

ЖИДКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ РЕДКИХ СОБЫТИЙ, МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОТ U, Th И K

© 2022 г. Е. П. Веретенкин¹⁾, В. Н. Гаврин¹⁾, Б. А. Комаров¹⁾, Ю. П. Козлова¹⁾,
А. Д. Луканов¹⁾, В. П. Моргалюк²⁾, А. М. Немерюк³⁾, Г. Я. Новикова^{1)*}

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.; после доработки 30.06.2022 г.; принята к публикации 02.07.2022 г.

Обсуждаются вопросы разработки жидких органических сцинтилляторов с точки зрения уровня содержания радиоактивных примесей в детекторах для регистрации редких событий. Приведены результаты исследований различных методов очистки отдельных компонентов сцинтиллятора от U, Th и K. Показано, что основным источником загрязнения калием (^{40}K) является сцинтилляционная добавка РРО (2,5-дифенилоксазол), концентрация K в которой в разных партиях варьирует от 0.8 до 7.1 мкг/г. В линейном алкилбензоле (ЛАБ, Россия), который рассматривается в качестве перспективного растворителя для создания крупномасштабного нейтринного детектора, измеренная концентрация калия составляет $\sim 10^{-8}$ г/г.

DOI: 10.31857/S0044002722060149

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных условий успешной работы детекторов, предназначенных для регистрации редких событий, является очень низкий уровень собственной радиоактивности сцинтиллятора.

В настоящее время самый низкий уровень радиоактивности был достигнут в эксперименте Борексина [1], что позволило измерить не только поток солнечных бериллиевых нейтрино (первоначально заявленная цель Борексина), но и нейтрино от других реакций pp -цикла, а также геонейтрино (Состав сцинтиллятора детектора Борексина: псевдокумол (РС) с добавкой 1.5 г/л 2,5-дифенилоксазола (РРО)).

Представляет интерес история эксперимента KamLAND [2–5], в котором растворителем служит смесь РС (20%) и додекана (80%), а сцинтилляционной добавкой — РРО (2.7 г/л). Первоначально этот эксперимент был задуман для поиска осцилляций антинейтрино от ядерных реакторов (LAND — Liquid Antineutrino Detector, Kam — от названия места расположения — Kamioka). После того, как эта задача была решена, в KamLAND провели лабораторные исследования по очистке

сцинтиллятора и смогли довести уровень радиоактивности до уровня, близкого к Борексину. В результате оказалось возможным получить независимый результат по солнечным бериллиевым нейтрино, а используя полученные данные по осцилляциям нейтрино, доказать, что поток бериллиевых нейтрино соответствует стандартной солнечной модели. Вынужденная остановка ядерных реакторов на атомной станции Фукусима (вследствие землетрясения в марте 2011 г.) дала возможность идентифицировать больше событий от антинейтрино земного происхождения (геонейтрино) (всего было выделено 116 таких событий). В дальнейшем суперчистый детектор KamLAND решили использовать для поиска двойного безнейтринного β -распада, для чего в центр существующего килотонного сцинтиллятора поместили еще один небольшой нейлоновый шар, заполненный очищенным сцинтиллятором с растворенным в нем ксеноном, предварительно обогащенным по изотопу ^{136}Xe (степень обогащения $\sim 91\%$). После чего эксперимент получил название KamLAND-Zen (где Zen — аббревиатура от Zero Neutrino).

Также для поиска двойного безнейтринного β -распада предназначен эксперимент SNO+ [5–7] с особо чистым сцинтиллятором на основе линейного алкилбензола (ЛАБ) [6] с введенным в него изотопом ^{130}Te . Первоначально в SNO+ намеревались вводить в сцинтиллятор ^{150}Nd , но отсутствие высокоэффективных технологий обогащения неодима по ^{150}Nd (которого в натуральной смеси изотопов всего 5.6%) вынудило выбрать другой элемент —

¹⁾Институт ядерных исследований РАН, Москва, Россия.

²⁾Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия.

³⁾НИЦ “Курчатовский институт” — ИРЕА, Москва, Россия.

*E-mail: g-novikova@mail.ru

теллур, который содержит 34.08% нужного изотопа ^{130}Te , что позволяет использовать его без обогащения. В результате многочисленных исследований в качестве подходящего соединения для растворения в ЛАБе был выбран сложный эфир теллуровой кислоты и *n*-бутандиола [5].

В настоящее время в Китае практически готов к работе крупномасштабный эксперимент JUNO [8–11] с 20-килотонным низкофоновым сцинтиллятором, основой которого также является ЛАБ. В качестве сцинтилляционных добавок используются РРО (2.5 г/л) и 1,4-бис(2-метилстирил)бензол (bis-MSB, 30 мг/л). Главной задачей эксперимента JUNO является определение иерархии масс нейтрино, а также, поскольку он имеет большой объем и высокую радиохимическую чистоту, он может быть использован для регистрации солнечных и геонейтрино, нейтрино от сверхновых звезд и др.

В России также планируется создание большого сцинтилляционного детектора на Баксанской Нейтринной Обсерватории (БНО) [12]. Поскольку, в отличие от KamLAND и JUNO, лаборатория БНО расположена вдали от действующих ядерных реакторов, то в этом случае создаются оптимальные в фоновом отношении условия для измерения геонейтрино.

В настоящее время в БНО ведутся работы по созданию прототипа большого сцинтилляционного детектора [13, 14] и исследуются методы его очистки от U, Th и K.

2. ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЮ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЖИДКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРАХ

На этапе проверки различных технологий очистки и сопоставления с результатами достигнутых фоновых измерений, вызванных распадом примесей радиоактивных элементов в сцинтилляторе, используются прототипы полномасштабных детекторов. В эксперименте Борексино таким прототипом являлся Counting Test Facility (CTF). На нем были исследованы два типа сцинтилляторов — одного на основе РС и РРО (CTF-I) [15–17] и второго на основе 1,1-фенилксиллэтана (PXE) и *p*-Терфенила (*p*-Tr) (CTF-II) [18]. В результате проведенных исследований был выбран сцинтиллятор с РС, одним из преимуществ которого было то, что он имел более низкую концентрацию по ^{14}C , так как сырьем являлась нефть глубокого залегания, в которой изначально было меньшее содержание радиоактивного углерода.

В табл. 1 представлены концентрации радиоактивных элементов, которые были достигнуты в Борексино и KamLAND, а также требования, выдвигаемые для эксперимента JUNO.

Из табл. 1 видно, что концентрации радиоактивных элементов столь низкие, что их трудно измерить существующими лабораторными методами, такими как ICP OES, ICP MS.

Концентрации U и Th в сцинтилляторах определяют методом задержанного совпадения, используя пару короткоживущих изотопов, входящих в их радиоактивные ряды: в случае урана это изотопы ^{214}Bi – ^{214}Po , в случае Th — ^{212}Bi – ^{212}Po .

В табл. 2 приводятся скорости распада изотопов полония, которым будут соответствовать концентрации U и Th, равные 10^{-15} г/г, при условии, что в радиоактивных рядах сохраняется вековое равновесие.

Чем больше объем исследовательского сцинтиллятора, тем больше скорость набора данных. В эксперименте JUNO в настоящее время создан самый большой прототип детектора с внутренним объемом 20 м³ (18 т сцинтиллятора). Он позволяет контролировать степень очистки сцинтиллятора непосредственно в момент его заливки в полномасштабный детектор (20 кт) и поэтому называется Online Scintillator Internal Radioactivity Investigation System (OSIRIS) [19]. В будущем его предполагается использовать для своей самостоятельной задачи (Serappis Experiment [20]).

В JUNO задействованы все методы очистки сцинтиллятора, применяемые в настоящее время: сорбционная очистка на Al_2O_3 , вакуумная дистилляция, водная экстракция и продувка сцинтиллятора сверхчистым азотом, причем два последних метода используются в особо чистой комнате, расположенной под землей.

В эксперименте Борексино все установки по очистке располагались в особо чистой комнате, расположенной под землей, для прототипа STF-I [17] не использовали хроматографический метод очистки, так как псевдокумол, имеющий достаточно низкую температуру кипения (169°C), хорошо очищается от радиоактивных и органических примесей с помощью дистилляции. (Дополнительно применяли водную экстракцию, которую при очистке сцинтиллятора онлайн чередовали с дистилляцией, а также продувку сверхчистым азотом для удаления паров воды и газообразных радиоактивных примесей.)

При выборе в качестве высококипящего растворителя PXE в STF-II [18] была исследована также сорбционная очистка на силикагеле. Показано, что при использовании в качестве сцинтилляционной добавки *p*-Tr такую очистку можно проводить онлайн, так как в отличие от РРО липофильный и не содержащий в своем составе атомов кислорода и азота пара-терфенил не сорбируется на силикагеле. Как нашли в эксперименте STF-II, применение силикагеля для очистки растворителя не

Таблица 1. Требования по радиочистоте для JUNO [19] в сравнении с экспериментальными значениями, достигнутыми в KamLAND [2] и Borexino [1]

Изотоп	JUNO IBD, г/г	JUNO solar, г/г	KamLAND, г/г	Borexino, г/г
^{238}U	1×10^{-15}	1×10^{-16}	$(5.0 \pm 0.2) \times 10^{-18}$	$<1 \times 10^{-18}$
^{232}Th	1×10^{-15}	1×10^{-16}	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-17}$	$<1 \times 10^{-18}$
^{210}Po	—	5×10^{-24}	$\sim 2 \times 10^{-23}$	$<1 \times 10^{-25}$
^{40}K	1×10^{-16}	1×10^{-17}	$(7.3 \pm 1.2) \times 10^{-17}$	$<1 \times 10^{-19}$
^{14}C	1×10^{-17}	1×10^{-17}	$(3.98 \pm 0.94) \times 10^{-18}$	2.7×10^{-18}

только улучшает прозрачность сцинтиллятора, но и сорбционно удаляет примеси U и Th.

3. ЛАБ — КАК ОСНОВА СЦИНТИЛЛЯТОРА. ОЧИСТКА НА Al_2O_3

В настоящее время одним из самых востребованных растворителей для создания жидких органических сцинтилляторов является линейный алкилбензол. В сравнении с ранее используемыми растворителями ЛАБ имеет ряд преимуществ: высокую температуру вспышки, большую длину ослабления света, конкурентоспособный световыход (75% от РС), совместимость со многими конструкционными материалами, включая полиметилметакрилат (акрил), экологическую безопасность (биоразлагаемость 95%). ЛАБ имеет развитое многотоннажное производство во многих странах мира, поскольку широко применяется для производства жидких моющих средств. Это дает возможность каждой стране при создании сцинтилляторов использовать ЛАБ местного производства. Поэтому всегда важно предварительно исследовать его состав и свойства. Так, в эксперименте SNO+ используют ЛАБ канадского производства (Petresa, Канада), результаты исследований его состава приведены в работе [6].

Ранее мы сравнивали состав канадского ЛАБа (Petresa, Канада) с российским (ООО “Кинеф”, Кириши), используя хромато-масс-спектрометрический метод анализа; было показано, что по основным компонентам (алкилбензолам) состав их практически совпадает [21, 22].

Единственное отличие российского ЛАБа от канадского (а также, как оказалось, и от китайского, и корейского) заключается в том, что на УФ-спектре российского ЛАБа имеются три пика при 350, 368 и 389 нм. Нам удалось доказать, что эти пики принадлежат 9-метилантрацену [21, 22], и они исчезают при очистке ЛАБа на Al_2O_3 при соотношении $V_{\text{ЛАБ}} : V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 : 1$ (это зависит также от происхождения используемого Al_2O_3 и его активации).

В последнее время было замечено, что в разных партиях ЛАБа концентрация 9-метилантрацена может немного различаться. На рис. 1 показаны спектры образцов ЛАБа, взятого с завода в декабре 2020 г., и ЛАБа, хранившегося в еврокубе с октября 2013 г., а также спектры ЛАБа 2013 г. после очистки на Al_2O_3 (Aluminium Oxide for Chromatography, ТУ 6-09-3916-75, Ч, ChemElements™). Все спектры регистрировались в январе 2021 г.

Из рис. 1 видно, что в образце ЛАБа, взятого с завода в конце 2020 г., пики при 350, 368 и 389 нм интенсивнее, чем у ЛАБа 2013 г. Однако поглощение света в интересующей нас области (420–440 нм) значительно меньше у ЛАБа 2020 г., чем у хранившегося с 2013 г., что можно видеть на рис. 2. Очевидно, что 9-метилантрацен не оказывает существенного влияния на поглощение света в области 420–440 нм.

Из рис. 2 видно, что поглощение света ЛАБом после очистки на Al_2O_3 (при соотношении $V_{\text{Al}_2\text{O}_3} : V_{\text{ЛАБ}} = 1 : 1$) становится почти таким же, как у ЛАБа, недавно взятого с завода. Из этого следует, что основными компонентами ЛАБа, влияющими на длину ослабления света, являются продукты окисления алкилбензолов, образующиеся при хранении ЛАБа в контакте с воздухом. Нами проводились исследования окисления ЛАБа в жестких условиях (при температуре 120°C, пропускании через него воздуха и перемешивании), и было показано, что это приводит к интенсивному накоплению продуктов окисления, как начальных — гидропероксидов, так и конечных — карбоновых кислот [22]. Поскольку ЛАБ является смесью 20 различных алкилбензолов, что затрудняет идентификацию промежуточных продуктов окисления, нами было проведено исследование окисления на модельном алкилбензоле — самом простейшем гомологе ЛАБа: изопропилбензоле. Результаты этих исследований частично изложены в работе [23], где показано, что при окислении изопропилбензола помимо гидропероксида происходит накопление таких продуктов, как ацетофенон и диме-

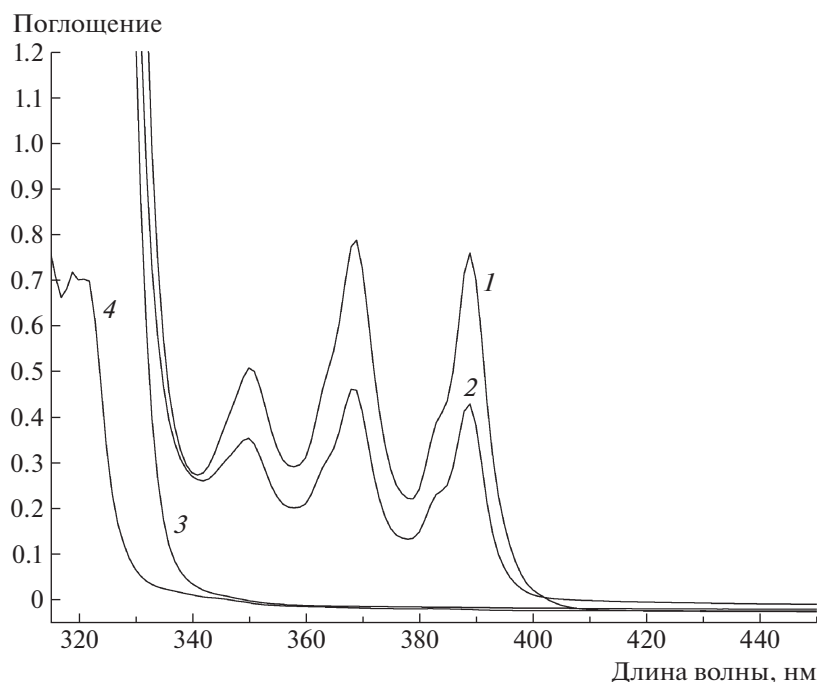


Рис. 1. UV/VIS-спектры поглощения ЛАБ в области 315–450 нм: 1 — ЛАБ, взятый с завода в декабре 2020 г., 2 — ЛАБ, хранящийся в еврокубе с 2013 г., 3 — ЛАБ (2013), очищенный на Al_2O_3 (1 часть), 4 — ЛАБ (2013), очищенный на Al_2O_3 (3 часть).

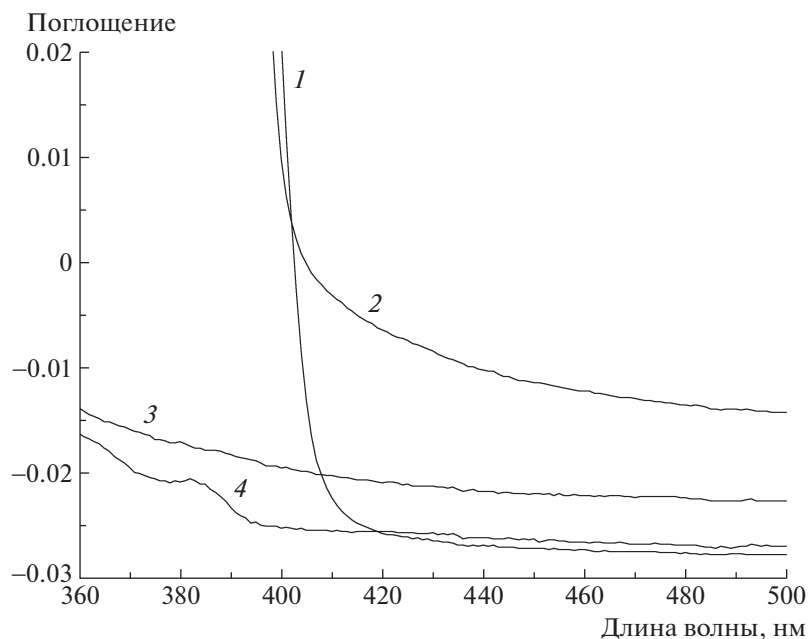


Рис. 2. UV/VIS-спектры поглощения ЛАБ в области 360–500 нм: 1 — ЛАБ, взятый с завода в декабре 2020 г., 2 — хранящийся в еврокубе с 2013 г., 3 — ЛАБ (2013), очищенный на Al_2O_3 (1 часть), 4 — ЛАБ (2013), очищенный на Al_2O_3 (3 часть).

тилфенилкарбинол, причем катализатором процессов окисления может служить триметилгексаноат гадолиния, который использовался для создания Gd-содержащих сцинтилляторов в экспериментах:

RENO [24], Daya Bay [25], NEOS [26], iDREAM [27], где в качестве растворителя также применялся ЛАБ. В этих экспериментах не производилась очистка ЛАБа, так как они были предна-

Таблица 2. Основные параметры схемы совпадений от распада Bi–Po и их связь с концентрациями U/Th

Ряды	Предельная концентрация, г/г	β – α -совпадение	Активность, Бк/кг	Po, $T_{1/2}$, Мкс
^{238}U	10^{-15}	^{214}Bi – ^{214}Po	1.2×10^{-8}	164.3
^{232}Th	10^{-15}	^{212}Bi – ^{212}Po	0.4×10^{-8}	0.3

Таблица 3. Поглощение (A) и длина ослабления света (L) ЛАБа до и после перегонки

Образец	A_{\min}	A_{440}	A_{430}	A_{420}	L_{440} , м	L_{430} , м	L_{420} , м
Исходный ЛАБ	–0.0198	–0.0110	–0.0084	–0.0053	4.9	3.8	3.0
Повторение	–0.0199	–0.0113	–0.0087	–0.0059	5.1	3.9	3.1
После перегонки	–0.0209	–0.0194	–0.0181	–0.0168	29.0	15.5	10.6
Повторение	–0.0209	–0.0193	–0.0180	–0.0169	27.2	15.0	10.9

значены для исследования потоков антинейтрино от ядерных реакторов, и объемы детекторов были сравнительно небольшими. Тем не менее, анализ деградации Gd-содержащих сцинтилляторов показал, что изменение характеристик сцинтилляторов было значительно меньше, если использовалась глубокая очистка компонентов сцинтиллятора [25].

При создании сцинтилляторов большого объема, нацеленных на регистрацию редких событий, очистка всех компонентов сцинтиллятора, очевидно, имеет еще более существенное значение.

4. ПЕРЕГОНКА ЛАБа НА РОТОРНОМ ВАКУУМНОМ ИСПАРИТЕЛЕ

Дистилляция при пониженном давлении является наиболее востребованным методом очистки растворителей, с помощью которого можно удалить не только органические примеси, влияющие на длину ослабления света, но и неорганические соединения, в том числе радиоактивные элементы, такие как U, Th, ^{40}K .

В табл. 3 приводятся поглощение и длина ослабления света образцов ЛАБа до и после перегонки с использованием вакуумного роторного испарителя ($V_{\text{колбы}} = 20$ л, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 5$ мбар). Используемый для перегонки исходный ЛАБ (ООО “Киниф”, г. Кириши) хранился в еврокубах примерно с 2007 г.

Исследования производились на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35 в кварцевых кюветах длиной 10 см, в качестве эталона использовалась пустая кювета (поскольку коэффициент преломления ЛАБа близок к коэффициенту преломления кварца, значения поглощения с ЛАБом

становятся отрицательными по отношению к значениям поглощения кюветы с воздухом). Длина ослабления света (L) рассчитана по формуле:

$$L_{420} = 10/2.3(A_{420} - A_{\min}).$$

Как видно из табл. 3, длина ослабления света после перегонки ЛАБа при 430 и 420 нм увеличивается более чем в 3.5 раза и достигает примерно тех же значений, какие были у ЛАБа, когда он был взят непосредственно с завода сразу после синтеза.

Для определения изменения содержания радиоактивных примесей в ЛАБе при перегонке на роторном вакуумном испарителе дополнительно использовали водную экстракцию, которая, как было показано ранее [28], хорошо реэкстрагирует K, U, Th. В качестве реэкстрагента использовался 0.01 М раствор диметиламинодифосфоновой кислоты (ДАМДФК), которая, как было найдено в [29], хорошо подходит для селективного удаления U и Th. Используемое соотношение фаз составляло $V_{\text{ЛАБ}} : V_{\text{вод.ф}} = 10 : 1$. Реэкстракция повторялась трижды.

Анализ проводился в водной фазе методом ICP OES на приборе OPTIMA 7000 DV. Результаты реэкстракции калия представлены в табл. 4 (результаты анализа U и Th оказались на уровне фона прибора).

Из табл. 4 видно, что концентрация калия в ЛАБе после однократной перегонки уменьшается почти в 2 раза.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАЛИЯ В ЛАБе ПОСЛЕ ОЧИСТКИ НА Al_2O_3

Также было исследовано изменение содержания калия в ЛАБе после пропускания его через колонку с Al_2O_3 , так как ранее в [30] было показано, что U

Таблица 4. Результаты реэкстракции калия из ЛАБа до перегонки и после перегонки; экстрагент — 0.01 М ДАМДФК в деионизированной воде

Образцы	$V_0 : V_B$	$N_{\text{экс}}$	C_K в водной фазе, мг/л	m_K в водной фазе, мкг	C_K в образце, $\times 10^{-8}$ г/г
0.01 М ДАМДФК			0.012 ± 0.001		
ЛАБ исходный, 200 мл (171 г)	10 : 1	1	0.165 ± 0.002	4.50 ± 0.03	2.63 ± 0.02
	10 : 1	2	0.061 ± 0.001		
	10 : 1	3	0.035 ± 0.001		
ЛАБ перегнаный, 200 мл (171 г)	10 : 1	1	0.079 ± 0.001	2.48 ± 0.02	1.45 ± 0.01
	10 : 1	2	0.042 ± 0.001		
	10 : 1	3	0.039 ± 0.001		

и Th хорошо сорбируются на Al_2O_3 и силикагеле (эти исследования проводились с использованием носителей и сцинтилляционного метода анализа).

Вопреки ожиданиям после пропускания ЛАБа сквозь слой Al_2O_3 оказалось, что содержание калия в ЛАБе увеличилось с 1.5×10^{-8} до 4.9×10^{-8} г/г (использовался ЛАБ, хранящийся с 2013 г., ЛАБ пропускался через колонку с Al_2O_3 при соотношении $V_{Al_2O_3} : V_{ЛАБ} = 1 : 4$).

Поэтому было исследовано содержание калия в самом Al_2O_3 , для чего навеску оксида алюминия (31.02 г) помещали в коническую колбу, приливали к ней 100 мл деионизированной воды и перемешивали магнитной мешалкой в течение 5 мин. Затем операцию повторяли 2 раза, добавляя по 200 мл деионизированной воды. Калий в водной фазе анализировали методом ИСР ОЭС. В результате получили, что концентрация калия в Al_2O_3 (для хроматографии, “ч”, ТУ 6-09-3916-75, партия 15, П-88 г) составляет $C_K = 1.6 \times 10^{-5}$ г/г.

Вероятно, во время хроматографической очистки ЛАБа на Al_2O_3 часть калия может переходить с Al_2O_3 в ЛАБ. Этим также объясняется изначально большая концентрация калия в ЛАБе, так как на одной из стадий производства ЛАБа также применяется очистка на оксиде алюминия (для снижения содержания фторидов на входе в секцию Расол предусмотрена очистка потока рецикл-парафинов с установки алкилирования при помощи активной окиси алюминия. Окись алюминия удаляет следы ионов фтора, связывая фторорганику с образованием фтористого алюминия AlF_3 [31]).

6. ОЧИСТКА РРО ОТ КАЛИЯ

Как показали предварительные эксперименты, наибольшее количество калия содержится в РРО, что, очевидно, также связано с технологией его

производства (в частности, использования щелочных растворов на одной из стадий).

В РРО, используемом в эксперименте Борексина, содержится 2 мкг/г калия [17], но не приводятся данные о происхождении РРО (в Борексина для анализа использовали нейтронно-активационный анализ [32]).

Наши исследования показали, что в разных партиях РРО содержится разное количество калия. Концентрация калия в РРО (РЕАХИМ, 2,5-дифенилоксазол сцинтилляционный, х.ч. ТУ 6-093952-79) в разных партиях варьирует от 0.8 до 7.4 мкг/г, в РРО (Aldrich, D210404, Lot#МКВС5146V) составляет 1.2 мкг/г.

Для анализа калия в РРО мы использовали экстракцию деионизированной водой (18 МОМ) при отношении фаз $V_{Al_2O_3} : V_{ЛАБ} = 1 : 1$, а priori считая, что за две экстракции калий из концентрированных растворов РРО в ЛАБе (50 г/л) практически полностью переходит в водную фазу, после чего определяли концентрацию калия в водной фазе методом ИСР ОЭС. Экстракцию калия проводили в одноразовой таре из ПЭТ (полиэтилентерефталат). (Как оказалось, ПЭТ очень хорошо подходит для хранения как ЛАБа, так и деионизированной воды.) Фазы перемешивались встряхиванием, время разделения фаз после каждой экстракции составляло не менее суток, пробы водной фазы отбирались со дна тары.

Поскольку содержание калия в РРО оказалось высоким, концентрированные растворы РРО в ЛАБе были использованы как модельные для изучения условий экстракции калия из органических растворов: зависимости экстракции от времени контакта фаз, эффективности экстракции калия при использовании разных экстрагентов.

В табл. 5 представлены результаты реэкстракции калия в зависимости от времени контакта фаз.

Таблица 5. Результаты реэкстракции калия из раствора РРО* ($C = 50$ г/л) в зависимости от времени контакта фаз ($V_o = V_b = 100$ мл)

t , мин	Первая экстр. C_K , мг/л	Вторая экстр. C_K , мг/л	m_K в водной фазе, мкг	C_K в РРО, мкг/г
1	0.253 ± 0.002	0.054 ± 0.001	30.7 ± 0.2	6.14 ± 0.04
2	0.324 ± 0.003	0.023 ± 0.001	34.7 ± 0.3	6.94 ± 0.06
3	0.330 ± 0.001	0.017 ± 0.001	34.7 ± 0.1	6.94 ± 0.02
4	0.342 ± 0.006	0.017 ± 0.001	35.9 ± 0.6	7.18 ± 0.12
5	0.364 ± 0.001	0.008 ± 0.001	37.2 ± 0.1	7.44 ± 0.02

* РРО — РЕАХИМ, 2,5-дифенилоксазол сцинтилляционный, х.ч. ТУ 6-093952-79, 06.88, партия 16.

Таблица 6. Результаты реэкстракции калия из растворов РРО (50 г/л) разными экстрагентами ($V_o = V_b = 50$ мл)

Экстрагент	Первая экстр. C_K , мг/л	Вторая экстр. C_K , мг/л	Масса К в водной фазе, мкг	C_K в РРО, мкг/г
0.001 М	0.332 ± 0.001	0.004 ± 0.001	16.8 ± 0.1	6.7 ± 0.1
0.01 М	0.307 ± 0.001	0.005 ± 0.001	15.6 ± 0.1	6.2 ± 0.1
H ₂ O	0.305 ± 0.003	0.011 ± 0.001	15.3 ± 0.2	6.3 ± 0.1
H ₂ SO ₄	0.347 ± 0.002	0.007 ± 0.001	17.4 ± 0.1	7.1 ± 0.1

Из табл. 5 видно, что для эффективной реэкстракции калия из раствора РРО в ЛАБе достаточно всего 5 мин.

Также была исследована эффективность реэкстракции калия в зависимости от использования разных экстрагентов: деионизированной воды (18 МОм), 0.01 М раствора H₂SO₄, 0.001 М и 0.01 М раствора ДАМДФК. Результаты этих исследований представлены в табл. 6.

Из результатов табл. 6 видно, что экстракция калия практически не зависит от того, используется ли для нее чистая деионизированная вода или растворы ДАМДФК и H₂SO₄ в ней. Хотя следует помнить, что для реэкстракции U и Th растворы ДАМДФК, как было показано ранее [29], являются более эффективными.

7. ФИЛЬТРАЦИЯ НА МИКРОПОРИСТОМ ФИЛЬТРЕ 0.1 МКМ

Очевидно, что большое содержание калия в ЛАБе (порядка 10^{-8} г/г) и РРО (порядка 10^{-6} г/г) можно объяснить накоплением калия в них на определенных стадиях их производства.

Присутствующие в компонентах сцинтиллятора примеси U и Th на уровне 10^{-12} – 10^{-10} г/г с большой вероятностью могут попадать в растворитель вместе с пылью. Поэтому важно использование микропористых фильтров для очистки растворителей от пыли. Мы проверили очистку ЛАБа на

микропористом фильтре фирмы PALL с диаметром пор 0.1 мкм и нашли, что после пропускания через такой фильтр длина ослабления света в ЛАБе при 430, 420 нм увеличивается примерно на 1 м, при этом содержание калия не изменяется.

Также очень важно применение микропористых фильтров для очистки от пыли сверхчистого азота, который используется для продувки сцинтиллятора на последней стадии очистки для удаления следов воды, кислорода и радиоактивных газообразных примесей (Rn, ³⁹Ar, ⁸⁵Kr).

Для точного определения U, Th все процедуры очистки и анализа, очевидно, надо проводить в особо чистых комнатах.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными примесями в ЛАБе, влияющими на его прозрачность, являются продукты окисления, которые эффективно удаляются с помощью хроматографической очистки на Al₂O₃ или вакуумной дистилляции. Вакуумная дистилляция позволяет удалять также и радиоактивные примеси, в частности, калий. При очистке ЛАБа на Al₂O₃ может происходить загрязнение ЛАБа калием, содержание которого в Al₂O₃ составляет 1.6×10^{-5} г/г.

Примесь калия (⁴⁰K) является одним из важных источников радиоактивного фона в экспериментах по регистрации редких событий в области низких

энергий с помощью жидких органических сцинтилляционных детекторов. Было показано, что в компонентах сцинтиллятора содержание калия может варьировать в пределах: РРО от 0.8×10^{-6} до 7.1×10^{-6} г/г, ЛАБ от 1.5×10^{-8} до 2.8×10^{-8} г/г. Было экспериментально продемонстрировано, что водная экстракция позволяет с высокой эффективностью удалять калий как из ЛАБа, так и из РРО.

Поддержано Минобрнауки РФ в рамках программы финансирования крупных научных проектов национального проекта “Наука”, грант № 075-15-2020-778.

Работа выполнена также при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ФГБУН “Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН” (ИНЭОС РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borexino Collab. (M. Agostini *et al.*), *Nature* **562**, 505 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0624-y>
2. A. Gando *et al.* (KamLAND Collab.), *Phys. Rev. C* **92**, 055808 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.92.055808>
3. Y. Gando and on behalf of the KamLAND-Zen Collab., *J. Phys.: Conf. Ser.* **1468**, 012142; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1468/1/012142>
4. I. Shimizu, *Ann. Geophys.* **60**, S0113 (2020); <https://doi.org/10.4401/ag-7388>
5. I. Shimizu and M. Chen, <https://doi.org/10.3389/iphy.2019.00033>
6. SNO+ Collab. (M. R. Anderson *et al.*), arXiv: 2011.12924v2 [physics.ins-det].
7. R. Ford, M. Chen, O. Chkvorets, D. Hallman, and E. Vázquez-Jáuregui, *AIP Conf. Proc.* **1338**, 183 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3579580>
8. H. Th. J. Steiger, <https://arxiv.org/abs/2203.14087v2>
9. Cong Guo, on behalf of JUNO Collab; arXiv: 1910.10343v1 [physics.ins-det].
10. J. Ye, J. Fang, L. Zhou, W. Hu, W. Liu, Y. Ding, M. Liu, B. Yu, X. Sun, L. Sun, Y. Xie, X. Cai, Z. Zhu, and T. Hu, arXiv: 2109.07317v1 [physics.ins-det].
11. P. Lombardi, M. Montuschi, A. Formozov, A. Brigatti, S. Parmeggiano, R. Pompilio, W. Depnering, S. Franke, R. Gaigher, J. Joutsenvaara, A. Mengucci, E. Meroni, H. Steiger, F. Mantovani, G. Ranucci, G. Andronico, *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods A* **925**, 6 (2019).
12. И. Р. Барбанов, Л. Б. Безруков, А. В. Вересникова, Ю. М. Гаврилюк, А. М. Гангапшев, В. Ю. Гришина, В. И. Гуренцов, В. П. Заварзина, В. В. Казалов, С. Д. Крохалева, В. В. Кузьминов, А. С. Курлович, Б. К. Лубсандоржиев, С. Б. Лубсандоржиев, А. К. Межох, В. П. Моргалюк и др., *ЯФ* **80**, 230 (2017) [*Phys. At. Nucl.* **80**, 446 (2017)].
13. Yu. M. Malyshekin, A. N. Fazliakhmetov, A. M. Gangapshev, V. N. Gavrin, T. V. Ibragimova, M. M. Kochkarov, V. V. Kazalov, D. Yu. Kudrin, V. V. Kuzminov, B. K. Lubsandorzhev, G. Ya. Novikova, V. B. Petkov, A. A. Shikhin, A. Yu. Sidorenkov, N. A. Ushakov, E. P. Veretenkin, *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods A* **951**, 162920 (2020).
14. V. B. Petkov, A. N. Fazliakhmetov, A. M. Gangapshev, V. N. Gavrin, T. V. Ibragimova, M. M. Kochkarov, V. V. Kazalov, D. Yu. Kudrin, V. V. Kuzminov, B. K. Lubsandorzhev, Yu. M. Malyshekin, G. Ya. Novikova, A. A. Shikhin, A. Yu. Sidorenkov, N. A. Ushakov, E. P. Veretenkin, D. M. Voronin, and E. A. Yanovich, in *Proceedings of the 16th International Conference on Topics in Astroparticle and Underground Physics, 9–13 Sept. 2019, Toyama, Japan*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1468**, 012244 (2020).
15. J. Benziger, L. Cadonati, F. Calaprice, M. Chen, A. Corsi, F. Dalnoki-Veress, R. Fernholz, R. Ford, C. Galbiati, A. Goretti, E. Harding, Aldo Ianni, Andrea Ianni, S. Kidner, M. Leung, F. Loeser, *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods A* **587**, 277 (2008).
16. J. Bensinger, *Int. J. Mod. Phys. A* **29**, 1442002 (2014).
17. J. B. Benziger, M. Johnson, F. P. Calaprice, M. Chen, N. Darnton, R. Loeser, and R. B. Vogelaar, *Nucl. Instrum. Methods A* **417**, 278 (1998).
18. H. O. Back, M. Balata, A. de Bari, T. Beau, A. de Bellefon, G. Bellini, J. Benziger, S. Bonetti, A. Brigatti, C. Buck, B. Caccianiga, L. Cadonati, F. Calaprice, G. Cecchet, M. Chen, A. Di Credico, *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods A* **585**, 48 (2008).
19. The JUNO Collab., arXiv: 2103.16900v1 [physics.ins-det].
20. L. Bieger, T. Birkenfeld, D. Blum, W. Depnering, T. Enqvist, H. Enzmann, F. Gao, C. Genster, A. Gottel, C. Grewing, M. Gromov, P. Hackspacher, C. Hagner, T. Heinz, P. Kampmann, M. Karagounis, *et al.*, arXiv: 2109.10782v2 [physics.ins-det].
21. Л. Б. Безруков, Н. И. Бакулина, Н. С. Иконников, В. П. Моргалюк, Г. Я. Новикова, А. С. Чепурнов, Препринт № 1382, ИЯИ (Москва, 2014).
22. Н. И. Бакулина, Г. Я. Новикова, А. С. Редчин, Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, М. Г. Макаров, В. В. Зинченко, И. Ю. Кузнецов, *Хим. пром. сегодня*, № 3, 38 (2018).
23. Г. Я. Новикова, М. В. Соловьева, Е. А. Янович, *ЯФ* **83**, 76 (2020) [*Phys. At. Nucl.* **83**, 75 (2020)].
24. RENO Collab. (H. S. Kim, S. Y. Kim, J. H. Choi, W. Q. Choi, Y. Choi, H. I. Jang, J. S. Jang, K. K. Joo, B. R. Kim, J. Y. Kim, S. B. Kim, W. Kim, E. Kwon, D. H. Lee, I. T. Lim, M. Y. Pac, *et al.*), arXiv: 1609.09483v1 [physics.ins-det].
25. Y. Ding, Z. Zhang, J. Liu, Z. Wang, P. Zhou, and Y. Zhao, *Nucl. Instrum. Methods A* **584**, 238 (2008).
26. NEOS Collab. (Y. J. Ko, B. R. Kim, J. Y. Kim, B. Y. Han, C. H. Jang, E. J. Jeon, K. K. Joo, H. J. Kim, H. S. Kim, Y. D. Kim, J. Lee, J. Y. Lee, M. H. Lee,

- Y. M. Oh, H. K. Park, H. S. Park, *et al.*), Phys. Rev. Lett. **118**, 121802 (2017).
27. A. Abramov, A. Chepurinov, A. Etenko, M. Gromov, A. Konstantinov, D. Kuznetsov, E. Litvinovich, G. Lukuanchenko, I. Machulin, A. Murchenko, A. Nemeryuk, R. Nugmanov, B. Obinyakov, A. Oralbaev, A. Rastimeshin, M. Skorokhvatov, *et al.*, arXiv: 2112.09372 [physics.ins-det]; <https://doi.org/10.48550/arXiv.2112.09372>
28. И. Р. Барабанов, Л. Б. Безруков, А. В. Вересникова, В. И. Гуренцов, В. П. Моргалюк, Г. Я. Новикова, Е. А. Янович, Радиохимия **58**, 49 (2016) [Radiochemistry **58**, 52 (2016)].
29. Г. Я. Новикова, ЭЧАЯ **49**, 1360 (2018) [Phys. Part. Nucl. **49**, 774 (2018)].
30. И. Р. Барабанов, В. П. Моргалюк, Е. А. Янович, Г. Я. Новикова, Радиохимия **58**, 535 (2016) [Radiochemistry **58**, 625 (2016)].
31. А. Э. Федоров, Е. И. Черкасова, Вестн. технол. ун-та **19**, 60 (2016).
32. T. Goldbruner, F. V. Feilitzsch, R. V. Hentig, and J. Jochum, J. Radioanal. Nucl. Chem. **216**, 293 (1997).

LIQUID ORGANIC SCINTILLATORS FOR REGISTRATION OF RARE EVENTS, METHODS OF PURIFICATION FROM U, Th AND K

E. P. Veretenkin¹⁾, V. N. Gavrin¹⁾, B. A. Komarov¹⁾, Yu. P. Kozlova¹⁾, A. D. Lukanov¹⁾, V. P. Morgalyuk²⁾, A. M. Nemeryuk³⁾, G. Ya. Novikova¹⁾

¹⁾ *Institute for Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²⁾ *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

³⁾ *NRC "Kurchatov Institute" — IREA, Moscow, Russia*

We discuss the developments of liquid organic scintillators from the point of view of the level of radioactive impurities in detectors for registering rare events. The results of studies of various methods of purification of individual components of the scintillator from U, Th, and K are presented. It is shown that the main source of potassium contamination (⁴⁰K) is the scintillation additive PPO (2,5-diphenyloxazole), the concentration of K in which can vary in the range from 0.8 to 7.1 μg/g. In linear alkylbenzene (LAB, Russia), which is considered as a promising solvent for creating a large-scale neutrino detector, the measured potassium concentration was ~10⁻⁸ g/g.