

DETERMINACIÓ DE RADIOCARBONI D'ORIGEN ANTROPOGÈNIC

per

G. RAURET, J. S. MESTRES, J. F. GARCIA

Departament de Química Analítica. Facultat de Química.
Universitat de Barcelona

RESUM

Tots els materials, tant vivents com inerts, poden contenir traces de radioactivitat natural a causa de l'existència de radionúclids presents a la terra des del moment de la seva formació (sèries de l'U-235, U-238, Th-232 i els radionúclids independents K-40, Sr-87 i Sm-187) o bé de la formació contínua per interacció dels raigs còsmics amb els elements terrestres (H-3, Be-7, C-14). El radiocarboni es produeix segons la reacció nuclear següent:



i ha mantingut constant la seva proporció en relació amb el carboni total al llarg del temps perquè s'ha establert un equilibri entre la seva formació i la seva desaparició.

Darrerament l'home ha alterat aquest equilibri principalment a causa de l'ús de l'energia nuclear per a diverses finalitats, i cal pensar que en el futur hi haurà un increment de l'ús d'aquest tipus d'energia.

Els vegetals incorporen el radiocarboni atmosfèric a llurs teixits a través de la fotosíntesi, d'aquests passa als teixits animals i finalment s'incorpora a l'home, que clou la cadena tròfica. Un augment del contingut de radiocarboni en els dipòsits naturals produeix un increment del contingut de radiocarboni en cadascuna de les baules de la cadena tròfica, i finalment pot causar efectes cancerígens en l'home. Són necessaris, doncs, cada vegada més, el mesurament i el control dels nivells de concentració d'aquest radionúclid.

En aquest treball presentem els materials que cal analitzar amb aquesta finalitat, i llur tractament per a l'obtenció de CO₂ i posterior transformació d'aquest en benzè per a poder procedir a la determinació de l'activitat per centelleig líquid. També avaluem les condicions òptimes d'aquesta determinació tal com són dutes a terme en el laboratori instal·lat al Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona.

Introducció

L'home, com tots els éssers vivents, ha estat sempre exposat, tant externament com interna, a les radiacions d'origen nuclear. Aviat, però, després del

descobriments de la radioactivitat hom observà que l'exposició a elevades intensitats de radiació produïa diverses lesions, malalties i fins i tot la mort prematura. Avui és ja generalment acceptat que l'exposició excessiva a la radiació pot ésser un factor causal de diverses malalties i trastorns orgànics.

En conseqüència, a causa del creixement continu de la producció d'energia d'origen nuclear i de les seqüeles que comporta d'alteració dels nivells naturals de radiació, és de vital importància que l'exposició humana a la radiació sigui estrictament controlada i minimitzada, i amb aquesta finalitat han estat establertes dosis màximes permessibles d'exposició a la radiació que són considerades segures per a la població.

Entre els radionúclids generats per l'activitat humana té una importància singular el radiocarboni (C-14) a causa de la ubiqüitat de l'element en tota la matèria vivent i de l'extensa exposició interna crònica que pot produir deguda al seu dilatat període de semidesintegració. Actualment hom creu que una exposició excessiva a la radiació produïda pel radiocarboni és un factor del risc de càncers de diversa natura i d'alteracions genètiques.

El radiocarboni natural es forma a l'alta atmosfera per la incidència dels neutrons tèrmics, originats per la radiació còsmica, sobre el nitrogen atmosfèric segons la reacció nuclear següent:



La proporció de radiocarboni en relació amb el carboni total s'ha mantingut constant al llarg del temps en l'anomenat dipòsit de bescanvi del carboni, perquè s'ha establert un equilibri entre la seva formació, segons la reacció esmentada, i la seva desaparició per desintegració, en què el C-14 es transforma en nitrogen-14 per emissió d'una partícula



El dipòsit de bescanvi del carboni és constituït per un conjunt de compartiments reals o ideals que es troben en equilibri dinàmic entre ells pel que fa al bescanvi del carboni. La figura 1 mostra el ritme de producció de radiocarboni a partir dels raigs còsmics i els compartiments que integren el dipòsit de bescanvi: l'atmosfera, a través de la qual ingressa el radiocarboni al dipòsit, la biosfera, l'humus, la superfície dels oceans i la profunditat d'aquests. Així mateix indica la fracció de carboni total contingut en cadascun dels compartiments i les direccions i el ritme de la transferència de carboni entre els diversos compartiments que integren el dipòsit expressats en milers de milions de tones per

any. Hom pot apreciar que la principal reserva del dipòsit de carboni és la profunditat dels oceans.

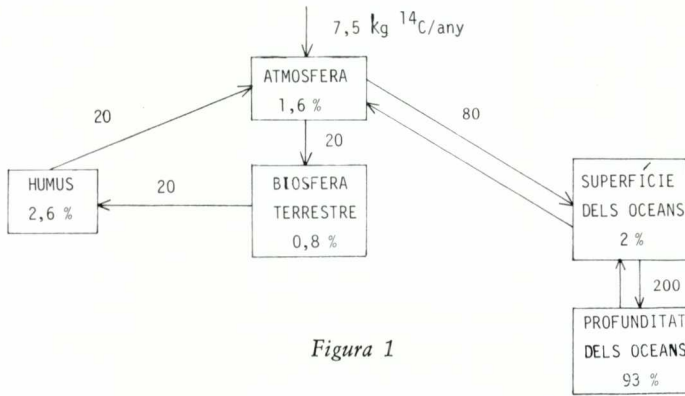


Figura 1

En l'actualitat l'home provoca l'alteració d'aquest equilibri secular a l'atmosfera a causa de la producció d'energia d'origen nuclear i dels subseqüent reciclatge dels seus residus. Hom ha estimat que, si continua el creixement de la producció d'energia nuclear amb el mateix ritme que avui, cap a l'any 2000 l'increment de radiocarboni atmosfèric serà del mateix ordre que el provocat per les experiències d'armes nuclears dels anys 60.

Un augment del contingut de radiocarboni atmosfèric provoca un augment del contingut de radiocarboni en un termini més o menys llarg als altres compartiments del dipòsit de bescanvi. Així, els vegetals incorporen el radiocarboni atmosfèric, en forma de CO_2 , a llurs teixits a través de la fotosíntesi, d'aquests passa als animals i finalment s'incorpora a l'home. Un augment del contingut de radiocarboni a l'atmosfera provoca doncs un augment del seu contingut en cadascuna de les baules de les cadenes tròfiques de la biosfera, i finalment pot causar en l'home els efectes perjudicials abans esmentats.

Aquest fet comporta la necessitat del mesurament i el control dels nivells de concentració d'aquest radionúclid a l'atmosfera i en diversos punts de les cadenes tròfiques de la biosfera. Com a exemple hom mostra la relació de materials en els quals, segons ha estat establert en el pla de vigilància ambiental del «Consejo de Seguridad Nuclear», cal dur a terme determinacions de radiocarboni als voltants de les centrals nuclears catalanes de Vandellòs i Ascó:

Aire - Sòl - Sorra de platja - Posidònia - Llet de vaca i de cabra - Carn de diversos animals - Ametlles - Mel.

Aquests materials són representants de diversos compartiments del dipòsit de bescanvi del carboni.

Mesurament del contingut en radiocarboni

En l'actualitat hom disposa de tres sistemes eficients per a la determinació del contingut de radiocarboni: els comptadors proporcionals, els comptadors de centelleig líquid i l'espectrometria amb acceleradors de masses. La sensibilitat d'aquest últim sistema el fa innecessari per a la determinació del radiocarboni antropogènic, i el seu cost el fa prohibitiu per a la majoria dels laboratoris. L'ús de comptadors proporcionals exigeix la conversió del carboni en un compost gasós, generalment CO_2 però també CH_4 o C_2H_2 . L'ús de comptadors de centelleig líquid exigeix la transformació del carboni en un compost líquid, generalment benzè.

Tot i que la transformació química del carboni a benzè exigida pel centelleig líquid és més llarga i penosa que la transformació a CO_2 exigida pels comptadors proporcionals, aquell mètode té l'avantatge, pel fet d'utilitzar una fase condensada, de requerir un volum actiu de detecció més petit i per tant la protecció contra el soroll de fons d'origen còsmic és més fàcil i eficaç. Els comptadors proporcionals requereixen també una tècnica de mesurament de l'activitat molt més acurada i laboriosa que els de centelleig líquid. Aquests fets, juntament amb la manca d'equipament comercial de comptadors proporcionals, ha empès el Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona a utilitzar el centelleig líquid com a sistema de mesurament de l'activitat del radiocarboni i al muntatge d'una instal·lació per a la síntesi del benzè a partir dels materials adequats per al control del radiocarboni antropogènic. La instal·lació ha estat dissenyada amb la intenció de poder dur a terme d'una manera unitària, rutinària i amb la màxima facilitat possible el llarg procés de transformació en benzè del carboni procedent dels diversos materials objecte d'anàlisi.

Mètode del benzè. Síntesi

Aquest procés pot ésser esquematitzat amb la seqüència de reaccions següent:

1. $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$
2. $2\text{CO}_2 + 10 \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2 + 4 \text{Li}_2\text{O}$
3. $\text{Li}_2\text{C}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 2 \text{LiOH}$
4. $3 \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$

El primer pas del procés és la transformació del carboni, sigui el que sigui el seu estat, en diòxid de carboni. Aquesta transformació té lloc de diferents maneres segons quin sigui el seu estat químic i el seu contingut en el material objecte d'anàlisi. Si el carboni és de natura orgànica o bé es troba en estat elemental, la transformació en CO_2 s'efectua per oxidació per via seca amb oxigen, és a dir, per combustió.

La combustió és feta de dues maneres, segons el contingut de carboni. Si aquest és elevat, la combustió és duta a terme sota pressió d'oxigen (6 atm) en una bomba de combustió, tot iniciant la ignició de la mostra amb un filament incandescent escalfat elèctricament.¹⁻³

Si el contingut de carboni és baix, la combustió és duta a terme en un tub de combustió, com l'esquematitzat a la figura 2, amb calefacció contínua sota corrent d'oxigen a pressió aproximadament d'una atmosfera. Hom disposa la mostra al tub interior per on circula l'oxigen; pel tub exterior circula un corrent de nitrogen que actua de gas portador dels gasos producte de la combustió. L'oxidació del possible CO a CO₂ es completa en el mateix tub amb òxid de coure escalfat a 800 °C amb el forn tubular FT. Segons la natura del material, la combustió pot ésser duta a terme directament o bé precedida d'una piròlisi i combustió de la fracció volàtil, per a la qual cosa cal invertir els fluxos de O₂ i N₂.

Si el carboni es troba en estat inorgànic com a carbonat, la transformació en CO₂ té lloc per descomposició del carbonat per via humida amb un àcid fort en el dispositiu esquematitzat a la figura 3.

La figura 4 mostra els tres sistemes de transformació del carboni en diòxid de carboni situats dins la part corresponent de la instal·lació: la bomba de combustió (BC), el tub de combustió (TC) i el dispositiu per a la descomposició dels carbonats (DC) juntament amb els bombollejadors R₁-R₃ que contenen solució de KMnO₄ per a la purificació del diòxid de carboni procedent del tub de combustió. En tots els casos hom elimina la humitat criogènicament mitjançant trampes (T₁, T₂ o T') i el diòxid de carboni és capturat criogènicament i separat dels altres gasos no condensables que l'acompanyen (T₄-T₆ o T'₄-T'₆). Un cop aïllat el CO₂, hom el condueix a dipòsits (D₁-D₆) destinats al seu emmagatzemament on és guardat a l'espera del pròxim pas del procés.

El següent pas, la transformació del diòxid de carboni en acetilè, és dut a terme en dues etapes: la primera és la reducció del CO₂ a carbur de liti amb un excés de liti en estat líquid a 650 °C; la segona etapa és la hidròlisi del carbur de liti a acetilè per addició d'aigua a temperatura ambient. Ambdues reaccions són dutes a terme en el buit en un reactor d'acer inoxidable refrigerat a la part superior amb un corrent d'aigua: la figura 5 mostra un esquema del reactor. La figura 6 mostra la part de la instal·lació on hom duu a terme aquesta transformació: l'acetilè produït per la hidròlisi al reactor R és assecat criogènicament (trampes T₇ i T₈), i hom n'elimina l'amoníac que el pugui acompanyar amb àcid fosfòric (trampa T₈); és separat criogènicament de l'hidrogen produït per l'excés

1. SWITSUR, V. R.; HALL, M. A. i WEST, R. G.; Radiocarbon, 12, 590 (1970).
2. BARKER, M., Nature, 221, 49 (1969).
3. SWITSUR, V. R.; Proceedings for 8th International Conference on Radiocarbon Dating 1, 120 (1972).

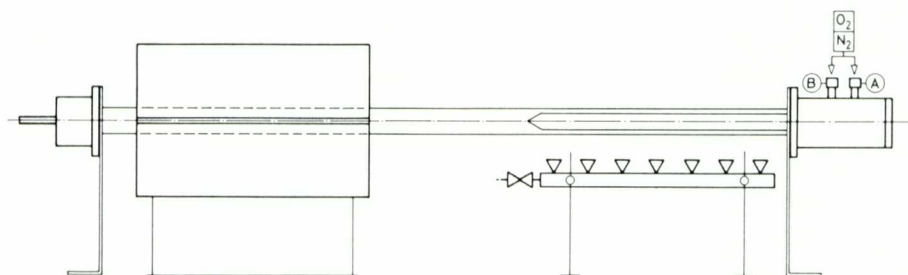


Figura 2

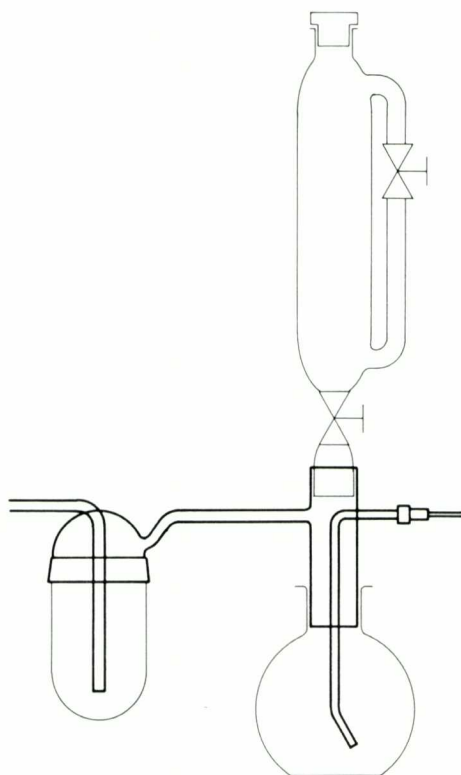


Figura 3

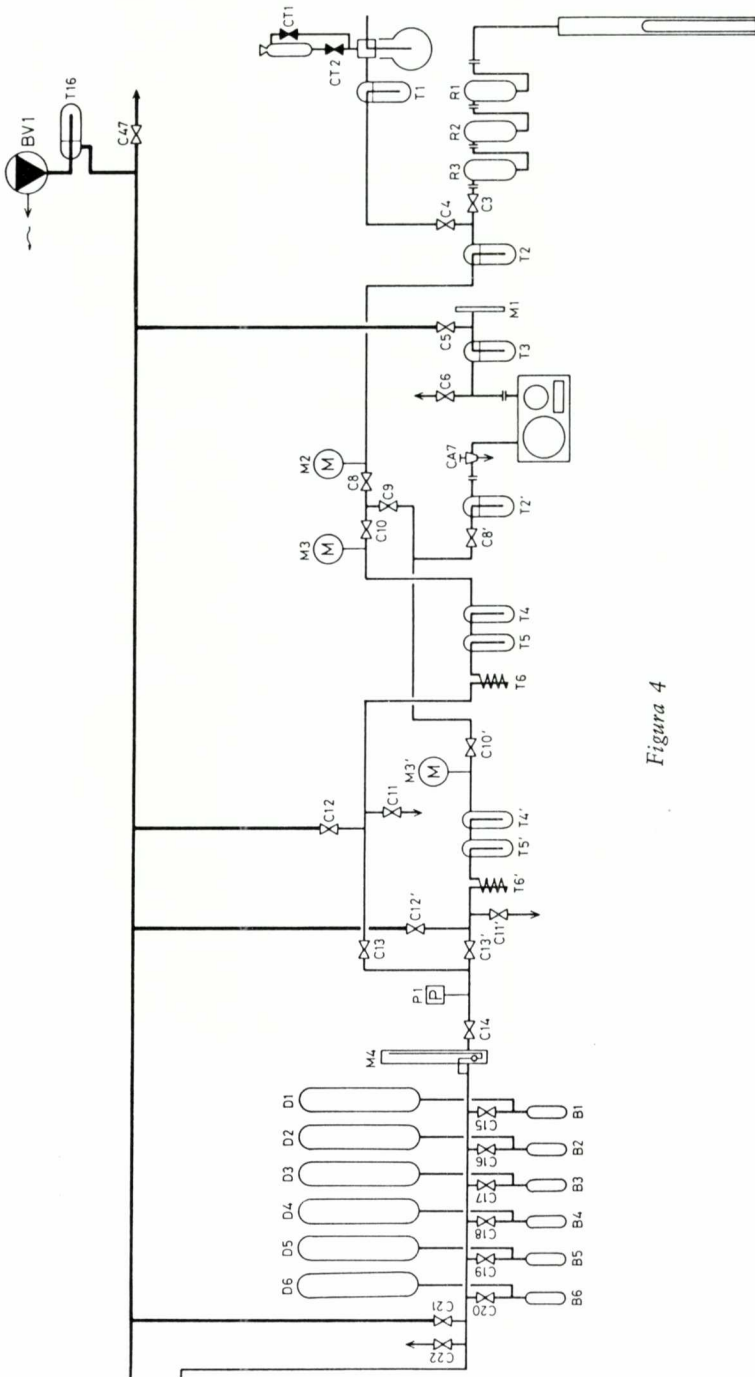


Figura 4

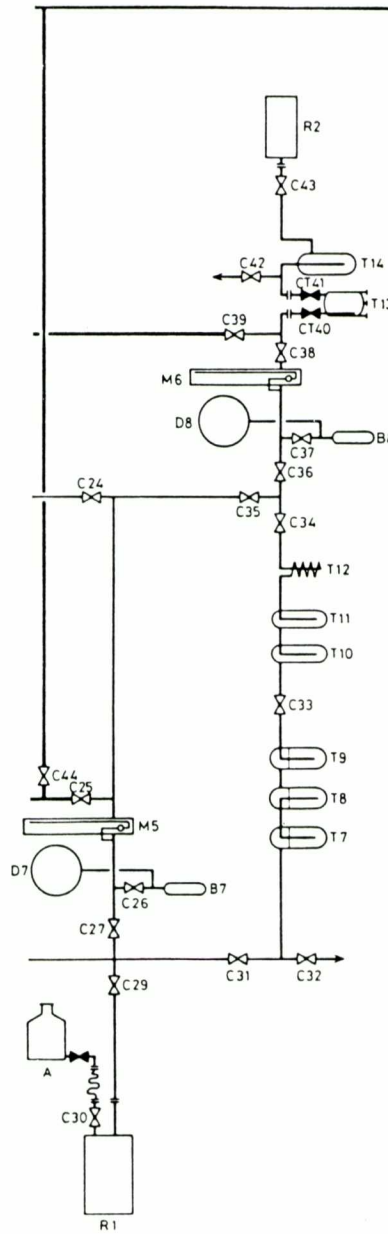


Figura 5

de liti, i finalment és conduït al dipòsit auxiliar D₈ on hom el guarda a l'espera de la seva transformació en benzè.⁴⁻⁷

La transformació de l'acetilè en benzè es realitza per trimerització catalítica. El catalitzador utilitzat és un aluminosilicat la composició del qual és

SiO ₂	90 %
Al ₂ O ₃	10 %
Cr ₂ O ₃	0,15 %

El catalitzador, fornit en forma de perles, té una textura porosa i, com a conseqüència, una elevada superfície específica. Abans de la seva utilització convé eliminar-li la humitat absorbida al buit a 400 °C, per la qual cosa hom col·loca la cambra de catàlisi, dins el forn tubular R₂ (fig. 6). La reacció de tri-

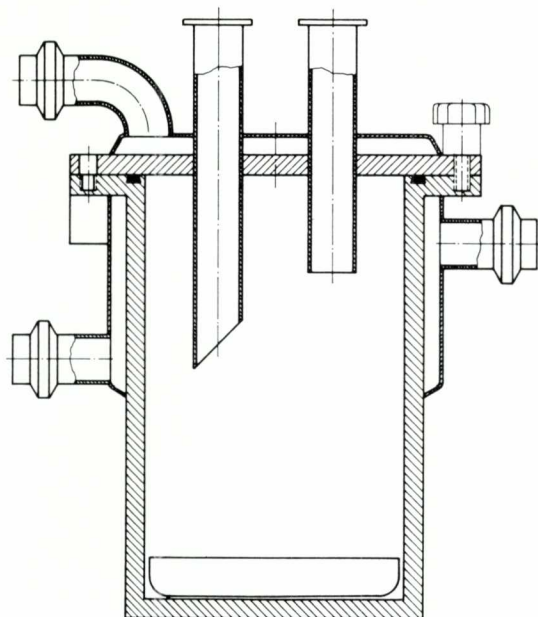


Figura 6

merització és duta a terme a 60 °C; en aquestes condicions el catalitzador absorbeix l'acetilè i en el seu si s'esdevé la trimerització. L'alliberament del benzè produït que resta absorbit pel catalitzador, té lloc per calefacció a 200 °C, i el

4. POLACH, H. A., STIPP, J. J.; *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 18, 359 (1967).
5. TAMERS, M. A.; *Radiocarbon* 11, 396 (1969).
6. WILLIAMS, R. T.; *Radiocarbon*, 19, 1 (1977).
7. BURLEIGH, R.; *Liquid Scintillation Counting* 2, 134 (1971).

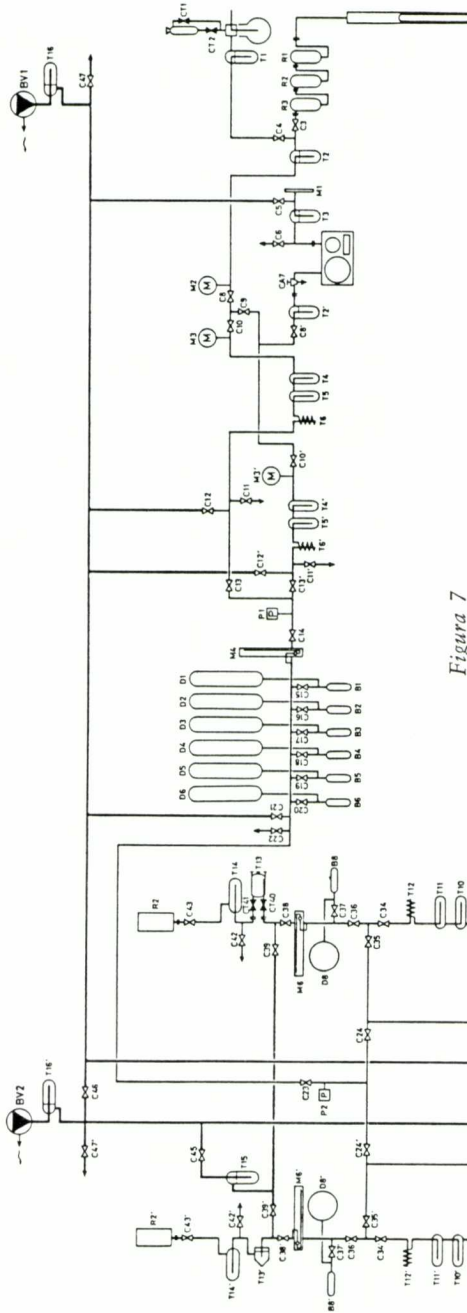


Figura 7

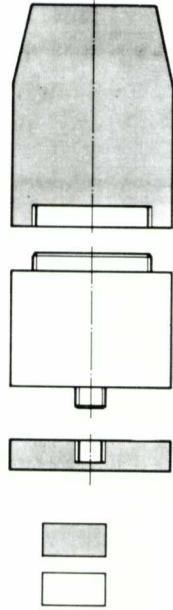


Figura 8

benzè alliberat en forma gasosa és capturat criogènicament a la trampa T destinada a aquest efecte. El benzè així obtingut és pesat, hom hi afegeix el solut centellejador i ja està preparat per al mesurament de l'activitat.^{8,9}

La figura 7 mostra l'esquema del conjunt de la instal·lació existent al Departament de Química Analítica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona. Cal destacar-hi les dues línies de buit, connectades a sengles bombes rotatives de dues etapes (BV_1 i BV_2), que permeten l'evacuació de les diverses parts de la instal·lació, i la duplicació del sistema de síntesi del benzè a partir del CO_2 amb la finalitat de poder dur a terme dues síntesis alhora.

Mesurament de l'activitat del benzè per centelleig líquid

El contingut relativament baix de radiocarboni natural obliga a treballar en unes condicions força acurades si hom vol obtenir una bona exactitud i precisió en el mesurament de l'activitat. El principal factor que s'oposa a l'assoliment d'una bona precisió i exactitud és el soroll de fons. Un cop escollit el comptador i la seva ubicació, l'única possibilitat d'incidir sobre aquest paràmetre és l'elecció del tipus de vial destinat a contenir el centellejador. El comptador de centelleig líquid utilitzat pel laboratori és un RACKBETA 1217-052 de la marca LKB-WALLAC especialment optimitzat per al mesurament de baixes activitats de radiocarboni, ubicat al soterrani de la Facultat de Química per tal de disminuir l'efecte de la radiació còsmica sobre el soroll de fons.

Han estat assajats dos tipus de vials: els convencionals de vidre amb baix contingut de K-40 i els de tefló-coure, la constitució dels quals mostrem a la figura 8.

Aquests vials consten d'un cos de tefló, destinat a contenir el centellejador, i d'una coberta i base de coure. La figura 8 mostra l'espectre del soroll de fons en vials de vidre (corba superior) i l'espectre del soroll de fons en vials de tefló-coure (corba inferior) amb PPO i dMe-POPOP com a soluts centellejadors, i hom pot observar-hi la seva dràstica disminució amb vials de tefló-coure a causa de l'absència de K-40 en els materials que el constitueixen i a causa de la protecció suplementària contra el soroll de fons d'origen còsmic que suposa el seu embolcall de coure.¹⁰

Una vegada triat el tipus de vial, cal procedir a l'optimització de les condicions de comptatge i de les condicions instrumentals. Amb aquesta finalitat, hom ha estudiat l'efecte dels paràmetres següents:

8. NOAKES, J. R. i col·lab. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 797 (1963).

9. VON PIETIG, F., SCHARPENSEEL, H. W.; *Atomproxis* 12, 95 (1966).

10. POLACH, H., *et al.* *Advances in Scintillation Counting*. Edited by S. A. McQuarrie, C. Ediss and L. I. Wiele. University of Alberta, Edmonton. Alberta. Canadà, 1983.

Natura de la solució centellejadora
 Volum de la solució centellejadora
 Amplada de la finestra de comptatge
 Situació de la finestra de comptatge.

La taula 1 mostra la compilació dels resultats de l'estudi i presenta el factor de mèrit corresponent a la finestra òptima de comptatge i l'eficiència corresponent a les diverses solucions centellejadores i als diferents volums. Hom pot observar-hi que el Bu-PBD és el solut que produeix el màxim factor de mèrit més elevat i la màxima eficiència de comptatge, per la qual cosa ha estat adoptat com a solut centellejador el Bu-PBD dissolt en benzè al 0,5 %. Hom pot apreciar-hi també que l'augment de volum provoca una disminució del factor de mèrit a causa de l'augment del soroll de fons, d'on deduïm la conveniència de no practicar dilucions excessives sobre el benzè obtingut.

Com que l'objecte del laboratori descrit és el mesurament de baixes activitats de radiocarboni en materials de diferent natura, i això és independent del seu origen, el laboratori és aplicat també a la datació per radiocarboni de materials arqueològics.

Taula 1

Centellejador	Volum	Factor de Mèrit màxim	Eficiència
Bu-PBD	7 ml	1.379	73,2
Instagel	7 ml	1.546	68,9
PPO	7 ml	1.419	59,3
PPO/dMe-POPOP	7 ml	1.170	54,0
Bu-PBD	3 ml	2.955	72,5
Instagel	3 ml	2.892	66,7
PPO	3 ml	2.461	59,3
PPO/dMe-POPOP	3 ml	2.246	54,6