

Titolo

**Descrizione delle metodologie di analisi
per la determinazione della concentrazione di Radiocarbonio in grafite**

Descrittori

Tipologia del documento: procedura operativa
Collocazione contrattuale:
Argomenti trattati: Disattivazione impianti nucleari

Sommario

Nel presente rapporto viene descritta la procedura operativa per l'analisi di campioni di grafite provenienti da un reattore di ricerca in fase di smantellamento. Più precisamente tratta del reattore RB3 sito presso la sede ENEA di Montecuccolino, e tale procedura rientra nelle modalità di lavoro per la disattivazione e smantellamento dello stesso impianto (Decommissioning RB3). L'obiettivo del nostro lavoro è valutare quantitativamente la presenza di radiocarbonio (¹⁴C) in una questa tipologia di campioni, cosa che può essere fatta mediante la determinazione del radionuclide in scintillazione liquida (LSC). L'elevata mobilità nell'ambiente e il lungo tempo di dimezzamento del ¹⁴C, fanno sì che sia considerato un radionuclide di interesse per l'analisi di sicurezza degli impianti nucleari soprattutto per ciò che riguarda gli scarichi aeriformi. Per quello che riguarda i rifiuti solidi la grafite è il materiale maggiormente preso in considerazione per quello che riguarda la presenza di radiocarbonio [1], però può essere presente in misura significativa anche in altri materiali derivanti dai lavori di decommissioning dei reattori nucleari, come le resine, gli acciai al carbonio ecc [2].

[1] MANAGEMENT OF WASTE CONTAINING TRITIUM AND CARBON-14 Technical Reports Series No. 42I IAEA, VIENNA, 2004

[2], M.-S. Yim, F. Caron, Life cycle and management of carbon-14 from nuclear power generation Progress in Nuclear Energy 48 (2006) 2-36


Note

Il lavoro presentato in questo rapporto è stato svolto in collaborazione con il Progetto ENEA Tecnopolo di Bologna-Laboratorio Tracciabilità

Elenco Autori: A. Piccoli, P. Bartolomei, A. Rizzo, C. Canducci, C. Andreozzi, J. De Sanctis


Copia n. In carico a:

REV.	DESCRIZIONE	DATA	NOME	REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE
2			FIRMA			
1	REVISIONE pag. 7	29/10/2013	NOME	ANGELA PICCOLI	ALFREDO LUCE	PARIDE MELONI
			FIRMA	<i>Angela Piccoli</i>	<i>Alfredo Luce</i>	<i>Paride Meloni</i>
0	EMISSIONE	10/04/13	NOME	Angela Piccoli	Alfredo Luce	Paride Meloni
			FIRMA	<i>Angela Piccoli</i>	<i>Alfredo Luce</i>	<i>Paride Meloni</i>

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	1	L	2	20

Indice

1. Introduzione
2. Tecnica di misura
3. Organizzazione del laboratorio e controllo della qualità
4. Misure di protezione e prevenzione
5. Descrizione impianto benzene
 - a. Sintesi e purificazione CO₂
 - b. Sintesi di acetilene (C₂H₂)
 - c. Sintesi e raccolta benzene (C₆H₆)
 - d. Infiarettamento del benzene e conteggio
 - e. Smaltimento del benzene
6. Breve descrizione del sistema di conteggio Quantulus 1220
7. Misura della concentrazione in attività mediante il metodo descritto.
 - a. Standard per il radiocarbonio
 - b. Determinazione dell'attività radiometrica
 - c. MDA e livello di decisione
 - d. Calcolo dell'attività specifica
8. Validazione del metodo
 - a. Partecipazione a interconfronti nazionali o internazionali
9. Appendice I: Scheda di accettazione campioni
10. Appendice II: Scheda campione

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	1	L	3	20

1. Introduzione

Nel presente rapporto viene descritta la procedura utilizzata dal Laboratorio radiocarbonio dell'Unità UTFISSM-SICCOMB, sito nella sede ENEA di Montecuccolino, per l'analisi di radiocarbonio (^{14}C) in campioni di grafite. L'analisi di tali campioni è un'attività contemplata nel processo di disattivazione dell'impianto Nucleare di ricerca reattore RB-3. La disattivazione di tale impianto comporta il trattamento di materiale potenzialmente radioattivo, pertanto le modalità di campionamento verranno effettuate in base a quanto previsto dal documento BOL-POOO-012 e i campioni di grafite verranno consegnati in forma finemente polverizzata, in contenitori sigillati, al Laboratorio radiocarbonio.

2. Tecnica di misura


La tecnica di misura del radiocarbonio utilizzata nel laboratorio di Montecuccolino è quella della Liquid Scintillation Counting (LSC). Questa tecnica prevede che il carbonio contenuto nel campione venga utilizzato per sintetizzare il benzene, che costituisce l'analita della tecnica LSC. Nel caso dei campioni di grafite, per analizzare la presenza di radiocarbonio occorre ossidare il carbonio presente a biossido (CO_2) mediante combustione in atmosfera di ossigeno e utilizzare la CO_2 così prodotta per sintetizzare il benzene tramite la reazione CO_2 -Carburo di Litio-Acetilene-Benzene.

Il benzene così prodotto viene additivato con una piccola percentuale di attivatore (butil-PBD: scintillatore secondario) e posto in un apparato di conteggio (contatore beta) che rivela le scintillazioni causate dai prodotti del decadimento radioattivo. Questa metodica viene normalmente impiegata per la datazione di reperti archeologici ovvero campioni che hanno un'attività specifica di radiocarbonio fino a tre ordini di grandezza inferiore a quella moderna.

Si definisce come "standard moderno" l'attività specifica della CO_2 presente in aria nel 1950 il cui valore è 0,226 Bq per grammo di carbonio. Si tratta di valori notevolmente inferiori alle attività specifiche previste in campioni provenienti dal ciclo nucleare, di conseguenza, per questo tipo di misure, normalmente vengono utilizzate tecniche più veloci che non necessitano la conversione della CO_2 in benzene (per esempio la tecnica dell'assorbimento diretto di CO_2 in ammine). Trattandosi, però, nel caso del reattore di ricerca RB-3, di campioni debolmente contaminati è possibile usare anche questa tecnica senza compromettere l'uso futuro della linea di datazione a causa di contaminazioni importanti: il ridotto effetto memoria della linea di sintesi utilizzata nel laboratorio radiocarbonio dell' ENEA consente di manipolare campioni con attività fino a 2-3 ordini di grandezza superiori al moderno, senza compromettere le determinazioni successive.

3. Organizzazione del laboratorio e controllo della qualità

All'interno del laboratorio è stato predisposto un archivio elettronico e cartaceo in cui vengono registrati tutti i campioni in entrata. Prima dell'arrivo del campione, viene inviata al committente una "scheda accettazione campioni" (Appendice I). Il committente dovrà compilarla e allegarla al momento della spedizione dei campioni al laboratorio

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	1	L	4	20

All'arrivo nel laboratorio di Montecuccolino, i campioni vengono catalogati in base ad un codice alfa-numerico ad uso interno. Per ciascun campione viene compilata una nuova scheda campione (Appendice II). In questa scheda sono riportati i codici campione forniti dal committente, il corrispondente codice assegnato dal laboratorio ENEA e sono descritti tutti i trattamenti a cui il campione è sottoposto: dal pretrattamento chimico alle reazioni CO₂-Carburo di Litio-Acetilene-Benzene. Viene infine riportato il peso finale del benzene ottenuto, il numero della fiala da conteggio utilizzata per il contatore LSC Quantulus 1220 Perkin Elmer e il nome del file nel quale vengono archiviati i dati relativi all'analisi del campione.

Ciascuna scheda campione è riposta in appositi contenitori, predisposti nei diversi locali sedi delle fasi di lavorazione e/o misura del campione, in maniera tale che la scheda campione si trovi sempre fisicamente nello stesso luogo in cui si trova il campione. Al termine delle misure al Quantulus e dell'elaborazione dei dati così ottenuti, la scheda campione è conservata in appositi raccoglitori catalogati per anni. A questa scheda viene allegata anche la "scheda accettazione campioni" inviata dal committente.

4. Misure di protezione e prevenzione

Tra le misure di protezione e prevenzione da adottare a seguito della valutazione dei rischi si elencano le seguenti:

- I campioni di grafite dovranno arrivare finemente polverizzati e chiusi in sacchetti di plastica sigillati da aprire solo al momento dell'analisi.
- Durante le varie operazioni, dalla combustione ossidativa alla sintesi del benzene, il personale addetto dovrà essere munito degli idonei dispositivi di protezione individuale.
- L'intera linea di lavoro è stata progettata e realizzata in modo da essere un sistema chiuso al fine di evitare trasferimenti e fuoriuscite di gas e liquidi;
- l'intera linea di lavoro è stata collocata sotto cappe aspiranti del tipo walk-in;
- il campione verrà pesato con una bilancia analitica precedentemente posizionata sotto le cappe contenenti la linea di lavoro;
- il numero dei lavoratori esposti o potenzialmente esposti a sostanze pericolose verrà limitato al minimo possibile, anche isolando le lavorazioni in aree predeterminate provviste di adeguati segnali di avvertimento e di sicurezza, ed accessibili soltanto ai lavoratori che debbono recarvisi per motivi connessi con la loro mansione o con la loro funzione. In dette aree è fatto divieto di fumare.

5. Descrizione sintetica dell'impianto per la sintesi del benzene

La procedura per l'analisi del radiocarbonio mediante scintillazione liquida (LSC) prevede le seguenti fasi:

- a. Sintesi e Purificazione della CO₂
- b. Sintesi di acetilene (C₂H₂)

- c. Sintesi e raccolta di benzene (C₆H₆)
- d. Infialettamento del benzene e conteggio

L'intera procedura è eseguita all'interno di cappe del tipo walk-in munite di aspirazione e protette da vetri di sicurezza.

a. Sintesi e Purificazione di CO₂

Lo schema dell'impianto per la produzione della CO₂ è descritto in figura 1.

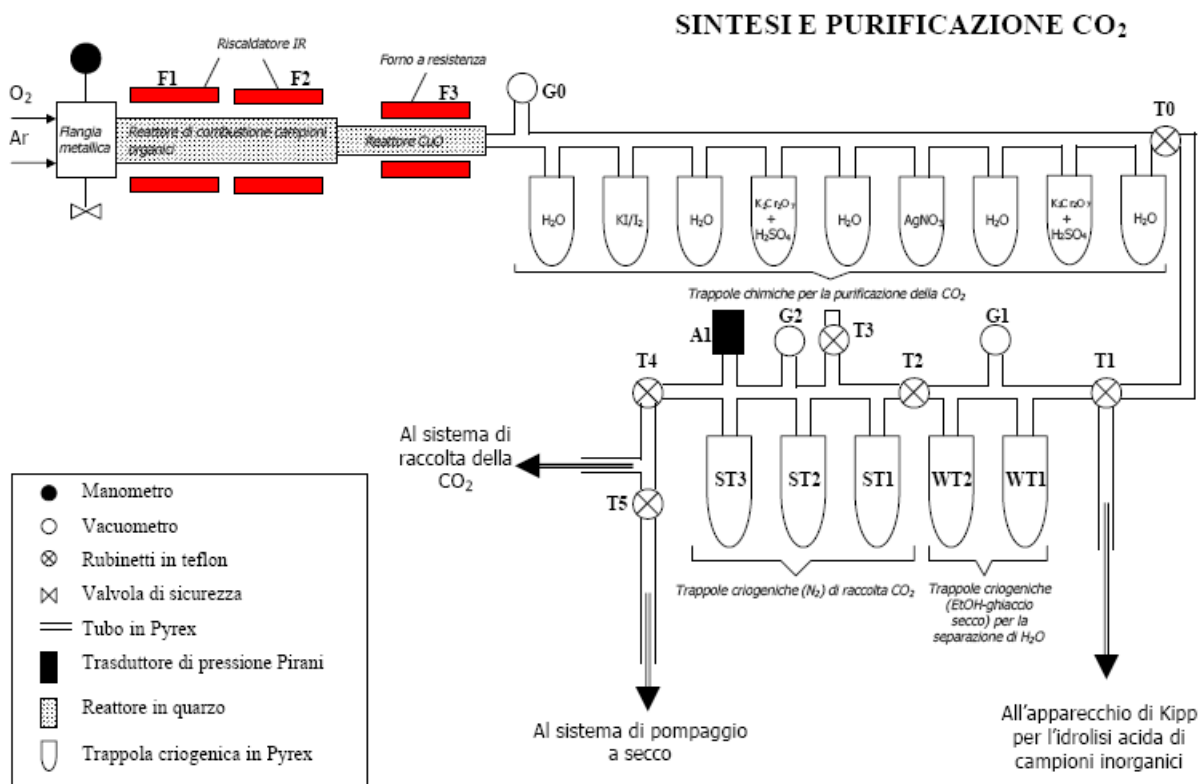



Figura 1: Schema dell'impianto per la sintesi del benzene

I campioni sono inseriti in una canna in quarzo (*Reattore di combustione campioni organici*) che viene chiusa a tenuta con o-ring in Viton su una flangia in acciaio inox, dotata di valvola di sicurezza tarata a 1,5 bar. Il riscaldamento avviene tramite degli irradianzi a infrarossi parzialmente schermati esternamente, portati a temperatura variabile tra 500- 1000 °C. La fase di combustione avviene facendo fluire ossigeno tipo Alphasgaz 1 (purezza 99.999%) e la pressione è mantenuta inferiore a 0,8 Bar grazie al sistema di pompaggio. In caso di sovrappressioni dovute a reazioni troppo violente o ostruzione del condotto interviene la valvola di sicurezza.

Il gas prodotto è fatto gorgogliare in trappole chimiche contenenti:

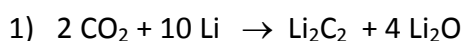
 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	1	L	7	20

La CO₂ prodotta è raccolta in una trappola criogenica CF1 (LN₂) e in seguito lasciata espandere in palloni di raccolta da 5 litri ognuno. I palloni sono costruiti in vetro pirex e la pressione al loro interno non deve superare il valore di 1-1.1 Bar. Per questioni di sicurezza la pressione all'interno dei palloni viene monitorata da un misuratore di pressione di tipo Barocell.

Da questo sistema di raccolta la CO₂ è trasferita all'interno di un reattore in superlega austenica a basso contenuto di carbonio (Inconel) tenuto sotto vuoto e contenente la quantità di Litio metallico (in atmosfera di Argon) necessaria affinché tutta la CO₂ prodotta sia trasformata in carburo di litio (intermedio di reazione per la successiva sintesi del benzene).

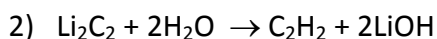
Il reattore è chiuso mediante una flangia in inox avente un oblò in quarzo alloggiato sulla parte esterna. Le tenute reattore/flangia sono assicurate da o-ring in Viton mediante un sistema di serraggio con viti. Nell'interfaccia flangia/oblò è sempre presente o-ring in Viton, ma in questo caso l'oblò in quarzo è semplicemente appoggiato sulla guarnizione e la tenuta è assicurata dalla depressione sempre presente nel reattore.

Il reattore è in seguito portato alla temperatura di 600 °C e la CO₂ è gradualmente fatta fluire dentro il reattore in maniera tale da farla reagire col litio fuso per ottenere carburo di litio (Li₂C₂) secondo la reazione 1).



La pressione all'interno del reattore è mantenuta tra 0,6-0,8 Bar e in caso di valori di pressione superiori a quella atmosferica (causate da reazioni troppo violente), il sistema potrà degasare tramite l'apertura dell'oblò in quarzo .

Al termine della reazione tra CO₂ e Li metallico, il reattore è lasciato raffreddare a T ambiente. Quando la temperatura interna del reattore è inferiore a 45 °C è possibile cominciare ad aggiungere acqua distillata alla velocità di 20-30 ml/min. In questo modo il carburo di litio reagirà con l'acqua portando alla formazione di acetilene (C₂H₂) e idrogeno (H₂) come descritto dalla reazione 2):



Quest'ultimo viene aspirato verso l'esterno mediante il sistema aspirante della cappa walk-in. L'acetilene prodotto, invece, è trasportato verso un sistema analogo a quello di raccolta e purificazione della CO₂ e costituito da trappole criogeniche del tipo WT (per la separazione dell'H₂O) e del tipo ST (per la purificazione e raccolta dell'acetilene) come illustrato in figura 2.

c. Sintesi e raccolta Benzene (C₆H₆)

La linea per la sintesi e raccolta del benzene è schematicamente rappresentata in figura 3.

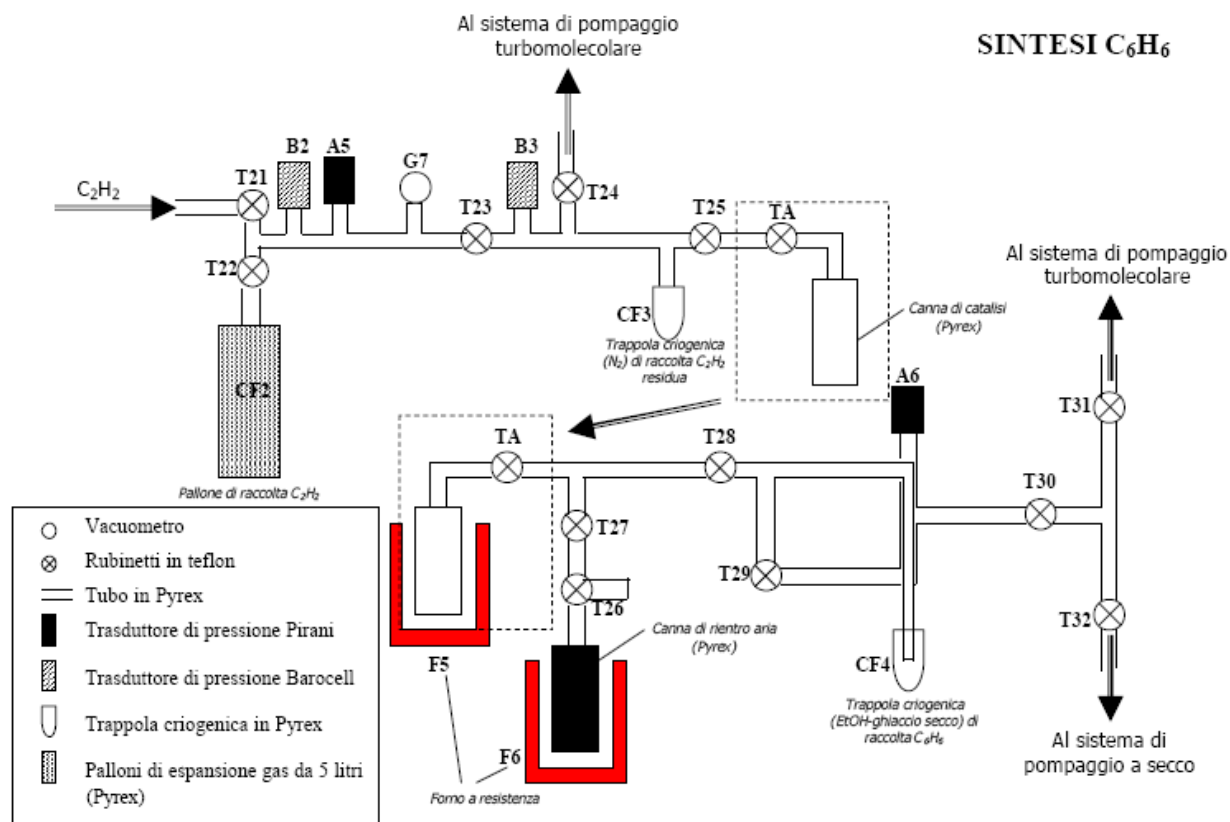
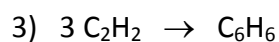



Figura 3: Schema della linea per la sintesi e raccolta del benzene

Dalle trappole criogeniche, l'acetilene viene fatto espandere nel pallone di raccolta CF2 e da qui è trasferito progressivamente in una canna di catalisi in vetro Pyrex, riempita con silice contenente un catalizzatore al cromo e precedentemente attivata in un forno a 350 °C per due ore sotto vuoto.

All'interno di questa canna avviene la reazione di trimerizzazione (equazione 3) dell'acetilene con formazione di benzene (C₆H₆).



Una volta trasferito tutto l'acetilene e a reazione terminata, la canna di catalisi contenente il benzene è posizionata nel forno F5 (figura 3).

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	1	L	9	20

Questo forno viene riscaldato progressivamente sotto vuoto per consentire l'estrazione del benzene adsorbito. La raccolta del benzene avviene nella trappola criogenica CF₄ costituita da un'ampolla in vetro Pyrex raffreddata mediante miscela frigorifera.

Al termine della raccolta l'ampolla viene svitata e chiusa con tappo in vetro munito di anello o-ring in Viton. Il benzene così raccolto viene conservato in freezer per un tempo sufficiente per il decadimento del radon che comunque viene raccolto durante il processo.

Eventuali residui di benzene presenti nella linea di sintesi sono aspirati dalla pompa e convogliati all'esterno tramite il sistema di aspirazione della cappa.

Al termine delle operazioni di sintesi e raccolta del benzene, si effettua una pulizia di tutta la linea mediante pompaggio sotto vuoto. Inizialmente si fa una pulizia più grossolana con un sistema di pompa a secco Scroll fino a raggiungere una pressione di 10⁻² mBar. Successivamente si effettua una pulizia più spinta con un sistema di pompaggio turbo molecolare fino a raggiungere pressioni di 10⁻⁶ mBar. In questo modo si abbattano i residui gassosi adsorbiti nel vetro pyrex della linea e si riduce drasticamente l'effetto memoria.

d. Infialettamento del benzene e conteggio

Per poter effettuare il conteggio in scintillazione liquida, il benzene deve essere messo all'interno di fiale in teflon.

L'intera procedura di infialettamento del benzene viene eseguita rigorosamente sotto cappa chimica aspirata e l'operatore è dotato dei dispositivi di protezione individuale (DPI) necessari a proteggerlo da un potenziale contatto con il solvente (benzene).

L'ampolla contenente il benzene viene trasferita sotto cappa ancora chiusa e con il benzene congelato. Una volta scongelato, il benzene viene trasferito in fiale di teflon con tappo in rame dorato prodotte dalla Perkin Elmer. Il sistema di tenuta fornito dalla ditta è costituito da un disco di silicone incollato ad uno di teflon che viene posto fra il tappo e la fiala, con il lato di teflon rivolto verso l'interno della fiala (parte a contatto del benzene). Dopo diversi tentativi questa guarnizione è stata sostituita con un disco di Kalrez® Spectrum™ 6380 fornito da Dupont, che assicura una tenuta migliore.

Il benzene viene trasferito nelle fiale in teflon tramite l'utilizzo di una pipetta Gilson graduata con sistema a siringa, viene addizionato di una percentuale pari all'1,7% (in peso) di attivatore (Butyl PBD ACROS) e quindi chiusa col tappo a tenuta.

Le fiale di teflon vengono poi trasferite per il conteggio in un contatore a scintillazione liquida di tipo Quantulus® 1220 fornito dalla Perkin Elmer e munito di sistema di raffreddamento a cella Peltier che assicura che le fiale vengano tenute alla temperatura costante di 10°C per migliorare la stabilità delle condizioni di misura.

Nella stanza di conteggio sono presenti due Quantulus, in ognuno dei quali è possibile alloggiare al massimo 10 fiale contemporaneamente; in ogni caso è opportuno mantenere il numero più basso possibile di fiale con benzene perché questi strumenti non sono nati per contenere eventuali vapori che possono fuoriuscire dalle fiale. In ogni caso la stanza dove sono alloggiati i Quantulus è costantemente ventilata per ridurre il più possibile l'eventuale esposizione ai vapori di benzene.

I tempi di conteggio sono molto lunghi (da 2000 a 5000 minuti complessivi per campione) e il protocollo di misura prevede il sistema di conteggio "quasi simultaneo" ovvero ogni campione viene misurato per un'ora ed è previsto che si alternino misure sui campioni e misure su standard. In questo modo è possibile controllare se ci sono anomalie strumentali.

e. Smaltimento del benzene

Tutto il benzene in eccesso che non è stato infialettato e tutto il benzene derivante dalle fiale di conteggio viene raccolto in una fiasca in vetro da 2,5 litri. Le fiasche di raccolta da 2,5 litri sono conservate in un armadio aspirato ed eliminate periodicamente come rifiuto speciale.

Le fiale in teflon contenenti benzene sono lavate con 3 aliquote di alcool e 3 di acqua distillata. Sia gli scarichi di etanolo che quelli di acqua sono aggiunti agli scarichi di benzene contenuti nella fiasca da 2,5 litri descritta sopra. Successivamente le fiale in teflon vengono lavate con etanolo in un bagno ad ultrasuoni, risciacquate con acqua distillata e lasciate asciugare all'aria. Dopo l'asciugatura sono conservate in un essiccatore in vetro.

L'ampolla di raccolta del benzene viene eventualmente svuotata dell'eccesso di benzene e successivamente lavata con 3 aliquote di etanolo. Anche in questo caso sia il benzene in eccesso dell'ampolla (che non è stato cioè infialettato), sia le aliquote di etanolo servite per il lavaggio sono raccolte nella fiasca da 2.5 litri. Una volta evaporato l'etanolo, l'ampolla viene lavata insieme al resto della vetreria da laboratorio.

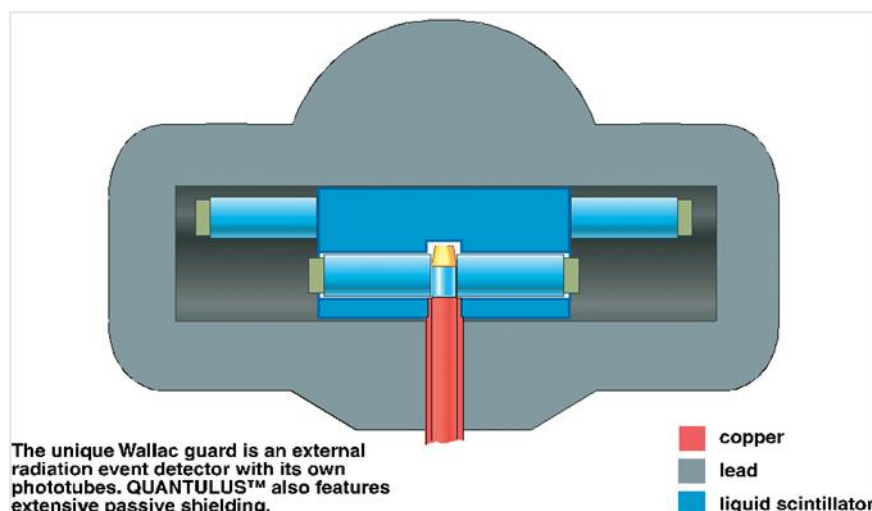
Le siringhe utilizzate per aspirare il benzene sono lavate con etanolo, le si lascia asciugare per almeno 2 ore sotto cappa aspirata e quindi possono essere smaltite come rifiuto.

Alcuni campioni importanti e gli standard vengono trasferiti in fiale in vetro e quindi conservati in armadio aspirato.

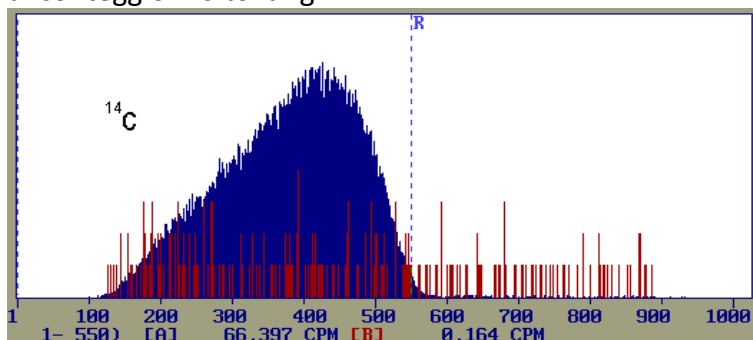
6. Breve descrizione del sistema di conteggio Quantulus 1220

Per l'effettuazione dei conteggi viene usato il contatore LSC Quantulus 1220 fornito dalla Perkin Elmer.

La configurazione dello strumento prevede due fototubi in coincidenza per la rilevazione delle scintillazioni nelle fiale. Per abbassare il fondo è prevista una schermatura passiva in piombo "antico" (bassa presenza di contaminanti radioattivi) e una guardia attiva in anticoincidenza (liquido scintillatore di grande volume accoppiato a due fototubi) per abbattere i conteggi dovuti ai raggi cosmici.



la tensione di tutti i fototubi è stabilizzata ed il guadagno è mantenuto costante utilizzando come riferimento la luce di diodi LED. La temperatura viene mantenuta costante con un sistema di raffreddamento “peltier”. In questa maniera è assicurata la stabilità della misura anche su tempi di conteggio molto lunghi.



I conteggi vengono presentati su uno spettro multicanale da 1048 canali in scalare logaritmica. Le finestre di conteggio vengono scelte con la procedura descritta da Gupta and Polach (1985). Il controllo del quenching viene effettuato con un sorgente esterna che viene posizionata automaticamente vicino alla fiala ad intervalli regolari durante la misura.

7. Misura della concentrazione in attività mediante il metodo descritto

a) Standard per il radiocarbonio

Il laboratorio radiocarbonio ENEA normalmente effettua misure di radiocarbonio finalizzate alla datazione o all'analisi ambientale e lo standard di riferimento che viene utilizzato per questo tipo di determinazioni è un legno di quercia del 1890 che viene definito absolute international standard activity (AISA), la cui attività corrisponde a quella all'equilibrio¹, cioè 13.56 ± 0.07 dpm per grammi di carbone oppure 0.226 ± 0.001 Bq /g C. Questa attività è anche quella della CO₂ presente in atmosfera nel 1950, l'anno che è preso come riferimento (anno zero) per la datazione al radiocarbonio. Nella pratica comune lo standard AISA viene definito “standard moderno”, altre terminologie equivalenti sono A_{ABS} secondo Stuiver e Polach (S&P 1977)² e $^{14}A_{RV}^0$ secondo Mook (Mook 1999)³.

È corretto usare questo standard e questa metodologia anche per le misure in oggetto sulla grafite perché si tratta di campioni debolmente contaminati la cui attività non si discosta significativamente da quella dello “standard moderno”.

¹ Karlen et Al 1968, Absolute determination of the activity of two ¹⁴C dating standards: Arkiv Geofysik, v 4, no. 22, p 465-471.

² Stuiver M, Polach, H.1977. Discussion: reporting of ¹⁴C data, Radiocarbon 19(3):355-63.

³ W G Mook and J van der Plicht Reporting ¹⁴C activities and concentration, Radiocarbon, Vol 41, Nr 3, 1999, p 227-239

Per le misure operative, lo standard primario per il radiocarbonio è definito come il 95% dell'attività, nel 1950, di un batch di acido ossalico dell'NBS denominato SRM 4990B (HOx1) derivato da barbabietole da zucchero del 1955 con $\delta^{13}\text{C}$ misurato di -19.3 ‰.

Mentre l'attività dell' HOx cambia nel tempo, l'attività dello standard assoluto (AISA) è costante e si definisce con l'equazione 1) (?).

S&P 1977 definiscono lo "standard moderno" come:

$$2) A_{ON} = 0,95^{14} A_{Ox1N} = 0,95^{14} A_{Ox1} \left[1 - \frac{2(\delta^{13}\text{C}_{HOx1} + 19)}{1000} \right] \quad \text{normalizzazione a } \delta^{13}\text{C} = -19 \text{ ‰.}$$

Per convenzione il $\delta^{13}\text{C}$ dell'HOx1 è assunto = -19 ‰. La normalizzazione per il frazionamento isotopico è fatta normalmente con la relazione n.2) anche se sono state proposte diverse altre relazioni⁴ e la questione è ancora aperta⁵.

Lo standard per il $\delta^{13}\text{C}$ è il PDB (standard NIST costituito dal CaCO_3 della Belemnite fossile proveniente dalla formazione Pee Dee del South Carolina) con rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,011237$

Dopo lo standard primario HOx1 sono stati caratterizzati degli altri standard definiti secondari. Nel nostro laboratorio si usa il sucrose ANU (standard IAEA C6) che è zucchero australiano con $\delta^{13}\text{C}$ normalizzato a -25 ‰. Quando lo si usa come standard si ha⁶:

$$3) \frac{A_{suc}}{0,95 A_{HOx1}} = 1.5081 \pm 0.0004 \quad \delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰}$$

$$4) A_{suc} = A_{suc} \left[1 - \frac{2(\delta^{13}\text{C}_{suc} + 25)}{1000} \right] \quad A_{ON} = \frac{A_{suc}}{1,5081} \quad \text{con } A_s = \text{attività netta misurata}$$

per convenzione l'attività dei campioni viene normalizzata a $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰}$ che è il valore medio postulato del legno terrestre.


$$5) A_{sv} = A_s \left[1 - \frac{2(\delta^{13}\text{C}_s + 25)}{1000} \right] \quad A_s = \text{attività misurata netta}$$

oppure si può usare la più precisa⁷:

$$6) A_{sv} = A_s \frac{0,975^2}{1 + \frac{2\delta^{13}\text{C}_s}{1000}}$$

⁴ M.Stuiver et Al, Earth and Planetary Science Letters, 23 (1974) 65-68

⁵ J. Southon, Are the Fractionation Corrections Correct: Are the Isotopic Shifts for $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ Ratios in Physical Processes and Chemical Reactions Really Twice Those for $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$?, Radiocarbon Vol 53, 2011, p 691-704

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	1	L	13	20

A partire dall'attività si possono derivare altre grandezza come l'*impoverimento rispetto allo standard*

$$7) \delta^{14}\text{C} = \frac{A_S - A_{ON}}{A_{ON}} \cdot 1000\text{‰}$$

$$8) D^{14}\text{C} = \frac{A_{SV} - A_{ON}}{A_{ON}} \cdot 1000\text{‰}$$

oppure si usa la *percentuale assoluta del moderno*:

$$9) \text{pctM} = \frac{A_{SV}}{A_{ABS}} 100\% = \frac{A_{SV}}{A_{AON} e^{-(y-1950)/\tau}} 100\% \quad \text{dove } y \text{ è l'anno e } \tau = 1/8267 \text{y}^{-1} \text{ basato su } T_{1/2} = 5730$$

(tempo di dimezzamento del ^{14}C)

La normalizzazione rispetto al frazionamento isotopico è importante per confrontare il dato misurato con il valore della corrispondente CO₂, presente in atmosfera, nel momento in cui il campione si è formato; ciò è fondamentale per le determinazioni ambientali.

b. Determinazione dell'attività radiometrica

Nel caso invece in cui ci si voglia limitare alle determinazioni dell'attività radiometrica il valore dell'attività del campione diventa semplicemente l'attività netta:

$$A_s = A_{\text{campione}} - A_{\text{bkg}}$$

Le misure di frazionamento isotopico vengono comunque effettuate e, pur non entrando nel calcolo dell'attività, sono importanti per verificare se, durante il processo di sintesi del benzene, si siano verificati o meno fenomeni di frazionamento isotopico. La verifica dell'assenza di fenomeni di frazionamento durante la sintesi è costituita dal valore costante del test di verifica $\delta^{13}\text{C}$.

Come standard di fondo si utilizza un campione privo di radiocarbonio che deve essere processato nella stessa linea dove vengono trattati lo standard e i campioni. Nel nostro caso si utilizza come fondo il marmo di Carrara privo di inclusioni (IAEA standard C1).

c. MDA (Minimum Detectable Activity) e livello di decisione


Nelle determinazioni di radiocarbonio invece di usare il classico criterio di Currie⁸ [detection limit (Bq) $L_D = 4.653 \sigma_{\text{bkg}} + 2.706/(t \text{ conteggio sec})$] si usa la seguente metodologia S&P77⁹:

⁶ Gupta, S.K. and Polach, H.A. 1985. Radiocarbon Dating Practices at ANU. Handbook, Radiocarbon

⁷ M.Stuiver et Al, Earth and Planetary Science Letters, 23 (1974) 65-68

⁸ Currie, Lloyd A, 1968, Limits for qualitative detection and quantitative determination: Analytical Chemistry, v. 40, p 586-592.

⁹ A. Walanus and M.F. Pazdur, Radiocarbon, VOL 22, No. 4, 1980, P 1021-10271

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	1	L	14	20

- quando l'attività standard A_{SN} differisce di meno $1S$ dal fondo si indica "attività non distinguibile dal fondo" se è compresa tra 1 e $2S$ allora si può indicare l'attività come "apparente".

Quindi per convenzione tutti i laboratori di radiocarbonio usano come livello di decisione o livello critico un'attività pari al doppio della S del fondo.

In ogni caso nel report finale verrà riportato anche il valore di L_D calcolato con il metodo di Currie e cioè: detection limit (Bq) $L_D = 4.653 \sigma_{bkg} + 2.706/(t \text{ conteggio sec})$

d. Calcolo dell'attività specifica

La grafite "nuclear grade" ha un grado di purezza variabile tra il 99,8 e il 99,9 % quindi si decide di attribuire all'intero campione il valore di attività specifica in Bq/gr di carbonio del prodotto finale del processo di sintesi. In questa maniera si potrà commettere al massimo un errore aggiuntivo dello 0,1-0,2 % dello stesso ammontare il valore dell'attività.

L'alternativa sarebbe quella di calcolare la resa del processo di sintesi passaggio per passaggio in maniera da calcolare l'attività riferita al peso del campione trattato, corretto per l'efficienza di conversione dello stesso in CO_2 mediante combustione. In questo modo, però, gli errori sarebbero sicuramente maggiori dello 0,1-0,2 % e oltretutto ci sarebbe il rischio di sottostimare fortemente l'attività specifica.

8. Validazione del metodo

a. Partecipazione a interconfronti nazionali o internazionali

La "quality assurance" del metodo di analisi del radiocarbonio non è contemplata in nessuna normativa nazionale o internazionale e l'unico modo di verificare la validità della procedura è quello di partecipare agli interconfronti organizzati dalla rivista internazionale "RADIOCARBON". Il laboratorio radiocarbonio dell'ENEA da tempo partecipa a questi interconfronti rendendosi disponibile ad analizzare campioni ad attività nota e confrontando i propri risultati con quelli ottenuti dagli altri laboratori. L'ultima intercomparazione VIRI (Fifth International Radiocarbon Intercomparison) si è conclusa nel 2009 ed ha visto la partecipazione di oltre 70 laboratori nel mondo. Di questi circa 15 hanno dichiarato di utilizzare il metodo della scintillazione liquida. I campioni sono stati selezionati in modo da coprire l'arco temporale di validità del metodo del radiocarbonio (dal 1950 a 50000 BC) e di valutare l'affidabilità delle procedure interne di ogni laboratorio. I risultati sono stati inviati all'Università di Glasgow-Facoltà di Statistica che è la responsabile della valutazione statistica dei dati e della definizione dei limiti di accettabilità dei dati. Quest'ultimi definiscono il grado di affidabilità del singolo laboratorio e devono servire per approntare le migliore necessarie alla procedura di analisi. E' stato pertanto individuato e calcolato per ogni laboratorio il parametro z che esprimendo la discordanza tra il valore ottenuto ed il cosiddetto *consensus value* permette di concludere quanto segue:

- con $z=0$ il risultato è perfetto
- con z compreso tra -2 e $+2$ il risultato è comunque accettabile

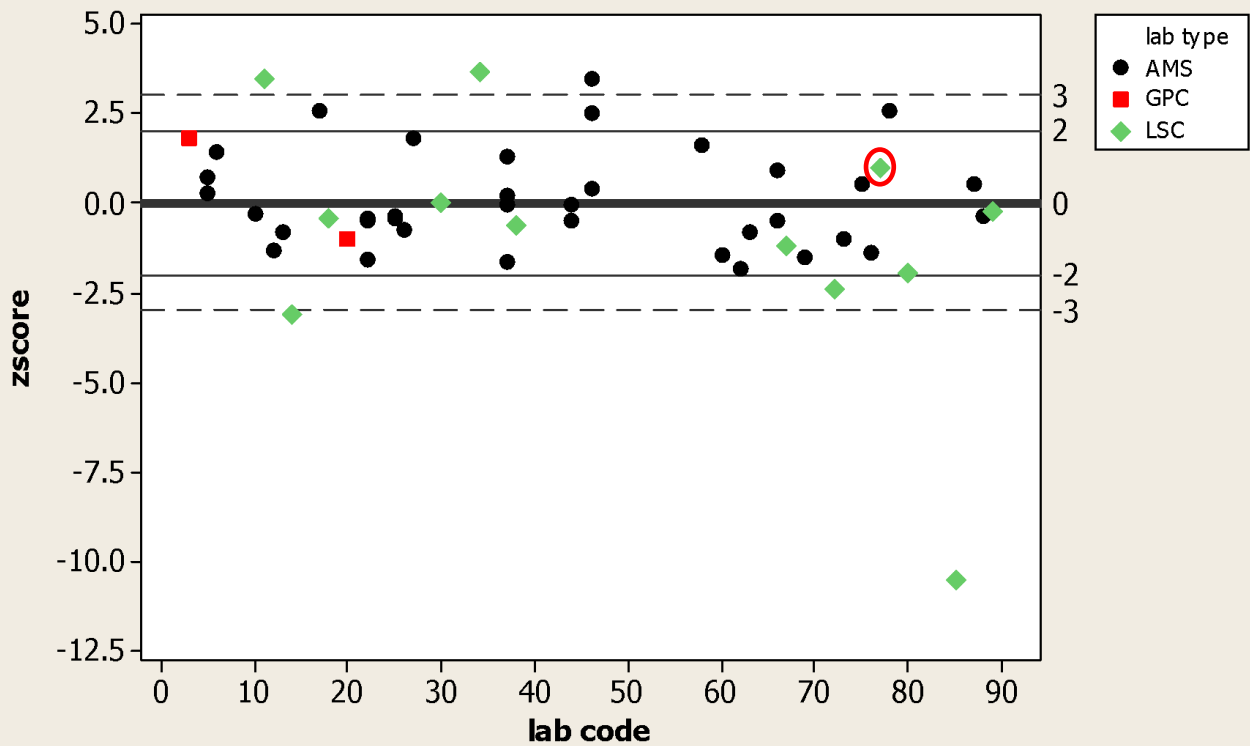
- con z oltre a -3/+3 il risultato non è corretto e quindi la procedura deve essere rivista.

I dati riportati in Tabella riassumono i valori ottenuti dal laboratorio ENEA con i relativi valori di z e confermano la validità del metodo attualmente in uso presso il laboratorio.

I risultati definitivi elaborati dall'Università di Glasgow sono stati quindi pubblicati in vari numeri di Radiocarbon (Vol 49-Nr 2-2007-p 409–426, Vol 52-Nr 3-2010-p 859–465). Si riporta a titolo d'esempio il grafico relativo al campione M in cui il dato relativo al laboratorio ENEA è cerchiato in rosso.

VIRI ID	DATE/ ACTIVITY	CONSENSUS VALUE	Z SCORES
Sample A	108.61±1.06pMC	109.1±0.04 pMC	-0.46
Sample C	108.16±2.13 pMC	110.7±0.04 pMC	-1.19
Sample I	8144±142 BP	8331±6BP	-1.36
Sample O	35±52 BP/ 98.96±0.65 pMC	98.46±0.04 pMC	0.77
Sample P	1749±31 BP 79.95±0.31 pMC	80.46±0.09 pMC	-1.64
Sample R	2486±30 BP 72.94±0.27 pMC	73.34±0.04 pMC	1.48
Sample S	109.27±0.35pMC	109.96±0.04pMC	-1.94
Sample U	11751±40 BP 23.02±0.11 pMC	23.08±0.02pMC	-0.54
Sample K	0.06±0.01pMC	0.058±0.006pMC	0.2
Sample L	2228±29 BP 75.32±0.27 pMC	75.72±0.04pMC	-1.48
Sample M	2341±40 BP 74.27±0.37 pMC	73.90±0.03pMC	1

Scatterplot of zscores for sample M



Appendice I

SCHEDA DI ACCETTAZIONE CAMPIONI

CODICE DEL REFERENTE

CODICE DEL LABORATORIO BO

DATI DEL COMMITENTE

Nome e cognome _____

Ente _____

Indirizzo _____

Tel. _____ Fax. _____ E-mail _____

Data di prelievo del campione _____

Autore del prelievo _____ Recapito _____

Metodo di prelievo _____

CAMPIONE ARCHEOLOGICO/GEOLOGICO

DETTAGLI DEL CAMPIONE

Serie di campioni ? SI NO n.campioni :

Nome del sito _____

Tipo di sito (grotta, sito rurale, urbano...) : _____

Località _____ Nazione _____

Coord. GPS _____

Peso del campione : _____ secco o umido

Profondità del campione : _____

TIPO DI MATERIALE: legno, carbone, suolo, ossa, conchiglie, sedimenti, altro

Se carbone da legno : recente o antico ? _____

Se legno : specie _____ n. di anelli nel campione _____ posiz.radiale _____

Se conchiglie : specie _____ marine (mare aperto o estuari) terrestri

Se ossa : tipo _____

Se organismi : specie _____ genere _____ famiglia _____

TIPOLOGIA DEL CAMPIONE : archeologico, geologico, altro (specificare)

Frazione significativa: cellulosa, suolo organico, carbone, altro _____

da datare : legno, humus, carbone disperso _____

Identificazione: archeologica (concimaia, tomba, manufatto..) _____

Ambiente geologico (era, mare, pianura...) : _____

Ambiente chimico(pH, durezza dell'acqua, presenza di limo...) : _____

Condizioni del campione al momento del prelievo : _____

POSSIBILI CONTAMINAZIONI


Esiste una penetrazione visibile di radici nell'area di raccolta ? SI NO

Ci sono evidenti percolazioni o infiltrazioni di humus nel profilo ? SI NO

Esiste una contaminazione da carbonati disciolti in acqua ? SI NO

Eventuali conservanti o fungicidi usati: _____

Altre contaminazioni : _____

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	1	L	18	20

STRATIGRAFIA (se necessario inviare uno schema della sezione stratigrafica)

ETA' PRESUNTA _____

Metodologia della stima _____

Altre datazioni effettuate sul campione o sul materiale coevo

CAMPIONE MODERNO

CAMPIONE AMBIENTALE

Serie di campioni ? SI NO n.campioni :

Contesto ambientale (rurale, urbano, impianti industriali) _____

Località _____ Nazione _____

Coord. GPS _____

Tipologia del campione: (suolo, sedimento, vegetazione) _____

Peso del campione : _____ secco o umido

Uso di traccianti : SI NO

Presenza contaminazioni : _____

CAMPIONE BIOBASED

Tipologia del campione: (bioplastica, biocombustibile) _____

Materia prima o prodotto finito? _____

Tipo di matrice (composto, polimero, amalgama) _____

Presenza di solventi

Presenza di carbonati

CAMPIONE ATTIVATO/CONTAMINATO

Tipologia del campione: (grafite, plastica, metallo, sedimento, campione organico) _____

Contenuto presunto del radiocarbonio:

1. Inferiore allo standard moderno (0,226 Bq/gr di carbonio)
2. Tra 0,226Bq/gr e 1 Bq/gr
3. Tra 1 Bq/gr e 10² Bq/g
4. Superiore a 10² Bq/g

Appendice II

SCHEDA CAMPIONE

CODELAB

Referente

Cod. Referente

Peso grezzo (g) Essiccazione si no

Peso trattato (g) Macinazione si no

Elim. sost. estranee si no

PRETRATTAMENTO

SI NO

SI NO

SI NO

TRATT. CHIMICO

Note

Peso ottenuto (g)

Peso utilizzato (g)

data

CO₂

Note

Press. ottenuta (bar)

Press. finale (bar)

Temperatura (°C)

Peso ceneri (g)


Litio utilizzato

Peso Litio (g)

P_{finale} C₂H₂ (bar)

Note

ACETILENE (C₂H₂)

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	1	L	20	20

Catalizzatore

Peso Catal. (g)

BENZENE (C₆H₆)

Ampolla n.

Peso ampolla (g)

Peso C₆H₆ (g)

RESA %

Note:

Tipo fiala

N° fiala

FIALA

Directory