Preparación y caracterización de fuentes alfa como estándares en la separación de actínidos

F. Monroy-Guzmán[1], L. Escobar-Alarcon[1], C. P. Zepeda Rojas[1], M. Balcazar[1]
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Carretera México-Toluca S/N, La Marquesa, Ocoyoacac, 52750 Edo. de México
fabiola.monroy@inin.gob.mx; luis.escobar@inin.gob.mx; carla.zepeda@inin.gob.mx; miguel.balcazar@inin.gob.mx

Resumen

Los radioisótopos Am-243, Cm-244, Pu-242 y el U-232, son utilizados como trazadores radiactivos en los procesos de separación y cuantificación de los radioisótopos de Am, Cm, Pu y U contenidos en desechos radiactivos y nucleares, con el fin de determinar la eficiencia de dichos procesos. Para ello, en este trabajo se prepararon fuentes alfa de estándares de Am-243, Cm-244, Pu-242 y U-232 por dos métodos: evaporación y electrodeposición y se analizaron por espectrometría alfa, para verificar las propiedades de estos estándares radiactivos. Las fuentes alfa preparadas por electrodeposición fueron analizadas por espectroscopía Raman para determinar la forma química en la que fue depositado el actínido; la buena homogeneidad en la distribución del depósito se determinó con detectores sólidos de trazas nucleares. La resolución de los espectros alfa obtenidos con detectores de barrera superficial de los estándares es mayor cuando es depositado por electrodeposición. El FWHM de las fuentes alfa preparadas mediante electrodeposición es siempre menor al de las preparadas por evaporación. Los actínidos se electrodepositan en forma de hidróxidos y oxo compuestos.

1. INTRODUCCIÓN

Dada la corta penetración de las partículas alfa en la materia, los radionúclidos emisores alfa deben ser separados de la matriz que los contiene para su análisis por espectrometría alfa. Para ello es imperativo preparar fuentes alfa que posean las siguientes propiedades: a) adherencia del emisor alfa al soporte sobre el que se deposita, a fin de evitar pérdidas de material radiactivo y b) uniformidad y espesores delgados, para disminuir al máximo la autoabsorción de las partículas alfa. La electrodeposición es el método más común para preparar fuentes alfa, en el que el emisor alfa se deposita electrolíticamente a partir de una solución, usualmente oxalatos de amonio, fluoruro de sodio, nitrato de amonio, sulfato de amonio, etc., sobre un sustrato metálico, por ejemplo, acero inoxidable, el cual se usa como cátodo. El ánodo usualmente es platino que puede servir como agitador del medio. En el caso particular de los actínidos, no se deposita un metal, sino un hidróxido o alguna otra forma química de composición incierta que se convierte en óxido mediante un tratamiento térmico en presencia de oxígeno. Una vez preparada la fuente alfa, ésta es analizada por espectrometría alfa. Debido a su baja actividad, el tiempo de análisis puede durar desde 24 h hasta dos semanas con el fin alcanzar los límites de detección, que generalmente son muy bajos [1,2]

Para la cuantificación de radioisótopos emisores alfa (Pu-240, Pu-239, U-238, Cm- 244, U-234, U-238, etc.) contenidos en desechos radiactivos, se requieren métodos de separación específicos

para cada radioisótopo a fin de poder aislarlos y cuantificarlos. Los métodos más utilizados para la cuantificación de emisores alfa son la espectrometría alfa, el centelleo líquido o la espectrometría de masas con fuente de plasma (ICP-Masas). Cualquiera de estos métodos requiere de la separación del elemento de interés, que comúnmente se realiza utilizando técnicas cromatográficas o de extracción por solventes, empleando trazadores radiactivos para cuantificar la eficiencia del proceso de separación y determinar la actividad del radioisótopo de interés [1].

Los trazadores comúnmente utilizado para dar seguimiento a los procesos de separación y cuantificación de los actínidos son: el Am-243, el Cm-244, el Pu-242 y el U-232, los cuales son emisores alfa de vidas medias largas, que siguen cadenas de decaimiento pasando por diferentes radioisótopos hasta llegar a Pb estable (Ver Figura 1). Por tanto, este trabajo tiene por objetivo preparar y caracterizar fuentes de Am-243, Cm-244, Pu-242 y U-232, que serán utilizadas como estándares en los procesos de separación y cuantificación de desechos radiactivos. El Am-241 y el Th-232 son utilizados como estándares internos en los procesos de separación de actínidos, por ello se incluyen también en este trabajo. El decaimiento radiactivo del Th-232 está contenido en el del Cm-244.

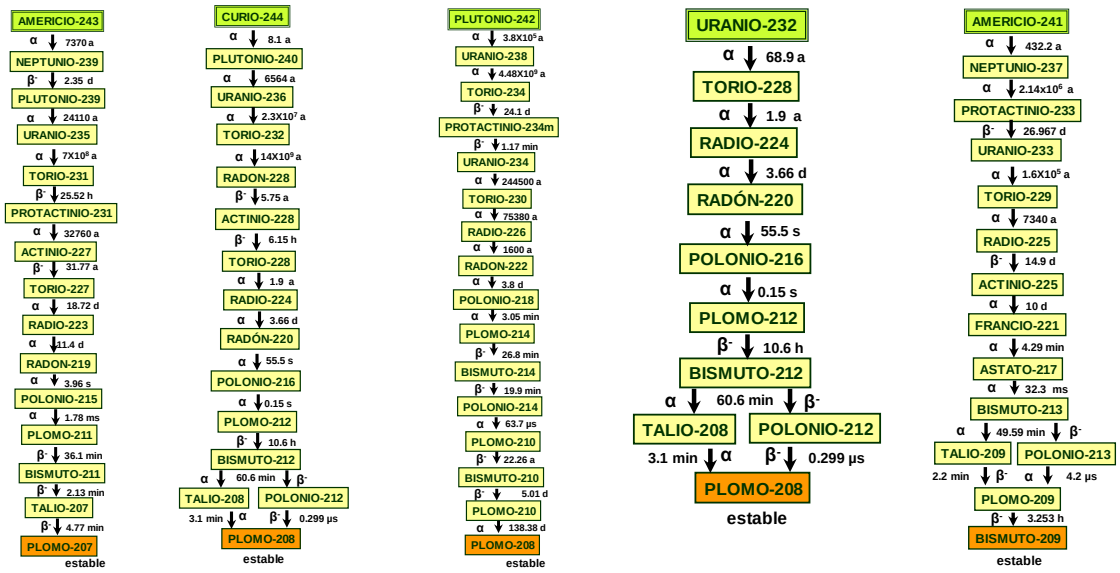

Figura 1. Decaimiento radiactivo de Am-243, Cm-244, Pu-242, U-232 y Am-241.

2. METODOLOGÍA

2.1. Preparación de fuentes alfa de estándares de actínidos

Con el propósito de preparar las fuentes alfa para su cuantificación, se utilizaron soluciones de los estándares radiactivos de: Am-243, Am-241, Cm-244, Pu-242 y U-232, los cuales fueron depositados sobre planchetas de acero inoxidable (2.4 cm de diámetro) mediante dos métodos: 1) por evaporación de la solución directamente en la plancheta y 2) por electrodeposición utilizando una celda electroquímica [3]. Los estándares radiactivos de Am-243, Cm-244, Pu-242 y U-232 utilizados en este estudio, fueron soluciones certificadas del National Physical Laboratory (NPL) con actividades de: 1.02 ± 0.02, 973 ± 6, 12.52 ± 0.06 y 1.039 ± 0.01 Bq/g, respectivamente. La

solución certificada de Am-241, de 37.15 kBq/g, adquirida a AREVA NP-LEA, fue diluida para obtener una solución de 46.6 ± 0.7 Bq/g que se utilizó en la preparación de la fuente correspondiente.

En el método de evaporación directa, la solución de cada estándar radiactivo se depositó sobre la plancheta. Ésta fue colocada sobre una placa de calentamiento para evaporar el solvente y obtener únicamente el radionúclido depositado sobre la superficie de la plancheta [3].

La electrodeposición de los estándares radiactivos se realizó en una celda electroquímica (Ver Figura 2) [4] constituida por un electrodo de platino, alambre de 1mm de diámetro y 10 cm de longitud, que actúa como ánodo; la plancheta de acero inoxidable es el cátodo, la cual está colocada en la parte inferior de la celda electroquímica; como electrolito soporte se utilizó una solución de fluoruro de sodio (NaF) al 0.05M a pH 14, ó una solución de nitrato de amonio (NH_4NO_3) a concentración de 1.34 g/mL (Ver Tabla I) [4,5]. La solución de referencia fue evaporada y redisuelta en la solución de NaF al 0.05M y el pH de esta solución fue ajustado con NaOH 5M con ayuda de fenoftaleína (viraje de rosa a incoloro) o en una solución de nitrato de amonio. La plancheta fue montada en la base de la celda, la solución adicionada a ésta y el ánodo instalado en la tapa de la celda, como se muestra en la Figura 2. Las condiciones en que se realizó cada electrodeposito [6] se presentan en la Tabla I. Finalmente la celda fue desmontada, la plancheta lavada con agua destilada, secada perfectamente y la fuente alfa analizada por espectrometría alfa.

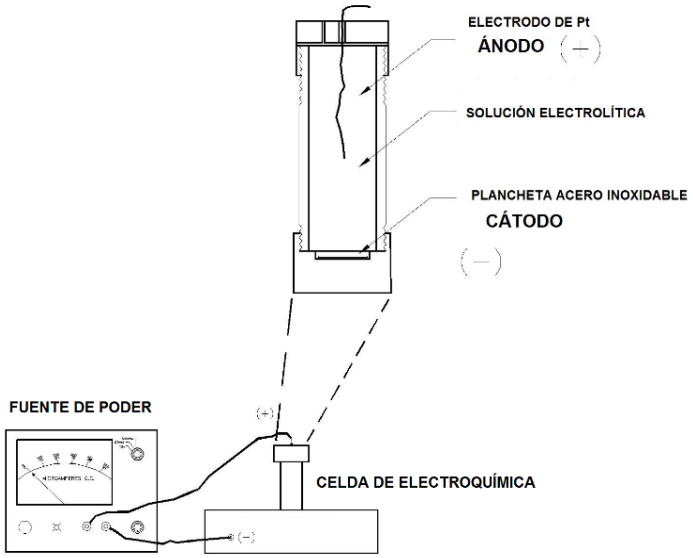

Figura 2. Celda de electrodeposición para preparación de fuentes alfa [4].

Tabla I. Condiciones de preparación de fuentes alfa de referencia.

			ELECTRODEPOSICIÓN					
Radioisótopo	**Evaporación Directa (mBq)**	**Tiempo de conteo α (h)**	**Actividad (mBq)**	**Medio**	**Tiempo depósito (h)**	**Corriente (mA)**	**Voltaje (V)**	**Tiempo de conteo α (h)**
Am-243	10.44	88.4	53.57	NaF	5	300	12	304.4
Am-241	652.4	21.2	6.5	NH_4NO_3	2	1200	6	494.7
Cm-244	517.24	25.4	543.10	NH_4NO_3	5	300	7.7	215.7
Pu-242	127.83	245.9	132.94	NH_4NO_3	5	120	7.7	113.0

Th-232	514.4	124.7	174.4	NaF	5	200	29.2	352.5
U-232	50	147.5	50	NaF	20	50	5	134.7

2.2. Espectrometría alfa de los estándares de actínidos

Las mediciones se llevaron a cabo en un espectrómetro Dual Alpha marca ORTEC 576A, integrado por dos detectores de barrera superficial con un área activa de 300 mm^2. La distancia del detector a la fuente fue de 1 cm. La muestra y el detector son alojados en una cámara cilíndrica de aluminio en condiciones de vacío a una presión menor a 30 Torr. El espectrómetro está conectado a un multicanal buffer ORTEC 920E y el análisis espectral se realizó mediante el software Alpha Vision 3.2 de ORTEC [4].

2.3. Caracterización de planchetas preparadas por electrodeposición

Las planchetas de las fuentes de Am-241, Am-243, Cm-244, Pu-244 y U-232 fueron caracterizadas por espectroscopía Raman y mediante detectores sólidos de trazas nucleares.

2.3.1 Espectroscopía Raman

Las plancheta preparadas por electrodeposición de Am-243, Cm-244, Pu-242, Th-232 y U-232 fueron caracterizadas por espectroscopía Raman, con un sistema micro-Raman de alta resolución marca Horiba Jovin Yvon modelo LabRAM 800 con un láser de Nd:YAG (532 nm). La superficie de la plancheta fue enfocada con un microscopio a 200X y 500X y el espectro Raman fue adquirido de 200 to 1800 cm^{-1} con una resolución 2 cm^{-1}. Una cámara CCD fue utilizada para registrar el espectro utilizando un tiempo de adquisición de 10 s y 50 acumulaciones. El espectro fue calibrado con Si (521 cm^{-1}) y se sustrajo el fondo. Múltiples puntos de análisis de diferentes áreas de la plancheta fueron realizados para asegurar la representatividad de los resultados [7].

2.3.2. Homogeneidad y densidad de electrodeposición de actínidos

Las planchetas de Cm-244, Pu-242, Th-232 y U-232 fueron cubiertas durante 164 días, con un detector de trazas nucleares (DSTN) Kodak LR115 type 2 (1.5 x 1.5 cm^2). El detector está compuesto por dos capas, una de nitrato de celulosa de 13 µm de espesor, de color rojo, que registra los daños producidos por las partículas, y otra de 100 µm de espesor incolora e insensible al daño por partículas alfa. La emisión de partículas alfa de los actínidos depositados en las planchetas, inciden sobre el nitrato de celulosa rompiendo las cadenas del polímero y ocasionando daños cuya longitud corresponde al alcance de estas partículas en el polímero que van desde 22 µm (^{232}Th, 4.012 MeV) hasta 38 µm (^{225}Ac, 5. 829 MeV); el daño radial se extiende hasta unos 100 A°. Para hacer visibles estos daños al microscopio óptico se introducen los detectores expuestos a una solución de NaOH 2.5N a una temperatura de 40°C. La sosa produce una corrosión en el polímero, cuya velocidad es mayor en las regiones dañadas por las partículas alfa y menor en el resto del polímero. Las regiones dañadas, denominadas trazas nucleares, incrementan su diámetro hasta unas cuantas micras, siendo su longitud proporcional al tiempo que el polímero se exponga a esta corrosión. Al extraer el detector de la sosa se lava con agua destilada y se observa al microscopio óptico; este proceso de corrosión-enjuague-observación, se puede repetir cuantas veces se desee, dependiendo de los resultados deseados. Para tiempos de corrosión de alrededor de 3 horas, las trazas alcanzan una longitud tal que producen perforaciones

en la capa roja, alcanzando el polímero transparente, así que los daños se visualizan al microscopio como punto puntos blancos sobre fondo rojo.

3. RESULTADOS

3.1. Espectrometría alfa de estándares de actínidos

La Figura 3 presenta los espectros alfa de los estándares de Am-241, Am-243, Cm-244, Pu-242, Th-232 y U-232 preparados mediante evaporación y por electrodeposición. La Tabla II muestra los valores de FWHM de las emisiones alfa principales y los porcentajes de cada radionúclido depositado en las planchetas. El FWHM de las fuentes alfa preparadas mediante electrodeposición es siempre menor al de las preparadas por evaporación. La evaporación no es uniforme en su grosor ya que el espectro alfa de la muestra Am-241 preparada por el método de evaporación, muestra el típico fondo de la autoabsorción y únicamente presenta un pico ancho a 5.48 MeV correspondiente al Am-241. En las muestras obtenidas por el método de electrodeposición este fondo de absorción es despreciable y es posible identificar la presencia de los descendientes radiactivos de estos estándares. En el espectro alfa de la muestra obtenida por electrodeposición se observa la presencia de picos en 5.38, 5.44 y 5.48 MeV correspondientes al Am-241 y picos en 4.75 y 4.79 MeV de Np-237, así como en 5.8 MeV del Ac-225, hijos del Am-241 (Ver Figura 3). En el espectro alfa del Am-243, cuya plancheta fue preparada por electrodeposición, es posible diferenciar al Am-243 (5.275 MeV), de trazas de Am-241 -contaminante presente en este estándar- y su hijo el Ac-225. (Ver el esquema de decaimiento radiactivo del Am-243 en Figura 1). El Pu-242 presenta trazas de Pu-239 (5.14 MeV) y Am-241 (5.47 MeV) en las muestras preparadas por ambos métodos. En el caso del Cm-244, los espectros alfa de ambos métodos son similares, sin embargo, el FWHM del espectro alfa por evaporación es 5.5 veces mayor al del espectro obtenido con planchetas preparadas por electrodeposición. El espectro alfa del U-232 preparado mediante electrodeposición presenta un FWHM de 10.4 keV y por evaporación de 14.9 keV. En ambos casos se pueden identificar al U-232 (5.3 MeV) así como a sus hijos Th-228 (5.42 MeV) y Ra-224 (5.685 MeV). Las baja resolución FWHM de los de los espectros de los radionúclidos cuyas planchetas fueron preparadas por evaporación, se deben principalmente a la no uniformidad en el grosor que se hace evidente por el 100% de su deposición (Tabla II). La electrodeposición permite depositar películas con espesores menores a 0.1 µm, mejorando la resolución del espectro alfa. En el caso del Pu-242 y Th-232, no se han preparado aún las planchetas por electrodeposición, por ello sólo se presentan las planchetas obtenidas por evaporación.

Tabla II. FWHM de las fuentes alfa de Am-241, Am-243, Cm-244, Pu-242, U-232 y Th-232 preparadas por evaporación y electrodeposición, y el porcentaje del radionúclido depositado en cada método.

RADIONUCLIDO	FWHM Evaporación (keV)	FWHM Electrodeposición (keV)	% Depositado evaporación	% Depositado electrodeposición
Am-241	6.97	12.91	100	8.26
Am-243	45.51	22.03	100	0.43
Cm-244	213.33	39.24	100	2.86
Pu-242	64.07	-	100	
Th-232	38.28		100	
U-232	30.14	31.66	100	1.76

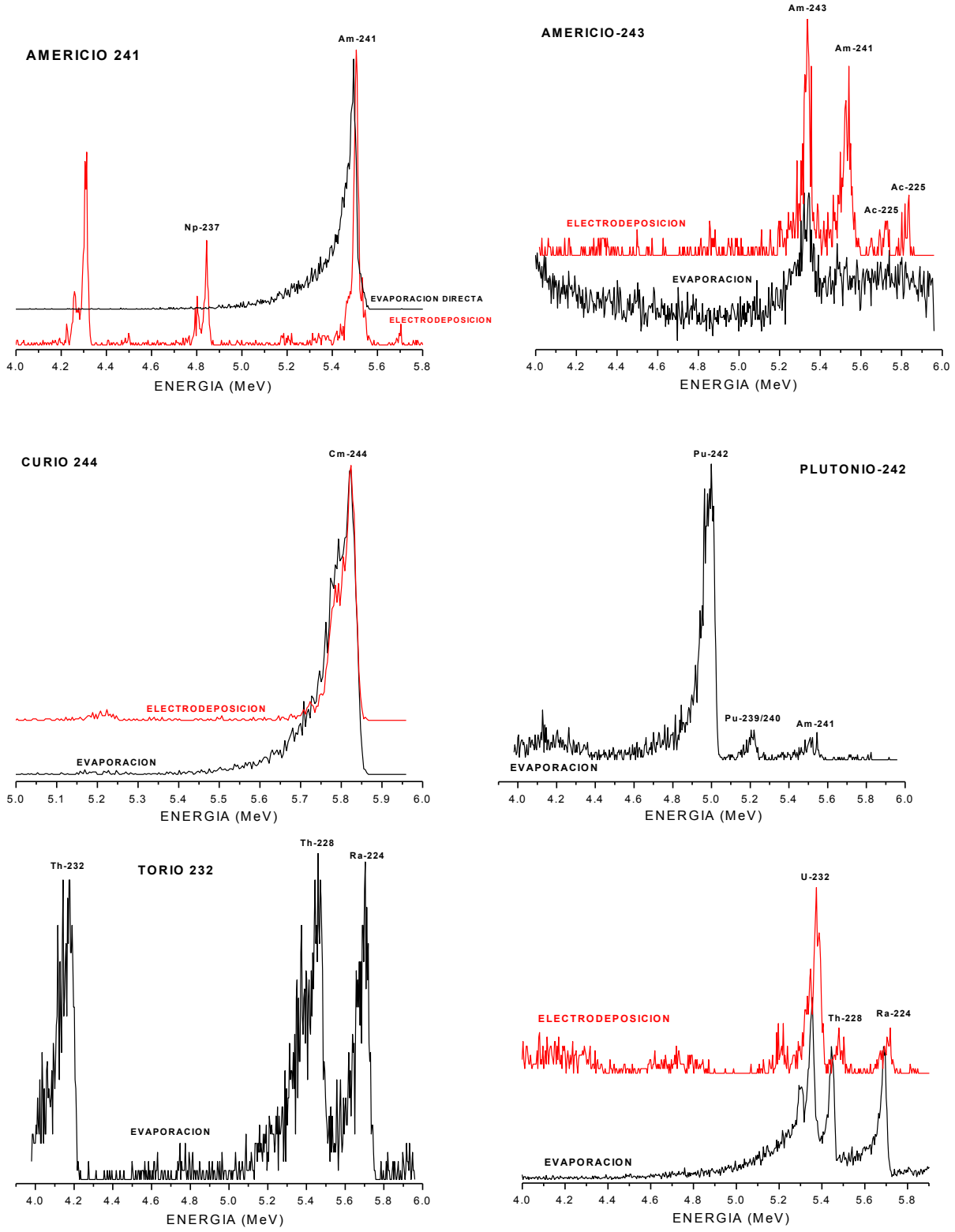

Figura 3. Espectros alfa de Am-241, Am-243, Cm-244, Pu-242, Th-232 y U-232 preparados por evaporación y electrodeposición.

3.1. Caracterización de planchetas preparadas por electrodeposición

3.1.1. Espectrocopía Raman

La figura 4 presenta los espectros Raman de la plancheta de U-232 electrodepositada en función de la potencia del láser del espectrómetro. Las vibraciones Raman aumentan su intensidad y definición a medida que la potencia del láser aumenta. Los espectros Raman mejor definidos fueron obtenidos a 22mW. Los espectros Raman pueden dividirse en tres zonas en función de su frecuencia (desplazamiento Raman): 1) de 1600 a 1200 cm^{-1}, que corresponde a transiciones electrónicas no-Raman, 2) de 1200 a 900 cm^{-1}, adjudicadas a bandas de aniones presentes en la electrodeposición, que en nuestro caso podrían ser los iones fluoruro (F^-), nitrato (NO_3^-) y los hidroxilos (OH^-) formados durante el proceso de electrodeposición en el cátodo, y 3) <900 cm^{-1}, en donde se encuentran las vibraciones relativas al uranio, y general a los actínidos.

La bibliografía señala bandas en el espectro Raman correspondientes al hidróxido de uranilo en 1054, 1021, 447 y 200 cm^{-1}, y al UF_4 en 915 cm^{-1} [7,8]. Es posible que el U se encuentre depositado en las planchetas en forma de hidróxidos y fluoruros, y posiblemente en alguna otra forma química, dado que aún no se han podido identificar las bandas a 610 y 682 cm^{-1} de estos espectros [8, 9].

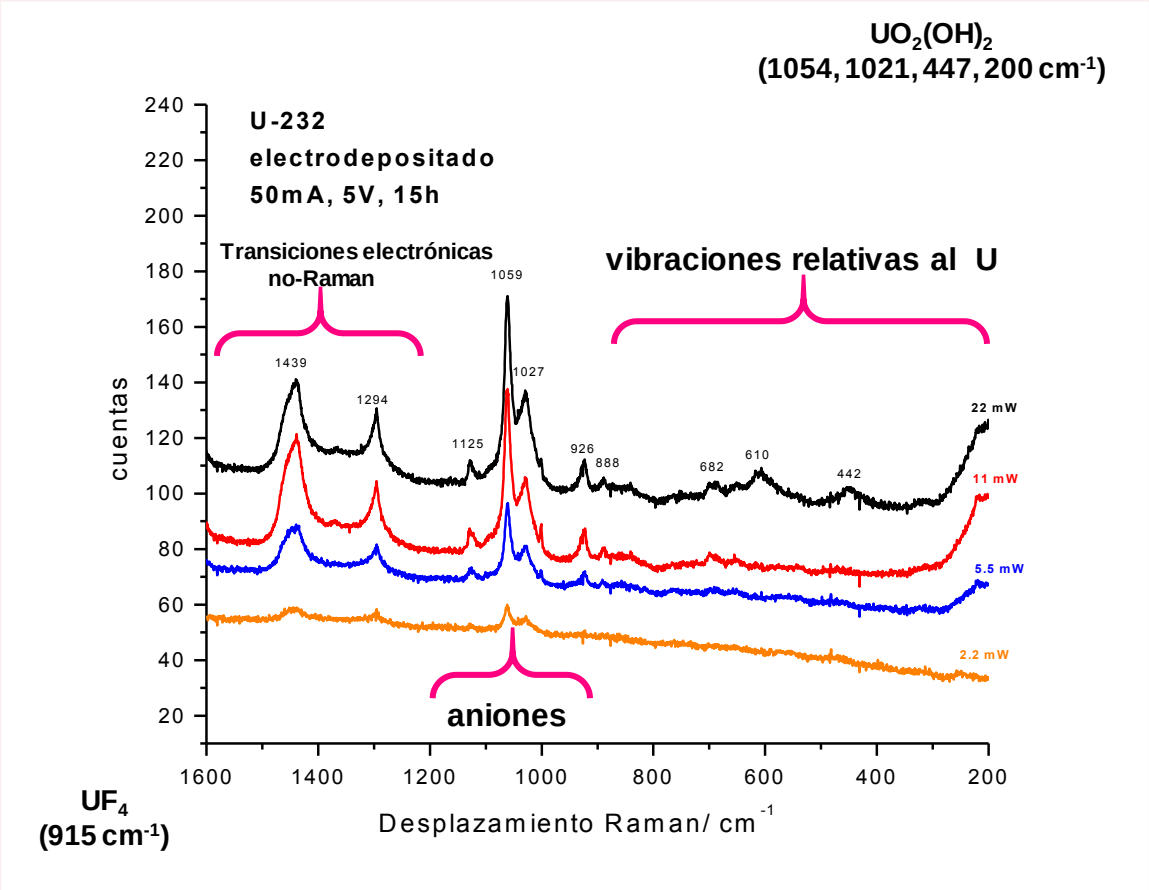

Figura 4. Espectros Raman de plancheta preparada por electrodeposición de U-232 en función de la potencia del láser.

Los espectros Raman de Am-243, Cm-244, Pu-242 y U-232 electrodepositados, se muestran en la Figura 5. Se han reportado bandas para PuO_2 en 463-475, 580, 634-645 y 1160 cm^{-1}, para hidróxidos de Pu (VI y V) [$PuO_2(OH)_2$ o $PuO_2(OH)$] en 559 cm^{-1} y para el ión PuO_2^+ en 748 cm^{-1}; y se han sugerido energías más bajas de 748 cm^{-1} para ligandos oxo del tipo: Pu^{IV}-O=Pu^{V}=O-Pu^{IV}. La señal T_{2g} se establece en 476 cm^{-1}, la vibración 1LO se identifica con la ancha señal de 578 cm^{-1} [9] y la existencia de O=Pu(VII) en 703 cm^{-1}([$Pu(VII)O_5(H_2O)_n^{3-}$]. De acuerdo a estos datos, el Pu electrodepositado presenta una vibración en 559 cm^{-1} (Ver Figura 5) característica de los hidróxidos de $PuO_2(OH)_2$ o $PuO_2(OH)$, y un pico ancho entre 800 y 600 cm^{-1}, que sugiere la formación de ligandos oxo, como los mencionados previamente. Estas mismas características están presentes en el depósito de Cm, por lo que es también probable la formación de hidróxidos y oxo ligandos en este caso. En el caso del Am se han reportado vibraciones en 382 cm^{-1} para AmO_2, y en 330 y 390 cm^{-1} para Am_2O_3, [10]. Sin embargo, el espectro Raman de americio presentado en la figura 5, no están presentes las vibraciones de AmO_2 y Am_2O_3; más bien su espectro es similar al del uranio, por lo que es probable que el Am también está presente como una mezcla de hidróxidos y fluoruros.

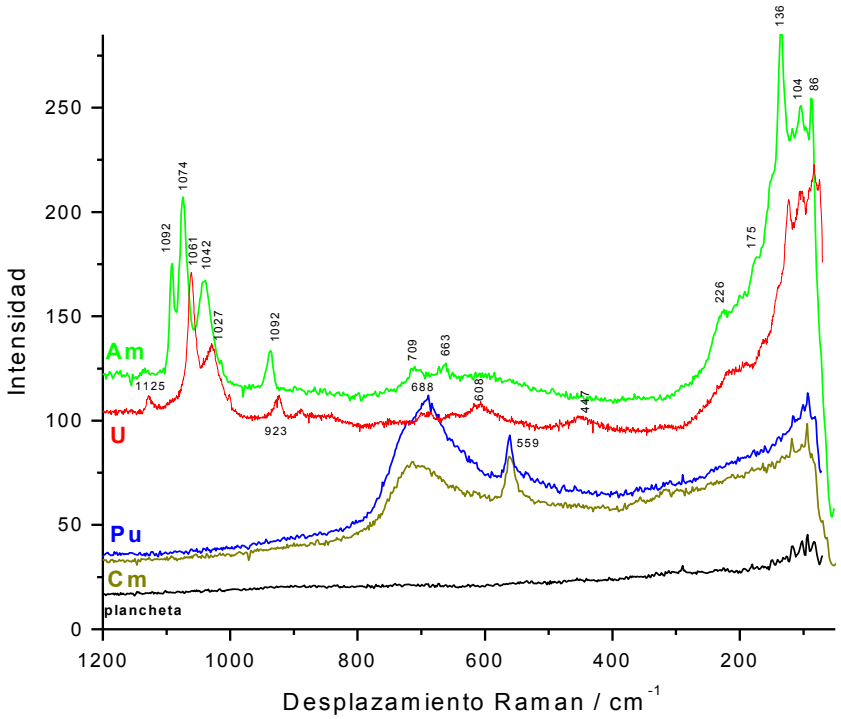

Figura 5. Espectros Raman de planchetas preparadas por electrodeposición de Am-243, Pu-242, Cm-244 y U-232.

Alteraciones en las propiedades de oxidación de los actínidos por el láser durante las mediciones Raman han sido reportadas en la literatura [9,10], por ejemplo para Americio se ha sugerido la reducción del Am (IV) a Am (III) por un proceso de fotolisis [10]:

$$4AmO_2\ (s) + 4h\nu \rightarrow 2Am_2O_3\ (s) + O_2\ (g)$$

Este proceso puede ser evitado utilizando láseres visibles, como el empleado en este trabajo; por ello no se presentan variaciones en las vibraciones características de los espectros Raman de U analizados a diferentes potencias del láser (Ver Figura 4) aunque si en sus intensidades.

Las microfotografías de las planchetas preparadas por electrodeposición de Am-243, Cm-244, Pu-242 y U-232 se presentan en la Figura 6. Los puntos negros de las microfotografías corresponden a los actínidos depositados sobre la superficie de las planchetas; en general la distribución de éstos es uniforme. En el caso de la microfotografía del U-232, el borde entre la zona de deposición del U-232 y el contorno de la plancheta (zona blanca lisa) es evidente. En particular la electrodeposición del curio se presenta en forma de placas extremadamente finas.

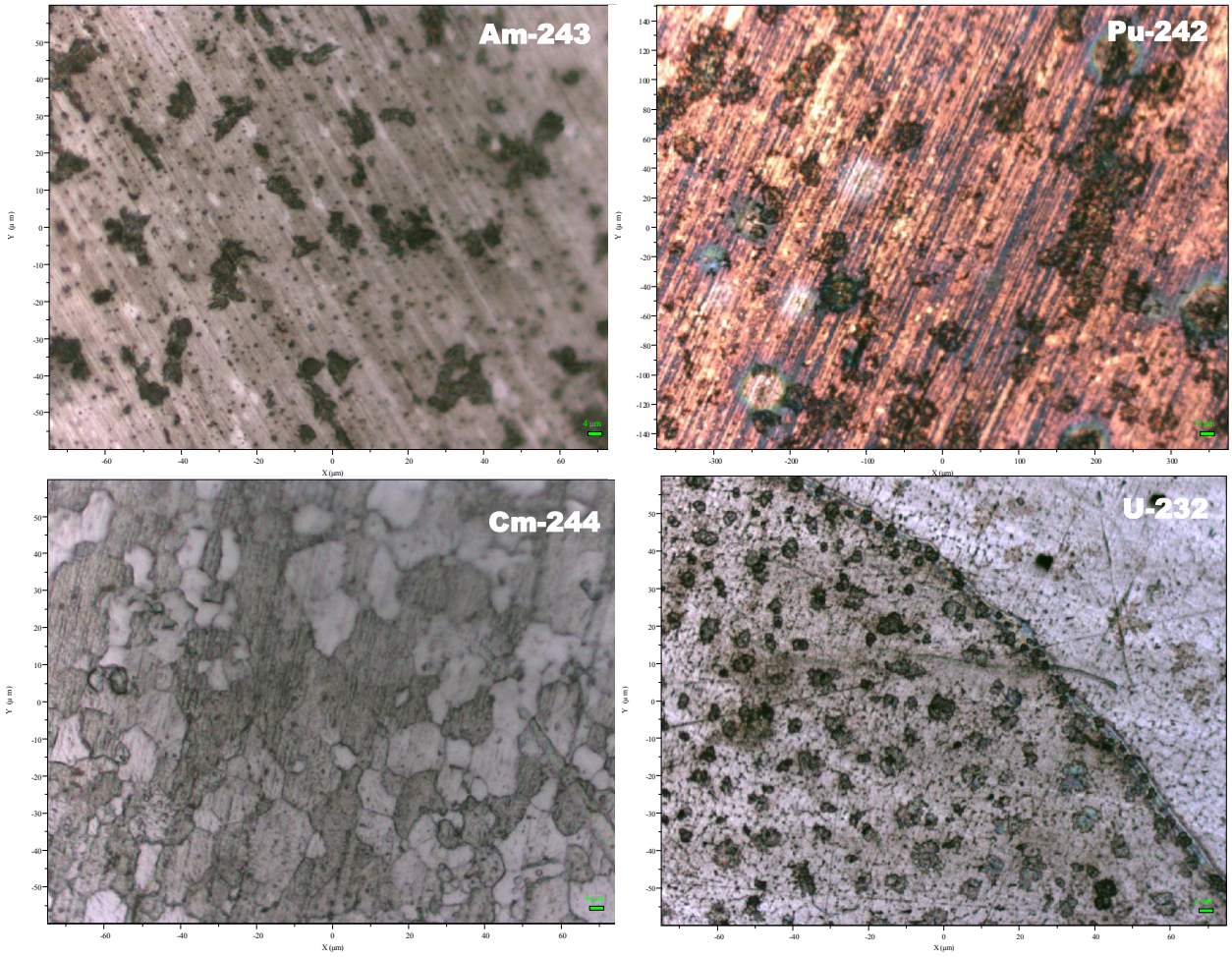

Figura 6. Microfotografías de plachetas de Am-243, Cm-244, Pu-242 y U-232 preparados por electrodeposición.

3.1.2. Distribución de actínidos electrodepositados

Las planchetas con los actínidos electrodepositados presentan una buena homogeneidad como se aprecia en las trazas de partículas alfa desplegadas en la serie de fotografías de la Figura 7, correspondientes al U-232. Las alfagrafías están tomadas a aumentos de 1000X donde se muestran los daños individuales que producen las partículas alfa en el DSTN; a 400X donde la línea negra dibujada muestra una clara separación entre el área electrodepositada y la inerte; a

100X donde los puntos blancos muestran las partículas alfa menos energéticas, resultantes del fondo de radón; a 40X donde se muestra la buena homogenidad de la electrodeposición.

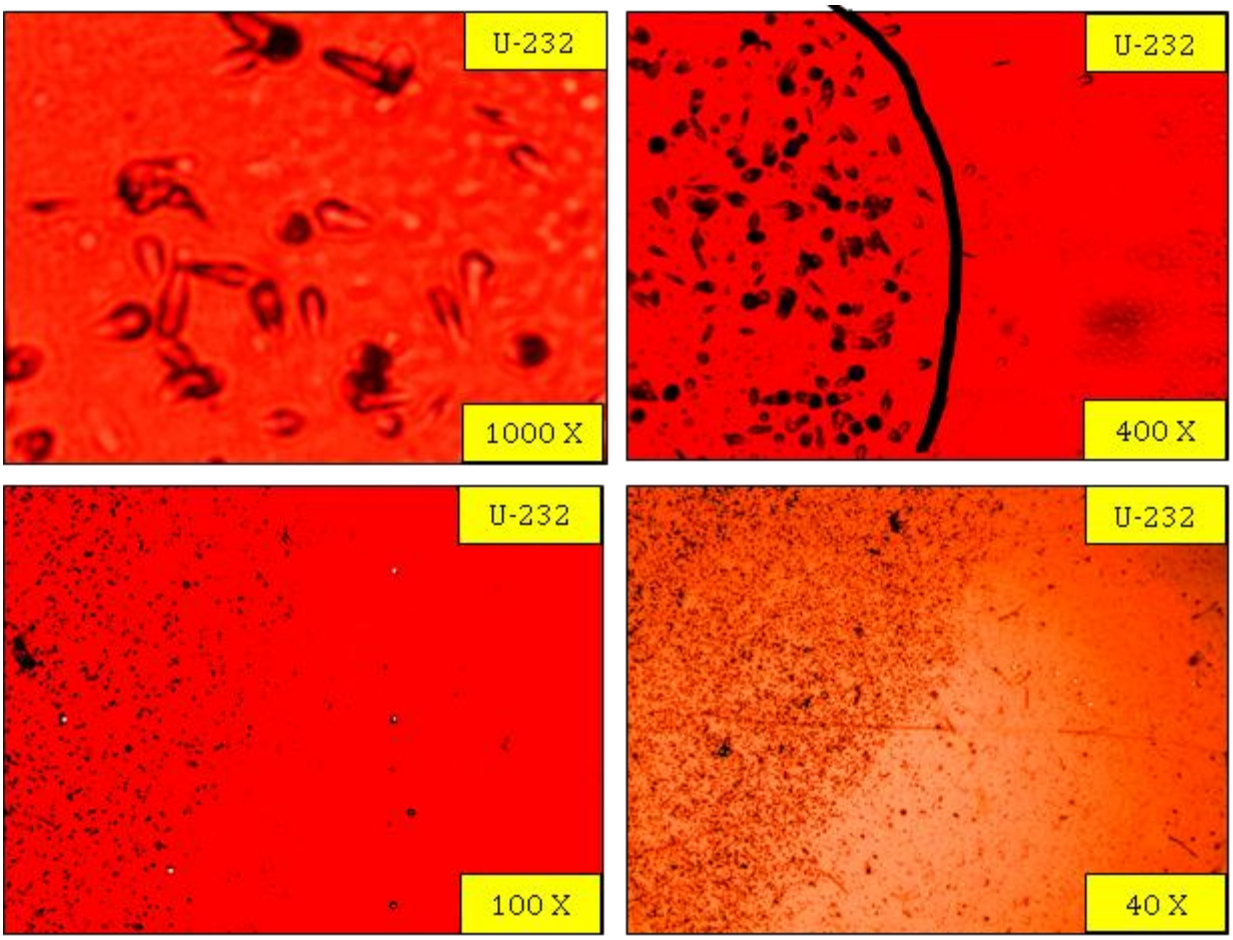

Figura 7. Fotografías de detector de trazas nucleares Kodak LR115 type 2 a 164 d de exposición a la fuente de U-232 electrodepositada.

Comparando la alfagrafía a 400X de aumento con la microfotografía correspondiente a la obtenida en el microscopio asociado al equipo Raman, se corrobora la microlocalizan de los oxo e hidro-compuestos de los actínidos y las emisiones alfa de estos actínidos.

La homogeneidad se evaluó dividiendo a la alfagrafía en 5 secciones (A, B, C, D, E) de 4 segmentos (1, 2, 3, 4) cada uno, como se indica en la Figura 8, la distribución de densidades de trazas por centímetro cuadrado se muestra en el histograma de la misma Figura 8; el promedio obtenido es de 27963 trazas cm^{-2} con una desviación del 8.6%.

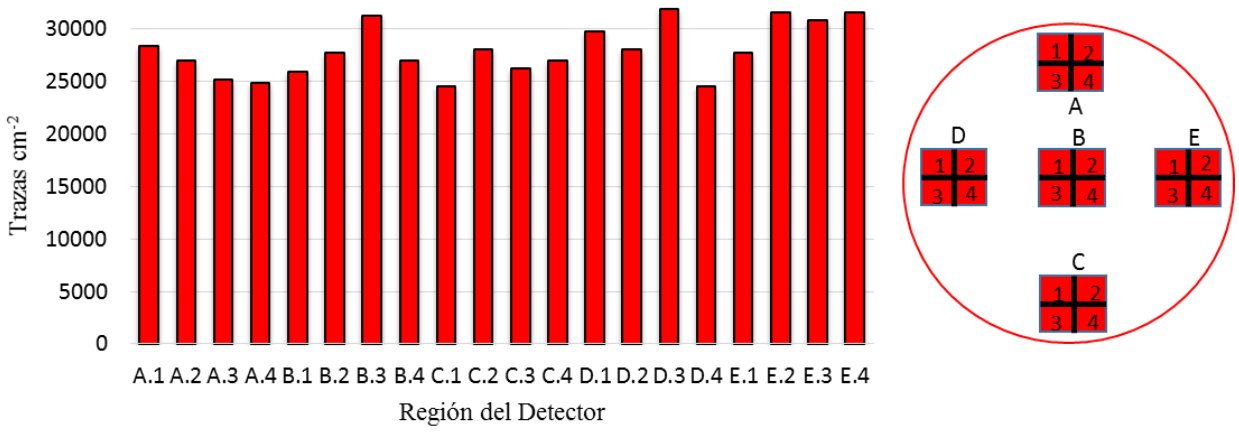

Figura 8. Distribución de densidades de trazas en 5 secciones de la fuente alfa de U-232 electrodepositada.

4. CONCLUSIONES

Las características de los estándares radiactivos utilizados para los estudios de separación de actínidos fueron verificadas mediante espectrometría alfa, la cual permite cuantificar la actividad de radionúclidos emisores alfa. Dos métodos de preparación de fuentes alfa fueron estudiados, evaporación directa y electrodeposición.

La resolución de los espectros alfa de los estándares es mayor cuando es depositado por electrodeposición. El FWHM de las fuentes alfa preparadas mediante electrodeposición es siempre menor al de las preparadas por evaporación. Un aumento del espesor del depósito de la plancheta causa la disminución de la resolución del espectro alfa y un incremento del FWHM. La electrodeposición de los estándares radiactivos de Am-241, Am-243, Cm-244 y U-232, emisores alfa, permiten identificar a algunos de sus hijos presentes en las soluciones estándares; el espectro de U-232 presenta trazas de Th-228 y Ra-224; el de Am-241 muestra picos en 4.75 y 4.79 MeV de Np-237 y 5.8 MeV del Ac-225; el de Am-243 contiene Ac-225 y el de Pu-242 presenta trazas de Pu-239 (5.14 MeV) y Am-241 (5.47 MeV).

Los actínidos se electrodepositan en forma de oxo e hidroxo-compuestos, y se encuentran homonogeneamente depositados en las fuentes.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al CONACYT por el apoyo financiero para la realización de este trabajo: Proyecto CONACYT-SENER-FONDO DE SUSTENTABILIDAD No. 212707. Agradecemos al Tec. Ángel Jesús Juárez Neri por la realización del esquema de la celda electrolítica.

REFERENCIAS

1. Holm E. *Source preparations for alpha and beta measurements*. NKS-40, Denmark, 2001.
2. *Guide de bonnes pratiques des laboratoires de mesure de radioactivité en situation post-accidentelle*. IRSN DEI/STEME 2011-02. IRSN, France, 2011.
3. Aggarwal, S.K. "Alpha-particle spectrometry for the determination of Alpha emitting isotopes in nuclear, environmental and biological samples: past, present and future". Analytical Methods. **8**, 5353-5371, 2016.
4. Monroy-Guzmán F., "Isolation of Uranium by Anionic Exchange Resins". *J. Chem. Chem. Eng.* **10**, p. 90-95 (2016).
5. Ordoñez, E. "Preparación de fuentes finas de uranio para la espectroscopia alfa". *Rev. Soc. Quím. Mex.* **30**, 84-86, (1986).
6. Becerril-Vilchis, A., Cortés, A., Dayras, F., De Sanoit, J. "A method for the preparation of very thin and uniform α-radiactive sources". *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res*. **A 369**, 613-616, (1996).
7. Monroy-Guzmán F., Escobar L., Quintero E., Estañol Díaz B. B., "Espectrometría alfa de U-232". *Memorias del 51° Congreso Mexicano de Química y 35° Congreso Nacional de Educación Química*, Pachuca, Hidalgo, 28 septiembre al 1º octubre, p. 173-176 (2016).
8. Mer Lin Ho D., Jones A. E., Goulermas J.Y., Turner P., Varga Z., Fongaro L., Fanghänel T., Mayer K. "Raman spectroscopy of uranium compounds and the use of multivariate analysis for visualization and classification". *Forensic Science International*, **251**, p. 61-68 (2015).
9. Sarsfield M. J, Taylor R. J., Puxley C., Steele H. M. "Raman spectroscopy of plutonium dioxide and related materials". *Journal of Nuclear Materials* **427**, p. 333–342 (2012).
10. Naji M., Colle J. Y., Beneš O., Sierig M., Rautio J., Lajarge P., Manara D. "An original approach for Raman spectroscopy analysis of radioactive materials and its application to americium -containing samples". *J. Raman Spectroscopy*, **46**, p.750-756 (2015).