

MICROCOPY RESOLUTION TEST CHART
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS
STANDARD REFERENCE MATERIAL 1010a
(ANSI and ISO TEST CHART No. 2)



**COMITATO NAZIONALE PER LA RICERCA E PER LO SVILUPPO
DELL'ENERGIA NUCLEARE E DELLE ENERGIE ALTERNATIVE**

DETERMINAZIONE DI URANIO, TORIO E RADIO-226 IN SABBIE ZIRCONIFERE MEDIANTE SPETTROMETRIA ALFA

P. SPEZZANO

ENEA - Dipartimento Ciclo del Combustibile, Centro ricerche energia Saluggia

RT/COMB/85/1

Testo pervenuto nel gennaio 1985

**I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'Enna
rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'ente**

RIASSUNTO.

L'utilizzazione industriale di sabbie zirconifere per la produzione di refrattari presenta problemi radio-protezionistici dovuti al rischio di inalazione di uranio, torio e loro prodotti di decadimento, presenti in elevate concentrazioni in tali materiali.

E' stato messo a punto un metodo di analisi per la determinazione di uranio, torio e radio-226 in sabbie zirconifere comprendente la dissoluzione totale del campione, separazione radiochimica e misura finale mediante spettrometria alfa con rivelatore a barriera superficiale.

Sono state determinate le concentrazioni dei principali radionuclidi alfa emettitori presenti in due campioni di sabbie zirconifere ed è stata messa in evidenza la possibilità di disequilibri lungo le catene di decadimento in tali materiali.

SUMMARY.

The industrial utilization of zircon sands for the production of refractories presents radiological problems owing to the risk of inhalation of uranium, thorium and their decay products, present in high concentrations in such materials.

A method of analysis has been realized for the determination of uranium, thorium and radium-226 in zircon sands, including the total dissolution of the sample, radiochemical separation and final measurement by alpha spectrometry with surface barrier detector.

The concentrations of the main alpha-emitting radionuclides presents in two samples of zircon sands have been determined and the possibility of disequilibrium along the decay series has been pointed out.

INDICE.

1.	INTRODUZIONE	pag.	1
2.	SABBIE ZIRCONIFERE. CARATTERISTICHE E ASPETTI RADIOPROTEZIONISTICI.	"	2
3.	PARTE SPERIMENTALE.	"	5
3.1.	Strumentazione.	"	5
3.2.	Traccianti e reagenti.	"	6
3.3.	Descrizione del metodo.	"	7
4.	RISULTATI E DISCUSSIONE.	"	11
4.1.	Discussione del metodo.	"	11
4.2.	Standardizzazione.	"	15
4.3.	Determinazione della resa chimica e calcoli.	"	17
4.4.	Riproducibilità.	"	19
5.	CONCLUSIONI.	"	23
6.	BIBLIOGRAFIA.	"	25

1. INTRODUZIONE.

Negli ultimi anni una particolare attenzione è stata rivolta ai problemi radioprotezionistici presentati da esposizioni a sorgenti naturali di radiazioni dovute ad attività tecnologiche non espressamente finalizzate alla produzione di radiazioni e che comunque non implicano la presenza di radioattività artificiale.

Il termine "technologically enhanced natural radioactivity" (TENR) è stato proposto allo scopo di differenziare chiaramente l'esposizione dovuta a radiazioni strettamente naturali (cosmiche e terrestri) da quelle dovute ad attività che implicano l'accumulo di radioattività naturale con conseguente aumento dell'intensità di esposizione (1).

Ciò è utile in quanto permette di confrontare l'incremento della radioattività presente nell'ambiente dovuto ad attività tipicamente nucleari con quello dovuto ad attività convenzionali.

Tuttavia, mentre per le attività nucleari o che utilizzano sorgenti di radiazioni viene effettuata una stretta sorveglianza fisica e medica per la protezione dei lavoratori e della popolazione, in molti casi di utilizzazione industriale di materiali contenenti radionuclidi naturali in quantità significative, tale esigenza viene spesso trascurata.

Esempi di materiali a bassa attività largamente utilizzati e in grado di provocare esposizioni dovute a TENR sono alcuni tipi di carbone fossile, alcuni materiali da

costruzione, rocce fosfatiche utilizzate per la produzione di fertilizzanti e i prodotti refrattari contenenti zirconio, largamente utilizzati nell'industria vetraria, in siderurgia, in ceramurgia e nella produzione di zirconio metallico.

In questo lavoro viene descritto un metodo di analisi per la determinazione di uranio, torio e radio-226 in sabbie zirconfere comprendente la totale dissoluzione del campione, separazione radiochimica e successiva misura mediante spettrometria alfa.

2. SABBIE ZIRCONFERE. CARATTERISTICHE E ASPETTI RADIOPROTEZIONISTICI.

I minerali di zirconio utilizzati comunemente sono rappresentati dallo Zircone ($ZrSiO_4$) e dalla Baddeleyite (ZrO_2).

I principali giacimenti di Zircone, presenti come depositi alluvionali, si trovano in Brasile, Madagascar, Australia e Sri Lanka. Queste sabbie contengono percentuali variabili di Zircone (dal 22% al 66% secondo la provenienza), silice combinata e piccole quantità di altri elementi.

La Baddeleyite è un minerale i cui giacimenti più importanti si trovano in Sud Africa. Dopo depurazione chimica, il prodotto commerciale contiene essenzialmente ossido di zirconio (99%).

Le principali caratteristiche di tali prodotti sono rappresentate dall'elevata densità ($4,7-5,7 \text{ g/cm}^3$), l'elevata durezza (6,5-7,5 della scala di Mohs), l'inattaccabilità dagli acidi e l'infusibilità, elemento di peculiare importanza per forni di fusione.

Tali materiali sono usualmente associati a Torite, Rutilo, Ilmenite e Monazite. Inoltre, torio e uranio possono entrare direttamente nel reticolo cristallino saturando una delle quattro valenze del radicale SiO_4^{4-} .

Pertanto, per quanto possano essere accurate le operazioni di flottazione, lavaggio e concentrazione di tali sabbie, il prodotto commerciale contiene quantità significative di torio, uranio e loro prodotti di decadimento, come è facile evidenziare con misure di spettrometria gamma.

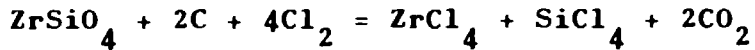
In contrasto, l'emanazione di radon da sabbie zirconifere è piuttosto bassa, circa 70 volte meno rispetto alla tipica velocità di emanazione da minerali di uranio(2).

Ciò può essere spiegato dal fatto che il radio nelle sabbie zirconifere si trova all'interno del cristallo di ZrSiO_4 e di conseguenza il radon resta intrappolato nel reticolo cristallino.

Questa osservazione, unita ai valori piuttosto contenuti di intensità di esposizione misurati e riportati in letteratura, limita le conseguenze radiologiche derivanti dall'uso di sabbie zirconifere.

Alcuni aspetti radioprotezionistici relativi all'uso di materiali zirconiferi sono stati trattati negli ultimi anni da diversi Autori (2+6), dai quali è emerso che il principale rischio è rappresentato dalla presenza di polveri nell'ambiente di lavoro ed alla conseguente inalazione di uranio e torio contenuti nel materiale zirconifero.

Un altro aspetto importante è rappresentato dall'impatto ambientale provocato dai residui provenienti dagli impianti di produzione di zirconio metallico, formati in seguito alla clorurazione della materia prima secondo la reazione



e che contengono elevate concentrazioni di radioattività naturale in forma solubile.

La determinazione del contenuto di radioattività viene generalmente effettuata mediante misure di spettrometria γ con rivelatori Ge(Li) nell'ipotesi che i vari nuclidi discendenti siano in equilibrio radioattivo con i rispettivi capostipiti Th-232, U-238 e U-235.

Tuttavia risulta estremamente utile avere a disposizione metodi analitici che consentano la determinazione diretta dei radionuclidi di interesse in tali materiali.

Infatti, mentre i membri della serie del torio probabilmente sono tutti in equilibrio radioattivo con il loro capostipite Th-232, i membri della serie dell' U-238 possono non essere in equilibrio tra di loro, come è stato dimostrato (7+9).

Inoltre anche le semplici operazioni preliminari a cui vengono sottoposte le sabbie zirconifere possono provocare la rottura delle catene di equilibrio. Ciò implica che la determinazione dell'attività dei capostipiti per spettrometria γ può essere inficiata da errori anche rilevanti.

Infatti per la serie dell'U-238 vengono misurate le emissioni γ del Bi-214 e Pb-214 che sono probabilmente in equilibrio con Ra-226. La determinazione dell'uranio è basata sull'assunzione che il Ra-226 sia in equilibrio con l'U-238.

Generalmente le misure per spettrometria γ sui minerali tendono a dare contenuti di uranio che sono troppo alti se confrontati con quelli ottenuti con altri metodi.

Infine è da tener presente che la radioattività dei materiali zirconiferi è piuttosto bassa e tale da rendere

necessario misurare campioni relativamente grandi.

E' quindi difficile determinare l'attività dei pochi mg di pulviscolo raccolto su filtro mediante i normali sistemi di aspirazione, e tale dato è di primaria importanza in quanto permette di risalire all'attività realmente inalata dal personale addetto alle lavorazioni.

3. PARTE SPERIMENTALE.

3.1. Strumentazione.

Le misure di spettrometria α sono state eseguite utilizzando una catena di misura composta da rivelatore a barriera superficiale da 450 mm², alta tensione, preamplificatore, amplificatore ed analizzatore multicanale da 1024 canali calibrato a circa 4 KeV/canale.

La risoluzione ottenuta con i campioni elettrodepositati su dischetti di acciaio inox da 2 cm di diametro con una distanza sorgente-rivelatore di circa 0,5 cm e con una efficienza del 27% è stata di 60-80 KeV (FWHM), adeguata per una buona risoluzione dei picchi. Una migliore risoluzione è ottenibile con una distanza maggiore ma al prezzo di una diminuzione di efficienza.

Le misure di spettrometria γ per la valutazione della resa chimica di separazione del Ra-226, basata sulla misura del Ba-133 aggiunto, sono state effettuate utilizzando un rivelatore Ge(Li) collegato ad un analizzatore multicanale computerizzato da 2048 canali.

Le misure di attività alfa per la determinazione del Ra-226 sono state effettuate utilizzando un rivelatore ZnS(Ag) collegato ad uno scaler monocanale.

Le prove di separazione cromatografica sono state effettuate utilizzando un raccoglitore di frazioni automatico completo di pompa peristaltica opportunamente calibrata.

Le corrispondenti misure di attività sono state effettuate mediante tecniche di scintillazione in fase liquida.

3.2. Traccianti e reagenti.

La soluzione di U-232 è stata preparata per diluizione di una soluzione standard calibrata e separazione chimica del Th-228 e figli mediante passaggio su colonna Microtene-TIOA.

Le soluzioni di Ba-133, Th-228 e Ra-226 sono state preparate per diluizione da soluzioni standard calibrate.

La soluzione di Th-234 è stata preparata separando periodicamente il torio da una soluzione di nitrato di uranile (10) dopo aver atteso il tempo necessario per la crescita del Th-234.

La colonna Microtene-TOPO è stata preparata mescolando intimamente 3 g di Microtene 651/50 (60-100 mesh) con 2,5 ml di soluzione di tri-n-ottilfosfina ossido (TOFO) 0,2 M in cicloesano. Dopo condizionamento con 40 ml di HNO_3 4M e agitazione su agitatore magnetico per circa 20', l'estraente è stato trasferito in una colonna cromatografica munita di setto poroso e avente un diametro interno di 1 cm, comprimendo fino ad avere un letto alto circa 10 cm.

La colonna Microtene-TIOA è stata preparata mescolando intimamente 3 g di Microtene con 2,5 ml di soluzione di

tri-iso-ottilamina (TIOA) al 5% in xilene. Dopo condizionamento con 40 ml di HCl 5 M, la colonna cromatografica è stata preparata come precedentemente descritto.

Tutti gli altri reagenti erano di grado analitico.

3.3. Descrizione del metodo.

A 0,5-1 g di campione, accuratamente pesato e posto in crogiolo di platino da 25-30 ml, si aggiunge una quantità esattamente nota di U-232, Th-228 (in alternativa Th-234) e Ba-133 come traccianti. La miscela viene portata a secco a bassa temperatura per evitare spruzzi e perdita di materiale.

Si aggiungono 3-4 g di fluoruro di sodio mescolando con una bacchetta di vetro e si porta quindi a fusione riscaldando ad una temperatura di circa 1000°C.

Dopo completa fusione, si lascia raffreddare la massa e i fluoruri vengono convertiti in solfati mediante aggiunta di 5 ml di H_2SO_4 concentrato seguendo tutte le precauzioni inerenti al riscaldamento indicate da Sill (11).

Al termine dello svolgimento dei gas (HF e SiF_4) si aggiungono 5 g di solfato di potassio anidro e si aumenta gradualmente la temperatura fino ad ottenere una chiara trasposizione a piro-solfati. A questo punto la massa fusa si presenta di aspetto limpido o leggermente traslucido.

Si lascia raffreddare ruotando il crogiolo in modo da far solidificare la massa lungo le pareti e si trasferisce il crogiolo in un becher da 250 ml contenente 150 ml di acqua distillata, 10 ml di HCl conc. e 1 ml di H_2O_2 al 36%.

Si riscalda fino a dissoluzione, si toglie il crogiolo lavandolo accuratamente con acqua distillata, si porta

all'ebollizione e si precipitano quindi radio e torio come solfati aggiungendo, molto lentamente e sotto vigorosa agitazione per impedire ogni eccesso locale di bario, 20 ml di una soluzione allo 0,25% di cloruro di bario biidrato.

Si riporta all'ebollizione per qualche minuto e si lascia digerire il precipitato per alcune ore.

Si filtra su carta Whatman 42, possibilmente con l'ausilio di un apparecchio per filtrazioni sottovuoto, si lava il precipitato con pochi ml di H_2SO_4 allo 0,5% ed il filtro ancora umido, con il precipitato dei solfati, viene trasferito in una beuta da 200 ml. Il filtrato si conserva per la successiva determinazione dell'uranio.

Si aggiungono alla beuta contenente il filtro 2 ml di HNO_3 conc. e 4 ml di $HClO_4$ conc. e si scalda fino a scomparsa dei vapori nitrosi e sviluppo di densi fumi bianchi di $HClO_4$. A questo punto il precipitato dei solfati sarà completamente disciolto.

Si lascia raffreddare per qualche minuto, quindi si aggiungono 30 ml di HNO_3 4 M riscaldando moderatamente. La presenza di un leggero residuo a questo punto può essere ignorata e può essere eliminato per filtrazione.

Si lascia raffreddare, quindi si fa percolare la soluzione attraverso una colonna Microtene-TOPO precedentemente preparata, ad un flusso di 1-2 ml al minuto. Si lava la colonna con 20 ml di HNO_3 4M quindi si eluisce il torio con 100 ml di HCl 1M mantenendo sempre la stessa velocità.

L'eluato si porta a secco riprendendolo eventualmente con HNO_3 e H_2O_2 fino ad ottenere un residuo bianco.

Il radio viene recuperato dall'effluente nitrico della colonna Microtene-TOPO riprecipitando i solfati di bario e di radio mediante aggiunta di 10 ml di una soluzione al 20% di solfato di sodio.

Si centrifuga, si scarta il surnatante ed il precipitato si tratta con 50 ml di EDTA 0,1M portato a pH 12 con NaOH, riscaldando per facilitare la dissoluzione dei solfati. Si riprecipitano quindi bario e radio acidificando a pH 5-5,5 mediante aggiunta di 1-2 ml di acido acetico glaciale.

Si lascia digerire il precipitato per qualche ora, quindi si filtra su un disco di carta Whatman 42 da 5,5 cm di diametro utilizzando un apparecchio per filtrazioni sottovuoto.

Si lava il precipitato con pochi ml di H_2SO_4 allo 0,5% si estrae il filtro, lo si lascia asciugare all'aria, infine si fissa il precipitato con 0,5 ml di una soluzione allo 1% di Formvar in CCl_4 .

Per la determinazione dell'uranio, al filtrato proveniente dalla prima precipitazione dei solfati, si aggiunge NH_4OH conc. fino a completa precipitazione degli idrossidi. Si centrifuga, si scarta il surnatante ed il precipitato viene disciolto in 50 ml di HCl 5M.

Si fa passare la soluzione attraverso una colonna Microtene-TIOA ad un flusso di 1-2 ml al minuto, si lava con 30 ml di HCl 5M ed infine si eluisce l'uranio con 30 ml di HCl 0,1M. Si porta a secco.

Si procede quindi all'elettrodeposizione del torio e dell'uranio operando nella seguente maniera: si riprende il residuo con 1 ml di H_2SO_4 conc. e si scalda fino a fumi bianchi, si lascia raffreddare quindi si aggiungono 6 ml di acqua distillata e alcune gocce di soluzione di rosso metile allo 0,2%.

Si aggiunge NH_4OH conc. fino al viraggio e si trasferisce la soluzione in una cella elettrolitica avente come catodo un dischetto di acciaio inossidabile da 2 cm di di-

ametro lucidato a specchio e sgrassato con acetone e come anodo un filo di platino opportunamente sagomato.

Si lava il becher con piccole porzioni di H_2SO_4 1:99 per un totale di 6 ml aggiungendo il lavaggio nella cella. Si aggiunge NH_4OH conc. fino al viraggio e quindi H_2SO_4 1:99 fino a colorazione rosa. Si elettrodeposita per 4 ore ad una densità di corrente di 300 mA/cm^2 .

Un minuto prima di interrompere la corrente si aggiunge 1 ml di NH_4OH conc., si smonta la cella, si lava il dischetto con acqua distillata e si lascia asciugare sotto lampada I.R..

Si sottopone quindi il dischetto a spettrometria alfa utilizzando un rivelatore a barriera superficiale collegato ad un analizzatore multicanale.

La determinazione del Ra-226 viene effettuata mediante un rivelatore a scintillazione $ZnS(Ag)$ dopo trenta giorni dalla preparazione della sorgente per permettere il decadimento degli isotopi a vita breve del radio e l'instaurarsi dell'equilibrio relativo al Ra-226.

Uno schema generale della procedura è riportato in figura 1.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE.

4.1. Discussione del metodo.

Sebbene sia possibile reperire in letteratura numerosi metodi per la determinazione di uranio e torio nei più diversi materiali (7,8,12+24), si è sentita l'esigenza di mettere a punto un metodo analitico adatto al particolare tipo di campioni in esame, tenendo presente alcuni aspetti particolari, ossia la loro inerzia nei confronti degli agenti chimico-fisici, il loro elevato contenuto di zirconio e la necessità di ottenere sorgenti idonee per la misura finale mediante spettrometria alfa.

Innanzitutto sono state provate diverse tecniche di fusione al fine di ottenere la completa dissoluzione del campione(23). I migliori risultati sono stati ottenuti mediante fusione con fluoruri alcalini e successiva trasposizione a pirosofati secondo la procedura indicata da Sill (11), sebbene tale procedura richieda maggior tempo ed attenzione personale rispetto ad altre.

La prima fusione è stata effettuata con fluoruro di sodio anzichè fluoruro di potassio, e per la trasposizione a pirosofati, dopo l'eliminazione della silice e dell'eccesso di fluoruro con H_2SO_4 , è stato usato solfato di potassio, in modo da garantire l'elevata concentrazione di ioni K^+ necessaria per una efficiente precipitazione su $BaSO_4$ degli ioni tri e quadrivalenti di elevato raggio

ionico (15,18,24).

Tale precipitazione consente di separare radio e torio (in determinate condizioni anche l'uranio se presente come U^{4+}) dal resto dei componenti della soluzione, in particolare dallo zirconio.

Il precipitato dei solfati viene quindi disciolto con $HClO_4$ e, dopo aggiunta di HNO_3 4M, il torio viene purificato mediante estrazione con tri-n-ottilfosfina ossido (TOPO).

Sebbene la TOPO sia stata largamente studiata quale estraente per il torio (25+28), si è ritenuto opportuno verificare se la presenza di $HClO_4$ potesse influenzare l'estrazione da soluzioni nitriche.

Effettuate le prime prove preliminari, il risultato finale è stato riassunto nel diagramma di eluizione riportato in figura 2 così ottenuto : 35 ml di soluzione di HNO_3 4M + $HClO_4$ 1M, contenente torio, uranio e radio, sono stati fatti passare ad un flusso di 1-2 ml al minuto attraverso una colonna cromatografica preparata con 3 g di Microtene supportante 2,5 ml di TOPO 0,2M in cicloesano.

Dopo lavaggio con altri 20 ml di HNO_3 4M per eliminare completamente il radio, il torio è stato eluito con 100 ml di HCl 1M mentre l'uranio è stato eluito con 30 ml di HF 1M.

La separazione Th-U effettuata in questo modo renderebbe possibile la determinazione sequenziale di entrambi in un unico passaggio su colonna.

Infatti, poichè l'uranio precipita su $BaSO_4$ se presente in soluzione come U^{4+} , è possibile ridurre l'uranio da U(VI) ad U(IV) usando idrazina solfato, e quindi preci-

pitare con BaCl_2 . Dopo dissoluzione, la separazione Ra-Th-U verrebbe effettuata in una unica soluzione su colonna Microtene-TOPO.

Tuttavia si è ritenuto preferibile purificare separatamente torio ed uranio al fine di aumentare il fattore di separazione ed evitare quindi la possibilità di eventuali interferenze reciproche.

In ogni caso, è sempre possibile effettuare un lavaggio della colonna Microtene-TOPO con HF 1M dopo l'eluizione del torio, al fine di recuperare quei pochi per cento di uranio che precipitano su BaSO_4 come U(VI); questo passaggio non è stato inserito nella procedura generale descritta prima per evitare appesantimenti operativi e ritenendo soddisfacente la resa chimica normalmente ottenuta.

Pertanto, dopo la precipitazione dei solfati, l'uranio viene separato mediante precipitazione degli idrossidi. E' preferibile effettuare tale precipitazione a freddo in quanto l'idrossido di zirconio precipitato a caldo è difficilmente solubile negli acidi diluiti. Per lunga ebollizione l'idrossido di zirconio si trasforma in acido metazirconico che si comporta come l'acido metastannico ed è quindi insolubile in HCl.

Dopo dissoluzione del precipitato con HCl 5M, l'uranio viene quindi isolato mediante estrazione con tri-isottilamina (TIOA) e successivo stripaggio con HCl 0,1M (29), adottando anche in questo caso una tecnica cromatografica.

Per quanto riguarda la preparazione delle sorgenti da sottoporre a misura, torio e uranio vengono elettrodepositate su dischetti di acciaio inossidabile partendo da soluzioni 0,5-1M di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a pH 4-4,5, secondo la

procedura di Talvitie (30) leggermente modificata e riportata precedentemente.

Come è stato detto precedentemente, il radio viene recuperato dall'effluente nitrico della colonna Microtene-TOPO mediante precipitazione come solfato.

Tuttavia questo passaggio non è sufficiente a garantire una elevata purezza radiochimica in quanto il piombo, e in parte anche il polonio, precipitano come solfati, falsando quindi la misura finale.

Pertanto è necessario procedere ad una ulteriore purificazione ridisciogliendo il precipitato con EDTA a pH 12. Dopo acidificazione fino a pH 5-5,5, bario e radio riprecipitano selettivamente come solfati lasciando in soluzione, complessate dall' EDTA, le rimanenti impurezze.

Alcuni tentativi di effettuare una spettrometria alfa diretta del precipitato di $Ra \cdot BaSO_4$ disposto su diversi supporti (carta, triacetato di cellulosa, acciaio inox) non sono risultati soddisfacenti a causa di una pessima risoluzione ottenuta, attribuibile ad una eccessiva grandezza dei cristalli ed una elevata quantità di precipitato.

Pertanto è stato inevitabile accontentarsi di un conteggio alfa con rivelatore $ZnS(Ag)$.

4.2. Standardizzazione.

Al fine di minimizzare gli errori, è stato necessario procedere ad una accurata standardizzazione delle soluzioni contenenti gli isotopi usati come traccianti e delle catene di conteggio utilizzate per le misure finali.

Per quanto riguarda la catena di spettrometria alfa, si è provveduto inizialmente a determinarne l'efficienza di conteggio sottoponendo a misura una sorgente di riferimento di Pu-239 da $2,2 \cdot 10^3$ dpm con una incertezza totale nel valore certificato del 3,0% (calcolato ad un livello di confidenza del 99,7%), avente le stesse caratteristiche geometriche dei dischetti da sottoporre a misura.

La misura è stata protratta per il tempo necessario ad accumulare un numero di colpi tale da rendere l'incertezza statistica del conteggio di circa lo 0,1%, in modo da limitare l'errore totale al 3%. L'efficienza percentuale risultante è stata del $27,1 \pm 0,81$.

Successivamente si è provveduto alla taratura delle soluzioni di U-232 e Th-228 facendo evaporare con cura su dischetti di acciaio inox da 2 cm di diametro, trattati con HNO_3 conc. e sgrassati con acetone per renderli completamente bagnabili, 200 μl di soluzione.

Tra i dischetti così preparati ne sono stati scelti tre che ad un esame visivo si presentavano soddisfacenti per uniformità di deposizione e che sono stati sottoposti a spettrometria alfa per il tempo necessario ad ottenere una incertezza nella statistica di conteggio di circa lo 0,3%.

Il risultato ottenuto è stato di $4,78 \pm 0,11$ Bq/ml per l'U-232 e di $2,72 \pm 0,06$ Bq/ml per il Th-228 (media e deviazione standard dei tre conteggi).

Per la valutazione dell'efficienza di conteggio del rivelatore $ZnS(Ag)$ usato per la misura dell'attività alfa, sono state preparate, nelle stesse condizioni adottate per la misura finale, tre sorgenti di Ra-226 da $3 \cdot 10^3$ dpm partendo da una soluzione standard calibrata avente una incertezza totale certificata del 3,9%.

Dopo trenta giorni dalla preparazione, tali sorgenti sono state sottoposte a conteggio per un tempo necessario ad ottenere una incertezza sul conteggio di circa lo 0,3%. Il valore risultante, riferito al Ra-226 in equilibrio con i suoi discendenti, è stato del $57,8 \pm 2,3\%$.

Le soluzioni di Th-234 e Ba-133 non sono state sottoposte a calibrazione. I valori di resa chimica di separazione del torio e del Ra-226 sono stati ricavati per confronto con sorgenti contenenti la stessa quantità di tracciante e preparate seguendo le stesse modalità del campione.

Per quanto riguarda il fondo strumentale, è da tener presente che il fondo di un rivelatore per spettrometria alfa è normalmente molto basso, dell'ordine di 10^{-3} cpm, nell'intervallo di energia di ciascun picco di interesse.

Tuttavia in seguito all'utilizzo, specialmente con alte attività di U-232 e Th-228, si ha una progressiva contaminazione del rivelatore dovuto principalmente ai discendenti a vita breve del Th-228.

Sebbene emettano particelle alfa di energia più alta rispetto all'energia degli isotopi di interesse, questi nuclidi contribuiscono ad incrementare il fondo in tutto l'intervallo di energia.

Pertanto è necessario un controllo frequente del fondo strumentale ed è necessario sottrarre per ogni picco il contributo dovuto al fondo, soprattutto in caso di misura di

basse attività quali quelle riscontrabili nel pulviscolo raccolto su filtro.

4.3. Determinazione della resa chimica e calcoli.

Quando un radionuclide alfa emettitore viene determinato per spettrometria alfa utilizzando come tracciante un isotopo alfa emettitore dello stesso elemento, la correzione per la resa chimica è automatica in quanto entrambi i nuclidi sono misurati contemporaneamente dallo stesso rivelatore e quindi tempo di conteggio, efficienza di conteggio, resa chimica e uniformità di elettrodeposizione sono identici sia per il tracciante che per l'isotopo da determinare.

Di conseguenza l'accuratezza della determinazione, per tempi di misura sufficientemente lunghi, dipende esclusivamente dall'accuratezza con cui è stato standardizzato il tracciante, nell'ipotesi di un completo scambio isotopico tra il radionuclide preesistente nel campione e il tracciante aggiunto.

Nel caso generale, si può quindi dire che l'attività presente nel campione, espressa in Bq/g, sarà data dalla equazione

$$A(\text{Bq/g}) = \frac{I - F_I}{T - F_T} \cdot \frac{T_A}{g}$$

dove I e T rappresentano rispettivamente l'integrale del picco dell'isotopo da determinare e del tracciante, F_I e F_T il fondo nelle due zone di interesse, T_A la quantità di tracciante originariamente aggiunto espresso in Bq e g il peso del campione in grammi.

L'errore associato sarà quindi dato dall'espressione

$$\sigma_A(\text{Bq/g}) = A \sqrt{\left(\frac{\sigma_I}{I - F_I}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_T}{T - F_T}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{TA}}{T_A}\right)^2}$$

dove σ_I e σ_T rappresentano le deviazioni standard dei due conteggi, date in genere da $\sigma_X = \sqrt{X + F_X}$, e σ_{TA} l'errore associato all'attività del tracciante aggiunto e determinato precedentemente.

Tali relazioni possono essere utilizzate per il calcolo dell'attività dell'uranio, dato che per tale determinazione si utilizza come tracciante U-232, che emette particelle alfa da 5,30 MeV, e per la determinazione del torio se si utilizza come tracciante Th-228 (5,45 MeV), avendo l'accortezza di introdurre nell'espressione per l'errore anche il termine relativo alla differenza tra il Th-228 aggiunto e quello preesistente nel campione.

Nel caso in cui la determinazione del torio viene effettuata aggiungendo Th-234 come tracciante ($E_\gamma = 63 \text{ KeV}$) o per la determinazione del Ra-226 in cui si usa come tracciante Ba-133 ($E_\gamma = 355 \text{ KeV}$), la valutazione della resa chimica viene effettuata separatamente mediante misure di spettrometria gamma.

Quindi l'attività presente nel campione sarà data dalla espressione

$$A(\text{Bq/g}) = \frac{I - F_I}{t \cdot E \cdot R \cdot g}$$

e l'errore associato

$$\sigma_A(\text{Bq/g}) = A \sqrt{\left(\frac{\sigma_I}{I - F_I}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_E}{E}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_R}{R}\right)^2}$$

dove, oltre ai termini già definiti, t rappresenta il tempo di conteggio espresso in secondi, E l'efficienza di rivelazione della catena di misura con deviazione standard σ_E e R il valore di resa chimica con deviazione standard σ_R .

Poichè la valutazione della resa chimica viene effettuata per confronto con sorgenti standard contenenti la stessa quantità di tracciante, si avrà, per un uguale tempo di conteggio del campione e dello standard

$$R = \frac{T_R}{T_A} \quad \text{e} \quad \sigma_{R=R} = R \sqrt{\left(\frac{\sigma_{TR}}{T_R}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{TA}}{T_A}\right)^2}$$

dove T_R e T_A rappresentano gli integrali dei colpi dovuti al tracciante recuperato e del tracciante aggiunto, con errori σ_{TR} e σ_{TA} rispettivamente.

4.4. Riproducibilità.

La riproducibilità del metodo analitico è stata verificata analizzando due campioni di sabbie zirconifere utilizzate in stabilimenti operanti nel settore, uno costituito da silicato di zirconio (Zirconio) di provenienza australiana e l'altro costituito da ossido di zirconio (Baddeleyite) di provenienza sud africana.

Su ciascun campione sono state effettuate sei determinazioni di uranio, torio e radio-226 seguendo la procedura descritta precedentemente.

I dischetti elettrodepositati sono stati contati per circa due giorni al fine di limitare l'errore di conteggio dei picchi meno intensi. Per il radio-226, il tempo di conteggio alfa è stato di circa venti ore.

Le rese chimiche di separazione ottenute sono risultate generalmente buone, con valori percentuali del $71,4 \pm 10,6$ per l'uranio, del $76,9 \pm 7,8$ per il radio e del $55,7 \pm 15,8$ per il torio.

Le tabelle 1 e 2 riportano i risultati, in Bq/g, ottenuti dalle singole determinazioni. L'incertezza data è la deviazione standard risultante dalla propagazione di tutti gli errori incontrati nell'intero processo di misura.

Per ciascun radionuclide è anche riportato il valore medio risultante dalle sei determinazioni e la deviazione standard intorno alla media.

Per quanto riguarda la determinazione del torio, è da notare che alcune determinazioni sono state effettuate utilizzando come tracciante Th-234 e le altre utilizzando Th-228.

L'uso del Th-234 come tracciante per la determinazione della resa chimica, permette la valutazione del rapporto Th-228/Th-232.

Tuttavia il suo uso non è privo di inconvenienti quali ad esempio la necessità di dover determinare separatamente la resa chimica, la possibilità di contaminare il campione con uranio, la necessità di dover utilizzare attività relativamente alte di tracciante per limitare il contributo dovuto al Th-234 preesistente nel campione ed infine la complessità della sua preparazione.

Invece l'uso del Th-228 come tracciante permette di eliminare molti di questi inconvenienti ma rende necessario determinare separatamente la quantità di Th-228 presente nel campione.

Per quanto riguarda la determinazione dell'uranio è da tener presente che lo spettro dell'U-235 si sovrappone parzialmente ai picchi dell'U-238 e dell'U-234.

Pertanto, se in uno spettro ben risolto il picco dell'U-235 viene integrato tra i due punti più bassi rispetti-

vamente a destra e a sinistra del picco, solo l'84,4% degli impulsi relativi all'U-235 saranno stati conteggiati e quindi il valore ottenuto dovrà essere aumentato del 18,5%.

Di conseguenza, gli integrali dei picchi relativi all'U-238 e U-234 dovranno essere diminuiti del 7,3% e dell'11,2%, rispettivamente, del valore relativo all'integrale del picco visibile dell'U-235.

Con queste correzioni, il rapporto di attività U-235/U-238 si avvicina notevolmente al valore teorico di 0,0467 per l'uranio naturale.

Naturalmente in caso di uno spettro non ben risolto e con parziale sovrapposizione della coda del picco dell'U-234 sul picco dell'U-235, tali relazioni non saranno più valide e l'attività dell'U-235 dovrà essere estrapolata con altri metodi con errori non facilmente quantificabili.

I risultati ottenuti mostrano che, almeno per i radionuclidi presenti in maggiore quantità, la deviazione standard ottenuta sulle determinazioni effettuate per spettrometria alfa è risultata di circa il 3%. Ciò indica che il procedimento analitico adottato non aggiunge ulteriori incertezze oltre a quelle derivanti dalla standardizzazione delle soluzioni utilizzate come traccianti e delle catene di misura.

La maggiore variabilità dei risultati riscontrata nella determinazione dell'U-235 nel campione di ossido di zirconio, oltre ad un rapporto U-235/U-238 generalmente più alto rispetto al valore teorico, sono dovute essenzialmente ad una risoluzione inferiore alla norma attribuibile alla eccessiva quantità di uranio presente in alcuni casi

sul dischetto elettrodepositato, superiore a 100 μg .

Le figure 3+7 riportano tipici spettri alfa di uranio e torio ottenuti dai campioni di sabbie zirconifere analizzati.

Per quanto riguarda la determinazione del Ra-226, la minore riproducibilità dei risultati è da attribuire alle inevitabili variazioni che si hanno nella preparazione delle sorgenti e nella successiva misura alfa, anche se la deviazione standard ottenuta, del 7-8%, è da ritenersi accettabile per tale tipo di misura.

Infine il metodo analitico è stato anche applicato alla determinazione di torio, uranio e radio-226 presenti nel particolato aspirato su filtro, previa distruzione del filtro stesso.

5. CONCLUSIONI.

Con il metodo analitico adottato, sono stati determinati alcuni isotopi alfa emettitori naturali presenti in sabbie zirconifere.

Le attività riscontrate nei due campioni presi in considerazione sono risultate piuttosto alte; particolare attenzione merita il valore relativo al Th-230, uno dei più tossici radionuclidi conosciuti, essendo superato solo da pochi transuranici in tossicità per inalazione.

Nel campione di silicato di zirconio esaminato, è stato riscontrato un sostanziale equilibrio per quanto riguarda la catena dell'U-238 fino al Ra-226. Anche il rapporto di attività Th-228/Th-232 trovato è unitario, e ciò indica che i membri della serie del torio sono probabilmente tutti in equilibrio radioattivo con Th-232.

Nel campione di ossido di zirconio, invece, mentre si è riscontrato un equilibrio lungo la serie dell'U-238, si è trovato un notevole disequilibrio lungo la serie del Th-232, con un rapporto di attività Th-228/Th-232 di 11,7.

Tale eccesso di Th-228 indica chiaramente un accumulo di questo radionuclide, probabilmente tramite Ra-228, in tempi relativamente recenti.

E' evidente che in tal caso la misura per spettrometria gamma del Th-232, basata generalmente sulla misura dei picchi del Tl-208 a 583,1 KeV e 2614 KeV, non può essere correlata inequivocabilmente alla reale concentrazione del Th-232.

In conclusione, sebbene sia possibile effettuare una

misura per spettrometria gamma diretta del campione di sabbia per stimare in modo rapido le concentrazioni dei radio-nuclidi presenti e quindi adottare di conseguenza le necessarie misure radioprotezionistiche, risulta preferibile effettuare una separazione radiochimica e successiva misura mediante spettrometria alfa in modo da avere dei dati che siano il più possibile reali, data la possibilità di disequilibri lungo le catene naturali.

Questo risultato viene raggiunto con il metodo analitico proposto in maniera relativamente semplice, utilizzando reagenti facilmente reperibili e di costo non elevato ed in un periodo di tempo non eccessivamente lungo.

Infine tale metodo risulta indispensabile per la determinazione qualitativa e quantitativa dell'attività presente nel particolato aspirato su filtro in quanto tale dato non è accessibile con altre metodiche analitiche.

6. BIBLIOGRAFIA.

- 1) T.F.Gesell, H.M.Prichard: " The technologically enhanced natural radiation environment", Health Phys. 28, 361-366 (1975).
- 2) G.F.Boothe, D.Stewart-Smith et al. : " The radiological aspects of zircon sand use", ibid. 38, 393-398, (1980).
- 3) I.Franchini et al.:" Rischio da radiazioni ionizzanti nell'industria ceramica delle piastrelle", Atti del XLIII Congresso Naz. Soc. Ital. Medicina del Lavoro ed Igiene Industriale, Parma, Ott.1980, Vol. 1, 147-151,(1980).
- 4) G.Castello, G.Tealdo et al.: " Aspetti radioprotezionistici dell'uso in ceramurgia di materiali zirconi-feri a bassa attività", Ceramica Informazione, 18(2), 71-76, (1983).
- 5) G.Castello, A.M.Beccaria et al.:" Radioattività in ambienti di lavoro dovuta all'uso di materiali zirco-niferi", La Chimica e l'Industria, 65(4), 251-254, (1983).
- 6) G.Biasini, S.Fabbri et al.:" Valutazioni radioprote-zionistiche relative all'impiego industriale di sab-bie zirconifere", Atti del Congresso Italo-Francese di Radioprotezione, Firenze,Maggio 1983..
- 7) C.W.Sill:" Simultaneous determination of U-238, U-234, Th-230, Ra-226 and Po-210 in uranium ores,dusts

- and mill tailings", *Health Phys.*, 33, 393-404, (1977).
- 8) A.Kobashi, K.Sato et al.:" Alpha-ray spectrometry of uranium-series and thorium-series nuclides in the granodiorite reference material GSJ JG-1", *Radiochem. Radioanal. Lett.* 38(3), 159-166, (1979).
- 9) M.Ivanovich, R.S.Harmon:" Uranium series disequilibrium. Applications to environmental problems", Clarendon Press, Oxford, (1982).
- 10) T.Murase, E.L.Lind et al.:" Ion-exchange procedures. IV-Separation of Th-234 (UX_1) from uranyl nitrate solutions", *J. Chromatog.*, 14, 478-481, (1964).
- 11) C.W.Sill:" Decomposition of refractory silicates in ultramicro analysis", *Anal.Chem.*, 33(12), 1684-1686, (1961).
- 12) F.S.Grimaldi, I.May et al.:" Collected papers on method of analysis for uranium and thorium", Geological Survey Bulletin 1006, Washington, (1954).
- 13) E.Cerrai, B.Schreiber et al.:" Ra, Io, Th and U in some coastal sediment samples of the Ligurian Sea", *Energia Nucleare*, 13(12), 680-686, (1966).
- 14) P.Pakalns:" Determination of thorium in titanium and zirconium concentrates", *Anal. Chim.Acta*, 65, 223-226, (1973).
- 15) C.W.Sill, K.W.Puphal et al.:" Simultaneous determination of Alpha-emitting nuclides of radium through californium in soil", *Anal. Chem.*, 46(12), 1725-1737, (1974).
- 16) T.Kiriyana, R.Kuroda:" Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of zirconium, thorium and uranium in silicate rocks with arsenazo III",

- Anal. Chim. Acta, 71, 375-381, (1974).
- 17) D.R.Percival, D.B.Martin: " Sequential determination of radium-226, radium-228, actinium-227 and thorium isotopes in environmental and process waste sample", Anal. Chem., 46(12), 1742-1749, (1974).
 - 18) C.W.Sill: " Determination of thorium and uranium isotopes in ores and mill tailings by alpha spectrometry", *ibid.*, 49(4), 618-621, (1977).
 - 19) R.W.Durham, S.R.Toshi: " Determination of Th-228, Th-230 and Th-232 in environmental samples from uranium mining and milling operations", J. Radioanal. Chem., 52(1), 181-188, (1979).
 - 20) R.F.Anderson, A.P.Fleer: " Determination of natural actinides and plutonium in marine particulate material", Anal. Chem., 54, 1142-1147, (1982).
 - 21) J.Thomson: " A total dissolution method for determination of the alpha-emitting isotopes of uranium and thorium in deep-sea sediments", Anal. Chim. Acta, 142, 259-268, (1982).
 - 22) R.P.Bernabee: " A rapid method for the determination of americium-curium, plutonium and thorium in biological and environmental samples", Health Phys., 44 (6), 688-691, (1983).
 - 23) P.G.Jeffery: " Chemical methods of rock analysis", International series of monographs in analytical chemistry, Pergamon Press, (1970).
 - 24) C.W.Sill, R.L.Williams: " Radiochemical determination of uranium and the transuranium elements in process solutions and environmental samples", Anal. Chem., 41(12), 1624-1632, (1969).

- 25) W.J.Ross, J.C.White:" Separations by solvent extraction with tri-n-octylphosphine oxide", USAEC Report NAS-NS 3102, (1961).
- 26) J.C.Guyon, B.Madison:" Studies on the solvent extraction of thorium", Mikrochim. Acta, 1, 133-144, (1975).
- 27) W.J.Ross, J.C.White:" Extraction and determination of thorium from sulfate and phosphate solutions with tri-n-octylphosphine oxide", Anal. Chem., 31, 1847, (1959).
- 28) W.J.Ross, J.C.White:" The use of tri-n-octylphosphine oxide in the solvent extraction of thorium from acidic solutions", USAEC Report, ORNL-2627 (1958).
- 29) F.L.Moore:" Liquid-liquid extraction with high-molecular-weight amines", USAEC Report, NAS-NS 3101, (1960).
- 30) N.A.Talvitie:" Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination", Anal. Chem., 44(2), 280-283, (1972).

	attività, Bq/g						
	U-238	U-235	U-234	Th-232	Th-230	Th-228	Ra-226
A	2,84 \pm 0,07	0,129 \pm 0,004	2,90 \pm 0,07	0,678 \pm 0,014	2,81 \pm 0,06	0,685 \pm 0,015	2,92 \pm 0,13
B*	2,85 \pm 0,07	0,141 \pm 0,004	2,91 \pm 0,07	0,697 \pm 0,026	2,78 \pm 0,08	- - - - -	2,46 \pm 0,13
C*	2,86 \pm 0,07	0,135 \pm 0,004	2,86 \pm 0,07	0,700 \pm 0,022	2,82 \pm 0,06	- - - - -	2,86 \pm 0,12
D*	2,79 \pm 0,07	0,133 \pm 0,004	2,74 \pm 0,06	0,681 \pm 0,015	2,75 \pm 0,06	- - - - -	2,53 \pm 0,13
E	2,71 \pm 0,06	0,143 \pm 0,004	2,70 \pm 0,06	0,665 \pm 0,017	2,81 \pm 0,07	0,694 \pm 0,017	3,04 \pm 0,15
F	2,75 \pm 0,06	0,128 \pm 0,004	2,72 \pm 0,06	0,649 \pm 0,015	2,82 \pm 0,07	0,660 \pm 0,015	2,58 \pm 0,14
M \pm o	2,80 \pm 0,06	0,135 \pm 0,006	2,81 \pm 0,10	0,678 \pm 0,019	2,80 \pm 0,03	0,680 \pm 0,018	2,73 \pm 0,24

Tabella 1. Contenuto di uranio, torio e radio-226 di un campione di Zirconio (silicato di zirconio) di provenienza australiana.

*Determinazioni effettuate con Th-228 come tracciante di resa.

	attività, Bq/g						
	U-238	U-235	U-234	Th-232	Th-230	Th-228	Ra-226
A	4,53±0,10	0,273±0,007	4,44±0,09	0,104±0,005	4,49±0,13	1,15±0,03	4,56±0,23
B*	4,54±0,11	0,261±0,007	4,47±0,11	0,085±0,003	4,71±0,12	- - - -	5,15±0,32
C*	4,81±0,11	0,234±0,006	4,83±0,11	0,084±0,003	4,69±0,12	- - - -	4,44±0,22
D	4,73±0,11	0,205±0,006	4,70±0,11	0,105±0,003	4,62±0,11	1,17±0,03	5,23±0,27
E*	4,52±0,10	0,211±0,006	4,54±0,10	0,105±0,004	4,38±0,10	- - - -	4,45±0,23
F	4,66±0,11	0,254±0,007	4,62±0,11	0,095±0,004	4,64±0,11	1,05±0,03	4,89±0,25
M±σ	4,63±0,12	0,240±0,028	4,60±0,15	0,096±0,010	4,59±0,13	1,12±0,06	4,79±0,35

Tabella 2. Contenuto di uranio, torio e radio-226 di un campione di Baddeleyite (ossido di zirconio) di provenienza sud africana.

*Determinazioni effettuate con Th-228 come tracciante di resa.

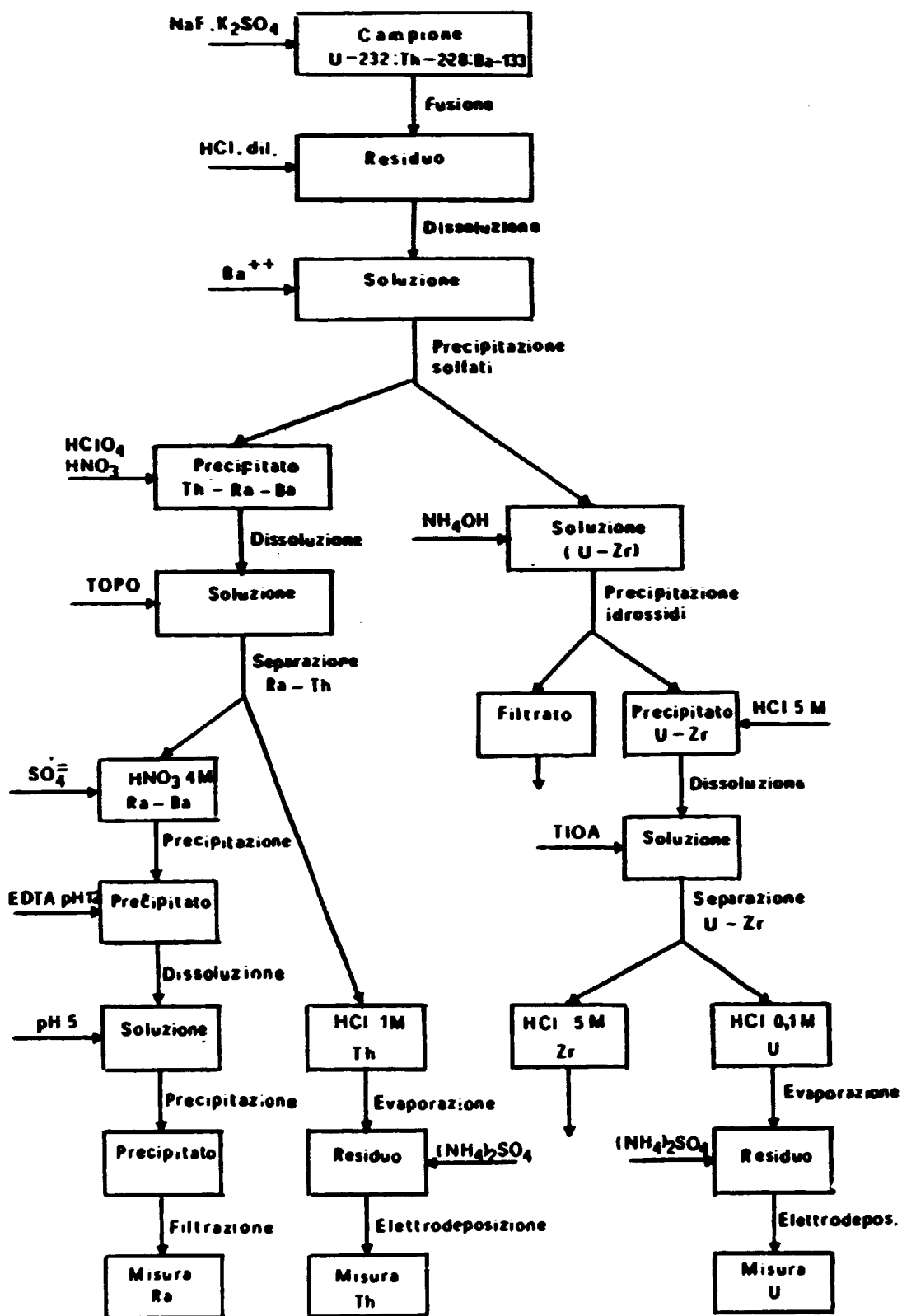


Figura 1. Schema di separazione di uranio, torio e radio in sabbie zirconfere.

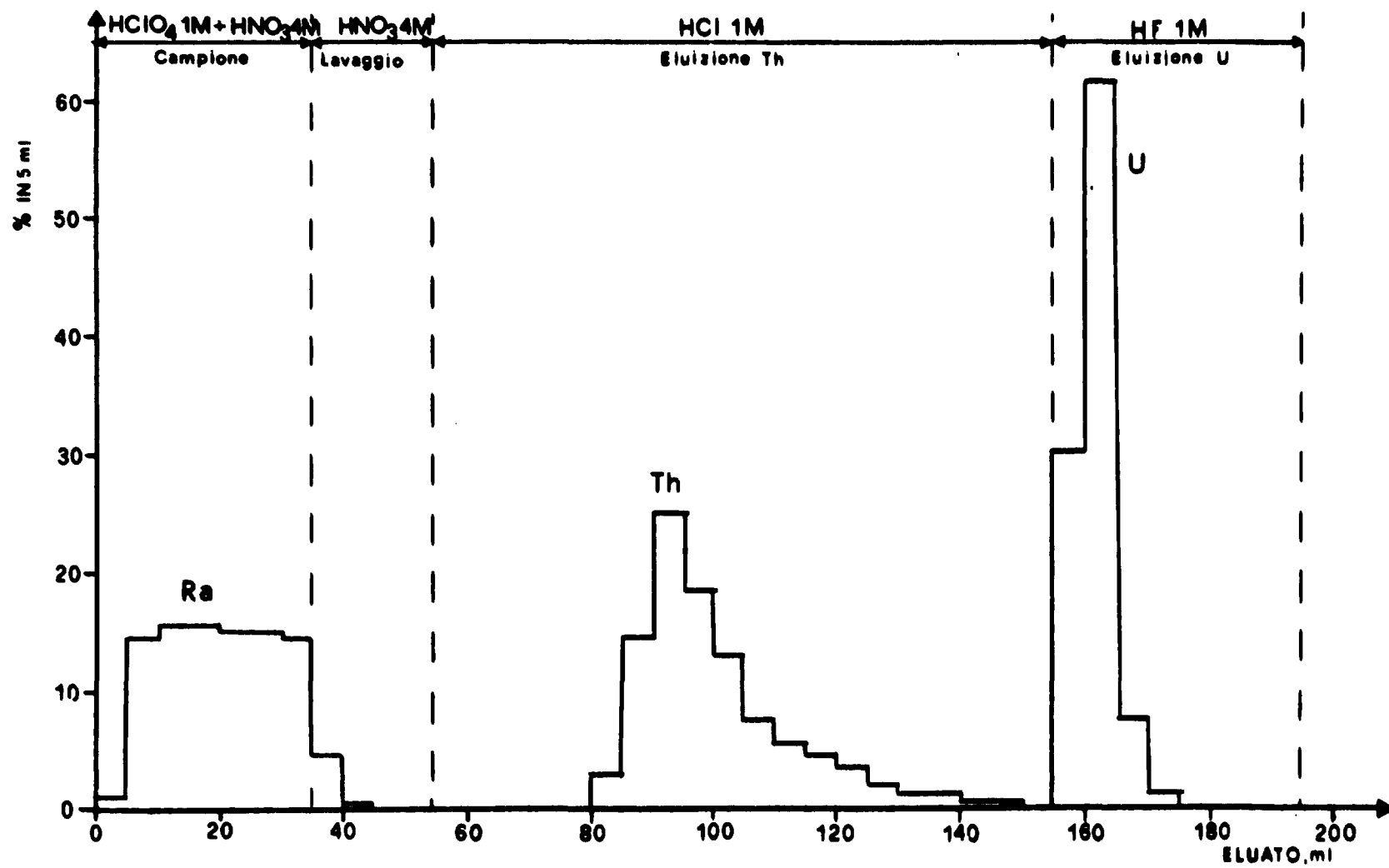


Figura 2. Separazione di radio, torio e uranio da una colonna Microtene-TOPC.

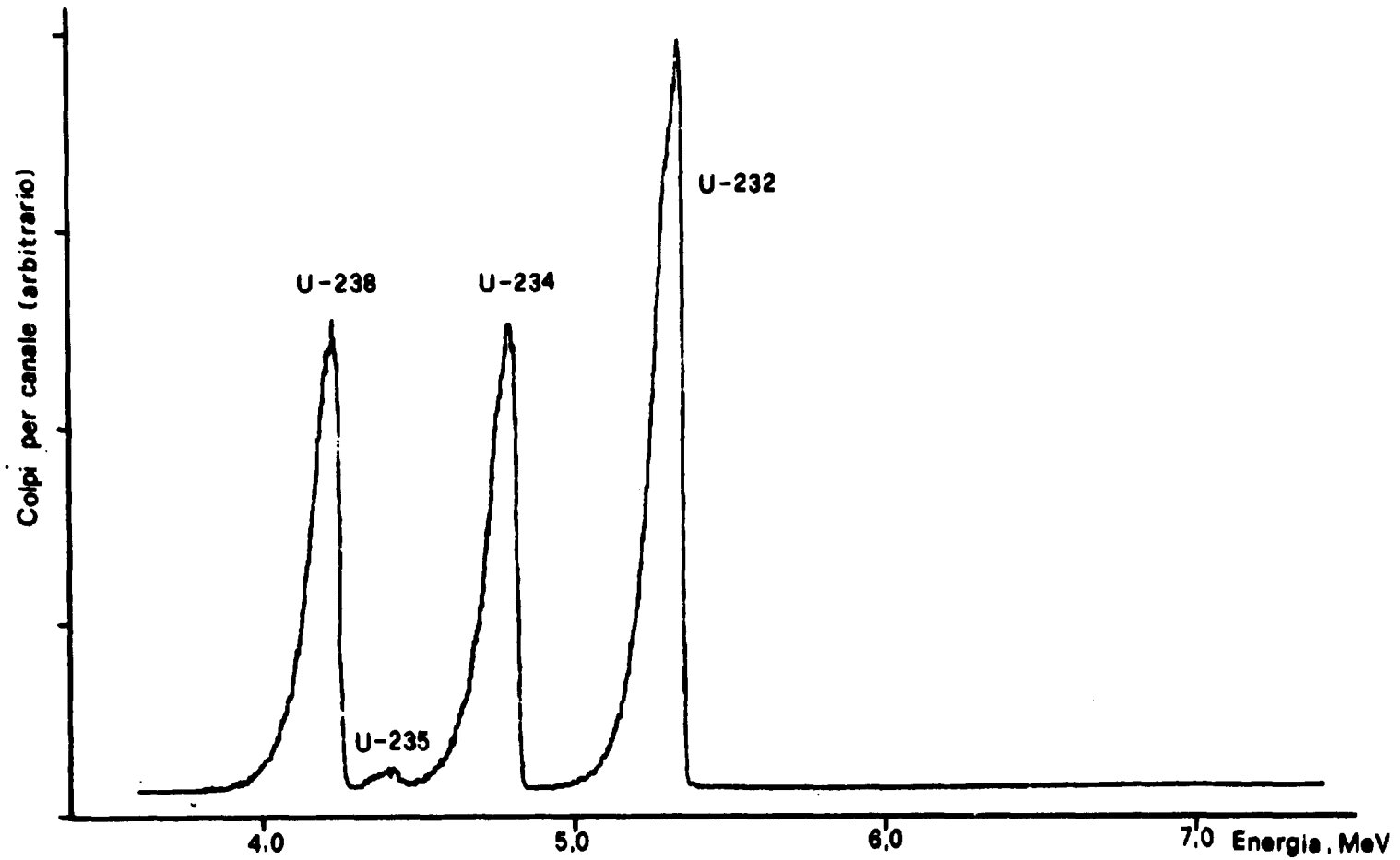


Figura 3. Spettro alfa dell'uranio isolato da un campione di Zircone (silicato di zirconio) di provenienza australiana.

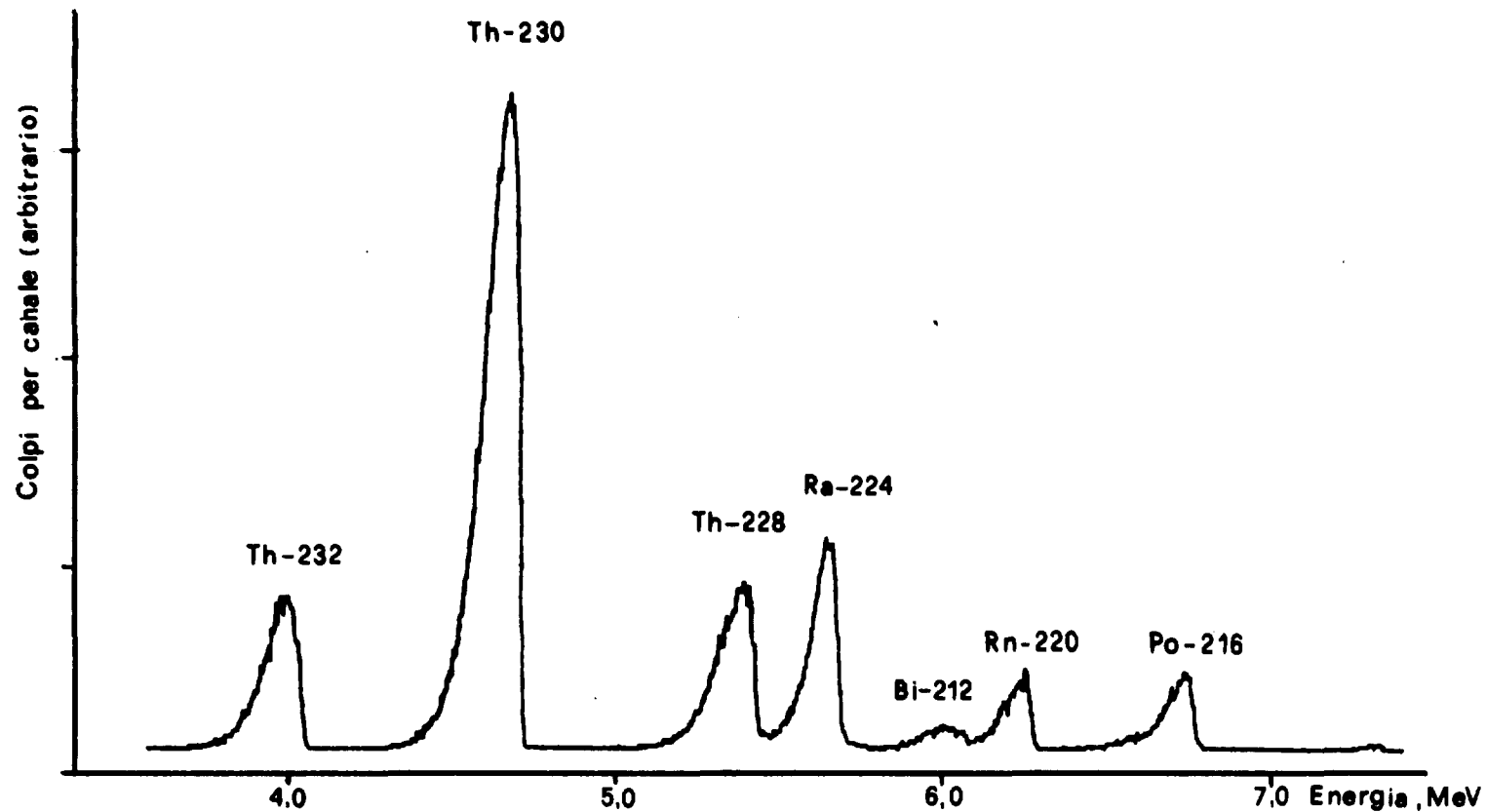


Figura 4. Spettro alfa del torio isolato da un campione di Zirconio (silicato di zirconio) di provenienza australiana.

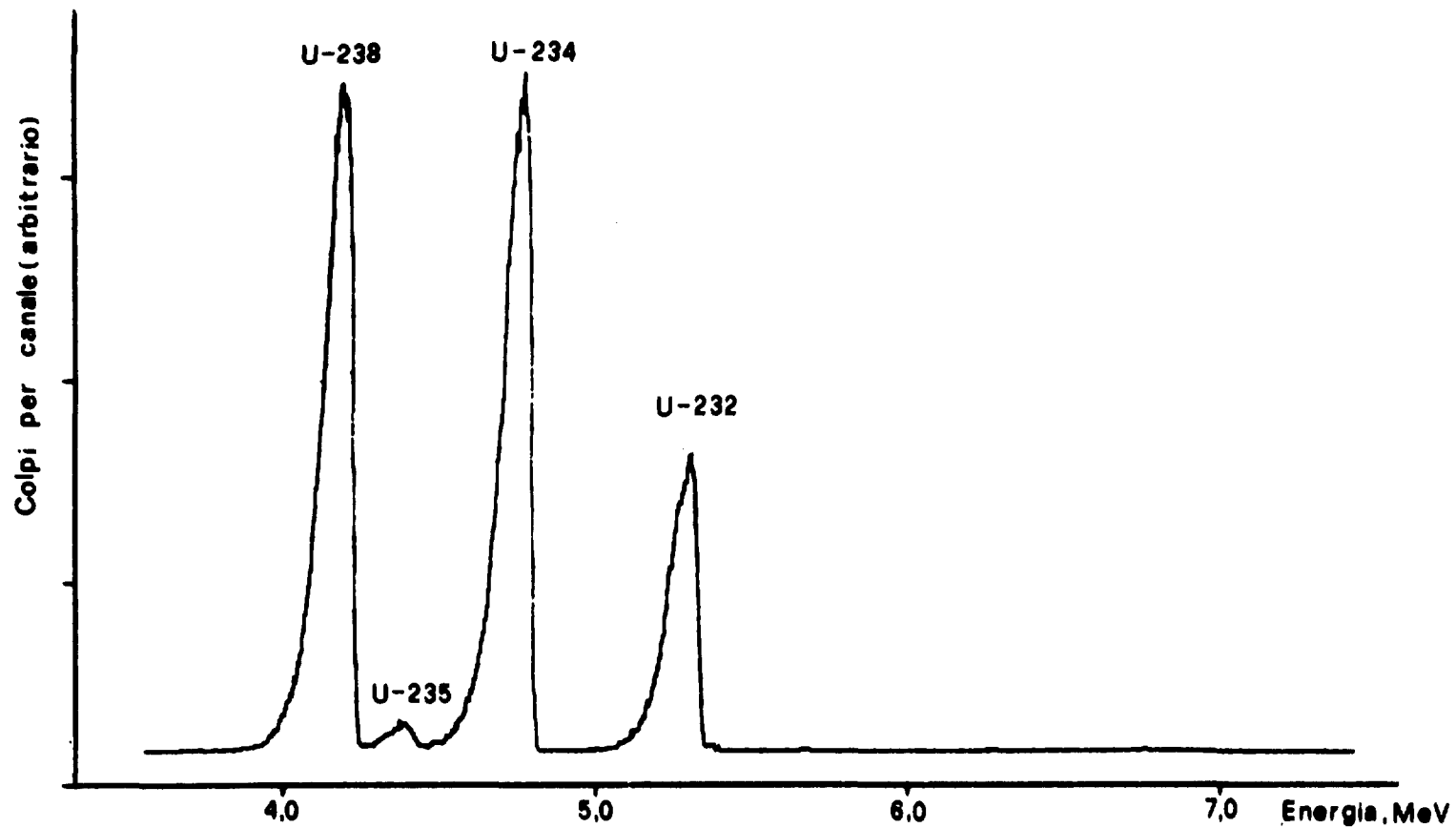


Figura 5. Spettro alfa dell'uranio isolato da un campione di Baddeleyite (ossido di zirconio) di provenienza sud africana.

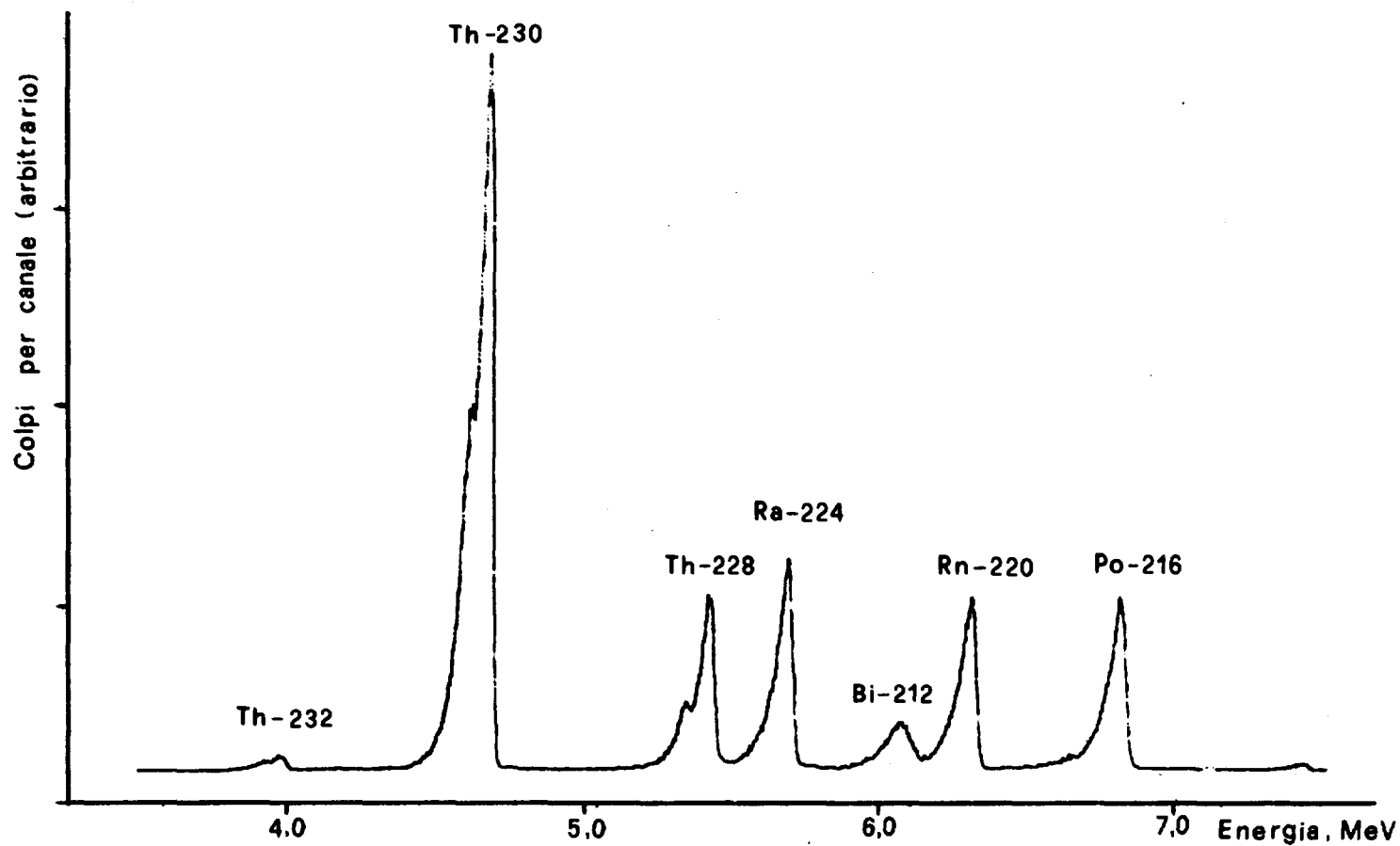


Figura 6. Spettro alfa del torio isolato da un campione di Baddeleyite (ossido di zirconio) di provenienza sud africana.

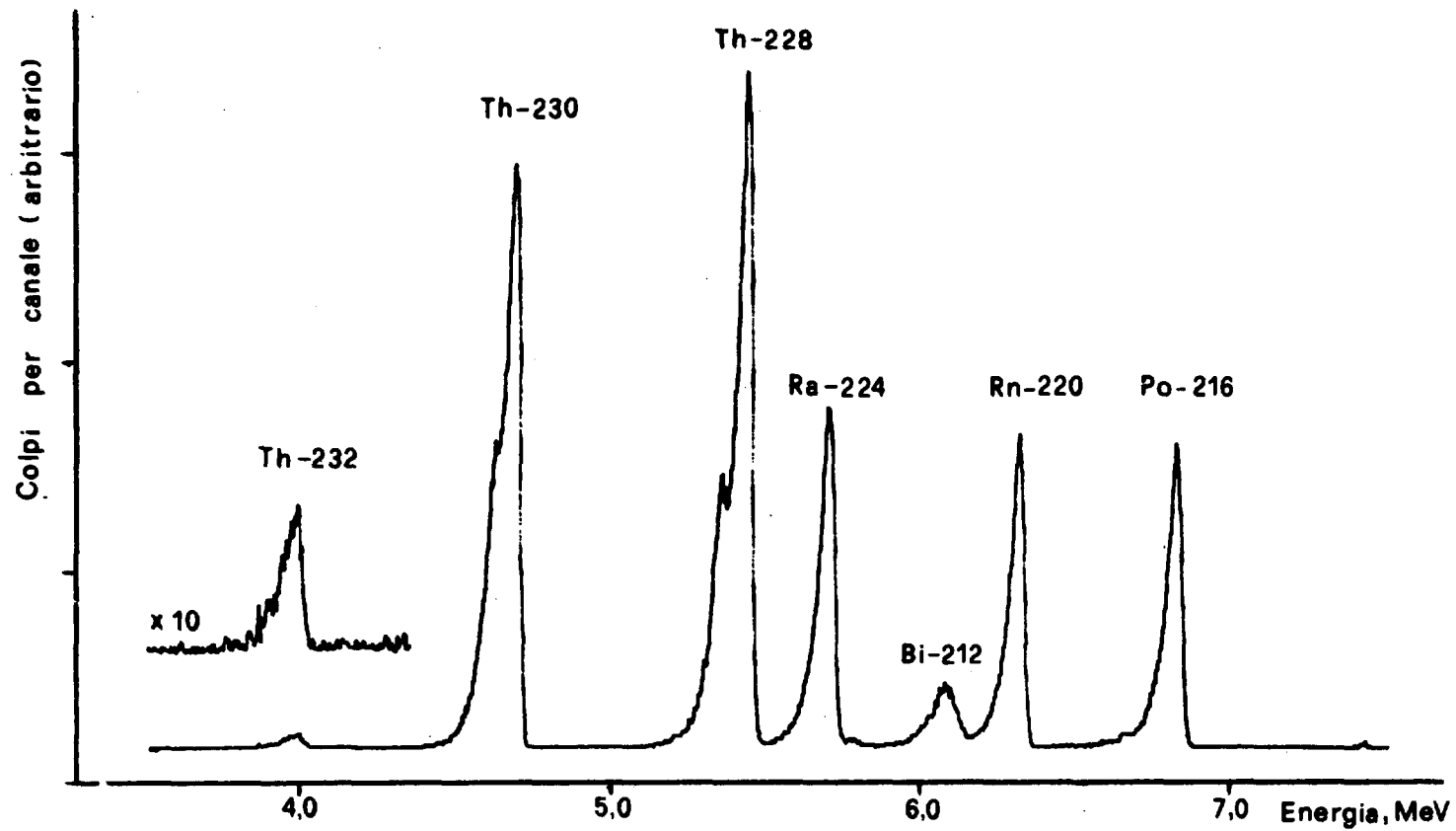


Figura 7. Spettro alfa del torio isolato da un campione di Baddeleyite (ossido di zirconio) di provenienza sud africana con Th-228 come tracciante.