

Institute for Nuclear Research
of the Russian Academy of Sciences

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт ядерных исследований
Российской академии наук



И.Р. Барабанов, Г.Я. Новикова, Е.А. Янович

**Создание Nd-содержащего
жидкого органического сцинтиллятора,
очистка NdCl_3 и ЛАБа от Th, U**

ПРЕПРИНТ ИЯИ РАН
1427/2016
НОЯБРЬ 2016

препринт
preprint

МОСКВА 2016 MOSCOW

Institute for Nuclear Research
of the Russian Academy of Sciences

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт ядерных исследований
Российской академии наук



И.Р. Барабанов, Г.Я. Новикова, Е.А. Янович

**Создание Nd-содержащего
жидкого органического сцинтиллятора,
очистка NdCl_3 и ЛАБа от Th, U**

ПРЕПРИНТ ИЯИ РАН
1427/2016
НОЯБРЬ 2016

препринт
preprint

МОСКВА 2016 MOSCOW

Institute for Nuclear Research
of the Russian Academy of Sciences

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт ядерных исследований
Российской академии наук



И.Р. Барабанов, Г.Я. Новикова, Е.А. Янович

Создание Nd-содержащего
жидкого органического сцинтиллятора,
очистка NdCl_3 и ЛАБа от Th, U

ПРЕПРИНТ ИЯИ РАН

1427/2016

НОЯБРЬ 2016

МОСКВА

2016

Institute for Nuclear Research
of the Russian Academy of Sciences
60-th October Anniversary prospect 7a,
Moscow 117312, Russia

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт ядерных исследований Российской академии наук
проспект 60-летия Октября, 7а
Москва, 117312

И.Р. Барабанов, Г.Я. Новикова, Е.А. Янович

Создание Nd-содержащего жидкого
органического сцинтиллятора, очистка
NdCl₃ и ЛАБа от Th, U

Разработана методика получения стабильного Nd-содержащего жидкого органического сцинтиллятора при использовании триметилгексаноата неодима и линейного алкилбензола (ЛАБа) в качестве растворителя.

Показано, что неорганические соли неодима могут быть эффективно очищены от Th и U путем экстракции с 0,1М растворами ТОРО в псевдокумол-е (РС).

Показано, что ЛАБ может быть предварительно очищен от микропримесей Th и U с помощью экстракции с 0,1М водным раствором аминотетрафосфоновой кислоты (АМДФК) при соотношении объемов $V_{\text{ЛАБ}}:V_{\text{амдфк}}=50:1$.

ISBN 978-5-94274-315-4

© Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт ядерных исследований
Российской академии наук, 2016
Institute for Nuclear Research
of the Russian Academy of Sciences, 2016

И.Р. Барабанов, Г.Я. Новикова, Е.А. Янович
Создание Nd-содержащего жидкого органического
сцинтиллятора, очистка NdCl₃ и ЛАБа от Th, U

Препринт 1427/2016

Ноябрь 2016

Подписано в печать 11.11.2016

Ф-т 60x84/8. Уч.-изд.л. 1,0. Зак. 22406 Тираж 45 экз.

Бесплатно

Печать цифровая

Издательский отдел

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт ядерных исследований Российской академии наук

117312, Москва, проспект 60-летия Октября, 7а

Введение

Недавние результаты антинейтринных реакторных экспериментов: RENO [1], Daya Bay [2] и Double Chooz [3-7] подтвердили существование нейтринных осцилляций, показали, что угол смешивания состояний нейтрино (θ_{13}) не равен нулю, а именно, $\sin^2(2\theta_{13}) \sim 0,1$. Детектирование антинейтрино, основанное на обратном бета-распаде, стало возможным благодаря развитию и применению высокочувствительных Gd-содержащих жидких органических сцинтилляторов. Такие же сцинтилляторы в настоящее время собираются использовать и в промышленном масштабе для мониторинга работы ядерных реакторов нейтринным методом [8].

Несмотря на то, что результаты, полученные с помощью Gd-содержащих жидких органических сцинтилляторов, ни у кого не вызывают сомнений, стабильность работы таких детекторов всё ещё остается под вопросом. Так, в частности, совсем недавно [9] были опубликованы данные о том, что прозрачность Gd-содержащего сцинтиллятора, используемого в эксперименте RENO, за 4 года эксплуатации упала на 50%. Поэтому при разработке новых проектов, в которых предполагается использовать металл-содержащие сцинтилляторы, большое внимание должно уделяться проблеме стабильности, т.е. разработке такого состава сцинтиллятора, при котором его характеристики (химический состав, прозрачность, световыход) оставались бы неизменными в течение длительного периода времени.

Данная работа посвящена разработке и созданию Nd-содержащего органического сцинтиллятора и является продолжением работы [10].

Nd-содержащий органический сцинтиллятор предназначен для использования в эксперименте по поиску двойного безнейтринного бета-распада. Этот эксперимент очень важен для определения природы нейтрино (безнейтринный бета-распад возможен только в том случае, когда

соблюдается тождественность нейтрино и антинейтрино) и установления предела абсолютной массы нейтрино, что нельзя сделать в антинейтринных реакторных экспериментах. Вероятность двойного безнейтринного бета-распада крайне мала, поэтому для проведения эксперимента по его поиску важно иметь детектор с большой массой подходящего изотопа, 100% эффективностью регистрации искомого события, соблюдением стабильной работы в течение длительного периода времени и, кроме того, очень низким собственным радиоактивным фоном.

Для этих целей хорошо подходит Nd-содержащий жидкий органический сцинтиллятор, в котором используется неодим, обогащенный по изотопу ^{150}Nd . Изотоп ^{150}Nd является очень хорошим кандидатом для наблюдения двойного безнейтринного бета-распада, так как энергия выделяемых при распаде 2-ух электронов составляет 3,367 MeV. В этом случае основным источником фона будет являться только ^{232}Th (вернее короткоживущий изотоп ^{208}Tl , входящий в цепочку распада тория, и энергия распада которого составляет $\sim 4,99$ MeV), а также ^{238}U , в цепочку распада которого входит изотоп ^{214}Bi с энергией распада 3,14 MeV. (Энергия распада ^{214}Bi меньше энергии двойного безнейтринного распада для ^{150}Nd , однако, из-за конечного энергетического разрешения часть распадов может создавать фон в области его регистрации).

Поэтому данная работа посвящена не только развитию и созданию нового неодим-содержащего сцинтиллятора, но в ней также рассматриваются вопросы понижения радиоактивного фона сцинтиллятора и приводятся результаты очистки от тория и урана исходных реактивов (NdCl_3) и базового органического растворителя ЛАБа.

Экспериментальная часть

В работе использованы: оксиды неодима разной чистоты (Nd_2O_3 (99.9%), и Nd_2O_3 (99,99%)), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч. ТУ 6-09-4676-83, Хим.Мед.), концентрированная соляная кислота (ос.ч., Сигма Тек); 3,5,5-триметилгексановая кислота (Н-ТМНА, 97%, "Alfa Aesar"), водный раствор аммиака (25%, ос.ч.), ацетон (ос.ч), Al_2O_3 (ООО «РУСХИМ»), линейный алкилбензол (ЛАБ, ООО «Киреф»), 1,2,4-триметилбензол (псевдокумол, РС, Acros), аминотимлендифосфоновая кислота (АМДФК), триоктилфосфиноксид (ТОРО, 98%, Aldrich).

ЛАБ и РС очищали хроматографически, пропуская через слой Al_2O_3 при соотношении объемов $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}:V_{\text{ЛАБ}}=1:6$, $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}:V_{\text{РС}}=1:10$.

Для синтеза триметилгексаноата неодима $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$ применяли методику, разработанную нами ранее для создания Gd-содержащих сцинтилляторов [11]. Как было найдено, оптимальными условиями синтеза являются такие, при которых мольное соотношение между ионами Nd^{3+} и молекулами Н-ТМНА было равно 1:4, а мольное соотношение между ионами Nd^{3+} и аммиаком ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) составляло 1:3.

Исходным соединением в данном случае служила соль $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч. ТУ 6-09-4676-83, Хим.Мед.)

На синтез отбирали: 1) 40 мл 0,795 М раствора $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$,

2) 22 мл Н-ТМНА, 97%, “Alfa Aesar” ($C=5,75$ моль/л)

3) 40 мл водного раствора аммиака ($C=2,4$ моль/л). Концентрацию аммиака определяли по титрованию с 0,1М HCl с индикатором бромтимоловым синим. К раствору аммиака перед началом реакции добавили ещё 100 мл деионизированной воды.

Вначале проводили реакцию Н-ТМНА с аммиаком путем встряхивания отобранных количеств в банке с закрытой крышкой, при этом наблюдался разогрев и сильное вспенивание.

После остывания полученный раствор переливали в реакционный полипропиленовый стакан и проводили реакцию с $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ при перемешивании со скоростью 700об/мин.

Раствор $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ прикапывали с помощью бюретки в течение 15 мин, после добавления $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ополаскивали бюретку небольшим количеством деионизированной воды и мешали ещё 15 мин.

Полученный осадок слабо-фиолетового цвета отфильтровывали на воронке Бюхнера при вакуумировании с использованием мембранного насоса KNF 816. ЗКТ.45.18.

Значение рН после реакции в фильтрате составило рН=6,24.

Концентрация Nd после реакции в фильтрате составила $C=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Объем фильтрата 203 мл.

Таким образом, выход продукта после реакции составил 99,97%.

Отфильтрованный осадок дважды промывали деионизированной водой (объемом 250 мл) для удаления NH_4Cl .

Концентрация Nd в первых промывных водах составила $C = 3,45 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ($V_{\text{H}_2\text{O}} = 278 \text{ мл}$).

После второй промывки водой концентрация Nd составила $C = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($V_{\text{H}_2\text{O}} = 247 \text{ мл}$).

Для удаления воды осадок промывали последовательно этиловым спиртом-ректификатом и ацетоном (ос.ч.).

После промывки спиртом концентрация Nd в спирте составила $C = 0,0015$ моль/л ($V = 83,5 \text{ мл}$).

После промывки ацетоном концентрация Nd в ацетоне составила $C = 6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($V = 61,5 \text{ мл}$).

Таким образом, общие потери Nd после всех промывок составили $m_{\text{Nd}} = 0,0474 \text{ г}$, что составляет 1,03% от первоначального количества неодима.

Таким образом, общий выход **Nd(TMHA)₃** после реакции и всех промывок составил около 99%.

Растворение **Nd(TMHA)₃** в ЛАБе осуществляли практически сразу после промывки ацетоном и фильтрации осадка под вакуумом, без дополнительной осушки.

Концентрацию неодима определяли комплексонометрическим титрованием ЭДТА с использованием индикатора ксиленолового оранжевого и ацетатного буфера (pH=5.8).

Водный раствор NdCl₃ получали растворением Nd₂O₃ в концентрированной соляной кислоте, растворение вели при перемешивании на магнитной мешалке и первоначальном нагреве. Порошок Nd₂O₃ небольшими порциями добавляли к горячей соляной кислоте в кварцевой колбе.

Экстракцию Th и U из NdCl₃ осуществляли в стеклянной делительной воронке ($V = 50 \text{ мл}$) при перемешивании фаз вручную. В качестве экстрагента использовался 0,1 М раствор ТОРО в РС. Для экстракции отбирали 10 мл 1М раствора NdCl₃, добавляли 10мл 12М раствора LiCl и 20 мл 0,1М раствора ТОРО в РС.

Значение pH в исходных растворах NdCl₃ и водной фазе после экстракции определяли с помощью pH-метра HI 2211 pH/ORP Meter.

Экстракцию Th и U из ЛАБа осуществляли с использованием стеклянной воронки объемом 2 л. В качестве экстрагента использовали

0,1М раствор аминотетраацетатной кислоты (АМДФК). На экстракцию отбирали 2л ЛАБа и 40мл АМДФК. Экстракцию осуществляли вручную в течение 6 мин.

Концентрацию тория и урана в водных растворах до экстракции и после экстракции определяли с помощью ICP MS на приборе Perkin Elmer NaхIon 300D в РХТУ им. Менделеева.

UV/VIS-спектры образцов получены на спектрофотометре UV/VIS Perkin Elmer Lambda 35 в диапазоне 200–700 нм с использованием кварцевых кювет длиной 10 см.

Результаты и обсуждение

1. Создание Nd-содержащего сцинтиллятора на основе Nd(ТМНА)₃, оптические характеристики растворов Nd(ТМНА)₃ в ЛАБе

Поскольку Gd и Nd принадлежат к одной группе лантаноидов, для создания Nd-содержащего сцинтиллятора была применена методика, разработанная нами ранее [11] для создания Gd-содержащих сцинтилляторов. Как было найдено, оптимальными условиями синтеза Nd(ТМНА)₃ являются такие, при которых мольное соотношение между ионами Nd³⁺ и молекулами Н-ТМНА равно 1:4, а мольное соотношение между ионами Nd³⁺ и аммиаком (NH₃·H₂O) составляет 1:3.

Рассчитанный избыток Н-ТМНА необходим для поддержания нейтральных значений рН, что обеспечивает эффективный выход Nd(ТМНА)₃.

Кроме того, рассчитанный избыток Н-ТМНА в 1 моль по отношению к стехиометрическому, должен создавать аддукт Nd(ТМНА)₃·Н-ТМНА и тем самым препятствовать карбоксилатной полимеризации, которая может иметь место в растворах Nd-содержащих сцинтилляторов.

Для получения стабильного Nd-содержащего сцинтиллятора синтезированный и промытый Nd(ТМНА)₃ должен сразу растворяться в органическом растворителе без предварительной осушки. В качестве растворителя хорошо подходит ЛАБ, который был исследован ранее при получении Gd-содержащих сцинтилляторов [11,12].

Несмотря на близость химических свойств Gd и Nd, существенные различия наблюдаются в оптических спектрах их соединений.

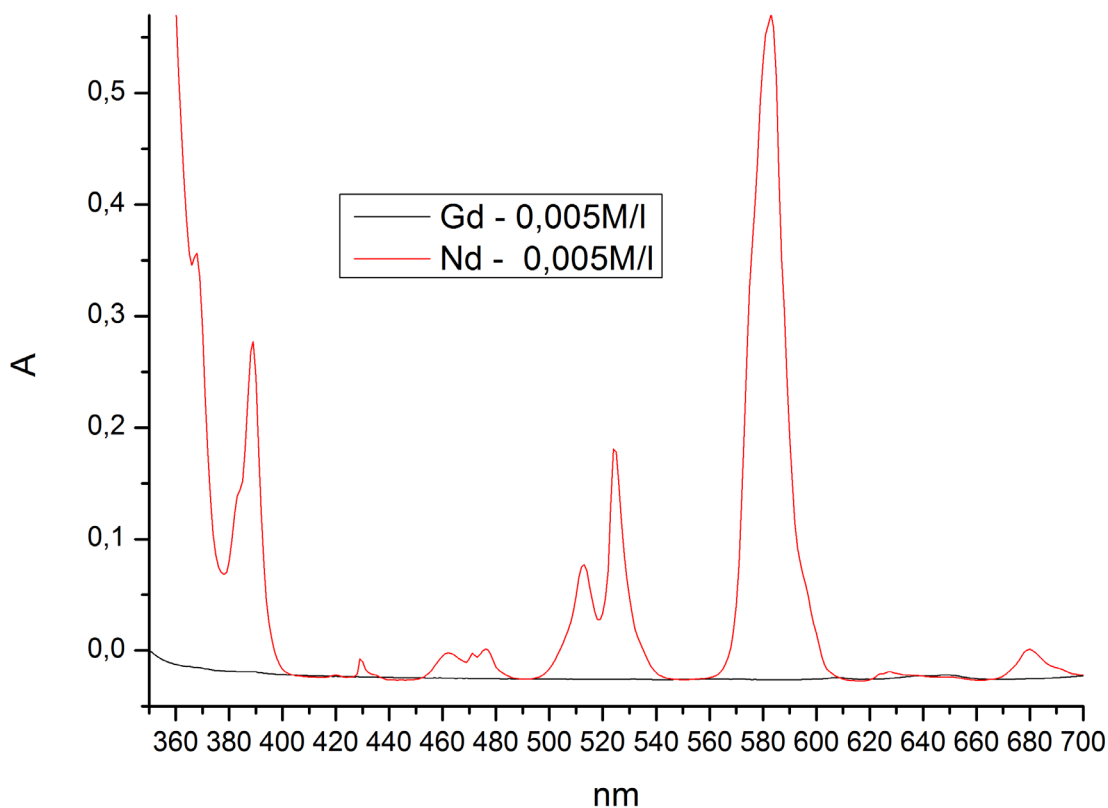


Рис.1. Спектры поглощения 0,005М раствора Gd(TMHA)₃ в ЛАБе и 005М раствора Nd(TMHA)₃ в ЛАБе

На рис. 1 показаны спектры 0,005М раствора Gd(TMHA)₃ и 0,005М раствора Nd(TMHA)₃ в ЛАБе, из которых видно, что в отличие от гадолиния у неодима много полос поглощения в видимой области.

Одной из важных характеристик сцинтиллятора, которую можно использовать для оценки его стабильности, является длина ослабления света в е-раз (L) при определенной длине волны в области максимальной чувствительности ФЭУ (420–440 нм).

В случае Gd-содержащего сцинтиллятора мы определяли L при 420 и 430 нм [12]. В случае Nd-содержащих сцинтилляторов, как видно из рис. 1, эти длины волн попадают в зону полос поглощения неодима.

Наличие этих полос поглощения создает определенные трудности в оценке прозрачности (длины ослабления света в е раз (L)) Nd-содержащего сцинтиллятора в наиболее чувствительной области ФЭУ.

Поэтому, чтобы сравнивать оптические характеристики Nd-содержащего и Gd-содержащего сцинтилляторов, на наш взгляд, можно было бы

использовать значение длины ослабления света L в области 440-445 нм (небольшое плато между пиками неодима (см. рис2)). Значение L рассчитывается по формуле:

$$L_{440} = d / 0,23(A_{440} - A_{\min}), \text{ где}$$

d — длина кварцевой кюветы (обычно используется $d=10$ см),

A_{440} — значение поглощения света при 440 нм.

A_{\min} — минимальное значение поглощения, которое наблюдается в области 500-700 нм.

Но, как показывают расчеты (см. таблицу 1), при 440 нм длина ослабления света растворов $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$ в ЛАБе больше 20 м вплоть до концентрации неодима 3,17 г/л, а это говорит о том, что значения поглощения света в этой области близки к чистому растворителю и находятся на пределе чувствительности прибора ($A=0,002$), поэтому использовать такие значения для оценки прозрачности можно только в том случае, когда $C_{\text{Nd}} > 5$ г/л.

Для оценки прозрачности Nd-содержащего сцинтиллятора лучше использовать другую методику: например, такую, которая применялась в последний раз в РЕНО [9] или ту, которая была разработана в работе [10]. Но последняя методика требует длинной кюветы (порядка 1 м), большого объема раствора и потому сложна для лабораторных исследований.

Поскольку в случае Nd-содержащего сцинтиллятора важно иметь более высокую концентрацию металла по сравнению с гадолинием, необходимо также исследовать влияние концентрации неодима на свойства сцинтиллятора. На рисунке 2 показаны спектры поглощения растворов $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$ в ЛАБе при концентрациях неодима от 0,7 до 5,5 г/л, а на рисунке 3 показана зависимость поглощения при 513 нм (один из средних максимумов поглощения Nd) от концентрации неодима в ЛАБе. Как видно из рисунка 3, зависимость поглощения от исследуемых значений концентраций ($C=0,7-5,5$ г/л) представляет собой практически прямую линию, т.е. соблюдается закон Ламберта-Бера.

Таблица 1 Длина ослабления света (L_{440}) при 440 нм

C г/л	A_{\min}	A_{440}	L_{440} м
0	-0,0283	-0,0272	40
0,07	-0,0282	-0,0271	40
0,72	-0,0272	-0,0262	43
1,80	-0,0259	-0,0249	43
3,17	-0,0241	-0,0225	27
5,55	-0,0184	-0,0161	19

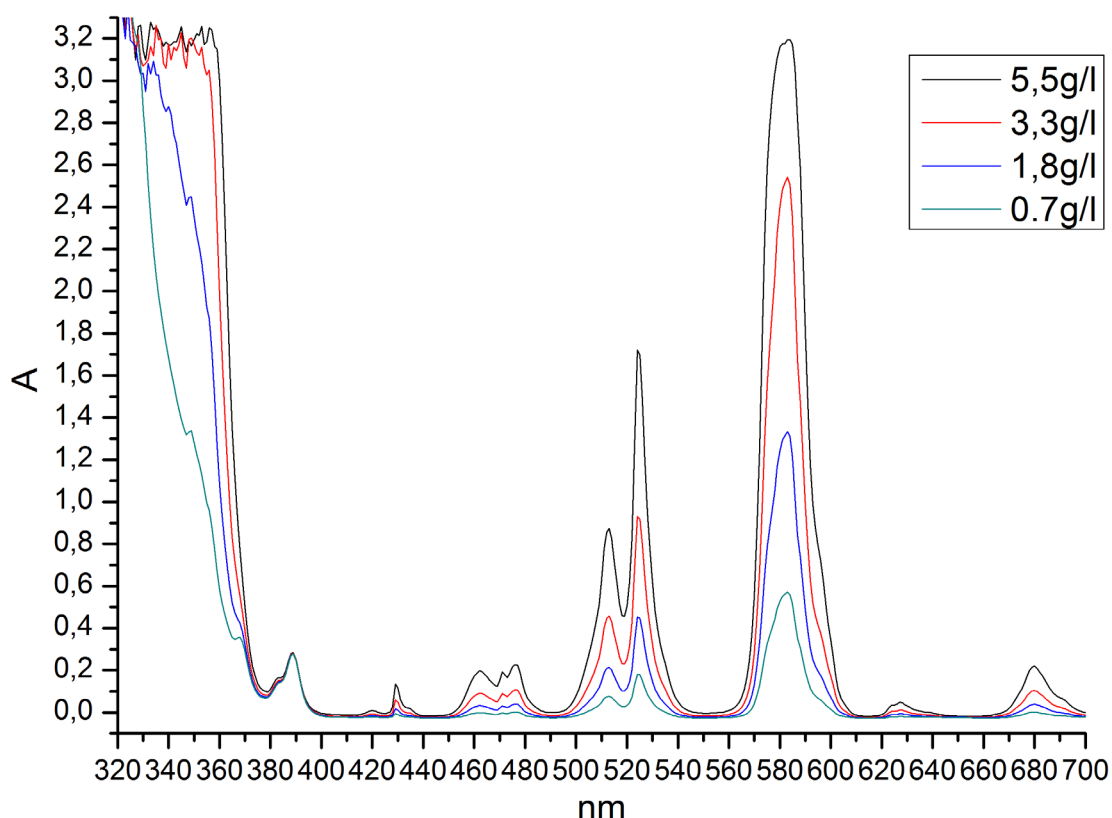


Рис. 2. Спектры поглощения Nd(TMNA)3 в ЛАБе с концентрациями по Nd от 0,7г/л до 5,5г/л

На наш взгляд, закон Ламберта-Бера можно использовать в качестве одного из критериев стабильности Nd-содержащих сцинтилляторов, для чего необходимо оставить на длительное хранение образцы с разной концентрацией неодима, предварительно доказав, что закон Бера для исследуемых концентраций соблюдается, а потом измерить поглощение этих образцов вновь. Если в растворах будут проходить процессы укрупнения частиц, то в образцах с большей концентрацией такие процессы будут проходить быстрее и общее количество частиц уменьшится, закон Ламберта-Бера будет нарушаться. (Это предположение сейчас находится в стадии ожидания проверки из-за неисправности спектрофотометра).

2. Оценка стабильности металл-содержащих сцинтилляторов, действующих в настоящее время

В связи с тем, что проблема стабильности металл-содержащих сцинтилляторов остается, на наш взгляд, одной из самых важных, перед

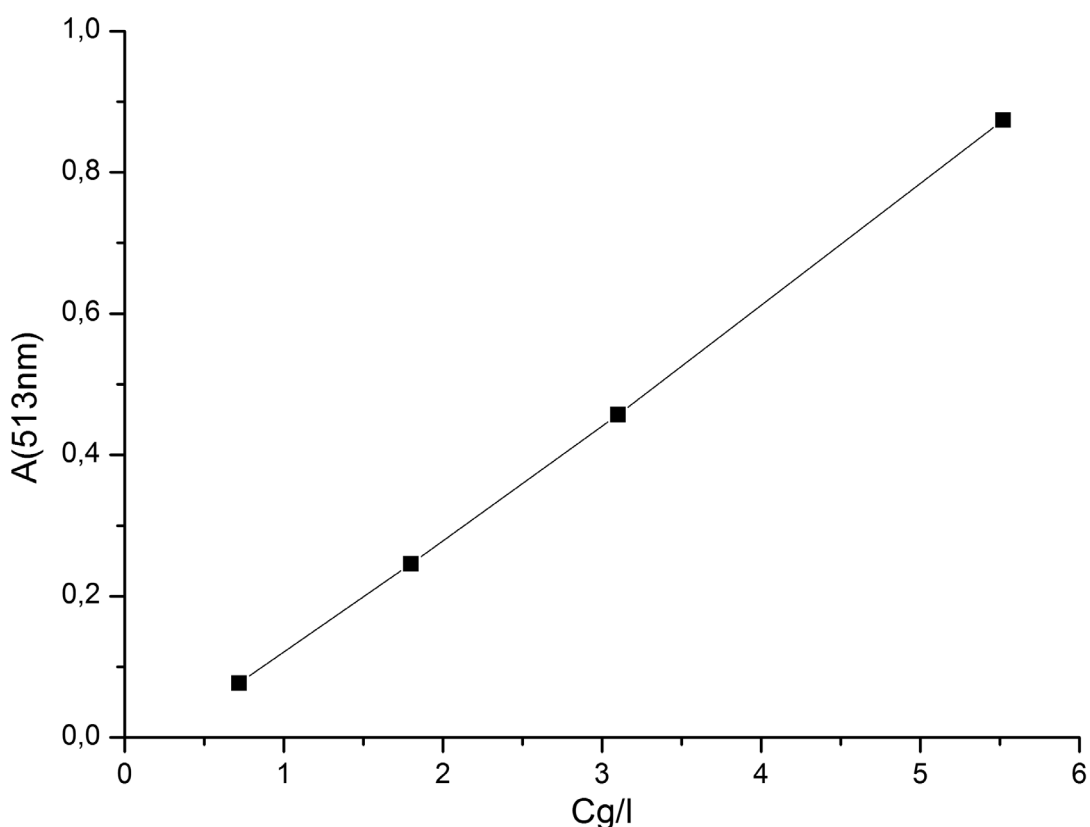


Рис. 3. Зависимость поглощения от концентрации Nd при 513 нм

окончательным выбором состава нового Nd-содержащего сцинтиллятора представляется целесообразным сделать небольшой обзор действующих в настоящее время подобных Gd-содержащих сцинтилляторов и постараться выявить причины их деградации.

На наш взгляд, одной из основных причин ухудшения прозрачности в эксперименте РЕНО [9] являются процессы укрупнения комплексов галолина за счет гидролиза и полимеризации, которые приводят к рассеянию и большему поглощению света внутри самого сцинтиллятора.

В РЕНО [1,9] Gd-содержащий сцинтиллятор получали методом экстракции, при этом, благодаря высоким координационным числам гадолиния, образовывались комплексы $\text{Gd}(\text{TMHA})_3$, содержащие в своей координационной сфере молекулы воды, эти гидратированные комплексы затем экстрагировались в ЛАБ. Постепенно мог происходить внутренний гидролиз с образованием гидроксокомплексов, которые могли затем взаимодействовать между собой с образованием гидроксополимеров.

Подтверждение возможности такого процесса представлено в нашей предыдущей работе [11], в которой исследовалась стабильность концентратов $Gd(TMHA)_3$, полученных разными методами. В случае концентрата ($C_{Gd}=10,7$ г/л), полученного методом экстракции, через 2,5 месяца наблюдалось выпадение кристаллов. Проведенный рентгеноструктурный анализ этих кристаллов показал, что состав таких кристаллов отвечает формуле $[Gd_2An_6(H_2O)] \cdot 0,75HAn$, где An-остаток триметилгексановой кислоты ($C_9H_{17}O_2$).

В РЕНО концентрация гадолиния в 10 раз меньше, чем была у нас, и поэтому такой процесс полимеризации, очевидно, идет значительно медленней без видимого выпадения кристаллов.

Кроме того, наличие полимерных молекул гадолиния было обнаружено нами в растворах Gd-содержащих сцинтилляторов (спустя год после их приготовления) с использованием метода MALDI TOF MS [12]. Было найдено, что в растворах содержатся олигомеры Gd_nAn_{3n} , где $n=2-5$, An-остаток 2-метилвалериановой кислоты. При использовании разнолигандных комплексов карбоксилатов (где в качестве дополнительного лиганда использовался ТОРО) таких полимерных соединений не найдено. (Очевидно, ТОРО заполняет координационную сферу гадолиния и препятствует полимеризации).

Кроме того, в более ранней своей работе [13] мы высказывали предположение о возможности образования координационных связей между ионом Gd и молекулой РРО, которая имеет в своем составе электронодонорные атомы кислорода и азота и через них может образовывать координационные связи с гадолинием. Молекула РРО может входить внутрь олигомеров и, таким образом, терять свою способность к переизлучению света. Чтобы выяснить это предположение, можно пойти двумя путями: 1) доказать существование координационных связей между оксазолом и Gd, например, методом ЯМР и ИК-спектроскопии, 2) сравнить стабильности трех одинаковых Gd-содержащих сцинтилляторов, в двух из которых сцинтилляционная добавка содержит оксазол (РРО и ВРО), а в третьем не содержит (например, использовать р-терфенил), этот способ более простой, но требующий большего времени.

Кроме того, потеря прозрачности может быть связана с процессами окисления базового растворителя. Наши исследования показали, что от-

еественный товарный ЛАБ имеет очень хорошую прозрачность и сохраняет ее в течение > 3 лет. Для увеличения прозрачности растворителя можно использовать хроматографическую очистку на оксиде алюминия. Наши исследования показали, что для ЛАБа такая очистка должна осуществляться при соотношении объемов $V_{\text{ЛАБ}}/V_{\text{AL}_2\text{O}_3}$ равном 6, но не более, в этом случае длина ослабления света даже при 420 нм становится больше 20 м.

Окислительные процессы также можно уменьшить, используя те или иные антиоксиданты. В работе [14] нашли, что применение в качестве антиоксиданта 2,6-ди-терт-бутил-4-метилфенола уменьшает деградацию Gd-содержащего сцинтиллятора, в котором использовался коммерчески доступный Gd-сцинтиллятор (BC-521), а основным растворителем был РС.

Таким образом, проблема стабильности Gd-содержащих сцинтилляторов до конца остается не выясненной и требует дальнейших исследований.

На наш взгляд, самым стабильным из действующих в настоящее время Gd-содержащих сцинтилляторов является тот, который задействован в эксперименте Double Chooz. В нем в качестве соединения гадолиния используется дипивалоилметанат гадолиния, один из самых разветвленных и летучих β -дикетонатов гадолиния, что позволяет очищать его после синтеза с помощью сублимации. А, кроме того, в качестве дополнительного растворителя (о котором физики в статьях часто даже забывают упомянуть), используется полярный растворитель тетрагидрофуран (ТГФ) (0,5% от общего объема), а, как известно [15,16], ТГФ способен образовывать донорно-акцепторные связи со многими комплексообразователями, в том числе и с гадолинием, насыщая его координационную сферу и тем самым препятствуя β -дикетонатной полимеризации. Одновременно ТГФ повышает гидрофобность комплекса и тем самым — его растворимость в неполярных растворителях. Сразу после синтеза и очистки сублимацией дипивалоилметанат гадолиния растворяют в ТГФ, т.е. фактически получают и затем используют не чистый β -дикетонат, о котором всегда пишут, а аддукт β -дикетоната с ТГФ ((Gd(BDK)₃·ТГФ).

Также, на наш взгляд, в эксперименте Double Chooz сделан хороший выбор основного растворителя. В качестве растворителя в Gd-

Таблица 2. Удаление Th, U из NdCl₃
(с чистотой по Nd₂O₃(99,9%))

	До экстракции С г/ΓNd	После экстракции С г/ΓNd
Th	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
U	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$< 9 \cdot 10^{-12}$

Таблица 3. Удаление Th, U из NdCl₃
(с чистотой по Nd₂O₃(99,99%))

	До экстракции С г/ΓNd	После экстракции С г/ΓNd
Th	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
U	$< 9 \cdot 10^{-12}$	$< 9 \cdot 10^{-12}$

содержащем сцинтилляторе используют смесь, где ароматическая часть (фенил-ксилил этан, РХЕ), которая может подвергаться окислению, составляет только 20%, а 80% приходится на додекан, который будучи насыщенным алканом, практически не подвержен окислительным процессам и, к тому же, обладает очень высокой прозрачностью.

Единственным недостатком Gd-содержащего сцинтиллятора в Double Chooz, на наш взгляд, является его высокая стоимость (из-за дорогой цены используемых реактивов: дипивалоилметана, РХЕ, додекана).

Поэтому при разработке проектов, в которых используются большие объемы сцинтилляторов, предпочитают использовать более дешевые и доступные растворители, и более простые в получении карбоксилаты металлов, но при этом идут на риск потери стабильности сцинтиллятора за более короткий срок. Лучшей карбоновой кислотой для этих целей, на наш взгляд, является 3,5,5-триметилгексановая, которая, также как дипивалоилметан, является достаточно разветвленной (т.е. создает стерические затруднения при карбоксилатной полимеризации) и практически не растворимой в воде.

Для стабилизации карбоксилатов (также впрочем, как и β-дикетонатов,) важно убрать воду из координационной сферы гадолиния и заполнить эту сферу дополнительными лигандами. Одним из таких лигандов может служить свободная (взятая в избытке карбоновая кислота), но лучше на наш взгляд, было бы использовать ТОРО [13] (хотя получение разнолигандных комплексов гадолиния с ТОРО сделает проект значительно более дорогим).

Также важен способ введения карбоксилатов в органический растворитель. Наихудшим, на наш взгляд, хотя и самым простым, является способ экстракции (используемый в РЕНО), при котором карбоксилат

гадолиния экстрагируется в органику из водной фазы, и, очевидно, находится в гидратированной форме.

Наилучшим на данное время, как нам кажется, является способ, исследованный нами ранее [11] и использованный в данной работе при создании Nd-содержащего сцинтиллятора, который включает в себя следующие стадии: 1) синтез соли $Gd(TMHA)_3$ при мольном соотношении реактивов $n_{Gd}:n_{H-TMHA}=1:4$, $n_{Gd}:n_{NH_3}=1:3$, 2) последовательную промывку соли деионизированной водой, этанолом-ректификатом и ацетоном (ос.ч), 3) растворение соли в ЛАБе. По такой методике можно легко получить концентраты с высокой концентрацией металла, которые устойчивы при хранении.

Концентрат $Gd(TMHA)_3$ ($C_{Gd}=23г/л$), полученный по разработанной нами методике, в настоящее время стоит без изменения вот уже более 2,5 лет.

Удаление тория и урана из водных растворов хлорида неодима с помощью экстракции с 0,1М раствором ТОРО в РС

Для создания Nd-содержащего сцинтиллятора, предназначенного для регистрации очень редких событий, необходимо предварительно очистить все его компоненты от тория и урана. Торий и уран могут содержаться как в исходных реактивах, используемых для синтеза триметилгексаноата неодима (главным образом, в хлориде неодима), так и в базовом растворителе, выбранном для создания сцинтиллятора.

Ранее [17] было показано, что торий и уран хорошо извлекаются из солянокислых концентрированных растворов хлорида неодима растворами 0.1М ТОРО в толуоле. Для исследования экстракции в раствор добавляли определенные количества тория и урана.

В данной работе экстракцию проводили из менее кислых растворов без добавления носителей. Для увеличения эффективности экстракции в раствор добавляли высаливатель хлорид лития. В качестве экстрагента использовался 0,1М раствор триоктилфосфиноксида (ТОРО) в псевдокумоле (РС).

В таблице 2 представлены результаты экстракции из раствора $NdCl_3$, приготовленного из оксида неодима с чистотой 99,9% ($C_{исх.}=1$ моль/л, $pH=2,25$). После добавления равного объема высаливателя концентра-

ция неодима составила 0,5 моль/л, а после экстракции 0,1М раствором ТОРО в РС концентрация неодима оказалась равной $C_{Nd}=0,475\text{м/л}$. Т.е 5% неодима при этих условиях извлекается в органику совместно с Th и U. Значение рН после экстракции составило рН=1,65. Уменьшение рН связано, очевидно, с выделением свободной кислоты при образовании разнолигандных комплексов неодима с ТОРО ($NdCl_2 \cdot \text{ТОРО}$ или $NdCl \cdot (\text{ТОРО})_2$)

Из результатов таблицы 2 видно, что в случае с хлоридом неодима (с чистотой 99,9%) после экстракции с 0,1М раствором ТОРО в РС концентрация тория в неодиме уменьшается за одну экстракцию в 53,8 раз, а урана более чем в 20000 раз.

В таблице 3 представлены результаты экстракции из раствора $NdCl_3$, приготовленного из оксида неодима с чистотой 99,99% . Экстракция осуществлялась при тех же условиях как в предыдущем случае за исключением того, что значение рН исходного раствора было немного выше рН=2,5. После экстракции 0,1М раствором ТОРО в РС концентрация неодима оказалась равной $C_{Nd}=0,465\text{м/л}$. Т.е в этом случае уже 7% неодима извлекается в органику совместно с Th и U. Значение рН после экстракции было равно рН=1,60.

Из результатов таблицы 2 видно, что в случае $NdCl_3$ (99,99%) после экстракции с 0,1М ТОРО концентрация тория уменьшается в 5 раз, а концентрация урана изначально была ниже предела обнаружения $<9 \cdot 10^{-12}$ и такой же низкой осталась после экстракции с ТОРО.

Таким образом, сравнивая результаты экстракции с двумя разными растворами $NdCl_3$, можно заметить, что критичным условием для извлечения тория и урана является значение рН исходного раствора $NdCl_3$. С учетом результатов, полученных нами ранее [17], можно сказать, что эффективность экстракции тория и урана составляет >98%, если начальные значения рН исходных растворов находятся в пределах значений от 1 до 2,25.

Следует также заметить, что в растворе $NdCl_3$, полученном из оксида неодима с чистотой 99,99%, содержание урана изначально ниже предела обнаружения, но содержание тория всего в 1,6 раз меньше по сравнению с раствором $NdCl_3$, полученном из оксида неодима с чистотой 99,9%. Но, так как, уран легко удаляется из раствора $NdCl_3$ (99,9%)

экстракцией с ТОРО (см. табл.2) и после очистки достигает таких же значений, как в растворе с более чистым неодимом (а исходное содержание тория не намного больше и также хорошо удаляется), то, на наш взгляд, для создания Nd-содержащего сцинтиллятора большого объема можно использовать в качестве исходного соединения более дешевый оксид неодима с чистотой 99,9%.

4. Очистка ЛАБа от Th и U с помощью экстракции 0,1М раствором АМДФК

Ранее [18,19] нами была показана принципиальная возможность удаления Th и U из ЛАБа путем экстракции с деионизированной водой при соотношении объемов $V_{\text{лаб}} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 1:5$ [18], а также путем экстракции с 0,02М водными растворами аминотриэтилфосфоновой кислоты (АМДФК) при соотношении объемов $V_{\text{лаб}} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 10:1$ [19]. Для разработки методики торий и уран предварительно вносились в ЛАБ в виде комплексов с ТОРО, а концентрация Th и U определялась в ЛАБе до и после экстракции сцинтилляционным методом.

Поскольку, в действительности неизвестно, в какой форме могут находиться Th и U в ЛАБе, в данной работе мы не использовали носители, а анализ Th и U осуществляли в 0,1 М водном растворе АМДФК до экстракции и после экстракции с помощью ICP MS. Для увеличения концентрации Th и U в водной фазе после экстракции, соотношение объемов фаз было взято $V_{\text{ЛАБ}}:V_{\text{амдфк}}=50:1$.

В таблице 4 представлены результаты анализа Th и U в водной фазе после 1-ой и 2-ой экстракции, для сравнения приведены также результаты анализа чистого 0,1 М раствора АМДФК, используемого для экстракции. Анализ осуществлялся методом ICP MS.

Таблица 4. Экстракция U и Th из ЛАБа с помощью 0,1М АМДФК
($V_{\text{АМДФК}}:V_{\text{ЛАБ}} = 1:50$)

	0,1М р-р АМДФК			После 1-ой экстр.			После 2-ой экстр		
	С	Станд. откл.	Отн. ст. откл.	С	Станд. откл.	Отн. ст. откл.	С	Станд. откл.	Отн. ст. откл.
	нг/мл	нг/мл	%	нг/мл	нг/мл	%	нг/мл	нг/мл	%
Th	< 0,0006			29,82	0,12	0,4	0,93	0,02	2,5
U	< 0,0006			0,140	0,001	0,9	0,120	0,004	2,9

Из результатов, приведенных в таблице 4, видно, что торий очень хорошо извлекается из ЛАБа с помощью экстракции с 0,1 М раствором АМДФК, видна четкая тенденция к уменьшению его концентрации при последующей экстракции (после 2-ой экстракции в водной фазе тория в 32 раза меньше, чем после 1-ой экстракции).

С учетом того, что при переходе в водную фазу осуществлялось концентрирование в 50 раз и, принимая, что за две экстракции торий практически полностью перешел из ЛАБа в водную фазу, можно оценить концентрацию тория в ЛАБе

$$C_{Th} = (29,82 + 0,93) / 50 = 0,615 \text{ нг/мл} = 6,15 \cdot 10^{-10} \text{ г/мл}$$

Уран с помощью 0,1 М раствора АМДФК извлекается хуже, чем торий, после второй экстракции в водной фазе концентрация урана становится меньше всего в 1, 17 раза, поэтому, с учетом двух извлечений урана, мы можем только сказать, что существующая концентрация U в ЛАБе не меньше, чем $C_U = (0,140 + 1,120) / 50 = 0,0052 \text{ нг/мл} = 5,2 \cdot 10^{-12} \text{ г/мл}$.

Заключение

Показано, что для создания стабильного Nd-содержащего сцинтиллятора на основе ЛАБа подходит методика, разработанная нами ранее для создания Gd-содержащих сцинтилляторов [11].

Как было найдено, оптимальными условиями синтеза $Nd(TMHA)_3$ являются такие, при которых молярное соотношение между ионами Nd^{3+} и молекулами Н-ТМНА равно 1:4, а молярное соотношение между ионами Nd^{3+} и аммиаком ($NH_3 \cdot H_2O$) составляет 1:3. Рассчитанный избыток Н-ТМНА необходим для создания нейтральных значений pH, а также для насыщения координационной сферы $Nd(TMHA)_3$. При использовании в качестве исходного соединения 0,795 М водного раствора $Nd(NO_3)_3$ выход продукта $Nd(TMHA)_3$ после реакции и всех промывок (деионизированной водой, спиртом и ацетоном) составляет около 99%.

Показано, что неорганические соли неодима, служащие исходными соединениями для получения $Nd(TMHA)_3$ могут быть эффективно очищены от Th и U путем экстракции с 0,1М растворами ТОРО в РС.

Показано, что ЛАБ, как основа Nd-содержащего сцинтиллятора, может быть предварительно очищен от микропримесей Th и U с помо-

щью экстракции с 0,1М водным раствором АМДФК при соотношении объемов $V_{\text{ЛАБ}}:V_{\text{амдфк}}=50:1$.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №16-12-10322.

Авторы выражают благодарность Н.И. Бакулиной за помощь в экспериментальной работе, а также за внимательное прочтение рукописи статьи и многочисленные ценные замечания.

Литература

1. RENO collaboration, J.K. Ahn et al., Observation of reactor electron antineutrino disappearance in the RENO experiment, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 191802 [arXiv:1204.0626] [INSPIRE].
2. Daya Bay collaboration, F.P. An et al., Spectral measurement of electron antineutrino oscillation amplitude and frequency at Daya Bay, Phys. Rev. Lett. 112 (2014) 061801 [arXiv:1310.6732] [INSPIRE].
3. Double CHOOZ collaboration, Y. Abe et al., Improved measurements of the neutrino mixing angle θ_{13} with the Double CHOOZ detector, arXiv:1406.7763 [INSPIRE].
4. Double CHOOZ collaboration, Y. Abe et al., First measurement of θ_{13} from delayed neutron capture on hydrogen in the Double CHOOZ experiment, Phys. Lett. B 723 (2013) 66 [arXiv:1301.2948] [INSPIRE].
5. Double CHOOZ collaboration, Y. Abe et al., Background-independent measurement of θ_{13} in Double CHOOZ, Phys. Lett. B 735 (2014) 51 [arXiv:1401.5981] [INSPIRE].
6. Double CHOOZ collaboration, Y. Abe et al., Reactor electron antineutrino disappearance in the Double CHOOZ experiment, Phys. Rev. D 86 (2012) 052008 [arXiv:1207.6632] [INSPIRE].
7. C. Aberle et al., Large scale Gd-beta-diketonate based organic liquid scintillator production for antineutrino detection, 2012 JINST 7 P06008 [arXiv:1112.5941] [INSPIRE].
8. Громов М.Б., Лукьянченко Г.А., Марков Д.С., Новикова Г.Я., Обиняков Б.А., Оралбаев А.Ю., Скорохватов М.Д., Сухотин С.В., Чепурнов А.С., Этенко А.В. Промышленный детектор iDREAM для мониторинга работы атомных реакторов нейтринным методом // Вестник Московского университета, Серия 3, N3. 2015.
9. Kim H.S. et al., In-Situ Measurement of Relative Attenuation Length of Gadolinium-Loaded Liquid Scintillator Using Source Data at RENO Experiment// arXiv: 1609.09483 V1 [physics.ins-det] 29 Sep 2016.
10. Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Cattadori C., Danilov N.A., Vacri A.Di, Ianni A., Nisi S., Novikova G.Ya., Ortica F., Romani A., Salvo C., Smirnov O.Yu. and Yanovich E.A. A Nd-loaded Liquid Organic Scintillator for the Experiment Aimed at Measuring Double β Decay// Instruments and Experimental Techniques, 2012, Vol.55, No.5, pp. 545–550.
11. Новикова Г.Я., Бакулина Н.И., Вологжанина А.В., Локшин Б.В., Моргалюк В.П., Комплексы гадолиния на основе 3,5,5-триметилгексаноата Gd(III) для создания стабильных Gd-содержащих жидких органических сцинтилляторов // ЖНХ 2016, T. 61N2, с.270–276.

12. Новикова Г.Я., Бакулина Н.И., Моргалюк В.П., Координационно-насыщенные соединения гадолиния для создания жидких органических сцинтилляторов // ЖНХ, 2014. Т. 59, N3. С. 389–396.
13. Новикова Г.Я., Барабанов И.Р., Белоус Л.И., Данилов Н.А., Иванов А.А., Зиганшин Р.Х., Янович Е.А., Разнолигандные комплексы гадолиния для создания жидких органических сцинтилляторов (GdLS). Использование MALDI TOF-MS для анализа GdLS// ЖНХ. 2009. Т.54, N7. С.1143–1150.
14. Katsumata M, Miyata H, Tamura N., Kawasaki T., Stability of Gd-loaded scintillator for reactor neutrino detector // Nucl. Instr. and Meth. A 629. 2011. 50–56.
15. Gerald R. Willey, Timothy J. Woodman, Michael G.B. Drew, Lanthanide (III) chloride-tetrahydrofuran solvates : structural patterns within the series $\text{LnCl}_3(\text{THF})_n$, where $n=2,3,3.5$ and 4. // Polyhedron. 1997, V.16, N19. P. 3385–3393.
16. Izod Keith, Liddle Stephen T., Clegg William, A convenient route to lanthanide triiodide THF solvates. Crystal structures of $\text{LnI}_3(\text{THF})_4$ [$\text{Ln}=\text{Pr}$] and $\text{Ln}_2\text{I}_6(\text{THF})_{10}$ [$\text{Ln}=\text{Nd,Gd,Y}$] // Inorg/ Chem. 2004. V.43, N1. P. 214–218.
17. Данилов Н.А., Крылов Ю.С., Жилев В.И., Цивадзе А.Ю., Сальникова Е.В., Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Новикова Г.Я., Янович Е.А., Cattadori С., Nisi S., Vacri M.Di, Ianni A., О возможности глубокой очистки неодима от следов тория и урана жидкостной экстракцией // Радиохимия. 2011. Т.53. N3. С. 229–236.
18. Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Вересникова А.Н., Гуренцов В.И., Моргалюк В.П., Новикова Г.Я., Янович Е.А., Способ очистки жидкого органического сцинтиллятора на основе ЛАБа от микропримесей урана, тория и калия-40// Радиохимия. 2016. Т. 58, N1. С. 49–54.
19. Барабанов И.Р., Моргалюк В.П., Новикова Г.Я., Янович Е.А., Исследование эффективности методов очистки жидкого сцинтиллятора от U,Th, K // Радиохимия. 2016. Т.58, N6 с. 535–539.

