



RAPORT DE ACTIVITATE

Instalația de Interes Național Centru de Cercetare pentru Izotopi Stabili Ușori

1. Prezentare generală

IIN „Centrul de cercetare pentru izotopi stabili ușori” înglobează instalații tehnologice specifice separărilor izotopice și aparatură de înaltă tehnicitate necesară analizei și diagnozei izotopice, care sunt bunuri de utilitate publică. Echipamentele principale ale IIN sunt:

- Instalația de cercetare tehnologică și producere a ^{15}N prin schimb izotopic
- Instalația experimentală de separare a ^{13}C prin distilarea criogenică a monoxidului de carbon
- Instalația experimentală de separare a ^{13}C prin schimb chimic CO_2 – carbamat
- Stație de producere azot lichid, puritate 99%, 120 litri/24 ore;
- Spectrometru RMN Bruker Avance III, cu accesorii;
- Spectrometru IRMS Delta V Advantage, cu accesorii;

IIN asigură cercetarea și producerea unor izotopi stabili de mare importanță pentru domenii de cercetare și producție din energetica nucleară, biologie, medicină, mediu, chimie, biofizică și are colaborări naționale și internaționale importante. Centrul de cercetare pentru izotopi stabili ușori este accesibil tuturor utilizatorilor din afara INCDTIM care au interese legate de tehnologii de separare a izotopilor stabili, sinteze de compuși marcați izotopic, analize izotopice sau de diagnoză izotopică.

Instalația de Interes Național „Centrul de cercetare pentru izotopi stabili ușori” este înscrisă în portalul www.erris.gov.ro ca infrastructură de cercetare cu denumirea *Research Center for Light Stable Isotopes*.

2. Obiective strategice

Obiectivul strategic ale IIN „Centrul de cercetare pentru izotopi stabili ușori” sunt:

- Completarea echipei cu cercetători valoroși, dispuși să activeze într-un domeniu tehnologic de mare actualitate;
- Realizarea de proiecte de cercetare în domeniile de expertiză ale IIN;
- Dezvoltarea de parteneriate cu entități de cercetare – dezvoltare/economice românești și europene;
- Elaborarea unei tehnologii de mare productivitate pentru separarea izotopului ^{15}N , necesar producerii combustibilului nuclear de tip nitruș;
- Atragerea de fonduri și dezvoltarea tematicilor legate de separarea izotopilor ^{40}Ar , ^{18}O , ^{13}C ;

- Dotarea cu echipamente și realizarea unui sistem de recuperare a energiei pentru sistemele de separare criogenice;
- Realizarea de servicii de custom labelling – producerea de compuși chimici speciali, marcați izotopic;
- Transfer tehnologic și furnizarea de know – how pentru dezvoltări economice în domeniile de expertiză ale centrului;
- Furnizarea de servicii de analiză specifice pentru utilizatori din mediul economic și de cercetare.

3. Infrastructura

Centrul dispune de baza materială specifică cercetărilor în domeniul izotopilor stabili concretizată prin: instalații pilot experimentale, aparatură pentru analize fizico-chimice (MS și RMN).

Instalațiile din cadrul Centrului au un grad de complexitate ridicat și necesită specialiști cu experiență în domeniile separărilor de izotopi, criogeniei, tehnicii vidului, a metodologiilor analitice, fizicii, chimiei, electronicii, automatizărilor și software.

Centrul de cercetare pentru izotopi stabili ușori include:

a) *Instalații de cercetare și producere a unor izotopi stabili:*

- *Instalația de cercetare tehnologică și producere a ^{15}N prin schimb izotopic* între acid azotic și oxizi de azot (Figura 1a) constă din trei unități, așezate în paralel, fiecare fiind formată din câte o coloană primară și una finală, cascadeate pe verticală. Fiecare dintre cele trei unități este capabilă să producă acid azotic de concentrație izotopică de peste 99% at. ^{15}N . Hala experimentală care cuprinde unitățile instalațiilor de producere a ^{15}N are înălțimea de 15 m și permite montarea și a altor instalații experimentale sau piloți productivi.

- *Instalația experimentală de separare a ^{13}C prin distilarea criogenică a monoxidului de carbon* (Figura 1b) are o înălțime totală de 8,5 m și are o coloană de separare din oțel inoxidabil cu diametrul de 16 mm și înălțimea de 7 m și conține umplutură de tip Helipack. Instalația este construită integral în INCDTIM și permite montarea coloanelor cu diametre de până la 35 mm sau a unei cascade de două coloane amplasate pe verticală. Instalația experimentală este deservită de o instalație de producere a azotului lichid, agentul de răcire utilizat în acest proces.

- *Instalația experimentală de separare a ^{13}C prin schimb chimic CO_2 – carbamat* (Figura 1c) are o înălțime totală de 7,8 m, are o coloană de separare din oțel inoxidabil cu diametrul interior de 26 mm și înălțimea de 4,70 m și conține umplutură de tip helipack. Instalația este construită integral în INCDTIM și permite montarea coloanelor cu diametre de până la 40 mm. Instalația experimentală este deservită de o stație de condiționare a apei, concepută și construită în INCDTIM. Instalația este monitorizată permanent prin senzori de temperatură, presiune, debite și datele sunt stocate prin intermediul unui datalogger într-un PC.

b) *Aparatură de analiză și diagnoză izotopică:*

- *Spectrometrul IRMS Delta V Advantage:* Domeniul de masă 1-70 uam; Rezoluție: 95 la 10%; Sensibilitate: 1500 molecule CO_2 pe colectorul de la masa 44; - Liniaritate: 0.02‰/nA; - Precizie internă (pentru C – 0.006; pentru O – 0.012; pentru N – 0.01; pentru H – 0.25). Spectrometrul de masă pentru determinări de rapoarte izotopice – Delta V Advantage este echipat cu:

- Sistemul Dual Inlet ce permite măsurarea rapoartelor izotopice cu o precizie foarte mare;

- Echipamentul auxiliar Gas Bench II -Thermo Finnigan pentru analiza on-line cu spectrometrul de masă (CF-IRMS) a ^{18}O , ^{13}C , ^2H ;
 - Analizor elemental - Echipament pentru analiza on-line cu spectrometrul de masă (CF-IRMS) a ^{18}O , ^{13}C , ^{14}N , ^2H , produs de firma Thermo Finnigan.
- Spectrometrul RMN Bruker AVANCE III 500 MHz este singurul din țară dotat cu un cap de probă pentru măsurarea deuteriului (^2H) la abundență naturală. Pe acest spectrometru se realizează în mod curent analize structurale ale unor compuși moleculari marcați cu ^2H , ^{13}C și ^{15}N .

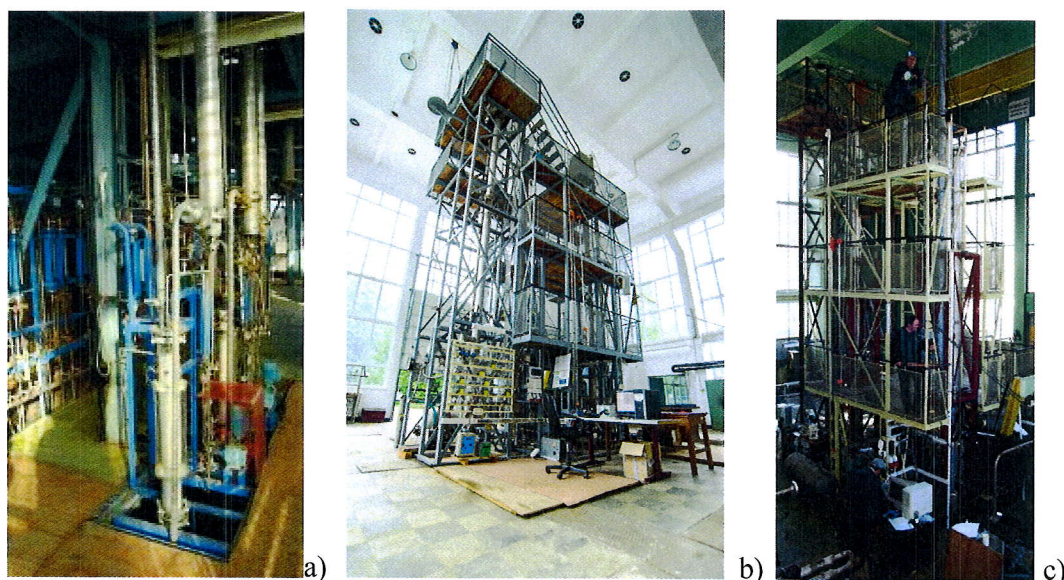


Figura 1. Instalațiile de cercetare și producere a izotopilor ^{15}N și ^{13}C :

- a) parte din instalația de producere a ^{15}N ; b) Instalația de separare a ^{13}C prin distilarea criogenică;
c) Instalația experimentală de separare a ^{13}C prin schimb chimic CO_2 – carbamat

Principalele echipamentele ale Centrului de cercetare pentru izotopi stabili ușori din INCDTIM sunt:

- instalație de cercetare tehnologică și producere a ^{15}N – 3 buc, produse în INCDTIM;
- instalație experimentală de separare a ^{13}C prin distilarea criogenică a monoxidului de carbon, produsă în INCDTIM;
- instalație experimentală de separare a ^{13}C prin schimb chimic CO_2 – carbamat, produsă în INCDTIM;
- stație de producere azot lichid, 120 litri/ 24 ore N_2 lichid, puritate 99%;
- gaz cromatograf Shimadzu 2010, cu detector de ionizare în heliu;
- Spectrometru RMN Bruker AVANCE III 500 MHz cu accesorii;
- Spectrometrul IRMS Delta V Advantage cu accesorii.

4. Exploatare

Funcționarea IIN Centrului de cercetare pentru izotopi stabili ușori este asigurată de personal specializat din cadrul INCDTIM (9 persoane cu studii superioare și 8 cu studii medii) și implică:

- Producerea izotopului ^{15}N ;

- Activități de întreținere și reparații ale instalației de producere a ^{15}N ;
- Experimente de separare a izotopilor carbonului;
- Producere de azot lichid, întreținerea și reparația instalației de producere;
- Activități de analize izotopice pe Spectrometrul IRMS Delta V Advantage;
- Activități de pregătire a probelor pentru analize izotopice pentru Spectrometrul IRMS Delta V Advantage;
- Activități specifice de analize izotopice pe spectrometrul RMN Bruker Avance III;
- Activități de pregătire de probe pentru analize izotopice pe spectrometrul RMN.

Cheltuielile anuale de exploatare a IIN Centrului de cercetare pentru izotopi stabili ușori se cifrează la suma de 1.166.667 lei (pentru anul 2015), defalcate astfel:

- *Cheltuieli cu personalul*: 370.710 lei;
- *Cheltuieli cu materiile prime și materialele*: 396.330,19 lei cuprinzând:
 - Costuri cu materiile prime: 107.185,22 lei;
 - Costuri cu materialele: 182.184,14 lei;
 - Costuri cu obiectele de inventar: 47.551,26 lei;
 - Costuri cu energia, apa, gaz: 59.409,57 lei
- *Cheltuieli cu serviciile prestate de terți*: 11.236,57 lei
- Cheltuieli cu regia : 388.390,24

5. Rezultate

Producerea izotopului ^{15}N : în perioada de 24.03.2015-27.05.2015, a fost pusă în funcțiune Instalația 1 de producere a izotopului ^{15}N . Această perioadă de funcționare a deservit mai multor scopuri: producția de acid azotic îmbogățit în izotopul ^{15}N , testarea diferitelor sisteme pentru îmbunătățirea procesului tehnologic, pregătirea/instruirea personalului tânăr pentru operarea instalației de separare. Înainte de pornirea instalației coloanele de separare au fost demontate, fiind spălate și uscate tronsoanele și umplutura acestora. Pentru asigurarea funcționării optime a instalației de separare, a fost testat și remediată etanșeitatea întregii instalații și a fost adusă în stare de funcționare fiecare subunitate, care deservește alimentarea instalației cu materii prime sau evacuarea produsului și a subprodusilor obținuți. Înainte de operațiunea de pornire s-a efectuat instruirea și pregătirea personalului nou.

Instalația 1 de producere a izotopului ^{15}N a fost pornită în data de 24.03.2015, în data de 09.04.2015 fiind atinsă concentrația de 99,19 % at. ^{15}N la baza coloanei finale, după care s-a pornit extracția produsului. Debitul optim, cu care s-a extras produsul, în 35 de zile (72,9 %) din totalul de 48 de zile de extracție, a fost de 1mL de H^{15}NO_3 /oră. Evoluția concentrației de ^{15}N la baza coloanelor de separare este prezentată în Figura 2 și 3. Funcționarea instalația a fost urmărită cu două spectrometre de masă: spectrometrul Atlas, cu care s-au executat măsurătorile de referință și spectrometrul Isoprime 100, dedicat special pentru analize de rutină pentru determinarea rapoartelor izotopice.

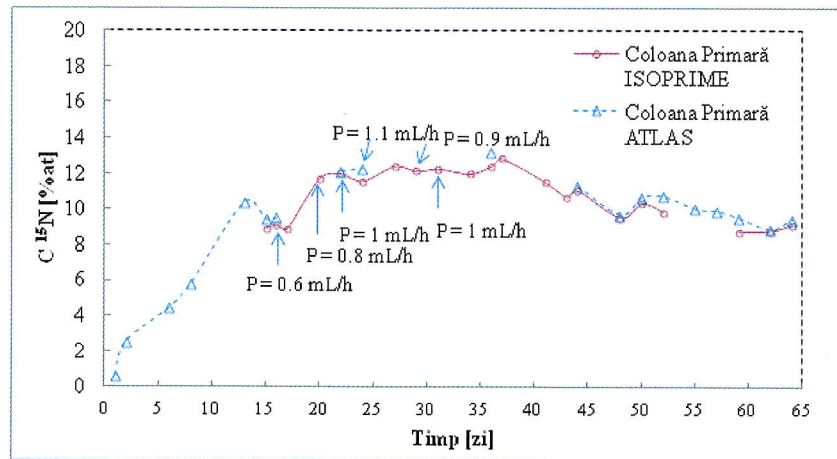


Figura 2. Evoluția concentrației de ^{15}N la baza coloanei primare a instalației 1.

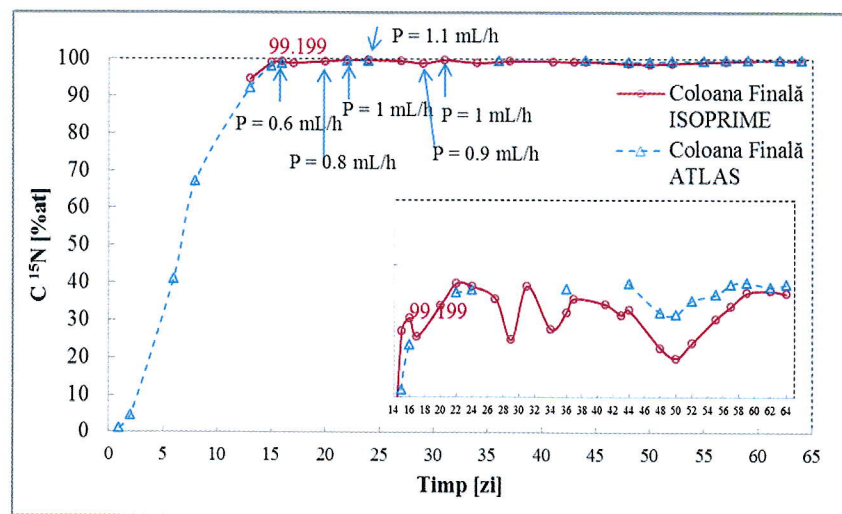


Figura 3. Evoluția concentrației de ^{15}N la baza coloanei finale a instalației 1.

Cantitatea de H^{15}NO_3 10M obținută în perioada 09.04.2015 - 27.05.2015 (48 zile) cu puritate izotopică de peste 99 % at. ^{15}N a fost de 1106 ml.

În timpul funcționării au fost semnalate câteva deficiențe (panourile radiante pentru încălzirea SO_2 lichid prezintă fiabilitate scăzută, sistemul de evacuare a acidului sulfuric 65% necesită îmbunătățiri) care au fost remediate în a doua perioadă de funcționare a instalației de producere a ^{15}N .

Cea de a doua perioadă de funcționare a instalației de producere a izotopului ^{15}N a fost 23.02.2016 - 18.05.2016. Extracția de produs (H^{15}NO_3) a început după cca. 14 zile de la pornirea instalației, când concentrația ^{15}N în acidul azotic a depășit 99 % at., dar a apărut o problemă tehnică și a fost necesară repornirea instalației și readucerea în regim de producție. Cantitatea de H^{15}NO_3 10M obținută în perioada 21.03.2016 - 18.05.2016 (59 zile) cu puritate izotopică de peste 99 % at. ^{15}N a fost de 1250,6 ml.

În decembrie 2015 a fost produsă o cantitate de cca. 33.3 g ^{15}N sub formă de azot molecular, la o concentrație de 99 % at., care a fost livrată Institutului de Cercetări pentru Reactori Nucleari din Stockholm, Suedia cu care INCDTIM colaborează în cadrul proiectului FP7 ASGARD.

S-au efectuat experimente de separare a izotopului ^{13}C prin distilarea criogenică a monoxidului de carbon pe cascada de separare. Experimentele au fost demarate spre finalul funcționării instalației de

producere a izotopului ^{15}N din 2016, cascada de separare a ^{13}C fiind deservită de același personal, fiind în derulare și în prezent. În 15.06.2016 concentrația ^{13}C a atins valoarea de cca. 40 % at., iar a oxigenului ^{18}O de cca. 4 % at. (concentrația izotopică naturală a celor doi izotopi fiind 1,1 % at. pentru ^{13}C și 0,204 % at. pentru ^{18}O).

Pe tot parcursul funcționării instalației de producere a izotopului ^{15}N au fost și activități de pregătire a probelor pentru analize izotopice pe spectrometrele deținute în cadrul IIN Centrul de cercetare pentru izotopi stabili ușori.

De asemenea, în vederea extinderii serviciilor oferite de acest centru, se pune accentul pe implementarea de metode analitice precise, cu cost acceptabil pentru stabilirea trasabilității alimentelor, stabilirea de metode de analiză izotopică pentru amprentarea izotopică a produselor autohtone naturale, realizarea de analize pentru beneficiari provenind din sectoarele de alimentație și a producătorilor de sucuri și bauturi, susținerea produselor autohtone prin amprentarea izotopică a acestora și eliminarea din competiție a falsurilor și a produselor contrafăcute.

O parte din rezultatele obținute au fost diseminate prin publicarea de lucrări în reviste naționale și internaționale:

1. Ancuța Balla, Damian Axente, Cristina Marcu, "Sizing of a catalytic reactor for sulfuric acid reduction to sulfur dioxide based on the activation parameters of $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2$ reaction", Rev. Chim. Bucharest, 66(4), 556-561 (2015)
2. Cristina Marcu, Damian Axente, Ancuța Balla, "Kinetic and thermodynamic studies of U(VI) adsorption using Dowex-Marathon resin", J. Radioanal. Nucl. Chem., 305(2), 623-630 (2015)
3. Cristina Marcu, Damian Axente, Ancuța Balla, "Study of Fe(III) adsorption onto Dowex-Marathon resin, as a rate determining step of the U(IV) oxidation in ^{235}U enrichment column", J. Radioanal. Nucl. Chem. – in press
4. A. Dehelean, D. A. Magdas, R. Puscas, I. Lung, M. Stan, QUALITY ASSESSMENT OF SOME COMMERCIAL ROMANIAN JUICES, ROMANIAN REPORTS IN PHYSICS (FI: 1.517) – in press
5. Z. Balasz, D. Ristoiu, D.A. Magdas, G. Cristea, A. Dehelean, C. Voica, R. Puscas, A. Pirnau, I. Feher, R. Stelian, M. Vadan, Determination of Isotopic Ratios and Metal Concentrations in *Nicotiana tabacum* (Tobacco), Analytical Letters, 2016, VOL. 49, NO. 3, 364–377 (FI: 1.031)
6. Cezara Voica, Dana-Alina Magdas, Ioana Feher, Metal Content and Stable Isotope Determination in Some Commercial Beers from Romanian Markets, Journal of Chemistry, Volume 2015 (2015), Article ID 192032 (FI: 0.772)
7. Smaranda Oniga, Mihaela Duma, Ovidiu Oniga, Brîndușa Tiperciuc, Adrian Pîrnău, Catalin Araniciu, Mariana Palage, Synthesis of some new 4-methyl-2(4-pyridyl)-thiazole-5-yl-azoles as potential antimicrobial agents, FARMACIA, Vol. 63, Nr. 2, 171-178, 2015 (FI: 1.005)
8. Tibor Rozsa, Mihaela Duma, Laurian Vlase, Ioana Ionuț, Adrian Pîrnău, Brîndușa Tiperciuc, Ovidiu Oniga, Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Some New 4,5'-Bisthiazoles J. Heterocyclic Chem., 52, 999-1006, 2015 (IF: 0.787)
10. Mihaela Mic, Adrian Pîrnău, Silvia Neamtu, Mariana Palage, Mircea Bogdan, Molecular interaction of β -CD with 3-carboxy-1-[(2-phenyl-1,3-thiazol-4-yl) methyl]pyridin-1-ium iodide analyzed by isothermal titration calorimetry and NMR spectroscopy, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 83, 257–265, 2015 (FI: 1.488)

11. Cristina Ioana Stoica, Ioana Ionuț, Adrian Pîrnău, Carmen Pop, Ancuța Rotar, Laurian Vlase, Smaranda Oniga, Ovidiu Oniga, Synthesis, lipophilicity and antimicrobial activity evaluation of some new thiazolyloxadiazolines, Clujul Medical, Vol. 88, nr.4, 421-429, 2015
12. Cristina Mariana Nastasă, Mihaela Duma, Adrian Pîrnău, Laurian Vlase, Brîndușa Tiperciuc, Ovidiu Oniga, Development of new 5-(chromene-3-yl) methylene-2,4-thiazolidinediones as antimicrobial agents, Clujul Medical, (accepted in 2015)
13. I.B. Cozar, A. Pirnau, L. Szabo, N. Vedeanu, C. Nastasa, Spectroscopic and computational investigation of a thiazolidine-2, 4-dione compound, Romanian Reports in Physics, (accepted in 2015) (IF: 1.517)
14. Z. Balazs, D. Ristoiu, D. A. Magdas, G. Cristea, A. Dehelean, C. Voica, R. Puscas, A. Pirnau, I. Feher, S. Radu, M. Vadan, Determination of Isotopic Ratios and Metal Concentrations in Nicotiana tabacum (Tobacco), Analytical Letters, (accepted in 2015) (IF: 1.031)

6. Perspective

Pe plan mondial există o mare nevoie de compuși marcați cu izotopi stabili, utilizați ca trasori naturali ce pot fi înglobați în cele mai diverse molecule și utilizați în numeroase aplicații. IIN Centrul de izotopi stabili ușori al INCDTIM este singura instalație funcțională de cercetare și producere a unor izotopi stabili din Uniunea Europeană. Solicitățile de colaborare adresate centrului vin din domenii diverse: cercetări de producere a unor noi combustibili nucleari, cercetări spațiale – detectarea de radiații cosmice, marcarea unor molecule organice, crearea de senzori specifici. Interesul exprimat se concretizează în solicitarea de realizare de cercetări cu scopul transferului tehnologic și construirea unor capacități mari de producere a izotopilor stabili ușori ^{15}N , ^{13}C , ^{40}Ar , ^{18}O .

În România există tradiție în cercetarea și utilizarea izotopilor stabili și a substanțelor marcate, precum și a metodelor de analiză și diagnosticare izotopică. Colaboratorii tradiționali ai Centrului sunt: Institutul Cantacuzino București, Universitatea de Medicină și Farmacie Cluj, Stațiunea de Cercetări Agricole Fundulea, Universitățile de Agronomie din Cluj și București, unități ale Ministerului Agriculturii, precum și colective din alte institute de cercetare.

La nivel regional colaboratorii Centrului sunt Universitățile și Institutele de cercetare, care dezvoltă tematici legate de utilizarea izotopilor stabili.

Cercetările și dezvoltările tehnologice care se desfășoară în prezent sau sunt planificate pentru viitor sunt compatibile cu necesitățile și tendințele din cercetarea europeană. Produsele materiale, științifice și de know-how care sunt rezultatul activității Centrului de izotopi stabili ușori se integrează în ariile tematice ale Programului PC 7: 2 Alimentație, Agricultură și Biotehnologii și 4.4 Tehnologii integrate pentru aplicații industriale urmărind integrarea cunoștințelor și tehnologiilor noi, nanomaterialelor și proceselor de producție în aplicații sectoriale și intersectoriale, dar, prin produsele finale vizate – izotopii stabili, el se adresează în egală măsură și ariei tematice 4.2 Materiale. Tematica abordată permite încadrarea viitoare a centrului de izotopi în platforma europeană Chimie Durabilă prin cercetările legate de producerea și ultrapurificarea materiilor prime necesare și prin utilizările pe care le au izotopii în studiul fenomenelor chimice, iar prin compușii marcați pe care Centrul îi poate oferi cercetătorilor se adresează și altor arii tematice ale platformelor europene: Plante pentru viitor, Alimente pentru viață, etc. În egală măsură, Centrul este colaborator pentru cercetarea generației IV de reactoare nucleare, în cadrul

EURATOM. IIN este, de asemenea un furnizor decompuși marcați cu izotopi stabili pentru Agenția Internațională pentru Energie Atomică de la Viena.

Reprezentant legal

Director General

Dr. Ing. Adrian Bot



Întocmit responsabil IIN

Ing. Mihai Gligan