



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01125**

(22) Data de depozit: **17/11/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2016** BOPI nr. **5/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**30/11/2011** BOPI nr. **11/2011**

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

(72) Inventatori:  
• **POSTOLACHE CRISTIAN, STR. ROVINE  
NR.3, BL. 65, ET. 2, AP. 15, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **GEORGESCU RODICA, ALEEA CALATIS  
NR.16, BL.A10, SC.A, ET.3, AP.12,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**EP 1879012 (A1); SU 1718165 A1;  
JPH 08194063 (A)**

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



# RO 126873 B1

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

4 Uzual, concentrația apei tritiate este determinată prin spectrometrie cu scintilatori lichizi  
5 [EP 1879012 (A1), SU 1718165 A1 și JPH 08194063 (A)]. Principiul metodei constă în  
6 introducerea probei de analizat într-un flacon de sticlă cu volum de 20 ml, ce conține un  
7 scintilator lichid miscibil cu proba apoasă. Scintilatorii lichizi uzuali permit încorporarea a 4...8 ml  
8 probă per flacon. Spectrometrele cu scintilatori lichizi sunt recomandate pentru măsurarea unor  
9 activități corespunzătoare la maximum 1000000 dezintegrări pe secundă, prescurtat uzual DPM,  
10 ceea ce corespunde la o activitate maximă de 16667 Bq, respectiv, o concentrație radioactivă  
11 de 4167 Bq/ml. Pentru probele ce au un conținut scăzut de tritium, spectrometria cu scintilatori  
12 lichizi este recomandată și utilizată ca metodă standard. În cazul surselor cu activități mai mari,  
13 determinarea concentrației radioactive prin spectrometria cu scintilatori lichizi implică diluții  
14 înseriate ale probelor de analizat, pentru încadrarea în domeniul de măsură al aparatului.

15 Dezavantajul metodei de măsură cu scintilatori lichizi, în cazul surselor de apă tritiată  
16 de mare activitate, constă în timpii mari necesari pentru efectuarea diluțiilor și, în primul rând,  
17 formarea deșeurilor radioactive lichide și solide cu tritium, ce implică apoi costuri ridicate de  
18 procesare. Astfel, pentru caracterizarea unei ape tritiate cu concentrație radioactivă de  
19 925 MBq/ml, în procesul de diluție și analiză rezultă 120 ml deșeuri lichide combinate și ~180 g  
20 deșeuri solide cu o activitate totală de 138,75 MBq. Sursele de apă tritiată de mare activitate  
21 sunt utilizate în cadrul centralelor nucleare-electrice de tip CANDU, și la reactoarele de fuziune  
22 controlată ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor).

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

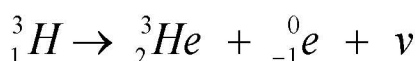
27 Prin aplicarea metodei conform invenției, se înlătură dezavantajele menționate prin  
28 aceea că metoda revendicată cuprinde următoarele etape:

- 29 - umplerea fiolelor de măsurare cu soluții etalon pentru calibrare, și cu probe de analizat;
- 30 - imersarea și stocarea fiolelor în vase cu azot lichid;
- 31 - determinarea cantitativă a radicalilor liberi, prin spectrometrie de rezonanță electronică  
32 de spin;
- 33 - golirea fiolelor de măsurare, și recuperarea cantitativă a etaloanelor și probelor de  
34 analizat;

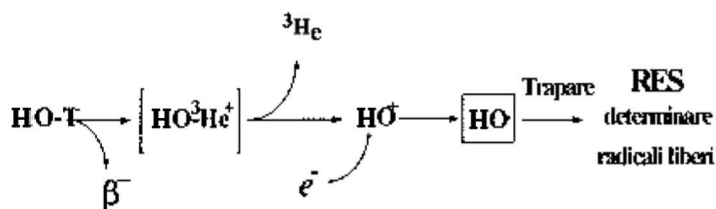
- 35 - corelarea rezultatelor și determinarea concentrației radioactive în probele analizate.

Principiul metodei de măsurare, conform invenției, este detaliat în continuare.

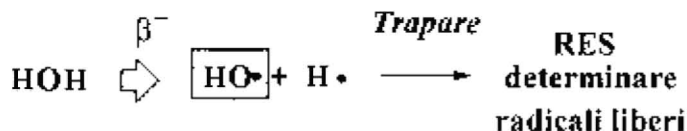
37 Procesele autoradiolitice, în cazul specific al apei tritiate, implică cele 3 efecte majore:  
38 - *efectul primar intern*, ce reprezintă fenomenul de degradare a moleculei în urma actului  
39 de dezintegrare radioactivă a radionuclidului inserat în moleculă. În cazul specific al tritiului,  
40 acesta, prin dezintegrarea  $\beta^-$ , trece în  $^3\text{He}$ :



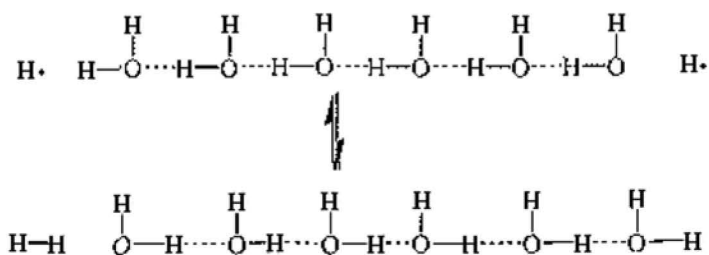
42 Deoarece energia cinetică a radiației  $\beta^-$  este mică, energia de recul indusă nucleului de  
43  $^3\text{He}$  este inferioară energiilor de legătură. Din acest motiv, într-o primă etapă, compusul va avea  
44 o structură hibridă  $\text{HO} - ^3\text{He}^+$ . Această structură este instabilă,  $^3\text{He}$  se va desprinde din  
45 moleculă, rezultând un radical cationic  $\text{HO}^+$ . Acesta va fi rapid neutralizat prin captura unui  
46 electron din mediu, generând un radical liber hidroxil ( $\text{HO}$ ) ce poate fi captat la temperatura  
47 azotului lichid;



- *efectul primar extern* este procesul de degradare a compușilor marcați datorită interacțiunii 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 de hidrogen se recombina înă printr-un mecanism de transfer de proton via legăturile de hidrogen:



Acumularea radicalilor hidroxil prin efect primar intern este proporțională cu activitatea probei analizate și cu timpul de acumulare. Pentru o probă cu o activitate de 1 MBq, numărul de radicali hidroxil acumulați timp de 1 h 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 captați 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, o metodă de determinare a concentrației radioactive a apei tritiate, prin determinarea acumulării radicalilor hidroxil, utilizând spectrometria RES.

Procedeeul conform invenției constă în 5 etape:

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

E2: Imersare și stocarea fiolelor în vase cu azot 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.

# RO 126873 B1

1           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  
3 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  
5 timp de 1 min, utilizând o pompă de vid preliminar, și închise la flacără în zona capilarului.

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

7           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 1 h, pentru probele cu activitate  
9 mai mare de 370 MBq/ml, și până la 24 h, pentru probe cu activitatea în domeniul  
50400 MBq/ml.

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

11           Se pornește spectrometrul RES. Fiolele ce conțin soluțiile de apă tritiată, cu concentrație  
13 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  
15 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  
17 centrale.

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

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

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

*E5. Corelarea rezultatelor și determinarea concentrației radioactive*

27           Se trasează curba de calibrare a intensității semnalului RES și/sau a amplitudinii liniei  
centrale în funcție de concentrația radioactivă a soluțiilor etalon. Curba de calibrare se poate  
29 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.

31           Metoda conform invenției oferă avantajul determinării directe a concentrațiilor radioactive  
pentru probe de apă tritiată, cu concentrații radioactive mai mari de 37 MBq/ml.

33           Metoda conform invenției nu generează deșeuri radioactive, reduce numărul de  
operațiuni cu probe radioactive, comparativ cu metoda clasică, de detecție cu scintilatori lichizi.  
35 De asemenea, metoda este nedistructivă, proba analizată fiind recuperată integral, fără  
modificări fizico-chimice, la finalul operațiunilor.

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

39           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  
41 5 soluții de apă tritiată (S1-S5).

43           Probele au fost răcite prin imersare în baie de gheață, și degazate prin barbotare cu  
argon și vidare timp de 1 min, 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  
45 tritiate a fost certificată utilizând etalonul național de tritium TDCR (Triple and Double Counts Rate  
Method), din cadrul laboratorului național de metrologia radionuclizilor.

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

# RO 126873 B1

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 min, utilizând sistemul de vid prezentat anterior, și închise la flacără.

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 h.

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 captat 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 următor.

*Tabel*

*Valorile obținute prin spectrometrie RES funcție de activitatea probelor analizate*

Proba	Activitate/Tub RES [GBq]	Intensitatea semnalului RES [RU]	Amplitudinea semnalului RES pe linia centrală
S 1	13,783	173664	16365
S 2	7,015	93940	9669
S 3	2,184	30470	3122
S 4	0,463	9448	944
S 5	0,116	3816	341
P	4,432	55536	5501

Valorile integrate ale semnalelor RES, corelate cu concentrațiile radioactive determinate prin metoda TDCR (fig. 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  $y = 1182,7x$  (fig. 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.

# RO 126873 B1

## Revendicare

- 1
- 3 Metodă de determinare a concentrației radioactive a apei tritiate, **caracterizată prin**  
aceea că va cuprinde următoarele etape:
- 5 - umplerea fiolelor de măsurare cu soluții etalon pentru calibrare, și cu probe de analizat;  
- imersarea și stocarea fiolelor în vase cu azot lichid;
- 7 - determinarea cantitativă a radicalilor liberi, prin spectrometrie de rezonanță electronică  
de spin;
- 9 - golirea fiolelor de măsurare, și recuperarea cantitativă a etaloanelor și probelor de  
analizat;
- 11 - corelarea rezultatelor și determinarea concentrației radioactive în probele analizate.

(51) Int.Cl.

G01N 24/10 (2006.01);

G01T 1/169 (2006.01)

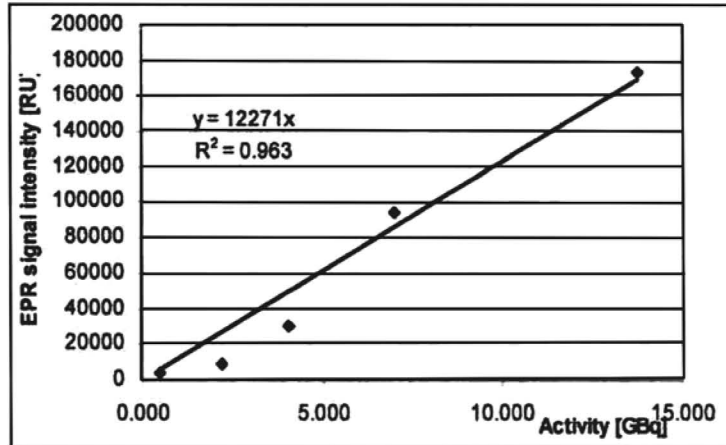


Fig. 1

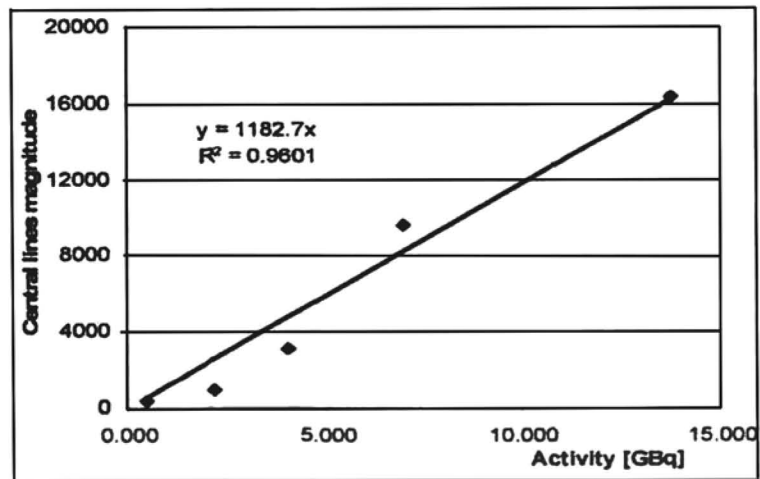


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 229/2016