

Messa a punto di una metodologia di arricchimento di trizio di acque superficiali mediante tecniche elettrolitiche

Garbarino G., Losana M.C., Bertino S., Magnoni M.
ARPA Piemonte, Centro Regionale Radiazioni Ionizzanti e Non Ionizzanti,
Via Jervis, 30 - 10015 Ivrea (TO)

INTRODUZIONE

Il trizio presente attualmente in ambiente è di origine sia naturale che artificiale. Il primo viene continuamente prodotto negli strati alti dell'atmosfera a causa dell'interazione tra i raggi cosmici ed i componenti dell'atmosfera, mentre quello di origine antropogenica viene prodotto durante il riprocessamento del combustibile nucleare e può essere immesso in ambiente principalmente sotto forma di acqua triziata.

Buona parte del trizio attualmente misurabile in campioni ambientali è stato rilasciato negli Anni Sessanta con i test nucleari in atmosfera, che hanno provocato un aumento di circa $1.86 \cdot 10^{20}$ Bq dell'inventario globale naturale di trizio, pari a $1.3 \cdot 10^{18}$ Bq (Aign et al., 2008).

Per alcuni decenni successivi ai test nucleari in atmosfera i livelli di trizio presenti nelle acque superficiali erano sufficientemente alti per essere misurati, senza alcun arricchimento del campione, con la tecnica della scintillazione liquida con uno strumento a basso fondo. Con il passare del tempo le concentrazioni di trizio sia nelle precipitazioni che nelle acque superficiali sono gradualmente diminuite fino a valori minori di 20 TU (dove 1 TU è pari a 1 atomo di trizio ogni 10^{18} atomi di idrogeno) ed attualmente la concentrazione media di trizio nelle acque superficiali dell'emisfero settentrionale è molto bassa, pari a circa 5 - 10 TU (Plastino et al., 2007).

Per misurare ridotti livelli di concentrazioni di trizio è necessario mettere a punto metodiche di arricchimento dei campioni acquosi, da effettuare prima della misura. Tra le tecniche esistenti, l'elettrolisi dell'acqua è particolarmente efficace per le misure di attività del trizio ambientale.

A livello normativo, inoltre, il Decreto Legislativo 31/2001, relativo alle analisi da effettuare sulle acque destinate al consumo umano, ha dato nuovo impulso alle analisi di trizio. In Italia non esiste un reale rischio sanitario nelle acque potabili a causa del trizio, del quale le concentrazioni di attività sono minori al limite stabilito dalla legge, pari a 100 Bq/L.

Lo studio del trizio è inoltre molto utile a livello ambientale come tracciante del ciclo idrologico dell'acqua, in riferimento alle acque meteoriche, superficiali e sotterranee.

L'utilizzo di valori di riferimento di trizio nelle acque permette infatti di individuare eventuali contaminazioni di origine antropica: per quanto riguarda le acque sotterranee valori medi molto bassi (1 - 3 TU) indicano acque sotterranee con lungo tempo di permanenza nel suolo, valori compresi tra 4 e 8 TU indicano medi tempi di permanenza nel suolo, valori compresi tra 9 e 13 TU indicano acque con brevissimi tempi di permanenza. Attività di trizio nelle acque sotterranee superiori a 15 - 16 TU indicano una probabile presenza di fonti esterne di trizio, quali possono essere le discariche di rifiuti solidi urbani (Tazioli et al., 2002).

Scopo del presente lavoro è la caratterizzazione di un sistema di arricchimento di trizio di acque superficiali mediante tecniche elettrolitiche, del quale vengono presentati i risultati ottenuti durante la fase di messa a punto del metodo.

BASI TEORICHE DELL'ELETTROLISI

L'arricchimento di trizio mediante elettrolisi dell'acqua è descritto dalla seguente equazione (Kakiuchi et al., 1991):

$$\log\left(\frac{V_i}{V_f}\right) = \frac{\beta}{\beta - 1} \cdot \log\left(\frac{A_f}{A_i}\right) \quad (1)$$

dove V_i e V_f sono rispettivamente il volume iniziale e finale, β è il fattore di separazione, A_i e A_f sono l'attività iniziale e finale rispettivamente.

Il parametro β indica l'efficienza di elettrolisi: quanto più il suo valore è alto, tanto più il processo di separazione elettrolitica del trizio è efficiente (Aign et al., 2008).

Il rapporto tra volume iniziale e finale viene chiamato fattore di riduzione del volume ed è pari a:

$$N = \frac{V_i}{V_f} \quad (2)$$

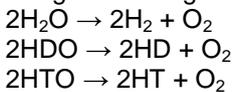
Il rapporto tra attività finale ed iniziale viene chiamato fattore di arricchimento Z ed è pari a:

$$Z = \frac{A_f}{A_i} \quad (3)$$

Se $\beta/(\beta-1)$ tende a 1 (cioè $\beta \rightarrow \infty$), ipotizzando quindi che non vi sia perdita di trizio durante l'elettrolisi, il fattore di riduzione del volume N risulterà uguale al fattore di arricchimento Z. Il fattore di separazione è un parametro caratteristico di ogni sistema di elettrolisi, poiché dipende dal materiale con il quale è costruito l'elettrodo, il tipo di cella elettrolitica, la densità di corrente, la temperatura della cella elettrolitica (Aign et al., 2008).

Il fattore di separazione diminuisce con l'aumento della temperatura dell'elettrolita a causa di perdite dovute all'evaporazione; inoltre esso aumenta con valori di densità di corrente compresi tra 50 e 90 mA/cm² mantenendo la temperatura della cella costante. Al fine di minimizzare le perdite per evaporazione le celle all'interno delle quali avviene l'elettrolisi devono essere raffreddate a temperatura costante, in genere intorno a 2 ± 2°C (Satake e Takeuchi, 1991).

L'elettrolisi dell'acqua, utilizzata per l'arricchimento degli isotopi dell'idrogeno, è un procedimento forzato mediante il quale le molecole di acqua, alcune delle quali contengono deuterio e trizio, vengono scisse in ossigeno e idrogeno in base alle reazioni riportate di seguito (Neary, 1997):

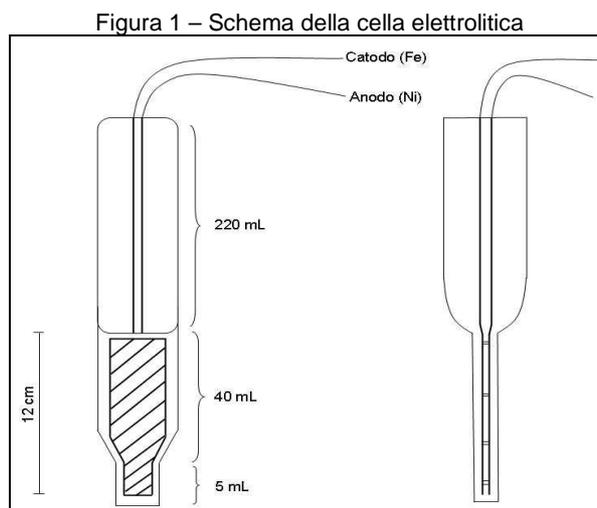


La maggior parte delle molecole di acqua si trova in forma protonata, ma poiché le concentrazioni di deuterio e trizio nell'acqua sono pari a 115 ppm e 5 parti in 10¹⁸ rispettivamente, l'elettrolisi provoca una rottura casuale delle molecole di acqua, favorendo fortemente la scissione delle forme protonate rispetto a quelle triziate. In pratica, essendo l'elettrolisi un procedimento non favorito dal punto di vista termodinamico, la probabilità che una data forma di acqua venga scissa rispetto ad altre è proporzionale alla sua relativa abbondanza nella popolazione di origine. Le differenze di massa atomica tra gli isotopi dell'idrogeno non svolgono un ruolo fondamentale nel selezionare durante l'elettrolisi le molecole protonate rispetto a quelle triziate (Neary, 1997).

MATERIALI E METODI

Lo schema della cella utilizzata per l'elettrolisi è riportato di seguito (fig. 1).

Ogni elettrodo ha una superficie di 84.1 cm². Anodo e catodo sono costituiti rispettivamente da una lamina di nickel e ferro puri; gli elettrodi sono collegati a due fili di rame, separati tra di loro mediante un disco in Teflon e mantenuti ad una distanza costante di 5 mm mediante dei dischetti. Le celle elettrolitiche sono costituite di vetro Duran ed il sistema è chiuso mediante un tappo in Teflon.



I campioni utilizzati durante la fase di messa a punto del metodo sono acque superficiali prelevate nel lago Sirio, situato in prossimità di Ivrea (TO). In una successiva fase del lavoro si intende estendere queste misure ad altri corpi idrici superficiali della Regione Piemonte.

Il metodo prevede l'utilizzo di 100 g di campione a cui vengono aggiunti 0.5 g di Na₂O₂ come elettrolita. Vengono effettuate una distillazione del campione prima dell'elettrolisi ed una finale ad elettrolisi completata, senza

l'aggiunta di un agente neutralizzante. La distillazione serve per escludere l'eventuale contaminazione del campione da arricchire con il trizio presente in atmosfera.

Al momento è ancora in fase di studio un sistema di raffreddamento delle celle, pertanto le perdite per evaporazione vengono controllate variando l'intensità di corrente applicata agli elettrodi a mano a mano che l'elettrolisi procede. L'intensità di corrente iniziale applicata è pari a 4.5 A, gradualmente ridotta ogni 24 ore fino al valore finale di 1.5 A.

L'elettrolisi dell'acqua procede ad una ridotta velocità, pari a circa 1 mL /h (U.S. Department of Energy, 1997), sono pertanto necessari circa 4 giorni per ridurre il volume iniziale di acqua al volume finale voluto, pari a 6 mL.

Ogni corsa elettrolitica viene effettuata utilizzando tre celle, delle quali due vengono usate per arricchire campioni di acqua distillata e la terza per arricchire un analogo campione tracciato con una quantità nota di trizio.

Le misure di trizio dei campioni arricchiti vengono effettuate mediante la tecnica della scintillazione liquida, utilizzando il Quantulus 1220 della Perkin Elmer come spettrometro a basso fondo.

Le vials di conteggio in polietilene teflonato vengono preparate aggiungendo 2 mL di campione, 6 mL di acqua ultrapura distillata e 12 mL di liquido scintillante; le vials vengono lasciate per 24 ore al buio e successivamente contate per un tempo di conteggio pari a 900 minuti.

La finestra di conteggio utilizzata è compresa tra 50 e 150 canali, il fondo pari a 1.351 conteggi/minuto e l'efficienza viene calcolata ad ogni misura in base al valore del parametro di quenching fornito dallo strumento.

La curva di spegnimento, che permette di correlare l'efficienza di una misura con il parametro di quenching SQP_e (spectral quench parameter), è stata ricavata effettuando misure di un set di standard di trizio a diversi livelli di spegnimento, forniti dalla Perkin Elmer.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati ottenuti dalle corse elettrolitiche effettuate su campioni di acqua marcati con quantità note di sorgente sono riportati di seguito (tab. 1). Il trizio è stato arricchito circa 10 – 18 volte, con una diminuzione del volume iniziale di acqua (100 g circa) fino a quantità comprese tra 5 e 10 g. Ci si aspetta che i valori del fattore di arricchimento Z ora trovati aumenteranno sensibilmente quando l'elettrolisi potrà essere effettuata a temperatura controllata, poiché si avranno minori perdite per evaporazione.

Durante la fase di messa a punto del sistema è stato possibile apprezzare, con il passare del tempo, un aumento del fattore di arricchimento, come mostrato in figura 2. Un comportamento analogo, legato a fenomeni chimici che interessano la superficie degli elettrodi, è stato evidenziato in altri lavori (Aign et al., 2008) e dovrebbe portare asintoticamente a un fattore di arricchimento costante.

Tabella 1 – Risultati dell'elettrolisi di campioni marcati con quantità note di sorgente

| Campione | Numero colonna | Data elettrolisi | V_i (mL) | V_f (mL) | A_i (Bq/kg) | A_f (Bq/kg) | Z |
|----------|----------------|------------------|------------|------------|---------------|------------------|------|
| 1* | 1 | 17/11/2008 | 83.6 | 6.12 | 17.8 | 170.3 ± 11.0 | 9.56 |
| 2* | 1 | 01/12/2008 | 101.4 | 4.51 | 14.3 | 219.2 ± 14.1 | 15.3 |
| 3* | 3 | 31/07/2008 | 100.1 | 9.80 | 14.6 | 182.6 ± 11.8 | 12.5 |
| 4* | 3 | 14/08/2008 | 100.0 | 5.26 | 14.8 | 264.2 ± 17.1 | 17.9 |
| 5* | 3 | 04/09/2008 | 105.9 | 5.06 | 14.0 | 246.9 ± 15.9 | 17.7 |
| 6* | 3 | 16/09/2008 | 100.3 | 5.12 | 14.8 | 254.7 ± 16.4 | 17.2 |
| 7* | 3 | 24/10/2008 | 104.3 | 5.90 | 14.2 | 234.8 ± 15.0 | 16.5 |

Il valore del fattore di separazione β , ricavato grazie all'equazione (1) mediante interpolazione lineare dei dati sperimentali (fig. 3), è risultato pari a 19.3, dato compatibile con quelli riportati in letteratura: Satake e Takeuchi (1991) hanno ottenuto valori del fattore di separazione compresi tra 20.6 e 39.9 utilizzando elettrodi in Fe – Ni analoghi a quelli del presente studio e raffreddando l'intero sistema a $2 \pm 2^\circ\text{C}$. Il fattore di separazione inferiore da noi trovato può essere giustificato dal fatto che si è operato a temperatura più elevata e non controllata.

Come si vede, la variazione del fattore di arricchimento dipende dal fattore di riduzione del volume (fig. 3), in particolare dal volume di campione a fine elettrolisi. Un valore attendibile del fattore di arricchimento del trizio può pertanto essere ricavato essendo noto il volume finale di campione (Satake e Takeuchi, 1991).

I fattori di arricchimento medi per colonna sono stati utilizzati per verificare l'attendibilità del sistema, calcolando l'attività iniziale ignota del campione di acqua del lago Sirio A_c presente nel campione a partire dall'attività A_f misurata a fine elettrolisi (tab. 2).

Il valore medio ottenuto in questo modo è pari a 2.09 ± 0.9 Bq /kg. I valori A_c (tab. 2) risultano compatibili con i risultati delle misure con scintillazione liquida effettuate su campioni distillati non sottoposti ad arricchimento, per i quali è stato ottenuto un valore medio di attività pari a 1.79 ± 0.6 Bq /kg.

Tabella 2 – Attività iniziale A_c dei campioni di acqua non marcata

| Campione | Numero colonna | Data elettrolisi | A_f (Bq/kg) | Z | A_c (Bq/kg) |
|----------|----------------|------------------|----------------|------|----------------|
| 8 | 1 | 29/07/2008 | 33.1 ± 2.5 | 12.4 | 2.66 ± 1.2 |
| 9 | 1 | 12/08/2008 | 33.3 ± 2.3 | 12.4 | 2.68 ± 1.2 |
| 10 | 1 | 27/08/2008 | 20.9 ± 1.6 | 12.4 | 1.68 ± 0.8 |
| 11 | 1 | 11/09/2008 | 10.4 ± 0.8 | 12.4 | 0.84 ± 0.4 |
| 12 | 1 | 21/10/2008 | 7.3 ± 0.6 | 12.4 | 0.59 ± 0.3 |
| 13 | 2 | 30/07/2008 | 41.7 ± 2.7 | 10.1 | 4.13 ± 2.2 |
| 14 | 2 | 13/08/2008 | 26.6 ± 1.9 | 10.1 | 2.63 ± 1.4 |
| 15 | 2 | 28/08/2008 | 29.0 ± 2.1 | 10.1 | 2.87 ± 1.5 |
| 16 | 2 | 15/09/2008 | 26.1 ± 1.8 | 10.1 | 2.58 ± 1.4 |
| 17 | 2 | 21/10/2008 | 20.9 ± 1.5 | 10.1 | 2.07 ± 1.1 |
| 18 | 2 | 18/11/2008 | 15.1 ± 1.1 | 10.1 | 1.50 ± 0.8 |
| 19 | 2 | 02/12/2008 | 28.2 ± 2.0 | 10.1 | 2.79 ± 1.5 |
| 20 | 2 | 09/12/2008 | 24.2 ± 1.8 | 10.1 | 2.39 ± 1.3 |
| 21 | 3 | 18/11/2008 | 19.9 ± 1.5 | 16.4 | 1.21 ± 0.4 |
| 22 | 3 | 05/12/2008 | 21.4 ± 1.6 | 16.4 | 1.31 ± 0.4 |
| 23 | 3 | 22/12/2008 | 25.9 ± 2.0 | 16.4 | 1.58 ± 0.5 |

Figura 2 – Andamento del fattore di arricchimento nel tempo

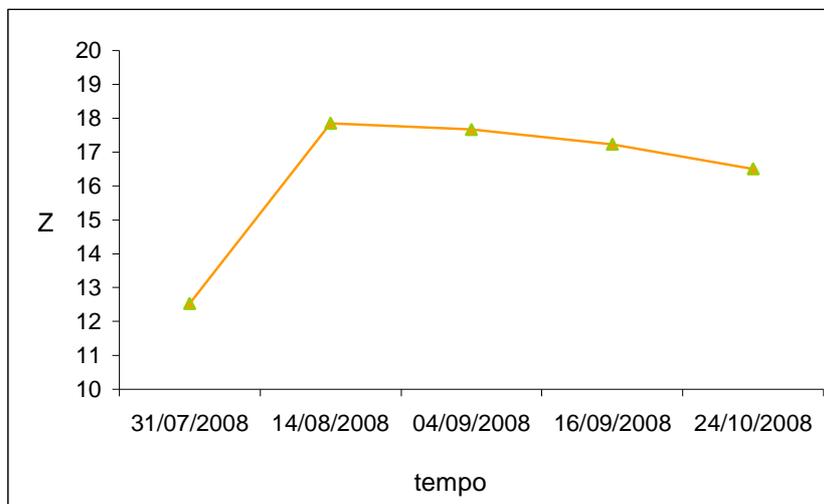
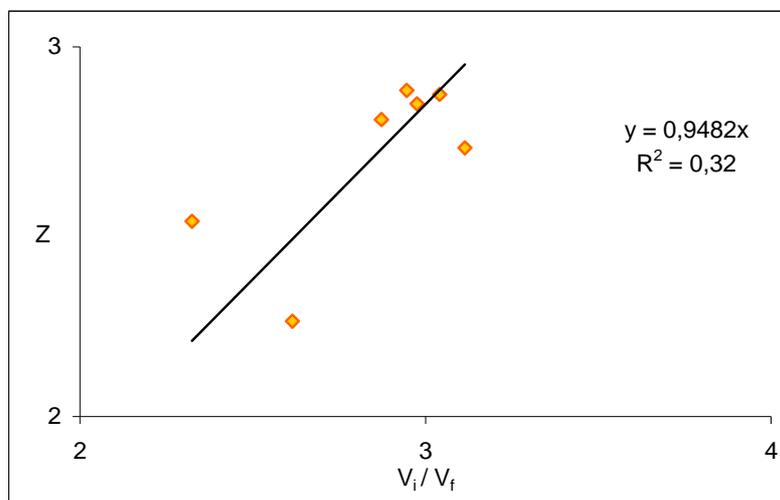


Figura 3 – Fattore di arricchimento espresso in funzione del fattore di riduzione del volume



CONCLUSIONI

In questo lavoro preliminare è stato testato il sistema di arricchimento del trizio impiegando celle elettrolitiche con elettrodi in Fe - Ni. Dai risultati ottenuti si può stimare un fattore di arricchimento medio di 13.0 ± 3.2 , che dovrebbe consentire di ridurre di un analogo fattore la minima concentrazione rivelabile (MCR) del trizio in campioni di acqua, raggiungendo quindi valori estremamente bassi, pari a 0.1 – 0.2 Bq/L.

Il sistema necessita tuttavia di un'ulteriore messa a punto; in particolare è apparso critico, per quanto riguarda la riproducibilità del metodo, il controllo della temperatura durante l'elettrolisi.

Bibliografia

- Aign J., Wierczinski B., Türler A., *Development of a bipolar electrolysis system for tritium accumulation in HTO*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2008, vol. 277 (1), 37 - 42.
- Kakiuchi M., Tanaka K., Kigoshi K., *Natural tritium measurements: determination of the electrolytic enrichment factor of tritium*, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1991, vol. 42, 741 - 748.
- Neary M.P., *Tritium enrichment – to enrich or not to enrich?* Radioactivity and Radiochemistry, 1997, vol. 8 (4), 23 – 35.
- Plastino W., Chereji I., Cuna S., Kaihola L., De Felice P., Lupsa N., Balas G., Mirel V., Berdea P., Baciuc C., *Tritium in water electrolytic enrichment and liquid scintillation counting*, Radiation Measurements, 2007, vol. 42, 68 - 73.
- Satake H., Takeuchi S., *Electrolytic enrichment of tritium with Fe – Ni and Ni – Ni electrodes and estimation of tritium enrichment factor using Fe – Ni electrodes*, Geochemical Journal, 1991, vol. 35, 429 - 435.
- Tazioli A., Boschi G., Carlini A., *Monitoraggio dell'inquinamento da discariche: metodi isotopici per individuare la presenza di contaminazione delle acque sotterranee*, Giornale di Geologia Applicata, 2002, vol. 2, 130 - 136.
- U.S. Department of Energy, Environmental Measurements Laboratory, *Tritium in water – acid electrolysis – $^3\text{H} - 01 - \text{RC}$* , 1997, HASL – 300, 28th Edition.