

Aplicación de  $^{239}\text{Np}$  como trazador  
del  $^{237}\text{Np}$  en muestras de descargas líquidas  
y residuos radiactivos

Diodati, J.M. y Sartori, F.M.

**AUTORIDAD REGULATORIA NUCLEAR**  
Av. del Libertador 8250  
(C1429BNP) Ciudad de Buenos Aires, ARGENTINA  
Tel.: (011) 6323-1356  
Fax: (011) 6323-1771/1798  
<http://www.arn.gov.ar>

# APLICACIÓN DE $^{239}\text{Np}$ COMO TRAZADOR DEL $^{237}\text{Np}$ EN MUESTRAS DE DESCARGAS LÍQUIDAS Y RESIDUOS RADIATIVOS

Diodati, J.M. y Sartori, F.M.

Autoridad Regulatoria Nuclear  
Argentina

## RESUMEN

En este trabajo se describe una técnica de separación y medición de  $^{237}\text{Np}$  usando, para cuantificar el rendimiento químico,  $^{239}\text{Np}$ .

Luego de la separación radioquímica se comparan la medición llevada a cabo por centelleo líquido con discriminación por forma de pulsos, con una medición por espectrometría  $\gamma$  usando el mismo vial que para centelleo líquido. El método también permite llevar a cabo una electrodeposición y una posterior medición por espectrometría  $\alpha$  del isótopo  $^{237}\text{Np}$  y espectrometría  $\gamma$  del  $^{239}\text{Np}$ .

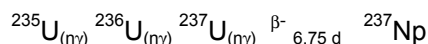
Los rendimientos químicos obtenidos para el método de centelleo líquido y espectrometría  $\gamma$  en vial son semejantes a los obtenidos por electrodeposición posterior medición  $\alpha$  y  $\gamma$ .

El límite de detección es 0,08 Bq/l por espectrometría  $\alpha$  y 0,22 Bq/l (LSC) en  $2\sigma$  para una eficiencia de medición del 93,7% y un rendimiento químico 98,04%.

## INTRODUCCIÓN

### Formación de neptunio 237

El  $^{237}\text{Np}$  se forma principalmente por la reacción neutrónica sobre el isótopo  $^{235}\text{U}$  de acuerdo al siguiente esquema:



Otros mecanismos menos importantes son:

- Captura electrónica  $^{237}\text{Pu}$
- Decaimiento alfa del  $^{241}\text{Am}$

Su semiperíodo es de  $2,1 \times 10^6$  años y tiene un decaimiento por emisión alfa en  $^{233}\text{Pa}$ .

Puede presentar los siguientes estados de oxidación: +3,+4,+5 (como  $\text{NpO}_2^+$ ) y +6 (como  $\text{NpO}_2^{2+}$ ).

Los compuestos de interés, desde el punto de vista de la separación, son:  $\text{NpF}_3$ ,  $\text{NpF}_4$ ,  $\text{NpCl}_4$ ,  $\text{NpBr}_5$  y  $\text{NpI}_3$ .

En el caso de los actínidos más conocidos tales como, Pu, Am, Th, U y Cm es posible cuantificar el rendimiento químico de ellos en un proceso separativo a través de los trazadores correspondientes  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{232}\text{U}$  y  $^{229}\text{Th}$  (el Cm se analiza junto con el Am). Sin embargo, no existe un trazador alfa para Np que pueda agregarse a la muestra y medirse conjuntamente con el  $^{237}\text{Np}$ .

Hay datos bibliográficos (6 y 7) que mencionan la utilización de neptunio-239 ( $\beta$ - $\gamma$ ) en una electrodeposición conjunta con el isótopo  $^{237}\text{Np}$  y una posterior medición por espectrometría alfa y gamma .

Además del tiempo empleado para la separación química, la cual implica el uso en una o dos etapas de un sistema cromatográfico (ya sea por intercambio aniónico o por cromatografía de partición) se debe tener en cuenta el tiempo empleado para acondicionar el medio y electrode-

positar el eluido de la columna, con el consiguiente riesgo de una disminución en el rendimiento químico por pérdida de material. Una alternativa interesante que surge teniendo en cuenta estos dos últimos factores, es la medición combinada de centelleo líquido con discriminación por formas de pulso y espectrometría gamma, la cual permite una medición inmediatamente después de la separación agregando solamente una cantidad de centellador ya predeterminada.

## PARTE EXPERIMENTAL

La determinación de  $^{237}\text{Np}$  se llevó a cabo dentro de un esquema de separación radioquímica que implica el uso en tandem de tres columnas cromatográficas (en las cuales también son separados U, Pu, Am, Cm.) como el mostrado en la Figura 1.

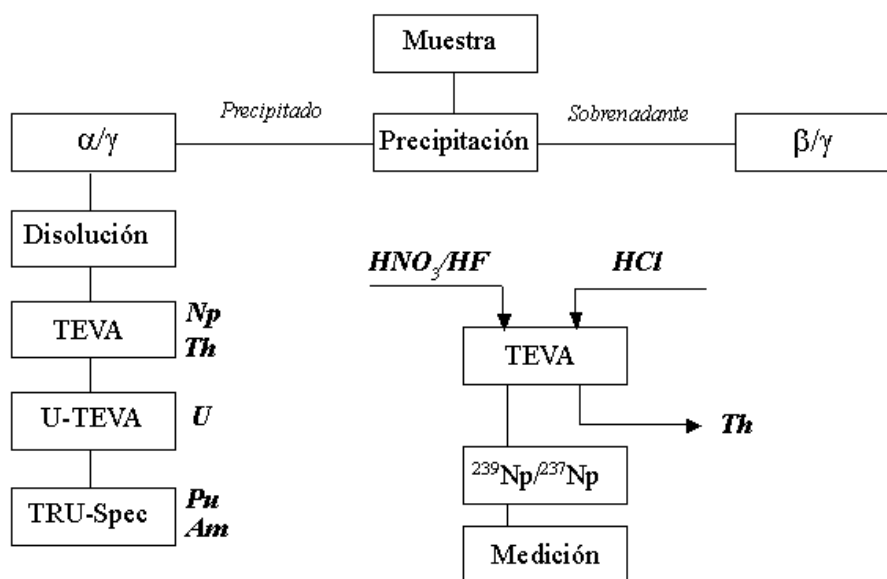


Figura 1

La muestra es llevada a pH =1 por agregado de HCl (c). Luego se agregan portadores de Fe, Sr, Ba, Ni y los trazadores correspondientes para  $^{239/240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}/^{244}\text{Cm}$ , U y  $^{232}\text{Th}$ .

En el caso del  $^{237}\text{Np}$ , el correspondiente trazador  $^{239}\text{Np}$ , es separado previamente de una solución de  $^{243}\text{Am}$  en equilibrio secular mediante una columna cromatográfica preparada y acondicionada previamente.

Del eluido de esta columna se toma una alícuota y se mide por espectrometría gamma. Una vez conocida la actividad por unidad de masa de la solución, se agrega una alícuota (aproximadamente entre 600 y 1000 dpm) a la muestra y se comienza el proceso de separación.

El Np es retenido junto con el Th en la primera columna (TEVA).

Esta es separada del resto y en primer lugar es eluido el Th cuantitativamente.

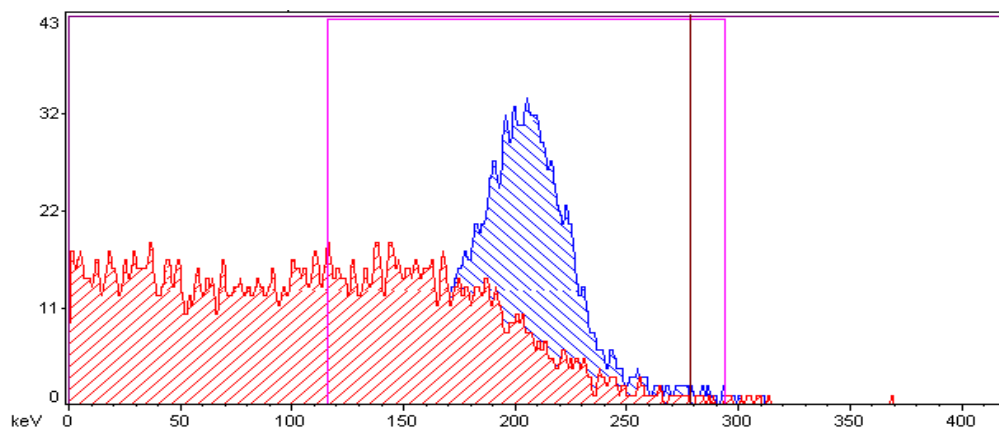
Ambos isótopos de Np quedan retenidos en la columna y son eluidos con una mezcla de  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  0,02 M posteriormente.

En el desarrollo experimental, del total del volumen eluido, se separaron dos alícuotas: una fue mezclada con un cóctel de centelleo y medida por espectrometría gamma y centelleo líquido con discriminación por forma de pulsos; la otra alícuota fue electrodepositada y medida por espectrometría gamma y alfa.

## MEDICIONES POR CENTELLEO LIQUIDO CON DISCRIMINACIÓN POR FORMA DE PULSOS

### Elección del discriminador por forma de pulsos

Si se fuera a realizar una medición directa por centelleo líquido de los isótopos  $^{237}\text{Np}$  y  $^{239}\text{Np}$  se observaría una superposición de los espectros  $\alpha$  y  $\beta$  en la región ubicada entre 100 y 350 keV. (Figura 2) que sería imposible de separar para cuantificar al  $^{237}\text{Np}$ .



Espectros de  $^{237}\text{Np}$  y  $^{239}\text{Np}$  puros separados entre sí (muestra preparada en laboratorio)

**Figura 2**

Es por eso que se aplica una técnica de medición en la cual se puede discriminar el tipo de pulso  $\beta$  ó  $\alpha$ , de acuerdo a un sistema electrónico existente en el equipo (discriminador temporal de pulsos) de centelleo líquido que permite separarlos según su tiempo de decaimiento. De esta manera, pulsos  $\beta$  cuyo decaimiento en el tiempo es más rápido que aquel producido por pulsos  $\alpha$  pueden ser enviados a un multicanal en el cual, en principio, sólo existirían eventos  $\beta$ .

De la misma manera, todos aquellos eventos que superaran el umbral de tiempo del discriminador temporal de pulsos, serían enviados a un multicanal, en el cual en principio, sólo existirían eventos  $\alpha$ .

En realidad, en el multicanal  $\beta$  aparecerán también eventos  $\alpha$  mal discriminados, ocurriendo lo mismo en el multicanal  $\alpha$  donde el conteo observado será debido a ambos tipos de eventos.

Cuando se decide hacer una medición discriminando pulsos  $\alpha$  y  $\beta$  se deben hacer cuidadosamente una serie de consideraciones para establecer el discriminador más conveniente:

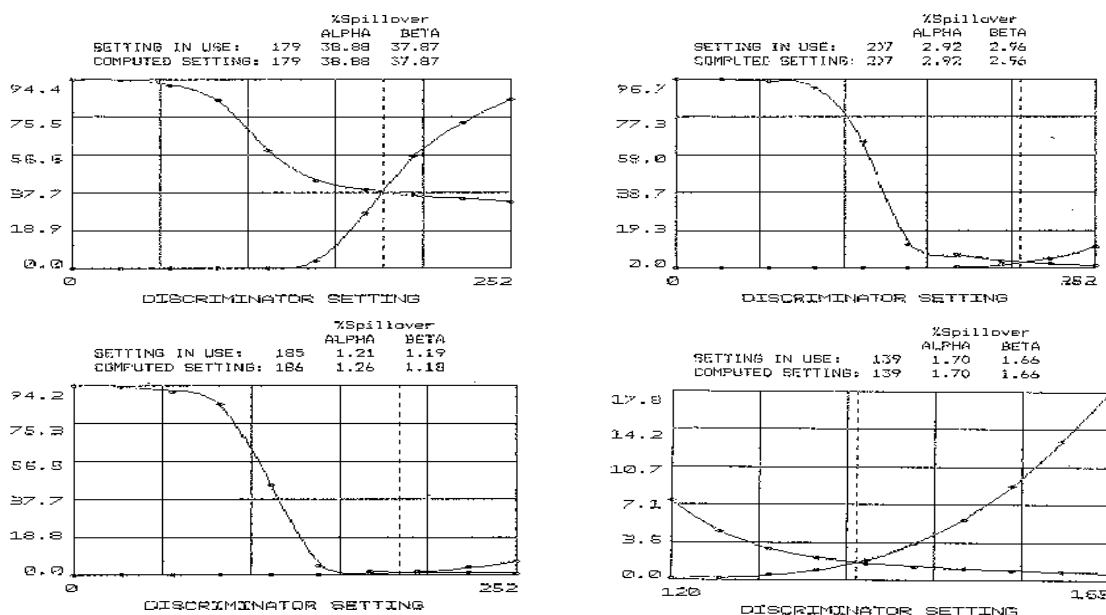
- El porcentaje de número de eventos  $\alpha$  contados como  $\beta$  en el canal  $\beta$  sea mínimo.
- El porcentaje de número de eventos  $\beta$  contados como  $\alpha$  en el canal  $\alpha$  sea mínimo
- Ambos porcentajes deben ser similares.

Como para determinar el valor óptimo de discriminador, se debe trabajar con un patrón  $\alpha$  y un patrón  $\beta$  de características energéticas similares (sino iguales) a los emisores  $\alpha$  y  $\beta$  que se buscan, se utilizó un patrón  $\beta$  de  $^{239}\text{Np}$  y  $\alpha$  de  $^{237}\text{Np}$ .

Se buscaron las mejores condiciones de discriminación trabajando en modo normal de conteo, y conteo en bajo fondo.

También se determinó el valor óptimo de discriminación mediante el uso de un patrón  $\beta$  de  $^{36}\text{Cl}$  y uno  $\alpha$  de  $^{241}\text{Am}$ .

Los gráficos obtenidos de porcentajes de *spillover* vs. tiempo (ns) para cada uno de los discriminadores ensayados puede observarse en la Figura 3.



**Figura 3.** Distintos discriminadores obtenidos de acuerdo a las condiciones experimentales

En el primer gráfico se utilizó un cóctel que permite disolver 5 ml del eluido de la columna cromatográfica, pero se observa un alto porcentaje tanto de  $\beta$  en  $\alpha$  como de  $\alpha$  en  $\beta$ . El emisor  $\beta$  utilizado fue  $^{239}\text{Np}$  y como emisor  $\alpha$  se utilizó  $^{237}\text{Np}$ .

En el segundo gráfico observamos un bajo porcentaje de *spillover*  $\alpha$ - $\beta$  sin utilizar el modo de conteo en bajo fondo, pero cambiando el cóctel de centelleo y utilizando  $^{36}\text{Cl}$ - $^{241}\text{Am}$ . El problema que presenta este discriminador es la escasa cantidad de fase acuosa (1 ml) que puede disolverse para obtener esos porcentajes.

En el tercer gráfico se utilizó el mismo cóctel que en el primer caso pero haciendo uso del modo "bajo fondo" y utilizando nuevamente  $^{36}\text{Cl}$  como emisor  $\beta$  y  $^{241}\text{Am}$  como emisor  $\alpha$ .

En el cuarto, el cóctel es el mismo que el utilizado en el primer y tercer caso pero en modo normal de conteo (sin corrección por bajo fondo) y usando como emisores  $\beta$  y  $\alpha$   $^{36}\text{Cl}$  y  $^{241}\text{Am}$  respectivamente.

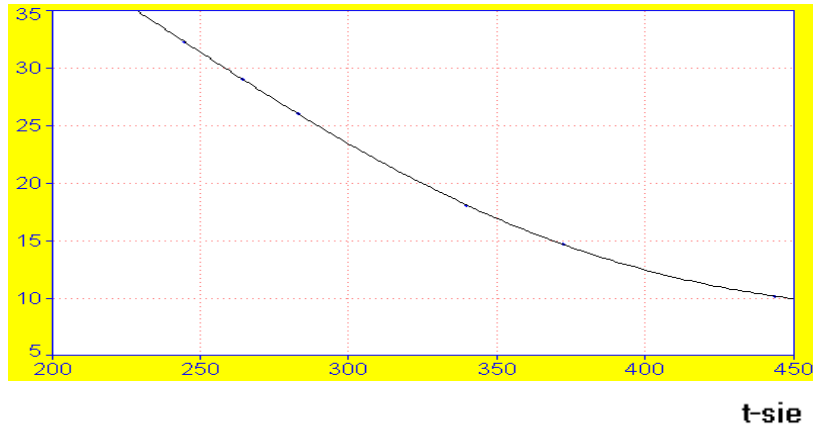
En los casos 1, 3 y 4 la relación fue 15 ml de centellador UG-AB y 5 ml de solución  $\text{HNO}_3$  0,02M/ HF 0,02M. En el caso 2 se usó 1 ml de HCl 0,5 M y 15 ml de centellador mezcla (71% UG-AB + 29% de UG-F).

### Corrección del porcentaje de *spillover* $\alpha$ - $\beta$ (discriminador de pulsos constante)

Debido al diferente grado de extinción que puedan tener las muestras aún en condiciones en que la preparación de las mismas se lleva a cabo con total reproducibilidad, una mayor extinción (por más leve que sea) produce un corrimiento del pico  $\alpha$  hacia el multicanal  $\beta$  aumentando el error producido por conteo de  $\alpha$  como  $\beta$  a la vez que, el espectro  $\beta$  se repliega hacia energías menores sin contribuir notablemente al conteo  $\alpha$ . Si la muestra se encontrara menos extinguida que los patrones usados para la fijación del discriminador, el efecto sería al revés (se obtendría una contribución del espectro  $\beta$  en el multicanal  $\alpha$ ).

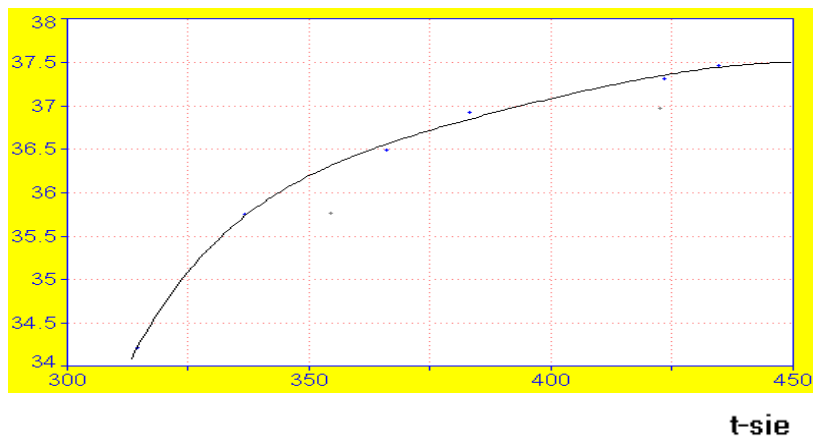
Una de las formas de corregir estos errores es, representando gráficamente, el porcentaje de *spillover* vs. parámetro de extinción (t-SIE) para el patrón  $\beta$  y el patrón  $\alpha$  (Figura 4a y 4b) y luego aplicando los porcentajes que surgen, al cálculo de la actividad  $\alpha$ - $\beta$ . Una vez obtenido el conteo  $\beta$  (ya discriminado del  $\alpha$ ), este es corregido por una curva de eficiencia vs extinción de acuerdo a la Figura 5.

**% Spillover**



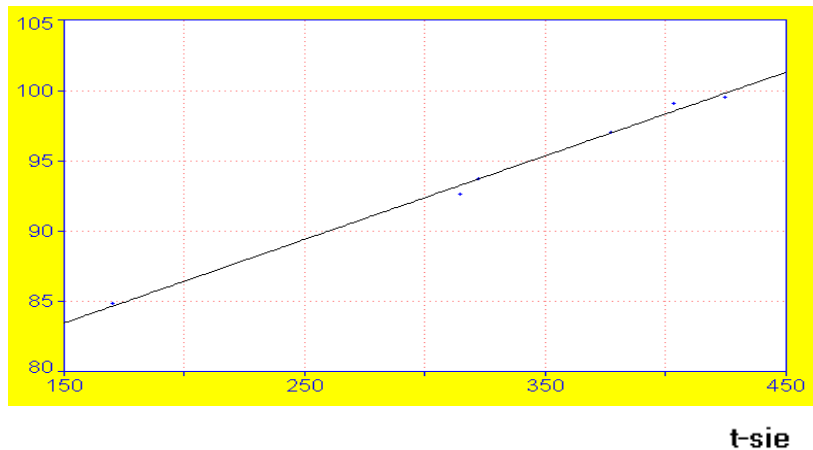
**Figura 4a.** *Spillover* alfa vs. t-SIE (a discriminador constante)  $^{237}\text{Np}$

**% Spillover**



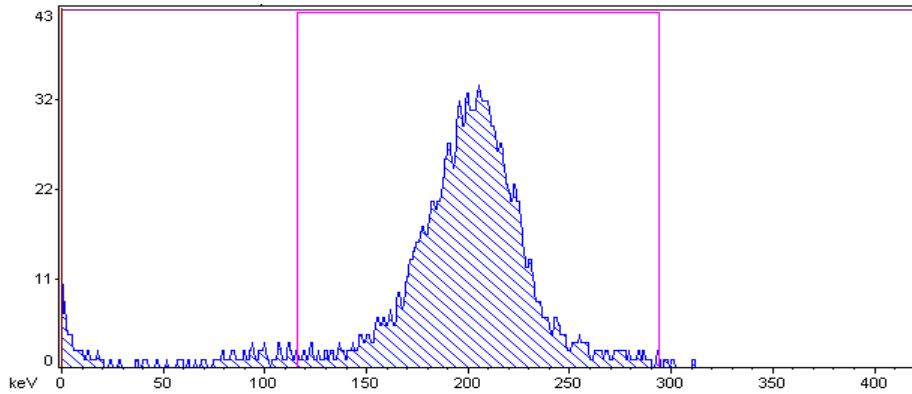
**Figura 4b.** *Spillover* beta vs. t-SIE (a discriminador constante)  $^{239}\text{Np}$

**% Eficiencia**



**Figura 5.** Eficiencia vs. t-SIE

Con el objeto de establecer la cifra de mérito y la región de interés de medición alfa, se procesó un patrón puro de  $^{237}\text{Np}$  (separado previamente del  $^{233}\text{Pa}$ ) y se lo midió por centelleo líquido obteniéndose el espectro de la Figura 6.



**Figura 6.** Espectro lineal de centelleo líquido del  $^{237}\text{Np}$ . Región optimizada y cifra de mérito. Eficiencia de medición alfa (región optimizada 116-294): 93,7%

#### Mediciones por espectrometría gamma

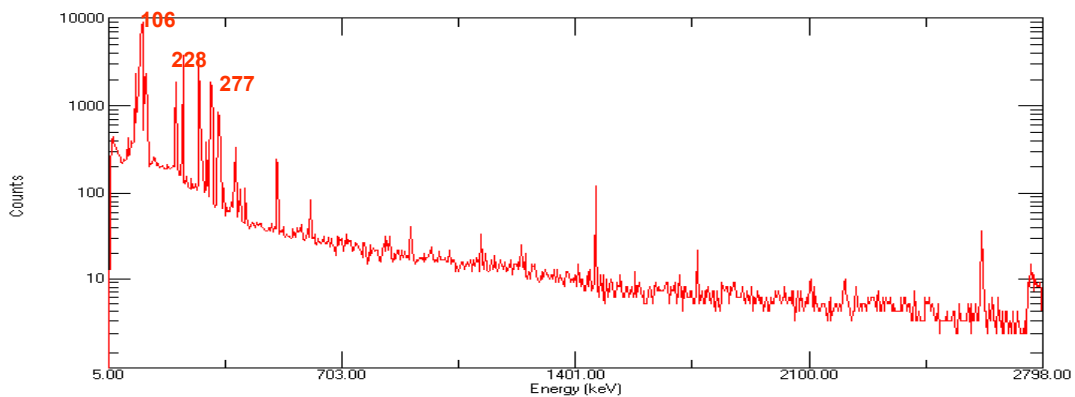
Con el objeto de obtener una medición directa del trazador ( $^{239}\text{Np}$ ), se realizaron mediciones  $\gamma$  en dos tipos de geometría:

- a) Geometría "vial"
- b) Geometría "puntual"(por electrodeposición).

En la primera, se ajustó el volumen de eluido de la columna más el del centellador en 20 ml.

De esta manera, podría llevarse a cabo sin ningún tipo de pasos intermedios, una medición por centelleo líquido y una medición por espectrometría  $\gamma$ , determinándose en el primer caso la presencia de  $^{237}\text{Np}$ , y en el segundo  $^{239}\text{Np}$ .

El espectro obtenido de esta manera, se muestra en la Figura 7.



**Figura 7.** Espectro gamma  $^{239}\text{Np}$  geometría vial. Por electrodeposición se obtiene el mismo espectro con los picos perfectamente diferenciados.



### Medición por espectrometría alfa

Para llevar a cabo la medición por espectrometría alfa, se preparó una solución de patrones conteniendo  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{232}\text{Th}$  y U. Una alícuota del eluido de la columna se preconditionó y electrodepositó sobre disco de acero inoxidable durante dos horas a 1,25 Ampere.

La misma se midió por espectrometría  $\alpha$  primero, y luego por espectrometría gamma. El espectro  $\alpha$  se muestra en la Figura 8.

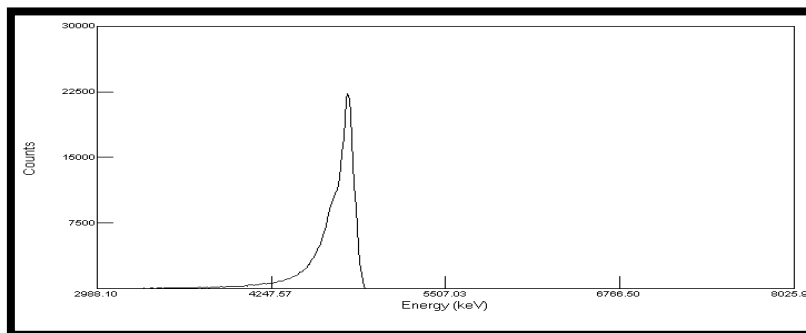


Figura 8. Espectro  $\alpha$  de  $^{237}\text{Np}$  electrodepositado

### Medición por centelleo líquido

En la Figura 9 se muestra el espectro  $\alpha$  de una mezcla de  $^{237}\text{Np}$  y  $^{239}\text{Np}$ . La contribución  $\beta$ - $\gamma$  del  $^{239}\text{Np}$  produce una deformación del pico a haciéndose menos pronunciado en la región de interés. Esto también se observó con la presencia de otros emisores  $\gamma$  como el  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$ .

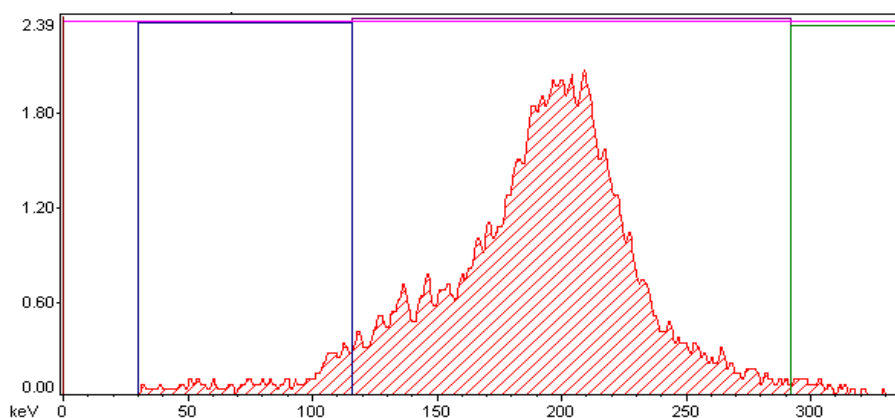


Figura 9. Espectro  $\alpha$  de  $^{237}\text{Np}$  en presencia de  $^{239}\text{Np}$

## RESULTADOS OBTENIDOS

En la Tabla 1 se puede observar los resultados obtenidos de los ensayos realizados sobre patrones de  $^{237}\text{Np}$  y  $^{239}\text{Np}$ .

Tipo de medición	% R	$\sigma_{n-1}$	% E
Gamma en vial	97,6	2,4	2,5
Alfa por LSC	98,0	2,4	2,5
Alfa (electro)	91,2	2,2	2,5
Gamma (electro)	89,4	4,6	5,1

**Tabla 1.** Resultados de los ensayos realizados con  $^{237}\text{Np}$ - $^{239}\text{Np}$

(15 ensayos medidos por centelleo líquido con discriminación  $\alpha/\beta$  y 5 ensayos sobre disco electrodepositado de acero inoxidable).

## CONCLUSIONES

De los datos observados en la tabla 1, puede concluirse que las mediciones por espectrometría  $\gamma$  en vial conjuntamente con centelleo líquido con discriminación  $\alpha/\beta$  dan rendimientos mayores que en el caso de la electrodeposición sobre electrodo de acero inoxidable, lo cual puede deberse a que en este último método haya pérdida de material.

Del espectro obtenido por espectrometría  $\alpha$  se puede concluir que la separación de los otros actínidos de interés (Pu, Am, Cm, U, Th) es completa.

La presencia de emisores  $\beta$ - $\gamma$  como  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , así como la de otros de energías parecidas a las del  $^{239}\text{Np}$  (0,4 y 0,7 MeV) hacen difícil la cuantificación del  $^{239}\text{Np}$  por centelleo líquido, lo cual excluye la posibilidad de hacer una sola medición y obtener ambos isótopos.

Pese a la contribución de conteo  $\beta$ - $\gamma$  en el espectro  $\alpha$ , la elección del discriminador obtenido en el primer caso ( $^{237}\text{Np}$ - $^{239}\text{Np}$ ) conjuntamente con las curvas de % *Spillover* vs t-SIE y % Eficiencia vs. t-SIE permitió obtener altos rendimientos de  $^{237}\text{Np}$ , cuando el emisor  $\beta$  utilizado para tales curvas, fue  $^{239}\text{Np}$  y el emisor  $\alpha$  fue  $^{237}\text{Np}$ .

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración del licenciado Jorge Fernández y del señor Hugo Equillor, por su colaboración en las mediciones por espectrometría  $\gamma$  y  $\alpha$ , respectivamente.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Michael F. L'Annunziata, Handbook of Radioactivity Analysis.
2. Radioactivity & Radiochemistry V.8 N<sup>o</sup>. 4, 1997; Rapid actinide-Separation Methods; Sherrod L. Maxwell, III.
3. Applied Radiation and isotopes N<sup>o</sup> 52 (2000) 471-474; Standardization of <sup>237</sup>Np by the CIEMAT/NIST LSC tracer method; E. Günther.
4. Applied Radiation and isotopes N<sup>o</sup> 52 (2000) 481-486; Emission probabilities of the main  $\gamma$ -rays of <sup>237</sup>Np in equilibrium with <sup>233</sup>Pa; A. Luca, M. Etcheverry, J. Morel.
5. Analytica Chimica Acta 310 (1995) 63-78; Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions; E. Philip Horwitz, Mark L. Dietz, Renato Chiarizia, Herbert Diamond, Sherrod L. Maxwell, III, Matthew R. Nelson.
6. Applied Radiation and isotopes V.35 N<sup>o</sup> 4 (2000) 285-290 1984; Review of Alpha-Particle Spectrometric Measurements of Actinides; E. Holm.
7. Radioelement analysis: progress and problems. Ann Arbor, MI. Ann Arbor Science Publishers, Inc. 1980. p. 231-236, Method for determination of <sup>237</sup>Np in low level environmental samples, Holm, E. Nilsson, M.