

Institute for Nuclear Research  
of the Russian Academy of Sciences

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт ядерных исследований  
Российской академии наук



Г.Я. Новикова, А.С. Редчин

**Исследование стабильности и окисляемости  
российского ЛАБа  
(линейного алкилбензола)**

препринт  
preprint

ПРЕПРИНТ ИЯИ РАН  
1431/2017  
МАРТ 2017

МОСКВА 2017 MOSCOW

Institute for Nuclear Research  
of the Russian Academy of Sciences

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт ядерных исследований  
Российской академии наук



Г.Я. Новикова, А.С. Редчин

Исследование стабильности и окисляемости  
российского ЛАБа  
(линейного алкилбензола)

ПРЕПРИНТ ИЯИ РАН

1431/2017

МАРТ 2017

МОСКВА

2017

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

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

ISBN 978-5-94274-320-8

© Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
Институт ядерных исследований  
Российской академии наук, 2017  
Institute for Nuclear Research  
of the Russian Academy of Sciences, 2017

Г.Я. Новикова, А.С. Редчин  
Исследование стабильности и окисляемости  
российского ЛАБа (линейного алкилбензола)  
Препринт 1431/2017  
Март 2017  
Подписано в печать 06.03.2017  
Ф-т 60x84/8. Уч.-изд.л. 0,5. Зак. 22412 Тираж 45 экз.  
Бесплатно  
Печать цифровая  
Издательский отдел  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт ядерных исследований Российской академии наук  
117312, Москва, проспект 60-летия Октября, 7а

В настоящее время ЛАБ является самым востребованным растворителем для создания крупномасштабных сцинтилляторов, используемых в экспериментах нейтринной физики.

В течение более 4 лет ЛАБ используется в качестве растворителя в Gd-содержащих сцинтилляторах, предназначенных для исследования нейтринных осцилляций в экспериментах RENO [1,2] и Daya Bay [3]. На основе ЛАБа разработаны жидкие сцинтилляционные детекторы для мониторинга работы ядерных реакторов по нейтринному излучению [4].

В Китае близок к запуску эксперимент JUNO [5], в котором предполагается использовать 20000 т ЛАБа. В нашем институте также ведутся исследования, связанные с разработкой проекта по созданию большого сцинтилляционного детектора на основе ЛАБа в БНО, который предполагается использовать для регистрации редких событий от различных природных источников, в частности, нейтрино от Солнца и нейтрино земного происхождения (гео-нейтрино) [6]. Кроме того, ЛАБ может быть использован в качестве растворителя для создания Nd-содержащего сцинтиллятора [7], предназначенного для поиска безнейтринного двойного бета-распада. В последних случаях особенно важна чистота ЛАБа по радиоактивным примесям.

Достоинствами ЛАБа, с точки зрения применения его в жидких сцинтилляционных детекторах, являются его высокая прозрачность, высокое содержание атомов водорода, высокая температура вспышки, довольно высокий световыход, а также то, что во многих странах налажено промышленное многотоннажное производство ЛАБа, так как он используется как промежуточное звено в получении синтетических моющих средств. Состав и характеристики ЛАБа во многом зависят от

производителя, так как может использоваться разное сырье и разный способ производства.

В России ЛАБ выпускается единственным предприятием ООО «Кириф» (Кириши Ленинградской области).

В нашей работе была исследована стабильность российского ЛАБа, полученного с завода в октябре 2013 г., т.е. в течение более 3-х лет, в зависимости от условий хранения и температуры, была проверена окисляемость ЛАБа при повышенной температуре (50°C), а также растворами  $KMnO_4$  в нейтральной среде и среде  $H_2SO_4$ .

На наш взгляд, стабильность ЛАБа (неизменяемость его характеристик, особенно, прозрачности) играет особо значимую роль в долговременных экспериментах, использующих Gd-содержащие и Nd-содержащие жидкие органические сцинтилляторы, в которых невозможно очищать органический сцинтиллятор (из-за присутствия в них металлосодержащих комплексов) непосредственно во время эксперимента, как это делается в Borexino [8].

#### Исследование прозрачности ЛАБа

В течение более 3-х лет была исследована прозрачность российского ЛАБа, который был получен с завода в октябре 2013 года.

В качестве критерия оценки прозрачности была принята длина ослабления света в  $e$  раз при длинах волн 440нм, 430нм и 420 нм. Длина ослабления света ( $L$ ) считалась по формуле  $L_{420} = d / 2,3(A_{420} - A_{min})$ , где  $d$  — длина кварцевой кюветы ( $d=10$ см),  $A_{420}$  — поглощение света при данной длине волны,  $A_{min}$  — минимальное поглощение света в области 500-600нм. Спектры поглощения света ЛАБом измерялись по отношению к пустой идентичной кювете (перед началом измерения кюветы обнулялись). Использовался UV/VIS-спектрометр LAMBDA35 Perkin Elmer.

Ранее [9,10] было показано, что при пропускании ЛАБа через оксид алюминия (ТУ, производство Донецкого завода) его прозрачность увеличивается; причем, длина ослабления света достигает более 20 м при 420 нм только в том случае, когда соотношение объемов сорбента и ЛАБа составляет не менее, чем 1:6 (при соотношении диаметра и высоты столба сорбента равном 1:4).

В таблице 1 представлены результаты последних измерений прозрачности ЛАБа. Были исследованы следующие образцы ЛАБа:

- 1) ЛАБ, свежеччищенный на оксиде алюминия при соотношении объемов:  $V_{Al_2O_3}:V_{ЛАБ}=1:6$  (образец 1714),
- 2) ЛАБ, очищенный при тех же условиях примерно год назад (образец 1713), хранился в 5л бутылки.
- 3) ЛАБ, только что взятый из цистерны (500л) (образец 1712),
- 4) ЛАБ, взятый из цистерны примерно год назад (образец 1711).

Таблица1. Длина ослабления света ( $L$ ) в зависимости от очистки и времени хранения ЛАБа

N	Образец	$A_{min}$	$A_{440}$	$A_{430}$	$A_{420}$	$L_{440}$	$L_{430}$	$L_{420}$
1714	Очищен Янв. 2017	-0,0274	-0,0268	-0,0265	-0,0263	72,46	48,31	39,52
1713	Очищен фев. 2016	-0,0275	-0,0258	-0,0250	-0,0245	25,57	18,11	14,49
1712	Не очищ, Взят 11январ. 2017	-0,0273	-0,0256	-0,0249	-0,0242	25,57	18,11	14,02
1711	Не очищ, Взят 2 фев. 2016	-0,0246	-0,0219	-0,0208	-0,0197	16,10	11,44	8,87

Как видно из данных, представленных в таблице 1, ЛАБ, очищенный на оксиде алюминия при соотношении объемов:  $V_{Al_2O_3}:V_{ЛАБ}=1:6$ , спустя примерно год (при хранении в темной 5-ти литровой бутылки в помещении лаборатории, где температура колеблется от 10°C до 30°C) потерял свою прозрачность и стал иметь длину ослабления света примерно такую же, как у неочищенного ЛАБа, взятого неделю назад из большой (500л) цистерны. (ЛАБ в большой цистерне хранится в помещении, не подвергнутому таким колебаниям температур, в полной темноте.). Не очищенный ЛАБ (1711), взятый из цистерны примерно год назад и хранившийся в лаборатории, также потерял свою прозрачность.

Из этого можно сделать вывод, что прозрачность ЛАБа зависит в большой степени от условий хранения: главным образом, колебаний температуры, освещения, а также объема ЛАБа.

ЛАБ, полученный с завода в октябре 2013г, хранящийся в объеме 500 л в цистерне из полиэтилена высокого давления в темноте и при температуре не более 20°C, сохраняет свою прозрачность вот уже более 3 лет, длина ослабления света при 420 нм составляет порядка 14 м.

## 2. Исследование окисляемости ЛАБа при температуре 50°C с антиоксидантом и без него

Была проведена проверка окисляемости ЛАБа (очищенного и не очищенного) с использованием антиоксиданта (2,6-ди-tert-бутил-4-метил-фенол или butylated hydroxytoluene (ВНТ)) и без него. Положительное влияние ВНТ на стабильность жидкого органического сцинтиллятора было доказано в работе [11], где исследовалась стабильность Gd-содержащего сцинтиллятора, в котором в качестве растворителя применялась смесь псевдокумола (20%) с тетрадеканом.

В нашем случае исследовалось влияние ВНТ на окисляемость, как очищенного, так и неочищенного ЛАБа. Концентрация антиоксиданта в образцах очищенного и неочищенного ЛАБа составляла 0,2 г/л. Для ускорения процесса эти исследования проводились при повышенной температуре 50°C. Образцы объемом 50 мл выдерживались 4 часа в колбочках с открытой крышкой при температуре 50 °С в сушильном шкафу. После остывания образцов проводились измерения поглощения света на UV/VIS-спектрометре LAMBDA35 Perkin Elmer. Результаты измерений представлены в таблице 2, для сравнения проводились также измерения образцов ЛАБа (очищенного и не очищенного), не подвергнутого нагреванию.

Таблица 2. Прозрачность ЛАБа в зависимости от очистки, нагрева и добавления антиоксиданта (ВНТ)

N	Образец ЛАБа	A <sub>min</sub>	A <sub>440</sub>	A <sub>430</sub>	A <sub>420</sub>	L <sub>440</sub>	L <sub>430</sub>	L <sub>420</sub>
1722	Очищен Янв. 2017	-0,0275	-0,0267	-0,0264	-0,0261	54,34	39,52	31,05
1721	Очищен, нагрет 50°C 4 часа	-0,0275	-0,0269	-0,0266	-0,0262	72,46	48,31	33,44
1720	Очищен + 0,2г/л ВНТ, 50°C 4 часа	-0,0275	-0,0266	-0,0264	-0,0261	48,30	39,52	31,05
1719	Не очищен Взят янв.2017	-0,0275	-0,0259	-0,0252	-0,0243	27,17	18,90	13,58
1718	Не очищен 50°C 4 часа	-0,0272	-0,0245	-0,0238	-0,0229	16,10	12,78	10,11
1717	Не очищен + 0,2г/л ВНТ 50°C 4 часа	-0,0268	-0,0258	-0,0243	-0,0234	24,15	17,39	12,78

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что: 1) свежееочищенный на оксиде алюминия ЛАБ (при соотношении объемов оксида

к ЛАБу равном 1:6), практически не изменяет свою прозрачность при 4-часовом нагреве при температуре 50°C, 2) ЛАБ не очищенный (только что взятый из большой цистерны) при нагреве при 50°C (4 часа) теряет свою прозрачность, но при использовании антиоксиданта ВНТ, его прозрачность остается близкой к прозрачности образца ЛАБа, не подвергнутого нагреванию.

## 3. Исследование окисляемости ЛАБа растворами KMnO<sub>4</sub> в нейтральной и кислой (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) среде

Поскольку ЛАБ изменяет свою прозрачность при длительном хранении, а также при нагревании, можно предположить, что в нем находятся примеси, которые могут окисляться кислородом воздуха. Возможно также, что окислению могут частично подвергаться сами алкилбензолы, входящие в состав ЛАБа. Чтобы убрать легко окисляемые примеси, была осуществлена промывка порции ЛАБа 5% раствором сильного окислителя KMnO<sub>4</sub> при соотношении объемов V<sub>ЛАБ</sub>:V<sub>KMnO<sub>4</sub></sub>=1:1 как в нейтральной (H<sub>2</sub>O), так и в кислой среде (9% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Затем, после отделения водной фазы, при тех же условиях была проведена промывка 10% раствором NaOH, чтобы перевести образовавшиеся карбоновые кислоты в соли, растворимые в воде. После этого ЛАБ четыре раза промывался деионизированной водой, чтобы убрать остатки реактивов.

После промывки водой и отстаивания ЛАБ фильтровался через 0,2 мкр фильтр, чтобы убрать остатки MnO<sub>2</sub>.

После всех процедур очистки были проведены исследования на UV-спектрометре Perkin Elmer Lambda 35.

Сначала в исследуемых образцах ЛАБа была измерена длина ослабления света в е раз при длинах волн 440, 430 и 420 нм. Длина ослабления света (L), а также значения поглощения света (A) представлены в таблице 3. Измерения проводились в 10 см кварцевых кюветах по отношению к пустой такой же кювете. Длина ослабления света при данной длине волны (L) рассчитывалась по формуле

$$L = 10/2,3 \cdot (A - A_{\min})$$

Таблица 3. Прозрачность ЛАБа в зависимости от очистки на  $Al_2O_3$  и очистки путем промывки с  $KMnO_4$  (в нейтральной среде и среде  $H_2SO_4$ ) и  $NaOH$

N	Образец ЛАБа	$A_{min}$	$A_{440}$	$A_{430}$	$A_{420}$	$L_{440}$	$L_{430}$	$L_{420}$
1792	Очищен 1:1 фев. 2017	-0,0283	-0,0276	-0,0274	-0,0273	62,11	48,31	43,47
1791	очищен 1:6 Янв. 2017	-0,0282	-0,0276	-0,0274	-0,0272	72,46	54,34	43,47
1789	<b>He</b> очищен, $KMnO_4$ ( $H_2SO_4$ ), $NaOH$ , Фильтр.	-0,0284	-0,0264	-0,0257	-0,0249	21,73	16,10	12,42
1788	<b>He</b> очищен, $KMnO_4$ ( $H_2O$ ), $NaOH$	-0,0279	-0,0268	-0,0261	-0,0253	39,52	24,15	16,72
1787	Повтор	-0,0280	-0,0268	-0,0261	-0,0253	36,23	22,88	16,10
1786	ЛАБ не очищ. Исходный Взят январь 2017	-0,0269	-0,0252	-0,0245	-0,0237	25,55	18,11	13,58

Из результатов, представленных в таблице 3, видно, что прозрачность ЛАБа, обработанного 5% раствором  $KMnO_4$  в нейтральной среде, выше, чем при использовании  $KMnO_4$  в кислой среде ( $H_2SO_4$ ) при прочих равных условиях (с последующей обработкой 10% раствором  $NaOH$ , 4-х кратной промывкой водой и фильтрованием на фильтре РА 0,2  $\mu m$ ), также видно, что она выше прозрачности исходного неочищенного ЛАБа.

Также из таблицы видно, что прозрачность ЛАБа, очищенного на оксиде алюминия при соотношении объемов 1:1 и 1:6 примерно одинаковая, но, как было доказано ранее [10] при очистке 1:1 в спектре ЛАБа исчезают пики 9-метилантрацена при 350, 368 и 389 нм.

Были проведены исследования на 2 см кюветах, где в качестве растворителя сравнения (эталон) был использован ЛАБ, очищенный на оксиде алюминия при соотношении объемов  $V_{ЛАБ}:V_{Al_2O_3} = 1:1$ .

По отношению к очищенному ЛАБу (1:1) были сняты спектры 1) ЛАБа, очищенного при соотношении  $V_{Al_2O_3}:V_{ЛАБ}=1:6$ , 2) ЛАБа, обработанного раствором  $KMnO_4$  в нейтральной среде 3) ЛАБа, обработанного раствором  $KMnO_4$  в кислой среде 4) исходного неочищенного ЛАБа, взятого из цистерны в январе 2017 г. Эти спектры показаны на рис.1.

Из спектров, представленных на рис. 1 видно, что на спектрах исходного ЛАБа (1), очищенного (1:6) ЛАБа (2) и исходного ЛАБа, обработанного  $KMnO_4$  в нейтральной среде (3) имеется полоса поглощения с максимумами 313 нм, 316 и 322 нм. Значит, в ЛАБе присутствует какое-

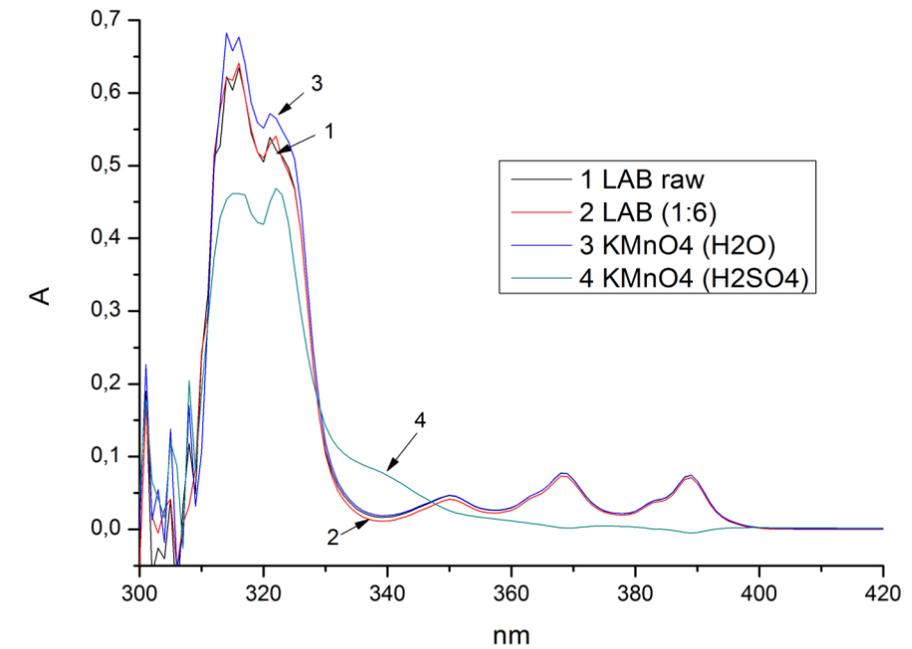


Рис.1

Спектры образцов ЛАБа, снятые по отношению к очищенному ЛАБу (1:1)

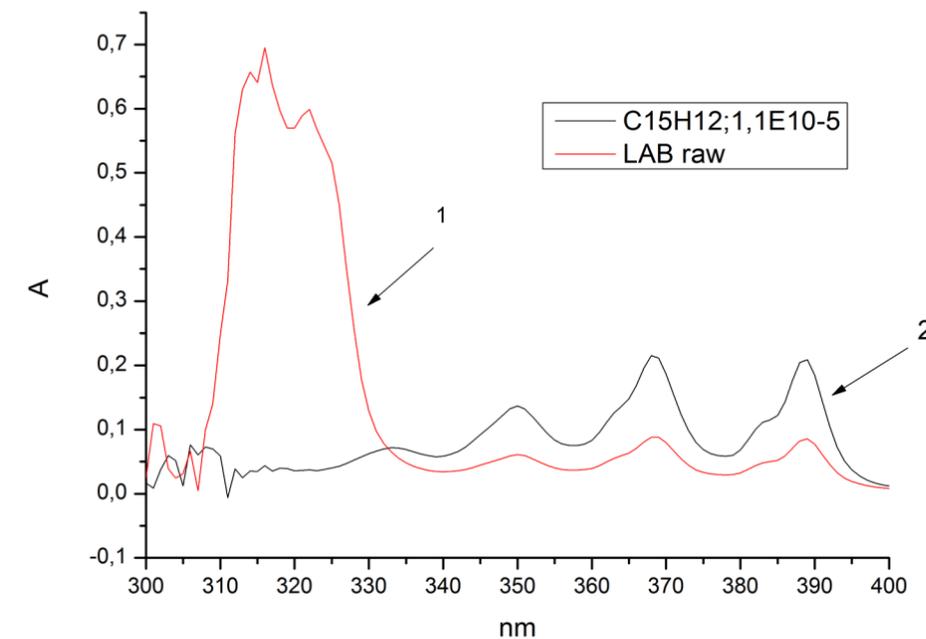


Рис.2

UV- спектры: 1) 9-метилантрацен ( $C=$ ) в очищенном ЛАБе ( $V_{Al_2O_3}:V_{ЛАБ} = 1:1$ ), 2) неочищенный ЛАБ

то вещество, которое слабо сорбируется на оксиде алюминия, не окисляется и не реагирует с  $KMnO_4$  в нейтральной среде.

После обработки раствором  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде, пики в области 313 и 316 нм не разделяются, пики, принадлежащие 9-метилантрацену, исчезают, и намного увеличивается поглощение в области 340 нм, за счет чего уменьшается прозрачность в нужной нам области (420-440 нм). Очевидно, что в более жестких условиях (в среде серной кислоты) частично осуществляется окисление 9-метилантрацена, а также вещества, имеющего полосу поглощения с максимумами поглощения 313 нм, 316 и 322 нм.

К спектру 9-метилантрацена полоса поглощения с максимумами 313 нм, 316 и 322 нм также не имеет отношения, так как при растворении 9-метилантрацена в очищенном ЛАБе (1:1) этой полосы нет, что видно из спектров, представленных на рис.2, где показаны спектры исходного ЛАБа и очищенного ЛАБа (1:1), в котором растворен 9-метилантрацен с концентрацией  $1,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

ЛАБ может быть очищен от этого неизвестного вещества также, как и от идентифицированного ранее [10] 9-метил антрацена, с помощью хроматографической очистки на оксиде алюминия при соотношении объемов  $V_{\text{Al}_2\text{O}_3} : V_{\text{ЛАБ}} = 1:1$ .

К сожалению, однозначно идентифицировать это вещество по УФ-спектрам литературных источников пока не удалось. Есть предположение, что это вещество может относиться к полициклическим ароматическим соединениям, например, таким, которые образуются при пиролизе 1-метилнафталина [12].

Спектр очищенного ЛАБа (1:6) в области 313-322 нм практически совпадает со спектром неочищенного ЛАБа, поэтому, очевидно, что вещество, которому принадлежит полоса поглощения с максимумами 313 нм, 316 и 322 нм имеет очень маленькую концентрацию и не оказывает влияния на прозрачность ЛАБа при 420 нм-440 нм.

### Выводы

- Стабильность ЛАБа зависит в большой степени от условий хранения: главным образом, колебаний температуры, освещения, а также объема ЛАБа.
- ЛАБ подвергается окислению как кислородом воздуха при длительном хранении и при нагревании, так и растворами  $\text{KMnO}_4$ .

Продукты окисления ухудшают прозрачность ЛАБа.

- Введение антиоксиданта 2,6-ди-терт-бутил-4-метил-фенола (ВНТ) препятствует окислению ЛАБа и не влияет на его прозрачность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-12-10322.

### Литература

1. RENO collaboration, J.K. Ahn et al., Observation of reactor electron antineutrino disappearance in the RENO experiment, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 191802 [arXiv:1204.0626] [INSPIRE].
2. Kim H.S. et al., In-Situ Measurement of Relative Attenuation Length of Gadolinium-Loaded Liquid Scintillator Using Source Data at RENO Experiment// arXiv: 1609, 09483 V1 [physics.ins-det] 29 Sep 2016.
3. Daya Bay collaboration, F.P. An et al., Spectral measurement of electron antineutrino oscillation amplitude and frequency at Daya Bay, Phys. Rev. Lett. 112 (2014) 061801 [arXiv:1310.6732] [INSPIRE].
4. Громов М.Б., Лукьянченко Г.А., Марков Д.С., Новикова Г.Я., Обиняков Б.А., Оралбаев А.Ю., Скорохватов М.Д., Сухотин С.В., Чепурнов А.С., Этенко А.В. Промышленный детектор iDREAM для мониторинга работы атомных реакторов нейтринным методом // Вестник Московского университета, Серия 3, N3, 2015.
5. JUNO collaboration, Zelimer Djurcic et al, JUNO conceptual design receipt, arXiv; 1508. 07166v2 [physics. Ins-det], September 29, 1915.
6. Барабанов И.Р. и др. Детектор большого объёма в Баксанской нейтринной обсерватории ИЯИ РАН по изучению природных потоков нейтрино для целей геоастрофизики, препринт ИЯИ РАН 1422/2016, июнь 2016.
7. Барабанов И.Р., Новикова Г.Я., Янович Е.А. Создание Nd-содержащего жидкого органического сцинтиллятора, очистка  $\text{NdCl}_3$  и ЛАБа от Th, U, препринт ИЯИ РАН 1427/2016, ноябрь 2016.
8. J.V.Benziger, Michael Johnson, F.P.Calaprince, M.Chen, N.Darnton, R.Loesser, R.V.Vogelaar A scintillator purification system for a large scale neutrino experiment, Nucl. Instr. and Methods A 417 (1998) 278-296.
9. Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Данилов Н.А., Куцев С.В., Моргалюк В.П., Новикова Г.Я., Синев В.В., Янович Е.А. Физико-химическое исследование линейного алкилбензола как базового компонента для создания сцинтилляционных нейтринных детекторов, Журнал прикладной химии, 2011, т.84, вып.3, с. 385-391.
10. Безруков Л.Б., Бакулина Н.И., Иконников Н.С., Моргалюк В.П., Новикова Г.Я., Чепурнов А.С., Исследование прозрачности отечественного ЛАБа как растворителя для сцинтилляторов большого объема, Препринт ИЯИ РАН 1382/2014, апрель 2014.
11. Katsumata M, Miyata H, Tamura N., Kawasaki T., Stability of Gd-loaded scintillator for reactor neutrino detector // Nucl. Instr. and Meth., A 629, 2011, 50-56.
12. Mishelle L. Somers, Mary J. Wornat UV Spectral identification of polycyclic aromatic 1-methylnaphthalene pyrolyses, Journal Polycyclic Aromatic Compounds, V27, 2007, Issue 4, p.261-280.

---

---

Для заметок