

RAPPORTO UNIPAV/DIPCHIM 92/2  
PER IL CISE, via Reggio Emilia,34  
20134 SEGRATE (MILANO)

ANALISI CHIMICHE MEDIANTE ATTIVAZIONE NEUTRONICA SU  
MATERIALE PROVENIENTE DALLA CENTRALE ELETTRONUCLEARE "ENRICO  
FERMI" DI TRINO VERCELLESE (VC).

dott. Massimo ODDONE

Gennaio 1992

## ANALISI PER ATTIVAZIONE NEUTRONICA SU MATERIALE DELLA CENTRALE ELETTRONUCLEARE "ENRICO FERMI".

### PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

A) 4 campioni di materiale metallico denominati:

- - CTR1 Rivestimento del vessel
- - CTR2 Mantello del vessel
- - CTR3 Bulloni del vessel
- - CTR4 Ferro dell'armatura

sono stati campionati mediante trapanatura e puliti con alcool e successivamente asciugati con aria compressa. I campioni sono stati conservati in contenitori di polietilene. Aliquote da 200-300 mg sono state sottoposte ad analisi per attivazione neutronica strumentale.

B) 1 campione di cemento denominato CTR5, fornito sotto forma di polvere.

Aliquote da 300-400 mg sono state sottoposte ad analisi per attivazione neutronica sia strumentale che distruttiva.

Come materiale di riferimento si usò una soluzione nitrica di tutti gli elementi determinati nel presente rapporto, preparandola usando dei sali puri, aliquote di questa soluzione sono state prelevate e sono state fatte adsorbire su polvere di silice, una soluzione nitrica contenente solo gli elementi delle terre rare, degli standard di acciaio forniti dal National Institute Standards & Technology (SRM 348a e 345 High Alloy Steel) e uno standard di ceneri SRM-1633 Fly Ash fornito dallo stesso ente.

### IRRAGGIAMENTO E DECADIMENTO

Gli irraggiamenti sono stati effettuati nel reattore TRIGA MARK II del L.E.N.A. dell'Università di Pavia. L'irraggiamento durò 12 ore ad un flusso neutronico termico di  $1 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Al termine dell'irraggiamento i campioni ed il materiale di riferimento sono stati lasciati decadere per 3 giorni e prima di essere sottoposti a spettrometria gamma diretta ad eccezione dei campioni di cemento, che sono stati processati.

Un secondo irraggiamento è stato fatto ad un flusso neutronico termico di  $2 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , per un tempo di 2 minuti, i campioni di cemento ed il materiale standard sono stati lasciati decadere per 30 minuti, prima di essere sottoposti alla misura della radioattività indotta.

### PROCEDURA RADIOCHIMICA PER LA DETERMINAZIONE DELLE TERRE RARE

Ai campioni di cemento ed alla soluzione di riferimento delle terre rare, trasferiti in crogiolo di Ni, si aggiungono come "carrier", quantità note di Sc, Ce, Eu ed Yb.

Dopo l'aggiunta di Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 g) e NaOH (0.5 g), si è proceduto alla fusione graduale, che è durata 2 ore a 600 °C.

La massa fusa è stata lasciata raffreddare per 1/2 ora e poi lisciviata con H<sub>2</sub>O distillata in modo da solubilizzare i silicati che si sono formati. Dopo centrifugazione, il residuo è stato sciolto in HCl 8M.

Alla soluzione è stata aggiunta una soluzione NH<sub>4</sub>HF 3M e 1 mL di soluzione carrier di La<sup>+3</sup> (5 mg/L): quest'ultima viene aggiunta per favorire la precipitazione dei fluoruri degli elementi delle terre rare.

I fluoruri sono stati centrifugati, ridisciolti con una soluzione satura di H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e HNO<sub>3</sub> 6M. La loro precipitazione viene ripetuta con le stesse modalità, ma senza l'aggiunta del "carrier" di La<sup>+3</sup>.

I fluoruri sono nuovamente disciolti e portati a un volume finale di 25 mL un'aliquota di 21 mL è sottoposta alla misura della radioattività indotta. La restante porzione (4 mL) è stata irraggiata con un'aliquota nota della soluzione di riferimento degli elementi delle terre rare e la soluzione "carrier" di La, per la determinazione di Pr, Nd, Dy e Er e la valutazione della resa chimica.

I dati sono riportati in tabella 5.

## MISURA DELLA RADIOATTIVITA' INDOTTA

L'attività gamma è stata misurata con un cristallo Ge iperpuro ad elevata risoluzione, collegato ad un multicanale ADCAM 100 (Ortec EG&G) e ad un personal computer.

Il primo conteggio della durata di 3600 secondi stato effettuato dopo 3 giorni dalla fine dell'irraggiamento e si sono determinati As, Cu, Au, La, Nd, Sm, Mo, U e K.

Il conteggio stato ripetuto dopo 6 e 12 giorni dalla fine dell'irraggiamento, per la durata di 7200 secondi e sono stati determinati Ag, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Gd, Hf, Ta, W, Ir, Os, Pt, Sn, Sb, Tb, Ho, Yb, Lu, Ni, Zn, Se, Rb, Sc, Zr e Th.

Alcuni dati nucleari degli elementi sono riportati in Tabella 1.

I tempi di decadimento, di conteggio e l'energia gamma utilizzata sono stati scelti in modo tale da ridurre al minimo le interferenze.

La valutazione dell'accuratezza stata fatta mediante il confronto dei dati ottenuti per i campioni standard di riferimento NIST-SRM 345, 348a e NIST-SRM 1633 con i dati esistenti in letteratura.

In generale esiste un buon accordo, senza grandi discrepanze, come si può notare in Tabella 2 e 3.

I dati ottenuti nei campioni sono riportati nelle Tabelle 4 e 5.

Tabella 1 - Dati nucleari degli elementi determinati

Elemento	Semivita del radionuclide prodotto	Energia delle radiazioni $\gamma$ emesse (KeV)
Ag	Ag-110m 253.0 g	658(100)
As	As-76 17.5 g	556(100)
Au	Au-198 2.7 g	411(100)
Ba	Ba-131 11.5 g	216(100)
Ce	Ce-141 33.0 g	141(100)
Co	Co-60 5.2 a	1173(100), 1332(90)
Cr	Cr-51 27.7 g	320(100)
Cs	Cs-134 2.1 a	795(90)
Cu	Cu-64 12.8 ore	1346(100)
Dy	Dy-165 2.4 ore	95(100)
Eu	Eu-152 13.3 a	344(100)
Er	Er-171 7.8 ore	308(100)
Fe	Fe-59 45.1 g	1099(100), 1292(90)
Gd	Gd-153 236.0 g	98(100)
K	K-42 12.5 ore	1524(100)
Hf	Hf-181 44.6 g	482(100)
Ho	Ho-166m 30.0 a	184(100)
Ir	Ir-192 74.4 g	468(65), 1495(100)
La	La-140 1.7 g	1594(100)
Lu	Lu-177 6.8 g	208(100)
Mo	Tc-99m 6.0 g	141(100)
Nd	Nd-147 11.1 g	92(100)
Ni	Co-58 71.3 g	810(100)
Os	Os-191 14.6 g	129(100)
Pr	Pr-142 19.2 ore	1576(100)
Pt	Au-199 3.15 g	158(100)
Rb	Rb-86 18.6 g	1077(100)
Sb	Sb-124 60.2 g	1692(51)
Sc	Sc-46 83.9 g	888(100), 1120(90)
Se	Se-75 121.0 g	136(100)
Sm	Sm-153 1.9 g	103(100)
Sn	Sn-117m 14.0 g	158(100)
Ta	Ta-182 115.1 g	1221(100)
Tb	Tb-160 73.0 g	879(100)
Th	Pa-233 27.0 g	311(100)
W	W-181 45.0 g	152(100)
Yb	Yb-169 32.6 g	198(85)
U	Np-239 2.35 ore	277(85)
Zn	Zn-65 245.0 g	1115(100)
Zr	Zr-95 64.0 g	724(100), 756(80)

Tabella 2 - Valutazione dell'accuratezza (ppm) nel materiale di riferimento standard.

Elemento	SRM-345		SRM-348a	
	Trovato	Letteratura	Trovato	Letteratura
Cu	34220±103	34400	1409±78	1400
Co	891±24	890	1514±34	1500
Mo	1214±12	1220	11786±95	11800
Cr	177118±411	160400	148013±519	148000
Ni	43128±74	42400	233521±644	242000
Ta	21.4±0.3	20	-	-
W	-	-	69.5±0.8	70

Tabella 3 - Valutazione dell'accuratezza (ppm) nelle Fly Ash NIST-SRM 1633

Elemento	Trovato	Letteratura
As	58.3±0.8	61
Ba	3611±41	3400
Br	9.7±0.4	9.4
Ca	46224±3456	47000
Ce	156.1±0.9	154
Co	52±2	42
Cr	139.4±0.4	131
Cs	8.1±0.2	7.9
Dy	11.2±0.9	9.95
Eu	2.45±0.12	2.36
Er	8.4±0.1	8.9
Fe	63100±59	62000
Gd	12.1±0.23	11.9
Hf	7.96±0.12	7.9
Ho	2.15±0.31	1.98
La	71.4±0.2	72.5
Lu	1.62±0.03	1.84
Mo	41±2	43
Nd	64.8±0.3	64
Ni	93.7±0.9	92
Pr	9.1±0.5	9.2
Rb	137.9±1.9	126
Sb	7.67±0.56	7.8
Sc	26.5±0.09	27
Sm	12.9±0.03	13
Ta	1.71±0.03	1.64
Tb	2.32±0.05	2.44
Th	24.9±0.02	23.5
U	12.7±0.4	12.5
Zr	311.7	+
K	16543±123	16000

Tabella 4 - Contenuto degli elementi (ppm) nel materiale metallico.

Elemento	CRT1	CRT2	CRT3	CRT4
Ag(ppb)	10.72±0.22	9.21±0.12	17.61±0.10	86.03±0.17
As	119.94±0.54	286.77±0.60	305.35±0.34	913.9±0.5
Au(ppb)	2.14±0.12	1.98±0.09	2.87±0.12	2.68±0.09
Ba	<10	<10	<10	<10
Ce(ppb)	11.41±0.34	12.34±0.12	12.12±0.23	9.89±0.04
Co	614.44±0.60	91.48±0.13	134.48±1.90	185.9±0.7
Cr%	21.33±0.12	0.58±0.20	1.14±0.40	0.19±0.01
Cs	7.32±0.09	2.11±0.07	1.98±0.12	3.23±0.05
Cu	987±123	978±98	1078.00±123	911.00±45
Eu(ppb)	0.91±0.03	0.87±0.04	0.73±0.01	0.45±0.02
Fe	55.59±1.20	119.12±0.20	127.92±0.50	-
Gd	0.21±0.01	0.17±0.02	0.31±0.03	0.56±0.09
K	678±12	711±21	912.00±31	1045±67
Hf	11.89±0.03	23.45±0.09	13.21±0.06	12.45±0.13
Ho(ppb)	0.97±0.03	0.89±0.04	1.12±0.05	2.34±0.05
Ir(ppb)	20.11±0.01	32.16±0.05	45.34±0.06	64.78±0.12
La(ppb)	6.21±0.03	7.12±0.06	9.23±0.04	12.11±0.09
Lu(ppb)	1.98±0.02	1.71±0.05	2.12±0.05	3.45±0.08
Mo	21.34±0.12	32.67±0.09	26.54±0.05	45.89±0.34
Ni%	3.43±0.30	0.12±0.02	0.66±0.02	0.86±0.08
Nd(ppb)	5.91±0.03	6.23±0.04	5.34±0.09	9.65±0.05
Os(ppb)	8.75±0.09	10.23±0.08	23.89±0.12	11.23±0.07
Pt(ppb)	45.78±0.11	34.56±0.23	67.89±0.05	45.67±0.05
Rb	65.78±0.23	67.89±0.11	123.45±0.89	98.67±0.23
Sb	32.45±0.34	34.56±0.23	56.78±0.12	48.49±0.23
Sc	0.24±0.06	0.29±0.06	0.11±0.02	0.21±0.03
Se	0.19±0.03	0.21±0.04	0.09±0.01	0.25±0.04
Sm	0.28±0.04	0.31±0.05	1.09±0.34	0.99±0.04
Sn	524±10	617.00±23	789±27	911±12
Ta	23.41±0.12	21.34±0.09	34.19±0.09	54.23±0.09
Tb(ppb)	51.23±0.12	56.78±0.45	34.29±0.09	65.78±0.02
Th(ppb)	32.45±0.02	43.21±0.09	56.78±0.11	49.34±0.03
W	11.23±0.09	13.56±0.11	9.45±0.05	34.78±0.09
Yb	0.32±0.03	0.42±0.01	0.23±0.02	0.98±0.03
U	1.23±0.48	0.46±0.06	0.89±0.05	0.32±0.07
Zn	256±0.1	311±0.2	567±1	897±2
Zr%	0.34±0.02	0.56±0.03	0.67±0.01	0.98±0.04

Tabella 5 - Contenuto degli elementi (ppm) nello schermo biologico.

Elemento	CTR4
Ag(ppb)	92.00±0.34
As	11.81±0.23
Au(ppb)	213.00±0.34
Ba	123.89±0.23
Ce	28.75±0.12
Co	15.78±0.23
Cr	639.30±1.23
Cs	2.91±0.03
Cu	<1.0
Dy	2.89±0.03
Eu	1.01±0.09
Er	1.23±0.05
Fe%	0.64±0.12
Gd	2.56±0.04
K%	0.98±0.03
Hf	1.39±0.05
Ho	0.36±0.02
Ir(ppb)	98.11±0.01
La	9.90±0.04
Lu	0.20±0.03
Mo	1.23±0.09
Ni	3.54±0.05
Nd	9.74±0.03
Os(ppb)	1.75±0.09
Pr	0.34±0.02
Pt(ppb)	2.34±0.05
Rb	24.35±0.23
Sb	0.89±0.01
Sc	11.29±0.01
Se	23.45±0.11
Sm	2.21±0.02
Sn	<0.01
Ta	0.39±0.06
Tb	0.37±0.03
Th	3.61±0.09
W	1.36±0.08
Yb	1.69±0.07
U	1.62±0.09
Zn	3.12±0.11
Zr	22.09±0.03

## Bibliografia

NIST Special Publication 260 (1991)

M. Oddone, S. Meloni, N. Genova, *Inorganica Chimica Acta* 94(1984)283.