

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN

CHIMICA

Ciclo XXVI

Settore Concorsuale di afferenza: 03/A1 – CHIMICA ANALITICA

Settore Scientifico disciplinare: CHIM/01 – CHIMICA ANALITICA

**STUDIO DEL METODO DELL'ASSORBIMENTO DIRETTO
DELLA CO₂ PER L'ANALISI DEL RADIOCARBONIO**

Presentata da: **CHIARA CANDUCCI**

Coordinatore Dottorato:

Prof. Aldo Roda

Relatore:

Prof.ssa Laura Tositti

Correlatore:

Dott. Paolo Bartolomei

Esame finale anno 2014

1. INTRODUZIONE.....	1
1.1. Radiocarbonio.....	3
1.2. L'analisi del radiocarbonio.....	18
1.2.1. Storia e stato dell'arte.....	18
1.2.2. Il metodo radiometrico – dal campione al cocktail per LSC.....	26
1.2.3. Difficoltà e limiti nell'analisi del ¹⁴ C.....	29
1.3. Campi di applicazione del metodo di analisi del ¹⁴ C.....	31
1.3.1. Datazioni.....	31
1.3.2. Settore ambientale ed energetico.....	35
1.3.3. Certificazione dei prodotti “biobased”.....	39
1.3.4. Sistema di monitoraggio per la tecnologia CCS.....	45
1.3.5. Radioprotezione e monitoraggio.....	47
2. SCOPO E ARTICOLAZIONE DELLA TESI.....	49
3. MATERIALI E METODI.....	50
3.1. Campionamento della CO ₂ ambientale (atmosfera o emissioni).....	50
3.2. Pre-trattamento campioni.....	52
3.3. Impianto ENEA per l'analisi del radiocarbonio mediante metodo della sintesi del benzene.....	55
3.4. Impianto per l'analisi del radiocarbonio mediante metodo dell'assorbimento diretto della CO ₂	59
3.5. Sperimentazione sui liquidi ionici.....	60
3.6. Analisi in LSC.....	62
3.7. Analisi complementari alla misura del radiocarbonio.....	64
3.8. Trattazione statistica e convenzioni nell'analisi del ¹⁴ C.....	65
4. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	69
4.1. Realizzazione impianto per l'analisi del radiocarbonio mediante metodo dell'assorbimento diretto della CO ₂	69
4.1.1. Prove preliminari di assorbimento della CO ₂	69
4.1.2. Progettazione e realizzazione dell'impianto.....	72
4.2. Caratterizzazione dell'impianto e della relativa metodologia.....	75
4.2.1. Definizione della procedura operativa di analisi.....	75
4.2.2. Validazione della metodologia di analisi.....	86
4.2.3. Ottimizzazione del protocollo di analisi in LSC.....	89
4.3. Analisi di diverse tipologie di campioni.....	91
4.3.1. Analisi di campioni a concentrazione nota di ¹⁴ C.....	91
4.3.2. Analisi di campioni “reali”.....	93
4.4. Considerazioni metodologiche conclusive.....	113
4.5. Sperimentazione su materiali innovativi in alternativa alle ammine.....	114

4.5.1. Individuazione di possibili materiali alternativi.....	114
4.5.2. Studio di compatibilità con l'analisi LSC.....	116
4.5.3. Prove di solubilizzazione della CO ₂ nei liquidi ionici.....	125
4.5.4. Prospettive future.....	131
5. CONCLUSIONI.....	133
6. BIBLIOGRAFIA.....	136
7. REPORT E PUBBLICAZIONI.....	148

1. INTRODUZIONE

L'attuale rilevanza rappresentata dalla stretta relazione tra cambiamenti climatici e influenza antropogenica ha da tempo posto l'attenzione sulla complessità dell'effetto serra, dell'aumento della temperatura media planetaria nel corso degli ultimi decenni e del parallelo aumento delle concentrazioni atmosferiche dei gas climaticamente attivi, tra cui il diossido di carbonio CO₂ è non solo il più noto, ma anche quello cui, ad eccezione del vapore acqueo, si può attribuire la maggiore forzatura radiativa ossia la maggiore frazione di energia scambiata nella bassa atmosfera tra quelle responsabili dell'attuale fase di "global warming" (IPCC 2013¹).

Sebbene la CO₂ sia soggetta ad un ciclo biogeochimico principalmente controllato da processi naturali per oltre il 96% dei flussi annuali in troposfera, il contributo antropogenico, principalmente dovuto all'estensivo impiego della combustione (produzione di energia elettrica, trasporto, produzione di cemento, industria, combustione di rifiuti, combustione di biomassa forestale e non) risulta attualmente in grado di sbilanciare in modo significativo il bilancio energetico planetario. Ciò è dovuto al fatto che l'eccesso di CO₂ dovuto alle attività antropogeniche in continuo aumento e con una velocità di crescita molto rapida a partire dalla fine della Seconda Guerra Mondiale non viene controbilanciato efficacemente da processi di eliminazione della CO₂ troposferica (adsorbimento oceanico e fotosintesi) producendo un ormai consolidato aumento della concentrazione di questo gas serra nella troposfera; poiché l'aumento di concentrazione di gas attivi nell'IR (infrarosso) è responsabile del ritardo nello smaltimento della componente elettromagnetica a onda lunga del pianeta, ne consegue l'aumento di temperatura sperimentalmente osservabile nell'epoca contemporanea.

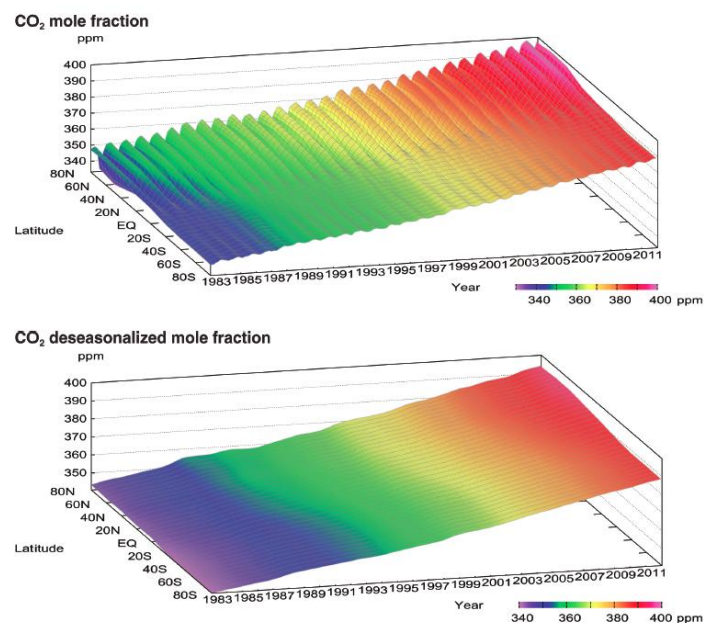


Figura 1. Variazione temporale della concentrazione media zonale di CO₂ : frazione molare media e frazione molare destagionalizzata (WMO-GAW WDCGG No. 37)²

¹ IPCC 2013, Climate change 2013: The physical science basis. Summary for Policy Makers

² WMO-DAW WDCGG N°37 Volume IV-Greenhouse Gases and Other Atmospheric Gases. Published by Japan meteorological agency in co-operation with world meteorological organization. March 2013.

In questo contesto si inserisce il dibattito scientifico sui possibili metodi di misura e quantificazione delle emissioni di CO₂ da combustibili fossili e l'individuazione di market utili al controllo e monitoraggio della riduzione delle stesse a seguito dei numerosi provvedimenti politico-legislativi adottati a livello internazionale.

L'approccio di tipo "bottom-up" basato sulla stima della CO₂ prodotta da specifiche attività, quali ad esempio il traffico veicolare o le emissioni degli impianti di produzione di energia elettrica, sembra insufficiente a garantire una fedele fotografia della situazione reale in quanto le stime sono fornite a livello di singole nazioni e soggette a molteplici fonti di errori, intenzionali e non. L'esigenza principale della comunità scientifica è quindi la determinazione, sulla base delle soluzioni tecnologiche attualmente disponibili, di cosa c'è realmente in atmosfera con un approccio inverso di tipo "top-down".

Il radiocarbonio rappresenta il metodo più promettente per validare o confutare le stime fornite in quanto permette di misurare la porzione di CO₂ presente in atmosfera contenente l'isotopo radioattivo carbonio-14 (¹⁴CO₂). Circa una molecola di CO₂ su un trillione contiene naturalmente radiocarbonio, mentre il carbonio intrappolato nei combustibili fossili, quali carbone e petrolio, risulta completamente decaduto a causa del tempo di dimezzamento del ¹⁴C di soli 5730 anni. L'immissione in atmosfera di CO₂ proveniente dalla combustione di combustibili fossili, comporta quindi un impoverimento nella quantità relativa di ¹⁴CO₂ chiaramente misurabile.

Ecco allora che l'attenzione della comunità scientifica tradizionalmente orientata a una più accurata datazione dei reperti archeologici, si sposta, anche nell'ambito di congressi internazionali, alla misura del ¹⁴C in atmosfera in Europa, Nord America, Asia e Africa. I ricercatori ricorrono quindi all'utilizzo di aeromobili, grattacieli o punti sopraelevati e altri mezzi per campionare ¹⁴CO₂ nell'atmosfera in diverse condizioni ed il numero di siti di misura ad alta precisione a livello mondiale aumenta così come le sperimentazioni sia in aree remote del pianeta (Alpi e Antartide) sia in aree urbane (diverse città statunitensi).

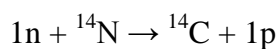
Nonostante i notevoli progressi, le incertezze nella stima delle emissioni da combustibili fossili attraverso la misura del radiocarbonio in atmosfera sono ancora relativamente grandi a causa della difficoltà nell'applicazione di modelli matematici che tengano conto di tutte le possibili sorgenti di CO₂ sia radioattiva e non. Il principale fattore confondente individuato riguarda il contributo delle centrali nucleari che generano quantità significative³ (Vogel 2013) di ¹⁴C in Europa, Nord America, Asia dell'est dove gli impianti sono concentrati, compensando per almeno il 20% la riduzione di ¹⁴CO₂ dovuta ai combustibili fossili. Le potenzialità del progresso scientifico e tecnologico nella stima e nella tracciabilità delle emissioni si scontrano quindi ancora una volta con i problemi di trasparenza politica.

³ (Vogel 2013) F R Vogel et al., Implication for Deriving Regional Fossil Fuel CO₂ Estimates From Atmospheric observations in a hot spot of nuclear power plant ¹⁴CO₂ emissions, Radiocarbon, Vol 55, Nr 2-3, 2013, p 1556-1572

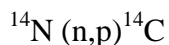
1.1. Radiocarbonio

Esistono tre isotopi naturali di carbonio sulla Terra: il 99% del carbonio è carbonio-12, l'1% è carbonio-13 mentre il carbonio-14 è presente in traccia pari a circa 1 parte per trilione (0,0000000001%) del carbonio nell'atmosfera. L'emivita del carbonio-14 è 5730 ± 40 anni. Il carbonio-14 decade in azoto-14 attraverso il decadimento di tipo beta. La fonte naturale principale di carbonio-14 sulla Terra è dovuta all'azione dei raggi cosmici sull'azoto atmosferico, ed è quindi un nuclide cosmogenico. Un ulteriore contributo al carbonio-14 terrestre è stato prodotto dai test nucleari in atmosfera negli anni 1955-1980, fattore che come vedremo rappresenta tuttora una complicazione nei calcoli necessari ad effettuare una corretta radiodatazione con questo radioisotopo.

Il Carbonio-14 è prodotto negli strati superiori della troposfera e stratosfera da neutroni termici assorbiti da atomi di azoto. Quando i raggi cosmici entrano nell'atmosfera, subiscono varie trasformazioni, compresa la produzione di neutroni. I neutroni risultanti ($1n$) partecipano alla seguente reazione:



Che si può anche esprimere come segue:



Il più alto tasso di produzione di carbonio-14 avviene ad altitudini di 9-15 km (da 30.000 a 50.000 piedi) e alle alte latitudini geomagnetiche. Più precisamente, i protoni cosmici di origine galattica che non sono deviati dal campo magnetico terrestre formano dei neutroni per interazione (reazioni di spallazione) negli strati alti dell'atmosfera con azoto e ossigeno atmosferici. Attraverso collisioni multiple questi vengono rallentati fino all'energia corrispondente alla temperatura del gas ambiente e danno luogo ad una reazione di cattura da parte del ${}^{14}\text{N}$ (con una probabilità molto vicina ad 1) dando origine ad un atomo di ${}^{15}\text{N}$ instabile. Detto atomo di ${}^{15}\text{N}$ decade quindi con l'emissione di un protone in ${}^{14}\text{C}$. Il ${}^{14}\text{C}$ è un isotopo radioattivo che decade con una emissione β^- ($t_{1/2}$ di 5730 anni) in ${}^{14}\text{N}$ (Fig.2).

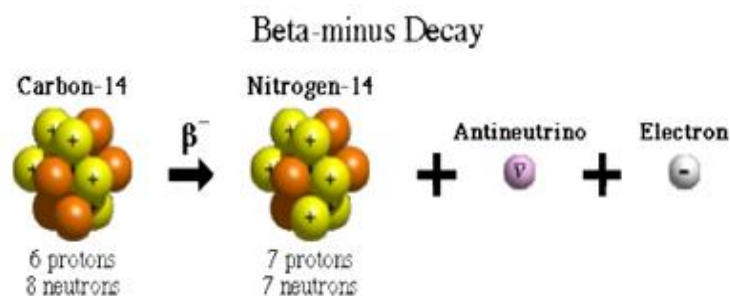


Figura 2. Meccanismo di decadimento beta del ${}^{14}\text{C}$

Il ^{14}C viene ossidato a $^{14}\text{CO}_2$ nell'attraversamento dello strato di ozono dell'atmosfera e viene quindi diffuso su tutto il globo dalle correnti stratosferiche con un effetto di rimescolamento con la CO_2 di origine terrestre. W.Libby ed altri negli anni '40 e '50 verificarono l'ipotesi che da almeno un centinaio di Ky sia stato raggiunto l'equilibrio tra la produzione di ^{14}C nell'alta atmosfera (corrispondente a circa 7.5 Kg l'anno) ed il relativo decadimento. Si può ritenere che l'attività specifica del carbonio presente nella troposfera sia costante e pari a 13.56 DPM/g assumendo il flusso di raggi cosmici come stazionario [Libby et al., 1949].

Grazie ad un tempo di residenza atmosferico⁴ dell'ordine dei cinque anni, il diossido di carbonio marcato ($^{14}\text{CO}_2$) si miscela uniformemente con la componente stabile (principalmente $^{12}\text{CO}_2$, ma anche $^{13}\text{CO}_2$), mantenendo lo stesso rapporto di concentrazione esistente tra il ^{14}C e ^{12}C . Con il trascorrere del tempo il biossido di carbonio si diffonde e distribuisce in modo non uniforme nei principali serbatoi ovvero nella litosfera, nell'idrosfera e nella biosfera e conseguentemente negli organismi viventi. Circa il 20% della CO_2 atmosferica il cui attuale inventario si aggira intorno alle 750 GtC (1 GtC = 10^{15} g C) viene, infatti, trasferito annualmente ai due principali serbatoi di scambio. Da un lato l'idrosfera mediante dissoluzione nelle superfici oceaniche ed equilibrio con gli ioni bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}), che veicolano il carbonio verso la flora e la fauna del mare dando luogo alla nota catena trofica-oceanica, comporta uno scambio pari a circa 90 GtC annue; dall'altro la biosfera introduce mediante un meccanismo di assimilazione diretto nelle piante (tramite la fotosintesi clorofilliana), ed indiretto negli animali erbivori e carnivori (tramite la catena alimentare) un quantitativo pari a circa 60 GtC annue [Schimel et al., 1995]. I principali meccanismi di scambio tra i vari serbatoi sono rappresentati in Figura 3.

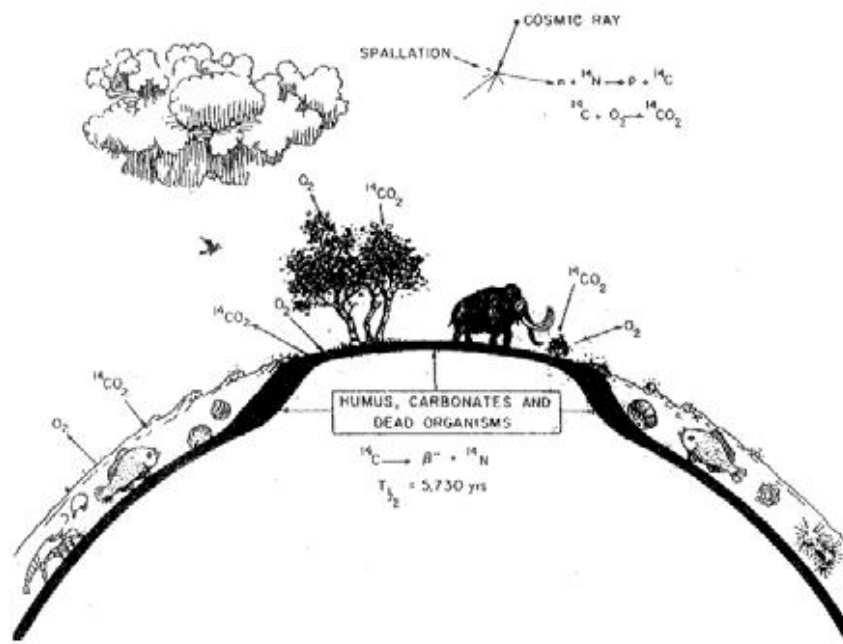


Figura 3. Schema logico degli scambi che permettono agli esseri viventi di assimilare ^{14}C

⁴ Si definisce tempo di residenza il tempo di vita medio trascorso delle molecole di una data specie in atmosfera prima di subire processi di rimozione mediante meccanismi di deposizione secca o umida

Gli organismi viventi assimilano ed accumulano quindi i diversi isotopi del carbonio nelle stesse proporzioni in cui sono presenti in natura. Finché l'organismo è vivo si verifica una situazione stazionaria tra l'assunzione di ^{14}C prodotto in atmosfera, attività biologiche di escrezione ed il suo decadimento fisico che avviene con una velocità trascurabile rispetto all'esistenza media dei viventi, mentre non appena l'organismo muore tale equilibrio cessa e da questo punto in poi il ^{14}C , che non viene più reintegrato dall'attività alimentare (fotosintesi nel caso di organismi autotrofi o alimentazione erbivora/carnivora nel caso di organismi eterotrofi), decade secondo il tempo di dimezzamento dell'isotopo (l'attività originale del ^{14}C risulterà dimezzata dopo 5730 anni). La concentrazione del radiocarbonio quindi diminuisce nel tempo e l'attività, ossia la grandezza fisica con cui si misura la radioattività di un materiale, scende esponenzialmente a zero secondo la ben nota legge del decadimento radioattivo:

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

$$\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$$

dove A_t = attività al tempo t dopo la morte

A_0 = attività iniziale all'equilibrio

λ = costante di decadimento

$T_{1/2}$ = tempo di dimezzamento

Da un punto di vista pratico un radionuclide si può considerare esaurito dopo un tempo pari mediamente a circa 5-6 emivite; come vedremo oltre, grazie alla notevole sensibilità ed accuratezza di alcune metodologie di misura del ^{14}C è possibile determinare l'età di reperti di oltre 50000 anni ossia pari a 10 emivite del radioisotopo.

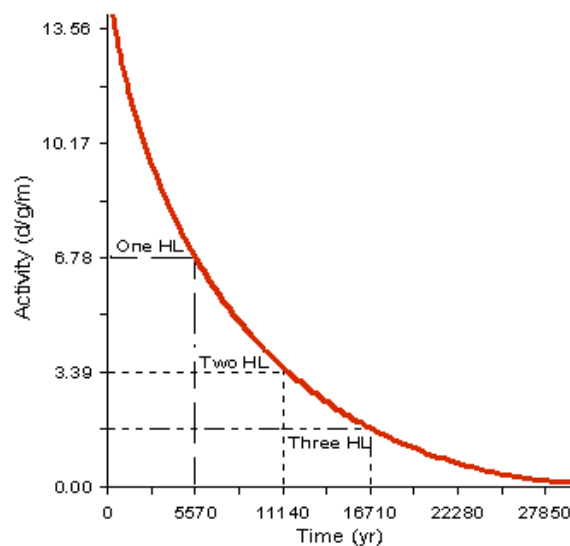


Figura 4. Legge esponenziale del decadimento radioattivo del ^{14}C

Considerando valide le assunzioni sul tasso di produzione, sulla stazionarietà raggiunta, sulla diffusione uniforme del ^{14}C in natura, è stato possibile derivare un metodo radiometrico di determinazione dell'età di un campione biologico o più esattamente del tempo trascorso dalla sua morte. E' infatti sufficiente misurare l'attività residua A_t e nota A_0 , ossia la concentrazione attuale di ^{14}C , condivisa da tutta la biomassa vivente e relativa all'attuale concentrazione atmosferica di $^{14}\text{CO}_2$, dalla (1) ricavare t:

$$t = (T_{1/2}/0.693) \ln A_0/A_t \quad (2)$$

Ciò ha comportato a partire dagli anni '50 una vera e propria rivoluzione in campo archeologico; in Fig.5 è riportata la prima curva di datazione ottenuta con questo metodo.

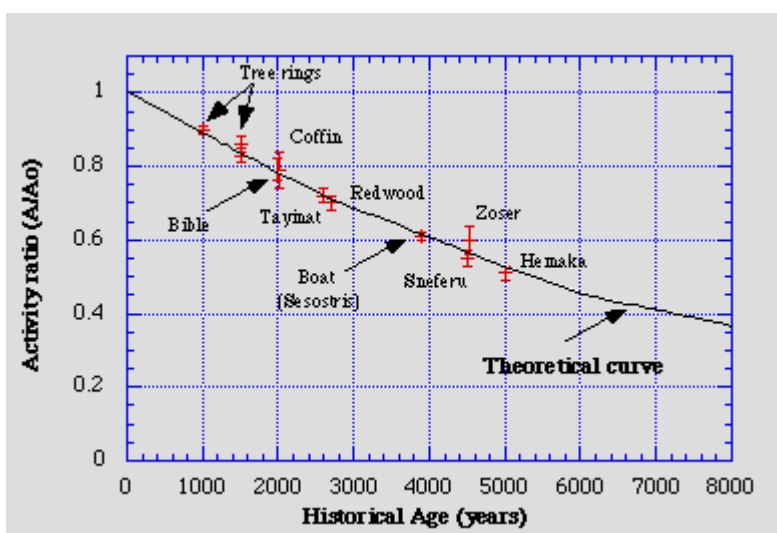


Figura 5. "Curve of Knowns", primo esempio dell'applicazione della tecnica a campioni archeologici di età conosciuta [Libby and Arnold, 1949]

A dispetto della semplicità delle basi teoriche del metodo, la tecnica sperimentale di misura del ^{14}C risulta piuttosto complicata a causa sia della non completa verifica dell'ipotesi di stazionarietà, sia dei problemi legati alla complessità dei cicli biologici ed ambientali, comprese influenze antropogeniche sorprendenti sui termini di sorgente del radiocarbonio, che ne rendono difficoltoso il bilancio di massa sia in relazione alla determinazione dei flussi verso la troposfera, sia in relazione alla radiocronologia (valutazione di A_0).

L'espressione (2) si basa infatti sull'assunzione della conoscenza esatta del valore della attività A_0 del radiocarbonio e sull'ipotesi che detto valore sia rimasto costante nel tempo per almeno 10-15 periodi di dimezzamento ovvero circa 100 ka. Questo tempo è fondamentale per poter stabilire un estremo inferiore del campo temporale di applicabilità del metodo. Infatti anche con le tecniche più raffinate (ad es. come vedremo, l'AMS ossia la spettrometria di massa accoppiata ad un acceleratore) è difficile riuscire a determinare, oltre tale limite, la quantità di ^{14}C residua in un campione poiché dopo $10 T_{1/2}$ la sua concentrazione si sarà ridotta ad $1/1000$ e dopo $15 T_{1/2}$ a $1/32000$, ossia frazioni dell'ordine dei limiti di rivelabilità strumentale anche dei sistemi più

raffinati. Misure effettuate da vari laboratori [Damon and Linick, 1986] hanno dimostrato che la concentrazione del ^{14}C non è stata costante negli ultimi 50-100000 anni, ma ha subito numerose fluttuazioni causate sia da fattori naturali che antropici. In particolare le fluttuazioni, o variazioni secolari, di ^{14}C vennero evidenziate da De Vries il quale scoprì che la concentrazione di radiocarbonio nel 1700 e nel 1500 era stata del 2% più alta di quella del XIX secolo. Studi successivi evidenziarono alcune possibili cause di questa variazione della concentrazione atmosferica del radiocarbonio come descritto qui di seguito.

Variazioni dell'attività solare

I raggi cosmici sono particelle cariche ad alta energia provenienti dallo spazio esterno, alle quali è esposta la Terra e qualunque altro corpo celeste, nonché i satelliti e gli astronauti in orbita spaziale. La loro natura è molto varia (l'energia cinetica delle particelle dei raggi cosmici è distribuita su quattordici ordini di grandezza), così come varia è la loro origine: il Sole, le altre stelle, corpi celesti come novae e supernovae, fino ad oggetti remoti come i quasar. La Terra pertanto risulta sotto l'influenza sia della radiazione cosmica galattica che di quella solare. Le due componenti possono interagire fra loro in modo complesso, caratterizzato da ben note periodicità grazie anche alla presenza di un campo magnetico planetario capace di influenzare a sua volta le traiettorie delle particelle elettricamente cariche che costituiscono la radiazione cosmica di qualunque origine. Il risultato complessivo legato alla complessità del campo elettromagnetico terrestre è quello di indurre una sostanziale deflessione della componente cosmica galattica da parte della componente solare con deviazioni di percorso legate al campo magnetico terrestre con simmetrie ben individuate dalle cosiddette fasce di Van Halen. Le particelle cariche ad alta energia che costituiscono la radiazione cosmica sono in grado di collidere e dar luogo a reazioni nucleari con i nuclei delle componenti gassose atmosferiche. A differenza della componente solare, la radiazione cosmica galattica può essere sufficientemente rallentata (termalizzata) durante il transito nell'atmosfera terrestre, da produrre efficacemente ben note e significative quantità di radionuclidi cosmogenici tra i quali il ^{14}C è il più noto ed importante. Sebbene la produzione dei radionuclidi cosmogenici mediante reazioni di spallazione interessi l'intero spessore gassoso dell'atmosfera terrestre, il massimo di produzione si osserva nella media stratosfera, che com'è noto ha una limitata capacità di scambio verticale con la troposfera, lo strato gassoso a contatto con la superficie planetaria.

Il flusso di radiazione cosmica è variabile nel tempo perché legato all'attività solare soggetta a fluttuazioni con periodicità note di 11, 22 e più anni cui si associa la ben nota variazione del numero di macchie solari⁵. Durante i periodi di massimo solare non solo aumentano le macchie solari, manifestazione visiva di attività termonucleari e fluidodinamiche dei plasmi solari ancora poco note, ma anche i flussi di radiazione emesse dal Sole. L'interazione produce una significativa deflessione della componente cosmica galattica che si traduce in un'altrettanto nota diminuzione della produzione di radionuclidi cosmogenici ^{14}C incluso. Questo effetto, unito all'azione diretta della componente magnetica dell'attività solare, comporta una sorta di "modulazione" del numero di neutroni disponibili per la produzione del ^{14}C . Il valore massimo di questa modulazione, correlata

⁵ Le *macchie solari* sono regioni della superficie del sole distinte dall'ambiente circostante per una temperatura minore ed una forte attività magnetica

ai cicli solari più brevi (11 anni), sebbene arrivi al 25%, produce una variazione della concentrazione di ^{14}C che non supera nell'atmosfera l'1-2‰ a causa dei fenomeni di ridistribuzione e rimescolamento nei vari serbatoi. Tra il 1645 e il 1715, periodo definito come Minimo di Maunder, la variazione delle macchie solari e la conseguente variazione dell'attività solare (flares) e del flusso delle particelle cariche emesse dal sole ha determinato una variazione del campo magnetico interplanetario. Anche la presenza del campo magnetico terrestre modula la produzione di ^{14}C in quanto le particelle cariche del flusso di raggi cosmici giungono in vicinanza della terra con direzione perpendicolare alle linee di forza del campo e a bassa velocità sono deflesse lontano dal pianeta. Se il campo aumenta, il flusso dei raggi cosmici diminuisce e così la produzione di radiocarbonio. Esiste infatti una differenza di tasso di produzione del radiocarbonio del 500% tra l'equatore ed i poli, ma anche questa differenza risulta attenuata dagli stessi fenomeni di rimescolamento sopra citati di un fattore superiore a 100.

Fluttuazioni paleoclimatiche e variazioni recenti della concentrazione di diossido di carbonio

Le variazioni di concentrazione in atmosfera sono state stimate analizzando campioni d'aria inglobati nel corso del tempo su carote di neve prelevate durante numerose missioni in Antartide, in Groenlandia e nei principali ghiacciai dell'Arco Alpino e nella Catena Andina, tutte zone caratterizzate da ghiaccia perenni, non soggetti a cambiamenti o scioglimento. Queste analisi hanno messo in luce numerosi periodi climatici caratterizzati da range di concentrazione in CO_2 caratteristica e all'interno di questi due periodi delle significative fluttuazioni legate all'alternanza di fasi glaciali ed interglaciali. In dettaglio negli ultimi 150.000 anni BP si distinguono due massimi di concentrazione di anidride carbonica corrispondenti ai due massimi termici di cui uno legato alla attuale fase di incremento di temperatura iniziata negli ultimi 15.000 anni BP che corrisponde alla transizione dalla condizione di totale glaciazione (a bassa concentrazione di CO_2) all'attuale fase interglaciale, e l'altra a 140.000 anni BP o fase interglaciale Riss-Wurm che ha preceduto la glaciazione del Wurm che oltre a registrare minimi di temperatura è stata segnata da minimi di concentrazione della CO_2 nell'atmosfera (Fig.6). Va comunque precisato che la concentrazione di CO_2 in atmosfera è controllata da processi diffusivi all'interfaccia aria-acqua a causa della minore concentrazione in quest'ultima fase rispetto alla prima (stadio lento) e dalla legge di Henry che associa la pressione parziale della CO_2 in atmosfera alla temperatura del sistema. Si ricordi pertanto, che sebbene il sistema terrestre non si possa considerare all'equilibrio in quanto termodinamicamente "chiuso" solo in relazione all'universo (o quanto meno al sistema solare, mentre localmente sono attivi continui processi di input e output che non consentono il raggiungimento delle condizioni di equilibrio teoriche) la dissoluzione della CO_2 in acqua di mare ne rende più favorevole il trasferimento diffusivo a causa dei processi di dissociazione acida dell'acido carbonico e del conseguente rapporto tra CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} nell'acqua alla superficie marina. Ricordiamo a tale proposito che la diffusione di CO_2 negli oceani per le ragioni spiegate, viene efficacemente adsorbita dagli oceani polari molto freddi, accompagnata da un aumento della diffusione per mantenimento del gradiente sia per la formazione delle specie carbonatiche in soluzione che sottraggono gas CO_2 all'interfaccia, sia perché il fitoplancton opera la fotosintesi sullo ione HCO_3^- , specie carbonatica predominante a $\text{pH}=7-8$ tipico dell'acqua di mare,

ulteriormente contribuendo alla sottrazione della CO₂ alla superficie. Sono stati stimati i minimi assoluti durante la fase finale della glaciazione del Wurm in corrispondenza delle carote di ghiaccio e degli speleotemi datati a 18000 anni BP, concentrazione che come è possibile visualizzare dai dati di letteratura è significativamente inferiore a quella attuale (livello del mare inferiore rispetto all'attuale di 120 m e volume degli oceani inferiore del 3%, area ghiacciata maggiore). Durante questa glaciazione ci furono anche due brevi periodi in cui si ebbe lo scioglimento parziale dei ghiacci e una crescita del livello delle acque che provocarono un afflusso di acqua fredda negli oceani, contenente anidride carbonica vecchia che alterò l'equilibrio e la concentrazione di ¹⁴C.

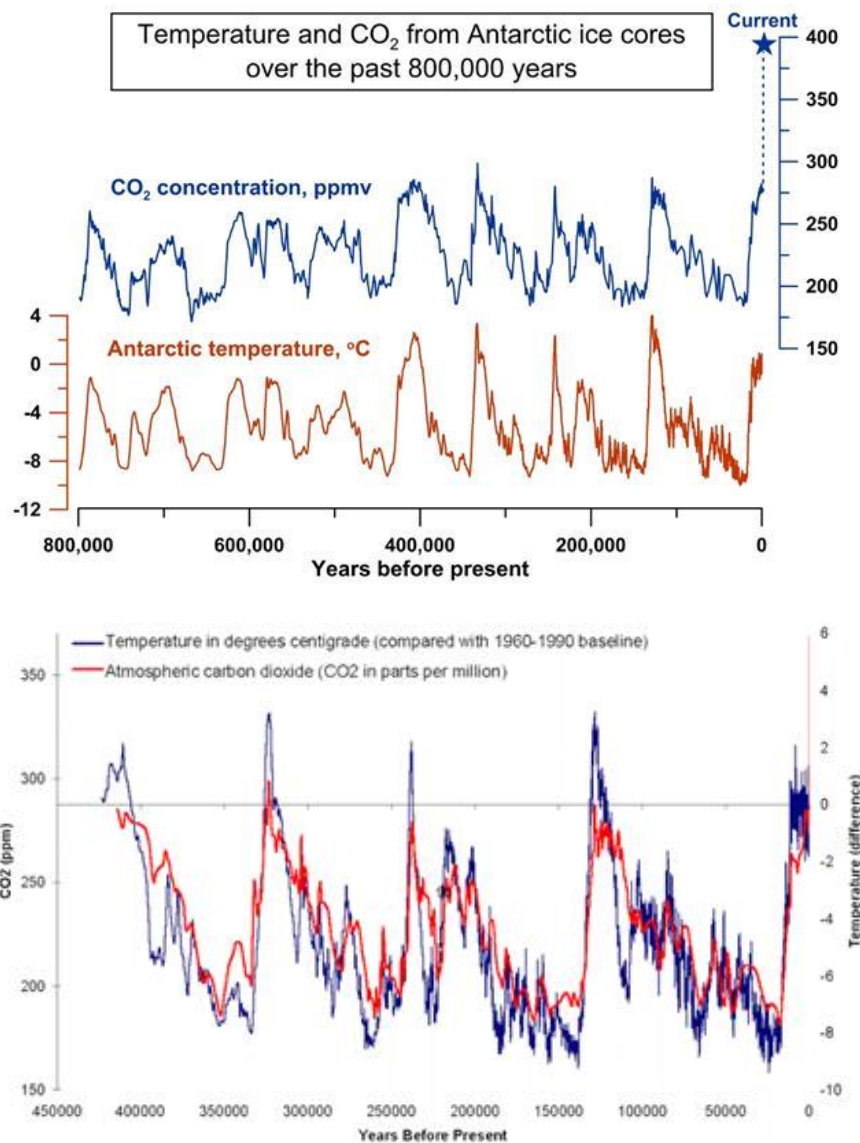


Figura 6. Andamenti di temperatura e concentrazione di CO₂ negli ultimi 800.000 anni

Si noti come la crescita della concentrazione atmosferica di CO₂ e temperatura rilevata nelle imponenti ricerche sui cambiamenti climatici mediante ice cores, nel periodo attuale (parte più a destra del diagramma in Fig.6) ed iniziato a metà del XVIII secolo, considerato l'incipit dell'era

industriale detta anche “Antropocene” (termine coniato dal premio nobel Paul Crutzen), sia la più rapida e consistente di quanto si sia mai verificato nelle ere passate. Quanto agli andamenti rilevati si individuano diversi periodi caratterizzati da minimi e massimi in successione, della durata di circa 100 ka ciascuno; i massimi costituiscono i periodi caldi di deglaciazione, i minimi le glaciazioni. Se da un lato aumenti e diminuzioni di T e CO₂ (e CH₄ non mostrato in figura) sono sostanzialmente sincroni e costituiscono la base sperimentale di riferimento su cui si basa la scienza dei cambiamenti climatici (IPCC 2013), nel periodo attuale questo comportamento viene rispettato ma con un trend in crescita che non ha chiaramente precedenti misurabili. Si ricordi a tale proposito come nel maggio 2013 la concentrazione media di CO₂ abbia superato le 400 ppmv, una soglia di allarme e di criticità molto preoccupante in relazione agli scenari climatici continuamente aggiornati dalla scienza del clima e oggetto di fondamentali pubblicazioni regolarmente presentate in riviste come Nature e Science oltretutto in rapporti di valenza politico-strategica quali i documenti IPCC.

Diffusione del ¹⁴C nella matrice ambientale ed “effetto serbatoio”

Nella sua forma più ossidata (CO₂) il carbonio viene ridistribuito nell’atmosfera ed entra nel ciclo schematizzato in Fig.3 dove si evidenziano gli scambi che avvengono tra i vari serbatoi. Questi scambi sono influenzati dalle condizioni di circolazione delle masse aeree e oceaniche, dalle condizioni meteorologiche (temperatura, pressione, umidità), dalle condizioni climatiche (latitudine e regime pluviometrico), dalla biosfera, dalle immissioni di CO₂ fossile, da fenomeni vulcanici e/o sismici. La variabilità dei coefficienti di scambio e l’inerzia dei serbatoi, che funge da volano, fanno sì che la concentrazione di ¹⁴C non sia costante né temporalmente né geograficamente. Inoltre i meccanismi di scambio tra gli organismi viventi e l’ambiente circostante possono determinare effetti particolari che se non considerati porterebbero a errori grossolani nell’interpretazione del dato associato al radiocarbonio.

Ogni essere vivente è in condizioni di stazionarietà (salvo i piccoli scostamenti dovuti al frazionamento isotopico) con la sua “riserva” ambientale, che normalmente è costituita dalla troposfera, dove il ¹⁴C è distribuito in maniera sostanzialmente omogenea a causa dei continui rimescolamenti meteorologici e dal relativamente lungo tempo di residenza troposferico. Tuttavia esistono anche reperti che provengono da esseri vissuti in fondo a mari o laghi, in cui la “riserva” di carbonio può avere una composizione isotopica assai diversa da quella atmosferica. Infatti, oltre ad esserci un certo “ritardo” nella ridistribuzione in profondità dell’anidride carbonica, si può verificare anche un effetto di risalita delle acque profonde contenenti carbonio antico ormai privo di ¹⁴C in seguito ai complessi meccanismi di equilibrio e dissoluzione del sistema carbonatico (dipendente da T,P, forza ionica e quantità relative di specie carbonatiche rispetto alla superficie). La “riserva” acquatica fa così “invecchiare” in apparenza i reperti derivati da esseri che sono vissuti in essa (effetto serbatoio); per questo, occorre porre attenzione anche alle popolazioni che si nutrono prevalentemente di pesce. Ciò comporta errori nelle datazioni dell’ordine di qualche secolo, per cui sono stati approntati dei *database* di “riserve” acquatiche locali che forniscono dati per correggere in tal senso le datazioni radiocarboniche ottenute. Tali correzioni vengono effettuate in sede di calibrazione, immediatamente prima di confrontare la datazione radiocarbonica con le curve di calibrazione stesse.

Frazionamento Isotopico

Le abbondanze relative dei tre isotopi del carbonio (^{12}C , ^{13}C e ^{14}C) possono essere variabili in natura sia a causa di processi di assimilazione biologica del carbonio da parte delle piante sia a causa di processi chimico-fisici come la dissoluzione dell'anidride carbonica atmosferica nelle acque. Tale fenomeno, detto appunto frazionamento isotopico, comporta una parziale separazione dei diversi isotopi che a sua volta dà luogo ad arricchimento di un isotopo relativamente ad un altro. Il risultato del rapporto isotopico è espresso normalmente come $\delta^{13}\text{C}$ ed è definito come differenza relativa (‰) tra il rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ del campione e quello di uno standard di riferimento.

$$d^{13}\text{C} \text{ ‰} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{camp}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{stand}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{stand}}} \cdot 1000 \quad (3)$$

Lo standard di riferimento è stato scelto internazionalmente come un carbonato minerale di origine biogenica derivante dalla Belemnite Americana delle Peedee Formation della Carolina del Sud (PDB), avente un $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0.0112372$. Il $\delta^{13}\text{C}$ del PDB è quindi zero per definizione. In Tab.1 sono indicati i valori di frazionamento isotopico tipici di diversi materiali.

E' dimostrato che queste differenze di arricchimento isotopico, essendo originate da fenomeni di diffusione, sono legate a fattori termodinamici negli scambi inter ed intramolecolari e di cinetica chimica negli arricchimenti biologici. Il frazionamento isotopico è un processo che si verifica sia durante le reazioni chimiche sia durante processi fisici. Nelle reazioni chimiche il frazionamento isotopico può essere un risultato di costanti di equilibrio leggermente differenti per i diversi isotopi per una particolare reazione chimica, ma anche evaporazione, condensazione e diffusione termica possono provocare significativo frazionamento.

Nel ciclo del carbonio il frazionamento isotopico si verifica quando il carbonio si trasferisce da una parte all'altra dell'ecosistema. Ad esempio, quando la CO_2 viene assorbita dalle foglie degli alberi e nelle piante durante il processo di fotosintesi, viene assorbito relativamente più ^{12}C di ^{13}C , e più ^{13}C rispetto a ^{14}C . E' stato stimato che nella cellulosa del legno il ^{12}C si arricchisce rispetto al ^{13}C di un fattore pari a circa il 2 % durante questo processo. Il frazionamento in questo caso è prodotto da un effetto cinetico: l'isotopo più pesante procede più lentamente attraverso il processo fotosintetico.

Le piante sono in grado di fissare la CO_2 atmosferica secondo 5 diversi cicli di sintesi clorofilliana; particolarmente significativa è la differenza tra le piante C3 e le piante C4. Nel primo caso il carbonio è catturato in acidi a tre atomi di C direttamente nel ciclo di Calvin⁶, nel secondo caso invece il carbonio passa inizialmente attraverso acidi a quattro atomi di C per poi essere trasferito al ciclo di Calvin e convertito a carboidrato con una capacità fotosintetica maggiore. Quando la CO_2

⁶ Il ciclo di Calvin-Benson è un processo metabolico ciclico che avviene nei cloroplasti durante la fotosintesi clorofilliana e che porta complessivamente alla fissazione del carbonio sotto forma di glucosio

atmosferica è fissata ed entra nei cicli biologici, il suo contenuto in isotopi pesanti quindi diminuisce dando origine appunto a tale processo [Gupta and Polach, 1985].

MATERIALE	$\delta^{13}\text{C}$
HCO ₃ marino	-1±2
CO ₃ marino	0±2
CO ₂ nei suoli e carbonati ossei secondari	-5±3
Speleotemi	-9±3
CO ₂ atmosferica	-9±2
Apatite ossea e carbonati biogenici	-12±3
Piante C4 (granaglie, mais, miglio)	-10±2
ANU sucrose ¹⁴ C standard	-11±2
Piante acquatiche (sommerse)	-16±4
Erbe in zone aride	-13±2
Paglia	-14±2
Organismi marini (parte organica)	-15±2
Piante succulente (cactus, ananas)	-17±2
Acido ossalico 2 ¹⁴ C standard	-17±2
Collagene osseo (dieta C3), cellulosa da legno	-20±2
Piante C3, granaglie(grano, riso). Grafite, carbone coke	-23±2
Legno antico, carbone da legno	-24±3
Legno recente, carbone da legno	-25±3
Foglie e fieno	-27±2
Torba, humus	-27±2
Sostanze di origine petrolchimica	-31±2

Tabella 1. Tipici valori di $\delta^{13}\text{C}$ di diverse tipologie di materiali

E' comunque assodato che le matrici organiche e biologiche nei fenomeni di frazionamento conservano la proporzionalità alle masse per l'isotopo ¹³C e l'isotopo ¹⁴C nei confronti del ¹²C. Di questo effetto occorre tenere conto per correggere l'attività del campione. E' stato dimostrato che il frazionamento dell'isotopo ¹⁴C è circa uguale, all'equilibrio, al doppio di quello del ¹³C [Craig, 1954]. Per la correzione si possono utilizzare i valori stimati o tabulati nel caso di materiali comuni, oppure misurare sperimentalmente il frazionamento dell'isotopo ¹³C per la specifica matrice mediante spettrometria di massa ottenendo un valore più preciso che tiene conto anche delle fluttuazioni dovute a fattori imprevedibili o locali. La misurazione effettuata sul campione, dopo che è stato sottoposto alle operazioni di pretrattamento e trasformazione, consente inoltre di controllare l'eventuale frazionamento introdotto dal laboratorio durante tali operazioni.

Il naturale equilibrio del radiocarbonio ha inoltre subito nell'ultimo secolo variazioni significative a causa dell'impatto antropico con due principali effetti contrastanti tra loro.

Effetto "Suess"

L'effetto Suess consiste nella diluizione isotopica della CO₂ atmosferica in cui l'isotopo ¹⁴C è continuamente supportato dalle reazioni cosmogeniche di spallazione con la CO₂ emessa dalla combustione di combustibili fossili totalmente privi dell'isotopo ¹⁴C a vita molto breve (migliaia di anni) rispetto all'età dei combustibili stessi (ere geologiche). Tale effetto venne osservato da Suess nel 1955 misurando l'attività di radiocarbonio di alberi cresciuti nel 1950 e notando che la loro attività risultava minore di quella di alberi cresciuti nel XIX secolo. L'utilizzo su vasta scala, conseguente all'industrializzazione, di grandi quantità di combustibili fossili (carbone, petrolio, gas) con immissioni in atmosfera di CO₂ "spenta", priva cioè di ¹⁴C, ha comportato la diluizione isotopica dello stesso in tutti i serbatoi anche se, ovviamente, con valori e tempi differenziati dalle inerzie di ciascuno. E' stato stimato che dall'età preindustriale al 2000 il mixing ratio⁷ della CO₂ sia aumentato più del 30%, mentre la concentrazione atmosferica ha registrato un incremento consistente passando dalle 280 ppm alle 379 ppm registrate nel 2005 (IPCC 2013). Il tempo di residenza medio della CO₂ in atmosfera è dell'ordine di circa 5 anni grazie all'importanza relativa tra input troposferici e scambi con la biosfera e la superficie oceanica che ne rappresentano i principali pozzi (gli oceani rappresentano le più importanti riserve di carbonio su lunga scala a livello di secoli o più, mentre la biosfera ha una capacità tampone maggiore sul breve periodo, decenni o secoli), come si desume dal diagramma relativo al budget annuale di CO₂ in Fig.7.

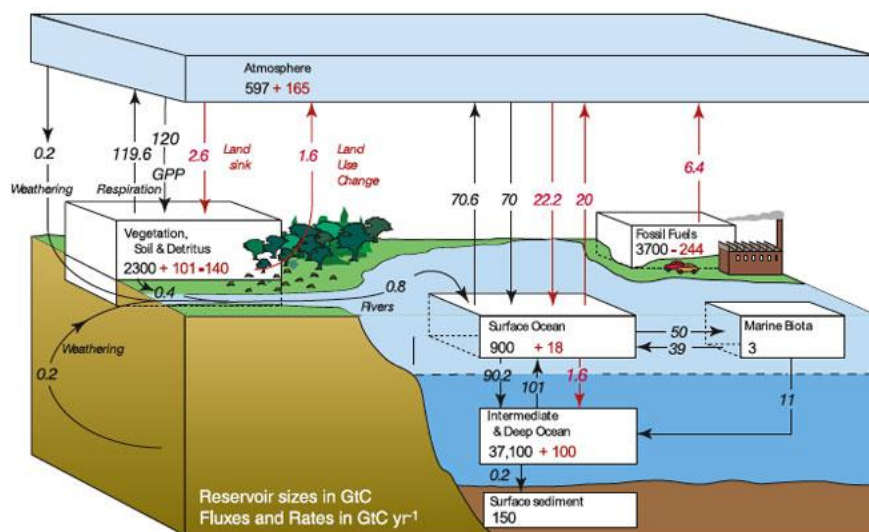


Figura 7. Budget annuale di CO₂ e meccanismi di scambio tra i vari comparti ambientali

In nero sono rappresentati i contributi naturali al flusso di CO₂ in entrata e uscita dalla troposfera, in rosso quelli antropogenici; dal rapporto quantitativo tra le due componenti si desume la netta dominanza dei flussi naturali rispetto a quelli antropogenici. Tuttavia se gli input naturali sono più che bilanciati dagli output, lo stesso non si può dire per i flussi antropogenici le cui immissioni annue in troposfera non sono controbilanciate a sufficienza, determinando un accumulo di CO₂ in

⁷ Si definisce *mixing ratio* il numero di moli di una data specie chimica per moli di aria (equivalente alla frazione molare)

eccesso responsabile della crescita della concentrazione atmosferica di CO₂ sperimentalmente osservata (schema tratto da Gruber & Sarmiento 2002).

Parallelamente all'aumento di concentrazione atmosferica dovuta all' emissioni antropogeniche, si osserva una diminuzione della concentrazione di radiocarbonio (Fig.8); una forte diminuzione pari a $\Delta^{14}\text{C} = -20 \text{ ‰}$ è stata osservata dal 1890 al 1950 negli alberi cresciuti sulla costa Pacifica ed una sola piccola frazione ($\Delta^{14}\text{C} = -3 \text{ ‰}$) è stata stimata essere dovuta a processi naturali. La diminuzione è attribuita appunto all'aumento della diluizione del ¹⁴C atmosferico a causa dell'immissione in atmosfera di CO₂ priva di ¹⁴C proveniente dai combustibili fossili, il cosiddetto "Effetto Suess". L'impovertimento del ¹⁴C nella prima metà del XX secolo è stato infatti di maggior entità nelle aree più fortemente inquinate, come ad esempio in Europa, ed in alcune aree particolarmente popolate è stata riscontrata una diminuzione di ¹⁴C anche maggiore del 10% soprattutto nel periodo invernale dove l'effetto dei combustibili fossili è maggiore (durante l'estate tale effetto è minore a causa della maggior miscelazione verticale e del maggior volume di diluizione oltre che delle minori fonti di emissione e dell'attività fotosintetica che contribuisce ad una sostanziale diminuzione della CO₂ atmosferica, stimata ad esempio pari a ca. il 10-12 % rispetto all'inverno a Mt. Cimone).

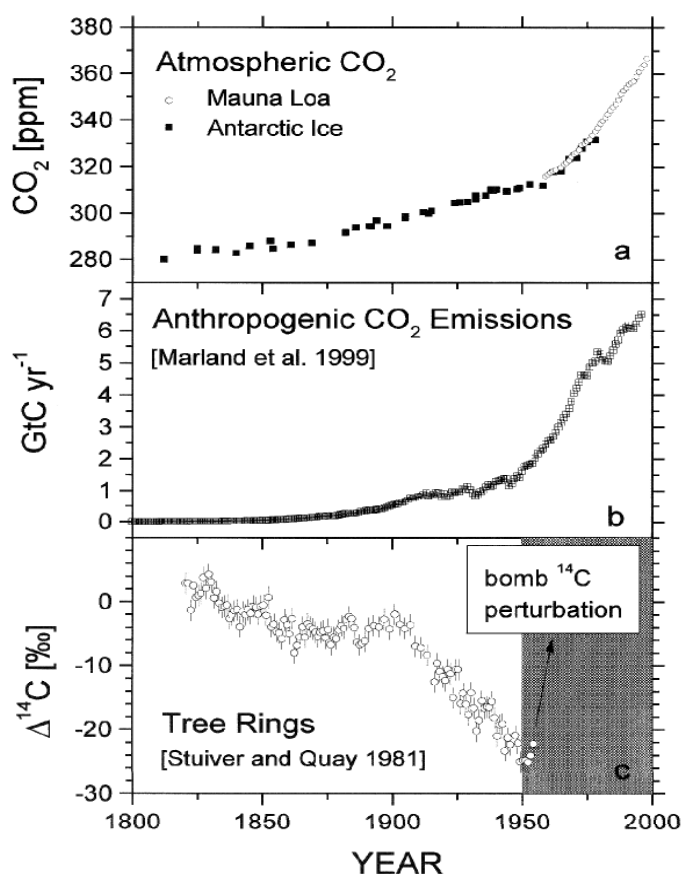


Figura 8. Andamento della concentrazione di CO₂ atmosferica (a), di CO₂ derivante da emissioni antropogeniche (b) e del radiocarbonio a partire dal 1800 fino a tempi recenti [Levin et al., 2000]

Effetto "bomba"

Un'ulteriore sostanziale perturbazione al radiocarbonio cosmogenico si è verificata a partire dalla metà del XX secolo a causa dei test nucleari condotti negli anni '50 e '60 che hanno generato un flusso enorme di neutroni e conseguentemente hanno introdotto in atmosfera una grande quantità di ^{14}C artificiale (630×10^{26} atomi di ^{14}C o più, Hesshaimer et al., 2000) provocando un aumento globale del rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ della CO_2 atmosferica ed un sostanziale disequilibrio nella distribuzione del radiocarbonio tra i vari comparti ambientali (atmosfera, biosfera e superfici oceaniche) [Levin et al., 2000].

E' stato stimato che ogni megaton del totale dell'energia nucleare (fissione e fusione) produca $2 \pm 1 \times 10^{26}$ atomi di ^{14}C nel caso di esplosione nella libera atmosfera e circa la metà nel caso di esplosione in superficie [Machta et al., 1964]. Alla fine del 1962 sono stati registrati test nucleari per un totale di 511 megatoni (in dettaglio 406 megatoni nella libera atmosfera e 105 megatoni alla superficie terrestre) che hanno prodotto una quantità di radiocarbonio calcolata pari a 91.7×10^{27} atomi cui corrisponde un'attività di 3.5×10^{17} Bq. Nell'emisfero settentrionale la quantità di carbonio artificiale nell'atmosfera ha raggiunto un picco nel 1963 (nell'emisfero meridionale intorno al 1965) di circa il 100% sopra i livelli normali. Nelle decadi successive molti laboratori in tutto il mondo hanno misurato e documentato i cambiamenti della $^{14}\text{CO}_2$ stratosferica e troposferica e la penetrazione del radiocarbonio nel ciclo del carbonio, come rappresentato in Fig.9.

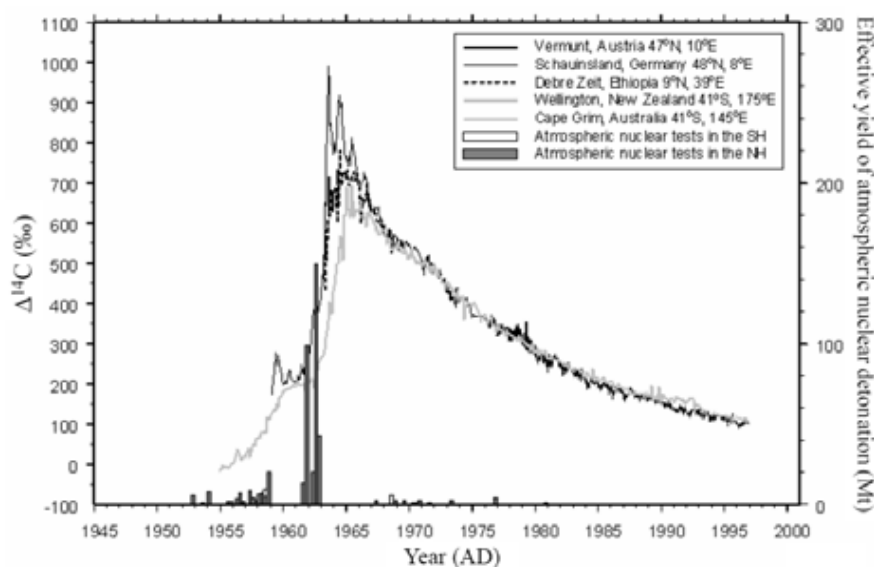


Figura 9. Concentrazione di ^{14}C (pMC) in atmosfera ricavata dall'analisi dendrologica di piante ad alto fusto del Nord America. I dati antecedenti al 1959 sono ricavati da Stuiver et al., 1998; i dati tra il 1959 ed il 2003 sono medie di tre stazioni (Vermunt, Schauinsland, and Jungfraujoch) ricavati da Levin and Kromer nel 2004.

Dopo il picco registrato negli anni '60 si assiste ad una diminuzione della concentrazione di radiocarbonio attribuibile a diversi fattori, quali:

- 1) la cessazione dei test nucleari banditi nel 1968 in seguito al trattato di non proliferazione;

- 2) la penetrazione della $^{14}\text{CO}_2$ nella biosfera e negli oceani secondo le dinamiche interne di circolazione nei vari comparti;
- 3) la diluizione dovuta all'effetto Suess rilevante soprattutto nell'emisfero nord e nelle aree più fortemente popolate.

Il decadimento segue un andamento esponenziale (è stato registrato un $\Delta^{14}\text{C} = -13\%$ all'anno nel 1982 e di circa -4% nel 1998) fino a raggiungere e stabilizzarsi attualmente a livelli prossimi al periodo antecedente i test nucleari, riflettendo la distribuzione di CO_2 naturale e antropogenica tra sorgenti e pozzi.

Parallelamente alle attività nucleari a scopo bellico, un ulteriore contributo antropico all'immissione in atmosfera di ^{14}C proviene dalle attività correlate alla gestione di impianti nucleari. Già a partire dagli anni '80 diversi studi sono stati condotti sia sulla CO_2 atmosferica sia su campioni vegetali (foglie e anelli di alberi) raccolti in prossimità di impianti nucleari per valutare l'effetto a livello locale, in contrapposizione alla deplezione di $^{14}\text{CO}_2$ dovuta all'industrializzazione, del rilascio di ^{14}C nell'ambiente. Nonostante alcune difficoltà legate alla modellistica, alla conoscenza esatta di tutte le sorgenti emmissive, ai fattori di dispersione e variabilità sia spaziale che temporale, è stata dimostrata la presenza di un contributo chiaramente misurabile [Levin et al., 1980]. Le più recenti stime di produzione di ^{14}C riportate in Tab.2 indicano infatti come il contributo antropico dovuto agli impianti nucleari sia tutt'altro che trascurabile [Van der Stricht et al., 2001; UNSCEAR 2001⁸; EDF 2003⁹].

Origine	Meccanismo	Rateo di produzione
Naturale	$^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + ^1\text{H}$	1.54 PBq/anno (8.5*10 ³ PBq totali)
Antropica impianti	$^{17}\text{O} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + ^4\text{He}$	280 ± 20 GBq/anno (per Gwe in Germania nel 1999)
	$^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + ^1\text{H}$	140 GBq/anno (per 900 Mwe in Francia nel 2003)
	$^{13}\text{C} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + g$	21.1 PBq totali fino al 2003 (circa 0.75 PBq/anno)
Antropica test	$^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + ^1\text{H}$	213 PBq totali (400 Bq/Kg di carbonio fino al 1990)

Tabella 2. Meccanismi e ratei di produzione del radiocarbonio di origine naturale e antropica (sia da impianti che test nucleari)

Attualmente i reattori nucleari rappresentano la principale sorgente di ^{14}C antropogenico in seguito alla cessazione ed alla messa al bando dei test nucleari. Il radiocarbonio può essere presente in tutte le parti del sistema primario di un impianto nucleare, ha un'alta velocità di produzione e si forma principalmente secondo i seguenti meccanismi:

- nel combustibile nucleare per attivazione dell' ^{17}O (n,α) e dalle impurezze di ^{14}N (n,p) presenti nel combustibile stesso e nel materiale di rivestimento;

⁸ UNSCEAR. *Sources and effects of ionizing radiation United Nations scientific committee on the effects of atomic radiation*. s.l. : UNSCEAR, 2001. p. Vol.1.

⁹ EDF, 2003. *Nucleaire et environnement, 2002-2003*. s.l. : EDF, 2003.

- nell'acqua di raffreddamento del circuito primario dall' ^{17}O presente nelle molecole di H_2O e dall'azoto libero disciolto o dai composti azotati addizionati;
- per attivazione neutronica del ^{13}C della grafite dei riflettori.

E' ovvio che non tutto il ^{14}C prodotto dagli impianti diventa biodisponibile grazie alle barriere ingegneristiche messe in atto per minimizzarne il rilascio in ambiente, tuttavia l'inventario totale di questo radioisotopo tende a crescere nei dintorni degli impianti nucleari e l'effetto di diluizione dovuto all'immissione in atmosfera di gas fossili mitiga solo in parte la portata di questo incremento.

I principali effetti antropogenici risultano quindi contrapposti in quanto comportano da un lato la diminuzione di $^{14}\text{CO}_2$ in seguito all'immissione in atmosfera di quantitativi ingenti di CO_2 proveniente da combustione di combustibili fossili, dall'altro un arricchimento in ^{14}C in seguito alle attività nucleari belliche ed energetiche. Tali effetti si sommano a una situazione naturale già piuttosto complessa a causa sia della variabilità nella produzione del ^{14}C stesso sia dei complessi meccanismi di ridistribuzione di tipo biogeochimico tra i vari comparti ambientali, rendendo estremamente difficile la valutazione del contributo di una singola sorgente emissiva soprattutto a livello locale. Il carbonio artificiale presente nell'atmosfera e nella biosfera terrestre è stato ed è tuttora utilizzato come tracciante ambientale per studiare le dinamiche di trasporto atmosferico, di circolazione oceanica ed i processi di miscelazione del carbonio tra i vari serbatoi di scambio [Levin et al., 2000; Randerson et al., 2002; Trumbore et al., 2009], ma anche per ricerche in ambito biomedico e studi forensi [Wild et al., 2000; Spalding et al., 2005] così come per la datazione di oggetti recenti e la discriminazione delle frazioni fossili e biogeniche [Mohn et al., 2008; Palstra et al., 2010]. I dataset più recenti provenienti dall'analisi del $\Delta^{14}\text{CO}_2$ atmosferico indicano un trend in diminuzione alla velocità stazionaria di circa il 3 % all'anno negli ultimi 7 anni; l'attuale declino della concentrazione di ^{14}C atmosferico è guidato perlopiù dalla continua immissione in atmosfera di CO_2 fossile che risulta essere ad oggi l'effetto dominante [Levin et al., 2010-2012].

1.2. L'analisi del radiocarbonio

1.2.1. Storia e stato dell'arte

L'intuizione del metodo di analisi del ^{14}C è dovuta a Willard Libby e al suo team di ricercatori dell'università di Chicago che nel 1949 proposero la datazione con radiocarbonio; il suo merito principale fu quello di intuire che il ^{14}C potesse essere usato per la datazione di resti di organismi e, soprattutto di mettere a punto una tecnica di misura [Libby et al., 1949]. Egli enunciò i fondamenti del metodo e condusse tutte le ricerche che permisero di arrivare in breve tempo alla verifica della sua validità, mediante la datazione di reperti archeologici di età note. Libby è stato inoltre il primo a misurare il tempo di decadimento del radiocarbonio, stabilendo un'emivita di 5568 ± 30 anni, valore non troppo lontano da quello di 5370 ± 40 anni calcolato successivamente con tecniche molto più sofisticate. Il metodo, nella sua completezza, fu poi sviluppato nel corso degli anni seguenti grazie all'apporto di numerosi esperimenti.

L'approccio radiometrico proposto si basa sulla misura del tasso di decadimento radioattivo del nuclide di interesse nel materiale che come sempre richiede la misura di un effetto fisico prodotto in un elemento sensibile (rivelatore o detector) dall'assorbimento della radiazione emessa. Come già descritto, il radiocarbonio nello specifico è un radionuclide instabile che decade mediante l'emissione di particelle di tipo beta (nello specifico β^-) e la formazione di ^{14}N stabile secondo la reazione:



Alle particelle di tipo β , così come a quelle di tipo α , è sempre associata una definita quantità di energia cinetica che risulterà caratteristica in termini quantitativi per ogni singolo radionuclide. Le particelle di tipo β però, al contrario di quelle α che presentano uno spettro di energia discreto, sono caratterizzate uno spettro di energie continuo estremamente variabile da un isotopo all'altro e che può andare da poche decine di KeV fino a oltre 10 MeV. In Tab.2 sono riportate le energie tipiche di alcuni emettitori beta comunemente analizzati. Tale caratteristica dipende dal fatto che l'energia rilasciata dal singolo evento di decadimento rimane costante complessivamente (ossia si conserva), mentre può ripartirsi in modo casuale tra particella beta e neutrino/antineutrino; la somma delle energie delle due particelle rimarrà pertanto costante ma le particelle beta potranno avere energia variabile tra 0 e β_{max} che coincide con l'energia della transizione nucleare. Solo la particella β è infatti sperimentalmente rivelabile, mentre i neutrini sono praticamente impossibili da determinare nelle normali condizioni di misura a causa di interazioni praticamente trascurabili con i materiali (i neutrini possono essere infatti rivelati in numero di eventi limitatissimo con rivelatori di dimensioni macroscopiche - vasche di soluzioni di grandissima capacità - schermati da spessori di montagne dalle altre radiazioni).

Radionuclide	energia particelle β (MeV)		Emivita
	valore medio	valore massimo	
^3H	0.0057	0.018	12.43 a
^{35}S	0.049	0.167	87.44 d
^{14}C	0.049	0.156	5730 a
^{45}Ca	0.077	0.254	165.1 d
^{22}Na	0.215	0.545	2.60 a
^{36}Cl	0.321	0.714	$3.0 \cdot 10^5$ a
^{32}P	0.693	1.71	14.28 d
^{90}Sr	0.196	0.546	28.8 a
^{90}Y	0.935	2.28	64.1 h

Tabella 3. Energia delle particelle di tipo β emesse da alcuni comuni radionuclidi

Tra le prime tecniche utilizzate storicamente per la determinazione del radiocarbonio vi è l'analisi mediante contatori proporzionali a gas che si basa sulla misura della radioattività residua del ^{14}C mediante conteggio delle particelle beta emesse dal campione in forma gassosa all'interno di un tubo analizzatore. Quando una particella β^- (elettrone) viene emessa durante il decadimento di un nucleo di ^{14}C , viene attratta elettrostaticamente dall'anodo positivo, ionizzando durante il percorso numerose molecole del gas presente nella camera e generando per effetto "valanga" (ionizzazioni primarie e secondarie causate dalla tensione applicata nel sistema che, accelerando le cariche prodotte, ne induce molte altre in quantità appunto proporzionale, determinando l'amplificazione del segnale) un segnale di tensione proporzionale all'energia della particella beta stessa. 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 schermati tramite l'utilizzo di un box di piombo, riducendo così il fondo strumentale/ambientale e migliorando il rapporto segnale/fondo prodotto dai campioni.

Tale tecnica è stata poi soppiantata negli anni '70 dall'avvento dei contatori commerciali a scintillazione liquida. La conversione e la trasmissione di energia avviene in questo caso grazie alla dissoluzione (condizione ottimale) o dispersione del campione radioattivo in un "cocktail di scintillazione" che funge da rivelatore ed a cui le radiazioni emesse trasferiscono quantitativamente la propria energia producendo innumerevoli eventi di eccitazione e diseccitazione molecolare seguiti dal rilascio di fotoni convertiti in un segnale elettrico e rilevati da tubi fotomoltiplicatori.

I cocktail pertanto devono essere costituiti da sostanze chimiche in cui sia facile indurre l'emissione di fotoni nel visibile e quindi sono tipicamente caratterizzati da componenti organici con sistemi π facilmente eccitabili. Nello specifico sono costituiti da due componenti essenziali: il solvente e lo scintillatore.

1. Il solvente svolge il duplice ruolo di solubilizzazione della sorgente radioattiva β (o α) emittente e di trasmissione energetica e deve quindi rispondere ai seguenti requisiti:

- Efficace capacità di assorbimento dell'energia
- Efficace trasferimento energetico allo scintillatore

- Assenza di effetti di quenching
- Buona capacità di solubilizzazione dello scintillatore

I solventi aromatici tradizionalmente utilizzati in LSC e definiti come “classici” sono toluene, xilene e pseudo cumene (1,2,4-trimetilbenzene); tali sostanze risultano molto efficaci grazie all’elevata densità di elettroni π che permettono l’interazione e la cattura dell’energia del decadimento nucleare. All’aumentare delle sostituzioni alchiliche in particolare aumenta la donazione elettronica e quindi la densità elettronica: ciò determina una maggior efficienza dello pseudo cumene rispetto allo xilene, al toluene ed al benzene. L’uso di questi solventi pone tuttavia problemi per quanto riguarda la tossicità (sono pericolosi per inalazione e assorbimento cutaneo e irritanti per occhi e cute), l’infiammabilità (flash point nell’intervallo 5-50°C), l’elevata tensione di vapore e la permeazione attraverso la plastica. Tali solventi sono stati quindi sostituiti nel corso del tempo con solventi più sicuri di nuova generazione, quali il diisopropilnaftalene (DIN), il fenilxilietano (PXE) ed il dodecilbenzene (LAB). Tali solventi (Fig.11) sono caratterizzati da un più alto punto di infiammabilità (>145°C), minor tensione di vapore (<1 mm Hg a 20°C), bassa tossicità (LD50 > 3000 mg/kg) e permeazione nella plastica, ed in alcuni casi efficienza migliore rispetto ai solventi classici. Dato il carattere prevalentemente idrofobico di queste sostanze, a tali componenti possono essere eventualmente aggiunte componenti specifiche, quali ad esempio gli emulsionanti, per facilitare l’incorporazione di campioni acquosi o polari.

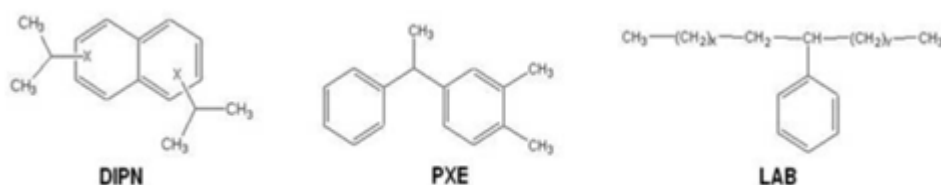


Figura 10. Principali solventi attualmente utilizzati nei cocktail commerciali per scintillazione liquida

2. Lo scintillatore o “fluoro” disciolto nel solvente è il trasduttore in grado di convertire l’energia del decadimento nucleare in fotoni di luce di lunghezza d’onda adeguata a produrre effetto fotoelettrico nell’impatto col fotomoltiplicatore e quindi a massimizzare l’efficienza di rivelazione. Tutti i cocktail contengono almeno uno scintillatore, che svolge il ruolo di scintillatore primario, ovvero è il responsabile dello scambio primario di energia. La lunghezza d’onda del fotone emesso può però non essere ottimale per la rivelazione da parte del tubo fotomoltiplicatore; viene quindi aggiunto spesso uno scintillatore secondario che modula e trasla la lunghezza d’onda emessa in modo tale da massimizzare l’efficienza di rivelazione. Un efficiente scintillatore deve avere i seguenti requisiti:

- Alta efficienza quantica di fluorescenza (alta resa fotonica)
- Spettro di emissione compatibile con la risposta del fotocatodo
- Corto tempo di decadimento di fluorescenza

- Ampio spostamento di Stokes shift¹⁰
- Alta solubilità
- Bassa sensibilità agli agenti spegnitori

Derivati di ossazoli, ossadiazoli, fenileni, p-oligofenileni, stilbenzeni, benzo-ossazoli, benzo-ossazolil tiofeni, pirazolone e nitrili hanno proprietà scintillanti e sono potenziali scintillatori. La concentrazione dello scintillatore (in genere dell'ordine di 2-10 g/l) determina la resa fotonica di un liquido scintillante; alla concentrazione ottimale dello scintillatore l'emissione di luce è massima, mentre oltre tale concentrazione si osservano fenomeni di quenching per la formazione di eccimeri. I fluorofori primari sono generalmente poliarili sostituiti; il più popolare e largamente utilizzato è il PPO (2,5 difenilossazolo) grazie alle migliori caratteristiche di performance, purezza, costo e disponibilità su larga scala, seguito dal butil-PBD (2-(4-t-butilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-ossadiazolo) aventi rispettivamente lunghezze d'onda di emissione caratteristiche di 357 nm e 363 nm. I fluorofori secondari più ampiamente utilizzati nei cocktail commerciali sono invece il bis-MSB (p-bis- (o-metilstilil)benzene) ed il dimetil POPOP (1,4-bis-2-(5-fenilossazolil)benzene) in grado di assorbire l'energia di fluorescenza dello scintillatore primario e ri-emettere luce rispettivamente alle lunghezze caratteristiche di 477 nm e 410 nm.

Il primo step nel processo è quindi il trasferimento dell'energia cinetica della particella alle molecole di solvente del cocktail sotto forma di calore, eccitazione e ionizzazione; essendo presenti in concentrazione molto più elevata rispetto alle molecole di fluoro la probabilità che queste assorbano l'energia rilasciata dal decadimento radioattivo è molto elevata. Le molecole di solvente assorbiranno quindi la grande maggioranza della radiazione nucleare emessa passando ad uno stato eccitato ed il successivo decadimento trasferirà l'energia allo scintillatore (processo primario). I processi di eccitazione molecolare possono essere molteplici quali l'eccitazione degli stati di singoletto, la ionizzazione degli elettroni π , l'eccitazione degli stati bassi (ad esempio l' $1S$) o la ionizzazione di elettroni diversi dagli elettroni π . Il processo secondario consiste invece nella ri-emissione dell'energia di eccitazione da parte del sistema sotto forma di radiazione elettromagnetica mediante fenomeni di luminescenza di vario tipo (fluorescenza preferibile perché la radiazione viene riemessa prontamente o fosforescenza controproducente, perché a causa della metastabilità viene rilasciata con ritardo impedendo la determinazione accurata del segnale al fotomoltiplicatore).

E' stato stimato che gli eventi nucleari producano mediamente 10 fotoni per KeV di energia e l'energia venga dissipata in un tempo dell'ordine dei 5 nanosecondi. La radiazione elettromagnetica rilasciata ha generalmente una lunghezza d'onda compresa tra 375-430 nm a seconda del tipo di scintillatore presente nel cocktail. L'intensità della luce prodotta dipende invece dall'energia e dal tipo di decadimento nucleare ed il numero di fotoni emesso nell'unità di tempo è proporzionale al numero di decadimenti nucleari ovvero alla radioattività del campione.

Nei più comuni contatori commerciali la luce prodotta viene prontamente convertita in una scarica di elettroni mediante l'uso di fotomoltiplicatori (PMT) e conseguentemente misurata come segnale elettrico. Attualmente lo strumento più performante disponibile sul mercato ed in grado di effettuare

¹⁰ Lo spostamento di Stokes o "Stokes shift" rappresenta la differenza in lunghezza d'onda o frequenza tra la posizioni dei massimi degli spettri di assorbimento ed emissione di una stessa transizione elettronica; l'emissione avviene generalmente ad energie minori, e quindi a lunghezze d'onda maggiori, rispetto all'assorbimento a causa di fenomeni di dissipazione termica o meccanismi di trasferimento interno

misurazioni di ultra-basso fondo è il Quantulus. Lo strumento è dotato di una schermatura passiva e di una attiva, caratteristica che consente di effettuare misure di campioni a basso rateo di decadimento anche in laboratori non sotterranei e quindi non schermati dalle radiazioni presenti in natura. Il Quantulus è provvisto di due rivelatori: uno in coincidenza per le misure del campione, l'altro sempre in coincidenza, ma in anticoincidenza con il primo. Quest'ultima caratteristica permette un reale drastico abbattimento del fondo, consentendo alla macchina di rifiutare i segnali indotti dai raggi cosmici. Un evento nucleare che si verifichi nella fiala di scintillazione produce infatti luce in modo isotropico, ovvero propagata ugualmente in tutte le direzioni, che sarà rivelata da entrambi i fototubi in un tempo molto breve (2-10 ns). Un eventuale segnale di fondo produrrà invece un segnale in uno solo dei due fotomoltiplicatori e verrà rigettato in quanto evento esterno al campione. E' stato valutato che l'utilizzo simultaneo di due PMT e del circuito di coincidenza abbia permesso di ridurre il fondo dello strumento da 10000 conteggi al minuto con un singolo PMT a 30 conteggi al minuto circa con due PMT. I fototubi che misurano l'attività del campione sono protetti dalla guardia attiva costituita dal liquido scintillante, mentre la restante coppia di PMT è esterna alla guardia attiva, ma interna a quella passiva, costituita da un blocco asimmetrico di piombo (di spessore 200 mm nella parte superiore, dove è maggiore la variazione di intensità dei raggi cosmici, 100 mm nelle pareti laterali e 150 mm nel fondo della camera di conteggio), come rappresentato in Figura 11.

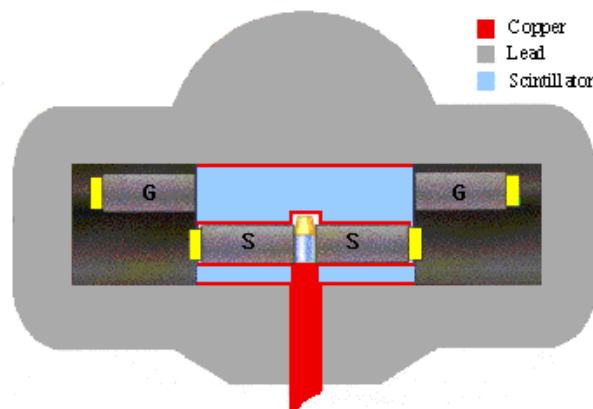


Figura 11. Schermatura attiva e passiva presente in Quantulus 1220

Il segnale di coincidenza in uscita dal circuito viene quindi convogliato in un circuito somma che riunifica i segnali provenienti dai due fotomoltiplicatori e produce un impulso finale di altezza indipendente dalla posizione in cui avviene il decadimento nucleare all'interno della fiala. Il segnale di impulso elettrico viene poi convertito in un valore digitale rappresentativo dell'ampiezza o dell'intensità dell'impulso per ognuno dei canali del contatore a scintillazione liquida; ogni canale è allocato in una memoria in un analizzatore multicanale costituito da slot di memoria di immagazzinamento che coprono un range complessivo di energia da 0 a 2000 KeV.

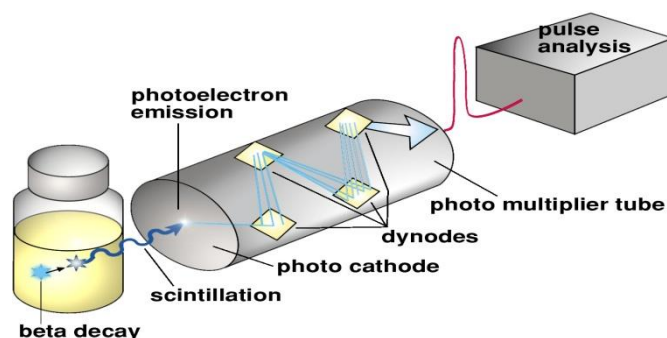


Figura 12. Meccanismo di conversione e trasmissione dell'energia associata al decadimento β in segnale luminoso nei comuni contatori commerciali

Il numero di impulsi in ogni canale verrà quindi registrato e lo spettro del campione (Fig.13) fornirà le informazioni riguardanti l'energia della radiazione o il totale del materiale radioattivo dissolto nel cocktail.

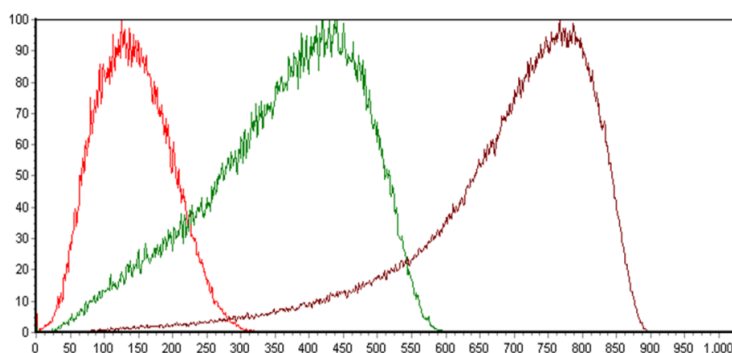


Figura 13. Tipico spettro di emettitori beta (^3H , ^{14}C e ^{32}P a partire da sinistra) ottenuti in scintillazione liquida (scala energetica logaritmica)

Ancor più recentemente l'analisi del radiocarbonio ha subito un'ulteriore evoluzione tecnologica grazie all'accoppiamento della spettrometria di massa agli acceleratori di particelle che ha permesso di raggiungere livelli di sensibilità e precisione estremamente elevati.

In questo approccio viene sfruttato il principio alla base della tecnica analitica della spettrometria di massa, ovvero la rilevazione degli atomi, opportunamente ionizzati ed accelerati in un campo magnetico, di elementi specifici in base alla massa atomica caratteristica. Gli spettrometri convenzionali non hanno tuttavia la sensibilità necessaria a distinguere i nuclei isobarici, ovvero atomi di elementi diversi che hanno la stessa massa atomica (quali ad esempio ^{14}C e ^{14}N). Grazie alla fisica nucleare, gli spettrometri di massa sono stati adattati per separare un isotopo raro da una grande massa vicina, segnando la nascita della spettrometria di massa con acceleratore; è stato così sviluppato un metodo in grado di rilevare il radiocarbonio in un campione, ignorando gli isotopi più abbondanti che ne sovrastano il segnale. Il processo di analisi del radiocarbonio con AMS si divide

essenzialmente in due parti: la prima fase prevede la ionizzazione ed accelerazione degli ioni prodotti ad energie cinetiche elevate, mentre la seconda l'analisi della massa. Esistono due tipi possibili di acceleratori per l'analisi del radiocarbonio con AMS: il ciclotrone attraverso una linea di analisi dedicata e il più comunemente utilizzato acceleratore elettrostatico di tipo Tandem schematizzato in Fig.10.

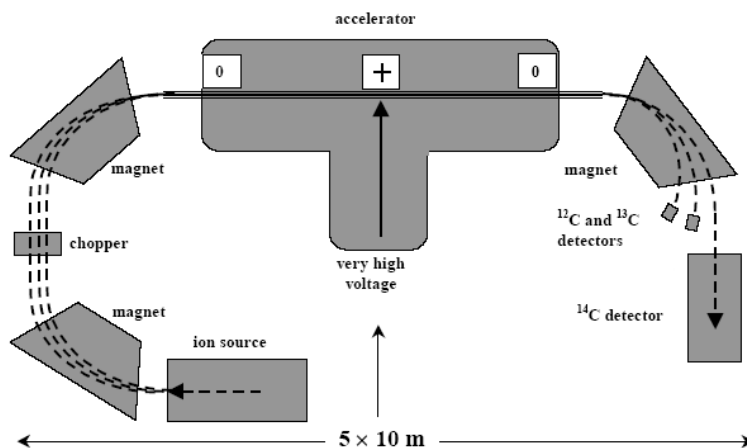
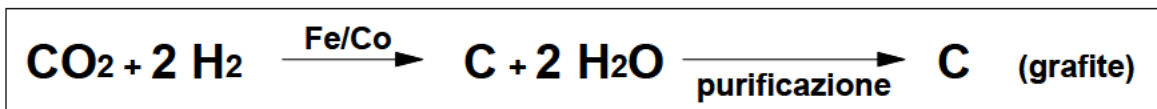


Figura 14. Rappresentazione schematica di uno spettrometro di massa con acceleratore

In AMS i campioni carboniosi devono essere preventivamente convertiti in grafite, la cui produzione si attua attraverso un primo stadio ossidativo a CO₂ mediante combustione in condizioni controllate e successiva riduzione catalitica a C elementare secondo lo schema presentato qui di seguito.



Tutto il carbonio viene poi introdotto in AMS dove viene sottoposto a ionizzazione mediante una sorgente ionica; questo primo passaggio consente già di sopprimere alcuni isobari instabili sottoforma di ioni negativi, quali ad esempio nel caso dell'analisi del ¹⁴C le molecole di ¹⁴N. Gli ioni pre-accelerati sono generalmente separati da un primo spettrometro di massa a campo settoriale ed introdotti nell'acceleratore a tensioni molto elevate, dell'ordine di 2 Mv, mediante due stadi che operano in tandem per accelerare le particelle. Nel punto di connessione tra gli stadi, gli ioni cambiano carica diventando positivi attraverso il passaggio su un cosiddetto "stripper" (gas o foglio metallico) che disgrega le molecole del campione; la completa eliminazione di molecole isobare instabili nello stato di tripla carica, come ad esempio ¹³CH per misure di ¹⁴C, giustifica l'eccezionale sensibilità della tecnologia AMS alla concentrazione. Nella seconda parte dell'acceleratore, gli ioni carichi sono accelerati nella direzione opposta al centro elettrostatico dell'acceleratore, altamente positivo e che in precedenza attraeva gli ioni negativi, e focalizzati per l'analisi di massa. L'applicazione di un campo magnetico alle particelle cariche in movimento, ne devia il percorso; le particelle cariche aventi la stessa velocità, ma masse differenti, come nel caso

degli isotopi di carbonio, subiranno differenti deviazioni di traiettoria (in particolare le particelle più pesanti subiscono una deviazione minore). I rilevatori posti a diversi angoli di deviazione permettono infine il conteggio delle particelle. Al termine del ciclo AMS, i dati raccolti non includono quindi solo il numero di atomi di ^{14}C nel campione, ma anche la quantità di atomi di ^{12}C e ^{13}C . Con questi dati, è quindi possibile conoscere il rapporto di concentrazione degli isotopi e valutare il loro livello di frazionamento.

Attualmente per misurare il contenuto di radiocarbonio in un campione vengono quindi utilizzate essenzialmente queste due tecniche strumentali, basate su approcci totalmente differenti: l'analisi in spettrometria di massa con acceleratore ed il conteggio radiometrico convenzionale in scintillazione liquida.

Il principale vantaggio offerto dall'analisi in spettrometria di massa con acceleratore è rappresentato dalla dimensione molto più piccola del campione richiesta per effettuare una misura; l'analisi in AMS è quindi il metodo scelto dagli archeologi che vogliono datare piccoli artefatti e da chi non può distruggere materiali molto costosi o rari [Valladas et al., 2001]. Grazie all'elevata sensibilità della tecnica, è stato possibile ad esempio datare oggetti di piccole dimensioni quali particelle di sangue, insetti, pollini, granelli o semi [Broun et al., 1992; Tripp et al., 2004]. Ma non solo. Oltre che in archeologia, geologia e nelle scienze oceaniche, l'analisi AMS viene impiegata anche nei laboratori biomedici, su campioni "a caldo" sottoposti a misurazioni del radiocarbonio per fini di ricerca medica e per studi di farmacocinetica, metabolomica, tossicologia e micro dosaggio [Vogel 1990 e 1992; Hillegonds et al., 2001]. Un altro significativo vantaggio è rappresentato dal tempo di misura che, esclusa la fase di preparazione del campione, si riduce per un'analisi in AMS all'ordine del minuto. Nel caso del metodo radiometrico invece la misura si prolunga nel tempo anche per diversi giorni in modo da poter raccogliere un numero adeguato di impulsi strumentali che, in funzione sia della velocità del decadimento radioattivo che dell'effettiva concentrazione di ^{14}C nel campione, permetterà di ottenere il valore di attività. Per raggiungere una data precisione nell'analisi è necessario quindi in questo caso assicurarsi che ci siano sufficienti atomi di ^{14}C nel campione a produrre un numero sufficiente di impulsi in un tempo di analisi ragionevole. Tutto ciò si traduce nella necessità di disporre di campioni costituiti da parecchi grammi di carbonio; poiché nella maggior parte dei casi il carbonio è soltanto un componente del materiale, la datazione al ^{14}C può richiedere il consumo di molti grammi del campione (anche centinaia) non sempre disponibili, soprattutto per reperti di piccola entità e/o preziosi.

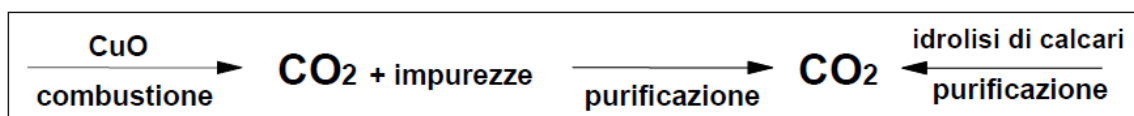
Uno spettrometro di massa con acceleratore è quindi uno strumento molto potente, ma allo stesso tempo costoso; l'allestimento ed il mantenimento in funzione di un tale impianto richiede un investimento dell'ordine del milione di euro così come importanti consumi energetici e di manutenzione con relativi costi di gestione e di personale che ne limitano la diffusione e la disponibilità. Anche se negli ultimi tempi i prezzi sono diminuiti in maniera significativa l'accessibilità e la disponibilità di una strumentazione di questo tipo è quindi molto limitata, considerando anche il fatto che la maggior parte degli impianti sono finalizzati a scopi di ricerca e non ad un approccio di tipo industriale. Considerate le piccole quantità di campione utilizzate è inoltre difficile controllare la presenza di eventuali contaminanti. Sono infatti necessari pretrattamenti rigorosi per limitare il più possibile l'introduzione di contaminazioni di carbonio moderno (abbondante nell'atmosfera ambientale) durante il loro trattamento e la generazione di

artefatti sostanziali durante il processo di analisi. Nel caso dell'analisi AMS la fase di pre-trattamento del campione rappresenta quindi la fase più critica dell'intero processo.

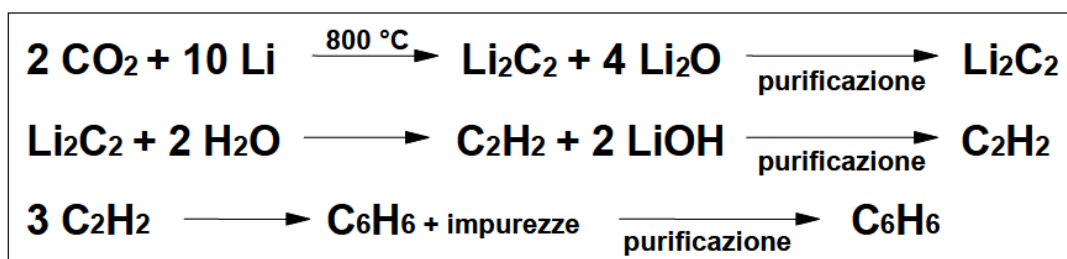
Per questi motivi il metodo radiometrico, nonostante alcune limitazioni, risulta tuttora competitivo nell'analisi del radiocarbonio, soprattutto per quanto concerne alcuni settori applicativi.

1.2.2. Il metodo radiometrico – dal campione al cocktail per LSC

Alla base del metodo radiometrico vi è la conversione del campione, dopo eventuali fasi iniziali di pretrattamento di tipo chimico-fisico, in una forma liquida idonea all'analisi in LSC. Si dispone di due possibili processi. In entrambi i casi il campione deve necessariamente essere innanzitutto convertito a CO₂: ciò avverrà mediante un processo di combustione controllata nel caso di composti organici o tramite idrolisi acida nel caso di carbonati inorganici.



L'anidride carbonica così prodotta e purificata, secondo quello che viene considerato il metodo storico più ampiamente diffuso, verrà quindi trasformata chimicamente attraverso diversi intermedi sintetici tra cui carburo di litio ed acetilene, in benzene che rappresenta al tempo stesso l'analita ed il solvente del cocktail finale di scintillazione.



Questa metodologia vede la sua comparsa nel mondo scientifico negli anni '50-'60 [Barker 1953, Polach and Stipp 1967] per poi essere successivamente migliorata sia per quanto riguarda il processo di sintesi del benzene (ottimizzazione delle rese e delle purezze degli intermedi sintetici e del prodotto finale) sia per quanto riguarda gli aspetti legati ai tempi ed ai costi dell'analisi stessa [Tamers 1975; Coleman et al., 1973; Belluomini et al., 1978]. Tali avanzamenti tecnologici hanno permesso di utilizzare il metodo della sintesi del benzene per analisi di routine di radiocarbonio, seppur nell'ambito dei soli laboratori specializzati, finalizzate sia alla datazione di oggetti antichi [Magnani et al., 2006] sia all'analisi di campioni ambientali [Singleton et al., 2002].

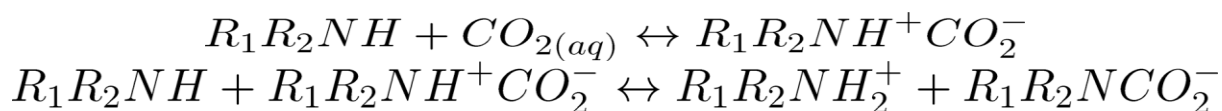
La metodologia risulta ai giorni nostri consolidata e caratterizzata da livelli di precisione ed accuratezza molto elevati. Tuttavia nonostante i miglioramenti tecnologici apportati nel corso degli ultimi decenni risulta ancora piuttosto dispendiosa sia in termini di tempo che di costi. Il limite principale della tecnica è rappresentato dall'esigenza di trattare quantitativi discreti di campione

(sono necessari almeno 2 g di C) per ottenere, considerando la resa complessiva del processo, una quantità minima di benzene compatibile con l'analisi in scintillazione liquida (è necessario ottenere almeno 2 ml di benzene per motivi legati alla geometria strumentale). La tecnica risulta ottimale per 5-6 grammi di carbonio, cui risulta una sintesi finale di circa 5 ml di benzene. Se si considera il contenuto tipico di carbonio presente in alcuni materiali come riportato in Tab.4 risulta evidente come sia necessario trattare quantitativi di campione che possono raggiungere anche le centinaia di grammi. Tale metodologia pone inoltre problemi legati alla sicurezza a causa della necessità di maneggiare sostanze cancerogene quale il benzene stesso.

<i>Material</i>	<i>Typical carbon content (%)</i>	<i>Weight (g)</i>
Wood	50	4-20
Charcoal	70	3.5-15.0
Dry peat	50	4-25
Wet peat	5	40-200
Humus	0-5	120-1000
Bone	0-30	50-500
Carbonate	12	15-60

Tabella 4. Contenuto di carbonio e quantità richieste dall'analisi radiometrica del ^{14}C per diverse tipologie di campioni [Cook and van der Plicht, 2007]

Recentemente le ricerche e gli sforzi di diversi gruppi sono state quindi focalizzate allo sviluppo di un metodo alternativo e semplificato in grado di superare i principali limiti della tecnica tradizionale. Il metodo proposto è quello dell'assorbimento diretto della CO_2 su un opportuno sorbente di cattura che miscelato con i liquidi scintillanti commerciali risulta già pronto per l'analisi in LSC. I sorbenti di cattura convenzionalmente utilizzati sono ammine primarie in grado di intrappolare chimicamente la CO_2 sotto forma di carbammato secondo una reazione esotermica a due stadi che prevede la formazione iniziale di uno zwitterione poi convertito rapidamente a carbammato secondo la teoria proposta da Caplow nel 1968 e generalmente accettata.



I reattivi più comunemente utilizzati e citati sia nella letteratura scientifica sia nelle norme tecniche di riferimento (descritte in seguito) relativamente alla problematica di analisi del ^{14}C sono due prodotti commercializzati da PerkinElmer con il nome di Carbosorb E e Permafluoro E+. Il Carbosorb E è dal punto di vista chimico una 3-metossi-propilammina e si presenta sotto forma di liquido incolore; è infiammabile e corrosivo a causa dell'elevata basicità, miscibile in acqua e in gran parte dei solventi organici e presenta una capacità di assorbimento della CO_2 pari a 4.8 mmol per ml di sorbente. Il Permafluoro E+ è invece una miscela a base di pseudocumene appositamente studiato in accoppiamento al Carbosorb E (maggiori dettagli in Tab.5).

	Carbosorb E	Permafluoro E+
<i>Classificazione di pericolosità</i>		
	Corrosivo	Nocivo Pericoloso per l'ambiente
<i>Composizione chimica</i>		
	3-metossi-propilammina	1,2,4-trimetilbenzene 1-metossi-2-propanolo 2,5-difenilossazolo 1,4-bis(4-metil-alpha-stiril)benzene
<i>Proprietà chimiche e fisiche</i>		
Stato fisico	Liquido incolore	Liquido incolore
Temperatura di fusione	-75°C	Non definita
Temperatura di ebollizione	118°C	150°C
Punto di infiammabilità	27°C	36°C
Temperatura di accensione	270°C	500°C
Tensione di vapore a 20°C	6 mm Hg *	5 mm Hg
Densità a 20°C	0.873 g/cm ³	0.9 g/cm ³
Solubilità/Miscibilità in acqua	Completamente miscibile	Poco e/o non miscibile
pH a 20°C	11.5	
<i>Capacità di assorbimento della CO₂</i>		
	4,8 mmol/mL	
<i>Costo</i>		
	131 euro/L	139 euro/L

Tabella 5. Specifiche tecniche del Carbosorb E e del Permafluoro E+ commercializzati da Perkin Elmer (* tale dato non è indicato nelle specifiche del Carbosorb E ed è stato reperito dalle schede di sicurezza del medesimo composto chimico commercializzato da altre compagnie)

Dalla letteratura scientifica emerge come il metodo dell'assorbimento diretto sia oggetto di interesse ed investigazione a partire dagli anni '80 per valutarne le possibili applicazioni nei più disparati ambiti, dal campo idrologico a quello ambientale a quello archeologico.

Inizialmente testato su campioni ad elevata attività di acque sotterranee [Qureshi et al., 1989], è stato poi esteso anche a campioni a più bassa attività quali molluschi, coralli, carbonati in genere, legno e carbone raggiungendo risultati ed errori comparabili alle tecniche tradizionali per datazioni riguardanti gli ultimi 30000 anni [Vita-Finzi et al. 2006; Leaney et al. 1994; Nair et al. 1995]. Recentemente il metodo è stato poi impiegato con successo per la valutazione dell'attività del radiocarbonio in campioni atmosferici e biologici [Bronic et al., 2009], per l'analisi di routine su campioni di acque per il monitoraggio di impianti nucleari [Varlam et al., 2007] così come per la certificazione di prodotti biobased di grande e attuale interesse [Norton et al. 2006, Noakes et al. 2005]. Tali studi mettono in luce come, nonostante le limitate applicazioni al campo archeologico, i notevoli vantaggi presentati da questa tecnica la rendono una valida e promettente alternativa al metodo tradizionale del benzene in molteplici ambiti dove non è richiesta un'elevata precisione o dove è necessario avere una risposta in tempi rapidi.

I principali vantaggi della tecnica dell'assorbimento diretto sono quindi la semplicità e velocità di

esecuzione, il minor costo e la minima quantità di campione richiesto. In questo caso, infatti, considerando il limite dato dalla massima capacità di assorbimento del reattivo, è sufficiente un quantitativo pari a 1 g di carbonio per effettuare l'analisi [Noakes et al., 2005]. La precisione, l'efficienza e la minima attività rivelabile sono tuttavia inferiori rispetto alle tecniche tradizionali a causa di una maggior incertezza legata alla misura e lasciano aperte alcune problematiche. In linea generale pertanto, questo approccio sperimentale si rivela più adatto ad applicazioni in cui il livello di concentrazione del ^{14}C sia relativamente elevato, ossia per campioni più "giovani" ed applicazioni non così delicate come quelle di tipo archeometrico.

1.2.3. Difficoltà e limiti nell'analisi del ^{14}C

La principale difficoltà che si incontra nell'approcciarsi ad una misura di ^{14}C è da un punto di vista analitico l'abbondanza relativa estremamente bassa di questo radioisotopo presente in natura a livello di tracce (10^{-12} %) che richiede quindi tecniche estremamente sensibili per la sua rivelazione (spettrometria di massa accoppiata ad acceleratori di particelle o contatori per scintillazione liquida ad ultra-basso fondo) ed accorgimenti particolari per l'eliminazione dei possibili interferenti (gli isobari in AMS ed eventuali emettitori beta in LSC difficilmente separabili spettralmente). Gli impianti per la conversione del campione e l'ottenimento di una forma adatta all'analisi sono di difficile gestione e pongono in alcuni casi, quale il metodo radiometrico mediante sintesi del benzene, problemi di sicurezza relativi all'utilizzo di sostanze cancerogene.

Le bassissime concentrazioni ambientali di ^{14}C comportano nel caso dell'analisi LSC l'esigenza di trattare quantitativi ingenti di campione, con conseguente dispendio di tempi e costi, e di prolungare i tempi di analisi per raggiungere conteggi significativi dal punto di vista statistico e livelli adeguati di precisione. Nel caso dell'analisi AMS dove invece si analizzano quantitativi minimi di campione questo si ripercuote in un rischio elevatissimo di contaminazione da parte del ^{14}C moderno soprattutto nel caso di campioni antichi e quindi a bassa attività. Le fasi di pre-trattamento e manipolazione del campione devono quindi essere necessariamente rigorose in modo particolare durante un'analisi in AMS ma anche in LSC.

Nel caso ad esempio di datazioni a elevata precisione, dove anche variazioni di soli 10 anni sono significative nell'analisi di campioni recenti, i contaminanti di età moderna o geologica devono essere inferiori allo 0.1% (o circa $10\ \mu\text{g C}$) in un campione analizzato in AMS. In generale, la sensibilità è ovviamente minore all'eventuale presenza di contaminanti aventi approssimativamente la stessa età del campione che possono essere considerati accettabili fino all'1%. Nel caso di campioni molto antichi ancora una volta è necessario garantire la presenza di contaminazioni da carbonio moderno in quantità inferiori allo 0.1%; è stato valutato che la presenza di contaminanti aventi un'età pari a circa la metà di quella del campione ha un effetto influente sulla datazione se superiore all'1%, mentre contaminanti aventi età simile o addirittura più antica hanno un effetto trascurabile [Ramsey, 2008].

La seconda principale difficoltà riguarda la fase di trattazione statistica del dato di ^{14}C ed in particolare la necessità di apportare fattori correttivi che tengano conto del complesso equilibrio tra produzione e redistribuzione del ^{14}C nei diversi comparti ambientali, quali ad esempio

l'eliminazione del contributo antropogenico di ^{14}C dovuto al cosiddetto "effetto bomba", la correzione per il frazionamento isotopico e l'"effetto serbatoio" nel caso specifico di organismi marini. Nel caso in cui l'informazione utile associata al ^{14}C sia la data reale del reperto è necessario inoltre considerare le incertezze date dalla conoscenza esatta delle serie storiche di ^{14}C che non coprono in maniera puntuale l'intero arco temporale così come non tengono conto delle variabilità geografiche a livello locale.

Parallelamente a questo aspetto c'è poi la problematica legata alle convenzioni di *reporting* dei dati; nonostante gli sforzi di standardizzazione compiuti per uniformare le espressioni esistono attualmente una miriade di quantità, unità e simboli comunemente utilizzate nell'analisi del ^{14}C , alcune delle quali presentano addirittura molteplici definizioni. Stuiver e Polach nel 1977 hanno riassunto quanto in uso fino ad allora e deciso convenzionalmente nell'ambito delle conferenze internazionali di radiocarbonio; tali convenzioni risultano essere ad oggi ancora largamente utilizzate soprattutto nel settore delle datazioni archeometriche. Più recentemente Moon e van der Plicht nel 1999 hanno ripreso ed in parte integrato tali convenzioni introducendo nuovi simboli e definizioni che non hanno trovato tuttavia grande riscontro nella comunità scientifica, così come altre convenzioni sono state suggerite da altri autori relativamente ai diversi ambiti applicativi. A titolo di esempio si riporta come il rapporto $A_{\text{SN}}/A_{\text{ON}}$, dove A_{SN} rappresenta l'attività del campione e A_{ON} l'attività dello standard primario di riferimento, venga definito al tempo stesso come "pMC" se riportato in percentuale da Stuiver e Polach, come "F" (frazione del moderno) secondo la convenzione introdotta da Donahue nel 1990 e come " F^{14}C " secondo la convenzione di Reimer nel 2004.

La complessità di questi aspetti fa sì che l'analisi del radiocarbonio sia tuttora un settore di nicchia limitato ai soli laboratori specializzati. Attualmente, a livello internazionale esistono circa 120 laboratori di radiocarbonio tradizionali (praticamente quasi tutti utilizzano LSC) e 44 laboratori AMS. L'unico operatore che ha una dimensione industriale è la Beta Analytic di Miami (USA) con una produttività di decine di migliaia di campioni all'anno, mentre tutti gli altri sono laboratori di ricerca, con produttività molto limitate. In Italia sono presenti ed attivi 3 laboratori AMS (Università di Firenze, di Napoli-Caserta e di Lecce) e 3 LSC (ENEA-Bologna, CNR-Roma e Università di Roma "La Sapienza").

1.3. Campi di applicazione del metodo di analisi del ^{14}C

I campi d'indagine utilizzando il radiocarbonio come tracciante utile per ricavare informazioni di vario tipo, sono molteplici e molto diversificati tra loro, dai settori di ricerca più tradizionali, quali gli studi ambientali e le datazioni archeometriche, a quelli più innovativi per la certificazione ad esempio dei prodotti *biobased* fino ad attività di sorveglianza e monitoraggio nel campo radioprotezionistico. Di seguito sono descritti in dettaglio i principali campi applicativi oggetto, in gran parte, anche della presente sperimentazione.

Le linee guida per quanto riguarda le caratteristiche della strumentazione o dell'impianto di analisi, le procedure, gli standard di riferimento e le convenzioni sul *reporting* dei dati specifiche di ogni settore applicativo, sono fornite da normative tecniche di riferimento internazionali. La norma più generale è l'ASTM D6866¹¹ statunitense applicabile a qualunque campione solido o liquido contenente componenti carboniose organiche che possano essere convertite mediante un processo di combustione a CO_2 o al campione gassoso tale e quale. A livello europeo esistono invece norme più specifiche relative ad applicazioni particolari, quale la determinazione del contenuto di carbonio biogenico nei combustibili solidi secondari (UNI CEN 15747¹²) o nelle materie plastiche (UNI CEN 16137¹³).

1.3.1. Datazioni

Si tratta dell'applicazione più ampiamente riconosciuta di questo radioisotopo. Le prime datazioni radiocarboniche vennero effettuate a partire dal 1950 in seguito alla scoperta del metodo da parte di un team di ricercatori dell'Università di Chicago diretti da Willard Libby, che per questo ricevette il premio Nobel nel 1960. La geniale idea di Libby si basava sui seguenti presupposti:

- la frazione di ^{14}C nell'atmosfera è costante ed è rimasta inalterata durante i passati millenni
- la frazione di ^{14}C nelle riserve acquatiche è la stessa di quella atmosferica
- la frazione di ^{14}C negli esseri viventi è la stessa di quella atmosferica a causa dello scambio di carbonio attraverso la fotosintesi, la respirazione e la catena alimentare

Nonostante col passare del tempo ci si sia resi conto che tali presupposti erano veri solo in prima approssimazione, la comunità scientifica ha elaborato metodologie sperimentali supportate da opportune modalità di calcolo e correzione dei dati sperimentali cronologici ottenuti sperimentalmente mediante protocolli condivisi e soggetti a test di qualità molto rigorosi sviluppando così un approccio omogeneo alla determinazione delle datazioni. Venne così introdotta la prima "datazione radiocarbonica convenzionale" (CRA) basata sulle assunzioni sopra citate

¹¹ ASTM International. 2012. Method D6866 – 12: Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. West Conshohocken: ASTM International.

¹² UNI CEN/TS 15747 – Combustibili solidi secondari: Metodi per la determinazione del contenuto di biomassa in base al ^{14}C

¹³ UNI CEN/TS 16137- Materie plastiche: Determinazione del contenuto di carbonio a base biologica

[Stuiver e Polach, 1977]. I risultati progressivamente raccolti hanno messo tuttavia in luce le seguenti problematiche:

- la frazione di ^{14}C nell'atmosfera ha subito vistose fluttuazioni durante i passati millenni;
- la frazione di ^{14}C nelle "riserve" acquatiche si discosta da quello terrestre ("effetto serbatoio");
- la velocità con cui il ^{14}C decade ($t_{1/2} = 5730$ anni) è leggermente diversa da quella calcolata da Libby ($t_{1/2} = 5568$ anni) ed usata per la datazione radiocarbonica convenzionale.

Si procede quindi in un secondo momento alla correzione dei suddetti errori sistematici apportando i fattori correttivi necessari alla valutazione del frazionamento isotopico e dell'effetto serbatoio nel caso di reperti provenienti da riserve acquatiche. La CRA viene poi sottoposta ad una calibrazione, al fine di ottenere la data "reale" di calendario, confrontando la datazione convenzionale con curve di calibrazione ottenute datando reperti di epoca nota documentata in modo indipendente, ma sicuro e ricostruibile. Ciò consente di effettuare la cosiddetta "calibrazione" della datazione al radiocarbonio con materiali carboniosi di origine biogenica applicabili in differenti intervalli temporali.

Utilizzando legno ricavato da tronchi datati mediante dendrocronologia, sono state infatti costruite curve di calibrazione per gli ultimi 11 mila anni. Basandosi invece sulla crescita annuale dei coralli, ci si è potuti spingere fino a circa 24 mila anni fa; ancora più in là (circa 45 mila anni) si può arrivare grazie ai depositi laminari lacustri (varve).

La dendrocronologia rappresenta comunque l'approccio più affidabile¹⁴ e si basa sullo studio degli "anelli" di accrescimento degli alberi: nelle zone dove c'è forte variazione stagionale, durante le stagioni calde gli alberi creano, sotto la corteccia, un anello spesso intorno a quello (più sottile e scuro) dovuto al blocco della crescita (a volte accompagnato da parziale necrosi dei tessuti) durante l'inverno. Quando si taglia un albero, si vedono più o meno chiaramente gli anelli di crescita, che ci permettono di analizzare le fluttuazioni climatiche stagionali ed inter-annuali (per ogni specie, l'anello di crescita è tanto più spesso quanto più calda e umida è stata l'estate) negli anni precedenti, nonché di stabilire l'età dell'albero al momento del taglio, semplicemente contando gli anelli. Poiché gli spessori e le caratteristiche degli anelli, per una certa specie arborea, non sono uguali, ma variano di anno in anno, sovrapponendo le sequenze comuni a due alberi di età diversa, ma contemporanei, è possibile normalizzare il dato cronologico ampliando adeguatamente l'arco temporale rappresentato dalle due sequenze dendrocronologiche parzialmente sovrapposte. Il metodo dendrocronologico è applicabile non solo a tronchi d'albero appositamente tagliati allo scopo, ma anche a manufatti archeologici di origine arborea come travi, pali più o meno antichi, comprese le palificazioni preistoriche, ricostruendo, per alcune zone e per alcune specie arboree, una serie dendrocronologica continua che si estende per gli ultimi 7-11 mila anni [Baillie et al., 2009; Leavitt et al., 2009].

Le curve di calibrazione vengono continuamente aggiornate ed implementate con i set di dati disponibili da misurazioni di ^{14}C in anelli di alberi, macrofossili, speleotemi, coralli, foraminiferi. Le curve più recenti (IntCal13, SHcal13 e Marine13) rappresentano le riserve atmosferiche a medie latitudini nell'emisfero nord e sud ed un ipotetica riserva marina globale che serve come baseline

¹⁴ La correzione è fondamentale in epoca moderna quando si sono verificate le maggiori perturbazioni antropogeniche al radiocarbonio ossia l'effetto Suess e le attività nucleari belliche ed energetiche

per le variazioni regionali oceaniche [Reimer et al., 2013]. La curva di calibrazione dell'emisfero nord risulta ben definita da misurazioni dendrocronologiche fino a 13900 anni BP ed estesa fino al limite di datazione mediante dati da misurazioni radiometriche di macrofossili provenienti dal lago Suigetsu in Giappone. Altre porzioni di curva i cui dati atmosferici risultavano scarsi o estremamente variabili o in disaccordo con i cambiamenti del ciclo globale del carbonio, sono state integrate con dati da varve o datazioni U-Th di coralli e speleotemi che, seppur non rappresentando una misura diretta del ^{14}C atmosferico, forniscono informazioni utili all'integrazione della curva [Reimer et al., 2013].

Mediante la calibrazione, la CRA espressa in anni BP (Before *Present*, calcolati a ritroso a partire dal 1950) viene quindi convertita nella reale data di calendario, espressa normalmente come *range* di anni BC (*Before Christ* = Avanti Cristo) o AD (*Anno Domini* = Dopo Cristo). La data calibrata è da considerarsi la miglior stima della data "vera" ed è quella che si deve prendere in considerazione per trarre conclusioni storiche.

Le curve di calibrazione, come si può notare in Fig.15, purtroppo non hanno un andamento continuo, ma procedono a "denti di sega", per cui, ad una datazione radiocarbonica convenzionale, possono corrispondere più datazioni di calendario (calibrate): in alcuni casi sono le sole considerazioni storiche a guidare l'interpretazione dei risultati e a far scegliere un data piuttosto che un'altra. La datazione calibrata viene quindi espressa come un intervallo di date di calendario entro il quale la data "vera" ha una certa probabilità di cadere; generalmente la data accettata è quella riferita ad un intervallo di confidenza del 95%. Si può quindi affermare che la calibrazione in generale riduce la precisione della misura, aumentandone tuttavia notevolmente l'accuratezza.

Si riporta a titolo di esempio emblematico di tutte le datazioni ^{14}C che hanno avuto enormi ripercussioni nei diversi ambiti delle scienze in primo luogo, ma anche in ambito storico e religioso, i risultati della datazione della Sindone di Torino, mediati su più misure effettuate in tre differenti laboratori (Arizona, Oxford e Zurigo) tra quelli principalmente accreditati internazionalmente nelle misure di radiocarbonio. La data radiocarbonica convenzionale di 691 ± 31 anni BP interpolata alla curva di calibrazione fornisce due possibili intervalli di date calibrate pari a 1262 – 1312 anni AD (primo *range*) e 1353 – 1384 anni AD (secondo *range*). Al di là di tutte le polemiche di carattere culturale e religioso sorte intorno a questa datazione, la Sindone di Torino risulta con una probabilità del 95% un reperto datato in periodo medioevale tra il 1260 ed il 1390 [Damon et al., 1989].

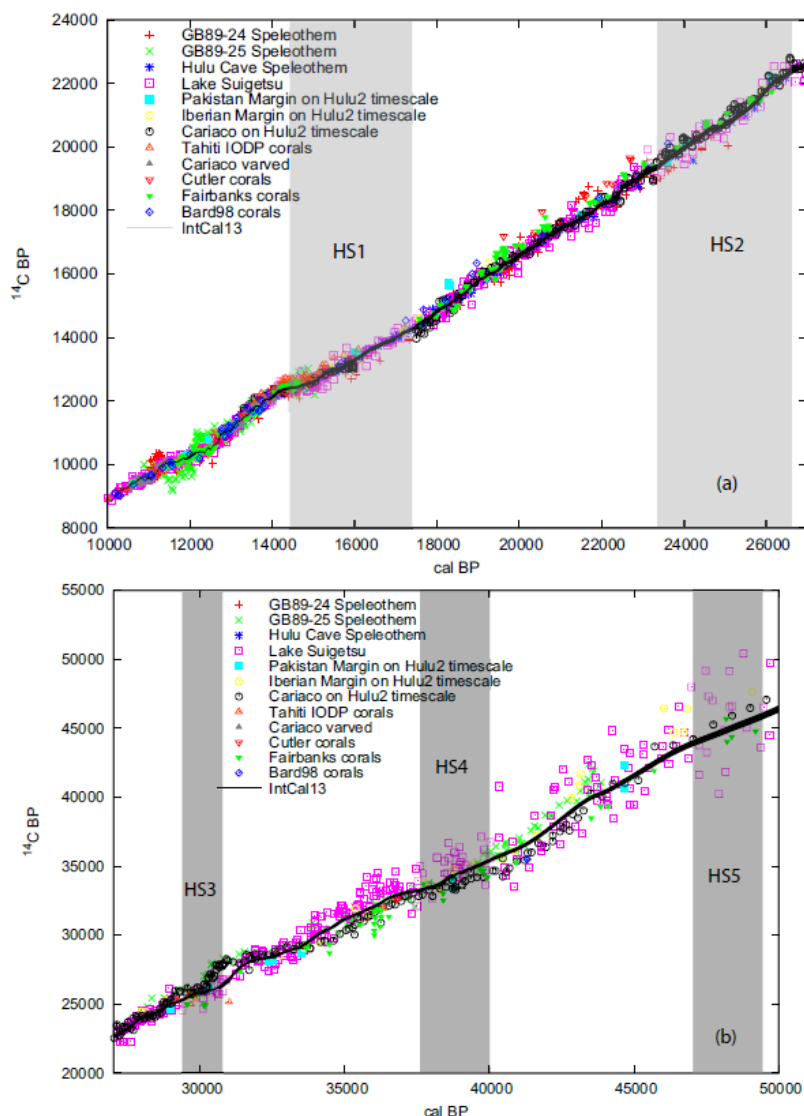


Figura 15. Curva di calibrazione IntCal13 relativa al periodo 10-27 kBP (a) e 27-50 kBP (b) [Reimer et al., 2013]

Il livello di riproducibilità della tecnica è, come si vede dai dati riportati in Tab.6, estremamente elevato. Il caso della Sindone è emblematico in quanto le implicazioni di carattere religioso-etico-sociale del caso hanno fatto sì che questa datazione sia stata sottoposta a critiche molto accese. È interessante notare, però, che solo in un primo momento queste critiche abbiano riguardato la tecnica del radiocarbonio in quanto tale e la competenza dei laboratori, per poi spostarsi a fattori esterni alla tecnica stessa. L'obiezione più consistente che è sopravvissuta riguarda la tecnica di campionamento, che potrebbe non aver tenuto conto dei restauri effettuati dopo l'incendio del 1532 così come dei rammendi fatte dalle suore di Chambery nel 1534. A questa se ne aggiungono altre molto fantasiose, ma sempre estranee alla validità della tecnica del radiocarbonio come l'ipotesi di un arricchimento di ^{14}C della fibra di lino per effetto combinato dell'alta temperatura raggiunta dal telo nell'incendio del 1532 e del contatto del metallo d'argento della cassa che lo conteneva, oppure quella recentissima di Carpinteri che, sulla base della sua controversa teoria sulle reazioni piezonucleari, ipotizza la produzione aggiuntiva di radiocarbonio in situ dovuta al flusso neutronico causato dal terremoto, riportato da Giuseppe di Arimatea, che si verificò in occasione della morte del Cristo [Carpinteri et al., 2014].

Laboratorio	Campione n. 1	Campione n. 2	Campione n. 3	Campione n. 4
Tucson	646 ±31	927 ±32	1995 ±46	722 ±43
Oxford	750 ±30	940 ±30	1980 ±35	755 ±30
Zurigo	676 ±24	941 ±23	1940 ±30	685 ±34

Tabella 6. Risultati delle datazioni effettuate da tre differenti laboratori sui medesimi campioni (Campione 1: lino della sindone di Torino; Campione 2: lino trovato in una tomba della Nubia del XII secolo d.c.; Campione 3: tessuto di lino trovato nella tomba di Cleopatra del II secolo d.c.; Campione 4: lino della veste di S. Luigi d'Angiò risalente al 1290-1310 d.c.)

Dopo il caso della Sindone tra i laboratori di radiocarbonio si è diffuso di fatto un codice di comportamento che mira ad evitare l'applicazione delle tecniche scientifiche di datazione agli oggetti di culto, non tanto e non solo per non essere imprigionati in polemiche senza fine, quanto per una presa d'atto dell'incommensurabilità dei diversi approcci.

La datazione di reperti e oggetti antichi ha comunque avuto, ed ha tuttora, un'importanza enorme in archeologia e geologia, ma anche nel settore delle scienze oceaniche e ambientali e delle ricostruzioni paleo climatiche [Bronk Ramsey, 2008].

1.3.2. Settore ambientale ed energetico

L'importanza delle misure isotopiche del carbonio in atmosfera per stimare i budget globali complessivi di gas climaticamente attivi, quali appunto la CO₂, ed i meccanismi di diffusione e di trasporto è nota e riconosciuta da tempo. Il ¹⁴C è infatti un utile tracciante in grado di fornire informazioni sia sugli scambi a grande variabilità spaziale e temporale tra stratosfera e troposfera e tra i due emisferi (¹⁴CO₂ e ¹⁴CH₄) sia sui processi a scala più ridotta all'interno di uno stesso emisfero (¹⁴CO) [Manning et al., 1990]. Il radiocarbonio permette inoltre valutazioni qualitative e quantitative sull'origine della sorgente emissiva tramite analisi dirette sull'aria ambiente o sul particolato atmosferico. Fin dai primi anni '80 questo principio è stato sfruttato per valutare e quantificare l'effetto delle diverse sorgenti antropogeniche e biogeniche sulla qualità dell'aria; il radiocarbonio è infatti un solido tracciante delle fonti biogeniche che non viene alterato dai cambiamenti chimici che avvengono in atmosfera. Il ¹⁴C è stato quindi utilizzato per stimare l'impatto della combustione di legno durante il periodo invernale sui livelli di aerosol [Lewis et al., 1988] così come per investigare l'effetto di diverse sorgenti emmissive e dell'aerosol organico secondario (SOA) biogenico su PM_{2.5} e PM₁₀ [Lemire et al., 2002; Tanner et al., 2004; Lewis et al., 2004].

Recentemente l'attenzione è stata poi focalizzata sulla possibilità di discriminare e quantificare l'origine dei combustibili analizzando le componenti gassose all'emissione degli impianti o il

combustibile stesso, a supporto dei provvedimenti politico-legislativi adottati a livello internazionale. La limitata disponibilità dei combustibili fossili ed il tentativo di ridurre su scala globale le emissioni di CO₂ hanno infatti portato a considerare e promuovere l'uso di fonti di origine rinnovabile o biogenica.

Lo sviluppo e l'utilizzo di biocombustibili così come il recupero di energia attraverso la biomassa sono infatti considerati processi a "bilancio neutro" in quanto restituiscono all'atmosfera la quantità di carbonio fissata attraverso la fotosintesi clorofilliana e non contribuiscono quindi in linea di principio all'aumento di gas serra, nonostante alcuni studi recenti di LCA (Life Cycle Assessment) abbiano in realtà mostrato come i combustibili *biobased* implicino in realtà un'emissione di CO₂ superiore al mero bilancio del carbonio fotosintetizzato. La Comunità Europea ha previsto molte azioni su questa tematica: basti citare il "Piano di azione per la biomassa" del 17-2-2005 (COM 2005 - 628) e la "Strategia dell'UE per i biocarburanti" dell'8-2-2006 (COM 2006 - 34). A ciò si aggiunge la recente Direttiva 2009/29/CE ed il "Piano 20 20 20" per ridurre le emissioni di gas serra ed al tempo stesso alzare al 20% la quota di energia prodotta da fonti rinnovabili entro il 2020.

Particolare rilievo sta quindi assumendo il settore dei cascami di produzione e dei residui in generale sui quali si sta affiancando all'uso tradizionale energetico (termovalorizzatori) la conversione in biocarburanti di seconda generazione, che non utilizzano colture pregiate (mais, cereali) e non entrano quindi in competizione con il settore agro-alimentare. La capacità di distinguere la componente biogenica da quella fossile assume un particolare valore strategico per la tracciabilità della filiera, nonché nel calcolo dei diritti di emissione e nei meccanismi di erogazione dei finanziamenti e delle agevolazioni per chi utilizza fonti rinnovabili. In tal senso la metodologia più efficace per distinguere una CO₂ fossile da una CO₂ da biocombustibile non può che essere rappresentata dall'utilizzo del radiocarbonio, che attraverso la fotosintesi traccia in modo inequivocabile una biomassa attuale distinguibile da una biomassa fossile grazie all'assenza in quest'ultima del ¹⁴C. Negli Stati Uniti ed in molti Paesi europei la concessione di aiuti governativi ai biocarburanti e agli impianti utilizzatori di biomasse o "assimilati" è subordinata ad una effettiva verifica della quota rinnovabile dei combustibili o delle emissioni. A livello nazionale l'evoluzione normativa è in pieno svolgimento, ma è prevedibile ed auspicabile un'armonizzazione con quanto previsto a livello internazionale. È chiaro dunque come la discriminazione tra componenti di origine fossile e biogenica così come la quantificazione della frazione di bio-carbonio diventino un tema chiave al fine della concessione di tali incentivi.

Il metodo di analisi del radiocarbonio può quindi essere utilizzato per verificare l'effettiva presenza nei combustibili di bioadditivi, principalmente biodiesel (bioesteri prodotti tramite transesterificazione di oli vegetali e grassi animali) e bioetanolo (sostituto della benzina prodotto dalla fermentazione di zuccheri o amido o materia prima per la produzione di etilbutilene). Diversi autori hanno riportato l'efficacia dell'analisi diretta in LSC del combustibile miscelato con un idoneo liquido scintillante nel caso della determinazione del bio-carbonio presente sotto forma di bioetanolo [Dijs et al., 2006; Norton, 2009]; più problematica può essere invece l'analisi di bioesteri a causa dell'intensa colorazione del fluido con conseguenti effetti di attenuazione del segnale luminoso nello scintillatore (quenching) e necessità di diluizioni elevate, a scapito della sensibilità strumentale.

Analogamente l'analisi del radiocarbonio presente nell'anidride carbonica emessa direttamente al camino degli impianti può essere utilizzata per determinare la frazione di bio-carbonio a conferma dell'origine biogenica piuttosto che fossile dei combustibili. Recenti esperienze pubblicate in letteratura scientifica riportano l'utilizzo di tale tracciante per investigare le emissioni di impianti alimentati da diverse tipologie di combustibile quali ad esempio combustibile fossile, biomassa o sistemi ibridi [Hamalainen et al., 2007; Palstra et al., 2010]. Tali studi hanno messo in luce la possibilità di raccogliere quantitativi di CO₂ sufficienti per l'analisi del radiocarbonio in AMS mediante l'utilizzo di contenitori portatili o dissoluzione in soluzioni alcaline e di ottenere risultati in buon accordo con i valori previsti sulla base della concentrazione atmosferica di ¹⁴C e dell'età stimata dei combustibili. I principali elementi di criticità individuati dai gruppi di ricerca al fine di ottenere un campione omogeneo e rappresentativo sono la posizione del punto di campionamento al camino, il flusso ed il tempo di prelievo della CO₂ (necessità di campionamenti isocinetici), il rischio di frazionamento isotopico e la possibile contaminazione della soluzione di cattura.

Da non sottovalutare è poi l'aspetto legato alla determinazione della frazione rinnovabile nei rifiuti urbani (RU), nei combustibili derivati dei rifiuti (CDR) e nei combustibili solidi secondari (CSS) in relazione alla possibilità di compravendita di certificati di emissione nell'ambito della regolamentazione ETS (Emissions Trading System) e sul riconoscimento di incentivi economici all'energia prodotta da combustione della frazione rinnovabile del rifiuto. Ai sensi della Direttiva Europea 2009/28/CE la parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura (sostanze vegetali ed animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, nonché la parte biodegradabile dei Rifiuti Solidi Urbani (RSU) è infatti da intendersi come "biomassa" e quindi incentivabile economicamente dai Paesi membri.

Le tecniche attualmente disponibili per la determinazione della frazione rinnovabile sono:

- 1) analisi merceologica del rifiuto suddiviso in determinate classi e sottoclassi alle quali si attribuisce un determinato potere calorifico determinato sperimentalmente;
- 2) dissoluzione selettiva della frazione rinnovabile con una miscela ossidante (H₂SO₄+H₂O₂);
- 3) bilancio di massa ed energia;
- 4) misura del radiocarbonio nei rifiuti o nelle emissioni direttamente al camino

Il primo metodo è estremamente dispendioso in termini di tempo ed i risultati sono affetti da grande incertezza in quanto una larga parte della frazione non visivamente riconoscibile non viene analizzata, oltre al fatto che non tiene conto della eterogeneità e della variabilità della composizione di rifiuti che può essere notevole anche nell'arco di pochi giorni. Il metodo della dissoluzione selettiva è efficace, ma soggetto a grandi errori in quanto alcune sostanze biogeniche come la lignina non sono solubili, mentre lo sono altre componenti fossili e per avere un campione sufficientemente rappresentativo sono necessarie grandi quantità di rifiuti. Il metodo del bilancio di massa ed energia presenta notevoli vantaggi tra cui la facile reperibilità dei dati di input necessari, la risoluzione temporale usando valori giornalieri medi e l'assenza di costi operativi, ma risulta attualmente applicabile ai soli rifiuti urbani.

Il metodo del ¹⁴C è molto promettente e teoricamente applicabile a tutti i combustibili (CSS, CDR, RU, Rifiuti Parzialmente e Totalmente Biodegradabili (RPB e RTP)), anche se limitato ai soli laboratori specializzati. Il maggior inconveniente legato all'applicazione del metodo è la stima o il calcolo dei livelli di ¹⁴C attribuibili alla biomassa pura completamente priva di frazione fossile alla

quale deve essere necessariamente riportata la percentuale del carbonio moderno misurata nel campione per il calcolo della percentuale di carbonio biogenico. Tale problematica è particolarmente complessa nel caso dei rifiuti a causa dell'estrema eterogeneità della matrice e della presenza di materiali di età variabile, anche di diversi decenni nel caso di legno o carta, che sono entrati in contatto con livelli più alti di radiocarbonio presenti in passato in atmosfera [Ciceri et al., 2009].

Un'esperienza significativa a questo proposito riguarda l'analisi delle emissioni di tre impianti di incenerimento nei pressi di Zurigo mediante raccolta del flusso di gas esausto in emissione in una soluzione acquosa basica e rilascio successivo della CO₂ in laboratorio per l'analisi del radiocarbonio in AMS [Mohn et al., 2008]. Il lavoro ha dimostrato come sia possibile ottenere dati attendibili anche non conoscendo l'esatta composizione della miscela dei rifiuti stimando la quantità di ¹⁴C media presente nei rifiuti (costituita essenzialmente da carta e cartone, biomassa fresca e legno, materiali di vario tipo) mediante simulazioni di tipo Monte Carlo. Tali valori sono stati confermati anche da altri studi condotti allo scopo di valutare l'attività del ¹⁴C nel materiale biogenico tenendo conto della composizione dei rifiuti, del periodo e della velocità annuale di crescita delle piante e dello storico di ¹⁴CO₂ atmosferica [Fellner et al., 2007]. Il contenuto di ¹⁴C nei materiali investigati risulta compreso nell'intervallo 98-135 pMC (percentuale di carbonio moderno) (Fig.16) e nello specifico:

- 105.4 ± 1.0 pMC per la biomassa fresca proveniente da scarti alimentari o di giardinaggio e liquami;
- 116.6 ± 2.5 pMC per carta, cartone e prodotti igienici;
- 109.1 ± 1.5 pMC per i tessili costituiti da fibre naturali o sintetiche;
- 100-135 pMC per il legno;
- 110 ± 2.0 pMC per i pneumatici.

Considerata la composizione media dei rifiuti è stato stimato un contenuto medio di radiocarbonio dovuto al materiale biogenico pari a 117.3 ± 3.9 pMC, dato appropriato per le biomasse di origine recente che sarebbero altrimenti sovrastimate dell' 8-10% se si utilizzasse il valore di riferimento di pMC atmosferica. Considerata la continua diminuzione del ¹⁴C di circa 0.6 pMC all'anno, è stato stimato che il contenuto di radiocarbonio dovuto alla frazione di biomassa (rifiuti domestici e da giardinaggio, liquami, carta e cartone, tessili) diminuirà del 4.5% nel 2015 e del 7% nel 2020 a cui corrisponde un contenuto medio pari rispettivamente a 114.6 ± 3.7 pMC e 112.7 ± 3.6 pMC, mentre il contenuto di radiocarbonio nel legno rimarrà pressoché costante nella prossima decade.

Alla luce di queste considerazioni, è quindi possibile analizzare le emissioni di un qualsiasi impianto di incenerimento senza conoscere necessariamente l'esatta composizione del combustibile, dato del resto estremamente difficile da determinare a causa dell'estrema eterogeneità e variabilità della matrice, ma assumendo come riferimento il contenuto di radiocarbonio stimato sulla base della composizione media dei rifiuti.

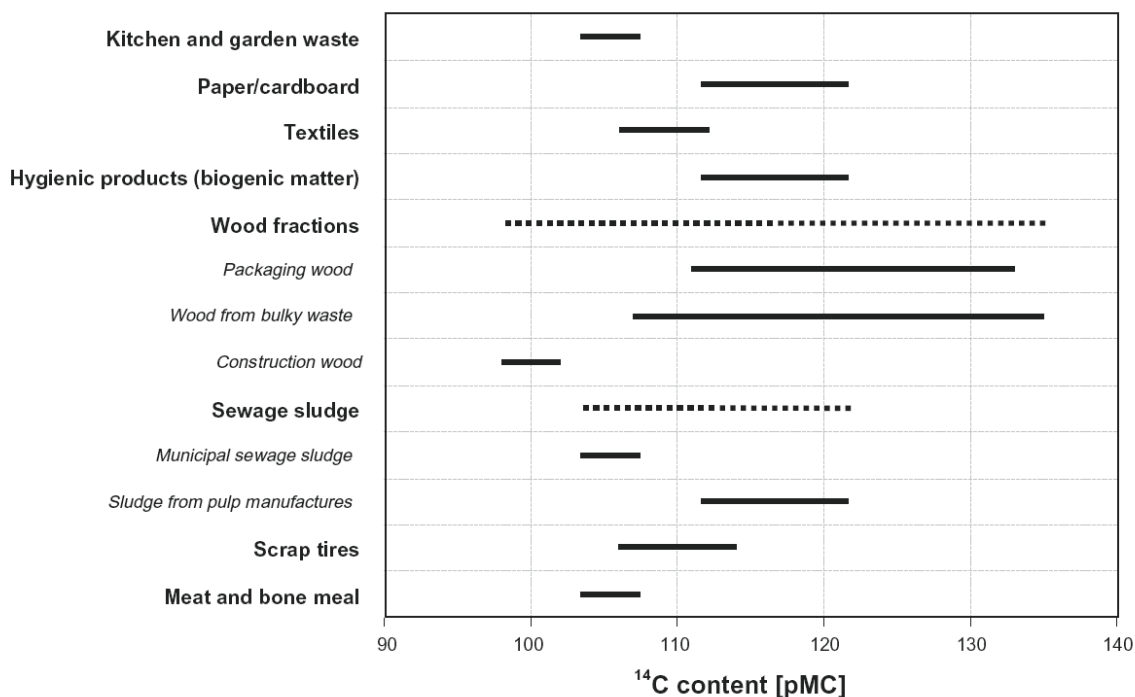


Figura 16. Contenuto di ¹⁴C espresso come pMC stimato nelle diverse tipologie di rifiuto nell'anno 2007

1.3.3. Certificazione dei prodotti “*biobased*”

Oltre agli attori della filiera energetica, l'altro principale settore di riferimento per quanto riguarda l'analisi del radiocarbonio è quello del mercato dei cosiddetti “prodotti *biobased*”, comprendente un'ampia gamma di prodotti, componenti e intermedi quali bio-polimeri, bio-lubrificanti, bio-solventi, bio-fibre, materiali compositi, building blocks per il settore chimico e farmaceutico. Le materie prime di origine biologica risultano rinnovabili sul breve termine (meno di 10 anni) mentre i materiali di origine fossile sono rinnovabili in un tempo pari a 10 milioni di anni; i prodotti *biobased* sono quindi in grado di contribuire significativamente alla riduzione delle emissioni di CO₂. Anche in questo caso, ovviamente, si dimostra che un materiale è “*biobased*” se il suo contenuto in radiocarbonio è diverso da zero, meglio se tendente al rapporto isotopico del carbonio nella CO₂ dell'atmosfera attuale. Di conseguenza la determinazione del contenuto di radiocarbonio con un metodo conveniente e possibilmente certificato assume una rilevanza sostanziale al fine di commercializzare prodotti con caratteristiche “verdi” effettive. In quest'ottica si inseriscono infatti diverse istanze di mercato di grande interesse attuale.

Negli Stati Uniti già nel 2002 con il Farm Security and Rural Investment Act è stato istituito un BioPreferred Program¹⁵ allo scopo di promuovere e aumentare la vendita e l'utilizzo di prodotti *biobased* che permetterebbero di ridurre il consumo di petrolio e conseguentemente gli effetti sul clima, aumentare l'uso delle risorse rinnovabili, creare un nuovo mercato nonché posti di lavoro. Il

¹⁵ <http://www.biopreferred.gov/>

programma prevede due principali iniziative: “Product Labeling” per certificare e rendere facilmente riconoscibile al consumatore un prodotto costituito interamente o parzialmente da fonti rinnovabili e “Federal Procurement Preference” per definire le categorie di prodotti *biobased* da ritenersi preferenziali nelle decisioni di compra-vendita. E’ previsto un sistema di certificazione volontario dei prodotti che autorizza l’utilizzo di un marchio di facile riconoscimento che assicura il consumatore dell’origine da fonti biogeniche e rinnovabili del prodotto. Il US Department of Agriculture ha individuato 50 categorie di prodotti per ognuna delle quali è definito un minimo contenuto di *biobased*, in relazione a miscele isotopiche variabili di carbonio antico e attuale.

Anche la Comunità Europea ha promosso delle iniziative di mercato relativamente ai prodotti *biobased* (quali bio-plastiche, bio-lubrificanti, tensioattivi, enzimi e prodotti farmaceutici) in quanto prodotti neutri dal punto di vista delle emissioni di gas serra e caratterizzati da un minor impatto ambientale in termini di consumi energetici e produzione di rifiuti. Per ottenere risultati significativi a livello globale è però necessario che il mercato di questi prodotti sia fortemente rilanciato e ciò è possibile solo se il costo è competitivo e la provenienza da fonti rinnovabili ed il ciclo di vita sono certificati essere effettivamente “environment friendly”. A questo scopo nel 2008 la Commissione Europea ha istituito un “Ad-hoc Advisory Group for Bio-based Products”¹⁶ composto da rappresentanze di istituzioni governative, industrie e università per analizzare le condizioni di mercato e la situazione legislativa relativa a tali prodotti. L’Action Plan della commissione prevede in particolare un’implementazione dei targets soprattutto per quanto riguarda le fasi di standardizzazione, etichettatura e certificazione per garantire la qualità del prodotto e le informazioni al consumatore. E’ stata infatti riscontrata una lacuna a livello europeo di standard relativi a tali prodotti, in particolare per quanto riguarda la determinazione del contenuto *biobased* così come la valutazione dell’impatto ambientale.

La definizione di norme tecniche per le procedure di analisi del radiocarbonio (ASTM D6866 generica e UNI CEN/TS 161137 specifica per le materie plastiche) e la comparsa di una letteratura scientifica in merito testimoniano una crescente attenzione della comunità scientifica all’argomento. L’emergere e la crescente affermazione di enti certificatori anche a livello europeo (quali ad esempio la belga VINCOTTE e la tedesca DIN CERTCO) attestanti la percentuale di bio-carbonio presente in materie prime, componenti, costituenti e prodotti finiti, testimonia inoltre una maggior sensibilizzazione e consapevolezza in merito alle problematiche ambientali sia da parte dei produttori che dei consumatori.

Il mercato dei prodotti *biobased* è quindi in fortissima crescita sia per quanto riguarda prodotti strettamente legati al mondo chimico (quali biosolventi, biocatalizzatori, biofibre) sia per quanto riguarda materiali divenuti ormai di uso comune (quali biocosmetici e biopolimeri). Diversi lavori hanno investigato le potenzialità del metodo di analisi del radiocarbonio relativamente ad un’ampia gamma di prodotti sia di consumo che industriali quali solventi e lubrificanti, materiali da costruzione, fertilizzanti, prodotti cosmetici e per l’igiene personale, intermedi sintetici e polimeri [Norton et al., 2006-2007, Currie et al., 2000].

Tra questi il settore dei biopolimeri è sicuramente il più dinamico e prevalentemente concentrato in applicazioni nel settore del *packaging* alimentare e non, grazie anche alla caratteristica di

¹⁶ <http://ec.europa.eu/enterprise/policies/innovation/policy/lead-market-initiative/biobased-products/>

biodegradabilità o compostabilità. Recentemente la tendenza è quella di sviluppare nuovi biopolimeri a caratteristiche migliorate (dal punto di vista termico, meccanico, barriera, ecc...) o di sintetizzare polimeri “tradizionali” partendo da monomeri provenienti da risorse rinnovabili, per poter ampliare il mercato dei biopolimeri anche ad applicazioni ingegneristiche (automotive, elettrico/elettronica, costruzioni, ecc...) e a beni durevoli. Da uno studio condotto dall’Università di Utrecht nel 2009 è emerso che tecnicamente i biopolimeri potrebbero sostituire ben l’84% delle materie plastiche da fonte petrolifera (Tab.7)¹⁷.

	LDPE	HDPE	PP	PVC	PS	PET	PUR	PA	ABS/SAN	PC	PMMA	PBT
Polimeri da Amido	8	8	8		8		8				4	
PLA		10	10		10	20		10			5	
PHA	20	20	10	10	20	10	10		10		5	
Cellulose films			10	10	10	15						
Bio-based PE	72	62										
Bio-based PP			57									
Bio-based PVC				80								
Bio-based PET						35						
Bio-based PTT			5			20		30		20	5	100
PUR da fonte bio							80					
PA da fonte bio								30				
Bio-based ABS									90			
Totale	100	100	100	100	48	100	98	70	100	20	19	100

Tutti i valori sono in %

Tabella 7. Percentuale di biopolimeri che possono sostituire i polimeri da fonte petrolchimica

Ad oggi il termine “ biopolimeri” non ha ancora una definizione precisa ed univoca, in quanto si riferisce sia a plastiche compostabili (certificate in accordo con la norma EN13432¹⁸ o EN14995¹⁹) derivanti da materie prime rinnovabili e/o non rinnovabili, sia a plastiche costituite da materie prime rinnovabili (certificate in accordo con la norma ASTM D6866) non necessariamente biodegradabili o compostabili. Il concetto di “biobased” inerente l’origine delle materie prime costituenti il prodotto si affianca quindi, e spesso si confonde, al concetto di “biodegradabilità o compostabilità” relativo invece alla fase finale del ciclo di vita del prodotto. Tali concetti possono essere strettamente associati o anche coincidere in alcuni casi, ma non sono sinonimi; alcune plastiche possono essere infatti completamente *biobased* al 100% senza tuttavia essere biodegradabili (è il caso ad esempio del polietilene). I test ed i metodi di valutazione della biodegradabilità e del contenuto biogenico, e le relative certificazioni, sono quindi completamente differenti.

Recenti studi riportano l’applicazione efficace del metodo di analisi del radiocarbonio a diverse tipologie di polimeri mediante grafitizzazione del campione e determinazione dei rapporti isotopici in AMS [Kunioka et al., 2007; Onishi et al., 2010; Quarta et al., 2013]. L’approccio adottato prevede innanzitutto l’analisi delle materie prime utilizzate per la sintesi dei polimeri, sia di origine naturale che sintetica. Il contenuto *biobased* di materie prime quali amido e zucchero provenienti da diversi prodotti agricoli è risultato prossimo al 100% in quanto le piantagioni, quali mais o riso, sono cresciute in tempi recenti (1 o 2 anni) senza risentire dell’effetto dei test nucleari negli anni

¹⁷ ProBIP 2009

¹⁸ Standard EN 13432: Packaging. Requirements for Packaging Recoverable Through Composting and Biodegradation. Test Scheme and Evaluation Criteria for the Final acceptance of Packaging

¹⁹ Standard EN 14995: Plastics. Evaluation of Compostability. Test Scheme and Specifications.

'50-60. La percentuale di carbonio moderno presente nel legno risulta invece estremamente variabile nell'intervallo 106-153 pMC a seconda del periodo di crescita della pianta che ha risentito dei più alti valori di radiocarbonio presenti in passato. Questo fatto deve necessariamente essere valutato e corretto per la determinazione del contenuto biogenico in polimeri composti a base di cellulosa o lignina [Kunioka et al., 2007].

Caratterizzate le materie prime, vengono poi sintetizzati in laboratorio polimeri composti contenenti materiali sia di origine fossile che biogenica a composizione nota; la frazione di biocarbonio determinata sperimentalmente sulla base del rapporto isotopico $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ viene quindi confrontata con il valore atteso sulla base della formulazione nota del polimero. Sono state investigate alcune famiglie comuni di polimeri composti a base ad esempio di policaprolattone [Kunioka et al., 2007], polilattati [Onishi et al., 2010], acetati di cellulosa [Tachibana et al., 2010] o resine poliestere [Quarta et al., 2013]. In tutti i casi l'analisi del radiocarbonio ha fornito valori di frazione biogenica consistenti o leggermente superiori al valore stimato sulla base delle strutture molecolari dei materiali utilizzati; tale sovrastima viene attribuita in questi studi alla maggior attività di radiocarbonio presente nei materiali di partenza di tipo ligneo o cellulosidico.

Inoltre viene messa in luce la possibilità di analizzare i singoli costituenti di un prodotto polimerico variando le condizioni di pretrattamento e preparazione del campione prima dell'analisi AMS. Raramente infatti le plastiche sono costituite da un unico componente, molto più spesso per migliorarne le proprietà meccaniche e di stabilità vengono aggiunti vari additivi anche in grandi quantità che possono raggiungere il 50% in peso del prodotto complessivo. Variando la temperatura in fase di pretrattamento è possibile ossidare il carbonio delle singole frazioni costituenti la plastica e valutare quindi la frazione biogenica di ogni singolo componente; ad esempio con un trattamento a 500°C si produce CO₂ dalla sola parte organica, mentre con un trattamento a più alte T si ottiene CO₂ anche dalla frazione inorganica [Onishi et al., 2010].

Le principali problematiche individuate per questo tipo di analisi, soprattutto nel caso di prodotti costituiti non da un unico componente ma da una miscela, riguardano perlopiù i seguenti aspetti [Funabashi et al., 2009]:

- la fase di pretrattamento del campione (anche nel caso di matrici liquide e gassose) che necessita di una più precisa regolamentazione;
- la presenza di materiali inorganici, quali ad esempio carbonati, che dovrebbero essere considerati nella determinazione della frazione biogenica;
- il fattore correttivo utilizzato per il calcolo della frazione biogenica che non risulta appropriato a tutti i tipi di materiali, specie se costituiti da cellulosa o materiali lignei.

Altri gruppi di ricerca individuano inoltre come particolarmente critici nel calcolo della determinazione del contenuto *biobased* il fattore correttivo utilizzato per il frazionamento isotopico e soprattutto la presenza di componenti volatili la cui evaporazione può influenzare significativamente la misura della frazione biogenica determinando un'incertezza complessiva del metodo pari a circa il 3% [Quarta et al., 2013]. Si noti come un valore del 3% in questo tipo di analisi sia considerato accettabile, dato che in molti casi l'analisi del radiocarbonio raggiunge incertezze percentuali complessive anche inferiori. Questi limiti sono di gran lunga migliori di quelli mediamente ottenibili mediante le metodiche analitiche comuni, incluse le più raffinate.

Il metodo di analisi del radiocarbonio per la determinazione della frazione *biobased* offre quindi un valido e potente strumento applicabile ad un'ampia gamma di prodotti per il controllo delle materie prime, l'ottimizzazione dei processi di sintesi, la certificazione di nuovi prodotti così come il controllo dei prodotti già presenti sul mercato, con ottime prospettive di mercato per questo stesso campo analitico.

1.3.4. Sistema di monitoraggio per la tecnologia CCS

Al fine di affrontare la sfida globale dei cambiamenti climatici e della riduzione delle emissioni di CO₂, è necessaria l'adozione di una politica di riduzione dell'impatto ambientale. È stato stimato che la riduzione delle emissioni debba essere di entità dell'ordine del 30-85% entro il 2050 al fine di garantire una stabilizzazione a lungo termine della concentrazione atmosferica di CO₂ intorno ai 350-440 ppm (IPCC 2007²⁰). Accanto alle tecnologie attualmente proposte per rendere neutro l'utilizzo dei combustibili fossili (quali la cattura della CO₂ alle emissioni di grandi sorgenti stazionarie o direttamente dall'aria ambiente), si sta facendo sempre più realistica l'idea di uno stoccaggio permanente della CO₂ lontano dall'atmosfera (Carbon Capture and Storage), che può essere effettuato in tre diversi modi (IPCC 2005²¹):

1. stoccaggio oceanico: è uno dei due principali processi di rimozione naturale della CO₂ atmosferica e consiste nel trasporto diffusivo spontaneo della CO₂ atmosferica nelle acque oceaniche. A causa dell'aumento della sua concentrazione in atmosfera il flusso di CO₂ aria/oceano è in aumento [Sandrini et al., 2007] con conseguenti modifiche degli equilibri acido-base del sistema carbonatico (acidificazione degli oceani) e aumento della solubilità dei carbonati aragonitici e calcitici marini; questo effetto è ormai più che una riconosciuta minaccia alla biosfera marina in particolare per quelle specie caratterizzate da esoscheletri calcarei che già rivelano effetti di degradazione superficiale [Manno et al., 2007]. Ovviamente questo meccanismo, attualmente già sotto effetto delle perturbazioni antropogeniche, non può essere ulteriormente incrementato da sistemi di convogliamento forzato per risolvere l'eccesso delle emissioni atmosferiche di CO₂.
2. stoccaggio geologico: consiste nel convogliamento forzato della CO₂ emessa da un sistema mediante iniezione della stessa CO₂ compressa a liquido o a fluido supercritico²² nel sottosuolo in acquiferi salati che in molti casi ospitano giacimenti di petrolio e gas naturale. In particolare lo stoccaggio nei sedimenti sotto gli oceani nei fondali marini sembra essere un contesto particolarmente sicuro, in quanto eventuali perdite di CO₂ nell'interfaccia fondale acquatico/acqua marina avvengono in condizioni di elevata pressione che favoriscono la permanenza dell'anidride carbonica allo stato liquido. In tali non ideali casi di dispersione la

²⁰ IPCC 2007: Climate Change 2007: Synthesis Report.

²¹ IPCC 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.

²² Si definisce stato supercritico di un fluido lo stato fisico che si verifica in condizioni di temperatura e pressione superiori al valore critico caratteristico e che conferisce al fluido proprietà intermedie tra quelle di un gas e di un liquido

CO₂ essendo più densa rispetto ai materiali sovrastanti tende a rimanere intrappolata per gravità, e nel tempo ad essere gradualmente rimossa dall'attività biologica che grazie alla solubilizzazione in acqua della CO₂ la utilizza per la costruzione dei gusci e apparati scheletrici di macro e micro organismi. Le maggiori problematiche relative all'iniezione della CO₂ nel sito di stoccaggio sono legate alla sovra-pressione che può alterare la dimensione ed il volume dei pori causando cedimenti o sollevamenti del terreno, movimento in superficie dei fluidi negli acquiferi nonché dispersione del fluido su lunghe distanze con conseguenti possibili perdite anche in punti molto distanti dal sito di iniezione. Questa problematica agisce in concomitanza con reazioni chimiche che intervengono nella fascia di transizione fra liquido di CO₂ e acque salate dei corpi acquiferi; infatti fra la CO₂ che entra massicciamente in soluzione nell'acqua ed i minerali e/o i frammenti di roccia avvengono reazioni che stanno alla base dello stoccaggio definitivo ma che possono modificare permeabilità e conducibilità idraulica nei corpi ospitanti.

3. mineralizzazione: stoccaggio permanente della CO₂ sotto forma di roccia in seguito alla reazione forzata con minerali silicatici, quali olivine e serpentino, che intrappolando la CO₂ tramite la cristallizzazione di fasi di neof ormazione, con possibilità di stoccaggio teoricamente infinita. Questa metodologia che ne rende, almeno in via teorica, praticamente nullo il rischio di rilascio in atmosfera è tuttavia attualmente estremamente costosa e presenta problematiche di impatto ambientale riguardo all'attività mineraria.

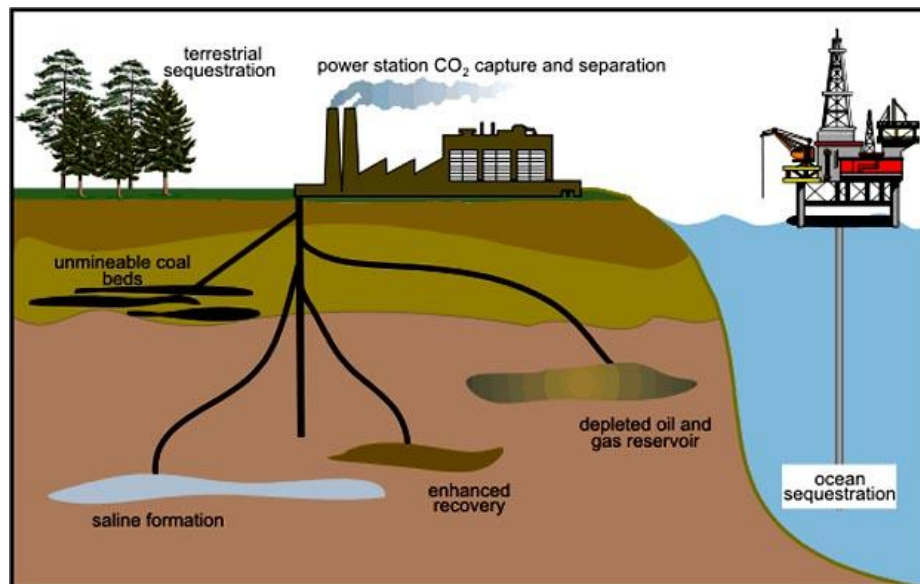


Figura 17. Possibili meccanismi di cattura della CO₂ secondo la tecnologia CCS

Sulla base degli studi effettuati finora, le modalità di cattura e stoccaggio della CO₂ giudicate più promettenti e affidabili sotto il profilo del rapporto costi/benefici, in termini soprattutto di fattibilità e sicurezza, prevedono l'iniezione nel sottosuolo del gas supercritico pressurizzato a più di ottanta bar (tale da rendere la CO₂ liquida e ridurne così il volume) ad una profondità uguale o superiore a 800 metri, dove le condizioni di pressione e temperatura sono adatte, dal punto di vista termodinamico, per assicurare la massima stabilità della fase iniettata. Lo stoccaggio della CO₂ può

avvenire mediante iniezione sia sotto la crosta terrestre (*on-shore*) sia al di sotto della superficie marina (*off-shore*) ed i metodi risultati ad oggi praticabili si avvalgono delle conoscenze dell'industria petrolifera. E' stato stimato che i soli volumi disponibili su scala mondiale nei campi a olio combustibile e gas esausti (ossia già sfruttati e quindi vuoti) consentirebbero lo stoccaggio di 1830 Gt CO₂eq, con un volume pari alla produzione mondiale di CO₂ dei prossimi venticinque anni. Molto superiore sembra essere il potenziale di stoccaggio offerto dagli acquiferi salini, stimato maggiore della potenzialità globale richiesta per tutte le fonti energetiche fossili esistenti (IPCC 2005).

I principali ostacoli all'applicabilità ed all'accettazione di queste tecnologie nell'ambito della tematica CCS riguardano l'incertezza relativa alla sicurezza ed alla permanenza della CO₂ nel sito di stoccaggio. A livello globale, il rischio più significativo consiste nel ritorno di ingenti quantitativi di gas stoccato nell'atmosfera con conseguente sperpero di energia e risorse per attuare un processo che potrebbe risultare reversibile in pochi anni, senza nessun beneficio per l'ambiente. A livello locale, i rischi maggiori sono rappresentati da incidenti o rilascio incontrollato di gas in aree molto confinate, con un impatto misurabile sull'ambiente o sulle comunità biologiche con rischio, a concentrazioni di CO₂ elevate e superiori al 20-30%, di morte per asfissia [Damen et al., 2003]. Rilasci catastrofici di CO₂, seppur rari, si sono infatti verificati in passato in seguito a incidenti industriali o disastri naturali in aree vulcaniche. Fughe incontrollate e rapide di ingenti quantità di CO₂ non solo andrebbero a scapito della motivazione per cui si è proceduto al suo stoccaggio, ossia la riduzione delle emissioni di gas serra in eccesso, ma potrebbe addirittura costituire un rischio mortale per gli esseri viventi dato che, a causa dell'elevata massa molecolare, la CO₂ eventualmente liberata in atmosfera tenderebbe a ristagnare negli strati bassi a contatto con il suolo, dove, alterando i rapporti di composizione atmosferica a causa dell'aumentata pressione parziale di questo gas, può essere indotta la morte per asfissia. Tra i casi più tragici e noti vi è quello avvenuto in Camerun nel 1986 nel lago Nyos sito in un cratere vulcanico in seguito al rilascio improvviso ed alla permanenza di quantità ingenti di CO₂ [Holloway et al.1997] e quello di Mammoth Mountain in California a causa di un'emissione di CO₂ superficiale di origine magmatica [Farrar et al., 1995]. Episodi preoccupanti, anche se meno gravi con moria di animali e bestiame sono anche stati registrati in Lazio, in relazione al *degassing* associato all'antico vulcanismo della regione.

In analogia con l'acidificazione degli oceani prodotta dall'aumentato flusso aria/oceano di CO₂, lo stoccaggio di questo gas nel sottosuolo potrebbe comportare analoghi rischi anche in questo tipo di sistema. Anche nel sottosuolo infatti è prevedibile un contatto con fasi acquose, sia da percolazione sia da accumulo (falde), in cui la CO₂ è molto solubile e in cui a seguito dell'instaurarsi dell'equilibrio carbonatico, potrebbe dar luogo ad acidificazione, in grado di destabilizzare i carbonati minerali con conseguenti potenziali collassi strutturali. E' quindi necessaria una strategia che permetta di minimizzare i rischi d'incidente ed un efficace sistema di monitoraggio al fine di rendere lo stoccaggio il più sicuro possibile. Nell'ambito di tutti i controlli che devono essere effettuati per garantire la sicurezza dell'intervento di stoccaggio geologico della CO₂, il monitoraggio interviene durante varie fasi; a livello preventivo per la caratterizzazione del sito e la definizione dei valori di base dei parametri selezionati e delle relative oscillazioni naturali (la cosiddetta *baseline*), durante la vera e propria fase di iniezione ed infine in fase post-iniezione per assicurare che la CO₂ iniettata rimanga effettivamente intrappolata all'interno del deposito e che eventuali perdite siano facilmente individuabili e controllabili [Bassini et al, 2008].

Un innalzamento apprezzabile, anche se localizzato, della concentrazione atmosferica di CO₂, rispetto al fondo naturale, può essere infatti associato alle tecnologie di sequestro e stoccaggio del gas. La principale difficoltà riguarda il fatto che le fluttuazioni di un'eventuale perdita dal deposito possono essere di entità paragonabile alla normale produzione biologica di CO₂ nel suolo (a seguito dei fenomeni degradativi sulla materia organica) estremamente variabile sia su scala spaziale che temporale. Altri composti possono essere considerati traccianti della presenza di fughe di gas dal serbatoio se presenti in concentrazioni anomale rispetto ai valori di base; il metano ed il radon sono le specie più utilizzate e misurate frequentemente in associazione alla CO₂ per monitorare un sito di stoccaggio.

Oltre all'individuazione di fluttuazioni anomale potenzialmente indicanti la presenza di perdite consistenti, è tuttavia necessario poter distinguere i fenomeni naturali di produzione di gas da quelli dovuti a fughe dal sottosuolo e quindi l'origine fossile piuttosto che biogenica sia della CO₂ sia del CH₄ che, oltre ad essere un prodotto della respirazione microbica, può essere liberato dai giacimenti esausti in seguito all'aumento di pressione indotto dall'iniezione. Tale informazione non può essere fornita dai traccianti comunemente utilizzati, ma devono necessariamente essere considerati i rapporti isotopici degli elementi. La misura degli isotopi stabili del carbonio, in particolare il $\delta^{13}\text{C}$, è stata investigata ed utilizzata negli ultimi anni in diversi siti sperimentali CCS (quali Weyburn, Ketzin, Bozeman) grazie allo sviluppo della tecnica della spettroscopia laser *cavity ring down* con possibilità di effettuare le misure direttamente *in situ*, in modalità continua e disponibilità dei dati in tempo reale. Tali studi riportano la possibilità di individuare non solo la presenza di eventuali perdite ma la sorgente stessa della fuga di gas sulla base dell'impronta isotopica della CO₂ della quale è possibile effettuare una distribuzione spaziale in tempo reale [Krevor et al., 2010; Myrntinen et al., 2010]. Tuttavia il più recente lavoro relativo al sito di Weyburn che rappresenta attualmente la più completa esperienza al mondo e che ha già fornito la serie più ricca di dati relativi all'applicazione di molte tecniche di rilevamento e monitoraggio, ha riportato alcuni limiti nell'utilizzo di tale tracciante. Il problema principale riguarda il rapporto segnale/rumore che risulta non ottimale nel caso di $\delta^{13}\text{CO}_2$ a causa della possibile sovrapposizione di tali valori nella CO₂ stoccata e nella CO₂ presente nei flussi naturali; è stato infatti misurato come un'eventuale fuga del deposito comporti uno spostamento nel valore di $\delta^{13}\text{C}$ nel flusso da -27.9‰ (scenario biologico) a -23.2‰ (perdita di 1 $\text{umol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Tale intervallo risulta eccessivamente ristretto per poter discriminare l'origine del gas in modo affidabile considerando sia le fluttuazioni naturali di produzione della CO₂ sia le fluttuazioni di fondo strumentale e necessita quindi di ulteriori valutazioni. L'impronta isotopica radiogenica della CO₂ fossile iniettata ($\Delta^{14}\text{C} = -900\text{‰}$) e della CO₂ biologica prodotta ($\Delta^{14}\text{C} = 29.6\text{‰}$) risulta invece estremamente differente e questo comporta in caso di eventuale perdita dal deposito uno scostamento consistente di diversi ordini di grandezza. Grazie alla sensibilità della tecnica, la sola analisi del radiocarbonio è quindi sufficiente per discriminare l'origine della perdita e valutare percentuali anche piccole di contaminazione da parte di fuoriuscite dal deposito [Nickerson et al., 2013].

La possibilità di utilizzare il radiocarbonio naturalmente presente nella CO₂ ambientale come tracciante sta quindi assumendo un'importanza sempre maggiore anche in questo settore ed ha soppiantato le precedenti esperienze di iniezione di CO₂ marcata con ¹⁴C con conseguenti problematiche legate all'utilizzo su scala ambientale di traccianti radioattivi in grado così di determinare un aumento dell'esposizione ambientale [Bachelor et al., 2008; Lackner et al., 2009].

L'affidabilità e la robustezza della tecnica rendono l'utilizzo del radiocarbonio come tracciante un promettente e valido metodo di supporto ai piani di monitoraggio dei siti sperimentali della tecnologia CCS, tanto da essere considerato rilevante anche nell'esperienza pilota italiana del Sulcis [Bartolomei et al., 2012].

1.3.5. Radioprotezione e monitoraggio

Come precedentemente discusso il radiocarbonio immesso in atmosfera per effetti di attivazione neutronica correlati alle attività di gestione di impianti nucleari è tutt'altro che trascurabile e risulta attualmente, in seguito alla cessazione dei test nucleari in atmosfera, la principale fonte emissiva di tipo antropogenica. Circa il 95% del ^{14}C generato nel circuito primario di un impianto viene rilasciato in atmosfera sotto forma di CO_2 attraverso il sistema di ventilazione; il rimanente quantitativo di ^{14}C viene trattenuto ed immobilizzato principalmente nelle resine a scambio ionico sotto forma di ione bicarbonato [Yang et al., 2010]. Tali resine vengono spesso stoccate per lunghi periodi e durante questo tempo la degradazione del materiale polimerico irraggiato può essere causa di ri-mobilizzazione del contenuto in ^{14}C e successivo rilascio nell'ambiente. Un altro caso di quantità ingenti di ^{14}C , trovati in materiale da impianti, è relativo all'elevata concentrazione di questo radionuclide nei filtri a dimensioni sub-micrometrica utilizzati nei sistemi di pulizia del circuito di raffreddamento. Questi filtri che erano stati appunto introdotti per ridurre la dose all'ambiente sono pertanto materiali da trattare come rifiuti radioattivi quando saranno dismessi.

Come rifiuto radioattivo, data la necessità di caratterizzarne quantitativamente il livello di concentrazione, il radiocarbonio deve essere sistematicamente analizzato nelle matrici in cui è principalmente presente, ossia nella grafite, nell'acciaio e nel cemento derivanti dai lavori di disattivazione dei reattori nucleari (*decommissioning*). Il metodo principalmente utilizzato per l'analisi di campioni di questo tipo consiste nell'assorbimento della CO_2 , tracciata con il ^{14}C accumulato nel tempo e fatta liberare dal campione, in soluzioni alcaline direttamente miscelate con il cocktail per scintillazione liquida; trattandosi di campioni ad elevata attività sono generalmente sufficienti piccole quantità per ottenere un segnale distinguibile dal fondo strumentale. Recentemente è stato inoltre proposto un metodo per la separazione di ^{14}C da campioni solidi utilizzando sistemi, commerciali e non, basati sull'ossidazione o sulla digestione del campione e sul successivo recupero della CO_2 sottoforma di carbammato in seguito alla reazione con ammine per l'analisi LSC; tale metodo è risultato idoneo per l'analisi di campioni da disattivazione di impianti nucleari o ambientali quali appunto grafite, cemento, suoli o latte in polvere [Hou, 2005-2008]

All'interno del ciclo del combustibile, la maggior quantità di ^{14}C sarà presente, invece, all'interno dei rifiuti radioattivi, da stoccare in un deposito. Anche in questa fase il monitoraggio del deposito è importante in quanto la forma chimica del carbonio nel materiale stoccato sarà diversa in seguito alle diverse condizioni (ambiente ossidante e temperatura ambiente) con possibilità di rilascio. È importante distinguere i casi di un deposito superficiale di rifiuti radioattivi ed un deposito geologico: nel primo il contenimento è assicurato dalle barriere ingegneristiche che sono progettate

per durare circa 300 anni (un periodo trascorso il quale si conviene che la radioattività sia scesa a livelli tali per cui il rilascio in ambiente sia accettabile), mentre nel secondo caso vengono stoccati rifiuti a vita lunga e le barriere di contenimento sono assicurate dalla geologia del sito. Il rilascio di ^{14}C nei depositi superficiali dipende dal tipo e dalla durabilità della forma in cui è stoccato e naturalmente dal contenitore utilizzato. Se il radionuclide è concentrato alla superficie del rifiuto tramite forze di adesione, adsorbimento o scambio ionico, esso potrà essere facilmente rilasciato attraverso il dilavamento da parte di eventuali infiltrazioni di acqua; se invece è immobilizzato in una matrice solida (come cemento o polimeri) allora verrà rilasciato preferenzialmente attraverso i processi di migrazione nelle acque interstiziali del solido. Il trasporto di ^{14}C da un deposito sotterraneo verso un recettore esterno è controllato sostanzialmente dal trasporto delle acque sotterranee e dai rilasci gassosi nonché da ogni fenomeno di dispersione e diluizione che ne influenza il flusso [Garnett et al., 2011]. Anche i microorganismi hanno un ruolo significativo nella generazione di gas contenenti ^{14}C , sia direttamente attraverso il metabolismo (assimilazione di carbonio e produzione di CH_4 o CO_2) sia attraverso lo scambio isotopico fra ^{14}C e $^{12,13}\text{C}$ attraverso la respirazione. E' stato stimato che il 40-60% dell'attività totale del ^{14}C totale è potenzialmente disponibile per il rilascio in fase gassosa, molto più mobile di quella liquida, attraverso l'attacco microbico [Yim et al., 1999]. In entrambe le tipologie di deposito (superficiale e profondo) ci possono essere rilasci di nuclidi dovuti a eventi incidentali (quali ad esempio terremoti) e rilasci "normali" che avvengono anche in condizioni stazionarie di normale esercizio del deposito come da progetto. Il radiocarbonio è importante perché è l'unico nuclide che anche nel caso dei rilasci di esercizio potrebbe comportare livelli di dose non irrilevanti per la popolazione [Bartolomei et al., 2011]. L'interesse e l'attenzione, sempre maggiore negli ultimi anni, al radiocarbonio dal punto di vista della sicurezza e della radioprotezione trovano inoltre giustificazione nell'elevata mobilità nell'ambiente, nella sostanziale e rilevante affinità biologica che ne rende elevatissimo il rischio di bioaccumulo attraverso la catena alimentare e metabolica e nel lungo tempo di dimezzamento al punto da considerarlo un radionuclide di interesse per la corretta gestione della sicurezza degli impianti nucleari ed un parametro chiave nella sorveglianza dei depositi di rifiuti radioattivi. Lo studio del contributo del ^{14}C dovuto alle attività nucleari risulta quindi di primaria importanza [Yim et al., 2006; Rizzo et al., 2011].

2. SCOPO E ARTICOLAZIONE DELLA TESI

La presente attività di ricerca è stata svolta presso la società U-SERIES srl ed in collaborazione con ENEA nell'ambito del progetto "CARBONCHECK". CARBONCHECK è un progetto co-finanziato dalla regione Emilia-Romagna (bando "Dai distretti produttivi ai distretti tecnologici" - DGR n. 1631/2009) che vede come principali proponenti le società U-Series srl, Nano4bio srl, ISTA srl e MASSA Spin-off srl in collaborazione con Università ed Enti di ricerca, quali ENEA, UNIBO, UNIFE e diversi laboratori della rete alta tecnologia dell'Emilia-Romagna. Il progetto prevede la realizzazione di un laboratorio per la determinazione della frazione di carbonio biogenico nei combustibili, nelle emissioni gassose e nei prodotti finali in genere mediante analisi del radiocarbonio. Il laboratorio si propone di rispondere alle molteplici esigenze degli attori operanti nel settore energetico per quanto riguarda le problematiche inerenti le emissioni di impianti a biomassa o ibridi, i biocombustibili di nuova generazione, lo stoccaggio geologico della CO₂. La discriminazione dell'origine fossile piuttosto che biogenica del carbonio presente nelle emissioni gassose o nei combustibili assume infatti un'importanza considerevole sia nel contesto legislativo nazionale, per quanto riguarda la concessione di incentivi statali, sia nel bilancio complessivo del sistema ETS europeo. Ma non solo. Il crescente mercato dei cosiddetti prodotti *biobased*, ovvero provenienti completamente o in parte da materie prime rinnovabili, pone inoltre nuove sfide e nuove esigenze per quanto riguarda le metodiche analitiche e la standardizzazione dei protocolli, così come la tracciabilità e l'etichettatura dei prodotti.

In questo contesto, l'attività di ricerca della presente tesi di dottorato ha come obiettivo primario la realizzazione e la validazione di un impianto di analisi del radiocarbonio basato sul metodo, già noto ma solo in parte esplorato, dell'assorbimento diretto della CO₂ su cocktail a base di ammine per analisi in scintillazione liquida. Obiettivo secondario è poi la valutazione delle performance e dei limiti della tecnica, mediante confronto con il metodo radiometrico tradizionale della sintesi del benzene, e dell'applicabilità ai diversi campi d'indagine con particolare attenzione all'analisi di campioni moderni. Parallelamente a questa linea di ricerca, oggetto del presente studio è anche l'individuazione, ed eventualmente la sperimentazione, di composti innovativi in alternativa ai solventi amminici tradizionali per la cattura della CO₂ e l'analisi del ¹⁴C.

L'attività sperimentale presentata si suddivide quindi sostanzialmente in due sezioni: la prima strettamente metodologica, ha riguardato la realizzazione e l'ottimizzazione, a partire da una linea preparativa pre-esistente, di un nuovo impianto dedicato al metodo dell'assorbimento diretto della CO₂, mentre la seconda più applicativa ha previsto l'analisi del ¹⁴C in scintillazione liquida in diverse tipologie di campioni relativi ai molteplici campi applicativi del ¹⁴C. Un'ultima sezione presenta infine dei dati sul possibile utilizzo dei liquidi ionici come mezzi di cattura della CO₂ e componenti del cocktail di scintillazione per l'analisi del ¹⁴C, che seppur preliminari pongono le basi per future sperimentazioni e nuove linee di ricerca.

3. MATERIALI E METODI

Come già precedentemente illustrato, a prescindere dalla tecnica strumentale con cui se ne determina quantitativamente la concentrazione, l'analisi del radiocarbonio richiede una fase preliminare di separazione e pre-concentrazione del carbonio sotto forma di CO₂ dalla matrice in esame ed una successiva fase di conversione in una forma idonea alla sua misura strumentale (Fig.18).

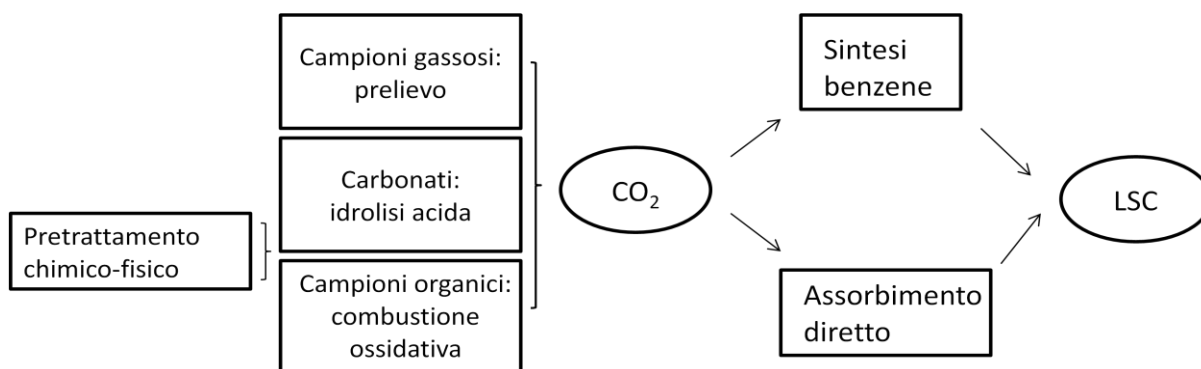


Figura 18. Schema a blocchi della procedura di analisi delle diverse tipologie di campione con metodo radiometrico (sintesi del benzene o assorbimento diretto su opportuni materiali di cattura) ed analisi in scintillazione liquida per la misura del ¹⁴C

In questo paragrafo vengono descritti i sistemi sperimentali utilizzati (impianto ENEA per la sintesi del benzene), e realizzati (impianto per assorbimento diretto della CO₂ a bassa ed alta pressione) nell'ambito di questa tesi che hanno previsto una fase preliminare di addestramento per acquisire la necessaria conoscenza della complessità delle procedure per il radiocarbonio ed una successiva sperimentazione di *upgrade* analitico e test di materiali sia come matrice in cui determinare il ¹⁴C sia come mezzi per l'analisi in scintillazione liquida.

3.1. Campionamento della CO₂ ambientale (atmosfera o emissioni)

Il campionamento della CO₂ ambientale è stato effettuato mediante il campionatore HAGUE 7000 (fornito dalla ditta SDEC francese) che utilizza il principio di fissazione selettiva della CO₂ sotto forma di carbonato in soluzione di NaOH con controllo del flusso e delle temperatura del campionamento (Fig.19).

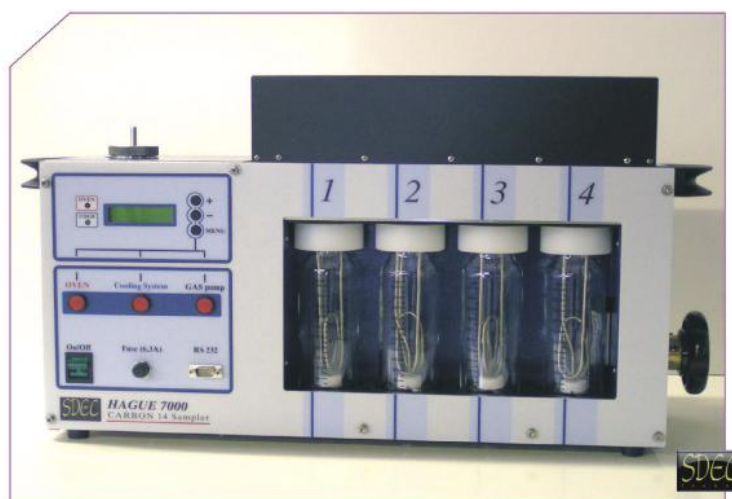


Figura 19. Campionatore HAGUE 7000 utilizzato per il prelievo della CO₂ ambientale

Lo strumento permette di catturare sia il carbonio presente nella forma più ossidata (CO₂) sia il carbonio presente in forme non completamente ossidate o addirittura ridotte (CH₄) in atmosfera. Le prime due bottiglie in cascata (num.1-2 in Fig.19) raccolgono infatti direttamente la CO₂ presente nel flusso campionato sotto forma di carbonato. Le rimanenti sostanze organiche volatili passano invece successivamente attraverso un forno catalitico di ossidazione e vengono quindi convertite in CO₂ e nuovamente intrappolate come carbonato nelle bottiglie successive (num.3-4 in Fig.19). E' quindi possibile raccogliere ed analizzare separatamente il carbonio presente nell'anidride carbonica ed il carbonio presente nel metano.

La procedura di attivazione dello strumento prevede le seguenti fasi:

1. Riempimento delle trappole con soluzione di cattura NaOH 1M (Sigma Aldrich, purezza \geq 98%)
2. Accensione del sistema di raffreddamento fino a stabilizzazione intorno alla temperatura di 6°C
3. Accensione del forno catalitico di ossidazione fino a stabilizzazione intorno alla temperatura di 450°C
4. Attivazione della pompa, verifica del gorgogliamento delle trappole ed inizio campionamento

Il campionatore viene attivato e lasciato in ambiente per un tempo sufficientemente lungo tale da garantire la raccolta di quantitativi discreti di CO₂ per la successiva analisi del radiocarbonio, considerando la velocità di campionamento ottimale (secondo le specifiche tecniche strumentali) pari a 30 l/h.

Lo strumento è stato inizialmente testato tramite prelievo di CO₂ atmosferica nel laboratorio ENEA di Monte Cuccolino e successivamente utilizzato per la sperimentazione *in situ* presso l'impianto di termovalorizzazione di Montale per il campionamento dei fumi di emissione e la misura della percentuale di bio-carbonio. Il campionamento in questo caso è stato eseguito utilizzando una sonda tubolare in acciaio inox posizionata al centro del bocchettone di prelievo del camino (circa 50 cm

dall'interno della flangia) collegata al sistema di pompaggio del campionatore regolato ad un flusso di aspirazione pari a 30 l/h (Figura 20).



Figura 20. Campionatore HAGUE 7000 collegato al bocchettone di prelievo dei fumi dell'impianto di Montale

Al termine del campionamento la CO_2 disciolta nella soluzione di cattura sotto forma di carbonato viene riconvertita in forma gassosa utilizzando l'*apparecchio di Kipp* e le trappole criogeniche di purificazione dell'impianto di sintesi del benzene (descritti in seguito). Sono state sperimentate due possibili procedure di rilascio:

1. Reazione di idrolisi acida direttamente sulla soluzione di cattura mantenuta sotto agitazione mediante gocciolamento di HCl (Carlo Erba, 37%) in eccesso stechiometrico
2. Reazione di precipitazione del carbonato sotto forma di BaCO_3 in seguito all'aggiunta di BaCl_2 (Sigma Aldrich, purezza $\geq 99\%$) in leggero eccesso stechiometrico e successiva reazione di idrolisi acida sul precipitato essiccato.

3.2. Pretrattamento campioni

I campioni non gassosi vengono sottoposti ad alcune fasi di pretrattamento, specifiche a seconda della matrice in esame, prima della conversione a CO_2 . I protocolli utilizzati fanno riferimento a quanto riportato da Gupta e Polach nel 1985 ed alle procedure interne del laboratorio ENEA.

Tutti i campioni vengono sottoposti innanzitutto ad uno *screening* fisico preliminare. Il campione viene analizzato visivamente (a occhio nudo o con l'ausilio di un microscopio se disponibile e/o necessario) al fine di individuare ed eliminare eventuali contaminanti o corpi estranei macroscopici

eventualmente presenti (quali radici, semi, insetti, terra, legni, pietre, incrostazioni calcaree ecc..). Tali corpi potranno essere conservati ed eventualmente analizzati in un secondo momento se sono richieste o necessarie ulteriori indagini. Eliminate le contaminazioni più evidenti, il campione dovrà poi essere ridotto di dimensioni, tramite macinazione o frantumazione, fino a raggiungere la forma adeguata specifica di ogni matrice per massimizzare la superficie di contatto nei successivi trattamenti (Tabella 8).

NATURA CAMPIONE	FORMA
LEGNO	FRUSTOLI, BASTONCINI ..
SUOLI	FRAMMENTI GROSSOLANI (1-5 cm di diametro)
CONCHIGLIE	INTATTA
CARBONATI	FRAMMENTI GROSSOLANI
OSSA	POLVERE FINE

Tabella 8. Dimensioni ottimali per i successivi trattamenti chimici di diverse tipologie di campioni

Nel caso di suoli o di campioni contenenti umidità si procede solitamente all'essiccazione in stufa a temperature di poco superiori ai 100°C per 1-2 giorni. Il campione o una parte di esso viene poi pesato e sottoposto al trattamento chimico specifico per ogni particolare tipo di matrice.

Generalmente viene trattata un'aliquota tale da ottenere una quantità finale di campione pronta per l'analisi sufficiente per garantire eventuali repliche di combustione (ad esempio nel caso di suoli e di analisi mediante metodo radiometrico con sintesi del benzene si trattano generalmente circa 600-700 g di materiale per ottenere, considerando una perdita di circa il 50%, 300 g di campione pretrattato sufficiente per 3-4 combustioni).

A seconda del tipo specifico di matrice, il campione viene poi sottoposto ad un trattamento di tipo chimico per la rimozione di eventuali contaminanti che potrebbero interferire e falsare la successiva analisi o per la selezione della frazione significativa per la datazione mediante radiocarbonio, scelta convenzionalmente a livello internazionale.

Nel caso di **campioni carbonatici** (quali marmo, carbonati in genere, conchiglie e coralli) la fase di pretrattamento chimico è molto semplice e veloce e prevede una pulizia superficiale del minerale mediante aggiunta di HCl diluito (5-6% in peso) in quantità stechiometriche tali da rimuovere circa il 10-15% in peso del campione. Questo trattamento permette di rimuovere lo strato più superficiale del campione che a contatto con l'ambiente esterno potrebbe aver subito nel tempo meccanismi di scambio con CO₂ atmosferica più recente rispetto al periodo di formazione del minerale stesso con conseguente alterazione della quantità di radiocarbonio presente.

Nel caso di **campioni organici** (quali suoli, legni, torbe) il pretrattamento chimico è invece più complesso e prevede vari passaggi di purificazione.

La prima fase di pretrattamento chimico di questa tipologia di campioni prevede un trattamento acido per l'eliminazione dei carbonati eventualmente presenti. Al campione viene aggiunta una soluzione acida diluita (HCl 18%) per la conversione dei carbonati in CO₂ con il tipico sviluppo di effervescenza. La soluzione viene aggiunta lentamente al campione sotto cappa in quantità variabili a seconda della composizione del campione specifico fino a scomparsa dell'effervescenza. Al termine della reazione la miscela viene scaldata fino a ebollizione sotto forte agitazione per degassare completamente la CO₂ formatasi. Vengono poi effettuati lavaggi con H₂O distillata calda (circa 80°C) per favorire la dissoluzione e l'eliminazione dei cloruri formati durante la reazione di idrolisi che potrebbero dar luogo a reazioni competitive nelle successive fasi di pretrattamento. La soluzione surnatante assume a causa della presenza dei cloruri una colorazione gialla progressivamente meno intensa col procedere dei lavaggi. Si procede con questo tipo di trattamento fino a neutralizzare completamente la soluzione tramite controllo del pH (6-7) e saggio con AgNO₃ (assenza di precipitato bianco di AgCl).

Il campione viene poi sottoposto a trattamento basico (KOH o NaOH 2M) per solubilizzare e rimuovere le sostanze umiche presenti; la soluzione viene aggiunta in quantità pari indicativamente alla metà del volume del campione trattato. La soluzione surnatante, in presenza di tali sostanze, assume una colorazione marrone scuro con un odore caratteristico di compost. Si procede quindi a ripetuti lavaggi con H₂O distillata fino a che la soluzione assume un colore chiaro, il più possibile simile a quello della frazione insolubile. In alcuni casi il trattamento basico porta alla formazione di un composto colloidale di difficile separazione che non permette la rimozione quantitativa delle sostanze umiche senza una perdita significativa di campione. In questi casi è necessario abbassare il pH della soluzione con HCl diluito fino a disgregazione del colloide e la chiarificazione della miscela; si procede quindi a lavaggi fino a ripristinare il pH a valori ottimali prossimi alla neutralità (controllo del pH e assenza di precipitato bianco di BaOH in seguito a saggio con BaCl₂).

Questa fase rappresenta il punto più critico del processo sia perché la presenza di acidi umici residui nel campione potrebbe falsare il risultato finale dell'analisi, soprattutto nel caso dei suoli, sia perché è la più dispendiosa in termini di tempo (può richiedere fino a 10-20 giorni).

L'ultimo lavaggio prevede l'aggiunta di un'ulteriore piccola aliquota di HCl (concentrazione 5-10%; quantità pari a circa 20-30 ml) per rimuovere l'anidride carbonica eventualmente assorbitasi durante il pretrattamento basico. A questo trattamento seguiranno ripetuti lavaggi con H₂O calda fino a completa eliminazione dei cloruri in modo del tutto analogo alla prima fase di trattamento chimico.

Il campione viene infine essiccato in stufa a temperature di poco superiori ai 100°C per circa 1-2 giorni per eliminare l'acqua in eccesso fino ad ottenere un composto essiccato e friabile che verrà poi finemente macinato e pesato prima di essere combusto.

Nel caso dei legni, al fine di minimizzare il pericolo di scoppio durante la successiva fase di combustione, il campione viene generalmente sottoposto ad un'ulteriore fase di pretrattamento, ovvero pirolisi in atmosfera inerte di argon; questo passaggio permette l'eliminazione di cere, resine

e altri componenti che potrebbero innescare la reazione di ossidazione in modo violento ed incontrollato.

Altri campioni possono essere infine sottoposti al processo di combustione tali e quali senza subire particolari fasi di pretrattamento. E' il caso ad esempio di campioni di carbone o grafite dove la presenza di contaminanti è praticamente trascurabile (o comunque tale da non interferire col processo come nel caso dei silicati eventualmente presenti in campioni di carbone vegetale) ed è sufficiente la sola essiccazione per la rimozione dell'umidità. E' il caso anche dello zucchero ANU fornito dalla IAEA, standard secondario di riferimento internazionale nell'analisi del radiocarbonio; in quest'ultimo caso tuttavia per motivi di sicurezza si preferisce effettuare una reazione di disidratazione mediante H_2SO_4 concentrato che, in seguito a lavaggi per ripristinare il pH a neutralità ed essiccazione, fornisce un carbone più facilmente controllabile e gestibile in fase di combustione.

Infine è il caso di matrici complesse di cui non si conosce la composizione o per le quali non esistono in letteratura specifiche procedure; in questo caso infatti le fasi di pretrattamento potrebbero portare non solo alla rimozione di eventuali interferenti ma anche alla perdita di frazioni carboniose significative per l'analisi del ^{14}C con il conseguente rischio di incorrere in errori anche grossolani nel risultato finale dell'analisi.

3.3. Impianto ENEA per l'analisi del radiocarbonio mediante metodo della sintesi del benzene

La procedura per l'analisi del radiocarbonio mediante metodo radiometrico tramite sintesi del benzene prevede le seguenti fasi:

- a. Produzione e purificazione della CO_2
- b. Sintesi di acetilene (C_2H_2)
- c. Sintesi e raccolta di benzene (C_6H_6)

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 della CO_2

Lo schema dell'impianto per la produzione della CO_2 è riportato in Figura 21. I campioni organici, opportunamente pretrattati, vengono inseriti all'interno di una canna in quarzo (*Reattore di combustione campioni organici*) chiusa a tenuta con O-ring in Viton su una flangia in acciaio inox e dotata di valvola di sicurezza tarata a 1.5 bar. Il riscaldamento avviene tramite degli irraggiatori a infrarossi parzialmente schermati esternamente, portati a temperatura variabile nell'intervallo 500-1000 °C a seconda della temperatura di innesco del campione. La fase di combustione avviene facendo fluire ossigeno purissimo (Alphagaz 1 - purezza 99.999%) la cui pressione è mantenuta inferiore al valore di 0.8 Bar grazie alla presenza di un sistema di pompaggio. In caso di sovrappressioni dovute a reazioni troppo violente o di ostruzione del condotto interviene una valvola di sicurezza .

Il gas prodotto dalla combustione grazie alla presenza simultanea del flusso di ossigeno e del sistema di pompaggio viene trasportato e fatto gorgogliare all'interno di trappole chimiche contenenti reattivi per la rimozione selettiva dei possibili interferenti:

- KI/I₂ per l'ossidazione/decomposizione di nitrati, fosfati e solfati
- K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ (miscela cromica) per l'ulteriore ossidazione dei possibili interferenti
- AgNO₃ in concentrazione 0.1 N per la rimozione mediante precipitazione del cloro e dei relativi composti
- K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ (miscela cromica) per l'ossidazione finale dei possibili interferenti

L'ossigeno residuo della combustione è eliminato mediante una pompa da vuoto di tipo Scroll e tutti gli scarichi delle pompe da vuoto sono convogliati all'esterno mediante il sistema di aspirazione delle cappe.

I campioni carbonatici vengono invece sottoposti a reazione di idrolisi acida in un apposito apparato (*Apparecchio di kipp*) mediante aggiunta controllata di HCl in eccesso stechiometrico fino a completa dissoluzione del solido e sviluppo di CO₂. La reazione di rilascio è in questo caso selettiva e non necessita quindi di ulteriori passaggi di purificazione in trappole chimiche.

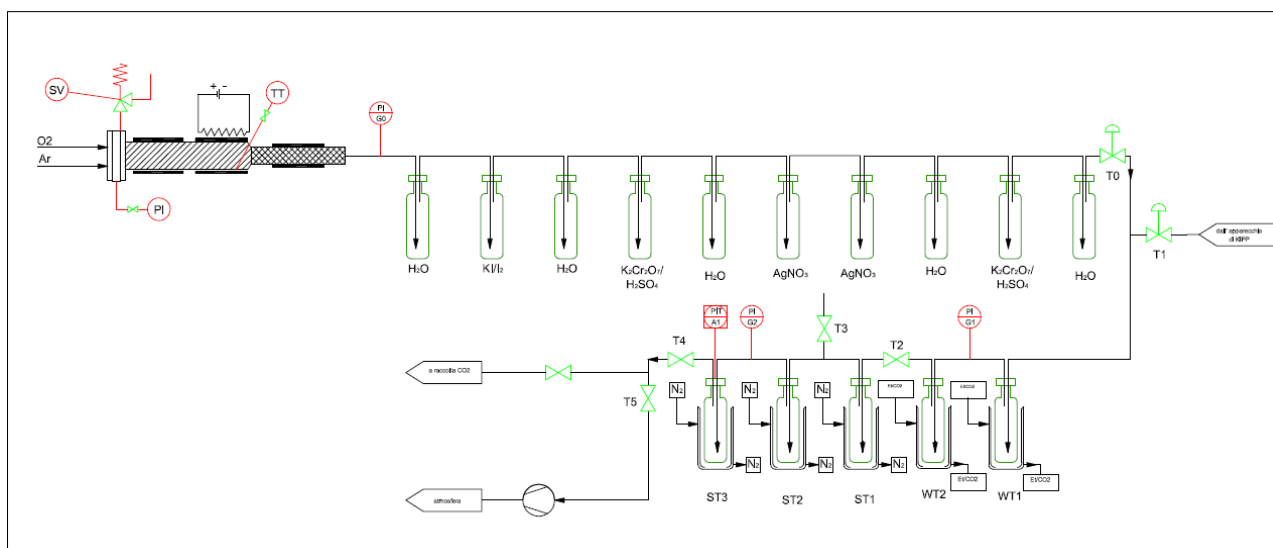


Figura 21. Schema dell'impianto per la sintesi e la purificazione della CO₂

La CO₂ così prodotta direttamente dall'*apparecchio di Kipp* o dal *reattore di combustione* e successive trappole chimiche, subisce un ulteriore passaggio di purificazione mediante trappole criogeniche raffreddate con miscela frigorifera di ghiaccio secco ed alcool etilico (WT alla temperatura di -78°C) per la cattura dell'umidità e trappole criogeniche raffreddate con azoto liquido (ST alla temperatura di -196°C) raffreddate con azoto liquido per la raccolta della CO₂ in forma condensata.

La CO₂ così prodotta e purificata viene successivamente convogliata in un sistema di raccolta.

b. Sintesi di acetilene (C₂H₂)

L'impianto per la sintesi dell'acetilene è schematicamente illustrato in Figura 22.

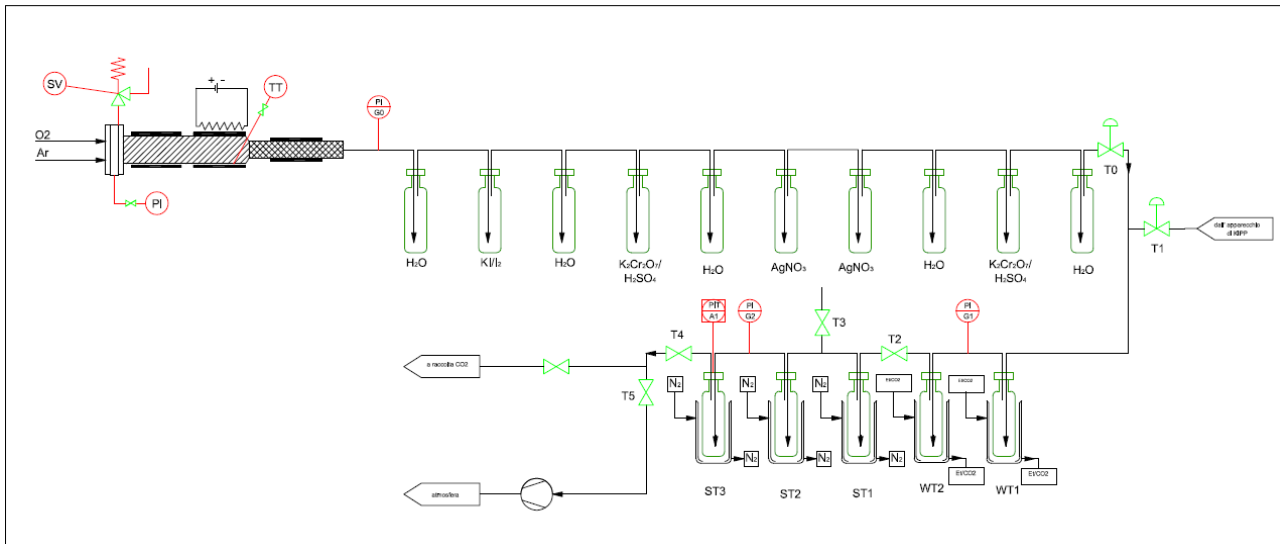


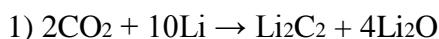
Figura 22. Schema dell'impianto per la sintesi dell'acetilene.

La CO₂ prodotta dallo step precedente viene raccolta in una trappola criogenica (CF1) ed in seguito lasciata espandere in palloni di raccolta da 5 litri ciascuno. I palloni sono costruiti in vetro pirex e la pressione al loro interno non deve superare il valore di 1-1.4 Bar; per motivi 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 poi trasferita all'interno di un reattore in superlega austenitica 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).

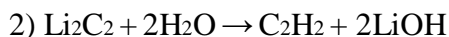
Il reattore è chiuso mediante una flangia in inox avente un oblò in quarzo alloggiato sulla parte esterna. Le tenute reattore/flangia sono assicurate da O-ring in Viton mediante un sistema di serraggio con viti. Nell'interfaccia flangia/oblò è sempre presente O-ring in Viton, ma in questo caso l'oblò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

Il litio metallico all'interno del reattore è in seguito portato alla temperatura di 600 °C (controllata mediante termocoppia) fino a fusione completa e fatto reagire lentamente con il campione sotto forma di CO₂ gassosa per la produzione di carburo di litio (Li₂C₂) secondo la reazione:



La pressione all'interno del reattore è mantenuta nell'intervallo 0.6-0.8 Bar e in caso di valori di pressione superiori a quella atmosferica (causati 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:



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 22.

c. Sintesi e raccolta di benzene (C₆H₆)

La linea per la sintesi e la raccolta del benzene è schematicamente rappresentata in Figura 23.

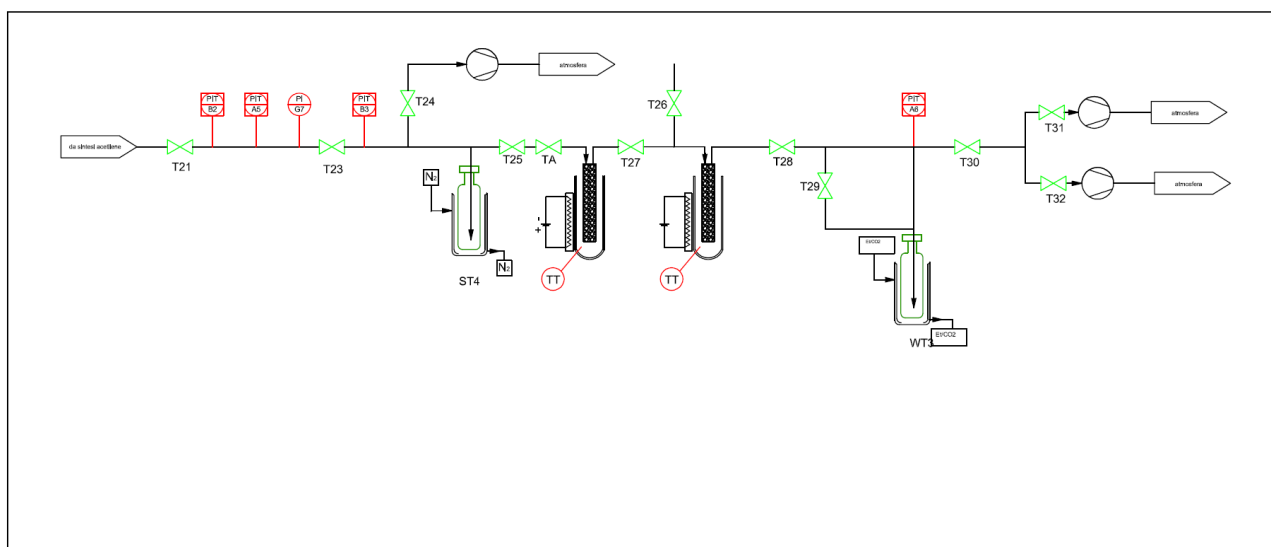
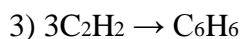


Figura 23. Schema della linea per la sintesi e raccolta del benzene

Dalle trappole criogeniche, l'acetilene viene fatto espandere nel pallone di raccolta CF2 e 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).



Al termine della reazione di adsorbimento sul catalizzatore, la canna di catalisi contenente il benzene viene posizionata all'interno del forno F5 (Figura 15) e riscaldata progressivamente sotto vuoto per consentire il rilascio e l'estrazione del benzene prodotto. La raccolta del benzene avviene nella trappola criogenica CF4 costituita da un'ampolla in vetro Pyrex raffreddata alla temperatura della miscela frigorifera ghiaccio secco-etanolo. 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 viene inevitabilmente raccolto durante il processo e che potrebbe interferire nelle successive misure di scintillazione in cui attualmente, sono misurabili sia gli α che i β emettitori. Segue poi la misura diretta del ^{14}C nel benzene sintetizzato in LSC come dettagliato successivamente in questo paragrafo.

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 effettua una pulizia più grossolana con un sistema di pompa a secco Scroll fino a raggiungere una pressione dell'ordine 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.

L'ampolla contenente il benzene (chiusa con tappo in vetro e relativo anello O-ring in Viton) viene trasferita sotto cappa con il benzene ancora congelato per minimizzare eventuali perdite di campione. Il benzene, una volta fuso, viene trasferito in fiale per scintillazione in 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 PTFE 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 e addizionato di una percentuale pari all'1.7% (in peso) di attivatore (Butyl PBD, Acros Organics). Le fiale in teflon chiuse col tappo a tenuta vengono infine trasferite per l'analisi in un contatore a scintillazione liquida.

3.4. Impianto per l'analisi del radiocarbonio mediante metodo dell'assorbimento diretto della CO_2

L'impianto realizzato nell'ambito della presente sperimentazione e schematizzato in Fig.24, risulta costituita da:

- un pallone da 5 l in vetro pyrex per lo stoccaggio della CO_2 ;
- trappole criogeniche in vetro pyrex aventi una capacità complessiva pari a circa 1.8 l per il trasferimento della CO_2 dal pallone di stoccaggio alla linea per l'assorbimento;
- ingresso per la CO_2 mediante tubo in Tygon® ad alto vuoto e attacco alla pompa da vuoto a secco di tipo Scroll;
- sensori (manometro a orologio e Pirani) e trasduttore per il controllo della pressione (modello Ampere P121-431-331; 0-1.6 bar assoluti)
- trappola da circa 100 ml in vetro pyrex come ulteriore capacità per la fase finale di assorbimento;
- fiala in PTFE ad alta densità avvitata direttamente alla linea contenente il sorbente per la CO_2 .

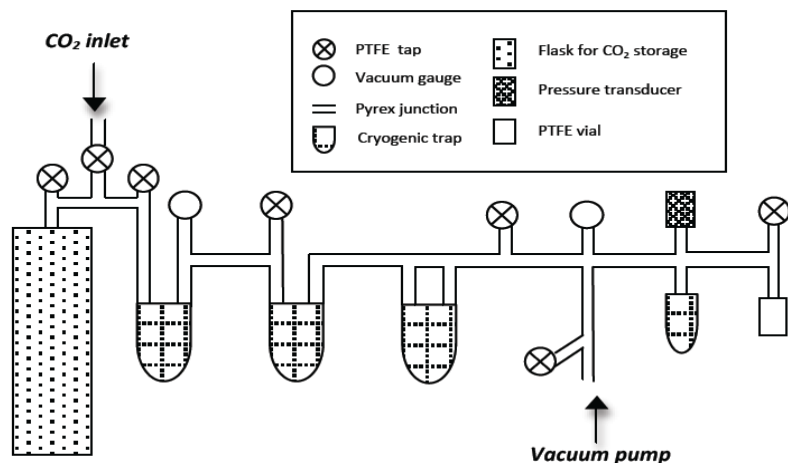


Figura 24. Prototipo linea di assorbimento diretto della CO₂ per l'analisi del radiocarbonio in LSC

Tutti i componenti della linea sono stati appositamente pianificati in fase di progettazione dell'impianto e realizzati in vetro pyrex per poter sostenere le temperature dell'azoto liquido (77 K). L'intero sistema è modulabile e costituito da componenti di piccole dimensioni, facilmente pulibili e sostituibili in caso di rottura, collegati tra loro mediante raccordi standard di tipo Rotulex™ 29/15 o 19/9.

La definizione della procedura per la reazione di assorbimento della CO₂ e l'analisi del radiocarbonio è stata oggetto della sperimentazione condotta in questo studio e verrà approfondita nella sezione "Risultati".

I materiali di riferimento utilizzati sono il marmo di Carrara come *background* e lo standard secondario di zucchero fornito dall'IAEA (IAEA-C6, ANU Sucrose) come *standard moderno* avente un valore di pMC certificato pari a 150.6 ± 0.1 .

I reattivi utilizzati per la cattura della CO₂ sono il Carbosorb E® (Perkin Elmer) e 3-metossi-propilammina (Acros Organics; purezza > 95% in peso). La formulazione finale del cocktail prevede l'aggiunta di una piccola aliquota di metanolo (Carlo Erba, 99.9%) e del relativo liquido scintillante (Permafluoro E+®, Perkin Elmer) e successiva omogeneizzazione mediante bagno ad ultrasuoni (Sonica S3, Soltec).

3.5. Sperimentazione sui liquidi ionici

I liquidi ionici testati e reperiti presso Sigma-Aldrich sono: [BMIM][PF₆] (purezza ≥ 97%), [BMIM][TFSI] (purezza ≥ 98%) e [(Oet)₂Im][NTF₂] (non si hanno informazioni in merito; sostanza in fase di sperimentazione). Tali materiali sono stati analizzati in LSC in miscela con alcuni dei più comuni scintillatori commerciali (Permafluoro E+® e Ultima Gold AB®, Perkin Elmer) ed in presenza di sorgenti certificate (materiale di riferimento standard 0146 per ¹⁴C, Amersham

Laboratories). Per questa sperimentazione sono state utilizzate fiale da 20 ml in vetro a basso contenuto di potassio (Perkin Elmer).

I liquidi ionici [BMIM][PF₆] e [BMIM][TFSI] sono stati poi analizzati in presenza di diverse quantità di attivatore butil-PBD (Acros Organics, grado scintillazione) disciolto in xilene (Sigma Aldrich, grado analitico). Per questa sperimentazione sono state utilizzate fiale da 20 mL in PTFE con tappo in rame (Perkin Elmer).

Le prove di solvatazione della CO₂ sui liquidi ionici sono state condotte su un impianto, appositamente realizzato nell'ambito di questa sperimentazione, in grado di sostenere in sicurezza pressioni fino a 35 bar. Il sistema realizzato e schematizzato in Fig.25, presenta le seguenti caratteristiche tecniche:

- utilizzo di acciaio inossidabile 316 come materiale per la costruzione del sistema in grado di garantire un'eccellente resistenza chimica
- utilizzo di raccordi standard di tipo VCR™, PNEURO™ e ROTULEX™ per interfacciare i diversi componenti
- utilizzo di valvole a diaframma del tipo 6LV-DFMR8-GR (Swagelok)™ in grado di garantire resistenza chimica e versatilità di pressioni e temperature di utilizzo

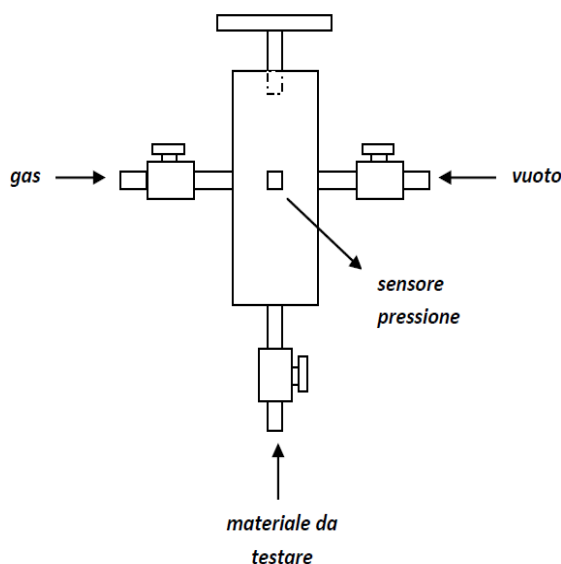


Figura 25. Schema dell'impianto per prove di assorbimento in pressione

Le prove di assorbimento sui liquidi ionici riportate nella sezione "Risultati" sono state effettuate utilizzando tale impianto.

3.6. Analisi in LSC

Tutte le analisi in scintillazione liquida condotte nell'ambito di questo studio sono state effettuate mediante contatore a basso fondo di tipo Quantulus® 1220 (Perkin Elmer).



Figura 26. Contatore ad ultra-basso fondo Quantulus® 1220

L'impostazione del protocollo di misura segue le condizioni "quasi-simultanee" proposte da Gupta e Polach nel 1985 basate sull'analisi di un numero di fiale variabile da 5 a 10 comprendenti sia i campioni che gli standard (è opportuno mantenere il numero più basso possibile di fiale per limitare il tempo di permanenza dei campioni in condizioni ambientali e l'eventuale perdita di vapori del cocktail organico caratterizzata da notevole tensione di vapore particolarmente rilevante per il benzene, con conseguente deterioramento del campione). Ogni fiala è sottoposta ad un doppio conteggio:

- I) conteggio della durata di 2 minuti: conteggio del campione rispetto allo standard esterno di ^{226}Ra e generazione del relativo spettro (codificato come S) per la valutazione del parametro di *quenching* SPQ, ovvero il canale al di sotto del quale sono registrati il 99% dei conteggi della radiazione gamma
- II) conteggio di 60 minuti: conteggio effettivo del campione espresso in CPM (Counts Per Minutes) - misura dell'attività

Il protocollo prevede la ripetizione di questa sequenza di misura per diversi cicli in modo da contare ogni fiala per un tempo sufficientemente lungo e nelle medesime condizioni di misura; in questo modo è possibile controllare eventuali fluttuazioni nell'elettronica e anomalie strumentali.

Il protocollo di misura utilizzato per tutte le analisi di radiocarbonio è uno "*special setup*" caratterizzato dai seguenti parametri:

MCA	INPUT	TRIGG.	INHIBIT	MEMORY SPLIT
1	LRSUM	L*R	PAC	G
2	GSUM	G		L*R
PULSE COMPARATOR LEVEL = 1 (94)				
COINCIDENCE BIAS (L/H) = H				

Tabella 9. Parametri caratteristici del protocollo di analisi utilizzato per la misura del ^{14}C nel laboratorio ENEA

Il significato di questa scelta è che per ogni ciclo di conteggio i dati vengono distribuiti su due differenti multicanali. Nel multicanale 1 i primi 1024 canali saranno relativi ai conteggi in coincidenza tra i due fototubi che “guardano” la fiale in anticoincidenza con i conteggi nella guardia e i secondi 1024 saranno relativi ai conteggi nella fiale in coincidenza con la guardia. Nel multicanale 2 i primi 1024 canali saranno relativi ai conteggi nella guardia in anticoincidenza e i secondi 1024 a quelli in coincidenza.

Viene impostato un bias alto ed un valore di PCL (Pulse Comparator Level) pari a 1 nel caso di fiale contenenti cocktail con ammine, pari a 94 nel caso delle fiale contenenti benzene. Tale parametro confronta l’altezza relativa degli impulsi registrati nel fototubo destro e sinistro: un valore di PCL pari a 1 significa che non viene effettuato alcun controllo, un valore pari a 94 significa che vengono rigettati gli impulsi la cui differenza è superiore a circa il 75% (vengono scartati i conteggi generati per effetto Cherenkov nel vetro di uno dei due fototubi). In questo modo per ogni singolo conteggio vengono prodotti due file: il primo (del tipo Q010101N.001) contiene i conteggi registrati sulla fiale e sulla guardia mettendo in sequenza i 2048 canali del primo multicanale e i 2048 del secondo, mentre il secondo (del tipo Q010101S.001) contiene i conteggi registrati rispetto alla sorgente esterna.

I tempi di conteggio utilizzati sono piuttosto lunghi per poter raccogliere un numero di dati sufficientemente significativi dal punto di vista statistico e pari a 600 minuti complessivi (10 cicli dalla durata di 60 minuti ciascuno, cumulabili a fine sequenza) nel caso del metodo dell’assorbimento diretto e 1000-5000 minuti nel caso del metodo del benzene.

Le finestre di misura ottimali per il ^{14}C (ROI: Region Of Interest) sono state determinate nell’ambito della sperimentazione condotta per quanto riguarda il metodo dell’assorbimento diretto. Nel caso del metodo del benzene le diverse fiale a seconda della quantità di benzene prodotto e della geometria utilizzata risultano invece già caratterizzate dal gruppo di ricerca ENEA ed i relativi valori sono riportati in Tab.10.

Geometria fiala	ROI
1 ml	150-400
2 ml	152-404
3 ml	152-408
4 ml	186-500
5 mL	195-508

Tabella 10. Finestre ottimali per la misura del ^{14}C con il metodo del benzene corrispondenti alle diverse geometrie utilizzate (fiale in teflon con tappo in rame e relative guarnizioni)

Per quanto riguarda la sperimentazione condotta sui liquidi ionici, i cocktail sono stati analizzati utilizzando i protocolli standard forniti dal programma di gestione del Quantulus (β ad alta energia). Al fine di studiare e valutare le proprietà di trasmissione della luce alcune analisi sono state tuttavia condotte aumentando il tempo di esposizione alla sorgente esterna di ^{226}Ra fino a 5 minuti.

3.7. Analisi complementari alla misura del radiocarbonio

La percentuale di carbonio presente nel campione è stata determinata secondo il metodo di Dumas, noto anche come "metodo di combustione dinamica flash", tramite analizzatore elementare EA 1108 della Ditta "Fisions Instruments".

Il campione da analizzare viene pesato (quantità dell'ordine del mg o meno), posto in una capsula di stagno e sistemato sull'autocampionatore dello strumento. Il campione, sotto flusso di elio, viene poi trasferito all'interno di un reattore verticale mantenuto a $1030\text{ }^\circ\text{C}$, dove avviene la combustione istantanea tramite istantaneo arricchimento di ossigeno. L'elevata temperatura garantisce l'ossidazione totale di qualsiasi forma di sostanza organica presente nel campione.

La combustione viene poi resa quantitativa tramite passaggio della miscela di gas attraverso un catalizzatore di ossidazione. I gas prodotti vengono quindi convogliati su di un letto di fili di rame metallico (colonna a $750\text{ }^\circ\text{C}$) per la rimozione dell'ossigeno gassoso in eccesso e la riduzione degli ossidi di azoto ad azoto molecolare; successivamente una colonna cromatografica separa ed eluisce i singoli componenti sotto forma di CO_2 ed N_2 . Un rivelatore a conducibilità infine genera un segnale elettrico proporzionale alla concentrazione dell'elemento che si desidera determinare.

In ogni sequenza di analisi i campioni incogniti da analizzare vengono intervallati da campioni di fondo (la sola capsula di stagno vuota) e da campioni standard (la medesima capsula di stagno con all'interno composti chimici contenenti quantità stechiometriche note dell'elemento da determinare). Lo strumento per quanto riguarda il carbonio è stato tarato rispetto allo standard di acido benzoico; di seguito è riportato un esempio di curva di calibrazione.

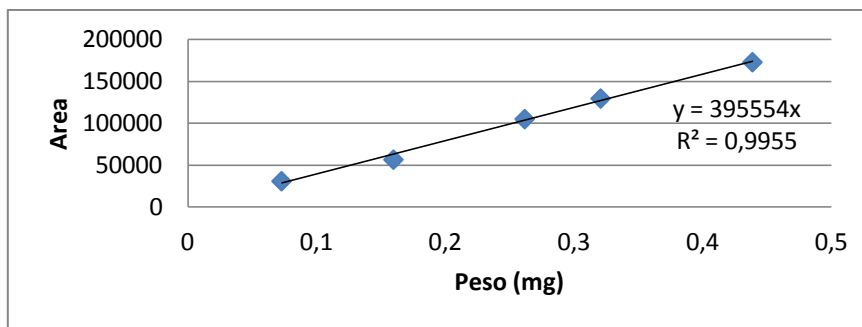


Figura 27. Retta di calibrazione per il carbonio utilizzando come standard di riferimento l'acido benzoico

Il valore di $\delta^{13}\text{C}$ è stato invece determinato mediante spettrometro di massa per isotopi stabili di tipo IRMS a flusso continuo (Hydra 20/20) combinato all'unità di combustione (ANCA GSL), concettualmente simile a quello utilizzato negli analizzatori elementari, della ditta "PDZ Europa" ora "SerCon" (Crewe, Cheshire UK); il sistema è quindi denominato EA-IRMS (Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometry).

Un aliquota del campione da analizzare precedentemente essiccato e dei materiali di riferimento viene posta all'interno di capsule di stagno nell'apposito campionatore automatico. I campioni sono fatti cadere in una colonna di quarzo contenente ossido di cromo (Cr_2O_3), fili ossidati di rame e lana di argento per la rimozione dello zolfo. La temperatura della colonna di ossidazione è mantenuta a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in un ambiente ricco di ossigeno. I gas prodotti (NO_x , H_2O , e CO_2) sono successivamente trasportati da un flusso di elio attraverso una seconda colonna contenente fili di rame riducente alla temperatura di $600\text{ }^\circ\text{C}$, dove avviene la riduzione degli ossido di azoto ad azoto (N_2) e la rimozione dell'ossigeno in eccesso. La rimozione dell'acqua avviene invece mediante una colonnina a temperatura ambiente contenente perclorato di magnesio. Una colonna gas-cromatografica, ad una temperatura di circa $60\text{ }^\circ\text{C}$, separa infine N_2 e CO_2 . I gas vengono successivamente ionizzati ed accelerati in una camera dove la presenza del campo magnetico permette la separazione in base al rapporto massa/carica, in quanto ioni con carica uguale e massa differente percorrono traiettorie differenti verso i rivelatori.

Il sistema è stato tarato mediante analisi di materiali standard certificati a rapporto isotopico noto, presenti ed identificati come tali in ogni sequenza di analisi (L-Glutamic acid, USG40).

3.8. Trattazione statistica e convenzioni nell'analisi del ^{14}C

La trattazione statistica degli spettri forniti dal Quantulus viene effettuata mediante un software sviluppato dal gruppo di ricerca ENEA per questa specifica applicazione al fine di standardizzare le procedure, semplificare l'analisi dei dati, rendere controllabile l'intero processo di analisi. Le analisi di radiocarbonio prevedono infatti una serie di passaggi analitici e di valutazioni strumentali complesse che possono essere, in ogni passaggio, fonte di errore; da quello più banale dello scambio di campioni o di dati fino all'errore di valutazione nella fase di trattazione statistica.

La prima fase del processo prevede un trattamento grezzo dei dati mediante un software realizzato in Qbasic in modo tale da poter operare nello stesso computer di gestione delle misure del Quantulus basato sul vecchio sistema operativo MS-DOS.

Il software riconosce le directory di analisi (codificate in modo diverso a seconda del metodo utilizzato) ed i campioni presenti in ciascuna sequenza ed interroga l'operatore mediante una schermata interattiva relativamente al tipo di campione, al committente, al peso del campione (nel caso del benzene) o della CO₂ (nel caso dell'assorbimento diretto) presente in fiala, alle finestre di interesse per l'analisi dei conteggi.

Ricevuti i dati di input il sistema opererà automaticamente con la seguente sequenza per ogni campione da analizzare:

- 1) Lettura dei dati nominali di background e standard dai file nominal.txt presente nella directory del software su disco;
- 2) Ricerca dei files relativi alla sorgente esterna per il calcolo del parametro di quenching SQP;
- 3) Analisi della distribuzione statistica dei parametri SQP mediante calcolo della media e della relativa deviazione standard e verifica secondo il criterio di Chauvenet dell'eventuale scostamento anomalo dei valori dalla media;
- 4) Somma di tutti gli spettri in un unico spettro (con estensione .000) e calcolo del valore medio di SQP che verrà memorizzato e riportato nel file di output unitamente all'eventuale segnalazione dell'avvenuto superamento dei limiti di Chauvenet con l'indicazione del file anomalo;
- 5) Ricerca dei files relativi ai conteggi nella fiala e calcolo dei conteggi all'interno della finestra di interesse impostata nel file nominal oppure modificata in fase di richiesta dati di input;
- 6) Analisi della distribuzione statistica dei conteggi mediante calcolo della media e della relativa deviazione standard e verifica secondo il criterio di Chauvenet dell'eventuale scostamento anomalo dei valori dalla media;
- 7) Somma di tutti gli spettri in un unico spettro e calcolo del valore medio di conteggio che verrà memorizzato e riportato nel file di output unitamente all'eventuale segnalazione dell'avvenuto superamento dei limiti di Chauvenet con l'indicazione del file anomalo. Per quanto riguarda gli errori, verranno riportati in output sia lo "standard error" calcolato assumendo la distribuzione dei conteggi dei diversi spettri come gaussiana sia l'errore calcolato nel file somma secondo la statistica poissoniana. Il confronto tra i due tipi di errore permette un controllo della statistica dell'analisi effettuata in quanto in assenza di anomalie ed in presenza di un numero di conteggi congruo i due errori tendono sostanzialmente a coincidere;
- 8) Creazione all'interno della directory di misura del file di output con il resoconto dell'analisi e di "maschere" utilizzabili con i comuni software di analisi commerciali (Office™ e Origin™).

La seconda fase del processo prevede invece un'analisi più approfondita dei dati per ricavare l'informazione utile associata alla misura del ¹⁴C espressa come attività, età o percentuale di biocarbonio. Tale analisi viene effettuata utilizzando i comuni software di analisi dati (Excel™) e di visualizzazione grafica (Origin™) utilizzabili con qualunque sistema operativo svincolando così l'analisi dal solo sistema MS-DOS.

Nel file Excel™ vengono importati innanzitutto i dati prodotti nel file di output dalla trattazione statistica degli spettri. I successivi calcoli matematici tengono conto delle convenzioni adottate

internazionalmente sul *reporting* dei dati relativi al radiocarbonio [Stuiver and Polach, 1977; Mook and Van der Plicht, 1999] e prevedono i seguenti passaggi:

- Sottrazione dei conteggi di *background* (relativi alla medesima finestra di misura in canali/energia) per il calcolo dei CPM netti
- Normalizzazione del valore ai grammi di carbonio (92% del peso del benzene o 27% del peso della CO₂ assorbita)
- Conversione dei CPM misurati in DPM (Disintegration Per Minutes) tramite moltiplicazione per l'efficienza complessiva del processo misurata rispetto allo standard di riferimento ad attività nota

$$\% \text{efficienza} = \frac{CPM}{DPM} \cdot 100$$

- Calcolo dell'*attività assoluta specifica* del campione indicata come ¹⁴A ed espressa in DPM/gC:
- Correzione per il frazionamento isotopico e calcolo dell'*attività convenzionale* A_{SN} utilizzando il valore di δ¹³C del campione misurato sperimentalmente o stimato sulla base dei dati di letteratura. Per convenzione l'attività dei campioni viene normalizzata al valore di δ¹³C = -25 ‰ che è il valore postulato medio del legno terrestre [Stuiver e Polach, 1977].

$$A_{SN} = 14A \left(1 - \frac{2(25 + \delta^{13}C)}{1000} \right)$$

- Calcolo dell'*età radiometrica convenzionale* secondo l'equazione del decadimento radioattivo assumendo la concentrazione atmosferica di ¹⁴C costante in tutti i tempi passati e considerando come valore di emivita quello inizialmente calcolato da Libby e pari a 5568 anni. L'età (t) riferita al 1950 che rappresenta l'anno di riferimento (0 BP) risulta quindi data dall'espressione:

$$t = -8033 \cdot \ln \left(\frac{A_{sn}}{A_{on}} \right)$$

dove AON rappresenta il 95% dell'attività dello standard primario di radiocarbonio (AOX riferita ad uno specifico batch di acido ossalico derivante da barbabietole da zucchero fornito dal National Bureau of Standards, HOx1-SRM 4990 B) normalizzata al valore di δ¹³C = -19 ‰ rispetto a PBD.

$$A_{ON} = 0.95A_{OX} \left(1 - \frac{2(19 + \delta^{13}C)}{1000} \right)$$

Tale attività se riferita al 1950 fornisce l'*attività standard assoluta internazionale* (AISA) di un legno di quercia del 1890 e pari a 13.56 ± 0.07 DPM per grammi di carbonio corrispondenti a 0.226 ± 0.001 Bq /g C [Stuiver e Polach, 1977]:

$$A_{abs} = A_{ON} e^{\lambda(y-1950)} \quad \text{dove} \quad \lambda = \frac{1}{8267} y^{-1}$$

- Calcolo della *percentuale del carbonio moderno* rapportando l'attività del campione corretta per il frazionamento isotopico e riferita al 1950 per eliminare il contributo del ^{14}C antropogenico (l'attuale valore del ^{14}C atmosferico nel periodo post-bomba è pari a 105 pMC con conseguente fattore correttivo di 0.95) all'attività standard assoluta internazionale [ASTM D6866]:

$$\text{pMC} = \left(\frac{A_{sn} * 0.95}{A_{on}} \right) * 100$$

- Nel caso di datazioni archeologiche, eventuale calcolo dell'età reale del campione mediante interpolazione su curve di calibrazione aggiornate (IntCal13) utilizzando il programma commerciale OxCalTM 4.2²³.

Il calcolo degli errori associati segue le leggi della distribuzione di Poisson per quanto riguarda i conteggi radiometrici e le leggi di propagazione degli errori secondo la statistica Gaussiana per quanto riguarda le successive elaborazioni. L'errore associato alla misura strumentale della radioattività viene quindi calcolato come radice quadrata dell'area netta del conteggio di un dato radionuclide ottenuta con l'opportuna strumentazione [L'Annunziata, 2003]; l'incertezza viene poi propagata tenendo conto di tutti i calcoli e le correzioni necessarie all'espressione del dato finale come attività assoluta specifica (^{14}A), età radiometrica convenzionale o calibrata, percentuale di carbonio moderno (pMC).

²³ <https://c14.arch.ox.ac.uk>

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1. Realizzazione impianto per l'analisi del radiocarbonio mediante metodo dell'assorbimento diretto della CO₂

4.1.1. Prove preliminari di assorbimento della CO₂

La reazione tra CO₂ ed ammine è stata inizialmente studiata e sperimentata mediante prove preliminari utilizzando l'impianto già esistente nel laboratorio ENEA per l'analisi del radiocarbonio con il metodo tradizionale della sintesi del benzene, con particolare riferimento alla procedura di produzione, purificazione e raccolta della CO₂. Oggetto di questa prima sperimentazione è stata la verifica dell'efficienza della procedura ed in particolare della capacità di cattura del sorbente mediante esperimenti utili a caratterizzare ed individuare i parametri in grado di influenzare maggiormente il processo di cattura.

La prima fase del lavoro ha quindi previsto un'attenta indagine bibliografica per individuare le caratteristiche e la composizione ottimale del cocktail di cattura e scintillazione. Il cocktail deve contenere un sorbente chimicamente affine alla CO₂ e un liquido scintillante in grado di convertire l'energia del decadimento radioattivo in segnale luminoso poi amplificato da fotomoltiplicatori e rilevato dal detector. I sorbenti attualmente utilizzati nei metodi di assorbimento diretto sono a base di ammine che reagiscono ed "intrappolano" la CO₂ sotto forma di carbammato; il sorbente amminico attualmente più utilizzato è una 3-metossi-propilammina (Carbosorb E) in miscela con un liquido scintillante organico a base di pseudo cumene (Permafluoro E+). Noakes et al. utilizzano efficacemente la miscela Carbosorb E e Permafluoro E in rapporto 1:1 e riportano come 1 l di CO₂ sia la quantità massima assorbita in 10 ml di Carbosorb E prima dell'aggiunta del liquido scintillante; Woo et al. individuano il raggiungimento della saturazione di 10 ml di Carbosorb E con 2.35 g di CO₂ assorbita. Anche Horvatinc'ic'et al. riportano risultati promettenti ed in particolare individuano le performance migliori del cocktail in una miscela costituita da 10 ml di Carbosorb E e 10 ml di Permafluoro E in grado di assorbire 2.15 g di CO₂ (pari a 0.6 g di C).

Sulla base di queste indicazioni le prove preliminari sono state effettuate utilizzando la composizione del cocktail maggiormente riportata in letteratura, ovvero Carbosorb E e Permafluoro E+ in miscela 1:1 per un volume totale di 20 ml. Tali prove sono state effettuate direttamente sul cocktail all'interno di un'ampolla collegata alla linea (il punto di collegamento è rappresentato in Fig.28) nella quale viene fatta gorgogliare la CO₂; la verifica dell'avvenuta reazione viene determinata mediante analisi gravimetrica. In questa prima sperimentazione non si è prestata attenzione alla fase finale di conteggio ed analisi in LSC e si è quindi utilizzata indifferentemente CO₂ marcata o non marcata con radiocarbonio a seconda delle esigenze e della disponibilità del laboratorio. Obiettivo primario è infatti lo studio della reazione di cattura della CO₂ nel cocktail e la definizione di una procedura operativa in grado di garantire rese elevate e riproducibili; valutazioni in merito alla fase finale di analisi e conteggio in LSC verranno affrontate in un secondo momento.

La procedura utilizzata prevede l'inserimento del cocktail all'interno dell'ampolla, successivamente tappata con il relativo raccordo di collegamento alla linea, in atmosfera protetta di argon mediante

l'utilizzo di una *glove box* per minimizzare l'eventuale contaminazione da parte della CO₂ atmosferica. L'intero sistema viene poi pesato, prima e dopo la reazione, per determinare la quantità di CO₂ assorbita per via gravimetrica. La reazione viene effettuata espandendo e convogliando, mediante regolazione con un rubinetto, la CO₂ inizialmente conservata all'interno dei palloni di stoccaggio nell'ampolla contenente il cocktail, precedentemente evacuata. La presenza di un trasduttore di pressione consente il monitoraggio della pressione di lavoro (CO₂ pura) così come il procedere della reazione in tempo reale.



Figura 28. Sezione dell'impianto ENEA per l'analisi del radiocarbonio dedicata allo stoccaggio della CO₂ (4 palloni aventi ciascuno capacità volumetrica di 5 l); la freccia indica il punto di collegamento utilizzato per le prove preliminari di assorbimento diretto

In base alla quantità di CO₂ disponibile, sono state effettuate prove di assorbimento a diverse pressioni di CO₂ utilizzando un volume di circa 5 L; in Tab.11 ne sono riportati alcuni esempi.

Gli esperimenti effettuati facendo avvenire la reazione ad una pressione prossima a quella atmosferica non hanno dato tuttavia esito positivo; non è stata osservata alcuna diminuzione nella pressione di CO₂ né aumento della massa del cocktail. Gli esperimenti successivi effettuati a pressioni leggermente superiori a quella atmosferica hanno invece mostrato segnali incoraggianti fino a raggiungere, in alcuni casi, livelli prossimi alla saturazione completa del reattivo. La capacità di cattura della CO₂ da parte di un'ammina primaria presenta infatti un valore di frazione molare pari a 0.5 (mol CO₂ / mol ammina); la quantità di reattivo utilizzato (10 ml di Carbosorb E equivalenti a circa 8.7 g e 98 mmol di 3-metossi-propilammina) consente quindi in condizioni di resa chimica o saturazione pari al 100% la cattura massima di 48 mmol di CO₂ corrispondenti ad un aumento di peso pari a 2.11 g.

P CO ₂ di lavoro (bar)	Assorbimento CO ₂ (g)	Saturazione (%)
0.88	0.01	0
1.03	0.52	25
1.12	1.02	48
1.28	2.03	96
1.40	1.97	93

Tabella 11. Risultati delle prove preliminari di assorbimento di CO₂ effettuate a diverse pressioni di lavoro

Le prime prove effettuate hanno subito messo in luce la difficoltà ad operare in condizioni di vuoto a causa dell'elevata volatilità del cocktail; l'aumento di pressione registrato sul sensore indica infatti come la miscela evapori fino a raggiungere l'equilibrio coi vapori a pressione atmosferica con conseguente perdita di materiale e rischio di errore nella successiva analisi gravimetrica. Lo svilupparsi di tali vapori crea probabilmente un battente che rende difficile il contatto superficiale tra componente gassosa e liquido e porta alla necessità di operare in condizioni di leggera sovrappressione per innescare il processo.

Questa prima sperimentazione ha quindi fornito valutazioni e informazioni interessanti, in particolare:

1. la verifica del possibile assorbimento di CO₂ sul reattivo e nello specifico la possibilità di raggiungere la saturazione (grammi di CO₂ assorbita consistenti con i grammi teorici indicati nelle specifiche del prodotto);
2. la possibilità di seguire l'andamento della reazione sia visibilmente (la reazione è veloce ed immediata, si sviluppano vapori bianchi e l'ampolla si scalda essendo il processo esotermico) sia strumentalmente (diminuzione progressiva di pressione su trasduttore con l'avanzamento della reazione);
3. l'impossibilità di lavorare sotto vuoto a causa dell'elevata pressione di vapore e quindi l'importanza di un bagno raffreddante del cocktail, non solo per favorire il processo di assorbimento esotermico, ma anche per limitare l'evaporazione del reattivo che renderebbe il peso non riproducibile né efficace;
4. la necessità di lavorare a pressioni leggermente superiori a quella atmosferica per innescare la reazione di assorbimento e favorire il contatto superficiale tra componente gassosa e liquido di cattura.

Quest'ultimo punto nello specifico è di fondamentale importanza in quanto determina la buona riuscita o meno della reazione ed ha permesso di individuare la pressione come parametro chiave del processo. Le condizioni di pressione di lavoro, con il sistema disponibile, sono tuttavia limitate all'intervallo 1-1.5 bar per prevenire il possibile rischio di rottura del vetro dei componenti della linea non in grado di sostenere condizioni di pressione superiori. Tale intervallo di lavoro sarebbe sufficiente a garantire la condizione di assorbimento fino a saturazione; la saturazione teorica del sorbente si raggiungerebbe, infatti, con una pressione di CO₂ su un volume di 5 l pari a 0.23 bar alla temperatura standard di 298.15 K. Tuttavia il sistema attuale, avendo a disposizione solo palloni di raccolta ad elevato volume per lo stoccaggio della CO₂, richiederebbe grandi quantitativi di gas per

verificare la condizione di sovra-pressione necessaria all'innesco della reazione di assorbimento. Questo da un lato limita la possibilità di effettuare ulteriori sperimentazioni in quanto richiede il pretrattamento e la combustione di quantità discrete di campione con conseguente dispendio di tempi e costi e dall'altro vanifica uno dei vantaggi del metodo, ovvero la necessità di una minor quantità di campione.

Questa fase sperimentale iniziale ha consentito quindi non solo di fare esperienza con un sistema complesso in cui sia processi chimici che chimico-fisici legati a fasi eterogenee prevedono la gestione di fasi gassose e vapore in condizioni controllate (sistemi a tenuta), ma anche di stabilire l'inadeguatezza della linea di lavoro disponibile per questo tipo di applicazione e la conseguente necessità di progettare e realizzare una linea impiantistica "ad hoc" per proseguire in condizioni adeguate la sperimentazione sull'assorbimento della CO₂.

4.1.2. Progettazione e realizzazione dell'impianto

Un'ulteriore ricognizione della bibliografia di settore mette in luce la disponibilità di diverse soluzioni impiantistiche per la produzione e la raccolta della CO₂ ed il successivo sistema di trasferimento al mezzo di cattura. Il principale ostacolo riscontrato da tutti gli autori riguarda la messa a punto di un sistema in grado di garantire la raccolta quantitativa di CO₂ tale da permettere il raggiungimento della saturazione del reattivo (quantità di CO₂ determinata mediante analisi gravimetrica o misura della pressione residua consistente con quanto atteso a livello teorico) nel più corto tempo possibile. Per raggiungere questo obiettivo alcuni autori ricorrono all'utilizzo di sistemi chiusi in atmosfera inerte con l'utilizzo di pompe di ricircolo o all'uso di contenitori plastici flessibili in grado di mantenere la pressione costante all'interno del sistema [Leaney et al. 1994; Molnár et al. 2006; Varlam et al. 2007].

Le conoscenze acquisite dalle prove preliminari hanno permesso di individuare i parametri chiave necessari alla progettazione di un sistema dedicato all'assorbimento diretto della CO₂ sia in termini di capacità volumetriche che di esigenze operative. In particolare il sistema dedicato deve avere i seguenti requisiti:

- Pallone di raccolta ad elevato volume per lo stoccaggio a bassa pressione ed in condizioni di sicurezza di quantitativi discreti di CO₂ sufficienti a garantire diverse repliche di analisi;
- Sistema a minor volume e possibilmente frazionabile (con la possibilità cioè di selezionare volumi diversi a seconda della quantità di campione disponibile e della pressione voluta) per il trasferimento del quantitativo di CO₂ sufficiente a reagire stechiometricamente col reattivo, considerando la necessità di una leggera sovra-pressione (> 1 bar) per innescare la reazione;
- Introduzione di un sistema di pompaggio da alto vuoto e dei relativi sensori di controllo per limitare l'effetto memoria dei campioni precedentemente processati;
- Introduzione di un trasduttore di pressione per il controllo in tempo reale dell'avanzamento della reazione di assorbimento tramite la misura della diminuzione di P_{CO2};
- Fiala contenente il cocktail collegata direttamente al sistema e compatibile con la geometria richiesta dalla successiva analisi in scintillazione liquida.

Lo schema di progettazione dell'impianto è rappresentato in Fig.29.

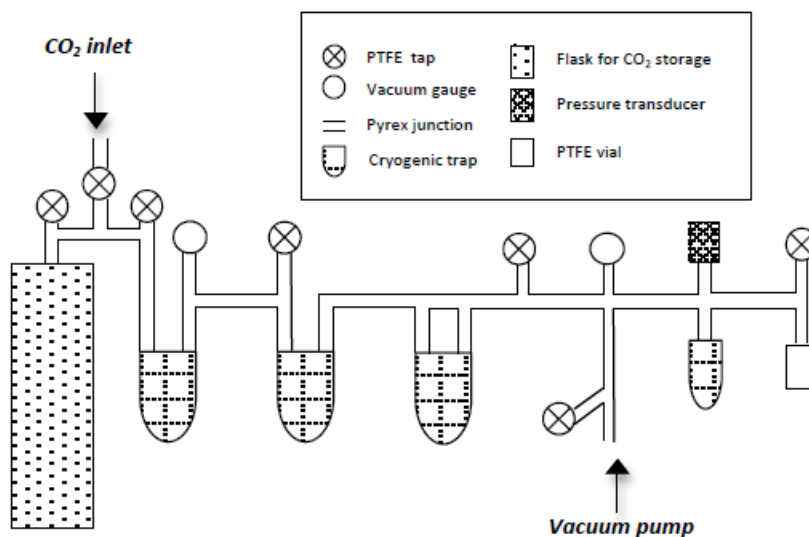


Figura 29. Schema di progettazione dell'impianto dedicato all'assorbimento diretto

Il pallone avente capacità volumetrica di 5 l consente la raccolta e lo stoccaggio della CO₂ a basse pressioni ed in condizioni di sicurezza, mentre la parte successiva della linea è dedicata all'assorbimento vero e proprio. La linea è stata appositamente progettata con una capacità volumetrica tale da poter lavorare con quantità ridotte di CO₂ per un volume complessivo di circa 7 l di cui 5 dedicati allo stoccaggio e 2 dedicati all'assorbimento. L'utilizzo di trappole criogeniche con un sistema "a cascata" ed eventualmente frazionabili grazie alla presenza di rubinetti intermedi (possibilità di selezionare diverse capacità volumetriche), permette il trasferimento della CO₂ a volumi minori in modo tale da poter ricreare la condizione di sovra-pressione con il procedere della reazione di assorbimento. Il volume complessivo delle trappole è stato progettato in modo tale da contenere la quantità stechiometrica di CO₂ sufficiente a reagire e saturare il reattivo in 1 o 2 step di trasferimento dal pallone di stoccaggio operando a pressioni nell'intervallo 1-1.5 bar. A seconda della disponibilità del campione e/o del procedere della reazione può essere sezionata una capacità volumetrica progressivamente minore (circa 2, 1.3 o 0.1 l a seconda del numero di trappole utilizzate).

La fiala non è un prodotto commerciale, quindi è stata appositamente progettata e realizzata ad hoc in modo tale da svolgere la duplice funzione di contenitore del cocktail di reazione per la cattura della CO₂ e fiala per scintillazione liquida da 20 ml per il conteggio del radiocarbonio. Si è scelto di utilizzare come materiale il PTFE ad alta densità sia per la natura fortemente corrosiva del reattivo, sia per le migliori performance di conteggio di background in LSC. La fiala è stata realizzata con una filettatura tale da poter essere direttamente collegata ed avvitata al raccordo terminale della linea (Fig.30).

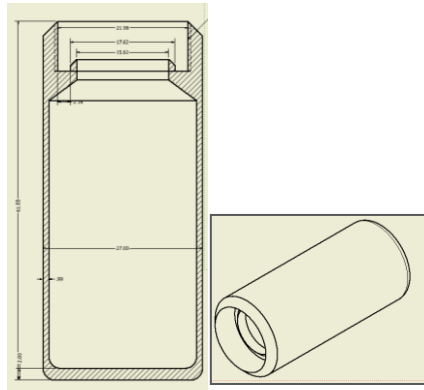


Figura 30. Progettazione in AUTOCAD della fiala per reazione di assorbimento e conteggio in LSC

I diversi componenti del sistema sono stati quindi selezionati ed acquistati o realizzati allo scopo sulla base delle valutazioni precedenti. L'impianto realizzato ed assemblato è rappresentato in Fig.31.

E' stata verificata la tenuta dell'intero sistema sia in condizioni di vuoto dell'ordine di 10^{-2} bar sia in condizioni di pressione nell'intervallo 1-1.5 bar. E' stata inoltre testata in dettaglio la tenuta della sola fiala sia in condizioni di vuoto in caso di utilizzo come contenitore per la reazione di cattura della CO_2 (vial collegata alla linea lasciata sottovuoto con il rubinetto chiuso per una notte ed un week end con perdite di gas rispettivamente pari a 0.003 bar e 0.015 bar) sia in condizioni di pressione in caso di utilizzo come fiala per scintillazione (la vial riempita del cocktail e lasciata sotto cappa per una notte presenta, entro l'errore della pesata, peso costante).



Figura 31. impianto realizzato ed assemblato per il metodo dell'assorbimento diretto della CO_2

Rispetto agli impianti convenzionalmente utilizzati e proposti in questo campo di applicazione, l'impianto realizzato è stato migliorato ed implementato per quanto riguarda i seguenti aspetti:

- Presenza di un trasduttore di pressione per il controllo in tempo reale dello stato di avanzamento della reazione.
- Possibilità di utilizzo di diverse capacità volumetriche grazie alla presenza di un sistema di trappole criogeniche "a cascata" modulabile e frazionabile. Questo sistema offre un duplice vantaggio: da un lato la flessibilità di utilizzo per qualunque campione indipendentemente dalla quantità di CO₂ ottenuta in quanto può essere selezionato il volume opportuno per raggiungere le condizioni di pressione ottimali; dall'altro la possibilità di trasferire il gas a volumi minori, e quindi mantenere una pressione elevata, con il progredire della reazione di cattura della CO₂. Questo permette di accorciare i tempi necessari al raggiungimento della saturazione del reattivo e garantisce l'ottenimento di rese elevate.
- Realizzazione di una specifica cella di assorbimento della CO₂ utilizzata poi anche per il conteggio in LSC minimizzando così il rischio di contaminazione e/o perdita del cocktail durante il trasferimento. La scelta del PTFE ad alta densità come materiale per la fabbricazione della fiala ha inoltre permesso di ridurre il fondo strumentale migliorando la sensibilità della tecnica.

4.2. Caratterizzazione dell'impianto e della relativa metodologia

4.2.1. Definizione della procedura operativa di analisi

Le prime prove di assorbimento sull'impianto nuovo sono state effettuate sul cocktail di sorbente e liquido scintillante nelle medesime condizioni già adottate per le prove preliminari, ovvero Carbosorb E e Permafluoro E+ in miscela 1:1 per un volume complessivo di 20 ml. In questo caso tuttavia il sensore di pressione e la successiva analisi gravimetrica hanno indicato l'assenza di assorbimento di CO₂. Le prove successive effettuate sul solo sorbente all'interno della fiala (10 ml di Carbosorb E) hanno dato invece esito positivo permettendo un livello di saturazione dell'ammina superiore all'80% nella maggior parte dei casi. Le stesse prove effettuate sul medesimo composto chimico reperito presso altri fornitori (10 ml di 3-metossi-propilammina Acros Organics) hanno mostrato performance del tutto analoghe ed i reattivi sono quindi considerati equivalenti.

Si ipotizza che in questo caso le dimensioni e la geometria della fiala limitino fortemente la superficie di contatto tra il gas ed il reattivo e l'assenza di uno spazio di testa libero probabilmente rende impossibile o eccessivamente lento il processo di assorbimento. Si è quindi scelto di operare con il solo sorbente all'interno della fiala al fine di aumentare la superficie di contatto, e di aggiungere il liquido scintillante al termine della reazione per la misura in LSC. E' stato inoltre verificato che l'evacuazione delle componenti gassose presenti nello spazio di testa della fiala e del relativo raccordo rende più veloce ed immediato l'innescò della reazione di assorbimento.

In molti casi inoltre è stato riscontrato un problema di separazione di fase nel cocktail a causa dell'elevata viscosità del carbammato che, durante la fase di assorbimento o di conteggio, assume

una consistenza gelatinosa e/o solida difficilmente solubile o emulsionabile nel liquido scintillante. Questo fatto incide in modo negativo sulla fase finale di analisi in quanto altera il processo di scintillazione e conseguentemente l'efficienza di conteggio oltre che non garantire la riproducibilità del metodo stesso. Tale problema, già riscontrato in letteratura, si verifica in presenza di quantità elevate di CO₂ e per livelli di saturazione prossimi o superiori all' 80% [Vita-Finzi et al.,2006; Varlam et al. 2007]. Anche una nota applicativa di approfondimento fornita dalla stessa ditta produttrice del Carbosorb E e dei liquidi scintillanti²⁴ affronta questa problematica suggerendo l'aggiunta di un ulteriore reattivo con semplice effetto di diluizione al di sotto del livello critico dell'80% oppure di una piccola aliquota di metanolo. Alcuni lavori recentemente pubblicati in letteratura scientifica riportano come la presenza di componenti alcoliche (quali metanolo, etanolo o glicole etilenico) in miscela con le ammine abbia un effetto positivo sulla solubilità dei prodotti di reazione. E' stato infatti osservato come i solventi polari portino alla destabilizzazione dell'energia del reticolo cristallino e all'istantanea e completa dissoluzione sia del carbonato che del carbammato formati dalla reazione con la CO₂ [Barzagli et al., 2012 - 2013].

Sulla base di queste valutazioni si è quindi scelto di aggiungere al cocktail una piccola aliquota di metanolo allo scopo di garantire la stabilità e l'omogeneità della miscela anche per livelli di saturazione prossimi o superiori all'80%. Il cocktail formulato ed utilizzato per le successive prove di assorbimento risulta quindi complessivamente così costituito: 8 ml di 3-metossi-propil-ammina + 2 ml di metanolo + 10 ml di Permafluoro E+.

Le prove preliminari per definire la procedura operativa di analisi sono state effettuate inizialmente adottando tutti gli accorgimenti necessari alla riduzione delle possibili variabili influenti sul processo; tali aspetti della procedura verranno poi approfonditi ed eventualmente modificati in seguito.

La procedura per l'analisi del radiocarbonio tramite il metodo dell'assorbimento diretto prevede innanzitutto la preparazione e la connessione della fiala alla parte terminale del sistema precedentemente evacuato. La fiala in PTFE viene riempita con la soluzione assorbente (8 ml di Carbosorb E o 3-metossi-propilammina 95%) e avvitata con l'apposito raccordo dotato di tappo in atmosfera protetta per minimizzare il rischio di contaminazione da parte della CO₂ atmosferica che potrebbe falsare il risultato finale dell'analisi come suggerito da alcuni lavori in letteratura scientifica a causa di gradiente di pressione, di diffusione (gradiente di concentrazione) e/o scambio isotopico [Woo et al., 1999]. Il sistema viene pesato prima e dopo il trasferimento della CO₂, connesso alla linea ed immerso in un bagno di ghiaccio prima dell'evacuazione per limitare la perdita del reattivo altamente volatile che renderebbe inattendibile la successiva analisi gravimetrica.

Il campione gassoso da analizzare o la CO₂ derivante dall'idrolisi acida di carbonati o dalla combustione ossidativa di campioni organici viene raccolto nel pallone di stoccaggio ed una quantità di CO₂ sufficiente a reagire stechiometricamente con la soluzione assorbente (circa 1 l in accordo con le specifiche del prodotto) e tale da creare una leggera sovra-pressione (intervallo di lavoro pari a 1-1.5 bar) viene poi trasferita nelle trappole criogeniche tramite azoto liquido. La CO₂ viene poi riportata a temperatura ambiente per evitare il rischio di frazionamento isotopico ed infine

²⁴ Application Note "Radiocarbon dioxide (¹⁴CO₂) trapping and counting" Perkin Elmer

fatta reagire con l'ammina contenuta nella fiala. Il processo di conversione a carbammato è immediato, veloce ed esotermico ed il procedere della reazione può essere monitorato in tempo reale seguendo la diminuzione progressiva di pressione sul sensore. Tale operazione viene eventualmente ripetuta fino al raggiungimento della saturazione del reattivo e conseguente stabilizzazione della pressione.

Al termine della reazione il sistema costituito dalla fiala e dal relativo raccordo viene disconnesso e pesato per determinare per via gravimetrica la quantità di CO₂ assorbita e la percentuale di saturazione dell'ammina. Il raggiungimento di alti livelli di saturazione permette in questa fase della procedura un più semplice e veloce maneggiamento della fiala senza richiedere l'utilizzo della glove box poiché il rischio di contaminazione da parte della CO₂ atmosferica è presumibilmente basso in quanto l'ammina è in gran parte convertita nella forma stabile di carbammato. Alla fiala viene poi aggiunto il liquido scintillante (10 ml di Permafluoro E+) ed una piccola quantità di metanolo (2 ml) per garantire l'omogeneità e la stabilità del cocktail anche per livelli di saturazione maggiori dell'80%. La fiala viene agitata o eventualmente posta in bagno ad ultrasuoni fino ad ottenere la completa dissoluzione del carbammato in fase gel ed infine posta in Quantulus 1220 per la misura del radiocarbonio.

La durata della procedura per singolo campione è di ca. 1.5 ore per la fase di trasferimento/assorbimento della CO₂ a cui si devono sommare i tempi di conteggio precedentemente descritti in accordo con il protocollo di misura ottimizzato per lo scopo. La durata delle procedure di pulizia della linea mediante evacuazione è pari a 15-30 minuti.

I possibili elementi di criticità individuati nelle varie fasi della procedura sono sintetizzati in Tab.12.

Fasi operative	Criticità
<i>I. Verifica pulizia e condizioni di vuoto della linea</i>	Possibile contaminazione ed "effetto memoria" dei campioni
<i>II. Preparazione e pesata della fiala con la soluzione assorbente</i>	Possibile contaminazione da parte della CO ₂ atmosferica
<i>III. Collegamento della fiala al sistema ed immersione in bagno di ghiaccio</i>	Rischio di perdita del reattivo altamente volatile
<i>IV. Trasferimento della CO₂ alla linea di assorbimento ed al reattivo</i>	Rischio di frazionamento isotopico
<i>V. Analisi gravimetrica</i>	Mancato raggiungimento della saturazione
<i>VI. Aggiunta liquido scintillante ed analisi in LSC</i>	Rischio di separazione di fase

Tabella 12. Fasi operative ed elementi di criticità evidenziati nel protocollo di misura del radiocarbonio per il metodo dell'assorbimento diretto

Per ognuna delle criticità evidenziate sono state effettuate ulteriori prove ed approfondimenti al fine di evitare interferenze che potrebbero falsare il risultato finale dell'analisi, in particolare:

1. Possibile contaminazione ed "effetto memoria" dei campioni

L'analisi consecutiva ed alternata nell'impianto di campioni di fondo (attività assente nei limiti del rumore strumentale) e di campioni standard (attività elevata prossima al valore del "moderno") e la concordanza dei valori ottenuti con quelli attesi ci ha permesso di escludere la presenza di effetto memoria tra un campione ed il successivo. La presenza di un sistema di pompaggio ad alto vuoto consente un'efficiente pulizia del sistema raggiungendo pressione dell'ordine di 10^{-2} bar.

2. Possibile contaminazione da parte della CO_2 atmosferica

Le prove iniziali di assorbimento sono state condotte preparando la fiala e maneggiando il reattivo in atmosfera protetta di argon mediante l'utilizzo di glove box per evitare la possibile contaminazione da parte del radiocarbonio presente in atmosfera. L'analisi periodica e sistematica di bianchi costituiti dal solo cocktail (ammina + metanolo + liquido scintillante) effettuato con una bottiglia di reattivo da 1 l conservata e maneggiata all'aria ci ha tuttavia permesso di escludere questo rischio. Il trend casuale registrato ricade all'interno della variabilità strumentale e indica l'assenza di variazioni significative nei conteggi di fondo nell'arco di 8 mesi (Fig.32). Questo ha permesso di semplificare e velocizzare ulteriormente la procedura di analisi.

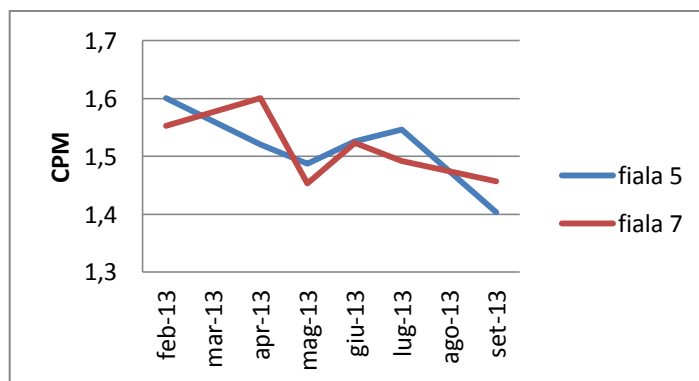


Figura 32. Controllo periodico bianchi per valutare la contaminazione da parte della CO_2 atmosferica

3. Rischio di perdita del reattivo altamente volatile

L'efficacia del bagno di ghiaccio utilizzato è stata verificata effettuando evacuazioni ripetute della fiala contenente il reattivo di cattura collegata alla linea e successiva analisi gravimetrica. Le variazioni di peso registrate ricadono all'interno dell'errore associato alla pesata (± 0.01 g), indicando come trascurabile tale effetto.

4. *Rischio di frazionamento isotopico*

L'analisi di campioni standard e di campioni noti da precedenti interconfronti internazionali ci ha permesso di verificare, tramite l'accordo ottenuto tra i valori sperimentali e quelli teorici attesi, l'assenza di effetti di frazionamento isotopico tali da falsare il risultato finale dell'analisi.

5. *Mancato raggiungimento della saturazione del reattivo*

La procedura sopra descritta applicata ad un numero cospicuo di prove (casistica di circa 50 esperimenti, Tab.13) ha permesso di verificare il raggiungimento di un livello di saturazione del reattivo medio pari all'80% corrispondente all'assorbimento di 1.4 g di CO₂ e 0.4 g di C. Ciò risulta del tutto consistente sia con le specifiche tecniche del prodotto sia con quanto riportato in letteratura [Horvatinc'ic'et al., 2004, Molnar et al., 2006] e sufficiente a garantire la riproducibilità del metodo. Diversi autori riportano infatti come questo sia il punto più critico del processo in quanto parametri quali l'efficienza di conteggio, lo spegnimento e la figura di merito variano in funzione della quantità di CO₂ assorbita [Woo et al., 1999, Horvatinc'ic'et al., 2004]. Il contatore Quantulus permette di monitorare il “*quenching*” del cocktail in misura, ovvero lo *spegnimento* della luce di scintillazione a causa di fenomeni di tipo chimico (presenza di specie elettronegative che influenzano il processo di trasferimento di energia dal solvente allo scintillatore), e fenomeni di colore o ottici (attenuazione dei fotoni di luce emessi in seguito ad assorbimento o diffusione della soluzione). La misura del parametro SQP consente un controllo del fenomeno del quenching e l'ottimizzazione della riproducibilità relativa a campione, fondo e standard i cui spettri non devono essere influenzati da apprezzabili *shift* in energia, fattore che comporterebbe conseguente errori sistematici nella fase di integrazione degli stessi così come nell'applicazione del fattore correttivo di efficienza. L'efficienza viene infatti determinata relativamente ad uno spettro di un campione standard, corretto per il relativo background, e consente la correzione dell'attività del campione tramite conversione dei conteggi misurati sperimentalmente nei decadimenti nucleari effettivamente avvenuti nel campione stesso tenendo conto di tutti i possibili fattori interferenti sull'intero processo (preparazione del campione ed efficienza strumentale). In particolare è stato dimostrato come il parametro di quenching SQP diminuisca all'aumentare della quantità di Carbosorb E, essendo l'ammina un forte spegnitore, con conseguente diminuzione dell'efficienza di conteggio; è quindi importante raggiungere la saturazione per evitare che eventuale Carbosorb non convertito a carbammato spenga il campione [Vartii Vesa-Pekka, 2008]. Per garantire la riproducibilità e l'affidabilità del metodo è quindi necessario che l'analisi di un qualunque campione, standard o background avvenga nelle medesime condizioni. E' stato comunque verificato che anche in caso di rese basse del processo di assorbimento e quindi condizioni non ottimali (dovute ad esempio a scarsi quantitativi di CO₂ o anomalie durante la reazione di assorbimento) il dato finale di attività del radiocarbonio risulta comunque attendibile, seppur con un incertezza maggiore associata al dato finale a causa della maggior dispersione dei dati replicati.

Data	Codice campione	Tipo campione	Assorbimento CO ₂ (g)	Assorbimento C (g)	Saturazione (%)	CPM (100-380)	σ_CPM	SQP
18/05/2012	CSMS0004	Zucchero ANU	1,39	0,38	82	1,4	0,15	602,5
20/05/2012	CSMS0005	Zucchero ANU	1,42	0,39	84	6,58	0,33	679
23/05/2012	CSBM0004	Marmo	1,48	0,40	88	1,46	0,04	687
23/05/2012	CSBM0005	Marmo	1,43	0,39	85	1,43	0,04	682,5
23/05/2012	CSBM0006	Marmo	1,38	0,38	82	1,59	0,04	690,6
23/05/2012	CSBM0007	Marmo	1,45	0,40	86	1,21	0,04	720,4
28/05/2012	CSBM0006	Marmo	1,38	0,38	82	1,51	0,16	689,9
02/06/2012	CSBM0007	Marmo	1,45	0,40	86	1,4	0,15	687
01/06/2012	CVFRISO	Carbone vegetale	1,44	0,39	85	3,38	0,24	682,7
01/06/2012	CVNOFRISO	Carbone vegetale	1,49	0,41	88	3,62	0,25	688,4
13/06/2012	CSCV0005	Carbone vegetale	1,46	0,40	86	2,72	0,21	713,6
13/06/2012	CSCV0006	Carbone vegetale	1,41	0,38	83	3,58	0,25	691,8
15/06/2012	CSCVFRISO2	Carbone vegetale	1,47	0,40	87	3,44	0,24	684,8
27/07/2012	SC941-1	Carbone Argentina	1,11	0,30	66	2,31	0,06	734,1
27/07/2012	SC941-2	Carbone Argentina	1,36	0,37	80	3,25	0,07	719,2
09/08/2012	CSBM0008	Marmo	1,6	0,44	95	1,45	0,05	681,7
09/08/2012	CSBM0009	Marmo	1,42	0,39	84	1,54	0,05	680,3
09/08/2012	CSBM0010	Marmo	0,94	0,26	56	1,48	0,05	672,9
09/08/2012	CSBM0011	Marmo	1,24	0,34	73	1,50	0,05	679,3
09/08/2012	CSBM0012	Marmo	1,46	0,40	86	1,47	0,05	682
09/08/2012	CSBM0013	Marmo	1,43	0,39	85	1,52	0,05	678,1
21/09/2012	SW001-1	legno H FIRI	1,45	0,40	86	3,96	0,03	673,1
21/09/2012	SW002-1	legno D FIRI	1,36	0,37	80	3,36	0,03	684,5
28/09/2012	SW001-2	legno H FIRI	1,23	0,34	73	3,094	0,04	711,4
28/09/2012	SW001-3	legno H FIRI	1,24	0,34	73	3,695	0,05	689,1
28/09/2012	SW002-2	legno D FIRI	1,29	0,35	76	2,248	0,04	715,4

Data	Codice campione	Tipo campione	Assorbimento CO ₂ (g)	Assorbimento C (g)	Saturazione (%)	CPM (100-380)	σ_CPM	SQP
04/10/2012	SW001-4	legno H FIRI	1,42	0,39	84	3,688	0,08	683,9
31/10/2012	ORZOFIR1	orzo FIRI G	1,43	0,39	85	2,46	0,05	741,5
31/10/2012	ORZOFIR2	orzo FIRI G	1,38	0,38	82	3,631	0,06	709,6
31/10/2012	ORZOFIR3	orzo FIRI G	1,43	0,39	85	2,49	0,05	736,6
31/10/2012	ORZOFIR4	orzo FIRI G	1,29	0,35	76	4,746	0,09	683,4
31/10/2012	SS959001	conchiglie OMAN	1,37	0,37	81	1,839	0,06	727,9
31/10/2012	SS959002	conchiglie OMAN	1,41	0,38	83	1,954	0,06	724,9
31/10/2012	SS959003	conchiglie OMAN	1,43	0,39	85	2,068	0,06	736,2
31/10/2012	SS959004	conchiglie OMAN	1,35	0,37	80	2,524	0,07	700,1
24/11/2012	SS960003	conchiglie OMAN	1,33	0,36	79	1,71	0,05	726,2
24/11/2012	SS960004	conchiglie OMAN	1,09	0,30	64	2,779	0,07	681,1
25/11/2012	ORZOFIR5	orzo FIRI G	1,43	0,39	85	5,104	0,09	681,9
25/11/2012	ORZOFIR6	orzo FIRI G	1,48	0,40	88	5,252	0,09	684,7
06/12/2012	SS96000A	conchiglie OMAN	1,33	0,36	79	2,902	0,07	680,8
06/12/2012	SS96000B	conchiglie OMAN	1,38	0,38	82	3,158	0,07	686
06/12/2012	SS96000C	conchiglie OMAN	1,44	0,39	85	2,925	0,07	692,8
06/12/2012	SS96000D	conchiglie OMAN	1,09	0,30	64	2,83	0,07	678,5
14/12/2012	ARBO001	polimero	1,46	0,40	86	1,793	0,06	709,9
14/12/2012	ARBO002	Polimero	1,45	0,40	86	1,58	0,05	722,9
14/12/2012	ARBO003	Polimero	1,34	0,37	79	1,403	0,05	733,7
21/01/2013	ARBO004	polimero	1,38	0,38	82	1,523	0,05	721,1
21/01/2013	ARBO005	polimero	1,05	0,29	62	2,067	0,06	661,7
Media complessiva			1,4	0,4	81			

Tabella 13. Dataset delle prove di assorbimento effettuate nel corso della sperimentazione con CO₂ derivante dal trattamento di diverse tipologie di campioni (discussi in seguito) sul cocktail costituito dalla sola 3-metossi-propilamina

Alcuni studi condotti sulla reazione tra CO₂ ed ammine riportano inoltre come l'aggiunta di componenti alcoliche oltre a garantire la solubilità dei prodotti di reazione ha un effetto anche sulla viscosità e sul successivo trasferimento di massa con miglioramento dell'efficienza di assorbimento [Barzagli et al., 2012 - 2013]. Gli esperimenti successivamente condotti facendo avvenire la reazione di assorbimento della CO₂ sul cocktail costituito da 3-metossi-propilammina e metanolo hanno infatti permesso di raggiungere in molti casi livelli di saturazione del reattivo prossimi al 100% e corrispondenti al valore teorico di 1.7 g di CO₂ (casistica di circa 50 esperimenti, Tab.14). L'incorporazione di una maggior quantità di carbonio si ripercuote positivamente sulle performance del metodo in quanto permette di migliorare il rapporto segnale/rumore.

6. *Rischio di separazione di fase*

L'aggiunta di una piccola quantità di metanolo alla formulazione del cocktail garantisce la completa dissoluzione ed omogeneizzazione del carbammato, che altrimenti assumerebbe per livelli di saturazione superiori all'80% una forma densa di consistenza gelatinosa incompatibile con l'analisi in LSC per la ridotta trasmissione dei segnali luminosi nella fiala resa opaca dalle fasi separate (Fig.33a). Questo è stato verificato, in una prima fase, mediante l'utilizzo di fiale in vetro per scintillazione liquida, verifica impossibile con le fiale PTFE in quanto opache: la soluzione conservata in Quantulus, per riprodurre al meglio le condizioni operative, rimane trasparente ed omogenea per circa un mese (Fig.33b).



Figura 33. a) Transizione di fase dell'ammina a carbammato in seguito alla reazione con la CO₂; b) cocktail in seguito all'aggiunta di metanolo e Permafluoro E+

La stabilità del cocktail è stata inoltre verificata tramite conteggio in LSC; due repliche di uno stesso campione corrispondenti a livelli di saturazione prossimi al 100% sono state analizzate a distanza di tempo (Tab.15). Le oscillazioni osservate per i conteggi registrati nella finestra di interesse ricadono all'interno della variabilità strumentale fornendo dati riproducibili nell'arco di un mese.

Data	Codice campione	Tipo campione	Assorbimento CO ₂ (g)	Assorbimento C (g)	Saturazione (%)	CPM (100-380)	σ _CPM	SQP
23/01/2013	ORZOTIR1	orzo TIRI	1,43	0,39	85	3,636	0,08	707,6
23/01/2013	ORZOTIR2	orzo TIRI	1,42	0,39	84	3,369	0,08	703
23/01/2013	ORZOTIR3	orzo TIRI	1,44	0,39	85	2,812	0,07	709,5
11/02/2013	ORZOTIR6	orzo TIRI	1,44	0,39	85	4,965	0,09	655,8
06/02/2013	ORZOTIR7	orzo TIRI	1,7	0,46	101	6,015	0,14	668,7
06/02/2013	ORZOTIR8	orzo TIRI	1,67	0,46	99	5,955	0,14	659,5
11/02/2013	ORZOTIR9	orzo TIRI	1,75	0,48	104	6,308	0,15	673,6
05/03/2013	ARBO007	polimero	1,76	0,48	104	2,488	0,09	690
05/03/2013	ARBO008	polimero	1,37	0,37	81	2,11	0,08	688,4
05/03/2013	ARBO009	polimero	1,58	0,43	93	2,599	0,09	681,9
08/03/2013	ORZOTIR7	orzo TIRI	1,7	0,46	101	5,937	0,14	661,8
08/03/2013	ORZOTIR8	orzo TIRI	1,67	0,46	99	5,575	0,14	654,8
08/03/2013	ORZOTIR9	orzo TIRI	1,75	0,48	104	6,028	0,14	657
17/04/2013	CSBM0001	fondo	1,7	0,46	101	1,457	0,05	690,9
17/04/2013	CSBM0002	fondo	1,68	0,46	99	1,491	0,05	690,2
17/04/2013	CSBM0003	fondo	1,5	0,41	89	1,442	0,05	688
03/06/2013	KERA001	gomma	1,6	0,44	95	3,007	0,07	681,7
03/06/2013	CSBM0004	fondo	1,6	0,44	95	1,526	0,05	687,7
12/06/2013	SG97101	grafite 971	1,6	0,44	95	1,455	0,05	695,2
12/06/2013	SG97102	grafite 971	1,6	0,44	95	1,551	0,05	693,6
12/06/2013	SG97103	grafite 971	1,65	0,45	98	1,634	0,05	688,7
12/06/2013	SG97301	grafite 973	1,45	0,40	86	1,624	0,05	687,9
12/06/2013	SG97302	grafite 973	1,71	0,47	101	1,629	0,05	689,4
04/07/2013	SG98101	grafite 981	1,62	0,44	96	1,78	0,06	693
04/07/2013	SG98102	grafite 981	1,67	0,46	99	1,472	0,05	690,1
13/09/13	CARVEG01	carbone vegetale	1,68	0,46	99	4,072	0,08	689,2
13/09/13	CARVEG02	carbone vegetale	1,7	0,46	101	4,105	0,08	685,7

Data	Codice campione	Tipo campione	Assorbimento CO ₂ (g)	Assorbimento C (g)	Saturazione (%)	CPM (100-380)	σ_CPM	SQP
13/09/13	SP95702	torba	1,46	0,40	86	4,045	0,08	669,2
15/09/13	SP95703	torba	1,58	0,43	93	4,259	0,09	672,6
15/09/13	SP95704	torba	1,55	0,42	92	3,933	0,08	663,4
24/10/2013	CO2AMB5	CO2 ambiente	1,68	0,46	99	5,317	0,17	662,8
24/10/2013	CO2AMB6	CO2 ambiente	1,55	0,42	92	4,799	0,16	670,4
28/11/2013	CO2MON21	CO2 Montale	1,53	0,42	91	3,703	0,08	677,7
02/12/2013	CO2MON22	CO2 Montale	1,63	0,44	96	4,036	0,08	688,5
02/12/2013	CO2RIV1	CO2 Rivara	1,61	0,44	95	5,241	0,09	687,9
06/12/2013	CO2RIV2	CO2 Rivara	1,58	0,43	93	5,306	0,10	677,1
06/12/2013	CH4RIV2	CH4 Rivara	1,34	0,37	79	4,449	0,09	678,8
06/12/2013	CH4RIV3	CH4 Rivara	1,34	0,37	79	4,758	0,09	685,2
16/12/2013	BKGDIC01	marmo Carrara	1,56	0,43	92	1,641	0,05	688,4
16/12/2013	BKGDIC02	marmo Carrara	1,25	0,34	74	1,494	0,05	681,5
16/12/2013	BKGDIC03	marmo Carrara	1,27	0,35	75	1,419	0,05	678,8
07/01/2014	SIRIK01	carbonato SIRI	1,27	0,35	75	1,403	0,05	688,9
07/01/2014	SIRIK02	carbonato SIRI	1,57	0,43	93	1,615	0,05	679,3
10/01/2014	MS001	zucchero ANU	1,61	0,44	95	7,215	0,11	681,4
10/01/2014	MS002	zucchero ANU	1,59	0,43	94	7,119	0,11	681,8
Media complessiva			1,6	0,4	93			

Tabella 14. Dataset delle prove di assorbimento effettuate nel corso della sperimentazione con CO₂ derivante dal trattamento di diverse tipologie di campioni (discussi in seguito) sul cocktail costituito da 3-metossi-propilammina e metanolo

	06-feb	15-feb	18-feb	08-mar	27-mar
Replica n.1	6.0 (0.1)	6.1 (0.1)	6.0 (0.1)	5.9 (0.1)	5.7 (0.1)
Replica n.2	6.0 (0.1)	5.6 (0.1)	6.2 (0.1)	5.6 (0.1)	5.4 (0.1)

Tabella 15. CPM di un campione ad elevato carico di CO₂ analizzato a distanza di tempo per valutare la stabilità del cocktail (in parentesi l'incertezza associata all'area netta in CPM)

Il parametro SQP mostra tuttavia un andamento decrescente lineare indicante la presenza di effetti di degradazione nel cocktail non osservabili a livello macroscopico. E' quindi preferibile analizzare il campione in LSC nell'arco di 10 giorni dalla data in cui è stata effettuata la reazione di cattura della CO₂. Una possibile spiegazione a tale fenomeno potrebbe derivare dal lento ingresso all'interno delle fiale, la cui tenuta non è ermetica, di ossigeno atmosferico che può avere un effetto sia sulla degradazione del cocktail stesso sia direttamente sul parametro SQP essendo l'ossigeno un noto agente spegnitore.

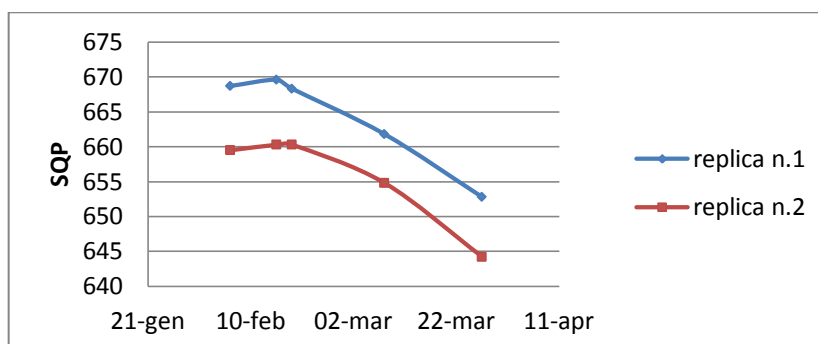


Figura 34. Parametro di quenching di un campione ad elevato carico di CO₂ analizzato a distanza di tempo per valutare la stabilità del cocktail

La procedura di analisi così semplificata (eliminazione della necessità di maneggiare i reattivi in atmosfera protetta con conseguente snellimento e velocizzazione della procedura) ed ottimizzata (formulazione del cocktail con una piccola aliquota di metanolo aggiunto già in fase di assorbimento della CO₂) permette quindi di effettuare la reazione in tempi rapidi (circa 1.5 ore per prova) e garantisce il raggiungimento di livelli elevati di saturazione (prossimi al 100%). Sono stati inoltre valutati o minimizzati i principali fattori che potrebbero interferire e falsare il dato finale dell'analisi al fine di garantire l'affidabilità e la riproducibilità del metodo.

4.2.2. Validazione della metodologia di analisi

Al fine di caratterizzare e validare il nuovo impianto e la relativa metodologia sono stati innanzitutto analizzati campioni di *background* e *standard* riconosciuti internazionalmente. E' stata utilizzata rispettivamente la CO₂ derivante dall'idrolisi acida del marmo di Carrara e dalla combustione ossidativa dello standard secondario C6 fornito dall'IAEA (zucchero ANU). La CO₂ è stata prodotta a partire dalla combustione controllata dello zucchero utilizzando gli apparati già esistenti nel laboratorio ENEA nel sistema dedicato alla sintesi del benzene; è stata poi trasferita e stoccata nel pallone di raccolta della linea di assorbimento e sottoposta alla procedura precedentemente descritta.

L'analisi ripetuta di campioni di *background* del metodo (fiala più cocktail contenente CO₂ priva di ¹⁴C) permette di determinare i conteggi di fondo dai quali dipende la sensibilità del metodo espressa in termini di minima attività rivelabile o massima età determinabile. La minima attività rivelabile è calcolata in accordo con il metodo definito da L'Annunziata [2003]; la massima età determinabile è invece calcolata sulla base delle convenzioni proposte da Stuiver e Polach [1977].

<i>Background – Marmo di Carrara</i>		
CPM	MAR	ETA' MAX
(100-380)	(Bq/gC - pMC)	(yr BP)
1.42 (±0.09)	0.02 - 8	36000

Tabella 16. Caratteristiche del nuovo sistema e della relativa metodologia

Il valore di *background* ottenuto risulta pari a 1.42 ± 0.09 CPM, dato espresso come media di 3 repliche. Come del resto atteso, tale valore è significativamente più elevato del valore tipicamente ottenuto con il metodo della sintesi del benzene, che corrisponde ad esempio per il laboratorio ENEA a 0.15 CPM/gC. Tuttavia tale valore risulta comparabile o leggermente inferiore alla maggior parte dei valori riportati in letteratura scientifica da diversi autori per differenti composizioni di cocktail (Fig.35). Nonostante l'uso di fiale in PTFE sia già stato investigato ed applicato in analisi di routine relativamente al metodo del benzene, ci sono pochissime esperienze relativamente al metodo dell'assorbimento diretto [Nair et al., 1995].

Per meglio valutare l'effetto del materiale di composizione della fiala sul conteggio di *background*, sono stati testati differenti materiali (PTFE, PE e vetro a basso contenuto di ⁴⁰K) riempiti con la medesima composizione del cocktail ((8 ml 3-metossi-propil-ammina + 2 ml metanolo + 10 ml Permafluoro E+) per determinare il "bianco" del sistema.

La fiala in PTFE mostra le migliori performance e comporta una significativa riduzione dei conteggi di *background* fino al 40% se confrontato alle fiale in vetro (conteggio del solo cocktail pari a 1.48 CPM (±0.04) in PTFE rispetto a 2.49 CPM (±0.07) in vetro). Le fiale in PE mostrano un conteggio statisticamente comparabile alle fiale in PTFE (conteggio pari a 1.53 CPM (±0.06)),

tuttavia il loro utilizzo non è raccomandato per questa specifica applicazione a causa della possibile azione corrosiva dell'ammina sul contenitore.

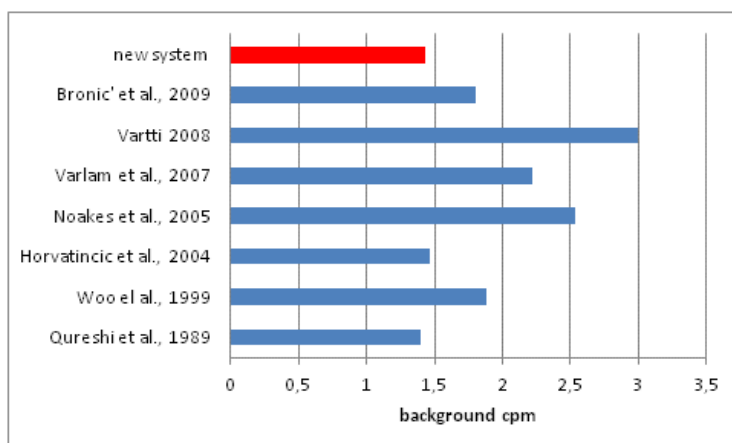


Figura 35. Confronto tra conteggi di background misurati da diversi autori

Il principale vantaggio della nuova fiala in PTFE è tuttavia rappresentato dalla possibilità di utilizzare il medesimo contenitore sia per la reazione che per il conteggio; questo minimizza sia il rischio di perdita di campione durante il trasferimento sia di possibile contaminazione da parte della CO₂ atmosferica durante la manipolazione della *vial*. La corrispondenza tra i conteggi dei “bianchi”, riferiti al solo cocktail, ed conteggi di “background” riferiti all’intero processo suggerisce l’assenza di contaminazioni significative durante le fasi di preparazione, reazione, manipolazione della *vial* contenente il cocktail (Fig.36).

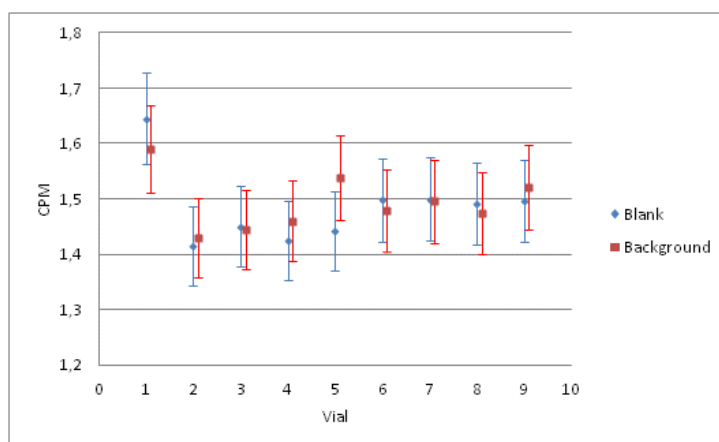


Figura 36. Confronto tra conteggi di bianchi e background in diverse fiale

La minima attività rivelabile (calcolata in accordo con L'Annunziata 2003) è pari a 0.02 Bq/g C per un tempo di conteggio pari a 600 min, compatibile con analisi di routine, e corrispondente ad una minima pMC determinabile dell'8%. La relativa età massima misurabile calcolata tenendo conto delle convenzioni internazionalmente riconosciute per il ^{14}C è pari a 36000 anni BP. Tale valore, grazie alla riduzione dei conteggi di fondo ed alla minimizzazione delle possibili contaminazioni, risulta migliore della maggior parte dei dati riportati in letteratura e non superiori al valore di 32000 anni BP [Qureshi et al., 1989, Horvatinc'ic'et al., 2004, Mendonça et al., 2006, Molnar et al., 2006, Bronic et al. 2009].

L'analisi ripetuta di campioni di riferimento *standard* ha permesso di determinare l'efficienza dell'intero processo di analisi.

<i>Standard – zucchero ANU (IAEA C-6)</i>		
AON (CPM/gC)	pMC (%)	Efficienza (%)
13.5 (±0.1)	151(±2)	65 (±1)

Tabella 17. Caratteristiche del nuovo sistema e della relativa metodologia

I conteggi dello standard di calibrazione misurati risultano pari a 13.27 CPM/gC (normalizzati rispetto a $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ rispetto a PBD). Il valore di percentuale di carbonio moderno ottenuto pari a 151 ± 2 pMC è in ottimo accordo col valore certificato di 150.6 ± 0.1 pMC ad un livello di confidenza del 95%. L'efficienza complessiva del processo di analisi e di misura strumentale risulta pari al 65%; tale valore risulta in accordo con quanto riportato da altri autori [Varlam et al. 2007; Bronic et al. 2009] e ritenuto accettabile dalle normative tecniche di riferimento [ASTM D6866].

Per verificare ulteriormente la stabilità del cocktail un campione di standard ad alto carico di CO_2 è stato contato per lungo tempo (99 cicli sequenziali da 60 minuti ciascuno per un tempo totale di 5800 minuti). I dati ottenuti confermano la stabilità ed affidabilità del cocktail anche dopo diversi giorni (valore medio e deviazione standard pari a 6.6 (0.3) per i CPM e 683 (2) per SQP).

Tipici spettri di standard e background ottenuti con il metodo dell'assorbimento diretto sono rappresentati in Figura 37.

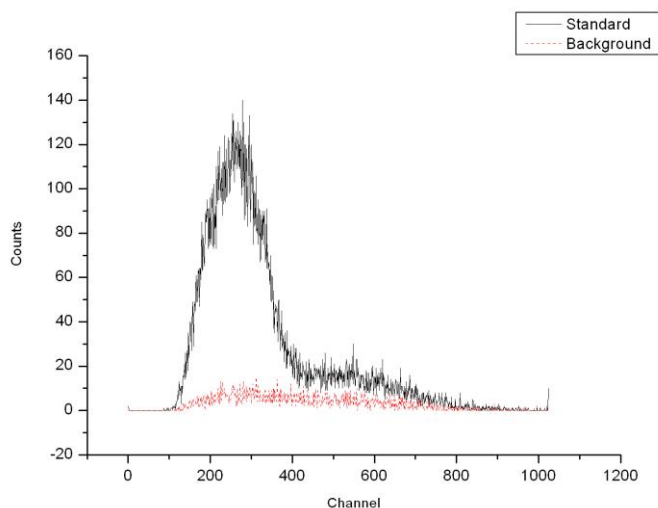


Figura 37. Tipico spettro di radiocarbonio per un campione standard moderno e background

4.2.3. Ottimizzazione del protocollo di analisi in LSC

L'analisi dei campioni di background e standard convenzionali ha permesso di definire ed ottimizzare il protocollo di analisi per il ^{14}C nel contatore a basso fondo Quantulus. In particolare è stata individuata la finestra di misura ottimale per il ^{14}C tramite il calcolo della figura di merito che essendo definita come E^2/B , permette di massimizzare l'efficienza di rivelazione (E) rispetto ai conteggi di fondo (B) attraverso i seguenti passaggi [L'Annunziata, 2003]:

- Misura di un campione di fondo e di standard nelle medesime condizioni sperimentali
- Definizione di una finestra di misura ampia comprendente il picco di interesse (da 0 keV al termine dell'impulso)
- Aumento progressivo del limite sinistro fino ad individuare il canale (o l'energia) che massimizza il valore della figura di merito corrispondente
- Fissato il limite sinistro al valore individuato, diminuzione progressiva del limite destro fino ad individuare il canale (o l'energia) che massimizza la figura di merito corrispondente
- Individuazione delle ROI (Region of Interest) in grado di massimizzare complessivamente il parametro E^2/B

La porzione di spettro che massimizza maggiormente l'efficienza di rivelazione dello standard rispetto ai conteggi di fondo risulta per i campioni analizzati nella finestra all'interno dei canali 100-380 cui corrisponde la figura di merito massima pari a 1026 (Fig.38). Tutti i campioni verranno quindi processati considerando tale finestra di analisi per il radiocarbonio.

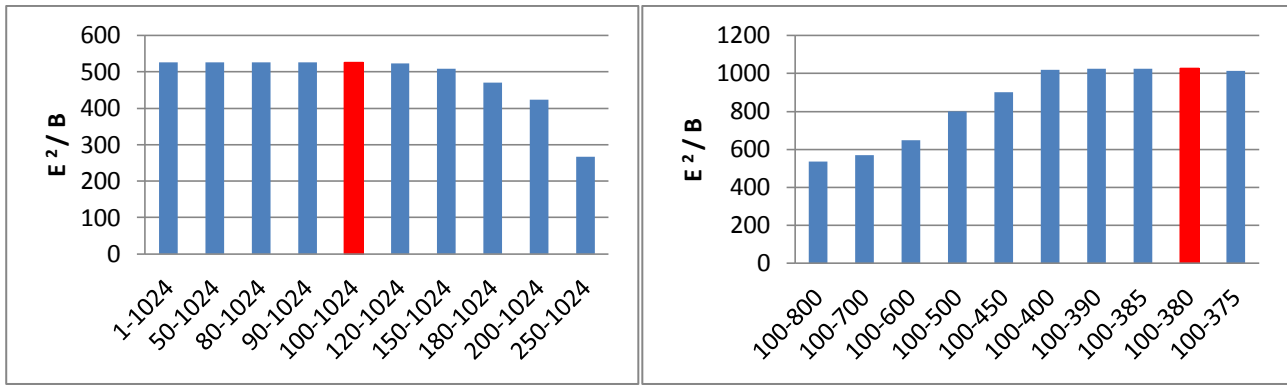


Figura 38. Ottimizzazione della finestra di analisi mediante massimizzazione della figura di merito relativamente al canale a più bassa (grafico a sinistra) e più alta (grafico a destra) energia

E' stato definito un tempo di analisi medio pari a 600 minuti come compromesso tra la necessità di raccogliere un numero di dati significativo dal punto di vista statistico e garantire al tempo stesso tempistiche accettabili per effettuare analisi di routine sulla base delle esigenze del laboratorio. Tale tempo di conteggio permette di raggiungere livelli di sensibilità accettabili per la grande maggioranza dei campioni comunemente analizzati (8 pMC e 36000 anni BP). Qualora vi siano esigenze particolari i tempi di conteggio possono tuttavia essere allungati fino a garantire performance migliori del metodo. Ad esempio l'aumento del tempo di conteggio del *background* di un fattore 10 consentirebbe la riduzione delle oscillazioni del rapporto segnale/rumore e conseguentemente della deviazione standard associata ai conteggi in modo tale da abbassare la MAR a 5 mBq/gC ed estendere la massima età determinabile a 45000 anni BP.

Al fine di controllare la stabilità strumentale e del campione in misura l'analisi viene tipicamente impostata effettuando 10 cicli dalla durata di 60 minuti ciascuno; in questo modo è possibile individuare e monitorare alterazioni o degradazioni nel cocktail così come eventuali fluttuazioni nell'elettronica strumentale ed eliminare il solo ciclo anomalo senza compromettere l'esito dell'analisi. In assenza di anomalie, la trattazione statistica dei dati viene effettuata sullo spettro somma dei singoli cicli di analisi, equivalente all'effettuazione di un unico ciclo di misura della durata di 600 minuti.

Per minimizzare gli eventuali effetti di chemiluminescenza che potrebbero verificarsi in modo del tutto casuale ed imprevedibile in seguito all'attivazione della soluzione o del materiale costituente la fiala, i campioni vengono conservati nel carrello porta-campioni del Quantulus al buio ed alla temperatura di 10°C per qualche ora prima del conteggio vero e proprio. Tali effetti sono facilmente identificabili in quanto decadono rapidamente e scompaiono completamente nell'arco di qualche ora; nello spettro riportato in Fig.39 a titolo dimostrativo si assiste ad esempio ad una diminuzione dei conteggi complessivi pari al 50% nel passaggio dal primo ciclo di misura della durata di 60 minuti (7.83 CPM totali) al successivo ((4.37 CPM totali).

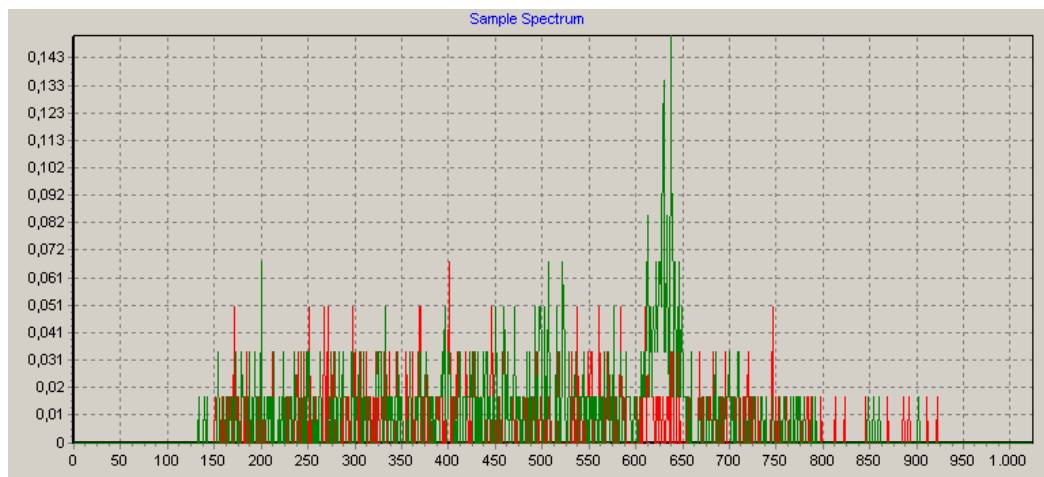


Figura 39. Tipico effetto di chemiluminescenza visibile nel primo ciclo di misura (in verde) e già scomparso al secondo ciclo di analisi (in rosso)

La possibile interferenza spettrale da radon eventualmente introdotto nel sistema durante le fasi di preparazione e stoccaggio della fiala, può essere invece facilmente individuata controllando la “finestra radon” che per il metodo di assorbimento diretto risulta nei canali 450-700 come riportato da alcuni gruppi di ricerca [Horvatinc'ic' et al., 2004]. La presenza di eventuali picchi caratteristici di emettitori α suggerisce chiaramente la presenza dell'isotopo più stabile ^{222}Rn e dei relativi figli ^{218}Po e ^{214}Po misurabili anche in scintillazione liquida [Cassette et al., 2006]. Tale finestra non risulta sovrapposta alla finestra di interesse del ^{14}C ; tuttavia il meccanismo di decadimento del radon comporta anche l'emissione di radionuclidi di tipo beta ad alta energia (^{214}Pb e ^{214}Bi all'equilibrio secolare); il completo equilibrio dell'intera catena di decadimento è raggiunto nell'arco di circa 5 ore. Per eliminare i possibili contributi di tali radionuclidi ai conteggi di fondo, è sufficiente conservare e analizzare nuovamente il campione a distanza di qualche giorno (il tempo di dimezzamento dell'isotopo più stabile ^{222}Rn è pari a 3.8 giorni).

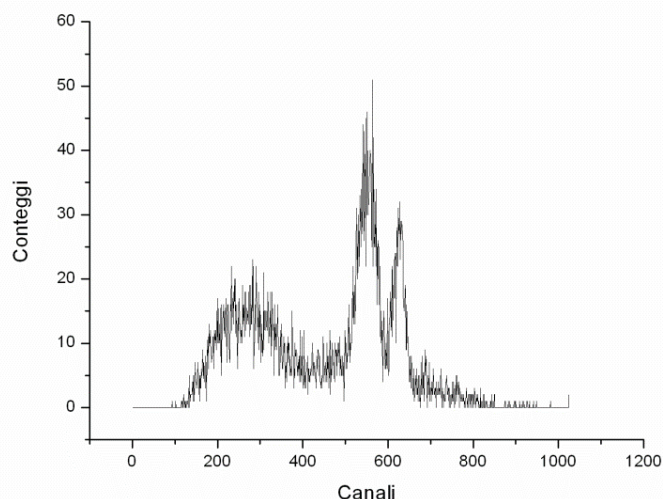


Figura 40. Spettro di radiocarbonio con tipica interferenza da radon

4.3. Analisi di diverse tipologie di campioni

4.3.1. Analisi di campioni a concentrazione nota di ^{14}C

Per valutare le performance del metodo sono stati analizzati innanzitutto campioni ad attività nota di radiocarbonio da precedenti inter-confronti internazionali.

In assenza di normative nazionali o internazionali per quanto riguarda il metodo di analisi del radiocarbonio, l'unico modo attualmente possibile per validare la propria procedura di analisi e garantire il controllo qualità del laboratorio è infatti quello di partecipare agli inter-confronti internazionali, cui aderiscono numerosi laboratori di tutto il mondo.

I campioni proposti sono generalmente selezionati in modo tale da coprire l'intero arco temporale di applicabilità del metodo del radiocarbonio (dal 1950 fino a 50000 BC) e testare le procedure per differenti tipologie di matrici. La trattazione statistica dei risultati dei laboratori partecipanti così come la definizione di limiti di accettabilità dei dati è gestita dalla facoltà di statistica dell'università di Glasgow. Mediante un parametro che esprime la discordanza tra il valore misurato ed il cosiddetto *consensus value* viene valutata l'affidabilità delle procedure interne di ogni laboratorio e l'accettabilità dei risultati ottenuti. Tali informazioni vengono rese note e pubblicate periodicamente nei volumi della rivista Radiocarbon [Scott EM., 2003-2007-2010].

Il laboratorio di radiocarbonio ENEA partecipa da tempo a questi inter-confronti ottenendo risultati accettabili e confermando così la validità del metodo e dispone quindi di una serie di campioni, che pur non essendo veri e propri standard certificati, sono stati caratterizzati in modo dettagliato ed approfondito in occasione di queste prove.

Vengono quindi selezionati alcuni campioni, sia antichi che moderni, per testare le performance e definire il campo di applicabilità della metodologia messa a punto. In particolare sono stati analizzati i seguenti campioni [Scott EM., 2003-2007-2010]:

- Campione H del quarto inter-confronto internazionale (FIRI): Campione antico di legno di pino dendro-datato della serie di Belfast (40 anelli datati dal 3239 BC al 3200 BC)
- Campione D del quarto inter-confronto internazionale (FIRI): Campione antico di legno di quercia dendro-datato della serie di Hohenheim (20 anelli datati dal 313 BC al 294 BC)
- Campione A del terzo inter-confronto internazionale (TIRI) e G del quarto inter-confronto internazionale (FIRI): campione moderno costituito da residui di semi di orzo derivanti dal processo di distillazione del whiskey (Glengoyne Distillery, Glasgow) in seguito alla fermentazione alcolica.

I campioni sottoposti alla relativa procedura di pretrattamento, combustione ossidativa, cattura nel cocktail ed analisi in LSC hanno fornito i seguenti risultati per quanto riguarda i campioni antichi (dato espresso in età BP) e i campioni moderni (dato espresso in pMC) (Tabella 18). Nella trattazione statistica sono stati apportati i fattori correttivi relativi al contributo del ^{14}C antropogenico (moltiplicazione per il fattore 0.95, vedi paragrafo 3.8) e al frazionamento isotopico utilizzando il valore di $\delta^{13}\text{C}$ riportato in letteratura [Scott EM., 2003]. I valori riportati sono espressi come valori medi di più repliche di analisi effettuate per ogni campione; la media e la relativa

deviazione standard sono state calcolate sul dato finale dell'analisi (età BP o pMC). La deviazione standard ottenuta ed indicante la dispersione dei dati replicati risulta comparabile come ordine di grandezza all'errore poissoniano relativo a ciascuna misura ed è quindi rappresentativa dell'errore associato alla metodologia. L'errore relativo di ciascuna misura considerata l'incertezza associata risulta pari al 10-12% nel caso di campioni antichi ed all' 1-2% nel caso di campioni moderni. La precisione del metodo risulta quindi piuttosto scarsa nel caso di datazioni di campioni antichi, mentre è decisamente migliore nel caso di analisi della percentuale di bio-carbonio.

campioni antichi			
	età nota BP (1σ)	età misurata BP (1σ n=3)	Er %
legno H FIRI	2232 (5)	2600 (300)	16
legno D FIRI	4508 (3)	5100 (500)	13
campioni moderni			
	pMC nota (1σ)	pMC misurata (1σ n=3)	Er %
orzo FIRI G	110.70 (0.04)	107 (1)	3
orzo TIRI A	116.35 (0.01)	112 (2)	4

Tabella 18. Risultati ottenuti dall'analisi di campioni antichi e moderni con il metodo dell'assorbimento diretto della CO₂ (l'errore percentuale è espresso come scostamento dal valore di riferimento noto)

L'errore percentuale espresso invece come scostamento rispetto al valore noto (*consensus value* riportato in letteratura ed assunto come valore vero) ed indicato in Tabella 18 risulta piuttosto elevato nel caso di campioni antichi, mentre è decisamente migliore nel caso di campioni moderni. L'ottenimento di valori misurati che si discostano in modo casuale rispetto al valore noto di riferimento permette di escludere la presenza di componenti sistematiche che avrebbero portato ad una ripetuta sovrastima o sottostima del dato. Accuratezza e precisione del metodo non risultano quindi ottimali per campioni a bassa attività di ¹⁴C, mentre sono accettabili per campioni ad elevata attività di ¹⁴C.

4.3.2. Analisi di campioni "reali"

Il metodo è stato poi applicato all'analisi di campioni reali di diverse tipologie sulla base delle esigenze del laboratorio ENEA grazie alla collaborazione in atto o dei contatti creati nell'ambito del progetto CARBONCHECK dalla società U-SERIES srl. Nella maggior parte dei casi i campioni sono stati analizzati in parallelo con entrambe le tecniche disponibili basate sul metodo radiometrico al fine di validare la nuova metodologia (assorbimento diretto della CO₂) rispetto alla metodologia tradizionale e consolidata (sintesi del benzene) e confrontare le caratteristiche e le performance di entrambe.

Analisi di campioni archeologici

Per testare e valutare l'applicabilità del metodo messo a punto al settore delle datazioni archeologiche, sono stati analizzati due campioni di conchiglie (codificate come SS (Shell Sample) e numero progressivo del laboratorio) provenienti dall'Oman. Si tratta di reperti rinvenuti nel sito archeologico KHB-1 esplorato sin dal 1985 al fine di migliorare la conoscenza cronologica del sito datato, sulla base del contesto archeologico, all'inizio del quarto millennio BC (Fig.41). Diversi campioni di conchiglie del tipo *Anadara* rinvenuti nei livelli stratigrafici più superficiali sono già stati analizzati e confrontati con le informazioni stratigrafiche e geomorfologiche del sito in esame ottenendo valori consistenti con quanto atteso [Magnani et al., 2007-2008]; le indagini archeometriche relative a questo studio sono tuttora in corso.

Le analisi sono state condotte parallelamente con entrambe le metodologie a partire dallo stesso campione gassoso di CO₂ al fine di eliminare le eventuali anomalie e variabilità dovute alle fasi di trattamento e processamento in linea dei campioni. I campioni sono stati infatti pretrattati e convertiti a CO₂ mediante processo di idrolisi acida; gran parte della CO₂ ottenuta è stata successivamente trasformata chimicamente in benzene mentre un'aliquota è stata trasferita all'impianto dedicato all'assorbimento diretto ed intrappolata nel cocktail. Poiché l'analisi effettuata mediante il metodo di sintesi del benzene richiede una quantità consistente di campione (sufficiente per ottenere 10 l di CO₂ in condizioni standard di pressione e temperatura) e tempi di lavoro piuttosto lunghi (2 giorni lavorativi per la conversione della CO₂ a benzene) viene generalmente effettuata in singolo; eventuali repliche vengono condotte solo in caso di anomalie e discordanze o necessità di indagini più approfondite. L'analisi effettuata tramite il metodo dell'assorbimento diretto richiede invece quantità minori di campione (1 l di CO₂ in condizioni standard di pressione e temperatura) e tempi più rapidi (circa 1.5 ore per trattamento); è quindi possibile in questo caso effettuare più repliche di analisi per campione e riportare il dato finale come valore medio e relativa deviazione standard decisamente più affidabili da un punto di vista metrologico.

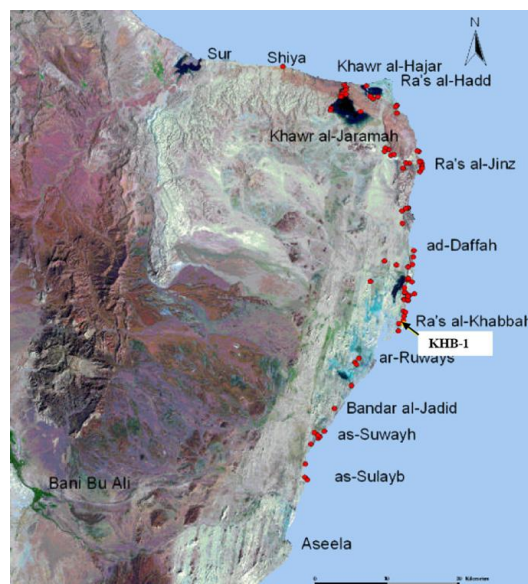


Figura 41. Veduta della regione est dell'OMAN ed indicazione del sito archeologico KHB-1

I risultati ottenuti e l'errore percentuale calcolato assumendo il dato di analisi ottenuto col metodo del benzene come valore vero sono riportati in Tabella 19. I dati sono stati corretti per il frazionamento isotopico rispetto al valore di $\delta^{13}\text{C} = 0$ tipico dei carbonati marini.

codice	età benzene BP (err Poisson)	età AD BP (1σ n=4)	Er %
SS959 OMAN	5110 (60)	5700 (600)	12
SS960 OMAN	5010 (50)	5600 (700)	12

Tabella 19. Analisi di due campioni archeologici di conchiglie effettuate in parallelo con la metodologia della sintesi del benzene e dell'assorbimento diretto (AD)

L'incertezza associata all'età convenzionale ottenuta mediante analisi con il metodo innovativo risulta per entrambi i campioni piuttosto elevata (superiore al 10%) ed aumenta considerevolmente nella fase di calibrazione per l'ottenimento della data reale del reperto. L'interpolazione dei dati ottenuti con il metodo AD con le serie storiche di valori di ^{14}C effettuata mediante programma Oxcal e curva di calibrazione marina ha infatti riportato i risultati rappresentati in Fig.42.

A causa dell'incertezza elevata associata all'età radiocarbonica convenzionale, l'interpolazione sulla curva di calibrazione riporta un intervallo di sovrapposizione molto elevato con conseguente range di date possibili molto ampio e pari rispettivamente a 5921-3349 BC e 6014-2907BC per i campioni SS959 e SS960 (livello di confidenza del 95%). Tale intervallo risulta quindi eccessivamente ampio, soprattutto se confrontato al corrispettivo ottenuto con il metodo del benzene (3500-3016 BC per il campione SS959 e 3346-2906 BC per il campione SS960) e l'informazione associata, seppur indicativa, non è sufficiente per studi di carattere archeologico.

Il metodo, nonostante sia più rapido e metrologicamente più accettabile a causa della maggiore possibilità di effettuare replicati, risulta quindi difficilmente applicabile e non competitivo nel settore delle datazioni archeologiche dove sono richieste una precisione ed un'accuratezza molto elevate.

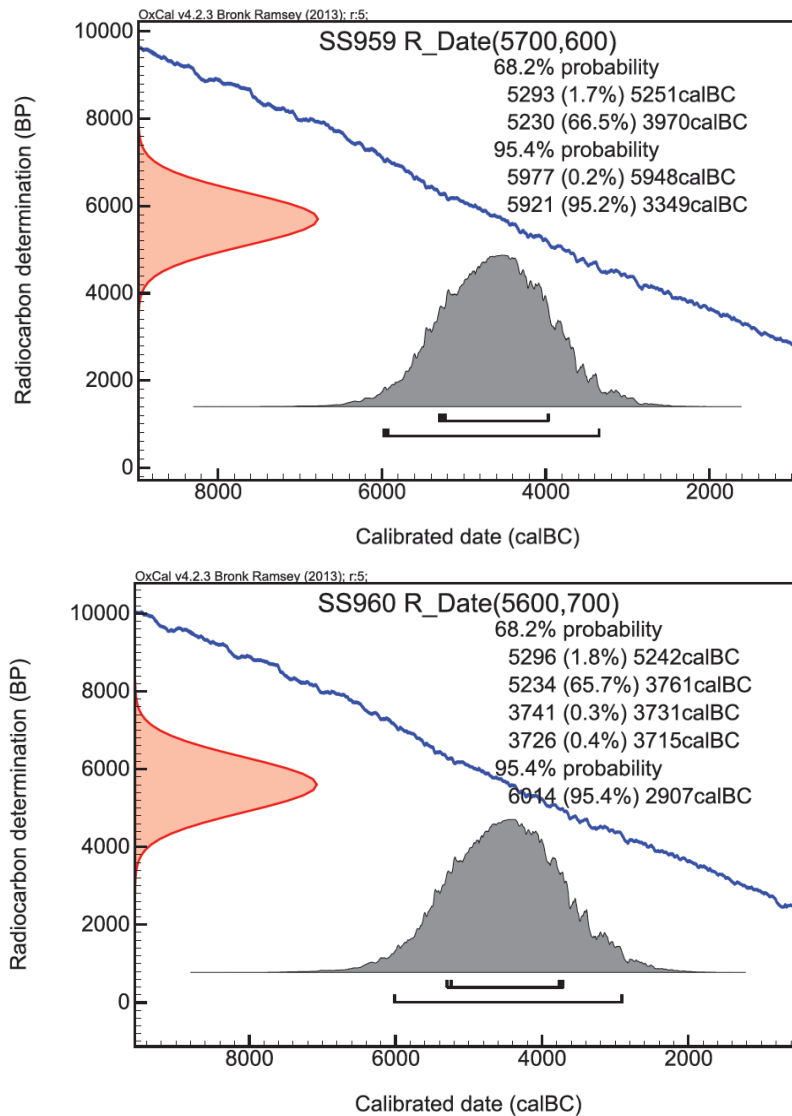


Figura 42. Calibrazione dell'età radiocarbonica convenzionale in età reale del reperto archeologico mediante programma Oxcal

Analisi di campioni geologici

Il metodo è stato poi applicato a campioni geologici (torbe codificate come SP (Sample Peat) e suoli codificati come SW (Sample Wood) e numero progressivo del laboratorio) derivanti da carotaggi effettuati a differenti profondità nelle località urbane di Bologna. Anche in questo caso l'informazione utile associata al dato di attività di radiocarbonio è la data, convenzionale o calibrata, necessaria per le ricostruzioni stratigrafiche dei paleo-alvei di interesse [Bruno et al., 2013; Amorosi et al., 2014].

Analogamente al caso precedente, le analisi sono state condotte con entrambe le metodologie su differenti aliquote dello stesso campione convertito a CO₂ mediante il processo di combustione ossidativa. I risultati ottenuti dall'analisi con il metodo di sintesi del benzene e dalle repliche effettuate con il metodo di assorbimento diretto della CO₂ sono riportati in Tabella 20. I dati di attività del ¹⁴C sono stati corretti per il frazionamento isotopico rispetto al valore di δ¹³C = -27 per

quanto riguarda le torbe e $\delta^{13}\text{C} = -24$ per quanto riguarda i legni. Tali valori non sono stati determinati sperimentalmente, tuttavia risultano stimati e noti da letteratura scientifica [Stuiver et al., 1977].

codice	età benzene BP (err Poisson)	età AD BP (1σ n=3)	Er %
SP957	2350 (60)	2600 (300)	10
SW982	920 (90)	1000 (100)	9
SW983	7670 (80)	7100 (700)	7
SP984	6550 (90)	6500 (200)	1
SP985	6850 (120)	7100 (600)	3

Tabella 20. Analisi di campioni geologici (torbe e suoli) effettuate in parallelo con la metodologia della sintesi del benzene e dell'assorbimento diretto (AD)

Anche in questo caso l'incertezza associata al dato di età convenzionale ottenuta mediante analisi con il metodo innovativo risulta piuttosto elevata indicando una consistente dispersione dei dati replicati. Lo scostamento dal valore ottenuto con il metodo del benzene ed assunto come vero risulta significativo nella maggior parte dei casi ed estremamente variabile.

Anche in questo settore la nuova metodologia messa a punto risulta quindi scarsamente competitiva a causa della minor precisione ed accuratezza rispetto al metodo convenzionale. Tuttavia grazie ai notevoli vantaggi in termini di costi e soprattutto di tempi, può essere utile a livello preliminare o indicativo per valutare se l'informazione associata ad un dato campione è utile oppure no per la ricostruzione stratigrafica di interesse e decidere quindi se approfondire l'indagine con analisi più precise. Questo risulta particolarmente importante nel settore geologico in quanto spesso si verificano discrepanze tra i valori attesi e quelli misurati a causa della complessità dei meccanismi di sedimentazione e della difficoltà di previsione in fase di pianificazione del carotaggio. Uno screening preliminare di questo tipo può quindi essere utile ad esempio per individuare la frazione del campione carotato utile alla datazione ed alla ricostruzione stratigrafica di interesse.

Analisi di campioni ambientali

Il metodo dell'assorbimento diretto è stato poi testato per l'analisi di campioni di CO_2 e CH_4 ambientali ed il calcolo della relativa percentuale di carbonio moderno.

Il prelievo dei campioni gassosi è stato effettuato mediante un campionatore atmosferico il cui principio di funzionamento si basa sulla fissazione selettiva della CO_2 sotto forma di carbonato in soluzioni alcaline. Per verificare le performance dello strumento e definire le successive procedure di rilascio della CO_2 sono stati analizzati innanzitutto campioni di CO_2 atmosferica prelevati nel laboratorio ENEA di Monte Cuccolino.

Il campionatore è stato attivato e lasciato in ambiente aerato (condizioni di temperatura e pressioni ambientali) per lungo tempo al fine di verificare la capacità di cattura della CO_2 nelle prime due

trappole contenenti ciascuna circa 160 ml di soluzione di NaOH 1M corrispondenti ad una capacità di cattura pari a circa 0.085 mol di CO₂. Sulla base del volume prelevato e considerando l'attuale concentrazione atmosferica di CO₂ pari a 400 ppm [Longinelli et al., 2013], è possibile stimare il volume e le moli di CO₂ campionate e prevedere la saturazione teorica delle trappole. La quantità effettivamente ottenuta sarà quindi indicativa dell'efficienza dell'intero processo e di eventuali perdite o contaminazioni del campione.

Al termine del campionamento la CO₂ presente in soluzione deve essere nuovamente convertita in forma gassosa ed intrappolata nel cocktail per l'analisi LSC mediante due possibili procedure sperimentate in questo studio. La Procedura 1 (P1) prevede l'estrazione della CO₂ tramite reazione di idrolisi acida effettuata direttamente sulla soluzione di cattura; la Procedura 2 (P2) prevede invece la precipitazione del carbonato disciolto sotto forma di BaCO₃ in seguito all'aggiunta di BaCl₂ e successiva reazione di idrolisi acida.

La possibilità di analisi diretta di una piccola aliquota di soluzione di Na₂CO₃ miscelata con un idoneo liquido scintillante non è stata presa in considerazione in quanto utilizzata nel caso di campioni ad elevata attività derivanti ad esempio da monitoraggio di impianti nucleari. Nel caso di campioni ambientali a bassa attività, il quantitativo di radiocarbonio associato a questa aliquota di CO₂ assorbita risulterebbe inferiore alla minima attività rivelabile del metodo.

Sono stati effettuati due campionamenti sufficientemente lunghi per garantire la saturazione completa di almeno una bottiglia di raccolta della CO₂ mediante determinazione gravimetrica; le bottiglie (B) sono state trattate separatamente e sottoposte alle due possibili procedure di rilascio della CO₂. I principali parametri relativi a questa sperimentazione sono riportati in Tabella 21.

	V campionamento (l)	V CO ₂ campionato (l)	n.mol CO ₂ campionate	n.mol CO ₂ teoriche B1	n.mol CO ₂ teoriche B2	n.mol CO ₂ ottenute B1	n.mol CO ₂ ottenute B2	Resa B1 (%)	Resa B2 (%)
P1	7023	2.8	0.12	0.085	0.03	0.09	0.03	105	110
P2	12054	4.82	0.20	0.085	0.085	0.09	0.08	107	95

Tabella 21. Parametri relativi al campionamento di CO₂ atmosferica e successivo rilascio tramite reazione di idrolisi acida effettuata direttamente sulla soluzione di cattura (Procedura 1) o sul precipitato di BaCO₃ (Procedura 2)

Considerando le varie approssimazioni apportate durante il calcolo (concentrazione CO₂ atmosferica, concentrazione della soluzione di soda in ciascuna bottiglia, volume della linea nella quale viene effettuata la lettura finale di pressione) la quantità di CO₂ ottenuta risulta in entrambi i casi del tutto consistente con quanto previsto su basi teoriche. La resa dell'intero processo è prossima ai valori di equilibrio indicando pertanto l'assenza di perdite significative e/o contaminazioni del campione, e garantendo così quantitativi di CO₂ sufficienti per la successiva analisi di radiocarbonio.

Entrambe le procedure sperimentate raggiungono sostanzialmente un'efficienza complessiva del processo di rilascio della CO₂ dalla forma carbonatica in soluzione alla fase gassosa per le successive fasi di cattura ed analisi del ¹⁴C comparabile e prossima al 100%.

A rigore bisognerebbe effettuare qualche ulteriore controllo in relazione alla purezza della CO₂ ottenuta e la presenza di eventuali contaminanti. Il passaggio attraverso la fase di precipitazione del carbonato dovrebbe infatti garantire una maggior purificazione della CO₂ da altre eventuali componenti ossidate disciolte nella soluzione di soda. La precipitazione a BaCO₃ e soprattutto la fase di rilascio tramite reazione di idrolisi acida con acido cloridrico risulta infatti selettiva per i carbonati e permette l'eliminazione di altri composti chimici simili che potrebbero avere un comportamento competitivo (quali ad esempio i solfati) riducendo così la resa complessiva di rilascio della CO₂. Tale problematica è sicuramente trascurabile nel caso di campionamento di CO₂ da aria ambiente, ma risulta con ogni probabilità più rilevante nel caso di campionamento di CO₂ da altre sorgenti, quali ad esempio i fumi di emissione di impianti.

Le prove di assorbimento effettuate hanno riportato un valore medio dell'attività del radiocarbonio espressa come percentuale di carbonio moderno pari a 108 ± 2 pMC (deviazione standard di 4 repliche). Tale dato risulta del tutto consistente con il valore attuale della percentuale di carbonio moderno che sta raggiungendo i valori precedenti al cosiddetto "peak bomb" e risulta pari a 105 pMC come riportato nella più recente norma tecnica di riferimento [ASTM D6866-12].

Definita così la validità della procedura di campionamento e rilascio della CO₂ e dell'intero processo di analisi del radiocarbonio, sono state analizzate le componenti gassose presenti sotto forma di CO₂ e sotto forma di componenti carboniose non completamente ossidate (CH₄ o altro) nei fumi di emissione dell'impianto di Montale (PT) (Fig.43).

Si tratta di un impianto di termovalorizzazione per lo smaltimento dei rifiuti urbani e dei rifiuti speciali assimilati agli urbani prodotti entro il bacino di raccolta costituito dai Comuni di Agliana, Quarrata e Montale. L'impianto recupera, mediante la combustione, l'energia contenuta nei rifiuti, trasformandola in elettricità per la rete di distribuzione utilizzando tecnologie d'avanguardia, evoluzione di quelle già sperimentate nei paesi d'Europa più avanzati e garantendo livelli di emissione ampiamente inferiori a quelli prescritti dalle leggi italiane ed europee.



Figura 43. Veduta dell'impianto di termovalorizzazione di Montale

L'impianto, recentemente ristrutturato, presenta le seguenti caratteristiche tecniche:

- capacità di trattamento rifiuti: 150 Tonn/giorno;
- produzione di energia elettrica: 33.000.000 Kwh/anno,
- emissioni e consumi: la produzione di energia elettrica dall'impianto ristrutturato consentirà di ridurre la quantità di energia elettrica prodotta con le fonti tradizionali, diminuendo così l'impatto complessivo sull'ambiente in termini di emissioni (sarà evitato il consumo annuo di 7.750 tonnellate di petrolio equivalente, riducendo così le emissioni di CO₂ nell'atmosfera, rispetto alla situazione attuale, di 5.200 tonn /anno).

Sulla base delle informazioni forniteci dai gestori dell'impianto relativamente alla percentuale di CO₂ presente mediamente nei fumi (circa il 5-6%), è stato progettato e realizzato un campionamento della durata di 3 ore tale da garantire, su base teorica, la completa saturazione di entrambe le bottiglie di raccolta della CO₂. Un secondo campionamento più rapido (circa 1 ora) è stato successivamente effettuato per verificare la riproducibilità dei dati ottenuti. I campioni sono stati sottoposti alla procedura di rilascio mediante precipitazione del carbonato come BaCO₃ al fine di rimuovere impurezze e contaminanti presenti nei fumi ed eventualmente disciolte nella soluzione di cattura. Una piccola aliquota del precipitato è stata inoltre sottoposta all'analisi del $\delta^{13}\text{C}$ mediante spettrometria di massa (si veda il paragrafo 3.7). Le principali informazioni relative al primo campionamento effettuato ed i risultati delle analisi condotte (misura del $\delta^{13}\text{C}$ e calcolo della pMC) sono riportati in Tabella 22; tali dati sono stati sostanzialmente confermati dal secondo campionamento effettuato, a riprova della riproducibilità del metodo.

CAMPIONAMENTO FORME CARBONIOSE OSSIDATE - bottiglie di raccolta 1 e 2					
V campionato	CO ₂ ottenuta (P e T standard)	% CO ₂ sul volume	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	pMC	σ_{pMC} n = 5
90 l	3.9 l	4%	-30.5	55	3
CAMPIONAMENTO FORME CARBONIOSE NON OSSIDATE - bottiglie di raccolta 3 e 4					
V campionato	CO ₂ ottenuta (P e T standard)	% CO ₂ sul volume	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	pMC	σ_{pMC} n = 3
90 l	2.9 l	3%	-10.9	63	3

Tabella 22. Parametri relativi all'analisi di radiocarbonio nelle componenti carboniose ossidate e non presenti nei fumi di emissione dell'impianto di Montale

La resa dell'intero processo di cattura, precipitazione e rilascio della CO₂ campionata è buona ed i valori ottenuti sono consistenti con quanto atteso su base teorica. La quantità totale di CO₂ ottenuta da entrambe le bottiglie di raccolta (0.16 mol corrispondenti ad un volume di circa 4 l in condizioni di pressione e temperatura standard) corrisponde ad un 4.3% del volume totale campionato. Tale valore risulta leggermente inferiore, ma del tutto comparabile con i dati di emissione di CO₂ fornitici dai gestori dell'impianto. Per quanto riguarda le componenti carboniose non ossidate (metano o altre forme), non si hanno informazioni in merito alla percentuale di tali composti nei fumi e non è quindi possibile effettuare previsioni su base teorica. La quantità totale di CO₂ ottenuta

da entrambe le bottiglie di raccolta (0.1 mol corrispondenti ad un volume di circa 2.4 l a pressione e temperatura standard) rappresenta un 3% del volume totale dei fumi di emissione campionati; tali componenti risultano quindi effettivamente presenti, sulla base della sperimentazione condotta, a tale livello di concentrazione nei fumi.

I valori ottenuti dalle analisi di radiocarbonio effettuate indicano che il 55% ed il 63% del carbonio presente rispettivamente sotto forma di CO₂ e di componenti non ossidate risulta carbonio di origine naturale mentre la percentuale rimanente è costituita da carbonio di origine fossile (probabilmente originatosi dalla combustione delle materie plastiche). Per il calcolo della frazione biogenica è stato utilizzato come riferimento attribuibile alla sola biomassa il valore di 114 pMC riportato in letteratura come stima della composizione media dei rifiuti urbani [Fellner et al., 2007]. In questo modo è possibile tener conto della presenza nei rifiuti di materiali, quali ad esempio carta e soprattutto legno, che avendo età dell'ordine di qualche decade possono essere venuti in contatto con i più alti valori di ¹⁴C atmosferico presente in passato e che, se non considerati, porterebbero ad una sovra stima del contributo biogenico.

Tali dati indicano quindi la presenza nel combustibile di componenti carboniose di origine biogenica (presumibilmente sotto-forma di carta, cartone, biomassa fresca e legno) e fossile (presumibilmente tutti i prodotti e materiali sintetici) in uguale proporzione. La presenza di entrambe le componenti era del resto prevedibile trattandosi di un impianto di termovalorizzazione che gestisce essenzialmente rifiuti provenienti da raccolta indifferenziata e quindi con una composizione merceologica molto variegata.

Il valore di $\delta^{13}\text{C}$ misurato, oltre che contribuire al fattore correttivo necessario al calcolo dell'attività del ¹⁴C, può essere indicativo dell'origine del gas e fornire informazioni complementari al dato di radiocarbonio. Diversi studi hanno infatti dimostrato come l'analisi dei rapporti degli isotopi stabili del carbonio possa essere un efficiente strumento di valutazione per l'individuazione della sorgente emissiva. Il grafico riportato in Fig.44 sulla base dello studio condotto sui prodotti di combustione di carburanti fossili in area urbana ed integrato con misure relative all'aria ambiente [Widory et al., 2003-2004] e a manifestazioni naturali [Minissale et al., 1997-2000-2004] così come con dati derivanti dall'archivio dell'istituto di Geoscienze e Georisorse (IGG) del CNR e da studi condotti nell'ambito del progetto Carboncheck (campioni di biogas prelevati in discariche della Toscana e dell'Emilia-Romagna) ne è una chiara dimostrazione.

Sono infatti individuabili due regioni caratterizzate da valori di $\delta^{13}\text{C}$ sufficientemente distinti attribuibili alle emissioni di carattere antropico e biogenico; il $\delta^{13}\text{C}$ nella CO₂ può variare dal valore di +20‰ (origine puramente biogenica) fino al valore di -40‰ (origine puramente fossile). In tali estremi la capacità discriminante è buona ed il $\delta^{13}\text{C}$ rappresenta quindi un buon indicatore dell'origine del gas. La regione intermedia vede tuttavia una sovrapposizione tra fenomeni naturali (quali la respirazione) e fenomeni antropici (quali la combustione di combustibili fossili) che rende difficile l'individuazione della sorgente emissiva sulla base esclusiva di questo parametro.

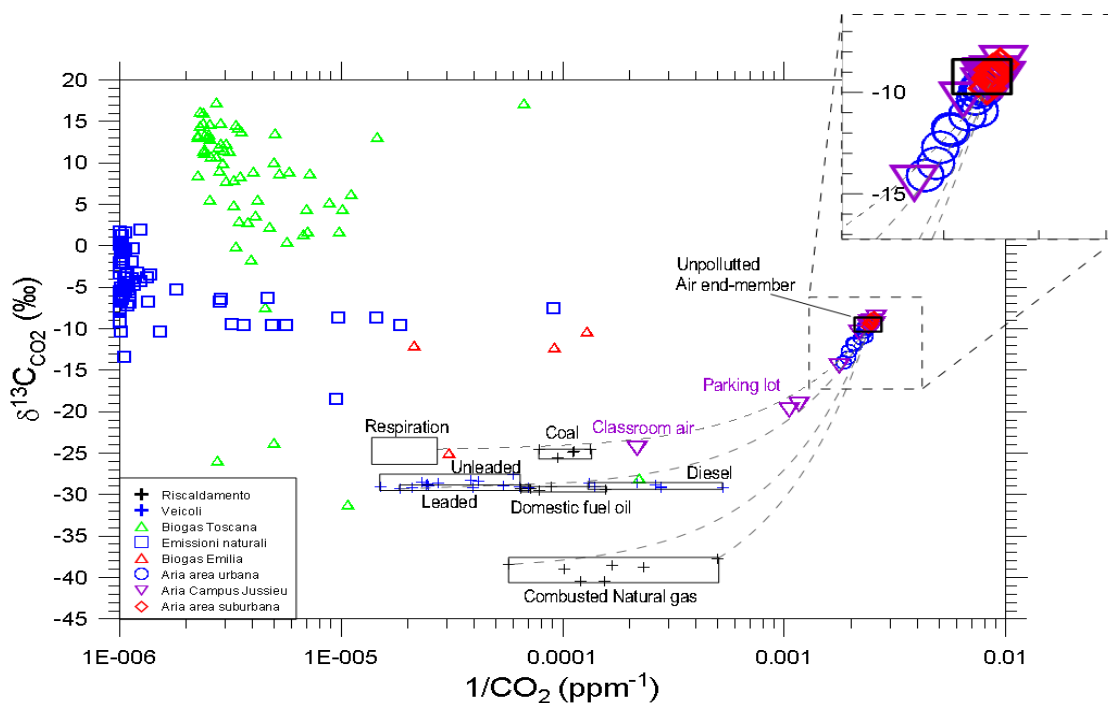


Figura 44. Valori di $\delta^{13}\text{C}$ misurati nella CO_2 proveniente da differenti sorgenti emmissive [Widory et al., 2003 integrato con ulteriori dati]

Il valore di $\delta^{13}\text{C}$ misurato sulla CO_2 campionata si pone proprio in questa regione di sovrapposizione che vede il contributo sia di sorgenti antropiche che naturali; tale rapporto isotopico non è quindi un marker sufficientemente univoco per discriminare e quantificare il carbonio proveniente da fonti rinnovabili. Il valore ottenuto si colloca tuttavia in una situazione intermedia tra un'emissione puramente biogenica ed una puramente fossile, risultando quindi consistente a livello indicativo con la percentuale di biocarbonio del 55% ottenuta mediante analisi del radiocarbonio.

La letteratura scientifica internazionale ha inoltre dimostrato che i rapporti isotopici $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ e $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ in aggiunta a quelli di $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, possono essere utilizzati per riconoscere i diversi processi responsabili della formazione di metano e CO_2 , in particolare la formazione biogenica o termogenica e la combustione incompleta di biomassa e/o combustibile fossile. Gran parte delle pubblicazioni si focalizzano nel definire i due principali percorsi di formazione del metano ovvero la fermentazione acetica e la riduzione della CO_2 [Schoell, 1980; Coleman et al., 1981]; il metano prodotto attraverso ciascuno di questi percorsi, biogenici e non, è isotopicamente caratterizzato e distinguibile. I valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ variano nell'intervallo $-60\text{‰} \div -90\text{‰}$ per un'origine legata a processi di riduzione della CO_2 , mentre per il metano prodotto dalla fermentazione acetica i valori corrispondenti sono compresi tra $-50\text{‰} \div -65\text{‰}$. Diversamente il $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ del metano di origine termogenica varia da -25‰ a -60‰ [Whiticar et al., 1986].

Il CH_4 originato da combustione incomplete di biomassa si caratterizza per frazionamenti molto ridotti tipicamente intorno a -30‰ [Bergamaschi et al., 1998] rispetto ai valori riscontrati nella materia organica originaria e pari, ad esempio, per le piante di tipo C3 a -27‰ [Levin et al., 1993]. Il metano prodotto dalla combustione di foreste di pini negli Stati Uniti varia da -21‰ a -30‰ ,

mentre la combustione di praterie e foreste africane produce metano con valori di $\delta^{13}\text{C}$ pari rispettivamente a $-17 \div -26\%$ e -30% . Il $\delta^{13}\text{C}$ del metano prodotto dalla combustione in stufe a legno in diverse condizioni risulta estremamente variabile nell'intervallo $-9 \div -25\%$ a seconda dall'efficienza stessa del processo di combustione [Chanton et al., 2000]. Il CH_4 misurato nei fumi esausti di veicoli presenta invece valori variabili nell'intervallo $-4 \div -23 \%$ come riportato da diversi autori [Nakagawa et al., 2005; Chanton et al., 2000].

Il valore ottenuto nelle forme carboniose ridotte, costituite presumibilmente in gran parte da metano, all'emissione dell'impianto oggetto di studio risulta quindi di difficile interpretazione; non è possibile individuare, sulla base di questo solo dato, l'origine del combustibile. Alla luce dei risultati ottenuti dall'analisi di radiocarbonio, tale dato può essere interpretato come un valore "medio" del contributo di carbonio sia biogenico che fossile presente sotto varie forme nella matrice rifiuto.

Analisi di campioni "biobased"

Nell'ambito del progetto è nata la possibilità di analizzare materiali cosiddetti "*biobased*" ovvero costituiti sia da componenti di origine fossile che da componenti di origine naturale o rinnovabile. Considerando le informazioni fornite dai committenti ed i valori attesi sulla base della composizione è stato quindi possibile effettuare delle prove per testare il sistema e l'applicabilità del metodo a questo tipo di matrici.

Sono stati analizzati in totale 6 campioni (polimeri e gomme) corrispondenti a diverse fasi produttive (prodotto grezzo, semilavorato, prodotto finito) e sotto forme diverse (granuli, polvere, scaglie, prodotto finito). Non si hanno a disposizione le informazioni dettagliate relativamente alla composizione chimica, ma ci è stato comunicato il valore teorico atteso sulla base della formulazione del polimero e dei materiali di partenza utilizzati. Ci è stato inoltre fornito un biopolimero puro al 100% sia sotto forma di polvere prelevata direttamente dal reattore di sintesi sia sotto forma di granulo in seguito a qualche passaggio di lavorazione. Tale campione è stato utilizzato come materiale di riferimento per validare la metodologia dopo le prove preliminari.

Trattandosi di una matrice complessa e nuova per un laboratorio di radiocarbonio abituato ad analizzare campioni ambientali quali suoli, carboni, legni sono state necessarie verifiche aggiuntive e complementari all'analisi vera e propria del ^{14}C . In primo luogo non conoscendo la composizione chimica dei materiali polimerici e, quindi il contenuto di carbonio organico presente, sono state effettuate analisi elementari preliminari per valutare la quantità ottimale di campione da sottoporre a combustione ossidativa (si veda il paragrafo 3.7). I risultati delle analisi effettuate su quantità di campione inferiori al mg ed espresse come valori medi di più repliche di analisi sono riportati in Tabella 23; la percentuale di carbonio totale risulta estremamente variabile da un campione all'altro nell'intervallo 50-90%. Analogamente per ogni campione è stato inoltre misurato il valore di $\delta^{13}\text{C}$ utilizzato poi per la correzione dell'attività del ^{14}C ; trattandosi di matrici ibride costituite da componenti carboniose sia naturali che sintetiche non è infatti possibile effettuare previsioni

teoriche sulla base dei dati noti da letteratura scientifica, ma tale valore deve necessariamente essere determinato sperimentalmente.

	% C	$\delta^{13}\text{C}$
Biopolimero 1	86 (6)	-30,4 (0.6)
Biopolimero 2	54 (2)	-22,7 (0.4)
Biopolimero 3	49 (1)	-28,5 (0.7)
Biopolimero 100	56,6 (0.1)	-13,0 (0.4)
Gomma 1	71,54 (0.09)	28,7 (0.3)
Gomma 2	74 (1)	30,4 (0.3)

Tabella 23. Percentuale di carbonio e valore di $\delta^{13}\text{C}$ misurati per i 6 campioni biobased analizzati.

Le informazioni fornite dai committenti indicano inoltre che la quantità di carbonati inorganici presente è trascurabile; non sono stati quindi effettuati trattamenti acidi preliminari per eliminare tale contributo. In assenza di procedure di pretrattamento per questa tipologia di matrice, si è deciso di sottoporre a combustione il campione tale e quale. E' stata valutata la possibilità di effettuare una pirolisi in atmosfera non ossidativa analogamente a quanto previsto per alcuni campioni ambientali, quali i legni, la cui reazione di innesco e combustione risulta particolarmente violenta. In materiali complessi come appunto i polimeri il carbonio è tuttavia presente sotto forma di una grande varietà di composti chimici caratterizzati da volatilità diversa; un trattamento di questo tipo potrebbe quindi portare ad un diverso frazionamento dei composti di origine sintetica piuttosto che naturale con conseguente perdita di rappresentatività del campione.

Si è quindi deciso di effettuare una prima sperimentazione sottoponendo i campioni tali e quali a combustione ossidativa senza effettuare fasi iniziali di pretrattamento. I campioni 1 e 3 già sotto forma di granuli sono stati inseriti direttamente in canna di combustione; il campione 2, sotto forma di prodotto finito, è stato invece sminuzzato e ridotto di granulometria al fine di aumentare il contatto superficiale. Sono state sperimentate diverse modalità di combustione al fine di individuare la procedura ottimale e studiare il comportamento dei diversi tipi di polimero.

Prove preliminari di combustione

Sulla base dell'analisi CHN si è deciso di trattare una quantità di campione "Biopolimero 2" (12.07 g) pari ad una pressione attesa di CO_2 di circa 1 bar per un volume di raccolta pari a 20 l. La combustione è stata condotta in flusso di ossigeno puro pari a 8 ml/min mantenendo la pressione complessiva del sistema, grazie alla presenza del sistema di pompaggio, inferiore a 0.8 bar (si veda per maggiori dettagli il paragrafo 3.3).

La T della camera di combustione è stata aumentata lentamente a partire dalla estremità finale del campione affinché il flusso di ossigeno potesse trasportare i fumi che si sviluppano senza aumentare eccessivamente la pressione in linea in modo da condurre una "combustione controllata". Nonostante le precauzioni si è osservata la combustione spontanea del campione all'estremità

opposta con sviluppo evidente di fiamma viva (Fig.45); in queste condizioni la combustione è giunta a completezza senza ausilio della fornace. Oltre alla CO₂ sviluppata e raccolta in coda alla cella di combustione, al termine della reazione si riscontra la presenza di due tipi di residui solidi: una fuliggine nera (con ogni probabilità carbonio elementare a testimoniare incompletezza della reazione di ossidazione per combustione del campione di partenza) dispersa nella canna e nell'intero sistema ed un residuo bianco-grigiastro nella navicella di combustione. L'analisi CHN condotta sul residuo incombusto mostra la presenza di carbonio pari rispettivamente a circa il 4% nella fuliggine ed il 2-3% e nel residuo solido.

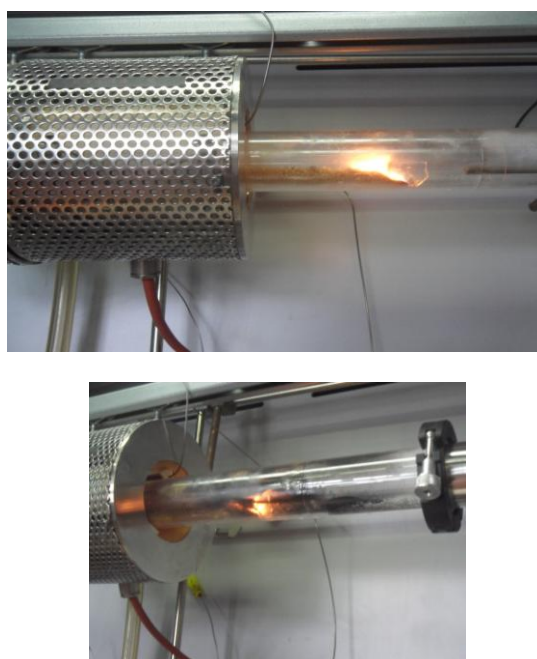


Figura 45. Combustione in fornace a flusso di ossigeno del Biopolimero 1

La quantità di CO₂ ottenuta è inferiore a quella attesa (pari ad una pressione di 0.97 bar misurata su un volume di 15 l) e indicando una resa del processo di combustione pari al 70%. La somma dei vari contributi pari a circa il 76-77% suggerisce inoltre qualche perdita di massa carboniosa la cui identificazione sfugge al bilancio di massa. Si potrebbe ipotizzare la formazione di una frazione ad esempio di metano possibile in assenza di una sufficiente quantità di O₂ e di altre sostanze volatili contenenti carbonio in uno stato di ossidazione intermedio tra quello del materiale di partenza e la CO₂.

Per quanto riguarda il Biopolimero 3 sulla base dell'analisi CHN si è stabilito di trattare una quantità analoga di campione (9.96 g) corrispondente ad una pressione attesa di CO₂ di circa 1.2 bar su un volume di raccolta gas disponibile di 10 l. La combustione è stata condotta nelle medesime condizioni dell'esperimento precedentemente descritto.

A circa 600-650°C (termocoppia esterna del forno) la plastica si è fusa sviluppando un consistente fumo di colore bianco con aumento sostanziale della pressione in linea e conseguente difficoltà nel

controllo del processo (Fig.46). Lo sviluppo di fumi è cessato dopo circa 90 min, dopodiché si è aumentata la T a 700°C con conseguente innesco di fiamma viva e prosecuzione della combustione in modalità analoga a quanto osservato per con il campione 1. Al termine della reazione si osserva la formazione degli stessi tipi di residui solidi già riscontrati: fuliggine nera, anche se in misura minore rispetto al campione 1, e residuo bianco-grigiastro solido.

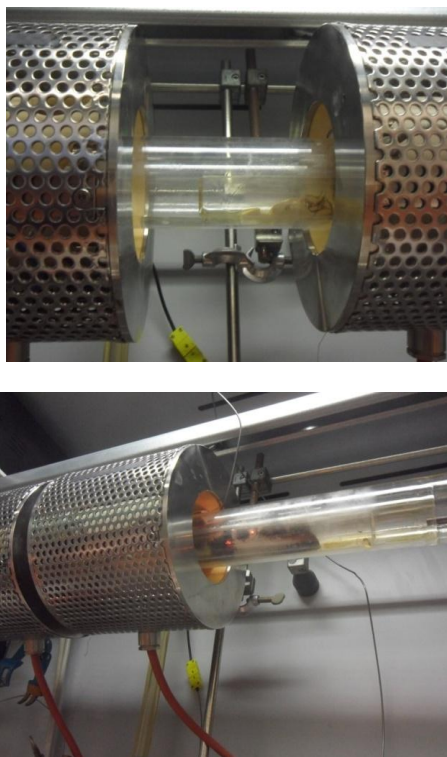


Figura 46. Combustione in fornace a flusso di ossigeno del Biopolimero 2

La quantità di CO₂ ottenuta è nettamente inferiore a quella attesa pari ad una pressione di 0.4 bar su un volume di 5l – resa del 18%), dato che porterebbe ad una netta sottostima della percentuale di carbonio presente nel campione (valore pari al 10% rispetto al dato CHN del 54%). L'analisi CHN sul residuo solido incombusto (la fuliggine non è stata analizzata a causa della difficoltà di recupero e della minima quantità del campione) mostra una presenza di carbonio trascurabile inferiore all'unità percentuale (0.45 ± 0.08 %). La combustione risulta quindi incompleta e la resa del processo è bassissima; si ipotizza che gran parte del carbonio presente nel fumo non venga convertito a CO₂ ma perso sotto altre forme.

Sulla base dell'analisi CHN si è proceduto col trattamento del campione “Biopolimero 3” in quantità pari a 10.12 g corrispondente ad una pressione attesa di CO₂ di circa 1 bar per un volume di raccolta disponibile pari a 10 l. La T del sistema viene anche in questo caso portata con precauzione a circa 600-650°C valore a cui si osserva un comportamento del tutto simile a quello del precedente campione (fusione ed sviluppo di fumi). A differenza del precedente esperimento i prodotti di questo processo vengono convogliate alla seconda fornace per effettuare una post-combustione” a T più elevate (1000°C) allo scopo di ossidare anche le componenti gassose sviluppate nella prima

fase. A T più elevate della prima fornace (700°C) si osserva l'accendersi della fiamma viva che consuma il campione (Fig.47). Al termine della reazione, analogamente a quanto successo con i precedenti campioni, si osserva la presenza di una modesta quantità di fuliggine nera e di un consistente residuo solido biancastro.

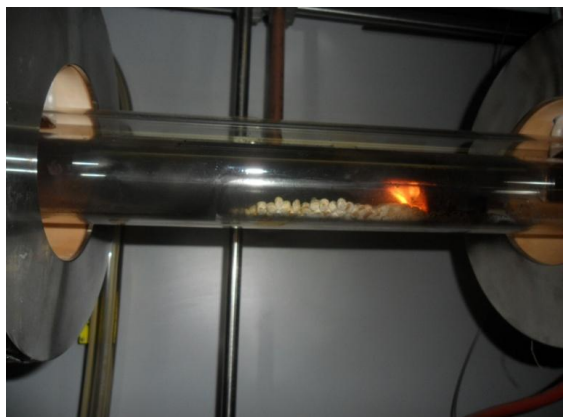


Figura 47. Combustione in fornace a flusso di ossigeno del Biopolimero 3

La quantità di CO₂ ottenuta è inferiore a quella attesa e pari ad una pressione di 1 bar su un volume di 5l, dato che porterebbe ad una sottostima della % di carbonio presente nel campione (circa il 24% rispetto al valore CHN del 49%). L'analisi CHN sul residuo solido incombusto (la fuliggine non è stata analizzata a causa della difficoltà di recupero e della minima quantità del residuo) mostra la presenza di sole tracce di carbonio (< 0.1%). La combustione risulta quindi incompleta, tuttavia l'utilizzo del secondo forno a T elevate sembra garantire una ossidazione più efficace delle componenti gassose ed un maggior recupero di CO₂.

I polimeri mostrano quindi comportamenti diversi e spesso imprevedibili; l'innesco della reazione è piuttosto violento e difficile da controllare. Già da questa prima sperimentazione emergono chiaramente difficoltà nella standardizzazione del processo e nel rispetto delle condizioni operative di sicurezza.

Analisi del radiocarbonio

In tutti i casi la quantità di CO₂ ottenuta dalle prove preliminari di combustione è risultata sufficiente per proseguire con la successiva analisi del radiocarbonio. A causa delle difficoltà incontrate e della complessità delle matrici trattate in questa fase applicativa la sperimentazione è stata proseguita accodando al processo di combustione la metodologia consolidata e più affidabile basata sulla sintesi del benzene.

In Tab.24 sono riportate le quantità ottenute di anidride carbonica, acetilene e benzene per i 3 campioni analizzati e la resa complessiva del processo di sintesi (conversione CO₂ a benzene); tali dati risultano in accordo con quanto ottenuto di prassi nel laboratorio.

	CO ₂ (bar)	C ₂ H ₂ (bar)	C ₆ H ₆ (g)	Resa (%)
BIOPOLIMERO 1	0.97 (15l)*	0.87 (5l)	5.14	88
BIOPOLIMERO 2	0.41 (5l)	0.2 (5l)	1.26	93
BIOPOLIMERO 3	1.04 (5l)	0.52 (5l)	2.66	77

Tabella 24. Parametri principali del processo di combustione e sintesi del benzene dei tre biopolimeri analizzati (* solo una parte della CO₂ ottenuta è stata convertita in benzene, la restante CO₂ è stata trasferita al sistema dedicato all'assorbimento diretto in ammine per effettuare analisi in parallelo con le due metodologie)

I campioni di benzene ottenuti sono stati analizzati in LSC per la misura dell'attività del radiocarbonio ed il calcolo della pMC rispetto allo standard convenzionale. In Tab.24 sono riportati i parametri principali relativi alla misura ed i risultati definitivi dell'analisi considerando le convenzioni ed i fattori correttivi precedentemente descritti.

	g benzene	tipo fiala	t conteggio	A (CPM/gC)	pMC ± err (%)
BIOPOLIMERO 1	4.40	Teflon 5 ml	3648 min	9.66 ± 0.06	21.6 ± 0.2
BIOPOLIMERO 2	0.88	Teflon 1 ml	2964 min	3.19 ± 0.04	45.6 ± 0.5
BIOPOLIMERO 3	2.66	Teflon 3 ml	2271 min	16.68 ± 0.09	75.1 ± 0.6

Tabella 25. Parametri principali relativi alla fase di conteggio e risultati dell'analisi dei tre biopolimeri analizzati

I dati ottenuti da tali analisi preliminari sono risultati tuttavia in disaccordo con quanto atteso dal committente sulla base della composizione del polimero. In particolare la pMC ottenuta dall'analisi risulta sottostimata di circa il 20% nel caso del campione 2. Si sospetta che il processo di combustione incompleto porti ad un frazionamento dei diversi componenti e/o alla perdita di carbonio moderno sotto forme non completamente ossidate. La CO₂ ottenuta non sarebbe quindi rappresentativa dell'intero campione. Si è pertanto proceduto ad effettuare ulteriori prove cercando di ottimizzare le modalità e le temperature di combustione e di minimizzare la produzione di fumo e fuliggine durante il processo cambiando le condizioni di lavoro.

Prove successive di ottimizzazione

Un'aliquota del campione 2 (9.98 g) viene sottoposta a combustione come segue

- regolazione del flusso di ossigeno puro a circa 4 ml/min
- combustione primaria nella prima fornace a T di circa 600-700°C
- post-combustione degli effluenti a 1000°C

Nelle nuove condizioni di combustione si è riusciti innanzitutto sia a minimizzare la dispersione del campione solido e dei suoi residui che a limitare significativamente lo sviluppo dei fumi densi

precedentemente osservati. La T elevata del primo forno fa innescare il processo di combustione in modo veloce ed abbastanza violento, con evidente fiamma viva che si propaga autoalimentandosi e consuma interamente il campione con produzione di fuliggine nera ridotta e abbastanza confinata all'interno della navicella. Al termine della reazione entrambi i forni vengono sottoposti ad un ciclo termico alla T di 1000°C fino a completa combustione/ossidazione del campione; al termine del processo la fuliggine nera residua è pressoché trascurabile e l'incombusto solido biancastro è presumibilmente riconducibile alle componenti inorganiche presenti nel campione (quali talco e silicati).

La quantità di CO₂ ottenuta pari ad una pressione di 0.7 bar su un volume di 10 l indica una resa del processo di combustione decisamente migliore del primo caso e pari al 64%. La successiva sintesi del benzene (resa complessiva del processo pari al 97%) ed analisi in LSC porta ad un dato finale decisamente discordante rispetto alla prima replica, ma maggiormente in accordo con quanto previsto dal committente.

	g benzene	tipo fiala	t conteggio	A (CPM/gC)	pMC ± err(%)
BIOPOLIMERO 2 - bis	4.27	Teflon 5 ml	3951 min	31.49 ± 0.09	69.4 ± 0.4

Tabella 26. Risultati della replica di analisi del biopolimero 2

Il processo di combustione rappresenta quindi la fase critica dell'intero processo e qualora non sia garantita la completa ossidazione a CO₂ delle componenti organiche il campione gassoso risultante non è sufficientemente rappresentativo. Affinché il dato finale sia attendibile è infatti necessario che tutte le componenti carboniose presenti nel prodotto in esame, sia esso di derivazione sintetica sia esso naturale, vengano quanto più completamente ossidate a CO₂ e raccolte nelle trappole criogeniche in modo omogeneo ed efficace. A tal fine risulta fondamentale la temperatura a cui avviene il processo; in particolare l'utilizzo del secondo forno come camera di post-combustione a 1000°C garantisce una più completa ossidazione delle componenti gassose che verrebbero diversamente perse nelle fasi successive del processo.

Le successive repliche effettuate sui biopolimeri hanno fornito risultati in accordo con i dati precedenti indicando una buona riproducibilità del processo di combustione nelle condizioni ottimizzate.

Per validare ulteriormente il processo è stato analizzato un ulteriore campione fornito dal medesimo committente costituito per il 100% da polimeri di origine biogenica. Il campione è stato fornito sia sotto forma di polvere derivante direttamente dal reattore di sintesi industriale e non sottoposta ad ulteriori lavorazioni, sia sotto forma di granulo semilavorato con un rischio minimo di possibile contaminazione da parte di solventi di origine sintetica. Il primo tentativo di combustione del campione sotto forma di polvere è risultato tuttavia estremamente rischioso e pericoloso in quanto l'innescò e la propagazione della reazione sono risultati violenti, con aumento di pressione localizzato in linea e conseguente rischio di rottura di componenti della linea.

L'esperimento ripetuto sul prodotto granulare molto meno problematico, ha fornito invece i seguenti risultati:

	Resa % combustione	Resa % Benzene-CO ₂	t conteggio	A (CPM/gC)	pMC ± err(%)
BIOPOLIMERO100	69	90	988 min	21.4 ± 0.1	96.3 ± 0.9

Tabella 27. Risultati dell'analisi di un biopolimero puro al 100% usato come riferimento per validare la metodologia

Il risultato ottenuto, considerata l'incertezza legata ad una possibile contaminazione nella fase di lavorazione e stampaggio a granulo, può ritenersi soddisfacente se condotto nelle condizioni sopra descritte.

Questa serie di esperimenti è stata infine completata sottoponendo a combustione nelle medesime condizioni sperimentali due campioni di gomma. Il primo campione (GOMMA 1) è supposto privo di ¹⁴C in quanto costituito da materiale di origine fossile, mentre l'altro campione (GOMMA 2) è stato fornito come campione "misto", ossia contenente una certa percentuale, non specificata, di ¹⁴C in quanto costituito in parte da biomateriali.

L'analisi del radiocarbonio ha fornito i risultati riportati in Tabella 28.

	Resa % combustione	Resa % Benzene-CO ₂	t conteggio	A (CPM/gC)	pMC ± err(%)
GOMMA 1	31	67	4605 min	1.08 ± 0.02	15.7 ± 0.3
GOMMA 2	69	96	2470 min	7.36 ± 0.06	33.3 ± 0.3

Tabella 28. Risultato dell'analisi di ulteriori due campioni di gomme

I risultati ottenuti mostrano che effettivamente il campione GOMMA2 contiene una frazione bio che, sulla base della metodica sviluppata, sembra essere dell'ordine del 33%. L'aspetto sorprendente è che anche il campione GOMMA1 mostra la presenza di una frazione chiaramente misurabile di radiocarbonio, a dispetto delle informazioni disponibili e la cui origine rimane ignota, anche se è certo che non dipende dalla linea di processo oggetto di questa ricerca, data la sistematica verifica della filiera analitica con campioni antichi impoveriti in ¹⁴C. Ulteriori accertamenti del committente hanno successivamente individuato una possibile fonte di ¹⁴C nella presenza di una piccola percentuale di materiale di origine bio nella formulazione del polimero, a conferma di quanto misurato e della validità del metodo.

Confronto metodologie

A causa della disponibilità di un'unica linea di lavoro nonché della complessità e della durata complessiva del processo di combustione solo due campioni sono stati analizzati parallelamente anche con il metodo dell'assorbimento diretto. I risultati delle analisi LSC effettuate sono riportati in Tabella 29 a confronto con i dati ottenuti con il metodo del benzene; l'errore percentuale anche in questo caso è piuttosto elevato.

codice	pMC benzene (err Poisson)	pMC AD (1σ n=2)	Er %
BIOPOLIMERO 1	21.9 (0.2)	20 (2)	9
GOMMA 2	33.3 (0.3)	39 (1)	15

Tabella 29. Confronto analisi campioni di gomme e plastiche con metodo tradizionale e alternativo

Tuttavia i valori risultano in accordo e qualora non sia richiesta una precisione elevata anche il metodo dell'assorbimento diretto risulta idoneo e competitivo grazie ai minori costi e tempi di analisi. Nel caso della determinazione della percentuale di biocarbonio e della eventuale certificazione dei prodotti *biobased* non è infatti generalmente richiesta un'accuratezza molto elevata in quanto i prodotti vengono classificati sulla base di intervalli convenzionali di pMC che consentono una certa flessibilità metrologica. A tal fine vale la pena considerare come il più importante ente certificatore a livello europeo di materiali *biobased*, ossia l'ente belga Vincotte²⁵, classifichi la qualità di questi nuovi prodotti sulla base della percentuale di materia prima rinnovabile (% *biobased*) come *biobased* a 1 (20-40%), 2 (40-60%), 3 (60-80%) o 4 (> 80%) stelle. La metodologia sviluppata in questa tesi risulta quindi totalmente in linea con gli attuali requisiti di settore; i prodotti vengono infatti classificati e certificati sulla base

Analisi di campioni da disattivazione di impianti nucleari

La metodologia messa a punto è stata infine testata per l'analisi di campioni provenienti dalla disattivazione (*decommissioning*) di impianti nucleari, che come descritto nell'introduzione, potrebbero contenere livelli di radiocarbonio superiori a quelli ambientali a causa della molteplicità di processi nucleari collaterali alla fissione, tra cui in particolare quelle di attivazione neutronica dei materiali di cui è costituito il reattore, dei liquidi di raffreddamento e del moderatore. Si tratta nello specifico del reattore RB3 (Reattore Bologna 3) del Centro di Monte Cuccolino, un reattore acquisito dal CEA²⁶ francese della tipologia "Aquila" moderato con acqua pesante e grafite. RB3 è un reattore sperimentale (*critical facility*) a potenza zero, moderato ad acqua pesante e utilizzato per scopi di ricerca. La sua costruzione risale agli anni '60 ad opera del CEA di Saclay (F) dove ha operato fino al 1967. Negli anni 1968-71 è stato smontato e ri-assemblato nell'edificio che adesso lo ospita. Ha raggiunto la prima criticità nell'agosto 1971 ed ha effettuato l'ultima giornata di

²⁵ <http://www.okcompost.be/>

²⁶ Organismo pubblico dedicato alla ricerca nucleare civile in Francia (<http://www.cea.fr/>)

esercizio operativo nel novembre 1989. Nei 19 anni di esercizio le giornate di operazione “ordinaria”, cioè con il reattore in funzione, sono state solo 1900 a causa della situazione altalenante del programma nucleare italiano. L’attività del reattore di ricerca venne definitivamente conclusa nel 1989 in seguito alla decisione, scaturita dai risultati del referendum sull’impegno nucleare del paese seguito all’esito devastante dell’incidente di Chernobyl del 1986, di abbandonare la ricerca sulla realizzazione di reattori nucleari²⁷. Attualmente il reattore RB3, dopo le operazioni di allontanamento del combustibile nucleare e dell’acqua pesante, è in avanzata fase preliminare di *decommissioning*. Sono quindi attualmente in corso le attività di monitoraggio della radiocontaminazione residua previste dal processo di disattivazione di impianti nucleari. Tra le varie misure di messa in sicurezza radioprotezionistiche è contemplata l’analisi di radiocarbonio su campioni di grafite (usata come “riflettore” per ottimizzare la neutronica del nocciolo e potenzialmente attivata durante il processo di fissione dai neutroni) prelevati da opportuni blocchi omogenei e consegnati in forma finemente polverizzata ed in contenitori sigillati al laboratorio sede di questa tesi di dottorato. Obiettivo di queste analisi è la valutazione del superamento del valore soglia previsto per il rilascio dei materiali soggetti a prescrizione radiologica sulla base delle linee guida europee e la successiva autorizzazione all’allontanamento del materiale potenzialmente radioattivo. La più recente direttiva europea in materia (Direttiva 2013/59/Euratom) definisce per il radiocarbonio tale valore soglia alla concentrazione di attività pari a 1 Bq/g per qualunque volume e tipo di materiale solido.

In tale ambito quindi alcuni campioni (codificati come SG (Sample Graphite) e numero progressivo del laboratorio) sono stati analizzati parallelamente con entrambe le tecniche disponibili a monte del metodo radiometrico; i risultati ottenuti espressi in termini di attività per grammo di carbonio sono riportati in Tab.29. Essendo la grafite di tipo “nuclear grade” costituita cioè da carbonio con una purezza variabile nell’intervallo 99.8-99.9%, in questo caso specifico l’attività misurata per il carbonio può essere considerata coincidente con l’attività relativa all’intero campione con un rischio massimo di errore trascurabile pari allo 0.1-0.2% del valore di attività misurato. A causa del limitato periodo di esercizio del reattore, si tratta tuttavia di campioni particolari in quanto la grafite risulta praticamente non attivata (l’entità della radioattività indotta per attivazione è infatti funzione tra le varie possibilità della durata dell’irraggiamento) per cui l’attività misurata è risultata prossima ai valori di background. Come si può dedurre dai risultati riportati in Tab.30, il metodo basato sulla sintesi del benzene è estremamente sensibile ed in grado di determinare attività molto ridotte dell’ordine di qualche mBq/g; gli esperimenti in assorbimento diretto condotti sugli stessi campioni hanno invece riportato in tutti i casi dati inferiori alla minima attività rivelabile del metodo.

codice	A benzene mBq/g	
	(err Poisson)	A AD mBq/g
SG971	1.3 (0.3)	< MAR
SG973	1.10 (0.2)	< MAR
SG981	14.4 (0.3)	< MAR

Tabella 30. Analisi di campioni di grafite effettuate in parallelo con la metodologia della sintesi del benzene e dell’assorbimento diretto (AD)

²⁷ <http://masternucleare.ing.unibo.it/montecuccolino.html>

Il metodo dell'assorbimento diretto caratterizzato da una minima attività rivelabile pari a 0.02 Bq/gC presenta quindi una sensibilità più che sufficiente in relazione ai valori guida per il rilascio incondizionato dei materiali. Tale metodologia permette quindi di effettuare misure di radiocarbonio con notevole risparmio in termini di costi e tempi e può essere utilizzata come screening preliminare di attività per valutazioni di rilascio su materiali potenzialmente radioattivi.

4.4. Considerazioni metodologiche conclusive

Le caratteristiche della nuova metodologia in termini di *background*, efficienza, sensibilità sono state comparate al tradizionale metodo della sintesi del benzene del laboratorio ENEA (Tabella 31). Si considera per il confronto la situazione che maggiormente si avvicina al caso dell'assorbimento diretto in termini di quantità di carbonio presente, ovvero la geometria contenente circa 1 ml di benzene (circa 0.9 g di C). Tale situazione rappresenta il caso peggiore per il metodo del benzene, in quanto, se si considerano geometrie di conteggio LSC a volume superiore, i parametri di efficienza e minima attività rivelabile migliorano notevolmente. Alla geometria ottimale per l'analisi in LSC del benzene pari a 5 ml (circa 4.6 g C) corrisponde infatti un'efficienza pari al 72% (misurata rispetto allo *standard moderno* di riferimento) ed una massima età misurabile di 60000 anni BP (misurata rispetto al *background* di riferimento).

	Background CPM	MDA (mBq/gC - pMC)	Età massima (y BP) (mBq/gC - pMC)	Efficienza (%)	Precisione (%)*
BENZENE – LSC (1ml - 0.9 g C)	0.15 (0.02)	0.06 - 1	43000	54	2
CO ₂ COCKTAIL – LSC (20 ml – 0.4 g C)	1.42 (0.09)	20 - 8	36000	65	10

Tabella 31. Confronto parametri tra metodo del benzene (laboratorio ENEA) e metodo dell'assorbimento diretto (U-SERIES srl) (*tale dato è fornito come ordine di grandezza indicativo sulla base dei dati precedentemente discussi e dei dati storici del laboratorio)

Il metodo dell'assorbimento diretto presenta valori di *background* decisamente più elevati rispetto al benzene pari a circa un ordine di grandezza. Questo comporta da un lato una minor sensibilità del metodo in termini sia di percentuale di carbonio moderno che di massima età determinabile, dall'altro una maggior incertezza associata al conteggio ed al dato finale di radiocarbonio e quindi una minor precisione. L'efficienza di rivelazione complessiva riferita all'intero processo (procedura di preparazione del campione e conteggio) calcolata rispetto allo standard di riferimento moderno sottoposto alla medesima procedura dei campioni incogniti da analizzare, risulta invece comparabile per entrambe le metodologie.

4.5. Sperimentazione su materiali innovativi in alternativa alle ammine

4.5.1. Individuazione di possibili materiali alternativi

Il miglioramento delle performance della metodologia messa a punto può derivare unicamente dall'ottimizzazione del rapporto segnale/rumore mediante un duplice effetto sulla riduzione dei conteggi di fondo e/o sull'aumento della capacità di cattura della CO₂. La ricerca deve quindi necessariamente essere focalizzata sui materiali utilizzati come mezzi analitici per l'analisi del radiocarbonio in scintillazione liquida.

Una nuova classe di composti potenzialmente interessante è rappresentata dai liquidi ionici che hanno comportato negli ultimi decenni una vera e propria rivoluzione verde sia nel mondo accademico che industriale in quanto consentono di ridurre l'utilizzo di solventi organici pericolosi o inquinanti così come prendere parte a numerosi processi chimici negli ambiti più disparati. Si tratta di sali liquidi a temperatura ambiente caratterizzati da un punto di fusione inferiore a 100°C e costituiti perlopiù da un catione di natura organica (tra i più comuni ad esempio gli ioni piridinio, imidazolo, ammonio) ed un anione tipicamente inorganico (quali nitrati, solfati, fosfati diversamente sostituiti) la cui natura e combinazione determina le proprietà chimico-fisiche del liquido ionico stesso [Seddon et al., 2000; Liu et al., 2008]. Le peculiari proprietà hanno consentito applicazioni in diversi campi, dalla sintesi organica e catalisi [Lombardo et al., 2010], alle tecniche di separazione [Blanchard et al., 1999; Scurto et al., 2002], all'elettrochimica [Li et al., 2014], alla chimica analitica ed al mondo delle nanotecnologie [Mahmoud et al., 2011].

L'importanza dei liquidi ionici riguarda inoltre aspetti di rilevanza globale per quanto concerne le potenzialità di cattura dei gas serra; l'interesse di gran parte della comunità scientifica ha infatti riguardato il loro possibile utilizzo come nuovi ed alternativi sorbenti per la CO₂ all'emissione di impianti o di altre sorgenti emissive. L'elevata e preferenziale capacità di assorbimento della CO₂, unitamente ad altri vantaggi rispetto ai solventi organici tradizionalmente usati, quali l'assente tensione di vapore, l'inflammabilità, l'elevata stabilità termica e chimica, il minor costo della fase di rigenerazione e l'estrema variabilità di struttura, hanno reso questi materiali oggetto di grande interesse nell'ultimo periodo [Huang et al., 2009; Wappel et al., 2010].

Un numero consistente di investigazioni ed esperimenti hanno mostrato come la CO₂ sia significativamente solubile in liquidi ionici a base di imidazolo [Blanchard et al., 1999; Anthony et al., 2002; Kamps et al., 2003; Husson-Borg et al., 2003].

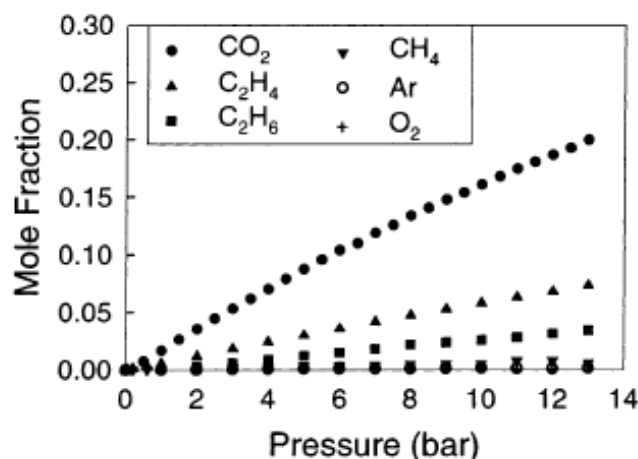


Figura 48. Solubilità di differenti gas a 25°C in [BMIM][PF₆] [Anthony et al., 2002]

La costante di Henry (un cui valore minore indica una maggior solubilità) per la CO₂ risulta ad esempio di 53.4 bar e 55.7 bar rispettivamente in [BMIM][PF₆] e [BMIM][BF₄] a 25°C [Jacquemin et al., 2006]; a titolo di confronto si riportano i valori di 84.3, 133.3, 104.1, 159.2 e 54.9 bar in eptano, cicloesano, benzene, etanolo e acetone [Anthony et al., 2002]. Il sistema IL-CO₂ presenta comportamenti differenti rispetto al sistema solvente organico molecolare-CO₂; il diagramma di fase mostra infatti la co-esistenza di due fasi separate fino a pressioni di 3100 bar e non si verificano variazioni consistenti di volume anche in presenza di alte frazioni molari di CO₂.

Nei liquidi ionici convenzionali infatti la CO₂ interagisce mediante un meccanismo di assorbimento di tipo fisico andando ad occupare lo spazio libero tra gli ioni. Nei liquidi ionici la presenza sia di cariche positive che negative fa sì che tutti gli ioni concorrano all'interazione di tipo Coulombiana formando un reticolo cristallino piuttosto rigido che tuttavia sembra avere, sulla base di studi di simulazione e modellistica molecolare, sufficiente spazi liberi per contenere le molecole di CO₂ senza perturbare la struttura del reticolo stesso [Cadena et al., 2004].

Alcuni gruppi di ricerca mediante studi spettroscopici hanno evidenziato l'esistenza di una debole interazione acido-base di Lewis tra la CO₂ e l'anione del liquido ionico [Kazarian et al., 2000] che svolge un ruolo importante nel meccanismo di solvatazione della CO₂. Ulteriori investigazioni condotte su [BMIM][PF₆] e [BMIM][BF₄] hanno infatti mostrato come l'asse della molecola di CO₂ risulti orientato perpendicolarmente e ad una distanza molto vicina (pari a circa 3.57Å) al legame P-F (o B-F). L'effetto dell'anione sulla solubilità della CO₂ è stato valutato per diversi liquidi ionici costituiti dal medesimo catione [BMIM]⁺ e da differenti anioni; lo solubilità è risultata crescente nell'ordine [NO₃]⁻ < [DCA]⁻ < [BF₄]⁻ ≈ [PF₆]⁻ < [TFO]⁻ < [TF₂N]⁻ < [TF₃C]⁻ con F indicante un gruppo CF₃. Gli autori suggeriscono come l'interazione tra la molecola di CO₂ e l'anione, soprattutto in presenza di gruppi alchilici fluorurati grazie alla maggior polarizzazione del legame C-F in grado di interagire con l'acido di Lewis, sia il fattore dominante e maggiormente influente sulla solubilità [Aki et al., 2004]. Eventuali modifiche sull'anello imidazolico, quali ad esempio l'introduzione di gruppi alchilici a lunga catena sull'anello, hanno invece un effetto marginale sulla capacità di interazione con la CO₂ come dimostrato da studi sia sperimentali che di modellistica [Blanchard et al., 2001; Cadena et al., 2004].

La natura fisica dell'interazione determina le elevate pressioni di esercizio necessarie all'intrappolamento della CO₂ nel reticolo; i liquidi ionici convenzionali mostrano infatti una buona capacità di assorbimento a pressioni elevate (superiori a 10 bar), mentre a pressione e temperatura atmosferica la solubilità è ridotta e pari a 3.5 mol % [Kim et al., 2005]. La solubilità della CO₂ aumenta di un fattore 10 aumentando la pressione a 10 bar e può raggiungere per una pressione pari a 50 bar valori dell'ordine del 50 mol % [Blanchard et al., 2001]. In condizioni ambientali invece solo un numero limitato di molecole di CO₂ sono in grado di essere intrappolate tra le molecole di IL (ad esempio la proporzione è 10:192 per [BMIM][PF₆] equivalente a 5 mol %) [Zhang et al., 2009].

Alla luce di queste considerazioni in merito alla capacità di assorbimento della CO₂ (evidenze sperimentali della maggior selettività dei liquidi ionici a base di imidazolo ed effetto della fluorurazione dell'anione) e sulla base delle caratteristiche richieste dall'analisi in scintillazione liquida, prima fra tutte la trasparenza, sono stati selezionati tre liquidi ionici convenzionali disponibili in commercio.

In particolare due liquidi ionici risultano caratterizzati dallo stesso catione 1-butil-3-metilimidazolo ([BMIM]) e da due differenti anioni (esafluorofosfato [PF₆] e bis(trifluorometilsulfonyl)imide ([TF₂N])), mentre il terzo liquido ionico presenta il catione funzionalizzato con gruppi metossi ed il medesimo anione [TF₂N].

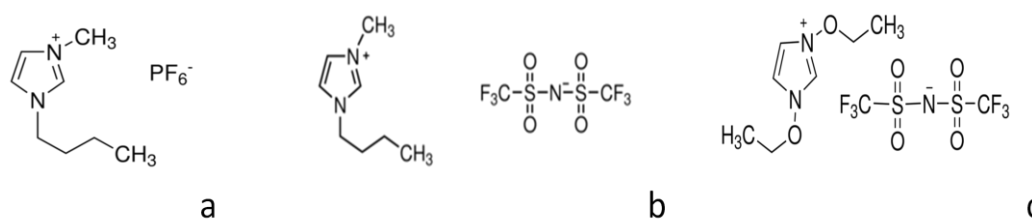


Figura 49. Liquidi ionici selezionati in base ai dati di letteratura sulla capacità di assorbimento della CO₂ e sulle proprietà richieste dall'analisi in LSC a) [BMIM][PF₆] b) [BMIM][TF₂N] c) [(OEt)₂Im][TF₂N]

4.5.2. Studio di compatibilità con l'analisi LSC

Non esistono attualmente dati in letteratura in merito alla compatibilità di tali sostanze con l'analisi in scintillazione liquida in termini di possibile formulazione del cocktail e risposta al decadimento radioattivo. Sono state tuttavia condotte diverse investigazioni per quanto riguarda le proprietà ottiche di diversi liquidi ionici a base di imidazolo.

Numerosi studi di tipo fotofisico e fotochimico sono stati infatti effettuati utilizzando i liquidi ionici come solventi per studiare sia i meccanismi di solvatazione di soluti dipolari nel mezzo stesso [Karmakar et al., 2003] sia studi di assorbimento e fluorescenza di diverse sostanze così come reazioni di formazione di eccimeri, di fotoisomerizzazione e di trasferimento elettronico [Aki et al., 2001; Crowhurst et al., 2003; Chakrabarty et al., 2004]. Tali studi hanno fornito informazioni sulla polarità dei liquidi ionici e sulle dinamiche di diffusione dei soluti ionici all'interno della struttura

del liquido ionico stesso ed hanno portato alla convinzione della trasparenza ottica di questi materiali nella regione UV-Vis tanto da essere utilizzati appunto come mezzi per lo studio di proprietà ottiche.

Investigazioni più approfondite sulle proprietà ottiche del mezzo stesso hanno tuttavia dimostrato come i liquidi ionici a base di imidazolo presentino un assorbimento non trascurabile nell'intera regione UV con uno scodamento che si estende nella regione visibile fino a 400 nm (Figura 50) [Paul et al., 2005; Mandal et al., 2005; Billard et al., 2003]. Tale scodamento è attribuibile all'esistenza di strutture multiple dovute a correlazioni spaziali a lungo e corto raggio delle coppie catione-anione e catione-catione all'interno del reticolo del liquido ionico stesso. La struttura dei liquidi ionici non è ancora completamente chiarita, tuttavia numerosi studi spettroscopici (NMR, Raman, scattering neutronico e raggi X) hanno mostrato con evidenza come nonostante la maggior parte degli anioni sia posizionata al di sopra o al di sotto dell'anello imidazolico, esiste una certa probabilità di strutture multiple e quindi di specie associate non equivalenti dal punto di vista energetico [Mele et al., 2003; Hardacre et al., 2003].

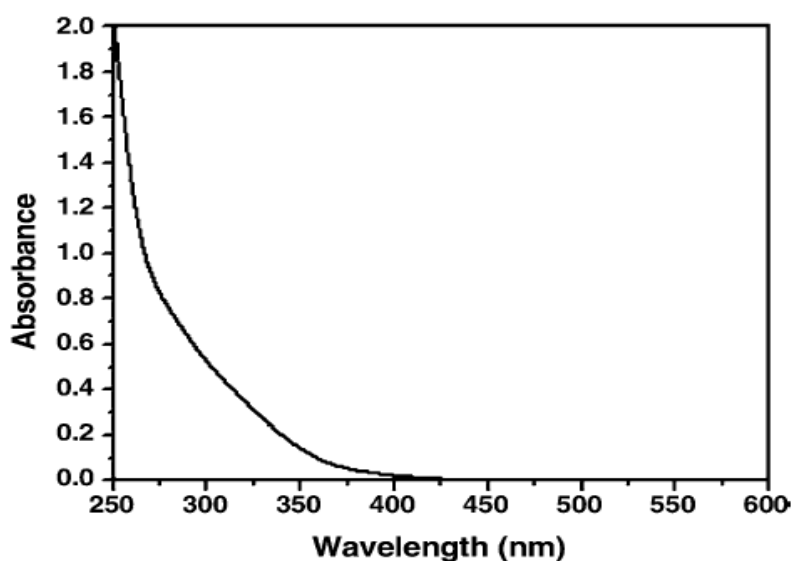


Figura 50. Spettro di assorbimento di [BMIM][PF₆] (cammino ottico di 1 cm) [Paul et al., 2005]

I liquidi ionici mostrano inoltre un'evidente luminescenza; ad esempio [BMIM][PF₆] se eccitato con una lunghezza d'onda intorno a 280-290 nm mostra un'emissione con due componenti caratteristiche a 337 e 410 nm. All'aumentare della lunghezza d'onda di eccitazione (λ_{exc}) la seconda banda diventa dominante e si sposta a lunghezze d'onde maggiori come si può osservare in Figura 51.

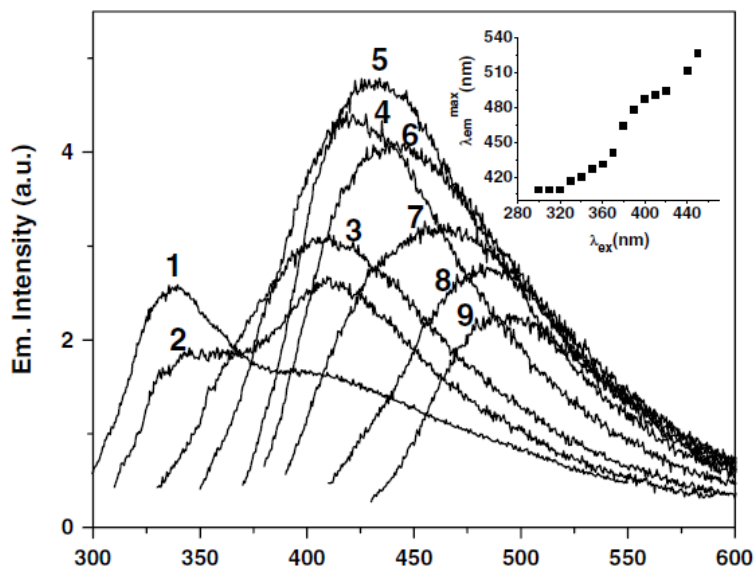


Figura 51. Spettri di fluorescenza di [BMIM][PF₆] in corrispondenza di diverse λ_{exc} (280 (1), 300 (2), 320 (3), 340 (4), 360 (5), 370 (6), 380 (7), 400 (8), 420 (9)) [Paul et al., 2005]

Tale dipendenza della fluorescenza dalla lunghezza d'onda di eccitazione è un comportamento particolare già riscontrato in soluti dipolari all'interno di mezzi viscosi e viene comunemente definito come "Red Edge Effect". Nei liquidi ionici tale comportamento è riconducibile alla coesistenza di specie associate energeticamente differenti: al variare di λ_{exc} saranno eccitate le differenti specie con conseguente emissione caratteristica (λ_{em}). Il trasferimento energetico tra le differenti specie è probabilmente inefficiente a causa del breve tempo di vita della fluorescenza; è stato infatti misurato per il componente maggioritario di [BMIM][PF₆] e [BMIM][TF₂N] un tempo di vita rispettivamente pari a 530-550 e 350-500 ps [Paul et al., 2005-2006].

A causa della dipendenza e della variabilità dell'emissione con λ_{exc} l'efficienza di fluorescenza è di difficile determinazione univoca, ma può essere valutata in corrispondenza di una specifica lunghezza d'onda di eccitazione. Ad esempio [BMIM][PF₆] e [BMIM][TF₂N] mostrano in corrispondenza di $\lambda_{exc} = 360$ nm un'efficienza quantica pari rispettivamente a 0.005 e 0.008 [Paul et al., 2005-2006].

Andamenti simili sono stati quindi riscontrati nei diversi liquidi ionici studiati a base di imidazolo con differenti anioni quali [PF₆]⁻, [BH₄]⁻, [CF₃SO₂]₂N⁻; il comportamento ottico di assorbimento nella regione UV-Vis e fluorescenza con effetto REE risulta quindi tipico e comune a tutti i liquidi ionici a base di imidazolo.

Tali dati sulle proprietà di luminescenza rendono quindi i liquidi ionici materiali potenzialmente interessanti per il meccanismo di trasferimento energetico alla base della scintillazione liquida.

Le prove preliminari effettuate hanno previsto una prima indagine per valutare la miscibilità di tali sostanze con alcuni liquidi ionici commerciali e la possibilità di ottenere un cocktail omogeneo ed uniforme. Sono stati selezionati due scintillatori commerciali, nello specifico Ultima Gold AB e Permafluoro E+, appartenenti a due diverse famiglie costituite da solventi a base rispettivamente di

diisopropilnaftalene e pseudocumene. Le prove di miscibilità effettuate sui tre liquidi ionici selezionati in rapporto volumetrico 1:2 con i liquidi scintillanti hanno riportato in tutti i casi una difficile miscibilità con Permafluoro E+, mentre in alcuni casi si è verificata miscibilità con Ultima Gold AB.

	[BMIM][PF ₆]	[BMIM][TF ₂ N]	[(OEt) ₂ Im][TF ₂ N]
Ultima Gold AB	non miscibile	totalmente miscibile	parzialmente miscibile
Permafluoro E+	non miscibile	non miscibile	non miscibile

Tabella 32. Prove di miscibilità dei liquidi ionici con alcuni scintillatori commerciali

Il liquido ionico [BMIM][PF₆] risulta quindi difficilmente incorporabile nei liquidi scintillanti testati e richiede ulteriori indagini e sperimentazioni per la possibile formulazione di un cocktail. I liquidi ionici [BMIM][TF₂N] e [(OEt)₂Im][TF₂N] risultano invece miscibili con Ultima Gold AB in rapporto volumetrico 1:2 e sono stati quindi sottoposti ad analisi LSC. Il cocktail di [(OEt)₂Im][TF₂N] con Ultima Gold AB mostra in particolare una separazione di fase che non rispetta tuttavia la proporzione volumetrica esistente tra liquido ionico e scintillatore; si sospetta quindi che [(OEt)₂Im][TF₂N] sia solubile nei componenti maggioritari del cocktail commerciale ed immiscibile solo con qualche componente minoritario.

I valori di fondo ottenuti e riportati in Tab.33 risultano maggiori ma confrontabili in ordine di grandezza al background caratteristico del solo liquido scintillante.

	CPM (1-1024)	s_CPM	SQP
UGAB	1.99	0.08	799
[BMIM] [TF ₂ N]: UGAB	3.9	0.1	690
[(OEt) ₂ Im][TF ₂ N] : UGAB	3.4	0.1	713

Tabella 33. Conteggi di fondo e parametro di quenching del cocktail costituito da liquido ionico e Ultima Gold AB in rapporto 1:2 e del solo liquido scintillante riportato come riferimento

Tali dati sono inoltre incoraggianti per il possibile utilizzo del cocktail come mezzo per la cattura della CO₂ e l'analisi del radiocarbonio in quanto i conteggi di background nella finestra di analisi del ¹⁴C risultano rispettivamente pari a 1.44 (0.07) CPM e 1.63 (0.07) per [BMIM][TF₂N] e [(OEt)₂Im][TF₂N], valori già comparabili al cocktail ottimizzato per il metodo dell'assorbimento diretto. In questo caso tuttavia sono state utilizzate fiale in vetro a basso contenuto di potassio caratterizzate da più elevati valori di background; l'utilizzo di fiale in PTFE permetterebbe di ridurre significativamente i conteggi di fondo aumentando ulteriormente le potenzialità del cocktail.

La presenza del liquido ionico nel cocktail ha invece un effetto sul parametro di quenching che risulta considerevolmente a canali più bassi in entrambi i casi indicando la presenza di effetti di colore e/o di tipo chimico in grado di influenzare il meccanismo di trasmissione della luce. Sulla base delle informazioni reperite in letteratura in merito alle proprietà ottiche dei liquidi ionici a base di imidazolo è ipotizzabile un effetto di assorbimento nella regione UV-Vis con conseguente alterazione del processo di trasmissione della luce. La lunghezza d'onda di emissione dell'attivatore primario presente nello scintillatore commerciale (PPO, $\lambda_{em} = 357$ nm) ricade infatti nella regione tipica di assorbimento dei liquidi ionici (Figura 50). I valori ottenuti risultano comunque accettabili e consistenti con quanto osservato a livello visivo; il liquido ionico [BMIM][TF₂N] presenta infatti

una colorazione leggermente gialla mentre [(OEt)₂Im][TF₂N] risulta più trasparente coerentemente con un parametro SQP più alto di circa 20 canali.

L'efficienza dei cocktail è stata poi valutata rispetto ad una sorgente certificata di ¹⁴C ed è risultata pari al 19% nel caso di [BMIM][TF₂N]; non è stato invece possibile analizzare il cocktail con [(Oet)2Im][TF₂N] a causa dell'immiscibilità con la soluzione acquosa contenente la sorgente stessa. Il valore ottenuto per il cocktail costituito da [BMIM][TF₂N] e da Ultima Gold AB in rapporto volumetrico 1:2 presenta un valore di efficienza leggermente inferiore, ma comparabile al solo liquido scintillante commerciale utilizzato come riferimento (efficienza pari al 32%), suggerendo buone possibilità per l'utilizzo di tale cocktail come mezzo di rilevazione, oltre che di cattura, del ¹⁴C.

Considerata la natura aromatica del catione costituente il liquido ionico ed i dati di letteratura relativamente alle proprietà, seppur deboli, di luminescenza di tali composti è stata inoltre valutata la possibilità che il liquido ionico stesso possa svolgere un ruolo attivo nel processo di scintillazione come attivatore o solvente.

L'efficienza quantica di luminescenza riportata in letteratura per questi composti risulta tuttavia troppo bassa per giustificare l'emissione di grandi quantità di luce in seguito all'interazione con la radiazione ionizzante nel ruolo di attivatore. Un recente studio condotto su [BMIM][Cl] ha inoltre confermato l'assenza di generazione di fotoni di fluorescenza in seguito all'aggiunta di una sorgente di ¹⁴C al solo liquido ionico [Mirenda et al., 2014]. Non si esclude tuttavia un possibile effetto ed eventuale contributo al meccanismo di scintillazione di tali sostanze come solventi grazie all'elevata densità elettronica della componente cationica aromatica.

E' stata quindi valutata l'interazione tra il liquido ionico e quantità crescenti di uno dei più comuni attivatori primari (butil-PBD); non essendo direttamente solubile nei liquidi ionici, l'attivatore è stato disciolto in uno dei solventi classicamente utilizzati in scintillazione liquida, lo xilene. La sperimentazione è stata condotta sui liquidi ionici [BMIM][BF₆] e [BMIM][TF₂N] al fine di valutare l'eventuale effetto svolto dall'anione sul meccanismo di scintillazione. Per valutare la capacità di trasmissione della luce sono stati considerati i conteggi ed il parametro di quenching misurati rispetto allo standard esterno presente nel contatore, ovvero una sorgente di ²²⁶Ra.

La sperimentazione è stata condotta su un set di 5 fiale contenenti la stessa quantità di liquido ionico (5 mL) alle quali sono state aggiunte per ogni ciclo di misura uguali volumi di soluzioni di butil-PBD in xilene a concentrazione crescente; ad ogni ciclo di misura è stato aumentato il volume della soluzione corrispondente e quindi la quantità di attivatore aggiunto. Ad ogni ciclo di misura il set costituito da 5 fiale presenta così una quantità crescente di attivatore a parità di volume per valutare l'effetto dell'interazione IL-attivatore sull'efficienza di trasmissione della luce; i cicli complessivi permettono invece di stabilire la quantità di attivatore massima o ottimale oltre la quale non si osservano effetti significativi.

Ai liquidi ionici sono state complessivamente aggiunte nei 10 cicli di misura effettuati quantità di attivatore butil-PBD nell'intervallo 0-0.35 g corrispondenti ad un volume di xilene nell'intervallo 0.25-3.5 mL. Il dataset completo (ogni punto rappresenta la media di due repliche) è riportato in Tabella 34 e rappresentato in Figura 52.

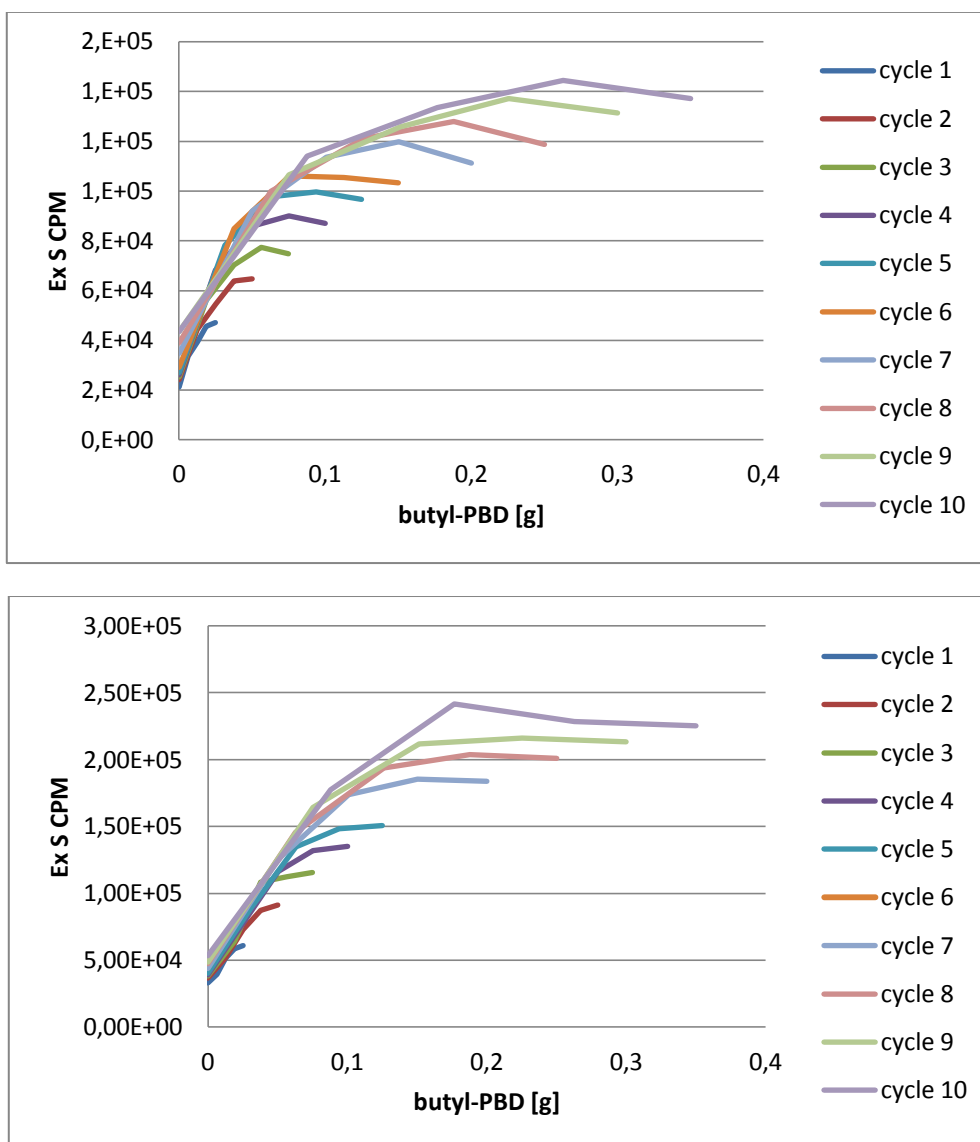


Figura 52. Andamento complessivo dei conteggi misurati rispetto alla sorgente esterna dei liquidi ionici testati (BMIMPF₆ in alto e BMIMTF₂N in basso) rispetto a quantità crescenti di attivatore

Si può quindi osservare come l'aggiunta dell'attivatore primario abbia un effetto sia sui conteggi registrati rispetto allo standard esterno sia sul parametro di quenching; i due liquidi ionici mostrano inoltre andamenti simili nonostante raggiungano valori differenti al termine dei cicli di misura. In particolare l'aumento della concentrazione di attivatore comporta un aumento nei conteggi misurati; tale aumento risulta lineare in presenza di basse quantità di attivatore (nell'intervallo 0-0.05 g) e stabile a circa 0.2 g di butil-PBD che rappresenta un plateau oltre il quale non si osservano cambiamenti significativi. Il valore del parametro SQP varia da 313 a 688 e da 315 a 547 rispettivamente per [BMIM][BF₆] e [BMIM][TF₂N] passando dalla quantità minima di 0.006 g a quella massima di 0.350 g di butil-PBD.

Ciclo e codice campione	Volume totale (mL)	Quantità di attivatore (g)	[BMIM][PF ₆]			[BMIM][TF ₂ N]		
			BKG CPM ± σ ROI 80-600	ES KCPM ± σ ROI 1-1024	SQP	BKG CPM ± σ ROI 80-600	ES KCPM ± σ ROI 1-1024	SQP
1. IL0011	5.25	0.006	0.39 ± 0.06	34 ± 1	313	0.21 ± 0.04	39 ± 1	315
1. IL0012	5.25	0.013	0.6 ± 0.3	40 ± 3	313	0.37 ± 0.04	51 ± 9	367
1. IL0013	5.25	0.019	0.6 ± 0.2	46 ± 4	320	0.4 ± 0.1	58 ± 10	348
1. IL0014	5.25	0.025	0.5 ± 0.2	47 ± 8	337	0.8 ± 0.2	61 ± 9	374
2. IL0021	5.50	0.013	0.53 ± 0.02	44 ± 3	315	0.29 ± 0.00	52 ± 4	321
2. IL0022	5.50	0.025	0.64 ± 0.05	55 ± 5	323	0.51 ± 0.01	73 ± 10	395
2. IL0023	5.50	0.038	0.84 ± 0.04	64 ± 5	336	0.5 ± 0.2	88 ± 10	380
2. IL0024	5.50	0.050	0.81 ± 0.02	65 ± 6	348	0.5 ± 0.2	91 ± 20	384
3. IL0031	5.75	0.019	0.72 ± 0.00	56 ± 5	359	0.32 ± 0.00	64 ± 5	333
3. IL0032	5.75	0.038	1.1 ± 0.2	70 ± 10	367	0.51 ± 0.01	108 ± 10	421
3. IL0033	5.75	0.056	1.12 ± 0.02	77 ± 7	362	0.5 ± 0.1	112 ± 20	410
3. IL0034	5.75	0.075	1.1 ± 0.2	75 ± 2	379	0.5 ± 0.1	116 ± 20	413
4. IL0041	6.00	0.025	0.91 ± 0.03	68 ± 7	359	0.36 ± 0.03	78 ± 5	350
4. IL0042	6.00	0.050	1.1 ± 0.2	86 ± 9	364	0.7 ± 0.1	116 ± 20	448
4. IL0043	6.00	0.075	1.1 ± 0.2	90 ± 5	461	0.6 ± 0.2	132 ± 20	436
4. IL0044	6.00	0.100	1.22 ± 0.06	87 ± 3	395	0.7 ± 0.2	135 ± 20	439
5. IL0051	6.25	0.031	1.0 ± 0.2	78 ± 9	409	0.39 ± 0.08	90 ± 7	365
5. IL0052	6.25	0.063	1.3 ± 0.2	98 ± 9	402	0.72 ± 0.04	135 ± 20	468
5. IL0053	6.25	0.094	1.4 ± 0.1	100 ± 8	398	0.7 ± 0.2	148 ± 20	456
5. IL0054	6.25	0.125	1.33 ± 0.05	97 ± 1	473	0.6 ± 0.1	151 ± 30	459
6. IL0061	6.50	0.038	1.16 ± 0.09	85 ± 9	513	0.46 ± 0.01	102 ± 6	379
6. IL0062	6.50	0.076	1.5 ± 0.2	106 ± 10	472	0.80 ± 0.09	150 ± 20	486
6. IL0063	6.50	0.113	1.4 ± 0.1	105 ± 8	492	0.7 ± 0.2	163 ± 30	472
6. IL0064	6.50	0.150	1.2 ± 0.2	103 ± 3	515	0.70 ± 0.08	164 ± 30	474
7. IL0071	7.00	0.050	1.2 ± 0.1	92 ± 9	600	0.55 ± 0.04	125 ± 10	404
7. IL0072	7.00	0.101	1.56 ± 0.06	114 ± 7	577	0.89 ± 0.08	174 ± 20	516
7. IL0073	7.00	0.150	1.5 ± 0.2	120 ± 3	587	0.8 ± 0.2	185 ± 30	497
7. IL0074	7.00	0.200	1.4 ± 0.2	111 ± 2	609	0.9 ± 0.3	184 ± 30	498
8. IL0081	7.50	0.063	1.31 ± 0.05	100 ± 11	653	0.71 ± 0.00	146 ± 20	428
8. IL0082	7.50	0.126	1.6 ± 0.2	121 ± 9	630	1.05 ± 0.01	194 ± 30	541
8. IL0083	7.50	0.188	1.6 ± 0.2	128 ± 5	630	1.0 ± 0.2	204 ± 30	518
8. IL0084	7.50	0.250	1.6 ± 0.3	119 ± 2	650	0.9 ± 0.3	201 ± 30	518
9. IL0091	8.00	0.075	1.2 ± 0.1	106 ± 10	683	0.72 ± 0.05	165 ± 20	448
9. IL0092	8.00	0.151	1.6 ± 0.1	126 ± 9	664	1.2 ± 0.2	212 ± 30	555
9. IL0093	8.00	0.225	1.65 ± 0.04	137 ± 6	658	1.0 ± 0.3	216 ± 30	535
9. IL0094	8.00	0.300	1.4 ± 0.3	131 ± 6	671	1.1 ± 0.2	213 ± 40	533
10. IL00101	8.50	0.088	1.20 ± 0.04	114 ± 11	704	0.6 ± 0.2	177 ± 10	467
10. IL00102	8.50	0.177	1.7 ± 0.3	134 ± 9	681	1.0 ± 0.3	241 ± 20	574
10. IL00103	8.50	0.263	1.63 ± 0.06	145 ± 6	674	1.1 ± 0.3	228 ± 40	549
10. IL00104	8.50	0.350	1.6 ± 0.2	138 ± 1	688	1.0 ± 0.3	225 ± 40	547

Tabella 34. Dataset complessivo di [BMIM][BF₆] e [BMIM][TF₂N] con quantità crescenti di attivatore contati in Quantulus 1220 in fiale in teflon rispetto allo standard esterno di ²²⁶Ra (sono riportati i valori medi e la deviazione standard di n=2 repliche)

I cocktail costituiti da 5 mL di liquido ionico e 3.5 mL di xilene con disciolti 0.2 g di butil-PBD mostrano performance comparabili alla stessa quantità del solo scintillatore commerciale Ultima Gold AB. In particolare i conteggi rispetto alla sorgente esterna raggiunti dal cocktail di [BMIM][TF₂N] (approssimativamente 230×10^3 CPM) non differiscono significativamente dal cocktail commerciale (approssimativamente 280×10^3 CPM). I conteggi di background di entrambi i cocktail sono inoltre significativamente più bassi di un fattore 2 rispetto al solo cocktail commerciale (2.6 ± 0.2 CPM nelle stesse ROI). I valori di SQP tuttavia non risultano ottimali indicando la presenza di effetti di spegnimento che necessitano di ulteriori investigazioni.

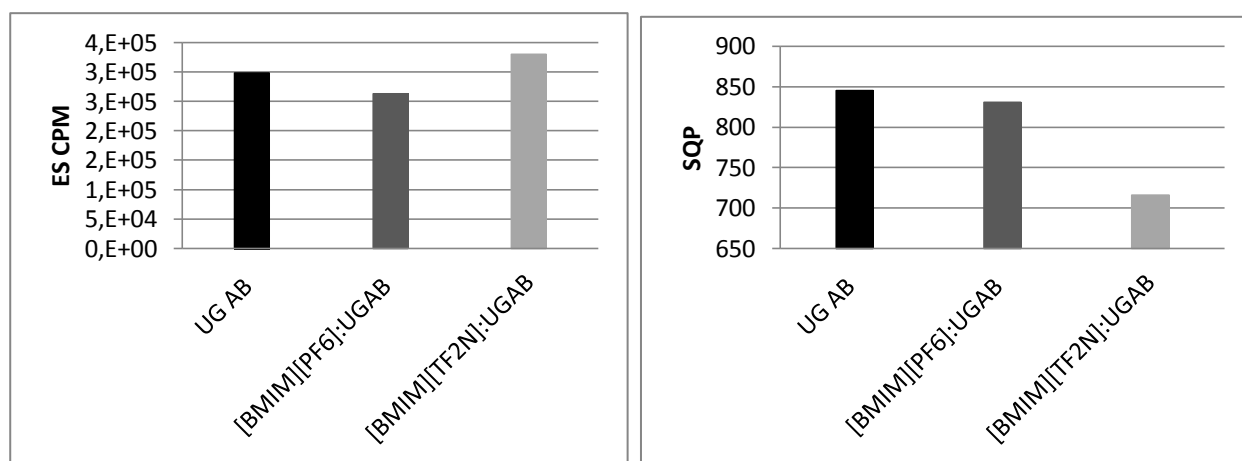


Figura 53. Confronto tra i CPM misurati ed il parametro SQP dei cocktail con i liquidi ionici ed il solo liquido scintillante come riferimento (volume totale pari a 8.5 mL)

Per valutare l'interazione liquido ionico-attivatore e l'eventuale contributo di queste molecole al meccanismo di trasferimento energetico è tuttavia necessario stimare o eliminare l'“effetto solvente”. Non essendo possibile sciogliere l'attivatore direttamente nei liquidi ionici testati, l'effetto del solvente è stato in questo caso stimato. Lo xilene è uno dei migliori solventi per scintillazione liquida grazie all'elevata densità elettronica che permette di catturare efficacemente l'energia del decadimento nucleare; la relazione che lega la quantità di xilene ai conteggi misurati è di tipo lineare e tale contributo può essere quindi eliminato mediante un'analisi di regressione lineare.

Se si considerano nell'intero dataset i valori riferiti alla stessa quantità di attivatore disciolto in differenti volumi di xilene è possibile, mediante l'analisi di regressione lineare basata sul metodo dei minimi quadrati, estrapolare i conteggi registrati in assenza di xilene (intercetta) rappresentanti il contributo dell'interazione IL-attivatore. In Figura 54 ne sono riportati alcuni esempi per entrambi i liquidi ionici testati e corrispondenti a diverse quantità di attivatore.

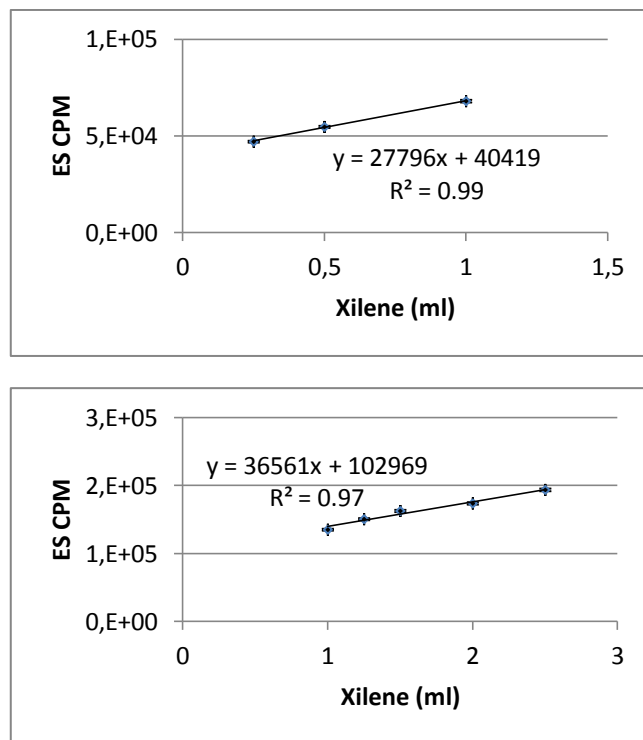


Figura 54. Esempi di analisi di regressione lineare per eliminare l'effetto solvente per [BMIM][PF₆] in presenza di 0.025 g di attivatore (in alto) e per [BMIM][TF₂N] in presenza di 0.1 g di attivatore (in basso)

I risultati di tale estrapolazione mostrano un leggero aumento dei conteggi per [BMIM][BF₆] ed un effetto più evidente per [BMIM][TF₂N] (Tabella 55). L'interazione IL-attivatore comporta quindi un aumento dei conteggi misurati rispetto alla sorgente di ²²⁶Ra di un fattore 2 e 4 rispettivamente per [BMIM][BF₆] e [BMIM][TF₂N]. Ciò suggerisce l'esistenza di una interazione tra il liquido ionico e l'attivatore in grado di influenzare il meccanismo di trasmissione della luce.

g butyl-PBD	ES KCPM [BMIM][PF ₆]	ES KCPM [BMIM][TF ₂ N]
0.000	26	33
0.025	40	59
0.500	62	87
0.100	69	103
0.200	61	121

Figura 55. Stima dell'interazione IL-attivatore mediante analisi di regressione lineare

Tale interazione potrebbe essere riconducibile alle proprietà di luminescenza riscontrate nella famiglia dei liquidi ionici a base di imidazolo. Come precedentemente discusso i liquidi ionici [BMIM][PF₆] e [BMIM][TF₂N] mostrano infatti un'evidente fluorescenza dipendente dalla lunghezza d'onda di eccitazione. In corrispondenza di una $\lambda_{exc} = 360$ nm è stata misurata un'efficienza quantica pari rispettivamente a 0.005 e 0.008 per [BMIM][PF₆] e [BMIM][TF₂N]. Tale proprietà di luminescenza, seppur modesta, potrebbe giustificare l'incremento di conteggi registrato in corrispondenza dello standard esterno all'aumentare della quantità di attivatore che

presenta una $\lambda_{em} = 363 \text{ nm}$. La miglior efficienza quantica di [BMIM][TF₂N] potrebbe inoltre spiegare l'effetto più evidente riscontrato per tale liquido ionico; l'anione sembra quindi avere un effetto, seppur marginale, sul meccanismo di trasmissione della luce.

4.5.3. Prove di solubilizzazione della CO₂ nei liquidi ionici

Le informazioni disponibili in letteratura scientifica indicano che l'intrappolamento di CO₂ nei liquidi ionici richiede pressioni di esercizio superiori a quella atmosferica e risulta significativo al di sopra dei 5 bar [Anthony et al., 2005; Keskin et al., 2007]. Le prove di assorbimento di CO₂ in tali materiali non possono quindi essere effettuate nel sistema realizzato per il metodo dell'assorbimento diretto su ammine, ma è nata l'esigenza di progettare e realizzare un sistema in metallo avente i seguenti requisiti:

- capacità di sostenere in sicurezza pressioni di componenti gassose elevate (range 1-40 bar);
- elevata resistenza termica e chimica del materiale utilizzato;
- minimo "effetto memoria" del sistema;
- presenza di un dito freddo per il trasferimento del gas dalla linea attualmente in uso nel laboratorio al nuovo sistema;
- presenza di almeno 4 punti di ingresso al sistema, 3 dei quali regolabili tramite valvole, per il trasferimento del gas, l'inserimento di un trasduttore di pressione, il collegamento alla pompa da vuoto ed il collegamento alla fiala o ad un serbatoio contenente la fiala per la reazione con la CO₂;
- utilizzo di flange e raccordi standard per interfacciare i diversi componenti.

La progettazione dei diversi componenti del sistema, sulla base dei requisiti individuati, è rappresentata in Fig.56.

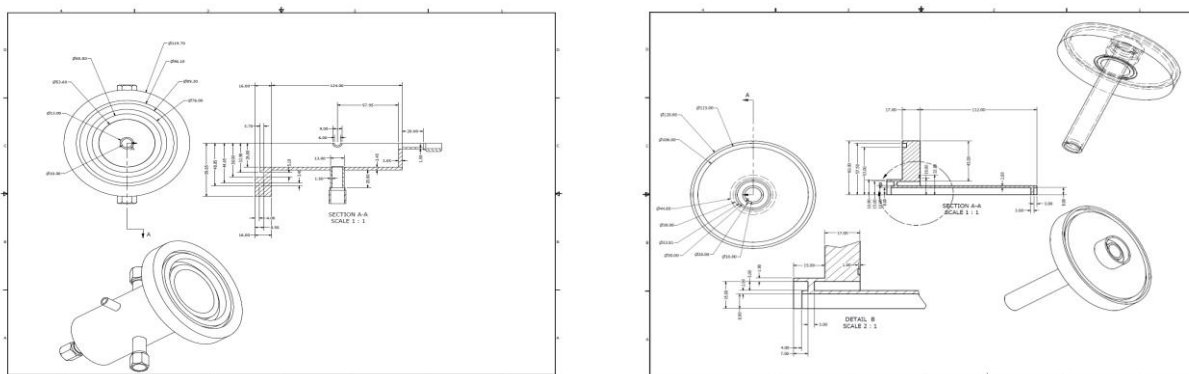


Figura 56. Progettazione in AUTOCAD del sistema per effettuare prove di assorbimento in pressione (a sinistra è raffigurato il corpo centrale del sistema, mentre a destra la copertura che funge al tempo stesso da trappola criogenica)

Il sistema realizzato e testato fino alla pressione limite di 35 bar è stato collegato alla linea in vetro per assorbimento diretto ed è rappresentato in Figura 57. A seconda delle esigenze la parte iniziale della linea costituita dal pallone di stoccaggio e dalle trappole criogeniche potrà quindi essere collegata alla fiala in PTFE per l'assorbimento a bassa pressione (< 1.5 bar) o al sistema in inox per assorbimento a pressioni elevate (1-35 bar).



Figura 57. Sistema in metallo per effettuare prove di assorbimento di componenti gassose in pressione collegato alla linea in vetro

Il sistema è stato inizialmente testato mediante prove di assorbimento di CO₂ sul cocktail a base di ammine ottimizzato al fine di definire la procedura operativa di analisi che prevede le seguenti fasi:

1. preparazione e peso della fiala contenente il reattivo di cattura ed inserimento della fiala nel contenitore avvitato al sistema con o-ring ingrassato e valvola di collegamento chiusa;
2. pulizia del sistema e verifica delle condizioni di vuoto (circa 10⁻² bar);
3. raccolta nel dito freddo del sistema inox alla temperatura dell'azoto liquido della quantità di CO₂ disponibile e/o necessaria e chiusura valvola di collegamento alla restante parte della linea;
4. scongelamento della CO₂ monitorato mediante sensore di pressione e apertura della valvola di collegamento al contenitore per far avvenire la reazione di assorbimento;
5. al termine della reazione, recupero e analisi gravimetrica della fiala seguita da aggiunta del liquido scintillante ed analisi in LSC;
6. eventuale recupero e misura della CO₂ residua e nuova pulizia del sistema.

Sono state poi effettuate nel sistema le prove di solubilizzazione della CO₂ nei liquidi ionici individuati. L'apparato realizzato nell'ambito di questa sperimentazione non è finalizzato ad uno studio rigoroso di tipo termodinamico sull'equilibrio della fase gas-liquido, come invece riportato

da altri autori tramite strumentazioni molto più sofisticate [Anthony et al., 2005; Aki et al., 2004; Lee et al., 2006], bensì alla valutazione dal punto di vista pratico ed operativo della possibilità di utilizzare i liquidi ionici come mezzo di cattura della CO₂ per ulteriori indagini.

Le prove sono state condotte su piccole aliquote di materiale (2 mL) ed in fiale in vetro per valutare eventuali cambiamenti di fase nel liquido ionico. E' stata utilizzata per questa sperimentazione CO₂ derivante dalla combustione di un campione moderno di carbone vegetale (\approx 60 pMC) per poter valutare, in caso di cattura di quantitativi sufficienti di CO₂, l'affidabilità del dato finale di conteggio in LSC. La capacità dei liquidi ionici di intrappolare la CO₂ è stata testata a temperatura ambiente in corrispondenza di differenti pressioni di esercizio; dal momento che il trasferimento di CO₂ dalla linea in vetro al sistema in inox avviene mediante trappola criogenica non è stato possibile garantire l'esatta riproducibilità della pressione all'interno del sistema tra i vari set di esperimenti. La pressione di esercizio risulta comunque comparabile in ordine di grandezza e consente un primo confronto tra i vari liquidi ionici testati. Sulla base dei dati di letteratura è stato scelto un tempo della durata di due ore per la reazione di cattura della CO₂; la viscosità dei liquidi ionici può infatti rendere difficoltosa o lenta la solubilità del gas nel liquido e richiedere tempi piuttosto lunghi per il raggiungimento dell'equilibrio [Anthony et al., 2005].

La quantità di CO₂ intrappolata viene determinata per via gravimetrica al termine della reazione mediante bilancia analitica; i dati ottenuti sono riportati in Tabella 35 ed in parte rappresentati in Figura 58.

[BMIM][PF ₆]		[BMIM][TF ₂ N]		[(OEt) ₂ Im][TF ₂ N]	
P lavoro (bar)	frazione molare (mol CO ₂ /mol IL)	P lavoro (bar)	frazione molare (mol CO ₂ /mol IL)	P lavoro (bar)	frazione molare (mol CO ₂ /mol IL)
5.6	0.05	6	0.09	5.8	0.1
9.7	0.1	8.5	0.15	10	0.2
18	0.12	24	0.21		

Tabella 35. Quantitativi di CO₂ determinati per via gravimetrica nei liquidi ionici testati a diverse pressioni di lavoro

I liquidi ionici [BMIM][PF₆] e [BMIM][TF₂N] risultano ampiamente studiati ed argomentati in letteratura scientifica ed è quindi possibile effettuare un confronto con i valori ottenuti da altri autori; non sono state invece riscontrate informazioni in merito al liquido ionico [(OEt)₂Im][TF₂N].

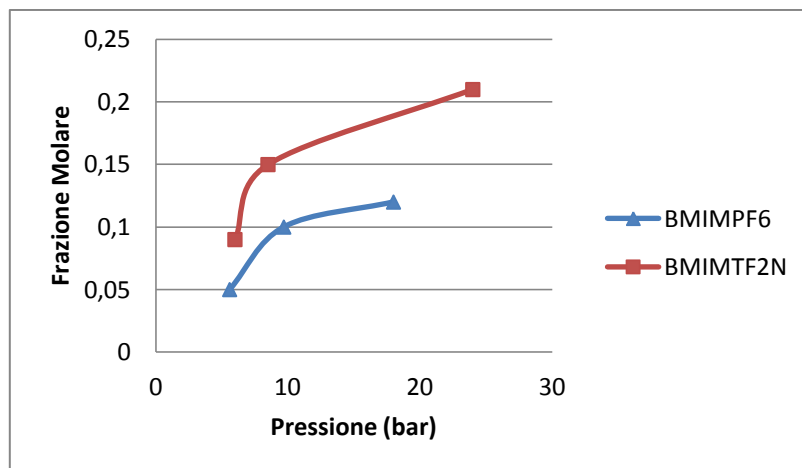


Figura 58. Andamento della frazione molare di CO₂ in funzione della pressione nei liquidi ionici [BMIM][PF₆] e [BMIM][TF₂N]

I valori ottenuti per [BMIM][PF₆] risultano in leggero disaccordo con quanto riportato da altri autori che registrano il raggiungimento di frazioni molari maggiori [Anthony et al. 2002; Blanchard et al., 2001]. Alcuni gruppi di ricerca riportano inoltre la cattura di quantitativi di CO₂ corrispondenti ad una frazione molare pari a 0.2 già ad una pressione di 10 bar [Kamps et al., 2003; Kim et al., 2011].

L'ottenimento di valori inferiori è con ogni probabilità attribuibile alla purezza ed alla stabilità del liquido ionico utilizzato ed in particolare all'eventuale presenza di acqua che sembra avere, nonostante ci siano tuttora pareri discordanti, un effetto notevole sia sulla capacità di solubilizzazione della CO₂ in [BMIM][PF₆] sia sulla stabilità del liquido ionico stesso [Keskin et al., 2007]. Blanchard et al. riportano ad esempio come la solubilità nel reattivo saturo di acqua sia pari a sole 0.13 moli mentre nello stesso campione essiccato la frazione molare di CO₂ può raggiungere valori fino a 0.54 [Blanchard et al., 2001]. Studi spettroscopici condotti all'interfaccia gas-liquido hanno infatti mostrato come l'anello imidazolico del catione normalmente orientato parallelamente al piano superficiale, in presenza di acqua nei liquidi ionici idrofobici sia in grado di ri-orientarsi con conseguente alterazione della struttura reticolare [Rubero e Baldelli, 2004]. La presenza di acqua può inoltre avere un effetto diretto in quanto può portare allo sviluppo di impurezze fluorurate con conseguente alterazione e degradazione del liquido ionico stesso [Aki et al., 2004]. Nonostante il liquido ionico testato sia stato essiccato per una notte in stufa alla temperatura di 100°C prima della sperimentazione, non si esclude la presenza di eventuali residui di umidità o possibili effetti di degradazione.

Anche per quanto riguarda il liquido ionico [BMIM][TF₂N] i valori ottenuti risultano inferiori ad alcuni dati riportati in letteratura. Alcune sperimentazioni condotte ad esempio alla temperatura di 25°C riportano valori di frazione molare di CO₂ rispettivamente di 0.15 e 0.25 alla pressione di 5 e 10 bar [Anthony et al., 2005], valori sostanzialmente confermati anche da altre sperimentazioni condotte a temperature più elevate [Raiesi et al., 2009; Lee et al., 2006]. In questo caso l'eventuale presenza di acqua sembra avere un effetto meno influente sulla capacità del liquido ionico di solubilizzare la CO₂, tuttavia la presenza di eventuali impurezze o prodotti di degradazione potrebbe alterarne le proprietà e influenzare il processo [Aki et al., 2004]. Non conoscendo la presenza di

eventuali sottoprodotti nel liquido ionico reperito in commercio (purezza $\geq 98\%$), le discrepanze osservate tra i dati ottenuti e quelli riportati in letteratura possono essere riconducibili alla presenza di eventuali impurezze. Tali discrepanze sono del resto già state riscontrate da diversi autori soprattutto a pressione elevate ed attribuite non tanto all'incertezza legata alle diverse tecniche sperimentali di misura, bensì alla natura stessa del liquido ionico utilizzato [Aki et al., 2004].

I dati ottenuti confermano comunque la maggior solubilità della CO_2 in [BMIM][TF_2N] di un fattore 2, come già riscontrato in altri studi [Raiesi et al., 2009]. La maggior solubilità è riconducibile all'interazione favorevole tra la CO_2 ed i sostituenti alchilici fluorurati dell'anione; l'interazione acido/base sembra infatti essere il meccanismo di solvatazione dominante [Cadena et al., 2004]. Un'altra possibile spiegazione riguarda i volumi molari dei liquidi ionici; se si considerano infatti le sole interazioni di tipo non specifico van der Waals, allora la CO_2 risulterebbe più solubile nei liquidi ionici caratterizzati dal minor parametro di solubilità dipendente dall'energia di vaporizzazione e dal volume molare. Assumendo ragionevolmente che liquidi ionici analoghi a base di imidazolo presentino calori di vaporizzazione equivalenti, il maggior volume di [TF_2N] giustificerebbe un parametro di solubilità più simile a quello della CO_2 e quindi la maggior capacità di solvatazione della stessa [Aki et al., 2004; Anthony et al., 2005].

Il liquido ionico [(OEt) $_2$ Im][TF_2N] mostra sulla base delle prove preliminari effettuate capacità di solvatazione della CO_2 paragonabili a [BMIM][TF_2N]; tale dato era del resto atteso sulla base dei dati di letteratura. Gli studi effettuati da altri autori hanno infatti riportato dati del tutto comparabili per cationi a base di imidazolo, piridinio o ammonio diversamente sostituiti in quanto è l'anione a influenzare maggiormente le proprietà di solubilizzazione dei gas nei liquidi ionici [Anthony et al., 2005; Cadena et al., 2004].

La quantità di CO_2 intrappolata nei liquidi ionici sulla base di questa sperimentazione preliminare non risulta quindi competitiva con la capacità di assorbimento dell'ammina comunemente utilizzata nel metodo dell'assorbimento diretto (frazione molare pari a 0.5). Il liquido ionico [BMIM][PF_6], sulla base dei dati di letteratura, richiede una pressione di almeno 40 bar per raggiungere tale capacità di solvatazione della CO_2 [Kim et al., 2011] e richiede accorgimenti particolari per la purificazione e la conservazione del reattivo. Alcuni dati riportati in letteratura suggeriscono maggiori potenzialità per quanto riguarda il liquido ionico [BMIM][TF_2N] che può raggiungere solubilità maggiori di CO_2 corrispondenti ad una frazione molare di 0.7 a pressioni di circa 60 e 80 bar [Aki et al., 2004; Manic et al., 2012]; una situazione analoga è prevedibile per il liquido ionico [(OEt) $_2$ Im][TF_2N] considerata la medesima natura chimica dell'anione.

Il problema principale riscontrato nell'ambito di questa sperimentazione riguarda tuttavia la permanenza della CO_2 all'interno della struttura cristallina dei liquidi ionici. E' stata infatti riscontrata in tutti i casi una perdita di peso continua della fiala contenente il sistema IL - CO_2 durante l'analisi gravimetrica accompagnata in alcuni casi da evidente effervescenza. L'analisi gravimetrica effettuata a distanza di giorni ha riportato valori prossimi al peso iniziale della fiala, a meno di una minima quantità pari rispettivamente a 10, 26 e 4 mg per [BMIM][PF_6], [BMIM][TF_2N] e [(OEt) $_2$ Im][TF_2N] (Tabella 36).

	[BMIM][PF ₆]	[BMIM][TF ₂ N]	[(OEt) ₂ Im][TF ₂ N]
mg CO ₂			
T0	40	45	62
mg CO ₂			
T1	10	26	4
perdita			
%	75	42	94

Tabella 36. Analisi gravimetrica delle fiale con il sistema IL-CO₂ effettuata immediatamente al termine della reazione di solvatazione (T0) ed a distanza di qualche giorno (T1)

La CO₂ intrappolata nel reticolo cristallino dei liquidi ionici per effetto della pressione viene quindi in gran parte rilasciata in condizioni di pressione atmosferica; solo una minima percentuale di CO₂ sembra trattenuta stabilmente da interazioni sufficientemente forti all'interno della struttura del liquido ionico. Alla luce di tale osservazione i dati di solvatazione della CO₂ potrebbero essere sotto-stimati a causa del rilascio istantaneo del gas durante le fasi di scollegamento e recupero della fiala dal sistema. Tale problematica è emersa nel corso di questa sperimentazione in quanto la determinazione della quantità di CO₂ catturata viene effettuata a posteriori; nella maggior parte degli studi riportati in letteratura scientifica il monitoraggio del peso del liquido ionico o della pressione di CO₂ avviene invece in tempo reale mediante sistemi chiusi con microbilance gravimetriche [Anthony et al., 2005] o apparati per lo studio di equilibri di fase [Aki et al., 2004; Lee et al., 2006; Raeissi et al., 2009]. In alcuni casi la procedura di analisi prevede inoltre fasi finali di desorbimento per verificare l'assenza di effetti di volatilizzazione o degradazione nel liquido ionico studiato e non vengono quindi riportate valutazioni sulla capacità del liquido ionico di trattenere la CO₂ [Anthony et al., 2005].

La natura prettamente fisica del legame rende quindi l'interazione tra CO₂ e liquido ionico estremamente labile; la quantità di carbonio trattenuta è troppo esigua per poter effettuare delle misure di radiocarbonio considerata l'abbondanza naturale estremamente bassa di questo radioisotopo. Ipotizzando ad esempio di utilizzare un quantitativo di [BMIM][TF₂N] pari a 5 mL ed assumendo che sia in grado di trattenere il 50% della CO₂ intrappolata ad una frazione molare di 0.2, l'equivalente di carbonio trattenuto e presente in fiala sarebbe quindi pari a 0.02 g. Tale quantità di carbonio, se completamente moderno e caratterizzato quindi da un'attività di 13.56 DPM/g C, dovrebbe fornire un conteggio pari a 5 mBq che risulta difficilmente distinguibile dal segnale di fondo. La Limit Detection calcolata sulla base dei conteggi di fondo di un cocktail costituito dal liquido ionico (5 mL) e dallo scintillatore Ultima Gold AB (10 mL) pari a 2.70 (0.07) CPM nella finestra di interesse del ¹⁴C risulta infatti proprio di 5 mBq. Nel caso invece di campioni ad elevata attività derivanti ad esempio da materiali di smantellamento di impianti nucleari o da molecole radio-marcate per studi in ambito medico-ospedaliero la quantità di carbonio intrappolata potrebbe già essere sufficiente per fornire segnali chiaramente distinguibili dal fondo strumentale.

I liquidi ionici convenzionali a causa della limitata capacità di solvatazione e soprattutto di fissazione della CO₂ e della variabilità di tale proprietà con la purezza del liquido ionico utilizzato con conseguente effetto sulla riproducibilità dei dati, non sembrano quindi mezzi di cattura efficaci in questo specifico campo applicativo. L'utilizzo del possibile cocktail di analisi per scintillazione liquida individuato per [BMIM][TF₂N] e presumibilmente in maniera analoga per [(OEt)₂Im][TF₂N] risulta limitato alla sola indagine di campioni ad elevata attività.

4.5.4. Prospettive future

Un altro possibile approccio, già suggerito in parte da altri autori, per superare tali limitazioni consiste nel passaggio ai liquidi ionici cosiddetti “task-specific” ovvero funzionalizzati con specifici gruppi chimici in grado di conferire nuove proprietà alla molecola. L'estrema versatilità di struttura di questi composti permette infatti di progettare “a tavolino” un materiale con determinate proprietà semplicemente cambiando la struttura ionica e la combinazione di anioni e cationi o aggiungendo gruppi funzionali nella struttura chimica. Diversi studi hanno quindi investigato le proprietà di nuovi liquidi ionici funzionalizzati con gruppi amminici primari o terziari sull'anello imidazolico ed hanno messo in luce una maggior capacità di solubilizzazione della CO₂ [Bates et al., 2002; Sanchez et al., 2007]. Ad esempio il liquido ionico [Am-Im][BF₄] è in grado di raggiungere valori di frazione molare di 0.14 e 0.27 in corrispondenza di una pressione atmosferica di 1 e 10 bar, migliorando rispettivamente l'assorbimento di un fattore 13 e 2 rispetto al liquido non funzionalizzato [Sanchez et al., 2007]. La possibilità di aggiungere più gruppi funzionali permette inoltre di aumentare ulteriormente la capacità di carico della CO₂ e di superare il limite stechiometrico presente invece con i solventi amminici tradizionali.

Diversi gruppi di ricerca hanno esplorato molteplici possibilità di inserimento dei gruppi amminici nella struttura sia cationica che anionica dei liquidi ionici tra i quali sultoni funzionalizzati [Soutullo et al., 2007], amminoacidi in accoppiamento a cationi imidazolo o fosfonio [Fukumoto et al., 2005-2006] raggiungendo una stechiometria di reazione tra CO₂ ed ammine di 1:2. Un recente studio ha inoltre evidenziato il ruolo importante svolto dall'anione nel design di liquidi ionici per specifiche applicazioni; è stato infatti dimostrato come liquidi ionici a base di fosfonio accoppiato con diversi amminoacidi (metionina e prolina) siano in grado di intrappolare e reagire con la CO₂ secondo una stechiometria di reazione 1:1 aumentando quindi la capacità di assorbimento [Gurkan et al., 2010].

La presenza di un'interazione anche di tipo chimico, oltre che fisico, in questi composti e la natura covalente del legame chimico coinvolto nella conversione della CO₂ a carbammato suggerisce inoltre la possibilità di una maggior capacità di fissazione e permanenza della CO₂ all'interno della nuova struttura del liquido ionico.

Tuttavia sono state riscontrate alcune problematiche in merito all'utilizzo pratico di tali composti quali il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio di fase che può richiedere più di 48 ore e l'aumento di viscosità con conseguente cambiamento nell'aspetto e nel colore del liquido attribuibile alla formazione del carbammato [Sanchez et al., 2007].

I liquidi ionici funzionalizzati sono quindi candidati potenzialmente interessanti per applicazioni nell'ambito della tecnica LSC grazie alla possibilità di catturare quantitativi di CO₂ competitivi o addirittura superiori alle ammine tradizionali. Il *design* di un liquido ionico in grado al tempo stesso di contribuire anche al processo di scintillazione o direttamente tramite l'introduzione di un cosiddetto “fluoro” nella molecola o indirettamente mediante un'elevata capacità di solvatazione di scintillatori solidi, consentirebbe inoltre la riduzione o l'eliminazione totale dell'utilizzo di solventi organici altamente tossici e volatili. Questo comporterebbe una “rivoluzione verde”, già avviata in altri ambiti applicativi, anche in questo settore e aprirebbe nuove linee di ricerca.

Ulteriori ed approfondite investigazioni sono quindi necessarie per l'individuazione mediante un approccio necessariamente sistematico, tra le infinite combinazioni possibili di anioni e cationi diversamente funzionalizzati, di un liquido ionico idoneo alla cattura della CO₂ ed all'analisi del ¹⁴C in scintillazione liquida. Requisito fondamentale è l'elevata capacità di cattura (frazione molare pari almeno a 0.5 per essere competitivi con le ammine tradizionali) e fissazione della CO₂ mediante interazione di tipo chimico sufficientemente forte a garantire la stabilità del sistema IL-CO₂ nel tempo. Altro aspetto fondamentale è inoltre la formulazione di un idoneo cocktail di scintillazione compatibile con l'analisi LSC tenendo in considerazione sia la trasparenza e l'assenza di impurezze in grado di influenzare il parametro di quenching sia la miscibilità, dato non banale come emerso nel corso della presente sperimentazione, con i comuni liquidi scintillanti commerciali. E' inoltre auspicabile, e questo rappresenterebbe una vera e propria innovazione nel settore, il design di una molecola con proprietà intrinseche di scintillazione o con elevata capacità di solvatazione degli scintillatori solidi attualmente utilizzati. La possibilità di utilizzare uno stesso mezzo sia per la cattura della CO₂ che per il conteggio in scintillazione liquida, eliminando quindi la necessità di volumi consistenti di liquido scintillante, consentirebbe l'utilizzo di maggiori quantitativi di reattivo e conseguentemente di carbonio con miglioramento delle performance del metodo radiometrico.

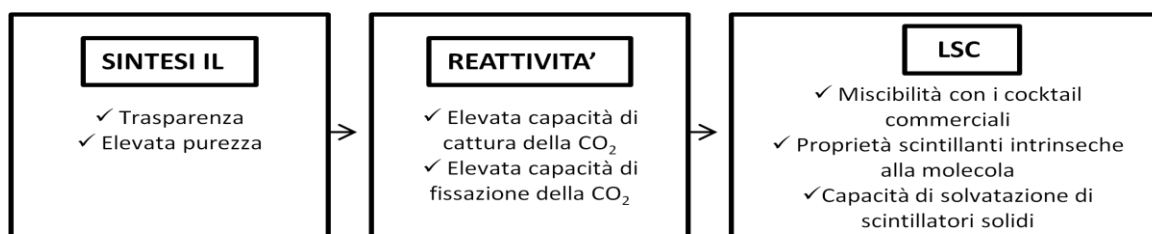


Figura 59. Requisiti che un liquido ionico deve necessariamente avere per poter essere utilizzato come mezzo di cattura della CO₂ ed analisi del ¹⁴C in scintillazione liquida

La sperimentazione condotta nell'ambito della presente tesi ha quindi permesso di individuare i criteri necessari alla progettazione di un liquido ionico specifico per la cattura della CO₂ e l'analisi del ¹⁴C (schematizzati in Figura 59) e di porre le basi per le successive linee di ricerca.

5. CONCLUSIONI

Nell'ambito del presente lavoro di tesi è stato realizzato e validato un impianto di analisi del radiocarbonio basato sul metodo radiometrico mediante assorbimento diretto della CO₂ su sorbenti amminici in cocktail con opportuni liquidi scintillanti per l'analisi LSC. E' stata definita la procedura operativa di analisi valutando gli elementi di criticità ed i possibili interferenti che potrebbero dar luogo a contaminazioni ed artefatti analitici, dato estremamente importante considerata la difficoltà e la complessità analitica nella misura di elementi in traccia quale appunto il radiocarbonio. E' stata inoltre ottimizzata la composizione del cocktail mediante l'aggiunta di una piccola aliquota di metanolo al fine di garantire sia un'elevata capacità di cattura della CO₂ (è possibile raggiungere rese chimiche prossime al 100% assorbendo una quantità di CO₂ pari a 1.7 g) sia la riproducibilità dei dati di analisi LSC (la stabilità e l'omogeneità del cocktail è necessaria per la valutazione di parametri quali l'efficienza di conteggio, la figura di merito ed il parametro di quenching). La progettazione e l'utilizzo di una fiala in PTFE ad elevata densità avente il duplice ruolo di cella per la reazione di assorbimento e fiala per il conteggio in LSC ha permesso di minimizzare le possibili contaminazioni durante l'intero processo così come di ridurre i conteggi di fondo fino al 40% rispetto alle fiale in vetro comunemente utilizzate. La minima attività rilevabile risultante è pari a 20 mBq/gC corrispondente ad una minima pMC determinabile dell'8% e ad una massima età misurabile di 36000 anni BP. La metodologia inizialmente testata per l'analisi di campioni a concentrazione nota di radiocarbonio, ha riportato stime di accuratezza e precisione non ottimali nel caso di campioni a bassa attività di ¹⁴C, ma accettabili per campioni ad elevata attività di ¹⁴C. L'applicazione del metodo di analisi a diverse tipologie di matrici relative ai differenti campi d'indagine del ¹⁴C, ha messo in luce l'inadeguatezza del metodo in quei settori, quali le datazioni archeometriche in archeologia o geologia, laddove è richiesta una precisione molto puntuale. Tuttavia il metodo risulta assolutamente competitivo per l'analisi di campioni moderni ad elevata concentrazione di ¹⁴C di tipo ambientale, quali ad esempio le emissioni degli impianti, o prodotti *biobased* costituiti sia da materiali di origine sintetica che naturale. In quest'ultimo caso, in particolare, la metodologia sviluppata risulta totalmente in linea con gli attuali requisiti di settore: i prodotti vengono infatti classificati e certificati in base al contenuto percentuale di materia prima rinnovabile suddiviso in ampi intervalli di pMC chiaramente distinguibili sulla base della sensibilità della tecnica. Ancor più competitivo è infine il settore relativo all'analisi di campioni provenienti dalla disattivazione di impianti nucleari contenenti concentrazioni di ¹⁴C superiori ai livelli ambientali a causa di molteplici processi di attivazione; la sensibilità della tecnica risulta in questo caso più che sufficiente in relazione ai valori guida per il rilascio incondizionato dei materiali (il valore soglia per il ¹⁴C è fissato alla concentrazione di attività pari a 1 Bq/g).

Il metodo dell'assorbimento diretto presenta, rispetto al tradizionale metodo della sintesi del benzene, notevoli vantaggi per quanto riguarda la sicurezza in quanto non richiede la produzione ed il trasferimento di sostanze cancerogene (il benzene è un riconosciuto agente cancerogeno IARC di classe 1) con conseguente rischio di esposizione per gli operatori. La quantità di campione richiesta per analisi è minore rispetto al metodo del benzene (1 g di C, con possibilità di effettuare 2 repliche rispetto ai 5 g di C ottimali per la sintesi del benzene) e permette di velocizzare e semplificare le fasi di pretrattamento e combustione, ma comunque tale da essere sufficientemente rappresentativa

per il campione. Inoltre grazie alla maggior velocità e semplicità del processo, con conseguenti costi minori per quanto riguarda l'utilizzo delle materie prime e la gestione e manutenzione dell'impianto, è possibile ridurre significativamente i tempi ed i costi per analisi almeno di un fattore 2. Un'analisi di radiocarbonio con il metodo dell'assorbimento diretto può essere condotta e conclusa (esclusa la fase del conteggio) nell'arco di una giornata lavorativa, mentre la conversione chimica del carbonio presente nel campione a CO₂ e successivamente a benzene mediante i vari intermedi sintetici richiede almeno 3 giorni lavorativi. Il costo medio di un'analisi LSC effettuata con il metodo del benzene si aggira attualmente sul mercato intorno ai 500 € mentre per l'assorbimento diretto il prezzo può scendere fino a 200-250 € per analisi.

Il metodo proposto rappresenta quindi generalmente un buon compromesso rispetto alle metodologie tradizionalmente usate per l'analisi del ¹⁴C in termini di costi, quantità di campione richiesto e velocità di pretrattamento e analisi. Allo stato attuale non risulta tuttavia sufficientemente accurato e preciso per alcune applicazioni, e quindi non in grado di soddisfare i requisiti delle metodiche standard attualmente in vigore per l'analisi del ¹⁴C (ASTM D6866-12). I principali limiti della tecnica stessa che ne vincolano l'applicabilità e la competitività, sono riconducibili alle caratteristiche intrinseche del cocktail e per questo difficilmente superabili. Da un lato l'elevato valore di background del cocktail, che al di là di alcuni miglioramenti tecnologici non può essere ulteriormente ridotto, e dall'altro la limitata capacità di cattura della CO₂, vincolata alla stechiometria della reazione di assorbimento ed alla geometria dell'analisi LSC, determinano un rapporto segnale/rumore non ottimale. Eventuali miglioramenti della tecnica potranno quindi derivare unicamente dall'ulteriore ricerca e sperimentazione di materiali innovativi e alternativi alle ammine in grado di superare tali limiti.

Nel corso della presente sperimentazione è stata valutata la possibilità di utilizzare alcuni liquidi ionici come possibili materiali di cattura della CO₂ e mezzi per l'analisi LSC. L'elevata e preferenziale capacità di assorbimento della CO₂, unitamente ad altri vantaggi rispetto ai solventi organici tradizionalmente usati, quali l'assente tensione di vapore, l'inflammabilità, l'elevata stabilità termica e chimica, l'estrema variabilità di struttura, hanno reso questi materiali oggetto di grande interesse negli ambiti più disparati e potenziali candidati anche per questa specifica applicazione. Tre liquidi ionici a base di imidazolo sono stati selezionati ed inizialmente testati per valutarne la compatibilità con l'analisi LSC, considerata l'assenza di esperienze in merito ed il carattere estremamente innovativo legato all'utilizzo di tali sostanze in questo settore. E' stata individuata una possibile formulazione di un cocktail costituito da [BMIM][TF₂N] e Ultima Gold AB in rapporto volumetrico 1:2 caratterizzato da un'efficienza di rilevazione del ¹⁴C accettabile pari al 19% (nonostante alcuni effetti di quenching che necessitano di ulteriori investigazioni) che suggerisce buone possibilità per l'utilizzo del cocktail come mezzo di rilevazione, oltre che di cattura, del ¹⁴C. E' stata inoltre valutata la possibilità che i liquidi ionici stessi, considerata la natura aromatica del catione, possano svolgere un ruolo attivo nel meccanismo di trasferimento energetico e trasmissione della luce alla base del processo di scintillazione. L'interazione IL - attivatore è stata stimata rispetto a quantità crescenti di butil-PBD e valutata rispetto allo standard esterno di ²²⁶Ra presente nel Quantulus; l'aumento dei conteggi registrati rispetto a tale sorgente di un fattore 2 e 4 rispettivamente per [BMIM][BF₆] e [BMIM][TF₂N] suggerisce l'esistenza di una interazione in grado di influenzare il meccanismo di trasmissione della luce, riconducibile con ogni probabilità alle proprietà di luminescenza, seppur deboli, riscontrate nella famiglia dei liquidi ionici a base di

imidazolo. Le prove di solvatazione della CO₂ effettuate a pressioni di esercizio elevate (fino a 25 bar), mediante un sistema appositamente progettato e realizzato nell'ambito della presente sperimentazione, hanno tuttavia messo in luce difficoltà nel raggiungere valori di frazione molare competitivi con le ammine comunemente utilizzate e soprattutto una scarsa capacità di fissazione della CO₂ che viene in gran parte rilasciata in condizioni di pressione atmosferica. I liquidi ionici convenzionali, nei quali la solvatazione della CO₂ segue meccanismi di interazione di tipo fisico, non sembrano quindi mezzi di cattura efficaci in questo specifico campo applicativo.

Un possibile approccio per superare tali limitazioni è il passaggio ai cosiddetti liquidi ionici “task-specific”, ovvero funzionalizzati con specifici gruppi chimici in grado di conferire nuove proprietà alla molecola. La progettazione sistematica di un liquido ionico in grado al tempo stesso di intrappolare e fissare grandi quantitativi di CO₂ e di contribuire al processo di scintillazione (direttamente tramite l'introduzione di un cosiddetto “fluoro” nella molecola o indirettamente mediante un'elevata capacità di solvatazione di scintillatori solidi) consentirebbe inoltre la riduzione o l'eliminazione totale dell'utilizzo di solventi organici altamente tossici e volatili comportando una vera e propria rivoluzione verde così come di migliorare le performance del metodo. La sperimentazione condotta nell'ambito di questa tesi, seppur preliminare e non conclusiva, ha quindi permesso di individuare i criteri necessari al *design* di un liquido ionico specifico per la cattura della CO₂ e l'analisi del ¹⁴C e di porre le basi per le successive linee di ricerca.

6. BIBLIOGRAFIA

Aki S.N.V.K., Mellein B.R., Saurer E.M., Brennecke J.F., 2004. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids, *The Journal of Physical Chemistry B* 108, 20355–20365

Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F.; Samanta, A., 2001. How polar are room temperature ionic liquids? *Chem. Commun.*, 413

Amorosi A., Bruno L., Rossi V., Severi P., Hajdas I., 2014. Paleosol architecture of a late Quaternary basin–margin sequence and its implications for high-resolution, non-marine sequence stratigraphy. *Global and Planetary Change* 112, 12–25

Anthony J. I., Anderson J.L., Maginn E. J., Brennecke J. F., 2005. Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 109, 6366-6374

Anthony J. I., Maginn E. J., Brennecke J. F., 2002. Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B*, 106, p 7315

Bachelor PP, McIntyre JI, Amonette JE, Hayes JC, Milbrath BD, Saripalli P, 2008. Potential method for measurement of CO₂ leakage from underground sequestration fields using radioactive tracers. *J Radioanal Nucl Chem* 277(1):85–89

Baillie M.G.L., 2009. THE RADIOCARBON CALIBRATION FROM AN IRISH OAK PERSPECTIVE. *RADIOCARBON*, Vol 51, Nr 1, p 361–371

Barker, H. 1953 Radiocarbon dating: Large-scale preparation of acetylene from organic material. *Nature* 172: 631-632.

Bartolomei P., Antonietta Rizzo A., Canducci C., Levizzari R., Marseglia D., Piccoli A., Andreozzi C., De Sanctis J., Salvi S., Lorenzelli R., 2013. Monitoraggio isotopico delle eventuali perdite di CO₂ dai depositi geologici. Report tecnico ENEA

Bartolomei P., Levizzari R., Lorenzelli R., Nava E., Rizzo A., Salvi S., Taglioni A., Troiani F., 2011. Approccio metodologico al monitoraggio dei depositi di rifiuti Radioattivi. Rapporto tecnico ENEA. NNFIS – LP4 – 019.

Barzagli F., Di Vaira M., Mani F., Peruzzini M., 2012. Improved solvent formulations for efficient CO₂ absorption and low-temperature desorption. *ChemSusChem* 5, 1724-1731

Barzagli F., Mani F., Peruzzini M., 2013. Efficient CO₂ absorption and low temperature desorption with non-aqueous solvents based on 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP). *International Journal of Greenhouse Gas Control* 16, 217–223

Bassini A., P.Cristiani, G.Faggiani, S.Pedroni, M.Tribuzio, C.Vannini, 2008. Monitoraggio e sicurezza del processo di iniezione e stoccaggio della CO₂. CESI RICERCA Rapporto 08001016

Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis, J. H., 2002. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 926–927.

Belluomini, G, Delfino, A, Manfra, L and Petrone, V, 1978, Benzene synthesis for radiocarbon dating and a study of the catalyst used for acetylene trimerization: *Internatl Jour Appl Radiation Isotopes*, v 29, p 453-459.

Bergamaschi P., Lubina C., Konigstedt R., Fischer H., Veltkamp A., Zwaagstra O., 1998. Stable isotopic signatures (δ C-13, δ D) of methane from European landfill sites. *J. Geophys. Res.: Atmos.* 103, 8251–8265.

Billard I., G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Lutzenkirchen, 2003. Stability of divalent europium in an ionic liquid: spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate. *Inorg. Chem.* 42 ,1726

Blanchard L.A., Gu Z., Brennecke J.F., 2001. High pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems, *J. Phys. Chem. B* 105, 2437– 2444.

Blanchard L.A., Hancu D., Beckman E.J., Brennecke J.F., 1999. Green processing using ionic liquid and carbon dioxide, *Nature* 399, 28–29.

Bronic IK, Horvatincic N, Baresic J, Obelic B. 2009. Measurement of ¹⁴C activity by liquid scintillation counting. *Applied Radiation and Isotopes* 67(5):800– 4.

Bronk Ramsey, C., 2008. RADIOCARBON DATING: REVOLUTIONS IN UNDERSTANDING, *Archaeometry* 50, 2 (2008) 249–275

BROWN T. A., FARWELL G. W., GROOTES P. M. and SCHMIDT F. H., 1992. RADIOCARBON AMS DATING OF POLLEN EXTRACTED FROM PEAT SAMPLES. *Radiocarbon*, VOL. 34, No. 3, 1992, P. 550-5561

Bruno L., Amorosi A., Curina R., Severi P., Bitelli R., 2013. Human–landscape interactions in the Bologna area (northern Italy) during the mid–late Holocene, with focus on the Roman period. *The Holocene* 23(11) 1560– 1571

Cadena C., Anthony J. L., Shah J. K., Morrow T. I., Brennecke J. F., Maginn E. J., 2004. Why Is CO₂ So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? *J. Am. Chem. Soc.* 126, 5300.

Carpinteri A., Lacidogna G. , Borla O., 2014. Is the Shroud of Turin in relation to the Old Jerusalem historical earthquake? *Meccanica*, 2014

Cassette P., Sahagia M., Grigorescu L., Le'py M.C., Picolo J.L., 2006. Standardization of ²²²Rn by LSC and comparison with α - and γ -spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes* 64, 1465–1470

Chakrabarty, D.; Chakraborty, A.; Hazra, P.; Seth, D.; Sarkar, N., 2004. Dynamics of photoisomerisation and rotational relaxation of 3,3'-diethyloxadicarbocyanine iodide in room temperature ionic liquid and binary mixture of ionic liquid and water. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 397, 216

Chakraborty, A.K., Astarita, G., Bischoff, K.B., Damewood Jr., J.R., 1988. Molecular orbital approach to substituent effects in amine–CO₂ interactions. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 6947.

Chanton, J.P., Rutkowski C.M., Schwartz C.C., Ward D.E., Boring L., 2000. Factors influencing the stable carbon isotopic signature of methane from combustion and biomass burning. *Journal of Geophysical Research* 105, 1867– 1877.

Ciceri G., Cipriano D., Scacchi C, 2009. Quantificazione del contenuto di biomassa nei rifiuti e nei CDR. Rapporto 08005869, CESI RICERCA

Coleman D., Risatti B., Schoell M., 1981. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 7, 1033-1037.

Coleman, D D, Liu, C L, Dickerson, D R and Frost, R R, 1973, Improvement in trimerisation of acetylene to benzene for radiocarbon dating with a commercially available vanadium oxide catalyst, in Rafter, T A and Grant-Taylor, T, eds, Internatl conf on ¹⁴C dating, 8th, Proc: Wellington, New Zealand, Royal Soc New Zealand, v 1, p 158-170.

Craig H., 1954, Carbon 13 in Plants and the Relationship between carbon 13 and carbon 14 variations, *Nature*, vol. 62, p.115.

Crowhurst, L.; Mawdsley, P. R.; Perez-Arlandis, J. M.; Salter, P. A.; Welton T., 2003. Solvent-solute interactions in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 2790-2794

Currie LA, Klinedinst DB, Burch R, Feltham N, Dorsch R. 2000. Authentication and dating of biomass components of industrial materials; links to sustainable technology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 172:281–7.

Damen K.J., Faaij A.P.C. and Turkenburg W.C., 2003. “*Health, safety and environmental risks of underground CO₂ sequestration – Overview of mechanisms and current knowledge*”, Dept.of Science, Technology and Society, Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation, Utrecht University.

Damon E. and Linick T.W., 1986, Geomagnet-heliomagnetic modulation of atmospheric radiocarbon production, in Stuiver, M. and Kra, R.S., eds, International ¹⁴C conference 12th, Proc: *Radiocarbon*, 28, no2A, p 266-278

Damon P.E., Donahue D.J., Gore B.H., Hatheway A.L., Jull A.J.T., Linick T.W., Sercel P.J., Toolin L.J., Bronk C.R., Hall E.T., Hedges R.E.M., Housley R., Law I.A., Perry C., Bonani G., Trumbore S., Woefli W., Ambers J.C., Bowman S.G.E., Leese M.N., Tite M.S., 1989. Radiocarbon dating of the Shroud of Turin, *Nature* 337 611–615.

Dijs, I.J., Windt, E., Kaihola, L., Borg, K., 2006. Quantitative determination by ¹⁴C analysis of the biological component in fuels. *Radiocarbon* 48 (3), 315–323.

Donahue DJ, Linick TW, Jull AJT. 1990. ISOTOPE-RATIO AND BACKGROUND CORRECTIONS FOR ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY RADIOCARBON MEASUREMENTS. *Radiocarbon* 32(2), 135-142.

Farrar C. D., Sorey M. L., Evans W. C., Howle J. F., Kerr B. D., Kennedy B. M., King Y. and

- Southon J. R., 1995 “*Forest-killing diffuse CO₂ emission at Mammoth Mountain as a sign of magmatic unrest*”, *Nature* 376, pp. 675-678
- Fellner, J., Rechberger, H., 2009. Abundance of ¹⁴C in biomass fractions of wastes and solid recovered fuels. *Waste Manage.* 29 (5), 1495–1503.
- Fukumoto, K.; Kohno, Y.; Ohno, H., 2006. Chiral stability of phosphonium-type amino acid ionic liquids *Chem. Lett.*, 35, 1252–1253.
- Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H., 2005. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2398–2399.
- Funabashi M, Ninomiya F, Ohara K, Kunioka M., 2009. Biomass carbon ratio of biomass chemicals measured by accelerator mass spectrometry. *Bull Chem Soc Jpn*, 82:1538e47
- Garnett M.H., Hardie S.M.L., Murray C., 2011. Radiocarbon And Stable Carbon Analysis Of Dissolved Methane And Carbon Dioxide From The Profile Of A Raised Peat Bog. *Radiocarbon*, Vol. 53, 1, pp. 71-83.
- Gupta, S.K. and Polach, H.A. 1985. Radiocarbon Dating Practices at ANU. *Handbook, Radiocarbon Dating laboratory*, Research School of Pacific Studies, ANU, Canberra.
- Gurkan B.E., Juan C. de la Fuente, Elaine M. Mindrup, Lindsay E. Ficke, Brett F. Goodrich, Erica A. Price, William F. Schneider, and Joan F. Brennecke., 2010. Equimolar CO₂ Absorption by Anion-Functionalized Ionic Liquids. *J. AM. CHEM. SOC.*, 132, 2116–2117
- H Valladas H., Tisnérat-Laborde N., Cachier H., Arnold M., Bernaldo de Quirós F., Cabrera-Valdés V., Clottes J., Courtin J., Fortea-Pérez J.J., Gonzáles-Sainz C., Moure-Romanillo A., 2001. RADIOCARBON AMS DATES FOR PALEOLITHIC CAVE PAINTINGS. *RADIOCARBON*, Vol 43, Nr 2B, p 977–986
- Hämäläinen, K.M., Jungner, H., Antson, O., Räsänen, J., Tormonen, K., Roine, J., 2007. Measurement of biocarbon in flue gases using ¹⁴C. *Radiocarbon* 49 (2), 325–330.
- Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; McMath, S. E. J.; Bowron, D. T.; Soper, A. K., 2003. Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction. *J. Chem. Phys.*, 118, 273.
- Hesshaimer V, Levin I. 2000. Revision of the stratospheric bomb ¹⁴C inventory. *Journal of Geophysical Research*. Forthcoming.
- Hillegonds D.J., Record R., Rickey F.A., Badylak S., Jackson G.S., Simmons-Byrd A., Elmore D., Lipschutz M.E., 2001. PRIME LAB SAMPLE HANDLING AND DATA ANALYSIS FOR ACCELERATORBASED BIOMEDICAL RADIOCARBON ANALYSIS. *RADIOCARBON*, Vol 43, Nr 2A, p 305–311
- Holloway, S.: 1997, ‘Safety of underground disposal of carbon dioxide’, *Energy Conversion and Management* 38, S241–S245
- HorvatinËiË N, BaresiË J, BroniË IK, ObeliË B. 2004. Measurement of low ¹⁴C activities in a liquid scintillation counter in the Zagreb radiocarbon laboratory. *Radiocarbon* 46(1):105–16.

- Hou X., Roos P., 2008. 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
- Hou X.L., 2005. Rapid analysis of ^{14}C and ^3H in graphite and concrete for decommissioning of nuclear reactor. *Appl. Radiat. Isot.* 62, 871–882.
- Huang J. and R  ther T., 2009. Why are Ionic Liquids Attractive for CO_2 Absorption? An Overview. *Aust. J. Chem.* 62, 298–308
- Husson-Borg, P.; Majer, V.; Costa Gomes, M. F., 2003. Solubilities of oxygen and carbon ionic liquids for CO_2 absorption, *Chem. Eng. Res. Des.* 85 (A1) 31–39 *J. Chem. Thermodyn.*, 38, 490
- Jacquemin J., M. Costa Gomes, P. Husson, V. Majer, 2006. Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 13847
- Kamps A. P.-S., Tuma D., Xia J., Maurer G. J., 2003. Solubility of CO_2 in the Ionic Liquid [bmim][PF₆] *Chem. Eng. Data*, 48, 746-749.
- Kazarian, S. G.; Briscoe, B. J.; Welton, T., 2000. Combining ionic liquids and supercritical fluids: in situ ATR-IR study of CO_2 dissolved in two ionic liquids at high pressures. *Chem. Commun.*, 2047- 2048
- Keskin S., Kayrak-Talay D., Akman U., Hortacsu O., 2007. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *J. of Supercritical Fluids* 43, 150–180
- Kim J.E., Lim J.S., Kang J.W., 2011. Measurement and correlation of solubility of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* 306, 251–255
- Kim Y. S., Choi W. Y., Jang J. H., Yoo K.-P., Lee C. S., 2005. Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids. *Fluid Phase Equilib*, 439, 228–229
- Krevor S., Perrin J.C., Esposito A., Rella C., Benson S., 2010. Rapid detection and characterization of surface CO_2 leakage through the real-time measurement of ^{13}C signatures in CO_2 flux from the ground. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 811–815
- Kunioka M, Ninomiya F, Funabashi M., 2007. Biobased contents of organic fillers and polycaprolactone composites with cellulose fillers measured by accelerator mass spectrometry based on ASTM D6866. *J Polym Environ*, 15:281e7.
- L'Annunziata M. 2003. *Handbook of Radioactivity Analysis*. 2nd edition. London: Academic Press.
- Lackner K.S., Brennan S., 2009. Envisioning carbon capture and storage: expanded possibilities due to air capture, leakage insurance, and C-14 monitoring. *Climatic Change*, 96:357–378
- Leaney FW, Herczeg AL, Dighton JC. 1994. New developments for the direct CO_2 absorption method for radiocarbon analysis. *Quaternary Science Reviews* 13(2): 171–8.

Leavitt S.W., Bannister B., 2009. DENDROCHRONOLOGY AND RADIOCARBON DATING: THE LABORATORY OF TREE-RING RESEARCH CONNECTION. *RADIOCARBON*, Vol 51, Nr 1, p 373–384

Lee B. C., Outcalt S. L., 2006. Solubilities of Gases in the Ionic Liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Chem. Eng. Data*, 51 (3), 892–897.

Lemire, K.R., Allen, D.T., Klouda, G.A., Lewis, C.W., 2002. Fine particulate matter source attribution for Southeast Texas using $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratios. *Journal of Geophysical Research* 107 (D22), 4613

Levin I., Bergamaschi H., Dorr H., Trapp D., 1993. Stable isotope signature of methane from major sources in Germany. *Chemosphere* 26, 161–177.

Levin I., Munnich K.O., Weiss W., 1980. THE EFFECT OF ANTHROPOGENIC CO_2 AND ^{14}C SOURCES ON THE DISTRIBUTION OF ^{14}C IN THE ATMOSPHERE. *Radiocarbon*, Vol 22, Nr 2, p 379-391

Levin, I., Hesshaimer, V., 2000. Radiocarbon – a unique tracer of global carbon cycle dynamics. *Radiocarbon* 42 (1), 69–80

Levin, I., Kromer B., Hammer S., 2013. Atmospheric D^{14}CO_2 trend in Western European background air from 2000 to 2012. *Tellus B*, 65, 20092

Levin, I., Naegler, T., Kromer, B., Diehl, M., Francey, R. J. and co-authors. 2010. Observations and modelling of the global distribution and long-term trend of atmospheric $^{14}\text{CO}_2$. *Tellus* 62B, 26-46

Lewis C.W., Baumgardner, R.E., Stevens, R.K., Claxton, L.D., Lewtas, J., 1988. Contribution of wood smoke and motor vehicle emissions to ambient aerosol mutagenicity. *Environmental Science and Technology* 22 (8), 968–971.

Lewis C.W., Klouda G.A., Ellenson W.D., 2004. Radiocarbon measurement of the biogenic contribution to summertime PM-2.5 ambient aerosol in Nashville, TN. *Atmospheric Environment* 38, 6053–6061

Li M., Lu Wang, Bolun Yang, Tingting Du, Ying Zhang., 2014. Facile preparation of polymer electrolytes based on the polymerized ionic liquid poly((4-vinylbenzyl)trimethylammoniumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide)) for lithium secondary batteries. *Electrochimica Acta* 123, 296–302

Libby, W.F., Anderson, E.C. and Arnold, J.R. 1949. Age determination by Radiocarbon content: world-wide assay of natural radiocarbon, *Science* 109:227-28.

Libby, W.F. 1946, "Atmos ^3He and radiocarbon from cosmic radiation", *Physical Review* 69, letter June 1, pp.671-672.

Liu, W., Cheng, L., Zhang, Y., Wang, H., Yu, M., 2008. The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium: Database and evaluation. *J. Mol. Liq.* 140, 68-72.

Lombardo, M., Quintavalla, A., Chiarucci, M., Trombini, C., 2010. Multiphase homogeneous catalysis: common procedures and recent applications. *Synlett* 12, 1746-1765.

Longinelli A., Langone L., Ori C., Giglio F., Selmo E., Sgavetti M., 2013. Atmospheric CO₂ concentrations and δ¹³C values during 2011e2012 voyage: Mediterranean, Atlantic Ocean, southern Indian Ocean and New Zealand to Antarctica. *Atmospheric Environment* 77, 919e926

Machta L., 1964. METEOROLOGICAL PROCESSES IN THE TRANSPORT OF WEAPON RADIOIODINE. *Biology of Radioiodine*, 43-52

Magnani G., Bartolomei P., Cavulli F., Esposito M., Marino E.C., Neri M., Rizzo A., Scaruffi S., Tosi M., 2007. U-series and radiocarbon dates on mollusc shells from the uppermost layer of the archaeological site of KHB-1, Ra's al Khabbah, Oman. *Journal of Archaeological Science* 34, 749-755

Magnani G., Bartolomei P., La Torretta T., Marino E.C., 2008. ENEA RADIOCARBON MEASUREMENTS III. RADIOCARBON, Vol 50, Nr 2, p 309–315

Mahmoud M.E., Hassan M. Al-Bishri., 2011. Supported hydrophobic ionic liquid on nano-silica for adsorption of lead. *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 157–167

Mandal, P. K., Paul, A., Samanta, A., 2005. On the optical properties of the imidazolium ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* 109, 9148-9153.

Manic M.S., Queimada A.J., Macedo E.A., Najdanovic-Visak V., 2012. High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids based on bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and chloride. *J. of Supercritical Fluids* 65, 1– 10

Manning M.R., Lowe D.C., Melhuish W.H., Sparks R.J., Wallace G., Brenninkmeijer C.A.M. and McGill R.C., 1990. THE USE OF RADIOCARBON MEASUREMENTS IN ATMOSPHERIC STUDIES. RADIOCARBON, VOL 32, No. 1, P 37-58

Manno C., Sandrini S., Tositti L., and Accornero A., 2007. *First stages of degradation of Limacina helicina shells observed above the aragonite chemical lysocline in Terra Nova Bay (Antarctica)*, JOURNAL OF MARINE SYSTEMS, 68, pp. 91 - 102

Mele, A.; Tran, C. D.; Lacerda, S. H. D. P., 2003. The structure of a room-temperature ionic liquid with and without trace amounts of water: the role of CHO and CHF interactions in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2003, 42, 4364.

Mendonça MLT.G., Godoy JM, P. da Cruz R, Perez RA.R. 2006. Radiocarbon dating of archaeological samples (sambaqui) using CO₂ absorption and liquid scintillation spectrometry of low background radiation. *Journal of Environmental Radioactivity* 88(3), 205-214.

Minissale A., 2004. Origin, transport and discharge of CO₂ in central Italy. *Earth-Science Reviews* 66 ,89–141.

Minissale, A., Evans, W.C., Magro, G., Vaselli, O., 1997. Multiple source components in gas manifestations from north – central Italy. *Chem. Geol.* 142, 175– 192.

- Minissale, A., Magro, G., Martinelli, G., Vaselli, O., Tassi, F., 2000. Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications. *Tectonophysics* 319, 199–222.
- Mirenda M., Rodrigues D., Arenillas P., Gutkowski R., 2014. Ionic Liquids as Solvents for Liquid Scintillation Technology. Čerenkov Counting with 1- Butyl-3-Methylimidazolium Chloride. *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 98, Pages 98–102
- Mohn, J., Szidat, S., Fellner, J., Rechberger, H., Quartier, R., Buchmann, B., Emmenegger, L., 2008. Determination of biogenic and fossil CO₂ emitted by waste incineration based on ¹⁴C and mass balances. *Bioresour. Technol.* 99 (14), 6471–6479.
- Molnár M, Nagy S, Svingor É, Svetlík I. 2006. Refining the CO₂ absorption method for low-level ¹⁴C liquid scintillation counting in the ATOMKI. *LSC 2005: Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*. Radiocarbon. p 407–15.
- Mook W.G., Van der Plicht J., 1999. REPORTING ¹⁴C ACTIVITIES AND CONCENTRATIONS. *Radiocarbon*, Vol 41, Nr 3, p 227-239
- Myrtilinen A., Becker V., Van Geldern R., Würdemann H., Morozova D., Zimmer M., Taubald H., Blum P., Barth J.A.C., 2010. Carbon and oxygen isotope indications for CO₂ behaviour after injection: First results from the Ketzin site (Germany). *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 1000–1006
- Nair AR, Sinha UK, Joseph TB, Rao SM. 1995. Radiocarbon dating up to 37,000 years using CO₂ absorption technique. *Nuclear Geophysics* 9(3):263–8.
- Nakagawa F., Tsunogai U., Komatsu D.D., Yamada K., Yoshida N., Moriizumi J., Nagamine K., Iida T., Ikebe Y., 2005. Automobile exhaust as a source of ¹³C- and D-enriched atmospheric methane in urban areas. *Organic Geochemistry* 36 (2005) 727–738
- Nickerson N., Risk D., 2013. Using subsurface CO₂ concentrations and isotopologues to identify CO₂ seepage from CCS/CO₂-EOR sites: A signal-to-noise based analysis. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 14, 239–246
- Noakes J., Norton G., Culp R., Nigam M., Dvoracek D., 2005. A comparison of analytical methods for the certification of biobased products. *LSC 2005: Advances in Liquid Scintillation Counting*, p 259–71.
- Norton G.A., 2009. DIRECT ANALYSIS OF AUTOMOTIVE FUELS FOR BIOETHANOL CONTENT USING RADIOCARBON ANALYSIS. *Radiocarbon*, Vol 51, Nr 3, 2009, p 995–1003
- Norton G.A., Devlin S.L. 2006. Determining the modern carbon content of biobased products using radiocarbon analysis. *Biosource Technology* 97(16):2084–90.
- Norton GA, Hood DG, Devlin SL. 2007. Accuracy of radioanalytical procedures used to determine the biobased content of manufactured products. *Bioresource Technology* 98(5):1052–6.
- Onishi T, Ninomiya F, Kunioka M, Funabashi M, Ohara K. 2010. Biomass carbon ratio of polymer composites included biomass or petroleum origin resources. *Polymer Degradation and Stability* 95(8):1276–83.

- Palstra S.W.L., Meijer H.A.J., 2010. Carbon-14 based determination of the biogenic fraction of industrial CO₂ emissions – Application and validation. *Bioresource Technology*, 101, 3702–3710
- Paul A. and SAMANTA A., 2006. Optical absorption and fluorescence studies on imidazolium ionic liquids comprising the bis(trifluoromethanesulphonyl)imide anion. *J. Chem. Sci.*, Vol. 118, No. 4, July 2006, pp. 335–340
- Paul A., Prasun Kumar Mandal, Anunay Samanta, 2005. How transparent are the imidazolium ionic liquids? A case study with 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, [bmim][PF₆]. *Chemical Physics Letters* 402, 375–379
- Polach, H. A. and Stipp, J. J. 1967 Improved synthesis techniques for methane and benzene radiocarbon dating. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 18: 359–364.
- Qureshi, R.M., Aravena, R., Fritz, P. and Drimmie, R. (1989). The CO₂ absorption method as an alternative to benzene synthesis method for LSC dating. *Applied Geochemistry*, 4, 625–633.
- R. Karmakar, A. Samanta, *Chem. Phys. Lett.*, 2003. Intramolecular excimer formation kinetics in room temperature ionic liquids 376, 638.
- Raeissi S., C.J. Peters, 2009. Carbon dioxide solubility in the homologous 1-alkyl- 3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide family, *J. Chem. Eng. Data* 54 382–386.
- Ramsey C.B., 2008. RADIOCARBON DATING: REVOLUTIONS IN UNDERSTANDING. *Archaeometry* 50, 2 (2008) 249–275
- Randerson JT, Enting IG, Schuur EAG, Caldeira K, Fung IY. 2002. Seasonal and latitudinal variability of troposphere D₁₄CO₂: post bomb contributions from fossil fuels, oceans, the stratosphere, and the terrestrial biosphere. *Global Biogeochemical Cycles* 16(4):1112
- Reimer P.J., Bard E., Bayliss A., Beck J.W., Blackwell O.G., Ramsey C.B., and co-authors, 2013. INTCAL13 AND MARINE13 RADIOCARBON AGE CALIBRATION CURVES 0–50,000 YEARS CAL BP. *RADIOCARBON*, Vol 55, Nr 4, p 1869–1887
- Reimer PJ, Brown TA, Reimer RW. 2004. Discussion: reporting and calibration of post-bomb ¹⁴C data. *Radiocarbon* 46(3):1299–304
- 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.
- Rubero S.R., Baldelli S., 2004. Influence of water on the surface of hydrophilic and hydrophobic room temperature ILs, *J. Am. Chem. Soc.* 126 11788–11789.
- Sanchez L.M.G., G.W. Meindersma, A.B. de Haan, 2007. Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption. *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, 85(A1): 31–39
- Sandrini S., Ait-Ameur N., Rivaro P., Massolo S., Touratier F., Tositti L., Goyet C., 2007. *Anthropogenic carbon distribution in the Ross Sea (Antarctica)*. *ANTARCTIC SCIENCE*, 19, pp. 283 - 290

Schimel D, Enting I, Heimann M, Wigley T, Raynaud D, Alves D, Siegenthaler U. 1995. The global carbon cycle. In: Houghton J et al., editors. *Climate change 1994: radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emission scenarios*. Cambridge: Cambridge University Press. p 35–71.

Schoell M., 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochim. cosmochim. Acta*, 44, 649–661

Scott EM, Cook GT, Naysmith P, 2010. A REPORT ON PHASE 2 OF THE FIFTH INTERNATIONAL RADIOCARBON INTERCOMPARISON (VIRI). *Radiocarbon* 52(2-3), p 846–858.

Scott EM, Cook GT, Naysmith P, Bryant C, O'Donnell D 2007. A report on Phase 1 of the 5th International Radiocarbon Intercomparison (VIRI). *Radiocarbon* 49(2):409–26.

Scott EM. et al., 2003. The Third International Radiocarbon Intercomparison (TIRI) and the Fourth International Radiocarbon Intercomparison (FIRI). *Radiocarbon* 45(2):135–328.

Scurto, A. M., Aki S.N.V.K., Brennecke J. F., 2002. CO₂ as a separation switch for ionic/organic mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10276-10277

Seddon, K.R., Stark, A. and Torres, M.J., 2000, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl Chem*, 72(12): 2275–2287

Singh, P., Niederer John, P.M. and Versteeg Geert, F., 2007, Structure and activity relationships for amine based CO₂ Absorbents—I. *Int J Greenhouse Gas Control*, 1: 5–10.

Singh, P., Niederer John, P.M., Versteeg Geert, F., 2009a. Structure and activity relationships for amine based CO₂ absorbents—II. *Chemical Engineering Research and Design* 87, 135–144

Singleton D. L., Sanchez A. L., Woods C., 2002. A comparison of two techniques to determine carbon-14 in environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 251, No. 3* 353–357

Soutullo, M. D.; Odom, C. I.; Wicker, B. F.; Henderson, C. N.; Stenson, A. C.; Davis, J. H., 2007. *Reversible CO₂ Capture by Unexpected Plastic-, Resin, and Gel-like Ionic Soft Materials Discovered During the Combi-Click Generation of a TSIL Library* *Chem. Mater.*, 19, 3581–3583.

Spalding, K. L., Buchholz, B. A., Bergman, L.-E., Druid, H. and Frisén, J. 2005. Age written in teeth by nuclear tests. *Nature* 437, 333_334.

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

Tachibana Y., Giang N.T.T., Ninomiya F., Funabashi M., Kunioka M., 2010. Cellulose acetate butyrate as multifunctional additive for poly(butylene succinate) by melt blending: Mechanical properties, biomass carbon ratio, and control of biodegradability. *Polymer Degradation and Stability, Volume 95, Issue 8, Pages 1406-1413*

Tamers, M. A. 1975 Chemical yield optimisation of the benzene synthesis for radiocarbon dating. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 26(11): 676-683.

- Tanner, R.L., Parkhurst, W.J., McNichol, A.P., 2004. Fossil sources of ambient aerosol carbon based on ^{14}C measurements. *Aerosol Science and Technology* 38 (S1), 133–139.
- Tripp J A, Higham T F G, Hedges R E M, 2004. A PRETREATMENT PROCEDURE FOR THE AMS RADIOCARBON DATING OF SUB-FOSSIL INSECT REMAINS. *RADIOCARBON*, Vol 46, Nr 1, p 147–154
- Trumbore S. 2009. Radiocarbon and soil carbon dynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 37:47–66.
- Van der Stricht S., Janssens A., 2001. Radioactive effluents from nuclear power stations and nuclear fuel reprocessing plants in the European Union, 1995-1999. *Radiation Protection* 127. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.
- Varlam C., Stefanescu I., Varlam M., Popescu I., Faurescu I., 2007. Applying the direct absorption method and LSC for ^{14}C concentration measurement in aqueous samples. *Radiocarbon* 49(2), 281-289.
- Vita-Finzi C., Leaney F. 2006. The direct absorption method of ^{14}C assay-historical perspective and future potential. *Quaternary Science Reviews* 25, 1073-1079.
- Vogel JS, Turteltaub KW, Felton JS, Gledhill BL, Nelson DE, Southon JR, Proctor ID, Davis JC. 1990. Application of AMS to the biomedical sciences. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* B52:524–30.
- Vogel JS. 1992. Rapid production of graphite without contamination for biomedical AMS. 1992. *Radiocarbon* 34(3):344-50.
- Wappel D., Gronald G., Kalb R., Draxler J., 2010. Ionic liquids for post-combustion CO_2 absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 486–494
- Whiticar M., Faber E., Schoell M., 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation—Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50-5, 693-709.
- Widory D. Roy S., Le Moullec Y., Goupil G., Cocherie A., Guerrot C., 2004. “The Origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotope’s”. *Atmospheric Environment* , 38, (7), 953-961.
- Widory D., Javoy M., 2003. The carbon isotope composition of atmospheric CO_2 in Paris. *Earth Planet. Sci. Lett.* 215, 289–298.
- Wild, E. M., Arlamovsky, K. A., Golser, R., Kutschera, W., Priller, A. and co-authors. 2000. C-14 dating with the bomb peak: an application to forensic medicine. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 172, 944_950.
- Woo H.J., Chun S.K., Cho S.Y., Kim Y.S., Kang D.W., Kim E.H., 1999. Optimization of liquid scintillation counting techniques for the determination of carbon-14 in environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 239, No.3, p 649-655.

Yang H.Y., Lee J.H., Lee J.J., 2010. Gasification characteristics to $^{14}\text{CO}_2$ of ^{14}C radionuclide desorbed from spent resin by phosphate solutions. *J Radioanal Nucl Chem.* Vol. 285, pp. 177–186.

Yim, M.S., Caron F., 2006. Life cycle and management of carbon-14 from nuclear power generation. *Progress in Nuclear Energy.* Vol. 48, pp. 2-36.

Yim, M.S., Simonson, S.A.,. *Carbon-14 in Low-Level Waste.* Palo Alto, CA : EPRI,, 1999

APPENDICE

UPGRADE OF THE CO₂ DIRECT ABSORPTION METHOD FOR LOW-LEVEL ¹⁴C LIQUID SCINTILLATION COUNTING

Chiara Canducci^{1,2,3} • Paolo Bartolomei⁴ • Giuseppe Magnani⁴ • Antonietta Rizzo⁴ • Angela Piccoli⁵ • Laura Tositti² • Massimo Esposito¹

ABSTRACT. A new system for CO₂ absorption and liquid scintillation counting (LSC) was designed and developed along with its inherent measurement protocol for radiocarbon analysis in gaseous emissions, fuels, and biobased products. CO₂ is chemically trapped as a carbamate in a suitable absorbing solution (3-methoxy-propyl-amine), gravimetrically measured, and analyzed by LSC (using a Quantulus™ 1220) to determine the ¹⁴C content. The use of cryogenic traps and a pressure transducer in the system prevents the need for closed-loop recirculation or additional steps to maximize CO₂ capture in a short amount of time. The choice of PTFE vials used both for CO₂ pretreatment and subsequent LSC analysis provides the opportunity to significantly reduce the background counting down to 40% with respect to the low-⁴⁰K glass vials. This upgrade resulted in improving the maximum detectable age back to 36,000 yr BP in routine measurements. This method therefore turns out to be flexible enough to be applied for ¹⁴C dating as well as to differentiate between modern and fossil carbon.

INTRODUCTION

The recent increase in atmospheric carbon dioxide (CO₂) and the consequent effects on the global climate and environment have resulted in new interest in fossil carbon emissions and renewable and sustainable resources (IPCC 2007). Within this framework, radiocarbon analysis is gaining ever-increasing importance as a well-established method for distinguishing biogenic (¹⁴C-rich) from fossil (¹⁴C-poor) CO₂ in gaseous emissions. This approach is also useful in the field of renewable energy resources where biobased carbon fuels are very attractive because they can be associated with a virtually neutral carbon balance. From this perspective, ¹⁴C analysis could be helpful, when suitable, for budgeting CO₂ emissions with the goal of preventing or limiting taxation under a carbon-emissions trading system (IPCC 2005).

The USA BioPreferred® Program (<http://www.biopreferred.gov/>) and the European Ad-hoc Advisory Group for Bio-based Products (http://ec.europa.eu/enterprise/policies/innovation/policy/lead-market-initiative/biobased-products/index_en.htm) aim to promote the purchase and use of certified biobased products. The growing promotion of and demand for renewable raw materials and environmentally friendly products (Noakes et al. 2006; Norton and Devlin 2006; Onishi et al. 2010) undoubtedly lead to the need for a standardized analytical protocol for traceability and labeling of biobased products.

The International Standard Test Methods for determining biobased content using ¹⁴C analysis have been described in the ASTM D6866 guidelines (ASTM International 2011, 2012). We describe in detail here the 3 official analytical protocols for ¹⁴C determination. These test methods are applicable to any product containing a carbon-based component that can be turned into CO₂ gas by combustion. The 3 test methods are 1) accelerator mass spectrometry (AMS); 2) benzene-LSC (liquid scintillation counting); and 3) CO₂ cocktail-LSC.

¹U-Series srl, Bologna, Italy.

²Dipartimento di Chimica "G. Ciamician," Università di Bologna, Italy.

³Corresponding author Email: chiara@u-series.com.

⁴ENEA, Bologna, Italy.

⁵Nano4bio srl, Bologna, Italy.

All 3 approaches require the production of CO₂ by a combustion step prior to analysis. In the AMS and benzene-LSC methods, the CO₂ is converted to graphite and benzene, respectively, and then analyzed by AMS (graphite) and LSC (benzene). AMS and benzene-LSC are well-known and reliable methods used by many laboratories worldwide, the first technique being very accurate but highly expensive, while the second is very demanding though rather popular.

The third approach is based on the same basic principle as the benzene-LSC method. The main difference is that the CO₂ produced from the sample is directly absorbed into a suitable cocktail with high CO₂ affinity and immediately counted by LSC without any further manipulation. The method is simple, safe, and results in significantly reduced analysis time and cost as compared to the traditional methods. The principal absorbent typically used for this application is Carbo-Sorb[®] E (Perkin-Elmer), which is able to chemically trap 4.8 mM of CO₂ for 1 mL of solvent as a carbamate. LSC counting is subsequently carried out after mixing with a proper scintillator (Permafluor[®] E+, Perkin-Elmer).

The CO₂ absorption method has been used since the late 1980s for the analysis of different kinds of samples with both high- and low-level activity, and with a wide range of applications. First developed for groundwater research, it was then employed for analysis of environmental and archaeological samples. The CO₂ analyzed is derived from both acidification of carbonates (shells, corals, carbonates) and combustion of organic samples (wood, charcoals, peat) (e.g. Qureshi et al. 1989; Leaney et al. 1994; Nair et al. 1995). The direct absorption method of ¹⁴C dating has been improved during the last decades so that standard errors and reliability of dates from the past 30,000 yr are now similar to the errors of other conventional radiometric techniques (Vita-Finzi and Leaney 2006). Recently, the method has been successfully used for evaluation of ¹⁴C activities in atmospheric and biological samples (Bronić et al. 2009), for routine analysis of water samples in ¹⁴C monitoring programs at nuclear power plants (Varlam et al. 2007), as well as for the certification of biobased products, which are presently of great concern (Noakes et al. 2006; Norton and Devlin 2006).

Several experimental arrangements have been proposed by many authors and, as a general rule, they are all based on a system for the production or collection of CO₂, followed by transfer, into an absorbing medium. The main obstacle is usually setting up an efficient system capable of quantitative CO₂ collection within the shortest possible processing time. To achieve this goal, some authors report the use of an airtight system under an inert atmosphere plus closed-loop recirculation of gases, or the use of plastic bags or bladders (Leaney et al. 1994; Molnár et al. 2006; Varlam et al. 2007).

Several papers have already reported the potential advantages of the CO₂ cocktail–LSC method (Noakes et al. 2006; Norton and Devlin 2006) in terms of time, cost, safety, and affordability. Nevertheless, due to some unresolved drawbacks, i.e. higher background and lower sensitivity and accuracy, so far it has not been extensively applied despite its remarkable potential. It has even been removed from the latest version of the standard method (ASTM International 2012). This exclusion could also be related to the fact that this method is widely used in analytical activities involving ¹⁴C-enriched matrices (i.e. nuclear material characterization and nuclear power plant monitoring activities), and so very little effort has been devoted to lowering the accuracy limits because it is not a priority in these application fields. For this reason, it is strongly believed that further experimental studies are needed to evaluate the applicability of the method, and possible improvements of the technique, to further the potential of the method for biobased analysis.

On the basis of these considerations, we report the results of an investigation including:

- Optimization of experimental conditions in order to minimize the experimental artifacts during the CO₂ absorption process;
- Selection of an efficient counting cocktail for ¹⁴C LSC analysis;
- Standardization of a suitable experimental protocol compatible with ASTM D6866-11.

MATERIALS AND METHODS

Experimental Apparatus

The experimental apparatus is composed of a 5-L flask equipped with an inlet for gas storage, 4 cryogenic traps with different volume capacities (three 600-mL traps plus one 100-mL trap), a vacuum pump inlet, pressure transducer, and vacuum gauges, and a vial containing the absorbing solution (Figure 1). The flask collects and stores the CO₂ samples to be analyzed in sufficient amounts to ensure replicates of the analyses. The cryogenic traps in the system are designed to contain an excess amount of CO₂ to ensure a quantitative reaction with the absorbent present in the vial. The use of several stopcocks at different points in the system permits different volume capacities depending on the amount of sample available and the progress of the reaction (about 2, 1.3, or 0.1 L, depending on the number of traps used).

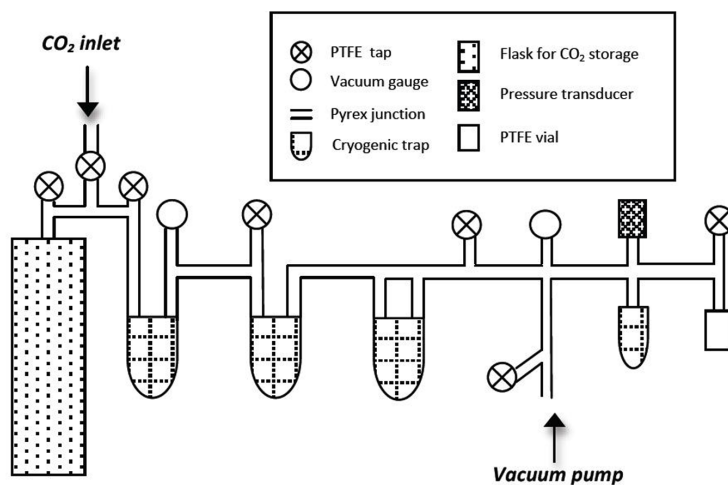


Figure 1 Equipment for the CO₂ direct absorption method composed of a flask for gas storage, 4 cryogenic traps able to store different amounts of CO₂, vacuum gauge to check the cleaning of the system, pressure transducer for real-time monitoring of the reaction, and a vial containing the absorbing solution.

With respect to conventional setups used in this field, the system was herein improved by adding a pressure transducer for monitoring the progress of the reaction in real time. A second upgrade is represented by the new CO₂ absorption cell. In particular, the vial was designed to fulfill the following requisites:

1. An optimized, air-tight fitting to the gas line setup by means of an internal thread so that it can be directly screwed to the end junction of the line;
2. Recovery of the vial after gas processing without any liquid transfer, i.e. LSC is carried out directly in the cell;
3. Use of PTFE for its fabrication in order to minimize instrumental background during LSC analysis.

The vial contains an absorbing solution to chemically trap the CO₂. The typical sorbent, namely Carbosorb E, is according to manufacturer's specifications a 3-methoxypropylamine, but no information about the degree of purity of the substance is provided. For these experiments, an equivalent reactive supplied by Acros Organics (>95% by weight) was used, resulting in better reliability of the product components as well as lower cost.

Experimental Protocol

The procedure for ¹⁴C analysis first requires preparing and connecting the vial to the end junction of the system. The PTFE vial is first filled with the absorbant (8 mL 3-methoxy-propyl-amine) and tightly closed under an inert atmosphere (argon) in order to minimize the possible risk of contamination by atmospheric CO₂.

The gaseous sample (e.g. CO₂ derived from acid hydrolysis of carbonates or oxidative combustion of organic samples) is collected into the system previously evacuated. A sufficient amount of CO₂, depending on the sample size, is then transferred and frozen by liquid nitrogen in the cryogenic traps to reach a pressure in the range of 1–1.4 bar, and finally it is allowed to sublime and react with the amine. The system has been designed with an overall capacity (~7 L including the storage flask, or ~2 L with only the cryogenic traps and junctions) able to contain an excess of gas to ensure the complete conversion of CO₂ and amine into the carbamate at low pressure, avoiding security risks. The conversion of the amine into carbamate is a well-known exothermic process. Next, the vial is placed in an ice bath to reach the reaction equilibrium as well as to limit the loss of the volatile absorbant. The pressure transducers allow real-time monitoring of the reaction's progress. Amine saturation is achieved when the CO₂ pressure is stable. If required, that is, the CO₂ pressure still decreases, more transfer cycles from the storage flask can be performed. The absorption process takes about 15–20 min per sample.

At the end of the process, the vial is removed from the line and weighed to gravimetrically determine the amount of the absorbed CO₂ and the degree of saturation of the amine. The complete achievement of high-level saturation (greater than 80%) ensures easier and faster handling of the vial without requiring the use of a glove-box, as the risk of contamination is presumably very low because the reactive is mostly converted in a stable form.

The sample of freshly formed carbamate in the PTFE vial is then combined with 10 mL of scintillator (Permafluor E+, PerkinElmer) and mixed with 2 mL of methanol (Carlo Erba, analytical grade) to prevent the risk of phase separation at a saturation level higher than 80%. The vial is then shaken and eventually sonicated to complete homogenization. The overall time required for each sample preparation is about 1 hr. The sample is finally counted for ¹⁴C content determination by the Quantulus™ 1220 (PerkinElmer). The vial is stored for a few hours before counting in order to prevent chemiluminescence interference during ¹⁴C counting.

Optimization of the Counting Conditions

The ¹⁴C window was set between channels 100 and 380 as determined through the figure of merit of a standard spectrum equal to 1026. The total counting time was 600–1000 min to achieve statistically significant data. The background of the instrument and the counting efficiency were determined using as standards the CO₂ derived from acid hydrolysis of Carrara marble (background standard) and from the oxidative combustion of a certified reference material (IAEA C6 sucrose, modern standard). The preparation of the CO₂ samples used for this calibration was performed using the system already working in this lab for benzene synthesis and LSC (Magnani et al. 2006). The CO₂ produced was then transferred and collected in the absorption system previously described.

RESULTS AND DISCUSSION

The new setup has been characterized in terms of background, efficiency, minimum detectable activity, and maximum detectable age; the obtained results are summarized in Table 1. The new absorbent investigated shows performance comparable with the conventionally used Carbosorb E. The average amount of CO₂ absorbed is 4 mM/mL amine corresponding to an average saturation level of 80% according to Carbosorb E specifications and scientific literature (e.g. Horvatinčić et al. 2004; Molnár et al. 2006).

Table 1 Features of the new system and methodology (the minimum detectable activity [MDA] is calculated according to the method detailed by L'Annunziata [2003]; the maximum age is calculated according to the convention proposed by Stuiver and Polach [1977]).

Standard – ANU sucrose (IAEA C-6)			Background – Carrara marble		
AON (cpm/gC)	pMC (%)	Efficiency (%)	CPM (100-380)	MDA (Bq/gC–pMC)	Maximum age (yr BP)
13.5 ± 0.1	151 ± 2	65 ± 1	1.42 ± 0.09	0.02–8	36,000

The background count rate was found to be 1.42 ± 0.09 cpm (average value of 3 replicates in 3 different PTFE vials). As expected (Noakes et al. 2006), this value is considerably higher than the typical background obtained with benzene synthesis, which corresponds to 0.15 cpm/g C usually recorded in our laboratory. However, the count rate is comparable or slightly lower than most values reported by other authors with different cocktail compositions (Figure 2). Though the use of PTFE vials has already been investigated and routinely applied to benzene synthesis, there are only a few reports related to the direct absorption method (Nair et al. 1995). To better evaluate the effect of the vial material on the background count rate, we tested different kinds of materials (PTFE, PE, and low-⁴⁰K glass vials) filled with the same cocktail composition (8 mL 3-methoxy-propyl-amine + 2 mL methanol + 10 mL Permafluor E+) used to determine the system “blank.” The use of PTFE showed the best performance and resulted in a significant reduction in background counting (cpm), up to 40% in comparison to the low-⁴⁰K glass vials (count rate of 1.48[0.04] in spite of 2.49[0.07] in the same region of interest). The PE vials displayed a count rate statistically comparable to the PTFE vials (count rate of 1.53[0.06]); however, their use is not recommended for this application due to the corrosive action of the amine on the container.

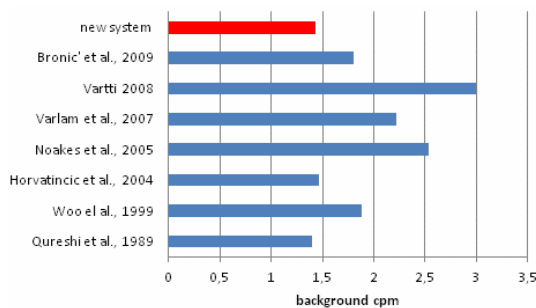


Figure 2 Comparison between cpm backgrounds measured by different authors.

The most relevant advantage of the new PTFE vial design, however, is its versatile use both for sample processing and ¹⁴C counting. This improvement minimizes the risk of sample loss during trans-

fers and the risk of sample contamination from ambient CO₂. The comparison between the blank counting value, referred only to the cocktail composition, and the background counting value, referred to the entire process, suggests that there is no relevant contamination during the preparation, process reaction, and handling of the CO₂ cocktail–PTFE vial (Figure 3).

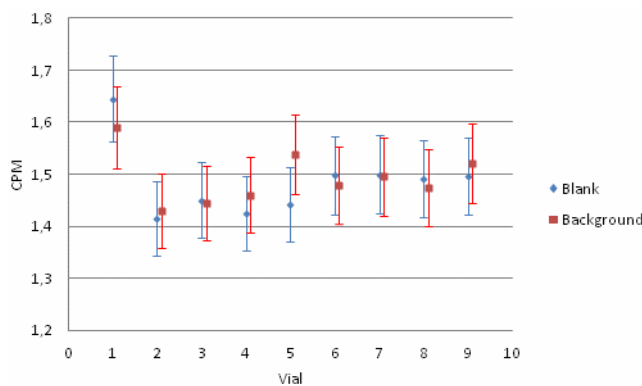


Figure 3 Comparison between blank and background count rate in different vials (5% error bars).

The minimum detectable activity calculated according to the method detailed by L'Annunziata (2003) is 0.02 Bq/g C for a counting time of about 600 min, compatible with routine measurements, and corresponding to a minimum pMC detectable of 8%. The associated maximum detectable age (calculated as proposed by Stuiver and Polach 1977) results in 36,000 yr BP. The count rate of the ¹⁴C calibration standard (IAEA-C6) is 13.27 cpm/g C (normalized to $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ with respect to PDB) and the counting efficiency was evaluated to be 65%. This value is in agreement with other independent work (Varlam et al. 2007; Bronić et al. 2009) and is acceptable according to ASTM D6866-11.

As previously mentioned, the addition of a small amount of methanol to the cocktail (as suggested by LSC in Practice Radio-Carbon Dioxide [¹⁴CO₂] Trapping and Counting – PerkinElmer Application Note) ensures the stability of the liquid solution, as required by the beta counter technique, and avoids the risk of phase separation between the amine converted to carbamate and the scintillator. In order to check the stability of the solution, a standard sample with a high CO₂ content was counted for a long time in a sequential mode, i.e. 99 subsequent cycles of 60 min each resulting in a total counting time of about 5800 min. The data collected show the stability and the reliability of the cocktail even after several days (mean value and standard deviation equal to 6.6[0.3] for CPM and 683[2] for SQP). Typical spectra of modern and background samples obtained with the direct absorption method and the system described are shown in Figure 4.

CONCLUSION

An innovative method was tested for the direct absorption of CO₂. It is characterized by a PTFE vial and a system for absorption that provide a lower background rate and improvement in the minimum detectable activity and the maximum detectable age. The developed method is simple, quick, and cost-effective. In addition, it resulted in a counting efficiency that is acceptable according to ASTM D6866-11, thus widening the possible field of application for the direct CO₂ absorption method.

Upgrade of CO₂ Direct Absorption Method for ¹⁴C LSC

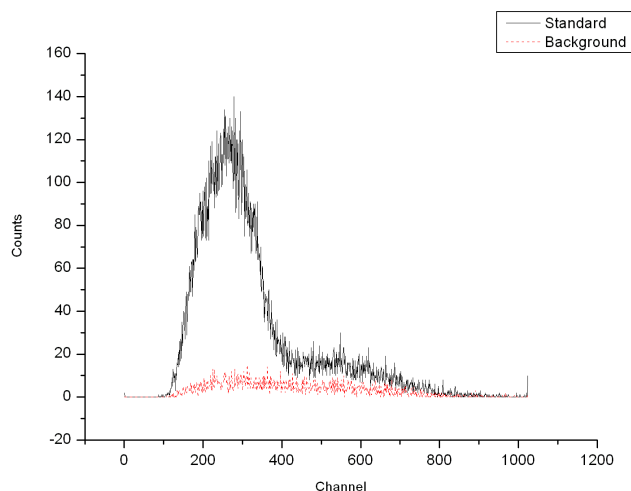


Figure 4 Typical ¹⁴C spectra of standard (ANU sucrose) and background (Carrara marble) in LSC obtained with the CO₂ cocktail method.

REFERENCES

- ASTM International. 2011. Method D6866 – 12: Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. West Conshohocken: ASTM International.
- ASTM International. 2012. Method D6866 – 12: Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. West Conshohocken: ASTM International.
- Bronić IK, Horvatinčić N, Baresić J, Obelić B. 2009. Measurement of ¹⁴C activity by liquid scintillation counting. *Applied Radiation and Isotopes* 67(5):800–4.
- Horvatinčić N, Baresić J, Bronić IK, Obelić B. 2004. Measurement of low ¹⁴C activities in a liquid scintillation counter in the Zagreb radiocarbon laboratory. *Radiocarbon* 46(1):105–16.
- IPCC. 2005. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge: Cambridge University Press. 442 p.
- IPCC. 2007. Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds.)]. Cambridge: Cambridge University Press.
- L'Annunziata M. 2003. *Handbook of Radioactivity Analysis*. 2nd edition. London: Academic Press.
- Leaney FW, Herczeg AL, Dighton JC. 1994. New developments for the direct CO₂ absorption method for radiocarbon analysis. *Quaternary Science Reviews* 13(2): 171–8.
- Magnani G, Bartolomei P, La Torretta T, Marino EC, Govoni C. 2006. ENEA radiocarbon measurements I. *Radiocarbon* 48(1):167–75.
- Molnár M, Nagy S, Svingor É, Svetlík I. 2006. Refining the CO₂ absorption method for low-level ¹⁴C liquid scintillation counting in the ATOMKI. In: Chalupnik S, Schönhofer F, Noakes JE, editors. *LSC 2005: Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*. Tucson: Radiocarbon. p 407–15.
- Nair AR, Sinha UK, Joseph TB, Rao SM. 1995. Radiocarbon dating up to 37,000 years using CO₂ absorption technique. *Nuclear Geophysics* 9(3):263–8.
- Noakes J, Norton G, Culp R, Nigam M, Dvoracek D. 2006. A comparison of analytical methods for the certification of biobased products. In: Chalupnik S, Schönhofer F, Noakes JE, editors. *LSC 2005: Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*. Tucson: Radiocarbon. p 259–71.
- Norton GA, Devlin SL. 2006. Determining the modern carbon content of biobased products using radiocarbon analysis. *Biosource Technology* 97(16):2084–90.
- Onishi T, Ninomiya F, Kunioka M, Funabashi M, Ohara K. 2010. Biomass carbon ratio of polymer composites included biomass or petroleum origin resources. *Polymer Degradation and Stability* 95(8):1276–83.
- Qureshi RM, Aravena R, Fritz P, Drimmie R. 1989. The CO₂ absorption method as an alternative to benzene synthesis method for LSC dating. *Applied Geochemistry* 4(6):625–33.
- Stuiver M, Polach H. 1977. Discussion: reporting of ¹⁴C data. *Radiocarbon* 19(3):355–63.
- Varlam C, Stefanescu I, Varlam M, Popescu I, Faurescu I. 2007. Applying the direct absorption method and LSC for ¹⁴C concentration measurement in aqueous

- samples. *Radiocarbon* 49(2):281–9.
- Vita-Finzi C, Leaney F. 2006. The direct absorption method of ^{14}C assay-historical perspective and future potential. *Quaternary Science Reviews* 25(9–10): 1073–9.
- Woo HJ, Chun SK, Cho SY, Kim YS, Kang DW, Kim EH. 1999. Optimization of liquid scintillation counting techniques for the determination of carbon-14 in environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 239(3):649–55.

Monitoraggio isotopico delle eventuali perdite di CO₂ dai depositi geologici

Paolo Bartolomei¹, Antonietta Rizzo¹, Chiara Canducci², Riccardo Levizzari³, Daniele Marseglia⁴, Angela Piccoli¹, Concetta Andreozzi¹, Jacopo De Sanctis¹, Stefano Salvi⁵, Ruggero Lorenzelli⁵

1. UTFISSM-SICCOMB ENEA Bologna
2. Università di Bologna
3. UTTS ENEA Saluggia
4. UTTMATB ENEA Brindisi
5. UTIS-PNIP ENEA Brasimone

Sommario

I traccianti isotopici sono stati proposti da tempo come tracciante per monitorare le perdite dei serbatoi di stoccaggio della CO₂. Il tracciante sicuramente più interessante, anche se è quello meno utilizzato, è il radiocarbonio (¹⁴C). Lo scopo dell'attività è quello di individuare i punti critici della tecnica per definirne le modalità di utilizzo. In parallelo si è avviata un'attività sull'utilizzo, come marker, dei rapporti tra gli isotopi stabili del carbonio e si è iniziato a sviluppare la modellistica per l'interpretazione dei dati.

Introduzione

Un rete di monitoraggio di un deposito di stoccaggio geologico dell'anidride carbonica ha sostanzialmente due compiti:

1. Early warning nei confronti di pericoli di consistenti fuoriuscite.
2. La verifica che non esistano perdite continue di CO₂ tali da vanificar l'efficacia del sequestro.

Se nel primo caso è sufficiente il monitoraggio della CO₂ tal quale, nel secondo caso è importante individuare dei parametri di riferimento e dei "marker" per le emissioni gassose in maniera da poterne quantificare il flusso. Il parametro principale da controllare è la quantità di CO₂ totale presente nel suolo, ma occorre anche distinguere in maniera incontrovertibile la CO₂ proveniente dal deposito da quella eventualmente proveniente da altre fonti e, quindi, non imputabile ad una perdita.

Parametri per il monitoraggio

Inizialmente, una possibile soluzione per la tracciabilità della CO₂ prevedeva l'aggiunta alla CO₂ (tramite iniezione diretta nel sottosuolo) di un tracciante artificiale come la molecola di esafluoruro di zolfo (SF₆); tale ipotesi è stata abbandonata rapidamente non solo per le difficoltà tecniche dell'operazione, ma anche per le diverse dinamiche nel suolo del tracciante gassoso iniettato rispetto a quelle della CO₂ (1). Il passo successivo è stato la proposta di marcare il carbonio della CO₂ tramite l'utilizzo di "marker" isotopici e l'adeguatezza di quest'approccio è stata verificata mediante iniezioni di CO₂ arricchita con ¹⁴C (2). Evidentemente l'introduzione di traccianti radioattivi pone problemi di ordine superiore rispetto all'utilizzo di traccianti chimici quindi l'attenzione si è concentrata sui traccianti isotopici, naturalmente presenti, nel carbonio che viene bruciato negli impianti termoelettrici.

La prima variabile che è stata presa in considerazione è il rapporto tra gli isotopi stabili del carbonio, ovvero l'isotopo di peso atomico 12 (99% del totale) e l'isotopo 13 (1% del totale); questo rapporto è chiamato **delta ¹³C (δ¹³C)** ed è definito come:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\frac{n(^{13}\text{C})}{n(^{12}\text{C})}_{\text{sample}}}{\frac{n(^{13}\text{C})}{n(^{12}\text{C})}_{\text{std}}} - 1 \cdot 1000 \text{‰}$$

Il δ¹³C è un parametro che può essere utile all'individuazione del deposito di origine del carbone. Va ricordato che il δ¹³C dei materiali vegetali è fortemente correlato con il tipo di ciclo fotosintetico seguito dalle piante, essendo possibili due percorsi che differiscono per il numero di atomi di C presenti nel primo composto intermedio sintetizzato (3). I due percorsi sono noti come ciclo Calvin-Benson o non-Kranz (*ciclo C₃*) e Hatch-Slack o Kranz (*ciclo C₄*), rispettivamente. I dati di δ¹³C disponibili mostrano che le piante che seguono il percorso C₃ di fissazione del carbonio sono impoverite in ¹³C rispetto ai vegetali caratterizzati da un percorso fotosintetico di tipo C₄. In effetti, le prime hanno valori di δ¹³C generalmente compresi fra -23 e -33 ‰, mentre le seconde sono caratterizzate da valori di δ¹³C distribuiti nell'intervallo da -9 a -16 ‰.

Nel corso dei processi di formazione e maturazione progressiva del carbone (da torba a lignite a litantrace ad antracite) e del petrolio, i frazionamenti isotopici sono relativamente modesti. E' quindi generalmente difficile distinguere la CO₂ prodotta da combustione di vegetali attuali da quella generata da combustione di carbon fossile e derivati del petrolio (a meno di ulteriori frazionamenti indotti nella preparazione dei derivati petroliferi) senza una precisa caratterizzazione della correlazione tra rapporti isotopici e specifico giacimento.

Per quanto riguarda il metano, invece, i valori di δ¹³C si distribuiscono in un intervallo molto più ampio (da -21 a -76 ‰). Quindi, in linea di principio, l'utilizzo di questo parametro è adatto per differenziare la CO₂ prodotta da combustione di vegetali attuali da quella generata da combustione di metano oppure per monitorare direttamente le perdite dei serbatoi geologici di metano.

Le tecniche attuali per il monitoraggio

Nonostante questa difficoltà di approccio a priori negli ultimi anni la tecnica di monitoraggio mediante i rapporti isotopici del carbonio è stata applicata in molti siti sperimentali di CCS (Weyburn, Ketzin, Bozeman). Il motivo di questa scelta è dovuto al fatto che, negli ultimi anni, per la misura del frazionamento isotopico si è resa disponibile la **tecnica innovativa della spettrometria laser (Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy, WS-CRDS)**. Si tratta di una tecnologia piuttosto recente, della quale esistono già esemplari in commercio. Il grande vantaggio di questa tecnica è che ha un costo più contenuto rispetto alla tradizionale spettrometria di massa, ed inoltre dà la possibilità di effettuare le misure direttamente nel sito, con disponibilità dei dati in tempo reale. Lo svantaggio più evidente nei confronti delle tecniche tradizionali è la minore precisione delle misure, ma i veri punti deboli sono la necessità della caratterizzazione della CO₂ iniettata e la differenza non molto grande tra il δ¹³C iniettato e quello presente naturalmente in ambiente. I risultati ottenuti sono senz'altro interessanti, ma il sistema

basato solo su questo parametro non appare sufficientemente robusto se non viene affiancato da altri tipi di informazioni (4).

Nel caso, invece, in cui la scelta del tracciante cade sul ^{14}C il caso è completamente diverso poiché il combustibile fossile, bruciato negli impianti termoelettrici, è completamente privo di questo isotopo. In atmosfera invece il ^{14}C è presente, perché viene prodotto continuamente per interazione dei raggi cosmici con gli strati superiori dell'atmosfera. Inoltre è ancora presente una quota di radiocarbonio prodotta dai test nucleari degli anni '60.

Nelle misure di radiocarbonio si prende come riferimento la concentrazione presente in aria nel 1950 che corrisponde ad un'attività di $0.226 \pm 0.001 \text{ Bq /g C}$. Questa attività viene assunta come "standard moderno" e le misure ambientali di radiocarbonio vengono normalmente presentate in percentuale di questa quantità.

La discriminazione tra CO_2 atmosferica e quella fossile è molto agevole poiché la precisione del metodo è intorno al 5 per mille, quindi abbiamo un possibile range di misure su quasi tre ordini di grandezza, cosa che consente di valutare percentuali anche piccole di contaminazione da parte di fuoriuscite dai depositi. In linea di principio, quindi la tecnica del radiocarbonio è sufficiente, da sola, per discriminare le fuoriuscite di anidride carbonica iniettata da quella presente in atmosfera. Nonostante le potenzialità del metodo, finora, la complessità delle misure ha fatto sì che questo parametro non sia stato utilizzato negli impianti sperimentali attuali. Solo recentemente (5) nel sito di Weyburn è iniziata la sperimentazione su questo isotopo grazie ad una collaborazione con laboratorio di Livermore. I problemi principali della tecnica del radiocarbonio sono:

- elevato costo delle analisi (da 300 a 1.000 euro/misura);
- necessità di effettuare le misure solo in laboratori specializzati;
- tempi di analisi lunghi (tra le complessità tecniche oggettive ed i tempi dovuti alle liste di attesa spesso passano mesi tra il prelievo e la disponibilità del dato).

Allo stato attuale della tecnica non è ipotizzabile che queste misure possano essere effettuate in sito, a meno di una significativa evoluzione della tecnica, quale la messa a punto della tecnica della spettroscopia laser per la determinazione del ^{14}C , ad esempio seguendo la strada della "enhanced cavity ring down laser spectroscopy" recentemente proposta da un laboratorio italiano (6).

Il gruppo ENEA coinvolto si è quindi dedicato alla verifica delle soluzioni più idonee per introdurre la tecnica del radiocarbonio nel monitoraggio dei depositi geologici per la CO_2 , senza però trascurare la possibilità dell'utilizzo anche della tecnica del $\delta^{13}\text{C}$. Parallelamente alle valutazioni sulle attività sperimentali si è iniziato a valutare anche gli approcci modellistici per l'interpretazione dei dati isotopici.

Attività svolta sul ^{14}C e sul $\delta^{13}\text{C}$

Il laboratorio **Tracciabilità** dell'ENEA di Bologna si occupa di analisi di radiocarbonio da più di 20 anni su diverse tipologie di campioni ambientali, utilizzando il metodo radiometrico (conversione del campione originario in benzene e misura dell'attività del ^{14}C tramite il metodo della scintillazione liquida).

Si tratta di una tecnologia nota e ben consolidata, utilizzata con successo da molti laboratori. Il metodo è affidabile e rappresenta in genere un buon compromesso tra costi di analisi e precisione rispetto alle altre metodologie a disposizione. Tuttavia richiede quantità discrete di campione in quanto l'analisi finale in scintillazione liquida necessita di una quantità minima di benzene per

avere performance accettabili (circa 3-5 grammi di carbonio). La sintesi del benzene è inoltre piuttosto lunga ed elaborata in quanto passa attraverso diversi intermedi sintetici e step di reazione (carburo di litio ed acetilene) e presenta problemi di sicurezza data la natura cancerogena di questo composto.

Una possibile e più recente variante è rappresentata dal metodo radiometrico con assorbimento diretto in ammine. Il principio alla base del metodo è del tutto analogo a quello della sintesi del benzene; in entrambi i casi, infatti, il carbonio organico viene convertito in CO_2 ed una quantità nota di carbonio viene poi misurata tramite scintillazione liquida. Ciò che cambia è il modo in cui la CO_2 viene convertita in una forma liquida adatta alla misura, ovvero non più trasformata chimicamente in benzene, bensì fatta gorgogliare e assorbire direttamente su un opportuno cocktail (sorbente e liquido scintillante) già pronto per la misura. Allo stato attuale il metodo è meno preciso e sensibile rispetto alle tecnologie tradizionali, tuttavia presenta vantaggi quali la semplicità e velocità di analisi e la necessità di minori quantità di campione (0.5-1 grammi di carbonio) tali da giustificarne l'interesse e le potenzialità.

L'altro metodo di analisi di radiocarbonio più largamente diffuso si basa su un approccio diverso, ovvero la metodologia analitica di spettrometria di massa con acceleratore (AMS). Il metodo risulta estremamente accurato, sensibile e versatile e sono sufficienti quantità minime di campione dell'ordine di qualche milligrammo di carbonio. Quest'ultimo metodo è tuttavia particolarmente complesso e costoso in quanto necessita di notevoli investimenti strutturali e gestionali.

Oltre a questi metodi più largamente conosciuti ed utilizzati, esiste anche il cosiddetto "gas proportional method" che consiste nel contare i decadimenti radioattivi in un rivelatore che utilizza le ionizzazioni prodotte direttamente nella CO_2 dal decadimento radioattivo del ^{14}C . Questa è stata la tecnica storicamente utilizzata negli anni pionieristici del dopo guerra, ma attualmente non è più in uso.

L'ultimo metodo, in termini temporali, è quello già citato della spettroscopia laser che opera direttamente sulla CO_2 e che è ancora in fase di sviluppo. Nel momento in cui questa tecnica fosse disponibile, sarebbe estremamente interessante per il monitoraggio CCS poiché effettua la misura direttamente sulla CO_2 gassosa e necessita di una quantità di carbonio di circa 100 mg, ovvero una quantità intermedia tra le due tecniche consolidate.

Il punto da cui partire è il problema del campionamento e dei protocolli relativi. In letteratura esistono diversi esempi di tipologie di campionamento che si dividono sostanzialmente in due categorie: una che utilizza la trasformazione della CO_2 in carbonato mediante gorgogliamento in soluzione basica e l'altra che utilizza l'adsorbimento selettivo in setacci molecolari. L'assorbimento diretto in ammine normalmente applicato in altri contesti (cattura fumi al camino) non è adeguato per il campionamento di basse concentrazioni di CO_2 come quelle ambientali.

Si è scelto il sistema di trasformazione in carbonati per due motivi: il primo è che con i setacci molecolari è difficile catturare quantità relativamente grandi di CO_2 , fatto che precluderebbe la possibilità di utilizzare il metodo radiometrico. Il secondo motivo riguarda il fatto che, attualmente, il metodo della cattura in soluzioni basiche risulta essere l'unico normato per l'analisi di radiocarbonio in atmosfera (7) anche se questa è una norma solo francese e relativa ad applicazioni particolari.

Si è quindi scelto di acquisire un campionatore fornito dal SDEC francese (mod Hague 7000) che è stato sviluppato proprio per effettuare misure di radiocarbonio in atmosfera (Fig.1). Il principio di funzionamento è quello della fissazione della CO_2 in soluzione di NaOH, con controllo del flusso e delle temperatura del campionamento. Si possono effettuare campionamenti molto lunghi (tipicamente 3000 min) in maniera da raccogliere nella soluzione 2-3 grammi di carbonio sotto

forma di carbonato disciolto, che è la quantità necessaria per effettuare le misure nell'impianto di Bologna.

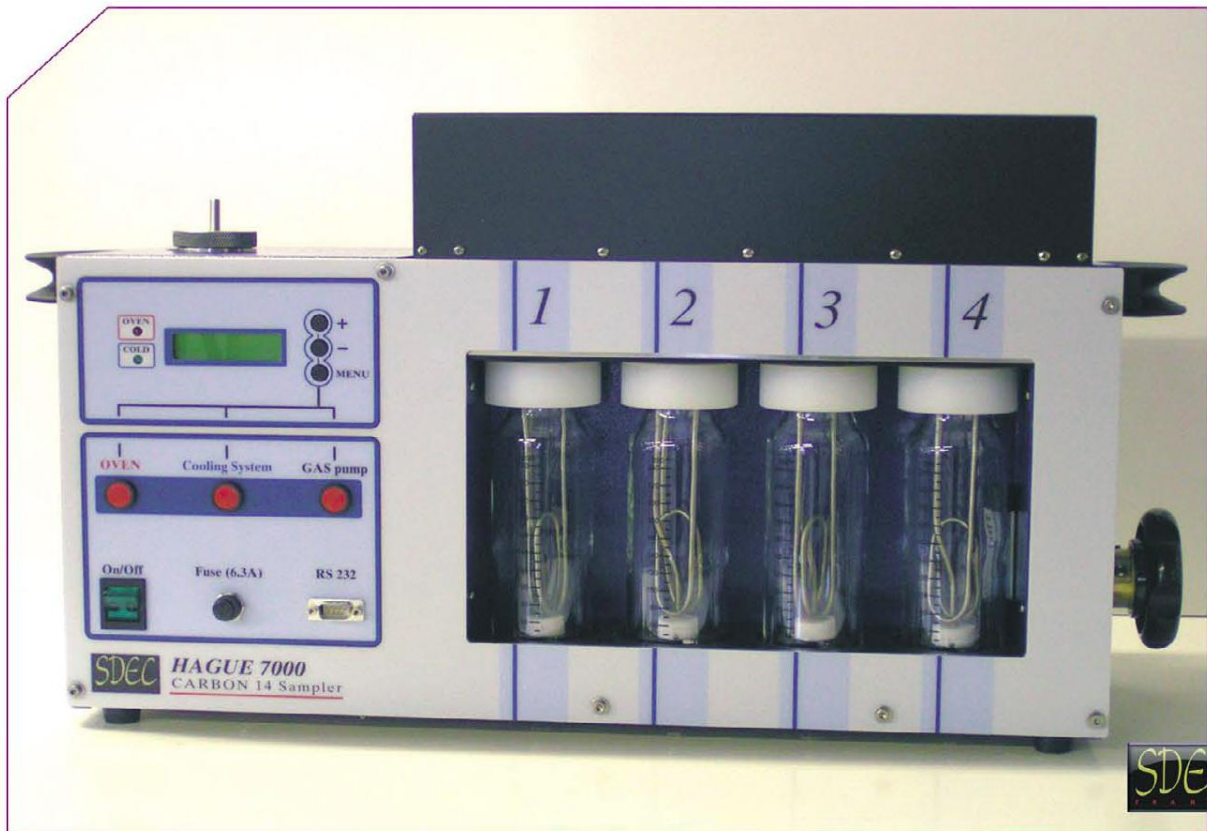


Figura 1. Campionatore HAGUE 7000 acquistato per il monitoraggio CCS

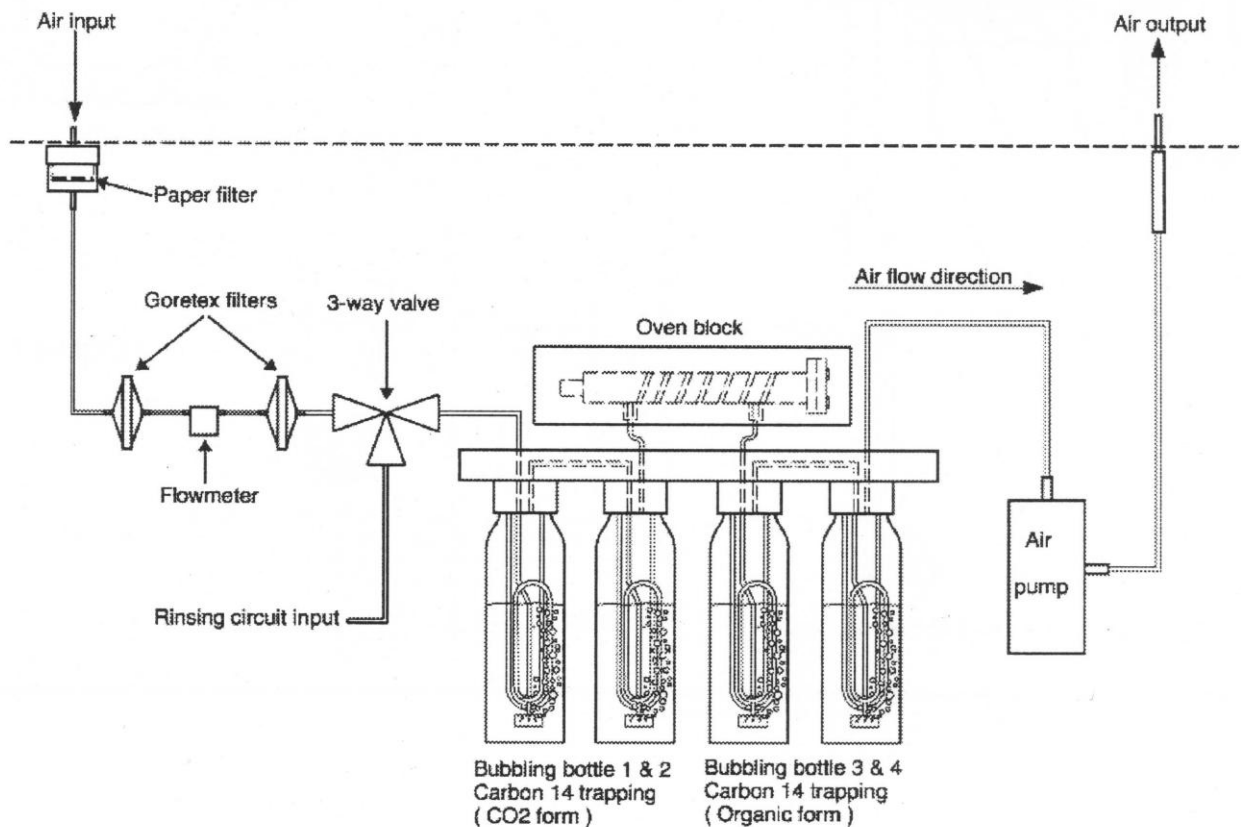


Figura 2. Schema di funzionamento del campionatore

Lo strumento è particolarmente versatile in quanto permette di catturare sia il carbonio presente nella forma più ossidata (CO₂) sia il carbonio presente in forme non completamente ossidate o addirittura ridotte (CH₄) in atmosfera. Le prime due bottiglie in cascata (num.1-2 in Fig.2) raccolgono infatti direttamente la CO₂ sottoforma di carbonato tramite un meccanismo di reazione di tipo acido-base. Le rimanenti sostanze organiche volatili presenti nel flusso campionato passano invece successivamente attraverso un forno catalitico di ossidazione e vengono quindi convertite in CO₂ e nuovamente intrappolate come carbonato nelle bottiglie successive (num.3-4 in Fig.2). E' quindi possibile raccogliere ed analizzare separatamente il carbonio presente nell'anidride carbonica ed il carbonio presente nel metano. Questo risulta particolarmente importante nel caso di eventuali verifiche dell'efficacia dell'attività microbica nel suolo ed ancora più nel caso di verifiche di perdite dai depositi di metano.

Sono attualmente in corso le prove preliminari di cattura e di successivo rilascio della CO₂ mediante attacco acido. Una volta terminate queste calibrazioni è previsto un test in campo zona dell'Emilia dove sono presenti naturalmente emissioni di CO₂ dal suolo (analogo naturale).

Il campionamento è il punto debole della metodologia radiometrica in quanto per ottenere 3 grammi di carbonio è necessario trattare circa 5 litri di CO₂, con possibile conseguente aumento significativo dei tempi di campionamento. L'applicabilità del metodo radiometrico non è quindi scontata, ma si intende insistere su questa strada e non passare subito all'AMS perché è più facile allestire un laboratorio di questo tipo che non uno che comporta l'uso di un acceleratore. Allestire un laboratorio di analisi radiocarbonio in sito sarebbe infatti molto importante per il monitoraggio dei depositi.

In questa prospettiva il metodo radiometrico più interessante è quello dell'assorbimento diretto. Negli ultimi tempi parte degli scriventi hanno sviluppato un nuovo metodo per effettuare misure di radiocarbonio mediante l'assorbimento diretto in ammine (8). I risultati sono buoni ma ancora

non paragonabili, in termini soprattutto di precisione, al metodo che utilizza il benzene. Un miglioramento tecnologico, quale ad esempio la sostituzione delle ammine con composti innovativi per la cattura della CO₂, potrebbe aumentare significativamente le performance del metodo. I test preliminari effettuati con liquidi ionici hanno dato risultati incoraggianti (9), e sono attualmente in corso ulteriori sperimentazioni.

Per quello che riguarda le misure del $\delta^{13}\text{C}$ si è appena acquisito un nuovo sistema laser Cavity ring down per fare analisi dirette di frazionamento isotopico sulla CO₂. 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 la luce (10-11-12). 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 Fig.3 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 trillione (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.

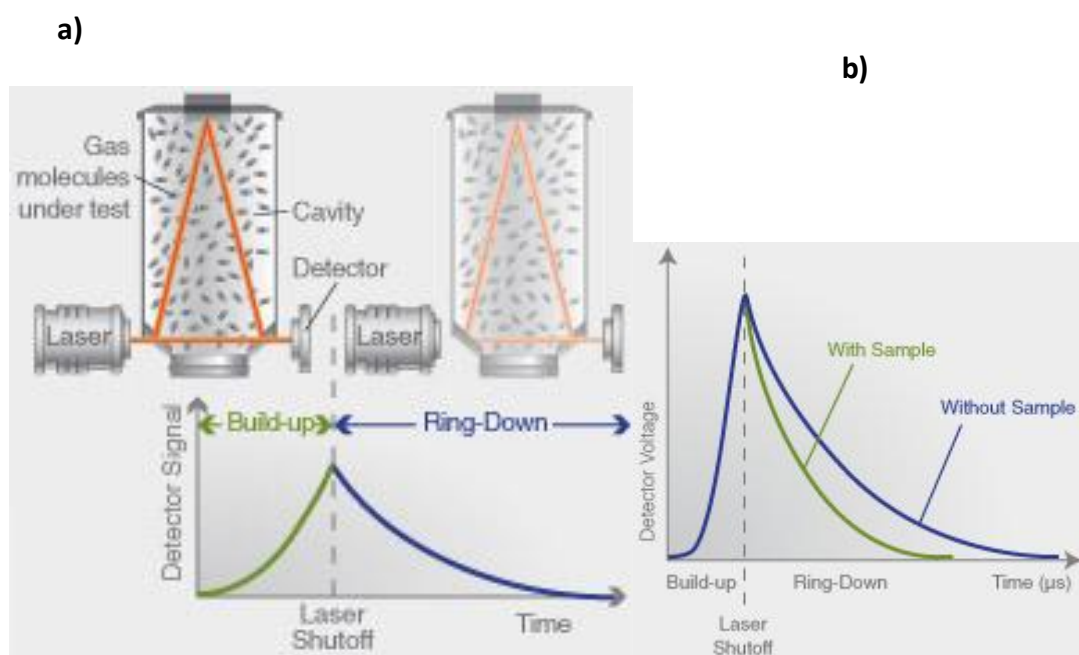


Figura 3. a) Principio di funzionamento del CRDS; b) Intensità della luce in funzione del tempo in un sistema CRDS in assenza (blu) e presenza (verde) di un campione assorbente. (Per gentile concessione della ditta i Picarro Inc.)

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 (13) (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.

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 - OI Analytical**) (14).

Anche in questo caso, come per la determinazione degli isotopi stabili dell'idrogeno, confrontando la tecnica toc-CRDS con l'IRMS (Isotopic Ratio Mass Spectrometry), 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) (15), (16) che, sfruttando 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 .

Il sistema scelto è il modello CCIA 36 EP prodotto dalla ditta statunitense *Los Gatos Research Inc.*. Il sistema è stato installato presso l'ENEA di Bologna e attualmente sono in corso le intercomparazioni mediante misure su campioni standard con il laboratorio ENEA di Brindisi dove è attivo da anni uno spettrometro di massa *DELTAplus* della *Thermo Fisher Scientific Inc.* che è un ottimo riferimento. Lo scopo delle intercomparazioni è la verifica delle performance della spettrometria laser nelle diverse condizioni ed è quindi preliminare al possibile utilizzo di questo strumento in campo.

Possibile applicazione della modellistica alla tecnologia CCS. Il codice AMBER

In campo energetico e ambientale le attività di modellazione della dinamica dei processi fisico-chimici hanno da sempre un elevato valore tecnico e scientifico, nonché comunicativo e informativo, per prevedere l'evolversi dei sistemi oggetto di studio e poter fornire una corretta informazione al pubblico. In particolare l'approccio modellistico ha una notevole valenza previsionale per la verifica e la dimostrazione della funzionalità e dell'efficacia delle soluzioni tecniche adottate, nello specifico per valutare le performance dello stoccaggio di CO_2 in "serbatoi" geologici profondi.

Nel caso della CCS, questi ultimi permetterebbero di valutare a priori le garanzie di tenuta del sistema geologico di stoccaggio, sia nei confronti dei rilasci prolungati di lieve entità (*leakage*), sia in caso di rilasci di entità rilevante lungo discontinuità o altre linee preferenziali di migrazione, presenti nelle formazioni rocciose. I codici di simulazione permettono anche la modellazione di diversi contesti di stoccaggio e di diverse condizioni al contorno, per verificare la rispondenza della tecnologia agli eventuali requisiti stabiliti a priori dalle autorità competenti o adottati nel contesto internazionale per garantire la sicurezza e l'efficacia dell'intero processo.

Il lavoro di modellazione svolge un ruolo importante anche a supporto di eventuali analisi di rischio, che in fase preventiva forniscono informazioni utili all'identificazione della probabilità, tipologia e rilevanza dei fenomeni incidentali di rilascio, che possono attuarsi nel ciclo di vita del sistema di stoccaggio. Ma l'impiego dei modelli di simulazione costituisce anche un validissimo supporto alle attività di monitoraggio, che nell'ambito dell'AdP sono ancora in fase sperimentale, per verificare la reale incidenza delle eventuali perdite dal serbatoio geologico e la validità dei sistemi di campionamento e analisi (in funzione della dinamica dei rilasci previsti). Inoltre, attraverso una forte integrazione tra i modelli e le tecniche di monitoraggio, sarà possibile ottenere un'analisi quantitativa degli eventuali rilasci e la loro variazione in funzione delle condizioni al contorno. In particolare, da un lato, il costante utilizzo dei modelli permetterà di avere una conoscenza sempre più approfondita nell'identificazione di particolari processi fisico/chimici e dei parametri geologici che maggiormente contribuiscono alla propagazione della CO₂ da un determinato sito, dall'altro, il continuo monitoraggio permetterà di validare la correttezza dei modelli in uso e di conoscere con maggiore esattezza e puntualità i parametri geologici e fisici della zona di interesse che sono coinvolti nelle modellazioni. Sempre a supporto del monitoraggio, è altresì utile sottolineare che i risultati della modellazione possono essere di valido aiuto nella progettazione di un appropriato sistema di monitoraggio, che inevitabilmente deve essere concepito in funzione del sito di studio e della sua possibile evoluzione futura a seguito dello stoccaggio della CCS.

Nel complesso quindi, l'attività di simulazione può essere concepita come un elemento imprescindibile nel processo decisionale e di studio di una tematica così delicata come la tecnologia CCS, anche per i futuri ed inevitabili impatti sull'opinione pubblica.

I risultati e gli obiettivi precedentemente descritti possono essere raggiunti mediante l'applicazione del codice AMBER, un codice di simulazione a compartimenti, già disponibile e utilizzato dal personale UTTS e UTFISM. Il suo utilizzo avviene attualmente mediante un approccio deterministico, implementando gli opportuni fenomeni chimico-fisici di trasferimento di massa all'interno di un mezzo poroso, caratterizzato da permeabilità primaria o secondaria.

Bibliografia

1. R. Leuning et al. Atmospheric monitoring and verification technologies for CO₂ geosequestration, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2 (2008) 401–414
2. P. P. Bachelor et al., Potential method for measurement of CO₂ leakage from underground sequestration fields using radioactive tracers, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 277-1 (2008) 85–89
3. Deines P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. In: Fritz P. e Fontes J.Ch. (eds.) "Handbook of Environmental Isotope Geochemistry", 1, 329-406
4. J. E. Fessenden et al., Novel MVA tools to track CO₂ seepage, tested at the ZERT controlled release site in Bozeman, MT, *Environ Earth Sci* (2010) 60:325–334
5. ID. Riska et al., Bulk and isotopic characterization of biogenic CO₂ sources and variability in the Weyburn injection area, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 16S (2013) S263–S275
6. I Galli et al., Optical detection of radiocarbon dioxide: first results and AMS intercomparison, *Radiocarbon*, Vol 55, Nr 2–3, 2013, p 213–223
7. NF ISO 2889 Mai 2010, Échantillonnage des substances radioactives contenues dans l'air dans les conduits et émissaires de rejet des installations nucléaires

8. C. Canducci et al, Upgrade of the CO₂ direct absorption method for low-level ¹⁴C Liquid scintillation counting, Radiocarbon, Vol 55, Nr 2–3, 2013, p 260–267
9. A. Piccoli et al., Preliminary Data of Ionic Liquids Scintillation Properties, LSC 2013, Barcellona, 18-22 March 2013
10. *Cavity ring-down spectroscopy*. Wheeler, M. D., S. M. Newman, et al. 1998, J. Chem. Soc., Faraday Trans. , Vol. 94(3), p. 337-351.
11. *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.
12. V.M. Baev, T. Latz, P.E. Toschek,. 1999, App. Phys. B, Vol. 69 (3) , p. 171–202.
13. *Stable isotope ratios using cavity ring-down spectroscopy: Determination of 13C/12C for carbon dioxide in human breath*. Crosson, E. R., K. N. Ricci, et al. 2002, Anal. Chem. , Vol. 74(9), p. 2003-2007.
14. *Measuring dissolved organic carbon δ13C 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.
15. *14C analysis via intracavity optogalvanic spectroscopy*. al., D. Murnick et. 2010, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 268, p. 708–711.
16. Galli, I. et al. 2011, Phys. Rev. Lett. , Vol. 107, p. 270802 .

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 (^{14}C) in un 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 ^{14}C , 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 altre 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. 421 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:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	10/04/13	NOME	Angela Piccoli	Alfredo Luce	Paride Meloni
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA	REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE	

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	0	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. Infialettamento 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	0	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 (butilPBD: 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	0	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.

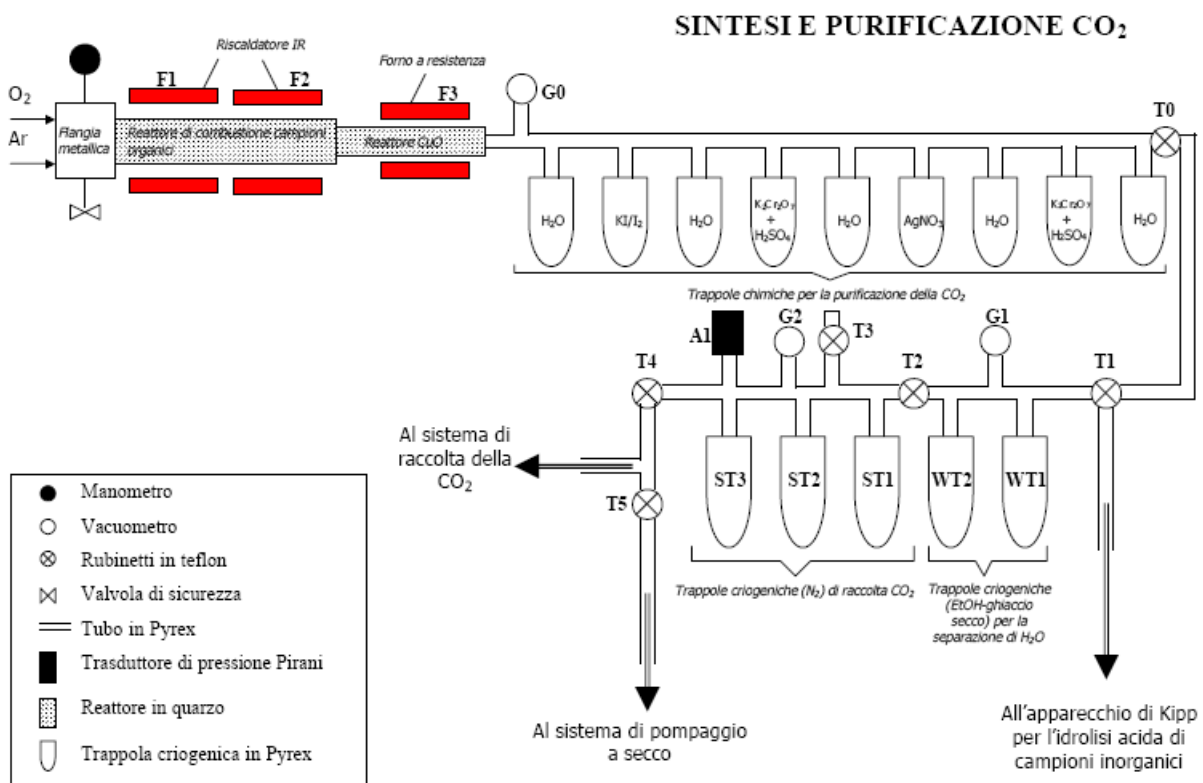



Figura 1: Schema dell'impianto per la sintesi del benzene

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 irradiani a infrarossi parzialmente schermati esternamente, portati a temperatura variabile tra 500- 1000 °C. La fase di combustione avviene facendo fluire ossigeno tipo Alphagaz 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:

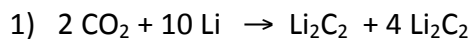
 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	0	L	7	20

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).

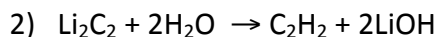
Il reattore è chiuso mediante una flangia in inox avente un oblò in quarzo alloggiato sulla parte esterna. Le tenute reattore/flangia sono assicurate da o-ring in Viton mediante un sistema di serraggio con viti. Nell'interfaccia flangia/oblò è sempre presente o-ring in Viton, ma in questo caso l'oblò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

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	0	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

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	0	L	10	20

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.

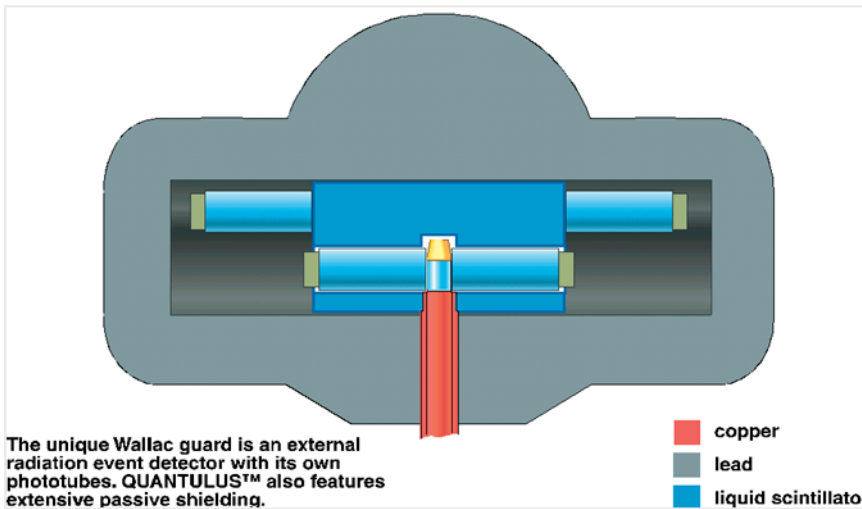
Le siringhe utilizzate per aspirare il benzene sono lavate con etanolo, le si lascia asciugare per almeno 2 ore sotto cappa aspirata e quindi possono essere smaltite come rifiuto.

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

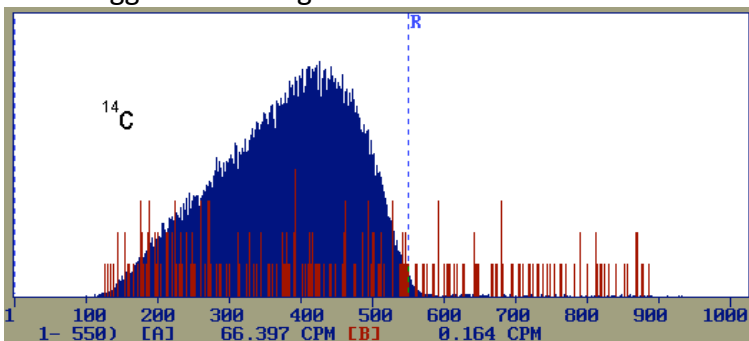
6. Breve descrizione del sistema di conteggio Quantulus 1220

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

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	0	L	12	20

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 $^{14}A_{RN}^0$ 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".

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 $\delta^{13}C$ 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:

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

Per convenzione il $\delta^{13}C$ 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 $\delta^{13}C$ è il PDB (standard NIST costituito dal CaCO₃ della Belemnite fossile proveniente dalla formazione Pee Dee del South Carolina) con rapporto $^{13}C/^{12}C = 0,011237$


¹ Karlen et Al 1968, Absolute determination of the activity of two ¹⁴C dating standards: Arkiv

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

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 ¹⁴C/¹²C Ratios in Physical Processes and Chemical Reactions Really Twice Those for ¹³C/¹²C?, Radiocarbon Vol 53, 2011, p 691-704

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	0	L	13	20

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:

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

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

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

$$5) A_{SN} = A_S \left(1 - \frac{2(\delta^{13}\text{C}_S + 25)}{1000} \right) \quad A_S = \text{attività misurata netta}$$

oppure si può usare la più precisa⁷:

$$6) A_{SN} = A_S \frac{0,975^2}{\left(1 + \frac{2\delta^{13}\text{C}_S}{1000} \right)}$$

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

$$7) d^{14}\text{C} = \left(\frac{A_S - A_{ON}}{A_{ON}} \right) 1000 \text{ ‰}$$

$$8) D^{14}\text{C} = \left(\frac{A_{SN} - A_{ON}}{A_{ON}} \right) 1000 \text{ ‰}$$

oppure si usa la *percentuale assoluta del moderno*:


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

(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.

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

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	UTFISSM – P000 - 009	0	L	14	20

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 $\delta^{13}C$.

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:

- quando l'attività standard A_{SN} differisce di meno 1σ dal fondo si indica "attività non distinguibile dal fondo" se è compresa tra 1 e 2σ 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 σ 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) $L_D = 4.653 \sigma_{\text{bkg}} + 2.706/(t \text{ conteggio sec})$

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

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

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.

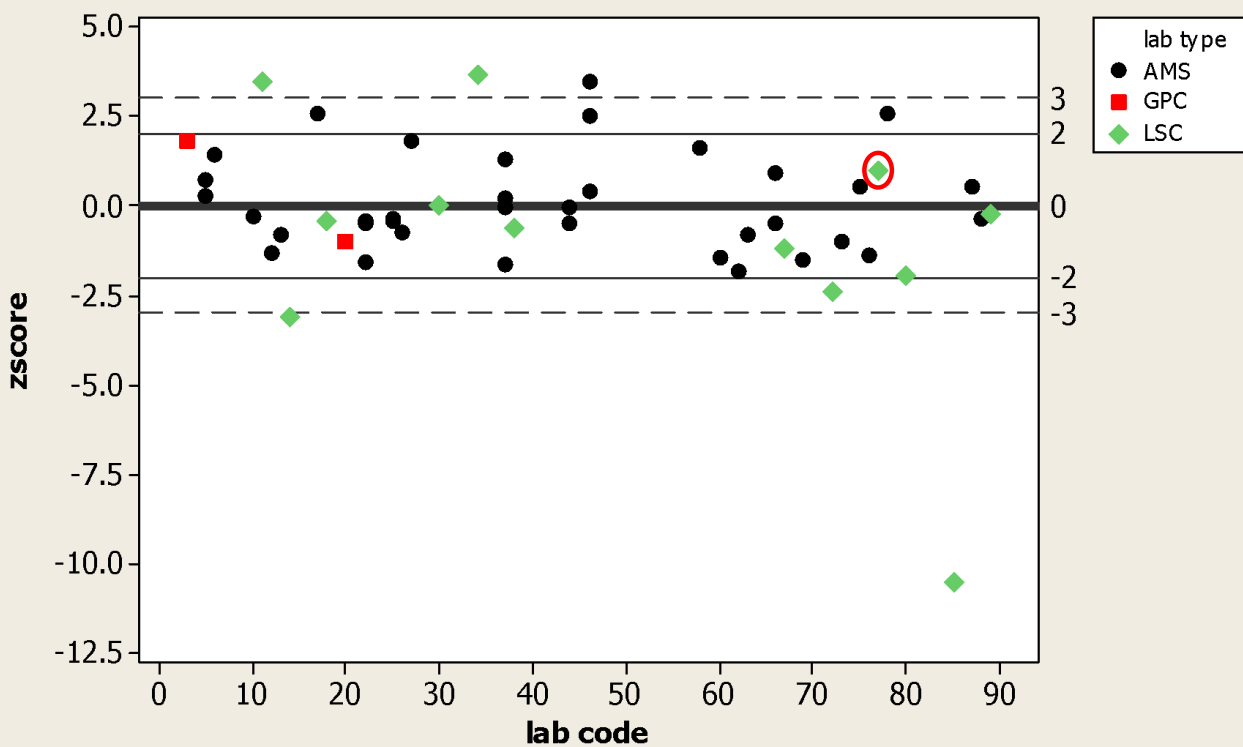
I dati riportati in Tabella riassumono i valori ottenuti dal laboratorio ENEA con i relativi valori di z e confermano la validità del metodo attualmente in uso presso il laboratorio.

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