

Titolo

Metodologia per analisi del trizio in acque sotterranee

Descrittori

Tipologia del documento: Programma di attività

Collocazione contrattuale:


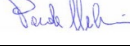

Argomenti trattati: chimica - trizio

Sommario

Il Laboratorio Tracciabilità dell'ENEA di Bologna contribuisce al monitoraggio di radioisotopi nell'ambiente, in particolar modo radiocarbonio (^{14}C) e trizio (^3H). Grazie ad una collaborazione con il Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra dell'Università di Ferrara, il Laboratorio è stato coinvolto nella caratterizzazione del trizio in acque sotterranee. Presso il Centro di Ricerca ENEA del Brasimone, i campioni sono stati trattati e preparati tramite distillazione ed arricchimento elettrolitico e misurati in Scintillazione Liquida. In questo report verrà descritta la metodologia operativa punto per punto per preparare il campione, sia per distillazione ed arricchimento, ma anche per l'analisi vera e propria con il Quantulus.

Note

Autori: Chiara Telloli, Antonietta Rizzo, Stefano Salvi, Alberto Ubaldini

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	14/07/2020	NOME	C. Telloli	P. Meloni	P. Meloni
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

Sommario

1. Premessa	3
1. Il trizio per la stima della ricarica delle acque sotterranee.....	4
2. Limiti normativi nell'utilizzo del trizio come materiale radio-luminescente	6
3. Materiali e metodi	6
3.1. Campionamento	6
3.2. Preparazione dei campioni: distillazione	6
3.3. Preparazione dei campioni all'analisi in LSC.....	10
3.4. Preparazione del file di analisi in LSC.....	11
3.5. Misura strumentale.....	14
3.6. Calcolo dell'attività di ³ H	15
3.7. Rapporto finale dei dati.....	20
4. Esempio pratico	20
5. Conclusioni	23
6. Bibliografia	24

1. Premessa

A seguito di collaborazioni con il Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra di Ferrara, è stata avviata una attività conoscitiva con ARPAV di Treviso [1], per la determinazione e la valutazione delle concentrazioni di trizio ritrovate nei campioni di acque sotterranee dell'area attorno alla città di Treviso.

Sono stati effettuati dei campionamenti di acque sotterranea per determinarne il contenuto di trizio. La preparazione dei campioni e le analisi sono state eseguite presso il Laboratorio di Radiometria Ambientale del Centro Ricerche ENEA del Brasimone mediante conteggio a scintillazione liquida (LSC), proceduto da una fase di arricchimento elettrolitico per poter raggiungere quantità misurabili nei campioni. Il laboratorio ENEA del Brasimone dispone di uno scintillatore a bassissimo fondo "LKB QUANTULUS" per la determinazione di ^3H in traccia (MDA ≈ 0.5 TU) e di un Laboratorio per la distillazione, arricchimento e preparazione di campioni acquosi per analisi di trizio, corredato da un sistema per elettrolisi composto da: 20 celle in acciaio, un sistema di raffreddamento, un alimentatore in corrente continua ed una centralina di regolazione temperatura; sono inoltre presenti tre batterie multiple di distillazione per i campioni di trizio, un essiccatore per asciugatura delle celle elettrolitiche e vetreria.

Il campione d'acqua dopo l'arricchimento è stato miscelato con un liquido scintillante omogeneo e stabile, per cui le molecole eccitate dalle emissioni radioattive, ritornando al livello stabile, emettono per fluorescenza una radiazione luminosa nel campo del visibile. Il liquido, versato in una vial in polietilene teflonato, viene inserito nello spettrofotometro di misura, che rivela la radiazione luminosa prodotta mediante un sistema di fotomoltiplicatori. Il numero di fotoni luminosi prodotti nel liquido scintillante per unità di energia depositata dalla radiazione incidente (resa di scintillazione) dipenderà dall'energia, dal tipo di radiazione incidente e dalla resa di scintillazione delle particelle alfa e beta. Le particelle emesse, essendo significativamente diversificate, consentono di identificare la natura della particella incidente (alfa o beta) e l'isotopo emettitore. Lo spettro viene quindi interpretato grazie alla comparazione con standard di riferimento, esprimendo l'intensità del segnale rilevato in concentrazione TU (Tritium Unit).

Tutti i campioni sono stati distillati e concentrati per arricchimento elettrolitico partendo da un volume di 500 ml per arrivare a 20 ml. Per tutti i campioni, la miscela per il conteggio è stata preparata con 10 ml di campione e 10 ml di liquido scintillante (Ultimagold AB, Packard), ed è stata effettuata la misura del campione tramite scintillazione liquida.

La precisione analitica media per il trizio è stimata in 0.5 TU (criterio 1σ / errori analitici), che varia per i campioni analizzati da ± 0.31 a ± 1.01 TU in base ai contenuti di trizio riscontrati.

1. Il trizio per la stima della ricarica delle acque sotterranee

Il trizio (^3H) è un isotopo instabile dell'elemento idrogeno che per emissione di particelle β^- decade in un atomo di elio ^3He ($^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + \beta^- + \nu$). L'emivita corrispondente è di circa 4500 giorni (12.3 anni). È un elemento prevalentemente di origine cosmogenica, in quanto generato naturalmente nell'atmosfera per l'interazione tra la radiazione cosmica e l'azoto presente nella stratosfera e nell'alta troposfera. La concentrazione di trizio nell'acqua viene espressa come unità di trizio (TU), corrispondenti ad 1 atomo di trizio ogni 10^{18} atomi di idrogeno, ovvero a 0.118 Bq/litro d'acqua, ovvero 3.2 pCi/litro d'acqua, corrispondenti a 7.2 disintegrazioni per minuto per litro d'acqua. Il contenuto di trizio naturale nel vapore acqueo stratosferico è stato stimato in $5 \div 9 \times 10^5$ TU [2-3], valore di diversi ordini di grandezza maggiore del livello di trizio naturale presente nelle precipitazioni (pochi TU).

Cauquoin et al. [4] interpretano questa differenza come il risultato di un più alto tasso di produzione nella stratosfera ed un minore contenuto di acqua nella stessa.

L'unica fonte naturale di trizio nelle acque è rappresentata dall'apporto meteorico, i cui valori nell'atmosfera possono variare a livello mondiale da valori minimi di 2 TU (nel periodo invernale) a circa 25 TU nei mesi primaverili ed estivi. Nell'area del Mediterraneo Centrale, i valori medi annui si attestano a 5-8 TU variando per le nostre latitudini, da un minimo di 3-4 TU nei mesi invernali ad un massimo di 13-14 TU.

Sempre Cauquoin et al. [5] hanno formulato il modello di distribuzione della concentrazione media annuale di trizio nelle precipitazioni, confrontando i dati realmente misurati con la simulazione LMDZ-iso "0,2 TU_MB-30%". Il modello è stato formulato sulla base dei dati GNIP (quadrati), che sono i più abbondanti nell'area europea e su misurazioni di carote di ghiaccio. Da questa analisi è emerso che le precipitazioni nell'area di interesse hanno mediamente concentrazioni di trizio con valori massimi di 5-6 TU e che possono aumentare fino a 7 per apporti dalle aree montane.

Gli atomi di trizio prodotti nell'atmosfera, per combinazione con l'ossigeno presente nell'aria, formano acqua triziata nelle forme di HTO, DTO e T₂O che, avendo massa molecolare maggiore rispetto alla molecola H₂O ha un tempo di residenza più breve in atmosfera, per cui tende ad essere rimossa con le precipitazioni. I brevi periodi di residenza in atmosfera e il breve periodo di decadimento fanno sì che le concentrazioni di trizio nelle piogge siano basse e pressoché costanti, in quanto vi è un equilibrio tra la velocità di formazione, la rimozione da parte delle piogge e la quantità totale di trizio naturale nell'ambiente che è $\sim 70 \times 10^6$ Ci [5]. Le acque sotterranee con lungo tempo di permanenza nel sottosuolo, infiltratesi prima del 1950, sono sotto la soglia di rilevabilità analitica per il trizio. Negli anni 1950 e 1960 stato rilasciato nell'atmosfera in grande quantità il trizio ^3H a seguito di test termonucleari atmosferici dagli eventi bellici e da esperimenti nucleari (esplosioni atomiche in atmosfera) che hanno immesso, dal 1952 al 1963, trizio antropogenico in atmosfera.

Questi eventi hanno modificato l'impronta geochimica delle precipitazioni meteoriche, con incrementi significativi che si sono interrotti a partire 1963, quando un accordo internazionale (CTBT) ha messo al bando tutti gli esperimenti nucleari in atmosfera. La curva temporale atmosferica di riferimento del trizio rilevata per il settore alpino italiano- Svizzero- Austriaco e Sloveno [6] consente il confronto dei dati isotopici del trizio rilevati nelle acque superficiali e di falda con l'evoluzione temporale delle

concentrazioni di trizio nelle precipitazioni al fine di definire l'età delle acque ed in alcuni casi dei prodotti agroalimentari come ad esempio il vino. Dalla Fig. 1 si osserva come l'interruzione della sperimentazione nucleare ha prodotto una graduale diminuzione delle concentrazioni di trizio in atmosfera e negli ultimi 25 anni si è ritornati alle precedenti condizioni di equilibrio che controllano i valori naturali di trizio. Dal picco di anomalia corrispondente a un valore medio di 1000 TU del 1960 sono trascorsi 58 anni e considerato che il semiperiodo di decadimento è di anni 12,5 le concentrazioni sono decresciute circa 24 volte per cui se si ipotizzasse che l'acqua infiltrata non avesse avuto diluizione (condizione non realistica in quanto le acque nel sottosuolo si mescolano e diluiscono con le acque più antiche), oggi questa acqua avrebbe 41 unità di trizio. Dato che acque con circolazione superiore a 50 anni hanno in genere fattori di diluizione dalle 10 alle 20 volte con acqua fossile priva di trizio oggi ci aspettiamo, a causa del mescolamento, valori di unità di trizio rilevabili ma sicuramente inferiori a 4, per cui valori elevati in falda superiori a 9 TU sono da correlare con fattori antropici.

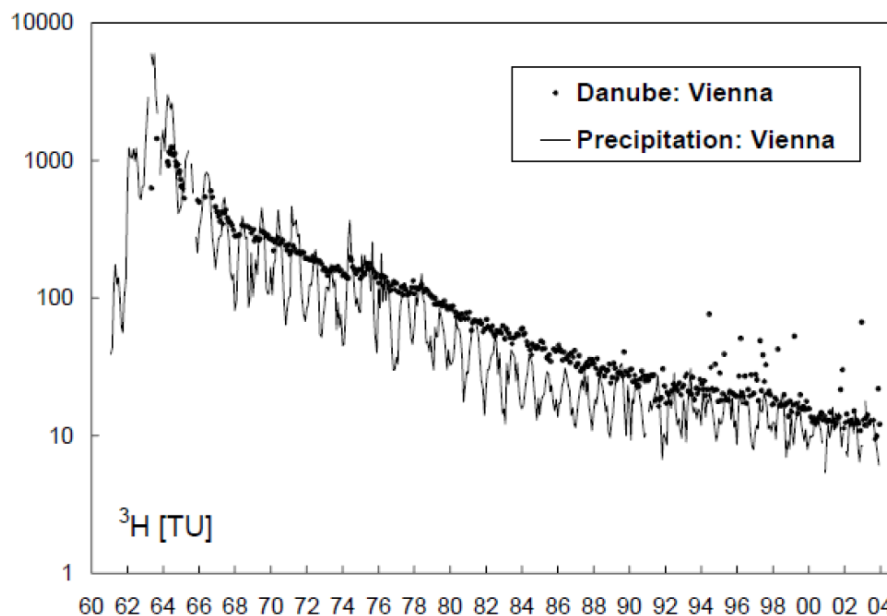


Figura 1. Variazioni delle TU dal 1960 al 2004 [6].

Per l'Italia la stazione di riferimento è la stazione di Locarno, che fa parte della rete Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP). Qui si osserva anche una variabilità stagionale del contenuto di trizio nelle acque meteoriche. I dati del decennio 2000-2009 evidenziano infatti un aumento nei mesi da gennaio a maggio a cui segue una diminuzione nei mesi da giugno a dicembre. I valori delle precipitazioni italiane si attestano mediamente su 4 TU a gennaio, ma possono raggiungere un picco di 9.5 TU in concomitanza di precipitazioni che provengono dalle aree artiche. La crescente influenza della produzione cosmogenica ai poli è interpretata come conseguenza delle iniezioni di masse d'aria stratosferiche con maggiore contenuto di trizio e al bassissimo contenuto di vapore acqueo di quest'aria molto fredda.

Nel sottosuolo il decadimento del trizio ne produce la sua continua perdita che, in assenza di ricarica di acque meteoriche, e quindi senza la compensazione di nuovi apporti atmosferici, ne causa una

diminuzione. Nel caso di ricarica con acque meteoriche ricche in trizio, la concentrazione riflette l'equilibrio che si instaura fra la perdita per decadimento e l'apporto di acqua meteorica arricchita di trizio. Sulla base dell'abbondanza di trizio, in assenza di sorgenti di contaminazione antropica (es. discariche) è possibile stabilire l'età media delle acque sotterranee con età inferiore a 50 anni. Clark e Fritz [7] proposero di classificare gli acquiferi in base all'età utilizzando le unità di trizio in relazione al semiperiodo di decadimento. In questo lavoro, contestualizzato alla data di rilevamento del dato e all'impronta geochimica dell'area la datazione dell'acquifero adottata ha tenuto conto oltre che del semiperiodo di decadimento del trizio anche delle anomale concentrazioni introdotte dagli eventi bellici degli anni sessanta.

2. Limiti normativi nell'utilizzo del trizio come materiale radio-luminescente

La normativa di riferimento è il Decreto 2 agosto 2017 [8], che ha uniformato, sul territorio nazionale, i requisiti di tutela della salute da presenza di sostanze radioattive nelle acque destinate al consumo umano definiti dal D.lgs. 28/2016 [9] e aggiornando il D.lgs. 31/2001 [10], che disciplina la qualità delle acque destinate al consumo umano al fine di proteggere la salute umana. Quest'ultimo decreto indica, inoltre, per le acque ad uso potabile, ad esclusione delle acque minerali naturali, la dose relativa all'ingestione (0.1 mSv/anno) al di sopra del quale prevedere valutazioni di approfondimento radio-protezionistiche.

3. Materiali e metodi

3.1. Campionamento

I campioni di acque devono essere prelevati generalmente in pozzi selezionati per stimare le eventuali correlazioni fra sorgenti superficiali e anomalie geochimiche.

Le acque devono essere raccolte in contenitori di vetro ambrati (per evitare o quantomeno limitare effetti di fotoluminescenza e l'eventuale degradazione del campione per cause fotochimiche) da almeno un litro, con tappo a vite e conservati in ambiente chiuso lontano da fonti di colore e luce fino all'analisi.

3.2. Preparazione dei campioni: distillazione

Due modalità, con o senza arricchimento elettrolitico, a seconda dell'ipotetica concentrazione di trizio presente nei campioni.

Senza arricchimento elettrolitico

- DISTILLAZIONE

1. Travasare 60-70 ml di campione in pallone da 100 ml precedentemente lavato con acqua distillata ed asciugato in essiccatore.
2. Lavare ed asciugare la colonna e la provetta per la raccolta del distillato (aria compressa o phon). Prestare attenzione che la colonna di distillazione abbia tutti i giunti smerigliati ingrassati con silicone, che sia pulita e perfettamente asciutta e che il gel di silice sia di colore azzurro.
3. Alimentare il distillatore in posizione "full", eliminare i primi 10 cc di distillato e raccogliere nella provetta precedentemente lavata asciugata e numerata almeno 11-12 g di distillato.
4. Stoccare i campioni in frigorifero in attesa della misura.

Con arricchimento elettrolitico

- 1°DISTILLAZIONE

1. Travasare 900-1000 ml di campione in pallone da 1000 ml precedentemente lavato con acqua distillata ed asciugato in essiccatore.
2. Lavare ed asciugare la colonna e il pallone da 500 ml per la raccolta del distillato (aria compressa o phon) e controllare che il gel di silice sia asciutto (colore azzurro) prima di procedere alla distillazione. Alimentare il mantello scaldante mettendo inizialmente la manopola di regolazione nella posizione "full"; quando inizia l'ebollizione mettere in posizione "3-4" per evitare la risalita del liquido nella colonna.
3. Eliminare i primi 10 cc di distillato.
4. Distillare la maggior quantità possibile di acqua facendo attenzione a non portare a secco i palloni (circa 900 ml).
5. Il campione ottenuto viene versato in bottiglie di vetro scuro lavate con acqua distillata, asciugate in essiccatore e siglate.
6. Il campione viene posto in frigorifero in attesa di procedere all'operazione successiva.

- ARRICCHIMENTO ELETTROLITICO

7. Almeno 24 ore prima di procedere all'arricchimento accendere il sistema di raffreddamento dell'impianto di elettrolisi e impostare il regolatore di temperatura nel modo seguente:
 - mettere l'interruttore in posizione 1

- premere il pulsante "DISPLAY LOW °C" e con "SET °C HIGH LOW" regolare la temperatura a + 1 °C
 - premere il pulsante "DISPLAY HIGH °C" e con "SET °C HIGH LOW" regolare la temperatura a + 3 °C
 - premere il pulsante "DISPLAY LOW °C" e con "SET RESET ALARM" impostare MIN sul display
 - premere il pulsante "DISPLAY HIGH °C" e con "SET RESET ALARM" impostare MAX sul display
8. Accertarsi che il sistema di raffreddamento dell'impianto di arricchimento sia attivo e che la temperatura sia fra +1 e +3 °C.
 9. Pesare la tara delle celle: catodo + anodo ed annotarlo su apposito stampato.
 10. Pesare solo l'anodo e versare 500 g di H₂O distillata del campione nella cella. Annotare sullo stampato il peso e la sigla del campione (riporre in frigorifero la parte di campione rimasta).
 11. Aggiungere 4 g di sodio perossido allo scopo di favorire il procedimento di elettrolisi.
 12. Inserire lentamente il catodo e risollevarlo più volte per favorire la dissoluzione del sodio perossido, facendo attenzione a tenere chiuso il foro di evacuazione gas.
 13. Pesare nuovamente la cella e annotare il peso totale sullo stampato.
 14. Posizionare al loro posto le celle nel sistema di raffreddamento.
 15. Durante questa operazione tenere presente che le celle n° 3-10-13-20 saranno utilizzate per l'acqua triziata da arricchire (spikes) per la determinazione del fattore di arricchimento.
 16. Preparate le 16 celle con i campioni si procede alla preparazione dei 4 spikes aggiungendo ad ogni cella, con le stesse modalità, 500 g di acqua triziata e 4 g di sodio perossido.
 17. Dopo la preparazione di ciascuno spike, prelevare circa 15 ml di acqua triziata (quindi 4 campioni) che serviranno come verifiche per la determinazione dell'attività iniziale.
 18. Ultimata l'operazione per le 20 celle, realizzare i collegamenti elettrici in serie partendo con il "positivo" (cavo rosso) attaccato all'anodo (parte esterna) della cella n° 1.
 19. Connettere i tubicini con la rete di evacuazione dei gas, controllare che la temperatura sia fra +1 e +3 °C (in caso contrario attendere che scenda) e programmare l'alimentatore nel seguente modo:


- mettere l'interruttore in posizione 1
 - con il regolatore "V adj" alzare la tensione fino a quando si spegne il led "Voltage Mode" e si accende "Current Mode"
 - portare la corrente a 1A con il regolatore "C adj" (controllare con il tester)
 - annotare giorno ora e amperaggio.
20. Dopo alcune ore (3-4) portare la corrente a 3A tenendo sempre sotto controllo la temperatura del frigorifero che non deve superare i +3 C°. Annotare giorno ora e amperaggio.
21. Il mattino seguente (dopo aver controllato la temperatura) portare la corrente a 5A e annotare sullo stampato, giorno ora e amperaggio.
22. Verificare ogni 48 h il peso di almeno 2 celle e controllare che i dati corrispondano a quelli della curva di taratura.
23. Se vi è la necessità di aumentare ulteriormente il fattore di arricchimento, quando sono passati nel sistema 1300 A (circa 10/11 giorni) e nelle celle è rimasto circa 75 g di soluzione (si liberano 0.33 g di acqua ogni A/h) effettuare un'ulteriore aggiunta di 350 ml di acqua ai campioni e di acqua triziata negli spikes (effettuare l'aggiunta attraverso il foro di evacuazione dell'idrogeno con l'aiuto di un imbuto e un tubicino in teflon).
24. Riprendere l'arricchimento continuando a verificare ogni 48 h il peso di almeno 2 celle.
25. Passati 2400 A (rimasti circa 60 g nelle celle) staccare la corrente e pesare tutte le celle. Compilare lo stampato, fare il grafico dell'andamento e programmare la fase finale del ciclo (in ogni cella devono rimanere 20 g di soluzione).
26. Le celle vengono asciugate con carta da laboratorio e pesate immediatamente. Se esistono differenze di peso si rimette in moto l'arricchimento solo per le celle che hanno soluzione in eccesso, per il tempo necessario alla equalizzazione (tenere presente che occorre 1 A/h per liberare 0.33 g di acqua).
- 2° DISTILLAZIONE
27. Lavare con acqua distillata e asciugare in essiccatore 20 palloncini da 100 cc, 20 tappi in vetro e 20 provette per distillazione.

28. Siglare i palloncini con lo stesso numero delle celle.
29. Travasare il contenuto delle celle in palloncino da 100 cc (facendo attenzione che la quantità sia almeno 16/17 g) ed aggiungere 15 g di PbCl allo scopo di eliminare l'effetto corrosivo. Mescolare manualmente e fare attenzione ad utilizzare sempre la stessa colonna per gli "Spikes" di acqua triziata.
30. Prestare attenzione che la colonna di distillazione abbia tutti i giunti smerigliati ingrassati con silicone, che sia pulita e perfettamente asciutta e che il gel di silice sia di colore azzurro.
31. Alimentare il distillatore in posizione "full" e lasciare scendere tutta la soluzione nella provetta precedentemente lavata asciugata e numerata.
32. Staccare il palloncino dal giunto e lasciare fluire l'acqua nelle provette; scrollare la colonna di distillazione per recuperare più acqua possibile. Se il peso non è sufficiente (minimo 11 g) applicare il vuoto (tramite il beccuccio dove era attaccata la colonna con il gel di silice) con pompa da vuoto manuale.

3.3. Preparazione dei campioni all'analisi in LSC

1. Utilizzando pipetta automatica (cambiare il puntale ad ogni campione) prelevare 10 ml di campione e versarlo nelle vials in polietilene teflonato (Low diffusion PE-Vial della "PACKARD") precedentemente numerate e siglate. Qualora non fosse possibile raggiungere tale peso aggiungere acqua priva di trizio (acqua morta) fino a 10 ml e annotarlo sullo stampato.
2. Aggiungere 10 ml di ULTIMA GOLD AB e agitare energicamente mediante agitatore meccanico.
3. Sempre utilizzando pipetta automatica aspirare 10 ml di acqua triziata dai 4 campioni precedentemente prelevati e metterli nelle vials Low diffusion PE-Vial della "PACKARD" precedentemente numerate e siglate (VF 1, VF 2, VF 3, VF 4).
4. Aggiungere 10 ml di ULTIMA GOLD AB e agitare energicamente mediante agitatore meccanico.
5. Preparare 2 vials a diversa concentrazione di ^3H (da annotare sullo stampato) + 10 ml di ULTIMA GOLD AB (agitare con agitatore meccanico) da utilizzare come standard di taratura con le seguenti modalità:

ST 1 0.1 ml di H₂O triziata da 7399 DPM/ml al 1 gennaio 1992 (739.9 DPM)

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	SICNUC – P000 - 034	0	L	11	25

N.B. Calcolare l'attività al momento della misura.

+ 9.900 ml di H₂O distillata (o H₂O morta)

+ 10 ml ULTIMA GOLD AB

ST 2 0.300 ml di H₂O triziata da 7399 DPM/ml al 1 gennaio 1992 (2219.7 DPM)

N.B. Calcolare l'attività al momento della misura.

+ 9.900 ml di H₂O distillata (o H₂O morta)

+ 10 ml ULTIMA GOLD AB

6. Preparare 2 vials con 10 ml di acqua morta + 10 ml di ULTIMA GOLD AB (agitare con agitatore meccanico) per la determinazione del fondo strumentale (BK 1, BK 2, BK 3).

7. Porre i campioni negli appositi raccoglitori e trasferirli al laboratorio misura LSC.

3.4. Preparazione del file di analisi in LSC

Trasferire le vials nei rack dello strumento posizionandoli nell'ordine:

Posizione	1 - 2	ST
Posizione	3 - 6	Verifiche H ₂ O triziata (prima dell'arricchimento)
Posizione	7 - 10	Spikes H ₂ O triziata (arricchiti)
Posizione	11 - 24	Campioni arricchiti
Posizione	25 - 26	BKG

Posizionare i rack all'interno dello strumento (QUANTULUS 1220) e programmare il ciclo di conteggio.

Procedura di programmazione conteggi

Creare un file informativo del batch di campioni, inserendo:

- la posizione del campione sulla catena di misura, (P1, P2 ecc.)
- la sigla di identificazione,
- l'eventuale sigla precedente
- tutte le caratteristiche del campione (tipo di campione, quantità di campione e/o soluzione impiegata, tipo di trattamento subito, tipo e quantità di liquido scintillante utilizzato).

Dal computer del QUANTULUS, in C:> utilizzare i seguenti comandi:

- **QS** per far partire il programma di gestione della macchina,
- **F10** per cercare la pagina dove, in basso, compare COM,
- **F1** per lanciare COM ed entrare in comunicazione con il QUANTULUS.

Iniziare la procedura di programmazione della misura (di seguito in MAIUSCOLO sono riportate le diciture che compaiono sul display, in minuscolo come agire per procedere, e in grassetto il tasto da spingere).

Sul display compare:

- READY -> digitare **L** poi enter↵ (per visionare la lista programmi)
- READY -> digitare **P** poi enter↵
- PARAMETER GROUP -> digitare **8** ↵
- ID: H3_H2O -> ↵
- LINE -> ↵
- 00A PROGRAM MODE 6 -> ↵ (verificare che sia selezionato 6)
- SET POSITION PARAMETER Y -> ↵

A questo punto apparirà la schermata dell'ultima programmazione effettuata, come riportato nell'esempio mostrato nella tabella 1.

Tabella 1. Un esempio della schermata che si visualizza sul PC per la programmazione della misura di diversi campioni.

ORDER	POS	ID	CTIME	COUNTS	CUCNTS	MCW	REP	STD	STMS	STIME
1	1-2	AR05STD1-2	60:00	NO	LIM	NO LIM	1	1	Y 1/ 1	0:30
2	3-6	AR05VR1-4	60:00	NO	LIM	NO LIM	1	1	Y 1/ 1	0:30
3	7-10	AR05SP1-4	60:00	NO	LIM	NO LIM	1	1	Y 1/ 1	0:30
4	11-24	UFE19A01-14	60:00	NO	LIM	NO LIM	1	1	Y 1/ 1	0:30
5	25-26	AR05BKG1-2	60:00	NO	LIM	NO LIM	1	1	Y 1/ 1	0:30

COMMAND: Display, Modify, Remove, Insert, Copy, <ret> (Continue) ->

Dove selezionando:

- **D** sulla tastiera si richiama la schermata dalla programmazione,

- M si modificano i dati della linea "ORDER" (es.: M1 della linea-order 1, M2 della linea-order 2 ecc.)
- R si cancella tutta la riga-order,
- I si inserisce una nuova riga-order,
- C si copia la riga prescelta.

L'ORDER è il numero progressivo dei gruppi di posizioni dei campioni da misurare che può variare da 1 a più posizioni. Generalmente nell'ORDER 1 vengono inseriti gli standard, nell'ORDER 2 i campioni di acqua triziata (4) prima dell'arricchimento, nell'ORDER 3 gli spikes arricchiti (celle 3-10-13 e 20), nell'ORDER 4 tutti i campioni da analizzare e nell'ORDER 5 i bianchi.


Il POS è il numero della posizione delle vials nei cestelli di misura.

L>ID corrisponde alla sigla del o dei campioni, il CTIME è il tempo di conteggio che, solitamente, viene impostato a 60 min. sia per STD che BKG che Campioni. Le rimanenti colonne non vengono considerate perché non devono essere modificate.

Procedere alla nuova programmazione seguendo l'elenco del file di informativa, una volta completata con "enter↵" si procede nel programma.

- NUMBER OF CYCLES 3 -> ↵
- COINCIDENCE BIAS (L/H) L -> ↵
- SET MCA CONFIGURATION Y -> ↵
- CARBON CONFIG. (1)
- TRITIUM CONFIG. (2)
- FREE SETUP (3) 2 -> ↵
- SET WINDOW CONFIGURATION Y -> ↵

WINDOW	CHANNELS	MCA	HALF
1	1-300	1	1
2	1-350	1	1
3	1-1024	1	1
4	1-300	1	2
5	1-350	1	2
6	1-1024	1	2
7	1-1024	2	1
8	1-1024	2	2

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	SICNUC – P000 - 034	0	L	14	25

COMMAND: Display, Modify, Remove, <ret> (Continue) -> ↵

SET PRINTOUT Y -> ↵

selected printout for terminal 1 (A)

selected printout for terminal 2 (A)

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.11.
CYC	POS	REP	CTIME	DTIME1	DTIME2	CUCNTS	SQP	SQP%	STIME <
12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.		
ID	CPM1	COUNTS1	CPM1%	CPM2	COUNTS2	CPM2%	<		
20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.		
	CPM3	COUNTS3	CPM3%	CPM4	COUNTS4	CPM4%	<		
28.	29.	30.	31.	32.	33.	34.	35.		
	CPM5	COUNTS5	CPM5%	CPM6	COUNTS6	CPM6%	<		
36.	37.	38.	39.	40.	41.	42.			
	CPM7	COUNTS7	CPM7%	CPM8	COUNTS8	CPM8%			

COMMAND: Display, Remove, Insert, Preset, <ret> (Continue) -> ↵

SEND SPECTRA 11,12, 21, 22 -> ↵

RESOLUTION OF SPECTRA 1024 -> ↵

LISTING Y -> ↵

INSTRUMENT NUMBER 1 -> ↵


SAVING PARAMETER GROUP 8

READY ->

A questo punto è completata la procedura di programmazione.

3.5. Misura strumentale

Prendere le vials da misurare, pulirle accuratamente con alcool e sistemarle nei cestelli del QUANTULUS iniziando dal primo in alto a sinistra e procedendo verso destra con P1-P2-P3 ecc. (come da informativa) e scendendo verso il basso, procedere sul secondo e sul terzo cestello fino a completare la collocazione. Il numero massimo di campioni che possono essere misurati è di 60.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	SICNUC – P000 - 034	0	L	15	25

Attenzione: la corretta collocazione dei cestelli è data dai due smussi che vanno rivolti verso il fondo della macchina come mostrato in figura 2.

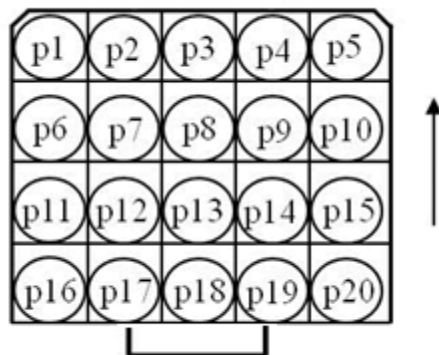


Figura 2. Rappresentazione schematica del cestello di misura del QUANTULUS.

Procedere all'avvio della misura:

READY -> **A** ↵

Data to be filed in PC? (Y/N) Y -> **Y** ↵

assay in queue

PARAMETER GROUP NUMBER 0 -> **8** ↵

DIRECTORY PATH -> (inserire il nome della directory dove si vuole collocare i file) Es.

UFE19A ↵

assay in queue

PARAMETER GROUP NUMBER 0 -> **/** ↵

COMMAND: Display, Modify, Remove, Insert, List groups, Start counting -> **S** ↵

Con lo sportello aperto verificare che il carrello si muova correttamente e che la vials salga senza intoppi. Controllare che la prima vial (relativa allo standard) salga correttamente.


Ogni tanto effettuare una verifica sul corretto funzionamento del conteggio:

READY -> **M** ↵

Terminato il conteggio, verificare che i dati siano stati acquisiti e collocati nella directory assegnata, e per maggior sicurezza salvarli anche su una chiavetta USB.

3.6. Calcolo dell'attività di ³H

Sul computer del QUANTULUS, in C:> **QS** ↵

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	SICNUC – P000 - 034	0	L	16	25

Lanciare SPA (tasto **F1**)

Poi Read.sp (tasto **F8**)

(Se lo schermo non è sulla pagina giusta – Figura 3, spostarla con F10).

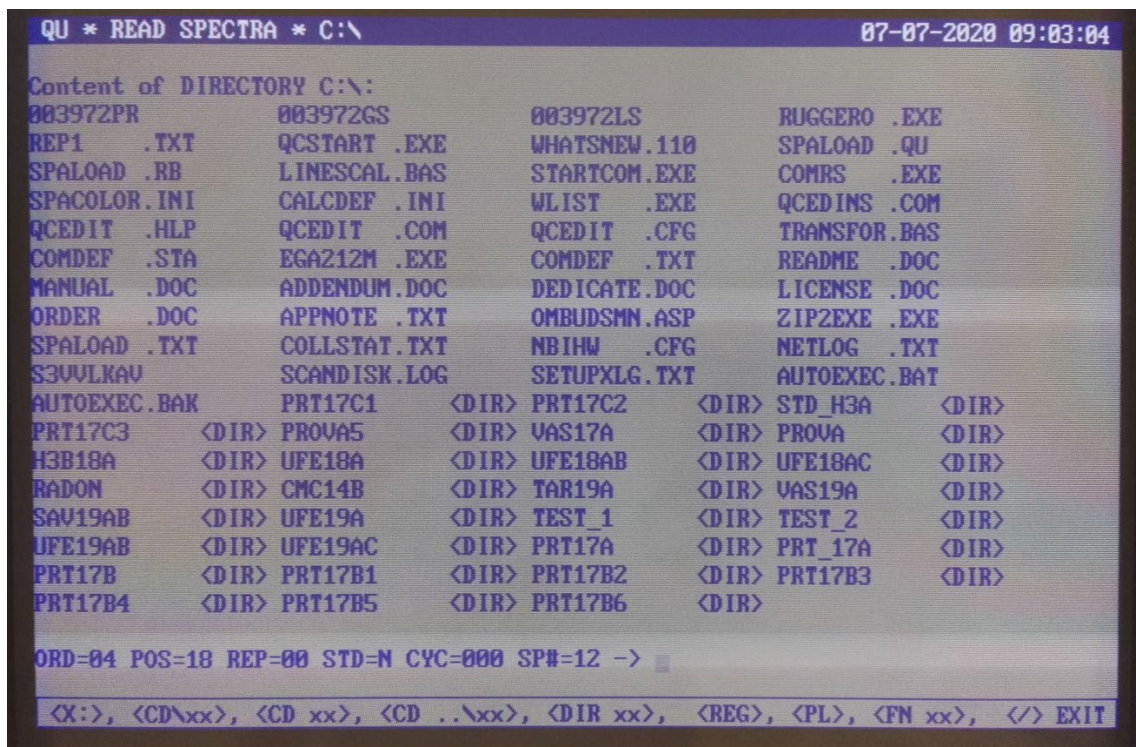


Figura 3. Schermata delle Directory presenti.

Immettere la directory. Es.: **CD UFE19A**↓

Si entra nella pagina dei file di misura es. (Q010101N. 001 - Q020201. 001 ecc.)

Se il programma di misura è stato impostato con più cicli, a questo punto bisogna creare il file cumulativo, che non è altro che la media pesata delle tre misure effettuate sullo stesso campione:

Premere il tasto F3 “Cumù”

Inserire il nome della directory (es. UFE19A)

Al termine dell’operazione si riaprirà il file

I files cumulativi avranno un’estensione .000.

Con F8 andare in modalità lettura spettri

A questo punto bisogna creare i tre grafici sovrapposti relativi allo standard, al bianco, e al campione, per il conteggio del dato finale.

Sul fondo della pagina compare la sigla:

ORD=01 POS=01 REP=01 STN=N CYC=001 SP#=11 -> dove ORD sta per primo ordine di posizionamento, corrispondente ai primi due numeri del file (Q010201N.001), POS indica la posizione del campione, come informativa, e corrisponde ai secondi due numeri (Q010201N.001) (vedi figura 4).

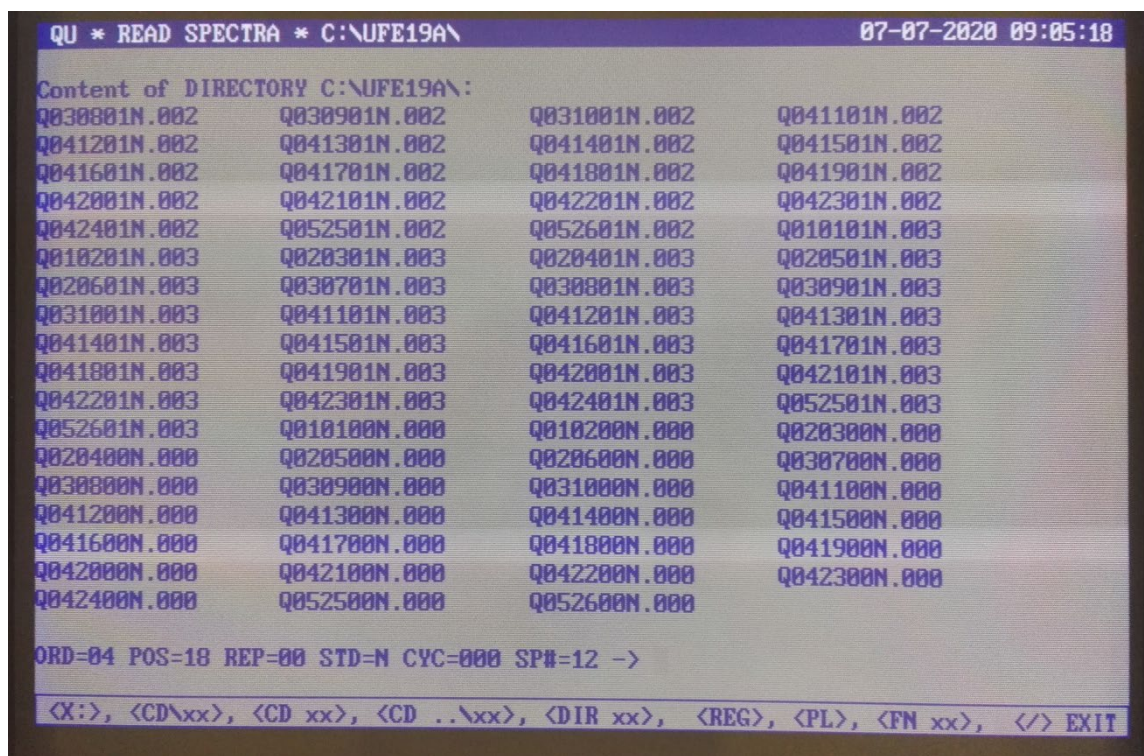


Figura 4. Files presenti all'interno della Directory.

Digitare ordine e posizione del campione:

ORD=01 POS=01 REP=00 STN=N CYC=000 SP#=12 -> **O1P1** (order1, position1) ↵

Name of the array in (A, B, C) A-> dove in A va inserito la posizione del file dello standard generalmente ORDER1, nella B la posizione del file dei bianchi generalmente ORDER5, e nella C le rimanenti posizioni dei campioni.

Name of the array in (A, B, C) A-> ↵

ORD=05 POS=25 REP=00 STN=N CYC=000 SP#=12 -> **O5P25** (order5, position25) ↵

Name of the array in (A,B,C) B-> ↵

ORD=02 POS=03 REP=00 STN=N CYC=000 SP#=12 -> **O2P3** (order2, position3) ↵

Name of the array in (A,B,C) C-> ↵

In caso di posizione errata, questa viene segnalata da un impulso sonoro e con il rifiuto del comando, con enter ↵ si ritorna sulla riga e si immette il dato corretto.

Per plottare i grafici dei file selezionati (come in figura 5), digitare:

ORD=02 POS=03 REP=00 STN=N CYC=000 SP#=12 -> PL ↵

Name of the array to plot (A,B,C) ABC -> ↵

Autoscale (Y/N) Y -> ↵

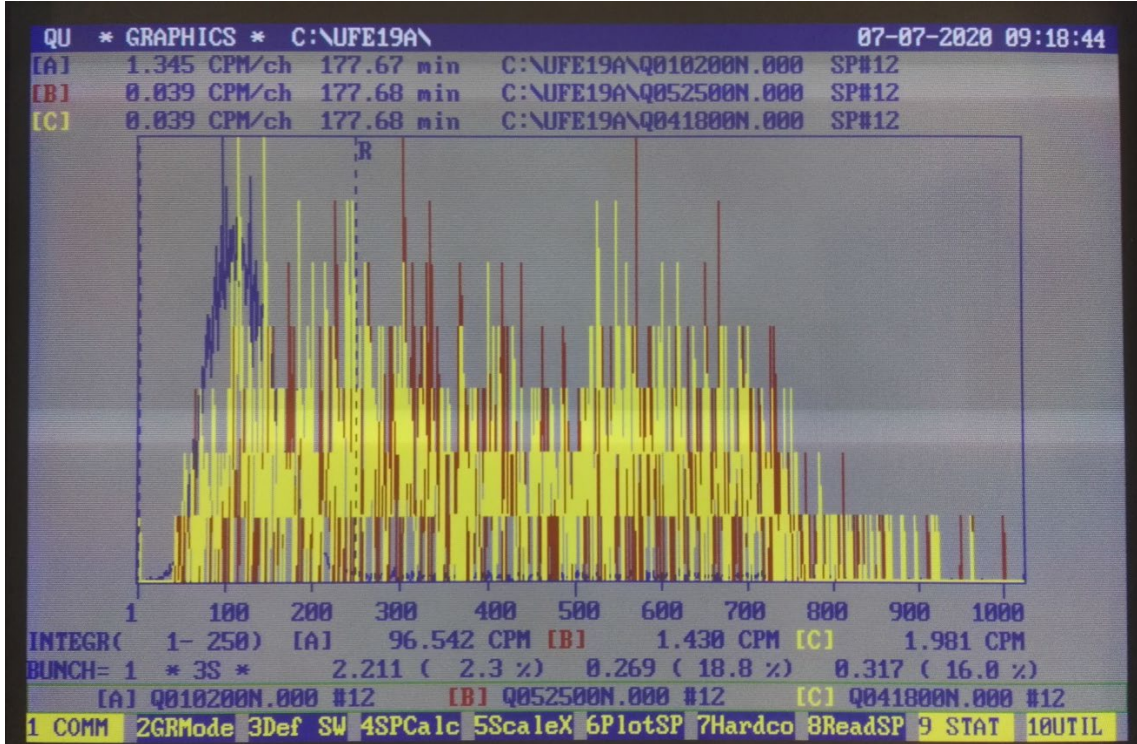


Figura 5. Esempio di un grafico di un'analisi senza correzioni.

Sul grafico bisogna effettuare alcuni aggiustamenti:

1- Per prima cosa bisogna spostare le finestre sul grafico;

con le frecce \rightarrow si sposta la riga di sinistra e si posiziona a1, con le frecce \leftarrow si sposta la riga di destra e si posiziona a 250 (leggere il dato sotto il grafico in INTEGR (1-1824)).



2- Con F6 cambiare il valore verticale della scala del bianco:

Name of the array to plot (A,B,C) ABC -> ↵

Autoscale (Y/N) Y -> N ↵ { }

Vertical scale A CPM/CH (8,785) -> ↵

Vertical scale B CPM/CH (0,068) -> 1 ↵

Vertical scale C CPM/CH (111,614) -> ↵

3- Con F2 cambiare il fattore di BUNCH:

Graphics mode (N.CPM) CPM -> ↵

Plot type (Point, Line, Bar) L -> ↵

Bunch factor = 1 -> 5

L'attività dello standard, del bianco (se esistenti), e del campione è data in CPM, e va trascritta nella scheda campione. Inserire nella scheda campione l'efficienza per quella misura se esiste. Altrimenti se sono presenti uno standard e un bianco, si calcola il valore del campione in Bq Totali o TU con **F4**.

Inserire il volume del campione (solitamente 10 ml)

Formula (E%.FM.nSigma, Age, Tu, Bq%, RW%, of) 3S -> **TU** ↓

Standard DPM=0.00 -> (immettere i DPM, della sorgente inoculata nello standard es.) **467.1** ↓

Immettere il valore in DPM calcolato alla data di misura

Enable DECAY CORRECTION (Y/N) N-> ↓

Nella seconda riga sotto il grafico apparirà il dato calcolato e con il relativo errore.

BUNCH = 5 * TU (467 DPM, 10 ml) Net 3H of [C] = 46.7 ± 9.4 TU.

Trascrivere il valore nella scheda campione mettendo anche il dato di errore ed inserendo solo due decimali. Es. (428,90 ± 1,49 Bq tot.)

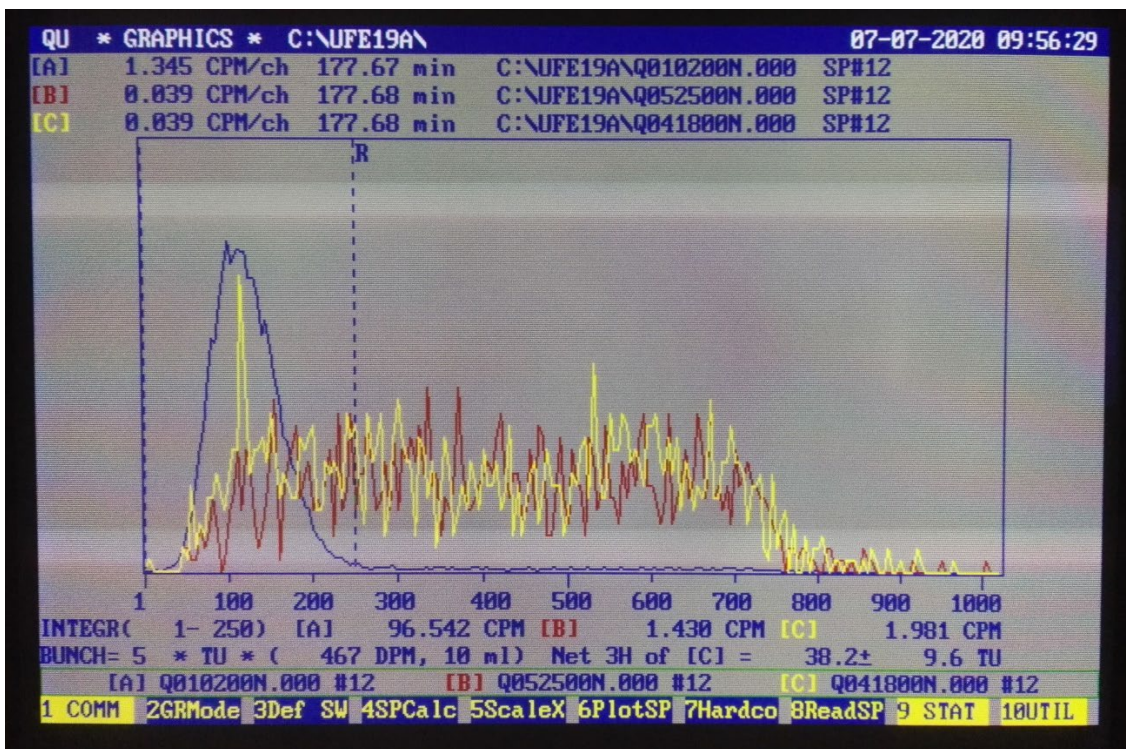


Figura 6. Esempio del grafico di figura 5, ma con applicate le correzioni.

3.7. Rapporto finale dei dati

Completare la stesura del rapporto finale dei dati verificando che siano inseriti: il dato in CPM dello standard e dei bianchi, il dato in Bq totali relativo a tutti i campioni, e i dati delle verifiche anche questi in Bq totali.

4. Esempio pratico

L'indagine isotopica sul trizio ha riguardato le acque sotterranee di 32 pozzi selezionati sulla base di anomalie di mercurio riscontrate nell'area, al fine di verificare la vulnerabilità degli acquiferi e stimare le eventuali correlazioni fra sorgenti superficiali e anomalie geochimiche [1].

Tabella 2 mostra i risultati delle analisi del contenuto di trizio per i 32 campioni.



Tabella 2. Risultati delle concentrazioni di trizio nei campioni di acque sotterranee campionati (n.d. indica che la concentrazione è sotto il limite di rilevabilità).

N.	CODICE	TU	Err ± TU	Bq/L (= TU*0.118)
1	UFE18A01	7.83	0.78	0.924
2	UFE18A02	0.67	0.64	0.079
3	UFE18A03	1.57	0.65	0.185
4	UFE18A04	0.72	0.64	0.085
5	UFE18A05	n.d.	n.d.	n.d.
6	UFE18A06	0.47	0.63	0.055
7	UFE18A07	8.23	0.78	0.971
8	UFE18A08	3.98	0.71	0.470
9	UFE18A09	2.26	0.67	0.267
10	UFE18A010	0.61	0.64	0.072
11	UFE18A011	n.d.	n.d.	n.d.
12	UFE18A012	3.31	0.78	0.391
13	UFE18A013	3.23	0.77	0.381
14	UFE18A014	0.59	0.70	0.070

15	UFE18A015	0.64	0.70	0.076
16	UFE18A016	n.d.	n.d.	n.d.
17	UFE18A017	2.17	0.49	0.256
18	UFE18A018	0.49	0.45	0.058
19	UFE18A019	8.33	0.62	0.983
20	UFE18A020	1.65	0.48	0.195
21	UFE18A021	2.02	0.49	0.238
22	UFE18A022	1.48	0.47	0.175
23	UFE18A023	1.01	0.46	0.119
24	UFE18A024	0.75	0.46	0.089
25	UFE18A025	0.19	0.44	0.022
26	UFE18A026	0.78	0.46	0.092
27	UFE18A027	1.86	0.31	0.219
28	UFE18A028	1.13	0.47	0.133
29	UFE18A029	1.34	0.47	0.158
30	UFE18A030	0.68	0.46	0.080
31	UFE18A031	6.14	0.58	0.725
32	UFE18A032	32.62	1.01	3.849

Tutti i campioni evidenziano contenuti di trizio significativi ai fini della valutazione dei tempi di ricarica e di vulnerabilità.

Ai fini dell'analisi dei risultati sono stati identificati sei principali gruppi (figure 7 e 8):

- 1)  Gruppo costituito da acque prive di trizio che rappresentano acque sotterranee con lungo tempo di permanenza nel sottosuolo. Il trizio nelle acque infiltrate prima del 1950 è sotto la soglia di rilevabilità dato che il T1/2 è di 12,32 anni. Tali campioni caratterizzano acquiferi con tempi di ricarica superiori a 70 anni;
- 2)  Acque con trizio rilevato con valori inferiori a < 0.8 TU ma sopra la soglia di rilevabilità. Questi valori di TU di solito riguardano acque con età stimata intorno a 50 anni, ma considerato che dal 1952 al 1963 le precipitazioni hanno registrato un incremento di trizio, a causa degli eventi nucleari in atmosfera, è oggi possibile rilevare trizio anche in acque sotterranee con tempo di permanenza nel

sottosuolo di 70 anni. Questi campioni caratterizzano quindi acquiferi a lunga ricarica con età stimate fra 50 e 70 anni (comprese fra il 1969 ed il 1952);

- 3) ■ Acque con trizio $0.8 \text{ TU} < \text{trizio} < 5 \text{ TU}$, la cui età stimata è compresa fra 10 e 50 anni;
- 4) ■ Acque con $5 \text{ TU} < \text{trizio} < 7 \text{ TU}$, la cui età è stimata fra 1 e 10 anni (ricarica recente);
- 5) ■ Acque con $7 \text{ TU} < \text{trizio} < 15 \text{ TU}$, interessate da possibili fonti esterne di trizio. Va però ricordato che perturbazioni provenienti dall'area artica (bora) possono essere caratterizzate da una impronta isotopica che riflette l'iniezione di masse d'aria stratosferiche con maggiore contenuto di trizio (a causa della maggiore produzione cosmogenica ai poli) e con bassissimo contenuto di vapore acqueo di quest'aria molto fredda. Di conseguenza, l'innevamento può avere un arricchimento in trizio con ricadute sugli acquiferi da esso alimentati. La concentrazione di trizio, però, raramente supera, per il singolo evento di precipitazione, il valore di 9 TU. Considerato che la ricarica mescola acque di precipitazione di varia provenienza, questo produce un'impronta isotopica meno arricchita. Le acque in questo intervallo possono essere interessate da possibili fonti esterne di Trizio anche se è possibile che le elevate concentrazioni rilevate dipendano da forti contributi di ricarica interessati da fenomeni atmosferici che provocano l'arricchimento che si osserva. I valori misurati a Locarno possono essere spiegati con questa seconda possibilità per cui le misure di Trizio in questo intervallo possono non dipendere da fenomeni antropici.
- 6) ■ Acque con $>15 \text{ TU}$, interessate da possibili fonti esterne di trizio.

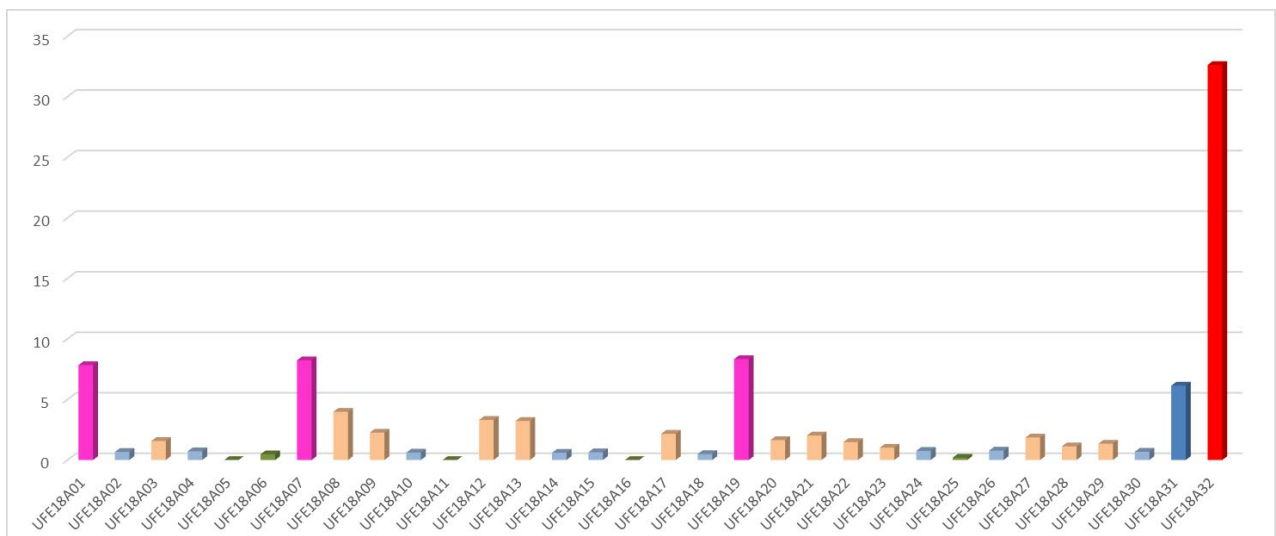


Figura 7. Distribuzione del trizio nei campioni di acqua di pozzo prelevati da ARPAV, espresso in TU.

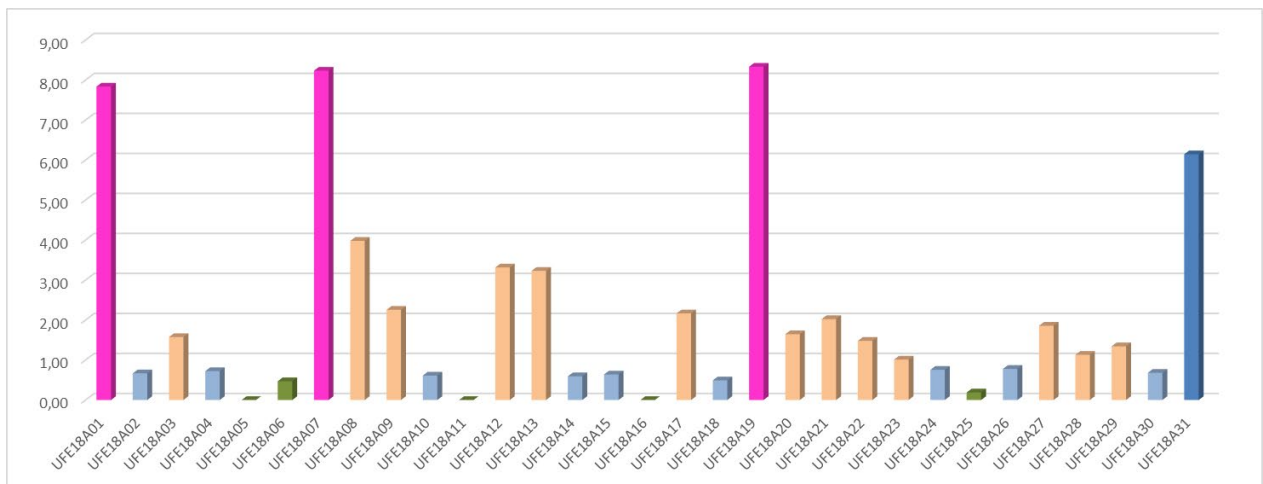


Figura 8. Distribuzione del trizio nei campioni di acqua di pozzo prelevati da ARPAV, espresso in TU, senza il campione con trizio = 32,62 TU.

Il presente lavoro ha voluto procedere con approfondimenti previsti dal D.lgs. 212 del 2017 in merito alle verifiche di conformità delle acque destinate a consumo umano per le concentrazioni di trizio che l'All. 1 parte C ha fissato a 100 Bq/L, ovvero circa 850 TU, concentrazione limite di attività del trizio (una unità di trizio "TU" corrisponde a 1 atomo di trizio per 10^{18} atomi di idrogeno ed equivale a 0.118 Bq/L ovvero 3.2 pCi/litro d'acqua, corrispondenti a 7.2 disintegrazioni per minuto e per litro d'acqua).

Le analisi eseguite sui campioni dell'area di Treviso anche quelli caratterizzati da elevate TU hanno una bassa radioattività e quindi molto inferiore ai limiti previsti dalla normativa europea ed in particolare dalla "Landfill Directive" [11]. I valori di trizio per alcuni pozzi sono risultati superiori di poche Unità di Tritio (TU) a quelli che caratterizzano le acque meteoriche.


5. Conclusioni

Grazie alle misure di trizio è stato osservato che esiste una forte variabilità nelle unità di trizio e che solo per pochi pozzi si hanno valori indicativi di ricarica recente. Questi contesti, altamente vulnerabili necessitano di maggiore attenzione rispetto ai possibili apporti di acque superficiali che possono aver interagito con componenti antropogeniche (inquinamento). Si sottolinea che le unità di trizio, come ampiamente illustrato nel testo, decadono esponenzialmente e le comuni tecniche di analisi non consentono di determinare il trizio in corpi con età superiori a venti –trenta anni. Nei casi in cui si hanno apporti di acque superficiali in acquiferi fossili, anche basse percentuali di ricarica modificano la concentrazione di unità di trizio e se si hanno apporti antropogenici si possono osservare valori di trizio superiori alle soglie naturali per contributi antropici. Per datare gli acquiferi occorre, quindi, utilizzare strategie di arricchimento che consentono di determinare le unità di trizio anche quando sono presenti in bassissime concentrazioni.

Nel dettaglio, per quanto riguarda lo studio nelle acque prelevate nei pozzi dell'area di Treviso, essendo gli acquiferi indagati corpi profondi a bassa ricarica, le analisi hanno messo in luce differenze nelle abbondanze, che riflettono possibili interazioni fra acque fossili e apporti superficiali di ricarica. Solo su cinque campioni il contributo attuale è fortemente evidente, mentre in molti altri campioni si hanno valori bassi che possono indicare o tempi più o meno lunghi di ricarica e/o bassi apporti di ricarica in acquiferi fossili indotti dal sovra-sfruttamento. I dati limitati ad una sola campagna e non ad uno schema di monitoraggio forniscono una fotografia temporale e solo analisi ripetute nel tempo ed in varie condizioni di siccità possono consentire di discriminare quali delle due ipotesi è realistica. In considerazione che anche volumi poco significativi di acque recenti ricche di trizio, possono modificare l'impronta del trizio nel punto di prelievo da acquiferi fossili, un eventuale monitoraggio del contenuto di trizio può consentire di determinare la vulnerabilità con un'alta confidenza dei risultati. Questo fornirebbe uno strumento utile a correlare le sorgenti di inquinamento con le possibili anomalie geochimiche osservate, a definire piani di tutela mirati per preservare le risorse fossili strategiche di acqua dolce da potenziali rischi e ad individuare le migliori pratiche per la tutela degli acquiferi. In tale ottica si inserisce l'individuazione delle acque dolci non inquinate prive di trizio da proteggere per le future generazioni.

6. Bibliografia

- [1] Sciavicco G. & Vaccaro C. (2019). "Caratterizzazione del sistema multi – acquifero della Pianura Padana". Accordo di collaborazione tecnico-scientifica ai sensi dell'art. 15 L. N. 241/1990. D.D.G. ARPAV n. 256 del 26 ottobre 2017. Rapporto dicembre 2018.
- [2] Ehhalt D.H., Rohrer F., Schauffler S., Pollock W. (2002). "Tritiated water vapor in the stratosphere: vertical profiles and residence time". J. Geophys. Res. 107, 4757.
<http://dx.doi.org/10.1029/2001JD001343>.
- [3] Fourré E., Jean-Baptiste P., Dapoigny A., Baumier D., Petit J.R., Jouzel J. (2006). "Past and recent tritium levels in Arctic and Antarctic polar caps". Earth Planet. Sci. Lett. 245, 56-64.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2006.03.003>
- [4] Cauquoin A., Jean-Baptiste P., Risi C., Fourré É., Stenni B., Landais A. (2015). "The global distribution of natural tritium in precipitation simulated with an Atmospheric General Circulation Model and comparison with observations". Earth and Planetary Science Letters 427, 160-170.
- [5] U.S. Department of Energy, 2002. Annual Report.
- [6] IAEA (2005). "Isotopic Composition of Precipitation in the Mediterranean Basin in Relation to Air Circulation Patterns and Climate". IAEA-TECDOC-1453. IAEA, Vienna. pp. 223.
- [7] Clark I., Fritz P. (1997). "Environmental Isotopes in Hydrogeology" Lewis Book, Edition 1. ISBN 1-56670-249-6.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	SICNUC – P000 - 034	0	L	25	25

[8] Decreto 2 agosto 2017. “Indicazioni operative a carattere tecnico-scientifico, ai sensi dell'articolo 8 del decreto legislativo 15 febbraio 2016, n. 28. (17A06268)”. GU Serie Generale n.212 del 11-09-2017.

[9] Decreto Legislativo 15 febbraio 2016, n. 28. “Attuazione della direttiva 2013/51/EURATOM del Consiglio, del 22 ottobre 2013, che stabilisce requisiti per la tutela della salute della popolazione relativamente alle sostanze radioattive presenti nelle acque destinate al consumo umano. (16G00036)”. GU Serie Generale n.55 del 07-03-2016.

[10] Decreto Legislativo 2 febbraio 2001, n. 31. “Attuazione della Direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano”. GU n. 52 del 3-03-2001 - Supplemento Ordinario n. 41.

[11] Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste.