

COMMISSIONE DELLE COMUNITA EUROPEE

protezione radiologica

L'IMPIEGO DI UN'UNICA TECNICA PER LA SEPARAZIONE E DETERMINAZIONE DI ATTINIDI NEI MATERIALI BIOLOGICI

by

V. CAMERA and M. GIUBILEO



AVVERTENZA

A mente dell'articolo 55, comma 2, del Trattato istitutivo della Comunità Europea del Carbone e dell'Acciaio, la Commissione incoraggia la ricerca vertente sul carbone e sull'acciaio, in particolare accordando aiuti finanziari. Il presente opuscolo riferisce sull'esecuzione e sui risultati di uno di tali progetti di ricerca.

In conseguenza del trattato di fusione in data 8 aprile 1965, la Commissione unica delle Comunità Europee esercita i poteri e le competenze a suo tempo devoluti all'ex Alta Autorità.

Il presente documento è stato elaborato sotto gli auspici della Commissione delle Comunità europee.

Si precisa che la Commissione delle Comunità europee, i suoi contraenti, o qualsiasi altra persona che agisca in loro nome :

non garantiscono l'esattezza o la completezza delle informazioni contenute nel presente documento, né che l'uso di qualsiasi informazione, dispositivo, metodo o processo, descritti nel presente documento, non arrechino pregiudizio ai diritti sulle opere dell'ingegno e sulle invenzioni industriali;

non assumono alcuna responsabilità per i danni che dovessero risultare dall'uso di informazioni, dispositivi, metodi o processi descritti con il presente documento.

EUR 5407 I

**L'IMPIEGO DI UN'UNICA TECNICA PER LA SEPARAZIONE
E DETERMINAZIONE DI ATTINIDI NEI MATERIALI BIOLOGICI
V. CAMERA e M. GIUBILEO**

Commissione delle Comunità Europee
Centro Comune di Ricerca Nucleare - Stabilimento di Ispra (Italia)
Servizio Medico
Lussemburgo, ottobre 1975 - 40 pagine - 5 figure - FB 140,-

Per la sorveglianza radiotossicologica dei lavoratori esposti a contaminazione da emettitori alfa diversi è stato messo a punto un procedimento che consente la determinazione nei campioni biologici di Th, Pa, U, Np, Pu, Am e Cm con unica tecnica: i radionuclidi vengono estratti su colonna con tri-n-ottilfosfina e separati mediante eluizione in condizioni variabili di acidità; le misure quantitative si effettuano successivamente con metodi fisici (conteggio o spettrometria alfa). Questo sistema è applicabile con procedimento semplificato (estrazione in beaker) per controlli in caso d'incidente. Inoltre viene descritta la procedura per la determinazione rapida di detti attinidi nelle feci e nel muco nasale.

EUR 5407 I

**THE USE OF A SINGLE TECHNIQUE FOR THE SEPARATION AND
DETERMINATION OF ACTINIDES IN BIOLOGICAL MATERIALS
by V. CAMERA and M. GIUBILEO**

Commission of the European Communities
Joint Nuclear Research Centre - Ispra Establishment (Italy)
Servizio Medico
Luxembourg, Oktober 1975 - 40 pages - 5 figures - B.Fr. 140,-

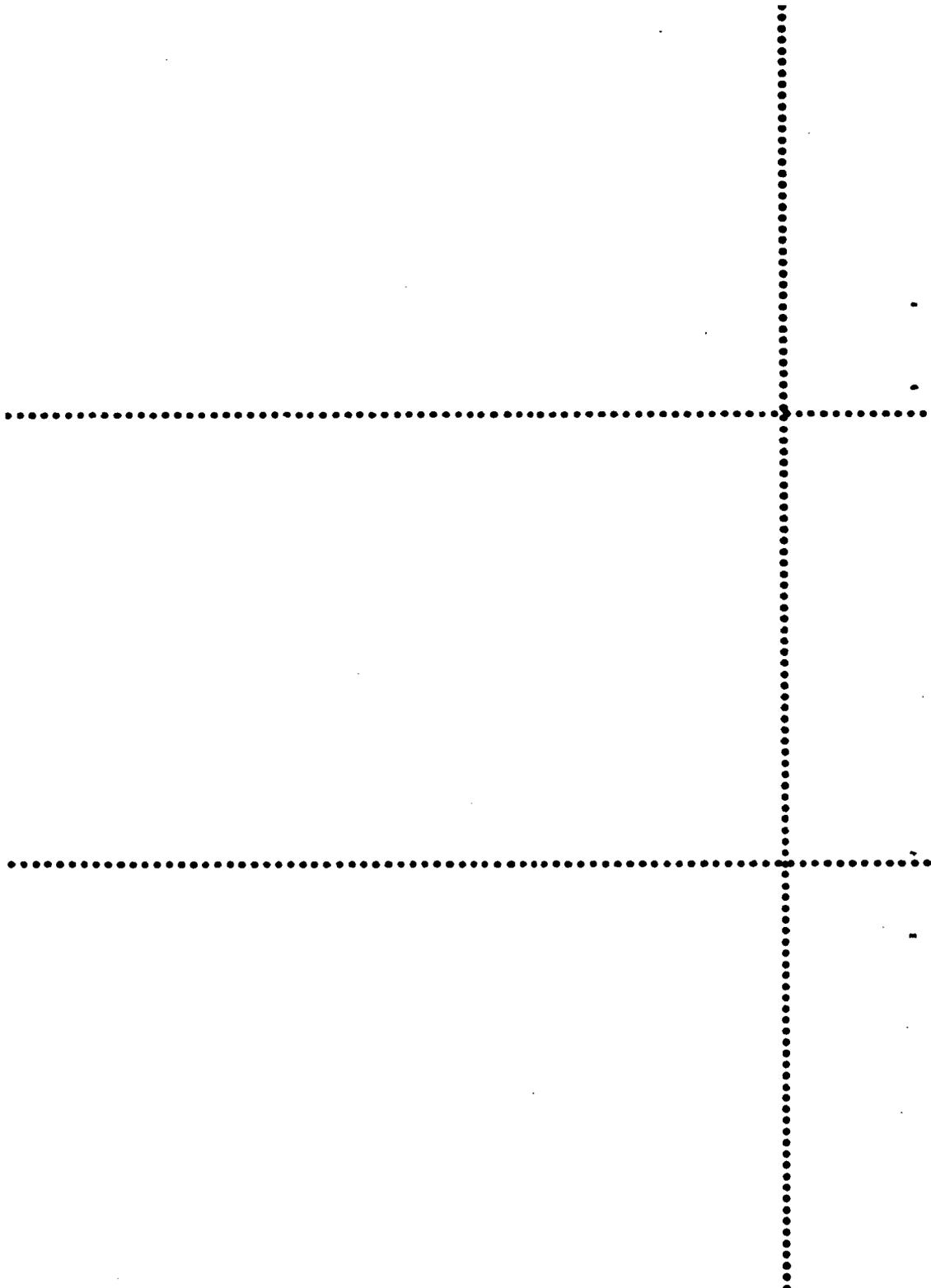
For the radiotoxicological survey of workers exposed to different types of alpha-emitting contaminants, a procedure was developed which permits the estimate of Th, Pa, U, Np, Pu, Am and Cm in biological samples with a single technique. The radionuclides are extracted on a column by tri-n-octylphosphine oxide and separated by elution at different pH values. Afterwards, the quantitative determinations are done by physical methods (alfa counting or spectrometry). In the case of an accident it is possible to use a simplification of the procedure (extraction in a beaker) for checks. A procedure for the rapid determination of actinides in faeces and in nasal secretions is described.

EUR 5407 I

**THE USE OF A SINGLE TECHNIQUE FOR THE SEPARATION AND
DETERMINATION OF ACTINIDES IN BIOLOGICAL MATERIALS
by V. CAMERA and M. GIUBILEO**

Commission of the European Communities
Joint Nuclear Research Centre - Ispra Establishment (Italy)
Servizio Medico
Luxembourg, Oktober 1975 - 40 pages - 5 figures - B.Fr. 140,-

For the radiotoxicological survey of workers exposed to different types of alpha-emitting contaminants, a procedure was developed which permits the estimate of Th, Pa, U, Np, Pu, Am and Cm in biological samples with a single technique. The radionuclides are extracted on a column by tri-n-octylphosphine oxide and separated by elution at different pH values. Afterwards, the quantitative determinations are done by physical methods (alfa counting or spectrometry). In the case of an accident it is possible to use a simplification of the procedure (extraction in a beaker) for checks. A procedure for the rapid determination of actinides in faeces and in nasal secretions is described.



COMMISSIONE DELLE COMUNITA EUROPEE

protezione radiologica

L'IMPIEGO DI UN'UNICA TECNICA PER LA SEPARAZIONE E DETERMINAZIONE DI ATTINIDI NEI MATERIALI BIOLOGICI

by

V. CAMERA and M. GIUBILEO

1975

EUR 5407 i

**Centro Comune di Ricerca Nucleaire
Stabilimento di Ispra - Italia
Servizio Medico**

RIASSUNTO

Per la sorveglianza radiotossicologica dei lavoratori esposti a contaminazione da emettitori alfa diversi è stato messo a punto un procedimento che consente la determinazione nei campioni biologici di Th, Pa, U, Np, Pu, Am e Cm con unica tecnica: i radionuclidi vengono estratti su colonna con tri-n-ottilfosfina e separati mediante eluizione in condizioni variabili di acidità; le misure quantitative si effettuano successivamente con metodi fisici (conteggio o spettrometria alfa). Questo sistema è applicabile con procedimento semplificato (estrazione in beaker) per controlli in caso d'incidente. Inoltre viene descritta la procedura per la determinazione rapida di detti attinidi nelle feci e nel muco nasale.

L'IMPIEGO DI UN'UNICA TECNICA PER LA SEPARAZIONE
E DETERMINAZIONE DI ATTNIDI NEI MATERIALI BIOLOGICI

1. PREMESSE	pag. 5
1.1. Scopo del lavoro	5
1.2. Reattivi e materiali	6
2. RICERCHE SPERIMENTALI	9
2.1. Urine	9
2.2. Feci	19
2.3. Deposizione elettrolitica	19
2.4. Procedura semplificata per analisi rapide	20
3. PROCEDURE ANALITICHE RADIOTOSSICOLOGICHE	22
3.1. Urine	22
3.1.1. Preparazione del campione	22
3.1.2. Determinazione di Th, U, Np e Pu	23
3.1.3. Determinazione di Am e Cm	27
3.1.4. Determinazione di Pa	28
3.2. Urine (metodo rapido)	29
3.3. Feci	31
3.4. Feci (metodo rapido)	33
3.5. Muco nasale	33
3.6. Metodo per l'elettrodeposizione	35
4. CONCLUSIONI	37
BIBLIOGRAFIA	39

1. PREMESSE

1.1. Il presente lavoro è stato effettuato al fine di poter disporre di un procedimento unico per la determinazione degli emettitori alfa (Th, Pa, U, Pu, Np, Am e Cm) nei campioni biologici. Per questo scopo è stata impiegata la cromatografia di partizione a fasi invertite (1), mediante la quale i radioelementi sopra citati vengono separati in una colonna cromatografica di Mitene (polietilene) supportante una soluzione di tri-n-ottilfosfina ossido (TOPO) in cicloesano; la TOPO, già studiata e utilizzata da altri Autori (1-2-3-4-5-6-7-8-9-10) si è dimostrata un ottimo estraente dei suddetti elementi.

Due motivi principali ci hanno indotto alla ricerca di un'unica tecnica:

- una parte del personale che lavora in un Centro nucleare di competenza generale (quale è lo Stabilimento di Ispra) può essere esposto contemporaneamente a rischio di contaminazione con più radionuclidi;
- l'esperienza e l'efficienza operativa del personale di laboratorio sono necessarie per garantire la perfetta esecuzione di un'analisi, ma più facilmente si ottengono l'una e l'altra quando le attrezzature strumentali ed i relativi reagenti sono ben conosciuti perchè continuamente impiegati nell'attività del laboratorio: in questo caso l'analista può acquisire tutte le nozioni tecniche e gli accorgimenti pratici che spesso condizionano la buona riuscita di una procedura delicata come quella da noi studiata.

Il metodo è in primo luogo applicabile alla deter-

minazione selettiva degli attinidi contenuti negli escreti (urine e feci); la stessa tecnica è stata inoltre adattata alle esigenze dei casi urgenti (incidente nucleare o sospetta contaminazione radioattiva) mettendo a punto una procedura rapida per la ricerca degli stessi radionuclidi nelle urine (mediante estrazione in beaker) e nelle feci. E' descritto anche il metodo per la ricerca della contaminazione alfa nel muco nasale.

1.2. Reattivi e materiali

- Mitene (polietilene granulare 350/80)*
- tri-n-ottilfosfina ossido ($C_8H_{17}PO_3$): soluzione 0,5M in cicloesano (g 19,33 di tri-n-ottilfosfina ossido vengono sciolti in cicloesano e portati al volume di ml 100; la soluzione viene agitata con un volume doppio di HNO_3 1:1; si lasciano separare le fasi e quella organica viene filtrata su cotone idrofilo). Dalla soluzione 0,5M si prepara per diluizione con cicloesano la soluzione 0,1M
- Arsenazo III, sale sodico dell'acido 2-7 bis o-arsonofenil-azo 1-8 di-idrossinaftalene 3-6 disolfonico ($C_{22}H_{16}As_2N_4Na_2O_{14}S_2$): soluzione 0,05% in HCl 8M (g 0,05 di Arsenazo III in polvere finissima vengono sciolti in ml 100 di HCl 8M ed agitati per 2 ore con agitatore elettromagnetico; si lascia riposare per una notte in bottiglia di vetro chiusa, poi si filtra su cotone idrofilo; si porta al volume di ml 100 con HCl 8M. La soluzione così ottenuta è limpida e tale deve sempre rimanere per l'uso). Si conserva in bottiglia di vetro

* Fornitore: ditta Monti Jannone, Via Oslavia 15, Milano.

- acido solforico conc.
- acido solforoso $\approx 6\%$
- acido nitrico conc.
- acido cloridrico conc.
- acido fluoridrico 40%
- ammoniaca conc.
- acqua ossigenata 100 volumi
- ammonio cloruro
- sodio nitrito.

Tutti i reattivi devono avere purezza di grado analitico (P.A.). Inoltre:

- piastra riscaldante
- muffola
- agitatore elettromagnetico
- lampada a raggi infrarossi
- capsule di vetrosil da ml 50 e 80
- capsule di platino da ml 50 e 80
- vetrini d'orologio \varnothing mm 50 a debole concavità (noi abbiamo adoperato lenti per occhiali in vetro neutro)
- dischi di platino per elettrodeposizione
- apparecchiatura per elettrodeposizione con anodo in filo di platino
- celle in teflon con catodo in acciaio inossidabile per deposizione elettrolitica
- centrifuga per 4 provettoni di plastica con tappo a vite (da ml 250 ciascuno)
- colonna cromatografica in plexiglas (\varnothing interno mm 12 e altezza mm 300) con setto sul fondo avente un foro centrale \varnothing mm 1
- bacchetta di teflon (\varnothing mm 11 e lunghezza mm 500), lana

di teflon

- rivelatore semiconduttore al silicio con camera da vuoto (superficie attiva mm^2 1000)
- rivelatore a scintillazione ZnS(Ag), \varnothing mm 50 e mm 100-120
- scala di conteggio
- analizzatore 400 canali.

* * *

2. RICERCHE SPERIMENTALI

La tri-n-ottilfosfina ossido (TOPO) è un ottimo estraente della maggior parte degli elementi ad alto stato di valenza sia in ambiente cloridrico che nitrico, mentre in ambiente solforico il suo potere estrattivo è molto basso (eccezione fatta per titanio IV, cromo VI e protoattinio V). Tenendo conto delle considerazioni sopra esposte, le prime indagini sono state rivolte ad accertare in quale misura gli attinidi Th, Pa, U, Np, Pu, Am e Cm vengano estratti dalla TOPO in particolari ambienti di acidità e con quale riproducibilità nei risultati.

2.1. Inizialmente, allo scopo di stabilire il tipo di acido da impiegare, la rispettiva molarità e la quantità di TOPO ottimali nei riguardi dell'estrazione degli attinidi dai campioni in esame, sono state eseguite diverse prove su numerosi campioni di urine, ciascuno addizionato con uno degli attinidi considerati; l'efficienza di estrazione è stata valutata determinando la quota di radionuclide rimasta nella soluzione dopo il suo passaggio sulla colonna cromatografica, ed è risultata in ogni caso superiore al 99% (Tab. 1).

Durante le indagini preliminari è stato accertato che oltre il 99% degli attinidi menzionati coprecipitano con i fosfati di calcio e magnesio, che sono abitualmente presenti in quantità sufficiente nelle urine mineralizzate e ridotte a ml 500; per tale motivo non si è ritenuto necessario aggiungere acido fosforico. Inoltre il tipo di mineralizzazione per via umida da noi adottato è in grado di ridurre in forma ionica gli attinidi coniugati dal me-

Tab.1-Efficienza della colonna cromatografica nell'estrazione degli attinidi.

Radio-elemento	Tipo di acido e molarità	Soluzione di TOPO (ml)	% di attinide estratto
Th IV	HNO ₃ - 4M	2	> 99,9
Pa V	H ₂ SO ₄ - 5M	2	> 99,9
U VI-IV	HNO ₃ - 4M	2	> 99,9
Np IV	HNO ₃ - 4M	2	> 99,8
Pu IV	HNO ₃ - 4M	2	> 99,9
Am III	HNO ₃ - 0,1M	2,4	> 99,5
Cm III	HNO ₃ - 0,1M	2,4	> 99,5

tabolismo organico.

Sulla scorta dei risultati ottenuti è stata elaborata la procedura analitica, e per confermarne la validità sono stati eseguiti numerosi controlli su urine normali addizionate con quantità variabili di attinidi (1-10 µg per uranio e torio e 0,5-1000 pCi per gli altri radionuclidi in ogni campione di 1 litro). Alcune prove sono state effettuate aggiungendo alle urine contemporaneamente Th naturale, Pa 233, U naturale, Np 237, Pu 239, Am 241 e Cm 242; altre prove sono state fatte trattando il campione di urina normale con un singolo tracciante, sempre in quantità variabile; in alcuni campioni al posto del Pa 233 è stato messo Pa 231 col 30% di prodotti figli (Th 227, Ac 227, Ra 223 ecc.) e al posto dell'uranio naturale è stato talvolta usato U arricchito con U 234 e U 235. Su questi campioni, trattati secondo la procedura analitica completa (3.1) sono state fatte le prove di ricupero (esposte nella Tab.2) e quelle riguardanti i fattori di decontaminazione (riportati nelle Tab.3-4-5-6-7).

Tab.2-Prove di recupero di Th, Pa, U, Np, Pu, Am e Cm aggiunti a campioni d'urine.

Radio-elemento	N° prove	Resa media %	Deviazione standard σ
Th	20	90	$\pm 2,6$
Pa	20	93,2	$\pm 2,3$
U	20	85,7	± 6
Np	20	90	$\pm 2,5$
Pu	20	93,7	$\pm 3,9$
Am	20	91,5	$\pm 2,7$
Cm	20	90	$\pm 3,2$

Tab.3-Determinazione del torio: fattori di decontaminazione rispetto ad altri radionuclidi presenti.

Radioelemento	Fattore di decontaminazione
radio	> 1000
attinio	> 200
protoattinio	> 1000
uranio	> 1000
nettunio	> 200
plutonio	> 200
americio	> 1000
curio	> 1000

Tab.4-Determinazione del protoattinio: fattori di decontaminazione rispetto ad altri radionuclidi presenti.

Radioelemento	Fattore di decontaminazione
radio	> 1000
attinio	> 1000
torio	> 200
uranio	> 200
nettunio	> 1000
plutonio	> 1000
americio	> 1000
curio	> 1000

Tab.5-Determinazione dell'uranio: fattori di decontaminazione rispetto ad altri radionuclidi presenti.

Radioelemento	Fattore di decontaminazione
radio	> 1000
attinio	> 1000
torio	> 1000
protoattinio	> 500
nettunio	> 1000
plutonio	> 1000
americio	> 1000
curio	> 1000

Tab.6-Determinazione di plutonio e nettunio: fattori di decontaminazione rispetto ad altri radionuclidi presenti.

Radioelemento	Fattore di decontaminazione
radio	> 1000
attinio	> 1000
torio	> 200
protoattinio	> 1000
uranio	> 1000
americio	> 1000
curio	> 1000

Tab.7-Determinazione di americio e curio: fattori di decontaminazione rispetto ad altri radionuclidi presenti.

Radioelemento	Fattore di decontaminazione
radio	> 1000
attinio	> 1000
torio	> 1000
protoattinio	> 1000
uranio	> 1000
nettunio	> 1000
plutonio	> 1000

La rieluizione dei singoli radionuclidi è risultata completa, come mostrano i grafici riportati nelle figure 1-2-3-4-5.

Nella tabella 8 sono esposti i risultati delle ricerche eseguite su 10 campioni di urine raccolte da persone non esposte a contaminazione professionale, per determinare la quantità in peso del residuo e la radioattività in esso mi-

Tab.8-Residuo di campioni di urine di persone non contaminate e relative misure di radioattività (bianchi).

Radioelemento	Residuo di 1 l di urina: valore medio (μg) e σ	Bianco di 1 l d'urina: valore medio (pCi) e σ
Th	200 \pm 100	0,01 \pm 0,008
Pa	6 \pm 1	0,02 \pm 0,01
U	100 \pm 50	0,01 \pm 0,009
Np	30 \pm 10	0,02 \pm 0,01
Pu	30 \pm 10	0,04 \pm 0,005
Am	300 \pm 100	0,02 \pm 0,01
Cm	300 \pm 100	0,01 \pm 0,005

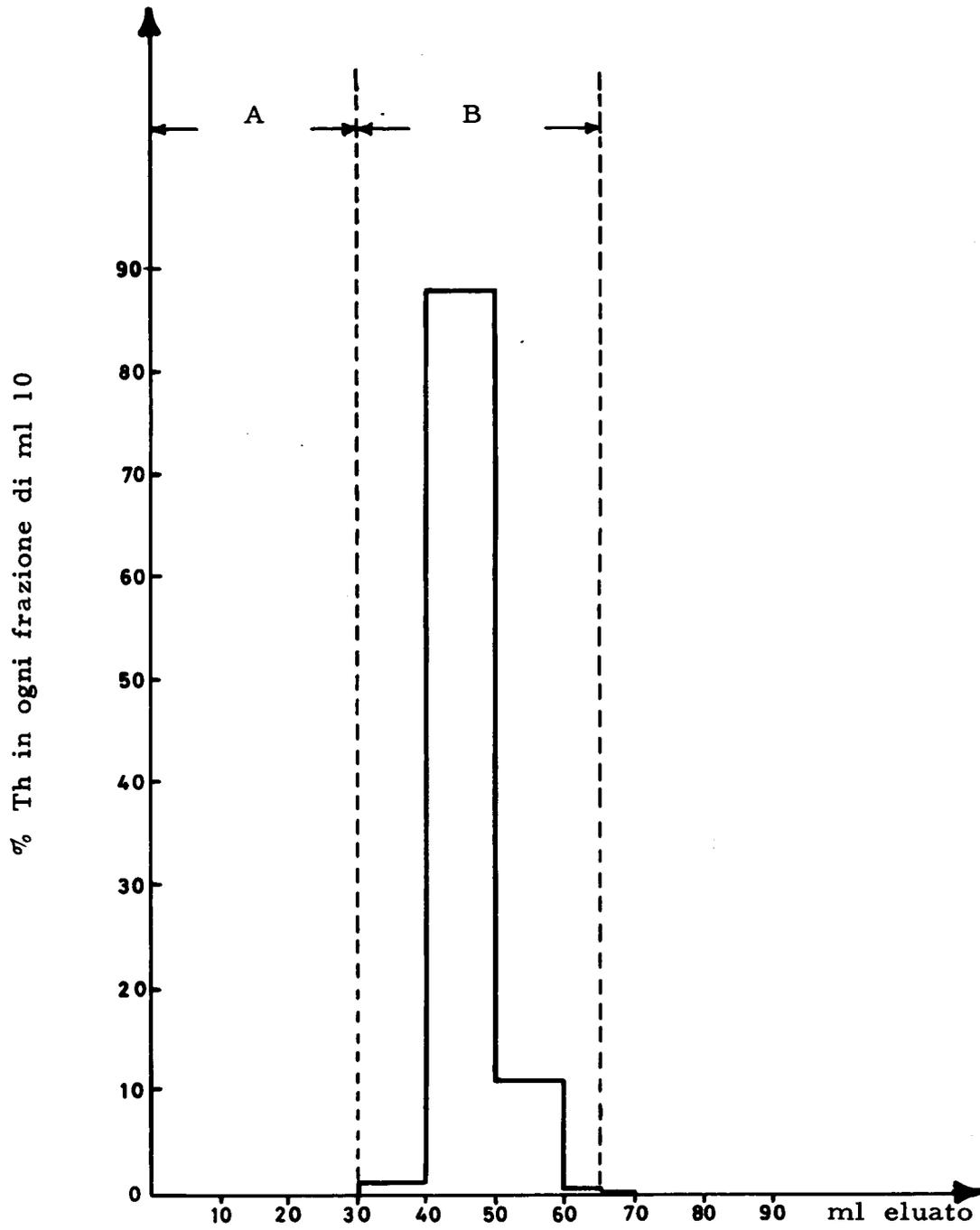


Fig. 1- Torio. A: lavaggio con HNO_3 4M; B: eluizione con H_2SO_4 0,3M.

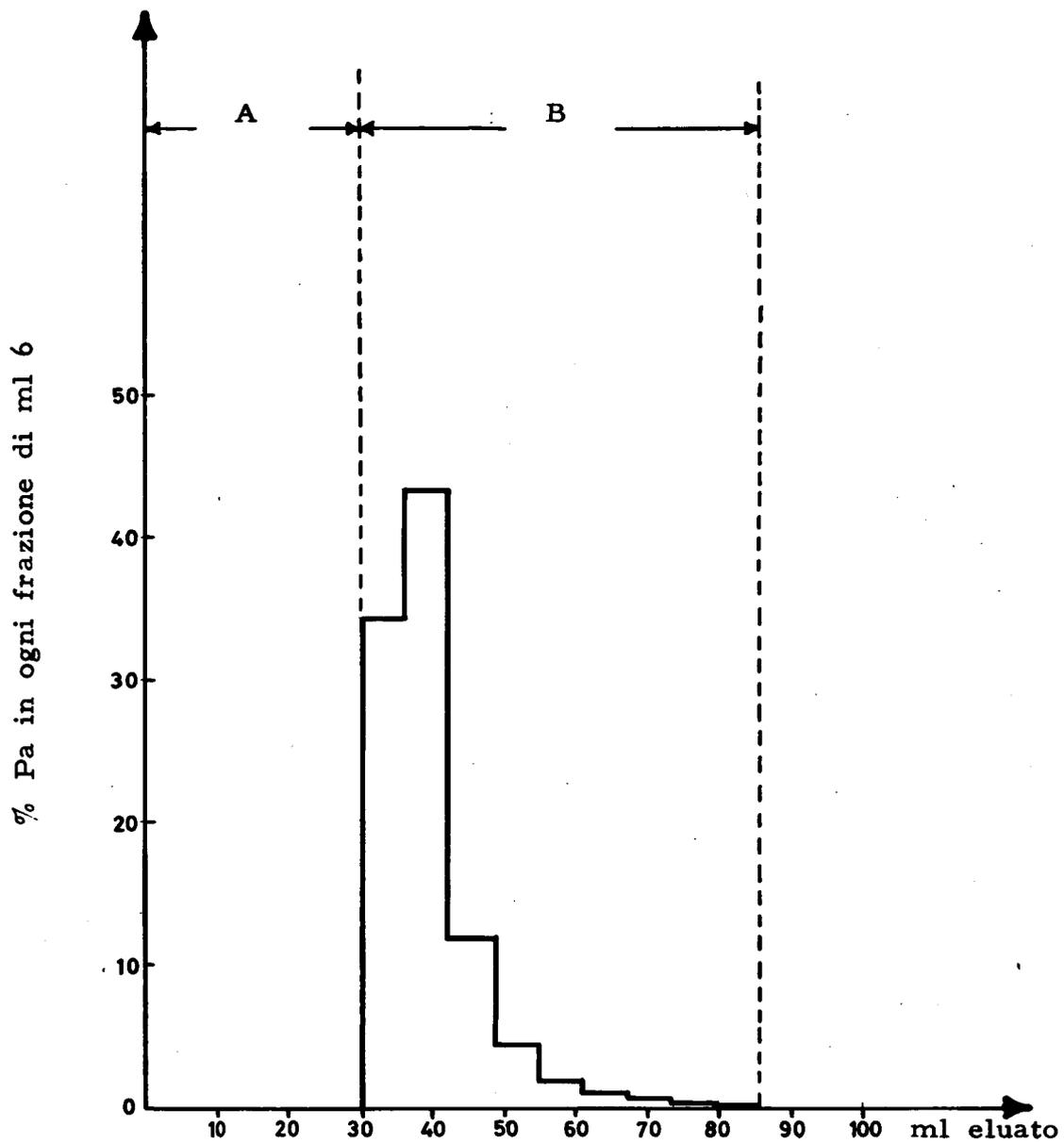


Fig. 2- Protoattinio. A: lavaggio con HCl 6M; B: eluizione con HF 0,2M + HCl 6M.

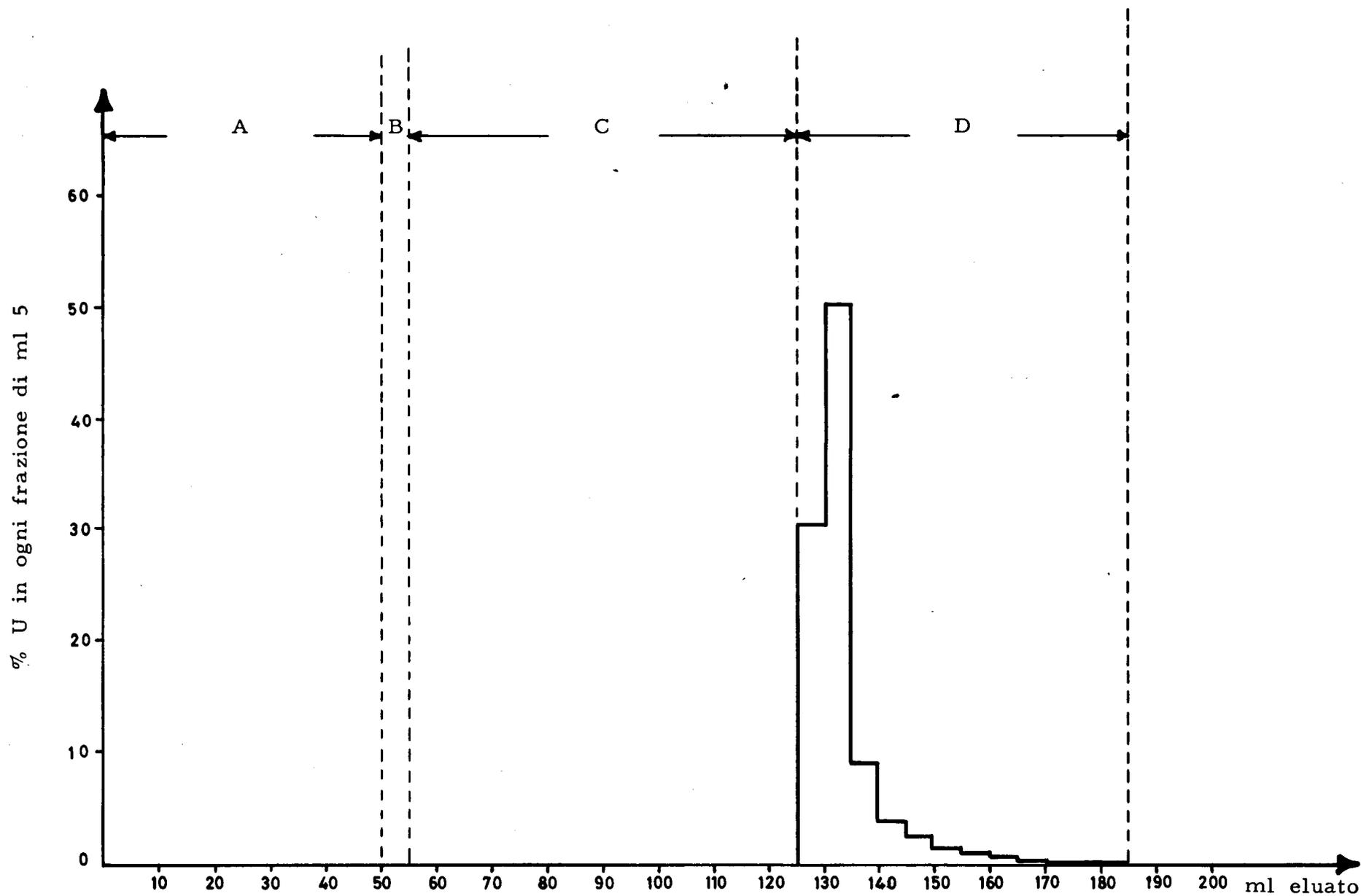


Fig.3 - Uranio. Lavaggio con SO_2 0,6% (A), con HCl 2M (B) e con HF 0,05M in HCl 0,5M (C); eluizione con HF 1M.

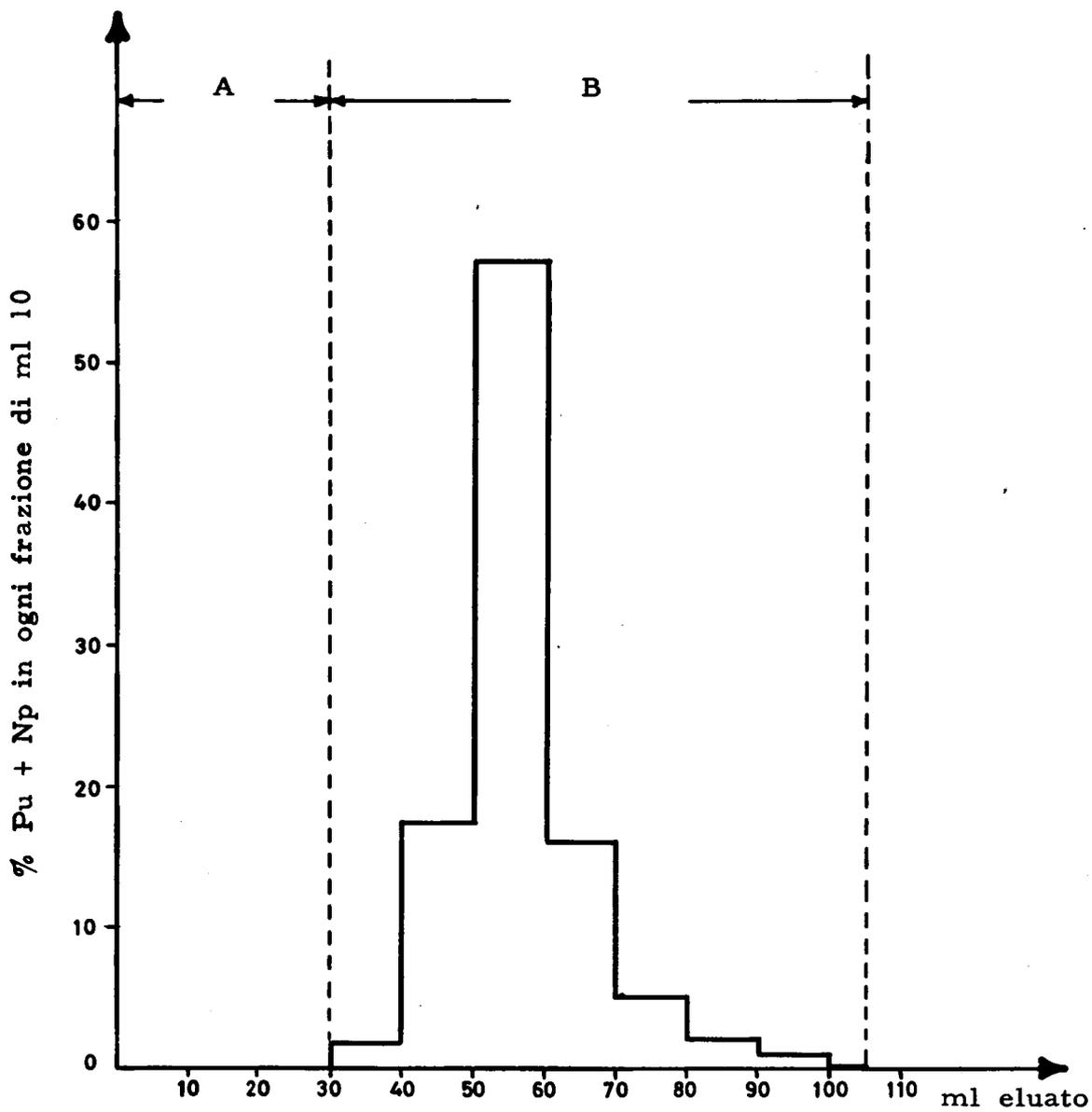


Fig.4- Plutonio e nettunio. A: lavaggio con HNO_3 4M;
B: eluizione con SO_2 0,6%.

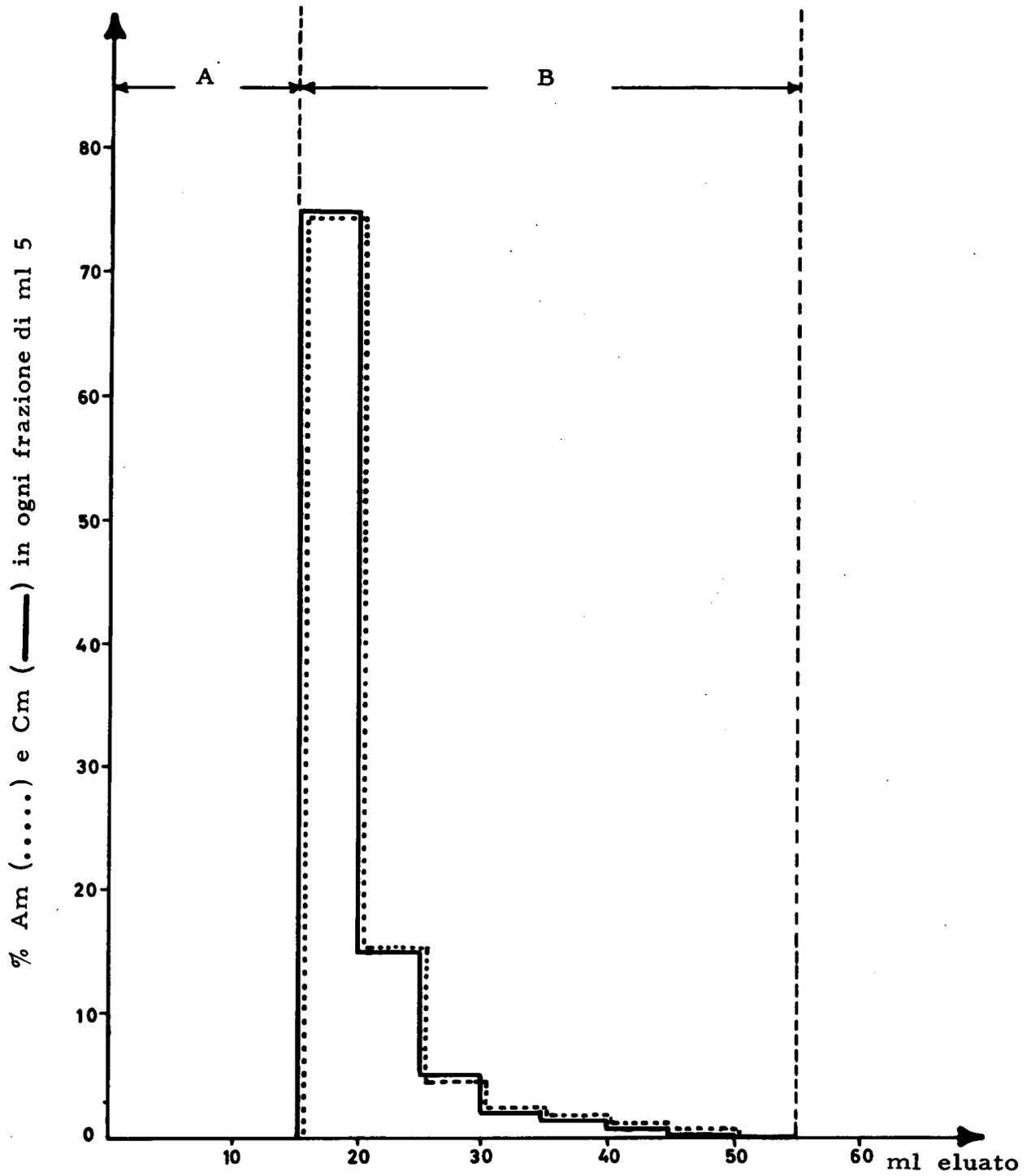


Fig. 5- Americio e curio. A: lavaggio con HNO_3 0,1M;
B: eluizione con HNO_3 4M.

surabile; ogni campione di 1 litro è stato trattato col metodo descritto (3.1).

La bassa attività riscontrata nei bianchi può essere ricollegata agli alti fattori di decontaminazione che si ottengono per molti radionuclidi alfa-emittenti. Le misure sui bianchi sono state fatte con un semiconduttore il cui fondo (compreso l'apparato elettronico) è risultato inferiore a 0,005 imp/min, con efficienza di conteggio $> 30\%$ e possibilità di rivelare $< 0,02$ dis/min alfa.

2.2. L'applicazione della stessa tecnica usata per le urine alla rivelazione di contaminazione alfa nelle feci è stata sperimentata con i risultati esposti nella Tab.9; le

Tab.9-Determinazione di Th, Pa, U, Np, Pu, Am e Cm aggiunti a campioni di feci di 24 ore.

N° prove	Radioelemento	Resa media e deviazione standard	
5	Th	75%	± 4
5	Pa	76%	± 6
5	U	75%	± 5
5	Np	74%	± 4
5	Pu	70%	± 5
5	Am	70%	± 5
5	Cm	70%	± 5

prove di recupero sono state eseguite seguendo la procedura descritta sotto 3.3.

2.3. Per quanto riguarda la deposizione elettrolitica degli attinidi studiati, essa viene impiegata solo quando la de-

terminazione di uno o più radionuclidi alfa-emittenti deve essere effettuata mediante spettrometria alfa. Il metodo da noi adottato (11-12) è rapido e semplice; bisogna tener conto della eventuale presenza di ferro, che può interferire sulla deposizione elettrolitica dando dei rendimenti bassi e discordanti nel conteggio.

Sempre su campioni d'urine addizionati con traccianti, trattati con la consueta procedura, sono state fatte diverse esperienze di recupero effettuando inizialmente le misure radiometriche sul residuo finale (come per i campioni di cui alla Tab.2) e riprendendo poi il residuo per effettuarne la deposizione elettrolitica, onde stabilire la resa media riguardante la sola elettrodeposizione (Tab.10).

Tab.10-Elettrodeposizione di attinidi presenti in campioni di urina (conteggio sul residuo finale = 100).

Radionuclide	N° prove	Resa media e deviazione standard	
Th	10	93%	± 5
Pa	10	90,5%	± 4
U	10	92,5%	± 5
Np	10	88,5%	± 4
Pu	10	93,5%	± 5
Am	10	92%	± 6
Cm	10	91%	± 5

2.4. Per la determinazione rapida nelle urine dell'attività alfa globale (Th, Pa, U, Np e Pu) è stata studiata una tecnica mediante estrazione in beaker con TOPO + Mitene, metodo

che si adatta sia alla routine che al caso di incidente.

Seguendo la procedura descritta in 3.2 sono state fatte numerose prove di ricupero su campioni di urine ($\frac{1}{2}$ litro) ed i risultati sono riportati nella Tab.11. La rieluizione di questi radionuclidi mediante HF 1M + H₂SO₄ 0,3M è risultata

Tab.11-Estrazione in beaker: prove di ricupero di Th, Pa, U, Np e Pu aggiunti a campioni d'urine.

N° prove	Radioelemento	Resa media e deviazione standard	
13	Th	89%	$\pm 3,9$
13	Pa	89%	$\pm 4,2$
13	U	86%	$\pm 5,8$
13	Np	87%	$\pm 4,5$
13	Pu	89%	± 4

rapida e completa con soli ml 30 di soluzione. Con questo metodo l'americio e il curio non vengono estratti.

Allo scopo di valutare il residuo finale e il bianco relativi ai campioni trattati con il metodo descritto, sono stati esaminati 10 campioni di urine ($\frac{1}{2}$ litro ciascuno) raccolte da persone non esposte a contaminazione interna. I risultati ottenuti sono stati i seguenti:

- quantità media del residuo di $\frac{1}{2}$ litro di urine: mg 0,4 \pm 0,06;
- attività alfa media per $\frac{1}{2}$ litro d'urina: dis/min 0,08 \pm 0,01.

* * *

3. PROCEDURE ANALITICHE RADIOTOSSICOLOGICHE

3.1. Urine

3.1.1. Preparazione del campione. Trasferire ml 1000 del campione d'urine delle 24 ore in beaker da 2 litri, aggiungere ml 140 di HNO_3 al 70% e ml 40 di H_2O_2 al 30% e far bollire fino a ridurre il volume a ml 500. Nella fase intermedia dell'ebollizione è opportuno aggiungere ancora ml 30 di H_2O_2 al 30%. Dopo raffreddamento a 60-70°C aggiungere lentamente (agitando) ammoniaca concentrata, fino a formazione di precipitato. Per essere certi che la precipitazione sia completa aggiungere, dopo 20 min di riposo, ml 20 di ammoniaca concentrata facendola scorrere lungo le pareti del beaker; agitare e lasciare a riposo per una notte.

Si elimina il sopranatante, aspirando con pompa ad acqua, si trasferisce il precipitato in provettone di plastica con tappo a vite da ml 250 e si centrifuga a 3500 giri/minuto per 10 min. Si scarta il sopranatante, si lava il precipitato con ml 60 di acqua ammoniacale e si centrifuga di nuovo. Eliminato il sopranatante, si scioglie il precipitato con ml 15 di HNO_3 al 70% e si versa in beuta da 150-200 ml. Lavare sia il beaker che il tubo da centrifuga per 3-4 volte con porzioni di 5-10 ml di HNO_3 al 35% che vanno unite al primo campione.

Si aggiungono ml 5 di H_2O_2 al 30% e si fa bollire fino a ridurre il volume a ml 15. Si lascia raffreddare, si aggiungono ml 2 di H_2O_2 al 30% e si fa bollire lentamente fino al volume di 5-10 ml. Generalmente si ha una soluzione incolore; eventuali tracce di colore giallo

sono da attribuirsi al Fe^{+++} .

A questo punto si passa alla separazione dei radionuclidi ed alla determinazione dei singoli emettitori alfa.

3.1.2. Determinazione di Th, U, Np e Pu.

3.1.2.1. Preparazione della colonna cromatografica -

Mescolare intimamente, in beaker da ml 100, g 2 di Mitene (80-140 mesh) con ml 2 di soluzione 0,5M di TOPO in cicloesano; aggiungere successivamente ml 50 di HNO_3 4M ed agitare con agitatore elettromagnetico per 10 min. Il tutto, con piccole aggiunte di HNO_3 4M se occorre, viene trasferito in una colonnina di plexiglas (\varnothing interno mm 12) munita di imbuto, sul fondo della quale è stato deposto un tampone di lana di teflon. Un tampone della stessa lana si mette nella parte superiore della colonna e con una bacchetta di teflon si esercita una leggera pressione sul Mitene+TOPO in presenza della soluzione acida fino ad ottenere uno strato alto cm 5-5,5. Si lava con ml 50 di HNO_3 4M, esercitando contemporaneamente una leggera pressione sul liquido per allontanare le bolle d'aria che si formano nello strato Mitene+TOPO. La colonna cromatografica è così pronta per l'uso e deve essere tenuta sempre in presenza di liquido.

3.1.2.2. Separazione di Th, U, Np e Pu - Ai 5-10 ml di soluzione nitrica proveniente dal campione di urina trattato come descritto in 3.1.1, vengono aggiunti a freddo ml 0,5 di soluzione acquosa di NaNO_2 3M usando una pipetta sottile che deve pescare nella soluzione nitrica; si lava la punta della pipetta con acqua distillata e si

lascia riposare per 20 min. Tutto il Pu viene così portato a valenza IV. Successivamente si scalda fino ad ebollizione per allontanare i vapori nitrosi, si aggiungono ml 40 di HNO_3 4M e si lascia raffreddare.

La soluzione (circa ml 50) viene percolata nella colonna cromatografica preparata in precedenza, alla portata di 1,5-2 ml/min. Dopo il passaggio della soluzione, si lava con ml 30 di HNO_3 4M (alla portata di 2-2,5 ml/min).

Si può ora procedere alla eluizione del radionuclide da determinare. A questo proposito si tenga presente che sulla colonna restano fissati Th, U, Pu, Np e parte del Pa mentre Am e Cm passano con la soluzione, giacchè in ambiente di HNO_3 4M non vengono estratti dalla TOPO; inoltre il Pa in soluzione nitrica tende a formare dei composti insolubili che non vengono estratti dalla TOPO, alterando quindi la riproducibilità dei risultati. Per questi motivi, l'estrazione di Pa, Am e Cm deve essere effettuata in condizioni di acidità e molarità diverse.

3.1.2.3. Eluizione del Th - Si fanno passare sulla colonna ml 35 di H_2SO_4 0,3M alla portata di 2-2,5 ml/min, raccogliendo l'eluato in una capsula di vetrosil da ml 60, e si porta a secco sotto lampada a raggi infrarossi fino a scomparsa dei fumi; la sorgente di calore deve essere regolata in modo tale che l'evaporazione delle ultime tracce di H_2SO_4 non provochi spruzzi con conseguente perdita di campione. Il residuo si riprende con ml 2-3 di HNO_3 1:1 e dopo aggiunta di alcune gocce di H_2O_2 al 30% si porta di nuovo a secco sotto lampada a raggi infrarossi. Se necessario, il trattamento sarà ripetuto finchè si ottenga un residuo bianco. Per ultimo si effettua un attacco con acqua

regia (ml 3 di HCl conc. + ml 1 di HNO₃ conc.) ponendo quindi la capsula su piastra riscaldata per un'evaporazione lenta fino a secchezza.

Per la determinazione di Th 227 e Th 230 si riprende il residuo con ml 1 di HCl 8M e si trasporta quantitativamente su vetrino d'orologio. Si porta a secco sotto lampada a raggi infrarossi e si effettua il conteggio alfa con scintillatore ZnS(Ag) oppure con rivelatore allo stato solido.

3.1.2.4. Determinazione colorimetrica del Th naturale -

Il residuo si riprende con ml 2,5 di HCl 8M, si aggiunge 1 ml di Arsenazo III allo 0,05% in HCl 8M, si copre la capsula e si lascia riposare per 10 min. Si versa il tutto in una vaschetta da ml 3,5 (mm 10 di cammino ottico) e si legge allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 667 nm contro un bianco contenente solo i reattivi; per mezzo di una curva di taratura si risale al contenuto di Th naturale presente in 1 litro d'urina.

La curva di taratura viene allestita operando nelle medesime condizioni su soluzioni contenenti quantità scallari (da 0,05 a 2 µg) di Th naturale in HCl 8M. Si possono rivelare quantità di torio dell'ordine di 0,2 µg/litro di urina; se si vuole aumentare il limite di sensibilità è sufficiente usare vaschette con cammino ottico più lungo. Per il Th naturale questo metodo è più sensibile e pratico rispetto a quello mediante conteggio alfa.

3.1.2.5. Eluizione del Pu - Il plutonio viene eluito con ml 70 di soluzione acquosa di SO₂ allo 0,6% (portata 2-2,5 ml/min) raccogliendo l'eluato in capsula di vetro-sil da ml 100. Si porta a secco sotto lampada a raggi

infrarossi, poi si procede come descritto in 3.1.2.3.

3.1.2.6. Eluizione del Np - Si procede come per il Pu. Quando vi sia contemporanea presenza di Pu e Np si esegue la spettrometria alfa previa deposizione elettrolitica.

3.1.2.7. Eluizione dell'U - Prima di eluire l'uranio, vengono fatti passare successivamente nella colonna ml 50 di soluzione acquosa di SO_2 allo 0,6% (portata 2-2,5 ml/min), poi ml 5 di HCl 2M e infine ml 70 di soluzione 0,05M di HF in HCl 0,5M. Si eluisce con ml 60 di HF 1M (portata 2-2,5 ml/min) raccogliendo l'eluato in capsula di platino da 80-100 ml. Si porta a secco sotto lampada a raggi infrarossi, si riprende con ml 2 di HCl 8M e si porta di nuovo a secco. Si riprende il residuo con ml 1 di HCl 8M, si trasferisce quantitativamente su vetrino d'orologio e si porta a secco sotto lampada a raggi infrarossi.

Per l'uranio arricchito (U 234, U 235) si effettua il conteggio alfa con scintillatore ZnS(Ag) oppure con rivelatore allo stato solido. L'uranio naturale generalmente viene determinato senza pretrattamento delle urine col metodo fluorimetrico, più sensibile e pratico.

3.1.2.8. Qualora sulla colonna cromatografica fossero presenti contemporaneamente Th, Pa, U, Np e Pu, per la loro separazione si procede come segue:

- si eluisce il Th con ml 35 di H_2SO_4 0,3M e per la sua determinazione si procede come descritto a pagg.24-25;
- si fanno passare ml 50 di SO_2 (soluzione acquosa 0,6%) seguiti da ml 10 di HCl 2M per eluire Pu e Np; per la loro determinazione si procede come descritto in 3.1.2.6;
- si lava con ml 75 di HF 0,05M in HCl 0,5M per eliminare

la quota di Pa presente nella colonna e si scarta il liquido di lavaggio;

- si eluisce l'uranio con ml 50 di HF 1M e per la sua determinazione si procede come descritto in 3.1.2.7.

3.1.3. Determinazione di Am e Cm

3.1.3.1. Preparazione della colonna cromatografica - Alla preparazione della colonna cromatografica (3.1.2.1) per la determinazione di Th, U, Np e Pu si apportano le seguenti varianti:

- al posto di ml 2 di soluzione 0,5M di TOPO in cicloesano ne vengono impiegati ml 2,4;
- al posto dell'acido nitrico 4M viene usato acido nitrico 0,1M.

3.1.3.2. Separazione e determinazione di Am e Cm - I 5-10 ml di soluzione nitrica, provenienti dalle urine trattate come descritto in 3.1.1, vengono fatti evaporare su piastra riscaldata (120-150°C) fino a residuo umido dall'aspetto deliquescente. Si leva la beuta dalla piastra ed ancora a caldo si aggiungono ml 50 di HNO_3 0,1M; si mescola bene e si lascia raffreddare. La soluzione viene percolata sulla colonna cromatografica alla portata di 1,5-2 ml/min. Dopo il passaggio della soluzione la colonna viene lavata 3 volte con porzioni (ciascuna di ml 5) di HNO_3 0,1M.

Si eluiscono Am e Cm con ml 40 di HNO_3 4M (portata 1,5-2 ml/min) raccogliendo l'eluato in capsula di vetrosil da 60 ml. Si procede poi come descritto per il Pu; anche in questo caso, qualora coesistano i due radioelementi (Am + Cm) si effettua una deposizione elettrolitica e successivamente la spettrometria alfa.

3.1.4. Determinazione di Pa

3.1.4.1. Preparazione della colonna cromatografica - La colonna cromatografica viene preparata come quella descritta in 3.1.2.1, con la sola variante che al posto di HNO_3 4M viene impiegato H_2SO_4 5M.

3.1.4.2. Separazione e determinazione del Pa - La soluzione nitrica (5-10 ml) proveniente dal campione d'urina trattato come descritto in 3.1.1 viene evaporata a secchezza su piastra riscaldata; si protrae il riscaldamento entro i 250-300°C per decomporre i nitrati. Si lascia raffreddare, si aggiungono ml 4 di H_2SO_4 9M e si scalda su piastra fino ad intenso sviluppo di vapori bianchi; il riscaldamento va fermato quando il residuo è ancora umido. Si aggiungono ml 15 di H_2SO_4 5M, si lascia riposare per 10 min agitando di tanto in tanto, poi si filtra sopra un imbuto a setto poroso tipo 6-4 (\varnothing mm 40) aspirando con pompa ad acqua. Il filtrato viene raccolto in beuta da vuoto da ml 100.

Si lava il precipitato con piccole porzioni di H_2SO_4 5M per complessivi ml 25. La soluzione di H_2SO_4 5M (circa 40 ml) contenente il Pa viene percolata sulla colonna cromatografica alla portata di 1,5-2 ml/min; dopo il passaggio della soluzione la colonna viene lavata con ml 20 di H_2SO_4 5M. A questo punto si fanno passare ml 70 di SO_2 0,6% in H_2SO_4 0,3M (velocità di flusso 2-2,5 ml/min) e successivamente ml 30 di HCl 6M.

Si eluisce il Pa con ml 55 di HF 0,2M in HCl 6M (portata 2-2,5 ml/min) raccogliendo l'eluato in capsula di platino da 100 ml. Si porta a secco sotto lampada a raggi

infrarossi; eventuali particelle carboniose vanno eliminate riscaldando con cautela la capsula sulla fiamma; si riprende con ml 5 di HF 1M in HCl 8M e si porta di nuovo a secco. Si ripete l'operazione con ml 2 di HCl 8M. Il residuo viene sciolto in ml 1 di HCl 8M e trasportato quantitativamente su vetrino d'orologio. Si evapora il residuo sotto lampada a raggi infrarossi portando accuratamente a secchezza.

Segue il conteggio alfa con scintillatore ZnS(Ag) oppure con rivelatore allo stato solido.

3.2. Determinazione rapida della radioattività alfa nelle urine

Si trasferiscono ml 500 del campione di urina in beaker da un litro; si aggiungono ml 125 di HNO_3 70% e ml 20 di H_2O_2 30% e si fa bollire fino a ridurre il volume a ml 450-500. Dopo raffreddamento rapido si aggiungono g 2 di Mitene mescolati intimamente in precedenza in un beaker da 50 ml con 2 ml di soluzione 0,1M di TOPO in cicloesano e si agita vorticosamente con agitatore elettromagnetico per 20-25 min.

Si fa passare la soluzione direttamente in colonna di plexiglas (\emptyset interno mm 12) sul fondo della quale è stato deposto un tampone di lana di teflon; il Mitene+TOPO, dopo lavaggio con ml 50 di HNO_3 4M, viene pressato con una bacchetta di teflon fino a ridurlo ad uno strato alto cm 4-4,5. Si lava ancora una volta con ml 5-10 di HNO_3 4M: plutonio, nettunio, protoattinio, torio ed uranio vengono eluiti con ml 30 di HF 1M in H_2SO_4 0,3M (portata 1,5-2 ml/min) raccogliendo l'eluato in capsula di platino da 50 ml. Si eva-

pora sotto lampada a raggi infrarossi fino a scomparsa dei fumi bianchi, si riprende con ml 2 di HCl 8M e si porta di nuovo a secco.

3.2.1. Conteggio alfa globale (Th, Pa, U, Np e Pu) - Il residuo si riprende con 1 ml di HCl 8M e si trasporta quantitativamente su vetrino d'orologio; si porta a secco sotto lampada a raggi infrarossi e si effettua il conteggio alfa con rivelatore allo stato solido oppure con scintillatore ZnS(Ag).

Con un conteggio di 10-15 min si può rivelare fino a 1 dis/min; il tempo totale per l'indagine è di circa 4 ore dalla raccolta del campione.

Se l'analisi è fatta sulle urine delle prime 24 ore seguenti un incidente o una sospetta contaminazione interna, e prendendo il plutonio come riferimento, il limite di sensibilità del metodo è più che sufficiente per escludere attività dell'ordine di 10 pCi, attività sotto la quale non è necessario un intervento sanitario immediato.

Sempre in caso d'urgenza il metodo descritto, data la sua particolare versatilità, si presta anche ad essere impiegato per la determinazione di uno solo dei radioelementi citati, purchè in partenza se ne conosca l'identità. In ambedue i casi, qualora si rilevasse la presenza di radioattività alfa anche a livelli minimi (con conteggio di 300 min si possono rivelare 0,5 dis/min alfa) si provvederà ad ulteriori prelievi di urina per analisi selettive.

3.2.2. Nel nostro laboratorio il metodo viene impiegato anche nell'analisi di routine per la determinazione colorimetrica del Th naturale nelle urine: il residuo si riprende con

ml 2,5 di HCl 8M, si aggiunge 1 ml di Arsenazo III allo 0,05% in HCl 8M e si procede come descritto in 3.1.2.4. In questo caso il tempo richiesto per una o più analisi è di circa 4 ore; il limite di sensibilità è di 0,1 µg di torio per litro di urina se la misura colorimetrica viene fatta in vaschette da 40 mm di cammino ottico e di 0,4 µg/litro con vaschette da mm 10.

3.3. Feci

3.3.1. Secondo il modello dell'ICRP (Publ.10) quando una sostanza allo stato di aerosol viene inalata, il 25% è riemesso con l'espiazione, il 50% si deposita sulle mucose delle vie respiratorie ed è successivamente ingerito, mentre il restante 25% giunge a livello alveolare; quest'ultima frazione entra poi nel sangue (circolazione polmonare) quando si tratti di materiale solubile, mentre per le sostanze insolubili la metà (12,5%) viene espulsa dall'albero respiratorio nelle prime 24 ore e successivamente ingerita, e l'altra metà (12,5%) è trattenuta nei polmoni (interstizio e linfonodi) con un tempo di dimezzamento di circa 120 giorni. Dopo una contaminazione per inalazione passerà dunque nelle feci il 50% della sostanza inalata, se solubile, oppure il 62,5% di quelle insolubili.

Pertanto un'analisi radiotossicologica delle feci, oltre ad essere l'esame di elezione in caso di contaminazione per via gastro-enterica, permette in linea generale di calcolare (attraverso l'analisi delle feci raccolte nei 4 giorni seguenti la contaminazione interna) il carico polmonare della sostanza inalata, la cui esatta valutazione dipende spesso dalla grandezza delle particelle, dalle sue caratteristiche

chimico-fisiche e dal tipo di respirazione (orale o nasale).

3.3.2. Il campione di feci delle 24 ore viene messo in una capsula di quarzo da $\frac{1}{2}$ litro ed essiccato su bagno a sabbia alla temperatura di 100-150°C; il campione secco è poi trasferito in muffola, dove la temperatura viene portata gradatamente a 500°C. Dopo un'ora di permanenza a 500°C si raffredda, si aggiungono 5-10 ml di HNO_3 conc. ed alcuni ml di H_2O_2 , si manda a secco sotto lampada a raggi infrarossi e si riporta in muffola per 1 ora a 500°C. Si ripete l'operazione fino ad ottenere un residuo ben mineralizzato; ad esso si aggiungono ml 25 di HCl 8M e si fa bollire per 15 min mantenendo costante il volume con opportune aggiunte di HCl 8M. Si porta a secco e si trasferisce poi il campione in muffola lasciandolo per 3 ore alla temperatura di 100°C.

Il residuo secco viene ripreso con ml 30 di HCl 1M a caldo, si aggiunge acqua distillata in modo da ottenere una soluzione cloridrica 0,5M e si fa bollire fino a ridurre il volume a 20-25 ml. Dopo centrifugazione a 3500 giri/min si versa il soprannatante in matraccio tarato da 1 litro. Il precipitato viene trasferito in capsula di platino usando HCl 8M e si procede all'eliminazione totale della silice con opportune aggiunte di HF . Si porta a secco, si scioglie il residuo con HCl conc. a caldo e si unisce questo materiale a quello precedentemente versato nel matraccio. Si porta al volume di 1 litro con HCl 0,5M e si trasferiscono ml 100-200 di tale soluzione in un provettone da centrifuga da ml 250; si aggiunge ammoniaca fino a completa precipitazione dei fosfati e dopo 20 min di riposo si centrifuga.

Si scarta il soprannatante e si lava il precipitato 2-3

volte con acqua ammoniacale, centrifugando ogni volta. Si scioglie il precipitato con 10-15 ml di HNO_3 conc. e si passa alla separazione e determinazione degli attinidi con lo stesso procedimento descritto per le urine.

Per il rendimento di questo metodo si veda la tabella 9. I bianchi sono generalmente 3-4 volte superiori a quelli relativi ai campioni d'urina.

3.4. Determinazione rapida degli attinidi nelle feci

Per un'indagine più rapida, in caso di incidente o di sospetta contaminazione interna da inalazione, dalle feci mineralizzate in muffola si prelevano mg 200 di residuo finemente macinato, si distribuiscono su un piattello di acciaio inossidabile e si conta con rivelatore al $\text{ZnS}(\text{Ag}) \varnothing \text{ cm}12$.

Il calcolo della contaminazione fecale sarà fatto tenendo conto dell'efficienza di conteggio ($\pm 15\%$), del fondo dell'apparecchiatura (1-1,2 imp/min) e del bianco valutato su mg 200 di residuo fecale di persona non contaminata (0,30-0,35 imp/min); qualora risultasse un'attività alfa pari o superiore a 20 dis/min si procederà alla separazione chimica (3.3.2) che consente di individuare il radionuclide contaminante e di avere una misura quantitativa precisa.

Tempo richiesto per l'indagine: 4-5 ore.

3.5. Ricerca della radioattività alfa nel muco nasale

3.5.1. Quando si sia verificata o si sospetti una contaminazione con inalazione di sostanze radioattive allo stato di polvere o aerosol, la prima indagine da eseguire è la ricerca della radioattività nel muco nasale. Si tratta di un accertamento indicativo per una contaminazione delle vie respi-

ratorie, ma privo di significato realmente quantitativo; insieme ai dati di contaminazione ambientale rilevabili dal fisico sanitario, esso è utile per suggerire un'eventuale intervento sanitario e per avviare la selezione delle persone da sottoporre ad ulteriori esami radiotossicologici. Per soddisfare queste esigenze operative è importante che la procedura sia rapida. E' ovviamente indispensabile sapere se il lavoratore ha portato una maschera protettiva, e se si è soffiato il naso prima del prelievo.

Considerando la molteplicità delle variabili relative alla sostanza contaminante (solubilità, granulometria, eventuali proprietà irritanti sulle mucose) e alla persona contaminata (tipo di respirazione, volume ventilatorio, condizioni anatomiche delle cavità nasali e paranasali) è difficile stabilire un livello di riferimento. Comunque, quando l'attività riscontrata nel muco nasale è pari o superiore a 100 dis/min alfa, è necessario provvedere alla raccolta di campioni di feci ed urine.

3.5.2. La carta da filtro adoperata per il prelievo nasale viene deposta in crogiuolo di quarzo e calcinata su fiamma diretta: tener bassa la fiamma per evitare di portare il crogiuolo al calor rosso, e togliere la fiamma appena la carta comincia a bruciare! Il residuo viene ripreso con ml 0,5 di HNO_3 + ml 1,5 di HCl e portato a secco su piastra riscaldante. Si riprende con ml 5 di HCl 8M: 1 ml di questo campione viene messo su vetrino e sottoposto a conteggio con rivelatore ZnS(Ag).

Tempo per l'analisi inferiore a 30 min. Dalle prove effettuate risulta un rendimento intorno al 70%. Il metodo può

essere applicato anche ad altri campioni (cerume, escreato, smear-tests prelevati sulle superfici corporee).

3.6. Metodo per l'elettrodeposizione

Per la deposizione elettrolitica di Th, Pa, U, Np, Pu, Am e Cm abbiamo scelto la tecnica a suo tempo studiata ed impiegata da Mitchell e da altri (11-12).

3.6.1. Il residuo finale proveniente dalle separazioni chimiche effettuate su campioni d'urine e di feci, invece di essere trasportato su vetrino d'orologio per il conteggio alfa viene sciolto in 1 ml di HCl 1N e trasferito in una cella per elettrodeposizione. Si lava 2 volte la capsula con porzioni (ml 2) di $\text{NH}_4\text{Cl} \approx 6\text{M}$ che saranno aggiunte al campione in cella.

Si esegue la deposizione elettrolitica osservando le seguenti condizioni:

- volume totale della soluzione: 4,9-5 ml
- concentrazione in ioni cloro: 150-190 mg/ml
- velocità agitatore: 60 giri/min
- distanza tra agitatore di platino (anodo) e disco di platino (catodo): 2-3 mm
- corrente: 2,5-3 Amp, 4-6 V
- durata dell'elettrodeposizione: 15-20 min.

Finita la deposizione, senza interrompere la corrente si alcalinizza il liquido della cella aggiungendovi 1 ml di ammoniaca concentrata. Si attende per 30 sec, poi si interrompe la corrente. Si versa via il liquido dalla cella e si lava delicatamente con acqua ammoniacale. Si rimuove il disco di platino dalla cella, si lava delicatamente con acqua distillata

e si secca sotto lampada a raggi infrarossi. A questo punto si effettua il conteggio alfa con rivelatore allo stato solido e, se il caso lo richiede, la spettrometria alfa.

3.6.2. E' anche possibile ridisciogliere (con 1 ml di HCl 1N) il residuo deposto su vetrino per conteggio e procedere alla deposizione elettrolitica come sopra descritto. Ciò può risultare utile nei casi in cui, avendo riscontrata una certa attività alfa al primo conteggio effettuato su vetrino, si voglia confermare mediante spettrometria alfa la presenza o meno di uno o più radionuclidi alfa-emittenti nel campione esaminato.

* * *

4. CONCLUSIONI

Dall'elevata tossicità degli attinidi discende che i LMA per essi adottati in radioprotezione sono assai bassi; pertanto i laboratori incaricati della sorveglianza radiotossicologica del personale professionalmente esposto a tali radioelementi devono disporre di attrezzature e di metodi analitici dotati di elevata sensibilità (per poter rivelare, attraverso analisi sugli escreti, contaminazioni dell'ordine di 1/100 MPBB) e selettività (con alto fattore di decontaminazione tra i vari radionuclidi) e con un fondo minimo a carico degli strumenti di rivelazione. In questo senso il metodo della determinazione globale degli emettitori alfa nei campioni biologici appare particolarmente vantaggioso per la sua versatilità; inoltre la possibilità di applicarlo ai controlli di routine come ai casi d'incidente offre la miglior garanzia di efficienza e funzionalità.

La metodica adottata dal nostro Laboratorio per la determinazione degli attinidi (Fig.6) è basata su un unico principio, che consente l'impiego per il controllo dell'escrezione (urinaria e fecale) e del muco nasale; essa si adatta particolarmente ad un Centro nucleare di competenza generale, dove la varietà dei radioelementi che possono virtualmente dar luogo a contaminazioni personali è assai ampia. Alle procedure più accurate e sensibili, ma lunghe e indaginose, ne sono state affiancate altre di rapida esecuzione (anche se meno precise) che permettono tempestivi interventi nell'evenienza di contaminazioni individuali accertate o sospette.-

CAMPIONE URINE (1 litro)

mineralizzazione umida con HNO_3 70% + H_2O_2 30%

precipitazione con NH_4OH conc.

decantazione, centrifugazione

solubilizzazione precipitato con HNO_3 70%

mineralizzazione umida con H_2O_2 30%, riduzione volume a ml 5-10



determinazione Th/U/Np/Pu

riduzione con NaNO_2 3M

diluizione a ml 50 con HNO_3 4M

separazione su colonna
cromatog. Mitene+TOPO



Th

eluizione con
 H_2SO_4 0,3M
conteggio alfa
o colorimetria.

U

lavaggio con
 SO_2 0,6% + HCl 2M
+ HF 0,05M in
 HCl 0,5M
eluizione con HF 1M
conteggio alfa.

Pu/Np

eluizione con
 SO_2 0,6%
conteggio alfa.

determinazione Am/Cm

evaporazione a residuo umido

dissoluzione con HNO_3 0,1M

separazione su colonna
cromatog. Mitene+TOPO

eluizione con HNO_3 4M

conteggio alfa.

determinazione Pa

evaporazione a secchezza
280-300°C

dissoluzione con H_2SO_4 9M

filtrazione

diluizione a ml 50 con
 H_2SO_4 5M

separazione su colonna
cromatog. Mitene+TOPO

lavaggio con SO_2 0,6% in
 H_2SO_4 0,3M + HCl 6M

eluizione con HF 0,2M
in HCl 6M

conteggio alfa.

Fig.6- Schema generale dei procedimenti analitici per la determinazione degli attinidi nelle urine.

BIBLIOGRAFIA

1. J.C.White (1958) "The use of tri-n-octylphosphine oxide in analytical chemistry"-ASTM Special Techn.Publ.238.
2. W.J.Rose, J.C.White (1958) "The use of tri-n-octylphosphine oxide in the solvent extraction of thorium from acidic solutions"- Rep.ORNL 2627.
3. C.A.Horton, J.C.White (1958) "Separation of uranium by solvent extraction with tri-n-octylphosphine oxide"- Anal.Chem.30, 1779.
4. J.C.White, W.J.Rose (1961) "Separation by solvent extraction with tri-n-octylphosphine oxide"- Rep.NAS-NS 3102.
5. A.G.Hamlin, B.J.Roberts, W.Longhlin, S.G.Walker (1961) "Separation of uranium by reversed-phase chromatography on a Kel-F column"- Anal.Chem.33, 1547.
6. E.Cerrai, C.Testa (1962) "Separative by reversed-phase column partition chromatography Kel-F supporting tri-n-octylphosphine oxide"- J.Chromatog.9, 216.
7. C.Testa (1970) "Column reversed-phase partition chromatography for the isolation of some radionuclides from biological materials"- Anal.Chim.Acta 50, 447.
8. C.Testa, D.De Rosa, A.Salvatori (1968) "Determinazioni radiotossicologiche di torio naturale, uranio arricchito ed attività beta globale mediante tecniche di cromatografia di partizione a fasi invertite"- Rep.CNEN RT/PROT (68)6.
9. V.Camera, G.Barassi, J.J.Legros (1971) "Metodo rapido e semplice per la determinazione di radioattività alfa globale nelle urine"- Rep.EUR 4675-1.

10. V.Camera (1972) "Détermination sélective du protoactinium 231 dans les échantillons biologiques"- Radiochem. Radioanal.Letters 11,153.
11. F.Mitchell (1960) "Electrodeposition of actinide elements at tracer concentrations"- Anal.Chem.32,326.
12. V.Weiss, H.Shipman (1961) "Radiochemical determination of plutonium in urine"- Anal.Chem.33,37.

* * *

UFFICI DI VENDITA

I documenti pubblicati dalla Commissione delle Comunità europee sono in vendita presso le varie sedi dell'Ufficio delle pubblicazioni ufficiali al prezzo indicato nella quarta pagina della copertina. All'atto dell'ordinazione, indicare chiaramente il riferimento esatto e il titolo del documento desiderato.

ITALIA

Libreria dello Stato
Piazza G. Verdi 10
00198 Roma — Tel. (6) 85 08
CCP 1/2640

PAESI BASSI

Staatsdrukkerij- en uitgeversbedrijf
Christoffel Plantijnstraat
's-Gravenhage — Tel. (070) 81 45 11
Postgiro 42 53 00

BELGIO

Moniteur belge — Belgisch Staatsblad
rue de Louvain, 40-42 — Leuvenseweg 40-42
1000 Bruxelles — 1000 Brussel. — Tel. 512 00 26
CCP 000-2005502-27 — Postgiro 000-2005502-27
Agenzia:
Librairie européenne — Europese Boekhandel
Rue de la Loi 244 — Wetstraat 244
1049 Bruxelles — 1049 Brussel

REGNO UNITO

H.M. Stationery Office
P.O. Box 569
London S.E. 1 — Tel. 01-928 69 77, ext. 365

DANIMARCA

J.H. Schultz — Boghandel
Møntergade 19
DK 1116 København K — Tel. 14 11 95

STATI UNITI D'AMERICA

European Community Information Service
2100 M Street, N.W.
Suite 707
Washington, D.C. 20 037 — Tel. 296 51 31

FRANCIA

*Service de vente en France des publications
des Communautés européennes — Journal officiel*
26, rue Desaix — 75 732 Paris-Cédex 15^a
Tel. (1) 578 61 39 — CCP Paris 23-96

SVIZZERA

Librairie Payot
6, rue Grenus
1211 Genève — Tel. 31 89 50
CCP 12-236 Genève

GERMANIA

Verlag Bundesanzeiger
5 Köln 1 — Postfach 108 006
Telex: Anzeiger Bonn 08 882 595
Tel. (0221) 21 03 48
Postscheckkonto 834 00 Köln

SVEZIA

Librairie C.E. Fritze
2, Fredsgatan
Stockholm 16
Post-Giro 193, Bank Giro 73/4015

GRANDUCATO DEL LUSSEMBURGO

*Ufficio delle pubblicazioni ufficiali
delle Comunità europee*
Case postale 1003 — Luxembourg
Tel. 49 00 81 — CCP 191-90
Compte courant bancaire: BIL 8-109/6003/300

SPAGNA

Libreria Mundi-Prensa
Castelló 37
Madrid 1 — Tel. 275 46 55

IRLANDA

Stationery Office — The Controller
Beggars Bush
Dublin 4 — Tel. 76 54 01

ALTRI PAESI

*Ufficio delle pubblicazioni ufficiali
delle Comunità europee*
Case postale 1003 — Luxembourg
Tel. 49 00 81 — CCP 191-90
Compte courant bancaire: BIL 8-109/6003/300

CDNA054071TC

Tutte le relazioni scientifiche e tecniche pubblicate dalla Commissione delle Comunità europee sono segnalate nel periodico mensile «euro-abstracts». Per abbonamenti (1 anno: FB 1 025) e richieste di numeri di saggio, rivolgersi all' indirizzo qui sotto.

Prezzo : FB 140,-