

УДК 661.691+66.048.1-982

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ИЗОТОПНООБОГАЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$

© 2013 г. В. В. Аленков*, О. А. Бузанов*, А. Е. Досовицкий**, В. Н. Корноухов*,
А. Л. Михлин**, П. С. Мосеев*, Н. Д. Ханбеков*

*ОАО “Фомос-Материалс”, Москва

**ЗАО “НеоХим”, Москва

Поступила в редакцию 29.04.2013 г.

Работа посвящена глубокой очистке соединений изотопнообогащенных кальция и молибдена, и шихты из молибдата кальция $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ от радиоактивных примесей урана, тория и радия. Монокристаллы $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$, выращенные из этой шихты, необходимы для изготовления сцинтилляционных элементов криогенного детектора коллаборации AMORE, предназначенного для поиска безнейтринного двойного бета-распада изотопа ^{100}Mo .

DOI: 10.7868/S0002337X13120026

ВВЕДЕНИЕ

Поиск безнейтринного двойного бета-распада ($2\beta\nu$ -распада) является одним из приоритетных направлений в современной экспериментальной физике элементарных частиц [1]. Перспективными детекторами для этих целей являются сцинтилляционные криогенные детекторы [2]. В настоящее время международной коллаборацией AMORE ведутся работы по подготовке эксперимента по поиску $2\beta\nu$ -распада изотопа ^{100}Mo с использованием криогенного сцинтилляционного детектора на основе монокристаллов $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ [3].

Требования, предъявляемые к чистоте исходных материалов и шихты $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$. Чувствительность детектора AMORE определяется величиной фона в области ожидаемого пика от искомого процесса. Одними из основных источников такого фона являются распады естественных радиоактивных изотопов, входящих в виде примесей в состав материала детектора: изотопы ^{208}Tl (ряд ^{232}Th) и ^{214}Bi (продукт распада изотопа ^{226}Ra в ряду ^{238}U) [4]. Очистка от этих изотопов, исходя из схем распада рядов ^{238}U и ^{232}Th [4], обеспечивается удалением примеси трех химических элементов: урана, тория и радия. Особое внимание следует уделять очистке от радия кальцийсодержащего компонента шихты, т.к. кальций и радий принадлежат к одной и той же подгруппе химических элементов. Содержание радиоактивных изотопов радия (^{228}Ra и ^{226}Ra) определяется с помощью низкофоновой γ -спектрометрии на основе низкофоновых детекторов, размещаемых в подземных лабораториях [5].

В область пика $2\beta\nu$ -распада ^{100}Mo дают также вклад электроны, образующие при $2\beta2\nu$ -распаде изотопа ^{48}Ca , содержащегося в природном кальции. Вклад от ^{48}Ca можно снизить при использовании кальция, обедненного по этому изотопу не менее чем в 30 раз [6].

Согласно расчетам, содержание в шихте $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ наиболее опасного радионуклида, ^{226}Ra , не должно превышать величину 2 мБк/кг (5×10^{-15} ат. %) (что будет соответствовать удельной активности монокристалла $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$, выращенного из этой шихты, ≤ 0.05 мБк/кг (0.12×10^{-15} ат. %) с учетом доочистки материала в процессе двойной кристаллизации при выращивании [7]).

Целью данной работы является разработка методов глубокой очистки изотопнообогащенных материалов для выращивания монокристаллов молибдата кальция $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$.

Получение молибдена, обогащенного по ^{100}Mo , и кальция, обедненного по ^{48}Ca .

Обогащенный молибден ^{100}Mo . Молибден с обогащением $>95\%$ по изотопу ^{100}Mo производится ОАО “Электрохимический завод” (г. Зеленогорск, Красноярский край, Россия) центрифужным методом и поставляется в виде порошка оксида молибдена $^{100}\text{MoO}_3$.

Процесс производства изотопа ^{100}Mo состоит из следующих этапов:

1). Синтез гексафторида молибдена MoF_6 в токе газообразного фтора (при этом также синтезируется

UF₆, если в молибдене есть примесь урана). Одновременно происходит очистка MoF₆ от химических элементов, не образующих летучих фторидов.

2). Обогащение MoF₆ по изотопу ¹⁰⁰Mo. В процессе центрифугирования происходит также очистка продукта от примесного урана путем отделения части самой тяжелой фракции рабочего газа ¹⁰⁰MoF₆, содержащей UF₆ [8].

3). Гидролиз ¹⁰⁰MoF₆ и получение оксида ¹⁰⁰MoO₃ после прокатки.

Результаты измерений образцов ¹⁰⁰MoO₃ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) показывают, что обогащенный материал имеет химическую чистоту 99.99%, а концентрация ²³⁸U и ²³²Th в оксиде не превышает 0.07×10^{-7} и 0.1×10^{-7} мас. % соответственно (для повышения чувствительности по этим примесям были разработаны специальные методики [9]).

γ-Спектрометрические измерения, выполненные с использованием низкофонового полупроводникового детектора в Баксанской нейтринной обсерватории Института ядерных исследований РАН (БНО ИЯИ РАН), показали, что активность ²²⁶Ra и его дочернего изотопа ²¹⁴Pb менее 2.3 МБк/кг [10].

Обогащенный кальций ⁴⁰Ca (обедненный по ⁴⁸Ca). Карбонат кальция ⁴⁰CaCO₃, обогащенный по изотопу ⁴⁰Ca (99.964–99.988 ат. %) и обедненный по изотопу ⁴⁸Ca (≤0.001 ат. %) производится ФГУП “Комбинат “Электрохимприбор” (г. Лесной, Свердловская область, Россия) методом электромагнитной сепарации. Получение кальция, обедненного по ⁴⁸Ca, состоит из двух этапов: разделение и захват изотопов в приемные блоки на электромагнитной установке; съем изотопнообогащенного кальция с приемных блоков и химическая переработка до готовой продукции [11].

В результате переработки на ФГУП “Комбинат “Электрохимприбор” получают изотопнообогащенный кальций в виде карбоната кальция с суммой примесей (по 70 элементам) не более 0.05 мас. % (табл. 1).

Концентрация ²³⁸U и ²³²Th в обогащенном материале ниже 0.2×10^{-7} и 0.8×10^{-7} мас. % соответственно. Однако γ-спектрометрические измерения, выполненные в БНО ИЯИ РАН, показали, что активность ²²⁶Ra и его дочернего изотопа ²¹⁴Pb была на уровне сотен мБк/кг [10]. Далее исходный материал был подвергнут дополнительной очистке.

Наилучших результатов очистки удалось добиться, применив метод двойной перекристаллизации формиата кальция. При этом были подобраны оптимальные условия растворения, перекристаллиза-

Таблица 1. Результаты ИСП-МС- и ИСП-АЭС-анализа образца ⁴⁰CaCO₃ (измерения АСИЦ ИПТМ РАН)

Элемент	ПО, мкг/г	С, мкг/г	Элемент	ПО, мкг/г	С, мкг/г
Li	0.009	<ПО	Ag	0.004	<ПО
Be	0.006	<ПО	Cd	0.02	<ПО
B	3	<ПО	Sn	0.05	<ПО
Na	7	<ПО	Sb	0.04	<ПО
Mg	2	<ПО	Te	0.01	<ПО
Al	2	<ПО	Cs	0.003	<ПО
Si	16	<ПО	Ba	0.05	23.7
P	27	<ПО	La	0.002	0.037
S	24	<ПО	Ce	0.002	0.30
K	21	<ПО	Pr	0.0003	0.0019
Ca	6	Основа	Nd	0.002	0.0072
Sc	0.2	<ПО	Sm	0.001	0.0021
Ti	0.6	<ПО	Eu	0.003	<ПО
V	0.1	<ПО	Gd	0.001	<ПО
Cr	0.5	<ПО	Tb	0.0005	<ПО
Mn	0.03	10.6	Dy	0.0009	<ПО
Fe	3	<ПО	Ho	0.0002	<ПО
Co	1	<ПО	Er	0.0008	<ПО
Ni	0.3	<ПО	Tm	0.0003	<ПО
Cu	0.2	<ПО	Yb	0.0009	<ПО
Zn	1	<ПО	Lu	0.0006	<ПО
Ga	0.04	<ПО	Hf	0.02	<ПО
Ge	0.04	<ПО	Ta	0.002	<ПО
As	0.09	<ПО	W	0.04	<ПО
Se	0.5	<ПО	Re	0.001	<ПО
Br	8	<ПО	Os	0.001	<ПО
Rb	0.008	<ПО	Ir	0.0003	<ПО
Sr	0.06	24.0	Pt	0.001	<ПО
Y	0.008	<ПО	Au	0.002	<ПО
Zr	0.2	<ПО	Hg	0.009	<ПО
Nb	0.003	<ПО	Tl	0.001	<ПО
Mo	0.01	<ПО	Pb	0.007	0.21
Ru	0.003	<ПО	Bi	0.001	0.013
Rh	0.008	<ПО	Th	0.0008	<ПО
Pd	0.005	<ПО	U	0.0002	<ПО

Примечание. АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия, ПО – предел обнаружения.

Таблица 2. Содержание радиоактивных примесей в карбонате кальция $^{40}\text{CaCO}_3$ (образец 1) и формиате кальция $^{40}\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (образец 2)

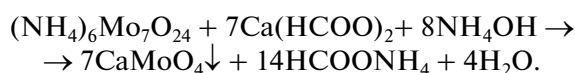
Изотоп	Активность, Бк/кг	
	образец 1 (стандартная технология, ноябрь 2009)	образец 2 (октябрь 2011)
^{40}K	$(7.3 \pm 3.1) \times 10^{-2}$	$(3.6 \pm 2.7) \times 10^{-3}$
^{208}Tl [^{228}Th]	$(4.4 \times 3.6) \pm 10^{-3}$ $[(1.2 \pm 1.0) \times 10^{-2}]$	$\leq 5.2 \times 10^{-4}$
^{226}Ra (^{214}Bi)	$(2.6 \pm 0.2) \times 10^{-1}$	$(5.1 \pm 0.2) \times 10^{-2}$
^{228}Ac [^{228}Th]	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-1}$	$(1.0 \pm 0.8) \times 10^{-3}$

Примечание. Измерения методом низкофоновой γ -спектроскопии (БНО ИЯИ РАН).

ции и термообработки осадка с целью достижения требуемой химической чистоты при минимальных потерях изотопнообогатленного кальция на всех стадиях химической переработки.

Как видно из табл. 2, новая технология очистки кальция, основанная на перекристаллизации формиата кальция, позволяет снизить содержание примесей ^{40}K , ^{208}Tl , ^{228}Ac и ^{226}Ra (^{214}Bi) в 20, более чем в 8, 160 и 5 раз соответственно по сравнению со стандартной процедурой очистки. Тем не менее, содержание ^{226}Ra (^{214}Bi) составляет 51 мБк/кг, поэтому требуется дополнительная очистка перед синтезом шихты.

Доочистка исходных компонентов и синтез шихты $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$. Наиболее предпочтительным способом синтеза шихты молибдата кальция является способ осаждения из раствора: во-первых, мы получаем гарантированно стехиометрический состав, во-вторых, при кристаллизации из раствора возможна дополнительная очистка:



Синтез шихты и требуемая доочистка изотопнообогатленных компонентов выполнялась на ЗАО "НеоХим" (г. Москва).

Подготовка парамолибдата аммония. Парамолибдат аммония получают из оксида молибдена растворением в водном аммиаке. Если требуется дополнительная очистка, то ее производят добавле-

Таблица 3. Содержание примесей в шихте $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$, измеренное методами ИСП-МС и ИСП-АЭС (измерения АСИЦ ИПТМ РАН)

Элемент	ПО, мкг/г	С, мкг/г	Элемент	ПО, мкг/г	С, мкг/г
Li	0.05	<ПО	Te	0.4	<ПО
Be	0.003	<ПО	Cs	0.1	<ПО
Na	25	<ПО	Ba	0.6	8.4
Mg	2	<ПО	La	0.007	<ПО
Al	4	<ПО	Ce	0.1	<ПО
K	90	<ПО	Pr	0.002	<ПО
Ca	58	Основа	Nd	0.01	<ПО
Sc	0.2	<ПО	Sm	0.03	<ПО
Ti	9	<ПО	Eu	0.05	<ПО
Cr	1	<ПО	Gd	0.004	<ПО
Mn	0.3	3.3	Tb	0.004	<ПО
Fe	22	<ПО	Dy	0.003	<ПО
Co	0.2	<ПО	Ho	0.001	<ПО
Ni	2	<ПО	Er	0.003	<ПО
Cu	1	<ПО	Tm	0.005	<ПО
Zn	1	4.1	Yb	0.006	<ПО
Ga	0.1	<ПО	Lu	0.02	<ПО
As	0.2	<ПО	Hf	0.009	<ПО
Se	0.4	<ПО	Ta	0.005	<ПО
Rb	0.1	<ПО	W	0.006	0.70
Sr	0.2	3.0	Re	0.001	<ПО
Y	0.002	<ПО	Ir	0.002	<ПО
Zr	0.08	<ПО	Pt	0.002	0.16
Nb	0.04	<ПО	Au	0.008	<ПО
Mo		Основа	Hg	0.02	<ПО
Rh	0.004	<ПО	Tl	0.002	<ПО
Pd	0.02	<ПО	Pb	0.08	<ПО
Ag	0.03	<ПО	Bi	0.001	<ПО
Cd	7	<ПО	Th	0.0009	<ПО
Sn	0.2	<ПО	U	0.0003	<ПО
Sb	0.02	<ПО			

Таблица 4. Содержание радиоактивных примесей в различных образцах исходных материалов и шихты $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$

Изотоп	Активность, Бк/кг		
	$^{100}\text{MoO}_3$	$^{40}\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ (очистка ЗАО “НеоХим”)	Шихта, $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$
^{40}K	$(5.3 \pm 0.8) \times 10^{-2}$	$\leq 8.6 \times 10^{-3}$	$\leq 9.4 \times 10^{-3}$
^{228}Ac [^{232}Th]	$\leq 3.8 \times 10^{-3}$	$(1.3 \pm 1.1) \times 10^{-3}$	$(1.9 \pm 1.3) \times 10^{-3}$
^{208}Tl [^{232}Th]	$\leq 1.0 \times 10^{-3}$ [$\leq 2.8 \times 10^{-3}$]	$\leq 1.3 \times 10^{-3}$	$\leq 1.1 \times 10^{-3}$
^{226}Ra (^{214}Bi)	$\leq 2.3 \times 10^{-3}$	$(1.4 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	$\leq 1.6 \times 10^{-3}$

Примечание. Измерения методом низкофоновой γ -спектрометрии (БНО ИЯИ РАН).

нием сорбента с комплексообразователем, затем раствор тщательно фильтруют.

Подготовка формиата кальция. Доочистка формиата кальция проводится в несколько этапов перекристаллизации, при этом рН среды изменяют добавлением азотной кислоты и водного аммиака.

Для достижения требуемой степени чистоты бывает достаточно двух-трех перекристаллизаций в зависимости от загрязнения исходного материала.

Данным методом удалось снизить содержание радия (^{226}Ra) в формиате кальция с 51 до 1.4 мБк/кг (табл. 2).

Для подготовки формиата кальция к синтезу шихты молибдата кальция готовят его насыщенный водный раствор.

Синтез шихты молибдата кальция. Синтез молибдата кальция проводили при температуре 50–60°C. Получающийся осадок молибдата кальция подвергали термообработке в муфельной печи в кварцевом тигле при температуре 800°C в течение 4 ч.

Как видно из результатов, представленных в табл. 3, достигнута высокая степень очистки практически от всех примесей. Причем содержание урана и тория, измеренное с использованием более чувствительной методики [9], оказалось на уровне 0.3×10^{-7} и 0.9×10^{-7} мас. % соответственно, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к чистоте шихты по этим примесям.

Из результатов табл. 4 следует, что на уровне чувствительности установки содержание радиоактивных примесей является приемлемым, за исключением ^{226}Ra , измеренное содержание которого в образце составляет 1.6 мБк/кг. Однако с учетом доочистки по ^{226}Ra ($K \geq 35$) в процессе двойной перекристаллизации при росте монокристалла [7]

ожидается содержание изотопа ^{226}Ra на уровне 0.04 мБк/кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика глубокой очистки изотопнообогащенного формиата кальция, получен продукт с содержанием ^{226}Ra (^{214}Bi), равным 1.4 мБк/кг.

Получена шихта молибдата кальция $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ методом осаждения из водного раствора. Ее чистота составила: по U – 0.3×10^{-7} мас. %, по Th – 0.9×10^{-7} мас. %, по ^{226}Ra – 1.6 мБк/кг.

Авторы благодарят В.К. Карандашева (АСИЦ ИПТМ РАН), Ю.М. Гаврилюка, В.В. Казалова, В.В. Кузьминова, С.П. Якименко (БНО ИЯИ РАН), С. Баканову, А.В. Кидьямкина, Л.Я. Канаплину, У.М. Марочкину, А.И. Скорикова, А.П. Шушкина (ФГУП “Комбинат “Электрохимприбор”) за анализ предоставленных образцов и помощь в проведении работы.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП Федерального агентства по науке и инновациям Российской Федерации (ФЦП, государственный контракт № 16.523.11.3013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Giuliani A., Poves A.* Neutrinoless Double-Beta Decay // *Adv. High Energy Phys.* 2012. V. 2012. 857016. 38 p.
2. *Mikhailik V.B., Kraus H.* Cryogenic Scintillators in Searches for Extremely Rare Events // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. P. 1181–1191.
3. *Lee S.J., Choi J.H., Danevich F.A. et al.* The Development of a Cryogenic Detector with CaMoO_4 Crystals for Neutrinoless Double Beta Decay Search // *Astropart. Phys.* 2011. V. 34. P. 732–737.
4. *Firestone R.B.* Table of Isotopes // 8th ed., Wiley, New York, 1996 and CD update, 1998.
5. *Гаврилюк Ю.М., Гангашиев А.М., Гежаев А.М. и др.* Содержание радиоактивных изотопов в конструкционных материалах по данным подземного низ-

- кофонового полупроводникового спектрометра (глубина – 660 м в.э.). – Препринт ИЯИ РАН, № 1236/2009. М., 2009.
6. *Annenkov A.N. et al.* Development of CaMoO_4 Crystal Scintillators for a Double Beta Decay // *Nucl. Instrum. Methods A*. 2008. V. 584. P. 334.
 7. *Bhang H., Boiko R.S., Chernyak D.M. et al.* AMoRE Experiment: a Search for Neutrinoless Double Beta Decay of ^{100}Mo Isotope with $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ Cryogenic Scintillation Detector // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2012. V. 375. P. 042023.
 8. *Шубин А.Н., Кулинич Ю.А., Скорынин Г.М. и др.* Газовые центрифуги в производстве высокочистых летучих веществ // Сб. докл. XI Междунар. науч. конф. “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул и в лазерных, плазменных и нано-технологиях”. Звенигород: ЦНИИАТОМИН-ФОРМ, 2006.
 9. *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. Т. 64. С. 259.
 10. *Барабанов И.Р., Бузанов О.А., Вересникова А.В. и др.* Содержание радиоактивных изотопов в исходных материалах и в готовом сцинтилляционном кристалле CaMoO_4 по данным подземного низкофонного полупроводникового спектрометра. – Препринт ИЯИ РАН, № 1237/2009. М., декабрь 2009.
 11. *Кащеев Н.А., Дергачев В.А.* Электромагнитное разделение изотопов и изотопный анализ. М.: Энергоатомиздат, 1989.