

PRÉSIDENCE DU CONSEIL

COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**TECHNIQUES DE DOSIMETRIE DES NEUTRONS
THERMIQUES ET DU RAYONNEMENT γ
DANS LES PILES**

J.SUTTON , I.DRAGANIC et H.HERING

Rapport C.E.A. n° **414**

1955

- Rapport C.E.A. n° 414 -

Service de Chimie physique

TECHNIQUES DE DOSIMETRIE DES NEUTRONS THERMIQUES ET

DU RAYONNEMENT γ DANS LES PILES

par

J. SUTTON, I. DRAGANIC et H. HERING

Communication du C.E.A. à la Conférence de Genève

- Août 1955 -

I 1

TECHNIQUES DE DOSIMETRIE DES NEUTRONS THERMIQUES ET
DU RAYONNEMENT γ DANS LES PILES

par MM. J. SUTTON (1), I. DRAGANIC (2), H. HERING (3).

1.- Les études de chimie sous radiation faites dans les piles exigent d'être suivies par dosimétrie. Lorsque les irradiations sont effectués - c'était notre cas - dans le réflecteur, la proportion des neutrons épithermiques est faible (1 %), ainsi que l'a montré la comparaison des activations de cobalt exposé sous graphite ou sous cadmium. On peut donc se limiter à doser le rayonnement γ d'une part, les neutrons de l'autre.

2.- Les méthodes décrites ci-dessous, d'emploi courant dans les laboratoires du Commissariat à l'Energie Atomique, comportent certaines nouveautés de principe ou de détail qui ont déjà fait l'objet de publications préliminaires (4, 5, 7).

3.- Pour la dosimétrie du rayonnement γ une modification "aérée" du dosimètre à sulfate ferreux de Fricke (4) convient jusqu'à des doses d'environ 10^6 rep. L'emploi de solutions aérées d'acide oxalique antérieurement décrit par l'un de nous (5) permet d'atteindre 10^7 rep.

4.- La dosimétrie des neutrons thermiques a été faite avec des solutions de sulfate de cobalt ou du papier filtre imprégné de ce sel. L'effet chimique total du rayonnement γ et des neutrons lents est obtenu avec des solutions de sulfate ferreux additionné de sulfate de lithium; les particules lourdes issues de la réaction ${}^6\text{Li}$ (n, α) ${}^3\text{H}$, agissant, en quelque sorte, comme "révélateurs chimiques" des neutrons lents.

(1) Service de Chimie Physique, Département de Physico-chimie au C.E.A.

(2) " " " " " " " " " " " "

(3) Chef du Service de Chimie Physique au C.E.A.

(4) Fricke H., & Morse S., Phil. Mag. 7, 129 (1930); Hart E.J., "Radiation Chemistry", Annual Rev. of Phys. Chem., 5, 142 (1954).

(5) Draganic I., Action des rayonnements ionisants sur les solutions aqueuses d'acide oxalique, Réunion annuelle de la Société de Chimie Physique 1955, J. Chim. Phys. sous presse.

5.- Le présent mémoire se borne à détailler les méthodes expérimentales.

6.- Produits chimiques, Les produits employés sont de marque Prolabo R.P., sauf le sulfate de lithium (Analar, BDH). Ils sont été utilisés sans autre purification, des essais préliminaires ayant montré que des recristallisations n'apportaient aucun changement détectable à leur comportement sous radiation.

Le sel de Mohr contenait moins de 10 p.p.m. de Cu^{++} (dosage polarographique), ce qui est bien inférieur à la quantité minima qui pourrait influencer les résultats. L'eau était distillée, en courant d'azote, avec $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, puis avec $\text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$, et, finalement, sans réactif dissous, dans un appareil entièrement construit en silice. Le sulfate de cobalt était exempt de Ni.

8.- Méthodes, Pour repérer l'intensité en diverses positions autour d'une source de 7,5 curies de ^{60}Co nous avons utilisé des solutions 10^{-3}M en sel de Mohr et 0,8 N en acide sulfurique ; 10 ml., de la solution aérée étaient introduits dans des tubes à essais de pyrex de diamètre et d'épaisseur constants, fermés avec des bouchons de polychlorovinyle. Les solutions étaient soigneusement mélangées avant dosage (6). Cette précaution banale est spécialement nécessaire. Les dimensions finies de la source (cylindre de 12 mm de diamètre, et de même hauteur) et celles des tubes à essais font en effet que la densité de rayonnement varie quelque peu d'un point à l'autre des échantillons. En admettant $G_{\text{Fe}^{+++}} = 15,6$ nous trouvons des densités de rayonnement variant, suivant les points, entre 10^{13} et 10^{14} eV/s/ml.

9.- Dans les réflecteurs des piles, où les doses totales reçues sont beaucoup plus fortes, le dosimètre à sulfate ferreux est utilisable suivant la technique de Rolin (7) que nous avons employée en substituant des ampoules de silice à celles de verre dont les flux actuels des piles françaises prohibaient l'emploi. Les ampoules étaient nettoyées avec un mélange sulfonitrique chaud, lavées à l'eau distillée, à l'eau tridistillée, et séchées à 120°C ; puis elles étaient environ à demi-remplies de la solution, refroidies dans l'azote liquide jusqu'à ce qu'un peu d'oxygène se fût condensé; elles étaient alors rapidement scellées avec une petite flamme gaz-oxygène. Plusieurs ampoules ainsi préparées ont été ouvertes sans irradiation; nous avons constaté l'absence de toute oxydation pendant le scellement. Par ce procédé nous avons mesuré des doses atteignant 10^6 rep en solution aérée, avec des intensités variant de 4 à 11×10^{14} eV/s/ml dans la pile de Châtillon et de 14 à 70×10^{14} eV/s/ml dans celle de Saclay, suivant la distance de l'ampoule à la cuve à eau lourde.

10.- Rolin (7) a également décrit la dosimétrie des neutrons thermiques avec des disques de papier filtre imprégnés de sels de cobalt. Nous avons amélioré la précision de cette méthode en employant une micropipette Agla pour imbiber les disques, et en analysant soigneusement la solution cobaltique par électrolyse. Ces moniteurs, reproductibles à $\pm 0,5\%$ près, contenaient 1 mg de Co dans une pile et 10 γ dans l'autre. Le papier, entièrement mouillé par la solution employée était séché sous une lampe à rayons infrarouges. Chaque ampoule irradiée portait une rondelle protégée par deux carrés de papier filtre, et fixée par du ruban adhésif. Le comptage était fait 15 jours après la fin de

(6) par absorption de lumière à 304 m μ .

(7) Rolin M. Décomposition d'eau pure et de solutions de corps organiques par irradiation à la pile, J. Chim. Phys. 51, 35 (1954).

l'irradiation pour laisser décroître les activités à courte période. Ces moniteurs se conservent bien dans la pile de Châtillon; mais au-delà d'une semaine dans celle de Saclay (doses supérieures à 8.10^7 r) ils deviennent fragiles, et sont difficiles à monter pour faire le comptage. Celui-ci était effectué avec un compteur cloche et un montage très reproductible. L'ensemble a été étalonné avec des rondelles imprégnées d'une solution de sulfate de cobalt actif, étalonné par une méthode absolue de coïncidence par les soins de M. Grinberg. Les flux de neutrons ainsi déterminés dans nos diverses expériences varient de $0,8 \times 10^{11}$ à $1,5 \times 10^{11}$ neutrons/cm²/seconde pour le réflecteur de la pile de Châtillon et de $0,1 \times 10^{12}$ à $1,0 \times 10^{12}$ neutrons/cm²/s pour celui de la pile de Saclay.

11.- Résultats I) Nous résumons les résultats obtenus (8) avec les solutions de sels ferreux et de lithium. Quelques échantillons de 1 ml de solutions de sel de Mohr 0,02 N en acide sulfurique 0,8 N, et 0,09 N, 0,45 N ou 0,90 N en sulfate de lithium, ont été scellés sous pression d'oxygène dans des ampoules de verre ordinaire. Celles-ci étaient irradiées dans le réflecteur de Zoé avec des ampoules semblablement remplies d'une solution de sel de Mohr exempte de lithium, et d'autres contenant 1 ml d'une solution de sulfate de cobalt en acide sulfurique 0,8 N et avec quelques moniteurs de papier au cobalt. Dans une même irradiation, la quantité de sel ferreux oxydée croît linéairement avec la concentration en lithium. Pour une concentration donnée en lithium elle croît linéairement avec la dose de neutrons absorbée, (déterminée, malgré une géométrie incommode, par l'activité provoquée dans les solutions de sulfate de cobalt). En utilisant la valeur $G_{Fe} = 15,6$ pour l'oxydation de fer ferreux par le rayonnement γ , on obtient pour le rendement de l'oxydation par les fragments de fission du noyau ^{60}Co la valeur de $5,0 \pm 0,6$ en assez bon accord avec les résultats d'autres auteurs (9). Quelques irradiations faites à l'intérieur d'une brique de bismuth ont montré que la différence des quantités de Fe^{2+} oxydées en présence et en absence de lithium était indépendante du flux γ . Par contre en irradiant sous cadmium, la quantité de Fe^{2+} oxydée était constante qu'il y eût ou non du lithium dans les solutions. Ce qui achève de démontrer que l'excès d'oxydation trouvé sous bismuth ou sous graphite est vraiment dû aux neutrons. Les solutions de sel de Mohr et sulfate de lithium dans l'acide sulfurique 0,8 N sont donc d'excellents dosimètres pour les rayonnements γ associés aux neutrons lents.

12.- II) L'irradiation par rayonnement γ de solutions aérées d'acide oxalique a été faite avec des sources de ^{60}Co et dans les réflecteurs des deux piles.

13.- Pour les irradiations au ^{60}Co , les solutions étaient placées dans des tubes de pyrex. Dans les réflecteurs on employait des solutions scellées dans des ampoules de verre ou de silice avec un excès d'oxygène. L'acide oxalique était titré à chaud en présence d'acide sulfurique, avec une solution de $KMnO_4$. Un échantillon de la solution originale était dosé en même temps, la différence des deux valeurs donnant le résultat désiré.

(8) Draganic I., Sutton J., Effets chimiques de l'irradiation par des particules lourdes : emploi du système sulfate ferreux - sulfate de lithium comme dosimètre simultané des neutrons thermiques et de radiations ionisantes, J. Chim. Phys. sous presse.

(9) Hart E.J., Oxidation of aqueous ferrous sulfate solutions by charged particle radiations, J. Am. Chem. Soc. 76, 2121 (1954);
 Ehrenberg L., & Saeland E. Chemical dosimetry of radiations giving different ion densities : An experimental determination of G values for Fe^{2+} oxidation, Jener Publication 8, Kjeller.

14.- A basse concentration et pour de faibles doses la méthode devient imprécise. Ainsi pour titrer des solutions de 2 à 10 mM/l ayant reçu des doses d'environ 3×10^{18} eV/ml il faut plus de KMnO_4 que pour le témoin, à cause de la formation de H_2O_2 qui se forme plus vite que l'acide oxalique ne se décompose. Mais cet effet devient négligeable lorsque la concentration d'acide oxalique dépasse 50 mM/l.

15.- Nous avons cherché sans succès à déceler des produits intermédiaires de la décomposition de l'acide oxalique, tels que le formaldéhyde et les acides formique, glyoxalique et glycollique (10) : les produits de réaction paraissent être uniquement CO_2 et H_2 (11). Peut-être d'autres composés apparaissent-ils dans l'irradiation de solutions concentrées à très forte intensité. Nous publierons plus tard les résultats de telles expériences portant, en solution aérée ou non, sur de l'acide oxalique marqué.

16.- En raison de l'imprécision de la détermination volumétrique de petites variations de concentration la limite inférieure d'utilisation pratique est d'environ 10^{19} eV/ml. Des irradiations prolongées faites avec les sources de cobalt ont démontré que la relation entre la quantité d'acide décomposée et la dose reçue reste linéaire jusqu'à 10^{21} eV/ml au moins; le rendement G indiqué ci-dessus demeure le même pour les concentrations initiales variant de 50 à 700 mM. Par ailleurs nous avons mesuré, dans P 2, des doses atteignant $4 \cdot 10^{21}$ eV/ml environ, à supposer que le rendement d'oxydation reste constant jusqu'à ces doses. Cette supposition est justifiée par le fait que, pour chacun des emplacements utilisés dans le réflecteur et étalonnés à l'aide de l'activation du cobalt et de l'oxydation du sulfate ferreux, le rapport de l'acide oxalique consommé à l'activation du cobalt reste constant au moins jusqu'à la dose maximum citée ci-dessus. Les résultats des expériences effectuées dans P 2 sont plus dispersés que ceux obtenus dans Zoé ou avec des sources de cobalt, mais l'accord entre les 3 séries reste acceptable. Si $G_{\text{Fe}} = 15,6$ pour le rayonnement γ , on trouve pour la décomposition de l'acide oxalique $4,9 \pm 0,4$ molécules/ 100 eV avec le rayonnement du cobalt, et $5,2 \pm 0,5$ dans les réflecteurs de Zoé et de P 2. Des irradiations sous bismuth et sous cadmium ont montré que les neutrons thermiques sont sans influence. Les solutions d'acide oxalique, ainsi étudiées entre les concentrations de 50 et 700 mM/l, dans des champs de rayonnement de 0,3 à 120 rep s^{-1} , constituent un excellent dosimètre γ pour de longues irradiations dans les piles. Elles présentent l'avantage supplémentaire de ne pratiquement pas s'activer dans de telles irradiations.

°
° °

-
- (10) Kailan A., Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. Die Einwirkung auf Oxalsäure, Kaliumtetraoxalat und Kaliumchlorat. Monatshefte, 43, 1 (1922).
- (11) Fricke M., Hart E.J., Smith H.P., Chemical reactions of organic compounds with X ray activated water. J. Chem. Phys. 6, 229 (1938).

FIN