MINISTERUL EDUCAȚIEI

Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București

Școala Doctorală de INGINERIE ENERGETICĂ

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

CONTRIBUŢII LA CARACTERIZAREA DEŞEURILOR RADIOACTIVE PROVENITE DIN ACTIVITĂŢI NUCLEARE

AUTOR: **Ing. MANEA F. (DIACONESCU) CRISTINA ELENA**

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT: **Prof. dr. ing. DANIEL DUPLEAC**

BUCUREȘTI
2025

MOTIVAȚIE

Teza de doctorat cu titlul ***"Contribuții la Caracterizarea Deșeurilor Radioactive Provenite din Activități Nucleare"*** sintetizează rezultatele proprii, obținute pe perioada elaborării tezei de doctorat, în domeniul dezvoltării și optimizării metodelor de caracterizare radiologică a deșeurilor rezultate din activitățile de operare și dezafectare ale reactorului TRIGA.

Abordarea temei, ***caracterizarea radiologică*** a deșeurilor radioactive, în realizarea programului de cercetare al tezei de doctorat a fost motivată de importanța acesteia în domeniul gestionării în siguranță a deșeurilor radioactive și a combustibilului nuclear uzat, datorită necesității de soluționare a provocărilor asociate estimării inventarului și concentrației de activitate a radionuclizilor considerați dificil de măsurat în diferite fluxuri/categorii de deșeuri radioactive.

De asemenea, considerente precum actualitatea subiectului la nivel internațional și național, dar și potențialul de aplicabilitate al rezultatelor și metodelor experimentale dezvoltate, au susținut definitivarea temei de cercetare.

Nu în ultimul rând, subiectul studiat în teza de doctorat se încadrează în direcțiile de cercetare abordate în RATEN ICN privind dezvoltarea de metode radiochimice și spectrometrice pentru caracterizarea deșeurilor radioactive generate în urma operării, retehnologizării și dezafectării instalațiilor nucleare și radiologice.

Realizarea lucrării a reprezentat o oportunitate de dezvoltare profesională prin consolidarea competențelor de cercetare, analiză și interpretare, contribuind semnificativ la formarea mea în domeniul caracterizării radiologice a deșeurilor radioactive.

Rezultatele obținute în cadrul cercetării contribuie la optimizarea procesului de caracterizare a deșeurilor radioactive ce vor fi generate din operarea și dezafectarea reactorului TRIGA, proces necesar în dezvoltarea soluțiilor de gestionare în RATEN ICN a deșeurilor considerate problematice.

CUPRINS

MOTIVAȚIE 2

CUPRINS 3

1 INTRODUCERE 4

2 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND METODELE ȘI TEHNICILE DE CARACTERIZARE APLICATE DEȘEURILOR RADIOACTIVE GENERATE DIN ACTIVITĂȚILE NUCLEARE 6

3 CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND CARACTERIZAREA RADIOLOGICĂ A DEȘEURILOR RADIOACTIVE LICHIDE GENERATE DIN OPERAREA REACTORULUI TRIGA .. 8

3.1 Evaluarea inventarului de radionuclizi gama (ETM) 9

3.2 Estimarea concentrației de activitate a radionuclizilor ^{3}H, ^{63}Ni, ^{90}Sr 11

3.3 Implementarea metodologiei factorilor de scalare 14

4 CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND CARACTERIZAREA RADIOLOGICĂ A ALUMINIULUI IRADIAT 22

4.1 Teste experimentale realizate în vederea stabilirii de compoziției chimice a aliajul de $AlMg_3$ .. 23

4.2 Modelări matematice cu codurile MCNP și ORIGEN 25

4.3 Teste experimentale realizate în vederea determinării inventarului de radionuclizi DTM și ETM din aliajul de $AlMg_3$ iradiat 27

5 CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND CARACTERIZAREA RADIOLOGICĂ A CARBURII DE BOR IRADIATĂ (B_4C) 34

5.1 Analizele spectrometrice gama 35

5.2 Determinarea tritiului din matricea de B_4C 38

6 CONCLUZII GENERALE 38

6.1 Contribuții proprii 43

6.2 Perspective 43

6.3 Listă Lucrării Publicate/Prezentate 44

7 BIBLIOGRAFIE 46

1 INTRODUCERE

Tema propusă în cadrul Programului de Cercetare este încadrată într-un domeniu de mare actualitate, „gestionarea deșeurilor radioactive și a combustibilului nuclear uzat în condiții de securitate nucleară”. Domeniul în cauză este recunoscut ca fiind prioritar în sfera cercetării, atât la nivel național cât și internațional, în contextul progreselor semnificative înregistrate în domeniul energiei nucleare din ultimii ani și al integrării acesteia în programul energetic național ca sursă strategică de energie cu emisii reduse de carbon.

Lucrarea prezintă cercetările întreprinse în cadrul tezei de doctorat precum și rezultatele proprii obținute, aceasta fiind structurată în șase capitole, dintre care o secțiune introductivă și o secțiune dedicată concluziilor generale.

În ***secțiunea introductivă*** a tezei am abordat aspecte precum actualitatea și importanța subiectului ales, contextul actual al deșeurilor radioactive la nivel internațional și național, am descrise succint obiectivele și activitățile de cercetare realizate în vederea îndeplinirii obiectivului general al tezei.

Energia nucleară contribuie la asigurarea securității energetice și la atingerea obiectivelor climatice, fiind considerată a doua sursă de energie electrică cu emisii reduse de CO_2 după energia hidroelectrică [1]. Deși energia nucleară prezintă o serie de avantaje semnificative, ca orice tehnologie prezintă și problematici precum generarea deșeurilor radioactive, riscul de accidente nucleare, costurile ridicate și provocările legate de securitate. Acestea sunt aspecte care necesită o atenție continuă și soluții inovatoare pentru a asigura o utilizare sustenabilă și sigură a acestei tehnologii.

Deșeurile radioactive generate din funcționarea instalațiilor nucleare reprezintă una dintre cele mai importante problematici asociate energiei nucleare, reprezentând o provocare nu doar din punct de vedere tehnologic, dar și socio-politic atât la nivel naţional cât şi internaţional. De aceea, managementul deșeurilor radioactive trebuie să se realizeze în siguranță, fără efecte negative semnificative asupra populației și a mediului, demonstrând sustenabilitatea energiei nucleare pe piața energetică globală. Managementul deşeurilor radioactive trebuie în permanență actualizat prin dezvoltarea și optimizarea metodelor și tehnicilor de caracterizare, tratare și condiționare aplicate deșeurilor radioactive în vederea depozitării în siguranță pentru a limita impactul asupra sănătății umane și a mediului înconjurător.

Implementarea unui astfel de management are la bază conceptul de ***caracterizare*** care trebuie să se realizeze cu tehnici, tehnologii și metodologii validate/atestate pentru a îndeplini cerințele de calitate și siguranță impuse de autoritățile de reglementare în domeniului nuclear, minimizând astfel impactul asupra mediului și sănătății umane [2].

Caracterizarea deșeurilor radioactive este o componentă esențială, un proces multidisciplinar, a gestionării sigure și responsabile a acestora și presupune identificarea proprietăților fizice,

chimice, radiologice și, uneori, biologice. Cercetările întreprinse au demonstrat faptul că cea mai importantă componentă a procesului de caracterizare o reprezintă ***caracterizarea radiologică,*** în baza căreia se definesc inventarul și concentrația de activitate a radionuclizilor conținuți în deșeurile radioactive. Acestea sunt informații care stau la baza dezvoltării și implementării de soluții și metode eficiente de tratare, condiționare și depozitare finală în siguranță a deșeurilor radioactive [2].

Importanța temei de cercetare este dată de necesitatea optimizării și dezvoltării în permanență a metodelor de caracterizare radiologică, precum și de interesul pe care RATEN ICN îl are în definirea metodologiei de caracterizare, necesare stabilirii inventarului de radionuclizi conținuți în deșeurile radioactive ce vor rezulta din activitatea de dezafectare a reactorului TRIGA. Acestea sunt considerentele care au stat la baza desfășurării cercetărilor experimentale proprii incluse în prezenta teză de doctorat.

Reactorul de cercetare TRIGA este operațional din anul 1980 pe platforma RATEN ICN și este utilizat în scopuri științifice, pentru producția de radioizotopi și pentru testarea la iradiere a materialelor de structură și a combustibilului nuclear. Acesta constă din două zone active: o zonă cu funcționare în regim staționar, la puterea de 14 MW (SSR) și o zonă cu funcționare în regim pulsat, capabilă să genereze pulsuri de până la 20.000 MW (ACPR). Conform documentației de securitate și de mediu, reactorul TRIGA este planificat să fie oprit și trecut în procesul de dezafectare în anul 2035, la expirarea autorizației de operare [3] [4].

Obiectivul principal al acestei lucrări constă în optimizarea metodologiei de caracterizare radiologică a deșeurilor lichide rezultate din operarea reactorului TRIGA, prin implementarea factorilor de scalare (SF), și dezvoltarea metodologiilor de caracterizare radiologică pentru deșeurile radioactive ce vor rezulta din dezafectarea reactorul TRIGA.

Pentru a îndeplini obiectivul principal al tezei de doctorat, cercetările s-au concentrat pe caracterizarea radiologică a trei categorii de deșeuri (lichide, aluminiu iradiat și carbura de bor) din care au rezultat următoarele obiective specifice:

O1 Implementarea metodologiei factorului de scalare în procesul de caracterizare radiologică a fluxului de deșeu lichid;

O2 Dezvoltarea metodologiei de caracterizare radiologică a aluminiului iradiat, ce va rezulta din activitatea de dezafectare a reactorului TRIGA;

O3 Dezvoltarea metodologiei de caracterizarea radiologică a carburii de bor, ce va rezulta din activitatea de dezafectare a reactorului TRIGA.

Aceste obiective sunt în strânsă legătură cu progresele cercetării și dezvoltării metodelor de caracterizare radiologică aplicate în scopul determinării inventarului de radionuclizi conținuți în deșeurile radioactive, rezultate din funcționarea și dezafectarea instalațiilor nucleare.

În subcapitolul 1.1, pentru a sublinia importanța cercetărilor în domeniul gestionării deșeurilor radioactive rezultate din activitățile nucleare, s-au prezentat rezultatele sintetizate în ultimul raport

al Comisiei Europene, în conformitate cu Directiva 2011/70/Euratom, privind inventarul de deșeuri radioactive la nivelul UE [5]. Estimările realizate pentru anul 2023 evidențiază o creștere semnificativă pentru toate categoriile de deșeuri radioactive. Această creștere se datorează în principal activităților de dezafectare, funcționării centralelor nucleare existente și într-o măsură mai mică, generării de deșeuri din activități medicale, industriale și de cercetare.

În subcapitolul 1.2. am prezentat succint contextul național al deșeurilor radioactive, sursele de deșeuri radioactive și sistemul de clasificare recomandat de autoritatea națională în domeniul nuclear (CNCAN). Tot în cadrul acestui subcapitol am realizat o scurtă prezentare a managementului deșeurilor radioactive rezultate din funcționarea reactorului TRIGA și a deșeurilor ce vor rezulta din activitatea de dezafectare.

2 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND METODELE ȘI TEHNICILE DE CARACTERIZARE APLICATE DEȘEURILOR RADIOACTIVE GENERATE DIN ACTIVITĂȚILE NUCLEARE

Capitolul 2 prezintă noțiunile fundamentale care stau la baza procesului de caracterizare, cu accent pe metodele și tehnicile de caracterizarea radiologică aplicate la nivel internațional. De asemenea, s-au prezentat și descris principalele metode nedistructive și distructive utilizate în vederea determinării inventarului și a concentrației de activitate a radionuclizilor ușor de măsurat (ETM) și a celor considerați dificil de determinat (DTM) conținuți în deșeurile radioactive rezultate din activitățile nucleare. În final, s-au descris succint analizele spectrometrice utilizate în diferite etape ale programului experimental al tezei.

Cercetările întreprinse au demonstrat importanța procesului de caracterizare în toate etapele de gestionare a deșeurilor radioactive pentru a arăta în mod clar că deșeul condiționat îndeplinește cerințele de performanță stabilite prin criteriile de acceptare la depozitare.

Caracterizarea radiologică constituie nucleul procesului de caracterizare a deșeurilor radioactive, determinând inventarul radionuclizilor, concentrațiile de activitate și tipurile de radiații. Aceste informații sunt fundamentale pentru: clasificarea deșeurilor conform normelor de reglementare, cerințele de manipulare și ecranare, deciziile privind stabilirea metodelor de tratare și condiționare, planificarea transportului, demonstrarea conformității cu criteriile de acceptare la depozitare [6].

În general, în literatura de specialitate, pentru estimarea inventarului de radionuclizi sunt aplicate următoarele metode de caracterizare: nedistructive, distructive și metodele care au la bază folosirea codurilor de calcul adecvate, în general cele care au la bază metoda Monte Carlo și metoda SF.

Metodele nedistructive presupun o analiză bazată pe detecția spontană a radiației nucleare, fără a afecta forma fizică sau chimică a coletului de deșeu. Au fost identificate o serie de metode nedistructive pasive precum: spectrometria gama (scanare integrală și parțială a probei), calorimetria, auto radiografia digitală, măsurătorile neutronice pasive, analiza gazelor (tritiu - ^{3}H și carbon - ^{14}C) și metode nedistructive active : radiografia, tomografia, tehnicii de imagistică cu

fotoni de energii mari, analiza radiației gama prompt prin activare cu neutroni (PGNAA), analiza bazată pe fotoni Bremsstrahlung (fotofisiune) [7], tomografia cu muoni și spectroscopia laser de înaltă rezoluție (Cavity Ring-Down Spectroscopy – CRDS) [8]. Aceste metode și tehnici de caracterizare nedistructive sunt utilizate în special pentru coletele de deșeuri radioactive condiționate, fiind în principal destinate determinării inventarului de radionuclizi ETM.

În ceea ce privește metodele distructive, acestea sunt aplicate pentru determinarea inventarului de radionuclizi DTM și constau, în principal, în dizolvarea probei, urmată de metode de separare chimică specifice elementului de interes, precum și de analize radiometrice selectate în funcție de proprietățile chimice și radiometrice ale radionuclizilor studiați [2]. În acest capitol am prezentat metodologiile radiochimice studiate și aplicate la nivel internațional pentru evaluarea concentrației de activitate a radionuclizilor ^{3}H, ^{90}Sr, ^{63}Ni și ^{55}Fe, aceștia fiind radionuclizii DTM de interes pentru cercetările realizate în cadrul acestei lucrării.

Din experiența țărilor europene și a țărilor membre IAEA, am identificat metodologia factorilor de scalare ca fiind una dintre cele mai aplicate metodologii de caracterizare folosite în evaluarea radionuclizilor DTM. Metoda SF se aplică în special în situația caracterizării volumelor mari de deșeuri radioactive în vederea îndeplinirii criteriilor de acceptanță la depozitare.

Metoda factorilor de scalare (SF) este o metodă empirică ce evaluează concentrația de activitate a radionuclizilor DTM în baza unei corelații între radionuclizii cheie (KN) și DTM. Odată stabilită o valoare a SF corespunzătoare unui flux de deșeu radioactiv, aceasta se poate aplica în evaluarea concentrației de activitate a radionuclizilor DTM (emițătorii alfa și beta). Din analiza documentelor de specialitate [9], [10], [11], care au abordat acest subiect, s-au identificat și descris principalele aspecte și etape (documentare, caracterizare radiologică, evaluarea și analiza datelor radiochimice și determinarea SF) care stau la baza implementării metodologie SF.

În final, s-au descris succint principiile care stau la baza efectuării analizelor spectrometrice (spectrometria gama, spectrometria cu scintilatori lichizi și spectrometria de emisie optică cu plasma cuplată inductiv) aplicate în diferitele etape ale programului experimental implementat în cadrul tezei.

3 CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND CARACTERIZAREA RADIOLOGICĂ A DEȘEURILOR RADIOACTIVE LICHIDE GENERATE DIN OPERAREA REACTORULUI TRIGA

Cercetările experimentale prezentate în acest capitol s-au concentrat pe dezvoltarea și optimizarea metodologiei de caracterizare radiologică aplicată fluxului de deșeu radioactiv lichid, în vederea determinării inventarului și a concentrației de activitate a radionuclizilor ETM și DTM (^{3}H, ^{63}Ni și ^{90}Sr) prezenți în probele reprezentative de deșeu lichid analizate. În baza datelor radiochimice obținute prin efectuarea analizelor spectrometrice gama și LSC, s-a implementat metoda SF conform standardului ISO 21238:2007 [12].

Totodată, s-au prezentat studiile experimentale realizate pentru: optimizarea analizelor spectrometrice aplicate, prin implementarea curbelor de calibrare în eficiență pentru diferite geometrii de măsurare, optimizarea protocolului radiochimic aplicat în separarea și purificarea ^{63}Ni de interferenții beta-gama, prin introducerea rășinii schimbătoare de ioni de tip AG 1-X8, determinarea concentrației de activitate a radionuclizilor beta puri ^{3}H și ^{90}Sr.

Datele radiochimice obținute s-au utilizat în determinarea valorilor SF prin aplicarea relației de liniaritate ce presupune estimarea concentrației de activitate a radionuclizilor DTM prin multiplicarea factorului de scalare cu concentraţia nuclizilor ETM. Evaluarea statistică a valorilor SF s-a realizat folosind parametrii de statistică.

Motivul care a stat la baza cercetărilor experimentale realizate pe această categorie de deșeu radioactiv a fost acela că din operarea reactorului TRIGA sunt generate cantități semnificative de deșeuri radioactive lichide, iar prelevarea probelor reprezentative nu constituie o limitare în derularea experimentelor propuse. De asemenea, prin prisma modului de stocare, în funcție de sursa generatoare, acest tip de deșeu este considerat un deșeu omogen din punct de vedere radiologic. Pe parcursul derulării experimentelor, principala provocare a constituit-o chiar prelevarea probelor reprezentative, deoarece reactorul TRIGA a fost oprit o perioadă de timp pentru mentenanță.

Cercetările întreprinse privind realizarea etapei de caracterizare radiologică au implicat o serie de activități experimentale precum:

- Implementarea curbelor de calibrare în energie și eficacitate care stau la baza efectuării analizelor spectrometrice gama a probelor de deșeu radioactiv lichid în diferite geometrii de măsurare.
- Efectuarea analizelor spectrometrice gama și interpretarea rezultatelor obținute.
- Dezvoltarea, optimizarea și implementarea protocolului de separare a ^{3}H de interferenții beta-gama prezenți în probele de deșeu radioactiv lichid;
- Dezvoltarea și implementarea protocolului radiochimic de separare/purificare a ^{90}Sr de interferenții beta-gama prezenți în probele analizate.

- Dezvoltarea și implementarea protocolului radiochimic de separare/purificare a ^{63}Ni de interferenții beta-gama prezenți în probele reprezentative de deșeu radioactiv lichid.
- Evaluarea concentrației de activitate a ^{63}Ni, ^{90}Sr, ^{3}H prin analize LSC.
- Evaluarea parametrilor de performanță corespunzători metodologiilor de caracterizare aplicate (F.D., E.D și randament chimic).
- Verificarea și validarea protocoalelor radiochimice aplicate în separarea, purificarea și cuantificarea radionuclizilor gama, ^{3}H și ^{90}Sr prin participare la teste de intercomparare organizate de IAEA.
- Evaluarea datelor radiochimice și aplicabilitatea SF;
- Determinarea factorilor de scalare specifici fluxului de deșeu radioactiv lichid, pe baza datelor experimentale.

În cadrul lucrării, pentru determinarea setului de date radiochimice, s-au efectuat cercetării experimentale privind stabilirea metodologiei de caracterizare necesară determinării cu acuratețe a inventarului și a concentrației de activitate a radionuclizilor gama (ETM) precum și a ^{3}H, ^{90}Sr și ^{63}Ni (DTM) din 22 de probe reprezentative de deșeu radioactiv lichid. Probele s-au prelevat din rezervoarele destinate stocării intermediare a deșeurilor lichide provenite din diferite puncte de generare precum: drenajul din pardoseală de la camera pompelor (rezervoarele R3.1 și R3.2), de la regenerarea filtrelor cu rășină schimbătoare de ioni (rezervoarele R4.2 și R4.1) și de la laboratoarele radiochimice (rezervoare R2.1 și R2.2).

Caracterizarea fizico - chimică inițială a probelor a evidențiat valori ale conductivității cuprinse între 0,1 și 13 mS/cm iar pH - ul s-a situat în intervalul 7 ÷ 11. Valorile ridicate ale pH - ului și conductivității, obținute în special în probele prelevate din rezervorul R4.2, sugerează prezența unei concentrații semnificative de săruri dizolvate în probele respective și indică un mediu alcalin.

3.1 Evaluarea inventarului de radionuclizi gama (ETM)

În definirea inventarului de radionuclizi gama conținuți în probele analizate am efectuat analize spectrometrice gama utilizând un detector de GeHP cu eficacitatea relativă de 15%. Analizele spectrometrice au implicat etape precum: implementarea curbelor de calibrare în energie și eficacitate conform configurațiilor geometrice experimentale detector - probă, măsurarea efectivă a probei, analiza și interpretarea spectrului energetic caracteristic probei analizate.

Măsurătorile spectrometrice gama s-au realizat la contactul cu detectorul în geometrii de detecție (flacon TRICARB capacitate 10 ml - ET și flacon de plastic capacitate 250 ml - EF) pentru care curbele de calibrare în eficacitate și în energie sunt stabilite și verificate prin participarea la testele de intercomparare organizate de IAEA de la Viena.

În Tabelul 3-1 și Tabelul 3-2 sunt prezentate concentrațiile de activitate cu incertitudinile de măsurare aferente radionuclizilor prezenți în probele inițiale luate în analiză.

Principalii radionuclizi gama identificați în concentrații semnificative în toate probele de deșeu radioactiv lichid analizate sunt radionuclizii ^{60}Co, ^{54} Mn și ^{58}Co. În timp ce radionuclizi precum ^{51}Cr, ^{125}Sb, ^{124}Sb, ^{57}Co și ^{137} Cs sunt prezenți doar în probele prelevate din rezervoarele R4.2, R4.1,

R2.1 și R2.2. Domeniul concentrației de activitate a radionuclizilor gama se prezintă astfel: ^{60}Co se regăsește în intervalul $10^2 \div 10^6$ Bq/kg, ^{58}Co în intervalul $10 \div 10^4$ Bq/kg, ^{54}Mn în intervalul $10 \div 10^3$ Bq/kg, ^{51}Cr se regăsește între $5\ 10^1$ și 10^4 Bq/kg, ^{125}Sb s-a evidențiat doar în proba B4 în concentrație de 10^2 Bq/kg iar ^{124}Sb în intervalul de activitate de $10^1 \div 10^4$ Bq/kg.

Tabelul 3-1 Concentrația de activitate a radionuclizilor ^{54}Mn, ^{58} Co și ^{60}Co identificați în probele analizate

Sursa generatoare	**Radionuclid**	**^{54}Mn**		**^{58}Co**		**^{60}Co**	
	ID Probă	Concentrația de activitate (Bq/kg)	Incertitudine de măsurarea (Bq/kg)	Concentrația de activitate (Bq/kg)	Incertitudine de măsurarea (Bq/kg)	Concentrația de activitate (Bq/kg)	Incertitudine de măsurarea (Bq/kg)
R4.2	**B1**	6,84E+03	1,81E+02	1,66E+04	4,24E+02	8,96E+04	1,32E+03
	B2	2,36E+02	1,06E+01	2,20E+02	1,02E+01	5,56E+03	3,28E+01
	B3	1,88E+05	3,90E+03	1,03E+06	1,96E+04	1,90E+06	2,12E+04
	B4	<115		3,95E+03	1,09E+02	9,10E+03	1,47E+02
	B5	1,31E+03	5,03E+01	6,49E+02	4,02E+01	6,82E+04	7,54E+02
	B6	1,15E+03	3,92E+01	1,44E+02	2,45E+01	4,32E+04	4,79E+02
	B7	8,78E+02	2,90E+01	2,81E+02	2,01E+01	4,52E+04	4,94E+02
	B8	3,21E+03	1,30E+02	1,97E+04	4,45E+02	9,99E+04	1,15E+03
	B9	2.18E+03	1.69E+02	2.88E+03	7.16E+01	9.76E+04	1.09E+03
	B10	<1.55E+02		6.11E+02	2.59E+01	2.81E+04	3.38E+02
R3.1	**A**	5,57E+01	3,77	3,79E+02	1,19E+01	8,54E+02	1,54E+01
R2.2	**D1**	3,50E+01	9,01	2,05E+02	1,61E+01	4,19E+02	1,78E+01
	D2	9,54	9,15E-01	1,67E+01	1,07	3,42E+02	4,63E+00
R2.1	**E1**	4,42E+02	3,99E+01	1,47E+03	7,16E+01	4,03E+03	1,01E+02
	E2	7,66	1,67	2,85E+01	2,2	3,40E+02	6,47
	E3	5,33E+01	1,11	4,41E+01	1,60	3,17E+02	4,32
R4.1	**C1**	1,30E+03	4,50E+01	2,76E+03	8,03E+01	1,57E+04	2,42E+02
	C2	6,27E+02	3,49E+01	4,82E+03	1,15E+02	9,10E+03	1,29E+02

Tabelul 3-2 Concentrația de activitate a radionuclizilor ^{51}Cr, ^{125}Sb, ^{57}Co, ^{124}Sb și ^{137}Cs identificați în probele analizate

ID Probă	Concentrația de Activitate (Bq/kg)				
Radionuclid	^{51}Cr	^{125}Sb	^{57}Co	^{124}Sb	^{137}Cs
B1	<1320	<562	3,21E+02±21,4	8,80E+02±41,5	<281
B2	<19,6	<82,5	<14,9	<33,6	<42,1
B3	3,17E+04±4,26E+03	<136	6,85E+03±3,78E+02	4,01E+04±1,28E+03	<7E+3
B4	1,68E+03±1,17E+02	4,70E+02±34,18	2,75E+01±5,91E+00	3,71E+03±81	<92
B5	<1090	<460	6,64E+01±1,06E+01	<190	3,17E+02±30,4
B6	<660	<296	3,57E+01±5,91	<128	<160
B7	<690	<321	6,63E+01±5,64	<142	3,12E+02±18,90
B8	<2850	<1110	1,69E+02±28,0	2,41E+03±96,1	<562
B9	<1,03E+03	<442	1,06E+02±45,0	5,34E+02±83	1,11E+02±61,40

ID Probă	Concentrația de Activitate (Bq/kg)				
Radionuclid	^{51}Cr	^{125}Sb	^{57}Co	^{124}Sb	^{137}Cs
B10	<6,02E+02	<257	<4,30E+01	4,32E+02±57	2,06E+02±60
A	2,98E+02±20,6	<37,5	<7,4	1,51E+01±2,26	1,78E+01±2,73
D1	1,04E+02±38,0	<53	<9	2,82E+01±7,05	<27
D2	2,22E+01±4,15	<12	<2	<4,6	<5,7
E1	<1030	<405	<80	7,85E+01±21,1	<207
E2	5,08E+01±8,94	<26	<4,6	<9,8	<8,24
E3	5,33E+01±4,60	<13	<2,2	<4	<4,2
C1	<565	<245	5,33E+01±6,30E+00	2,11E+02±18,10	1,48E+02±18,5
C2	<724	<310	<48	4.00E+02±26,6	<155

Rezultatele obținute au evidențiat concentrații de activitate mai mari în probele prelevate din rezervorul de stocare R4.2, după cum era de așteptat, având în vedere valorile de conductivitate și pH identificate, dar și datorită faptului că în acest rezervor sunt stocate deșeurile radioactive lichide rezultate de la regenerarea rășinii uzate utilizate în sistemul de purificare a apei din piscina reactorului TRIGA.

Analizele spectrometrice gama au definit inventarul de radionuclizi gama, respectiv interferenții beta-gama în procedurile radiochimice aplicate cu scopul separării și purificării radionuclizilor DTM (^{3}H, ^{90}Sr și ^{63}Ni) studiați în cadrul tezei de doctorat. De asemenea, în baza rezultatelor obținute s-a stabilit radionuclidul cheie (KN) necesar în vederea implementării metodei SF ca fiind radionuclidul ^{60}Co. Acesta este prezent în toate probele analizate în concentrații semnificative, fiind principalul radionuclid care contribuie la activitatea totală a deșeului, și în același timp are cel mai mare timp de înjumătățire.

3.2 Estimarea concentrației de activitate a radionuclizilor ^{3}H, ^{63}Ni, ^{90}Sr

Evaluarea concentrației de activitatea a radionuclizilor DTM, reprezintă o etapă importantă în determinarea factorilor de scalare caracteristici fluxului de deșeu analizat. Cercetările în această etapă s-au concentrat pe determinarea secvențială a concentrației de activitate a radionuclizilor ^{3}H, ^{90}Sr și ^{63}Ni prezenți în probele de deșeu luate în analiză. Metodologia aplicată în acest scop a fost dezvoltată și optimizată prin teste experimentale realizate cu soluții inactive (conținând izotopii stabili ai elementelor de interes) și soluții radioactive simulate (soluții cu conținut cunoscut din radionuclizii de interes).

Etapele experimentale derulate în vederea determinării secvențiale a concentrației de activitate a radionuclizilor ^{3}H, ^{90}Sr și ^{63}Ni din probele de deșeu lichid analizate sunt prezentate în Figura 3-1.

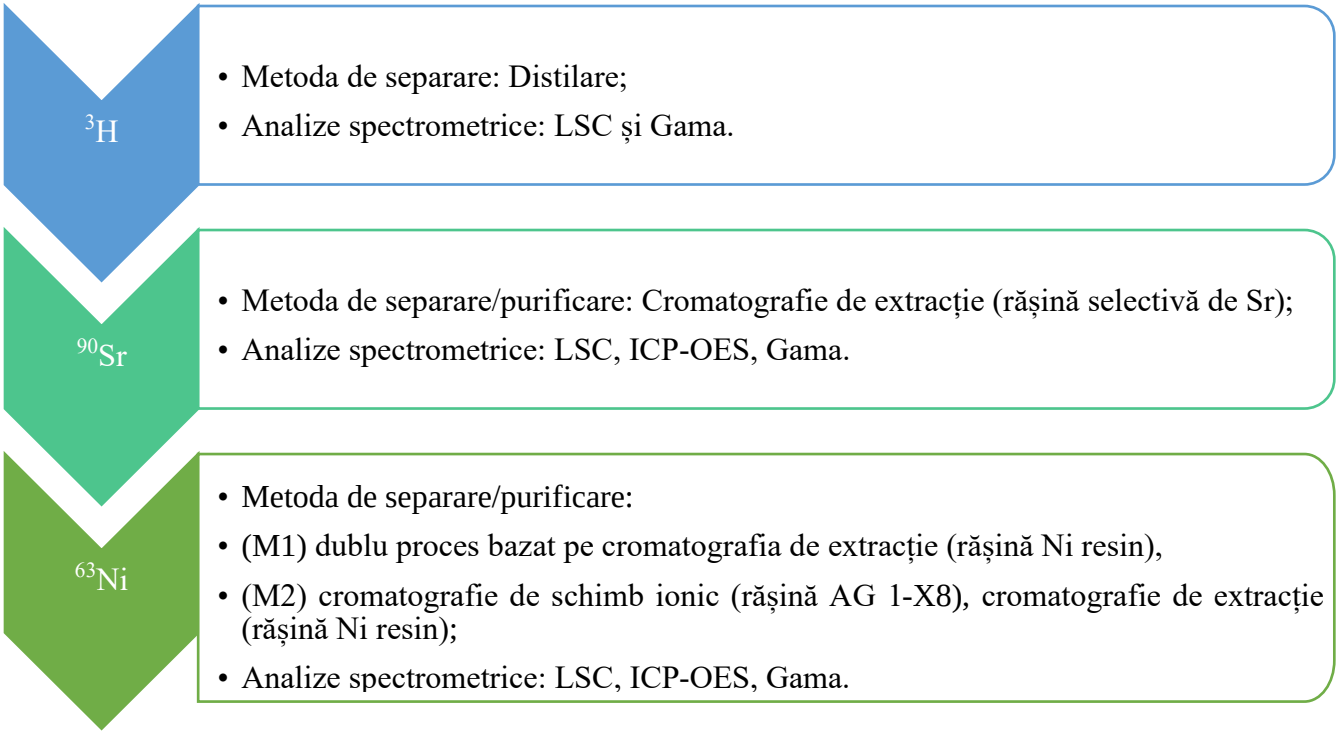


Figura 3-1 Etapele experimentale derulate în vederea cuantificării ^{3}H, ^{90}Sr, ^{63}Ni

Metodele radiochimice de separare, respectiv purificare, aplicate pentru determinarea ^{90}Sr, s-au bazat pe cromatografia de extracție utilizând rășina selectivă de Sr [13], în timp ce pentru determinarea ^{63}Ni, metodele radiochimice aplicate au constat în: două procese de separare consecutive bazate pe cromatografia de extracție folosind rășina selectivă de Ni resin (metodologia M1) și separarea ^{63}Ni de interferenți beta-gama prin cromatografie de schimb ionic folosind rășina de tip AG 1-X8 , urmată de purificarea ^{63}Ni prin cromatografie de extracție folosind rășina selectivă Ni resin (metodologia M2) [14] [15] [16]. În vederea determinării concentrației de activitate a ^{3}H s-a aplicat ca metodă de separare a tritiului de interferenții beta-gama, tehnica de distilare [17].

Concentrația de activitate a radionuclizilor ^{3}H, ^{90}Sr și ^{63}Ni s-a stabilit prin efectuarea măsurătorilor LSC folosind un analizor TRICARB model 5110TR de la PerkinElmer (USA). Analizele LSC aplicate în cuantificarea radionuclizilor ^{63}Ni și ^{3}H au implicat trasarea curbele de atenuare ce se bazează pe variația valorilor eficienței de măsurare în funcție de valorile parametrului de indicare a atenuării (tSIE, tSIE/AEC). În timp ce pentru cuantificarea activității radionuclizilor ^{90}(Sr-Y), s-a aplicat tehnica de trasare a eficienței - Eficiency Tracing [18].

În Tabelul 3-3 sunt prezentate rezultatele obținute din analizele LSC aferente concentrației de activitate a radionuclizilor ^{3}H, ^{90}Sr și ^{63}Ni conținuți în probele analizate.

Concentrația de activitate a tritiului (^{3}H) determinată în probele de deșeu lichid se încadrează în intervalul $10^{2} \div 10^{4}$ Bq/kg. Această variație între probele analizate este influențată de o serie de

parametri precum: regimul de operare al reactorului, momentul prelevării probelor, data efectuării analizelor și natura volatilă a tritiului. Toate aceste aspecte au un impact semnificativ asupra rezultatelor obținute, fapt care face dificilă corelarea cu radionuclidul KN corespunzător fluxului de deșeu radioactiv lichid.

Tabelul 3-3 Concentrația de activitate a ^{3}H, ^{90}Sr și ^{63}Ni determinată în probele de deșeu lichid analizate

ID probă	Concentrația de activitate ± Incertitudinea de măsurare (Bq/kg)		
	^{63}Ni	^{90}Sr	^{3}H
A	5,54E+02 ± 1,77	<6,604	6,46E+04 ± 0,150
B1	9,27E+04 ± 231,73	2,28E+01±0,33	8,13E+03 ± 0,020
B2	1,09E+04 ± 27,26	<6,604	120 ± 0,002
B3	2,53E+06 ± 5330,03	2,86E+02±1,21	4,64E+04 ± 0,110
B4	1,74E+03 ± 4,78	3,99E+01±0,41	1,42E+04 ± 0,031
B5	1,21E+05 ± 6,07E+02	<9,5	1,05 E+04 ± 0,035
B6	8,27E+04 ± 4,14E+02	<9,4	5,52 E+03 ± 0,026
B7	9,53E+04 ± 4,77E+02	N/A	4,91 E+03 ± 0,034
B8	1,78E+05 ± 8,89E+02	N/A	9,48 E+03 ± 0,024
B9	2,43E+05 ± 7,66E+02	8,75E+01±0,40	1,38 E+04 ± 0,038
B9.1	2,06E+05 ± 5,66E+02	N/A	
B10	1,93E+04 ± 1,04 E+02	3,83E+01±0,24	1,32 E+04 ± 0,036
B10.1	1,89E+04 ± 1,00E+02	N/A	
B10.2	1,94E+04 ± 9,5E+01	N/A	
B10.3	1,92E+04 ± 9,11E+01	N/A	
C1	2,41E+03 ± 6,02	8,24E+01 ± 0,55	1,072E+04 ± 0,025
C2	8,98E+03 ± 21,34	6,51 ± 0,09	1,78E+04 ± 0,041
E1	7,23E+02 ± 2,42	<6,60	8,21E+04 ± 0,191
E2	5,97E+02 ± 2,99	<6,60	1,16 E+04 ± 0,155
E3	5,39E+02 ± 2,70	N/A	3,54 E+04 ± 0,089
D1	1,05E+03 ± 7,90	<6,60	1,71 E+03 ± 0,011
D2	5,33E+02 ± 4,00	<6,60	6,31 E+03 ± 0,075

Radionuclidul ^{90}Sr se găsește în concentrații mici și numai în probele B1, B3, B4, B9, B10, C1 și C2. Concentrația de activitate medie este de $1{,}16\times10^{2}$ Bq/kg pentru probele din rezervoarele de stocare R4.2 și de $4{,}45\times10^{1}$ Bq/kg pentru probele din rezervoarele de stocare R4.1. În probele A, B2, D și E, radionuclidul ^{90}Sr nu a fost identificat sau este sub MDA (6,604 Bq/kg).

Radionuclidul ^{63}Ni se găsește în toate probele analizate și concentrația activității este cuprinsă între $5{,}33\times10^{2}$ Bq/kg și $2{,}53\times10^{6}$ Bq/kg. Se observă că în probele cu indicativul B1-B8, ^{63}Ni se regăsește în concentrația de activitate cea mai mare, fiind probe reprezentative prelevate din rezervorul R4.2 destinat stocării deșeului lichid provenit de la regenerarea patului de rășină schimbătoare.

Performanța metodologiilor radiochimice aplicate în determinarea concentrației de activitate a ^{90}Sr și ^{63}Ni s-a evaluat în baza eficienței de decontaminare, a factorului de decontaminare și a randamentului chimic.

Randamentul chimic s-a determinat în baza valorilor concentrațiilor inițiale și finale ale purtătorilor stabili prezenți în probele supuse procesului de separare, respectiv în probele de eluții, valori determinate prin analize ICP-OES.

Valorile randamentului chimic depind de aspecte precum: complexitatea protocolului radiochimic, erorile umane în prepararea soluțiilor și de modul în care se derulează experimentele. De aceea, se recomandă determinarea acestuia pentru fiecare test experimental realizat. S-au obținut valori ale randamentului pentru procedura de separare și purificare a Sr cuprinse între 70% și 93%, iar pentru Ni valori cuprinse între 70-87%. Randamentele chimice obținute s-au aplicat în corecția concentrației de activitate a ^{90}Sr și a ^{63}Ni din probele de deșeu radioactiv lichid analizate.

În ceea ce privește valorile eficienței de decontaminare obținute pentru interferenții beta-gama, acestea au fost de peste 98% după al doilea proces de purificare, iar valorile factorului de decontaminare au fost mai mari de 10^3 pentru radionuclidul ^{60}Co, principalul interferent beta-gama identificat atât în soluțiile corespunzătoare eluției ^{90}Sr, cât şi în eluțiile de ^{63}Ni.

Metodologiile radiochimice aplicate în separarea, purificarea și măsurarea ^{3}H și ^{90}Sr, dar şi calibrările folosite în analizele spectrometrice gama au fost verificate şi validate prin participarea la teste de intercomparare organizate de IAEA (IAEA-TERC-2022-01, IAEA-TERC-2023-01, IAEA-TERC-2024-01), la care s-a primit calificativul acceptat atât pentru criteriul de acuratețe, cât și pentru criteriul de precizie.

3.3 Implementarea metodologiei factorilor de scalare

Evaluarea datelor radiochimice și aplicabilitatea SF. Stabilirea corelațiilor DTM și KN

Ținând cont de comportamentul fizico-chimic, dar și de faptul că am identificat concentrații de același ordin de mărime pentru radionuclizii ^{63}Ni și ^{60}Co, putem afirma că există o corelație între cei doi radionuclizi prezenți în probele reprezentative de deșeu radioactiv lichid. O altă pereche de radionuclizi DTM/KN studiată a fost ^{90}Sr și ^{137}Cs bazându-ne pe comportamentul chimic similar și modul de producție, ambii fiind produși de fisiune. Din păcate, concentrația de activitate a radionuclidul KN: ^{137}Cs, în cele mai multe probe reprezentative a fost sub MDA, fapt pentru care, bazându-ne pe recomandările din literatura de specialitate, am analizat corelația dintre ^{90}Sr și ^{60}Co, deși prezența stronțiu nu a fost evidențiată în toate probele analizate, iar concentrațiile de activitate pentru stronțiu sunt mici comparativ cu cele ale ^{60}Co.

Datele radiochimice caracteristice perechilor de radionuclizi ^{63}Ni/^{60}Co și ^{90}Sr/^{60}Co obținute în etapa de caracterizare radiologică s-au evaluat și analizat pentru a demonstra aplicabilitatea metodologiei și relația de corelație dintre radionuclizii studiați. În acest scop, s-au folosit indicatorii statistici precum: testul Grubbs, coeficientul Pearson și diagramele de dispersie log-normală a datelor.

Testul Grubbs [19].s-a aplicat pentru a identifica dacă valorile maxime și minime din setul de date caracteristice concentrației de activitate a ^{63}Ni sunt valori aberante. În situația analizată, am

identificat o valoare a testului Grubbs pentru valoarea superioară de G_{max}=4.47, iar pentru valoarea inferioară G_{min} = - 0,31. Din compararea valorilor obținute cu valorile critice derivate din tabelele distribuției t-Student, am identificat ca valoare aberantă, valoarea maximă din setul de date analizate (2.53E+06 corespunzătoare probei B3), valoare ce trebuie eliminată din calculul factorilor de scalare, dacă se verifică acest algoritm de calcul. Deoarece, în acest stadiu al cercetării, accentul s-a pus pe clarificarea relației de corelație dintre radionuclizi KN și DTM și pe modul de determinare a SF, în analiza datelor pentru stabilirea relației de corelație aferentă perechii de radionuclizi ^{63}Ni/^{60}Co nu am exclus valoarea identificată prin testul Grubbs ca fiind valoare aberantă.

Coeficientul Pearson [20] [21] s-a calculat în baza ecuației (3-1 pentru ambele seturi de date radiochimice corespunzătoare perechilor de radionuclizi ^{63}Ni/^{60}Co (pentru probe din aceeași sursă) și^{90}Sr/^{60}Co (pentru toate probele în care s-a identificat ^{90}Sr).

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2 \ \ \sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}} \qquad (3\text{-}1)$$

Unde *n* este numărul de probe, x_i și y_i sunt punctele individuale pentru care se aplică formula indexate cu i, iar $\overline{x}$ și $\overline{y}$ sunt mediile valorilor aferente celor două variabile.

În Tabelul 3-4 sunt prezentate valorile coeficientul de corelație Pearson obținute prin calcul pentru cele două situații analizate. Valorile obținute demonstrează relația liniară pozitivă dintre concentrația de activitatea a perechilor de radionuclizi ^{63}Ni/^{60}Co (pentru probele B1-B10, E1-E3, D1-D2) și ^{90}Sr/^{60}Co.

Tabelul 3-4. Valorile coeficientului de corelare Pearson pentru ^{63}Ni/^{60}Co și ^{90}Sr/^{60}Co

ID Probă	*Coeficient Pearson (r_{xy})*	
	^{63}Ni/^{60}Co	^{90}Sr/^{60}Co
B1-B10	0,998	
C1-C2	-0,49	0,90
D1-D2	+1	
E1-E3	+1	

Un alt indicativ care evidențiază relația de corelare, respectiv compatibilitate dintre radionuclizii DTM și KN este distribuția logaritmică normală a datelor radiochimice. Distribuția datelor radiochimice privind concentrațiile de activitate ale radionuclizilor ^{63}Ni, ^{90}Sr și ^{60}Co s-au reprezentat grafic pe scară liniară (Figura 3-2) și logaritmică (Figura 3-3).

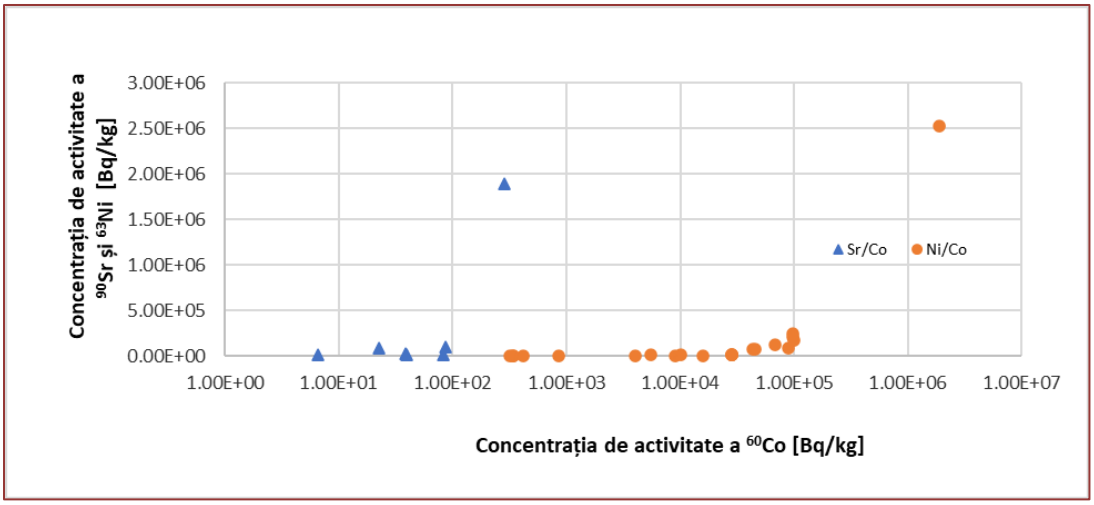


Figura 3-2. Distribuția datelor radioanalitice la scară liniară

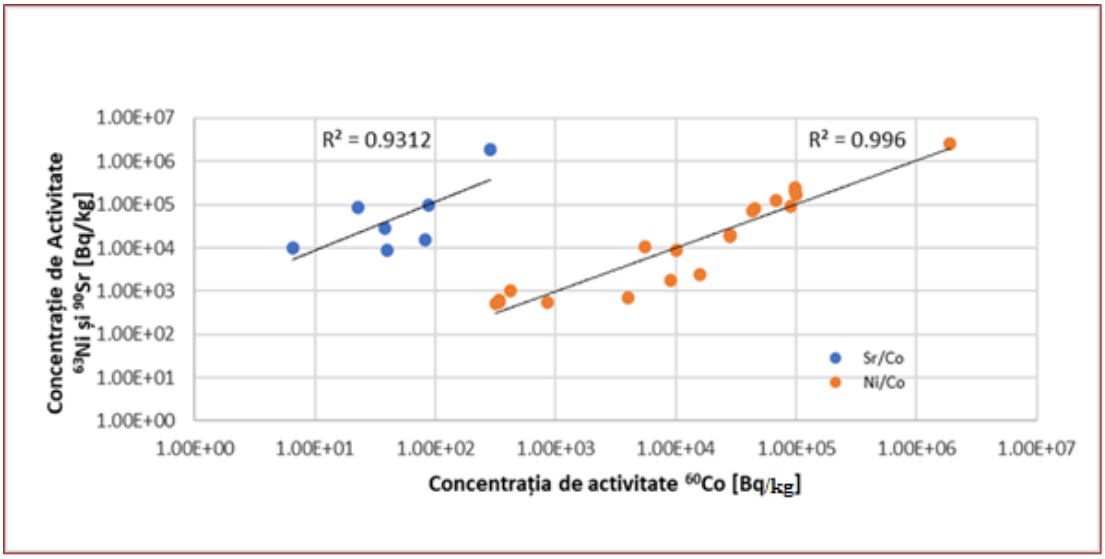


Figura 3-3. Distribuția datelor radioanalitice la scară logaritmică

Analiza distribuției valorilor raporturilor dintre ^{63}Ni/^{60}Co și ^{90}Sr/ ^{60}Co în funcție de concentrația de activitate a radionuclidului ^{60}Co, evidențiază o corelare pozitivă puternică între radionuclizii ^{63}Ni și ^{60}Co, cel mai probabil ca urmare a caracteristicilor chimice și de producere similare, în timp ce pentru radionuclizii ^{90}Sr și ^{60}Co corelarea este mult mai slabă, valorile fiind mai dispersate, cel mai probabil datorită comportamentului chimic diferit al stronțiului, dar și al numărului mic de date.

Referitor la modul de reprezentare a distribuției datelor radiochimice, se poate observa că Figura 3-2 (diagrama de dispersie la scară aritmetică) nu este o reprezentare optimă pentru a înțelege caracteristicile de distribuție ale radionuclizilor studiați. Pe de altă parte, diagrama de dispersie la scară logaritmică permite o înțelegere clară a corelației dintre radionuclizi. Atât intervalele de

concentrație, cât și rapoartele SF prezintă distribuții log-normale, aspect important în aplicarea metodologiei SF pentru fluxul de deșeu radioactiv studiat.

Îmbunătățirea coeficientului de corelare obținut în diagrama de dispersie logaritmică a datelor (R^2= 0,9962 pentru $^{63}Ni/^{60}Co$, respectiv R^2= 0,91 pentru $^{90}Sr/\ ^{60}Co$) se poate realiza prin analiza unui număr mare de probe reprezentative. În consecință, în baza rezultatelor obținute putem afirma faptul că există o corelare pozitivă pentru perechile de radionuclizi studiate ($^{63}Ni/^{60}Co$ și a $^{90}Sr/\ ^{60}Co$) pentru care se poate aplica cu succes metodologia SF.

Determinarea Factorului de Scalare

Odată demonstrată existența relației de corelare dintre radionuclizii studiați, determinarea SF s-a realizat în baza relațiilor de liniaritate ce implică estimarea concentrației de activitate a radionuclizilor DTM prin multiplicarea factorului de scalare cu concentraţia nuclizilor cheie (ecuația 3-2). Factorul de scalare fiind determinat ca media geometrică a valorilor analizate conform ecuației 3-3 [10] [22].

$$C_{A,DTM} = SF \times C_{A,KN}$$

Sau

$$SF = \frac{C_{A,DTM}}{C_{A,KN}} \tag{3-2}$$

$$SF = \sqrt[n]{\frac{C_{A\ DTM(1)}}{C_{KN(1)}} \times \ldots \times \frac{C_{A\ DTM(i)}}{C_{KN(i)}} \times \ldots \times \frac{C_{A\ DTM(n)}}{C_{KN(n)}}} \tag{3-3}$$

Unde:$C_{A,KN}$=*concentraţia de activitate a radionuclidului cheie (Bq);*$C_{A,DTM}$*= concentraţia de activitate a nuclidului dificil de măsurat (Bq); SF=factor de scalare; KN=radionuclid cheie; DTM=radionuclid dificil de măsurat. n= numărul de probe.*

Pentru a obține informații cât mai precise și de folos în studiul realizat, evaluarea datelor obținute s-a realizat cu ajutorul indicatorilor statistici precum indicatori ai tendinței centrale (media, mediana), indicatori ai împrăștierii (deviația standard), indicatori ai asimetriei, indicatori de poziție (scorul-z) [23].

În Tabelul 3-5 sunt prezentate valorile SF obținute prin calcul pentru fiecare probă analizată corespunzătoare perechilor de radionuclizi $^{63}Ni/^{60}Co$ și $^{90}Sr/\ ^{60}Co$, media geometrică (Mg), respectiv aritmetică (Ma), deviația standard față de media aritmetică și valoarea medianei SF.

Tabelul 3-5 Valorile SF corespunzătoare datele radiochimice

Radionuclizi	$^{63}Ni/^{60}Co$					$^{90}Sr/^{60}Co$			
ID Probă	SF	SF_Mg	SF_Ma	Deviația Standard	Mediana	SF	SF_Mg	SF_Ma	Deviația Standard
A	0.649	1,002	1,285	0,748	1,285	N/A	0,000952	0,001852	0.002
B1	1.042					0.000256			
B2	1.960					N/A			
B3	1.332					0.000151			
B4	0.191					0.004385			
B5	1.799					N/A			
B6	1.629								
B7	1.752								
B8	1.726								
B9	2.491					0.000896			
B9.1	2.109					N/A			
B10	0.685					0.001362			
B10.1	0.673					N/A			
B10.2	0.690								
B10.3	0.684								
C1	0.154					0.005261			
C2	0.899					0.000652			
D1	0.179					N/A			
D2	1.619								
E1	2.506								
E2	1.859								
E3	1.633								

Datele corespunzătoare SF pentru perechea de radionuclizi $^{63}Ni/^{60}Co$ au fost evaluate din trei perspective după cum urmează:

- **Analiza 1:** implică o evaluare generală a întregului set de date (SD1) specifice valorilor SF determinate, fără excluderea valorilor posibil aberante;

Datele s-au evaluat luând în analiză distribuția acestora față de medie, mediană și în funcție de frecvență. De asemenea, s-a calculat scorul-z (Figura 3-6) pentru a indica în termeni de deviație standard cât de departe este o valoare individuală (SF) față de media valorilor SF.

Din Figura 3-4 se observă o distribuție asimetrică la stânga a datelor având în vedere că valoarea mediană (1,47) este mai mare decât valoarea medie (1,28) a datelor. Dispersia datelor pare să fi moderată, deviația standard aferentă (0,73) este relativ mică în comparație cu media datelor, ceea ce sugerează că datele nu sunt extrem de răspândite, dar există o variabilitate semnificativă față de

valoarea medie, ceea ce înseamnă că valorile nu sunt concentrate în jurul mediei, dar nici nu sunt foarte dispersate.

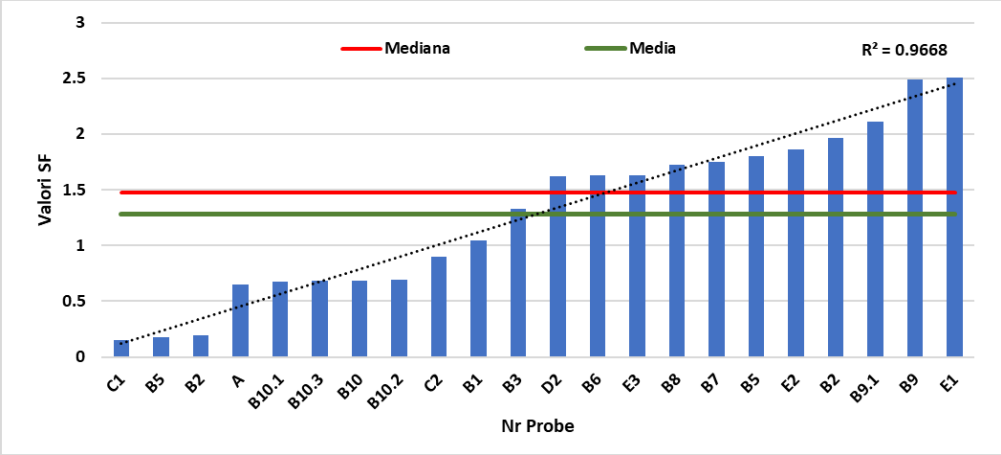


Figura 3-4 Distribuția datelor (SF) în comparație cu valoarea medie și mediana setului de date analizat

Distribuția datelor în funcție de frecvență sub forma unei histograme (Figura 3-5) evidențiază că cele mai multe date se regăsesc în intervalul 0,5-0,8 respectiv 1,6-2 iar distribuția pare să fie asimetrică la stânga, existând posibilitatea prezenței valorilor aberante la valori mici ale SF.

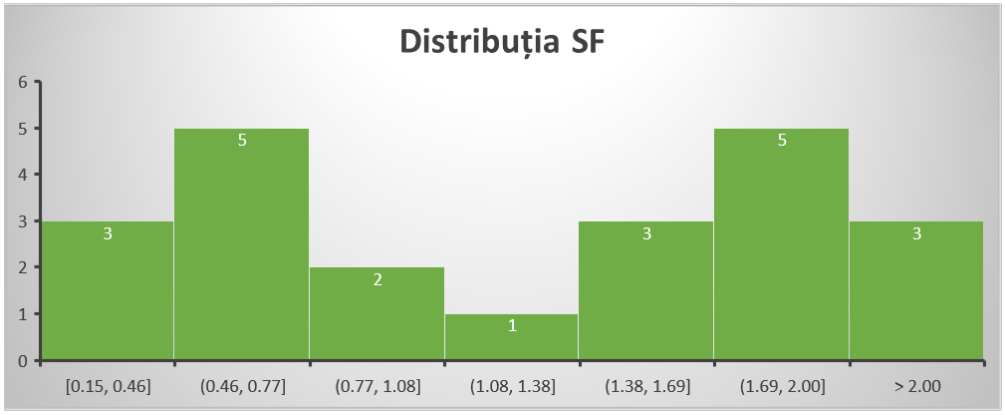


Figura 3-5 Histograma setului de date SF

Scorul-z indică în termeni de deviație standard cât de departe este o valoare individuală (SF) față de media valorilor SF și identifică posibilele valori aberante din setul de date. Din analiza distribuției valorilor scorului-z (Figura 3-6), se constată că pentru probele E1 și B 9.1 valorile scorului-z sunt foarte aproape de 2, ceea ce înseamnă că sunt cu două abateri standard peste medie, deci au o performanța mai mare peste celelalte valori [23], în timp ce pentru probele C1, D1 și B4, valorile scorului-z obținute sunt valori negative, indicând performanță sub medie. Restul valorilor sunt aproape de 0 fiind valori reprezentative pentru comportamentul general al datelor apropiate de valoarea medie.

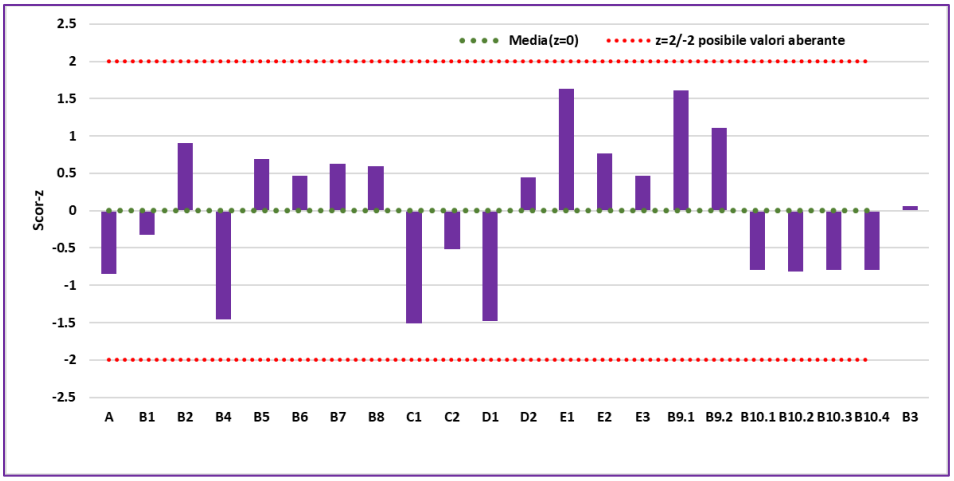


Figura 3-6 Distribuția valorilor scorului-z pentru variabila „SF" în comparație cu valoarea medie (z=0)

- **Analiza 2**: implică evaluarea restrânsă a setului de date (SD2) aferent valorilor SF pentru probele provenite din aceeași sursă generatoare (R4.2) fără excluderea valorilor posibil aberante;

Valorile factorului de scalare determinate pentru acest set de date se regăsesc în intervalul 0,6÷2,5 cu o singură excepție, valoarea SF(0.191) determinată pentru proba cu indicativul B4.

Pentru a observa influența valorilor SF_Mg și SF_Ma în estimarea concentrației de activitate a ^{63}Ni în probele de deșeu, în ecuația 3 - 2 am introdus concentrația KN și valoarea SF determinată ca medie geometrică respectiv aritmetică.

Valorile estimate ale concentrației de activitate a ^{63}Ni în baza celor două valori ale SF (Mg=1,13 și Ma=1,34) se comportă astfel:

- ✓ pentru valori ale factorului de scalare inițial cuprinse în intervalul $1 \geq SF \leq 1,5$, valoarea concentrației de activitate a ^{63}Ni estimată cu valoarea SF_Mg este apropiată de valoarea concentrație de activitate a ^{63}Ni determinată experimental, în timp ce valorile concentrație de activitate estimate folosind SF_Ma supraestimează concentrația de activitate a ^{63}Ni.
- ✓ pentru valori ale factorului de scalare inițial $SF \geq 1,5$ se constată faptul că valorile estimate cu SF_Ma sunt mult mai apropiate de valorile concentrației de activitate a ^{63}Ni determinată experimental.

Din reprezentarea grafică (Figura 3-7) se constată faptul că valorile se regăsesc în același ordin de mărime și urmează același trend, cu mici diferențe datorate incertitudinilor inerente asociate cu metodologia aplicată.

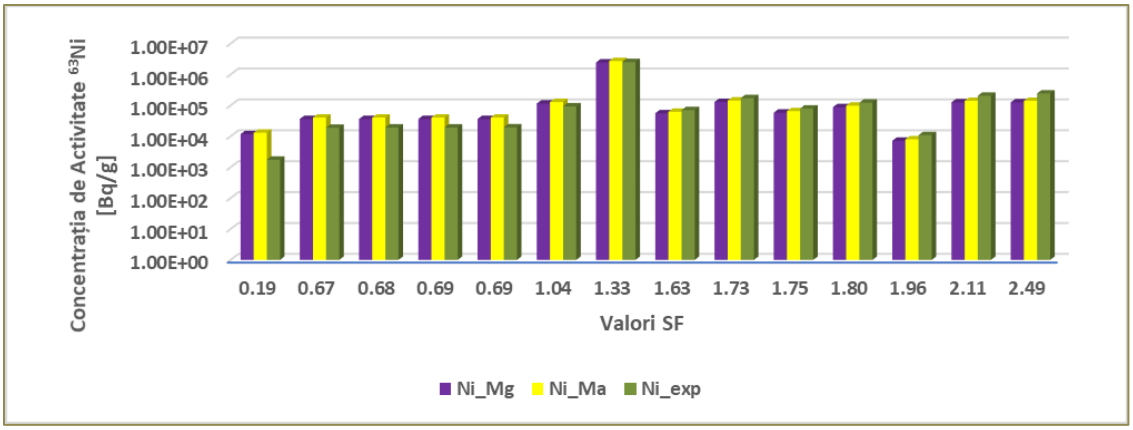


Figura 3-7 Valorile concentrației de activitatea a radionuclidului ^{63}Ni obținute experimental și prin calcul pentru SD2

Deviația standard față de media geometrică și aritmetică este de 0,660, ceea ce indică o distribuție a datelor în intervalul 0,47-1,79 (Mg), respectiv 0,674 -2,006 (Ma). În acest context, valoarea 0,19 (B4) este o valoare suspectă, cu un scor-z de -1.46, aflată la marginea inferioară a distribuției ce poate fi considerată valoare aberantă.

- **Analiza 3:** implică evaluarea setului de date (SD3) cu excluderea valorilor aberante.

Conform testului Grubbs și analizei scorului z, valorile SF corespunzătoare probelor cu indicativul B3 și B4 provenite din rezervorul 4.2 pot fi valori aberante ce influențează media valorilor SF în special la valori mici. Analizând datele valorilor SF fără aceste două valori obținem media geometrică a setului SD3 egală cu 1,29 iar media aritmetică 1,43. Deși se constată o creștere a valorilor Mg și Ma față de cele obținute în analiza SD2, valorile estimate ale concentrației de activitate a ^{63}Ni se comportă aproximativ la fel ca în analiza SD2. Intervalul aferent valorilor SF inițiale de [1,1÷2] prezintă valori ale concentrației de activitate, estimate cu Mg și Ma, apropiate de valorile experimentale.

În Figura 3-8 sunt reprezentate valorile estimate ale activității ^{63}Ni comparativ cu cele determinate experimental.



Figura 3-8 Valorile concentrației de activitatea a radionuclidului ^{63}Ni obținute experimental și prin calcul pentru SD 3

Din analiza rezultatelor aferente SD_2, respectiv SD_3 putem concluziona că excluderea valorilor considerate aberante nu a condus la diferențe semnificative în estimările concentrației de activitate a ^{63}Ni comparativ cu valorile experimentale. Distribuția acestora în funcție de valoarea inițială a SF confirmă faptul că la valori inițiale ale SF <1 are loc o supraestimare a activității ^{63}Ni, la valori ale SF cuprinse în intervalul [1,1÷2] activitatea ^{63}Ni tinde către cea experimentală, în timp ce la valori ale SF> 2 activitatea pare să fie subestimată.

Rezultatele obținute au condus la concluzia că valoarea SF corespunzătoare fluxului de deșeu radioactiv lichid pentru perechea de radionuclizi ^{63}Ni/^{60}Co se regăsește în intervalul [1÷1,44] conform valorilor mediei SF inițiali (geometrică, respectiv aritmetică). Bineînțeles că acest interval poate suferi modificări pe măsura completării setului de date radiochimice.

Rezultatele obținute privind determinarea valorii SF corespunzătoare perechilor de radionuclizi ^{63}Ni/^{60}Co și ^{90}Sr/^{60}Co sunt informații preliminare ce vor fi completate cu date experimentale, pentru definitivarea implementării metodei SF în caracterizarea deșeurilor radioactive lichide generate din operarea reactorului TRIGA.

Rezultatele cercetării vor fi folosite în optimizarea metodelor de caracterizare radiologică aplicate în prezent în RATEN ICN. Datele obținute privind implementarea metodologiei SF în procesul de caracterizare a deșeurilor lichide rezultate în urma operării reactorului TRIGA sunt date preliminare și constituie **elementul de noutate** al acestui studiu; până în prezent nu s-au mai efectuat studii privind determinarea SF pe baza datelor experimentale pentru deșeurile generate din operarea reactorului TRIGA din ICN Pitești.

4 CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND CARACTERIZAREA RADIOLOGICĂ A ALUMINIULUI IRADIAT

Din activitatea de dezafectare a reactorului TRIGA se estimează că vor rezulta cantități semnificative de deșeuri solide care constau, în special, în materialele de structură folosite în construcția celor două zone active SSR și ACPR. S-au identificat următoarele categorii de deșeuri radioactive ce vor rezulta din dezafectarea reactorului TRIGA: ciment, fier beton, tablă, cabluri, conducte tehnologice, metale (tablă și profile) din aluminiu, inox, oțel carbon, carbura de bor, beriliu, grafit de uz nuclear iradiat și filtre ventilație [24].

Asigurarea managementului în siguranță al deșeurile radioactive ce vor rezulta din activitatea de dezafectare a reactorului constituie un subiect important pentru titularul de autorizație, fapt pentru care, se impune efectuarea de studii de cercetare cu privire la dezvoltarea și validarea metodelor de caracterizare, tratare și condiționare. Implementarea planului de dezafectare impune, de asemenea, cunoașterea inventarului de radionuclizi conținuți în fiecare material de structură considerat deșeu radioactiv după dezafectare, în special pentru emițătorii gama de energie ridicată care contribuie semnificativ la doza de radiații la care poate fi expus personalul care va realiza activitățile de dezmembrare.

În acest context, cercetările realizate pe matricea de aliaj de aluminiu ($AlMg_3$) au avut ca obiectiv dezvoltarea metodologiei de caracterizare a aluminiului rezultat de la dezafectarea reactorului

TRIGA, mmetodologie ce va fi aplicată în estimarea inventarului și a concentrația de activitate a radionuclizilor conținuți în aluminiu iradiat. Această categorie de deșeu radioactiv este considerată problematică, datorită reactivității ridicate a aluminiului în mediul hiperalcalin caracteristic matricii de condiționare pe bază de ciment. Din activitățile de dezafectare a reactorului TRIGA se preconizează că vor rezulta cantități semnificative de câteva tone de aluminiu iradiat ce constă în conducte tehnologice, tablă și profile.

Activitățile de cercetare derulate în vederea dezvoltării metodologiei de caracterizare radiologică a aluminiului iradiat controlat în reactor au constat în:

- Teste experimentale privind determinarea compoziției chimice și a inventarului de impurități conținut în matricea analizată;
- Modelări matematice folosind coduri de calcul MCNP6 și ORIGEN cu scopul estimării concentrației de activitate a radionuclizilor, pe baza istoriei de iradiere și a compoziției aluminiului;
- Teste experimentale, folosind probe de aluminiu iradiat controlat în reactorul TRIGA, cu scopul testării și optimizării metodelor radiologice și radiochimice ce vor fi aplicate în caracterizarea aluminiului iradiat rezultat la dezafectare.

Prelevarea probelor reprezentative de aluminiu din zona activă este o activitate imposibilă, având în vedere faptul că reactorul TRIGA este încă în operare. De aceea, pentru a îndeplinirea obiectivului propus, s-a confecționat, dintr-o placă de aliaj de tip $AlMg_3$, o bară cilindrică având dimensiunile de 250x10x6 mm și densitate de 2,7 g/cm^3, ce fost iradiată în reactor folosind un dispozitiv de iradiere adecvat, care nu a permis contactul aluminiului cu apa din piscina reactorului pentru a se contamina. Modelările matematice și testele experimentatele derulate în vederea dezvoltării metodologiei de caracterizare a acestui tip de deșeu s-au realizat pe probe reprezentative prelevate din bara de $AlMg_3$ iradiată.

Bara de aluminiu după iradiere a fost transferată în laboratorul de examinare post-iradiere (LEPI) pentru o perioadă de calmare/răcire de 180 zile. După această perioadă, au fost prelevate, prin tăiere, în celulele fierbinți, două probe reprezentative (ID :A1 și A2) ce au fost transferate în laboratorul de analize radiometrice din cadrul Stației de Tratare Deșeuri Radioactive (STDR) în vederea derulării testelor experimentale privind caracterizarea radiologică a acestora.

4.1 Teste experimentale realizate în vederea stabilirii de compoziției chimice a aliajul de $AlMg_3$

Compoziția chimică și inventarul de impurități prezente în matricea analizată constituie un aspect important, în special, în realizarea modelărilor matematice, mai exact în crearea inputului caracteristic configurațiilor studiate. Acuratețea rezultatelor obținute prin modelările matematice depinde de precizia compoziției chimice şi a datelor de iradiere.

Tehnici de caracterizare precum: SEM-EDS, EDXRF, ICP-OES s-au utilizat în vederea determinării compoziției chimice și implicit în distribuția impurităților în proba analizată de $AlMg_3$.

Testele de caracterizare s-au realizat pe probe inactive de aliaj de aluminiu ($AlMg_3$). ***Măsurătorile SEM-EDS*** s-au efectuat folosind un microscop electronic cu scanare HITACHI SU5000 combinat cu un detector cu dispersie de energie (EDS) iar ***analizele EDXRF*** au fost efectuate utilizând un spectrometru SPECTRO MIDEX M care permite analiza rapidă pe puncte a probelor neidentificate.

În proba investigată s-au identificat următoarele elemente chimice: Al, Fe, Mn, Mg, Cr, Ni, Ti, Si, Zn, și Ca. Între cele două seturi de valori obținute din analizele SEM-EDS și EDXRF s-au observat diferențe semnificative pentru elementele: Mn, Zn, Ti și Cr. Aceste discrepanțe pot fi atribuite atât volumului, cât și neomogenității inerente a probei de aliaj $AlMg_3$ investigată.

Deoarece tehnicile de caracterizare SEM-EDS și EDXRF sunt tehnici relative de suprafață, aspect ce limitează acuratețea rezultatelor, pentru o analiză precisă a impurităților s-au efectuat măsurători ICP-OES.

Analizele ICP - OES s-au realizat folosind spectrometrul model iCAP 6500 produs de ThermoScientific, cu vizualizare dual a plasmei (axială și radială). În vederea efectuării analizelor ICP – OES s-au realizat activități experimentale privind dizolvarea aliajului de aluminiu și implementarea curbei de calibrare necesară analizei cantitative. Testele experimentale derulate cu scopul stabilirii procedurii de dizolvare a $AlMg_3$, au determinat combinația de acizi HNO_3 și HCl (amestec denumit apă regală) ca fiind cea mai eficientă și rapidă metodă de dizolvare la rece a matricei studiată.

Curbele de calibrare s-au trasat în domeniul de concentrație cuprins între 3 și 15 mg/L pentru Al, Fe, Zn, Si, Mg, Mn, Cr și Cu, între 0,1 ÷ 1 mg/L pentru Co, Ni, Zr, Nb, Eu, Sc și 0,1 ÷ 0,3 mg/L pentru Li. Analizele ICP-OES s-au realizat pe soluții rezultate de la dizolvarea a patru probe reprezentative de aliaj de aluminiu.

Analizele ICP – OES au definit inventarul elementelor chimice prezente în matricea testată (Figura 4-1). Elementele principale identificate, au fost Al (95÷99%,), Fe (≈2%), Zn (≈ 0,3%) și Si (≈ 0,4 %), iar elementele la nivel de impurități au fost Li, Co, Sc, Zr, Nb, Ti, Mn, Cu, Cr, Mg și Ni.

Media concentrației impurităților în cele patru soluții analizate se regăsește în domeniul $10^{-1} \div 10^{-5}$ mg/g după cum urmează: Co ($4{,}21\times10^{-4} \pm 7{,}59\times10^{-6}$) mg/g, Li ($6{,}28\times10^{-3} \pm 5{,}12\times10^{-4}$) mg/g, Sc ($4{,}75\times10^{-5} \pm 3{,}70\times10^{-6}$) mg/g, Mn ($2{,}81\times10^{-1} \pm 1{,}03\times10^{-2}$) mg/g, Ti ($1{,}94\times10^{-1} \pm 1{,}37\times10^{-2}$) mg/g și Eu ($1{,}74\times10^{-7}$) mg/g.

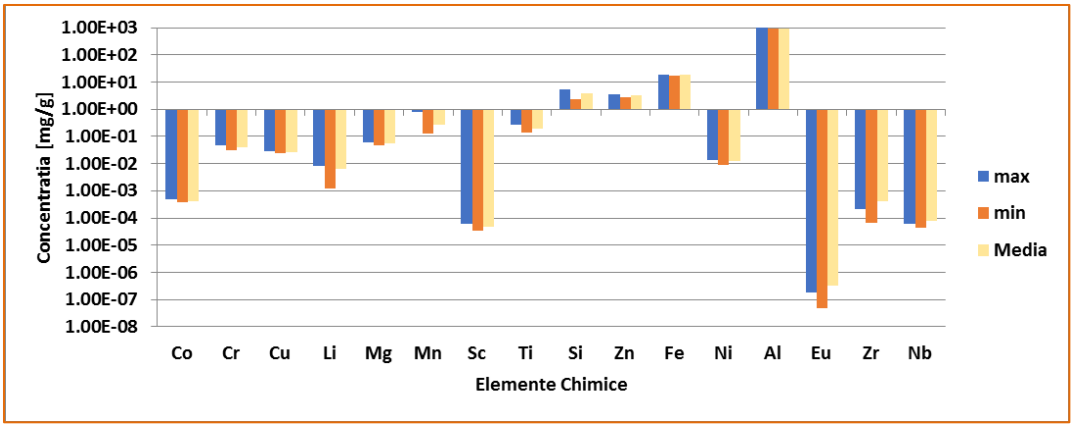


Figura 4-1 Compoziția chimică a elementelor stabilită prin măsurători ICP-OES

Prezența elementelor precum Li și Co în matricea de aluminiu, chiar și în concentrații mici, pot genera prin activarea cu neutroni o cantitate semnificativă de tritiu și respectiv radioizotopi ai cobaltului (^{58}Co și ^{60}Co).

Valorile concentrației elementelor chimice determinate prin analizele ICP-OES s-au utilizat în realizarea inputurilor de date necesare modelărilor matematice cu codul de calcul MCNP6.

4.2 Modelări matematice cu codurile MCNP și ORIGEN

Obiectivul specific al studiului de modelare matematică a constat în obținerea datelor teoretice privind radionuclizii DTM ce pot fi generați prin activarea impurităților din aliajul de aluminiu și nivelul de activitate al acestora, pentru a dezvolta și optimiza metodele radiochimice de separare și purificare a radionuclizilor DTM ce vor fi aplicate in procesul de caracterizare radiologică a aluminiului iradiat.

În evaluarea concentrației de activitate teoretică și a inventarul de radionuclizi acumulați în bara de aluminiu iradiată s-a utilizat combinația de coduri de calcul MCNP6, module CSAS1X, COUPLE și ORIGEN-S. În Figura 4-2 este prezentată procedura de calcul aplicată în simulările matematice.

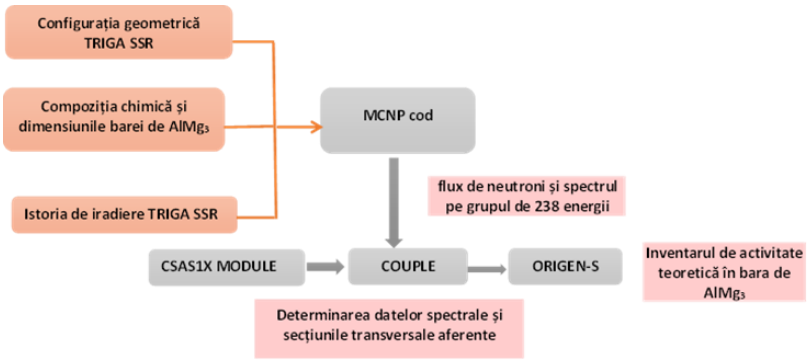


Figura 4-2 Schema grafică aplicată în calculul inventarului de activitate [25]

Simulările matematice au avut ca date de intrare compoziția chimică determinată prin analize ICP-OES, datele fizice caracteristice barei de $AlMg_3$, istoria de iradiere a barei de aluminiu și datele referitoare la geometria zonei active a reactorului TRIGA SSR. S-au creat inputuri pentru trei seturi de date caracteristice compoziției chimice (valori minime, medii și maxime). Deși discrepanțele între cele trei seturi de valori sunt nesemnificative, în termeni de radioactivitate acestea pot influența semnificativ concentrația de activitate a radionuclizilor. În Figura 4-3 sunt prezentate comparativ concentrațiile de activitate a radionuclizilor cu timp mare de înjumătățire, după perioada de răcire, obținute prin modelare, pentru cele trei seturi de date caracteristice compoziției chimice a materialului.

Din analiza datele obținute aferente celor trei seturi de valori, se constată diferențe semnificative pentru radionuclizii ^{3}H, ^{51}Cr, ^{152}Eu și ^{95}Nb, până la un ordin de mărime. Pentru ceilalți radionuclizi precum ^{60}Co, ^{65}Zn, ^{54}Mn, și ^{46}Sc, concentrația de activitate rămâne în același ordin de mărime.

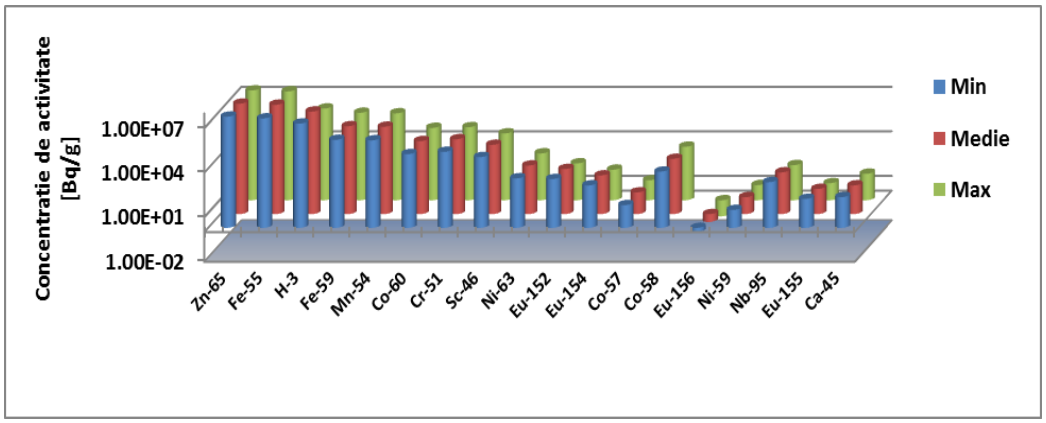


Figura 4-3 Concentrația de activitate a radionuclizilor determinată prin modelări matematice

Concentrația de activitate procentuală a radionuclizilor în matricea de $AlMg_3$ după perioada de 6 luni de răcire a probei de $AlMg_3$ se prezintă astfel: 43% ^{65}Zn, 41% ^{55}Fe, 13 ^{3}H, 1,3% ^{59}Fe, 1,2 % ^{54}Mn, 0,13% ^{60}Co, 0,17% ^{51}Cr, 0,07% ^{46}Sc și în procent de 0,01% ceilalți radionuclizi (^{63}Ni, izotopii radioactivi ai Eu, ^{57}Co, ^{58}Co, ^{59}Ni, ^{95}Nb. Radionuclizii DTM prezenți în aluminiu iradiat sunt ^{55}Fe, ^{3}H și ^{63}Ni, ceilalți radionuclizi identificați fiind radionuclizi beta-gama ETM.

Datele teoretice rezultate au contribuit la selectarea metodelor radiochimice aplicate în testele experimentale pe probe reprezentative de aliaj de $AlMg_3$ iradiat, la desfășurarea eficientă și în siguranță a experimentelor de laborator.

4.3 Teste experimentale realizate în vederea determinării inventarului de radionuclizi DTM și ETM din aliajul de $AlMg_3$ iradiat

Testele experimentale s-au realizat cu scopul validării rezultatelor obținute din modelare prin compararea datelor teoretice cu cele experimentale, dar și pentru a dezvolta metodele radiochimice aplicate în separarea și purificarea radionuclizilor DTM stabiliți prin modelare din aluminiul iradiat.

Determinarea concentrației de activitate a radionuclizilor gama (ETM) s-a realizat prin analize spectrometrice gama pe probe solide de $AlMg_3$ (ID probă:A1, A2). Analizele spectrometrice s-au realizat cu un detector de GeHP eficacitate relativă de 15%, la o distanță de 7 cm de detector. Curbele de calibrare în eficacitate necesare în evaluarea cantitativă a celor două probe s-au stabilit în baza valorilor eficacității de detecție determinate prin modelări matematice cu codul MCNPX. Pentru a estima cu acuratețe activitatea radionuclizilor din probele de aluminiu și pentru a stabili abaterea relativă datorată curbei de eficacitate obținută cu MCNPX, proba de aluminiu A2 după achiziția spectrului energetic a fost dizolvată (HNO_3:HCl raport 1:3), soluția fiind măsurată prin spectrometrie gama folosind o curbă de calibrare în eficacitate verificată cu soluții de calibrare și prin participare la teste de intercomparare organizate de IAEA.

Rezultatele obținute din analizele spectrometrice gama ale probelor de $AlMg_3$ sunt prezentate în Tabelul 4-1.

Tabelul 4-1 Inventarul și concentrația de activitate a radionuclizilor gama în probele de AlMg3 analizate

ID probă	A1		A2		A2 soluție	
Radionuclid	Concentrație de activitate (Bq/g)	Incertitudinea de măsurare (Bq/g)	Concentrație de activitate (Bq/g)	Incertitudinea de măsurare (Bq/g)	Concentrație de activitate (Bq/g)	Incertitudinea de măsurare (Bq/g)
^{46}Sc	1,08E+05	1,83E+03	1,10E+05	1,86E+03	1,50E+05	2,42E+03
^{51}Cr	2,40E+04	2,06E+03	3,00E+04	2,26E+03	3,52E+04	4,00E+03
^{54}Mn	1,10E+05	3,06E+03	1,15E+05	3,17E+03	1,83E+05	4,73E+03
^{58}Co	1,56E+04	5,96E+02	1,63E+04	6,41E+02	2,34E+04	1,04E+03
^{59}Fe	8,90E+04	1,98E+03	8,89E+04	2,03E+03	1,08E+05	2,48E+03
^{60}Co	2,02E+05	4,06E+03	2,05E+05	4,14E+03	3,21E+05	4,94E+03
^{65}Zn	1,92E+06	4,10E+04	1,92E+06	4,11E+04	3,09E+06	5,81E+04
^{95}Nb	4,21E+03	3,46E+02	5,38E+03	4,05E+02	7,61E+03	7,83E+02
^{97}Nb	2,06E+03	3,98E+02	<2,50E+3		<2,40E+3	
^{141}Ce	1,65E+03	2,42E+02	8,99E+02	2,08E+02	<1,0E+3	
^{144}Ce	4,50E+04	3,85E+03	4,40E+04	3,78E+03	4,34E+04	4,07E+03
^{152}Eu	<1,60E+03		<1,70E+03		2,18E+03	5,57E+01

Din analiza rezultatelor obținute se evidențiază următoarele concluzii:

- S-au obținut valori similare ale concentrației de activitate a radionuclizilor gama în cele două probe de aluminiu iradiat A1 și A2 analizate, ceea ce sugerează o omogenitate a compoziției chimice;
- Zincul 56 se regăsește în cea mai mare pondere, cu o activitate de ordinul 10^6 Bq/g, urmată de activitatea ^{60}Co, ^{46}Sc, ^{54}Mn și ^{59}Fe (10^5 Bq/g), ^{144}Ce,^{51}Cr și ^{58}Co (10^3Bq/g). Radionuclidul beta-gama cu cel mai mare timp de înjumătățire este ^{60}Co ($T_{1/2}$ = 5,274 ani), fiind unul dintre radionuclizii cu o contribuție semnificativă la activitatea totală a aluminiului iradiat.
- Radionuclizii identificați în probe la momentul efectuării analizelor spectrale sunt: ^{65}Zn, ^{60}Co, ^{46}Sc, ^{54}Mn, ^{51}Cr, ^{58}Co, ^{59}Fe, ^{95}Nb, ^{144}Ce, ^{152}Eu, având o pondere de 76-78%, 8%, 4%, 4.5%, 1%, 0,64%, ≈4%, 0,19, 1,8%, respectiv 0,06% din activitatea radioactivă totală a probelor.

Determinarea concentrației de activitate a radionuclizilor DTM

În baza cercetărilor efectuate, potențialii radionuclizi DTM generați prin activarea impurităților cu neutroni sunt ^{3}H, ^{63}Ni, ^{55}Fe și ^{36}Cl în concentrații foarte mici. Cercetările întreprinse în acest scop, s-au concentrat pe stabilirea și aplicarea metodelor radiochimice de separare și purificare a radionuclizilor DTM de ceilalți interferenți beta-gama prezenți în matricea studiată.

Programul experimental (Figura 4-4) aplicat în evaluarea secvențială a radionuclizilor DTM a implicat următoarele activități experimentale:

- Dizolvarea probei solide de $AlMg_3$ iradiată, în instalația de distilare;
- Distilarea soluției obținute în vederea recuperării ^{3}H în fracția de distilat;
- Implementarea procedurilor radiochimice de separare și purificare a ^{55}Fe și ^{63}Ni;
- Efectuarea analizelor gama, LSC și ICP-OES.

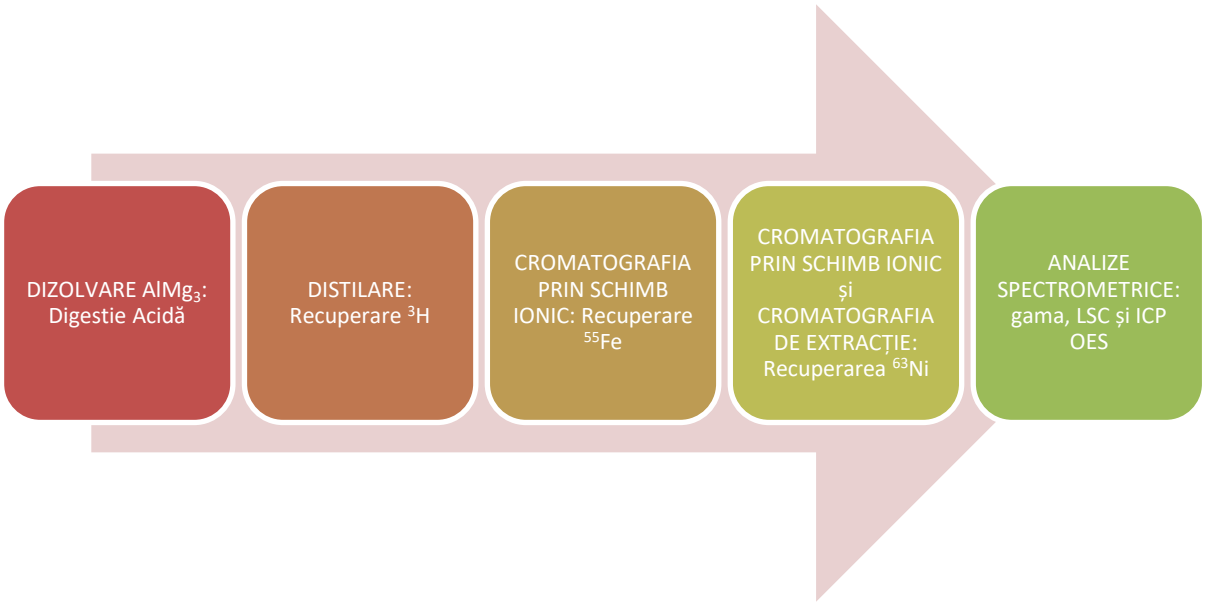


Figura 4-4 Programul experimental aplicat în estimarea radionuclizilor DTM.

Cuantificarea radionuclizilor DTM studiați s-a realizat prin efectuarea de analize LSC care au la bază achiziția spectrelor caracteristice radiației beta și aplicarea curbelor standard de atenuare.

Analizele spectrometrice gama s-au efectuat pentru a stabili inventarul de radionuclizi beta-gama prezenți în soluțiile rezultate din etapa de separare, respectiv purificare, a radionuclizilor DTM studiați. În timp ce analizele ICP-OES au fost efectuate pentru a determina randamentele de recuperare a purtătorilor stabili în urma procedurilor de separare și purificare aplicate.

Teste experimentale realizate pentru determinarea ^{3}H

În determinarea tritiului din matricea de $AlMg_3$ este important să luăm în considerare faptul că tritiu este un radionuclid volatil, de aceea, etapa de dizolvare a materialului s-a realizat în condiții de siguranță atât pentru a evita eventualele pierderi prin volatilizarea elementului, dar și pentru a limita expunerea personalului. Instalația de distilare s-a adaptat prin înlocuirea vasului de reacție cu un balon cu trei gâturi și o pâlnie de separare, care a permis introducerea reactivilor în timpul derulării procesului de digestie.

Testele de distilare s-au realizat pe două probe reprezentative de $AlMg_3$ prelevate din bara de aluminiu iradiat (P1, P2) și pe soluția rezultată de la dizolvarea probei solide de aluminiu (A2) (A2=13,86 g). Determinarea concentrației de activitate a ^{3}H s-a realizat prin efectuarea măsurătorile LSC pe probe reprezentative de distilat.

În Tabelul 4-2 sunt prezentate valorile concentrație de activitate a tritiului măsurate în probele analizate, corectate cu randamentul de recuperare (91%) determinat aplicând procedura de distilare pentru o soluție cu concentrație cunoscută de tritiu.

Tabelul 4-2 Concentrația de activitatea a ^{3}H în probele de $AlMg_3$ iradiate

ID Probă	*Concentrație de activitate (Bq/g)*
P1	1,17E+05 ± 2,92E+02
P2	2,86E+05 ± 7,15E+02
P3	1,13E+05 ± 2,82E+02
Media	1,72E+05 ± 4,30E+02

Concentrația de activitatea a ^{3}H obținută prin testele experimentale este cu un ordin de mărime mai mică decât concentrația determinată prin modelările matematice (10^{6} Bq/g). Pentru a valida rezultatele obținute și pentru a cuantifica cu acuratețe concentrația radioactivă a tritiului este necesară efectuarea mai multor teste experimentale pe probe reprezentative de aluminiu pentru a determina distribuția (omogenă sau neomogenă) tritiului în bara de aluminiu.

Teste experimentale realizate pentru estimarea radionuclidului ^{55}Fe

Obiectivul specific al acestui subcapitol a constat în dezvoltarea și implementarea protocolului radiochimic aplicat în vederea cuantificării ^{55}Fe din matricea de aluminiu și implementarea curbei

de atenuare necesară în evaluarea cantitativă a radionuclidului ^{55}Fe prin analize LSC. Cele mai aplicate metode la nivel internațional pentru separarea ^{55}Fe de ceilalți interferenți sunt cromatografia prin schimb ionic și precipitarea cu NH_4OH [26] [16] [27] [28]. În acest context, am testat cele două metode de separare a fierului de interferenții existenți în matricea studiată. În îndeplinirea obiectivului propus s-au efectuat teste experimentale în inactiv, folosind soluții simulate, și teste experimentale folosind soluții cu concentrații cunoscute pentru radionuclizii de interes (teste în activ). Aceste teste s-au realizat pentru a observa comportarea și gradul de reținere al ^{55}Fe și ^{60}Co în etapele protocolului de separare și purificare studiat, testarea reactivilor și cantitățile necesare efectuării eluției elementelor de interes.

Pentru efectuarea ***testelor în inactiv*** s-au preparat gravimetric soluții de concentrații diferite, din etaloane ICP-OES multielement (Zn, Mn, Co, Ni, Fe, Sc, Cr, Eu, Ce, Cu, Ni), ținând cont de valoarea estimată prin modelare corespunzătoare concentrației radionuclizilor prezenți în aliajului de aluminiu, la scurt timp după iradierea și după o perioadă de aproximativ 1 an. Concentrația elementelor stabile din soluțiile rezultate în urma experimentelor de separare s-a determinat prin analize ICP-OES.

Din analiza rezultatelor obținute în testele experimentale s-au conturat următoarele concluzii:

(1) se confirmă faptul că elementele: Mn, Cr, Ce, Eu, Ni nu se fixează pe rășina anionică schimbătoare de ioni la nici o concentrație de HCl, ceea ce demonstrează separarea eficientă a fierului de aceste elemente;

(2) elementele precum Zn, Co, Cu și Fe sunt fixate pe rășină cu un grad de reținere cuprins între 76% și 100%. Randamentul de recuperare în inactiv pentru Fe a fost în ambele teste realizate de 87%, iar pentru Co de peste 90%, ceea ce confirmă eficiența de separare a Ni de cei doi interferenți (Co și Fe);

(3) în soluția de HCl concentrație 6M s-au pus în evidență elemente precum Co și Cu în concentrații semnificative, de aproximativ 80%, respectiv 50%, în timp ce Mn se regăsește aproape în totalitate în proba de efluent; pentru testele experimentale ce vor fi realizate pe probe reale de deșeu, eluția cobaltului şi a cuprului se va realiza cu soluțiile de HCl de concentrații 6M, respectiv 5M.

(4) în etapa de precipitare cu NH_4OH, alături de Fe (92%) au precipitat sub formă de hidroxizi și elemente precum: Co (56%), Eu (91%), Mn (84%), Ni (6,9%), și Zn (11%), iar cobaltul precipită împreună cu fierul în procent de 56%, restul de 34% rămâne în supranatant, diferența de 10% fiind considerată pierdere aferentă protocolului aplicat.

Datele obținute au definit două proceduri radiochimice ce pot fi aplicate în determinarea Fe din matricea de $AlMg_3$:

Protocolul 1: Separare Fe prin precipitare cu NH_4OH, urmată de purificare prin cromatografie de schimb ionic folosind rășina AG 1-X8.

Protocolul 2: Două procese de separare bazate pe cromatografia de schimb ionic folosind rășina AG 1-X8.

Experimentele în activ s-au realizat pentru a testa cele două proceduri radiochimice folosind soluții radioactive având concentrații cunoscute de ^{55}Fe și ^{60}Co. Rezultatele obținute au validat aplicabilitatea celor două proceduri radiochimice propuse. Valorile randamentului de recuperare al radionuclidului ^{55}Fe obținute din testarea protocolui 1 și a protocolului 2 au fost de 82%, respectiv 90%.

Ținând cont de rezultatele obținute în testele în inactiv și activ simulat, în special de randamentele de recuperarea ale fierului, dar și de faptul că urmărim aplicarea unui protocol secvențial pentru estimarea ^{55}Fe, respectiv a ^{63}Ni din matricea de $AlMg_3$ iradiat, am aplicat protocolul radiochimic ce constă în realizarea unui dublu proces de separarea și purificare a ^{55}Fe bazat pe cromatografia de schimb ionic folosind rășina schimbătare de ioni de tip AG 1-X8.

În ceea ce privește protocolul de separarea și purificare a ^{63}Ni am adaptat procedura M2, dezvoltată în caracterizarea radiologică a deșeurilor radioactive lichide. Metodele radiochimice s-au bazat pe cromatografia de schimb ionic, utilizând rășina AG 1-X8, și cromatografia de extracție, folosind rășina Ni resin.

Procedurile radiochimice corespunzătoare separării și purificării ^{55}Fe și a ^{63}Ni de interferenții beta-gama din matricea de aluminiu iradiat s-au aplicat atât pentru reziduul obținut din etapa de distilare a soluțiilor rezultate în urma dizolvării probelor P2 și P3, cât și pentru alte două probe reprezentative (P3.1=1,1 g, P3.2=1,178 g) din soluția rezultată de la dizolvarea probei solide A2.

În Tabelul 4-3 sunt prezentate valorile concentrațiilor de activitate ale radionuclizilor ^{55}Fe și ^{63}Ni determinate prin măsurători LSC din matricea de $AlMg_3$ studiată. Valorile concentrației de activitate au fost corectate cu randamentele de recuperare determinate pe baza concentrației elementelor stabile.

Tabelul 4-3 Rezultatele analizelor LSC obținute pentru radionuclizii ^{55}Fe și ^{63}Ni

ID probă	Concentrația de activitate ^{55}Fe [Bq/g]	Concentrația de activitate ^{63}Ni [Bq/g]
P2	3,66E+06 ± 8,43E+03	8,12E+03 ± 20,30
P3	1,65+06 ± 2,96E+03	3,56E+03 ± 9,00
P3.1	2,07E+06 ±5,07E+03	5,26E+03 ± 26,31
P3.2	2,15E+06 ± 5,27E+03	5,03E+03 ± 31,20
Medie	2,63E+06 ± 6,57E+03	5,49E+03 ± 13,70

Radionuclizii DTM acumulați în bara de aliaj de aluminiu, în perioada de iradiere în condiții controlate, se regăsesc în concentrații de ordinul: 10^3 Bq/g ^{63}Ni, 10^6 Bq/g ^{55}Fe și ^{3}H de ordinul 10^5 Bq/g .

Randamentele de recuperare corespunzătoare purtătorilor stabili de Ni și Fe, determinate în baza analizelor ICP – OES, s-au încadrat în intervalul de 90-99%. Parametrii de performanță ai metodelor radiochimice aplicate au demonstrat, prin valorile eficienței de decontaminare (83 – 100 %,) și factorii de decontaminare (mai mari de 10^4), o separare eficientă a radionuclizilor ^{63}Ni și ^{55}Fe.

Din experiența țărilor implicate în procesul de dezafectare a instalațiilor nucleare, activitatea de dezmembrare se realizează după aproximativ 10 ani de la oprirea reactorului. În acest context, inventarul de activitate al radionuclizilor obținut atât prin testele experimentale, cât și prin modelări matematice, s-a evaluat, prin calcul, luând în considerare timpul de dezintegrare al radionuclizilor, pentru o perioadă de 10 ani. Figura 4-5, Figura 4-6 și Figura 4-7 prezintă evoluția inventarului de activitate a radionuclizilor cu timp mare de înjumătățire.

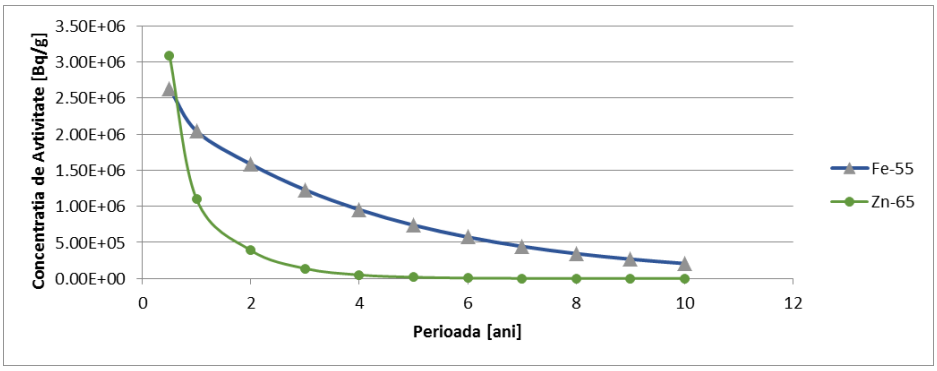


Figura 4-5 Evoluția concentrației de activitate a radionuclizilor ^{65}Zn și ^{55}Fe

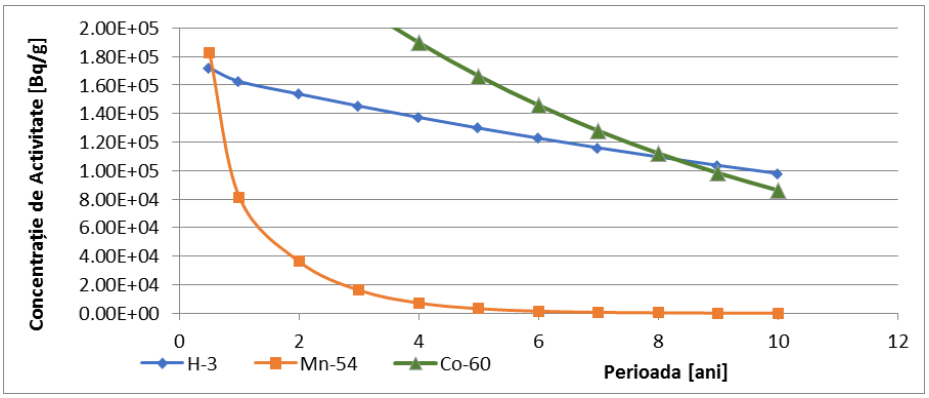


Figura 4-6 Evoluția concentrației de activitate a radionuclizilor ^{54}Mn, ^{3}H, ^{60}Co

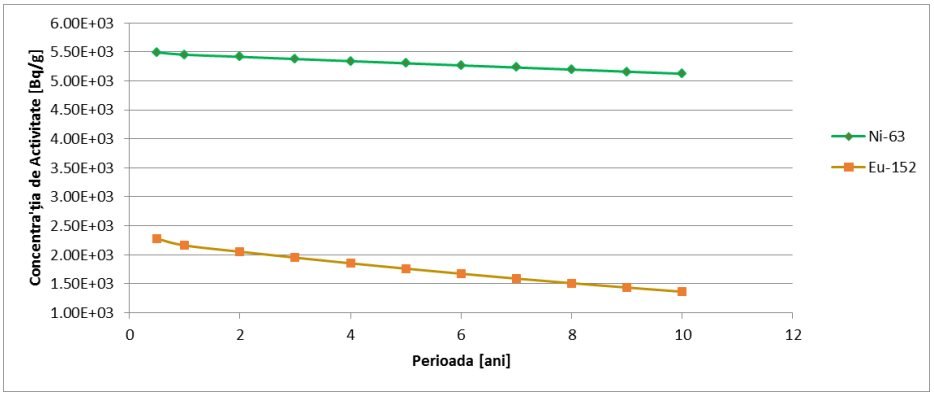


Figura 4-7 Evoluția concentrației de activitate a radionuclizilor ^{152}Eu și ^{63}Ni

Rezultatele obținute evidențiază faptul că după 10 ani, radionuclizii aflați în concentrații semnificative sunt ^{3}H (în cazul barei iradiate controlat activitatea acestui radionuclid reprezintă 25% din activitatea totală), ^{55}Fe (în procent de 52%), ^{60}Co (în procent de 22%), ^{65}Zn (în procent de 1%), precum și cantități foarte mici de ^{63}Ni, ^{152}Eu. Din analiza graficelor de evoluție a concentrației de activitate se observă o diminuare semnificativă a inventarului de activitate al radionuclizilor ^{54}Mn și ^{65}Zn, aspect datorat timpului de înjumătățire (312,3 zile și 244,26 zile), drept urmare, aceștia nu vor constitui o problemă prin prisma siguranței și securității radiologice în etapa de depozitare.

Din analiza comparativă a datelor teoretice și experimentale, putem concluziona că valorile radioactivității totale a radionuclizilor într-un gram de aluminiu diferă aproape cu un ordin de mărime, diferență care poate fi pusă pe seama incertitudinilor în determinarea compoziției chimice a aliajului de aluminiu, a incertitudinilor asociate analizele radiochimice efectuate pentru măsurarea radionuclizilor DTM, precum și a incertitudinilor asociate datelor de iradiere folosite în modelare.

Această diferență se observă la radionuclizi precum ^{3}H, ^{152}Eu, ^{55}Fe și ^{65}Zn, în timp ce la radionuclizi precum ^{60}Co și ^{63}Ni, valorile inventarului de activitate rămân în același ordin de mărime. Pentru a stabili cu exactitate domeniul de activitate al radionuclizilor de interes am comparat datele experimentale cu toate datele obținute din modelare (Set max, Set Min, Set Medie) care sunt în strânsă legătură cu valorile compoziției chimice a materialului studiat (Figura 4-8).

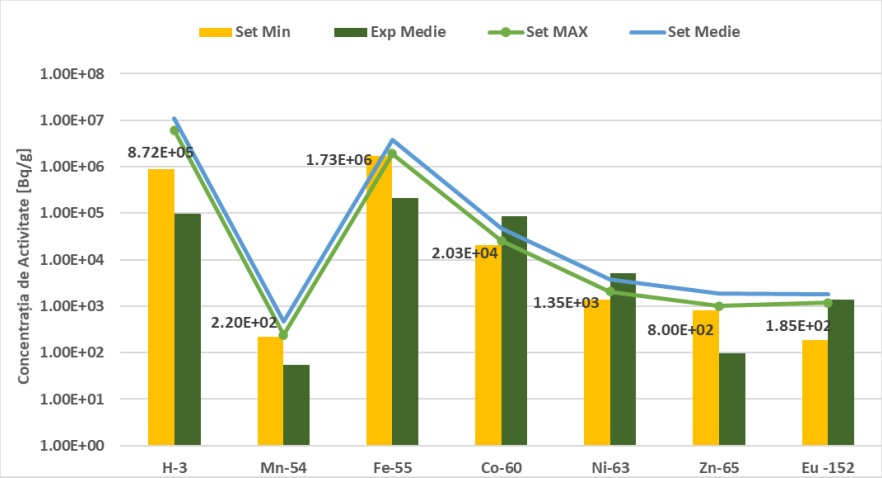


Figura 4-8 Analiza comparativă a datelor experimentale cu cele teoretice

Deși diferențele persistă între seturile de date, observăm o ușoară apropiere a datelor experimentale cu cele din modelare pentru valoarea minimă a concentrației de activitate a radionuclizilor ^{3}H și ^{55}Fe, aspect ce poate fi pus pe seama distribuției neomogene a impurităților de Li respectiv Fe în aliajul de $AlMg_3$ studiat.

Datele obținute în acest studiu de cercetare sunt date preliminare ce vor fi utilizate în stabilirea metodologiei de caracterizare a aluminiului iradiat în vederea definirii programului efectiv de dezmembrare a componentelor zonei active a reactorului TRIGA.

5 CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND CARACTERIZAREA RADIOLOGICĂ A CARBURII DE BOR IRADIATĂ (B_4C)

Carbura de bor, folosită ca material de absorbție a neutronilor în barele de control ale reactorul TRIGA, constituie una dintre categoriile de deșeuri problematice ce va rezulta din activitatea de dezafectare a reactorului. Se preconizează generarea unei cantităţi de doar câteva zeci de kilograme de carbură de bor activată, pentru care trebuie dezvoltată o metodologie de caracterizare în vederea determinării inventarului de radionuclizi pe baza căruia se va dezvolta opţiunea adecvată de management.

În acest context, studiile de cercetare prezentate în acest capitol își propun determinarea inventarului și a concentrației de activitate a radionuclizilor prezenți în B_4C, precum și identificarea provocărilor ce pot apărea în derularea testelor experimentale necesare efectuării caracterizării radiologice a acestei categorii de deșeuri radioactive.

Experimentele derulate pentru acest tip de material sunt în stadiul incipient, iar în această primă etapă m-am concentrat pe determinarea inventarului de radionuclizi gama și stabilirea etapelor premergătoare analizelor distructive în vederea determinării inventarului de radionuclizi DTM.

Metodologia de caracterizare aplicată în acest studiu a implicat efectuarea de teste experimentale având următoarele obiective:

- Prelucrarea mecanică a pastilei de carbură de bor;
- Dezvoltarea curbelor de calibrare în eficacitate folosind coduri de calcul precum MCNP și EFFTRAN, necesare în analizele spectrometrice gama;
- Stabilirea metodei de dizolvare a probelor de B_4C luate în analiză;
- Determinarea inventarului de impurități și a compoziției chimice a B_4C prin analize ICP-OES;
- Efectuarea analizelor spectrometrice;
- Determinarea concentrației de activitate a ^3H din matricea de B_4C.

Testele experimentale s-au realizat pe probe reprezentative din carbura de bor radioactivă rezultată de la înlocuite barele de control inițiale. Datorită durității sale, prelucrarea pastilei de B_4C a constituit una din provocările acestui studiu. Prelucrarea probelor a constat în tăierea inelului de formă pătrată utilizând un disc diamantat din care au rezultat bucăți de diferite dimensiuni, ce au fost aduse într-un mojar din inox și mojarate până la stadiul de pulbere.

Etapa de Dizolvare a reprezentat o altă provocare a acestui studiu, aspect datorat durității materialului și a faptului că acesta este inert în prezența reactivilor chimici în condiții normale. Etapa de dizolvare a matricei de B_4C reprezintă o etapă intermediară importantă în stabilirea inventarului de radionuclizi DTM, precum și în verificarea analizelor spectrometrice gama bazate pe curbele de calibrarea în eficacitate determinate cu coduri de calcul.

Ținând cont de informațiile prezentate în literatura de specialitate [29], dar și de echipamentele disponibile, am studiat și aplicat digestia acidă a carburii de bor în câmp de microunde, folosind sistemul de digestie BERGHOF model Speedwave XPERT. Protocolul optim pentru dizolvarea B_4C a constat în aplicarea a două procese de digestie consecutive la temperatura de 240°C, fără deschiderea vaselor de digestie, urmate de un proces de complexare cu H_3BO_3. Reactivii de digestie utilizați au fost HNO_3 (67%), H_2SO_4 (98%) și HF(40%).

Analizele ICP-OES realizate pe soluțiile rezultate de la digestia probelor de B_4C au definit compoziția chimică (Ni, Co , Eu, B, Sr, Ca) a materialului studiat. Aceste informații se vor utiliza în crearea inputului de date aferent modelărilor matematice cu codul de calcul MCNP și în estimarea unui prim posibil inventar teoretic al radionuclizilor luând în considerare reacțiile de activare cu neutroni a elementelor identificate. În consecință, se estimează un inventar teoretic compus din izotopi radioactivi ai cobaltului, fierului, europiului și ai nichelului. De asemenea, luăm în considerare prezența tritiului datorită activării impurităților de bor existente în matricea de B_4C.

5.1 Analizele spectrometrice gama

Analizele nedistructive aplicate probelor de carbură de bor au constat în realizarea măsurătorilor spectrale gama folosind detectorul de GeHP pentru toate configurațiile geometrice analizate ale B_4C (probă de B_4C pulbere, inelul de B_4C și soluții rezultate de la dizolvarea probelor reprezentative).

În realizarea analizelor spectrale accentul s-a pus pe implementarea curbelor de calibrare în eficacitate, pe baza valorilor eficacității de detecție determinate cu codurile de calcul MCNP, pentru proba -inelul de carbură de bor și EFFTRAN, pentru proba – pulbere de B4C. EFFTRAN este un cod de transfer de eficacitate care are la bază metoda Monte Carlo, fiind utilizat în special pentru diferite geometrii cilindrice detector - probă și configurații axial simetrice [30]. Acesta este un cod relativ ușor de utilizat în determinarea curbelor de calibrare în eficacitate, având ca valori de referință valorile eficacității determinate cu soluții standard de calibrare.

În realizarea modelările cu codul EFFTRAN, am variat parametrul înălțimii probei de B_4C în geometria de măsurare, deoarece geometria flaconului, la partea de jos, prezintă o grosime de aproximativ 1,5 mm, influnțând astfel înălțimea totală a configurației geometrice. Astfel, am obținut două seturi de date corespunzătoare configurațiilor analizate (pulbere B_4C h= 8 mm respectiv pulbere B_4C h= 9 mm). În Figura 5-1 și Figura 5-2 sunt prezentate curbele obținute cu MCNP și EFFTRAN.

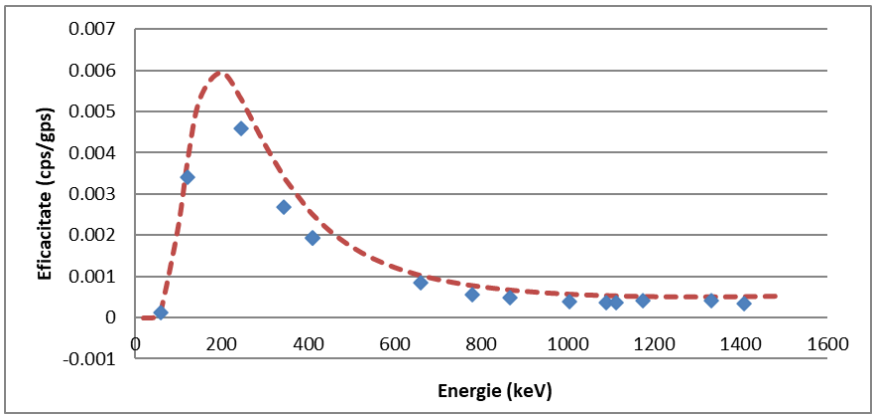


Figura 5-1 Curba de calibrare în eficacitate obținută cu codul MCNP

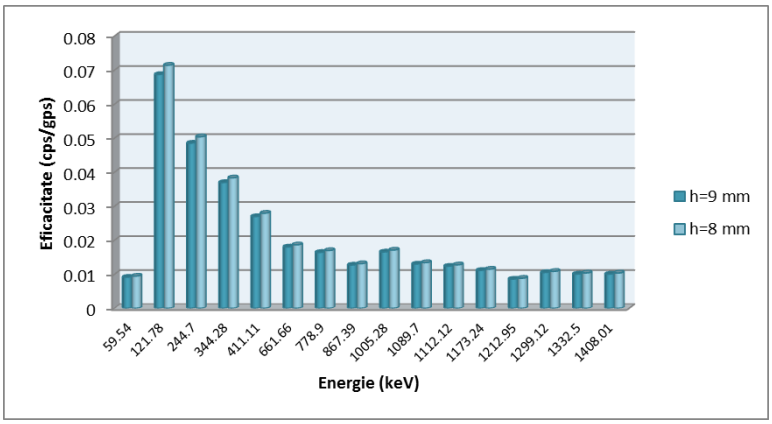


Figura 5-2 Valorile eficacității de detecție obținute cu EFFTRAN pentru cele două configurații analizate

În baza spectrelor energetice achiziționate cu software-ul GammaVision și a curbelor de calibrare în eficacitate specifice configurațiilor analizate ale probelor de B_4C, analiza și

interpretarea datelor s-a realizat cu sofware-ul GENIE2000. Rezultatele obținute din analizele spectrometrice gama sunt prezentate în Tabelul 5-1 și

Tabelul **5-2**.

Tabelul 5-1 Concentrația de activitate identificată în configurația 1 și 2 a B_4C

Configurație analizată	ID Probă	Concentrația de activitate (Bq/g)	
		^{60}Co	^{152}Eu
Soluții rezultate de la digestia acidă a B_4C	S1	4,29±0,25	63,63±1,03
	S2	6,24±0,51	76,86±1,39
Pulbere B_4C _EFFRAN m=6,22 g	h = 9 mm	2,39±0,06	54,88±0,55
	h = 8 mm	2,47±0,06	56,18±0,56

Tabelul 5-2 Concentrația de activitate identificată în configurația 3 inelul de B_4C

Radionuclid	Activitate totală [Bq]	Concentrația de activitate [Bq/g]
^{58}Co	83,54 ± 12,26	0,21 ± 0,03
^{60}Co	2142,89 ± 40,60	5,51 ± 0,10
^{95}Nb	64,99 ± 13,47	0,17 ± 0,03
^{95}Zr	531,86 ± 28,02	1,37 ± 0,07
^{109}Cd	4602,63 ± 573,81	11,84 ± 1,48
^{122}Sb	196,93 ± 15,07	0,51 ± 0,04
^{152}Eu	21064,82 ± 254,33	54,17 ± 0,65

Rezultatele obținute din analiza spectrometrică gama a probei de B_4C (formă inel pătratic) au evidențiat, pe lângă radionuclizii ^{60}Co și ^{152}Eu, și radionuclizi precum ^{58}Co, ^{95}Nb, ^{95}Zr, ^{109}Cd, și ^{122}Sb.

În ceea ce privește rezultatele obținute folosind curbele de eficacitate determinate cu codul de calcul MCNPX se constată valori foarte apropiate de valorile obținute cu codul EFFRAN pentru ^{152}Eu, în timp ce pentru concentrația de activitatea a ^{60}Co, se constată o diferență de aproximativ 2 Bq/g între cele două valori obținute din modelare. În schimb, se constată valori foarte apropiate între rezultatele obținute cu codul MCNPX și cele obținute din analiza soluțiilor rezultate de la digestia probelor reprezentative de B_4C.

5.2 Determinarea tritiului din matricea de B_4C

Testele experimentale realizate în evaluarea concentrației de activitate a tritiului din matricea de B_4C (pulbere) au constat în aplicarea metodei de distilare pentru separarea tritiului de ceilalți interferenți beta – gama. De menționat că, prin această metodă de distilare a matricei solide fără dizolvarea probei, cel mai probabil se va elibera doar tritiul format la suprafața probei, în timp ce tritiul format în profunzime probabil va necesita dizolvarea completă a matricei. În baza rezultatelor obținute s-a estimat o concentrație de activitate minimă a tritiului de ordinul 10^5 Bq/kg de carbură de bor, fără ca matricea de B_4C să fie complet dizolvată.

Testele experimentale vor continua aplicând metode precum descompunerea termică a carburii de bor la temperaturi de peste 1000 ^{0}C, cu captarea ^{3}H, respectiv a ^{14}C în barbotoare cu soluții specifice absorbției acestor radionuclizi, pentru a stabili cu exactitate concentrație de activitate a tritiului în matricea de carbură de bor. De asemenea, se propune aplicarea procedurilor radiochimice de separare, purificare și cuantificare a radionuclidului ^{63}Ni din matrice de B_4C.

6 CONCLUZII GENERALE

Studiile experimentale efectuate în cadrul tezei de doctorat contribuie la optimizarea procesului de caracterizare a deșeurilor radioactive generate în urma operării și dezafectării reactorului TRIGA ICN. Rezultatele obținute din testele experimentelor constitui o bază de date privind inventarul de radionuclizi și radioactivitatea totală a deșeurilor radioactive studiate. Acestea se vor utiliza în stabilirea și dezvoltarea metodelor de tratare, condiționare și depozitare în siguranță a deșeurilor radioactive lichide, precum și a aluminiului iradiat și a carburii de bor ce vor rezulta din activitatea de dezafectare a reactorului TRIGA.

Documentarea și cercetările întreprinse pe parcursul elaborării tezei de doctorat au contribuit la stabilirea metodelor de caracterizare ce au fost aplicate în cadrul cercetării realizate, permițând identificarea celor mai dezvoltate și aplicate metode nedistructive și radiochimice în definirea inventarului de radionuclizi ETM și DTM. Cea mai utilizată metodă de caracterizare la nivel internațional este metoda SF care presupune combinarea metodelor nedistructive cu cele distructive în vederea stabilirii unei valori definite ca factor de scalare, ce poate ulterior să fie aplicată în evaluarea radionuclizilor DTM.

Analizele spectrometrice gama realizate pe probele reprezentative de deșeu radioactiv lichid au definit inventarul și concentrația de activitate a radionuclizilor gama. Principalii radionuclizi gama prezenți în probele analizate au fost ^{60}Co, ^{58}Co, ^{54}Mn și ^{124}Sb, iar dintre aceștia, radionuclidul ^{60}Co se regăsește în cea mai mare concentrație în probele analizate, fiind contribuitorul principal la radioactivitatea totală, prin urmare, poate fi considerat radionuclidul KN corespunzător acestui flux de deșeu.

Metodele radiochimice necesare determinărilor secvențiale a radionuclizilor ^{3}H, ^{63}Ni și ^{90}Sr au fost dezvoltate în cadrul tezei prin teste experimentale folosind soluții cu concentrații cunoscute pentru

elementele de interes, având ca scop adaptarea, respectiv optimizarea metodelor de separare/purificare a radionuclizilor de interes identificate în literatura de specialitate.

Testele experimentale realizate au definit și stabilit metodele radiochimice necesare evaluării cu acurateţe a radionuclizilor ^{3}H, ^{63}Ni și ^{90}Sr din deșeul radioactiv lichid analizat.

Pentru evaluarea **^{3}H** s-a optimizat și implementat metoda de distilare pentru separarea eficientă a tritiului de interferenții beta - gama. Randamentul de recuperare determinat prin teste experimentale în condiții controlate a fost de 91%. Concentrația de activitate a ^{3}H, măsurată în probele analizate de deșeu lichid, s-a regăsit în intervalul de activitate de 10^{2} - 10^{4} Bq/kg. Discrepanțele între probele analizate pot fi datorate naturii volatile a tritiului, dar și a parametrilor precum regimul de operare al reactorului, momentul prelevării probelor și data efectuării analizelor.

Pentru evaluarea **^{90}Sr** s-a adaptat și implementat protocolul radiochimic de separare/purificare a ^{90}Sr de interferenți beta-gama bazat pe cromatografia de extracție, folosind rășina selectivă de Sr. În funcție de concentrația interferenților beta-gama în proba inițială, s-a aplicat unul sau două procese de separare/purificare a ^{90}Sr, pentru concentrații mai mari de 10^{1} Bq/mL se impune aplicarea a două procese de separare.

Radionuclidul ^{90}Sr nu s-a identificat în toate probele de deșeu lichid analizate, iar în probele în care s-a identificat, valoarea concentrației de activitate este de maxim 10^{2} Bq/kg.

Pentru evaluarea **^{63}Ni** s-a dezvoltat, optimizat și implementat două metodologii de separare/purificare a acestuia de interferenții beta-gama. Metodologia M1 implică aplicarea a două procese de separare/purificare bazate pe cromatografia de extracție utilizând rășina selectivă de Ni resin, în timp ce metodologia M2 implică un proces de separare bazat pe cromatografia de schimb ionic folosind rășina anionică AG 1-X8 și un proces de purificare bazat pe cromatografia de extracție utilizând rășina selectivă de Ni resin.

Rezultatele obținute în testele experimentale derulate cu scopul testării celor două metodologii aferente separării și purificării ^{63}Ni, au recomandat metodologia M2 pentru probe cu conținut de ^{60}Co mai mare de 10 Bq/mL, cobaltul fiind reținut pe rășina selectivă de Ni resin împreună cu nichelul 63, iar la concentrații ridicate cobaltul afectează acurateţea măsurătorilor ^{63}Ni prin LSC. În probele de deșeu radioactiv lichid s-a identificat o concentrație de activitate a ^{63}Ni cuprinsă în intervalul de 10^{2}-10^{6} Bq/kg.

În ceea ce privește parametrii de performanță ai metodelor radiochimice studiate și implementate, au fost determinate valori ale randamentului de recuperare pentru Sr și Ni cuprinse între 70%-93%, respectiv 60%-98%, valorile eficienței de decontaminare obținute pentru interferenții beta-gama sunt de peste 98% după al doilea proces de purificare, iar valorile factorului de decontaminare sunt mai mari de 10^{3} pentru interferentul ^{60}Co.

Analizele spectrometrice efectuate pe soluțiile probelor de eluție ^{90}Sr, respectiv ^{63}Ni au evidențiat ca principal interferent beta-gama radionuclidul ^{60}Co, acesta fiind și principalul contribuitor al activității totale a probelor de deșeu radioactiv lichid.

Metodologiile radiochimice aplicate în separarea, purificarea și cuantificarea radionuclizilor gama, ^{3}H și ^{90}Sr s-au verificat și validat prin participare la teste de intercomparare organizate de IAEA (2022, 2023 și 2024), în cadrul cărora rezultatele declarate au primit calificativul acceptat atât pentru criteriul de acuratețe, cât și pentru criteriul de precizie.

Datele radiochimice caracteristice probelor analizate au fost evaluate prin aplicarea coeficientului Pearson, a testului Grubbs și a diagramelor de distribuție a datelor, demonstrând relația de corelare între perechile de radionuclizi $^{63}Ni/^{60}Co$ și $^{90}Sr/^{60}Co$. Distribuția datelor radiochimice în diagramele de dispersie la scală logaritmică arată o corelație bună a datelor aferente raportului dintre $^{63}Ni/\ ^{60}Co$ ($R^2 = 0,996$) și $^{90}Sr/^{60}Co$ ($R^2 = 0,9312$). Valorile caracteristice SF pentru fiecare probă analizată s-au calculat luând în considerare relația de liniaritate dintre radionuclidul KN și DTM, ca raport al concentrațiilor de activitate specifice celor doi radionuclizi. Evaluarea datelor obținute s-a realizat prin aplicarea indicatorilor de statistică (scorul-z, media aritmetică, respectiv geometrică, mediană). Deoarece una din limitările acestui studiu de cercetare a fost lipsa probelor de deșeu, în acest stadiu al cercetării nu putem determina cu acuratețe o valoare a SF pentru perechile de radionuclizi studiate, valoare care să poată fi aplicată direct în estimarea radionuclizilor DTM din deşeurile radioactive lichide. Din analiza rezultatelor obținute pentru perechea $^{63}Ni/^{60}Co$, a fost estimat intervalul de valori [1÷1,44] pentru SF, interval pentru care concentrația de activitate estimată a radionuclidului DTM se apropie de cea determinată experimental.

Testele experimentale vor continua pentru determinarea concentrației de activitate a nichelului și a stronțiului, cu scopul de a obține un număr semnificativ de date radiochimice necesare în determinarea cu acuratețe a factorului de scalare specific fluxului de deșeu radioactiv lichid.

Stabilirea cu acuratețe a unei valori optime a SF pentru acest tip de deșeu va optimiza considerabil procesul de caracterizare derulat în RATEN ICN, odată stabilite corelaţiile dintre radionuclizii DTM şi nuclizii KN, metodologia SF fiind cea mai eficientă soluție de a evita analizele radiochimice laborioase și consumatoare de timp necesare în măsurarea directă a radionuclizilor DTM. Evaluarea şi testarea metodologiei SF în procesul de caracterizare a deșeurilor lichide generate în urma operării reactorului TRIGA constituie **elementul de noutate** al acestui studiu. Cercetările realizate în cadrul acestei teze de doctorat fiind primele studii în acest domeniu realizate în România.

Din analiza rezultatelor obținute în studiul de cercetare privind caracterizarea radiologică a aluminiului iradiat și a carburii de bor, categorii de deșeuri considerate problematice ce vor rezulta din dezafectarea reactorului TRIGA, s-au conturat următoarele concluzii:

Analizele SEM-EDS, EDXRF și ICP-OES au definit compoziția chimică a probei de aliaj de $AlMg_3$ precum și inventarul de impurități existente care prin activare pot genera radionuclizi în

concentrații semnificative în aluminiu folosit ca material de structură în construcția reactorului TRIGA. Elementele principale identificate sunt Al (95÷99%,), Fe, Zn și Si, iar elementele la nivel de impurități sunt Li, Co, Sc, Zr, Nb, Ti, Mn, Cu, Cr, Mg și Ni. Media concentrației impurităților se regăsește în domeniul $1.94 \cdot 10^{-1} \div 4.75 \cdot 10^{-7}$ mg/g, după cum urmează: 10^{-4} mg/g Co, 10^{-3} mg/g Li, 10^{-5} Sc mg/g, 10^{-1} mg/g Mn, 10^{-1} mg/g Ti, și 10^{-7} mg/g Eu.

Modelările matematice realizate cu codurile de calcul MCNP6 și ORIGEN-S au definit inventarul și concentrația de activitate teoretică a radionuclizilor conținuți în aliajul $AlMg_3$ iradiat în condiţii controlate. Simulările s-au realizat pentru cele trei seturi de date aferente compoziției chimice stabilite prin analize ICP-OES. Concentrația de activitate procentuală, obținută prin modelare, a radionuclizilor în matricea de $AlMg_3$ după perioada de 6 luni se prezintă astfel: 45,42% ^{65}Zn, 38,18% ^{55}Fe, 13,34 ^{3}H, 1,38% ^{59}Fe, 1,27% ^{54}Mn, 0,14% ^{60}Co, 0,18% ^{51}Cr, 0,08% ^{46}Sc și în procent de 0,01% ceilalți radionuclizi (^{63}Ni, izotopii radioactivi ai Eu, ^{57}Co, ^{58}Co, ^{59}Ni, ^{95}Nb). În baza rezultatelor obținute prin modelări matematice s-au stabilit și implementat metodologiile de caracterizare radiologică necesare în definirea inventarului de radionuclizi din aluminiu iradiat prin teste experimentale.

Analizele spectrometrice realizate pe probe reprezentative de aluminiu iradiat controlat în reactorul TRIGA au pus în evidență următorii radionuclizi gama: ^{65}Zn în concentrație de 10^{6} Bq/g, ^{60}Co, ^{46}Sc, ^{59}Fe, ^{54}Mn, în concentrație de 10^{5} Bq/g, ^{58}Co,^{144}Ce, ^{51}Cr în concentrație de 10^{4} Bq/g și ^{95}Nb în concentrații de 10^{3} Bq/g. În vederea efectuării analizelor spectrometrice a probelor solide de aluminiu s-au implementat curbele de calibrare în eficacitate folosind codul de calcul MCNP6.

Inventarul de radionuclizi DTM din matricea de $AlMg_3$ s-a determinat prin teste experimentale ce au constat în aplicarea secvențială a metodelor radiochimice de separare/purificare specifice radionuclizilor DTM: ^{3}H, ^{55}Fe, ^{63}Ni.

Protocolul radiochimic aplicat în cadrul testelor experimentale pe probe reprezentative de aluminiu iradiat a constat în dizolvarea probei solide în instalația de distilare, în mediu etanș, urmată de distilarea propriu zisă a soluție obținută, cu recuperarea tritiului în fracția de distilat, reziduul rezultat fiind apoi supus procedurii de separare concomitentă a celor doi radionuclizi de interes ^{63}Ni și ^{55}Fe. Purificarea ^{63}Ni s-a realizat prin cromatografia de extracție folosind rășina selectivă Ni resin în timp ce purificarea ^{55}Fe s-a realizat printr-un al doilea proces de trecere bazat pe cromatografia de schimb ionic folosind rășina AG 1-X8.

Randamentele de recuperare cuprinse între 90 - 99% aferente purtătorilor stabili Ni și Fe, valorile E.D. cuprinse între 83 - 100%, respectiv valorile F.D mai mari de 10^{4}, au demonstrat performanța metodelor radiochimice aplicate în evaluarea radionuclizilor DTM.

Analizele LSC au evidențiat o concentrația de activitate a ^{63}Ni de ordinul 10^{3} Bq/g de aluminiu, o concentrație a ^{55}Fe de 10^{6} Bq/g de aluminiu și o concentrație de activitate a tritiului de ordinul 10^{5} Bq/g de aluminiu.

Inventarul de radionuclizi gama obținut atât prin modelările matematice, cât și prin analize spectrometrice gama (pe probe solide de $AlMg_3$ și pe soluții) a pus în evidență prezența următorilor

radionuclizilor gama: ^{65}Zn, ^{60}Co, ^{46}Sc, ^{54}Mn, ^{51}Cr, ^{58}Co, ^{59}Fe, ^{95}Nb, ^{144}Ce. De asemenea, metodele distructive studiate și implementate în cadrul testelor experimentale au confirmat inventarul de radionuclizi DTM (^{3}H, ^{55}Fe și ^{63}Ni) stabilit prin modelările matematice.

În ceea ce privește inventarul de activitate al radionuclizilor obținut prin teste experimentale după o perioadă de 10 ani, acesta se prezintă astfel: ^{3}H într-un procent de 25%,^{55}Fe în procent de 52%, ^{60}Co în procent de 22%, ^{65}Zn în procent de 1%, diferența datorându-se radionuclizilor ^{63}Ni, ^{152}Eu, prezenți în procente extrem de mici. **Elementele de noutate** al acestui studiu sunt constituite de: aplicarea secvențială a procedurilor radiochimice aferente evaluării radionuclizilor DTM, protocolul radiochimic de separare/purificarea a ^{55}Fe de ceilalți interferenți beta-gama, precum și testele experimentale realizate pe matricea de aliaj de $AlMg_3$.

Datele obținute în acest studiu de cercetare se vor utiliza în stabilirea metodologiei de caracterizare a aluminiului iradiat, pe baza căreia va fi definitivat planul de dezafectare al reactorului TRIGA, respectiv de dezmembrare a componentelor din zona activă a reactorului, precum și în dezvoltarea metodelor de tratare și condiționare în vederea depozitării acestei categorii de deșeu considerat problematic datorită reactivității acestuia în mediu hiperalcalin caracteristic materialelor pe bază de ciment folosite în prezent pentru condiționarea deșeurilor radioactive.

Testele experimentale realizate pe probele de carbură de bor au stabilit inventarul de radionuclizi gama prin efectuarea de analize spectrometrice gama pe probe solide (pulbere și inelul de B4C) și pe soluții rezultate de la digestia acidă a probelor de B_4C în câmp de microunde. Radionuclizii gama evidențiați în probele analizate sunt ^{60}Co (10^3 Bq/kg), ^{152}Eu (10^4 Bq/kg), ^{58}Co (10^2 Bq/kg), ^{95}Nb (10^3 Bq/kg), ^{95}Zr (10^4 Bq/kg), ^{109}Cd (10^4 Bq/kg), ^{122}Sb (10^2 Bq/kg).

Rezultatele obținute din testele de digestie acidă în câmp de microunde au stabilit procedura de digestie optimă pentru o dizolvare completă a B_4C în amestec de acizi concentrați (HNO_3, H_2SO_4 și HF) la temperatura de 240^0C. De asemenea, analizele ICP-OES au stabilit compoziția chimică a B_4C necesară în modelările matematice pentru estimarea acumulării de radionuclizi în carbura de bor în timpul iradierii. Testele de distilare au stabilit o concentrația de activitate a tritiului fixată la suprafața matricei de B_4C de 10^5 Bq/kg. Inventarul și concentrația de activitate a radionuclizilor gama identificați, respectiv a tritiului reprezintă **un alt element de noutate** al acestui studiu. Rezultatele obținute în acest studiu sunt rezultate preliminare, care în acest stadiu definesc inventarul de radionuclizi gama din probele de carbură de bor.

Testele experimentale pe probe de B_4C vor continua în vederea determinării inventarului de activitate al radionuclizilor DTM (^{63}Ni, ^{36}Cl și ^{14}C) atât prin teste experimentale, cât și prin simulări matematice. De asemenea, se propune aplicarea descompunerii termice a carburii de bor în cuptoare care ating temperaturi de peste 1000 ^{o}C, în vederea captării ^{3}H și a ^{14}C în soluții adecvate absorbției acestor radionuclizi (soluții slab acide cu capacitate ridicată de absorbție a tritiului și respectiv soluții alcaline cu capacitate ridicată de absorbție a ^{14}C).

Rezultatele obținute au îndeplinit obiectivele stabilite în cadrul tezei de doctorat și vor contribui la dezvoltarea metodelor de caracterizare radiologică a deșeurilor rezultate din operarea și

dezafectarea reactorului TRIGA, etapă importantă în dezvoltarea şi implementarea unui management în siguranță a deșeurilor radioactive în RATEN ICN.

6.1 Contribuții proprii

- ✓ Am dezvoltat, optimizat și implementat protocolul radiochimic de separare și purificare secvențială a radionuclizilor DTM studiați (^{3}H, ^{90}Sr și ^{63}Ni) din matricea de deșeu radioactiv lichid generat din funcționarea reactorului TRIGA, protocol descris în capitolul III.
- ✓ Am implementat curbele de calibrare în eficacitate aferente măsurătorilor gama, utilizând coduri de calcul care au la bază metoda Monte Carlo, precum MCNP și EFFTRAN, curbe utilizate în analizele gama a probelor solide de $AlMg_3$ și a probelor de B_4C (descrise în capitolele IV și V);
- ✓ Am implementat metodologia SF pe fluxul de deșeu radioactiv lichid, am determinat și evaluat datele corespunzătoare SF, stabilind intervalului optim al valorii SF ce poate fi aplicat în estimarea concentrației de activitate a ^{63}Ni din fluxul de deșeu analizat (descrisă în capitolul III);
- ✓ Am implementat curba de atenuare necesară analizei ^{55}Fe prin spectrometrie cu lichide de scintilație (capitolul IV);
- ✓ Am dezvoltat protocolul radiochimic specific separării și purificării secvențiale a radionuclizilor ^{3}H, ^{55}Fe și ^{63}Ni din matricea de aliaj de $AlMg_3$; de asemenea, am estimat inventarul de activitate ale radionuclizilor gama și beta (^{3}H, ^{63}Ni, ^{55}Fe) din matricea de aliaj de $AlMg_3$, prin modelări matematice, folosind codurile de calcul MCNP și ORIGEN, și prin teste experimentale (capitolul IV);
- ✓ Am comparat datele obținute prin modelări cu cele obținute prin teste experimentale, contribuind astfel la validarea metodelor aplicate în estimarea prin calcul numeric al inventarului de activitate a radionuclizilor acumulați în matricea de $AlMg_3$.
- ✓ Am determinat prin teste experimentale inventarul și concentrația de activitate a radionuclizilor gama și a radionuclidului ^{3}H din carbura de bor iradiată (capitolul V);

6.2 Perspective

Având în vedere rezultatele obținute în cadrul Programului de Cercetare derulat pentru realizarea acestei teze de doctorat, precum și importanța procesului de caracterizare a deșeurilor radioactive rezultate din operarea și din dezafectarea reactorului TRIGA, perspectivele aplicării și continuării activităților experimentale și de modelare inițiate pot fi structurate astfel:

Continuarea studiilor de cercetare privind determinarea SF pentru fluxul de deșeu radioactiv lichid provenit din operarea reactorului TRIGA, prin completarea cu date radioanalitice privind concentrația de activitate a radionuclizilor DTM și KN rezultate din măsurători experimentale distructive. Extinderea studiului de cercetare privind metodologia SF pentru categoriile de deșeuri radioactive ce vor rezulta din activitatea de dezafectare a reactorului TRIGA. Continuarea

cercetărilor experimentale pentru stabilirea inventarului de activitatea a radionuclizilor DTM din *carbura de bor* folosită în barele de control ale reactorului TRIGA.

Analiza incertitudinilor asociate experimentelor radiochimice derulate în cadrul programului de cercetare aferent acestei teze de doctorat pentru evaluarea concentrației de activitate a radionuclizilor studiați, atât din fluxul de deșeu radioactiv lichid, cât și din matricea de aluminiu iradiat și carbură de bor.

Verificarea și validarea modelului creat pentru estimarea inventarului de radioactivitate acumulat în matricea de $AlMg_3$ prin efectuarea de teste experimentale pe probe reale de aluminiu iradiat și prin rafinarea și dezvoltarea modelului matematic utilizat în modelările matematice cu codurile de calcul MCNP6 și ORIGEN.

Verificarea şi validarea metodelor radiochimice aplicate în separarea, purificarea și măsurarea radionuclizilor ^{63}Ni și a ^{55}Fe prin participarea la teste de intercomparare.

6.3 Listă Lucrării Publicate/Prezentate

Articole în reviste indexate WOS

C. E. Diaconescu, S.D. Dulugeac, A. D. Negrea, I. C. Florea, D. Dupleac, "*Preliminary Assessment Of The Radionuclides Inventory In Irradiated $AlMg_3$ Alloy*", U.P.B Scientific Bulletin Series B, Vol. 87, Iss. 1, ISSN 1454-2331, pp. 147-162, 2025. ISI THOMSON REUTERS; Indexed in EMERGING SOURCES CITATION.

C. E. Diaconescu, M. Dianu, C. Bucur, I. C. Florea, V. Neculae, "*Studies to Establish the Scaling Factor Methodology for Liquid Radioactive Waste Generated by TRIGA Reactor",* Journal of Science and Arts Volume 24, Issue 1, pp. 185-198, 2024. Indexed in EMERGING SOURCES CITATION, Clarivate Analytics.

I. C. Florea, C. M. Bucur, E. A. Florea, **C. E. Diaconescu**, D. Dupleac „*The effect of curing temperature on the hydration process of CEM II cement type*", U.P.B Scientific Bulletin Series B, Vol. 87, Issues 1, ISSN 1454-2331, pp. 69-80, 2025.

I. C. Florea, C. M. Bucur, **C. E. Diaconescu**, E. A. Florea, C. E. Ichim, „*Analysis of the hydration process of CEM II/B-M composite cement*", Journal of Science and Arts, Vol. 24, Issue 3, ISSN 1844-9581, pp. 735-746, 2024. Indexed in EMERGING SOURCES CITATION, Clarivate Analytics.

Articol acceptat spre publicare: V. Neculae, C. Dulama, **C. Diaconescu**, D. Dupleac, „ *Optimization of a passive sampling method for tritium measurement in indoor air of nuclear facilities"*, U.P.B Scientific Bulletin Series B.

Articole în reviste indexate BDI

C.E. Diaconescu, M. Dianu, I.C. Florea, „*Influence of ^{60}Co in Separation, Purification, and Quantification of ^{63}Ni from Radioactive Waste Samples*", Nuclear Research and Development (JNRD), No. 29, pp. 43-47, 2025, ISSM 2247-191X, Index Copernicus International Journal Master List database.

C.E. Diaconescu, *I.C. Florea*, C. Bucur, și A.R. Budu Stănilă, *„Assessment of Gamma Dose Rate for Waste Packages with Radioactive Concentrate using Microshield Software",* , Journal of Nuclear Research and Development (JNRD), ISSM 2247-191X, No. 24, pp. 38-42, 2022; Index Copernicus International Journal Master List database.

I. Florea, **C. Diaconescu,** C. Bucur, A. Budu Stănilă, „*Modelling of cement hydration using PHREEQC code* ", Journal of Nuclear Research and Development (JNRD), December 2022. ISSM 2247-191X, Index Copernicus International Journal Master List database.

C. M. Bucur, C. Ichim, I. Florea și **C. Diaconescu**, „*Cementitious Materials Characterisation by Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy,"* Journal of Nuclear Research and Development, nr. 26, pp. 48-54 , 2023. ISSM 2247-191X, Index Copernicus International Journal Master List database.

Participare la Conferințe Internaționale/Naționale

C. E. Diaconescu, I. C. Florea, V. Neculae, „*Studiul privind aplicarea codului de calcul MicroShield în evaluarea debitului de doză al coletelor cu deșeuri condiționate din RATEN ICN",* Conferința Națională a Societății Române de Radioprotecție "Utilizarea Radiațiilor în Beneficiul Dezvoltării Durabile A Societății Românești", prezentare orală, 2024.

C.E. Diaconescu, M. Dianu, I.C. Florea, „*Influence of Co-60 in Separation, Purification, and Quantification of Ni-63 from Radioactive Waste Samples"*, The 15th Biennial International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, (sesiune prezentare orală), Mai 2024.

Crina Bucur, C. Ichim, M. Dianu, ***C. Diaconescu***, A. Stafie, V. Toboșaru *"Measurement of C-14 in Spent Molecular Sieve and Metallic Waste",* The 15th Annual International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, sesiune prezentare orală – Radioactive Waste Management, mai 2024.

Valentina Neculae, Cristian Dulama, Rodica Magereanu, ***C. Diaconescu,*** *"Experimental Tests for the Optimization of the Tritium Determination Method in Air Using Passive Collectors"*, The 24th International Conference New Cryogenic and Isotope Technologies for Energy and Environment, (sesiune poster), 2023.

C.E. Diaconescu, *I.C. Florea*, C. Bucur, și A.R. Budu Stănilă, *„Assessment of Gamma Dose Rate for Waste Packages with Radioactive Concentrate using Microshield Software",* The 14th Annual International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, (sesiune poster), May 2022.

Mihai Eduard Pavel, Monica Valeca, **Cristina Diaconescu,** "*Determination of HPGe Detector Efficiency Calibration Curve for Liquid Radioactive Waste Measurements",* The 14th Annual

International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, (sesiune poster), Mai 2022.

C. Diaconescu, L. Bujoreanu, I. Florea, Ilie Prisecaru, „*Assessment of the Tritium and Gamma Ray Emitters Activities in Liquid Radioactive Waste Generated by TRIGA Reactor",* XXIII rd International Conference "New Cryogenic and Isotope Technologies for Energy and Environment" EnergEn 2021, ISSN:2810-3203, ISSN-L:2810-3203, book of abstract, 2021.

C. Diaconescu, M. Mihalache, I. Florea, C. Ichim, "*Efficiency Calibration Methods of GeHP Detector for Gamma Ray Measurements from Solid Radioactive Waste",* The 13th Annual International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, Nuclear 2021;

7 BIBLIOGRAFIE

[1] International Energy Agency, „The Path to a New Era for Nuclear Energy,," January 2025.

[2] I. A. E. Agency, „Strategy and Methodology for Radioactive Waste Characterization," *IAEA-TECDOC-1537,* March 2007.

[3] D. Barbos, M. Ciocanescu și C. Paunoiu, „Triga 14 MW Research Reactor Status and Utilization," *www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/Europe.pdf_TRIGA,* pp. 1-10, 2016.

[4] RATEN ICN, „RAPORT FINAL DE SECURITATE. REACTOR TRIGA 14MW," www.nuclear.ro, 2024.

[5] E. C. „Inventory of radioactive waste and spent fuel present in the Community's territory and the future prospects-THIRD REPORT," Brussels, 2024.

[6] International Atomic Energy Agency, „Strategy and Methodology for Radioactive Waste Characterization," *IAEA-TECDOC-1537,* March 2007.

[7] B. Pérot, F. Jallu, . C. Passard, O. Gueton, P. Allinei, L. Loubet, N. Estre, E. Simon, C. Carasco, C. Roure, . L. Boucher, H. Lamotte, . J. Comte, M. Bertaux și A. Lyoussi, „The characterization of radioactive waste: a critical review of techniques implemented or under development at CEA, France,," EPJ Nuclear Sciences & Technologie; shttps://doi.org/10.1051/epjn/2017033,, 2018.

[8] C. Bucur, A. Dodaro, B. Ferruci, G. Meskens, D. Ricard, H. Tietze-Jaensch și P. Thoma, „Synthesis Of Commonly Used Methodology For Conditioned Radioactive Waste Characterization," CHANCE project, WP2, D2.2, 2020.

[9] I. A. E. Agency, „Determination and Use of Scaling Factors for Waste Characterization in Nuclear Power Plants," *Nuclear Energy Series,,* nr. No. NW-T-1.18, 2009.

[10] I. S. I. 21238, „Scaling factor method to determine the radioactivity of low- and intermediate-level radioactive waste packages generated at nuclear power plants," 2007.

[11] . T. Kim, J. Park, J. Lee, J. Kim, , J. Kim și S. Lim, „Statistical Methodologies for Scaling Factor Implementation: Part 1. Overview of Current Scaling Factor Method for Radioactive Waste Characterization," *JNFCWT,* vol. Vol.18, nr. No.4, pp. pp.517-536, Dec 2020.

[12] International Standard ISO 21238, „Scaling factor method to determine the radioactivity of low- and intermediate-level radioactive waste packages generated at nuclear power plants," 2007.

[13] A. M. Dianu și R. I. Dobrin, „Separation and quantification of 90Sr from ion-exchange resin radioactive waste: methods and techniques of analysis," *Radiochimica Acta,* vol. 108, nr. 8, pp. 627-640, 2020.

[14] C. E. Diaconescu, M. Dianu, . C. Bucur, I. Florea și V. Neculae, „Studies to establish the scaling factor methodology for liquid radioactive waste generated by TRIGA reactor," *Journal of Science and Arts,* vol. 24, nr. 1, pp. 185-198, 2024.

[15] C. Diaconescu și M. Dianu, „Influence Of Co-60 In Separation, Purification, and Quantification of Ni-63 from Radioactive Waste Samples," în *The 15th Biennial Interntional Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education*, Pitesti, ROMANIA, 29-31 May 2024.

[16] X. Hou, L. Østergaard și . S. Nielsen, „Determination of 63Ni and 55Fe in nuclear waste samples using radiochemical separation and liquid scintillation counting," *Analytica Chimica Acta,* vol. 535, nr. 1-2, p. 297–307, 2005.

[17] P. I. Tjahaja și P. Sukmabuana, „The Separation of Tritium Radionuclide from Environmental Samples by Distillation Technique," în *Distillation-Advances from Modeling to Applications*, 2012, p. 16.

[18] M. Kessler, „Liquid Scintillation Analysis," Science and Technology, PerkinElmer,, 2015.

[19] National Institut Of Standards and Technology, „Tests for Unusual Observations," 2012. [Interactiv]. Available: htps://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda3672.htm.

[20] K. Pearson, „Note on Regression and Inheritance in the Case of Two Parents," *Proceedings of the Royal Society of London,* vol. 58, pp. 240-242, 1895.

[21] A. Asuero, A. Sayago și . A. González, „The Correlation Coefficient: An Overview," *Critical Reviews in Analytical Chemistry,* vol. 36, nr. 1, pp. 41-59, 2006.

[22] T. Kim, . J. Park, J. Lee, J. Kim, J. Kim și S. Lim, „Statistical Methodologies for Scaling Factor Implementation: Part 1. Overview of Current Scaling Factor Method for Radioactive Waste Characterization," *JNFCWT,* vol. 18, nr. 4, pp. 517-536, Dec 2020.

[23] Z. Ali și S. Bhaskar, „Basic statistical tools in research and data analysis," *Indian Journal of Anaesthesia,* vol. 60, nr. 9, pp. 662-669, September 2016.

[24] S. Valeca, M. Preda și V. Malinovschi, Securitate Nucleară, Pitești: Universității din Pitești, 2006.

[25] C. E. Diaconescu, . S. D. Dulugeac, D. Negrea , I. Florea și D. Dupleac, „Preliminary Assessment Of The Radionuclides Inventory In Irradiated AlMg3 Alloy,” *U.P.B Scientific Bulletin, Series B,,* vol. 87, nr. 1, 2025.

[26] C. Gautier, E. Laporte, G. Lambrot, M. Giuliani, C. Colin, J. Bubendorf, M. Crozet și C. Mougel, „Accurate measurement of 55Fe in radioactive waste,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* vol. 326, pp. 591-601, 2020.

[27] X. Hou, „Radiochemical Analysis for Nuclear Waste Management in Decommissioning, NKS-B RadWaste project, NKS-222 ISBN 978-87-7893-292-1,” Denmark, 2010.

[28] X. Hou, „Radiochemical analysis of radionuclides difficult to measure for waste characterization in decommissioning of nuclear facilities, DOI: 10.1007/s10967-007-0708-x.,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* vol. 273, nr. 1, p. 43–48, 2007.

[29] Berghof, „Speedwave Xpert Microwave Digestion System User manual version 2.3”.

[30] T. Vidmar, „EFFTRAN - A Monte Carlo efficiency transfer code for gamma-ray spectrometry,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A,* vol. 550, nr. 3, pp. 603-608, 2005.