

*Enresa y el Centro Nacional de Aceleradores participan en un proyecto que mejorará la seguridad de la gestión de residuos radiactivos*

## I+D para detectar isótopos de difícil medida

**Desde que el Centro Nacional de Aceleradores (CNA) abriera sus puertas en 1997. los in-**

ilar papers at [core.ac.uk](http://core.ac.uk)

provided by idUS. Depósito

**terización y modificación de materiales.** Uno de los proyectos que allí se desarrollan consiste en medir isótopos radiactivos, lo que con las técnicas empleadas hasta ahora no se había conseguido. Se trata de un estudio en el que coopera Enresa, empresa con la que el CNA selló un convenio de colaboración en 2008, y cuyos resultados contribuirán a mejorar la seguridad en el almacenamiento de los residuos. ■ POR José María López Gutiérrez, Elena Chamizo Calvo, José Manuel Gómez Guzmán, Juan Ignacio Peruchena, Inés Ortega Feliú, María del Carmen Jiménez Ramos, CNA, y José Luis Leganés Nieto, ENRESA.

**E**NRESA COLABORA CON EL CENTRO Nacional de Aceleradores (CNA) de Sevilla mediante la financiación de diversos proyectos de investigación aplicados a la caracterización de residuos de media y baja actividad (RMBA). Esta cooperación se ha traducido en la firma de dos convenios de apoyo técnico, que comenzaron a ejecutarse a partir de 2011. El CNA es un centro mixto participado por la Universidad de Sevilla, la Junta de Andalucía y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y está considerado por el Ministerio de Economía y Competitividad como una Instalación Científico-Técnica Singular (ICTS), dedicada a la investigación interdisciplinar.

### Las instalaciones del CNA

El CNA es un organismo pionero que pone a disposición de la comunidad científica varios aceleradores de partículas para la investigación. En la actualidad dispone de tres, junto con las técnicas asociadas a los mismos: un acelerador de

tipo Tándem van de Graaff de 3 MV —el primero en instalarse, en 1998—; un Ciclotrón, que proporciona protones de 18 MeV y deuterones de 9 MeV, y un acelerador de tipo Tándem Cockcroft-Walton de 1 MV (llamado Tandetrón) para Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS). En la primera mitad de 2012 se instalará un nuevo acelerador también para espectrometría de masas dedicado exclusivamente a  $^{14}\text{C}$ . Los investigadores cuentan así con tres herramientas únicas, además de con las técnicas IBA (Ion Beam Analysis) para la caracterización de materiales, las de modificación e irradiación de materiales, la de producción de radionúclidos PET ( $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{18}\text{F}$ ) y la espectrometría de masas con aceleradores (AMS), de la que deriva un servicio de datación por  $^{14}\text{C}$ .

Estos aceleradores se pueden aplicar a campos tan variados como las ciencias ambientales y de materiales, la física nuclear y de partículas, la instrumentación, el tratamiento de imágenes

médicas, la investigación biomédica y la imagen molecular. Para realizar sus estudios, los expertos disponen de laboratorios en los que preparan muestras con suficiente material y utilizan las técnicas más avanzadas.

El primer acelerador que se puso en marcha en el CNA es un Tándem de tipo Pelletron, modelo 9SDH-2, de National Electrostatics Corporation (NEC). Está dedicado principalmente a la caracterización y modificación de materiales mediante el uso de técnicas IBA. Los iones se obtienen de tres fuentes. La primera (Alphatross) está basada en el uso de radiofrecuencias y genera iones negativos a partir de gases (H, He, N...). La segunda es la de bombardeo con cesio (SNICS), que genera iones negativos a partir de una muestra sólida. Y la más reciente es una fuente tipo Duoplasmatron, que es muy estable y proporciona un haz de alto brillo. Las tres están conectadas mediante distintos puertos a un deflector magnético que selecciona la masa



Figura 1. Líneas de haz del acelerador Tándem de 3 MV.



Figura 2. Ciclotrón Cyclone 18/9 del CNA.

deseada. En el tanque de aceleración, mediante transporte mecánico de carga con pellets, se aceleran los iones seleccionados previamente, siendo el voltaje máximo en el terminal de 3 MV. Con el conjunto de herramientas necesarias, el haz de iones se dirige, focaliza y monitoriza tras su paso por el acelerador. Al final de la línea experimental, el haz puede pasar directamente a la línea de 0° o puede ser desviado por un deflector magnético hacia una de las siete líneas de trabajo disponibles, dedi-

cadadas a caracterizar y modificar materiales, así como a realizar investigaciones en física nuclear básica (figura 1).

IBA es un término genérico que engloba un conjunto de técnicas específicas, las principales son: espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS), análisis por detección de retrocesos elásticos (ERDA), análisis por reacciones nucleares (NRA), emisión de rayos- $\gamma$  inducidos por partículas (PIGE) y emisión de rayos X inducidos por partículas (PIXE). Todas ellas tienen un funda-

mento común, cuando una muestra se expone a un haz de iones se inducen diferentes procesos atómicos y nucleares. Como fruto de estos procesos se generan varios productos, y cada producto aporta información sobre las propiedades del material (composición, estructura...). Las aplicaciones fundamentales de las técnicas IBA son caracterización de la composición elemental de materiales, localización de impurezas, perfiles en profundidad, modificación de materiales por irradiación, etcétera.

Enresa and the National Accelerator Centre are participating in a project that will improve the safety of radioactive waste management

## R & D to detect difficult to measure isotopes

Since the National Accelerators Centre (NAC) opened its doors in 1997, Spanish researchers have had use of a reference centre to study the characterisation and modification of materials. One of the projects developed there has been to measure radioactive isotopes that have not been measured using the techniques employed to da-

te. This study involves the cooperation of Enresa, with which the NAC established a collaboration agreement in 2008, and the results of which may help to improve the safe storage of waste. ■ BY José María López Gutiérrez, Elena Chamizo Calvo, Juan Ignacio Peruchena, Inés Ortega Feliú, María del Carmen Jiménez Ramos, CNA, and José Luis Leganés Nieto, ENRESA.

**E**nresa is collaborating with the National Accelerator Centre (NAC) in Seville by funding research projects applied to characterising low and intermediate level radioactive waste (LILW). This cooperation has resulted in the signing of two agreements for technical support, which became operational in 2011. The NAC is a joint centre involving the participation of the University of Seville, the Andalusian Regional Government and the Higher Council for Scientific Research

(CSIC) and is regarded by the Ministry of Economy and Competitiveness as a Singular Scientific-Technical Facility (*Instalación Científico-Técnica Singular ICTS*), dedicated to interdisciplinary research.

### The NAC installations

NAC is a pioneering centre which provides the scientific community with several particle accelerators for research purposes. Currently there



Figura 3. Laboratorio de producción de FDG.

El Ciclotrón Cyclone 18/9 fabricado por Ion Beam Applications (IBA, Bélgica) es el segundo acelerador de partículas que se alojó en el CNA, en 2004 (figura 2). Consigue acelerar iones en órbitas de radio y energía crecientes mediante la aplicación combinada de un campo eléctrico oscilante y un campo magnético. El Ciclotrón Cyclone 18/9 es capaz de acelerar protones

y deuterones a 18 y 9 MeV, respectivamente. Las intensidades de corriente máximas que pueden ser extraídas en el blanco son de  $80 \mu\text{A} \pm 10\%$  para protones y de  $35 \mu\text{A} \pm 10\%$  para deuterones. Asimismo, el Ciclotrón Cyclone 18/9 permite la irradiación sobre un único blanco o, simultáneamente, con la misma partícula sobre dos blancos diametralmente opuestos (Dual Beam Mode). Este acelerador cuenta con ocho puertos de irradiación, de los cuales siete están dedicados a la producción de radionúclidos emisores de positrones. Con esta herramienta, el CNA ofrece la posibilidad de producir los radioisótopos más empleados en la modalidad de imagen médica PET (tomografía por emisión de positrones).

Asociados al Ciclotrón Cyclone 18/9 existen dos laboratorios, el de producción de  $^{18}\text{F}$ -FDG y el de investigación, donde se preparan radiofármacos PET para ensayos clínicos y preclínicos (figura 3). A estos se suma el laboratorio de control de calidad, donde se analiza la calidad de los radiofármacos sintetizados siguiendo los requerimientos de la farmacopea. Tras



Figura 4. Sistema de Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS) del CNA.

obtener las correspondientes autorizaciones de los anteriores ministerios de Industria (como instalación radiactiva) y de Sanidad (como laboratorio farmacéutico), y dentro del marco de acuerdo con la empresa farmacéutica IBA Molecular, se comenzó la fabricación y distribución de  $^{18}\text{F}$  2-fluoro-2-desoxi-D-glucosa (FDG) al propio CNA y a centros externos (Andalucía, Castilla-La Mancha, Portugal...) a partir de mayo de 2005.

El tercero de los aceleradores con los que cuenta hasta el momento el CNA es un Tandem Cockroft-Walton de 1 MV (figura 4) para espec-

are three, together with the associated techniques: a 3 MV Tandem Van de Graaff type accelerator - the first installed in 1998; a Cyclotron that provides 18 MeV protons and 9 MeV deuterons, and a 1 MV tandem Cockcroft-Walton type accelerator (called a Tandetron) for Accelerator Mass Spectrometry (AMS). During the first six months of 2012, a new accelerator will be installed also for mass spectrometry dedicated exclusively to  $^{14}\text{C}$ . Researchers will also be equipped with three unique tools and IBA (Ion Beam Analysis) techniques for the characterization of materials, modification and irradiation of materials, production of PET radionuclides ( $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{18}\text{F}$ ) and accelerator mass spectrometry (AMS), from which a  $^{14}\text{C}$  dating service is derived.

These accelerators can be applied to fields as diverse as environmental and materials sciences, nuclear and particle physics, instrumentation, medical imaging, biomedical research and molecular imaging. For their studies, experts use laboratories to prepare samples with sufficient material and using the most advanced techniques.

The first accelerator commissioned at the ANC was a Tandem-type Pelletron, model 9SDH-2, from the National Electrostatics Corporation (NEC). It is mainly dedicated to characterising and modifying materials using IBA techniques. Ions are obtained from three sources. The first (Alphatross) is based on the use of radio frequencies and

produces negative ions from gases (H, I, N, etc.). The second uses bombardment with caesium (SNICS), which generates negative ions from a solid sample. The latest is a Duoplasmatron type source, which is very stable and provides a high-brightness beam. The three are connected through different ports to a magnetic deflector which selects the desired mass. In the acceleration tank, by means of mechanical transportation of load with pellets, the ions previously selected are accelerated, and the maximum voltage at the terminal is 3 MV. Using all the necessary tools, the ion beam is directed, focused and monitored after passing through the accelerator. At the end of the experimental line the beam can be sent directly to the  $0^\circ$  line or can be diverted by a magnetic deflector to one of the seven work lines available, dedicated to characterizing and modifying materials, and for conducting basic nuclear physics research (Figure 1).

IBA is a generic term that encompasses a set of specific techniques, the principal ones being: Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA), Nuclear Reaction Analysis (NRA), Particle Induced Y-ray Emission (PIGE) and Particle Induced X-ray Emission (PIXE). The basic principle on which they are all based is that when a sample is exposed to an ion beam, different atomic and nuclear processes are induced. As a result of these ▶

trometría de masas con aceleradores, instalado en 2005. La AMS es una técnica nuclear destinada a la detección de radionúclidos muy poco abundantes en las muestras de interés. En concreto, se aplica a aquellos isótopos que son muy difíciles de detectar mediante técnicas radiométricas debido a que tienen una semivida muy larga, a que generalmente son emisores Beta o Alfa sin la emisión simultánea de radiación Gamma de fácil detección, y a que presentan una muy baja concentración en el medio a medir. En la AMS no se detecta la radiación que emiten estos isótopos, sino la señal que ellos mismos producen en un detector nuclear después de haber sido seleccionados de un haz mediante campos eléctricos y magnéticos. La presencia de un acelerador de partículas tipo Tándem permite aumentar sensiblemente la energía de los iones hasta valores en el orden del MeV/uma. De este modo, es posible utilizar propiedades nucleares para discriminar unos isótopos de otros. Además, en el *strip-  
per* del acelerador se produce la rotura de las moléculas de la misma masa que el isótopo de interés, lo cual permite

reducir aún más las interferencias. Estas cuestiones hacen que la AMS posea una mayor sensibilidad que cualquier otra técnica de detección de radionúclidos, lo cual la hace eficaz en multitud de problemas científicos imposibles de abordar de otro modo. Los núcleos que se pueden detectar mediante la AMS son variados, aunque limitados. En el caso de la instalación del CNA, el sistema se diseñó originalmente para la medida de  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{129}\text{I}$  e isótopos de Pu. En los últimos años, las líneas más activas se han centrado en los análisis de muestras para la detección de  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{129}\text{I}$  e isótopos de Pu, aunque han comenzado las pruebas para estudiar la capacidad del equipo para la detección de nuevos radioisótopos como el  $^{41}\text{Ca}$  y el  $^{36}\text{Cl}$ .

En breve, la capacidad de medida de  $^{14}\text{C}$  en el CNA se verá ampliada por la instalación de un pequeño espectrómetro de masas con acelerador de 200 kV para datación y otras aplicaciones de este radioisótopo. Se trata de un equipo diseñado y construido en el Instituto de Física de Partículas del ETH Zúrich y que ha sido bautizado

por sus creadores como MICADAS (Mini Carbon Dating System).

### La colaboración con Enresa

La Universidad de Sevilla y Enresa firmaron en 2008 un convenio en el que se especifica la necesidad del estudio y control de isótopos radiactivos relacionados con los residuos de centrales nucleares. En este sentido, la aportación de los científicos de la Universidad de Sevilla al CNA se ha dirigido hacia la caracterización de residuos radiactivos de baja y media actividad. Por una parte, han investigado la detección de radionúclidos de periodo de semidesintegración grande, que son muy difíciles de detectar mediante técnicas de recuento; por otra, se han aplicado las técnicas IBA a la determinación de la composición química de este tipo de muestras. Ambos proyectos se han gestionado a través de la Fundación de Investigación de la Universidad de Sevilla (FIUS) como contratos de investigación 68/83.

Hasta el momento se han financiado tres proyectos de investigación:

— Desarrollos de metodologías en AMS de baja energía con aplicación a

► processes, several products are generated and each product provides information about the properties of the material (composition, structure, etc.). The fundamental applications for IBA techniques are to identify the elemental composition of materials, the location of impurities, depth profiles, the modification of materials by irradiation, etc.

The Cyclone 18/9 cyclotron manufactured by Ion Beam Applications (IBA, Belgium) is the second particle accelerator which was installed at the NAC in 2004 (Figure 2). This can accelerate ions in orbits of increasing radius and energy through the combined application of an oscillating electric field and a magnetic field. The Cyclone 18/9 cyclotron is capable of accelerating protons and deuterons to 18 and 9 MeV, respectively. The maximum current that can be extracted at the target is  $80 \text{ A} \pm 10\%$  for protons and  $35 \text{ A} \pm 10\%$  for deuterons. Furthermore, the Cyclone 18/9 cyclotron enables irradiation of a single target or two diametrically opposed targets simultaneously with the same particle (Dual Beam Mode). This accelerator has eight irradiation ports, of which seven are dedicated to producing positron emitting radionuclides. Using this tool the NAC makes it possible to produce the radioisotopes most widely used in PET medical imaging modality (positron emission tomography).

There are two laboratories associated with the Cyclone 18/9 cy-

clotron, one producing 18F-FDG and one for research, where PET radiopharmaceuticals are prepared for pre-clinical and clinical trials (Figure 3). In addition there is a quality control laboratory, which analyzes the quality of radiopharmaceuticals synthesized in accordance with the requirements of the pharmacopea. After obtaining the corresponding authorizations from the previous ministries of Industry (eg. the radioactive facility) and Health (eg. the pharmaceutical laboratory), and as part of the framework agreement with the pharmaceutical company, IBA Molecular, the manufacture and distribution of [ $^{18}\text{F}$ ] 2-fluoro-2-deoxy-D-glucose (FDG) commenced at the NAC itself and at external centres (Andalusia, Castile-La Mancha, Portugal, etc.) in May 2005.

The third accelerator used to date at the NAC is a 1 MV Cockcroft-Walton Tandem (Figure 4) for accelerator mass spectrometry, which was installed in 2005. AMS is a nuclear technique aimed at detecting very low radionuclide abundance in the target samples. Specifically, it is applied to those isotopes that are very difficult to detect using radiometric techniques because they have a very long half-life, are generally Beta or Alpha emitters without the simultaneous emission of easily detected gamma radiation, and because they present a very low concentration in the medium to be measured. AMS does not detect the radiation emitted by these isotopes, but the signal they produce in a nuclear detector

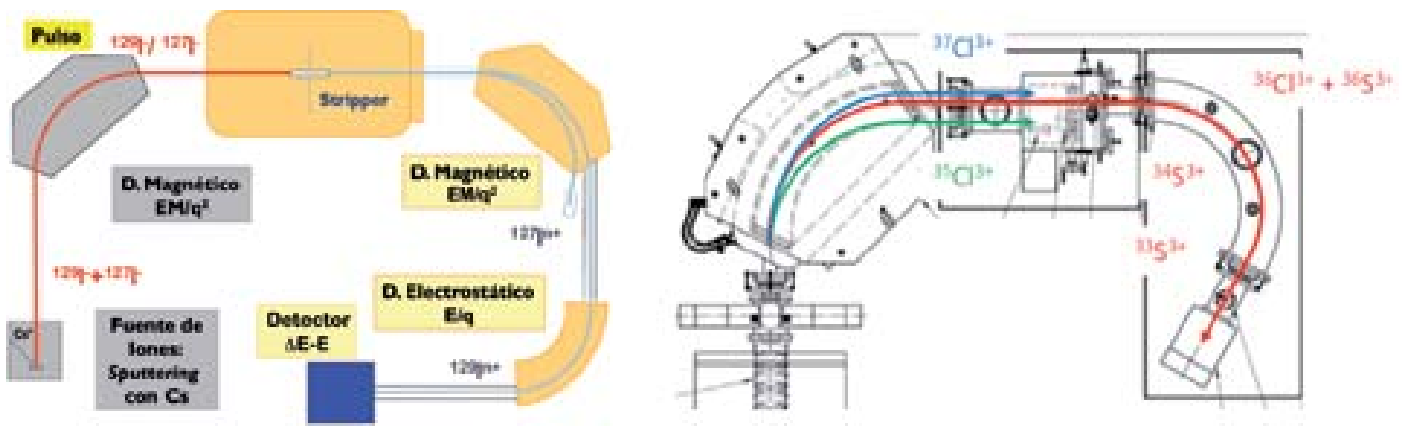


Figura 5. Esquema de detección  $^{129}\text{I}$  y  $^{36}\text{Cl}$ .

problemas de residuos radioactivos (2009).

— Nuevos desarrollos de metodologías en AMS de baja energía (2010).

— Detección de  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{243}\text{Am}$  y  $^{236}\text{U}$  mediante espectrometría de masas con aceleradores de baja Energía (2011).

Ya se ha comentado la capacidad de la técnica de la AMS para detectar radionúclidos que se encuentran en concentraciones muy pequeñas en las muestras de interés. En el caso de los residuos nucleares, la evaluación de la presencia de radionúclidos como el  $^{129}\text{I}$  o el  $^{36}\text{Cl}$ , combinada con las características de sus

formas de desintegración, hace muy difícil detectar directamente las partículas emitidas en su desintegración debido a su baja actividad. La alternativa es la detección directa de los núcleos mediante espectrometría de masas (figura 5).

En los proyectos mencionados anteriormente se ha intentado desarrollar la metodología para la detección de algunos de estos radionúclidos en residuos nucleares de media y baja actividad. Estos desarrollos han tenido una doble vertiente. En primer lugar, en cuanto a la detección mediante AMS, ya que cada radioisótopo posee sus

características de masa, número atómico, isóbaros o núcleos estables cercanos en masa, etcétera. Esto implica que las condiciones de medida cambien considerablemente de un isótopo a otro. Por tanto, es necesario un importante trabajo previo de puesta a punto del sistema cada vez que se quieren estudiar las posibilidades de un sistema para la detección de un isótopo. En segundo lugar, para realizar la AMS es necesario que la muestra en cuestión se introduzca en la fuente de iones en una forma química concreta, y eso implica un proceso radioquímico pre-

after being selected from a beam by electric and magnetic fields. The presence of a Tandem type particle accelerator can significantly increase the energy of the ions to values in the order of MeV/amu. It is therefore possible to use nuclear properties to differentiate one isotope from another. Furthermore, rupture of the molecules from the same mass of the target isotope takes place in the accelerator stripper, which enables the interferences to be further reduced. These aspects provide AMS with greater sensitivity than any other radionuclide detection technique, which makes it effective in numerous scientific problems that cannot otherwise be tackled. The nuclei that can be detected using AMS are varied, yet limited. In the case of the NAC installation, the system was originally designed to measure  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{129}\text{I}$  and Pu isotopes. In recent years, the most active lines have focused on analysing samples to detect  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{129}\text{I}$  and Pu isotopes, although tests have begun to study the equipment's ability to detect new radioisotopes such as  $^{41}\text{Ca}$  and  $^{36}\text{Cl}$ .

Soon, the ability to measure  $^{14}\text{C}$  at the NAC will be extended by installing a small mass spectrometer with a 200 kV accelerator for dating and other applications in relation to this radioisotope. This is a unit of equipment designed and built at the ETH Zurich Institute of Particle Physics, and has been named MICADAS (Mini Carbon Dating System) by its developers.

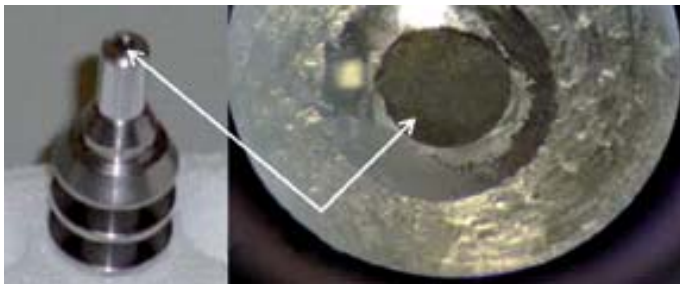
#### Collaboration with Enresa

In 2008 the University of Seville and Enresa signed an agreement to study and control radioactive isotopes associated with nuclear waste. For this, scientists from the University of Seville at the NAC have been working to characterise low and intermediate level radioactive waste. Firstly, they have investigated the detection of radionuclides that have a large half-life, which are very difficult to detect by counting techniques; and secondly, they have applied IBA techniques to determine the chemical composition of these types of samples. Both projects were managed through the Research Foundation of the University of Seville (FIUs) by means of research contracts 68/83.

Three research projects have been funded to date:

- Development of low energy AMS methodologies for application to radioactive waste problems (2009).
- New developments in low-energy AMS methodologies (2010).
- Detection of  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{243}\text{Am}$  and  $^{236}\text{U}$  using mass spectrometry with low-energy accelerators (2011).

The ability of the AMS technique to detect radionuclides in very small concentrations in target samples has already been mentioned. In the case of nuclear waste, the assessment of the presence of radionuclides such as  $^{129}\text{I}$  or  $^{36}\text{Cl}$ , combined with the characteristics of their forms of disinte- ▶



**Figura 6. Cátodo para la medida de Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS). Alrededor de un miligramo de muestra es prensado en el espacio central.**

vio que, lógicamente, dependerá de la matriz, además de las propiedades químicas del radioisótopo. Este es el segundo aspecto metodológico en el que se ha investigado durante estos años, aplicándolo a resinas, lodos desecados, filtros, etcétera.

El primer proyecto, que es de 2009, se centró en la detección de  $^{129}\text{I}$  en ciertos tipos de muestras —lodos, desecados y resinas—. Se llevó a cabo el estudio de preparación de muestras desde un nivel muy básico, ya que no se tenía prácticamente información de qué niveles de  $^{129}\text{I}$  podían presentar las muestras recibidas en el CNA (figura 6). Se estudiaron procesos de digestión diversos (digestión ácida en flujo de  $\text{N}_2$  y digestión por microondas) y se realizaron las primeras

medidas de este radionúclido en estas muestras en el CNA. Los valores obtenidos (en el orden de 0,001 a 0,1 mBq/g) resultaron típicamente inferiores al límite de detección por técnicas de recuento, si bien se detectaron altos grados de inhomogeneidad.

En estas muestras también se estudió la presencia de  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}$ . Si bien la actividad total de los dos isótopos es detectable mediante espectrometría  $\alpha$ , no es posible conocer la relación  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ , o lo que es lo mismo, no es posible medir sus actividades independientemente. Asimismo, la AMS ofrece límites de detección más bajos que la espectrometría  $\alpha$ . El cociente  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$  es un indicador muy relevante, porque está relacionado con el origen del Pu en la muestra. Es distinto, por ejemplo, para diferentes tipos de centrales nucleares. En las muestras analizadas se obtuvieron valores entre 0,1 y 0,3 para el cociente anterior, caracte-

rísticos de centrales que no usan Pu como combustible, aunque reflejaron variabilidad entre las distintas alícuotas como en el caso del  $^{129}\text{I}$ .

En este primer proyecto se analizó la presencia de  $^{14}\text{C}$  en grafito virgen, con el objetivo de analizar cuál era el nivel original de este radionúclido antes de su utilización en las centrales nucleares. No fue necesario en este caso realizar preparación radioquímica, ya que para la medida del  $^{14}\text{C}$  por la AMS la forma química utilizada es precisamente el grafito. El resultado fue de  $(0,130 \pm 0,016 \text{ mBq/g})$ .

El segundo proyecto, del año 2010, extendió la detección de  $^{129}\text{I}$  a muestras con actividad residual muy baja —tierras, escombros y hormigones, entre otros materiales— e incluyó el inicio del estudio de dos nuevos isótopos: el  $^{237}\text{Np}$  y el  $^{36}\text{Cl}$ . Este último es muy difícil de detectar correctamente en instalaciones de la AMS de baja energía, como la del CNA, por la presencia de su isóbaro estable, el  $^{36}\text{S}$ . Esto se debe a que la diferencia en su poder de frenado, la clave para que la AMS pueda discriminar isóbaros, es muy pequeña a las

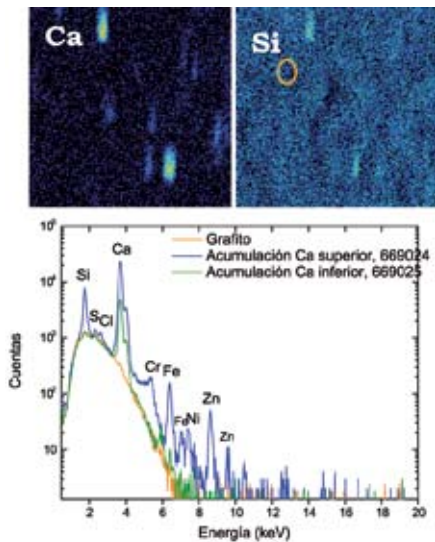
► gration, makes it very difficult to directly detect particles emitted as part of their decay due to their low activity. The alternative is the direct detection of nuclei using mass spectrometry (Figure 5). The aforementioned projects have been used to attempt to develop methodology for detecting some of these radionuclides in low and intermediate level nuclear waste. These developments have been twofold. Firstly, by means of detection using AMS, because every radioisotope has its mass, atomic number, isobars or near stable bulk nuclei characteristics, etc. This implies that the measurement conditions change significantly from one isotope to another. Therefore, indispensable preliminary work is to set up the system every time it is necessary to study the ability of a system to detect an isotope. Furthermore, to perform AMS, the sample in question must be introduced into the ion source in a particular chemical form, and this implies a prior radiochemical process which logically will depend on the matrix in addition to the chemical properties of the radioisotope. This is the second methodological aspect which has been investigated during this period, applying it to resins, dried sludge, filters, etc.

The first project, in 2009, focused on the detection of  $^{129}\text{I}$  in certain types of samples, dried sludges and resins. The sample preparation study was carried out from a very basic level, as there was virtually no information about what levels of  $^{129}\text{I}$  the samples received at

the NAC might present (Figure 6). Various digestion processes were studied (acid digestion in flowing  $\text{N}_2$  and microwave digestion) and the first measurements of this radionuclide were made using these samples at the NAC. The values obtained (of the order of 0.001 to 0.1 mBq/g) were typically less than the detection limit using counting techniques, although high degrees of inhomogeneity were detected.

The presence of  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  was also studied in these samples. Whilst the total activity of the two isotopes is detectable using spectrometry, it is not possible to find the ratio  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ , or in other words, it is not possible to measure their activities independently. Also, AMS provides detection limits lower than spectrometry. The ratio  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$  is a very important indicator because it is related to the origin of Pu in the sample. It is different, for example, for different types of nuclear plants. Values between 0.1 and 0.3 for the above ratio were obtained in the analyzed samples, characteristic of plants that do not use Pu as fuel, while reflecting the variability between the different proportions as in the case with  $^{129}\text{I}$ .

The presence of  $^{14}\text{C}$  in virgin graphite was measured as part of this first project, with the aim of analyzing the original level of this radionuclide before its use in nuclear power plants. Radiochemical preparation was not necessary in this case, as to measure  $^{14}\text{C}$  using



**Figura 7.** Mapa tomado de una muestra de grafito virgen con la cámara de microsonda del CNA y espectros adquiridos.



**Los doctores José María López y Elena Chamizo.**

energías que se pueden alcanzar en este sistema.

Se cumplieron los objetivos de detección del  $^{129}\text{I}$  en las muestras mencionadas. Por ejemplo, se aplicó la técnica a muestras de frotis procedentes de la central nuclear José Cabrera, obteniéndose valores de actividad de  $^{129}\text{I}$  entre 0,4 y 600  $\mu\text{Bq}$ . Estos resultados fueron presentados en la Conferencia Internacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores, celebrada en marzo de 2011 en Wellington, Nueva Zelanda. También se desarrolló la metodología para la determinación de  $^{237}\text{Np}$  en resinas, con resultados entre 0,020 y 2,03  $\text{mBq/g}$ . En cuanto al  $^{36}\text{Cl}$ , que nunca había sido detectado previamente en el CNA, se llevaron a cabo los primeros ajustes del sistema y las primeras medidas, en los que se constató la dificultad de discriminarlo del  $^{36}\text{S}$ .

En la actualidad se realizan trabajos del tercer proyecto, en el que se ha incluido la detección del  $^{236}\text{U}$  y del  $^{243}\text{Am}$  como nuevos isótopos de interés. En ambos casos se desarrolla la metodología radioquímica y de medida para su detección por AMS.

Como parte de la caracterización de los residuos, se han llevado a cabo en diversos tipos de matrices medidas mediante la técnica de PIXE, que permite realizar un análisis multielemental de la composición de la muestra. En la figura 7 se observa un análisis con microsonda de protones de una muestra de grafito, en la que se encontraron trazas de Ca, Si y otros elementos.

## El equipo

José María López Gutiérrez, profesor titular del Departamento de Física Aplicada I de la Universidad de Sevilla y coordinador de la Unidad de Investigación en la AMS del CNA, ha dirigido todos los proyectos. Han colaborado con él Elena Chamizo y José Manuel Gómez Guzmán, especialistas en la medida por la AMS de actínidos y de  $^{129}\text{I}$ , respectivamente. De los trabajos radioquímicos se ha encargado Juan Ignacio Peruchena, licenciado en Química, y de las medidas IBA, Inés Ortega Feliú y María del Carmen Jiménez Ramos, ambas de la Unidad de Investigación de Técnicas de Análisis y Modificación de Materiales con Haces de Iones del CNA. ■

AMS the chemical form used is graphite. The result was  $(0.130 \pm 0.016 \text{ mBq/g})$ .

The second project, in 2010, extended the detection of  $^{129}\text{I}$  to samples with very low residual activity, earth, gravel and concrete, among other materials, and incorporated the start of a study of two new isotopes:  $^{237}\text{Np}$  and  $^{36}\text{Cl}$ . The latter is very difficult to detect correctly in low energy AMS installations, such as the NAC, because of the presence of its stable isobar,  $^{36}\text{S}$ . This is because the difference in stopping power, the key used by AMS to differentiate isobars, is very small at the energies that can be achieved in this system.

The  $^{129}\text{I}$  detection objectives were achieved in the samples referred to. For example, the technique was applied to swab samples from the José Cabrera nuclear power plant, producing values of  $^{129}\text{I}$  activity between 0.4 and 600 Bq. These results were presented at the International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, held in March 2011 in Wellington, New Zealand. Also a methodology was developed to determine  $^{237}\text{Np}$  in resins, with results between 0.020 and 2.03  $\text{mBq/g}$ . With regard to  $^{36}\text{Cl}$ , which had never been previously detected by the NAC, the initial system adjustments and first steps were taken, during which it was found difficult to differentiate  $^{36}\text{S}$ .

Currently work is being carried out on the third project, which has included the detection of  $^{236}\text{U}$  and  $^{243}\text{Am}$  as new isotopes of interest. In both cases radiochemical and measurement methodology for detection using AMS has been developed.

As part of the waste characterization, measurements were carried out using the PIXE technique on various types of matrices, which facilitates an elemental analysis of the composition of the sample. Figure 7 shows a microprobe analysis of protons from a graphite sample, in which traces of Ca, Si and other elements were found.

## The team

José María López Gutiérrez, professor, Department of Applied Physics, University of Seville and coordinator of the AMS Research Unit of the NAC, has directed all projects. Elena Chamizo and José Manuel Gómez Guzmán, specialists in the AMS measurement of actinides and  $^{129}\text{I}$  respectively, collaborated with him. For the radiochemical work Juan Ignacio Peruchena, Chemistry graduate, was commissioned, and for the IBA measurements, Inés Ortega Feliú and María del Carmen Jiménez Ramos were commissioned, both from the NAC Research Unit on Analysis Techniques and Material Modification using Ion Beams. ■