AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

AŞAĞI FONLU ÖLÇMƏLƏR ÜÇÜN YÜKSƏK TƏMİZLİYƏ MALİK AMMONİUM DUZLARININ SİNTEZİ, DUZ MƏHLULLARINDAN AĞIR METALLARIN İON-MÜBADİLƏEDİCİ ELASTOMERLƏRƏ SORBSİYASI

İxtisas: 2305.01 – Nüvə kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Nicat Aqil oğlu Mirzayev**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2024

Dissertasiya işi ETN-nin Radiasiya Problemləri İnstitutunda və Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:	kimya elmləri doktoru, dosent **Xaqani Fərzulla oğlu Məmmədov**
	kimya elmləri namizədi **Dmitriy Vladimiroviç Filosofov**
Rəsmi opponentlər:	kimya elmləri doktoru, professor **Teymur Məmməd oğlu İlyaslı**
	kimya elmləri doktoru, professor **Arif Cavanşir oğlu Əfəndi**
	kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent **Hökmən Mövəcət oğlu Mahmudov**

Azərbaycan Respublikası Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Radiasiya Problemləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.22 Dissertasiya şurası.

Dissertasiya şurasının sədri: ______________	AMEA – nın müxbir üzvü, kimya elmləri doktoru, professor **İslam İsrafil oğlu Mustafayev**
Dissertasiya şurasının elmi katibi: ______________	kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent **Ülviyyə Aydın qızı Quliyeva**
Elmi seminarın sədri: ______________	kimya elmləri doktoru, professor **Teymur Nemətulla oğlu Ağayev**

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Aşağı fonlu ölçmələr üçün inşa edilmiş aparıcı laboratoriyalarda intensiv şəkildə fundamental fiziki tədqiqatlar aparılır: qaranlıq materiyanın axtarışı, neytrinosuz ikiqat beta parçalanmanın öyrənilməsi, neytrinonun qeydiyyatı və s. Oxşar təcrübələrdən biri də Fransanın Modan şəhərində yeraltı laboratoriyada ikili beta parçalanmanı molibden kristalı üzərində öyrənən CUPİD - Mo və qaranlıq materiyanın axtarışı ilə məşğul olan EDELWEISS təcrübələridir[1,2]. Nadir təbiət hadisələrini araşdıran təcrübələr üçün radioaktiv fonun səviyyəsi istiqamətverici göstəricidir. Bu təcrübələrdə radioaktiv fonun yaranmasına səbəb olan mənbələrin hər birini zəiflətmək və ya hətta aradan qaldırmaq üçün müxtəlif yollar axtarılaraq tapılır. Bu sahədə uğurlu tədqiqatların ən vacib komponentlərindən biri ultratəmiz maddələrin - mümkün radioaktiv qarışıqlardan təmizlənmiş materialların alınması və növbəti tədqiqatlarda yüksək təmizliyə malik maddələrdən istifadə olunmasıdır.

Aşağı fonlu təcrübələrdə, elektron cihazların istehsalında lehimləyici maddələrdən tez-tez istifadə olunur. Ədəbiyyat məlumatlarında kommersiya məqsədi ilə istehsal olunmuş mövcud lehimləyici maddələrin tərkibində aşağıfonlu tədqiqatlar üçün problemlər yaradan U, Th və K elementlərinin radioaktiv izotoplarının aşkar edildiyi göstərilmişdir[3]. Buna görə lehimləyici materialların tərkiblərindəki iz miqdarında mövcud qarışıqların müəyyən edilməsi və aşağı fonlu təcrübələr aparılması üçün tələblərə uyğun (radioaktiv qarışıqların miqdarının 1 μBq/kq tərtibindən yuxarı olmaması) lehimləyicilərin alınması metodikasının işlənməsi aktual məsələdir.

---

[1] Armengaud E. Performance of the EDELWEISS-III experiment for direct dark matter searches // E. Armengaud, Q. Arnaud, C. Augier, et al. JINST. - 2017. - vol. 12. - № 8. - P. 08010.

[2] Armengaud E. The CUPID-Mo experiment for neutrinoless double-beta decay: performance and prospects // E. Armengaud, C. Augier, AS. Barabash et.al. Eur. Phys. J. -2020. C 80:44, p 1-15.

[3] Akerib D.S. Production of solder and flux with low radioactivity // D.S, Akerib, A. D. Silva, D.L. Herli et al. Nucl.Instrum. Meth. -1997. vol 400, issue 1, p. 181-183.

Nüvə təbabəti sahəsində də ultratəmiz maddələrə böyük ehtiyac vardır. Son dövrlər radiofarmpreparatlardan istifadə edilməklə aparılan diaqnostika və terapiya prosedurları təkmilləşdirilir və geniş tətbiq edilir. Xarici radiasiya mənbələrindən istifadə edərək şişlərin şüalanması xərçəng hüceyrələrinin məhv edilməsində kifayət qədər seçicilik göstərmir və öz növbəsində sitotoksik təsir göstərir. Radioizotopun birbaşa şiş hüceyrələrinə çatdırılmasının təmin edilməsi məqsədilə nüvə təbabətinin "hədəf terapiyası və diaqnostika" sahələri aktiv inkişaf etdirilir. Radiofarmpreparatın hüceyrəyə məqsədli çatdırılmasına cavabdeh olan hissə – "Vektor", radioizotopun aktiv sahə ilə əlaqələnməsini təmin edən hissə - "Xelator", hüceyrənin məhvinə cababdeh hissə "Nuklid" adlanır. Radionuklidi peptid xelator ilə bağlamaq məqsədilə əksər hallarda bufer duz məhlullarından istifadə edilir. Yüksək radioaktivliyə malik radiofarmpreparat əldə etmək üçün tərkibində minimum metal kationları saxlayan duz məhlullarına ehtiyac duyulur.

Ammonium duzlarından aşağı fonlu ölçmələrdə istifadə edilən elektron sxemli cihazların detallarının lehimlənməsi və nüvə təbabəti sahəsində radiofarmpreparatların sintezi proseslərində istifadə edilə bilər. Radiofarmpreparatın vektor hissəsində istifadə edilən ammonium duzu məhlulları insan orqanizmində uyğunluğuna və asan kənarlaşmasına görə bioloji və kimyəvi cəhətdən kifayət qədər zərərsiz sayılırlar.

Qarışıqların fiziki və kimyəvi xassələrinə görə tərkibində olduqları maddəyə yaxın olurlar. Əks halda əsas maddənin təmizlənməsi zamanı asanlıqla ayrılardılar. Hər hansı bir maddənin tərkibindəki mikro qatılıqlı qarışıqlardan təmizlənməsi mürəkkəb kimyəvi problemdir. Yüksək təmizlikli maddələrin istehsalında metal qarışıqların miqdarının 10^{-6} tərtibindən başlayaraq bir tərtib belə azalması xüsusi təmizləmə metodlarından istifadə edilməsini tələb edir. Ənənəvi distillə və soyutmaqla kristallaşdırma metodlarından istifadə etməklə duzların təmizlənməsi üçün qızdırıcı qurğulardan istifadə edilir. Bu isə təmizlənəcək maddənin temperatura uyğun dərəcədə parçalanmasına səbəb ola bilər. Soyutmaqla kristallaşdırma üsulu ilə duzları təmizləyərkən ayrılmış qarışıq ion və molekulların əsas maddə kristalları tərəfindən sorbsiya olunması və ya mexaniki tutulması da

istisna olunmur. Buna görə duzların qismən uçucu birləşmələrdən sintezi metodunu inkişaf etdirmək perspektivlidir. Yüksək təmizlikli prekursorlar sub-distillə yolu ilə əldə edilə bilər. Belə prekursorları xlorid və ya sirkə turşusu ilə ammonyakdan sintez etmək mümkündür. Ammonium duzlarının radionuklidlərdən və digər ağır metal qarışıqlarından yüksək tərtibdə təmizlənməsi üçün onların duz məhlullarından adsorbentlərə çoxelementli sorbsiyası qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi çox aktualdır.

Tədqiqatın obyekti və predmeti. Tədqiqat obyekti kimi nüvə təbabətində mühit kimi, aşağı fonlu tədqiqatlarda lehimləyici kimi istifadə olunan xüsusi təmizlik dərəcəli sintez olunmuş ammonium xlorid və ammonium asetat duzları götürülmüşdür. Dissertasiyanın predmeti ammonium xlorid və ammonium asetat duzları, onların sintezi üçün istifadə olunan reagentlər, sintez zamanı və maddələrin saxlanması üçün istifadə edilən qabların materiallarında (sistemlərdə) qarışıqların radioizotop və element analizi üsulları ilə tədqiqidir. Radioizotop analiz metodlarını istifadə etməklə məqsədli qarışıq və çirklənmə kimi təsadüf edilən elementlərin kation və anion mübadiləedici sorbentlər tərəfindən sorbsiya proseslərinin tədqiqi aparılmışdır.

Dissertasiya işinin məqsəd və vəzifələri. Dissertasiya işinin məqsədi nüvə təbabəti və aşağı fonlu tədqiqatlar üçün yüksək təmizlikli bufer komponentləri olan ammonium xlorid və ammonium asetat duzlarının alınması, onların mühitində məqsədyönlü qarışıqların kation və anion-mübadiləedici sorbentlər tərəfindən sorbsiya qanunauyğunluqlarının aşkarlanmasıdır.

Dissertasiya işi qarşısında qoyulmuş məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakıların icrası nəzərdə tutulur:

-dissertasiya işində istifadə olunan reaktiv və materialların müxtəlif spektrometrik üsullarla analizi;

-xlorid turşusunun metal və radioaktiv qarışıqlardan təmizlənməsi, kütlə və atom emissiya spektrometri ilə turşuda metal mikroqarışıqların təyini;

-sirkə turşusunun metal və radioaktiv qarışıqlardan təmizlənməsi, neytronla aktivləşdirmə analizi ilə turşuda metal mikroqarışıqlarının təyini;

-ammonium xlorid duzunun sintezi və sintez olunmuş birləşmənin müxtəlif spektrometrik üsullarla analizi;

-ammonium asetat duzunun sintezi və sintez olunmuş birləşmənin müxtəlif spektrometrik üsullarla analizi;

-ion-mübadiləedici sorbentdə ammonium xlorid məhlulundan 60 elementin paylanma əmsalının qiymətinin təyini;

-ion-mübadiləedici sorbentdə ammonium asetat məhlulundan 60 elementin paylanma əmsalının qiymətinin təyini.

Tədqiqat metodları:

İlkin prekursorlar radioaktiv və digər ağır metal qarışıqlarından sub-distillə metodu vasitəsilə təmizlənmişdir. Təmizlənmənin sürətinin 5 ml/saat qiyməti məqbul qəbul edilmişdir. Ammonium duzlarının sintezi metodu xlorid və sirkə turşularının təmizlənməsi, ammonyak qazının turşudan keçirilməsi (barbotaj), vakuum şəraitində və otaq temperaturunda doymuş duz məhlulunun tam buxarlandırılaraq kristallaşdırılması mərhələlərindən ibarətdir.

Dissertasiya işində istifadə edilən reaktiv nümunələrinin element tərkibini qiymətləndirmək üçün induktiv plazmalı kütlə spektrometrindən və induktiv plazmalı atom emissiya spektrometrindən istifadə olunmuşdur. Spektrometrlər 60-dan çox elementi 0.1 - 10000 nq/l intervalında təyin etmək imkanına malikdirlər.

Neytronla aktivləşdirmə analizi Özbəkistan Milli Elmlər Akademiyasının Nüvə Fizikası İnstitutundakı nominal gücü 10 MVt olan və zənginləşdirilmiş uran-235 (19.7%) yanacağı istifadə edən tədqiqat reaktorunda həyata keçirilmişdir. Eksperimental kanalda maksimum neytron sıxlığı: sürətli neytronlar üçün (E_n = 0.821 MeV) aktiv zonada - 5×10^{13} neytron / ($sm^2\times$san), termal neytronlar reflektorda - $1,2\times10^{14}$ neytron / ($sm^2\times$san) təşkil edir. Nümunələr və standartlar 5 saat ərzində şüalandırılmışdır. Şüalanmış nümunələr 1 saat ərzində qamma spektrometrdə analiz olunmuşdur.

Aşağı fonlu ölçmələr üçün 210 sm^3 ölçüdə olan koaksial formalı "Gentiane" detektorundan istifadə edilmişdir. Detektorun həssaslığı U/Th sırası elementlərini 1 mBq-dən aşağı aktivlikdə ölçməyə imkan yaradır. Qeyd etmənin effektivliyi Monte Karlo metodundan istifadə

ediləərək təmin edilmişdir. Nümunələrin ölçülməsi bir neçə aya qədər davam etmişdir.

Müqayisəli analizlər üçün model sistem qismində tərkibində radionuklidlərin növü və miqdarı süni nizamlanan çoxelementli standartlardan hazırlanan məhlullardan və paylanma əmsalının təyini metodu üçün həmin məhlullara əlavə edilən Dowex sorbentlərindən istifadə olunmuşdur. Hər bir standartdan (radionuklid məhlulu) 2 ml götürülərək təmiz quru duz alınana qədər buxarlandırılmışdır. Quru duz halına salınmış standartlar yüksək təmizliyə malik ammonium duzları məhlullarında həll edilmiş və müqayisəli analizlər aparılması üçün istifadə olunmuşdur. Alınmış məhlulların 1 ml miqdarına 50 mq kation- və ya 50 mq anion-mübadiləedici Dowex sorbenti əlavə olunmuşdur. Sorbent və məhlulun tarazlığını əldə etmək üçün nümunələr 24 saat ərzində silkələnməklə qarışdırılmışdır. Tarazlıq əldə edildikdən sonra hər bir nümunədən 0,5 ml götürülərək 5 ml-ə qədər durulaşdırılmış və element tərkibləri induktiv plazmalı kütlə spektroskopiyası (İCP-MS) və induktiv plazmalı atom-emissiya spektroskopiyası (İCP-AES) metodları vasitəsi ilə analiz olunmuşdur.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

-dissertasiya işində istifadə olunan ilkin prekursor və plastik materiallarının təmizliyinin qiymətləndirilməsi;

-xlorid və sirkə turşusunun radioaktiv və digər metal qarışıqlardan təmizlənməsinin qiymətləndirilməsi;

-sintez olunmuş ammonium xlorid duzunun təmizliyinin qiymətləndirilməsi;

-sintez olunmuş ammonium asetat duzunun təmizliyinin qiymətləndirilməsi;

-ammonium xlorid duzu məhlulundan elementlərin ion-mübadiləedici sorbentə adsorbsiyasının tədqiqi;

-ammonium asetat duzu məhlulundan elementlərin ion-mübadiləedici sorbentə adsorbsiyasının tədqiqi.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

- yüksək təmizlikli ammonium xlorid və ammonium asetat duzlarının alınması metodikası işlənilmişdir;

-sintez olunmuş yüksək təmizlikli ammonium xlorid və ammonium asetat duzlarının aşağı fonlu təcrübələr üçün lehimləyici

reaktiv qismində istifadə edilməsi mümkünlüyü müxtəlif spektroskopik metodlarla qiymətləndirilmişdir;

-sintez olunmuş yüksək təmizlikli ammonium xlorid və ammonium asetat duzları məhlullarının radiofarmpreparatların alınması üçün bufer maddə kimi istifadə edilməsi mümkünlüyü müxtəlif spektroskopik metodlarla qiymətləndirilmişdir;

-ilk dəfə olaraq ammonium xlorid məhlullunun müxtəlif qatılıqlarında 60 elementin ion-mübadiləedici sorbentlərdə paylanma əmsalları müəyyən edilmişdir.

-ilk dəfə olaraq ammonium asetat məhlulunun müxtəlif qatılıqlarında 60 elementin ion-mübadiləedici sorbentlərdə paylanma əmsalları müəyyən edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Alınmış nəticələr radiokimya, nüvə təbabəti, tibbi kimya, nüvə kimyası, ekologiya, geologiya, elektronika, radiasiya materialşünaslığı kimi sahələrdə mühim əhəmiyyətə malik məlumat bazasının zənginləşməsinə xidmət edir.

Elmi tədqiqat işinin nəticələri aşağıdakı hallarda və sahələrdə istifadə oluna bilər:

- əldə edilən yüksək təmizlikli ammonium duzları aşağı fonlu ölçmələrdə işlədilən elektron cihazların detallarının lehimlənməsi üçün və nüvə təbabəti sahəsində radionuklidin xelatlara tikilməsi prosesində bufer məhlul kimi istifadə edilə bilər.

Ammonium duzları məhlullarından çoxsaylı elementlərin ion-mübadiləedici adsorbentlərdə sorbsiyasının öyrənilməsi ilə alınmış nəticələr ammonium xlorid və ammonium asetat duzlarının xromotoqrafik üsullarla təmizlənməsi, müxtəlif radionuklidlərin ayrılması və aşağı fonlu təcrübələrdə istifadə ediləcək yüksək təmizliyə malik maddələrin alınması üçün istifadə edilə bilər.

İşin aprobasiyası və tədbiqi. Dissertasiya işinin nəticələri aşağıdakı beynəlxalq konfranslarda məruzə və müzakirə edilmiş, həmin konfransların materiallarında dərc edilmişdir:

“IX Российская конференция с международным участием. Радиохимия 2018. 17-21 сентября 2018 г., Санкт- Петербург, Российская Федерация.

LXIX İnternational conference NUCLEUS-2019 on nuclear

spectroscopy and nuclear structure 1–5 July 2019. Dubna, Russia.

LXX International Conference NUCLEUS-2020. 12 – 17 October 2020, Saint Petersburg, Russia.

LXXII International Conference «NUCLEUS-2022» 11 – 16 july 2022, Moskow, Russia.

X Российская конференция с международным участием Радиохимия 2022. 26-30 сентября 2022 г., Санкт - Петербург, Российская Федерация.

Nəşrlər: Tədqiqat işinin nəticələri xarici və respublika elmi jurnallarında, konfrans materiallarında çap olunmuş **12 elmi əsərdə (7 məqalə və 5 konfrans materialında)** öz əksini tapmışdır.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı:

Dissertasiya işi 2017 - 2022-ci illərdə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Radiasiya Problemləri İnstitutunda və Rusiya Federasiyasının Dubna şəhərində Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

İşin strukturu və həcmi: Təqdim olunan dissertasiya işi girişdən (28751 işarə), dörd fəsildən (I fəsildə 50935 işarə, II fəsildə 36378 işarə, III fəsildə 39631 işarə, IV fəsildə 42268 işarə) və nəticələrdən (nəticələr - 2665 işarə, ümumilikdə dissertasiya 200638 işarə) ibarətdir. Dissertasiya işi 160 səhifədən, o cümlədən, 101 səhifədə mətndən, 39 şəkil və qrafik, o cümlədən 16 cədvəldən ibarətdir.

Müəllifin şəxsi töhfəsi aşağıdakılardan ibarətdir: - tədqiqat mövzusu üzrə ədəbiyyatın axtarışı və təhlili, tədqiqatın planlaşdırılması, "Təmiz otağın" istifadəyə hazır vəziyyətə gətirilməsi, eksperimental işlərin aparılması - ammonium duzlarının sintezi, ilkin prekursorların və ammonium duzlarının tərkibindəki radionuklid və metal qarışıqlarının aşağı fonlu qamma spektrometriyası, neytronla aktivləşdirmə, kütlə və atom emissiya spektrometriyası üsulları ilə analizi, ammonium xlorid və ammonium asetat məhlullarından 60 elementin kation və anion-mübadiləedici sorbentlərinə adsorbsiyasının öyrənilməsi.

İŞİN MƏZMUNU:

Giriş hissədə dissertasiya işinin aktuallığı, müəyyənləşdirilmiş məqsədə çatmaq üçün sistematik tədqiqatların və planlaşdırılmış təcrübələrin aparılması zəruriliyi, elmi nəticələrin yenilikləri, işin təcrübi və praktiki əhəmiyyəti, dissertasiya işində istifadə olunan metodlar, mühüm müddəalar, işin aprobasiyası, müəllifin şəxsi töhvəsi və fəsillərin qısa məzmunu şərh edilmişdir.

Birinci fəsildə kimyəvi maddələrin təmizlik dərəcəsinə görə təsnifatı, radioaktiv qarışıqların müxtəlif maddələrdə paylanması və təyin edilmə metodları, maddələrin radionuklidlərdən və digər ağır metal qarışıqlarından təmizlənmə üsulları, ammonium duzlarının alınması və tətbiq sahələri haqqında dərc olunmuş elmi ədəbiyyat materiallarının icmalı verilmişdir.

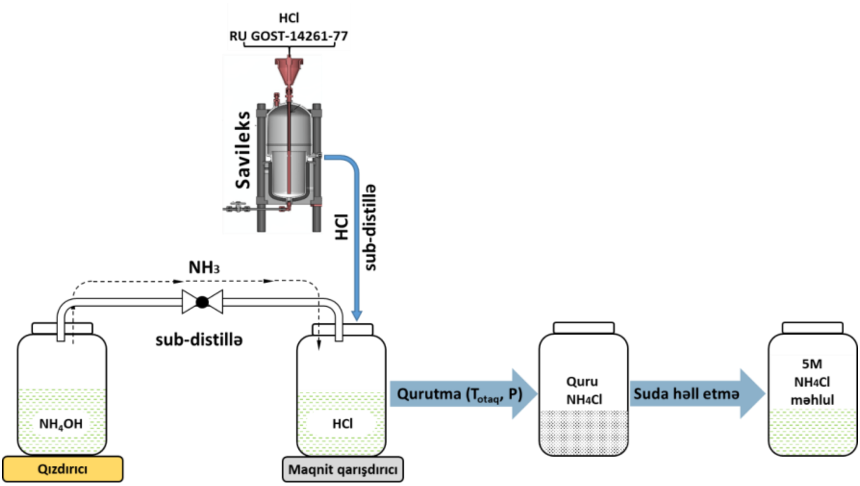
Elmi ədəbiyyat materiallarının araşdırılması göstərir ki, aşağı fonlu təcrübələr zamanı istifadə olunan maddələrdə və radiofarmpreparatların alınması proseslərində radioaktiv elementlərin (U, Th, və s.), iki, üç və dörd valentli metal qarışıqlarının miqdarı mühüm əhəmiyyətə malikdir[4]. Birinci fəsildə kommersiya şəbəkəsindən əldə olunan yüksək təmizlikli reaktivlərin aşağı fonlu təcrübələrin və nüvə təbabətinin tələblərinə cavab vermədiyi göstərilir. Fəsildə aşağı fonlu ölçmələr aparılması üçün istifadə edilən kütlə və qamma spektrometriyasının və neytronla aktivləşmə analizinin maddədəki qarışıqların müəyyən olunmasında əhəmiyyəti və cihazların həssaslığı, yəni təyin etmə həddi, qarışıqların təyin edilə bilən minimal miqdarlarının müqayisəli təhlili aparılmışdır.

Maddələrin radionuklidlərdən və digər ağır metal qarışıqlarından təmizlənməsi və ammonium duzlarının alınma üsullarının öyrənilməsinə həsr edilmiş elmi ədəbiyyat materiallarının araşdırılması göstərir ki, ammonium duzlarının alınmasında bəzi parametrlərin təyini patentləşdirilsə də, onun yüksək təmizlikdə alınma üsulları sistematik öyrənilməmişdir. Buna görə də aşağı fonlu təcrübələr və nüvə təbabəti sahəsi üçün yüksək təmizlik standartlarına cavab verən ammonium

[4] Irina V. The importance of high specific radioactivity in the performance of 68Ga-labeled peptide // V. Irina, G.J. Beyer, P. E. Bergström et al. Nucl. Med. Biol. 2008. vol. 35, p. 529–536.

duzlarının sintezi aktual bir məsələ olaraq qalır.

İkinci fəsildə aparılmış təcrübələrin və ammonium duzlarının sintezi metodikası ətraflı şərh edilmişdir. Ammonium duzlarının sintezi Rusiya Federasiyasının Dubna şəhərindəki Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunda təcrübə zonasında kənar çirkləndirici faktorların mövcudluğunu minimuma endirmək məqsədilə inşa edilmiş "Təmiz otaq"- da həyata keçirilmişdir. Sintez prosesi xlorid və sirkə turşularının təmizlənməsi, turşu qalıqlarının ammonyakla reaksiyası ilə ammonium xlorid və ammonium asetat duz doymuş məhlullarının alınması, vakuum şəraitində bərk halda ammonium duzlarının alınması və onlardan duz məhlullarının hazırlanması kimi mərhələləri əhatə edir (şəkil 1).



Şəkil 1. "Təmiz otaq"- da ammonium duzlarının sintezi prosesinin sxematik təsviri.

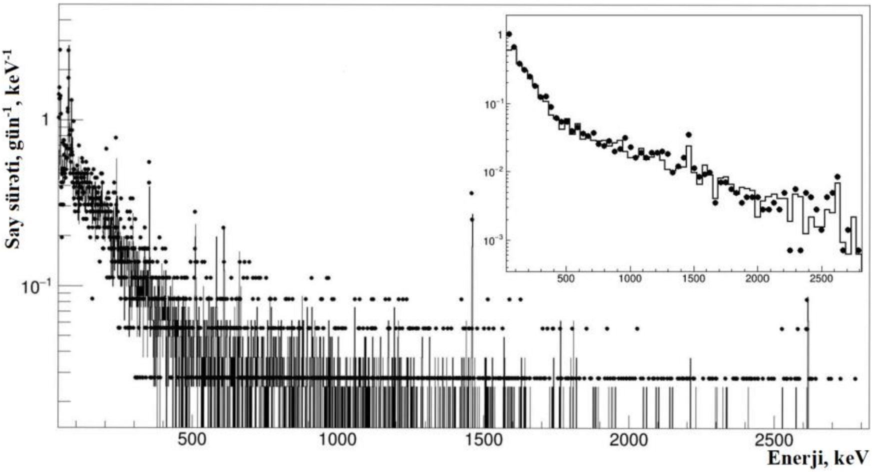
Dissertasiya işində nümunələrin element tərkibini qiymətləndirmək üçün induktiv plazmalı kütlə (X-7, Thermo Elemental, USA) və atom emissiya spektrometrindən (ICAP-6500, Thermo scientific, USA) istifadə olunmuşdur. Nümunə hazırlığı Yüksək Təmizlikli Materiallar və Mikroelektronika Texnologiyaları Problemləri İnstitutunda (Çernoqolovka, Rusiya Federasiyası)

aparılmışdır. Bu spektrometrlər bir çox elementləri (nadir torpaq metalları, U, Th və s.) minimum təyin etmə həddi 0.1-5 nq/l tərtibində, bəzi elementləri (K) 10 - 50 µq/l tərtibində, ümumilikdə 60-dan çox elementin təyin edilməsinə imkan yaradır. Nümunələr 5 faizli nitrat turşusundan və deionlaşdırılmış sudan istifadə edilərək durulaşdırılmışdır. Əlavə olaraq nümunə hazırlığı zamanı spektrometrin matris effektini azaltmaq üçün İn standart məhlulundan istifadə edilmişdir.

Nümunələrin neytronla aktivləşdirmə metodu vasitəsi ilə element analizi tədqiqat reaktorunda həyata keçirilmişdir. Nümunələrin şüalanması reaktorun şaquli kanalında (WWR-SM) 5×10^{13} $n^0/sm^2 \times$san. neytron seli ilə həyata keçirilmişdir. Analiz olunacaq nümunələr standartlar ilə birlikdə alüminium falqalara bükülərək kvars ampulalara yerləşdirilmişdir. Ampulalar xüsusi metallik konteynerlərdə reaktorda 5 saat ərzində şüalandırılmışdır. Nümunələrdə və standart materiallarda yarımparçalanma müddəti az olan radionuklidlərin təyin olunma müddəti müvafiq olaraq 900 san. və 100-600 san. olmuşdur. Yarımparçalanma müddəti uzun olan radionuklidlər şüalanmadan üç gün sonra 3600 san. müddətində qamma spektrometrdə analiz olunmuşdur. Spektrlərin işlənməsi Genie-2000 proqramından istifadə edilərək həyata keçirilmişdir.

Aşağı fonlu təcrübələrdə istifadə edilən spektrometrlərdə analizlər aparmaqla ammonium xlorid duzunun təmizliyinin qiymətləndirilməsi aparılmışdır. Ultra aşağı fonlu HPGe spektrometrinin Gentiane detektoru ilə aparılan ölçmələr yeraltı laboratoriyada (Modan, Fransa) nadir təbiət hadisələrini öyrənən EDELWEISS təcrübəsinin bir hissəsidir[1]. Laboratoriya divarlarının səbəb olduğu təbii radioaktiv fon aktiv müon veto, polietilen və qurğuşun şitlər hesabına ekranlaşdırılır. Təbii β və γ şüalarının yaratdığı əsas radioaktiv fon isə germanium detektorunun öz təbii imkanları hesabına sıfırlanır. Detektorun həssaslığı U/Th sırası elementlərinin aktivliklərini 1 mBq-dən aşağı səviyyədə ölçməyə imkan yaradır. Ölçülən nümunələrin miqdarı 50-100 qram olaraq götürülmüşdür. Duzların spektrometrik analizlərindən əvvəl 77.7 gün müddətində spektrometrik fon ölçülmüş və kalibrləməsi aparılmışdır. Ammonium xlorid duzunun qamma spektrometrik analizi 34.6 gün müddətində

aparılmışdır (Şəkil 2). Qeyd etmənin effektivliyi Monte Karlo metodundan istifadə edilərək həyata keçirilmişdir.



Şəkil 2. **“**Təmiz otaq” şəraitində sintez olunmuş NH_4Cl duzunun qamma spektrometrdə aşağı fonlu ölçməsinin enerji spektrlərinin (nöqtə) fonla (xətt) müqayisəsi və daha geniş intervalda /~40 keV/ davamı (Modan, Fransa).

Dissertasiya işində müxtəlif qatılıqlı ammonium xlorid və ammonium asetat məhlullarında kation və anion-mübadiləedici sorbent vasitəsilə 60 elementin paylanma əmsalının təyini metodu işlənib hazırlanmışdır**.** Metodun işlənməsində çoxelementli standartlardan istifadə olunmuşdur. Hər bir standartdan 2 ml götürülərək təmiz quru duz alınana qədər buxarlandırılmış və 0.1 M qatılıqlı 2 ml. ammonium məhlulu alınanadək durulaşdırılmışdır. Alınan ilkin məhlullardan 0.25 ml götürülərək 3ml həcmində müxtəlif qatılıqlarda ammonium “ana” məhlulu hazırlanmışdır. Ayrı-ayrılıqda 50 mq kation və ya 50 mq anion-mübadiləedici sorbentin üzərinə hər bir “ana” məhluldan 1 ml olmaqla əlavə olunmuşdur. Nəticədə hər bir nümunədə və ammonium məhlulunda 100 µg/l miqdarda çox elementli standart kütləsi mövcud olur. Sorbent və məhlulun tarazlığını əldə etmək üçün nümunələr 24 saat ərzində silkələnməklə qarışdırılmışdır. Tarazlıq əldə edildikdən

sonra hər bir nümunədən 0,5 ml götürülərək 0,1 ml 5%-li nitrat turşusu və 0.05 ml İn standartı ilə 5 ml-ə qədər durulaşdırılmışdır. Durulaşdırılmış nümunələrin element tərkibi İCP-MS və İCP-AES metodları ilə tədqiq edilmişdir.

Üçüncü fəsildə sintez olunmuş ammonium xlorid və ammonium asetat duzlarının, eləcə də bu duzların sintezində istifadə olunmuş qabların və təmizlənmiş prekursorların təmizliyi aşağı fonlu qamma-spektroskopiya, İNAA, İCP-MS, İCP-AES metodlarından istifadə edilməklə qiymətləndirilmişdir.

Dissertasiya işində maddələrin təmizlənməsi və sintezi üçün istifadə olunan plastik qabların təmizliyinin qiymətləndirilməsi üçün qarışıqların miqdarı İNAA metodu ilə aparılmışdır. Plastiklərin əsasını təşkil edən C, H, O, N, F kimi yüngül elementlərin aktivləşmə məhsulları çox aşağı yarımparçalanma dövrünə malik olur və tədqiq olunan U və Th radionuklidlərin aktivləşdirmə məhsullarından daha sürətlə parçalanır. Buna görə İNAA – metodu plastik matrislərdə Th və U elementlərini təyin etmək üçün ideal metoddur. Plastiklərdə Th-un miqdarı 26.9 gün yarımparçalanma müddəti olan ^{233}Pa izotopunun 311.9 keV qamma xətlərinə, U-nın miqdarı isə 2.3 gün yarımparçalanma müddəti olan ^{239}Np izotopunun 228 keV qamma xətlərinə əsasən müəyyən olunmuşdur. Uranın maksimum miqdarı perflüoroalkoksi alkan plastik (PFA) materialında (4.3×10^{-10} q/q) təşkil edir ki, bu da 5.3 mBq / kq aktivliyə, toriumun maksimum miqdarı polipropilen (PP) materialında (8.8×10^{-10} q/q) təşkil edir ki, bu da 3.57 mBq / kq aktivliyə uyğundur. Nalgen markalı polipropilendə aşağı fon təcrübələri üçün əsas qamma fon mənbəyi olan K elementi digər markalara nisbətən bir neçə dəfə yüksəkdir. Hər iki markalı PP nümunəsində isə Na elementinin miqdarının PFA materialına nisbətən yüksək olması nəzərə çarpır. Na elementi aşağı enerjilərdə müxtəlif hissəciklərlə (məsələn, alfa hissəcikləri ilə) lazımsız reaksiyalara daxil ola bilər ki, bu da fona təsir edə biləcək yanlış siqnallara səbəb ola bilər. Fe elementinin miqdarı üç marka plastik üçün təqribi olaraq eynidir. Zn-in miqdarı PP-də PFA materialına nisbətən daha çoxdur. Fe və Zn elementlərinin miqdarı radiofarmpreparatların sintezi üçün istifadə edilən maddələrdə

əhəmiyyət kəsb edir. La-nın miqdarı PFA materialında PP materialına nisbətən 10 dəfə, Cs miqdarı isə təqribən 5 dəfə azdır. Rb-un miqdarı isə “Apexlab” markalı polipropilendə digər markalara nisbətən 5 dəfə çoxdur.

NH_4OH məhlulunun element tərkibi İNAA metodu ilə müəyyən edilmişdir. Məhlulda əksər elementlərin miqdarı spektrometrin həssaslıq həddindən aşağıdır. Məhlulda uranın ($<1,20\times10^{-11}$q/q) və toriumun ($<1,67\times10^{-11}$q/q) miqdarının spektrometrin həssaslıq həddindən aşağı olduğunu qəbul etsək ^{238}U izotopunun aktivliyi 148 μBq/kq - dan, ^{235}U-ın aktivliyi 7 μBq/kq – dan, ^{232}Th-un aktivliyi 68 μBq/kq – dan aşağıdır. Neytonla aktivləşə bilən yüksək en kəsiyinə malik Ag, Au kimi lazımsız ağır metal qarışıqlarının miqdarını minumuma endirmək üçün məhlul qaynama dərəcəsindən aşağı temperaturda (50°C) qovulmuşdur.

Sintez prosesində istifadə edilən deionlaşmış və bidistillə olunmuş suyun təmizliyi İCP-MS və İCP-AES metodları ilə analiz edilərək qiymətləndirilmişdir. Qeyd edilmiş su nümunələrinin tərkibində mikroelementlərin qatılığı kütlə spektrometrinin həssaslıq həddindən aşağıdır. K, Th və U-nın miqdarı > 8 μq /l, > 2 nq /l, >0,4 nq /l qimətlərindən və uyğun aktivlikləri ^{40}K; >248 μBq/l, ^{232}Th; >12 μBq/l, ^{235}U; > 0,2 μBq/l və ^{238}U; > 4.93 μBq/l - dan aşağıdır. Təmizlik meyarlarına cavab verən analiz edilən suların təcrübələrdə istifadəsi məqsədəuyğun qəbul edilmişdir.

Dissertasiya işində xlorid turşusunun radionuklidlərdən və digər metal qarışıqlarından təmizlənməsi İCP-MS və İCP-AES metodu vasitəsi ilə analiz edilərək qiymətləndirilmişdir.

Turşu 3 dəfə ardıcıl sub-distillə üsulu ilə təmizlənmişdir. Hər 3 dövr sub-disdillə prosesində elementlərin müəyyən edilmiş miqdarları təqribən eynidir. Sub-distillə üsulunun tətbiqi nəticəsində xlorid (OSCh RU GOST 20-4) turşusunun tərkibində olan qarışıqların miqdarı əhəmiyyətli dərəcədə azalmışdır. Turşunun sub-distillə prosesi ilə təmizlənməsindən sonra K-ın miqdarı 199 μq/l - dən minimum təyin etmə həddinə (< 8 μq/l) qədər azalmışdır. U-nın (10 nq/l – dən < 0,4 nq/l - dək) və Th-un miqdarı da minimum təyin etmə həddinə qədər (40 nq /l – dən 2 nq/l – dək) azalmışdır. Bu da müvafiq olaraq sub-distillə üsulu ilə təmizlənmiş turşu üçün ^{235}U -

4.93 µBq/l, ^{232}Th üçün 8.12 µBq/l aktivlikdən aşağı deməkdir. Hf, Au, Be, Al, Cd və lantanoidlərin, həmçinin təbii radioaktiv izotoplara malik La, Rb, İn, Co və s. kimi elementlərin qatılığının azalması qeydə alınmışdır.

Cədvəl 1.

Sirkə turşusunun (RU GOST-61-75 və sub-distillə ilə təmizlənmiş) İNAA metodu vasitəsilə müəyyən olunmuş element tərkibi.

Element	Radio-nuklid	Yarım-parçalanma müddəti	γ xəttlərinin enerjisi keV	Miqdarı və təyin etmə həddi, q/q	
				CH_3COOH RU GOST-61-75	CH_3COOH Sub-distillə olunmuş
As	^{76}As	26.2 saat	559.1	2.8×10^{-12}	2.7×10^{-12}
Au	^{198}Au	2.6 gün	411.8	2.7×10^{-14}	$< 2.0\times10^{-14}$
Br	^{82}Br	1.47 gün	554.3	1.0×10^{-9}	3.4×10^{-11}
Ca	^{47}Ca	4.54 gün	1297.1	9.7×10^{-8}	$< 2.3\times10^{-8}$
Co	^{60}Co	5.22 il	1332.5	1.8×10^{-10}	1.2×10^{-11}
Cr	^{51}Cr	27.7 gün	320.1	1.5×10^{-8}	1.2×10^{-10}
Eu	^{152}Eu	13.5 il	121.7	4.9×10^{-11}	$< 1.0\times10^{-12}$
Fe	^{59}Fe	44.5 gün	1099.2	4.5×10^{-7}	3.5×10^{-9}
Hf	^{181}Hf	42.4 gün	133.0	1.0×10^{-11}	$< 5.0\times10^{-12}$
K	^{42}K	12.3 saat	1524.6	1.8×10^{-8}	2.0×10^{-9}
La	^{140}La	1.7 gün	487.0	2.4×10^{-12}	8.5×10^{-13}
Mo	^{99}Mo	2.75 gün	140.5	1.0×10^{-9}	1.1×10^{-11}
Na	^{24}Na	14.9 saat	1368.6	5.0×10^{-7}	2.1×10^{-9}
Rb	^{86}Rb	18.7 gün	1076.6	2.4×10^{-11}	$< 2.0\times10^{-11}$
Sb	^{122}Sb	2.7 gün	564.2	7.5×10^{-13}	1.0×10^{-12}
Se	^{75}Se	119.7 gün	279.5	9.8×10^{-9}	4.5×10^{-9}
Sm	^{153}Sm	1.94 gün	103.1	2.2×10^{-12}	5.2×10^{-13}
Th	^{233}Pa	26.9 gün	311.9	$< 1.5\times10^{-12}$	$< 1.5\times10^{-12}$
U	^{239}Np	2.3 gün	228.0	5.8×10^{-12}	3.4×10^{-13}
Zn	^{69m}Zn	13.7 saat	438.6	4.6×10^{-8}	6.0×10^{-10}

Qeyd: “<” minimum təyin etmə həddindən aşağı.

Sub-distillə prosesindən sonra yüksək xüsusi aktivlikli radiofarmpreparatların alınmasına maneə yaradan Fe-un miqdarı 54 dəfə, Zn 38 dəfə, Cr 17 dəfə, Al 25 dəfədən çox azalmışdır. Alınmış nəticəyə əsasən sub-distillə üsulu ilə təmizlənmiş turşudan ammonyakla ammonium xloridin sintezi daha məqsədə uyğundur.

Sirkə turşusunun mikroqarışıqları sub-distillə üsulu ilə təmizlənmədən əvvəl və sonra İNAA metodu ilə analiz edilərək qiymətləndirilmişdir (Cədvəl 1). Təmizləmə prosesi aşağı fonlu təcrübələr üçün əsas fon mənbəyi olan metal qarışıqların (U və K) ayrılması prosesində effektli olmuşdur. Kaliumun miqdarı $1,8 \times 10^{-8}$ q/q -dan $2,0 \times 10^{-9}$ q/q -a qədər, uranın miqdarı $5,8 \times 10^{-12}$ q/q -dan $3,4 \times 10^{-13}$ q/q -a qədər azalmışdır. Radioaktiv fonun yaranmasına səbəb olan komponentlərdən olan Co, La, Sm, Rb kimi təbii radioaktiv izotoplara malik elementlərin miqdarının sub-distillə üsulu ilə təmizlənməsi nəticəsində azalması qeydə alınmışdır. Hf və Au kimi elementlərin miqdarı da minimum təyin etmə həddinə qədər azalmışdır. Turşunun sub-distillə üsulu ilə təmizlənməsindən sonra radionuklidin xelatla bağlanmasına maneə törədən Fe, Zn, Mo, Cr kimi metalların qatılıqlarında azalma qeydə alınmışdır.

Təmiz otaqda sintez olunmuş NH_4Cl duzunun təmizliyini qiymətləndirmək üçün aşağı fonlu qamma spektroskopiya, İNAA ICP-MS və ICP-AES metodlarından istifadə edilmişdir. Alınmış nəticələr RF və ABŞ istehsalı olan analoqların göstəriciləri ilə müqayisə olunmuşdur. Rusiya Federasiyasında istehsal edilmiş və ticarət şəbəkəsində satılan ammonium xloridin aşağı fonlu qamma spektrometrik analizi zamanı, nümunədə radioaktiv şüalanma (çirklənmə) səviyyəsinin radioaktiv fon şüalanması səviyyəsindən yüksək olması müəyyənləşdirilmişdir. Qamma spektrometriya ilə aparılmış analizlə nümunədən şüalanma sürətinin fondan şüalanma surətindən təxinən 5 dəfə artıq olması təyin edilmişdir.

Sintez olunmuş duzda (Cədvəl 2) detektorun daxili fonundan yüksək qiymətlər müşahidə olunmamışdır və izotopların miqdarı minimum təyin etmə həddindən aşağıdır. Buna görə sintez olunan duzun təmizliyinin aşağı fonlu təcrübələrin tələblərinə uyğunlaşdırıldığını qəbul etmək olar.

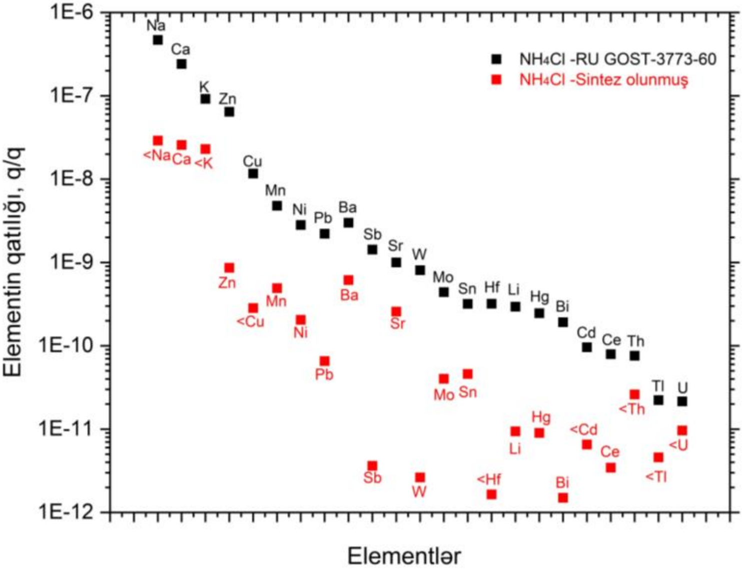
Cədvəl 2.

Sintez olunmuş ammonium xlorid duzunun aşağı fonlu qamma spektrometrik analizi.

Nuklid	γ– xətti, keV	Aktivliyin minimum təyin etmə həddi (DL), mBq/kg	NH_4Cl (sintez olunmuş)
Pb-210	46	91	< DL
Pb-212	239	2	< DL
Pb-214	242	10	< DL
Pb-214	352	5	< DL
Bi-214	609	5	< DL
Ac-228	911	5	< DL
K-40	1461	77	< DL
Bi-214	1765	10	< DL
Tl-208	2614	5	< DL

Qeyd: "<" minimum təyin etmə həddindən aşağı.

"Təmiz otaq" şəraitində sintez olunmuş ammonium xlorid duzunun İNAA metodu vasitəsi ilə element tərkibi öyrənilmişdir. Nəticəyə əsasən U, Th və K elementlərinin miqdarı spektrometrin minimum təyin etmə həddindən aşağıdır. Belə ki, Th elementinin miqdarı 1.0×10^{-10} q/q-dan aşağıdır ki, bu da Th - 232 izotopunun 0,4 mBq/kq aktivliyinə, U elementinin miqarı 1.0×10^{-10} q/q-dan aşağıdır ki, bu da 1,2 mBq/kq aktivliyinə uyğun gəlir. Qeydə alınmış nəticədə aşağı fon təcrübələrində fon yaradacaq hər hansı elementin yüksək miqdarı müəyyən olunmamışdır.



Şəkil 3. İnduktiv plazmalı kütlə spektroskopiyası (İCP-MS) və induktiv plazmalı atom-emissiya spektroskopiyası (İCP-AES) ilə NH_4Cl duzu məhlularının (5 M) element tərkibinin təyini. “ < ”- təyin etmə həddindən aşağı.

Ammonium xlorid duzu məhlulunun (5 M) və kommersiya analoqunun təmizliyi İCP-MS və İCP-AES metodu ilə analiz olunmuşdur (Şəkil 3). Hər iki məhlulun element tərkibini müqayisə etdikdə təmiz otaqda sintez olunmuş duz məhlulunun Rusiya istehsalı olan kommersiya analoqundan daha təmiz olduğu nəzərə çarpır.

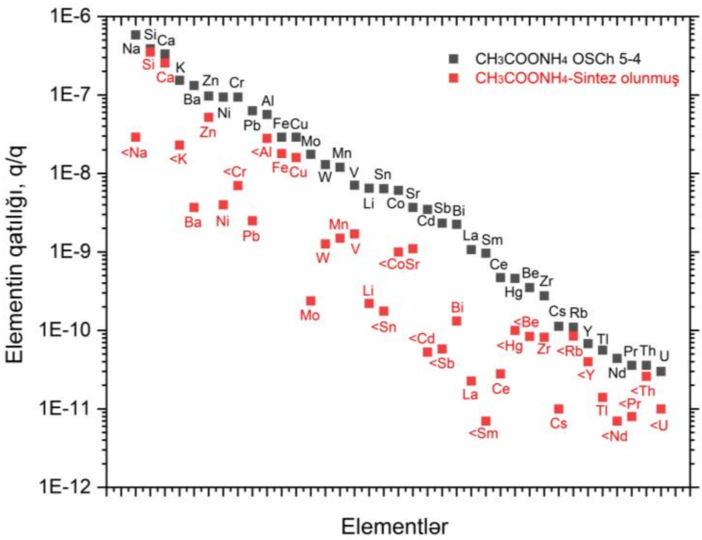
Şəkildən göründüyü kimi kommersiya şəbəkəsindən əldə edlən duz məhlulunda Na, Ca, K, Zn kimi elementlərin miqdarı metal qarışıqların əsas hissəsini təşkil edir. Təmiz otaqda alınmış məhlulda bu elementlərin miqdarında həddən artıq azalma müşahidə edilmişdir. Rusiya istehsalı olan duz məhlulunda kalium, uran, torium elementlərinin miqdarı təyin olunsa da, təmiz otaqda sintez olunmuş duz məhlulunda bu elementlərin miqdarı minimum təyin edilmə həddindən aşağıdadır. K; $< 23\times10^{-9}$ q/q, Th: $< 2\times10^{-11}$q/q, U; $< 1 \times10^{-11}$ q/q və müvafiq olaraq aktivlikləri ^{40}K; < 0,7 mBq/kq, ^{232}Th; < 0,08 mBq/kq və ^{238}U; < 0,1 mBq/kq - dır.

“Təmiz otaqda” alınmış məhlulda Sr və Pb kimi əsasən tektonik dəyişikliklərlə bağlı məlumatdaşıyıcı elementlərin qatılığının kommersiya analoqundan aşağı olması, “təmiz otaqda” alınmış məhlulda Pb-210 təbii izotopunun və Sr-90 radioizotopunun təmizliyinin göstəricisidir. Əlavə olaraq yüksək neytron tutma qabiliyyətinə malik olan Cd və lantanoidlərin miqdarının azalmasına nail olunmuşdur.

Sintez olunmuş ammonium asetat duzundan hazırlanmış ammonium məhlulunun (5M) element tərkibi İCP-MS və İCP-AES metodu vasitəsilə müəyyən olunmuşdur. Alınmış nəticələri müqayisə etmək üçün kommersiya analoqunun da (CH_3COONH_4 - OSCH-5-4) element tərkibi eyni üsulla ölçülmüşdür (şəkil. 4). Şəkildən göründüyü kimi təmiz otaqda sintez olunmuş ammonium asetat duzunun məhlulu kommersiya analoqundan daha təmizdir. Rusiya istehsalı olan duz məhlulunda U, Th və K elementlərinin miqdarı qeydə alınmışdır (K: 154×10^{-9} q/q, Th: $3{,}6\times10^{-11}$q/q, U; 3×10^{-11} q/q). “Təmiz otaqda” sintez olunmuş məhlulda isə bu elementlərin miqdarı kütlə spektrometrinin minimum təyin edilmə həddindən aşağıdır K; < 23×10^{-9} q/q, Th: < 2×10^{-11}q/q, U; < 1×10^{-11} q/q və müvafiq olaraq xüsusi aktivlikləri ^{40}K; < 0,7 mBq/kq, ^{232}Th; < 0,08 mBq/kq və ^{238}U; < 0,1 mBq/kq.

Məhlulda Na, Pb, Cs, Co, Sr və s. kimi elementlərinin aşağı qatılıqlara malik olması duzlardan texnogen təbiətli elementlərin də təmizlənməsi mümkünlüyünü göstərir. Bu elementlərin qatılığının azalması onların mövcud izotoplarının da (Pb-210, Cs-137, Co-60, Sr-90 və s.) azalması deməkdir. Məhlulda Na elementinin qatılığının azalması diqqətəlayiqdir. Na elementinin azalması duzun ümumi kimyəvi təmizliyinin artmasının göstəricisidir. Ələvə olaraq yüksək neytron tutma xüsusiyyətlərinə malik Cd və lantanoidlərin də qatılığının azalması müşahidə olunur.

Nüvə təbabəti üçün maraq dairəsində olan Fe, Zn, Ba, Pb, Sn, Al, Cr, Hf və bir çox elementlərin “təmiz otaq”- da alınmış ammonium asetat məhlulunda miqdarı Rusiya Federasiyasında istehsal olunmuş duz məhlulu ilə müqayisədə daha azdır.



Şəkil 4. İnduktiv plazmalı kütlə spektroskopiyası (İCP-MS) və induktiv plazmalı atom-emissiya spektroskopiyası (İCP-AES) ilə CH_3COONH_4 duzu məhlularının (5 M) element tərkibinin təyini.
“ < ”- təyin etmə həddindən aşağı.

Dördüncü fəsildə müxtəlif qrup elementlərin ammonium xlorid və ammonium asetat məhlulunun müxtəlif qatılıqlarından güclü turşu əsaslı kation (Dowex 50W-X8) və güclü qələvi əsaslı anion-mübadiləedici (Dowex 1-X8) sorbentlərinə adsorbsiyası öyrənilmişdir. Bu qrup elementlərə qələvi metallar, qələvi-torpaq metalları, lantanoidlər, keçid sırası metalları, aktinoidlər, platin qrupu keçid metalları, yarım keçid elementlər qrupunun 60 - dan çox elementi daxildir.

Paylanma əmsalı (K_d) aşağıdakı düsturla təyin olunmuşdur:

$$K_d = \frac{C_1}{C_2} = \frac{C_ə - C_s /W}{C_s /V}$$

C_1 - elementlərin kation və ya anion-mübadiləedici sorbentlərində miqdarı, C_2 – elementlərin ammonium məhlulunda

miqdarı; Cs - tarazlıqdan sonra ammonium məhlulunda elementin qatılığı; Cə - tarazlıqdan əvvəl ammonium məhlulunda elementin qatılığı; W – sorbentin çəkisi; V – məhlulun həcmi.

İon-mübadiləsi proseslərində ion-mübadiləedici sorbent ilə məhlul arasındakı əlaqələr iki prinsiplə xarakterizə olunur:

- proses dönərdir;
- mübadilə reaksiyaları ekvivalentliyə əsaslanır və elektro-neytrallıq prinsipinə uyğundur.

İon-mübadiləedici sorbent ilə məhluldakı ionlar arasındakı mübadilə prosesi ion-mübadiləedici sorbent tərəfindən udulan ionun sorbentdən desorbsiya edən iondan fərqli olması şərti ilə həyata keçirilə bilər. Eyni yüklü ionların mübadilə reaksiyasını belə yazmaq olar:

$$Kation: \overline{R^{-}A^{+}} + B^{+} \leftrightarrows \overline{R^{-}B^{+}} + A^{+}$$

$$Anion: \overline{R^{+}C^{-}} + D^{-} \leftrightarrows \overline{R^{+}D^{-}} + C^{-}$$

Müxtəlif yüklü ionların mübadilə reaksiyasını belə yazmaq olar:

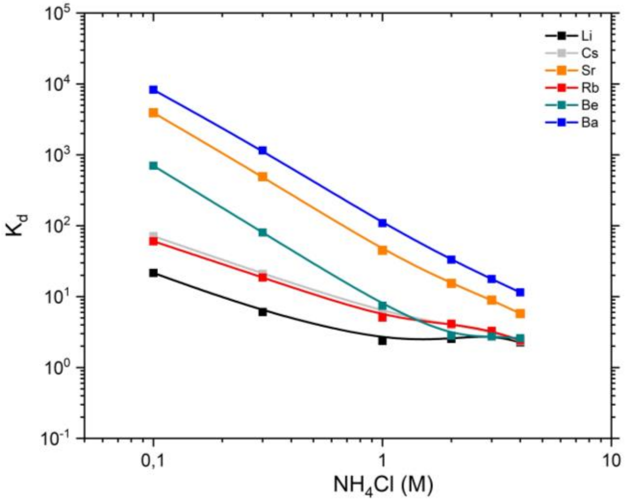
$$Kation: \overline{nR^{-}A^{+}} + B^{n+} \leftrightarrows \overline{(R^{-})_{n}B^{n+}} + nA^{+}$$

$$Anion: \overline{nR^{+}C^{-}} + D^{n-} \leftrightarrows \overline{(R^{+})_{n}D^{n-}} + nC^{-}$$

R – ion-mübadiləedici (sorbent); A^{+}, B^{+}, C^{-} və D^{-} - mübadilə edilən (dəyişdirilən) ionlar.

Kation və anion-mübadiləedici sorbentlərdə ammonium xlorid məhlulunun müxtəlif qatılıqlarında elementlərin adsorbsiyasını öyrənərkən müəyyən olunmuş qanunauyğunluqlar irəlidəki mətnlərdə ətraflı şərh olunmuşdur.

Qələvi, qələvi-torpaq metalları və nadir torpaq elementlərinin məhluldan kation-mübadiləedici sorbentə adsorbsiyası zamanı ammonium ionlarının qatılığı artdıqca paylanma əmsalı azalır (Şəkil 5, 6). Buna səbəb məhlulun qatılığının atması ilə NH_4^{+} ionlarının sorbentə daha çox diffuziya etməsilə (və ya adsorbsiya olunması ilə) əlaqədardır.

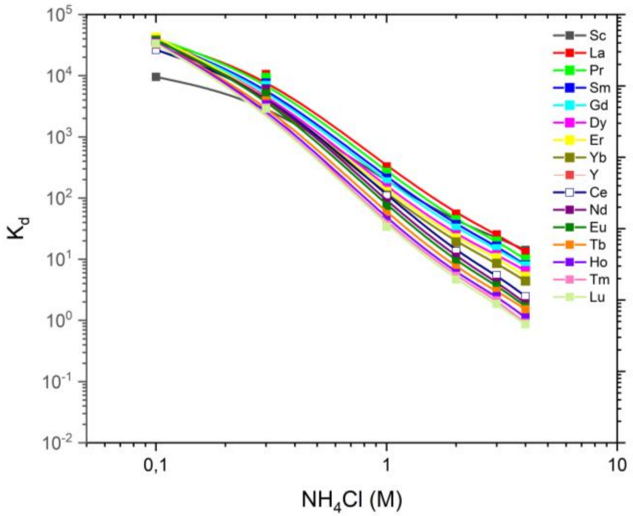


Şəkil 5. Qələvi və qələvi-torpaq metallarının müxtəlif qatılıqlarında (0.1, 0.3,1, 2, 3 və 4 M) NH_4Cl məhlulu ilə kation-mübadiləedici sorbentdə (Dowex 50W-X8 NH_4^+ - formada) paylanma əmsalı (K_d).

Qeyd edilmiş üç qrupun eyni yükə malik elementlərinin atom radiuslarının ölçüsü artdıqca paylanma əmsalının qismən artması müşahidə olunur. Bu qanunauyğunluq ionların hansı dərəcədə hidratlaşması ilə əlaqədardır.

Kationlar nə qədər çox hidratlaşarsa sorbent tərəfindən o qədər az tutulur. Yəni çox hidratlaşmış ionlar daha çox su molekulu olan istiqamətdə miqrasiya edir, yəni sorbentdən məhlula istiqamətlənir.

Məsələn, Li digər qələvi metallarından daha çox hidratlaşır və hidratlaşmış ionun ölçüsü digər kationlardan böyük olur. Ona görə də o, digər qələvi metallara nisbətən daha az adsorbsiya qabiliyyətinə malik olur. Qələvi-torpaq metalları qrupunda isə bu qanunauyğunluq və müəyyən olunmuş paylanma əmsalları Be < Sr< Ba kimi dəyişir. Göstərilən qrup elementlər məhlulda yalnız müsbət ionlar şəklində mövcud olduğundan anion-mübadiləedici sorbent tərəfindən sorbsiya olunmurlar.

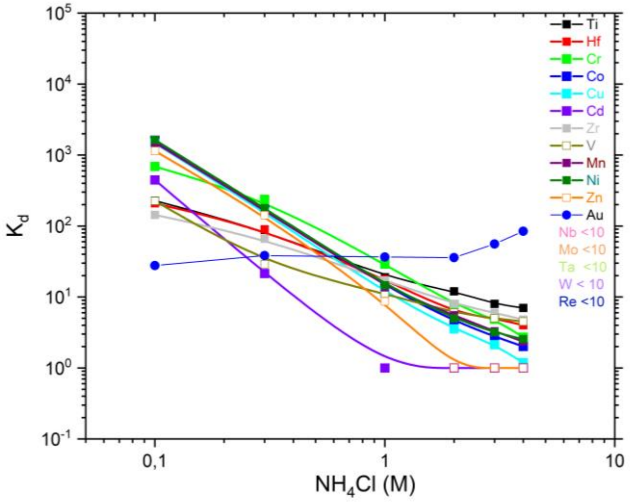


Şəkil 6. Nadir torpaq metallarının müxtəlif qatılıqlarında (0.1, 0.3,1, 2, 3 və 4 M) NH_4Cl məhlulu ilə kation-mübadiləedici sorbentində (Dowex 50W-X8 NH_4^+ - formada) paylanma əmsalı (K_d).

Nadir torpaq metallarının ion radiuslarının ölçüsü bir-birinə çox yaxındır və onlar demək olar ki eyni sorbsiya qiymətlərinə malikdirlər. Ona görədə bu qrup elementlərini bir birindən ayırmaq çox çətindir. Nadir torpaq elementləri üçün duru məhlullarda 10^5 tərtibində paylanma əmsallarının qiymətləri hesablanmışdır.

Qeyri-bərabər yüklü ionların kation-mübadiləedici sorbentdə paylanması məhlulun qatılığından asılıdır. Məhlul nə qədər durudursa, kation-mübadiləedici sorbentlə daha yüksək yüklü ionların mübadiləsi baş verir. Kation-mübadiləedici sorbentə daxil olan bir ikiqat yüklü ion iki tək yüklü ionu (və ya bir üç qat yüklü ion üç tək yüklü ionu) yenidən məhlulun içinə göndərir və məhlul nə qədər duru olarsa, bu əvəzetmənin baş vermə ehtimalı bir o qədər yüksək olur. Bu qanunauyğunluq elektroselektivlik adlanır. Verilmiş sistemdə elektroselektivlik

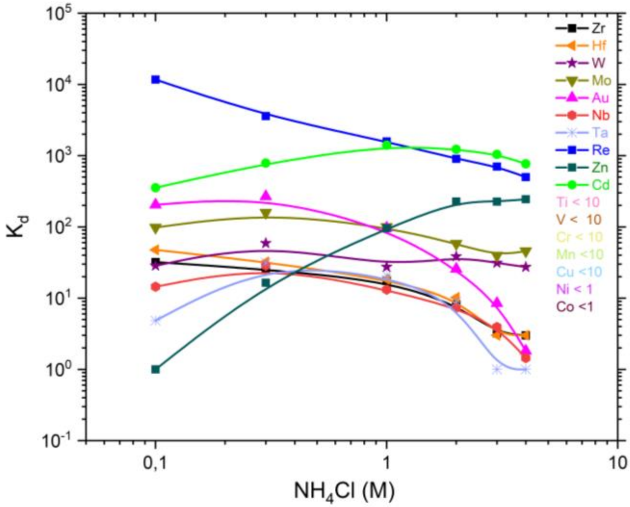
nadir torpaq metalları >qələvi-torpaq metalları > qələvi metallar ardıcıllığı ilə dəyişir.



Şəkil 7. Keçid sırası metallarının kation-mübadiləedici sorbentdə (Dowex 50W-X8 NH_4^+- formada) NH_4Cl məhlulunun müxtəlif qatılıqlarında (0.1, 0.3,1, 2, 3 və 4 M) paylanma əmsalı (K_d).

Əksər keçid sırası metalları üçün də ammonium xlorid məhlulunun qatılığının artması ilə kation-mübadiləedici sorbentdə paylanma əmsalının qiymətinin azalması müşahidə olunur (Şəkil 7). Bu əsasən iki və üç valentli elementlərdə özünü göstərir. 4, 5, 6 və 7 valentli elementlər isə sorbentdə nisbətən zəif adsorbsiya olunur və onların əksəriyyətinin paylanma əmsalının qiyməti 10-dan aşağıdır. Mo və V elementləri xlorlu məhlullarda tez hidroliz olunan xloridlər əmələ gətirir, xloridlər isə həmin elementlərin sorbentə adsorbsiyasını zəiflədir. Cr (III) ammonium xloridin sulu məhlulunda +2 yüklənmiş ion yaradır və o, özünü ikinci qrup elementləri kimi aparır. Re elementinin kation-mübadiləedici sorbentdə nisbətən zəif adsorbsiya olunması $[NH_4][ReO_4]$ koordinasion birləşmənin əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Zn və Cd elementləri sulu məhlullarda +2 yüklü hidrokationlar $Me(OH_2)_6^{2+}$,

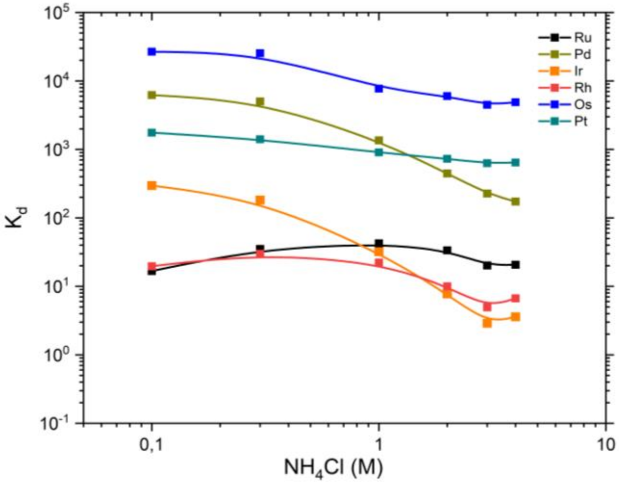
və Me^{2+}, $[MeCl]^+$ kationları əmələ gətirir. 2 və 3 valentli elementlərin məhluldan anion-mübadiləedici sorbentə zəif adsorbsiyası müşahidə olunduğu halda Zn və Cd elementlərinin məhlulun qatılığı artdıqca anion-mübadiləedici sorbentə adsorbsiyası artır (Şəkil 8).



Şəkil 8. Keçid sırası metallarının anion-mübadiləedici sorbentdə (Dowex 1-X8 Cl^-- formada) NH_4Cl məhlulunun müxtəlif qatılıqlarında (0.1, 0.3, 1, 2, 3 və 4M) paylanma əmsalı (K_d).

Bu onların qatı ammonium xlorid məhlulunda davamlı $[MeCl_3]^-$ və $[MeCl_4]^{2-}$ anionlarının əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır. Au elementi üçün anion-mübadiləedici sorbentə adsorbsiya kation-mübadiləedici sorbentinə nisbətən 10 dəfə artıqdır. Bunu qızılın məhlulda davamlı $[AuCl_4]^-$ anionu əmələ gətirməsi ilə izah etmək olar.

Platin qrupu metalları ammonium xlorid məhlulunda kation-mübadiləedici sorbentə zəif adsorbsiya olunduğu halda (K_d<10) anion-mübadiləedici sorbentə nisbətən yüksək adsorbsiya qiymətlərinə malikdirlər (Şəkil 9).

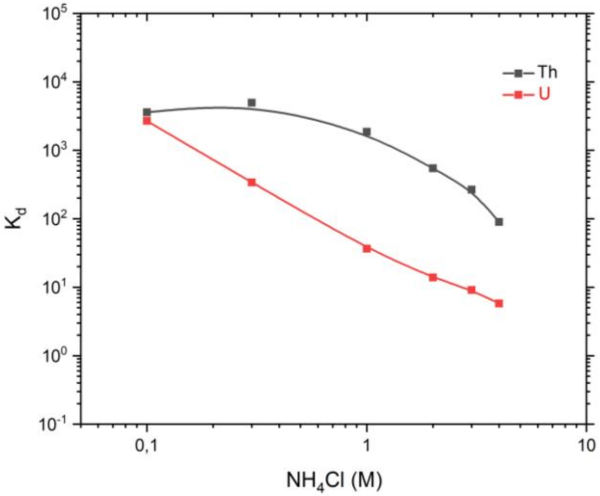


Şəkil 9. Platin qrupu metallarının anion-mübadiləedici sorbentində (Dowex 1-X8 Cl^-- formada) NH_4Cl məhlulunun müxtəlif qatılıqlarında (0.1, 0.3, 1, 2, 3 və 4M) paylanma əmsalı(K_d).

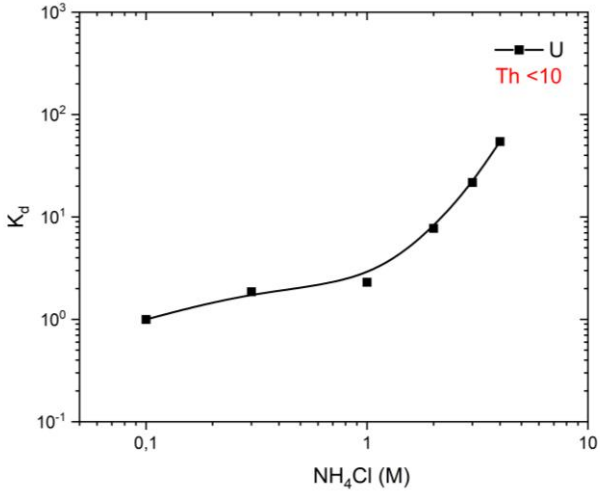
Platin qrupu metallarından III oksidləşmə dərəcəsinə malik elementlər sulu məhlullarda xlorid ionları ilə komplekslər əmələ gətirir. Sulu məhlullarda heç bir xarici təsir olmadıqda, platin və palladium əsasən IV oksidləşmə dərəcəsi göstərir və altı koordinasiya sayına malik olması mənfi yüklənmiş komplekslərin yaranmasına imkan yaradır.

Sorbsiyası öyrənilən U və Th aktinoidlərinin ammonium xlorid məhlulunun qatılığının artması ilə kation-mübadiləedici sorbentdə paylanma əmsalının qiymətinin azalması müşahidə olunur (Şəkil 10). Uranın adsorbsiyası ilə 2+ yüklü ionların adsorbsiyasının uyğunluğu müşahidə olunur. Bu uranın məhlulda uranil (UO_2^{2+}) şəklində mövcudluğu ilə izah olnur.

Anion-mübadiləedici sorbentində Th zəif sorbsiya göstərdiyi halda (K_d<10), U elementi üçün məhlulunun qatılığının artması ilə anion-mübadiləedici sorbentində paylanma əmsalının qiymətinin artması müşahidə olunur.



Şəkil 10. Aktinoidlərin kation-mübadiləedici sorbentində (Dowex 50W-X8 NH_4^+- formada) NH_4Cl məhlulunun müxtəlif qatılıqlarında (0.1, 0.3, 1, 2, 3 və 4 M) paylanma əmsalı (K_d).

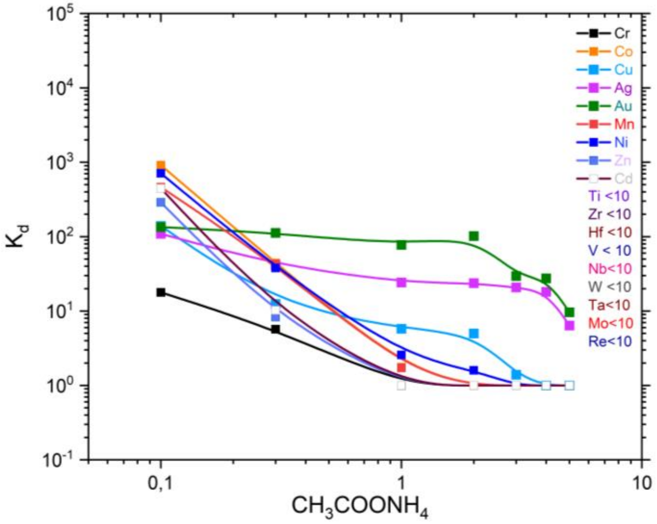


Şəkil 11. Aktinoidlərin anion-mübadiləedici sorbentində (Dowex 1-X8 Cl^-- formada) NH_4Cl məhlulunun müxtəlif qatılıqlarında (0.1, 0.3,1, 2, 3 və 4M) paylanma əmsalı (K_d).

Bunu Cl^- ionlarının qatılığı artdıqca məhlulda $UO_2Cl_3^-$ və $[UO_2Cl_4]^{2-}$ ionlarının əmələ gəlməsi ilə izah etmək olar.

Th elementinin anion-mübadiləedici sorbentdə nisbətən zəif adsorbsiya olunması hidroliz nəticəsində yarana biləcək mənfi yüklü komplekslərin meydana gəlməsilə izah olunur (Şəkil 11).

Qələvi, qələvi-torpaq və nadir torpaq metallarının ammonium asetat məhlulunda kation və anion-mübadiləedici sorbentində sorbsiya meylləri ammonium xlorid məhlulundakı kimidir. Hər üç qrupun elementləri ammonium asetatın duru məhlulundan kation-mübadiləedici sorbentinə yaxşı sorbsiya olunur. Məhlulun qatılığı artdıqca paylanma əmsalının qiymətləri azalır. Anion-mübadiləedici sorbentə isə bu qrup elementlər məhluldan sorbsiya olunmur.

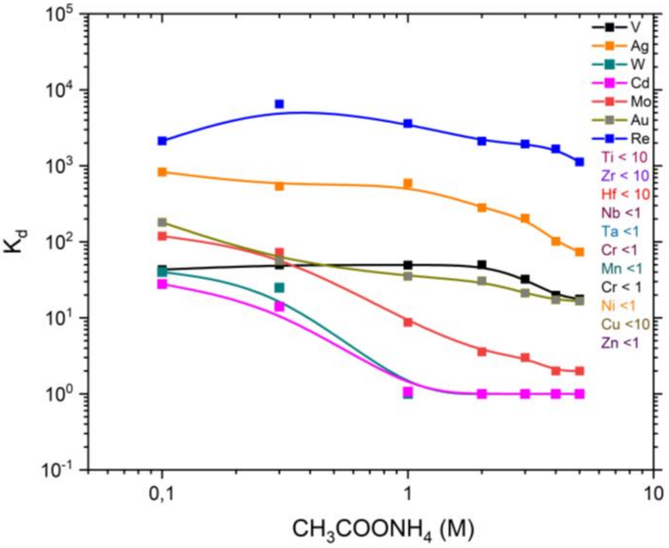


Şəkil 12. Keçid qrupu elementlərinin kation-mübadiləedici sorbentdə (Dowex 50W-X8 NH_4^+- formada) CH_3COONH_4 məhlulunun müxtəlif qatılıqlarında (0.1, 0.3, 1, 2, 3, 4 və 5 M) paylanma əmsalı (K_d).

Keçid sırası metallarından Au, Ag kation-mübadiləedici sorbentində oxşar sorbsiya qanunauyğunluğu göstərir (Şəkil 12).

Bu elementlər məhlulun bütün qatılıqlarında sorbent tərəfindən sorbsiya olunur. Mn, Co, Ni, Cu, Zn və Cd elementlərinin sorbsiyası prosesləri eyni qanunauyğunluğa malikdir. Məhlulun aşağı qatılıqlarında yüksək sorbsiya qiymətləri məhlulun qatılığı artdıqca azalır. Bu elementlər sulu məhlullarda hidrokationlar $(Me(H_2O)^{2+})$ əmələ gətirir. Eləcə də bu elementlərin asetat mühitində mono- və bidentat kationlar əmələ gətirməsi məlumdur. Xrom yalnız 0.1-0.3 M qatılıqlarda paylanma əmsalının əhəmiyyətli qiymətlərinə malikdir. Digər qatılıqlarda bu element sorbentdə tutulmur. Ti, Sr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, V və Re elementləri sorbentə zəif sorbsiya olunur. Bu elementlər üçün K_d qiymətləri 10-dan aşağıdır.

Ti, Sr, Hf elementləri məhlulda hidrolizə uğrayır və akvokomplekslər yaradır. Əmələ gələn komplekslər sorbentdə həmin elementlərin sorbsiyanı azaldır.



Şəkil 13. Keçid qrupu elementlərinin anion-mübadiləedici sorbentdə (Dowex 1-X8 CH_3COO^- - formada) CH_3COONH_4 məhlulunun müxtəlif qatılıqlarında (0.1, 0.3,1, 2, 3,4 və 5 M) paylanma əmsalı (K_d).

Ti, Sr və Hf elementləri anion-mübadiləedici sorbentdə zəif sorbsiya olunur (K_d <10). Ammonium asetat məhlulunda bu elementlər üçün hidroliz prosesləri çox xarakterikdir. Ammonium asetat məhlulunun bütün qatılıqlarında V sorbentdə tutulur (Şəkil 13). Məlumdur ki, vanadium pH > 5 qiymətlərində məhlulda $[(VO)_2(OH)_5]^-$ və $[(VO)_2(OH)_6]^{2-}$ anion-komplekslər yarada bilir. Vanadiumdan fərqli olaraq Nb və Ta məhlulda mənfi ionlar yaratmadığından sorbentdə sorbsiya olunmur. Məhlulunun aşağı qatılıqlarında Ag məhlulda əhəmiyyətli dərəcədə sorbsiya olunur. Gümüş asetat sulu məhlullarda cüzi həllolma qabiliyyətinə malikdir. Ag sorbentdə sorbsiyası gümüş asetatın neytral formalarının əmələ gəlməsi ilə əlaqələndirilə bilər. Cr, Mn, Co, Ni və Zn-in asetat məhlulunda paylanma əmsalı 1-dən kiçikdir. Durulaşdırılmış ammonium asetat məhlulunda Mo və W elementləri anion-mübadiləedici sorbentdə yaxşı tutulur. Ammonium asetat məhlulunun bütün qatılıqlarında Re elementinin sorbentdə yüksək adsorbsiyası sulu məhlullarda əmələ gələn $[ReO_4]^-$ ionunun yaxşı tutulması ilə izah edilə bilər. Elementin məhlulun aşağı qatılıqlarında paylanma əmsalının qiyməti 10^3-ə çatır.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Təmiz maddələr alınmasının təkmilləşdirilmiş üsulu ilə nüvə təbabəti və aşağı fonlu tədqiqatlar üçün sintez olunmuş ammonium xlorid və ammonium asetat duzlarında qarışıq elementlərin, o cümlədən Th və U radionuklidlərinin qatılığı neytronla aktivləşdirmə, qamma spektroskopiya, atom emissiya və kütlə spektroskopik üsulları ilə tədqiq olunmuşdur. Sintez olunmuş duzlar kommersiya analoqlarından daha təmizdir. Təmizlik dərəcəsinə görə müasir tələblərə cavab verən sintez olunmuş duzlar müvafiq texniki sahələrdə istifadə üçün Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutu tərəfindən tövsiyyə olunmuş və nümunələr təyinatı üzrə istifadə edilməsi üçün təqdim olunmuşdur.

2. Ammonium duzlarının sintezi üçün istifadə olunmuş deionlaşdırılmış və bidistillə olunmuş sularda, ilkin prekursorlar qismində istifadə edilmiş və subdistillə üsulu ilə təmizlənmiş ammonium qələvisində, xlorid və sirkə turşularında çirklənmə

xarakterli metalların və radioaktiv qarışıqların paylanması öyrənilmişdir. Təmizlənmiş prekursorlarda Th, U və s. radionuklidlərin miqdarının 1 nq/l-dək azalması təyin edilmişdir.

3. Ammonium duzlarının sintezi prosesində və onların məhlullarının saxlanılması üçün istifadə edilən plastik qabların təmizliyi neytron-aktivləşmə üsulu ilə tədqiq edilmiş və onların tərkibində 0.1 µq/kq – 1.0 mq/kq qatılıqlarında 25 ədəd elementin iz miqdarının olması, Th, U radionuklidlərinin 1 µq/kq - dan az olması müəyyənləşdirilmişdir. Təcrübələrdə istifadə edilmiş qabların polimer materialındakı iz miqdarında radionuklid atomları polimer molekullarına kimyəvi rabitələrlə tikilmiş vəziyyətdədirlər və onların məhlullara keçmədikləri analizlərlə və faktiki ölçmələrlə təsdiq edilmişdir.

4. Qələvi, qələvi-torpaq metalları və nadir torpaq elementləri ammonium xlorid və ammonium asetat məhlullarında müsbət ionlar şəklində olduqlarından onların kation-mübadiləedici Dowex 50W-X8 sorbentində adsorbsiya olunduqları müəyyənləşdirilmişdir. Kation ionların yükləri artdıqca adsorbsiya qabilliyyəti artır.

5. Keçid elementlərinin valentliyi artdıqca onların kation-mübadiləedici sorbentdə adsorbsiya qabilliyyəti azalır və anion-mübadiləedici sorbentdə adsorbsiya qabilliyyəti artır. Platin qrupu elementləri Dowex 50W-X8 kation-mübadiləedici sorbentində zəif, Dowex 1-X8 anion-mübadiləedici sorbentində yüksək adsorbsiya olunma xassəsinə malikdir. Ammonium xlorid və ammonium asetat məhlullarında qeyri-metallar güclü kovalent rabitəli birləşmələr yaratdıqlarından, onlar ion-mübadiləedici sorbentlər tərəfindən zəif sorbsiya olunurlar.

6. Təbiətdə çox yayılmış aktinoidlərdən olan torium hər iki məhluldan anion-mübadiləedici sorbentinə urana nisbətən zəif adsorbsiya olunur. Kation-mübadiləedici sorbentinə isə əksinə torium urana nisbətən daha yaxşı adsorbsiya olunur.

7. Elementlərin ammonium xlorid və ammonium asetat duzları məhlullarından ion-mübadiləedici sorbentlərə adsorbsiyasının tədqiqinin nəticələri həmin elementlərin selektiv ayrılması və təmizlənməsi üçün tövsiyə oluna bilər.

DİSSERTASİYANIN MÖVZUSUNA DAİR DƏRC OLUNMUŞ ELMİ ƏSƏRLƏRİN SİYAHISI

1. **Mirzayev N.,** Marinov G., Marinova A., Mammadov Kh.F., Karandashev V. K., Filosofov D. V. Sorption of 60 elements on cation exchange resins in ammonium acetate solutions // Journal of Radiation Researches – 2018, vol. 5, № 2, p. 165-172
2. **Мирзаев Н.А**. Коэффициенты распределения 60 элементов в растворах NH_4Cl на смоле dowex // IX Российская конференция с международным участием. Радиохимия 2018. 17-21 сентября 2018 г., Санкт- Петербург, с. 144
3. **Mirzayev N.,** Marinov G., Marinova A., Mammadov Kh.F., Karandashev V. K., Alimardon R., Baimukhanova, A., Karaivanov D. V., Filosofov D. V. Distribution Coefficients of 60 Elements on Cation and Anion-Exchange Resin in Ammonium Chloride Solutions // Solvent Extraction and Ion Exchange – 2019, vol. 37, № 6, p. 473–487
4. **Mirzayev N.A.**, Filosofov D.V., De Jésus M., Karaivanov D.V., Marinov G.M., Rakhimov A., Rozov S., Temerbulatova N.T., Yakushev E // Low radıoactıve NH4Cl flux. LXIX international conference NUCLEUS-2019 on nuclear spectroscopy and nuclear structure 1–5 July 2019, Dubna, Russia, p.363
5. **Mirzaev N. A.,** Marinova A., Mammadov Kh.F., Temerbulatova N. T., Kozempel J., Filosofov D.V. Sorption of Metal Ions on an Anion-Exchange Resin in an Ammonium Acetate Solution // Russian Journal of Physical Chemistry A – 2020, vol. 94, №. 6, p. 1190–1194
6. **Mirzayev N. A.,** Filosofov D., Mammadov Kh., Jésus M. De., Karaivanov D.V., Ponomarev D., Rakhimov A., Rozova I., Rozov S., Temerbulatova N., Burmii Zh.P. and Yakushev E. Low radioactive NH_4Cl flux. // Journal of Instrumentation – 2020, vol 15, p. 1-6
7. **Mirzayev, N. A**. Aşağı fonlu radiasiya eksperimentləri üçün xlorid turşusunun metal qarışıqlardan təmizlənməsi // Gənc tədqiqatçı elmi-praktiki jurnal – 2020, VI cild,. №1, s.10–14
8. **Mirzayev N.A.**, Filosofov D., Mammadov Kh., Jésus M. De,

Karaivanov D.V., Ponomarev D., Rakhimov A. , Rozova I., Rozov S., Temerbulatova N., Burmii Zh. P. and Yakushev E // Production of high purified ammonium flux for low background experiments. LXX International Conference NUCLEUS-2020, 12 – 17 October 2020, Saint Petersburg, Russia. p. 261

9. **Mirzayev, N.A.** İnstrumental neytron aktivləşdirmə analizi və aşağı fonlu qamma spektroskopiyasi ilə ammonium xlorid flyusunun radioaktiv tərkibinin qiymətləndirilməsi // Gənc tədqiqatçı elmi-praktiki jurnal – 2021, VII cild, № 2, s. 5–10

10. **Mirzayev N. A.,** Mammadov Kh., Karaivanov D. V., Temerbulatova N., Rakhimov A., Rozov S., Yakushev E., Filosofov D. // Low radioactive ammonium acetate flux. LXXII International Conference «NUCLEUS-2022» 11 – 16 july 2022, Moskow, Russia, p.264

11. **Mirzayev N. A.,** Mammadov Kh. F., Burmii Zh. P., · Karaivanov D. V., Kurakina E. S., Temerbulatova N. T., · Baimukhanova A., Rakhimov A. V., Rozov S. V., Salimova G. K., · Mirsagatova A. A., · Sadikov I. I., · Filosofov D. V., Yakushev E. A. High-purity ammonium acetate solution for low-background electronics // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry – 2022, vol 331. p. 5539–5545

12. **Мирзаев Н.А.,** Темербулатова Н., Рахимов А.В, Философов Д.В // Синтез раствора аммония ацетата высокой чистоты для использования в радиофармацевтике. X Российская конференция с международным участием Радиохимия 2022. 26-30 сентября 2022 г., Санкт- Петербург, с.512.

Dissertasiyanın müdafiəsi 27 sentyabr 2024-cü il tarixində, saat 14^{00}-da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Radiasiya Problemləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.22 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1143, Bakı, B.Vahabzadə küçəsi, 9.

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Radiasiya Problemləri İnstitutunun elmi kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Avtoreferatın elektron versiyası Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Radiasiya Problemləri İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 14 iyun 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 12.06. 2024

Kağızın formatı: A5

Həcm: 41010

Tiraj:100