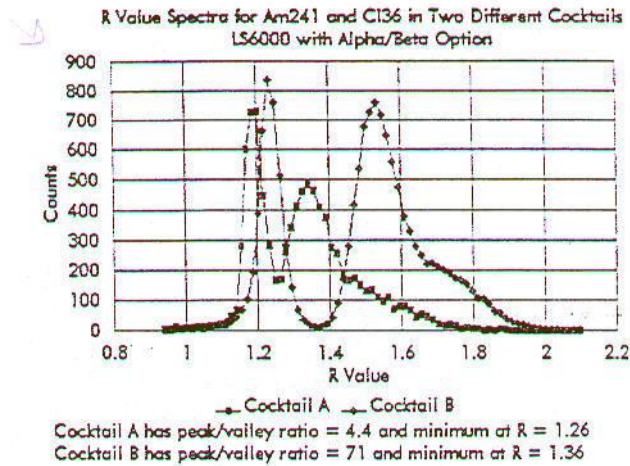
Alla luce di quanto noto sui meccanismi di eccitazione causati dall'interazione della radiazione ionizzante, risulta che la componente veloce dei segnali luminosi prodotti in un materiale scintillante è il risultato dei processi di fluorescenza pronta; la componente lenta è il risultato dei fenomeni di fluorescenza ritardata. Conseguentemente, l'entità delle due componenti (ed in particolare della componente di fluorescenza ritardata) dipende dalla concentrazione di stati di tripletto lungo la traccia della particella incidente, in quanto la reazione che interviene nei fenomeni di fluorescenza ritardata è la seguente:



e la probabilità che la reazione di cui al punto 1 avvenga è funzione del quadrato della concentrazione delle molecole nello stato di tripletto.

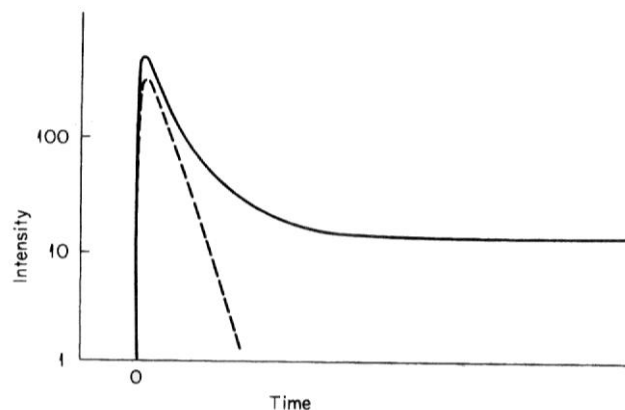
Ne segue che l'intensità della componente lenta è maggiore per le particelle ad alta densità di ionizzazione specifica, come le particelle alfa, che producono lungo la traccia del loro passaggio una concentrazione più elevata di molecole nello stato eccitato di tripletto.

L'analisi della forma degli impulsi evidenzia inoltre che i tempi di decadimento delle componenti lenta e veloce prodotte in uno stesso scintillante da particelle diverse non cambiano; cambia, invece, il rapporto delle intensità delle due componenti. Questo fatto è evidente se si considerano gli impulsi prodotti separatamente da una particella alfa e da una particella beta e si calcola, per ciascuno di essi, il rapporto dell'area dell'impulso al tempo  $t_2$  (corrispondente al completo decadimento della componente lenta) rispetto all'area dello stesso impulso al tempo  $t_1$  (corrispondente al decadimento della componente veloce). La figura 1.26 riporta in grafico il numero di eventi osservati in funzione del valore di R; il primo picco corrisponde agli eventi beta ed il secondo a quelli alfa. I due picchi sono ben separati, anche se non completamente risolti.



**Figura 1.26** - Eventi osservati in funzione del valore di R prodotti da un campione di  $^{241}\text{Am}$  e uno di  $^{36}\text{Cl}$

La componente lenta degli impulsi di fluorescenza va incontro a fenomeni di spegnimento con maggiore probabilità di quanto avvenga per la componente pronta, in quanto la sua vita media è più lunga e di conseguenza la probabilità di interagire con agenti interferenti è maggiore. Questo effetto è ben visibile nella figura 1.27, nella quale sono confrontate la forma dell'impulso prodotto da una particella alfa in assenza ed in presenza di agenti di spegnimento (ad esempio l'ossigeno).



**Figura 1.27** – Effetto dell' $\text{O}_2$  (linea tratteggiata) sulla componente lenta degli impulsi di fluorescenza

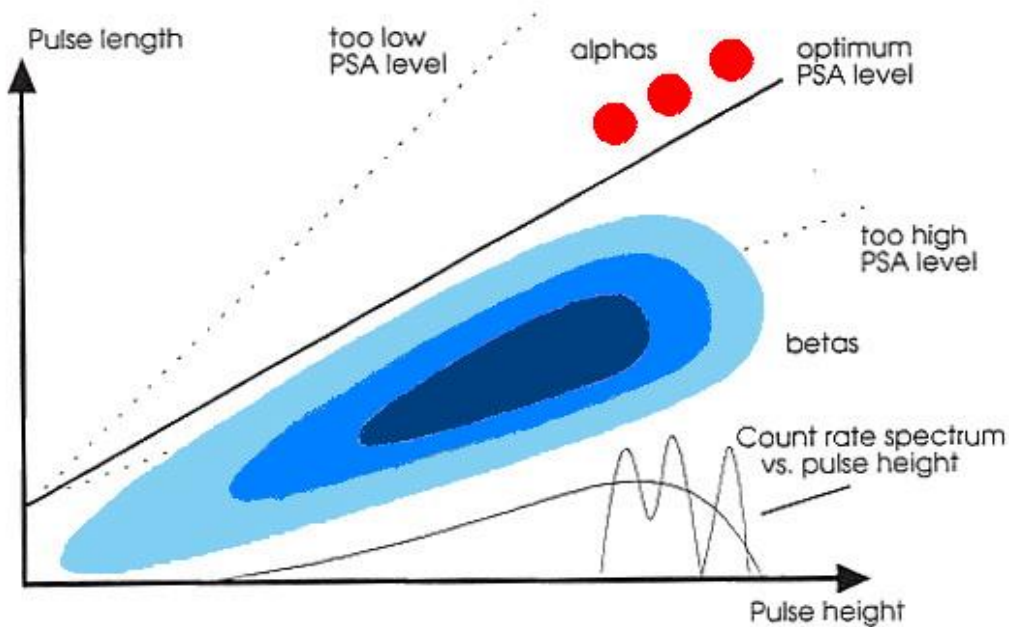
La possibilità di separare eventi alfa e beta può essere migliorata aumentando la componente lenta del segnale attraverso l'introduzione nello scintillante di composti più 'predisposti' alla formazione di tripletti (ad esempio il naftalene), in relazione alle caratteristiche specifiche della loro configurazione elettronica.

L'analisi degli impulsi di fluorescenza per l'identificazione della particella incidente (alfa o beta) può essere effettuata utilizzando tre tipi fondamentali di circuiti elettronici di elaborazione dei segnali, che sfruttano:

- la misura della parte di impulso relativa alla componente lenta rispetto a quella veloce
- la misura del tempo necessario affinché il segnale raggiunga una certa frazione della sua intensità totale
- la misura dell'istante relativo al punto di zero-crossing attraverso l'utilizzo di un circuito differenziatore

Per quanto riguarda la prima tecnica di analisi, che è quella utilizzata ad esempio dal Quantulus, il sistema di identificazione prevede che si utilizzi una soglia temporale settata oltre il tempo di decadimento della componente veloce, ma prima del completo decadimento della componente lenta; tipicamente, questa soglia temporale è impostata circa a 90 ns dall'origine del segnale. Alla separazione delle due componenti fa seguito l'amplificazione ed il confronto dei segnali ottenuti.

Il punto critico di questa tecnica consiste nella determinazione della soglia temporale, il cui valore dipende dall'energia delle particelle da discriminare, dalle caratteristiche chimiche del campione e soprattutto dal suo grado di spegnimento. La figura 1.28 mostra un esempio di distribuzione degli impulsi in funzione della forma e della loro lunghezza, ed evidenzia le interferenze conseguenti ad una definizione non ottimale della soglia temporale di discriminazione.



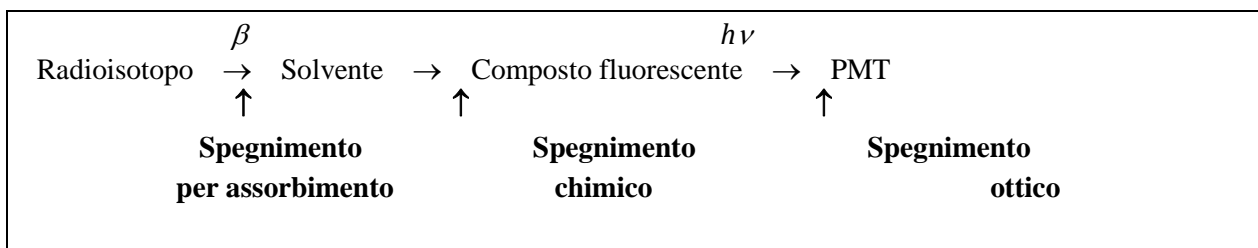
**Figura 1.28** – Distribuzione della lunghezza degli impulsi in funzione della loro altezza relativa allo spettro di un campione contenente particelle alfa e beta

I fenomeni di spegnimento (quenching)

Con il termine *quenching*, o spegnimento, si intendono tutti i processi di diseccitazione delle molecole eccitate che non comportano l'emissione di luce, o più in generale di radiazione, e nel corso dei quali l'eccitazione si degrada principalmente sotto forma di calore. Si intende per agente quenchante qualunque composto che, interagendo con le molecole eccitate direttamente o indirettamente dalla radiazione, rimuove la loro energia di eccitazione contribuendo a dissiparla per via non radiativa. Alcuni esempi di reazioni di spegnimento sono già stati riportati (in paragrafo 3).

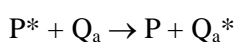
Facendo nuovamente riferimento allo schema dei processi di trasferimento dell'energia in un liquido scintillante riportato sopra e che si richiama di seguito, è possibile individuare tre tipi principali di spegnimento:

1.  $P^* + S \rightarrow P + S^*$  : Quench di assorbimento
2.  $S^* + F \rightarrow S + F^*$  : Quench chimico
3.  $F^* \rightarrow F + h\nu$
4.  $3 h\nu + \text{PMT} \rightarrow e$  : Quench ottico (o di colore)



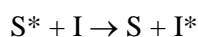
*Figura 1.29 - Schema di trasferimento dell'energia e relative interferenze*

- Quench di assorbimento: si riferisce ad interferenze nello stadio 1 (Figura 1.29): un filtro di carta o materiali solidi, per esempio il campione stesso, interposti tra la particella radioattiva ed il solvente assorbono l'energia emessa dalla particella ed impediscono l'eccitazione delle molecole di solvente S e/o della molecola fluorescente F:



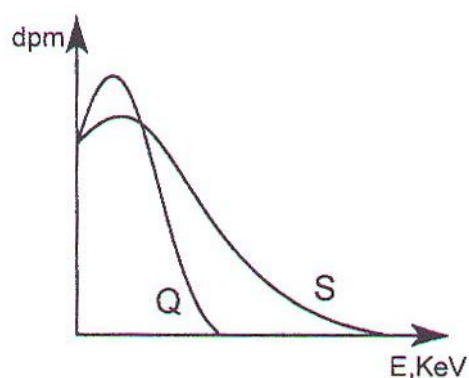
dove  $Q_a$  identifica l'agente quenchant per assorbimento.  
Non viene prodotto, quindi,  $S^*$ , né  $F^*$ , né  $h\nu$

- Quench chimico: si riferisce ad interferenze nello stadio 2:  $S^*$  eccita una molecola di un interferente (o impurità) I anziché il fluoro F:



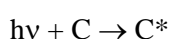
Il quench chimico interviene nel processo di conversione dell'energia dal solvente alla molecola fluorescente, ed è causato dagli elementi elettronegativi presenti all'interno del campione, compreso l'ossigeno  $O_2$ , che hanno una forte tendenza a catturare elettroni interferendo così con le molecole eccitate di solvente.

Il suo effetto sullo spettro misurato da uno scintillatore è quello di produrre una compressione dello spettro verso le basse energie, diminuendo l'energia massima ( $E_{max}$ ) apparente (Figura 1.30):



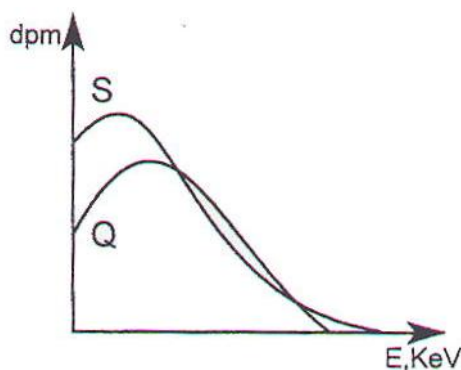
*Figura 1.30 – Effetto del quenching chimico*

- Quench ottico (o di colore): si riferisce ad interferenze nello stadio 4: il fotone  $h\nu$  emesso dal fluoro  $F^*$  può essere assorbito da un composto colorato, C, prima di raggiungere il tubo fotomoltiplicatore:



La diseccitazione di C\* può avvenire senza emissione di radiazione, oppure con emissione di radiazione ad una frequenza inadeguata ai fini della rivelazione dal parte del tubo fotomoltiplicatore. In entrambi i casi, dal punto di vista del sistema di rivelazione il fotone  $h\nu$  è perso.

Il quench ottico è dovuto ad alterazioni delle proprietà ottiche della soluzione da parte del campione, causate ad esempio dalla presenza di particelle in sospensione; il suo effetto netto sullo spettro misurato da uno scintillatore è quello di diminuire, in modo pressochè uniforme, l'altezza dello spettro senza però modificarne la forma (Figura 1.31).



*Figura 1.31 – Effetto del quenching ottico*

Il fenomeno del quenching (di assorbimento, chimico e ottico) è presente in tutti i campioni e varia in funzione delle caratteristiche del campione stesso, anche se non sempre in modo prevedibile e controllabile; interferendo nei processi di conversione e trasferimento dell'energia influenza non solo la forma dello spettro ma anche la sua intensità, provocando variazioni significative dell'efficienza di rivelazione che è il parametro fondamentale delle determinazioni radiometriche quantitative.

E' quindi necessario che la presenza e l'intensità dei fenomeni di quenching sia monitorata in tutti i campioni analizzati, soprattutto allo scopo di disporre di un indice attraverso il quale ricavare il valore corretto dell'efficienza di rivelazione. Tra le diverse tecniche messe a punto a tale scopo, si richiamano di seguito le tre principali:

#### Sorgente interna (Internal standard)

Questa tecnica è probabilmente la più vecchia e consiste nella misura preliminare del campione incognito, nella successiva aggiunta al campione stesso di una quantità nota dello stesso radionuclide presente nel campione, nella ripetizione della misura e nel calcolo dell'efficienza di rivelazione secondo la seguente espressione:

$$\text{Efficienza} = \frac{\text{cpm}(\text{standard} + \text{campione}) - \text{cpm}(\text{campione})}{\text{dpm}(\text{standard})}$$

ove

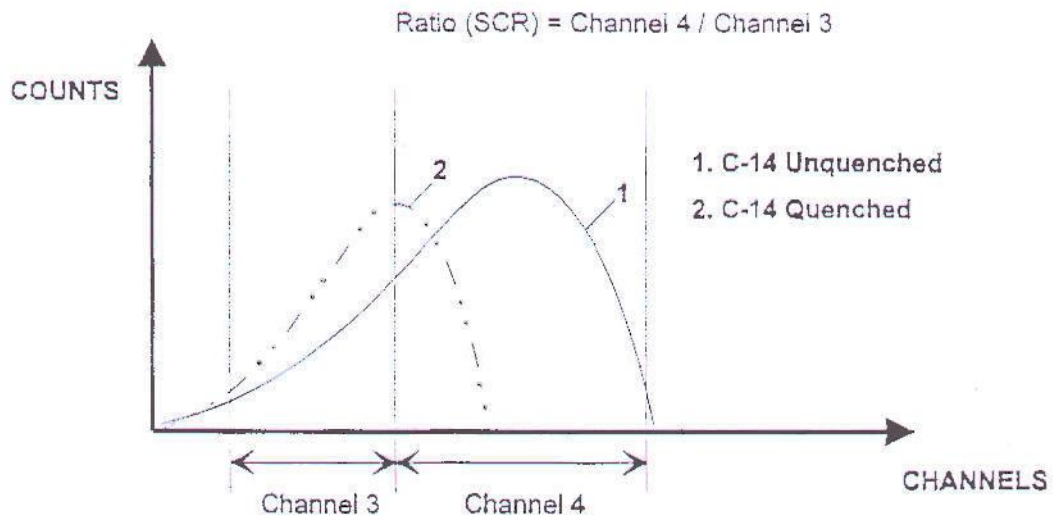
cpm = conteggi per minuto

dpm = decadimenti per minuto

Questa tecnica offre il vantaggio della rapidità e dell'accuratezza di risposta, in cui l'efficienza di rivelazione viene determinata ogni volta sul campione effettivamente sottoposto ad analisi; tuttavia, il campione originario una volta tracciato non può più essere recuperato, e può succedere che l'aggiunta del tracciante modifichi di fatto il grado di spegnimento del campione stesso.

SCR (Sample Channel Ratio)

Questo metodo si basa sulla misura del rapporto tra il numero dei conteggi misurati in due canali diversi, ma fissati, in una serie di campioni tracciati e con diversi gradi di spegnimento e nella costruzione di una curva SCR-efficienza di rivelazione; dalla analisi del campione incognito e dalla misura del suo valore del parametro SCR, si ricava per confronto con la curva SCR-efficienza il valore dell'efficienza di rivelazione. Il metodo non richiede l'introduzione di standard marcati nel campione, che quindi può essere se necessario rimisurato. Il metodo tuttavia non dà risultati utili se lo spegnimento è troppo elevato, e richiede la costruzione a priori di una curva di standard a diverso spegnimento per ciascuno dei radionuclidi oggetto di analisi (Figura 1.32).

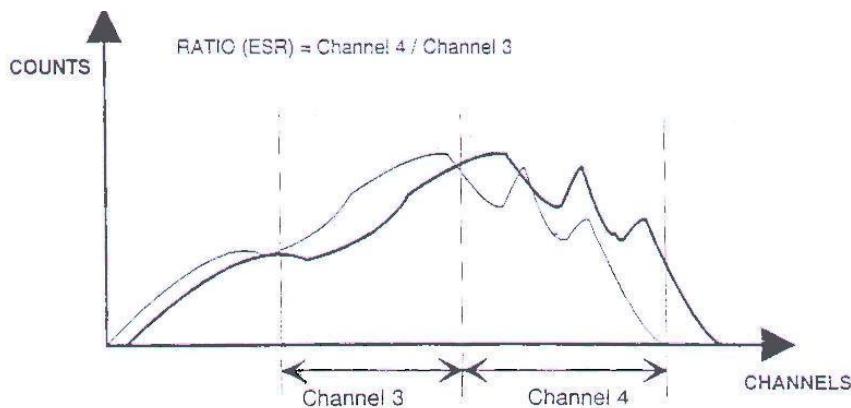


**Figura 1.32** – Sample channel Ratio (SCR)

Sorgente gamma esterna (External Standard)

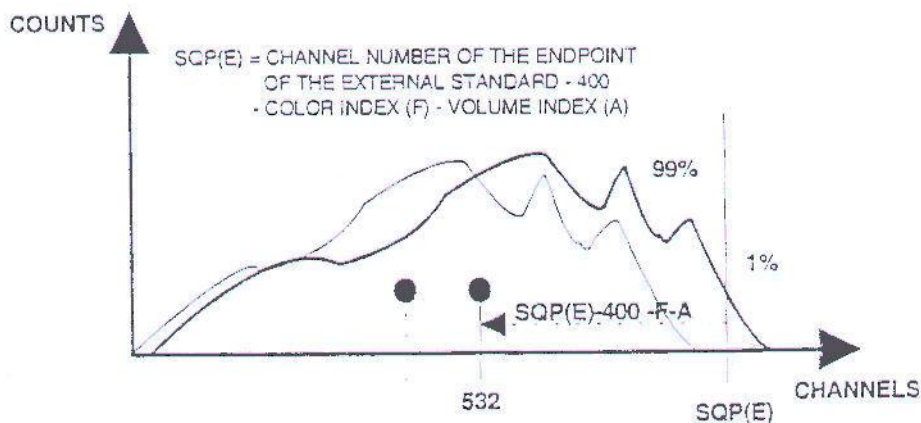
Il metodo più usato per il monitoraggio del quenching utilizza una sorgente standard gamma esterna al campione, che viene utilizzata per irraggiare il campione prima della misura.

Lo spettro di elettroni Compton prodotto dall'interazione delle emissioni gamma della sorgente con il campione ha una forma caratteristica e dipendente dal grado di spegnimento del campione; anche in questo caso il grado di spegnimento del campione può essere quantificato introducendo un indice opportuno di 'distorsione' della forma dello spettro Compton - esempio: rapporto tra i conteggi relativi a due intervalli distinti (ESR); misura del canale oltre il quale si misura l'1 % dei conteggi totali o SQP(E), vedi Figure 1.33 e 1.34.



**Figura 1.33** – External standard channel ratio (ESR)





**Figura 1.34** – Spectrum quench parameter of external standard ( $SQP(E)$ )

Così come il metodo SCR, anche il metodo della sorgente esterna richiede la preparazione di una serie di campioni a spegnimento variabile e, analogamente al metodo SCR, la costruzione di una curva di riferimento efficienza - ESR (o  $SQP(E)$ ). Inoltre la determinazione del parametro di forma dello spettro dipende dal volume del campione, che influenza l'interazione con la sorgente esterna.

Ciò nonostante, questo metodo è ad oggi uno dei più utilizzati negli strumenti per scintillazione liquida per monitorare il grado di spegnimento dei campioni.

#### I cocktail per scintillazione liquida

I costituenti fondamentali di uno scintillatore organico liquido sono:

- il solvente S che ha la duplice funzione di solubilizzare sia il campione che gli altri componenti del cocktail di scintillazione e di interagire con la radiazione incidente producendo stati eccitati
- il soluto F costituito da molecole in grado di intrappolare l'energia degli stati eccitati del solvente e produrre per fluorescenza fotoni luminosi
- l'emulsionante utile ad aumentare la miscibilità tra campione e soluto quando questa non è sufficiente (ad esempio nel caso di campioni acquosi e solventi idrocarburici aromatici)

#### Il solvente

Il solvente deve essere in grado di costituire una fase omogenea con il campione per avere la massima probabilità di interazione con la radiazione incidente. Una volta colpito da questa un suo elettrone passa temporaneamente ad un livello eccitato occupando orbitali di antilegame. L'energia richiesta per la transizione è minore per gli elettroni degli orbitali  $\pi$  e di non legame. Nei sistemi aromatici si ha una distanza particolarmente piccola tra i livelli energetici degli orbitali di legame e quelli di antilegame, il che consente, inoltre, una vita maggiore allo stato eccitato. Le molecole di solvente "scambiano" tra di loro l'energia dello stato eccitato finché questa non viene trasmessa in modo irreversibile ad una molecola di soluto.

I solventi possono essere distinti in tre categorie caratterizzate dal grado di efficienza di scintillazione:

- *solventi efficaci*, di cui fanno parte la maggior parte dei composti aromatici
- *solventi moderati*, di cui fanno parte molti idrocarburi; sono caratterizzati da un'efficienza di scintillazione del 15-50% rispetto a quella dei solventi aromatici
- *solventi poveri*, che sono per lo più composti come alcoli, esteri, chetoni, etc. e sono caratterizzati da un'efficienza di scintillazione <1% di quella dei solventi efficaci.

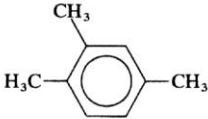

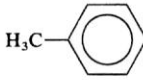

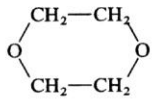

Oltre all'efficienza, vi sono altre caratteristiche desiderabili in un solvente, legate sia alla sicurezza nell'impiego che alle prestazioni:



- bassa foto e chemiluminescenza
- buona resistenza al quench chimico e ottico
- buona capacità di solubilizzazione degli altri componenti del cocktail
- alto punto di infiammabilità
- bassa pressione di vapore
- bassa tossicità
- bassa permeazione attraverso i materiali plastici
- biodegradabilità

Nei primi anni di sviluppo della scintillazione liquida sono stati testati ed utilizzati molti tipi di solventi. Un certo favore ha incontrato inizialmente il diossano che però ha lo svantaggio di decomporsi velocemente formando composti come i perossidi che favoriscono in modo significativo lo spegnimento del campione. Gli idrocarburi aromatici di tipo benzenico (benzene, toluene, p-xilene) sono stati tra i primi e più efficaci solventi. Dagli anni '70 questi solventi sono stati sostituiti da altri appartenenti alla stessa classe chimica (pseudocumene, polialchilbenzeni) che univano ad analoghe prestazioni una minor infiammabilità e tossicità e una miglior biodegradabilità. Alla fine degli anni '80, infine, è stato introdotto il diisopropilnaftalene, oggi ampiamente utilizzato, che ad una buona efficienza unisce caratteristiche di maggior sicurezza, bassa permeazione nel polietilene ed elevate prestazioni nella discriminazione degli impulsi alfa e beta.

La figura 1.35 presenta la diversità di efficienza di scintillazione di alcuni solventi.

Solvent	Structure	Relative scintillation yield <sup>a</sup>
1,2,4-Trimethylbenzene		112
p-Xylene		110
Toluene		100
Benzene		85
Dioxane		65
Cyclohexane		20

<sup>a</sup> Measured by relative (toluene = 100) pulse height of the Compton edge for the 662-keV  $\gamma$  rays of <sup>137m</sup>Ba.

**Figura 1.35** – Efficienza di scintillazione di alcuni tra i più comuni solventi

Nella tabella seguente sono riportate le caratteristiche di alcuni solventi:

**Tabella 1.20** – Caratteristiche chimico-fisiche dei liquidi scintillanti (da *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators* - Ross, Noakes, Spaulding; 1991)

Solvente	Punto di ebollizione °C	Flash-Point °C	TLV* ppm	Pressione di vapore 25°C mmHg	Resa di scintillazione
Diossano	101	11	50	40	-
Toluene	110	4	100	28	100
Xylene	137-139	25	100	8	110
Cumene	152	31	50	5	100
Pseudo-cumene	168	50	25	2	112
Tri-methyl-benzene	166-178	50	100	2	100
Diisopropyl naphthalene	290-299	132-140	-	1,1	112

\*TLV = valore limite di soglia (threshold limit value)

Si nota che i solventi hanno efficienza di scintillazione piccola, inoltre in presenza di impurezze i valori di efficienza quantica diminuiscono ulteriormente; l'aggiunta dei soluti ha, per l'appunto lo scopo di migliorare la risposta complessiva dei liquidi scintillanti.

L'aggiunta del soluto al solvente risolve, in particolare, i seguenti problemi legati alle caratteristiche proprie del solvente stesso:

- i solventi hanno una resa quantica povera
- la distribuzione delle lunghezze d'onda della fluorescenza prodotta da un solvente è compresa in un intervallo (200-300nm) in cui i fototubi non sono particolarmente sensibili
- il fenomeno dell'autoassorbimento della fluorescenza prodotta da un solvente è molto accentuato, infatti c'è una abbondante sovrapposizione tra gli spettri di emissione e assorbimento
- i tempi di decadimento della fluorescenza dei solventi risultano essere così lunghi da dar luogo ad un abbondante spegnimento dovuto a fenomeni di diseccitazione non radiativa.

### I soluti

Le molecole di soluto catturano l'energia di eccitazione delle molecole di solvente e la riemettono sotto forma di fotoni luminosi con efficienza di scintillazione molto maggiore. I soluti (o fluo) sono molecole organiche eteroaromatiche abbastanza complesse, dotate di un orbitale  $\pi$  delocalizzato molto esteso.

Le molecole di soluto assorbendo l'energia delle molecole di solvente eccitate si portano a loro volta in uno stato eccitato; poiché l'energia di eccitazione del soluto è minore di quella del solvente, essa non può essere nuovamente assorbita dalle molecole di solvente rimanendo così intrappolata nel soluto. Le molecole di soluto si diseccitano riportandosi nello stato fondamentale per mezzo di emissione di fotoni luminosi (fluorescenza), oppure attraverso processi non radiativi. La frazione di molecole eccitate che emettono fotoni rappresenta la *resa di fluorescenza*  $\Phi$ :

$$\Phi = n^\circ \text{ fotoni} / n^\circ \text{ molecole eccitate}$$

L'efficienza di trasferimento di energia dal solvente al soluto dipende dalla concentrazione del soluto; per la maggior parte dei soluti normalmente utilizzati nelle tecniche di scintillazione liquida il valore massimo dell'efficienza di trasferimento (circa il 100 %) si raggiunge per valori di concentrazione pari circa a 7-10 g/l.

Nella scelta del valore della concentrazione ottimale di soluto nel solvente occorre comunque tenere conto di tre fattori:

- la *solubilità* del soluto nel solvente
- il processo di *auto-spegnimento* del soluto, che interviene quando una molecola eccitata di soluto interagisce direttamente con una molecola di soluto allo stato fondamentale dando luogo a processi che non producono fotoni luminosi o non sufficientemente energetici
- il processo di *auto-assorbimento* dei fotoni emessi, dovuto alla sovrapposizione degli spettri di emissione ed assorbimento del soluto, che è tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione.

Per risolvere, in particolare, quest'ultimo problema e quello dovuto alla solubilità è a volte necessario aggiungere alla soluzione scintillante un ulteriore soluto, definito *soluto secondario*, che ha lo scopo di migliorare la solubilità della soluzione ed agisce anche come convertitore di lunghezza d'onda, assorbendo le lunghezze d'onda emesse dal soluto primario e riemettendole in una regione dello spettro in cui l'auto-assorbimento risulta minore; il soluto secondario spesso ha anche lo scopo di garantire un migliore accoppiamento ottico con il tubo fotomoltiplicatore.

L'aggiunta di anche piccole quantità di soluti secondari (spesso in concentrazione pari solo all'1% della concentrazione del soluto primario) porta ad un notevole aumento dell'efficienza di scintillazione.

In tabella 1.21 sono riportati alcuni soluti primari e secondari tra i più comunemente utilizzati in scintillazione liquida.

**Tabella 1.21** – Soluti primari e secondari (esempi)

	Nome chimico	Tipo	Picco fluorescenza (nm)
PPO	2,5-dipheniloxazole	primario	375
POPOP	1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl)-benzene	secondario	415
Bis MSB	1,4-bis(2-methylstyryl)-benzene	secondario	425
PBBO	2-(4-biphenyl)-6-phenyl-benzoxazole		

### L'emulsionante

I solventi che offrono le migliori prestazioni sono idrocarburi aromatici e quindi non miscibili all'acqua. Un cocktail basato su di essi può essere impiegato quindi o per la misura di materiali liposolubili o nei casi in cui l'immiscibilità è necessaria alla metodica stessa (ad esempio se si effettua un'estrazione selettiva di radon, uranio o altro). Se al contrario devono essere misurati campioni acquosi è necessario aggiungere al cocktail sostanze emulsionanti dette anche surfattanti. Queste molecole presentano una parte polare ed una apolare e sono in grado di rendere miscibili, entro certe proporzioni, la fase organica e quella acquosa. Vengono impiegati in scintillazione liquida surfattanti non ionici come gli alchil-fenil-etossilati o anionici (succinati, carbossilati, solfati, fosfati).

I cocktail gelificanti, che cioè producono con l'acqua una fase semisolida, impiegano solo surfattanti non ionici mentre per ottenere una miscela liquida vengono utilizzate combinazioni di surfattanti anionici e non ionici. I cocktail commercialmente disponibili contengono quantità variabili di questi composti e quindi hanno diverse caratteristiche di capacità massima rispetto alle soluzioni acquose. Questa capacità varia anche in dipendenza di numerosi fattori come la temperatura, l'acidità e la composizione della soluzione. Normalmente sono disponibili tabelle redatte dai produttori per la scelta delle condizioni operative.

### Il rivelatore

I rivelatori a scintillazione liquida sono dispositivi sviluppati al fine di rivelare, registrare ed analizzare i fenomeni luminosi prodotti dalla radiazione ionizzante in un liquido scintillante, e sono costituiti principalmente da una camera di misura a tenuta di luce nella quale viene collocato il campione e da almeno un rivelatore di luce (tubo fotomoltiplicatore) in grado di misurare gli eventi di scintillazione.

Il conteggio in scintillazione liquida viene comunemente utilizzato per misurare radiazione alfa e beta: il campione viene posto in una fiala a cui viene aggiunto il liquido scintillante, che trasforma la radiazione del campione in impulsi di luce rivelabili da un tubo fotomoltiplicatore. E' inoltre possibile discriminare la radiazione alfa e beta attraverso tecniche di analisi della forma del segnale prodotto. L'implementazione di

---

questa tecnica richiede tuttavia una particolare cura nella preparazione del campione, le cui caratteristiche condizionano pesantemente l'esito del processo di discriminazione.

Per quanto riguarda la preparazione del campione, un primo problema nell'implementazione pratica della tecnica consiste nel fatto che la maggior parte dei liquidi scintillanti utilizza come solvente il toluene o altri solventi organici (idrofobi), mentre spesso è più adeguato preparare i campioni in soluzione acquosa.

Se i campioni da analizzare sono solidi e insolubili possono essere, ad esempio, posti in misura sotto forma di sospensione di particelle fini e, nei casi in cui esistesse il problema della deposizione rapida, è possibile utilizzare metodi che comportano la conversione della soluzione in un gel subito dopo la preparazione della sospensione stessa.

Un problema ulteriore consiste nel fatto che l'introduzione del campione tende a ridurre la resa di scintillazione rispetto a quella del liquido scintillante puro: questi fenomeni di quenching limitano spesso la quantità effettiva di campione che può essere sottoposto ad analisi.

Un altro problema è dato dal fatto che, specialmente nella misura di campioni poco attivi e di radionuclidi a bassa energia, è difficile identificare ed eliminare il contributo del fondo, sia esso dovuto alla radioattività ambientale o a rumore elettronico, che può interferire pesantemente con la sensibilità, l'accuratezza e la ripetibilità della misura.

Il fondo ambientale può essere eliminato, o almeno ridotto, utilizzando schermi passivi (realizzati in piombo ed altri materiali idonei) e schermi attivi, costituiti da rivelatori di guardia posti in anticoincidenza con i segnali prodotti dai campioni sottoposti ad analisi.

I fotoelettroni generati per effetto termico dal fotocatodo dei tubi fotomoltiplicatori, i fenomeni di fosforescenza a vita lunga nello scintillante, i fenomeni di foto e chemiluminescenza in teoria sono tutte sorgenti di rumore a cui corrisponde la produzione di un solo fotoelettrone per impulso, cosicché possono normalmente essere eliminate fissando un livello di discriminazione nella catena del segnale tale da eliminare gli impulsi di ampiezza corrispondente ad un solo fotoelettrone. Tuttavia, poiché anche il segnale reale prodotto dal campione corrisponde spesso a soli pochi fotoelettroni, c'è il rischio che questo processo di discriminazione elimini anche parte del segnale utile.

Un metodo alternativo per la discriminazione del rumore si basa sull'utilizzo contemporaneo di due tubi fotomoltiplicatori che operano simultaneamente accettando solo i segnali che sono rivelati contemporaneamente da entrambi; questa tecnica consente, ad esempio, di eliminare la maggior parte del rumore elettronico senza tuttavia condizionare pesantemente l'efficienza di rivelazione.

Negli strumenti che utilizzano due fotomoltiplicatori per l'analisi dei segnali prodotti dal campione è possibile ridurre ulteriormente il fondo utilizzando circuiti per il confronto dell'ampiezza degli impulsi generati sui due fototubi (comunemente denominati PAC - Pulse Amplitude Comparator); questa tecnica è particolarmente efficace per la riduzione dei cosiddetti fenomeni di cross-talk.

Poiché il fondo strumentale condiziona pesantemente le prestazioni degli strumenti per scintillazione liquida, si riporta di seguito una descrizione più dettagliata delle componenti che vi concorrono e dei principali metodi per eliminarle o quanto meno ridurle.

### Il fondo strumentale

Le componenti principali che contribuiscono allo spettro di fondo in uno scintillatore liquido sono quattro:

- la radioattività ambientale artificiale e naturale, quest'ultima sia di origine primordiale che cosmogenica
- la chemiluminescenza
- la fotoluminescenza
- il rumore elettronico.

Questi fenomeni possono avere origine nel campione o nel sistema di rivelazione nel suo complesso; la tabella 1.22 identifica, sommariamente, i contributi al fondo dei diversi elementi che intervengono nelle misure in scintillazione liquida.

*Tabella 1.22 – Principali contributi al fondo strumentale*

ELEMENTO	CONTRIBUTI
Liquido scintillante:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Radioattività naturale dei materiali che costituiscono il liquido scintillante</li> <li>- Chemiluminescenza e fosforescenza di alcuni solventi causata dalla presenza dei soluti</li> </ul>
Campione:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Componente di radioattività “indesiderata” nel campione</li> <li>- Chemiluminescenza e fosforescenza prodotte dal campione o da impurità in esso presenti</li> </ul>
Fiala:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Radioattività naturale nelle pareti o nel tappo della fiala</li> <li>- Fondo indotto da interazione con i raggi cosmici (elettroni secondari e Cerenkov e fotoni)</li> <li>- Chemiluminescenza e fosforescenza prodotte nella fiala dalla luce solare o da impurità</li> <li>- Carica elettrostatica prodotta durante il movimento della fiala nello scambiatore dei campioni</li> </ul>
Tubi fotomoltiplicatori:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Radioattività naturale nei tubi fotomoltiplicatori</li> <li>- Interazione con i raggi cosmici con produzione di radiazioni Cerenkov, elettroni secondari, fotoni</li> <li>- Emissione di elettroni termoionici e secondari dal fotocatodo dai dinodi</li> <li>- Crosstalk causato da scariche elettriche e/o impulsi ritardati e radiazione Cerenkov</li> </ul>

#### *Radioattività naturale*

Il contributo della radioattività naturale al fondo di un rivelatore a scintillazione è dovuto:

- alla radioattività ambientale, sia primordiale che di origine cosmica, che può interagire con il sistema di rivelazione,
- alla radioattività presente nei diversi elementi che costituiscono la catena di misura, ed in particolare:
  - o al liquido scintillante, nel quale possono essere presenti  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ , e  $^{40}\text{K}$
  - o al campione, che può contenere radionuclidi “indesiderati” ai fini dell’analisi
  - o alla fiala, che può contenere (soprattutto se è di vetro)  $^{232}\text{Th}$  e  $^{238}\text{U}$  ed i loro prodotti di decadimento e  $^{40}\text{K}$
  - o alla camera di conteggio ed ai fotomoltiplicatori, che possono contenere  $^{232}\text{Th}$  e  $^{238}\text{U}$  ed i loro prodotti di decadimento ed il  $^{40}\text{K}$ .

Il contributo della radioattività primordiale è legato alle caratteristiche proprie del luogo nel quale è posizionato lo strumento di misura. Rivelatori collocati in zone ad alto fondo gamma ambientale, causato dalle corrispondenti caratteristiche litologiche e geomorfologiche, hanno un fondo normalmente più elevato.

---

La radiazione cosmica primaria, di origine galattica o solare, è costituita da particelle cariche e ioni pesanti con energie estremamente alte; quando queste interagiscono con l'atmosfera viene prodotta una grande quantità di particelle secondarie (mesoni pi, mesoni mu, elettroni, protoni, neutroni e fotoni elettromagnetici) con energie di centinaia di MeV. Queste possono interagire con la superficie terrestre o con la schermatura stessa del rivelatore dando origine ad un significativo incremento del fondo.

Questa componente del fondo viene normalmente contenuta costituendo uno schermo passivo ed uno attivo attorno al rivelatore.

Lo *schermo passivo* consiste in una schermatura di piombo, cadmio e rame; la schermatura in piombo elimina la componente gamma del fondo ambientale, anche se contribuisce alla componente X a causa delle emissioni beta del suo prodotto di decadimento  $^{210}\text{Pb}$  e della radiazione di frenamento da esse prodotta. Questo problema può essere limitato utilizzando piombo opportunamente trattato o piombo antico, nel quale la concentrazione di  $^{210}\text{Pb}$  sia limitata. Inoltre il piombo viene normalmente utilizzato solo per il rivestimento più esterno della schermatura; internamente lo schermo viene rivestito con del cadmio, che è in grado di assorbire i raggi X caratteristici del piombo, e con del rame che assorbe i raggi X caratteristici del cadmio.

Lo *schermo attivo* consiste in uno o più rivelatori di guardia che circondano completamente il sistema di rivelazione, collegati a dei fototubi; i rivelatori di guardia, posti in anticoincidenza con i rivelatori del campione, discriminano gli eventi originatisi esternamente alla camera di conteggio e ne impediscono la registrazione da parte dei rivelatori del campione. Lo schermo attivo è particolarmente efficace nella riduzione della componente di fondo dovuta ai raggi cosmici.

Per quanto riguarda la radioattività presente nei diversi elementi che costituiscono nel complesso la catena di misura, si possono adottare i seguenti accorgimenti:

- al fine di ovviare o almeno ridurre il problema della presenza di  $^3\text{H}$  e  $^{14}\text{C}$  nel liquido scintillante è preferibile che i solventi ed i soluti utilizzati per la sua preparazione siano prodotti derivati dal petrolio, che essenzialmente non contiene né  $^{14}\text{C}$ , né  $^3\text{H}$
- i radionuclidi “indesiderati” nel campione può essere rimossi selezionando opportunamente le finestre di conteggio, quando questo è possibile; l'approccio preferibile è comunque quello del pretrattamento chimico del campione, ad esempio attraverso separazioni selettive, allo scopo di estrarre il radionuclide di interesse e porre in misura solo quest'ultimo
- il contributo al fondo della fiala può essere ridotto effettuando una selezione oculata della stessa: sono da evitare, per quanto possibile, le fiale in vetro che contribuiscono notevolmente al fondo (il vetro è ricco di  $^{40}\text{K}$  e di elementi appartenenti alle serie radioattive di uranio e torio); sono da preferire fiale in polietilene o teflon
- la camera di conteggio ed i fotomoltiplicatori forniscono, in conclusione, il contributo principale e difficilmente eliminabile a causa degli elementi radioattivi naturali in essi normalmente presenti. L'unica accortezza che si può adottare, a questo proposito, è quella di scegliere materiali a basso contenuto di radioattività.

#### *La chemiluminescenza*

La *chemiluminescenza* (il termine indica l'emissione di fotoni risultanti da reazioni chimiche) è il prodotto delle reazioni chimiche che avvengono tra il campione ed il liquido scintillante dal momento in cui vengono miscelati. Queste reazioni possono coinvolgere le impurità presenti nella soluzione scintillante, i reagenti usati per la solubilizzazione del campione ed il campione stesso; il rateo di reazione dipende dalla concentrazione dei reagenti e dalla temperatura a cui si trovano.

Il risultato delle reazioni di chemiluminescenza è la produzione, a rateo non costante, di fotoni luminosi che contribuiscono ai conteggi nella parte bassa dello spettro; questo effetto è particolarmente fastidioso quando si misurano beta emettitori a bassa energia, in quanto in questo caso i due spettri risultano significativamente sovrapposti.

Solitamente si osserva che i fenomeni di chemiluminescenza caratterizzati da rateo elevato tendono ad esaurirsi rapidamente nel tempo; in questo caso per eliminare il problema è sufficiente attendere un tempo adeguato prima di misurare il campione. Ratei di reazione bassi corrispondono invece, solitamente, a fenomeni più persistenti nel tempo; in questo caso per eliminare il problema si può aumentare la temperatura del campione, inducendo un aumento della velocità di reazione e quindi della chemiluminescenza, ed

---

attendere quindi il tempo normalmente necessario all'estinzione dei fenomeni di chemiluminescenza caratterizzati da ratei più elevati.

Al fine di limitare il fenomeno della chemiluminescenza si possono adottare i seguenti accorgimenti:

- immagazzinamento dei campioni per lunghi periodi prima del conteggio
- immagazzinamento dei campioni a temperature elevate (per accrescere il rateo di chemiluminescenza ed accelerarne l'estinzione)
- uso di tecniche che eliminano gli agenti chimici responsabili del fenomeno (ossidazione del campione)
- purificazione dei solventi e delle altre sostanze chimiche presenti
- aggiunta di agenti chimici che inibiscono o competono con i reagenti che danno chemiluminescenza dando origine a prodotti non chemiluminescenti, come ad esempio l'acido cloridrico e l'acido ascorbico

Nei casi in cui la chemiluminescenza non sia totalmente eliminabile, è comunque possibile monitorarla nei rivelatori a scintillazione che utilizzano due tubi fotomoltiplicatori in coincidenza per la misura dei campioni. Infatti ogni reazione di chemiluminescenza produce un solo fotone, e quando queste reazioni avvengono con rateo elevato danno luogo ad un numero significativo di coincidenze casuali pur non avendo alcuna caratteristica di correlazione temporale; se lo strumento consente di monitorare le coincidenze ritardate, vale a dire gli eventi che sono coincidenti ma entro un intervallo di tempo maggiore di quello proprio delle coincidenze reali prodotte dall'interazione della radiazione ionizzante, è possibile ottenere una valutazione almeno indicativa della presenza di eventi di chemiluminescenza anche nella finestra di conteggio del campione.

#### *La fotoluminescenza*

Il termine *fotoluminescenza* indica il fenomeno di produzione di fotoni indotto dalla luce solare o dalle luci artificiali presenti nella stanza in cui si trovano i campioni prima di essere posti nel rivelatore, e può provocare un aumento di conteggi nella parte dello spettro a bassa energia.

L'intensità del fenomeno ed il tempo necessario per il suo completo decadimento dipendono dalla durata dell'esposizione, dall'intensità e dal tipo di luce, dalla composizione chimica del campione e dal rapporto volumetrico campione / scintillante.

Generalmente, la fotoluminescenza decade entro un paio d'ore dalla preparazione del campione.

#### *Contributi al rumore elettronico*

Al rumore elettronico contribuiscono:

- l'emissione spontanea di elettroni dal fotocatodo
- il cross-talk
- l'effetto Cherenkov

Il rumore elettronico dovuto all'emissione spontanea di elettroni dal fotocatodo e dai dinodi può essere non trascurabile quando si utilizzano tubi fotomoltiplicatori ad alta sensibilità quali quelli necessari per misure di particelle a bassa energia. Questi impulsi, che sono costituiti da meno di due o tre fotoelettroni, producono nella parte bassa dello spettro un picco che può interferire significativamente con lo spettro di beta emettitori a bassa energia, e principalmente con il trizio.

Negli strumenti che utilizzano due fotomoltiplicatori in coincidenza per la misura degli eventi di scintillazione generati dal campione si ottiene la quasi totale eliminazione di questa componente del fondo strumentale; infatti l'emissione spontanea di elettroni dal fotocatodo e dai dinodi è un processo casuale, e la probabilità che due impulsi emessi indipendentemente dai due fotomoltiplicatori vengano rivelati come coincidenti è funzione del rateo di conteggio in ognuno dei due fotomoltiplicatori ( $N_1$ ,  $N_2$ ) e del tempo di risoluzione  $\tau$  del circuito di coincidenza:

$$N_c = 2\tau N_1 N_2$$

---

Si dimostra sperimentalmente che selezionando opportunamente i tubi fotomoltiplicatori ed il tempo di risoluzione del circuito di coincidenza, la maggior parte di questi eventi cade al di fuori della finestra di coincidenza definita (solitamente  $\tau = 20 - 30$  ns), ottenendo la rimozione pressochè completa di questa potenziale sorgente di rumore elettronico.

Un ulteriore contributo al rumore elettronico può essere dato dall'interferenza con radiofrequenze e dalla elettricità statica con cui si caricano, per sfregamento, le fiale. Entrambi questi fenomeni possono essere eliminati adottando delle semplici contromisure strumentali (dispositivi come antenne per l'eliminazione delle interferenze da radiofrequenza o deionizzatori per l'eliminazione delle cariche elettrostatiche).

Negli strumenti che utilizzano due fotomoltiplicatori in coincidenza per la misura degli eventi di scintillazione generati dal campione, un ulteriore contributo al fondo strumentale è legato al cosiddetto fenomeno di *cross-talk*.

Il termine *cross-talk* identifica quegli eventi che producono l'emissione di fotoni luminosi in uno dei due fotomoltiplicatori e che contemporaneamente sono rivelati anche dal secondo fotomoltiplicatore all'interno della finestra temporale di coincidenza prestabilita.

Gli eventi che possono produrre l'emissione di fotoni luminosi indipendentemente in uno dei due tubi fotomoltiplicatori sono, ad esempio:

- scariche elettriche generate nei fototubi
- radiazione Cherenkov prodotta dall'interazione della radiazione cosmica
- radioattività naturale nei materiali di cui sono costituiti i fotomoltiplicatori.

Se il fotone prodotto in uno dei due fotomoltiplicatori passa attraverso il campione e la fiala che lo contiene senza venire assorbito, oppure se subisce riflessioni da parte del sistema ottico della camera di conteggio del campione, è possibile che venga rivelato anche dal secondo tubo fotomoltiplicatore all'interno della finestra di coincidenza prestabilita; si origina in questo modo un segnale che contribuisce al fondo strumentale.

Il *cross-talk* può essere ridotto utilizzando fiale opache, così da evitare fenomeni riflessione della luce, oppure impostando una soglia sull'altezza relativa degli impulsi registrati in coincidenza dai due fotocatodi.

Quando una particella interagisce con un mezzo è possibile che parte della sua energia produca fenomeni di polarizzazione elettronica nelle molecole dell'assorbitore con cui interagisce; quando le molecole polarizzate tornano allo stato fondamentale l'energia in eccesso viene riemessa sotto forma di radiazione elettromagnetica, principalmente nell'intervallo di lunghezza d'onda corrispondente all'ultravioletto. Questo tipo di radiazione viene denominata *radiazione Cherenkov*.

La produzione di radiazione Cherenkov è un effetto con soglia, dipendente dalla velocità (e quindi dall'energia) della particella incidente oltre che dall'indice di rifrazione del mezzo; in particolare si trova che si può osservare produzione di radiazione Cherenkov nei casi in cui:

$$v > \frac{c}{n}$$

dove  $v$  è la velocità della particella,  $c$  rappresenta la velocità della luce ed  $n$  è l'indice di rifrazione del mezzo con cui avviene l'interazione. L'aumento dell'indice di rifrazione del mezzo corrisponde alla diminuzione del valore dell'energia di soglia.

Si osserva inoltre che l'emissione di radiazione Cherenkov è un fenomeno direzionale, e che il semiangolo del cono di radiazione emessa è definito dalla relazione:

$$\cos \phi = \frac{c}{vn}$$

Nel caso, ad esempio, in cui il mezzo assorbitore sia l'acqua e la particella incidente sia un elettrone, l'energia di soglia corrisponde circa a 250 keV; nel caso di materiali con indice di rifrazione compreso tra 1,2 ed 1,6, l'energia di soglia per elettroni è pari rispettivamente a 400 ed a 150 keV.

L'effetto Cherenkov causa la produzione di fotoni che, almeno in parte, hanno la stessa energia di quelli prodotti dai fenomeni di fluorescenza indotti dalla radiazione primaria; può rappresentare, di conseguenza, un contributo significativo della componente di fondo dei rivelatori a scintillazione liquida.



---

Negli strumenti che utilizzano due fotomoltiplicatori in coincidenza per la misura degli eventi di scintillazione generati dal campione, la radiazione Cherenkov produce, mediamente, segnali che soddisfano il requisito della coincidenza sui due fototubi; tuttavia gli impulsi prodotti sui due fototubi differiscono significativamente tra di loro in termini di ampiezza, a differenza di quanto normalmente avviene per gli impulsi prodotti dalla fluorescenza indotta dalla radiazione incidente.

Un metodo efficace per la riduzione del fondo dovuto a radiazione Cherenkov consiste pertanto nell'utilizzo di circuiti di comparazione dell'altezza degli impulsi coincidenti sui due fototubi (comunemente denominati Pulse Amplitude Comparator - PAC), e nella successiva eliminazione degli impulsi che non soddisfano la condizione di ampiezza confrontabile sui due fototubi.

---

## Appendice 2 - Calcolo delle incertezze

### Introduzione

Data la relazione funzionale che collega il misurando  $y$  alle  $n$  grandezze di ingresso  $x_1, x_2 \dots x_n$

$$y = f(x_1, x_2 \dots x_n)$$

la varianza di  $y$  si ottiene sommando le varianze delle grandezze di ingresso secondo la seguente espressione, in accordo con UNI CEI ENV 13005: 2000, nota come legge di propagazione delle incertezze:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)$$

Si definisce incertezza relativa il rapporto tra l'incertezza tipo ed il misurando:

$$u_{\text{rel}}(y) = \frac{u(y)}{y}$$

Nel caso di una relazione funzionale di tipo esclusivamente additivo, di grandezze tutte indipendenti:

$$y = f(x_1, x_2 \dots x_n) = x_1 + x_2 + x_3 + \dots$$

si osserva facilmente che per ognuno degli addendi:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = 1$$

da cui si ottiene:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n u^2(x_i)$$

L'incertezza composta è pari alla somma in quadratura delle incertezze delle singole grandezze d'ingresso:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n u^2(x_i)}$$

Nel caso di una relazione funzionale di tipo esclusivamente moltiplicativo, di grandezze tutte indipendenti:

$$y = f(x_1, x_2 \dots x_n) = \frac{x_1 \cdot x_3 \cdot \dots}{x_2 \cdot x_4 \cdot \dots}$$

si può facilmente derivare per i termini a numeratore:

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \frac{x_3 \cdot x_5 \cdot \dots}{x_2 \cdot x_4 \cdot \dots} = \frac{y}{x_1}, \quad \frac{\partial f}{\partial x_3} = \frac{x_1 \cdot x_5 \cdot \dots}{x_2 \cdot x_4 \cdot \dots} = \frac{y}{x_3}, \quad \dots$$

e per i termini a denominatore:

$$\frac{\partial f}{\partial x_2} = -\frac{x_1 \cdot x_3 \cdot \dots}{x_2^2 \cdot x_4 \cdot \dots} = -\frac{y}{x_2}, \quad \frac{\partial f}{\partial x_4} = -\frac{x_1 \cdot x_3 \cdot \dots}{x_2 \cdot x_4^2 \cdot \dots} = -\frac{y}{x_4}, \quad \dots$$

Per cui in generale

$$\left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| = \frac{y}{x_i}$$

da cui si ottiene:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{y}{x_i} \right)^2 u^2(x_i) = y^2 \sum_{i=1}^n \frac{u^2(x_i)}{x_i^2}$$

L'incertezza composta relativa è pari alla somma in quadratura delle incertezze relative delle singole grandezze d'ingresso:

$$u_{\text{rel}}(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{\text{rel}}^2(x_i)}$$

Modello generale nel caso delle misure radiometriche

Il modello più generale nel caso delle misure radiometriche si può scrivere come

$$y = (x_1 - x_2 - x_3) \frac{x_4 x_6 \dots}{x_5 x_7 \dots}$$

dove:

- $y$  concentrazione di attività per unità di massa o di volume
- $x_1$  rateo di conteggio totale del campione, dato dal rapporto tra il numero di conteggi  $n_1$  ed il tempo di misura  $t_1$ ;
- $x_2$  rateo di conteggio del fondo, dato dal rapporto tra il numero di conteggi  $n_2$  ed il tempo di misura  $t_2$ ;
- $x_3$  correzione addizionale (ulteriore sottrazione del fondo o segnale interferente)
- $x_4, x_5, \dots$  termini contenenti l'efficienza, la quantità di campione e l'insieme dei fattori correttivi (resa di estrazione, correzione per autoassorbimento, etc...).

L'espressione dell'incertezza  $u(y)$  del misurando si può facilmente ricavare utilizzando la legge di propagazione delle incertezze con diverse modalità di espressione, che conducono esattamente agli stessi risultati.

In particolare, assumendo che l'incertezza sui conteggi sia determinata esclusivamente dalla statistica di Poisson:

$$u^2(x_{1,2}) = \frac{1}{t_{1,2}^2} u^2(n_{1,2}) = \frac{n_{1,2}}{t_{1,2}^2} = \frac{x_{1,2}}{t_{1,2}}$$

con la definizione di rateo netto di conteggio  $x_0$ :

$$\begin{cases} x_0 = x_1 - x_2 - x_3 \\ u^2(x_0) = u^2(x_1) + u^2(x_2) + u^2(x_3) = \frac{x_1}{t} + \frac{x_2}{t} + u^2(x_3) \end{cases}$$

si può riscrivere la definizione del misurando con una relazione funzionale di tipo esclusivamente moltiplicativo:

$$y = x_0 \frac{x_4 x_6 \dots}{x_5 x_7 \dots}$$

da cui si ottiene

$$u_{rel}(y) = \sqrt{u_{rel}^2(x_0) + \sum_{i=4}^n u_{rel}^2(x_i)}$$

Con questa modalità di espressione sono esplicitati i contributi delle singole grandezze di ingresso all'incertezza tipo composta del misurando.

Una modalità di espressione alternativa si ha introducendo il termine

$$\begin{cases} w = \frac{x_4 x_6 \dots}{x_5 x_7 \dots} = \prod_{i=4}^n (-1)^i x_i \\ u_{rel}^2(w) = \sum_{i=4}^n u_{rel}^2(x_i) \end{cases}$$

per cui la definizione del misurando diventa:

$$y = (x_1 - x_2 - x_3)w$$

e la varianza del misurando assume la forma:

$$u^2(y) = [u^2(x_1) + u^2(x_2) + u^2(x_3)]w^2 + y^2 u_{rel}^2(w) = \left[ \frac{x_1}{t_1} + \frac{x_2}{t_2} + u^2(x_3) \right] w^2 + y^2 u_{rel}^2(w)$$

Notando che:

$$x_1 = \frac{y}{w} + x_2 + x_3$$

$u(y)$  si può esplicitare in funzione di  $y$

$$u^2(y) = \left[ \left( \frac{y}{w} + x_2 + x_3 \right) \frac{1}{t_1} + \frac{x_2}{t_2} + u^2(x_3) \right] w^2 + y^2 u_{\text{rel}}^2(w) =$$

$$= \left[ x_2 \left( \frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} \right) + \frac{x_3}{t_2} + u^2(x_3) \right] w^2 + y \frac{w}{t_1} + y^2 u_{\text{rel}}^2(w)$$

Con questa modalità di espressione è esplicitato l'andamento funzionale – che è una forma quadratica in  $y$  – dell'incertezza tipo composta del misurando in funzione del misurando stesso.

Tale espressione, derivata da un semplice modello basato sull'assunzione che tutte le fonti di incertezza siano note, è un caso particolare della più generale espressione:

$$u^2(y) = c_0 + y c_1 + y^2 c_2$$

a cui è sempre possibile ricondursi.

### Approssimazioni

Consideriamo il caso in cui l'incertezza sui ratei di conteggio dipenda da fattori casuali, per cui deve essere espressa come scarto tipo sperimentale della media:

$$n_1 = \frac{1}{k_1} \sum_{i=1}^{k_1} n_{1,i} \quad u^2(n_1) = \frac{s_1^2}{k_1} \quad s_1^2 = \frac{1}{k_1 - 1} \sum_{i=1}^{k_1} (n_{1,i} - n_1)^2$$

$$x_1 = \frac{n_1}{t_1} \quad u^2(x_1) = \frac{1}{t_1^2} \quad u^2(n_1) = \frac{s_1^2}{k_1 t_1^2}$$

dove:

- $k_1$       numero di misure del campione;
- $k_2$       numero di misure del fondo;

L'espressione dell'incertezza  $u(y)$  del misurando diventa

$$u^2(y) = \left[ \frac{s_1^2}{k_1 t_1^2} + \frac{s_2^2}{k_2 t_2^2} + u^2(x_3) \right] w^2 + y^2 u_{\text{rel}}^2(w)$$

Il limite di tale approccio è dato dal fatto che non è nota in generale la dipendenza di  $s_1^2$  da  $x_1$ , anche se è sempre possibile determinarla sperimentalmente.

In questo caso è possibile utilizzare una semplice approssimazione lineare per determinare la dipendenza esplicita di  $u(y)$  da  $y$ , notando che  $u(0)$  può essere facilmente stimata con la sostituzione  $s_1 = s_2$

$$u^2(0) \cong \left[ s_2^2 \left( \frac{1}{k_1 t_1^2} + \frac{1}{k_2 t_2^2} \right) + u^2(x_3) \right] w^2$$

per cui è sufficiente conoscere  $u(y)$  per un solo valore  $y=y_1$  al fine di determinare la dipendenza esplicita di  $u(y)$  da  $y$

$$u^2(y) = u^2(0) \left( 1 - \frac{y}{y_1} \right) + u^2(y_1) \frac{y}{y_1}$$

Se, invece, si ha una collezione di dati misurati in condizioni di ripetibilità a concentrazioni diverse  $y_1, y_2, y_n$  si può utilizzare una relazione lineare ( $n=2$ ) o quadratica ( $n=3$ ):

$$u^2(y) = u^2(y_1) \frac{y - y_2}{y_1 - y_2} + u^2(y_2) \frac{y - y_1}{y_2 - y_1}$$

$$u^2(y) = u^2(y_1) \frac{(y - y_2)(y - y_3)}{(y_1 - y_2)(y_1 - y_3)} + u^2(y_2) \frac{(y - y_1)(y - y_3)}{(y_2 - y_1)(y_2 - y_3)} + u^2(y_3) \frac{(y - y_1)(y - y_2)}{(y_3 - y_1)(y_3 - y_2)}$$

Nel caso di  $n > 3$  dati ci si può ricondurre alla regressione parabolica utilizzando il metodo dei minimi quadrati.

Un approccio alternativo consiste nel considerare la varianza di  $n_{1,2}$  come la somma di un termine dovuto alla distribuzione di Poisson –  $n_{1,2}$  – ed un termine che tiene conto di piccole influenze casuali –  $\theta^2 n_{1,2}^2$ :

$$s_1^2 = n_1 + \theta^2 n_1^2 \quad \theta^2 = \frac{s_1^2 - n_1}{n_1^2}$$

Tale modello è valido solo se  $s_1^2 > n_1$ ; inoltre lo scarto tipo relativo  $\theta$  deve essere piccolo ed indipendente dal rateo di conteggio, altrimenti è necessario utilizzare lo scarto tipo sperimentale  $s_1$ .

$$x_1 = \frac{n_1}{t_1} \quad u^2(x_1) = \frac{n_1 + \theta^2 n_1^2}{t_1^2} = \frac{x_1}{t_1} + \theta^2 x_1^2$$

E' quindi possibile ricavare  $u(y)$

$$u^2(y) = \left[ \frac{x_1}{t_1} + \theta^2 x_1^2 + \frac{x_2}{t_2} + \theta^2 x_2^2 + u^2(x_3) \right] w^2 + y^2 u_{\text{rel}}^2(w)$$

ed esplicitare l'espressione in funzione di  $y$

$$u^2(y) = \left[ x_2 \left( \frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} \right) + \frac{x_3}{t_1} + u^2(x_3) + \theta^2 (x_2 + x_3)^2 + \theta^2 x_2^2 \right] w^2 + y \left[ \frac{w}{t_1} + 2\theta^2 w(x_2 + x_3) \right] + y^2 [u_{\text{rel}}^2(w) + \theta^2]$$

E' interessante notare che nel caso di grandi  $y$  – ovvero quando il contributo della statistica di Poisson può ritenersi trascurabile rispetto alle altre fonti di incertezza – può essere facilmente evidenziato il contributo casuale addizionale  $\theta^2$ :

$$\lim_{y \rightarrow +\infty} \frac{u^2(y)}{y^2} = u_{\text{rel}}^2(w) + \theta^2 \Rightarrow \theta^2 = \lim_{y \rightarrow +\infty} \frac{u^2(y)}{y^2} - u_{\text{rel}}^2(w)$$

$\theta^2$  può essere interpretato come il contributo – relativo – alla varianza del segnale non spiegato dalla statistica di Poisson.

Lo scarto tipo di ripetibilità sperimentale

Nel caso di misure ripetute è possibile determinare sperimentalmente lo scarto tipo di ripetibilità  $s_y$  del misurando  $y$ :

$$y = \frac{1}{k_1} \sum_{i=1}^{k_1} y_i \quad s_y^2 = \frac{1}{k_1 - 1} \sum_{i=1}^{k_1} (y_i - y)^2$$

dove

$$y_i = (x_{1,i} - x_2 - x_3) w_i$$

e

$$u^2(y_i) = \left[ x_2 \left( \frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} \right) + \frac{x_3}{t_1} + u^2(x_3) \right] w_i^2 + y_i \frac{w_i}{t_1} + y_i^2 u_{\text{rel}}^2(w_i)$$

in particolare per grandi  $y$

$$\frac{u^2(y_i)}{y_i^2} \underset{y \rightarrow \infty}{\cong} u_{\text{rel}}^2(w_i)$$

Se vale, in media, la relazione

$$\frac{s_y^2}{y^2} \underset{y \rightarrow \infty}{\cong} u_{\text{rel}}^2(w)$$

il modello proposto spiega tutte le fonti di incertezza, altrimenti si può stimare il contributo – relativo – alla varianza del misurando non spiegato dalle fonti di incertezza individuate

$$s_{\text{ripetibilità}}^2 \cong \lim_{y \rightarrow +\infty} \frac{s_y^2}{y^2} - u_{\text{rel}}^2(w)$$

per cui si ottiene

$$u^2(y) = \left[ x_2 \left( \frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} \right) + \frac{x_3}{t_1} + u^2(x_3) \right] w^2 + y \frac{w}{t_1} + y^2 [u_{\text{rel}}^2(w) + s_{\text{ripetibilità}}^2]$$

Si può notare che il contributo casuale addizionale  $\theta^2$  è una delle possibili componenti della varianza di ripetibilità  $s_y^2$ .

## Appendice 3 - I limiti caratteristici

### Introduzione

Con il termine Limiti caratteristici si intendono complessivamente:

- la Soglia di decisione, che consente di effettuare una decisione sulla presenza o meno dell'effetto fisico quantificato dal misurando;
- il Limite di rivelabilità, che indica il più piccolo valore vero del misurando che può essere rivelato con la procedura di misura scelta; consente di effettuare una decisione sull'applicabilità o meno di una procedura di misura rispetto ai requisiti richiesti per una specifica applicazione;
- i Limiti dell'intervallo di copertura, che racchiudono, nel caso in cui l'effetto fisico investigato sia presente, l'intervallo contenente il valore vero del misurando con una specifica probabilità.

Se il valore misurato è inferiore alla Soglia di decisione la probabilità di falsi negativi (mancata rivelazione dell'effetto fisico laddove questo è in realtà presente) è inferiore ad una specifica probabilità  $\alpha$  (generalmente  $\alpha=0,05$ ). Un falso negativo viene anche detto errore di prima specie o I tipo.

Se il valore misurato è superiore al Limite di rivelabilità, allora la probabilità di falsi positivi (rivelazione dell'effetto fisico laddove questo in realtà non è presente) è inferiore ad una specifica probabilità  $\beta$  (generalmente  $\beta=0,05$ ). Un falso positivo viene anche detto errore di seconda specie o II tipo.

Assumendo che il valore vero sia nullo, si hanno complessivamente le quattro possibilità riportate in tabella.

**Tabella 1.23** – test d'ipotesi per la definizione di “Soglia di decisione” e di “Limite di rivelabilità”

Ipotesi $H_0: \bar{y}=0$	Accettata	Rifiutata
<b>Valida</b>	Buona decisione: vero negativo $P=1-\alpha$	Errore di I tipo: falso positivo $P=\alpha$
<b>Sbagliata</b>	Errore di II tipo: falso negativo $P=\beta$	Buona decisione: vero positivo $P=1-\beta$

Se il valore misurato è superiore alla Soglia di decisione potremo dire che il valore vero è compreso tra i Limiti dell'intervallo di copertura con una definita probabilità di copertura  $1-\gamma$  (generalmente  $\gamma=0,05$ ).

### Modello classico

Il modello classico, che origina da Lloyd A. Currie, “Limits for quantitative detection and qualitative determination”, Analytical Chemistry Division, National Bureau of Standards, Washinton, D.C., vol. 40, no. 3, marzo 1968, prende in considerazione la distribuzione del numero netto di conteggi  $n_0$ :

$$\begin{cases} n_0 = n_1 - n_2 \\ u^2(n_0) = u^2(n_1) + u^2(n_2) = n_1 + n_2 \end{cases}$$

La distribuzione del numero netto di conteggi  $n_0$  in funzione del valore vero  $\tilde{n}_0$  è una gaussiana<sup>7</sup>

$$f(n_0) = \frac{1}{\tilde{u}(\tilde{n}_0)\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(n_0 - \tilde{n}_0)^2}{2\tilde{u}^2(\tilde{n}_0)}}$$

Errore di I tipo, ipotesi  $H_0$  valida: il valore vero è nullo,  $\tilde{n}_0=0$ .

Definiamo Soglia di decisione  $n_0^*$  il valore per cui è  $\alpha$  la probabilità di errore di I tipo; dovrà valere la condizione

$$P(n_0 > n_0^*) = \int_{n_0^*}^{+\infty} f(n_0 | \tilde{n}_0 = 0) dn_0 = \frac{1}{\tilde{u}(0)\sqrt{2\pi}} \int_{n_0^*}^{+\infty} e^{-\frac{n_0^2}{2\tilde{u}^2(0)}} dn_0 = \alpha$$

<sup>7</sup> I conteggi del fondo e del campione seguono a rigore una distribuzione di Poisson, che è ben approssimata da una gaussiana per valori sufficientemente grandi dei conteggi stessi.

Indicando con  $\Phi(z)$  la funzione di distribuzione normale e con  $k_p$  il  $p$ -esimo quantile della distribuzione normale

$$\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-\frac{t^2}{2}} dt$$

$$k_p = \Phi^{-1}(p)$$

si ottiene

$$P(n_0 > n_0^* | \tilde{n}_0 = 0) = 1 - \Phi\left(\frac{n_0^*}{\tilde{u}(0)}\right) = \alpha$$

da cui la Soglia di decisione

$$n_0^* = k_{1-\alpha} \tilde{u}(0)$$

Errore di II tipo, ipotesi  $H_0$  sbagliata: il valore vero non è nullo,  $\tilde{n}_0 = n_0^\#$ .

Definiamo Limite di rivelabilità  $n_0^\#$  il valore per cui è  $\beta$  la probabilità di errore di II tipo: dovrà valere la condizione

$$P(n_0 < n_0^* | \tilde{n}_0 = n_0^\#) = \int_{-\infty}^{n_0^*} f(n_0 | \tilde{n}_0 = n_0^\#) dn_0 = \frac{1}{\tilde{u}(n_0^\#) \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{n_0^*} e^{-\frac{(n_0 - n_0^\#)^2}{2\tilde{u}^2(n_0^\#)}} dn_0 = \beta$$

da cui si ottiene la definizione, implicita, di Limite di rivelabilità

$$n_0^\# = n_0^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(n_0^\#)$$

La varianza di  $n_0$  si può esplicitare in funzione di  $n_0$

$$u^2(n_0) = n_0 + 2n_2$$

per cui le definizioni di  $n_0^*$  e  $n_0^\#$  assumono la forma, assumendo che lo scarto tipo del valore vero abbia la stessa forma dello scarto tipo del valore misurato

$$n_0^* = k_{1-\alpha} u(0) = k_{1-\alpha} \sqrt{2n_2}$$

$$n_0^\# = n_0^* + k_{1-\beta} u(n_0^\#) = k_{1-\alpha} u(0) + k_{1-\beta} u(n_0^\#) = k_{1-\alpha} \sqrt{2n_2} + k_{1-\beta} \sqrt{2n_2 + n_0^\#}$$

Assumiamo per semplicità  $\alpha = \beta$

$$k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$$

ottenendo

$$n_0^* = k \sqrt{2n_2}$$

$$n_0^\# = 2k \sqrt{2n_2} + k^2$$

che sono le formule più utilizzate nella comune pratica di laboratorio – implementate dalla maggior parte dei software.

I limiti così ottenuti sono limiti a priori, e non dipendono dal valore misurato.

In particolare se il valore misurato  $n_0$  è inferiore alla Soglia di decisione  $n_0^*$  si può affermare:

- che il valore vero del rateo di conteggio netto è nullo, sapendo di poter avere un falso negativo;
- che il valore vero del rateo di conteggio netto è inferiore al Limite di rivelabilità  $n_0^\#$ , e così si tiene conto anche dei falsi negativi.

I Limiti dell'intervallo di copertura per i conteggi netti, con una probabilità di copertura  $1-\gamma$ , sono definiti dalle espressioni

$$P(\tilde{n}_0 < n_0^<) = \int_0^{n_0^<} f(n_0) dn_0 = \frac{1}{u(n_0) \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{n_0^<} e^{-\frac{(n_0 - \tilde{n}_0)^2}{2u^2(n_0)}} dn_0 = \frac{\gamma}{2}$$

$$P(\tilde{n}_0 > n_0^>) = \int_{n_0^>}^{+\infty} f(n_0) dn_0 = \frac{1}{u(n_0) \sqrt{2\pi}} \int_{n_0^>}^{+\infty} e^{-\frac{(n_0 - \tilde{n}_0)^2}{2u^2(n_0)}} dn_0 = \frac{\gamma}{2}$$

da cui si ottiene

$$n_0^< = n_0 - k_{1-\gamma/2} u(n_0)$$

$$n_0^> = n_0 + k_{1-\gamma/2} u(n_0)$$

o in maniera equivalente

$$n_0^{<,>} = n_0 \pm k_{1-\gamma/2} u(n_0)$$

Tali formule riguardano i conteggi del campione: la formulazione nei termini del misurando  $y$  è data da

$$y^* = \frac{n_0^*}{t} w = k \sqrt{\frac{2n_2}{t^2}} w = k \sqrt{\frac{2x_2}{t}} w$$

$$y^\# = \frac{n_0^\#}{t} w = \left( 2k \sqrt{\frac{2n_2}{t^2}} + k^2 \frac{1}{t} \right) w$$

In questo caso il Limite di rivelabilità viene indicato come MAR (Minima Attività Rivelabile) o MCR (Minima Concentrazione Rivelabile).

Il metodo sarà applicabile se e solo se  $y^\#$  risulta inferiore al valore di riferimento pertinente.

Per quanto riguarda i Limiti dell'intervallo di copertura per il misurando  $y$ , con una probabilità di copertura  $1-\gamma$ , si ottiene infine

$$y^< = y - k_{1-\gamma/2} u(y)$$

$$y^> = y + k_{1-\gamma/2} u(y)$$

oppure

$$y^{<>} = y \pm k_{1-\gamma/2} u(y)$$

dove  $u(y)$  è l'incertezza composta, che tiene conto di tutte le altre fonti di incertezza oltre all'incertezza dei conteggi netti.

#### Modello Bayesiano

Secondo il modello Bayesiano, in accordo con ISO 11929: 2010 "Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation - Fundamentals and application", la distribuzione del valore misurato  $y$  in funzione del valore vero  $\tilde{y}$  è una gaussiana con il solo vincolo che il valore vero  $\tilde{y}$  deve essere non negativo

$$f(y|\tilde{y} \geq 0) = \frac{1}{\tilde{u}(\tilde{y})\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(y-\tilde{y})^2}{2\tilde{u}^2(\tilde{y})}}$$

Errore di I tipo, ipotesi  $H_0$  valida: il valore vero è nullo,  $\tilde{y}=0$ .

Definiamo Soglia di decisione  $y^*$  il valore per cui è  $\alpha$  la probabilità di errore di I tipo; dovrà valere la condizione

$$P(y > y^* | \tilde{y} = 0) = \int_{y^*}^{+\infty} f(y|\tilde{y} = 0) dy = \frac{1}{\tilde{u}(0)\sqrt{2\pi}} \int_{y^*}^{+\infty} e^{-\frac{y^2}{2\tilde{u}^2(0)}} dy = \alpha$$

Indicando con  $\Phi(z)$  la funzione di distribuzione normale e con  $k_p$  il  $p$ -esimo quantile della distribuzione normale si ottiene

$$P(y > y^* | \tilde{y} = 0) = 1 - \Phi\left(\frac{y^*}{\tilde{u}(0)}\right) = \alpha$$

da cui la Soglia di decisione

$$y^* = k_{1-\alpha} \tilde{u}(0)$$

Errore di II tipo, ipotesi  $H_0$  sbagliata: il valore vero non è nullo,  $\tilde{y}=y^\#$ .

Definiamo Limite di rivelabilità  $y^\#$  il valore per cui è  $\beta$  la probabilità di errore di II tipo: dovrà valere la condizione

$$P(y < y^* | \tilde{y} = y^\#) = \int_{-\infty}^{y^*} f(y|\tilde{y} = y^\#) dy = \frac{1}{\tilde{u}(y^\#)\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{y^*} e^{-\frac{(y-y^\#)^2}{2\tilde{u}^2(y^\#)}} dy = \beta$$

da cui si ottiene la definizione, implicita, di Limite di rivelabilità

$$y^\# = y^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(y^\#)$$



I limiti così ottenuti sono limiti a priori, e non dipendono dal valore misurato. Si evidenzia inoltre che le definizioni di Soglia di decisione e di Limite di rivelabilità sono identiche a quelle del modello classico con la sostituzione  $n_0=y$ .

In particolare se il valore misurato  $y$  è inferiore alla Soglia di decisione  $y^*$  si può affermare:

- che il valore vero del misurando è nullo, sapendo di poter avere un falso negativo;
- che il valore vero del misurando è inferiore al Limite di rivelabilità  $y^\#$ , e si tiene conto anche dei falsi negativi.

Il metodo sarà applicabile se e solo se  $y^\#$  risulta inferiore al valore di riferimento pertinente.

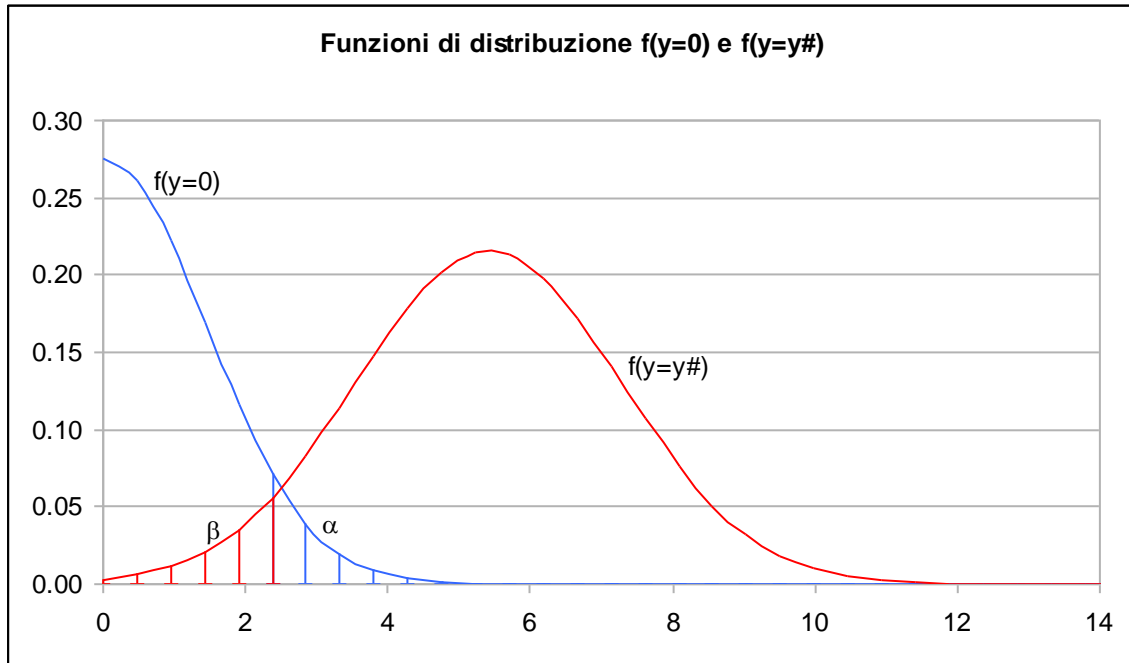


Figura 1.36 – Funzioni di distribuzione  $f(y=0)$  e  $f(y=y^\#)$

La distribuzione del valore vero  $\tilde{y}$  in funzione del valore misurato  $y$  è invece una gaussiana troncata, dal momento che il valore vero  $\tilde{y}$  può soltanto essere positivo o al più nullo

$$f(\tilde{y}|y) = \frac{\vartheta(\tilde{y})}{\omega(y)u(y)\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(y-\tilde{y})^2}{2u^2(y)}}, \quad \vartheta(\tilde{y}) = 0 \text{ se } \tilde{y} < 0 \quad \vartheta(\tilde{y}) = 1 \text{ altrimenti}$$

Nell'espressione precedente si è assunto che lo scarto tipo del valore vero abbia la stessa forma dello scarto tipo del valore misurato; inoltre compare il fattore di normalizzazione  $\omega(y)$  che tiene conto dell'asimmetria della distribuzione

$$\omega(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{y}{u(y)}} e^{-\frac{t^2}{2}} dt = \Phi\left(\frac{y}{u(y)}\right)$$

che è possibile approssimare a 1 se  $y/u(y) > 4$ .

Se l'effetto fisico investigato risulta presente, ovvero se  $y > y^*$ , la miglior stima del valore vero  $\hat{y}$  e la varianza corrispondente sono dati, rispettivamente, dai valori attesi

$$\hat{y} = \int_0^{+\infty} \tilde{y} f(\tilde{y}|y) d\tilde{y} = y + \frac{u(y)}{\omega(y)\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2u^2(y)}}$$

$$u^2(\hat{y}) = \int_0^{+\infty} (\tilde{y} - \hat{y})^2 f(\tilde{y}|y) d\tilde{y} = u^2(y) - (\hat{y} - y)\hat{y}$$

E' importante notare che, per effetto dell'asimmetria della distribuzione, la miglior stima del valore vero  $\hat{y}$  è sempre maggiore del valore misurato  $y$  e la varianza della miglior stima del valore vero è sempre inferiore alla varianza del valore misurato  $y$ .

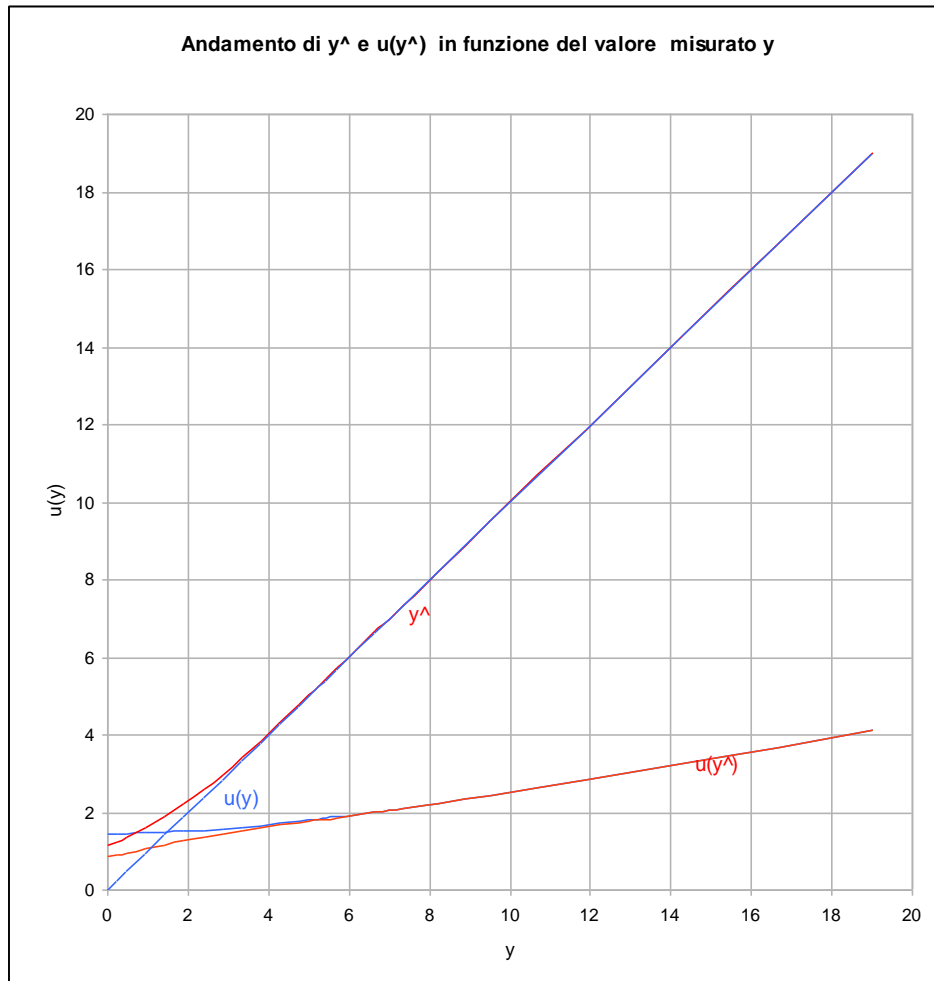


Figura 1.37 – Andamento della miglior stima del valore vero  $\tilde{y}$  e della sua incertezza  $u(\tilde{y})$  in funzione del valore misurato  $y$

I Limiti dell'intervallo di copertura con una probabilità di copertura  $1-\gamma$  sono definiti dalle espressioni

$$P(\tilde{y} < y^<) = \int_0^{y^<} f(\tilde{y}|y) dy = \frac{1}{\omega(y)u(y)\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{y^<} e^{-\frac{(y-\tilde{y})^2}{2u^2(y)}} dy = \frac{\gamma}{2}$$

$$P(\tilde{y} > y^>) = \int_{y^>}^{+\infty} f(\tilde{y}|y) dy = \frac{1}{\omega(y)u(y)\sqrt{2\pi}} \int_{y^>}^{+\infty} e^{-\frac{(y-\tilde{y})^2}{2u^2(y)}} dy = \frac{\gamma}{2}$$

da cui si ottiene

$$y^< = y - k_p u(y), \quad p = \omega(y) \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)$$

$$y^> = y + k_q u(y), \quad q = 1 - \omega(y) \frac{\gamma}{2}$$

Si può facilmente notare che, per effetto dell'asimmetria della distribuzione, in generale l'intervallo di copertura è asimmetrico rispetto al valore misurato, e risulta simmetrico solo se  $y/u(y) > 4$ , poiché in questo caso  $k_p = k_q = k_{1-\gamma/2}$ :

$$y^{\langle \rangle} = y \pm k_{1-\gamma/2} u(y)$$

L'espressione precedente coincide con quella ottenuta con l'approccio classico.

Inoltre il Limite inferiore dell'intervallo di copertura è sempre maggiore di zero e il Limite superiore dell'intervallo di copertura è inferiore al Limite di rivelabilità se il valore misurato è inferiore alla Soglia di decisione.

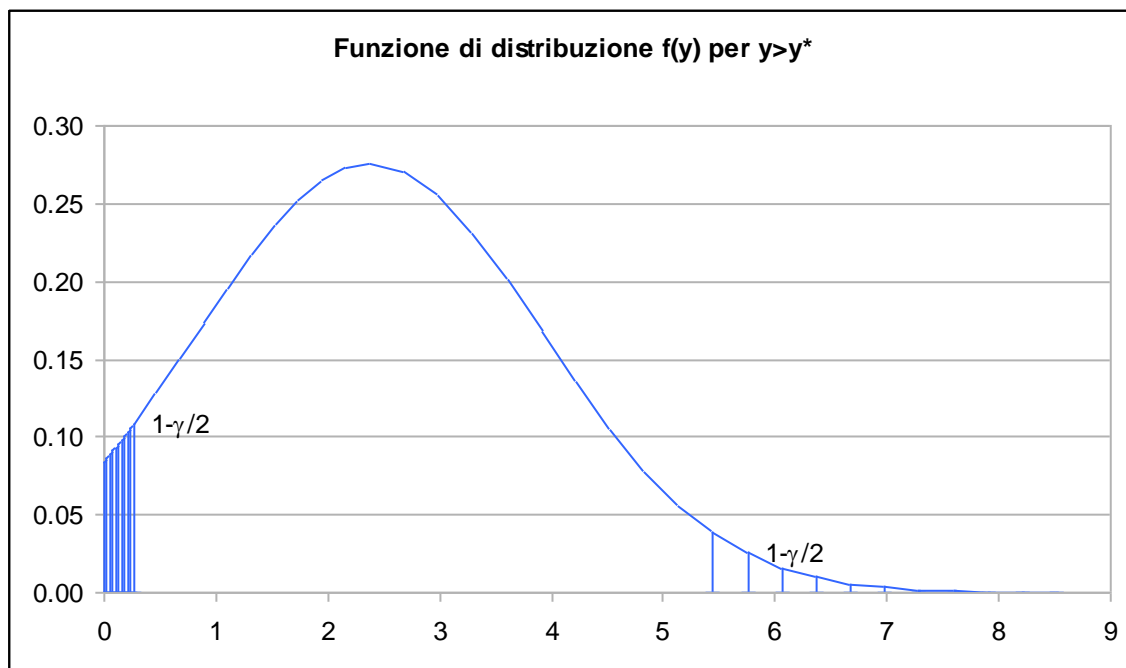


Figura 1.38 – Funzione di distribuzione  $f(y)$  per  $y > y^*$

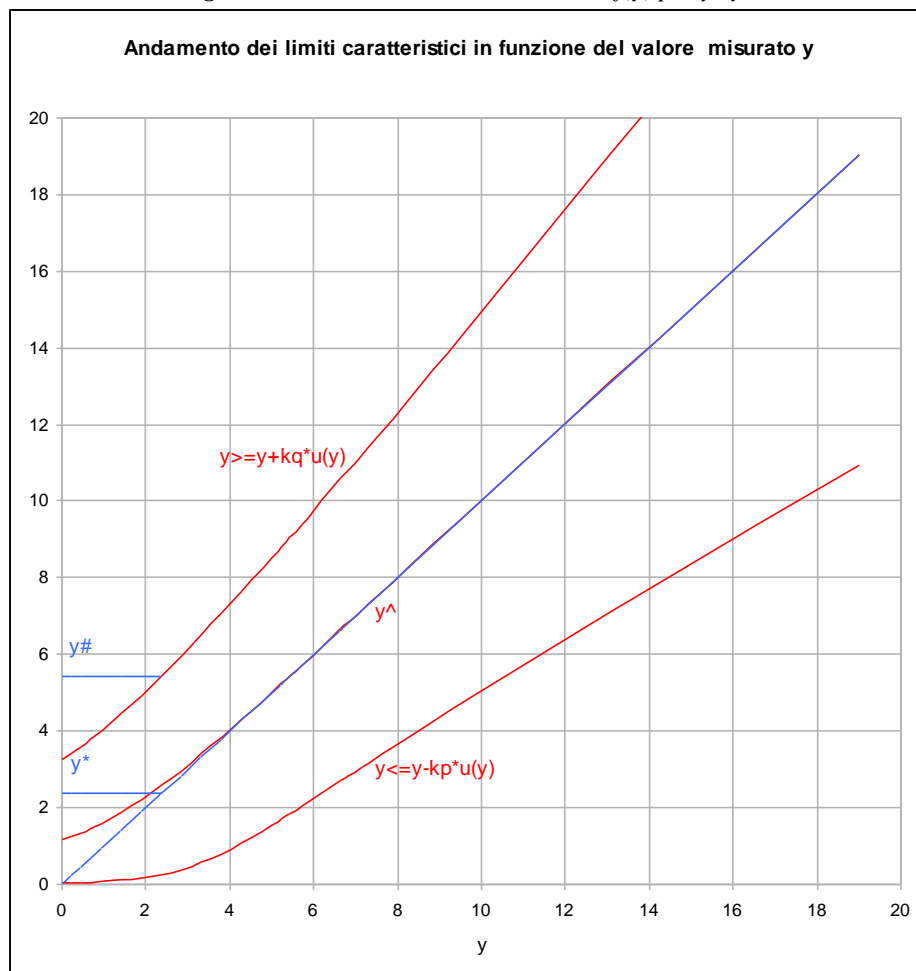


Figura 1.39 – Andamento dei limiti caratteristici in funzione del valore misurato  $y$

In generale, come riportato nell'Appendice Calcolo delle incertezze, ci si può sempre ricondurre all'approssimazione:

$$u^2(y) = c_0 + y c_1 + y^2 c_2$$

è importante notare la dipendenza quadratica di questa espressione, a differenza del modello classico in cui la dipendenza è lineare.

Le definizioni di  $y^*$  e  $y^\#$  assumono la forma

$$y^* = k_{1-\alpha} u(0) = k_{1-\alpha} \sqrt{c_0}$$

$$y^\# = y^* + k_{1-\beta} u(y^\#) = k_{1-\alpha} u(0) + k_{1-\beta} u(y^\#) = k_{1-\alpha} \sqrt{c_0} + k_{1-\beta} \sqrt{c_0 + y^\# c_1 + y^{\#2} c_2}$$

Assumiamo per semplicità  $\alpha = \beta$

$$k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$$

ottenendo

$$y^* = k \sqrt{c_0}$$

$$y^\# = \frac{2k \sqrt{c_0} + k^2 c_1}{1 - k^2 c_2}$$

Se consideriamo il modello più semplice nel caso delle misure radiometriche, che si può scrivere come

$$y = \frac{x_1 - x_2}{x_3 x_4}$$

dove:

- $y$  concentrazione di attività per unità di massa o di volume
- $x_1$  rateo di conteggio totale del campione, dato dal rapporto tra il numero di conteggi  $n_1$  ed il tempo di misura  $t$ ;
- $x_2$  rateo di conteggio del fondo, dato dal rapporto tra il numero di conteggi  $n_2$  ed il tempo di misura  $t$ ;
- $x_3$  quantità di campione;
- $x_4$  efficienza.

$$u^2(y) = \frac{2x_2}{t} w^2 + y \frac{w}{t} + y^2 u_{\text{rel}}^2(w)$$

da cui si ottiene

$$y^* = k \sqrt{\frac{2x_2}{t}} w$$

$$y^\# = \frac{\left( 2k \sqrt{\frac{2x_2}{t}} + k^2 \frac{1}{t_1} \right) w}{1 - k^2 u_{\text{rel}}^2(w)}$$

Se risulta trascurabile il secondo termine a denominatore di  $y^\#$ :

$$y^* = k \sqrt{\frac{2x_2}{t}} w$$

$$y^\# \cong \left( 2k \sqrt{\frac{2x_2}{t}} + k^2 \frac{1}{t_1} \right) w$$

Tali espressioni coincidono con quelle ottenute con l'approccio classico, a cui è sempre possibile ricondursi se il denominatore nell'espressione di  $y^\#$  non si discosta significativamente da 1; in caso contrario può essere utilizzato un semplice fattore correttivo  $F$  da applicare al Limite di rivelabilità calcolato con il modello classico per ottenere il Limite di rivelabilità del modello Bayesiano.

---

**Tabella 1.24** – Fattore correttivo per ottenere il limite di rivelabilità del modello Bayesiano a partire da quello calcolato con il modello classico

$u_{rel}(w)$	F
1.0%	1.0003
5.0%	1.0068
10.0%	1.0278
15.0%	1.0648
20.0%	1.1214
25.0%	1.2035
30.0%	1.3219

---

## Appendice 4 - Elenco schede procedure

- MET\_01 - Preparazione di matrici alimentari con e senza preconcentrazione
- MET\_02 - Preparazione di campioni acquosi tramite evaporazione completa
- MET\_03 - Preparazione di campioni acquosi tramite evaporazione parziale
- MET\_04 - Prelievo e preparazione di campioni acquosi mediante resine a scambio ionico
- MET\_05 - Preparazione di campioni solidi e acquosi per gelificazione
- MET\_06 - Prelievo e preparazione del detrito minerale organico sedimentabile (DMOS) e di sedimenti
- MET\_07 - Prelievo e preparazione di deposizioni umide e secche (fall-out)
- MET\_08 - Preparazione di deposizioni umide e secche in presenza di  $^{131}\text{I}$
- MET\_09 - Prelievo e preparazione di polveri totali sospese (PTS) in aria
- MET\_10 - Prelievo e preparazione di radionuclidi in aria - Specifico per  $^{131}\text{I}$  in fase gassosa
- MET\_11 - Prelievo e preparazione di suolo
- MET\_12 - Prelievo e preparazione di muschi
- MET\_13 - Determinazione della concentrazione di attività di radionuclidi gamma emettitori in matrici alimentari e ambientali mediante spettrometria gamma ad alta risoluzione
- MET\_14 - Determinazione della concentrazione di attività alfa e beta totale nelle polveri totali sospese tramite conteggio alfa totale e beta totale
- MET\_15 - Determinazione della concentrazione di attività alfa e beta totale in matrici solide tramite conteggio alfa totale e beta totale
- MET\_16 - Determinazione di  $^{90}\text{Sr}$  nella dieta mista e negli alimenti solidi mediante estrazione e misura di  $^{90}\text{Y}$
- MET\_17 - Determinazione di  $^{90}\text{Sr}$  nel latte mediante estrazione e misura di  $^{90}\text{Y}$
- MET\_18 - Determinazione di  $^{90}\text{Sr}$  nelle acque mediante estrazione e misura di  $^{90}\text{Y}$
- MET\_19 - Determinazione di  $^{90}\text{Sr}$  in suoli e sedimenti mediante estrazione e misura di  $^{90}\text{Y}$
- MET\_20 - Determinazione di  $^{90}\text{Sr}$  nelle deposizioni mediante estrazione e misura di  $^{90}\text{Y}$
- MET\_21 - Determinazione di  $^{90}\text{Sr}$  nel latte mediante estrazione cromatografica e misura di  $^{90}\text{Sr}$
- MET\_22 - Determinazione di  $^{90}\text{Sr}$  nell'acqua mediante estrazione cromatografica e misura di  $^{90}\text{Sr}$
- MET\_23 - Determinazione degli isotopi alfa emettitori del plutonio nelle acque mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione
- MET\_24 - Determinazione della concentrazione di attività degli isotopi alfa emettitori del plutonio nel suolo, DMOS e sedimenti mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione
- MET\_25 - Determinazione della concentrazione di attività degli isotopi alfa emettitori del plutonio nelle deposizioni umide e secche (fallout) mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione
- MET\_26 - Determinazione degli isotopi alfa emettitori del plutonio nelle acque mediante estrazione cromatografica e spettrometria alfa ad alta risoluzione
- MET\_27 - Determinazione degli isotopi alfa emettitori del plutonio nel suolo mediante estrazione cromatografica e spettrometria alfa ad alta risoluzione
- MET\_28 - Determinazione della concentrazione di attività alfa totale e beta totale nelle acque mediante scintillazione liquida
- MET\_29 - Determinazione della concentrazione di attività di trizio nelle acque mediante scintillazione liquida
- MET\_30 - Determinazione della massima concentrazione di trizio nelle acque potabili mediante scintillazione liquida (metodo di screening)
- MET\_31 - Determinazione della concentrazione di attività di isotopi dell'uranio nelle acque mediante scintillazione liquida
- MET\_32 - Determinazione della concentrazione di attività degli isotopi alfa emettitori dell'uranio in acqua, mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione
- MET\_33 - Determinazione degli isotopi dell'uranio nelle acque mediante estrazione cromatografica e spettrometria alfa ad alta risoluzione
- MET\_34 - Determinazione della concentrazione di attività di radio-226 nelle acque mediante scintillazione liquida
- MET\_35 - Determinazione della concentrazione di attività di radio-226 in acque non saline mediante emanometria

---

MET\_36 - Determinazione della concentrazione di attività di radon nelle acque mediante scintillazione liquida  
MET\_37 - Determinazione della concentrazione di attività di radon in acque non saline mediante emanometria  
MET\_38 - Determinazione della concentrazione di attività degli isotopi alfa emettitori del torio in acqua, mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione  
MET\_39 - Determinazione della concentrazione di attività del polonio-210 in acqua, mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione  
MET\_40 - Determinazione della concentrazione di attività di piombo-210 nelle acque mediante conteggio beta totale  
MET\_41 - Determinazione della concentrazione di attività di piombo-210 mediante separazione e conteggio beta totale di bismuto-210

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PREPARAZIONE DI MATRICI ALIMENTARI CON E SENZA PRECONCENTRAZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 01</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 3	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la preparazione di campioni di matrici alimentari e assimilabili, con e senza preconcentrazione. In particolare, ai fini dell'analisi gamma, la preconcentrazione è necessaria quando si debba migliorare il limite di rivelabilità: a titolo di esempio, l'analisi di un campione di circa 1 kg in geometria Marinelli da 1000 mL, per un tempo pari a 1000 minuti con un rivelatore HPGe con efficienza relativa del 30%, restituisce un limite di rivelabilità per il  $^{137}\text{Cs}$  dell'ordine di 0,2 Bq/kg. Le matrici devono essere preliminarmente private di tutte le parti non edibili e di eventuali residui di terra; se necessario il campione deve essere reso omogeneo, sminuzzandolo in pezzi di 1-2 cm circa o frullandolo. Nel caso in cui si proceda alla preconcentrazione del campione occorre ridurre la massa ad esempio mediante essiccamento in stufa, seguito eventualmente da calcinazione allo scopo di migliorare ulteriormente il limite di rivelabilità. E' in genere necessario che la massa di campione fresco sia superiore a 2 kg per ottenere una quantità sufficiente di residuo essiccato o calcinato da sottoporre a prova.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

UNI 10136: 1992 – Determinazione di emettitori gamma in matrici agroalimentari e prodotti derivati

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

- $a_i$  concentrazione per unità di massa del radionuclide i-esimo (Bq/kg)
- $c_i$  concentrazione per unità di volume del radionuclide i-esimo (Bq/L)
- $\rho$  densità apparente dell'aliquota di campione sottoposta a prova ( $\text{kg}/\text{dm}^3$ )
- $\rho_r$  densità apparente dell'aliquota di residuo sottoposta a prova ( $\text{kg}/\text{dm}^3$ )
- $M_f$  massa totale del campione fresco (kg)
- $M_r$  massa totale del residuo (kg)
- $m_r$  massa dell'aliquota di residuo sottoposta a prova (kg)
- $m$  massa dell'aliquota di campione sottoposta a prova (kg)
- $v_r$  volume dell'aliquota di residuo sottoposta a prova (L)
- $v$  volume dell'aliquota di campione sottoposta a prova (L)
- $v_n$  volume nominale del contenitore di misura (L)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'interazione tra i fotoni gamma emessi dai radionuclidi presenti nei campioni da analizzare e il cristallo semiconduttore di germanio iperpuro.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Coltelli e forbici
- Teglie in acciaio inox
- Contenitore di misura
- Bilancia tecnica



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PREPARAZIONE DI MATRICI ALIMENTARI CON E SENZA PRECONCENTRAZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 01</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 3	

- Omogeneizzatore o mixer
- Stufa
- Muffola

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Preparazione senza preconcentrazione

- Privare il campione delle parti non edibili e, se necessario, lavarlo con acqua corrente e sgocciolarlo come se fosse destinato al consumo. In particolare:
- privare il pesce di testa, coda, interiora e lisce (l'operazione è alquanto facilitata se il pesce è congelato);
- privare la carne di ossa e grasso in eccesso;
- privare frutta e verdura di buccia, semi, radici, gusci;
- privare le uova del guscio;
- omogeneizzare il campione tramite omogeneizzatore o mixer, ottenendo una polvere o un macinato, in funzione della natura del campione stesso (per campioni quali formaggi, carne e pesce essere sufficiente la riduzione in piccole parti da 1-2 cm tramite coltello o forbici). Se il campione è già omogeneo (ad esempio caffè, farina, confetture, miele, yogurt) introdurlo direttamente nel contenitore di misura;
- introdurre nel contenitore di misura un'aliquota di campione pari al volume nominale  $v_n$  del contenitore determinandone il volume  $v$ . Se il contenitore di misura non è tarato determinare preliminarmente il volume  $v$  dell'aliquota sottoposta a prova con cilindri o beaker graduati e tarati;
- determinare la massa  $m$  dell'aliquota sottoposta a prova e la densità apparente  $\rho$  come rapporto tra la massa  $m$  ed il volume  $v$ .

### 7.2 Preparazione con preconcentrazione

- Privare il campione delle parti non edibili e, se necessario, lavarlo con acqua corrente e sgocciolarlo come se fosse destinato al consumo;
- sminuzzare la parte edibile del campione in pezzi di 1-2 cm circa;
- determinare la massa totale  $M_f$  del campione fresco;
- pretrattare il campione tramite essiccazione e incenerimento;
- disporre il campione su teglie di acciaio inox in modo uniforme e con uno spessore dello strato di circa 1-2 cm;
- essiccare in stufa ventilata rimescolando periodicamente. L'essiccazione ha il solo scopo di ridurre il volume del campione eliminando l'acqua; dal momento che la massa essiccata non viene utilizzata per il calcolo della concentrazione di attività, i tempi di essiccazione e le temperature utilizzate non sono critiche (indicativamente a 80 °C per 12 – 36 ore). Va comunque evitata l'autocombustione del campione;
- per migliorare ulteriormente il limite di rivelabilità, incenerire il campione essiccato in muffola aumentando gradualmente la temperatura (ad esempio fino a circa 350 °C per almeno 5 ore);
- determinare la massa totale del residuo  $M_r$ ;
- introdurre nel contenitore di misura un'aliquota di residuo pari al volume nominale  $v_n$  del contenitore determinandone il volume  $v_r$ . Se il contenitore di misura non è tarato determinare preliminarmente il volume  $v_r$  dell'aliquota di residuo sottoposta a prova con cilindri o beaker graduati e tarati;
- determinare la massa  $m_r$  dell'aliquota di residuo sottoposta a prova e la densità apparente  $\rho_r$  come rapporto tra la massa  $m_r$  ed il volume  $v_r$ ;
- la massa  $m$  dell'aliquota di campione sottoposta a prova coincide con la massa totale del campione fresco  $M_f$ , o una sua frazione in funzione della massa di residuo  $m_r$  prelevata, secondo la relazione:  

$$m = m_r \cdot M_f / M_r .$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PREPARAZIONE DI MATRICI ALIMENTARI CON E SENZA PRECONCENTRAZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 01</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 3	

### **7.3 Preparazione di campioni disidratati da ricostituire (funghi secchi, latte in polvere etc.)**

- Nel caso di prodotti concentrati o disidratati il Regolamento 733/2008 (modificato dal Regolamento 1409/2009) stabilisce che i livelli di riferimento per il radiocesio vanno riferiti al prodotto ricostituito, come pronto per il consumo, senza tuttavia specificare l'esatta procedura di reidratazione.
- I funghi secchi devono quindi essere reidratati, ponendoli per un'ora in un volume di acqua pari circa al doppio del loro volume; al termine di tale lasso di tempo i funghi vengono fatti sgocciolare per 30 minuti circa, pesati e quindi posti nel contenitore per l'analisi. Se si desidera eseguire la misura sul tal quale, occorre comunque riferire il risultato finale al peso del campione ricostituito, come pronto per il consumo.
- Per quanto riguarda il latte in polvere, il prodotto deve essere ricostituito seguendo le indicazioni del produttore.

## **8. Espressione dei risultati**

Il risultato delle misure sul campione deve essere espresso come concentrazione per unità di massa – o di volume – del radionuclide i-esimo  $a_i$  [Bq/kg] – o  $c_i$  [Bq/l] – riferita al campione fresco come pronto per il consumo.

Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	PREPARAZIONE DI CAMPIONI ACQUOSI TRAMITE EVAPORAZIONE COMPLETA	Procedura operativa	
		Cod.:	MET - 02
		Revisione: 00	
		Data emissione: 25/03/2014	
		Pagina 1 di 3	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la preparazione di campioni di acqua tramite evaporazione completa da sottoporre a misure di spettrometria gamma. Questa modalità di preparazione si applica per volumi da qualche litro a qualche decina di litri.

Inoltre viene descritta la metodica per la determinazione del  $^{137}\text{Cs}$  in campioni di acqua di mare, utilizzabile per volumi di centinaia di litri.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

ISO 10703: 2007 Water quality – Determination of the activity concentration of radionuclides – Method by high resolution gamma-ray spectrometry

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

- $c_i$  concentrazione per unità di volume del radionuclide i-esimo (Bq/L)
- $\rho_r$  densità apparente dell'aliquota di residuo sottoposta a prova ( $\text{kg}/\text{dm}^3$ )
- $M_r$  massa totale del residuo (kg)
- $m_r$  massa dell'aliquota di residuo sottoposta a prova (kg)
- $v$  volume dell'aliquota di campione sottoposta a prova (L)
- $v_r$  volume dell'aliquota di residuo sottoposta a prova (L)
- $v_n$  volume nominale del contenitore di misura (L)
- $V$  volume totale del campione (L)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'interazione tra i fotoni gamma emessi dai radionuclidi presenti nei campioni da analizzare e il cristallo semiconduttore di germanio iperpuro.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua di Grado 3 secondo ISO 3696
- Silice per cromatografia o altro materiale inerte
- Supporto AMP-SiO<sub>2</sub> (solo per  $^{137}\text{Cs}$  nell'acqua di mare – vedi par. 5.2)

*Nota:*

*per la preparazione del supporto AMP – SiO<sub>2</sub> seguire la seguente procedura:*

- porre circa 240 g di gel di silice in una soluzione di 100 g di ammonio molibdato e 6 g di ammonio idrogeno fosfato in 400 mL di acqua deionizzata, agitando uniformemente;
- decantare per circa 2 ore e porre in stufa a 105 °C per un giorno;
- trasferire la polvere ottenuta in un Beaker contenente una soluzione di 10 g di ammonio nitrato in 300 ml di acido nitrico 3M, portare a 80 °C su piastra sotto agitazione e digerire per 3 ore a 80 °C;
- filtrare su telo di cotone in un contenitore da 2L e risciacquare il residuo con acqua deionizzata per rimuovere tutto l'AMP presente;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PREPARAZIONE DI CAMPIONI ACQUOSI TRAMITE EVAPORAZIONE COMPLETA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 02</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 3	

- *trasferire il residuo presente sul telo in un imbuto di Buchner, coprire con un altro telo e applicare il vuoto fino a secchezza;*
- *essiccare in stufa a 105 °C per un giorno ed eventualmente setacciare.*

Tutti i reagenti devono essere di grado analitico.

- Beaker
- Contenitore di misura
- Bilancia tecnica
- Piastra riscaldante con agitatore

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Acque di superficie

- Determinare il volume totale del campione V;
- se il campione ha un residuo fisso inferiore a 100 mg/L oppure sono presenti solidi in sospensione aggiungere al campione una quantità di silice per cromatografia corrispondente al volume nominale  $v_n$  del contenitore di misura, allo scopo di ottenere un campione finale di volume pari a quello della geometria di analisi scelta;
- evaporare il campione a secco su piastra, sotto agitazione continua, in Beaker di capacità adeguata.
- determinare la massa totale del residuo  $M_r$ ;
- introdurre nel contenitore di misura un'aliquota di residuo pari al volume nominale  $v_n$  del contenitore determinandone il volume  $v_r$ . Se il contenitore di misura non è tarato determinare preliminarmente il volume  $v_r$  dell'aliquota di residuo sottoposta a prova con cilindri o Beaker graduati e tarati;
- determinare la massa  $m_r$  dell'aliquota di residuo sottoposta a prova e la densità apparente  $\rho_r$  come rapporto tra la massa  $m_r$  ed il volume  $v_r$ ;
- il volume  $v$  dell'aliquota di campione sottoposta a prova coincide con il volume totale del campione V, o una sua frazione in funzione della massa di residuo  $m_r$  prelevata, secondo la relazione  $v = m_r \cdot V / M_r$ .

Nel caso sia necessario eseguire la procedura di ritenzione dello iodio si rimanda alla scheda MET – 08.

### 7.2. Acqua di mare (determinazione di $^{137}\text{Cs}$ )

- Prelevare il campione (la presente metodica è valida per campioni pari a 100 L) e acidificarlo con HCl 37% fino a pH 2;
- determinare il volume totale del campione V;
- aggiungere 2 mL di una soluzione contenente 15 mg/mL di  $\text{Cs}^+$ .
- portare il campione a pH 1 aggiungendo HCl 37%, aggiungere 33 g di AMP –  $\text{SiO}_2$ , agitare per tre ore, lasciare decantare per due giorni;
- sifonare il surnatante, filtrare il precipitato di colore giallo con un imbuto Buchner e filtro a banda bianca e lavare con 500 mL di  $\text{HNO}_3$  0.5 M;
- scartare la soluzione di lavaggio su cui si può eventualmente eseguire la determinazione di  $^{90}\text{Sr}$ .
- sciogliere il precipitato con 500 mL di NaOH 5% e diluire a volume di un litro, introducendo il campione nel contenitore di misura. In questo modo si analizza il solo  $^{137}\text{Cs}$ ;
- per l'analisi di spettrometria gamma è sufficiente far percolare il campione su una colonna contenente una resina a scambio ionico e poi procedere come descritto nella scheda MET-04.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PREPARAZIONE DI CAMPIONI ACQUOSI TRAMITE EVAPORAZIONE COMPLETA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 02</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 3	

## 8. Espressione dei risultati

Il risultato delle misure sul campione deve essere espresso come concentrazione per unità di volume del radionuclide i-esimo  $c_i$  [Bq/L].

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PREPARAZIONE DI CAMPIONI ACQUOSI TRAMITE EVAPORAZIONE PARZIALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET – 03</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 2	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la preparazione di campioni di acqua tramite evaporazione parziale da sottoporre a misure di spettrometria gamma.

La presente modalità di preparazione si applica per volumi da qualche litro a qualche decina di litri.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Piemonte)

## 3. Riferimenti bibliografici

ISO 10703: 2007 Water quality – Determination of the activity concentration of radionuclides – Method by high resolution gamma-ray spectrometry

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

- $c_i$  concentrazione per unità di volume del radionuclide i-esimo (Bq(L))
- $\rho$  densità apparente del campione evaporato (kg/dm<sup>3</sup>)
- $m$  massa del campione evaporato (kg)
- $v$  volume del campione evaporato (L)
- $v_n$  volume nominale del contenitore di misura (L)
- $V$  volume totale del campione (L)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'interazione tra i fotoni gamma emessi dai radionuclidi presenti nei campioni da analizzare e il cristallo semiconduttore di germanio iperpuro.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua di Grado 3 secondo ISO 3696
- Beaker
- Contenitore di misura
- Bilancia tecnica
- Piastra riscaldante con agitator

*Nota:*

*Tutti i reagenti devono essere di grado analitico.*

## 7. Procedura operativa

- Determinare il volume totale del campione  $V$ .
- Evaporare il campione su piastra, sotto agitazione continua, in Beaker di capacità adeguata sino al volume nominale  $v_n$  del contenitore di misura, aggiungendo eventualmente acqua.
- Introdurre nel contenitore di misura il campione evaporato determinandone il volume  $v$ . Se il contenitore di misura non è tarato determinare preliminarmente il volume  $v$  del campione evaporato con cilindri o Beaker graduati e tarati.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PREPARAZIONE DI CAMPIONI ACQUOSI TRAMITE EVAPORAZIONE PARZIALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET – 03</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 2	

- Determinare la massa  $m$  del campione evaporato e la densità apparente  $\rho$  come rapporto tra la massa  $m$  ed il volume  $v$ .

*Nota:*

*può essere necessario acidificare preventivamente il campione (ad esempio con  $HNO_3$ ) per impedire la precipitazione di sali poco solubili (tipicamente carbonati) durante la preconcentrazione.*

## **8. Espressione dei risultati**

Il risultato delle misure sul campione deve essere espresso come concentrazione per unità di volume del radionuclide  $i$ -esimo  $c_i$  [Bq/L].

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI CAMPIONI ACQUOSI MEDIANTE RESINE A SCAMBIO IONICO</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET – 04</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 4	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è il prelievo e la preparazione di campioni di acqua potabile di rete (e in generale di campioni senza solidi in sospensione) tramite arricchimento su resine a scambio ionico da sottoporre a misure di spettrometria gamma. La presente modalità di preparazione si applica per volumi da qualche decina di litri a qualche centinaia di litri. Vengono descritti i metodi di prelievo/pretrattamento a circuito aperto e chiuso. Il primo (circuito aperto senza dispositivo di prelievo in continuo) è adatto alla preconcentrazione di piccoli volumi d'acqua prelevati in modo istantaneo. Il secondo (circuito aperto con dispositivo di prelievo in continuo) è adatto al prelievo e trattamento in continuo di volumi di acqua in intervalli di tempo lunghi (tipicamente 1 mese). Il terzo (circuito chiuso) trova applicazione preferenziale al trattamento rapido (eventualmente "in situ") di elevati volumi d'acqua prelevati in modo istantaneo.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Lombardia, ARPA Piemonte)

## 3. Riferimenti bibliografici

Nessun riferimento

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$c_i$  concentrazione per unità di volume del radionuclide i-esimo (Bq/L)  
 $\rho$  densità apparente delle resine (kg/dm<sup>3</sup>)  
 $m$  massa delle resine (kg)  
 $v$  volume delle resine (L)  
 $v_n$  volume nominale del contenitore di misura (L)  
 $V$  volume totale del campione (L)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'interazione tra i fotoni gamma emessi dai radionuclidi presenti nei campioni da analizzare e il cristallo semiconduttore di germanio iperpuro.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua di grado 3 secondo ISO 3696
- Resine a scambio ionico a letto misto (ad esempio Amberlite MB6113) oppure resina cationica (ad esempio Purolite C100MBH) e resina anionica (ad esempio A200MBOH) separatamente
- Beaker
- Contenitore di misura
- Recipienti di materiale plastico di capacità adeguata
- Teglie in acciaio inox
- Tubi in materiale plastico e raccordi
- Pompa peristaltica
- Colonne cromatografiche dotate di setto poroso o cartucce industriali per il trattamento acque



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI CAMPIONI ACQUOSI MEDIANTE RESINE A SCAMBIO IONICO</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET – 04</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 4	

- Bilancia tecnica

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Circuito aperto (senza dispositivo per prelievo in continuo)

Nei sistemi a circuito aperto il passaggio dell'acqua avviene a basso flusso per gravità. Il sistema è composto da una colonna di capacità adeguata contenente la necessaria quantità di resina a scambio ionico ed eventualmente equipaggiata da un serbatoio per facilitare le operazioni di caricamento del campione.

- Impaccare ad umido la resina nella colonna evitando la formazione di bolle d'aria;
- caricare il campione d'acqua di volume (o massa) noto nella colonna o nel serbatoio;
- eluire con un flusso di circa 10-50 mL/min;
- passare al punto 5.4.

*Nota:*

*per garantire una completa ritenzione dei cationi e degli anioni, il volume di resina impiegato dev'essere abbondantemente maggiore di quella stechiometricamente occorrente a captare i sali presenti. Se la resina è dotata di indicatore cromatico di saturazione (come ad esempio l'Amberlite MB 6113) al termine dell'eluizione circa 1/3 dovrebbe risultare non saturato.*

*Indicativamente per fissare 1g di sali occorrono 50 mL di resina Amberlite MB 6113, per cui, ad esempio per 10 L di acqua con residuo 0,1 g/L, 50 mL di resina sarebbero grossolanamente la quantità stechiometricamente necessaria e pertanto dovrebbero essere impiegati 75 mL di resina.*

### 7.2. Circuito aperto (con dispositivo di prelievo in continuo)

- Assemblare il sistema di prelievo come da schema allegato (Figura 1);
- trasferire in un contenitore circa 1670 g (o la quantità necessaria a riempire la colonna di vetro tra il setto poroso inferiore ed il setto poroso superiore) di resina a scambio ionico Amberlite MB6113 (o equivalente);
- bagnare la resina con acqua distillata rimescolando fino all'assestamento del volume;
- trasferire la resina nella colonna cromatografica;
- chiudere la colonna con la testa serrando l'apposita flangia, appoggiando se possibile il diffusore a contatto della resina;
- aprire il rubinetto d'erogazione dell'acqua di rete collegato al serbatoio;
- avviare l'eluizione eliminando le bolle d'aria eventualmente formatesi;
- regolare il rubinetto d'eluizione in modo da ottenere un flusso inferiore a circa 5 mL/min;
- verificare il serbatoio di raccolta dell'eluato svuotandolo periodicamente ed annotare il volume o la massa d'acqua eliminata;
- verificare che non venga mai raggiunta la saturazione completa della resina, che contiene un indicatore cromatico che vira dal verde-blu all'arancione in caso di saturazione;
- passare al punto 7.4.

*Nota:*

*la quantità di resina dipende dai volumi di acqua trattata e dal suo residuo fisso. Ad esempio, per l'acqua di Milano (residuo fisso 0,46 g/L c.a.) vengono normalmente impiegati circa 2700 mL di resina Amberlite MB6113 per 120 L di acqua (quantitativo mensile campionato).*

### 7.3. Circuito chiuso

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI CAMPIONI ACQUOSI MEDIANTE RESINE A SCAMBIO IONICO</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET – 04</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 4	

Nei sistemi a circuito chiuso il passaggio dell'acqua è garantito da una pompa peristaltica. Il sistema è composto da un solo recipiente di capacità adeguata raccordato alle colonne o cartucce contenenti le resine a scambio ionico.

- Prelevare un volume di resina pari al volume nominale  $v_n$  del contenitore di misura. Con 1 litro di resine a letto misto si possono trattare circa 100 litri di campione con conducibilità di 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;
- introdurre la resina nelle colonne o cartucce, utilizzando eventualmente acqua;
- avviare il passaggio del campione attraverso il sistema di trattamento;
- nei sistemi a circuito chiuso avviare la pompa di ricircolo;
- attendere il termine del processo di arricchimento.
- Nei sistemi a circuito aperto si può assumere che la resa del processo sia pari al 100% sino al viraggio dell'indicatore cromatico di saturazione delle resine (ove presente). Il processo termina quando la frazione di resina non saturata risulta inferiore a  $\frac{1}{4}$ .
- Nei sistemi a circuito chiuso il processo termina quando il rapporto tra la conducibilità in uscita e la conducibilità iniziale è inferiore a 1%.

#### **7.4. Preparazione della sorgente**

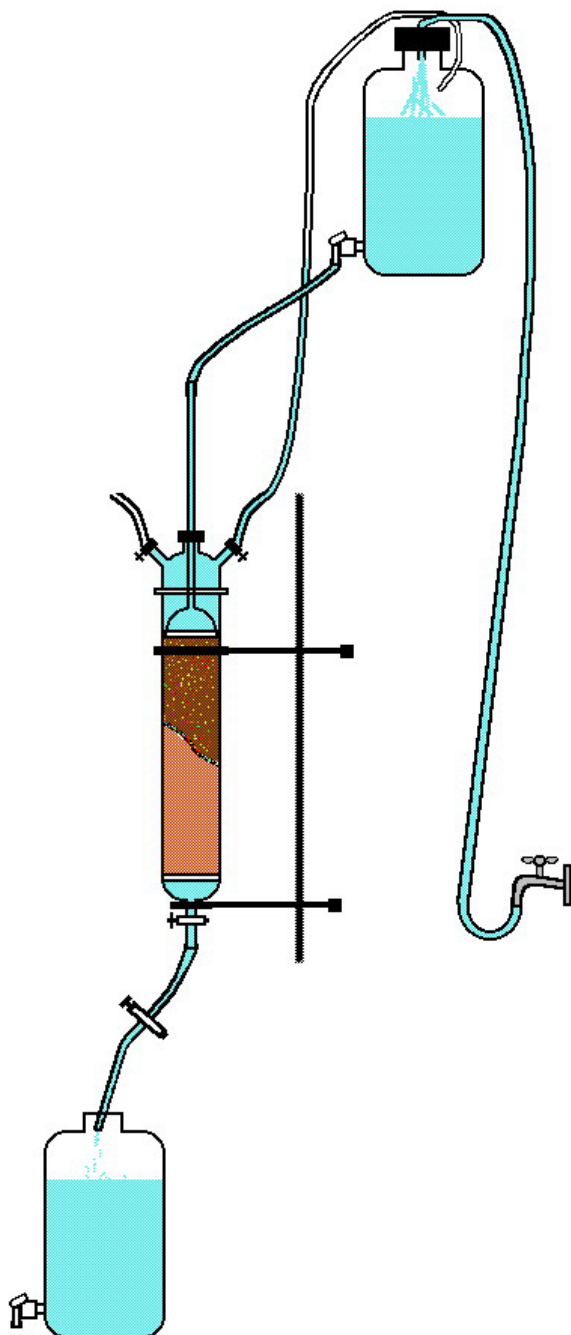
- Prelevare le resine dalle colonne o cartucce, utilizzando eventualmente acqua, ed eliminare l'eccesso d'acqua:
  - tramite essiccazione in stufa in teglie di acciaio inox a  $(105 \pm 10)^\circ\text{C}$  per 24 ore;
  - tramite filtrazione sotto vuoto in imbuto Buchner;
- introdurre nel contenitore di misura le resine determinandone il volume  $v$ , aggiungendo eventualmente resina pulita, miscelando accuratamente, per raggiungere il volume nominale  $v_n$  del contenitore di misura. Se il contenitore di misura non è tarato determinare preliminarmente il volume  $v$  delle resine con cilindri o Beaker graduati e tarati;
- determinare la massa  $m$  delle resine e la densità apparente  $\rho$  come rapporto tra la massa  $m$  ed il volume  $v$ ;
- determinare il volume totale del campione  $V$ ;
- se sono eventualmente presenti solidi in sospensione filtrare il campione a  $0,45 \mu\text{m}$ .
- Il sistema di trattamento può essere a circuito aperto o a circuito chiuso.

## **8. Espressione dei risultati**

Il risultato delle misure sul campione deve essere espresso come concentrazione per unità di volume del radionuclide  $i$ -esimo  $c_i$  [Bq/L].

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI CAMPIONI ACQUOSI MEDIANTE RESINE A SCAMBIO IONICO</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET – 04</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 4	

Figura 1 – Dispositivo a circuito aperto per il pelievo in continuo



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PREPARAZIONE DI CAMPIONI SOLIDI E ACQUOSI PER GELIFICAZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 05</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 3	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione del processo di gelificazione di campioni sia solidi che acquosi da sottoporre a spettrometria gamma al fine di costituire dei campioni omogenei in una specifica geometria. In particolar modo essa è applicabile a matrici solide essiccate il cui quantitativo risulta considerevolmente inferiore alla geometria di misura disponibile (es. 100 mL di matrice essiccata in geometria Marinelli da 1000 mL) oppure a matrici acquose in cui si debba fissare in maniera omogenea la fase solida presente in sospensione.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Umbria)

## 3. Riferimenti bibliografici

ISO 10703: 2007 Water quality – Determination of the activity concentration of radionuclides – Method by high resolution gamma-ray spectrometry

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

- $a_i$  concentrazione per unità di massa del radionuclide i-esimo (Bq/kg)
- $c_i$  concentrazione per unità di volume del radionuclide i-esimo (Bq/L)
- $m$  massa del campione (kg)
- $v$  volume del campione (L)
- $v_n$  volume nominale del contenitore di misura (L)

## 5. Principio del metodo

La tecnica si basa sull'aggiunta, nelle matrici secche, di un quantitativo prestabilito di agar solido (generalmente 1,5% m/v, o comunque secondo le specifiche del prodotto utilizzato) e di un volume d'acqua pari a quello della geometria di misura e di solo agar nelle matrici acquose. La soluzione ottenuta è quindi riscaldata sotto agitazione al fine di consentire lo scioglimento dell'agar e la distribuzione omogenea del materiale in sospensione. Raggiunto lo scioglimento, la soluzione, sempre sotto agitazione, è raffreddata rapidamente a temperatura prossima al punto di solidificazione dell'agar e quindi trasferita nel Beaker di misura.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua per laboratorio conforme alla qualità 3 della UNI ISO 3696
- Agar per batteriologia a basso contenuto di pigmenti e ceneri
- Acido benzoico
- Ancoretta magnetica
- Beaker in vetro
- Beuta
- Contenitore di misura (Beaker Marinelli o altro)
- Contenitore in vetro, cristallizzatore
- Vetro di orologio
- Bilancia tecnica

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PREPARAZIONE DI CAMPIONI SOLIDI E ACQUOSI PER GELIFICAZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 05</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 3	

- Piastra riscaldante con agitatore, Sistema oscillante

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Preparazione di matrici solide

- Pesare il campione precedentemente essiccato e polverizzato e trasferirlo in una beuta;
- introdurre l'ancoretta magnetica e aggiungere acqua distillata in volume pari alla geometria di misura prescelta (è possibile sospendere 5-100 g di materiale in 1000 mL di acqua). Nel caso si voglia conservare il campione aggiungere 5 g di acido benzoico;
- aggiungere circa 15 g di agar, o comunque secondo le specifiche del prodotto utilizzato.

### 7.2. Preparazione di matrici acquose

Trasferire il campione da gelificare, determinandone il volume  $v$ , in un Beaker di vetro ed aggiungere un quantitativo di agar pari all'1,5% m/v o comunque secondo le specifiche del prodotto utilizzato.

*Nota:*

*nel caso si debba preconcentrare l'acqua per lenta evaporazione è possibile acidificare la matrice per impedire la precipitazione di sali insolubili. Tuttavia l'acidità della soluzione finale della soluzione finale non deve essere troppo elevata perché ciò impedirebbe la gelificazione (vedi paragrafo 8); il pH della soluzione finale dovrebbe essere inferiore a 2,2.*

### 7.3. Gelificazione

- Scegliere un adeguato contenitore di misura, determinarne il volume  $v_n$  e porlo a raffreddare in congelatore;
- inserire l'ancoretta magnetica nel Beaker contenente la soluzione di cui ai punti 7.1 o 7.2;
- riscaldare la soluzione a temperatura superiore a 85°C (punto di fusione dell'agar) su piastra riscaldante attivando la funzione di agitazione ed eventualmente coprendo con un vetro di orologio, o altro, per evitare riduzione del volume del campione;
- attendere che l'agar sia completamente sciolto, quindi, sempre mantenendo l'agitazione costante, raffreddare la soluzione sino a 38-40 °C (punto di solidificazione dell'agar) utilizzando un sistema oscillante oppure la stessa piastra agitante. E' possibile accelerare il riscaldamento come il raffreddamento della soluzione allestendo un piccolo bagnomaria sopra la piastra agitante, immergendo il Beaker contenente la soluzione in un recipiente di vetro pieno di acqua calda o fredda a seconda dei casi;
- trasferire la soluzione nel contenitore di misura precedentemente raffreddato eventualmente utilizzando piccoli quantitativi di acqua distillata nel caso si debba aggiustare il volume finale del campione; posizionare il contenitore in congelatore per una decina di minuti per accelerare la solidificazione e limitare quanto più possibile la sedimentazione dei solidi in sospensione.

*Nota:*

*occorrono circa 15 minuti per sciogliere completamente una soluzione da 500 mL a temperature intorno ai 90 °C.*

## 8. Espressione dei risultati

Il risultato delle misure sul campione deve essere espresso come concentrazione per unità di massa – o di volume – del radionuclide  $i$ -esimo  $a_i$  [Bq/kg] – o  $c_i$  [Bq/l] – riferita alla aliquota originaria di campione fresco sottoposta essiccazione o evaporazione.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PREPARAZIONE DI CAMPIONI SOLIDI E ACQUOSI PER GELIFICAZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 05</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 3	

## 9. Interferenze

La procedura non è applicabile a campioni risultanti da evaporazione di grossi quantitativi iniziali di acqua, per i quali siano stati impiegati elevati volumi di acido al fine della loro stabilizzazione.

L'acidità della soluzione finale del composto campione + agar non deve essere troppo elevata perché ciò impedirebbe la gelificazione; indicativamente sono accettabili valori di pH > 2,2.

*Nota:*

*va valutata la capacità della procedura di trattenere lo iodio volatile nelle diverse matrici, in funzione anche della forma chimico fisica in cui è presente il radionuclide. In particolare, alcune verifiche su campioni di acque reflue contenenti <sup>131</sup>I non hanno evidenziato perdite del radionuclide in oggetto.*

Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	PRELIEVO E PREPARAZIONE DEL DETRITO MINERALE ORGANICO SEDIMENTABILE (DMOS) E SEDIMENTI	Procedura operativa	
		Cod.:	MET - 06
		Revisione: 00	
		Data emissione: 25/03/2014	
		Pagina 1 di 3	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione delle modalità di prelievo e preparazione del detrito minerale organico sedimentabile (DMOS) e sedimenti (lacustri e marini) da sottoporre a misure di spettrometria gamma.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

ANPA (Agenzia Nazionale Protezione dell'Ambiente), 1995: Raccolta dei risultati dell'attività dei gruppi di lavoro delle Reti Nazionali. Roma maggio 1995

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

- $a_i$  concentrazione per unità di massa del radionuclide i-esimo riferita alla massa secca (Bq/kg)
- $a_{if}$  concentrazione per unità di massa del radionuclide i-esimo riferita alla massa fresca (Bq/kg)
- $m_f$  massa dell'aliquota fresca (kg)
- $m_s$  massa dell'aliquota essiccata (kg)
- $m$  massa dell'aliquota di campione sottoposta a prova (kg)
- $\rho$  densità apparente dell'aliquota di campione sottoposta a prova ( $\text{kg}/\text{dm}^3$ )
- $r_{fs}$  rapporto massa fresca su massa secca
- $v$  volume dell'aliquota di campione sottoposta a prova (L)
- $v_n$  volume nominale del contenitore di misura (L)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'interazione tra i fotoni gamma emessi dai radionuclidi presenti nei campioni da analizzare e il cristallo semiconduttore di germanio iperpuro.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Dispositivo di prelievo per DMOS (sacchetti di plastica, strisce in PVC, corda, galleggiante)
- Recipienti di capacità adeguata
- Sacchetti di plastica
- Contenitore di misura
- Dispositivi di protezione individuale (salvagente, casco e corda di lancio)
- Crogiolo di porcellana o vetrino da orologio
- Setaccio con maglie da 1 mm
- Bilancia tecnica
- Stufa ventilata
- Benna di piccole dimensioni per il prelievo dei sedimenti

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DEL DETRITO MINERALE ORGANICO SEDIMENTABILE (DMOS) E SEDIMENTI</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 06</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 3	

## 7. Procedura operativa

### 7.1. DMOS

#### Prelievo

- Localizzare i punti di prelievo nell'alveo principale del fiume in punti di facile accesso.
- effettuare il prelievo almeno ad 1-2 metri di profondità;
- effettuare il prelievo in corrispondenza del tratto superiore, mediano e inferiore, per corsi d'acqua minori è sufficiente eseguire un prelievo nella parte terminale del fiume. E' utile conoscere le caratteristiche morfologiche e idrologiche del corso d'acqua per la scelta dei punti e dei periodi di campionamento;
- il dispositivo di prelievo è costituito da due sacchetti di plastica inseriti uno dentro l'altro; su una faccia del sacchetto interno effettuare 3 tagli orizzontali, su una faccia del sacchetto esterno effettuare 3 tagli verticali; la lunghezza dei tagli è di circa 20 cm;
- all'interno dei due sacchetti inserire tre strisce in PVC con dimensioni 10 x 100 cm ripiegate a fisarmonica;
- comporre il dispositivo di prelievo legando insieme due sacchetti mediante una corda collegata a un galleggiante, utile anche per il recupero del campione;
- posizionare il dispositivo di prelievo in alveo (ed utilizzare un peso (ad esempio pietre, ciottoli) per evitare che la corrente trascini il campionatore);
- lasciare il campionatore / campionatori in alveo per un intervallo di tempo prestabilito e sufficiente a raccogliere una quantità di materiale dell'ordine di 1-2 kg (indicativamente 1-2 settimane); al termine del prelievo si può procedere con la fase di pretrattamento.

#### Pretrattamento

- Rimuovere tutti i residui vegetali ed eventuali corpi estranei e setacciare il campione tal quale a 1 mm, possibilmente sul luogo di prelievo;
- lasciar sedimentare il campione per almeno 12 ore in recipienti di capacità adeguata;
- eliminare l'acqua in eccesso tramite sedimentazioni successive. Per evitare la perdita di radionuclidi volatili quali lo iodio-131, il campione non viene essiccato;
- introdurre nel contenitore di misura un'aliquota di campione pari al volume nominale  $v_n$  del contenitore determinandone il volume  $v$ . Se il contenitore di misura non è tarato determinare preliminarmente il volume  $v$  dell'aliquota sottoposta a prova con cilindri o Beaker graduati e tarati;
- determinare la massa  $m$  dell'aliquota sottoposta a prova e la densità apparente  $\rho$  come rapporto tra la massa  $m$  ed il volume  $v$ .
- Determinare il rapporto massa fresca su massa secca  $r_{fs}$ :
  - prelevare un'aliquota di 10 g di campione disponendola in crogiolo di porcellana tarato o vetrino da orologio e determinarne la massa fresca  $m_f$ ;
  - essiccare in stufa ventilata a  $(105 \pm 10)^\circ\text{C}$  fino a massa costante (da 24 a 48 ore in relazione all'umidità del campione);
  - determinare la massa secca  $m_s$  dell'aliquota;
  - calcolare il rapporto massa fresca su massa secca con la seguente formula:

$$r_{fs} = \frac{m_f}{m_s}$$

### 7.2. Sedimenti

#### Prelievo sedimenti

- Scegliere il punto di prelievo lontano da eventuali fonti di inquinamento, emissari o immissari e in zone con corrente a bassa turbolenza; per i sedimenti marini è meglio prediligere punti a turbolenza e



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DEL DETRITO MINERALE ORGANICO SEDIMENTABILE (DMOS) E SEDIMENTI</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 06</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 3	

velocità delle acque ridotte;

- prelevare il sedimento utilizzando una benna di piccole dimensioni e inserirlo in appositi sacchetti o contenitori; prelevare almeno 1-2 kg di materiale.

#### Pretrattamento

Vedi pretrattamento DMOS.

## 8. Espressione dei risultati

Il risultato delle misure sul campione deve essere espresso come concentrazione per unità di massa del radionuclide i-esimo riferita al campione secco  $a_i$  [Bq/kg].

Vale la relazione:  $a_i = a_{if} \cdot r_{fs}$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI DEPOSIZIONI UMIDE E SECCHIE (FALL-OUT)</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 07</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 3	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione delle modalità di prelievo e preparazione di deposizioni umide e secche (fall-out) da sottoporre a misure di spettrometria gamma.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Lombardia, ARPA Piemonte)

## 3. Riferimenti bibliografici

ISO 10703: 2007 Water quality – Determination of the activity concentration of radionuclides – Method by high resolution gamma-ray spectrometry

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$c_i$  concentrazione per unità di superficie del radionuclide i-esimo ( $Bq/m^2$ )  
 $M_r$  massa totale del residuo (kg)  
 $m_r$  massa dell'aliquota di residuo sottoposta a prova (kg)  
 $s$  superficie dell'aliquota di campione sottoposta a prova ( $m^2$ )  
 $S$  superficie totale del campione ( $m^2$ )  
 $\rho_r$  densità apparente dell'aliquota di residuo sottoposta a prova ( $kg/dm^3$ )  
 $v_r$  volume dell'aliquota di residuo sottoposta a prova (L)  
 $v_n$  volume nominale del contenitore di misura (L)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'interazione tra i fotoni gamma emessi dai radionuclidi presenti nei campioni da analizzare e il cristallo semiconduttore di germanio iperpuro.

## 6. Reagenti materiali e apparecchiature

- Acqua di Grado 3 secondo ISO 3696
- Recipienti di raccolta (vasche in acciaio inox o in plastica non porosa)
- Recipienti di capacità adeguata per la raccolta e lo stoccaggio del campione
- Recipienti per l'evaporazione (acciaio inox, vetro, teflon)
- Setaccio o griglia a maglie strette
- Beaker o cristallizzatore
- Contenitore di misura
- Piastra riscaldante
- Bilancia tecnica

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Scelta dei punti di prelievo e prelievo del fall-out

- I punti di prelievo (possibilmente stazioni fisse) devono essere posizionati:

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI DEPOSIZIONI UMIDE E SECCHIE (FALL-OUT)</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 07</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 3	

- in spazi liberi, aperti, elevati (tetti, terrazze); l'imboccatura dei recipienti di raccolta deve essere posta ad almeno 2 m di altezza dal piano di campagna;
- in zone possibilmente prive di elevata polverosità e intenso traffico veicolare;
- se viene effettuato il prelievo del particolato atmosferico, posizionare i recipienti di raccolta del fall-out vicino al sistema di aspirazione;
- è opportuno registrare i dati meteorologici (piovosità, direzione e velocità del vento ecc.);
- per il prelievo utilizzare vasche di acciaio inox o recipienti in plastica non porosa; il numero e le dimensioni dei contenitori non sono vincolanti, purché l'area di raccolta abbia una superficie maggiore di 1 m<sup>2</sup>;
- versare sul fondo dei contenitori di raccolta acqua ad uso analitico, in modo da ottimizzare il prelievo di deposizioni secche;
- predisporre sulla bocca dei recipienti una griglia di protezione a maglie strette (2-3 cm) per evitare l'ingresso di corpi estranei (foglie, aghi di pino ecc.);
- verificare periodicamente che il contenuto dei recipienti non evapori completamente, eventualmente rabboccare con acqua ad uso analitico;
- in caso di precipitazioni molto abbondanti svuotare parzialmente i recipienti di raccolta durante il periodo di campionamento e raccogliere il campione in contenitori di stoccaggio;
- al termine del periodo di campionamento (tipicamente mensile) raccogliere il campione in recipienti di capacità adeguata, lavando accuratamente i recipienti di raccolta con acqua ad uso analitico;
- riunire tutte le deposizioni in recipienti per lo stoccaggio e procedere con le successive fasi di pretrattamento.

## 7.2. Pretrattamento

- Procedere alla filtrazione, se non effettuata in fase di prelievo, con un setaccio per eliminare materiali grossolani (foglie, etc.);
- concentrare per lenta evaporazione il campione in recipienti di acciaio inox o vetro, posti su piastra riscaldante o bagno a sabbia, avendo cura di non mandare completamente a secco il campione;
- raccogliere tutto il materiale aderente alle pareti del recipiente;
- trasferire il campione concentrato in un Beaker o cristallizzatore di vetro e mandarlo a secco per lenta evaporazione su piastra riscaldante. E' anche possibile trasferire il campione in un recipiente di teflon, riducendo il volume per lenta evaporazione in stufa a 105 °C e successivamente liofilizzarlo;
- determinare la massa totale del residuo  $M_r$ ;
- introdurre nel contenitore di misura un'aliquota di residuo pari al volume nominale  $v_n$  del contenitore determinandone il volume  $v_r$ . Se il contenitore di misura non è tarato, determinare preliminarmente il volume  $v_r$  dell'aliquota di residuo sottoposta a prova con cilindri o Beaker graduati e tarati;
- determinare la massa  $m_r$  dell'aliquota di residuo sottoposta a prova e la densità apparente  $\rho_r$  come rapporto tra la massa  $m_r$  ed il volume  $v_r$ ;
- nel caso in cui il contenitore di misura sia di dimensioni ridotte e l'aliquota di residuo sottoposta a prova molto piccola, è possibile non determinare la densità dell'aliquota di residuo, essendo ininfluente ai fini dell'analisi. E' sufficiente introdurre l'aliquota di residuo nel contenitore di misura e procedere con la misura;
- la superficie  $s$  dell'aliquota di campione sottoposta a prova coincide con la superficie totale del campione  $S$ , o una sua frazione in funzione della massa di residuo  $m_r$  prelevata, secondo la relazione  $s = m_r \cdot S / M_r$ .

*Nota:*

*è anche possibile dotare il laboratorio di evaporatori a riscaldamento indiretto per grandi volumi (attrezzatura per cucine di tipo industriale)*

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI DEPOSIZIONI UMIDE E SECICHE (FALL-OUT)</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 07</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 3	

## 8. Espressione dei risultati

Il risultato delle misure sul campione deve essere espresso come concentrazione per unità di superficie del radionuclide i-esimo  $c_i$  [ $Bq/m^2$ ].

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PREPARAZIONE DI DEPOSIZIONI UMIDE E SECHE IN PRESENZA DI <sup>131</sup>I</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 08</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 2	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la preparazione di campioni di deposizioni umide e secche (fall-out) con ritenzione dello iodio da sottoporre a misure di spettrometria gamma. Tale procedura è applicabile in caso di emergenza radiologica.

La presente modalità di preparazione si applica per volumi da qualche litro a qualche decina di litri.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Lombardia, ARPA Piemonte)

## 3. Riferimenti bibliografici

ISO 10703: 2007 Water quality – Determination of the activity concentration of radionuclides – Method by high resolution gamma-ray spectrometry

## 4. Simboli e definizioni e unità di misura

- $c_i$  concentrazione per unità di superficie del radionuclide  $i$ -esimo ( $Bq/m^2$ )
- $M_r$  massa totale del residuo (kg)
- $m_r$  massa dell'aliquota di residuo sottoposta a prova (kg)
- $s$  superficie dell'aliquota di campione sottoposta a prova ( $m^2$ )
- $S$  superficie totale del campione ( $m^2$ )
- $\rho_r$  densità apparente dell'aliquota di residuo sottoposta a prova ( $kg/dm^3$ )
- $v_r$  volume dell'aliquota di residuo sottoposta a prova (L)
- $v_n$  volume nominale del contenitore di misura (L)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'interazione tra i fotoni gamma emessi dai radionuclidi presenti nei campioni da analizzare e il cristallo semiconduttore di germanio iperpuro.

## 6. Reagenti materiali e apparecchiature

- Acqua di Grado 3 secondo ISO 3696
- Acido solforico concentrato ( $H_2SO_4$  95%,  $\rho = 1,84$  g/mL)
- Acido nitrico concentrato ( $HNO_3$  69%,  $\rho = 1,42$  g/mL)
- Soluzione di nitrato d'argento ( $AgNO_3$  3,2 g/L)
- Sciogliere 3,2 g di nitrato d'argento in acqua acidificata con 0,1 mL di acido nitrico e diluire fino a un volume totale di 1 l con acqua
- Soluzione di ioduro di potassio (KI 1,3 g/L)
- Sciogliere 1,3 g di ioduro di potassio (KI) in 1 L d'acqua
- Solfito di sodio ( $Na_2SO_3$ )
- Soluzione di perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ , 100 vol, 30% m/m)
- Soluzione di carbonato di sodio ( $Na_2CO_3$ ), soluzione satura a 20 °C
- Beaker
- Contenitore di misura

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PREPARAZIONE DI DEPOSIZIONI UMIDE E SECCHIE IN PRESENZA DI <sup>131</sup>I</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 08</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 2	

- Piastra riscaldante con agitatore
- Bilancia tecnica
- Reagenti e apparecchiature descritte nella scheda MET – 07

*Nota:*

*tutti i reagenti devono essere di grado analitico.*

## 7. Procedura operativa

- Procedere come descritto nella scheda MET – 07 per le fasi di prelievo e pretrattamento del materiale;
- determinare il volume totale del campione V;
- per la ritenzione dello iodio aggiungere al campione, sotto agitazione, 10 mL di soluzione di ioduro di potassio, 0,1 g di solfito di sodio e 5 mL di acido solforico concentrato per litro di campione. Dopo 5 minuti di agitazione, aggiungere 10 mL di soluzione di nitrato d'argento e 10 mL di soluzione di perossido di idrogeno per litro. Aggiustare il pH a 9 aggiungendo una sufficiente quantità di soluzione satura di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;
- evaporare il campione fino a secchezza. Le modalità operative sono descritte nella scheda MET – 02.
- determinare la massa totale del residuo M<sub>r</sub>;
- introdurre nel contenitore di misura un'aliquota di residuo pari al volume nominale v<sub>n</sub> del contenitore determinandone il volume v<sub>r</sub>. Se il contenitore di misura non è tarato, determinare preliminarmente il volume v<sub>r</sub> dell'aliquota di residuo sottoposta a prova con cilindri o Beaker graduati e tarati;
- determinare la massa m<sub>r</sub> dell'aliquota di residuo sottoposta a prova e la densità apparente ρ<sub>r</sub> come rapporto tra la massa m<sub>r</sub> ed il volume v<sub>r</sub>;
- nel caso in cui il contenitore di misura sia di dimensioni ridotte e l'aliquota di residuo sottoposta a prova molto piccola, è possibile non determinare la densità dell'aliquota di residuo, essendo ininfluenza ai fini dell'analisi. E' sufficiente introdurre l'aliquota di residuo nel contenitore di misura e procedere con la misura;
- la superficie s dell'aliquota di campione sottoposta a prova coincide con la superficie totale del campione S, o una sua frazione in funzione della massa di residuo m<sub>r</sub> prelevata, secondo la relazione  $s = m_r \cdot S / M_r$ .

## 8. Espressione dei risultati

Il risultato delle misure sul campione deve essere espresso come concentrazione per unità di superficie del radionuclide i-esimo c<sub>i</sub> [Bq/m<sup>2</sup>].

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI ARIA - POLVERI TOTALI SOSPESE (PTS)</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-09</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 2	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione delle modalità di prelievo e preparazione di particolato atmosferico raccolto su filtro da sottoporre a misure di spettrometria gamma. Il particolato atmosferico o PTS (polveri totali sospese) è costituito da materiale non gassoso in sospensione nell'aria. Le particelle sospese possono essere costituite da composti organici o inorganici di origine antropica, materiale organico proveniente da vegetali, materiale inorganico prodotto da agenti naturali e dall'erosione del suolo. Nelle aree urbane il particolato può avere origine da lavorazioni industriali, dagli impianti di riscaldamento, dall'usura dell'asfalto, degli pneumatici, dei freni e dalle emissioni di scarico degli autoveicoli.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Lombardia, ARPA Piemonte)

## 3. Riferimenti bibliografici

ANPA (Agenzia Nazionale Protezione dell'Ambiente), 2000: "Sistema nazionale conoscitivo e dei controlli in campo ambientale. Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale derivanti dall'adeguamento dei relativi insiemi di dati" Centro Tematico Nazionale Agenti Fisici (CTN AGF) Doc. AGF-T-GTE-00-02

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$c_i$  concentrazione per unità di volume del radionuclide i-esimo ( $Bq/m^3$ )  
 $V$  volume di campione aspirato ( $m^3$ )

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'interazione tra i fotoni gamma emessi dai radionuclidi presenti nei campioni da analizzare e il cristallo semiconduttore di germanio iperpuro.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Filtri (in fibra di vetro, carta, acetato o nitrato di cellulosa)
- Contenitore di misura
- Stazione di prelievo

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Prelievo

- Localizzare i punti di prelievo secondo i seguenti criteri:
  - la stazione di prelievo deve essere posta ad un'altezza di almeno 2 m dal suolo e preferibilmente in spazi aperti lontano da ostacoli ed edifici (tetti, giardini, terrazzi);
  - evitare aree ad elevato traffico e polverosità.
- Il sistema di aspirazione deve essere protetto dagli agenti atmosferici. E' inoltre utile predisporlo in

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI ARIA - POLVERI TOTALI SOSPESE (PTS)</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-09</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 2	

prossimità del sistema per la raccolta della deposizione umida e secca (fallout) per avere le stesse condizioni di prelievo. E' opportuno registrare i dati meteorologici (piovosità, direzione e velocità del vento ecc.);

- i sistemi di aspirazione possono essere a medio-basso volume (portata di 30-140 litri/minuto) e ad alto volume (portata > 140 litri/minuto). I sistemi a medio-basso volume possono essere utilizzati per i prelievi routinari; i sistemi ad alto volume permettono di ottenere elevate sensibilità di misura e di campionare grandi volumi in breve tempo e possono essere utilizzati in caso di emergenze radiologiche;
- al termine del periodo di prelievo prelevare il filtro, annotare data e ora di inizio e fine prelievo, ed il volume aspirato V. Il filtro è già pronto per la fase di misura.

## 7.2. Pretrattamento

- Inserire il filtro nel contenitore di misura, avendo cura di non asportare durante la manipolazione il materiale aspirato;
- l'analisi radiometrica può essere eseguita sul campione giornaliero o su pacchetti di filtri relativi a periodi settimanali o mensili;
- è importante lasciar passare almeno un'ora tra l'ora di prelievo e l'ora di inizio misura per lasciar decadere i radionuclidi a vita breve;
- nel caso di filtri ottenuti mediante sistemi di aspirazione a medio-basso volume è sufficiente inserire il filtro nel contenitore di misura (le dimensioni sono in genere compatibili);
- nel caso di filtri ottenuti mediante sistemi di aspirazione ad alto volume è necessario ripiegare o ritagliare il filtro più volte in modo da introdurlo nel contenitore di misura.

## 8. Espressione dei risultati

Il risultato delle misure sul campione deve essere espresso come concentrazione per unità di volume aspirato del radionuclide i-esimo  $c_i$  [ $Bq/m^3$ ].



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI ARIA - SPECIFICO PER <sup>131</sup>I IN FASE GASSOSA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-10</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/3/2014</b>	
		Pagina 1 di 2	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione delle modalità di prelievo ad alto volume di radionuclidi gassosi in aria tramite filtrazione su letto di carboni attivi. Vengono inoltre definite le modalità di pretrattamento del campione da sottoporre a spettrometria gamma.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

ANPA (Agenzia Nazionale Protezione dell'Ambiente), 2000: "Sistema nazionale conoscitivo e dei controlli in campo ambientale. Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale derivanti dall'adeguamento dei relativi insiemi di dati" Centro Tematico Nazionale Agenti Fisici (CTN AGF) Doc. AGF-T-GTE-00-02

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

Valgono le definizioni elencate nella scheda MET-09

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'interazione tra i fotoni gamma emessi dai radionuclidi presenti nei campioni da analizzare e il cristallo semiconduttore di germanio iperpuro.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Carbone attivo granulare (tipo NORIT RKJ 1) specifico per la captazione di radionuclidi gassosi e contenitore di prelievo
- Contenitore di misura
- Campionatore ad alto volume

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Prelievo

- Utilizzare un filtro specifico per il campionamento di gas radioattivi in atmosfera costituito da due letti sovrapposti contenenti il carbone attivo;
- posizionare il filtro specifico sulla testa di prelievo del campionatore ad alto volume, inserendolo al di sotto del filtro utilizzato per il campionamento del particolato atmosferico;
- all'inizio del periodo di prelievo ciascun letto del contenitore è riempito di carbone attivo fresco; la frequenza di prelievo del campione dipende dalle esigenze del monitoraggio e può essere aumentata in caso di emergenza radiologica;
- annotare data e ora di inizio del prelievo.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI ARIA - SPECIFICO PER <sup>131</sup>I IN FASE GASSOSA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-10</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/3/2014</b>	
		Pagina 2 di 2	

## 7.2. Pretrattamento

- Al termine del periodo di prelievo annotare data e ora di fine del prelievo e il volume V di campione aspirato;
- travasare il carbone attivo presente in ciascuno letto in due contenitori di misura diversi e opportunamente contrassegnati;
- il dato di concentrazione viene ricavato dalla misura dello strato superiore. Lo strato inferiore funge da strato di controllo e non deve essere presente <sup>131</sup>I in quantità misurabile. In caso contrario va riesaminato il sistema e tenuto conto dell'efficienza di trattenimento.

## 8. Espressione dei risultati

Il risultato delle misure sul campione deve essere espresso come concentrazione per unità di volume aspirato del radionuclide i-esimo  $c_i$  [Bq/m<sup>3</sup>].

Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	PRELIEVO E PREPARAZIONE DI SUOLO	Procedura operativa	
		Cod.:	MET - 11
		Revisione: 00	
		Data emissione: 25/03/2014	
		Pagina 1 di 3	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione delle modalità di prelievo e preparazione di campioni di suolo da sottoporre a misure di spettrometria gamma. In particolare l'obiettivo è quello di separare la frazione di terra fine da sottoporre ad analisi, in quanto è questa la componente che trattiene in misura preponderante i radionuclidi (con l'ovvia eccezione di quelli naturalmente presenti).

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Lombardia, ARPA Piemonte)

## 3. Riferimenti bibliografici

- USDA United States Department of Agriculture Agriculture Handbook, Natural Resources Conservation Service Number 436, Soil Taxonomy, Second Edition, 1999
- ISO 18589-2:2007: Measurement of radioactivity in the environment - Soil Guidance for the selection of the sampling strategy, sampling and pre-treatment of samples
- ISO 18589-3:2007: Measurement of radioactivity in the environment - Soil Measurement of gamma-emitting radionuclides

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

Terra fine: particelle con diametro inferiore a 2 mm (frazione passante a 2 mm)

Scheletro: particelle con diametro superiore a 2 mm (frazione non passante a 2 mm)

$a_i$  concentrazione per unità di massa del radionuclide i-esimo (Bq/kg)

$c_i$  concentrazione per unità di superficie del radionuclide i-esimo (Bq/m<sup>2</sup>)

$M_s$  massa totale del campione essiccato (kg)

$M_{sk}$  massa totale dello scheletro (kg)

$M_t$  massa totale della terra fine (kg)

$m$  massa dell'aliquota di campione sottoposta a prova (kg)

$\rho$  densità apparente dell'aliquota di campione sottoposta a prova (kg/dm<sup>3</sup>)

$S$  superficie totale di prelievo (m<sup>2</sup>)

$v$  volume dell'aliquota di campione sottoposta a prova (L)

$v_n$  volume nominale del contenitore di misura (L)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'interazione tra i fotoni gamma emessi dai radionuclidi presenti nei campioni da analizzare e il cristallo semiconduttore di germanio iperpuro.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Trivella o trincea o tubo spaccato a seconda del metodo di prelievo
- Mazza, falcetto, forbici, vanga, cazzuola, coltello
- Bindella, righello
- Sacchetti in plastica
- Pennarello, nastro adesivo

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI SUOLO</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 11</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 3	

- Contenitore di misura
- Teglie (in acciaio inox se il campione deve essere essiccato in stufa)
- Mortaio e pestello
- Setaccio con maglie da 2 mm
- Bilancia tecnica
- Stufa ventilata

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Prelievo

- Scegliere i punti di prelievo in un'area aperta, pianeggiante, indisturbata, con copertura del suolo erbosa, lontano da edifici, alberi, strade con elevato traffico, impluvi o zone di ristagno idrico;
- scegliere la modalità di prelievo più adeguata (trivella, sagoma o trincea, tubo spaccato);
- falciare erba e piccoli arbusti alla minima altezza possibile (non farlo nel caso di fallout recente); conservare le radici all'interno del campione per evitare di rimuovere parte del suolo;
- indipendentemente dalla modalità di prelievo scelta, trasferire i campioni in sacchetti di plastica, chiuderli bene ed identificare univocamente il campione.

### 7.2. Pretrattamento

- Rimuovere pietre, sassi e tutti i residui vegetali dal campione;
- disporre il campione su teglie di acciaio inox in modo uniforme e con uno spessore dello strato di circa 1-2 cm;
- essiccare fino a massa costante; l'essiccazione può essere effettuata all'aria o, accelerata, in stufa ventilata a  $(40\pm 5)$  °C (da 24 a 48 ore in relazione all'umidità del campione);
- determinare la massa totale  $M_{sk}$  dello scheletro;
- disgregare il campione con mortaio e pestello (per la disgregazione del campione possono essere utilizzati mezzi meccanici quali omogeneizzatori, mixer, mulini a palle, ecc...);
- setacciare il campione a 2 mm per separare la terra fine;
- essiccare fino a massa costante in stufa ventilata a  $(105\pm 10)$  °C (da 24 a 48 ore in relazione all'umidità del campione). Nel caso debbano essere eseguite misure di radionuclidi volatili, è preferibile essiccare a  $(40\pm 5)$  °C (da 24 a 48 ore in relazione all'umidità del campione);
- determinare la massa totale della terra fine  $M_t$  e del campione totale  $M_s$  (vale la relazione  $M_s = M_t + M_{sk}$ );
- introdurre nel contenitore di misura un'aliquota di terra fine pari al volume nominale  $v_n$  del contenitore determinandone il volume  $v$ . Se il contenitore di misura non è tarato determinare preliminarmente il volume  $v$  dell'aliquota sottoposta a prova con cilindri o beaker graduati e tarati;
- determinare la massa  $m$  dell'aliquota sottoposta a prova e la densità apparente  $\rho$  come rapporto tra la massa  $m$  ed il volume  $v$ .

*Nota:*

*qualora si ritenesse utile ottenere una maggior omogeneità del campione, o comunque una granulometria più fine per esigenze analitiche specifiche (ad esempio misure alfa totale o beta totale), è preferibile effettuare sulla frazione fine la frantumazione totale in mulino a palle e setacciatura a 200  $\mu m$ .*

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI SUOLO</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 11</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 3	

## 8. Espressione dei risultati

Il risultato delle misure sul campione deve essere espresso in una delle due modalità seguenti:

- concentrazione per unità di massa del radionuclide i-esimo riferita al campione essiccato  $a_i$  [Bq/kg];
- concentrazione per unità di superficie del radionuclide i-esimo  $c_i$  [Bq/m<sup>2</sup>].

Tra le due modalità di espressione vale la relazione:

$$c_i = \frac{M_s - M_{sk}}{S} a_i = \frac{M_t}{S} a_i$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI MUSCHI</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 12</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 2	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione delle modalità di prelievo e preparazione di muschi da sottoporre a misure di spettrometria gamma. Vengono campionati muschi appartenenti a specie che formano tappeti (muschi pleurocarpi). La parte inferiore del tappeto è costituita da materiale proveniente dal muschio in decomposizione e poggia direttamente sul substrato minerale, mentre la parte superiore è formata da fusticini del muschio fittamente addensati. Le specie appartenenti ai generi Hypnum e Isoetecium soddisfano questi requisiti.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

ANPA (Agenzia Nazionale Protezione dell'Ambiente), 1995: Raccolta dei risultati dell'attività dei gruppi di lavoro delle Reti Nazionali. Roma maggio 1995

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

- $a_i$  concentrazione per unità di massa del radionuclide i-esimo (Bq/kg)
- $c_i$  concentrazione per unità di superficie del radionuclide i-esimo (Bq/m<sup>2</sup>)
- $m$  massa dell'aliquota di campione sottoposta a prova (kg)
- $\rho$  densità apparente dell'aliquota di campione sottoposta a prova (kg/dm<sup>3</sup>)
- $S$  superficie totale di prelievo (m<sup>2</sup>)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'interazione tra i fotoni gamma emessi dai radionuclidi presenti nei campioni da analizzare e il cristallo semiconduttore di germanio iperpuro.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Attrezzi per il prelievo (coltelli, palette ecc.)
- Sacchetti di carta o di plastica
- Contenitore di misura
- Forbici
- Righello
- Bilancia tecnica

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Prelievo

- I siti di campionamento vanno scelti in base alle esigenze di monitoraggio, cercando di rappresentare il territorio di indagine nella sua totalità;
- sono preferibili i siti posti nelle vicinanze di stazioni meteorologiche dotate di pluviometro;
- per ogni sito vanno prelevati 15 campioni di muschio, di spessore non inferiore a 1 cm;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>PRELIEVO E PREPARAZIONE DI MUSCHI</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 12</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 2	

- vanno scelti i muschi che crescono su rocce o sassi e la superficie del campione deve essere di almeno 100 cm<sup>2</sup> e posta orizzontalmente;
- sono da evitare i muschi che crescono verticalmente o al riparo dalle precipitazioni atmosferiche;
- è meglio effettuare la raccolta con clima asciutto.

## 7.2. Pretrattamento

- Lasciare asciugare all'aria i campioni (potranno essere necessari anche più giorni);
- ritagliarli in forme geometriche di superficie nota (rotonde o quadrangolari). In questo modo l'incertezza sulla superficie totale campionata in un sito diventa trascurabile nel computo dell'incertezza globale sul risultato;
- successivamente i campioni vanno ripuliti, con l'aiuto di pinzette, da frammenti di terriccio, aghi di conifere e altre impurità, facendo attenzione a non rimuovere le parti inferiori del tappeto di muschio;
- stimare con l'aiuto di un righello la superficie delle porzioni che saranno misurate e sommarle per ottenere la superficie totale S;
- i campioni vanno quindi spezzettati in pezzi di circa 1 cm<sup>2</sup>, senza perdere il materiale che si polverizza dalla parte inferiore secca del tappeto di muschio, rimescolati delicatamente a mano e sistemati in un beaker di Marinelli (i frammenti di materiale o il materiale polverizzato vanno possibilmente inframmezzati ai pezzetti di muschio);
- occorre comprimere il materiale per avvicinarsi il più possibile alla densità di taratura o effettuare le opportune correzioni.

## 8. Espressione dei risultati

Il risultato delle misure sul campione sono normalmente espressi come attività per unità di superficie del radionuclide i-esimo  $c_i$  [Bq/m<sup>2</sup>].

Se non è possibile stimare la superficie il risultato delle misure sul campione può essere espresso come concentrazione per unità di massa del radionuclide i-esimo riferita al campione secco  $a_i$  [Bq/kg].

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI IN MATRICI ALIMENTARI E AMBIENTALI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 13</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 8	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo del metodo è la determinazione qualitativa e quantitativa della concentrazione di radionuclidi gamma-emettitori in matrici alimentari e ambientali mediante spettrometria gamma ad alta risoluzione con rivelatori al germanio iperpuro (HPGe).

Il presente metodo si applica potenzialmente a tutti i radionuclidi caratterizzati da emissioni gamma di energia compresa nell'intervallo di funzionamento del rivelatore, indicativamente:

- da 50 keV a 2 MeV, per rivelatori di tipo p;
- da 5 keV a 2 MeV, per rivelatori di tipo n.

Il campo di prova adottato dal laboratorio potrà essere compreso in uno dei due intervalli precedenti in funzione delle tarature effettuate. Un elenco indicativo dei radionuclidi determinabili tramite il presente metodo è riportato nella tabella seguente (alcuni di essi potrebbero essere esclusi se l'energia delle emissioni gamma non dovesse essere compresa nel campo di prova adottato):

Ac-228	Ce-139	Eu-155	Kr-87	Pb-212	Se-75	U-235
Ag-108	Ce-141	Fe-59	Kr-88	Pb-214	Sn-113	W-187
Ag-110m	Ce-143	Ga-67	La-140	Pr-144	Sr-85	Xe-131m
Am-241	Ce-144	Gd-153	Lu-177	Ra-224	Sr-91	Xe-133m
Am-243	Cl-38	Hf-181	Mn-54	Ra-226	Ta-182	Xe-135
Ar-41	Co-56	Hg-203	Mn-56	Rb-86	Tb-160	Xe-138
As-76	Co-57	I-125	Mo-99	Rb-89	Tc-99m	Y-88
Au-198	Co-58	I-131	Na-22	Rh-106m	Te-131	Y-91m
Ba-133	Co-60	I-132	Na-24	Rn-222	Te-132	Yb-175
Ba-140	Cr-51	I-133	Nb-94	Ru-103	Th-227	Zn-65
Be-7	Cs-134	I-134	Nb-95	Ru-106	Th-228	Zr-95
Bi-207	Cs-136	I-135	Nd-147	Sb-122	Th-229	
Bi-212	Cs-137	In-111	Np-237	Sb-124	Th-232	
Bi-214	Cs-138	K-40	Np-239	Sb-125	Th-234	
Br-82	Eu-152	K-42	Pa-234	Sb-126	Tl-201	
Cd-109	Eu-154	Kr-85m	Pb-210	Sc-46	Tl-208	

Il presente metodo si applica a tutti le matrici che, dopo adeguati processi di trattamento, restituiscono campioni omogenei e per i quali sia disponibile una opportuna sorgente di taratura oppure fattori correttivi che tengano conto di eventuali differenze di densità e composizione chimica. Il metodo si applica in particolare a matrici alimentari ed ambientali, tra le quali sono inclusi anche i filtri (cellulosa, fibra di vetro, etc.) impiegati per il campionamento del particolato atmosferico e della contaminazione superficiale rimovibile.

In termini di attività il limite inferiore del campo di prova è indicativamente pari a 0,1 Bq per il cesio-137, assunto come radionuclide di riferimento (valore riferito ad un campione da 1 kg in contenitore di Marinelli da 1 L e ad un rivelatore HPGe con efficienza relativa del 30%), ma è variabile in funzione delle specifiche condizioni di misura (efficienza del rivelatore, quantità del campione, geometria di misura, durata dell'acquisizione, etc.). Il limite superiore del campo di prova si può considerare indicativamente pari a 20 kBq, corrispondente a un rateo di conteggio inferiore a 2000 s<sup>-1</sup>, valore al di sotto del quale, secondo la norma ASTM D7282-06, sono trascurabili gli effetti di somma casuale. In termini di concentrazione di attività, ovvero di attività per unità di misura del campione (Bq/m<sup>3</sup>, Bq/m<sup>2</sup>,



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI IN MATRICI ALIMENTARI E AMBIENTALI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 13</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 8	

Bq/kg), i limiti del campo di prova dipendono dal tipo di matrice e dalla quantità analizzata, pertanto non possono essere stabiliti a priori.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Piemonte, ARPA Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

- ASTM D7282-06 – Standard Practice for Set-up, Calibration, and Quality Control of Instruments Used for Radioactivity Measurements
- Sima O., “Photon attenuation for samples in Marinelli Beaker geometry: an analytical computation”, Health Physics, 62, (1992)

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

a	attività di un radionuclide gamma emettitore per unità di massa, volume o superficie (Bq/kg, Bq/L, Bq/m <sup>3</sup> , Bq/cm <sup>2</sup> o Bq/m <sup>2</sup> )
m	massa del campione analizzato (kg)
$\lambda$	probabilità di decadimento del radionuclide (s <sup>-1</sup> )
E	energia di emissione gamma (keV)
y	abbondanza di emissione del fotone gamma di energia E
C <sub>N</sub>	conteggi netti del picco fotoelettrico di energia E
C <sub>F</sub>	conteggi di fondo ad energia E
$\epsilon$	efficienza di rivelazione per fotoni di energia E
T	durata della misura (s) – tempo live
t <sub>c</sub>	durata della misura (s) – tempo real
t <sub>w</sub>	tempo intercorso tra la data di inizio misura e la data di prelievo del campione (s)
u <sub>rip</sub>	incertezza di ripetibilità, valore relativo
u(a)	incertezza composta sull'attività specifica (Bq/kg, Bq/L, Bq/m <sup>3</sup> , Bq/cm <sup>2</sup> o Bq/m <sup>2</sup> )
U(a)	incertezza estesa sull'attività specifica (Bq/kg, Bq/L, Bq/m <sup>3</sup> , Bq/cm <sup>2</sup> o Bq/m <sup>2</sup> )
a <sup>*</sup>	soglia di decisione (Bq/kg, Bq/L, Bq/m <sup>3</sup> , Bq/cm <sup>2</sup> o Bq/m <sup>2</sup> )
a <sup>#</sup>	limite di rivelabilità o minima attività rivelabile - MAR (Bq/kg, Bq/m <sup>2</sup> , Bq/m <sup>3</sup> ...)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'interazione tra i fotoni gamma emessi dai radionuclidi presenti nei campioni da analizzare e il cristallo semiconduttore di germanio iperpuro.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI IN MATRICI ALIMENTARI E AMBIENTALI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 13</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 8	

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

I reagenti, i materiali e le apparecchiature necessarie per la preparazione dei campioni sono riportati nelle specifiche schede di preparazione (da MET-01 a MET-12). Si riportano di seguito i materiali necessari per l'esecuzione delle misure.

### 6.1. Sorgenti di taratura e materiali di riferimento

- Per la taratura in energia: sorgenti radioattive multi picco con emissioni gamma tali da ricoprire tutto l'intervallo di energie di interesse.
- Per la taratura in efficienza: sorgenti radioattive multi picco con emissioni gamma tali da ricoprire tutto l'intervallo di energie di interesse, con valori di attività certificati e riferibili a standard nazionali o internazionali. L'incertezza tipo (1 sigma) associata ad ogni riga di emissione certificata deve essere inferiore al 5%.
- Per i controlli di corretto funzionamento: materiali radioattivi con almeno 3 emissioni gamma distribuite sull'intervallo di energia di interesse e che diano garanzie di stabilità nel tempo (ad esempio una sorgente puntiforme di europio-152).

### 6.2. Materiali

Contenitori per i campioni da sottoporre a misura, in materiale preferibilmente plastico, di differenti capacità, in generale a simmetria cilindrica, ad esempio:

- Beaker di Marinelli (da 0,5, 1 o 2 dm<sup>3</sup>)
- Beaker cilindrici (di capacità da 0,1 a 0,25 dm<sup>3</sup>)
- Capsule di Petri

Per le misure in cui occorre garantire l'impermeabilità al radon-222 utilizzare contenitori a tenuta (ad esempio in acciaio, vetro, teflon).

*Nota:*

*alcuni tipi di materiali, come il vetro, possono dare un contributo aggiuntivo al fondo.*

### 6.3. Apparecchiature

Linee spettrometriche così composte:

- Rivelatore a semiconduttore (HPGe) raffreddato a circa 80 K
- Preamplificatore
- Pozzetto in piombo schermante
- Alimentatore per moduli NIM
- Generatore di alta tensione
- Amplificatore
- Convertitore analogico digitale (ADC)
- Memoria multicanale (MCB)

Per la strumentazione di recente realizzazione alcuni degli elementi citati possono essere integrati in un unico apparato.

Ai fini analitici, parte integrante del sistema di acquisizione ed elaborazione dati è costituita da un personal computer e dal software di emulazione e di gestione delle determinazioni radiometriche.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI IN MATRICI ALIMENTARI E AMBIENTALI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 13</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 8	

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Tarature

Ogni linea spettrometrica deve essere tarata rispetto alle seguenti grandezze:

- energia della radiazione gamma rivelata;
- forma del picco (risoluzione – FWHM - ed asimmetria) in funzione dell'energia;
- efficienza di rivelazione in condizioni geometriche (dimensione e geometria della sorgente e disposizione relativa sorgente-rivelatore) e di densità definite.

Per tutte queste operazioni utilizzare sorgenti multigamma che contengano, indicativamente, almeno 5 picchi di emissione distribuiti sull'intero intervallo di energia.

#### Taratura in energia e forma del picco

- Acquisire uno spettro della sorgente di taratura per un tempo sufficiente a garantire che l'area netta di ogni picco di interesse sia maggiore di 10000 conteggi;
- impostare amplificatore e ADC in modo tale da comprendere tutto l'intervallo di energia di interesse; ad esempio, se si utilizza un analizzatore multicanale a 8192 canali e l'intervallo energetico arriva fino a 2 MeV, ogni canale corrisponde indicativamente a 0,25 keV.

La taratura in energia e forma del picco è preliminare a qualunque utilizzo della catena spettrometrica e deve essere verificata periodicamente attraverso controlli di corretto funzionamento e l'uso di carte di controllo; in caso di necessità (shift dei picchi – cadute di tensione), si procede ad una nuova taratura oppure all'eventuale riposizionamento dei picchi e ad una verifica della taratura.

#### Taratura in efficienza

La taratura in efficienza del rivelatore è necessaria all'analisi quantitativa dei campioni. Essa deve essere effettuata per le condizioni di misura necessarie (geometria, densità, etc.) e ripetuta ogni qualvolta l'esito dei controlli di qualità evidenzia variazioni nella risposta in efficienza del rivelatore (ad esempio a seguito di interventi di riparazione o manutenzione).

Acquisire uno spettro della sorgente di taratura certificata per un tempo sufficiente a garantire che i picchi di emissione gamma di interesse abbiano aree nette pari almeno a 10000 conteggi.

Fare riferimento ai software di analisi e costruire la curva di taratura in efficienza.

La taratura viene verificata periodicamente attraverso controlli di corretto funzionamento e l'uso di carte di controllo; la taratura in efficienza è valida fino a quando l'esito dei controlli soddisfa i criteri di accettabilità (vedi ad esempio norma ASTM D7282-06). Eventuali anomalie devono essere attentamente approfondite allo scopo di definire le contromisure necessarie (eventuale ritaratura o intervento di manutenzione straordinaria).

In caso di sostituzione di un elemento della catena elettronica deve essere effettuato un controllo di qualità al fine di verificare che non sia intervenuta nessuna variazione significativa.

### 7.2. Misure di fondo ambientale e/o bianco

E' necessario acquisire preliminarmente spettri di fondo che devono essere utilizzati per la sottrazione del fondo ambientale e/o del bianco (inteso come contributo al fondo della eventuale matrice di supporto).

Se i campioni non richiedono una matrice di supporto la misura di fondo viene eseguita a pozzetto vuoto, in caso contrario (es. acqua potabile filtrata su resina, particolato atmosferico aspirato su filtro) si eseguono misure con il supporto di campionamento pulito, nelle medesime condizioni geometriche del campione.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI IN MATRICI ALIMENTARI E AMBIENTALI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 13</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 8	

La durata dell'acquisizione degli spettri di fondo/bianco non deve essere inferiore a quella prevista per il campione.

La misura deve essere ripetuta con frequenza adeguata alle esigenze del laboratorio (indicativamente almeno trimestrale); si deve comunque avere cura di ricostituire il campione di bianco e di ripetere la misura ogni qualvolta viene sostituito il lotto del materiale di supporto in uso.

La misura del fondo/bianco consente anche di individuare eventuali contaminazioni del sistema di misura.

### 7.3. Preparazione dei campioni

Per il pretrattamento e la predisposizione dei campioni per la misura (inclusa la scelta del contenitore) fare riferimento alle specifiche procedure (da MET-01 a MET-12).

### 7.4. Esecuzione della misura

La misura può essere effettuata quando sono disponibili:

- taratura in energia;
- taratura in efficienza;
- spettro di fondo/bianco relativo alla geometria ed al substrato di campionamento utilizzato.

*Nota:*

*Se il campione finale non è sufficiente per raggiungere la geometria stabilita per l'analisi gamma, è possibile applicare al risultato dell'analisi correzioni numeriche o, in alternativa, ricondursi al volume desiderato aggiungendo un materiale inerte (ad esempio gel di silice) o gelificando (vedi MET-05). Valutare la compatibilità del procedimento scelto con le eventuali ulteriori analisi radiochimiche da effettuarsi sul campione.*

*Valutare anche la disponibilità di curve di taratura adeguate in funzione della densità del campione, e in alternativa applicare fattori di correzione numerica o riportarsi sperimentalmente alla densità desiderata (ad esempio inumidendo il campione nel caso di campioni polverosi con densità inferiore ad 1).*

L'esecuzione della misura consiste nell'introdurre il contenitore all'interno del pozzetto di misura, inserendo, attraverso il software di gestione della catena strumentale, i seguenti dati:

- identificativo unico del campione;
- taratura in efficienza;
- indicazione del fondo/bianco da sottrarre;
- massa del campione (o volume o superficie);
- data di riferimento a cui riportare le concentrazioni misurate;
- libreria di analisi (definita in funzione dei radionuclidi da determinare);
- tempo di conteggio.

I tempi di conteggio dipendono dai limiti di rivelabilità richiesti, dall'aliquota di campione sottoposta a prova, dalla matrice e dalle apparecchiature utilizzate.

La libreria di analisi deve essere costruita con particolare attenzione e deve comprendere, oltre ai radionuclidi selezionati in base alle esigenze della specifica analisi, anche i radionuclidi potenzialmente interferenti. Nel caso di radionuclidi con più emissioni gamma selezionare, indicativamente, le emissioni principali.

Al termine dell'acquisizione è necessario memorizzare lo spettro ottenuto e provvedere alla successiva elaborazione tramite software tenendo conto delle correzioni impostate, delle possibili interferenze spettrali e dell'eventuale contributo del fondo strumentale.

Verificare che la posizione dei picchi di riferimento (ad esempio il potassio-40) rientri all'interno della finestra di identificazione del software di analisi.

### 7.5. Analisi quantitativa dello spettro

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI IN MATRICI ALIMENTARI E AMBIENTALI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 13</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 8	

L'analisi quantitativa dello spettro di emissione gamma viene gestita da un opportuno software di analisi e prevede le seguenti fasi:

- individuazione dei picchi di emissione gamma la cui area netta (una volta effettuata la sottrazione del fondo geometrico) soddisfi la soglia statistica predefinita;
- sottrazione (previa normalizzazione della durata delle misure) del fondo/bianco;
- attribuzione delle righe gamma individuate ai radionuclidi presenti nella libreria di analisi, correzione per efficienza e calcolo delle rispettive attività e delle incertezze di misura (secondo gli algoritmi propri del software di analisi), applicando le eventuali correzioni per autoassorbimento e/o somma per coincidenza;
- calcolo del limite di rivelabilità per i radionuclidi presenti nella libreria di analisi;
- compilazione di un elenco delle righe di emissione gamma non identificate, in quanto non attribuibili ad alcuno dei radionuclidi presenti nella libreria di analisi;
- produzione del report di analisi.

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Calcolo dell'attività specifica del campione

La concentrazione di attività  $a$  di ciascun radionuclide identificato nel campione, riferita alla data di prelievo del campione si calcola utilizzando la seguente formula:

$$a = \frac{C_N \cdot \lambda t_c}{m \cdot \varepsilon \cdot y \cdot T \cdot (1 - e^{-\lambda t_c})} \cdot e^{\lambda t_w}$$

In funzione della tipologia di matrice, il risultato può essere espresso in termini di attività per unità di massa, volume o superficie (Bq/kg, Bq/L, Bq/m<sup>3</sup>, Bq/cm<sup>2</sup> o Bq/m<sup>2</sup>), sostituendo alla massa  $m$  il volume o la superficie alla quale riferire l'attività misurata.

### 8.2. Incertezza associata alla concentrazione di attività del campione

All'incertezza di misura possono contribuire le seguenti componenti:

- incertezza statistica di conteggio;
- incertezza dei dati nucleari in libreria;
- incertezza dovuta alla taratura in efficienza;
- incertezza sulla quantità di campione;
- incertezza dovuta alla correzione per autoassorbimento (ove attivata la relativa correzione);
- incertezza dovuta alla correzione per somma per coincidenza (ove attivata la relativa correzione).

All'incertezza possono contribuire ulteriori componenti, che tengano conto di ogni altra fonte di incertezza non ricompresa tra i contributi sopra citati (ad esempio incertezza di campionamento, incertezza dovuta al riempimento del contenitore di analisi, contributo allo scarto tipo di ripetibilità non spiegato dall'incertezza statistica di conteggio o contributo dovuto alle prestazioni strumentali).

Sono in generale considerati trascurabili i contributi dovuti alle misure dei tempi di acquisizione; nel caso in cui non lo fossero possono essere trattati come contributi addizionali.

I contributi sono sommati in quadratura per ottenere l'incertezza composta  $u(a)$ , che può essere calcolata, per esempio, con la seguente formula:

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI IN MATRICI ALIMENTARI E AMBIENTALI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 13</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 7 di 8	

$$u(a) = a \cdot \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u(C_N)}{C_N}\right)^2 + \left(\frac{u(y)}{y}\right)^2 + u_{rip}^2}$$

L'incertezza del metodo è espressa in termini di incertezza estesa U(a) calcolata utilizzando il fattore di copertura k=2 che corrisponde, nell'ipotesi di distribuzione normale, ad un livello di copertura pari circa al 95%.

$$U(a) = 2 \cdot u(a)$$

## 9. Limiti caratteristici

La soglia di decisione  $a^*$  si calcola come segue:

$$a^* = \frac{2,33 \cdot \sqrt{C_F} \cdot \lambda t_c}{m \cdot \varepsilon \cdot y \cdot T \cdot (1 - e^{-\lambda t_c})} \cdot e^{\lambda t_w}$$

Il limite di rivelabilità  $a^\#$ , spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), si esprime per convenzione assumendo  $\alpha$  (errore di prima specie) =  $\beta$  (errore di seconda specie) = 0,05 ed è riferito alla data di prelievo del campione. Viene calcolato per ogni campione e per ogni radionuclide dal software di analisi. In funzione del software ci sono diversi approcci possibili. Ne esemplifichiamo due:

Modello classico (Currie):

$$a^\# = \frac{(4,65 \cdot \sqrt{C_F} + 2,71) \cdot \lambda t_c}{m \cdot \varepsilon \cdot y \cdot T \cdot (1 - e^{-\lambda t_c})} \cdot e^{\lambda t_w}$$

Modello Bayesiano (ISO 11929:2010):

$$a^\# = \frac{(4,65 \cdot \sqrt{C_F} + 2,71) \cdot \lambda t_c}{m \cdot \varepsilon \cdot y \cdot T \cdot (1 - e^{-\lambda t_c})} \cdot e^{\lambda t_w} \cdot \frac{1}{1 - 2,71 \cdot \sqrt{\left[\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u(C_N)}{C_N}\right)^2 + \left(\frac{u(y)}{y}\right)^2 + u_{rip}^2\right]}}$$

## 10. Controllo qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità, che deve comprendere almeno:

- verifica periodica della taratura in energia e della forma del picco;
- verifica periodica dell'efficienza;
- verifica periodica del metodo attraverso uso di MRC, materiali marcati, oppure partecipazione a confronti interlaboratorio.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI GAMMA EMETTITORI IN MATRICI ALIMENTARI E AMBIENTALI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 13</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 8 di 8	

## 11. Interferenze

Due (o più) radionuclidi danno origine a fenomeni di interferenza quando hanno righe di emissione gamma con energie così simili da non essere sperimentalmente distinguibili. Quando almeno uno dei due radionuclidi ha altre righe di emissione gamma visibili nello spettro, l'interferenza è risolvibile ed è possibile stimare il contributo di ogni radionuclide al picco prodotto dall'interferenza. In caso contrario l'interferenza non è risolvibile ed i radionuclidi che la producono non possono essere quantificati.

Un'ulteriore fonte di interferenza è data dal contributo Compton delle emissioni gamma a energia più elevata, che provoca un innalzamento del fondo geometrico e di conseguenza un peggioramento del limite di rivelabilità per i radionuclidi con emissioni gamma ad energia inferiore.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE NELLE POLVERI TOTALI SOSPESE TRAMITE CONTEGGIO ALFA TOTALE E BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 14</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 6	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione della modalità di preparazione e misura di particolato atmosferico (polveri totali sospese) raccolto su filtro, da sottoporre a conteggio alfa totale e beta totale. E' applicabile a filtri ottenuti mediante sistemi di aspirazione a medio-basso volume e ad alto volume.

La misura consente la rivelazione di livelli anomali di radioattività in aria, anche se non permette l'identificazione dei singoli radionuclidi alfa o beta emettitori.

## 2. Classificazione

Metodo CTN – AGF AB 01

## 3. Riferimenti bibliografici

ANPA (Agenzia Nazionale Protezione dell'Ambiente), 2000: "Sistema nazionale conoscitivo e dei controlli in campo ambientale. Guida tecnica sulle misure di radioattività ambientale derivanti dall'adeguamento dei relativi insiemi di dati" Centro Tematico Nazionale Agenti Fisici (CTN AGF) Doc. AGF-T-GTE-00-02

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

Particolato atmosferico o PTS (polveri totali sospese): è costituito da materiale non gassoso in sospensione nell'aria. Le particelle sospese possono essere costituite da composti organici o inorganici di origine antropica, materiale organico proveniente da vegetali, materiale inorganico prodotto da agenti naturali e dall'erosione del suolo. Nelle aree urbane il particolato può avere origine da lavorazioni industriali, dagli impianti di riscaldamento, dall'usura dell'asfalto, degli pneumatici, dei freni e dalle emissioni di scarico degli autoveicoli.

PM<sub>10</sub>: particelle con diametro aerodinamico compreso tra i 2.5 e i 10 µm.

PM<sub>2.5</sub>: particelle con diametro aerodinamico inferiore a 2.5 µm.

E' possibile misurare il campione di PTS o di solo PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub> cambiando le teste di prelievo.

Interferenza o misclassificazione  $\alpha$ : frazione dei conteggi prodotti da particelle alfa che sono registrati erroneamente nel canale di conteggio beta quando si misura un emettitore alfa puro;

Interferenza o misclassificazione  $\beta$ : frazione dei conteggi prodotti da particelle beta che sono registrati erroneamente nel canale di conteggio alfa quando si misura un emettitore beta puro.

$C_{S\alpha}$	numero dei conteggi lordi della sorgente di taratura alfa
$C_{S\beta}$	numero dei conteggi lordi della sorgente di taratura beta
$C_{L\alpha}$	numero dei conteggi lordi del campione nel canale di conteggio alfa
$C_{L\beta}$	numero dei conteggi lordi del campione nel canale di conteggio beta
$C_{F\alpha}$	numero dei conteggi di bianco nel canale di conteggio alfa
$C_{F\beta}$	numero dei conteggi di bianco nel canale di conteggio beta
$A_{\alpha}$	attività dello standard di taratura alfa (Bq)
$A_{\beta}$	attività dello standard di taratura beta (Bq)
t	durata della misura (s)
$\epsilon_{\alpha}$	efficienza di rivelazione alfa



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE NELLE POLVERI TOTALI SOSPESE TRAMITE CONTEGGIO ALFA TOTALE E BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 14</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 6	

$\varepsilon_{\beta}$	efficienza di rivelazione beta
$C_{\alpha \rightarrow \beta}$	numero di conteggi beta misurati quando viene conteggiato uno standard di taratura alfa emettitore
$C_{\alpha}$	numero di conteggi alfa quando viene conteggiato uno standard di taratura alfa emettitore
$\tau$	parametro di interferenza o misclassificazione
$C_{N\alpha}$	numero dei conteggi netti del campione nel canale di conteggio alfa
$C_{N\beta}$	numero dei conteggi netti del campione nel canale di conteggio beta
$V$	volume di campione aspirato ( $m^3$ )
$c_{\alpha}$	concentrazione di attività alfa totale ( $Bq/m^3$ )
$c_{\beta}$	concentrazione di attività beta totale ( $Bq/m^3$ )
$u(c_{\alpha})$	incertezza tipo composta della concentrazione di attività alfa totale ( $Bq/m^3$ )
$u(c_{\beta})$	incertezza tipo composta della concentrazione di attività beta totale ( $Bq/m^3$ )
$U(c_{\alpha})$	incertezza estesa della concentrazione di attività alfa totale ( $Bq/m^3$ )
$U(c_{\beta})$	incertezza estesa della concentrazione di attività beta totale ( $Bq/m^3$ )
$k$	fattore di copertura
$c^*$	soglia di decisione ( $Bq/m^3$ )
$c^{\#}$	limite di rivelabilità ( $Bq/m^3$ )

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'aspirazione del particolato atmosferico mediante una pompa, facendolo depositare su un filtro di vari materiali (fibra di vetro, carta, acetato o nitrato di cellulosa) da prelevare giornalmente. Il metodo non prevede un pretrattamento particolare, in quanto il filtro viene messo a contare in un contatore proporzionale a flusso di gas o in un contatore solido a scintillazione con possibilità di discriminazione alfa/beta.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Filtri di vari materiali (fibra di vetro, carta, acetato o nitrato di cellulosa) di diametro compatibile con quello del rivelatore, scelti in base all'esperienza del laboratorio
- Sorgenti di taratura certificate di alfa emettitori e beta emettitori
- Stazione di prelievo per l'aspirazione del particolato atmosferico
- Contatore proporzionale a flusso di gas o contatore solido a scintillazione con possibilità di discriminazione alfa/beta

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Pretrattamento del campione

Per il prelievo e pretrattamento del campione si rimanda alla scheda MET-09; in generale il conteggio alfa totale e beta totale viene eseguito sullo stesso filtro sul quale è stata effettuata la misura di spettrometria gamma.

All'atto del prelievo del filtro determinare il volume  $V$  di campione aspirato; se il filtro ha dimensioni maggiori rispetto a quelle del rivelatore è opportuno ritagiarlo fino a una dimensione adeguata al rivelatore stesso; per la fase di misura è sufficiente introdurre il filtro sul piattello portacampione e procedere con il conteggio. Prima del conteggio alfa totale e beta totale è necessario aspettare almeno 120 ore dal momento del prelievo, per fare decadere la radioattività naturale a breve emivita.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE NELLE POLVERI TOTALI SOSPESE TRAMITE CONTEGGIO ALFA TOTALE E BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 14</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 6	

## 7.2. Misura radiometrica

Le attività alfa e beta totali per unità di volume sono determinate contando i campioni per un idoneo tempo di misura. Le stesse condizioni di misura e la stessa strumentazione devono essere utilizzate per la misura di campione, bianco e sorgenti di taratura. Il tempo di conteggio da utilizzare dipende dai ratei di conteggio di campione e fondo e dalla sensibilità di misura che si desidera ottenere.

I conteggi lordi alfa e beta, rispettivamente  $C_{L\alpha}$  e  $C_{L\beta}$ , devono essere entrambi corretti per il contributo del bianco; il conteggio lordo beta devono essere corretti per il parametro di interferenza o misclassificazione alfa-beta.

## 7.3. Preparazione e misura del bianco

Effettuare una misura di bianco utilizzando filtri puliti; è opportuno impostare un tempo di misura uguale al tempo di conteggio dei campioni, determinando conteggio di bianco  $C_{F\alpha}$  e  $C_{F\beta}$  nelle finestre alfa e beta rispettivamente.

*Nota:*

*per applicare le formule riportate nei paragrafi successivi la durata delle misure del campione di fondo deve essere uguale alla durata delle misure dei campioni dalle quali il fondo deve essere sottratto.*

## 7.4. Preparazione della sorgente di taratura

Per effettuare la taratura sono necessarie una sorgente di taratura alfa e una sorgente di taratura beta.

Le sorgenti di taratura vanno scelte in base ai radionuclidi che si presume siano presenti in maggior quantità nel particolato.

Per la taratura alfa si possono utilizzare sorgenti di  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$  o uranio. La presenza di fotoni gamma a bassa energia non comporta un'apprezzabile distorsione del valore dell'efficienza alfa. La differente energia delle particelle alfa tra i radionuclidi indicati può invece generare valori di efficienza leggermente diversi. Se si utilizza uranio, che ha energia alfa inferiore rispetto ai transuranici, si tende a sovrastimare l'attività di questi ultimi.

Per la taratura beta si può utilizzare una sorgente di  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ , correggendo eventualmente per il decadimento radioattivo. Si può fare anche uso di preparati di KCl, sfruttando le emissioni beta del  $^{40}\text{K}$ ; in questi casi può essere opportuno verificare il contributo all'efficienza dovuto ai raggi gamma ad alta energia del  $^{40}\text{K}$ .

L'efficienza di conteggio e l'incertezza associata vengono determinate usando una sorgente di taratura costituita da un filtro tracciato con una sorgente di riferimento, preparata da istituti di metrologia o dal laboratorio stesso. La preparazione delle sorgenti può essere difficoltosa, in quanto prevede la distribuzione uniforme della sorgente liquida sul filtro con una pipetta. Il filtro deve asciugare senza piegarsi o accartocciarsi. L'alternativa più comoda è l'acquisto di filtri tracciati con sorgenti certificate a cura di istituti di metrologia.

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Misura dell'efficienza di rivelazione

Sottoporre a misura la sorgente certificata di attività nota  $A_\alpha$  e incertezza  $u(A_\alpha)$  per un tempo di conteggio adeguato in modo da ottenere almeno  $10^4$  conteggi.

Calcolare il valore dell'efficienza di rivelazione alfa  $\epsilon_\alpha$ :

$$\epsilon_\alpha = \frac{(C_{S\alpha} - C_{F\alpha})}{t \cdot A_\alpha}$$

Stimare l'incertezza tipo  $u(\epsilon_\alpha)$  associata ad  $\epsilon_\alpha$ :

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE NELLE POLVERI TOTALI SOSPESE TRAMITE CONTEGGIO ALFA TOTALE E BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 14</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 6	

$$u(\varepsilon_\alpha) = \varepsilon_\alpha \cdot \sqrt{\left(\frac{\sqrt{C_{S_\alpha}^2 + C_{F_\alpha}^2}}{C_{S_\alpha} - C_{F_\alpha}}\right)^2 + \left(\frac{u(A_\alpha)}{A_\alpha}\right)^2}$$

Sottoporre a misura la sorgente certificata di attività nota  $A_\beta$  e incertezza  $u(A_\beta)$  per un tempo di conteggio adeguato in modo da ottenere almeno  $10^4$  conteggi.

Calcolare il valore dell'efficienza di rivelazione beta  $\varepsilon_\beta$ :

$$\varepsilon_\beta = \frac{(C_{S_\beta} - C_{F_\beta})}{t \cdot A_\beta}$$

Stimare l'incertezza tipo  $u(\varepsilon_\beta)$  associata ad  $\varepsilon_\beta$ :

$$u(\varepsilon_\beta) = \varepsilon_\beta \cdot \sqrt{\left(\frac{\sqrt{C_{S_\beta}^2 + C_{F_\beta}^2}}{C_{S_\beta} - C_{F_\beta}}\right)^2 + \left(\frac{u(A_\beta)}{A_\beta}\right)^2}$$

*Nota:*

*in entrambe le espressioni sull'incertezza associata all'efficienza si assume che il contributo dell'incertezza associata alla durata della misura  $t$  sia trascurabile.*

Calcolare il parametro di interferenza o misclassificazione alfa – beta,  $\tau$ , secondo la seguente equazione:

$$\tau = \frac{C_{\alpha \rightarrow \beta}}{C_\alpha}$$

## 8.2. Concentrazione di attività del campione e incertezza composta ed estesa

L'attività alfa totale per unità di volume,  $c_\alpha$ , si calcola secondo la seguente equazione:

$$c_\alpha = \frac{C_{N\alpha}}{\varepsilon_\alpha \cdot t \cdot V}$$

Stimare l'incertezza composta  $u(c_\alpha)$  sommando in quadratura tutti i contributi significativi:

$$u(c_\alpha) = c_\alpha \cdot \sqrt{\left(\frac{u(C_{N\alpha})}{C_{N\alpha}}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon_\alpha)}{\varepsilon_\alpha}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

L'incertezza estesa  $U(c_\alpha)$  (probabilità di copertura pari al 95%) si esprime come segue:

$$U(c_\alpha) = k \cdot u(c_\alpha)$$

L'attività beta totale per unità di volume,  $c_\beta$ , si calcola secondo la seguente equazione:

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE NELLE POLVERI TOTALI SOSPESE TRAMITE CONTEGGIO ALFA TOTALE E BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 14</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 6	

$$c_{\beta} = \frac{C_{N\beta} - \tau \cdot C_{N\alpha}}{\varepsilon_{\beta} \cdot t \cdot V}$$

Stimare l'incertezza composta  $u(c_{\beta})$  sommando in quadratura tutti i contributi significativi:

$$u(c_{\beta}) = c_{\beta} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(C_{N\beta})}{(C_{N\beta} - \tau \cdot C_{N\alpha})}\right)^2 + \left(\frac{C_{N\alpha} \cdot u(\tau)}{C_{N\beta} - \tau \cdot C_{N\alpha}}\right)^2 + \left(\frac{\tau \cdot u(C_{N\alpha})}{C_{N\beta} - \tau \cdot C_{N\alpha}}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon_{\beta})}{\varepsilon_{\beta}}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

L'incertezza relativa di  $\tau$ ,  $u(\tau)$ , si calcola secondo la seguente equazione:

$$u(\tau) = \sqrt{u(C_{\alpha \rightarrow \beta}) + u(C_{\alpha})}$$

L'incertezza estesa  $U(c_{\beta})$  (probabilità di copertura pari al 95%) si esprime come segue:

$$U(c_{\beta}) = k \cdot u(c_{\beta})$$

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello del Currie (vedi manuale. Par 1.5.5. – Limiti caratteristici).

La soglia di decisione per la concentrazione alfa totale,  $c_{\alpha}^*$  si esprime come segue:

$$c_{\alpha}^* = \frac{2.33 \cdot \sqrt{C_{F\alpha}}}{\varepsilon_{\alpha} \cdot t \cdot V}$$

La soglia di decisione per la concentrazione beta totale,  $c_{\beta}^*$  si esprime – in forma approssimata – come segue:

$$c_{\beta}^* \cong \frac{2.33 \cdot \sqrt{C_{F\beta}} + \tau \cdot C_{N\alpha}}{\varepsilon_{\beta} \cdot t \cdot V}$$

*Nota:*

*l'espressione non approssimata della soglia di decisione per la concentrazione beta totale è riportata in MET-15.*

Il limite di rivelabilità  $c_{\alpha}^{\#}$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), si esprime come segue:

$$c_{\alpha}^{\#} = \frac{4,65 \cdot \sqrt{C_{F\alpha}} + 2,71}{\varepsilon_{\alpha} \cdot t \cdot V}$$

Il limite di rivelabilità  $c_{\beta}^{\#}$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), si esprime – in forma approssimata – come segue:

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE NELLE POLVERI TOTALI SOSPESE TRAMITE CONTEGGIO ALFA TOTALE E BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 14</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 6	

$$c_{\beta}^{\#} \cong \frac{4,65 \cdot \sqrt{C_{F\beta}} + 2,71 + \tau \cdot C_{N\alpha}}{\varepsilon_{\beta} \cdot t \cdot V}$$

*Nota:*

*l'espressione non approssimata del limite di rivelabilità per la concentrazione beta totale è riportata in MET-15.*

## 10. Controllo di qualità del metodo

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

Il controllo di qualità è effettuato su tutta la strumentazione utilizzata secondo le rispettive procedure e scadenze descritte nei manuali e/o nelle istruzioni operative.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE IN MATRICI SOLIDE TRAMITE CONTEGGIO ALFA TOTALE E BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 15</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 6	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione di un metodo di stima dell'attività alfa totale e beta totale in campioni di suolo. La norma di riferimento (ISO 18589-6: 2009) descrive le modalità di preparazione per campioni di suolo, ma può essere estesa a matrici con caratteristiche simili, quali sedimenti, DMOS, fanghi. L'utilità di questa procedura è duplice: permette di fare uno screening su un elevato numero di campioni e di indirizzare le successive analisi di approfondimento sui campioni con maggiore attività, individuando le metodiche più adatte.

## 2. Classificazione

Metodo normato

## 3. Riferimenti bibliografici

ISO 18589-6 (2009) Measurement of gross alpha and gross beta activities

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

m	massa del campione sottoposto a prova (kg)
$A_{\alpha}$	attività dello standard di taratura alfa emettitore (Bq)
$A_{\beta}$	attività dello standard di taratura beta emettitore (Bq)
$t_g$	durata della misura del campione (s)
$t_0$	durata della misura del fondo (s)
$t_{s\alpha}$	durata della misura dello standard di taratura alfa emettitore (s)
$t_{s\beta}$	durata della misura dello standard di taratura beta emettitore (s)
$r_{g\alpha}$	rateo di conteggio lordo nella finestra $\alpha$ ( $s^{-1}$ )
$r_{g\beta}$	rateo di conteggio lordo nella finestra $\beta$ ( $s^{-1}$ )
$r_{0\alpha}$	rateo di conteggio del fondo nella finestra $\alpha$ ( $s^{-1}$ )
$r_{0\beta}$	rateo di conteggio del fondo nella finestra $\beta$ ( $s^{-1}$ )
$r_{s\alpha}$	rateo di conteggio dello standard di taratura alfa emettitore ( $s^{-1}$ )
$r_{s\beta}$	rateo di conteggio dello standard di taratura beta emettitore ( $s^{-1}$ )
$r_{s\alpha \rightarrow \beta}$	rateo di conteggio beta misurato quando viene conteggiato uno standard di taratura alfa emettitore ( $s^{-1}$ )
$c_{\alpha}$	concentrazione di attività alfa totale (Bq/kg)
$c_{\beta}$	concentrazione di attività beta totale (Bq/kg)
$\epsilon_{\alpha}$	efficienza di rivelazione alfa
$\epsilon_{\beta}$	efficienza di rivelazione beta
$\tau$	parametro di interferenza
u	incertezza tipo composta
$c^*$	soglia di decisione (Bq/kg)
$c^{\#}$	limite di rivelabilità (Bq/kg)
terra fine:	particelle con diametro inferiore a 2 mm (frazione passante a 2 mm)
scheletro:	particelle con diametro superiore a 2 mm (frazione non passante a 2 mm)

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE IN MATRICI SOLIDE TRAMITE CONTEGGIO ALFA TOTALE E BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 15</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 6	

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa su:

- macinazione del campione (suolo, DMOS, fango, sedimento) fino a una granulometria di 200 µm e deposizione di un'aliquota su un piattello portacampione, sul quale viene distribuita nel modo più uniforme e sottile possibile e fissata mediante un apposito agente fissante;
- l'attività alfa totale e beta totale sono determinate utilizzando un contatore proporzionale a flusso di gas o un contatore solido a scintillazione.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

Tutti i reagenti sono di grado analitico e devono essere conservati a temperatura ambiente; i reagenti da utilizzare sono i seguenti:

- Solvente per sgrassare i piattelli
- Agente fissante (ad esempio in commercio si trova il nitrato di cellulosa Parlodion<sup>®</sup>, diluizione 10 g/L in acetone)
- Piattelli portacampione in acciaio inox, con diametro adatto allo strumento di misura
- Mixer o mortaio o mulino a palle
- Bilancia analitica
- Contatore proporzionale a flusso di gas o contatore solido a scintillazione, dotati di un circuito per la discriminazione alfa/beta

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Pretrattamento del campione

Per ottenere l'aliquota di campione da sottoporre a prova seguire i seguenti passaggi:

- pretrattare il campione come descritto nella scheda MET-11, fino a separare la terra fine dallo scheletro;
- prelevare un'aliquota di terra fine e macinarla finemente (con mixer, mortaio o mulino a palle), fino a ottenere una polvere con granulometria 200 µm. Se si utilizza un mulino a palle, regolare numero di giri e tempo di macinazione fino ad ottenere la granulometria desiderata;
- omogeneizzare la polvere ottenuta;
- sgrassare il piattello portacampione con un solvente;
- depositare uniformemente sul piattello una massa nota m dell'aliquota di prova setacciata a 200 µm, in modo da ottenere uno strato il più possibile sottile, con un deposito superficiale inferiore a 20 mg/cm<sup>2</sup>; la massa depositata sul piattello deve rientrare nell'intervallo della curva di taratura;
- posizionare il piattello portacampione su una superficie orizzontale;
- rivestire con un agente fissante il campione depositato sul piattello portacampione, lasciandolo poi evaporare a temperatura ambiente, in modo da fissare in modo permanente il campione al piattello.

Utilizzare la stessa quantità di agente fissante usata per la preparazione delle sorgenti di taratura.

Il campione preparato deve essere opportunamente riposto prima della misura, per evitarne la contaminazione. E' inoltre importante considerare che fenomeni di autoassorbimento, dipendenti dalla matrice e dallo spessore dello strato depositato, possono provocare una sottostima dell'attività, in particolare dell'alfa totale; per questo motivo è opportuno preparare piattelli con spessore il più possibile uniforme e costante.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE IN MATRICI SOLIDE TRAMITE CONTEGGIO ALFA TOTALE E BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 15</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 6	

## 7.2. Misura radiometrica

Le attività alfa e beta totali per unità di massa sono determinate contando i campioni per un idoneo tempo di misura. Le stesse condizioni di misura e la stessa strumentazione devono essere utilizzate per la misura di campione, fondo e sorgenti di taratura. Il tempo di conteggio da utilizzare dipende dai ratei di conteggio di campione e fondo e dalla sensibilità di misura che si desidera ottenere.

I ratei lordi di conteggio nelle finestre alfa e beta, rispettivamente  $r_{g\alpha}$  e  $r_{g\beta}$ , devono essere entrambi corretti per il contributo del fondo, mentre il rateo di conteggio lordo nella finestra beta,  $r_{g\beta}$ , deve essere corretto per il parametro di interferenza alfa-beta.

## 7.3. Preparazione e misura del fondo

Utilizzare un piattello portacampione opportunamente sgrassato per determinare i ratei conteggio di fondo  $r_{0\alpha}$  e  $r_{0\beta}$  nelle finestre alfa e beta rispettivamente.

## 7.4. Taratura

L'efficienza di conteggio e l'incertezza associata vengono determinate usando una sorgente di taratura costituita da un suolo tracciato con una sorgente di riferimento, preparata da istituti di metrologia o dal laboratorio stesso. Nel secondo caso è opportuno utilizzare lo stesso suolo usato per le analisi, opportunamente omogeneizzato e tracciato separatamente con sorgenti di riferimento alfa e beta, in misura sufficiente a garantire che la radioattività, sia artificiale che naturale, già presente nel campione di suolo rappresenti meno del 2% dell'attività totale nel suolo di riferimento.

Le soluzioni di riferimento normalmente utilizzate per i radionuclidi artificiali alfa emettitori sono  $^{241}\text{Am}$  e  $^{239}\text{Pu}$  (in quest'ultimo caso bisogna tenere in considerazione la presenza di impurità di  $^{241}\text{Pu}$ ). Le soluzioni usate per i beta emettitori in genere sono  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ . Come radionuclidi naturali si possono usare  $U_{\text{nat}}$  e  $^{40}\text{K}$ .

La sorgente di taratura deve essere conservata nell'essiccatore a causa della natura igroscopica del suolo. E' inoltre consigliabile scegliere opportune finestre alfa e beta in modo da minimizzare la misclassificazione beta – alfa; in questo modo è sufficiente considerare solo il parametro di interferenza alfa – beta. Diversamente, sarà necessario considerare entrambi i parametri di interferenza (alfa – beta e beta – alfa).

Essendo molto difficile preparare un campione avente caratteristiche identiche a quelle della sorgente di taratura, per evitare differenze di autoassorbimento tra campione e sorgente è utile costruire una curva di taratura massa del campione vs efficienza di conteggio.

### Preparazione della sorgente di taratura

- Depositare sul piattello portacampione un sottile strato di suolo tracciato, seguendo la procedura descritta per il pretrattamento del campione;
- selezionare l'ampiezza delle finestre alfa e beta;
- selezionare i tempi di conteggio  $t_{s\alpha}$  e  $t_{s\beta}$  in modo da avere almeno  $10^4$  conteggi nelle finestre alfa e beta rispettivamente;
- determinare il rateo di conteggio della sorgente di taratura nella rispettiva finestra;
- nel caso di conteggio di una sorgente di taratura beta, verificare che il rateo di conteggio alfa sia zero o compatibile con il rateo di conteggio di fondo.

Nel caso di conteggio di una sorgente di taratura alfa, calcolare  $\tau$ , fattore di correzione per l'interferenza o misclassificazione alfa – beta, secondo la seguente equazione:

$$\tau = \frac{r_{S\alpha \rightarrow \beta}}{r_{S\alpha}}$$



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE IN MATRICI SOLIDE TRAMITE CONTEGGIO ALFA TOTALE E BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 15</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 6	

dove  $r_{s\alpha \rightarrow \beta}$  rappresenta il rateo di conteggio nella finestra beta quando viene misurata una sorgente di taratura costituita da un alfa emettitore.

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Misura dell'efficienza di rivelazione

Calcolare l'efficienza di conteggio alfa  $\varepsilon_\alpha$  dividendo il rispettivo rateo di conteggio per l'attività della sorgente di taratura, secondo la seguente equazione:

$$\varepsilon_\alpha = \frac{r_{s\alpha} - r_{0\alpha}}{A_\alpha}$$

L'incertezza relativa di  $\varepsilon_\alpha$  si calcola secondo la seguente equazione:

$$u_{\text{rel}}^2[\varepsilon_\alpha(m)] = u_{\text{rel}}^2(r_{s\alpha} - r_{0\alpha}) + u_{\text{rel}}^2(A_\alpha) = \frac{\left(\frac{r_{s\alpha}}{t_{s\alpha}} + \frac{r_{0\alpha}}{t_0}\right)}{(r_{s\alpha} - r_{0\alpha})^2} + u_{\text{rel}}^2(A_\alpha)$$

$u_{\text{rel}}^2(A_\alpha)$  include tutte le fonti di incertezza legate alla sorgente di taratura (incertezza della soluzione di riferimento e incertezza legata alla preparazione della sorgente di taratura).

Calcolare l'efficienza di conteggio alfa  $\varepsilon_\beta$  dividendo il rispettivo rateo di conteggio per l'attività della sorgente di taratura, secondo la seguente equazione:

$$\varepsilon_\beta = \frac{r_{s\beta} - r_{0\beta}}{A_\beta}$$

L'incertezza relativa di  $\varepsilon_\beta$  si calcola secondo la seguente equazione:

$$u_{\text{rel}}^2[\varepsilon_\beta(m)] = u_{\text{rel}}^2(r_{s\beta} - r_{0\beta}) + u_{\text{rel}}^2(A_\beta) = \frac{\left(\frac{r_{s\beta}}{t_{s\beta}} + \frac{r_{0\beta}}{t_0}\right)}{(r_{s\beta} - r_{0\beta})^2} + u_{\text{rel}}^2(A_\beta)$$

$u_{\text{rel}}^2(A_\beta)$  include tutte le fonti di incertezza legate alla sorgente di taratura (incertezza della soluzione di riferimento e incertezza legata alla preparazione della sorgente di taratura).

### 8.2. Attività massica del campione e incertezza composta ed estesa

L'attività alfa totale per unità di massa,  $c_\alpha$ , si calcola secondo la seguente equazione:

$$c_\alpha = \frac{(r_{g\alpha} - r_{0\alpha})}{m \cdot \varepsilon_\alpha(m)} = (r_{g\alpha} - r_{0\alpha}) \cdot w$$

dove

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE IN MATRICI SOLIDE TRAMITE CONTEGGIO ALFA TOTALE E BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 15</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 6	

$$w = \frac{1}{m \cdot \varepsilon_{\alpha}(m)}$$

Stimare l'incertezza composta  $u(c_{\alpha})$  secondo la seguente equazione:

$$u(c_{\alpha}) = \sqrt{w^2 \cdot [u^2(r_{g\alpha}) + u^2(r_{0\alpha})] + c_{\alpha}^2 \cdot u_{rel}^2(w)} = \sqrt{w^2 \cdot \left( \frac{r_{g\alpha}}{t_g} + \frac{r_{0\alpha}}{t_0} \right) + c_{\alpha}^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

dove l'incertezza del tempo di conteggio viene trascurata.

L'incertezza relativa di  $w$  si calcola secondo la seguente equazione :

$$u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2[\varepsilon_{\alpha}(m)] + u_{rel}^2(m)$$

L'attività beta totale per unità di massa,  $c_{\beta}$ , si calcola secondo la seguente equazione:

$$c_{\beta} = \frac{r_{g\beta} - r_{0\beta} - \tau \cdot (r_{g\alpha} - r_{0\alpha})}{m \cdot \varepsilon_{\beta}(m)} = [r_{g\beta} - r_{0\beta} - \tau \cdot (r_{g\alpha} - r_{0\alpha})] \cdot w$$

Stimare l'incertezza composta  $u(c_{\beta})$  secondo la seguente equazione:

$$u(c_{\beta}) = \sqrt{w^2 \cdot \left[ \left( \frac{r_{g\beta}}{t_g} + \frac{r_{0\beta}}{t_0} \right) + T(\tau) \right] + c_{\beta}^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

dove:

$$T(\tau) = (r_{g\alpha} - r_{0\alpha})^2 \cdot u^2(\tau) + \tau^2 \cdot \left( \frac{r_{g\alpha}}{t_g} + \frac{r_{0\alpha}}{t_0} \right)$$

dove l'incertezza del tempo di conteggio viene trascurata.

L'incertezza relativa di  $w$  si calcola secondo la seguente equazione:

$$u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2[\varepsilon_{\beta}(m)] + u_{rel}^2(m)$$

L'incertezza relativa di  $\tau$  si calcola secondo la seguente equazione:

$$u(\tau) = \sqrt{\frac{\tau \cdot (\tau + 1)}{(r_{s\alpha} \cdot t_{s\alpha})}}$$

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello Bayesiano (vedi manuale. Par 1.5.5. – Limiti caratteristici).

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA E BETA TOTALE IN MATRICI SOLIDE TRAMITE CONTEGGIO ALFA TOTALE E BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 15</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 6	

La soglia di decisione dell'attività alfa totale per unità di massa,  $c_{\alpha}^*$ , si ottiene secondo l'equazione:

$$c_{\alpha}^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{\frac{r_{0\alpha}}{t_g} + \frac{r_{0\alpha}}{t_0}}$$

in genere si pone  $k_{1-\alpha} = 1.65$ .

La soglia di decisione dell'attività beta totale per unità di massa,  $c_{\beta}^*$ , si ottiene secondo l'equazione:

$$c_{\beta}^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{\frac{\tau \cdot (r_{g\alpha} - r_{0\alpha}) + r_{0\beta}}{t_g} + \frac{r_{0\beta}}{t_0} + T(\tau)}$$

in genere si pone  $k_{1-\alpha} = 1.65$ .

Il limite di rivelabilità dell'attività alfa totale per unità di massa,  $c_{\alpha}^{\#}$ , si ottiene secondo l'equazione:

$$c_{\alpha}^{\#} = \frac{2c_{\alpha}^* + (k^2 \cdot w)/t_g}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

dove  $k = k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = 1.65$ .

Il limite di rivelabilità dell'attività beta totale per unità di massa,  $c_{\beta}^{\#}$ , si ottiene secondo l'equazione:

$$c_{\beta}^{\#} = \frac{2c_{\beta}^* + (k^2 \cdot w)/t_g}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

dove  $k = k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = 1.65$ .

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

Il controllo di qualità è effettuato su tutta la strumentazione utilizzata secondo le rispettive procedure e scadenze descritte nei manuali e/o nelle istruzioni operative.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLA DIETA MISTA E NEGLI ALIMENTI SOLIDI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 16</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 8	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la determinazione della concentrazione di <sup>90</sup>Sr nella dieta mista e negli alimenti solidi. Essa si applica nei casi in cui si ritenga accettabile ottenere il risultato analitico almeno tre settimane dopo la data di inizio del procedimento analitico.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

C. Osimani, V. Aspesi: Metodologie di misura per analisi di contaminazione da stronzio 89-90. ENEL (1987)

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

- Q<sub>Sr</sub> quantità totale del carrier di stronzio addizionato (mL)
- C<sub>Sr</sub> concentrazione del carrier di stronzio (in ppm o µg/mL)
- Q<sub>tot</sub> quantità della soluzione del residuo (mL)
- Q<sub>prel</sub> quantità del prelievo effettuato (mL)
- Q<sub>dil</sub> quantità a cui è stato diluito il prelievo (mL)
- Q<sub>Y</sub> quantità totale del carrier di ittrio addizionato (mL)
- C<sub>Y</sub> concentrazione del carrier di ittrio (in ppm o µg/mL)
- P<sub>oss</sub> quantità dell'ossido di ittrio pesata dopo la calcinazione (mg)
- R<sub>Sr</sub> resa chimica di estrazione per stronzio
- AA concentrazione di stronzio determinata per assorbimento atomico (in ppm o µg/mL)
- R<sub>Y</sub> resa chimica di estrazione per ittrio
- ε efficienza di conteggio
- C<sub>LS</sub> numero di conteggi lordi della sorgente di taratura
- C<sub>F</sub> numero di conteggi di fondo
- a<sub>S</sub> attività per unità di massa dello standard di <sup>90</sup>Sr alla data di misura (Bq/g)
- m<sub>S</sub> massa della soluzione standard usata per la taratura (g)
- t tempo di conteggio della sorgente di taratura, del fondo e del campione (s)
- a attività di <sup>90</sup>Sr per unità di massa riferito alla data di prelievo (Bq/kg)
- C<sub>L</sub> numero di conteggi lordi del campione
- m massa del campione analizzato (kg)
- λ<sub>Y</sub> costante di decadimento di <sup>90</sup>Y (s<sup>-1</sup>)
- λ<sub>Sr</sub> costante di decadimento di <sup>90</sup>Sr (s<sup>-1</sup>)
- T<sub>1</sub> intervallo di tempo tra la data di prelievo del campione e la data di separazione (s)
- T<sub>2</sub> intervallo di tempo tra la data di separazione e la data di inizio misura (s)
- u<sub>rip</sub> incertezza di ripetibilità del metodo, espressa come valore relativo
- a\* soglia di decisione (Bq/kg)
- a# limite di rivelabilità (Bq/kg)

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLA DIETA MISTA E NEGLI ALIMENTI SOLIDI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 16</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 8	

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'estrazione di <sup>90</sup>Y in condizioni di equilibrio secolare con <sup>90</sup>Sr e la sua misura tramite contatore beta a basso fondo.

In particolare gli stadi analitici previsti sono:

- incenerimento del campione
- eliminazione degli interferenti radiometrici (<sup>210</sup>Pb e <sup>210</sup>Bi)
- estrazione mediante acido etil-esil ortofosforico (HDEHP) di <sup>90</sup>Y e degli interferenti con simile comportamento chimico
- crescita fino all'equilibrio secolare di <sup>90</sup>Y da <sup>90</sup>Sr e sua estrazione mediante HDEHP
- precipitazione di <sup>90</sup>Y come ossalato e conteggio mediante contatore beta a basso fondo

Vengono utilizzati come carrier stronzio e ittrio stabili.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua per laboratorio conforme alla qualità 3 della UNI ISO 3696
- Acqua ossigenata 120 volumi
- Acido cloridrico 6 M
- Acido cloridrico 0,5 M
- Acido cloridrico 0,1 M
- Acido fluoridrico (48%)
- Acido nitrico 3 M
- Acido nitrico 8 M
- Acido ossalico
- Acido ossalico (8%)
- Ammonio idrossido 8 M
- Ammonio idrossido (15%)
- Metanolo
- Stronzio nitrato anidro
- Piombo carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Bismuto carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Stronzio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Tellurio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Ittrio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), concentrata, 10.000 ppm
- Ittrio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), diluita 1.000 ppm
- Soluzione di acido bis (2-etilesil) ortofosforico (HDEHP) 5%
- Soluzione di acido bis (2-etilesil) ortofosforico (HDEHP) 20%
- Soluzione di riferimento di <sup>90</sup>Sr in HCl 0,1 M ( 10 - 100 Bq/g)
- Sodio acetato
- Sodio solfuro
- Toluene
- Contenitore in porcellana o acciaio
- Crogiolo in platino
- Beaker in vetro
- Beuta da 500 mL
- Beuta da vuoto
- Filtri in carta a basso contenuto di ceneri, diametro 45 mm (tipo banda blu)
- Filtri in nitrato di cellulosa (porosità 0,8 µm)
- Imbutto filtrante

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLA DIETA MISTA E NEGLI ALIMENTI SOLIDI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 16</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 8	

- Imbuti separatori da 500 mL
- Matracci tarati da 50 e 200 mL
- Bilancia analitica
- Bilancia tecnica
- Centrifuga
- Contatore beta a basso fondo
- Micropipetta da 1 mL
- Micropipetta da 0,1 mL
- Muffola
- pHmetro
- Piastra riscaldante-agitante
- Spettrofotometro per assorbimento atomico (lampada stronzio) e bruciatore N<sub>2</sub>O-acetilene ((o sistema equivalente per la misura della concentrazione di stronzio – ad esempio ICP-MS)
- Stufa

*Note:*

*tutti i reagenti, salvo diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente. L'acqua ossigenata 120 volumi va conservata in frigorifero. Lo stronzio nitrato anidro va conservato in essiccatore*

*in luogo delle soluzioni standard di carrier possono essere utilizzate soluzioni preparate dal laboratorio a partire da reagenti solidi.*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Separazione di <sup>90</sup>Sr

- Trasferire in un contenitore di porcellana o acciaio il campione essiccato e macinato di cui è stato annotato il peso esatto m;
- incenerire il campione a 550°C (innalzando gradualmente la temperatura) sino ad ottenere ceneri bianche;
- trasferire tutte le ceneri (60 g circa) in una beuta da 500 mL ed aggiungere con cautela 250 mL di HNO<sub>3</sub> 8M e 1,5 mL di HF;
- aggiungere lo stronzio carrier ed annotarne la massa esatta Q<sub>Sr</sub> ;
- aggiungere 1 mL di tellurio carrier (10.000 ppm);
- bollire sotto vigorosa agitazione per 30 minuti circa;
- lasciar raffreddare il campione e separare la parte liquida mediante centrifugazione;
- trasferire la parte solida nella beuta e ripetere la procedura di attacco acido sopra descritta;
- separare la parte liquida per centrifugazione ed unirli a quella precedentemente ottenuta, scartare la frazione solida;
- filtrare sotto vuoto la frazione liquida su filtro in nitrato di cellulosa;
- aggiungere al filtrato acido ossalico in quantità pari alle ceneri analizzate, 7 g di sodio acetato, agitando su piastra per 10 minuti;
- aggiungere la soluzione di ammonio idrossido fino a pH 4,5;
- lasciar raffreddare e filtrare il precipitato su filtro in carta banda blu;
- asciugare il precipitato in stufa (100°C) per circa 1 ora;
- trasferire il precipitato in un Beaker, aggiungere 10 mL di acqua ossigenata 120 volumi, qualche goccia di HNO<sub>3</sub> 8M e scaldare fino a distruzione degli ossalati (soluzione limpida);

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLA DIETA MISTA E NEGLI ALIMENTI SOLIDI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 16</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 8	

- evaporare a secchezza;
- sciogliere il residuo con 30 mL di HCl 0,5 M, ed aggiungere 120 mL di acqua distillata, 1 mL di piombo carrier e 2 mL di bismuto carrier;
- aggiungere, sotto agitazione, 50 mg circa di sodio solfuro sciolto in alcuni mL di acqua distillata. Si osserva la formazione di un precipitato scuro;
- filtrare su filtro in nitrato di cellulosa (0,8 µm) e controllare che il pH del campione sia 1 (in caso contrario correggere con HCl o NH<sub>4</sub>OH diluiti).

*Note:*

*annotare sia il peso secco che il peso fresco. Nel caso delle analisi di dieta mista invece oltre al peso vanno riportati il numero di pasti completi campionati (1 pasto completo corrisponde a circa 1 kg di peso fresco e 0,4 kg di peso secco).*

*la quantità di stronzio aggiunta deve essere ampiamente superiore (2 ordini di grandezza circa) a quella eventualmente presente nel campione. Nel caso dei formaggi, indicativamente, aggiungere 1g di SrNO<sub>3</sub> per 1 kg di peso fresco. Nel caso della dieta mista la quantità necessaria di stronzio è inferiore (circa 0,2 g di SrNO<sub>3</sub> per 1 kg di peso fresco o per pasto).*

*nel caso di una abbondante precipitazione di ossalati può essere più comodo distruggerli per via termica (2 ore in muffola a 750 °C). I carbonati ottenuti vengono cautamente trattati con HNO<sub>3</sub> 3M fino a completa dissoluzione. La soluzione viene evaporata a secchezza procedendo come sopra descritto.*

## 7.2. Separazione di <sup>90</sup>Y

- Trasferire il campione in imbuto separatore, aggiungere 0,1 mL di soluzione di ittrio carrier diluita (1.000 ppm), 150 mL di soluzione di HDEHP (soluzione in toluene, 20% v/v) ed agitare per qualche minuto;
- trasferire la fase acquosa sottostante, contenente lo stronzio, in un altro imbuto separatore e aggiungere 0,1 mL di soluzione di ittrio carrier (1.000 ppm), 150 mL di soluzione di HDEHP al 20% ed agitare per qualche minuto;
- annotare data e ora della separazione di <sup>90</sup>Sr ed inizio crescita di <sup>90</sup>Y;
- trasferire la fase acquosa sottostante in un matraccio tarato di volume Q<sub>tot</sub> (indicativamente da 200 mL), aggiungere 1 mL di soluzione di ittrio carrier (10.000 ppm) e portare il campione a volume (con HCl 0,1 M);
- prelevare una quantità nota di soluzione Q<sub>prel</sub> da diluire al volume Q<sub>dil</sub> con HCl 0,1 M per la determinazione della resa chimica dello stronzio tramite spettrometria di assorbimento atomico;
- trasferire la soluzione in un bicchiere, aggiungere 1 mL (Q<sub>Y</sub> in mL) di soluzione concentrata di ittrio carrier di concentrazione C<sub>Y</sub> (in ppm o µg/L), annotando la quantità aggiunta per la determinazione della resa di estrazione dell'ittrio;
- riprendere dopo due settimane la soluzione e controllare che il valore del pH sia uguale ad 1 in caso contrario correggere con HCl o NH<sub>4</sub>OH diluiti);
- trasferire la soluzione in imbuto separatore, aggiungere 200 mL di soluzione di HDEHP (soluzione in toluene 5% v/v), agitare per qualche minuto e scartare la fase acquosa sottostante. Annotare data ed ora della separazione dell' ittrio (conservare la fase acquosa per l'eventuale determinazione di <sup>89</sup>Sr);
- lavare due volte la fase organica con 200 mL di HCl 0,1 M, agitare per qualche minuto ed eliminare dopo ogni lavaggio la fase acquosa sottostante;
- estrarre due volte la fase organica con 150 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M agitando per qualche minuto;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLA DIETA MISTA E NEGLI ALIMENTI SOLIDI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 16</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 8	

- riunire le fasi acquose in un bicchiere da 600 mL, aggiungere 50 mL di soluzione di acido ossalico all'8% e portare il pH a 2,5 mediante gocciolamento di NH<sub>4</sub>OH 15%. Annotare data ed ora della precipitazione dell' ittrio;
- riscaldare ad ebollizione incipiente fino a completa precipitazione dell'ossalato di ittrio;
- lasciar raffreddare fino a temperatura ambiente, filtrare sottovuoto con filtro banda blu 45 mm (a basso contenuto di ceneri), lavare il filtro con metanolo e lasciarlo asciugare;
- trasferire il filtro contenente il precipitato sul piattello del contatore beta a basso fondo per il conteggio;
- al termine del conteggio beta incenerire il filtro in capsula di platino, in muffola per 5 ore a 900°C. Lasciar raffreddare e pesare l'ossido di ittrio per la determinazione della resa. Annotare il peso P<sub>oss</sub> (in mg).

*Nota:*

*prelievo e diluizione della soluzione cloridrica per la misura tramite spettrofotometria di assorbimento atomico vanno effettuate in modo da ottenere una concentrazione di stronzio che cada nell'intervallo di taratura dello strumento. Indicativamente, se vengono aggiunti 1000 mg di stronzio nitrato e il campione viene diluito a 200 mL, si preleveranno 0,2 mL da diluirsi a 100 mL*

### **7.3. Misura radiometrica**

Il campione precipitato sul filtro è sottoposto a conteggio beta totale su contatore beta a basso fondo. Ogni campione è sottoposto ad una serie di almeno 3 misure consecutive, ciascuna della durata di 8 ore (28.800 s).

### **7.4. Preparazione e misura del bianco**

Trasferire sul portacampioni dello strumento di misura un filtro nuovo a basso contenuto di ceneri e misurarlo con la stessa procedura della misura radiometrica.

*Nota:*

*la misura del campione di bianco deve essere effettuata periodicamente (almeno una volta al mese).*

### **7.5. Preparazione e misura della sorgente di taratura**

- Trasferire in un matraccio da 150 mL un quantitativo noto di soluzione di riferimento di <sup>90</sup>Sr (all'equilibrio secolare con <sup>90</sup>Y) corrispondente a circa 10 Bq di attività;
- aggiungere 1 mL di soluzione carrier di Sr<sup>2+</sup> e 1 mL di soluzione carrier di Y<sup>3+</sup>;
- portare a volume con HCl 0,1 M. Trasferire la soluzione in imbuto separatore, aggiungere 200 mL di soluzione di HDEHP in toluene (5%), agitare per qualche minuto e scartare la fase acquosa sottostante. Annotare data ed ora della separazione di <sup>90</sup>Y (conservare la fase acquosa per l'eventuale determinazione di <sup>89</sup>Sr);
- lavare due volte la fase organica con 200 mL di HCl 0.1 M, agitare per qualche minuto ed eliminare dopo ogni lavaggio la fase acquosa sottostante;
- estrarre due volte la fase organica con 150 mL di HNO<sub>3</sub> 3M agitando per qualche minuto;
- riunire le fasi acquose in un bicchiere da 600 mL, aggiungere 50 mL di soluzione di acido ossalico all'8% e portare il pH a 2.5 mediante gocciolamento di NH<sub>4</sub>OH 15%. Annotare data ed ora della precipitazione di <sup>90</sup>Y;
- riscaldare ad ebollizione incipiente fino a completa precipitazione dell'ossalato di ittrio;
- lasciar raffreddare fino a temperatura ambiente, filtrare sottovuoto con filtro banda blu 45 mm (a basso contenuto di ceneri), lavare il filtro con metanolo e lasciarlo asciugare;



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLA DIETA MISTA E NEGLI ALIMENTI SOLIDI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 16</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 8	

- trasferire il filtro contenente il precipitato sul piattello del contatore beta a basso fondo per il conteggio;
- al termine del conteggio beta incenerire il filtro in capsula di platino ( muffola, 5 ore a 900°C), lasciar raffreddare e pesare l'ossido di ittrio per la determinazione della resa. Annotare il peso P<sub>oss</sub> (in mg).

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Calcolo della resa chimica in stronzio

Determinare la resa chimica dello stronzio (riportata a 1) tramite spettroscopia di assorbimento atomico (fiamma acetilene/N<sub>2</sub>O) (o metodo equivalente) su una aliquota prelevata. Calcolare la resa attraverso la seguente formula:

$$R_{Sr} = \frac{AA \cdot Q_{dil} \cdot Q_{tot}}{Q_{Sr} \cdot C_{Sr} \cdot Q_{pr}}$$

L'incertezza sulla resa chimica in stronzio può essere stimata sulla base dell'incertezza nominale (stimata dal fornitore) delle misure in assorbimento atomico.

### 8.2. Calcolo della resa chimica in ittrio

Determinare la resa chimica (riportata a 1) dell'ittrio per via gravimetrica pesando l'ossido di ittrio ottenuto dalla calcinazione a 900°C del precipitato di ittrio ossalato. Calcolare la resa attraverso la seguente formula (2):

$$R_Y = \frac{P_{oss} \cdot 785,83}{Q_Y \cdot C_Y}$$

L'incertezza sulla resa chimica in ittrio è stimata sulla base dell'esperienza di laboratorio.

### 8.3. Taratura in efficienza - calcolo dell'efficienza di conteggio

Utilizzando i conteggi ricavati dalla misura della sorgente di taratura calcolare l'efficienza ε di conteggio con l'equazione (3):

$$\varepsilon = \frac{C_{LS} - C_F}{a_s \cdot m_s \cdot t \cdot R_Y}$$

*Nota:*

*Si assume che tutte le misure (dello standard di taratura in efficienza, di fondo e del campione) abbiano la stessa durata t.*

L'incertezza associata all'efficienza di conteggio u(ε) è calcolata attraverso la seguente formula (si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sul tempo):

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLA DIETA MISTA E NEGLI ALIMENTI SOLIDI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 16</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 7 di 8	

$$u(\varepsilon) = \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{C_{LS} + C_F}{(C_{LS} - C_F)^2} + \left(\frac{u(a_S)}{a_S}\right)^2 + \left(\frac{u(m_S)}{m_S}\right)^2 + \left(\frac{u(R_Y)}{R_Y}\right)^2}$$

#### 8.4. Calcolo dell'attività massica del campione

Calcolare l'attività massica  $a$  nel campione riferita alla data di prelievo, secondo la formula:

$$a = \frac{(C_L - C_F)}{m \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

L'incertezza composta si ottiene sommando in quadratura tutti i contributi significativi. Nella formula che segue si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sulle costanti di decadimento  $\lambda$  e su tutti i tempi; è stato invece incluso un contributo  $u_{rip}$  (espresso come valore relativo) legato alla ripetibilità del metodo di misura.

$$u(a) = a \cdot \sqrt{\frac{C_L + C_F}{(C_L - C_F)^2} + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u(R_{Sr})}{R_{Sr}}\right)^2 + \left(\frac{u(R_Y)}{R_Y}\right)^2 + u_{rip}^2}$$

L'incertezza estesa (probabilità di copertura pari al 95%) si esprime come segue:

$$U(a) = 2 \cdot u(a)$$

### 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello del Currie (vedi Manuale).

La soglia di decisione  $a^*$  riferita alla data di prelievo del campione si esprime come segue:

$$a^* = \frac{2,33 \cdot \sqrt{C_F}}{m \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

Il limite di rivelabilità  $a^\#$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), è riferito alla data di prelievo del campione e si esprime come segue:

$$a^\# = \frac{4,65 \cdot \sqrt{C_F} + 2,71}{m \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

### 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

La taratura in efficienza di rivelazione viene effettuata durante la messa a punto del metodo e, successivamente, ogni volta che il sistema di misura subisce un intervento di riparazione che ne

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLA DIETA MISTA E NEGLI ALIMENTI SOLIDI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 16</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 8 di 8	

modifica la risposta in efficienza. La taratura del rivelatore viene monitorata e verificata mensilmente attraverso i controlli di corretto funzionamento, e rimane validata fino a quando non si evidenziano scostamenti dai parametri di riferimento.

## 11. Interferenze

In presenza di elevate quantità di radionuclidi delle serie naturali, la separazione radiochimica può non essere completa, il fenomeno può essere evidenziato mediante la valutazione del tempo di dimezzamento e, se possibile mediante analisi visuale dello spettro.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 17</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 7	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la determinazione della concentrazione di <sup>90</sup>Sr nel latte.

Essa si applica nei casi in cui si ritenga accettabile ottenere il risultato analitico almeno tre settimane dopo la data di inizio del procedimento analitico.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Lombardia).

## 3. Riferimenti bibliografici

C. Osimani, V. Aspesi: Metodologie di misura per analisi di contaminazione da stronzio 89-90. ENEL (1987)

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$Q_{Sr}$	quantità totale del carrier di stronzio addizionato (mL)
$C_{Sr}$	concentrazione del carrier di stronzio (in ppm o $\mu\text{g/mL}$ )
$Q_{tot}$	quantità della soluzione del residuo (mL)
$Q_{prel}$	quantità del prelievo effettuato (mL)
$Q_{dil}$	quantità a cui è stato diluito il prelievo (mL)
$Q_Y$	quantità totale del carrier di ittrio addizionato (mL)
$C_Y$	concentrazione del carrier di ittrio (in ppm o $\mu\text{g/mL}$ )
$P_{oss}$	quantità dell'ossido di ittrio pesata dopo la calcinazione (mg)
$R_{Sr}$	resa chimica di estrazione per stronzio
AA	concentrazione di stronzio determinata per assorbimento atomico (in ppm o $\mu\text{g/mL}$ )
$R_Y$	resa chimica di estrazione per ittrio
$\epsilon$	efficienza di conteggio
$C_{LS}$	numero di conteggi lordi della sorgente di taratura
$C_F$	numero di conteggi di fondo
$a_S$	attività per unità di massa dello standard di <sup>90</sup> Sr alla data di misura (Bq/g)
$m_S$	massa della soluzione standard usata per la taratura (g)
t	tempo di conteggio della sorgente di taratura, del fondo e del campione (s)
a	attività di <sup>90</sup> Sr per unità di massa riferito alla data di prelievo (Bq/kg)
$C_L$	numero di conteggi lordi del campione
m	massa del campione analizzato (kg)
$\lambda_Y$	costante di decadimento di <sup>90</sup> Y ( $\text{s}^{-1}$ )
$\lambda_{Sr}$	costante di decadimento di <sup>90</sup> Sr ( $\text{s}^{-1}$ )
$T_1$	intervallo di tempo tra la data di prelievo del campione e la data di separazione (s)
$T_2$	intervallo di tempo tra la data di separazione e la data di inizio misura (s)
$u_{rip}$	incertezza di ripetibilità del metodo, espressa come valore relativo
$a^*$	soglia di decisione (Bq/kg)
$a^\#$	limite di rivelabilità (Bq/kg)

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 17</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 7	

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'estrazione di <sup>90</sup>Y in condizioni di equilibrio secolare con <sup>90</sup>Sr e la sua misura tramite contatore beta a basso fondo.

In particolare gli stadi analitici previsti sono:

- estrazione dei cationi dal latte mediante resina a scambio ionico;
  - crescita fino all'equilibrio secolare di <sup>90</sup>Y dallo <sup>90</sup>Sr e sua estrazione mediante acido etil-esil ortofosforico (HDEHP);
  - precipitazione di <sup>90</sup>Y come ossalato e conteggio mediante contatore beta a basso fondo;
- Vengono utilizzati come carrier stronzio e ittrio stabili.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua per laboratorio conforme alla qualità 3 della UNI ISO 3696
- Acido citrico
- Acido cloridrico 0.1M
- Acido cloridrico concentrato (37%, 12M)
- Acido nitrico 3 M
- Acido nitrico concentrato (68%, 15M)
- Acido ossalico soluzione 8% in acqua
- Ammonio idrossido 15%
- Ammonio idrossido concentrato (30%, 15 M)
- Metanolo
- Resina cationica tipo Dowex 50 W- X8 (100-200 mesh)
- Sodio idrossido 3 M
- Soluzione di acido etil-esil ortofosforico (HDEHP) 5% in toluene
- Soluzione di riferimento di <sup>90</sup>Sr in HCl 0,1 M ( 10 - 100 Bq/g)
- Ittrio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Stronzio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Toluene
- Beaker in vetro
- Colonna di vetro per cromatografia di estrazione diametro 80 mm circa
- Crogiolo in platino 10 mL
- Filtri in carta a basso contenuto di ceneri (tipo banda blu) diametro 47 mm
- Imbuti separatori da 1000 mL
- Imbuto filtrante
- Matraccio tarato da 200 mL
- Matraccio tarato da 20 mL
- Setaccio (maglia 75 micron - 200 mesh)
- Bilancia tecnica
- Bilancia analitica
- Contatore beta totale a basso fondo
- Micropipetta da 1 mL
- Micropipetta da 0,5 mL
- Muffola
- pHmetro
- Piastra riscaldante-agitante
- Spettrofotometro per assorbimento atomico (lampada stronzio) e bruciatore N<sub>2</sub>O-acetilene (o sistema equivalente per la misura della concentrazione di stronzio – ad esempio ICP-MS)

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 17</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 7	

- Stufa

*Nota:*

*in luogo delle soluzioni standard di carrier possono essere utilizzate soluzioni preparate dal laboratorio a partire da reagenti solidi.*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Preparazione-rigenerazione della resina

- Trasferire in una colonna cromatografica con setto poroso 1 L di resina bagnata con acqua;
- eluire lentamente con una soluzione di NaOH 3 M sino ad ottenere un eluato basico (1 L circa) e successivamente lavare con acqua fino a neutralità (3 L c.a.).

La stessa procedura, preceduta da lavaggio con HNO<sub>3</sub> 3M, viene impiegata per la rigenerazione della resina dopo l'uso.

### 7.2. Pretrattamento del campione

- Trasferire un campione di 2 L circa di latte in un bicchiere da 5 L, annotare la massa *m* ed aggiungere 10 g circa di acido citrico fino a pH 5 (controllare con cartina indicatrice) e 1 mL della una soluzione di stronzio carrier. Annotare la quantità *Q<sub>Sr</sub>* di stronzio addizionata e la sua concentrazione *C<sub>Sr</sub>* (in ppm o µg/L);
- dopo 15 minuti di agitazione aggiungere 180 mL di resina e mantenere in agitazione per 2 ore.
- aggiungere la soluzione di NH<sub>4</sub>OH fino a reazione basica;
- filtrare su setaccio e lavare la resina con 1 L di acqua calda (50°C). Ripetere l'operazione fino a completa eliminazione del grasso presente;
- trasferire la resina in una colonna di vetro con setto poroso ed eluire lentamente prima con 300 mL di HNO<sub>3</sub> 3M e successivamente con 150 mL di acqua (40 minuti circa);
- raccogliere l'eluato in un bicchiere da 500 mL e portare a secco lentamente (15 ore circa) su piastra riscaldante a 125 °C;
- accantonare il campione per almeno due settimane (tempo minimo per il raggiungimento delle condizioni di equilibrio secolare).

*Nota:*

*nel caso in cui si desideri migliorare la sensibilità della metodica oppure ottenere campioni medi maggiormente rappresentativi, queste fasi della procedura di pretrattamento possono essere ripetute su differenti aliquote (ad esempio su 3 aliquote, corrispondenti a 6 litri di latte), provvedendo quindi a riunire tutto l'eluato raccolto. Alternativamente il pretrattamento può essere effettuato su una maggior quantità di campione aumentando proporzionalmente la quantità dei reagenti.*

### 7.3. Separazione di <sup>90</sup>Y del campione

- Riprendere il residuo con 100 mL di HCl 0,1 M, trasferire in matraccio da 200 mL, portare a volume (*Q<sub>tot</sub>* in mL) e prelevare 1 mL (*Q<sub>prel</sub>* in mL) da portare a 20 mL (*Q<sub>dil</sub>* in mL) per la determinazione della resa di stronzio;
- trasferire la soluzione in un bicchiere, aggiungere 1 mL (*Q<sub>Y</sub>* in mL) di soluzione di ittrio carrier di concentrazione *C<sub>Y</sub>* (in ppm o µg/L), annotando la quantità aggiunta, e controllare che il valore del pH sia uguale ad 1 (in caso contrario correggere con HCl o NH<sub>4</sub>OH diluiti);
- trasferire la soluzione in imbuto separatore, aggiungere 200 mL di soluzione di HDEHP in toluene (5%), agitare per qualche minuto e scartare la fase acquosa sottostante;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 17</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 7	

- annotare data ed ora della separazione dell'ittrio.

*Note:*

*nel caso in cui la determinazione analitica venga effettuata su 3 aliquote di latte da due litri ciascuna, trasferire 0.5 mL di soluzione e portarla a 20 mL per la determinazione della resa di stronzio;*

*conservare la fase acquosa per l'eventuale determinazione di <sup>89</sup>Sr.*

- Lavare due volte la fase organica con 200 mL di HCl 0,1 M, agitare per qualche minuto ed eliminare dopo ogni lavaggio la fase acquosa sottostante;
- estrarre due volte la fase organica con 150 mL di HNO<sub>3</sub> 3M agitando per qualche minuto;
- riunire le fasi acquose in un bicchiere da 600 mL, aggiungere 50 mL di soluzione di acido ossalico all'8% e portare il pH a 2,5 mediante gocciolamento di NH<sub>4</sub>OH 15%;
- riscaldare ad ebollizione incipiente fino a completa precipitazione dell'ossalato di ittrio;
- lasciar raffreddare fino a temperatura ambiente, filtrare sottovuoto con filtro a basso contenuto di ceneri;
- lavare il filtro con metanolo ed essiccarlo;
- trasferire il filtro contenente il precipitato sul piattello del contatore beta a basso fondo per il conteggio;
- al termine del conteggio beta, incenerire il filtro in capsula di platino (muffola, 5 ore a 900°C) e pesare l'ossido di ittrio per la determinazione della resa. Annotare il peso P<sub>oss</sub> (in mg).

#### **7.4. Misura del campione**

Il campione precipitato sul filtro è sottoposto a conteggio beta totale su contatore beta a basso fondo. Ogni campione è sottoposto ad una serie di almeno 3 misure consecutive, ciascuna della durata di 8 ore (28.800 s).

#### **7.5. Preparazione e misura del bianco**

Trasferire sul portacampioni dello strumento di misura un filtro nuovo a basso contenuto di ceneri e misurarlo con la stessa procedura della misura radiometrica.

*Nota:*

*la misura del campione di bianco deve essere effettuata periodicamente (almeno una volta al mese).*

#### **7.6. Preparazione e misura della sorgente di taratura**

- Trasferire in un matraccio da 150 mL un quantità nota di soluzione di riferimento di <sup>90</sup>Sr (all'equilibrio secolare con <sup>90</sup>Y) corrispondente ad una attività di circa 10 Bq;
- aggiungere 1 mL di soluzione carrier di Sr<sup>2+</sup> e 1 mL di soluzione carrier di Y<sup>3+</sup>;
- portare a volume con HCl 0,1 M. Trasferire la soluzione in imbuto separatore, aggiungere 200 mL di soluzione di HDEHP in toluene (5%), agitare per qualche minuto e scartare la fase acquosa sottostante;
- annotare data ed ora della separazione dell'ittrio;
- lavare due volte la fase organica con 200 mL di HCl 0,1 M, agitare per qualche minuto ed eliminare dopo ogni lavaggio la fase acquosa sottostante;
- estrarre due volte la fase organica con 150 mL di HNO<sub>3</sub> 3M agitando per qualche minuto;
- riunire le fasi acquose in un bicchiere da 600 mL, aggiungere 50 mL di soluzione di acido ossalico all'8% e portare il pH a 2,5 mediante gocciolamento di NH<sub>4</sub>OH 15%;
- riscaldare ad ebollizione incipiente fino a completa precipitazione dell'ossalato di ittrio;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 17</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 7	

- lasciar raffreddare fino a temperatura ambiente, filtrare sottovuoto con filtro a basso contenuto di ceneri;
- lavare il filtro con metanolo ed essiccarlo;
- trasferire il filtro contenente il precipitato sul piattello del contatore beta a basso fondo per il conteggio;
- al termine del conteggio beta, incenerire il filtro in capsula di platino (muffola, 5 ore a 900°C) e pesare l'ossido di ittrio per la determinazione della resa. Annotare il peso P<sub>oss</sub> (in mg);
- il campione precipitato sul filtro è sottoposto a conteggio beta totale su contatore beta a basso fondo.

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Calcolo della resa chimica in stronzio

Determinare la resa chimica dello stronzio (riportata a 1) tramite spettroscopia di assorbimento atomico (fiamma acetilene/N<sub>2</sub>O) (o metodo equivalente) su una aliquota prelevata. Calcolare la resa attraverso la seguente formula:

$$R_{Sr} = \frac{AA \cdot Q_{dil} \cdot Q_{tot}}{Q_{Sr} \cdot C_{Sr} \cdot Q_{pr}}$$

L'incertezza sulla resa chimica in stronzio può essere stimata sulla base dell'incertezza nominale (stimata dal fornitore) delle misure in assorbimento atomico.

### 8.2. Calcolo della resa chimica in ittrio

Determinare la resa chimica (riportata a 1) dell'ittrio per via gravimetrica pesando l'ossido di ittrio ottenuto dalla calcinazione a 900°C del precipitato di ittrio ossalato. Calcolare la resa attraverso la seguente formula:

$$R_Y = \frac{P_{oss} \cdot 785,83}{Q_Y \cdot C_Y}$$

L'incertezza sulla resa chimica in ittrio è stimata sulla base dell'esperienza di laboratorio.

### 8.3. Taratura in efficienza - calcolo dell'efficienza di conteggio

Utilizzando i conteggi ricavati dalla misura della sorgente di taratura calcolare l'efficienza  $\epsilon$  di conteggio con l'equazione:

$$\epsilon = \frac{C_{LS} - C_F}{a_S \cdot m_S \cdot t \cdot R_Y}$$

*Nota:*

*si assume che tutte le misure (dello standard di taratura in efficienza, di fondo e del campione) abbiano la stessa durata t.*

L'incertezza associata all'efficienza di conteggio  $u(\epsilon)$  è calcolata attraverso la seguente formula (si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sul tempo):



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 17</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 7	

$$u(\varepsilon) = \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{C_{LS} + C_F}{(C_{LS} - C_F)^2} + \left(\frac{u(a_S)}{a_S}\right)^2 + \left(\frac{u(m_S)}{m_S}\right)^2 + \left(\frac{u(R_Y)}{R_Y}\right)^2}$$

#### 8.4. Calcolo dell'attività massica del campione

Calcolare l'attività massica a nel campione riferita alla data di prelievo, secondo la formula:

$$a = \frac{(C_L - C_F)}{m \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

L'incertezza composta si ottiene sommando in quadratura tutti i contributi significativi. Nella formula che segue si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sulle costanti di decadimento  $\lambda$  e su tutti i tempi; è stato invece incluso un contributo  $u_{rip}$  (espresso come valore relativo) legato alla ripetibilità del metodo di misura.

$$u(a) = a \cdot \sqrt{\frac{C_L + C_F}{(C_L - C_F)^2} + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u(R_{Sr})}{R_{Sr}}\right)^2 + \left(\frac{u(R_Y)}{R_Y}\right)^2 + u_{rip}^2}$$

L'incertezza estesa (probabilità di copertura pari al 95%) si esprime come segue:

$$U(a) = 2 \cdot u(a)$$

### 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello del Currie (vedi Manuale).

La soglia di decisione  $a^*$  riferita alla data di prelievo del campione si esprime come segue:

$$a^* = \frac{2,33 \cdot \sqrt{C_F}}{m \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

Il limite di rivelabilità  $a^\#$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), è riferito alla data di prelievo del campione e si esprime come segue:

$$a^\# = \frac{4,65 \cdot \sqrt{C_F} + 2,71}{m \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 17</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 7 di 7	

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

La taratura in efficienza di rivelazione viene effettuata durante la messa a punto del metodo e, successivamente, ogni volta che il sistema di misura subisce un intervento di riparazione che ne modifica la risposta in efficienza. La taratura del rivelatore viene monitorata e verificata mensilmente attraverso i controlli di corretto funzionamento, e rimane validata fino a quando non si evidenziano scostamenti dai parametri di riferimento.

## 11. Interferenze

Radionuclidi beta emettitori complessabili con HDEHP (es. <sup>210</sup>Bi).

In presenza di elevate quantità di radionuclidi delle serie naturali, la separazione radiochimica può non essere completa, il fenomeno può essere evidenziato mediante confronto del tempo di dimezzamento sperimentale con quello teorico di <sup>90</sup>Y.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 18</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 7	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la determinazione della concentrazione di <sup>90</sup>Sr nelle acque. Essa si applica nei casi in cui si ritenga accettabile ottenere il risultato analitico almeno tre settimane dopo la data di inizio del procedimento analitico.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

C. Osimani, V. Aspesi: Metodologie di misura per analisi di contaminazione da stronzio 89-90. ENEL (1987)

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$Q_{Sr}$	quantità totale del carrier di stronzio addizionato (mL)
$C_{Sr}$	concentrazione del carrier di stronzio (in ppm o $\mu\text{g/mL}$ )
$Q_{tot}$	quantità della soluzione del residuo (mL)
$Q_{prel}$	quantità del prelievo effettuato (mL)
$Q_{dil}$	quantità a cui è stato diluito il prelievo (mL)
$Q_Y$	quantità totale del carrier di ittrio addizionato (mL)
$C_Y$	concentrazione del carrier di ittrio (in ppm o $\mu\text{g/mL}$ )
$P_{oss}$	quantità dell'ossido di ittrio pesata dopo la calcinazione (mg)
$R_{Sr}$	resa chimica di estrazione per stronzio
AA	concentrazione di stronzio determinata per assorbimento atomico (in ppm o $\mu\text{g/mL}$ )
$R_Y$	resa chimica di estrazione per ittrio
$\varepsilon$	efficienza di conteggio
$C_{LS}$	numero di conteggi lordi della sorgente di taratura
$C_F$	numero di conteggi di fondo
$a_s$	attività per unità di massa dello standard di <sup>90</sup> Sr alla data di misura (Bq/g)
$m_s$	massa della soluzione standard usata per la taratura (g)
t	tempo di conteggio della sorgente di taratura, del fondo e del campione (s)
a	attività di <sup>90</sup> Sr per unità di massa riferito alla data di prelievo (Bq/kg)
$C_L$	numero di conteggi lordi del campione
m	massa del campione analizzato (kg)
$\lambda_Y$	costante di decadimento di <sup>90</sup> Y ( $\text{s}^{-1}$ )
$\lambda_{Sr}$	costante di decadimento di <sup>90</sup> Sr ( $\text{s}^{-1}$ )
$T_1$	intervallo di tempo tra la data di prelievo del campione e la data di separazione (s)
$T_2$	intervallo di tempo tra la data di separazione e la data di inizio misura (s)
$u_{rip}$	incertezza di ripetibilità del metodo, espressa come valore relativo
$a^*$	soglia di decisione (Bq/kg)
$a^\#$	limite di rivelabilità (Bq/kg)

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 18</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 7	

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'estrazione di <sup>90</sup>Y in condizioni di equilibrio secolare con <sup>90</sup>Sr e la sua misura tramite contatore beta a basso fondo.

In particolare gli stadi analitici previsti sono:

- eliminazione degli interferenti radiometrici (<sup>210</sup>Pb e <sup>210</sup>Bi) per precipitazione dei solfuri;
- estrazione mediante acido etil-esil ortofosforico (HDEHP) dell'ittrio e degli interferenti con simile comportamento chimico;
- crescita fino all'equilibrio secolare di <sup>90</sup>Y da <sup>90</sup>Sr e sua estrazione mediante HDEHP;
- precipitazione di <sup>90</sup>Y come ossalato e conteggio mediante contatore beta a basso fondo.

Vengono utilizzati come carrier stronzio e ittrio stabili.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua per laboratorio conforme alla qualità 3 della UNI ISO 3696
- Acqua ossigenata 120 volumi
- Acido cloridrico 0,5 M
- Acido cloridrico 0,1 M
- Acido cloridrico 6 M
- Acido nitrico 3 M
- Acido ossalico
- Acido ossalico soluzione 8% in acqua
- Acido nitrico concentrato (65%)
- Acido nitrico 8 M
- Ammonio idrossido 8 M
- Ammonio idrossido (15%)
- Metanolo
- Piombo carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Bismuto carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Tellurio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Ittrio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), concentrata, 10.000 ppm
- Ittrio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), diluita 1.000 ppm
- Stronzio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Sodio acetato
- Sodio solfuro
- Soluzione di acido bis (2-etilesil) ortofosforico (HDEHP) 5%
- Soluzione di acido bis (2-etilesil) ortofosforico (HDEHP) 20%
- Soluzione di riferimento di <sup>90</sup>Sr in HCl 0,1 M ( 10 - 100 Bq/g)
- Toluene
- Beaker in vetro
- Beuta da 500 mL
- Beuta da vuoto
- Crogiolo in platino
- Filtri in carta a basso contenuto di ceneri, diametro 45 mm (tipo banda blu)
- Filtri in nitrato di cellulosa (porosità 0,8 µm)
- Imbuti filtranti
- Imbuti separatori da 500 mL
- Matracci tarati da 50 e 200 mL
- Bilancia tecnica

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 18</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 7	

- Bilancia analitica
- Contatore beta totale a basso fondo
- Micropipetta da 1 mL
- Micropipetta da 0.5 mL
- Muffola
- pHmetro
- Piastra riscaldante-agitante
- Spettrofotometro per assorbimento atomico (lampada stronzio) e bruciatore N<sub>2</sub>O-acetilene (o sistema equivalente per la misura della concentrazione di stronzio – ad esempio ICP-MS)
- Stufa

*Note:*

*tutti i reagenti, salvo diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente. L'acqua ossigenata 120 volumi va conservata in frigorifero. Lo stronzio nitrato anidro va conservato in essiccatore;*

*in luogo delle soluzioni standard di carrier possono essere utilizzate soluzioni preparate dal laboratorio a partire da reagenti solidi.*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Separazione di <sup>90</sup>Sr

- Trasferire una quantità nota di campione (circa 4 L) in un beaker. Aggiungere circa 100 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato;
- aggiungere 1 mL della soluzione di stronzio carrier. Annotare la quantità Q<sub>Sr</sub> di stronzio addizionata e la sua concentrazione C<sub>Sr</sub> (in ppm o µg/L);
- aggiungere 1 mL di tellurio carrier (10000 ppm);
- evaporare il campione fino a circa 300 mL;
- aggiungere al campione 10 g di acido ossalico, 2 g di sodio acetato, agitando su piastra per 10 minuti;
- aggiungere la soluzione di ammonio idrossido fino a pH 4,5;
- lasciar raffreddare e filtrare il precipitato su filtro in carta (banda blu);
- asciugare il precipitato in stufa (100°C) per circa 1 ora;
- trasferire il precipitato in un beaker, aggiungere 10 mL di acqua ossigenata 120 volumi, qualche goccia di HNO<sub>3</sub> 8M e scaldare fino a distruzione degli ossalati (soluzione limpida);
- evaporare a secchezza;
- sciogliere il residuo con 30 mL di HCl 0,5 M, ed aggiungere 120 mL di acqua distillata, 1 mL di piombo carrier e 2 mL di bismuto carrier;
- aggiungere, sotto agitazione, 50 mg circa di sodio solfuro sciolto in alcuni mL di acqua distillata. Si osserva la formazione di un precipitato scuro;
- filtrare su filtro in nitrato di cellulosa 0,8 µm e controllare che il pH del campione sia 1 (in caso contrario correggere con HCl o NH<sub>4</sub>OH diluiti).

### 7.2. Separazione di <sup>90</sup>Y nel campione

- Trasferire il campione in imbuto separatore, aggiungere 0.1 mL di soluzione diluita di ittrio carrier (1.000 ppm), 150 mL di soluzione di HDEHP al 20% ed agitare per qualche minuto;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 18</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 7	

- trasferire la fase acquosa sottostante, contenente lo stronzio, in un altro imbuto separatore e aggiungere 0.1 mL di soluzione di ittrio carrier (1000 ppm), 150 mL di soluzione di HDEHP al 20% ed agitare per qualche minuto;
- annotare data e ora della separazione di <sup>90</sup>Sr ed inizio crescita di <sup>90</sup>Y;
- trasferire la fase acquosa sottostante in un matraccio da 200 mL e portare il campione a volume ( $Q_{tot}$  in mL) con HCl 0.1 M;
- prelevare 0,2 mL di soluzione ( $Q_{prel}$  in mL) da portare a 50 mL ( $Q_{dil}$  in mL) per la determinazione della resa chimica dello stronzio tramite spettrometria di assorbimento atomico;
- trasferire la soluzione in un bicchiere, aggiungere 1 mL ( $Q_Y$  in mL) di soluzione concentrata di ittrio carrier di concentrazione  $C_Y$  (in ppm o  $\mu\text{g/L}$ ), annotando la quantità aggiunta per la determinazione della resa di estrazione dell'ittrio, e controllare che il valore del pH sia uguale ad 1 (in caso contrario correggere con HCl o  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluiti);
- conservare la soluzione per almeno due settimane per la crescita di <sup>90</sup>Y fino al raggiungimento dell'equilibrio secolare;
- trasferire la soluzione in imbuto separatore, aggiungere 200 mL di soluzione di HDEHP in toluene (5%), agitare per qualche minuto e scartare la fase acquosa sottostante. Annotare data ed ora della separazione di <sup>90</sup>Y (conservare la fase acquosa per l'eventuale determinazione di <sup>89</sup>Sr);
- lavare due volte la fase organica con 200 mL di HCl 0.1 M, agitare per qualche minuto ed eliminare dopo ogni lavaggio la fase acquosa sottostante;
- estrarre due volte la fase organica con 150 mL di  $\text{HNO}_3$  3M agitando per qualche minuto;
- riunire le fasi acquose in un bicchiere da 600 mL, aggiungere 50 mL di soluzione di acido ossalico all'8% e portare il pH a 2.5 mediante gocciolamento di  $\text{NH}_4\text{OH}$  15%. Annotare data ed ora della precipitazione di <sup>90</sup>Y;
- riscaldare ad ebollizione incipiente fino a completa precipitazione dell'ossalato di ittrio;
- lasciar raffreddare fino a temperatura ambiente, filtrare sottovuoto con filtro a basso contenuto di ceneri. Lavare il filtro con metanolo ed essiccarlo;
- trasferire il filtro contenente il precipitato sul piattello del contatore beta a basso fondo per il conteggio;
- al termine del conteggio beta incenerire il filtro in capsula di platino (muffola, per 5 ore a 900°C), lasciar raffreddare e pesare l'ossido di ittrio per la determinazione della resa. Annotare il peso  $P_{oss}$  (in mg).

### 7.3. Misura radiometrica

Il campione precipitato sul filtro è sottoposto a conteggio beta totale su contatore beta a basso fondo. Ogni campione è sottoposto ad una serie di almeno 3 misure consecutive, ciascuna della durata di 8 ore (28.800 s).

### 7.4. Preparazione e misura del bianco

Trasferire sul portacampioni dello strumento di misura un filtro nuovo a basso contenuto di ceneri e misurarlo con la stessa procedura della misura radiometrica.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 18</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 7	

*Nota:*

*la misura del campione di bianco deve essere effettuata periodicamente (almeno una volta al mese).*

### 7.5. Preparazione e misura della sorgente di taratura

- Trasferire in un matraccio da 150 mL un quantitativo noto di soluzione di riferimento di <sup>90</sup>Sr (all'equilibrio secolare con <sup>90</sup>Y) corrispondente a circa 10 Bq di attività;
- aggiungere 1 mL di soluzione carrier di Sr<sup>2+</sup> e 1 mL di soluzione carrier di Y<sup>3+</sup>;
- portare a volume con HCl 0,1 M. Trasferire la soluzione in imbuto separatore, aggiungere 200 mL di soluzione di HDEHP in toluene (5%), agitare per qualche minuto e scartare la fase acquosa sottostante. Annotare data ed ora della separazione di <sup>90</sup>Y (conservare la fase acquosa per l'eventuale determinazione di <sup>89</sup>Sr);
- lavare due volte la fase organica con 200 mL di HCl 0,1 M, agitare per qualche minuto ed eliminare dopo ogni lavaggio la fase acquosa sottostante;
- estrarre due volte la fase organica con 150 mL di HNO<sub>3</sub> 3M agitando per qualche minuto;
- riunire le fasi acquose in un bicchiere da 600 mL, aggiungere 50 mL di soluzione di acido ossalico all'8% e portare il pH a 2,5 mediante gocciolamento di NH<sub>4</sub>OH 15%. Annotare data ed ora della precipitazione di <sup>90</sup>Y;
- riscaldare ad ebollizione incipiente fino a completa precipitazione dell'ossalato di ittrio;
- lasciar raffreddare fino a temperatura ambiente, filtrare sottovuoto con filtro banda blu 45 mm (a basso contenuto di ceneri), lavare il filtro con metanolo e lasciarlo asciugare;
- trasferire il filtro contenente il precipitato sul piattello del contatore beta a basso fondo per il conteggio;
- al termine del conteggio beta incenerire il filtro in capsula di platino (muffola, 5 ore a 900°C), lasciar raffreddare e pesare l'ossido di ittrio per la determinazione della resa. Annotare il peso P<sub>oss</sub> (in mg).

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Calcolo della resa chimica in stronzio

Determinare la resa chimica dello stronzio (riportata a 1) tramite spettroscopia di assorbimento atomico (fiamma acetilene/N<sub>2</sub>O) (o metodo equivalente) su una aliquota prelevata. Calcolare la resa attraverso la seguente formula:

$$R_{Sr} = \frac{AA \cdot Q_{dil} \cdot Q_{tot}}{Q_{Sr} \cdot C_{Sr} \cdot Q_{pr}}$$

L'incertezza sulla resa chimica in stronzio può essere stimata sulla base dell'incertezza nominale (stimata dal fornitore) delle misure in assorbimento atomico.

### 8.2. Calcolo della resa chimica in ittrio

Determinare la resa chimica (riportata a 1) dell'ittrio per via gravimetrica pesando l'ossido di ittrio ottenuto dalla calcinazione a 900°C del precipitato di ittrio ossalato. Calcolare la resa attraverso la seguente formula:

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 18</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 7	

$$R_Y = \frac{P_{oss} \cdot 785,83}{Q_Y \cdot C_Y}$$

L'incertezza sulla resa chimica in ittrio è stimata sulla base dell'esperienza di laboratorio.

### 8.3. Taratura in efficienza - calcolo dell'efficienza di conteggio

Utilizzando i conteggi ricavati dalla misura della sorgente di taratura calcolare l'efficienza  $\varepsilon$  di conteggio con l'equazione (3):

$$\varepsilon = \frac{C_{LS} - C_F}{a_S \cdot m_S \cdot t \cdot R_Y}$$

*Nota:*

*si assume che tutte le misure (dello standard di taratura in efficienza, di fondo e del campione) abbiano la stessa durata t.*

L'incertezza associata all'efficienza di conteggio  $u(\varepsilon)$  è calcolata attraverso la seguente formula (si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sul tempo):

$$u(\varepsilon) = \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{C_{LS} + C_F}{(C_{LS} - C_F)^2} + \left(\frac{u(a_S)}{a_S}\right)^2 + \left(\frac{u(m_S)}{m_S}\right)^2 + \left(\frac{u(R_Y)}{R_Y}\right)^2}$$

### 8.4. Calcolo dell'attività massica del campione

Calcolare l'attività massica  $a$  nel campione riferita alla data di prelievo, secondo la formula:

$$a = \frac{(C_L - C_F)}{m \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

L'incertezza composta si ottiene sommando in quadratura tutti i contributi significativi. Nella formula che segue si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sulle costanti di decadimento  $\lambda$  e su tutti i tempi; è stato invece incluso un contributo  $u_{rip}$  (espresso come valore relativo) legato alla ripetibilità del metodo di misura.

$$u(a) = a \cdot \sqrt{\frac{C_L + C_F}{(C_L - C_F)^2} + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u(R_{Sr})}{R_{Sr}}\right)^2 + \left(\frac{u(R_Y)}{R_Y}\right)^2 + u_{rip}^2}$$

L'incertezza estesa (probabilità di copertura pari al 95%) si esprime come segue:

$$U(a) = 2 \cdot u(a)$$

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 18</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 7 di 7	

riporta nel seguito quello del Currie (vedi Manuale).

La soglia di decisione  $a^*$  riferita alla data di prelievo del campione si esprime come segue:

$$a^* = \frac{2,33 \cdot \sqrt{C_F}}{m \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y \cdot t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

Il limite di rivelabilità  $a^\#$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), è riferito alla data di prelievo del campione e si esprime come segue:

$$a^\# = \frac{4,65 \cdot \sqrt{C_F} + 2,71}{m \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y \cdot t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

La taratura in efficienza di rivelazione viene effettuata durante la messa a punto del metodo e, successivamente, ogni volta che il sistema di misura subisce un intervento di riparazione che ne modifica la risposta in efficienza. La taratura del rivelatore viene monitorata e verificata mensilmente attraverso i controlli di corretto funzionamento, e rimane validata fino a quando non si evidenziano scostamenti dai parametri di riferimento.

## 11. Interferenze

Radionuclidi beta emettitori complessabili con HDEHP (es. <sup>210</sup>Bi).

In presenza di elevate quantità di radionuclidi delle serie naturali, la separazione radiochimica può non essere completa, il fenomeno può essere evidenziato mediante la valutazione del tempo di dimezzamento e, se possibile mediante analisi visuale dello spettro.

Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup> Sr IN SUOLI E SEDIMENTI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup> Y	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 19</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 8	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la determinazione della concentrazione di <sup>90</sup>Sr nei suoli e matrici assimilabili (fanghi, DMOS ecc.), anche quando sia richiesta la determinazione sequenziale degli isotopi alfa emettitori del plutonio (<sup>238</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu e <sup>240</sup>Pu).

Essa si applica nei casi in cui si ritenga accettabile ottenere il risultato analitico almeno tre settimane dopo la data di inizio del procedimento analitico.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

C. Osimani, V. Aspesi: Metodologie di misura per analisi di contaminazione da stronzio 89-90. ENEL (1987)

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

Q <sub>Sr</sub>	quantità totale del carrier di stronzio addizionato (mL)
C <sub>Sr</sub>	concentrazione del carrier di stronzio (in ppm o µg/mL)
Q <sub>tot</sub>	quantità della soluzione del residuo (mL)
Q <sub>pr</sub>	quantità del prelievo effettuato (mL)
Q <sub>dil</sub>	quantità a cui è stato diluito il prelievo (mL)
Q <sub>Y</sub>	quantità totale del carrier di ittrio addizionato (mL)
C <sub>Y</sub>	concentrazione del carrier di ittrio (in ppm o µg/mL)
P <sub>oss</sub>	quantità dell'ossido di ittrio pesata dopo la calcinazione (mg)
R <sub>Sr</sub>	resa chimica di estrazione per stronzio
AA	concentrazione di stronzio determinata per assorbimento atomico (in ppm o µg/mL)
R <sub>Y</sub>	resa chimica di estrazione per ittrio
ε	efficienza di conteggio
C <sub>LS</sub>	numero di conteggi lordi della sorgente di taratura
C <sub>F</sub>	numero di conteggi di fondo
a <sub>s</sub>	attività per unità di massa dello standard di <sup>90</sup> Sr alla data di misura (Bq/g)
m <sub>s</sub>	massa della soluzione standard usata per la taratura (g)
t	tempo di conteggio della sorgente di taratura, del fondo e del campione (s)
a	attività di <sup>90</sup> Sr per unità di massa riferito alla data di prelievo (Bq/kg)
s	attività di <sup>90</sup> Sr per unità di superficie riferito alla data di prelievo (Bq/m <sup>2</sup> )
C <sub>L</sub>	numero di conteggi lordi del campione
m	massa dell'aliquota di campione analizzato (kg)
M <sub>s</sub>	massa totale del campione essiccato
M <sub>sk</sub>	massa totale dello scheletro
M <sub>t</sub>	massa totale della terra fine
S	superficie totale di prelievo
λ <sub>Y</sub>	costante di decadimento di <sup>90</sup> Y (s <sup>-1</sup> )
λ <sub>Sr</sub>	costante di decadimento di <sup>90</sup> Sr (s <sup>-1</sup> )
T <sub>1</sub>	intervallo di tempo tra la data di prelievo del campione e la data di separazione (s)

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr IN SUOLI E SEDIMENTI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 19</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 8	

$T_2$	intervallo di tempo tra la data di separazione e la data di inizio misura (s)
$u_{rip}$	incertezza di ripetibilità del metodo, espressa come valore relativo
$a$	soglia di decisione (Bq/kg)
$a^{\#}$	limite di rivelabilità (Bq/kg)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'estrazione di <sup>90</sup>Y in condizioni di equilibrio secolare con <sup>90</sup>Sr e la sua misura tramite contatore beta a basso fondo dopo la separazione degli isotopi del plutonio mediante cromatografia ionica.

In particolare gli stadi analitici previsti sono:

- estrazione dei cationi dalla matrice tramite attacco acido con acido nitrico e acido fluoridrico;
- separazione mediante cromatografia ionica su resina anionica;
- precipitazione dell'ossalato di stronzio e degli altri ossalati alcalino-terrosi;
- estrazione mediante HDEHP di <sup>90</sup>Y e degli interferenti con simile comportamento chimico;
- crescita fino all'equilibrio secolare di <sup>90</sup>Y da <sup>90</sup>Sr e sua estrazione mediante acido bis (2-etil esil) ortofosforico (HDEHP);
- precipitazione dell'ittrio come ossalato e conteggio mediante contatore beta a basso fondo.

Vengono utilizzati come carrier stronzio e ittrio stabili.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua per laboratorio conforme alla qualità 3 della UNI ISO 3696
- Acqua ossigenata 120 volumi
- Acido cloridrico 10 M
- Acido cloridrico 0,5 M
- Acido cloridrico 0,1 M
- Acido fluoridrico (48%)
- Acido iodidrico non stabilizzato (67%)
- Acido nitrico 8 M
- Acido nitrico 3 M
- Acido ossalico
- Acido ossalico soluzione 8% in acqua
- Ammonio idrossido (15%)
- Idrossilammina cloridrato, soluzione in acqua (1M)
- Metanolo
- Sodio acetato
- Sodio nitrito
- Sodio solfuro
- Stronzio nitrato
- Piombo carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Bismuto carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Tellurio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Ittrio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), concentrata, 10.000 ppm
- Ittrio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), diluita 1.000 ppm
- Stronzio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Resina anionica Dowex 1X8 (50-100 mesh)
- Soluzione di acido bis (2-etilesil) ortofosforico (HDEHP) 5%
- Soluzione di acido bis (2-etilesil) ortofosforico (HDEHP) 20%

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr IN SUOLI E SEDIMENTI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 19</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 8	

- Campione certificato di <sup>242</sup>Pu (soluzione in HNO<sub>3</sub> 2M) con incertezza globale relativa non superiore al al 2% da diluirsi a 0.3 Bq/g con HNO<sub>3</sub> 2M
- Soluzione di riferimento di <sup>90</sup>Sr in HCl 0,1 M ( 10 - 100 Bq/g)
- Toluene
- Beaker in vetro
- Beuta da 500 mL
- Beuta da vuoto
- Capsula in porcellana da 200mL c.a.
- Colonna di vetro per cromatografia di estrazione ( diametro = 1 cm)
- Filtri in carta a basso contenuto di ceneri, diametro 45 mm (tipo banda blu)
- Filtri in nitrato di cellulosa (porosità 0,8 µm)
- Imbutto filtrante
- Imbuti separatori da 500 mL
- Matracci tarati da 50 e 200 mL
- Bilancia tecnica
- Bilancia analitica
- Centrifuga
- Contatore beta totale a basso fondo
- Micropipetta da 1 mL
- Micropipetta da 0.5 mL
- Muffola
- pHmetro
- Piastra riscaldante-agitante
- Spettrofotometro per assorbimento atomico (lampada stronzio) e bruciatore N<sub>2</sub>O-acetilene (o sistema equivalente per la misura della concentrazione di stronzio – ad esempio ICP-MS)
- Stufa

*Nota:*

*l'acido iodidrico non stabilizzato, il sodio solfuro e l'acqua ossigenata 120 volumi devono essere conservati ben chiusi in frigorifero.*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Pretrattamento del campione

- Trasferire in una capsula di porcellana una aliquota (indicativamente 0,1 kg) di suolo essiccato, macinato e setacciato a 2mm;
- calcinare in muffola a 500°C per 5 ore;
- trasferire in una beuta da 500 mL ed aggiungere con cautela 250 mL di HNO<sub>3</sub> 8M e 1,5 mL di HF;
- aggiungere circa 1000 mg di stronzio nitrato carrier ed annotarne la massa esatta Q<sub>Sr</sub>;
- aggiungere 1 mL di tellurio carrier (1.000 ppm) – ed eventualmente (vedi nota) - lo standard interno di <sup>242</sup>Pu (0,3 Bq circa);
- bollire sotto vigorosa agitazione per 30 minuti circa;
- lasciar raffreddare il campione e separare la parte liquida mediante centrifugazione;
- trasferire la parte solida nella beuta e ripetere la procedura di attacco acido sopra descritta;
- separare la parte liquida per centrifugazione ed unirli a quella precedentemente ottenuta e scartare la frazione solida.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr IN SUOLI E SEDIMENTI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 19</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 8	

*Nota:*

*se non deve essere effettuata la determinazione degli isotopi del plutonio non aggiungere lo standard interno di <sup>242</sup>Pu e procedere direttamente alla separazione di <sup>90</sup>Sr dagli isotopi del plutonio.*

### 7.2. Separazione di <sup>90</sup>Sr dagli isotopi del plutonio

- Far evaporare il campione su piastra riscaldante fino a circa 200 mL;
- aggiungere 6,6 mL di idrossilammina 1M e 9 g di sodio nitrito. Far evaporare l'eccesso di sodio nitrito su piastra riscaldante fino a che non si sviluppano più vapori bruni;
- filtrare su filtro in nitrato di cellulosa (0,8 µm);
- eluire il filtrato su una colonna (diam. 10 mm) di Dowex 1X8 50-100 mesh (10-15 mL) precedentemente condizionata con HNO<sub>3</sub> 8 M raccogliendo l'effluente in un Beaker;
- lavare la colonna con 50 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M raccogliendo l'effluente nello stesso Beaker. Questo eluato (Soluzione A) verrà utilizzato per la determinazione di <sup>90</sup>Sr;
- lavare la colonna con 60 mL di HCl 10 M e scartare l'effluente;
- eluire il plutonio con 100 mL di HCl 10 M + 1 mL di HI. Questo effluente (soluzione B) verrà utilizzato per la determinazione degli isotopi del plutonio.

### 7.3. Separazione di <sup>90</sup>Y

- Aggiungere alla soluzione A 70 g di acido ossalico, 7 g di sodio acetato, agitando su piastra per 10 minuti;
- aggiungere la soluzione di ammonio idrossido 15% fino a pH 4,5;
- lasciar raffreddare e filtrare il precipitato su filtro in carta banda blu;
- asciugare il precipitato in stufa (100°C) per circa 1 ora;
- trasferire il precipitato in un Beaker, aggiungere 10 mL di acqua ossigenata 120 volumi, qualche goccia di HNO<sub>3</sub> 8M e scaldare fino a distruzione degli ossalati (soluzione limpida);
- evaporare a secchezza;
- sciogliere il residuo con 30 mL di HCl 0,5 M, ed aggiungere 120 mL di acqua distillata, 1 mL di piombo carrier e 2 mL di bismuto carrier;
- aggiungere, sotto agitazione, 50 mg circa di sodio solfuro sciolto in alcuni mL di acqua distillata. Si osserva la formazione di un precipitato scuro;
- filtrare su filtro in nitrato di cellulosa 0,8 µm e controllare che il pH del campione sia 1 (in caso contrario correggere con HCl o NH<sub>4</sub>OH diluiti);
- trasferire il campione in imbuto separatore, aggiungere 0.1 mL di soluzione di ittrio carrier (1000 ppm), 150 mL di soluzione di HDEHP al 20% ed agitare per qualche minuto;
- trasferire la fase acquosa sottostante, contenente lo stronzio, in un altro imbuto separatore e aggiungere 0.1 mL di soluzione di ittrio carrier (1000 ppm), 150 mL di soluzione di HDEHP al 20% ed agitare per qualche minuto;
- annotare data e ora della separazione di <sup>90</sup>Sr ed inizio crescita di <sup>90</sup>Y;
- trasferire la fase acquosa sottostante in un matraccio da 200 mL e portare il campione a volume (Q<sub>tot</sub> in mL) con HCl 0.1 M;
- prelevare 0,2 mL (Q<sub>prel</sub> in mL) di soluzione da portare a 100 mL (Q<sub>dil</sub> in mL) per la determinazione della resa chimica dello stronzio tramite spettrometria di assorbimento atomico;
- aggiungere al campione 1 mL (Q<sub>Y</sub> in mL) di soluzione concentrata di ittrio carrier di concentrazione C<sub>Y</sub> (in ppm o µg/L), annotando la quantità aggiunta per la determinazione della resa di estrazione dell'ittrio;
- conservare la soluzione per almeno due settimane per la crescita di <sup>90</sup>Y ed il raggiungimento dell'equilibrio secolare;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr IN SUOLI E SEDIMENTI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 19</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 8	

- riprendere dopo due settimane la soluzione e controllare che il valore del pH sia uguale ad 1 (in caso contrario correggere con HCl o NH<sub>4</sub>OH diluiti);
- trasferire la soluzione in imbuto separatore, aggiungere 200 mL di soluzione di HDEHP in toluene (5%), agitare per qualche minuto e scartare la fase acquosa sottostante. Annotare data ed ora della separazione di <sup>90</sup>Y (conservare la fase acquosa per l'eventuale determinazione di <sup>89</sup>Sr);
- lavare due volte la fase organica con 200 mL di HCl 0.1 M, agitare per qualche minuto ed eliminare dopo ogni lavaggio la fase acquosa sottostante;
- estrarre due volte la fase organica con 150 mL di HNO<sub>3</sub> 3M agitando per qualche minuto. riunire le fasi acquose in un bicchiere da 600 mL, aggiungere 50 mL di soluzione di acido ossalico all'8% e portare il pH a 2.5 mediante gocciolamento di NH<sub>4</sub>OH 15%. Annotare data ed ora della precipitazione di <sup>90</sup>Y;
- riscaldare ad ebollizione incipiente fino a completa precipitazione dell'ossalato di ittrio.
- lasciar raffreddare fino a temperatura ambiente, filtrare sottovuoto con filtro banda blu 45 mm (a basso contenuto di ceneri), lavare il filtro con metanolo e lasciarlo asciugare;
- trasferire il filtro contenente il precipitato sul piattello del contatore beta a basso fondo per il conteggio;
- al termine del conteggio beta incenerire il filtro in capsula di platino, in muffola per 5 ore a 900°C. Lasciar raffreddare e pesare l'ossido di ittrio per la determinazione della resa. Annotare il peso P<sub>oss</sub> (in mg).

#### 7.4. Misura radiometrica

Il campione precipitato sul filtro è sottoposto a conteggio beta totale su contatore beta a basso fondo. Ogni campione è sottoposto ad una serie di almeno 3 misure consecutive, ciascuna della durata di 8 ore (28.800 s).

#### 7.5. Preparazione e misura del bianco

Trasferire sul portacampioni dello strumento di misura un filtro nuovo a basso contenuto di ceneri e misurarlo con la stessa procedura della misura radiometrica.

*Nota:*

*la misura del campione di bianco deve essere effettuata periodicamente (almeno una volta al mese).*

#### 7.6. Preparazione e misura della sorgente di taratura

- Trasferire in un matraccio da 150 mL un quantitativo noto di soluzione di riferimento di <sup>90</sup>Sr (all'equilibrio secolare con <sup>90</sup>Y) corrispondente a circa 10 Bq di attività;
- aggiungere 1 mL di soluzione carrier di Sr<sup>2+</sup> e 1 mL di soluzione carrier di Y<sup>3+</sup>;
- portare a volume con HCl 0,1 M. Trasferire la soluzione in imbuto separatore, aggiungere 200 mL di soluzione di HDEHP in toluene (5%), agitare per qualche minuto e scartare la fase acquosa sottostante. Annotare data ed ora della separazione di <sup>90</sup>Y (conservare la fase acquosa per l'eventuale determinazione di <sup>89</sup>Sr);
- lavare due volte la fase organica con 200 mL di HCl 0.1 M, agitare per qualche minuto ed eliminare dopo ogni lavaggio la fase acquosa sottostante;
- estrarre due volte la fase organica con 150 mL di HNO<sub>3</sub> 3M agitando per qualche minuto;
- riunire le fasi acquose in un bicchiere da 600 mL, aggiungere 50 mL di soluzione di acido ossalico all'8% e portare il pH a 2.5 mediante gocciolamento di NH<sub>4</sub>OH 15%. Annotare data ed ora della precipitazione di <sup>90</sup>Y;
- riscaldare ad ebollizione incipiente fino a completa precipitazione dell'ossalato di ittrio;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr IN SUOLI E SEDIMENTI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 19</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 8	

- lasciar raffreddare fino a temperatura ambiente, filtrare sottovuoto con filtro banda blu 45 mm (a basso contenuto di ceneri), lavare il filtro con metanolo e lasciarlo asciugare;
- trasferire il filtro contenente il precipitato sul piattello del contatore beta a basso fondo per il conteggio;
- al termine del conteggio beta incenerire il filtro in capsula di platino (muffola, 5 ore a 900°C), lasciar raffreddare e pesare l'ossido di ittrio per la determinazione della resa. Annotare il peso P<sub>oss</sub> (in mg).

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Calcolo della resa chimica in stronzio

Determinare la resa chimica dello stronzio (riportata a 1) tramite spettroscopia di assorbimento atomico (fiamma acetilene/N<sub>2</sub>O) (o metodo equivalente) su una aliquota prelevata. Calcolare la resa attraverso la seguente formula:

$$R_{Sr} = \frac{AA \cdot Q_{dil} \cdot Q_{tot}}{Q_{Sr} \cdot C_{Sr} \cdot Q_{pr}}$$

L'incertezza sulla resa chimica in stronzio può essere stimata sulla base dell'incertezza nominale (stimata dal fornitore) delle misure in assorbimento atomico.

### 8.2. Calcolo della resa chimica in ittrio

Determinare la resa chimica (riportata a 1) dell'ittrio per via gravimetrica pesando l'ossido di ittrio ottenuto dalla calcinazione a 900°C del precipitato di ittrio ossalato. Calcolare la resa attraverso la seguente formula:

$$R_Y = \frac{P_{oss} \cdot 785,83}{Q_Y \cdot C_Y}$$

L'incertezza sulla resa chimica in ittrio è stimata sulla base dell'esperienza di laboratorio.

### 8.3. Taratura in efficienza - calcolo dell'efficienza di conteggio

Utilizzando i conteggi ricavati dalla misura della sorgente di taratura calcolare l'efficienza  $\varepsilon$  di conteggio con l'equazione:

$$\varepsilon = \frac{C_{LS} - C_F}{a_s \cdot m_s \cdot t \cdot R_Y}$$

*Nota:*

*si assume che tutte le misure (dello standard di taratura in efficienza, di fondo e del campione) abbiano la stessa durata t.*

L'incertezza associata all'efficienza di conteggio  $u(\varepsilon)$  è calcolata attraverso la seguente formula (si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sul tempo):

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr IN SUOLI E SEDIMENTI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 19</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 7 di 8	

$$u(\varepsilon) = \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{C_{LS} + C_F}{(C_{LS} - C_F)^2} + \left(\frac{u(a_S)}{a_S}\right)^2 + \left(\frac{u(m_S)}{m_S}\right)^2 + \left(\frac{u(R_Y)}{R_Y}\right)^2}$$

#### 8.4. Calcolo dell'attività massica del campione

Calcolare l'attività massica  $a$  nel campione riferita alla data di prelievo, secondo la formula:

$$a = \frac{(C_L - C_F)}{m \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

L'incertezza composta si ottiene sommando in quadratura tutti i contributi significativi. Nella formula che segue si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sulle costanti di decadimento  $\lambda$  e su tutti i tempi; è stato invece incluso un contributo  $u_{rip}$  (espresso come valore relativo) legato alla ripetibilità del metodo di misura.

$$u(a) = a \cdot \sqrt{\frac{C_L + C_F}{(C_L - C_F)^2} + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u(R_{Sr})}{R_{Sr}}\right)^2 + \left(\frac{u(R_Y)}{R_Y}\right)^2 + u_{rip}^2}$$

L'incertezza estesa (probabilità di copertura pari al 95%) si esprime come segue:

$$U(a) = 2 \cdot u(a)$$

#### 8.5. Calcolo dell'attività per unità di superficie

Calcolare l'attività riferita all'unità di superficie di <sup>90</sup>Sr  $s_i$  [Bq/m<sup>2</sup>], utilizzando la seguente formula che tiene conto della massa totale del campione setacciato a 2 mm ( $M_S$ ), dello scheletro del campione e della superficie totale di prelievo.

$$c = \frac{M_s - M_{sk}}{S} a = \frac{M_l}{S} a$$

### 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello del Currie (vedi Manuale).

La soglia di decisione  $a^*$  riferita alla data di prelievo del campione si esprime come segue:

$$a^* = \frac{2,33 \cdot \sqrt{C_F}}{m \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

Il limite di rivelabilità  $a^\#$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), è riferito alla data di prelievo del campione e si esprime come segue:



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr IN SUOLI E SEDIMENTI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 19</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 8 di 8	

$$a^{\#} = \frac{4,65 \cdot \sqrt{C_F} + 2,71}{m \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y \cdot t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

La taratura in efficienza di rivelazione viene effettuata durante la messa a punto del metodo e, successivamente, ogni volta che il sistema di misura subisce un intervento di riparazione che ne modifica la risposta in efficienza. La taratura del rivelatore viene monitorata e verificata mensilmente attraverso i controlli di corretto funzionamento, e rimane validata fino a quando non si evidenziano scostamenti dai parametri di riferimento.

## 11. Interferenze

Radionuclidi beta emettitori complessabili con HDEHP (es. <sup>210</sup>Bi).

In presenza di elevate quantità di radionuclidi delle serie naturali, la separazione radiochimica può non essere completa, il fenomeno può essere evidenziato mediante confronto del tempo di dimezzamento sperimentale con quello teorico di <sup>90</sup>Y.

L'eventuale incompleta solubilizzazione del campione non viene compensata dalla resa chimica effettuata mediante la misura del carrier, che viene aggiunto a solubilizzazione avvenuta. Questo potrebbe portare a sottostimare l'attività del <sup>90</sup>Sr presente.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE DEPOSIZIONI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 20</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 7	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la determinazione della concentrazione di <sup>90</sup>Sr nelle deposizioni atmosferiche umide e secche (fallout). Essa si applica nei casi in cui si ritenga accettabile ottenere il risultato analitico almeno tre settimane dopo la data di inizio del procedimento analitico.

## 2. Classificazione

Metodo normato (modificato)

## 3. Riferimenti bibliografici

C. Osimani, V. Aspesi: Metodologie di misura per analisi di contaminazione da stronzio 89-90. ENEL (1987)

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

- S superficie delle vasche di raccolta delle deposizioni (m<sup>2</sup>)  
Q<sub>Sr</sub> quantità totale del carrier di stronzio addizionato (mL)  
C<sub>Sr</sub> concentrazione del carrier di stronzio (in ppm o µg/mL)  
Q<sub>tot</sub> quantità della soluzione del residuo (mL)  
Q<sub>prel</sub> quantità del prelievo effettuato (mL)  
Q<sub>dil</sub> quantità a cui è stato diluito il prelievo (mL)  
Q<sub>Y</sub> quantità totale del carrier di ittrio addizionato (mL)  
C<sub>Y</sub> concentrazione del carrier di ittrio (in ppm o µg/mL)  
P<sub>oss</sub> quantità dell'ossido di ittrio pesata dopo la calcinazione (mg)  
R<sub>Sr</sub> resa chimica di estrazione per stronzio  
AA concentrazione di stronzio determinata per assorbimento atomico (in ppm o µg/mL)  
R<sub>Y</sub> resa chimica di estrazione per ittrio  
ε efficienza di conteggio  
C<sub>LS</sub> numero di conteggi lordi della sorgente di taratura  
C<sub>F</sub> numero di conteggi di fondo  
a<sub>S</sub> attività per unità di massa dello standard di <sup>90</sup>Sr alla data di misura (Bq/g)  
m<sub>S</sub> massa della soluzione standard usata per la taratura (g)  
t tempo di conteggio della sorgente di taratura, del fondo e del campione (s)  
c attività di <sup>90</sup>Sr per unità di superficie riferito alla data di prelievo (Bq/m<sup>2</sup>)  
C<sub>L</sub> numero di conteggi lordi del campione  
λ<sub>Y</sub> costante di decadimento di <sup>90</sup>Y (s<sup>-1</sup>)  
λ<sub>Sr</sub> costante di decadimento di <sup>90</sup>Sr (s<sup>-1</sup>)  
T<sub>1</sub> intervallo di tempo tra la data di prelievo del campione e la data di separazione (s)  
T<sub>2</sub> intervallo di tempo tra la data di separazione e la data di inizio misura (s)  
u<sub>rip</sub> incertezza di ripetibilità del metodo, espressa come valore relativo  
c\* soglia di decisione (Bq/m<sup>2</sup>)  
c# limite di rivelabilità (Bq/m<sup>2</sup>)

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE DEPOSIZIONI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 20</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 7	

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'estrazione di <sup>90</sup>Y in condizioni di equilibrio secolare con <sup>90</sup>Sr e la sua misura tramite contatore beta a basso fondo (scintillatori plastici in anticoincidenza).

In particolare gli stadi analitici previsti sono:

- estrazione dei cationi dalla matrice tramite attacco acido con acido nitrico 8 M e acido fluoridrico;
- precipitazione dell'ossalato di stronzio e degli altri ossalati alcalino-terrosi;
- estrazione mediante HDEHP di <sup>90</sup>Y e degli interferenti con simile comportamento chimico;
- crescita fino all'equilibrio secolare di <sup>90</sup>Y da <sup>90</sup>Sr e sua estrazione mediante acido etil-esil ortofosforico (HDEHP);

Vengono utilizzati come carrier stronzio e ittrio stabili.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua per laboratorio conforme alla qualità 3 della UNI ISO 3696
- Acqua ossigenata 120 volumi
- Acido cloridrico 0.5M
- Acido cloridrico 0.1M
- Acido nitrico 8 M
- Acido nitrico 3 M
- Acido fluoridrico(48%)
- Acido ossalico
- Acido ossalico soluzione 8% in acqua
- Ammonio idrossido(15%)
- Ammonio idrossido 8M
- Metanolo
- Bismuto carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Ittrio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Ittrio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), diluita 1.000 ppm
- Piombo carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Stronzio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Tellurio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Soluzione di acido bis (2-etilesil) ortofosforico (HDEHP) 5%
- Soluzione di acido bis (2-etilesil) ortofosforico (HDEHP) 20%
- Soluzione di riferimento di <sup>90</sup>Sr in HCl 0,1 M ( 10 - 100 Bq/g)
- Sodio acetato
- Sodio solfuro
- Toluene
- Beuta da 300 mL
- Beuta da vuoto
- Crogiolo
- Crogiolo in platino
- Filtri in carta a basso contenuto di ceneri, diametro 45 mm (tipo banda blu)
- Filtri in nitrato di cellulosa (porosità 0,8 µm)
- Imbuti separatori da 500 mL
- Imbuti filtranti
- Matracci tarati da 50 e 200 mL
- Bilancia tecnica

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE DEPOSIZIONI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 20</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 7	

- Bilancia analitica
- Centrifuga
- Contatore beta totale a basso fondo
- Micropipetta da 1 mL
- Micropipetta da 0.5 mL
- Muffola
- pHmetro
- Piastra riscaldante-agitante
- Spettrofotometro per assorbimento atomico (lampada stronzio) e bruciatore N<sub>2</sub>O-acetilene (o sistema equivalente per la misura della concentrazione di stronzio – ad esempio ICP-MS)
- Stufa

## 7. Procedura

### 7.1. Separazione di <sup>90</sup>Sr

- Trasferire in un crogiolo il residuo secco derivante dall'evaporazione delle deposizioni raccolte (vedi MET-07);
- calcinare in muffola a 500°C per 5 ore;
- trasferire in una beuta da 300 mL ed aggiungere con cautela 150 mL di HNO<sub>3</sub> 8M e 1 mL di HF;
- aggiungere 1 mL della soluzione di stronzio carrier. Annotare la quantità Q<sub>Sr</sub> di stronzio addizionata e la sua concentrazione C<sub>Sr</sub> (in ppm o µg/L);
- aggiungere 1 mL di tellurio carrier (10.000 ppm);
- bollire sotto vigorosa agitazione per 30 minuti circa;
- lasciar raffreddare il campione e separare la parte liquida mediante centrifugazione;
- trasferire la parte solida nella beuta e ripetere la procedura di attacco acido sopra descritta;
- separare la parte liquida per centrifugazione ed unirli a quella precedentemente ottenuta, scartare la frazione solida;
- filtrare sotto vuoto la frazione liquida su filtro banda blu;
- aggiungere al filtrato 20 g di acido ossalico, 3 g di sodio acetato, agitando su piastra per 10 minuti;
- aggiungere la soluzione di ammonio idrossido fino a pH 4,5;
- lasciar raffreddare e filtrare il precipitato su filtro in carta banda blu. Lavare bene il precipitato con acqua;
- asciugare il precipitato in stufa (100°C) per circa 1 ora;
- trasferire il precipitato in un beaker, aggiungere 10 mL di acqua ossigenata 120 volumi, qualche goccia di HNO<sub>3</sub> 8M e scaldare fino a distruzione degli ossalati (soluzione limpida);
- evaporare a secchezza;
- sciogliere il residuo con 30 mL di HCl 0,5 M, ed aggiungere 120 mL di acqua distillata, 1 mL di piombo carrier e 2 mL di bismuto carrier;
- aggiungere, sotto agitazione, 50 mg circa di sodio solfuro sciolto in alcuni mL di acqua distillata. Si osserva la formazione di un precipitato scuro;
- filtrare su filtro in nitrato di cellulosa 0,8 µm e controllare che il pH del campione sia 1 (in caso contrario correggere con HCl o NH<sub>4</sub>OH diluiti).

### 7.2. Separazione di <sup>90</sup>Y

- Trasferire il campione in imbuto separatore, aggiungere 0.1 mL di soluzione diluita di ittrio carrier (1.000 ppm), 150 mL di soluzione di HDEHP al 20% ed agitare per qualche minuto;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE DEPOSIZIONI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 20</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 7	

- trasferire la fase acquosa sottostante, contenente lo stronzio, in un altro imbuto separatore e aggiungere 0.1 mL di soluzione di ittrio carrier (1000 ppm), 150 mL di soluzione di HDEHP al 20% ed agitare per qualche minuto;
- annotare data e ora della separazione di <sup>90</sup>Sr ed inizio crescita di <sup>90</sup>Y;
- trasferire la fase acquosa sottostante in un matraccio da 200 mL e portare il campione a volume ( $Q_{tot}$  in mL) con HCl 0.1 M;
- prelevare 1 mL di soluzione ( $Q_{prel}$  in mL) da portare a 25 mL ( $Q_{dil}$  in mL) per la determinazione della resa chimica dello stronzio tramite spettrometria di assorbimento atomico;
- aggiungere 1 mL ( $Q_Y$  in mL) di soluzione concentrata di ittrio carrier di concentrazione  $C_Y$  (in ppm o  $\mu\text{g/L}$ ), annotando la quantità aggiunta per la determinazione della resa di estrazione dell'ittrio, e controllare che il valore del pH sia uguale ad 1 (in caso contrario correggere con HCl o  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluiti);
- trasferire la soluzione in imbuto separatore, aggiungere 200 mL di soluzione di HDEHP in toluene (5%), agitare per qualche minuto e scartare la fase acquosa sottostante. Annotare data ed ora della separazione di <sup>90</sup>Y (conservare la fase acquosa per l'eventuale determinazione di <sup>89</sup>Sr);
- lavare due volte la fase organica con 200 mL di HCl 0.1 M, agitare per qualche minuto ed eliminare dopo ogni lavaggio la fase acquosa sottostante;
- estrarre due volte la fase organica con 150 mL di  $\text{HNO}_3$  3M agitando per qualche minuto;
- riunire le fasi acquose in un bicchiere da 600 mL, aggiungere 50 mL di soluzione di acido ossalico all'8% e portare il pH a 2.5 mediante gocciolamento di  $\text{NH}_4\text{OH}$  15%. Annotare data ed ora della precipitazione di <sup>90</sup>Y;
- riscaldare ad ebollizione incipiente fino a completa precipitazione dell'ossalato di ittrio;
- lasciar raffreddare fino a temperatura ambiente, filtrare sottovuoto con filtro banda blu 45 mm (a basso contenuto di ceneri), lavare il filtro con metanolo e lasciarlo asciugare;
- trasferire il filtro contenente il precipitato sul piattello del contatore beta a basso fondo per il conteggio;
- al termine del conteggio beta incenerire il filtro in crogiolo di platino (muffola, per 5 ore a 900°C). Lasciar raffreddare e pesare l'ossido di ittrio per la determinazione della resa. Annotare il peso  $P_{oss}$  (in mg).

### 7.3. Misura radiometrica

Il campione precipitato sul filtro è sottoposto a conteggio beta totale su contatore beta a basso fondo. Ogni campione è sottoposto ad una serie di almeno 3 misure consecutive, ciascuna della durata di 8 ore (28.800 s).

### 7.4. Preparazione e misura del bianco

Trasferire sul portacampioni dello strumento di misura un filtro nuovo a basso contenuto di ceneri e misurarlo con la stessa procedura della misura radiometrica.

*Nota:*

*la misura del campione di bianco deve essere effettuata periodicamente (almeno una volta al mese).*

### 7.5. Preparazione e misura della sorgente di taratura

- Trasferire in un matraccio da 150 mL un quantitativo noto di soluzione di riferimento di <sup>90</sup>Sr (all'equilibrio secolare con <sup>90</sup>Y) corrispondente a circa 10 Bq di attività;
- aggiungere 1 mL di soluzione carrier di  $\text{Sr}^{2+}$  e 1 mL di soluzione carrier di  $\text{Y}^{3+}$ ;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE DEPOSIZIONI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 20</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 7	

- portare a volume con HCl 0,1 M. Trasferire la soluzione in imbuto separatore, aggiungere 200 mL di soluzione di HDEHP in toluene (5%), agitare per qualche minuto e scartare la fase acquosa sottostante. Annotare data ed ora della separazione di <sup>90</sup>Y (conservare la fase acquosa per l'eventuale determinazione di <sup>89</sup>Sr);
- lavare due volte la fase organica con 200 mL di HCl 0.1 M, agitare per qualche minuto ed eliminare dopo ogni lavaggio la fase acquosa sottostante;
- estrarre due volte la fase organica con 150 mL di HNO<sub>3</sub> 3M agitando per qualche minuto;
- riunire le fasi acquose in un bicchiere da 600 mL, aggiungere 50 mL di soluzione di acido ossalico all'8% e portare il pH a 2.5 mediante gocciolamento di NH<sub>4</sub>OH 15%. Annotare data ed ora della precipitazione di <sup>90</sup>Y;
- riscaldare ad ebollizione incipiente fino a completa precipitazione dell'ossalato di ittrio;
- lasciar raffreddare fino a temperatura ambiente, filtrare sottovuoto con filtro banda blu 45 mm (a basso contenuto di ceneri), lavare il filtro con metanolo e lasciarlo asciugare;
- trasferire il filtro contenente il precipitato sul piattello del contatore beta a basso fondo per il conteggio;
- al termine del conteggio beta incenerire il filtro in capsula di platino (muffola, 5 ore a 900°C), lasciar raffreddare e pesare l'ossido di ittrio per la determinazione della resa. Annotare il peso P<sub>oss</sub> (in mg).

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Calcolo della resa chimica in stronzio

Determinare la resa chimica dello stronzio (riportata a 1) tramite spettroscopia di assorbimento atomico (fiamma acetilene/N<sub>2</sub>O) (o metodo equivalente) su una aliquota prelevata. Calcolare la resa attraverso la seguente formula:

$$R_{Sr} = \frac{AA \cdot Q_{dil} \cdot Q_{tot}}{Q_{Sr} \cdot C_{Sr} \cdot Q_{pr}}$$

L'incertezza sulla resa chimica in stronzio può essere stimata sulla base dell'incertezza nominale (stimata dal fornitore) delle misure in assorbimento atomico.

### 8.2. Calcolo della resa chimica in ittrio

Determinare la resa chimica (riportata a 1) dell'ittrio per via gravimetrica pesando l'ossido di ittrio ottenuto dalla calcinazione a 900°C del precipitato di ittrio ossalato. Calcolare la resa attraverso la seguente formula:

$$R_Y = \frac{P_{oss} \cdot 785,83}{Q_Y \cdot C_Y}$$

L'incertezza sulla resa chimica in ittrio è stimata sulla base dell'esperienza di laboratorio.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE DEPOSIZIONI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 20</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 7	

### 8.3. Taratura in efficienza - calcolo dell'efficienza di conteggio

Utilizzando i conteggi ricavati dalla misura della sorgente di taratura calcolare l'efficienza  $\varepsilon$  di conteggio con l'equazione:

$$\varepsilon = \frac{C_{LS} - C_F}{a_S \cdot m_S \cdot t \cdot R_Y}$$

Nota

Si assume che tutte le misure (dello standard di taratura in efficienza, di fondo e del campione) abbiano la stessa durata  $t$ .

L'incertezza associata all'efficienza di conteggio  $u(\varepsilon)$  è calcolata attraverso la seguente formula (4) (si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sul tempo):

$$u(\varepsilon) = \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{C_{LS} + C_F}{(C_{LS} - C_F)^2} + \left(\frac{u(a_S)}{a_S}\right)^2 + \left(\frac{u(m_S)}{m_S}\right)^2 + \left(\frac{u(R_Y)}{R_Y}\right)^2}$$

### 8.4. Calcolo dell'attività per unità di superficie

Calcolare l'attività per unità di superficie  $c$  nel campione riferita alla data di prelievo, secondo la formula (5):

$$c = \frac{(C_L - C_F)}{S \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

L'incertezza composta si ottiene sommando in quadratura tutti i contributi significativi. Nella formula che segue si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sulle costanti di decadimento  $\lambda$  e su tutti i tempi; è stato invece incluso un contributo  $u_{rip}$  (espresso come valore relativo) legato alla ripetibilità del metodo di misura.

$$u(c) = c \cdot \sqrt{\frac{C_L + C_F}{(C_L - C_F)^2} + \left(\frac{u(S)}{S}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u(R_{Sr})}{R_{Sr}}\right)^2 + \left(\frac{u(R_Y)}{R_Y}\right)^2 + u_{rip}^2}$$

L'incertezza estesa (probabilità di copertura pari al 95%) si esprime come segue (7):

$$U(c) = 2 \cdot u(c)$$

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello del Currie (vedi Manuale).

La soglia di decisione  $c^*$  riferita alla data di prelievo del campione si esprime come segue:

$$c^* = \frac{2,33 \cdot \sqrt{C_F}}{S \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} T_1} \cdot e^{\lambda_Y T_2}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLO <sup>90</sup>Sr NELLE DEPOSIZIONI MEDIANTE ESTRAZIONE E MISURA DI <sup>90</sup>Y</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 20</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 7 di 7	

Il limite di rivelabilità  $c^{\#}$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), è riferito alla data di prelievo del campione e si esprime come segue:

$$c^{\#} = \frac{4,65 \cdot \sqrt{C_F} + 2,71}{S \cdot \varepsilon \cdot R_{Sr} \cdot R_Y} \cdot \frac{\lambda_Y}{(1 - e^{-\lambda_Y \cdot t})} \cdot e^{\lambda_{Sr} \cdot T_1} \cdot e^{\lambda_Y \cdot T_2}$$

## 10. Controllo qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

La taratura in efficienza di rivelazione viene effettuata durante la messa a punto del metodo e, successivamente, ogni volta che il sistema di misura subisce un intervento di riparazione che ne modifica la risposta in efficienza. La taratura del rivelatore viene monitorata e verificata mensilmente attraverso i controlli di corretto funzionamento, e rimane validata fino a quando non si evidenziano scostamenti dai parametri di riferimento.

## 11. Interferenze

Radionuclidi beta emettitori complessabili con HDEHP (es. <sup>210</sup>Bi).

In presenza di elevate quantità di radionuclidi delle serie naturali, la separazione radiochimica può non essere completa, il fenomeno può essere evidenziato mediante confronto del tempo di dimezzamento sperimentale con quello teorico di <sup>90</sup>Y.

L'eventuale incompleta solubilizzazione del campione non viene compensata dalla resa chimica effettuata mediante la misura del carrier, che viene aggiunto a solubilizzazione avvenuta. Questo potrebbe portare a sottostimare l'attività del <sup>90</sup>Sr presente.



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-21</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 1 di 8</b>	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione della concentrazione di <sup>90</sup>Sr nel latte. Con questo metodo è possibile la determinazione di <sup>89</sup>Sr eventualmente presente. La fase di separazione richiede circa 1 ora per una decina di campioni trattati contemporaneamente. Il metodo ricalca sostanzialmente il metodo di separazione proposto in ASTM D5811-08 e in Annex E di ISO 13160: 2012.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Piemonte)

## 3. Riferimenti bibliografici

- ASTM D5811-08 Standard Test Method for Strontium-90 in Water
- ISO 13160: 2012 Strontium 90 and strontium 89 – Test methods using liquid scintillation counting or proportional counting
- Eichrom Technologies, Inc. SRW01 rev. 1.4 Sr-89, Sr-90 in Water
- HASL-300, 28th Edition February 1997, Sr-02-RC, Vol. II Rev. 0

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$c_A$	attività per unità di volume di <sup>90</sup> Sr alla data di prelievo (Bq/L)
$r_g$	rateo di conteggio lordo del campione ( $s^{-1}$ )
$r_0$	rateo di conteggio di fondo per il campione ( $s^{-1}$ )
$A_s$	attività sorgente di taratura di <sup>90</sup> Sr+ <sup>90</sup> Y alla data di misura (Bq)
$r_{gs}$	rateo di conteggio lordo della sorgente di taratura ( $s^{-1}$ )
$r_{0s}$	rateo di conteggio di fondo per la sorgente di taratura ( $s^{-1}$ )
$V$	volume del campione analizzato (L)
$\lambda_{Sr}$	costante di decadimento di <sup>90</sup> Sr ( $s^{-1}$ )
$\lambda_Y$	costante di decadimento di <sup>90</sup> Y ( $s^{-1}$ )
$t_g$	durata della misura del campione (s)
$t_0$	durata della misura del fondo (s)
$T$	intervallo di tempo intercorso tra il prelievo del campione e la separazione di Sr (s)
$T_m$	intervallo di tempo intercorso tra la separazione di Sr e la misura (s)
$u_{rip}$	scarto tipo di ripetibilità relativo del metodo
$R_{c,Sr}$	resa chimica di estrazione di Sr
$m_c$	massa di Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> aggiunta
$m_t$	lordo del piattello
$m_b$	massa del residuo del bianco
$\varepsilon_{Sr+Y}$	efficienza di rivelazione per <sup>90</sup> Sr+ <sup>90</sup> Y
$k_\varepsilon$	rapporto tra l'efficienza di rivelazione per <sup>90</sup> Y e l'efficienza di rivelazione per <sup>90</sup> Sr
$\alpha$	probabilità per l'errore di I tipo (generalmente $\alpha=0,05$ )
$\beta$	probabilità per l'errore di II tipo (generalmente $\beta=0,05$ )
$\gamma$	probabilità complementare alla probabilità di copertura $1-\gamma$ (generalmente $\gamma=0,05$ )
$c_A^*$	soglia di decisione (Bq/L)
$c_A^\#$	limite di rivelabilità (Bq/L)
$\Phi$	funzione di distribuzione della distribuzione normale

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-21</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 2 di 8</b>	

$k_p$	p-esimo quantile della distribuzione normale, $\Phi(k_p)=p$ ;
$k=k_{0,95}$	1,645; 0,95-esimo quantile della distribuzione normale, $\Phi(k_{0,95})=0,95$
$k_{0,975}$	1,96; 0,975-esimo quantile della distribuzione normale, $\Phi(k_{0,975})=0,95$
$u(y)$	incertezza tipo di y

## 5. Principio del metodo

La tecnica di prova consiste nella separazione radiochimica attraverso estrazione cromatografica dello Stronzio con resine chelanti contenenti una soluzione in alcole n-ottilico di 4,4'(5')-bis(t-butyl-cyclohexano)-18-crown-6 su supporto polimerico inerte e la successiva determinazione analitica con contatore proporzionale a flusso di gas.

Il metodo viene attualmente applicato per la determinazione dello <sup>90</sup>Sr attraverso la lettura diretta dello <sup>90</sup>Sr corretta per la crescita di <sup>90</sup>Y. La determinazione di <sup>90</sup>Sr può avvenire in maniera del tutto analoga attraverso la separazione di <sup>90</sup>Y all'equilibrio e la successiva lettura del decadimento di <sup>90</sup>Y: combinando le due determinazioni è possibile determinare l'eventuale presenza di <sup>89</sup>Sr.

## 6. Reagenti, materiale e apparecchiature

- Acqua da laboratorio conforme alla Qualità 3 della UNI EN ISO 3696: 1996 (Acqua)
- Acetone
- Acido cloridrico concentrato (HCl 37%)
- Acido nitrico concentrato (HNO<sub>3</sub> 70%)
- Acido nitrico 8 M (HNO<sub>3</sub> 8 M). Aggiungere 510 mL di HNO<sub>3</sub> 70% a 400 mL di acqua e diluire ad 1 L con Acqua
- Acido nitrico 3 M – Acido ossalico 0,05M (HNO<sub>3</sub> 3M – Acido ossalico 0,05M). Aggiungere 191 mL di HNO<sub>3</sub> 70% e 6,3 g di Acido ossalico biidrato a 800 mL di acqua e diluire ad 1 L con Acqua
- Acido nitrico 0,05M (HNO<sub>3</sub> 0,05 M). Aggiungere 3,2 mL di HNO<sub>3</sub> 70% a 900 mL di Acqua e diluire ad 1 L con Acqua
- Stronzio carrier 5 mg/mL (Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 12,1 mg/mL). Sciogliere 12,1 g di Stronzio nitrato (Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) in Acqua e diluire ad 1 L con Acqua
- Sr Resin – colonne o cartucce preimpaccate contenenti una soluzione in alcole n-ottilico di 4,4'(5')-bis (t-butyl-cyclohexano)-18-crown-6 su supporto polimerico inerte. Il prodotto è fornito da Eichrom Technologies, Inc
- Cilindri graduati di diverse capacità
- Becher in vetro di diverse capacità
- Capsule di porcellana di diverse capacità
- Pipette graduate
- Supporto per colonne cromatografiche o – in alternativa – scatola a vuoto con pompa da vuoto e relativi accessori (puntali esterni gialli, puntali interni bianchi, tappi) per cartucce cromatografiche; i prodotti sono forniti da Eichrom Technologies, Inc.
- Serbatoi da 25 mL per colonne cromatografiche o da 20 mL per cartucce cromatografiche; i prodotti sono forniti da Eichrom Technologies, Inc.
- Tubi da centrifuga in materiale plastico da 50 mL
- Piattelli in acciaio inox di diametro compatibile con il sistema di misura (diametro 60 mm, altezza 8 mm)
- Bilancia analitica

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-21</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 3 di 8</b>	

- Centrifuga
- Piastra riscaldante
- Muffola
- Contatore proporzionale a flusso di gas a basso fondo, dotato di 10 rivelatori di misura ed 1 rivelatore di guardia

*Nota:*

*tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente.*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Pretrattamento del campione

- Prelevare un'aliquota di campione – secondo l'attività stimata del campione ed i limiti di rivelabilità richiesti e porlo in una capsula di porcellana di capacità adeguata; sia V il volume dell'aliquota.

*Nota:*

*il volume del campione varia generalmente tra 0,5 L e 1 L; in tal modo il quantitativo di Ca non dovrebbe superare 1 g.*

- Calcinare l'aliquota di campione in muffola a circa 700 °C per almeno 12 ore;
- trasferire l'aliquota di campione calcinata in un becher di vetro di capacità adeguata;
- aggiungere 1 mL di Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 12,1 mg/ML.

*Nota:*

*data l'igroscopicità di Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> è necessario standardizzare la concentrazione della soluzione portando a secco su piastra almeno 3 aliquote da 1 mL di Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 12,1 mg/mL. La media m<sub>c</sub> e lo scarto tipo u(m<sub>c</sub>) delle masse nette dei residui secchi devono essere utilizzati come dati di ingresso per il calcolo della resa chimica.*

- Aggiungere 30 mL di HNO<sub>3</sub> 70% e 10 mL di HCl 37%;
- far bollire, coperto, su piastra per almeno 3 ore;
- portare il volume a circa 50 mL con Acqua e centrifugare in tubo da centrifuga da 50 mL;
- trasferire il surnatante in un becher di vetro univocamente identificato;
- trasferire il residuo in un altro becher di vetro;
- ripetere le operazioni precedenti sul residuo per 2 volte;
- portare a secco su piastra la soluzione ottenuta e sciogliere il residuo con 5 ml di HNO<sub>3</sub> 70%;
- ripetere l'operazione precedente per 2 volte;
- sciogliere il residuo ottenuto con 10 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M.

*Nota:*

*se si osserva particolato in sospensione centrifugare la soluzione e scartare il precipitato.*

Procedere alla preparazione di Sr Resin.

### 7.2. Preparazione Sr Resin

Le modalità operative sono le stesse nell'utilizzo sia delle colonne Sr sia delle cartucce Sr con scatola a vuoto, ad eccezione della fase preliminare.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-21</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 4 di 8</b>	

Utilizzo delle colonne Sr Resin

- Per ogni campione posizionare una colonna Sr nell'apposito supporto;
- posizionare un becher vuoto sotto ogni colonna;
- rimuovere i tappi inferiore e superiore da ogni colonna ed attendere che la colonna vada a secco;
- posizionare su ogni colonna un serbatoio da 25 mL;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M per condizionare la colonna Sr Resin;
- attendere sempre che la colonna vada a secco prima di aggiungere altre soluzioni.

Utilizzo delle cartucce Sr Resin con scatola a vuoto

- Posizionare il supporto per i tubi da centrifuga all'interno della scatola a vuoto;
- per ogni campione posizionare un tubo da centrifuga vuoto nel supporto;
- posizionare il coperchio della scatola a vuoto in modo che assicuri una buona tenuta;
- per ogni foro non utilizzato del coperchio della scatola a vuoto posizionare uno degli appositi tappi;
- Per ogni campione posizionare un puntale esterno giallo in uno dei fori presenti sul coperchio della scatola a vuoto;
- per ogni campione posizionare un puntale interno bianco all'interno del puntale esterno giallo;
- per ogni campione posizionare una cartuccia Sr Resin sul puntale interno bianco;
- posizionare su ogni cartuccia un serbatoio da 20 mL;
- collegare la pompa da vuoto al misuratore di pressione presente sulla scatola a vuoto;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M per condizionare la cartuccia Sr Resin;
- accendere la pompa da vuoto;
- aumentare gradualmente la pressione sino a raggiungere un flusso di circa 1 mL/min con l'aiuto di un cronometro operando sulla valvola del misuratore di pressione presente sulla scatola a vuoto o direttamente sulla pompa da vuoto.

*Nota:*

*per le soluzioni di lavaggio è possibile aumentare il flusso sino a 3 mL/min.*

Attendere sempre che la cartuccia vada a secco prima di aggiungere altre soluzioni.

### 7.3. Separazione di <sup>90</sup>Sr

- Trasferire la soluzione ottenuta dopo il pretrattamento in Sr Resin ed attendere che vada a secco;
- lavare il becher contenente il campione con 5 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M e trasferire il lavaggio in Sr Resin ed attendere che Sr Resin vada a secco;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M ed attendere che Sr Resin vada a secco;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M – Acido ossalico 0,05 M ed attendere che Sr Resin vada a secco.

*Nota:*

*HNO<sub>3</sub> 3 M – Acido ossalico 0,05 M è utilizzato per rimuovere Plutonio, Nettunio e Cerio.*

- Aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M ed attendere che Sr Resin vada a secco.

*Nota:*

*HNO<sub>3</sub> 8 M è utilizzato per rimuovere ogni residuo di Acido ossalico, Potassio e Bario.*

- Annotare data e ora della separazione di <sup>90</sup>Sr;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-21</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 5 di 8</b>	

- porre un contenitore pulito ed univocamente identificato sotto Sr Resin. Nel caso dell'utilizzo delle cartucce Sr Resin con la scatola a vuoto è necessario spegnere la pompa da vuoto, sollevare il coperchio e sostituire il tubo da centrifuga;
- eluire <sup>90</sup>Sr con 10 mL di HNO<sub>3</sub> 0,05 M. Nel caso dell'utilizzo delle cartucce Sr Resin con la scatola a vuoto è necessario accendere la pompa da vuota e aumentare gradualmente la pressione per regolare il flusso;
- procedere con la preparazione dei piattelli.

#### 7.4. Preparazione dei piattelli

- Sgrassare con acetone ed identificare in modo univoco un piattello di acciaio inox;
- sottoporre il piattello alla misura di fondo;
- pesare il piattello per determinarne la tara;
- trasferire la soluzione ottenuta dalla separazione direttamente nel piattello;
- portare a secco su piastra;
- lavare il contenitore contenente la soluzione con 5 mL di HNO<sub>3</sub> 0,05M, trasferire il lavaggio nel piattello e portare a secco. Far raffreddare;
- porre i piattelli in essiccatore ed attendere almeno 1 ora;
- pesare i piattelli per determinarne il lordo;
- procedere con la determinazione analitica.

*Nota:*

*la durata della misura di fondo varia generalmente tra qualche ora e qualche giorno.*

#### 7.5. Misura radiometrica

Il campione è sottoposto a conteggio mediante contatore proporzionale a flusso di gas. La durata dell'acquisizione è funzione dell'attività stimata del campione e dei limiti di rivelabilità richiesti.

*Nota:*

*la durata della misura varia generalmente tra qualche ora e qualche giorno.*

#### 7.6. Preparazione e misura del bianco

Per ogni gruppo di campioni trattati contemporaneamente sottoporre allo stesso trattamento un campione di bianco costituito da un'aliquota di Acqua. Il bianco è utile per verificare l'assenza di contaminazione della vetreria, degli apparati e dei reagenti utilizzati. La massa del residuo del bianco m<sub>b</sub> deve essere utilizzata per il calcolo della resa chimica. Il bianco può essere utilizzato – in alternativa al fondo strumentale – come sottrazione al segnale del campione e per la determinazione dei limiti caratteristici.

#### 7.7. Taratura

La taratura in efficienza deve essere effettuata con una sorgente certificata di <sup>90</sup>Sr all'equilibrio con <sup>90</sup>Y. L'efficienza per <sup>90</sup>Sr+<sup>90</sup>Y è data dall'espressione:

$$\epsilon_{\text{Sr+Y}} = \frac{r_{\text{gs}} - r_{0\text{s}}}{A_{\text{s}}}, \quad u_{\text{rel}}^2(\epsilon_{\text{Sr+Y}}) = \left( \frac{r_{\text{gs}}}{t_{\text{gs}}} + \frac{r_{0\text{s}}}{t_{0\text{s}}} \right) \frac{1}{(r_{\text{gs}} - r_{0\text{s}})^2} + u_{\text{rel}}^2(A_{\text{s}})$$

Il rapporto k<sub>ε</sub> tra l'efficienza per <sup>90</sup>Y e l'efficienza per <sup>90</sup>Sr può essere determinato sperimentalmente o essere dedotto da dati di letteratura. Per contatori proporzionali a flusso di gas un valore tipico è:

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-21</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 6 di 8</b>	

$$k_{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_Y}{\varepsilon_{Sr}} \cong 1,25$$

## 8. Espressione dei risultati

Le misure con contatori proporzionali a flusso di gas sono normalmente gestite da appositi software di analisi, nei cui manuali sono riportati tutti i dettagli sulle modalità di espressione dei risultati.

Per maggiore chiarezza di riportano di seguito le principali formule utilizzate per esprimere i risultati, fermo restando che soprattutto per i limiti caratteristici software differenti possono utilizzare algoritmi leggermente diversi ricavati da riferimenti bibliografici differenti.

### 8.1. Attività per unità di volume del campione ed incertezza composta

Nel seguito sono riportate le formule per il calcolo dell'attività per unità di volume  $c_A$  di <sup>90</sup>Sr a partire da una sola misura effettuata subito dopo la separazione di Sr: è però utile effettuare misure ripetute al fine di seguire la crescita di <sup>90</sup>Y per identificare la presenza di eventuali interferenti radiometrici. Nel caso di misure ripetute è necessario considerare la media delle singole determinazioni.

L'attività per unità di volume  $c_A$  di <sup>90</sup>Sr, riferita alla data di prelievo del campione, è data da:

$$c_A = (r_g - r_0) \cdot \frac{1}{V \cdot 2 \cdot f(T_m) \cdot \varepsilon_{Sr+Y} \cdot R_{c,Sr}} \cdot e^{\lambda_{Sr} T} = (r_g - r_0) \cdot w$$

dove:

$$w = \frac{1}{V \cdot 2 \cdot f(T_m) \cdot \varepsilon_{Sr+Y} \cdot R_{c,Sr}} \cdot e^{\lambda_{Sr} T}$$

*Nota:*

il fattore 2 a denominatore tiene conto del fatto che all'equilibrio l'attività di <sup>90</sup>Sr+<sup>90</sup>Y è il doppio dell'attività di <sup>90</sup>Sr.

Il fattore di crescita di <sup>90</sup>Y  $f(T_m)$  è dato da:

$$f(T_m) = 1 - \frac{k_{\varepsilon}}{1 + k_{\varepsilon}} e^{-\lambda_Y T_m} \frac{1 - e^{-\lambda_Y t_g}}{\lambda_Y t_g}$$

La resa chimica di estrazione di Sr è data da:

$$R_{c,Sr} = \frac{m_1 - m_t - m_b}{m_c}, \quad u_{rel}^2(R_{c,Sr}) = u_{rel}^2(m_c) + \frac{u^2(m_1) + u^2(m_t) + u^2(m_b)}{(m_1 - m_t)^2}$$

*Nota:*

la resa chimica  $R_{c,Sr}$  può essere determinata con modalità diverse dal metodo gravimetrico proposto, ad esempio per via radiometrica utilizzando <sup>85</sup>Sr come tracciante o tramite determinazioni in assorbimento atomico o spettrometria di massa.

L'incertezza composta è data da:

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-21</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 7 di 8</b>	

$$u(c_A) = \sqrt{(u^2(r_g) + u^2(r_0)) \cdot w^2 + c_A^2 \cdot u_{rel}^2(w)} = \sqrt{\left(\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}\right) \cdot w^2 + c_A^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

dove:

$$u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(\epsilon_{Sr+Y}) + u_{rel}^2(R_{c,Sr}) + u_{rip}^2$$

Nella formula precedente si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sulle costanti di decadimento e sui tempi; è stato invece incluso un contributo  $u_{rip}$  legato alla ripetibilità del metodo, da determinarsi a cura del laboratorio.

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello di ISO 11929: 2010 (vedi Manuale Paragrafo 1.5.5. – Limiti caratteristici). La soglia di decisione è data da:

$$c_A^* = k \cdot w \cdot \sqrt{\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}}$$

generalmente  $\alpha=0,05$  e  $k_{1-\alpha}=k_{0,95}=k=1,645$ .

Il limite di rivelabilità è dato da:

$$c_A^\# = \frac{2 \cdot c_A^* + k^2 \frac{w}{t_g}}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

con  $\alpha=\beta=0,05$  e  $k_{1-\alpha}=k_{1-\beta}=k_{0,95}=k=1,645$ .

I limiti dell'intervallo di copertura sono dati da:

$$c_A^< = c_A - k_p u(c_A), \quad p = \omega(c_A) \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)$$

$$c_A^> = c_A + k_q u(c_A), \quad q = 1 - \omega(c_A) \frac{\gamma}{2}$$

dove

$$\omega(c_A) = \Phi(c_A / u(c_A))$$

Se  $c_A/u(c_A) > 4$  allora  $\omega(c_A)=1$  e le espressioni precedenti si semplificano in:

$$c_A^{<>} = c_A \pm k_{1-\gamma/2} u(c_A)$$

generalmente  $\gamma=0,05$  e  $k_{1-\gamma/2}=k_{0,975}=1,96$ .

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NEL LATTE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-21</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 8 di 8</b>	

## 10. Controllo di qualità

Per ogni gruppo di campioni trattati contemporaneamente sottoporre allo stesso trattamento un materiale di riferimento certificato o un campione di controllo costituito da una matrice, con caratteristiche simili ai campioni trattati, contenente una quantità nota di standard di <sup>90</sup>Sr. Utilizzare l'errore normalizzato per la valutazione del campione di controllo e adottare una carta di controllo per il controllo del metodo.

## 11. Interferenze

La presenza di grandi quantità di Calcio – superiori ad 1 g per aliquota – può causare interferenze.



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NELL'ACQUA MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-22</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 1 di 8</b>	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione della concentrazione di <sup>90</sup>Sr nell'acqua. Con questo metodo è possibile la determinazione di <sup>89</sup>Sr eventualmente presente. La fase di separazione richiede circa 1 ora per una decina di campioni trattati contemporaneamente. Il metodo ricalca sostanzialmente il metodo di separazione proposto in ASTM D5811-08 e in Annex E di ISO 13160: 2012.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Piemonte)

## 3. Riferimenti bibliografici

- ASTM D5811-08 Standard Test Method for Strontium-90 in Water
- ISO 13160: 2012 Strontium 90 and strontium 89 – Test methods using liquid scintillation counting or proportional counting
- Eichrom Technologies, Inc. SRW01 rev. 1.4 Sr-89, Sr-90 in Water

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$c_A$	attività per unità di volume di <sup>90</sup> Sr alla data di prelievo (Bq/L)
$r_g$	rateo di conteggio lordo del campione ( $s^{-1}$ )
$r_0$	rateo di conteggio di fondo per il campione ( $s^{-1}$ )
$A_s$	attività sorgente di taratura di <sup>90</sup> Sr+ <sup>90</sup> Y alla data di misura (Bq)
$r_{gs}$	rateo di conteggio lordo della sorgente di taratura ( $s^{-1}$ )
$r_{0s}$	rateo di conteggio di fondo per la sorgente di taratura ( $s^{-1}$ )
$V$	volume del campione analizzato (L)
$\lambda_{Sr}$	costante di decadimento di <sup>90</sup> Sr ( $s^{-1}$ )
$\lambda_Y$	costante di decadimento di <sup>90</sup> Y ( $s^{-1}$ )
$t_g$	durata della misura del campione (s)
$t_0$	durata della misura del fondo (s)
$T$	intervallo di tempo intercorso tra il prelievo del campione e la separazione di Sr (s)
$T_m$	intervallo di tempo intercorso tra la separazione di Sr e la misura (s)
$u_{rip}$	scarto tipo di ripetibilità relativo del metodo
$R_{c,Sr}$	resa chimica di estrazione di Sr
$m_c$	massa di Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> aggiunta
$m_t$	tara del piattello
$m_l$	lordo del piattello
$m_b$	massa del residuo del bianco
$\epsilon_{Sr+Y}$	efficienza di rivelazione per <sup>90</sup> Sr+ <sup>90</sup> Y
$k_\epsilon$	rapporto tra l'efficienza di rivelazione per <sup>90</sup> Y e l'efficienza di rivelazione per <sup>90</sup> Sr
$\alpha$	probabilità per l'errore di I tipo (generalmente $\alpha=0,05$ )
$\beta$	probabilità per l'errore di II tipo (generalmente $\beta=0,05$ )
$\gamma$	probabilità complementare alla probabilità di copertura $1-\gamma$ (generalmente $\gamma=0,05$ )
$c_A^*$	soglia di decisione (Bq/L)
$c_A^\#$	limite di rivelabilità (Bq/L)
$\Phi$	funzione di distribuzione della distribuzione normale

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NELL'ACQUA MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-22</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 2 di 8</b>	

$k_p$	p-esimo quantile della distribuzione normale, $\Phi(k_p)=p$
$k=k_{0,95}$	1,645; 0,95-esimo quantile della distribuzione normale, $\Phi(k_{0,95})=0,95$
$k_{0,975}$	1,96; 0,975-esimo quantile della distribuzione normale, $\Phi(k_{0,975})=0,95$
$u(y)$	incertezza tipo di y.

## 5. Principio del metodo

La tecnica di prova consiste nella separazione radiochimica attraverso estrazione cromatografica dello Stronzio con resine chelanti contenenti una soluzione in alcole n-ottilico di 4,4'(5')-bis(t-butyl-cyclohexano)-18-crown-6 su supporto polimerico inerte e la successiva determinazione analitica con contatore proporzionale a flusso di gas.

Il metodo viene attualmente applicato per la determinazione dello <sup>90</sup>Sr attraverso la lettura diretta dello <sup>90</sup>Sr corretta per la crescita di <sup>90</sup>Y. La determinazione di <sup>90</sup>Sr può avvenire in maniera del tutto analoga attraverso la separazione di <sup>90</sup>Y all'equilibrio e la successiva lettura del decadimento di <sup>90</sup>Y: combinando le due determinazioni è possibile determinare l'eventuale presenza di <sup>89</sup>Sr.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua da laboratorio conforme alla Qualità 3 della UNI EN ISO 3696: 1996 (Acqua)
- Acetone
- Acido nitrico concentrato (HNO<sub>3</sub> 70%)
- Acido nitrico 8 M (HNO<sub>3</sub> 8 M). Aggiungere 510 mL di HNO<sub>3</sub> 70% a 400 mL di Acqua e diluire ad 1 L con Acqua
- Acido nitrico 3 M – Acido ossalico 0,05M (HNO<sub>3</sub> 3M – Acido ossalico 0,05M). Aggiungere 191 mL di HNO<sub>3</sub> 70% e 6,3 g di Acido ossalico biidrato a 800 mL di acqua e diluire ad 1 L con Acqua
- Acido nitrico 0,05M (HNO<sub>3</sub> 0,05M). Aggiungere 3,2 mL di HNO<sub>3</sub> 70% a 900 mL di Acqua e diluire ad 1 L con Acqua
- Stronzio carrier 5 mg/mL (Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 12,1 mg/mL). Sciogliere 12,1 g di Stronzio nitrato (Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) in Acqua e diluire ad 1 L con Acqua
- Sr Resin – colonne o cartucce preimpaccate contenenti una soluzione in alcole n-ottilico di 4,4'(5')-bis (t-butyl-cyclohexano)-18-crown-6 su supporto polimerico inerte. Il prodotto è fornito da Eichrom Technologies, Inc.
- Cilindri graduati di diverse capacità
- Becher in vetro di diverse capacità
- Pipette graduate
- Supporto per colonne cromatografiche o – in alternativa – scatola a vuoto con pompa da vuoto e relativi accessori (puntali esterni gialli, puntali interni bianchi, tappi) per cartucce cromatografiche; i prodotti sono forniti da Eichrom Technologies, Inc.
- Serbatoi da 25 ml per colonne cromatografiche o da 20 ml per cartucce cromatografiche; i prodotti sono forniti da Eichrom Technologies, Inc.
- Tubi da centrifuga in materiale plastico da 50 mL
- Piattelli in acciaio inox di diametro compatibile con il sistema di misura (diametro 60 mm, altezza 8 mm)
- Bilancia analitica
- Centrifuga
- Piastra riscaldante

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NELL'ACQUA MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-22</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 3 di 8</b>	

- Contatore proporzionale a flusso di gas a basso fondo, dotato di 10 rivelatori di misura ed 1 rivelatore di guardia

*Nota:*

*Tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente.*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Pretrattamento del campione

- Filtrare il campione a 0,45 µm ed acidificarlo a pH 2 con HNO<sub>3</sub> 70%.

*Nota:*

*tale condizionamento deve essere effettuato all'atto del campionamento o non appena possibile.*

- Prelevare un'aliquota di campione – secondo l'attività stimata del campione ed i limiti di rivelabilità richiesti e porlo in un becher di capacità adeguata; sia V il volume dell'aliquota.

*Nota:*

*il volume del campione varia generalmente tra 10 mL e 1 L.*

- Aggiungere 1 mL di Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 12,1 mg/mL.

*Nota:*

*data l'igroscopicità di Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> è necessario standardizzare la concentrazione della soluzione portando a secco su piastra almeno 3 aliquote da 1 mL di Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 12,1 mg/mL. La media m<sub>c</sub> e lo scarto tipo u(m<sub>c</sub>) delle masse nette dei residui secchi devono essere utilizzati come dati di ingresso per il calcolo della resa chimica.*

- Portare a secco su piastra e sciogliere il residuo con 5 ml di HNO<sub>3</sub> 70%.

*Nota:*

*se durante l'evaporazione si osserva la formazione di particolato in sospensione è necessario procedere alla concentrazione di Sr con resine cationiche ed operare sull'eluato.*

- Ripetere le operazioni precedenti per 2 volte;
- Sciogliere il residuo ottenuto con 10 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M;
- Procedere alla preparazione di Sr Resin.

### 7.2. Preparazione Sr Resin

Le modalità operative sono le stesse nell'utilizzo sia delle colonne Sr sia delle cartucce Sr con scatola a vuoto, ad eccezione della fase preliminare.

#### Utilizzo delle colonne Sr Resin

- Per ogni campione posizionare una colonna Sr nell'apposito supporto;
- posizionare un becher vuoto sotto ogni colonna;
- rimuovere i tappi inferiore e superiore da ogni colonna ed attendere che la colonna vada a secco;
- posizionare su ogni colonna un serbatoio da 25 mL;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M per condizionare la colonna Sr Resin;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NELL'ACQUA MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-22</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 4 di 8</b>	

- attendere sempre che la colonna vada a secco prima di aggiungere altre soluzioni.

Utilizzo delle cartucce Sr Resin con scatola a vuoto

- Posizionare il supporto per i tubi da centrifuga all'interno della scatola a vuoto;
- per ogni campione posizionare un tubo da centrifuga vuoto nel supporto;
- posizionare il coperchio della scatola a vuoto in modo che assicuri una buona tenuta;
- per ogni foro non utilizzato del coperchio della scatola a vuoto posizionare uno degli appositi tappi;
- Per ogni campione posizionare un puntale esterno giallo in uno dei fori presenti sul coperchio della scatola a vuoto;
- per ogni campione posizionare un puntale interno bianco all'interno del puntale esterno giallo;
- per ogni campione posizionare una cartuccia Sr Resin sul puntale interno bianco;
- posizionare su ogni cartuccia un serbatoio da 20 mL;
- collegare la pompa da vuoto al misuratore di pressione presente sulla scatola a vuoto;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M per condizionare la cartuccia Sr Resin;
- accendere la pompa da vuoto;
- aumentare gradualmente la pressione sino a raggiungere un flusso di circa 1 mL/min con l'aiuto di un cronometro operando sulla valvola del misuratore di pressione presente sulla scatola a vuoto o direttamente sulla pompa da vuoto.

*Nota:*

*per le soluzioni di lavaggio è possibile aumentare il flusso sino a 3 mL/min.*

### 7.3. Separazione di <sup>90</sup>Sr

- Trasferire la soluzione ottenuta dopo il pretrattamento in Sr Resin ed attendere che vada a secco;
- lavare il becher contenente il campione con 5 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M e trasferire il lavaggio in Sr Resin ed attendere che Sr Resin vada a secco;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M ed attendere che Sr Resin vada a secco;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M – Acido ossalico 0,05 M ed attendere che Sr Resin vada a secco.

*Nota:*

*HNO<sub>3</sub> 3 M – Acido ossalico 0,05 M è utilizzato per rimuovere Plutonio, Nettunio e Cerio.*

- Aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M ed attendere che Sr Resin vada a secco.

*Nota:*

*HNO<sub>3</sub> 8 M è utilizzato per rimuovere ogni residuo di Acido ossalico, Potassio e Bario.*

- Annotare data e ora della separazione di <sup>90</sup>Sr;
- porre un contenitore pulito ed univocamente identificato sotto Sr Resin. Nel caso dell'utilizzo delle cartucce Sr Resin con la scatola a vuoto è necessario spegnere la pompa da vuoto, sollevare il coperchio e sostituire il tubo da centrifuga;
- eluire <sup>90</sup>Sr con 10 mL di HNO<sub>3</sub> 0,05 M. Nel caso dell'utilizzo delle cartucce Sr Resin con la scatola a vuoto è necessario accendere la pompa da vuota e aumentare gradualmente la pressione per regolare il flusso;
- procedere con la preparazione dei piattelli.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NELL'ACQUA MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-22</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 5 di 8</b>	

#### 7.4. Preparazione dei piattelli

- Sgrassare con acetone ed identificare in modo univoco un piattello di acciaio inox;
- sottoporre il piattello alla misura di fondo;
- pesare il piattello per determinarne la tara;
- trasferire la soluzione ottenuta dalla separazione direttamente nel piattello;
- portare a secco su piastra;
- lavare il contenitore contenente la soluzione con 5 mL di HNO<sub>3</sub> 0,05M, trasferire il lavaggio nel piattello e portare a secco. Far raffreddare;
- porre i piattelli in essiccatore ed attendere almeno 1 ora;
- pesare i piattelli per determinarne il lordo;
- procedere con la determinazione analitica.

*Nota:*

*la durata della misura di fondo varia generalmente tra qualche ora e qualche giorno.*

#### 7.5. Misura radiometrica

Il campione è sottoposto a conteggio mediante contatore proporzionale a flusso di gas. La durata dell'acquisizione è funzione dell'attività stimata del campione e dei limiti di rivelabilità richiesti.

*Nota:*

*la durata della misura varia generalmente tra qualche ora e qualche giorno.*

#### 7.6. Preparazione e misura del bianco

Per ogni gruppo di campioni trattati contemporaneamente sottoporre allo stesso trattamento un campione di bianco costituito da un'aliquota di Acqua. Il bianco è utile per verificare l'assenza di contaminazione della vetreria, degli apparati e dei reagenti utilizzati. La massa del residuo del bianco  $m_b$  deve essere utilizzata per il calcolo della resa chimica. Il bianco può essere utilizzato – in alternativa al fondo strumentale – come sottrazione al segnale del campione e per la determinazione dei limiti caratteristici.

#### 7.7. Taratura

La taratura in efficienza deve essere effettuata con una sorgente certificata di <sup>90</sup>Sr all'equilibrio con <sup>90</sup>Y. L'efficienza per <sup>90</sup>Sr+<sup>90</sup>Y è data dall'espressione:

$$\epsilon_{Sr+Y} = \frac{r_{gs} - r_{0s}}{A_s}, \quad u_{rel}^2(\epsilon_{Sr+Y}) = \left( \frac{r_{gs}}{t_{gs}} + \frac{r_{0s}}{t_{0s}} \right) \frac{1}{(r_{gs} - r_{0s})^2} + u_{rel}^2(A_s)$$

Il rapporto  $k_\epsilon$  tra l'efficienza per <sup>90</sup>Y e l'efficienza per <sup>90</sup>Sr può essere determinato sperimentalmente o essere dedotto da dati di letteratura. Per contatori proporzionali a flusso di gas un valore tipico è:

$$k_\epsilon = \frac{\epsilon_Y}{\epsilon_{Sr}} \cong 1,25$$

## 8. Espressione dei risultati

Le misure con contatori proporzionali a flusso di gas sono normalmente gestite da appositi software di

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NELL'ACQUA MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-22</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 6 di 8</b>	

analisi, nei cui manuali sono riportati tutti i dettagli sulle modalità di espressione dei risultati. Per maggiore chiarezza di riportano di seguito le principali formule utilizzate per esprimere i risultati, fermo restando che soprattutto per i limiti caratteristici software differenti possono utilizzare algoritmi leggermente diversi ricavati da riferimenti bibliografici differenti.

### 8.1. Attività per unità di volume del campione ed incertezza composta

Nel seguito sono riportate le formule per il calcolo dell'attività per unità di volume  $c_A$  di <sup>90</sup>Sr a partire da una sola misura effettuata subito dopo la separazione di Sr: è però utile effettuare misure ripetute al fine di seguire la crescita di <sup>90</sup>Y per identificare la presenza di eventuali interferenti radiometrici. Nel caso di misure ripetute è necessario considerare la media delle singole determinazioni.

L'attività per unità di volume  $c_A$  di <sup>90</sup>Sr, riferita alla data di prelievo del campione, è data da:

$$c_A = (r_g - r_0) \cdot \frac{1}{V \cdot 2 \cdot f(T_m) \cdot \epsilon_{Sr+Y} \cdot R_{c,Sr}} \cdot e^{\lambda_{Sr} T} = (r_g - r_0) \cdot w$$

dove:

$$w = \frac{1}{V \cdot 2 \cdot f(T_m) \cdot \epsilon_{Sr+Y} \cdot R_{c,Sr}} \cdot e^{\lambda_{Sr} T}$$

*Nota:*

il fattore 2 a denominatore tiene conto del fatto che all'equilibrio l'attività di <sup>90</sup>Sr+<sup>90</sup>Y è il doppio dell'attività di <sup>90</sup>Sr.

Il fattore di crescita di <sup>90</sup>Y  $f(T_m)$  è dato da:

$$f(T_m) = 1 - \frac{k_\epsilon}{1 + k_\epsilon} e^{-\lambda_Y T_m} \frac{1 - e^{-\lambda_Y t_g}}{\lambda_Y t_g}$$

La resa chimica di estrazione di Sr è data da:

$$R_{c,Sr} = \frac{m_1 - m_t - m_b}{m_c}, \quad u_{rel}^2(R_{c,Sr}) = u_{rel}^2(m_c) + \frac{u^2(m_1) + u^2(m_t) + u^2(m_b)}{(m_1 - m_t)^2}$$

*Nota:*

la resa chimica  $R_{c,Sr}$  può essere determinata con modalità diverse dal metodo gravimetrico proposto, ad esempio per via radiometrica utilizzando <sup>85</sup>Sr come tracciante o tramite determinazioni in assorbimento atomico o spettrometria di massa.

L'incertezza composta è data da:

$$u(c_A) = \sqrt{(u^2(r_g) + u^2(r_0)) \cdot w^2 + c_A^2 \cdot u_r^2(w)} = \sqrt{\left(\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}\right) \cdot w^2 + c_A^2 \cdot u_r^2(w)}$$

dove:

$$u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(\epsilon_{Sr+Y}) + u_{rel}^2(R_{c,Sr}) + u_{rip}^2$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NELL'ACQUA MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-22</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 7 di 8</b>	

Nella formula precedente si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sulle costanti di decadimento e sui tempi; è stato invece incluso un contributo  $u_{rip}$  legato alla ripetibilità del metodo, da determinarsi a cura del laboratorio.

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello di ISO 11929: 2010 (vedi Manuale Paragrafo 1.5.5. – Limiti caratteristici).

La soglia di decisione è data da:

$$c_A^* = k \cdot w \cdot \sqrt{\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}}$$

generalmente  $\alpha=0,05$  e  $k_{1-\alpha}=k_{0,95}=k=1,645$ .

Il limite di rivelabilità è dato da:

$$c_A^\# = \frac{2 \cdot c_A^* + k^2 \frac{w}{t_g}}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

con  $\alpha=\beta=0,05$  e  $k_{1-\alpha}=k_{1-\beta}=k_{0,95}=k=1,645$ .

I limiti dell'intervallo di copertura sono dati da:

$$c_A^< = c_A - k_p u(c_A), \quad p = \omega(c_A) \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)$$

$$c_A^> = c_A + k_q u(c_A), \quad q = 1 - \omega(c_A) \frac{\gamma}{2}$$

dove

$$\omega(c_A) = \Phi(c_A / u(c_A))$$

Se  $c_A/u(c_A) > 4$  allora  $\omega(c_A)=1$  e le espressioni precedenti si semplificano in:

$$c_A^{<>} = c_A \pm k_{1-\gamma/2} u(c_A)$$

generalmente  $\gamma=0,05$  e  $k_{1-\gamma/2}=k_{0,975}=1,96$ .

## 10. Controllo di qualità

Per ogni gruppo di campioni trattati contemporaneamente sottoporre allo stesso trattamento un materiale di riferimento certificato o un campione di controllo costituito da una matrice, con caratteristiche simili ai campioni trattati, contenente una quantità nota di standard di <sup>90</sup>Sr. Utilizzare l'errore normalizzato per la valutazione del campione di controllo e adottare una carta di controllo per il controllo del metodo.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DI <sup>90</sup>Sr NELL'ACQUA MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E MISURA DI <sup>90</sup>Sr</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-22</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 8 di 8</b>	

## 11. Interferenze

La presenza di grandi quantità di Calcio – superiori ad 1 g per aliquota – può causare interferenze.



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 23</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 6	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Questo metodo operativo analitico è adottato per la determinazione della concentrazione di attività degli isotopi alfa emettitori del plutonio ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  +  $^{240}\text{Pu}$ , non risolvibili spettrometricamente) nelle acque. Se richiesta, può essere effettuata sulla stessa aliquota determinazione di  $^{90}\text{Sr}$ .

Si applica alla misura della concentrazione di  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  e  $^{240}\text{Pu}$  in campioni di acque potabili, acque superficiali, acque sotterranee (anche minerali e/o termali), acque di scarico e percolati superficiali per elettrodeposizione su disco di acciaio e successiva misura mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione (rivelazione delle emissioni alfa principali di  $^{238}\text{Pu}$  a 5,50 MeV, e di  $^{239}\text{Pu}$  +  $^{240}\text{Pu}$  rispettivamente a 5,14 MeV e 5,16 MeV, non risolvibili spettrometricamente).

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

- UNI 8325 (1979) Determinazione del plutonio nelle urine.
- UNI 9778 (1990) Determinazione degli isotopi alfa emettitori del plutonio in terreni, fanghi e sedimenti

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

- $a$  attività per unità di massa del radionuclide incognito alla data di prelievo (Bq/kg)
- $C_L$  numero di conteggi lordi del radionuclide incognito
- $C_F$  numero di conteggi di fondo del radionuclide incognito
- $a_S$  attività per unità di massa della soluzione di tracciante alla data di misura (Bq/g)
- $m_S$  massa della soluzione standard di tracciante usata per la preparazione del campione (g)
- $C_{LS}$  numero di conteggi lordi del tracciante
- $C_{FS}$  numero di conteggi di fondo del tracciante
- $m$  massa del campione analizzato (kg)
- $\lambda$  costante di decadimento fisico del radionuclide incognito ( $\text{s}^{-1}$ )
- $t$  durata della misura (s)
- $T$  intervallo di tempo intercorso tra il prelievo del campione e la misura (s)
- $u_{\text{rip}}$  incertezza di ripetibilità espressa come valore relativo
- $\epsilon_{\text{met}}$  efficienza complessiva del metodo (rivelazione + estrazione + deposizione)
- $a^*$  soglia di decisione (Bq/kg)
- $a^\#$  limite di rivelabilità (Bq/kg)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa su:

- preconcentrazione per evaporazione del campione di acqua;
- riduzione di Pu(VI) a Pu(IV) con sodio nitrito;
- separazione mediante cromatografia ionica su resina anionica (Dowex 1X8) del complesso nitrico anionico del plutonio;
- eluizione con acido iodidrico che riduce Pu(IV) a Pu (III) elettrodeposizione del plutonio;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 23</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 6	

- misura del campione elettrodepositato mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione elaborazione dei risultati della misura spettrometrica.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua per laboratorio conforme alla qualità 3 della UNI ISO 3696
- Acido nitrico concentrato (68%, 15M)
- Acido nitrico 8M (533 mL HNO<sub>3</sub> conc. portati a 1 litro)
- Acido nitrico 6 M
- Acido nitrico 4 M
- Acido cloridrico 10 M
- Acido cloridrico 6 M
- Acido iodidrico non stabilizzato (67%)
- Ammonio idrossido concentrato (30%, 15 M)
- Ammonio idrossido diluito 1:10 (1,5 M)
- Acido solforico concentrato (96%, 18 M)
- Acido solforico diluito 1:10 (1,8 M)
- Stronzio nitrato
- Tellurio carrier: soluzione standard (ad es. per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Idrossilammina cloridrato (soluzione 1 M)
- TOPO – Triottilfosfina ossido
- Cicloesano
- Polietilene in polietilene in polvere (Microtene)
- Sodio nitrito
- Acqua ossigenata 120 volumi
- Resina anionica tipo Dowex 1X8 (50-100 mesh)
- Solfato di ammonio (soluzione 3 M)
- Metanolo
- Indicatore rosso metile (soluzione 1% in metanolo)
- Campione certificato di <sup>242</sup>Pu (soluzione in HNO<sub>3</sub> 2M) con incertezza globale relativa non superiore al 2 % da diluirsi a 0,3 Bq/g con HNO<sub>3</sub> 2M.
- Lana di vetro
- Filtri di nitrato di cellulosa (0,45 µm e 0,1 µm)
- Filtri in carta a basso contenuto di ceneri tipo “banda blu”
- Colonna di vetro per cromatografia di estrazione diametro 1 cm
- Dischetto di acciaio inossidabile, diametro 20 mm, lucidati a specchio e sgrassati, da utilizzare come catodo durante il processo di elettrodeposizione
- Piastra agitante/riscaldante
- Dispositivo per elettrodeposizione; dotato di cella elettrolitica con corpo cilindrico in metacrilato e cappello inferiore di acciaio inossidabile, anodo di filo di platino di diametro 1 mm con occhio finale di diametro da 6 a 8 mm
- Catena per spettrometria alfa ad alta risoluzione, con camera di conteggio in condizioni di vuoto
- Pompa a vuoto

*Nota:*

*tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente. L'acido iodidrico non stabilizzato e l'acqua ossigenata 120 volumi devono essere conservati ben chiusi in frigorifero.*

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 23</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 6	

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Pretrattamento del campione

- Prelevare un campione di acqua. Se sono presenti solidi sospesi filtrarlo a 0,45 µm (il residuo può essere eventualmente analizzato seguendo il metodo di prova relativo alle determinazioni di Pu nel fallout);
- trasferire una quantità nota di campione (normalmente quantità variabili tra 4 e 10 L) in un Beaker;
- aggiungere 80 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato;
- aggiungere 1 mL di Te carrier (10.000 mg/L) e lo standard interno di <sup>242</sup>Pu (0,3 Bq circa) annotandone la massa esatta;
- se richiesta la determinazione di <sup>90</sup>Sr sulla stessa aliquota, aggiungere 1 mL della una soluzione di stronzio carrier;
- far evaporare il campione fino a circa 150 mL (ottenendo una soluzione 8M in HNO<sub>3</sub>).

### 7.2. Preparazione degli estraenti del plutonio

Preparare una soluzione di TOPO 0,3 M come segue:

- trasferire 5,799 g di TOPO in un matraccio da 50 mL;
- portare a volume con cicloesano.

Preparare una soluzione di TOPO 0,2 M come segue:

- trasferire 3,86 g di TOPO in un matraccio da 50 mL;
- portare a volume con cicloesano.

*Estraente A:*

- aggiungere goccia a goccia e mescolando, 3,6 mL della soluzione di TOPO 0,3 M in cicloesano a 4,5 g di polietilene in polvere (Microtene) e condizionare mediante agitazione per 1 ora in 50 mL di HNO<sub>3</sub> 4M.

*Estraente B:*

- aggiungere goccia a goccia e mescolando, 2,4 mL della soluzione di TOPO 0,2 M in cicloesano a 3 g di polietilene in polvere (Microtene) e condizionare mediante agitazione per 1 ora in 50 mL di HCl 6 M.

### 7.3. Separazione degli isotopi del plutonio

- Aggiungere 2 mL di idrossilammina 1 M e 3 g di sodio nitrito (sciolto in poca acqua);
- far evaporare l'eccesso di sodio nitrito su piastra riscaldante fino a che non si sviluppino più vapori bruni;
- filtrare su filtro in nitrato di cellulosa (0,1 µm);
- eluire il filtrato su una colonna (diam. 10 mm) di Dowex 1X8 50-100 mesh (10-15 mL) precedentemente condizionata con HNO<sub>3</sub> 8 M raccogliendo l'effluente in un Beaker;
- lavare la colonna con 50 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M raccogliendo l'effluente nello stesso Beaker. Questo eluato (Soluzione A) verrà utilizzata per la determinazione del <sup>90</sup>Sr, se richiesta (vedi apposita scheda);
- lavare la colonna con 60 mL di HCl 10 M e scartare l'effluente;
- eluire il plutonio con 100 mL di HCl 10 M + 1 mL di HI;
- mandare a secco la soluzione;
- riprendere il residuo con 5 mL di HNO<sub>3</sub> 15 M + 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- mandare a secco e ripetere l'operazione altre due volte;
- riprendere il residuo con 30 mL di HNO<sub>3</sub> 6 M;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 23</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 6	

- aggiungere 1 g di sodio nitrito sciolto in poca acqua e agitare per 15 minuti;
- trasferire il campione in una colonna cromatografica contenente l'estrattore A (per la preparazione vedere par. 7.2) ed eluire lentamente (0,5 mL/min c.a.). Scartare l'eluato;
- lavare la colonna con 50 mL di HNO<sub>3</sub> 4 M e scartare l'eluato;
- eluire la colonna con 80 mL di HCl 6 M + 0,155 mL di HI al 67% (HI 0,02 M) (0,5 mL/min c.a.);
- trasferire quest'ultimo eluato in una colonna cromatografica contenente l'estrattore B. (è opportuno disporre la colonna B in serie alla colonna A durante l'eluizione con acido iodidrico) raccogliendo l'eluato in un Beaker da 100 mL;
- mandare a secco.

#### 7.4. Elettrodeposizione

- Riprendere il residuo con 5 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato e con 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ripetere l'operazione più volte fino a completa scomparsa dello iodio ed eventuali sostanze organiche presenti (il residuo deve essere praticamente invisibile);
- sciogliere il residuo con 1 mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato e con 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 120 volumi scaldando per 5 minuti;
- aggiungere 10 mL di acqua, 3 gocce di indicatore rosso metile e 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- titolare con NH<sub>4</sub>OH concentrato fino a viraggio giallo;
- aggiungere qualche goccia di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:10) e NH<sub>4</sub>OH (1:10) fino a viraggio color rosa salmone (possono essere utilizzati H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>OH più diluiti per raggiungere con maggior precisione il punto di viraggio che corrisponde a pH 4.5 c.a.);
- trasferire nella cella di elettrodeposizione ed elettrodeporre per almeno un'ora ad un amperaggio di 5 mA (il voltaggio necessario è di circa di 5.7 V) su di un piattello di acciaio inossidabile;
- uno-due minuti prima di terminare l'elettrodeposizione aggiungere 10 mL di NH<sub>4</sub>OH 1:10;
- lavare il dischetto con H<sub>2</sub>O e successivamente metanolo ed asciugarlo con l'epiradiatore.

#### 7.5. Misura radiometrica

Il campione elettrodepositato è sottoposto a conteggio mediante tecnica di spettrometria alfa ad alta risoluzione. La durata dell'acquisizione è definita in funzione dell'attività stimata del campione e dell'incertezza statistica desiderata sul risultato. Le modalità di esecuzione della misura radiometrica (conteggio del campione e del fondo) sono definiti negli specifici manuali.

#### 7.6. Preparazione e misura del bianco

Trasferire sul portacampioni dello strumento di misura un dischetto di acciaio e misurarlo.

*Nota:*

*la misura del campione di bianco deve essere effettuata periodicamente.*

#### 7.7. Taratura

La determinazione dell'attività degli isotopi di plutonio nel campione viene effettuata mediante il metodo dello standard interno; conseguentemente il metodo non necessita di taratura.

### 8. Espressione dei risultati

Le misure di spettrometria alfa sono normalmente gestite da appositi software di analisi, nei cui manuali sono riportati tutti i dettagli sulle modalità di espressione dei risultati.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 23</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 6	

Per maggiore chiarezza di riportano di seguito le principali formule utilizzate per esprimere i risultati, fermo restando che soprattutto per i limiti caratteristici software differenti possono utilizzare algoritmi leggermente diversi ricavati da riferimenti bibliografici differenti.

### 8.1. Attività massica del campione e incertezza composta ed estesa

L'attività per unità di massa  $a$  di ciascun isotopo del plutonio identificato, riferita alla data di prelievo del campione si calcola utilizzando la seguente formula:

$$a = (C_L - C_F) \cdot \frac{a_s \cdot m_s}{(C_{LS} - C_{FS})} \cdot \frac{1}{m} \cdot e^{\lambda T}$$

L'incertezza composta si ottiene sommando in quadratura tutti i contributi significativi. Nella formula che segue si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sulla costante di decadimento  $\lambda$  e sul tempo  $T$  intercorso tra prelievo e misura; è stato invece incluso un contributo  $u_{rip}$  legato alla ripetibilità del metodo di misura.

$$u(a) = a \cdot \sqrt{\frac{C_L + C_F}{(C_L - C_F)^2} + \left(\frac{u(a_s)}{a_s}\right)^2 + \left(\frac{u(m_s)}{m_s}\right)^2 + \frac{C_{LS} + C_{FS}}{(C_{LS} - C_{FS})^2} + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + u_{rip}^2}$$

L'incertezza estesa (probabilità di copertura pari al 95%) si esprime come segue:

$$U(a) = 2 \cdot u(a)$$

Si aggiunge che dal valore dell'efficienza complessiva del metodo  $\varepsilon_{met}$  (comprendente l'efficienza di rivelazione, estrazione e deposizione), ed espressa dalla seguente:

$$\varepsilon_{met} = \frac{C_{LS} - C_{FS}}{a_s \cdot m_s}$$

è possibile, se è nota l'efficienza di rivelazione, ricavare una stima dell'efficienza di estrazione e deposizione che è un parametro utile per verificare la qualità del metodo.

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello del Currie (vedi manuale. Par 1.5.5. – Limiti caratteristici).

La soglia di decisione  $a^*$ , riferita alla data di prelievo del campione, si esprime come segue:

$$a^* = 2,33 \cdot \sqrt{C_F} \cdot \frac{a_s \cdot m_s}{(C_{LS} - C_{FS})} \cdot \frac{1}{m} \cdot e^{\lambda T}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 23</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 6	

Il limite di rivelabilità  $a^{\#}$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), riferito alla data di prelievo del campione si esprime come segue:

$$a^{\#} = (4,65 \cdot \sqrt{C_F} + 2,71) \cdot \frac{a_S \cdot m_S}{(C_{LS} - C_{FS})} \cdot \frac{1}{m} \cdot e^{\lambda T}$$

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

Il controllo di qualità è effettuato su tutta la strumentazione utilizzata secondo le rispettive procedure e scadenze descritte nei manuali e/o nelle istruzioni operative.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPHI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO IN SUOLO, DMOS, SEDIMENTO MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 24</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 6	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Questa istruzione operativa definisce il metodo analitico adottato per la determinazione della concentrazione di attività degli isotopi alfa emettitori del plutonio ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  e  $^{240}\text{Pu}$ ) nel suolo e in matrici assimilabili (fango, DMOS, sedimento). Può essere impiegata anche se è richiesta la determinazione simultanea di  $^{90}\text{Sr}$ .

È applicabile alla misura della concentrazione di  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  e  $^{240}\text{Pu}$  su campioni elettrodepositati mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione (rivelazione delle emissioni alfa principali di  $^{238}\text{Pu}$  a 5,50 MeV,  $^{239}\text{Pu}$  a 5,14 MeV e  $^{240}\text{Pu}$  a 5,16 MeV). La procedura è applicabile a campioni in cui la concentrazione degli isotopi del plutonio sia superiore a circa 5 mBq/kg (considerando 0.1 kg di campione iniziale).

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

- UNI 8325 (1979) Determinazione del plutonio nelle urine
- UNI 9778 (1990) Determinazione degli isotopi alfa emettitori del plutonio in terreni, fanghi e sedimenti
- ISO 18589-4 (2009) Measurement of plutonium isotopes (plutonium 238 and plutonium 239+240) by alpha spectrometry

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

- a attività per unità di massa del radionuclide incognito alla data di prelievo (Bq/kg)
- $C_L$  numero di conteggi lordi del radionuclide incognito
- $C_F$  numero di conteggi di fondo del radionuclide incognito
- $a_S$  attività per unità di massa della soluzione di tracciante alla data di misura (Bq/g)
- $m_S$  massa della soluzione standard di tracciante usata per la preparazione del campione (g)
- $C_{LS}$  numero di conteggi lordi del tracciante
- $C_{FS}$  numero di conteggi di fondo del tracciante
- m massa del campione analizzato (kg)
- $\lambda$  costante di decadimento fisico del radionuclide incognito ( $\text{s}^{-1}$ )
- t durata della misura (s)
- T intervallo di tempo intercorso tra il prelievo del campione e la misura (s)
- $u_{\text{rip}}$  incertezza di ripetibilità espressa come valore relativo
- $\epsilon_{\text{met}}$  efficienza complessiva del metodo (rivelazione + estrazione + deposizione)
- $a^*$  soglia di decisione (Bq/kg)
- $a^\#$  limite di rivelabilità (Bq/kg)

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPHI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO IN SUOLO, DMOS, SEDIMENTO MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 24</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 6	

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sui seguenti principi:

- leaching acido della matrice mediante ebollizione con acido nitrico e acido fluoridrico;
- riduzione di Pu(VI) a Pu(IV) con aggiunta di sodio nitrito;
- separazione mediante cromatografia ionica su resina anionica (Dowex 1X8) del complesso nitrico anionico del plutonio;
- eluizione con acido iodidrico, che riduce Pu(IV) a Pu(III);
- purificazione degli isotopi del plutonio mediante cromatografia su letto di polietilene in polvere;
- elettrodeposizione del plutonio;
- misura del campione elettrodepositato mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua per laboratorio conforme alla qualità 3 della UNI ISO 3696
- Acido nitrico concentrato
- Acido nitrico 8M
- Acido nitrico 6 M
- Acido nitrico 4 M
- Acido cloridrico 10 M
- Acido cloridrico 6 M
- Acido cloridrico 0,5 M
- Acido cloridrico 0,1 M
- Acido fluoridrico (48%)
- Acido iodidrico non stabilizzato (67%)
- Ammonio idrossido concentrato
- Ammonio idrossido diluito 1:10 (1.5 M)
- Acido solforico concentrato
- Acido solforico diluito 1:10 (1.8 M)
- Stronzio nitrato
- Tellurio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico) 10.000 ppm
- Idrossilammina (1 M)
- TOPO – Triottilfosfina ossido
- Cicloesano
- Polietilene in polvere (microtene)
- Sodio nitrito
- HDEHP - acido etil-esil orto fosforico
- Acqua ossigenata 120 volumi
- Resina anionica tipo Dowex 1X8 (50-100 mesh)
- Solfato di ammonio 3M
- Metanolo
- Indicatore rosso metile (rosso metile 1% in metanolo)
- Sorgente certificata di <sup>242</sup>Pu con incertezza globale relativa non superiore al 2%
- Lana di vetro
- Filtri di nitrato di cellulosa (0,45 µm e 0,1 µm)
- Filtri in carta “banda blu”
- Colonna di vetro per cromatografia di estrazione diametro 1 cm
- Pallone da 2 litri con collo a smeriglio
- Refrigerante



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO IN SUOLO, DMOS, SEDIMENTO MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 24</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 6	

- Dischetto di acciaio inossidabile, diametro 20 mm, lucidati a specchio e sgrassati, da utilizzare come catodo durante il processo di elettrodeposizione
- Piastra agitante/riscaldante
- Dispositivo per elettrodeposizione dotato di cella elettrolitica con corpo cilindrico in metacrilato e cappello inferiore di acciaio inossidabile, anodo di filo di platino di diametro 1 mm con occhio finale di diametro da 6 a 8 mm
- Catena per spettrometria alfa ad alta risoluzione, con camera di conteggio in condizioni di vuoto
- Pompa a vuoto

*Nota:*

*tutti i reagenti sono di grado analitico e devono essere conservati a temperatura ambiente (ad eccezione di acido iodidrico non stabilizzato e acqua ossigenata 120 volumi, che devono essere conservati ben chiusi in frigorifero).*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Pretrattamento del campione

- Pretrattare il campione come descritto nella scheda MET-11; disgregare il campione con mortaio e pestello o mulino a palle fino a ottenere una granulometria pari a 200 µm;
- trasferire in una capsula di porcellana un'aliquota (indicativamente 0,1 kg) di campione polverizzato a 200 µm;
- calcinare in muffola a 500° C per 5 ore;
- trasferire in una beuta da 500 mL ed aggiungere con cautela 250 mL di HNO<sub>3</sub> 8M e 1,5 mL di HF;
- aggiungere circa 1000 mg di stronzio nitrato carrier ed annotarne la massa esatta Q<sub>Sr</sub>. (se è richiesta la determinazione simultanea di <sup>90</sup>Sr);
- aggiungere 1 mL di Te carrier (1.000 ppm) e lo standard interno di <sup>242</sup>Pu (0,3 Bq circa);
- bollire sotto vigorosa agitazione per 30 minuti circa;
- lasciar raffreddare il campione e separare la parte liquida mediante centrifugazione;
- trasferire la parte solida nella beuta e ripetere la procedura di attacco acido sopra descritta;
- separare la parte liquida per centrifugazione ed unirli a quella precedentemente ottenuta e scartare la frazione solida.

### 7.2. Preparazione degli estraenti del plutonio

Preparare una soluzione di TOPO 0,3 M come segue:

- trasferire 5,799 g di TOPO in un matraccio da 50 mL, portare a volume con cicloesano.

Preparare una soluzione di TOPO 0,2 M come segue:

- trasferire 3,86 g di TOPO in un matraccio da 50 mL, portare a volume con cicloesano.

*Estraente A:*

- Aggiungere goccia a goccia e mescolando, 3,6 mL della soluzione di TOPO 0,3 M in cicloesano a 4,5 g di polietilene in polvere (Microtene) e condizionare mediante agitazione per 1 ora in 50 mL di HNO<sub>3</sub> 4 M.

*Estraente B:*

- Aggiungere goccia a goccia e mescolando, 2,4 mL della soluzione di TOPO 0,2 M in cicloesano a 3 g di polietilene in polvere (Microtene) e condizionare mediante agitazione per 1 ora in 50 mL di HCl 6 M.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPHI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO IN SUOLO, DMOS, SEDIMENTO MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 24</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 6	

### 7.3. Separazione degli isotopi del plutonio

- Aggiungere 6,6 mL di idrossilammina 1 M e 9 g di sodio nitrito sciolto in poca acqua;
- far evaporare l'eccesso di sodio nitrito su piastra riscaldante fino a che non si sviluppano più vapori bruni;
- filtrare su filtro in nitrato di cellulosa (0,1 µm);
- riportare la concentrazione in HNO<sub>3</sub> del campione ad 8M aggiungendo acqua se necessario;
- eluire il filtrato su una colonna per cromatografia con Dowex 1X8 50-100 mesh (10-15 mL); precedentemente condizionata con HNO<sub>3</sub> 8 M; raccogliere l'effluente in un Beaker;
- lavare la colonna con 50 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M raccogliendo l'effluente nello stesso Beaker. Questo effluente (soluzione A) può essere utilizzato per la determinazione simultanea di <sup>90</sup>Sr, se richiesta;
- lavare la colonna con 60 mL di HCl 10 M e scartare l'effluente;
- eluire il plutonio con 100 mL di HCl 10 M + 1 mL di HI. Questo effluente (soluzione B) verrà utilizzata per la determinazione degli isotopi del plutonio;
- mandare a secco la soluzione B;
- riprendere il residuo con 5 mL di HNO<sub>3</sub> 15 M + 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- mandare a secco e ripetere l'operazione almeno altre due volte;
- riprendere il residuo con 30 mL di HNO<sub>3</sub> 6 M;
- aggiungere 1 g di sodio nitrito sciolto in poca acqua e agitare per 15 minuti;
- trasferire il campione in una colonna cromatografica contenente l'estraente A ed eluire lentamente (0,5 mL/min circa). Scartare l'eluato;
- lavare la colonna con 50 mL di HNO<sub>3</sub> 4 M e scartare l'eluato;
- eluire la colonna con 80 mL di HCl 6 M + 0,155 mL di HI al 67% (HI 0,02 M) (0,5 mL/min c.a.);
- trasferire quest'ultimo eluato in una colonna cromatografica contenente l'estraente B. E' opportuno disporre la colonna B in serie alla colonna A durante l'eluizione con acido iodidrico. Raccogliere l'eluato in un Beaker da 100 mL;
- mandare a secco.

### 7.4. Elettrodeposizione

- Riprendere il residuo con 5 mL di HNO<sub>3</sub> 15 M + 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ripetere l'operazione più volte fino a completa scomparsa dello iodio ed eventuali sostanze organiche presenti;
- sciogliere il residuo con 1 mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato e con 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 120 volumi scaldando per 5 minuti;
- aggiungere 10 mL di acqua, 3 gocce di indicatore rosso metile e 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- Titolare con NH<sub>4</sub>OH concentrato fino a viraggio giallo;
- aggiungere qualche goccia di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:10) e NH<sub>4</sub>OH (1:10) fino a viraggio color rosa salmone; possono anche essere utilizzati H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>OH più diluiti per raggiungere con maggior precisione il punto di viraggio, che corrisponde a pH 4.5 circa;
- trasferire nella cella di elettrodeposizione ed elettrodeporre per almeno un'ora ad un amperaggio di 5 mA (il voltaggio necessario è di circa di 5.7 V) su di un piattello di acciaio inossidabile, precedentemente sgrassato con metanolo e sciacquato con acqua deionizzata;
- a circa due minuti dal termine dell'elettrodeposizione aggiungere 10 mL di NH<sub>4</sub>OH 1:10;
- lavare il dischetto con H<sub>2</sub>O e successivamente metanolo ed asciugarlo sotto epiradiatore.

Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPHI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO IN SUOLO, DMOS, SEDIMENTO MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE	Procedura operativa	
		Cod.:	MET - 24
		Revisione: 00	
		Data emissione: 25/03/2014	
		Pagina 5 di 6	

### 7.5. Misura radiometrica

Il campione elettrodepositato è sottoposto a conteggio mediante tecnica di spettrometria alfa ad alta risoluzione. La durata dell'acquisizione è definita in funzione dell'attività stimata del campione e dell'incertezza statistica desiderata sul risultato. Le modalità di esecuzione della misura radiometrica (conteggio del campione e del fondo) sono definiti negli specifici manuali.

### 7.6. Preparazione e misura del bianco

Trasferire sul portacampioni dello strumento di misura un dischetto di acciaio e misurarlo.

*Nota:*

*la misura del campione di bianco deve essere effettuata periodicamente.*

### 7.7. Taratura

La determinazione dell'attività degli isotopi di Pu nel campione viene effettuata mediante il metodo dello standard interno; conseguentemente il metodo non necessita di taratura.

## 8. Espressione dei risultati

Le misure di spettrometria alfa sono normalmente gestite da appositi software di analisi, nei cui manuali sono riportati tutti i dettagli sulle modalità di espressione dei risultati.

Per maggiore chiarezza di riportano di seguito le principali formule utilizzate per esprimere i risultati, fermo restando che soprattutto per i limiti caratteristici software differenti possono utilizzare algoritmi leggermente diversi ricavati da riferimenti bibliografici differenti.

### 8.1. Attività massica del campione e incertezza composta ed estesa

L'attività per unità di massa  $a$  di ciascun isotopo del plutonio identificato, riferita alla data di prelievo del campione si calcola utilizzando la seguente formula:

$$a = (C_L - C_F) \cdot \frac{a_S \cdot m_S}{(C_{LS} - C_{FS})} \cdot \frac{1}{m} \cdot e^{\lambda T}$$

L'incertezza composta si ottiene sommando in quadratura tutti i contributi significativi. Nella formula che segue si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sulla costante di decadimento  $\lambda$  e sul tempo  $T$  intercorso tra prelievo e misura; è stato invece incluso un contributo  $u_{rip}$  legato alla ripetibilità del metodo di misura.

$$u(a) = a \cdot \sqrt{\frac{C_L + C_F}{(C_L - C_F)^2} + \left(\frac{u(a_S)}{a_S}\right)^2 + \left(\frac{u(m_S)}{m_S}\right)^2 + \frac{C_{LS} + C_{FS}}{(C_{LS} - C_{FS})^2} + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + u_{rip}^2}$$

L'incertezza estesa (probabilità di copertura pari al 95%) si esprime come segue:

$$U(a) = 2 \cdot u(a)$$

Si aggiunge che dal valore dell'efficienza complessiva del metodo  $\varepsilon_{met}$ , comprendente l'efficienza di rivelazione, estrazione e deposizione, ed espressa dalla seguente:

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPi ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO IN SUOLO, DMOS, SEDIMENTO MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 24</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 6	

$$\varepsilon_{\text{met}} = \frac{C_{\text{LS}} - C_{\text{FS}}}{a_s \cdot m_s}$$

è possibile, se è nota l'efficienza di rivelazione, ricavare una stima dell'efficienza di estrazione e deposizione, parametro utile per verificare la qualità del metodo.

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello del Currie (vedi manuale. Par 1.5.5. – Limiti caratteristici).

La soglia di decisione  $a^*$ , riferita alla data di prelievo del campione, si esprime come segue:

$$a^* = 2,33 \cdot \sqrt{C_F} \cdot \frac{a_s \cdot m_s}{(C_{\text{LS}} - C_{\text{FS}})} \cdot \frac{1}{m} \cdot e^{\lambda T}$$

Il limite di rivelabilità  $a^\#$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), riferito alla data di prelievo del campione si esprime come segue:

$$a^\# = (4,65 \cdot \sqrt{C_F} + 2,71) \cdot \frac{a_s \cdot m_s}{(C_{\text{LS}} - C_{\text{FS}})} \cdot \frac{1}{m} \cdot e^{\lambda T}$$

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

Il controllo di qualità è effettuato su tutta la strumentazione utilizzata secondo le rispettive procedure e scadenze descritte nei manuali e/o nelle istruzioni operative.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPHI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL FALLOUT MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 25</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 6	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Questo metodo analitico è adottato per la determinazione sequenziale della concentrazione degli isotopi alfa emettitori del plutonio ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  e  $^{240}\text{Pu}$ ) nel fallout. Può essere impiegata anche se richiesta la simultanea determinazione di  $^{90}\text{Sr}$ . Questa istruzione operativa si applica alla misura della concentrazione di  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  e  $^{240}\text{Pu}$  nel fallout per elettrodeposizione su disco di acciaio e successiva misura mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione (rivelazione delle emissioni alfa principali di  $^{238}\text{Pu}$  a 5,50 MeV,  $^{239}\text{Pu}$  a 5,14 MeV e  $^{240}\text{Pu}$  a 5,16 MeV). La metodica è applicabile a campioni nei quali la concentrazione degli isotopi di plutonio sia indicativamente almeno superiore a 5 mBq/kg (per campioni di 0,1 kg).

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

- UNI 8325 (1979) Determinazione del plutonio nelle urine
- UNI 9778 (1990) Determinazione degli isotopi alfa emettitori del plutonio in terreni, fanghi e sedimenti

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

- $c$  attività per unità di superficie del radionuclide incognito alla data di prelievo ( $\text{Bq}/\text{m}^2$ )
- $C_L$  numero di conteggi lordi del radionuclide incognito
- $C_F$  numero di conteggi di fondo del radionuclide incognito
- $a_S$  attività per unità di massa della soluzione di tracciante alla data di misura ( $\text{Bq}/\text{g}$ )
- $m_S$  massa della soluzione standard di tracciante usata per la preparazione del campione (g)
- $C_{LS}$  numero di conteggi lordi del tracciante
- $C_{FS}$  numero di conteggi di fondo del tracciante
- $S$  superficie del campione analizzato ( $\text{m}^2$ )
- $\lambda$  costante di decadimento fisico del radionuclide incognito ( $\text{s}^{-1}$ )
- $t$  durata della misura (s)
- $T$  intervallo di tempo intercorso tra il prelievo del campione e la misura (s)
- $u_{\text{rip}}$  incertezza di ripetibilità espressa come valore relativo
- $\varepsilon_{\text{met}}$  efficienza complessiva del metodo (rivelazione + estrazione + deposizione)
- $c^*$  soglia di decisione ( $\text{Bq}/\text{m}^2$ )
- $c^\#$  limite di rivelabilità ( $\text{Bq}/\text{m}^2$ )

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa su:

- leaching acido del campione mediante ebollizione con acido nitrico;
- riduzione di Pu (VI) a Pu (IV) con sodio nitrito;
- separazione mediante cromatografia ionica su resina anionica (Dowex 1X8) del complesso nitrico anionico del plutonio;
- eluizione con acido iodidrico che riduce Pu (IV) a Pu (III);

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL FALLOUT MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 25</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 6	

- elettrodeposizione del plutonio;
- misura del campione elettrodepositato mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione;
- elaborazione dei risultati della misura spettrometrica.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua per laboratorio conforme alla qualità 3 della UNI ISO 3696
- Acido nitrico concentrato (68%, 15M)
- Acido nitrico 8M (533 mL HNO<sub>3</sub> conc. portati a 1 litro)
- Acido nitrico 6 M
- Acido nitrico 4 M
- Acido cloridrico 10 M
- Acido cloridrico 6 M
- Acido cloridrico 0,5 M
- Acido cloridrico 0,1 M
- Acido fluoridrico (48%)
- Acido iodidrico non stabilizzato (67%)
- Ammonio idrossido concentrato (30%, 15 M)
- Ammonio idrossido diluito 1:10 (1,5 M)
- Acido solforico concentrato (96%, 18 M)
- Acido solforico diluito 1:10 (1,8 M)
- Stronzio nitrato.
- Tellurio carrier: soluzione standard (per assorbimento atomico), 10.000 ppm
- Idrossilammina (1 M)
- TOPO – Triottilfosfina ossido
- Cicloesano
- Polietilene in polietilene in polvere (Microtene)
- Sodio nitrito
- HDEHP - acido etil-esil ortofosforico
- Acqua ossigenata 120 volumi
- Resina anionica Dowex 1X8 (50-100 mesh)
- Solfato di ammonio 3M
- Metanolo
- Indicatore rosso metile (rosso metile 1% in metanolo)
- Soluzione di riferimento per assorbimento atomico di stronzio (10.000 ppm)
- Soluzione di riferimento per assorbimento atomico di tellurio (10.000 ppm)
- Campione certificato di <sup>242</sup>Pu (soluzione in HNO<sub>3</sub> 2M) con incertezza globale relativa non superiore al 2 % da diluirsi a 0,3 Bq/g con HNO<sub>3</sub> 2M.
- Lana di vetro
- Filtri di nitrato di cellulosa (0,8 µm)
- Filtri in carta a basso contenuto di ceneri tipo “banda blu”
- Piastra agitante/riscaldante
- Muffola
- Dispositivo per elettrodeposizione; dotato di cella elettrolitica con corpo cilindrico in metacrilato e cappello inferiore di acciaio inossidabile, anodo di filo di platino di diametro 1 mm con occhio finale di diametro da 6 a 8 mm
- Dischetto di acciaio inossidabile; Diametro 20 mm, lucidati a specchio e sgrassati, da utilizzare come catodo durante il processo di elettrodeposizione
- Catena per spettrometria alfa ad alta risoluzione, con camera di conteggio in condizioni di vuoto

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPHI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL FALLOUT MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 25</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 6	

- Pompa a vuoto

*Nota:*

*l'acido iodidrico non stabilizzato e l'acqua ossigenata 120 volumi devono essere conservati ben chiusi in frigorifero.*

## 7. Procedura

### 7.1. Pretrattamento del campione

- Trasferire in una capsula di porcellana una aliquota (indicativamente 0,1 kg) di fallout essiccato (e' possibile riunire più aliquote di fallout per aumentare la sensibilità analitica);
- calcinare in muffola a 500°C per 5 ore;
- trasferire in una beuta da 500 mL ed aggiungere con cautela 250 mL di HNO<sub>3</sub> 8M e 1,5 mL di HF;
- se richiesta la determinazione di <sup>90</sup>Sr, aggiungere 1 mL di stronzio carrier (soluzione 10.000 mg/L);
- aggiungere 1 mL di Te carrier (10.000 mg/L) e lo standard interno di <sup>242</sup>Pu (0,3 Bq circa) annotandone la massa esatta;
- bollire sotto vigorosa agitazione per 30 minuti circa;
- lasciar raffreddare il campione e separare la parte liquida mediante centrifugazione;
- trasferire la parte solida nella beuta e ripetere la procedura di attacco acido sopra descritta;
- separare la parte liquida per centrifugazione ed unirli a quella precedentemente ottenuta e scarta re la frazione solida.

### 7.2. Preparazione degli estraenti del plutonio

Preparare una soluzione di TOPO 0,3 M come segue:

- trasferire 5,799 g di TOPO in un matraccio da 50 mL;
- portare a volume con cicloesano.

Preparare una soluzione di TOPO 0,2 M come segue:

- trasferire 3,86 g di TOPO in un matraccio da 50 mL;
- portare a volume con cicloesano.

*Estraente A:*

- aggiungere goccia a goccia e mescolando, 3,6 mL della soluzione di TOPO 0,3 M in cicloesano a 4,5 g di polietilene in polvere (Microtene) e condizionare mediante agitazione per 1 ora in 50 mL di HNO<sub>3</sub> 4M.

*Estraente B:*

- aggiungere goccia a goccia e mescolando, 2,4 mL della soluzione di TOPO 0,2 M in cicloesano a 3 g di polietilene in polvere (Microtene) e condizionare mediante agitazione per 1 ora in 50 mL di HCl 6 M.

### 7.3. Separazione degli isotopi del plutonio

- Aggiungere 6,6 mL di idrossilammina 1M e 9 g di sodio nitrito (sciolto in poca acqua). Far evaporare l'eccesso di sodio nitrito su piastra riscaldante fino a che non si sviluppano più vapori bruni;
- riportare la concentrazione in HNO<sub>3</sub> del campione ad 8M aggiungendo acqua se necessario;
- filtrare su filtro in nitrato di cellulosa (0,1 µm);
- eluire il filtrato su una colonna (diam. 10 mm) di Dowex 1X8 50-100 mesh (10-15 mL) precedentemente condizionata con HNO<sub>3</sub> 8 M raccogliendo l'effluente in un Beaker;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPHI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL FALLOUT MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 25</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 6	

- lavare la colonna con 50 mL di HNO<sub>3</sub> 8 M raccogliendo l'effluente nello stesso Beaker. Questo eluato (Soluzione A) verrà utilizzata per la determinazione del <sup>90</sup>Sr, se richiesta (vedi apposita Istruzione Operativa);
- lavare la colonna con 60 mL di HCl 10 M e scartare l'effluente;
- eluire il plutonio con 100 mL di HCl 10 M + 1 mL di HI. Questo effluente (soluzione B) verrà utilizzata per la determinazione degli isotopi del plutonio.

#### 7.4. Elettrodeposizione

- Riprendere il residuo con 5 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato e con 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ripetere l'operazione più volte fino a completa scomparsa dello iodio ed eventuali sostanze organiche presenti (il residuo deve essere praticamente invisibile);
- sciogliere il residuo con 1 mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato e con 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 120 volumi scaldando per 5 minuti;
- aggiungere 10 mL di acqua, 3 gocce di indicatore rosso metile e 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- titolare con NH<sub>4</sub>OH concentrato fino a viraggio giallo;
- aggiungere qualche goccia di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:10) e NH<sub>4</sub>OH (1:10) fino a viraggio color rosa salmone (possono essere utilizzati H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>OH più diluiti per raggiungere con maggior precisione il punto di viraggio che corrisponde a pH 4.5 c.a.);
- trasferire nella cella di elettrodeposizione ed elettrodeporre per almeno un'ora ad un amperaggio di 5 mA (il voltaggio necessario è di circa di 5.7 V) su di un piattello di acciaio inossidabile;
- uno-due minuti prima di terminare l'elettrodeposizione aggiungere 10 mL di NH<sub>4</sub>OH 1:10;
- lavare il dischetto con H<sub>2</sub>O e successivamente metanolo ed asciugarlo con l'epiradiatore.

#### 7.5. Misura radiometrica

Il campione elettrodepositato è sottoposto a conteggio mediante tecnica di spettrometria alfa ad alta risoluzione. La durata dell'acquisizione è definita in funzione dell'attività stimata del campione e dell'incertezza statistica desiderata sul risultato. Le modalità di esecuzione della misura radiometrica (conteggio del campione e del fondo) sono definiti negli specifici manuali e nella IO M1 056 "Misure di spettrometria alfa ad alta risoluzione".

#### 7.6. Preparazione e misura del bianco

Trasferire sul portacampioni dello strumento di misura un dischetto di acciaio e misurarlo.

*Nota:*

*la misura del campione di bianco deve essere effettuata periodicamente.*

#### 7.7. Taratura

La determinazione dell'attività degli isotopi di Pu nel campione viene effettuata mediante il metodo dello standard interno; conseguentemente il metodo non necessita di taratura.

### 8. Espressione dei risultati

Le misure di spettrometria alfa sono normalmente gestite da appositi software di analisi, nei cui manuali sono riportati tutti i dettagli sulle modalità di espressione dei risultati.

Per maggiore chiarezza di riportano di seguito le principali formule utilizzate per esprimere i risultati, fermo restando che soprattutto per i limiti caratteristici software differenti possono utilizzare algoritmi leggermente diversi ricavati da riferimenti bibliografici differenti.



Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL FALLOUT MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 25</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 6	

### 8.1. Attività massica del campione e incertezza composta ed estesa

L'attività per unità di superficie  $c$  di ciascun isotopo del plutonio identificato, riferita alla data di prelievo del campione si calcola utilizzando la seguente formula:

$$c = (C_L - C_F) \cdot \frac{a_s \cdot m_s}{(C_{LS} - C_{FS})} \cdot \frac{1}{S} \cdot e^{\lambda T}$$

L'incertezza composta si ottiene sommando in quadratura tutti i contributi significativi. Nella formula che segue si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sulla costante di decadimento  $\lambda$  e sul tempo  $T$  intercorso tra prelievo e misura; è stato invece incluso un contributo  $u_{rip}$  legato alla ripetibilità del metodo di misura.

$$u(c) = c \cdot \sqrt{\frac{C_L + C_F}{(C_L - C_F)^2} + \left(\frac{u(a_s)}{a_s}\right)^2 + \left(\frac{u(m_s)}{m_s}\right)^2 + \frac{C_{LS} + C_{FS}}{(C_{LS} - C_{FS})^2} + \left(\frac{u(S)}{S}\right)^2 + u_{rip}^2}$$

L'incertezza estesa (probabilità di copertura pari al 95%) si esprime come segue:

$$U(c) = 2 \cdot u(c)$$

Si aggiunge che dal valore dell'efficienza complessiva del metodo  $\varepsilon_{met}$  (comprendente l'efficienza di rivelazione, estrazione e deposizione), ed espressa dalla seguente:

$$\varepsilon_{met} = \frac{C_{LS} - C_{FS}}{a_s \cdot m_s}$$

è possibile, se è nota l'efficienza di rivelazione, ricavare una stima dell'efficienza di estrazione e deposizione che è un parametro utile per verificare la qualità del metodo.

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello del Currie (vedi manuale. Par 1.5.5. – Limiti caratteristici).

La soglia di decisione  $c^*$ , riferita alla data di prelievo del campione, si esprime come segue:

$$c^* = 2,33 \cdot \sqrt{C_F} \cdot \frac{a_s \cdot m_s}{(C_{LS} - C_{FS})} \cdot \frac{1}{m} \cdot e^{\lambda T}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL FALLOUT MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 25</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 6	

Il limite di rivelabilità  $c^{\#}$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), riferito alla data di prelievo del campione si esprime come segue:

$$c^{\#} = (4,65 \cdot \sqrt{C_F} + 2,71) \cdot \frac{a_S \cdot m_S}{(C_{LS} - C_{FS})} \cdot \frac{1}{m} \cdot e^{\lambda T}$$

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

Il controllo di qualità è effettuato su tutta la strumentazione utilizzata secondo le rispettive procedure e scadenze descritte nei manuali e/o nelle istruzioni operative.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-26</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 1 di 9</b>	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione della concentrazione di attività degli isotopi alfa emettitori del Plutonio ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  +  $^{240}\text{Pu}$ , non risolvibili spettrometricamente) nelle acque. Il metodo è un estratto di un metodo sequenziale che consente la determinazione degli isotopi alfa emettitori di Americio, Plutonio e Uranio ed eventualmente di  $^{90}\text{Sr}$ . La fase di separazione richiede circa 2 ore per una decina di campioni trattati contemporaneamente. Il metodo ricalca sostanzialmente il metodo di separazione proposto in Annex D di ISO 18589-4: 2009.

## 2. Classificazione

Estratto di Metodo interno (fonte: Arpa Piemonte).

## 3. Riferimenti bibliografici

- ISO 18589-4: 2009 Measurement of radioactivity in the environment – Soil – Part 4: Measurement of plutonium isotopes (plutonium 238 and plutonium 239 + 240) by alpha spectrometry
- Eichrom Technologies, Inc. ACW03 rev. 2.1 Americium, Plutonium and Uranium in Water

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$c_A$	attività per unità di volume del radionuclide incognito alla data di prelievo (Bq/L)
$r_g$	rateo di conteggio lordo del campione ( $s^{-1}$ )
$r_0$	rateo di conteggio di fondo per il campione ( $s^{-1}$ )
$A_t$	attività soluzione di tracciante alla data di misura (Bq)
$r_{gt}$	rateo di conteggio lordo del tracciante ( $s^{-1}$ )
$r_{0t}$	rateo di conteggio di fondo per il tracciante ( $s^{-1}$ )
$A_s$	attività sorgente di taratura alla data di misura (Bq)
$r_{gs}$	rateo di conteggio lordo della sorgente di taratura ( $s^{-1}$ )
$r_{0s}$	rateo di conteggio di fondo per la sorgente di taratura ( $s^{-1}$ )
$V$	volume del campione analizzato (L)
$\lambda$	costante di decadimento del radionuclide incognito ( $s^{-1}$ )
$t_g$	durata della misura del campione (s)
$t_0$	durata della misura del fondo (s)
$T$	intervallo di tempo intercorso tra il prelievo del campione e la misura (s)
$u_{rip}$	scarto tipo di ripetibilità relativo del metodo
$R$	resa totale del metodo
$R_c$	resa chimica del metodo
$\varepsilon$	efficienza di rivelazione
$\alpha$	probabilità per l'errore di I tipo (generalmente $\alpha=0,05$ )
$\beta$	probabilità per l'errore di II tipo (generalmente $\beta=0,05$ )
$\gamma$	probabilità complementare alla probabilità di copertura $1-\gamma$ (generalmente $\gamma=0,05$ )
$c_A^*$	soglia di decisione (Bq/L)
$c_A^\#$	limite di rivelabilità (Bq/L)
$\Phi$	funzione di distribuzione della distribuzione normale
$k_p$	p-esimo quantile della distribuzione normale, $\Phi(k_p)=p$
$k=k_{0,95}$	1,645; 0,95-esimo quantile della distribuzione normale, $\Phi(k_{0,95})=0,95$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-26</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 2 di 9</b>	

$k_{0,975}$  1,96; 0,975-esimo quantile della distribuzione normale,  $\Phi(k_{0,975})=0,95$   
 $u(y)$  incertezza tipo di  $y$

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla estrazione selettiva degli isotopi di Am, Pu e U da parte di una combinazione di resine costituite da diamil,amilfosfonato (DAAP) e octilfenil-N,N-di-isobutil carbamoilfosfinossido (CMPO) su supporti polimerici inerti.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua da laboratorio conforme alla Qualità 3 della UNI EN ISO 3696: 1996 (Acqua)
- Acetone
- Acido ascorbico 1 M – Sciogliere 17,6 g di Acido ascorbico ( $C_6H_8O_6$ ) in 90 mL di Acqua e diluire a 100 mL con Acqua; preparare fresco settimanalmente
- Acido nitrico concentrato ( $HNO_3$  70%)
- Acido nitrico 0,5 M ( $HNO_3$  0,5 M) – Aggiungere 32 mL di  $HNO_3$  70% a 900 mL di Acqua e diluire a 1 L con Acqua
- Acido nitrico 2 M ( $HNO_3$  2 M) – Aggiungere 127 mL di  $HNO_3$  70% a 800 mL di Acqua e diluire a 1 L con Acqua
- Acido nitrico 2 M – Sodio nitrito 0,1 M ( $HNO_3$  2 M –  $NaNO_2$  0,1 M) – Aggiungere 32 mL di  $HNO_3$  70% a 200 mL di acqua, sciogliere 1,72 g di Sodio nitrito nella soluzione e diluire a 250 mL con Acqua; preparare fresco giornalmente
- Acido nitrico 3 M ( $HNO_3$  3 M) – Aggiungere 191 mL di  $HNO_3$  70% a 800 mL di Acqua e diluire a 1 L con Acqua
- Acido nitrico 3 M – Alluminio nitrato 1 M ( $HNO_3$  3 M –  $Al(NO_3)_3$  1 M) – Sciogliere 212 g di Alluminio nitrato anidro ( $Al(NO_3)_3$ ) in 700 mL di Acqua, aggiungere 191 mL di  $HNO_3$  70% e diluire a 1 L con Acqua
- Ammonio biossالاتo 0,1 M – Sciogliere 6,31 g di Acido ossalico ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) e 7,11 g di Ammonio ossalato ( $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ) in 900 mL di Acqua e diluire a 1 L con Acqua
- Ammonio idrossido 5% ( $NH_4OH$  5%) – Sciogliere 50 g di Ammonio idrossido concentrato ( $NH_4OH$  30%) in 950 g di Acqua
- Ammonio ossalato 20 g/L – Sciogliere 5 g di Ammonio ossalato ( $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ) in 250 mL di Acqua
- Ammonio tiocianato 1 M – Sciogliere 7,6 g di Ammonio tiocianato ( $NH_4SCN$ ) in 90 mL di Acqua e diluire a 100 mL con Acqua
- Etanolo
- Ferro solfamato 0,6 M – Sciogliere 57 g di Acido solfamico ( $NH_2SO_3H$ ) in 150 mL di Acqua scaldando a circa 70 °C, aggiungere gradualmente 7 g di polvere di Ferro sino a completa dissoluzione, filtrare sotto vuoto a 0,45  $\mu m$  e diluire a 200 mL con Acqua; preparare fresco settimanalmente
- Potassio idrossido 25% (KOH 25%) – Sciogliere 250 g di Potassio idrossido (KOH) in 750 g di Acqua
- Sodio bisolfato 5% – Sciogliere 50 g di Sodio bisolfato ( $NaHSO_4 \cdot H_2O$ ) in 950 g di Acqua
- Sodio solfato 15% – Sciogliere 150 g di Sodio solfato ( $Na_2SO_4$ ) in 850 g di Acqua
- Soluzione certificata di  $^{242}Pu$  con concentrazione di circa 0,1 Bq/g (Tracciante)

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-26</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 3 di 9</b>	

- TRU Resin – Colonne o cartucce preimpaccate contenenti octilfenil-N,N-di-isobutil carbamoilfosfinossido (CMPO) sciolto in tri-n-butyl fosfato (TBP) su supporto polimerico inerte.; il prodotto è fornito da Eichrom Technologies, Inc.
- Cilindri graduati di diverse capacità
- Beaker in vetro di diverse capacità
- Pipette graduate
- Supporto per colonne cromatografiche o – in alternativa – scatola a vuoto con pompa da vuoto e relativi accessori (puntali esterni gialli, puntali interni bianchi, tappi) per cartucce cromatografiche; i prodotti sono forniti da Eichrom Technologies, Inc.;
- Serbatoi da 25 mL per colonne cromatografiche o da 20 mL per cartucce cromatografiche; i prodotti sono forniti da Eichrom Technologies, Inc.
- Tubi da centrifuga in materiale plastico da 50 mL
- Piattelli in acciaio inox di diametro compatibile con la cella per elettrodeposizione (20÷25 mm), da utilizzare come catodo durante il processo di elettrodeposizione
- Bilancia analitica
- Centrifuga
- Piastra riscaldante
- Sistema per elettrodeposizione, dotato di cella per elettrodeposizione con corpo cilindrico, cappello inferiore di acciaio inossidabile e anodo di platino
- Catena per spettrometria alfa ad alta risoluzione con rivelatore al Silicio e camera a vuoto
- Pompa da vuoto

*Nota:*

*tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente.*

## 7. Procedura

### 7.1. Pretrattamento del campione

- Filtrare il campione a 0,45 µm ed acidificarlo a pH 2 con HNO<sub>3</sub> 70%;

*Nota:*

*tale condizionamento deve essere effettuato all'atto del campionamento o non appena possibile.*

- Prelevare un'aliquota di campione – secondo l'attività stimata del campione ed i limiti di rivelabilità richiesti – e porlo in un Beaker di capacità adeguata; sia V il volume dell'aliquota;

*Nota:*

*il volume del campione varia generalmente tra 10 mL e 1 L.*

- aggiungere 1 mL di tracciante <sup>242</sup>Pu; sia A<sub>1</sub> l'attività di tracciante aggiunta;
- portare a secco su piastra e sciogliere il residuo con 5 ml di HNO<sub>3</sub> 70%;

*Nota:*

*se durante l'evaporazione si osserva la formazione di particolato in sospensione è necessario procedere alla precipitazione dei fosfati con Calcio nitrato e Ammonio fosfato.*

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-26</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 4 di 9</b>	

- ripetere le operazioni precedenti per 2 volte.
- sciogliere il residuo ottenuto con 10 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1 M;

*Nota:*

*se il volume del precipitato è grande aggiungere ulteriori 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1 M.*

- aggiungere 2 mL di Ferro solfamato 0,6 M. Agitare la soluzione;

*Nota:*

*se sono stati utilizzati complessivamente 15 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1 M aggiungere in tutto 3 mL di Ferro solfamato 0,6M.*

- aggiungere 1 goccia di Ammonio tiocianato 1 M. Agitare la soluzione;

*Nota:*

*il colore della soluzione vira al rosso per la presenza di Fe(III).*

- aggiungere 1 mL di Acido ascorbico 1 M. Agitare la soluzione. Attendere per 2-3 minuti;

*Nota:*

*il colore rosso della soluzione svanisce per la riduzione di Fe(III) a Fe(II). Se il colore rosso permane aggiungere goccia a goccia Acido ascorbico 1 M. Se si osserva la formazione di particolato in sospensione centrifugare la soluzione e scartare il precipitato.*

- procedere alla preparazione di TRU Resin.

*Nota:*

*se è richiesta la determinazione di U è necessario utilizzare anche UTEVA Resin. Vedi MET-33.*

## **7.2. Preparazione TRU Resin**

Le modalità operative sono le stesse nell'utilizzo sia delle colonne TRU sia delle cartucce TRU con scatola a vuoto, ad eccezione della fase preliminare.

### Utilizzo delle colonne TRU Resin

- Per ogni campione posizionare una colonna TRU nell'apposito supporto;
- posizionare un Beaker vuoto sotto ogni colonna;
- rimuovere i tappi inferiore e superiore da ogni colonna ed attendere che la colonna vada a secco;
- posizionare su ogni colonna un serbatoio da 25 mL;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M per condizionare la colonna TRU Resin;
- attendere sempre che la colonna vada a secco prima di aggiungere altre soluzioni.

### Utilizzo delle cartucce TRU Resin con scatola a vuoto

- Posizionare il supporto per i tubi da centrifuga all'interno della scatola a vuoto;
- per ogni campione posizionare un tubo da centrifuga vuoto nel supporto;
- posizionare il coperchio della scatola a vuoto in modo che assicuri una buona tenuta;
- per ogni foro non utilizzato del coperchio della scatola a vuoto posizionare uno degli appositi tappi;
- per ogni campione posizionare un puntale esterno giallo in uno dei fori presenti sul coperchio della scatola a vuoto;
- per ogni campione posizionare un puntale interno bianco all'interno del puntale esterno giallo;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-26</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 5 di 9</b>	

- per ogni campione posizionare una cartuccia TRU Resin sul puntale interno bianco;
- posizionare su ogni cartuccia un serbatoio da 20 mL;
- collegare la pompa da vuoto al misuratore di pressione presente sulla scatola a vuoto;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M per condizionare la cartuccia TRU Resin;
- accendere la pompa da vuoto;
- aumentare gradualmente la pressione sino a raggiungere un flusso di circa 1 mL/min con l'aiuto di un cronometro operando sulla valvola del misuratore di pressione presente sulla scatola a vuoto o direttamente sulla pompa da vuoto.

*Nota:*

*per le soluzioni di lavaggio è possibile aumentare il flusso sino a 3 mL/min.*

- Attendere sempre che la cartuccia vada a secco prima di aggiungere altre soluzioni.

### 7.3. Separazione degli isotopi del Plutonio

- Trasferire la soluzione ottenuta dopo il pretrattamento in TRU Resin ed attendere che vada a secco;
- lavare il Beaker contenente il campione con 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M e trasferire il lavaggio in TRU Resin ed attendere che TRU Resin vada a secco;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 2 M ed attendere che TRU Resin vada a secco;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 2 M – NaNO<sub>2</sub> 0,1 M ed attendere che TRU Resin vada a secco;

*Nota:*

*il Sodio Nitrito è utilizzato per ossidare Pu(III) a Pu(IV).*

- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 0,5 M ed attendere che TRU Resin vada a secco;

*Nota:*

*HNO<sub>3</sub> 0,5 M è utilizzato per abbassare la concentrazione dei nitrati.*

*Se è richiesta la determinazione di Am è necessario provvedere alla sua eluizione con HCl 9 M e HCl 4 M.*

- porre un contenitore pulito ed univocamente identificato sotto TRU Resin. Nel caso dell'utilizzo delle cartucce TRU Resin con la scatola a vuoto è necessario spegnere la pompa da vuoto, sollevare il coperchio e sostituire il tubo da centrifuga;
- eluire il Plutonio con 10 mL di Ammonio Biossallato 0,1 M. Nel caso dell'utilizzo delle cartucce TRU Resin con la scatola a vuoto è necessario accendere la pompa da vuota e aumentare gradualmente la pressione per regolare il flusso;
- procedere con l'elettrodeposizione.

### 7.4. Elettrodeposizione

Il metodo proposto è fornito soltanto come indicazione. Può essere utilizzato qualsiasi altro metodo di elettrodeposizione.

- Assemblare una cella per elettrodeposizione con un piattello di acciaio inox univocamente identificato;

*Nota:*

*per l'assemblaggio della cella per elettrodeposizione e per l'utilizzo del sistema per elettrodeposizione fare riferimento alle istruzioni del produttore.*

- lavare la cella per elettrodeposizione con Acetone e verificarne la tenuta;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-26</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 6 di 9</b>	

- trasferire la soluzione ottenuta dalla separazione in un Beaker di capacità adeguata univocamente identificato;
- portare a secco su piastra;
- aggiungere 2,5 mL di NaHSO<sub>4</sub> 5%, 2 mL di Acqua e 5 mL di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% e scaldare su piastra;
- trasferire la soluzione nella cella per elettrodeposizione;
- lavare il Beaker con 3 mL di Acqua e trasferire il lavaggio nella cella per elettrodeposizione;
- aggiungere 1 mL di Ammonio Ossalato 20 g/L direttamente nella cella per elettrodeposizione;
- inserire l’anodo di platino nella cella per elettrodeposizione e connettere gli elettrodi all’alimentatore del sistema per elettrodeposizione;
- accendere l’alimentatore, aggiustare la corrente a 0,5 A ed elettrodeporre per 5 min.;
- aggiustare la corrente a 0,75 A ed elettrodeporre per 90 min.;
- aggiungere lentamente 2 mL di KOH 25% per fermare la reazione e continuare l’elettrodeposizione per 1 min.;
- spegnere l’alimentatore, rimuovere l’anodo di platino e scartare la soluzione elettrolitica;
- lavare la cella per elettrodeposizione con 2 mL di NH<sub>4</sub>OH 5%;
- ripetere l’operazione precedente per 2 volte;
- rimuovere il piattello e lavarlo con NH<sub>4</sub>OH 5%, Etanolo e Acetone;
- asciugare il piattello a circa 200 °C per 5 min.;
- procedere con la determinazione analitica.

### 7.5. Misura radiometrica

Il campione elettrodepositato è sottoposto a conteggio mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione con rivelatore al Silicio in camera a vuoto. La durata dell’acquisizione è funzione dell’attività stimata del campione e dei limiti di rivelabilità richiesti.

*Nota:*

*la durata della misura varia generalmente tra qualche ora e qualche giorno.*

### 7.6. Preparazione e misura del bianco

Per ogni gruppo di campioni trattati contemporaneamente sottoporre allo stesso trattamento un campione di bianco costituito da un’aliquota di Acqua. Il bianco è utile per verificare l’assenza di contaminazione della vetreria, degli apparati e dei reagenti utilizzati. Il bianco può essere utilizzato – in alternativa al fondo strumentale – come sottrazione al segnale del campione e per la determinazione dei limiti caratteristici.

### 7.7. Taratura

La taratura in energia deve essere effettuata con una sorgente certificata con emissioni alfa multiple.

*Nota:*

*è necessario che sia certificata la composizione isotopica della sorgente, non la sua attività.*

La determinazione dell’attività degli isotopi del Plutonio viene effettuata mediante il metodo dello standard interno: conseguentemente il metodo non necessita di taratura in efficienza. Può comunque essere utile – al fine della verifica delle prestazioni del metodo – determinare l’efficienza di rivelazione utilizzando una sorgente certificata con lo stesso diametro attivo dei campioni elettrodepositati tramite l’espressione:



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-26</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 7 di 9</b>	

$$\varepsilon = \frac{r_{gs} - r_{0s}}{A_s}$$

*Nota:*

*non è necessario garantire la riferibilità metrologica dell'efficienza di rivelazione  $\varepsilon$  e neppure stimarne l'incertezza, dal momento che tale grandezza non ha influenza sul risultato della misura.*

## 8. Espressione dei risultati

Le misure di spettrometria alfa sono normalmente gestite da appositi software di analisi, nei cui manuali sono riportati tutti i dettagli sulle modalità di espressione dei risultati.

Per maggiore chiarezza di riportano di seguito le principali formule utilizzate per esprimere i risultati, fermo restando che soprattutto per i limiti caratteristici software differenti possono utilizzare algoritmi leggermente diversi ricavati da riferimenti bibliografici differenti.

### 8.1. Attività per unità di volume del campione ed incertezza composta

L'attività per unità di volume  $c_A$  di ciascun isotopo del Plutonio, riferita alla data di prelievo del campione, è data da:

$$c_A = (r_g - r_0) \cdot \frac{A_t}{(r_g - r_{0t})} \cdot \frac{1}{V} \cdot e^{\lambda T} = (r_g - r_0) \cdot w$$

dove:

$$w = \frac{A_t}{(r_{gt} - r_{0t})} \cdot \frac{1}{V} \cdot e^{\lambda T}$$

L'incertezza composta è data da:

$$u(c_A) = \sqrt{(u^2(r_g) + u^2(r_0)) \cdot w^2 + c_A^2 \cdot u_r^2(w)} = \sqrt{\left(\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}\right) \cdot w^2 + c_A^2 \cdot u_r^2(w)}$$

dove:

$$u_{rel}^2(w) = \left(\frac{r_{gt}}{t_g} + \frac{r_{0t}}{t_0}\right) \frac{1}{(r_{gt} - r_{0t})^2} + u_{rel}^2(A_t) + u_{rel}^2(V) + u_{rip}^2$$

Nella formula precedente si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sulla costante di decadimento  $\lambda$  e sul tempo T intercorso tra prelievo e misura; è stato invece incluso un contributo  $u_{rip}$  legato alla ripetibilità del metodo, da determinarsi a cura del laboratorio.

Si aggiunge che dal valore della resa totale del metodo R (comprendente l'efficienza di rivelazione, estrazione e deposizione):

$$R = \frac{r_{gt} - r_{0t}}{A_t}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-26</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 8 di 9</b>	

è possibile, se è nota l'efficienza di rivelazione  $\varepsilon$ , ricavare una stima della resa chimica del metodo  $R_c$  (comprendente estrazione e deposizione) che è un parametro utile per verificare le prestazioni del metodo:

$$R_c = \frac{R}{\varepsilon} = \frac{r_{gt} - r_{0t}}{\varepsilon \cdot A}$$

*Nota:*

*non è necessario garantire la riferibilità metrologica dell'efficienza di rivelazione  $\varepsilon$  e neppure stimarne l'incertezza, dal momento che tale grandezza non ha influenza sul risultato della misura. La resa chimica  $R_c$  è soltanto un parametro di processo utile alla verifica delle prestazioni del metodo. L'espressione dell'incertezza di misura del misurando non cambia utilizzando l'efficienza di rivelazione  $\varepsilon$  e la resa  $R_c$  al posto della resa totale  $R$ .*

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello di ISO 11929: 2010 (vedi Manuale Paragrafo 1.5.5. – Limiti caratteristici).

La soglia di decisione è data da:

$$c_A^* = k \cdot w \cdot \sqrt{\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}}$$

generalmente  $\alpha=0,05$  e  $k_{1-\alpha}=k_{0,95}=k=1,645$ .

Il limite di rivelabilità è dato da:

$$c_A^\# = \frac{2 \cdot c_A^* + k^2 \frac{w}{t_g}}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

con  $\alpha=\beta=0,05$  e  $k_{1-\alpha}=k_{1-\beta}=k_{0,95}=k=1,645$ .

I limiti dell'intervallo di copertura sono dati da:

$$c_A^< = c_A - k_p u(c_A), \quad p = \omega(c_A) \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)$$

$$c_A^> = c_A + k_q u(c_A), \quad q = 1 - \omega(c_A) \frac{\gamma}{2}$$

dove

$$\omega(c_A) = \Phi(c_A / u(c_A))$$

Se  $c_A/u(c_A) > 4$  allora  $\omega(c_A)=1$  e le espressioni precedenti si semplificano in:

$$c_A^{<>} = c_A \pm k_{1-\gamma/2} u(c_A)$$

generalmente  $\gamma=0,05$  e  $k_{1-\gamma/2}=k_{0,975}=1,96$ .

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-26</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 9 di 9</b>	

## 10. Controllo di qualità del metodo

Per ogni gruppo di campioni trattati contemporaneamente sottoporre allo stesso trattamento un materiale di riferimento certificato o un campione di controllo costituito da una matrice, con caratteristiche simili ai campioni trattati, contenente una quantità nota di standard di  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  o  $^{240}\text{Pu}$ . Utilizzare l'errore normalizzato per la valutazione del campione di controllo e adottare una carta di controllo per il controllo del metodo.

## 11. Interferenze

La presenza di grandi quantità di fosfati può causare interferenze.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL SUOLO MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-27</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 1 di 9</b>	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione della concentrazione di attività degli isotopi alfa emettitori del Plutonio ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  +  $^{240}\text{Pu}$ , non risolvibili spettrometricamente) nel suolo e matrici assimilabili, quali i sedimenti. Il metodo è un estratto di un metodo sequenziale che consente la determinazione degli isotopi alfa emettitori di Americio, Plutonio e Uranio ed eventualmente di  $^{90}\text{Sr}$ . La fase di separazione richiede circa 2 ore per una decina di campioni trattati contemporaneamente. Il metodo ricalca sostanzialmente il metodo di separazione proposto in Annex D di ISO 18589-4: 2009.

## 2. Classificazione

Estratto di Metodo interno (fonte: Arpa Piemonte)

## 3. Riferimenti bibliografici

- ISO 18589-4: 2009 Measurement of radioactivity in the environment – Soil – Part 4: Measurement of plutonium isotopes (plutonium 238 and plutonium 239 + 240) by alpha spectrometry
- Eichrom Technologies, Inc. ACS07 rev 1.5 Uranium in soil
- Eichrom Technologies, Inc. ACW03 rev. 2.1 Americium, Plutonium and Uranium in Water

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

a	attività per unità di volume del radionuclide incognito alla data di prelievo (Bq/kg)
$r_g$	rateo di conteggio lordo del campione ( $s^{-1}$ )
$r_0$	rateo di conteggio di fondo per il campione ( $s^{-1}$ )
$A_t$	attività soluzione di tracciante alla data di misura (Bq)
$r_{gt}$	rateo di conteggio lordo del tracciante ( $s^{-1}$ )
$r_{0t}$	rateo di conteggio di fondo per il tracciante ( $s^{-1}$ )
$A_s$	attività sorgente di taratura alla data di misura (Bq)
$r_{gs}$	rateo di conteggio lordo della sorgente di taratura ( $s^{-1}$ )
$r_{0s}$	rateo di conteggio di fondo per la sorgente di taratura ( $s^{-1}$ )
m	massa del campione analizzato (kg)
$\lambda$	costante di decadimento del radionuclide incognito ( $s^{-1}$ )
$t_g$	durata della misura del campione (s)
$t_0$	durata della misura del fondo (s)
T	intervallo di tempo intercorso tra il prelievo del campione e la misura (s)
$u_{rip}$	scarto tipo di ripetibilità relativo del metodo
R	resa totale del metodo
$R_c$	resa chimica del metodo
$\epsilon$	efficienza di rivelazione
$\alpha$	probabilità per l'errore di I tipo (generalmente $\alpha=0,05$ )
$\beta$	probabilità per l'errore di II tipo (generalmente $\beta=0,05$ )
$\gamma$	probabilità complementare alla probabilità di copertura $1-\gamma$ (generalmente $\gamma=0,05$ )
$a^*$	soglia di decisione (Bq/kg)
$a^\#$	limite di rivelabilità (Bq/kg)
$\Phi$	funzione di distribuzione della distribuzione normale
$k_p$	p-esimo quantile della distribuzione normale, $\Phi(k_p)=p$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL SUOLO MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-27</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 2 di 9</b>	

$k=k_{0,95}$  1,645; 0,95-esimo quantile della distribuzione normale,  $\Phi(k_{0,95})=0,95$   
 $k_{0,975}$  1,96; 0,975-esimo quantile della distribuzione normale,  $\Phi(k_{0,975})=0,95$   
 $u(y)$  incertezza tipo di  $y$

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla estrazione selettiva degli isotopi di Am, Pu e U da parte di una combinazione di resine costituite da diamil,amilfosfonato (DAAP) e octilfenil-N,N-di-isobutil carbamoilfosfinossido (CMPO) su supporti polimerici inerti.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua da laboratorio conforme alla Qualità 3 della UNI EN ISO 3696: 1996 (Acqua)
- Acetone
- Acido ascorbico 1 M – Sciogliere 17,6 g di Acido ascorbico ( $C_6H_8O_6$ ) in 90 mL di Acqua e diluire a 100 mL con Acqua; preparare fresco settimanalmente
- Acido cloridrico concentrato (HCl 37%)
- Acido fluoridrico concentrato (HF 50%)
- Acido nitrico concentrato ( $HNO_3$  70%)
- Acido nitrico 0,5 M ( $HNO_3$  0,5 M) – Aggiungere 32 mL di  $HNO_3$  70% a 900 mL di Acqua e diluire a 1 L con Acqua
- Acido nitrico 2 M ( $HNO_3$  2 M) – Aggiungere 127 mL di  $HNO_3$  70% a 800 mL di Acqua e diluire a 1 L con Acqua
- Acido nitrico 2 M – Sodio nitrito 0,1 M ( $HNO_3$  2 M –  $NaNO_2$  0,1 M) – Aggiungere 32 mL di  $HNO_3$  70% a 200 mL di acqua, sciogliere 1,72 g di Sodio nitrito nella soluzione e diluire a 250 mL con Acqua; preparare fresco giornalmente
- Acido nitrico 3 M ( $HNO_3$  3 M) – Aggiungere 191 mL di  $HNO_3$  70% a 800 mL di Acqua e diluire a 1 L con Acqua
- Acido nitrico 3 M – Alluminio nitrato 1 M ( $HNO_3$  3 M –  $Al(NO_3)_3$  1 M) – Sciogliere 212 g di Alluminio nitrato anidro ( $Al(NO_3)_3$ ) in 700 mL di Acqua, aggiungere 191 mL di  $HNO_3$  70% e diluire a 1 L con Acqua
- Ammonio biossolato 0,1 M – Sciogliere 6,31 g di Acido ossalico ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) e 7,11 g di Ammonio ossalato ( $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ) in 900 mL di Acqua e diluire a 1 L con Acqua
- Ammonio idrossido 5% ( $NH_4OH$  5%) – Sciogliere 50 g di Ammonio idrossido concentrato ( $NH_4OH$  30%) in 950 g di Acqua
- Ammonio ossalato 20 g/L – Sciogliere 5 g di Ammonio ossalato ( $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ) in 250 mL di Acqua
- Ammonio tiocianato 1 M – Sciogliere 7,6 g di Ammonio tiocianato ( $NH_4SCN$ ) in 90 mL di Acqua e diluire a 100 mL con Acqua
- Etanolo
- Ferro solfamato 0,6 M – Sciogliere 57 g di Acido solfamico ( $NH_2SO_3H$ ) in 150 mL di Acqua scaldando a circa 70 °C, aggiungere gradualmente 7 g di polvere di Ferro sino a completa dissoluzione, filtrare sotto vuoto a 0,45  $\mu m$  e diluire a 200 mL con Acqua; preparare fresco settimanalmente
- Potassio idrossido 25% (KOH 25%) – Sciogliere 250 g di Potassio idrossido (KOH) in 750 g di Acqua

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL SUOLO MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-27</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 3 di 9</b>	

- Sodio bisolfato 5% – Sciogliere 50 g di Sodio bisolfato ( $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) in 950 g di Acqua
- Sodio solfato 15% – Sciogliere 150 g di Sodio solfato ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) in 850 g di Acqua
- Soluzione certificata di  $^{242}\text{Pu}$  con concentrazione di circa 0,1 Bq/g (Tracciante)
- TRU Resin – Colonne o cartucce preimpaccate contenenti octilfenil-N,N-di-isobutil carbamoilfosfinossido (CMPO) sciolto in tri-n-butyl fosfato (TBP) su supporto polimerico inerte.; il prodotto è fornito da Eichrom Technologies, Inc.
- Cilindri graduati di diverse capacità
- Capsule di porcellana di diverse capacità
- Beaker in vetro di diverse capacità
- Beaker in Teflon di diverse capacità
- Pipette graduate
- Supporto per colonne cromatografiche o – in alternativa – scatola a vuoto con pompa da vuoto e relativi accessori (puntali esterni gialli, puntali interni bianchi, tappi) per cartucce cromatografiche, i prodotti sono forniti da Eichrom Technologies, Inc.
- Serbatoi da 25 mL per colonne cromatografiche o da 20 mL per cartucce cromatografiche; i prodotti sono forniti da Eichrom Technologies, Inc.
- Tubi da centrifuga in materiale plastico da 50 mL
- Piattelli in acciaio inox di diametro compatibile con la cella per elettrodeposizione (20÷25 mm), da utilizzare come catodo durante il processo di elettrodeposizione
- Bilancia analitica
- Centrifuga
- Piastra riscaldante
- Muffola
- Sistema per elettrodeposizione, dotato di cella per elettrodeposizione con corpo cilindrico, cappello inferiore di acciaio inossidabile e anodo di platino
- Catena per spettrometria alfa ad alta risoluzione con rivelatore al Silicio e camera a vuoto
- Pompa da vuoto

*Nota:*

*tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente.*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Pretrattamento del campione

Il metodo di pretrattamento proposto prevede la dissoluzione completa del campione attraverso l'utilizzo di una piastra riscaldante, ma può essere facilmente adattato ad apparati di mineralizzazione a microonde, sia a vaso chiuso che a vaso aperto. Per la maggior parte dei casi può essere sufficiente la lisciviazione acida con  $\text{HNO}_3$  70% e  $\text{HCl}$  37% in alternativa alla dissoluzione completa del campione.

- Preparare il campione di suolo secondo MET-11 e prelevare un'aliquota di campione di circa 2 g secondo l'attività stimata del campione ed i limiti di rivelabilità richiesti e trasferirla in una capsula di porcellana di capacità adeguata. Sia  $m$  la massa dell'aliquota;

*Nota:*

*se l'aliquota trattata ha una massa significativamente diversa da alcuni grammi le quantità di reagenti devono essere proporzionalmente adeguate.*

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL SUOLO MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-27</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 4 di 9</b>	

- calcinare l'aliquota di campione in muffola a circa 500 °C per almeno 12 ore;
- trasferire l'aliquota di campione calcinata in un Beaker di Teflon di capacità adeguata;
- aggiungere 1 mL di tracciante <sup>242</sup>Pu; sia A<sub>1</sub> l'attività di tracciante aggiunta;
- aggiungere 15 mL di HNO<sub>3</sub> 70% e 5 mL di HCl 37%;
- far bollire, coperto, su piastra per almeno 3 ore;
- portare il volume a circa 50 mL con Acqua e centrifugare in tubo da centrifuga da 50 mL;
- trasferire il surnatante in un Beaker di Teflon univocamente identificato;
- trasferire il residuo in un altro Beaker di Teflon con 10 mL di HNO<sub>3</sub> 70%;
- aggiungere 10 mL di HNO<sub>3</sub> 70% e 15 mL di HF 50%;
- far bollire, coperto, su piastra sino a dissoluzione del residuo;
- portare il volume a circa 50 mL con Acqua e centrifugare in tubo da centrifuga da 50 mL;
- ripetere le operazioni precedenti sul residuo per 2 volte;
- evaporare la soluzione ottenuta quasi a secchezza;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 70% ed evaporare quasi a secchezza;
- aggiungere 10 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1 M;

*Nota:*

*se il volume del precipitato è grande aggiungere ulteriori 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1 M.*

- aggiungere 2 mL di Ferro solfammato 0,6 M;
- agitare la soluzione;

*Nota:*

*se sono stati utilizzati complessivamente 15 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1 M aggiungere in tutto 3 mL di Ferro solfammato 0,6M.*

- aggiungere 1 goccia di Ammonio tiocianato 1 M;
- agitare la soluzione;

*Nota:*

*il colore della soluzione vira al rosso per la presenza di Fe(III).*

- aggiungere 1 mL di Acido ascorbico 1 M;
- agitare la soluzione. Attendere per 2-3 minuti;

*Nota:*

*il colore rosso della soluzione svanisce per la riduzione di Fe(III) a Fe(II). Se il colore rosso permane aggiungere goccia a goccia Acido ascorbico 1 M. Se si osserva la formazione di particolato in sospensione centrifugare la soluzione e scartare il precipitato.*

- procedere alla preparazione di TRU Resin.

*Nota:*

*se è richiesta la determinazione di U è necessario utilizzare anche UTEVA Resin. Vedi MET-33.*

## 7.2. Preparazione TRU Resin

Le modalità operative sono le stesse nell'utilizzo sia delle colonne TRU sia delle cartucce TRU con scatola a vuoto, ad eccezione della fase preliminare.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL SUOLO MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-27</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 5 di 9</b>	

#### Utilizzo delle colonne TRU Resin

- per ogni campione posizionare una colonna TRU nell'apposito supporto;
- posizionare un Beaker vuoto sotto ogni colonna;
- rimuovere i tappi inferiore e superiore da ogni colonna ed attendere che la colonna vada a secco;
- posizionare su ogni colonna un serbatoio da 25 mL;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M per condizionare la colonna TRU Resin;
- attendere sempre che la colonna vada a secco prima di aggiungere altre soluzioni.

#### Utilizzo delle cartucce TRU Resin con scatola a vuoto

- posizionare il supporto per i tubi da centrifuga all'interno della scatola a vuoto;
- per ogni campione posizionare un tubo da centrifuga vuoto nel supporto;
- posizionare il coperchio della scatola a vuoto in modo che assicuri una buona tenuta;
- per ogni foro non utilizzato del coperchio della scatola a vuoto posizionare uno degli appositi tappi;
- per ogni campione posizionare un puntale esterno giallo in uno dei fori presenti sul coperchio della scatola a vuoto;
- per ogni campione posizionare un puntale interno bianco all'interno del puntale esterno giallo;
- per ogni campione posizionare una cartuccia TRU Resin sul puntale interno bianco;
- posizionare su ogni cartuccia un serbatoio da 20 mL;
- collegare la pompa da vuoto al misuratore di pressione presente sulla scatola a vuoto;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M per condizionare la cartuccia TRU Resin;
- accendere la pompa da vuoto;
- aumentare gradualmente la pressione sino a raggiungere un flusso di circa 1 mL/min con l'aiuto di un cronometro operando sulla valvola del misuratore di pressione presente sulla scatola a vuoto o direttamente sulla pompa da vuoto;
- attendere sempre che la cartuccia vada a secco prima di aggiungere altre soluzioni.

*Nota:*

*per le soluzioni di lavaggio è possibile aumentare il flusso sino a 3 mL/min*

### **7.3. Separazione degli isotopi del Plutonio**

- Trasferire la soluzione dopo il pretrattamento in TRU Resin ed attendere che vada a secco;
- lavare il Beaker contenente il campione con 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M e trasferire il lavaggio in TRU Resin ed attendere che TRU Resin vada a secco;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 2 M ed attendere che TRU Resin vada a secco;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 2 M – NaNO<sub>2</sub> 0,1 M ed attendere che TRU Resin vada a secco;

*Nota:*

*il Sodio Nitrito è utilizzato per ossidare Pu(III) a Pu(IV).*

- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 0,5 M ed attendere che TRU Resin vada a secco;

*Nota:*

*HNO<sub>3</sub> 0,5 M è utilizzato per abbassare la concentrazione dei nitrati. Se è richiesta la determinazione di Am è necessario provvedere alla sua eluizione con HCl 9 M e HCl 4 M.*

- porre un contenitore pulito ed univocamente identificato sotto TRU Resin. Nel caso dell'utilizzo delle cartucce TRU Resin con la scatola a vuoto è necessario spegnere la pompa da vuoto, sollevare il coperchio e sostituire il tubo da centrifuga;



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL SUOLO MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-27</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 6 di 9</b>	

- eluire il Plutonio con 10 mL di Ammonio Biossato 0,1 M. Nel caso dell'utilizzo delle cartucce TRU Resin con la scatola a vuoto è necessario accendere la pompa da vuota e aumentare gradualmente la pressione per regolare il flusso;
- procedere con l'elettrodeposizione.

#### 7.4. Elettrodeposizione

Il metodo proposto è fornito soltanto come indicazione. Può essere utilizzato qualsiasi altro metodo di elettrodeposizione:

- assemblare una cella per elettrodeposizione con un piattello di acciaio inox univocamente identificato;

*Nota*

*per l'assemblaggio della cella per elettrodeposizione e per l'utilizzo del sistema per elettrodeposizione fare riferimento alle istruzioni del produttore.*

- lavare la cella per elettrodeposizione con Acetone e verificarne la tenuta;
- trasferire la soluzione ottenuta dalla separazione in un Beaker di capacità adeguata univocamente identificato;
- portare a secco su piastra;
- aggiungere 2,5 mL di NaHSO<sub>4</sub> 5%, 2 mL di Acqua e 5 mL di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% e scaldare su piastra;
- trasferire la soluzione nella cella per elettrodeposizione;
- lavare il Beaker con 3 mL di Acqua e trasferire il lavaggio nella cella per elettrodeposizione;
- aggiungere 1 mL di Ammonio Ossalato 20 g/L direttamente nella cella per elettrodeposizione;
- inserire l'anodo di platino nella cella per elettrodeposizione e connettere gli elettrodi all'alimentatore del sistema per elettrodeposizione;
- accendere l'alimentatore, aggiustare la corrente a 0,5 A ed elettrodeporre per 5 min.;
- aggiustare la corrente a 0,75 A ed elettrodeporre per 90 min.;
- aggiungere lentamente 2 mL di KOH 25% per fermare la reazione e continuare l'elettrodeposizione per 1 min.;
- spegnere l'alimentatore, rimuovere l'anodo di platino e scartare la soluzione elettrolitica;
- lavare la cella per elettrodeposizione con 2 mL di NH<sub>4</sub>OH 5%;
- ripetere l'operazione precedente per 2 volte;
- rimuovere il piattello e lavarlo con NH<sub>4</sub>OH 5%, Etanolo e Acetone;
- asciugare il piattello a circa 200 °C per 5 min.;
- procedere con la determinazione analitica.

#### 7.5. Misura radiometrica

Il campione elettrodepositato è sottoposto a conteggio mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione con rivelatore al Silicio in camera a vuoto. La durata dell'acquisizione è funzione dell'attività stimata del campione e dei limiti di rivelabilità richiesti.

*Nota:*

*la durata della misura varia generalmente tra qualche ora e qualche giorno.*

#### 7.6. Preparazione e misura del bianco

Per ogni gruppo di campioni trattati contemporaneamente sottoporre allo stesso trattamento un campione di bianco costituito da un'aliquota di Acqua. Il bianco è utile per verificare l'assenza di contaminazione

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL SUOLO MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-27</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 7 di 9</b>	

della vetreria, degli apparati e dei reagenti utilizzati. Il bianco può essere utilizzato – in alternativa al fondo strumentale – come sottrazione al segnale del campione e per la determinazione dei limiti caratteristici.

## 7.7. Taratura

La taratura in energia deve essere effettuata con una sorgente certificata con emissioni alfa multiple.

*Nota:*

*è necessario che sia certificata la composizione isotopica della sorgente, non la sua attività.*

La determinazione dell'attività degli isotopi del Plutonio viene effettuata mediante il metodo dello standard interno: conseguentemente il metodo non necessita di taratura in efficienza. Può comunque essere utile – al fine della verifica delle prestazioni del metodo – determinare l'efficienza di rivelazione utilizzando una sorgente certificata con lo stesso diametro attivo dei campioni elettrodepositati tramite l'espressione:

$$\varepsilon = \frac{r_{gs} - r_{0s}}{A_s}$$

*Nota:*

*non è necessario garantire la riferibilità metrologica dell'efficienza di rivelazione  $\varepsilon$  e neppure stimarne l'incertezza, dal momento che tale grandezza non ha influenza sul risultato della misura.*

## 8. Espressione dei risultati

Le misure di spettrometria alfa sono normalmente gestite da appositi software di analisi, nei cui manuali sono riportati tutti i dettagli sulle modalità di espressione dei risultati.

Per maggiore chiarezza di riportano di seguito le principali formule utilizzate per esprimere i risultati, fermo restando che soprattutto per i limiti caratteristici software differenti possono utilizzare algoritmi leggermente diversi ricavati da riferimenti bibliografici differenti.

### 8.1. Attività per unità di volume del campione ed incertezza composta

L'attività per unità di massa  $a$  di ciascun isotopo del Plutonio, riferita alla data di prelievo del campione, è data da:

$$a = (r_g - r_0) \cdot \frac{A_t}{(r_{gt} - r_{0t})} \cdot \frac{1}{m} \cdot e^{\lambda T} = (r_g - r_0) \cdot w$$

dove:

$$w = \frac{A_t}{(r_{gt} - r_{0t})} \cdot \frac{1}{m} \cdot e^{\lambda T}$$

L'incertezza composta è data da:

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL SUOLO MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-27</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 8 di 9</b>	

$$u(a) = \sqrt{(u^2(r_g) + u^2(r_0)) \cdot w^2 + a^2 \cdot u_{rel}^2(w)} = \sqrt{\left(\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}\right) \cdot w^2 + a^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

dove:

$$u_{rel}^2(w) = \left(\frac{r_{gt}}{t_g} + \frac{r_{0t}}{t_0}\right) \frac{1}{(r_{gt} - r_{0t})^2} + u_{rel}^2(A_t) + u_{rel}^2(m) + u_{rip}^2$$

Nella formula precedente si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sulla costante di decadimento  $\lambda$  e sul tempo T intercorso tra prelievo e misura; è stato invece incluso un contributo  $u_{rip}$  legato alla ripetibilità del metodo, da determinarsi a cura del laboratorio.

Si aggiunge che dal valore della resa totale del metodo R (comprendente l'efficienza di rivelazione, estrazione e deposizione):

$$R = \frac{r_{gt} - r_{0t}}{A_t}$$

è possibile, se è nota l'efficienza di rivelazione  $\varepsilon$ , ricavare una stima della resa chimica del metodo  $R_c$  (comprendente estrazione e deposizione) che è un parametro utile per verificare le prestazioni del metodo:

$$R_c = \frac{R}{\varepsilon} = \frac{r_{gt} - r_{0t}}{\varepsilon \cdot A}$$

*Nota:*

*non è necessario garantire la riferibilità metrologica dell'efficienza di rivelazione  $\varepsilon$  e neppure stimarne l'incertezza, dal momento che tale grandezza non ha influenza sul risultato della misura. La resa chimica  $R_c$  è soltanto un parametro di processo utile alla verifica delle prestazioni del metodo. L'espressione dell'incertezza di misura del misurando non cambia utilizzando l'efficienza di rivelazione  $\varepsilon$  e la resa  $R_c$  al posto della resa totale R.*

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello di ISO 11929: 2010 (vedi Manuale Paragrafo 1.5.5. – Limiti caratteristici).

La soglia di decisione è data da:

$$a^* = k \cdot w \cdot \sqrt{\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}}$$

generalmente  $\alpha=0,05$  e  $k_{1-\alpha}=k_{0,95}=k=1,645$ .

Il limite di rivelabilità è dato da:

$$a^\# = \frac{2 \cdot a^* + k^2 \frac{w}{t_g}}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL PLUTONIO NEL SUOLO MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-27</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 9 di 9</b>	

con  $\alpha=\beta=0,05$  e  $k_{1-\alpha}=k_{1-\beta}=k_{0,95}=k=1,645$ .  
I limiti dell'intervallo di copertura sono dati da:

$$a^< = a - k_p u(a), \quad p = \omega(a) \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)$$

$$a^> = a + k_q u(a), \quad q = 1 - \omega(a) \frac{\gamma}{2}$$

dove:

$$\omega(a) = \Phi(a/u(a))$$

Se  $a/u(a) > 4$  allora  $\omega(a) = 1$  e le espressioni precedenti si semplificano in:

$$a^{<>} = a \pm k_{1-\gamma/2} u(a)$$

generalmente  $\gamma=0,05$  e  $k_{1-\gamma/2} = k_{0,975} = 1,96$ .

## 10. Controllo di qualità

Per ogni gruppo di campioni trattati contemporaneamente sottoporre allo stesso trattamento un materiale di riferimento certificato o un campione di controllo costituito da una matrice, con caratteristiche simili ai campioni trattati, contenente una quantità nota di standard di  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  o  $^{240}\text{Pu}$ . Utilizzare l'errore normalizzato per la valutazione del campione di controllo e adottare una carta di controllo per il controllo del metodo.

## 11. Interferenze

La presenza di grandi quantità di fosfati può causare interferenze.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA TOTALE E BETA TOTALE NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 28</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 10	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Questo metodo si applica alla misura mediante scintillazione liquida del contenuto di attività  $\alpha$ -totale e  $\beta$ -totale in campioni in acque potabili, acque superficiali, acque sotterranee (anche minerali e/o termali), acque di scarico e percolati. Il metodo non è applicabile ad acque che presentino evidenti colorazioni, ad acque salmastre e di mare.

## 2. Classificazione

Metodo normato

## 3. Riferimenti bibliografici

- UNI 11260: Qualità dell'acqua – Determinazione del contenuto di attività alfa e beta totale in acque destinate al consumo umano mediante scintillazione liquida – aprile 2008
- ISO 11704: Water Quality: Measurement of gross alpha and beta activity concentration in non-saline waters: liquid scintillation counting method. 1° ed. (2010)
- Decreto Legislativo 31/2001 – Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano
- Guidelines for drinking water quality, 4th edition, Geneva, WHO, 2011

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

attività  $\alpha$ -totale: attività dovuta a tutti gli emettitori di particelle alfa con l'esclusione del  $^{222}\text{Rn}$  e dei suoi prodotti di decadimento a vita breve

attività  $\beta$ -totale: attività dovuta a tutti gli emettitori di particelle beta con l'esclusione dei radionuclidi che emettono particelle beta di bassa energia, come il  $^3\text{H}$  ed il  $^{14}\text{C}$ , e dei prodotti di decadimento a vita breve del  $^{222}\text{Rn}$

interferenza o misclassificazione  $\alpha$ : frazione dei conteggi prodotti da particelle alfa che sono registrati erroneamente nel canale di conteggio beta quando si misura un emettitore alfa puro

interferenza o misclassificazione  $\beta$ : frazione dei conteggi prodotti da particelle beta che sono registrati erroneamente nel canale di conteggio alfa quando si misura un emettitore beta puro

$a_s$  attività per unità di massa della soluzione di tracciante alla data di misura (Bq/g)

$m_s$  quantità di standard radioattivo diluito trasferita nel campione marcato (g)

$P$  massa del campione (g)

$C_{S\alpha}$  numero dei conteggi lordi della sorgente di taratura alfa

$C_{S\beta}$  numero dei conteggi lordi della sorgente di taratura beta

$C_\alpha$  numero di conteggi netti nel canale di conteggio alfa

$C_\beta$  numero di conteggi netti nel canale di conteggio beta

$C_{L\alpha}$  numero dei conteggi lordi del campione nel canale di conteggio alfa

$C_{L\beta}$  numero dei conteggi lordi del campione nel canale di conteggio beta

$C_{N\alpha}$  numero dei conteggi netti del campione nel canale di conteggio alfa

$C_{N\beta}$  numero dei conteggi netti del campione nel canale di conteggio beta

$C_{F\alpha}$  numero dei conteggi di bianco nel canale di conteggio alfa

$C_{F\beta}$  numero dei conteggi di bianco nel canale di conteggio beta

$t$  durata della misura (s)

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA TOTALE E BETA TOTALE NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 28</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 10	

$\tau$	parametro di interferenza
$A_s$	attività dello standard di taratura alfa emettitore ( $A_\alpha$ ) o beta emettitore ( $A_\beta$ , data dalla somma delle attività di $^{90}\text{Sr}$ e $^{90}\text{Y}$ ) (Bq)
$\varepsilon_\alpha$	efficienza di rivelazione alfa
$\varepsilon_\beta$	efficienza di rivelazione beta
$a_\alpha$	concentrazione di attività alfa totale (mBq/kg)
$a_\beta$	concentrazione di attività beta totale (mBq/kg)
$u$	incertezza tipo composta (mBq/g)
$u_{\text{int}}$	incertezza tipo associata alle componenti di interferenza alfa e beta
$u(a_\alpha)$	incertezza tipo composta della concentrazione di attività alfa totale (mBq/kg)
$u(a_\beta)$	incertezza tipo composta della concentrazione di attività beta totale (mBq/kg)
$U(a_\alpha)$	incertezza estesa della concentrazione di attività alfa totale (mBq/kg)
$U(a_\beta)$	incertezza estesa della concentrazione di attività beta totale (mBq/kg)
$k$	fattore di copertura
$a^*$	soglia di decisione (mBq/kg)
$a^\#$	limite di rivelabilità (mBq/kg)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla misura contemporanea mediante scintillazione liquida delle emissioni alfa e beta in campioni di acqua tal quale o preconcentrata per lenta evaporazione.

Le misure sono eseguite mediante conteggio con scintillatore liquido dotato di dispositivo per la discriminazione delle componenti alfa e beta, che viene effettuata per mezzo dell'analisi della forma e/o del tempo di decadimento degli impulsi prodotti.

L'utilizzo della preconcentrazione, che consente di migliorare la sensibilità della metodica, è applicabile a campioni con residuo fisso inferiore a 500 mg/kg.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Liquido scintillante: deve avere elevata capacità di miscelazione e deve essere adatto alla discriminazione alfa/beta
- Acido nitrico 65% (ultrapuro)
- Acqua bidistillata o deionizzata ultrapura (priva di gas radon)
- Metanolo o etanolo
- Soluzione di riferimento certificata di radioisotopo alfa emettitore
- Soluzione di riferimento certificata di radioisotopo beta emettitore
- Contenitori di polietilene da almeno 500 mL (dotati di tappo a tenuta)
- Fiale in polietilene teflonato da 20 mL
- Contatore per scintillazione liquida a basso fondo dotato di circuito di discriminazione alfa-beta, termostato, preferibilmente con cambiocampioni automatico
- Piastra riscaldante
- Bilancia con almeno due cifre decimali
- pHmetro

*Note:*

*le soluzioni di riferimento certificate sono utilizzate per preparare, mediante opportune diluizioni, le soluzioni di riferimento diluite necessarie per le operazioni di messa a punto e taratura;*

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA TOTALE E BETA TOTALE NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 28</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 10	

vengono comunemente utilizzati come radioisotopi alfa emettitori  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  o  $^{236}\text{U}$ . E' preferibile l'uso di  $^{236}\text{U}$  per le misure di radioattività naturale in quanto la sua energia è prossima a quella dei più diffusi emettitori alfa naturali.  $^{241}\text{Am}$  o  $^{239}\text{Pu}$  sono preferibili quando si sospetta la presenza di radionuclidi artificiali;

vengono comunemente utilizzati come radioisotopi beta emettitori  $^{90}\text{Sr}$  (all'equilibrio con  $^{90}\text{Y}$ ) o  $^{40}\text{K}$  (soluzioni di riferimento certificate di potassio stabile - ad esempio per ICP-MS - possono essere utilizzate in quanto la concentrazione di  $^{40}\text{K}$  può essere ricavate da costanti fisiche note). E' preferibile l'uso di  $^{40}\text{K}$  per le misure di radioattività naturale in quanto la sua energia è prossima a quella dei più diffusi emettitori beta naturali.  $^{90}\text{Sr}$  è preferibile quando si sospetta la presenza di radionuclidi artificiali;

poiché è necessario che l'acqua utilizzata sia priva di gas radon, è necessario che prima dell'utilizzo l'acqua stessa sia bollita per 15 minuti circa e lasciata raffreddare, o sottoposta a flusso di gas argon o azoto per circa 30 minuti.

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Pretrattamento del campione

Riempire completamente il contenitore in polietilene, chiuderlo con un tappo a tenuta e trasportarlo rapidamente in laboratorio. E' preferibile che l'analisi sia effettuata entro 24 ore dal prelievo del campione. Se l'analisi non può essere effettuata immediatamente acidificare come indicato al paragrafo 7.2.1. o 7.2.2, in funzione del metodo di preparazione del campione che si intende utilizzare, e conservare il campione al buio e in frigorifero. Quando le acque presentano sospesi, filtrare con un filtro di porosità 0,45  $\mu\text{m}$ . Accantonare il filtro ed eseguire l'analisi sul filtrato. La filtrazione non deve essere mai effettuata dopo l'acidificazione per non alterare la solubilità del particolato eventualmente presente. Determinare il valore del residuo fisso a 180°C mediante il metodo comunemente utilizzato in laboratorio (ad esempio mediante la misura della conducibilità). La determinazione deve essere effettuata prima dell'eventuale acidificazione.

#### Pretrattamento del campione non preconcentrato

- Trasferire in un Beaker una quantità di campione di circa 50 g ed annotarne il peso  $P_1$ ;
- acidificare il campione con acido nitrico ultrapuro a pH  $1,7 \pm 0,3$  e bollire rapidamente sotto agitazione, coprendo il Beaker, per favorire il desorbimento del  $^{222}\text{Rn}$ , evitando fenomeni significativi di evaporazione;
- lasciare raffreddare nel recipiente coperto e annotare il peso  $P_2$  del campione;
- trasferire circa 8 mL di campione in una fiala per scintillazione in polietilene teflonato pesando esattamente la quantità  $P_3$  di campione trasferita;
- aggiungere 12 mL di liquido scintillante, chiudere bene il tappo della fiala ed agitare fino a completo miscelamento delle fasi;
- pulire esternamente la fiala con carta imbevuta di metanolo o etanolo;
- calcolare il peso P del campione analizzato:

$$P = \frac{P_1 \cdot P_3}{P_2}$$

- Annotare identificativo del campione, il peso P, l'incertezza tipo  $u(P)$ , data e ora della preparazione.

Note:

è possibile ripristinare il peso  $P_1$  dopo il riscaldamento aggiungendo una opportuna quantità di acqua ultrapura. In tal caso  $P_1 = P_2$ ;  
evitare sempre di coprire con scritte o etichette le pareti esterne della fiala. Dopo avere pulito la fiala con metanolo o etanolo evitare di toccarne nuovamente le pareti e maneggiarla esclusivamente afferrandola per il tappo.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA TOTALE E BETA TOTALE NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 28</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 10	

### Pretrattamento del campione preconcentrato

- Trasferire circa 200 g di campione (annotare il peso esatto  $P_1$ ) in un Beaker;
- acidificare a  $\text{pH } 2,7 \pm 0,3$  aggiungendo indicativamente 0,1 mL di  $\text{HNO}_3$  ultrapuro 14 M; verificare il valore del pH con il pH-metro;
- evaporare lentamente il campione su piastra riscaldante senza raggiungere l'ebollizione, fino ad ottenere un volume minore di 20 mL;
- nel caso di eccessiva concentrazione è possibile aggiungere acqua ultrapura. Annotare il peso esatto  $P_2$ . (il pH del campione concentrato deve risultare di circa  $1,7 \pm 0,3$ );
- prelevare circa 8 g di campione concentrato e trasferirli nella fiala di scintillazione. (annotarne il peso esatto  $P_3$ );
- aggiungere 12 mL di liquido scintillante, chiudere bene il tappo della fiala ed agitare fino a completo miscelamento delle fasi;
- pulire esternamente la fiala con carta imbevuta di metanolo o etanolo;
- calcolare il peso P del campione analizzato:

$$P = \frac{P_1 \cdot P_3}{P_2}$$

- stimare l'incertezza tipo  $u(P)$  associata a P;
- annotare identificativo del campione, il peso P, l'incertezza tipo  $u(P)$ , data e ora della preparazione.

## 7.2. Misura radiometrica

Tutte le misure devono essere effettuate attivando l'opzione di discriminazione alfa-beta ed utilizzando le medesime impostazioni per quanto riguarda il valore del parametro del circuito di discriminazione alfa-beta e l'ampiezza delle finestre di conteggio dei due canali alfa e beta:

- impostare la finestra di conteggio del canale alfa al valore minimo indispensabile a comprendere tutte le possibili energie delle emissioni alfa;
- lasciare la finestra di conteggio del canale beta tutta aperta, con l'esclusione dei primi canali entro i quali cadrebbero emissioni beta di energia massima pari o inferiore a quella del  $^{14}\text{C}$  ( $E_{\text{max}} = 156 \text{ keV}$ );
- registrare i valori ottenuti rispettivamente per  $C_{L\alpha}$  (conteggi totali nel canale di conteggio alfa) e  $C_{L\beta}$  (conteggi totali nel canale di conteggio beta).

*Nota:*

*normalmente la finestra beta considera l'intervallo di canali 500-1000 che comprende tutti le emissioni beta con energia superiore a 150 keV. L'impostazione della finestra beta a partire dal canale 200 (che non viene utilizzata a scopo quantitativo in quanto risente in modo significativo della diversità di efficienza in funzione dell'energia) permette di considerare tutte le emissioni con energia superiore a 10 keV (escludendo comunque il contributo della chemiluminescenza), e consente quindi di valutare almeno qualitativamente la presenza di 'anomalie' nella parte bassa dello spettro beta (tra 10 e 150 keV) a condizione che la valutazione dell'efficienza e del fondo siano effettuate utilizzando le stesse finestre energetiche. Misurare il campione utilizzando le impostazioni dello strumento predefinite e per un tempo sufficiente ad ottenere valori di sensibilità e/o precisione dei risultati congruenti con quanto atteso (indicativamente 1000 minuti).*

## 7.3. Preparazione e misura del bianco

- Acidificare 50 mL di acqua ultrapura e priva di radon con acido nitrico fino a  $\text{pH } 1,7 \pm 0,3$ ;
- trasferirne circa 8 mL in una fiala in polietilene teflonato;



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA TOTALE E BETA TOTALE NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 28</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 10	

- aggiungere 12 mL di liquido scintillante, chiudere bene il tappo della fiala ed agitare fino a completo miscelamento delle fasi;
- pulire esternamente la fiala con carta imbevuta di metanolo o etanolo;
- misurare il campione di bianco utilizzando le impostazioni dello strumento predefinite;
- registrare il numero di conteggi di bianco  $C_{F\alpha}$  ottenuti nel canale di conteggio alfa e  $C_{F\beta}$  ottenuti nel canale di conteggio beta.

*Note:*

*nel caso venga prevalentemente utilizzata la preparazione del campione mediante preconcentrazione è opportuno seguire la stessa procedura per la preparazione del fondo. Adottare la procedura descritta in 7.2.2. utilizzando acqua deionizzata invece del campione;*

*la durata delle misure del campione di fondo deve essere uguale alla durata delle misure dei campioni dalle quali il fondo deve essere sottratto.*

## **7.4. Taratura**

### Preparazione della sorgente di taratura

Tutte le sorgenti di taratura devono essere preparate in modo da riprodurre le condizioni dei campioni reali per quanto riguarda l'acidità della soluzione acquosa, che è stata definita di pH  $1,7 \pm 0,3$ ; questa corrisponde ad una concentrazione di acido cloridrico o nitrico di 0,02 M.

L'esperienza suggerisce di utilizzare soluzioni di riferimento certificate al pH indicato con una concentrazione di attività tale che, prelevando la quantità necessaria di soluzione di riferimento e trasferendola nella vial (8 mL), si ottenga l'attività desiderata. Ad esempio, immaginando di partire da una soluzione di riferimento di 12,5 Bq/g – HCl 0,025 M corrispondente a pH 1,6 – il trasferimento nella vial di 8 g equivale a 100 Bq, quantità adeguata per la determinazione del parametro di discriminazione alfa/beta.

Ricordare che le soluzioni di riferimento certificate a bassa concentrazione di acido sono poco stabili nel tempo.

Le sorgenti di taratura dovrebbero essere utilizzate subito dopo essere state preparate; se impiegate giorni o settimane dopo la preparazione, verificare visivamente che si presentino ancora in fase omogenea e che non abbiano cambiato colore:

- trasferire in una fiala di polietilene teflonato, una quantità nota  $m_s$  di soluzione di riferimento certificata di alfa (o beta) emettitore la cui concentrazione nominale di attività sia data da  $a_s$ . Diluire opportunamente a 8 g finali in modo che il pH risultante sia  $1,7 \pm 0,3$ . Stimare l'incertezza  $u(m_s)$  associata alla massa  $m_s$ ;
- aggiungere 12 mL di liquido scintillante, chiudere bene il tappo della fiala ed agitare fino a completo miscelamento delle fasi;
- pulire esternamente la fiala con carta imbevuta di metanolo o etanolo.

### Criterio di accettabilità della taratura in efficienza di rivelazione

La taratura in efficienza di rivelazione alfa è accettabile se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

- il valore di  $\varepsilon_\alpha$  è superiore all'80%;
- per ogni misura di  $\varepsilon_\alpha$ , l'incertezza composta associata è inferiore al 15%;
- nel caso di misure ripetute, lo scarto tipo di tutte le misure è inferiore al 15%.

La taratura in efficienza di rivelazione beta è accettabile se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

- il valore di  $\varepsilon_\beta$  è superiore al 50%;
- per ogni misura di  $\varepsilon_\beta$  l'incertezza composta associata è inferiore al 15%;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA TOTALE E BETA TOTALE NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 28</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 10	

– nel caso di misure ripetute, lo scarto tipo di tutte le misure è inferiore al 15%.

Se i criteri di accettabilità non sono soddisfatti, verificare la corretta funzionalità della strumentazione attraverso l'esecuzione delle misure di controllo di buon funzionamento e ripetere la procedura di taratura. Valutare eventualmente la necessità di acquistare nuove sorgenti di riferimento.

#### Determinazione della curva di interferenza alfa

Tutte le misure che seguono devono essere effettuate utilizzando le finestre di conteggio dei canali alfa e beta precedentemente definite.

Per determinare la curva di interferenza alfa è necessario misurare a valori diversi del parametro del circuito di discriminazione una sorgente di taratura di radionuclide alfa emettitore. La durata della misura deve essere tale da ottenere alcune migliaia di conteggi (se possibile 10.000) nella finestra di interesse, in modo che l'incertezza di conteggio risulti dell'ordine di pochi percento.

*Nota:*

*per abbreviare i tempi di misura è opportuno utilizzare sorgenti con attività relativamente elevate (per esempio di alcune decine di Bq).*

Per ogni misura calcolare il valore del parametro di interferenza alfa  $\tau(\alpha)$ , definito come la frazione dei conteggi prodotti da particelle alfa che sono registrati erroneamente nel canale di conteggio beta quando si misura un emettitore alfa puro:

$$\tau(\alpha) = \frac{C_{\beta}}{C_{\alpha} + C_{\beta}}$$

Riportare in grafico l'andamento del parametro  $\tau(\alpha)$  in funzione del valore parametro del circuito di discriminazione.

#### Determinazione della curva di interferenza beta

Per determinare la curva di interferenza beta è necessario misurare a valori diversi del parametro del circuito di discriminazione una sorgente di taratura di radionuclide beta emettitore.

Per ogni misura calcolare il valore del parametro di interferenza beta  $\tau(\beta)$ , definito come la frazione dei conteggi prodotti da particelle beta che sono registrati erroneamente nel canale di conteggio alfa quando si misura un emettitore beta puro:

$$\tau(\beta) = \frac{C_{\alpha}}{C_{\alpha} + C_{\beta}}$$

dove il significato dei simboli è lo stesso riportato al punto precedente.

Riportare in grafico l'andamento del parametro  $\tau(\beta)$  in funzione del valore parametro del circuito di discriminazione.

#### Determinazione del punto di lavoro del circuito di discriminazione

Sovrapporre i grafici delle curve di interferenza alfa e beta.

Il punto di lavoro ottimale del circuito di discriminazione alfa-beta è quello in cui è minima la somma delle interferenze alfa e beta che, solitamente, corrisponde all'intersezione delle due curve.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA TOTALE E BETA TOTALE NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 28</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 7 di 10	

*Nota:*

il valore dell'interferenza alfa ed il valore dell'interferenza beta, nel punto di lavoro prescelto, dovrebbero essere entrambi inferiori dell'1.5%. Se ciò non avviene, valutare le prestazioni del metodo verificando che la misura di campioni marcati in vario rapporto di concentrazione alfa:beta restituisca risultati precisi al livello di confidenza del 95%. In caso contrario nella fase successiva di misura di campioni incogniti è necessario inserire, nella formula per il calcolo delle concentrazioni di attività alfa totale e beta totale, un termine correttivo che tenga conto del contributo delle interferenze;

il valore ottimale dei parametri di discriminazione dipende dall'energia delle emissioni, soprattutto per quanto riguarda la componente alfa. La messa a punto del circuito di discriminazione andrebbe quindi eseguita utilizzando radionuclidi la cui energia sia prossima a quella dei radioisotopi presenti nei campioni da analizzare. In particolare, nel caso in cui la componente alfa dell'attività sia dovuta principalmente agli isotopi dell'uranio, è preferibile eseguire l'ottimizzazione del circuito di discriminazione utilizzando un radionuclide alfa emettitore di energia prossima a quella degli isotopi naturali dell'uranio come ad esempio  $^{236}\text{U}$ , emettitore alfa puro. Per la componente beta è solitamente preferibile la scelta del  $^{40}\text{K}$ , che di norma nelle acque potabili costituisce la parte dominante dell'attività beta totale.

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Misura dell'efficienza di rivelazione

Misurare la sorgente di taratura alfa utilizzando le impostazioni dello strumento precedentemente definite e per un tempo sufficiente a registrare nel canale di conteggio alfa almeno 10000 conteggi. Se ciò non è possibile (perché si stanno utilizzando sorgenti di taratura di bassa attività – inferiore ad 1 Bq) scegliere la durata della misura in modo da ottenere la migliore statistica di conteggio possibile (la durata della misura non dovrebbe comunque mai eccedere i 60000 s).

Calcolare il valore dell'efficienza di rivelazione alfa  $\varepsilon_\alpha$ :

$$\varepsilon_\alpha = \frac{(C_{S_\alpha} - C_{F_\alpha})}{t \cdot A_\alpha}$$

*Nota:*

se è stata preparata più di una sorgente di taratura, utilizzare come valore di efficienza il valore medio ricavato dalle misure effettuate su tutte le sorgenti.

Stimare l'incertezza tipo  $u(\varepsilon_\alpha)$  sommando in quadratura tutti i contributi significativi:

$$u(\varepsilon_\alpha) = \varepsilon_\alpha \cdot \sqrt{\left(\frac{\sqrt{C_{S_\alpha}^2 + C_{F_\alpha}^2}}{C_{S_\alpha} - C_{F_\alpha}}\right)^2 + \left(\frac{u(A_\alpha)}{A_\alpha}\right)^2}$$

*Nota:*

in questa espressione ed in tutte quelle che seguono si assume che il contributo dell'incertezza associata alla durata della misura  $T$  sia trascurabile.

Misurare la sorgente di taratura beta utilizzando le impostazioni dello strumento precedentemente definite e per un tempo sufficiente a registrare nel canale di conteggio alfa almeno 10000 conteggi.

Calcolare il valore dell'efficienza di rivelazione beta  $\varepsilon_\beta$ :

$$\varepsilon_\beta = \frac{(C_{S_\beta} - C_{F_\beta})}{t \cdot A_\beta}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA TOTALE E BETA TOTALE NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 28</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 8 di 10	

*Nota:*

*se è stata preparata più di una sorgente di taratura, utilizzare come valore di efficienza il valore medio ricavato dalle misure effettuate su tutte le sorgenti;*

*mentre l'efficienza di rivelazione per gli alfa emettitori è pressoché costante, l'efficienza di rivelazione beta dipende dallo spettro energetico dei beta emettitori presenti. Nel caso di campioni molto ricchi di potassio, è preferibile eseguire la taratura utilizzando una sorgente di  $^{40}\text{K}$ , in quanto l'utilizzo di sorgenti di  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  può portare ad una sottostima sistematica dell'efficienza.*

Stimare l'incertezza tipo  $u(\varepsilon_\beta)$  sommando in quadratura tutti i contributi significativi:

$$u(\varepsilon_\beta) = \varepsilon_\beta \cdot \sqrt{\left(\frac{\sqrt{C_{S_\beta}^2 + C_{F_\beta}^2}}{C_{S_\beta} - C_{F_\beta}}\right)^2 + \left(\frac{u(A_\beta)}{A_\beta}\right)^2}$$

*Nota:*

*se è stata preparata più di una sorgente di taratura, utilizzare come valore di incertezza sull'efficienza lo scarto tipo di tutte le misure.*

Calcolare l'attività  $A_s$  dello standard di taratura ( $A_\alpha$ : attività dello standard di taratura alfa emettitore;  $A_\beta$ : attività dello standard di taratura beta emettitore data dalla somma delle attività di  $^{90}\text{Sr}$  e  $^{90}\text{Y}$ ):

$$A_s = a_s \cdot m_s$$

*Nota:*

*le attività  $A_\alpha$  e  $A_\beta$  delle sorgenti di taratura utilizzate per la messa a punto del circuito di discriminazione devono essere tali da garantire una buona statistica di conteggio, la cui incertezza dovrebbe essere dell'ordine al massimo di pochi % (10000 conteggi nella finestra di interesse).*

*Le attività  $A_\alpha$  e  $A_\beta$  delle sorgenti di taratura utilizzate per la taratura in efficienza devono essere scelte cercando di riprodurre il più possibile i campioni reali. Può anche essere opportuno utilizzare più sorgenti di taratura, con diverse attività, in modo da coprire adeguatamente il range di concentrazioni effettivamente riscontrabili.*

Stimare l'incertezza composta  $u(A_s)$  sommando in quadratura tutti i contributi significativi:

$$u(A_s) = A_s \cdot \sqrt{\left(\frac{u(a_s)}{a_s}\right)^2 + \left(\frac{u(m_s)}{m_s}\right)^2}$$

## 8.2. Attività massica del campione e incertezza composta ed estesa

Le concentrazioni di attività e le relative incertezze vengono espresse in Bq/kg; possono essere tuttavia espresse anche in Bq/L dal momento che la densità dei campioni a cui viene applicato il presente metodo nelle normali condizioni di lavoro si discosta dall'unità in misura inferiore all'1%; la correzione che occorrerebbe applicare è quindi trascurabile, considerato che il valore minimo di incertezza estesa associato al risultato di queste misure è superiore al 10%.

Calcolare la concentrazione di attività alfa totale  $a_\alpha$  nel campione:

$$C_{N_\alpha} = C_{L_\alpha} - C_{F_\alpha}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA TOTALE E BETA TOTALE NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 28</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 9 di 10	

$$a_{\alpha} = \frac{C_{N_{\alpha}}}{\varepsilon_{\alpha} \cdot t \cdot P} \cdot 10^6$$

Stimare l'incertezza composta  $u(a_{\alpha})$  sommando in quadratura tutti i contributi significativi:

$$u(a_{\alpha}) = a_{\alpha} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(C_{N_{\alpha}})}{C_{N_{\alpha}}}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon_{\alpha})}{\varepsilon_{\alpha}}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + u_{\text{int}}}$$

L'incertezza estesa  $U(a_{\alpha})$  (probabilità di copertura pari al 95%) si esprime come segue:

$$U(a_{\alpha}) = k \cdot u(a_{\alpha})$$

Calcolare la concentrazione di attività beta totale  $a_{\beta}$  nel campione:

$$C_{N_{\beta}} = C_{L_{\beta}} - C_{F_{\beta}}$$

$$a_{\beta} = \frac{C_{N_{\beta}}}{\varepsilon_{\beta} \cdot t \cdot P} \cdot 10^6$$

Stimare l'incertezza composta  $u(a_{\beta})$  sommando in quadratura tutti i contributi significativi:

$$u(a_{\beta}) = a_{\beta} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(C_{N_{\beta}})}{C_{N_{\beta}}}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon_{\beta})}{\varepsilon_{\beta}}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + u_{\text{int}}}$$

L'incertezza estesa  $U(a_{\beta})$  (probabilità di copertura pari al 95%) si esprime come segue:

$$U(a_{\beta}) = k \cdot u(a_{\beta})$$

*Nota:*

*l'incertezza associata a P è generalmente più elevata dell'incertezza associata alla bilancia analitica utilizzata per misurare i pesi ed è determinata, in larga misura, dalle perdite di campione associate alle diverse fasi della procedura di pretrattamento (concentrazione, trasferimento). L'incertezza associata all'interferenza alfa e beta deve essere stimata sulla base dell'analisi delle curve di interferenza.*

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello del Currie (vedi manuale. Par 1.5.5. – Limiti caratteristici).

La soglia di decisione per l'attività alfa totale,  $a_{\alpha}^*$ , si esprime come segue:

$$a_{\alpha}^* = \frac{2.33 \cdot \sqrt{C_{F_{\alpha}}}}{\varepsilon_{\alpha} \cdot t \cdot P} \cdot 10^6$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ ALFA TOTALE E BETA TOTALE NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 28</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 10 di 10	

La soglia di decisione per l'attività beta totale,  $a_{\beta}^*$ , si esprime come segue:

$$a_{\beta}^* = \frac{2.33 \cdot \sqrt{C_{F\beta}}}{\varepsilon_{\beta} \cdot t \cdot P} \cdot 10^6$$

Il limite di rivelabilità  $a_{\alpha}^{\#}$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), si esprime come segue:

$$a_{\alpha}^{\#} = \frac{4.65 \cdot \sqrt{C_{F\alpha}} + 2.71}{\varepsilon_{\alpha} \cdot t \cdot P} \cdot 10^6$$

Il limite di rivelabilità  $a_{\beta}^{\#}$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), si esprime come segue:

$$a_{\beta}^{\#} = \frac{4.65 \cdot \sqrt{C_{F\beta}} + 2.71}{\varepsilon_{\beta} \cdot t \cdot P} \cdot 10^6$$

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

Il controllo di qualità è effettuato su tutta la strumentazione utilizzata secondo le rispettive procedure e scadenze descritte nei manuali e/o nelle istruzioni operative.

## 11. Interferenze

La misura della concentrazione di attività alfa e beta totale è effettuata a meno del contributo del  $^{222}\text{Rn}$  e suoi prodotti di decadimento a vita breve, che possono interferire con il risultato della determinazione radiometrica. Per tale motivo, la procedura di preparazione dei campioni comprende una fase di degasaggio per agitazione che rimuove il  $^{222}\text{Rn}$  ed un tempo di attesa tra preparazione del campione e conteggio di almeno 3 ore che consente il decadimento completo dei suoi prodotti di decadimento a vita breve.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' DI TRIZIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 29</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 7	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Questo metodo consente la determinazione della concentrazione di attività di acqua triziata ( $[^3\text{H}]\text{H}_2\text{O}$ ) in acqua tramite conteggio con scintillazione liquida.

Il metodo è applicabile a tutti i tipi d'acqua compresa l'acqua di mare con concentrazioni di attività di trizio fino a  $10^6$  Bq/kg quando si utilizzino fiale di conteggio da 20 mL. Non è applicabile all'analisi del trizio legato in molecole organiche, la cui determinazione prevede una digestione ossidativa.

## 2. Classificazione

Metodo normato (ISO 9698)

## 3. Riferimenti bibliografici

- ISO 9698 (2010): Water quality – Determination of tritium activity concentration – Liquid scintillation counting method
- Decreto Legislativo 31/2001 – Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

A	attività della soluzione di riferimento utilizzata ( $^3\text{H}$ ) (Bq/g)
D	peso finale della soluzione di riferimento diluita (g)
$a_s(T=0)$	attività per unità di massa di soluzione di riferimento diluita al momento della sua preparazione (Bq/g)
$a_s(T)$	attività per unità di massa di soluzione di riferimento diluita al tempo T al quale i campioni sono misurati (Bq/g)
$\lambda$	costante di decadimento ( $\lambda = 0,05576$ ) ( $\text{anni}^{-1}$ )
T	tempo tra la preparazione della sorgente campione interna e la misura dei campioni (anni)
$m_s$	quantità di standard radioattivo diluito introdotta nella fiala (g)
$A_s$	attività dello standard radioattivo diluito introdotta nella fiala (Bq)
$C_S$	numero di conteggi lordi della sorgente di taratura
$C_B$	numero di conteggi di bianco
$t_S$	tempo di conteggio della sorgente (s)
$t_F$	tempo di conteggio del bianco (s)
t	durata della misura (s)
$C_L$	numero di conteggi lordi del campione
a	concentrazione di attività di trizio (Bq/g)
$\epsilon$	efficienza di rivelazione
$P_2$	peso del volume di campione nella fiala di conteggio (g)
u(a)	incertezza tipo composta (Bq/g)
U(a)	incertezza estesa (probabilità di copertura pari al 95%) (Bq/g)
k	fattore di copertura
$a^*$	soglia di decisione (Bq/g)
$a^\#$	limite di rivelabilità (Bq/g)

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' DI TRIZIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 29</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 7	

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa su:

- aggiunta di tiosolfato ad un campione d'acqua che viene successivamente alcalinizzato e distillato;
- miscelazione di un'aliquota del distillato con la soluzione scintillante in una fiala di conteggio;
- conteggio mediante scintillazione liquida.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

Utilizzare per l'analisi esclusivamente reagenti di grado analitico.

- Carbonato di sodio, anidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- Tiosolfato di sodio, anidro ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )
- Acqua di bianco, con una concentrazione d'attività di trizio  $a_0(t)$ , in Bq/kg, al tempo  $t$  al quale i campioni sono misurati. Impiegare acqua con una concentrazione d'attività di trizio quanto più bassa possibile, per esempio acqua sotterranea (profonda)
- Soluzione di riferimento concentrata; concentrazione d'attività di trizio da  $10^7$  Bq/kg a  $10^8$  Bq/kg, incertezza totale minore di circa 1 %
- Soluzione di scintillazione adatta alla misura del trizio (vedere le istruzioni del fornitore). Conservare al buio ed evitare l'esposizione alla luce del sole diretta o alla luce fluorescente, particolarmente appena prima dell'uso, in modo da prevenire le interferenze dovute alla luminescenza
- Carborundum granulare o sfere di vetro
- Pallone in vetro con raccordo conico di capacità 500 mL; per la preparazione dell'acqua di bianco può essere utilizzato un pallone più grande
- Colonna Vigreux per distillazione frazionata, lunghezza 40 cm
- Raccordo per distillazione con refrigerante inclinato e a cono laterale piegato
- Pipetta adatta al trasferimento accurato di 100  $\mu\text{L}$  di soluzione di riferimento interna con un'incertezza totale inferiore o uguale a 1 %
- Fiale di conteggio di polietilene o materiale equivalente, con capacità non minore di 20 mL e adatte alla camera di conteggio del contatore a scintillazione liquida utilizzato. La diffusione di solventi organici all'interno e attraverso le fiale di conteggio e la distorsione delle fiale dopo il riempimento dovrebbero essere accettabilmente piccole. Le fiale di conteggio in plastica sono generalmente preferibili a quelle in vetro poiché generalmente forniscono un minor contributo al rateo di conteggio di fondo
- Bottiglie di vetro borosilicato o di polietilene, della capacità di circa 100 mL
- Contatore a scintillazione liquida, preferibilmente dotato di cambiocampione. Si raccomanda di effettuare la misurazione a temperatura costante. Seguire le istruzioni del costruttore. Il metodo si riferisce ai contatori a scintillazione liquida ampiamente utilizzati per la misurazione di fiale della capacità di circa 20 mL. Quando si utilizzano contatori che richiedono l'utilizzo di fiale differenti, il metodo qui descritto deve essere modificato.

*Note:*

*è consigliabile tenere una quantità adeguata d'acqua di bianco di riserva e ricavare da questa piccole quantità per l'utilizzo immediato a seconda delle necessità. Dovrebbe essere evitata la contaminazione con trizio (per esempio da vapore acqueo nell'aria e da fonti di trizio come orologi luminosi e gascromatografi) o con altre specie radioattive. La concentrazione d'attività di trizio nell'acqua di bianco può essere determinata tramite arricchimento, seguito, per esempio, da conteggio con scintillazione liquida. Quando lo stock d'acqua di bianco è ben sigillato e sufficientemente grande, per esempio da 10 a 20 litri, rimane stabile per anni, sebbene sia consigliabile rideterminare la concentrazione d'attività di trizio ad intervalli predeterminati, per esempio ogni anno;*



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' DI TRIZIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 29</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 7	

*in alternativa ad una soluzione di riferimento concentrata di trizio ( $[3H]H_2O$ ), si possono impiegare capsule di sorgente campione di trizio solubili in acqua. Si osserva che solitamente le capsule di sorgente campione disponibili in commercio hanno un'incertezza totale maggiore dell' 1 %;*

*tutta la vetreria deve essere accuratamente asciugata ed essiccata prima dell'uso.*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Pretrattamento del campione

Dopo aver prelevato un campione di circa 250 mL (conformemente alle norme UNI-EN 25667-1, 2 e 3), trasferirlo nel pallone di vetro;

- aggiungere circa 250 mg di tiosolfato di sodio per convertire lo iodio in ioduro, circa 0,5 g di carbonato di sodio per rendere il campione alcalino ed infine alcune sfere di vetro o carborundum granulare per mantenere regolare l'ebollizione;
- connettere l'apparato di distillazione;
- distillare, scartare i primi millilitri di distillato (da 50 mL a 75 mL), quindi raccogliere circa 100 mL della frazione centrale in una bottiglia;
- scartare il residuo della distillazione rimasto nel pallone;
- con questa procedura non ha luogo un significativo frazionamento isotopico nella distillazione;
- per ogni campione d'acqua riempire una o più fiale di conteggio di volume  $V_1$ , in millilitri, di soluzione scintillante. Sia  $P_1$  il peso delle fiale con la soluzione scintillante valutato tramite bilancia analitica;
- aggiungere un volume  $V_2 = 20 - V_1$ , in millilitri, di distillato. Questa miscela sarà in seguito denominata emulsione di scintillazione. In condizioni di conteggio ottimali molte soluzioni scintillanti liquide possono incorporare fino ad un massimo di circa il 40 % d'acqua, in questo caso  $V_1 = 12$  mL;
- pesare nuovamente le fiale tramite bilancia analitica e per differenza calcolare il peso  $P_2$  del distillato. Stimare l'incertezza tipo  $u(P_2)$  sul peso  $P_2$ .

*Nota:*

*la maggior parte dei composti interferenti che hanno, per esempio, un effetto di spegnimento del processo di scintillazione, rimangono nel residuo della distillazione insieme con gli ioni ioduro e idrogenocarbonato radioattivi eventualmente presenti.*

### 7.2. Misura radiometrica

Per i contatori a scintillazione liquida con soglie selezionabili, scegliere la soglia inferiore della finestra di misura di modo che gli impulsi dovuti alle emissioni doppie di fotoni si trovino ben al di sopra di essa. Per una data emulsione di scintillazione, regolare la soglia superiore di modo da massimizzare la figura di merito (o minimizzare la Minima Attività Rivelabile); questa è la regolazione ottimale per la misura di campioni con basse concentrazioni d'attività.

- Dopo aver agitato, pulire le fiale di conteggio con un panno umido imbevuto di metanolo o etanolo, in modo da non lasciare alcun deposito e da rimuovere la carica elettrostatica; evitare successivamente qualsiasi contatto con le parti delle fiale di conteggio che consentono la trasmissione di luce.
- Posizionare le fiale di conteggio nel contatore a scintillazione liquida nella sequenza di seguito specificata: bianco, campione, fiala con sorgente campione interna aggiunta.
- Contare le fiale per il periodo di tempo preimpostato utilizzando uno o più canali di misura (vedere il paragrafo 7.5) o, per le fiale con la sorgente campione interna, finché non sia raggiunto il conteggio

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' DI TRIZIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 29</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 7	

preimpostato. Sia  $C_s$  il numero dei conteggi della fiala con la sorgente interna,  $C_L$  il numero dei conteggi del campione e  $C_B$  il numero dei conteggi del campione di bianco.

*Note:*

*il campione deve essere lasciato riposare al buio, preferibilmente entro la camera del cambiacampione automatico, per almeno 24 ore, al fine di minimizzare i contributi della foto e chemiluminescenza. Effettuare, se lo strumento lo consente, la verifica dei conteggi di luminescenza. Utilizzare sempre lo stesso tempo di attesa per il conteggio del campione di bianco, della sorgente di taratura e del campione;*

*è preferibile contare la serie di fiale per brevi tempi di conteggio ripetuti piuttosto che per un unico lungo tempo di conteggio, per esempio invece di un conteggio di 100 minuti, contare cinque volte per 20 minuti; a questo fine è necessaria un'unità cambia campioni automatica. Questo consente un controllo migliore della stabilità dei campioni e riduce la possibilità che misure errate passino inosservate. Basse concentrazioni d'attività di trizio possono richiedere tempi di conteggio maggiori in funzione della accuratezza di conteggio desiderata. Prima di effettuare la misura è consigliabile stabilizzare le fiale di conteggio nel portacampione del contatore a scintillazione liquida per 24 ore allo scopo di ridurre la luminescenza ed adattarle alla temperatura della camera di conteggio.*

### **7.3. Preparazione e misura del bianco**

- Distillare l'acqua secondo il paragrafo 7.2. Tenere il distillato in una bottiglia di vetro borosilicato, ben tappata, al buio e ad una temperatura quanto più costante possibile;
- riempire con la stessa procedura illustrata al paragrafo 7.3 un numero appropriato di fiale per il conteggio di bianco, secondo le esigenze della procedura di conteggio, di volume  $V_1$ , in millilitri, di soluzione di scintillazione, seguita da un volume  $V_2 = 20 - V_1$ , in millilitri, d'acqua di bianco. L'incertezza totale di ogni aggiunta dovrebbe essere inferiore o uguale a 1 %. Contrassegnare i coperchi di queste fiale di conteggio;
- agitare le fiale di conteggio completamente ed uniformemente, per esempio utilizzando una macchina agitatrice.

### **7.4. Taratura**

#### Preparazione della sorgente di taratura

In una posizione distante dall'area in cui si effettuano le analisi di trizio, pesare e versare in un matraccio tarato da 100 ml, preventivamente pesato, la quantità richiesta di soluzione di riferimento concentrata di trizio ( $[^3\text{H}]\text{H}_2\text{O}$ ), di modo che la concentrazione d'attività di trizio sarà circa  $10^3$  Bq/g dopo aver portato a volume con l'acqua di bianco precedentemente distillata ed aver mescolato. Sia A l'attività di questa quantità di soluzione di riferimento utilizzata e D il peso finale della soluzione di riferimento diluita. Stimare le incertezze  $u(A)$  e  $u(D)$  associate all'attività A e al peso D. Annotare la data ( $T = 0$ ) alla quale la sorgente campione è stata preparata.

Pesare tramite bilancia analitica una delle fiale di conteggio preparate. Aggiungervi, utilizzando una pipetta, una quantità pari a 100  $\mu\text{L}$  di soluzione della sorgente campione diluita preparata. Pesare nuovamente la fiala e calcolare per differenza la massa  $m_s$  di sorgente introdotta e l'incertezza  $u(m_s)$  ad essa associata.

Contrassegnare il coperchio della fiala tracciata con la sorgente.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' DI TRIZIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 29</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 7	

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Misura dell'efficienza di rivelazione

Calcolare l'efficienza  $\varepsilon$  di conteggio con l'equazione:

$$\varepsilon = \frac{\left( \frac{C_s}{t_s} - \frac{C_B}{t_B} \right)}{A_s}$$

*Nota:*

seguendo la procedura indicata al paragrafo 7.6 i tempi di conteggio  $t_s$  e  $t_B$  coincidono. A volte è preferibile calcolare l'efficienza di conteggio precedentemente per conoscere le prestazioni strumentali. In questo caso il tempo  $t_s$  può essere scelto a priori, in modo da avere un'incertezza statistica sui conteggi pari all'1 %.

Stimare l'incertezza composta  $u(\varepsilon)$  sommando in quadratura tutti i contributi significativi:

$$u(\varepsilon) = \sqrt{\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial C_s} \cdot u(C_s) \right)^2 + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial C_B} \cdot u(C_B) \right)^2 + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial A_s} \cdot u(A_s) \right)^2}$$

Calcolare la concentrazione  $a_s$  ( $t=0$ ) di attività di trizio della soluzione di riferimento diluita ottenuta come descritto al paragrafo 7.4.1 e stimare l'incertezza tipo  $u(a_s)$  ad essa associata.

$$a_s = \frac{A}{D}$$

$$u(a_s) = a_s \cdot \sqrt{\frac{u(A)^2}{A^2} + \frac{u(D)^2}{D^2}}$$

*Nota:*

la concentrazione in attività di trizio della soluzione di riferimento diluita al tempo  $t$  al quale i campioni sono misurati, corretta per il decadimento radioattivo, è data dall'equazione:

$$a_s(T) = a_s(T=0) \cdot e^{-\lambda \cdot T}$$

Calcolare l'attività  $A_s$  della soluzione di riferimento diluita introdotta nella fiala di taratura e avente massa  $m_s$ , come descritto nel paragrafo 7.4.1. Stimare l'incertezza tipo  $u(A_s)$  associata. Sulla base dell'attività  $A_s$  viene determinato il valore dell'efficienza di rivelazione.

$$A_s = m_s \cdot a_s$$

$$u(A_s) = \sqrt{(a_s \cdot u(m_s))^2 + (m_s \cdot u(a_s))^2}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' DI TRIZIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 29</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 7	

## 8.2. Attività massica di trizio del campione e incertezza composta ed estesa

La concentrazione  $a$  di attività di trizio del campione, riferita alla data di prelievo del campione, si calcola utilizzando la seguente formula:

$$a = \left[ \frac{C_L - C_B}{t \cdot \varepsilon \cdot P_2} \right] \cdot e^{\lambda \Delta T}$$

Stimare l'incertezza tipo  $u(a)$  sommando in quadratura tutti i contributi significativi:

$$u(a) = \sqrt{\left( \frac{\partial c}{\partial C_L} \cdot u(C_L) \right)^2 + \left( \frac{\partial c}{\partial C_B} \cdot u(C_B) \right)^2 + \left( \frac{\partial c}{\partial \varepsilon} \cdot u(\varepsilon) \right)^2 + \left( \frac{\partial c}{\partial P_2} \cdot u(P_2) \right)^2}$$

L'incertezza estesa  $U(a)$  si esprime come segue:

$$U(a) = k \cdot u(a)$$

*Nota:*

*nell'utilizzare l'acqua di bianco con una concentrazione d'attività di trizio bassa paragonata alla concentrazione in attività di trizio del campione, non c'è alcuna necessità di correggere il risultato per il decadimento della concentrazione in attività di trizio dell'acqua di bianco.*

*Se  $\Delta t < 0,5$  anni, l'ultimo fattore dell'equazione può essere cancellato.*

*Nei campioni con una bassa concentrazione d'attività di trizio, la natura statistica del decadimento radioattivo e della radiazione di fondo è la fonte predominante d'incertezza, di solito designata come "errore statistico di conteggio". A concentrazioni d'attività di trizio maggiori di circa  $10^5$  Bq/kg, altre fonti d'errore diventano evidenti.*

*Supponendo una distribuzione normale,  $k = 3$  corrisponde ad un livello di confidenza di 99,6 %. A causa delle deviazioni dalla distribuzione normale, particolarmente nel caso di basse concentrazioni d'attività,  $k = 3$  corrisponderà ad un livello di confidenza di circa 90 %.*

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello del Currie (vedi manuale. Par 1.5.5. – Limiti caratteristici).

La soglia di decisione,  $a^*$ , riferita alla data di prelievo del campione, si esprime come segue:

$$a^* = \frac{2,33 \cdot \sqrt{C_B}}{\varepsilon \cdot t \cdot P_2} \cdot e^{\lambda T}$$

Il limite di rivelabilità  $a^\#$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), riferito alla data di prelievo del campione, si esprime come segue:

$$a^\# = \frac{4,65 \cdot \sqrt{C_B} + 2,71}{\varepsilon \cdot t \cdot P_2} \cdot e^{\lambda T}$$

La MAR include i parametri più pertinenti che dovrebbero essere considerati nel misurare le basse concentrazioni d'attività. Sono esclusi i parametri come la stabilità a lungo termine di apparecchiature elettroniche e dell'emulsione liquida di scintillazione, gli errori dovuti al trasferimento di contaminazione,

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' DI TRIZIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 29</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 7 di 7	

ecc., che sono difficili da esprimere in una formula.  $C_B$  ed  $\varepsilon$  dipendono tra l'altro dalla composizione dell'emulsione di scintillazione, cioè anche da  $V_2$  e dall'adeguamento dei canali di misura.

È generalmente vantaggioso immettere nella fiala di conteggio la maggior quantità di distillato possibile. I volumi di distillato,  $V_2$ , in millilitri, e soluzione di scintillazione,  $V_1 = 20 - V_2$ , sempre in millilitri, dovrebbero essere scelti in funzione di  $C_B$  e  $\varepsilon$  in modo tale che il valore di  $\varepsilon^2 \cdot V_2^2 \cdot T / C_B$  sia massimo. Il valore ottimale di  $V_2$  non è lo stesso per tutte le soluzioni scintillanti e dovrebbe essere determinato per ogni cocktail individualmente. Un presupposto importante è il comportamento costante dell'emulsione di scintillazione durante le procedure di conteggio, cioè i ratei di conteggio relativi ai campioni ed all'acqua di bianco dovrebbero rimanere costanti, a meno dell'errore statistico di conteggio.

È il caso di sottolineare che è più importante tenere il rateo di conteggio relativo all'acqua di bianco quanto più costante possibile piuttosto che tenerlo quanto più basso possibile, in particolare per quei campioni nei quali la concentrazione d'attività è prossima a  $C_B$ . Un fondo elevato ma stabile comporta un incremento di  $C_B$ , mentre un fondo basso ma instabile si traduce in un  $C_B$  inattendibile.

## 10. Controllo di qualità

Il controllo di qualità è effettuato su tutta la strumentazione utilizzata secondo le rispettive procedure e scadenze descritte nei manuali e/o nelle istruzioni operative.

Il controllo di qualità del metodo viene effettuato con scadenza annuale mediante analisi di campioni di acqua tracciati con quantità note di soluzioni di riferimento.

## 11. Interferenze

Serie interferenze nella determinazione del trizio possono verificarsi a causa di vari processi luminescenti, per esempio chemiluminescenza, fosforescenza, triboluminescenza ed elettricità statica. Tali effetti sono mantenuti sotto controllo prevedendo tempi di attesa tra la preparazione e la misura del campione ed utilizzando l'opzione di controllo delle coincidenze pronte e ritardate durante la misura.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA MASSIMA CONCENTRAZIONE DI TRIZIO NELLE ACQUE POTABILI MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA (METODO DI SCREENING)</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 30</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 6	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Questo metodo di conteggio in scintillazione liquida consente il calcolo della massima concentrazione di attività di trizio (come HTO) eventualmente presente in un campione di acque potabili ai fini della verifica del non superamento del valore di 10 Bq/L.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Lombardia).

## 3. Riferimenti bibliografici

- ISO 9698:Water quality – Determination of tritium activity concentration – Liquid scintillation counting – First Edition, 1989
- UNI EN 25667-1: Qualità dell'acqua – Campionamento – Guida alla definizione dei programmi di campionamento –1996
- UNI EN 25667-2: Qualità dell'acqua – Campionamento – Guida alle tecniche di campionamento – 1996
- UNI EN 25667-3: Qualità dell'acqua – Campionamento – Guida per la conservazione ed il maneggiamento di campioni –1998

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

- a attività per unità di massa del radionuclide incognito alla data di prelievo (Bq/kg)
- $C_L$  conteggi totali del campione nel canale di conteggio  $\alpha+\beta$ , finestra 1-300 canali
- $C_B$  numero di conteggi del fondo
- $C_N$  numero di conteggi netti
- $C_S$  numero di conteggi lordi dello standard radioattivo
- $a_S$  concentrazione di attività dello standard radioattivo diluito (Bq/g)
- $A_S$  attività della sorgente di taratura (Bq)
- $m_S$  massa della soluzione standard di tracciante usata per la preparazione del campione (g)
- P peso del campione analizzato (g)
- q quantità standard radioattivo diluito trasferita nel campione marcato (g)
- $u_P$  incertezza tipo associata al peso del campione (P)
- $u_q$  incertezza associata massa (q)
- t durata della misura (s)
- T intervallo di tempo intercorso tra il prelievo del campione e la misura (s)
- $u_{as}$  incertezza tipo associata alla concentrazione di attività dello standard radioattivo diluito
- $u_q$  incertezza tipo associata alla quantità di standard radioattivo diluito trasferita nel campione marcato
- $\epsilon$  efficienza di rivelazione
- $u_\epsilon$  incertezza tipo associata ad  $\epsilon$
- $u_{CB}$  incertezza sui conteggi del fondo
- $\epsilon_T$  efficienza di rivelazione
- $a^*$  soglia di decisione (Bq/kg)
- $a^\#$  limite di rivelabilità (Bq/kg)

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA MASSIMA CONCENTRAZIONE DI TRIZIO NELLE ACQUE POTABILI MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA (METODO DI SCREENING)</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 30</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 6	

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla misura contemporanea mediante scintillazione liquida delle emissioni beta inferiori a 18,6 keV in campioni di acqua tal quale o preconcentrati per lenta evaporazione, già preparati per la misura della attività alfa e beta totale (MET-28).

Le misure sono eseguite mediante conteggio con scintillatore liquido dotato di dispositivo per la discriminazione delle componenti alfa e beta, che viene effettuata per mezzo dell'analisi della forma e/o del tempo di decadimento degli impulsi prodotti.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Liquido scintillante, deve avere elevata capacità di miscelazione e deve essere adatto alla discriminazione alfa/beta
- Acido nitrico 65% (ultrapuro)
- Metanolo o etanolo
- Soluzione di riferimento certificata di  $^3\text{H}$
- Soluzione di riferimento diluita di  $^3\text{H}$  come HTO concentrazione: 10 Bq/g
- Acqua di grado 3 secondo la UNI EN ISO 3696 e priva di radon (preventivamente bollita o degasata)
- Contenitori di polietilene da almeno 500 mL (dotati di tappo a tenuta)
- Fiale in polietilene teflonato da 20 mL
- Strumento per scintillazione liquida a basso fondo dotato del circuito di discriminazione alfa-beta, termostato, preferibilmente con cambiocampioni automatico
- Piastra riscaldante
- Bilancia analitica
- PHmetro

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Campionamento

- Riempire completamente il contenitore, chiuderlo con un tappo a tenuta e trasportarlo rapidamente in laboratorio. E' preferibile che l'analisi sia effettuata entro 24 ore dal prelievo del campione. Se l'analisi non può essere effettuata immediatamente acidificare come indicato al paragrafo 7.2, in funzione del metodo di preparazione del campione che si intende utilizzare, e conservare il campione al buio e in frigorifero;
- le acque destinate al consumo umano di norma non presentano solidi sospesi. Se, tuttavia, il campione presenta tracce di torbidità, filtrare con un filtro di porosità 0,45  $\mu\text{m}$ . Accantonare il filtro ed eseguire l'analisi sul filtrato;
- determinare il valore del residuo fisso a 180°C direttamente (Bianucci) o indirettamente attraverso la misura della conducibilità (Rodier); la determinazione va effettuata prima dell'eventuale acidificazione.

*Note:*

*le acque minerali imbottigliate sono analizzate come confezionate per la vendita, preferibilmente contenute in bottiglie di polietilene; possono essere conservate a temperatura ambiente per 6 mesi dalla consegna in laboratorio.*

*la filtrazione non deve essere mai effettuata dopo l'acidificazione per non alterare la solubilità del particolato eventualmente presente. Anche la misura del residuo fisso deve essere effettuata sul campione non acidificato.*

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA MASSIMA CONCENTRAZIONE DI TRIZIO NELLE ACQUE POTABILI MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA (METODO DI SCREENING)</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 30</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 6	

## 7.2. Preparazione del campione

### Preparazione del campione non preconcentrato

- Trasferire circa 200 g di campione in un matraccio conico a collo stretto;
- acidificare il campione con acido nitrico a  $\text{pH } 1,7 \pm 0,3$  aggiungendo indicativamente 1 ml di  $\text{HNO}_3$  ultrapuro e bollire rapidamente in un recipiente coperto per favorire il desorbimento del  $^{222}\text{Rn}$ , evitando nel contempo fenomeni significativi di evaporazione;
- lasciare raffreddare nel recipiente coperto;
- trasferire circa 8 mL di campione in una fiala per scintillazione in polietilene teflonato pesando esattamente su bilancia analitica la quantità P (in g) di campione trasferita;
- stimare l'incertezza tipo  $u_P$  associata a P;
- aggiungere 12 mL di liquido scintillante, serrare bene il tappo della fiala ed agitare fino a completo miscelamento delle fasi;
- pulire esternamente la fiala con carta imbevuta di metanolo;
- annotare identificativo del campione, il peso P (g), l'incertezza tipo  $u_P$ , data e ora della preparazione.

*Nota:*

*evitare sempre di coprire con scritte, etichette, etc. le pareti esterne della fiala. Dopo avere pulito la fiala con metanolo evitare di toccarne nuovamente le pareti e maneggiarla esclusivamente afferrandola per il tappo.*

### Preparazione del campione preconcentrato

- Trasferire circa 200 g di campione in un beaker;
- acidificare a  $\text{pH } 2,7 \pm 0,3$  aggiungendo indicativamente 0,1 mL di  $\text{HNO}_3$  ultrapuro 14 M; verificare il valore del pH con il pH-metro;
- evaporare lentamente il campione su piastra riscaldante senza raggiungere l'ebollizione, fino ad ottenere un volume minore di 20 mL;
- trasferire il campione in un contenitore più piccolo (fiala in vetro) sciacquando accuratamente il beaker con acqua deionizzata preventivamente bollita e portare a circa 20 g. Il pH del campione concentrato deve essere compreso tra 1,4 e 2;
- lasciare raffreddare nella fiala coperta;
- prelevare circa 8 g di campione concentrato (annotare il peso esatto P in g) e trasferirli nella fiala in polietilene teflonato;
- stimare l'incertezza tipo  $u_P$  associata a P;
- annotare identificativo del campione, il peso P (g), l'incertezza tipo  $u_P$ , data e ora della preparazione.

*Nota:*

*la preconcentrazione del campione non modifica la concentrazione di trizio presente come HTO. Viene però effettuata nei casi in cui la misura del trizio è contestuale a quella dell'attività alfa e beta totale, in quanto aumenta la sensibilità di quest'ultima metodica.*

## 7.3. Misura radiometrica

- Misurare il campione utilizzando le impostazioni dello strumento predefinite e per un tempo sufficiente ad ottenere valori di sensibilità dei risultati congruenti con quanto atteso (ad es. 3600 s);
- registrare i valori ottenuti per  $C_L$  (conteggi totali nel canale di conteggio  $\alpha+\beta$ , finestra 1-300).

## 7.4. Preparazione e misura del bianco



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA MASSIMA CONCENTRAZIONE DI TRIZIO NELLE ACQUE POTABILI MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA (METODO DI SCREENING)</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 30</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 6	

- Acidificare 50 mL di acqua ultrapura e priva di radon con acido nitrico a pH  $1,7 \pm 0,3$ ;
- trasferirne circa 8 mL in una fiala in polietilene teflonato;
- aggiungere 12 mL di liquido scintillante, serrare bene il tappo della fiala ed agitare fino a completo miscelamento delle fasi;
- pulire esternamente la fiala con carta imbevuta di metanolo o etanolo;
- misurare il campione di bianco utilizzando le impostazioni dello strumento predefinite;
- registrare i valori ottenuti per  $C_B$  (conteggi di bianco nel canale di conteggio  $\alpha+\beta$ , finestra 1-300).

*Note:*

*viene normalmente utilizzato lo stesso campione di bianco già preparato per la misura dell'attività alfa e beta totale;*

*la durata delle misure del campione di fondo deve essere uguale alla durata delle misure dei campioni dalle quali il fondo deve essere sottratto.*

## 7.5. Taratura

### Preparazione della sorgente di taratura

- Trasferire in una fiala per scintillazione la quantità desiderata  $q$  di soluzione di riferimento di trizio (come HTO) di concentrazione nominale di attività  $a_s$  (corrispondente approssimativamente a 1 Bq di trizio);
- stimare l'incertezza  $u_q$  associata alla massa  $q$ ;
- aggiungere 0,8 g di soluzione di acido nitrico 0,2 M;
- aggiungere acqua sino ad 8 g;
- aggiungere 12 mL di liquido scintillante, serrare bene il tappo della fiala ed agitare fino a completo miscelamento delle fasi;
- pulire esternamente la fiala con carta imbevuta di metanolo;
- calcolare l'attività  $A_S$  dello standard di taratura, espressa in Bq:

$$A_S = a_s \cdot q$$

*Note:*

*la concentrazione di trizio nella sorgente di taratura così preparata è di circa 100 Bq/L;*

*gli standard di taratura vanno preparati in modo da riprodurre le condizioni dei campioni per quanto riguarda l'acidità della soluzione acquosa che è stata definita di pH  $1,7 \pm 0,3$ ; questa corrisponde ad una concentrazione di acido nitrico di 0,02 M.*

### Valutazione dell'incertezza associata alla sorgente di taratura

Stimare l'incertezza tipo  $u_A$  associata ad  $A_S$ :

$$u(A_S) = A_S \cdot \sqrt{\left(\frac{u(a_s)}{a_s}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA MASSIMA CONCENTRAZIONE DI TRIZIO NELLE ACQUE POTABILI MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA (METODO DI SCREENING)</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 30</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 6	

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Misura dell'efficienza di rivelazione

- Misurare la sorgente di taratura (vd. par. 7.5) utilizzando le impostazioni precedentemente determinate e per un tempo sufficiente a registrare nella finestra di interesse circa 1000 conteggi (ad es. 3600 s);
- calcolare il valore dell'efficienza di rivelazione  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \frac{(C_S - C_B)}{t \cdot A}$$

*Nota:*

*se è stata preparata più di una sorgente di taratura, utilizzare come valore di efficienza il valore medio ricavato dalle misure effettuate su tutte le sorgenti.*

Stimare l'incertezza tipo  $u_\varepsilon$  associata ad  $\varepsilon$ :

$$u_\varepsilon = \varepsilon \cdot \sqrt{\left(\frac{\sqrt{C_S^2 + C_B^2}}{C_S - C_B}\right)^2 + \left(\frac{u_A}{A}\right)^2}$$

Registrare i valori relativi alla misura ed i risultati ottenuti sul modulo di registrazione delle operazioni di taratura.

*Nota:*

*se è stata preparata più di una sorgente di taratura, utilizzare come valore di incertezza sull'efficienza lo scarto tipo di tutte le misure.*

La taratura in efficienza di rivelazione è accettabile se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

- il valore di  $\varepsilon$  è superiore al 20%
- per ogni misura di  $\varepsilon$ , l'incertezza composta associata è inferiore al 15%
- nel caso di misure ripetute, lo scarto tipo di tutte le misure è inferiore al 15%.

Se i criteri di accettabilità non sono soddisfatti, verificare la corretta funzionalità della strumentazione attraverso l'esecuzione delle misure di controllo di buon funzionamento e ripetere la procedura di taratura. Valutare anche la necessità di acquisire nuovi standard.

### 8.2. Misura della massima concentrazione di attività del campione

La massima concentrazione  $a$  di attività di trizio del campione, riferita alla data di prelievo del campione, si calcola utilizzando la seguente formula:

$$a = \left[ \frac{C_L - C_B}{t \cdot \varepsilon \cdot P} \right] \cdot e^{\lambda \Delta T}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA MASSIMA CONCENTRAZIONE DI TRIZIO NELLE ACQUE POTABILI MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA (METODO DI SCREENING)</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 30</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 6	

Stimare l'incertezza tipo  $u(a)$  sommando in quadratura tutti i contributi significativi:

$$u(a) = \sqrt{\left(\frac{\partial c}{\partial C_L} \cdot u(C_L)\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial C_B} \cdot u(C_B)\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial \varepsilon} \cdot u(\varepsilon)\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial P} \cdot u(P)\right)^2}$$

L'incertezza estesa  $U(a)$  si esprime come segue:

$$U(a) = k \cdot u(a)$$

*Nota:*

*le concentrazioni di attività e le relative incertezze vengono qui calcolate in Bq/kg; possono essere tuttavia espresse anche in Bq/L dal momento che la densità dei campioni a cui viene applicato il presente metodo (paragrafi 1 e 5) nelle normali condizioni di lavoro (temperatura del laboratorio compresa tra + 4 °C e + 40 °C) si discosta dall'unità in misura inferiore all'1%; la correzione che occorrerebbe applicare è quindi trascurabile, considerato che il valore minimo di incertezza estesa associato al risultato di queste misure è superiore al 15%.*

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello del Currie (vedi manuale. Par 1.5.5. – Limiti caratteristici).

La soglia di decisione,  $a^*$ , riferita alla data di prelievo del campione, si esprime come segue:

$$a^* = \frac{2.33 \cdot \sqrt{C_B}}{\varepsilon \cdot t \cdot P_2} \cdot e^{\lambda T}$$

Il limite di rivelabilità  $a^\#$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), riferito alla data di prelievo del campione, si esprime come segue:

$$a^\# = \frac{4.65 \cdot \sqrt{C_B} + 2.71}{\varepsilon \cdot t \cdot P_2} \cdot e^{\lambda T}$$

## 10. Controllo di qualità

Il controllo di qualità è effettuato su tutta la strumentazione utilizzata secondo le rispettive procedure e scadenze descritte nei manuali e/o nelle istruzioni operative.

Il controllo di qualità del metodo viene effettuato con scadenza annuale mediante analisi di campioni di acqua tracciati con quantità note di soluzioni di riferimento.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 31</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 9	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Questo metodo è adottato per la determinazione della concentrazione totale dell'attività degli isotopi alfa emettitori dell'uranio ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ ) e per la determinazione del rapporto isotopico  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  nelle acque. Questo metodo si applica alla misura mediante scintillazione liquida della concentrazione dell'uranio totale e del rapporto isotopico  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  in campioni in acque potabili, acque superficiali, acque sotterranee (anche minerali e/o termali), acque di scarico e percolati. Il metodo non è applicabile ad acque che presentino evidenti colorazioni. Il metodo non è parimenti applicabile ad acque salmastre e di mare e si applica alla misura della concentrazione dell'uranio totale e del rapporto isotopico  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  in acque con residuo fisso inferiore a 5 g/L. Se il residuo è inferiore a 0,5 g/L, il campione può essere preconcentrato per evaporazione.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

- ASTM D 6239-98a “Standard test method for uranium in drinking water by high resolution alpha-liquid-scintillation spectrometry”

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

- $C_N$  conteggi netti
- $C_L$  conteggi lordi sorgente di taratura
- $C_B$  conteggi del bianco
- $T$  durata del conteggio, espressa in s
- $A$  attività totale ( $^{238}\text{U} + ^{234}\text{U} + ^{235}\text{U}$ ) della sorgente di taratura alla data di riferimento, espressa in Bq
- $c_A$  concentrazione di attività ( $^{238}\text{U} + ^{234}\text{U} + ^{235}\text{U}$ ) della soluzione di riferimento utilizzata per preparare la sorgente di taratura, alla data di riferimento, espressa in Bq/g
- $m$  quantità di soluzione di riferimento utilizzata per preparare la sorgente di taratura, espressa in g
- $u_e$  incertezza associata all'efficienza complessiva
- $u_{CN}$  incertezza associata ai conteggi netti
- $u_{CL}$  incertezza associata ai conteggi lordi della sorgente di taratura determinata come scarto tipo sperimentale di una serie di conteggi ripetuti della sorgente di taratura stessa oppure, se la sorgente viene misurata una sola volta, come radice quadrata dei conteggi lordi
- $u_{CB}$  incertezza associata ai conteggi del bianco, determinata come scarto tipo sperimentale di una serie di conteggi ripetuti del campione di bianco. E' preferibile che le ripetizioni dei conteggi siano effettuate in momenti diversi, in un arco di tempo di almeno un mese
- $u_A$  incertezza associata all'attività della sorgente di taratura
- $u_{cA}$  incertezza associata alla concentrazione di attività della soluzione di riferimento utilizzata per preparare la sorgente di taratura
- $u_m$  incertezza associata alla determinazione della quantità di soluzione di riferimento utilizzata per preparare la sorgente di taratura
- $\epsilon$  efficienza di rivelazione
- $Q$  massa del campione, espressa in kg

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 31</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 9	

- $u_{int}$  incertezza associata all'interferenza alfa e beta  
 $u_Q$  incertezza associata alla pesata del campione  
 $C_{234}$  numero di conteggi attribuiti al picco alfa dell'isotopo  $^{234}\text{U}$   
 $C_{238}$  numero di conteggi attribuiti al picco alfa dell'isotopo  $^{238}\text{U}$   
 $u_{C234}$  incertezza associata al numero di conteggi attribuiti al picco alfa dell'isotopo  $^{234}\text{U}$ , calcolata dal programma utilizzato per la deconvoluzione  
 $u_{C238}$  incertezza associata al numero di conteggi attribuiti al picco alfa dell'isotopo  $^{238}\text{U}$ , calcolata dal programma utilizzato per la deconvoluzione  
 $\alpha$  conteggi netti nel canale di conteggio alfa  
 $\beta$  conteggi netti nel canale di conteggio beta  
 $k$  fattore di copertura

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla:

- misura tramite scintillazione liquida dell'uranio estratto da un campione d'acqua per mezzo di un liquido scintillante immiscibile all'acqua contenente un agente complessante in grado di legare selettivamente l'uranio;
- il campione d'acqua viene preventivamente acidificato e degasato per allontanare il radon eventualmente presente;
- è preferibile, per aumentare la sensibilità del metodo, preconcentrare il campione per lenta evaporazione.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua per laboratorio conforme alla qualità 3 UNI ISO 3696 e priva di radon (preventivamente bollita o degasata)<sup>1</sup>
- Argon o argon/metano (10%) per uso cromatografico
- Acido nitrico concentrato ultrapuro (70%, 15M)
- Xilene (grado spettroscopico)
- HDEHP, acido bis (2-etilesil) ortofosforico
- Naftalene (grado spettroscopico)
- PBBO, 2-(4 bifenilil)-6-fenil-benzossazolo
- Soluzione di riferimento di uranio<sup>2</sup>, certificata per l'attività totale di tutti gli isotopi dell'uranio presenti e/o per l'attività di ogni singolo isotopo con concentrazione di circa 100 Bq/g in acido cloridrico o nitrico diluiti
- Soluzione di riferimento di  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  con concentrazione di circa 100 Bq/g in acido cloridrico o nitrico diluiti
- Normale vetreria da laboratorio
- Filtri in policarbonato o teflon 0,45  $\mu\text{m}$
- Imbutto filtrante
- Imbutto separatore da 100 mL
- Matraccio tarato da 500 mL
- Bottiglia di vetro scuro con dispenser da 10 mL
- Fiala per scintillazione liquida in polietilene teflonato da 20 mL
- Scintillatore liquido a basso fondo con discriminazione alfa/beta
- Bilancia tecnica (due decimali, portata 2 kg)

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 31</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 9	

- Micropipetta da 5 mL

*Note:*

*bollire sotto vigorosa agitazione 1 L circa di acqua per laboratorio per circa 10 minuti. Alternativamente flussare con azoto o argon per circa 30 minuti;*

*è possibile utilizzare una soluzione di riferimento di  $^{236}\text{U}$ , che non contiene di norma discendenti beta emettitori. Alternativamente è possibile utilizzare sorgenti di uranio naturale certificate per i tre isotopi dell'uranio.*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Prelievo del campione

Non esistono particolari indicazioni rispetto alle modalità di prelievo del campione; tuttavia, poiché esistono problemi di adesione di alcune specie ioniche sulle pareti del contenitore, è preferibile utilizzare recipienti in polietilene ed effettuare il pretrattamento del campione immediatamente dopo il prelievo.

Se l'analisi non può essere effettuata entro breve è necessario provvedere ad acidificare il campione come descritto nel paragrafo successivo.

### 7.2. Preparazione di campioni preconcentrati

- Trasferire in un beaker circa 1L di campione ed annotare la massa esatta – Q;
- acidificare con 5 mL di  $\text{HNO}_3$  ultra puro 14 M;
- evaporare il campione su piastra riscaldante senza raggiungere l'ebollizione fino ad ottenere un volume di circa 100 mL;
- procedere all'estrazione dell'uranio (7.5).

### 7.3. Preparazione di campioni analizzati tal quale

- Prelevare circa 95 g di campione ed annotare la massa esatta – Q;
- acidificare con 5 mL di  $\text{HNO}_3$  ultrapuro 14 M;
- bollire il campione per circa 10 minuti il campione per favorire il desorbimento del  $^{222}\text{Rn}$ ;
- procedere alla fase di estrazione dell'uranio.

### 7.4. Preparazione del liquido scintillante

- Trasferire in un matraccio da 500 mL:
  - Naftalene 90,0 g
  - PBBO 2,0 g
  - HDEHP 25,0 g
- portare a volume lo xilene;
- introdurre un agitatore magnetico ed agitare per circa un'ora fino a completa dissoluzione;
- filtrare su lana di vetro eventuali cristalli indisciolti e trasferire in una bottiglia in vetro scuro munita di dispenser da 10 mL.

### 7.5. Estrazione dell'uranio

- Trasferire tutto il campione in un imbuto separatore ed aggiungere 10 mL di liquido scintillante;
- agitare vigorosamente per due minuti e lasciar riposare per tre minuti;
- separare la fase acquosa e trasferire quella organica in una fiala di scintillazione con una pipetta;
- trasferire nuovamente la fase acquosa nell'imbuto separatore e ripetere la procedura;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 31</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 9	

- far gorgogliare nella fiala di scintillazione, mediante una pipetta collegata alla linea del gas, argon o elio per circa 15 minuti;
- chiudere ermeticamente la fiala per scintillazione e pulirla esternamente con metanolo;
- effettuare il conteggio mediante contatore per scintillazione liquida.

### 7.6. Misura radiometrica

Posizionare il campione nello scintillatore, la misura del campione può essere avviata dopo circa 2 ore dalla preparazione per consentire la termostatazione del contenuto della fiala. Contare il campione per un tempo sufficiente ad ottenere i valori di sensibilità e/o precisione desiderati (per es. 1000 minuti) applicando un protocollo di misura che consenta la discriminazione delle componenti  $\alpha$  e  $\beta$ .

### 7.7. Preparazione e misura del bianco

- Trasferire 20 mL di liquido scintillante una fiala per scintillazione;
- far gorgogliare nella fiala di scintillazione, mediante una pipetta collegata alla linea del gas, argon o elio per circa 15 minuti;
- chiudere ermeticamente la fiala per scintillazione e pulirla esternamente con metanolo;
- effettuare il conteggio con le stesse modalità ed impostazioni utilizzate per il campione.

*Nota:*

*la durata delle misure del campione di bianco deve essere uguale alla durata delle misure dei campioni dalle quali il bianco deve essere sottratto. Ripetere il conteggio del campione di bianco ogni volta che viene sostituito il tipo e/o la partita del liquido scintillante, si modificano le impostazioni del sistema di misura, vengono sostituite parti importanti del sistema di misura, viene spostato il sistema di misura, e comunque almeno una volta al mese.*

### 7.8. Taratura

#### Preparazione della sorgente di taratura

La determinazione dell'efficienza complessiva (di estrazione e di rivelazione) del metodo viene effettuata utilizzando una soluzione di riferimento di uranio:

- acidificare 95 mL di acqua (preventivamente bollita) con 5 mL di HNO<sub>3</sub> ultrapuro 14 M;
- aggiungere una quantità nota (misurata gravimetricamente o volumetricamente con una incertezza minore del 2%) di soluzione di riferimento di uranio (indicativamente 100 Bq di attività alfa totale);
- trasferire il campione in un imbuto separatore e procedere come in 7.5. ;
- effettuare il conteggio della sorgente di taratura utilizzando le impostazioni dello strumento definite per il campione e per un tempo sufficiente.

*Nota:*

*la soluzione di riferimento di uranio non deve contenere altri alfa emettitori prodotti dal decadimento degli isotopi dell'uranio.*

#### Preparazione della sorgente di taratura alfa emettitrice

Utilizzare una soluzione di riferimento di uranio priva dei prodotti di decadimento beta emettitori; a tale scopo è necessario effettuare la separazione dei prodotti di decadimento beta emettitori a vita breve (<sup>234</sup>Th e <sup>234</sup>Pa) immediatamente prima del conteggio seguendo la seguente procedura:

- aggiungere una quantità nota di soluzione di riferimento di uranio (circa 200 Bq totali) ad una soluzione di HCl in modo da ottenere 50 mL di una soluzione 6M in HCl;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 31</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 9	

- eluire la soluzione su 10 mL di resina anionica condizionata con HCl 6M posta in una colonna cromatografica con diametro di circa 1 cm. La velocità di eluizione deve essere mantenuta a 1-2 mL/minuto circa;
- lavare la resina con 50 mL di HCl 6M;
- eluire l'uranio con 50 mL di HCl 0,1 M;
- prelevare circa 25 mL dell'eluato contenente uranio (corrispondente a circa 20 Bq), aggiungere 5 mL di acido nitrico 14 M e 70 mL di acqua e procedere come in 7.5.

*Nota:*

*per la determinazione del parametro di discriminazione non è necessario conoscere la concentrazione dell'uranio.*

#### Preparazione della sorgente di taratura beta emettitrice

- Prelevare una quantità corrispondente a circa 100 Bq di soluzione di riferimento di  $^{90}\text{Sr}$ , aggiungere 5 mL di acido nitrico 14 M e procedere come in 7.5.

*Nota:*

*il liquido scintillante è in grado di estrarre unicamente  $^{90}\text{Y}$ , prodotto dal decadimento del  $^{90}\text{Sr}$  che, al contrario, rimane nella fase acquosa.*

#### Determinazione della curva di interferenza alfa

- Misurare a valori diversi del parametro del circuito di discriminazione la sorgente di uranio preparata seguendo le indicazioni riportate in 7.6.  
Per ogni misura calcolare il valore del parametro  $\tau_\alpha$  = interferenza alfa, definito come la frazione dei conteggi prodotti da particelle alfa che sono registrati (erroneamente) nel canale di conteggio beta quando si misura un emettitore alfa puro:

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

- Riportare in grafico l'andamento del parametro  $\tau_\alpha$  in funzione del valore parametro del circuito di discriminazione.

#### Determinazione della curva di interferenza beta

- Misurare a valori diversi del parametro del circuito di discriminazione la sorgente di  $^{90}\text{Y}$  preparata seguendo le indicazioni riportate in 7.6.  
Per ogni misura calcolare il valore del parametro  $\tau_\beta$  = interferenza beta, definito come la frazione dei conteggi prodotti da particelle beta che sono registrati (erroneamente) nel canale di conteggio alfa quando si misura un emettitore beta puro:

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

dove il significato dei simboli è lo stesso riportato al punto precedente.

- Riportare in grafico l'andamento del parametro  $\tau_\beta$  in funzione del valore parametro del circuito di discriminazione.



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 31</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 9	

Determinazione del punto di lavoro del circuito di discriminazione

Sovrapporre i grafici delle curve di interferenza alfa e beta.

Il punto di lavoro ottimale del circuito di discriminazione alfa-beta è quello in cui è minima la somma delle interferenze alfa e beta che, solitamente, corrisponde all'intersezione delle due curve.

*Nota:*

*il valore dell'interferenza alfa ed il valore dell'interferenza beta, nel punto di lavoro prescelto, devono essere entrambi minori dell' 1,5%. In caso contrario nella fase successiva di misura di campioni incogniti è necessario inserire, nella formula per il calcolo delle concentrazioni di attività alfa totale e beta totale, un termine correttivo che tenga conto del contributo delle interferenze.*

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Misura dell'efficienza complessiva

Il valore dell'efficienza complessiva  $\varepsilon$  (estrazione e rivelazione) si ricava dalla seguente espressione:

$$\varepsilon = \frac{C_N}{T \cdot A}$$

con:

$$C_N = C_L - C_B$$

$$A = C_A \cdot m$$

*Nota:*

*tutti i conteggi (sia della sorgente che del campione di bianco) devono essere ricavati dal canale alfa, utilizzando una finestra di conteggio centrata sui picchi alfa e tale da ricomprenderli interamente. Porre in conteggio la sorgente di taratura di U non appena raggiunte le condizioni di termostatazione. Evitare di conservare la sorgente a lungo in quanto il liquido scintillante tende a degradarsi nel tempo, in particolare in presenza di acidi anche diluiti.*

Valutazione dell'incertezza associata all'efficienza complessiva

Stimare l'incertezza tipo associata ad  $\varepsilon$  :

$$u_\varepsilon = \varepsilon \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{C_N}}{C_N}\right)^2 + \left(\frac{u_A}{A}\right)^2}$$

con:

$$u_{C_N} = \sqrt{u_{C_L}^2 + u_{C_B}^2}$$

$$u_A = A \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{C_A}}{C_A}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 31</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 7 di 9	

*Nota:*

*l'incertezza associata all'interferenza alfa e beta deve essere stimata sulla base dell'analisi delle curve di interferenza.*

## 8.2. Attività massica del campione e incertezza composta ed estesa

Calcolare la concentrazione di attività di uranio totale  $c_U$  nel campione:

$$c_U = \frac{C_N}{T \cdot \varepsilon \cdot Q}$$

con:

$$C_N = C_L - C_B$$

La concentrazione può essere espressa in Bq/L considerando unitaria la massa volumica dell'acqua campione.

*Nota:*

*tutti i conteggi (sia del campione che del bianco) devono essere ricavati dal canale alfa, utilizzando la stessa finestra di conteggio già utilizzata per la determinazione dell'efficienza complessiva.*

Stimare l'incertezza tipo  $u(c_U)$  associata a  $c_U$ :

$$u(c_U) = c_U \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{C_N}}{C_N}\right)^2 + \left(\frac{u_\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u_Q}{Q}\right)^2 + u_{int}^2}$$

con:

$$u_{C_N} = \sqrt{u_{C_L}^2 + u_{C_B}^2}$$

*Nota:*

*tutti i conteggi (sia del campione che del bianco) devono essere ricavati dal canale alfa, utilizzando la stessa finestra di conteggio già utilizzata per la determinazione dell'efficienza complessiva. L'incertezza associata a  $Q$  è generalmente più elevata dell'incertezza associata alla bilancia analitica utilizzata per pesare ed è determinata, in larga misura, dalle perdite di campione associate al prelievo ed alla preparazione del campione stesso. L'incertezza associata a  $m$  deve essere stimata adottando metodi adeguati (UNI CEI ENV 13005 – Luglio 2000), e di norma non dovrebbe essere minore del 2%.*

Stimare l'incertezza estesa  $U(c_U)$  associata a  $c_U$ :

$$U(c_U) = k \cdot u(c_U)$$

*Nota:*

*nell'ipotesi che la distribuzione dei valori del misurando sia di tipo gaussiano, il fattore di copertura da utilizzare è  $k=2$ , corrispondente approssimativamente ad un livello di fiducia del 95%.*

## 8.3. Stima delle attività dei singoli radioisotopi ed incertezze associate

Per calcolare il rapporto  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  è necessario stimare i conteggi relativi ai due isotopi dell'uranio

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 31</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 8 di 9	

attraverso l'analisi spettrale e la deconvoluzione dello spettro alfa.

#### Deconvoluzione dello spettro

La risoluzione del metodo consente solo la deconvoluzione dei picchi alfa corrispondenti a  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ . Il contributo di  $^{235}\text{U}$ , che ha una energia intermedia a quella degli altri due isotopi dell'uranio, non è in alcun modo distinguibile ed è comunque inferiore al 2,5% dell'attività totale; di conseguenza non altera, di fatto, il valore del rapporto  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

La deconvoluzione dei picchi alfa di  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  può essere effettuata utilizzando un programma commerciale per spettrometria alfa; i parametri di descrizione della forma dei picchi che il programma utilizza per effettuare la deconvoluzione devono essere determinati analizzando radionuclidi alfa emettitori pressoché monoenergetici (es.:  $^{241}\text{Am}$ ) nelle medesime condizioni dei campioni reali.

#### Calcolo del rapporto $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Il valore del rapporto  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  si ricava dalla seguente espressione:

$$\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} = \frac{C_{234}}{C_{238}}$$

#### Valutazione dell'incertezza associata al rapporto $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Stimare l'incertezza tipo associata al rapporto  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

$$u\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right) = \frac{C_{234}}{C_{238}} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{C_{234}}}{C_{234}}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_{238}}}{C_{238}}\right)^2}$$

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello del Currie (vedi manuale. Par 1.5.5. – Limiti caratteristici).

La soglia di decisione  $c^*$ , riferita alla data di prelievo del campione, si esprime come segue:

$$c^* = 2,33 \cdot \sqrt{C_F} \cdot \frac{a_S \cdot m_S}{(C_{LS} - C_{FS})} \cdot \frac{1}{m} \cdot e^{\lambda T}$$

Il limite di rivelabilità  $c^\#$ , che viene spesso chiamato minima attività rivelabile (MAR), riferito alla data di prelievo del campione si esprime come segue:

$$c^\# = (4,65 \cdot \sqrt{C_F} + 2,71) \cdot \frac{a_S \cdot m_S}{(C_{LS} - C_{FS})} \cdot \frac{1}{m} \cdot e^{\lambda T}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 31</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 9 di 9	

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

Il controllo di qualità è effettuato su tutta la strumentazione utilizzata secondo le rispettive procedure e scadenze descritte nei manuali e/o nelle istruzioni operative.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DELL'URANIO IN ACQUA MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 32</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 6	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione del metodo analitico per la determinazione della concentrazione degli isotopi alfa emettitori dell'uranio ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ ) in campioni di acque potabili, acque superficiali, acque sotterranee (anche minerali e/o termali), acque di scarico e percolati, effettuata su campioni elettrodepositati e misurati con tecnica della spettrometria alfa ad alta risoluzione (rivelazione delle emissioni alfa principali di  $^{238}\text{U}$  (4.91 MeV),  $^{234}\text{U}$  (4.40 MeV),  $^{235}\text{U}$  (4.77 MeV)).

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

- Meth. 7500 U B, Standard methods for water and wastewater (1989)
- Meth. U-02-RC, HASL 300, The procedures manual of the environmental measurements laboratory (EML – DOE 28th edition, 1997)
- Norma UNI 10314 (1994), Determinazione dell'uranio naturale e del  $^{226}\text{Ra}$  nelle fosforiti e nei loro derivati industriali
- Manuale Genie2000 v. 1.2, 1998 – Customization tools – Section B. Basic Algorithms – B.11.1: General Theory; B.11.2: Currie MDA

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

a	attività per unità di massa (Bq/kg)
A	attività del tracciante aggiunto (Bq), riferito al tempo della misura
m	massa del campione (kg)
$t_g$	tempo di conteggio del campione (s)
$t_0$	tempo di conteggio del bianco (s)
$r_g, r_{gt}$	rateo di conteggio lordo per isotopi dell'uranio e tracciante rispettivamente
$r_0, r_{0t}$	rateo di conteggio del bianco per isotopi dell'uranio e tracciante rispettivamente
R	resa totale di misura
$\epsilon$	efficienza strumentale
u(a)	incertezza composta associata al risultato di misura (Bq/kg)
U	incertezza estesa, calcolata come $U = k \cdot u(a)$ con $k = 1, 2 \dots$
$a^*$	soglia di decisione (Bq/kg)
$a^\#$	limite di rivelabilità (Bq/kg)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa su:

- preconcentrazione del campione tramite cromatografia a scambio ionico con resine chelanti (Chelex 100), o metodi equivalenti;
- separazione mediante cromatografia ionica su resina anionica (Dowex 1X8) del complesso clorurato anionico dell'uranio;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPHI ALFA EMETTITORI DELL'URANIO IN ACQUA MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 32</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 6	

- elettrodeposizione dell'uranio;
- misura del campione elettrodepositato mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione;
- elaborazione dei risultati della misura spettrometrica.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Lana di vetro
- Acido acetico glaciale (17 M)
- Ammonio idrossido concentrato (30%, 15 M)
- Ammonio idrossido diluito 1:2 (7.5 M)
- Ammonio idrossido diluito 1:10 (1.5 M)
- Acido nitrico concentrato (68%, 14M)
- Acido cloridrico concentrato (37%, 12M)
- Acido cloridrico 8M (666 mL HCl conc. portati a 1 litro)
- Acido cloridrico 4M (333 mL HCl conc. portati a 1 litro)
- Acido cloridrico 0,1N (8,3 mL HCl conc. portati a 1 litro)
- Acido solforico concentrato (96%, 18 M)
- Acido solforico diluito 1:10 (1.8 M)
- HI non stabilizzato (67%, 10,3 M)
- Soluzione di HI 0.8 M (7,6 mL HI portato a 92,4 mL con HCl 8M)
- Perossido d'idrogeno (30% - 120 volumi)
- Resina chelante (tipo Chelex-100 Biorad, 100-200 mesh)
- Resina anionica (tipo Dowex 1X8, 50-100 mesh)
- Tampone acetato 1M pH 5.3 (60 mL acido acetico glaciale e 33 mL di idrossido di ammonio concentrato portati a 1 litro; il pH viene regolato a 5,3 per piccole aggiunte di acido o base)
- Cloruro di ammonio, soluzione 2M
- Solfato di ammonio 3M
- Metanolo
- Indicatore rosso metile (rosso metile 1% in metanolo)
- Soluzione standard di uranio per ICP/MS 1000 ppm
- Campione certificato di <sup>232</sup>U (soluzione in HCl 4M con incertezza globale relativa non superiore al 5 % da diluirsi a 0,1 Bq/g con HCl 4M)
- Colonna di vetro per cromatografia di estrazione diametro 1,5 cm
- Colonna di vetro per cromatografia di estrazione diametro 1 cm

pHmetro

Piastra agitante/riscaldante

Dispositivo per elettrodeposizione; dotato di cella elettrolitica con corpo cilindrico in metacrilato e cappello inferiore di acciaio inossidabile, anodo di filo di platino di diametro 1 mm con occhio finale di diametro da 6 a 8 mm

Dischetto di acciaio inossidabile di diametro 20 mm, lucidati a specchio e sgrassati, da utilizzare come catodo durante il processo di elettrodeposizione

Catena per spettrometria alfa ad alta risoluzione, con camera di conteggio in condizioni di vuoto

Pompa a vuoto

*Note:*

*tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente;*

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DELL'URANIO IN ACQUA MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 32</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 6	

l'acido iodidrico non stabilizzato e il perossido d'idrogeno devono essere conservati ben chiusi in frigorifero.

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Preconcentrazione del campione

La quantità di campione da sottoporre a preconcentrazione varia da 1 a 10 kg, in funzione della disponibilità del campione e/o della concentrazione presunta di uranio.

La preconcentrazione del campione può essere ottenuta con procedimenti analitici differenti. Di preferenza, è raccomandato l'utilizzo del metodo di preconcentrazione mediante utilizzo di una resina chelante per gli isotopi dell'uranio. Nel caso in cui tale materiale non fosse disponibile è possibile utilizzare i metodi di preconcentrazione per coprecipitazione o per evaporazione, che forniscono risultati confrontabili pur con rese inferiori e con un impegno di tempo maggiore.

I tre metodi di preconcentrazione sono descritti separatamente di seguito.

#### Preconcentrazione con resina chelante

- Pesare 1 kg di campione (o eventualmente una quantità maggiore, fino indicativamente a 10 kg, per aumentare in misura proporzionale la sensibilità della misura);
- aggiungere 50 mL di acido nitrico concentrato per ogni litro di soluzione (pH 1,8 circa);
- aggiungere al campione una quantità nota di soluzione di  $^{232}\text{U}$  tracciante (indicativamente 0,1 Bq di tracciante per litro di campione);
- lasciare a riposo almeno una notte o scaldare per permettere l'ossidazione dei metalli presenti;
- aggiungere 100 mL di tampone acetato per litro di soluzione aggiustando il pH a 5,3 con  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;
- eluire il campione su di una colonna contenente 15 mL di resina Chelex-100 lavata con  $\text{HNO}_3$  2 M,  $\text{H}_2\text{O}$  e condizionata con 100 mL di tampone acetato 0.1M a pH 5,3 ad un flusso di 1mL/min e scartare l'eluato;
- avare la colonna con 50mL di  $\text{H}_2\text{O}$ , ed effettuare una nuova eluizione con 100mL di HCl 4M;
- ridurre il volume per evaporazione a 50 mL (ottenendo una soluzione 6M circa);
- aggiungere 25 mL di HCl 12 M (3.8) ottenendo una soluzione 8M circa.

#### Preparazione per coprecipitazione

- Pesare 1 kg di campione (o eventualmente una quantità maggiore, fino indicativamente a 10 kg, per aumentare in misura proporzionale la sensibilità della misura);
  - aggiungere al campione una quantità nota di soluzione di  $^{232}\text{U}$  tracciante (indicativamente 0,1 Bq di tracciante per litro di campione);
  - aggiungere 5 mL di HCl concentrato fino a pH 1-2 e 2 mL di  $\text{FeCl}_3$  (10 mg/mL  $\text{Fe}^{3+}$ );
  - portare ad ebollizione e aggiungere prima 30 mL di  $\text{NH}_4\text{OH}$  7.5 M, poi altri 10 mL fino a pH 9-10;
  - lasciare all'ebollizione per 10 minuti e filtrare su filtro di carta "banda blu";
  - sciogliere il precipitato con 50 mL di HCl 8M;
- proseguire quindi come indicato nel paragrafo 7.2.

#### Preparazione per evaporazione

- Pesare 1 kg di campione (o eventualmente una quantità maggiore, fino indicativamente a 10 kg, per aumentare in misura proporzionale la sensibilità della misura);
- aggiungere 50 mL di acido nitrico concentrato per ogni litro di soluzione (pH 1,8 circa);

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPHI ALFA EMETTITORI DELL'URANIO IN ACQUA MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 32</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 6	

- aggiungere al campione una quantità nota di soluzione di  $^{232}\text{U}$  tracciante (indicativamente 0,1 Bq di tracciante per litro di campione);
- evaporare a secchezza, e successivamente ridisciogliere con 50 mL di HCl 8M; proseguire quindi come indicato nel paragrafo 7.2.

#### Purificazione degli isotopi dell'uranio

- Trasferire la soluzione in una colonna cromatografica di 1 cm di diametro contenente 10 mL di resina anionica Dowex 1X8 condizionata con HCl 8M. Lavare la colonna con 50 mL di HCl 8M e scartare l'eluato;
- eluire con una soluzione contenente 92,4 mL di HCl 8M e 7,6 mL di HI 67% e scartare l'eluato (che contiene ferro ed eventualmente plutonio);
- eluire la colonna con circa 40 mL di HCl 8M e scartare l'eluato;
- eluire la colonna con 100 mL di HCl 0.1N e mandare a secco l'eluato (contenente l'uranio);
- riprendere il residuo con 5 mL di  $\text{HNO}_3$  concentrato e con 1 mL di  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; ripetere l'operazione più volte fino a completa scomparsa dello iodio ed eventuali sostanze organiche presenti;
- riprendere con 50 mL di HCl 8M e ripetere l'intera operazione una seconda volta.

#### Elettrodeposizione

- Riprendere il residuo con 5 mL di  $\text{HNO}_3$  concentrato e con 1 mL di  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; ripetere l'operazione più volte fino a completa scomparsa dello iodio ed eventuali sostanze organiche presenti (il residuo deve essere praticamente invisibile);
- sciogliere il residuo con 1 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato e con 1 mL di  $\text{H}_2\text{O}_2$  120 volumi scaldando per 5 minuti;
- aggiungere 10 mL di acqua, 3 gocce di indicatore rosso metile e 1 mL di  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
- titolare con  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrato fino a viraggio giallo;
- aggiungere qualche goccia di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:10) e  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:10) fino a viraggio color rosa salmone (possono essere utilizzati  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  più diluiti per raggiungere con maggior precisione il punto di viraggio che corrisponde a pH 4.5 c.a.);
- trasferire nella cella di elettrodeposizione ed elettrodeporre per almeno un'ora ad un amperaggio di 5 mA (il voltaggio necessario è di circa di 5.7 V);
- uno-due minuti prima di terminare l'elettrodeposizione aggiungere 10 mL di  $\text{NH}_4\text{OH}$  1:10;
- lavare il dischetto con  $\text{H}_2\text{O}$  e successivamente metanolo ed asciugarlo con l'epiradiatore.

*Nota:*

*l'elettrodo va pulito prima dell'uso effettuando una breve elettrodeposizione (1 ora circa) con una soluzione di solfato d'ammonio 2 M. Il piattello viene pulito prima dell'uso con acqua saponata e acetone.*

## **7.2. Misura del campione di bianco**

Trasferire sul portacampioni dello strumento di misura un dischetto di acciaio e misurarlo. La misura del campione di bianco deve essere effettuata periodicamente.

## **7.3. Taratura**

La determinazione dell'attività degli isotopi di uranio nel campione viene effettuata mediante il metodo dello standard interno; conseguentemente il metodo non necessita di taratura. E' compito del laboratorio



Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPHI ALFA EMETTITORI DELL'URANIO IN ACQUA MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 32</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 6	

stabilire le modalità per il controllo dell'efficienza di rivelazione e del buon funzionamento del sistema di spettrometria alfa.

#### 7.4. Misura del campione elettrodepositato tramite spettrometria alfa ad alta risoluzione

Il campione elettrodepositato è sottoposto a conteggio mediante tecnica di spettrometria alfa ad alta risoluzione. Durata e modalità dell'acquisizione sono definite dal laboratorio in funzione dell'attività stimata del campione e dell'incertezza statistica desiderata sul risultato.

Lo spettro deve essere visionato per confermare una buona separazione dei picchi e l'assenza di radionuclidi interferenti.

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Attività specifica

L'attività dell'uranio viene calcolata integrando il numero di conteggi nel picco corrispondente al tracciante, agli isotopi dell'uranio. I risultati di tali integrali, divisi per il tempo di conteggio, forniscono il rateo di conteggio lordo per tracciante ( $r_{gt}$ ) e isotopi dell'uranio ( $r_g$ ). Questi devono essere corretti per il contributo del bianco; il rateo di conteggio del bianco viene calcolato dallo spettro di emissione alfa del bianco integrando il numero di conteggi nella stessa regione di interesse (ROI) in cui sono presenti i picchi nello spettro del campione; questi conteggi, divisi per il tempo di conteggio, forniscono il rateo di conteggio del bianco per il tracciante ( $r_{0t}$ ) e isotopi dell'uranio ( $r_0$ ).

L'attività per unità di massa degli isotopi dell'uranio si ottiene secondo la formula:

$$a = \frac{(r_g - r_0)}{(m \cdot R)} = (r_g - r_0) \cdot w$$

dove

$$w = \frac{1}{m \cdot R}$$

La resa totale di misura, R, si determina a partire dall'attività A del tracciante aggiunto secondo la seguente formula:

$$R = \frac{(r_{gt} - r_{0t})}{A}$$

La resa chimica si calcola utilizzando l'efficienza strumentale  $\epsilon$ .

### 8.2. Incertezza

L'incertezza composta associata al risultato di misura  $u(a)$  si calcola secondo la formula:

$$u(a) = \sqrt{w^2 \cdot [u^2(r_g) + u^2(r_0)] + a^2 \cdot u_{rel}^2(w)} = \sqrt{w^2 \cdot \left( \frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DELL'URANIO IN ACQUA MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 32</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 6	

dove l'incertezza del tempo di conteggio viene trascurata.  
L'incertezza relativa di  $w$  si calcola secondo la formula:

$$u_{\text{rel}}^2(w) = u_{\text{rel}}^2(R) + u_{\text{rel}}^2(m)$$

L'incertezza relativa di  $R$  si calcola secondo la formula:

$$u_{\text{rel}}^2(R) = u_{\text{rel}}^2(r_{\text{gt}} - r_{\text{0t}}) + u_{\text{rel}}^2(A) = \frac{\left( \frac{r_{\text{gt}}}{t_{\text{g}}} + \frac{r_{\text{0t}}}{t_{\text{0}}} \right)}{(r_{\text{gt}} - r_{\text{0t}})^2} + u_{\text{rel}}^2(A)$$

$u_{\text{rel}}(A)$  include tutte le fonti di incertezza legate all'attività del tracciante (incertezza della soluzione di riferimento, incertezza di diluizione della soluzione di riferimento, incertezza nell'aggiunta del tracciante al campione).

## 9. Limiti caratteristici

### Soglia di decisione

La soglia di decisione  $a^*$  si ottiene secondo la formula:

$$a^* = \frac{2.32 \cdot u(C_0) + 2.71}{\varepsilon \cdot t_{\text{g}} \cdot m}$$

### Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità  $a^{\#}$  si ottiene secondo la formula:

$$a^{\#} = \frac{4.65 \cdot u(C_0) + 2.71}{\varepsilon \cdot t_{\text{g}} \cdot m}$$

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

Il controllo di qualità è effettuato su tutta la strumentazione utilizzata secondo le rispettive procedure e scadenze descritte nei manuali e/o nelle istruzioni operative.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-33</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 1 di 8</b>	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione della concentrazione di attività degli isotopi dell'Uranio nelle acque. Il metodo è un estratto di un metodo sequenziale che consente la determinazione degli isotopi alfa emettitori di Americio, Plutonio e Uranio ed eventualmente di <sup>90</sup>Sr. La fase di separazione richiede circa 2 ore per una decina di campioni trattati contemporaneamente.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Piemonte)

## 3. Riferimenti bibliografici

– Eichrom Technologies, Inc. ACW02 rev. 1.3 Uranium in Water

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$c_A$	attività per unità di volume del radionuclide incognito alla data di prelievo (Bq/L)
$r_g$	rateo di conteggio lordo del campione ( $s^{-1}$ )
$r_0$	rateo di conteggio di fondo per il campione ( $s^{-1}$ )
$A_t$	attività soluzione di tracciante alla data di misura (Bq)
$r_{gt}$	rateo di conteggio lordo del tracciante ( $s^{-1}$ )
$r_{0t}$	rateo di conteggio di fondo per il tracciante ( $s^{-1}$ )
$A_s$	attività sorgente di taratura alla data di misura (Bq)
$r_{gs}$	rateo di conteggio lordo della sorgente di taratura ( $s^{-1}$ )
$r_{0s}$	rateo di conteggio di fondo per la sorgente di taratura ( $s^{-1}$ )
$V$	volume del campione analizzato (L)
$\lambda$	costante di decadimento del radionuclide incognito ( $s^{-1}$ )
$t_g$	durata della misura del campione (s)
$t_0$	durata della misura del fondo (s)
$T$	intervallo di tempo intercorso tra il prelievo del campione e la misura (s)
$u_{rip}$	scarto tipo di ripetibilità relativo del metodo
$R$	resa totale del metodo
$R_c$	resa chimica del metodo
$\varepsilon$	efficienza di rivelazione
$\alpha$	probabilità per l'errore di I tipo (generalmente $\alpha=0,05$ )
$\beta$	probabilità per l'errore di II tipo (generalmente $\beta=0,05$ )
$\gamma$	probabilità complementare alla probabilità di copertura $1-\gamma$ (generalmente $\gamma=0,05$ )
$c_A^*$	soglia di decisione (Bq/L)
$c_A^\#$	limite di rivelabilità (Bq/L)
$\Phi$	funzione di distribuzione della distribuzione normale
$k_p$	p-esimo quantile della distribuzione normale, $\Phi(k_p)=p$
$k=k_{0,95}$	1,645; 0,95-esimo quantile della distribuzione normale, $\Phi(k_{0,95})=0,95$
$k_{0,975}$	1,96; 0,975-esimo quantile della distribuzione normale, $\Phi(k_{0,975})=0,95$
$u(y)$	incertezza tipo di y

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-33</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 2 di 8</b>	

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla estrazione selettiva degli isotopi di americio, plutonio e uranio da parte di una combinazione di resine costituite da diamil,amilfosfonato (DAAP) e octilfenil-N,N-di-isobutil carbamoilfosfinossido (CMPO) su supporti polimerici inerti.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua da laboratorio conforme alla Qualità 3 della UNI EN ISO 3696: 1996 (Acqua)
- Acetone
- Acido cloridrico concentrato (HCl 37%)
- Acido cloridrico 1 M (HCl 1 M) – Aggiungere 83 mL di HCl 37% a 900 mL di Acqua e diluire a 1 L con Acqua
- Acido cloridrico 5 M – Acido ossalico 0,05 M (HCl 5 M – Acido ossalico 0,05 M) – Sciogliere 6,3 g di Acido ossalico in 400 mL di Acqua, aggiungere 417 mL di HCl 37%, far raffreddare e diluire a 1 L con Acqua
- Acido cloridrico 9 M (HCl 9 M) – Aggiungere 750 mL di HCl 37% a 100 mL di Acqua e diluire a 1 L con Acqua
- Acido nitrico concentrato (HNO<sub>3</sub> 70%)
- Acido nitrico 3 M (HNO<sub>3</sub> 3 M) – Aggiungere 191 mL di HNO<sub>3</sub> 70% a 800 mL di Acqua e diluire a 1 L con Acqua
- Acido nitrico 3 M – Alluminio nitrato 1 M (HNO<sub>3</sub> 3 M – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1 M) – Sciogliere 212 g di Alluminio nitrato anidro (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) in 700 mL di Acqua, aggiungere 191 mL di HNO<sub>3</sub> 70% e diluire a 1 L con Acqua
- Ammonio idrossido 5% (NH<sub>4</sub>OH 5%) – Sciogliere 50 g di Ammonio idrossido concentrato (NH<sub>4</sub>OH 30%) in 950 g di Acqua
- Ammonio ossalato 20 g/L – Sciogliere 5 g di Ammonio ossalato ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) in 250 mL di Acqua
- Etanolo
- Potassio idrossido 25% (KOH 25%) – Sciogliere 250 g di Potassio idrossido (KOH) in 750 g di Acqua
- Sodio bisolfato 5% – Sciogliere 50 g di Sodio bisolfato (NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) in 950 g di Acqua
- Sodio solfato 15% – Sciogliere 150 g di Sodio solfato (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in 850 g di Acqua
- Soluzione certificata di <sup>232</sup>U con concentrazione di circa 0,1 Bq/g (Tracciante)
- UTEVA Resin – Colonne o cartucce preimpaccate contenenti octilfenil-N,N-di-isobutil carbamoilfosfinossido (CMPO) sciolto in tri-n-butyl fosfato (TBP) su supporto polimerico inerte.; il prodotto è fornito da Eichrom Technologies, Inc.
- Cilindri graduati di diverse capacità
- Becher in vetro di diverse capacità
- Pipette graduate
- Supporto per colonne cromatografiche o – in alternativa – scatola a vuoto con pompa da vuoto e relativi accessori (puntali esterni gialli, puntali interni bianchi, tappi) per cartucce cromatografiche; i prodotti sono forniti da Eichrom Technologies, Inc.
- Serbatoi da 25 ml per colonne cromatografiche o da 20 mL per cartucce cromatografiche; i prodotti sono forniti da Eichrom Technologies, Inc.
- Tubi da centrifuga in materiale plastico da 50 mL
- Piattelli in acciaio inox di diametro compatibile con la cella per elettrodeposizione (20÷25 mm), da utilizzare come catodo durante il processo di elettrodeposizione

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-33</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 3 di 8</b>	

- Bilancia analitica
- Centrifuga
- Piastra riscaldante
- Sistema per elettrodeposizione, dotato di cella per elettrodeposizione con corpo cilindrico, cappello inferiore di acciaio inossidabile e anodo di platino
- Catena per spettrometria alfa ad alta risoluzione con rivelatore al Silicio e camera a vuoto
- Pompa da vuoto

*Nota:*

*tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente.*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Pretrattamento del campione

- Filtrare il campione a 0,45 µm ed acidificarlo a pH 2 con HNO<sub>3</sub> 70%;

*Nota:*

*tale condizionamento deve essere effettuato all'atto del campionamento o non appena possibile.*

- prelevare un'aliquota di campione – secondo l'attività stimata del campione ed i limiti di rivelabilità richiesti – e porlo in un becher di capacità adeguata; sia V il volume dell'aliquota;

*Nota:*

*il volume del campione varia generalmente tra 10 mL e 1 L.*

- aggiungere 1 mL di tracciante <sup>232</sup>U; sia A<sub>t</sub> l'attività di tracciante aggiunta;
- portare a secco su piastra e sciogliere il residuo con 5 mL di HNO<sub>3</sub> 70%;

*Nota:*

*se durante l'evaporazione si osserva la formazione di particolato in sospensione è necessario procedere alla precipitazione dei fosfati con Calcio nitrato e Ammonio fosfato.*

- ripetere l'operazione precedente per 2 volte;
- sciogliere il residuo ottenuto con 10 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1 M;

*Nota:*

*se il volume del precipitato è grande aggiungere ulteriori 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1 M.*

*Se si osserva la formazione di particolato in sospensione centrifugare la soluzione e scartare il precipitato.*

- procedere alla preparazione di UTEVA Resin.

*Nota:*

*se è richiesta la determinazione di Pu è necessario utilizzare anche TRU Resin. Vedi MET-26.*

### 7.2. Preparazione UTEVA Resin

Le modalità operative sono le stesse nell'utilizzo sia delle colonne UTEVA sia delle cartucce UTEVA con scatola a vuoto, ad eccezione della fase preliminare.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-33</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 4 di 8</b>	

#### Utilizzo delle colonne UTEVA Resin

- Per ogni campione posizionare una colonna UTEVA nell'apposito supporto;
- posizionare un becher vuoto sotto ogni colonna;
- rimuovere i tappi inferiore e superiore da ogni colonna ed attendere che la colonna vada a secco;
- posizionare su ogni colonna un serbatoio da 25 mL;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M per condizionare la colonna UTEVA Resin;
- attendere sempre che la colonna vada a secco prima di aggiungere altre soluzioni.

#### Utilizzo delle cartucce UTEVA Resin con scatola a vuoto

- Posizionare il supporto per i tubi da centrifuga all'interno della scatola a vuoto;
- per ogni campione posizionare un tubo da centrifuga vuoto nel supporto;
- posizionare il coperchio della scatola a vuoto in modo che assicuri una buona tenuta;
- per ogni foro non utilizzato del coperchio della scatola a vuoto posizionare uno degli appositi tappi;
- per ogni campione posizionare un puntale esterno giallo in uno dei fori presenti sul coperchio della scatola a vuoto;
- per ogni campione posizionare un puntale interno bianco all'interno del puntale esterno giallo;
- per ogni campione posizionare una cartuccia UTEVA Resin sul puntale interno bianco;
- posizionare su ogni cartuccia un serbatoio da 20 mL;
- collegare la pompa da vuoto al misuratore di pressione presente sulla scatola a vuoto;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M per condizionare la cartuccia UTEVA Resin;
- accendere la pompa da vuoto;
- aumentare gradualmente la pressione sino a raggiungere un flusso di circa 1 mL/min con l'aiuto di un cronometro operando sulla valvola del misuratore di pressione presente sulla scatola a vuoto o direttamente sulla pompa da vuoto.
- attendere che la cartuccia vada a secco prima di aggiungere altre soluzioni.

*Nota:*

*per le soluzioni di lavaggio è possibile aumentare il flusso sino a 3 mL/min.*

### **7.3. Separazione degli isotopi dell'Uranio**

- Trasferire la soluzione dopo il pretrattamento in UTEVA Resin ed attendere che vada a secco;
- lavare il becher contenente il campione con 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M e trasferire il lavaggio in UTEVA Resin ed attendere che UTEVA Resin vada a secco;
- aggiungere 5 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M ed attendere che UTEVA Resin vada a secco;

*Nota:*

*se sono presenti grandi quantità di <sup>210</sup>Po aggiungere 30 mL di HNO<sub>3</sub> 3 M in aliquote da 10 mL.*

- aggiungere 5 mL di HCl 9 M ed attendere che UTEVA Resin vada a secco;

*Nota:*

*HCl 9 M è utilizzato per passare ad ambiente cloridrico e per rimuovere il Nettunio.*

- aggiungere 20 mL di HCl 5 M – Acido ossalico 0,05 M ed attendere che UTEVA Resin vada a secco;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-33</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 5 di 8</b>	

*Nota:*

*HCl 5 M – Acido ossalico 0,05 M è utilizzato per rimuovere Plutonio, Nettunio e Torio.*

- porre un contenitore pulito ed univocamente identificato sotto UTEVA Resin. Nel caso dell'utilizzo delle cartucce UTEVA Resin con la scatola a vuoto è necessario spegnere la pompa da vuoto, sollevare il coperchio e sostituire il tubo da centrifuga;
- eluire l'Uranio con 15 mL di HCl 1 M. Nel caso dell'utilizzo delle cartucce UTEVA Resin con la scatola a vuoto è necessario accendere la pompa da vuota e aumentare gradualmente la pressione per regolare il flusso;
- procedere con l'elettrodeposizione.

#### **7.4. Elettrodeposizione**

Il metodo proposto è fornito soltanto come indicazione. Può essere utilizzato qualsiasi altro metodo di elettrodeposizione:

- assemblare una cella per elettrodeposizione con un piattello di acciaio inox univocamente identificato;
- lavare la cella per elettrodeposizione con Acetone e verificarne la tenuta;
- trasferire la soluzione ottenuta dalla separazione in un becher di capacità adeguata univocamente identificato;
- portare a secco su piastra;
- aggiungere 2,5 mL di NaHSO<sub>4</sub> 5%, 2 mL di Acqua e 5 mL di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% e scaldare su piastra;
- trasferire la soluzione nella cella per elettrodeposizione;
- lavare il becher con 3 mL di Acqua e trasferire il lavaggio nella cella per elettrodeposizione;
- aggiungere 1 mL di Ammonio Ossalato 20 g/L direttamente nella cella per elettrodeposizione;
- inserire l'anodo di platino nella cella per elettrodeposizione e connettere gli elettrodi all'alimentatore del sistema per elettrodeposizione;
- accendere l'alimentatore, aggiustare la corrente a 0,5 A ed elettrodeporre per 5 min.;
- aggiustare la corrente a 0,75 A ed elettrodeporre per 90 min.;
- aggiungere lentamente 2 mL di KOH 25% per fermare la reazione e continuare l'elettrodeposizione per 1 min.;
- spegnere l'alimentatore, rimuovere l'anodo di platino e scartare la soluzione elettrolitica;
- lavare la cella per elettrodeposizione con 2 mL di NH<sub>4</sub>OH 5%;
- ripetere l'operazione precedente per 2 volte;
- rimuovere il piattello e lavarlo con NH<sub>4</sub>OH 5%, Etanolo e Acetone;
- asciugare il piattello a circa 200 °C per 5 min.;
- procedere con la determinazione analitica.

*Nota:*

*per l'assemblaggio della cella per elettrodeposizione e per l'utilizzo del sistema per elettrodeposizione fare riferimento alle istruzioni del produttore.*

#### **7.5. Misura radiometrica**

Il campione elettrodepositato è sottoposto a conteggio mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione con rivelatore al Silicio in camera a vuoto. La durata dell'acquisizione è funzione dell'attività stimata del campione e dei limiti di rivelabilità richiesti.

*Nota:*

*la durata della misura varia generalmente tra qualche ora e qualche giorno.*

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-33</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 6 di 8</b>	

## 7.6. Preparazione e misura del bianco

Per ogni gruppo di campioni trattati contemporaneamente sottoporre allo stesso trattamento un campione di bianco costituito da un'aliquota di Acqua. Il bianco è utile per verificare l'assenza di contaminazione della vetreria, degli apparati e dei reagenti utilizzati. Il bianco può essere utilizzato – in alternativa al fondo strumentale – come sottrazione al segnale del campione e per la determinazione dei limiti caratteristici.

## 7.7. Taratura

La taratura in energia deve essere effettuata con una sorgente certificata con emissioni alfa multiple.

*Nota:*

*è necessario che sia certificata la composizione isotopica della sorgente, non la sua attività.*

La determinazione dell'attività degli isotopi dell'Uranio viene effettuata mediante il metodo dello standard interno: conseguentemente il metodo non necessita di taratura in efficienza. Può comunque essere utile – al fine della verifica delle prestazioni del metodo – determinare l'efficienza di rivelazione utilizzando una sorgente certificata con lo stesso diametro attivo dei campioni elettrodepositati tramite l'espressione:

$$\varepsilon = \frac{r_{gs} - r_{0s}}{A_s}$$

*Nota:*

*non è necessario garantire la riferibilità metrologica dell'efficienza di rivelazione  $\varepsilon$  e neppure stimarne l'incertezza, dal momento che tale grandezza non ha influenza sul risultato della misura.*

## 8. Espressione dei risultati

Le misure di spettrometria alfa sono normalmente gestite da appositi software di analisi, nei cui manuali sono riportati tutti i dettagli sulle modalità di espressione dei risultati.

Per maggiore chiarezza di riportano di seguito le principali formule utilizzate per esprimere i risultati, fermo restando che soprattutto per i limiti caratteristici software differenti possono utilizzare algoritmi leggermente diversi ricavati da riferimenti bibliografici differenti.

### 8.1. Attività per unità di volume del campione ed incertezza composta

L'attività per unità di volume  $c_A$  di ciascun isotopo dell'Uranio, riferita alla data di prelievo del campione, è data da:

$$c_A = (r_g - r_0) \cdot \frac{A_t}{(r_g - r_{0t})} \cdot \frac{1}{V} \cdot e^{\lambda T} = (r_g - r_0) \cdot w$$

dove:

$$w = \frac{A_t}{(r_{gt} - r_{0t})} \cdot \frac{1}{V} \cdot e^{\lambda T}$$



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-33</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 7 di 8</b>	

L'incertezza composta è data da:

$$u(c_A) = \sqrt{(u^2(r_g) + u^2(r_0)) \cdot w^2 + c_A^2 \cdot u_r^2(w_c)} = \sqrt{\left(\frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}\right) \cdot w^2 + c_A^2 \cdot u_r^2(w_c)}$$

dove:

$$u_{rel}^2(w) = \left(\frac{r_{gt}}{t_g} + \frac{r_{0t}}{t_0}\right) \frac{1}{(r_{gt} - r_{0t})^2} + u_{rel}^2(A_t) + u_{rel}^2(V) + u_{rip}^2$$

Nella formula precedente si ritiene trascurabile il contributo dell'incertezza sulla costante di decadimento  $\lambda$  e sul tempo T intercorso tra prelievo e misura; è stato invece incluso un contributo  $u_{rip}$  legato alla ripetibilità del metodo, da determinarsi a cura del laboratorio.

Si aggiunge che dal valore della resa totale del metodo R (comprendente l'efficienza di rivelazione, estrazione e deposizione):

$$R = \frac{r_{gt} - r_{0t}}{A_t}$$

E' possibile, se è nota l'efficienza di rivelazione  $\varepsilon$ , ricavare una stima della resa chimica del metodo  $R_c$  (comprendente estrazione e deposizione) che è un parametro utile per verificare le prestazioni del metodo:

$$R_c = \frac{R}{\varepsilon} = \frac{r_{gt} - r_{0t}}{\varepsilon \cdot A}$$

*Nota:*

*non è necessario garantire la riferibilità metrologica dell'efficienza di rivelazione  $\varepsilon$  e neppure stimarne l'incertezza, dal momento che tale grandezza non ha influenza sul risultato della misura. La resa chimica  $R_c$  è soltanto un parametro di processo utile alla verifica delle prestazioni del metodo. L'espressione dell'incertezza di misura del misurando non cambia utilizzando l'efficienza di rivelazione  $\varepsilon$  e la resa  $R_c$  al posto della resa totale R.*

## 9. Limiti caratteristici

Si riportano di seguito le formule per il calcolo dei limiti caratteristici; tra i diversi approcci possibili si riporta nel seguito quello di ISO 11929: 2010 (vedi Manuale Paragrafo 1.5.5. – Limiti caratteristici).

La soglia di decisione è data da:

$$c_A^* = k \cdot w \cdot \sqrt{\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}}$$

generalmente  $\alpha=0,05$  e  $k_{1-\alpha}=k_{0,95}=k=1,645$ .

Il limite di rivelabilità è dato da:

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DEGLI ISOTOPI DELL'URANIO NELLE ACQUE MEDIANTE ESTRAZIONE CROMATOGRAFICA E SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET-33</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		<b>Pagina 8 di 8</b>	

$$c_A^{\#} = \frac{2 \cdot c_A^* + k^2 \frac{w}{t_g}}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

con  $\alpha=\beta=0,05$  e  $k_{1-\alpha}=k_{1-\beta}=k_{0,95}=k=1,645$ .

I limiti dell'intervallo di copertura sono dati da:

$$c_A^{<} = c_A - k_p u(c_A), \quad p = \omega(c_A) \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)$$

$$c_A^{>} = c_A + k_q u(c_A), \quad q = 1 - \omega(c_A) \frac{\gamma}{2}$$

dove

$$\omega(c_A) = \Phi(c_A / u(c_A))$$

Se  $c_A/u(c_A) > 4$  allora  $\omega(c_A)=1$  e le espressioni precedenti si semplificano in:

$$c_A^{<>} = c_A \pm k_{1-\gamma/2} u(c_A)$$

generalmente  $\gamma=0,05$  e  $k_{1-\gamma/2} = k_{0,975} = 1,96$ .

## 10. Controllo di qualità

Per ogni gruppo di campioni trattati contemporaneamente sottoporre allo stesso trattamento un materiale di riferimento certificato o un campione di controllo costituito da una matrice, con caratteristiche simili ai campioni trattati, contenente una quantità nota di standard di  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  o  $^{238}\text{U}$ . Utilizzare l'errore normalizzato per la valutazione del campione di controllo e adottare una carta di controllo per il controllo del metodo.

## 11. Interferenze

La presenza di grandi quantità di fosfati può causare interferenze. La presenza di grandi quantità di  $^{210}\text{Po}$ , caratterizzato da energie delle emissioni alfa prossime a quelle di  $^{232}\text{U}$ , può causare interferenze.

Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADIO-226 NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA	Procedura operativa	
		Cod.:	MET - 34
		Revisione: 00	
		Data emissione: 25/03/2014	
		Pagina 1 di 7	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Questo documento definisce il metodo analitico adottato per la determinazione della concentrazione di  $^{226}\text{Ra}$  nelle acque mediante scintillazione liquida. Questo metodo si applica alla misura mediante scintillazione liquida del contenuto di  $^{226}\text{Ra}$  in campioni in acque potabili, acque superficiali, acque sotterranee (anche minerali e/o termali), acque di scarico e percolati. Il metodo non è applicabile ad acque che presentino evidenti colorazioni. Il metodo non è parimenti applicabile ad acque salmastre e di mare.

## 2. Classificazione

Metodo normato: ISO 13165 -1:2013-04-15 "Water quality-Radium 226- Part 1- Test method using liquid scintillation counting"

## 3. Riferimenti bibliografici

- UNI EN ISO 3696:1996 – Acqua per uso analitico in laboratorio. Requisiti e metodi di prova
- UNI EN ISO 5667-1 Qualità dell'acqua – Campionamento – Parte 1: Guida delle procedure e tecniche di campionamento
- UNI EN ISO 5667- 3 – Qualità dell'acqua – campionamento – Parte 3: Conservazione e trattamento dei campioni di acqua

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

a	attività massica del campione al tempo di misura (Bq/g)
$a_S$	attività massica della soluzione standard di $^{226}\text{Ra}$ al tempo di misura (Bq/g)
$a_{*}$	soglia di decisione (Bq/g)
$a^{\#}$	limite di rivelabilità (Bq/g)
$a^{<}, a^{>}$	limiti inferiore e superiore dell'intervallo di copertura (Bq/g)
$c_A$	concentrazione di attività (Bq/L)
m	massa del campione analizzato (g)
$m_1$	massa del campione prima del riscaldamento (g)
$m_2$	massa del campione riscaldato o concentrato (g)
$m_3$	massa del campione riscaldato o concentrato trasferito in fiala (g)
$m_S$	massa di soluzione standard $^{226}\text{Ra}$ utilizzata per la preparazione del campione di calibrazione
$\rho$	densità (g/L)
$r_0$	rateo di conteggio del bianco nella finestra-alfa (s)
$r_g$	rateo di conteggio del campione lordo nella-finestra alfa (s)
$r_S$	rateo di conteggio del campione della sorgente di calibrazione nella finestra-alfa (s)
$t_0$	tempo di conteggio del bianco (s)
tg	tempo di conteggio del campione (s)
$t_S$	tempo di conteggio della sorgente di calibrazione (s)
u(a)	incertezza tipo associata al risultato della misura (Bq/g)
u	incertezza estesa, calcolata utilizzando $u = k u(a)$ , con $k = 1, 2, ..(\text{Bq/g})$
w	fattore uguale a $1/\varepsilon m$
$\varepsilon$	efficienza $\alpha$
$\Phi$	funzione di ripartizione della distribuzione normale standardizzata

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADIO-226 NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 34</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 7	

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla misura dei prodotti di decadimento del  $^{226}\text{Ra}$  tramite misura in scintillazione liquida con discriminazione  $\alpha/\beta$  operando in fase eterogenea, ove al campione acquoso viene aggiunto un cocktail scintillante immiscibile all'acqua.

Il primo prodotto di decadimento del  $^{226}\text{Ra}$ , il  $^{222}\text{Rn}$ , si trasferisce spontaneamente nella fase organica dando luogo a sua volta a prodotti di decadimento alfa e beta emettitori.

La misura viene condotta dopo un tempo sufficiente (almeno 20 giorni) tale da permettere l'instaurarsi delle condizioni di equilibrio radioattivo tra il  $^{226}\text{Ra}$  ed il  $^{222}\text{Rn}$  e suoi prodotti di decadimento a vita breve. La misura radiometrica viene condotta utilizzando la sola componente  $\alpha$  dei conteggi, in quanto questa condizione ottimizza le sensibilità analitiche e migliora la ripetibilità delle misure.

E' anche possibile eseguire la misura del campione prima del raggiungimento delle condizioni di equilibrio radioattivo; in questo caso i conteggi rivelati devono essere corretti per un fattore moltiplicativo che tenga conto del rapporto tra le attività del  $^{226}\text{Ra}$  e del  $^{222}\text{Rn}$  al momento della misura.

Questa tecnica tuttavia non è normalmente utilizzata, in quanto peggiora la sensibilità analitica ed aumenta l'incertezza associata alla misura. L'utilizzo della preconcentrazione, che consente di migliorare la sensibilità della metodica, è applicabile a campioni con residuo fisso minore di 500 mg/kg.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acido nitrico concentrato ultrapuro
- Liquido scintillante non miscibile all'acqua ed adatto alla discriminazione  $\alpha/\beta$
- Acqua di grado 3 secondo la UNI EN ISO 3696 e priva di radon (preventivamente bollita o degasata, agitando vigorosamente e lasciata riposare per 1 giorno prima dell'uso. Altrimenti, con flusso di azoto per circa 1 h per 2 L)
- Soluzione standard di  $^{226}\text{Ra}$ , munito di certificato di taratura in cui siano riportati la concentrazione di attività, l'incertezza di misura e/o dichiarazione di conformità con caratteristiche specifiche metrologiche di identificazione
- Normale vetreria da laboratorio (volume compreso tra 100 mL e 500 mL)
- Beaker da 200 mL
- Dispenser dosatore
- Fiale per scintillazione in polietilene teflonato da 20 mL
- Contatore per scintillazione liquida a basso fondo con possibilità di discriminazione  $\alpha/\beta$
- Piastra riscaldante con agitatore magnetico
- Bilancia analitica
- Micropipette da 100  $\mu\text{L}$  e da 1 mL
- pH-metro

## 7. Procedura

### 7.1. Prelievo del campione

- Prelevare il campione in base alla norma ISO 5667-1;
- conservare il campione d'acqua (da 1 a 0,1 L a 1 L) in una bottiglia di in polietilene, poiché esistono problemi di adesione di alcune specie ioniche sulle pareti del contenitore;
- effettuare il pretrattamento del campione immediatamente dopo il prelievo appena possibile e sempre meno di 1 mese dopo la data di campionamento (ISO 5667-3);

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADIO-226 NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 34</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 7	

- se l'analisi non può essere effettuata entro breve è necessario provvedere ad acidificare il campione come descritto nel paragrafo 7.2. L'acidificazione del campione di acqua minimizza la perdita di materiale radioattivo dalla soluzione mediante placatura sulla parete del contenitore del campione;
- se è richiesta la filtrazione del campione, l'acidificazione è eseguita successivamente, altrimenti il materiale radioattivo già adsorbito sul materiale particolato può essere desorbito.

### 7.2. Preparazione di campioni preconcentrati

- Trasferire in un beaker circa 200 mL di campione ed annotare la massa esatta  $m_1$ ;
- acidificare a pH compreso tra 1 e 3 aggiungendo  $\text{HNO}_3$  ultrapuro 14 M; verificare il valore del pH con il pH-metro;
- evaporare lentamente il campione su piastra riscaldante senza raggiungere l'ebollizione fino ad ottenere un volume minore di (20 mL);
- nel caso di eccessiva concentrazione è possibile aggiungere acqua (di grado 3 e priva di radon) sino a circa 20 g;
- annotare la massa esatta ( $m_2$ ). Il pH del campione concentrato deve essere compreso tra 0 e 2;
- riportare sul tappo di una fiala di scintillazione il codice identificativo del campione;
- prelevare circa 10 g di campione e annotare la massa esatta ( $m_3$ );
- trasferirli nella fiala; aggiungere 10 mL di liquido scintillante e serrare bene il tappo della fiala;
- pulire la superficie esterna della fiala con metanolo e conservarla in un luogo buio per almeno 20 giorni (tempo necessario per instaurarsi delle condizioni di equilibrio secolare);
- calcolare ed annotare la quantità  $m$  di campione analizzato:

$$m = \frac{m_1 \cdot m_3}{m_2}$$

### 7.3. Preparazione di campioni analizzati tal quale

- Nel caso non si ritenga indispensabile la preconcentrazione del campione, prelevare circa 50 g 200 g di campione (annotare la massa esatta –  $m_1$ ) e acidificare a pH compreso tra 0 e 2 aggiungendo  $\text{HNO}_3$  ultrapuro 14 M; verificare il valore del pH utilizzando un pH-metro;
- scaldare il campione ad ebollizione a circa 80°C in un pallone coperto, e sotto agitazione per circa 30 minuti per favorire il desorbimento del  $^{222}\text{Rn}$ . Pesare il campione e portarlo ad una massa  $M_2$  coincidente con  $M_1$  mediante l'aggiunta di acqua (di grado 3 e priva di radon);
- riportare sul tappo di una fiala di scintillazione il codice identificativo del campione;
- prelevare circa 10 g di campione (annotare la massa esatta –  $m$ ) e trasferirli nella fiala; aggiungere 10 mL di liquido scintillante e serrare bene il tappo della fiala;
- pulire la superficie esterna della fiala con metanolo e riporla in un luogo buio per almeno 20 giorni (tempo necessario all'instaurarsi delle condizioni di equilibrio secolare).

### 7.4. Misura radiometrica

La misura può essere avviata dopo almeno 20 giorni dalla data di preparazione del campione per consentire la crescita, all'equilibrio secolare, del primo prodotto di decadimento del  $^{226}\text{Ra}$ , il  $^{222}\text{Rn}$  e dei suoi figli a vita breve ( $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Po}$ ).

Contare il campione per un tempo sufficiente ad ottenere i valori di sensibilità e/o precisione desiderati (ad esempio per 1000 minuti) applicando un protocollo di misura che consenta la discriminazione delle componenti  $\alpha$  e  $\beta$ .

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADIO-226 NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 34</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 7	

## 7.5. Preparazione e misura del bianco

- Trasferire 10 mL di acqua ultrapura o bidistillata, preventivamente bollita o degasata, in una fiala per scintillazione; aggiungere 10 mL di liquido scintillante;
- effettuare il conteggio con le stesse modalità ed impostazioni utilizzate per il campione.

*Nota:*

*la durata delle misure del campione di bianco deve essere uguale alla durata delle misure dei campioni dalle quali il bianco deve essere sottratto. Ripetere il conteggio del campione di bianco ogni volta che viene sostituito il tipo e/o la partita del liquido scintillante, si modificano le impostazioni del sistema di misura, vengono sostituite parti importanti del sistema di misura, viene spostato il sistema di misura, e comunque almeno una volta al mese.*

## 7.6. Taratura

### Preparazione della sorgente di taratura

- La determinazione dell'efficienza complessiva (di estrazione e di rivelazione) del metodo viene effettuata utilizzando una soluzione di riferimento di  $^{226}\text{Ra}$ ;
- trasferire una quantità nota (misurata gravimetricamente o volumetricamente con una incertezza minore del 2%) di soluzione di riferimento di  $^{226}\text{Ra}$  in una fiala per scintillazione (indicativamente 1 Bq);
- eventualmente portare il volume a 10 mL con acqua ultrapura o bidistillata preventivamente bollita o degasata;
- aggiungere 10 mL di cocktail scintillante immiscibile all'acqua e chiudere saldamente la fiala;
- effettuare la misura dopo almeno 20 giorni per permettere la crescita del  $^{222}\text{Rn}$  fino al raggiungimento dell'equilibrio secolare. Conservare i campioni al buio e a temperatura di 15°C in modo da garantirne la conservazione ottimale;
- effettuare il conteggio della sorgente di taratura utilizzando le impostazioni dello strumento definite per il campione e per un tempo sufficiente a registrare almeno 10.000 conteggi.

*Nota:*

*la sorgente di taratura deve avere caratteristiche chimiche tali da non causare alterazioni nel liquido scintillante nei 20 giorni di attesa. Se il suo pH è compreso tra 0 e 2 questo requisito è normalmente soddisfatto.*

### Determinazione del parametro di discriminazione

Il liquido scintillante utilizzato è immiscibile all'acqua e non è in grado di sciogliere specie ioniche. Risulta quindi difficile individuare soluzioni di riferimento di emittitori alfa puri e beta puri in grado di trasferire nella fase scintillante i radionuclidi per la determinazione del parametro di discriminazione.

La sua determinazione può essere quindi effettuata mediante esame visuale degli spettri della sorgente di taratura. Impostare la finestra alfa-conteggio in modo da comprendere le energie di tutti i tre gli alfa-emittitori presenti nel cocktail:  $^{222}\text{Rn}$  (5,49 MeV);  $^{218}\text{Po}$  (6,00 MeV) e  $^{214}\text{Po}$  (7,69 MeV).

Il parametro di discriminazione viene variato gradualmente e per ciascuno degli spettri acquisiti si registra il numero di conteggi nel canale alfa.

Il valore ottimale del parametro di discriminazione è, di conseguenza, quello corrispondente al punto centrale del plateau che si osserva nel grafico 'n di conteggi nel canale alfa 'vs.' valore del parametro di discriminazione'.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADIO-226 NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 34</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 7	

### Frequenza di taratura

Ripetere la determinazione dell'efficienza ogni volta che viene sostituito il tipo di liquido scintillante, si modificano le impostazioni del sistema di misura, vengono sostituite parti importanti o viene spostato il sistema di misura.

### Misura dell'efficienza complessiva

Il valore dell'efficienza complessiva  $\varepsilon$  si ricava dalla seguente espressione:

$$\varepsilon = \frac{r_s - r_0}{a \cdot m_s}$$

*Nota:*

tutti i conteggi (sia della sorgente che del campione di bianco) devono essere ricavati dal canale alfa, utilizzando una finestra di conteggio centrata sui picchi alfa e tale da ricomprenderli interamente.

Porre in conteggio la sorgente di taratura di  $^{226}\text{Ra}$  non appena raggiunte le condizioni di equilibrio con il  $^{222}\text{Rn}$ . Evitare di conservare la sorgente a lungo in quanto il liquido scintillante tende a degradarsi nel tempo, in particolare in presenza di acidi anche diluiti.

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Attività massica del campione e incertezza

L'attività massica del  $^{226}\text{Ra}$  nel campione di acqua si calcola con la seguente formula:

$$a = \frac{r_g - r_0}{\varepsilon \cdot m} = (r_g - r_0)w$$

La concentrazione può essere espressa in Bq/L considerando la densità del campione.

*Nota:*

per esprimere il risultato come una concentrazione di attività,  $c_A$ , in Bq/L, moltiplicare il risultato iniziale espresso in Bq/g per la densità,  $\rho$ , in g/L, del campione di acqua, cioè  $c_A = \rho a$ .

L'incertezza tipo si ottiene con la formula:

$$u = \sqrt{w^2 [u^2(r_g) + u^2(r_0)] + a^2 \cdot u^2_r(w)} = \sqrt{w^2 (r_g/t_g + r_0/t_0) + a^2 \cdot u^2_r(w)}$$

L'incertezza tipo relativa di  $w$  è calcolata dalla formula:

$$u^2_{\text{rel}}(w) = u^2_{\text{rel}}(\varepsilon) + u^2_{\text{rel}}(m)$$

L'incertezza tipo relativa di  $\varepsilon$  è calcolata dalla formula:

Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADIO-226 NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA	Procedura operativa	
		Cod.:	MET - 34
		Revisione: 00	
		Data emissione: 25/03/2014	
		Pagina 6 di 7	

$$u^2_r(\epsilon) = u^2_r(\epsilon_s - r_0) + u^2_r(\epsilon_s) + u^2_a(\epsilon_s) = \frac{r_s/t_s + r_0/t_0}{(r_s - r_0)^2} + u^2_r(\epsilon_s) + u^2_a(\epsilon_s)$$

L'incertezza tipo relativa di m viene calcolata usando la formula:

$$u^2_r(\epsilon) = u^2_r(\epsilon_s - r_0) + u^2_r(\epsilon_s) + u^2_a(\epsilon_s)$$

Il calcolo dei limiti caratteristici, effettuato secondo ISO 11929: 2010, si basa sull'espressione dell'incertezza tipo u(a) in funzione di a:

$$u(a) = \sqrt{w^2 \left[ \frac{(a + r_0)^2}{t_g} + \frac{w_0^2}{t_0} \right] + a^2 \cdot u^2_r(\epsilon w)}$$

## 9. Limiti caratteristici

### Soglia di decisione

La soglia di decisione,  $a^*$ , si ottiene assumendo  $a=0$ , da cui:

$$a^* = k_{1-\alpha} u(0) = k_{1-\alpha} w \sqrt{\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}}$$

con  $\alpha = 0,05$   $k_{1-\alpha} = 1,65$  (sono spesso scelti per impostazione predefinita).

### Il limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità,  $a^\#$ , si calcola con la formula, con  $\alpha = \beta = 0,05$  e  $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k = 1,65$  (sono spesso scelti per impostazione predefinita):

$$a^\# = \frac{2 \cdot a^* + k^2 \cdot w_g}{1 - k^2 \cdot u^2_r(\epsilon w)}$$

### Limiti dell'intervallo di copertura

$$a^< = a - k_p \cdot u(a) \quad , p = \omega(1 - \gamma/2)$$

$$a^> = a + k_q \cdot u(a) \quad , q = 1 - \omega / 2$$



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADIO-226 NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 34</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 7 di 7	

dove:

$$\omega = \Phi[\gamma / u(\gamma)]$$

Se vale la condizione  $a \geq 4u(a)$  si ha  $\omega = 1$  e si applica la formula:

$$a^{<>} = a \pm k_{1-\gamma/2} u(a)$$

con  $\gamma = 0,05$  e  $k_{1-\gamma/2} = 1,96$  (spesso scelto di default).

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

Il controllo di qualità è effettuato su tutta la strumentazione utilizzata secondo le rispettive procedure e scadenze descritte nei manuali e/o nelle istruzioni operative.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADIO-226 IN ACQUE NON SALINE MEDIANTE EMANOMETRIA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 35</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 5	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione del metodo analitico per la determinazione della concentrazione del  $^{226}\text{Ra}$  in campioni di acque non saline, misurati con la tecnica della emanometria.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: ARPA Piemonte)

## 3. Riferimenti bibliografici

- Meth. 7500 U B, Standard methods for water and wastewater (1989)
- Meth. U-02-RC, HASL 300, The procedures manual of the environmental measurements laboratory (EML – DOE 28th edition, 1997)
- ISO 5667 3, Water quality — Sampling — Part 3: Preservation and handling of water samples
- ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- ISO 80000 10, Quantities and units — Part 10
- Atomic and nuclear physics Manuale Genie2000 v. 1.2, 1998 – Customization tools – Section B. Basic Algorithms – B.11.1: General Theory; B.11.2: Currie MDA

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$c_a$	concentrazione di attività per unità di volume (Bq/L)
$c_{a^*}$	soglia di decisione (Bq/L)
$c_{a^\#}$	limite di rivelabilità (Bq/L)
$f_a$	fattore di correzione per la crescita interna del $^{222}\text{Rn}$ nel gorgogliatore, adimensionale
$f_d$	fattore di correzione per la crescita interna del $^{222}\text{Rn}$ nel volume di riferimento, adimensionale
$t_g$	tempo di conteggio del campione (s)
$t_0$	tempo di conteggio del bianco (s)
$r_g$	numero di conteggi totali
$r_0$	numero di conteggi di bianco
$V$	volume del campione sottoposto ad analisi (l)
$\lambda$	costante di decadimento del $^{222}\text{Rn}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
$\varepsilon$	efficienza strumentale
$u(c)$	incertezza composta associata al risultato di misura (Bq/L)
$U$	incertezza estesa, calcolata come $U = k \cdot u(a)$ con $k = 1, 2 \dots$

## 5. Principio del metodo

La misurazione della concentrazione dell'attività  $^{226}\text{Ra}$  in acqua viene effettuata seguendo due fasi distinte: la preparazione del campione seguita dalla misurazione del campione di prova.

Preparazione consiste in:

- dissoluzione, se necessario, quando il radio totale o particolato è da dosare;
- filtrazione quando il radio solubile deve essere misurato;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADIO-226 IN ACQUE NON SALINE MEDIANTE EMANOMETRIA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 35</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 5	

- pre-concentrazione, se necessario, e un accumulo di prodotti di decadimento senza una prima separazione.
- dopo il processo di filtrazione e acidificazione, il campione viene posto in un gorgogliatore dove il radon si accumula fino a raggiungere il tempo di equilibrio.

Il metodo, noto come metodo di emanometria, comporta essenzialmente il confinamento del  $^{222}\text{Rn}$ , un prodotto di decadimento del  $^{226}\text{Ra}$ , per il periodo di tempo di equilibrio impostato prima della misura.

La determinazione della concentrazione di attività solubile  $^{226}\text{Ra}$  viene effettuata tramite la misura dei suoi prodotti di decadimento ( $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Po}$ ) in uno stato stazionario noto dopo il trasferimento di  $^{222}\text{Rn}$  in una cella a scintillazione.

Un flusso di gas senza radiazione trasporta il radon dal campione nella cella, la cui superficie interna è rivestita con solfuro di zinco argento-attivato, ZnS (Ag).

Le particelle alfa prodotte dal decadimento del radon e dei suoi prodotti di decadimento a vita breve trasferiscono la loro energia quando passano attraverso il mezzo di scintillazione. Mentre ritornano al loro stato fondamentale, gli elettroni emettono fotoni dal rivestimento ZnS che possono essere rilevati da un fotomoltiplicatore. Il fotomoltiplicatore converte i fotoni in impulsi elettrici che vengono poi contati. Il conteggio degli impulsi è direttamente proporzionale alla concentrazione di attività di radon e dei suoi prodotti di decadimento in aria all'interno della cella.

Dato il suo elevato potere di emanazione, radon può anche fuoriuscire delle particelle sospese in acqua. Nel caso di analisi di acqua grezza, è quindi consigliabile sciogliere la frazione di particolato.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Filtro di cellulosa (porosità 0,45 $\mu\text{m}$ )
- Acido nitrico concentrato (68%, 14M)
- Acido cloridrico concentrato (37%, 12M)
- Soluzione diluita di Acido nitrico, inferiore o uguale a 100g/L e senza radioattività alfa
- Soluzione di riferimento di  $^{226}\text{Ra}$
- Cella a scintillazione in vetro a fondo piatto di volume compreso tra 250 e 500 mL: la superficie interna della cella, a parte il fondo, è rivestita con solfuro di zinco argento-attivato, ZnS (Ag). La superficie esterna è rivestita con un materiale a tenuta di luce tranne sul suo fondo piatto, che forma la finestra di conteggio
- Set di rilevamento a scintillazione a stato solido con fotomoltiplicatore
- Manometro, per misurare caduta di pressione
- Sorgente radioattiva alfa-emittente, ad esempio,  $^{239}\text{Pu}$
- Pompa a vuoto

*Nota:*

*tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente.*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Preconcentrazione del campione

Il volume del campione iniziale è generalmente 0,5 L o 1,0 L.

- Se necessario, filtrare il campione a 0,45  $\mu\text{m}$  per mantenere solo la frazione solubile di  $^{226}\text{Ra}$ . La frazione di particolato  $^{226}\text{Ra}$  può essere sciolta mediante mineralizzazione con acido cloridrico o nitrico. Per 0,5 L, aggiungere 5 mL di soluzione di acido nitrico concentrato alla frazione filtrata;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADIO-226 IN ACQUE NON SALINE MEDIANTE EMANOMETRIA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 35</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 5	

- concentrare la soluzione mediante evaporazione, senza bollire, fino a un volume di circa 25 mL. Metodi alternativi possono essere utilizzati per concentrare il campione, come coprecipitazione solfato seguita da dissoluzione utilizzando EDTA. In questo caso, se un recupero completo di  $^{226}\text{Ra}$  non è garantito, la resa chimica deve essere determinata e corretta;
- dopo raffreddamento, versare la soluzione in un gorgogliatore, risciacquare più volte con la soluzione di acido nitrico diluito, sfregando le pareti interne del contenitore. Le soluzioni di risciacquo vengono successivamente trasferiti nel gorgogliatore. Il volume totale non deve superare i 50 mL. Il radon inizialmente disciolto in acqua viene eliminato con un primo gorgogliamento. Per fare ciò, collegare il gorgogliatore per la fornitura di gas radon. Aprendo le valvole, l'aria viene strappata attraverso il campione di acqua utilizzando una bolla d'aria multa per almeno 20 min.;
- chiudere le valvole e annotare la data e l'ora corrispondente al  $T_0$ ;
- lasciate che il radon si accumuli nel gorgogliatore per almeno 5 giorni (almeno 2 giorni, se i risultati sono urgentemente necessari e la condizione che l'attività è di almeno 2 Bq/L).

La formazione di precipitati in eccesso di pochi milligrammi durante il periodo di crescita interna  $^{222}\text{Rn}$  è un avvertimento che la procedura di preparazione del campione può essere adattata come recupero  $^{222}\text{Rn}$  può essere compromessa.

## 7.2. Taratura

Assicurarsi che tutta la catena di acquisizione dati sia impostata correttamente. Per fare questo, utilizzare la sorgente radioattiva costante alfa-emittente (ad esempio  $^{239}\text{Pu}$ ).

Come il decadimento del  $^{222}\text{Rn}$  e dei suoi prodotti di decadimento  $^{218}\text{Po}$  e  $^{214}\text{Po}$  risultano in tre alfa-emissioni per arrivare al  $^{210}\text{Pb}$ , il termine "resa" da utilizzare è quindi pari alla resa rilevamento moltiplicata per 3.

## 7.3. Misura del campione di bianco

Preparare la cella a scintillazione come segue:

- produrre una depressione di 30 kPa con la pompa per pulire la cella di scintillazione;
- riempire la cella con gas libero;
- misurare il bianco contando i fotoni emessi per un periodo adeguato pari al tempo di conteggio del campione.

## 7.4. Misura del campione

- Evacuare la cella;
- collegare il gorgogliatore (valvola 2) alla cella a scintillazione. Per trasferire il radon, valvola 1 aperta e quando non ci sono più bolle prodotte, aprire la valvola 2. Quando le pressioni sono equilibrate, il trasferimento è completato (circa 20 min.);
- annotare la data e il tempo corrispondente a  $t_1$ ;
- chiudere le valvole. Mettere da parte il pallone;
- per un conteggio ottimale, consentire l'equilibrio radioattivo tra i  $^{222}\text{Rn}$  e dei suoi prodotti di decadimento a vita breve ( $^{214}\text{Po}$ ,  $^{218}\text{Po}$ ) da raggiungere nella cella. L'equilibrio è raggiunto in 3 h dopodiché il gas radon viene introdotto nella cella;
- posizionare la cella sul fotocatodo rivelatore e contare per almeno 1 ora o eseguire conteggi ripetuti al fine di garantire l'equilibrio è raggiunto. Il tempo che il conteggio parte è  $t_2$ .

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADIO-226 IN ACQUE NON SALINE MEDIANTE EMANOMETRIA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 35</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 5	

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Attività specifica

La concentrazione del  $^{226}\text{Ra}$  solubile in acqua si ottiene utilizzando la formula:

$$c_A = (r_g - r_0) w$$

dove

$$w = \frac{1}{t_c \varepsilon n_\alpha(t) V f_a f_d}$$

$$r_g = \frac{\sum_{j=1}^n N_j}{n}$$

$$r_0 = \frac{\sum_{j=1}^n N_{0j}}{n}$$

dove

$$f_a = 1 - \exp[-\lambda(t_1 - t_0)]$$

$$f_d = 1 - \exp[-\lambda(t_2 - t_1)]$$

Quando l'equilibrio radioattivo tra il Radon e i suoi prodotti di decadimento è raggiunto,  $n_\alpha(t) \approx 3$  e la formula (1) può essere semplificata.

### 8.2. Incertezza

L'incertezza associata al risultato di misura  $c_A$  si calcola secondo la formula:

$$u(c_A) = \sqrt{\left(\frac{r_g - r_0}{n}\right)^2 + c_A^2 u_{\text{rel}}^2(w)}$$

L'incertezza relativa di  $w$  si calcola secondo la formula:

$$u_{\text{rel}}^2(w) = u_{\text{rel}}^2(\varepsilon) + u_{\text{rel}}^2(V)$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADIO-226 IN ACQUE NON SALINE MEDIANTE EMANOMETRIA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 35</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 5	

## 9. Limiti caratteristici

### Soglia di decisione

La soglia di decisione  $c_A^*$  si ottiene secondo la formula:

$$c_A^* = 1.65 \cdot w \sqrt{\frac{2r_0}{n}}$$

### Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità  $c_A^\#$  si ottiene secondo la formula:

$$c_A^\# = 1.65 \cdot w \sqrt{\frac{2r_0}{n}} + 1.65 \sqrt{\left(\frac{c_A^\#}{w} + 2r_0\right) \frac{w^2}{n} + c_A^{\#2} + u_{rel}^2(w)}$$

Il limite di rivelabilità può essere calcolato risolvendo l'espressione precedente rispetto a  $c_A^\#$  o più semplicemente per iterazione con un'approssimazione di partenza  $c_A^\# = 2 c_A^*$  a secondo membro della espressione di  $c_A^*$ .

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

Il controllo di qualità è effettuato su tutta la strumentazione utilizzata secondo le rispettive procedure e scadenze descritte nei manuali e/o nelle istruzioni operative.

## 11. Interferenze

A causa del processo di degassaggio, solo i radionuclidi alfa emettitori,  $^{219}\text{Rn}$  e  $^{220}\text{Rn}$ , possono interferire. Interferenze da questi radionuclidi tuttavia sono molto rare in acqua non contaminata. Poiché l'emivita di questi nuclidi sono brevi, meno di 1 minuto, solo i loro prodotti di decadimento alfa emettitori possono interferire.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' DI RADON NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 36</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 5	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la definizione del metodo analitico adottato per la determinazione della concentrazione del  $^{222}\text{Rn}$  nelle acque tramite misura con scintillatore liquido. Questo metodo si applica alla misura mediante scintillazione liquida del contenuto di  $^{222}\text{Rn}$  in campioni in acque potabili, acque superficiali, acque sotterranee (anche minerali e/o termali), acque di scarico e percolati. Il metodo non è applicabile ad acque che presentino evidenti colorazioni. Il metodo non è parimenti applicabile ad acque salmastre e di mare, ad acque gasate e ad acque con temperature superiori a quella ambiente.

## 2. Classificazione

Metodo normato: ISO DIS 13164 -4 “Water quality-Radon 222- Part 4- Test method using two phase liquid scintillation counting”

## 3. Riferimenti bibliografici

- Progetto di Norma UNICEN 217 “Qualità dell’acqua – Determinazione della concentrazione di attività di  $^{222}\text{Rn}$  nelle acque mediante scintillazione liquida”
- ASTM D 5072-98 “Standard Test Method for Radon in Drinking Water”

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$c_a$	concentrazione di attività per unità di volume (Bq/L)
$c_{a*}$	soglia di decisione (Bq/L)
$c_a^\#$	limite di rivelabilità (Bq/L)
$C_N$	numero dei conteggi netti
$C_L$	numero dei conteggi lordi
$C_B$	numero dei conteggi del bianco
$\lambda$	costante di decadimento del $^{222}\text{Rn}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
T	durata del conteggio;
A	attività della sorgente di taratura di $^{222}\text{Rn}$ alla data di riferimento;
t	intervallo di tempo intercorso tra la data di riferimento della sorgente di taratura e la data del conteggio.
P	Massa del campione sottoposto ad analisi (kg)
$\varepsilon$	efficienza strumentale
$a_s$	concentrazione in attività della sorgente (Bq/g);
q	massa di sorgente inserita nella fiala (g);
u(c)	incertezza composta associata al risultato di misura (Bq/L)
U	incertezza estesa, calcolata come $U = k \cdot u(a)$ con $k = 1, 2, \dots$

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'estrazione del radon presente in un campione d'acqua attraverso la sua diffusione in un cocktail scintillante immiscibile all'acqua e sulla successiva misura delle emissioni alfa e beta del radon e dei suoi prodotti di decadimento a vita breve in condizioni di equilibrio con il progenitore  $^{222}\text{Rn}$ . Le misure sono effettuate mediante scintillatore liquido.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' DI RADON NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 36</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 5	

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Cocktail scintillante immiscibile all'acqua con densità inferiore a 1 g/cm<sup>3</sup>
- Soluzione di riferimento di <sup>222</sup>Rn in acqua ovvero soluzione di riferimento di <sup>226</sup>Ra
- Acqua ultrapura o bidistillata preventivamente bollita o degasata
- Normale vetreria di laboratorio
- Sistema di conteggio a scintillatore liquido
- Tubo in plastica trasparente
- Recipiente in vetro con tappo a vite a tenuta con guarnizione in alluminio o teflon
- Siringa da 10 mL a tenuta di gas
- Fiale in polietilene teflonato per scintillazione da 20 mL
- Bilancia analitica con precisione di 0,0001 g Manometro, per misurare caduta di pressione

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Preparazione della fiala per scintillazione liquida

Trasferire 10 mL di cocktail scintillante in una fiala di polietilene teflonato da 20 mL e pesare su bilancia analitica. Chiudere la fiala senza forzare.

### 7.2. Prelievo del campione

Dal momento che il radon tende ad essere desorbito con facilità dall'acqua, è preferibile effettuare sul luogo il riempimento della fiala per scintillazione. Se questo non è possibile il campione prelevato e trasferito in un opportuno recipiente a tenuta può essere trasportato in laboratorio per la preparazione della fiala seguendo le modalità sotto descritte.

*Nel caso sia possibile preparare la fiala per scintillazione sul posto:*

- connettere un tubo in plastica trasparente al rubinetto di erogazione;
- inserire il tubo nel contenitore in vetro per il prelievo fino a toccare il fondo;
- iniziare l'erogazione dell'acqua a flusso moderato evitando turbolenze e continuare l'erogazione qualche minuto lasciando trascinare il liquido;
- prelevare con una siringa a tenuta di gas 10 ml di campione immergendo per alcuni centimetri l'ago nell'acqua, operando lentamente per evitare la formazione di bolle d'aria (eventualmente svuotare la siringa e ripetere il prelievo);
- al più presto iniettare il campione sul fondo della fiala precedentemente già contenente il liquido scintillante in modo che il campione risulti sempre coperto da almeno 1 cm di liquido scintillante.
- chiudere saldamente la fiala;
- prendere nota di data e ora del prelievo;
- effettuare il trasporto al laboratorio di misura nel più breve tempo possibile;
- pesare nuovamente la fiala e ottenere per differenza il peso P del campione inserito;
- stimare l'incertezza uP associata al peso P;
- agitare energicamente la fiala per 1 minuto circa ed effettuare il conteggio dopo almeno 3 ore.

*Nel caso si debba preparare la fiala per scintillazione in laboratorio:*

- riempire il contenitore in vetro per il prelievo come descritto precedentemente;
- estrarre cautamente il tubo senza interrompere il flusso;
- chiudere saldamente il recipiente evitando la formazione di un battente d'aria;



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' DI RADON NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 36</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 5	

- effettuare il trasporto in laboratorio nel più breve tempo possibile evitando forti sbalzi di temperatura per non causare la rottura del recipiente;
- effettuare il trasferimento di 10 mL di campione nella fiala per scintillazione come descritto precedentemente;
- pesare nuovamente la fiala e ottenere per differenza il peso P del campione inserito;
- stimare l'incertezza  $u_P$  associata al peso P;
- agitare energicamente la fiala per 1 minuto circa ed effettuare il conteggio dopo almeno 3 ore.

### 7.3. Preparazione del campione di bianco

- Trasferire 10 mL di cocktail scintillante in una fiala di polietilene teflonato da 20 mL;
- aggiungere 10 mL di acqua ultrapura o bidistillata preventivamente bollita o degasata;
- agitare energicamente la fiala per 1 minuto circa e porre in conteggio.

*Nota:*

*effettuare queste operazioni in ambienti quanto più privi di  $^{222}\text{Rn}$ .*

### 7.4. Impostazione dello strumento di conteggio

Seguire le indicazioni del costruttore per gli aspetti generali di utilizzazione del sistema di misura.

Tutte le misure sono effettuate utilizzando l'intera finestra di conteggio dei canali sia alfa che beta ad eccezione dei primi canali che possono essere interessati da fenomeni di chemiluminescenza e fotoluminescenza, quindi:

- disabilitare l'opzione di discriminazione alfa/beta (se lo strumento ne è dotato);
- impostare una soglia inferiore di misura equivalente a circa 2 keV di energia beta;
- rimuovere la soglia superiore di misura;
- verificare, se possibile, che il picco alfa del  $^{214}\text{Po}$  sia compreso nella finestra di integrazione.

La durata delle misure è selezionata sulla base della sensibilità e della precisione richieste e non supera, normalmente, i 60 minuti.

### 7.5. Taratura

La taratura del metodo può essere effettuata utilizzando una soluzione di riferimento di  $^{222}\text{Rn}$  in acqua o, se questa non fosse disponibile, una soluzione di riferimento di  $^{226}\text{Ra}$ .

Utilizzando le modalità precedentemente descritte, preparare per la misura una fiala per scintillazione contenente 10 mL di soluzione campione di  $^{222}\text{Rn}$  con concentrazione in attività nota. Se è disponibile una soluzione di riferimento di  $^{226}\text{Ra}$ , trasferire una quantità nota, misurata gravimetricamente o volumetricamente con una incertezza inferiore all'1%, di soluzione campione di  $^{226}\text{Ra}$  con concentrazione in attività nota in una fiala per scintillazione.

- Portare il volume a 10 mL con acqua ultrapura o bidistillata preventivamente bollita o degasata;
- aggiungere 10 mL di cocktail scintillante immiscibile all'acqua e chiudere saldamente la fiala;
- lasciare a riposo per più di 20 giorni per permettere la crescita del  $^{222}\text{Rn}$  fino al raggiungimento dell'equilibrio secolare;
- agitare energicamente per 1 minuto ed effettuare il conteggio dopo almeno 3 ore.

### 7.6. Misura del campione di bianco

Effettuare il conteggio del campione di bianco utilizzando le impostazioni dello strumento predefinite.

Registrare il valore ottenuto per i conteggi del bianco  $C_B$ .

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' DI RADON NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 36</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 5	

*Note:*

*la durata delle misure del campione di bianco deve essere uguale alla durata delle misure dei campioni dalle quali il bianco deve essere sottratto;*

*ripetere il conteggio del campione di bianco ogni volta che viene sostituito il tipo e/o la partita del liquido scintillante, si modificano le impostazioni del sistema di misura, vengono sostituite parti importanti del sistema di misura, viene spostato il sistema di misura, e comunque almeno una volta al mese.*

### 7.7. Misura del campione

Misurare il campione utilizzando le impostazioni dello strumento predefinite e per un tempo sufficiente ad ottenere i valori di sensibilità e/o precisione desiderati (indicativamente 60 minuti).

Registrare i valori ottenuti per  $C_L$  (conteggi lordi).

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Attività specifica

La concentrazione del  $^{226}\text{Ra}$  solubile in acqua si ottiene utilizzando la formula:

$$C_N = C_L - C_B$$

L'efficienza di conteggio della sorgente di taratura di  $^{226}\text{Ra}$ , si ottiene utilizzando le impostazioni dello strumento predefinite e per un tempo sufficiente a registrare almeno 10.000 conteggi.

Il valore dell'efficienza di rivelazione si ottiene utilizzando la seguente formula:

$$\varepsilon = \frac{C_N}{T \cdot A}$$

L'attività della soluzione di riferimento per la taratura si ottiene utilizzando la formula:

$$A = a_s \cdot q$$

La concentrazione di attività di radon  $C_{Rn}$  riferita alla data di prelievo del campione si ottiene secondo la seguente formula:

$$c_{Rn} = \frac{\lambda \cdot C_N}{(1 - e^{-\lambda \cdot T}) \cdot \varepsilon \cdot P} \cdot e^{\lambda \cdot \Delta t}$$

La concentrazione è espressa in Bq/L considerando unitaria la densità dell'acqua campione.

### 8.2. Incertezza

L'incertezza associata all'efficienza  $\varepsilon$  si calcola secondo la seguente formula:

$$u_\varepsilon = \varepsilon \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{CN}}{C_N}\right)^2 + \left(\frac{u_A}{A}\right)^2}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITA' DI RADON NELLE ACQUE MEDIANTE SCINTILLAZIONE LIQUIDA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 36</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 5	

L'incertezza tipo  $u_{c_{Rn}}$  associata a  $c_{Rn}$  si calcola secondo la seguente formula:

$$u_{c_{Rn}} = c_{Rn} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{CN}}{c_N}\right)^2 + \left(\frac{u_{\varepsilon}}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u_P}{P}\right)^2}$$

L'incertezza associata all'attività della soluzione di riferimento per la taratura si ottiene utilizzando la seguente formula:

$$u_A = \sqrt{(q \cdot u_{as})^2 + (a_s \cdot u_q)^2}$$

## 9. Limiti caratteristici

### Soglia di decisione

La soglia di decisione  $c_A^*$  si ottiene secondo la seguente formula:

$$c_A^* = \frac{2.32 \cdot u(C_B) + 2.71}{\varepsilon \cdot T \cdot m}$$

### Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità  $c_A^\#$  si ottiene secondo la seguente formula:

$$c_A^\# = \frac{4.65 \cdot u(C_B) + 2.71}{\varepsilon \cdot T \cdot m}$$

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

La taratura in efficienza di rivelazione viene effettuata durante la messa a punto del metodo e, successivamente, ogni volta che il sistema di misura subisce un intervento di riparazione che ne modifica la risposta in efficienza. La taratura del rivelatore viene monitorata e verificata mensilmente attraverso i controlli di corretto funzionamento, e rimane validata fino a quando non si evidenziano scostamenti dai parametri di riferimento.

## 11. Interferenze

Interferenti radiometrici della determinazione sono gli eventuali radionuclidi solubili in un cocktail scintillante non miscibile all'acqua (ad esempio sostanze organiche marcate). La verifica della presenza di interferenti è effettuata mediante l'analisi visiva dello spettro di analisi ed il calcolo del rapporto tra il numero di conteggi nelle finestre alfa e beta.

Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADON-222 IN ACQUE NON SALINE MEDIANTE EMANOMETRIA	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 37</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 6	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione del metodo analitico per la determinazione della concentrazione del  $^{222}\text{Rn}$  in campioni di acque non saline, misurati con la tecnica della emanometria.

## 2. Classificazione

Metodo interno (Fonte ARPA Piemonte)

## 3. Riferimenti bibliografici

- Meth. 7500 U B, Standard methods for water and wastewater (1989)
- Meth. U-02-RC, HASL 300, The procedures manual of the environmental measurements laboratory (EML – DOE 28th edition, 1997)
- ISO 5667 3, Water quality — Sampling — Part 3: Preservation and handling of water samples
- ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- ISO 80000 10, Quantities and units — Part 10: Atomic and nuclear physics
- Manuale Genie2000 v. 1.2, 1998 – Customization tools – Section B. Basic Algorithms – B.11.1: General Theory; B.11.2: Currie MDA

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$c_A$	concentrazione di attività per unità di volume (Bq/L)
$c_{A^*}$	soglia di decisione (Bq/L)
$c_{A\#}$	limite di rivelabilità (Bq/L)
$C_N$	numero dei conteggi netti
$C_L$	numero dei conteggi lordi
$C_B$	numero dei conteggi del bianco
$\lambda$	costante di decadimento del $^{222}\text{Rn}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
T	durata del conteggio
A	attività della sorgente di taratura di $^{222}\text{Rn}$ alla data di riferimento;
P	campione sottoposto ad analisi (L)
$\varepsilon$	efficienza strumentale
A	attività della sorgente di $^{222}\text{Rn}$ utilizzata (Bq);
$u(c_A)$	incertezza composta associata al risultato di misura (Bq/L)
$U(c_A)$	incertezza estesa, calcolata come $U(c_a)=k \cdot u(c_a)$ con $k = 1, 2 \dots$

## 5. Principio del metodo

Per la misurazione della concentrazione di del  $^{222}\text{Rn}$  in acqua si possono distinguere due fasi: la preparazione del campione e il conteggio radiometrico.

Per preparazione del campione si intende qui la procedura che consente di trasferire il  $^{222}\text{Ra}$  disciolto nel campione d'acqua in una contenitore a tenuta, detto cella a scintillazione o cella di Lucas, la cui superficie interna è rivestita da una sostanza scintillante, cioè il solfuro di zinco argento-attivato ( $\text{ZnS}(\text{Ag})$ ).

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADON-222 IN ACQUE NON SALINE MEDIANTE EMANOMETRIA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 37</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 6	

La determinazione della concentrazione di attività del  $^{222}\text{Rn}$  viene quindi effettuata tramite la misura del  $^{222}\text{Rn}$  stesso e dei suoi prodotti di decadimento emettitori alfa a vita breve ( $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Po}$ ) dopo che questi ultimi hanno raggiunto la condizione di equilibrio secolare con il loro progenitore ( $^{222}\text{Rn}$ ). Le particelle alfa prodotte dal decadimento del Radon e dei suoi prodotti di decadimento a vita breve trasferiscono infatti la loro energia quando passano attraverso il mezzo di scintillante che ricopre la cella a scintillazione: tale energia viene restituita infatti immediatamente dal solfuro di zinco sotto forma di fotoni. Un fotomoltiplicatore, opportunamente accoppiato alla cella di Lucas converte poi i fotoni in impulsi elettrici che vengono quindi contati da un normale sistema elettronico. Il conteggio degli impulsi così registrato sarà direttamente proporzionale alla concentrazione di attività di radon presente nel campione.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Cella a scintillazione di volume compreso tra 250 e 500 mL: la superficie interna della cella, a parte il fondo, è rivestita con solfuro di zinco argento-attivato, ZnS (Ag). La cella deve essere a tenuta (deve essere possibile creare il vuoto). La superficie esterna è rivestita con un materiale a tenuta di luce tranne sul suo fondo piatto, dove è presente una finestra trasparente accoppiata al fotomoltiplicatore
- Cilindro graduato (300 mL)
- Sistema per il degassamento di campioni d'acqua, accoppiato con la cella a scintillazione
- Pompa per il vuoto
- Sistema di conteggio per celle di Lucas
- Manometro, per misurare caduta di pressione
- Sorgente di tararadioattiva alfa-emittente

*Nota:*

*tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente.*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Degassamento del campione (trasferimento del gas disciolto nella cella a scintillazione)

Il volume del campione iniziale è generalmente 0,5 L. La prima fase, cioè la preparazione del campione, consiste nel cosiddetto degassamento del campione, cioè nel trasferimento del gas disciolto in acqua in una cella di Lucas a tenuta in cui è stato fatto preventivamente il vuoto. Il campione viene trasferito in un cilindro graduato avente capacità di circa 300 mL. Il cilindro è chiuso con un tappo a tenuta in cui sono inseriti due tubi: uno, avente una sua estremità libera sospesa nell'intercapedine tra il tappo e la superficie dell'acqua, è collegato con la cella di Lucas; l'altro ad una estremità è connesso ad pietra porosa, posta sul del cilindro, mentre l'altra estremità è connessa ad una valvola che mette in comunicazione con l'aria esterna (a pressione atmosferica). Per proteggere la cella di Lucas dall'acqua e dall'umidità viene interposta una cartuccia di drierite tra la cella di Luca stessa e il cilindro graduato contenente il campione. Una rappresentazione schematica di quanto appena descritto è riportata in figura 1.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADON-222 IN ACQUE NON SALINE MEDIANTE EMANOMETRIA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 37</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 6	

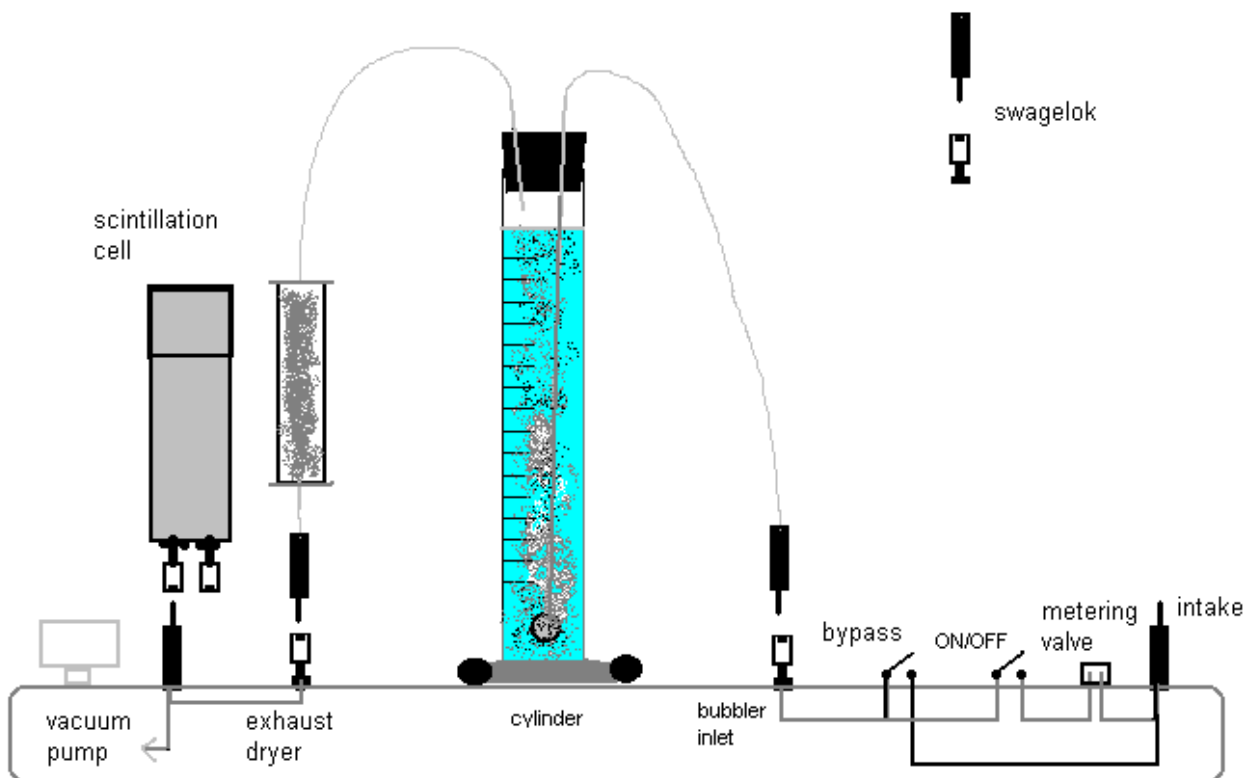


Figura 1 – Rappresentazione schematica di un sistema di degassamento del tipo Pylon

Quando il circuito schematizzato in figura 1 è “aperto”, cioè quando la pietra porosa posta in fondo al cilindro viene sottoposta alla pressione atmosferica, il gas disciolto nell’acqua viene progressivamente sospinto dalla differenza di pressione nella cella di Lucas nella quale, come si è detto, era stato fatto precedentemente il vuoto. Durante tale processo l’acqua nel cilindro graduato gorgoglia; in questa fase è importante controllare che tale gorgogliamento non sia eccessivamente impetuoso tanto da comportare il trasferimento di gocce d’acqua o di umidità nella cella di Lucas, che verrebbe irrimediabilmente danneggiata. Per evitare ciò il processo di trasferimento (degassamento) deve essere regolato opportunamente agendo manualmente su una valvola. Il processo di trasferimento e con esso il gorgogliamento termina quando la differenza di pressione si annulla. A questo punto il gas disciolto nell’acqua e con esso il radon, è completamente trasferito nella cella di Lucas che può quindi essere sottoposta a conteggio radiometrico. Si annota quindi la data e l’ora corrispondente al termine del processo: la misura di conteggio del campione non deve infatti essere eseguita immediatamente, ma dopo almeno 3,5 ore.

## 7.2. Misura del campione

A causa del processo di degassamento, solo gli elementi radioattivi gassosi, eventualmente disciolti nel campione, possono in linea di principio interferire. La presenza di altre specie radioattive gassose di origine artificiale può però essere in generale esclusa, a meno di trovarsi in situazioni molto particolari (campioni provenienti da centrali o installazioni nucleari). Restano quindi solo gli altri radioisotopi del radon ( $^{220}\text{Rn}$  e  $^{219}\text{Rn}$ ) che tuttavia non presentano un reale problema dal momento che il protocollo di misura prevede che il conteggio della cella di Lucas venga effettuato dopo almeno 3 ore e mezza, per permettere il raggiungimento dell’equilibrio secolare tra il  $^{222}\text{Ra}$  stesso e i suoi prodotti di decadimento

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADON-222 IN ACQUE NON SALINE MEDIANTE EMANOMETRIA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 37</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 6	

emettitori alfa a vita breve ( $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Po}$ ). La brevissima emivita di  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{219}\text{Rn}$  (rispettivamente 55 s e 3,9 s), assicura infatti il loro completo decadimento.

Raggiunto l'equilibrio secolare, la cella di Lucas viene accoppiata al proprio sistema di conteggio. I conteggi lordi  $C_L$  vengono registrati per un periodo di tempo T necessario per raggiungere un'adeguata incertezza statistica. Un tempo di conteggio T di 1 ora può essere adeguato nella maggioranza dei casi. Ai conteggi lordi  $C_L$  così ottenuti vanno sottratti i conteggi del bianco  $C_B$  : si ottengono così i conteggi netti.

$$C_N = C_L - C_B$$

### 7.3. Misura dei conteggi di bianco $C_B$

Preparare la cella a scintillazione come per una normale misura, facendo il vuoto (depressione di circa 30 kPa). Eseguire normalmente la misura impiegando un campione di acqua distillata precedentemente sottoposto a degassamento.

Misurare il bianco contando per un periodo T pari a quello impiegato per la misura del campione. I conteggi ottenuti  $C_B$ , misurati per ogni cella di Lucas, andranno sottratti ai conteggi lordi per ottenere i conteggi netti  $C_N$ .

Se si opera in un ambiente dove il radon ambiente è in concentrazioni normali, il bianco coincide sostanzialmente con il fondo della cella di Lucas. Si può quindi valutare la possibilità di sostituire le misure di bianco con una più semplice misura di fondo. E' comunque opportuno, una volta determinato il bianco (o il fondo) per ogni cella, ripetere periodicamente delle misure di fondo per verificarne la stabilità: con il tempo infatti vi può essere un aumento dei livelli di fondo dovuto all'accumulo nella cella di  $^{210}\text{Po}$ . Ciò sarà tanto più probabile quanto più la cella sarà stata impiegata per la misura di campioni ad elevate attività.

Per limitare questo inconveniente si raccomanda, una volta eseguito il conteggio del campione, di sottoporre la cella di Lucas a un flusso di aria inerte o di azoto per rimuovere la radioattività presente.

### 7.4. Taratura

Dal momento che ciascuna cella di Lucas ha una sua propria sensibilità, devono essere tutte preventivamente tarate. Per far ciò è necessario disporre di una sorgente di radon in grado di trasferire nella cella di Lucas una quantità nota di radon. Una volta trasferita una quantità di radon nota nella cella di Lucas, prima di procedere al conteggio è necessario attendere anche in questo caso 3,5 ore per il raggiungimento dell'equilibrio secolare tra il radon e i propri figli.

Il tempo di conteggio da utilizzare per la taratura delle celle di Lucas dovrà essere tale da assicurare un numero di conteggi pari o superiore ai 10.000.

Il valore dell'efficienza di rivelazione per ogni cella di Lucas si ottiene utilizzando la seguente formula:

$$\varepsilon = \frac{C_N}{T_t \cdot A}$$

dove A è l'attività nota di  $^{222}\text{Rn}$  introdotta nella cella di Lucas mentre  $T_t$  è il tempo di conteggio impostato per la taratura.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADON-222 IN ACQUE NON SALINE MEDIANTE EMANOMETRIA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 37</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 6	

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Concentrazione di attività

La concentrazione del  $^{222}\text{Rn}$  solubile in acqua al momento della misura si ottiene utilizzando la seguente formula:

$$c_A = \frac{C_N}{3 \cdot (1 - e^{-\lambda T}) \cdot T \cdot \varepsilon \cdot P}$$

Il fattore 3 è necessario per tenere conto dell'equilibrio secolare esistente tra le tre specie radioattive che emettono particelle  $\alpha$  ( $^{222}\text{Ra}$ ,  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Po}$ ). La concentrazione di attività di radon  $c_A$  riferita alla data di prelievo del campione ( $t_0$ ) si ottiene secondo la formula:

$$c_A = \frac{C_N}{3 \cdot (1 - e^{-\lambda T}) \cdot T \cdot \varepsilon \cdot P} \cdot e^{\lambda(t_m - t_0)}$$

dove con  $t_m$  è stata indicata la data di misura.

### 8.2. Incertezza

L'incertezza associata all'efficienza  $\varepsilon$  si calcola secondo la seguente formula:

$$u_\varepsilon = \varepsilon \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{CN}}{c_N}\right)^2 + \left(\frac{u_A}{A}\right)^2}$$

L'incertezza tipo  $u_{c_A}$  associata a  $c_A$  si calcola secondo la seguente formula:

$$u(c_A) = c_A \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{CN}}{c_N}\right)^2 + \left(\frac{u_\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u_P}{P}\right)^2}$$

## 9. Limiti caratteristici

### Soglia di decisione

La soglia di decisione  $c_A^*$  si ottiene secondo la formula:

$$c_A^* = \frac{2.32 \cdot u(C_B) + 2.71}{\varepsilon \cdot T \cdot m}$$

### Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità  $c_A^\#$  si ottiene secondo la seguente formula:



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI RADON-222 IN ACQUE NON SALINE MEDIANTE EMANOMETRIA</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 37</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 6	

$$c_A^{\#} = \frac{4.65 \cdot u(C_B) + 2.71}{\varepsilon \cdot T \cdot m}$$

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

La taratura in efficienza di rivelazione viene effettuata durante la messa a punto del metodo e, successivamente, ogni volta che il sistema di misura subisce un intervento di riparazione che ne modifica la risposta in efficienza. La taratura del rivelatore viene monitorata e verificata mensilmente attraverso i controlli di corretto funzionamento, e rimane validata fino a quando non si evidenziano scostamenti dai parametri di riferimento.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPHI ALFA EMETTITORI DEL TORIO IN ACQUA, MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 38</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 5	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione del metodo analitico per la determinazione della concentrazione degli isotopi alfa emettitori del torio ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}$ ) in campioni di acque potabili, effettuata su campioni elettrodepositati e misurati con tecnica della spettrometria alfa ad alta risoluzione (rivelazione delle emissioni alfa principali di  $^{232}\text{Th}$  (4.0 MeV),  $^{230}\text{Th}$  (4.7 MeV),  $^{228}\text{Th}$  (5.4 MeV).

La metodica è applicabile a campioni nei quali la concentrazione degli isotopi di torio sia indicativamente almeno superiore a 0,5 mBq/kg (per campioni di 1 kg).

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Lombardia).

## 3. Riferimenti bibliografici

- Meth. Th-01-RC “Thorium in urine”, HASL 300; EML – DOE 28th edition, 1997
- Meth. 00-07 “Radiochemical determination of thorium and uranium in water” EPA Radiochemistry Procedures Manual 520/5-84-006
- Manuale Genie2000 v. 1.2, 1998

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

a	attività per unità di massa (Bq/kg)
A	attività del tracciante aggiunto (Bq), riferito al tempo della misura
m	massa del campione (kg)
$t_g$	tempo di conteggio del campione (s)
$t_0$	tempo di conteggio del bianco (s)
$r_g, r_{gt}$	rateo di conteggio lordo per isotopi del torio e tracciante rispettivamente
$r_0, r_{0t}$	rateo di conteggio del bianco per isotopi del torio e tracciante rispettivamente
R	resa totale di misura
$\epsilon$	efficienza strumentale
u(a)	incertezza composta associata al risultato di misura (Bq/kg)
U(a)	incertezza estesa, calcolata come $U(a)=k \cdot u(a)$ con $k = 1, 2 \dots$
$a^*$	soglia di decisione (Bq/kg)
$a^\#$	limite di rivelabilità (Bq/kg)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa su:

- separazione mediante cromatografia ionica su resina anionica (Dowex 1X8) del complesso nitrico del torio elettrodeposizione dell'uranio;
- elettrodeposizione del torio;
- misura del campione elettrodepositato mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione;
- elaborazione dei risultati della misura spettrometrica.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL TORIO IN ACQUA, MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 38</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 5	

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Lana di vetro
- acido nitrico concentrato (70%, 15,6 M)
- acido cloridrico concentrato (37%, 12M)
- Acido cloridrico 8M (666 mL HCl conc. portati a 1L)
- acido solforico concentrato (96%, 18 M)
- acido solforico diluito 1:10 (1.8 M)
- HI non stabilizzato (67%, 10,3 M)
- soluzione di HI 0.8 M (7,6 mL HI portato a 92,4 mL con HCl 8M)
- perossido d'idrogeno (30% - 120 volumi)
- resina anionica (tipo Dowex 1X8, 50-100 mesh)
- tampone acetato 1M pH 5.3 (60 mL acido acetico glaciale e 33 mL di idrossido di ammonio concentrato portati a 1L; il pH viene regolato a 5.3 per piccole aggiunte di acido o base)
- cloruro di ammonio, soluzione 2M
- solfato di ammonio 3M;
- metanolo
- indicatore rosso metile (rosso metile 1% in metanolo)
- soluzione standard di uranio per ICP/MS 1000 ppm
- soluzione di riferimento certificata di <sup>229</sup>Th (soluzione in HCl 4M con incertezza globale relativa non superiore al 5 % da diluirsi a 0,1 Bq/g con HCl 4M)
- colonna di vetro per cromatografia di estrazione diametro 1,5 cm e 1 cm
- pHmetro
- piastra agitante/riscaldante
- dispositivo per elettrodeposizione; dotato di cella elettrolitica con corpo cilindrico in metacrilato e cappello inferiore di acciaio inossidabile, anodo di filo di platino di diametro 1 mm con occhio finale di diametro da 6 a 8 mm
- dischetto di acciaio inossidabile; Diametro 20 mm, lucidati a specchio e sgrassati, da utilizzare come catodo durante il processo di elettrodeposizione
- catena per spettrometria alfa ad alta risoluzione, con camera di conteggio in condizioni di vuoto
- pompa a vuoto

*Note:*

*tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente;*

*l'acido iodidrico non stabilizzato e il perossido d'idrogeno devono essere conservati ben chiusi in frigorifero*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Preconcentrazione del campione

- Pesare 2 kg circa di campione, aggiungere 50 mL di acido nitrico concentrato e una appropriata quantità di soluzione di riferimento di di <sup>229</sup>Th, per una attività corrispondente approssimativamente a 10 mBq;
- evaporare lentamente su piastra riscaldante sino ad un volume di 100 mL circa (la concentrazione risultante, sarà approssimativamente 8 M in acido nitrico).

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPHI ALFA EMETTITORI DEL TORIO IN ACQUA, MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 38</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 5	

*Nota:*

*per ottenere più elevate sensibilità analitiche è possibile preconcentrare più elevate quantità di campione (20-30 kg ed oltre). In tal caso si opera con la coprecipitazione degli idrossidi analogamente a quanto descritto nella MTM1522 (misura dell'uranio nelle acque).*

## 7.2. Purificazione del torio

- Trasferire la soluzione in una colonna cromatografica di 1 cm di diametro contenente 20 mL di resina anionica Dowex 1X8 condizionata con HNO<sub>3</sub> 8M ed eluire lentamente (0,5 – 1 mL/minuto);
- lavare la colonna con 100 mL di HNO<sub>3</sub> 8M e scartare l'eluato;
- eluire il torio con 100 mL di HCl 8M e mandare a secco la soluzione su piastra riscaldante;
- riprendere il residuo con 30 mL di HNO<sub>3</sub> 8M e ripetere la separazione cromatografica come sopra descritto;
- mandare a secco l'eluato su piastra riscaldante.

## 7.3. Elettrodeposizione

- Sciogliere il residuo con 1 mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato e con 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 120 volumi scaldando per 5 minuti;
- aggiungere 10 mL di acqua, 3 gocce di indicatore rosso metile e 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- titolare con NH<sub>4</sub>OH concentrato fino a viraggio giallo;
- aggiungere qualche goccia di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:10) e NH<sub>4</sub>OH (1:10) fino a viraggio color rosa salmone (possono essere utilizzati H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>OH più diluiti per raggiungere con maggior precisione il punto di viraggio che corrisponde a pH 4.5 c.a.);
- trasferire nella cella di elettrodeposizione ed elettrodeporre per almeno un'ora ad un amperaggio di 5 mA (il voltaggio necessario è di circa di 5.7 V);
- uno-due minuti prima di terminare l'elettrodeposizione aggiungere 10 mL di NH<sub>4</sub>OH 1:10;
- lavare il dischetto con H<sub>2</sub>O e successivamente metanolo ed asciugarlo con l'epiradiatore.

*Nota:*

*l'elettrodo va pulito prima dell'uso effettuando una breve elettrodeposizione (1 ora circa) con una soluzione di solfato d'ammonio 2 M. Il piattello viene pulito prima dell'uso con acqua saponata e acetone.*

## 7.4. Misura del campione di bianco

Trasferire sul portacampioni dello strumento di misura un dischetto di acciaio e misurarlo. La misura del campione di bianco deve essere effettuata periodicamente

## 7.5. Taratura

La determinazione dell'attività degli isotopi del torio nel campione viene effettuata mediante il metodo dello standard interno; conseguentemente il metodo non necessita di taratura. E' compito del laboratorio stabilire le modalità per il controllo dell'efficienza di rivelazione e del buon funzionamento del sistema di spettrometria alfa.

## 7.6. Misura del campione elettrodepositato tramite spettrometria alfa ad alta risoluzione

Il campione elettrodepositato è sottoposto a conteggio mediante tecnica di spettrometria alfa ad alta risoluzione. Durata e modalità dell'acquisizione sono definite dal laboratorio in funzione dell'attività stimata del campione e dell'incertezza statistica desiderata sul risultato.

Lo spettro deve essere visionato per confermare una buona separazione dei picchi e l'assenza di radionuclidi interferenti.

Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL TORIO IN ACQUA, MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 38</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 5	

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Attività specifica

L'attività del torio viene calcolata integrando il numero di conteggi nel picco corrispondente al tracciante, agli isotopi del torio. I risultati di tali integrali, divisi per il tempo di conteggio, forniscono il rateo di conteggio lordo per tracciante ( $r_{gt}$ ) e isotopi del torio ( $r_g$ ). Questi devono essere corretti per il contributo del bianco; il rateo di conteggio del bianco viene calcolato dallo spettro di emissione alfa del bianco integrando il numero di conteggi nella stessa regione di interesse (ROI) in cui sono presenti i picchi nello spettro del campione; questi conteggi, divisi per il tempo di conteggio, forniscono il rateo di conteggio del bianco per il tracciante ( $r_{0t}$ ) e isotopi del torio ( $r_0$ ).

L'attività per unità di massa degli isotopi del torio si ottiene secondo la seguente formula:

$$a = \frac{(r_g - r_0)}{(m \cdot R)} = (r_g - r_0) \cdot w$$

dove

$$w = \frac{1}{m \cdot R}$$

La resa totale di misura, R, si determina a partire dall'attività A del tracciante aggiunto secondo la seguente formula:

$$R = \frac{(r_{gt} - r_{0t})}{A}$$

La resa chimica si calcola utilizzando l'efficienza strumentale  $\varepsilon$ .

### 8.2. Incertezza

L'incertezza composta associata al risultato di misura  $u(a)$  si calcola secondo la seguente formula:

$$u(a) = \sqrt{w^2 \cdot [u^2(r_g) + u^2(r_0)] + a^2 \cdot u_{rel}^2(w)} = \sqrt{w^2 \cdot \left( \frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

dove l'incertezza del tempo di conteggio viene trascurata.

L'incertezza relativa di w si calcola secondo la seguente formula:

$$u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2(R) + u_{rel}^2(m)$$

L'incertezza relativa di R si calcola secondo la seguente formula:

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEGLI ISOTOPI ALFA EMETTITORI DEL TORIO IN ACQUA, MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 38</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 5	

$$u_{\text{rel}}^2(\mathbf{R}) = u_{\text{rel}}^2(r_{\text{gt}} - r_{0t}) + u_{\text{rel}}^2(\mathbf{A}) = \frac{\left( \frac{r_{\text{gt}}}{t_{\text{g}}} + \frac{r_{0t}}{t_0} \right)}{(r_{\text{gt}} - r_{0t})^2} + u_{\text{rel}}^2(\mathbf{A})$$

$u_{\text{rel}}(\mathbf{A})$  include tutte le fonti di incertezza legate all'attività del tracciante (incertezza della soluzione di riferimento, incertezza di diluizione della soluzione di riferimento, incertezza nell'aggiunta del tracciante al campione).

## 9. Limiti Caratteristici

### Soglia di decisione

La soglia di decisione  $a^*$  si ottiene secondo la seguente formula:

$$a^* = \frac{2.32 \cdot u(C_0) + 2.71}{\varepsilon \cdot t_{\text{g}} \cdot m}$$

### Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità  $a^\#$  si ottiene secondo la formula:

$$a^\# = \frac{4.65 \cdot u(C_0) + 2.71}{\varepsilon \cdot t_{\text{g}} \cdot m}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEL POLONIO-210 IN ACQUA, MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 39</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 5	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione del metodo analitico per la determinazione sequenziale della concentrazione del polonio-210 nelle acque (potabili, superficiali e reflue), effettuata su campioni depositati su disco di nichel e successiva misura mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione (rivelazione delle emissioni alfa principali di  $^{210}\text{Po}$  a 5,30 MeV). La metodica è applicabile a campioni nei quali la concentrazione del polonio sia indicativamente almeno superiore a 5 mBq/kg (per campioni di 0,1 kg).

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

- Meth. Th-01-RC “Thorium in urine”, HASL 300; EML – DOE 28th edition, 1997
- Meth. 00-07 “Radiochemical determination of thorium and uranium in water” EPA Radiochemistry Procedures Manual 520/5-84-006
- Manuale Genie2000 v. 1.2, 1998

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

a	attività per unità di massa (Bq/kg)
A	attività del tracciante aggiunto (Bq), riferito al tempo della misura
m	massa del campione (kg)
$t_g$	tempo di conteggio del campione (s)
$t_0$	tempo di conteggio del bianco (s)
$r_g, r_{gt}$	rateo di conteggio lordo per polonio-210 e tracciante rispettivamente
$r_0, r_{0t}$	rateo di conteggio del bianco per polonio-210 e tracciante rispettivamente
R	resa totale di misura
$\epsilon$	efficienza strumentale
u(a)	incertezza composta associata al risultato di misura (Bq/kg)
U(a)	incertezza estesa, calcolata come $U(a)=k \cdot u(a)$ con $k = 1, 2 \dots$
$a^*$	soglia di decisione (Bq/kg)
$a^\#$	limite di rivelabilità (Bq/kg)

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa su:

- preconcentrazione del campione;
- deposizione su dischetto di nichel;
- misura del campione mediante spettrometria alfa ad alta risoluzione;
- elaborazione dei risultati della misura spettrometrica.

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEL POLONIO-210 IN ACQUA, MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 39</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 5	

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua bidistillata o deionizzata, con resistività  $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$
- Acido nitrico concentrato (68-70%)
- Acido cloridrico concentrato (35-37%)
- Acido cloridrico diluito (0,1 M)
- Ammonio idrossido concentrato (30%, 15 M)
- Ammonio idrossido diluito 1:10 (1,5 M)
- Idrossilamina (soluzione acquosa 20 % W/V)
- Acido citrico (soluzione acquosa 25 % W/V)
- Perossido di idrogeno concentrato (30%, 120 volumi)
- Dispositivo per filtrazione sottovuoto e filtri di nitrato di cellulosa o policarbonato (porosità 0,45  $\mu\text{m}$ )
- Campione certificato di  $^{209}\text{Po}$  (soluzione in  $\text{HNO}_3$ ) con incertezza globale relativa non superiore al 2 % da diluirsi a 0,5 Bq/g con  $\text{HNO}_3$  2M
- Piastra agitante/riscaldante
- Disco di nichel (diametro 20 mm, lucidato a specchio) e supporto in plexiglas (vedi immagini in allegato)
- Catena per spettrometria alfa ad alta risoluzione, con camera di conteggio in condizioni di vuoto
- Pompa a vuoto

*Nota:*

*tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente.*

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Pretrattamento del campione

- Se sono presenti solidi sospesi filtrare con filtro a 0,45  $\mu\text{m}$ ;
- prelevare 80 g di campione filtrato, aggiungere 1 mL di HCl concentrato;
- aggiungere una quantità pesata di soluzione di  $^{209}\text{Po}$  (indicativamente circa 0,1 mL);
- proseguire con 7.3.

*Note:*

*per la determinazione del polonio-210 sui solidi sospesi vedere metodo relativo alla determinazione del  $^{210}\text{Po}$  in matrici solide;*

*per le acque oligominerali (residuo fisso < 500 mg/L) è possibile aumentare la sensibilità della misura analizzando una massa di campione maggiore (1-2 L).*

### 7.2. Preparazione del disco di nichel

- Lavare il disco con HCl concentrato e poi con acqua saponata. Sciacquare con acqua e poi con etanolo;
- fissarlo al supporto in plexiglas con poco adesivo siliconico senza toccare la superficie con le dita;

### 7.3. Deposizione del polonio

- Aggiungere 5 mL di soluzione di acido citrico e 5 mL di soluzione di idrossilamina;



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEL POLONIO-210 IN ACQUA, MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 39</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 5	

- aggiungere soluzione di ammonio idrossido e/o acido cloridrico diluito fino a pH 1,5 +/- 0,1;
- porre in agitazione su piastra riscaldante con vertex immerso e regolato a 80 °C;
- quando la temperatura dell'acqua è stabilizzata immergere il dischetto di nichel fissato al supporto;
- lasciare in agitazione a 80 °C (rabboccando eventualmente con acqua per mantenere costante il volume della soluzione) per 4 ore;
- estrarre il supporto e lavare il disco con acqua ed etanolo;
- asciugare all'aria per qualche minuto e porre in conteggio.

*Nota:*

*il Beaker in cui viene effettuata la deposizione deve essere di dimensioni appena sufficienti ad ospitare il supporto. E' preferibile una forma stretta ed alta.*

#### **7.4. Misura del campione di bianco**

Trasferire sul portacampioni dello strumento di misura un dischetto di nichel e misurarlo. La misura del campione di bianco deve essere effettuata periodicamente

#### **7.5. Taratura**

La determinazione dell'attività del polonio nel campione viene effettuata mediante il metodo dello standard interno; conseguentemente il metodo non necessita di taratura. E' compito del laboratorio stabilire le modalità per il controllo dell'efficienza di rivelazione e del buon funzionamento del sistema di spettrometria alfa.

#### **7.6. Misura del campione tramite spettrometria alfa ad alta risoluzione**

Il campione è sottoposto a conteggio mediante tecnica di spettrometria alfa ad alta risoluzione. Durata e modalità dell'acquisizione sono definite dal laboratorio in funzione dell'attività stimata del campione e dell'incertezza statistica desiderata sul risultato.

Lo spettro deve essere visionato per confermare una buona separazione dei picchi e l'assenza di radionuclidi interferenti.

### **8. Espressione dei risultati**

#### **8.1. Attività specifica**

L'attività del polonio-210 viene calcolata integrando il numero di conteggi nel picco corrispondente al tracciante. I risultati di tali integrali, divisi per il tempo di conteggio, forniscono il rateo di conteggio lordo per tracciante ( $r_g$ ) e polonio-210 ( $r_p$ ). Questi devono essere corretti per il contributo del bianco; il rateo di conteggio del bianco viene calcolato dallo spettro di emissione alfa del bianco integrando il numero di conteggi nella stessa regione di interesse (ROI) in cui sono presenti i picchi nello spettro del campione; questi conteggi, divisi per il tempo di conteggio, forniscono il rateo di conteggio del bianco per il tracciante ( $r_{0t}$ ) e polonio ( $r_0$ ).

L'attività per unità di massa degli isotopi del torio si ottiene secondo la seguente formula:

$$a = \frac{(r_g - r_0)}{(m \cdot R)} = (r_g - r_0) \cdot w$$

dove

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEL POLONIO-210 IN ACQUA, MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 39</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 5	

$$w = \frac{1}{m \cdot R}$$

La resa totale di misura, R, si determina a partire dall'attività A del tracciante aggiunto secondo la seguente formula:

$$R = \frac{(r_{gt} - r_{0t})}{A}$$

La resa chimica si calcola utilizzando l'efficienza strumentale  $\varepsilon$ .

## 8.2. Incertezza

L'incertezza composta associata al risultato di misura u(a) si calcola secondo la formula:

$$u(a) = \sqrt{w^2 \cdot [u^2(r_g) + u^2(r_0)] + a^2 \cdot u_{rel}^2(w)} = \sqrt{w^2 \cdot \left( \frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) + a^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

dove l'incertezza del tempo di conteggio viene trascurata.

L'incertezza relativa di w si calcola secondo la seguente formula:

$$u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2(R) + u_{rel}^2(m)$$

L'incertezza relativa di R si calcola secondo la seguente formula:

$$u_{rel}^2(R) = u_{rel}^2(r_{gt} - r_{0t}) + u_{rel}^2(A) = \frac{\left( \frac{r_{gt}}{t_g} + \frac{r_{0t}}{t_0} \right)}{(r_{gt} - r_{0t})^2} + u_{rel}^2(A)$$

$u_{rel}(A)$  include tutte le fonti di incertezza legate all'attività del tracciante (incertezza della soluzione di riferimento, incertezza di diluizione della soluzione di riferimento, incertezza nell'aggiunta del tracciante al campione).

## 9. Limiti caratteristici

### Soglia di decisione

La soglia di decisione  $a^*$  si ottiene secondo la seguente formula:

$$a^* = \frac{2.32 \cdot u(C_0) + 2.71}{\varepsilon \cdot t_g \cdot m}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DEL POLONIO-210 IN ACQUA, MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 39</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 5	

Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità  $a^{\#}$  si ottiene secondo la formula:

$$a^{\#} = \frac{4.65 \cdot u(C_0) + 2.71}{\varepsilon \cdot t_g \cdot m}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI PIOMBO-210 NELLE ACQUE MEDIANTE CONTEGGIO BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 40</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 1 di 6	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione del metodo analitico per la determinazione della concentrazione sequenziale della concentrazione di  $^{210}\text{Pb}$  nelle acque (potabili, superficiali e reflue), tramite misura di un precipitato di solfato di piombo ( $\text{PbSO}_4$ ), previa separazione chimica del piombo, e successiva misura mediante conteggio a basso fondo delle emissioni beta del  $^{210}\text{Pb}$  e del figlio  $^{210}\text{Bi}$  in condizioni di equilibrio secolare. La metodica è applicabile a campioni di acqua (o assimilabili) nei quali la concentrazione del  $^{210}\text{Pb}$  sia indicativamente almeno superiore a 40 mBq/kg (per campioni di 1 kg).

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

- D. Desideri, F. Guerra, M.A. Meli, C. Testa: Determination of  $^{210}\text{Pb}$  in sediments by extraction chromatography. J Radioanal. Nucl. Chem. Letters 200 (5), 385-396 (1995)
- UNI EN 25667-1: Qualità dell'acqua – Campionamento – Guida alla definizione dei programmi di campionamento –1996
- UNI EN 25667-2: Qualità dell'acqua – Campionamento – Guida alla tecniche di campionamento – 1996
- UNI EN 25667-3: Qualità dell'acqua – Campionamento – Guida per la conservazione ed il maneggiamento di campioni –1998
- Manuale Genie2000 v. 1.2, 1998 – Customization tools – Section B. Basic Algorithms – B.11.1: General Theory; B.11.2:Currie MDA

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$c_A$	concentrazione di attività per unità di volume (Bq/L)
A	attività della sorgente di taratura (Bq)
m	massa del campione (kg)
$t_g$	tempo di conteggio del campione (s)
$t_0$	tempo di conteggio del bianco (s)
$r_g$	rateo di conteggio lordo
$r_0$	rateo di conteggio del bianco
R	resa chimica relativa
$\varepsilon$	efficienza strumentale
$u(c_A)$	incertezza composta associata al risultato di misura (Bq/l)
$U(c_A)$	incertezza estesa, calcolata come $U(c_A)=k u(c_A)$ con $k = 1, 2 \dots$
$c_A^*$	soglia di decisione (Bq/L)
$c_A^\#$	limite di rivelabilità (Bq/L)
$P_{\text{oss}}$	quantità (mg) del solfato di piombo pesata
Q	quantità totale (mL) del carrier di piombo addizionato
$c_{\text{Pb}}$	concentrazione (mg/L) del carrier di piombo
T	durata della misura (s)

Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI PIOMBO-210 NELLE ACQUE MEDIANTE CONTEGGIO BETA TOTALE	Procedura operativa	
		Cod.:	MET - 40
		Revisione: 00	
		Data emissione: 25/03/2014	
		Pagina 2 di 6	

## 5. Principio del metodo

Il metodo prevede la separazione radiochimica di  $^{210}\text{Pb}$  ed il conteggio beta totale dopo il raggiungimento dell'equilibrio secolare con il figlio  $^{210}\text{Bi}$ ; la procedura consiste in:

- preconcentrazione del campione;
- separazione del piombo su resina a scambio ionico;
- purificazione ulteriore del piombo per precipitazione come solfato e solfuro;
- precipitazione come solfato e conteggio su rivelatore beta a basso fondo.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua bidistillata o deionizzata, con resistività  $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$
- Acido nitrico concentrato (68-70%)
- Acido cloridrico concentrato (35-37%)
- Acido solforico concentrato (96%)
- Etanolo
- Acido cloridrico diluito (1,5 M)
- Acido cloridrico diluito (0,1 M)
- Ammonio idrossido concentrato (30%, 15 M)
- Ammonio idrossido diluito 1:10 (1,5 M)
- Ammonio acetato, soluzione 6 M (46,2 g di  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  in 100 mL)
- Sodio solfuro 0,5 M (40 mg di  $\text{Na}_2\text{S}$  in 1 mL)
- Resina anionica tipo Dowex 1X4 (100-200 mesh) lavata e in forma Cl<sup>-</sup>
- Piombo carrier (soluzione per assorbimento atomico, 10.000 mg/L)
- Ferro carrier (soluzione per assorbimento atomico, 10.000 mg/L)
- Campione certificato di  $^{210}\text{Pb}$  (soluzione in  $\text{HNO}_3$ ) con incertezza globale relativa non superiore al 2 % da diluirsi a 0,5 Bq/g con  $\text{HNO}_3$  2M
- Dispositivo per filtrazione sottovuoto e filtri di carta a basso contenuto di ceneri (banda blu)
- Colonna cromatografia di diametro 15 mm circa e altezza almeno 300 mm
- Centrifuga da banco (3000 rpm)
- Contatore beta con rivelatore a scintillazione
- Piastra riscaldante
- Bilancia tecnica
- Muffola (in grado di mantenere una temperatura di  $550^\circ\text{C} \pm 10$ )

Note:

tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente;

le soluzioni di sodio solfuro vanno preparate immediatamente prima dell'utilizzo.

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Preconcentrazione del campione

- Se sono presenti solidi sospesi filtrare con filtro a  $0,45 \mu\text{m}$ ;
- prelevare 1000 g di campione filtrato, aggiungere 5 mL di  $\text{HNO}_3$  concentrato, 5 mL di ferro carrier (corrispondenti a 50 mg di ferro) e 3 mL di piombo carrier (corrispondenti a 30 mg di piombo);

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI PIOMBO-210 NELLE ACQUE MEDIANTE CONTEGGIO BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 40</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 6	

- agitare su piastra per 30 minuti;
- aggiungere cautamente  $\text{NH}_4\text{OH}$  fino a pH circa 9;
- lasciar depositare (meglio se tutta la notte) decantare eliminando il surnatante;
- centrifugare, scartare il surnatante e ridisciogliere il residuo con qualche mL di HCl concentrato e mandare a secco su piastra riscaldante.

## 7.2. Separazione del Piombo

- Sciogliere il residuo con circa 30 mL di HCl 1,5 M;
- trasferire in una colonna riempita con 30 mL di resina anionica preconditionata con HCl 1,5 M;
- eluire lentamente (0,5 - 1 mL/min) e scartare l'eluato;
- lavare la colonna con 60 mL di HCl 1,5 M e scartare l'eluato;
- eluire il piombo eluendo con 100 mL di acqua;
- concentrare su piastra riscaldante a circa 5-10 mL, trasferire in una provetta per centrifuga e aggiungere con cautela 2 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato;
- centrifugare il precipitato di piombo solfato e scartare il surnatante;
- sciogliere il precipitato con 10 mL di soluzione di acetato di ammonio 6 M, eventualmente scaldando a bagnomaria;
- aggiungere 1 mL di soluzione di  $\text{Na}_2\text{S}$  0,5 M scaldando a bagnomaria;
- centrifugare il precipitato di piombo solfuro e scartare il surnatante;
- sciogliere il precipitato con 1 mL di  $\text{HNO}_3$  concentrato e 10 mL di  $\text{H}_2\text{O}$  scaldando leggermente;
- eliminare per filtrazione i granuli di zolfo formati e mandare a secco la soluzione;
- riprendere con pochi mL di HCl concentrato e acqua fino a completa dissoluzione;
- aggiungere con cautela 2 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato, alcuni mL di acqua e qualche goccia di etanolo per favorire la precipitazione del  $\text{PbSO}_4$ ;
- filtrare sottovuoto con un filtro di carta "banda blu", cercando di ottenere un deposito omogeneo;
- lavare il filtro con etanolo/acqua (1:1);
- asciugare il filtro all'aria e conservarlo per la misura in una capsula Petri fino al raggiungimento dell'equilibrio secolare con il figlio  $^{210}\text{Bi}$  (30 giorni);
- annotare data della precipitazione.

## 7.3. Taratura

- Trasferire in un provetta per centrifuga una quantità nota di soluzione di riferimento di  $^{210}\text{Pb}$  (approssimativamente 50 Bq), 3 mL di soluzione carrier di piombo e 5 mL di acqua;
- aggiungere 2 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato e qualche goccia di etanolo per favorire la precipitazione del  $\text{PbSO}_4$ ;
- centrifugare e scartare il surnatante;
- riprendere con acqua ed etanolo e filtrare sottovuoto con un filtro di carta "banda blu", cercando di ottenere un deposito omogeneo;
- asciugare il filtro all'aria e conservarlo per la misura in una capsula Petri fino al raggiungimento dell'equilibrio secolare con il figlio  $^{210}\text{Bi}$  (30 giorni);
- annotare data della precipitazione;
- al raggiungimento dell'equilibrio secolare effettuare la misura radiometrica;
- misurare la sorgente di taratura utilizzando le impostazioni dello strumento predefinite e per un tempo sufficiente a registrare almeno 10.000 conteggi;
- dopo il conteggio determinare gravimetricamente la resa chimica R.

Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI PIOMBO-210 NELLE ACQUE MEDIANTE CONTEGGIO BETA TOTALE	Procedura operativa	
		Cod.:	MET - 40
		Revisione: 00	
		Data emissione: 25/03/2014	
		Pagina 4 di 6	

#### 7.4. Misura radiometrica

Il campione precipitato sul filtro è sottoposto a conteggio beta totale su contatore beta a basso fondo costituito da scintillatori plastici in anticoincidenza. Durata e modalità dell'acquisizione sono definite dal laboratorio in funzione dell'attività stimata del campione e dell'incertezza statistica desiderata sul risultato.

#### 7.5. Misura del campione di bianco

Trasferire sul portacampioni dello strumento di misura un filtro nuovo a basso contenuto di ceneri e misurarlo con la stessa procedura adottata precedentemente.

*Note:*

*la misura del campione di bianco deve essere effettuata periodicamente (almeno una volta al mese);*

*è opportuno verificare la purezza dei reagenti preparando un campione di bianco applicando tutta la sopra descritta procedura ad un campione sicuramente esente da  $^{210}\text{Pb}$  (acqua deionizzata).*

### 8. Espressione dei risultati

#### 8.1. Misura della concentrazione di attività

La concentrazione di attività  $c_A$  di  $^{210}\text{Pb}$  nel campione, riferita alla data di prelievo, è data dalla seguente formula:

$$c_A = (r_g - r_0)w$$

dove

$$w = \frac{1}{m \cdot R \cdot \varepsilon \cdot T}$$

La resa chimica (riportata a 1) viene calcolata per via gravimetrica pesando il solfato di piombo ottenuto dalla calcinazione a  $550^\circ\text{C}$ , in crogiolo di platino tarato, del filtro dopo il conteggio. La resa chimica del  $^{210}\text{Pb}$  si ottiene dalla seguente relazione:

$$R = \frac{c_{\text{oss}} \cdot 0.683}{c_{\text{Pb}} \cdot Q}$$

L'efficienza di rivelazione strumentale  $\varepsilon$  si calcola tramite la seguente formula:

$$\varepsilon = \frac{r_g - r_0}{T \cdot A \cdot R}$$

#### 8.2. Incertezza

L'incertezza composta associata al risultato di misura  $u(c_a)$  si calcola secondo la formula:

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI PIOMBO-210 NELLE ACQUE MEDIANTE CONTEGGIO BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 40</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 6	

$$u(c_A) = \sqrt{w^2 \cdot [u^2(r_g) + u^2(r_0)] + c_A^2 \cdot u_{rel}^2(w)} = \sqrt{w^2 \cdot \left( \frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) + c_A^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

dove l'incertezza del tempo di conteggio viene trascurata.

L'incertezza composta associata all'efficienza di rivelazione  $u(\varepsilon)$  si calcola secondo la seguente formula:

$$u(\varepsilon) = \varepsilon \sqrt{w^2 \cdot \left( \frac{r_{sorg} + r_0}{r_{sorg} - r_0} \right)^2 + \left( \frac{u_A}{A} \right)^2 + u_{rel}^2(R)}$$

L'incertezza relativa di  $w$  si calcola secondo la seguente formula:

$$u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2(R) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(\varepsilon)$$

L'incertezza relativa di  $R$  si calcola secondo la seguente formula:

$$u_{rel}^2(R) = u_{rel}^2(r_{gt} - r_{0t}) + u_{rel}^2(A) = \frac{\left( \frac{r_{gt}}{t_g} + \frac{r_{0t}}{t_0} \right)}{(r_{gt} - r_{0t})^2} + u_{rel}^2(A)$$

$u_{rel}(A)$  include tutte le fonti di incertezza legate all'attività della sorgente di taratura.

## 9. Limiti caratteristici

### Soglia di decisione

La soglia di decisione  $c_A^*$  si ottiene secondo la seguente formula:

$$c_A^* = \frac{2.32 \cdot u(r_0) + 2.71}{\varepsilon \cdot t_g \cdot m \cdot R}$$

### Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità  $c_A^\#$  si ottiene secondo la seguente formula:

$$c_A^\# = \frac{4.65 \cdot u(r_0) + 2.71}{\varepsilon \cdot t_g \cdot m \cdot R}$$



<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI PIOMBO-210 NELLE ACQUE MEDIANTE CONTEGGIO BETA TOTALE</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 40</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 6	

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

La taratura in efficienza di rivelazione viene effettuata durante la messa a punto del metodo e, successivamente, ogni volta che il sistema di misura subisce un intervento di riparazione che ne modifica la risposta in efficienza. La taratura del rivelatore viene monitorata e verificata mensilmente attraverso i controlli di corretto funzionamento, e rimane validata fino a quando non si evidenziano scostamenti dai parametri di riferimento.

Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi	DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI PIOMBO-210 MEDIANTE SEPARAZIONE E CONTEGGIO BETA TOTALE DI BISMUTO-210	Procedura operativa	
		Cod.:	MET - 41
		Revisione: 00	
		Data emissione: 25/03/2014	
		Pagina 1 di 7	

## 1. Scopo e campo di applicazione

Scopo della presente procedura è la descrizione del metodo analitico per la determinazione della concentrazione sequenziale della concentrazione di  $^{210}\text{Pb}$  nelle acque (potabili, superficiali e reflue) e nei campioni solidi in generale (alimentari, filtri di particolato, terreni e sedimenti), effettuata tramite misura del figlio  $^{210}\text{Bi}$  in condizioni di equilibrio secolare. Il bismuto, in soluzione cloridrica 1 M, viene separato mediante cromatografia su una colonna di microtene/triottilfosfinossido (TOPO) eludendolo successivamente con  $\text{HNO}_3$  8M. Il bismuto viene precipitato poi come solfuro filtrato e misurato tramite contatore beta totale a basso fondo.

La metodica è applicabile a campioni nei quali la concentrazione del  $^{210}\text{Pb}$  sia indicativamente almeno superiore a 40 mBq/kg per campioni di 1 kg.

## 2. Classificazione

Metodo interno (fonte: Arpa Lombardia)

## 3. Riferimenti bibliografici

- ANPA, Serie Stato dell'ambiente 8/2000. "Procedura per la determinazione di  $^{210}\text{Po}$  e  $^{210}\text{Pb}$  in campioni ambientali" in "Le discariche di fosfogessi nella laguna di Venezia: valutazioni preliminari dell'impatto radiologico"
- UNI EN 25667-1: Qualità dell'acqua – Campionamento – Guida alla definizione dei programmi di campionamento –1996
- UNI EN 25667-2: Qualità dell'acqua – Campionamento – Guida alle tecniche di campionamento – 1996
- UNI EN 25667-3: Qualità dell'acqua – Campionamento – Guida per la conservazione ed il maneggiamento di campioni –1998

## 4. Simboli, definizioni e unità di misura

$c_A$	concentrazione di attività per unità di volume (Bq/L)
A	attività della sorgente di taratura (Bq)
m	massa del campione (kg)
$t_g$	tempo di conteggio del campione (s)
$t_0$	tempo di conteggio del bianco (s)
$r_g$	rateo di conteggio lordo
$r_0$	rateo di conteggio del bianco per
R	resa chimica relativa
$\varepsilon$	efficienza strumentale
$u(c_A)$	incertezza composta associata al risultato di misura (Bq/L)
$U(c_A)$	incertezza estesa, calcolata come $U(c_A)=k u(c_A)$ con $k = 1, 2 \dots$
$c_A^*$	soglia di decisione (Bq/L)
$c_A^\#$	limite di rivelabilità (Bq/L)
$c_{\text{oss}}$	concentrazione di bismuto (mg/L) determinata per assorbimento atomico
Q	quantità totale (mL) del carrier di bismuto addizionato
$c_{\text{bi}}$	concentrazione (mg/L) del carrier di bismuto

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI PIOMBO-210 MEDIANTE SEPARAZIONE E CONTEGGIO BETA TOTALE DI BISMUTO-210</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 41</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 2 di 7	

V	volume della soluzione di bismuto (mL)
$\lambda_{Bi}$	costante di decadimento del $^{210}Bi$ ( $s^{-1}$ )
$\lambda_{Pb}$	costante di decadimento del $^{210}Pb$ ( $s^{-1}$ )
$\Delta t$	durata della misura (s)
$T_1$	intervallo di tempo intercorso tra la data di separazione e la data di prelievo (s)
$T_2$	intervallo di tempo intercorso tra la data di inizio misura e la data di separazione

## 5. Principio del metodo

Il metodo si basa su separazione radiochimica su resina a scambio ionico del  $^{210}Bi$  già in equilibrio secolare col progenitore  $^{210}Pb$  nel campione in esame. Il bismuto viene precipitato come solfuro e misurato su contatore beta totale a basso fondo.

## 6. Reagenti, materiali e apparecchiature

- Acqua bidistillata o deionizzata, con resistività  $\geq 18,2 M\Omega \cdot cm$
- Acido cloridrico concentrato (35-37%)
- Acido nitrico concentrato (65-70%)
- Acido fluoridrico (50%)
- Acido cloridrico 3M
- Acido cloridrico 1M
- Acido nitrico 8M
- Idrossido d'ammonio concentrato (30%)
- Etanolo
- Idrazina solfato
- Microtene 710 (Polietilene microporoso, 50-100 mesh)
- Tri-n-ottil fosfinossido
- Cicloesano
- Sodio solfuro, soluzione 0,5 M (40 mg di  $Na_2S$  in 1 mL)
- Piombo carrier (soluzione per assorbimento atomico, 10.000 ppm)
- Bismuto carrier (soluzione per assorbimento atomico, 10.000 ppm)
- Ferro carrier (soluzione per assorbimento atomico, 10.000 ppm)
- Soluzione di riferimento certificata di  $^{210}Pb$  (soluzione in  $HNO_3$ ), all'equilibrio con il figlio  $^{210}Bi$ , con incertezza globale relativa non superiore al 2 % da diluirsi a 0,5 Bq/g con  $HNO_3$  2M
- Filtro in policarbonato diametro 47 mm (porosità 0,45  $\mu m$ )
- Beaker in PTFE da circa 200 mL
- Capsula in ceramica
- Dispositivo per filtrazione sottovuoto e filtri in policarbonato (porosità 0,45  $\mu m$ , diametro 47 mm)
- Colonna cromatografia di diametro 15 mm circa e altezza almeno 300 mm.
- Contatore beta con rivelatore a scintillazione
- Piastra riscaldante
- Muffola (adatta ad operare ad almeno 450°C)
- Bilancia tecnica
- Spettrometro per assorbimento od emissione atomica

*Note:*

*tutti i reagenti, quando non diversamente specificato, sono da ritenersi di grado analitico e da conservarsi a temperatura ambiente.*

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI PIOMBO-210 MEDIANTE SEPARAZIONE E CONTEGGIO BETA TOTALE DI BISMUTO-210</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 41</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 3 di 7	

## 7. Procedura operativa

### 7.1. Pretrattamento dei campioni d'acqua (senza preconcentrazione)

- Se sono presenti solidi sospesi filtrare con filtro a 0,45 µm;
- prelevare 200 g di campione (eventualmente filtrato) e aggiungere 18 mL di HCl al 37% (in modo da avere una soluzione complessivamente 1M in HCl);
- aggiungere 0,5 mL di piombo carrier (10000 ppm), corrispondenti a 5 mg di piombo, e 0,5 mL di bismuto carrier (10000 ppm), corrispondenti a 5 mg di Bi;
- aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II);
- far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione.

### 7.2. Pretrattamento dei campioni d'acqua (con preconcentrazione)

- Se sono presenti solidi sospesi filtrare con filtro a 0,45 µm;
- prelevare 2 kg di campione filtrato e aggiungere 2 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato;
- aggiungere 5 mL di ferro carrier (10000 ppm), corrispondenti a 50 mg di Fe, 0,5 mL di piombo carrier (10000 ppm) corrispondente a 5 mg di piombo e 0,5 mL di bismuto carrier (10000 ppm), corrispondenti a 5 mg di bismuto;
- aggiungere NH<sub>4</sub>OH fino a pH 9 agitando per 30 minuti. Lasciar depositare il precipitato durante la notte ed eliminare il surnatante per decantazione;
- sciogliere il precipitato con 10 mL di HCl concentrato e mandare a secco;
- sciogliere il residuo con 200 mL di HCl 1 M e aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II);
- far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione.

### 7.3. Pretrattamento dei filtri di particolato

- Trasferire il filtro in un Beaker di teflon e aggiungere 10 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato, 0,5 mL di piombo carrier (10000 ppm), corrispondenti a 5 mg di piombo, e 0,5 mL di bismuto carrier (10000 ppm), corrispondenti a 5 mg di bismuto;
- scaldare su piastra, aggiungere con cautela 30 mL di HCl concentrato e mandare a secco;
- riprendere con 20 mL di HCl concentrato e 5 mL di HF e mandare nuovamente a secco;
- ripetere l'operazione con 10 mL di HCl concentrato;
- sciogliere il residuo con 200 mL di HCl 1 M e aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II);
- far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione.

### 7.4. Pretrattamento di terreni e sedimenti

- Trasferire il 2 g di campione essiccato in una capsula di ceramica e incenerire in muffola a 450 °C;
- trasferire il residuo in un Beaker di PTFE e aggiungere 10 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato, 0,5 mL di piombo carrier (10000 ppm), corrispondenti a 5 mg di piombo e 0,5 mL di bismuto carrier (10000 ppm), corrispondenti a 5 mg di bismuto;
- scaldare su piastra sotto agitazione, aggiungere con cautela 30 mL di HCl concentrato e mandare a secco;
- riprendere con 20 mL di HCl concentrato e 5 mL di HF e mandare nuovamente a secco;
- ripetere l'operazione con 10 mL di HCl concentrato;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI PIOMBO-210 MEDIANTE SEPARAZIONE E CONTEGGIO BETA TOTALE DI BISMUTO-210</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 41</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 4 di 7	

- sciogliere il residuo con 200 mL di HCl 1 M e aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II);
- far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione.

### 7.5. Pretrattamento di alimenti solidi

- Trasferire il 20 g di campione essiccato in una capsula di ceramica e incenerire in muffola a 450 °C;
- trasferire il residuo in un Beaker di PTFE e aggiungere 10 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato, 0,5 mL di piombo carrier (10000 ppm), corrispondenti a 5 mg di piombo, e 0,5 mL di bismuto carrier (10000 ppm), corrispondenti a 5 mg di Bi;
- scaldare su piastra e aggiungere con cautela 30 mL di HCl concentrato e mandare a secco;
- riprendere con 20 mL di HCl concentrato e 5 mL di HF e mandare nuovamente a secco;
- ripetere l'operazione con 10 mL di HCl concentrato;
- sciogliere il residuo con 200 mL di HCl 1 M e aggiungere 3 g di idrazina solfato per ridurre il ferro presente a Fe(II);
- far bollire per 5 minuti su piastra sotto agitazione.

### 7.6. Preparazione della colonna estraente

- Preparare una soluzione di TOPO 0,3 M in cicloesano trasferendo 5,8 g di TOPO in un matraccio da 50 mL e portando a volume con cicloesano;
- preparare la colonna estraente aggiungendo goccia a goccia e agitando con una bacchetta di vetro 4 mL della soluzione di TOPO a 4 g di Microtene;
- aggiungere 50 mL di HCl 1 M, lasciare sotto agitazione per 1 ora e trasferire in colonna.

### 7.7. Separazione del Bismuto

- Trasferire la soluzione nella colonna estraente;
- eluire con un flusso di 2 mL/min e scartare l'eluato;
- lavare la colonna con 25 mL di HCl 3 M e scartare l'eluato;
- annotare data e ora della fine lavaggio (data separazione);
- eluire il bismuto con 50 mL di HNO<sub>3</sub> 8M con un flusso di 1 mL/min.;
- evaporare la soluzione a secchezza;
- riprendere il residuo con 2-3 mL di HCl concentrato ed evaporare a secchezza per eliminare completamente l'HNO<sub>3</sub>. Ripetere l'operazione altre 2 volte;
- sciogliere il residuo in pochi mL di HCl 1M;
- aggiungere 1 mL di soluzione di Na<sub>2</sub>S 0,5 M;
- filtrare il precipitato di bismuto solfuro su filtro in policarbonato, lavando il filtro con poca acqua e poi con etanolo.

### 7.8. Taratura

- Trasferire in un Beaker contenente 20 mL di acqua deionizzata bollita una quantità nota di soluzione di riferimento di <sup>210</sup>Pb (approssimativamente 50 Bq) all'equilibrio con <sup>210</sup>Bi, 5 mL di soluzione carrier di piombo e 5 mL di carrier di bismuto;
- aggiungere 1 mL di soluzione di Na<sub>3</sub>S 0,5 M;
- filtrare su filtro in policarbonato, lavando il filtro con etanolo;
- misurare la sorgente di taratura utilizzando le impostazioni dello strumento predefinite e per un tempo sufficiente a registrare almeno 10.000 conteggi;

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI PIOMBO-210 MEDIANTE SEPARAZIONE E CONTEGGIO BETA TOTALE DI BISMUTO-210</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 41</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 5 di 7	

- dopo il conteggio determinare la resa chimica di estrazione del Bismuto  $R$ , tramite spettrometria di assorbimento atomico (o alternativamente emissione ICP-AES);
- il precipitato dopo il conteggio viene sciolto con 1 mL di  $\text{HNO}_3$  concentrato, trasferito in un matraccio tarato da 100 mL e portato a volume con acqua.

### 7.9. Misura radiometrica

- Il campione precipitato sul filtro è sottoposto a conteggio beta totale su contatore beta a basso fondo costituito da scintillatori plastici in anticoincidenza. Il conteggio viene ripetuto (da 3 a 6 volte) per misurarne il tempo di decadimento;
- durata e modalità dell'acquisizione sono definite dal laboratorio in funzione dell'attività stimata del campione e dell'incertezza statistica desiderata sul risultato.

### 7.10. Misura del campione di bianco

Trasferire sul portacampioni dello strumento di misura un filtro nuovo e misurarlo con la stessa procedura adottata precedentemente.

*Note:*

*la misura del campione di bianco (normalmente un filtro dello stesso tipo utilizzato per la filtrazione finale del solfuro di bismuto) deve essere effettuata periodicamente (almeno una volta al mese);*

*è opportuno verificare la purezza dei reagenti preparando un campione di bianco applicando tutta la sopradescritta procedura ad un campione sicuramente esente da  $^{210}\text{Pb}$  (acqua deionizzata).*

## 8. Espressione dei risultati

### 8.1. Misura della concentrazione di attività

La concentrazione di attività  $c_A$  di  $^{210}\text{Pb}$  nel campione, riferita alla data di campionamento, è data dalla seguente formula:

$$c_A = (r_g - r_0)w$$

dove

$$w = \frac{\lambda_{\text{Bi}} \cdot e^{\lambda_{\text{Bi}} T_2} e^{\lambda_{\text{Pb}} T_1}}{m \cdot R \cdot \varepsilon \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Bi}} \Delta t})}$$

La resa chimica di estrazione del Bismuto  $R$ , si determina per spettrometria di assorbimento atomico (o alternativamente emissione ICP-AES).

Il precipitato dopo il conteggio viene sciolto con 1 mL di  $\text{HNO}_3$  concentrato, trasferito in un matraccio tarato da 100 mL e portato a volume con acqua.

La resa chimica relativa si ottiene dalla seguente relazione:

$$R = \frac{c_{\text{oss}} \cdot V}{c_{\text{Bi}} \cdot Q}$$

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI PIOMBO-210 MEDIANTE SEPARAZIONE E CONTEGGIO BETA TOTALE DI BISMUTO-210</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 41</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 6 di 7	

L'efficienza di rivelazione strumentale  $\varepsilon$  si calcola tramite la seguente formula:

$$\varepsilon = \frac{r_g - r_0}{T \cdot A \cdot R}$$

## 8.2. Incertezza

L'incertezza composta associata al risultato di misura  $u(c_A)$  si calcola secondo la seguente formula:

$$u(c_A) = \sqrt{w^2 \cdot [u^2(r_g) + u^2(r_0)] + c^2 \cdot u_{rel}^2(w)} = \sqrt{w^2 \cdot \left( \frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) + c^2 \cdot u_{rel}^2(w)}$$

dove l'incertezza del tempo di conteggio viene trascurata.

L'incertezza composta associata all'efficienza di rivelazione  $u(\varepsilon)$  si calcola secondo la seguente formula:

$$u(\varepsilon) = \varepsilon \cdot \sqrt{w^2 \cdot \left( \frac{r_{sorg} + r_0}{r_{sorg} - r_0} \right)^2 + \left( \frac{u_A}{A} \right)^2 + u_{rel}^2(R)}$$

L'incertezza relativa di  $w$  si calcola secondo la seguente formula:

$$u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2(R) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(\varepsilon)$$

L'incertezza relativa di  $R$  si calcola secondo la seguente formula:

$$u_{rel}^2(R) = u_{rel}^2(r_{gt} - r_{0t}) + u_{rel}^2(A) = \frac{\left( \frac{r_{gt} + r_{0t}}{t_g - t_0} \right)^2}{(r_{gt} - r_{0t})^2} + u_{rel}^2(A)$$

$u_{rel}(A)$  include tutte le fonti di incertezza legate all'attività della sorgente di taratura

## 9. Limiti caratteristici

### Soglia di decisione

La soglia di decisione  $c_A^*$  si ottiene secondo la seguente formula:

$$c_A^* = \frac{2.32 \cdot u(r_0) + 2.71}{\varepsilon \cdot t_g \cdot m \cdot R}$$

### Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità  $c_A^\#$  si ottiene secondo la seguente formula:

<b>Task n. 01.01.04. - Trattamento campioni e metodi di analisi</b>	<b>DETERMINAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ATTIVITÀ DI PIOMBO-210 MEDIANTE SEPARAZIONE E CONTEGGIO BETA TOTALE DI BISMUTO-210</b>	<b>Procedura operativa</b>	
		<b>Cod.:</b>	<b>MET - 41</b>
		<b>Revisione: 00</b>	
		<b>Data emissione: 25/03/2014</b>	
		Pagina 7 di 7	

$$c_A \# = \frac{4.65 \cdot u(r_0) + 2.71}{\varepsilon \cdot t_g \cdot m \cdot R}$$

## 10. Controllo di qualità

E' necessario approntare e attuare un controllo qualità dell'intero procedimento, anche attraverso l'uso di opportune carte di controllo e la definizione di criteri di accettabilità.

La taratura in efficienza di rivelazione viene effettuata durante la messa a punto del metodo e, successivamente, ogni volta che il sistema di misura subisce un intervento di riparazione che ne modifica la risposta in efficienza. La taratura del rivelatore viene monitorata e verificata mensilmente attraverso i controlli di corretto funzionamento, e rimane validata fino a quando non si evidenziano scostamenti dai parametri di riferimento.