

GD И ND-СОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ

Зацепинские чтения 7 июня 2019

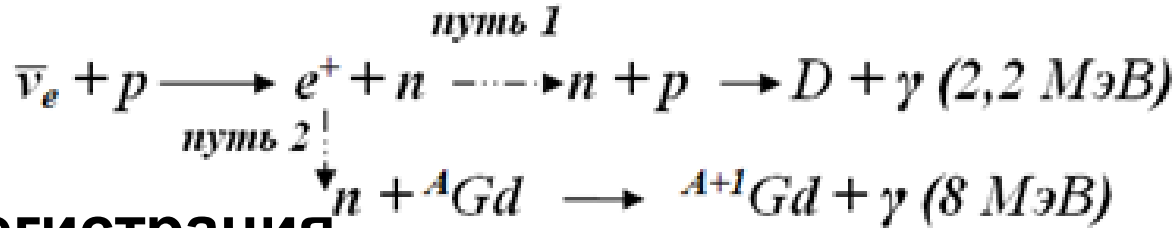
Новикова Г.Я. ОЛВЭНА, ИЯИ РАН



ЭЛЕМЕНТОСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ



Регистрация
антинейтрино



Двойной
безнейтринный
бета-распад ${}^{150}\text{Nd}$

1. Нейтринные осцилляции

RENO – Reactor Experiment Neutrino Oscillation,
Daya Bay,
Double Chooz

NEOS - NEutrino Oscillation at Short baseline

Stereo – Reactor Neutrino Experiment (ILL Grenoble)

JSNS – J-PARC Sterile Neutrino Search (Japan Proton
Accelerator Center)

Нейтрино-4 (Серебров А.П.)

2. Контроль работы ядерных реакторов по нейтринному излучению

iDREAM - industrial Detector REactor Antineutrino

Monitoring (Курчатовский ин., НИЯФ МГУ, ИЯИ)

- Энергия распада 3,37 МэВ
- фон - (${}^{232}\text{Th}$)
- Важно:
Большая масса ${}^{150}\text{Nd}$
Очистка от радиоактивности

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

1 1.0079 H Hydrogen																	2 4.0026 He Helium						
3 6.941 Li Lithium	4 9.0122 Be Beryllium																	5 10.811 B Boron	6 12.011 C Carbon	7 14.007 N Nitrogen	8 15.999 O Oxygen	9 18.998 F Fluorine	10 20.180 Ne Neon
11 22.990 Na Sodium	12 24.305 Mg Magnesium																	13 26.982 Al Aluminium	14 28.086 Si Silicon	15 30.974 P Phosphorus	16 32.065 S Sulfur	17 35.543 Cl Chlorine	18 39.948 Ar Argon
19 39.098 K Potassium	20 40.078 Ca Calcium	21 44.956 Sc Scandium	22 47.867 Ti Titanium	23 50.942 V Vanadium	24 51.996 Cr Chromium	25 54.938 Mn Manganese	26 55.845 Fe Iron	27 58.933 Co Cobalt	28 58.693 Ni Nickel	29 63.546 Cu Copper	30 65.38 Zn Zinc	31 69.723 Ga Gallium	32 72.64 Ge Germanium	33 74.922 As Arsenic	34 78.96 Se Selenium	35 79.904 Br Bromine	36 83.798 Kr Krypton						
37 85.468 Rb Rubidium	38 87.62 Sr Strontium	39 88.906 Y Yttrium	40 91.224 Zr Zirconium	41 92.906 Nb Niobium	42 95.96 Mo Molybdenum	43 (98) Tc Technetium	44 101.07 Ru Ruthenium	45 102.91 Rh Rhodium	46 106.42 Pd Palladium	47 107.87 Ag Silver	48 112.41 Cd Cadmium	49 114.82 In Indium	50 118.71 Sn Tin	51 121.76 Sb Antimony	52 127.60 Te Tellurium	53 126.90 I Iodine	54 131.29 Xe Xenon						
55 132.91 Cs Caesium	56 137.33 Ba Barium	57 - 71 Lanthanide	72 178.49 Hf Hafnium	73 180.95 Ta Tantalum	74 183.84 W Tungsten	75 186.21 Re Rhenium	76 190.23 Os Osmium	77 192.22 Ir Iridium	78 195.08 Pt Platinum	79 196.97 Au Gold	80 200.59 Hg Mercury	81 204.38 Tl Thallium	82 207.20 Pb Lead	83 208.98 Bi Bismuth	84 (209) Po Polonium	85 (210) At Astatine	86 (222) Rn Radon						
87 (223) Fr Francium	88 (226) Ra Radium	89 - 103 Actinide	104 (267) Rf Rutherfordium	105 (268) Db Dubnium	106 (271) Sg Seaborgium	107 (272) Bh Bohrium	108 (277) Hs Hassium	109 (276) Mt Meitnerium	110 (281) Ds Darmstadtium	111 (280) Rg Roentgenium	112 (285) Cn Copernicium	113 (284) Nh Nihonium	114 (289) Fl Flerovium	115 (288) Mc Moscovium	116 (292) Lv Livermorium	117 (294) Ts Tennessine	118 (294) Og Oganesson						
			57 138.91 La Lanthanum	58 140.12 Ce Cerium	59 140.91 Pr Praseodymium	60 144.24 Nd Neodymium	61 (145) Pm Promethium	62 150.36 Sm Samarium	63 151.96 Eu Europium	64 157.25 Gd Gadolinium	65 158.93 Tb Terbium	66 162.50 Dy Dysprosium	67 164.93 Ho Holmium	68 167.26 Er Erbium	69 168.93 Tm Thulium	70 173.05 Yb Ytterbium	71 174.97 Lu Lutetium						
			89 (227) Ac Actinium	90 232.04 Th Thorium	91 231.04 Pa Protactinium	92 238.03 U Uranium	93 (237) Np Neptunium	94 (244) Pu Plutonium	95 (243) Am Americium	96 (247) Cm Curium	97 (247) Bk Berkelium	98 (251) Cf Californium	99 (252) Es Einsteinium	100 (257) Fm Fermium	101 (258) Md Mendelevium	102 (259) No Nobelium	103 (262) Lr Lawrencium						

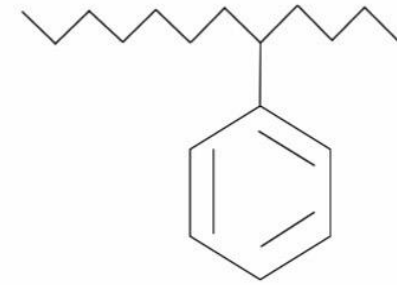
Atomic number — 5 — Atomic mass — 10.811

Symbol — **B**

Name — Boron

- Alkali metal
- Alkaline earth metal
- Metal
- Transition metal
- Lanthanide
- Metalloid
- Non-metal
- Halogen
- Noble gas
- Actinide

ЛИНЕЙНЫЙ АЛКИЛБЕНЗОЛ $C_6H_5C_NH_{2N+1}$ КАК ОСНОВА ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ



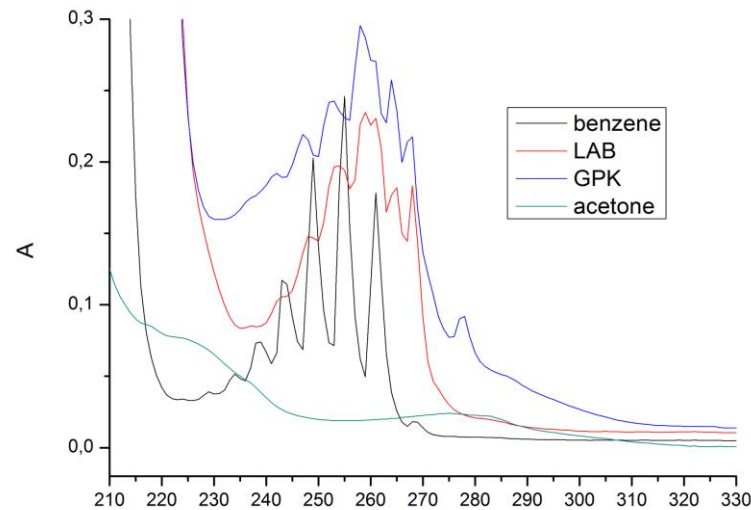
Каждую группу гомологов составляют изомеры, отличающиеся положением фенила на линейной цепи алкана

○ ЛАБ - крупнотоннажный продукт нефтехимической промышленности, состоит из 20-ти алкилбензолов

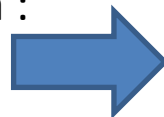
- $C_{16}H_{26}$ - 12,5% - 4 изомера
- $C_{17}H_{28}$ - 29,3% - 5 изомеров
- $C_{18}H_{30}$ - 31,5% - 5 изомеров
- $C_{19}H_{32}$ - 26,7% - 6 изомеров

$M_{cp} = 242,1 \text{ г/моль}$ $C_M = 3,5 \text{ моль/л}$

- Хорошая прозрачность
- Т вспышки = 143°C
- Доступный и дешевый
- Плотность 0,856 г/мл
- $LY = 0,75\%$ от РС



Для стабильной работы сцинтиллятора :
Очищать ЛАБ от продуктов окисления
Хранить в инертной атмосфере
Очищать от радиоактивности для Nd LS



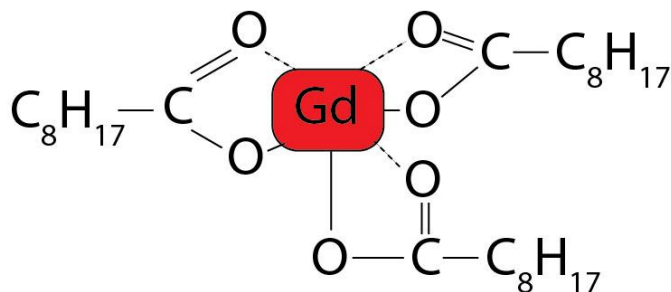
Спектры 0,001M растворов бензола, ЛАБа, гидропероксида изопропилбензола
Соединения Gd и Nd могут являться катализаторами процессов окисления

КОМПЛЕКСЫ ГАДОЛИНИЯ



○ Карбоксилаты

- Соединения с карбоновыми кислотами
- $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ - 3,5,5-триметилгексановая кислота
- Преимущества - хороший световыход, хорошо растворимы



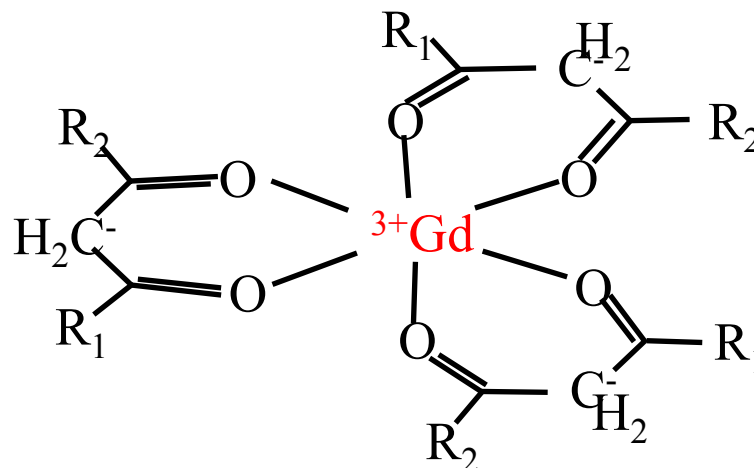
3,5,5-триметилгексаноат Gd ($\text{Gd}(\text{TMHA})_3$) использовался в RENO, Day BAY, NEOS, JSNS (избыток карбоновой кислоты при синтезе)

Соединения f-элементов склонны к гидратации, полимеризации. Поэтому используют разветвленные основные лиганды и дополнительные соединения, закрывающие координационную сферу комплексообразователя.

Важно, чтобы комплексы f-элементов были **координационно насыщены!**

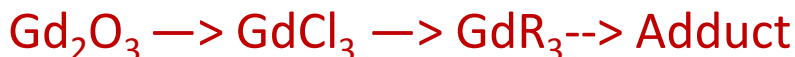
○ Бета-дикетонаты

- Соединения с бета-дикетонами
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ - 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион
Преимущества - летучие, очищаются возгонкой.
Недостатки - плохая растворимость, Плохой световыход.



2,2,6,6-тетраметилгептандионат Gd ($\text{Gd}(\text{THD})_3$) - в Dooble Shooz и Stereo
Для увеличения растворимости использовали тетрагидрофуран – $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

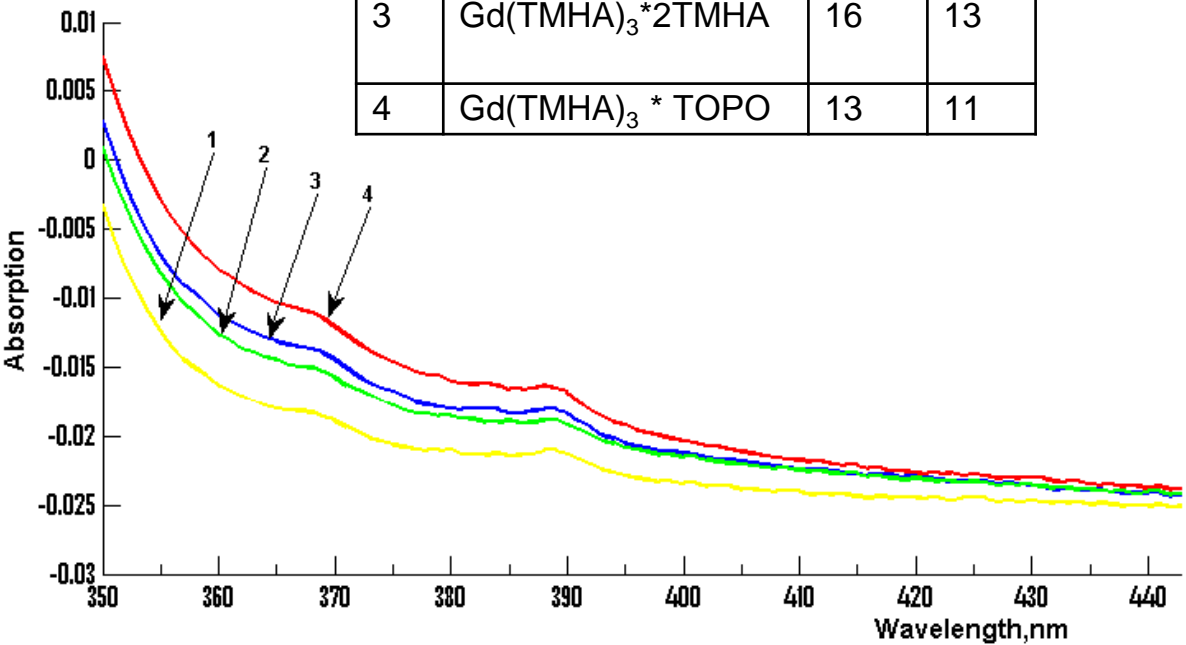
Создание координационно-насыщенных комплексов гадолиния.



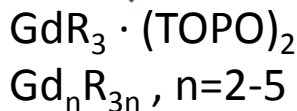
Были созданы координационно-насыщенные соединения гадолиния на основе триметилгексаноата гадолиния $Gd(TMHA)_3$ с добавками триоктилфосфиноксида (ТОРО) и свободной 3,5,5-триметилгексановой кислоты Н-ТМНА.

Получены 0,1% растворы Gd в ЛАБе (линейном алкилбензоле) и измерены их оптические свойства. Длина ослабления света $L_{430} = d/2,3(A_{430} - A_{min})$

	Samples	L_{430} m	L_{420} m
1	LAB	> 20	> 20
2	$Gd(TMHA)_3 + 2TMHA$	17	14
3	$Gd(TMHA)_3 * 2TMHA$	16	13
4	$Gd(TMHA)_3 * TOPO$	13	11



Методы анализа
УФ-спектроскопия
ИК-спектроскопия
MALDI TOF-MS

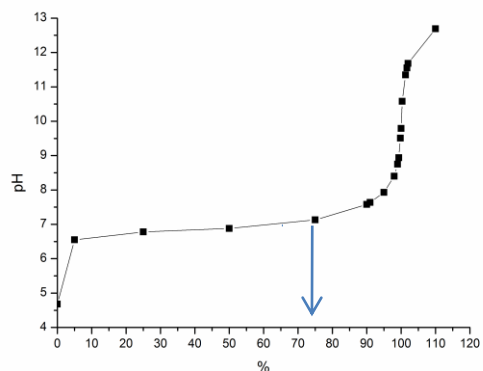


Новикова Г.Я., Бакулина Н.И.,
Моргалюк В.П., ЖНХ, 2014
т.59, №3, с.389-396

Спектры поглощения образцов LAB и 0.1% растворов комплексов Gd в LAB.

Синтез 3,5,5-триметилгексаноата гадолиния и способы его введения в сцинтиллятор

- I. 1. $3\text{Gd}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 6\text{GdCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{COOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{C}_9\text{H}_{17}\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{GdCl}_3 + 3\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COONH}_4 = (\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COO})_3\text{Gd} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
4. Промывка деиониз. водой, этанолом, ацетоном



Кривая титрования 0,1 М ТМНА
0,1М раствором NaOH

Условия синтеза

$\text{N}(\text{Gd}) : \text{N}(\text{HR}) = 1 : 4$

$\text{N}(\text{Gd}) : \text{N}(\text{NH}_3) = 1 : 3$

$\text{N}(\text{NH}_3) : \text{N}(\text{HR}) = 3 : 4$

Избыток кислоты в 1 моль

Создает pH=7,

Комплекс $\text{GdR}_3 \cdot \text{HR}$



II.

Жидкостная
экстракция



В концентрате, полученном
жидкостной экстракцией,
выпали кристаллы:

$\text{Gd}_2\text{An}_6(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,75\text{HAn}$

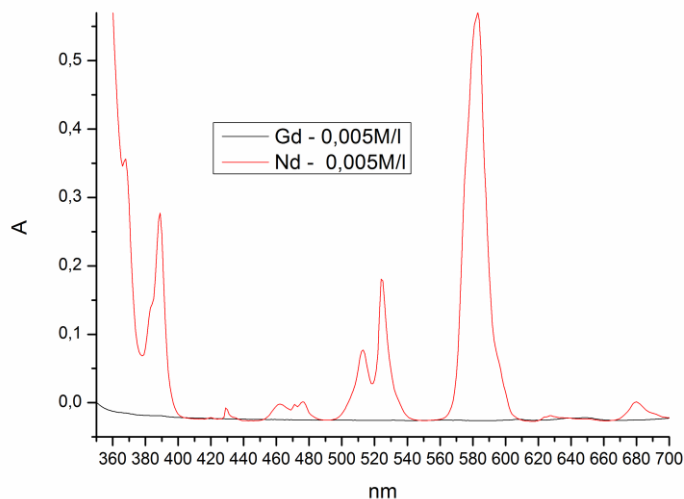
Исследованы методами

РСА и ИК-спектроскопии

Новикова Г.Я. , Бакулина Н.И., Вологжанина А.В.
Локшин Б.В., Моргалюк В.П. ЖНХ 2016,
т.61, №2, с.270-276

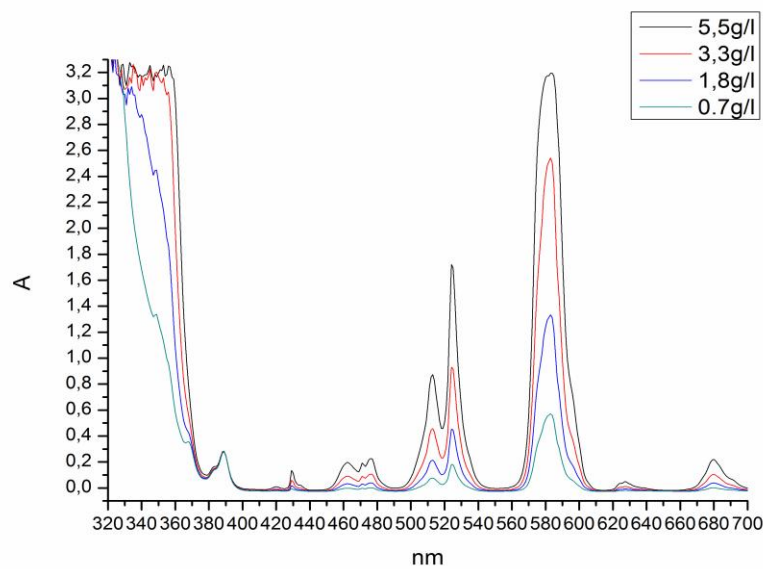


УФ/VIS -спектры $Gd(TMHA)_3$ и $Nd(TMHA)_3$ в ЛАБе



Спектры 0,005 М растворов $Gd(TMHA)_3$ и $Nd(TMHA)_3$ в ЛАБе

$Nd(TMHA)_3$ получали по той же методике, что и $Gd(TMHA)_3$
Гадолиний в отличие от неодима не имеет собственных полос поглощения в видимой области спектра.



Спектры $Nd(TMHA)_3$ с концентрацией по неодиму 0,7-5,5г/л

Измерение световыхода LS на основе $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$

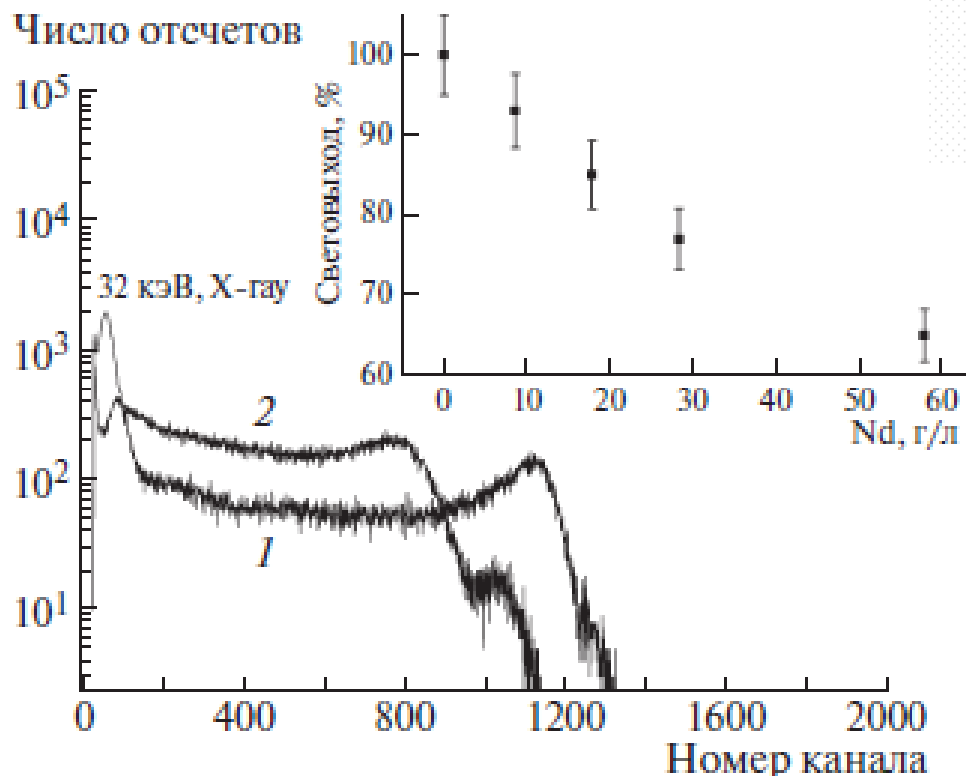
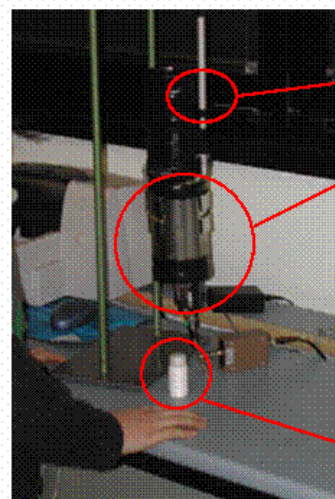


Рис. 1. Спектры от γ -источника ^{137}Cs для Nd-сцинтиллятора на основе PC (WPO 3 г/л): 1 – Nd 20 г/л, 2 – Nd 58 г/л. На вставке – зависимость световыхода сцинтиллятора PC (WPO 3 г/л) от концентрации неода.



^{137}Cs source

8-stage Photomultiplier Tube
XP3462PB PHILIPS
Gain = 2.10×10^6 @ 1880 V
Quantum efficiency @ 400nm = 27%
HV = 1300V

6 ml InLS sample

Световыход считали в процентах по отношению к световыходу эталонного сцинтиллятора PC+3г/л WPO



^{150}Nd - 5,6%

Обогащение неодима методом центрифугирования

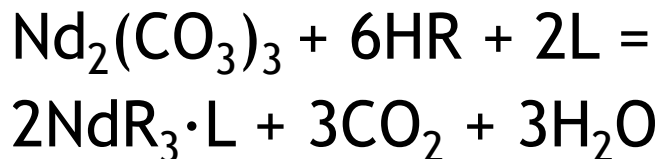
ЛЕТУЧИЕ В-ДИКЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕОДИМА $\text{Nd}(\text{HFA})_3 \cdot \text{DME} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{HFA})_3 \cdot \text{DIGLIM}$, $\text{Nd}(\text{DFA})_3 \cdot \text{DME}$

В-дикетоны HR

- 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-3,5-дион (H-hfa)
 $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2\text{F}_6$
- 1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-декафторгептан-3,5-дион
 $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_2\text{F}_{10}$ (H-dfa)

Дополнительные лиганды L

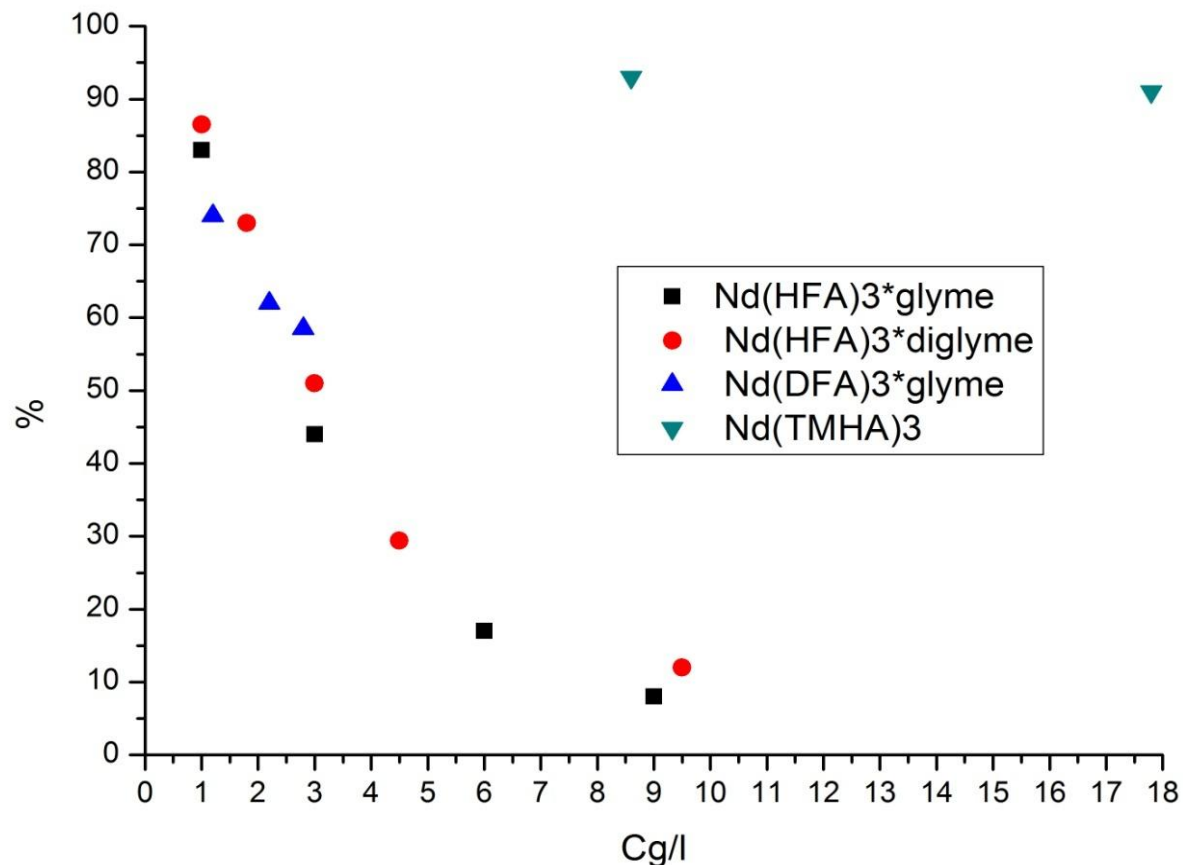
- Диметоксиэтан (dme, glym)
 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$
- Диметилловый эфир диэтиленгликоля (diglym)
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$



(Безруков Л.Б., Новикова Г.Я., Янович Е.А.)¹, (Костылев А.И., Корсакова Н.А., Легин А.К.),
Мирославов А.Е.)², (Локшин Б.В., Моргалюк В.П.)³ ЖНХ, 2018, т.63, №12, с.1550-1560.

1 - ИЯИ РАН, 2 - Институт Радия (Петербург), 3 - ИНЭОС РАН (Москва).

ЗАВИСИМОСТЬ СВЕТОВЫХОДА NDLS ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕОДИМА



Зависимость световыхода Nd-LS от концентрации неодима при использовании бета-дикетонатных комплексов и Nd(TMHA)_3 . (Растворитель – псевдокумол, ВРО -2г/л.)

Разница в световыходах бета-дикетонатных комплексов, имеющих разные количества атомов фтора и кислорода, не существенна, в пределах 5% погрешности измерений. Меньший световыход бета-дикетонатных комплексов по сравнению с карбоксилатными, очевидно, связан с различием структур самих бета-дикетонатов и карбоксилатов неодима.

Таблица 1. Характеристики β-дикетонатных комплексов неодима, гадолиния и комплексов примесей урана и радия

Соединение	Температура плавления °С	Давление паров, мм рт.ст./температура, °С
Gd(THD) ₃	182-184	0,04/150 [12]
Nd (THD) ₃	215-218	0,7/150 [18]
Nd·(hfa) ₃ ·dme·H ₂ O	62-66	0,6/70
Nd·(hfa) ₃ ·diglim	73-75	0,5/70
Nd·(dfa) ₃ ·dme	102-104	?
U(hfa) ₄		0,13/70 [22]
UO ₂ (hfa) ₂		0,17/70 [22]
Ra(hfa) ₂ ·Ba(hfa)		0,005/100 [24]

ОЧИСТКА ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ НЕОДИМА МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ



Устройство для изучения молекулярной дистиляции, $P=0,1\text{Па}$, $T=75-100^\circ\text{C}$ (в зоне испарения), $T=70-0^\circ\text{C}$ (в зоне конденсации)



Glass oven BUCHI B-585

Результаты опытной одностадийной дистиляции $\text{Nd}(\text{hfa})_3 \cdot \text{dme} \cdot \text{H}_2\text{O}$ на модельном Nd_2O_3 с внесенными U, Th, K
Метод анализа ICP OES

	U мкг/г	Th мкг/г	K мкг/г
Nd_2O_3 исход.	9	12	43
Nd_2O_3 после очистки	0,3	0,4	0,2

ND-LOADED LIQUID ORGANIC SCINTILLATOR

PURIFICATION OF NdCl_3 BY EXTRACTION WITH 0,1M TOPO IN PSEUDOCUMENE (ICP MS ANALYSIS)



	Before Extraction $C \text{ g/g}_{\text{Nd}}$	After Extraction $C \text{ g/g}_{\text{Nd}}$
Th	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
U	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$< 9 \cdot 10^{-12}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Для создания Gd и Nd-содержащих сцинтилляторов должны использоваться координационно-насыщенные соединения.
- Основной растворитель сцинтиллятора должен быть тщательно очищен от продуктов окисления и храниться в инертной атмосфере.
- Световыход сцинтиллятора при использовании карбоксилатов значительно выше, чем при использовании комплексов бета-дикетонатов.
- Для создания Nd-содержащих сцинтилляторов с учетом обогащения и очистки хорошо подходит комплекс гексафторацетилацетоната неодима с диглимом.

**СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ**

