

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Лаборатория ядерных проблем им. В.П. Джеллепова

На правах рукописи



РАХИМОВ АЛИМАРДОН ВОСИБОВИЧ

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

Специальность 1.4.13 – Радиохимия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Философов Д.В.

Дубна - 2022

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	10
1.1. Источники фона в низкофоновых экспериментах.....	10
1.2. Эксперименты по исследованию редких процессов	14
1.2.1. Эксперименты NEMO-3/SuperNEMO.....	15
1.2.2. Эксперимент EDELWEISS.....	18
1.3. Методы определения содержания радиоактивных примесей в химических реактивах и материалах для низкофоновых исследований.....	20
1.4. Получение радионуклидных индикаторов из ториевой мишени.....	28
1.4.1. Способы наработки радионуклидных индикаторов.....	28
1.4.2. Выделение радионуклидов из ториевой мишени	30
1.5. Методы получения высокочистого селена.....	33
1.5.1. Физико-химические свойства элементарных форм селена.....	34
1.5.2. Физико-химические свойства кислородных соединений селена (IV) в водных растворах.....	36
1.5.3. Традиционные примеси в селене.....	39
1.5.4. Методы получения высокочистого селена.....	39
1.6. Получение высокочистых веществ для низкофоновых исследований на примере селена	43
1.6.1. Базовые принципы	43
1.6.2. Радиоаналитические исследования ^{82}Se для низкофоновых исследований	45
Глава 2. Получение радиоактивных индикаторов и определение их коэффициентов распределения на катионите.....	49
2.1. Получение радионуклидов из ториевых мишеней, облученных протонами с энергией 300 МэВ	53
2.1.1. Выделение радионуклидов из мишени на анионитной колонке....	54
2.1.2. Разделение радионуклидов на катионитной колонке	59

2.2.	Определение коэффициентов распределения радионуклидов на катионите в растворах селенистой кислоты	62
Глава 3. Аналитические исследования образцов химических реактивов и полимерных материалов		73
3.1.	Анализ образцов воды, азотной кислоты и изопропилового спирта.....	73
3.2.	Инструментальный нейтронно-активационный анализ образцов полимерных материалов	75
3.2.1.	Инструментальный нейтронно-активационный анализ образцов полимерных материалов.....	76
3.2.2.	Инструментальный нейтронно-активационный анализ образцов полиэтилена нейтронной защиты низкофоновой установки EDELWEISS	78
Глава 4. Очистка и кондиционирование селена		82
4.1.	Разработка методики очистки селена	83
4.1.1.	Оценка качества хроматографической очистки селена с помощью модели Глюкауфа.....	84
4.1.2.	Хроматографическое разделение (очистка) природного селена....	87
4.2.	Разработка методики кондиционирования селена.....	92
4.2.1.	Выбор методики кондиционирования селена	94
4.2.2.	Отработка методики кондиционирования на природном селене ..	96
4.3.	Очистка и кондиционирование изотопно-обогащенного селена-82, используемого в эксперименте SuperNEMO.....	101
Выводы		103
Список основных сокращений и условных обозначений		105
Список литературы.....		107
Список работ, опубликованных автором по теме диссертации		124
Благодарности.....		126

Введение

Актуальность темы. Работа посвящена получению и анализу веществ, используемых в качестве источника двойного бета-распада, а также материала нейтронной защиты при поиске частиц темной материи. Эти вещества должны отличаться ультрамалым содержанием радиоактивных примесей, поскольку снижение фона при поиске редких процессов является ключевым фактором успеха экспериментов [1]. После открытия нейтринных осцилляций, подтвердивших ненулевую массу нейтрино, поиск безнейтринной моды двойного бета-распада ($0\nu2\beta$) приобрел особую актуальность для фундаментальной физики, поскольку позволяет экспериментально определить природу нейтрино (майорановская или дираковская). Если $0\nu2\beta$ мода распада возможна, то нейтрино - майорановская частица, это означает нейтрино тождественно своей собственной античастице. Поиск $0\nu2\beta$ 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 $0\nu2\beta$ моды, в частности, в международном низкофоновом эксперименте SuperNEMO (рис.1) [2-3].

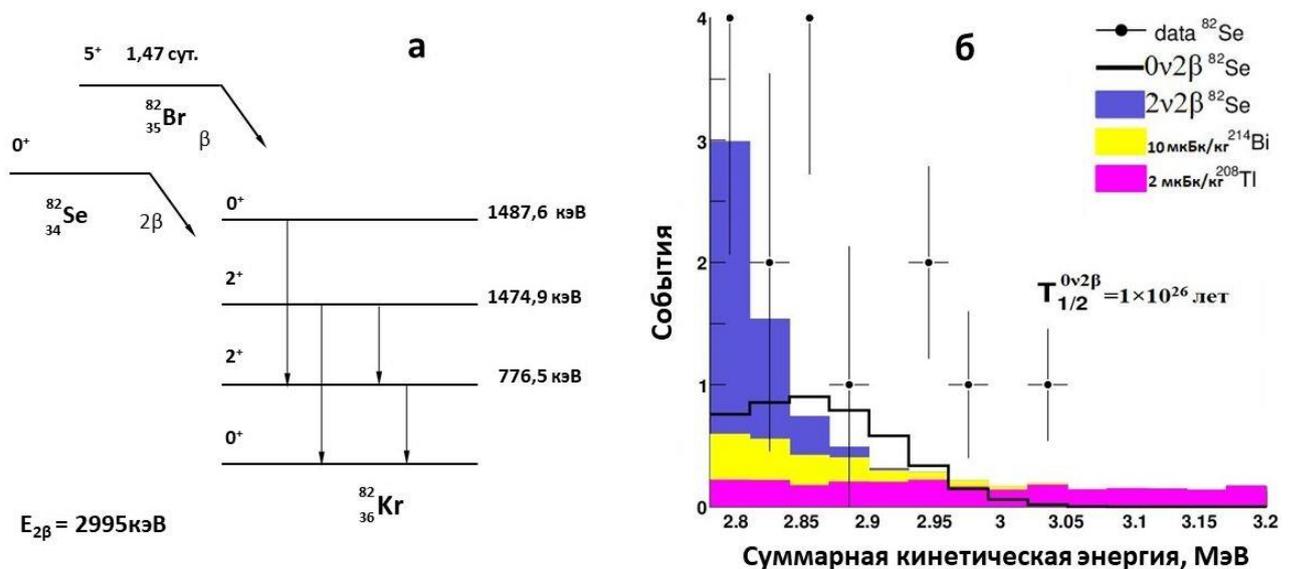


Рисунок 1. Схема 2β -распада ^{82}Se (а) [2]. Модельный энергетический спектр суммы двух электронов, ожидаемый в SuperNEMO, $t_{\text{изм.}}(100 \text{ кг } ^{82}\text{Se}) - 5$ лет (б) [3]. Розовым и желтым цветами показан фон от ^{208}Tl и ^{214}Bi .

В эксперименте SuperNEMO-Демонстратор (первый модуль SuperNEMO) [4] в качестве объектов исследования используются тонкие фольги из изотопно-обогащенного ^{82}Se . Для успеха эксперимента SuperNEMO [5] необходимы килограммовые количества изотопно-обогащенного ^{82}Se с ультра низким содержанием радиоактивных примесей калия (^{40}K), радия (^{226}Ra), актиния (^{227}Ac), тория (^{232}Th) и урана (^{238}U). Наличие ^{232}Th (^{208}Tl) и ^{226}Ra (^{214}Bi) в фольгах может критично увеличивать фон (рис. 1), поэтому их содержание должно быть на уровне мкБк/кг. Изотопно-обогащенный ^{82}Se , как показали измерения в предыдущем эксперименте NEMO-3 [6], содержал радиоактивные примеси на уровне мБк/кг. Это диктует необходимость развития новых и высокоэффективных методов не только для очистки селена, но и всех этапов получения фольг из изотопно-обогащенного ^{82}Se с уровнем радиоактивных примесей тория и радия порядка мкБк/кг, а по другим примесям (актиний, уран, калий, техногенные радионуклиды) по крайней мере уровня мБк/кг. Это также подразумевает определение содержания примесей на подобном уникальном уровне.

В международном низкофоновом эксперименте EDELWEISS [7] по поиску темной материи наиболее критичным является нейтронный фон, возникающий в процессах деления и в реакциях с альфа-частицами. В этом случае необходим тщательный отбор материалов с низким уровнем радиоактивных примесей, прежде всего U и Th, что также предполагает отработку и развитие аналитических методов их определения в полиэтилене нейтронной защиты низкофоновой установки.

Цели диссертационной работы:

- получение высокодисперсной формы элементного селена-82 с низким содержанием радиоактивных примесей ^{40}K , ^{226}Ra , ^{227}Ac , ^{232}Th и ^{238}U ($<0,7$ мБк/кг по ^{232}Th и ^{226}Ra – лучше, чем в NEMO-3) для использования его в виде фольг в низкофоновом эксперименте SuperNEMO.

- определение содержания природных радионуклидов ^{232}Th и ^{238}U в полиэтилене нейтронной защиты низкофоновой установки EDELWEISS.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать методики получения радиоактивных индикаторов ^{223}Ra , ^{225}Ac и ^{230}U , основанные на их хроматографическом выделении из ториевой мишени, облученной протонами с энергией около 300 МэВ, для последующего проведения модельных исследований по очистке селена.

2. Используя метод радиоактивных индикаторов определить коэффициенты распределения Th, U, Ra, Ac, ряда техногенных радионуклидов, таких как цезия (аналог калия), кобальта и редкоземельных элементов (Y, Ce, Pm, Tm, Yb, Lu) на катионите Dowex 50W×8 (200-400 меш) в растворах селенистой кислоты (H_2SeO_3).

3. Провести анализ химических реактивов, а также полиэтилена нейтронной защиты низкофоновой установки EDELWEISS на содержание тория и урана.

4. Разработать способ реверсной катионообменной хроматографической очистки селена от примесных радионуклидов при их вымывании в направлении, обратном элюированию продукта. Отработать методики получения высокодисперсной формы элементного селена, восстанавливая последний с помощью диоксида серы.

5. Провести очистку и кондиционирование (восстановление, отделение от жидкой фазы, гомогенизация, промывка, сушка в вакууме и др.) изотопно-обогащенного ^{82}Se в килограммовых количествах.

6. Провести анализ образцов селена для определения содержания примесей с помощью атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрии с индуктивно - связанной плазмой (МС-ИСП). Определить удельные активности образцов селена на низкофоновом детекторе из сверхчистого германия и на ViPo-3 спектрометре.

Научная новизна работы:

1. Разработан способ реверсной катионообменной хроматографической очистки селена от примесных радионуклидов при их вымывании в направлении обратном элюированию продукта.

2. Разработан метод получения (хроматография, восстановление селенистой кислоты с помощью диоксида серы, центрифугирование, гомогенизация, промывка и вакуумная сушка) высокодисперсной формы элементного ^{82}Se , обеспечивающий

минимизацию непосредственного контакта селеносодержащих фаз с атмосферой и поверхностями реакционных и технологических сосудов. Измерения на ViPo-3 спектрометре фольг, приготовленных из полученного селена, показали их уникально высокую чистоту по ^{232}Th (22–150 мкБк/кг) и ^{226}Ra (< 600 мкБк/кг), которая ранее для высокодисперсного элементного селена не была достигнута.

3. Разработана оригинальная методика выделения широкого спектра радионуклидов, образующихся при облучении тория протонами, с помощью анионообменной колонки со смолой AG - 1×8 (100 – 200 меш) с последующим их разделением на катионообменной колонке со смолой AG-50×8 (- 400 меш).

4. Впервые определены коэффициенты распределения Th, U, Ra, Ac, ряда техногенных радионуклидов, таких как цезия (аналог калия), кобальта и редкоземельных элементов (Y, Ce, Pm, Tm, Yb, Lu) на катионообменной смоле Dowex 50W×8 (200 – 400 меш) в растворах селенистой кислоты в диапазоне концентраций 0,5 – 4 моль/л.

Практическая значимость работы:

1. Разработан способ реверсной катионообменной хроматографической очистки селена от примесных радионуклидов при их вымывании в направлении обратном элюированию продукта. Разработанный способ удовлетворяет требованиям низкофоновых экспериментов и может быть использован для эффективной очистки и других веществ (например, ^{76}Ge , ^{130}Te), используемых в низкофоновых измерениях.

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

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

Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечена использованием современных инструментальных методов анализа веществ, основанных на разных принципах, в том числе инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), АЭС-ИСП, МС-ИСП, низкофоновой гамма-спектрометрии и ViPo-3 спектрометрии, а также статистически обоснованной

воспроизводимостью результатов как в случае изотопно-обогащенного ^{82}Se , 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); VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 2021 г.).

По теме диссертационной работы опубликовано 11 научных работ: 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 2 препринта ОИЯИ и 5 тезиса докладов в сборниках научных трудов конференций.

Личный вклад автора состоит в: поиске и анализе литературы по тематике исследований; планировании исследований; проведении экспериментальных работ, в том числе, 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 аналитических исследований образцов селена, химических реактивов, полимерных материалов; обсуждении полученных результатов; подготовке публикаций по выполненной работе.

Аналитические исследования образцов химических реактивов, полимерных материалов и селена выполнены совместно с сотрудниками ИЯФ АН РУз (г. Ташкент) и АСИЦ ИПТМ РАН (г. Черногловка). Приготовление фольг из очищенного и кондиционированного изотопно-обогащённого ^{82}Se , спектрометрические исследования образцов на низкофоновых HPGe-детекторе и на ВiРо-3 спектрометре выполнены совместно с сотрудниками ряда лабораторий участников коллаборации SuperNEMO.

Структура и объем диссертационной работы: диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка использованной литературы. Полный объем диссертации составляет 126 страниц, включая 26 таблиц и 33 рисунка. Список литературы содержит 182 наименования.

Глава 1. Обзор литературы

В настоящей главе обсуждаются основные источники фона в низкофонных экспериментах в целом, а также низкофонные измерения в конкретных экспериментах NEMO-3/SuperNEMO [5, 6] и EDELWEISS [7] в частности. Проводится оценка методов анализа низкофонных материалов на предмет содержания радиоактивных примесей. Обсуждаются наработка и выделение радиоактивных индикаторов из ториевой мишени. Рассматриваются физико-химические свойства селена, вопросы получения веществ высокой чистоты для низкофонных исследований.

1.1. Источники фона в низкофонных экспериментах

Для каждого низкофонного эксперимента существует радиоактивный фон, который имитирует реальные события.

Основными источниками фона в низкофонных экспериментах являются:

- космическое излучение;
- наличие радиоактивных примесей в самом детекторе и в конструкционных материалах (строительные материалы, датчики, кабели, ФЭУ и др. детали) экспериментальной установки и лаборатории;
- радон и продукты его распада ($^{210,214}\text{Bi}$, $^{210,214}\text{Pb}$, $^{210,214}\text{Po}$) в воздухе и рабочих газах внутри и снаружи детектора.

В экспериментах по изучению редких процессов фон пытаются подавить с помощью активной (анализ моды распада, анализ форм пиков сигналов, различные каналы сигналов, мюонное вето и др.) и пассивной защит, а также подбором и очисткой используемых материалов.

Космическое излучение

Для устранения космического излучения низкофонные измерения проводятся в подземных низкофонных лабораториях. Одной из них является подземная лаборатория Модана (LSM), которая находится в середине туннеля Фрежюс (г. Модан, Франция), соединяющем Италию и Францию (рис. 2) [8]. От

поверхности ее отделяют 1800 м горной породы. На такой глубине поток мюонов снижается вплоть до $4 \mu/\text{м}^2 \times \text{день}$ (на 6 порядков меньше по сравнению с поверхностью), и соответственно уменьшается поток быстрых нейтронов до уровня $\sim 10^{-2} \text{ м}^{-2} \times \text{с}^{-1}$. В подземной лаборатории LSM расположены спектрометр «SuperNEMO-Демонстратор» и установка EDELWEISS – два проекта, с которыми непосредственно связана настоящая диссертационная работа.

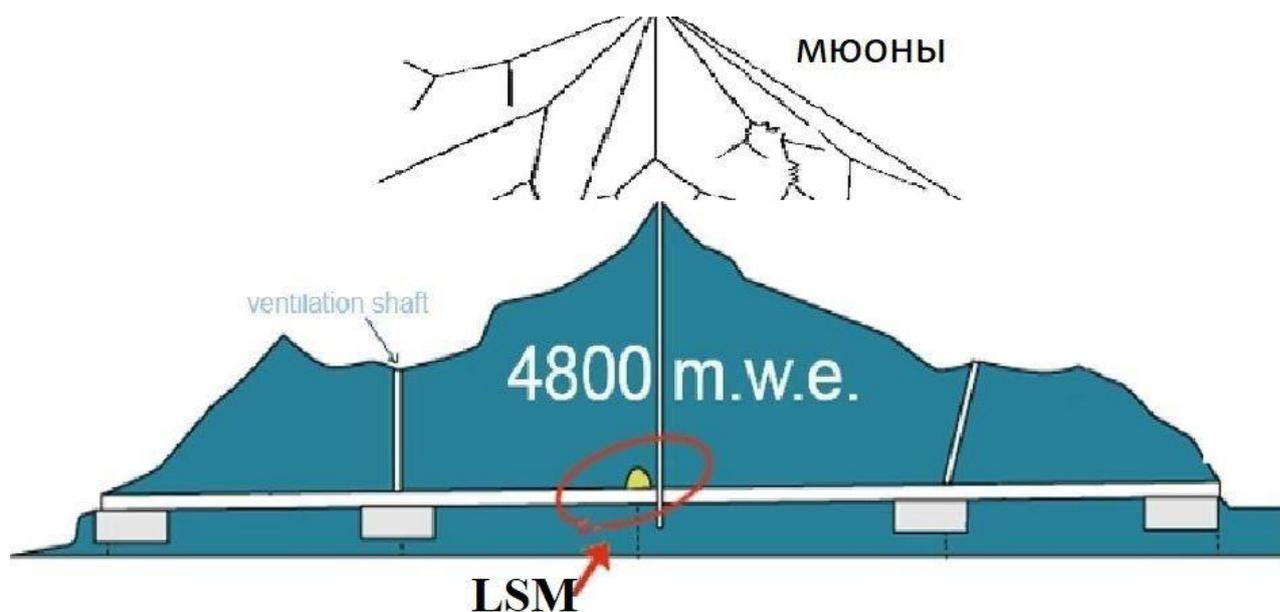


Рисунок 2. Горный профиль туннеля Фрежюс, в котором находится подземная лаборатория в Модане (LSM, г. Модан, Франция) [8].

Радиоактивные примеси

Радиоактивность окружающей среды детектора обусловлена природными и техногенными радионуклидами (табл. 1) [9].

Таблица 1. Важнейшие природные и техногенные радионуклиды, обуславливающие радиационный фон на поверхности Земли [9].

Природные радионуклиды		Техногенные радионуклиды
терригенные	космогенные	
^{40}K , ^{87}Rb , ^{138}La , ^{210}Po , ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{232}Th , $^{235,238}\text{U}$ и др.	^3H , ^7Be , ^{10}Be , ^{14}C , $^{32,35}\text{P}$, $^{36,38}\text{Cl}$ и др.	^{60}Co , ^{85}Kr , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{239}Pu и др.

К числу основных радионуклидов, присутствующих в окружающей среде, относятся ^3H и ^{14}C (постоянно образующиеся в земной атмосфере при

взаимодействии космического излучения с азотом), ^{40}K ($T_{1/2} = 1,248 \times 10^9$ лет), ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,4 \times 10^{10}$ лет), ^{238}U ($T_{1/2} = 4,46 \times 10^9$ лет) [10], а также продукты распада ^{232}Th , ^{238}U и ^{235}U . Радиоактивные ряды ^{232}Th , ^{238}U и ^{235}U представлены на рисунках 3 и 4. На рисунках волнистой линией обозначены разрывы в цепочке радионуклидов, по которым может не соблюдаться вековое равновесие в реальном образце из-за различных химических свойств дочернего и материнского радионуклидов. Данные о характеристиках распада взяты из литературы [10].

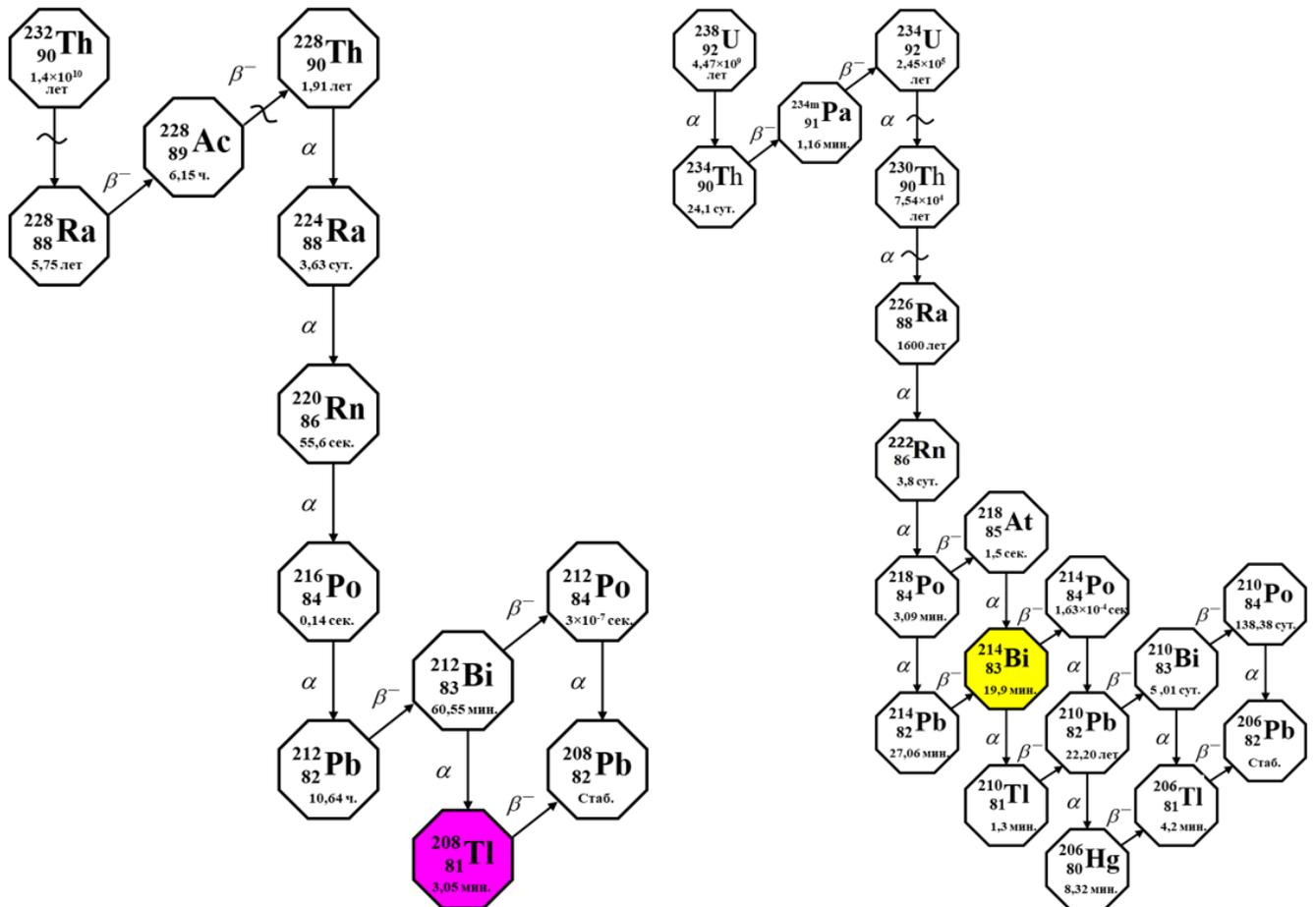


Рисунок 3. Радиоактивные ряды ^{232}Th и ^{238}U .

В ряду ^{232}Th изотопы ^{228}Ra и ^{228}Th имеют периоды полураспада всего несколько лет, в результате соотношение ^{228}Ra , ^{228}Th и ^{232}Th принципиально может быть выявлено последовательными измерениями. Активности ^{228}Th и ^{232}Th в образце не должны сильно отличаться даже после химической обработки. При этом в образцах радионуклиды рядов при периоде полураспада дочернего радионуклида более нескольких лет могут и не находиться в равновесии, например, ^{238}U и ^{226}Ra .

В случае эксперимента NEMO-3/SuperNEMO принципиальные проблемы создает фон от гамма-излучений ^{232}Th и ^{226}Ra и их дочерних изотопов. По

сложившейся традиции в низкофоновых экспериментах подчеркивают содержание в образце конкретных радионуклидов, дающих наиболее высокоэнергетичные гамма-кванты ^{208}Tl (^{232}Th) и ^{214}Bi (^{226}Ra).

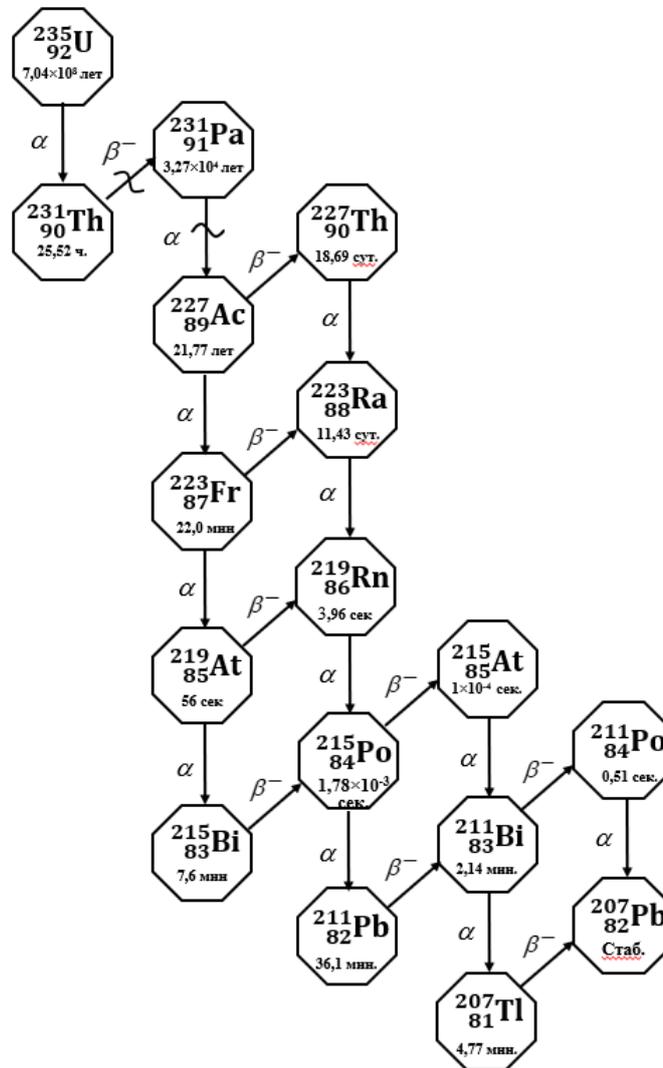


Рисунок 4. Радиоактивный ряд ^{235}U .

Фоны от радионуклидов можно разделить на 2 типа: внешний и внутренний. Естественная радиоактивность конструкционных материалов, горных пород почвы и воды является источником внешнего фона в области энергий до 2,615 МэВ (γ -линия ^{208}Tl с максимальной энергией в цепочке распадов). Обычно этот фон подавляется с помощью пассивной защиты, а также отбора и изготовления конструкционных материалов с низким уровнем естественной радиоактивности.

Любой материал, каким бы он не был чистым, содержит в той или иной степени ^{232}Th и ^{238}U и их продукты распада. С точки зрения фона для поиска $0\nu 2\beta$ -распада наибольший вклад дают ^{214}Bi и ^{208}Tl , которые способны имитировать

2β -события с энергией около 3 МэВ. В области более низких энергий необходимо учитывать фоновый вклад таких изотопов, как ^{40}K , ^{207}Tl , $^{210, 211, 214}\text{Pb}$, ^{228}Ac и $^{234\text{m}}\text{Pa}$. Внутренний фон обусловлен радиоактивностью самого детектора и измеряемого вещества. Обычно низкофонный эксперимент особо чувствителен к данному типу фона. Такой фон может быть подавлен с помощью отбора материалов и очистки веществ. Это предполагает разработку уникальных методов очистки, а также применение высокочувствительных методов анализа на содержание радиоактивных примесей.

Фон от радона

Радон является инертным газом, легко проникает в различные части экспериментальных установок вследствие диффузии, потоков газов, вызванных перепадами давления и эманации. Наибольший вклад в фон из изотопов радона создает ^{222}Rn ($T_{1/2}=3,82$ сут.), являющийся продуктом распада ^{226}Ra , который, в свою очередь, образуется в процессе радиоактивного распада ^{238}U . Он становится дополнительным источником ^{214}Bi . В связи с этим в подземной лаборатории производится тщательная очистка воздуха от радона. Для этого применяются специальные антирадоновые фабрики [11]. Этим добиваются многократного снижения уровня радона в окружении детекторов, смонтированных внутри лабораторий. Кроме этого, установки окружают антирадоновыми тентами из материалов, плохо проницаемых для радона. При этом в тент подают воздух от антирадоновой фабрики. Подобные конструкции были предусмотрены как в NEMO-3, так и в Демонстраторе (первом модуле) SuperNEMO.

1.2. Эксперименты по исследованию редких процессов

Двухнейтринный двойной бета-распад ($2\nu 2\beta$) [12] является редким процессом второго порядка по константе слабого взаимодействия с периодом полураспада $\sim 10^{18} - 10^{21}$ лет. Этот процесс имеет место для чётно-чётных ядер, для которых обычный бета-распад запрещён (существует всего 35 ядер, для которых это условие выполняется).

В современной фундаментальной физике проводится ряд международных низкофоновых экспериментов по $2\nu 2\beta$ и $0\nu 2\beta$ исследованиям: AMoRE-I, CUORE, GERDA, MAJORANO, EXO-200, CUORICINO+, CUPID-0, Kamland-Zen, SNO+ и NEMO-3/SuperNEMO [11]. В таблице 2 приведен ряд изотопов, для которых обнаружен $2\nu 2\beta$ -распад [13].

Таблица 2. Радионуклиды, для которых обнаружен $2\nu 2\beta$ -распад [13].

Радионуклиды	Изотопная распространённость, %	Период полураспада, лет
^{48}Ca	0,187	$(5,3 \pm 1,2) \times 10^{19}$
^{76}Ge	7,73	$(1,88 \pm 0,08) \times 10^{21}$
^{82}Se	8,73	$(0,93 \pm 0,05) \times 10^{20}$
^{96}Zr	2,80	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{19}$
^{100}Mo	9,82	$(6,88 \pm 0,25) \times 10^{18}$
^{116}Cd	7,49	$(2,69 \pm 0,09) \times 10^{20}$
^{130}Te	34,08	$(7,91 \pm 0,21) \times 10^{20}$
^{136}Xe	8,8573	$(2,18 \pm 0,05) \times 10^{21}$
^{150}Nd	5,638	$(8,4 \pm 1,1) \times 10^{18}$

Отметим, что для повышения чувствительности таких экспериментов нужно использовать большое количество подходящего изотопа (до 100 кг и даже более) и очень важно в высокой концентрации, и желательно в обогащенном состоянии. Это сильно удорожает эксперимент, и зачастую является ключевым ограничивающим фактором в получении наиболее критичных данных (предел на период полураспада по $0\nu 2\beta$ -распад). Работа по очистке и кондиционированию с таким дорогостоящим материалом приобретает дополнительные сложности.

1.2.1. Эксперименты NEMO-3/SuperNEMO

Один из проектов по поиску $0\nu 2\beta$ -распада это серия экспериментов NEMO-2/NEMO-3/SuperNEMO - успешно осуществляется в течение более 25 лет.

Спектрометры NEMO-3 и SuperNEMO основываются на треко-калориметрической методике измерений (рис. 5) [14]. Методика данных экспериментов основана на регистрации траекторий двух электронов с помощью

трекового детектора в сочетании с измерением энергий каждого электрона с использованием сцинтилляционного калориметра [14]. Основное преимущество этой методики - возможность регистрации треков, углового распределения и измерение энергии обоих электронов 2β -распада, то есть, полной картины 2β -распада. Это позволяет анализировать все экспериментально-доступные характеристики двойного бета-распада: суммарную энергию электронов, спектры одиночных электронов, угловые корреляции.

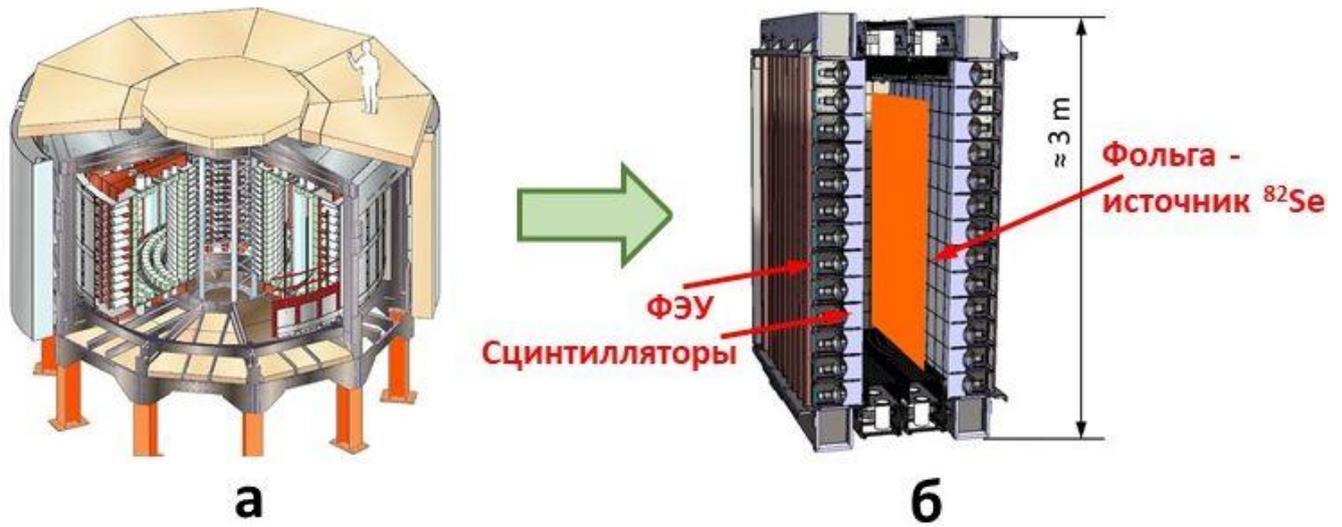


Рисунок 5. Установка NEMO-3 (а) [14] и будущая установка SuperNEMO (б) [5].

Используемая в спектрометре время-пролетная методика позволяет отбирать события, когда два электрона вылетают из фольги одновременно; отбрасывать внешние события, когда частица влетает в детектор снаружи и пролетает сквозь трековый объем. Все виды фонов, дающие вклад в 2β -сигнал, измеряются самим же детектором, регистрирующим целый ряд каналов реакций с участием α -, β -частиц и γ -квантов, как индивидуально, так и в совпадениях. Кроме активного подавления фона предусмотрена многослойная пассивная защита, включающая в себя: пластмассовые сцинтилляторы (толщина ~ 10 см), медь (катушки соленоида, несколько см), сверхчистое железо (18 см) и комбинацию из деревянных блоков и танков с борированной водой для защиты от нейтронов (~ 30 см) [14].

Эксперимент SuperNEMO является экспериментом нового поколения по поиску $0\nu 2\beta$ -распада. Измерение основано на треко-калориметрической методике, успешно использованной в эксперименте NEMO-3, и усовершенствованной в ходе

многолетних исследований и разработок. Эксперимент SuperNEMO сфокусирован на четырех основных параметрах установки: обогащение изотопов, трековый детектор, калориметр, приготовление низкофоновых фольг и их измерение. Основная цель данного эксперимента - создание треко-калориметрического детектора и поиск безнейтринного двойного бета распада на ~100 кг обогащенных изотопов. Основные параметры экспериментов NEMO-3 и SuperNEMO [5] представлены в таблице 3.

Таблица 3. Сравнение основных параметров NEMO-3 и SuperNEMO [5]. В NEMO-3, помимо ^{100}Mo , исследовались и другие изотопы, но в меньшем количестве.

Параметры	NEMO-3	SuperNEMO
Изотоп	^{100}Mo	^{82}Se
Масса изотопа, кг	7	100 – 200
Эффективность, %	~18	~30
Содержание ^{208}Tl в фольге, мкБк/кг	<20	<2
Содержание ^{214}Bi в фольге, мкБк/кг	<300	<10
Энергетическое разрешение в 3 МэВ	8% (ПШПВ)	4% (ПШПВ)
Чувствительность по $T_{1/2} (0\nu 2\beta)$	$\sim 1 \times 10^{24}$ лет	$\sim (1 - 2) \times 10^{26}$ лет
Чувствительность по массе нейтрино, эВ	~0,3 – 0,9	$\leq 0,05 - 0,1$

В SuperNEMO будет использована модульная структура. Предполагается значительно улучшить, по сравнению с NEMO-3, такие критичные параметры детектора как: энергетическое разрешение и радионуклидная чистота фольг. Это потребовало разработки и создания новых высокочувствительных приборов для измерения ультранизких уровней (мкБк/кг) примесей ^{208}Tl и ^{214}Bi , являющихся основными источниками фона, в конструкционных материалах, и особенно, тонких фольгах большой площади. В результате был спроектирован и создан специальный спектрометр ViPo-3, который описан в разделе 1.3.5.

Спектрометр SuperNEMO позволяет исследовать фольги ^{82}Se , испытывающие $0\nu 2\beta$ -распад (табл. 2), в эксперименте SuperNEMO принято решение исследовать ^{82}Se . Энергетический спектр, ожидаемый в эксперименте SuperNEMO (сигнал +

фон после 5 лет измерений) показан на рисунке 1б [3]. Из рисунка 1б видно, что наличие радиоактивных примесей ^{232}Th (^{208}Tl) и ^{226}Ra (^{214}Bi) уменьшает чувствительность эксперимента SuperNEMO к обнаружению $0\nu 2\beta$ -сигнала. Поэтому и возникают радиохимические задачи разработки методик, обеспечивающих приготовление фольг ^{82}Se с минимальным содержанием радиоактивных примесей ^{40}K , ^{226}Ra , ^{227}Ac , ^{232}Th и ^{238}U .

1.2.2. Эксперимент EDELWEISS

Целью эксперимента EDELWEISS [7] является прямое детектирование слабовзаимодействующих массивных частиц (WIMP) из галактического гало, считающихся основными кандидатами на роль небарионной темной материи. Эксперимент EDELWEISS использует германиевые детекторы-болометры, регистрирующие частицы за счет измерения нагрева кристалла от его взаимодействия с частицей. Болометры находятся при мК температурах в криостате растворения ^3He - ^4He . Для подавления космогенной составляющей фона установка расположена в подземной лаборатории LSM (раздел 1.1).

Защита установки EDELWEISS-3 (рис. 6) окружает детекторы со всех сторон и состоит из следующих слоев: 20 см свинца (36 тонн, включая внутреннюю часть защиты из сверхнизкофонового, археологического свинца), 50 см полиэтилена для защиты от нейтронов (30 тонн), далее вся установка окружена активной μ -вето системой (100 м² сцинтилляционных панелей толщиной 5 см) [15]. При закрытой защите в свободное пространство возле криостата непрерывно подается очищенный от радона воздух. Криостат с защитой установлен внутри чистой комнаты класса ИСО 6.

Для улучшения чувствительности эксперимента до нужного уровня, наряду с увеличением статистики в десять раз, необходимо существенное понижение индекса ожидаемого фона. Из результатов анализа данных работы [16] видно, что для успешности третьей фазы эксперимента (EDELWEISS-3) нейтронный фон, связанный с остаточной радиоактивностью электроники, коннекторов и кабелей, расположенных внутри и на криостате установки, необходимо подавить, по

крайней мере, на порядок. Нейтроны возникают в результате спонтанного деления урана в веществе установок и в материалах их окружающих, а также в результате (α, n) реакций на легких ядрах. Быстрые нейтроны также рождаются во взаимодействиях космических мюонов с веществом. Для защиты детектора от нейтронов используется нейтронная защита из материалов с высоким содержанием протонов, например, воды, дерева или парафина.

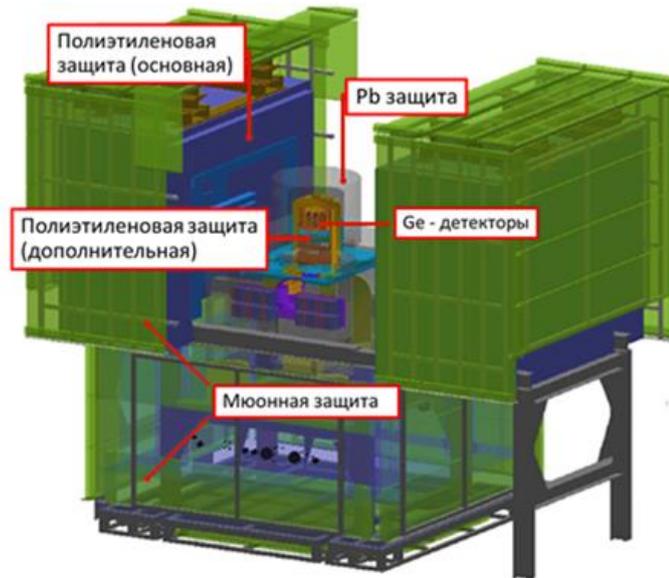


Рисунок 6. Установка EDELWEISS-3 (показаны часть криостата с Ge-детекторами, дополнительные модули мюонного вето, основная (внешняя) и дополнительная (внутренняя, вокруг криостата) полиэтиленовая защита и свинцовая защита) [15].

При создании нейтронной защиты основными параметрами при выборе материалов являются их эффективность к замедлению быстрых и поглощению тепловых нейтронов, низкая остаточная радиоактивность материала защиты, легкость в обработке; устойчивость к внешним воздействиям, доступность и невысокая стоимость. Одним из материалов для создания нейтронной защиты, удовлетворяющим всем вышеперечисленным параметрам, является полиэтилен (ПЭ). Для третьей фазы эксперимента предусмотрена установка дополнительной полиэтиленовой защиты от нейтронов, частично внутри криостата, частично между криостатом и археологическим свинцом (рис. 6). Поскольку объем нейтронной защиты бывает достаточно большой, а располагается она достаточно близко к активной зоне детектора, радиоактивные примеси в материале нейтронной защиты

могут сами по себе быть источником радиоактивного фона. Поэтому перед созданием нейтронной защиты определение содержания радиоактивных примесей ^{232}Th ^{238}U в этом полиэтилене являлось одной из задач диссертационной работы, решение которой обсуждается в разделе 3.2.2.

Из представленного обзора экспериментов SuperNEMO и EDELWEISS становится очевидным то, что чистота материалов и контроль низких концентраций радиоактивных примесей являются одними из ключевых факторов успеха низкофоновых экспериментов.

1.3. Методы определения содержания радиоактивных примесей в химических реактивах и материалах для низкофоновых исследований

В начале данного раздела хотелось бы отметить тот уровень концентраций радиоактивных примесей, который необходимо достигнуть, а значит, и определять в современных низкофоновых экспериментах и в данной работе, в частности. Речь идет о концентрациях порядка 1 мкБк/кг. Это означает, что в образце массой 1 кг один радиоактивный распад случается 1 раз приблизительно за 10 суток. Такой уровень концентраций радиоактивных примесей может считаться ультрамалым и требует колоссальных усилий при контроле по прямой регистрации излучений, сопровождающих радиоактивный распад. С другой стороны, это приводит к тому, что для долгоживущих изотопов периодом полураспада порядка 10^9 и более лет складывается ситуация, когда чувствительность химико-аналитических методов может начать превосходить чувствительность методов, основанных на регистрации излучений от радиоактивного распада таких нуклидов. Эта граница достаточно широка и зависит от ряда дополнительных факторов. Прежде всего, аналитическими методами с высокой чувствительностью определяются калий, торий и уран, при этом зачастую их содержание приводится в единицах г/г. С учетом периода полураспада и содержания изотопа в природной смеси эти величины (г/г) переводятся в Бк/кг.

В настоящее время для определения содержания примесей K, Ra, Ac, Th и U в веществах для низкофоновых исследований применяются различные методы [6, 17-31]:

- атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) [17-22];
- нейтронно-активационный анализ (НАА) [17-19, 23, 24];
- масс-спектрометрия с тлеющим разрядом (МСТЛР) [17-19];
- низкофоновая γ -спектрометрия на HPGe-детекторе [17-19, 23];
- специально разработанные детекторы, такие как ViPo -спектрометры [25, 26].
- самоизмерение фонов в уникальных установках низкофоновых экспериментов (NEMO-3, CUPID-0) [6, 27].

Для определения содержания этих примесей лучше использовать соответствующий аналитический метод (табл. 4).

Таблица 4. Методы определения содержания примесей К, Th, U, Ra и Ac.

Примеси	Методы
К	НАА, АЭС-ИСП
Th	НАА, МС-ИСП, ViPo -спектрометрия, эманационный метод
U	НАА, МС-ИСП
Ra	Низкофоновая γ -спектрометрия, ViPo -спектрометрия
Ac	Низкофоновая γ -спектрометрия

В таблице 5 сравниваются методы по определению содержания Th в различных материалах и веществах. Из таблицы 5 видно, что с помощью приведённых методов с практической точки зрения очень сложно контролировать содержание тория (10^{-12} г/г = 1,4 мкБк/кг) в селене на каждом этапе эксперимента. Тем более это относится к содержанию Ra (только ViPo -3 спектрометр позволяет это сделать при исследовании тонких фольг). Поэтому этапы очистки и кондиционирования селена придется оценивать косвенными способами (чистота реактивов, материалов посуды, величины, характеризующие распределение элементов примесей между контактирующими фазами). Численным критерием, прежде всего, будет являться содержание примесей в конечном продукте.

Таблица 5. Сравнение типичных возможностей методов определения примесей Th в материалах [6, 17-27].

Метод	m _{обр.} , Г	Время измерения	Предел обнаружения ²³² Th (г/г), в перерасчете на ²⁰⁸ Tl (мкБк/кг)		Улучшение предела обнаружения химическим способом		Предпочтительные объекты измерения
					m _{обр.} , Г	Предел обнаружения (г/г)	
МС-ИСП	1	1 день	1×10 ⁻⁹	1400	1000	10 ⁻¹²	Все вещества, (полимерные материалы)
НАА	1	~10 дней	1×10 ⁻⁹	1400	1000	10 ⁻¹²	Полимерные материалы, все вещества
МСТЛР	1	1 день	1×10 ⁻¹²	1,4	-	-	Металлы, полупроводники
Низкофононая γ-спектрометрия	1000	1 месяц	1×10 ⁻⁹	1400	-	-	Все вещества
Низкофононая ВiРо-спектрометрия	1000	6 месяцев	1×10 ⁻¹²	1,4	-	-	Тонкие фольги
Низкофононые установки	~10 ⁵	~1 год	1×10 ⁻¹²	1,4	-	-	Материалы установок

Атомно-эмиссионная спектрометрия

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) широко применяется в аналитической практике благодаря доступности и удовлетворительным метрологическим характеристикам. Пределы обнаружения (ПО) для 40 примесных элементов составляют $10^{-6} - 10^{-8}$ г/г [28]. Использование высокоэффективных методов концентрирования и оптимизация условий атомно-эмиссионного анализа концентрата примесных элементов позволяет достичь ПО до $10^{-8} - 10^{-11}$ г/г [29, 30].

Погрешность определения зависит от применяемого метода концентрирования и составляет обычно 15 – 30%. При АЭС пределы обнаружения примесей - неметаллов и редкоземельных элементов достаточно низки.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрия с тлеющим разрядом

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) [31-34] и масс-спектрометрия с тлеющим разрядом (МСТЛР) [34, 35] сегодня являются одними из наиболее универсальных и высокочувствительных методов анализа элементного состава вещества. МС-ИСП предназначена для анализа жидких, твердых и газообразных образцов. Пределы обнаружения тория и урана для МС-ИСП при непосредственном измерении лежат в области $10^{-9} - 10^{-10}$ г/г [22, 31-34].

Метод МСТЛР применим для анализа большинства металлов, токопроводящих веществ, в том числе, и селена. Пределы обнаружения тория и урана для МСТЛР обычно лежат в области $10^{-9} - 10^{-10}$ г/г [34-35], в ряде случаев приводят значения на уровне 10^{-12} г/г [17-19]. Данные, получаемые методом МСТЛР, отличаются значительными погрешностями вплоть до десятков % и выше.

Методы АЭС-ИСП и МС-ИСП часто дополняют друг друга, например, для определения содержания К используется АЭС-ИСП, а для определения Th и U используется МС-ИСП. С целью увеличения чувствительности обнаружения элементов можно сочетать применение АЭС-ИСП и МС-ИСП с методами концентрирования.

Нейтронно-активационный анализ

Нейтронно-активационный анализ уже несколько десятилетий остается одним из наиболее важных и высокочувствительных методов анализа чистых веществ.

Если анализ проводится непосредственно на образцах после облучения, то такой метод носит название - инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА). В некоторых случаях образцы после облучения подвергаются химическому разделению матричного радионуклида и примесей, то этот вариант НАА называется – радиохимический нейтронно-активационный анализ (РНАА).

Метод НАА [17-19] является универсальным, удобным, достаточно чувствительным по определению К, Th и U в слабо активирующихся веществах, таких как вода, почва, химические реактивы и др. НАА хорошо сочетается с предварительным концентрированием определяемых элементов. Основными достоинствами применения НАА являются: низкие ПО вплоть до 10^{-12} г/г, отсутствие поправки на величину контрольного опыта и мультиэлементность (одновременное определение более 60 примесей).

При этом погрешность определения обычно не превышает 10 – 20% [36]. Нужно особо подчеркнуть, что метод НАА является самым подходящим для анализа полимерных материалов (полиэтилен, тефлон и др.).

Низкофоновая γ -спектрометрия на HPGe-детекторе

Для большинства задач ядерной физики детекторы из сверхчистого германия (High-Purity Germanium, HPGe) подходят лучше, чем другие типы детекторов, поскольку удовлетворяют ряду важных требований: большой объем кристалла, низкий внутренний фон от радиоактивных примесей, отличное энергетическое разрешение, высокая эффективность регистрации и долговременная стабильность спектрометрических характеристик. В области низкофоновой спектрометрии HPGe-детекторы активно используются как стандартный инструмент для измерения содержаний радиоактивных примесей в образцах окружающей среды.

Для низкофоновых исследований образцов HPGe-спектрометр обычно оснащается:

- Пассивной защитой (обычно 10-20 см свинца, включая археологический свинец в непосредственной близости от самого детектора с пониженным фоном от космогенных изотопов и ^{210}Pb), для подавления внешнего γ -фона.
- Системой нагнетания воздуха в пространство вокруг детектора, очищенного от радона. Другой вариант - создание герметичной камеры вокруг детектора для предотвращения проникновения радона (что, к сожалению, не защищает от эманации радона с поверхностей материалов возле HPGe-кристалла).
- Активной защитой в виде мюонного вето, особенно характерной для неглубоких лабораторий. В глубоких подземных лабораториях фон от мюонов невысок, и обычно активная защита не используется.

Практически все подземные лаборатории сейчас оснащены рядом низкофоновых γ -спектрометров (к примеру, в LSM их более 10), на которых ведутся измерения образцов на содержание радиоактивных примесей.

Низкофоновая γ -спектрометрия является неразрушающим методом. Метод чувствителен к определению содержания радионуклидов с малым периодом полураспада, можно определить содержание несколько примесей-радионуклидов одновременно. Нужно сказать, что для примесей большого круга техногенных радионуклидов (^{60}Co , ^{152}Eu и т.д.) низкофоновая γ -спектрометрия считается самой чувствительной, так как их содержание практически невозможно определить с помощью других вышеприведённых методов анализа.

В нашей работе мы использовали низкофоновый спектрометр с HPGe-детектором планарного типа с объемом 150 см^3 (LSM, Модан) [8]. При разработке детектора особое внимание было направлено на понижение его собственного фона [37]. Эффективность регистрации была установлена с помощью метода Монте-Карло, реализованного в пакете Geant 3.21. Информация о схемах распада более 2200 изотопов была взята из табличных данных (ENSDF) [10], дополнена данными таблицы изотопов [38] и из Проекта по оценке данных распада (DDEP) [39].

Низкофоновая ВiРо-3 спектрометрия

ВiРо-3 спектрометр [26] находится в подземной лаборатории Канфранка (Испания). Это высокочувствительный детектор для определения в тонких фольгах

радиоактивных примесей ториевого (^{208}Tl) и уранового (^{214}Bi) рядов, являвшихся основными источниками фона при поиске $0\nu 2\beta$ -распада в эксперименте SuperNEMO. Общая чувствительная поверхность детектора составляет $3,6 \text{ м}^2$.

Идея, позволяющая достичь высокого уровня чувствительности ($<2 \text{ мкБк/кг}$ для ^{208}Tl , $<10 \text{ мкБк/кг}$ для ^{214}Bi), заключается в наблюдении BiPo -процесса – двух последовательных распадов радиоактивных изотопов висмута и полония, которые сопровождаются испусканием заряженных частиц - β от изотопов висмута и α от изотопов полония в цепочках урана и тория (рис. 7). Методика измерений показана на рисунке 8. Исследуемая тонкая фольга помещена между тонкими пластиковыми сцинтилляторами, регистрирующими альфа и бета частицы в совпадении друг с другом.

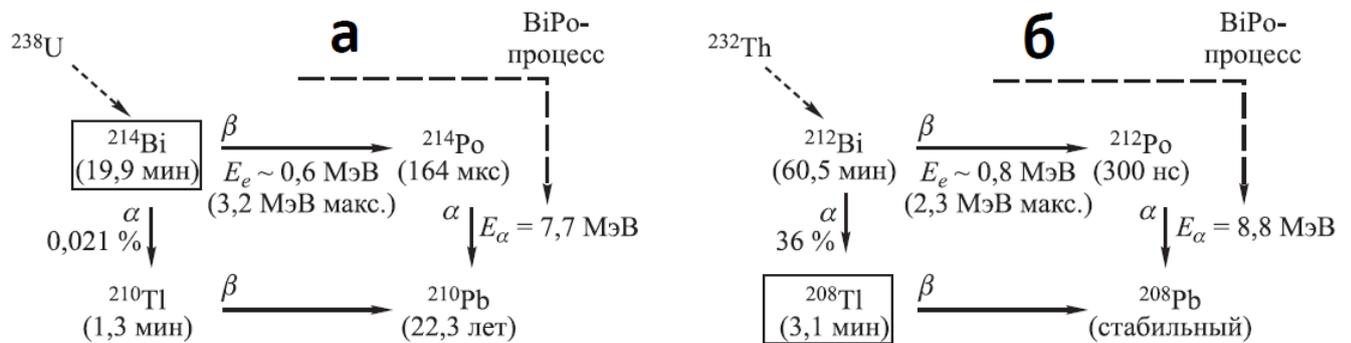


Рисунок 7. Схема радиоактивных распадов BiPo - процессов [26].

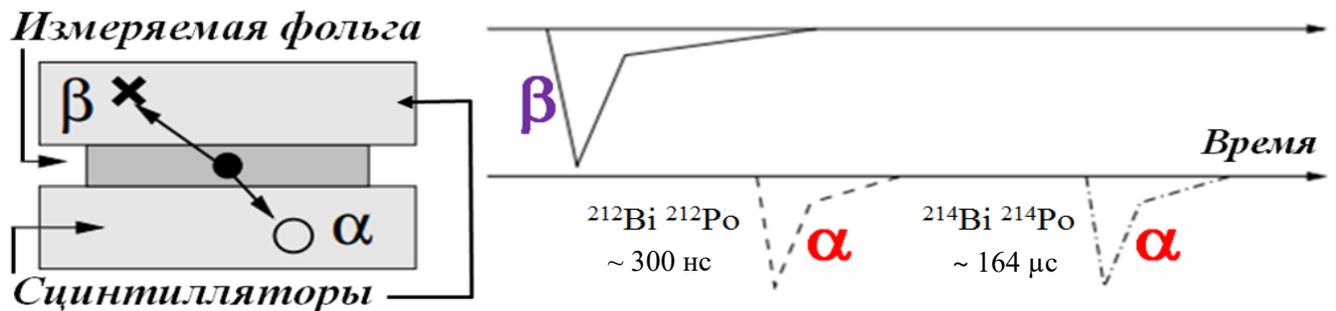


Рисунок 8. Принципиальная схема регистрации сигнала в детекторе BiPo -3: тонкая измеряемая фольга находится между двумя тонкими пластиковыми сцинтилляторами. Вылетающие из нее β -частицы (первый сигнал) и α -частицы (второй сигнал) регистрируются методом совпадений, позволяющим подавить фоновые события [26].

На рисунке 9 показан один из модулей спектрометра BiPo -3 для измерений. Базовым оптическим элементом (рис. 9, слева) является пара смотрящих друг на

друга тонких сцинтилляторов, подключенных через световоды к ФЭУ. В свою очередь, модуль ViPo-3 (их всего 2) собран из 20 таких элементов (рис. 9, справа). Процесс установки фольги в модуль ViPo-3 приведен на рисунке 10.

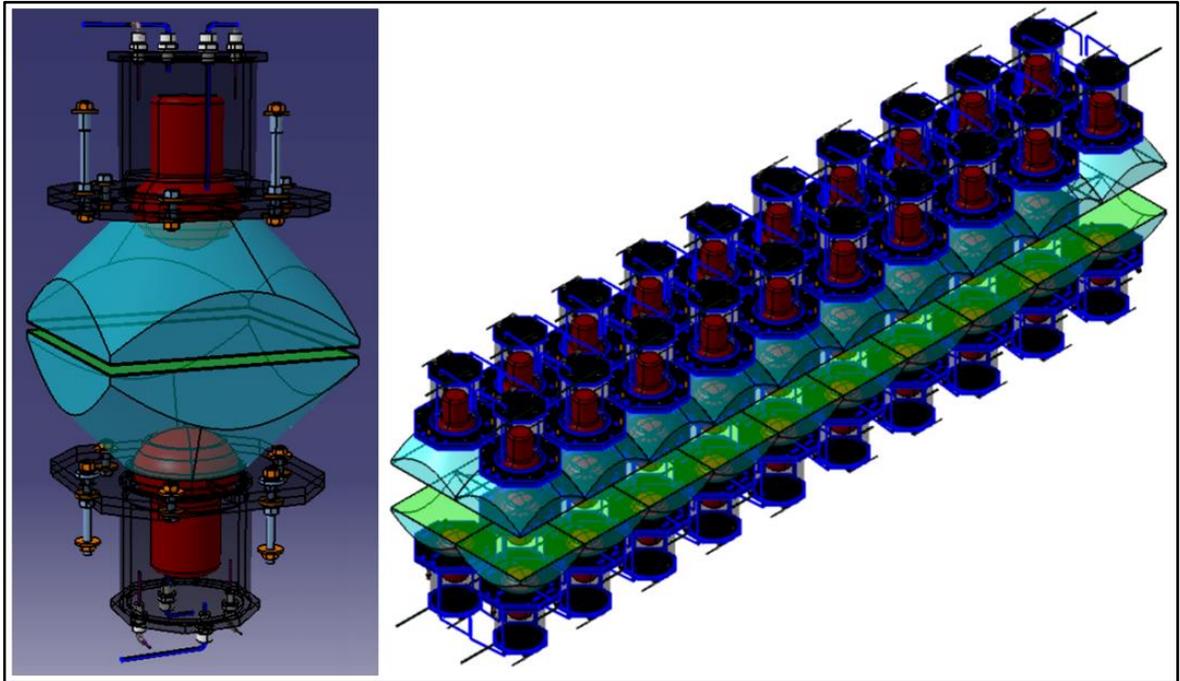


Рисунок 9. Слева: базовый оптический элемент ViPo-3. Расположенные лицом к лицу два тонких (~ 3 мм) пластиковых сцинтиллятора (зеленые) с площадью поверхности 30×30 см² через оптические световоды (голубые) соединены с ФЭУ (красные). Справа: модуль ViPo-3 детектора, состоящий из 20 оптических элементов. Всего ViPo-3 состоит из 2 модулей [26].



Рисунок 10. Процесс установки фольги в модуль ViPo-3 спектрометра.

1.4. Получение радионуклидных индикаторов из ториевой мишени

При разработке методик разделения веществ одним из весьма удобных и эффективных является метод радиоактивных индикаторов [40]. В нашем случае при отработке очистки селена от радия и актиния без него нельзя обойтись даже теоретически. Но и для изучения химического поведения тория и урана целесообразно использовать радиоактивные индикаторы, с гораздо меньшими периодами полураспада чем у ^{232}Th и ^{238}U . С одной стороны, это удобно практически, а с другой стороны позволяет изучать системы с очень низкой концентрацией примеси. Использование природных тория и урана потребовало бы при тех же концентрациях (10^{-9} - 10^{-12} г/г) чрезвычайных усилий из-за ограниченной чувствительности аналитических методов. Например, при использовании радиоактивного индикатора – гипотетического изотопа с атомной массой 100, с периодом полураспада $T_{1/2}=10$ сут., при активности препарата 100 кБк в образце 1 мл, его концентрация соответствует 2×10^{-11} г/г. Также метод радиоактивных индикаторов используют для высокочувствительного определения радиоактивных примесей тория, урана, радия, а также других α -излучателей методами альфа-спектрометрии и жидкостной сцинтилляции [41-48]. Чувствительность этих методов находится на уровне мБк/кг, однако имеются работы, где приведены более низкие пределы обнаружения, например, для плутония – 10-100 мкБк/кг [41].

1.4.1 Способы наработки радионуклидных индикаторов

В работе актуальной задачей являлось получение спектрометрических радионуклидных гамма-индикаторов для Th, U, Ra, Ac и K с периодом полураспада от нескольких дней до десятков лет.

Такой изотоп невозможно найти для K. Однако, хорошо известно, что щелочные металлы весьма близкие по химическим свойствам, не склонны образовывать комплексные соединения. Поэтому для изучения поведения калия в водной среде с определенным допуском можно использовать радионуклиды других щелочных металлов, например, ^{137}Cs .

Для урана по очерченным нами критериям подходят изотопы с атомной массой 230, 231, 232 и 237. Радионуклид ^{232}U обычно используют в качестве удобного альфа-индикатора при определении урана, но он имеет весьма малый выход гамма-квантов подходящих энергий, и поэтому плохо подходит для решаемых задач. Радионуклиды ^{231}U и ^{237}U достаточно сложно получать на ускорителях: возможно только либо по относительно малодоступным реакциям, либо требуется дальнейшее изотопное разделение, либо необходим малодоступный материал мишени (^{231}Pa). Радионуклид ^{237}U обычно более доступен. Известны способы получения изотопа ^{237}U путем облучения быстрыми нейтронами урана-238 по реакции $^{238}\text{U} (n,2n) ^{237}\text{U}$ [49], облучением ^{236}U медленными нейтронами [50], с использованием генератора на основе ^{241}Pu [51] и по фотоядерной реакции (γ,n) облучением ^{238}U на микротроне [52, 53]. Действительно, ^{237}U используют в ряде исследований в качестве радиоактивного индикатора, но удельная активность получаемого препарата обычно невелика из-за присутствия макроколичеств урана в мишени, хотя для обогащения иногда и используют метод Сцилларда-Чалмерса. Очень перспективно использовать в качестве индикатора ^{230}U ($T_{1/2}=20,8$ сут.), хотя он и не имеет подходящей гамма-линии, но у его относительно короткоживущей дочки ^{226}Th ($T_{1/2}=30,57$ мин.) есть подходящая гамма-линия с энергией 111 кэВ. Изотоп ^{230}U удобно получать из ^{230}Pa ($T_{1/2}=17,4$ сут.) [54]. В последнее время наработка ^{230}Pa на протонах с последующим выделением ^{230}U рассматривается как весьма перспективный способ получения подходящего изотопа для альфа-терапии раковых заболеваний [55, 56].

Для тория есть ряд подходящих изотопов – ^{227}Th , ^{234}Th , и в каком-то приближении ^{228}Th . Для каждого из них есть достаточно удобный способ наработки [57-61]. Для радия подходят изотопы – ^{223}Ra , ^{224}Ra , и в каком-то приближении ^{228}Ra (^{228}Ac). Для актиния хорошо подходит ^{225}Ac . Для радия и актиния также есть ряд способов получения [62-69], но особо следует отметить наработку ^{223}Ra и ^{225}Ac из ториевой мишени облучением протонами средних энергий [70-78]. В последнее время это направление активно развивается из-за востребованности ^{223}Ra и ^{225}Ac для альфа-терапии раковых заболеваний [79-82].

Таким образом, весьма перспективно получение сразу широкого ряда радиоактивных индикаторов при облучении ториевой мишени протонами средних энергий, и прежде всего, ^{230}Ra и его дочернего ^{230}U , а также ^{223}Ra и ^{225}Ac . Сечения наработки радионуклидов ^{223}Ra , ^{225}Ac и ^{230}Ra [83] представлены в таблице 6.

Таблица 6. Сечения наработки ^{223}Ra , ^{225}Ac и ^{230}Ra в тории на протонах [83].

Энергия протонов, МэВ	Сечения наработки, мбарн.		
	^{223}Ra	^{225}Ac	^{230}Ra
14,90	-	-	5
20,80	-	-	324
25,60	-	-	246
50-51	-	2,5	25
70-80	0,04	3,1	16
90-95	0,49	3,2	-
150	2,10	14	7,5
340	6,70	14	4,2
680	-	5	-

Облучение веществ-мишеней протонами средних и высоких энергий является одним из эффективных методов получения радионуклидов. При этом протекают реакции глубокого расщепления [84], когда после попадания протона в ядро-мишень его покидает множество протонов и нейтронов, в результате чего возможно образование большого набора в основном нейтронодефицитных ядер. В Объединенном институте ядерных исследований для получения различных радиоизотопов, изучения продуктов расщепления тория, урана [85, 86] и других элементов [87-91] длительное время используется ускоритель протонов - фазотрон Лаборатории ядерных проблем.

1.4.2. Выделение радионуклидов из ториевой мишени

В последнее время основной интерес к выделению радионуклидов из ториевой мишени вызван альфа-излучателями ^{223}Ra и ^{225}Ac , которые находят успешное применение в ядерной медицине. Поэтому большинство методик концентрируется на выделении радия и актиния из ториевой мишени, облученной протонами. Хотя

в ряде публикаций проявляют интерес и к другим нарабатываемым при облучении радионуклидам, а именно: ^{103}Ru , ^{111}Ag и ^{230}Pa [55, 56, 92, 93]. Основные моменты применяемых методик по выделению радионуклидов из макроколичеств тория приведены в таблице 7.

У каждой из вышеперечисленных в таблице методик есть свои слабые и сильные стороны, коррелирующие с целевыми задачами конкретных исследований. Первой и значимой проблемой при разделении является растворение тория. Обычно растворение проводят в среде соляной или азотной кислот. При этом образуется достаточно большое количество нерастворимой черной массы. Состав этого вещества, включающего в основном соединения тория, до конца не определен [94]. Для предотвращения потерь наработанных радионуклидов при растворении добавляют небольшие количества HF или $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, при этом эта черная масса в основном растворяется.

По схеме отделения радия и актиния от материала мишени большинство методик можно разделить на две группы. В первой группе на большом количестве анионита или экстрагента (ТБФ, ТОФО, Д2ЭГФК) сорбируются макроколичества тория, а радий с актинием остаются в большом объеме жидкой фазы [70-73]. Затем в большинстве случаев раствор упаривается, и проводятся разделения Ra и Ac на различных сорбентах с применением катионообменной и экстракционной хроматографий. Кроме этого, из-за процессов деления в мишени нарабатывается большой круг радионуклидов, и от них также необходимо проводить разделение, поэтому используют дополнительные этапы доочистки продуктов.

Во второй группе методик торий стараются закомплексовать в растворе, а радий и актиний сорбируют на сравнительно небольшом объеме катионита (смешанные формы с преобладанием NH_4^+ -катиона) [74-75]. При этом в большинстве случаев, так как растворение проводят в сильных кислотах, раствор упаривают и затем остаток переводят в жидкую форму добавлением раствора соли лимонной кислоты [76, 77]. Таким образом, без выпаривания больших количеств жидкости методики не обходятся. В дальнейшем фракции радия и актиния также доочищают с использованием различных типов хроматографии.

Таблица 7. Методики выделения радионуклидов из макроколичеств тория [70-78].

Растворитель мишени	Система отделения радионуклидов от мишени	Система разделения радионуклидов		Лит.
		²²³ Ra	²²⁵ Ac	
HNO ₃ (6 моль/л) + HF (капли)	ТБФ - HNO ₃ (6 моль/л)	Соосаждение с PbSO ₄	Соосаждение с YbF ₃	[70]
HNO ₃ (конц.)	ТБФ - HNO ₃ (3-8 моль/л); ТОФО в толуоле - HNO ₃	Газохимический метод	TRU-resin - HNO ₃ (5 моль/л)	[71]
HNO ₃ (7 моль/л) + HF (4×10 ⁻³ моль/л)	Д2ЭГФК в толуоле - HNO ₃ (7 моль/л)	Sr-resin - HNO ₃ (3 моль/л)	TRU-resin - HNO ₃ (3 моль/л)	[72-73]
HNO ₃ (15 моль/л) + HF (1 моль/л)	Анионит МР1 - HNO ₃ (8 моль/л)	Катионит AG50×4 - HNO ₃ (1,2 моль/л)	Катионит AG50×4 - HNO ₃ (8 моль/л)	[74-75]
HCl (10 моль/л) + HF (капли) перевод в цитратную форму	AG 50W×8-раствор цитратной соли кислоты	AG 50W×8 - HNO ₃ (6 моль/л)	DGA resin - HNO ₃ (6 моль/л)	[76]
HCl (конц.) + (NH ₄) ₂ SiF ₆ (капли), перевод в цитратную форму	Dowex 50W×8 – раствор цитратной соли кислоты	DGA resin - HNO ₃ (4 моль/л)	DGA resin - HNO ₃ (10 моль/л)	[77]
CCl ₃ COOH (5 моль/л) + HF (капли)	Dowex 50W×8 - CCl ₃ COOH	Sr-resin - HNO ₃ (7 моль/л)	DGA resin - HNO ₃ (10 моль/л)	[78]

В одной из работ делается попытка закомплексовать торий при его непосредственном растворении в трихлоруксусной кислоте [78]. Затем радий и

актиний отделяются от основной части тория на катионите (H^+ - форма, переходящая в ториевую форму).

Практически в каждой из методик, конечно, с разной долей трудозатрат, удается получить химически чистые препараты радия и актиния с высокой удельной активностью. Этому способствует отсутствие у этих элементов стабильных или долгоживущих природных ($T_{1/2} > 10^9$ лет) изотопов. Как уже говорилось, выделение других нарабатываемых при облучении радионуклидов проводится в малых объемах. При разделении поведение этого нарабатываемого весьма широкого круга элементов исследуется достаточно мало, основное внимание обращают на минимальное количество примесей в получаемых фракциях Ra и Ac. Можно добавить, что в работе [55] ^{230}Ra экстрагируют из азотнокислого раствора ториевой мишени в октанол. В другой работе [56] отделение ^{230}Ra основано на его сорбции из солянокислого раствора ториевой мишени на анионите.

1.5. Методы получения высокочистого селена

Селен - химический элемент VI группы периодической системы, имеет порядковый номер 34 и атомную массу 78,96. Электронная конфигурация - $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$.

Свойства селена, а также свойства его соединений описаны в ряде монографий и обзоров [95-100]. Селен реагирует с фтором и хлором, с образованием соответствующих галогенидов. С водородом при нагревании выше $200\text{ }^\circ\text{C}$ селен образует селеноводород H_2Se . Также он реагирует при нагревании с углем - селеноуглерод CSe_2 . Селен также взаимодействует с серой, азотом, фосфором и рядом других элементов.

Для нас очень важны, во-первых, его физико-химические свойства в элементном виде (степень окисления 0) и, во-вторых, свойства его кислородных соединений в растворе (степень окисления +4).

1.5.1. Физико-химические свойства элементарных форм селена

Хорошо известно, что к простым веществам относят вещества, состоящие из атомов (гомоядерных молекул) только одного элемента. Для селена (0) характерно очень большое разнообразие физико-химических форм. Для селена (0), как и для серы, характерно координационное число 2, в результате чего он может образовывать устойчивые цепочечные образования, в том числе закрученные в кольцо. В [100] приводится распределение по числу атомов в молекуле в зависимости от температуры в насыщенных парах селена (рис. 11).

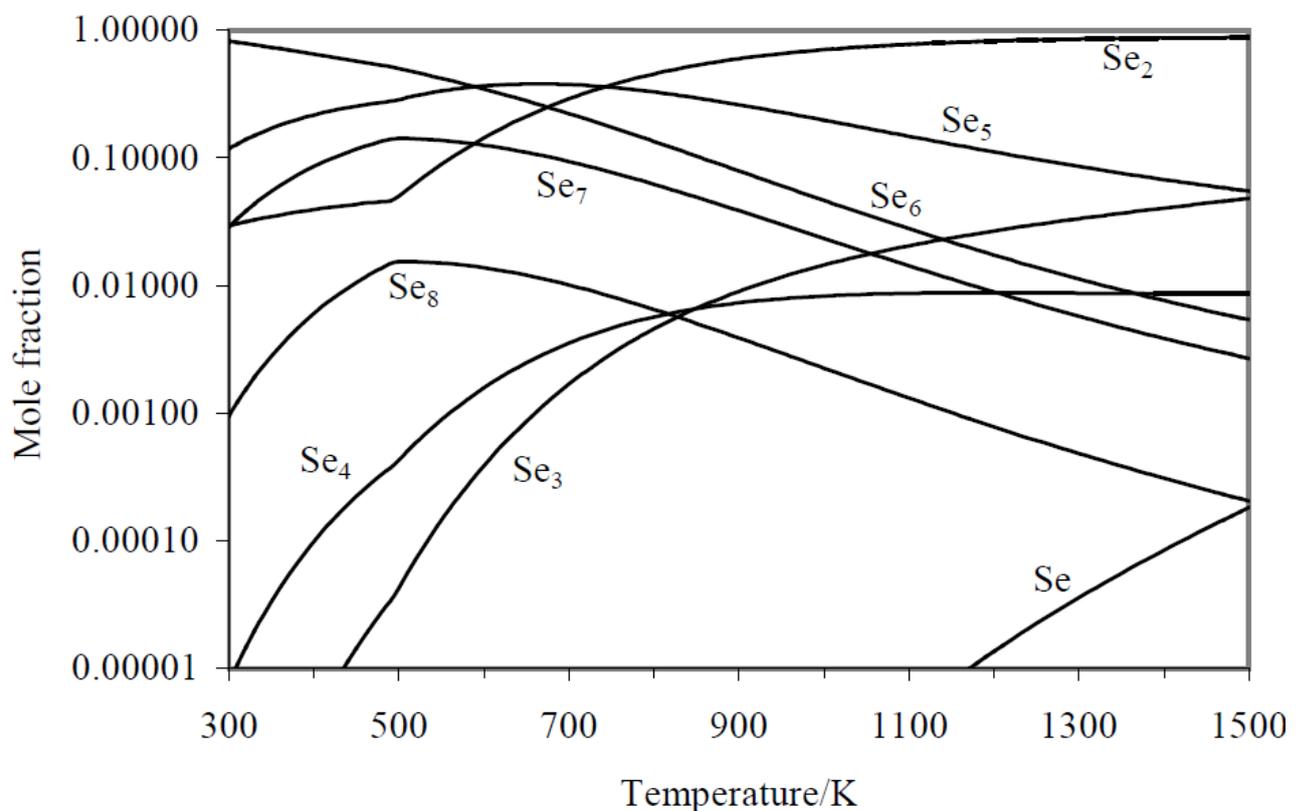


Рисунок 11. Молярные доли молекул селена в его насыщенных парах в зависимости от температуры. Изменение характера зависимостей парциальных давлений форм селена происходят в точке плавления 494 К [100].

Исходя из вышесказанного, становится понятным, что аллотропия селена в твердом состоянии может быть связана не только с пространственным расположением атомов и молекул в кристаллах (аллотропия формы), но и с различным составом молекул (аллотропия состава).

Термодинамически устойчивой формой является серый селен. Его температура плавления 494.2 ± 0.2 К (221 °С). Серый селен характеризуется

гексагональной сингонией и тригональной кристаллической системой. Кристаллы гексагональной модификации образованы бесконечными параллельными спиральными цепочками. Серый селен наиболее плотный – $4,79 \text{ г/см}^3$. Температура кипения $685 \text{ }^\circ\text{C}$. Твердость по Моосу 2,0. Несмотря на то, что серый селен более устойчив, при получении селена обычно получают другие формы. Для получения гексагональной (серой) формы эти формы можно расплавить, после чего медленно охладить до порядка $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдержать при этой температуре.

Другими кристаллическими формами селена являются красные формы моноклинной сингонии, в общем термодинамически неустойчивые, но если их не плавить, то на практике они достаточно устойчивы. Известны: оранжево-красный $\alpha\text{-Se}$ ($T_{\text{пл.}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$), темно-красный $\beta\text{-Se}$ ($T_{\text{пл.}} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$), красный $\gamma\text{-Se}$. Они имеют меньшую плотность и твердость по отношению к серому. Обычно их получают осаждением из растворов селена в сернистом углероде, хотя есть свидетельства их получения из аморфных форм. Помимо кристаллической структуры, образование моноклинных кристаллических форм селена связывается со структурными циклическими молекулами (Se_8 и т.п.) [100].

К аморфным формам селена относят его красную модификацию и стекловидную черную. Порошкообразный аморфный красный селен можно получить, например, восстановлением селенистой кислоты на холоде, или быстрым охлаждением паров селена. Плотность аморфного селена при $4 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $4,26 - 4,28 \text{ г/см}^3$. Наличием олигомерных (как линейных, так и циклических) цепочек селена в аморфной форме можно объяснить его размягчение до относительно пластичного состояния (температура от $40 \text{ }^\circ\text{C}$ до $60 \text{ }^\circ\text{C}$) и отсутствие определенной температуры плавления, как, впрочем, и для стекловидной формы [100].

Стекловидный селен – хрупкое вещество черного цвета со стеклянным блеском. Его плотность немногим отличается от указанной плотности для аморфной красной формы. Стекловидный селен получается при нагревании одной из форм селена, например, аморфного, до температуры $220 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим быстрым охлаждением. В ряде работ говорится [95, 96], что стекловидная форма

при 28°C медленно превращается в кристаллическую моноклинную форму, выше 43°C - в гексагональную форму, а в промежутке этих температур - в смесь указанных форм селена.

Достаточно очевидно, что аморфные формы селена, могут характеризоваться большим разнообразием. Известны их различные цветные модификации. Также иногда отличают коллоидный аморфный селен, который может быть получен, при восстановлении раствора селенистой кислоты. Иногда даже говорят о растворимой форме селена в воде. Так или иначе, большое количество авторов подчеркивают, что при восстановлении селенистой кислоты в растворе получается коллоидный Se, который потом со временем коагулирует во все более крупные частицы [100].

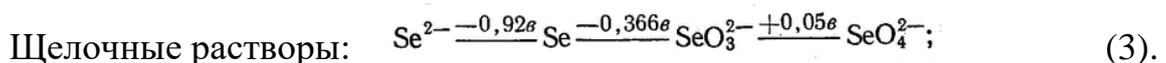
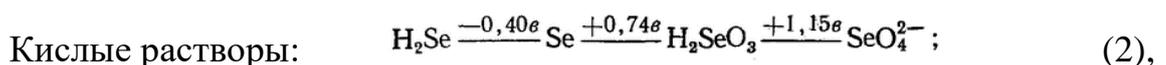
Достаточно очевидно, что чем более аморфен и мелок селен, тем более легко он растворяется в кислотах, а также реагирует с другими веществами. Разбавленные серная и соляная кислоты на селен не действуют. «Царская водка» окисляет селен до селенистой кислоты. При растворении селена в концентрированной азотной кислоте происходит реакция:



1.5.2. Физико-химические свойства кислородных соединений селена (IV) в водных растворах

Селен может проявлять следующие степени окисления: -2; 0; +1; +2; +4; +6. Наиболее устойчивой в растворе является степень окисления +4.

Окислительно-восстановительные потенциалы [101] различных степеней окисления селена характеризуются следующим образом:



С кислородом селен образует соединения: SeO, SeO₂, Se₂O₅, SeO₃ и, возможно, Se₂O₃ и Se₃O₄ [96-99]. Наиболее устойчив диоксид SeO₂ (T_{субл.}=315°C), он очень хорошо растворяется в воде, а также в ряде других растворителей, в том числе в

спиртах. При его растворении в воде образуется H_2SeO_3 , которая, в свою очередь, при 70°C может быть вновь разложена на воду и диоксид селена [97, 98].

Селенистая кислота является относительно слабой, ее диссоциация описывается следующими уравнениями:



Селенистая кислота образует ряд солей – селенитов. Комплексообразование металлов с ионами в растворах селенитов и/или селенистой кислоты изучено очень слабо, в водных растворах описано существование только комплексов с ртутью, кадмием и железом [100, 102]. Относительно неплохо исследованы произведения растворимости селенитов из водных растворов. Вообще говоря, осаждение селенитов изучали для большого круга металлов, и определенные произведения растворимости приводили в ряде монографий и справочников. Однако следует отметить, что большой цикл экспериментальных работ проводили на рубеже 50 – 60 годов [103-109], когда рентгеновская аппаратура для идентификации свойств осадка была не так доступна, и, вероятно, не до конца понималась необходимость строгости исследования гетерогенных констант. Прежде всего, это были пионерские работы. Ряд последующих исследований получил значимые отличия для ряда солей. В результате в обзоре [100], в котором оценивалась достоверность полученных термодинамических данных, была отобрана (selected) только часть определенных произведения растворимости (табл. 8).

Другие определенные значения (included), например, для урана и тория, коллектив авторов обзора [105] только рекомендовал включить в обзор в качестве единственного источника данных для продуктов растворимости селенитов этих элементов, но не выбрал в качестве термодинамических данных (табл. 8). Как результат эти данные (табл. 8) все же достаточно трудно сравнивать. Хотя бросается в глаза, что селениты тория и урана менее растворимы по отношению, например, к кобальту и барию (аналог радия). Для подтверждения этого тезиса можно обратиться к оригинальной работе [109], в которой говорится, что уран и

торий могут непосредственно осаждаться из растворов селенистой кислоты, хотя в растворах минеральных кислот уже при $\text{pH}=1$ полностью растворяются (рис. 12).

Таблица 8. Произведения растворимости селенитов ряда металлов [100].

Элемент	Реакция	$\lg K_{s,0}^{\circ}$ (included)	$\lg K_{s,0}^{\circ}$ (selected)
Zn	$\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{кр.}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	$-7,25 \pm 0,29$	-
Cd	$\text{CdSeO}_3(\text{ам}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	-	$-8,39 \pm 0,10$
Ni	$\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{кр.}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-	$-5,8 \pm 1,0$
Co	$\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{кр.}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-	$-7,9 \pm 0,4$
Ba	$\text{BaSeO}_3(\text{кр.}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	-	$-6,50 \pm 0,25$
La	$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3(\text{тв.}) \rightleftharpoons 2\text{La}^{3+} + 3\text{SeO}_3^{2-}$	$-31,0 \pm 2,0$	-
Th	$\text{Th}(\text{SeO}_3)_2(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{Th}^{4+} + 2\text{SeO}_3^{2-}$	$-22,0 \pm 2,0$	-
U	$\text{UO}_2(\text{SeO}_3)(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	$-11,0 \pm 2,0$	-

С другой стороны, данные для Ba, Co, Cd и Ni считаются отобранными в виде термодинамических данных. Согласно приведенным значениям констант селениты бария, кобальта, никеля и кадмия должны растворяться при более высоких значениях pH. С лантаном (аналог актиния) сравнивать сложнее, однако недавно опубликована статья [110], в которой всю группу лантаноидов, включая лантан, успешно отделяют осаждением селенита тория.

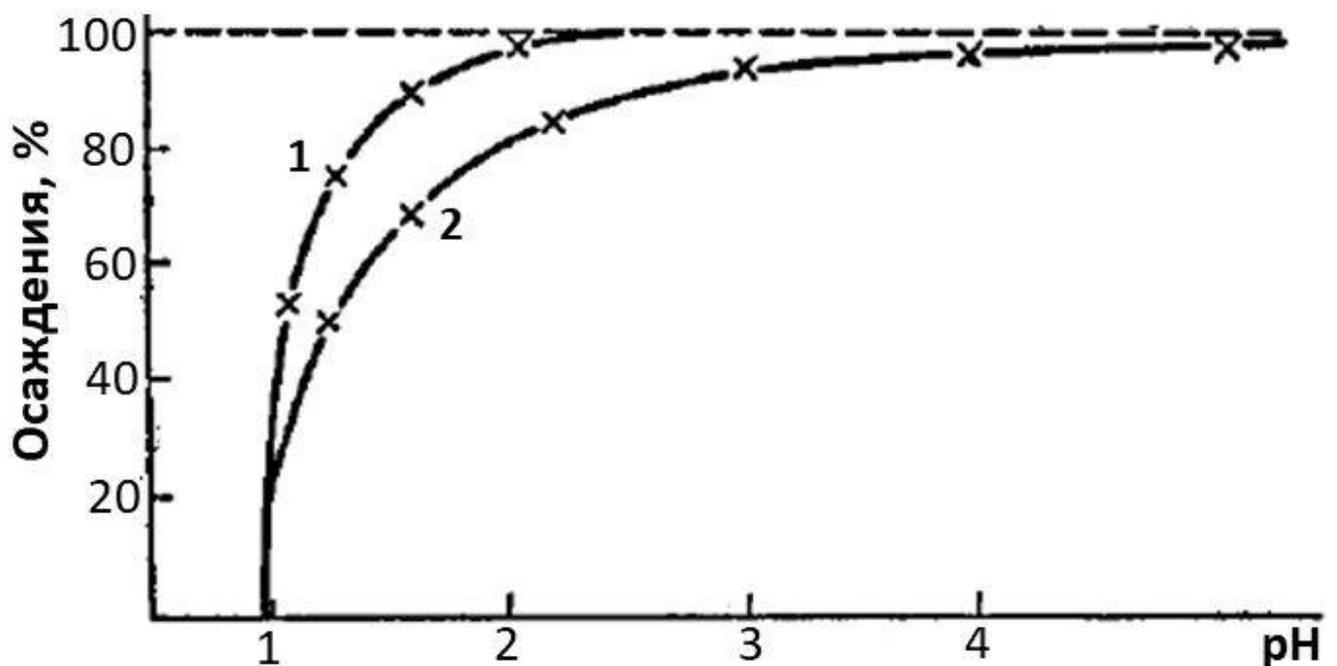


Рисунок 12. Осаждение селенитов уранила и тория (в %) при ступенчатом изменении pH. 1- селенит уранила; 2- селенит тория [109].

1.5.3. Традиционные примеси в селене

Обычно основными примесями в селене являются As, Bi, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, S, Si и Te. Примеси S и Te присутствуют в виде смешанных молекул, циклических и полимерных соединений. Как известно, селен и сера образуют смешанные циклические молекулы Se_xS_{8-x} . Примеси многих металлов в виде селенидов даже в малых концентрациях (10^{-4} г/г) вызывают ослабление выпрямляющего действия селеновых выпрямителей. Например, Cu и Ni резко понижают коэффициент выпрямления, а добавление к селену галогенов и галлия улучшает характеристики выпрямителей. Примеси щелочных металлов возможны в виде сульфидов и сульфитов, поскольку в ряде методов выделения из исходного сырья и разделения совместно присутствующих в нем селена и теллура применяют сульфит натрия и сульфид натрия [97].

Из примесей неметаллов в селене наибольший интерес представляют углерод, кислород и азот. Соединения этих элементов могут попадать в селен при обжиге селеносодержащих шламов, при их переработке с участием соды и щелочей. Контакт расплава селена с воздухом способен привести к попаданию в селен соединений кислорода, углерода, азота. Примеси кислорода в селене в количествах $10^{-6} - 10^{-7}$ г/г изменяют проводимость селена [98]. Основная форма нахождения кислорода в селене - диоксид селена. Содержание примесного кислорода в особо чистом селене может достигать тысячных долей ат.% [111]. Галогены также влияют на электрические свойства металлического селена при их содержании $10^{-4} - 10^{-6}$ г/г. В селене не исключено также присутствие элементного углерода в виде мелкодисперсных включений. Содержание углерода в селене марки «о.с.ч. 22-4» составляет $(2 \pm 1) \times 10^{-5}$ г/г [112]. По данным [113], в селене марки «о.с.ч. 17-4» в растворенном виде обнаруживаются оксиды углерода и серы, сероводород, азот на уровне $10^{-6} - 10^{-7}$ г/г, легкие углеводороды на уровне 10^{-9} г/г.

1.5.4. Методы получения высокочистого селена

Для получения высокочистого селена, в качестве исходного сырья используется технический селен различных марок, таких как: СТ-00 (99,95%

селен), СТ-0 (99,9% селен) и СТ-1 (99,5% селен). Требования по содержанию примесей в высокочистом селене определяются областью его применения.

Для очистки селена используются физические и химические методы, однако только удачное их сочетание позволяет получать наиболее чистый селен [114, 115].

Дистилляция и ректификация

Дистилляция (в токе инертного газа или в вакууме) и ректификация относятся к наиболее распространенным методам очистки селена. Дистилляционные методы реализованы как в одноступенчатом, так и в многоступенчатом противоточном вариантах. Одноступенчатая дистилляция наибольшее применение нашла, как метод предварительной очистки, и позволяет в условиях промышленного производства получать селен с содержанием примесей до $10^{-5} - 10^{-6}$ г/г. Двух- и трехступенчатой дистилляцией удастся получить селен с содержанием примесей ряда металлов на уровне $10^{-6} - 10^{-7}$ г/г. В работе [116] был получен селен методом четырехступенчатой вакуумной дистилляции с содержанием кремния и меди порядка $3 \times 10^{-8} - 2 \times 10^{-9}$ г/г, соответственно. Вакуумная дистилляция позволяет осуществлять очистку селена также и от кислорода [117].

Технология очистки селена, используемого в качестве электрографического материала в промышленных копировальных машинах, от примесей Cd, Te, Sn, C, Ti, As, Cu, O, Al, Fe, Si, Si, Cr, S, Na, Ni, Mg с помощью вакуумной дистилляции и ректификации, описана в работах [118, 119]. Очистку осуществляют в кварцевых колоннах периодического действия. В работе [119] делается вывод, что методики дистилляции и ректификации позволяют получать селен с содержанием примесей на уровне $10^{-6} - 10^{-7}$ г/г за исключением теллура (содержание Te - 9×10^{-4} г/г). В другой работе [115] говорится, что ректификация позволяет получить продукт, в котором значительное число примесей находится на уровне $10^{-7} - 10^{-8}$ г/г. Обычно эффективность очистки методом ректификации выше, чем дистилляции.

Следует отметить существование значительных трудностей при организации ректификационной очистки селена. Присутствие в селене примесей выше- и ниже кипящих веществ делает оптимальной ректификацию в колонне с двумя кубами, как это реализовано, например, при глубокой очистке неорганических гидридов

кремния, германия, бора, азота, фосфора, мышьяка, серы и селена [120]. Однако из-за сравнительно высокой температуры кипения селена такой вариант его очистки в элементной форме до сих пор не осуществлен.

При дистилляции и ректификации используется кварцевая посуда, до недавнего времени не очень чистая по калию, урану и торию. В последнее время появляются образцы «кварца высокой чистоты». Однако, как показывают исследования [17] образцы такого кварца содержат уран в большем количестве, чем ряд полимерных материалов. Есть некоторые оптические модификации кварца, обладающие «уникальной чистотой» [17], но и они по содержанию тория, урана и калия уступают тефлону. Кварц не так химически стоек, как полиэтилен, а тем более тефлон. При перегонке нужно использовать повышенную температуру и примеси из кварца все же могут загрязнить продукт.

Также для получения низкофоновых образцов необходимо работать в «чистом помещении». Размещение сложного оборудования из кварца «уникальной чистоты» с достаточной производительностью в таком помещении для выполнения разовой задачи – опция достаточно дорогостоящая. Нельзя отнести к плюсам дистилляции и ректификации и то, что по окончании этих процессов образуются кристаллы большого размера. Исходя из этих причин применение дистилляционного или ректификационного методов, несмотря на всю их очевидную привлекательность, для очистки низкофонового селена все же остается под вопросом. Для получения сверхчистого селена уже длительное время рассматриваются и другие методы, описываемые ниже.

Химические методы

В ряде химических методов очищаемый селен переводят в химическое соединение, которое подвергается очистке. Затем из очищенного соединения выделяют каким-либо методом элементный селен. В литературе известны методы, основанные на переводе селена в селеносульфит натрия (сульфитно-циклический метод) [121] и в селеноводород (гидридный метод) [120, 122]. Однако эти методы очистки селена мало изучены и недостаточно разработаны.

На практике значительно более широкое применение нашли методы очистки, основанные на переводе селена в диоксид селена (SeO_2) или селенистую кислоту (H_2SeO_3) [123, 124]. Диоксид селена очищают сублимацией [123], селенистую кислоту - ионным обменом [125-130]. Из селенистой кислоты и диоксида селена восстанавливают элементный селен, используя для этого диоксид серы [123, 131], гидразин [125, 129], гидроксиламмоний хлорид [132] и тиомочевину [133]. Есть публикации, где описана методика очистки селена от примесей с помощью отгонки в виде SeBr_4 [128, 133] и в виде SeO_2 [130, 135]. Для определения содержания примесей в полученном (высокочистом) селене использовались методы НАА, АЭС и МС-ИСП с применением методов концентрирования, позволяющие достигать более высокую чувствительность (снижение предела обнаружения примесей в очищенном селене).

Большой интерес для разделения веществ, в том числе селена, представляет ионообменная хроматография. Большинство методик хроматографического разделения основаны на том, что Se(IV) и Se(VI) не сорбируются катионообменниками из разбавленных растворов минеральных кислот, коэффициенты распределения селена в этих системах ≤ 1 [136 - 140]. Для большинства металлов коэффициенты распределения, в том числе для Th, U, Ra, Ac и K, на катионообменных смолах в разбавленных растворах минеральных кислот выше [141-146].

Для получения селена высокой чистоты авторы работ [157-148] изучали сорбцию селена и элементов Ag, As, Bi, Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Sn Te на катионо- и анионообменных смолах КУ-2 и АН-1 [147], а также Dowex-50 и Dowex-2 [148]. По данной методике, описанной в работе [148], азотнокислый раствор селена пропускали через катионо- и анионообменную колонки, а затем селен извлекали из анионообменной смолы раствором гидроокиси натрия (2 моль/л). Из элюата селен восстанавливали диоксидом серы. Химическая чистота полученного селена находилась в интервале 99,999-99,9999%.

По методике отделения селена от примесей Na, Cu, Te и S, описанной в работе [149], SeO_2 растворяли в воде. Раствор пропускали через анионообменную колонку

(Dowex-3, амберлит IR-4B). Селен задерживается смолой, а примеси переходят в элюат. Смолу последовательно промывали водой и раствором HCl (1 – 10 моль/л) и получали чистый препарат в виде SeO₂ [149]. Очистка селена с помощью ионообменной хроматографии описана также в работе Шумана [150].

1.6. Получение высокочистых веществ для низкофоновых исследований на примере селена

Получение высокочистых веществ для низкофоновых исследований требует использование всего арсенала современных методов очистки, а зачастую и разработку новых уникальных модификаций этих методов. Кроме этого, необходимо применять современные и опять же зачастую уникальные методы определения их радионуклидного состава.

1.6.1. Базовые принципы

Как известно по ГОСТ 13867-68, для химических реактивов установлены следующие уровни чистоты: «чистый» (ч.), «чистый для анализа» (ч.д.а.), «химически чистый» (х.ч.) и «особо чистый» (о.с.ч.). Вещества с содержанием примесей на уровне в 10^{-9} – 10^{-12} г/г считают ультрачистыми [99].

Однако, как обсуждалось выше, чувствительность низкофоновых экспериментов ограничивается фоном, обусловленным присутствием в том или ином химическом реактиве или материале ²³²Th и ²³⁸U на уровне 10^{-12} г/г и ниже. Это означает, что используемые химические реактивы, в том числе вода, при получении веществ с содержанием примесей на уровне мкБк/кг должны быть специального качества, с содержанием примесей как минимум не выше приведенных. Это до сих пор является актуальной и предельно сложной задачей. В настоящее время из ультрачистых веществ хорошо доступна лишь вода (например, вода «Милли-Q» [151]), однако и эту воду также необходимо контролировать на содержание радиоактивных примесей, ввиду ее возможного контакта с воздухом и стенками сосудов.

Исследования, где требуется очень высокая чистота, проводятся в специально оборудованных чистых помещениях с тщательно профильтрованным воздухом. Источниками загрязнений помимо воды, химических реактивов могут быть лабораторная посуда, а также пыль, находящаяся в воздухе помещения и на спецодежде. В частности, нужно использовать реактивы в пластмассовой таре, поскольку даже кварцевая посуда является источником нежелательных загрязнений [17], тем более это относится к стеклянной посуде, которая содержит значительные количества калия, а также других элементов. Необходимо использовать лавсановую спецодежду, не дающую ворс, особые тапочки и резиновые перчатки [152].

Согласно ГОСТ 50854-96, где описаны термины и определения «чистоты» для радиоактивных препаратов:

- **химическая чистота** - отношение массы химических (нерадиоактивных) примесей к активности основного радионуклида;
- **радиохимическая чистота** - отношение активности основного радионуклида в основном химическом соединении к общей активности препарата;
- **радионуклидная чистота** - отношение активности основного радионуклида к общей активности препарата;
- **удельная активность радионуклида** - отношение активности основного радионуклида к массе радиоактивного препарата.

В результате измерения фольг изотопно-обогащенного ^{82}Se в эксперименте NEMO-3 [6] был уточнен период полураспада ^{82}Se по моде $2\nu 2\beta$. Период полураспада ^{82}Se по моде $2\nu 2\beta$ составил $T_{1/2} = [(9,38 \pm 0,17 \text{ (стат.)} \pm 0,58 \text{ (сист.)}] \times 10^{19}$ лет [6], отсюда собственная расчетная удельная активность ^{82}Se составляет 1,72 мБк/кг. Учитывая ключевые характеристики, заявленные в SuperNEMO по содержанию ^{208}Tl (<2 мкБк/кг) и ^{214}Bi (<10 мкБк/кг) [5], подобный уровень концентраций радиоактивных примесей (<1 мБк/кг) является ультрамалым. При этом ранее измеренные в NEMO-3 [6] образцы изотопно-обогащенного ^{82}Se содержали радиоактивные примеси на уровне мБк/кг (табл. 9).

Таблица 9. Удельные активности (мБк/кг) радиоактивных примесей в фольгах изотопно-обогащенных ^{82}Se , измеренные в NEMO-3 [6]. Масса ^{82}Se - 932 г. * - 0,39 мБк/кг ^{208}Tl соответствует 1,08 мБк/кг ^{232}Th .

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

В таком случае, возможно отойти от понятия радионуклидная чистота, а образцы ^{82}Se гораздо удобнее, или скорее «информативнее», характеризовать как «селен-82 с низким содержанием радиоактивных примесей». При этом удельные активности радиоактивных примесей в нем удобно приводить в мБк/кг.

1.6.2. Радиоаналитические исследования ^{82}Se для низкофоновых исследований

В данном разделе обсуждается несколько работ по получению и радиоаналитическому исследованию ^{82}Se , используемого для низкофоновых исследований.

Нужно отметить, что в эксперименте NEMO-3 селен был очищен с помощью дистилляции, результаты измерений в фольгах ^{82}Se показали (табл. 9), что содержание радиоактивных примесей в них было на уровне мБк/кг. Это, во-первых, показывает, что очистка селена методом дистилляции, по крайней мере, требует значительной доработки и проверки. Во-вторых, в качестве конечного продукта получают кристаллы большого размера, а при их измельчении и гомогенизации есть возможность внесения «загрязнений».

Работа [153] посвящена очистке селена от примесей бария методом вакуумной дистилляции. В этой работе отмечается, что определенное эманационным [154] методом содержание урана в очищенном (тридистиллят) селене (табл. 10) удовлетворяет требования к материалу детекторов для регистрации $0\nu2\beta$ -распада. Следует отметить, что в реальности авторы определяли эманационным методом содержание ^{226}Ra , поскольку образец был на «химическом переделе» и маловероятно, что активности ^{238}U и ^{226}Ra в образце находятся в равновесии.

Таблица 10. Содержание урана в исходном и очищенном селене, определённое эманационным методом [154].

Примеси	Содержание (г/г) примеси U	
	Исходный селен	Очищенный селен
U	$(1 - 1,6) \times 10^{-10}$	$\leq 6 \times 10^{-12}$

Хорошие результаты по очистке селена для низкофоновых исследований были получены с помощью метода соосаждения примесей с сульфатом бария. Очищенный селен получен в элементном виде [155]. Результаты этой работы (табл. 11) являются ориентиром для наших исследований.

Эксперимент CUPID-0 на кристаллах ZnSe является одним из экспериментов по поиску $0\nu 2\beta$ -распада ^{82}Se [27], поэтому он представляет для нас интерес.

Таблица 11. Удельные активности (мБк/кг) примесей радионуклидов в исходном и очищенном селене, измеренные на низкофоновом HPGe-детекторе [155]. (<) - означает, что указаны значения ПО.

Примеси	Удельные активности (мБк/кг) примесей радионуклидов	
	Исходный селен	Очищенный селен
^{60}Co	< 1	< 0,7
^{40}K	668 ± 31	< 20
^{226}Ra	46 ± 2	< 0,9
^{228}Ra	13 ± 2	< 2,4
^{106}Ru	485	3
^{228}Th	11 ± 2	< 1,6

Установка CUPID-0, расположенная в подземной лаборатории Гран-Сассо (Италия), представляет собой сборку из 26 сцинтилляционных болометров-кристаллов ZnSe (24 Zn^{82}Se и 2 ZnSe). В таблице 12 приведены результаты измерения содержания радиоактивных загрязнений для 2,5 кг ^{82}Se (обогащение - 96,3%) и 2,5 кг природного Zn на HPGe-детекторе [27].

Таблица 12. Удельные активности радиоактивных примесей в 2,5 кг ^{82}Se и 2,5 кг Zn, измеренные на HPGe-детекторе. Доверительная вероятность - 90% [27].

Радиоактивный ряд	Радионуклид	Удельные активности, мкБк/кг	
		^{82}Se	Zn
^{232}Th	^{228}Ra	< 61	< 95
	^{228}Th	< 110	< 36
^{238}U	^{226}Ra	< 110	< 66
	^{234}Th	< 6200	< 6200
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	< 3400	< 4700
^{235}U	^{235}U	< 74	< 91
	^{40}K	< 990	< 380
	^{60}Co	< 65	< 36
	^{56}Co	-	80 ± 20
	^{65}Zn	-	5200 ± 600

Как следует из работы [27] ^{82}Se не подвергался специальной очистке, но при обогащении изотопа методом газового центрифугирования, конечный газ имеет высокую чистоту. Как правило, все загрязнения вносятся на фазе конверсии обогащенного газа в другое состояние. Но, если специально заниматься этим вопросом и предпринять специальные меры, то на выходе можно получить достаточно чистый материал. Результаты таблицы 12 показывают, что выращенные кристаллы Zn^{82}Se имеют хорошую чистоту.

Подводя итоги, нужно подчеркнуть, что нашей задачей являлось не только достижение высокой радионуклидной чистоты ^{82}Se , но и получение его элементной формы в виде порошка с размером частиц <5 мкм. По результатам литературного обзора можно сделать следующие выводы:

1. Исходя из поставленных задач нам необходимо достичь в образцах изотопно-обогащенного селена-82 низкую концентрацию радиоактивных примесей K, Th, U, Ac и Ra. Наиболее критичны для эксперимента SuperNEMO радиоактивные примеси Th и Ra, необходимо их минимальное содержание (единицы - десятки мкБк/кг).

2. Для достижения поставленных целей целесообразно получать селен в аморфной порошковой форме. После ее формирования дальнейшие процессы необходимо проводить при минимально возможной температуре, желательно комнатной (температура использования образцов).

3. Наиболее подходящими методиками очистки селена являются дистилляция и ионный обмен (с последующим восстановлением диоксидом серы). Дополнительными критериями отбора методики является ее сочетаемость с методами дальнейшей обработки материала, а также аналитическими методами определения радиоактивных примесей.

4. Мы делаем выбор в пользу ионообменной хроматографии с последующим восстановлением селена диоксидом серы по ряду моментов. Во-первых, результаты экспериментов NEMO-3 с образцами изотопно-обогащенных ^{82}Se , очищенными с использованием метода дистилляции, показали недостаточную радионуклидную чистоту относительно высоких требований SuperNEMO. Во-вторых, приготовление фольг изотопно-обогащенного селена на заключительном этапе производится в водно-спиртовой среде, аналогично средам восстановления и промывки селена, что уменьшает разнородность воздействия на образец, и соответственно, набор возможных загрязнений. В-третьих, повышенная температура при дистилляции увеличивает вероятность загрязнения материала от стенок сосуда, а также усложняет технологию приготовления селена в аморфной высокодисперсной форме.

5. Для аналитики приготовленных низкофоновых образцов необходимо привлекать различные высокочувствительные методы, в том числе методы ИНАА, АЭС-ИСП и МС-ИСП с целью определения долгоживущих изотопов калия, урана и тория. Наиболее чувствительным методом для определения радиоактивных примесей тория и радия являются измерения на спектрометре ViPo-3 .

6. Методику очистки селена целесообразно отрабатывать с использованием радиоактивных индикаторов, получаемых из ториевой мишени, облученной протонами с энергией порядка сотен МэВ.

Глава 2. Получение радиоактивных индикаторов и определение их коэффициентов распределения на катионите

При облучении тория протонами средних энергий образуется очень большой набор радионуклидов. На фазотроне ЛЯП ОИЯИ есть возможность облучать мишени на внутреннем пучке протонов с энергией от 65 до 660 МэВ. Облучение происходит в вакуумной камере, пробник позволяет, варьируя расстояние, выбирать энергию облучения. Также есть система охлаждения держателя мишени. Вход протонов в мишень происходит практически по касательной, что с одной стороны позволяет использовать тонкие (1 мм) мишени малой массы, и достигать высокой плотности облучения (высокий флюенс), с другой стороны это же создает проблемы с перегревом мишени (высокая мощность флюенса). Типичные толщины мишени по пробегу 1-2 см. При выборе энергии протонов и толщины мишени по пробегу стараются предотвратить уменьшение их энергии до величин характерных для кривой Брэгга для данного материала. Из совокупности вышеперечисленных факторов остановились на энергии протонов 300 МэВ.

Распределение продуктов глубокого расщепления по массе приведено на рисунке 13 (моделирование с использованием кода FLUKA [156]).

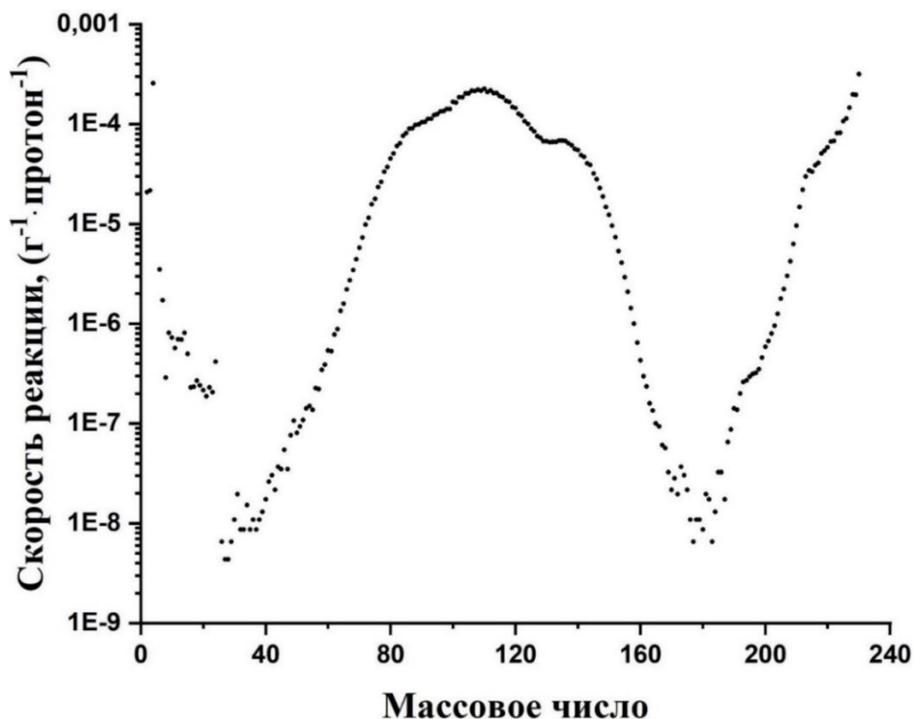


Рисунок 13. Распределение продуктов глубокого расщепления тория, облученного протонами с энергией 300 МэВ.

Хотя при прохождении протонов начальной энергии 300 МэВ через мишень толщиной 1 см их энергия за счет ионизационных потерь уменьшается примерно на 37 – 38 МэВ, сечения образования радионуклидов в этом диапазоне энергий протонов изменяются незначительно [157-161] и общая их наработка пропорциональна толщине мишени. Из рисунка 13 видно, что выход радионуклидов в области деления вполне сравним с областью отщепления относительно небольшого количества нуклонов. Поэтому целесообразно разработать методику разделения, позволяющую получить по возможности максимальное количество радионуклидных препаратов, применимых для физических и химических исследований.

Следует отметить, что из приводимых нами в литературном обзоре исследований, касающихся выделения радионуклидов из ториевой мишени [55-56, 70-78, 92, 93], к моменту публикации нашей методики [162] были изданы только две работы [70-71].

При выборе стратегии выделения радионуклидов остановились на системе анионит – раствор азотной кислоты (рисунок 14 [163]). Из рисунка 14 видно, что подавляющее число элементов сорбируется на анионите из концентрированных растворов азотной кислоты слабее, чем торий. Литературные данные показали, что и Ра сорбируется слабее тория. На первой стадии нужно обеспечить разделения возможно большего числа элементов от макроколичеств тория за одну стадию.

На второй стадии микроколичество элементов возможно разделить между собой на хроматографической катионообменной относительно небольшой колонке и получить большой набор подходящих препаратов радионуклидов также за одну стадию. Коэффициенты распределения большого круга элементов на катионите в растворах азотной кислоты приведены в таблице 13 [164].

На основании литературных данных (рис. 14) [163] и таблицы 13 [164] можно предложить следующую схему разделения (рис.15).

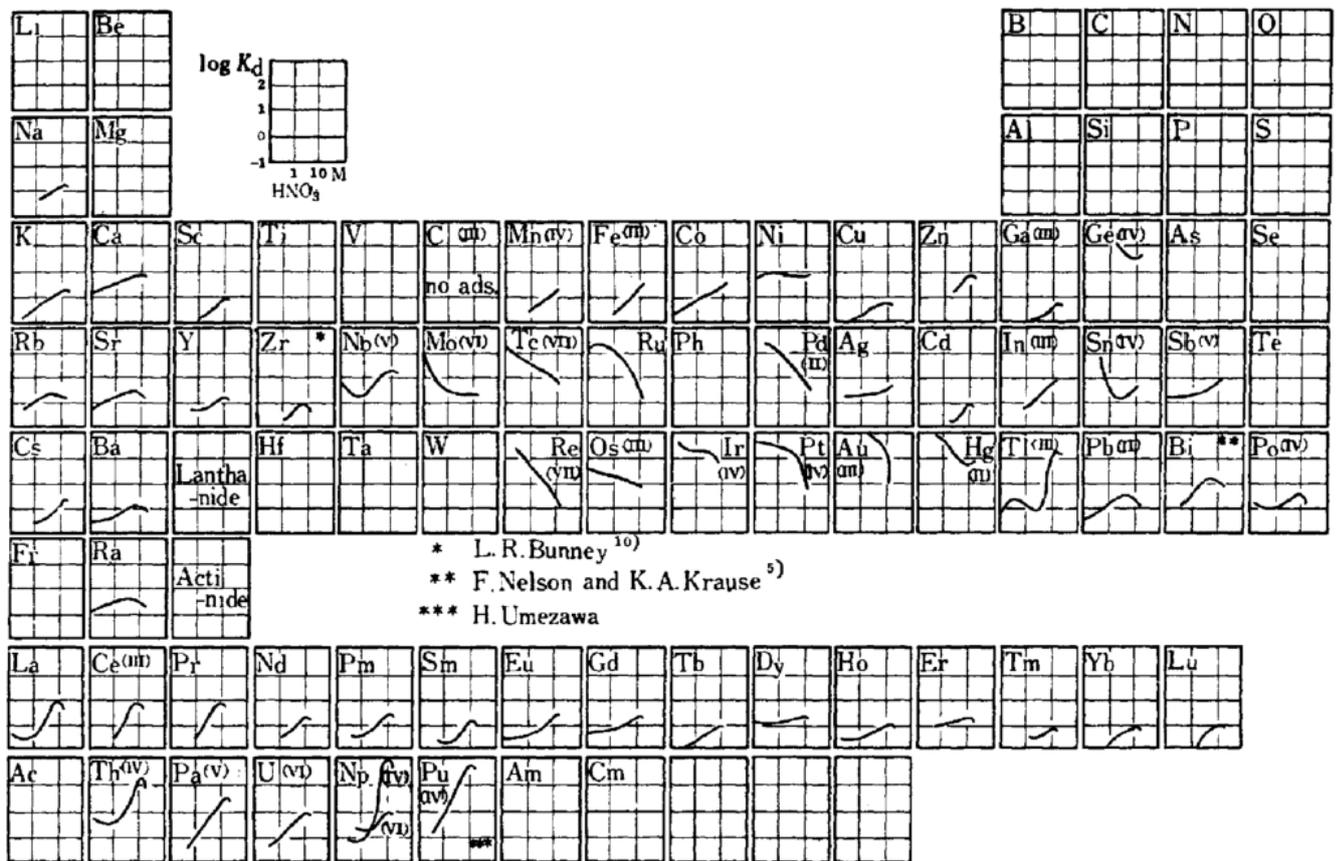


Рисунок 14. Влияние концентрации азотной кислоты на поглощение некоторых элементов в системе AG-1 – HNO₃ [163].

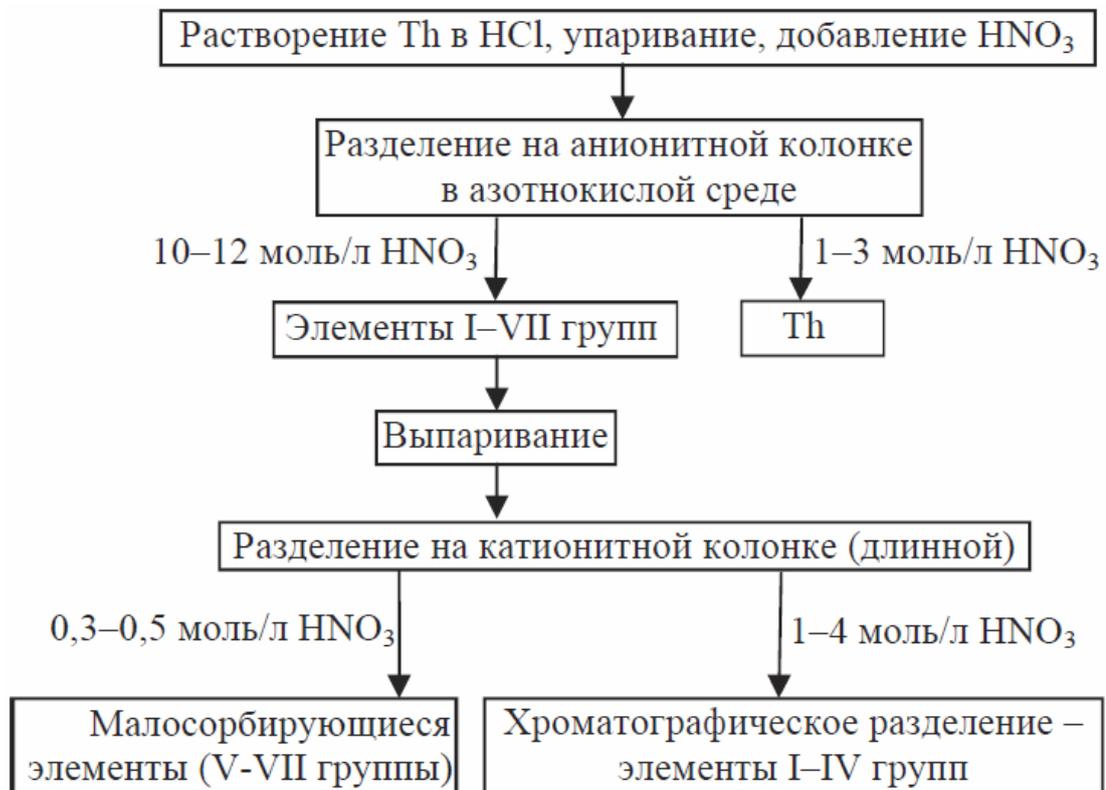


Рисунок 15. Предлагаемая схема выделения и разделения радионуклидов из облученной протонами ториевой мишени.

Таблица 13. Коэффициенты распределения ионов в системе AG 50W×8-HNO₃ [164].

Ион	Коэффициент распределения при различных концентрациях HNO ₃						
	0,1 М	0,2 М	0,5 М	1,0 М	2,0 М	3,0 М	4,0 М
Ag (I)	156	86	36	18,1	7,9	5,4	4,0
Al(III)	>10 ⁴	3900	392	79	16,5	8,0	5,4
As(III)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ba(II)	5000	1560	271	68	13,0	6,0	3,6
Be(II)	553	183	52	14,8	6,6	4,5	3,1
Bi(III)	893	305	79	25	7,9	3,7	3,0
Ca(II)	1450	480	113	35,3	9,7	4,3	1,8
Cd(II)	1500	392	91	32,8	10,8	6,8	3,4
Ce(III)	> 10 ⁴	>10 ⁴	1840	246	44,2	15,4	8,1
Co(II)	1260	392	91	28,8	10,1	6,1	4,7
Cr(III)	5100	1620	418	112	27,8	19,2	10,9
Cs(I)	148	81	34,8	16,8	7,6	4,7	3,4
Cu(II)	1080	356	84	24,8	8,6	4,8	3,1
Fe(III)	>10 ⁴	4100	362	74	14,3	6,2	3,1
Ga(III)	>10 ⁴	4200	445	94	20,0	9,0	5,8
Hf(IV)	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	2400	166	61	20,8
Hg(I)	>10 ⁴	7600	640	94	33,5	19,2	13,6
Hg(II)	4700	1090	121	16,9	5,9	3,9	2,8
In(III)	>10 ⁴	10 ⁴	680	118	23,0	10,1	5,8
K(I)	99	59	26,2	11,4	5,7	3,5	2,6
La(III)	>10 ⁴	>10 ⁴	1870	267	47,3	17,1	9,1
Li(I)	33,1	18,6	8,0	3,9	2,6	1,7	1,1
Mg(II)	794	295	71	22,9	9,1	5,8	4,1
Mn(II)	1240	389	89	28,4	11,4	7,1	3,0
Mo(VI)	осаждение	5,2	2,9	1,6	1,0	0,8	0,6
Na(I)	54	29,4	12,7	6,3	3,4	2,0	1,3
Nb(V)	11,6	6,3	0,9	0,2	0,1	0,1	0,1
Ni(II)	1140	384	91	28,1	10,3	8,6	7,3
Pb(II)	>10 ⁴	1420	183	35,7	8,5	5,5	4,5
Pd(II)	97	62	23,5	9,1	3,4	2,7	2,5
Rb(I)	118	67	29,1	13,4	6,6	4,1	2,9
Rh(III)	78	44,7	19,5	7,8	4,1	2,1	1,0
Sc(III)	>10 ⁴	3300	500	116	23,3	11,6	7,8
Se(IV)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Sm(III)	>10 ⁴	>10 ⁴	1000	168	29,8	10,9	7,2
Sr(II)	3100	775	146	39,2	8,8	6,1	4,7
Te(IV)	40,3	19,7	8,5	5,0	2,4	0,6	0,2
Th(IV)	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	1180	123	43,0	24,8
Ti(IV)	1410	461	71	14,6	6,5	4,5	3,4
Tl(I)	173	91	41	22,3	9,9	5,8	3,3
U(VI)	659	262	69	24,4	10,7	7,4	6,6
V(IV)	495	157	35,6	14,0	4,7	3,0	2,5
V(V)	20	10,9	4,9	2,0	1,2	0,8	0,5
Y(III)	>10 ⁴	>10 ⁴	1020	174	35,8	13,9	10,0
Yb(III)	>10 ⁴	>10 ⁴	1150	193	41,3	16,0	9,0
Zn(II)	1020	352	83	25,2	7,5	4,6	3,6
Zr(IV)	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	6500	652	112	30,7

2.1. Получение радионуклидов из ториевых мишеней, облученных протонами с энергией 300 МэВ

Для наработки радионуклидов металлический торий массой 1,2 г (толщина по пробегу протонов – 20 г/см²) облучали протонами с энергией 300 МэВ на внутреннем пучке фазотрона ЛЯП ОИЯИ с интенсивностью около 3,5 мкА. Надежно удалось определить выходы радионуклидов, приведенных в таблице 14.

Таблица 14. Нарботка радионуклидов из ториевой мишени. Масса мишени - 1,2 г; толщина по пробегу протонов – 20 г/см²; энергия протонов (входящих) 300 МэВ; интенсивность внутреннего пучка около 3,5 мкА.

Радионуклид	T _{1/2} , сут.	Скорость наработки, кБк/час	Радионуклид	T _{1/2} , сут.	Скорость наработки, кБк/час
⁷ Be	53,29	90	^{121m} Te	154	70
⁸³ Rb	86,2	50	^{123m} Te	119,7	160
⁸⁸ Y	106,6	150	^{127m} Te	109	100
⁹⁵ Zr	64	4400	^{129m} Te	33,6	1200
⁹⁵ Nb	34,97	1100	¹³⁶ Cs	13,16	1200
¹⁰³ Ru	39,35	6000	¹³¹ Ba	11,5	500
¹⁰⁶ Ru	373,6	600	¹⁴⁰ Ba	12,75	2200
¹¹¹ Ag	7,45	8000	¹³⁹ Ce	137,6	100
^{114m} In	49,5	1000	¹⁴¹ Ce	32,5	900
¹¹⁵ Cd	2,22	7000	¹⁴⁴ Ce	284,8	50
¹¹³ Sn	115,1	10	²⁰⁵ Bi	15,31	500
^{117m} Sn	13,6	400	²⁰⁶ Bi	6,24	2300
¹²⁵ Sn	9,64	1500	²²³ Ra	11,43	7000
¹²⁴ Sb	60,3	1300	²²⁵ Ac	10	6700
¹²⁶ Sb	12,40	3300	²²⁷ Th	18,72	3000

Для измерения активности исследуемых радионуклидов использовали HPGe γ -спектрометр (НЭОЯСиРХ ЛЯП). Спектрометр позволяет измерять образцы на расстоянии от источника до детектора в широких пределах (0,5 – 370 см). Сбор и обработка поступающей информации осуществлялись с помощью программы SAMAR.

2.1.1. Выделение радионуклидов из мишени на анионитной колонке

Основная идея первой стадии заключалась в известной сильной сорбции тория, как и других четырехвалентных актиноидов (рис. 14), на анионите в достаточно концентрированном растворе азотной кислоты. Относительно небольшая масса мишени в нашем случае позволяет сделать это на вполне еще «лабораторном размере» колонки. При этом большинство других элементов в этих условиях не сорбируются, и проходят через анионитную колонку. Таким образом, мы получили весьма большой набор радионуклидов с достаточно высокой удельной активностью, которые затем можно разделить друг от друга. Позднее подобную методику использовали для разделения ториевой мишени в национальной лаборатории Лос Аламос [74], при этом авторы последней работы за основу брали свою же работу [76] для выделения радия и актиния из ^{229}Th .

Мишень растворяли в небольшом объеме HCl 4 моль/л (+ несколько капель HF) с последующим добавлением концентрированной кислоты до полного растворения тория. Полученный раствор упаривали до влажных солей. Затем упаренный остаток хлорида тория 3 раза упаривали с добавлением концентрированной азотной кислоты. Полученный нитрат тория растворяли в 10 моль/л либо 12 моль/л HNO_3 , доводя концентрацию тория до 60 и 30 мг/мл, соответственно.

Полученный раствор наносили на анионообменную колонку (диаметр - 15 мм, свободный объем - $V_0=20$ мл, AG-1 \times 8, 100 – 200 меш). Элюирование радионуклидов проводили растворами азотной кислоты с изменением концентрации от 10 – 12 моль/л до 1 моль/л, объем собираемых фракций составлял 30 – 40 мл (рис. 16).

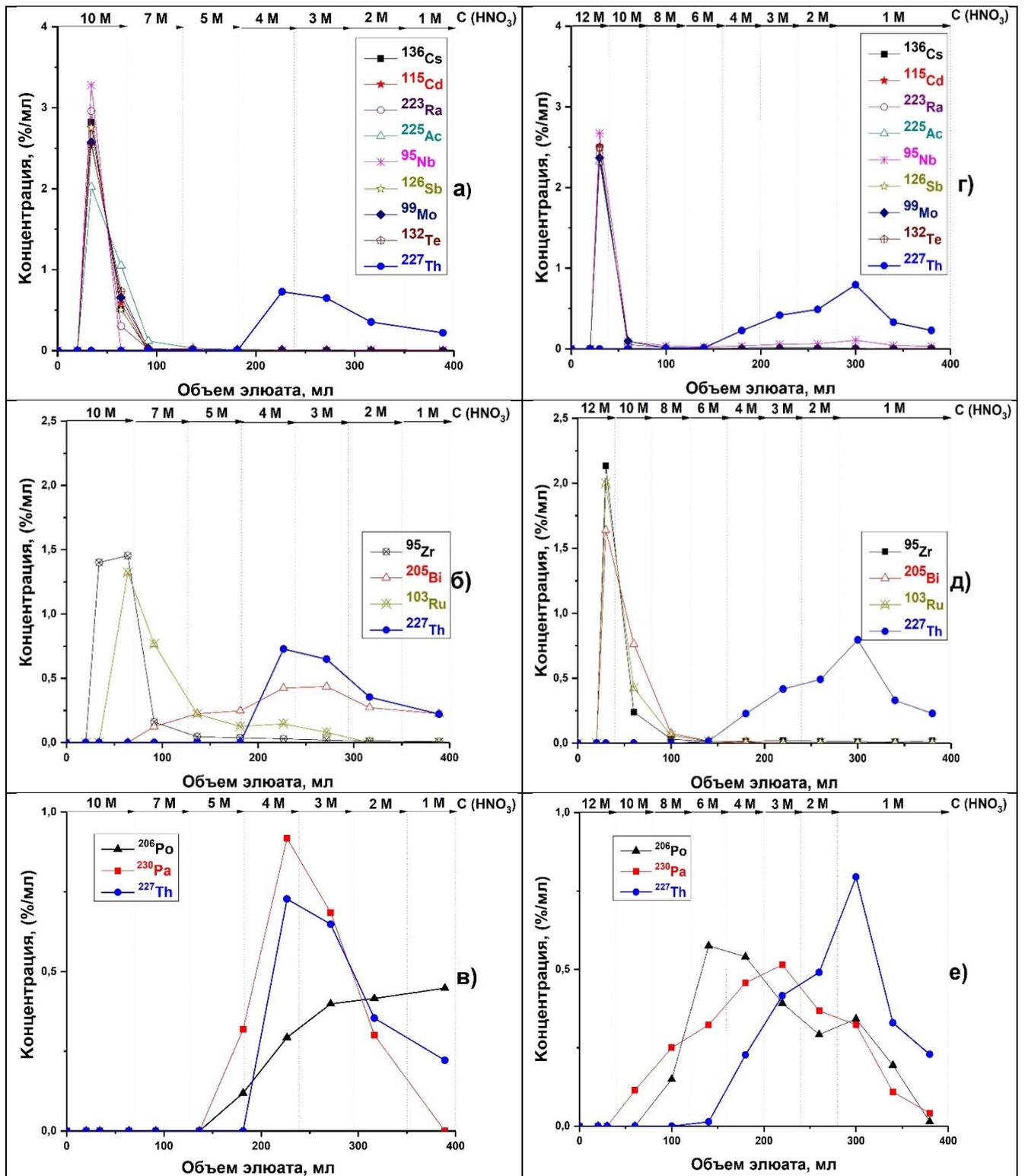


Рисунок 16. Выделение продуктов ядерных реакций из ториевой мишени на анионите AG - 1×8 (100 – 200 меш). На рисунках, а, б, в приведены результаты первого разделения элементов (а - Cs, Cd, Ra, Ac, Nb, Sb, Mo, Te), (б - Zr, Ru, Bi), (в - Po, Pa) от тория. Рисунки г, д, е - второе разделение соответствующих элементов от тория.

Для более четкого наблюдения и сравнения результатов разделения на рисунках 16а - 16е изображены фракции элементов из общей хроматограммы. Проведенные исследования показали, что на анионите задерживался в основном ряд четырехвалентных элементов, из трехвалентных – висмут, из пятивалентных – протактиний. Затем поглощенные анионитом элементы избирательно вымывали при элюировании азотной кислотой меньших концентраций.

При элюировании раствором HNO_3 (10 моль/л) выделяли радионуклиды Rb, Cs, Cd, Sr, Ba, Ra, Ac, Y, Ce, Nb, Sb, Mo, Te (рис. 16а), растворами HNO_3 (7 – 3 моль/л) - Zr, Bi, Ru (рис. 16б), растворами HNO_3 (3 – 1 моль/л) - Po, Pa и Th (рис. 16в). На рисунках 16г-16е показаны результаты разделения, где элюирование начинали с HNO_3 (12 моль/л), при котором наблюдается значительный сдвиг выходов ряда элементов из колонки относительно предыдущего случая.

Нужно отметить, что ряд коэффициентов распределения элементов на анионите в азотной кислоте в работе [163] измерен, но для ряда других элементов коэффициенты (например, висмут и цирконий) взяты из других статей [165-167]. В общем, картина вымывания соответствует литературным данным [164]. Одно явное исключение – сорбция полония, которая явно сильнее чем сорбция висмута и по величине сравнима с протактинием, и не сильно уступает торию. Если сравнить ионные радиусы четырехвалентных катионов (табл. 15) [168], то видно, как ион четырехвалентного полония близок по величине к торию.

Таблица 15. Ионные радиусы некоторых 4-х валентных элементов (координационное число 6) [168].

Ионы	Ионный радиус, пм	Ионы	Ионный радиус, пм
Ti(IV)	60,5	Hf(IV)	71
Zr(IV)	72	Pb(IV)	77,5
Ru(IV)	62	Po(IV)	94
Rh(IV)	60	Th(IV)	94

Отсюда можно сделать достаточно обоснованное заключение, что и по поведению торий и полоний будут похожи. Таким образом, из наших хроматографических данных (рис. 16в-16е) по сорбции четырехвалентного полония на анионите в

азотной кислоте (рис. 14) данные работы [163] требуют пересмотра, по-видимому, численные значения его коэффициентов распределения для этой системы будет очень похожи на величины K_d из той же работы. Хотя нужно признать, что и для 4-х валентных элементов катионов существует «тонкая» настройка коэффициентов распределения – для меньшего 4-х валентного плутония («актиноидное сжатие») коэффициент распределения больше, чем коэффициент распределения тория. Пятивалентный K_d по данным работы [163] незначительно сильнее сорбируется на анионите в азотнокислой среде меньшего по размеру иона ниобия, по нашим данным эта разница является более значимой. По данным работы [163] цирконий сорбируется слабее даже радия или ниобия, по нашим хроматографическим данным наблюдается обратная картина. Касаясь коэффициентов распределения радия и актиния, следует сказать, что по нашим данным они сорбируются явно слабее трехвалентного висмута.

Получение радиоактивного индикатора ^{230}U

Схема распада ^{230}Pa в ^{230}U и ^{230}Th показана на рисунке 17 [54]. На первом этапе разработки методики выделения радионуклидов из ториевой мишени пара ^{230}Pa и ^{230}U не рассматривалась как приоритетная. Прежде всего, целевыми считались ^{225}Ac , ^{225}Ra , ^{223}Ra и другие радионуклиды, разделение которых описано ниже.

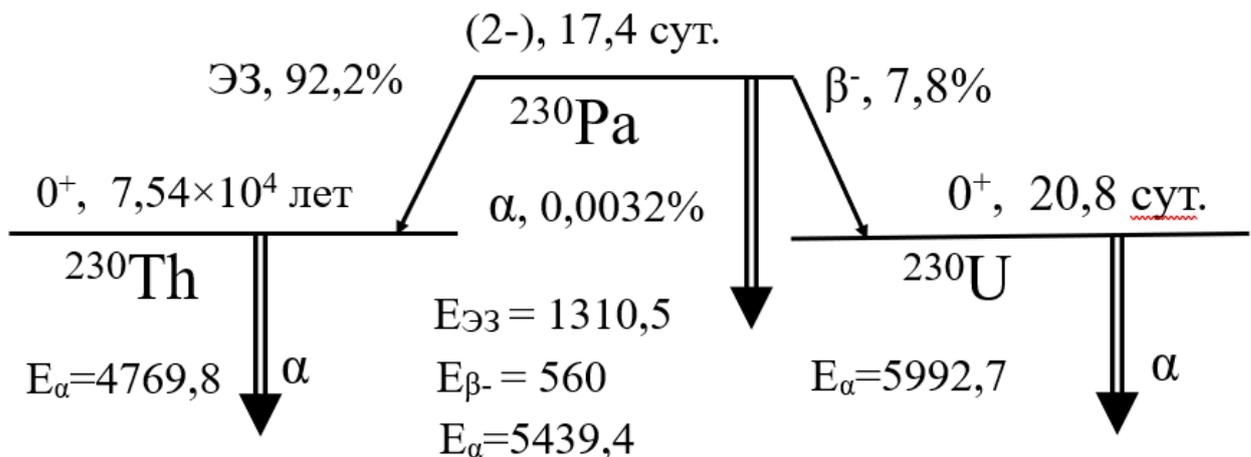


Рисунок 17. Схема распада ^{230}Pa . Энергии (E) приведены в кэВ [54].

По мере выполнения данной работы стало понятно насколько важно иметь уникальный индикатор ^{230}U . С этой целью мы доработали нашу методику. В обоих случаях (рис. 16в и 16е) после разделения на анионитной колонке протактиний не

полностью отделялся от материнского тория. Вообще в работе [163] указывается, что протактиний имеет меньшие K_D по отношению к торью. Наши эксперименты указывают на то, что Ра действительно слабее сорбируется на анионите, но макроколичества тория удерживают его в своей зоне и это препятствует отделению на анионитной колонке. Также сильное влияние макроколичеств тория на удержание элементов хорошо видно на примере висмута и полония. Если разделение начинать с большей концентрацией азотной кислоты (рис. 16е), то протактиний начинает элюироваться раньше тория, но достаточно сильно «растягивается» по всем фракциям и отчасти попадает в «катионные» фракции.

В общем, при целевом получении большого набора радиоактивных индикаторов более эффективно работать по второму варианту (нанесение на колонку и промывка ее 12 моль/л азотной кислотой). Однако при целевом получении только протактиния для предотвращения его размазывания по «катионным» фракциям, возможно сбросить катионы по первому варианту (10 моль/л азотной кислотой) и затем смыть протактиний с торием (3 моль/л азотной кислотой), после чего довести 16 моль/л азотной кислотой эти фракции до концентрации 12 моль/л и вновь повторить разделение на первой колонке.

Если говорить о разделении только тория и протактиния, то уже за одну стадию можно получить хороший коэффициент разделения, при этом нужно подольше промыть колонку азотной кислотой (12 моль/л) и вымывать протактиний азотной кислотой (6-5 моль/л).

В нашем случае фракции элюата после разделения элементов на анионитной колонке, содержащие ^{206}Po , ^{230}Pa и часть макроколичеств тория, упаривали, а сухой остаток растворяли в HCl (0,2 моль/л). Полученный раствор пропускали через катионообменную колонку (длина - 30 мм, диаметр - 6 мм, Dowex 50W×8, 100 – 200 меш). При этом основная часть примеси полония проходила с раствором нанесения. Элюирование ^{230}Pa производили смесью кислот HCl (0,2 моль/л)+HF (5×10^{-4} моль/л). Остатки полония и тория при этом не элюируются, их содержание по активности во фракции протактиния составляло менее 0,1%.

Полученную фракцию ^{230}Pa выдерживали в течение 20 дней, а затем от протактиния отделяли радионуклид ^{230}U на колонке, заполненной анионитной колонке со смолой AG-1×8 (200 - 400 меш), в азотнокислой среде. Элюирование ^{230}U производили раствором 10 моль/л HNO_3 .

Возможно многократное выделение ^{230}U из ^{230}Pa . Несмотря на то, что доля распада ^{230}Pa в ^{230}U (рис. 18) относительно невелика, удается получить весьма ценный индикатор урана с высокой удельной активностью.

2.1.2. Разделение радионуклидов на катионитной колонке

Полученные после разделения на анионитной колонке первые фракции (~ 100 мл) упаривали до сухого остатка, который затем растворяли в HNO_3 (0,3 моль/л, 2-3 мл) и переносили на катионитную колонку (длина - 230 мм, диаметр - 7мм, AG-50×8, - 400 меш). Элюирование производили азотной кислотой различных концентраций (рис. 18), фракции собирали по 4 мл.

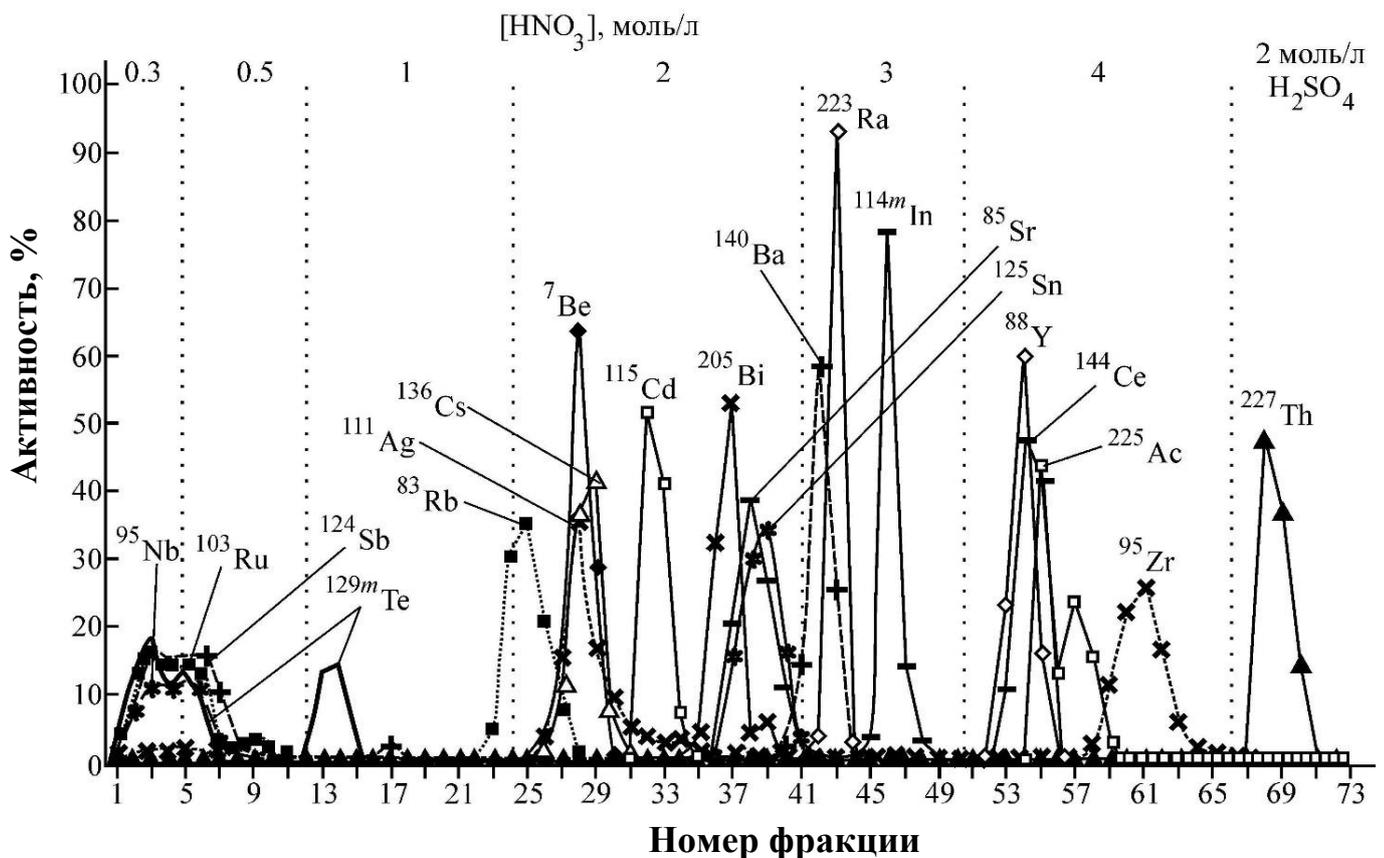


Рисунок 18. Хроматограмма разделения (вторая стадия) радионуклидов на катионитной колонке (длина - 230 мм, диаметр - 7мм, AG - 50×8, - 400 меш). Объем фракции - 4 мл.

Первыми вымываются элементы групп с основными валентностями выше IV (группа Nb-Ru-Sb-Te). Они в этих условиях находятся либо в анионной форме, либо в сильно гидролизованной форме. Затем последовательно вымываются катионы: однозарядные (группа Ag-Cs-Be), двухзарядные (кадмий, группа Bi-Sr-Sn, группа Ba-Ra), трехзарядные (группа Y-Ce-As) и четырехзарядные (цирконий и торий).

При этом наглядно изучено поведение очень широкого круга радионуклидов. Проверено, что слабо сорбируются на катионите, в основном, неметаллы и полуметаллы, к которым относится и селен. Также слабо сорбируются на катионите сильно гидролизующиеся 5-валентные металлы, а также Mo, W, Tc, Re, и в некоторых случаях благородные металлы. Радионуклиды этих элементов не являются характерными фоновыми примесями при поиске $0\nu2\beta$ -распада ^{82}Se .

В целом картина элюирования на катионообменной колонке (рис. 18) весьма точно соответствует литературным коэффициентам распределения ионов в системе AG 50W \times 8 - HNO₃ (табл. 13). Колонку от следов тория промывали 2 моль/л раствором серной кислоты.

Разделение As, Ce и Y (La)

Разделение As, Ce и Y проводили через несколько дней после «второй стадии» на катионитной колонке, при этом фракции ^{225}As , ^{88}Y , ^{144}Ce содержали и ^{140}La .

Разделение ^{225}As , ^{144}Ce , ^{88}Y , ^{140}La проводили по двум методикам:

а) фракции, содержащие радионуклиды ^{225}As , ^{144}Ce , ^{88}Y , ^{140}La упаривали досуха и повторно упаривали с перекисью водорода для удаления возможных органических примесей. К осадку добавляли 0,3 моль/л HNO₃ (1 мл) и наносили на колонку (длина - 100 мм, диаметр - 3 мм, AG - 50 \times 8, – 400 меш). Элюирование производили азотной кислотой различных концентраций (2 – 4 моль/л HNO₃). Порядок вымывания: ^{88}Y - ^{144}Ce - ^{140}La - ^{225}As ;

б) фракции, содержащие радионуклиды ^{225}As , ^{144}Ce , ^{88}Y и ^{140}La , упаривали досуха, растворяли в NH₄NO₃ (0,1 моль/л, 1 мл) и наносили на катионитную колонку (длина - 100 мм, диаметр - 2 мм, Aminex A - 5 в NH⁴⁺ - форме). В качестве

элюента использовали α -окси-изобутират аммония переменной концентрации (от 0,1 до 0,5 моль/л) при pH = 4,5. Порядок вымывания: ^{88}Y - ^{144}Ce - ^{140}La - ^{225}Ac [169].

Следует отметить, что если хроматографию ^{225}Ac , ^{144}Ce и ^{88}Y проводили на колонке (длина - 100 мм, диаметр - 3 мм, AG - 50×8, – 400 меш) в растворе азотной кислоты, то это позволяло получить только чистый ^{88}Y . Если разделение проводили в течение нескольких дней после «второй стадии» на длинной катионитной колонке, то фракции ^{225}Ac , ^{144}Ce помимо того, что недостаточно полно отделялись друг от друга, еще содержали и ^{140}La . Хроматографическое разделение ^{225}Ac , ^{144}Ce , ^{88}Y , а также ^{140}La на колонке со смолой Aminex A-5 с использованием в качестве элюента раствора α -оксиизобутирата аммония позволяло получить достаточно чистые фракции элементов. Удалось получить радиопрепараты с радиоактивными примесями других элементов на уровне менее $10^{-2}\%$ по активности.

При использовании радиоактивных индикаторов для химических исследований с применением полупроводникового гамма-спектрометра не обязательно использовать препараты, содержащие только целевой радионуклид. Достаточно, чтобы примеси других радионуклидов не мешали определению целевого радионуклида (не имели близких по энергии линий), а также нежелательны примеси макроколичеств элементов схожих по свойствам с исследуемым элементом. Поэтому фракции элементов из хроматографического разделения 2 стадии (рис. 18) можно напрямую использовать в качестве радиопрепаратов при радиохимических исследованиях. Например, фракция радия (^{223}Ra) вполне подходит для непосредственного использования в методе радиоактивных индикаторов.

Полученные радионуклиды (^{223}Ra , ^{225}Ac и ^{230}U) по вышеописанным методикам применяли для изучения сорбции на катионите Dowex 50W×8 (200-400 меш) в растворах селенистой кислоты. Кроме этого, фракции, содержащие радиоуноклиды ^{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 ^{225}Ac использовали для исследований сорбции элементов в других системах, и по результатам этих исследований опубликован ряд работ [170-172]. Нужно отметить, что ряд долгоживущих радионуклидов ^{109}Cd , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{113}Sn , $^{121\text{m}}\text{Te}$, ^{133}Ba и ^{207}Bi

нарабатывался в ториевой мишени, и они содержались во фракциях соответствующих короткоживущих радионуклидов (элементов) после разделения 2 стадии (рис. 18). После длительной выдержки эти долгоживущие радионуклиды стали доминирующими по активности в соответствующих фракциях. ^{59}Fe содержался во фракции $^{114\text{m}}\text{In}$.

В заключении этого раздела нужно сказать, что предложенная нами схема (рис. 19) вполне себя оправдала для получения широкого круга радиоактивных индикаторов. Основной вариацией методики (рис. 19) является перераспределение полония и протактиния между фракциями в зависимости от концентраций азотной кислоты при нанесении на колонку и длительности элюирования кислоты соответствующей концентрации (10 или 12 моль/л).



Рисунок 19. Перспективная схема выделения и разделения радионуклидов из облученной протонами ториевой мишени.

2.2. Определение коэффициентов распределения радионуклидов на катионите в растворах селенистой кислоты

Хроматографический процесс характеризуется, в первую очередь, значениями коэффициентов равновесного распределения (K_D) элемента (вещества) между

двумя фазами для каждого из компонентов хроматографической системы. Для системы «катионит – раствор», эту величину можно выразить по формуле (6):

$$K_D = \frac{C_{1г(смола)}}{C_{1мл(раствор)}} \quad (6).$$

где, $C_{1г}$ (смола) и $C_{1мл}$ (раствор) - равновесные концентрации элемента 1 г смолы и 1 мл раствора.

Чем больше разница в значениях коэффициента распределения элементов, тем эффективнее разделение этих элементов. Фактор разделения элементов – это отношение K_D элементов. Наибольшая скорость движения по колонке наблюдается у того элемента, который имеет наименьший коэффициент распределения, то есть этот элемент будет вымываться первым.

Во многих хроматографических системах на катионитах коэффициент распределения селена ≤ 1 . При этом, если коэффициенты распределения (K_D) примесных элементов-металлов (Th, U, Ra, Ac, Co, Cs и ряд лантаноидов) значительно больше 1, то они сорбируются на смоле и эффективно отделяются от селена. Однако в нашем случае предстоит очистка на катионите макроколичеств селена. Как мы уже писали, в растворе селен находится в виде селенистой кислоты. Комплексообразование примесей металлов с различными ее формами (анионами) может привести к их проскоку через катионообменную колонку. Поэтому необходимо исследовать сорбцию примесей металлов на катионите в растворах селенистой кислоты. Наиболее значимые примеси для исследования двойного бета распада Cs (химический аналог калия), Th, U, Ra и Ac. Также интересно исследовать сорбцию Co (^{60}Co – распространённая техногенная радиоактивная примесь) и ряда лантаноидов (^{152}Eu – распространённая техногенная радиоактивная примесь, сравнение данных близких друг другу по свойствам лантаноидов может быть информативно для изучения химической системы).

Для определения величин K_D элементов использовали статический метод с использованием радиоактивных индикаторов. В качестве радиоактивных индикаторов исследуемых элементов использовали следующие радионуклиды: ^{60}Co ($T_{1/2} = 5,27$ лет), ^{88}Y ($T_{1/2} = 106,63$ сут.), ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,08$ лет), ^{139}Ce ($T_{1/2} = 137,64$ сут.), ^{143}Pm ($T_{1/2} = 265$ сут.), ^{167}Tm ($T_{1/2} = 9,25$ сут.), ^{169}Yb ($T_{1/2} = 32,02$ сут.),

^{173}Lu ($T_{1/2} = 1,37$ сут.), ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,43$ сут.), ^{225}Ac ($T_{1/2}=10$ сут.), ^{230}U ($T_{1/2} = 20,8$ сут.), ^{234}Th ($T_{1/2}= 24,1$ сут.) [10].

Радионуклиды ^{139}Ce , ^{143}Pm , ^{169}Yb , ^{173}Lu были получены при облучении тантала протонами с энергией 660 МэВ [169]. Радионуклиды ^{60}Co , ^{137}Cs и ^{133}Ba были куплены. Радионуклиды ^{223}Ra , ^{225}Ac и ^{230}U получали на Фазотроне ЛЯП ОИЯИ по реакциям глубокого расщепления облучением ториевой мишени протонами с энергией 300 МэВ [162], затем проводили радиохимическое отделение этих и других радионуклидов от материала мишени. ^{234}Th был выделен из ^{238}U по методике, описанной в работе [173].

Методика определения K_D . К навеске смолы массой 50 мг, помещенной в полиэтиленовую пробирку для центрифугирования объемом 1,5 мл, добавляли определенные объемы растворов селенистой кислоты, HNO_3 , H_2O и 10 мкл приготовленного раствора вышеперечисленных радионуклидов, чтобы объем каждого образца составлял 1 мл. Затем образцы тщательно перемешивали и выдерживали в течение суток для достижения равновесия. На каждом этапе приготовления образца проводили взвешивание, с основной целью – измерить массу 1 мл раствора. Измеряли радиоактивность образца - 1 мл раствора с 50 мг смолы ($A_{p+см}$). После чего производили центрифугирование образца и отбор аликвоты раствора для измерения ее активности. При этом отбирали порядка 700 мкл из раствора, взвешивали и измеряли активность образца аликвоты. Активность A_p 1 мл раствора рассчитывали исходя из масс аликвоты и 1 мл исходного раствора.

Исходная активность в образцах $A_{p+см}$ для каждого из радионуклидных индикаторов составляла порядка 10 кБк. Для измерения активности исследуемых радионуклидов использовали HPGe γ -спектрометр (НЭОЯСиРХ ЛЯП). Образцы закреплялись в держателе на одинаковом расстоянии от источника до детектора. Сбор и обработка поступающей информации осуществлялись с помощью программы SAMAR.

Коэффициенты распределения определялись по формуле (7):

$$K_D = \frac{A_{p+см} - A_p}{A_p} \times \frac{V}{m} \quad (7).$$

где A_{p+cm} – суммарная активность (Бк) раствора и смолы, A_p – активность (Бк) раствора, V – объем раствора (мл), m – масса смолы (г).

Результаты измерений. Распределение радионуклидов на катионите в растворах селенистой кислоты. Коэффициенты распределения (K_D) ^{60}Co , ^{88}Y , ^{137}Cs , ^{139}Ce , ^{143}Pm , ^{167}Tm , ^{169}Yb , ^{173}Lu , ^{234}Th , ^{230}U , ^{223}Ra и ^{225}Ac на катионообменной смоле Dowex 50W×8 (200-400 меш) в растворах селенистой кислоты приведены в таблицах 16 - 17, а также на рисунке 20. Конечно же, бросается в глаза селективность данной системы к урану. При концентрации селенистой кислоты 3 моль/л уран селективно отделяется от практически всех катионов, при концентрации 4 моль/л также можно эффективно элюировать с катионитной колонки и торий. Система катионит – раствор селенистой кислоты (H_2SeO_3) оказалась селективна для выделения тория и урана.

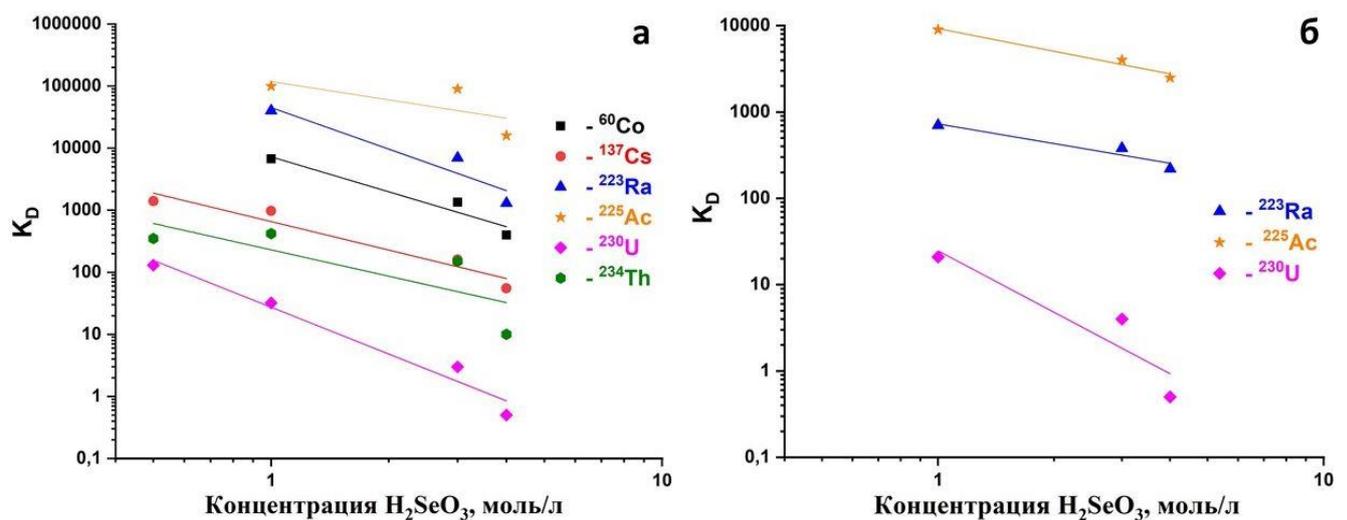


Рисунок 20. Коэффициенты распределения (K_D) ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{230}U и ^{234}Th на катионообменной смоле Dowex 50W×8 (200 – 400 меш) при различных концентрациях селенистой кислоты в растворах. При этом помимо селенистой кислоты в случае ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{230}U и ^{234}Th в раствор добавлена 0,01 моль/л HNO_3 (рисунок а). На рисунке б - в раствор добавлена 0,5 моль/л HNO_3 .

Если сравнить наши данные (рис. 20) по сорбции на сильно кислотном катионообменнике и литературные данные для H_2SO_4 и HNO_3 (рис. 21) [164], то можно заметить, что Th и U в случаях H_2SO_4 и H_2SeO_3 десорбируются со смолы легче, чем La, Co, Cs и K. В случае серной кислоты такая сорбция элементов (исключение цезий) объясняется комплексообразованием с соответствующими

анионами. Как отмечалось в подразделе 1.4.2. комплексообразование большинства элементов в водных растворах H_2SeO_3 практически не исследовалось. Измерялись только произведения растворимости ряда металлов.

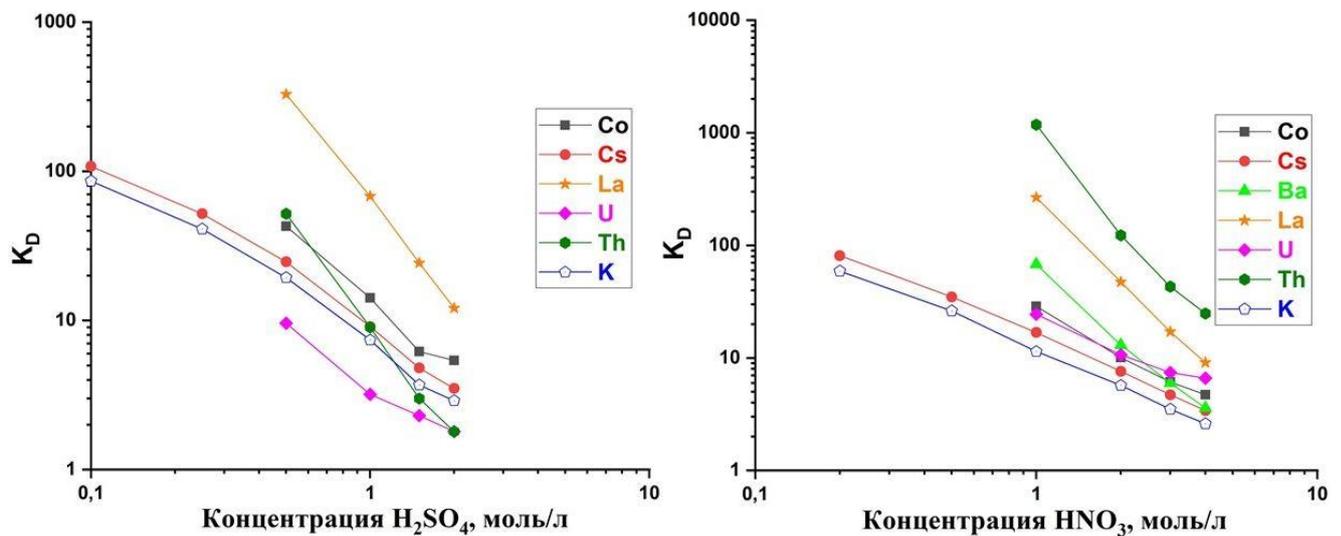


Рисунок 21. Коэффициенты распределения (K_D) элементов на смоле AG 50W×8 при различных концентрациях серной и азотной кислоты в растворах [164].

Таблица 16. Коэффициенты распределения (K_D) ^{234}Th , ^{230}U , ^{223}Ra и ^{225}Ac на катионообменной смоле Dowex 50W×8 при различных концентрациях (С) селенистой и азотной кислоты в растворах. (-) означает, что значение K_D не определялось.

С (H_2SeO_3), моль/л	С (HNO_3), моль/л			С (HNO_3), моль/л		
	0,01	0,05	0,5	0,01	0,05	0,5
	K_D (^{234}Th)			K_D (^{230}U)		
4	10	-	-	<1	<1	<1
3	$1,5 \times 10^2$	-	-	3	6	4
1	$4,2 \times 10^2$	-	-	32	31	21
0,5	$3,5 \times 10^2$	-	-	$1,3 \times 10^2$	-	-
	K_D (^{223}Ra)			K_D (^{225}Ac)		
4	$1,3 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$2,2 \times 10^2$	$1,6 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$	$2,5 \times 10^3$
3	7×10^3	3×10^3	$3,8 \times 10^2$	9×10^4	$2,3 \times 10^4$	4×10^3
1	4×10^4	$1,4 \times 10^3$	7×10^2	1×10^5	$8,4 \times 10^4$	9×10^3
0,5	$> 1,3 \times 10^5$	-	-	$> 4 \times 10^5$	-	-

Кроме этого, были экспериментально определены значения коэффициентов распределения обычных примесных техногенных радионуклидов ^{137}Cs (химический аналог калия [164]) и ^{60}Co , а также ряда редкоземельных элементов ^{88}Y , ^{139}Ce , ^{143}Pm , ^{167}Tm , ^{169}Yb и ^{173}Lu в системе Dowex 50W×8 – H_2SeO_3 (табл. 17).

Таблица 17. Коэффициенты распределения (K_D) ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{88}Y , ^{139}Ce , ^{143}Pm , ^{167}Tm , ^{169}Yb и ^{173}Lu на катионообменной смоле Dowex 50W×8 при различных концентрациях (С) селенистой кислоты в растворах.

С (H_2SeO_3), моль/л	Коэффициенты распределения (K_D) радионуклидов			
	K_D (^{60}Co)	K_D (^{88}Y)	K_D (^{137}Cs)	K_D (^{139}Ce)
4	400	$>10^4$	55	$>10^4$
3	1350	$>10^4$	160	$>10^4$
1	6700	$>10^4$	970	$>10^4$
0,5	$\sim 10^4$	$>10^4$	1400	$>10^4$
	K_D (^{143}Pm)	K_D (^{167}Tm)	K_D (^{169}Yb)	K_D (^{173}Lu)
4	$>10^4$	$>10^4$	$\sim 10^4$	$\sim 10^4$
3	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$
1	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$
0,5	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$

Мы исследовали и легкие, и тяжелые лантаноиды и поэтому можем судить об их поведении для всего ряда. Из таблицы 17 видно, что величины коэффициентов распределения для элементов Y, Ce, Pm, Tm, Yb, Lu превышают 10^4 . Значения K_D для кобальта и цезия значительно увеличиваются с уменьшением концентрации селенистой кислоты. Нужно отметить, что при концентрации H_2SeO_3 0,5 моль/л коэффициенты распределения Cs и Co как минимум на порядок больше, чем у урана. Это хорошо иллюстрирует, что разрабатываемая методика позволит эффективно отделить селен от лантаноидов, кобальта и цезия, и, по-видимому, от большинства катионов металлов.

Для нашего случая, за понятным исключением цезия, чем менее элемент склонен к осаждению, тем сильнее элемент сорбируется катионообменником. Это свидетельствует о том, что сорбция происходит именно в ионной форме, на это же указывает и отсутствие «выбросов» в данных. Чтобы проанализировать механизмы

подобного поведения элементов на катионите в растворах селенистой кислоты нужно подробнее рассмотреть образование ее форм и концентрацию ионов водорода в исследуемых растворах (рис. 22).

Из рисунка 22а видно, что для случаев чистой селенистой кислоты и смеси с 0,01 моль/л азотной кислотой, концентрации протонов (ионов гидроксония) определяются диссоциацией селенистой кислоты ($[H^+] \cong \sqrt{K_1 \times C(H_2SeO_3)}$). При добавлении 0,05 моль/л азотной кислоты, а тем более 0,5 моль/л азотной кислоты, концентрация протонов ($[H^+]$) определяется, в основном, концентрацией сильной добавленной минеральной кислоты. Из рисунка 22б видно, что для растворов H_2SeO_3 (с концентрацией $> 0,05$ моль/л) концентрация $[HSeO_3^-] \cong \sqrt{K_1 \times C(H_2SeO_3)}$, (для растворов азотной кислоты с концентрацией $\leq 0,01$ моль/л) и $[HSeO_3^-] = K_1 \times C(H_2SeO_3)/H^+$ (для растворов азотной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л). Также концентрация $[SeO_3^{2-}] \cong K_2$, (для растворов азотной кислоты с концентрацией $\leq 0,01$ моль/л) и $[SeO_3^{2-}] = K_1 \times K_2 \times C(H_2SeO_3)/[H^+]^2$ (для растворов азотной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л).

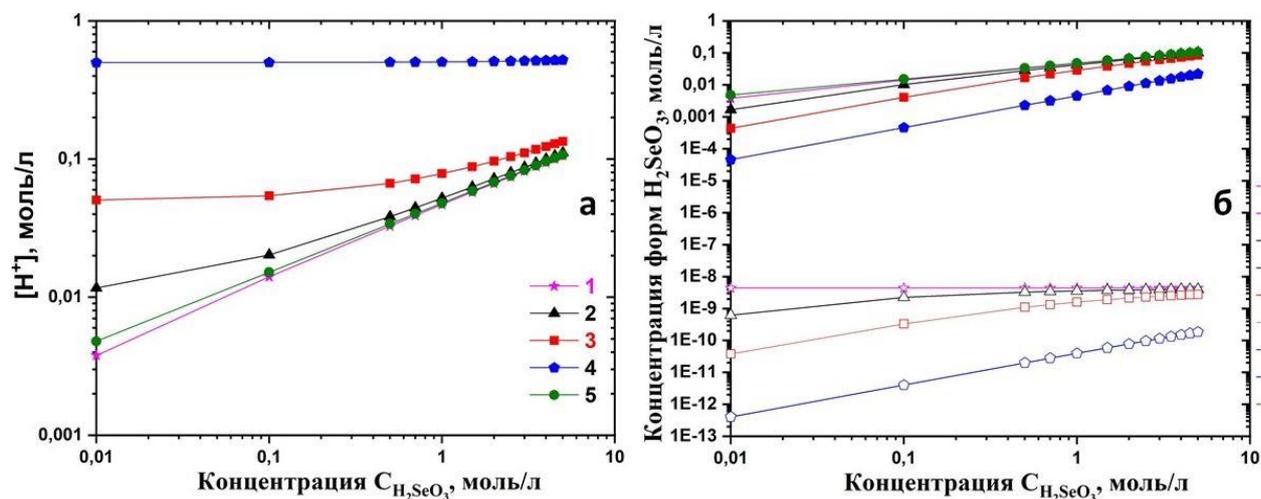
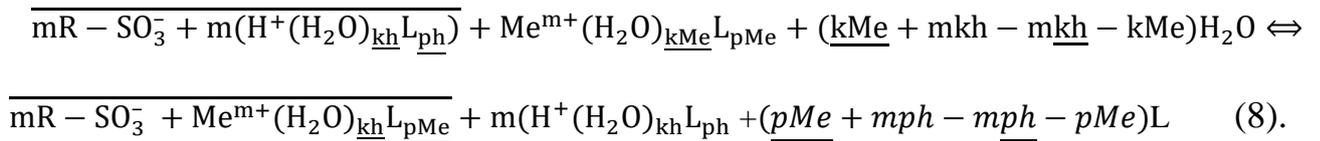


Рисунок 22. Зависимости концентрации ионов водорода (а) и концентрации анионных форм селенистой кислоты (б) от концентрации селенистой кислоты. На рисунке а: 1 - только селенистая кислота; 2 – добавлена 0,01 моль/л HNO_3 , 3 - присутствие 0,05 моль/л HNO_3 , 4 - добавлена 0,5 моль/л HNO_3 , 5 - $\sqrt{K_1 \times C(H_2SeO_3)}$. На рисунке а показаны концентрации форм $HSeO_3^-$ (а пункты) и SeO_3^{2-} (б пункты) в соответствующих средах.

Можно записать возможные уравнения ионного обмена по формуле (8):



Где, L – лиганд.

Формула (8) остается все равно упрощенной, так как не учитывает необходимость сольватации фиксированных групп в ионите, присутствие анионов и недиссоциированных молекул в свободном растворе и их сольватации, и самое главное, лишь формально показывает взаимодействие катиона металла с различными формами селенистой кислоты L (H_2SeO_3 , $HSeO_3^-$, SeO_3^{2-}). Последний вопрос является принципиально сложным. Мы предприняли попытку определить механизм взаимодействия с селенистой кислотой по тангенсу угла наклона зависимостей $\lg K_D$ от логарифма концентрации селенистой кислоты (табл. 18), для сравнения мы приводим тангенсы угла наклона для зависимостей $\lg K_D - \lg C(HNO_3)$. Коэффициенты распределения ионов в азотной кислоте взяты из работы [164].

Таблица 18. 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, что однопараметрическая модель не совсем хорошо подходит для описания зависимости.

Среда	Ось абсцисс (аргумент)	Значения тангенса угла наклона					
		Co	Cs	Ra	Ac	U	Th
H_2SeO_3 , $H_2SeO_3 + HNO_3$ (0,01 моль/л)	$\lg C(H_2SeO_3)$	-1,9	-1,5	-2,2	<u>-1,0</u>	-2,5	<u>-1,4</u>
	$\lg \sqrt{C(H_2SeO_3)}$	-3,8	-3,0	-4,4	<u>-2,0</u>	-5,0	<u>-2,8</u>
$H_2SeO_3 + HNO_3$ (0,5 моль/л)	$\lg C(H_2SeO_3)$	-	-	-0,7	-0,9	-2,4	-
HNO_3 [170]	$\lg C(HNO_3)$	-1,5	-1,0	-2*	-2,6*	-1,3	-2,8

Наиболее примечательным являются величины наклона в случае цезия для зависимости $\lg K_D - \lg C(H_2SeO_3) - 1.5$, и особенно $\lg K_D - \lg \sqrt{C(H_2SeO_3)} - 3$.

Зависимость от $\sqrt{C(\text{H}_2\text{SeO}_3)}$ приведена по той причине, что для относительно слабой кислоты в измеряемом нами диапазоне концентраций $[\text{H}^+]$ пропорциональна $\sqrt{C(\text{H}_2\text{SeO}_3)}$. Таким образом K_D в селенистой кислоте падает в зависимости от концентрации селенистой кислоты даже быстрее чем от азотной кислоты. Такой вид зависимости можно объяснить тем, что помимо нарастания концентрации вытесняющего иона $[\text{H}^+]$ в растворе ион цезия сольватируется молекулой H_2SeO_3 .

Из-за большего молярного объема селенистой кислоты по сравнению с молярным объемом воды, для примера в 4 моль/л растворе она занимает не менее 20% объема раствора. Кроме этого, молекула селенистой кислоты имеет 3 атома кислорода по одну сторону от атома Se. Как хорошо известно, четырехчленные хелатные циклы неустойчивы из-за возникающих напряжений, но одно место молекула H_2SeO_3 вполне способна занять в окружении катиона. По-видимому, при значимых концентрациях H_2SeO_3 достаточно хорошо сольватирует катионы, что коррелирует с наличием трех атомов кислорода. С другой стороны, ее адсорбция катионообменником как раз и ослабляется большим размером по сравнению с водой. Как известно, слабые электролиты поглощаются катионитами с $K_D < 1$ [174]. Это объясняется относительно большой концентрацией протонов внутри смолы и необходимостью сольватации этих протонов (как, впрочем, и большинства других катионов). С другой стороны, органическая сетка смолы создает избыточное давление при набухании, таким образом, большая сольватирующая молекула (как, впрочем, и катион с большим числом сольватируемых молекул (лигандов)) выталкивается из катионообменника [164, 174].

Поскольку для иона Cs наблюдается достаточно сильная сольватация недиссоциированной формой селенистой кислоты, этого же нельзя исключить и для других катионов. Во многом это подтверждается тем, что и при добавлении к селенистой кислоте 0,5 моль/л азотной кислоты K_D ряда элементов, а особенно урана продолжает падать со значительным углом наклона (табл. 16-17), несмотря на то что $[\text{H}^+]$ в этом случае практически постоянна. Нельзя, конечно, не заметить из рисунка 22, что для последнего случая концентрация SeO_3^{2-} возрастает с ростом

концентрации H_2SeO_3 . Однако, помня литературные данные [109] о растворимости осадков селенитов урана и тория в растворах минеральных кислот ниже $\text{pH}=1$ (рис. 16), учитывая очень низкую концентрацию SeO_3^{2-} в 0,5 моль/л азотной кислоте, остается предположить, что исследуемые катионы взаимодействуют скорее с недиссоциированной формой H_2SeO_3 . Хотя в растворах при низкой концентрации азотной кислоты катионы, и прежде всего уранил ион (UO_2^{2+}), возможно и образует комплекс с анионами селенистой кислоты, но из данных по сорбции это достаточно сложно вычлениить из-за возможного взаимодействия и с недиссоциированной формой H_2SeO_3 .

С точки зрения очистки селена от радиоактивных примесей, принципиальным является хорошая сорбция большинства металлов на катионите в растворах селенистой кислоты. Как видно из таблицы 16 максимальный коэффициент распределения урана не очень высок. Именно средний уровень сорбции урана в данной системе является ограничивающим фактором концентрации растворов селенистой кислоты для нашего случая, так как у других элементов значение K_D выше. Это означает, что для очистки селена мы сможем пропускать через колонку раствор H_2SeO_3 в количествах $\sim 30 - 60$ свободных объемов колонки (V_0), затем появляется некоторый риск проскока урана.

Относительным неудобством представлялся тот факт, что $K_D = 130$ уран имеет при концентрации селенистой кислоты 0,5 моль/л, и уже при концентрации 1 моль/л K_D составляет 32 (табл. 16). Следует напомнить, что эксперимент SuperNEMO-Демонстратор предполагает очистку несколько килограммов изотопно-обогащенного ^{82}Se , а в перспективе для SuperNEMO необходима очистка порядка 100 кг. Относительно невысокая предполагаемая рабочая концентрация селенистой кислоты (0,5 моль/л) несколько ограничивает производительность возможной методики, поэтому мы предприняли попытку несколько интенсифицировать ее.

С этой целью проводили эксперименты по определению коэффициентов распределения урана в водно-спиртовых (этиловый и изопропиловый спирты) растворах H_2SeO_3 (табл. 19). Как видно из таблицы 19 в смешанных растворах в

случае изопропилового спирта коэффициенты распределения U уменьшаются относительно просто водных растворов. Но в случае этилового спирта K_D увеличиваются относительно водных растворов. При концентрации H_2SeO_3 1 моль/л в водно-спиртовых растворах K_D урана достиг порядка 60, что приблизительно в 2 раза превышает значение для водного раствора.

Таблица 19. Коэффициенты распределения (K_D) ^{230}U на катионообменной смоле Dowex 50W×8 при различных концентрациях (C) селенистой кислоты, этилового (C_2H_5OH) и изопропилового спиртов (C_3H_7OH) в растворах. (-) означает, что значение K_D не определялось.

C(H_2SeO_3), моль/л	C (C_2H_5OH), %			C (C_3H_7OH), %		
	40	60	80	40	60	80
	Коэффициенты распределения (K_D) ^{230}U					
1	64	44	60	9,3	20	17
2	8,0	11	-	8,0	13	-

Такое значение в принципе позволяло организовать работы по очистке селенистой кислоты с концентрацией 1 моль/л. Однако последующее развитие методики показало, что время пропускания раствора через колонку не стало ограничивающим фактором производительности методики. Кроме этого, при восстановлении селена избыточная концентрация селена также являлась не совсем удобной из-за излишнего сгущения получаемой смеси. Кроме этого, использование C_2H_5OH увеличивает число используемых реактивов, что в низкофоновых исследованиях является нежелательным фактором. Поэтому мы все же решили остановиться на водном растворе H_2SeO_3 с концентрацией 0,5 моль/л.

В результате исследований сорбции ряда принципиально важных радиоактивных примесей на катионите в растворах селенистой кислоты была определена ее оптимальная рабочая концентрация для очистки ^{82}Se - 0,5 моль/л. С одной стороны, при этой концентрации для примесных радионуклидов практически не существует риска проскока через катионитную колонку из-за комплексообразования с различными формами H_2SeO_3 , с другой стороны обеспечивается достаточная производительность процесса.

Глава 3. Аналитические исследования образцов химических реактивов и полимерных материалов

Двумя важными факторами, во многом определяющими степень очистки селена, являются:

1. Определение содержания радиоактивных примесей в химических реактивах, используемых при его очистке и кондиционировании;
2. Использование чистых химических реактивов, а также минимизация загрязняющего действия материалов химической посуды, используемых при очистке, кондиционировании и хранении.

Контроль чистоты подобных реактивов и материалов требует применения высокочувствительных методов анализа. Для этой цели мы использовали ИНАА, АЭС-ИСП и МС-ИСП, так как они являются наиболее подходящими для определения низких содержаний примесей калия, тория и урана.

3.1. Анализ образцов воды, азотной кислоты и изопропилового спирта

При очистке и кондиционировании селена мы использовали бидистиллированную воду, азотную кислоту и изопропиловый спирт. Перед использованием эти реактивы анализировали на содержание примесей, в том числе на К, Th и U. Определение содержания примесей в образцах воды и азотной кислоты осуществляли с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), а изопропилового спирта – при помощи АЭС-ИСП и МС-ИСП. Основные результаты анализа химических реактивов суммированы в таблице 20.

Для проведения ИНАА воды и азотной кислоты их образцы облучали на ядерном реакторе ВВР-СМ (ИЯФ АН РУз, г. Ташкент). В качестве образцов сравнения (эталон) нами использовались приготовленные в лаборатории эталоны, процесс приготовления которых описан в работе [175]. Радиоактивность всех образцов и эталонов измеряли с помощью γ -спектрометра, состоящего из HPGe полупроводникового детектора GC1518 (эффективность регистрации - 15%, энергетическое разрешение по линии 1332,5 кэВ радионуклида ^{60}Co - 1,7 кэВ) и

многоканального анализатора DSA-1000 (Канберра, США). Набор и обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения Genie-2000, входящего в комплект спектрометра.

Для проведения ИНАА бидистиллированную воду (20 л) и азотную кислоту (0,5 л) выпаривали в полимерных стаканах до объемов 3-5 мл. Затем остаток специально готовили к анализу: переливали в полиэтиленовый пакет и выпаривали до сухого остатка под инфракрасной лампой. Затем упаковки с анализируемыми образцами и эталонами помещали в кварцевую ампулу, которую в запаянном виде загружали в стандартный металлический контейнер для облучения на реакторе.

Подготовленные образцы воды и эталоны определяемых элементов-примесей облучали на реакторе в течение 10 часов с плотностью потока нейтронов $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$. Образец азотной кислоты облучали в течении 72 часов с плотностью потока нейтронов $3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \times \text{сек.}^{-1}$. Через день, после облучения, образцы воды, а в случае образца азотной кислоты через 2 дня, вместе с эталонами распаковывали и помещали в чистую упаковку. Измерения для определения долгоживущих радионуклидов проводили через 3 дня после облучений. Для определения содержания радионуклидов в исследуемых образцах время измерений составляло 600 – 1200 сек., а для эталонов - 100 – 600 сек.

Таблица 20. Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов ^{40}K , ^{232}Th и ^{238}U в образцах химических реактивов. Массовое содержание (г/г), определенное методами ИНАА, АЭС-ИСП и МС-ИСП, переведено в мкБк/кг. (<) - означает, что указаны значения предела обнаружения (ПО). Доверительная вероятность - 90%.

Примеси радионуклидов	Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов		
	ИНАА		АЭС-ИСП и МС-ИСП
	Вода	Азотная кислота	Изопропиловый спирт
^{40}K	140 ± 6	< 2300	37 ± 4
^{232}Th	$< 1,9$	< 290	$0,3 \pm 0,1$
^{238}U	$< 2,1$	< 310	$1,7 \pm 0,2$

Анализ изопропилового спирта при помощи методов АЭС-ИСП (примесь калия) и МС-ИСП (примеси тория и урана) проводили в лаборатории АСИЦ ИПТМ

РАН (г. Черноголовка). Раствор изопропилового спирта разбавляли его в 20 раз, разбавленный раствор подкисляли 1%-ным раствором азотной кислоты. Затем проводили АЭС-ИСП и МС-ИСП измерения. Условия измерения такие же, как при анализе водных проб, описанные в работе [22].

В образцах воды были определены концентрации ряда примесных элементов на уровне 10^{-5} – 10^{-11} г/г. Установлено, что нижний предел обнаружения по содержанию упомянутых элементов в воде и азотной кислоте, либо в изопропиловом спирте, сравним с целевыми уровнями содержания примесей в селене. Определенные уровни содержания К, Th и U позволили сделать вывод о возможности использования исследованных реактивов для разработки методики очистки и кондиционирования селена. Также следует отметить два фактора, уменьшающих влияние примесей из реактивов. 1) При хроматографической очистке на катионите Dowex 50W×8 катионы примесей имеют высокие коэффициенты распределения. 2) При восстановлении селена из раствора селенистой кислоты происходит дополнительная очистка от всех примесей, как, впрочем, и при промывке, так все принципиальные примеси являются очень активными металлами.

3.2. Инструментальный нейтронно-активационный анализ образцов полимерных материалов

При осуществлении очистки и кондиционирования селена мы уделяли особое внимание полимерным материалам, из которых изготовлена химическая посуда и контактирующие части системы очистки и восстановления.

Следует отметить, что найти коммерческие образцы химической посуды из материалов, удовлетворяющих требованиям современного низкофонового эксперимента, оказалось принципиально трудной проблемой. Здесь необходимо напомнить, что помимо низкого содержания радиоактивных примесей, эти материалы должны быть стойкими к воздействиям используемых реактивов, выдерживать условия проведения очистки и кондиционирования селена (повышенная температура, воздействия при центрифугировании и т.п.).

3.2.1. Инструментальный нейтронно-активационный анализ образцов полимерных материалов

В нашей работе мы использовали приобретенную химическую посуду и изготовленную нами хроматографическую колонку из полимерных материалов: стаканы, а также бутылки объемами 5 и 10 л из полипропилена (ПП); центрифужные сосуды (750 мл) из полипропилена (ПП); хроматографическая колонка из ПЭЭК (полиэфирэфиркетон); фильтры для колонки из политетрафторэтилена (пластина).

Бутыль 5 л использовали для приготовления исходного раствора селенистой кислоты и промывочных растворов азотной кислоты. По окончании хроматографического разделения (очистки) очищенный раствор селенистой кислоты собирали в бутылку объемом 10 л и проводили в ней восстановление. Все эти материалы анализировали на содержание примесей тория и урана с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа.

Для этого подготовленные образцы вместе со стандартными материалами определяемых элементов-примесей облучали на реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, г. Дубна) с плотностью потока нейтронов $2,2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \times \text{сек.}^{-1}$. В качестве стандартных материалов тория и урана использовали стандарты МАГАТЭ (IAEA 433, BCR 667). Радиоактивность образцов и стандартов измеряли на HPGe-детекторе GC5519 (Канберра, США) с относительной эффективной регистрацией 55%. Набор и обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения Genie-2000, входящего в комплект спектрометра. Время облучения образцов и эталонов составляло от 71 до 93 ч. и от 0,5 до 10 ч., соответственно.

Результаты ИНАА приведены в таблице 21. В этой таблице также приведены результаты анализа полиэтилентетрафталата и политетрафторэтилена, из которых часто изготавливают химическую посуду, либо используют их в качестве конструкционных материалов. Полученные результаты ИНАА (табл. 21) показали, что используемая нами посуда вполне отвечает требованиям по чистоте для реализации процессов очистки селена и приготовления его образцов. Следует отметить, что уровень загрязнений в выбранных полимерных материалах не превышает нескольких единиц 10^{-8} г/г по торью (~ 100 мБк/кг по ^{232}Th) и урану

(~500 мБк/кг по ^{238}U). Такой уровень, с нашей точки зрения, не очень критичен для сосудов и материалов, которые используются многократно. По мере использования поверхность таких материалов очищается и будет находиться в равновесии с растворами, используемыми в очистке. То есть, чистота получаемого продукта сведется к чистоте используемых реактивов.

Таблица 21. Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов ^{232}Th и ^{238}U в химических реактивах и в полимерных материалах. ПЭЭК-полиэфирэфиркетон, ПП-полипропилен. Массовое содержание (г/г), определенное методом ИНАА, переведено в мкБк/кг. (<) – означает, что указаны значения ПО. Доверительная вероятность - 90%.

Образцы	масса, г	Удельные активности (мкБк/кг) ^{232}Th и ^{238}U	
		^{232}Th	^{238}U
ПЭЭК	0,49	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^5$	$(5,3 \pm 0,2) \times 10^5$
Политетрафторэтилен (фильтр колонки)	0,69	$(2,0 \pm 0,3) \times 10^5$	$(6,0 \pm 0,2) \times 10^5$
Политетрафторэтилен	1,10	$< 1,2 \times 10^3$	$< 1,1 \times 10^3$
Стакан, ПП	0,37	$(2,2 \pm 0,4) \times 10^5$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^6$
Бутыль (5 л), ПП	0,17	$< 1,2 \times 10^4$	$< 1,7 \times 10^4$
Бутыль (10 л), ПП	0,19	$< 1 \times 10^4$	$< 1,4 \times 10^4$
Центрифужный сосуд, ПП	2,76	$(2,8 \pm 0,1) \times 10^4$	$(3,3 \pm 0,2) \times 10^4$
Полиэтилентерефталат	0,18	$< 9,8 \times 10^4$	$< 3,2 \times 10^5$

Ключевым фактором в нашем случае является чистота центрифужного сосуда. В этом сосуде осуществляются: отделение селена от жидкой фазы с помощью декантации, центрифугирования, многократная промывка, сушка, хранение и перевозка селена. Хотя измеренный уровень чистоты такого сосуда хуже, чем чистота содержащегося в нем продукта, однако существенное загрязнение селена маловероятно из-за самоочистки внутренней поверхности сосуда за счет многократной промывки. Кроме этого, необходимо помнить о соотношении масс селена и контактирующей части сосуда.

Найденный нами вариант обладает неплохим качеством и чистотой. Кроме этого, для вымывания поверхностных загрязнений мы предлагаем перед

использованием центрифужного сосуда выдерживать его заполненным чистой водой (или слабым раствором кислоты).

3.2.2. Инструментальный нейтронно-активационный анализ образцов полиэтилена нейтронной защиты низкофоновой установки EDELWEISS

Полиэтилен состоит из углерода и водорода, которые слабо активируются при облучении нейтронами. Поэтому определение содержания примесей тория и урана в образцах полиэтилена (полиэтилен высокой плотности - SIMONA® PE-HWST), используемых в качестве нейтронной защиты (основной) установки EDELWEISS и дополнительной (вокруг криостата) защиты EDELWEISS-3, проводили с помощью ИНАА. Результаты ИНАА образцов полиэтилена приведены в таблице 22.

Образцы для анализа были отобраны из двух блоков полиэтилена, использованных для основной внешней защиты (EDELWEISS) и двух блоков новой дополнительной защиты (EDELWEISS-3). Из каждого блока были подготовлены по два образца обозначенные, как ПЭ-1, ПЭ-1s, ПЭ-2, ПЭ-2s, ПЭ-N1, ПЭ-N1s, ПЭ-N2, ПЭ-N2s. Образцы полиэтилена с символом N (новая защита) принадлежат к полиэтилену защиты EDELWEISS-3. Символом s обозначены образцы с меньшей массой порядка 1 г. Масса остальных образцов составляла ~10 г. Анализируемые образцы с эталонами заворачивали в алюминиевую фольгу и запаивали в кварцевую ампулу. Запаянную ампулу помещали в алюминиевый контейнер для облучения на реакторе ВВР - СМ.

Образцы полиэтилена большей массы ПЭ-1, ПЭ-2, ПЭ-N1, ПЭ-N2 с эталонами облучали в течение 48 часов для определения элементов по долгоживущим радионуклидам. Через 10-13 дней после облучения образцы с эталонами распаковывали и помещали в чистую упаковку.

Образцы ПЭ-1s, ПЭ-N1s, ПЭ-2s и ПЭ-N2s с эталонами облучали в течение 5 часов для определения по короткоживущим радионуклидам (^{64}Cu , ^{42}K , ^{140}La , ^{56}Mn , ^{24}Na и ^{187}W). Измерения этих образцов проводили через несколько часов после облучения. Время измерения образцов составляло 1000 – 3000 сек., эталонов 100 – 600 сек. Все образцы и эталоны измерены в одинаковой геометрии.

Таблица 22. Результаты ИНАА образцов полиэтилена, используемых в установках EDELWEISS и EDELWEISS-3. (<)- означает, что указаны значения ПО.

Элемент	Содержания и пределы обнаружения, г/г			
	ПЭ-1/ ПЭ -1s	ПЭ-2/ПЭ-2s	ПЭ-1N/ ПЭ-1Ns	ПЭ-2N/ ПЭ-2Ns
Ag	$(1,33 \pm 0,07) \times 10^{-10}$	$(1,56 \pm 0,07) \times 10^{-10}$	-	-
As	$(2,37 \pm 0,12) \times 10^{-9}$	$(3,21 \pm 0,26) \times 10^{-9}$	-	-
Au	$(3,32 \pm 0,06) \times 10^{-10}$	$(9,93 \pm 0,23) \times 10^{-11}$	$< 4,7 \times 10^{-11}$	$< 1,1 \times 10^{-11}$
Ba	-	-	$< 1,7 \times 10^{-8}$	$< 8,2 \times 10^{-9}$
Br	$(7,51 \pm 0,21) \times 10^{-9}$	$(9,13 \pm 0,24) \times 10^{-9}$	$(1,03 \pm 0,04) \times 10^{-9}$	$(1,05 \pm 0,04) \times 10^{-9}$
Ce	$(1,64 \pm 0,06) \times 10^{-9}$	$(2,04 \pm 0,03) \times 10^{-9}$	$(3,50 \pm 0,06) \times 10^{-8}$	$(3,05 \pm 0,03) \times 10^{-8}$
Co	$(4,15 \pm 0,06) \times 10^{-9}$	$(5,86 \pm 0,16) \times 10^{-10}$	$(6,24 \pm 0,23) \times 10^{-10}$	$(4,82 \pm 0,25) \times 10^{-10}$
Cr	$(1,81 \pm 0,04) \times 10^{-8}$	$(1,77 \pm 0,04) \times 10^{-8}$	$(2,01 \pm 0,03) \times 10^{-6}$	$(1,90 \pm 0,03) \times 10^{-6}$
Cs	-	-	$< 1 \times 10^{-11}$	$< 1 \times 10^{-11}$
Cu	-	-	$(1,14 \pm 0,10) \times 10^{-8}$	$(1,82 \pm 0,17) \times 10^{-8}$
Eu	-	-	$< 2,2 \times 10^{-11}$	$< 1,2 \times 10^{-11}$
Fe	$(3,86 \pm 0,12) \times 10^{-7}$	$(3,06 \pm 0,11) \times 10^{-7}$	$(3,03 \pm 0,13) \times 10^{-7}$	$(1,30 \pm 0,10) \times 10^{-7}$
Hf	$(4,98 \pm 0,10) \times 10^{-11}$	$(8,63 \pm 0,36) \times 10^{-11}$	$(2,25 \pm 0,03) \times 10^{-8}$	$(1,05 \pm 0,01) \times 10^{-8}$
K	$(1,60 \pm 0,36) \times 10^{-7}$	$(1,03 \pm 0,25) \times 10^{-7}$	$(9,34 \pm 1,14) \times 10^{-7}$	$(3,71 \pm 0,53) \times 10^{-7}$
La	$(3,47 \pm 0,06) \times 10^{-9}$	$(2,00 \pm 0,03) \times 10^{-9}$	$(8,40 \pm 0,20) \times 10^{-9}$	$(6,70 \pm 0,17) \times 10^{-9}$
Lu	-	-	$< 9,2 \times 10^{-12}$	$< 1,2 \times 10^{-11}$
Mo	$(1,92 \pm 0,33) \times 10^{-9}$	$(1,84 \pm 0,07) \times 10^{-9}$	-	-
Mn	-	-	$(5,12 \pm 0,50) \times 10^{-9}$	$(2,8 \pm 0,25) \times 10^{-9}$
Na	-	-	$(3,95 \pm 0,39) \times 10^{-7}$	$(1,80 \pm 0,20) \times 10^{-7}$
Nd	-	-	$< 4,0 \times 10^{-9}$	$< 2,5 \times 10^{-9}$
Ni	-	-	$(1,80 \pm 0,11) \times 10^{-8}$	$(5,02 \pm 0,51) \times 10^{-8}$
Re	$(5,17 \pm 0,03) \times 10^{-8}$	$(1,26 \pm 0,01) \times 10^{-8}$	-	-
Sb	$(2,83 \pm 0,05) \times 10^{-8}$	$(3,68 \pm 0,06) \times 10^{-8}$	$(4,53 \pm 0,26) \times 10^{-10}$	$(9,04 \pm 0,96) \times 10^{-11}$
Sc	$(2,70 \pm 0,04) \times 10^{-10}$	$(1,46 \pm 0,03) \times 10^{-10}$	$(5,62 \pm 0,13) \times 10^{-11}$	$(3,31 \pm 0,10) \times 10^{-11}$
Se	$(3,10 \pm 0,11) \times 10^{-9}$	$(2,12 \pm 0,10) \times 10^{-9}$	$(2,05 \pm 0,60) \times 10^{-9}$	$(9,85 \pm 1,83) \times 10^{-10}$
Sm	-	-	$(4,22 \pm 0,82) \times 10^{-11}$	$(4,42 \pm 0,77) \times 10^{-11}$
Sn	$(2,49 \pm 0,08) \times 10^{-8}$	$(1,40 \pm 0,05) \times 10^{-8}$	-	-
Ta	$(1,81 \pm 0,05) \times 10^{-9}$	$(1,09 \pm 0,03) \times 10^{-9}$	$< 8,7 \times 10^{-11}$	$< 6,5 \times 10^{-11}$
Th	$(1,16 \pm 0,03) \times 10^{-10}$	$(8,39 \pm 0,16) \times 10^{-11}$	$< 5,3 \times 10^{-11}$	$< 1 \times 10^{-11}$
U	$(1,34 \pm 0,42) \times 10^{-9}$	$(8,31 \pm 1,14) \times 10^{-10}$	$(5,32 \pm 2,52) \times 10^{-11}$	$(7,72 \pm 3,94) \times 10^{-11}$
W	-	-	$(5,80 \pm 0,22) \times 10^{-9}$	$(1,25 \pm 0,09) \times 10^{-8}$
Yb	-	-	$< 6,1 \times 10^{-11}$	$< 3,1 \times 10^{-11}$
Zn	$(9,98 \pm 1,28) \times 10^{-6}$	$(1,03 \pm 0,13) \times 10^{-5}$	$(2,02 \pm 0,07) \times 10^{-8}$	$(7,53 \pm 0,43) \times 10^{-8}$

Низкая активность образца после облучения позволяет использовать образцы с массой в десятки грамм, высокий поток нейтронов и длительное время облучения. Эти факторы позволяют получить высокую чувствительность определения. В связи с длительным облучением образцов высокой плотностью потока нейтронов, интенсивное γ -излучение некоторых элементов с высоким содержанием мешает определению других элементов, которые определяются по γ -линиям с меньшей энергией. В качестве примера приведен γ -спектр образца ПЭ-1N на рисунке 23.

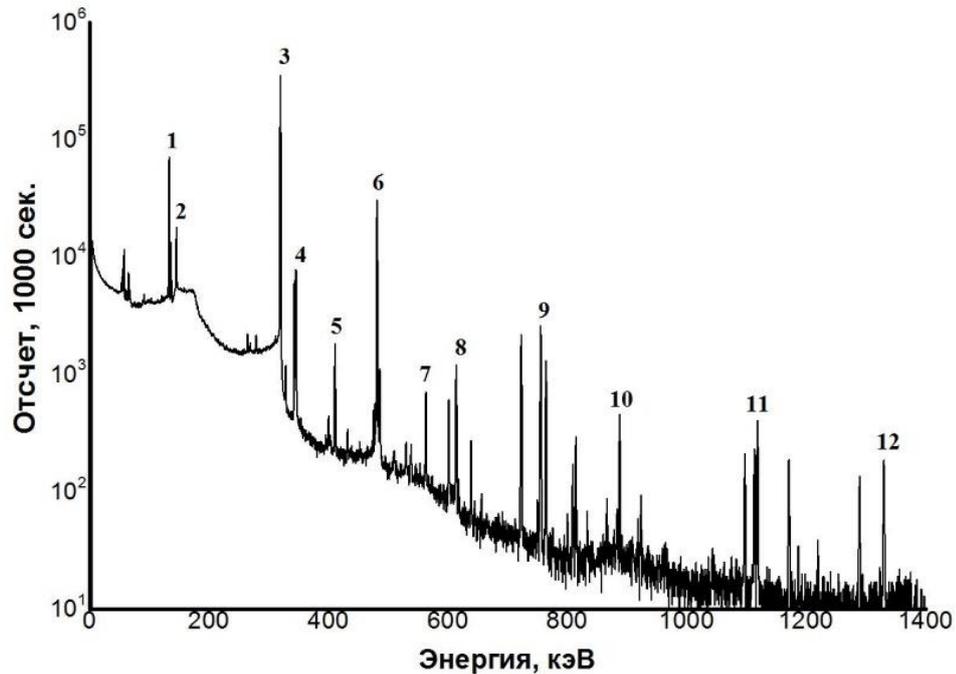


Рисунок 23. γ -спектр образца полиэтилена ПЭ-1N. Время измерения - 1000 сек., время охлаждения - 13 дней. Отмечены следующие γ -линии: 1, 4, 6, 8 - ^{181}Hf (133,0 кэВ, 345,9 кэВ, 482,2 кэВ и 615,2 кэВ); 2 - ^{141}Ce (145,4 кэВ); 3 - ^{51}Cr (320,1 кэВ); 5 - ^{198}Au (411,8 кэВ); 7 - ^{122}Sb (564,1 кэВ); 9 - ^{95}Zr (756,7 кэВ); 10 - ^{46}Sc (889,3 кэВ); 11 - ^{59}Fe (1099,3 кэВ); 12 - ^{60}Co (1332,5 кэВ).

Таблица 22 включает в себя содержания примесных элементов, идентифицированных по соответствующим радионуклидам по характерным γ -квантам и периодам полураспада. Общая ошибка включает в себя статистические ошибки при измерении образцов полиэтилена, эталонов, ошибки взвешивания и эталонирования. Также могут иметь место дополнительные систематические ошибки, связанные с влиянием образцов на поток нейтронов.

Согласно работе [176], ошибка, связанная с этим эффектом, может составлять 5% для больших и 3% для меньших образцов. Имеются некоторые другие

возможные эффекты, которые могут оказывать влияние на результаты по содержанию примесей, например, неоднородность примесей в образце, внесение загрязнения элементами при подготовке образцов и т.д. Поэтому такую систематическую ошибку трудно оценить точнее. Погрешности результатов могут составлять до 30% (табл. 22). Из таблицы 22 видно, что содержание хрома в образце полиэтилена внутренней защиты EDELWEISS-3 на 5 порядков выше, чем тория. В связи с этим комптоновский фон γ - линии 320 кэВ (^{51}Cr) не дает возможности оценить Th, который определяется по радионуклиду ^{233}Pa с энергией γ - линии 311 кэВ. Поэтому для образцов серии N для тория приведены пределы обнаружения.

В таблице 23 приведены удельные активности ^{40}K , ^{232}Th и ^{238}U в образцах полиэтилена, рассчитанные по массовым их содержаниям (г/г), определенные методом ИНАА.

Таблица 23. Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов ^{40}K , ^{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, мкБк/кг			
	ПЭ-1/ ПЭ -1s	ПЭ-2/ПЭ-2s	ПЭ-1N/ ПЭ-1Ns	ПЭ-2N/ ПЭ-2Ns
^{40}K	4900 ± 1100	3190 ± 770	29000 ± 3500	11500 ± 1600
^{232}Th	473 ± 12	342 ± 7	< 216	< 41
^{238}U	16500 ± 5200	10200 ± 1400	660 ± 310	950 ± 490

Содержание примесей Th и U в образцах нового полиэтилена оказалось значительно ниже, чем в старом (табл. 22-23). В работе [177] показано, что содержание 1×10^{-9} г/г U в полиэтилене дает плотность потока нейтронов на уровне $2,6 \times 10^{-6} \text{ м}^{-2} \times \text{сек.}^{-1}$, а 1×10^{-9} г/г Th – $5,0 \times 10^{-7} \text{ м}^{-2} \times \text{сек.}^{-1}$. Полученные содержания ^{232}Th и ^{238}U в полиэтилене внутренней (новой) защиты EDELWEISS-3, можно говорить о дополнительном потоке нейтронов, возникающем внутри защиты на уровне менее 10^{-7} нейт. $\times\text{м}^{-2}\times\text{сек.}^{-1}$. Данный уровень удовлетворяет требованиям низкофонового эксперимента EDELWEISS-3.

Глава 4. Очистка и кондиционирование селена

Основной точкой приложения нашей работы было получение элементной высокодисперсной формы ^{82}Se для изучения характеристик его двойного бета-распада. Нашей задачей являлось не только получение вещества с минимальным количеством радиоактивных примесей, но и обеспечение необходимой физико-химической формы, позволяющей приготовить фольги для эксперимента SuperNEMO. Из-за высоких требований к радионуклидной чистоте каждый этап очистки и кондиционирования селена, а также хранение и пересылка продукта содержат радиохимические аспекты.

В настоящей работе мы пытались соблюдать принципы минимизации числа применяемых химических реагентов и числа операций (манипуляций), отдавать предпочтение манипуляциям и процессам, которые можно проводить в закрытых сосудах. Например, хроматографическая очистка проводится в закрытой системе, а процессы центрифугирования, промывки, сушки и отправку селена проводили в одном и том же сосуде.

Все этапы процессов очистки и кондиционирования селена проводили в специально подготовленной чистой комнате НЭОЯСиРХ ЛЯП. Она оснащена системами приточной и вытяжной вентиляции, воздухозаборниками, воздухораспределителями с выпускными фильтрами, устройствами регулирования воздуха, сенсорным оборудованием и элементами автоматики и т.д. Число взвешенных частиц ($\geq 0,5$ мкм) в комнате, по показаниям переносного счетчика частиц AEROTRAK TSI 9303-01, составляет ~ 100000 частиц/м³, а внутри ламинарного бокса, где проводили хроматографию – 0 частиц/м³.

Наша методика очистки и кондиционирования селена основана на применении:

- катионообменного хроматографического разделения макроколичеств селена и ультрамалых количеств примесных элементов с вымыванием примесей из колонки «реверсным» методом;

- минимального числа химических реагентов - бидистиллированная вода, азотная кислота («о.с.ч. 18 - 4», ГОСТ 11125-84), изопропиловый спирт («о.с.ч.», СТП ТУ СОРМ 2-018-06) особой чистоты;
- диоксида серы (SO₂) высокой чистоты в виде газа (ГОСТ 2918 -79, чистота - 99,9%) как восстановителя для получения элементного селена.

Полная технологическая процедура очистки состоит из шести основных этапов:

- Приготовление исходного раствора селенистой кислоты;
- Хроматографическое разделение (очистка);
- Восстановление селенистой кислоты до элементного состояния с помощью диоксида серы;
- Отделение селена от жидкой фазы после восстановления, а также промывка с использованием центрифугирования;
- Гомогенизация;
- Вакуумная сушка.

Разработка методики очистки селена и отработка отдельных её этапов проводились на природном селене. Сначала проводили очистку только 100 г природного селена на прототипе установки для очистки с «маленькой» хроматографической колонкой. Потом следовала отработка полной технологической процедуры на 600 г природного селена. Заключительной стадией являлась очистка 2,5 кг изотопно-обогащенного ⁸²Se.

4.1. Разработка методики очистки селена

Выбор методики очистки селена основан на экспериментально полученных коэффициентах распределения Cs, Ra, Ac, U и Th (табл. 16, 17 и Рис. 24) в растворах селенистой кислоты на сильнокислотном катионообменнике. Важными, кроме этого, являются следующие моменты, отраженные в разделе 1.4:

- селен хорошо растворим в азотной кислоте с образованием 4-х валентной формы - селенистой кислоты;
- селенистая кислота при упаривании раствора разлагается в SeO₂;

- SeO_2 в свою очередь хорошо растворяется в воде с образованием селенистой кислоты.

4.1.1. Оценка качества хроматографической очистки селена с помощью модели Глюкауфа

Для расчета формы кривой элюирования (хроматограммы) мы использовали следующее уравнение (9) [178, 179]:

$$C_{V_{\text{эл}}} = C_{\text{max}} \cdot e^{-\frac{N \cdot (V_{\text{max}} - V_{\text{эл}})^2}{2 \cdot V_{\text{эл}} \cdot V_{\text{max}}}} \quad (9),$$

где, $C_{V_{\text{эл}}}$, 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.

При определении количества теоретических тарелок ($N=L/H$) важным является расчет высоты (H) эквивалентной теоретической тарелки, которая как функция параметров колонки, определяется в модели Глюкауфа [179] согласно следующему уравнению (10):

$$H = 1,64r + \frac{D_V}{(D_V + \varepsilon_i)^2} \times \frac{0,142r^2u}{D_r} + \left(\frac{D_V}{D_V + \varepsilon_i^2} \right) \times \frac{0,266r^2u}{D_s(1+70ru)} + \frac{D_s \varepsilon_i \sqrt{2}}{u} \quad (10),$$

где, H - высота эквивалентной теоретической тарелки, r - радиус частицы смолы (см), D_V - объемный коэффициент распределения, u - линейная скорость потока (мл/см²×сек.), ε_i - относительный промежуточный объем колонки, D_r и D_s - коэффициенты диффузии компонента в смоле (см²/сек.) и в растворе (см²/сек.), соответственно.

В нашем случае очистка селенистой кислоты на колонке от примесей больше соответствует фронтальному способу хроматографии (рис. 24а). Формально объем до проскока (V_3) в единицах V_0 равен K_D примеси плюс 1 с точностью до коэффициента $(1-\varepsilon_i)/\varepsilon_i$ [174, 178, 180, 181]. Однако до объема проскока в очищаемые фракции начнёт поступать примесь из-за уширения хроматографического пика. Такое уширение можно оценить и из переднего фронта кривой элюирования, рассчитанного по модели Глюкауфа (рис. 24б).

Мы использовали две колонки (большую и маленькую) заполненные катионитом Dowex 50W×8. Размеры маленькой колонки: длина - 500 мм, диаметр - 10 мм ($V_0 = 20$ мл); размер большой колонки: длина - 500 мм, диаметр - 28 мм ($V_0 = 140$ мл). Все дальнейшие расчеты мы приводим для большой колонки, хотя нужно учесть, что расчетные хроматограммы мы приводим в единицах «свободного объема колонки».

Наиболее легко элюируемым катионом в растворе селенистой кислоты является уран, имеющий в 0,5 моль/л растворе кислоты коэффициент распределения равный 130. При пропускании такого раствора через большую колонку со скоростью 40 мл/мин мы получили следующую расчетную хроматограмму (рис. 24б). Из рисунка 24б хорошо видно, что для смолы Dowex 50W×8 фракционного состава 200 – 400 меш (для более крупных смол также) раствор селенистой кислоты в объеме порядка $35V_0$ будет практически полностью очищен от следов урана.

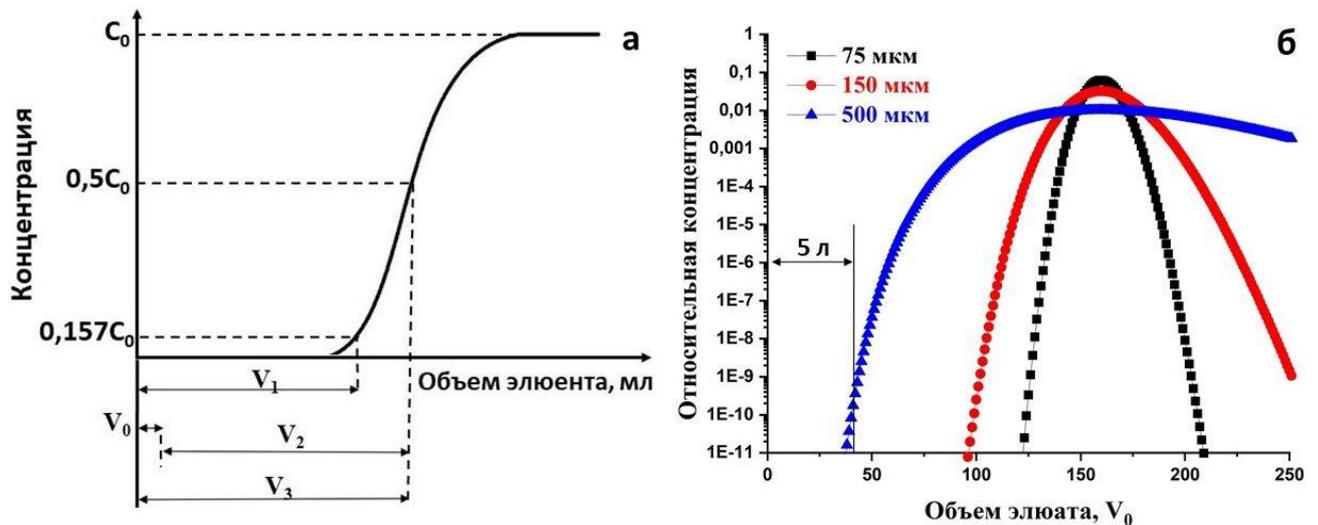


Рисунок 24. Вид фронтальной выходной хроматографической кривой (а) [180]. C_0 – исходная концентрация, V_1 – удерживаемый объем, V_2 – объем до проскока, V_3 (V_0+V_2) – общий объем до проскока (мл). На рисунке б показана хроматограмма элюирования U 0,5 моль/л раствором H_2SeO_3 , рассчитанная по модели Глюкауфа. Длина колонки - 500 мм, диаметр - 28 мм, $K_D(U) = 130$, $V_0 = 140$ мл. Средний диаметр зерен катионитной смолы Dowex 50W×8 – 75 мкм, 150 мкм и 500 мкм; $\epsilon_i=0,45$. $D_r(U) = 1 \times 10^{-7}$ см²/сек., $D_s(U)=8 \times 10^{-6}$ см²/сек. Объем пропускаемой через колонку селенистой кислоты составлял приблизительно $35V_0 = 5$ л.

Также мы проводили расчет для более крупных смол. Мы это сделали исходя из двух соображений:

во-первых, нам необходимо обеспечить достаточную скорость пропускания раствора, и из-за значительного гидродинамического сопротивления смолы с размером 200 – 400 меш могли возникнуть проблемы по организации заявленной скорости пропускания раствора. Как показал расчет без ухудшения качества очистки можно использовать и более крупные смолы. На практике используемый нами перистальтической насос позволял обеспечить требуемую скорость при использовании смолы 200 – 400 меш;

во-вторых, расчет проводили для моноразмерных частиц смолы. Конечно же, смола 200 – 400 меш имеет и большие частицы, чем шарики смолы с диаметром 75 мкм, однако, как видно из рисунка 24б даже при использовании существенно более крупноразмерных смол элюат не загрязняется ураном.

Как уже говорилось выше, мы проводили очистку селена при скорости пропускания раствора 40 мл/мин. Но нам хотелось бы оценить «чувствительность» очистки к этому параметру, а также перспективу ускорения процесса. Как показывают расчеты (рис. 25а) даже увеличение скорости в 4 раза критически не ухудшает очистку селена. В перспективе, если нам понадобится проводить очистку 100 кг селена, то возможно ускорить процесс.

Третьим аспектом наших расчетов была оценка эффективности удаления примесей из колонки (рис. 25б). Наибольший коэффициент распределения из примесей в 5 моль/л азотной кислоте имеет Th (K_D около 20) [170].

Из рисунка 25б можно увидеть, что из колонки заполненной смолой Dowex 50W×8 диаметром зерен 75 мкм основная часть тория (наиболее трудно элюируемый катион в растворе HNO_3) может быть смыта с колонки заполненной Dowex 50W×8 раствором 5 моль/л HNO_3 ($43V_0$). Однако если размер частиц больше - эффективность удаления тория резко ухудшается. Мы знаем, что в реальности есть области уплотнения смолы, агрегирования частиц, также имеет место некоторая сорбция стенками колонки (в нашем случае это пластмасса). Из практики

мы хорошо знаем, что, если при разделении продукт выходит из колонки после примесей, то лучшие коэффициенты очистки продукта лежат в области $10^3 - 10^4$.

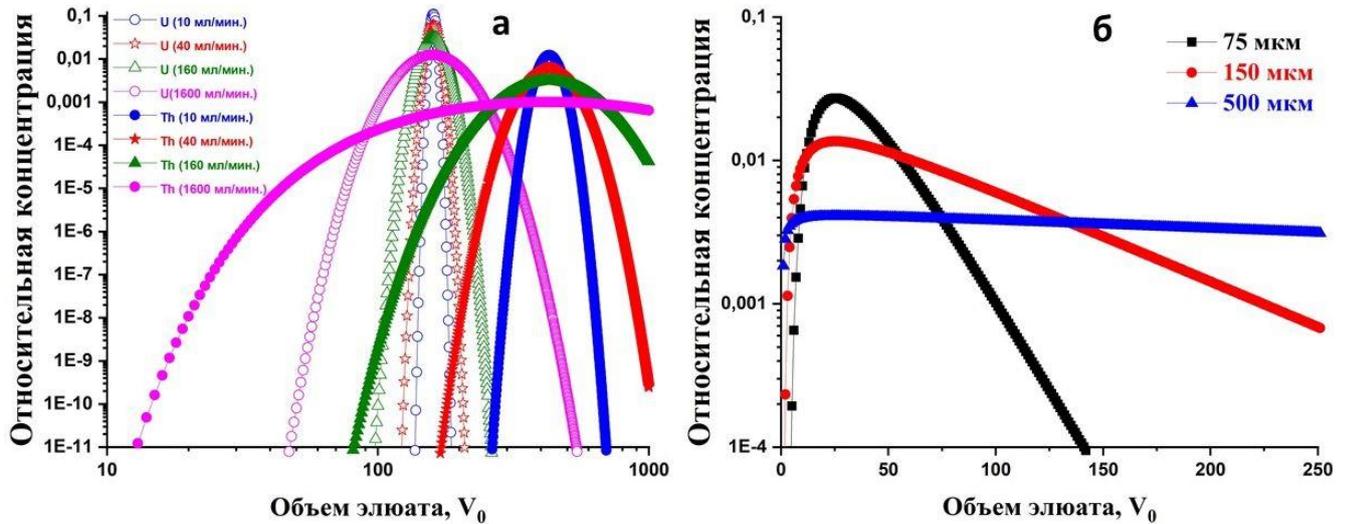


Рисунок 25. Хроматограммы элюирования Th и U 0,5 моль/л раствором H_2SeO_3 ($K_D(Th) = 350$, $K_D(U) = 130$, средний диаметр зерен смолы Dowex 50W×8 - 75 мкм) при различных скоростях пропускания раствора (а) и элюирования Th раствором 5 моль/л HNO_3 ($K_D(Th) = 20$, скорость пропускания раствора – 40 мл/мин) при различных средних размерах зерен смолы Dowex 50W×8 (б) на основе модели Глюкауфа. Длина колонки - 500 мм, диаметр - 28 мм, $V_0 = 140$ мл. $D_r(U) = 1 \times 10^{-7}$ см²/сек., $D_s(U) = 8 \times 10^{-6}$ см²/сек, $D_r(Th) = 1 \times 10^{-9}$ см²/сек., $D_s(Th) = 4 \times 10^{-6}$ см²/сек.

В нашем случае продукт выходит до примесей, но мы используем колонку многократно. Поэтому для удаления тория (и других примесей) мы используем раствор азотной кислоты в объеме эквивалентном около 43 свободных объемов колонки. Но очень важно то, что мы удаляем примеси в направлении, обратном элюированию продукта, и конец колонки, откуда выходит продукт практически всегда остается чистым. Кроме того, удаляемая примесь не проходит всю колонку, а значит, удаляется более полно. В результате мы всегда можем рассчитывать на гораздо больший коэффициент очистки продукта.

4.1.2. Хроматографическое разделение (очистка) природного селена

Из общих вопросов организации хроматографического процесса еще раз отметим, что для очистки селена мы использовали особо чистые химические реактивы, химическую посуду из полипропилена. Перед использованием катионит

Dowex 50W×8 (200 – 400 меш) переводили в H^+ форму: навеску смолы оставляли в воде до полного набухания, промывали водным раствором азотной кислоты (4 моль/л), водой и высушивали на воздухе. Перед началом хроматографии загруженную в колонку смолу всегда тщательно промывали в обратном направлении раствором азотной кислоты (2 л, 5 моль/л) и водой (0,5 л). Нужно отметить что установка хроматографического разделения создана таким образом, чтобы было возможно многократно повторять процесс очистки.

Очистку природного селена производили на двух колонках различных размеров, эти разделения отличаются только объемами пропускаемых через колонку растворов селенистой кислоты и промывных растворов.

Очистка природного селена на маленькой колонке

Для проверки эффективности разработанной методики проводили очистку 100 г природного селена на малой хроматографической колонке (длина - 500 мм, диаметр - 10 мм), заполненной катионитом Dowex 50W×8.

Для приготовления исходного (очищаемого) раствора селенистой кислоты (H_2SeO_3) навеску 100 г природного селена (марка: СТ - 1, ГОСТ 10298 - 2018) помещали в тефлоновый стакан (2,5 л) и добавляли в него 400 мл дистиллированной воды и концентрированную азотную кислоту порциями не более 50 мл (во избежание бурной реакции) до полного растворения. После этого раствор (H_2SeO_3) выпаривали досуха (образовывался SeO_2) и растворяли в воде (образовывалась H_2SeO_3). Для получения концентрации селенистой кислоты 0,5 моль/л раствор доводили водой до 2,5 л.

Методика очистки 100 г природного селена. Очистку проводили при комнатной температуре на установке, показанной на рисунке 26:

А) Порцию раствора селенистой кислоты (0,5 моль/л, 500 мл) пропускали через колонку со скоростью ~ 5 мл/мин и **Б)** промывали азотной кислотой (0,1 моль/л, 100 мл),

В) Далее колонку промывали в обратном направлении раствором HNO_3 (5 моль/л, 600 мл) и **Г)** раствором азотной кислоты (0,1 моль/л, 100 мл).

Элюат этапов **А** и **Б** собирали в пластмассовую емкость для очищенной селенистой кислоты. Очищенную селенистую кислоту (сосуд 4 на рисунке 26) выпаривали досуха (получали конечный продукт - SeO_2) и взвешивали.

Элюат этапов **В** и **Г**, содержащий примеси (реверсная часть элюата), собирали в отдельную емкость (сосуд 3 на рисунке 26).

Процедуры прямого и обратного элюирования повторяли до полного расхода 2,5 литров раствора H_2SeO_3 .

После завершения последней операции колонка будет готова к очистке следующей порции селена.

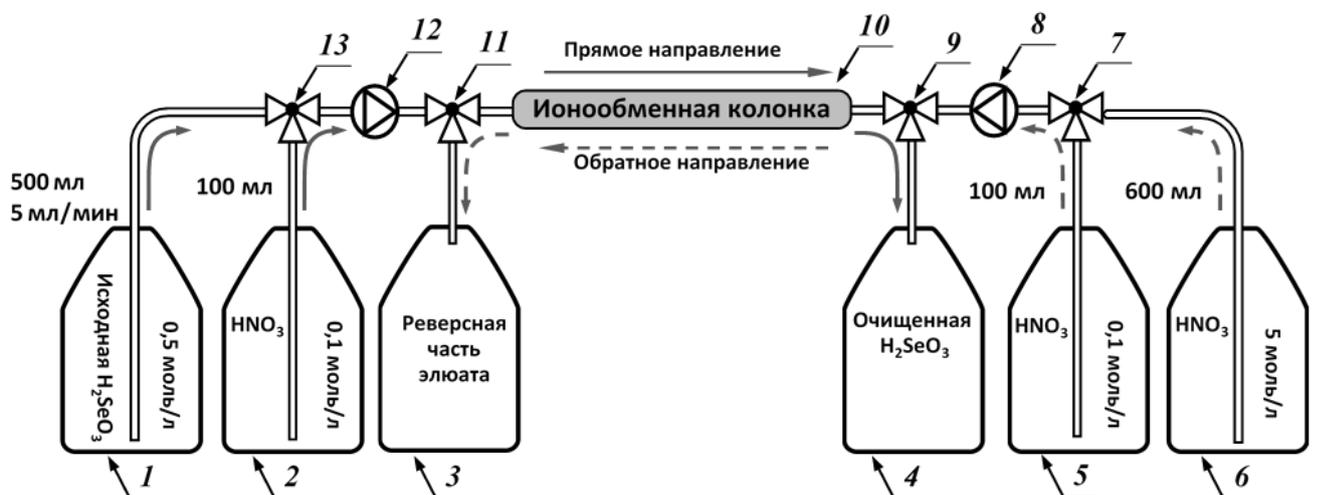


Рисунок 26. Схема установки для очистки (хроматографии) 100 г селена с вымыванием примесей реверсным методом. 1 ÷ 6 - сосуды из полипропилена с растворами, 7, 9, 11, 13 - тройные краны (вентили), 8, 12 - перистальтические насосы, 10 - ионообменная колонка.

При очистке всегда учитывались коэффициенты распределения урана ($K_D = 130$) при заданном размере используемой колонки ($V_0 = 16 - 20$ мл). Это связано с тем обстоятельством, что при пропуске большого объема исходного раствора селенистой кислоты ($>35 - 40$ свободных объемов колонки (V_0)) начнет вымываться уран (из-за относительно небольшого K_D), вследствие чего снизится степень очистки. Поэтому при заданном размере используемой колонки ($V_0 = 16 - 20$ мл) и с учетом коэффициента распределения урана в одном цикле разделения можно использовать не более 500 мл 0,5 моль/л раствора селенистой кислоты ($V_{\text{цикла}}$). Так как другие примесные элементы имеют более высокие коэффициенты

распределения, их вымывание из колонки при этих условиях происходить не будет. Используемый для вымывания остатков селена раствор HNO_3 (0,1 моль/л) также не приводит к вымыванию примесей. Для их удаления производится элюирование в обратном направлении раствором HNO_3 (5 моль/л), в котором коэффициенты распределения примесных элементов имеют низкие значения. После промывки раствором 0,1 моль/л азотной кислоты колонка готова к проведению следующего цикла очистки селена.

Для очистки 100 г селена (2,5 л H_2SeO_3) потребовалась 5 циклов, общий объем очищенной H_2SeO_3 составил 3 л (2,5 л H_2SeO_3 + 0,5 л промывной раствор). Объем реверсной части элюата составил 3,5 л. При скорости потока растворов ~5 мл/мин продолжительность процесса элюирования составила порядка 20 часов. Общая продолжительность очистки Se и подготовки его к физическим исследованиям составила ~ 4 суток. Большая часть времени была затрачена на выпаривание растворов, которое производили в полипропиленовых бутылках при температуре нагреваемой поверхности плитки до ~120°C.

По окончании процесса хроматографического разделения (очистки) полученный конечный продукт (SeO_2) далее измерялся на содержание радиоактивных примесей на низкофоновом HPGe-детекторе в подземной лаборатории LSM. Результаты измерений приведены в таблице 24.

Как видно из таблицы 24, содержание $^{226,228}\text{Ra}$, ^{232}Th и ^{238}U , а также ^{40}K в образцах снизилось. Определение содержания ^{227}Ac с помощью низкофоновой γ -спектрометрии имеет высокий порог обнаружения, из-за чего его содержание в исходном и очищенном образце селена мы не определили. Однако, исходя из данных по коэффициентам распределения Ac (порядка 10^4 и больше) на катионите Dowex 50W×8 в растворах селенистой кислоты (табл. 16), можно достаточно обоснованно предположить, что наша методика наиболее применима именно для актиния, и его коэффициенты будут выше коэффициентов очистки по радио. Несмотря на отсутствие коэффициентов распределения ^{40}K на катионите в растворах селенистой кислоты, высокий коэффициент очистки наблюдался также и для него.

Таблица 24. Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов в исходном (селен технический, марка СТ-1) и очищенном (SeO_2) селене, измеренные на HPGe-спектрометре в LSM. Время измерения - 27 суток. Массовое содержание примесей K, Ra, Th и U рассчитано по активности ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{238}U , соответственно. (<) – означает, что указаны значения ПО. Доверительная вероятность - 90%.

Примеси	Удельные активности (мкБк/кг) / содержание (г/г) примесей радионуклидов	
	Исходный селен (Se)	Очищенный селен (SeO_2)
$^{40}\text{K}/\text{K}$	$(5,9 \pm 1,1) \times 10^4 / 1,9 \times 10^{-6}$	$<38000 / <1,3 \times 10^{-6}$
$^{226}\text{Ra}/\text{Ra}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^4 / 2,7 \times 10^{-16}$	$<5800 / <1,7 \times 10^{-16}$
$^{232}\text{Th}/\text{Th}$	$(6,2 \pm 1,3) \times 10^3 / 1,5 \times 10^{-10}$	$<2600 / <6,4 \times 10^{-11}$
$^{238}\text{U}/\text{U}$	$< 48000 / < 3,9 \times 10^{-9}$	$<22000 / <1,8 \times 10^{-9}$

Однако, следует отметить, что экспериментально определенный коэффициент распределения ^{137}Cs (химический аналог калия) приведен в таблице 17, и составляет больше 1400 при концентрации селенистой кислоты 0,5 моль/л. Полученный уровень примесей в очищенном SeO_2 (табл. 24) показал применимость нашей методики очистки.

Полученную реверсную часть элюата (сосуд 3 на рисунке 26) выпаривали до объема 3 - 5 мл, переносили в полиэтиленовый пакет, выпаривали в нем досуха и проводили ИНАА с целью определения содержания в нем селена (потери). Результаты анализа показали что потери при хроматографическом разделении (очистки) одной порции (200 г) природного Se согласно ИНАА реверсной части элюата - незначительны и составляли $(2,19 \pm 0,06) \times 10^{-2}$ г, что соответствует 0,01%.

Очистка природного селена на большой колонке

С целью увеличения производительности процесса разделения килограммовых количеств селена (рис. 27) использовали колонку длиной 500 мм и диаметром 28 мм. Это позволило в 8 раз (с 5 до 40 мл/мин.) увеличить скорость элюирования, что существенно сократило время (≈ 6 часов), необходимое для проведения одного цикла очистки 200 г селена. Колонку изготавливали из материала ПЭЭК, она снабжена фильтрами из политетрафторэтилена.

Методика очистки большого количества природного селена:

А) Пропускание раствора селенистой кислоты (5 л, 0,5 моль/л) через колонку в прямом направлении (сосуд 1 → колонка → сосуд 4) со скоростью 40 мл/мин.;

Б) Промывка колонки в прямом направлении (сосуд 2 → колонка → сосуд 4) раствором азотной кислоты (1 л, 0,1 моль/л). Элюат собирали в пластмассовую емкость (сосуд 4 на рисунке 27) для очищенной селенистой кислоты;

В) Удаление сорбированных на смоле примесей в обратном направлении (сосуд 6 → колонка → сосуд 3) раствором азотной кислоты (6 л, 5 моль/л);

Г) Промывка колонки в обратном направлении (сосуд 5 → колонка → сосуд 3) раствором азотной кислоты (1 л, 0,1 моль/л).

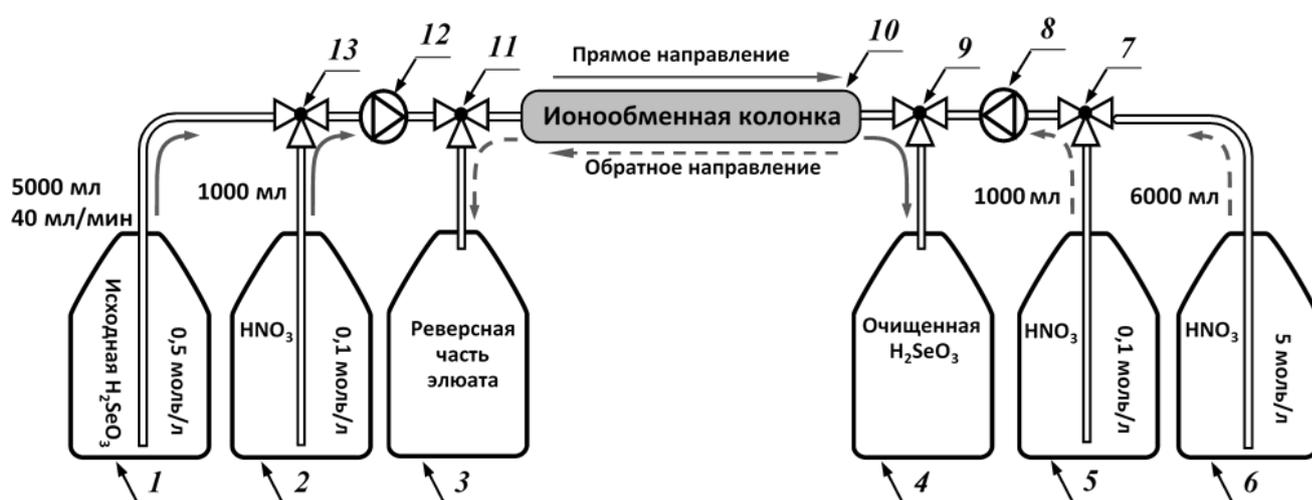


Рисунок 27. Схема установки реверсной катионообменной хроматографической очистки H_2SeO_3 с вымыванием примесей в направлении, обратном элюированию продукта. 1 ÷ 6 - сосуды из полипропилена с растворами, 7, 9, 11, 13 - тройные краны (вентили), 8, 12 - перистальтические насосы, 10 - ионообменная колонка.

По окончании процесса хроматографического разделения (очистки) очищенную селенистую кислоту (сосуд 4 на рисунке 27) далее подвергали процессам кондиционирования, описанным в разделе 4.2.2.

На рисунке 28 показана фотография хроматографической системы.

4.2. Разработка методики кондиционирования селена

Для приготовления фольг необходим элементный селен в виде порошка высокой дисперсности со средним размером частиц <5 мкм.



Рисунок 28. Фотография хроматографической системы.

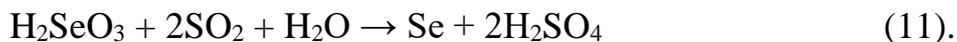
Эти требования обусловлены уже отработанной и принятой технологией приготовления фольг: нанесение смеси из порошка ^{82}Se и клея поливинилового спирта (ПВС) на тонкую пленку (полиэтилен толщиной 12 мкм) и последующее высушивание (рис. 29).



Рисунок 29. Процесс приготовления фольг селена.

4.2.1. Выбор методики кондиционирования селена

В элементном виде селен получали восстановлением H_2SeO_3 диоксидом серы (SO_2) из раствора:



Принципиальным моментом является использование газа (SO_2) в качестве восстановителя – вероятность ввода дополнительных примесей, прежде всего металлов, гораздо меньше, чем при использовании реактивов в жидком или твердом состоянии.

При проведении процесса восстановления селен выделялся в виде коллоидных частиц (розовый цвет раствора), с течением времени они соединялись в более крупные образования аморфного селена, которые осаждались на дне сосуда, в котором проводили восстановление. В нашем случае действуют два фактора, ускоряющие процесс коагуляции [182]:

- постоянно возрастающая концентрация элементного селена во время восстановления;
- присутствие электролитов в растворе, ещё в начале восстановленная концентрация HNO_3 составляет порядок 0,015 моль/л, а с течением времени в растворе выделяется H_2SO_4 (уравнение 11).

Развитие процессов восстановления и коагуляции (агрегации) селена хорошо заметно по изменениям в цвете раствора – с самого начала розовый, потом красный и спустя полчаса бордовый. Именно на этом этапе возникают достаточно крупные (доли миллиметра) образования (крошки и хлопья), которые сравнительно быстро (за несколько минут) осаждаются. В осадке из-за более плотного расположения частиц скорость коагуляции возрастает. После промывки водой и высушивания такой осадок имел тёмно-бордовый цвет и состоял из полидисперсных частиц (до 2 мм) различной морфологии. Микроскопическое рассмотрение (в поляризованном свете) показало, что микрокристаллы имеют размеры до 50 мкм, но встречаются исключительно редко и поэтому не могут быть помехой для приготовления фольг. Также под оптическим микроскопом хорошо видно, что все другие селеновые образования (крошки, чешуи) представляют конгломераты из слепившихся

«микрочастиц». Размер «микрочастиц» выходит за пределы разрешения оптического микроскопа, следовательно, они меньше 1 мкм.

Возникает вопрос – насколько гранулометрический состав восстановленного и высушенного селена подходит для приготовления фольг. Действительно большинство из селеновых полидисперсных частиц сравнительно легко распадаются даже нажимом между пальцами, но есть немало твердых. Поэтому был проведен цикл экспериментов с целью повышения однородности и дисперсности очищенного и высушенного селена (конечный продукт).

Первоначальной идеей было провести восстановление селена в присутствии ПВС. Он является классическим стабилизатором дисперсности, и именно этот клей используется при приготовлении фольг. Присутствие ПВС в растворе приводит к образованию защитной «пленки». Как и ожидалось, добавка даже в небольших количествах ПВС (к раствору H_2SeO_3) приводила к резкому снижению коагуляции (агрегации) селена – раствор оставался (ярко) красным независимо от концентрации селена и времени, прошедшего после восстановления. К сожалению, это привело к трудностям с выделением селена. Осадок не образовался даже спустя несколько дней после восстановления. Судя по устойчивости полученного коллоидного раствора центрифугировать необходимо долго и с высокой скоростью. С учетом необходимости удаления даже следов кислот, данная методика практически не подходит.

Затем были проведены эксперименты по восстановлению селена в присутствии изопропилового спирта. Концентрация изопропилового спирта в растворе была порядка 40%. Уменьшение коагуляции селена наблюдалось, но эффект был далеко не такой сильный, как с использованием ПВС. Цвет раствора не оставался красным, а переходил в бордовый. Количество «крупных» частиц в высушенном осадке было заметно меньше, чем при восстановлении без изопропилового спирта. Исследование с помощью методов АЭС-ИСП и МС-АЭС показало, что в продукт селена при восстановлении в водно-спиртовом растворе попадает сера в количестве не менее 10%. Поэтому от этого процесса отказались.

По результатам проведенных работ пришли к выводу, что достаточное измельчение селеновых скоплений можно получить за счет пептизации селена (деагрегацией) под действием ПВС во время приготовления суспензии для приготовления фольг. Были проведены несколько предварительных экспериментов, которые подтвердили правильность идеи. Пептизация возможна при условии того, что еще не произошло полного сращивания частиц, и они слабо связаны друг с другом. Поэтому решили повысить однородность и дисперсность осадка путем его механической гомогенизации во влажном состоянии. Также отказались от добавления каких-либо стабилизаторов в раствор во время восстановления.

Таким образом, пришли к идее, что достаточно всего лишь сохранить аморфную форму селена для порошка. Селенистую кислоту восстанавливали в водном растворе диоксидом серы при комнатной температуре. Во время приготовления фольг такой селен в водно-спиртовом растворе ПВС хорошо подвергался пептизации (рис. 29).

4.2.2. Отработка методики кондиционирования на природном селене

Схема установки для восстановления селена показана на рисунке 30. Раствор H_2SeO_3 (всего 6 л: 5 л очищенный раствор H_2SeO_3 + 1 л промывной раствор 0,1 моль/л азотной кислоты) переливался в сосуд 6 и насыщался через поверхность диоксидом серы. С целью повышения интенсивности поглощения SO_2 раствор перемешивали магнитной мешалкой. Поток SO_2 регулировался (вентилем 2 и ротаметром 3) таким образом, чтобы обеспечить практически полное поглощение SO_2 с небольшим избытком газа, который выпускался пузырьками в сосуде 8. Средний поток SO_2 составлял 10 л/час.

Насыщение раствора диоксидом серы через поверхность предпочтительно, т.к. при барботаже трубка быстро заполняется восстановленным селеном. Селен отделяли от раствора с помощью декантации и центрифугирования (1300 об./мин) и собирали в центрифужных сосудах. В каждом сосуде накапливали примерно 200 г селена, такое количество имело объем во влажном состоянии ≈ 300 мл.

Пробные эксперименты по приготовлению фольг с очищенным природным селеном (600 г) показали, что даже небольшие остатки серной кислоты (образуются в процессе восстановления, уравнение 11) приводят к растрескиванию поверхности фольг во время высыхания клея ПВС.

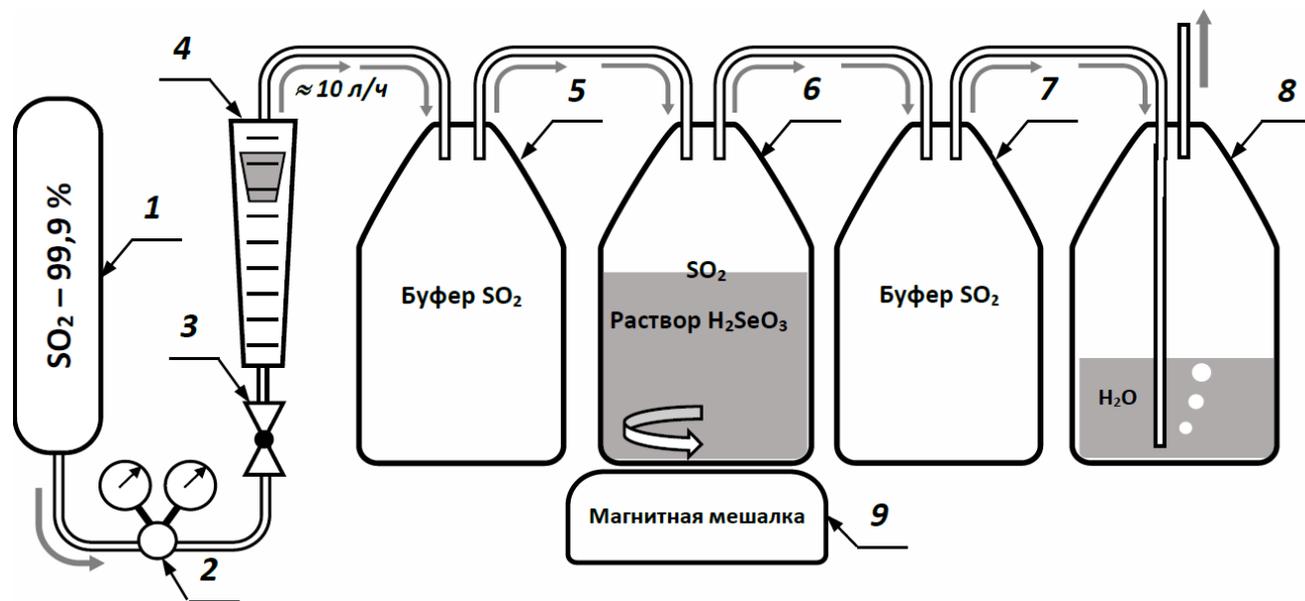


Рисунок 30. Схема установки для восстановления H_2SeO_3 до элементарного состояния с использованием диоксида серы. 1 - баллон с SO_2 , 2 - редуктор, 3 - регулирующий кран, 4 - ротаметр, 5 ÷ 8 сосуды из полипропилена, 9 - магнитная мешалка.

Поэтому восстановленный селен подвергался тщательной промывке: сначала дистиллированной водой (10-кратно), а затем изопропиловым спиртом (5-кратно). Для этого в сосуды добавляли воду (или изопропиловый спирт) до полного заполнения сосуда (отметка 750 мл), потом аккуратно перемешивали до полного размывания плотного осадка, в таком виде перемешивали (5 минут), центрифугировали и сливали раствор.

Гомогенизацию восстановленного селена (рис. 31) производили с помощью гомогенизатора в изопропиловом спирте до получения однородной суспензии (≈ 5 минут, ≈ 500 об./мин). После измельчения размер частиц составлял порядка 1 мкм (рис. 32), что вполне достаточно для приготовления тонких фольг. Частицы, показанные на рисунке 32, по существу, представляют более или менее устойчивые скопления более мелких частиц селена, это не кристаллические частицы.



Рисунок 31. Гомогенизация (измельчение) селена. Гомогенизатор (слева) и центрифужные сосуды с природным селеном, приготовленным для гомогенизации.

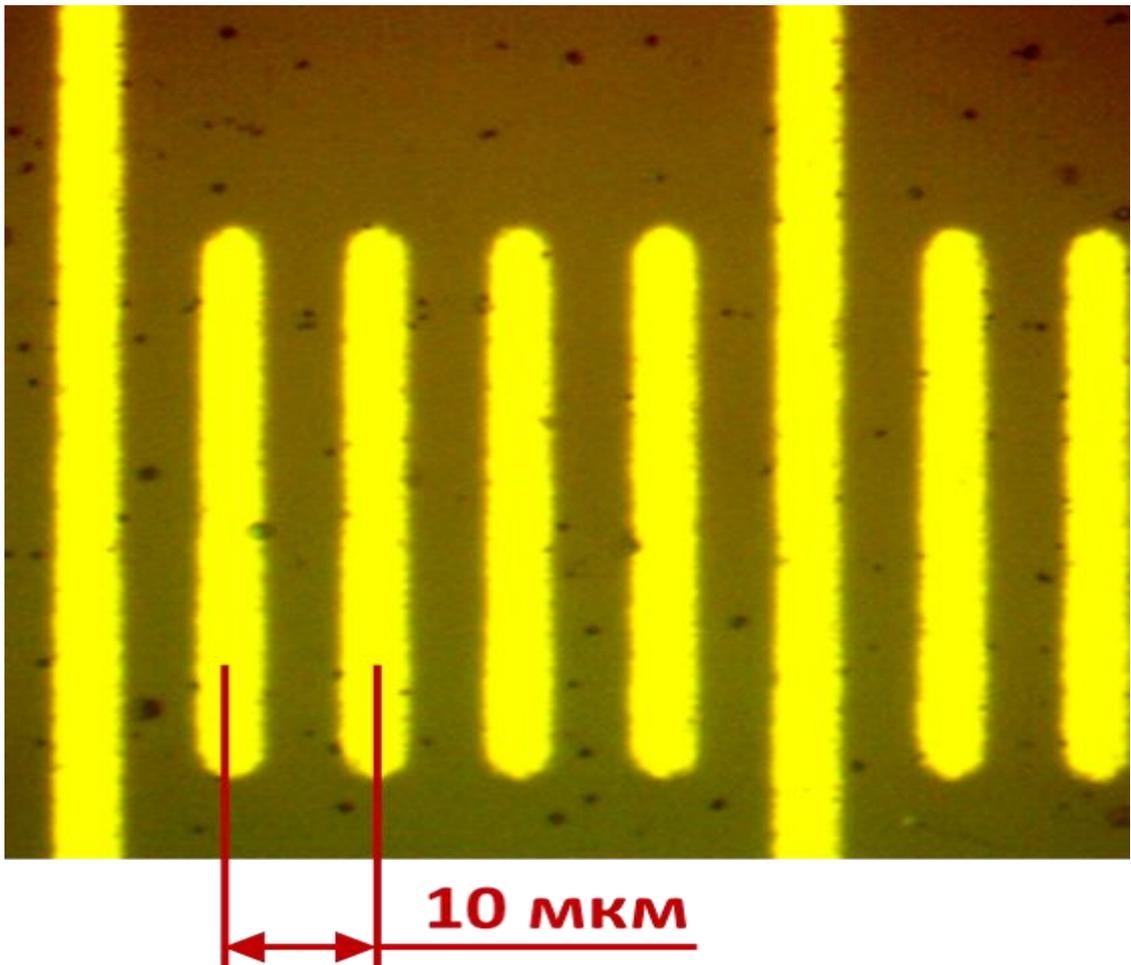


Рисунок 32. Мелкие скопления (черные точки) - частицы селена.

Очистка десятков килограммов селена, высокие требования к чистоте и качеству фольг, разобъёдность процесса приготовления фольг и ряд других факторов ставят высокие требования к слаженности общей технологической процедуры. Именно поэтому наш конечный продукт (очищенный селен) должен иметь «стандартный» вид. Следовательно, главной задачей гомогенизации является, даже не измельчение, а выравнивание гранулометрического состава всего очищенного селена.

Применение изопропилового спирта (поверхностно-активное вещество) на заключительных стадиях промывки и гомогенизации уменьшает размер частиц селена. Также из-за своей хорошей летучести изопропиловый спирт облегчает процесс высушивания. Высушивание селена проводили в вакуумном шкафу, без нагрева, в течение суток, при разрежении 5 мбар. Для каждой порции селена (≈ 200 г) все процессы: промывки, измельчения и сушки проводили в одном и том же центрифужном сосуде.

Во время кондиционирования стремились как можно больше уменьшить скорость и время центрифугирования (1300 об./мин, время - 2 мин.), по возможности, заменить его отстаиванием. Это уменьшает вероятность образования крупных частиц селена и позволяет сократить время измельчения.

На очистку и кондиционирование 200 г Se уходило примерно 47 часов (приготовление раствора H_2SeO_3 – 5 часов, очистка – 6 часов, восстановление – 7 часов, выделение селенового осадка с раствора – 1 час промывки и гомогенизация – 4 часа, высушивание – 24 часа).

Для проверки эффективности методик проводили очистку и кондиционирование 600 г природного селена. Также из очищенного элементного селена (600 г) приготавливали фольги и проводили измерения (время измерения - 130 суток) на низкофоновом ViPo-3 спектрометре (табл. 25).

Анализ исходного (селен технический, марка СТ-1) и очищенного (кондиционированного) образца (порошок) природного селена на содержания примесей K, Th и U проводили с помощью методами АЭС-ИСП и МС-ИСП в лаборатории АСИЦ ИПТМ РАН (г. Черноголовка). Для этого образец селена

массой 50-60 мг помещали в тefлоновую реакционную камеру, добавляли 1,5 мл смеси азотной и соляной кислот (1:1), реакционную камеру герметизировали в титановом автоклаве и растворяли при нагревании до 180°C в течение 1 часа. Автоклав вскрывали, полученный раствор переносили в пробирку и доводили объем раствора до 10 мл деионизированной водой. Этот раствор использовали для АЭС-ИСП измерений, а для МС-ИСП использовали раствор, разбавленный в 10 раз. Анализ проводили по методике аналогичной описанной в работе [22].

Таблица 25. Сравнение удельных активностей (мкБк/кг) примесей К, Th, U и Ra в образцах порошка и фольг природного селена, измеренных с помощью АЭС-ИСП, МС-ИСП и ViPo-3 спектрометрии. Массовое содержание (г/г), определенное АЭС-ИСП, МС-ИСП, переведено в мкБк/кг. (<) – означает, что указаны значения ПО. Доверительная вероятность - 90%.

Примеси радионуклидов	Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов		
	Исходный образец селена (Se)	Очищенный образец селена (Se)	
		АЭС-ИСП и МС-ИСП	ViPo-3
⁴⁰ K	140000 ± 28000	< 62000	-
²²⁶ Ra	-	-	< 870
²³² Th	< 33000	< 33000	19 – 336
²³⁸ U	< 110000	< 110000	-

Из результатов анализа, приведенных в таблице 25 видно, что в исходном и очищенном образцах природного селена содержание примесей калия методом АЭС-ИСП оценить вполне возможно, однако для определения содержания примесей Th и U чувствительность метода МС-ИСП оказалась недостаточной. Необходимую чувствительность по определению содержания примесей Th и Ra на уровне ~мкБк/кг можно получить только при длительных измерениях на низкофоновом ViPo-3 спектрометре для образцов в виде тонких фольг. Низкий уровень примесей (табл. 24-25) в целом подтвердили эффективность и перспективность разработанных методик очистки и кондиционирования селена.

4.3. Очистка и кондиционирование изотопно-обогащенного селена-82, используемого в эксперименте SuperNEMO

Первая часть обогащённого селена в виде двуокиси $^{82}\text{SeO}_2$ была приобретена в АО «ПО Электрохимический завод» (г. Зеленогорск, Россия) и именуется далее «Дубна». Его 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 изотопно-обогащенного ^{82}Se (2,5 кг по металлу), производили аналогично тому, как была осуществлена очистка большого количества природного селена (раздел 4.1.2). Кондиционирование проводили аналогично пункту 4.2.2.

В процессе очистки и кондиционирования химический выход изотопно-обогащенного ^{82}Se составляет более 99%. Основные потери (менее 1%) происходят при центрифугировании и гомогенизации. Потери при хроматографическом разделении 200 г ^{82}Se согласно АЭС-ИСП и МС-ИСП образца реверсной части элюата незначительны и составляли 0,1%.

При анализе образцов исходного ($^{82}\text{SeO}_2$) и очищенного селена (^{82}Se) с помощью методов АЭС-ИСП и МС-ИСП нам удалось снизить предел обнаружения примесей К, Th и U на порядок в отношении образцов природного селена. Однако результаты анализа показали, что такая чувствительность также недостаточна для определения содержания примесей К, Th и U на уровне порядка мкБк/кг. Удельные активности радиоактивных примесей ^{40}K , ^{232}Th и ^{238}U в обогащённом-изотопном ^{82}Se составили < 9300 мкБк/кг, < 8100 мкБк/кг и < 2500 мкБк/кг, соответственно.

В окончании очистки и кондиционирования, основную часть полученного ^{82}Se отправляли в Лабораторию физики частиц г. Анси (LAPP, Франция) для приготовления из него тонких фольг (толщина - ~300 мкм, длина - ~ 2700 см, ширина - ~13 см): для этого смесь из очищенного и кондиционированного порошка ^{82}Se («Дубна» и «Франция») и ПВС клея наносили на тонкую пленку (полиэтилен толщиной 12 мкм) и высушивали.

Следует подчеркнуть, что после добавления в высушенный Se водно-изопропропанолового раствора ПВС и перемешивания шпателем образовывалась суспензия, хорошо наносимая на поверхность. Как показал опыт (рис. 32) Se хорошо подвергся пептизации в обозначенном растворе. Приготовленные фольги исследовали под электронным микроскопом (рис. 33). Как видно из этого рисунка, размер частиц ^{82}Se в фольгах составил порядка 1 мкм.

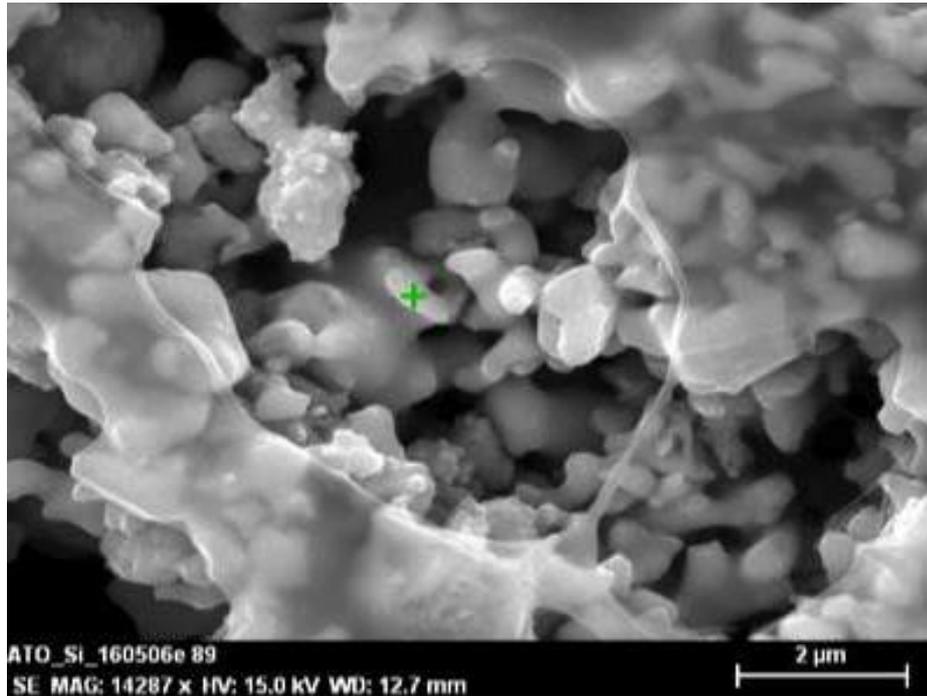


Рисунок 33. Вид ^{82}Se фольги под электронным микроскопом.

На конечном этапе приготовленные из очищенного и кондиционированного порошка ^{82}Se («Дубна» и «Франция») фольги измеряли (время измерения – 130 суток) на низкофоновом ViPo-3 спектрометре. Результаты измерения фольг показали, что содержания ^{232}Th (^{208}Tl) и ^{226}Ra (^{214}Bi) в фольгах ^{82}Se «Дубна» составили: 22 – 150 (8 – 54) мкБк/кг, < 600 (< 600) мкБк/кг, соответственно; для фольг ^{82}Se «Франция» - <294 (< 106) мкБк/кг и < 1370 мкБк/кг, соответственно.

Сравнение этих результатов с результатами измерения удельных активностей примесей радионуклидов в фольгах ^{82}Se эксперимента NEMO-3 (табл. 26) показало, что нам удалось снизить содержание ^{208}Tl ~ в 50 раз, а ^{214}Bi – более чем в 2,5 раза. АЭС-ИСП и МС-ИСП образцов порошка изотопно-обогащенного ^{82}Se позволяют сделать заключение, что удельные активности ^{40}K и ^{238}U снизились более чем в 6 раз и в 7 раз, соответственно.

Таблица 26. Сравнение удельных активностей (мкБк/кг) примесей радионуклидов в фольгах изотопно-обогащенного ^{82}Se экспериментов NEMO-3 (измерены в установке NEMO-3) и SuperNEMO (измерены на ViPo-3 спектрометре). Для ^{40}K и ^{238}U приведены результаты АЭС-ИСП и МС-ИСП образцов селена. (<) - означает, что указаны значения ПО. Доверительная вероятность - 90%.

Примеси радионуклидов	Удельные активности (мкБк/кг) примесей радионуклидов в фольгах ^{82}Se		Коэффициент улучшения
	NEMO-3 [5]	SuperNEMO	
^{40}K	58700 ± 100	< 9300	> 6
^{238}U	17300 ± 100	< 2500	> 7
^{232}Th (^{208}Tl)	1100 ± 28 (400 ± 10)	22 – 150 (8 – 54)	7 - 50
^{226}Ra (^{214}Bi)	17300 ± 100 (17300 ± 100)	< 600 (< 600)	>2,5

Исходя из результатов таблицы 26 можно сказать, что полученная высокодисперсная форма изотопно-обогащенного элементного ^{82}Se имеет уникально низкое содержание радиоактивных примесей. Полученные результаты превосходят уровни чистоты фольг, измеренные в NEMO-3.

Выводы

1. Разработана методика очистки изотопно-обогащенного селена-82 от радиоактивных примесей и его последующего кондиционирования. Осуществлены очистка и кондиционирование 2,5 кг ^{82}Se . Получена высокодисперсная форма элементного ^{82}Se с низким содержанием радиоактивных примесей, размер частицы селена в приготовленных фольгах составил порядка 1 мкм. Измерения на ViPo-3 спектрометре показали низкое содержание примесей радионуклидов в фольгах изотопно-обогащенного селена. По результатам измерений, содержание примесей составило: 22 - 150 (8 - 54) мкБк/кг для ^{232}Th (^{208}Tl) и < 600 (< 600) мкБк/кг для ^{226}Ra (^{214}Bi). Измерения полученных образцов изотопно-обогащенного ^{82}Se с помощью АЭС-ИСП и МС-ИСП показали содержание ^{40}K и ^{238}U на уровне < 9300 мкБк/кг и < 2500 мкБк/кг, соответственно. Уникальный уровень чистоты фольг из очищенного изотопно-обогащенного ^{82}Se превосходит уровень чистоты фольг предыдущего эксперимента NEMO-3 и отвечает требованиям международного низкофонового эксперимента SuperNEMO-Демонстратор.

2. Впервые предложен способ очистки селена от примесей радионуклидов ^{40}K , ^{226}Ra , ^{227}Ac , ^{232}Th и ^{238}U , основанный на реверсной катионообменной хроматографии селенистой кислоты с вымыванием примесей в направлении обратном элюированию продукта. Впервые предложена последовательность методов очистки и кондиционирования изотопно-обогащенного ^{82}Se при комнатной температуре: хроматография, восстановление раствора селенистой кислоты диоксидом серы, центрифугирование, гомогенизация, промывка, вакуумная сушка.

3. Разработана методика получения ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{230}U , а также широкого круга радионуклидов из ториевой мишени, облученной протонами с энергией 300 МэВ. Методика выделения основана на отделении широкого круга радионуклидов от тория (1-этап) на анионитной колонке со смолой AG-1×8 (100 – 200 меш) в азотнокислом растворе, с последующим хроматографическим разделением на катионите (2-этап) со смолой AG-50×8 (- 400 меш). Получение ^{230}U основано на его выделении из фракции протактиния ($^{230}\text{Pa}(\beta^-)^{230}\text{U}$).

4. Определены коэффициенты распределения Th, U, Ra, Ac, ряда техногенных радионуклидов Cs (аналог калия), Co и редкоземельных элементов (Y, Ce, Pm, Tm, Yb, Lu) на катионите Dowex 50W×8 (200 - 400 меш) в растворах селенистой кислоты в диапазоне концентраций 0,5 - 4 моль/л. Определена оптимальная концентрация селенистой кислоты для очистки на катионите - 0,5 моль/л. Предложен механизм десорбции изученных элементов с катионита при высоких концентрациях селенистой кислоты, в основе которого лежит взаимодействие этих элементов с недиссоциированной формой этой кислоты.

5. Определено содержание примесей в образцах полиэтилена, используемого в качестве нейтронной защиты низкофоновой установки EDELWEISS с помощью метода инструментального нейтронно-активационного анализа. Содержание примесей радионуклидов ^{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.

Список основных сокращений и условных обозначений

НЭОЯСиРХ ЛЯП ОИЯИ – Научно-экспериментальный отдел ядерной спектроскопии и радиохимии Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований;

LSM (Laboratoire Souterrain de Modane) – подземная Лаборатория в Модане (Франция);

LAPP (Laboratoire d'Annecy de Physique des Particules) – Лабораторию физики частиц г. Анси (Франция);

МАГАТЭ – Международное агентство по атомной энергии;

ВВР-СМ ИЯФ АН РУз – водно-водный реактор Стандартный Модернизированный при институте ядерной физики Академии Наук Республики Узбекистан;

АСИЦ ИПТМ РАН – Аналитический сертификационный испытательный центр Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук;

ИБР-2 – импульсный быстрый реактор;

$2\nu 2\beta$ – двухнейтринный двойной бета-распад;

$0\nu 2\beta$ – безнейтринный двойной бета-распад;

эВ, кэВ, МэВ – электронвольт, килоэлектронвольт, мегаэлектронвольт;

AMoRE-I, CUORE, CUORICINO+, CUPID-0, EDELWEISS, EXO-200, GERDA, NEMO-3, SuperNEMO, Super-Kamiokande, SNO, KamLAND, K2K, Kamland-Zen, MAJORANO – названия низкофоновых экспериментов;

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;

МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

HPGe (High purity Germanium) – сверхчистый германий;

НАА – нейтронно-активационный анализ;

ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный анализ;

РНАА – радиохимический нейтронно-активационный анализ;

МСТЛР – масс-спектрометрия с тлеющим разрядом;

BiPo-3 – название низкофонового спектрометра;

WIMP (**W**eakly **I**nteracting **M**assive **P**article) – гипотетическая слабовзаимодействующая массивная частица;

ENSDF (**E**valuated **N**uclear **S**tructure **D**ata **F**ile) – Файл данных оцененной структуры ядра;

DDEP (**D**ecay **D**ata **E**valuation **P**roject) – проект оценки данных о распаде;

Geant4 (**G**EOmetry **A**ND **T**racking) – инструментарий для моделирования прохождения элементарных частиц через вещество с использованием методов Монте-Карло;

ПШПВ – полуширина пика на его полувысоте;

$E_{2\beta}$ – энергия двойного бета-распада;

м.в.э. – метров водного эквивалента;

ЭЗ – электронный захват;

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель;

ч., ч.д.а., х.ч., о.с.ч – чистый, чистый для анализа, химически чистый, особо чистых (квалификация химических реактивов);

СТ-00, СТ-0, СТ-1 – селен технический (марка селена);

ПЭЭК, ПВС, ПЭ, ПП – полиэфирэфиркетон, поливиниловый спирт, полиэтилен, полипропилен;

ТБФ – три-н-бутилфосфат;

ТОФО – три-н-октилфосфиноксид;

Д2ЭГФК – ди-2-(этилгексил)-фосфорная кислота;

нейт.×см⁻²×с⁻¹ – единица плотности потока нейтронов;

К_D – коэффициент распределения элемента;

T_{1/2} – период полураспада радионуклида;

V₀ – свободной объем колонки (мл);

S_r – относительное среднеквадратическое отклонение;

Бк – беккерель (единицы радиоактивности);

ПО – предел обнаружения.

Список литературы

1. Formaggio J.A., Martoff C. J. Backgrounds to sensitive experiments underground // *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.* -2004. - Vol. 54. - No 1. - P. 361 – 412.
2. Suhonen J, Toivanen J., Barabash, A.S., et al. Renormalized proton- neutron QRPA and double beta decay of ^{82}Se to excited states in ^{82}Kr // *Z. Phys. A.* - 1997. -Vol. 358. - P. 297 - 301.
3. Gomez-Cadenas J.J., et al. Physics case of SuperNEMO with Se-82 source // Internal SuperNEMO report [Electronic resource]. 2008,
<https://drive.google.com/open?id=1dNQ7pSDtYOVjgbT9w0fsfnKi2RfsgvxO>.
4. 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>.
5. 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>.
6. Arnold R., Augier C., Barabash A.S. et al. Final results on ^{82}Se double-beta decay to the ground state of ^{82}Kr from the NEMO-3 experiment // *Eur. Phys. J. C.* - 2018. - Vol. 78. - No 10. - P. 821 - 835.
7. 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. - No 4-5. - P. 294 - 298.
8. Modane Underground Laboratory [Electronic resource]. <http://www.lsm.fr>.
9. Бердоносков, С.С., Сапожников Ю.А. Ионизирующее излучение и окружающая среда // *Соровский образовательный журнал.* - 2001. - Т. 7. - N 2. - С. 40 - 46.
10. NNDC Evaluated Nuclear Structure Data File (ENSDF).
[Electronic resource]. <http://www.nndc.bnl.gov/ensdf>.
11. Nachab, A. Radon reduction and radon monitoring in the NEMO experiment // *AIP Conference Proceedings.* -2007. - Vol. 897. - No. 1. - P. 35 - 38.
12. Elliott, S. R., Vogel, P. Double beta decay. *Annual Review of Nuclear and Particle Science.* - 2002. - Vol. 52. – No. 1. - P. 115 - 151.

13. Barabash A.S. Average and recommended half-life values for two-neutrino double beta decay: upgrade-2019 // AIP Conference Proceedings. -2019. -Vol. 2165. - P. 020002. <https://doi.org/10.1063/1.5130963>.
14. Arnold R., Augier C., Bakalyarov A.M., et al. Technical design and performance of the NEMO 3 detector // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A. - 2004. - Vol. 536. - No 1-2. - P. 79 - 122.
15. Armengaud E., Arnaud Q., Augier C., et al. Performance of the EDELWEISS-III experiment for direct dark matter searches // JINST. - 2017. - Vol. 12. - No 8. - P. 08010. <http://dx.doi.org/10.1088/1748-0221/12/08/P08010>.
16. Armengaud E., Arnaud Q., Augier C., et al. Final results of the EDELWEISS-II WIMP search using a 4-kg array of cryogenic germanium detectors with interleaved electrodes // Phys. Lett. B. - 2011. - Vol. 702. - No 5. - P. 329 – 335.
17. Leonard D. S., Grinberg P., Weber, P., et al. Systematic study of trace radioactive impurities in candidate construction materials for EXO-200 // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., A. - 2008. - Vol. 591. No 3. - P. 490 - 509.
18. Leonard D. S., Auty D.J., Didberidze, T., et al. Trace radioactive impurities in final construction materials for EXO-200 // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., A. - 2017. - Vol. 871. - No 11. - P. 169 - 179.
19. Abgrall N., Arnquist I.J., Avignone F.T. III, et al. The Majorana Demonstrator Radioassay Program // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., A. - 2016. - Vol. 828. - P. 22 - 36.
20. Arnquist I.J., Hoppe E.W., Bliss M., et al. Mass spectrometric assay of high radiopurity solid polymer materials for parts in radiation and rare event physics detectors // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., A. - 2019. - Vol. 943. - P. 162443. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.162443>.
21. Leonard D. S. A Convenient Approach to 10^{-12} g/g ICP-MS Limits for Th and U in Aurubis Electrolytic NA-ESN Brand Copper // Journal of the Korean Physical Society. - 2014. - Vol. 64. - No 12. - P. 1878 - 1885.
22. Карандашев В.К., Безруков Л.Б., Корноухов В.Н. и др. Анализ образцов германия и диоксида германия методами масс-спектрометрии и атомной эмиссии // ЖАХ. - 2009. - Vol. 64. - N 3. - P. 274 - 282.

23. Clemenza, M. Low background neutron activation: a high sensitivity technique for long-lived radionuclides determination in rare events physics experiments // *J. Rad. Nucl. Chem.* - 2018. - Vol. 318. - No 3. - P. 1765 - 1772.
24. Jagam P., Simpson J.J. Measurements of Th, U and K concentrations in a variety of materials // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A.* - 1993. - Vol. 324. - No 1-2. - P. 389 – 398.
25. Argyriades J., Arnold R., Augier C., Baker J., Barabash A.S. Results of the BiPo-1 prototype for radiopurity measurements for the SuperNEMO double beta decay source foils // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A.* - 2010. - Vol. 622. - No 1. - P. 120 - 128.
26. 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. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/06/P06002>.
27. Azzolini, O., Barrera, M.T., Beeman, J.W., et al. CUPID-0: the first array of enriched scintillating bolometers for $0\nu 2\beta$ decay investigations // *Eur. Phys. J. C.* - 2018. - Vol. 78. - No 5. - P. 428. <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-018-5896-8>.
28. Баранова Л.Л., Каплан Б.Я., Назарова М.Г., Разумова Л.С. Химико-спектральный анализ материалов с отгонкой основы в токе аргона // *Зав. лаб.* - 1985. - N 2. - С. 31 - 34.
29. Карпов Ю.А. Методы анализа высокочистых веществ. М.: Наука, 1987. 311 с.
30. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 285 с.
31. Karandashev V.K., Turanov A.N., Orlova T.A., et al. Use of the inductively coupled plasma mass spectrometry for element analysis of environmental objects // *Inorganic materials.* - 2008. - Vol. 44. - No. 14. - P. 1491 - 1500.
32. Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Хвостиков В.А., Куцева Н.К., Пригова В.С. Анализ вод методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* - 2015. - Т. 81. – N 5. - С. 5 - 18.
33. Becker J. S., Dietze H.J. Inorganic trace analysis by mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* - 1998. - Vol. 53. - No. 11. - P. 1475 - 1506.

34. Becker J. S. Mass spectrometry of long-lived radionuclides // *Spectrochim. Acta B.* - 2003. - Vol. 58. - No. 11. - P. 1757 - 1784.
35. Hoffmann V, Kasik M, Robinson P.K., Venzago C. Glow discharge mass spectrometry // *Anal and Bioanal. Chem.* - 2005. - Vol. 381. - No 1. - P. 173 - 188.
36. Юделевич И.Г., Гильберт Э.Н., Гольдштейн М.М. Роль и место нейтронно-активационного анализа в комплексе методов исследования веществ высокой чистоты, состава и свойств полупроводниковых материалов // *Изв. АН СССР, Сер. хим. Наук.* - 1978. – N 9. - С. 99 - 110.
37. Loaiza, P., Chassaing, C., Hubert, Ph. et. al. Low background germanium planar detector for gamma-ray spectrometry // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A.* - 2011. - Vol. 634. - No 1. - P. 64 - 70.
38. Firestone R.B., Shirley V.S., Baglin C.M. et al. The 8th Edition of the Table of Isotopes //, Hungary: Springer, 1996.
39. Decay Data Evaluation Project.
[Electronic resource]. <http://www.nucleide.org/DDEP.htm>.
40. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода (под ред. В. Б. Лукьянова). М.: Высшая школа, 1985. 287 с.
41. Vajda N., Kim C.K. Determination of Pu isotopes by alpha spectrometry: a review of analytical methodology // *J. Rad. Nucl. Chem.* - 2010. - Vol. 283. - No 1. - P. 203 -223.
42. Hao L.C., Tao C.V., Dong N.V., Thong L.V., Linh D.M. Determination of natural uranium, thorium and radium isotopes in water and soil samples by alpha spectroscopy // *Kernteknik.* - 2011. - Vol. 76. - No 4. - P. 285 - 291.
43. Guogang J., Torri G., Ocone R., Lullo A. Di, Angelis A. De, Boschetto R. Determination of thorium isotopes in mineral and environmental water and soil samples by a-spectrometry and the fate of thorium in water // *Appl. Radiat. Isot.* -2008. - Vol. 66. - No 10. - P. 1478 - 1487.
44. Ngo Q.H., Trinh T.B., Nguyen V. S. Determination of uranium and thorium isotopes in soil samples by coprecipitation // *J. Rad. Nucl. Chem.* - 2006. - Vol. 269. - No 1. - P. 129 - 133.

45. Ayranov M., Krähenbühl U., Röllin S., Burger M. Sensitivity of DF-ICP-MS, PERALS and alpha-spectrometry for the determination of actinides: A comparison // J. Rad. Nucl. Chem. - 2009. - Vol. 279. - No 2. - P. 475 - 480.
46. Douglas M., Bernacki B.E., Erchinger J.L., et al. Liquid scintillation counting of environmental radionuclides: a review of the impact of background reduction // J. Rad. Nucl. Chem. - 2016. - Vol. 307. No 3. - P. 2495 - 2504.
47. Salonen L., Hukkanen H. Advantages of low-background liquid scintillation alpha-spectrometry and pulse shape analysis in measuring ^{222}Rn , uranium and ^{226}Ra in groundwater samples // J. Rad. Nucl. Chem. - 1997. - Vol. 226. - No 1-2. - P. 67 - 74.
48. Cadieux J.R, S.H. Reboul. Separation and analysis of actinides by extraction chromatography coupled with alpha-particle liquid scintillation spectrometry// Radioactivity and Radiochemistry. - 1996. - Vol. 7. No 2. - P. 30 - 34.
49. Головня В.Я., Гончаров К.С., Доля Г.Р., Кузменко В.А., Пасечник С.Г., Ремаев В.В. Абсолютное сечение ^{238}U (n, 2n) реакции при энергии нейтронов 14,76 МэВ // Нейтронная физика. - 1988. - Т. 3. - С. 281 - 284.
50. Кривоухатский А.С., Романов Ю.Ф. К вопросу о получении U-237 // Известия вузов. Физика. - 1969. - Т. 1. - С. 28 - 31.
51. Александров Б.М., Илятов К.В., Крижанский Л.М. и др. Изотопный генератор ^{237}U на основе ^{241}Pu // Атомная энергия. -1978. - Т. 45. - N 1. - С. 66 - 67.
52. Gosman, A., Klisky, V., Kaspar, J., Vodolan, P. Preparation and application of ^{237}U for the study of heterogeneous isotope exchange on an ion exchanger // J. Rad. Nucl. Chem. - 1988. - Vol. 121. - No 2. - P. 375 - 383.
53. Сабельников А.В., Маслов О.Д., Густова М.В., Белов А.Г. Дмитриев С.Н. Получение ^{237}U в фотоядерной реакции ^{238}U (γ , n) на ускорителе электронов – микротроне МТ-25 // Радиохимия. - 2006. - Т. 48. – N 2. - С. 168 - 171.
54. Browne E., Tuli J. K. Nuclear Data Sheets for A = 230 // Nucl. Data Sheets. - 2012. - Vol. 113. - No 8-9. - P. 2113 - 2185.
55. Lapshina E., Zhuikov B., Vasiliev A., Ostapenko V., Ermolaev S. Production of ^{230}Pa from Proton-irradiated Thorium and Developing $^{230}\text{Pa}/^{230}\text{U}/^{226}\text{Th}$ Tandem

- Generator // *Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences.* - 2019. - Vol. 50. - No 1. - P. S16 - S16.
56. Valery Radchenko V., Jonathan W. Engle J.W, Wilson J.J. Formation cross-sections and chromatographic separation of protactinium isotopes formed in proton-irradiated thorium metal // *Radiochim. Acta.* - 2016. - Vol. 104. - No. 4. - P. 291 - 304.
57. Ivanov P.I., Collins S.M., Van Es E.M., et al. Evaluation of the separation and purification of Th-227 from its decay progeny by anion exchange and extraction chromatography // *Appl. Radiat. Isotopes.* - 2017. - Vol. 124. - P. 100 – 105.
58. Каралова З.К., Иванов Р.Н., Мясоедов Б.Ф. и др. Получение изотопов ^{227}Ac и ^{228}Th при облучении радия в реакторе СМ-2 // *Атомная энергия.* - 1972. - Т. 32. - N 2. - С. 119 - 121.
59. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., и др. Получение альфа-излучающих нуклидов облучением ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ // *Известия Самарского научного центра РАН.* - 2014. - Т. 16. - N 16. - С. 129 - 135.
60. Федоров Ю.С., Бабичев Б.А., Зильберман Б.Я., Кудрявцев Е.Г. Использование регенерированного урана и плутония в тепловых реакторах // *Атомная энергия.* - 2005. - Т. 99. - N 2. - С. 136 - 141.
61. Albinsson Y., Ekberg C., Holgersson S., et al. A method for preparation and purification of Th-234 // *Appl. Radiat. Isot.* - 2002. - Vol. 56. - No 5. - P. 681 - 684.
62. Маслов, О.Д. Сабельников А.В., Дмитриев С.Н. Получение ^{225}Ac в фотоядерной реакции $^{226}\text{Ra}(\gamma, n)$ на ускорителе электронов – микротроне МТ-25 // *Радиохимия.* - 2006. - Т. 48. – N 2. - С. 176 - 179.
63. Халкин В.А., Цупко-Ситников В.В., Зайцева Н.Г. Радионуклиды для радиотерапии. Актиний-225; свойства, получение, применение // *Радиохимия.* - 1997. - Т. 39. - N 6. - С. 481 - 490.
64. Tsoupko-Sitnikov V., Norseev Yu., Khalkin V. Generator of Actinium-225 // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles.* -1996. - Vol. 205. - No. 1. - P. 75 - 83.
65. Apostolidis, C. Molinet R., Rasmussen G., Morgenstern. A. Production of Ac-225 from Th-229 for Targeted α -Therapy // *Anal. Chem.* - 2005. - Vol. 77. - No. 19. - P. 6288 -6291.

66. Guseva L.I., Tikho-mirova G.S., Dogadkin N.N. Anion-exchange separation of radium from alkaline-earth metals and actinides in aqueous-methanol solutions of HNO₃. ²²⁷Ac - ²²³Ra Generator // Radiochemistry. - 2004. - Vol. 46. - No 1. - P. 58 - 62.
67. Henriksen, G., Hoff P., Alstad J., Larsen R.H. ²²³Ra for endoradiotherapeutic applications prepared from an immobilized ²²⁷Ac/²²⁷Th source // Radiochim. Acta. - 2001. - Vol. 89. - No 10. - P. 661 - 666.
68. Guseva, L.I. A tandem generator system for production of ²²³Ra and ²¹¹Pb/²¹¹Bi in DTPA solutions suitable for potential application in radiotherapy // J. Radioanal. Nucl. Chem. - 2009. - Vol. 281. - No 3. - P. 577 - 583.
69. Bagheri R., Afarideh H., Ghannadi-Maragheh M., Bahrami-Samani A., Shirvani-Arani S. Production of ²²³Ra from ²²⁶Ra in Tehran Research Reactor for treatment of bone metastases // J. Radioanal. Nucl. Chem. - 2015. - V. 304. - No. 3. - P. 1185 - 1191.
70. Москвин, Л.Н., Царицына Л.Г. Выделение актиния и радия из ториевой мишени, облученной протонами с энергией 660 МэВ // Атом. Энергия. -1968. -Т.24. - С. 383 - 384.
71. Жуйков, Б.Л., Калмыков С.Н., Ермолаев С.В. и др. Получение ²²⁵Ac и ²²³Ra при облучении Th ускоренными протонами // Радиохимия. - 2011. - Т.53. - N 1. - С. 66 - 72.
72. Vasiliev A.N., Ostapenko V.S., Lapshina E.V., et al. Recovery of Ra-223 from natural thorium irradiated by protons // Radiochim. Acta. - 2016. - Vol. 104. - No. 8. - P. 539 - 547.
73. Aliev R. A., Ermolaev S. V., Vasiliev A. N., et. al. Isolation of Medicine-Applicable Actinium-225 from Thorium Targets Irradiated by Medium-Energy Protons // Solv. Extr. Ion Exch. - 2014. - Vol. 32. - No. 5. - P. 468 - 477.
74. Engle J.W., Weidner J.W., Ballard B.D., et. al. Ac, La, and Ce Radioimpurities in ²²⁵Ac Produced in 40-200 MeV Proton Irradiations of Thorium // Radiochim. Acta. -2014. - Vol. 102. - No. 7. - P. 569 - 581.
75. Boll R.A., Malkemusa D., Mirzadeh S., Production of actinium-225 for alpha particle mediated radioimmunotherapy // Appl. Radiat. Isot. -2005. -Vol. 62. - No. 5. - P. 667 - 679.

76. Mastren T., Radchenko V., Owens A., et al. Simultaneous Separation of Actinium and Radium Isotopes from a Proton Irradiated Thorium Matrix // *Sci Reports*. - 2017. Vol. 7. - No 1. Article number - 8216. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08506-9>.
77. Radchenko V., Engle J.W., Wilson J.J., et al. Application of ion exchange and extraction chromatography to the separation of actinium from proton-irradiated thorium metal for analytical purposes // *J. Chromatogr. A*. - 2014. -Vol. 1380. - P. 55 - 63.
78. Radchenko V., Baimukhanova A., Schaffer P., et. al. Production of ^{225}Ac and ^{225}Ra for targeted alpha therapy via spallation on thorium: overview of radiochemical strategies and need for separation from large thorium targets // *Nuclear Medicine and Biology*. - 2019. - Vol. 72. - P. S5. [https://doi.org/10.1016/S0969-8051\(19\)30205-7](https://doi.org/10.1016/S0969-8051(19)30205-7).
79. Morgenstern A., Apostolidis Ch., Bruchertseifer F. Supply and Clinical Application of Actinium-225 and Bismuth-213 // *Seminars in Nuclear Medicine*. - 2020. - Vol. 50. - No 2. - P. 119 - 123.
80. Thiele N.A., Wilson J.J. Actinium-225 for Targeted α Therapy: Coordination Chemistry and Current Chelation Approaches // *Cancer Biotherapy and Radiopharmaceuticals*. - 2018. - Vol. 33. - No 8. - P. 336 - 348.
81. Hosono M., Ikebuchi H., Nakamura Y., Yanagida S., Kinuya S. Introduction of the targeted alpha therapy (with Radium-223) into clinical practice in Japan: learnings and implementation // *Ann Nucl Med*. - 2019. - Vol. 33. - No 3. -P. 211 - 221.
82. Vincentis G.De, Gerritsen W., Gschwend J.E., et al. Advances in targeted alpha therapy for prostate cancer // *Annals of Oncology*. - 2019. - Vol. 30. - No 11. - P. 1728 - 1739.
83. Schopper, H, Iljinov, A. S, Semenov, V. G., Semenova, M. P., Sobolevsky N. M, Udovenko, L.V. Production of radionuclides at intermediate energies. Subvol. c. Interactions of protons with targets from I to Am. Landolt-Börnstein, New Series, Group I, Vol. 13, Berlin-Heidelberg-New York. - 1993. - P. 576.
84. Радиохимия и химия ядерных процессов. Под ред. А. Н. Мурина, В. Д. Нефедова, В. П. Шведова. - Л.: Госхимиздат, 1960. - 784 с.

85. Лаврухина А.К., Родин С.С. Радиохимическое исследование продуктов расщепления урана протонами с энергией 660 МэВ // Радиохимия. - 1960. - Т. 2. - N 1. - С. 83 - 93.
86. Виноградов А.П., Алимарин И.П., Баранов В.И. и др. Радиохимическое исследование деления висмута, тория, урана под действием протонов с энергией 480 МэВ // Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Изд. АН СССР. 1-5 июля. - 1955. - С. 97 - 119.
87. Молнар Ф., Халкин В.А., Херрман Э. Получение высокорadioактивных препаратов нейтронодефицитных изотопов редкоземельных элементов для целей ядерной спектроскопии // Письма в ЭЧАЯ (Физика элементарных частиц и атомного ядра). - 1973. - Т. 4. - С. 1077 - 1155.
88. Лебедев. Н.А. Получение радиоактивных препаратов редкоземельных элементов и источников излучения для ядерноспектроскопических исследований: дис. ... канд. хим. наук. / Лебедев Николай Александрович. - Дубна. - 1973. 156 с.
89. Nervik W.E., Seaborg G.T. Tantalum Spallation and Fission Induced by 340-MeV Protons // Phys. Rev. - 1955. - Vol. 97. - No 4. - P. 1092 - 1109.
90. Барановский В.И., Мурин А.Н., Преображенский Б.К. Радиохимическое изучение реакций глубокого отщепления и деления тантала, облученного протонами энергии 680 МэВ // Радиохимия. -1962. - Т. 4. - N 4. - С. 470-479.
91. Лаврухина А.К., Колесов Г.М. Изучение продуктов расщепления ядер редкоземельных элементов // Радиохимия. - 1964. - Т. 6. - N 1. - С. 62 - 66.
92. Mastren T., Radchenko V., Hopkins P.D., et al. Separation of ^{103}Ru from a proton irradiated thorium matrix: A potential source of Auger therapy radionuclide $^{103\text{m}}\text{Rh}$ // PLoS ONE. - 2017. - Vol. 12. - No. 12. - P. e0190308.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0190308>.
93. Mastren T., Radchenko V., Jonathan W. Engle J.W., et al. Chromatographic separation of the theranostic radionuclide ^{111}Ag from a proton irradiated thorium matrix // Anal. Chim. Acta. - 2018. - Vol. 998. - P. 75 - 82.
94. Актиниды. Пер. с англ. /под. Ред. Г. Сиборга и Дж. Каца. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. - 701 с.

95. Спиридонов Ф.М., Зломанов В.П. Химия халькогенов. Учебное пособие. [Электронный ресурс]. 2008.
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/spiridonov/welcome.html>.
96. Лебедь А. Б. Набойченко С. С., Шунин В. А. Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь». учебное пособие. Екатеринбург.: Издательство Уральского университета, 2015. 112 с.
97. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М.: Metallurgiya, 1968. 339 с.
98. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука. 1971. 251 с.
99. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Наука. 1965. 408 с.
100. Olin, Å., Nöläng, G., Osadchii, E., Öhman, L.-O., Rosén, E., Chemical Thermodynamics of Selenium, Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Co-operation and Development, Ed., Vol. 7, Chemical Thermodynamics, North Holland Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands. - 2005.
101. Сонгина А.О. Редкие металлы. М.: Metallurgiya, 1964. 384 с.
102. Лурье Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. - 456 с.
103. Чухланцев В.Г. Производство растворимости селенитов некоторых элементов // ЖПХ. - 1956. - Т. 1. - N 1. - С. 2300 - 2305.
104. Leshchinskaya, Z. L., Selivanova, N. M., Heat of formation of zinc selenite ($ZnSeO_3 \cdot H_2O$) // Zh. Fiz. Khim. - 1964. - Vol. 38. - P. 972 - 974.
105. Leshchinskaya, Z. L., Selivanova, N. M. Thermodynamic properties of cadmium selenite // Tr. Inst.-Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst. im. D. I. Mendeleeva. - 1963. - Vol. 41. - P. 18 - 21.
106. Leshchinskaya, Z.L., Selivanova, N.M., Maier, A.I., Strel'tsov, I.S., Muzalev, E.Y., Heat of formation of nickel and cobalt selenites // Zh. Vses. Khim. O-va. im. D. I. Mendeleeva. - 1963. - Vol. 8. - P. 577 - 578.

107. Aleksandrovich A.M., Serebrennikov V.V. Solubility and solubility product of selenites and sulphites of light rare earth elements // Tr. Tomsk. Gos. Univ. - 1962. - Vol. 154. - P. 105 - 109.
108. Leshchinskaya Z.L., Selivanova N.M., Strel'tsov I.S. Heat of formation of barium selenite // Russ. J. Inorg. Chem. - 1963. - Vol. 8. - P. 387 - 388.
109. Крылов Е.И., Чухланцев В.Г. О селенитах уранила и тория // ЖАХ. - 1957. - Т. 12. - N 4. - С. 451 - 456.
110. Yaxing Wang, Huangjie Lu, Xing Dai et al. Facile and Efficient Decontamination of Thorium from Rare Earths Based on Selective Selenite Crystallization // Inorg. Chem. - 2018. - Vol. 57. - No 4. - P. 1880 - 1887.
111. Ахундова Э.Г., Абдинов Д.Ш., Ларионкина Л.С., Алиев Г.М. Электропроводность необескислороженного и обескислороженного селена с примесью серы // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1969. - Т. 5. - N 6. - С. 1130 - 1132.
112. Чурбанов М.Ф., Николаев Л.И., Улеватый Б.Е., Скрипачев И.В. Глубокая очистка серы и селена термическим методом // Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ. - 1977. - Т. 50. - N 2. - С. 36 - 39.
113. Ежелева А.Н., Малыгина Л.С., Чурбаков М.Ф. Газохроматографическое определение растворенных газов и других летучих веществ в халькогенах и халькогенидах // ЖАХ. - 1982. - Т. 32. - N 8. - С. 1502 - 1504.
114. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Высокочистые халькогены // Нижний Новгород.: Изд. Нижегородского университета. 1997. 244 с.
115. Чурбанов М.Ф., Скрипачев И.В. Получение высокочистого селена // Высокочистые вещества. - 1988. - N 5. - С. 20 - 31.
116. Nijland L.M. Some investigations on the electrical properties of hexagonal selenium // Philips Research Reports. - 1954. - Vol. 9. - No 4. - P. 259 - 294.
117. Демокритова Н.В., Виноградова Г.З., Вельский Н.К., Лопатто Ю. С. Очистка селена от кислорода // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1984. - Т. 20. - N 3. - С. 511 - 514.

118. Шкуропатенко В.А., Лавренович А.Г., Лавренович Ю.С., Вирич В.Д., Руденький С.Г., Петриченко А.П. Переработка отходов селеновых электрографических носителей физическими методами // Вопросы атомной науки и техники, серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. - 2003. - Т. 13. - N 5. - С. 19-23.
119. Ажажа В.М., Папилов И.И., Шкуропатенко, В.А., Лавренович А.Г., В.Д.Вирич. Рафинирование вторичного селена дистилляционными методами // Вопросы атомной науки и техники, серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. - 2004. - Т. 14. - N 6. - С. 21 - 23.
120. Девярых Г. Г., Зорин А. Д., Фролов И. А. и др. Глубокая очистка летучих неорганических гидридов методом ректификации // Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука. 1970. С. 42 - 50.
121. Голянд С. М. Сульфитно-циклический метод производства чистого селена // Хим. промышленность. - 1947. - N 2. - С. 45-47.
122. Чурбанов М.Ф., Николаев Л.И., Улеватый Б.Е., Скрипачев И.В. Получение высокочистых халькогенов гидридным методом // Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1978. С. 138 - 141.
123. Юхманов Д. М., Плетнева Н. Б. Получение селена высокой чистоты // ЖПХ. - 1960. - Т. 33. - N 9. - С. 1951 - 1957.
124. Невский О. Б., Румянцев Ю. В., Вигдорович Е. И., Дьячкова Н. Н. Получение селена высокой чистоты // ЖПХ. - 1971. - Т. 44. - N 10. - С. 2198 - 2202.
125. Завадский Н. Ф., Морозов И. Ф., Селезнева Н. А. О получении селена высокой чистоты методом ионообмена // Изв. АН КазССР. Сер. хим. -1969. - N 1. - С. 8 - 13.
126. Mignousin E.P. Analyse du selenium pur par radioactivation dans les neutrons. Application de la chromatographie par echange d'ions sur resine a l' analyse systematique du selenium // J. Radioanal. Chem. - 1974. - Vol. 19. - No 1. - P. 33 - 43.
127. Ivanova E., Vracheva N., Havezov I., Jordanov N. Microtrace determination in high-purity selenium. II. Trace separation and preconcentration by cation-exchange // Fresenius' Z. Anal. Chem. - 1987. - Vol. 327. - No 3. - P. 359 - 360.

128. Schreiber E. Spektral- und flammenphotometrische Analyse von Selen // Fres. Z. Anal. Chem. - 1965. - Vol. 210. - P. 93 - 106.
129. Ivanova E., Vracheva N., Havezov I., Jordanov N. Microtrace determination in high-purity selenium. III. Electrochemical AAS determination of As, Sb and Sn after matrix separation with hydrazine // Fresenius' Z. Anal. Chem. - 1988. - Vol. 330. - No 6. - P. 516 - 517.
130. Verplanke J.C., Kuin P.N. Tracer study of a chemical separation procedure for the determination of impurities in selenium by means of thermal neutron activation analysis // J. Radioanal. Chem. - 1973. - Vol. 16. - No 1. - P. 57 - 66.
131. Reed, J. F. Determination of Small Amounts of Arsenic in Selenium // Anal. Chem. - 1958. - Vol. 30. - No 6. P. 1122 - 1124.
132. Gijbels R., Dams R. Neutron activation analysis of high-purity selenium. VI. Determination of antimony // Anal. Chim. Acta. - 1972. - Vol. 62. - No 1. - P. 191- 195.
133. Toda E., Hioki A. Determination of Impurities in High-Purity Selenium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Matrix Separation with Thiourea // Anal. Sci. - 1995. - Vol. 11. - No 1. - P. 115 - 118.
134. Bush E.L. The polarographic determination of copper, cadmium, thallium, lead, tellurium and iron in selenium // Analyst. - 1963 - Vol. 88 - P. 614 - 617.
135. Joshi B.D., Bangia T.R., Dalvi A.G.I. Spectrographic estimation of impurities in selenium // Z. Anal. Chem. - 1972. - Vol. 260. - No 2. - P. 107 - 110.
136. Hirsch, R. F., Potock, J. D. Anion-exchange equilibria in alkaline media // Anal. chim. Acta. - 1970. - Vol. 49. - No 3. - P. 473 - 479.
137. Polkowska-Motrenko, H., Dybczynski, R. Distribution coefficients of 52 elements on a strongly basic anion - exchange resin in aqueous solutions of orthophosphoric acid // J. Chromatogr. A. - 1974. - Vol. 88. - No 2. - P. 387 - 390.
138. Nelson F, Michelson D.C. Ion exchange procedures. IX. Cation exchange in HBr solutions // J. Chromatogr. A. - 1966. - Vol. 25. - P. 414 - 441.
139. Nelson, F., Murase, T., Kraus, K. A. Ion exchange procedures. I. Cation exchange in concentrated HCl and HClO₄ solutions // J. Chromatogr. A. - 1964. - Vol. 13. - P. 503 - 535.

140. Kraus K.A., Nelson F, in «Symposium on ion exchange and Chromatography in analytical chemistry», Special Technical Publication. No. 195. American Society for Testing Materials. Philadelphia, - 1958. - P. 27 - 57.
141. Marhol, M. Ion exchangers containing phosphorus in their functional group // Fresenius J. Anal. Chem. - 1967. - Vol. 231. - No 4. - P. 265 - 272.
142. Urubay, S., Janauer, G. E., Korkisch, J. Anion exchange of uranium and thorium in ketone media // Fresenius J. Anal. Chem. - 1963. - Vol. 193. - No 3. - P. 165 - 171.
143. Walter, S.W., Korkisch, J. Anionenaustausch von Metallionen in salpetersäuren, wäßrigorganischen Lösungsmittelsystemen. I // Mikrochim. Acta. - 1971. - Vol. 59. -No 1. - P. 81 - 95.
144. Korkisch, J., Tera, F. The distribution of hexavalent uranium and tetravalent thorium between alcohol - nitric acid solutions and the strongly acidic cation exchanger Dowex - 50. Separation of uranium from thorium // J. Chromatogr. A. - 1962. - Vol. 8. - P. 516 - 521.
145. Qureshi, M., Husain, W. Cation - exchange behavior of several elements in formic acid solutions // Talanta. - 1971. - Vol. 18. - No 4. - P. 399 - 403.
146. Gilbert E, Janauer, G. E., Korkisch, J., Hubbard, S. A. Cation - exchange separation of uranium in dimethylsulphoxide medium // Talanta. - 1971. - Vol. 18. - No 8. - P. 767 - 772.
147. Слезнова Н.А. О получении селена высокой чистоты методом ионообмена // Изв. АН Каз. ССР, серия химическая. - 1966. - N 4. - С. 31-34.
148. Almassy G., Kotsis E., Kotsis T. Preparation of pure selenium by ion exchange // Acta chim. Acad. Sci. hung. - 1962. - Vol. 33. - P. 187-195.
149. Цудзи Юкио. Патент Японии. 14754. 06.10.1960. РЖХим., 14 Л69 П (1963).
150. Schumann H. Verfahren zur reinigung von Selen durch Adsorption von anorganischen oder organischen Schwermetallkomplexen an Ionenaustauschern // Патент ГДР. 32681. 05.12.64. РЖХим., 5 Л69 П (1966).
151. Milli-Q® IQ Element Data Sheet. [Electronic resource].
http://galachem.ru/upload/iblock/14b/Milli_Q-IQ-Element-Brochure_LR_MK.pdf.
152. Чистые помещения / Под ред. А.Е. Федотова. М.: АСИНКОМ, 2003. - 320 с.

153. Shiryayev V.S., Pimenov V.G., Lipatova M.M., Evdokimov I.I., Churbanov M.F., Kirillov Yu.P., Kornoukhov V. N. Removal of barium impurities from selenium by vacuum distillation // *Inorganic materials*. - 2010. - Vol. 46. - No 3. - P. 314 - 317.
154. Barabash, A.S., Barabanov, I.R., Kornoukhov, V.N., and Orekhov, I.V. ^{226}Ra Measurement in Mo, Cd and Nd_2O_3 Samples with the Emanation Method // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A*. - 2001. - Vol. 469. - No 2. - P. 159 - 163.
155. Marquet, Ch. Reports on the 5th ILIAS annual meeting in presentation "N4-Search on Double Beta Decay", (2008).
http://ilias.in2p3.fr/ilias_site/meetings/documents/ILIAS_5th_Annual_Meeting/190208_Marquet.pdf.
156. Böhlen T.T., Cerutti F., Chin M.P.W., et al. The FLUKA Code: Developments and Challenges for High Energy and Medical Applications // *Nuclear Data Sheets*. - 2014. - Vol. 120. - P. 211 - 214.
157. Gauvin H., Lefort M., Tarrago X. Emission d'Helions Dans les Reactions de Spallation // *Nucl. Phys.* - 1962. - Vol. 39. - No 2. - P.447 - 463.
158. Gauvin H. Reactions (p, 2pxn) sur le Thorium 232 de 30 a 120 MeV // *J. Phys. Radium*. - 1963. - Vol. 24. - No 11. - P. 836 - 838.
159. Lefort M.M., Simonoff G.N., Tarrago X. Reactions Nucleaires de Spallation Induites sur le Thorium par des Protons de 150 et 82 MeV // *Nucl. Phys.* -1961. - Vol. 25. - P. 216 - 247.
160. Lindner M., Osborne R.N. Non fission Inelastic Events in Uranium and Thorium Induced by High-Energy Protons // *Phys. Rev.* - 1956. - Vol. 103. - No 2. - P. 378 - 385.
161. Pate B.D., Poskanzer A.M. Spallation of Uranium and Thorium Nuclei with BeV-Energy Protons // *Phys. Rev.* - 1961. - Vol. 123. - No 2. - P. 647 - 654.
162. Философов Д.В., Рахимов А.В., Божиков Г.А., и др. Получение радионуклидов из Th-мишеней, облученных протонами энергией 300 МэВ // *Радиохимия*. - 2013. - Т. 55. - N 4. - С. 339 - 345.
163. Ichikawa F., Uruno S., Imai H. Distribution of Various Elements between Nitric Acid and Anion Exchange Resin // *Bull. Chem. Soc. Japan*. -1961. - Vol. 34. - No 7. - P. 952 - 955.

164. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Часть 2. М.: Мир, 1985. 280 с.
165. Umezawa H. Solvent Extraction of Plutonium in the System of Tri-n-butyl Phosphine Oxide-carbon Tetrachloride and Nitric Acid Solution // J. Atomic Energy Soc. Japan. - 1960. - Vol. 2. - No 8. - P. 478 - 482.
166. Bunney L. R., Ballou N. E., Pascual J., Foti S. Quantitative Radiochemical Analysis by Ion Exchange. Anion Exchange Behavior of Several Metal Ions in Hydrochloric, Nitric and Sulfuric Acid Solutions // Anal. Chem. -1959. - Vol. 31. - No 3. - P. 324 - 326.
167. Nelson F., Kraus K. A., Anion-exchange Studies. XI. Lead(II) and Bismuth(III) in Chloride and Nitrate Solutions // J. Am. Chem. Soc. -1954. - Vol. 76. - No 23. - P. 5916 - 5920.
168. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. - 1976. - Vol. 32. - No 5. - P. 751 - 767.
169. Хан Хен Мо, Авдеева Н.С., Лебедев Н. и др. Ускоренное хроматографическое разделение суммы спалогенных лантаноидов // Радиохимия. - 1980. - Т. 22. - N 6. - С. 851 - 856.
170. Filosofov D.V., Lebedev N.A., Radchenko V. et al. Behavior of Actinium, Alkaline, and Rare Earth Elements in Sr-Resin/Mineral Acid Systems // Solv. Extr. Ion Exch. - 2015. - Vol. 33. - No 5. - P. 496 - 509.
171. Marinov G.M., Marinova A.P., Medvedev D.V. et al. Determination of distribution coefficients (Kd) of various radionuclides on UTEVA resin. Radiochim. Acta. - 2016. - Vol. 104. - No 10. - P. 735 - 742.
172. Marinov G., Marinova A., Milanova M. et al. Sorption of Rare- Earth Elements and Ac on UTEVA Resin in Different Acid Solutions // Solv. Extr. Ion Exch. - 2017. - Vol. 35. - No 4. - P. 280 - 291.
173. Аксенов. Н.В. Радиохимическая диагностика сорбционного поведения титана, циркония, гафния и тория как легких гомологов резерфордия: дис. ... канд. хим. наук / Аксенов Николай Викторович. - М., 2011. - 120 с.

174. Гельферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: иностр. лит., 1962. 490 с.
175. Садыков И.И. Нейтронно-активационный анализ высокочистых веществ и технологических материалов: дис. ... д-ра технических наук / Садыков Илхам Исмаилович. - Ташкент, 2018. - 145 с.
176. Thompson, D., Susan, J. P., Benzing, R. Evaluation of nuclear effects in the analysis of plastics by neutron activation analysis // J. Rad. Chem. -1994. -Vol. 187. - No 4. - P. 255 - 263.
177. Фролова А.С., Семих С.С., Розов С.В., Якушев Е.А. Фон нейтронов из реакции (α , n) на ^{13}C в эксперименте EDELWEISS-II по прямому поиску слабозаимодействующих частиц холодной небарионной темной материи // Письма в ЭЧАЯ. - 2011. – Т. 8. - N 7 (170). - С. 1298 - 1301.
178. Самуэльсон, О. Ионнообменные разделения в аналитической химии. М.: Химия, 1966. 416 с.
179. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. Часть 1. М.: Мир, 1985. 264 с.
180. Браун Т, Герсини Г. Экстракционная хроматография. М.: Мир. 1978. 627 с.
181. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 136 с.
182. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации в изданиях из списка ВАК и приравненные к ним:

1. Философов Д.В., **Рахимов А.В.**, Божиков Г. А., Караиванов Д.В., Лебедев Н.А., Норсеев Ю.В., Садыков И.И. Получение радионуклидов из Th-мишеней, облученных протонами энергией 300 МэВ // Радиохимия. - 2013. -Т. 55. - № 4. - С. 339 - 345.
2. **Rakhimov A.V.**, Warot G., Karaivanov D.V., Kochetov O.I., Lebedev N.A., Mukhamedshina N.M., Sadikov I.I., Filosofov D.V. Purification of selenium from thorium, uranium, radium, actinium and potassium impurities for the low background measurements // Radiochimica acta. -2013. - V. 101. – No 10. - P. 653 - 659.
3. **Rakhimov A.V.**, Brudanin V.B., Filosofov D.V., Loaiza P.,Marinov G.M., Mirsagatova A.A., Medvedev D., Mukhamedshina N.M., Rozov S.V., Sadikov I.I., Warot G., Yakushev E.A. Neutron activation analysis of polyethylene from neutron shield of EDELWEISS experiment // Radiochimica acta. - 2015. - V. 109. - No 9. - P. 673 - 678.
4. **Rakhimov A. V.**, Barabash, A.S., Basharina-Freshville A. et al. Development of methods for the preparation of radiopure ^{82}Se sources for the SuperNEMO neutrinoless double-beta decay experiment // Radiochimica acta. - 2020. - V. 108. - No 2. - P. 87 - 97.

Другие публикации

1. **Рахимов А.В.**, Варот Г., Караиванов Д.В., Кочетов О.И., Лебедев Н.А., Мухамедшина Н.М., Садыков И.И., Философов Д.В. Очистка селена от примесей тория, урана, радия, актиния и калия для низкофоновых измерений // Препринт ОИЯИ. P6-2012-48.
2. **Рахимов А.В.**, Мирсагатова А.А., Мухамедшина Н.М., Розов С.В., Садыков И.И., Философов Д.В., Якушев Е.А. Нейтронно-активационный анализ полиэтилена защиты установки «EDELWEISS» // Препринт ОИЯИ. P3-2013-109.
3. **Рахимов А.В.**, Садыков И.И., Мухамедшина Н.М., Философов Д.В. Нейтронно-активационный анализ реактивов, используемых при глубокой очистке селена от Th, U, Ra, Ac и K для низкофоновых измерений // Тезисы докладов VI

Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012». -2012. - Санкт - Петербург. - С. 96 - 98.

4. Filosofov D.V., Bojikov G. A., Sadikov I.I., Karaivanov D.V., Lebedev N.A., Norseev Yu.V., **Rakhimov A.V.** Production of radionuclides from the Th-target irradiated at phasotron of DzLNP JINR // Joint Conference: VI Eurasian Conference «Nuclear science and its application» and VIII International Conference «Modern problems of nuclear physics and and Nuclear Technologies». – 2012. – Samarkand: book of abstract. - P. 347 - 348.

5. **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. Очистка селена от примесей К, Th, U, Ra и Ac и подготовка образцов для низкофоновых измерений // Тезисы докладов VIII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015». - 2015. - Железногорск. - С. 412.

6. **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. Радиохимические аспекты получения образцов селена высокой чистоты для низкофоновых измерений // Тезисы докладов VII Российской молодёжной школы по радиохимии и ядерным технологиям. - 2016. - Озёрск. - С. 93 -95.

7. **Рахимов А.В.**, Варот Г., Караиванов Д.В., Кочетов О.И., Мирзаев Н.А., Мирсагатова А.А., Садыков И.И., Философов Д.В., Шитов Ю.А. Очистка и анализ макроколичеств селена-82 для низкофоновых исследований. Тезисы докладов VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. - 2021. – Краснодар. - С. 275.

Благодарности

Считаю своим долгом выразить благодарность и признательность начальнику НЭОЯСиРХ ЛЯП ОИЯИ к.ф.-м.н. Евгению Александровичу Якушеву, руководителю национальной группы Республики Узбекистан в ОИЯИ д.ф.-м.н. Анвару Хидоятovichу Иноятову, а также директору ИЯФ АН РУз д.т.н. Ильхаму Исмаиловичу Садыкову за предоставленные благоприятные условия работы в этом отделе и за всестороннюю помощь.

Приношу свою глубокую благодарность и признательность своему научному руководителю к.х.н. Дмитрию Владимировичу Философову, а также к.ф.-м.н. Юрию Александровичу Шитову за научную поддержку, внимание, оказанное содействие на протяжении всей нашей совместной работы и атмосферу, определившие успешное выполнение диссертационной работы.

Особую благодарность выражаю старшему научному сотруднику отдела, принимавшего непосредственное участие в проведении исследований к.ф.-м.н. Дмитрию Веселену Караиванову, а также инженеру LSM Гийому Варот (Франция) за методическую и техническую помощь, полезные советы и замечания при проведении работы на всех этапах и решения поставленных задач.

Я искренне глубоко благодарен канд. физ.-мат. наук Олегу Ивановичу Кочетову за тесное сотрудничество, за плодотворное обсуждение результатов исследований. Также благодарен всем сотрудникам нашего сектора и научно-экспериментального отдела ядерной спектроскопии и радиохимии.

Отдельную благодарность выражаю заведующему лаборатории ИПТМ РАН к.х.н. Василию Константиновичу Карандашеву за помощь в проведении АЭС-ИСП, МС-ИСП измерения образцов и сотруднику лаборатории ядерной аналитики института ядерной физики АН РУз Адиле Абдуганиевне Мирсагатовой за помощь в проведении нейтронно-активационного анализа.

Безусловно искренне признателен своим родителям, своей жене за всестороннюю поддержку, терпение и за возможность работать над диссертационной работой.

С большой благодарностью хотел бы вспомнить д.ф.-м.н. Виктора Борисовича Бруданина и к.х.н. Николая Александровича Лебедева, помощь и поддержку которых трудно переоценить.