

P6-2012-48

А. В. Рахимов<sup>1,2</sup>, Г. Варот<sup>3</sup>, Д. В. Караиванов<sup>1,4</sup>,  
О. И. Кочетов<sup>1</sup>, Н. А. Лебедев<sup>1</sup>, Н. М. Мухамедшина<sup>2</sup>,  
И. И. Садыков<sup>2</sup>, Д. В. Философов<sup>1</sup>

ОЧИСТКА СЕЛЕНА ОТ ПРИМЕСЕЙ ТОРИЯ,  
УРАНА, РАДИЯ, АКТИНИЯ И КАЛИЯ  
ДЛЯ НИЗКОФОНОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Направлено в журнал «Applied Radiation and Isotopes»

---

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>2</sup>Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент

<sup>3</sup>Моданская подземная лаборатория (LSM), Модан, Франция

<sup>4</sup>Институт ядерных исследований и ядерной энергетики БАН, София

Рахимов А. В. и др.

P6-2012-48

Очистка селена от примесей тория, урана, радия, актиния и калия для низкофоновых измерений

Проведен инструментальный нейтронно-активационный анализ бидистиллированной, деионизированной воды и азотной кислоты, используемых при очистке селена от примесей Th, U, Ra, Ac и K. Определены коэффициенты распределения  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{U}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{225}\text{Ac}$  на катионообменной смоле DOWEX 50W-X8 при различных концентрациях селена и азотной кислоты в растворах. На основании полученных данных разработана методика очистки селена от радиоактивных примесей Th, U, Ra, Ac и K с вымыванием примесей реверсным методом. В ней используется простая технология с применением минимального числа реагентов (вода, азотная кислота), которые обладают высокой степенью чистоты. Применяемые в процессе очистки операции (элюирование, упаривание) практически исключают потери целевого продукта (химический выход Se > 99 %). По данной методике проведена пробная очистка 100 г селена. Спектрометрические измерения очищенного селена в низкофоновых условиях подтвердили эффективность предложенной методики.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем им. В. П. Дзелепова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2012

Rakhimov A. V. et al.

P6-2012-48

Purification of Selenium from Thorium, Uranium, Radium, Actinium and Potassium Impurities for the Low Background Measurements

The new generation of rare event searches experiments requires a new level of very high radiopurity. Main impurities come from the natural long-lived radionuclides Th, U, Ra, Ac and K. In the frame of this field purification of Se polluted with those radioimpurities was carried out taking special care of radiopurity of any reagent used. An instrumental neutron activation analysis of bidistilled water, deionized water and nitric acid was performed. These reagents were used during the process of selenium purification from impurities of Th, U, Ra, Ac and K using the reverse method. Distribution coefficients of  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{U}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{225}\text{Ac}$  on the cation-exchange resin DOWEX 50W-X8 in different concentrations of selenium and nitric acid were experimentally measured. The technique of selenium purification from Th, U, Ra, Ac and K was developed. The developed technique of selenium purification has a simple technology of execution and minimal number of reagents (water, nitric acid) which possess a high degree of cleanliness. Operations applied during purification (elution, evaporation) practically exclude losses of a target product (chemical yields of Se > 99%). Based on this technique test purification of 100 g selenium was carried out. The efficiency of this technique was confirmed by low background spectrometry of purified selenium sample.

The investigation has been performed at the Dzhelepov Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2012

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достаточно интенсивно развиваются направления физических исследований в низкофоновых условиях: поиск частиц темной материи, изучение двойного безнейтринного бета-распада, регистрация нейтрино и др. В этом случае одной из важнейших составляющих успешного проведения исследований является использование материалов и образцов, очень чистых по отношению к возможным радиоактивным примесям.

В ряде научных лабораторий разных стран ведутся эксперименты (или идет подготовка) по поиску безнейтринной моды двойного бета-распада в  $^{82}\text{Se}$ , а также по регистрации двойного бета-распада  $^{82}\text{Se}$  на  $0^+$ -возбужденное состояние дочерних ядер  $^{82}\text{Kr}$  (рис. 1) [1–3].

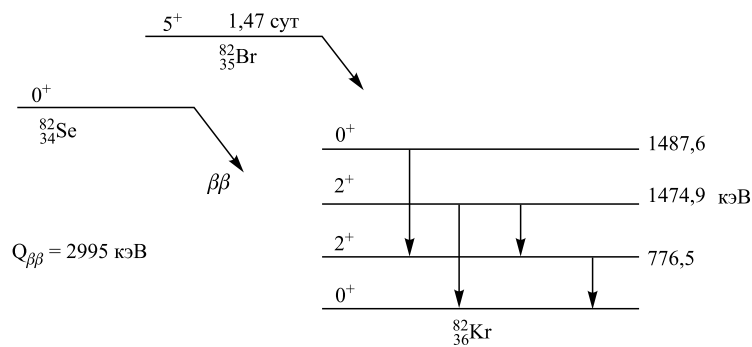


Рис. 1. Схема двойного  $\beta$ -распада  $^{82}\text{Se} - ^{82}\text{Br} - ^{82}\text{Kr}$  [3]

Принципиально, что только сверхчистые образцы пригодны для проведения низкофоновых измерений. Существенной проблемой является наличие в исследуемых образцах примесей элементов, имеющих природные радионуклиды, в частности Th, U, Ra, Ac и K. Требования к радиохимической чистоте селена предполагают развитие достаточно совершенных методов его очистки.

Следует заметить, что эффективное выделение микроколичеств радиоэлементов из какого-либо вещества уже является сложной химической задачей.

А если в процессе очистки используется много химических операций и большие объемы реагентов, то возникает возможность внесения нежелательных загрязнений из реактивов. Поэтому методика очистки должна основываться на принципах минимизации отмеченных факторов и эффективного порядка проведения операций.

Весьма важным фактором является неразрывность методов очистки и контроля чистоты исследуемых образцов. При этом окончательный ответ на вопрос о качестве очищенного материала можно получить лишь после весьма длительных (иногда многолетних) измерений на уникальной физической установке, при которых наблюдение событий, связанных с влиянием этих примесей, является нежелательным фоном. Это обусловлено тем, что чувствительность определения концентрации примесей другими доступными методами часто лежит ниже пределов их обнаружения.

В этом отношении наиболее подходящим является метод нейтронно-активационного анализа (НАА) [4, 5], который обладает высокой чувствительностью к определению низких концентраций элементов, в том числе тория и урана.

Для получения селена высокой чистоты широко применяют метод ионообменной хроматографии с использованием смол DOWEX-50 и DOWEX-2 [6], КУ-2 и АН-1 [7]. В слабокислых растворах на анионитах DOWEX-3 и Амберлит IR-4В можно эффективно очистить селен от примесей Na, Cu, Te, S. Сорбированный на колонке селен элюируют 10 моль/л HCl и затем получают чистый препарат в виде SeO<sub>2</sub> [8]. Очистка селена ионообменным методом описана также в работе Шумана [9].

Следует отметить, что большинство методик хроматографического разделения основаны на том, что Se(IV) и Se(VI) не сорбируются катионообменниками из разбавленных растворов минеральных кислот ( $K_{D(Se)} \sim 1$ ) [10–15]. В [16–21] представлены данные о коэффициентах распределения примесных элементов (Th, U, Ra, Ac и K) в различных системах, однако при больших концентрациях селена коэффициенты распределения этих элементов не определены.

В [22, 23] представлен обзор методов глубокой очистки селена, основанных на использовании процессов кристаллизации и дистилляции, включая вакуумную, а также использующих изменение химических форм примесных элементов. Технология очистки селена от ряда элементов описана в [24, 25]. Работа [26] посвящена очистке селена от примесей бария методом вакуумной дистилляции. Из данных указанных работ видно, что коэффициенты очистки селена от ряда элементов относительно низкие, а данные по торью и урану отсутствуют.

Наша работа посвящена усовершенствованию хроматографического метода разделения макроколичеств селена и ультрамалых количеств элементов, в первую очередь содержащих естественные радионуклиды. Существенным

отличием является то, что элюирование элементов производится «реверсным» методом, т. е. периодическим изменением направления потока элюента, при котором достигается более полное вымывание примесных элементов без потери очищаемого элемента [27].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Облучение образцов* для инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) проводили на вертикальном канале ядерного реактора ВВР-СМ (Институт ядерной физики АН РУз).

*Химические реактивы, материалы и оборудование.* В этой работе использовались

- бидистиллированная вода, деионизированная вода,
- аморфный селен («ч.», ТУ-609- 473-70),
- селен СТ-1 (ГОСТ 10298-79),
- азотная кислота («ОСЧ 18-4», ГОСТ 11125-84),
- соляная кислота («ОСЧ 20-4», ГОСТ 14261-77),
- катионообменная смола DOWEX 50W-X8 (200–400 меш., Fluka/Sigma-Aldrich, Германия),
- химическая посуда из полиэтилена и полипропилена,
- хроматографическая колонка из материала ПИИК длиной 50 см и диаметром 1 см,
- перистальтические насосы.

*Образцы сравнения (эталоны), использованные при ИНАА.* Образцы сравнения готовили так, как в работе И. И. Садыкова и др. [28].

*Приготовление раствора селена.* Навеску селена (100 г) помещали в стеклянный 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 выпаривали досуха и растворяли в воде. Для получения концентрации селенистой кислоты 0,5 моль/л раствор доводили до 2,5 л.

*Приготовление образцов для ИНАА бидистиллированной, деионизированной воды и азотной кислоты.* Образцы воды и азотной кислоты готовили в «чистой» комнате в радиохимическом секторе Научно-экспериментального отдела ядерной спектроскопии и радиохимии (НЭОЯСиРХ ЛЯП ОИЯИ). Бидистиллированную и деионизированную воду (20 л), азотную кислоту (0,5 л) выпаривали в пластмассовых стаканах до объема 3–5 мл. Затем жидкость переливали в полиэтиленовый пакетик (специально приготавливали для анализа) и выпаривали до сухого остатка под ИК-лампой. Затем упаковки с анализируемыми образцами и эталонами помещали в кварцевую ампулу, ко-

тору в запаянном виде загружали в стандартный металлический контейнер для облучения на реакторе.

*Подготовка катионообменной смолы DOWEX 50W-X8 (200–400 меш.).* Перед использованием катионит переводили в  $H^+$ -форму: навеску смолы оставляли в воде до полного набухания, промывали 4 моль/л азотной кислотой, водой и высушивали на воздухе. Загруженную в колонку смолу промывали в обратном направлении двумя литрами 5 моль/л  $HNO_3$  и 0,5 л воды.

*Подготовка радиоактивных индикаторов.* Для определения коэффициентов распределения исследуемых элементов использовали  $^{234}Th$  ( $T_{1/2} = 24,1$  сут,  $E_\gamma = 92,4 + 92,8$  кэВ),  $^{230}U$  ( $T_{1/2} = 20,8$  сут,  $E_\gamma = 111,1$  кэВ),  $^{223}Ra$  ( $T_{1/2} = 11,4$  сут,  $E_\gamma = 269,4 + 271,2$  кэВ),  $^{225}Ac$  ( $T_{1/2} = 10,0$  сут,  $E_\gamma = 440,4$  кэВ) [29]. Данные радионуклиды получали на фазотроне ЛЯП ОИЯИ по реакциям глубокого расщепления облучением ториевой мишени протонами с энергией 650 МэВ. Затем проводилось радиохимическое отделение этих и других радионуклидов от материала мишени.

*Низкофоновая гамма-спектрометрия.* Использован детектор планарного типа объемом  $150\text{ см}^3$ . При разработке детектора особое внимание было направлено на понижение его собственного фона [30]. Эффективность регистрации была установлена с использованием метода Монте-Карло, реализованного в пакете GEANT3.21. Информация о схемах распада более чем 2200 изотопов была взята из NNDC's Evaluated Nuclear Structure Data File (ENSDF) [31], дополнена данными таблицы изотопов [32] и данными из Decay Data Evaluation Project [33].

Измерение активности примесей радионуклидов в очищаемом селене было выполнено на низкофоновом спектрометре в Моданской подземной лаборатории (LSM, Модан, Франция). Результаты измерений неочищенного селена приведены в табл. 1.

**Таблица 1. Активности примесей радионуклидов в неочищенном селене, измеренные в LSM**

Примеси радионуклидов	$^{40}K$	$^{232}Th$	$^{238}U$	$^{226}Ra$	$^{228}Ra$
Активность, мБк/кг	$59 \pm 11$	$6,2 \pm 1,3$	$< 48$	$10 \pm 1$	$12 \pm 2$

*Гамма-спектрометрия.* Гамма-активность измеряли с помощью  $\gamma$ -спектрометра, состоящего из сверхчистого германиевого (HPGe) детектора GC1518 (эффективность регистрации 15%, энергетическое разрешение 1,7 кэВ по линии 1332,5 кэВ радионуклида  $^{60}Co$ ) и многоканального анализатора DSA-1000 («Канберра», США). Спектры обрабатывали с использованием программного пакета Genie-2000 (Институт ядерной физики АН РУз) [28].

При разработке методики очистки селена для измерения активности исследуемых радионуклидов использовали  $\gamma$ -спектрометр (радиохимическая лаборатория НЭОЯСиРХ ОИЯИ) с ППД, изготовленным из HPGe. Образцы

закреплялись в держатель, который позволяет изменять расстояние от источника до ППД в широких пределах (0,5–370 см). Сбор и обработка поступающей информации осуществлялась с помощью программы SAMAR.

*Методика ИНАА воды.* Подготовленные образцы воды и эталоны определяемых элементов облучали в течение 10 ч в потоке нейтронов  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Через день после облучения контейнер распаковывали, заключенные в полиэтилен образцы и эталоны помещали в чистую упаковку. Для определения содержания короткоживущих радионуклидов в исследуемых образцах время измерения составляло 1200 с и для эталонов 100–600 с. Для определения содержания долгоживущих радионуклидов измерения проводили через три дня.

*Методика ИНАА азотной кислоты.* Подготовленный образец азотной кислоты и эталоны определяемых элементов облучали в течение 72 ч в потоке нейтронов  $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Через два дня после облучения контейнер распаковывали, заключенные в полиэтилен образцы и эталоны помещали в чистую упаковку. Время измерения образца составляло 600 с и для эталонов 100–300 с.

*Методика ИНАА реверсной части элюата.* Сухой остаток элюата и эталоны определяемых элементов облучали в течение 72 ч в потоке нейтронов  $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Через четыре дня после облучения контейнер распаковывали, заключенные в полиэтилен образцы и эталоны помещали в чистую упаковку. Время измерения образца составляло 300 с и для эталонов 100–300 с.

*Определение коэффициентов распределения.* Для определения коэффициентов распределения радионуклидов  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{U}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  и  $^{225}\text{Ac}$  был использован метод статической адсорбции. К навеске подготовленной смолы массой 50 мг, помещенной в полиэтиленовую пробирку для центрифугирования объемом 1,5 мл («Erpendorf», Германия) добавляли определенные объемы растворов селена, 10 моль/л  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и 10 мкл приготовленного раствора радионуклидов, чтобы объем каждого образца составлял 1 мл. Затем образцы тщательно перемешивали и выдерживали в течение суток для достижения равновесия, после чего производили центрифугирование и отбор раствора для измерения его активности. Коэффициенты распределения находили по уравнению

$$K_D = \frac{A_{1г}(\text{смола})}{A_{1мл}(\text{раствор})} = \frac{A_{50мг}(\text{смола})}{A_{50мкл}(\text{раствор})},$$

где  $A_{50мг}(\text{смола})$  — активность в 50 мг смолы, Бк;  $A_{50мкл}(\text{раствор})$  — активность в 50 мкл раствора, Бк.

Чтобы снизить погрешность определения этих величин, производили взвешивание образцов сразу после приготовления и после отбора жидкости.

*Методика очистки селена от примесей Th, U, Ra, Ac и K.* Очистку производили на описанной выше хроматографической колонке, заполненной

смолой DOWEX 50W-X8 (200–400 меш.) при комнатной температуре, по схеме, показанной на рис. 2. Для этого порцию раствора селена (0,5 моль/л, 500 мл, раствор А) пропускали через колонку со скоростью  $\sim 5$  мл/мин и промывали азотной кислотой (0,1 моль/л, 100 мл, раствор Б). Элюат собирали в пластмассовую емкость для очищенного селена (раствор 2). При этом селен практически полностью вымывается, а примеси остаются в колонке.

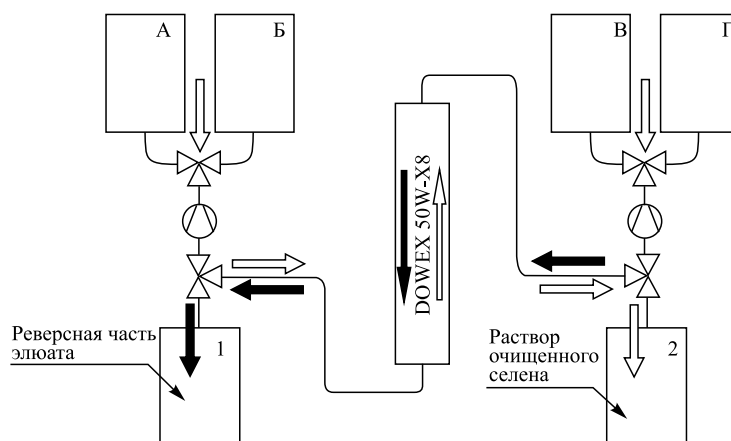


Рис. 2. Схема очистки селена с вымыванием примесей реверсным методом: А — раствор селена (0,5 моль/л), Б, Г — раствор  $\text{HNO}_3$  (0,1 моль/л), В — раствор  $\text{HNO}_3$  (5 моль/л)

Далее колонку промывали в обратном направлении раствором  $\text{HNO}_3$  (5 моль/л, 600 мл, раствор В) и раствором азотной кислоты (0,1 моль/л, 100 мл, раствор Г). Этот элюат, содержащий примеси, собирали в отдельную емкость (раствор 1 — реверсная часть элюата).

Процедуры прямого и обратного элюирования повторяли до полного расхода раствора А.

По окончании процесса разделения раствор 2 выпаривали досуха и взвешивали (конечный очищенный продукт —  $\text{SeO}_2$ ). Раствор 1 выпаривали до объема 3–5 мл, переносили в полиэтиленовый пакет, выпаривали в нем досуха и проводили ИНАА с целью определения содержания Se.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ИНАА воды и азотной кислоты представлены в табл. 2–4.

Видно, что в образцах бидистиллированной, деионизированной воды и азотной кислоты из элементов, имеющих природные радионуклиды, в заметном количестве содержатся К и La. Активности, рассчитанные по их массам,



**Таблица 2. Содержание элементов в бидистиллированной воде**

Элемент	Содержание, г/г	Элемент	Содержание, г/г
Na	$(1,35 \pm 0,02) \cdot 10^{-9}$	Sb	$(2,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-11}$
K	$(4,45 \pm 0,17) \cdot 10^{-9}$	Sn	$(3,50 \pm 0,03) \cdot 10^{-11}$
Ag	$(7,02 \pm 0,04) \cdot 10^{-11}$	Sc	$(5,70 \pm 0,06) \cdot 10^{-11}$
As	$(4,00 \pm 0,01) \cdot 10^{-12}$	W	$(1,60 \pm 0,02) \cdot 10^{-12}$
Au	$(3,50 \pm 0,06) \cdot 10^{-13}$	Zn	$(1,24 \pm 0,04) \cdot 10^{-9}$
Br	$(8,34 \pm 0,07) \cdot 10^{-10}$	Th*	$< 4,60 \cdot 10^{-13}$
Ce	$(1,80 \pm 0,02) \cdot 10^{-10}$	U*	$< 1,75 \cdot 10^{-13}$
La	$(4,40 \pm 0,05) \cdot 10^{-12}$		

\*Для тория и урана указаны пределы обнаружения.

**Таблица 3. Содержание элементов в деионизированной воде**

Элемент	Содержание, г/г	Элемент	Содержание, г/г
Na	$(7,97 \pm 0,01) \cdot 10^{-11}$	Sb	$(8,48 \pm 0,05) \cdot 10^{-12}$
K	$(8,06 \pm 0,20) \cdot 10^{-9}$	Sc	$(3,28 \pm 0,04) \cdot 10^{-12}$
As	$(1,01 \pm 0,002) \cdot 10^{-12}$	Se	$(3,28 \pm 0,05) \cdot 10^{-11}$
Au	$(1,72 \pm 0,09) \cdot 10^{-13}$	Sn	$(1,16 \pm 0,08) \cdot 10^{-12}$
Ag	$(1,13 \pm 0,06) \cdot 10^{-12}$	W	$(2,57 \pm 0,81) \cdot 10^{-13}$
Br	$(2,77 \pm 0,005) \cdot 10^{-10}$	Ta	$(5,19 \pm 1,08) \cdot 10^{-13}$
Ce	$(5,79 \pm 0,03) \cdot 10^{-11}$	Zn	$(2,11 \pm 0,06) \cdot 10^{-10}$
Co	$(9,96 \pm 0,39) \cdot 10^{-12}$	Th*	$< 3,15 \cdot 10^{-13}$
La	$(4,16 \pm 0,05) \cdot 10^{-11}$	U*	$< 1,80 \cdot 10^{-13}$

\*Для тория и урана указаны пределы обнаружения.

составляют  $1,4 \cdot 10^{-7}$  Бк/г,  $2,5 \cdot 10^{-7}$  Бк/г,  $2,2 \cdot 10^{-6}$  Бк/г и  $3,6 \cdot 10^{-12}$  Бк/г,  $3,4 \cdot 10^{-11}$  Бк/г,  $6,6 \cdot 10^{-11}$  Бк/г соответственно. При этом Th и U не обнаружены. Активности  $^{40}\text{K}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{234,235,238}\text{U}$ , рассчитанные по их массе, приведены в табл. 5.

Из этих данных можно заключить, что исследованные реактивы достаточно чистые и могут применяться в процессах очистки селена. Кроме этого из табл. 2 и 3 видно, что бидистиллированная вода не уступает по уровню загрязнений деионизированной. Поэтому в дальнейшем мы использовали бидистиллированную воду.

**Таблица 4. Содержание элементов в азотной кислоте**

Элемент	Содержание, г/г	Элемент	Содержание, г/г
Na	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	La	$(8,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-11}$
K*	$< 7,1 \cdot 10^{-8}$	Sc	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$
Ba	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	Se	$(4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-9}$
Br	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	Sm	$(1,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-11}$
Ce	$(7,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$	Zn	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
Cd	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$	Th*	$< 7,0 \cdot 10^{-11}$
Cr	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$	U*	$< 2,5 \cdot 10^{-11}$
Fe	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$		

\*Для калия, тория и урана указаны пределы обнаружения

**Таблица 5. Удельная активность радионуклидов  $^{40}\text{K}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{234,235,238}\text{U}$  в образцах азотной кислоты, бидистиллированной и деионизированной воды**

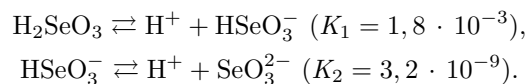
Радионуклид	Бидистиллированная вода, Бк/г	Деионизированная вода, Бк/г	Азотная кислота, Бк/г
$^{40}\text{K}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$*2,2 \cdot 10^{-6}$
$^{232}\text{Th}$	$*1,9 \cdot 10^{-9}$	$*1,3 \cdot 10^{-9}$	$*2,8 \cdot 10^{-7}$
$^{234}\text{U}$	$*2,2 \cdot 10^{-9}$	$*2,3 \cdot 10^{-9}$	$*3,1 \cdot 10^{-7}$
$^{235}\text{U}$	$*1,0 \cdot 10^{-10}$	$*1,0 \cdot 10^{-10}$	$*1,4 \cdot 10^{-8}$
$^{238}\text{U}$	$*2,1 \cdot 10^{-9}$	$*2,2 \cdot 10^{-9}$	$*3,1 \cdot 10^{-7}$

\*Указаны значения пределов обнаружения.

При выборе методики очистки селена учитывалось то, что селен хорошо растворим в  $\text{HNO}_3$ . Соляная и разбавленная серная кислота с селеном не взаимодействуют. При растворении селена в концентрированной азотной кислоте происходит реакция



Так как образовавшаяся селенистая кислота ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) является слабой, в растворе селен находится в основном в виде нейтральных молекул и частично в виде анионов ( $\text{HSeO}_3^-$ ):



Следовательно, при пропускании такого раствора через катионитную колонку селен не должен адсорбироваться. Если  $K_D$  примесных элементов значительно больше единицы, то они должны адсорбироваться на смоле и эффективно отделяться от селена.

Для выбора оптимальных условий разделения было проведено определение коэффициентов распределения  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{U}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  и  $^{225}\text{Ac}$  в системе DOWEX 50W-X8- $\text{HNO}_3$ -Se при различных концентрациях селена и азотной кислоты в растворах. Результаты эксперимента приведены в табл. 6. Видно, что максимальный коэффициент распределения урана ( $K_{D(\text{U})} = 130$ ) не очень высок.

**Таблица 6. Коэффициенты распределения ( $K_D$ )  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{U}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  и  $^{225}\text{Ac}$  на катионообменной смоле DOWEX 50W-X8 при различных концентрациях ( $C$ ) селена и азотной кислоты в растворах. Прочерк означает, что значение  $K_D$  не определялось**

$C(\text{H}_2\text{SeO}_3)$ , моль/л	Концентрация азотной кислоты, моль/л			Концентрация азотной кислоты, моль/л		
	0,01	0,05	0,5	0,01	0,05	0,5
	$K_D(^{234}\text{Th})$			$K_D(^{230}\text{U})$		
4	10	—	—	< 1	< 1	< 1
3	150	—	—	3	6	4
1	420	—	—	32	31	21
0,5	350	—	—	130	—	—
	$K_D(^{223}\text{Ra})$			$K_D(^{225}\text{Ac})$		
4	1250	1580	220	16350	24700	2480
3	6810	2930	380	90500	22900	3910
1	38700	13920	690	100850	83430	8790
0,5	12800	—	—	383900	—	—

Это означает, что при пропускании большого объема исходного раствора селена ( $>35$ – $40$  свободных объемов колонки ( $V_0$ )) начнет вымываться уран, 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 селена ( $V_{\text{цикла}}$ ). 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  $\text{HNO}_3$  (0,1 моль/л) также не приводит к вымыванию примесей. Для их удаления производится элюирование в обратном направлении раствором  $\text{HNO}_3$  (5 моль/л), в котором коэффициенты распределения примесных элементов имеют низкие значения. После промывки водой колонка готова к проведению следующего цикла очистки селена (см. рис. 2).

Так как в нашем эксперименте для очистки 100 г селена потребовалось пять циклов, общий объем элюата, содержащего очищенный селен (раствор 2), составил 3 л. Объем раствора, используемого для удаления из колонки примесей, составил 3,5 л. При скорости потока растворов ~5 мл/мин продолжительность процесса элюирования составила порядка 20 ч. Общая продолжительность очистки селена и подготовки его к физическим исследованиям составила около 4 сут.

Большая часть времени была затрачена на выпаривание растворов, которое производилось в полиэтиленовых стаканах при температуре нагреваемой поверхности до 120 °С. Очевидно, этот процесс можно существенно ускорить, если раствор выпаривать в тефлоновом стакане.

В результате ИНАА (табл. 7) установлено, что содержание селена в реверсной части элюата составляло  $(2,19 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$  г. Излучения  $^{75}\text{Se}$  и  $^{24}\text{Na}$  маскируют излучения Th и U. Поэтому, для того чтобы определить их концентрации, необходимо проводить дополнительное хроматографическое разделение по аналогичной схеме на колонке меньшего размера ( $\varnothing 0,2-0,3$  см,  $h = 10-15$  см).

Полученный оксид селена (конечный продукт) измерен на содержание примесей радионуклидов на низкофоновом спектрометре в Моданской подземной лаборатории. Результаты измерений приведены в табл. 8.

Таблица 7. Содержание элементов в реверсной части элюата

Элемент	Содержание, г/г	Элемент	Содержание, г/г
Na	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	Co	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$
K	$(6,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$	Fe	$(9,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$
Ag	$(6,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$	La	$(1,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-10}$
As	$(1,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-10}$	Sb	$(6,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$
Ba	$(2,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	Sc	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$
Br	$(1,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-9}$	Zn	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
Cd	$(4,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$	Th*	$< 7,6 \cdot 10^{-11}$
Cr	$(1,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-9}$	U*	$< 1,3 \cdot 10^{-10}$

\*Для тория и урана указаны пределы обнаружения.

Таблица 8. Активности примесей радионуклидов в очищенном селене, измеренные в LSM

Примеси радионуклидов	$^{40}\text{K}$	$^{232}\text{Th}$	$^{238}\text{U}$	$^{228}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$
Активность, мБк/кг	$< 38$	$< 2,6$	$< 22$	$< 5,8$	$< 3$

Как видно из таблицы, содержание Th, U, Ra, а также К в образцах снизилось. Небольшое количество очищенного селена позволило измерить содержание радионуклидов на уровне пределов обнаружения. В будущем планируется по данной методике очистить 1 кг селена, что позволит более полно охарактеризовать методику очистки.

С учетом всего вышеизложенного предлагается следующая схема процесса очистки больших количеств селена.

1. Растворение очищаемого вещества в концентрированной азотной кислоте. Переведение селена в форму  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  упариванием раствора селена досуха и растворением в воде до концентрации селена 0,5 моль/л.

2. Пропускание заданного количества раствора селенистой кислоты, рассчитанного в соответствии с размерами хроматографической колонки ( $V_{\text{цикла}}$ ), промывка раствором азотной кислоты (0,1 моль/л) в количестве 20 % от вносимого объема  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и сбор элюата, содержащего конечный продукт, в одну емкость (раствор 2, рис. 2).

3. Удаление адсорбированных на катионите примесей пропусканием через колонку в обратном направлении раствора азотной кислоты (5 моль/л,  $1,2V_{\text{цикла}}$ ) и раствора азотной кислоты (0,1 моль/л,  $0,2V_{\text{цикла}}$ ). Сбор элюата производится в один сосуд (раствор 1, рис. 2).

4. Процессы по пунктам 2 и 3 повторяются до полного расхода раствора очищаемого вещества, а элюаты, соответственно, объединяются.

5. Выпаривание объединенного раствора 2 досуха (образуется оксид селена), взвешивание и упаковка в емкость для проведения спектрометрических исследований.

6. Выпаривание объединенного раствора 1 до объема 3–5 мл, перенос в полиэтиленовый пакет, выпаривание раствора в нем досуха и проведение ИНАА с целью определения содержания Se.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен инструментальный нейтронно-активационный анализ бидистиллированной, деионизированной воды и азотной кислоты, используемых при очистке селена от примесей Th, U, Ra, Ac и К. По содержанию К, Th, U вода и азотная кислота достаточно чистые и пригодны для использования в процессе очистки селена.

Определены коэффициенты распределения  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{U}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{225}\text{Ac}$  на катионообменной смоле DOWEX 50W-X8 при различных концентрациях селена и азотной кислоты в растворах.

Разработана методика очистки селена от примесей Th, U, Ra и Ac и К с вымыванием примесей реверсным методом. Она имеет простую технологию исполнения с применением минимального числа реагентов (вода, азотная

кислота), которые обладают высокой степенью чистоты. Применяемые в процессе очистки операции (элюирование, упаривание) практически исключают потери целевого продукта (химический выход Se >99 %). Проведена пробная очистка 100 г селена. Спектрометрические измерения очищенного селена в низкофоновых условиях подтвердили эффективность предложенной методики.

Данная работа выполнена при поддержке проекта РФФИ, грант № 10-03-93107 НЦНИЛ а.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Freshville A.* Calorimeter R&D for the SuperNEMO Double Beta Decay Experiment // *J. Phys.* 2011. V.293. Conf. Ser. 012037; <http://iopscience.iop.org/1742-6596/293/1/012037>.
2. *Arnold R. et al.* // *Nucl. Phys. A.* 2006. V. 765. P. 483.
3. *Suhonen J. et al.* // *Z. Phys. A.* 1997. V. 358. P. 297.
4. *Leonard D. S. et al.* // *Nucl. Instr. Meth. A.* 2008. V. 591. P. 490.
5. *Садыков И.И.* Радиохимический нейтронно-активационный анализ некоторых особо чистых веществ с использованием высокопоточного ядерного реактора. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1992. 97 с.
6. *Almassy G., Kotsis E., Kotsis T.* // *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 1962. V. 33. P. 187.
7. *Слезнова Н.А.* О получении селена высокой чистоты методом ионообмена // *Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим.* 1966. №4. С. 31–34.
8. *Цудзи Юкио.* Японский патент. 14754. 06.10.1960. РЖХим., 14 Л69 П, 1963.
9. *Schumann H.* Verfahren zur reinigung von Selen durch Adsorption von anorganischen oder organischen Schwermetallkomplexen an Ionenaustauschern. Патент ГДР. КЛ. 12i, 19/00, C01b, № 326816 опубли. 05.12.64.
10. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. В 2-х частях. Ч.2. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 280 с.
11. *Nelson F., Murase T., Kraus K.A.* // *J. Chromatogr.* 1964. V. 13. P. 503.
12. *Nelson F., Michelson D. C.* // *J. Chromatogr.* 1966. V. 25. P. 414.
13. *Nelson F., Kraus K.A.* // *Symposium on ion exchange and Chromatography in analytical chemistry, Special Technical Publication. No. 195. American Society for Testing Materials. Philadelphia, 1956. P. 27.*
14. *Hirsch R. F., Portock J. D.* // *Anal. chim. Acta.* 1970. V. 49 P. 473.
15. *Polkowska-Motrenko H., Dybczynski R.* // *J. Chromatogr.* 1974. V. 88. P. 387.
16. *Marhol M.* // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1967. V. 231. P. 265.
17. *Urubay S., Janauer J. E., Korkisch J.* // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1963. V. 193. P. 165.
18. *Walter S. W., Korkisch J.* // *Mikrochim. Acta.* 1971. V. 1. P. 81.
19. *Korkisch J., Tera F.* // *J. Chromatogr.* 1962. V. 8. P. 516.

20. *Qureshi M., Husain W.* // *Talanta*. 1971. V. 18. P. 399.
21. *Gilbert E. et al.* // *Ibid.* P. 767.
22. *Чурбанов М. Ф., Скрипачов И. В.* // *Высокочистые вещества*. 1988. № 5. С. 2–31.
23. *Девярых Г. Г., Чурбанов М. Ф.* *Высокочистые алькогены*. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского ун-та, 1997. 244 с.
24. *Шкурюпатенко В. А. и др.* // *Вопр. ат. науки и техн. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. 2003. Т. 13, № 5. С. 19–23.
25. *Ажажа В. М. и др.* // *Там же*. 2004. Т. 14, № 6. С. 21–23.
26. *Shiryaev V. S. et al.* // *Inorganic Materials*. 2010. V. 46, No. 3. P. 314.
27. *Filosofov D. V., Loktionova N. S., Rosch F.* // *Radiochim. Acta*. 2010. V. 98. P. 149.
28. *Sadykov I. I., Zinov'ev V. G., Sadykova Z. O.* // *J. Anal. Chem.* 2005. V. 60, No. 10. P. 946.
29. *Reus U., Westmeier W.* // *At. Data and Nucl. Data Tables*. 1983. V. 29, No. 2. P. 193–406.
30. *Loaiza P. et al.* *Low background planar germanium planar detector for gamma-ray spectrometry* // *Nucl. Instr. Meth. A*. 2011. V. 634. P. 64–70.
31. Available [online] <http://www.nndc.bnl.gov/ensdf>.
32. *Firestone R. B. et al.* *Table of Isotopes 8th Edition*. N. Y.: Wiley, 1996.
33. *Decay Data Evaluation Project* [Online] Available <http://www.bnm.fr/bnm-lnhb/DDEP.htm>, 2003, October 15, Bureau National de Metrologie, Laboratoire National Henri Becquerel, France.

Получено 25 апреля 2012 г.

Редактор *Е. В. Сабаева*

Подписано в печать 06.06.2012.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,0. Уч.-изд. л. 1,24. Тираж 260 экз. Заказ № 57663.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)