

*G. D'Agostino<sup>(1)</sup>, D. Dondi<sup>(2)</sup>, S. Lazzaroni<sup>(1)</sup>, M. Pimpinella<sup>(3)</sup>*

**Attività preliminari per la caratterizzazione in termini di dose  
assorbita in acqua di una sorgente di radiazioni gamma del <sup>60</sup>Co**

T.R. 6/2016

Febbraio 2016

I.N.RI.M. TECHNICAL REPORT

(1) Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica (INRIM), Pavia

(2) Dipartimento di Chimica, Università di Pavia

(3) Istituto Nazionale di Metrologia delle Radiazioni Ionizzanti (ENEA-INMRI), C.R. Casaccia, Roma

**Abstract:** This report describes preliminary activities aimed at the preparation, irradiation and reading of the Fricke dosimeters and at the first determination of the dose rate in water of the  $^{60}\text{Co}$  gamma source installed at the Laboratorio Energia Nucleare Applicata of the University of Pavia. The dose rate measured the 26<sup>th</sup>, March 2015 is  $R = 0.03995 \text{ Gy s}^{-1}$  with a type A standard uncertainty of  $0.00010 \text{ Gy s}^{-1}$ . Although the result is not traceable to the national standard of dose, it is useful to adjust the exposure times for the next experiments.

**Estratto:** Si descrivono le attività preliminari finalizzate alla messa a punto delle tecniche di preparazione, irraggiamento e lettura dei dosimetri a soluzione acquosa di solfato ferroso e ad una prima valutazione del rateo di dose assorbito in acqua della sorgente di radiazioni gamma del  $^{60}\text{Co}$  installata presso il Laboratorio Energia Nucleare Applicata dell'Università degli Studi di Pavia. Il rateo di dose ottenuto, misurato il 26/03/2015, è pari a  $R = 0.03995 \text{ Gy s}^{-1}$  con una incertezza di tipo di categoria A di  $0.00010 \text{ Gy s}^{-1}$ . Sebbene questo risultato non sia riferito al campione nazionale di dose, esso consente l'ottimizzazione dei tempi di irraggiamento per le misurazioni successive.

## Indice

1.	Introduzione.....	3
2.	Attività sperimentale.....	4
	2.1 Irraggiamento dei dosimetri con radiazione gamma del $^{60}\text{Co}$ della sorgente LENA e lettura di assorbanza.....	4
	2.2 Analisi dei dati sperimentali e valutazione dell'incertezza di misura .....	6
3.	Conclusioni .....	9
	Riferimenti	

## 1. Introduzione

L'attività oggetto del presente rapporto tecnico si è svolta nell'ambito del progetto PRIN 2010-2011 "Sviluppo e applicazione di nuovi materiali dosimetrici per radiazioni ionizzanti" (prot. 2010SNALEM\_005) e fa riferimento al contratto di servizio tecnico-scientifico stipulato tra l'Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica (INRIM) e l'Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA). Responsabili del contratto sono: per l'INRIM l'Ing. Giancarlo D'Agostino e per l'ENEA la Dott.ssa Maria Pimpinella.

L'allegato tecnico al sopracitato contratto specifica che l'attività del servizio-tecnico scientifico è finalizzato ad assicurare la riferibilità metrologica ai campioni nazionali delle misurazioni di dose assorbita eseguite nell'ambito del progetto PRIN e individua come obiettivi intermedi i seguenti punti:

1. Determinazione della curva di taratura dei dosimetri a gel in termini di dose assorbita in acqua;
2. Taratura in termini di dose assorbita in acqua con radiazione gamma del  $^{60}\text{Co}$  di un complesso di misura;
3. Analisi dei dati sperimentali e valutazione dell'incertezza di misura.

In accordo con il responsabile INRIM l'obiettivo al punto 1 è stato modificato nella fase attuativa del contratto di servizio tecnico-scientifico. Tale modifica si è resa necessaria in quanto al momento della pianificazione dell'attività sperimentale i dosimetri a gel sviluppati nel progetto non avevano ancora raggiunto caratteristiche metrologiche tali da giustificare la determinazione della curva di taratura riferita al campione nazionale. Nel contempo è stato ritenuto utile caratterizzare in termini di rateo di dose assorbita in acqua, con riferibilità al corrispondente campione nazionale, una sorgente di radiazioni gamma del  $^{60}\text{Co}$  (denominata qui di seguito "sorgente LENA") installata presso il Laboratorio Energia Nucleare Applicata dell'Università degli Studi di Pavia. Infatti, tale sorgente, una volta caratterizzata, permetterà di effettuare irraggiamenti con valori di dose assorbita in acqua riferibili al campione nazionale.

Come complesso di misura di cui al punto 2 è stato scelto un sistema dosimetrico a soluzione acquosa di solfato ferroso. Va precisato che la soluzione dosimetrica è dello stesso tipo di quella utilizzata per la ben nota dosimetria Fricke, ma la taratura in termini di dose assorbita in acqua per confronto con il campione primario dell'ENEA rende le misurazioni riferibili al sistema internazionale dei campioni di dose assorbita in acqua (confronto chiave BIPM-RI(I)-K4, dati disponibili nel database BIPM, [1] [http://kcdb.bipm.org/appendixB/KCDB\\_ApB\\_search.asp](http://kcdb.bipm.org/appendixB/KCDB_ApB_search.asp)). Nell'ambito del servizio tecnico-scientifico oggetto di questo rapporto, il sistema dosimetrico tarato è utilizzato per la misurazione del rateo di dose erogato dalla sorgente LENA citata sopra.

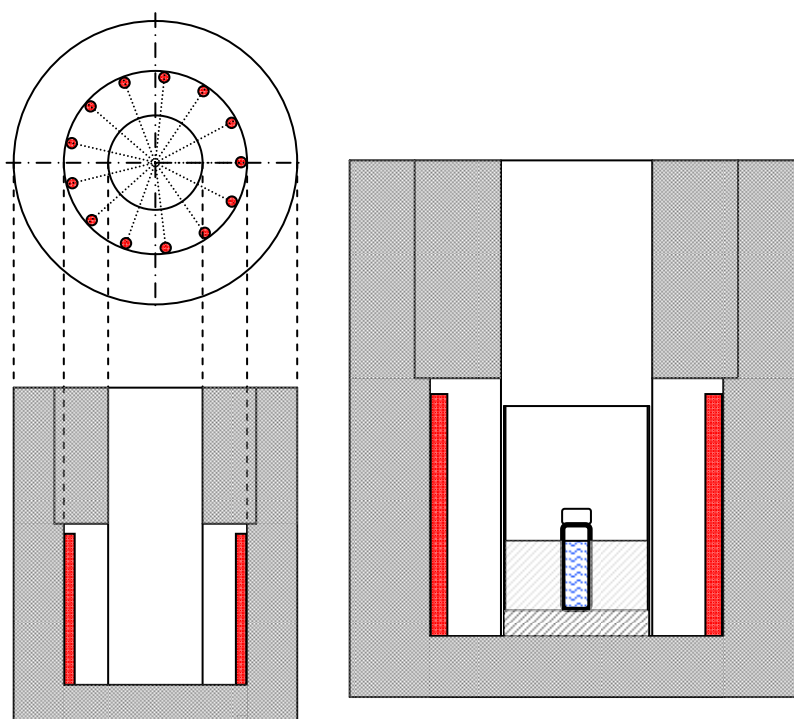
In questo primo rapporto si descrivono le attività preliminari finalizzate alla messa a punto delle tecniche di preparazione, irraggiamento e lettura dei dosimetri a soluzione acquosa di solfato ferroso e ad una prima valutazione del rateo di dose erogato dalla "sorgente LENA" utilizzando i dati di letteratura per la dosimetria Fricke (nello specifico il coefficiente di assorbimento molare lineare,  $\varepsilon$ , e la resa radiolitica,  $G$ , dello ione  $\text{Fe}^{3+}$ ). Il rateo di dose ottenuto, sebbene non riferito al campione nazionale, permetterà l'ottimizzazione dei tempi di irraggiamento per le misurazioni successive.

## 2. Attività sperimentale

### 2.1 Irraggiamento dei dosimetri con radiazione gamma del $^{60}\text{Co}$ della sorgente LENA e letture di assorbanza

La sorgente LENA è costituita da una cella posizionata a 4 m di profondità collegata alla superficie attraverso un tubo di diametro 100 mm. La cella è costituita da 13 barre di Co disposte a raggiera rispetto all'asse del tubo e contenute in una struttura in piombo (figura 1).

I campioni da irraggiare vengono collocati in un contenitore cilindrico di alluminio che viene calato manualmente all'interno del tubo mediante una carrucola. L'esposizione dei campioni all'irraggiamento durante la messa in posizione del contenitore di alluminio è parzialmente limitata da uno schermo in piombo con diametro pari al diametro del tubo.



**Figura 1.** Sorgente LENA e posizionamento della fiala (in rosso le barre di Co)

La soluzione acquosa di solfato ferroso (soluzione Fricke) utilizzata è stata preparata sciogliendo solfato ferroso ammonico esaidrato,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , in acqua. Successivamente, è stato aggiunto acido solforico diluito e cloruro di sodio per ottenere circa 1 L di soluzione con  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  di  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  di  $\text{NaCl}$  e  $0.4 \text{ mol L}^{-1}$  di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [2]. La purezza del solfato ferroso ammonico è di circa 99%; l'acido solforico e il cloruro di sodio sono per reagenti e l'acqua usata per la diluizione è ultrapura (Milli-Q). Non sono stati seguiti particolari protocolli di pulizia della vetreria ad eccezione di consecutivi risciacqui con acqua ultrapura.

Per l'irraggiamento sono state utilizzate fiale da 10 mL, diametro esterno 19 mm, diametro interno 15 mm in pirex munite di un tappo rivestito in Teflon. L'altezza di un volume di liquido pari a 10 mL corrisponde a circa 45 mm. Prima dell'utilizzo, le fiale sono state (i) riempite con la soluzione, (ii) irraggiate con una dose di circa 500 Gy e (iii) risciacquate. La temperatura della soluzione durante l'irraggiamento è stata valutata di  $20.3 \text{ }^\circ\text{C}$  inserendo una termocoppia nella soluzione di una fiala dopo la sua estrazione dalla cella.

Sono state riempite 5 fiale e, sulla base di un valore nominale di rateo di dose pari a  $200 \text{ Gy h}^{-1}$ , sono state irraggiate in successione per ottenere 5 punti equamente distribuiti in un intervallo di dose nominale che va da circa 25 Gy a 250 Gy. L'irraggiamento è stato effettuato il 26/03/2015. I tempi di esposizione alla radiazione (intesi come tempi di dimora nella cella) sono stati 450 s, 1440 s, 2430 s, 3420 s e 4410 s; le corrispondenti soluzioni sono qui di seguito nominate "25", "80", "135", "190" e "245".

La singola fiala è stata collocata all'interno di un cilindro in plexiglass a sua volta inserito nel contenitore di alluminio utilizzato per la messa in posizione dei campioni. L'altezza del plexiglass corrisponde approssimativamente all'altezza della soluzione Fricke nella fiala (figura 1). Lo spessore della base del contenitore in alluminio è di 17 mm.

Le acquisizioni degli spettri UV-vis delle soluzioni sono stati registrati lo stesso giorno dell'irraggiamento con uno spettrofotometro a singolo fascio (Helwett Packard, modello 8452A, a diodo, lunghezza d'onda da 190 nm a 820 nm, risoluzione 2 nm). È stata utilizzata una cuvetta in quarzo con una lunghezza di cammino ottico di 10 mm.

La temperatura media della soluzione durante l'acquisizione degli spettri,  $22.1 \text{ }^\circ\text{C}$ , è stata valutata misurando la temperatura dell'acqua di un contenitore in prossimità dello spettrofotometro.

La sequenza delle misure spettrofotometriche è indicata nella tabella 1. Si riporta la lettura di assorbanza per unità di cammino ottico,  $A$ , (per brevità definita assorbanza) in funzione del campione di soluzione misurata. Qui e nel resto del testo i valori di  $A$  sono riferiti alla lunghezza d'onda 304 nm, essendo la variazione di assorbanza della soluzione a 304 nm dovuta all'irraggiamento la quantità di interesse dosimetrico. Gli spettri sono stati acquisiti riempiendo la cuvetta con 3 mL di soluzione in modo da poter effettuare per ogni fiala irraggiata almeno due letture indipendenti.

In tabella 1 ogni lettura è identificata con un numero progressivo (prima colonna) e un codice del tipo "*nome\_spettro numero\_d'ordine\_lettura*" (seconda colonna). Il nome spettro "UV CU" è riferito allo spettro registrato con la cuvetta vuota; il nome spettro "UV H<sub>2</sub>O" è riferito allo spettro registrato per l'acqua ultrapura; il nome spettro "UV 0" è riferito allo spettro registrato per la soluzione non irraggiata e il nome spettro "UV  $n$ " è riferito allo spettro registrato per la soluzione irraggiata prelevata dalla fiala denominata " $n$ ". Per ogni tipologia di spettro (identificata dal *nome\_spettro*) viene riportato il proprio *numero\_d'ordine\_lettura* (p.es. la sigla UV H<sub>2</sub>O 3 indica la terza acquisizione di spettro con acqua ultrapura).

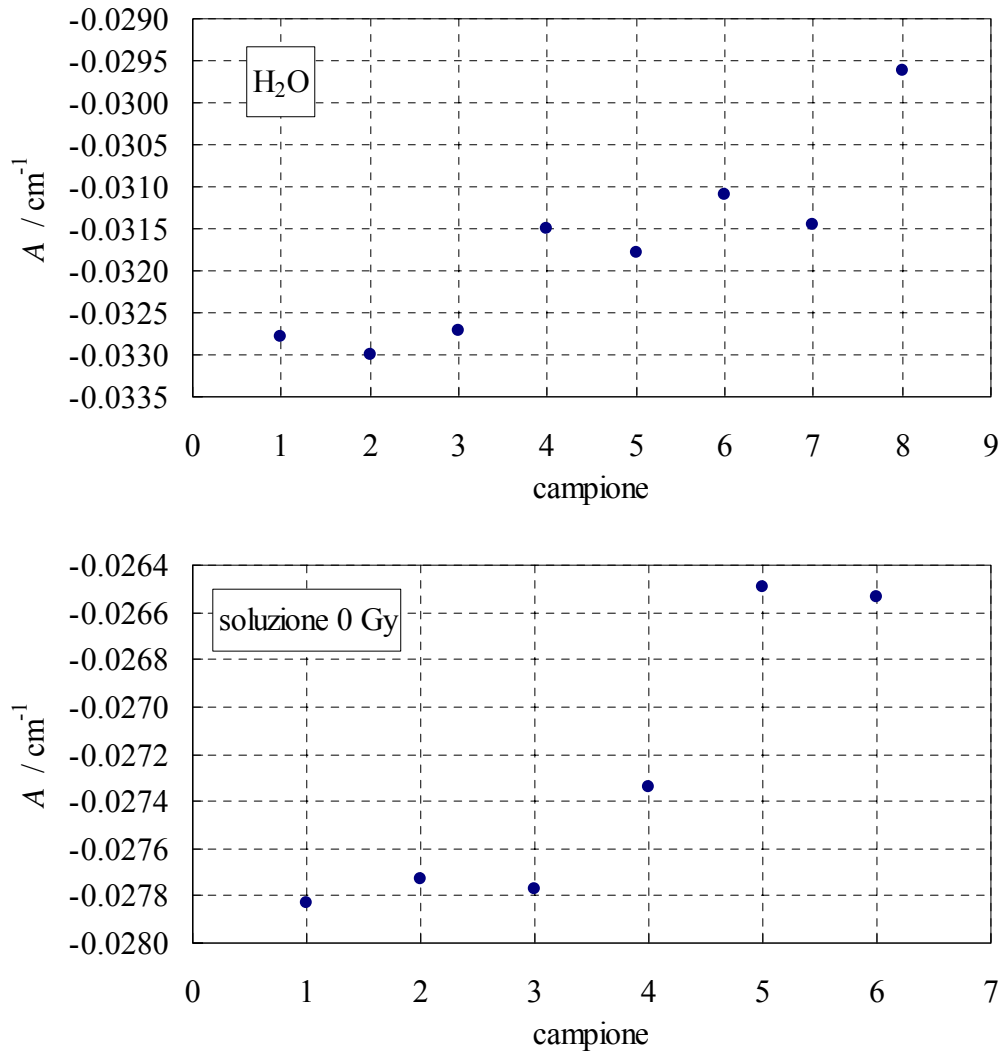
Le acquisizioni con cuvetta vuota sono state utilizzate come controllo dello zero del sistema di lettura. Le acquisizioni con acqua ultrapura sono state utilizzate per monitorare la stabilità del sistema di lettura durante la sessione di misura. Per quanto riguarda la soluzione non irraggiata è stata utilizzata la soluzione madre e sono stati acquisiti 3 spettri all'inizio e alla fine della sessione di misura (UV 0 1÷3 e UV 0 4÷6). Per quanto riguarda la soluzione Fricke irraggiata sono stati acquisiti due spettri per ogni fila prelevando due campioni di soluzione. Unica eccezione la fiala "245" per la quale sono stati acquisiti 3 spettri. In caso di cambio del liquido di misura, la cuvetta è stata condizionata con il nuovo liquido (acqua ultrapura o soluzione).

n.	Spettro	soluzione	A (304 nm) / cm <sup>-1</sup>
1	UV CU 1	-	0.0000305
2	UV H <sub>2</sub> O 1	-	-0.0327759
3	UV 0 1	0	-0.0278320
4	UV 0 2	0	-0.0277252
5	UV 0 3	0	-0.0277710
6	UV H <sub>2</sub> O 2	-	-0.0330048
7	UV 25 1	25	0.0369263
8	UV 25 2	25	0.0385590
9	UV H <sub>2</sub> O 3	-	-0.0327148
10	UV 80 1	80	0.1770020
11	UV 80 2	80	0.1776276
12	UV H <sub>2</sub> O 4	-	-0.0315094
13	UV 135 1	135	0.3183746
14	UV 135 2	135	0.3180542
15	UV H <sub>2</sub> O 5	-	-0.0317841
16	UV 190 1	190	0.4562836
17	UV 190 2	190	0.4571228
18	UV H <sub>2</sub> O 6	-	-0.0310974
19	UV 245 1	245	0.5914612
20	UV 245 2	245	0.5941925
21	UV 245 3	245	0.5945892
22	UV H <sub>2</sub> O 7	-	-0.0314484
23	UV 0 4	0	-0.0273438
24	UV 0 5	0	-0.0264893
25	UV 0 6	0	-0.0265350
26	UV H <sub>2</sub> O 8	-	-0.0296173
27	UV CU 2	-	0.0000000

**Tabella 1.** Sequenza delle misure UV-vis e valore dell'assorbanza per unità di cammino ottico alla lunghezza d'onda di 304 nm.

## 2.2 Analisi dei dati sperimentali e valutazione dell'incertezza di misura

I grafici di figura 2 mostrano i valori di A registrati con l'acqua ultrapura (spettri n. 2, 6, 9, 12, 15, 18, 22 e 26) e con la soluzione non irraggiata (spettri 3, 4, 5, 23, 24, 25). I dati mostrano un graduale incremento del valore di lettura dell'assorbanza dell'acqua ultrapura che porta ad un incremento complessivo di circa 0.0035 cm<sup>-1</sup> del valore di A a fine sessione di misura rispetto al valore iniziale. Un incremento si osserva anche per il valore di lettura dell'assorbanza della soluzione non irraggiata che varia di circa 0.0013 cm<sup>-1</sup>. Anche se le variazioni delle letture di assorbanza dell'acqua e della soluzione non irraggiata non sono uguali i due grafici permettono di individuare il verificarsi di un evento di disturbo nelle letture di assorbanza tra le letture 5 e 6 della soluzione non irraggiata. Questi risultati indicano che il monitoraggio della stabilità del sistema di lettura mediante acquisizione dello spettro dell'acqua ultrapura è efficace nell'individuare momenti di criticità, come il verificarsi di una anomala deriva strumentale o dell'inquinamento della soluzione, e permette di tenerne conto nella successiva elaborazione dei dati.



**Figura 2.** Variazioni di assorbanza relative alle misure effettuate con l'acqua ultrapura e con la soluzione di Fricke non irraggiata

La dose misurata dalla soluzione è calcolata in funzione dell'assorbanza netta,  $\Delta A$ , (valore di  $A$  della soluzione irraggiata meno il valore medio di  $A$  misurato con la soluzione non irraggiata) utilizzando la seguente formula:

$$D = \frac{\Delta A}{\varepsilon_{25} [1 + \alpha_{\varepsilon} (T_{\text{mis}} - T_0)] G_{25} [1 + \alpha_G (T_{\text{irr}} - T_0)] \rho}, \quad (1)$$

dove  $\varepsilon_{25} = 219 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$  è il coefficiente di assorbimento molare lineare del  $\text{Fe}^{3+}$  alla temperatura di riferimento  $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_{\varepsilon} = 0.0069 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  è il coefficiente di correzione di  $\varepsilon$ ,  $G_{25} = 1.61 \times 10^{-6} \text{ mol J}^{-1}$  è la resa radiolitica del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $t_0$ ,  $\alpha_G = 0.0015 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  è il coefficiente di correzione di  $G$ ,  $T_{\text{mis}}$  è la temperatura della soluzione durante l'acquisizione dello spettro UV-vis,  $T_{\text{irr}}$  è la temperatura della soluzione durante l'irraggiamento e  $\rho = 1024 \text{ kg m}^{-3}$  è la densità della soluzione [2].

Sulla base dei dati sperimentali registrati si riportano in tabella 2 i tempi di irraggiamento, i valori netti di assorbanza misurati e le dosi calcolate con l'equazione 1.



$t_{\text{irr}} / \text{s}$	$\Delta A / \text{cm}^{-1}$	$D / \text{Gy}$
450	0.0642	18.28
450	0.0658	18.74
1440	0.2043	58.15
1440	0.2049	58.32
2430	0.3457	98.38
2430	0.3453	98.29
3420	0.4836	137.64
3420	0.4844	137.88
4410	0.6187	176.11
4410	0.6215	176.89

**Tabella 2.** Assorbanza netta,  $\Delta A$ , e valori di dose assorbita nella soluzione dosimetrica,  $D$ , ottenuti con diversi tempi di irraggiamento

Nell'ipotesi di una risposta lineare, la dipendenza della dose misurata  $D$  rispetto a  $t_{\text{irr}}$  è

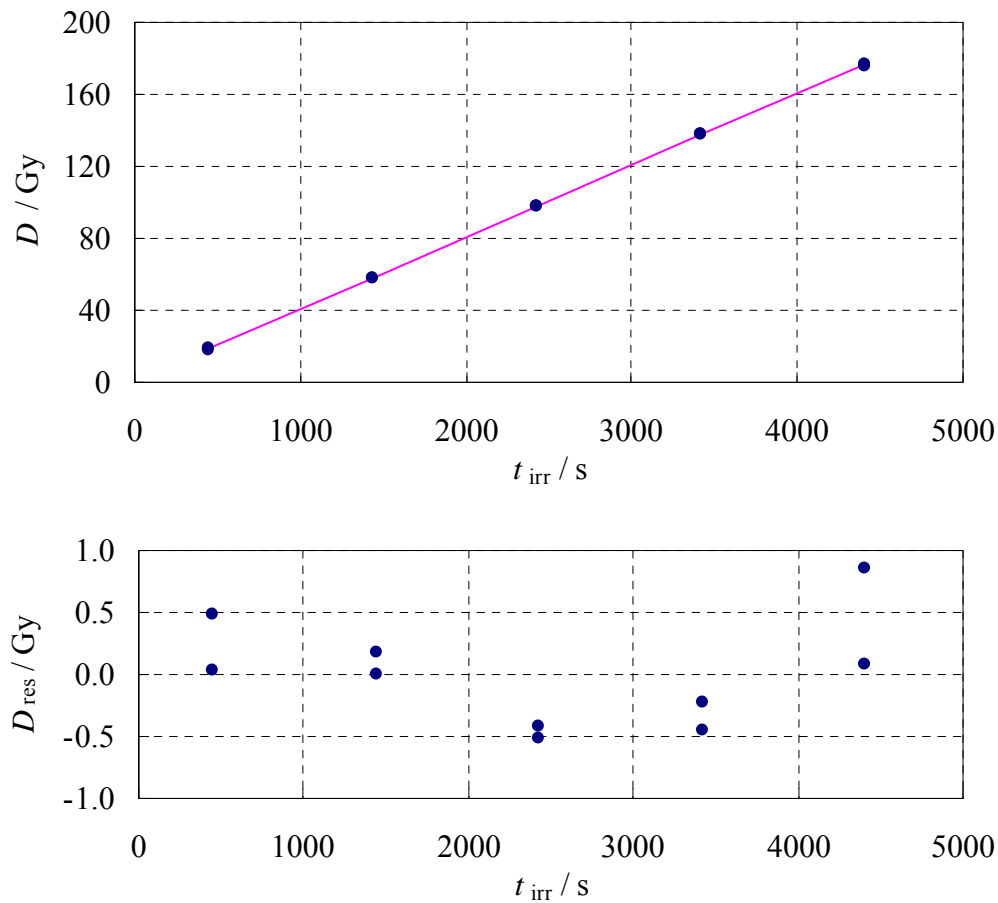
$$D = R t_{\text{irr}} + D_0, \quad (2)$$

dove  $R$  è il rateo di dose della sorgente e  $D_0$  è un offset di dose che rappresenta la dose impartita ai dosimetri durante i transienti OFF/ON e ON/OFF dell'irraggiamento (la condizione ON è da intendersi come irraggiamento con rateo di dose costante). In generale, l'offset di dose è tenuto in conto con una traslazione dei valori nominali del tempo di irraggiamento.

I valori di  $R$  e di  $D_0$  si ottengono aggiustando il modello 2 ai valori di  $D$  in funzione dei  $t_{\text{irr}}$  riportati in tabella 2 in un algoritmo ai minimi quadrati. In particolare, risulta  $R = (0.03995 \pm 0.00010) \text{ Gy s}^{-1}$  e  $D_0 = (0.79 \pm 0.29) \text{ Gy}$  (incertezze con fattore di copertura 1) mentre lo scarto tipo dei residui è pari a 0.44 Gy.

I dati, il modello aggiustato e i residui sono riportati nei grafici di figura 3.

Si precisa che il valore di  $R$  riportato sopra non è riferibile al campione nazionale di dose assorbita in acqua. In aggiunta, la valutazione dell'incertezza include solo la variabilità dei sperimentali (componente di tipo A) in quanto non è stato ritenuto necessario un completo bilancio delle incertezze in questa prima fase dell'attività sperimentale. Si nota che i maggiori contributi di incertezza di tipo B ( $\sim 2\%$ ) sono dovuti all'uso di valori di letteratura per i parametri  $\epsilon_{25}$  e  $G_{25}$  e alla taratura dello spettrofotometro per le misure di assorbanza.



**Figura 3.** Dose assorbita dalla soluzione Fricke in funzione del tempo di irraggiamento e residui nell'ipotesi di una risposta lineare

### 3. Conclusioni

La misura del rateo di dose della sorgente LENA è stata effettuata mediante un sistema dosimetrico Fricke con misura spettrofotometrica dell'assorbanza a 304 nm dell'acqua ultrapura, della soluzione dosimetrica non irraggiata e irraggiata con diversi tempi di irraggiamento.

Sono state determinate le dosi assorbite dalla soluzione a solfato ferroso relative a 5 irraggiamenti eseguiti con tempi tali da coprire un intervallo di dose nominale da 25 Gy a 250 Gy. Il rateo di dose misurato il 26/03/2015 è pari a  $R = 0.03995 \text{ Gy s}^{-1}$  con una incertezza tipo di categoria A di  $0.00010 \text{ Gy s}^{-1}$ .

Obiettivo di questa prima fase è stato mettere a punto la tecnica di preparazione, irraggiamento e lettura della soluzione a solfato ferroso e ottenere una valutazione preliminare del valore del rateo di dose erogato dalla sorgente LENA utile per stabilire i tempi di irraggiamento da utilizzare nella seconda fase dell'attività sperimentale. Pertanto non è stato considerato necessario assicurare la riferibilità metrologica della misurazione e effettuare un completo bilancio delle incertezze per la determinazione del rateo di dose.

## Riferimenti

[1] Dati confronto chiave BIPM-RI(I)-K4, [http://kcdb.bipm.org/appendixB/KCDB\\_ApB\\_search.asp](http://kcdb.bipm.org/appendixB/KCDB_ApB_search.asp)

[2] Standard Practice for Using the Fricke Reference-Standard Dosimetry System, ASTM International E 1026-04<sup>e1</sup>