

344.1a  
K-225  
3/15-65 ✓

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2009



Э.Н. Каржавина, И.М. Столетова

ЖИДКИЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СЦИНТИЛЛЯТОР  
С МЕТИЛБОРАТОМ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ  
НЕЙТРОНОВ

ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

1965

2009

Э.Н. Каржавина, И.М. Столетова

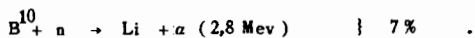
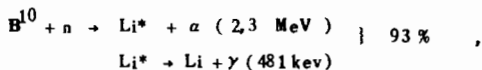
ЖИДКИЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СЦИНТИЛЛЯТОР  
С МЕТИЛБОРАТОМ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ  
НЕЙТРОНОВ

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

3068/1  
48.

## 1. В в е д е н и е

В Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ в 1959 году был разработан детектор<sup>/1/</sup> для изучения параметров нейтронных резонансов методом времени пролета по пропуска-нию образцов. Для регистрации нейтронов в детекторе использовался жидкий сцинтил-лятор, содержащий триметилборат. Сцинтиллятор такого типа упоминался ранее в рабо-тах Боллингера<sup>/2/</sup>, Мюльхауза и Томаса<sup>/3/</sup>. Механизм регистрации нейтронов детекто-ром с метилборатом сводится к следующему: нейтроны при попадании в детектор за-медляются в результате упругих соударений в основном с ядрами водорода, находящими-ся в сцинтилляторе, и захватываются ядрами  $B^{10}$ . Реакция на  $B^{10}$  идет двумя путя-ми:

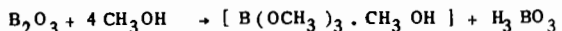


$\alpha$  - частицы, теряя свою кинетическую энергию на ионизацию и возбуждение молекул сцинтиллятора, вызывают свечение люминесцирующих центров, наблюдаемое с помощью фотоэлектронного умножителя. Основные преимущества жидкого сцинтилляционного детек-тора нейтронов с метилборатом: высокая эффективность регистрации нейтронов (порядка 40% для нейтронов с энергией  $\approx 1 \text{ keV}$ ), возможность изготовления детектора с большой рабочей площадью, высокая прозрачность сцинтиллятора для собственного излучения, стабильность характеристик сцинтиллятора. Основная трудность при использовании сцин-тиллятора с метилборатом - малый световой выход при возбуждении тяжелыми частица-ми. Так, при возбуждении  $\alpha$  -частицами энергии 2,3 Mev импульс на выходе ФЭУ эквивалентен импульсу от 5keV электронов в кристалле  $NaJ(Tl)$ . Сигнал трудно выделить, так как он лежит обычно в области шумов ФЭУ. Были проведены исследова-ния по созданию сцинтиллятора с возможно большим световым выходом и разработан наиболее подходящий вариант отражающего покрытия, наносимого на внутреннюю поверх-ность контейнера для сцинтиллятора. При разработке сцинтиллятора использовались реактивы, выпускаемые "Союзхимреактивом", с высокой степенью чистоты - "особой чистоты", либо "сцинтилляционные особой чистоты". Метилборат изготовлялся в лабо-ратории.

## 2. Получение триметилбората

Для приготовления жидкого спинтиллятора использовался триметилборат  $(\text{СН}_3\text{O})_3\text{В}$ , получаемый по методу Шлезингера<sup>/4/</sup> из борного ангидрида и метилового спирта.

Синтез осуществлялся по уравнению:



и заключался в следующем:

### 1) Получение азеотропной смеси триметилбората и метанола

В 5-литровую трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой с ртутным затвором, помещалось 80 молей сухого метилового спирта. Содержимое колбы нагревалось на водяной бане до температуры  $55-60^\circ\text{C}$ , после чего небольшими порциями через третье горло добавлялось 15 молей мелко измельченного борного ангидрида. Процесс прибавления занимал около 1,5 часов, в течение которых температура поддерживалась в указанном интервале. Затем обратный холодильник заменялся на прямой, и в приемник, защищенный от атмосферной влаги хлоркальциевой трубкой, отгонялась фракция с температурой кипения до  $70^\circ\text{C}$ . Полученная смесь разгонялась на более узкие фракции на колонке Гемпеля. При этом с почти количественным выходом выделялась азеотропная смесь триметилбората и метилового спирта, кипящая при температуре  $54,5 - 55^\circ\text{C}$ .

### 2) Выделение триметилбората из азеотропной смеси

К азеотропу с температурой кипения  $54,5-55^\circ\text{C}$  добавлялся безводный хлористый цинк из расчета 340 г хлорида на 1000 г азеотропа. Смесь энергично встряхивалась несколько раз и оставлялась для отслаивания на ночь. Затем в делительной воронке отделялся верхний слой, содержащий триметилборат, от нижнего с.о.я, являющегося раствором хлористого цинка в метиловом спирте. Верхний слой разгонялся в колбе с дефлегматором на две фракции: с температурой кипения  $64-67,5^\circ\text{C}$  и температурой кипения  $67,5-68,5^\circ\text{C}$ .

Вторая фракция являлась чистым триметилборатом.

Первая фракция вторично обрабатывалась хлористым цинком (как описано выше) и снова разгонялась на фракции.

В результате двух обработок хлоридом цинка получали 1100 г (10 молей) триметилбората с температурой кипения  $67,6-68,5^\circ\text{C}$ . Выход - 70-75% от количества борного ангидрида.

### 3) Анализ триметилбората

Полученный триметилборат анализировался на содержание основного продукта. Метрика анализа основана на определении количества борной кислоты, образующейся при гидролизе определенной навески триметилбората.

Тонкостенную микроампулу, оттянутую в П - образный капилляр и предварительно взвешенную на микроаналитических весах, заполняли триметилборатом, погружая шарик ампулы в дьюар со смесью жидкого азота и ацетона. После того, как было набрано достаточное количество вещества, ампулу зашпательвали, снова взвешивали (навеска триметилбората должна быть 0,2-0,5г) и помещали в колбу Эрленмейера, куда затем доливали такое количество дистиллированной воды, чтобы ампула была полностью покрыта. С помощью стеклянного бойка ампулу разбивали под слоем воды, а капилляры тщательно растирали, после чего боек смывали дистиллированной водой. К полученному раствору добавляли 30 мл раствора глицерина, содержащего 3 ч. глицерина и 1 ч. воды и нейтрализованного щелочью в присутствии спиртового раствора фенолфталеина до слабоборозового окрашивания, и 15 капель фенолфталеина и титровали борную кислоту 0,1 N раствором NaOH до слабоборозового окрашивания. Затем добавляли еще 10 мл нейтрализованного глицерина и, если окраска сохранялась розовой, титрование считали окончанным.

Содержание триметилбората вычисляли по формуле:

$$\% = \frac{V N M}{a \cdot 1000} \cdot 100 ,$$

где V - количество мл 0,1N раствора NaOH , использованного для титрования.

N - нормальность щелочи,

M - молекулярный вес триметилбората,

a - навеска триметилбората.

Определение чистоты триметилбората этим методом показало содержание  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$  в нашем продукте 99,96 - 99,97%.

### 3. Выбор рецепта скинтиллятора

Оптимальный рецепт скинтиллятора был выбран с помощью сравнения светового выхода скинтиллятора данного состава со световым выходом стандартного кристалла стибьена. Жидкий скинтилятор наливался в кварцевый контейнер (см. рис. 2), форма и объем которого были тождественны кристаллу стибьена, помещался на катод фотоумножителя ФЭУ-13 и облучался широким пучком  $\gamma$  -лучей  $\text{Zn}^{65}$ . Однородность оптического контакта с фотокатодом при перестановках контейнера достигалась с помощью смазки

выходного окна контейнера диффузионным маслом. Многоканальным амплитудным анализатором измерялись амплитудные спектры импульсов от  $\gamma$ -лучей. В качестве меры светового выхода сцинтиллятора принималось отношение амплитуды импульсов, соответствующих комptonовской границе  $\gamma$ -излучения  $Z_{\text{л}}^{65}$ , к амплитуде импульсов от кристалла стибьена. Практически комptonовская граница определялась по точке экспериментального спектра импульсов, находящейся на половине высоты комptonовского пика. Точность такого определения комptonовской границы достаточна для наших целей. Заметим, что при использовании ФЭУ-13 не возникает осложнений, связанных с временем установления фотоумножителя после включения высокого напряжения, так как это время мало для ФЭУ-13.

#### а) Концентрация метилбората

На рис. 3 показано изменение светового выхода сцинтиллятора (метилборат, толуол, PPO, POPOP) с увеличением содержания в нем метилбората. Аналогичный ход зависимости светового выхода сцинтиллятора с разбавлением его метилборатом наблюдался в работе Брукса<sup>/5/</sup>. В дальнейшем нами использовались растворы, содержащие 50% (или 47%) метилбората. Была сделана попытка заменить метилборат другим бороорганическим соединением с большим содержанием бора. (Подобные соединения исследовались в работе Галанина<sup>/8/</sup>). Был синтезирован ангидрид  $\alpha$ -бутилборной кислоты, однако введение его вместо метилбората привело к уменьшению светового выхода ( $\approx$  в 2 раза).

#### б) Растворители

В качестве растворителей в сцинтилляторе испытывались толуол, фенилциклогексан,  $\alpha$ -метилнафталин. Наилучшими характеристиками обладает толуол. Для улучшения светового выхода сцинтиллятора рекомендуется вводить некоторое количество 2-ого растворителя - нафталина. Энергия возбуждения 1-ого растворителя будет сначала концентрироваться в 2-ом растворителе, что увеличивает время жизни возбужденного состояния и, следовательно, повысит вероятность передачи энергии люминесцирующим молекулам добавки. Как указывается в работе<sup>/7/</sup>, такое увеличение времени жизни возбужденного состояния особенно сказывается на величине светового выхода при возбуждении сцинтиллятора  $\alpha$ -частицами, которые создают большую плотность возбужденных молекул вдоль следов  $\alpha$ -частиц. Амплитуда импульса растет с увеличением процентного содержания нафталина. Мы использовали концентрацию 22% по весу, близкую к предельной растворимости нафталина при данных условиях. Как видно из таблицы 1, введение 22% нафталина дает увеличение светового выхода сцинтиллятора на 20%.

#### в) Люминесцирующие добавки

В качестве люминесцирующих добавок применялись PPO, p-терфенил, PBD, трифенилилазолон, дифенилгексаэтриен, POPOP. Хорошие результаты были получены с люминесцирующими добавками PPO + POPOP, POPOP (вторичная добавка) хорошо подходит по своим спектральным характеристикам как сместитель спектра ( $\lambda_{\max} = 4440 \text{ \AA}$ ). Введение сместителя спектра значительно уменьшает поглощение собственного излучения в сцинтилляторе. На рис. 4 (а,б) показаны полученные зависимости относительного светового выхода от концентрации люминесцирующих добавок в сцинтилляторе. Были выбраны концентрации: PPO 4 г/л, POPOP 0,5 г/л.

#### 4. Удаление кислорода

При использовании сцинтиллятора надо избегать присутствия в нем тушащих элементов: воды, тяжелых металлов, кислорода. Наиболее вероятно присутствие в сцинтилляторе кислорода, который попадает к нему при контакте с воздухом. Активно взаимодействуя с окружающими молекулами, кислород образует слабые, быстро разрушающиеся связи, и в результате таких взаимодействий часть энергии возбуждения теряется в безызлучательных переходах. Для удаления растворенного в сцинтилляторе кислорода через сцинтиллятор пробулькивался азот. Сжатый азот из баллона предварительно очищался от остатков присутствующего в нем кислорода и воды пропусканием через насыщенный раствор пирогаллола в 10%-ном растворе КОН, и далее, через плавленный  $\text{CaCl}_2$ . Как показали неоднократно повторенные опыты, пробулькивание азота в течение 20 минут дает увеличение светового выхода на 20-25%. Дальнейшее увеличение продолжительности пробулькивания не дает заметного повышения светового выхода. Световой выход сцинтиллятора в тщательно закрытом контейнере не меняется длительное время. Некоторые сравнительные данные из измерений с сцинтилляторами приведены в таблице 1. В качестве эффективного жидкого сцинтиллятора для регистрации нейтронов предлагается сцинтиллятор, содержащий 47% метилбората, 22% нафталина, 31% толуола, 4 г/л PPO, 0,5 г/л POPOP. Его световой выход при измерении в кварцевом контейнере с наружным отражателем и предварительным пробулькиванием азота составляет ~ 80% от светового выхода кристалла стибена. Из таблицы видно, что введение нафталина и предварительное пробулькивание азота вместе приводят к увеличению относительного светового выхода сцинтиллятора на 45%.

#### 5. Отражатели

В рабочем варианте детектора (1) сцинтиллятор наливается в контейнер из нержавеющей стали, на внутренние стенки которого нанесен диффузно-отражающий слой. Были

проведены специальные исследования по выбору лучшего отражающего слоя в условиях его длительного соприкосновения с сцинтиллирующей жидкостью. Для сравнения отражателей они наносились пульверизатором или кисточкой на внутреннюю поверхность стаканчика в составном цилиндрическом контейнере (рис. 2). Контейнер заполнялся сцинтиллятором с помощью шприца. При сравнении менялись внутренние стаканчики с различными отражающими поверхностями. Качество отражателя определялось по амплитудам импульсов от  $\gamma$ -лучей так же, как при сравнении световых выходов сцинтилляторов. Исследовались пигменты:  $TiO_2$ ,  $MgO$  и  $Al_2O_3$ . В качестве связующих материалов и растворителей применялись бесцветный цапон-лак в ацетоне (приготавливался раствором 10 в.ч. коллоксилина в 500 в.ч. амилацетата), метиллол - полиамидный клей в перегнанном этиловом спирте, жидкое стекло, желатина и т.д. Кроме того, испытывались отражающие свойства тефлона и ряда белых эмалей. В таблице 2 приведены относительные значения амплитуд при использовании различных отражателей (в опытах использовался сцинтиллятор, содержащий 50% метилбората, 50% толуола, 4 г/л PPO, 0,5 г/л PPOP). Слой  $TiO_2$  на метиллолполиамидном клее обладает рядом преимуществ: высокая отражающая способность, прочность покрытия, простая технология нанесения. Для нанесения использовался следующий состав: 100 см<sup>3</sup> спирта, 10 г метиллолполиамидного клея. На внутреннюю поверхность стаканчика или большого контейнера наносились пульверизатором 5 слоев краски. Для отверждения смеси каждый слой краски нагревался в течение 15 минут при 60°-70°C, а затем все нанесенные друг на друга слои дополнительно нагревались при 100°C в течение 1-1,5 часов. Для лучшего скрепления отражающего слоя с поверхностью контейнера последняя должна быть предварительно зачищена шкуркой и тщательно промыта ацетоном.

В заключение авторы выносят благодарность Л.А. Филимонычевой за помощь в приготовлении сцинтилляторов.



## Л и т е р а т у р а

1. И. Визи, Г.П. Жуков, Г.И. Заблякин, Э.Н. Каржавина, Л.Б. Пикельнер, А.Б. Попов, Э.И. ПШарапов, Ю.С. Язвинский. *Nuclear Electronics*, 1, IAEA, Vienna, 1962.
2. L.M. Bollinger, G.E. Thomas. *Rev. Sci. Inst.*, 28 No.7 489 (1957).
3. C.O. Muehlhaue, G.E. Thomas. *Nucleonics*, 11, No.1, 44 (1953).
4. H.J. Schlessinger, H.C. Brown, D.L. Mayfield, J.R. Gilbreath. *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 213 (1953).
5. F.D. Brooks. *Progress in Nucl. Phys.*, 5 (1956).
6. А.Н. Никитина, П.М. Аронович, М.Д. Галания, Т.А. Шеголева, Б.М. Михайлов. *Изв. АН СССР, ОФН*, 22, № 1.
7. Ю.А. Немцов, Г.И. Белозерский, А.Н. Писаревский. *Оптика и спектроскопия*. 8, вып.4, 554 (1960).

Рукопись поступила в издательский отдел  
18 февраля 1966 г.



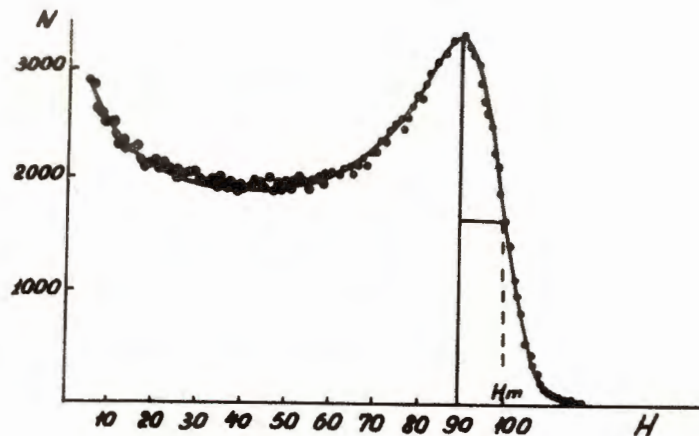


Рис. 1. Амплитудное дифференциальное распределение импульсов от сцинтиллятора.  
Источник  $Cs^{137}$ . По оси абсцисс - № канала анализатора,  $H_m$  - максимальная амплитуда.

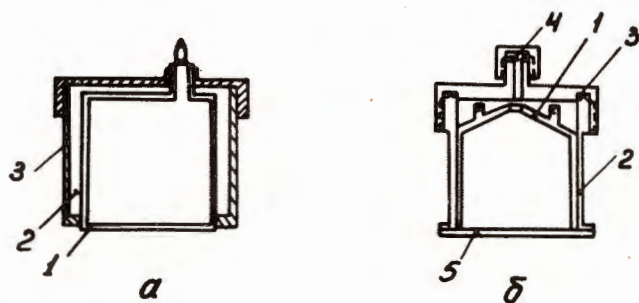


Рис. 2. Контейнеры.  
а) Для сравнения сцинтилляторов  
1) кварцевый контейнер, 2)  $MgO$ , порошок, 3) контейнер из алюминия.  
Составной контейнер.  
б) Для сравнения отражающих покрытий. 1) стакан с отражающим покрытием, дюраль; 2) контейнер, нержавеющая сталь; 3) прокладка из резины; 4) прокладка из тефлона; 5) кварцевое стекло.

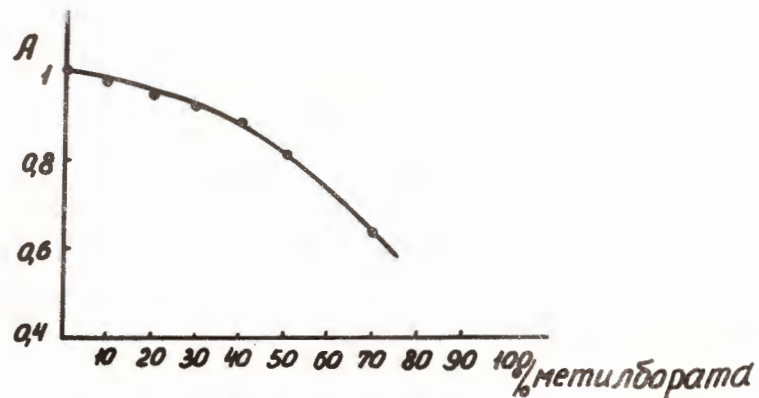


Рис. 3. Зависимость амплитуды импульса сцинтиллятора от содержания в нем метилбората.  
Добавки: PPO 4 г/л, POPOP 0,5 г/л.

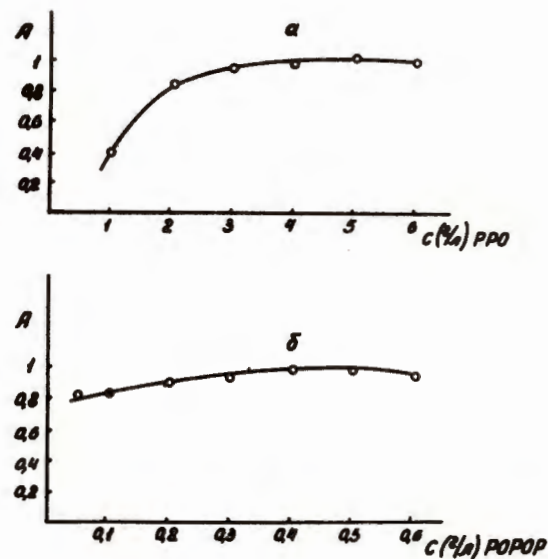


Рис. 4. Зависимость амплитуды импульса сцинтиллятора, содержащего 50% метилбората и 50% толуола, от концентраций люминесцирующих добавок.  
а) PPO,  
б) POPOP (PPO4 г/л).