



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01046**

(22) Data de depozit: **20/10/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2017** BOPI nr. **10/2017**

(41) Data publicării cererii:
28/06/2013 BOPI nr. **6/2013**

(73) Titular:
• **REGIA AUTONOMĂ TEHNOLOGII
PENTRU ENERGIA NUCLEARĂ
PITEȘTI-SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETĂRI NUCLEARE PITEȘTI,
STR.CÂMPULUI NR.1, MIOVENI, AG, RO**

(72) Inventatori:
• **DULAMA CRISTIAN NICOLAE,
STR. IANCU DE HUNEDOARA, BL. B21,
SC. D, AP. 12, PITEȘTI, AG, RO;**

• **TOMA ALEXANDRU,
STR. LOGOFĂȚ STANCIU MIHOVEANU,
BL. A1, SC. B, AP. 12, MIOVENI, AG, RO;**
• **PĂUNOIU CONSTANTIN,
STR.SFÂNTA VINERI NR.78, BL.P17, SC.C,
ET.4, AP.16, PITEȘTI, AG, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**R. DOBRIN ȘI COLAB., "STUDY OF THE
PERFORMANCE OF EFFICIENCY
TRACING TECHNIQUE ON TRICARB
2100TR LIQUID SCINTILATION
ANALYZER", INTERNATIONAL
CONFERENCE, NUCLEAR ENERGY FOR
NEW EUROPE, 2006; EP 1879012 A1**

(54) **METODĂ DE DETERMINARE A CONCENTRAȚIEI DE TRITIU
DIN AER ȘI DISPOZITIV PENTRU REALIZAREA ACESTEIA**



RO 128555 B1

1 Invenția se referă la o metodă de determinare a concentrației tritiului din aer, prezent
sub formă de vapori de apă tritiată, și la un dispozitiv pentru prelevarea probei (denumit în
3 continuare: colector pasiv).

Conform Publicației nr. 30, a Comisiei Internaționale pentru Protecție Radiologică
5 (ICRP), limita anuală de încorporare (ALI) pentru apă tritiată este de 3×10^9 Bq, ceea ce,
pentru un lucrător expus profesional la radiații ionizante, se traduce într-o limită a concentrației
7 derivate în aer (DAC) de 320 kBq/m³. În incinta instalațiilor nucleare monitorizarea
concentrației tritiului în aer se realizează cu sisteme fixe și sisteme portabile, bazate pe
9 camere de ionizare deschise, prin care aerul se aspiră cu ajutorul unei pompe, din spațiul în
care se dorește să se realizeze monitorizarea. Pentru sistemele de monitorizare în timp real,
11 limitele de sensibilitate se află în domeniul 3,7...370 kBq/m³, performanțele acestora fiind
influențate de fondul extern de radiații sau de prezența radonului în aer. O metodă de
13 monitorizare, mai puțin uzuală, dar mai precisă, este bazată pe prelevarea de probe de aer și
măsurarea activității acestora în laborator.

15 În aplicațiile de monitorizare a radioactivității aerului atmosferic, în afara
amplasamentului instalației nucleare se folosesc metode de prelevare a probelor prin trecerea
17 unui volum de aer printr-un desicant solid (site moleculare, silicagel sau Drierite). Pentru rate
de prelevare mai mici (între 0,1 și 1 l/min) se utilizează prelevatoare cu barbotare în apă ori
19 glicol (**Environmental Monitoring of Tritium in Air with Passive Diffusion Samplers, Fusion Science and Technology, vol. 21, no. 2P2/March 1992, pp. 529-535**). Acestea sunt
mai ușor de utilizat, dar mai puțin sensibile decât prelevatoarele cu desicant solid, în special
21 pentru că apa din desicant trebuie extrasă prin încălzire (Management of waste containing
tritium and carbon-14 - IAEA, 2004, Technical reports series no. 421). Măsurarea se bazează
23 în toate aceste cazuri pe contorizarea emisiei beta a tritiului, cu scintilatori lichizi.

25 O altă tehnică de prelevare, aplicabilă atât în interiorul, cât și în afara incintei unei
instalații nucleare, se bazează pe utilizarea unui element refrigerent expus umidității din aer.
27 În general, pentru răcire se poate utiliza un amestec de alcool și gheață carbonică sau azot
lichid. În acest caz reținerea vaporilor de apă se face prin condensarea acestora pe părțile reci
29 ale dispozitivului de prelevare.

De asemenea, pentru prelevarea vaporilor de apă tritiată se pot utiliza colectori pasivi
31 cu celule de difuzie, care sunt sisteme simple a căror funcționare se bazează pe difuzia
vaporilor de apă din aer, către o incintă de prelevare, prin orificii cu dimensiune controlată
33 (Tritium Monitoring Techniques, ORNUTM-13132), reținerea acestora realizându-se în diferite
medii lichide (apă, etilen-glicol, scintilatori) sau solide (silicagel, zeoliți). Un astfel de colector
35 pasiv, dezvoltat și utilizat la Ontario Hydro Nuclear Generating Stations, bazat pe colectarea
tritiului în mediu apos, direct într-un flacon de scintilație, are o rată de prelevare de 37 kBq/h/m³
37 (Management of Tritium-Contaminated Wastes, CE Report EUR 12526 EN).

39 Se cunoaște, din Cererea de Brevet European **EP 1879012 A1**, o metodă de
determinare a conținutului de tritium dintr-un mediu poros, care cuprinde etapele de extragere
a tritiului cu un agent de extracție, și măsurarea conținutului de tritium a extractului rezultat, prin
41 contorizare cu scintilatori lichizi. Mai specific, metoda cuprinde etapele de extracție a probei
din mediul poros, determinarea masei probei, imersarea probei într-o cantitate cunoscută de
43 agent de extracție, pentru un timp predeterminat, îndepărtarea probei de extract cu volum
cunoscut, măsurarea probei de extract prin numărătoare de scintilație, calcularea conținutului
45 de tritium din mediu poros, și calcularea concentrației de tritium din mediul poros.

Din articolul **R. Dobrin și colab., Study of the Performance of Efficiency Tracing
47 Technique on TriCarb 2100TR Liquid Scintillation Analyzer, International Conference,
Nuclear Energy for New Europe 2006**, se cunoaște o metodă practică de cuantificare a
49 radionuclizilor prin contorizare cu scintilatori lichizi.

RO 128555 B1

În concluzie, metodele de monitorizare existente nu permit determinarea rapidă a concentrației tritiului în aer la niveluri sub 1% din DAC. 1

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve prezenta invenție constă în realizarea unei metode care să permită determinarea concentrațiilor de tritium din aer la niveluri de peste la 30 Bq/m³, prin prelevări și măsurări de scurtă durată (aproximativ o oră). 3 5

Soluția propusă constă în prelevarea vaporilor de apă tritiată cu ajutorul unui colector pasiv cu material higroscopic, determinarea condițiilor de mediu (temperatură și umiditate relativă) specifice locației de prelevare, măsurarea activității tritiului din proba prelevată, calcularea volumului de aer corespunzător masei de apă prelevate în condițiile de mediu determinate, calcularea concentrației tritiului din aer. 7 9

Astfel, într-un prim aspect, invenția se referă la o metodă de determinare a concentrației de tritium din aer, sub formă de vapori de apă tritiată, care cuprinde următoarele etape: 11 13

- prelevarea, cu ajutorul unui colector pasiv, a unei probe de umiditate atmosferică; 15
- determinarea temperaturii și a umidității relative, specifice locației de prelevare; 15
- măsurarea activității tritiului din proba prelevată; 17
- calcularea volumului de aer corespunzător masei de apă prelevate, cu relația: 17

$$V_{aer} [m^3] = \frac{M_f [g] - M_i [g]}{C_{vap}(t; U_{rel}) [g / m^3]}$$

unde $C_{vap}(t; U_{rel})$ este concentrația vaporilor de apă la temperatura $t(^{\circ}C)$ și umiditatea relativă $U_{rel}(\%)$, și se determină cu ecuația: 19

$$C_{vap}(t; U_{rel}) [g / m^3] = \begin{cases} 13,2295 \cdot \frac{U_{rel}}{t + 273,16} e^{\frac{17,2694 \cdot t}{t + 238,3}} & ; t \geq 0^{\circ} C \\ 2,166 \cdot \frac{U_{rel}}{t + 273,16} e^{\frac{6140,4}{t + 273,16} + 28,916} & ; t < 0^{\circ} C \end{cases}$$
 21 23 25

- calcularea concentrației de tritium din aer cu ecuația: 27

$$C [Bq / m^3] = \frac{A [Bq]}{V_{aer} [m^3]}$$
 29

în care $A[Bq]$ este activitatea tritiului din flacon. 31

De asemenea, invenția se referă la un dispozitiv pentru colectarea pasivă a vaporilor de apă din aer, în scopul determinării concentrației de tritium prin metoda de mai sus, care este un flacon având atașat la capac o piesă tronconică din polietilenă, pe suprafața căreia se fixează un strat de compus chimic higroscopic delicvescent, în formă de pulbere, selectat dintre clorură de calciu anhidră, clorură de potasiu, clorură de zinc și un agent de fixare fără conținut de apă, compatibil cu cocteilul scintilator. 33 35 37

Fig. 1 redă pașii procesului radioanalitic cu ajutorul unei diagrame a metodei analitice de determinare a concentrației tritiului din aer. Domeniul de aplicare a metodei este reprezentat de monitorizarea radiologică a contaminării radioactive, cu tritium, a aerului, în spațiile de lucru din incinta instalațiilor nucleare ce conțin materiale contaminate cu tritium (centrale nucleare, reactori nucleari de cercetare etc.). 39 41

Fig. 2 ilustrează colectorul pasiv de tritium. 43

Fig. 3 ilustrează rezultatele testului de acuratețe a metodei de determinare a concentrației tritiului în aer: C - concentrația tritiului în probele prelevate, % rec - fracția de recuperare. 45

RO 128555 B1

1 Colectorul pasiv este un dispozitiv dezvoltat pentru prelevarea unei probe de umiditate
2 atmosferică din aerul prezent în locația de monitorizare, păstrarea acesteia pentru analiză, și
3 asigurarea condițiilor pentru determinarea cantitativă a activității tritiului, prin contorizare cu
scintilatori lichizi (LSC).

5 Pentru îndeplinirea acestor funcții s-a avut în vedere ca prelevarea și păstrarea probei
6 să se realizeze chiar în recipientul în care se efectuează măsurarea LSC. Prin evitarea
7 transferării probei se asigură condițiile unei determinări cantitative, fără necesitatea urmăririi
eficacităților, pentru etapele de prelucrare. Dispozitivul este compus dintr-un flacon din
9 polietilenă, pentru contorizare cu scintilatori lichizi (cu volumul de 20 mL), având capacul
modificat prin atașarea unei piese tronconice, din polietilenă (ansamblu numit în continuare
11 piesă colectoare). Flacoanele LSC de 20 ml au dimensiuni și caracteristici standardizate, după
cum urmează: înălțime (inclusiv capacul) - 60,8 mm; diametru - 27,0 mm; grosimea peretelui -
13 1 mm; material - polietilenă de înaltă densitate.

Piesa colectoare (fig. 2. - componenta 1) se realizează prin atașarea, la partea
15 interioară a capacului flaconului LSC, a unei piese tronconice din polietilenă, cu dimensiunile:
diametrul bazei mari - 15 mm; diametrul bazei mici - 10 mm; înălțime - 50...55 mm. Pe
17 suprafața exterioară a piesei tronconice se fixează un compus chimic higroscopic delicvescent,
sub formă de pulbere (de exemplu, clorură de calciu anhidră, clorură de potasiu, clorură de
19 zinc etc.), utilizându-se un agent de fixare fără conținut de apă, care să fie compatibil cu
cocktailul scintilator.

21 Pentru a se limita hidratarea materialului higroscopic, se recomandă ca atmosfera din
camera de preparare să fie cât mai uscată, și temperatura pulberii să fie menținută ridicată prin
23 lucrul sub o lampă de radiații infraroșii. Imediat după realizarea depunerii de pulbere
higroscopică, colectorul este închis etanș în interiorul flaconului de scintilație.

25 Un exemplu de realizare a dispozitivului se bazează pe utilizarea clorurii de calciu
anhidre, care poate fi depusă pe suprafața colectorului în cantitate de aproximativ 0,1 g.

27 *Descrierea metodei de determinare a concentrației tritiului din aer*

29 Se măsoară masa dispozitivului M (precizie cel puțin 0,001 g) și se înregistrează pentru
calculule ulterioare (fig. 1 - pasul 1).

31 Atunci când se dorește determinarea concentrației de tritium în aer, se amplasează
dispozitivul în locația de monitorizare (fig. 1 - pasul 2), se extrage cu grijă piesa colectoare
(vezi fig. 2, componenta 1), și se așază componentele colectorului pe o suprafață plană. Odată
33 cu colectorul, în locația de monitorizare se amplasează și un dispozitiv pentru măsurarea
temperaturii și umidității aerului. După aproximativ o oră se recuperează dispozitivul și
35 monitorul pentru temperatura și umiditatea aerului (fig. 1 - pasul 3), se introduce piesa
colectoare în flacon (fig. 2, componenta 2), închizându-se capacul acestuia. Se înregistrează
37 valoarea medie a temperaturii $t(^{\circ}\text{C})$ și umidității relative $U_{rel}(\%)$ a aerului, și se expediază la
laborator colectorul împreună cu datele înregistrate. În laborator se cântărește flaconul și se
39 înregistrează masa M_f (fig. 1 - pasul 4). Se deschide capacul colectorului și se adaugă 3 ml
apă distilată (fig. 1 - pasul 5). Se închide flaconul și se agită până la dizolvarea completă a
41 materialului higroscopic. Se adaugă 15 ml scintilator compatibil cu soluții cu conținut ridicat de
săruri (de exemplu, UltimaGold AB) și se agită puternic (fig. 1 - pasul 6). Se măsoară
43 activitatea tritiului din flacon A (Bq), utilizându-se pentru aceasta un analizor cu scintilatori
lichizi (fig. 1 - pasul 7).

45 Volumul de aer corespunzător masei de vapori prelevați se calculează cu ajutorul
relației (fig. 1 - pasul 8):

$$47 V_{aer} [m^3] = \frac{M_f [g] - M_i [g]}{49 C_{vap}(t; U_{rel}) [g / m^3]}$$

RO 128555 B1

unde $C_{vap}(T;U_{rel})$ este concentrația vaporilor de apă la temperatura $t(^{\circ}C)$ și umiditatea relativă U_{rel} (%), și se determină cu ajutorul relației:

$$C_{vap}(t;U_{rel})[g/m^3] = \begin{cases} 13,2295 \cdot \frac{U_{rel}}{t + 273,16} e^{\frac{17,2694 \cdot t}{t + 238,3}} & ; t \geq 0^{\circ} C \\ 2,166 \cdot \frac{U_{rel}}{t + 273,16} e^{\frac{6140,4}{t + 273,16} + 28,916} & ; t < 0^{\circ} C \end{cases}$$

Concentrația tritiului în aer se calculează astfel (fig. 1 - pasul 9):

$$C[Bq/m^3] = \frac{A[Bq]}{V_{aer}[m^3]}$$

Acuratețea metodei de determinare a concentrației tritiului în aer a fost testată experimental prin plasarea unui set de opt colectoare pasive, cu clorură de calciu, într-o incintă etanșă, în prezența unui recipient conținând o soluție de apă tritiată, cu concentrație cunoscută. Colectoarele au fost recuperate după un interval de timp de o oră, și concentrația de activitate a apei colectate a fost măsurată cu ajutorul unui analizor cu scintilatori lichizi. Rezultatele obținute au arătat că sorbția apei din aer se realizează azeotrop, așa cum se poate observa din fig. 3.

Performanțele metodei de prelevare sunt limitate de cantitatea de material higroscopic care poate fi depusă pe suprafața colectorului, de condițiile de mediu și de lungimea intervalului de prelevare. Astfel, în condițiile unei atmosfere caracterizată de o temperatură de $21^{\circ}C$ și umiditate relativă de 40%, concentrația de activitate minim detectabilă cu ajutorul unui colector pasiv cu clorură de calciu este de $9,3 Bq/m^3$, atunci când procedura de monitorizare constă într-o prelevare cu durata de o oră, urmată de o contorizare LSC, cu durata tot de o oră. Această valoare reprezintă 0,003% din DAC, ceea ce înseamnă că metoda descrisă poate fi utilizată pentru determinări ale concentrației tritiului din aer la valori care se situează mult sub nivelul de 1% din DAC.

RO 128555 B1

Revendicări

1. Metodă de determinare a concentrației de tritium din aer, prezent sub formă de vapori de apă tritiată, **caracterizată prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:

- prelevarea, cu ajutorul unui colector pasiv, a unei probe de umiditate atmosferică;
- determinarea temperaturii și umidității relative, specifice locației de prelevare;
- măsurarea activității tritiului din proba prelevată;
- calcularea volumului de aer corespunzător masei de apă prelevate, cu relația:

$$V_{aer} [m^3] = \frac{M_f [g] - M_i [g]}{C_{vap}(t; U_{rel}) [g / m^3]}$$

unde $C_{vap}(T; U_{rel})$ este concentrația vaporilor de apă la temperatura $t(^{\circ}C)$ și umiditatea relativă U_{rel} (%), și se determină cu ecuația:

$$C_{vap}(t; U_{rel}) [g / m^3] = \begin{cases} 13,2295 \cdot \frac{U_{rel}}{t + 273,16} e^{\frac{17,2694 \cdot t}{t + 238,3}} & ; t \geq 0^{\circ} C \\ 2,166 \cdot \frac{U_{rel}}{t + 273,16} e^{\frac{6140,4}{t + 273,16} + 28,916} & ; t < 0^{\circ} C \end{cases}$$

- calcularea concentrației de tritium din aer cu ecuația:

$$C [Bq / m^3] = \frac{A [Bq]}{V_{aer} [m^3]}$$

în care $A[Bq]$ este activitatea tritiului din flacon.

2. Dispozitiv pentru colectarea pasivă a vaporilor de apă din aer, în scopul determinării concentrației de tritium prin metoda definită în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** este un flacon având atașat la capac o piesă tronconică, din polietilenă, pe suprafața căreia se fixează un strat de compus chimic higroscopic delicvescent, în formă de pulbere, selectat dintre clorură de calciu anhidră, clorură de potasiu, clorură de zinc, și un agent de fixare fără conținut de apă, compatibil cu cocktailul scintilator.

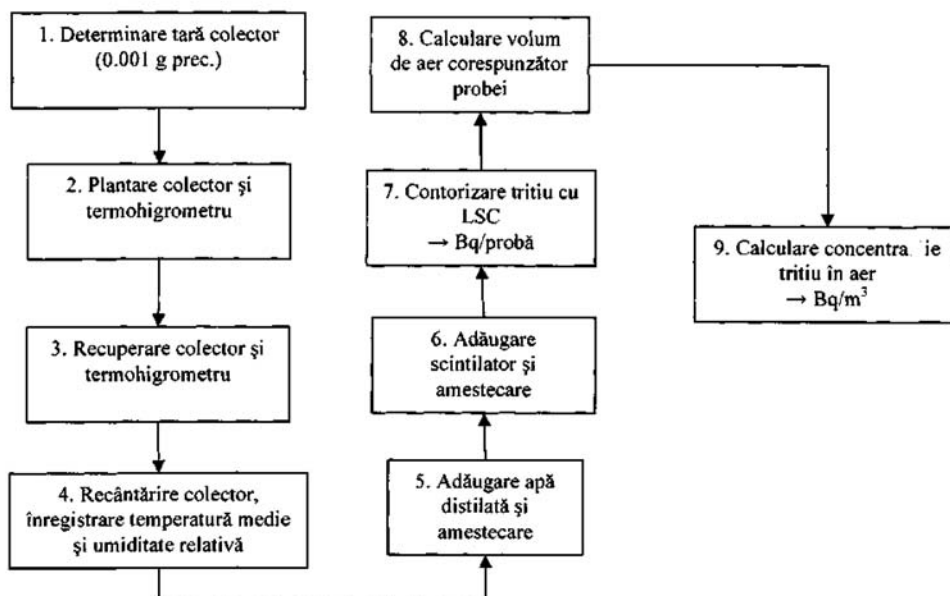


Fig. 1

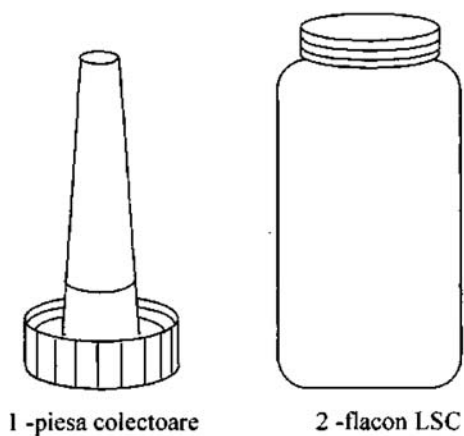


Fig. 2

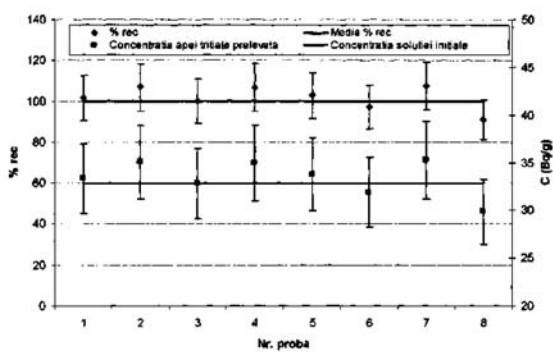


Fig. 3

