



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

## Metodologie di caratterizzazione radiologica per rifiuti contenenti radionuclidi di difficile rivelabilità

*M. Capone, N. Cherubini*

Report RdS/2012/217

METODOLOGIE DI CARATTERIZZAZIONE RADIOLOGICA PER RIFIUTI CONTENENTI RADIONUCLIDI DI DIFFICILE RIVELABILITA'

M. Capone, N. Cherubini - ENEA

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in materia nucleare

Responsabile del Progetto: Paride Meloni, ENEA



## Titolo

**Metodologie di caratterizzazione radiologica per rifiuti contenenti radionuclidi di difficile rivelabilità**

## Descrittori

**Tipologia del documento:** Rapporto Tecnico  
**Collocazione contrattuale:** Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca "Nuovo nucleare da fissione"  
**Argomenti trattati:** Caratterizzazione dei Rifiuti Radioattivi

## Sommaro

La metodologia dei Fattori di Correlazione (Scaling Factor) viene impiegata per determinare la radioattività dei radionuclidi HTMR (Hard To Measure Radionuclides) usando correlazioni fra loro e nuclidi chiave (KN, key nuclides) scelti fra i radionuclidi facili da misurare, ETM (Easy To Measure).

Lo scopo del presente lavoro è lo studio dell'applicabilità dei Fattori di Correlazione sui rifiuti radioattivi mediante valutazione sperimentale su alcuni campioni di grafite irraggiata provenienti dallo smantellamento della Centrale Elettronucleare di Latina.

Un significativo set di 15 campioni di grafite irraggiata proveniente dal moderatore del nocciolo della centrale elettronucleare di Latina, sono stati analizzati sia mediante spettrometria  $\gamma$ , per la determinazione del  $^{60}\text{Co}$  quale Key-nuclide, sia mediante analisi distruttive ICP-MS ed LSC, per la determinazione dei radionuclidi HTMR  $^{55}\text{Fe}$  e  $^{63}\text{Ni}$ . I Fattori di Correlazione ottenuti sperimentalmente risultano in accordo con quelli calcolati.

**Note:** Lavoro svolto in esecuzione della Linea Progettuale LP2 dell'Accordo di Programma ENEA MSE PAR 2011 – 2012, obiettivo E3.

**Autori:** Mauro Capone, Nadia Cherubini.

Copia n.		In carico a:				
2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	26/09/2012	NOME	M. Capone	A. Dodaro	P. Meloni
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA	REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE	

## Indice

<b>Introduzione</b> .....	<b>2</b>
<b>1 La centrale elettronucleare di Latina</b> .....	<b>3</b>
<b>2 Descrizione dei campioni.</b> .....	<b>4</b>
<b>3 Analisi di Spettrometria Gamma</b> .....	<b>6</b>
<b>4 Analisi elementale mediante Spettrometria ICP-MS</b> .....	<b>9</b>
<b>5 Liquid Scintillation Counting (LSC)</b> .....	<b>10</b>
<b>6 Analisi dei dati sperimentali</b> .....	<b>11</b>
<b>7 Risultati</b> .....	<b>13</b>
<b>8 Conclusioni</b> .....	<b>15</b>
<b>9 Riferimenti bibliografici</b> .....	<b>16</b>

## Introduzione

La metodologia degli Scaling Factor, o dei Fattori di Correlazione, rappresenta un valido ed utilissimo strumento per la determinazione dei radionuclidi di difficile rivelabilità.

Tale metodologia è basata sulla determinazione della radioattività dei radionuclidi HTMR (Hard To Measure Radionuclides) usando correlazioni fra ciascuno di loro con un nuclide chiave (KN, key nuclide) scelto fra i radionuclidi facili da misurare, ETM (Easy To Measure).

L'idea alla base del metodo è che radionuclidi aventi origine dalla medesima sorgente e caratterizzati dallo stesso comportamento chimico-fisico (speciazione, carica, solubilità, volatilità, ecc.) all'interno di un qualsiasi manufatto o rifiuto, mantengano un rapporto costante nelle loro concentrazioni finali di attività.

La correlazione tra il KN ed il radionuclide da determinare (HTMR) è calcolata attraverso metodi matematici.

Per poter disporre di un valido elenco di SF relativamente a flussi di rifiuti radioattivi generati in un determinato ambito, sia esso di smantellamento di impianti, sia solo ai fini di un inventario periodico in deposito, occorre validare statisticamente i valori ottenuti per ciascun SF relativi a coppie HTMR/KN.

Tale validazione, ampiamente descritta nella Pubblicazione IAEA No. NW-T-1.18 *"Determination and Use of Scaling Factors for Waste Characterization in Nuclear Power Plants"*, presuppone un set di determinazioni sperimentali e/o simulate mediante opportuni codici di calcolo, su un ampio numero di campioni, tali da fornire una popolazione statistica rappresentativa ai fini della stessa validazione.

Una volta che gli SF relativi ad un certo flusso di rifiuti vengono validati e confermati, il loro utilizzo permetterà di ottenere informazioni utili sull'attività dei radionuclidi HTMR.

Lo scopo della seguente annualità è determinare un numero rappresentativo di Scaling Factor su campioni provenienti da impianti elettronucleari a partire da dati sperimentali.

I campioni trattati sono campioni di Grafite Irraggiata provenienti dalla Centrale Elettronucleare di Latina: essi sono tutti riferiti ad una stessa corrente di rifiuto e sono stati prelevati da punti diversi del moderatore. Questi campioni costituiscono una valida base statistica e sufficientemente rappresentativa dei radionuclidi HTMR  $^{55}\text{Fe}$  e  $^{63}\text{Ni}$  oggetto di questo primo lavoro di validazione. Su ciascuno dei campioni sono state effettuate analisi di spettrometria  $\gamma$ , per la misura del KN  $^{60}\text{Co}$ , mentre per i due HTMR  $^{55}\text{Fe}$  e  $^{63}\text{Ni}$  sono state effettuate analisi mediante spettrometria ICP-MS e mediante Liquid Scintillation Counting (LSC) dopo adeguata preparazione del campione.

I risultati ottenuti, opportunamente elaborati, costituiscono un sufficiente set per la determinazione degli SF interessati, potendo così procedere alla necessaria trattazione statistica per la validazione dei risultati ottenuti.

## 1 La centrale elettronucleare di Latina

La centrale elettronucleare di Latina, equipaggiata con reattore della filiera a gas grafite della potenza elettrica di 210 MWe, costruita da AGIP-Nucleare S.p.A e Nuclear Power Plant Company, ha effettuato la prima criticità in data 27.12.1962 e il primo parallelo con la rete in data 12.5.1963. E' entrata in funzione quindi nel 1963 fino all'agosto del 1986, data in cui è stata fermata per manutenzione programmata.

Dall'inizio dell'esercizio l'impianto ha regolarmente funzionato con un fattore di disponibilità medio del 76% e massimo del 96%, producendo complessivamente circa 26 miliardi di kWh.

La centrale di Latina è un reattore nucleare gas-grafite del tipo Magnox ad uranio naturale, moderato a grafite e refrigerato con anidride carbonica.

Nei canali verticali del nocciolo di grafite erano collocati gli elementi di combustibile, costituiti da barre di uranio naturale, con un rivestimento alettato di lega di magnesio; il tutto era racchiuso in un contenitore di forma sferica. Il calore sviluppato dalla reazione di fissione veniva asportato da un flusso di anidride carbonica in pressione che attraversava i canali dal basso verso l'alto.

Le caratteristiche tecniche più significative della centrale sono riassunte di seguito.

### Dati generali dell'impianto

Tipo di reattore	GCR - MAGNOX
Potenza termica	640 MW
Potenza elettrica lorda generata	160 MW
Potenza elettrica netta	153 MW

### Reattore

Ciclo	Indiretto
Refrigerante/Moderatore	CO <sub>2</sub> /Grafite
Temperatura massima dell'incamiciatura degli elementi	450 °C
Portata di CO <sub>2</sub>	3.165 kg/s
Temperatura di CO <sub>2</sub> all'ingresso reattore	180 °C
Temperatura di CO <sub>2</sub> all'uscita reattore	360 °C
Pressione interna contenitore primario ("vessel")	14 bar

### Nocciolo

Numero canali del reticolo:	3.069
Numero canali interstiziali:	95

### Dati fisici

Peso dell'uranio	268 t
Peso della grafite (moderatore)	1.258 t
Peso della grafite (riflettore)	807 t
Distanza fra le facce opposte del nocciolo (compresi riflettori radiali)	14 m
Altezza totale del nocciolo (compresi riflettori assiali)	9 m
Diametro dei canali del nocciolo	104.8 mm
Passo del reticolo dei canali per combustibile	203.2 mm

Gli elementi di combustibile erano posizionati all'interno dei canali ricavati nella struttura di grafite del nocciolo. Ciascun canale conteneva 8 elementi lunghi circa 1 metro, impilati l'uno sull'altro. Ogni elemento era costituito da una barra cilindrica di uranio metallico, di diametro pari a 2.93 cm e lunghezza 91.2 cm, rivestita da una camicia di MAGNOX (lega magnesio-alluminio).

Nel 1990 il CIPE ha deliberato la chiusura definitiva dell'impianto dando mandato all'ENEL di eseguire le operazioni necessarie a portare l'impianto alle condizioni di "custodia protettiva passiva" e a predisporre i piani di decommissioning.

L'inventario dei rifiuti da gestire include, a tutt'oggi, sia quelli derivanti dall'esercizio pregresso dell'impianto sia quelli prodotti durante le attività di dismissione, fino al rilascio senza vincoli di natura radiologica del sito.

In particolare la quantità di grafite irraggiata proveniente dallo smantellamento della centrale ammonterebbe a circa 3310 m<sup>3</sup> facenti parte dei rifiuti di III Categoria.

## 2 Descrizione dei campioni.

Nell'ambito di un accordo tra ENEA e SOGIN sono stati ricevuti 15 campioni cilindrici di grafite. Essi provengono da diversi canali del nocciolo del reattore e prelevati da due diverse posizioni radiali (canale 7 e 8): da ciascun campione sono stati rimossi sia lo strato di superficie esposto al canale combustibile sia lo strato più interno; il peso medio è circa 5 g.

La rimozione dello strato esposto al canale combustibile assicura che l'attività presente nel campione è rappresentativa soltanto del contributo dovuto alla attivazione neutronica.

Nella Tabella 1 sono riportate le masse dei campioni, dopo la rimozione dello strato esterno; il diametro medio è 1.7 cm e l'altezza media è circa 1.0 cm (vedi Figura 1).

**Tabella 1 – Peso dei campioni di grafite irraggiata (g)**

08F08							
A1/C3	A1/C4	A1/I2	A1/I3	A1/S1	A1/S2	A1/S3	
3.5476	4.4188	4.1437	4.2189	2.0567	3.9708	3.5290	
07S07							
G2/C3	G2/C4	G2/I1	G2/I2	G2/I3	G2/S1	G2/S2	G2/S3
3.3065	3.7149	3.3451	3.6853	3.5436	4.1867	4.3726	3.9471

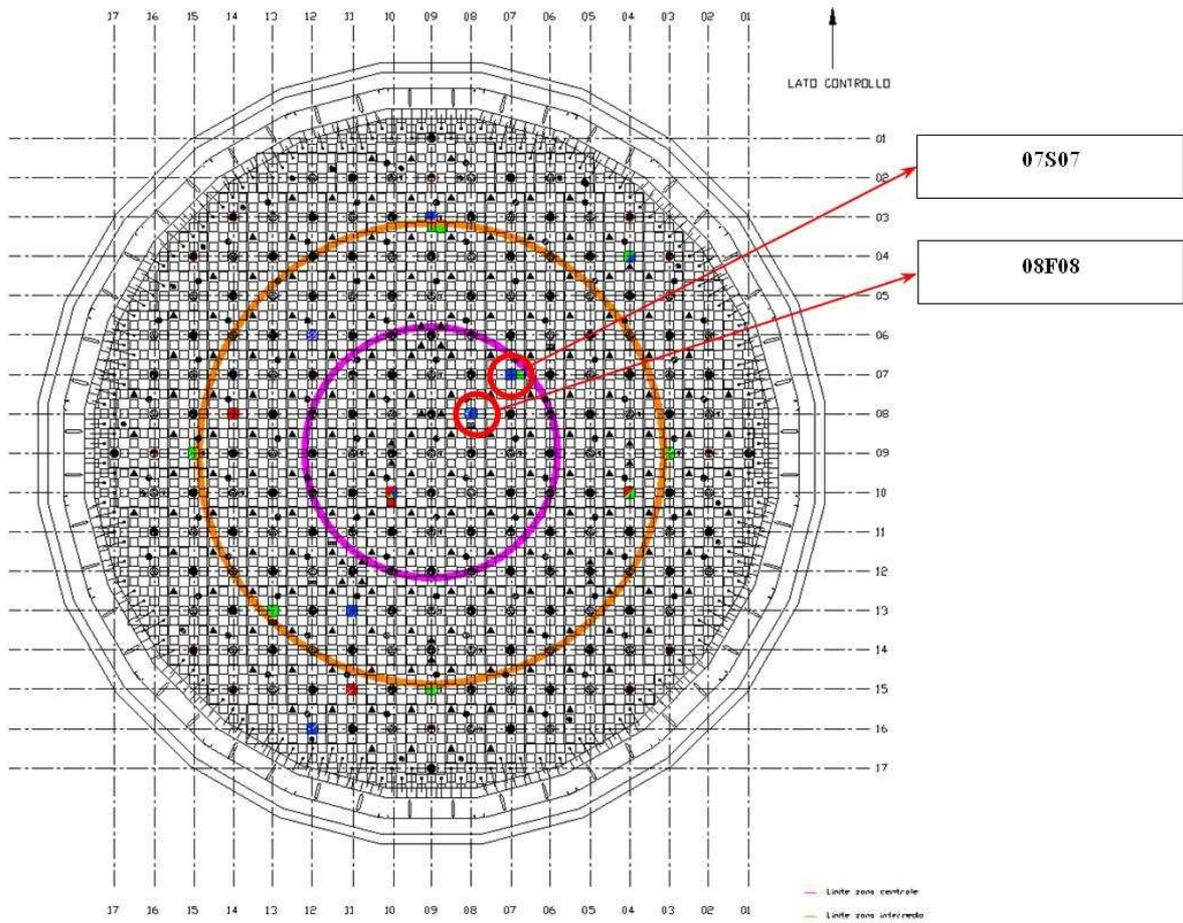
Come accennato, sette campioni provengono dal canale 8 (08F08), mentre gli altri otto provengono dal canale 7 (07S07).

La posizione dei campioni è mostrata in Figura 2.

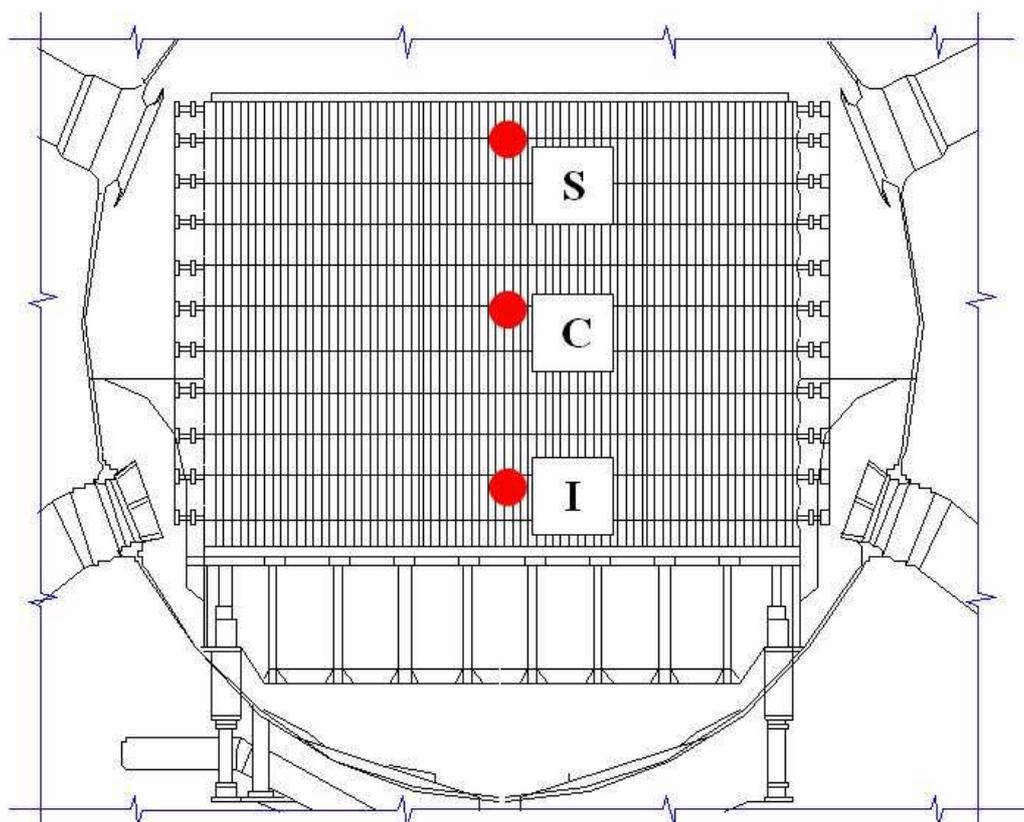
Per ciascuno di questi due gruppi, i campioni provengono da diverse altezze (S, Superiore - C, Centrale - I, Inferiore), come mostrato in Figura 3.



**Figura 1 – Campione di grafite irraggiata di Latina**



**Figura 2 – Sezione orizzontale del nocciolo del reattore**



**Figura 3 – Sezione assiale del nocciolo del reattore**

### 3 Analisi di Spettrometria Gamma

Al fine di identificare i radionuclidi emettitori gamma che costituiranno i key-nuclides per la correlazione con i radionuclidi HTMR, i campioni sono stati caratterizzati mediante il sistema di spettrometria gamma ISOCS, disponibile presso il Laboratorio Caratterizzazione dei Materiali Nucleari.

Il sistema ISOCS (In Situ Object Counting System) sviluppato da Canberra Inc. è un sistema di spettrometria  $\gamma$  portatile usato per la misura dell'attività di materiali radioattivi o contaminati.

Esso opera con un rivelatore al Germanio del tipo BEGe (Broad Energy Germanium) (volume attivo: diametro 60 mm e spessore 25 mm), la cui risposta ad una serie di sorgenti puntiformi o distribuite all'interno di matrici predefinite è stata caratterizzata usando un codice Monte Carlo. I risultati della caratterizzazione dello specifico rivelatore sono inseriti come parte del software di taratura. Dal punto di vista operativo, l'utente deve descrivere la configurazione di misura ed il software calcola automaticamente l'efficienza di rivelazione.

Il sistema ISOCS è stato equipaggiato, per le misure in oggetto, con un sistema di schermi da 50 mm e collimatori da 90° in piombo al fine minimizzare le interferenze o la radiazione di fondo e limitare il cono di vista del rivelatore.

Il software ISOXSW determina automaticamente il rapporto tra la geometria del campione, il rateo di conteggio misurato, e la quantità di materiale radioattivo presente.

Il sistema è mostrato in Figura 4.



**Figura 4 – Il sistema ISOCS**

Il software di cui il sistema ISOCS è dotato permette quindi al sistema di rivelazione utilizzato di effettuare misure di caratterizzazione gamma in tutte quelle situazioni nelle quali il calcolo sperimentale della efficienza risulta precluso o troppo oneroso (si pensi alla misura di contaminazione superficiale di un terreno, di un muro o di un tubo interno a una parete) o qualora sia richiesta una misura rapida. Tutte esigenze queste a cui non si può rispondere con un sistema tradizionale, che prevede appunto una taratura in efficienza con sorgenti ad attività nota (certificate).

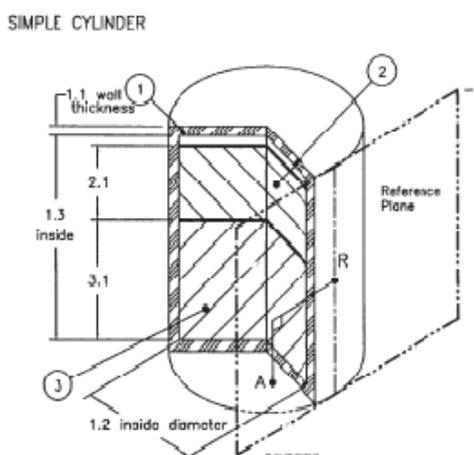
Esso è basato su un codice di tipo Monte Carlo per simulare l'interazione dei fotoni emessi con l'ambiente circostante e in particolare col rivelatore. Per fare ciò necessita di una descrizione puntuale della geometria di misura e della tipologia dei materiali presenti, compreso il rivelatore.

Usando i parametri suddetti il sistema fornisce sia una stima della efficienza geometrica della misura (frazione dei fotoni in ingresso nel rivelatore), sia una stima della efficienza intrinseca, che si riferisce alla interazione dei gamma con il mezzo del rivelatore.

La descrizione della geometria di misura e dei materiali presenti viene effettuata mediante una interfaccia grafica (Geometry Composer), corredata di diversi modelli di geometria preimpostati (templates). Il "template" più adatto a rappresentare il "set-up sperimentale" della misura, viene completato dall'utente, specificando i parametri geometrici (distanze e spessori), la composizione chimica e la densità per ogni materiale coinvolto nella misura.

Il software nella versione utilizzata per la campagna di misure mette a disposizione 20 modelli geometrici (templates), che consentono di riprodurre le tipologie più comuni delle disposizioni di misura, come la parete o la superficie di un terreno contaminati, il fusto metallico o il tubo contenente materiali radioattivi, ecc.

La configurazione di misura e le caratteristiche chimiche e fisiche dei campioni di grafite sono state riprodotte, con la massima precisione possibile, con il template "Simple Cylinder" (che rappresenta un contenitore cilindrico con attività uniforme su tutto il volume), come illustrato in Figura 5.



**Figura 5: Template "Simple Cylinder"**

Il software GENIE-PC consente l'identificazione dei picchi e fornisce l'analisi dei dati e delle relative incertezze di misura.

In Tabella 2 sono riportati i risultati per ciascun campione cilindrico proveniente dalla centrale elettronucleare di Latina, ottenuti con il sistema ISOCS.

**Tabella 2 – Risultati della spettrometria  $\gamma$**

CAMPIONE	<sup>60</sup> Co		
	Concentrazione di Attività (Bq/g)	Incetezza (Bq/g)	MDA (Bq/g)
07S07G2/C3	1.63E+03	4.61E+01	4.00E+00
07S07G2/C4	5.84E+02	1.66E+01	2.55E+00
07S07G2/I1	3.83E+02	1.09E+01	2.36E+00
07S07G2/I2	5.15E+02	1.47E+07	2.50E+00
07S07G2/I3	5.56E+02	1.58E+01	2.56E+00
07S07G2/S1	1.18E+03	3.34E+01	3.06E+00
07S07G2/S2	2.20E+03	6.24E+01	3.81E+00
07S07G2/S3	2.04E+03	5.77E+01	4.24E+00
08F08A1/C3	3.29E+02	9.40E+00	2.17E+00
08F08A1/C4	4.73E+02	1.34E+01	2.22E+00
08F08A1/I2	3.42E+02	9.75E+00	1.84E+00
08F08A1/I3	3.67E+02	1.05E+01	1.88E+00
08F08A1/S1	1.00E+02	3.07E+00	2.86E+00
08F08A1/S2	1.47E+02	4.25E+00	1.67E+00
08F08A1/S3	1.11E+02	3.26E+00	1.68E+00

## 4 Analisi elementale mediante Spettrometria ICP-MS

La spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente, indicata con ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), è una tecnica analitica basata sull'utilizzo della spettrometria di massa abbinata al plasma accoppiato induttivamente. È una tecnica molto sensibile e in grado di determinare diverse sostanze inorganiche metalliche e non-metalliche presenti in concentrazioni inferiori a una parte per miliardo. Sfrutta l'utilizzo di una torcia al plasma ICP per produrre la ionizzazione e di uno spettrometro di massa per la separazione e rivelazione degli ioni prodotti. Con la ICP-MS è anche possibile effettuare l'analisi isotopica.

La torcia al plasma utilizzata nella ICP-MS è costituita da tre tubi concentrici, solitamente in quarzo, con l'estremità finale della torcia posta in una bobina di induzione magnetica alimentata da corrente elettrica ad alta radiofrequenza. Il plasma viene prodotto utilizzando un flusso di argon; in tal modo vengono prodotti elettroni liberi e ioni  $Ar^+$ . Gli elettroni interagiscono con il campo magnetico indotto subendo delle accelerazioni in direzione variabile in funzione delle variazioni di frequenza. Questi, collidendo con atomi di argon, sono in grado di produrre ulteriori ioni  $Ar^+$  ed elettroni: si raggiungerà una situazione di equilibrio dinamico quando la produzione di nuovi elettroni per collisione sarà bilanciata dalla combinazione degli elettroni con gli ioni  $Ar^+$ , processo che porta alla nuova formazione di atomi di argon. Il plasma prodotto in tale modo è in grado di raggiungere temperature dell'ordine dei 6.000-10.000 K.

Il campione viene introdotto nebulizzato dal tubo centrale della torcia tramite il flusso di argon che funge da carrier. L'analita subisce quindi l'evaporazione della fase liquida a cui segue la vaporizzazione e atomizzazione dei solidi presenti. Gli atomi prodotti subiscono successivamente la perdita dell'elettrone legato con minore forza formando ioni con singola carica positiva. Gli ioni degli analiti vengono focalizzati con un sistema di lenti ed accelerati verso lo Spettrometro di Massa.

Lo Spettrometro di Massa sfrutta solitamente un analizzatore di massa a quadrupolo. Gli ioni vengono separati in base al loro rapporto massa/carica e viene prodotto un segnale proporzionale alla concentrazione. La concentrazione può essere determinata tramite calibrazione con standard o anche tramite diluizione isotopica.

In Figura 6 è riportato lo spettrometro di massa disponibile presso il Laboratorio Caratterizzazione dei Materiali Nucleari del C.R. ENEA Casaccia.



**Figura 6 – Spettrometro ICP-MS Agilent 7700x**

## 5 Liquid Scintillation Counting (LSC)

Il processo secondo il quale l'energia dovuta al decadimento radioattivo è convertita in luce visibile e misurata in un ambiente liquido organico viene indicato con Liquid Scintillation Counting (LSC).

La tecnica LSC viene impiegata per la rivelazione e la quantificazione di radionuclidi presenti in soluzioni liquide.

Nella tecnica LSC la luce prodotta è proporzionale alla radiazione presente nel campione e l'energia della luce prodotta è proporzionale all'energia della radiazione presente nel campione.

Il metodo LSC consiste nel dissolvere il campione che deve essere analizzato direttamente nel liquido scintillatore e, essendo caratterizzato da un'alta efficienza di conteggio, rappresenta la tecnica più adatta per la misura di radionuclidi  $\beta$  emettitori e  $\gamma$  emettitori di bassa energia non rivelabili mediante tecniche di analisi non distruttive.

I rivelatori a scintillazione sono basati sulla capacità di alcune sostanze, detti scintillatori, di convertire in luce parte dell'energia assorbita da una particella.

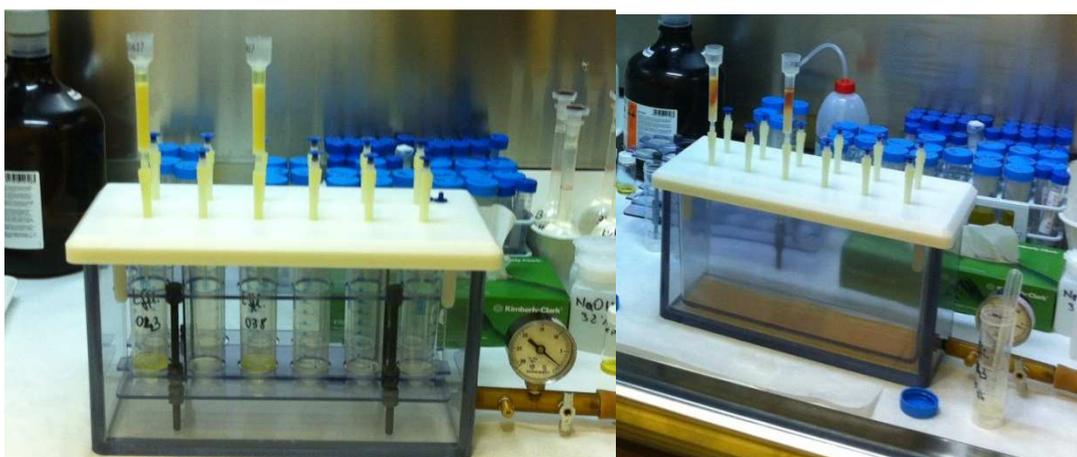
Quando queste particelle urtano la superficie del cristallo producono nella struttura un processo di eccitazione seguito da emissione di radiazioni luminose (flash di luce) quando gli elettroni ritornano nello stato fondamentale.

Nel caso della Scintillazione Liquida le particelle portano all'eccitazione dei componenti chiamati scintillatori all'interno di una miscela chiamata comunemente cocktail di scintillazione. La fluorescenza che ne deriva può essere rivelata e quantificata mediante fotomoltiplicatori.

L'impulso elettrico che deriva dalla conversione dell'energia luminosa in energia elettrica nel fotomoltiplicatore è direttamente proporzionale all'energia dell'evento radioattivo originale mediante un fattore di efficienza.

Inoltre, due o più isotopi possono essere rivelati e misurati contemporaneamente nello stesso campione purché abbiano spettri d'energia sufficientemente diversi.

Si trovano in questa condizione le coppie  $^3\text{H}$  e  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$  e  $^{35}\text{S}$ ,  $^3\text{H}$  e  $^{32}\text{P}$ ,  $^{14}\text{C}$  e  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$  e  $^{32}\text{P}$ . In tutti gli altri casi occorre separare preventivamente i vari radionuclidi mediante adeguate tecniche di separazione (estrazione in fase liquida, separazione su resine, ecc.). In Figura 7 sono illustrate alcune delle fasi della separazione dei radionuclidi  $^{55}\text{Fe}$  e  $^{63}\text{Ni}$  su cartucce Eichrom™.



**Figura 7 – Alcune fasi della separazione  $^{55}\text{Fe}$  e  $^{63}\text{Ni}$  su cartucce Eichrom™**

Tra la strumentazione attualmente in commercio, il Laboratorio Caratterizzazione dei Materiali Nucleari dispone di un LSC Hidex Modello 300 SL TDCR (Figura 8), che utilizza tre fotomoltiplicatori allineati a  $120^\circ$  uno dall'altro. I tre fotomoltiplicatori (PMT) permettono sia una doppia che una tripla coincidenza del rapporto di conteggio, chiamato TDCR (Triple to Double Counting ratio). La tecnologia TDCR costituisce un

metodo facile e preciso per ottenere un'efficienza di conteggio dei campioni senza alcuna sorgente radioattiva esterna o interna.



**Figura 8 – Sistema di Scintillazione Liquida LSC Hidex 300 SL TDCR**

Per i radionuclidi  $\beta$ -emettitori puri il rapporto TDCR generalmente coincide con l'efficienza generale di rivelazione, con un errore massimo del  $\pm 15\%$ .

Inoltre i livelli di *quenching* (a differenza dei tradizionali sistemi a 2 PMT a  $120^\circ$ ) vengono automaticamente corretti nel rapporto *triple to double coincidences* e corretti direttamente dal TDCR, con un alto grado di accuratezza. Lo stesso parametro TDCR può essere usato come indicatore di *quenching* negli standard e la curva di calibrazione *quenched* utilizzata può essere successivamente utilizzata per un migliore ed accurata determinazione dei DPM (disintegrations per minute).

## 6 Analisi dei dati sperimentali

Dai campioni di grafite irraggiata proveniente dalla centrale elettronucleare di Latina sono state prelevate aliquote del peso di circa 0.2 g ciascuna.

Un'aliquota di 0.2 g di grafite vergine (non irraggiata) proveniente dallo stesso impianto ha costituito il "Bianco" di riferimento.

Tutte le aliquote sono state sottoposte a completa mineralizzazione in Forno a Microonde con una miscela di Acido Solforico + Acido Nitrico + Acido Perclorico in rapporti volumici 8:3:1.

Il sistema di mineralizzazione a microonde e i campioni di grafite solubilizzati sono illustrati rispettivamente in Figura 9 e in Figura 10.



**Figura 9 – Sistema di Mineralizzazione a Microonde Milestone Start-D**



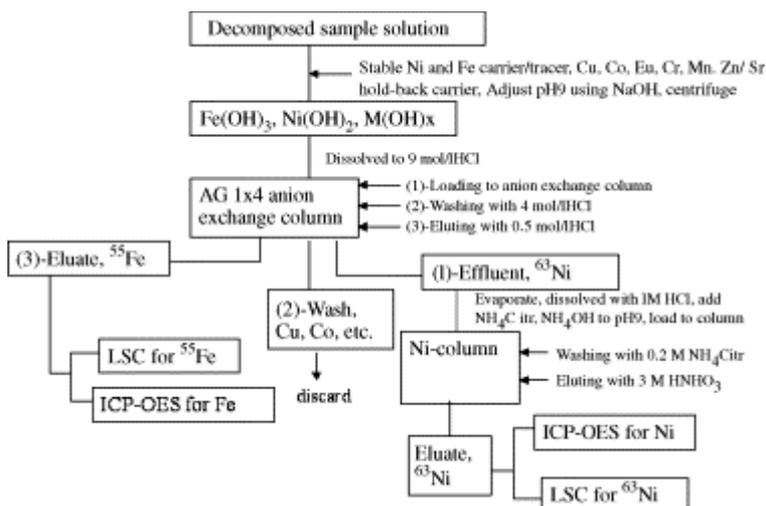
**Figura 10 – Campioni di grafite mineralizzati e solubilizzati in soluzione acida**

La soluzione di grafite vergine, dopo opportuna diluizione, è stata analizzata mediante spettrometria ICP-MS per la determinazione del  $^{55}\text{Mn}$  e del  $^{63}\text{Cu}$ . Questi isotopi stabili, presenti nei materiali con una abbondanza relativa del 100% per il  $^{55}\text{Mn}$  e del 69.17% per il  $^{63}\text{Cu}$ , costituiscono degli interferenti cosiddetti isobari nelle misure mediante ICP-MS rispettivamente per il  $^{55}\text{Fe}$  ed il  $^{63}\text{Ni}$ .

L'esatta determinazione degli isobari  $^{55}\text{Mn}$  e  $^{63}\text{Cu}$  nella grafite vergine risulta, quindi, notevolmente importante poiché dà indicazioni sulla relativa quantità presente nei campioni di grafite irraggiata.

Le aliquote delle soluzioni mineralizzate di grafite irraggiata sono state infine sottoposte a separazione su resine scambiatrici per separare il  $^{55}\text{Fe}$  dal  $^{63}\text{Ni}$  in modo tale da eseguire l'analisi mediante Scintillazione Liquida. Tale separazione risulta necessaria in quanto i due radionuclidi presentano una sovrapposizione degli spettri delle energie, rendendone impossibile la loro determinazione quantitativa.

La procedura di separazione  $^{55}\text{Fe}/^{63}\text{Ni}$  viene descritta nella seguente Figura 11:



**Figura 11 – Metodo di Separazione <sup>55</sup>Fe/<sup>63</sup>Ni**

Parallelamente tutte le aliquote sono state sottoposte ad analisi ICP-MS tenendo conto delle interferenze isobare del <sup>55</sup>Mn e del <sup>63</sup>Cu precedentemente valutate nell’analisi del campione di grafite vergine.

## 7 Risultati

I valori dei due radionuclidi HTMR <sup>55</sup>Fe e <sup>63</sup>Ni ottenuti in ogni campione analizzato mediante ICP-MS e Scintillazione Liquida sono riassunti nella Tabella 3:

**Tabella 3 – Risultati finali ICP-MS e LSC**

Campione	Sigla	<sup>55</sup> Fe (pg/L)	<sup>63</sup> Ni (pg/L)	<sup>55</sup> Fe (kBq/g)	<sup>63</sup> Ni (kBq/g)
08F08A1/C3	iGF01	1.8944	7.9616	5.57	23.39
08F08A1/S3	iGF02	1.7448	3.3124	5.13	9.73
07S07G2/S3	iGF03	14.3596	8.1667	42.19	24.00
07S07G2/S1	iGF04	< LD	0.3831	< MDA	1.13
08F08A1/I3	iGF05	8.9265	2.3839	26.23	7.00
07S07G2/C3	iGF06	6.5109	6.2186	19.13	18.27
08F08A1/S1	iGF07	0.8767	1.1548	2.58	3.39
07S07G2/S2	iGF08	< LD	0.3072	< MDA	0.90
08F08A1/C4	iGF09	1.2849	2.2388	3.78	6.58
07S07G2/I3	iGF10	0.1410	1.9590	0.41	5.76
07S07G2/C4	iGF11	0.6970	0.7630	2.05	2.24
08F08A1/I2	iGF12	2.9880	7.8580	8.78	23.09
08F08A1/S2	iGF13	1.0400	2.4070	3.06	7.07
07S07G2/I1	iGF14	3.9370	3.1660	11.57	9.30
07S07G2/I2	iGF15	3.1880	7.7920	9.37	22.90

I valori di concentrazione di attività per ciascun radionuclide HTMR e per ogni campione analizzato viene quindi rapportato al corrispondente valore del Key-nuclide <sup>60</sup>Co riportato in Tabella 2 (vedi paragrafo 3). Dal momento che i risultati sperimentali tendono tipicamente a distribuirsi in modo “log-normale”, piuttosto che secondo modalità gaussiane, si è scelto di introdurre un opportuno fattore di correlazione,

calcolando la media geometrica dei rapporti tra le concentrazioni  $A_{x,i}$  e  $A_{k,i}$  di due radionuclidi x e k,  $A_{x,i}/A_{k,i}$  valutati per ogni campione considerato:

$$SF = e^{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln\left(\frac{A_{x,i}}{A_{k,i}}\right)} \quad (1)$$

in cui SF è la media geometrica degli N fattori di correlazione  $A_x/A_k$ .

Una stima della dispersione dei dati intorno al valore della media geometrica sarà calcolata in base alla seguente formula:

$$\sigma_{SF} = e^{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [\ln(SF_i) - \ln(SF)]^2}{N-1}}} \quad (2)$$

in cui  $\sigma_{SF}$  rappresenta la deviazione standard associata alla dispersione degli N fattori di correlazione sperimentali  $SF_i$ , ottenuti a partire dalle analisi condotte su ciascuno degli N campioni esaminati.

In Tabella 4 sono riportati i valori misurati dei logaritmi dei rapporti delle concentrazioni di attività fra il nuclide HTMR ( $^{55}\text{Fe}$  e  $^{63}\text{Ni}$ ) e il Key-nuclide ( $^{60}\text{Co}$ ).

**Tabella 4 – Calcolo degli Scaling Factor: logaritmo dei rapporti di attività**

Campione	Sigla	i	$\ln(^{55}\text{Fe}/^{60}\text{Co})$	$\ln(^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co})$
08F08A1/C3	<b>iGF01</b>	1	2.828454483	4.264191689
08F08A1/S3	<b>iGF02</b>	2	3.832753823	4.473762214
07S07G2/S3	<b>iGF03</b>	3	3.02933974	2.464980772
07S07G2/S1	<b>iGF04</b>	4	-	-
08F08A1/I3	<b>iGF05</b>	5	4.269285283	2.949016197
07S07G2/C3	<b>iGF06</b>	6	2.462775065	2.416831408
08F08A1/S1	<b>iGF07</b>	7	3.24888403	3.524416877
07S07G2/S2	<b>iGF08</b>	8	-	-
08F08A1/C4	<b>iGF09</b>	9	2.077216633	2.632449946
07S07G2/I3	<b>iGF10</b>	10	-	2.337290877
07S07G2/C4	<b>iGF11</b>	11	1.254754181	1.345226802
08F08A1/I2	<b>iGF12</b>	12	3.245418562	4.212346416
08F08A1/S2	<b>iGF13</b>	13	3.034413158	3.873573604
07S07G2/I1	<b>iGF14</b>	14	3.408009055	3.190059004
07S07G2/I2	<b>iGF15</b>	15	2.900851892	3.794555698

Applicando le equazioni (1) e (2) alla serie di dati ottenuti (Tabella 4), sono stati ricavati i valori degli Scaling Factor per ciascuna coppia considerata. I risultati sono riportati in Tabella 5.

**Tabella 5 –Scaling Factor sperimentali**

<b>SF <math>^{55}\text{Fe}/^{60}\text{Co}</math></b>	<b><math>19.4 \pm 2.2</math></b>
<b>SF <math>^{63}\text{Ni}/^{60}\text{Co}</math></b>	<b><math>24.3 \pm 2.5</math></b>

In Tabella 6 sono riportati i valori degli Scaling Factor calcolati teoricamente. Tali valori sono stati corretti per il tempo trascorso dallo spegnimento del reattore avvenuto nel 1988 (considerato come tempo  $t_0$ ) ed il momento dell'esecuzione delle analisi descritte effettuate, quindi, nell'anno 2012 ( $t = 24$  anni).

**Tabella 6 – Calcolo degli Scaling Factor teorici**

Radionuclide	Moli Bersaglio	Sez. d'urto (barns)	Cost. di decad. ( $s^{-1}$ )	SF( $t_0$ )	SF(t) t=24y
<sup>55</sup> Fe	1.46E-02 ( <sup>54</sup> Fe)	2.30285	8.05E-09	351.2	<b>18.4</b>
<sup>60</sup> Co	4.87E-06 ( <sup>59</sup> Co)	38.024	4.17E-09		
<sup>63</sup> Ni	3.10E-04 ( <sup>62</sup> Ni)	14.7443	2.17E-10	1.3	<b>25.9</b>

In Tabella 7 è riportato il confronto fra i dati ottenuti sperimentalmente e quelli calcolati teoricamente.

**Tabella 7 – Confronto Scaling Factor teorici e sperimentali**

	Teorico	Sperimentale	Err. Rel. %
SF <sup>55</sup> Fe/ <sup>60</sup> Co	18.4	19.4	5.4
SF <sup>63</sup> Ni/ <sup>60</sup> Co	25.9	24.3	6.2

Si può chiaramente notare un buon accordo fra la valutazione teorica e la misura sperimentale. Possiamo quindi ritenere che la procedura sperimentale di calcolo degli SF applicata a campioni di grafite irraggiata abbia avuto esito positivo e possa essere validata anche per campioni di materiali diversi o provenienti da altri tipi di filiere.

## 8 Conclusioni

L'obiettivo della presente annualità è stato quello di individuare, attraverso metodi sperimentali, valori rappresentativi di Scaling Factor relativi a due particolari HTMR, <sup>55</sup>Fe e <sup>63</sup>Ni, mediante l'utilizzo di campioni di grafite irraggiata provenienti dalla centrale elettronucleare di Latina, facente parte della filiera MAGNOX a gas – grafite.

La metodologia utilizzata per il calcolo degli Scaling Factor, a partire da dati sperimentali, è stata quella "Scaling Factor per prodotti di attivazione", che è nota in letteratura perché ampiamente impiegata per la determinazione di Scaling Factor relativi a matrici e correnti di rifiuto diverse da quelle considerate nel presente documento.

La medesima metodologia non è stata, però, mai applicata a campioni di grafite irraggiata proveniente da impianti di tipo Gas Cooled Reactor o equivalenti.

I risultati ottenuti in via sperimentale hanno mostrato un buon accordo con i valori attesi calcolati per via teorica. Non potendo disporre di dati di riferimento di SF per le stesse matrici e analoghi flussi di rifiuti, l'errore relativo ottenuto fra i valori misurati e i valori attesi possono considerarsi accettabili e sicuramente promettenti.

Naturalmente dovrà essere eseguita una verifica temporale degli Scaling Factor così ottenuti e confermarne la veridicità. Sarebbe inoltre auspicabile disporre di altri set di campioni di grafite irraggiata al fine di procedere alla necessaria trattazione statistica per la validazione dei risultati ottenuti.

Per una corretta ed esaustiva validazione dei dati ottenuti, infine, tale metodologia dovrebbe essere applicata ad altre matrici e ad altre correnti di rifiuto provenienti dal medesimo impianto.

## 9 Riferimenti bibliografici

1. Determination and Use of Scaling Factors for Waste Characterization in Nuclear Power Plant – IAEA Nuclear Energy Series – Doc. No. NW-T-1.18 – April 2009;
2. Radiochemical analysis of radionuclides difficult to measure for waste characterization in decommissioning of nuclear facilities – Xiaolin Hou, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 273, No.1 (2007) 43-48;
3. Characterization of graphite sleeves from Bugey 1 EDF Plant for permanent disposal – Measurement and Calculation of Scaling Factors for Difficult-to-Measure Nuclides – B. R. Poncet, Electricité de France (EDF) – CIDEN, WM'03 Conference, February 23-27, 2003, Tucson, AZ;
4. Chemistry and Analysis of Radionuclides, Jukka Lehto and Xiaolin Hou, Wiley-VCH, 2010;
5. Study of the nuclide inventory of operational radioactive waste for the RBMK-1500 reactor, V. Remeikis et al., Nuclear Engineering and Design 239 (2009) 813-818;
6. Metodologie per la valutazione quali-quantitativa dei Radionuclidi di Difficile Rivelabilità (HTMR) ai fini della caratterizzazione radiologica dei rifiuti da smantellamento – NUCLECO, Rapporto Tecnico 018-2002;
7. Radiochemical Analysis for Nuclear Waste Management in Decommissioning – Xiaolin Hou, Risø National Laboratory for Sustainable Energy, Technical University of Denmark, NKS-222, 2010;
8. Evaluated Nuclear Data File, ENDF/B-VII.0, National Nuclear Data Center, Brookhaven Laboratory, USA.