

L'impiego in controlli ambientali del metodo dell'emanometria per la misura del radio 226 in acqua

E. Chiaberto, M. Magnoni, E. Serena

Arpa Piemonte – Centro Regionale Radiazioni Ionizzanti e non Ionizzanti

Via Jervis, 30 – 10015 Ivrea (TO)

INTRODUZIONE

I controlli ambientali e i recenti dettami normativi impongono di raggiungere MCR (Minime Concentrazioni Rivelabili) per il radio 226 in acqua dell'ordine di grandezza di poche decine di mBq/l, limiti di rivelazione richiesti anche per la partecipazione all'EC *intercomparison in drinking waters* 2007, in cui era prevista la determinazione del radio 226 in acque minerali.

La misura del radio in acqua può essere effettuata con il metodo comunemente detto dell'emanometria, cioè misurando il radon disciolto in acqua all'equilibrio secolare con il radio 226.

Il radon, degassato dal campione mediante la generazione di bolle d'aria all'interno di una colonna d'acqua (figura 1), viene poi raccolto in una cella rivestita di ZnS, sostanza scintillante e quindi conteggiato.

Tale metodo offre alcuni vantaggi tra cui la semplicità di utilizzo e i costi relativamente bassi delle apparecchiature utilizzate (celle di Lucas – fotomoltiplicatore). La catena strumentale per la misura del radon in acqua impiegata in tale metodo è inoltre conosciuta e diffusa su scala nazionale ed è attualmente utilizzata in molti laboratori delle Agenzie Regionali per la Protezione Ambientale.

In questo lavoro si analizza il metodo dell'emanometria mettendo in evidenza le eventuali problematiche che possono insorgere utilizzando tale sistema per il controllo e la misura del radio in acqua. Per raggiungere la MCR necessaria per le misure ambientali occorre, in molti casi, trattare il campione (concentrazione e acidificazione) e ciò può influire negativamente sull'efficienza del sistema di misura, in particolare nella fase di degassamento.

STRUMENTAZIONE E MISURE SPERIMENTALI

Il metodo dell'emanometria radon che è stato implementato in questo lavoro utilizza la catena strumentale della Pylon^[1], composta da un'unità di degassamento, schematizzata in figura 1, un fotomoltiplicatore (modello AB5) e una cella di Lucas modello 300A da 270 ml. Il cilindro in plastica utilizzato per contenere il campione d'acqua durante i prelievi in campo, è stato sostituito con un cilindro in vetro graduato, più idoneo per lo studio e in grado di offrire, oltre ad una maggiore precisione nella graduazione volumetrica, anche la possibilità di osservare la generazione delle bolle fondamentali nel processo di estrazione del gas radon dal campione.

Mediante l'utilizzo dell'unità di degassamento viene creato all'interno di una cella di Lucas un vuoto di pressione, pari a 88 kPa. Sono quindi circuitate nel seguente ordine: la cella di Lucas, un deumidificatore, e il cilindro contenente l'acqua da analizzare in cui è immersa una pietra porosa comunicante con l'esterno tramite una valvola di regolazione del flusso. L'aria esterna viene richiamata dal vuoto e, finché questo non si è colmato, si generano bollicine d'aria nel campione. La misura ha termine quando la pressione interna alla cella di Lucas è uguale a quella atmosferica ed ha termine il processo di generazione delle bolle.

Il metodo dell'emanometria è normalmente utilizzato per la misura del radon in acqua. Sfruttando, però, l'equilibrio secolare del radio con il radon, che si raggiunge in 20 giorni appena, tale metodo può essere esteso anche alla determinazione del radio in acqua. Per ottenere Minime Concentrazioni Rivelabili (MCR) piuttosto basse, come richiesto per misure ambientali, occorre concentrare il campione con la conseguenza di aumentare il contenuto di sali disciolti e portare l'acqua a densità molto diverse dall'unità. Si rende quindi necessaria una verifica dei parametri di efficienza del sistema di degassamento a seconda della diversa densità del campione d'acqua sottoposta all'analisi.

Il problema si era evidenziato nel corso di un'attività di interconfronto, organizzata dall'Unione Europea e svolta dal nostro laboratorio nel corso del 2007, l'EC *intercomparison in drinking waters* 2007, nel cui ambito era prevista tra l'altro la determinazione del radio 226 in acqua minerale. Nel corso di questa esercitazione si erano verificati alcuni problemi, in particolare su un campione, denominato W2. Infatti, dal momento che l'esercizio richiedeva il raggiungimento di sensibilità piuttosto spinte (una MCR attorno ai 40mBq/l), il campione d'acqua era stato preventivamente concentrato, contrariamente alla procedura standard prevista dai manuali Pylon. Tuttavia, operando su due aliquote del medesimo campione W2, ciascuna di esse sottoposta a un diverso grado di concentrazione, si erano ottenuti risultati piuttosto sorprendenti, riportati in

tabella 1. In essa si nota che al campione più concentrato (risultato quindi a maggior densità) corrisponde un'attività significativamente inferiore (21,8 mBq/l contro 38,0 mBq/l).

Tabella 1: risultati analisi sul campione analizzato per l'interconfronto IC07

Identificatore campione	Densità campione	Concentrazione di attività radio Bq/l
W2 alta concentrazione	1,031	21,8 ± 2,0
W2 bassa concentrazione	1,013	38,0 ± 4,1

Dal momento che ciò che varia nelle due diverse condizioni è la densità, si è ricercata un'eventuale dipendenza dell'efficienza di degassamento del radon da tale parametro fisico. Per verificare tale ipotesi si è quindi disegnato il seguente esperimento.

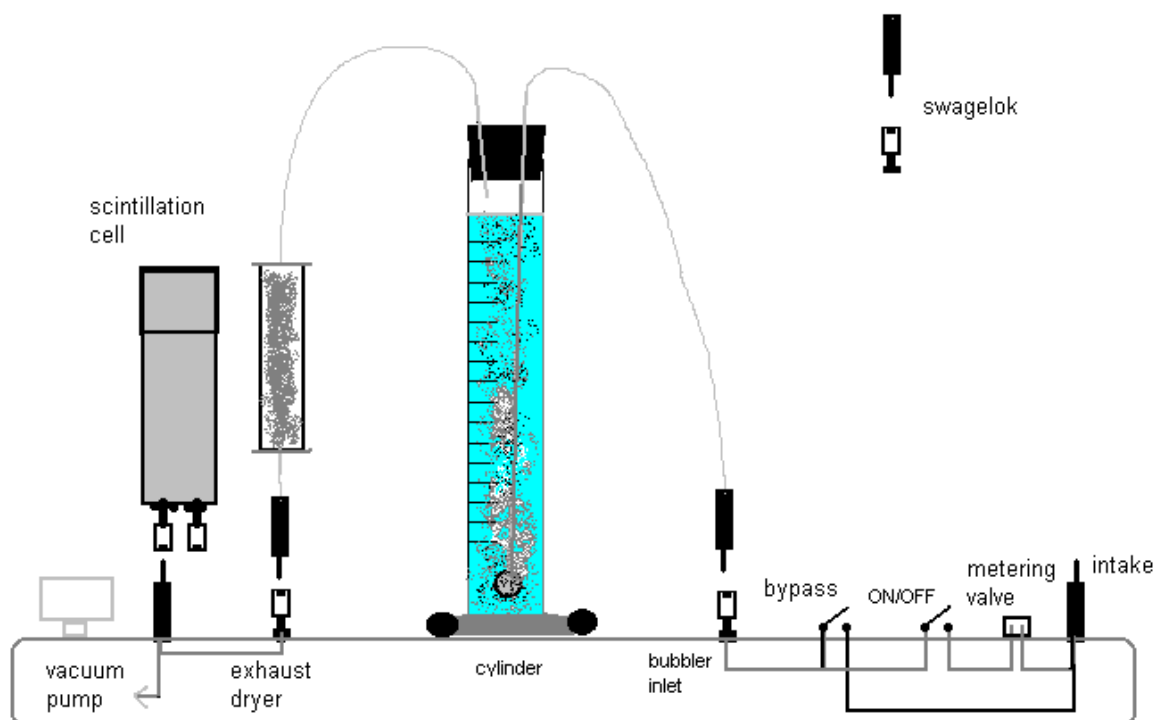
Partendo da una sorgente in polvere di radio posta in acqua in modo che il radon passi in soluzione, sono stati tracciati con la stessa quantità di radon tre diversi campioni di acqua, ottenuti sciogliendo differenti quantitativi di sale NaCl (Tabella 2). A questo scopo la sorgente di radio, avente un'attività pari a 729 Bq (misurata mediante spettrometria gamma con HPGe), è stata sigillata in una busta di polietilene a bassa densità (bustine per dosimetri a tracce tipo ANPA) e quindi inserita in un contenitore in vetro colmo d'acqua, con tappo a tenuta. Il radio, protetto dal polietilene, non si scioglie in acqua, ma produce il radon che, superando la barriera di polietilene (radon permeabile), si trasferisce ugualmente in acqua raggiungendo, trascorso un periodo di 20 giorni, l'equilibrio secolare con il radio stesso.

Tabella 2 - Campioni di acqua per la misura di radio a diverso contenuto di NaCl - densità

Acqua densità g/cm ³
1,07
1,14
1,21

Con tale procedimento si sono quindi ottenuti tre campioni di acqua che si distinguono per il loro contenuto di salinità, e quindi per la loro densità, ma che contengono la stessa quantità di radon. Analizzando i tre campioni si è potuta calcolare l'efficienza di degassamento al variare della densità. Alle efficienze corrispondenti a questi tre campioni è stato aggiunto il valore di efficienza ricavato presso il laboratorio dell'INMRI su una sorgente di radon in acqua con densità unitaria e attività pari a 2521± 202 Bq/l^[2] ottenuta da una sorgente di radio 226 di attività nota.

Figura 1 - fase di degassamento del radon dal campione di acqua



RISULTATI E CONCLUSIONI

Una prima evidenza visiva dell'effetto dovuto alla densità del campione di acqua sul processo di degassamento è mostrata in figura 2. Le bolle d'aria che si generano nel campione più denso sono infatti significativamente più piccole di quelle presenti nell'acqua avente densità $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$. I risultati delle misure dei quattro campioni sono riportati nelle tabelle 3 e 4 e visualizzati in figura 3.

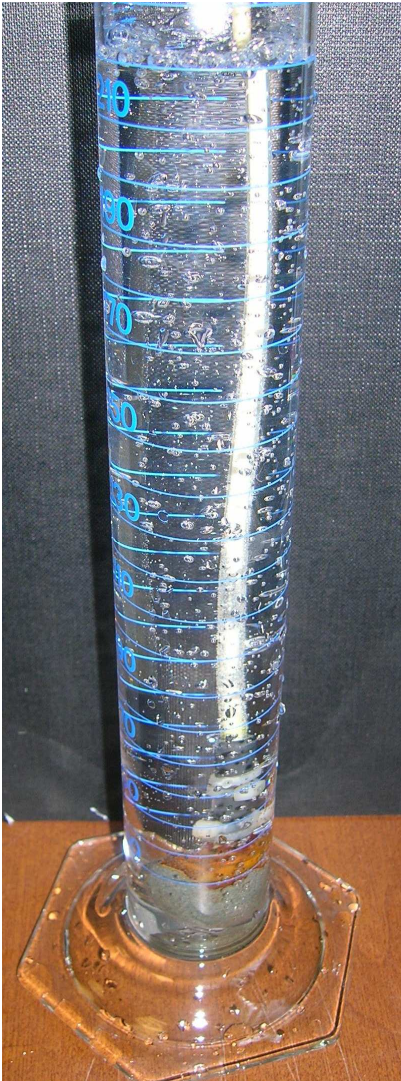


Figura 2 - generazione di bolle durante il processo di degassamento: a sinistra nell'acqua distillata a destra nell'acqua salina.

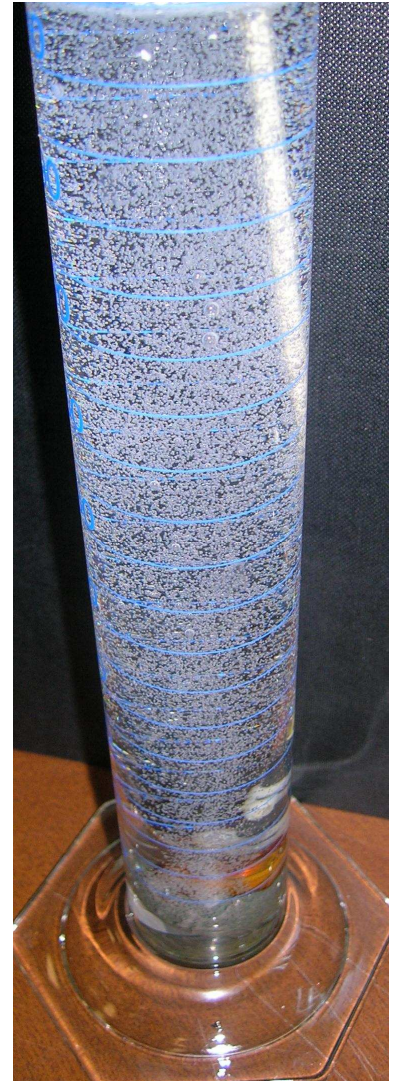


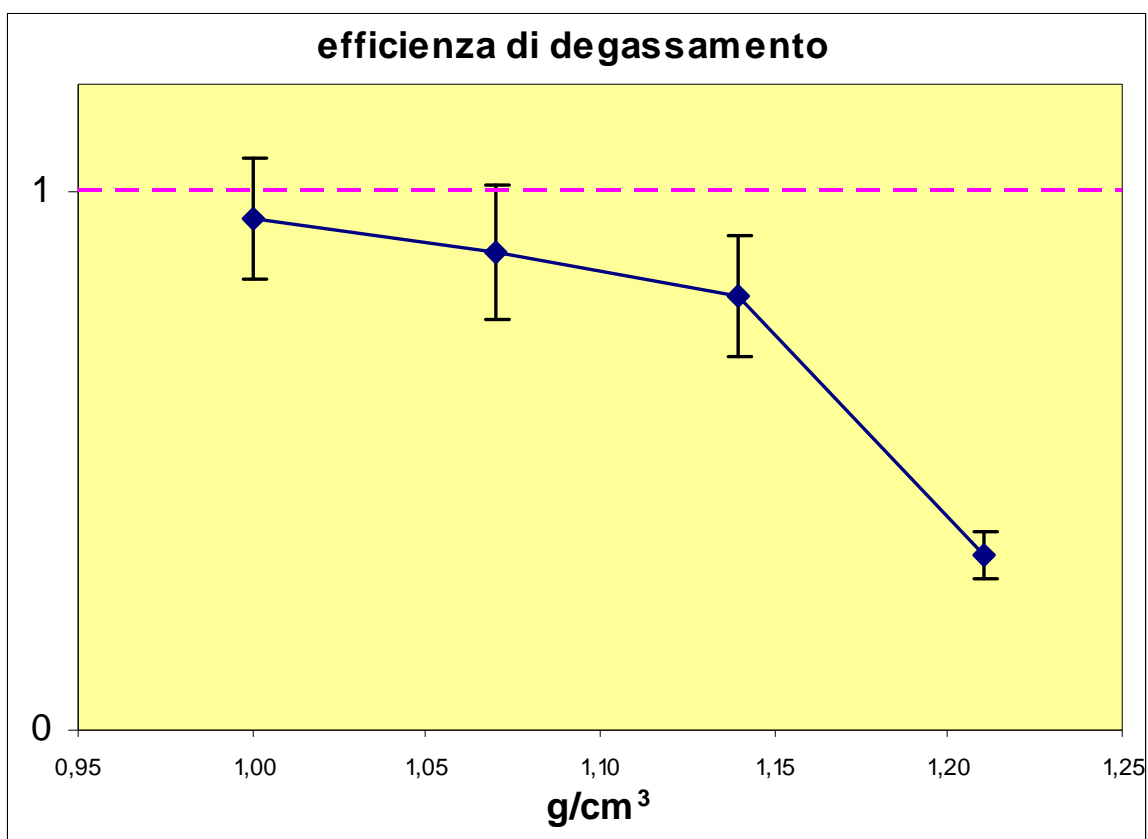
Tabella 3 - misura del radio 226 in campioni di acqua a differente densità

Attività sorgente Ra 226 Bq/l	Densità Acqua g/cm ³	Attività radon Bq/l	incertezza Bq/l
2521	1,00	2400	193
2703	1,07	2403	208
2703	1,14	2182	189
2703	1,21	879	76

Tabella 4 - efficienza di degassamento in campioni di differente densità

Densità Acqua g/cm ³	Efficienza di degassamento	incertezza %
1,00	0,95	12
1,07	0,89	14
1,14	0,81	14
1,21	0,33	14

Figura 3 - efficienza di degassamento del radon in campioni di acqua a diversa densità



In conclusione, come si vede chiaramente dalla figura 3, si osserva una significativa dipendenza dell'efficienza di degassamento dalla densità del campione.

Tuttavia l'efficienza crolla solo per campioni con densità notevoli (>1,15 g/cm³). Pertanto, applicando il metodo dell'emanometria per la misura ambientale del radio 226 in acqua, dove frequentemente si rende necessario concentrare il campione, si dovrà verificare la densità finale prima di procedere al degassamento del radon.

Riferimenti bibliografici

- [1] PYLON: Model WG -1001 instruction manual number A900037 – Model AB5 Instruction manual number A900024
 [2] P. De Felice - National standards - Rn in water generator -ENEA INMRI Casaccia, Roma - 2003