

На правах рукописи

Рахимов Алимардон Восибович

**РАДИОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО
СЕЛЕНА-82 С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ И
АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НИЗКОФОНОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Специальность 02.00.14 – Радиохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2021

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем имени В.П. Джелепова
Объединённого института ядерных исследований

Научный руководитель **Философов Дмитрий Владимирович**
кандидат химических наук, начальник
сектора,

Официальные оппоненты:

Ведущая организация

Защита диссертации состоится2021 г в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 002.109.01 по аналитической химии и радиохимии при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина, д.19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН по адресу 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19 и на сайте института в разделе диссертации:

Полный текст диссертации размещен в объявлении о защите на сайте ВАК РФ <http://vak.ed.gov.ru/>

Автореферат диссертации разослан « ___ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.109.01,
кандидат химических наук

Захарченко
Елена Александровна

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Настоящая работа посвящена получению и анализу веществ с ультрамалым содержанием радиоактивных примесей с целью понижения фона при проведении фундаментальных исследований. В последнее время одним из важных направлений физики является поиск редких процессов, таких, как поиск частиц темной материи, изучение двойного бета-распада ($2\nu 2\beta$), регистрация нейтрино и определение его характеристик (масса и природа). После открытия нейтринных осцилляций, подтвердивших ненулевую массу нейтрино, поиск безнейтринной моды двойного бета-распада ($0\nu 2\beta$) приобрел особую актуальность, поскольку позволяет экспериментально определить природу нейтрино (майорановская или дираковская). Если $0\nu 2\beta$ мода распада возможна, то нейтрино майорановская частица. Поиск $0\nu 2\beta$ моды распада позволяет экспериментально оценить границы «Стандартной модели», которая является основополагающей в современной физике и объясняет поведение большинства элементарных частиц.

Относительно большая энергия радиоактивного распада ^{82}Se ($E_{2\beta} = 2995$ кэВ) делает его одним из лучших кандидатов для поиска безнейтринной моды. Дополнительная информация о данном изотопе дается на рис. 1.

^{80}Kr 2,286 σ 4,6+7		^{81}Kr 13,1 сек. $2,3 \times 10^5$ лет ϵ ν	^{82}Kr 11,593 σ 14+7	^{83}Kr 1,83 ч. σ 183	^{84}Kr 56,987 σ 0,09+0,02			
^{79}Br 4,9 сек. σ 2,5+8,3		^{80}Br 50,69 4,42 ч. 17,6 мин. e^- β^- ϵ β^+ ν	^{81}Br 49,31 σ 2,4+0,24	^{82}Br 6,1 мин. 35,34 ч. e^- β^- ν β^- ν	^{83}Br 2,40 ч. β^- ν			
^{74}Se 0,89 σ 50	^{75}Se 119,64 д. ν σ 330	^{76}Se 9,37 σ 22+63	^{77}Se 17,5 сек. 7,63 σ 42	^{78}Se 23,77 σ 0,38+0,05	^{79}Se 3,9 мин. 4,8 $\times 10^3$ лет e^- β^- по ν	^{80}Se 49,61 σ 0,05+0,54	^{81}Se 57,3 мин. 18 мин. e^- β^- ν β^- ν	^{82}Se 8,73 $9,4 \times 10^{19}$ лет $2\beta^-$ σ 0,039+0,0052

Рисунок 1. Область размещения ^{82}Se в таблице изотопов.

В одном из передовых экспериментов по изучению двойного бета-распада SuperNEMO-Демонстратор [1] в качестве объектов исследования используются

тонкие фольги из обогащенного селена (^{82}Se). Поскольку сигналы в детекторе от распадов радиоактивных примесей в фольгах-источниках являются одним из существенных фонов установки SuperNEMO [2], для успеха данного эксперимента необходима очистка килограммовых количеств высокообогащенного селена от радиоактивных примесей калия (^{40}K), радия (^{226}Ra), актиния (^{227}Ac), тория (^{232}Th) и урана (^{238}U). Это предполагает развитие новых и уникальных методов очистки с выходом на уровень содержания радиоактивных примесей порядка мкБк/кг, а также развитие методов анализа загрязнённости образцов радионуклидами на подобном уровне.

В экспериментах по поиску темной материи наиболее критичным является нейтронный фон, возникающий в процессах деления и в реакциях с альфа-частицами. В частности, для создания нейтронной защиты эксперимента EDELWEISS [3] – необходим тщательный отбор материалов с низким уровнем радиоактивных примесей. Это также предполагает отработку и развитие аналитических методов их определения в полиэтилене.

Цели диссертационной работы:

- Разработать методики очистки и кондиционирования килограммовых количеств селена с минимальными потерями вещества для поиска безнейтринной моды двойного бета-распада ^{82}Se в низкофоновом эксперименте SuperNEMO.
- Получить высокодисперсную форму элементного ^{82}Se , подходящую для приготовления тонких фольг с минимальным содержанием радиоактивных примесей ^{40}K , ^{226}Ra , ^{227}Ac , ^{232}Th и ^{238}U и оценить их содержание.
- Отработать методики определения ультрамалых концентраций K, Th и U в химических реактивах, посуде, а также в конструкционных полимерных материалах, в том числе в полиэтилене нейтронной защиты установки эксперимента EDELWEISS.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать методики получения радиоактивных индикаторов ^{223}Ra , ^{225}Ac и ^{230}U из ториевой мишени, облученной протонами с энергией порядка 300 МэВ.
2. Используя метод радиоактивных индикаторов определить коэффициенты распределения Th, U, Ra, Ac, Co, Cs, Y, Ce, Pm, Tm, Yb, Lu на катионите Dowex

50W×8 в растворах селенистой кислоты.

3. Произвести анализ (инструментальный нейтронно-активационный анализ – ИНАА, атомно-эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – ИСП-АЭС/МС) химических реактивов и полимерных материалов используемой химической посуды, хроматографической колонки, а также полиэтилена нейтронной защиты низкофоновой установки EDELWEISS на содержание тория и урана.

4. Разработать методику катионообменной хроматографической очистки селена с вымыванием примесей реверсным методом. Отработать методики кондиционирования (восстановление, центрифугирование, декантация, промывка, гомогенизация и сушка) селена, восстановление провести с помощью диоксида серы. Получить высокодисперсную элементную форму селена.

5. На основании разработанных методик произвести тестовые очистку и кондиционирование природного селена. Затем произвести очистку и кондиционирование обогащенного селена (^{82}Se) в килограммовых количествах.

6. Провести радиоаналитические исследования образцов природного селена с помощью ИСП-АЭС/МС, на детекторе из сверхчистого германия (High-Purity Germanium-HPGe) [4]) и на ViPo-3 спектрометре (спектрометр для измерения бета-альфа совпадений при радиоактивном распаде примесей $^{214/212}\text{Bi}$ и $^{214/212}\text{Po}$ в тонких фольгах [5]). Провести радиоаналитические исследования образцов ^{82}Se с помощью ИСП-АЭС/МС и на ViPo-3 спектрометре.

Научная новизна работы.

1. Разработана методика катионообменной хроматографии для очистки макроколичеств селена с вымыванием примесей реверсным методом. Измерения на ViPo-3 спектрометре фольг с полученным селеном показали уникальную чистоту по ^{232}Th и ^{226}Ra , которая ранее для высокодисперсного элементного селена не была достигнута.

2. Впервые предложена методика и осуществлена последовательность методов очистки и кондиционирования высокодисперсного ^{82}Se с низким содержанием радиоактивных примесей: хроматография, восстановление с помощью SO_2 , центрифугирование, промывка, гомогенизация, вакуумная сушка.

3. Разработана оригинальная методика отделения облученного протонами тория от всех наработанных радионуклидов с помощью анионообменной хроматографии с последующим их разделением на катионообменной колонке.

4. Впервые определены коэффициенты распределения Th, U, Ra, Ac, Cs, Co, Y, Ce, Pm, Tm, Yb, Lu на катионообменной смоле Dowex 50W×8 (200 – 400 меш) в растворах селенистой кислоты.

Практическая значимость работы.

1. Разработанная методика хроматографической очистки макроколичества селена с вымыванием примесей реверсным методом позволяет получить продукт, удовлетворяющий требованиям низкофоновых экспериментов. Она подходит для эффективной очистки широкого круга других низкофоновых материалов.

2. Приготовленные фольги-источники из очищенного и кондиционированного нами 2,5 кг ^{82}Se установлены в SuperNEMO-Демонстратор для изучения $2\nu 2\beta$ -распада и поиска $0\nu 2\beta$ -распада.

3. Полученные результаты по содержанию ^{232}Th и ^{238}U ($10^2 - 10^3$ мкБк/кг) в образцах полиэтилена позволили улучшить модель фона установки EDELWEISS-3.

4. Полученные радионуклиды ^{59}Fe , ^{85}Sr , ^{88}Zr , ^{95}Nb , ^{109}Cd , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{113}Sn , $^{114\text{m}}\text{In}$, $^{121\text{m}}\text{Te}$, ^{124}Sb , ^{133}Ba , ^{207}Bi , ^{225}Ac из ториевой мишени использованы в качестве радиоактивных индикаторов для других химических исследований.

Достоверность полученных результатов обеспечивается их воспроизводимостью как в случае обогащенного, так и природного селена. Для обработки результатов применяли стандартные подходы и методы.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев - 2012» (Санкт - Петербург, 2012); объединённой конференции: VI Евразийская конференция «Ядерная наука и ее применение» и VIII Международная конференция «Современные проблемы ядерной физики и ядерные технологии»; (Самарканд, 2012); IX международной конференции «Ядерная и радиационная физика (г. Алматы, 2013)»; VIII

Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015» (г. Железногорск, 2015); V ежегодной конференции молодых ученых и специалистов «Алушта-2016» (г. Алушта, 2016); VII Российской молодежной школе по радиохимии и ядерным технологиям (г. Озерск, 2016); 47 - программно-консультативном комитете (ПКК ОИЯИ) по ядерной физике (г. Дубна, 2017).

По теме диссертационной работы опубликовано 10 научных работ: 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 2 препринта ОИЯИ и 4 тезисов докладов в сборниках научных трудов конференций.

Личный вклад автора состоит в: поиске и анализе литературы по тематике исследований; создании и оснащении оборудованием чистой комнаты; разработке, а также реализации методик очистки и кондиционирования селена; участии в работах по получению радионуклидов из ториевой мишени, а также по определению коэффициентов распределения радионуклидов на катионите в растворах селенистой кислоты; проведении радиоаналитических исследований образцов селена, химических реактивов, полимерных материалов; подготовке публикаций по выполненной работе.

Аналитические исследования образцов химических реактивов, полимерных материалов и селена выполнены совместно с сотрудниками ИЯФ АНРУз (г. Ташкент) и ИПТМ РАН (г. Москва). Приготовление фольг из очищенного и кондиционированного селена, спектрометрические исследования образцов на низкофоновых HPGe-детекторах и на ViPo-3 спектрометре выполнены совместно с сотрудниками ряда лабораторий участников коллаборации SuperNEMO.

Структура и объем диссертационной работы: диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы. Полный объем диссертации составляет 132 страницы, включая 33 таблиц и 38 рисунков. Список литературы содержит 190 наименования.

Краткое содержание работы

Во **введении** отражены актуальность исследований, их научная новизна и практическая значимость, сформулирована цель работы и очерчен круг задач, которые необходимо было решить для достижения поставленных целей.

В **первой главе** представлен литературный обзор источников фона в низкофоновых экспериментах, дан краткий обзор экспериментов NEMO-3/SuperNEMO и EDELWEISS. Обсужден метод радиоактивных индикаторов, основные моменты для разработки методики очистки селена, а также методики выделения радионуклидов из макроколичеств тория облученного протонами. Сделан краткий обзор по физико-химическим свойствам селена и его соединений. Рассмотрены работы по методам получения и анализа селена, используемого в различных областях науки и техники, в том числе для низкофоновых исследований.

В результате измерения фольг из ^{82}Se в эксперименте NEMO-3 (Табл. 1) был уточнен период полураспада ^{82}Se по моде $2\nu 2\beta$, он составил $T_{1/2} = [(9,38 \pm 0,17 \text{ (стат.)} \pm 0,58 \text{ (сист.)}] \times 10^{19}$ лет, отсюда идеальная удельная активность ^{82}Se составляет 1,72 мБк/кг. Учитывая ключевые характеристики, заявленные в проекте SuperNEMO по содержаниям ^{208}Tl (< 2 мБк/кг) и ^{214}Bi (< 10 мБк/кг), требуется радионуклидная чистота ^{82}Se на уровне 90 - 99%. Такой уровень концентраций радиоактивных примесей (мБк/кг) является ультрамалым.

Таблица 1. Удельные активности (мБк/кг) примесей радионуклидов в фольгах селена, измеренные в NEMO-3.

Образец фольги	Содержание радионуклидов (мБк/кг)			
	^{40}K	^{208}Tl	^{214}Bi	$^{234\text{m}}\text{Pa}$
Обогащённый селен (^{82}Se)	$58,7 \pm 0,1$	$0,39 \pm 0,01$	$1,50 \pm 0,04$	$17,3 \pm 0,1$

Во **второй главе** описаны методики получения радионуклидов из ториевой мишени, а также исследование сорбции ряда элементов на катионообменной смоле в растворах селенистой кислоты.

Первый раздел посвящен получению ^{223}Ra , ^{225}Ac и ^{230}U из ториевой мишени, облученной протонами с энергией 300 МэВ.

Методика основывалась на отделении макроколичеств тория практически от всех элементов на анионитной колонке (диаметр - 15 мм, AG-1 \times 8, 100 – 200 меш, объем смолы 40 мл) с элюированием радионуклидов растворами азотной кислоты (1-стадия). Затем проводили разделение (2-стадия) широкого круга элементов на

катионитной колонке (длина - 230 мм, диаметр - 7мм, AG-50×8, минус 400 меш) в растворах азотной кислоты (Рис. 2). В результате этих исследований получены радионуклиды ^{223}Ra , ^{225}Ac и ^{230}U , которые использовались в качестве радиоактивных индикаторов при разработке методики очистки селена. Также выделен ряд востребованных радионуклидов ^{59}Fe , ^{85}Sr , ^{88}Zr , ^{95}Nb , ^{109}Cd , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{113}Sn , $^{114\text{m}}\text{In}$, $^{121\text{m}}\text{Te}$, ^{124}Sb , ^{133}Ba , ^{207}Bi и др.

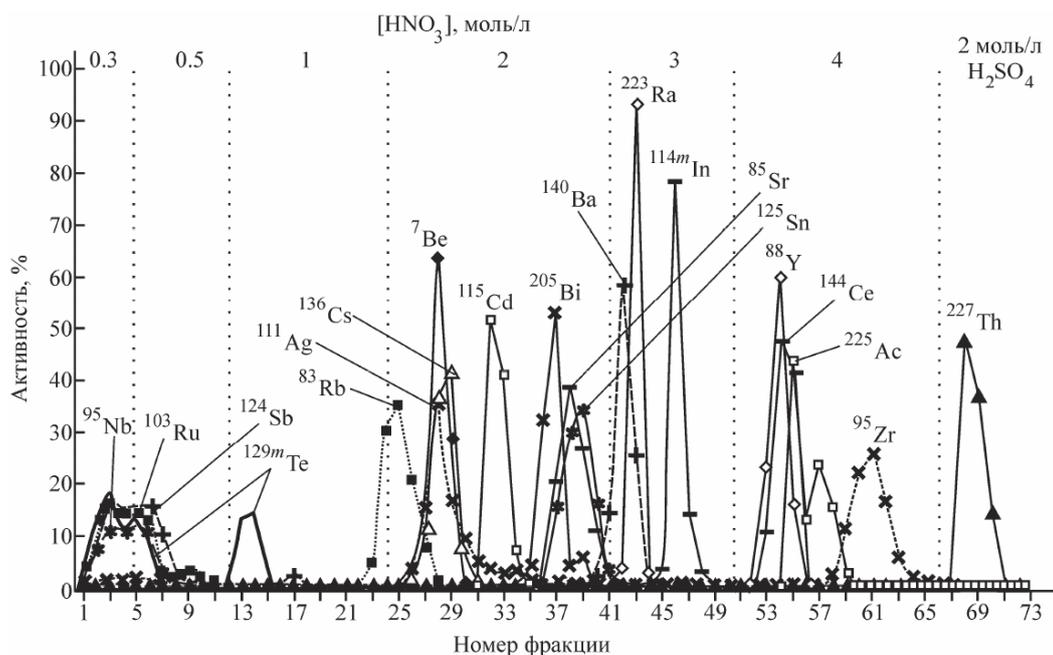


Рисунок 2. Хроматограмма разделения радионуклидов на катионитной колонке (длина - 230 мм, диаметр - 7 мм, AG-50×8, минус 400 меш). Объем фракции 4 мл.

Получение ^{230}U базируется на разработанной методике его выделения из препарата ^{230}Ra , основанной на разделении в азотнокислой среде на анионите. ^{230}Ra после стадии отделения от макроколичеств тория дочищали на катионите в смеси соляной и плавиковых кислот.

Во *втором разделе* описывается экспериментальное определение коэффициентов распределения (K_D) ^{60}Co , ^{137}Cs (химический аналог калия), ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{234}Th , ^{230}U (Рис. 3), а также ^{88}Y , ^{139}Ce , ^{143}Pm , ^{167}Tm , ^{169}Yb и ^{173}Lu на катионообменной смоле Dowex 50W×8 в растворах селенистой кислоты.

Для определения коэффициентов распределения использовали статический метод с помощью радиоактивных индикаторов. Радионуклиды ^{88}Y , ^{139}Ce , ^{143}Pm , ^{167}Tm , ^{169}Yb , ^{173}Lu получали из танталовой мишеней, облученной протонами с энергией 660 МэВ. ^{60}Co и ^{137}Cs имели коммерческое происхождение. ^{234}Th был

получен из естественного урана (^{238}U). Из рисунка 3 видно, что максимальный коэффициент распределения урана относительно невелик ($K_D = 130$ при 0,5 моль/л H_2SeO_3), но достаточен для отделения от селена. Значения коэффициентов распределения Y, Ce, Pm, Tm, Yb и Lu превышают 10^4 . С точки зрения аналитической химии система катионит – раствор селенистая кислота оказалась очень селективна для выделения тория и урана.

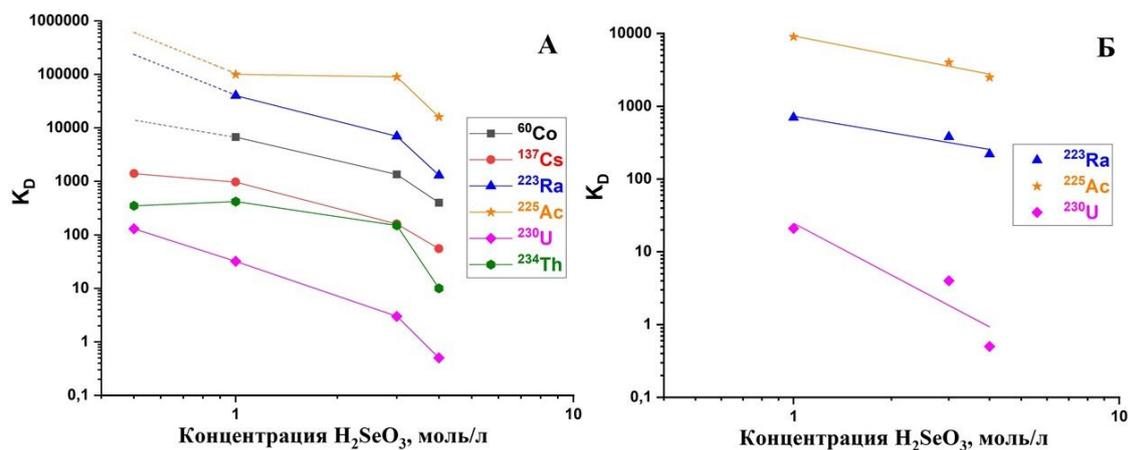


Рисунок 3. Коэффициенты распределения (K_D) ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{230}U и ^{234}Th на катионообменной смоле Dowex 50Wx8 (200 – 400 меш) при различных концентрациях селенистой кислоты в растворах. При этом помимо селенистой кислоты в случае ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{230}U и ^{234}Th в растворе присутствовала 0,01 моль/л азотная кислота (рисунок А). На рисунке Б - в растворе присутствовала 0,5 моль/л азотная кислота.

Оценивается механизм взаимодействия с селенистой кислотой по тангенсу угла наклона зависимостей $\lg K_D$ от логарифма концентрации селенистой кислоты (Табл. 2), для сравнения приводятся тангенсы угла наклона для зависимостей $\lg K_D - \lg C(\text{HNO}_3)$. Коэффициенты распределения ионов в азотной кислоте взяты из работы [6]. Исходя из большого тангенса угла наклона для цезия, а также из сильного влияния селенистой кислоты на сорбцию Ra, Ac, и, особенно, U и в присутствии 0,5 моль/л HNO_3 можно сделать вывод, что нейтральная форма селенистой кислоты достаточно сильно взаимодействует с катионами в растворе. Хотя в отсутствии значимых количеств сильной кислоты, возможно и анионные формы селенистой кислоты могут образовывать комплексы с катионами, в нашем случае, особенно, с уранил ионом.

Таблица 2. Значения тангенса угла наклона логарифмической зависимости коэффициентов распределения ряда элементов на катионите от логарифмов концентрации кислот. * - приведены значения тангенса угла наклона для Ва и La (аналоги Ra и Ac). Подчеркнутые значения обозначают большую погрешность определения.

Среда	lgC	Значения тангенса угла наклона					
		Co	Cs	Ra	Ac	U	Th
H₂SeO₃,	C(H₂SeO₃)	-1,9	-1,5	-2,2	<u>-1,0</u>	-2,5	<u>-1,4</u>
H₂SeO₃ + HNO₃ (0,01 моль/л)	$\sqrt{C(H_2SeO_3)}$	-3,8	-3,0	-4,4	<u>-2,0</u>	-5,0	<u>-2,8</u>
H₂SeO₃+HNO₃ (0,5 моль/л)	C(H₂SeO₃)	-	-	-0,7	-0,9	-2,4	-
HNO₃ [6]	C(HNO₃)	-1,5	-1,0	-2*	-2,6*	-1,3	-2,8

В третьей главе описаны методики и результаты определения содержания радиоактивных примесей в химических реактивах и полимерных материалах.

Первый раздел посвящен химическому анализу воды, азотной кислоты («ОСЧ 18-4», ГОСТ 11125-84) и изопропилового спирта («ОСЧ», СТП ТУ СОРМ 2-018-06), используемых в процессе очистки и кондиционирования селена, на содержание К, Th и U. Определение содержания радиоактивных примесей в воде и в азотной кислоте осуществлялось при помощи ИНАА, а в спирте – при помощи ИСП-АЭС/МС. Основные результаты анализа приведены в таблице 3, из которой видно, что спирт, вода и азотная кислота подходят для проведения очистки и кондиционирования селена.

Второй раздел посвящен оценке содержания радиоактивных примесей в полимерных материалах используемой химической посуды и хроматографической колонки, а также полиэтилена, использованного в качестве нейтронной защиты в установке эксперимента EDELWEISS.

В первом подразделе приведены результаты ИНАА (Табл. 4) полимерных материалов. Эти образцы - ПЭЭК (полиэфирэфиркетон), тефлон, химические

стаканы, бутылки, центрифужный сосуд из полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталат.

Таблица 3. Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов ^{40}K , ^{232}Th и ^{238}U в химических реактивах. Массовое содержание (г/г), определенное методами ИНАА и ИСП-АЭС/МС, переведено в мкБк/кг. (<) - означает, что указаны значения предел обнаружения (ПО). Доверительная вероятность - 90%.

Примеси	Удельные активности (мкБк/кг) примесей в химических реактивах		
	ИНАА		ИСП-АЭС/МС
	Вода	Азотная кислота	Спирт
$\text{K}/^{40}\text{K}$	138	< 2205	37
$\text{Th}/^{232}\text{Th}$	< 1,9	< 285	0,3
$\text{U}/^{238}\text{U}$	< 2,1	< 308	1,7

Таблица 4. Содержание примесей тория и урана в полимерных материалах, определенные при помощи ИНАА. ПЭЭК- полиэфирэфиркетон, ПП-полипропилен, ПЭ-полиэтилен. Плотность потока тепловых нейтронов 2×10^{11} н/см²×сек. Время облучения образцов и эталонов – 71 - 93 часов, время измерения – 0,5 - 10 часов. (<) - означает, что указаны значения ПО. Доверительная вероятность - 90%.

Образцы	Масса, г	Содержание Th, г/г	Содержание U, г/г
ПЭЭК (колонка)	0,49	$(3,8 \pm 0,7) \times 10^{-8}$	$(4,3 \pm 0,2) \times 10^{-8}$
Тефлон (фильтр колонки)	0,69	$(4,9 \pm 0,8) \times 10^{-8}$	$(4,8 \pm 0,2) \times 10^{-8}$
Тефлон	1,10	$< 3 \times 10^{-10}$	$< 9 \times 10^{-11}$
Стакан, ПП	0,37	$(5,5 \pm 1,0) \times 10^{-8}$	$(1,30 \pm 0,06) \times 10^{-7}$
Бутыль 5 л, ПП	0,17	$< 2,9 \times 10^{-9}$	$< 1,4 \times 10^{-9}$
Бутыль 10 л, ПП	0,19	$< 2,6 \times 10^{-9}$	$< 1,1 \times 10^{-9}$
Центрифужный сосуд, ПП	2,76	$(6,9 \pm 0,3) \times 10^{-9}$	$(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-9}$
Полиэтилентерефталат	0,18	$< 2,4 \times 10^{-8}$	$< 2,6 \times 10^{-8}$

Из таблицы 4 видно, что для изготовления системы очистки предпочтительней использовать посуду из тефлона. В целом обнаруженный уровень примесей химической посуды приемлем при ее многократном использовании.

Во втором подразделе приведены результаты ИНАА полиэтилена нейтронной защиты (полиэтилен высокой плотности - SIMONA® PE-HWST) установки EDELWEISS (Табл. 5). Как видно из таблицы 5, содержание ^{232}Th и ^{238}U в образцах дополнительной защиты составило порядка $10^2 - 10^3$ мкБк/кг, на основании этих данных усовершенствована модель фона установки EDELWEISS-3.

Таблица 5. Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов ^{40}K , ^{147}Sm , ^{232}Th и ^{238}U в образцах полиэтилена, используемых в экспериментах EDELWEISS и EDELWEISS-3. Массовое содержание (г/г), определенное методом ИНАА, переведено в мкБк/кг. (<) - означает, что указаны значения ПО. Доверительная вероятность - 90%.

Примеси	Содержания и пределы обнаружения примесей, мкБк/кг			
	Основная защита		Дополнительная защита	
^{40}K	4900 ± 1100	3190 ± 770	29000 ± 3500	11500 ± 1600
^{147}Sm	-	-	$5,3 \pm 1,0$	$5,5 \pm 1,0$
^{232}Th	473 ± 12	342 ± 7	< 216	< 41
^{238}U	16500 ± 5200	10200 ± 1400	660 ± 310	950 ± 490

Четвертая глава посвящена разработке методик очистки и кондиционирования селена, а также его радиоаналитическим исследованиям. Предложенная нами методика очистки и кондиционирования селена основана на:

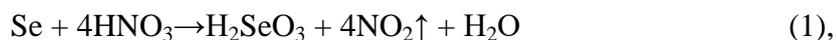
- применении катионообменного хроматографического разделения макроколичеств селена от ультрамалых количеств радиоактивных примесей с вымыванием их из колонки реверсным методом;
- использовании минимального числа химических реактивов: бидистиллированная вода, азотная кислота и изопропиловый спирт высокой чистоты;
- применении сернистого газа высокой чистоты (ГОСТ 2918-79, чистота - 99,9%), как восстановителя для получения элементного селена.

Все этапы очистки и кондиционирования проводили в специально созданной «чистой комнате». Технологическая процедура состоит из шести основных этапов:

- Приготовление исходного раствора селенистой кислоты;
- Хроматографическое разделение (очистка);
- Восстановление селена с помощью сернистого газа;
- Отделение селена от жидкости после восстановления, а также промывка с использованием центрифугирования;
- Гомогенизация;
- Вакуумная сушка.

Первый раздел посвящен разработке методики очистки селена.

Она основывается на экспериментально доказанной хорошей сорбции ^{137}Cs , ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{230}U и ^{234}Th на катионите в растворах селенистой кислоты (Рис. 3). Также существенными аспектами является то, что при растворении селена в концентрированной азотной кислоте образуется селенистая кислота по реакции:



кислота при испарении легко переходит в окись селена, которая при растворении в воде опять дает кислоту:



Первый подраздел посвящен оценке качества хроматографической очистки селена с помощью модели Глюкауфа. Для расчета формы кривой элюирования (хроматограммы) мы использовали следующее уравнение:

$$C_{V_{\text{эл}}} = C_{\text{max}} \cdot e^{-\frac{N \cdot (V_{\text{max}} - V_{\text{эл}})^2}{2 \cdot V_{\text{эл}} \cdot V_{\text{max}}}} \quad (3).$$

Здесь $C_{V_{\text{эл}}}$, C_{max} - текущая и максимальная концентрации вещества в элюате, соответственно, N - число теоретических тарелок, V_{max} - объем элюата, отвечающий максимуму кривой элюирования, $V_{\text{эл}}$ - текущий объем элюата.

Расчеты проводили для большой колонки (длина - 500 мм, диаметр - 28 мм), хроматограммы приводим в единицах свободного объема колонки (V_0). Ограничивающим катионом для нас является уран, имеющий в 0,5 моль/л

растворе селенистой кислоты коэффициент распределения равный 130 (Рис. 3.). Из рисунка 4а хорошо видно, что для смолы 200 – 400 меш (для более крупных смол также) порядка $40V_0$ раствора будут практически полностью очищены от следов урана. Из рисунка 4б видно, что торий (ограничивающий катион для примесей) может быть успешно смыт с колонки заполненной Dowex 50W×8 раствором 5 моль/л HNO_3 ($40V_0$). Эффективнее примеси смывать в реверсном направлении, особенно учитывая возможные локальные уплотнения смолы и сорбцию

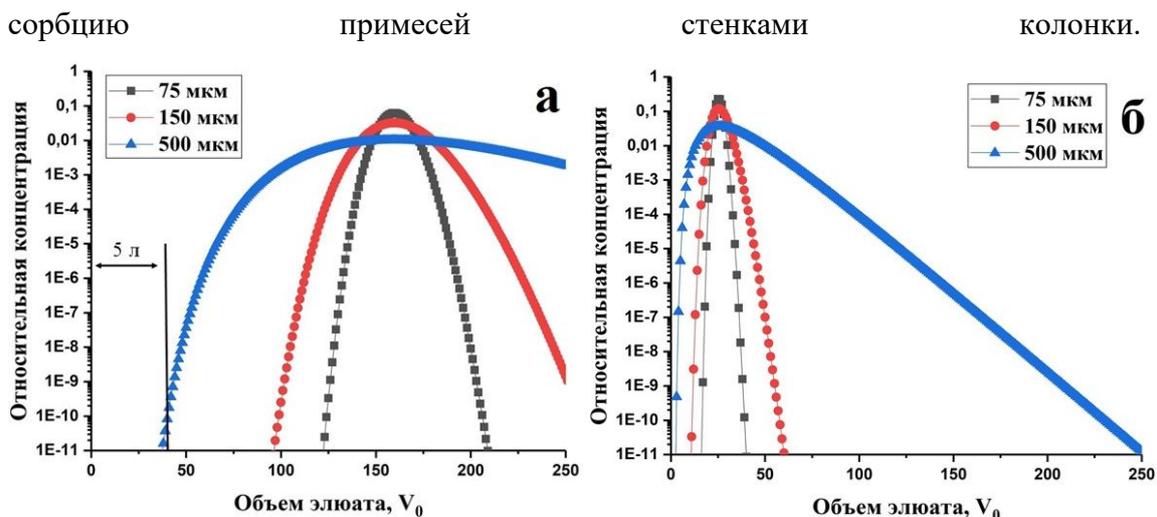


Рисунок 4. Хроматограммы элюирования **U** 0,5 моль/л раствором H_2SeO_3 (а), и элюирования **Th** раствором 5 моль/л HNO_3 (б) рассчитанные по модели Глюкауфа. Длина колонки - 500 мм, диаметр - 28 мм. Объем пропускаемой через колонку селенистой кислоты составлял приблизительно $35V_0 = 5$ л. $K_D(U) = 130$, $K_D(Th) = 20$, $V_0 = 140$ мл. Средние радиусы катионитной смолы Dowex 50W×8 – 75 мкм, 150 мкм и 500 мкм.

Второй подраздел посвящен хроматографической очистке природного селена. Очистку природного селена (селен технический – марка СТ-1, ГОСТ 10298-2018) производили на двух колонках, эти разделения отличаются только объемами пропускаемых растворов.

Для проверки эффективности разработанной методики осуществляли очистку 100 г природного селена на хроматографической колонке (длина - 500 мм, диаметр - 10 мм), заполненной смолой Dowex 50W×8. По окончании разделения очищенный раствор H_2SeO_3 упаривали досуха (конечный продукт – SeO_2). Низкий

уровень радиоактивных примесей в SeO_2 показал применимость нашей методики очистки, результаты радиоаналитических исследований приведены в разделе 4.

Хроматографическую очистку больших количеств природного селена (600 г) проводили на колонке большего размера (длина - 500 мм, диаметр - 28 мм) при комнатной температуре на установке, показанной на рисунке 5:

А) Порцию раствора селенистой кислоты (5 л, 0,5 моль/л) пропускали через колонку со скоростью ~ 40 мл/мин; Б) и затем раствор азотной кислоты (1 л, 0,1 моль/л), элюат собирали в пластмассовую емкость (сосуд 4 на Рис. 5);

В) Далее колонку промывали в обратном направлении раствором HNO_3 (6 л, 5 моль/л); Г) и раствором азотной кислоты (1 л, 0,1 моль/л), элюат собирали в пластмассовую емкость (сосуд 3 на Рис. 5).

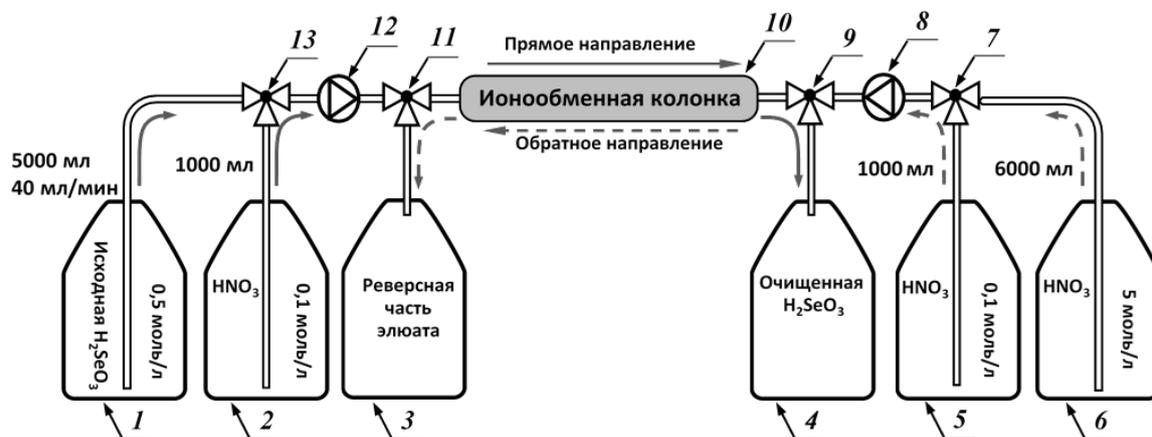


Рисунок 5. Схема установки для очистки (хроматографии) H_2SeO_3 с вымыванием примесей реверсным методом. 1 ÷ 6 - сосуды (из полипропилена) с растворами, 7, 9, 11, 13 - тройные краны (вентили), 8, 12 - перистальтические насосы, 10 - ионообменная колонка.

Второй раздел посвящен разработке методики кондиционирования селена.

Для приготовления фольг-источников необходимо чтобы селен был:

- в элементном виде (аморфный или поликристаллический),
- в виде порошка высокой дисперсности со средним размером частиц <5 мкм.

Первый подраздел посвящен выбору методики кондиционирования селена.

Селен получали восстановлением сернистым газом (SO_2) из раствора H_2SeO_3 :



Проведены исследования восстановления селена в присутствии стабилизаторов, в частности поливинилалкоголя (ПВА) и изопропилового спирта. Результаты показали образование устойчивых коллоидных фракций селена, которые трудно отделить от жидкости. Дальнейшие опыты показали, что полученный в водном растворе без добавления стабилизаторов аморфный селен даже после сушки успешно подвергается пептизации в водно-спиртовом растворе ПВА. Для унификации методики перед вакуумной сушкой предложено гомогенизировать селен в изопропиловом спирте.

Второй подраздел посвящен отработке методики кондиционирования на природном селене. Установка для восстановления показана на рисунке 6.

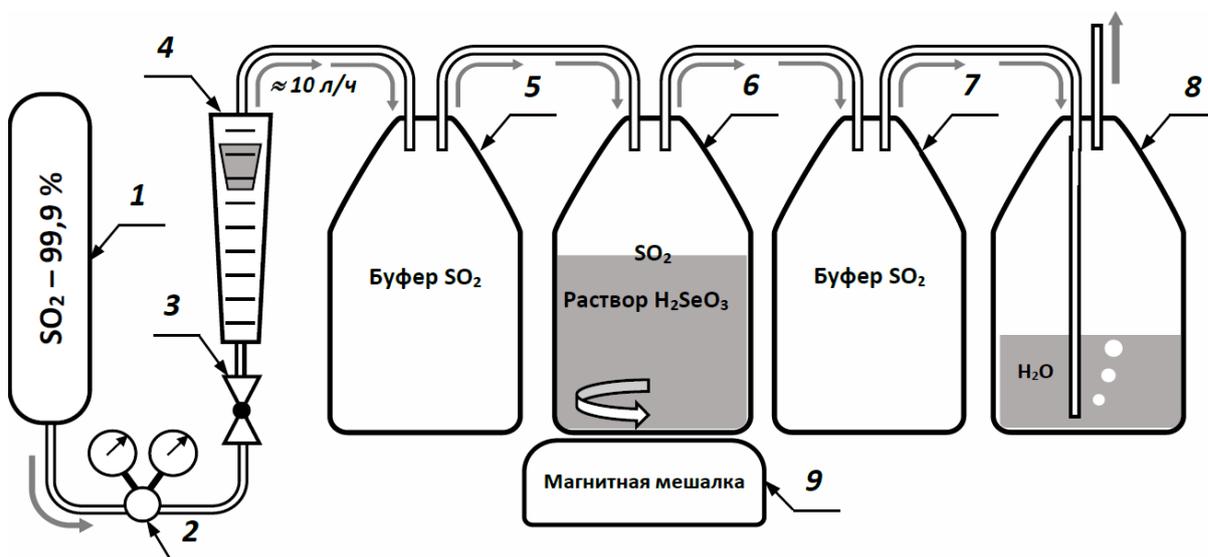


Рисунок 6. Схема установки для восстановления H_2SeO_3 до элементного состояния с помощью сернистого газа. 1 - баллон с SO_2 , 2 - редуктор, 3 - регулирующий кран, 4 - ротаметр, 5 ÷ 8 сосуда из полипропилена, 9 - магнитная мешалка.

С целью повышения интенсивности поглощения SO_2 раствор перемешивали магнитной мешалкой. Средний поток SO_2 составлял 10 л/час. Восстановленный селен отделяли от раствора при помощи декантации и центрифугирования и собирали в центрифужных сосудах объемом 750 мл. В каждом сосуде накапливали примерно 200 г селена. Далее селен последовательно промывали, вначале дистиллированной водой (10-кратно) и изопропиловым спиртом (5-кратно). Измельчение и гомогенизация крупных частиц селена проводили при помощи

гомогенизатора в изопропиловом спирте до получения однородной суспензии (≈ 5 минут, ≈ 500 об./мин). После измельчения характерный размер частиц селена составлял порядка 1 мкм, что оптимально для приготовления фольг - источников.

Низкий уровень радиоактивных примесей в селене (600 г, раздел 4) и подходящий размер частиц в фольге (Рис. 7) подтвердили перспективность наших методик очистки и кондиционирования.

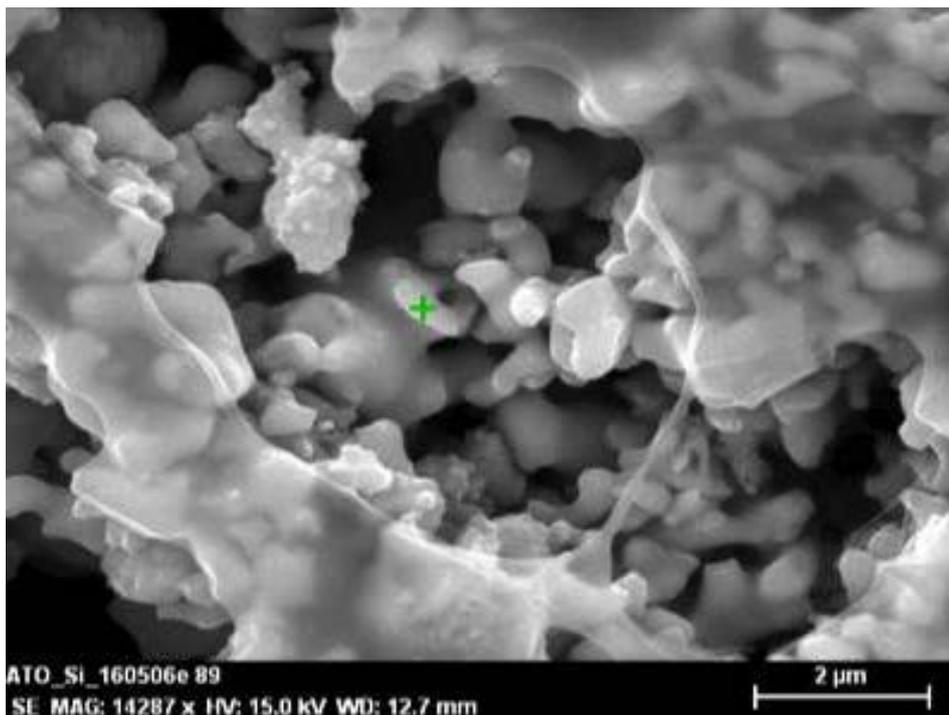


Рисунок 7. Вид фольг-источников селена под электронным микроскопом.

В третьем разделе говорится об очистке и кондиционировании 2,5 кг ^{82}Se .

Первая часть обогащенного селена в виде двуокиси $^{82}\text{SeO}_2$ была приобретена в АО «ПО Электрохимический завод» (г. Зеленогорск, Россия) и именуется далее «Дубна». Его паспортный изотопный состав: ^{82}Se - 99,88%, ^{74}Se - 0,01%, ^{76}Se - 0,01%, ^{77}Se - 0,01%, ^{78}Se - 0,04%, ^{80}Se - 0,05%. Вторая часть $^{82}\text{SeO}_2$ была приобретена у французской компании «CHEMGAS», и именуется далее «Франция». Его изотопный состав: ^{82}Se - 96,1%, ^{80}Se - 3,9%.

Очистку обогащенного селена ^{82}Se (2,5 кг по металлу), производили аналогично тому, как была осуществлена очистка большого количества

природного селена (*второй подраздел первого раздела*). Кондиционирование проводили аналогично *второму подразделу второго раздела*.

Четвертый раздел посвящен определению радиоактивных примесей в образцах селена при помощи ИСП-АЭС/МС и низкофоновой спектрометрии.

Первый подраздел посвящен исследованию образцов природного селена. Измерение удельной активности примесей радионуклидов в исходном Se и очищенном SeO₂ (100 г) проводили на HPGe-спектрометре [4] в подземной лаборатории (LSM, г. Модан, Франция), результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6. Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов ⁴⁰K, ²²⁶Ra, ²³²Th и ²³⁸U в образцах селена, измеренные на HPGe-спектрометре в LSM. (<) - означает, что указаны значения ПО. Доверительная вероятность - 90%.

Примеси	Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов	
	Исходный селен (Se)	Очищенный селен (SeO ₂)
⁴⁰ K	$(5,9 \pm 1,1) \times 10^4$	< 38000
²²⁶ Ra	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^4$	< 5800
²³² Th	$(6,2 \pm 1,3) \times 10^3$	< 2600
²³⁸ U	< 48000	< 22000

Для определения содержания радиоактивных примесей K, Th и U в исходном (селен технический, марка СТ-1) и очищенном (кондиционированном) селене проводили ИСП-АЭС/МС, из очищенного элементного селена (600 г) также приготавливали фольги и проводили измерения на ViPo-спектрометре [5] (Табл. 7). По результатам измерений (Табл. 6 и 7) в целом подтвердилась эффективность наших методик очистки и кондиционирования селена.

Второй подраздел посвящен исследованию образцов обогащенного селена.

В процессе очистки и кондиционирования химический выход селена - ⁸²Se составляет более 99%. Основные потери происходят при декантации. Потери при хроматографическом разделении 200 г ⁸²Se согласно масс-спектрометрическому анализу реверсной части элюата незначительны и составляли 0,1%. Содержание радиоактивных примесей ⁴⁰K, ²³²Th и ²³⁸U в исходном (⁸²SeO₂) и очищенном (⁸²Se) селене определяли с помощью ИСП-АЭС/МС (Табл. 8).

Таблица 7. Сравнение удельных активностей (мкБк/кг) примесей ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{238}U в образцах и фольг природного селена, измеренных с помощью ИСП-АЭС/МС и ViPo-3 спектрометрии. Массовое содержание (г/г), определенное методом ИСП-АЭС/МС, переведено в мкБк/кг. (<) - означает, что указаны значения ПО. Доверительная вероятность - 90%.

Примеси	Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов		
	Исходный селен (Se)	Очищенный селен (Se)	
	ИСП-АЭС/МС	ИСП-АЭС/МС	ViPo-3
^{40}K	140000	< 62000	-
^{226}Ra	-	-	< 870
^{232}Th	< 33000	< 33000	19 – 336
^{238}U	< 110000	< 110000	-

Таблица 8. Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов ^{40}K , ^{232}Th и ^{238}U в исходном ($^{82}\text{SeO}_2$) и очищенном (^{82}Se) селене, определенные методами ИСП-АЭС/МС. Массовое содержание (г/г), определенное методом ИСП-АЭС/МС, переведено в мкБк/кг. (<) - означает, что указаны значения ПО. Доверительная вероятность - 90%.

Образцы	Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов в ^{82}Se		
	^{40}K	^{232}Th (^{208}Tl)	^{238}U
Исходный $^{82}\text{SeO}_2$ «Дубна»	< 9300	< 1200 (< 430)	< 1200
Очищенный ^{82}Se «Дубна»	< 9300	< 8100 (< 2900)	< 2500
Очищенный ^{82}Se «Франция»	< 31000	< 810 (< 290)	< 4900

На конечном этапе, после очистки и кондиционирования, были приготовлены тонкие фольги-источники (толщина - ~ 300 мкм, длина - ~ 2700 см, ширина - ~ 13 см) из нами очищенного и кондиционированного ^{82}Se : смесь из порошка ^{82}Se и ПВА клея наносилась на тонкую пленку (полиэтилен толщиной 12 мкм) и высушивалась. Результаты измерения фольг-источников в низкофоновых условиях на ViPo-3 спектрометре приведены в таблице 9.

Таблица 9. Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов в фольгах, приготовленных из очищенных и кондиционированных образцов природного и обогащенного селена (^{82}Se), измеренные на низкофоновом BiPo-3 спектрометре (подземная лаборатория Канфранка, Испания). (<) - означает, что указаны значения ПО. Доверительная вероятность - 90%.

Образцы фольг	Удельные активности примесей радионуклидов, мкБк/кг	
	^{232}Th (^{208}Tl)	^{226}Ra (^{214}Bi)
Природный Se	19 – 336 (7 – 121)	< 870
^{82}Se «Дубна»	22 – 150 (8 – 54)	< 600
^{82}Se «Франция»	< 294 (< 106)	< 1370

Исходя из данных таблиц 8 и 9 можно сказать, что очищенный и кондиционированный нами высокодисперсный элементный ^{82}Se имеет уникально низкий уровень радиоактивных примесей. Полученные результаты превосходят уровни, полученные в NEMO-3 (Табл. 1), который до сих пор имеет наилучшие пределы на период полураспада ^{82}Se по $0\nu 2\beta$ -моду.

В выводах приводятся положения, выносимые на защиту:

1. Впервые предложена методика очистки селена от примесей радионуклидов ^{40}K , ^{226}Ra , ^{227}Ac , ^{232}Th и ^{238}U , основанная на катионообменной хроматографии с периодическим смыванием примесей в реверсном направлении. Впервые предложена последовательность методов очистки и кондиционирования ^{82}Se (при комнатной температуре): хроматография, восстановление сернистым газом, центрифугирование, гомогенизация, промывка, вакуумная сушка.

2. Осуществлены очистка и кондиционирование 2,5 кг обогащённого селена. Произведен высокодисперсный селен в виде порошка с размером частиц <5мкм. Получено уникально низкое содержание примесей радионуклидов в фольгах элементного ^{82}Se . Измерение показало содержание примесей 22–150 (8–54) мкБк/кг для ^{232}Th (^{208}Tl) и <600 мкБк/кг для ^{226}Ra (^{214}Bi). Уровень чистоты фольг отвечает требованиям низкофонового эксперимента SuperNEMO-Демонстратор для поиска безнейтринной моды двойного бета-распада ^{82}Se .

3. Разработана методика получения ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{230}U , а также широкого круга радионуклидов из ториевой мишени, облученной протонами с энергией 300 МэВ.

4. Изучена сорбция Th, U, Ra, Ac, Cs, Co, а также Y, Ce, Pm, Tm, Yb, Lu на катионообменной смоле Dowex 50W×8 в растворах селенистой кислоты.

5. Определены ультрамалые концентрации радиоактивных примесей с помощью методов ИНАА и ИСП-АЭС/МС в: а) химических реактивах, полимерных материалах, используемых для очистки и кондиционирования селена; б) полиэтилене, используемого для нейтронной защиты низкофоновой установки EDELWEISS, осуществляющей поиск частиц темной материи. Содержание примесей ^{232}Th и ^{238}U в образцах полиэтилена составило порядка $10^2 - 10^3$ мкБк/кг, на основании чего уточнена модель нейтронного фона установки EDELWEISS-3.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus:

1. Получение радионуклидов из Th-мишеней, облученных протонами энергией 300 МэВ / Философов Д.В., Рахимов А.В., Божиков Г. А., Караиванов Д.В., Лебедев Н.А., Норсеев Ю.В., Садыков И.И. // Радиохимия. - 2013. -Т. 55. - № 4. - С. 339-345. (Импакт-фактор (РИНЦ) – 0,901).

2. Purification of selenium from thorium, uranium, radium, actinium and potassium impurities for the low background measurements / Rakhimov A.V., Warot G., Karaivanov D.V., Kochetov O.I., Lebedev N.A., Mukhamedshina N.M., Sadikov I.I., Filosofov D.V. // Radiochimica acta. -2013. - Vol. 101. – No 10. - P. 653-659. (Импакт-фактор – 1,339).

3. Neutron activation analysis of polyethylene from neutron shield of EDELWEISS experiment / Rakhimov A.V., Brudanin V.B., Filosofov D.V., Loaiza P., Marinov G.M., Mirsatgatova A.A., Medvedev D., Mukhamedshina N.M., Rozov S.V., Sadikov I.I., Warot G., Yakushev E.A. Radiochimica acta. - 2015. - Vol. 109. - No 9. - P. 673-678. (Импакт-фактор – 1,339).

4. Development of methods for the preparation of radiopure ^{82}Se sources for the SuperNEMO neutrinoless double-beta decay experiment / Rakhimov A. V., Barabash, A.S., Basharina-Freshville A. et al. // Radiochimica acta. - 2020. - Vol. 108. - No 2. - P. 87 - 97. (Импакт-фактор – 1,339).

Препринты ОИЯИ и тезисов докладов в материалах конференций:

1. Очистка селена от примесей тория, урана, радия, актиния и калия для низкофоновых измерений / Рахимов А.В., Варот Г., Караиванов Д.В., Кочетов О.И., Лебедев Н.А., Мухамедшина Н.М., Садыков И.И., Философов Д.В. // Препринт ОИЯИ. Р6-2012-48.

2. Нейтронно-активационный анализ полиэтилена защиты установки «EDELWEISS» / Рахимов А.В., Мирсагатова А.А., Мухамедшина Н.М., Розов С.В., Садыков И.И., Философов Д.В., Якушев Е.А. // Препринт ОИЯИ. Р3-2013-109.

3. Нейтронно-активационный анализ реактивов, используемых при глубокой очистке селена от Th, U, Ra, Ac и K для низкофоновых измерений / Рахимов А.В., Садыков И.И., Мухамедшина Н.М., Философов Д.В. // VI Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012». -2012. - Санкт - Петербург. -С. 96 - 98.

4. Production of radionuclides from the Th-target irradiated at phasotron of DzLNP JINR / Filosofov D.V., Vojikov G. A., Sadikov I.I., Karaivanov D.V., Lebedev N.A., Norseev Yu.V., Rakhimov A.V. // Joint Conference: VI Eurasian Conference «Nuclear science and its application» and VIII International Conference «Modern problems of nuclear physics and and Nuclear Technologies».- Samarkand. - P. 347 - 348.

5. Нейтронно-активационный анализ полиэтилена защиты установки «EDELWEISS» / Рахимов А.В., Мирсагатова А.А., Мухамедшина Н.М., Розов С.В., Садыков И.И., Философов Д.В., Якушев Е.А. // 9-я международная конференция «Ядерная и радиационная физика» (ICNRP-2013). - Алматы. - 2013. - С. 135.

6. Очистка селена от примесей К, Th, U, Ra и Ac и подготовка образцов для низкофоновых измерений / Рахимов А.В., Бруданин В.Б., Варот Г., Зампаоло М., Карандашев В.К., Караиванов Д.В., Кочетов О.И., Лебедев Н.А., Пикмаль Ф., Садыков И.И., Философов Д.В. // VIII Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015». - 2015. - Железногорск. - С. 412.

7. Радиохимические аспекты получения образцов селена высокой чистоты для низкофоновых измерений / Рахимов А.В., Бруданин В.Б., Варот Г., Зампаоло М., Карандашев В.К., Караиванов Д.В., Кочетов О.И., Лебедев Н.А., Пикмаль Ф., Садыков И.И., Философов Д.В. // VII Российская молодёжная школа по радиохимии и ядерным технологиям. - 2016. - Озёрск. - С. 93 -95.

Цитированная литература

1. Barabash A.S. SuperNEMO double beta decay experiment. J. Phys.: Conf. Ser. - 2012. - Vol. 375. - P. 042012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/375/1/042012>

2. Perrot, F. Status of the SuperNEMO Demonstrator // 38th International Conference on High Energy Physics (ICHEP 2016), Chicago, USA, August 3-10, 2016, PoS (ICHEP2016) 499, <https://doi.org/10.22323/1.282.0499>

3. Armengaud E., Augier C., Benoît A. et al. First results of the EDELWEISS-II WIMP search using Ge cryogenic detectors with interleaved electrodes // Physics Letters B. - 2010. - Vol. 687. - P. 294 - 298.

4. Modane Underground Laboratory [Electronic resource]. URL: <http://www.lsm.fr>.

5. Barabash A.S., Basharina-Freshville A., Birdsall E. et al. The BiPo-3 detector for the measurements of ultra low natural radioactivities of thin materials // JINST. - 2017. - Vol. 12. - P. 06002 - 06037.

6. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Часть 1. М.: Мир, 1985. 280 с.