



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 01125

(22) Data de depozit: 17.11.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.11.2011 BOPI nr. 11/2011

(72) Inventatori:  
• INVENTATORI NEDECLARAȚI, \*, RO

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICĂ ȘI INGINERIE NUCLEARĂ "HORIA  
HULUBEI", STR. ATOMIȘTILOR NR.407,  
MĂGURELE, IF, RO

(54) **PROCEDEU DE DETERMINARE A CONCENTRAȚIEI  
RADIOACTIVE A APEI TRITIAȚE PRIN SPECTROMETRIE DE  
REZONANȚĂ ELECTRONICĂ DE SPIN**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de determinare a concentrației radioactive a apei tritiate de mare activitate, prin determinarea acumulării radicalilor hidroxil radio-induși în apa tritiată, înghețată la temperatura azotului lichid, utilizând spectrometre de rezonanță electronică de spin RES. Procedeu conform invenției constă în umplerea unor fiole de sticlă cu soluții etalon pentru calibrarea spectrometrului RES și cu probele de analizat, urmată de imersarea și păstrarea fiolelor în vase cu azot lichid pentru 1...24 h, în funcție de activitatea

estimată a sursei, după care se realizează determinarea cantitativă a radicalilor hidroxil prin spectrometrie RES, urmată de recuperarea soluțiilor etalon și a probelor analizate după efectuarea măsurărilor, și de determinarea concentrației radioactive prin intercompararea rezultatelor obținute cu curbele de calibrare.

Revendicări: 1  
Figuri: 2



**DESCRIERE**

**Procedeu de determinare a concentrației radioactive a apei tritiate prin spectrometrie de rezonanță electronică de spin**

Invenția se referă la un procedeu de determinare a concentrației radioactive a apei tritiate prin determinarea acumulării radicalilor liberi radioinduși în apa tritiată înghețată la temperatura azotului lichid utilizând spectrometre de Rezonanță Electronică de Spin (RES).

Uzual concentrația apei tritiate este determinată prin spectrometrie cu scintilatori lichizi. Principiul metodei constă în introducerea probei de analizat într-un flacon de sticlă cu volum de 20 ml ce conține un scintilator lichid miscibil cu proba apoasă. Scintilatorii lichizi uzuali permit încorporarea a 4-8 ml probă per flacon. Spectrometrele cu scintilatori lichizi sunt recomandate pentru măsurarea unor activități corespunzătoare la maxim 1000000 dezintegrari pe secundă, prescurtat uzual DPM, ceea ce corespunde la o activitate maximă de 16667 Bq, respectiv o concentrație radioactivă de 4167 Bq/ml. Pentru probele ce au un conținut scăzut de tritium, spectrometria cu scintilatori lichizi este recomandată și utilizată ca metodă standard. În cazul surselor cu activități mai mari, determinarea concentrației radioactive prin spectrometria cu scintilatori lichizi implică diluții înseriate a probelor de analizat pentru încadrarea în domeniul de măsură al aparatului.

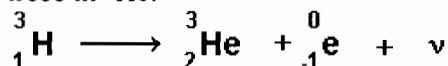
Dezavantajul metodei de măsură cu scintilatori lichizi în cazul surselor de apă tritiată de mare activitate constă în timpii mari necesari pentru efectuarea diluțiilor și în primul rând formarea deșeurilor radioactive lichide și solide cu tritium ce implică costuri ridicate de procesare. Astfel, pentru caracterizarea unei ape tritiate cu concentrație radioactivă de 925 MBq/ml, în procesul de diluție și analiză rezultă 120 ml deșeuri lichide combinate și ~ 180 g deșeuri solide cu o activitate totală de 138.75 MBq. Sursele de apă tritiată de mare activitate sunt utilizate în cadrul centralelor nucleare-electrice de tip CANDU și la reactoarele de fuziune controlată ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor).

Procedeu, conform invenției, constă în determinarea concentrației radioactive a surselor de apă tritiată de mare activitate prin înghețarea la temperatura azotului lichid, stocarea la temperatura azotului lichid pentru acumularea radicalilor hidroxil formați în proba de apă tritiată și determinarea cantitativă a radicalilor hidroxil utilizând spectrometre RES.

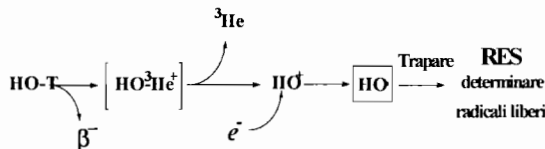
**Principiul procedurii de măsurare, conform invenției este:**

Procesele autoradiolitice în cazul specific al apei tritiate implică cele 3 efecte majore:

- Efectul Primar Intern ce reprezintă fenomenul de degradare a moleculei în urma actului de dezintegrare radioactivă a radionuclidului inserat în moleculă. În cazul specific al tritiului, acesta prin dezintegrarea  $\beta^-$  trece în  $^3\text{He}$ .

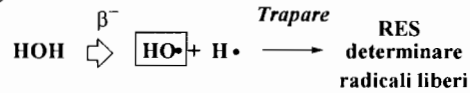


Deoarece energia cinetică a radiației  $\beta$  este mică, energia de recul indusă nucleului de  $^3\text{He}$  este inferioară energiilor de legătură. Din acest motiv, într-o prima etapă, compusul va avea o structură hibridă  $\text{HO}-^3\text{He}^+$ . Aceasta structură este instabilă,  $^3\text{He}$  se va desprinde din moleculă rezultând un radical cationic  $\text{HO}^+$ . Acesta va fi rapid neutralizat prin captura unui electron din mediu, generând un radical liber hidroxil ( $\text{HO}\cdot$ ) ce poate fi tratat la temperatura azotului lichid.

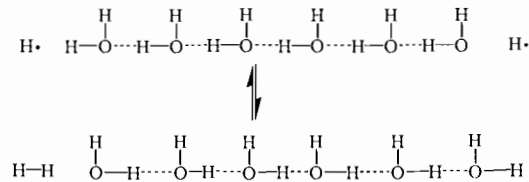


Director General FIN-HH  
 Dr. Nicolae Victor Zamfir

- **Efectul primar extern** este procesul de degradare a compușilor marcați datorită interacției directe a radiațiilor emise de radionuclid dintr-un compus marcat vecin. Efectul preponderent la fragmentarea moleculei în doi radicali liberi. În cazul apei tritiate sunt generați un radical hidroxil și un radical hidrogen.



- **Efectele secundare** La temperatura azotului lichid radicalul HO este stabil în matricea de gheață. Atomii dehidrogen însă se recombina printr-un mecanism de tranfer de proton via legăturile de hidrogen:



Acumularea radicalilor hidroxil prin efect primar intern este proporțional cu activitatea probei analizate și timpul de acumulare. Pentru o probă cu o activitate de 1 MBq numărul de radicali hidroxil acumulați timp de o ora este  $1.33 \cdot 10^{11}$ . În cazul efectului primar extern, fiecare Bq induce suplimentar 18.1 radicali hidroxil, respectiv  $2,41 \cdot 10^{12}$  pentru o activitate de 1 MBq. Numărul total de radicali hidroxil generați și trapați în matricea de apă tritiată cu activitatea de 1 MBq este de  $2,54 \cdot 10^{12}$ .

În baza acestor mecanisme a fost propus, conform invenției un procedeu de determinare a concentrației radioactive a apei tritiate prin determinarea acumulării radicalilor hidroxil utilizând spectrometria RES.

Procedeul, conform invenției, constă din 5 etape:

**E1: Umplerea fiolelor cu soluțiile etalon pentru calibrare și proba de analizat**

**E2: Imersare și stocarea fiolelor în vase cu zot lichid**

**E3: Determinarea cantitativă a radicalilor liberi prin spectrometrie RES**

**E4: Golirea fiolelor de măsurare și recuperarea cantitativă a etaloanelor și probelor de analizat**

**E5. Corelarea rezultatelor și determinarea concentrației radioactive**

**E1: Umplerea fiolelor cu soluțiile etalon pentru calibrare și proba de analizat**

Se achiziționează de la un laborator de metrologia radionuclizilor 5 soluții de apă tritiată cu concentrație radioactivă certificată. Concentrațiile radioactive vor fi alese în funcție de domeniul de lucru.

Cu ajutorul unor seringi cu ac mai lung de 250 mm sunt introduse în tuburi de sticlă cu diametrul exterior de 2-4 mm și lungimea de 250-300 mm câte 300 μl din probele de apă tritiată cu concentrație radioactivă certificată și probele de analizat. Tuburile de sticlă sunt prevăzute cu capilar la ~ 50 mm de capătul superior. Tuburile sunt introduse în azot lichid, vidate timp de 1 minut utilizând o pompă de vid preliminar și închise la flacără în zona capilarului.

**E2: Imersare și stocarea fiolelor în vase cu zot lichid**

Fiolele închise la flacără, ce conțin soluțiile etalon și probele de analizat sunt introduse într-un vas de stocare cu azot lichid. Timpul de stocare este de o oră pentru probele cu activitate mai mare de 370 MBq/ml și până la 24 ore pentru probe cu activitatea în domeniul 50-400 MBq/ml.

**E3: Determinarea cantitativă a radicalilor liberi prin spectrometrie RES**

Se pornește spectrometrul RES. Fiolele ce conțin soluțiile de apă tritiată cu concentrație radioactivă certificată sunt introduse în vasul Dewar ce conține azot lichid al spectrometrului RES. Spectrele RES sunt înregistrate. Se determină intensitatea semnalului RES și/sau amplitudinea liniei centrale (g 2.026) pentru fiecare fiolă ce conține soluțiile etalon. Se măsoară imediat și probele de analizat și se determină intensitățile semnalelor și/sau amplitudinile liniilor centrale.

**E4: Golirea fiolelor de măsurare și recuperarea cantitativă a etaloanelor și probelor de analizat**

Se scot fiolele din azot lichi și se lasă până la topirea gheții de apă tritiată. Se taie fiolele la capatul superior. Cu ajutorul seringilor cu ac mai lung de 250 mm se scot soluțiile din fiole și se introduc în recipientii de unde au fost prelevate (metodă nedistructivă a etaloanelor și probei de analizat).

Fiolele sunt decontaminate prin tratament termic timp de 30 minute la 120°C într-o etuvă prevăzută cu filtru de reținere vapori de apă (tritiată).

**E5. Corelarea rezultatelor și determinarea concentrației radioactive**

Se trasează curba de calibrare intensitatea semnalului RES și/sau amplitudinea liniei centrale funcție de concentrația radioactivă a soluțiilor etalon. Curba de calibrare se poate face în programe Microsoft Office Excel sau similare. Rezultatele obținute în cazul probelor de analizat sunt corelate cu curba de calibrare când se obțin valorile concentrațiilor radioactive.

Procedeul, conform invenției, oferă avantajul determinării directe a concentrațiilor radioactive pentru probe de apă tritiată cu concentrații radioactive mai mari de 37 MBq/ml. Procedeul, conform invenției nu generează deșeuri radioactive, reduce numărul de operațiuni cu probe radioactive comparativ cu procedeul clasic de detecție cu scintilatori lichizi. De asemenea, procedeul este nedistructiv, proba analizată fiind recuperată integral fără modificări fizico-chimice la finalul operațiunilor.

Se prezintă mai jos un exemplu de aplicare a procedurii conform invenției de determinare a concentrației radioactive prin spectrometrie RES.

Dintr-o soluție stoc de apă tritiată cu o activitate de 45 GBq/ml au fost prelevate probe de 2 ml și au fost efectuate 4 diluții succesive utilizând apă ultrapură. Au fost astfel obținute 5 soluții de apă tritiată (S1-S5).

Probele au fost răcite prin imersare în baie de gheață și degazate prin barbotare cu argon și vidare timp de 1 minut la o presiune de  $10^{-1}$  mbar utilizând o pompă Dry Scroll SH 110 Varian prevăzută cu trapă de reținere vapori de apă tritiată. Concentrația radioactivă a apei tritiate a fost certificată utilizând etalonul național de tritium TDCR (Triple and Double Counts Rate Method) din cadrul laboratorului național de metrologia radionuclizilor.

Drept probă de analizat a fost preparată de către laboratorul de metrologia radiațiilor o soluție de apă tritiată cu activitate în domeniul etaloanelor.

Cu ajutorul unor seringi cu ac de 250 mm au fost introduse în tuburi de sticlă cu diametrul exterior de 4 mm și lungimea de 300 mm câte 300 μl din probele de apă tritiată cu concentrație radioactivă certificată S1-S5 și proba de analizat P. Tuburile au fost introduse în azot lichid, vidate timp de 1 minut utilizând sistemul de vid prezentat anterior și închise la flacară.

Cele 5 standarde S1-S5, proba de analizat și o probă martor de apă au fost stocate în azot lichid pentru o perioadă de 24 ore.

Analiza probelor de apă tritiată s-a realizat utilizând spectrograful MiniScope MS200. Parametrii utilizați au fost: domeniul de scanare 200 G, modulație 4 G, putere sursă



microunde 10 mW, achiziția spectrului prin 4 acumulări. Câmpul magnetic a fost calibrat utilizând un etalon de Mn trapat în hidroxid de bariu.

Au fost corelate activitățile probelor cu intensitatea semnalului RES și amplitudinea liniei centrale (g 2.026). Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Valorile obținute prin spectrometrie RES funcție de activitatea probelor analizate

Proba	Activitate / Tub RES [GBq]	Intensitatea semnalului RES [RU]	Amplitudinea semnalului RES pe linia centrala
S1	13.783	173664	16365
S2	7.015	93940	9669
S3	2.184	30470	3122
S4	0.463	9448	944
S5	0.116	3816	341
P	<b>4.432</b>	55536	5501

Valorile integrate ale semnalelor RES corelate cu concentrațiile radioactive determinate prin metoda TDCR (figura 1) prezintă o dependență liniară ( $y=12271x$ ). Valoarea factorului de corelare R este 0,963.

Dacă utilizăm amplitudinile liniei centrale se obține de asemenea o dependență liniară  $y = 1182.7x$  (figura 2). În acest caz factorul de corelare R este 0,960.

Utilizând ecuațiile pentru cele două determinări au fost calculate valorile concentrațiilor radioactive, pentru proba P de apă tritiată, respectiv:

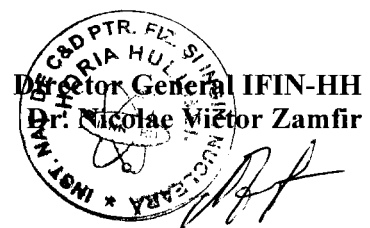
- 4,526 GBq/ml și o abatere față de valoarea certificată prin TDCR de +2,12% prin integrarea semnalului RES și

- 4,651 GBq/ml și o abatere față de valoarea certificată prin TDCR de +4,49% prin determinarea amplitudinii liniei centrale.

## REVENDICĂRI

Procedeu de determinare a concentrației radioactive a apei tritiate prin determinarea cantitativă a acumulării radicalilor hidroxil radioinduși în apa tritiată înghețată la temperatura azotului lichid utilizând spectrometre de rezonanță electronică de spin prin determinarea intensității semnalului RES al radicalului hidroxil și a amplitudinii liniei centrale (g 2.026).

Director General IFIN-HH  
Dr. Nicolae ViCTOR Zamfir

The stamp is circular with the text "C&D PTR. FI. SI. IN" at the top, "INSTITUTUL DE FIZICĂ ATOMICĂ" on the left, "ROMANIA HULL" at the bottom, and "NUCLEAR" on the right. A handwritten signature is written over the stamp.

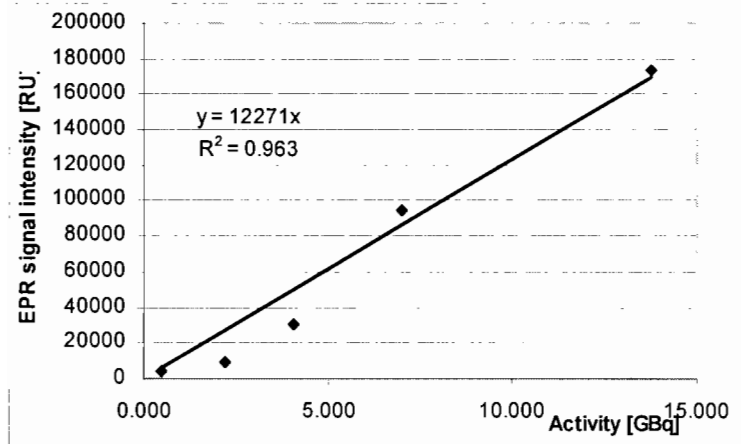


Figura 1.

Director General IFIN-HH  
Dr. Nicolae Victor Zamfir

The stamp is circular with the text 'INST. NAT. DE RESEARCH & ENGINEERING' around the top and 'IFIN-HH' in the center. A handwritten signature is written over the stamp.

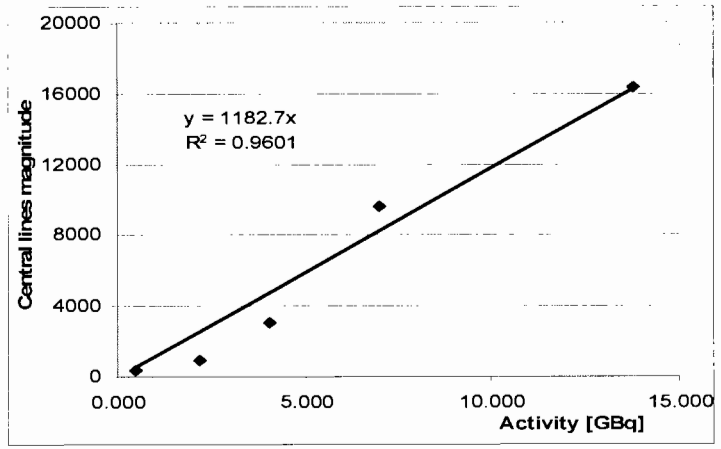


Figura 2.

Director General IFIN-HH  
Dr. Nicolae Victor Zamfir

