



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Monitoraggio del deposito dei rifiuti radioattivi: confronto tra metodiche analitiche radiometriche, spettrometriche e spettroscopiche classiche ed avanzate, per l'identificazione ed analisi degli isotopi mobili

C. Andreozzi, P. Bartolomei, R. Lorenzelli, E. Nava, A. Piccoli, A. Rizzo, S. Salvi, J. De Sanctis, M. Ferrando, M. Poli

MONITORAGGIO DEL DEPOSITO DEI RIFIUTI RADIOATTIVI: CONFRONTO TRA METODICHE ANALITICHE RADIOMETRICHE, SPETTROMETRICHE E SPETTROSCOPICHE CLASSICHE ED AVANZATE, PER L'IDENTIFICAZIONE ED ANALISI DEGLI ISOTOPI MOBILI

C. Andreozzi, R. Lorenzelli, E. Nava, A. Piccoli, A. Rizzo, S. Salvi, J. De Sanctis, M. Ferrando, M. Poli – ENEA

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in materia nucleare

Responsabile del Progetto: Paride Meloni, ENEA

Titolo

Monitoraggio del deposito dei rifiuti radioattivi: Confronto tra metodiche analitiche radiometriche, spettrometriche e spettroscopiche classiche ed avanzate, per l'identificazione ed analisi degli isotopi mobili

Descrittori

Tipologia del documento:

Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca "Nuovo nucleare da fissione"

Argomenti trattati: Trattamento e stoccaggio dei rifiuti radioattivi

Sommario

La messa a punto di metodi di analisi di nuclidi stabili ed instabili che abbiano un elevato grado di accuratezza è di notevole importanza in molteplici campi di applicazione, compreso il monitoraggio dei depositi di rifiuti radioattivi. In questo lavoro sono illustrati e confrontati i principali metodi di misura per alcuni isotopi dei nuclidi di idrogeno, carbonio, iodio, cloro e xeno la cui importanza ai fini del deposito dei rifiuti è stata evidenziata nel rapporto "Il monitoraggio ambientale nei depositi di rifiuti radioattivi per le valutazioni di impatto ambientale e di Safety Assessment" della corrente annualità dell'AdP. In particolare, dopo aver illustrato i principali metodi di misura utilizzati per la misura degli isotopi stabili e quelli impiegati per la misura degli instabili, l'attenzione di questo lavoro è stata focalizzata sul confronto delle diverse tecniche per la misura di trizio, ^{14}C , ^{36}Cl e ^{129}I . Inoltre, sono illustrate le attività in corso per realizzare un sistema di campionamento e misura di radioxeno presso i laboratori ENEA.

Note

Lavoro svolto in esecuzione della linea progettuale LP2 dell'Accordo di Programma ENEA-MSE, PAR2010-2011, obiettivo E2

Autori: C. Andreozzi, P. Bartolomei, R. Lorenzelli, E. Nava, A. Piccoli, A. Rizzo, S. Salvi, J. De Sanctis, M. Ferrando, M. Poli

Copia n.

In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	19/09/2012	NOME	Antonietta Rizzo	Alfredo Luce	Paride Meloni
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

Sommario

1. INTRODUZIONE	5
2. METODI DI MISURA DEGLI ISOTOPI STABILI	6
2.1. La spettrometria ottica di emissione (OES)	6
2.2. La spettrometria di massa a rapporto isotopico (IRMS)	7
2.3. La spettrometria di massa molecolare	9
3. METODI DI MISURA DEGLI ISOTOPI INSTABILI	9
3.1. Metodi radiometrici	10
3.2. Spettrometria di massa	12
3.3. Confronto tra metodi radiometrici e di spettrometria di massa per la determinazione di radionuclidi	12
4. IDROGENO	14
4.1. Determinazione di isotopi stabili dell'idrogeno in acqua mediante spettroscopia laser	16
4.2. Metodi radiometrici per la determinazione del trizio	18
4.2.1. Determinazione del trizio in acqua	18
4.2.2. Determinazione del trizio in aria	19
4.2.3. Determinazione del trizio in composti organici	19
4.2.4. Determinazione del trizio in altre matrici	19
4.2.5. Determinazione del trizio dopo conversione in Benzene	20
4.3. Determinazione del trizio mediante spettrometria di massa	20
4.4. Metodo radiometrico e spettrometria di massa a confronto	21
5. CARBONIO	22
5.1. Determinazione radiometrica del ^{14}C	24
5.1.1. Determinazione di ^{14}C come carbonato di calcio mediante LSC	27
5.1.2. Determinazione di ^{14}C legato ad ammine mediante LSC	27
5.1.3. Determinazione di ^{14}C in benzene mediante LSC	28
5.2. Determinazione degli isotopi del carbonio tramite AMS	28
5.3. Metodo radiometrico e AMS a confronto	31
5.4. Determinazione degli isotopi del carbonio mediante un "Isotopic Carbon Analyser" (toc-CRDS)	33
6. IODIO	36
6.1. Determinazione delle forme chimiche dello iodio stabile mediante IC-ICP-MS (Ionic Chromatography - ICP-MS)	38
6.2. Determinazione dello ^{129}I mediante metodi radiometrici	39
6.3. Determinazione dello ^{129}I mediante Neutron activation analysis (NAA)	40
6.4. Determinazione dello ^{129}I mediante AMS	42
6.5. Separazione radiochimica dello ^{129}I	42

6.6.	Separazione mediante estrazione.....	44
6.7.	Determinazione dello ¹²⁹ I mediante ICP-MS	47
6.8.	Determinazione dello ¹²⁹ I mediante ICP-CC-QMS	48
6.9.	Determinazione dello ¹²⁹ I mediante DRC-ICP-MS	53
6.10.	Metodi radiometrici e di spettrometria di massa a confronto.....	54
7.	CLORO.....	57
7.1.	Determinazione del cloro-36 mediante LSC.....	58
7.2.	Determinazione del cloro-36 mediante AMS	59
7.3.	Metodo di preparazione del campione per misura mediante LSC e AMS.....	59
7.3.1.	Metodo di separazione di Cl/I mediante resina cromatografica di estrazione	60
7.4.	Determinazione del cloro-36 in acciaio, grafite, e cemento mediante estrazione e scambio ionico	61
7.5.	Metodo radiometrico e spettrometria di massa a confronto	62
8.	XENON	64
	Bibliografia	70

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1	Confronto tra alcune tecniche strumentali per la misura di isotopi stabili.....	8
Tabella 2.	Tempo di dimezzamento e attività specifica di alcuni radionuclidi con T _{1/2} >10anni.....	11
Tabella 3	Elenco degli elementi trattati e dei relativi isotopi.	13
Tabella 4	Principali metodi di misurazione per alcuni radionuclidi beta-emettitori (T _{1/2} >10anni).....	14
Tabella 5	Isotopi dell'idrogeno	15
Tabella 6	Confronto tra il metodo laser e l'IRMS per l'analisi di campioni di acqua pesante.....	17
Tabella 7	Gli isotopi del carbonio	22
Tabella 8	Confronto tra il metodo radiometrico e la spettrometria di massa	31
Tabella 9	Sensibilità analitica del metodo radiometrico e della spettrometria di massa	32
Tabella 10	Fonti di errore nelle datazioni radiocarboniche	33
Tabella 11.	Gli isotopi dello iodio ^b	36
Tabella 12	Elenco delle più importanti reazioni di ossidazione/riduzione.....	44
Tabella 13.	Rapporto isotopico ¹²⁹ I/ ¹²⁷ I per un campione acquoso e un campione solido.	49
Tabella 14.	Limiti di rilevabilità per lo ¹²⁹ I in campioni liquidi e solidi utilizzando differenti tecniche di spettrometria di massa.....	52
Tabella 15.	Confronto del rapporto isotopico ¹²⁹ I/ ¹²⁷ I misurato in un campione di riferimento mediante ICP-CC-MS ed i ranges di limiti di rilevabilità per il rapporto ¹²⁹ I/ ¹²⁷ I in terreni mediante RNAA e AMS.	53
Tabella 16.	Confronto tra il metodo radiometrico e la spettrometria di massa per la determinazione dello ¹²⁹ Iodio	56
Tabella 17.	Isotopi del cloroa	57

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	4	72

INDICE DELE FIGURE

Figura 1 - a) Principio di funzionamento del CRDS;	35
Figura 2. Schema del metodo di separazione dello ^{129}I da una resina a scambio ionico proveniente da una centrale nucleare.	45
Figura 3. Schema della procedura analitica per la determinazione dello ^{129}I mediante NAA.	46
Figura 4. Diagramma schematico di un ICP-CC-QMS collegato con il dispositivo per l'introduzione dello iodio in fase gassosa.	48
Figura 5. Diagramma schematico del dispositivo di introduzione del campione con il "cooling finger"..	50
Figura 6. Misura, mediante ICP-CC-MS, di due differenti campioni di suolo analizzati con (■) e senza l'utilizzo del "cooling finger" (♦).	51
Figura 7. Schema che riassume il metodo di separazione del Cl-/I-.	61
Figura 8: Prima fase: campionamento ed adsorbimento dei gas nobili.	64
Figura 9: Seconda fase: (a) prima estrazione, purificazione e adsorbimento del campione di gas su una seconda colonna di carboni attivi; (b) seconda estrazione e riempimento del contenitore di misura.	66
Figura 10: Riscaldatore per l'estrazione dei gas nobili dalla colonna dei carboni attivi.	67
Figura 11: Rivelatore a basso fondo della ORTEC (HPGe N-type), inserito nel pozzo di schermaggio di piombo.	67
Figura 12: Rivelatore al germanio a Basso Fondo della CANBERRA (a sinistra). Costruzione del pozzetto in piombo in cui sarà inserito il rivelatore (a destra)	68

Nota: Il lavoro presentato in questo rapporto è stato svolto in collaborazione con il progetto ENEA Tecnopolo di Bologna – Laboratorio Tracciabilità

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	5	72

1. INTRODUZIONE

La determinazione precisa ed accurata dei rapporti isotopici di nuclidi naturali ed artificiali a lunga vita è particolarmente importante in tutte le attività di monitoraggio dell'ambiente, di studio della migrazione dei radionuclidi, di datazione dei materiali, di controllo di qualità nell'industria nucleare e negli impianti nucleari di potenza, di riprocessamento e nei depositi per i rifiuti radioattivi, oltre ad avere ulteriori applicazione anche in campo medico e biologico

Lo **studio degli isotopi stabili** si basa sulla loro distribuzione nelle diverse fasi (solida, liquida, gassosa) come traccianti dell'origine dell'elemento. La distribuzione isotopica stabile degli elementi dipende dall'origine e dall'evoluzione dei composti di cui fanno parte, quindi la composizione isotopica permette di identificare e quantificare sostanze aventi la stessa struttura chimica, ma provenienti da materie prime diverse o elaborate con processi differenti, ad esempio, una sintesi biologica e una industriale. Attualmente gli isotopi stabili sono usati in campi differenti e in una molteplicità di applicazioni, in archeologia, in geochimica, in campo farmaceutico, nelle scienze forensi, nel controllo antidoping, nella chimica ambientale e anche nel campo dell'arte. Molteplici sono le applicazioni nella ricerca in biologia e medicina, dalla determinazione del turnover di substrati quali aminoacidi, glucosio e acidi grassi alla misura della spesa energetica, alla composizione corporea o alla più recente proteomica.

L'analisi degli **isotopi instabili** trova principali applicazioni in geocronologia (^{14}C , ^{10}Be , ^{210}Pb , ecc.) e negli studi ambientali o paleoclimatici, in cui essi vengono utilizzati principalmente come traccianti per il monitoraggio dei fenomeni che interessano i diversi compartimenti ambientali.

La messa a punto di metodi di analisi di nuclidi stabili ed instabili che abbiano un elevato grado di accuratezza è di notevole importanza in molteplici campi di applicazione, compreso il monitoraggio dei depositi di rifiuti radioattivi.

In questo lavoro sono illustrati e confrontati i principali metodi di misura per alcuni isotopi dei nuclidi di idrogeno, carbonio, iodio, cloro e xeno la cui importanza ai fini del deposito dei rifiuti è stata evidenziata nel rapporto "Il monitoraggio ambientale nei depositi di rifiuti radioattivi per le valutazioni di impatto ambientale e di Safety Assessment" della corrente annualità dell'AdP.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	6	72

In particolare, dopo aver illustrato i principali metodi di misura utilizzati per la misura degli isotopi stabili e quelli impiegati per la misura degli instabili, l'attenzione di questo lavoro è stata focalizzata sul confronto delle diverse tecniche per la misura di trizio, ^{14}C , ^{36}Cl e ^{129}I . Inoltre, sono illustrate le attività in corso per realizzare un sistema di campionamento e misura di radioxeno presso i laboratori ENEA.

2. METODI DI MISURA DEGLI ISOTOPI STABILI

La misura degli isotopi stabili può essere effettuata sia mediante **spettrometria ottica** che **spettrometria di massa**.

Nel primo caso sebbene la **spettrometria ottica di emissione (OES)** sia in grado di determinare con facilità isotopi tipo ^{15}N , essa presenta alcuni problemi nei confronti di altri, ad esempio il ^{13}C . Inoltre, pur essendo una tecnica relativamente semplice, veloce e che richiede piccole quantità di campione, la sua precisione risulta essere inadeguata per certe applicazioni.

Nel secondo caso, le tecniche utilizzate sono la **spettrometria di massa a rapporto isotopico (IRMS)** e la **spettrometria di massa molecolare**.

2.1. La spettrometria ottica di emissione (OES)

La spettrometria ad emissione ottica (quantometria) è una tecnica utilizzata principalmente per l'analisi quali-quantitativa di campioni solidi metallici, eseguita direttamente sul campione senza alcun pretrattamento chimico, previa smerigliatura superficiale per rimuovere eventuali ossidazioni e contaminazioni.

La superficie piana del campione, viene posizionata sull'apposito stativo, dove il campione stesso va a costituire l'anodo di un circuito.

Una rapida serie di microscariche elettriche ad alta energia (scintillazione) sono prodotte tra l'elettrodo (il catodo) e la superficie del campione (che funge da anodo) in un flusso di argon.

Le scariche costituiscono la sorgente di eccitazione, in quanto localmente provocano, nell'ordine, la fusione del metallo, la sua vaporizzazione e quindi l'eccitazione degli elementi costituenti.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	7	72

Gli atomi non permangono nei loro stati eccitati (instabili) e ritornano alle condizioni originarie (energeticamente stabili) attraverso l'emissione di radiazioni, ciascuna caratterizzata da:

- ✓ una lunghezza d'onda caratteristica dell'elemento emittente;
- ✓ una intensità proporzionale alla concentrazione dell'elemento emittente.

Le radiazioni vengono successivamente diffratte da appositi sistemi ottici e colpiscono infine un rivelatore del tipo CCD (*charged- coupled device*). A questo punto, ogni lunghezza d'onda viene identificata e quindi quantificata per confronto con curve di taratura, già realizzate mediante l'analisi di materiali di riferimento certificati.

Questa tecnica è utilizzata per la:

- verifica della conformità specifica di leghe;
- identificazione di metalli e leghe incognite;
- analisi di C, N, P, S in leghe metalliche;
- analisi quali-quantitativa di leghe metalliche.

2.2. La spettrometria di massa a rapporto isotopico (IRMS)

Tale tecnica pur avendo un'elevata precisione analitica è contraddistinta da lunghi tempi di preparazione del campione, richiede gas standard di riferimento di composizione molto simile al campione e non consente un'analisi in continuo e completamente automatizzata in quanto la preparazione del campione è fatta indipendentemente.

Per sopperire a tale carenze analitiche è stata sviluppata una variante della IRMS denominata **CF-IRMS (*Continuous-flow isotope ratio mass spectrometry*)**; in questo caso, un'unità di pretrattamento in flusso continuo di elio, trasforma, per combustione catalitica, gli elementi presenti nel campione e negli standard nei rispettivi gas (H_2 , CO_2 , N_2 , SO_2). La miscela gassosa, dopo purificazione, viene quindi introdotta direttamente nello spettrometro di massa attraverso una semplice interfaccia costituita da un capillare munito di valvola a spillo, per la regolazione della pressione di ingresso.

Attualmente esistono due varianti della CF-IRMS:

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	8	72

- **ANCA-MS (*Automated Nitrogen and Carbon Analysis-MS*)**, che prevede la produzione dei gas e la loro purificazione prima della separazione gas-cromatografica e dell'analisi IRMS;
- **GC-C-IRMS (*Gas Chromatography-Combustion-MS*)**, che prevede prima la separazione gas-cromatografica seguita poi dalla produzione e purificazione dei gas prima dell'analisi IRMS.

La prima ha trovato applicazione soprattutto in campo ambientale e consente la misura degli isotopi stabili di C e N presenti nel campione *in toto*; mentre la seconda è utilizzata in campo biomedico ed alimentare, soprattutto nella versione ad alta risoluzione (**HRGC-C-MS**) e consente la misura dell'abbondanza isotopica di C e N presenti in singoli composti costituenti il campione. La sensibilità del GC-C-IRMS è tale da poter rilevare un rapporto tracciante su tracciato (mol/mol) al di sotto di 10^{-5} .

In Tabella 1 è mostrato un confronto tra varie tecniche di misurazione di isotopi stabili.

Tabella 1 Confronto tra alcune tecniche strumentali per la misura di isotopi stabili

PARAMETRO	OES	IRMS	ANCA-MS
Tempo di analisi (min)	3	10	4
Tipo di campione	N ₂ gas	N ₂ , CO ₂ , SO ₂ , H ₂ gas	Solido, liquido
Isotopo misurato	Solo ¹⁵ N	¹⁵ N, ¹³ C, ¹⁸ O, ³⁴ S, ² H	¹⁵ N, ¹³ C, ¹⁸ O

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	9	72

2.3. La spettrometria di massa molecolare

Gli spettrometri di massa molecolari sono usati per varie applicazioni che comprendono l'analisi di molecole, o matrici biologiche complesse. La maggioranza degli studi per l'analisi dell'arricchimento del ^{13}C viene fatta con MS accoppiati ad un GC, aventi:

- ✓ una sorgente, in grado di ionizzare l'analita, operante in impatto elettronico o in ionizzazione chimica;
- ✓ un quadrupolo come analizzatore di masse in grado di separare gli ioni in base al loro rapporto massa/carica (m/z);
- ✓ un rivelatore, di solito un dinodo, in grado di amplificare la debolissima corrente prodotta dagli ioni che hanno superato l'analizzatore.

Per la misurazione di rapporti isotopici gli spettrometri di massa a singolo quadrupolo devono operare in modalità SIM (*selected ion monitoring*), selezionando cioè la singola massa, in modo da aumentare la sensibilità. Tuttavia, anche operando in tale modalità, la limitata accuratezza e precisione rende necessario operare un arricchimento dei campioni. In altre parole gli spettrometri di massa a singolo quadrupolo non permettono di ottenere informazioni accurate e precise a livelli di abbondanze naturali. La misurazione contemporanea di due o tre forme isotopomeriche effettuata con la GC-C-IRMS permette, invece, di misurare composizioni isotopiche a bassi arricchimenti e a livelli di abbondanze naturali con un'alta accuratezza e precisione. Questo significa anche che piccole quantità dell'isotopo più pesante possono essere rilevate in presenza di elevate quantità dell'isotopo più leggero.

3. METODI DI MISURA DEGLI ISOTOPHI INSTABILI

Per quanto riguarda i metodi di misura degli isotopi instabili, in questi ultimi anni si è registrata l'affermazione e l'espansione di tecniche di misura quali la spettrometria di massa e la scintillazione liquida, grazie al notevole incremento delle loro *performances* strumentali, che le ha rese più competitive rispetto a tecniche più tradizionali (1). Parallelamente sono stati immessi sul mercato *kit* di reagenti specifici (colonne preimpaccate, liquidi estraenti selettivi) per l'isolamento dei singoli radionuclidi che permettono così analisi anche con un

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	10	72

elevato grado d'automazione. In termini generali i metodi di misura dei radionuclidi possono essere raggruppati principalmente in due categorie: **metodi radiometrici e spettrometria di massa**.

3.1. Metodi radiometrici

I metodi tradizionali di conteggio radiometrico, che si basano sulla misura del decadimento naturale dei radionuclidi, svolgono un ruolo importante nella rilevazione di radionuclidi.

Questi metodi misurano il tasso di decadimento (A , numero di decadimenti per unità di tempo) ed il numero di atomi (N) del radionuclide di interesse, in base alle proprietà statistiche del decadimento stesso, utilizzando l'emivita ($T_{1/2}$) del radionuclide:

$$N = A / \lambda = A / (\ln 2 / T_{1/2}).$$

Il tempo di dimezzamento rappresenta proprio il punto chiave per la determinazione della tecnica strumentale da utilizzare.

La determinazione della maggior parte dei radionuclidi con emivita inferiore ai 10 anni, viene effettuata utilizzando i classici metodi radiometrici. Quando si analizzano, invece, campioni ambientali nell'ambito della gestione dei rifiuti radioattivi, molto spesso viene proprio richiesta l'analisi di radionuclidi con un tempo di dimezzamento superiore a 10 anni. La Tabella 2 elenca alcuni radionuclidi con un tempo di dimezzamento superiore a 10 anni e la loro attività specifica.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	11	72

Tabella 2. Tempo di dimezzamento e attività specifica di alcuni radionuclidi con $T_{1/2} > 10$ anni

Nuclide	Tempo di dimezzamento (y)	Attività specifica (Bq g ⁻¹)	Campo di applicazione
³ H	12.3	3.57×10^{14}	Monitoraggio ambientale
			Smantellamento degli impianti nucleari
			Tracciante in campo ospedaliero
¹⁴ C	5730	1.65×10^{11}	Datazioni del radiocarbonio
			Tracciante in campo ambientale
			Smantellamento degli impianti nucleari
			Smantellamento degli impianti nucleari
³⁶ Cl	3.01×10^5	1.22×10^9	Deposito di rifiuti nucleari
			Tracciante in campo ambientale
			Tracciante in campo ambientale
¹²⁹ I	1.57×10^7	6.49×10^6	Monitoraggio ambientale
			Deposito di rifiuti nucleari

Poiché più breve è il tempo di dimezzamento del radionuclide, maggiore è la sua radioattività specifica, questo significa che il metodo radiometrico (che misura direttamente l'attività specifica) risulta essere più sensibile rispetto ad altre tecniche (es. rispetto alla tecnica della spettrometria di massa).

La **spettrometria di massa**, invece, permette di misurare direttamente il numero di atomi dell'isotopo di interesse (non la loro attività) per cui può essere utilizzata per la determinazione di radionuclidi che hanno tempi di dimezzamento più lunghi, in cui la probabilità del decadimento diventa la caratteristica meno importante rispetto alla presenza dell'isotopo stesso. .

In altre parole, i metodi radiometrici sono generalmente più sensibili a radionuclidi con emivita breve, mentre i metodi di spettrometria di massa sono più sensibili a radionuclidi con emivita lunga, come mostrato in Tabella 2.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	12	72

3.2. Spettrometria di massa

Tra le varie tecniche di spettrometria di massa per la determinazione della concentrazione dei radionuclidi di interesse nelle attività di gestione e di monitoraggio dei rifiuti radioattivi, la **spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)** fornisce la migliore sensibilità ed è in grado di determinare diverse sostanze inorganiche metalliche, e non metalliche, presenti in concentrazioni inferiori a una parte per miliardo. Altri metodi, come la **spettrometria di massa a ionizzazione termica (TIMS)** e la **spettrometria di massa con acceleratore (AMS)** possono garantire, in alcuni casi, una maggiore sensibilità.

Le tecniche sopracitate, includendo anche la **spettrometria di massa a ionizzazione a risonanza (RIMS)**, sono tecniche di spettrometria di massa molto sensibili utilizzate per la determinazione di isotopi a livelli di ultratracce, e sono state ampiamente utilizzate per la determinazione di livelli di radionuclidi dell'ordine dei ppt, e per la determinazione dei rapporti isotopici.

La spettrometria di massa, infatti, è in grado di fornire informazioni precise sul rapporto isotopico di un elemento, che è considerato un *fingerprint* per l'identificazione delle origini dei materiali nucleari.

Metodi di spettrometria di massa come la **spettrometria di massa ad ablazione laser-plasma accoppiato induttivamente (LA-ICP-MS)**, la **spettrometria di massa a scarica a bagliore (GDMS)**, e la **spettrometria di massa di ioni secondari (SIMS)**, consentono la determinazione diretta di radionuclidi in campioni solidi senza alcuna preparazione chimica del campione. Questo rende l'analisi molto semplice e minimizza il rischio di contaminazione del campione in seguito a manipolazione.

3.3. Confronto tra metodi radiometrici e di spettrometria di massa per la determinazione di radionuclidi

La scelta di utilizzo di metodi radiometrici o di spettrometria di massa nell'analisi di radionuclidi dipende direttamente da diversi parametri (2) (3), quali:

- il limite di rilevabilità della tecnica;
- l'accuratezza analitica del metodo;

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	13	72

- la semplicità di utilizzo dello strumento;
- la preparazione del campione in termini di durata e complessità;
- il tempo di conteggio previsto per l'acquisizione dello spettro;
- le interferenze dovute alla modalità di preparazione del campione;
- il costo dell'analisi.

L'elevata sensibilità del metodo radiometrico, specialmente per la determinazione di radionuclidi ad emissione gamma, ed il facile accesso alle apparecchiature di misurazione, permette la determinazione di radionuclidi con emivita breve ($T_{1/2} < 10$ anni) esclusivamente con il metodo radiometrico.

E' necessario invece fare un confronto tra i metodi radiometrici e la spettrometria di massa per la determinazione di radionuclidi con emivita lunga ($T_{1/2} > 10$ anni).

La **Tabella 3** riporta un elenco degli elementi, con i relativi isotopi, presi in considerazione in questo lavoro.

Tabella 3 Elenco degli elementi trattati e dei relativi isotopi.

Elemento	Simbolo	Isotopi ^a
Idrogeno	H	¹ H, ² H, ³ H , ⁴ H, ⁵ H, ⁶ H, ⁷ H
Carbonio	C	⁸ C, ⁹ C, ¹⁰ C, ¹¹ C, ¹² C, ¹³ C, ¹⁴ C , ¹⁵ C, ¹⁶ C, ¹⁷ C, ¹⁸ C, ¹⁹ C, ²⁰ C, ²¹ C, ²² C
Iodio	I	¹²⁷ I, ¹²⁹ I , ¹³¹ I
Cloro	Cl	³² Cl, ³³ Cl, ³⁴ Cl, ³⁵ Cl, ³⁶ Cl , ³⁷ Cl, ³⁸ Cl, ³⁹ Cl, ⁴⁰ Cl, ⁴¹ Cl, ⁴² Cl, ⁴³ Cl

^a In corsivo sono riportati gli isotopi stabili, mentre in grassetto i radionuclidi; gli altri isotopi elencati hanno un'emivita troppo breve per poter essere presi in considerazione.

Per ciascun elemento sono riportati gli isotopi stabili, in corsivo, i radionuclidi, in grassetto, ed i restanti isotopi che hanno un'emivita troppo breve per poter essere presi in considerazione.

Di seguito, in Tabella 4, sono elencati i quattro principali radioisotopi con $T_{1/2} > 10$ anni, il tipo di decadimento ed i rispettivi metodi di misurazione (2).

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	14	72

Tabella 4 Principali metodi di misurazione per alcuni radionuclidi beta-emettitori ($T_{1/2} > 10$ anni)

Nuclide	Tipo di decadimento	$T_{1/2}$ (anni)	Sorgente	Metodo di misurazione
^3H	beta	12.3	Test di armi nucleari	Liquid scintillation counting (LSC)
			Gestione degli impianti nucleari	
			Impianti di ritrattamento	
^{14}C	beta	5730	Radiazione cosmica	Accelerator mass spectrometry (AMS)
			Test di armi nucleari	Liquid scintillation counting (LSC)
			Gestione degli impianti nucleari	
			Impianti di ritrattamento	Gas ionization detectors
^{36}Cl	beta	3.01×10^5	Radiazione cosmica	Accelerator mass spectrometry (AMS)
			Test di armi nucleari	Liquid scintillation counting (LSC)
			Gestione degli impianti nucleari	
			Impianti di ritrattamento	Accelerator mass spectrometry (AMS)
^{129}I	beta	1.57×10^7	Test di armi nucleari	
			Gestione degli impianti nucleari	Neutron activation analysis (NAA)
			Impianti di ritrattamento	Liquid scintillation counting (LSC)

4. IDROGENO

In natura, sono tre gli isotopi dell'idrogeno: il prozio, ^1H , e il deuterio, ^2H , che sono stabili, ed il trizio, ^3H , che è radioattivo. Come riportato nella Tabella 5, l' ^1H è l'isotopo che compone quasi tutto l'idrogeno che si trova in natura (99,985%).

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	15	72

Tabella 5 Isotopi dell'idrogeno

Isotopo	Emivita	Tipo di decadimento	Abbondanza in natura	Valori dei rapporti standard
^1H	STABILE		99,985%	$^2\text{H}/^1\text{H} = 0.00015$
^2H	STABILE		0,015%	
^3H	12,32 anni	β^-	tracce	
^4H	$1,39 \times 10^{-22}$ sec	/	/	
^5H	$>>9.1 \times 10^{-22}$ sec	/	/	
^6H	2.90×10^{-22} sec	/	/	
^7H	2.3×10^{-23} sec	/	/	

Il trizio viene prodotto nell'atmosfera sotto l'azione dei raggi cosmici e artificialmente nei test termonucleari o nella produzione di energia nucleare. É presente nell'ambiente principalmente come acqua triziata (HTO). Il trizio è usato anche a scopo di ricerca per marcature di composti organici e biologici (per lo più per studi di farmacocinetica); per esempio, iniettando nel sangue di pazienti molecole contenenti trizio in quantità limitata si può seguire tramite specifiche apparecchiature mediche la loro concentrazione all'interno di organi e tessuti per verificarne la funzionalità.

Il trizio decade in ^3He con un'emissione β^- a energia massima di 18.6 keV e $t_{1/2}$ di 12.32 anni.

Il trizio di sola origine naturale presente nell'acqua piovana è stimato inferiore a 3.7 Bq L^{-1} .

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	16	72

4.1. Determinazione di isotopi stabili dell'idrogeno in acqua mediante spettroscopia laser

Come descritto nei paragrafi precedenti, gli isotopi stabili dell'idrogeno sono misurati tramite spettrometria di massa, utilizzando la spettrometria di massa a rapporto isotopico (**IRMS**), come mostrato in Tabella 1.

La misura dei rapporti isotopici degli isotopi stabili di idrogeno e ossigeno è largamente utilizzata come tracciante di scelta per lo studio del ciclo dell'acqua in processi idrologici, atmosferici ed ecologici.

Negli ultimi anni, sono stati sviluppati metodi spettroscopici, che utilizzano il laser, meno costosi e di più facile utilizzo dell' IRMS,, ma i risultati ottenuti mostravano una precisione insufficiente per la maggior parte delle applicazioni in ricerca (specialmente per quanto riguarda $\delta^{18}\text{O}$).

Recentemente è stato sviluppato (Los Gatos Research Inc, (4)) uno strumento capace di misurare i rapporti isotopici in campioni acquosi, utilizzando la **spettroscopia laser**.

Questo strumento misura l'assorbimento laser all'interno di una cavità con specchi ad alta riflettività capaci di generare cammini ottici della lunghezza di diversi chilometri fornendo così una netta separazione delle righe di assorbimento laser caratteristiche delle differenti molecole d'acqua.

Lo strumento utilizza una tecnica basata sulla “*Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy*” (**Off-Axis ICOS**) che può generare un cammino ottico di una lunghezza fino a circa 2500 metri utilizzando una cella di 25 cm. Poiché la lunghezza del cammino ottico dipende solo dalle perdite nella cavità, e non dalla traiettoria del fascio unico (come in convenzionali multi-pass cellule o sistemi ringdown cavità; l'allineamento ottico è molto robusto. Queste caratteristiche aumentano significativamente la misura dell'assorbimento ottenendo così, un elevato rapporto segnale-rumore per una misura più precisa degli isotopi.

La tecnica **Off-Axis ICOS** permette di misurare l'assorbimento ad una lunghezza d'onda di 1390 nm per calcolare le concentrazioni molecolari di ^2HHO , HH^{18}O e HHO .

Uno studio della IAEA, presentato a Vienna nel 2009 (5) , riporta un confronto tra la tecnica **IRMS** e la tecnica **Off-Axis ICOS**. Come mostrato in tabella 6, i risultati delle analisi

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	17	72

effettuate su campioni di acqua pesante, utilizzando i due metodi, sono abbastanza comparabili.

Tabella 6 Confronto tra il metodo laser e l'IRMS per l'analisi di campioni di acqua pesante

Metodo/Campione	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
IRMS campione 1	1674±4.6 ^a	Non analizzato
Laser campione 1	1677±6.9 ^b	Non analizzato
IRMS campione 2	26.4±1.4 ^c	13.8±0.1
Laser campione 2	27.8±0.5 ^d	13.9±0.1
IRMS campione 3	28.7±1.4 ^c	14.1±0.1
Laser campione 3	29.3±0.6 ^d	14.2±0.1

^amedia di 3 analisi; ^{ab}media di 11 analisi; ^csingola analisi; ^dmedia di 10 analisi.

Ci sono diversi vantaggi della tecnica laser per l'analisi spettroscopica degli isotopi che la rendono un'opzione interessante:

1. il costo iniziale del strumento laser è sostanzialmente inferiore a uno spettrometro di massa ed in più i costi di gestione sono minimi;
2. non ci sono fasi di preparazione del campione, oltre al trasferimento del campione in fiale per l'autocampionatore,. Ciò significa eliminare tutti gli errori e le contaminazioni derivanti dai passaggi di preparazione;
3. i risultati per $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ si ottengono contemporaneamente in un'unica analisi, inoltre lo strumento laser è in grado di fornire risultati accurati con una precisione di circa 1 ‰ per $\delta^2\text{H}$ e 0,2 ‰ per $\delta^{18}\text{O}$ in campioni di acqua liquida fino ad una concentrazione di sale disciolto di 1000 mg / L;
4. lo strumento e l'autocampionatore hanno un ingombro molto più piccolo di uno spettrometro di massa convenzionale

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	18	72

4.2. Metodi radiometrici per la determinazione del trizio

4.2.1. Determinazione del trizio in acqua

La determinazione del trizio come acqua triziata viene di regola effettuata per mezzo della **scintillazione liquida (LSC)**.

Se l'attività specifica del trizio in acqua è abbastanza alta, circa 1 Bq L^{-1} , il trizio può essere determinato aggiungendo semplicemente il cocktail di scintillazione all'acqua triziata. Per rimuovere possibili interferenti presenti nel campione, si procede solitamente alla purificazione dell'acqua triziata mediante **distillazione**. La distillazione consente la rimozione della maggior parte dei radionuclidi che, essendo presenti in soluzione in forma ionica, non passano nella fase di vapore. Una possibile eccezione è lo iodio volatile nella forma I_2 . La preventiva alcalinizzazione del campione ($\text{pH} > 9$) e l'aggiunta di tiosolfato di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) riduce I_2 a I^- impedendo il suo passaggio nel distillato. L'aggiunta di un agente ossidante viene consigliato in alcuni metodi per favorire la distruzione di sostanze organiche volatili eventualmente presenti.

Un altro possibile interferente è il **radiocarbonio**, ^{14}C , che potrebbe essere rilasciato sotto forma di CO_2 durante la distillazione. La presenza di CO_2 nel distillato può essere eliminata con la preventiva aggiunta di Na_2CO_3 . In tal modo, il valore di pH è abbastanza alto da tenere il carbonio in soluzione sotto forma di carbonato.

L'eliminazione di possibili interferenti è molto importante per la determinazione del trizio, in quanto l'energia beta di emissione di tale isotopo è molto bassa, rendendo così il metodo di misurazione molto sensibile ad effetti di *quenching*.

Dopo la procedura di distillazione, il campione è miscelato con il cocktail di scintillazione.

La sensibilità del metodo (senza procedure di arricchimento isotopico) dipende sia dalle condizioni di misura (tipo di liquido scintillante e quantità di acqua miscibile in esso) che dal tipo di strumento utilizzato.

Indicativamente la sensibilità varia tra $10\text{-}15 \text{ Bq L}^{-1}$ per uno strumento standard e $2\text{-}4 \text{ Bq L}^{-1}$ per uno ad ultrabasso fondo. Utilizzando strumenti ultra-basso fondo è dunque possibile raggiungere sensibilità che consentono spesso anche la misura dei livelli ambientali senza ricorrere all'arricchimento isotopico.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	19	72

La disponibilità di strumenti ad elevate prestazioni (e le relativamente elevate concentrazioni di trizio da determinare nei casi in cui il trizio è impiegato come marcatore di molecole biologiche) rende perciò sempre meno attuale l'impiego dei metodi di arricchimento isotopico.

Se l'attività specifica del trizio in acqua è bassa ($< 1 \text{ Bq L}^{-1}$), il conteggio diretto mediante scintillazione liquida è molto difficile, quindi c'è bisogno di procedure di arricchimento isotopico, di solito ottenuto mediante elettrolisi.

4.2.2. Determinazione del trizio in aria

La determinazione del trizio nell'aria viene effettuata per mezzo della **scintillazione liquida (LSC)**, dopo adsorbimento dell'HTO presente nell'aria su colonne di silice o su setacci molecolari. L'acqua intrappolata sulla colonna viene fatta evaporare mediante riscaldamento, e poi fatta ricondensare. Il campione di acqua così ottenuto è sottoposto alla procedura di distillazione, descritta prima, e poi è misurato mediante LSC.

4.2.3. Determinazione del trizio in composti organici

La determinazione del trizio non come acqua triziata ma in composti organici marcati, comporta la distruzione completa della matrice per combustione ($60\text{-}80^{\circ}\text{C}$) in atmosfera controllata di argon e ossigeno. La combustione ad elevata temperatura decompone la matrice originaria in acqua e anidride carbonica. L'acqua (contenente il trizio) viene condensata per raffreddamento e misurata, dopo distillazione, tramite LSC. È necessaria, per questo tipo di analisi, un'apparecchiatura relativamente complessa, dotata di sistema di purificazione dei gas, camera di combustione e trappole per la raccolta dei prodotti di combustione come descritto nella metodica citata.

4.2.4. Determinazione del trizio in altre matrici

La tecnica di misura rimane la stessa, mentre la tecnica di estrazione e purificazione dell'acqua dal campione in esame viene modificato parzialmente a seconda dei casi.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	20	72

L'EPA (U.S. Environmental Protection Agency) consiglia di effettuare l'estrazione dell'acqua triziata da generiche matrici biologiche (latte, urina, vegetali) e dal terreno con il metodo della **distillazione azeotropica**. Al campione viene aggiunto cicloesano e la distillazione viene effettuata in un apposito apparato (dispositivo di Markusson). Il condensato si smiscela in due fasi, quella acquosa viene raccolta e misurata per scintillazione.

4.2.5. *Determinazione del trizio dopo conversione in Benzene*

Il trizio può essere convertito in Benzene mediante un metodo descritto nella sessione successiva, quando verrà trattata la determinazione del carbonio. Questo metodo, comunque, non porta ad un miglioramento nei limiti di rilevabilità del trizio, ed essendo un metodo molto più laborioso della distillazione, non è molto utilizzato.

4.3. Determinazione del trizio mediante spettrometria di massa

I livelli di trizio possono essere misurati anche mediante spettrometria di massa, e più precisamente tramite spettrometria di massa per la determinazione dell'elio, ^3He , e spettrometria di massa con acceleratore (**AMS**).

- ✓ La spettrometria di massa per la determinazione dell'elio, ^3He , è un metodo indiretto di misurazione del trizio. In questo caso, l'elemento che viene quantificato è l' ^3He , un prodotto di decadimento del trizio.

Il campione di trizio, infatti, viene prima degasato per eliminare l' ^3He già presente nel campione e poi viene conservato per una settimana o un paio di mesi, a seconda della quantità di trizio iniziale presente nel campione, per permettere la produzione di ^3He dal decadimento del trizio.

L'elio prodotto dal trizio viene rimosso dal campione acquoso mediante riscaldamento a 90°C per circa 10 minuti, utilizzando un contenitore da vuoto in acciaio, che poi è tenuto in azoto liquido per 15 minuti per immobilizzare il trizio nel campione acquoso.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	21	72

Infine, l'elio prodotto dal trizio è rimosso facendo uscire i gas di testa dal contenitore ed è purificato attraverso contenitori in titanio a 400°C e successivamente attraverso carboni attivi tenuti in azoto liquido.

L³He purificato è direttamente misurato con uno spettrometro di massa per gas nobili.

- ✓ La spettrometria di massa con acceleratore (**AMS**), invece, prevede il rilascio del trizio dal campione e la sua conversione in H₂ gassoso, che poi è fatto adsorbire su un supporto metallico (come il titanio) e direttamente misurato mediante AMS.

Il trizio adsorbito sul composto metallico viene introdotto nella sorgente di ioni ed atomizzato da un fascio di ioni Cs⁺. In questo modo il trizio è rilasciato sotto forma di ioni T⁻, che vengono selezionati mediante un deflettore magnetico ed accelerati tramite un acceleratore ad un voltaggio di 1.5 MeV.

Dopo l'analisi con il deflettore magnetico, gli ioni trizio sono misurati sulla superficie del rivelatore.

4.4. Metodo radiometrico e spettrometria di massa a confronto

A causa della sua breve emivita (12.32 anni), e quindi della sua elevata radioattività specifica (3.6×10^{14} Bq g⁻¹), i metodi radiometrici sono molto sensibili per la determinazione del trizio.

Ad esempio è stato riportato un limite di rilevabilità di 50 mBq (1×10^{-16} g) ed un tempo di conteggio pari a 50 minuti, per la determinazione del trizio in scorie nucleari mediante LSC.

Come già descritto in precedenza, il trizio può anche essere misurato mediante spettrometria di massa per la determinazione dell'elio e per misura diretta tramite AMS.

La spettrometria di massa per ³He è un metodo molto più sensibile dell'LSC. La misura dura 90 minuti ed il limite di rilevabilità è di circa 200 atomi di ³He, corrispondenti ad un valore limite di 0.5 mBq L⁻¹ in 500 ml di acqua per un tempo di crescita di 10 giorni, e di 0.05 mBq L⁻¹ per un tempo di crescita di 3 mesi. L'inconveniente principale di questo metodo è il lungo tempo di analisi, che deriva dall'aumento di ³He dal decadimento di trizio; inoltre, la preparazione del campione prevede tempi e processi lunghi e laboriosi.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	22	72

Un metodo ugualmente sensibile per la determinazione del trizio è la spettrometria di massa con acceleratore (AMS), il cui limite di rilevabilità è di 1mBq. Il vantaggio principale di questo metodo è l'analisi di piccole quantità di campione (fino a 2 mg di idrogeno), che è molto adatto per l'analisi di campioni biologici. Questo metodo prevede prima il rilascio del trizio dal campione, poi la conversione in gas di idrogeno che viene successivamente assorbito su metallo (cioè Ti), e poi misurato mediante AMS. La preparazione del campione più complicata rispetto alla LSC ed il costo elevato della strumentazione, rendono l'applicazione di questo metodo per la determinazione del trizio molto limitata.

In analisi di routine, l'LSC è ancora il metodo più utilizzato per la determinazione del trizio in campioni ambientali e di rifiuti.

5. CARBONIO

Per quanto riguarda il carbonio, esistono in natura tre isotopi: il 99% degli atomi di carbonio è costituito da ^{12}C (carbonio-12), circa l'1% da ^{13}C (carbonio-13) e solamente poco più di **un atomo ogni mille miliardi è di ^{14}C** (carbonio-14), come mostrato in Tabella 7.

Tabella 7 Gli isotopi del carbonio

Isotopo	Emivita	Tipo di decadimento	Abbondanza isotopica	Valori dei rapporti standard
^8C	$2.0 \times 10^{-21} \text{ s}$	2p	/	
^9C	126.5 ms	β^+	/	
		β^+		
		β^+		
^{10}C	19.290 s	β^+	/	
^{11}C	20.334 min	β^+	/	
^{12}C	STABILE		98,93%	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0.0108$ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1 \cdot 10^{-12}$
^{13}C	STABILE		1.07%	
^{14}C	$5.70 \cdot 10^3$ anni	β^-	$< 10^{-12}\%$	

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	23	72

^{15}C	2.449 s	β^-	/	
^{16}C	0.747 s	β^-	/	
		β^-		
^{17}C	193 ms	β^-	/	
		β^-		
^{18}C	92 ms	β^-	/	
		β^-		
^{19}C	46.2 ms	β^-	/	
		β^-		
		β^-		
^{20}C	16 ms	β^-	/	
		β^-		
^{21}C	<30 ns		/	
^{22}C	6.2 ms	β^-	/	

Come descritto nei paragrafi precedenti, gli isotopi stabili del carbonio sono misurati tramite spettrometria di massa a rapporto isotopico (IRMS) e tramite la **ANCA-MS**, una variante dell'IRMS (Tabella 1).

Il ^{14}C ha sia un'origine naturale che artificiale (6). Viene infatti prodotto naturalmente dall'interazione dei raggi cosmici con l'azoto presente nell'atmosfera e artificialmente nei reattori nucleari. I test nucleari in atmosfera degli anni '50-'60 hanno aumentato artificialmente i livelli presenti in natura..

La determinazione del radiocarbonio ha numerose applicazioni in archeologia e geologia, in quanto permette di “datare” una particolare matrice contenente carbonio, e per fare questo è

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	24	72

necessario confrontare la **radioattività specifica della matrice**, oppure il **rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$** , con quelli di uno “standard moderno” attraverso due metodi principali:

- **metodo radiometrico** mediante un contatore proporzionale a gas o mediante scintillazione liquida (LSC);
- **metodo spettrometrico** mediante spettrometria di massa con acceleratore (AMS).

Con il metodo radiometrico, il ^{14}C residuo viene rilevato al conteggio delle emissioni di particelle beta, ed ha pertanto un'efficienza di conteggio inferiore al 100%. Questo influenza la sensibilità del metodo, inoltre, considerando il *background* (rumore di fondo), spesso, per accumulare un conteggio statisticamente accettabile, occorre avere a disposizione un sufficiente numero di atomi di ^{14}C ed effettuare conteggi di lunga durata..In compenso il metodo è relativamente economico.

Il secondo metodo (AMS), misura direttamente “tutti” gli atomi di carbonio, pertanto, anche se, l'efficienza di conteggio in questo caso, non è mai del 100%, la sensibilità è circa 1000-10000 volte maggiore rispetto alla LSC. Bastano pertanto quantità inferiori ad 1 mg di carbonio puro e l'analisi dura pochi minuti ma, in compenso l'apparecchiatura necessaria ha un costo enormemente maggiore, che si ripercuote in parte anche su quello dell'analisi.

5.1. Determinazione radiometrica del ^{14}C

Nel metodo radiometrico il campione viene trattato in modo da ottenere la sua completa degradazione dei composti contenenti ^{14}C a CO_2 , la quale può essere adsorbita in opportune miscele di liquidi scintillanti o trasformata, mediante un processo piuttosto complesso, in benzene, che viene successivamente aggiunto al liquido scintillante e contato.

Pretrattamento del campione

Sia il campione, sia lo standard moderno, sia il “bianco”, per poter essere misurati, devono subire un trattamento chimico che li trasformi in una forma utilizzabile dallo strumento; tuttavia, prima di procedere alla trasformazione chimica, il campione deve subire una serie di “pretrattamenti” necessari ad eliminare ogni contaminazione da matrici contenenti carbonio non endogeno,, nonché a fargli assumere una consistenza adatta alle successive manipolazioni.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	25	72

Si effettua dapprima un pretrattamento fisico, seguito da uno chimico:

- Il **pretrattamento fisico** consiste in genere nell'asportazione meccanica delle zone più esterne del campione, le più suscettibili ad essere contaminate da sorgenti estranee di radiocarbonio.
- Il **pretrattamento chimico** varia a seconda della natura del campione da datare e dal tipo di inquinanti che si sospettano essere presenti: in buona parte dei casi, si effettua il cosiddetto “**ciclo AAA**” (acido-alcalino-acido) che consiste in un primo trattamento a caldo con acido cloridrico (HCl) diluito, atto ad eliminare eventuali tracce di calcare; ne segue poi uno alcalino con idrossido di potassio (NaOH) per eliminare gli acidi umici di origine organica; si esegue quindi un nuovo trattamento acido per eliminare l'eventuale carbonato di calcio formatosi a causa dell'anidride carbonica assorbita dall'idrossido durante il trattamento alcalino.

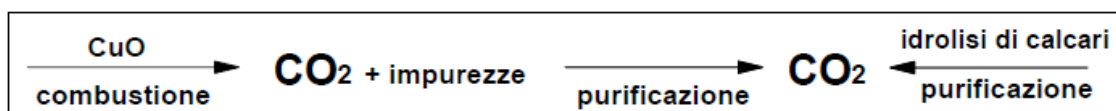
Spesso viene effettuato anche un lavaggio con **solventi organici** per eliminare **grassi, resine, cere** ed altre sostanze liposolubili.

Trattamento chimico del campione

Dopo il pretrattamento (fisico e chimico), il campione da datare, lo standard moderno ed il “bianco” devono subire un trattamento chimico per trasformare il carbonio presente in una specie chimica idonea alla misurazione del decadimento beta.

La prima fase consiste nella completa ossidazione della matrice con produzione di anidride carbonica: se si tratta di materiale organico, questo viene bruciato a 750°C in presenza di ossigeno e di ossido di rame come catalizzatore; se invece si ha a che fare con materiale carbonatico (es. conchiglie), esso viene idrolizzato con acido cloridrico.

In ambedue i casi si forma **anidride carbonica** (biossido di carbonio, CO₂), che verrà purificato:



Se si effettua la datazione per via **radiometrica**, si può utilizzare un **contatore proporzionale a gas**, utilizzando direttamente l'anidride carbonica (CO₂), oppure trasformandola in metano o acetilene, oppure tramite la tecnica della **scintillazione liquida**.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	26	72

Small gas counters

Dagli anni 80 sono stati realizzati dei **contatori proporzionali a gas di piccole dimensioni** (pochi mL), che richiedono quindi una quantità di sostanza di partenza minore rispetto al passato e, a volte, anche rispetto ai *beta counters* a scintillazione liquida; pur non essendo sensibili come i sistemi AMS, sono comunque molto più economici e molto meno ingombranti.

Il contatore proporzionale a gas è costituito da un tubo metallico (es. rame) chiuso alle estremità da due “tappi” isolanti (es. quarzo sintetico), al centro del quale è teso un elettrodo metallico (anodo, es. di acciaio dorato) che viene tenuto ad un potenziale positivo rispetto al tubo stesso (circa 1000 V).

Quando una particella beta (elettrone) viene emessa per il decadimento di un atomo di ^{14}C , si muove verso l'anodo positivo, ionizzando altre molecole.

La tensione deve essere tale da permettere la formazione di una “valanga” di elettroni che crei un segnale proporzionale all'energia della particella beta stessa: come nel caso della scintillazione liquida, anche qui è possibile selezionare una “finestra” adatta ad escludere il più possibile l'interferenza di radiazioni diverse da quelle del radiocarbonio.

Un sensore a scintillazione solida parallelo al tubo e montato in anticoincidenza con il contatore a gas, serve a sottrarre i conteggi dovuti a raggi cosmici. L'efficienza di conteggio di un *beta counter* è sempre inferiore al 100%: cioè il rapporto tra i **cpm** (conti per minuto, misurati dallo strumento) ed i **dpm** (disintegrazioni per minuto) è sempre minore di uno. L'efficienza di conteggio varia nel tempo, sia per fluttuazioni strumentali, sia per la situazione contingente del campione (impurezze): per questo, nel caso di datazioni, non si confronta la misura del campione da datare con una “curva di taratura” fatta *una tantum*, ma si legge immediatamente anche lo **standard moderno**.

Liquid Scintillation Counting (LSC)

Per rivelare la radioattività del ^{14}C , il campione (benzene) viene miscelato con lo **scintillatore liquido**, costituito da una soluzione contenente una sostanza organica fluorescente che assorbe l'energia dell'**emissione beta** (elettrone) e la rilascia immediatamente sotto forma di **impulso luminoso**.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	27	72

Il campione mescolato allo scintillatore viene posto in una fiala trasparente ed inserito nell'apparato di conteggio (**beta counter**), dove un **fotomoltiplicatore** trasforma l'impulso luminoso in un segnale elettrico..

L'energia dell' impulso luminoso è proporzionale a quella della radiazione beta, per cui è possibile selezionare, riducendo la “finestra” di conteggio, solo le radiazioni che hanno energie compatibili con quelle comprese nello spettro del ^{14}C , eliminando il più possibile le interferenze di altri isotopi radioattivi inevitabilmente presenti anche in un campione ben purificato. Restrungendo la “finestra” di conteggio, si aumenta la selettività, ma si perdono conteggi.

Per ridurre l'effetto dei raggi cosmici, l'intero sistema è ampiamente schermato con piombo e rame ma rimane l'effetto del fondo interno, dovuto ad impurezze di campione e ai solventi, comprese tracce di anidride carbonica assorbite durante i vari trattamenti; per questo motivo, oltre ai campioni da datare ed allo standard moderno, si misura anche un “**bianco**”, onde avere la misura del *background* da sottrarre per ottenere i conteggi “netti”.

5.1.1. Determinazione di ^{14}C come carbonato di calcio mediante LSC

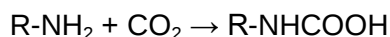
In questo caso, l'anidride carbonica prodotta dalla combustione, è convogliata in una trappola contenente una soluzione 2M di NaOH o KOH, dove la CO_2 rimane in soluzione come carbonato. Dopo l'aggiunta di CaCl_2 , si ha la formazione di un precipitato di CaCO_3 , che viene separato dalla soluzione mediante filtrazione e al quale viene aggiunto il cocktail di scintillazione. Il campione così ottenuto viene misurato mediante LSC.

La misura dell'attività direttamente sul precipitato, tuttavia, presenta alcune problematiche: la *self-absorption*, in cui le radiazioni beta e i fotoni prodotti vengono assorbite sul precipitato stesso; la difficile riproducibilità nel metodo, in quanto la grandezza delle particelle nel precipitato non è omogenea. Tutto ciò causa una grande variazione nell'efficienza di conteggio.

5.1.2. Determinazione di ^{14}C legato ad ammine mediante LSC

In questo caso, l'anidride carbonica prodotta dalla combustione è fatta reagire con un'ammina, formando un carbammato secondo con la seguente reazione:

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	28	72

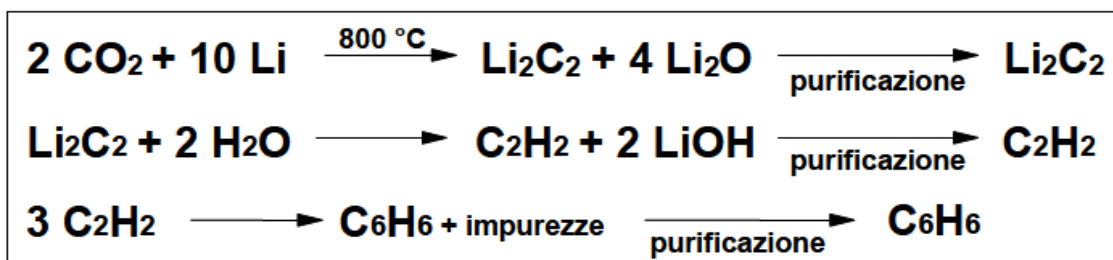


Il campione pronto per la misura è ottenuto in forma liquida, eliminando così completamente il problema del fenomeno di *self-absorption*.

Un ulteriore vantaggio di questo metodo consiste nel fatto che tale tecnica permette di separare contemporaneamente il trizio, sotto forma di acqua triziata, ed il radiocarbonio e di misurare entrambi tramite LSC.

5.1.3. Determinazione di ^{14}C in benzene mediante LSC

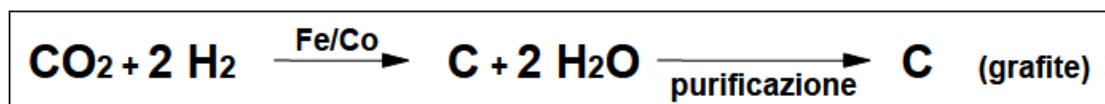
In questo caso, l'anidride carbonica (CO_2) viene fatta reagire con litio fuso, fino a formare carburo di litio (Li_2C_2); questi, reagendo con acqua, dà luogo ad acetilene (C_2H_2), che viene poi trasformata in **benzene** (C_6H_6), che è poi miscelato con lo scintillatore per essere misurato in LSC.



Il principale vantaggio di questo metodo consiste nel fatto che il benzene è costituito dal 90 % di carbonio. Quindi è una molecola che è intrinsecamente arricchita rispetto alla matrice originaria e questo aumenta così anche l'efficienza del conteggio LSC.

5.2. Determinazione degli isotopi del carbonio tramite AMS

Se invece si utilizza la tecnica della **spettrometria di massa con acceleratore (AMS)**, l'anidride carbonica viene ridotta a **grafite** (carbonio puro) mediante idrogeno (H_2) in presenza di un catalizzatore:



 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	29	72

I piccoli dischetti di grafite così ottenuti vengono poi analizzati dal sistema AMS.

Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

Mentre eventuali piccolissime tracce di molecole con massa 12 o 13 non inficiano la misura del ^{12}C o del ^{13}C , data la loro relativa abbondanza isotopica (rispettivamente 99% e 1% circa), la presenza anche di infinitesime quantità di specie molecolari con massa 14 finirebbe per sovrapporsi al segnale del ^{14}C , abbassandone la sensibilità, poichè la sua frazione è molto esigua (il rapporto tra ^{14}C e ^{12}C è di circa $1 \cdot 10^{-12}$ in un materiale moderno, ancora meno per uno antico).

E' infatti inevitabile che, a causa della presenza di tracce infinitesime di materiale idrogenato (per esempio di acqua), si formino, durante le varie manipolazioni, impurezze molecolari tipo $^{12}\text{CH}_2$ o ^{13}CH che hanno entrambe massa 14 e che quindi maschererebbero il pochissimo ^{14}C presente. Per questo motivo, non è possibile rilevare il ^{14}C mediante un comune spettrometro di massa.

Il sistema AMS è costituito da due spettrometri di massa intervallati da un doppio acceleratore di particelle (*tandem*) funzionante ad alta tensione (da 0.5 a 5 milioni di Volt o anche più), che distrugge completamente ogni specie molecolare, “strappando” gli elettroni dagli atomi di carbonio.

Il materiale da misurare (campione da datare, standard moderno o bianco), sotto forma di dischetti di grafite (carbonio “puro”) viene bombardato, sotto vuoto, da un flusso di ioni di cesio positivi. In seguito al bombardamento, si formano ioni sia positivi che negativi, sia di carbonio, sia di inevitabili impurezze. Poichè il generatore di ioni si trova ad un potenziale negativo rispetto al resto del sistema, gli ioni positivi non escono e quindi non interferiscono con l'analisi; escono invece solo gli ioni negativi, che si avviano verso lo spettrometro di massa a bassa energia. L'eventuale $^{14}\text{N}^-$ formatosi, è talmente instabile che si trasforma immediatamente, senza possibilità di interferire. Lo spettrometro di massa seleziona il ^{12}C ed il ^{13}C , che vengono così misurati (rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) fornendo i dati per il calcolo del **delta-C13** necessario alla correzione del frazionamento isotopico. In rapida successione, variando il campo magnetico, si inviano all'acceleratore tandem particelle di massa 13 e 14 (in alcuni sistemi AMS, anche di massa 12). Le particelle di massa 13 sono costituite essenzialmente

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	30	72

da $^{13}\text{C}^-$, essendo tale isotopo relativamente abbondante. Le particelle di massa 14 contengono invece, in quantità confrontabili tra loro, sia $^{14}\text{C}^-$ che $^{13}\text{CH}^-$ o $^{12}\text{CH}_2^-$.

Gli ioni negativi vengono quindi accelerati verso il centro dell'acceleratore *tandem*, che si trova ad un potenziale positivo assai elevato (milioni di Volt): qui vanno ad impattare con grandissima energia contro uno *stripper* (sottile lamina di carbone o tubo contenente gas inerte) e nell'urto i gruppi molecolari (come $^{13}\text{CH}^-$ o $^{12}\text{CH}_2^-$) vengono scissi, mentre gli atomi perdono quasi tutti i loro elettroni, assumendo così carica positiva. Gli **ioni C^{4+}** vengono quindi ulteriormente accelerati nella seconda metà dell'acceleratore *tandem*, la cui estremità si trova ad un potenziale negativo, con la stessa differenza di potenziale rispetto al centro, ma di segno opposto. All'uscita dall'acceleratore, gli ioni vengono analizzati da uno spettrometro di massa operante ad alta energia, che misura il ^{13}C (ed eventualmente anche il ^{12}C). Il ^{13}C funziona da "standard interno", permettendo di "normalizzare" le misure in funzione dell'efficienza di conteggio (inferiore al 100% per inevitabili perdite). Le particelle di massa 14 vengono poi "filtrate" (magneticamente ed elettrostaticamente) per eliminare eventuali particelle con un rapporto carica/massa identico a quello del ^{14}C .

I sistemi AMS, completamente computerizzati, forniscono il rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ (frazione di ^{14}C) in poche decine di minuti, e la misura dell'o "standard moderno" e del "bianco vengono effettuate automaticamente e periodicamente (tipicamente uno standard moderno ogni quattro campioni da misurare ed un "bianco" ogni otto).

Come si vede, l'apparecchiatura per analisi AMS è estremamente complessa e costosa, comprendendo uno ionizzatore, ben due spettrometri di massa, filtri vari e, soprattutto, un acceleratore *tandem* ad alta energia, che costituisce il cuore del sistema e che serve a distruggere le impurezze molecolari che altrimenti sarebbero interferenti con il ^{14}C . Più alta è la tensione impiegata, maggiore è l'eliminazione delle impurezze e quindi minore è il "rumore di fondo", quindi maggiore è la sensibilità del sistema. Il costo di un sistema AMS varia mediamente da 2 a 5 milioni di Euro; inoltre anche l'ingombro non è indifferente: poiché, per evitare scariche dirette tra gli elettrodi, per ogni milione di Volt occorre una distanza di circa tre metri, pertanto il solo acceleratore *tandem* deve essere lungo dai tre ai trenta metri o anche di più. Vi sono piccoli sistemi che occupano una stanza di 50 metri quadri, fino a quelli più grandi che richiedono enormi capannoni industriali. A tutto ciò si aggiungono i problemi di manutenzione e di isolamento dovuti alle alte tensioni in gioco.

Tutto questo fa lievitare anche il costo delle analisi, compensato comunque dall'enorme vantaggio di poter effettuare misure con pochissimo materiale.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	31	72

Questi strumenti sono utilizzati soprattutto in applicazioni archeologiche e geologiche, in cui si ha pochissimo campione a disposizione oppure la matrice è assai preziosa, per cui se utilizza la minima quantità possibile, per cui sono spesso strumenti dedicati e la quantità di radiocarbonio che misurano è estremamente bassa; è quindi difficile gestire il loro utilizzo anche per altre applicazioni, quali il monitoraggio dei rifiuti radioattivi, in cui le quantità misurate sono assai maggiori e potrebbero causare difficoltà sia tecniche sia procedurali nella gestione delle matrici da analizzare.

5.3. Metodo radiometrico e AMS a confronto

Il metodo radiometrico è sicuramente assai preciso quando si ha a disposizione una buona quantità di materiale non eccessivamente antico, quando cioè c'è una sufficiente quantità di atomi di ^{14}C e quindi di radioattività residua; per questo motivo tale metodo viene in genere preferito per la realizzazione di curve di calibrazione dendrocronologiche.

Inoltre il metodo radiometrico è anche più economico, in quanto le apparecchiature hanno un costo decisamente inferiore rispetto a quelle necessarie per la spettrometria di massa con acceleratore (AMS): un buon *beta counter* a scintillazione liquida costa anche meno di 50 mila euro, ha costi di manutenzione abbastanza risotti ed occupa uno spazio decisamente inferiore ad un acceleratore;. Occorre però considerare che un *beta counter* (sia a scintillazione liquida che a contatore proporzionale a gas) non può ovviamente misurare il ^{13}C (in quanto non radioattivo), per cui, per calcolare il delta-C13 necessario a correggere l'errore indotto dal frazionamento isotopico, bisogna utilizzare uno spettrometro di massa, a meno di non ricorrere a valori stimati di delta-C13, assai meno attendibili di quelli misurati direttamente sul campione da misurare.

Riassumiamo le caratteristiche del metodo radiometrico e della spettrometria di massa con acceleratore in Tabella 8.

Tabella 8 Confronto tra il metodo radiometrico e la spettrometria di massa

Caratteristica	Metodo radiometrico	AMS
Limiti di rivelabilità	30 mBq	10^{-4} mBq
Sensibilità	medio-bassa	altissima

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	32	72

Precisione con poca sostanza	scarsa	buona
Precisione con molta sostanza	ottima	buona
Costo analisi	minore	maggiore
Costo apparecchiature	medio-basso	altissimo
Manutenzione sistema	minima	molto impegnativa
Ingombro apparecchiature	piccolo	grande
Tempi di conteggio	lunghissimi	brevi

Data l'altissima sensibilità, il metodo dell'AMS, nonostante il maggior costo, è oggi preferito per applicazioni che prevedono la misura di ridotte quantità di materiali e di campioni antichi (archeologia, geocronologia, sedimentologia,...). Inoltre con l'AMS si ottiene facilmente anche il delta-C13...

Per contro, quando si dispone di sufficiente materiale non troppo antico, il metodo radiometrico si dimostra più preciso: per questo tale metodo viene di solito preferito per applicazioni in campo industriale e nucleare e nel monitoraggio ambientale.

La seguente Tabella 9 mostra la differenza di sensibilità dei due metodi:

Tabella 9 Sensibilità analitica del metodo radiometrico e della spettrometria di massa

Materiale da datare	Quantità minima per metodo radiometrico	Quantità minima per AMS
Carbone	2-3 grammi	3-5 milligrammi
Conchiglie	7-10 grammi	15-30 milligrammi
Legno	7-10 grammi	7-10 milligrammi
Ossa	200 grammi	1-10 grammi

Questi dati sono comunque puramente indicativi; in alcuni casi viene richiesto per l'AMS ancor meno materiale; mentre per il metodo radiometrico, usando un contatore proporzionale a gas di piccole dimensioni, può essere richiesto un po' meno materiale (< 1 g di carbone).

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	33	72

Affidabilità delle misure del radiocarbonio

Dopo più di cinquant'anni di utilizzo, il metodo di misura del radiocarbonio, con le opportune correzioni introdotte nel tempo e con l'acquisizione di nuove tecniche di misura, si è dimostrato abbastanza affidabile.

Sono state approntate numerose efficaci contromisure per correggere le numerose fonti di errore (7), (8), che schematicamente sono riassunte nella seguente tabella:

Tabella 10 Fonti di errore nelle datazioni radiocarboniche

Fonte di errore	Rimedio
Inaffidabilità stratigrafica	Scelta oculata dei materiali
Inquinamento del campione	Pretrattamento
Frazionamento isotopico	Correzione C13
Effetto serbatoio	(pre) Calibrazione
T _{1/2} convenzionale (5568 anni anziché 5730)	Calibrazione
Fluttuazione del ¹⁴ C atmosferico	Calibrazione

Le tre ultime fonti di errore riportate in tabella (**effetto serbatoio**, **T_{1/2} convenzionale**, **fluttuazione del ¹⁴C atmosferico**), vengono corrette statisticamente, confrontando la datazione radiocarbonica convenzionale (ottenuta in laboratorio) con una curva di calibrazione costruita datando reperti di età assolutamente nota; e ciò vale anche per il cosiddetto “effetto serbatoio”, corretto mediante i dati di un *database* di “riserve” acquatiche. Trattandosi di correzioni statistiche, la precisione in genere diminuisce, anche se l'accuratezza migliora spesso in modo decisivo (anche di 600-700 anni).

5.4. Determinazione degli isotopi del carbonio mediante un "Isotopic Carbon Analyser" (toc-CRDS)

Il CRDS (Cavity ring-down spectroscopy) è una tecnica spettroscopica altamente sensibile che permette di misurare l'estinzione ottica assoluta di campioni che rifrangono e assorbono

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	34	72

la luce, (9) , (10), (11) . La tecnica è anche conosciuta come CRLAS (Cavity ring-down laser absorption spectroscopy).

Tipicamente uno strumento CRDS è costituito da un laser che illumina una stretta cavità ottica che, generalmente, è costituita da due specchi altamente riflettenti. Quando il laser all'interno della cavità è in risonanza si genera un'interferenza costruttiva che fa aumentare l'intensità del segnale. A questo punto il laser viene spento per permettere la misura del decadimento esponenziale dell'intensità luminosa. Durante questo decadimento il raggio di luce viene riflesso dai due specchi della cavità per centinaia di volte generando un cammino ottico per l'estinzione della lunghezza effettiva di alcuni chilometri. Se qualcosa che assorbe la luce viene posto nella cavità, la quantità di luce decresce più velocemente creando meno oscillazioni prima di terminare completamente. La figura 1a e b riassume il principio di funzionamento di un CRDS. In definitiva uno strumento CRDS misura in quanto tempo la luce decade a 1/e della sua intensità iniziale. Questo fenomeno, denominato "ring down time", è stato ampiamente utilizzato per determinare la frazione molare di campioni gassosi che assorbono luce ad una specifica lunghezza d'onda fino a concentrazioni di parti per trilione (ppt). Tipicamente può essere utilizzata per misurare CO₂, H₂O, H₂S, NH₃ perché queste molecole gassose hanno uno specifico spettro di assorbimento nel vicino infrarosso. La tecnica CRDS può essere utilizzata per misurare sia specie altamente assorbenti ma presenti in tracce, sia specie abbondanti ma debolmente assorbenti.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione NNFISS – LP2 - 091	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 35	di 72
---	---	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

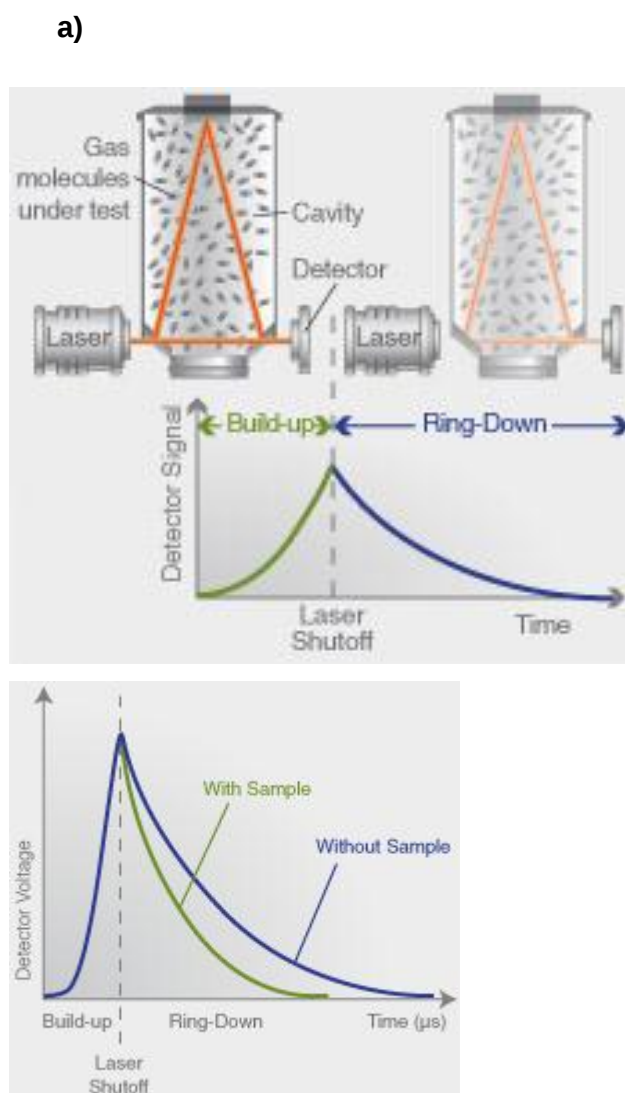


Figura 1 - a) Principio di funzionamento del CRDS;
b) Intensità della luce in funzione del tempo in un sistema CRDS in assenza (blu) e presenza (verde) di un campione assorbente.
(Per gentile concessione di Picarro Inc. <http://www.picarro.com/>)

Gli odierni strumenti che si basano sul principio del CRDS permettono di misurare gli isotopi stabili del carbonio e quelli dell'ossigeno presenti in un gas (12) (es. $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, CO^{17}O e CO^{18}O) e di calcolare quindi i rapporti isotopici $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ in tempo reale. Le forme isotopiche del C e O, possono infatti essere distinte perché hanno un differente spettro nella regione dell'infrarosso dovuta al fatto che assorbono a differenti frequenze nell'infrarosso. Altri composti (es. H_2O e N_2) non interferiscono o perché hanno un differente spettro nella regione dell'infrarosso, o perché non hanno (o non possono avere) transizioni nell'infrarosso.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	36	72

Uno strumento recentemente immesso nel mercato combina un analizzatore *Total Organic Carbon (TOC) Analyser* con uno spettrometro *Cavity Ring Down Spectrometer (CRDS)*, per misurare il carbonio organico (TOC), il carbonio inorganico (TIC) o il carbonio totale (CT), ed il rapporto isotopico $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ (sistema **TOC-CRDS Isotopic Carbon Analyser - Ol Analytical**) (13).

Anche in questo caso, come per la determinazione degli isotopi stabili dell'idrogeno, confrontando la tecnica toc-CRDS con l'IRMS, si ottengono risultati paragonabili a un tradizionale spettrometro di massa a rapporto isotopico, ma ad un costo significativamente più basso.

Un problema è legato alla difficoltà nella determinazione dell'isotopo ^{14}C nella CO_2 dovuta alla bassa concentrazione e alla instabilità di tale radioisotopo. Per risolvere questo problema è stato sviluppato un sistema CRDS ultrasensibile chiamato saturated-absorption cavity ring-down spectroscopy (s-CRDS) (14), (15) che, fruttando la lunghezza del cammino ottico, permette di determinare il rapporto del radioisotopo ^{14}C sul carbonio totale a valori ben al di sotto della naturale abbondanza di ^{14}C nella CO_2 .

6. IODIO

La maggior parte degli isotopi radioattivi dello iodio hanno tempi di dimezzamento molto brevi e si ritrasformano rapidamente in composti stabili, come mostrato in Tabella 11. Tuttavia, esiste un isotopo radioattivo dello iodio, lo ^{129}I , che ha un tempo di dimezzamento di milioni di anni e che ha un forte impatto ambientale a causa della sua elevata mobilità.. Questo isotopo entra nell'aria dagli impianti per la produzione di energia nucleare, dove si forma durante il trattamento di plutonio e di uranio.

Tabella 11. Gli isotopi dello iodio^b

Isotopo	Emivita ^a	Tipo di decadimento	Emissione Gamma	Abbondanza in natura	Resa di fissione
^{126}I	13 d	$\epsilon^+ \beta^+, \beta^-$	SI	/	/
^{127}I	STABILE	/	/	100%	/
^{128}I	25 min	β^-	SI	/	/
^{129}I	1.6×10^7 y	β^-	SI	/	0.66 %
^{130}I	12.3 h	β^-	SI	/	/

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	37	72

¹³¹ I	8.0 d	<u>β⁻</u>	SI	/	2.9 %
¹³² I	2.3 h	<u>β⁻</u>	SI	/	4.3 %
¹³³ I	20.8 h	<u>β⁻</u>	SI	/	6.7 %
¹³⁴ I	52.5 min	<u>β⁻</u>	SI	/	7.9 %
¹³⁵ I	6.57 h	<u>β⁻</u>	SI	/	6.3 %

^a y=anni; d= giorni; h= ore; min= minuti;

^b In corsivo sono riportati gli isotopi stabili, mentre in grassetto i radionuclidi; gli altri isotopi elencati hanno un'emivita troppo breve per poter essere presi in considerazione

L'isotopo stabile dello iodio (lo iodio-127) è misurato tramite spettrometria di massa, utilizzando in particolare la spettrometria di massa a plasma indotto (ICP-MS), i cui limiti di rilevabilità sono adatti alla determinazione dello iodio-127, ma non idonei alla determinazione dello ¹²⁹I.

Il radioisotopo artificiale ¹³¹I è un prodotto della fissione di uranio e plutonio. Ha un'emivita di soli 8 giorni e decade in ¹³¹Xe per emissione di raggi beta. Viene usato in terapia radiometabolica per la cura del cancro e di altre patologie della tiroide (ipertiroidismo); ed inoltre, in dosi più piccole, per test diagnostici quali la scintigrafia tiroidea o test di captazione.

Lo ¹²⁹I (emivita: 15.7 milioni di anni) è sia un prodotto della spallazione nucleare dei raggi cosmici sullo ¹²⁹Xe nell'atmosfera terrestre, ma anche il risultato della fissione di uranio e plutonio. Lo ¹²⁹I esiste in ambiente con una bassa concentrazione (rapporto tra ¹²⁹I/¹²⁷I di 10⁻¹²); le emissioni dovute ad attività nucleari umane, aumentano l'attuale livello di ¹²⁹I in ambiente arrivando così ad un rapporto isotopico ¹²⁹I/¹²⁷I da 10⁻¹⁰ a 10⁻⁴.

Lo ¹²⁹I è stato utilizzato negli studi sull'acqua piovana dopo l'incidente nucleare di Chernobyl, come tracciante per acque sotterranee e come indicatore di dispersione di rifiuti nell'ambiente naturale. Altre applicazioni possono essere inficiate dalla costante produzione di ¹²⁹I nella litosfera attraverso una serie di meccanismi di decadimento. In molti aspetti ¹²⁹I è simile al ³⁶Cl: è un alogeno solubile, relativamente poco reattivo, esiste principalmente come anione non adsorbente, ed è prodotto da reazioni nucleari cosmiche, termonucleari e *in situ*.

Negli studi idrologici, le concentrazioni di ¹²⁹I sono spesso espresse in rapporto allo iodio totale (che praticamente è tutto ¹²⁷I). Come avviene per ³⁶Cl/³⁵Cl, il rapporto ¹²⁹I/¹²⁷I in natura è particolarmente piccolo, tra 10⁻¹⁴ e 10⁻¹⁰ con un picco a 10⁻⁷ osservato tra gli anni '60 e '70 dovuto ai test delle armi nucleari. Lo ¹²⁹I differisce dal ³⁶Cl per una maggiore emivita (15.7 milioni di anni contro 0.3 milioni di anni), tende facilmente ad accumularsi nei tessuti viventi e

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	38	72

compare sotto diverse specie chimiche, principalmente lo ioduro e lo iodato, che hanno un differente comportamento chimico.

Il monitoraggio dei radionuclidi a emivita lunga è di grande importanza nel contesto della sorveglianza delle strutture nucleari, durante il loro funzionamento, nonché durante la fase di "*decommissioning*". Questo è particolarmente vero per i radionuclidi di elementi piuttosto volatili, come il cloro e lo iodio, ragione per la quale l'interesse si è focalizzato sul ^{36}Cl e sullo ^{129}I .

In letteratura sono descritte numerose tecniche per la determinazione del ^{36}Cl e dello ^{129}I ; lo ^{129}I è solitamente determinato mediante NAA (16), AMS (17), ICP-MS (18), (19) o spettrometria- β (20); la determinazione del ^{36}Cl verrà trattata nel paragrafo successivo.

6.1. Determinazione delle forme chimiche dello iodio stabile mediante IC-ICP-MS (Ionic Chromatography - ICP-MS)

La determinazione delle forme chimiche dello iodio stabile è uno dei fattori più importanti per il controllo del comportamento dello iodio nell'ambiente. Da un punto di vista di speciazione chimica, lo ^{129}I , in ambiente, si comporta come lo iodio stabile (^{127}I); è quindi interessante studiare il ciclo biogeochimico dello iodio stabile per una valutazione dei rischi dell'isotopo radioattivo ^{129}I . Lo ioduro (I^-) e lo iodato (IO_3^-) sono noti per essere le più frequenti forme chimiche dello iodio in soluzione acquosa. Tuttavia, le informazioni sulle forme chimiche dello iodio in campioni ambientali è limitata perché le tecniche di analisi sono insufficienti per determinare lo iodio in tracce nell'ambiente.

L'ICP-MS è una delle tecniche analitiche più sensibili per lo iodio, ed è stata applicata allo studio su campioni ambientali.

La cromatografia combinata con l'ICP-MS (IC-ICP-MS) (19) rappresenta un potente strumento per la determinazione delle forme chimiche di elementi in tracce ed è stato utilizzato anche per la determinazione dello iodio.

La tecnica accoppiata IC-ICP-MS, prevede dapprima, uno step di separazione, mediante una colonna a scambio ionico, ed un secondo step di caratterizzazione, mediante l'ICP-MS, per la determinazione di I^- e IO_3^- in soluzioni acquose.

La tecnica cromatografica (IC) permette di separare e quantificare I^- e IO_3^- con un limite di rilevabilità di 0.1-1 $\mu\text{g I-L}^{-1}$.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	39	72

La concentrazione totale di iodio è determinata anche mediante ICP-MS. Le soluzioni sono preparate utilizzando il 3% idrossido di tetrametil-ammonio (TMAH) e lo 0.005% Na₂SO₃. Il limite di rilevabilità della misura è 0.05 µg·L⁻¹.

Il sistema è stato applicato a diversi tipi di campioni ambientali quali pioggia, acqua di fiume, salamoia, e soluzioni ottenute da campioni di terreno digeriti.

Questo metodo analitico fornisce molte informazioni sul comportamento dello iodio in soluzione acquosa in ambiente; ciò è di grande importanza perché permette di capire il comportamento a lungo termine dello ¹²⁹I rilasciato nell'ambiente.

6.2. Determinazione dello ¹²⁹I mediante metodi radiometrici

Come abbiamo già accennato, il rapporto ¹²⁹I/¹²⁷I prima dell'era nucleare, era particolarmente basso, circa 10⁻¹², in acque marine e in acque sotterranee. Nell'era post test nucleari, incidenti ed emissioni nucleari, invece, il livello di ¹²⁹I nell'ambiente è notevolmente cresciuto, ed il rapporto isotopico è aumentato di parecchi ordini di grandezza, fino ad un valore di 10⁻⁷.

Le misure radiometriche dello ¹²⁹I possono essere effettuate mediante spettrometria X-γ e LSC; il metodo LSC risulta essere il più sensibile, vista la maggiore intensità dei raggi beta e delle emissioni Auger, misurate entrambe tramite LSC. I metodi di preparazione comunemente impiegati, come volatilizzazione e / o ripetute fasi di precipitazione, possono essere piuttosto complessi e lunghi.

E' stato sviluppato, pertanto, un nuovo metodo di preparazione del campione che prevede l'utilizzo di una resina cromatografica di estrazione "*easy to use*" (21) che consente di estrarre, e successivamente separare, cloruro e ioduro da campioni ambientali pretrattati e da campioni provenienti da "*decommissioning*", per la loro determinazione via LSC. Questa tecnica è esposta in dettaglio nel paragrafo riguardante la determinazione del cloro (parag. 7.2).

Nonostante l'utilizzo dell'precedente separazione dello iodio dal campione da analizzare, il limite di rilevabilità dei metodi radiometrici (spettrometria X-γ e LSC) per il rapporto ¹²⁹I/¹²⁷I raggiunge un valore compreso tra 10⁻⁵ -10⁻⁶; per la misura diretta mediante spettrometria X-γ, il limite di rilevabilità per il rapporto ¹²⁹I/¹²⁷I è di 10⁻⁴ -10⁻⁵, vedi tabella 16, per cui i metodi radiometrici, (Spettrometria X-γ e LSC), non sono abbastanza sensibili per misurare il livello di ¹²⁹I nell'ambiente.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	40	72

6.3. Determinazione dello ^{129}I mediante Neutron activation analysis (NAA)

Molti nuclidi stabili hanno una grande sezione d'urto per cattura di neutroni termici (n,γ), per cui quando un neutrone termico viene catturato, essi si convertono in isotopi radioattivi.

Quindi se un campione è bombardato con neutroni e si trova dell'attività indotta in esso, si può dedurre quali elementi sono presenti nel campione dalla misura della radiazione emessa. Questa tecnica utilizzata per identificare gli elementi costituenti un campione è chiamata analisi con attivazione neutronica, (Neutron Activation Analysis).

Il principio base dell'analisi mediante attivazione neutronica è che un isotopo stabile, quando irradiato con neutroni, (o particelle cariche), subisce una trasformazione nucleare che può condurre ad un nuclide radioattivo. Questo tipo di analisi può essere fatto anche con fasci di particelle cariche, ma i neutroni sono più comunemente usati perchè più penetranti e quindi si possono usare con campioni più spessi.

Sebbene ci siano diversi tipi di sorgenti di neutroni: reattori, acceleratori e radioisotopi, i reattori nucleari con il loro alto flusso di neutroni da fissione offrono la più alta sensibilità per la maggior parte degli elementi.

Principalmente, in base al tempo trascorso prima della misura, la NAA si distingue in due categorie:

analisi dell'attivazione neutronica coi *prompt*-gamma (**PGNAA**), dove le misure avvengono durante l'irradiazione;

analisi dell'attivazione neutronica con i gamma ritardati (**DGNAA**), dove si misura il decadimento radioattivo dopo un certo tempo dall'irradiazione.

In generale quando si parla di NAA si intende la seconda categoria che è la più comune, circa il 70% delle volte.

La tecnica PGANN si applica principalmente ad elementi con una sezione d'urto di cattura neutronica estremamente grande (B, Cd, Sm e Gd), elementi che decadono troppo rapidamente per effettuare le misure dopo l'irradiazione, oppure ad elementi che producono solo isotopi stabili o elementi con deboli intensità di raggi gamma.

La DGNAA, convenzionalmente chiamata NAA, è utilizzata per la grande maggioranza degli elementi che producono nuclidi radioattivi.

Due sono principalmente i vantaggi della NAA: non è distruttiva ed ha alta sensibilità. A parte la radioattività indotta, che poi decade, il campione non è modificato per niente. Questo è molto importante soprattutto per certi campioni od oggetti quali oggetti d'arte, pitture, documenti storici o anche reperti indiziari che non debbono essere manipolati.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	41	72

Con questa tecnica si possono analizzare campioni di quantità infinitesima, fino a 10^{-13} g, o di livelli di attività dell'ordine dei microbecquerel. Il limite di rilevabilità per la determinazione del rapporto $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ è di circa 10^{-10} (vedi Tabella 16), ciò significa che è possibile misurare il rapporto isotopico dello iodio fino a due ordini di grandezza sopra il livello naturale di iodio.

La maggior parte degli elementi può essere rivelato con la NAA, ma con sensibilità molto diverse perché la sezione d'urto di cattura varia di molti ordini di grandezza come il tempo di dimezzamento dei nuclidi prodotti. Tuttavia, di tutti gli elementi naturali, solo 12 elementi non possono essere rivelati con ragionevole certezza. Questi sono gli otto elementi più leggeri: dall'idrogeno all'ossigeno, (H, He, Li, Be, B, C, N, O), ed in più il fosforo, lo zolfo, il tallio ed il bismuto.

Nel caso dello iodio, è possibile con questo metodo determinare il livello di ^{127}I e di ^{129}I , nonché il loro rapporto isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$.

Lo ^{127}I viene attivato tramite un flusso di neutroni termici (n,γ), trasformandosi nel radionuclide a emivita breve ^{128}I ($t_{1/2} = 25$ min) e tramite un flusso di neutroni (n,2n), trasformandosi nel radionuclide ^{126}I che ha un tempo di dimezzamento di 13 giorni. Quindi, lo ^{127}I è determinato misurando i raggi γ di 491 KeV dello ^{126}I , prodotto dell'attivazione neutronica dello stesso ^{127}I .

Lo ^{129}I , invece, viene attivato tramite un flusso di neutroni termici (n,γ), e quando esso cattura un neutrone, è trasformato nel radionuclide a emivita breve, ^{130}I , che ha un tempo di dimezzamento di 12.3 ore. Lo ^{130}I decade β⁻ in uno stato eccitato di ^{130}Xe , che prontamente si diseccita riportandosi al suo stato fondamentale emettendo raggi γ di 536 KeV (99%) e 668.5 KeV (96%). Questa energia e la vita media di dimezzamento sono specifici dello ^{130}I . Infatti, ogni radioisotopo può essere identificato misurando la sua vita media di dimezzamento ed il tipo di energia della radiazione emessa.

Anche per l'analisi con attivazione neutronica, lo iodio deve essere separato dal resto del campione, utilizzando i metodi descritti di seguito. Al termine della procedura di separazione, il campione ottenuto è un composto solido di PbI_2 o MgI_2 che viene posto in un'ampolla di quarzo pronto per la misura in NAA. Al termine dell'irradiazione, il campione è tolto dall'ampolla, sciolto in una soluzione acida, e poi purificato tramite estrazione per eliminare i possibili radionuclidi interferenti, aumentando così la sensibilità della misura in spettrometria gamma.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	42	72

6.4. Determinazione dello ^{129}I mediante AMS

La spettrometria di massa con acceleratore (AMS) è, senza dubbio, il metodo più sensibile per la determinazione dello ^{129}I . Il limite di rilevabilità è di parecchi ordini di grandezza più basso rispetto ai limiti ottenuti dall'analisi mediante NAA o utilizzando altri metodi di spettrometria di massa. L'AMS, infatti, permette di misurare rapporti isotopici $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ molto bassi, ed è l'unico metodo per la determinazione del rapporto isotopico naturale in campioni di età pre-nucleare ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 10^{-12}$) o anche di valori più bassi ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 10^{-14}$).

Per la determinazione dello iodio viene preparato un campione solido (1-5 mg) di AgI.

Anche per l'AMS, è necessario separare lo iodio dalla restante parte del campione, utilizzando gli stessi metodi, di cui parleremo in dettaglio nei paragrafi successivi, usati sia per la NAA che per i metodi radiometrici. La resa chimica durante la fase di separazione è monitorata mediante l'aggiunta, prima della separazione, di un tracciante gamma emettitore (^{125}I) che viene misurato al termine della separazione. Al termine della fase di separazione, lo iodio in soluzione è raccolto sotto forma di ioduro; dopo l'aggiunta di AgNO_3 , lo ioduro precipita come AgI. Il precipitato ottenuto è separato mediante centrifuga e seccato a basse temperature ($<100^\circ\text{C}$). Il campione asciutto, vien miscelato con argento o con niobio, e pressato in un contenitore per la misura in AMS.

Il metodo AMS fornisce solo il rapporto isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, ma non la concentrazione assoluta degli isotopi.

In alcuni casi, per ottenere una quantità sufficiente di AgI per la misura, bisogna aggiungere lo iodio stabile (^{127}I) al campione, prima della separazione. In questo caso, la quantità di ^{127}I aggiunta deve essere molto più alta della quantità di iodio iniziale presente nel campione, e non c'è alcun bisogno di aggiungere lo ^{125}I come tracciante.

In campioni in cui la concentrazione di ^{127}I è molto alta (campioni arricchiti come visto prima o alghe marine) è possibile determinare la concentrazione di ^{129}I , misurando indipendentemente la quantità di ^{127}I , per esempio mediante ICP-MS.

6.5. Separazione radiochimica dello ^{129}I

Tutte le tecniche di misura viste finora, radiometria, LSC, NAA e AMS, utilizzano lo stesso metodo chimico di separazione. Le procedure si differenziano solo nella parte finale di ottenimento del campione, a seconda della tecnica di misura da utilizzare:

- per la spettrometria X-γ, il campione finale è un solido;
- per l'LSC, il campione finale è un liquido, che viene poi miscelato con il cocktail di scintillazione;

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	43	72

- per l'NAA, il campione finale è un solido di $\text{PbI}_2/\text{MgI}_2$;
- per l'AMS, il campione finale è un solido di AgI.

Inoltre la procedura di separazione per l'NAA differisce anche nella parte successiva all'irradiazione, in cui il campione solido $\text{PbI}_2/\text{MgI}_2$ irradiato è sciolto e ulteriormente purificato per eliminare eventuali radionuclidi interferenti.

Tipicamente, per la separazione dello iodio ^{129}I è utilizzata l'estrazione con solvente organico (CCl_4 o CHCl_3) dello iodio molecolare (I_2).

Il metodo di estrazione con CCl_4 prevede diverse fasi di ossidazione e riduzione dello iodio e successive estrazioni. Prima lo iodio è ossidato a iodio molecolare (I_2) molto solubile in solventi organici, ma poco in acqua ($0.33 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). La fase successiva prevede una "retro-estrazione" dello iodio in fase acquosa, dopo riduzione dello iodio molecolare a ioduro, I^- , molto solubile in acqua. La rimozione della maggior parte dei radionuclidi chimicamente simili, come il ^{36}Cl , avviene mediante l'ossidazione dello ioduro a iodio molecolare, con perossido di idrogeno, in modo da lasciare gli ioni Cl^- in fase acquosa e lo I_2 in fase organica. Come già detto precedentemente, la determinazione della resa di separazione avviene mediante l'aggiunta di un tracciante, o lo ^{125}I o lo ^{127}I stabile. Il primo è determinato mediante spettrometria gamma, misurando i suoi raggi gamma a 35.5 KeV, mentre lo iodio stabile è determinato mediante metodo gravimetrico. Il tracciante aggiunto prima dell'estrazione è convertito insieme a tutto lo iodio già presente nel campione, in ioduro mediante aggiunta di una soluzione di HSO_3^- e acidificazione a $\text{pH} < 2$.

Per la separazione radiochimica dello ^{129}I sono quindi necessari due *step* principali:

- 1) la fase di ossidazione dello ioduro (I^-) a iodio molecolare (I_2) per l'estrazione;
- 2) la fase di riduzione dello iodio molecolare (I_2) a ioduro (I^-) per la precipitazione.

La Tabella 12 riporta una lista delle più importanti reazioni di ossidazione/riduzione e gli agenti chimici utilizzati.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	44	72

Tabella 12 Elenco delle più importanti reazioni di ossidazione/riduzione.

Reazioni	Reagenti e prodotti	Agenti chimici
Ossidazione	$I^- \rightarrow I_2$	H ₂ O ₂ o NaNO ₂ in ambiente acido
Ossidazione	$I^- \rightarrow IO_3^-$	NaClO in ambiente basico KMnO ₄ in ambiente acido
Riduzione	$I_2 \rightarrow I^-$	HSO ₃ ⁻ o S ²⁻ o SO ₂
Riduzione	$IO_3^- \rightarrow I_2$	NH ₂ OH·HCl in ambiente acido

6.6. Separazione mediante estrazione

Lo schema della **Figura 2** mostra un esempio di procedura di separazione dello ¹²⁹I da una **resina a scambio ionico** proveniente da una centrale nucleare.

In questo metodo, lo iodio sulla resina è eluito con NaOCl, in modo da ossidare lo ioduro I⁻ a iodato IO₃⁻, che non avendo alcuna affinità per la resina, viene eluito. Successivamente, alla soluzione ottenuta è aggiunto KIO₃, come *carrier*; lo iodato IO₃⁻ è ridotto a iodio molecolare I₂ utilizzando NH₂OH·HCl e mantenendo il pH<2, dato che lo iodio molecolare è stabile in soluzione acida.

Lo iodio molecolare, così ottenuto, è estratto con CCl₄ e "retro-estratto" in acqua con una soluzione di NaHSO₃, il quale riduce I₂ a ioduro I⁻.

Nello *step* successivo lo ioduro è di nuovo ossidato a I₂ con perossido di idrogeno in ambiente acido, e sono ripetuti altri *steps* di estrazione utilizzando il toluene. A questo punto, il ³⁶Cl è separato dal campione, visto che esso non viene ossidato come lo iodio e quindi resta in soluzione acquosa come ione Cl⁻. Un'aliquota del campione è utilizzata per misurare, tramite spettrofotometria, la concentrazione di iodio e calcolare la resa della separazione. La restante parte del campione in soluzione di toluene, è "retro-estratto" in una soluzione acquosa con NaHSO₃. Al termine della procedura, alla soluzione acquosa ottenuta, è aggiunto il cocktail di scintillazione ed il campione viene misurato tramite LSC.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	45	72

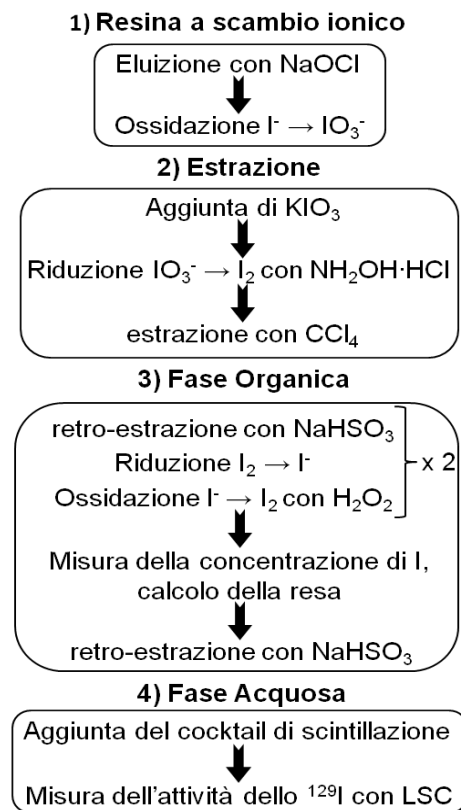


Figura 2. Schema del metodo di separazione dello ^{129}I da una resina a scambio ionico proveniente da una centrale nucleare.

Nel caso in cui l'attività dello ^{129}I sia molto bassa, la misura deve essere effettuata mediante NAA, quindi il metodo precedente viene modificato partendo dalla soluzione acquosa ottenuta per la misura.

Piuttosto che aggiungere il cocktail di scintillazione alla soluzione acquosa, ottenuta dopo "retro-estrazione", lo iodio è fatto precipitare come PbI_2 o MgI_2 . Il solido ottenuto, è trasferito in un'ampolla di quarzo e posto in un reattore per la misura NAA.

Dopo essere stato irradiato per 5-10 ore e poi raffreddato per 1-3 ore, il solido è sciolto in acido nitrico e lo ioduro è ossidato a iodio con perossido di idrogeno. In seguito lo iodio è estratto con CCl_4 e "retro-estratto" con una soluzione acquosa di con $NaHSO_3$.

Quest'ultima estrazione serve per eliminare i radionuclidi interferenti, come ^{82}Br e ^{24}Na , prodotti dopo l'irradiazione con il fascio di neutroni. Questi radionuclidi, prodotti durante la misura, vanno ad interferire con la determinazione dello ^{130}I e ^{126}I mediante spettrometria gamma.

La **Figura 3** mostra un esempio di procedura di separazione dello ^{129}I per la misura con NAA.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	46	72



Figura 3. Schema della procedura analitica per la determinazione dello ^{129}I mediante NAA.

Come mostrato in figura, l'aggiunta di MgO alla soluzione ottenuta dopo "retro-estrazione" con una soluzione di H_2SO_3 , porta alla formazione di un precipitato di MgI_2 che viene essiccato ad una temperatura $< 150^\circ\text{C}$. Il campione così ottenuto viene irradiato con un fascio di neutroni.

Al termine dell'irradiazione, il campione è sciolto in soluzione acida, estratto con CCl_4 e "retro-estratto" con una soluzione acquosa di NaHSO_3 . Alla soluzione di iodio così ottenuta, è aggiunto PdCl_2 , in modo da far precipitare lo iodio come PdI_2 . Il precipitato nero di PdI_2 è separato mediante filtrazione su membrana e misurato mediante spettrometria gamma.

In questo metodo, la resa della separazione dello ^{129}I è calcolata aggiungendo come tracciante lo ^{125}I . Questo isotopo emette raggi gamma a 35 KeV e l'attività può essere misurata nel campione finale insieme allo ^{130}I e ^{126}I .

Lo iodio-131 non può essere utilizzato, in questo caso, perché la soluzione di ^{131}I conterrà sempre una piccola quantità di ^{129}I , la cui attività potrebbe essere più alta dello ^{129}I presente nel campione.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	47	72

6.7. Determinazione dello ^{129}I mediante ICP-MS

L'analisi mediante NAA con separazione radiochimica e AMS permette di determinare lo ^{129}I in campioni ambientali fino a concentrazioni dell'ordine dei $\text{pg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e con un limite di rilevabilità del rapporto $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ pari a 10^{-10} per l'NAA e 10^{-12} per l'AMS.

Tuttavia, questi metodi implicano attrezzature sperimentali costose e l'analisi, compresa la preparazione del campione, richiede tempi lunghi. Al contrario, la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (**ICP-MS**) è una potente tecnica che permette un'analisi isotopica, per radionuclidi ad emivita lunga, rapida ed accurata, fino a livelli di concentrazione in ultratracce.

L'ICP-MS fornisce misure isotopiche di buona precisione e alta sensibilità, con una procedura di preparazione del campione relativamente semplice, e quindi, adatta ad analisi di routine per la determinazione dei rapporti isotopici dello iodio in campioni ambientali. Questa tecnica è spesso utilizzata per la determinazione di elementi sensibili in campioni biologici, medicali e ambientali in livelli di tracce e ultratracce.

Gli analizzatori di massa a quadrupolo sono impiegati come strumenti standard in ICP-MS grazie alla loro buona sensibilità, robustezza ed un costo relativamente basso.

Tuttavia, questa tecnica, basata sul quadrupolo, possiede alcuni limiti ben noti, in particolare, quando è richiesta la determinazione di elementi in tracce o rapporti isotopici in presenza di elementi o isotopi con concentrazioni molto più elevate, che rappresentano potenziali fonti di interferenza.

La determinazione dello ^{129}I in campioni ambientali mediante ICP-MS è molto difficile a causa:

1. della bassa concentrazione di ^{129}I in presenza di alte concentrazioni di ^{127}I ;
2. dell'elevato rumore di fondo causato da impurità di Xe generate nel plasma di argon (interferenza dovuta a ^{129}Xe);
3. dalla possibile interferenza dovuta allo $^{127}\text{IH}_2^+$;
4. dalla insufficiente sensibilità dello spettrometro di massa a quadrupolo per la misura del rapporto isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$.

Per migliorare la determinazione del rapporto isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, migliorando così la sensibilità dello strumento, è necessario utilizzare una "*pressurized ion-guide*", posizionata prima dell'analizzatore a quadrupolo.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	48	72

6.8. Determinazione dello ^{129}I mediante ICP-CC-QMS

Recentemente, è stato sviluppato uno spettrometro di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP) avente un quadripolo come analizzatore e un sistema di trasferimento di ioni basato su una cella di collisione con un esapolo (ICP-CC-QMS), capace di misurare il rapporto isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ dell'ordine di 10^{-6} .

Per aumentare la sensibilità della misura è molto importante ridurre il rumore di fondo quanto più possibile. L'elio e l'ossigeno sono introdotti nella cella dell'esapolo come gas di collisione. Quando l'elio è introdotto nella cella di collisione si osserva una riduzione del picco a più alta abbondanza isotopica fino a tre ordini di grandezza, in funzione della massa analizzata.

L'ossigeno, utilizzato come gas di collisione, permette la riduzione selettiva degli ioni xenon in ICP-MS, in quanto la reazione dello ^{129}Xe con l' O_2 è 104 volte più veloce che la reazione dell' O_2 con lo ^{129}I . In tal modo è eliminata l'interferenza isobarica dello ^{129}I con lo ^{129}X , aumentando così la risoluzione dello strumento.

Elio ed ossigeno, come miscela di gas, sono introdotti nella cella di collisione al fine di ottimizzare l'intensità degli ioni $^{127}\text{I}^+$ e migliorare il limite di rilevabilità per la determinazione dello ^{129}I . La trasmissione di ioni $^{127}\text{I}^+$ è stata migliorata introducendo ossigeno ed elio nella cella di collisione, grazie alla diminuzione dell'energia cinetica degli ioni e ad una migliore messa a fuoco del fascio di ioni mediante la "pressurized ion-guide" dell'esapolo.

Inoltre, è stato inserito un nuovo dispositivo di introduzione del campione tramite desorbimento termico da campione solido e introduzione diretta dello iodio in fase gassosa all'interno dell'ICP-CC-QMS, come mostrato in **Figura 4**. Questo nuovo dispositivo è stato utilizzato per migliorare il limite di rilevabilità per la misura di ^{129}I in campioni di terreno.

Il campione solido è posto in un forno e riscaldato $1000\text{ }^\circ\text{C}$; dopo aver raggiunto la temperatura desiderata e averla stabilizzata per 10 minuti, la valvola e il controllore del flusso di gas sono aperti e l'ossigeno ad elevata purezza (Linde Gas AG) è introdotto nel forno con una portata di $80\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

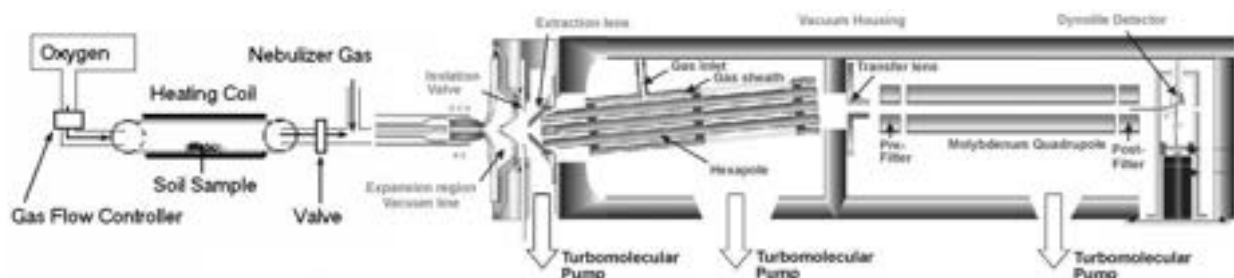


Figura 4. Diagramma schematico di un ICP-CC-QMS collegato con il dispositivo per l'introduzione dello iodio in fase gassosa.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	49	72

In tal modo, il flusso di ossigeno trasporta lo iodio evaporato all'interno dell'ICP-CC-QMS, per la misura dello $^{129}\text{I}^+$ e dello $^{127}\text{I}^+$ e del rapporto isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$.

Il vantaggio di questo nuovo dispositivo è la possibilità di separare un analita volatile dalla matrice (suolo), consentendo una misura diretta del rapporto isotopico $^{129}\text{I}^+/^{127}\text{I}^+$ tramite il desorbimento termico dello iodio dal campione solido e l'introduzione diretta dell'analita in ICP-MS. La procedura analitica, così ottimizzata, riduce l'interferenza della matrice, migliora il limite di rilevabilità delle misure del rapporto isotopico $^{129}\text{I}^+/^{127}\text{I}^+$ e dello ^{129}I in campioni solidi.

In **Tabella 13** sono riportati i limiti di rilevabilità per lo ^{129}I e per il rapporto isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, ottenuti analizzando sia un campione acquoso che un campione solido utilizzando il nuovo dispositivo di introduzione del campione in fase gassosa.

Questa tecnica di misura potrebbe avere interessanti applicazioni per la determinazione dello stato “zero” di riferimento durante la fase di progettazione del deposito dei rifiuti radioattivi e nelle operazioni di monitoraggio.

Tabella 13. Rapporto isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ per un campione acquoso e un campione solido.

Campione	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ atteso	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ misurato	Concentrazione di ^{129}I ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Acquoso	$1.18\cdot 10^{-6}$	$1.18\cdot 10^{-6}$	$1\cdot 10^{-11}$
Solido	$2.3\cdot 10^{-6}$	$2.1\cdot 10^{-6}$	$5\cdot 10^{-11}$

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	50	72

6.8.1. Determinazione dello ^{129}I mediante ICP-CC-QMS con "cooling finger"

Il dispositivo di introduzione del campione visto nella procedura precedente, è stato equipaggiato con un "cooling finger", tra il forno e l'ICP-MS, che permette l'arricchimento dello iodio e migliora la sensibilità della misura (**Figura 5**).

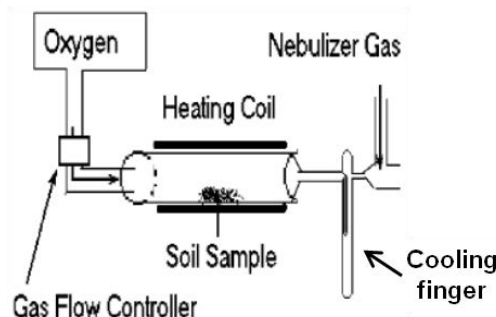


Figura 5. Diagramma schematico del dispositivo di introduzione del campione con il "cooling finger".

Lo iodio è estratto mediante riscaldamento dal materiale solido ad una temperatura di 1000°C ed è arricchito nel "cooling finger" che è raffreddato mediante azoto liquido.

Successivamente lo iodio accumulato è fatto evaporare di nuovo ed introdotto direttamente in ICP-CC-QMS utilizzando l'ossigeno come gas di trasporto.

La **Figura 6** mostra un confronto tra le intensità del segnale dello $^{127}\text{I}^+$ e $^{129}\text{I}^+$ ottenute introducendo lo iodio evaporato e trasportato dal flusso di ossigeno in ICP-CC-QMS con e senza l'utilizzo del "cooling finger".

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	51	72

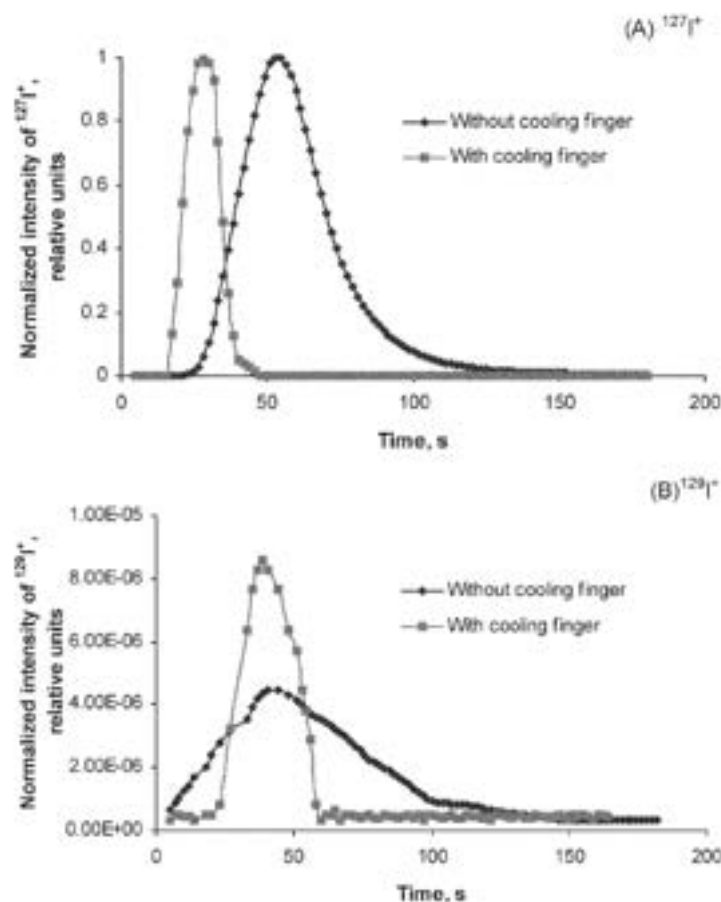


Figura 6. Misura, mediante ICP-CC-MS, di due differenti campioni di suolo analizzati con (■) e senza l'utilizzo del "cooling finger" (◆).

Quando si utilizza il dispositivo con il "cooling finger", il rapporto segnale/rumore migliora notevolmente. Ciò è particolarmente importante nel caso del segnale debole dello ^{129}I , che altrimenti non è facilmente distinguibile dal rumore di fondo.

Pertanto, il miglioramento della tecnica di introduzione del campione permette la separazione e l'arricchimento di analiti volatili come lo iodio dalla matrice prima dell'introduzione diretta nell'ICP-CC-QMS.

Utilizzando questa nuova tecnica di introduzione, il limite di rilevabilità per lo ^{129}I scende a $0.4 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ in confronto ai $30 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ (che è 75 volte superiore) raggiunto in precedenza con l'ICP-CC-MS senza l'utilizzo del "cooling finger".

La **Tabella 14** mostra un confronto tra i limiti di rilevabilità per lo ^{129}I utilizzando diversi metodi di analisi e di introduzione del campione in ICP-CC-QMS.

Nonostante l'RNAA e particolarmente l'AMS forniscono limiti di rilevabilità inferiori per questo radionuclide, l'ICP-CC-MS consente di determinare la concentrazione dello ^{129}I e il rapporto

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	52	72

isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ a livelli di ultra-tracce in campioni solidi direttamente e rapidamente senza alcuno *step* aggiuntivo di preparazione del campione.

L'introduzione del campione in fase gassosa minimizza gli effetti della matrice e migliora il limite di rilevabilità per lo ^{129}I e per la misura del rapporto isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in campioni solidi.

Tabella 14. Limiti di rilevabilità per lo ^{129}I in campioni liquidi e solidi utilizzando differenti tecniche di spettrometria di massa

Campione	Tecnica di misura	Limiti di rilevabilità ($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Riferimenti
Soluz. Acquosa	ICP-SFMS ^a	100	W.Kerl <i>et al.</i> , J.Anal.At.Spectrom., 1996, 11(9), 723.
Soluz. Acquosa	ICP-CC-MS (gas di collisione: O_2/He)	3	J.S.Becker <i>et al.</i> , J.Anal.At.Spectrom., 2002, 17, 1172.
Soluz. Acquosa	ICP-CC-MS (gas di collisione: H_2)	0.8	A.V.Izmer <i>et al.</i> , J.Anal.At.Spectrom., 2003,18,1339.
Sedimento	ICP-CC-MS (gas di collisione: O_2)	30	A.V.Izmer <i>et al.</i> , J.Anal.At.Spectrom., 2003,18,1339.
Sedimento	ICP-CC-MS with cooling finger (gas di collisione: O_2)	0.4	A.V.Izmer <i>et al.</i> , J.Anal.At.Spectrom., 2004,19,1278-80.
Sedimento	RNAA	0.125	S.Szidat <i>et al.</i> , Kerntechnik, 2000, 65, 160.
Sedimento	AMS	0.000023	S.Szidat <i>et al.</i> , Kerntechnik, 2000, 65, 160.

^a E' stato utilizzato un "double-focusing sector field" ICP-MS (ELEMENT, Finnigan MAT)

La **Tabella 15** mostra i risultati dell'analisi del rapporto $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ nel sedimento oceanico di riferimento (SRM4357) rispetto ai limiti di rilevabilità per il rapporto $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in terreni mediante RNAA e AMS.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	53	72

Tabella 15. Confronto del rapporto isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ misurato in un campione di riferimento mediante ICP-CC-MS ed i ranges di limiti di rilevabilità per il rapporto $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in terreni mediante RNAA e AMS.

Campione	Strumentazione	Quantità di campione (g)	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	Riferimenti
Sedimento oceanico (SRM4357)	ICP-CC-MS with cooling finger	1-5	$5.34 \cdot 10^{-7}$	A.V.Izmer <i>et al.</i> , J.Anal.At.Spectrom., 2004,19,1278-80.
Terreno	RNAA	80	$4.1-250 \cdot 10^{-10}$	S.Szidat <i>et al.</i> , Kerntechnik, 2000, 65, 160.
Terreno	AMS	80	$0.0075-0.45 \cdot 10^{-10}$	S.Szidat <i>et al.</i> , Kerntechnik, 2000, 65, 160.

Quindi, utilizzando questa procedura analitica è possibile determinare il rapporto isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ direttamente mediante ICP-CC-MS su campioni solidi ed il limite di rilevabilità è ulteriormente diminuito fino ad un valore di 10^{-7} .

6.9. Determinazione dello ^{129}I mediante DRC-ICP-MS

L'uso della tecnica ICP-MS per la determinazione di ^{129}I in campioni ambientali è alquanto complicata, a causa di interferenze da $^{129}\text{Xe}^+$ provenienti dallo Xenon presente come impurezza nel plasma di Argon e dal derivato $^{127}\text{IH}_2^+$ proveniente da campioni di ^{127}I .

Le tecniche che utilizzano le celle di collisione e di reazione sono state utilizzate per ridurre questo tipo di interferenza, ottenendo un limite di rilevabilità per il rapporto isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ di 10^{-7} .

Recentemente (22) è stata sviluppata una nuova tecnica basata su un ICP-MS equipaggiato con una cella di reazione dinamica (**DRC**) e una tecnologia "axial field" (**AFT**) per migliorare la determinazione del ^{129}I .

L'interferenza dovuta allo $^{129}\text{Xe}^+$ è stata eliminata utilizzando l' O_2 come gas di reazione, mentre l'interferenza dovuta allo $^{127}\text{IH}_2^+$ è stata eliminata applicando un voltaggio negativo AFT e rimuovendo tracce di H_2 e H_2O dal gas di reazione.

Di conseguenza, il rapporto massa 129/massa 127 sul rumore di fondo è diminuito ad un livello di 10^{-8} . Tuttavia, la relazione tra il segnale alla massa 129 e la concentrazione dello ^{129}I non è lineare, e ciò si attribuisce alla diminuzione della sensibilità dovuta all'elevata concentrazione di ^{127}I nella matrice.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	54	72

Utilizzando uno standard interno di Rodio (Rh), è possibile correggere la diminuzione della sensibilità ottenendo una relazione lineare tra la massa ^{129}I e la concentrazione dello ^{129}I .

Il limite di rilevabilità dello ^{129}I in una matrice contenente $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ di ^{127}I è $15.2\text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$, che è equivalente ad un rapporto $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ di 1.5×10^{-8} . Il metodo sviluppato è stato utilizzato per determinare ^{129}I nei campioni di suolo prelevati dal terreno che circonda la centrale nucleare di ritrattamento del combustibile in Tokai, Giappone (22). I rapporti $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ misurati (2.6×10^{-8} a 4.7×10^{-7}) sono in accordo con i rapporti determinati tramite la tecnica AMS.

Nella tecnica DRC-ICP-MS, il campione attraversa la torcia al plasma dove è desolvato, atomizzato, e ionizzato. Gli ioni così formati, fuoriescono dal plasma grazie ad una differenza di pressione e vengono condotti prima nella camera *ion optics* e poi attraverso una camera pressurizzata (**DRC**) contenente un gas specifico che reagisce preferenzialmente con gli ioni interferenti aventi lo stesso rapporto massa/carica degli ioni di interesse. L'*ion optics* utilizza un campo elettrico per focalizzare il fascio di ioni nel DRC. Infine attraversando il quadrupolo gli ioni raggiungono la superficie del rivelatore.

La tecnologia DRC può essere utilizzata per fornire un controllo aggiuntivo sulla sensibilità dell'ICP-MS. In questo metodo, la regolazione dei parametri della cella di reazione serve ad attenuare la sensibilità dello ^{127}I per estendere il campo di misura anche a concentrazioni più elevate.

6.10. Metodi radiometrici e di spettrometria di massa a confronto

Lo ^{129}I decade emettendo particelle beta con un massimo di energia pari a 154.4 keV; raggi gamma con un massimo di energia pari a 39.6 keV e raggi X con un massimo di energia pari a 29-30 keV.

Questo radioisotopo può quindi essere misurato mediante **spettrometria-γ** e **LSC**.

La spettrometria-γ è utilizzata per misurare lo ^{129}I nella tiroide, urine, alghe e rifiuti con rivelatore HpGe. A causa della bassa efficienza di conteggio del rivelatore gamma (<2%), della minore abbondanza dei raggi gamma (7.5%) e dell'elevato rumore di fondo, con questa tecnica è stato ottenuto un limite di rilevabilità di 20-200mBq a seconda del livello di radionuclide interferenti.

La misura diretta dello ^{129}I è un'operazione semplice, ma permette di ottenere un limite di rilevabilità di 100-200 mBq.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	55	72

La separazione chimica dello iodio dalla matrice e dai radionuclidi interferenti permette di migliorare il limite di rilevabilità a circa 20mBq, utilizzando la spettrometria gamma; mentre utilizzando l'LSC e il limite di rilevabilità migliora fino a 10mBq.

Il metodo più sensibile per la determinazione dello ^{129}I è comunque l'**NAA**.

Le altre tecniche utilizzate sono quelle di spettrometria di massa, come AMS, SIMS e ICP-MS. Grazie all'alta sensibilità della tecnica AMS, la maggior parte delle determinazioni di ^{129}I in campioni ambientali, in particolare campioni geologici, sono effettuate con essa.

Infatti, l'AMS è l'unico metodo per la determinazione dello ^{129}I in campioni di età pre-nucleare in cui il rapporto isotopico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ha un valore $<10^{-10}$.

Come descritto in precedenza anche la tecnica **ICP-MS** è stata studiata per la determinazione dello ^{129}I , ma ci sono alcuni problemi associati a questo metodo:

- bassa sensibilità;
- interferenze isobariche dovute a ioni molecolari come ^{129}Xe , $^{127}\text{IH}_2$, $^{89}\text{Y}^{40}\text{Ar}$, $^{115}\text{In}^{14}\text{N}$, $^{113}\text{Cd}^{16}\text{O}$;
- effetti di memoria.

Tramite la tecnica, **DRC-ICP-MS**, equipaggiata con una cella di reazione dinamica (DRC) che utilizza l'ossigeno come gas di reazione, il limite di rilevabilità della tecnica è significativamente migliorato a 10^{-6} per il rapporto $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ($25 \mu\text{Bq g}^{-1}$ per lo ^{129}I ad una concentrazione di ^{127}I di $4 \mu\text{Bq g}^{-1}$). Inoltre, l'intrappolamento dello iodio gassoso liberato termicamente dal campione, e la sua successiva liberazione nel sistema ICP-MS, permette di migliorare il limite di rilevabilità a $2.5 \mu\text{Bq g}^{-1}$ (o 10^{-7} per il rapporto $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$).

Utilizzando una tecnica simile, ma introducendo direttamente il campione acquoso in una soluzione all'1% di ammina terziaria come vettore, il limite di rilevabilità migliora fino a $37 \mu\text{Bq mL}^{-1}$.

Recentemente è stata utilizzata anche la tecnica **SIMS** per la determinazione dello ^{129}I nella tiroide, tuttavia a causa della scarsa sensibilità di questo metodo, solo campioni ad alte concentrazioni possono essere misurati. Ad esempio, alcuni campioni di tiroide, umana e animale, in cui sono stati somministrati $10 \mu\text{g}$ di ^{129}I , sono stati direttamente analizzati *in vivo* utilizzando la SIMS per mappare la distribuzione dello ^{129}I nella tiroide, per cui il vantaggio principale di questa tecnica è la possibilità di effettuarla *in vivo*, nonché di ottenere le informazioni spaziali dello ^{129}I nel campione.

In Tabella 16 è mostrato il confronto tra la spettrometria di massa e i metodi radiometrici per la determinazione dello ^{129}I .

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	56	72

Tabella 16. Confronto tra il metodo radiometrico e la spettrometria di massa per la determinazione dello ^{129}I iodio

Metodo	Preparazione del campione	Tempo di conteggio	Limite di rilevabilità	
			Bq	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$
Spettrometria X-γ	Misura diretta	20-60 h	100-200 mBq	10^{-4} - 10^{-5} (23), (24)
Spettrometria X-γ	Separazione iodio (AgI)	60 h	20 mBq	10^{-5} - 10^{-6} (24)
LSC	Separazione iodio	1.5 h	10 mBq	10^{-5} - 10^{-6} (25)
RNAA	Separazione MgI_2/I_2	1 h	1 μBq	10^{-10} (26)
AMS	AgI	20-30 min	10^{-9} Bq	10^{-13} (27)e
DRC-ICP-MS	Misura diretta della soluzione acquosa	20-30 min	40-100 μBq ml ⁻¹	10^{-5} - 10^{-6} (28)
DRC-ICP-MS	Iodio gassoso	10-20 min	2.5 μBq g ⁻¹	10^{-7} (29)

La spettrometria-γ e l'LSC sono quindi le tecniche meno sensibili e più laboriose per la determinazione dello ^{129}I , mentre, da un punto di vista economico, sono i metodi più convenienti ed accessibili.

Questi metodi, sono pertanto adatti solo per l'analisi dei rifiuti e di campioni ambientali ad alte concentrazioni di iodio.

La sensibilità della tecnica SIMS è molto bassa, ma può fornire informazioni spaziali sullo ^{129}I nel campione e può essere utilizzata direttamente per analisi *in vivo* analisi su campioni ad elevate concentrazioni di ^{129}I ed è quindi utilizzata solo in particolari campi di applicazione.

Solo l'NAA e l'AMS sono abbastanza sensibili per l'analisi di campioni ambientali, in particolare l'AMS, che è l'unico metodo per l'analisi di campioni con una concentrazione molto bassa di ^{129}I (rapporto $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} < 10^{-10}$).

7. CLORO

Il cloro ha 12 isotopi con numeri di massa che variano da 32 a 43.

Tabella 17. Isotopi del cloro^a

Isotopo	Emivita	Tipo di decadimento	Abbondanza in natura
³² Cl	298 ms	ε	/
³³ Cl	2.51 s	ε	/
³⁴ Cl	1.53 s	ε	/
³⁵ Cl	STABILE	/	75.77
³⁶ Cl	301 000 anni	β ⁻	/
³⁷ Cl	STABILE	/	24.23
³⁸ Cl	37.2 min	β ⁻	/
³⁹ Cl	55.6 min	β ⁻	/
⁴⁰ Cl	1.38 min	β ⁻	/
⁴¹ Cl	34s	β ⁻	/
⁴² Cl	6.8 s	β ⁻	/
⁴³ Cl	3.3 s	β ⁻	/

^a In corsivo sono riportati gli isotopi stabili, mentre in grassetto i radionuclidi; gli altri isotopi elencati hanno un'emivita troppo breve per poter essere presi in considerazione

Il cloro stabile è presente in tracce nei combustibili nucleari, nonché negli scudi in calcestruzzo dei reattori, e viene attivato durante l'utilizzo del reattore mediante irraggiamento neutronico.

Il ³⁶Cl è un emettitore beta puro ($E_{\max} = 709$ KeV) a lunga emivita, $t_{1/2} = 301000$ anni, che si forma mediante una reazione di attivazione neutronica del cloro stabile $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$ nei reattori nucleari.

Durante lo smaltimento finale del calcestruzzo e del combustibile nucleare esaurito ed attivato, il monitoraggio del ³⁶Cl è importante non solo per la sua lunga emivita, ma anche per la sua elevata solubilità e mobilità nelle acque sotterranee, in quanto il cloruro non interagisce con le superfici delle rocce e con il suolo.

Fonti di ³⁶Cl meno importanti, rispetto ai reattori nucleari, sono le reazioni nucleari indotte dalla radiazione cosmica nell'atmosfera, nell'acqua, e nel suolo. Vista la sua bassa attività

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	58	72

specificata, il ^{36}Cl non può essere considerato un sostanziale pericolo per l'uomo. E', invece, utilizzato come tracciante per studiare i processi ambientali.

Il ^{36}Cl può anche essere usato per la determinazione dell'età geologica. Infatti, il ^{36}Cl è generato dalla reazione di spallazione dell'argon indotta dai raggi cosmici. Il rapporto naturale di ^{36}Cl sul cloro stabile ($^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$), sulla superficie terrestre, è $7 \cdot 10^{-13}$. Negli strati più profondi del suolo, dei sedimenti, e del ghiaccio, che non hanno alcun contatto con l'atmosfera, questo rapporto isotopico diminuisce con il tempo.

L'AMS è un tecnica abbastanza potente per determinare i rapporti isotopici molto bassi nei sedimenti, nelle acque sotterranee, e negli strati di ghiaccio, e permette di calcolare l'età dei vari strati. Quindi, la datazione del ^{36}Cl è un buon supplemento alla datazione del ^{14}C , dal momento che i campioni molto più vecchi possono essere datati con il ^{36}Cl .

Gli isotopi stabili del cloro (^{35}Cl e ^{37}Cl) sono misurati tramite spettrometria di massa, utilizzando in particolare la spettrometria di massa a plasma indotto (ICP-MS), i cui limiti di rilevabilità sono adatti alla determinazione del ^{35}Cl e ^{37}Cl , ma non idonei alla determinazione dello cloro-36.

In letteratura sono descritte numerose tecniche per la determinazione del ^{36}Cl e dello ^{129}I ; il ^{36}Cl è spesso misurato mediante AMS (30), (31) o LSC (32), (33).

7.1. Determinazione del cloro-36 mediante LSC

Il principale vantaggio delle misure mediante LSC è che tale tecnica e strumentazione è disponibile in un elevato numero di laboratori ed è utilizzata principalmente per il monitoraggio di routine.

Al fine di ottenere risultati accurati e precisi, la determinazione del ^{36}Cl e dello ^{129}I mediante LSC (21) prevede un processo di trattamento, che presuppone una separazione e una purificazione dei nuclidi e la successiva preparazione del campione per il conteggio mediante LSC. Il limite di rilevabilità dell'LSC riportato in letteratura (32), (33) è di 14 mBq, utilizzando lo strumento QuantulusTM e con un tempo di conteggio pari a 50 minuti (34). Questa tecnica richiede una completa separazione del ^{36}Cl dalla matrice e da altri radionuclidi interferenti.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	59	72

7.2. Determinazione del cloro-36 mediante AMS

In AMS, i limiti di rilevabilità del rapporto isotopico $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}_{\text{tot}}$ sono molto più bassi che in LSC (30), (31) .

La tecnica AMS permette di determinare il rapporto isotopico $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}_{\text{tot}}$ fino ad un valore di 10^{-15} , che corrisponde ad 1 nBq, quando è utilizzato 1 mg di ^{35}Cl come vettore.

L'attività relativamente elevata del ^{36}Cl in rifiuti nucleari può essere misurata tramite LSC, mentre le concentrazioni molto basse di ^{36}Cl in ambiente possono essere determinate solo con la tecnica AMS.

Per monitorare la resa chimica nell'analisi del ^{36}Cl è necessario prevedere l'aggiunta di un'aliquota di cloro stabile al campione prima del trattamento e della separazione chimica.

Successivamente viene misurato il rapporto isotopico $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$, ed è calcolata la concentrazione di ^{36}Cl nel campione utilizzando la quantità di cloro-35 stabile aggiunto. Se è necessario conoscere il rapporto isotopico iniziale $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$, allora bisogna misurare la concentrazione di iodio stabile tramite un altro metodo indipendente, come ad esempio l'ICP-MS.

7.3. Metodo di preparazione del campione per misura mediante LSC e AMS.

Per la determinazione del ^{36}Cl in terreni, cemento, ed altri materiali solidi, il cloro è separato dal campione mediante:

- vaporizzazione del cloro a cloro molecolare (Cl_2) in forma gassosa;
- riscaldamento del campione;
- ebollizione del campione in acidi fortemente ossidanti.

Il cloro ottenuto dopo l'evaporazione è catturato in una colonna di carboni attivi raffreddata mediante azoto liquido, mentre il cloro ottenuto come vapore dopo l'ebollizione è catturato in una trappola ad NaOH. In tutti e tre i casi, un 'aliquota di cloro a concentrazione nota è aggiunta come *carrier*, sotto forma di NaCl, per esempio.

Il cloro gassoso nella trappola a carboni attivi o ad NaOH è ridotto a cloruro con NaNO_2 ; il cloruro, così ottenuto, è poi fatto precipitare come AgCl, dopo l'aggiunta di AgNO_3 ad una soluzione di campione leggermente acida.

Anche lo iodio precipita con l'AgCl, quindi nel precipitato sarà presente anche lo ^{129}I . Quest'ultimo può essere rimosso estraendo il precipitato con una soluzione di ammoniaca; in questo modo il precipitato di AgCl si scioglie mentre quello di AgI resta come precipitato, che viene poi eliminato tramite filtrazione. La soluzione basica ottenuta è nuovamente acidificata

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	60	72

(pH < 2) e fatta precipitare di nuovo con la formazione di AgCl. Al termine dell'analisi, la resa chimica della separazione è calcolata mediante la misura della quantità di cloro mediante ICP-MS o cromatografia ionica.

Infine, il precipitato di AgCl così ottenuto, può essere:

- ✓ sciolto e miscelato con il cocktail di scintillazione per la misura in LSC;
- ✓ direttamente misurato mediante AMS.

La maggior parte dei campioni che contengono alte concentrazioni di ^{36}Cl , contengono anche ^{129}I . Quando la determinazione di questi nuclidi avviene mediante radiometria, essi devono essere separati l'uno dall'altro. Poiché sono radionuclidi chimicamente molto simili, essi si susseguono nella maggior parte delle fasi di separazione.

Di seguito sono descritti due metodi di separazione del ^{36}Cl dallo ^{129}I .

7.3.1. Metodo di separazione di Cl^-/I^- mediante *resina cromatografica di estrazione*

I metodi di preparazione del campione frequentemente impiegati, come la volatilizzazione, la precipitazione e/o lo scambio ionico, possono essere piuttosto laboriosi. Pertanto, è stata sviluppata una resina cromatografica di estrazione che consente sia l'estrazione, che la successiva separazione di Cl^- e I^- , da campioni ambientali pretrattati e provenienti da "decommissioning". Il metodo proposto si applica solo ai cloruri e ioduri; il cloro o lo iodio presenti nel campione in forma elementare dovranno essere ridotti a cloruro o ioduro durante la preparazione del campione.

La soluzione di caricamento del campione è ambientata in una soluzione di H_2SO_4 1 M in presenza di un forte agente riducente, ad esempio lo Sn(II), per assicurare che lo iodio ed il cloro siano presenti come cloruro e ioduro, e caricato su una colonna impaccata con una resina Cl funzionalizzata con Ag^+ .

Segue una prima fase di risciacquo con acqua deionizzata per aumentare il pH in colonna e rimuovere i potenziali interferenti e gli eventuali elementi della matrice. La frazione Cl^- è eluita con tiocianato di potassio (KSCN) 0.1 M e la colonna è poi ulteriormente lavata con una soluzione di NaOH 1% al fine di ottimizzare l'eluizione dello I^- , che in fine viene eluito con solfuro di sodio (Na_2S) 0.35 M.

La figura 7 riporta lo schema che riassume il metodo di separazione del Cl^-/I^- .

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	61	72

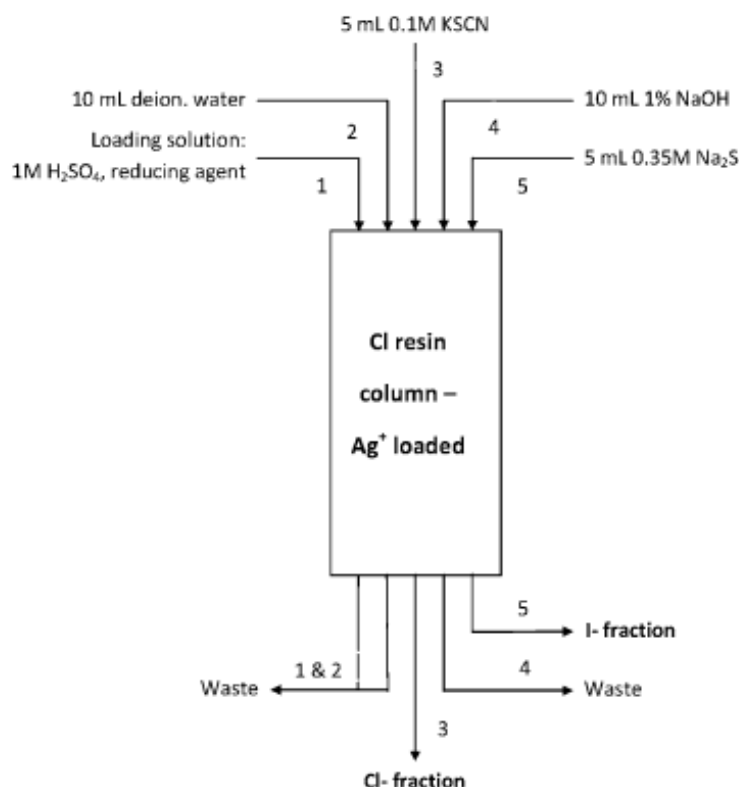


Figura 7. Schema che riassume il metodo di separazione del Cl-/I-.

Il metodo sviluppato è stato testato per soluzioni contenenti ^{36}Cl e ^{129}I , così come per soluzioni contenenti potenziali interferenti, al fine di ottenere informazioni sui rispettivi fattori di decontaminazione. I risultati ottenuti hanno indicato una buona selettività del metodo che ha mostrato, almeno per campioni acquosi, una precisione molto buona per la separazione del Cl^- , e una precisione accettabile per la separazione dello I^- , tuttavia è consigliabile l'uso di standard interni.

7.4. Determinazione del cloro-36 in acciaio, grafite, e cemento mediante estrazione e scambio ionico

Questo metodo, proposto da Hou *et al.*, (33) prevede la decomposizione del campione da analizzare.

A seconda della natura del campione, sono utilizzati metodi di decomposizione differenti:

- la grafite è decomposta mediante digestione acida con una miscela di acidi ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4 = 15:4:1$);
- il piombo, l'alluminio e l'acciaio inossidabile sono dissolti rispettivamente con acidi concentrati quali HNO_3 , H_2SO_4 , e $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$. Le soluzioni acide sono poi riscaldate

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	62	72

e fatte gorgogliare con azoto, ed il gas rilasciato è intrappolato in tre soluzioni connesse in serie: la prima di H₂O e le altre due di NaOH 0.4 M;

- il cemento è decomposto utilizzando una fusione alcalina miscelando il campione con NaOH-Na₂CO₃ e riscaldando a 500°C per 3-4 ore. Il campione ottenuto è sciolto in H₂O ed il percolato è utilizzato per la determinazione del ³⁶Cl.

Prima della decomposizione, al campione da analizzare è aggiunto il cloro stabile come *carrier*.

Il campione decomposto in soluzione è acidificato fino a pH < 2 ed è aggiunta una soluzione di NaHSO₃ per convertire tutto lo iodio in ioduro e tutto il cloro in cloruro. Dopo l'aggiunta di CCl₄ e NaNO₂, lo ioduro è convertito in iodio, mentre il cloruro resta Cl⁻. Lo iodio è quindi estratto con CCl₄; lo ¹²⁹I (e se presente, lo ¹³¹I) è presente nella fase organica che può essere utilizzata per la determinazione dello ¹²⁹I. Dopo la rimozione dello iodio, è aggiunta alla rimanente soluzione acquosa una soluzione di AgNO₃ in modo che il rapporto Ag⁺/Cl⁻ (w/w) sia > 5; la soluzione è lasciata in agitazione per favorire la formazione del precipitato di AgCl. Il precipitato ottenuto è separato per centrifugazione e lavato con una soluzione di HNO₃ 1 M per eliminare i radionuclidi interferenti. Per purificare ulteriormente il precipitato, esso è sciolto in una soluzione di NH₃ al 25% e riprecipitato aggiungendo HNO₃ fino ad arrivare ad un pH < 2. Il precipitato è separato mediante centrifugazione ed è sciolto in una soluzione di NH₃ al 25% ed è poi caricato su una colonna a scambio ionico. La colonna è prima lavata con NH₃ al 25% finché l'eluato non è privo di Ag⁺; il cloruro in colonna è poi eluito con una soluzione di NH₄NO₃ 0.2-0.6 M e l'eluato è evaporato fino a secchezza. Il residuo ottenuto è sciolto in acqua e trasferito in un *vial* per la misura via LSC. Prima dell'aggiunta del cocktail di scintillazione, un'aliquota della soluzione è tenuta da parte per la misura quantitativa del cloro stabile mediante ICP-MS.

7.5. Metodo radiometrico e spettrometria di massa a confronto

In natura, il ³⁶Cl è prodotto principalmente dalle reazioni dei raggi cosmici e dalla reazione dei neutroni termici del ³⁵Cl nell'idrosfera. Tuttavia, la maggior parte del ³⁶Cl nel contesto attuale è stato prodotto da attività nucleari del 1950 mediante la reazione dei neutroni termici. L'interesse per la determinazione di ³⁶Cl in rifiuti nucleari deriva dalla lunga emivita del ³⁶Cl e dalla sua alta mobilità nell'ambiente, mentre lo scopo della determinazione del ³⁶Cl

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	63	72

in campioni ambientali riguarda l'applicazione di questo radionuclide come tracciante ambientale.

Il ^{36}Cl è un emettitore puro di particelle beta con un'alta energia ($E_{\text{max}} = 708.6 \text{ keV}$), ed è quindi principalmente misurato tramite LSC (35), (36), (37), (38), (39), (32), (40), (41)

Come già descritto in precedenza, questo metodo necessita di una completa separazione del ^{36}Cl dalla matrice e da altri radionuclidi interferenti prima di procedere con la misura. A causa dei tempi lunghi per la separazione chimica (4-7 ore) e per il conteggio ($> 30 \text{ min}$), la determinazione del ^{36}Cl normalmente richiede molto tempo (un giorno per la separazione chimica e 1-2 ore per la misura).

La concentrazione di ^{36}Cl in campioni ambientali è normalmente molto bassa ($< 1 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$, o un rapporto isotopico $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} < 10^{-9}$), e non è possibile determinarla utilizzando il metodo LSC. A causa della lunga emivita del ^{36}Cl (301000 anni), la spettrometria di massa è considerata quindi un idoneo strumento per la determinazione di questo radionuclide.

Tuttavia, le interferenze isobariche (^{36}S , ^{36}Ar) e la bassa sensibilità, nella maggior parte delle tecniche di spettrometria di massa, ne limitano l'applicazione.

L'unica tecnica di spettrometria di massa capace di determinare il ^{36}Cl in campioni ambientali a bassa concentrazione è l'AMS.

Il limite di rilevabilità riportato in letteratura dell' AMS per il ^{36}Cl è 10^{-9} Bq (o un rapporto $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ di 10^{-15}) (42), (43), (44). In AMS, il ^{36}Cl è normalmente preparato come solido di AgCl e la misura è effettuata mediante ioni $^{36}\text{Cl}^{7+}$. L'interferenza dovuta all'isobaro ^{36}S rappresenta la sfida principale nella tecnica AMS, poiché lo zolfo forma ioni negativi così prontamente come il cloro ed in più la concentrazione di ^{36}S nei campioni ambientali è normalmente più elevata rispetto a quella del ^{36}Cl . Utilizzando un'energia di 48 MeV e una camera di ionizzazione multi-anodo come rivelatore, lo ^{36}S può essere soppresso di un fattore di 10^4 (43). Inoltre, la separazione chimica dello zolfo dal cloro è effettuata durante la preparazione del campione, precipitando lo zolfo come BaSO_4 . Il residuo di zolfo sotto forma di solfato, può essere co-precipitato insieme al AgCl come Ag_2SO_4 ; ma la solubilità di Ag_2SO_4 è molto più elevata rispetto a quella di AgCl , e quindi i due sali possono essere separati lavando il precipitato con soluzione acida (23).

Le procedure di separazione del campione di ^{36}Cl sia per l'LSC che per l'AMS sono simili in termini di tempo, mentre il limite di rilevabilità dell'AMS è di un paio di ordini di grandezza superiore all'LSC. L'AMS è l'unico metodo per la determinazione del ^{36}Cl a livello ambientale, mentre la LSC è ancora ampiamente utilizzata per l'analisi di campioni di rifiuti nucleari, in cui la concentrazione di ^{36}Cl è alta, e la tecnica ha un minor costo e una facile accessibilità in un normale laboratorio di radiochimica.

ENEA Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	64	72

8. XENON

La procedura per il campionamento e la misura dei gas nobili radioattivi (in particolare Xeno) messa a punto in ENEA consiste in tre fasi principali: i) campionamento e adsorbimento dell'aria atmosferica, ii) trattamento dell'aria campionata/adsorbita e preparazione del gas contenente Xeno, iii) analisi del contenuto di Xeno in termini di attività radioattiva mediante tecniche di spettrometria gamma. La separazione delle tre fasi è risultata necessaria ai fini di poter effettuare efficacemente vaste e prolungate campagne di misura come in genere è richiesto nei programmi di monitoraggio ambientale.

Nella prima fase (Figura 8) l'aria viene campionata attraverso una pompa a controllo digitale che permette la programmazione di campionamenti ciclici, la conservazione ed il trasferimento dei dati e che può raggiungere un flusso massimo di aspirazione di circa 4 m³/h. L'aria aspirata viene parzialmente purificata dal particolato di grandezza fino a circa 0.7 µm, attraverso l'utilizzo di un filtro GF/F (*Glass Microfibre Filters*). In seguito, l'acqua contenuta nell'aria viene parzialmente eliminata facendo passare il flusso d'aria attraverso un filtro di gel di silice. Un primo adsorbimento del gas avviene facendo fluire l'aria attraverso una colonna criogenica di particelle di carboni attivi di diametro pari a 0.3-0.5 mm, raffreddata con azoto liquido (circa 76°K).

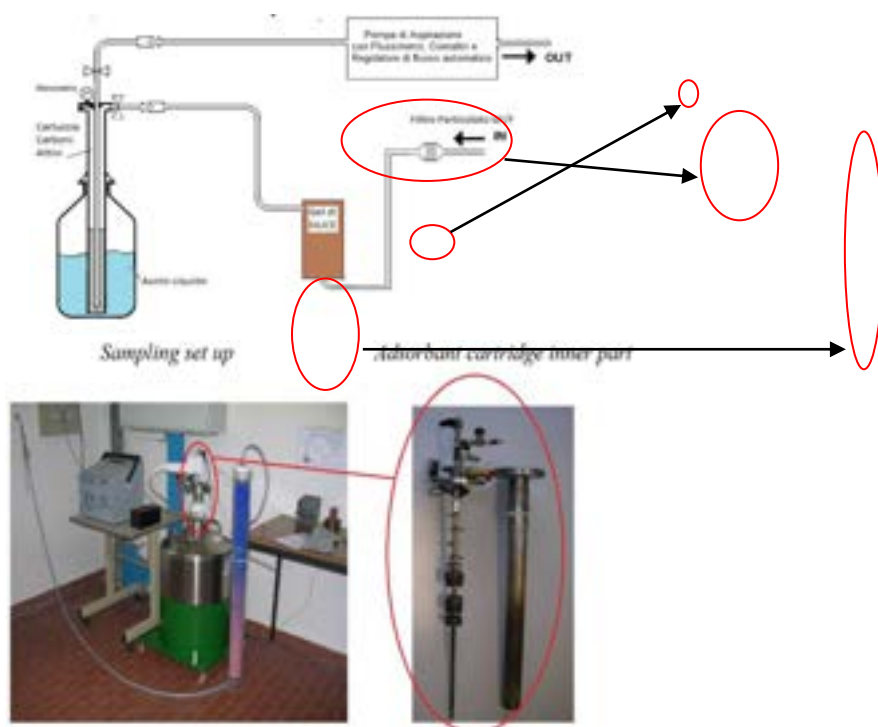


Figura 8: Schema e strumentazione utilizzata per la prima fase: campionamento ed adsorbimento dei gas nobili.

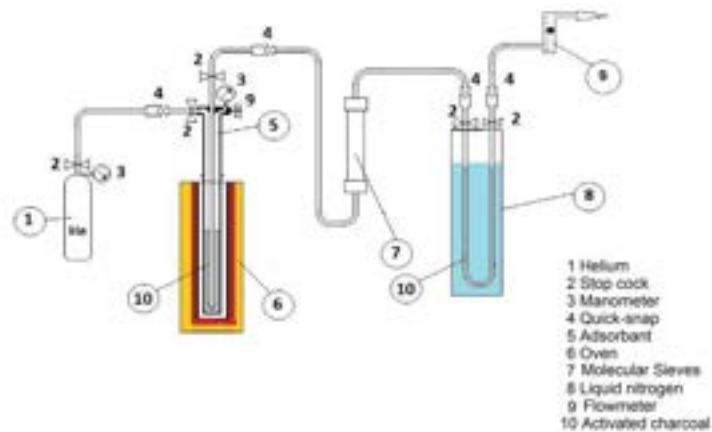
 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	65	72

La seconda fase, schematizzata in Figura 9, prevede la purificazione e l'estrazione del campione di gas contenente Xeno e consiste nella seguente sequenza di trattamenti: una prima estrazione e purificazione seguite da un secondo adsorbimento in carboni attivi (Figura 9a) ed una seconda estrazione con stoccaggio del gas in un contenitore (Figura 9b) per la successiva misura.

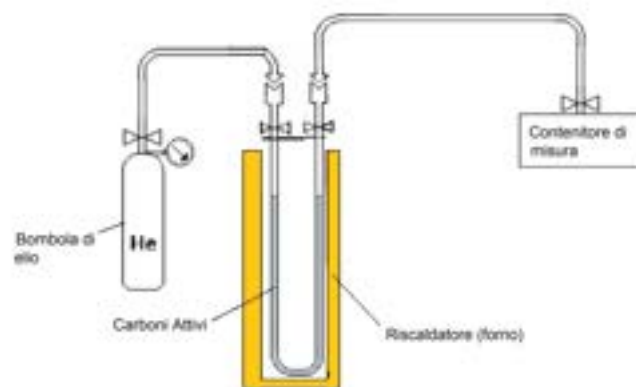
Entrambi i processi di estrazione avvengono inserendo la colonna dei carboni attivi in un forno elettrico ad una temperatura di circa 553°K e facendo fluire attraverso la colonna del gas inerte (elio) ad una pressione di circa 1.5 bar.

A seguito della prima estrazione, l'acqua residua nella colonna dei carboni attivi viene eliminata sia attraverso lo scarico della condensa situato nella parte alta della colonna, sia utilizzando dei setacci molecolari durante il processo di riscaldamento dei carboni attivi. I setacci molecolari hanno anche la funzione di eliminare la CO₂ ed il Radon presenti nel campione d'aria. Il campione di gas così estratto e purificato viene fatto adsorbire su una seconda colonna criogenica di carboni attivi per poter aumentare i valori di concentrazione del gas in esame. Infine, vengono effettuati il secondo processo di estrazione del gas (secondo le stesse procedure dell'estrazione precedente) e il successivo stoccaggio del campione di gas, concentrato e purificato, in un contenitore adatto all'analisi dell'attività radioattiva mediante tecniche di spettrometria gamma. Ù

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	66	72



(a)



(b)

Figura 9: Schema della seconda fase: (a) prima estrazione, purificazione e adsorbimento del campione di gas su una seconda colonna di carboni attivi; (b) seconda estrazione e riempimento del contenitore di misura.

Il forno utilizzato per le operazioni di estrazione del gas dai carboni attivi (Figura 10) è stato realizzato con un tubo di ferro di diametro di 3" e di lunghezza di 530 mm a cui sono stati applicati 4 collari scaldanti da 400 watt cadauno, collegati al quadro di alimentazione e controllo. Il tubo scaldante è stato coibentato con lana di roccia di 50 mm di spessore e rivestito esternamente da lamierino in alluminio. Inoltre, sono state inserite all'interno due termocoppie rispettivamente, una di regolazione che si trova all'interno del tubo ed una di massima temperatura posizionata su un collare scaldante.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	67	72



Figura 10: Riscaldatore per l'estrazione dei gas nobili dalla colonna dei carboni attivi.

La terza ed ultima fase dell'apparato sperimentale sviluppato in ENEA è rappresentata dall'acquisizione dello spettro gamma del campione di gas ottenuto e dall'analisi di alcuni isotopi radioattivi dello Xe di interesse (^{131m}Xe , ^{133m}Xe , ^{133}Xe e ^{135}Xe). La misura degli spettri gamma è stata effettuata usando un rivelatore al Germanio a basso fondo della ORTEC ad alta purezza di tipo N (N-type, ORTEC GMX-60), inserito in un pozzo di schermaggio di piombo (Figura 11).



Figura 11: Rivelatore a basso fondo della ORTEC (HPGe N-type), inserito nel pozzo di schermaggio di piombo.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	68	72

Parallelamente all'utilizzo del rivelatore della ORTEC, si è proceduto all'acquisto di un nuovo rivelatore al germanio ad alta purezza della Canberra a "*Basso Fondo*", "*extended range*" (P-type, CANBERRA, model GX60209), efficienza relativa del 60%, più efficiente ed innovativo per gli studi in oggetto. Inoltre, il cristallo di germanio è rivestito da una fibra di carbonio con un contenuto di radioattività di "background" molto basso, ottenendo un *range* di analisi in energia degli spettri da circa 3 keV a circa 10 MeV. Di particolare interesse per queste applicazioni è l'estensione del *range* alle basse energie che riesce quindi a coprire le energie caratteristiche per il decadimento dei radioisotopi dello Xeno di interesse. Inoltre, il rivelatore è raffreddato tramite un *dewar* di azoto liquido del tipo U in cui l'azoto viene mantenuto a temperatura costante attraverso un compressore integrato nel *dewar*; questo consente di avere una maggiore efficienza nei consumi di azoto (un riempimento circa ogni 6 mesi). Attualmente il rivelatore è in fase di test. Inoltre, si sta procedendo alla costruzione di un laboratorio a "*Basso Fondo*", in cui verrà inserito il nuovo rivelatore all'interno di un pozzetto di schermaggio in piombo (Figura 12).



Figura 12: Rivelatore al germanio a Basso Fondo della CANBERRA (a sinistra). Costruzione del pozzetto in piombo in cui sarà inserito il rivelatore (a destra)

Lo stato delle attività svolte è stato presentato all'*International Noble Gas Experiment Workshop 2011* (Indonesia, 6-10 dicembre 2011) in un poster dal titolo "*On Going Activities on Noble Gas Measurements at Enea (Italy)*" (Allegato 1) e nell'articolo "*The ENEA noble gas laboratory: status of implementation*" (E. Nava et al.) in corso di pubblicazione sulla rivista *J Radioanal Nucl Chem* (DOI 10.1007/s10967-012-1952-2).

**Allegato 1 – Poster presentato all'International Noble Gas Experiment Workshop 2011
(Indonesia, 6-10 dicembre 2011)**

Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development
<http://www.enea.it/>

The International Noble Gas Experiment Workshop 2011
Nagasaki, 6 - 10 December 2011
Indonesia

ON GOING ACTIVITIES ON NOBLE GAS MEASUREMENTS AT ENEA (ITALY)

P. Bartolomei¹, R. Lorenzelli¹, E. Nava², F. Padoani¹, A. Rizzo¹, S. Salvi¹

¹ ENEA UT/ISSM, Bologna Research Centre, Via Martini di Monte Sole 4, 40129 Bologna, Italy (<http://www.bologna.enea.it/>)
² ENEA UT/IS, Brasimone Research Centre, 40032 Camugnano (Bologna), Italy (<http://www.brasimone.enea.it/laboratori/radiometria.html>)
Corresponding author: elisabetta.nava@enea.it

INTRODUCTION

The noble gas monitoring activities have been recently recognized at Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development (ENEA) as a strategic task for an early acquisition of data about environmental and anthropic activities. Some Italian regional and national projects have addressed this issue and the related technologies.

The measurement of noble gases started this year at ENEA within the CTET and NDC related activities. A preliminary sampling device was planned and set up within the framework of institutional agreements for the implementation of a laboratory for the measurement of noble gases for environmental analysis and for monitoring studies related to the Italian national plan on the near surface repository for radioactive wastes. This equipment, that has the sampling unit separated from the extraction and the analysis facility, may have some possible applications also in the measurements of atmospheric noble gases for an On-Site inspection, as the sampling unit can be easily settle down in the framework of on-field activities, while the extraction and analysis processes may be performed in the on-site laboratory.

Some preliminary measurements were made on April 2011, following the Fukushima incident. The charcoal that adsorbed the gaseous mixture was directly measured with HPGe (without any extraction stage) and the spectra analysis showed the peak of Xe-133 (Fig. 1). It was evident that the Xe peak could be related to the Fukushima incident and that it would be better to clean the sampled air from the other gases that interfere with the Xe-133 line, particularly in the case of low activity concentrations.

Some improvements in the sampling procedure and in the extraction process were made and here reported.

Figure 1- Poster presented at WDMAP 2011

THE TWO STAGES APPROACH

This approach can be also useful for On Site inspection scenarios in which the sampling strategy was not strongly supported by hypothesis or other relevant signatures. In this case the easily portable sampling unit can be used to collect a greater number of samples, to be screened out subsequently, or to make opportunistic sampling not previously planned.

The splitting of sampling and measurement devices may be effective for very extensive sampling campaigns, as required in monitoring programs, to assess the performance of a radioactive waste repository and could be easier to deploy in critical environmental conditions.

DESCRIPTION OF THE SYSTEM

Sampling device

Sampling process: Adsorption of gases on liquid nitrogen cooled activated charcoal.

Sampling device: The air, sampled by a vacuum pump, was partially separated from aerosol (filter GF/F) and water (silica gel), then flowed through an adsorbent cartridge containing, in the lower part, activated charcoal particle (0.3 - 0.5 mm) cooled to a cryogenic temperature by liquid nitrogen. At least 80m³ of air were sampled in a week (flow 500 l/h). The sampling equipment was constructed at ENEA along the lines of the BFS system⁽¹⁾.

Desorption device

- At the end of sampling cycle, the adsorbent cartridge was warm up till room temperature and the condensation water formed inside to the column was completely removed.
- The desorption process was carried out at T= 280 °C, with a slow ramp. The heating system consists of 4 electrical rings, settled around the cartridge vessel and is controlled by digital electronics.
- Transfer of the sample to the calibrated vessel (8) using inert gas carrier (3) at 1.5 bar of pressure and passing through valves cartridge (7) for removing effectively the CO₂ and H₂O.

Detection stage

The acquisition of the spectrum is on the way and it will be accomplished according to the following procedures:

- The plexiglass calibrated container containing the sample will be placed into the well of the germanium detector (HPGe) on the top of the Ge crystal for measurements.
- Detector:** low background HPGe detector (ORTEC GMX-60230), N-type, Al endcap (Be window), 60% relative efficiency, cooled by liquid nitrogen, analogic electronic system.
- The absolute efficiency is not yet evaluated because we did not have any reference Xe-133 source (the efficiency was extrapolated by using Radon).

Cylindrical plexiglass container equipped by two valves for the vacuum pumping and the transfer of the gaseous sample

Positioning of the box in the well of the germanium detector

The spectra analysis of the extracted gaseous mixture that results from the above described system will permit to assess the efficiency of the extraction process. Further improvements are envisioned and will be implemented to fix the important parameters in order to improve the extraction yield and the sensitivity of the entire process and to choose the right equilibrium between the duration of the sampling and the decay time of Xe isotopes.

This work is carried out in the framework of the ENEA Temposcopia project (funded by Regione Emilia-Romagna) and within the activities of the ENEA-CTET team supporting the Italian National Authority for the Radioside NDC (ENEA-CTET Support Group: F. Padoani, A. Bello, P. Bartolomei, R. Lorenzelli, E. Nava, A. Rizzo, S. Salvi)

(1) Dr. Clemens Schüssler (Bundesamt für Strahlenschutz, Freiburg, Germany)
(2) Thanks are due to Dr. Federico Sassi (ENEA-UTIS-PAIS Brasimone Research Centre) for the construction of the sampling equipment.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	70	72

Bibliografia

1. **Hou, Jukka Lehto and Xiaolin.** *Chemistry and Analysis of Radionuclides, Laboratory Techniques and Methodology.* s.l. : WILEY-VCH, 2011.
2. *Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples* *Analytica Chimica Acta*, 608,105-139. **Roos P., Xiaolin H.** 2008, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 608, p. 105-139.
3. *Evaluation of mass spectrometry and radiation detection for the analysis of radionuclide.* **Gonzales e.R., Garcia S. R., Mahan C., Hang W.,** 2, 2005, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 263, p. 457-465.
4. **Los Gatos Research.** DLT-100 Theory of Operation. s.l. : Los Gatos Research, 2008.
5. **IAEA.** *Laser Spectroscopic Analysis of Liquid Water Samples for Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes* . Vienna : INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2009 .
6. **Rizzo A., Bartolomei P., Nava E., Lorenzelli R., Salvi, S.** *Il ruolo del carbonio 14 nella gestione dei rifiuti radioattivi.* s.l. : ENEA, 2011. NNFISS-LP4-030.
7. *Cosmic Background Reduction In The Radiocarbon Measurement By Scintillation Spectrometry At The Underground Laboratory Of Gran Sasso.* **Plastino, W., et al., et al.** 2001, *Radiocarbon*, Vol. 43 (2A), p. 157–161.
8. *Continental-scale enrichment of atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ from the nuclear power industry: potential impact on the estimation of fossil fuel-derived CO_2 .* **Gruber, H. D. Graven and N.** 2011, *Atmos. Chem. Phys*, Vol. 11, p. 12339–12349.
9. *Cavity ring-down spectroscopy.* **Wheeler, M. D., S. M. Newman, et al.** 1998, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. ,* Vol. 94(3), p. 337-351.
10. *Cavity ringdown laser absorption spectroscopy: History, development, and application to pulsed molecular beams.* **Scherer, J. J., J. B. Paul, et al.** 1997, *Chem. Rev*, Vol. 97, p. 25-51.
11. **V.M. Baev, T. Latz, P.E. Toschek,** 1999, *App. Phys. B*, Vol. 69 (3) , p. 171–202.
12. *Stable isotope ratios using cavity ring-down spectroscopy: Determination of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ for carbon dioxide in human breath.* **Crosson, E. R., K. N. Ricci, et al.** 2002, *Anal. Chem. ,* Vol. 74(9), p. 2003-2007.
13. *Measuring dissolved organic carbon $\delta^{13}\text{C}$ in freshwaters using total organic carbon cavity ring-down spectroscopy (TOC-CRDS).* **Adam Hartland, Andy Baker, Wendy Timms, Yulia Shutova, Dorothy Yu.** 3, 2012, *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 10, p. 309-315.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	71	72

14. *14C analysis via intracavity optogalvanic spectroscopy*. **al., D. Murnick et.** 2010, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 268, p. 708–711.
15. **Galli, I. et al.** 2011, Phys. Rev. Lett. , Vol. 107, p. 270802 .
16. **Muramatsu Y., et al.** 1990, J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 138 (2), p. 377.
17. **Schmidt A., et al.** 1998, Scvi. Total Environ., Vol. 223 (2-3), p. 131.
18. **Bienvenu P., et al.** 2004, Vol. 49 (6), p. 423.
19. **Yoshida S., et al.** 2007, J. Radioanl. Nucl. Chem., Vol. 273 (1), p. 211.
20. **Kabai E., et al.** 2003, Czechoslov J Phys. , Vol. 53 (1) A 181.
21. **Zulauf A., et al.** 2010, J. radioanl. Nucl. Chem., Vol. 286, p. 539-546.
22. **Fujjwara H., et al.** 2011, J. Anal. At. Spectrom., Vol. 26, p. 2528.
23. **Hou X. L., et al.** 2007, Environ. Sci. Technol, Vol. 41, p. 5993.
24. **Suarez J. A., et al.** 1996, Nucl. Instr. meth. A, Vol. 369, p. 407.
25. **C., Frechou.** Optimisation of the measurement protocols of ¹²⁹I and ¹²⁹I/¹²⁷I. *Ph.D. thesis*. EA/Saclay : s.n., 2000.
26. **Hou X. L., at al.** 1999, Analyst, Vol. 124, p. 1109.
27. **Buraglio N., et al.** 2000, Nucl. Instr. Meth. B, Vol. 161, p. 240.
28. **Brown C. F., et al.** 2007, Appl. Geochem. , Vol. 22, p. 648.
29. *J. Anal. Spectrom.* **Izmer A. V., et al.** 2004, Vol. 19, p. 1278.
30. **al, D.L.Cecil et.** 2000, Nucl Instrum Meth Phys Res B, Vol. 172(1–4), p. 679.
31. *M.Baxter et al.* 2009, Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, Vol. 26(1), p. 139.
32. **al., M.Itoh et.** 2002, Analyst, Vol. 127(7), p. 964.
33. **Hou X. L., et al.** 2007, Anal. Chem, Vol. 79 (8), p. 3126.
34. **Zulauf A., et al.** 2010, J. Radioanl. Nucl. Chem., Vol. 286, p. 539.
35. **A.Raymond.** *Rapport Techniques CEA-RT-DSD-20*. s.l. : CEA, France, 1990.
36. **al., H.Y.Yang et.** 1996, J.Atomic Energy Sci. Technol., Vol. 30, p. 209.
37. **al., X.L.Hou et.** 2007, Anal. Chem, Vol. 79, p. 3126.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 - 091	0	L	72	72

38. **al., X. Q. Liu et.** *NAGRA_NTB-91-07*. s.l. : NAGRA, 1991.
39. **al., D. M. Moir et.** 365, 1995, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., Vol. 200.
40. **al., L. Ashton et.** 1999, Analyst, Vol. 124, p. 627.
41. **al., C. Fr'echou et.** 2005, J. radioanl. Nucl. Chem., Vol. 263, p. 333.
42. **al., R. J. Delmas et.** 2004, Chem. Phys. Meteorol., Vol. 56, p. 492.
43. **B, H.A. Synal et al.** 1994, Nucl. Instr. meth. B, Vol. 79.
44. **al., R. Seki et.** 2003, I. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 225, p. 245.
45. *Mass spectrometry of long-lived radionuclides*. **J.S, Becker.** s.l. : Elsevier, 2003, Spectrochimica Acta, Part B, Vol. 58, p. 1757-1784.
46. **A., Raymond.** *Rapport techniques*. s.l. : CEA, 1990.
47. **al., H. Y. Yang et.** 1996, I. Atomic Energy Sci. Technol., Vol. 30, p. 509.
48. **al., X. L. Hou et.** 2007, Anal Chem., Vol. 79, p. 3126.
49. **al., M. Itoh et.** 2002, Analyst, Vol. 127, p. 964.