О. В. Вагина, И. И. Камнев, И. Б. Немченок, В. В. Тимкин

Жидкий сцинтиллятор на основе очищенного линейного алкилбензола

Рассматривается получение жидкого сцинтиллятора, пригодного для использования в детекторах большого объема. Проведено систематическое изучение различных способов очистки основного вещества сцинтиллятора — линейного алкилбензола, включая адсорбционные и с использованием некоторых реагентов. В результате исследования разработан метод удаления из линейного алкилбензола примесей, снижающих его прозрачность и световыход сцинтиллятора на его основе. Показано, что обработка линейного алкилбензола активированным углем позволяет на два порядка уменьшить содержание поглощающих свет примесей и приводит к 60%-му увеличению световыхода жидкого сцинтиллятора на его основе.

Ключевые слова: жидкие сцинтилляторы, линейный алкилбензол, прозрачность, световыход, методы очистки.

Об авторах

Вагина Ольга Васильевна — инженер научно-экспериментального отдела ядерной спектроскопии и радиохимии лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Камнев Илья Ильич — инженер научно-экспериментального отдела ядерной спектроскопии и радиохимии лаборатории ядерных проблем ОИЯИ, аспирант Государственного университета «Дубна».

Немченок Игорь Борисович — доцент, кандидат химических наук, ученый секретарь, заведующий кафедрой нанотехнологий и новых материалов Государственного университета «Дубна», начальник группы научно-экспериментального отдела ядерной спектроскопии и радиохимии Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Тимкин Виктор Владимирович — научный сотрудник научно-экспериментального отдела ядерной спектроскопии и радиохимии лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Использование жидких сцинтилляторов (ЖС) в крупномасштабных детекторах предъявляет ряд естественных требований к их свойствам. Такие ЖС должны быть дешевы и доступны, безопасны в работе, иметь высокие прозрачность и световыход. Выполнение всех этих условий, в первую очередь, связано со свойствами основного вещества сцинтиллятора. В последнее время все большее внимание в этом смысле привлекает к себе линейный алкилбензол (ЛАБ) — смесь нескольких моноалкилпроизводных бензола. Его основные компоненты содержат от 9 до 14 атомов углерода в боковой цепи. Около 80 ÷ 85 % компонентов ЛАБ имеют структуру 1-фенилалканов и 15 ÷ 20 % — 2-фенилалканов [5] (рис. 1).



1-фенилалканы

2-фенилалканы

Рис. 1. Основные компоненты линейного алкилбензола

Линейный алкилбензол дешев и доступен, так как является полупродуктом для изготовления биоразлагающихся синтетических моющих средств и поэтому в больших количествах производится рядом крупных нефтехимических компаний [2; 4]: в Европе — Huels, EniChema и Petresa; в Северной Америке — Petresa, Visla и Huntsman; в Японии — Mitsubishi Petrochemicals и Nippon Petroleum; в Китае — Jinling Petrochemi-

[©] Вагина О. В., Камнев И. И., Немченок И. Б., Тимкин В. В., 2015

cal Corporation Ltd, Nafine Chemical Industry Group Co., Ltd и Shidjiazhuang Bingqing Chemical Co, Ltd; в Южной Корее — Isu Chemical; на Тайване — Formosan Union. Крупнейшим производителем ЛАБа в России является ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез».

Впервые в качестве основного вещества ЖС линейный алкилбензол был предложен коллаборацией SNO в 2005 г. [11] и уже через несколько лет использовался в экспериментах Daya Bay [8—10] и RENO [7; 12]. Его популярность объясняется следующим:

ЖС на основе ЛАБ имеют высокий световыход;

 – физико-химические свойства линейного алкилбензола и его состав — высокие температуры кипения и вспышки, высокое содержание водорода — полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к нейтринным детекторам с большой массой рабочего вещества (табл. 1).

0,858—0,862
280—311
140
6,29·10 ²²

Таблица 1. Некоторые характеристики линейного алкилбензола

Однако использование ЖС на основе коммерчески доступного ЛАБ в килотонных и мультикилотонных детекторах ограничивается его прозрачностью и световыходом. Возможность применения ЛАБ для приготовления на его основе ЖС для крупномасштабных детекторов связана с поиском способа его очистки. На взгляд авторов, этот способ должен быть:

- высокоэффективным;
- производительным;
- простым;
- относительно дешевым.

Настоящая работа является продолжением исследований, выполненных авторами ранее [6]. Её цель — получение жидкого сцинтиллятора на основе линейного алкилбензола, отвечающего требованиям крупномасштабных экспериментов.

Очистка линейного алкилбензола

В исследованиях авторов использованы образцы линейного алкилбензола, любезно предоставленные руководством ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез». Поскольку прозрачность этого продукта не регламентируется производителем, то и спектры поглощения его неочищенных образцов несколько отличаются от партии к партии, что и нашло отражение в результатах, представленных ниже. Главной проблемой, ограничивающей использование линейного алкилбензола в крупномасштабном детекторе, является его недостаточная прозрачность, лимитирующая прозрачность ЖС в целом. В области 350—400 нм в спектре поглощения ЛАБ наблюдаются три полосы, нехарактерные для алкилпроизводных бензола и имеющие поэтому примесное происхождение (рис. 2). Ранее [6] авторами было показано, что очистка линейного алкилбензола на адсорбционных колонках, заполненных прокаленной окисью алюминия, позволяет практически полностью избавиться от поглощения в этой области (рис. 3).

Для понимания того, насколько этот метод является приемлемым для очистки больших количеств, важно было оценить объем ЛАБ, который можно очистить на определенном количестве окиси алюминия. Для этого были использованы прокаленные образцы адсорбента и две колонки с разной высотой его слоя: 35 и 40 см. Диаметр колонок одинаков и составляет 2,8 см. При очистке на каждой из них отбирали фракции линейного алкилбензола. Для фракций 0— 100 мл, 500—600 мл, 1000—1100 мл и 1500—1600 мл были измерены спектры поглощения в кварцевой кювете длиной 10 см относительно кварцевой кюветы длиной 1 см, заполненной тем же образцом ЛАБ (рис. 4).



Рис. 2. Спектр поглощения линейного алкилбензола, измеренный в кварцевой кювете длиной 1 см относительно воздуха



Рис. 3. Спектры поглощения образцов линейного алкилбензола, измеренные в кварцевой кювете длиной 1 см относительно воздуха:

1 — исходный ЛАБ; 2 — ЛАБ, очищенный на адсорбционной колонке, заполненной обычной окисью алюминия (квалификация — «Для хроматографии»); 3 — ЛАБ, очищенный на адсорбционной колонке, заполненной прокаленной окисью алюминия (квалификация — «Для хроматографии»)



Рис. 4. Спектры поглощения различных фракций ЛАБ, очищенного на адсорбционных колонках, заполненных прокаленной окисью алюминия:

1 — исходный ЛАБ; 2 — фракция 0—100 мл; 3 — фракция 500—600 мл; 4 — фракция 1000—1100 мл; 5 — фракция 1500—1600 мл

Результаты, полученные на колонках с разной высотой слоя оксида алюминия, несколько различаются количественно, но очень близки качественно: использование этого адсорбента позволяет получить лишь небольшое количество высококачественного линейного алкилбензола. Начиная с фракции 500—600 мл, происходит вымывание примесей, ответственных за поглощение в области 350—400 нм. Это хорошо согласуется с результатами, описанными в работе И.Р. Барабанова, Л.Б. Безрукова, Н.А. Данилова и других [1].

В связи с этим для увеличения объема ЛАБ, очищенного на определенном количестве окиси алюминия, авторам представлялось целесообразным проведение предварительной обработки ЛАБ простыми химическими реагентами (далее — реагентной очистки) для перевода некоторых примесей в водорастворимое состояние или удаления примесей кислотной природы, или, по возможности, их разрушения. Для этого была исследована возможность предварительной обработки линейного алкилбензола концентрированной серной кислотой, разбавленным раствором едкой щелочи, металлическим натрием или комбинацией этих методов с завершающей адсорбционной очисткой на окиси алюминия.

Авторами исследованы следующие комбинации методов:

 обработка концентрированной серной кислотой (96 %), включая промывку раствором соды, водой, с последующей адсорбционной очисткой на окиси алюминия;

 обработка разбавленным водным раствором едкого кали (10%), включая промывку водой, с последующей адсорбционной очисткой на окиси алюминия;

 обработка концентрированной серной кислотой (96 %), включая промывку раствором соды, водой;

 обработка разбавленным водным раствором едкого кали (10%), включая промывку водой, с последующей адсорбционной очисткой на окиси алюминия;

 обработка металлическим натрием с последующей адсорбционной очисткой на окиси алюминия.



Рис. 5. Спектры поглощения образцов ЛАБ, подвергнутых реагентной очистке с последующей адсорбционной очисткой на прокаленной окиси алюминия, измеренные в кварцевой кювете длиной 1 см относительно воздуха:

1 — исходный ЛАБ; 2 — колонка с Al₂O₃; 3 — H₂SO₄ (96 %) + колонка с Al₂O₃; 4 — KOH (10 %) + колонка с Al₂O₃; 5 — H₂SO₄ (96 %) + KOH (10 %) + колонка с Al₂O₃; 6 — Na_{мет} + колонка с Al₂O₃

Анализ спектров поглощения полученных образцов (рис. 5) показывает, что наилучшие результаты дают очистка едким кали и последовательная очистка серной кислотой и едким кали. Обе обработки завершаются адсорбционной очисткой на окиси алюминия. Но и в этих случаях не удается избавиться от поглощения в районе 325 нм.

Очевидно, что очистка линейного алкилбензола на колонках с окисью алюминия, даже сопровождаемая предварительной обработкой такими реагентами, как концентрированная серная кислота, водный раствор едкой щелочи и металлический натрий, не могут обеспечить его необходимого качества.

Следующим этапом явилось исследование возможности очистки линейного алкилбензола на колонках, заполненных другими адсорбентами:

- силикагелем;
- активированным углем;
- цеолитом Wolfen Zeosorb 13X;
- цеолитом NaA.

На примере последнего адсорбента исследовано влияние температуры на очистку линейного алкилбензола. Спектры поглощения образцов, очищенных на этих адсорбентах, измерены в кварцевой кювете с длиной поглощающего слоя 1 см (рис. 6). Для сравнения на этом же рисунке приведены спектры поглощения исходного линейного алкилбензола и образца, очищенного на колонке, заполненной прокаленной окисью алюминия.



Рис. 6. Спектры поглощения образцов линейного алкилбензола, очищенных на адсорбционных колонках, заполненных различными адсорбентами, измеренные в кварцевой кювете с длиной поглощающего слоя 1 см:

1 — исходный ЛАБ; 2 — колонка с цеолитом NaA (16°С); 3 — колонка с цеолитом NaA (60°С); 4 — колонка с активированным углем; 5 — колонка с цеолитом *Wolfen Zeosorb* 13Х; 6 — колонка с Al₂O₃; 7 — колонка с силикагелем

Полученные результаты достаточно интересны. Наиболее прозрачным оказался образец, прошедший колонку с активированным углем. Удалось полностью убрать поглощение в области 350-400 нм и существенно снизить его в районе 325 нм. Этот образец в обеих областях спектра прозрачнее образца, очищенного на окиси алюминия. Цеолит Wolfen Zeosorb 13X лучше окиси алюминия снижает поглощение в области 325 нм, но оставляет заметные полосы в районе 350-400 нм. Далее следует силикагель, а самый худший результат показал цеолит NaA: очистка при комнатной температуре не только не улучшила, но даже отчасти ухудшила качество. Некоторое, совсем незначительное, увеличение прозрачности дало повышение температуры.

Полученный результат (хорошее, но еще недостаточное качество очистки на колонке с активированным углем) послужил толчком для изменения методики работы с этим адсорбентом: была исследована возможность его использования не на колонке, а в процессе перемешивания с линейным алкилбензолом с последующим фильтрованием. Такая очистка очень проста: отмеренные количества линейного алкилбензола и активированного угля помещают в химический стакан и перемешивают при помощи магнитной мешалки. Из-за интенсивной адсорбции ЛАБ на активированном угле происходит разогревание реакционной массы. По завершении очистки ЛАБ отделяют от активированного угля фильтрованием.

Важным представлялось исследовать влияние условий обработки ЛАБ активированным углем на его качество: определить оптимальные значения соотношения «активированный уголь : ЛАБ» и продолжительности обработки (табл. 2). Спектры поглощения полученных образцов представлены на рис. 7.

Соотношение «активированный уголь (г):ЛАБ» (г)	Продолжительность обработки, мин.
10:100	10
	20
	30
20:100	10
	20
	30
	10
30:100	20
	30

Таблица 2. Условия очистки ЛАБ на активированном угле



Рис. 7. Спектры поглощения образцов ЛАБ, очищенных на активированном угле: 1 — исходный ЛАБ; 2 — 10:100; 3 — 20:100; 4 — 30:100; а — 10 минут; б — 20 минут; в — 30 минут

Анализ этих спектров позволяет сделать очень важные выводы:

 перемешивание линейного алкилбензола с активированным углем позволяет полностью удалить поглощение в области 350—400 нм и в зависимости от условий практически избавиться от поглощения в районе 325 нм;

– прозрачность полученных образцов ЛАБ зависит от соотношения активированного угля и ЛАБ. Наилучшее качество растворителя, превосходящее качество, полученное всеми описанными выше способами, получено при соотношении 30:100. Авторами также установлено, что дальнейшее увеличение количества активированного угля приводит к неоправданным затруднениям при фильтровании; – прозрачность очищенного ЛАБ практически не зависит от времени обработки. Спектры образцов, полученных при фиксированном значении соотношения «активированный уголь : ЛАБ» и различной длительности обработки очень близки, а при соотношении 20:100 сливаются в одну линию.

Но самым важным результатом оказалась возможность исключения обработки такими реагентами, как концентрированная серная кислота и водный раствор едкого кали. Это существенно упрощает очистку линейного алкилбензола и делает ее более безопасной. Для более ясного преставления на рис. 8 продублированы спектры поглощения образцов ЛАБ, измеренные при разных толщинах поглощающего слоя до и после очистки (30:100).



Рис. 8. Спектры поглощения образцов ЛАБ, измеренные при разных толщинах поглощающего слоя относительно воздуха до и после очистки активированным углем:

1 — исходный ЛАБ; 2 — очищенный ЛАБ

Жидкий сцинтиллятор

На основе образцов исходного и очищенного линейного алкилбензола были приготовлены жидкие сцинтилляторы. В качестве сцинтилляционной добавки и сместителя спектра использованы хорошо зарекомендовавшие себя 2,5-дифенилоксазол (РРО) и 1,4-бис(5-фенил-2-оксазолил)бензол (РОРОР) соответственно. Массовая доля РРО — 0,5 %, массовая доля РОРОР — 0,0025 % [9].

На рис. 9 представлены спектры поглощения этих сцинтилляторов для разных толщин поглощающего слоя.



Рис. 9. Спектры поглощения ЖС на основе ЛАБ: а) 1 см относительно воздуха; б) 10 см относительно воздуха: *1* — ЖС на основе исходного ЛАБ; 2 — ЖС на основе очищенного ЛАБ

При сравнении спектров, представленных на рис. 9, видно, что разница в прозрачности жидких сцинтилляторов, приготовленных на основе исходного и очищенного образцов ЛАБ, намного меньше разницы прозрачности этих образцов. Причина очевидна: увеличение прозрачности ЖС лимитируется поглощением сместителя спектра (РОРОР). Поэтому было важно исследовать другой эффект очистки ЛАБ: изменение световыхода сцинтиллятора на его основе.

Измерения световыхода проводили с источником ²⁰⁷Ві, излучающим гамма-

кванты с энергий 569,7 кэВ и 1064 кэВ и конверсионные электроны с энергией 482 кэВ и 976 кэВ. Измерения проводились в два этапа: первый — измерение \bar{e}_{K} + γ -спектра (схема — рис. 10, примеры спектров — рис. 11), второй — измерение γ -спектр (схема — рис. 12, примеры спектров — рис. 13) в тефлоновой кювете с выходным окном из виолевого стекла. Для измерения γ -спектров использовали алюминиевый фильтр, располагая его между источником и кюветой (рис. 12). Каждый сцинтиллятор измеряли дважды.



Рис. 12. Схема измерения у-спектров



Рис. 13. у-Спектры, полученные при использовании ЖС на основе ЛАБ

Вычитанием у-спектров из соответствующих \bar{e}_{K} + у-спектров получены \bar{e}_{K} -спектры (рис. 14).



Рис. 14. ек-Спектры, полученные при использовании ЖС на основе ЛАБ

Обработкой \bar{e}_{K} -спектров получены значения световыхода (как положения пика электронов с энергией 1064 кэВ) и энергетического разрешения (как полуширины этого же пика, FWHM) исследованных сцинтилляторов (табл. 3) для обоих измерений. Значение световыхода ЖС на основе исходного ЛАБ принято за 100 %.

Свойства		Жидкий сцинтиллятор	
		на основе исходного	на основе очищенного
		ЛАБ	ЛАБ
I измерение	Положение пика, каналы	1041	1665
	Световыход, %	100	160
	FWHM, %	9,8	8,2
II измерение	Положение пика, каналы	1073	1690
	Световыход, %	100	159
	FWHM, %	10,3	8,2

Таблица 3. Сцинтилляционные свойства ЖС на основе ЛАБ

Очевидно, что очистка ЛАБ активированным углем приводит не только к существенному увеличению его прозрачности, но и к резкому (60 %) возрастанию световыхода сцинтиллятора на его основе. Безусловно, что причиной этого является удаление поглощающих примесей. Для более детального изучения этого вопроса авторами совместно с китайскими коллегами проведено исследование состава линейного алкилбензола методом хроматомасс-спетрометрии до и после очистки. Анализируя полученные результаты, представленные в табл. 4 и 5, можно сделать следующие выводы:

- соотношение основных компонентов ЛАБ (алкилбензолов) не меняется в процессе очистки и близко к данным, предоставленным авторам производителем, ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» (табл. 4);

 в образцах ЛАБ обнаружены незначительные количества кислородсодержащих соединений: фениэтилкетон, фенилпропилкетон, фенилбутилкетон, фениламилкетон, фенилгексилкетон, фенилоктилкетон, фенилнонилкетон, фенидецилкетон, ацетофенон, бензофенон, спирты (такие, как 2фенилдекан-2-ол), альдегиды, эфиры фталевой кислоты (фталаты) и другие соединения;

 в результате очистки концентрации примесных соединений уменьшаются приблизительно в 50—100 раз (табл. 5).

Алкилбензол	Количество атомов углеро-	Массовая доля, %	
	да в боковой цепи	измерено	данные производителя
Нонилбензол	9	~ 0	0,62
Децилбензолол	10	12,0	12,8
Ундецилбензол	11	29,0	26,7
Додецилбензол	12	31,0	34,9
Тридецилбензол	13	28,0	24,7
Тетрадецилбензол	14	~ 0	0,36

Таблица 4. Концентрация алкилбензолов в ЛАБ

Принкори	Массовая доля, ppm		
примеси	до очистки	после очистки	
Дифенилалканы	19	88	
Кетоны	2037	24	
Спирты, альдегиды	1464	13	
Фталаты	152	10	
Другие соединения	2491	57	

Таблица 5. Концентрация примесей в ЛАБ

На взгляд авторов, именно снижение концентрации таких веществ, как перечисленные ароматические кетоны, альдегиды и фталаты, приводит к значительному увеличению световыхода.

Дело в том, что у этих веществ есть слабоинтенсивный $n \rightarrow \pi^*$ переход, ответственный за поглощение в области 310—340 нм [3, с. 319], сопровождающийся длинным «хвостом», заходящим в видимую фиолетовую область спектра. Поэтому вещества этих классов в толстом слое имеют слабую желтую окраску. Эти примеси могут затруднять как перенос энергии на РОРОР, поглощающий именно в области 320—380 нм, так и поглощать свет его люминесценции. Их удаление — причина увеличения световыхода и прозрачности алкилбензола. Этому в полной мере соответствует увеличение интенсивности фотолюминесценции сцинтиллятора на основе очищенного линейного алкилбензола по сравнению с ЖС на основе исходного образца (рис. 15).



Рис. 15. Спектры люминесценции образцов ЖС на основе ЛАБ. Длина волны возбуждения — 275 нм: 1 — ЖС на основе исходного ЛАБ; 2 — ЖС на основе очищенного ЛАБ

Заключение

Исследован состав примесей, влияющих на прозрачность линейного алкилбензола. Показано, что в образцах линейного алкилбензола содержатся незначительные количества кислородсодержащих (альдегиды, кетоны, спирты, фталаты) и других соединений. С большой уверенностью можно считать, что именно эти вещества оказывают отрицательное влияние как на прозрачность линейного алкилбензола, так и на световыход сцинтилляторов на его основе.

Разработан способ удаления примесей из линейного алкилбензола, снижающих его прозрачность и световыход сцинтилляторов на его основе. Показано, что наиболее эффективным методом очистки линейного алкилбензола, позволяющим на два порядка снизить содержание в нем поглощающих свет примесей, является обработка активированным углем. Этот метод высокопроизводителен, эффективен, прост и дешев в реализации.

Исследованы спектральные свойства образцов очищенного линейного алкилбензола. Показано, что использование предложенного метода очистки линейного алкилбензола приводит к значительному снижению его поглощения как в ближней ультрафиолетовой, так и в видимой областях спектра.

Исследованы световыход и энергетическое разрешение жидкого сцинтиллятора на основе очищенного линейного алкилбензола. Показано, что удаление кислородсодержащих соединений из линейного алкилбензола приводит к резкому (до 60 %) увеличению световыхода и улучшению энергетического разрешения жидких сцинтилляторов на его основе.

Авторы выражают свою благодарность сотруднице Института физики высоких энергий Китайской Академии Наук Яюн Динг за исследование состава линейного алкилбензола. Настоящая работа поддержана грантом РФФИ (проект №14-02-91165 ГФЕН а).

Библиографический список

1. Барабанов, И. Р. Жидкие органические сцинтилляторы на основе ЛАБа (линейного алкилбензола) / И.Р. Барабанов [и др.] / Препринт ИЯИ РАН. — 1246/2010. — Февраль. — 22 с.

2. Ивашкина, Е. Н. Совершенствование промышленных процессов производства линейных алкилбензолов : монография / Е.Н. Ивашкина. — Томск : Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011. — 358 с.

3. Иоффе, Б. В. Физические методы определения строения органических молекул / Б.В. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин. — Ленинград : Изд-во Ленингр. ун-та, 1976. — 344 с.

4. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К.Р. Ланге : под науч. ред. Л.П. Зайченко. — Санкт-Петербург : Профессия, 2004. — 240 с.

5. Линейный алкилбензол (ЛАБ), марка А, ТУ 2414-028-05766480-2006.

6. Немченок, И. Б. Жидкий сцинтиллятор на основе линейного алкилбензола / И.Б. Немченок [и др.] // Письма в ЭЧАЯ. — 2011. — Т. 8, № 2(165). — С. 218.

7. Ahn, J. K. Observation of rector electron antineutrinos disappearance in the RENO experiment // Physical Review Letters. — 2012. — V. 108. — P. 191802.

8. An, F. P. Improved measurement of electron antineutrino disappearance at Daya Bay // Chynese Physics. — 2013. — V. 37. — P. 011001.

9. An, F. P. Observation of electronantineutrino disappearance at Daya Bay // Physical Review Letters. — 2012. — V. 108. — P. 171803-1.

10. An, F. P. Side-by-side comparison of Daya Bay antineutrino detectors // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. — 2012. — V. 685. — P. 78.

11. Chen, M. C. The SNO Liquid Scintillator Project // Nucl. Phys. B. — 2005. — V. 145. — P. 65.

12. Kim, H. S. Finding an event vertex using a weighting method in RENO // New Physics: Sae Mulli (The Korean Physical Society). — 2012. — V. 62, No 6. — P. 631.

Поступила в редакцию 22.12.15