

Verona, 4 dicembre 2007

Analisi del Trizio in acqua potabile

Laura Epulandi, Laura Belleri

ARPA Veneto – Dipartimento di VICENZA



TRIZIO: Riferimenti normativi

- **Direttiva 98/83/CE del Consiglio del 3 novembre 1998**
- **D.L. n.31 del 2 febbraio 2001**, recepisce la direttiva
- **D.G.R. n. 4080 del 22 dicembre 2004**
- concernenti la qualità delle acque destinate al consumo umano: stabiliscono un **valore di parametro di 100 Bq/l per il trizio**.

Nota Uno Stato membro non è tenuto ad effettuare controlli sull'acqua potabile relativamente al **trizio**... quando sia stato accertato che, sulla base di altri controlli, **i livelli del trizio ... sono ben al di sotto del valore di parametro**. In tale caso, esso comunica la motivazione della sua decisione alla Commissione, compresi i risultati di questi altri controlli effettuati.

TRIZIO



$$E_{\text{max}} = 18.6 \text{ keV}$$

$$E_{\text{av}} = 5.7 \text{ keV}$$

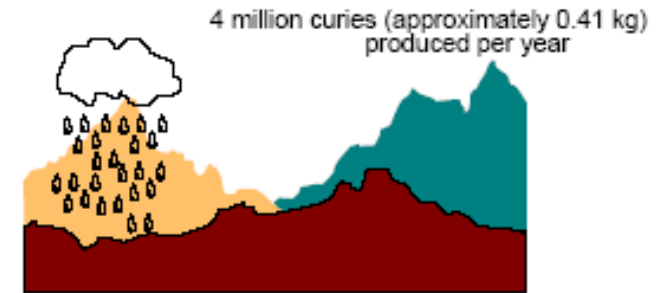
$$\text{half-life} = 12.3 \text{ y}$$

TRIZIO: Origine naturale

Interazione fra raggi cosmici ed azoto o deuterio negli alti strati dell'atmosfera



Tritium is produced naturally by cosmic rays and is carried to the earth's surface by rain



World inventory of natural tritium from cosmic ray interactions is approximately 70 million curies.

Il trizio reagisce chimicamente come l'idrogeno perché ha un protone e un elettrone. Le forme principali sono HT,DT,T₂ (simile al gas idrogeno) e, per il 90%, **HTO**, **DTO**, **T₂O**(acqua triziata).

Forma rapidamente **vapor acqueo** che può condensare e ricadere sulla terra con le **precipitazioni meteoriche**

La quantità di trizio nelle acque superficiali e di falda dipende dalla quantità di trizio che c'è nell'atmosfera quando si formano le precipitazioni e dal tempo che impiega l'acqua ad andare dalla superficie alla falda

Le concentrazioni di trizio di origine naturale (pre nucleare) nelle precipitazioni sono di 0,1÷0,6 Bq/l.

A causa del T1/2 relativamente breve (12,32 anni) le acque di falda infiltrate prima del 1950 (test nucleari) non contengono trizio.

world steady state amount $\sim 70 \times 10^6$ Ci (DOE 2002)

**annual effective dose from natural ^3H : $0.01 \mu\text{Sv} / \text{y}$
(UNCEAR 2000 annex B)**

TRIZIO: Origine artificiale

- Prodotto secondario nei **reattori nucleari a fissione**



- **Test e produzione di armi nucleari** (diminuiti a decorrere degli anni 70)

attualmente nel mondo $\sim 400 \times 10^6$ Ci (DOE 2002)

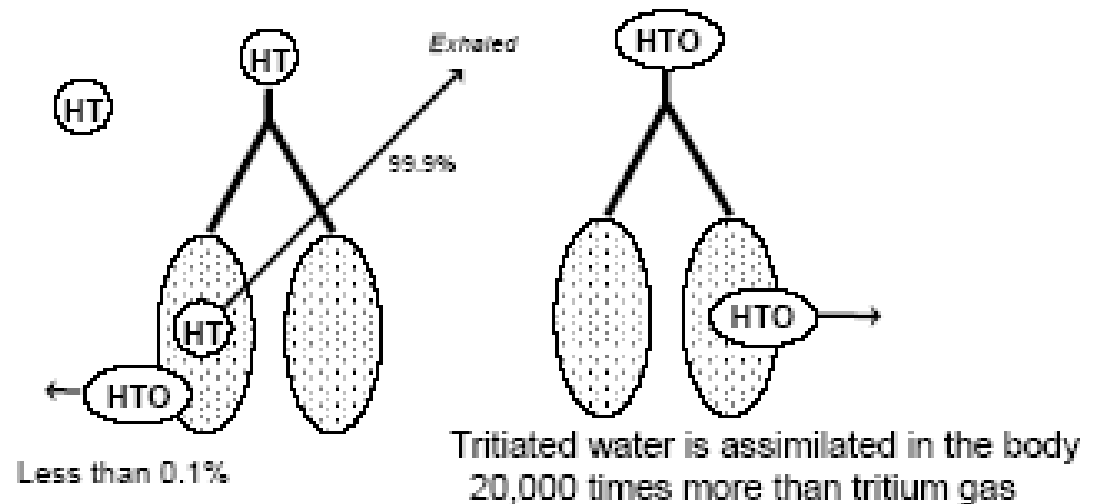
Vie di esposizione del trizio

Le due forme principali a cui una persona può essere esposta sono: HT (gas) e HTO (acqua triziata)

gas

HT è inalato e solo lo 0,005% dell'attività inalata è convertita in acqua triziata e rimane nei polmoni.

Tritiated water vapor is more hazardous than tritium gas, as it is readily incorporated into the body

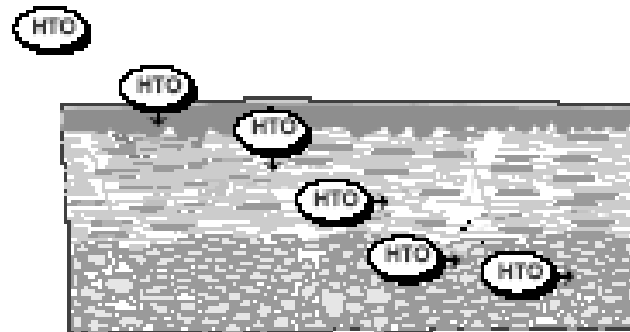


acqua triziata

L'assorbimento di HTO avviene quasi al 100% per inalazione e ingestione.

HTO può penetrare attraverso la pelle come l'acqua

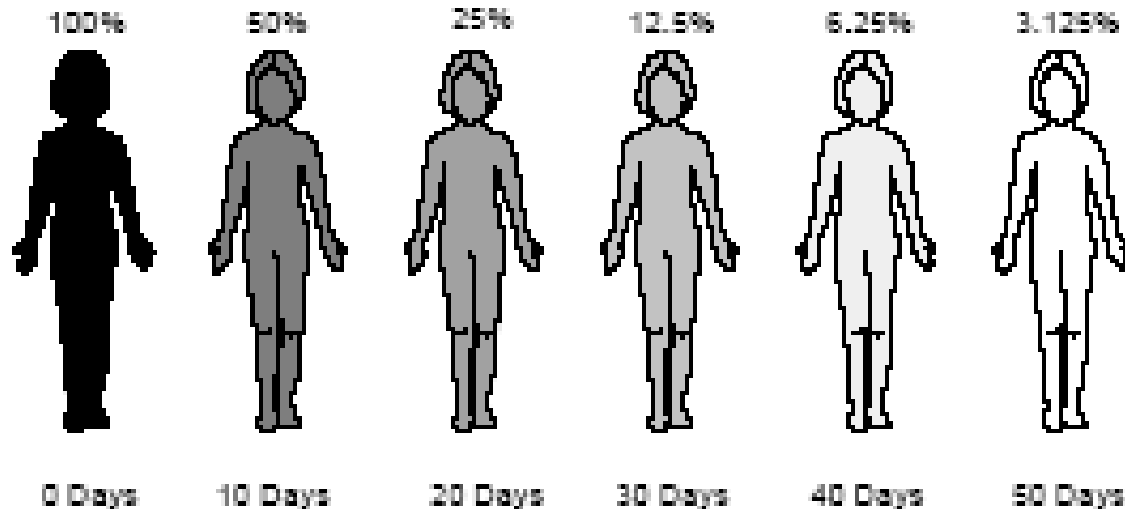
Tritiated water can also be absorbed through skin into body water.



comportamento biologico del trizio

L'acqua triziata, dopo 1 o 2 ore dall'introduzione, si distribuisce in tutto il corpo. T1/2 biologico è di ~ 10 giorni.

**The biological half-life of tritium
is about 10 days.**



T_{1/2} biologico può essere ridotto a **2-3 giorni** decuplicando l'introduzione di acqua (da 2 litri a 20 litri)

The elimination of tritium from the body can be increased by increasing water intake



However, this should only be performed under medical supervision

La dose dipende dalla attività introdotta e dal tempo di permanenza all'interno del corpo

La metodica

Metodo normato di riferimento

ISO 9698:1989

“Water quality Determination of tritium activity concentration
Liquid scintillation counting method” .

Metodo normato di riferimento

$$\varepsilon = \frac{R^* - R}{A_s(t)}$$

L'efficienza viene determinata utilizzando l'attività della sorgente interna che viene aggiunta in quantità nota ad una vial contenente il campione incognito

La concentrazione di attività del campione incognito viene poi calcolata apportando l'eventuale correzione dovuta al bianco ed al tempo di decadimento

$$c = \left[\frac{R - R_0}{\varepsilon V_2} + c_0(t) \right] \times e^{\lambda \Delta t}$$

La metodica: Problematiche

- ISO 9698: conc. attività del bianco $< 500 \text{ Bq/m}^3$ ($< 0,5 \text{ Bq/lt}$)
- ISO 9698: soluzione standard del laboratorio $\sim 170 \text{ Bq/m}^3$ ($0,17 \text{ Bq/lt}$)
- **Concentrazioni molto basse:** necessità di strumento a fondo molto basso e/o arricchimento elettrolitico
- **Necessità di introdurre del radioattivo ad ogni singola determinazione**

1. Individuazione della Procedura

Si è deciso di attenersi alla norma per quanto concerne le **modalità di preparazione del campione da misurare e dell'acqua di bianco** ma di procedere diversamente per la misura dell'attività del campione incognito tramite **caratterizzazione delle performance dello strumento** di misura con la determinazione di:

- **Curva di risposta (rateo di conteggio in funzione dell'attività)**
- **Curva di spegnimento (efficienza in funzione del tSIE) .**

2. Preparazione strumentazione e attrezzature

- beta counter TRI-CARB 2100-TR Perkin Elmer
- Catena di distillazione con mantello riscaldante elettrico, colonna Vigreux e raccordo refrigerato ad acqua per la preparazione dell'acqua di bianco e dei campioni da analizzare
- Bilancia di precisione Sartorius mod. R 200 D, sensibilità 5 cifre decimali
- Vials di polietilene low diffusion 20 ml per evitare possibile interferenza del potassio presente nelle vials di vetro
- cocktail scintillante ULTIMA GOLD LLT in proporzione **12:8 ml con l'acqua**
- Pipetta con range 100 μ l ÷ 1000 μ l e incertezza < 1%

3. Scelta del bianco

Acqua proveniente da un pozzo artesiano a circa 80 m di profondità.

Il Servizio territoriale ha prelevato alcune taniche da 20 litri. L'acqua prelevata è stata distillata come prevede la norma.

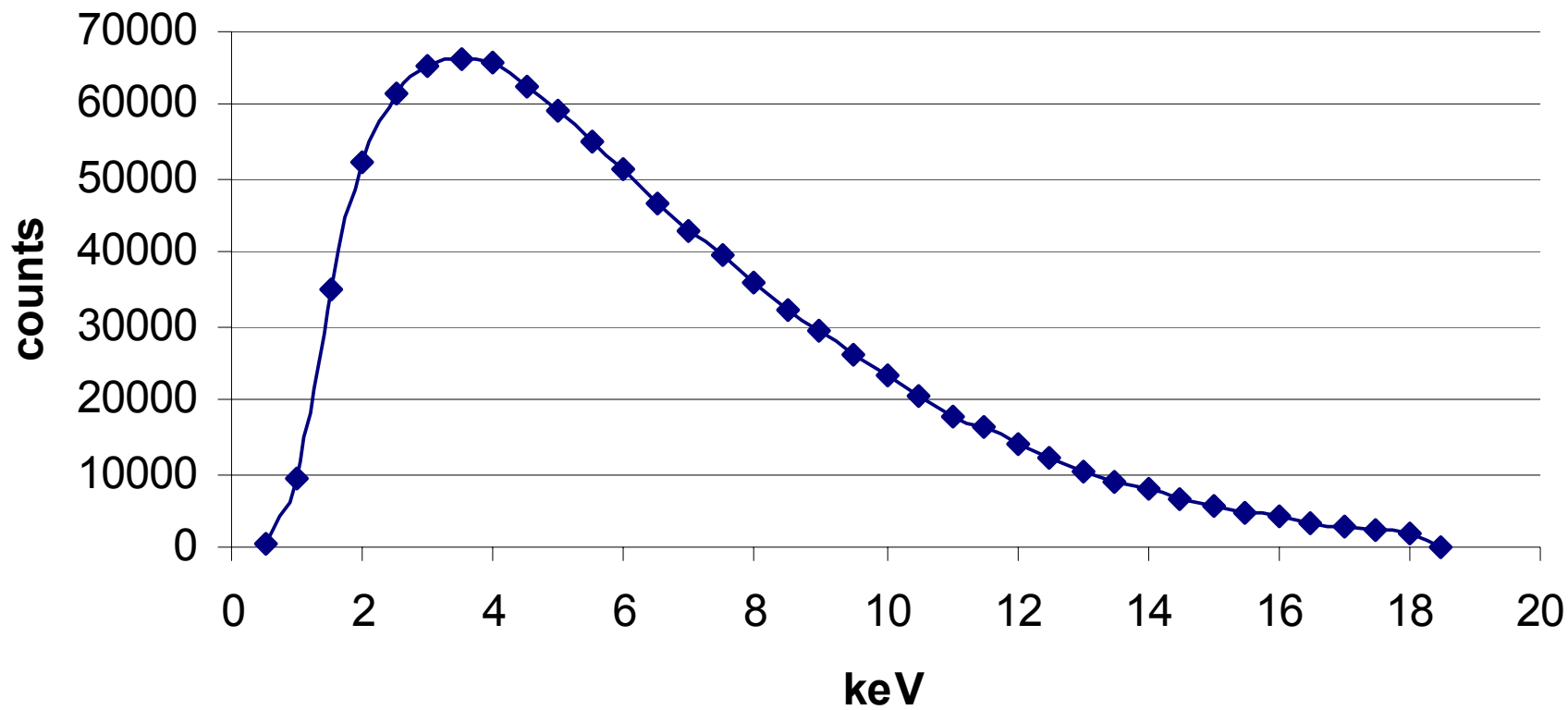
Un campione del distillato è stato inviato al laboratorio di geochimica isotopica dell'Università di Trieste che ha eseguito una misura con Quantulus trovando un risultato $< \text{MDA} \sim 1 \text{ Bq/l}$.

4. Preparazione delle vials di taratura

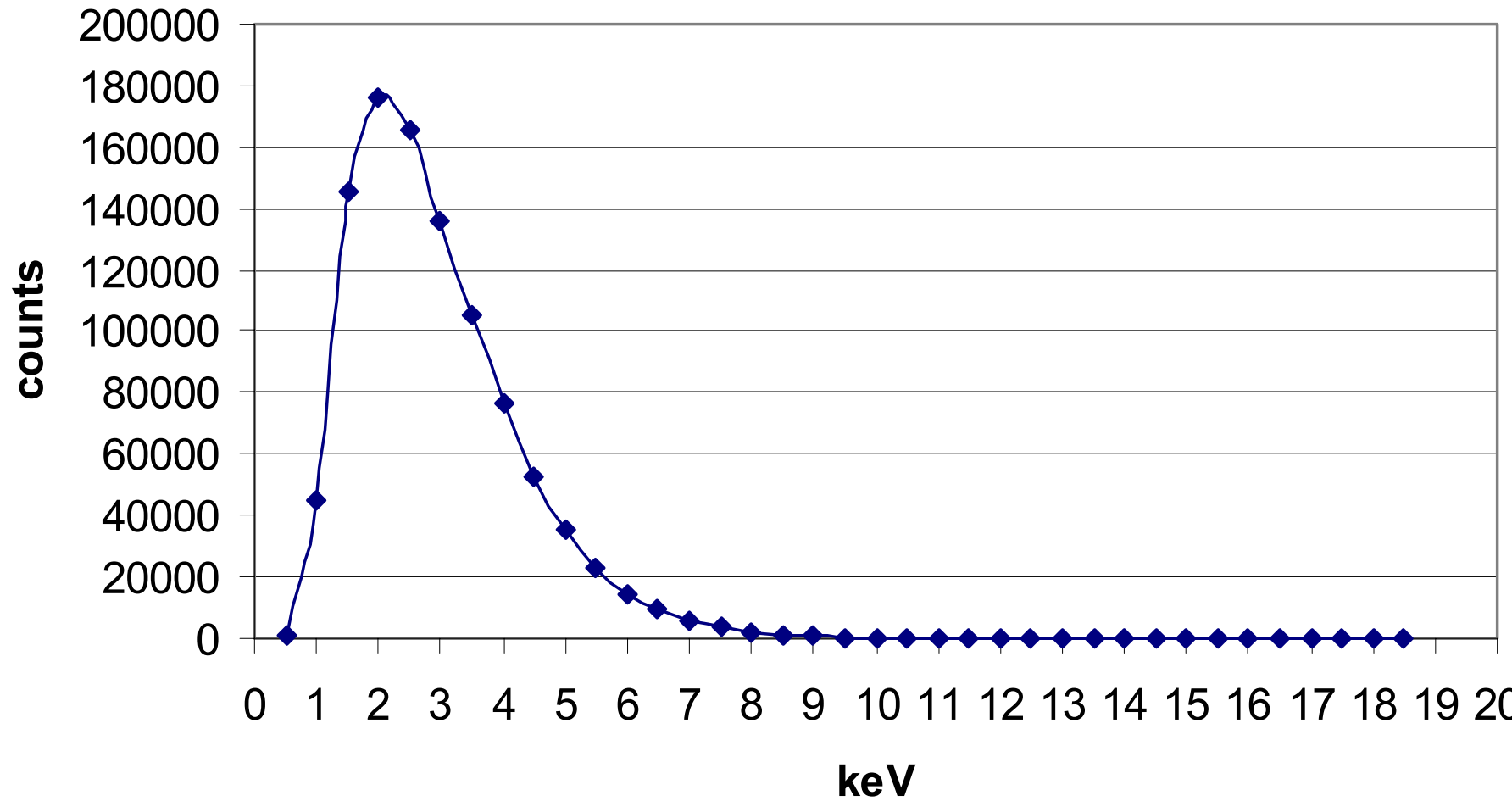
E' stata acquistata una fiala di soluzione di acqua triziata fornita di certificato di taratura L.E.A. con concentrazione pari a 844 kBq/g e incertezza 3% (k=2).

Attraverso diluizioni successive la cui concentrazione di attività è stata sempre determinata per pesata, è stato prodotto un set di **21 vials di taratura**. E' stata utilizzata una bilancia analitica digitale tarata conservata in ambiente a temperatura costante. Le concentrazioni ottenute sono comprese tra **1.2 Bq/l a 353 kBq/l**

Spettro non quenziato del 3H



Std n.1



5. Tempo e finestra di conteggio ottimali

A= 0 ÷ 18,6 keV

B= 0,4 ÷ 4,5 keV

C= 0,4 ÷ 10 keV

T = 120 minuti per vial.

FOM (figura di merito) = efficienza²/ conteggi di bianco

Risultati dei conteggi per la curva di risposta

Finestra A				Finestra B				Finestra C					
cpsa	2σ %	eff% A	fom A	cpsb	2σ %	eff% B	fom B	cpsc	2σ %	eff% C	fom C	tSIE	A (Bq)
0,18	5,60			0,05	10,48			0,11	7,01			271	
710,00	0,48	25,15	58,56	646,32	0,51	22,89	174,70	688,49	0,48	24,39	90,11	257	2823,178
387,39	0,48	27,51	70,08	346,21	0,51	24,59	201,50	375,50	0,48	26,67	107,74	278	1408,13
199,68	0,48	28,01	72,66	177,82	0,51	24,95	207,44	193,52	0,48	27,15	111,68	284	712,81
103,64	0,48	28,91	77,41	91,41	0,51	25,50	216,80	100,48	0,48	28,03	119,07	292	358,43
55,14	0,47	30,70	87,28	47,80	0,51	26,62	236,12	53,43	0,47	29,75	134,10	311	179,60
25,00	0,49	27,84	71,78	22,33	0,51	24,87	206,15	24,30	0,48	27,06	110,97	283	89,79
12,07	0,71	26,92	67,12	10,88	0,74	24,27	196,33	11,70	0,70	26,10	103,20	270	44,83
6,79	0,95	29,03	78,03	6,03	0,99	25,78	221,55	6,59	0,94	28,17	120,28	292	23,39
3,80	1,30	29,74	81,88	3,37	1,34	26,37	231,83	3,69	1,28	28,88	126,34	293	12,78
2,09	1,81	28,67	76,08	1,87	1,82	25,65	219,27	2,03	1,76	27,84	117,45	282	7,29
1,07	2,70	29,28	79,40	0,95	2,61	26,00	225,32	1,05	2,56	28,74	125,12	291	3,65
0,51	4,42	27,73	71,20	0,46	3,98	25,01	208,51	0,50	4,04	27,19	111,98	286	1,84
0,22	8,49	27,43	69,65	0,20	6,70	24,93	207,23	0,22	7,29	27,43	113,98	290	0,80
0,17	10,57	30,58	86,60	0,15	8,14	26,98	242,71	0,16	9,12	28,78	125,52	310	0,56
0,08	19,88	26,90	67,02	0,08	13,43	26,90	241,28	0,09	15,44	30,27	138,81	303	0,30
0,05	30,58	33,53	104,10	0,04	23,56	26,82	239,85	0,05	23,94	33,53	170,35	296	0,15
0,03	52,40	32,16	95,74	0,03	34,50	32,16	344,67	0,03	36,55	32,16	156,67	305	0,09
0,01	115,40	21,58	43,11	0,01	72,60	21,58	155,21	0,02	57,28	43,16	282,20	288	0,05
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	290	0,02
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	258,70	0,00	0,00	0,00	411,60	0,00	0,00	303	0,01

100 Bq/l



18,7 Bq/l



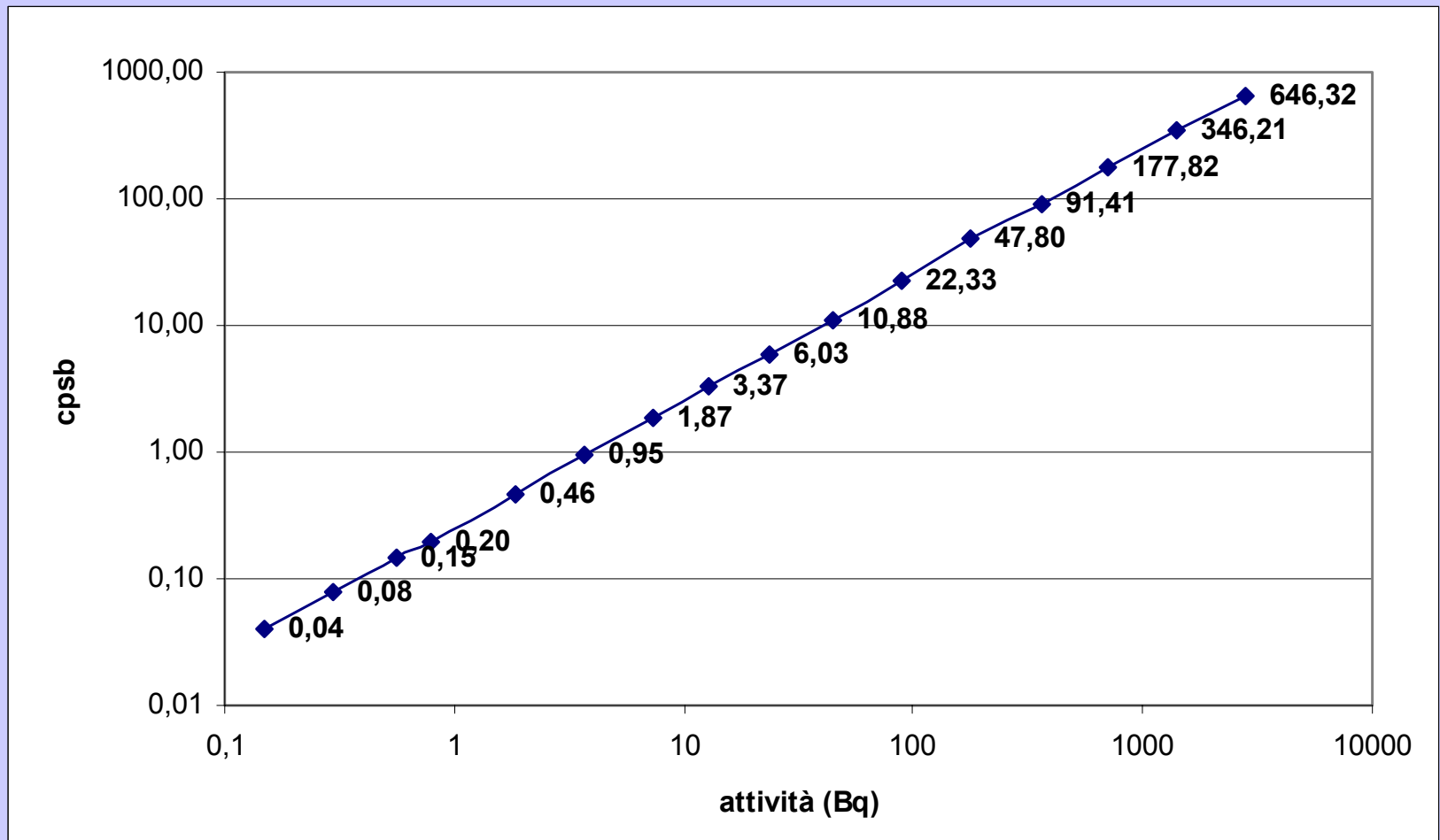
6 Bq/l



Curva di risposta (0,4-4,5 keV)

Per ogni punto sono indicati i cps misurati sottratti del fondo.

L'efficienza media è del 25,5%



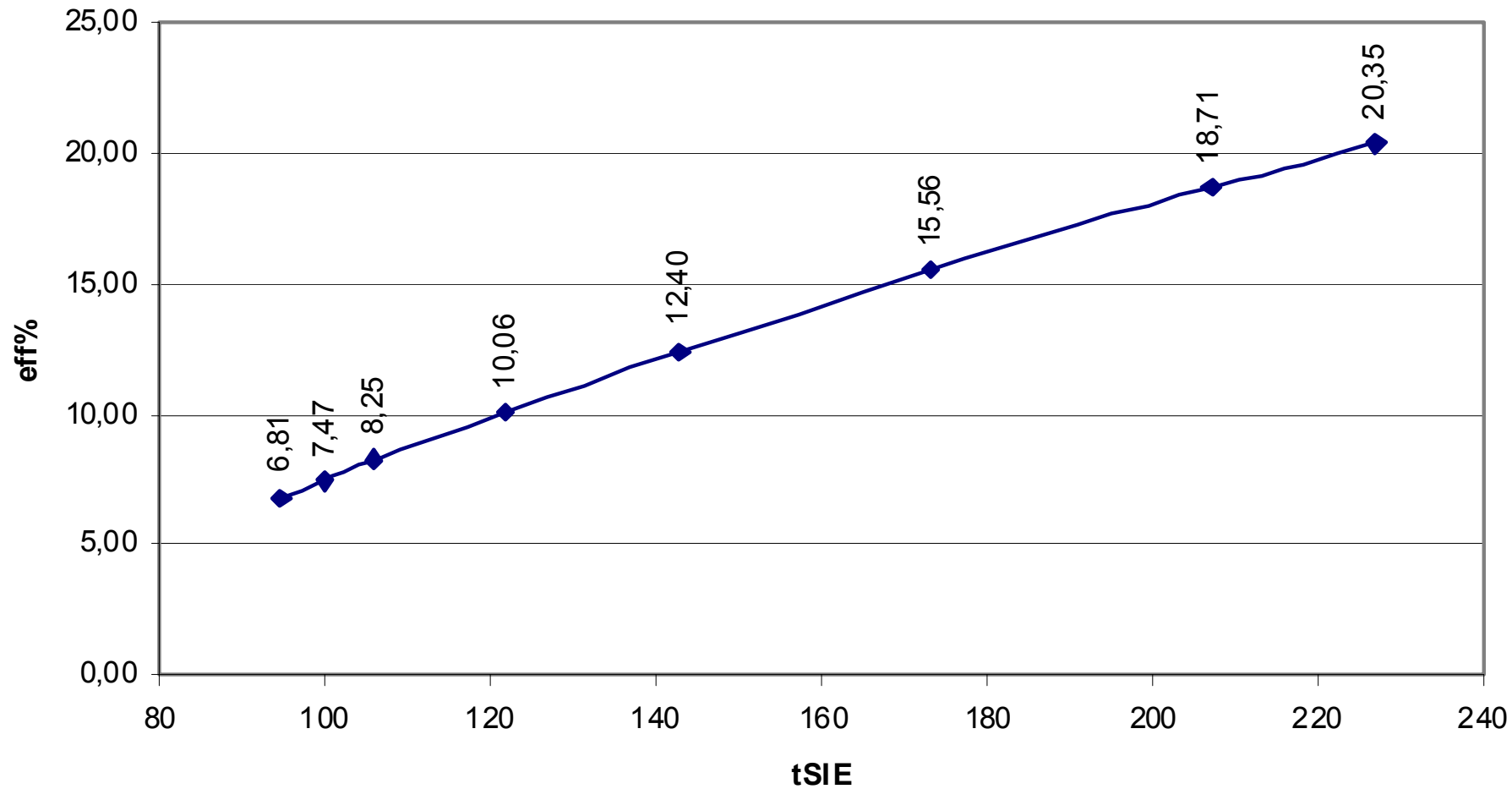
6. Curva di quench

La curva di quench permette di correlare l'efficienza di una misura con il tSIE (Transformed Spectral Index of the External Standard Spectrum) della stessa

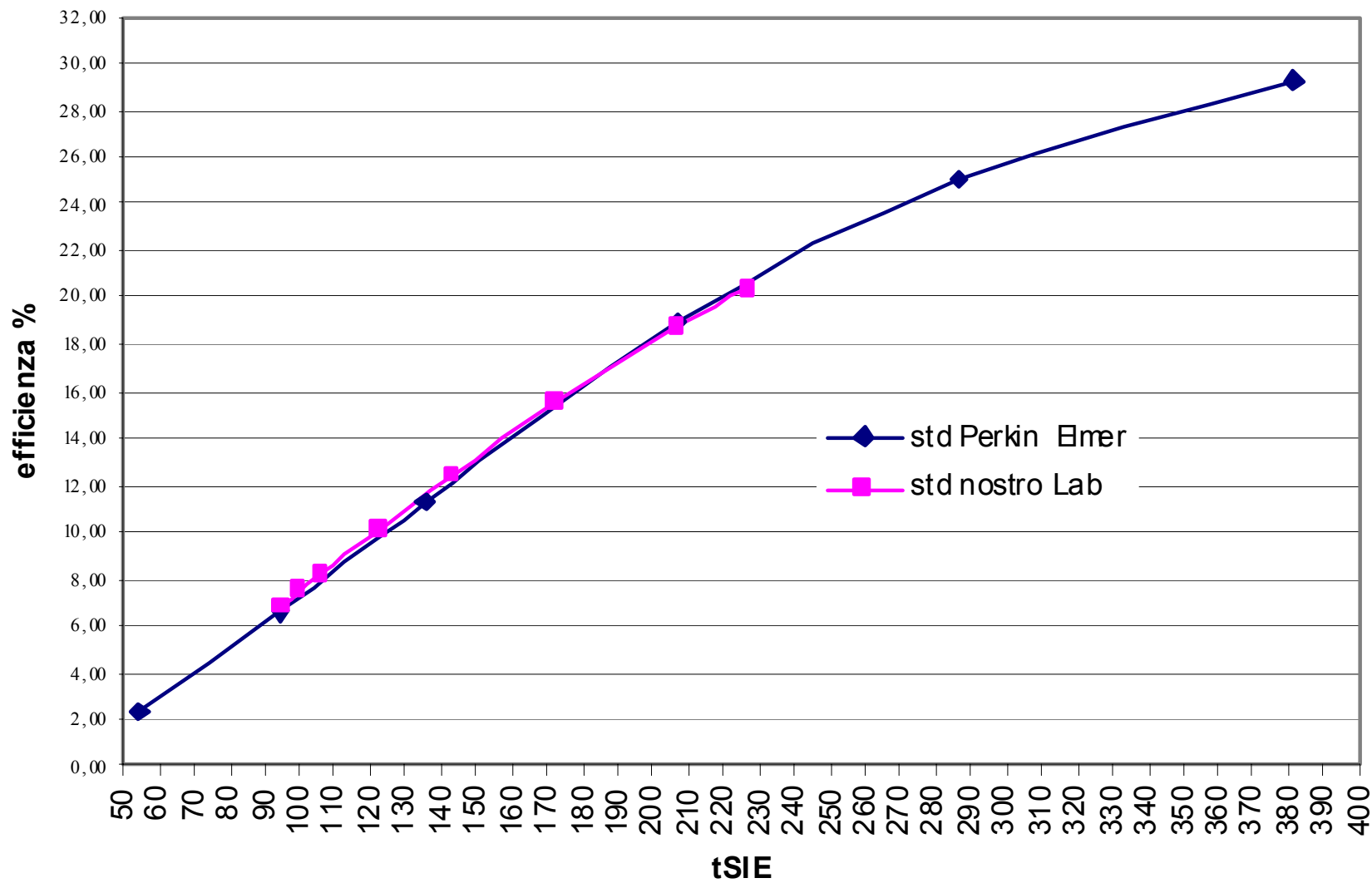
E' stata ottenuta aggiungendo progressivamente piccolissime quantità di un agente spegnente (**da 0 a 110 μ l**) ad una delle vial di taratura precedentemente preparate contenente un'attività di 389,65 Bq. Quale agente spegnente è stato scelto il **tetracloruro di carbonio CCl_4**

Successivamente è stato acquistato un set di 10 standard Perkin Elmer con trizio in Ultima Gold LLT per una verifica della curva di quench

Curva di quench



Sovrapposizione delle curve di quench



L'efficienza delle misure per i campioni incogniti, e quindi la concentrazione di attività del trizio, si ottiene a partire da questa curva, interpolando con un polyfit i punti e ricavando l'efficienza a partire dal **tSIE** fornito dalla misura del campione incognito.

Preparazione del campione

Come da norma ISO 9698, si utilizzano circa **250 ml** di campione ponendolo in un'ampolla di vetro borosilicato con alcune sferette di vetro per regolare l'ebollizione e si aggiungono circa **250 mg di tiosolfato** di sodio e circa **500 mg di carbonato di sodio**.

Il tutto viene distillato nella catena descritta **scartando all'incirca i primi 70 ml** e raccogliendo la frazione centrale di 100 ml in un cilindro di vetro graduato. **Con questa strumentazione la preparazione del campione richiede circa 2 ore.**

Risultati ottenuti su alcuni campioni

n.misura	Punto di prelievo	Net counts (cpm)	DL (cpm)	MDA _{cal} (Bq/l)	MDA _{esper} (Bq/l)	Corr. Attiv. (Bq/l)
1	Recoaro T. - acquedotto comunale – tubo in linea	0,60	0,76	7,2	28	5,4±
2	Dueville – pozzo a 18 m. - utenza	0,60	0,76	7,2	28	5,2±
3	S.Quirico, Valdagno – fontana pubblica	0,00	0,76	5,2	27	< 5

$$DL = \frac{3 + 4.65 \times \sqrt{BGK}}{\Delta t(\text{min})}$$

$$MDA = \frac{DL(\text{cpm})}{\varepsilon \times 60s}$$

illustrazione di alcune fasi della metodica



- **Preparazione delle vials di taratura attraverso diluizioni progressive della sorgente certificata con l'acqua di bianco**
- **Pesatura del tiosolfato e del carbonato di sodio da aggiungere al campione da distillare**

• Catena di distillazione



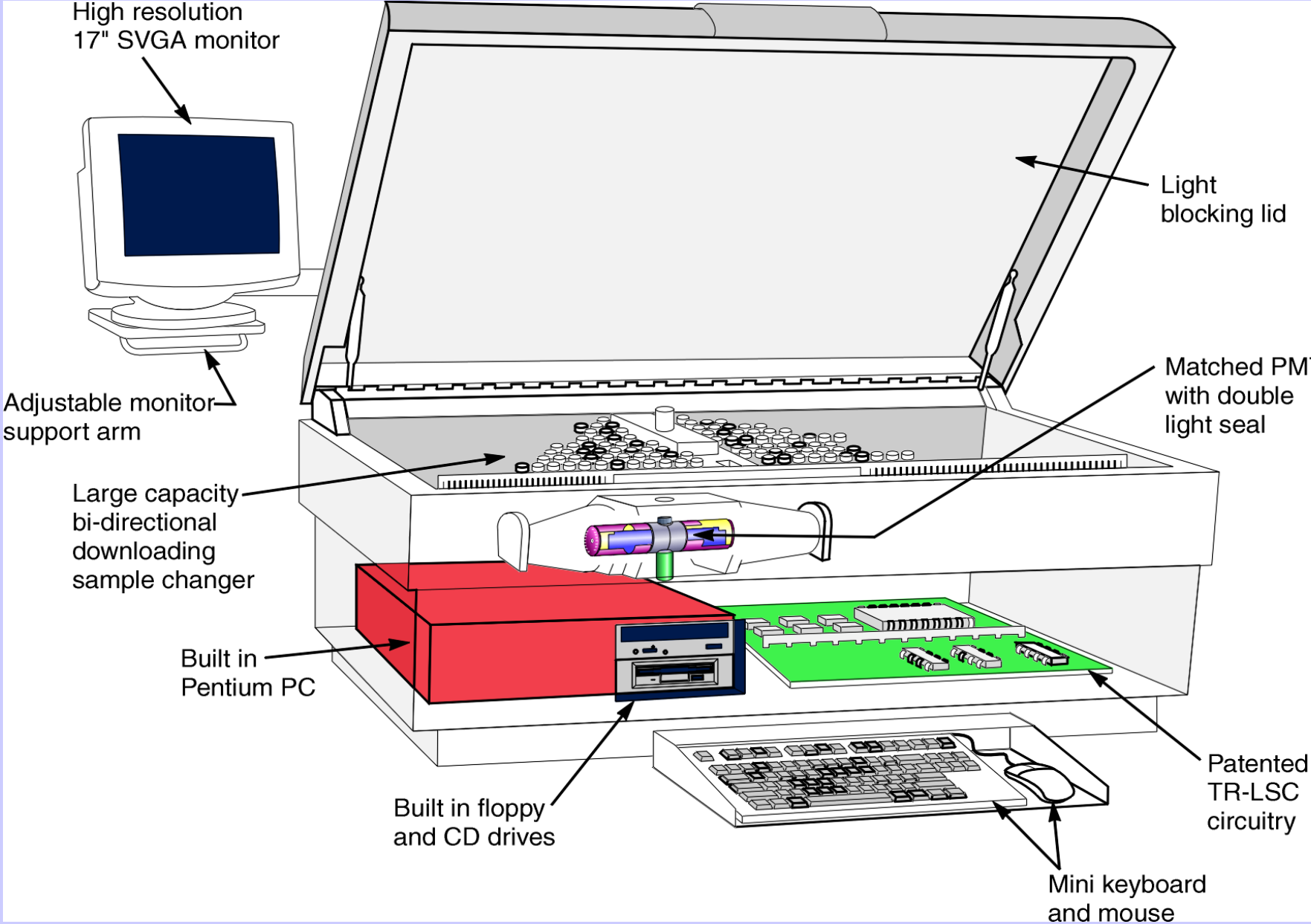


- **Inserimento di 12 ml del cocktail scintillante nella vial**



- Inserimento di 8 ml di acqua distillata nella vial

Beta counters





- Lasciare le vials al buio per 24 ore prima del conteggio

**GRAZIE
PER
L'ATTENZIONE !**