| 分类号 | 密级 |
|-----|----|
| UDC | 编号 |

中国科学院研究生院

博士学位论文

大亚湾反应堆中微子实验掺钆液体闪烁体的研制

丁雅韵

指导教师______赵宇亮(研究员) 张智勇(研究员)

中国科学院高能物理研究所

申请学位级别___博士____学科专业名称_生物无机化学_____

论文提交日期 2009 年 4 月 论文答辩日期 2009 年 5 月 27 日

培养单位______中国科学院高能物理研究所_____

学位授予单位______中国科学院研究生院_____

答辩委员会主席____柴之芳 研究员___

Study on Gadolinium-doped Liquid Scintillator for Daya Bay Reactor Anti-neutrino Experiment

Yayun Ding

In partial Fulfillment of the Requiremnets for the Degree of Doctor of Philosophy



Graduate School of Chinese Academy of Scinences Beijing, China 2009 (Submitted in April 2009) (Oral examination: May 2009)

摘 要

大亚湾反应堆中微子实验的物理目标是精确测定中微子混合角 θ₁₃,具有重要的物理意义。实验需建造 8 个大型液体闪烁体探测器,每个探测器以 20 t 掺钆(质量分数 0.1%)液体闪烁体为靶物质来捕获中微子,并通过捕获时发生的反β衰变进行测量。掺钆液闪的性能是大亚湾反应堆中微子实验成败的关键,实验要求掺 钆液闪透明度高、发光效率高、长期稳定、低毒、安全、不腐蚀罐体、低放射性本底。

本论文工作对多种液闪溶剂、发光物质以及钆的配体进行筛选,最终选择低 毒、安全的线性烷基苯(LAB, C₁₀~C₁₃)为液闪溶剂,PPO(2,5-二苯基恶唑)为 第一溶质,bis-MSB(对-双-(σ-甲基苯乙烯基)苯)为第二溶质。在稀土元素钆的掺 入技术上,采用无机钆盐(GdCl₃·6H₂O)与配体异壬酸(TMHA)络合,然后掺入 液闪中。

Gd-TMHA 络合物(固体),经红外光谱、热重、元素分析等表征,组成接近Gd(TMHA)₃·6H₂O。络合物溶解稀释得到的 0.1% Gd-LAB 溶液,经长达一年的监测,仍十分稳定。

2007年1月按上述配方制备了750L掺钆0.1%的液闪,并灌入高能所中微子模型探测器中进行测试。该液闪在430nm处的衰减长度高达16m,发光效率是蒽晶体的53%,近2年的吸收光谱和放射源能量监测均表明其具有良好的长期稳定性。

大亚湾中微子实验最终选用了本论文工作研发的掺钆液闪配方。实验所需 185 t 掺钆液闪将分为 50 个批次进行生产。正式批量生产前进行了多次 Gd-TMHA 络 合物的试产,以及一整个批次掺钆液闪的试产,结果表明此配方可稳定地进行放 大生产,制得的掺钆液闪同样具有良好的光学性质和长期稳定性,完全满足大亚 湾反应堆中微子实验的要求。

关键词: 掺钆液体闪烁体, 中微子, θ13, 线性烷基苯

ABSTRACT

Yayun Ding (Bioinorganic Chemistry) Directed by Professor Yuliang Zhao and Professor Zhiyong Zhang

The Daya Bay Neutrino Experiment is a neutrino-oscillation experiment designed to measure the mixing angle θ_{13} using anti-neutrinos produced by the reactors of the Daya Bay Nuclear Power Plant (NPP) and the Ling Ao NPP. Eight anti-neutrino detector modules will be built for Daya Bay experiment; each contains 20 ton Gadolinium-doped liquid scintillator (Gd-LS, 0.1%Gd by weight percentage) as target for catching neutrino. Neutrino will be detected by the inverse β -decay reaction.

Quality of Gd-LS is crucial for the whole experiment. Requirements for Gd-LS include low absorption, high light yield, long-term stability, low toxicity, high flash point, chemical inertness and low radioactivity.

After testing many scintillator solvents, fluors and ligands, we finally choose Linear Alkyl Benzene (LAB) as solvent, PPO (2,5-diphenyloxazole) and bis-MSB (1,4-bis[2-methylstyryl]benzene) as fluors, and 3,5,5-trimethylhexanoic acid (TMHA) as ligand for complexing with Gd. Gadolinium can be loaded into organic scintillator solvent after complexing with carboxylic acid.

Gd-TMHA solid carboxylate were characterized by IR, Thermo Gravimetric Analysis and Elemental Analysis. The results show that the formula of Gd carboxylate is close to Gd(TMHA)₃[.]6H₂O. 0.1%Gd-LAB solutions prepared by fresh Gd solid complex are very stable after monitored for more than 1 year.

750 liter Gd-LS was prepared by using such recipe and filled into a prototype in Institute of High Energy Physics (IHEP) for measuring and characterization. Results show that Gd-LS for prototype has good optical properties (16 m attenuation length at 430 nm and 53% light yield relative to Anthracene), long-term stability (monitored by absorption spectra and energy resolution by radioactive sources for nearly 2 years), high flash point and good compatibility with acrylic vessel.

Recipe described upper was finally chosen for Daya Bay experiment. Preparation of 185 t Gd-LS in the near future will be divided into 50 batches. Several Equipment Test Runs for Gd-TMHA solid synthesis and one Dry Run for 1 batch 0.1% Gd-LS production had been performed at IHEP. The results show that not only the recipe was suitable for mass production, but also the properties of Gd-LS are satisfying for Daya Bay Reactor Neutrino experiment.

Key Words: Gadolinium-doped liquid scintillator, Neutrino, Theta 13, Linear Alkyl Benzene;

| 第一章 | 大亚湾反应堆中微子实验简介 | 1 |
|-----|-----------------------|----|
| 1.1 | 中微子及中微子实验简介 | 1 |
| | 1.1.1 中微子简介 | 1 |
| | 1.1.2 探索中微子 | |
| 1.2 | 2 大亚湾反应堆中微子实验 | 7 |
| | 1.2.1 实验选址 | |
| | 1.2.2 实验原理 | 9 |
| | 1.2.3 中心探测器 | |
| 1.3 | 参钆液体闪烁体 | |
| 1.4 | 大亚湾反应堆中微子实验对掺钆液闪的要求 | |
| | 1.4.1 掺钆量 | 13 |
| | 1.4.2 光学性质 | 13 |
| | 1.4.3 长期稳定性 | |
| | 1.4.4 放射性本底 | 14 |
| | 1.4.5 兼容性 | 14 |
| | 1.4.6 安全性 | 14 |
| 第二章 | 液体闪烁体溶剂、发光物质及配体的选择 | |
| 2.1 | 液体闪烁体简介 | 15 |
| 2.2 | ?液体闪烁溶剂的选择 | 16 |
| 2.3 | 发光物质及浓度选择 | 19 |
| | 2.3.1 第一发光物质及浓度的选择 | |
| | 2.3.2 第二发光物质及浓度的选择 | |
| 2.4 | 和 配体的选择及合成条件的优化 | |
| | 2.4.1 稀土元素及配位性能简介 | |
| | 2.4.2 有机膦配体 | |
| | 2.4.3 β-二酮配体 | |
| | 2.4.4 有机羧酸配体 | |
| 2.5 | 5 大亚湾中微子实验掺钆液闪配方的确定 | 73 |
| | 2.5.1 合成固体络合物方法(IHEP) | 74 |
| | 2.5.2 合成-萃取方法(BNL) | 75 |
| | 2.5.3 合成方法的比较和确定 | 76 |

| 2.6 实验中常用的表征方法和测量手段 | 77 |
|------------------------------------|-----|
| 2.6.1 Gd-TMHA 固体络合物 | |
| 2.6.2 液体闪烁体 | 79 |
| 2.7 本章小结 | 91 |
| 第三章 掺钆溶液(异壬酸为配体)的长期稳定性 | 93 |
| 3.1 掺钆质量分数为 0.5%的 Gd-LAB 溶液 | 96 |
| 3.1.1 由新鲜固体络合物溶解 | 96 |
| 3.1.2 由保存 1.5~2 月的固体络合物溶解 | |
| 3.2 掺钆质量分数为 0.1%的 Gd-LAB 溶液 | |
| 3.2.1 由新鲜固体络合物溶解稀释 | |
| 3.2.2 由保存 1.5~2 个月的固体络合物溶解稀释 | 103 |
| 3.3 香港对比实验溶解稀释所得 0.1% Gd-LAB | |
| 3.4 2007 年合成固体络合物溶解稀释的 0.1% Gd-LAB | 104 |
| 3.5 凝胶状沉淀对 Gd-LAB 溶液的影响 | 104 |
| 3.6 本章小结 | |
| 第四章 模型探测器 750 升掺钆液闪的配制及性质表征 | 109 |
| 4.1 模型探测器实验简介 | 109 |
| 4.2 模型实验 0.1% Gd-LAB 的制备 | 110 |
| 4.2.1 仪器试剂 | 110 |
| 4.2.2 Gd-TMHA 固体络合物合成装置 | |
| 4.2.3 Gd-TMHA 固体络合物的合成 | |
| 4.2.4 Gd-TMHA 固体络合物的溶解 | 114 |
| 4.2.5 模型实验 0.1%Gd-LS 的配制 | |
| 4.3 模型实验 0.1% Gd-LS 性质表征: | 116 |
| 4.3.1 Gd 含量测量 | 116 |
| 4.3.2 吸收光谱测量 | 117 |
| 4.3.3 衰减长度测量 | 117 |
| 4.3.4 相对发光效率测量 | 119 |
| 4.3.4 长期稳定性监测 | 119 |
| 4.3.5 Th/U 含量测量 | 121 |
| 4.4 本章小结 | 121 |
| 第五章 大亚湾中微子实验 185 吨掺钆液闪的制备 | |
| 5.1 原料试剂及纯化 | |

| | 5.1.1 | 氯化钆 | 123 |
|------|-------|-------------------|-----|
| | 5.1.2 | 异壬酸 | 135 |
| | 5.1.3 | 线性烷基苯 | 136 |
| | 5.1.4 | 发光物质 | 137 |
| 5.2 | 生产的 | 的重复性和稳定性 | 140 |
| | 5.2.1 | 实验室合成的重复性和稳定性 | 140 |
| | 5.2.2 | 大规模生产的重复性和稳定性 | 142 |
| | 5.2.3 | 铁对 Gd-LAB 溶液的影响 | 146 |
| 5.3 | 大规模 | 莫生产设备和流程 | 148 |
| 5.4 | 一个排 | 比次 0.1% Gd-LS 试生产 | 150 |
| | 5.4.1 | 合成固体络合物并溶解 | 150 |
| | 5.4.2 | 发光物质的溶解 | 151 |
| | 5.4.3 | 0.1%Gd-LS 的混制 | 152 |
| 5.5 | 兼容性 | 生实验 | 153 |
| | 5.5.1 | 兼容性实验意义 | 153 |
| | 5.5.2 | 不锈钢与液闪的兼容性 | 154 |
| | 5.5.3 | 各种材料与液闪的兼容性 | 155 |
| | 5.5.4 | 各种材料与 LAB 的兼容性 | 157 |
| | 5.5.5 | 各种材料与矿物油的兼容性 | 157 |
| | 5.5.6 | 各种材料与高纯水的兼容性 | 158 |
| 5.6 | 本章く | 卜结 | 158 |
| 参考了 | て献 | | 161 |
| 发表文章 | 全目录 | | 169 |
| 致 谚 | 射 | | 171 |

第一章 大亚湾反应堆中微子实验简介

1.1 中微子及中微子实验简介

1.1.1 中微子简介

构成物质世界最基本粒子有 12 种,分别是 6 种夸克和 6 种轻子。轻子包括 3 种带电轻子(电子、缪子、陶子)以及 3 种不带电的中微子(电子中微子、缪子中微子、陶子中微子)^[1]。

中微子是近年来物理学界的热门话题之一。它是组成物质世界的最基本粒子 之一,但也是人们知之甚少的粒子,有很多性质至今尚没有被弄清楚。

中微子不带电荷,永不静止,运动速度和光一样快,几乎没有什么可以限制 它。由于不带电荷,电磁场对中微子没有任何作用。中微子与其它物质的作用仅 通过次原子的弱作用力来实现,比电磁力的作用程短得多,因此中微子在物质中 的行程可以非常长,而不会被物质影响。如果中微子具有微小的质量,那它们可 以与其他有质量的粒子有重力相互作用,但是重力是四种作用力中最弱的一种。 所以微子几乎不与物质相互作用。在微观世界中,中微子一直是一个无所不在而 又不可捉摸的过客。这种粒子在宇宙中的数量多如牛毛——平均每秒钟就有一万 亿个中微子穿过一个人的身体,但平均而言,每年只有一个中微子同我们身体的 一个原子发生相互作用。

目前已知有三种"味道"的微子,有证据表明,除这三种中微子外,没有其 它种中微子,除非它们的性质与已知的三种差别很大。每种味道的中微子都与一 种带电粒子相关,并以此命名。也就是说,"电子中微子"是与电子相关联的,而 其它的两种中微子是和另外两种比电子更重的陶子和缪子相关联的,分别叫做"缪 子中微子"和"陶子中微子"。

宇宙中的中微子来自弱相互作用(例如原子核的β衰变)。有三种不同来源的 中微子:来自宇宙空间的中微子,来自地球的中微子和来自人类活动的中微子。 实际上中微子源有很多种,可以据此将中微子简单地划分为五大类:

1) 太阳中微子

这些中微子产生于太阳或者宇宙中的其他星体内部的热核融合过程。它们的 能量非常弱(仅有几个 MeV),并且能够穿越相当长的距离。太阳中微子由不同的 核反应产生,但 85%的太阳中微子来自以下反应:

 $p + p \rightarrow {}^{2}H + e^{+} + v_{e}$

p 是质子,²H 是氘核, e⁺是正电子, v_e是中微子。由于核反应不同, 所产生的 中微子的能量也不相同。太阳每秒钟可以产生 2×10³⁸ 个中微子。

2) 人类活动产生的中微子

人类活动所产生的中微子中,粒子加速器所产生的中微子具有较高的能量, 而由核反应堆产生的中微子则能量较低。前者能量能够达到100 GeV,主要用于研 究核子的结构以及弱相互作用;后者是由核反应堆内部的核反应产生的(一个标 准的反应堆每秒放出约5×10²⁰个中微子),能量约为4 MeV。反应堆中微子是最先 被检测到的,也是最先被用来对中微子振荡进行界定的。

3) 地球中微子

我们所居住的古老的地球,自从诞生之日起就含有大量的放射性原子核,我 们称之为天然放射性。天然放射性所产生的中微子非常多,每秒每平方厘米约有 六百万个。尽管这种中微子数量巨大,但却经常被淹没在核电站所产生的中微子 海洋中。

4) 宇宙线中微子

当宇宙线(某处空间所产生的质子)穿越大气层与大气层撞击时,会与原子 核反应并产生粒子簇射。根据欧洲核子中心(CERN)实验生成中微子的原则,这 个过程同样会生成中微子,这些中微子被称为大气中微子。

5) 来自大爆炸的中微子

根据现代科学理论,我们的宇宙是在大约一百五十亿年前的一次大爆炸中诞生的,大爆炸以前和大爆炸最初10⁻⁴³s内,宇宙是什么样我们还无从知晓。随后,

2

宇宙中出现了大批我们今天所认识的粒子,这其中就有中微子。

6)还有其它一些中微子可能来自变动巨大的宇宙现象,例如超新星爆发或者 中子星的融合。超新星爆发产生的中微子较少,通常约0.0002个每立方厘米。1987 年2月23日,格林尼治时间10点35分,南半球的几个天文台观测到距地球最近 的河外星系大麦哲伦云中一颗编号为SN1987A的超新星开始爆发。这是400年来 第一次有如此近的超新星爆发,并且此次爆发产生的中微子第一次被人类所探测 到。

1.1.2 探索中微子

1.1.2.1 中微子概念的提出

20世纪20年代末至30年代初,科学家在研究β衰变时发现,衰变放出的电子会带走一部分能量,这些能量是由原子核的一部分质量转化而来的。然而,β衰 变发射的电子携带的能量不够多,它与放射性原子核衰变前后的质量差不一致, 一部分能量"丢失"了。

1930年,泡利(Wolfgang Pauli)为了解释原子核β衰变时能量似乎不守恒的问题,提出了一个猜想,认为是一种不可探测的中性粒子带走了能量。这种粒子随后被费米(Enrico Fermi)叫做"中微子",以区别于中子。

1934年,费米从理论上对β衰变进行了分析,他认为β衰变实际上是原子核 内的一个中子转变为一个质子,同时放出一个电子和一个中微子,即中子→质子+ 电子+中微子。费米计算了β衰变的连续谱,并推断出中微子的质量为零。费米理 论推翻了β衰变能量不守恒的观点,为一类新型的相互作用——弱相互作用的研 究奠定了基础。

1.1.2.2 中微子实验

20 世纪 50 年代, 莱因斯 (Fred Reines) 和考恩 (Clyde Cowan) 试图用质子 反 β 衰变 $\bar{v}_e + p \rightarrow e^+ + n$ 来直接探测中微子^[2,3]。他们的探测器包含两个罐子, 每 个装有 200 L 水, 水中溶有 40 kg 氯化镉(CdCl₂), 这两个罐子被放置在三层闪烁体

层之间(类似三明治的结构),每个闪烁体层都有110个5"光电倍增管。整个探测器在各个方向上的测量距离为2m。

根据他们的理论,来自于反应堆的大量的反中微子之中,少量的反中微子将 会与作为靶的 CdCl₂水溶液中的质子碰撞,被碰撞的每一个质子,会产生一个正电 子和一个中子。正电子立即与一个电子相碰并湮没,产生一对方向相反能量均为 0.511 MeV 的γ光子,这对光子在水面上和水面下的液体闪烁体层中的时间符合, 可以通过光电倍增管对闪烁光的检测来探测;中子在水中也会减速,大约在正电 子被俘获的 15 μs 之后,中子会被镉俘获,产生几个总能量为 9.1 MeV 的γ光子。

当时他们最大的问题是寻找所需强度的中微子源。刚开始他们计划利用原子 弹爆炸后产生的中微子,但经过慎重考虑还是放弃了这个想法,最终采用了当时 刚出现不久的反应堆,因为反应堆产生的中微子的通量达 10¹³ 个每秒每平方厘米。 1953 年,他们利用 Hanford 反应堆对中微子进行探测。但宇宙线对该实验的影响 很大,即使在反应堆关闭的情况下,来自宇宙线的本底依然很强。所以在 1955 年 他们将探测器移至新建的 Savannah River 反应堆,在这里他们可以将探测器放在地 下 12 m,距离反应堆 11 m 的地方,可以很好地屏蔽宇宙线对实验的影响。1956 年,他们十分清楚地直接探测到了中微子,后来这种中微子被确定为与电子对应 的电子中微子。莱因斯因此获 1995 年诺贝尔物理奖。

1962年,美国布鲁克海汶国家实验室(BNL)和欧洲核物理实验室(CERN) 发现了第二种类型的中微子:缪子中微子。

1968年,美国的戴维斯 (Raymond Davis Jr.),将装有 615 t 四氯乙烯的大容器 埋在胡姆斯塔克 (Homestake) 深 1500 m 的矿井中,以四氯乙烯为靶物质来探测 太阳中微子 (电子中微子)^[4]。戴维斯通过 v + ³⁷Cl → ³⁷Ar + e⁻反应来探测中微子, 当中微子与液体中的 ³⁷Cl 碰撞而放出电子时就转变为 ³⁷Ar,只要探测到 ³⁷Ar 的存 在,就能证实中微子的存在。戴维斯的实验持续了 30 年时间,才探测到约 2000 个中微子。观测到太阳中微子就直接证明了太阳内部确实进行着核聚变反应。但 是,实验测得的太阳中微子流的强度仅为标准太阳模型预期值的一小半,这就是 近 30 多年来困扰人们的"太阳中微子丢失之谜"。很快有解释说,丢失的电子中 微子可能转化成另一种类型的中微子,由于该实验无法检测而造成丢失;但是更 有解释说,由于各中微子的比例是基于太阳模型计算而得,而太阳模型不太可靠。

1978年, SLAC (the Stanford Linear Accelerator Center) 推断出存在与陶子相关的第三种中微子,尽管还从未被直接观测到。

1990 年,位于瑞士日内瓦欧洲核子中心(CERN)的大型正负电子对撞机 LEP (Large Electron-Positron)发现有且只有 3 种中微子, ν_e、ν_μ、ν_τ,分别对应于 3 代轻子 e、μ、τ。

1982年开始,小柴昌俊(Masatoshi Koshiba)在日本神冈建造了一台大型中 微子探测器,位于日本岐阜县的一个深达 1000 m 的废弃砷矿中,主体是一个圆柱 形容器,高 16 m,直径 15.6 m,装有 2140 t 水和大约 1000 只光电倍增管。中微 子有可能与水中的电子或质子相互作用,产生一个高能电子,这个电子可引起微 弱的闪光,探测这种微弱的闪光就可证实中微子的存在。1989年,小柴昌俊的探 测器探测到了来自太阳的中微子,成为第二个观测到来自太阳的中微子的实验, 并确认长期存在的太阳中微子反常现象,即只能观测到理论值的 1/3。另外,小柴 昌俊的探测器还探测到了 1987年2月23日在大麦哲伦星云中爆发的那颗超新星 所释放出的中微子。这是人类第一次观测到太阳以外的宇宙中微子。

1996年,日本超级神冈探测器(Super Kamiokande)开始运行。它位于日本的Kamioka 矿山的山底下,是一个巨大的水探测器(41×39 m 的一个圆柱体,可装 50000 t 纯水),内表面覆盖有 11200 个光电倍增管,用于探测粒子——例如电子中微子与水反应所产生的粒子——的契伦科夫光。1998年,超级神岗实验以确凿的证据发现中微子存在振荡现象,即一种中微子在飞行中可以变成另一种中微子,使几十年来令人困惑不解的太阳中微子失踪之迷和大气中微子反常现象得到了合理的解释。

1997 年开始建造的 KamLAND 探测器位于日本西部富山市附近神冈镇山下一 千多米的一个铅锌矿里,整个探测器直径 20 m,高 25 m。探测器中心直径为 13 m 的气球里装了 1000 t 液体闪烁体,气球外是 2 m 厚共 600 t 的矿物油,用来屏蔽周 围岩石的放射性辐射本底。实验结果证明有 40%的中微子消失了,或者说振荡为 另一种中微子而没有被探测到。这一观测结果的置信度为 99.95%^[5]。

5

1.1.2.3 中微子振荡

中微子振荡(Oscillation)的概念最初由 Pontecorvo 于 1957 年提出^[6]。之后不 久,随着缪子中微子的发现,Maki、Nakagawa 和 Sakata 提出不同味道的中微子会 互相转化^[7],这就是我们现在理解的中微子振荡。近年来,中微子不同味本征态之 间的相互转化,已经被太阳中微子实验^[8,9]、大气中微子实验^[10]、反应堆中微子实 验^[11]和加速器中微子实验^[12]所证实。中微子有质量和振荡,是发现超出标准模型 的新物理的突破口。

中微子振荡的原因是三种中微子的质量本征态与弱作用本征态之间存在混 合。三种质量本征态按不同的物质波频率传播,因此在不同的距离上观察中微子, 会呈现出不同的弱作用本征态成分。当用弱作用去探测中微子时,就会看到不同 的中微子。见图 1.1。



图 1.1 中微子振荡示意图

中微子的混合规律由六个参数决定(另外还有两个与振荡无关的相位角), 包括三个混合角 θ_{12} , θ_{23} , θ_{13} ,两个质量平方差 Dm^2_{21} , Dm^2_{32} ,以及一个电荷宇称相 位角 d_{CP} 。通过大气中微子振荡测得了 θ_{23} 与 $|Dm^2_{32}|$,通过太阳中微子振荡测得了 θ_{12} 与 Dm^2_{21} 。在混合矩阵中,只有下面的两个参数还没有被测量到:最小的混合角 θ_{13} 、 CP 破缺的相位角 d_{CP} 。目前测得的 θ_{13} 的实验上限是: $\sin^2 2\theta_{13} < 0.17$ (在 $Dm^2_{31} = 2.5 \times 10^{-3} eV^2$ 下),由法国的CHOOZ反应堆中微子实验给出。

*θ*₁₃的数值大小决定了未来中微子物理的发展方向。不论是测得 *θ*₁₃,或证明它极小(<0.01),对宇宙起源、粒子物理大统一理论、以及未来中微子物理的发展方向等均有极为重要的意义。

θ13可以通过反应堆中微子实验或长基线加速器中微子实验来测量。

在长基线中微子实验中,中微子振荡几率跟 θ₁₃、CP 相角、物质效应、以及 Dm²₃₂的符号有关,仅由一个观测量实际上无法同时确定它们的大小。

而反应堆中微子振荡只跟 θ₁₃ 相关,可以干净地确定它的大小,实验的周期与 造价也远小于长基线中微子实验。实际上,反应堆中微子是最先被检测到的,也 是最先被用来对中微子振荡进行界定的。

1.1.2.4 反应堆中微子实验

裂变反应堆通过β衰变产生大量的各向同性的中微子,平均每次核裂变产生约 200 MeV 能量,释放出6个反电子中微子^[13]。

从莱因斯和考恩第一次发现中微子到第一次在 KamLAND 观测到反应堆中微 子振荡,在这 50 多年历史中,反应堆中微子实验一直扮演着重要角色。特别是最 近的 Palo Verde、CHOOZ、以及 KamLAND 几个实验的成功,给未来的反应堆中 微子实验提供了很好的技术基础,使 θ₁₃的精确测量成为可能。

KamLAND 实验^[11]探测中微子的原理也是反β衰变,不过使用的是普通液闪。 而 CHOOZ 实验^[14,15]、PaloVerde 实验^[16],都是采用掺钆液闪与中微子相互作用的 反β衰变作为探测原理。CHOOZ 实验位于法国的 CHOOZ 核电站附近,该核电站 有两座压水反应堆,总热功率为 8.5 GW。CHOOZ 实验的探测器位于距两个核反 应堆分别为 1115 m 和 998 m 处的隧道中,探测器的中心是 5 t 掺钆液体闪烁体, Gd 的浓度是 0.09%。Palo Verde 核电站位于美国 Arizona 州,共有 3 个核反应堆, 总热功率是 11.6 GW。Palo Verde 实验探测器位于距其中两个核反应堆 800 m、距 第三个核反应堆 750 m 处的地下。探测器的靶物质是 11.3 t 含钆 0.1%的液闪。这 两实验的设计和数据对大亚湾实验有重要借鉴意义。

1.2 大亚湾反应堆中微子实验

大亚湾反应堆中微子实验是一个前期研究中的中微子振荡实验,主要目标是 利用核反应堆产生的电子反中微子来测定一个具有重大物理意义的参数——中微 子混合角 θ₁₃^[17-20]。大亚湾中微子实验的目标是将 sin²2θ₁₃ 测量到 0.01 或更高的精度,这比上面提到的 CHOOZ 给出的灵敏度高了一个量级以上。

1.2.1 实验选址

我国广东省大亚湾地区的大亚湾核电站与岭澳核电站是进行反应堆中微子实验的极佳场所。

首先大亚湾核电站的功率大,能够提供强的中微子流;其次是紧临高山,适 合建立地下实验室以屏蔽宇宙射线对实验的干扰。在全世界的反应堆中,同时具 备这两个条件的极为少见。

大亚湾核电站位于南中国的广东大鹏半岛,深圳市区以东约 50 km 处,距离 香港东北约 55 km。大亚湾核电站与岭澳核电站相距约 1 km,目前共有四个反应 堆,每个核电站各两个,总热功率为 11.6 GW,世界排名第十。2010 年与 2011 年 岭澳二期的两个反应堆将分别开始发电,届时将成为世界第二大的反应堆群。反 应堆建在海滨,背倚高山,半岛的最高处距离核电站约 3 km,海拔 707 m。山体 由整体的花岗石构成,很适于隧道开凿和建立较大的地下实验室。

实验利用电子反中微子在大型液体闪烁体探测器中的反β衰变反应来测量反应堆中微子。比较远近探测器测得的中微子通量和能谱,就可以知道中微子是否发生了振荡,进而确定振荡参数 θ₁₃。如果存在振荡,在远探测器看到的中微子通量将比预期要少;同时,由于不同能量的中微子振荡几率不一样,测得的能谱将发生有规律的变形。

由于大亚湾有两个反应堆群,需要两个近探测器分别对它们进行测量。大亚 湾近点探测器距离反应堆约 360 m,岭澳近点探测器距反应堆约 500 m,远探测器 离大亚湾反应堆 1900 m,离岭澳反应堆 1600 m。还有一个中点实验站也可放置探 测器进行测量,以改变实验的系统误差,检验结果的可靠性。实验站之间用水平 隧道相连。见图 1.2,其中六个红圆点为反应堆,两个黄圆点为隧道入口,蓝线为 隧道,四个黄方块为中微子实验站。



图 1.2 大亚湾反应堆中微子实验的布局示 意图

1.2.2 实验原理

目前反应堆中微子实验都是用富含氢原子核的有机液体闪烁体经反β衰变探测反应堆反电子中微子信号,见图1.3。

$$\overline{\nu}_{e} + p \rightarrow e^{+} + n$$

$$\downarrow$$

$$n + Gd \rightarrow Gd^{*} \rightarrow Gd + \gamma_{s} \text{ (8MeV)}$$

图 1.3 用于探测反应堆反电子中微子信号的反β衰变

反应的产物中,正电子带走几乎全部动能,并很快湮灭释放出γ光子,此过 程在反β衰变反应发生后几 ns 完成,称为快信号。电子经过约 180 μs 的特征时间 被H 俘获并放出 2.2 MeV 的γ光子,称为慢信号。联合正电子快信号和中子慢信 号的能量及符合时间的双重特征,可有效排除本底,确定中微子事例。其间最严 重的本底干扰来自于宇宙线,因此需要将探测器置于较深的地下。

1.2.3 中心探测器

大亚湾中微子实验探测器由两大部分构成,一是探测反应堆反电子中微子的 中微子探测器,即"中心探测器",以掺钆液闪为捕获中微子的靶物质;二是探测 本底的宇宙线缪子探测器,即"反符合系统",实验中选择纯净水作为反符合系统 的主要部分。

大亚湾核电站有多个反应堆,因此实验设置多个全同探测器于不同位置,以 部分消除与反应堆相关的系统误差。中心探测器一共有8个,在距离所有反应堆 都较远的远点设置4个,距离所有反应堆都较近的近点(共有两处)共设置4个, 每个近点2个。

由于中微子与物质相互作用截面很小,用于探测中微子的探测器一般都是大尺寸、大质量。目前普遍使用的几种中微子探测器类型有:闪烁体探测器、契伦科夫探测器、闪烁体-铁量能器和闪烁体径迹探测器。闪烁体探测器一般用于探测低能反电子中微子的实验,如CHOOZ^[15,21],KamLAND^[22]和LSND^[23],由大面积光电倍增管包围大体积的液体闪烁体构成,液体闪烁体中的氢原子核提供反中微子作用的靶核。用到此种大体积的液体闪烁探测器和类似探测方法的实验还有Borexino^[24-26]和SNO+^[27]等。

大亚湾反应堆中微子实验的中心探测器属于闪烁体探测器,采用的形式是三 层同心圆柱体结构,总重逾百吨。见图 1.4。



图 1.4 大亚湾反应堆中微子实验中心探测器结构图

探测器最内层是掺钆液闪,用作捕获中微子的靶物质;中间层是普通液闪(不 掺钆),用来沉积从靶物质中逃逸出来的γ光子的能量,见图1.5。



acrylic wall

图 1.5 普通液闪辅助收集γ光子能量

正电子在靶物质区域内的湮灭或中子在靶物质内被俘获所放出的γ光子与掺 钆液体闪烁体的分子碰撞,将能量传递给掺钆闪烁体而发出荧光。但有的γ光子 可能在能量完全沉积前就逃出靶物质区,或者直接跑出靶物质区,这都造成信号γ 在靶物质区域外沉积能量。因此在靶物质外用一层普通液闪将掺钆液闪包围,收 集逃逸出靶物质区间的γ光子能量,以减少能量损失;最外层是矿物油,矿物油 透明度好且发微弱荧光,用来屏蔽来自光电倍增管玻璃和探测器外部的天然放射 性本底,并且能使光电倍增管距离液体闪烁体足够远,使探测器的能力相应均匀。

三层液体之间用透紫有机玻璃罐隔开,安装在直径5m高5m的不锈钢罐中。 192个8"光电倍增管安装在钢管侧壁,浸泡在矿物油中。光电倍增管将探测到的闪 烁体荧光转换成光电子,在一定的时间范围内确定快信号和延迟信号的关联产生, 就探测到了反应堆中微子。

8个全同中心探测器是实验的核心部分,每个探测器装有 20 t 掺钆液闪(以及 20 t 普通液闪和 40 t 矿物油),为防止实验过程中出现突发状况,所以多准备一个 中心探测器备用,并且留出 5 t 的富余量,因此实验一共需要 185 t 掺钆液闪。这 185 t 掺钆液闪就是本论文的主要研究对象和目标。

1.3 掺钆液体闪烁体

掺有金属或非金属的液体闪烁体的种类很多,例如掺 B、Li、Cd、In、Gd、

Yb 等, 它们在物理测量领域得到广泛应用^[28]。例如 1998 年 CHOOZ 实验和 1999 年 Palo verder 实验用的是掺钆液闪^[29], 2003 年 LENS 实验探测太阳中微子用的是 掺镱液闪^[30], 2004 年 LNGS (Laboratory Nazionali del Gran Sasso)实验使用掺铟液 闪^[31-33]。

掺钆液体闪烁体(Gadolinium-loaded Liquid Scintillator, Gd-LS)在国内研究得 很少^[34],大亚湾实验之所以选择掺钆液体闪烁体,主要有两个原因:

 Gd 的稳定同位素^{155,157}Gd 具有很大的热中子俘获截面(61400和255000b), 液闪中只需要掺入低浓度的 Gd (质量分数 0.1%~0.2%),就可以大大缩短中子的 俘获时间。以 0.1% Gd-LS 为例,中子俘获时间可由不掺钆时的 180 μs 降至 30 μs (见图 1.6),这样会大大降低偶然符合的本底。例如 CHOOZ^[15,21,35]和 PaloVerde^[16, 36-37]实验在他们的液体闪烁体中加入 0.1% Gd 后,俘获时间降为未掺钆时的 1/7, 则偶然符合本底也只有原来的 1/7。



图 1.6 中子在 Gd 上的俘获时间

2. 中子在 Gd 上被俘获后放出 8 MeV 的γ射线远远高于天然放射性本底,同样能够大大降低测量的本底。

1.4 大亚湾反应堆中微子实验对掺钆液闪的要求

由于中微子很难捕获,不仅要求靶物质(掺钆液闪)体积大,也要求透明度 好,发光效率高。同时实验取数需要5年或以上时间,因此要求掺钆液闪的长期 稳定性好。 1.4.1 掺钆量

液闪掺钆量要求为质量分数 0.1%~0.2%。原因见本章 1.3 节。但是由于掺钆液 闪要长期使用,因此钆络合物在液闪中的溶解度要尽量高,防止析出。

1.4.2 光学性质

大亚湾中微子实验要求掺钆液闪透明度高,吸光度低,衰减长度高。吸光度 和衰减长度都与波长相关,我们比较关心的是 430 nm 处的吸光度或衰减长度,因 为:1. 此范围与光电倍增管的灵敏区域相重合,见图 1.7;2. Gd-LS 的发射光谱集 中在此区域;3. 所用发光物质 bis-MSB 的吸收在 420 nm 以下急剧下降。所以最后 选择 430 nm 处的吸光度或衰减长度作为衡量液透闪明度的指标。

实验要求: 430 nm 处衰减长度>10 m; 发光效率大于或等于同体积同形状的蒽 晶体发光效率的 50%。



图 1.7 探测器模型液闪发射光谱和光电倍增管量子效率

1.4.3 长期稳定性

大亚湾中微子实验预计运行 5 年以上,要求掺钆液闪的衰减长度年变化率低于 10%。

1.4.4 放射性本底

大亚湾中微子实验中,天然放射性和来由宇宙射线缪子的单中子事例造成的本底对实验会有比较大的影响。为将信噪比控制在 0.1%以下,放射性本底需要在 50 Hz 以下。放射性本底的来源有很多,其中氯化钆原料中所含的 Th/U 放射性被 认为是最主要的,因为 Th、U 和 Gd 的化学性质相似,并且通常情况下钆盐中 Th/U 含量约在 10⁻⁷g/g 或更高。因此若想将实验信噪比控制在 0.1%,实验所用的 0.1% Gd-LS 中的 Th/U 含量应该低于 10⁻¹¹g/g,或者说,在原料氯化钆中 Th/U 含量应低 于 10⁻⁸g/g。因此需要对氯化钆进行放射性杂质纯化。

李小波等人经过模拟计算^[38],根据大亚湾实验对放射性的要求,得出对原料 氯化钆中主要放射性杂质的含量要求,见表 1.1。

| 放射性杂质 | 含量 | 对应中心探测器单事例率 |
|-------------------|------------|-------------|
| ²³⁸ U | < 5 ng/g | 3.7 Hz |
| ²³² Th | < 10 ng/g | 3.1 Hz |
| 40 K | < 0.5 ng/g | 1.7 Hz |

表 1.1 大亚湾反应堆中微子实验对原料氯化钆的放射性杂质含量要求

1.4.5 兼容性

无论掺钆与否,实验中使用的液体闪烁体都必须与有机玻璃罐兼容,不能腐 蚀罐体。因此在液闪溶剂的选择上有很大的局限性。常用的液闪溶剂偏三甲苯, 尽管具有对发光物质和掺入的金属络合物的溶解度高等优点,但是对有机玻璃的 腐蚀性太强,因此不适合大体积使用,至少不能使用 100%的偏三甲苯为液闪溶剂。

1.4.6 安全性

大亚湾实验在山体下的隧道中进行,近400t有机液体闪烁体需要在地下使用 5年以上,安全问题非常重要。因此要求毒性低,闪点高,不易着火。同时要求价 廉,纯净度高(或易于纯化)。

第二章 液体闪烁体溶剂、发光物质及配体的选择

2.1 液体闪烁体简介

核物理学中最早的实验之一是卢瑟福用发光材料探测α粒子的实验。他的方 法是将α粒子打到硫化锌荧光屏上,从而发出闪光,凭借人的眼睛对闪光进行计 数。所以,当盖革-弥勒计数器和电离室发展起来以后,闪烁方法就过时了。直到 现代光电倍增管问世,才使闪烁技术方法重新得到发展^[39]。1947年,当大尺寸、 高效率的有机闪烁体探测到快速电子后,闪烁计数方法开始为大家所公认。

1950年,阿捷诺、卡尔曼、雷诺兹^[40],弗斯特^[41]及其同事们报道了某些有机物质的芳香烃稀溶液能探测β辐射。那时他们的主要目的有两个:

1. 寻找一种闪烁体,对它自身发射的闪光具有高度的透明性。

2. 改进探测电子尤其是探测¹⁴C 及³H(氚)的低能 β 粒子的几何条件。

他们工作的主要成就,就是发展出一种技术,把放射性核素和有机闪烁体充 分地混合在一个共同的溶剂体系中,从本质上获得了4π几何条件的探测效率。该 方法具有均衡、容易制备几乎没有自吸收的样品等优点^[42]。

闪烁体是指那种当一定量的辐射与它作用时能发出微弱闪光(闪烁)的物质。 闪光的强度与损失在闪烁体中的辐射能量成函数关系。当把闪烁体配制成溶液时, 又称作做闪烁溶质(有时也称做磷光体或荧光体)。有些闪烁溶液含有两种或两种 以上闪烁溶质,按照功能分别称为第一溶质和第二溶质。

电离辐射穿过溶剂-溶质体系,引起溶剂分子的电离或激发。电离的分子极迅速地与电子重新结合成受激分子。大约有 10%的受激分子是通过 π 电子由基态激发到单线态形成的;其余 90%的受激分子处于 σ 电子状态,以热运动形式损失能量,对闪烁过程没有贡献。

π激发态在约10⁻¹³s内,通过内转换,极迅速地跃迁到最低单线激发态。高于 这一能级时,分子以发射荧光的形式,或以内部淬灭的非辐射过程损失其激发能。 实际上,溶剂分子通过溶液不断地进行迁移,在损失能量之前,大部分受激溶剂 能很快地到达溶质分子的周围。溶剂分子以发射荧光的形式损失其能量的概率被 定义为荧光量子效率 q。q等于所产生的荧光光子数与其原始的受激分子数之比。 以常用第一溶剂甲苯为例,其 q 值大约为 0.1。

受激的溶剂分子和溶质分子一旦靠近,能量传递可以在比溶剂分子的最低单 线激发态 S_{1x}还低的溶质的最低单线激发态 S_{1y}处发生。如果溶质浓度适当,这种 能量传递过程的效率接近于 1,即受激分子几乎将全部能量传递给溶质分子。这种 闪烁发射能被光电倍增管记录。图 2.1 表示的是产生某一闪烁事件的连续过程。



图 2.1 闪烁体受激发光并被检测的过程

2.2 液体闪烁溶剂的选择

液体闪烁体溶剂是具有溶解溶质本领的一种物质,并且能在能量传递次序方 面起重要的作用。能量传递次序对闪烁过程是很重要的,溶剂必须具备把能量传 递给溶质的本领,而且传递效率要高。一般来说液闪溶剂都是芳香族化合物,它 能提供易受β辐射激发的π键电子。常见的第一溶剂有:甲苯,偏三甲苯 (PC), α-羟基甲苯^[43],苯基环己烷 (PCH),二异丙基萘 (DIN),1-苯基-1-二甲苯基乙烷 (PXE)等^[44-46]。

但是为了有助于第一溶剂-溶质体系之间的混合,或有助于掺入金属及其它物质,或为了兼容性(有些溶剂对装液闪的容器材质有腐蚀作用)和安全性的需要, 很多时候要加入第二溶剂。第二溶剂通常是非荧光的,所以常会妨碍能量的传递 过程,引起测定效率的下降。

对闪烁事件起严重破坏作用的物质叫做猝灭剂。闪烁溶剂只要含有极低浓度 的猝灭剂,就会对闪烁效率产生极大的影响。因此,我们要特别注意所用溶剂的 纯度。最常见的猝灭剂是溶解在溶剂中的氧。如果实验要求精度高,应该在使用 前通氮,把溶解在溶剂中的氧置换出来。

2.2.1 大亚湾实验对液闪溶剂的要求

大亚湾中微子实验在选择闪烁体溶剂方面遵循的主要原则有:

1)透明度好,并且在掺入钆或发光物质后仍能有良好的透明度。

2)发光效率高,能有效地将激发能传递给溶质分子。

3)纯度高,放射性杂质含量低,或者易于纯化。因为实验所用的液闪溶剂达数百吨,纯度也会成为选择的重要指标。

4) 化学稳定性好。

5) 与装液闪的容器材质(有机玻璃)兼容。

6)闪点高、低毒、不污染环境。闪点是油品安全性指标。油品在特定的标准 条件下加热至某一温度,令由其表面逸出的蒸气刚够与周围的空气形成可燃性混 合物,当火源与该混合物接触时即会引致瞬时的闪火,此时油品的温度即定义为 其闪点。闪点高的溶剂安全性优于闪点低的溶剂。中微子实验一般在相对封闭的 地下实验室进行,安全非常重要,最好选择闪点高的溶剂。

2.2.2 常用液闪溶剂

各种常用的液闪溶剂部分性质列在表 2.1 中。

| | 第一溶剂 | | | | 第二溶剂 | |
|-------------------|-------------|----------------|----------------|-------------------|---------------|----------------|
| | 偏三 甲苯 | 苯基环 己烷 | 二异丙 基萘 | 1-苯基-1-二 甲苯基乙烷 | 矿物油 | 十二烷 |
| 分子式 | C_9H_{12} | $C_{12}H_{16}$ | $C_{16}H_{20}$ | $C_{16}H_{18}$ | C_nH_{2n+2} | $C_{12}H_{26}$ |
| 透明度 | 需纯化 | 需纯化 | 低 | 低 | 盲 | 青 |
| 密度(g/mL) | 0.89 | 0.95 | 0.96 | 0.99 | 0.85 | 0.75 |
| 纯化方法 | 减压 蒸馏 | 氧化铝 纯化 | - | - | - | - |
| 闪点(℃) | 48 | 99 | >140 | 145 | 215 | 71 |
| 对 Gd 络合物 的溶解能力 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 差 | 差 |

表 2.1 常用的液体闪烁体溶剂及性能比较

偏三甲苯因为具有良好的发光效率以及溶解性,是很常用的闪烁体溶剂。不 过国内购买均三甲苯比较容易,而均三甲苯和偏三甲苯的性质相似,因此我们刚 开始实验的时候选择均三甲苯为第一溶剂。

均三甲苯沸点不高,可以减压蒸馏的方法进行纯化。均三甲苯对发光物质以 及钆络合物的溶解度比较高。但是它的蒸气压低,易挥发,闪点低,化学腐蚀性 强,尤其对大亚湾实验用来装液闪的有机玻璃罐有比较强的化学腐蚀作用,因此 不能单独使用。我们采用掺入一定量第二溶剂进行稀释的方法。这里选用的第二 溶剂为十二烷。

经测量,高纯度的十二烷在 430 nm 处的衰减长度为 25 m,可直接使用,不需 纯化。并且十二烷不腐蚀有机玻璃,可与均三甲苯混溶。尽管十二烷的加入能提 高均三甲苯与有机玻璃的兼容性,但同时也会降低液闪的发光效率,所以十二烷 的体积比一般不高于 80%,同时也不能不低于 60%,否则仍会对机玻璃性产生明 显的腐蚀。

十二烷的闪点只有 71℃,因此以均三甲苯和十二烷的混合液为基体的液闪, 在大亚湾地下实验室使用时同样也存在安全问题。

2.2.3 线性烷基苯的选择和纯化

后来线性烷基苯这一有机溶液进入大亚湾实验工作者的视野中。线性烷基苯 即 Linear Alkey Benzene,简称 LAB,一般由苯环上连有 10 到 13 个碳的直链烷基 组成,广泛应用于制造可生物降解的洗涤剂。与偏三甲苯或均三甲苯相比,LAB 的发光效率更高,闪点达 130°C,透明度好(430 nm 处的吸光度可达十几米),低 毒,可生物降解,价格便宜,化学腐蚀性不强,对常见的 Gd 络合物有良好的溶解 性,非常适合用于大亚湾实验。但是它也有缺点,LAB 是混合物,不同长度烷基 碳链的组分比例会随产品批次不同而不同。为使 8 个中心探测器的液闪全同,必 须将所有的液闪一次性生产出来并进行混合,然后才可以灌入探测器中。

加拿大的 SNO⁺实验组最先提出以线性烷基苯作为液闪溶剂^[27,47]。法国 Saint-Gobain 公司生产的 Bicron BC-531 液闪也以 LAB 为溶剂,该液闪化学兼容性 非常好,对聚氯乙烯或丙烯酸等常见的塑料材质没有腐蚀,适合建造中等体积的 探测器进行实验。与以矿物油为基体的液闪相比,该液闪具有同样的化学兼容性, 但发光效率却要高出一倍^[48]。

大亚湾反应堆中微子实验最后决定采用 LAB 为液闪溶剂。使用前测量了购自中国石油化工股份有限公司金陵分公司(南京)烷基苯厂的商品 LAB 的吸收光谱,见图 2.2。实验室实验所用 LAB 全部经过氧化铝纯化。柱填料选用是国药集团生产的 100~200 目中性氧化铝,使用前 280°C 高温活化 2 h。纯化前后 LAB 的吸收光谱见图 2.2 (北京普析通用仪器有限责任公司产 TU-1901 型紫外-可见分光光度计,配以一对 10cm 光程石英比色皿测量)。



图 2.2 经 100~200 目氧化铝纯化前后的 LAB 吸收光谱, TU-1901,环己烷对环己烷校正基线

由图 2.2 可见,纯化后的烷基苯的吸收光谱降低了很多,纯度明显提高。同时 观察到纯化用的氧化铝柱逐渐变黄,说明中性氧化铝去除烷基苯的杂质效果明显。

2.3 发光物质及浓度选择

对于发光物质,需要其发射光谱范围和光电倍增管的光谱响应范围一致,并 且它的发射光谱和自己的吸收光谱很少重叠。另外溶剂与溶质之间的能量传递效 率必须要高。有证据表明,能量传递效率和溶质的浓度有关,浓度大约在 0.1 mol/L (一般约 4 g/L)时,能量传递效率达到最大。所以一般实验中第一发光物质的浓 度都在 g/L 量级。

2.3.1 第一发光物质及浓度的选择

2.3.1.1 常见的第一发光物质

1. p-TP, 即对-联三苯

对-联三苯是初期使用的闪烁溶质之一,结构式见图 2.3。它有高的荧光量子产额,并且它的发射光谱和现代的双碱光阴极光电倍增管的光谱响应有很好的匹配。 但它在甲苯中的溶解度低,对水的兼容性很有限。



图 2.3 p-TP 结构式

2. PPO, 即 2,5-二苯基恶唑

PPO 结构式见图 2.4。在甲苯中的溶解度比 p-TP 要高,它能在低温下使用, 对水溶性样品有一定的兼容性。



图 2.4 PPO 结构式

3. PBD, 即 2-苯基-5-(4-联苯基)-1,3,4 恶二唑

PBD 结构式见图 2.5。就光谱特性及能量传递效率而言, PBD 是最有效的第一 溶质。但它的溶解度有限,使用浓度为 PPO 浓度的两倍时才有较高的效率。



图 2.5 PBD 结构式

4. 丁基-PBD, 即 2-(4'-叔丁基苯)-5-(4"-联苯基)-1,3,4 恶二唑

丁基-PBD 结构式见图 2.6。其荧光特性可与 *p*-TP 以及 PBD 相媲美。它在闪 烁溶剂中的溶解度极好,对样品的兼容性极佳,并且能抗猝灭,因此使用范围日 渐增大。



图 2.6 丁基-PBD 结构式

5. BBOT, 即 2,5-双-(5'-叔丁基苯并恶唑(2')-噻吩

BBOT 是一种难得的波长为 435 nm 的长波发射闪烁溶质。它的其他特性和 PPO 相当。但也有人认为 BBOT 的效率不如 PPO,当溶剂中含有水分时,它极难 溶解。

6. 其他第一溶质还有恶唑基类的化合物如 PBO, 2-苯基-5-(4-联苯集)恶唑, 以及寡次苯基类的化合物(如 BIBUQ, 丁基化的四苯基化合物)等。

2.3.1.2 第一发光物质及其浓度的选择

大亚湾中微子实验对于加入量比较大的第一发光物质的要求有:

1)将紫外光转化为可见光的转化效率越高越好。PPO 作为发光物质时,在三甲苯为溶剂的液闪中,它有非常高的转换效率(80%)和短的衰减时间(几个 ns)^[49]。

(2)满足光产额的条件下,需要加的量越少越好。发光物质价格一般都比较昂贵,对于大体积液闪来说,价格也是需要考虑的重要因素之一。

3) 发光物质对液闪透明度的影响越小越好。图 2.7 显示的就是随发光物质(丁基-PBD)浓度的增加,溶液的吸收光谱在 350~450 nm 区间呈现逐渐上升的趋势(北京普析通用仪器有限责任公司产 TU-1901 型紫外-可见分光光度计,配以一对 10cm 光程石英比色皿测量)。



图 2.7 丁基-PBD 的 LAB 溶液的吸收光谱, TU-1901,环己烷对环己烷校正基线

我们实验中进行筛选的第一发光物质有两种,PPO(Reasear Products International Corp.,闪烁纯)和丁基-PBD(Acors Orgnic,闪烁纯)。对这两种发光物质,我们比较了它们的吸收光谱和发光效率。

1. 紫外-可见吸收光谱的比较

将 PPO 和丁基-PBD 分别溶于 LAB,浓度均为 3 g/L,用 10 cm 光程的石英比 色皿,环己烷校正基线,紫外-可见分光光度计测量,PPO 与丁基-PBD 的吸收光 谱非常相似,见图 2.8。





22

2. 发光效率比较

为比较 PPO 和丁基-PBD 的发光效率,配制了不同浓度的发光物质的溶液 (LAB 为溶剂),进行测量。测量原理和装置见第二章第 2.6.2.5 节。测得的发光 效率数据以最大值为 100%进行归一化比较。

由图 2.9 可见,当丁基-PBD 的浓度为 5 g/L 时,发光效率基本达最大。但是当低浓度(3 g/L)时,丁基-PBD 的发光效率没有同浓度的 PPO 高。因此没有选择丁基-PBD 为发光物质。

而图 2.10 显示,当 PPO 的浓度达到 5 g/L 时,发光效率达到最大,浓度再增加发光效率也不会变得更高了。因此理论上 5 g/L 是最适宜的浓度。但是出于以下两点考虑: 1. 若采用 5g/L 的用量,大亚湾实验总共需要 PPO 近 2 t, PPO 价格昂贵,实验造价太高。2. 由于纯度的限制,若采用 5 g/L 的高浓度, PPO 中的杂质可能会对液闪的光学性质、长期稳定性产生较大影响;所以希望降低 PPO 用量。 而从图 2.10 中可见,当 PPO 浓度为 3 g/L 时,相对发光效率已高达 90%以上,也 是就说,PPO 浓度降低至原来的 60%,发光效率仅仅损失不到 10%。所以大亚湾 实验合作组决定选用 PPO 作为第一发光物质,浓度选择 3 g/L。



图 2.9 LAB 为溶剂时丁基-PBD 的浓度与发光效率关系图



2.3.2 第二发光物质及浓度的选择

第二发光物质,又称第二溶质或波长移位剂,其作用在于改善闪烁体的发射 光谱与光电倍增管光谱响应范围之间的匹配关系。加入低浓度的其它荧光物质能 够进一步提高第一发光物质及第二发光物质之间的能量传递效率。原则上讲,液 体闪烁体最终的闪烁光子是由受激的第二发光物质分子跃迁到基态时发出的。因 此需要对第二发光物质进行选择,使得它的平均荧光波长更好地与早期使用光电 倍增管的铯锑光阴极光谱响应相匹配。不过但现代的光电倍增管使用双碱光阴极, 光谱响应范围很宽,可以不添加第二发光物质。但是大亚湾实验中液体闪烁体的 体积过大,足以引起第一发光物质的荧光出现自吸收,因此也需要加入第二发光 物质,如 POPOP, bis-MSB 等。

2.3.2.1 常用第二发光物质

1. POPOP, 即 1,4-二-(2-(5-苯基恶唑基))苯

这是一种应用最广的第二溶质。一般场合下能兼容大部分第一溶质、溶剂及 样品。结构式见图 2.11。



图 2.11 POPOP 结构式
2. DMPOPOP, 即 1,4-二-(2-(4-甲基-5-苯基恶唑基))苯

DMPOPOP 在甲苯中有较好的溶解度,结构式见图 2.12。虽然它需要在较高浓度下使用,但却能获得和 POPOP 相等的效率。因此,有人建议用 POPOP 的二甲基衍生物——DMPOPOP 代替 POPOP。



图 2.12 DMPOPOP 结构式

3. 双-MSB, 即对-双-(σ-甲基苯乙烯基)苯^[50]

简称 bis-MSB, 结构式见图 2.13。这种溶质在甲苯中有非常好的溶解度, 它和 POPOP 及 DMPOPOP 相比, 受猝灭作用的影响较小。和 bis-MSB 类似的第二溶质 还有双-PSB[1,4-双-(4-异丙基苯乙烯基)苯], 但必须在较高浓度下使用, 所以不是 很经济。



图 2.13 bis-MSB 结构式

4. PBBO,即 2-(4-联苯基)-6-苯基苯并恶唑,这种溶质主要用在大体积液体闪烁计数器中。

2.3.2.2 第二发光物质及浓度的选择

大亚湾实验从初期就选定 bis-MSB 为第二发光物质。配制了以 LAB 为溶剂的 系列不同 bis-MSB 浓度的样品,根据发光效率来选择合适的浓度。



图 2.14 LAB 为溶剂时 bis-MSB 的浓度与发光效率的关系

从图 2.14 可见,当 bis-MSB 浓度超过 12 mg/L 时,相对发光效率变化曲线出 现平台,基本稳定。但是考虑到第一发光物质的浓度不是最优值 5 g/L,而是 3 g/L,因此适当增加 bis-MSB 的浓度以期获得更高的发光效率。最后选择 bis-MSB 的浓度为 15 mg/L。

2.4 配体的选择及合成条件的优化

大亚湾反应堆中微子实验需要掺钆液体闪烁体,为将无机钆盐(氯化钆或硝酸钆)掺入有机液体闪烁体中,通常的做法是先合成钆与有机配体的络合物,再溶于液闪溶剂。因此,选择合适的配体是配制掺钆液体闪烁体的关键问题。这方面历史上曾有过惨痛的教训。法国 CHOOZ 实验刚开始的时候用与 Gd³⁺配位能力 很弱的己醇为配体,这样制得的液闪很快发黄变坏,乃至完全不透明,迫使 CHOOZ 实验不得不一度终止。

国际上一些中微子实验以及商品化的掺钆液闪配方见表 2.2^[51]。

表 2.2 部分掺钆液体闪烁体配方

| | 溶剂 | Gd 的配体 | 发光物质 |
|------------|----------|--------|---------------------------------|
| 谢菲尔德大学 | α-羟基甲苯 | 三乙基磷酸酯 | 丁基-PBD + PPO |
| Palo Verde | 40% 偏三甲苯 | 有机羧酸 | 4 g/L PPO + 100 mg/L bis-MSB |

| | +60% 矿物油 | | |
|-------------------|----------------------------------|---------------|--------------------------------|
| CHOOZ | 50% Norpar-15 液体 石蜡, 50%异丙基联苯 | 己醇 | 1 g/L <i>p</i> -PTP + bis-MSB |
| MPI-K | 20%1-苯基-1-二甲苯 基乙烷,80%十二烷 | β-二酮或 有机羧酸 | 6 g/L PPO + 20 mg/L bis-MSB |
| Eljen | 蔥或偏三甲苯 | 未知 | 3 g/L PPO + 0.3 g/L POPOP |
| Bicron 液闪 (商品) | 偏三甲苯,或偏三甲 苯与矿物油混合物 | 未知 | 未知 |

2.4.1 稀土元素及配位性能简介

化学元素周期表中镧系元素——镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、 钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、 铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镥(Lu),以及与镧系的15个元素密切相关 的两个元素—钪(Sc)和钇(Y)共17种元素,称为稀土元素(Rare Earth Elements), 简称稀土(REE或RE)。稀土元素最初是从瑞典产的比较稀少的矿物中发现的, "土"是按当时的习惯,称不溶于水的物质,故称稀土。实际上稀土元素在地壳 中丰度并不稀少,只是分散而已。不过目前为止能真正成为可开采的稀土矿并不 多,而且在世界上分布极不均匀,主要集中在中国、美国、印度、前苏联、南非、 澳大利亚、加拿大、埃及等几个国家。我国是稀土大国,稀土的储量和产量均居 世界首位。

稀土元素是典型的金属元素。它们的金属活泼性仅次于碱金属和碱土金属元 素,而比其他金属元素活泼。稀土元素能形成化学稳定的氧化物、卤化物、硫化 物,也可以和氮、氢、碳、磷等发生反应,并易溶于盐酸、硫酸和硝酸中。

稀土元素配位化学是 20 世纪后半世纪发展起来的一个分支科学。稀土与配体的配位有以下特点^[52, 53]:

1) 稀土络合物主要是离子型的。

除钪、钇、镧和镥外,其余3价稀土离子都含有未充满的4f电子。由于4f电子位于原子结构的内层,受到外层5s²、5p⁶对外场的屏蔽,因而其配位场效应较

小。此外由于4f电子云较收缩,4f轨道几乎不或较少参予化学键的形成,因此其 离子势比较小,极化能力也较小,故可认为稀土离子与配位原子是以静电力结合 的,其键型也将是离子型的,成键主要靠中心离子与配体的静电作用。

2)稀土络合物配位数较高。

稀土离子的体积较大,从配体排布的空间要求来看,络合物将会有较高的配 位数。

3) 稀土离子与氧、氟、氮等有较强的配位能力。

根据路易斯(Newton Lewis)酸碱概念和皮尔松(Ralph G. Pearson)的软硬酸碱规则^[54],稀土离子属于硬酸,它们易与属于硬碱的配位原子 F、O、N等配位,单齿配位体的配位能力顺序为 F⁻>OH⁻>H₂O>NO₃⁻>Cl⁻;而与属于弱碱的 P、S 的配位较弱,配位原子与稀土离子的配位能力顺序为 O>N>S,稀土离子易与许多含氧配体(如有机酸,β-二酮、含氧膦类萃取剂和冠醚等)形成稳定的络合物。

4) 溶液中,稀土离子与配体的反应一般是相当快的,异构现象较少。

根据以上配位特点, F与 Gd 的配位能力最强, O 其次。但是以 F 为配位原子 的有机配体很少见。氧原子对稀土离子也有很强配位能力,通过氧原子与稀土离 子配位形成稳定络合物的含氧有机配体比较常见,并且在有机溶剂中有较大溶解 度,所以实验中我们选择常见的三大类含氧配体:有机膦、β-二酮和羧酸与钆络合 并掺入液闪中。

实验中常见的测量方法见本章第2.6节。

2.4.2 有机膦配体

有机膦配体在中微子实验中也有很多应用。例如英国谢菲尔德大学使用的是 磷酸三乙酯^[55], LENS(Low Energy Neutrino Spectroscopy)实验^[30]中使用的配体 是三异戊基氧膦和丁基磷酸二丁酯。

有机膦配体可分为中性膦和酸性膦配体。

1. 中性膦配体

中性膦配体为中性,不含有可解离的 H,烷基或烷氧基与 P 结合。这类配体 均含有膦酰基 (P=O),O 上电子云密度大,因此以磷酰基上的氧直接与金属配位, 形成具有一定稳定性的中性络合物。选择中性膦配体时主要考虑以下两个因素:

1) 与膦酰基直接相连的基团的电负性。中性膦配体基本结构为: (RO₃)PO, R(RO)₂P, R₂(RO)P=O 或 R₃P=O。由于 RO- 基团电负性比 R- 基团大(R 为推电 子基),降低了膦酰基 P=O 中 O 上的电荷密度,因此与稀土配位能力减弱。所以 不同中性膦配体与稀土络合能力的大小按顺序为:

 $R_3P=O > R_2(RO)P=O > R(RO)_2P=O > (RO)_3P=O$

2)配体空间结构的影响。如果配体的配位原子或基团附近有较大的支链或基团,络合时会有明显的空间位阻效应。例如,当酯烷基碳原子数目相同时,酯烷基异构化程度越大,空间位阻效应越强;而当酯烷基为直链时,碳原子数目影响不明显。

我们实验中选择了两种中性膦配体,一是常见的磷酸三乙酯,另一种是酯烷基为直链的三辛基氧膦。磷酸三乙酯是(RO)₃P=O 类型化合物,而三辛基氧膦则是R₃P=O 类化合物,因此后者与 Gd 的络合能力更强。

2. 酸性膦配体

酸性膦配体属于弱酸,与中性膦配体的差别在于基本结构,中性膦配体为烷 基磷酸酯,酸性膦配体为烷基磷酸,即正磷酸分子中有一个或二个-OH 被酯化或 取代后,剩余的羟基易解离出 H⁺,使分子显酸性,故称酸性膦配体。酸性膦配体 结构一般为(RO)₂PO(OH)、R(RO)PO(OH)或 R₂PO(OH)。因分子中含有-OH,其中 H 易为 RE³⁺取代;含有的 P=O 又易与 RE³⁺配位,故这类配体不论在低酸度还是高 酸度均与稀土形成稳定的络合物,因而具有高的配位能力^[56]。选择酸性膦配体时 主要考虑两个因素:

1)与 P=O 相连的基团电负性。RO- 基团电负性比 R- 基团大(R 为推电子基), 降低了膦酰基 P=O 中 O 上的电荷密度, H 更易解离, RE³⁺置换 H⁺的程度增加, 络合能力增强。所以与稀土络合能力的大小按顺序为:

 $(RO)_2P=O(OH) > R(RO)PO(OH) > R_2PO(OH)$

29

2) pKa 值。同类型结构酸性膦配体中,一般 pKa 值越小,配位能力越强。

P₂₀₄和 P₅₀₇是酸性膦配体的代表, P₂₀₄是磷酸二(2-乙基己基)酯, P₅₀₇是二-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯。P₅₀₇比 P₂₀₄少一个 RO-基,多一个 R-基(结构 式见图 2.15 和图 2.16),因此络合能力不如 P₂₀₄。所以实验中我们选择 P₂₀₄为配体。



2.4.2.1 磷酸三乙酯

磷酸三乙酯 (Triethyl Phosphate),简称 TEP, (C₂H₅O)₃P=O,相对分子质量 182.16,结构式见图 2.17。TEP 是无色液体,密度 1.0725 g/mL,沸点 215~216 ℃, 90~95 ℃ (1333.2Pa),冰点-56.4 ℃,有毒,可损害中枢神经系统。溶于水、乙醇、 乙醚。



图 2.17 磷酸三乙酯结构式

TEP 是一种中性磷类配体,与Gd 盐络合反应生成中性络合物:

 $Gd(NO_3)_3$ · $6H_2O + 3TEP \rightarrow Gd(NO_3)_3$ · $3TEP + 6H_2O$

 $GdCl_3 \cdot 6H_2O + 3TEP \rightarrow GdCl_3 \cdot 3TEP + 6 H_2O$

仪器试剂

TEP, 北京化工厂, 分析纯

硝酸钆, 自制

硝酸,北京化学试剂研究所, MOS 级

氨水,北京化学试剂研究所,MOS级,25.0%(以NH3计)

均三甲苯,中国石化集团金陵石油化工有限责任公司炼油厂,减压蒸馏纯化 十二烷,辽阳会福化工厂

苯甲醚,北京化学试剂公司,分析纯

乙二醇二甲醚,汕头西陇化工厂,分析纯

乙醇,北京化工厂,分析纯

紫外-可见分光光度计,TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司,配以10cm 光程石英比色皿一对

络合方法和条件的选择

参照文献[43]的方法,采用固-液反应的方式合成 Gd 与 TEP 的络合物。钆盐 选择硝酸钆,因为硝酸稀土易溶于乙醇、丙酮等极性有机溶剂,适合本实验选择 的固-液反应(固体是硝酸钆,液体是 TEP)方法。

A. 硝酸钆和 TEP 于圆底烧瓶中混合 (Gd 与 TEP 摩尔比为 1:3),密封搅拌。 反应没有进行。

B. 硝酸钆和 TEP 于圆底烧瓶中混合 (Gd 与 TEP 摩尔比为 1:3),密封搅拌,40℃ 水浴加热,产物底部有乳状液体,经检测仍没有完全反应。

C. 硝酸钆和 TEP 于圆底烧瓶中混合(Gd 与 TEP 摩尔比为 1.2:3), 然后充 氮,发现充氮后硝酸钆固体溶解在 TEP 中,溶液上方有水珠出现。密封后 40°C 水 浴加热,反应 24 h,溶液分为两层,上层是浑浊的有机相,下层是水相。离心分 出水相测量 Gd 含量,计算产率约为 93%。

硝酸钆与 TEP 混合,即使加热也难以完全反应,主要因为固体硝酸钆与液体 TEP 接触面积有限的缘故。通氮会促进硝酸钆在 TEP 中的溶解,溶解后水合硝酸 钆的结晶水会释放出来,所以通氮后硝酸钆固体消失,而密度比 TEP 稍小的水珠 浮在液面上方。由于硝酸钆溶入 TEP 中,故络合反应能很好地进行,产率较高。 Gd 与 TEP 摩尔比选择为 1.2:3,主要考虑硝酸钆在水中的溶解度比较大,即使反 应只析出少量水也会溶解部分硝酸钆,所以提高硝酸钆的用量。

最后反应条件选择 C 的实验条件。

Gd-TEP 络合物的溶解性

Gd-TEP 络合物的极性较大,因此在极性溶剂均三甲苯中的溶解度比较高。测量结果表明,Gd-TEP 络合物溶于均三甲苯后,溶液中 Gd 含量可达 11.7 g/L。而在极性更大的偏三甲苯中,溶解的 Gd 可达 47 g/L。

由于大亚湾实验室装掺钆液闪的是有机玻璃罐,而均三甲苯或偏三甲苯对有 机玻璃的化学腐蚀性太强,所以选择三甲苯为液闪溶剂时,必须加入至少60%体 积的十二烷。十二烷极性很小,Gd-TEP 络合物在十二烷中很难溶解。多次实验证 明,往溶有 Gd-TEP 络合物的均三甲苯或偏三甲苯溶液中加入十二烷,会让络合物 的溶解度急剧下降。当均三甲苯与十二烷的体积比为2:8时,混合液中 Gd 含量 在数天内会降至 0.3 g/L。

因此如果选择 TEP 为配体,只能考虑添加少量的助溶剂以帮助混合。助溶剂的选择标准是:能与十二烷和均三甲苯混溶,对 Gd-TEP 络合物有较大的溶解能力。我们实验中选择的助溶剂有乙醇、乙二醇二甲醚、苯甲醚等。

1) 苯甲醚

苯甲醚,即茴香醚 (Anisole),相对分子质量 108.14,无色液体,有芳香气味。 沸点 155.5 ℃,溶于乙醇和乙醚,不溶于水。经测量,苯甲醚可与十二烷和均三甲 苯互溶。Gd-TEP 络合物在苯甲醚中溶解度很大,溶解后溶液中 Gd 含量超过 110 g/L。为确定苯甲醚的添加比例,进行如下实验,见表 2.3。

| 溶剂 | Gd-TEP 络合物 质量(g) | 溶解情况 | 上清液中 Gd 含量(g/L) |
|------------------------------|---------------------|------|--------------------|
| 2 mL苯甲醚+2 mL均三甲 苯+6 mL十二烷 | 0.1268 | 良好 | 1.94 |
| 1 mL苯甲醚+3 mL均三甲 苯+6 mL十二烷 | 0.1230 | 有析出 | 0.84 |
| 4mL苯甲醚+6mL十二烷 | 0.1258 | 良好 | 2.05 |
| 1mL苯甲醚+3mL偏三甲 | 0.1210 | 有析出 | 1.00 |

表 2.3 助溶剂苯甲醚的添加比例及对 Gd-TEP 络合物的溶解情况

| 苯+6 mL 十二烷 | | | |
|-------------------------------------|--------|-----|------|
| 0.5 mL 苯甲醚+3.5 mL 偏 三甲苯+6 mL 十二烷 | 0.1227 | 有析出 | 0.76 |
| 1 mL苯甲醚+3 mL偏三甲 苯+6 mL十二烷 | 0.1303 | 有析出 | 1.29 |
| 2 mL苯甲醚+2 mL偏三甲 苯+6 mL十二烷 | 0.1492 | 有析出 | 2.06 |
| 1.5 mL 苯甲醚+2.5 mL 偏 三甲苯+6 mL 十二烷 | 0.1419 | 有析出 | 1.48 |

可见,苯甲醚加入的量比较大时(>20%),才有比较好的助溶效果。但是2 个月后,添加了苯甲醚的掺钆液闪变成黄色。

2) 乙二醇二甲醚

乙二醇二甲醚,分子式 CH₃OCH₂CH₂OCH₃,俗称二甲基溶纤剂。无色液体,略有乙醚气味。密度 0.8664 g/mL; 沸点 85.2°C。凝固点-69°C。溶于水、氯仿、乙醇和乙醚。性质稳定,不易起化学变化。用作硝酸纤维素、树脂等的溶剂。

乙二醇二甲醚也可与十二烷、均三甲苯互溶。经测量,Gd-TEP 络合物在乙二醇二甲中溶解度很大,溶解后溶液 Gd 含量超过 106 g/L。

液闪溶剂中添加乙二醇二甲醚的比例和溶解情况见表 2.4。

表 2.4 助溶剂乙二醇二甲醚和的添加比例及对 Gd-TEP 络合物的溶解情况

| 溶剂 | Gd-TEP 络合物 质量(g) | 溶解情况 | 上清液中 Gd 含量(g/L) |
|-------------------------------------|---------------------|------|--------------------|
| 1 mL乙二醇二甲醚+3 mL均 三甲苯+6 mL十二烷 | 0.1256 g | 有析出 | 1.05 |
| 0.5 mL乙二醇二甲醚+3.5 mL 偏三甲苯+6 mL十二烷 | 0.1306g | 大量析出 | 0.60 |

由于乙二醇二甲醚沸点很低,因此加入量不宜太大,故实验中只添加 5%~10% 体积,助溶效果不太好,并且 2 个月后添加了乙二醇二甲醚的掺钆液闪变黄。

3) 乙醇

33

乙醇是常用试剂, Gd-TEP 络合物在乙醇中的溶解度也很大。以配方为含 1 g/L Gd (TEP 为配体), 5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB, V_{均三甲苯}:V_{+二烷} = 4:6 的液闪 为例, 该液闪不能稳定存在(Gd-TEP 络合物易析出), 但是只要加入 9%体积乙醇, 就能提高 Gd-TEP 络合物的溶解度, 使液闪溶液以均一的透明状态稳定存在。但是 乙醇的沸点低, 闪点低, 安全性不高, 不适合大规模使用, 更不适合在地下实验 室大规模使用。并且乙醇对有机玻璃的攻击性极强, 所以不适合用于大亚湾实验。

以 TEP 为配体的掺钆液闪的配制和测量

尽管 Gd-TEP 络合物在液闪溶液中的溶解度比较小,还是配制了 2 L 掺钆液闪进行表征,测量了 430 nm 处的衰减长度。

液闪组成为: 0.15% Gd (TEP), 5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB, V_{ΞΨ*}: V_{+=烷} =4:6,此外添加 5%体积乙醇助溶。经测量 430 nm 处衰减长度为 6 m。

实验结果与讨论

1. 选择了硝酸钆固体与 TEP 液体直接反应的方式制备 Gd-TEP 络合物。

2. 反应前需通氮,使硝酸钆溶于 TEP 中。Gd 与 TEP 摩尔比为 1.2:3 时反应 产率高于 90%。

3. 产物 Gd-TEP 络合物极性比较大,在均三甲苯中溶解度很高,但是在十二 烷中溶解度很低。若使用均三甲苯和十二烷混合溶剂,则需要添加助溶剂。

 4. 苯甲醚,乙二醇二甲醚或乙醇都可以用作为助溶剂,但是助溶剂沸点、闪 点都比较低,加入量比较大,并且掺入后还可能导致液闪变黄,因此不能使用。

 5. 配制了如下成分液闪进行表征:0.15% Gd(TEP 为配体),5 g/L PPO, 10 mg/L
bis-MSB, V_{ΞΨ*}:V_{+=k}=4:6, 5%乙醇助溶。经测量,此液闪 430nm 处衰减长度 仅 6 m。

综上所述, TEP 不适合用作大亚湾中微子实验掺钆液闪中钆的配体。

2.4.2.2 三辛基氧膦

三辛基氧膦(Tri-n-octylphosphine Oxide),简称 TOPO,一种重要的中性膦

配体,分子式 C₂₄H₅₁OP,相对分子质量 386.65,结构式见图 2.18。白色蜡状晶体, 熔点 51~52°C, 沸点 200°C (13.332 Pa),易溶于有机溶剂,其稀释剂常为环己烷、 甲苯、四氯化碳、正辛烷等。对金属离子的萃取效率很高,不仅能从硝酸、盐酸 而且也能从硫酸和磷酸溶液中萃取。广泛用于矿石中铀、钍和杂质元素的分离分 析中。由于它见光产生光降解作用,因此需储存于棕色玻璃瓶中。



仪器试剂

图 2.18 三辛基氧膦结构式

TOPO, ACROS, 99%

硝酸钆和氯化钆自制

硝酸和盐酸,北京化学试剂研究所, MOS级

氨水,北京化学试剂研究所,MOS级,25.0%(以NH3计)

KCl和KNO3,北京化工厂,分析纯

均三甲苯,中国石化集团金陵石油化工有限责任公司炼油厂,减压蒸馏纯化

十二烷,辽阳会福化工厂

紫外-可见分光光度计,TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司,配以 10 cm 光程石英比色皿一对

试剂的纯化

TOPO与Gd络合时常采用液-液萃取的方法。为保证络合完全,配体TOPO一般过量,过量的TOPO将留在溶液中。因此TOPO的纯度对液闪品质有重要影响。不同厂家的TOPO具有不同的纯度,即使同一厂家不同批次的产品质量也不尽相同。例如ACROS产TOPO,99%,批号A0205686001的产品颜色发黄,有结块现象;而批号A019772501的产品则是纯白色,自然松散,具晶体光泽。

35

TOPO 纯化方法:取 0.3 g TOPO,加入 8 mL 均三甲苯和 32 mL 十二烷,溶解 后的溶液用 40 mL 氨水(5%,以 NH₃计)洗涤,再用等体积高纯水洗至水相 pH 呈中性。低速离心后取上清液待用。

为检验纯化的效果,将产自 ACROS 的上述 2 个不同批次的 TOPO 分别进行纯化,并测量纯化前后溶液的吸收光谱。测量使用 10cm 石英比色皿,先用矿物油校 正紫外-可见分光光度计,再进行测量。结果见图 2.19 和表 2.5。

表 2.5 7.5g/L TOPO, V 均三甲苯: V 十二烷 = 2:8 溶液 430 nm 处吸光度值

| TOPO 批号 | 纯化前 | 纯化后 |
|-------------|--------|--------|
| A0205686001 | 0.0119 | 0.0088 |
| A019772501 | 0.0029 | 0.0022 |



图 2.19 不同批号 TOPO 溶于 V_{均三甲素}: V_{十二烷} = 1:4 溶液, 纯化前 后吸收光谱, TU-1901, 矿物油对矿物油校正基线

实验结果显示,该纯化方法有一定效果,但是不能去除所有影响光学性质的杂质。因此在 TOPO 产品的选择上需要十分谨慎。

络合方法及条件的选择

Gd 与 TOPO 络合反应式为:

 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 3 \text{ TOPO} \rightarrow Gd(NO_3)_3 \cdot 3\text{TOPO} + 6H_2O$

 $GdCl_3 \cdot 6H_2O + 3 \text{ TOPO} \rightarrow GdCl_3 \cdot 3TOPO + 6H_2O$

1. 萃取法制备 Gd-TOPO 络合物

溶剂萃取法是分离稀土元素的重要手段,自从 1937 年有人研究用丙酮、乙醚 或醇类萃取氯化稀土以来,有效地萃取分离稀土元素的新萃取剂和萃取方法不断 出现。

1) 钆盐的选择

在钆盐的选择上,通过比较萃取率而决定使用硝酸钆还是氯化钆。

A. 氯化钆为起始反应物: 萃取所用水相为 12 mol/L Gd, 0.3 mol/L KCl, 0.5 mol/L HCl 的水溶液; 萃取所用有机相是 36 mol/L TOPO 的十二烷溶液。

B. 硝酸钆为起始反应物: 萃取所用水相为 12 mol/L Gd, 0.3 mol/L KNO₃, 0.5 mol/L HNO₃ 的水溶液; 萃取所用有机相是 36 mol/L TOPO 的十二烷溶液。

等体积萃取,氯化钆为反应物时,萃取率为35%;而硝酸钆为反应物时,萃 取率为57%。

故选择硝酸钆作为起始反应物与 TOPO 进行络合反应。

2) 络合条件的优化

用 TOPO 萃取硝酸钆属于中性络合萃取体系。该体系中,被萃取的硝酸钆和 TOPO 都是中性有机物。TOPO 中的 O 原子与 Gd³⁺配位形成不溶于水的中性络合 物,从而进入有机相。

 $Gd(NO_3)_3$ · $GH_2O + H2O \rightarrow Gd^{3+} + 3NO_3 + 7H_2O$

 $Gd^{3+} + 3 \text{ TOPO} \rightarrow Gd(NO_3)_3 \cdot 3TOPO$

络合反应平衡常数(K): K = [Gd(NO₃)₃·3TOPO] / [Gd³⁺] / [NO₃⁻]³ / [TOPO]³

两相中稀土离子的分配比(D): D = [Gd(NO₃)₃·3TOPO] / [Gd³⁺]

得到: D=K [NO₃⁻]³ [TOPO]³

因此可知: 萃取剂 TOPO 浓度越大,分配比越高,萃取效率越高。加入盐析剂(如 LiNO3 和 NH4NO3)能提高 Gd 的萃取率,因为它们的加入使 NO3 浓度增加,分配比 D 提高。此外,盐析剂的水合作用可以减少萃取体系中游离水分子浓度,

从而降低了水合稀土离子浓度,提高了稀土离子的活度,有利于它们转入有机相。 再者,盐析剂还有降低水相介电常数和抑制稀土离子在水相中的聚合作用,也有 利于萃取率的提高。

所以选择络合条件时,我们重点考察了 TOPO 用量以及盐析剂的使用。

A. 盐析剂。为提高萃取效率,盐析剂 KNO3 必须加入。

B. TOPO 用量。增加配体 TOPO 用量,能提高萃取率。但是过量的 TOPO 的 会影响液闪品质,并且 TOPO 价格昂贵,大规模生产用量需尽量减少。所以实验 中 Gd 与 TOPO 的摩尔比定位为 1:3,即 TOPO 不过量。

C. 萃取温度。为获得尽可能高的萃取效率,尝试提高萃取温度。

实验条件: 萃取所用水相为 12 mol/L Gd, 0.3 mol/L KNO₃, 0.5 mol/L HNO₃ 的水溶液; 萃取所用有机相是 36 mol/L TOPO 的十二烷溶液。

等体积萃取,室温下萃取效率为 57%~62%; 70°C 时萃取效率为 26%~31%。

实验结果表明,提高温度,萃取效率反而降低,该反应可能是放热反应,室 温更有利于络合反应的进行。因此选择室温下进行萃取实验。

D. 水相酸度。该络合反应是中性络合体系,水相的 pH 值对萃取没有太大影响。为防止硝酸钆水解,一般在水相中加入一定量的硝酸。但是考虑到酸性体系对盛液闪的有机玻璃容器可能造成腐蚀,因此水相不加硝酸,其它条件一致的情况下再次进行萃取,实验结果表明萃取效率基本不变。

故最后选择的络合条件为: 36 mol/L TOPO 的十二烷溶液为萃取液,硝酸钆和 KNO3 溶于水制成含 12 mol/L Gd, 0.3 mol/L KNO3 的水溶液;室温下等体积萃取。 萃取效率约为 60%。

3) 配制掺钆液闪

按选择的实验条件合成 Gd-TOPO 络合物。反应结束得到含 Gd 为 18.67 g/L 的 十二烷溶液。将此溶液制成掺钆液闪,组成为: 1.17 g/L Gd, 5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB, V_{均三甲苯}:V_{+二烷} = 2:8。

经测量, 该液闪在 430 nm 处衰减长度为 5.5 m, 与同样的不掺钆的液闪(430

38

nm 衰减长度 16 m)比较,掺钆后大大影响了溶液的透明度,衰减长度明显降低。同时测量得到掺钆后液闪的发光效率是不掺钆的液闪的 93%。

2. 固-液反应法制备 Gd-TOPO 络合物

合成方法:室温下将 TOPO 溶于均三甲苯或十二烷中至接近饱和,然后加入 过量的固体氯化钆(反应后会析出水分,溶掉部分氯化钆,为保证反应完全,氯 化钆过量 50%),充分搅拌,反应 2 h。

1) 均三甲苯为溶剂

6.37 g TOPO 溶于 15 mL 均三甲苯, 加入 3 g 氯化钆固体(n_{TOPO}: n_{Gd}=3:1.5), 于圆底烧瓶中搅拌反应 2 h。反应结束后, 测得离心后的有机相中 Gd 含量为 40.29 g/L。反应产率接近 100%。

用反应得到的溶液配制成掺钆液闪并测量其吸收光谱,见图 2.20。掺钆液闪组成为: 1.5 g/L Gd (TOPO 为配体), 5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB, $V_{\exists=\forall \pi}: V_{+}$ =2:8。



图 2.20 以 TOPO 为配体的 0.1% Gd-LS 与不掺钆的 LS 吸收光谱比较, TU-1901, 矿物油对矿物油校正基线

作为比较,同时测量了不掺钆的液闪的吸收光谱,见图 2.20。从图 2.20 中可 以看出,掺钆后液闪 430 nm 处吸光度为 0.0133,比掺钆前的 0.0023 上升很多。 2) 十二烷为溶剂

2.26 g TOPO 溶于 29 mL 十二烷,加入 1g 氯化钆 (n_{TOPO}:n_{Gd}=3:1.5),搅拌 反应 2 h。反应结束后,瓶底有少量乳浊液和无色透明晶体,上层液相浑浊不透明。 静置后有机相澄清。测得有机相中 Gd 含量为 10.42 g/L。反应产率接近 100%。

用反应得到的溶液配制成掺钆液闪并测量其吸收光谱。掺钆液闪组成为: 1.5g/L Gd (TOPO 为配体), 5g/L PPO, 10mg/L bis-MSB, V 均三甲苯:V +=烷=2: 8。

测量得到该液闪的吸收光谱与图 2.20 相似。

实验结果与结论

1, 配体 TOPO 的纯度对液闪性能有比较大的影响,应谨慎选择。

2, 萃取法制备 Gd 与 TOPO 的络合物时,选择为硝酸钆比氯化钆能获得更高 的萃取效率; 萃取时需加入盐析剂提高萃取效率; 为减少过量的 TOPO 对液闪品 质的影响, Gd 与 TOPO 的摩尔比选择 1:3。该方法的萃取效率为 60%左右,制得 的 Gd 络合物溶液配制成掺钆液闪,衰减长度仅为 5.5 m (同样的不掺钆的液闪衰 减长度 16 m); 但是发光效率变化不大,掺钆液闪的发光效率是不掺钆的液闪的 93%。

3,固-液反应制备 Gd 与 TOPO 的络合物时,十二烷或均三甲苯都可以用作 TOPO 的溶剂,不同的是均三甲苯为溶剂时得到的溶液含 Gd 量达 40 g/L,而十二 烷为溶解得到的溶液含 Gd 量只有 10 g/L。Gd 过量 50%时,固-液反应法产率近 100%,络合反应完全。但此法制得的掺钆液闪吸收光谱仍明显高于不掺钆的液闪, 光学透明度不够好。

综上所述, TOPO 不适合用作大亚湾中微子实验掺钆液闪中 Gd 的配体。

2.4.2.3 磷酸二 (2-乙基己基) 酯

磷酸二(2-乙基己基) 酯(Bis-(2-ethylhexyl)phosphate), 简称 P₂₀₄, 分子式 C₁₆H₃₅O₄P, 结构式见图 2.15, 相对分子质量 322.43, 密度 0.970~0.976 g/mL。无 色或黄色较粘稠液体,可溶于苯、醇。

P₂₀₄是一种酸性膦型络合剂,它和稀土的络合反应属于酸性络合体系^[57-59]。酸 性络合体系反应机理是:稀土离子与配体分子中的H⁺进行阳离子交换,生成疏水 性螯合物,从而进入有机相。

P₂₀₄在非极性溶剂(苯,CCl₄等)中通过氢键形成二分子聚合物,稀土离子 Gd³⁺与三个二聚体配位,置换其中3个H而形成配位数为6的电中性络合物。

 P_{204} 与 Gd³⁺的络合反应式为 (H_2L_2 表示 P_{204} 的二聚体):

 $Gd^{3+} + 3H_2L_{2(O)} == Gd(HL_2)_{3(O)} + 3H^+$

萃取平衡常数(K) K=[Gd(HL₂)₃]₍₀₎: [H⁺]³ / [Gd³⁺] / [H₂L₂]³₍₀₎

Gd 在两相的分配比(D) D= [Gd(HL₂)₃]_(O) / [Gd³⁺]

因此得到: D=K[H₂L₂]_(O)³/[H⁺]³

取对数得到: logD = logK + 3log[HL](0) + 3pH

据此可以看出,影响萃取的因素有:体系的 pH 值,游离的配体及络合平衡常数。pH 值对络合反应的萃取效率影响很大,若游离配体的浓度不变,pH 每增加一个单位,分配比 D 增加 103 倍。此外增加配体 P₂₀₄ 的浓度也有利于提高 Gd 与配体的络合效率。

仪器试剂

P204, 北化综江化学试剂厂, 化学纯

氯化钆,江苏阜宁稀土有限责任公司,99.995%

硝酸,北京化学试剂研究所, MOS 级

氨水,北京化学试剂研究所,MOS级,25.0%(以NH3计)

均三甲苯,中国石化集团金陵石油化工有限责任公司炼油厂,减压蒸馏纯化

十二烷, 辽阳会福化工厂

矿物油,中石化集团杭州炼油厂产,食品级

紫外-可见分光光度计,TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司,配以 10 cm

光程石英比色皿一对

ICP-MS, Thermo Elemental, U.S.A.

试剂的纯化

由所用的 P₂₀₄ 试剂是化学纯,呈浅黄色,所以需要纯化。取一定量的 P₂₀₄用 十二烷溶解,溶液呈浅黄色。用等体积的 4 mol/L 盐酸洗涤一次,分出的水相呈浅 黄色,编号 A;再同样洗涤一次,分出的水相还是浅黄色,编号 B;再用等体积的 去离子水洗涤一次,分出的水相呈很浅的黄色,编号 C。如果继续用等体积的去离 子水洗,则两相界面之间有絮状不溶物,故只用去离子水洗涤一次。经纯化后的 P₂₀₄的十二烷溶液无色透明。

将所得的水相 A、B、C 用 2‰的硝酸稀释 100 倍, ICP-MS 测量金属元素含量, 结果见表 2.6。

| | Ca | Mg | Mn | Fe | Co | Cu | Zn | La | Yb |
|----------|----|-------|-------|-------|----|-------|-------|-------|-------|
| A/100ppb | - | 444.0 | 0.982 | 11.20 | - | 1.341 | 18.20 | 0.155 | 0.275 |
| B/100ppb | - | 7.600 | 0.019 | 34.58 | - | 0.826 | 5.276 | 0.540 | 0.395 |
| C/100ppb | - | 6.049 | 0.059 | 24.93 | - | 0.600 | - | 0.024 | 0.131 |

表 2.6 纯化 P204 所得水相中各金属元素含量

从表 2.6 中可见,用 4 mol/L 盐酸洗涤两次后再用去离子水洗涤,去离子水中 所含金属元素含量已经大大降低 (Fe 除外),纯化效果比较理想。

络合方法及条件选择

由于硝酸钆中的硝酸根易氧化变黄,所以实验决定采用氯化钆为起始反应物。 络合方法采用的是常见的液-液萃取法。由于 P₂₀₄在非极性溶剂中通过氢键形成二 分子聚合物,所以络合时 Gd 与 P₂₀₄的摩尔比应该是是 1:6。但是按此摩尔比反应 时两相之间乳化严重,有白色沉淀,反应产率很低,因此最后选择 P₂₀₄过量 1 倍。

氯化钆溶于一定体积的水中(0.067mol/L Gd),用盐酸调 pH=1~3 作为萃取的 水相; P₂₀₄溶于同体积的十二烷中作为有机相(0.804mol/L P₂₀₄), Gd 与 P₂₀₄摩尔 比为1:12,等体积萃取,萃取效率大于 90%。 制备掺钆液闪

A. 含 Gd 的十二烷溶液的配制

Gd 与 P₂₀₄ 络合反应的萃取效率为 99%, 十二烷溶液中 Gd 含量为 10.8 g/L。该 溶液用十二烷稀释得到 Gd 含量为 1 g/L 的溶液,测得 430 nm 处衰减长度为 7.6 m, 而作为溶剂的十二烷的衰减长度为 14.7 m。

B. 掺钆液闪的配制

用制得的 10.8 g/L Gd 的十二烷溶液,稀释配制成掺钆液闪,组成为: 1 g/L Gd (配体为 P₂₀₄), 5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB, V_{均三甲*}:V_{+二烷} = 2:8。此液闪 430 nm 处衰减长度为 6.2 m (作为溶剂的十二烷衰减长度为 14 m),发光效率仅是不掺 钆液闪 (5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB, V_{均三甲*}:_{V+二烷} = 2:8)的 58.4%。

实验结果与结论

1. P₂₀₄作为配体,采用液-液萃取方式与钆盐络合,方法简便,萃取效率高(>90%)。

2. 十二烷中掺入 Gd-P₂₀₄ 络合物后,即使 Gd 含量仅为 1 g/L,溶液的衰减长度 也会大大下降,几乎下降至原来的一半(由 14.7 m 降至 7.6 m)

3. 掺入 Gd-P₂₀₄ 络合物后,液闪的衰减长度会大大下降,仅有 6.2 m,而同样的不掺钆的液闪衰减长度达 14 m。

4. 掺入 Gd-P₂₀₄ 后, 液闪的发光效率也会大大下降, 只有原来的 58.4%。

综上所述, P204不适合用作大亚湾中微子实验掺钆液闪中 Gd 的配体。

2.4.2.4 有机膦配体的优缺点

1. 选择中性膦 TEP 为配体制备 Gd 络合物,采用硝酸钆固体与 TEP 直接反应的方式,产率大于 90%; Gd-TEP 络合物在均三甲苯和十二烷混合溶剂中的溶解度较低,难以找到合适的助溶剂帮助溶解;制得的掺钆液闪的衰减长度比较低。

2. 选择中性膦 TOPO 为配体制备 Gd 络合物,采用液-液萃取法,产率仅 60%; 采用固-液反应的方法,则产率接近 100%; Gd-TOPO 络合物在液闪溶剂中的溶解

43

度比较大; 配制成掺钆液闪后, 与不掺钆液闪相比, 相对发光效率没有太大变化, 但衰减长度明显降低。

 选择酸性膦 P₂₀₄为为配体制备 Gd 络合物,采用液-液萃取法,产率大于 90%; 配制成掺钆液闪后,与不掺钆液闪相比,不仅衰减长度明显降低,相对发光效率 也明显降低。

综合上述,有机膦配体的优点是与 Gd 络合方法简便,产率高,但是掺入液闪后对液闪的光学性质(尤其是衰减长度)影响严重。因此不适合用于大亚湾反应堆中微子实验中。

2.4.3 β-二酮配体

醇,醚,酮酯类化合物具有与金属离子配位的性能,配位机理相同,均是由 其分子中氧原子的未共用电子对引起的。醇,醚,酮酯类化合物是路易斯碱,通 过氧上的未公用电子对,与强酸结合成佯盐,或与缺电子原子的化合物结合成配 位化合物,或与极性很强的-OH,以氢键相缔合。对这类配体,氧原子的电子云密 度是决定其配位能力的一个重要因素。一般来说,酮 > 醇 > 醚。

β-二酮是一类重要的含氧配体。β-二酮类配体具有酮式和烯醇式两种结构,并 有互变异构反应,见图 2.21。



图 2.21 β-二酮类化合物酮式和烯醇式互变异构反应

因此,β-二酮可以看成是一种一元弱酸,它们可以失去一个氢离子,成为一个 具有两个配位点的一价阴离子。所以用β-二酮萃取稀土离子属于酸性络合体系。 影响β-二酮配体配位能力的因素主要有两个,一是配体的酸性,这与β-二酮的结 构有关,不同结构β-二酮具有不同的酸性;二是空间因素,空间因素对配合物结 构以及稳定性的影响也十分大。 β-二酮与 Gd³⁺络合反应式见图 2.22。



图 2.22 β-二酮与 Gd³⁺络合反应式

由图 2.22 可见, β-二酮属于螯合配体,与 Gd³⁺络合生成稳定的电中性螯合物 (具有环状配位结构)而进入有机溶剂。稀土与 β-二酮的配合物具有良好的化学 稳定性和特殊的发光性质,可用于萃取分离、发光材料、位移试剂等方面。常见 的 β-二酮类萃取剂有乙酰丙酮、噻吩甲酰三氟丙酮、1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮、二苯甲酰甲烷^[60, 61]等。这些萃取剂因价格太高,多在分析分离上应用, 在工业稀土萃取上很少应用。

由于 β-二酮为配体的稀土络合物稳定性很好,CHOOZ-II 和 MPI-K 实验都选 择了这类配体。德国海德堡大学 Christian Buck 的博士论文中也提及以乙酰丙酮为 配体,分别和 Gd 以及 In 络合后配制成液闪^[62],并有关于掺 In 液闪(以 β-二酮为 配体)发光性质研究的论文发表^[63-65]。

我们在实验中选择了乙酰丙酮、噻吩甲酰三氟丙酮等为配体进行实验。

2.4.3.1 乙酰丙酮

乙酰丙酮(Acetylacetone),即 2,4-戊二酮,简称 acac,相对分子质量 100.12, 结构式见图 2.23。无色或微黄色液体,有愉快的香气,对皮肤、粘膜有轻度刺激 作用,密度 0.976 g/mL,熔点- 23°C,沸点 140.5°C,溶于水,与乙醇、苯、氯仿、 乙醚、丙酮、冰醋酸互溶,易燃,宜避光密闭储存。 0 0

图 2.23 乙酰丙酮结构式

乙酰丙酮的 pKa 值为 8~9,酸性不是很强;与羰基相连的碳链很短,空间位 阻比较小,因此与稀土离子配位时一般是 8 配位,结构通式为 RE(acac)₃·2H₂O,在 水和乙醇溶剂中制备的稀土乙酰丙酮络合物一般都带有两个结晶水。

仪器试剂

乙酰丙酮,北京益利精细化学品有限公司,分析纯

氯化钆, 江苏阜宁稀土有限责任公司, 99.995%

氨水,北京化学试剂研究所,MOS级,25.0%(以NH3计)

十二烷,辽阳会福化工厂

络合方法及条件的选择

Gd 与乙酰丙酮的摩尔比为 1:4.5,适量的乙酰丙酮用 2 mol/L 氨水溶解;氯 化钆用用尽量少的水溶解,然后将乙酰丙酮的氨水溶液慢慢加入并搅拌,溶液由 澄清慢慢变为糊状,此时 pH 为 5.5~6.0。过滤,得第一批 Gd-acac 络合物晶体(白 色),往滤液中滴加 2 mol/L 氨水,有白色沉淀出现,待 pH 为 7 左右即停止氨水 的加入。搅拌片刻再次过滤,得第二批晶体。

将得到的两批晶体合并后,重结晶纯化。80°C水浴上,用适量乙醇溶解制得的 Gd-acac 络合物,溶液微黄,底部由少量白色不溶物。趁热过滤,滤液呈黄色,放置有白色晶体析出;析出晶体的母液放置还会继续析出批晶体。将析出白色晶体取出合并,用 V_{Z礫}:V_{*}=1:1的溶液洗涤一次后,再用去离子水洗涤两次;抽滤至半干,称重后置于有硅胶的保干器中,干燥至恒重,以期除去络合物中的两个结晶水。

Gd-acac 络合物的溶解

将 1.5 g 干燥后的络合物加入 500 mL 十二烷中,用超声波超声助溶,但烧杯 底部仍有大量细微的不溶物。用 0.45 μm 孔径的滤膜抽滤,发现细微的不溶物能通 滤膜。静置抽滤得到的液体,取上清液测 Gd 含量,仅 0.19 g/L。根据 Christian Buck 的博士论文^[62],该络合物在偏三甲苯的溶剂中溶解度更小,所以我们没有继续做 络合物在均三甲苯中的溶解度实验。

2.4.3.2 其他的 β-二酮配体

1) 噻吩甲酰三氟丙酮(2-Thenoyltrifluoroacetone), 简称 TTA, C₈H₅O₂SF₃, 熔点 42.5~43.2°C, 结构式见图 2.24。白色晶体, 微溶于水, 易溶于个各种有机溶剂。TTA 的 pKa 值为 6.23, 三氟基能增大烯醇式酸性, 因此萃取可在酸性较强的溶液中进行, 能萃取 50 多种金属离子, 尤其锕系元素。TTA 与稀土形成的络合物一般也是 8 配位, 结构通式为 RE(TTA)₃·2H₂O, 含有两个结晶水。

购买到的试剂噻吩甲酰三氟丙酮呈黄色,经1:1环己烷-苯重结晶纯化,活性 碳脱色,仍是黄色。



图 2.24 噻吩甲酰三氟丙酮结构式

2)1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮(1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone),简称 HPMBP,是一种萃取稀土较好的β-二酮类试剂。分子式 C₁₇H₁₄O₂N₂,结构式见图 2.25。有酮式和烯醇式两种异构体;酮式是无色针状结晶,熔点 118°C,烯醇式为黄色立方体,熔点 89~91°C。难溶于水,微溶于乙醚,易溶于氯仿,乙醇,苯。在极性溶剂中会逐步转变为酮式。作为分析试剂一般使用烯醇式。烯醇式作为一种螯合萃取剂,pKa 值为 3.92,酸性较强,因此有良好的配位能力。可萃取 50 多种金属离子,特别是镧系,锕系,碱土金属等。

购买到的试剂 HPMBP 呈黄色, 经1:3 氯仿-石油醚重结晶纯化, 仍为黄色。



图 2.25 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮结构式

3) 二苯甲酰甲烷(Dibenzoylmethane),简称 HDBM,结构式见图 2.26。经体

积比为1:1的环己烷-苯混合溶剂重结晶纯化,活性碳脱色,仍是浅黄色晶体。



图 2.26 二苯甲酰甲烷结构式

由于购买到的这 3 种 β-二酮配体都是黄色,并且很难纯化,所以没有再进一步实验。

2.4.3.3 β-二酮配体的优缺点

1. β-二酮配体是螯合配体,可与 Gd 螯合生成十分稳定的的螯合物。

2. Gd 与 β-二酮螯合物在常用液闪溶剂中的溶解度非常小。

3. β-二酮配体一般价格昂贵,与稀土形成的络合物多半数有颜色。

 本论文选择的β-配体与Gd的络合物虽然没有颜色,但是配体纯度一般不 够,纯化很困难。

综上所述,β-二酮配体也不适合用于大亚湾实验掺钆液闪的配制中。

2.4.4 有机羧酸配体

目前常用羧酸类配体有丁酸, C7~C9 的脂肪酸, 环烷酸, 叔碳酸等。从文献 统计结果来看, 羧酸类的稀土络合物特点有: 1. 配位形式多样化, 羧基氧原子与 稀土离子具有多种配位方式, 其中最常见的是桥式双齿配位; 2. 易形成双聚或多 聚分子, 只是少数络合物以单核分子存在; 3. 一元羧酸络合物大多为二聚或链状 聚合结构。

羧酸作为配体在中微子实验中的使用也比较广泛,如法国 Saint-Gobain 公司产 Bicron 液闪,美国布鲁克海汶国家实验室研制的液闪, Palo Verde 使用的液闪(乙 基己酸),文献[66]报道的掺钆液闪(2-甲基戊酸)等。

羧酸与稀土的络合属于酸性络合体系,体系的酸度对络合反应的影响较为显

48

著。从碳链长度来看,选择碳链较长的羧酸与稀土络合,可以增加络合物在有机 溶剂中的溶解度;但是碳链过长(10个碳以上),Ka值减小(酸性减小)不易络 合。所以一般采用碳链为C7~C9的羧酸。因此本论文实验选择庚酸(7C),2-乙基 己酸(8C),2-甲基戊酸(6C)和异壬酸(9C)进行实验。

Gd³⁺与羧酸络合反应式见图 2.27。



图 2.27 羧酸与 Gd³⁺络合反应式

实验证明,当选择均三甲苯和十二烷混合液为液闪基体时,庚酸与钆的络合物在十二烷中的溶解度太小(仅约0.2g/L),首先被淘汰。

2.4.4.1 2-乙基己酸

2-乙基己酸(2-Ethylhexanoic acid),简称 2-EHA,是 8 个碳的有机酸。分子 式 C₈H₁₆O₂,结构式见图 2.28。相对分子质量 144.22,密度 0.9031 g/mL,熔点-8.3°C, 沸点 227.6 °C (100658 Pa),无色油状液体,有令人不愉快的气味,味微甜。微溶 于冷水及乙醇,溶于热水、乙醚、乙酸乙酯、乙酸、丙酮、苯和氯仿。



图 2.28 2-乙基己酸结构式

Palo Verde 反应堆中微子实验选择乙基己酸为配体与 Gd 络合,然后掺入液闪中^[29]。

仪器试剂

氯化钆,江苏阜宁稀土有限责任公司,99.995%

49

2-乙基己酸, Aldrich, 99+%, 使用前减压重蒸纯化

氨水,北京化学试剂研究所, MOS级, 25.0%(以NH3计)

盐酸,北京化学试剂研究所, MOS 级

十二烷,辽阳会福化工厂

线性烷基苯,中国石化金陵公司烷基苯厂,GB/T5177,氧化铝纯化

均三甲苯,中国石化集团金陵石油化工有限责任公司炼油厂,减压蒸馏纯化

紫外-可见分光光度计,TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司,配以10cm 光程石英比色皿一对

络合方法及条件的选择

为保证络合反应的完全性,稀土络合反应中一般配体稍过量。因此 Gd 与 2-EHA 的摩尔比选择为1:3.1。取适量氯化钆用高纯水溶解,加入浓氨水,生成 白色的氢氧化钆沉淀,溶液呈凝乳状。用带沙芯的漏斗抽滤(滤液 pH≈9)。然后 用高纯水洗涤至滤液呈中性。趁此时的 Gd(OH)₃还没有干,往其中加入溶有乙基 己酸的甲苯溶液,加热回流反应至溶液无色透明。反应完毕,旋蒸除去多余的甲 苯。

液闪溶剂的选择

合成 Gd-EHA 络合物后,由于此时均三甲苯和 LAB 都成为大亚湾实验候选溶剂,所以在实验中选择不同的溶剂来溶解 Gd-EHA 的络合物。

1. 均三甲苯与十二烷的混合液

Gd-EHA 络合物在均三甲苯中的溶解度比较大,在十二烷中的溶解度非常小。 液闪溶剂如果采用均三甲苯,须混入至少 60%体积的十二烷。但即使只掺入 60% 体积的十二烷,络合物也会慢慢析出,因此只能考虑加入助溶剂助溶。

乙醇比较常见,并且极性比较大,对 Gd-EHA 络合物的溶解度比较大,因此 首先考虑添加少量乙醇助溶。少量乙醇对液闪溶液的吸收光谱没有影响,见图 2.29。 但是乙醇由于易挥发,低闪点,易燃易爆等特点,并不适合在地下实验室使用。



图 2.29 乙醇对 1g/L Gd-LS(EHA 为配体)吸收光谱的影响 TU-1901,矿物油对矿物油校正基线

2. 均三甲苯与 LAB 的混合液

LAB 作为液闪溶剂的优越性日益凸显出来,因此考虑将 Gd-EHA 络合物溶于 LAB 中。实际上极性较大的 Gd-EHA 络合物在 LAB 中溶解度也不是很好,因此如 果选择 LAB 为主要的液闪溶剂,必须加入均三甲苯或偏三甲苯。

1) 掺钆前后液闪溶液的吸收光谱

A. 无助溶剂乙醇时

溶剂为 V_{偏三甲*}:V_{+=烷} = 2:8 的混合溶液,溶剂 Gd-EHA 络合物前后,溶液 的吸收光谱见图 2.30。



图 2.30 Gd-EHA 络合物对 V_{偏三甲*}: V_{+二烷} = 2:8 溶液吸收光谱的影响, TU-1901,环己烷对环己烷校正基线

由图 2.30 可见,没有发光物质的情况下,掺入 Gd-TEP 络合物后,对 430 nm 处的吸光度有比较大的影响的。

B. 有助溶剂乙醇时

配制含 1 g/L Gd (EHA 配体), 5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB, V_{偏三甲苯}: V_{十二烷} = 4:6 的液闪, 该液闪放置后络合物会析出, 因此添加 4%体积乙醇助溶。测量了该溶液的吸收光谱, 并与不掺钆的液闪比较, 见图 2.31。

由图 2.31 可以看出,发光物质存在的前提下,掺入 Gd-EHA 络合物以及少量 乙醇,液闪的吸收光谱在在 400~500 nm 区间有明显上升,这不是乙醇造成的(由 图 2.30 可知,乙醇对溶液的吸收光谱并无太大影响),吸收光谱的上升主要是由于 掺入 Gd-EHA 络合物造成的。



图 2.31 Gd-EHA 络合物对液闪吸收光谱的影响, TU-1901,矿物油对矿物油校正基线

2) 发光效率的测量

测量了不同配比的液闪的相对发光效率(以蒽晶体发光效率为100%),测量数据见表 2.7。

| 溶液组成 | | 相对发 |
|--|--|-------|
| 溶质和 Gd-EHA 络合物 | 溶剂 | 光效率 |
| 5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB | $V_{ b \equiv 	extsf{p} \pi}$: $V_{+ = c}$ = 2 : 8 | 0.459 |
| 5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB | $V_{_{_{} \equiv \mathbb{P}^{	imes}}$: $V_{_{+ 	imes _{} = 2}$: 8 | 0.483 |
| 1 g/L Gd (EHA 为配体),5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB | $V_{\text{b} \equiv \text{FF}}$: $V_{\text{h} = 2:8}$ | 0.404 |
| 2 g/L Gd (EHA 为配体),5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB | $V_{\text{b} \equiv \text{P} \pi}: V_{+ = \text{b}} = 2:8$ | 0.395 |
| 1.5 g/L (EHA 为配体),5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB | $V_{\text{b} \equiv \text{P} \neq \text{t}}: V_{+ = \text{b} \neq \text{c}} = 2:8$ | 0.396 |
| 1.5 g/L (EHA 为配体),5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB | $V_{\ b\equiv \ensuremath{\#\pi}\ensuremath{\pi}}$: V_{LAB} = 2 : 8 | 0.538 |
| 2.0 g/L (EHA 为配体),5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB | $V_{\text{b} \equiv \text{P} \neq \text{t}}: V_{+ = \text{f} \neq \text{c}} = 2:8$ | 0.378 |

表 2.7 各溶液的相对发光效率(以蒽晶体发光效率为 100%)

表 2.7 说明以下几个问题:

A. 偏三甲苯的发光效率高于均三甲苯, 如果需要往液闪中添加三甲苯, 最好选择偏三甲苯。

B. 由于 LAB 是芳香溶剂, LAB 与均三甲苯混合溶液为基体的液闪, 与十二 烷和均三甲苯混合溶液为基体的液闪相比,发光效率大大提高。

C. 掺 Gd (EHA 为配体) 之后, 溶液的发光效率会有所下降, 掺入的钆越多, 溶液的发光效率下降得也越多。

因此, 若采用 EHA 与 Gd 络合的方法, 比较适宜的液闪溶剂应选择 LAB 与偏 三甲苯(均三甲苯也可, 只是发光效率会稍低) 混合的溶液。为保证溶液不腐蚀 有机玻璃并且对 Gd-EHA 络合物有一定溶解度, LAB 和三甲苯的体积比可选择 8: 2。

长期稳定性试验——高温老化

按照大亚湾实验的要求,配制的 Gd-LS 应具有良好的长期稳定性。因为常温 下监测液闪的光学性质变化需要很长的时间(需数年时间),所以采用加温老化的 方式,以期短时间内获得长期稳定性数据。

高温老化实验的前提是:假设温度的变化仅仅影响一个化学反应的动力学。 也就是说,假设高温和低温下进行的化学反应是一样的,只不过转化速率不同。 一般认为高温会加快转化速率,温度每升高10℃,转化速率升为原来的3倍。

选用 EHA 为配体合成 Gd 的络合物,用 V_{均三甲苯}:V_{LAB}=2:8 的混合液为溶剂 配成的溶液,不加发光物质,进行老化试验,定期测量溶液的吸收光谱进行比较, 实验结果见图 2.32 和图 2.33。老化温度选择为 40°C,温度过高,可能会诱发低温 下无法进行的反应.。室温一般是 20°C,如果选择 40°C 老化,那么 40°C 度时的反 应速率就是室温的 9 倍。溶液在 40°C 老化能稳定存在的天数乘以 9,可认为是常 温下溶液保持稳定的天数。



图 2.32 1 g/L Gd (EHA 为配体), V _{均三甲苯}:V_{LAB} = 2:8,40°C 老 化前后吸收光谱,TU-1901,环己烷对环己烷校正基线



图 2.33 1 g/L Gd (EHA 为配体), V_{均三甲苯}:V_{LAB} = 2:8, 40°C 老 化前后吸收光谱(平移后), TU-1901, 环己烷对环己烷校正基线

从图 2.32 可以看出, Gd-EHA 溶于 V_{均三甲*}: V_{LAB}=2:8 的混合液(Gd 含量 1 g/L), 40°C 老化 103 天,随老化时间增加,吸收光谱(原始图)没有上升,反而 微微下降;如果将谱图平移(见图 2.33), 300~900 nm 基本可以重合。说明此溶液 40°C 下可稳定存在 103 d,也就是说,常温下应该可以稳定存在 900 d 以上。

实验结果与结论

1. 以 EHA 为配体和 Gd 络合,合成方法比较简单。

2. Gd-EHA 的络合物在非极性溶剂中的溶解度比较小,因此液闪溶剂的选择 上有比较大的限制。可以选择均三甲苯和十二烷混合液(必须加入乙醇助溶),或 者选择均三甲苯和 LAB 的混合液。

3. Gd-EHA 络合物掺入液闪后会明显降低液闪的透明度和发光效率。

4. Gd-EHA 络合物溶解后进行老化试验,实验结果表明 40°C 该溶液能稳定存在 103 d。

综上所述, 2-EHA 可以作为大亚湾中微子实验掺钆液闪的候选配体之一。

2.4.4.2 2-甲基戊酸

2-甲基戊酸(2-Methylvaleric acid),简称2-MVA,别名二氢草莓酸,是6个碳的羧酸。分子式C₆H₁₂O₂,相对分子质量116.16,密度0.931g/mL,沸点196~197°C,结构式见图2.34。溶于水以及乙醇等有机溶剂。具有强烈刺激的、令人不愉快的酸气,高度稀释后具有油脂样酸气、草香。天然存在于苹果、葡萄、草莓、可可、咖啡、乳制品、干酪、酒中,常用于调配乳制品、咖啡等食用香精。



图 2.34 2-甲基戊酸结构式

仪器试剂

氯化钆, 江苏阜宁稀土有限责任公司, 99.995%

2-甲基戊酸, Aldrich, 98%

盐酸,北京化学试剂研究所, MOS 级

氨水,北京化学试剂研究所,MOS级,25.0%(以NH3计)

线性烷基苯,中国石化金陵公司烷基苯厂,GB/T5177,氧化铝纯化

均三甲苯,中国石化集团金陵石油化工有限责任公司炼油厂,减压蒸馏纯化

十二烷,辽阳会福化工厂

紫外-可见分光光度计,TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司,配以 10 cm 光程石英比色皿一对

试剂的纯化

购买的 2-MVA 试剂纯度仅 98%,需要纯化后使用。因其沸点 196~197℃,所 以采用减压蒸馏的方式纯化。图 2.35 显示的是 2-MVA 减压蒸馏前后的吸收光谱。 由图可见,减压蒸馏能明显提高 2-MVA 的纯度。



图 2.35 2-甲基戊酸减压蒸馏前后吸收光谱,TU-1901,环己烷 对环己烷校正基线

络合方法及条件的选择

我们选用的合成方式有两种,一种是液-液萃取,一种是固-液反应。

1. 液-液萃取法制取 Gd-MVA 络合物

2-MVA 和 Gd 的摩尔比选择为 3.1:1;氯化钆溶于水中(0.079 mol/L Gd), 2-MVA 溶于有机溶剂(均三甲苯或 LAB,浓度 0.229 mol/L)中。两种溶液混合后, 搅拌状态下用氨水调节水相 pH 值至 5.5 左右。

以均三甲苯为溶剂,反应完毕,有机相中含 Gd 约 5~6 g/L,产率~30%。

以LAB为溶剂,反应完毕,有机相中含Gd约3g/L,产率~30%。

实验证明,采用液-液萃取法,当配体 2-MVA 稍过量时,反应的产率仅 30% 左右。如果将配体 2-MVA 与 Gd 的摩尔比升至 6:1,反应的产率可达 95%以上。 但是大过量的配体难以除去,将对液闪的品质产生影响。

2. 生成固体法制取 Gd-MVA 络合物

Gd 和 2-MVA 摩尔比 1:3.1,氯化钆溶于水(0.5 mol/L Gd), 2-MVA 用 1 mol/L 的氨水中和至一定 pH 值,与 Gd 的水溶液混合搅拌反应。出现白色固体沉淀,抽滤、洗涤得到固体络合物。

当用氨水中和 2-MVA 溶液并调 pH = 6.0 时,生成的固体络合物粘度较大,难 以转移并洗涤。反应产率为 70%。

当用氨水中和 2-MVA 溶液并调 pH = 6.2 时,生成的固体络合物粘度降低,部 分漂浮,部分粘附在容器壁上。反应产率为 80%。

因此最终选择氨水中和 2-MVA 溶液至 pH = 6.2。

往湿润的 Gd-MVA 固体络合物中加入 LAB,溶解至饱和,取上清液测量 Gd 含量为 22.2 g/L。

3. 结论: 固-液反应的方法制得的固体络合物产率比较高,络合物在 LAB 中的溶解度也很大,因此选择此种方式合成络合物。

掺钆液闪的配制

合成得到的 Gd-MVA 固体络合物置于保干器中干燥,当固体处于半干燥状态时,取出固体络合物溶于 LAB 至饱和,离心后测得有机相 Gd 含量为 19.7 g/L。用

此溶液稀释配制2g/LGd(配体2-MVA),5g/LPPO,10mg/Lbis-MSB的LAB溶液。

配制完毕发现,溶液不是很稳定,不加扰动的时候以澄清均一状态存在,但 是真空抽滤或者通氮都会导致溶液浑浊。这是因为络合物不够稳定,水解所致。

长期稳定性试验——高温加速老化

选用 2-MVA 为配体合成 Gd-MVA 络合物,溶剂选择 LAB,或者均三甲苯和 LAB 比例为 1:9 的混合液,不加发光物质,进行 40°C 老化试验。实验结果见图 2.36 和图 2.37。



图 2.36 1 g/L Gd (2-MVA 为配体)的 LAB 溶液, 40°C 老化前后 吸收光谱, TU-1901, 环己烷对环己烷校正基线



图 2.37 1g/L Gd (2-MVA 为配体), V_{均三甲苯}:V_{LAB}=1:9, 40°C 老 化前后吸收光谱, TU-1901, 环己烷对环己烷校正基线

当选用2-MVA为配体合成钆络合物,无论选用LAB还是用V_{均三甲*}:V_{LAB}=1: 9的混合液作为溶剂,配制的溶液经40°C老化8d后,溶液的吸收光谱上升明显, 并且观察到溶液中出现絮状沉淀。由此进一步说明该络合物不稳定。

实验结果与讨论

1. 选择 2-甲基戊酸为配体与 Gd 络合时,有两种反应方式,一是液-液萃取,反应产率仅 30%;二是生成固体络合物法,反应产率能达 70%,生成的固体络合物在 LAB 中的溶解度很大,Gd 含量可达 22 g/L。

2. 固体络合物法制得的 Gd-MVA 络合物溶于 LAB 或 LAB 与均三甲苯的混合 溶剂中,有微小扰动就会水解,造成溶液浑浊。

3. 高温老化试验也表明该络合物不稳定,40℃ 老化 8 d 不仅光谱曲线明显升高,并且溶液中也出现絮状沉淀。

综上所述, 2-甲基戊酸不适合用作 Gd 的配体来制备掺钆液闪。

2.4.4.3 异壬酸

异壬酸,即 3,5,5-三甲基己酸(3,5,5-Trimethylhexanoic acid),简称 TMHA, 是 9 个碳的有机羧酸(结构式见图 2.38),无色透明液体,有刺激性气味。分子式 C₉H₁₈O₂,相对分子质量 158.24,熔点-70°C,沸点 230~232°C,无色透明,闪点 125°C, 密度 0.91g/mL,折射率 1.4278-1.4298,微溶于水。具有腐蚀性,对皮肤和眼睛以 及呼吸系统有刺激性,是一种具有特殊用途的精细化工中间体。



图 2.38 异壬酸的结构式

TMHA 与 Gd 的络合反应属于酸性络合体系,溶液的 pH 值选择非常重要。pH 太低,络合反应不充分,产率低,原料浪费严重;而 pH 如果太高,可能导致 Gd³⁺ 全部或部分水解。稀土与羧酸络合时,常见内层络合配体结构见图 2.39,但是外 层络合配体还可能有[H₂O],[OH⁻],[NH⁴⁺] 以及[Cl⁻]等^[55]。含羟基的络合物配制成 液闪后,容易导致络合物聚合、沉淀,从而影响掺钆液闪的稳定性。美国布鲁克 海汶国家实验室曾研究过掺 In 液闪,证明 pH 值过高,In-MVA 络合物会慢慢聚合 成高分子产物,因而影响液闪的品质^[67]。



图 2.39 钆与羧酸络合物的内层络合配体

仪器试剂

氯化钆: 江苏阜宁稀土实业有限公司, 99.995%; 白色; 山东鱼台清达精细化 工厂, 99.99%, 浅黄色

氨水,北京化学试剂研究所,MOS级,25.0%(以NH3计)

盐酸,北京化学试剂研究所, MOS 级

线性烷基苯,中国石化金陵公司烷基苯厂,GB/T5177,氧化铝纯化

异壬酸分别购自 Alfa-Aesar, 97%; 美国 DOW, 99.5%; 德国 Chemos, 99%。

紫外-可见分光光度计,TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司;UV-2550, 岛津公司;各配以10 cm 光程石英比色皿一对

傅立叶变换红外光谱仪,美国热电, Nicolet Avatar 360

X 射线衍射仪,德国布鲁克公司,Advance型

PE 公司 TG/DTA 6300 型热重分析仪

卡尔-费休水份分析仪,瑞士万通,831型(库仑法)

试剂的纯化

异壬酸产品纯度一般为97~99%,需纯化后方可使用。
用实验室搭建的玻璃减压蒸馏设备进行纯化,真空度没有合适的仪表测量, 但是蒸馏所用油浴温度控制在 100°C 左右,异壬酸蒸汽进入冷凝管之前温度为 70~80°C。两次减压蒸馏前后,异壬酸的吸收光谱得到明显改善,见图 2.40。



图 2.40 减压蒸馏纯化前后异壬酸(Alfa-Aesar)吸收光谱, TU-1901,环己烷为空白校正基线

络合方法及条件的选择

与 2-甲基戊酸一样, Gd 与异壬酸的络合方式有两种, 一是萃取法, 一是生成 固体络合物方法^[68,69]。大亚湾中微子实验液闪合作组成员之一的美国布鲁克海汶 国家实验室(简称 BNL), 使用的是萃取法(边合成边萃取), Gd 与 TMHA 的摩 尔比为 1:3.5 时,反应产率可达 90%以上,得到的有机相(LAB 为溶剂)含 Gd 质量分数可达 3%以上。

本论文实验选取的方法是生成固体络合物的方法。主要基于以下考虑:大亚 湾实验所需 0.1%Gd-LS 达 185 t,即使生产 Gd 质量分数为 10%的 LAB 溶液,总质 量也将达 18.5 t,体积巨大,并且该溶液对存储容器材质要求很高(与液体接触部 分最好为聚四氟材质),运输和储存很不方便。但是如果生产固体络合物,其质量 会大大减少,储存、运输都比较方便,并且生产地点选择也会比较灵活。此外, 萃取法合成时过量的配体会留在有机相中,难以去除。而固体络合物合成后可以 用去离子水洗涤,尽可能减少杂质的含量。

Gd-TMHA 固体络合物合成方法:将氯化钆溶于水(0.168 mol/L Gd),调节 pH

=2.7; TMHA 与水混合液(0.52mol/L TMHA)用氨水中和,调节 pH = 6.8; 将两种溶液混合搅拌,生成白色的 Gd-TMHA 络合物沉淀。

反应中配体稍过量(Gd与TMHA的摩尔比为1:3.1)。在不过分影响产率的 情况下,将溶液的pH值尽量调低,以减少络合物中羟基的存在。TMHA用氨水中 和后,再用盐酸回调至所需pH,此时溶液是浑浊的,并不均一。

实验发现,合成时需要剧烈搅拌,才能生成细腻的固体络合物,此时固体络合物含有大量空气,能漂浮在水面上。如果转速过低(如100 rpm),并且搅拌浆的尺寸和形状不合适时,合成的固体络合物颗粒很大,图 2.41 显示的就是有花生大小的固体络合物,这样的产物在溶解性和稳定性上远远不如图 2.42 中直径小于0.2 mm 的固体络合物。



图 2.41 搅拌不充分得到的 Gd-TMHA 固体络合物



图 2.42 充分搅拌得到的 Gd-TMHA 固体络合物

掺钆液闪的配制

Gd-TMHA 固体络合物可稳定溶于 LAB 中,经测量,溶液中 Gd 质量分数可达 1%以上。此络合物在极性大的均三甲苯中的溶解度更大。

用 Gd-TMHA 固体络合物溶于 LAB (或 LAB 和均三甲苯混合液),加入发光物质,稀释成含不同含 Gd 量的液闪,测量了溶液的衰减长度和相对发光效率。结果见表 2.8 和表 2.9。

表 2.8 部分溶液 430 nm 处衰减长度比较

| 溶液组成 | 衰减长度(430nm) |
|--|-----------------------------------|
| LAB 原液 | $8.7\ m\pm0.6\ m$ |
| 5g/L PPO,10mg/L bis-MSB的 LAB 溶液 | $7.1 \text{ m} \pm 0.4 \text{ m}$ |
| 1g/LGd (TMHA), 5g/LPPO, 10mg/Lbis-MSB 溶于 LAB | $6.7 \text{ m} \pm 0.5 \text{ m}$ |
| | |

注: 所有 LAB 均未经过纯化。

表 2.9 液闪溶液的相对发光效率比较(以蒽晶体发光效率为 100%)

| | 溶液组成 | | 相对发光效率 |
|-------------|---------------------|--|--------|
| 发光物质 | 掺钆量 | 溶剂 | |
| | 无 | LAB | 0.542 |
| | 1.5g/L Gd (TMHA 配体) | LAB | 0.492 |
| 5 g/L PPO, | 1.5g/L Gd (TMHA 配体) | $V_{\text{ b} \equiv 	extsf{p} times}$: $V_{+ = 	extsf{b} times}$ = 4:6 | 0.437 |
| bis-MSB | 2.0g/L Gd (TMHA 配体) | LAB | 0.478 |
| | 2.0g/L Gd (TMHA 配体) | $V_{\text{ b} \equiv 	extsf{p} \equiv 	extsf{k}}: V_{+ = 	extsf{k}} = 4:6$ | 0.426 |

表 2.8 的数据表明,以 LAB 为基体的液闪,掺入 Gd-TMHA 络合物后衰减长度变化不大。若能提高溶剂 LAB 的衰减长度,那么以 LAB 为基体的掺钆液闪也 会有较长的衰减长度。

发光效率的测量误差分为统计误差和系统误差两部分。统计误差很小,可以 忽略;系统误差难以界定。根据多次测量经验,可以认为测量误差为~3%。即,如 果两个样品的相对发光效率相差 3%以下,即认为样品发光效率没有明显差异;如 果两个样品的相对发光效率相差 3%或以上,则认为样品发光效率有明显差异。

表 2.9 所列数据显示,液闪掺钆量由 1.5 g/L 增至 2.0 g/L,对对发光效率的影响在 3%左右,也就是说,掺钆量 1.5 g/L 的液闪和掺钆 2.0 g/L 的液闪,发光效率 有明显差异。

Gd-TMHA 固体络合物组成分析

稀土络合物的键型主要是离子型的,络合物中配体的几何配布将主要决定于 空间要求,而稀土离子的体积较大,从配体排布的空间要求来看,稀土络合物将 会有较高的配位数。同时,溶液中稀土离子与配体的反应相当快的,异构现象较少。因此推断 Gd³⁺与 TMHA 络合物的分子式可能为: Gd(TMHA)₃·6H₂O。为验证 此推断,对 Gd-TMHA 络合物进行了如下分析表征。

1. 元素分析

保干器中放至恒重的固体络合物,在两个不同的分析测试中心做元素分析, 得到的结果比较一致,见表 2.10。络合物 H 含量和 C 含量的测量值,与按照 Gd(TMHA)₃·6H₂O 分子式计算得到的计算值值相比,H 含量比较接近,但 C 含量 差别较大;而按 Gd(TMHA)₃ 计算得到的 C 含量和 H 含量与测量值均比较相近。 这可能由于在保干器中放置至恒重,固体络合物失去结晶水所致。

| Gd-TMHA 络 | 合物 | C含量 | H含量 |
|----------------------|--------------------|-------|------|
| 保干器中放至恒 | 测试一 | 53.8% | 8.6% |
| 重的固体络合物 | 测试二 | 53.1% | 8.8% |
| $Gd(C_9H_{17}C)$ | $(2)_{2})_{3}$ | 51.6% | 8.2% |
| $Gd(C_9H_{17}O_2)_3$ | ·6H ₂ O | 44.0% | 8.6% |

表 2.10 干燥后的 Gd-TMHA 络合物元素分析结果

2. 热重分析

热重分析法简称 TGA (Thermo Gravimetric Analysis),它是测定试样在温度等 速上升时重量的变化,或者测定试样在恒定的高温下重量随时间的变化的一种分 析技术。

TG 曲线表示加热过程中样品失重累积量,为积分型曲线。而微商热重分析 (DTG)曲线是 TG 曲线对温度或时间的一阶导数,即质量变化率,dW/dT 或 dW/dt。 DTG 曲线上出现的峰与 TG 曲线上两台阶间质量发生变化的部分相对应,峰的面 积与试样对应的质量变化成正比,峰顶与失重变化速率最大相对应^[70]。

使用 PE 公司 TG/DTA 6300 型热重分析仪用来对样品进行热重分析实验,实验条件为氮气或氧气气氛,升温速率 5°C/min,温度范围由室温至~820°C。

固体络合物分别在 N₂和 O₂氛围里做热重分析,结果见图 2.43。



图 2.43 Gd-TMHA 固体络合物在 N2 氛围中的热重图谱



图 2.44 Gd-TMHA 固体络合物在 O2 氛围中的热重图谱

氮气氛围里得到的 TG 和 TGA 图经过分析,初步得到固体络合物的构成可能为: Gd(TMHA)_{2.8}(H₂O)_{5.1}; 而氧气氛围里得到的 TG 和 TGA 图经过分析,得到的固体络合物的构成为: Gd(TMHA)_{2.9}(H₂O)_{5.5};也就是说,两种气氛中得到的结果 基本一致。

综合元素分析和热重的测试结果可知,Gd-TMHA 络合物的组成与Gd(TMHA)₃·(H₂O)₆非常接近。

固体络合物的保存

在水相中合成的 Gd-TMHA 络合物,不仅含有大量的游离水,还含有一定数 目的配位水(初步分析为一个络合物分子含有 6 个配位水)。水在络合物的组成中 有重要作用。因此在固体络合物的保存条件上需要充分考虑水的作用。本论文实 验的保存条件有 3 种:干燥保存、水中保存以及真空保存。

1. 干燥保存

如果将含有大量游离水的固体络合物进行干燥,则络合物的总重会明显降低, 便于运输。基于此想法,采用常温真空干燥的方法来去除络合物中的游离水。

新鲜的固体络合物在 CHCl₃ 中溶解度很好,溶解后的溶液清澈透明。采用真 空干燥的方法,将固体络合物干燥至基本恒重,然后溶于 CHCl₃,发现溶解后的溶 液浑浊,将溶液离心分离得到白色固体。将白色固体制成 KBr 压片,测量红外光 谱,见图 2.45。



图 2.45 白色不溶物的红外光谱图(KBr 压片)

从图 2.45 可以看出:样品中含有微量水分,因为微量水分会在~3300cm⁻¹附近 出现吸收峰,同时在~1630cm⁻¹处也有吸收峰(羟基则无此峰)^[71],这两个峰正好 对应图中 3400cm⁻¹处和 1630 cm⁻¹处吸收峰。

而图 2.46 是固体络合物半干燥状态下,做成 KBr 压片,测量得到的红外光谱图。络合物中虽然有少量水(3400cm⁻¹峰),但是 KBr 压片仍比较透明,得到的谱

66

峰清晰可见。1545.0 和 1421.5 cm⁻¹的峰是-(C=O)-基团反对称伸缩振动 v_{as} (OCO) 和对称伸缩振动 v_s (OCO)发生耦合形成的,表明羧酸与 Gd 络合成盐。而图 2.46 则没有这样的峰,说明经过长时间的真空干燥后,固体络合物结构发生了改变,可能是由于羟基取逐渐代配体 TMHA 而形成的产物。



图 2.46 Gd-TMHA 固体络合物的红外光谱(KBr 压片)

因此 Gd-TMHA 固体络合物不能够干燥。如果要干燥,必须很小心地控制条件。

2. 水中保存

由于络合物是在水中合成的,在水中溶解度很小,并且结构中也会含有配位 水,因此考虑将将固体络合物浸泡在水中保存。实验结果发现,新鲜 Gd-TMHA 络合物能完全溶于 LAB 形成清澈的溶液;但是络合物浸泡在水中保存 2 个月以后, 不能完全溶解于 LAB 中,并且溶解后上清液的光学性质变得很差。这说明 Gd-TMHA 固体络合物也不适合保存在水中。

仔细观察发现,在水中保存2个月的固体络合物,出现细小的簇状晶体,晶体周围包裹着具有弹性的非晶体。由于晶体呈针状,最细的部分 <0.2 mm,无法做晶体结构分析,因此只是初步做了粉末X射线衍射,热重分析和红外光谱分析。

1) 粉末 X 射线衍射

使用的 X 射线衍射仪是德国布鲁克公司产 Advance 型,以铜靶为辐射源,工

67

作电压和电流分别是 40 kV、40 mA。扫描步长为 0.02 度,停留时间为 1 s。

从测量结果来看(见图 2.47),新鲜固体络合物是无定形的粉末,基本没有布 拉格衍射峰。而晶体布拉格衍射峰都偏左,说明晶面间距比较大,应该是含水的 分子晶体,这与 Gd-TMHA 络合物一致。



图 2.47 Gd-TMHA 固体络合物的粉末 X 射线衍射图

2) 红外光谱

图 2.48 所示是晶体和非晶体的傅立叶变换红外光谱。



图 2.48 Gd-TMHA 络合物(晶体和非晶体)的红外光谱(KBr 压片)

从图 2.48 可见,晶体和非晶体的红外光谱并没有明显的差异,实际上我们还

做了晶体和非晶体的拉曼光谱,也没有看见明显的区别。

3) 热重分析

水中浸泡保存 Gd-TMHA 固体络合物所产生的晶体和非晶体,以及新鲜合成的固体络合物,分别在氮气氛围做热重分析,结果见图 2.49。



图 2.49 Gd-TMHA 固体络合物(新鲜络合物、晶体和非晶体) 热重图

分析图 2.49 得到各物质的组成,见表 2.11。

表 2.11 热重分析得到的 Gd-TMHA 络合物组成

| | Gd | TMHA | H_2O |
|-------|----|------|--------|
| 新鲜络合物 | 1 | 2.7 | 5.8 |
| 晶体 | 1 | 2.5 | 2.8 |
| 非晶体 | 1 | 2.3 | 1.5 |

从实验结果可见,新鲜固体络合物的结晶水个数大约为6个,但是形成了晶体后结晶水个数下降至3个,而非晶体的结晶水个数更少,仅1.5个。

3. 真空保存

Gd-TMHA 固体络合物不仅含有游离水,还有配位水,既不能干燥保存,也不能长时间与水接触。因此考虑去除络合物中绝大部分游离水后,真空保存。

实验使用 2008 年 8~10 月合成的 10 个批次 Gd-TMHA 固体络合物(见第五章

第 5.2.1 节),每批次络合物均真空抽滤去除大部分游离水(实际上抽滤后的络合物游离水含量仍在 50%~60%),装入用 Tedlar(聚氟乙烯聚合物)材质的气体采样袋中,用密封条密封,然后利用采样袋的三通阀门抽真空,室温保存。保存前后将固体络合物分别溶解于 LAB 中,观察测量 Gd-LAB 溶液。

实验结果表明:新鲜固体络合溶于 LAB,放置 199~218 d,仍很清澈(第1批次样品除外);而真空保存一个半月后的固体络合物溶于 LAB,放置 1~2 星期,溶液底部就出现明显的凝胶状沉淀,上清液的 Gd 含量明显下降,吸光度明显上升。因此 Gd-TMHA 络合物也不适合真空保存。

4. 结论

Gd-TMHA 固体络合物不适于长期保存,最好能将新鲜的合成的固体络合物直接溶于烷基苯中,然后稀释到需要的浓度(0.1%)。

Gd-LAB 溶液中的水

1. Gd-LAB 溶液的干燥

由于使用潮湿的固体络合物溶于 LAB 中,溶解完毕,溶液是水饱和的,配制 成液闪后水含量也比较高,考虑到长期放置,水有可能会析出,所以实验起始阶 段希望去除溶液中的水分。

首先采用可吸附微量水的吸水剂硫酸钠来去除溶液中的游离水。Na₂SO₄使用 前在 120°C 干燥一夜,然后置于抽滤装置的漏斗中,下面垫一张孔径为 0.22 μm 的 PTFE 滤膜,抽滤含 1 g/L Gd (配体 TMHA), 5g/L PPO, 10mg/L bis-MSB 的 LAB 溶液。抽滤前后溶液的吸收光谱见图 2.50。

从图 2.50 中可以看出,经过硫酸钠干燥后的溶液,吸收曲线有明显上升,说明光学性质变差。因此干燥剂干燥溶液是不可取的。

70



图 2.50 1 g/L Gd(THMA 为配体), 5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB 的 LAB 溶液吸收曲光谱, TU-1901, 环己烷校正基线, 硫酸钠干燥前后

2. 水在 Gd-LAB 溶液中的作用

稀土与一元羧酸络合物结构中通常含有一定数目的配位水,这也被前面的实验所证实。因此,Gd-TMHA 固体络合物溶入 LAB 后,溶液中保持一定的水反而更加有利,并且 Gd 的个数与 H₂O 的个数应该呈线性关系。为验证此关系,分别测量了不同含 Gd 量的 Gd-LAB 溶液中 Gd 含量和水含量(Gd-LAB 溶液 Gd 质量分数范围: 0.1%~1.2%),Gd 含量的测量采用第二章第 2.6.2.1 节的方法,水含量测量使用卡尔-费休水份分析仪。将计算得到的 Gd 个数与 H₂O 个数作图,结果见图 2.51。



图 2.51 不同浓度 Gd-LAB 溶液中, H₂O 与 Gd 的个数关系图

由图 2.51 所示的线性回归公式可见,线性回归系数达到两个 9 以上,说明溶 液中 H₂O 和 Gd 个数的确存在线性关系;H₂O 个数是 Gd 的 1.2 倍,说明络合物溶 于 LAB 后的结构可能发生改变,不同于含 6 个配位水的固体络合物。若要了解溶 液中 Gd-TMHA 络合物的结构,则需要进一步设计实验进行表征。

实验结果与讨论

TMHA 为配体与 Gd 的络合属于酸性络合体系,本论文采用生成固体络合物的方式进行合成。反应体系的 pH 值尽量低,虽不利于提高产率,但可防止 Gd³⁺水解,并且减少羟基参与络合的机会,避免因羟基聚合而导致络合物不稳定。

2. 合成时需要剧烈搅拌,才能充分反应生成颗粒细小的络合物。小颗粒络合物的稳定性优于搅拌不充分时生成的大颗粒络合物。

3. Gd-TMHA 固体络合物在液闪溶剂中的溶解度比较大,掺入液闪后对液闪的衰减长度和发光效率的影响不大。

4. 通过元素分析、热重分析等表征手段,初步得到固体络合物的组成为 Gd(TMHA)₃·6H₂O。

5. 固体络合物不适合长期保存,实验中应该使用新鲜络合物配制液闪。

6. 配位水对于固体络合物的结构非常重要。失去或部分失去配位水后,络合物结构发生变化,给溶解造成困难,并且也会导致溶解后溶液的光学性质和稳定性变差。

7. Gd-TMHA 固体络合物溶于 LAB 后,溶液中也有一定量的水,并且 H₂O 和 Gd 的个数呈线性关系。

2.2.4.4 有机羧酸配体的优缺点

 2-乙基己酸为配体和 Gd 络合并配制成的掺钆液闪,稳定性比较好,但是 合成方法不适合放大,液闪溶剂必须使用(或部分使用)极性大的溶剂(如三甲 苯),同时络合物的掺入会明显影响液闪的光学性质。

2) 2-甲基戊酸配体和 Gd 络合并配制成的掺钆液闪稳定性很差。

3) 异壬酸为配体和 Gd 络合并配制成的掺钆液闪,稳定性比较好,合成方法 比较简单,络合物掺入后也不会对液闪的光学性质产生大的影响。只是合成、溶 解步骤相对较多,固体络合物的不能长期保存。

综上所述, 异壬酸是适合于大亚湾中微子实验掺钆液闪的配体。

2.5 大亚湾中微子实验掺钆液闪配方的确定

大亚湾反应堆中微子实验共需 185 t 掺钆质量分数量为 0.1%的液闪,其中 Gd 的掺入是主要难点和重点。我们的研究方向是先合成钆与异壬酸的固体络合物, 然后再溶解到液闪溶剂——线性烷基苯中的方法。此法的优点是:异壬酸配体与 钆的摩尔比仅比理论值 3:1 略高 (3.1:1),这样虽然降低了产率,但却尽可能减 少了过量配体给液闪造成的负面影响。合成的固体络合物经过洗涤,能去除部分 杂质,并且固体也便于运输,适合大规模生产。缺点是生产步骤比较多,络合物 不能长期保存。

大亚湾实验液闪合作组另一成员——美国布鲁克海汶国家实验室(BNL)研究的方法是边合成边萃取的方法。该方法是将异壬酸加到水中并用氨水中和,调节至一定 pH值,然后加入适量线性烷基苯,搅拌状态下再慢慢加入一定浓度的氯化钆水溶液。氯化钆与异壬酸反应生成络合物(异壬酸与钆摩尔比3.5:1),随即被萃取到有机相LAB中。反应完毕,溶液静置后分层较快,上层是含钆的有机相,下层是反应后的水相,两相清澈,界面清晰。

BNL 合成方法的优点是:反应步骤简化,反应产率高,可达 90%以上;萃取 得到的 LAB 中 Gd 浓度较高,可达 3%以上。缺点是需要使用过量的异壬酸,过量 的部分在合成时会进入有机相,无法去除,可能会对最终的液闪光学性质和稳定 性等产生影响。并且含高浓度钆的烷基苯在稀释成所需的 0.1%质量分数时需要很 小心,否则容易产生沉淀。

作为比较,用合成-萃取的方法和合成固体络合物的方法,分别合成并溶解稀释,配制成 0.1% Gd-LAB 溶液,比较了 430 nm 处吸光度值,见表 2.12。

73

| | $n_{TMHA:}n_{Gd}$ | 产率 | 浓 Gd-LAB 含 Gd 量 | 稀释为 0.1%Gd-LAB 430nm 处吸光度* |
|-------------|-------------------|-----|--------------------|-------------------------------|
| BNL(合成-萃取) | 3.5 : 1 | 92% | 2.69% | 0.0057 |
| IHEP(固体络合物) | 3.1:1 | 80% | 1.30% | 0.0038 |

表 2.12 合成固体络合物与萃取方法得到的 0.1% Gd-LAB 溶液比较

*: TU-1901, 空气对空气校正仪器基线, 并校正所使用的 10cm 石英比色皿的 两个反射面后的结果, 校正方法见第二章第 2.6.2.2 节;

从表 2.12 中可以看出, BNL 方法配制的 0.1% Gd-LAB 的吸光度要略微高一些, 这可能是由于过量的配体留在溶液中造成的。

由于两种方法各有优缺点,大亚湾反应堆中微子实验到底采用哪种方法,一时之间难以确定。所以选择香港大学为第三方实验室,对 BNL 和高能所分别用各自的合成方法生产的 50 L 液闪进行比较和评估。液闪的组成均为:0.1% Gd(TMHA 为配体), 3 g/L PPO, 15 mg/L bis-MSB 的 LAB 溶液。

将双方的液闪均放置在 40°C 高温下进行加速老化,定期监测液闪光学性能的 变化,主要是衰减长度以及发光效率的变化。每次测量需 1 L 掺钆液闪,因此将所 有的液闪溶液分装于多个 1 L 瓶子中,每次测量均使用新的一瓶溶液,避免因重复 测量造成污染。

测量衰减长度和发光效率的装置是从高能所邮寄到香港大学的,测量装置和原理见第二章第 2.6.2.4 和 2.6.2.5 节。

2.5.1 合成固体络合物方法(IHEP)

固体络合物的合成条件见第二章 2.4.4.3 节。合成日期是 2007 年 6 月 20 日。 反应产率经测量为 76%。将固体络合物用大布氏漏斗抽滤,去离子水洗涤三次。 然后挤压去除大部分游离水,加入 10 L 氧化铝纯化的线性烷基苯搅拌溶解。由于 固体被挤压成团状,因此溶解需要的时间比较长,共 6 h。溶解完毕的溶液浑浊, 因为固体络合物中所含游离水在溶解后析出,以微小的水珠状态悬浮在有机相中。 静置 10 h 后,上层有机相澄清,底部是清澈的水相。上层有机相含 Gd 经测量为 1.13%,吸收光谱见图 2.52。



图 2.52 香港对照试验用浓 Gd-LAB 溶液的吸收光谱, TU-1901

环己烷为空白校正基线时,测得此浓 Gd-LAB 溶液 430 nm 处吸光度为 0.0028。 空气为空白校正基线时,测得此浓 Gd-LAB 溶液 430 nm 处吸光度为 0.0050。

由测量结果可见,浓 Gd-LAB 的吸光度值很低,符合实验要求,因此于 2007 年 6 月 22 日将样品邮寄到香港大学进行实验。2007 年 7 月 2 日在香港大学将此溶 液加入发光物质 PPO 和 bis-MSB 并稀释,配制成 0.1% Gd-LS。

2.5.2 合成-萃取方法(BNL)

BNL 将合成所需设备邮寄到香港,于 2007 年 6 月在香港大学现场合成浓 Gd-LAB 溶液,然后再稀释,并于 2007 年 6 月 23 日加入发光物质配制成 0.1% Gd-LS,组成相同。图 2.53 显示是 BNL 合成萃取所使用的装置。



图 2.53 合成-萃取法仪器装置

2.5.3 合成方法的比较和确定

在香港大学配制成的 0.1% Gd-LS,分装在多个 1L 玻璃瓶中,通氮后加盖(塑料盖子内衬聚四氟垫片)密封,于 2007 年 7 月 3 日起置于高温老化实验间中进行实验,见图 2.54。实验间温度控制是通过温度探头、加热器和散热装置所构成,温度变化范围为 38~41°C,见图 2.55。



图 2.54 高温老化实验间(由香港大学提供)



40°C 经过约 569 h 的高温老化,香港大学定期监测液闪溶液的衰减长度,最

终得到如图 2.56 所示结果。



图 2.56 高温老化的 0.1% Gd-LS 的衰减长度(香港大学提供)

图中红色正方形表示的是我们配制的液闪,黑色菱形表示的是美国 BNL 萃取 法配制的液闪。无论在高温老化开始前或开始后,高能所的液闪的衰减长度都明 显高于 BNL 的液闪。随着老化时间的增加,BNL 液闪的衰减长度越来越低,说明 溶液老化明显,透明度下降。而我们的液闪在高温的条件下,衰减长度出现反常 的变化:不降反升。这是因为在老化实验开始前给每个瓶子都通了氮气除氧,大 量微小的氮气气泡悬浮在溶液中,而测量装置使用1m长的竖直管子,如果溶液 本身含有微量气泡,测量时无法排出,将会影响光的检测,造成测量数值偏低。 而随放置时间的增加,小气泡逐渐排出,所以衰减长度上升。同样的情况在高能 所模型试验 0.1% Gd-LS 的衰减长度测量中也曾被观察到,参见第四章第4.3.3 节。

发光效率的测量结果表明:高温老化前后两种方法制得的 0.1% Gd-LS 的发光 效率都没有明显的改变。

根据香港大学的实验结果,大亚湾实验国际合作组最后于 2007 年 8 月 2 日正 式宣布大亚湾实验采用高能所的合成(Gd-TMHA)固体络合物方法。

2.6 实验中常用的表征方法和测量手段

大亚湾反应堆中微子实验掺钆液闪研制过程中,为保证能得到符合要求的液 闪,需要对液闪配制不同阶段的不同产物进行表征和测量。本节总结了实验中常 用的表征方法和测量手段。

2.6.1 Gd-TMHA 固体络合物

2.6.1.1 固体络合物游离水含量测量

湿润的固体络合物通过搅拌而溶于 LAB 后,由于大量微小水滴悬浮于溶液中, 溶液是浑浊的。离心或静止都可以破乳得到清澈的 Gd-LAB 溶液。离心破乳的速 度很快,但是不适合于大体积并且对洁净度和兼容性要求很高的有机溶液。静置 是比较保险的方法,但是需要的时间比较长。多次试验结果证明,如果溶解前固 体络合物的游离水含量比较低(<60%),那么 Gd-LAB 溶液所需的澄清时间会比 较短,而溶解前固体络合物水含量高,则溶解形成的 Gd-LAB 变澄清所需的静置 时间会比较长。因此有必要监测 Gd-TMHA 固体络合物的游离水含量。

有两种手段可以测量固体络合物的水含量。一种是用卡尔-费休水份分析仪测量,但是该方法测量的是固体络合物的总水含量,包括配位的水,并且由于每次测量使用的样品量非常少,仅0.1~0.2 mg,因此测量误差很大。另一种方法是采用有机溶剂溶解一定质量的固体络合物,然后称量析出的游离水的质量,通过简单的计算就可以知道固体络合物游离水含量。这里采用的有机溶剂是 CHCl₃或 CCl₄,因为它们对固体络合物的溶解度很大,溶解速度也很快,并且析出的游离水漂浮在有机溶剂上方,便于取出测量。

最后本论文采用 CHCl₃或 CCl₄溶解固体络合物测量游离水含量的方法。首先 研究了有机溶剂本身水含量对测量结果的影响,以及测量的平行性,发现此方法 不仅简单,同时也准确可靠,测量误差一般小于 5%。

1. 有机溶剂 CHCl3 或 CCl4 水含量对测量结果的影响

测量时通常称取潮湿的固体络合物 0.2 g,加入 1 mL CHCl₃ 或 CCl₄溶解。分析纯 CHCl₃ 或 CCl₄水含量比较低,当溶解了潮湿的固体络合物以后,可以认为此时的 CHCl₃ 或 CCl₄是水饱和的,也就是说,有机溶剂本身会吸收一些来自络合物的游离水,造成测量值偏低。为了解溶剂吸水所带来的误差大小,首先用卡尔-费体水份分析仪测量了实验所使用的 CHCl₃和 CCl₄水含量,然后测量水饱和的 CHCl₃

和 CCl₄ 水含量。结果发现: 1 mL CHCl₃ 可以吸收~0.9 mg 水,而通常 1mL CHCl₃ 溶解 0.2 g 潮湿的固体络合物可以析出多于 100 mg 的水,因此 CHCl₃本身吸水带 来的误差仅 1%左右。同样,经过测量发现 1 mL CCl₄本身可以吸水~0.06 mg,而 1 mL CCl₄溶解潮湿络合物所析出的水通常达 100 mg 以上,因此 CCl₄带来的误差更 小,仅 0.1%左右。所以实验中一般选用 CCl₄ 作为溶剂。

2. 测量的平行性

对于同一份潮湿的固体络合物,用 CCl4 为溶剂,平行测量 3 次,所得结果的 相对标准偏差小于 5%。考虑到固体络合物湿润程度的不均一性,取样 0.2 g 带来 的不均一性,以及测量过程中固体络合物暴露在干燥空气中也会慢慢失水,因此 这样的误差是完全可以接受的。

2.6.1.2 络合物的红外光谱测量

如果固体络合物合成时反应液的 pH 值控制不好,固体络合物可能会由于 Gd³⁺ 水解而含有羟基,这是我们所不希望的。红外光谱对羟基的测量很灵敏,因此可 用红外光谱对固体络合物中进行监测。但新鲜固体络合物游离水含量太大,不适 合 KBr 压片法,所以采用了将固体络合物溶于 CCl₄或 CHCl₃中,去除游离水后测 量。选用 CCl₄或 CHCl₃的原因是因为这两种溶剂红外光谱谱峰较少(见图 4.5 和 图 4.6),对络合物测量没有太大影响。

测量使用的仪器是美国热电产傅立叶变换红外光谱仪,Nicolet Avatar 360。

2.6.2 液体闪烁体

2.6.2.1 溶液中 Gd 含量测量

Gd 的测定方法很多,如电感耦合等离子体质谱、中子活化分析、X 射线荧光 分析、络合滴定法、沉淀法、比色法等。其中 X 射线荧光法虽然在灵敏度、准确 度方面不是最优的方法,但可以对有机的 Gd-LAB 溶液或 Gd-LS 溶液中 Gd 的含 量进行无损分析,不仅简化处理手续,同时还能避免前处理带来的误差。数据分 析时使用光谱中 6.05 keV 的峰作标准曲线,当 Gd 的质量分数为 0.2%时,重复测 量的误差 < 0.3%^[72]。

比色法具有简便、准确等优点,本论文主要采用比色法测量 Gd 含量。由于 Gd³⁺没有颜色,所以测量前需要显色。比色法所用显色剂有三溴偶氮胂^[73],偶氮 胂III^[74]等。这里我们选用偶氮胂III。

偶氮胂Ⅲ,俗称铀试剂Ⅲ,全名是: 1,8-二羟基-3,6 二磺酸-2,7 双[(偶氮-2)苯 胂酸],相对分子质量 776.38。一般制得的偶氮胂Ⅲ是它的二钠盐,是一种晶状暗 红色或黑色的粉末。偶氮胂Ⅲ是一种八元酸。pH≤3 时,偶氮胂Ⅲ水溶液呈玫瑰红 色,pH>5,其水溶液呈紫色,在浓硫酸中呈绿色。在 pH 为 2~3 的条件下,偶氮 胂Ⅲ与三价稀土离子形成 1:1 络合物,在 620 nm 处有一个较小的吸收峰,660 nm 处有一个最大吸收峰(见图 2.57),而试剂在此处几乎没有吸收,故显色反应有较 高的灵敏度和对比度。



图 2.57 Gd 与偶氮胂 III 络合物的吸收光谱

此外由于光度法测量的是水溶液中稀土离子的含量,所以显色前还需用 4 mol/L 盐酸反萃 Gd-LAB 或 Gd-LS 溶液,并稀释到合适的浓度,以便与显色剂络合并用仪器测量。定量方法采用标准曲线法。

仪器试剂

偶氮胂 III,北京化工厂,分析纯

磺基水杨酸,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

抗坏血酸, Sigma, 99.0%

冰醋酸,北京化学试剂公司,分析纯

紫外-可见分光光度计,TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司,配以1cm 光程石英比色皿一对;

实验方法

 标准曲线的配制:准确称取 Gd₂O₃ 粉末 23 mg 左右,用少量水润湿,加 3~4 滴浓盐酸,微热溶解后,用去离子水定容至 100 g 作为母液,浓度约(按 Gd 算) 约 200 μg/g。准称量母液 0.8、1.3、2.5、4.0、5.0 g 分别用水定容至 50 g,作为标 准曲线溶液。

2. 显色方法: 准确称取 0.6 g 含 Gd 水溶液, 加入体积分数为 10%的醋酸水溶 液至 5 mL, 再加入 0.5 mL浓度为 20 g/L 的抗坏血酸水溶液和 0.5 mL浓度为 100 g/L 的磺基水杨酸水溶液, 振摇均匀后加入 0.75 mL 浓度为 2 g/L 的偶氮砷III水溶液, 最后加水定容至 12.5 mL, 摇均, 15 min 后测量。

3. 测量方法:紫外-可见分光光度计,测量波长选择 660 nm,1cm 光程吸收池; 0.6 mL 去离子水用同样方法显色后作为空白,分别测标准曲线和样品的吸光度。 标准曲线的线性回归系数一般大于 0.999 认为符合要求,然后根据标准曲线,计算 得样品中的 Gd 含量。

2.6.2.2 吸收光谱测量

1. 通过吸收光谱计算衰减长度

大亚湾实验中,液闪的透明度是最重要的指标之一。液闪的衰减长度是我们 最关心的内容,但是测量衰减长度所需样品量(~1L)比较大,测量过程耗时长, 手续繁琐,见2.6.2.4节,所以不适合日常监测使用。而溶液的衰减长度与吸光度 有直接关系,因此考虑通过测量溶液的吸光度来计算衰减长度。

实验中测量溶液吸收光谱的紫外-可见分光光度计有两台,刚开始时使用北京 普析通用仪器有限公司产 TU-1901,后来使用日本岛津产 UV-2550。两台仪器各配 一对 10 cm 长光程比色皿,因为需要测量的溶液透明度非常高,若使用 1 cm 光程 比色皿,测得 430 nm 附近的吸光度太低,接近仪器检测限,不仅测量误差大,同 时也无法检测溶液微小吸光度变化。

衰减长度定义为当光在物体中通过一定长度后光强衰减为原来的 1/e 时,所通过的光程长度。衰减的计算公式为:

L=log(e) ×b/ A(λ)

其中 L 为衰减长度, b 为比色皿光程。

用紫外-可见分光光度计测量时,根据朗伯-比尔定律有:

 $A(\lambda) = -Log(I/I_0) = \varepsilon \times b \times c$

其中 $A(\lambda)$ 是一定波长 λ 下的吸光度, I 是入射光强, I_0 是经过一定光程比色皿 后的出射光强, ε 是摩尔吸光系数, b 是比色皿光程, c 是浓度。

由于实验中最关心的是样品在 430nm 处的衰减长度,使用的比色皿的光程为 10 cm,因此可以得到衰减长度与吸光度的换算关系式:

L = 0.04343 / A(430nm)

只要知道 430 nm 处溶液的吸光度,就可以计算出衰减长度。但是溶液吸光度的绝对值测量很困难,所以我们选取一种合适的溶液做空白校正仪器后,再对待测溶液进行测量,以期得到近似的吸光度值。理想的作为空白的溶剂透明度应远远。

为选择合适的空白溶液,我们比较了部分常用有机溶液的折光率,见表2.13。

| 溶剂 | 折光率 n _D ²⁰ | 溶剂 | 折光率 n _D ²⁰ |
|------|----------------------------------|-----|----------------------------------|
| 十二烷 | 1.42 | 十六烷 | 1.43 |
| 均三甲苯 | 1.50 | 正己烷 | 1.38 |
| 环己烷 | 1.43 | 乙醇 | 1.36 |
| LAB | 1.48 | 甲醇 | 1.32 |

表 2.13 部分有机溶液的折光率

由表 2.13 可知,与液闪溶剂 LAB 和均三甲苯的折光率比较接近的是环己烷、 十二烷和十六烷。

十六烷的熔点是 18.13 ℃, 天气冷的时候容易凝成固体, 所以不能用作空白溶液。十二烷也不能作为空白溶液使用, 主要有两个原因, 一是十二烷曾用作掺钆液闪的第二溶剂, 属于待测样品; 二是十二烷的吸收曲线比环己烷高, 见图 2.58, 因此选择环己烷做空白来校正仪器。



图 2.58 环己烷与十二烷的吸收光谱比较, TU-1901, 空气对空气校正基线

用环己烷校正仪器基线后,测量了 LAB 原液,用 0.22μm 孔径滤膜抽滤后的 LAB,以及用 0.22 μm 孔径滤膜抽滤的液闪(5g/L PPO, 10mg/L bis-MSB 的 LAB 溶液)的吸光度,将 430nm 处数据挑出并计算得到相应的衰减长度。同时用 1 m 直立 LED 系统测量各溶液的衰减长度。两种方法得到的结果列于表 2.14。

| | TU-1901 紫外- | 直立 LED 系统 | |
|--|---------------------|----------------------|----------------------|
| 溶液组成 | 430nm 吸光度 | 计算 430nm 处 衰减长度/m | 测得 430nm 处 衰减长度/m |
| LAB (未纯化) | 0.0053±0.0002 | 8.2±0.3 | 8.7±0.6 |
| LAB (抽滤) | 0.0054 ± 0.0003 | 8.0 ± 0.4 | 9.0±1.0 |
| 5g/LPPO, 10mg/Lbis-MSB 的 LAB 溶液(抽滤) | $0.0062 \pm .0001$ | 7.0±0.1 | 7.1±0.4 |

表 2.14 紫外-可见分光光度计与 1 m 直立 LED 系统测量得到的衰减长度比较

从表 2.14 中可以看出,两种方法测量得到的结果基本一致。但是需要注意的 是,由于使用的 LAB 未经过纯化,因此这 3 种溶液在 430 nm 的衰减长度比较低, 都在 10 m 以下,此时两种方法测量结果比较一致。如果待测溶液的衰减长度超过 10 m,那么紫外-可见分光光度计测得的吸光度更低,更接近仪器检测限,数值不 准确,再用公式换算成衰减长度会造成比较大的误差。

2. 基线校正方式对吸收光谱的影响

由于环己烷易挥发,实验中使用的方形比色皿开口又比较大,因此测量不够 方便。实验中很多时候不需要知道溶液的具体衰减长度,只需做相对比较,因此, 本论文更常用的校正仪器基线的方式有:空气对空气,空比色皿对空比色皿,空 气对空比色皿。选用不同方式校正基线,得到的吸收曲线也不尽相同。

1) 空气对空气校正基线与及空气对空比色皿校正基线



图 2.59 3 g/L PPO 的 LAB 溶液的吸收光谱, TU-1901, 2 种基线 校正方式, 经修正后完全一致



图 2.60 0.1% Gd-LS 的吸收光谱, TU-1901, 2 种基线校正方式, 经修正后完全一致

由图 2.59 和图 2.60 的原始光谱可见,空气对空气校正基线后测量溶液的吸收 光谱,与空气对空比色皿校正基线后测量的光谱不一致,前者要高于后者。不一 致的原因推论如下:

空气对空气校正基线后,比色皿装入待测样品测量,得到样品溶液的吸收光 谱,此光谱包括了比色皿2个反射面的贡献(石英比色皿有2个光学窗,一共4 个反射面,但装入溶液后有2个面和溶液接触,因此没有反射贡献);

用空气对空比色皿校正基线后,比色皿装入待测样品测量,得到样品溶液的 吸收光谱,此光谱虽然同样包括了比色皿2个反射面的贡献,但是由于校正基线 时预先扣除了4个反射面的贡献,因此得到的光谱实际上扣除了比色皿2个反射 面的贡献。

据此可以对这两种校正基线方式所得数据进行修正。修正方法是: 空气对空 气校正基线所得到的样品溶液吸收光谱减去 2 个反射面的贡献, 空气对空比色皿 校正基线所得到的样品溶液吸收光谱加上 2 个反射面的贡献, 这样修正后的吸收 光谱应该可以完全重合。

石英比色皿 2 个反射面的贡献可通过如下测量得到: 空气对空气校正基线后, 空气对空比色皿测量,得到空石英比色皿的吸收光谱,此光谱包括了石英比色皿 2 个光学窗共4个反射面的贡献;假设4个反射面完全一样,将光谱吸光度值除以2, 即得到比色皿2个反射面的贡献。

采用两种不同的液闪溶液,一是3g/LPPO的LAB溶液,另一种是0.1%Gd-LS(0.1%Gd(TMHA为配体),3g/LPPO,15mg/Lbis-MSB的LAB溶液),分别用这两种基线校正方式校正仪器后进行测量,将得到的吸收光谱用上述方法修正,修正后的光谱完全一致,结果见图2.59和图2.60。

因此测量时,空气对空气校正基线,空气对空比色皿校正基线本质上是一样 的,只需选择一种即可。

3. 不同仪器测量的吸收光谱比较

实验中我们使用了两台紫外-可见分光光度计,前期主要是使用北京普析通用 仪器有限责任公司的 TU-1901 仪器,后期主要使用日本岛津公司的 UV-2550 仪器。 为研究两台仪器得到的数据的可比性,做了以下研究:

1) 一对 10 cm 石英比色皿,同时装入环己烷后校正基线,然后样品池中换上 待测样品进行测量,两台仪器得到的光谱曲线基本够重合。见图 2.61。



图 2.61 3 g/L PPO, 15mg/L bis-MSB 的 LAB 溶液的吸收光谱, 环己烷校正基线,两台分光光度计测量

2) 同一对 10 cm 石英比色皿,若用空气对空气校正基线,或者空比色皿对空 比色皿校正基线,测量同一个液闪溶液,得到的光谱曲线则不能很好重合,见图 2.62。



图 2.62 3 g/L PPO, 15mg/L bis-MSB 的 LAB 溶液的吸收光谱, 两 台紫外-可见分光光度计测量器测量

3) 空气对空气校正基线后,测量同一个单片石英玻璃,两台仪器得到的光谱 曲线非常接近,几乎没有差异,见图 2.63。



图 2.63 石英片的吸收光谱,空气对空气校正基线,两台分光 光度计测量

由上述实验可知,用环己烷校正基线,两台仪器测量得到的光谱一致;用空 气校正基线,测量单片石英玻璃时结果一致,而测量装在比色皿中的溶液时得到 的光谱不一致。用空比色皿校正基线,测量装在比色皿中的溶液时得到的光谱也

不一致。

后经简单的测试发现,两台仪器的入射光都不是一束平行光,而是在中心位 置汇聚后再次发散。y方向(与仪器入射光垂直的方向)不会聚; x方向(与仪器 入射光平行的方向)会聚,焦点在比色皿架中心。但是两台仪器的光束特性不一 样,中心汇聚的光斑大小不同。空石英比色皿有四个反射面,光束偏移较多,测 量的得到的谱线有较大差异。而装了液体后,反射面剩下两个,光束偏移不多, 因此测量得到的吸收光谱比较一致。

因此,如果用环己烷等折光率与液闪溶剂 LAB 相近的物质做空白,校正仪器的基线,两台仪器得到的测量结果可以直接比较。若是其他方式校正的基线,还 需要进一步做修正,这样光谱才有可比性。

2.6.2.3 溶液水含量测量

Gd-LAB 或液闪溶液中水含量的测量使用卡尔-费休水份分析仪。该方法测量的是溶液中的游离水和结合水的总含量。实验中使用的仪器是瑞士万通公司生产的 831 型库仑法水份测定仪。多个样品的多次平行测量表明,测量误差<1%。

2.6.2.4 衰减长度测量

衰减长度的测量是闪烁体性质表征的一个很重要的方面。有文献报导用γ放 射源测量液闪的衰减长度^[75],本实验使用 1m 直立 LED 系统测量液闪溶液的衰减 长度,由刘金昌博士完成^[49]。



图 2.64 1m 直立 LED 系统测量衰减长度装置示

测量衰减长度的装置图如图 2.64 所示, 蓝光发光二极管(LED)作为光源, 用脉冲发生器驱动。脉冲光经过透镜和光阑后变成平行光, 光电倍增管安装在 1m 长的圆柱形钢管的另一端, 用于收集光信号。实验中保持光源不变, 改变管内液 体的高度, 测量 ADC 输出道数。用公式拟合后即得到样品的衰减长度。

2.6.2.5 发光效率测量

发光效率,或称光产额,是指闪烁体每吸收1MeV辐射能时发出的光子数。 发光效率是决定荧光脉冲大小的因素之一,通常用闪烁体发光能量占吸收能量的 百分比来表示。测量光产额的办法有两个:

一种是用已知能量的电子射线(或其他已知能量的射线)照射闪烁体,测定 闪烁体总的光输出,然后根据吸收的能量推算出光产额。

另一种更常用的方法是测量相对光产额,把在相同条件下激发的待测闪烁体的光输出与参考物质的光输出进行比较。最常用来作为光产额比较的参考物质是 蒽晶体^[76]。

实际上选择蒽晶体为标准并不十分令人满意,因为蒽不容易纯化,而且生产 一块理想的蒽晶体是相当困难的^[77-78]。即使从同一个厂家购置的同一批蒽晶体, 光产额相差也达 10%以上^[79]。但对大亚湾实验而言,用同一块蒽晶体做参考,就 能比较不同配方液闪的发光效率差异。

大亚湾实验液闪的发光效率也是由刘金昌博士协助完成的。样品装在透紫外的样品杯中,样品杯直径 5 cm,液闪在杯中的高度为 3 cm。此形状体积与蒽晶体一样。图 2.65 和图 2.66 分别是液闪和蒽晶体的能谱图。0.662 MeV 的γ在能谱图中本应该有三种成分:指数本底、康普顿效应形成的康普顿平台和光电效应形成的全能峰。由于测量用液闪体积有限,使得全能峰相对康普顿效应的计数非常少,因此拟合不再考虑全能峰,只考虑本底和康普顿平台(如图所示)由于康普顿效应沉积能量的最大值(即康普顿边)与γ总能量有固定的比例对应关系,因此我们选择康普顿边为比较液闪相对光产额的特征量。通过拟合参数找到康普顿边的

值,然后和蔥晶体相应的值作比就得到相对光产额。



图 2.65 液闪的能谱图



图 2.66 蒽晶体的能谱图

2.6.2.6 液闪长期稳定性测量

液闪长期稳定性测量主要是对光学性质进行监测,本实验中有两种方式进行 监测,一种方式是使用紫外-可见分光光度计,定期测量液闪溶液的吸收光谱。另 一种方式是利用放射源的能量分辨对液闪进行监测。

利用放射源的能量分辨对液闪进行监测是由高能所博士生王志民完成^[80]。实验的原理主要是将放射源吊入模型实验的液闪中,通过监测放射源的能量分辨监

测 0.1% Gd-LS 的光学性能稳定性以及发光效率的稳定性。

2.7 本章小结

1. 液闪溶剂选择线性烷基苯 (LAB),因其具有发光效率更高,闪点高,透明度好 (430 nm 处衰减长度可达十几米),低毒,可生物降解,价格便宜,化学腐蚀性不强等优点。

2. 选择 PPO 为第一发光物质, bis-MSB 为第二发光物质, 通过对发光效率的测量, 确定其浓度为: 3 g/L PPO, 15 mg/L bis-MSB。

3.本章选择了3大类含氧配体(有机膦配体,β-二酮配体和有机羧酸配体) 与无机钆盐络合,然后配制成液闪。实验结果表明:

有机膦配体易与钆络合,方法简便,反应产率高,但是络合物掺入液闪后
会严重降低液闪的衰减长度,难以满足大亚湾实验要求。

2)β-二酮配体的优点是可与钆形成十分稳定的螯合物,但此螯合物在常用液 闪溶剂中的溶解度较小。同时β-二酮配体价格昂贵,很难纯化,因此不适合用于 大亚湾实验中。

3)有机羧酸是最有希望的配体。本章重点研究了 2-乙基己酸, 2-甲基戊酸和 异壬酸。

① 2-乙基己酸(2-EHA)为配体的主要优点是:2-乙基己酸与钆的络合物溶于 液闪溶剂后比较稳定,40°C 该溶液能稳定存在103 d 以上。缺点是:合成时需要 使用甲苯回流,产物中残余的甲苯难以彻底去除;络合物在液闪溶剂 LAB 中的溶 解度小,并需添加低沸点的极性助溶剂(如乙醇,均三甲苯等)。

② 2-甲基戊酸(2-MVA)为配体的主要优点是:采用生成固体络合物方式合成,产率比较高;得到的络合物在 LAB 中的溶解度很大。缺点是:络合物不稳定,微小的扰动或 40°C 高温老化均会导致络合物水解并形成沉淀,因此不能选择 2-甲基戊酸为配体来配制掺钆液闪。

③ 异壬酸(TMHA)为配位的主要优点是: 络合物在液闪溶剂中的溶解度比较大, 掺入液闪后对液闪的衰减长度和发光效率影响不大。缺点是: 合成、溶解

91

步骤相对较多,固体络合物不能长期保存。

综上所述,2-乙基己酸和异壬酸都可能用作大亚湾掺钆液闪中 Gd 的配体,但是 Gd-TMHA 的络合物具有更大的溶解度,对液闪衰减长度和发光效率的影响都比 Gd-EHA 络合物小,所以最后采用异壬酸为配体。

4. 对 Gd-TMHA 络合物及掺钆液闪的初步实验研究结果表明:

1) Gd-TMHA 络合物分子式与 Gd(TMHA)3·6H2O 比较接近。

2) Gd-TMHA 固体络合物不能干燥,也不适合长期保存。

3)新鲜 Gd-TMHA 固体络合物溶于 LAB 中,溶液中 Gd 质量分数可达 1%。

4) Gd-TMHA 络合物掺入液闪后对液闪的衰减长度和发光效率的影响不大。

5. 大亚湾实验所需 185 t 掺钆液闪的配制中,重点和难点是钆的络合物合成。 在配方相似,合成方法不同的情况下,经过在第三方实验室进行的掺钆液闪高温 老化性能比较,本论文研制的掺钆液闪高温下性能卓越且稳定性更好,全面优于 美国布鲁克海汶国家实验室制备的掺钆液闪,因此大亚湾实验最终选择本论文的 配方和方法来进行 185 t 掺钆液闪的制备生产。

6. 对本论中所用的表征方法和测量手段进行了描述。

第三章 掺钆溶液(异壬酸为配体)的长期稳定性

由于大亚湾实验大约需要 5 年的运行取数时间,因此 185 t 掺钆质量分数为 0.1%的液体闪烁体 (0.1% Gd-LS)的长期稳定性是我们非常关心的问题之一。配 制掺钆液闪的过程中会涉及两种不同浓度的 Gd-LAB 溶液,一是 Gd-TMHA 固体 络合物溶于 LAB 中形成的浓溶液 (Gd 质量分数为 0.5%),二是钆的质量分数为 0.1%的 Gd-LAB 溶液。这两种溶液,尤其是 0.1% Gd-LAB 的长期稳定性,与 0.1% Gd-LS 的稳定性直接相关,因此十分关键。

原料试剂及纯化

氯化钆,江苏阜宁稀土实业有限公司,99.995%; 白色,不需纯化

异壬酸, Alfa-Aesar, 97%, 浅黄色, 减压蒸馏纯化(见第二章第2.4.4.3节)

氨水, MOS级, 北京化学试剂研究所, 25.0%(以 NH₃ 计), 不需纯化

盐酸, MOS 级, 北京化学试剂研究所, 不需纯化

线性烷基苯,中国石化金陵公司烷基苯厂,抚顺石化公司洗化厂,GB/T5177

线性烷基苯 (LAB) 通常采用柱纯化的方法纯化。柱色谱属于液-固吸附色谱, 是基于吸附和溶解性质的分离技术。当混合物溶液加在固定相上,固体表面借各 种分子间力(包括范德华力和氢键)作用于混合物中各组分,以不同的作用强度 被吸附在固体表面,从而按照时间顺序被洗脱。柱色谱使用的固定相材料(填料) 又称吸附剂,常用的柱色谱填料有氧化铝、硅胶、活性炭等。吸附剂对有机物的 吸附作用有多种方式。以氧化铝为例,非极性或弱极性有机物(如烷基苯)只有 范德华力与固定相氧化铝作用,吸附较弱,流出速度比较快;极性有机物同固定 相之间可能有偶极力或氢键作用,有时还有成盐作用,这些作用远远强于范德华 力,因此在氧化铝上吸附很强,洗脱很慢,甚至不能被洗脱下来。吸附剂的活性 与其含水量有关,含水量越低,活性越高。因此使用前一般需要高温活化。

色谱用氧化铝可分为酸性,中性和碱性三种。酸性氧化铝 pH 范围 4~4.5,用 于分离羧酸、氨基酸等酸性物质,碱性氧化铝 pH 范围 9~10,用于分离生物碱、 胺和其它碱性化合物等。中性氧化铝 pH 约为 7.5,用于分离中性物质,应用最广泛。本论文小实验选用国药集团产 100~200 目中性氧化铝来纯化烷基苯。

购自金陵石化的烷基苯,用氧化铝纯化前后的吸收光谱见第二章图 2.2。100 ~200 目中性氧化铝纯化 LAB 的效果非常好。但是由于氧化铝颗粒太细(0.2225 ~0.445 mm),纯化速度太慢,所以只适合实验室用少量烷基苯的纯化,不适合大规模生产。为找到一种合适的填料对大量烷基苯进行纯化,我们选择不同粒径的中性氧化铝和活性碳进行实验。

1. 中性氧化铝

1)靖江和山东产氧化铝(粒径均为 3~5 mm)

以 100~200 目氧化铝为参比,考察这两种粒径氧化铝对 LAB 的纯化效果。纯化后的吸收光谱见图 3.1。

从图 3.1 可以看出, LAB 流经颗粒大的氧化铝尽管速度快, 但是纯化后的 LAB 吸收光谱反而上升, 即使平移后 430 nm 吸光度也比未纯化的 LAB 大。因此不能 使用。





2)国药集团化学试剂公司产 60~80 目氧化铝和直径有数毫米的颗粒状氧化铝, 沃凱试剂公司产 80~100 目氧化铝

同样以 100~200 目氧化铝作为参比,考察这 3 种不同粒径的氧化铝对 LAB 的 纯化效果。实验结果见图 3.2。同样,氧化铝颗粒越大,纯化效果越差。但是 60~80 目的氧化铝对 LAB 已经有比较明显的纯化效果,因此可以使用在大规模生产中。



图 3.2 LAB 经不同粒径氧化铝纯化前后吸收光谱,TU-1901,环 己烷对环己烷校正基线

2. 活性碳纯

实验中购买了两种粒径的活性炭:均产自国药集团化学试剂有限公司,分析 纯,颗粒稍大的批号 10006792,颗粒较小的批号 10006179。仍以 100~200 目氧化 铝为参比,考察这两种活性炭对 LAB 的纯化效果。实验结果见图 3.3。



图 3.3 LAB 经活性炭和氧化铝纯化后的吸收光谱, TU-1901, 空比色皿对空比色皿校正基线

由图 3.3 可见:即使是颗粒较小的活性炭,对 LAB 的纯化能力也很差,并在 400 nm 以下引起较大的吸收。

因此,如果需要纯化大量 LAB,最好选用中性氧化铝,并且粒径小的比较好, 60~80 目以上。

测量仪器

紫外-可见分光光度计:

1) TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司;配以一对 10cm 光程石英比色 皿,除非特殊说明,否则基线校正方式为空比色皿对空比色皿。

2) UV-2550, 岛津公司; 配以一对 10 cm 光程石英比色皿, 空比色皿对空比 色皿校正基线后测量。

卡尔-费休水份分析仪,瑞士万通,831型(库仑法)

3.1 掺钆质量分数为 0.5%的 Gd-LAB 溶液

由于含 0.5% Gd 的浓 Gd-LAB 溶液混制后, 会很快稀释成 0.1% Gd-LS, 因此, 浓 Gd-LAB 溶液只要短期稳定即可。

为验证 Gd-TMHA 固体络合物合成的稳定性和重复性,在实验室进行了 10 次 合成,见第五章第 5.2.1 节。将新鲜固体络合物以及保存一段时间后的固体络合物 分别进行溶解,每种溶液有 2 个平行样,一共得到 40 个含 Gd 为 0.5%的 Gd-LAB 溶液。

3.1.1 由新鲜固体络合物溶解

10 次重复合成中,第1次合成由于合成条件控制不好,因此与其他9次有所不同。得到的新鲜 Gd-TMHA 固体络合物溶解成 0.5% Gd-LAB 溶液(除第1次合成外),保存 200 多天后,溶液的吸收光谱没有发生明显的变化,由于篇幅所限, 仅给出 7-B 溶液的吸收光谱,见图 3.4。随放置时间的增加,溶液水含量有所下降, 这是由于溶液敞口放置所造成的,测量数据见表 3.1。
| | Gd-LAB含Gd量 | 放置时间 | 430nm 吸光度 | H2O/ppm |
|--------------|------------|--------|-----------|---------|
| 1-A | 0.50% | 18.5 h | 0.0060 | 648.8 |
| | | 57 d | 凝胶状沉淀 | |
| 1 - B | 0.51% | 18.5 h | 0.0071 | 664.0 |
| | | 57 d | 凝胶状沉淀 | |
| 2-A | 0.52% | 20 h | 0.0059 | 620.0 |
| | | 213 d | 0.0058 | 216.4 |
| 2-В | 0.51% | 21 h | 0.0069 | 644.5 |
| | | 217 d | 0.0059 | 248.9 |
| 3-A | 0.55% | 20 h | 0.0052 | 688.3 |
| | | 212 d | 0.0056 | 242.2 |
| 3-B | 0.55% | 21 h | 0.0060 | 699.5 |
| | | 218 d | 0.0059 | 276.4 |
| 4-A | 0.48% | 19 h | 0.0081 | 609.3 |
| | | 211 d | 0.0052 | 220.2 |
| 4-B | 0.47% | 20 h | 0.0090 | 632.9 |
| | | 217 d | 0.0054 | 246.4 |
| 5-A | 0.50% | 22 h | 0.0066 | 634.3 |
| | | 210 d | 0.0058 | 217.9 |
| 5-B | 0.51% | 8 h | - | 675.9 |
| | | 22 h | 0.0060 | 667.0 |
| 6-A | 0.51% | 20 h | 0.0050 | 587.7 |
| | | 207 d | 0.0052 | 215.6 |
| 6-B | 0.56% | 19 h | 0.0063 | 596.9 |
| | | 212 d | 0.0051 | 227.6 |
| 7-A | 0.48% | 19.5 h | 0.0054 | 556.2 |
| | | 206 d | 0.0051 | 208.7 |
| 7 - B | 0.48% | 3 h | - | 620.5 |
| | | 20 h | 0.0043 | 565.1 |
| | | 210 d | 0.0050 | 241.2 |
| 8-A | 0.50% | 2 h | 0.0058 | 646.4 |
| | | 199 d | 0.0053 | 231.0 |
| 8-B | 0.49% | 2 d | 0.0036 | 664.9 |
| | | 204 d | 0.0049 | 235.5 |
| 9-A | 0.44% | 1 d | 0.0044 | 586.0 |

表 3.1 新鲜 Gd-TMHA 固体络合物溶解成的 0.5% Gd-LAB 溶液

| | | 198 d | 0.0043 | 207.1 |
|---------------|-------|-------|--------|-------|
| 9-B | 0.47% | 1 d | 0.0042 | 607.5 |
| | | 203 d | 0.0041 | 233.2 |
| 10-A | 0.50% | 1 d | 0.0037 | 625.3 |
| | | 197 d | 0.0043 | 236.3 |
| 10 - B | 0.48% | 1 d | 0.0048 | 617.7 |
| | | 202 d | 0.0039 | 235.1 |

丁雅韵 大亚湾反应堆中微子实验掺钆液体闪烁体的研制



图 3.4 7-B (0.48% Gd-LAB) 溶液放置半年前后吸收光谱, TU-1901, 空比色皿对空比色皿校正基线

合成1得到的0.5% Gd-LAB 溶液出现凝胶状沉淀,主要因为这10次合成与以 往实验室小量实验不同,合成的量比较大(是小实验的20倍),所用实验装置也 不同,第1次合成时操作步骤生疏,造成产率偏低,反应不充分。在以后的实验 中应避免出现这种情况。

3.1.2 由保存 1.5~2 月的固体络合物溶解

新鲜络合物抽滤去除大部分游离水后,真空保存一个半至两个月,再取出溶 解成含 Gd 为 0.5%的 Gd-LAB 溶液。2 星期后溶液底部就出现大量凝胶状沉淀。同 时溶液的含 Gd 量下降,吸光度上升。

实验进一步验证了固体络合物不能放置过久,新鲜状态时最好立即溶解并稀 释配制成掺钆液闪。 3.2 掺钆质量分数为 0.1%的 Gd-LAB 溶液

3.2.1 由新鲜固体络合物溶解稀释

取 3.1.1 节所述的 20 个含 Gd 0.5%的浓溶液(由 10 次合成得到的 10 批新鲜络 合物分别溶解而成,每次合成溶解 2 个平行样,分别在编号后缀 A 和 B 以区分), 再分别稀释成 0.1% Gd-LAB (每个溶液都有 4 个完全一样的平行样),因此一共得 到有 80 个 0.1% Gd-LAB 样品。部分测量数据见表 3.2 和图 3.5。

从表 3.2 可以看出,0.1% Gd-LAB 溶液非常稳定,放置近 200 d,没有观察到 溶液吸光度有明显变化。少数溶液出现吸光度上升的趋势,并不是因为溶液不稳 定,而是由于多次重复测量引入污染造成的,因为其测量次数较少的平行样的吸 光度仍没有明显变化。

实验所在地空气干燥,溶液因为敞口放置,水含量逐渐降低。

由于光谱图太多无法一一列出,因此图 3.5 仅仅给出合成 2 中溶液 2-A 稀释后的 0.1% Gd-LAB 溶液(平行样 2)的吸收光谱,从图中可见,放置近 200 d,溶液 的吸收光谱没有明显变化。

| | | 放置时间/d | 430nm 吸光度 TU-1901 | 430nm 吸光度 UV-2550 | H ₂ O/ppm |
|--------------|------|--------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0035 | | 172.7 |
| 1 - A | | 37 | | 0.0029 | 94.5 |
| | | 103 | | 0.0030 | 57.4 |
| | | 181 | | 0.0036 | 47.9 |
| | 平行 2 | 37 | | 0.0029 | 95.7 |
| | | 181 | | 0.0026 | 49.9 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0036 | | 180.5 |
| 1 - B | | 37 | | 0.0034 | 94.2 |
| | | 103 | | 0.0042 | 56.8 |
| | | 181 | | 0.0075 | 45.6 |
| | 平行 2 | 37 | | 0.0055 | 98.6 |
| | | 181 | | 0.0021 | 45.3 |

表 3.2 新鲜 Gd-TMHA 固体络合物溶解稀释得到 0.1% Gd-LAB 溶液

| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0037 | | 175.3 |
|-----|------|-----|--------|--------|-------|
| 2-A | | 31 | | 0.0028 | 94.2 |
| | | 97 | | 0.0028 | 55.0 |
| | | 175 | | 0.0035 | 48.5 |
| | 平行 2 | 31 | | 0.0028 | 111.6 |
| | | 175 | | 0.0024 | 38.9 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0038 | | 175.0 |
| 2-B | | 31 | | 0.0027 | 89.4 |
| | | 97 | | 0.0027 | 53.9 |
| | | 175 | | 0.0029 | 37.6 |
| | 平行 2 | 31 | | 0.0025 | 98.2 |
| | | 177 | | 0.0027 | 58.0 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0033 | | 155.9 |
| 3-A | | 30 | | 0.0024 | 85.5 |
| | | 97 | | 0.0028 | 49.5 |
| | | 187 | | 0.0036 | 52.6 |
| | 平行 2 | 187 | | 0.0026 | 53.7 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0032 | | 158.6 |
| 3-В | | 30 | | 0.0027 | 87.7 |
| | | 97 | | 0.0032 | 52.5 |
| | | 187 | | 0.0031 | 57.0 |
| | 平行 2 | 187 | | 0.0028 | 56.6 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0040 | | 164.3 |
| 4-A | | 29 | | 0.0026 | 85.3 |
| | | 96 | | 0.0027 | 50.5 |
| | | 186 | | 0.0034 | 56.4 |
| | 平行 2 | 186 | | 0.0027 | 54.8 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0066 | | 183.4 |
| 4-B | | 29 | | 0.0026 | 91.9 |
| | | 96 | | 0.0029 | 51.9 |
| | | 186 | | 0.0021 | 52.5 |
| | 平行 2 | 186 | | 0.003 | 50.4 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0033 | | 172.7 |
| 5-A | | 29 | | 0.0027 | 94.4 |
| | | 96 | | 0.003 | 52.2 |
| | | 185 | | 0.0031 | 48.4 |
| | 平行 2 | 188 | | 0.003 | 63.8 |

| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0044 | | 174.8 |
|--------------|------|-----|--------|--------|-------|
| 5-B | | 29 | | 0.0026 | 94.9 |
| | | 96 | | 0.0028 | 51.6 |
| | | 188 | | 0.003 | 67.0 |
| | 平行 2 | 188 | | 0.0026 | 65.2 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0039 | | 139.6 |
| 6-A | | 25 | | 0.0027 | 90.9 |
| | | 92 | | 0.0025 | 50.1 |
| | | 184 | | 0.0036 | 63.1 |
| | 平行 2 | 188 | | 0.0031 | 53.0 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0029 | | 135.4 |
| 6-B | | 25 | | 0.0026 | 91.6 |
| | | 92 | | 0.0023 | 48.4 |
| | | 188 | | 0.0033 | 50.3 |
| | 平行 2 | 190 | | 0.0032 | 51.5 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0039 | | 146.2 |
| 7-A | | 24 | | 0.0025 | 98.2 |
| | | 92 | | 0.0024 | 48.9 |
| | | 189 | | 0.0038 | 62.4 |
| | 平行 2 | 189 | | 0.0032 | 55.5 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0030 | | 151.8 |
| 7 - B | | 24 | | 0.0026 | 95.4 |
| | | 92 | | 0.0029 | 47.2 |
| | | 190 | | 0.0035 | 58.5 |
| | 平行 2 | 190 | | 0.003 | 57.6 |
| 合成 | 平行1 | 0 | | | 164.2 |
| 8-A | | 1 | 0.0026 | | |
| | | 17 | | 0.0024 | 91.9 |
| | | 86 | | 0.0024 | 47.1 |
| | | 183 | | 0.0032 | 55.2 |
| | 平行 2 | 183 | | 0.0033 | 54.6 |
| 合成 | 平行1 | 0 | | | 166.2 |
| 8-B | | 1 | 0.0030 | | |
| | | 17 | | 0.0026 | 94.6 |
| | | 86 | | 0.0024 | 48.6 |
| | | 183 | | 0.0034 | 56.7 |

| | 平行 2 | 183 | | 0.0032 | 48.6 |
|---------------|------|-----|--------|--------|-------|
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0026 | | 162.1 |
| 9-A | | 16 | | 0.0025 | 94.2 |
| | | 110 | | 0.0021 | 49.2 |
| | | 182 | | 0.003 | 53.2 |
| | | 182 | | 0.0031 | 53.8 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0023 | | 165.0 |
| 9-B | | 16 | | 0.0025 | 92.3 |
| | | 110 | | 0.003 | 47.2 |
| | | 182 | | 0.003 | 53.7 |
| | 平行 2 | 182 | | 0.0031 | 50.1 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0035 | | 159.8 |
| 10-A | | 15 | | 0.0023 | 91.5 |
| | | 109 | | 0.0024 | 48.4 |
| | | 188 | | 0.0035 | 64.7 |
| | 平行 2 | 188 | | 0.0033 | 61.5 |
| 合成 | 平行1 | 0 | 0.0025 | | 167.2 |
| 10 - B | | 15 | | 0.0022 | 92.4 |
| | | 109 | | 0.0022 | 46.2 |

丁雅韵 大亚湾反应堆中微子实验掺钆液体闪烁体的研制



图 3.5 合成 2 的 2-A 溶液稀释成的 0.1% Gd-LAB (平行样 2) 吸收光谱 UV-2550, 空比色皿对空比色皿校正基线

3.2.2 由保存 1.5~2 个月的固体络合物溶解稀释

取 3.1.2 节所述的 20 个含 Gd 0.5%的浓溶液(10 次重复合成得到的 Gd-TMHA 络合物,经真空保存 1.5~2 个月后分别溶解而成,每次合成溶解 2 个平行样),在 溶液未生成凝胶状沉淀前,稀释成含 Gd 为 0.1%的 Gd-LAB 溶液(每个溶液稀释 4 份完全一样的平行样),共 80 个样品。对这些样品也进行了长期监测。由于篇幅 所限,不列出具体数据,但是实验结果与新鲜络合物的结果一致,即,在测量监 控的时间内 (~150 d),溶液的吸收光谱没有发生明显变化;由于敞口放置,溶液 的水含量有所下降。

3.3 香港对比实验溶解稀释所得 0.1% Gd-LAB

用来做香港高温对照实验的 Gd-TMHA 固体(见第二章 2.5.3 节),溶解成含 Gd 为 1.33%的浓溶液,然后稀释成 0.1% Gd-LAB 并测量吸收光谱;一年以后再次 测量,发现溶液的吸收曲线不仅没有上升,反而有所下降,见图 3.6。



图 3.6 香港实验浓 Gd-LAB 溶液稀释成 0.1% Gd-LAB 的吸收光 谱,TU-1901,环己烷对环己烷校正基线

该实验说明两个问题: 1. 溶液稀释后立即测量吸收光谱时,由于稀释时溶液 被搅拌,存在大量微小的气泡,影响了测量结果。溶液配制完毕最好放置片刻再 测量; 2. 放置一年,0.1% Gd-LAB 溶液的吸收光谱没有变化。

3.4 2007 年合成固体络合物溶解稀释的 0.1% Gd-LAB

2007年9月合成的 Gd-TMHA 固体络合物,经过冷冻真空干燥后,溶解于 LAB 中形成 1% Gd-LAB 溶液, 12 d 后稀释成 0.1% Gd-LAB, 测量其吸收光谱;一年后 再次测量,发现 400 nm 以上的吸收曲线没有大的变化,见图 3.7。尽管固体络合 物不能干燥除水或者长期保存,但是溶解后稀释得到的 0.1% Gd-LAB 溶液仍然非 常稳定。



图 3.7 2007 年 10 月配制 0.1% Gd-LAB 溶液放置 1 年前后吸收光谱, TU-1901, 环己烷对环己烷校正基线

3.5 凝胶状沉淀对 Gd-LAB 溶液的影响

多次实验发现,当有以下 3 种情况时: 1. Gd-TMHA 固体络合物合成条件(例 如搅拌速度,体系的 pH 值等)控制不好; 2. Gd-TMHA 固体络合物经过除水干燥; 3. Gd-TMHA 固体络合物经过一段时间的保存;由络合物溶解形成的 0.5% Gd-LAB 溶液,会慢慢出现凝胶状沉淀,粘附于容器壁上;同时上清液的 Gd 含量降低,吸光度上升。

凝胶状沉淀可能是由络合物聚合而成,因为根据一元羧酸与稀土络合的特点, 络合物大多为二聚或链状聚合结构。由于 Gd 络合物聚合沉淀,造成上清液的 Gd 含量降低。但是上清液的吸光度升高的原因,以及如何控制条件,使得浓 Gd-LAB 溶液中不出现凝胶状沉淀,是需要进一步研究的问题。 大亚湾实验所需 185 t Gd-LS 分为 50 个批次生产,每批新鲜络合物合成后立 即溶解成 0.5% Gd-LAB 溶液,随后即稀释成至含 Gd 量 0.1%,而本节前面的实验 内容表明 0.1% Gd-LAB 溶液从未出现过凝胶状沉淀,并且都具有良好的吸光度, 因此 50 批次液闪的制备是有保障的。但是实验仍面临这样的问题,即:生产过程 中每批次溶液都会取少量样品测量并保存,如果 50 批次 0.1% Gd-LS 全部配制完 毕并混合后,发现某一个或几个批次取样并保存的少量浓 Gd-LAB 溶液中出现凝 胶状沉淀,那么全部 185 t 0.1% Gd-LS 稳定性会不会慢慢变差?

要回答这个问题,可参见本章 3.2.2 节、3.4 节和 3.2.1 节内容:即使浓溶液出 现凝胶状沉淀,在实验期进行的时间范围内(150 d~1 年),0.1% Gd-LAB 质量仍 非常好。

但是如果 0.1% Gd-LS 中出现凝胶状沉淀(此现象目前并未观察到),这些凝胶状沉淀会不会继续生长增多,从从而影响整个液闪的性质?为验证这个问题,设计了以下实验:一是用形成凝胶状沉淀的 Gd-LAB 浓溶液的上清液,加入到好的样品中,观察混合液会不会也慢慢沉出凝胶状沉淀;另一实验是取出凝胶状沉淀,加入到好的样品中,考察凝胶状沉淀会不会继续生长沉淀,出现上清液的吸光度上升、Gd 含量下降等现象。

实验一:形成凝胶状沉淀的 Gd-LAB 浓溶液的上清液(Gd 含量 0.1%, 430nm 处吸光度约为 0.010),与 0.1% Gd-LS(0.1% Gd(TMHA 为配体), 3 g/L PPO, 15 mg/L bis-MSB 的 LAB 溶液)混合,实验结果见表 3.3。

| 溶液组成 | 放置时间/d | 430nm 吸光度 | H ₂ O/ppm | Gd 含量 |
|-----------------|--------|-----------|----------------------|-------|
| 出现凝胶的上清液A与 | 0 | 0.0058 | 88.9 | 0.09% |
| 0.1% Gd-LS 按质量比 | 19 | 0.0050 | | |
| 1:50 混合 | 21 | | 111.1 | |
| | 55 | 0.0055 | 104.5 | |
| | 74 | | | 0.10% |
| | 194 | 0.0045 | 97.3 | |
| | 195 | | | 0.08% |

表 3.3 形成凝胶状沉淀的 Gd-LAB 浓溶液的上清液与 0.1% Gd-LS 混合

丁雅韵 大亚湾反应堆中微子实验掺钆液体闪烁体的研制

| 参比溶液: | 0 | 0.0056 | 84.2 | |
|--------------------|-----|--------|-------|-------|
| LAB 与 0.1% Gd-LS 按 | 19 | 0.0052 | | |
| 质量比1:50 混合 | 21 | | 112.7 | |
| | 55 | 0.0056 | 102.3 | 0.09% |
| | 194 | 0.0046 | 90.9 | |
| | 195 | | | 0.07% |
| 出现凝胶的上清液A与 | 0 | 0.0067 | 105.7 | 0.09% |
| 0.1% Gd-LS 按质量比 | 19 | 0.0057 | | |
| 1:5 混合 | 21 | | 136.6 | |
| | 55 | 0.0064 | 129.6 | |
| | 74 | | | 0.09% |
| | 194 | 0.0047 | 108.2 | |
| | 195 | | | 0.08% |
| 参比溶液: | 0 | 0.0054 | 91.9 | |
| LAB 与 0.1% Gd-LS 按 | 19 | 0.0049 | | |
| 质量比 1:5 混合 | 21 | | 114.0 | |
| | 55 | 0.0048 | 103.1 | 0.07% |
| | 194 | 0.0041 | 90.9 | |
| | 195 | | | 0.08% |
| 出现凝胶的上清液B与 | 1 | 0.0042 | 69.1 | 0.11% |
| 0.1% Gd-LS 按质量比 | 39 | | | 0.09% |
| 1:5 混合 | 159 | 0.0039 | 58.4 | |
| | 160 | | | 0.08% |
| 参比溶液, | 0 | 0.0037 | 54.6 | |
| 0.1% Gd-LS | 159 | 0.0037 | 54.6 | |
| | 160 | | | 0.06% |

实验二:凝胶状沉淀加入到 0.1%Gd-LS 中。

取 Gd-LAB 浓溶液中形成的凝胶状沉淀适量,加入到 0.1% Gd-LS (0.1% Gd (TMHA 为配体), 3 g/L PPO, 15 mg/L bis-MSB 的 LAB 溶液)中,实验结果见表 3.4。

| | 放置时间/d | 430nm 吸光度 | H ₂ O/ppm | 溶液 Gd 含量 |
|------------|--------|-----------|----------------------|----------|
| 凝胶状沉淀 + | 0 | | | 0.1% |
| 0.1% Gd-LS | 28 | 0.0041 | 106.1 | |
| | 38 | | | 0.10% |
| | 41 | 0.0039 | 79.0 | |
| | 158 | 0.0042 | 80.5 | |
| | 159 | | | 0.07% |
| 凝胶状沉淀 + | 0 | | | 0.1% |
| 0.1% Gd-LS | 28 | 0.0041 | 95.4 | |
| | 38 | | | 0.09% |
| | 41 | 0.0038 | 82.7 | |
| | 158 | 0.0037 | 51.4 | |
| | 159 | | | 0.08% |
| 参比溶液: | 0 | 0.0037 | 54.6 | 0.1% |
| 0.1% Gd-LS | 41 | 0.0035 | 38.3 | |
| | 158 | 0.0037 | 50.2 | |
| | 159 | | | 0.08% |

表 3.4 0.1% Gd-LS 加入凝胶状沉淀

由表 3.3 和表 3.4 中所列数据可知:出现凝胶状沉淀的 Gd-LAB 浓溶液,无论 是将其上清液与好的 0.1% Gd-LS 混合,还是将凝胶状沉淀分离出来加入到 0.1% Gd-LS 中,混合后溶液的吸光度在长达 160 d 的时间内并没有变化;溶液的水含量 呈下降趋势,但是同样的现象在参比溶液中也观察到了,可能是因为实验所用玻 璃容器的密封不好所造成;溶液的 Gd 含量也随时间有下降趋势,但是参比溶液中 也出现同样的趋势,这是因为测量 Gd 含量的方法(参见第二章第 2.6.2.1 节)精 度不够所造成。

实验结果与讨论

已经形成凝胶状沉淀的 Gd-LAB 浓溶液的上清液,加入到 0.1% Gd-LS 中(质量比可高达 1:5),相对参比溶液来说,在实验测量的时间(160 d)和准确度范围内,并不会引起 0.1% Gd-LS 溶液沉淀出凝胶状物质,混合液的吸收光谱也没有发生明显变化;直接将凝胶状沉淀加入到 0.1% Gd-LS 中,同样也不会对溶液造成明

显的影响。

3.6 本章小结

1. 新鲜 Gd-TMHA 固体络合物溶解得到的 0.5% Gd-LAB 溶液稳定性比较好, 在测量时间范围(~200 d)内, Gd 含量和吸光度均没有明显变化。

2. 固体络合物保存一段时间后,再溶于 LAB 得到的的 0.5% Gd-LAB 溶液稳 定性比较差,1~2 周内会出现凝胶状沉淀,上清液的 Gd 含量降低、吸光度升高。

3. 无论哪种情况下得到的 0.1% Gd-LAB 溶液,稳定性都比较好,在测量时间 范围(150 天~1 年)内, Gd 含量和吸光度均没有明显变化。

4. 浓 Gd-LAB 溶液中出现的凝胶状沉淀可能由 Gd-TMHA 络合物聚合而成。

5. 浓 Gd-LAB 出现凝胶状沉淀后,取上清液或者凝胶状沉淀分别加入到好的 0.1% Gd-LS 中,不会对 0.1% Gd-LS 质量产生明显的影响。

综上所述,严格控制实验条件,使用新鲜 Gd-TMHA 络合物溶解于 LAB 中并稀释至 Gd 含量为 0.1%,溶液将会具有良好的长期稳定性。

第四章 模型探测器 750 升掺钆液闪的配制及性质表征

4.1 模型探测器实验简介

模型探测器是大亚湾实验反中微子探测器模块的简化结构。大亚湾实验的中 心探测器采用 3 层同心圆柱结构(见第一章第 1.2.3 节),而模型实验采用双层同 心圆柱结构,由最外层不锈钢罐和内部有机玻璃桶组成,见图 4.1。不锈钢罐内高 208.5 cm,内直径 198.0 cm。钢罐内部有一个有机玻璃材料制成的支架,支撑内层 的有机玻璃桶。有机玻璃桶高 100 cm,内直径 98 cm,其中心位于不锈钢罐的中 轴线上。



图 4.1 模型探测器结构示意图

模型探测器内层有机玻璃桶充填掺钆液闪,有机玻璃桶和外层的不锈钢桶之间充填矿物油作为屏蔽层。有机玻璃桶内的液体闪烁体组成探测器的粒子探测敏感部分,液闪中沉积的能量通过闪烁体转化为光子,经过探测器内部的传播过程最终被光电倍增管转化,形成电信号。

作为一个实验平台,探测器模型实验可以给出大体积液体闪烁探测器的第一 手资料。有利于了解探测器中发生的物理过程,并对液闪-光电倍增管作为探测工 具的实验探测手段及其数据获取作深入研究。通过探测器模型的建造,安装和运 行的全过程,可以获得很多实验经验^[81,82]。

此外,通过750L掺钆液体闪烁体的配制,能给将来的185t掺钆液闪配制提

供重要的参考价值和研究意义。

4.2 模型实验 0.1% Gd-LAB 的制备

4.2.1 仪器试剂

异壬酸, Alfa-Aesar, 97%, 浅黄色, 减压蒸馏纯化(见第二章第2.4.4.3节)

氯化钆,江苏阜宁稀土实业有限公司,99.995%; 白色; 山东鱼台清达精细化 工厂,99.99%, 浅黄色;

线性烷基苯,抚顺石化公司洗化厂,GB/T5177

实验室使用的少量线性烷基苯,采用氧化铝柱纯化技术,见第三章前言部分。 但是在实验室纯化模型实验所需 750 L 烷基苯耗时太长,而且要耗费大量氧化铝。 经测量,抚顺石化公司洗化厂生产的烷基苯,在 400~500 nm 区域吸收曲线平滑, 吸光度比较低,见图 4.2,不需纯化也能满足实验要求。所以模型实验选用抚顺石 化产的线性烷基苯。



图 4.2 抚顺产线性烷基苯的吸收光谱图,TU-1901,环己烷校 对环己烷正基线

氨水, MOS 级, 北京化学试剂研究所, 25.0%(以 NH₃计) 盐酸, MOS 级, 北京化学试剂研究所 PPO, Sigma, 闪烁纯

110

bis-MSB, Sigma, 闪烁纯

水中铀成份分析标准物质,100 ug/mL,原子能研究院

水中钍铀成份分析标准物质,100 ug/mL,原子能研究院

紫外-可见分光光度计,TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司;配以 10 cm 光程石英比色皿一对

傅立叶变换红外光谱仪,美国热电, Nicolet Avatar 360

ICP-MS, Thermo Elemental, U.S.A.

4.2.2 Gd-TMHA 固体络合物合成装置

1. 反应容器: 100 L 有机玻璃桶 2 个。

2. 溶解用容器: 200 L 有机玻璃桶。

3. 搅拌装置:转速为120 rpm 的电机和聚四氟乙烯搅拌桨。

4. 固体络合物抽滤装置: 直径为 30 cm 的陶瓷布氏漏斗, 配以 10 L 玻璃抽滤瓶; 普通定量滤纸抽滤。

4.2.3 Gd-TMHA 固体络合物的合成

4.2.3.1 反应液

1. 钆水溶液:氯化钆溶于水后,Gd浓度为0.18 mol/L,调 pH=2.7。

2. 异壬酸溶液: THMA 浓度 0.56 mol/L (等体积反应, Gd 与 TMHA 的摩尔 比为 1:3.1)。TMHA 难溶于水,用稀氨水中和后溶液清澈均一,但 pH 值过高。 为减少羟基与钆络合的机会,同时也防止合成时 pH 太高造成钆水解,需要加入盐 酸降低 pH 值,此时部分 TMHA 会游离出来,溶液呈不均一的浑浊状。因为当时 使用的 pH 计只适合测量水溶液,在含水的油性溶液中使用会很快钝化,所以异壬 酸溶液 pH 测量得很不准确,pH 计显示为 7.6,实际应远远低于 7.6。后期实验均 采用油性溶液专用电极,因此 pH 测量值均快速、准确。

4.2.3.2 合成方式

考虑到若产物中存在大量羟基,可能会聚合,从而对长期稳定性产生影响,所以合成中控制反应液的 pH 值尽可能控制得低一些。因此在合成时将调好 pH 的 异壬酸溶液加入到钆水溶液中反应,以 120 rpm 的转速进行搅拌。见图 4.3。

4.2.3.3 固体络合物

反应生成白色固体络合物,由于产率不是 100%,合成完毕剩余的水溶液中还 有少量钆,可能会粘附在固体络合物上,因此使用大布氏漏斗和抽滤瓶,对固体 络合物进行抽滤、洗涤。一共洗涤 3 次,每次使用 25 L 去离子水。洗涤完毕,将 固体络合物挤去大部分游离水,晾在洁净间里,见图 4.4。



图 4.3 Gd-TMHA 固体络合物的生产



图 4.4 晾在洁净间的 Gd-TMHA 固体络合物

4.2.3.4 产率计算

根据反应前所使用的氯化钆总量,以及将固体络合物溶解到 LAB 中以后形成的 Gd-LAB 溶液的总质量和 Gd 含量,可以计算出反应的产率约为 81%。

4.2.3.5 固体络合物的红外光谱

将新鲜固体络合物溶氯仿或四氯化碳中,去除析出的游离水后测量红外光谱, 见图 4.5 和 4.6。



图 4.5 Gd-TMHA 固体络合物的红外光谱(溶于氯仿中)



图 4.6 Gd-TMHA 固体络合物的红外光谱(溶于四氯化碳中)

分析测得的红外光谱图,可得如下信息:

1) C-H 伸缩振动峰在 2800~3000 cm⁻¹ 处,本实验中位于 2960 cm⁻¹ 附近:

2) 羧酸的 COOH 基团的特征吸收有: ν(C=O); ν(C-O)和 C-O-H 面内弯曲 δ(COH); C-O-H 面外弯曲 γ(COH); OCO 剪式振动和面外摇摆振动; O-H 伸缩振 动。饱和脂肪酸 ν(C=O)位于 1700cm⁻¹,从两张图中都能看见 C=O 伸缩振动峰,位 于 1710 cm⁻¹左右。说明络合物中有游离酸的存在,因为反应不完全(产率 81%)。

3) 羧酸变成羧酸盐后,生成-COO-基团,这两个氧原子几乎是等价的,这个 基团的反对称伸缩振动 v_{as}(OCO)和对称伸缩振动 v_s(OCO)发生耦合,不同的羧酸盐 耦合作用不同,耦合越强,这两个谱带间距越大,饱和脂肪酸盐 v_{as}(OCO)位于 1560 cm⁻¹左右,v_s(OCO)位于 1420cm⁻¹左右。从两张红外图中都可以见到这两个峰,一 个是 1540 cm⁻¹左右的-COO-基团的反对称伸缩振动峰,另一个是 1440 cm⁻¹左右 的-COO-基团的对称伸缩振动峰,说明 TMHA 的确与 Gd 生成羧酸盐。

4) 羟基振动频率范围是 3200~3650 cm⁻¹,此范围内未见吸收峰,说明络合物 中羟基含量极少或者没有。

4.2.4 Gd-TMHA 固体络合物的溶解

称取在洁净间中晾置数天后的湿络合物 10.6 kg,加入到 200 L 有机玻璃桶, 泵入约 150 L 的抚顺产 LAB,聚四氟搅拌桨搅拌溶解,搅拌转速约 100 rpm,同时 通入氩气以除氧,搅拌时间共约 24 h,固体全部溶解完毕。由于固体中含有大量 的游离水,刚溶解完的溶液是浑浊的,见 4.7。停止搅拌静置数天后,溶液分成两 层,上层是清澈的 Gd-LAB 有机相,下层是清澈的水相,两相之间界面分明。



图 4.7 Gd-TMHA 固体络合物溶于 LAB

Gd-LAB 浓溶液的表征

按第二章 2.6.2.1 节的实验方法,测得此浓 Gd-LAB 溶液的钆含量为 5.5 g/L; 静置后变清澈的 Gd-LAB 溶液,使用 10 cm 光程石英比色皿,用环己烷对环 己烷校正基线,测得 430 nm 处的吸光度为 0.0021,说明溶液透明度很好,见图 4.8。



图 4.8 澄清后的浓 Gd-LAB 溶液的吸收光谱, TU-1901, 环己 烷对环己烷校正基线

4.2.5 模型实验 0.1%Gd-LS 的配制

4.2.5.1 发光物质浓溶液的配制

第一发光物质 PPO 在线性烷基苯中的溶解速度比较快,但是第二发光物质 bis-MSB 在线性烷基苯中的溶解速度比较慢,因此首先将两种发光物质溶于线性烷 基苯制成浓溶液,最后再稀释成所需要的浓度。

将 PPO 和 bis-MSB 充分搅拌溶解。测量溶液在 430 nm 处的吸光度为 0.0147 (10 cm 石英比色皿,环己烷对环己烷校正基线)。这个吸光度值偏高,主要因为 购得的 PPO 呈浅黄色,杂质含量较高。

因此将全部浓溶液进行过滤,使用的真空抽滤系统是配有1L抽滤瓶的玻璃砂 芯滤器,配合孔径为0.45 μm的PTFE滤膜。

4.2.5.2 0.1%Gd-LS 的配制

750 L 含 Gd 为 0.1%的 Gd-LS 分成 5 个批次进行混制,每个批次约 150 L。每 批次的混制过程为:于 200 L 有机玻璃桶中,用 LAB 释一定量的 Gd-LAB 浓溶液 和发光物质的浓溶液,搅拌并通氩气 1 h 以除氧,然后逐批灌入高能所模型实验的 有机玻璃桶(见图 4.9)中。灌装完毕见图 4.10。



图 4.9 吊入有机玻璃内罐(装液闪用)



图 4.10 矿物油和 Gd-LS 全部灌入后

模型实验液闪的组成为: 0.1% Gd (TMHA 为配体), 5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB, LAB 为溶剂。

4.3 模型实验 0.1% Gd-LS 性质表征:

4.3.1 Gd 含量测量

液闪中 Gd 测量方法见第二章第 2.6.2.1 节。

2007-01-31 混制出 750 L 0.1% Gd-LS。

2007-02-27 (28 d 后),测得液闪中 Gd 质量分数为 0.11% ± 0.00%

2007-09-27(240 d 后),测得液闪中 Gd 质量分数为 0.11% ± 0.00%

2008-03-13(408 d 后),测得液闪中 Gd 质量分数为 0.10% ± 0.00%

2008-10-21(630d后),测得液闪中Gd质量分数为0.11%±0.00%;

以上数据说明,750L 模型实验掺钆液闪中 Gd 含量能稳定保持,至少在两年 内没有发生该测量方法能检测到的差别。

4.3.2 吸收光谱测量

使用 10 cm 光程石英比色皿,用环己烷对环己烷校正基线,测量模型实验 0.1% Gd-LS 的吸收光谱。

2007-01-31 混制完毕后, 测得 Gd-LS 在 430 nm 处的吸光度仅为 0.0019, 说明 溶液的透明度非常好。见图 4.11。



图 4.11 模型实验 0.1% Gd-LS 放置两年前后吸收光谱比较, TU-1901,环己烷对环己烷校正基线

定期测量模型实验 Gd-LS 的吸收光谱。当 0.1% Gd-LS 放置超过两年后,于 2009-02-25 再次测量,吸收曲线并没有发生明显的改变,见图 4.11。

4.3.3 衰减长度测量

衰减长度的测量装置和原理见第二章第 2.6.2.4 节。

除测量了模型实验 0.1% Gd-LS 溶液外,同时还测量了部分其他溶液的衰减长度作为对照,实验结果列在表 4.1 和图 4.12 内。

| 波长(nm) | LS(m) | 模型试验 0.1% Gd-LS (m) | 矿物油 (m) | 抚顺 LAB 原液(m) | 南京 LAB 原液 (m) |
|--------|-------|------------------------|------------|-----------------|------------------|
| 410 | 5 | 7.3 | 11.8 | 4.4 | - |
| 430 | 7.5 | 13.7 | 12.2 | 14.9 | 5.5 |
| 450 | 7.6 | 13.0 | 12.9 | 16.8 | - |
| 470 | 8.2 | 14.1 | 12.7 | 15.5 | - |

表 4.1 不同波长下各溶液的衰减长度值

注: LS 是指 5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB, V _{矿物油}: V _{均三甲苯} = 7:3 的液闪。



图 4.12 不同波长下个溶液的衰减长度值 Gd-LS 即模型实验 0.1% Gd-LS; LS 即 5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB, V 研由: V 均三甲苯 = 7:3 的液闪; oil 即矿物油

从表 4.1 中可见: 矿物油因为曾在模型实验中使用过,所以衰减长度比较差。 抚顺 LAB 原液是配制模型实验 0.1% Gd-LS 所用的溶剂,其衰减长度比南京 LAB 原液要长很多,这与紫外-可见吸收光谱的测量结果是一致的,参见第二章图 2.1 和本章图 4.2。模型实验 0.1% Gd-LS 在 430 nm 处的衰减长度为 13.7 m,溶剂 LAB 的衰减长度为 14.9 m,说明以异壬酸为配体与 Gd 络合后,掺入液闪溶液中,对溶 液的衰减长度影响很小。

模型实验 0.1% Gd-LS 测量过两次,一次是混制完毕立即测量,在图 4.12 中用 空心圆圈表示,具体数值列入表 4.1 中;另一次是放置数天后再次测量,在图 4.12 中用实心圆表示。 从图 4.12 可知,刚混制完毕,0.1% Gd-LS 的衰减长度反而不如放置一段时间 后的好,这可能是因为混制的时候通氩气除氧,微小的氩气气泡停留在溶液中, 影响了测量的准确性。放置一段时间后,气泡消失,因此衰减长度略有上升。同 样的情况在香港比较实验中也见到,见第二章图 2.56;并且这种现象在测量溶液 的吸收光谱时也遇到过,参见第三章图 3.6。

4.3.4 相对发光效率测量

液闪相对发光效率的测量装置和原理见第二章 2.6.2.5 节。

以蔥晶体的发光效率为100%计,模型试验0.1% Gd-LS 的相对发光效率是53.0%。满足大亚湾实验要求。

同时也测量了前期模型实验使用的不掺钆液闪(5 g/L PPO, 10 mg/Lbis-MSB, V_{矿物油}:V_{均三甲苯} = 7:3)的相对发光效率为 52.2%。

4.3.4 长期稳定性监测

模型实验 0.1% Gd-LS 的长期稳定性用两种方式进行了检测,一种是监测 430 nm 处吸光度的变化,一种是监测放射源的能量变化。

4.3.4.1 吸光度变化监测

利用紫外-可见分光光度计(10 cm 光程石英比色皿,环己烷对环己烷校正基线)定期测量模型实验 0.1% Gd-LS 的吸收光谱,将我们感兴趣的 430 nm 处的吸光度挑出对时间做图,见图 4.13。

从图 4.13 中可以看出,模型实验掺钆液闪的稳定性相当好,两年内吸光度只有微微上升。



图 4.13 模型实验 0.1% Gd-LS 430 nm 处吸光度随时间变化图

4.3.4.2 放射源能量监测

该实验是由高能所博士生王志民完成^[80]。实验原理是将放射源¹³⁷Cs和⁶⁰Co 吊入模型实验掺钆液闪中,通过监测放射源的能量分辨监测 Gd-LS 的光学性能稳 定性以及光产额的稳定性。实验进行了一年以后,由于电子学系统的问题停止了 实验。实验结果见图 4.14。从图中可以看出一年内 0.1% Gd-LS 比较稳定,实验后 期稳定性稍微变差。主要原因可能是由于模型中的液闪是敞口放置在空气中,经 常接触氧气,并且需要经常往液闪中放置各种放射源进行测量,引入污染所致。



图 4.14 放射源能量分辨监测模型实验 0.1% Gd-LS 稳定性

4.3.5 Th/U 含量测量

由第一章第1.4.4节可知,大亚湾实验要求原料氯化钆中²³⁸U的含量低于5 ng/g (即 5 ppb),要求²³²Th的含量低于 10 ng/g (即 10 ppb)。为初步研究液闪中的放 射性能否满足大亚湾实验要求,用 ICP-MS 测量了模型试验 0.1% Gd-LS 中 Th/U 的含量。

测量方法: 0.1% Gd-LS 用 4 mol/L 硝酸反萃后,用高纯水稀释 10 倍待测。用水中铀成份分析标准物质和水中钍成份分析标准物质稀释后作为标准溶液,ICP-MS 测量。测量结果为:

1、反萃后样品的²³⁸U含量为 0.008 ppb,则原液闪含²³⁸U 为 0.094 ppb,如果 全部来自氯化钆,则氯化钆中²³⁸U含量为 27.8 ppb,远远高于实验要求值 5ppb。

2、反萃后样品²³²Th含量为0.094ppb,则原液闪含²³²Th为1.102 ppb,如果 全部来自氯化钆,则氯化钆中²³²Th含量为326.3 ppb,远远高于实验要求值10 ppb。

4.4 本章小结

通过配制模型实验所需 750 L 掺钆液闪(0.1% Gd-LS),为今后大规模生产积 累了宝贵的经验。掺钆液闪配制过程中需要注意的问题有:

1. 作为反应物之一的 TMHA, 经氨水中和后, 溶液的 pH 值需要准确测量, 应该使用适合油性溶液测量的 pH 电极。

2. 络合反应需要充分搅拌。

3. Gd-TMHA 固体络合物溶于 LAB 后,由于湿润的络合物含有大量游离水,造成 Gd-LAB 溶液浑浊,在溶液总体积比较大的情况下,需要很长时间才能澄清,这一点与小实验不同。应该降低固体络合物的游离水含量,以缩短澄清时间。

4. 试剂的纯化非常重要。溶剂 LAB 的衰减长度直接决定了掺钆液闪的衰减 长度;合成所用的试剂原材料(尤其是氯化钆)如果不去除放射性杂质,也会导 致掺钆液闪放射性不能满足大亚湾实验要求。

121

为模型实验配制的 750 L 0.1% Gd-LS 经过表征,性能良好:

1) Gd 含量稳定,从配制之日起经过2年,Gd 含量没有明显变化。

2) 430nm 处衰减长度很高,达15m以上。

3)发光效率很高,是蒽晶体的53.0%,完全满足大亚湾实验要求。

4) 吸光度的稳定性在测量进行的2年时间内非常好。

5)放射源能量监测也证明至少在1年时间内,模型试验750L0.1% Gd-LS 稳 定性良好。

第五章 大亚湾中微子实验 185 吨掺钆液闪的制备

大亚湾反应堆中微子实验 185 t 0.1% Gd-LS 将分为 50 个批次生产,每个批次 质量 3.7 t,体积约 4300 L。

5.1 原料试剂及纯化

大亚湾反应堆中微子实验对掺钆液闪的要求很高,尤其对光学性能和稳定性的要求很严格,此外对放射性杂质含量要求也很高,见第一章第1.4.4节。因此要求用于生产的各种化学原料尽可能纯净,杂质含量尽可能低。但实际生产时,由于经费等问题,不可能购买大批量高纯度的化学试剂,所以原料试剂的纯化在整个实验中显得尤为重要。

配制 185 t 掺钆液闪所用主要试剂有:700 kg 氯化钆;1 t 异壬酸,325 L 浓氨水;400 t LAB; 1.4 t PPO;7 kg bis-MSB 及少量盐酸。

盐酸和氨水价格便宜,bis-MSB 用量不大,所以购买高纯度试剂,不需纯化。 氨水产自上海华谊微电子,4级,29%,不需纯化 盐酸,北京化学试剂研究所,MOS级,不需纯化 bis-MSB,美国 RPI,闪烁纯,不需纯化

5.1.1 氯化钆

5.1.1.1 稀土放射性杂质

氯化钆中的放射性杂质含量主要受两个因素影响,一是生产氯化钆所用的矿 源,二是生产方法。

1. 矿源的影响

稀土元素在地壳中主要以矿物形式存在,中国主要稀土矿有白云鄂博稀土矿、 山东微山稀土矿、冕宁稀土矿、江西风化壳淋积型稀土矿、湖南褐钇铌矿和漫长 海岸线上的海滨砂矿等等。总体来说中国北方稀土矿原料中 Th、U 等放射性杂质 含量比较高,而南方矿藏放射性杂质含量比较低。

2. 生产方法

目前,除 Pm 以外的 16 个稀土元素都可提纯到 6N (99.9999%)的纯度。现在稀土生产中采用的分离方法主要有离子交换法和溶剂萃取法。

离子交换色层分析法(离子交换法)可以用于稀土元素的分离。该法缺点是 不能连续处理,一次操作周期花费时间长,还有树脂的再生、交换等所耗成本高。 但是该方法一次操作即可以将多个元素加以分离,并且能得到高纯度的产品。目 前如果要制取超高纯单品以及一些重稀土元素的分离,还需用离子交换色层法。

溶剂萃取法就是利用有机溶剂从与其不相混溶的水溶液中把被萃取物提取分 离出来的方法,它是一种把物质从一个液相转移到另一个液相的传质过程。溶剂 萃取法具有分离效果好、生产能力大、便于快速连续生产、易于实现自动控制等 一系列优点,因而逐渐变成分离大量稀土的主要方法。

与离子交换法相比,萃取法生产的氯化钆价格便宜,但是纯度较低,放射性 杂质的含量比较高。

5.1.1.2 放射性杂质含量的检测方法

目前对天然放射性的低本底 Th/U 探测技术基本上有两种^[83]:

1. 高纯锗探测技术

高纯锗探测技术本质上是一种 PN 结型探测器,通过直接探测 γ 射线的能量分 布谱分析得到各种低本底成分。例如 KamLAND 实验构建的地下高纯锗探测器。 100 mL 样品的 5 天测量可达到的探测下限:⁴⁰k 为 0.024Bq,²³⁸U 为 0.017Bq,²³²Th 为 0.015Bq。

我们要求氯化钆原料的 Th/U 含量在 ppb 量级,这么低的放射性本底,目前国内还无法检测,因此样品是送到大亚湾合作组合作成员之一——美国劳伦斯-伯克利国家实验室(LBNL)进行检测的。LBNL 拥有用于探测 γ 射线的 NaI 和 HPGe

探测器,探测器用大于 1.5 m 厚的混凝土屏蔽,对于 Th/U 可以测量到 ppb 级,K 可以到 ppm 级,~0.05 pCi/kg⁶⁰Co。此外,LBNL 在美国 Orovill 大坝发电厂内还有 一台 HPGe 探测器,用低放射性的铅和铜做屏蔽,计数室内通氡气,对于 Th/U 检 测可低至 50~100 ppt,K 的检测可低至 0.1 ppm,0.005 pCi/kg⁶⁰Co。

不同放射性杂质分别利用以下特征峰表征:

U系列: 186, 295, 352, 609, 1120, 1764 keV

Th 系列: 238, 338, 583, 911, 2614 keV

K: 1461 keV

¹⁷⁶Lu: 202, 307 keV

²³⁵U (子核): 154, 236, 269-71, 351, 831 keV

测量时,用一个已知的参比样品来进行校正。对样品的测量先用位于 LBNL 本部的探测器扫描 (~1 d),若有必要,再使用 Oroville 的探测器 (需扫描 2~3 d)。

2. β-α 符合计数

利用某些放射性元素(Th/U)独特的衰变链,它们依次放射出β和α粒子, 巧妙地通过时间和幅度信息进行符合,重建出事例率,以达到探测低本底目的,, 这种方法称为β-α符合计数法,灵敏度可达1ppb。

由牛津大学开发的 β-α 符合计数系统, 探测 ²³²Th 和 ²³⁸U 原理是这样的: ²³²Th 衰变过程中生产 ²¹²Bi (见图 5.1), 半衰期只有 60.6 min, 在进一步衰变时有 64% 会放出 β 粒子变成 ²¹²Po, ²¹²Po 半衰期仅为 0.299 μs, 随即放出 α 粒子变成 ²⁰⁸Pb。 这个衰变过程 β 和 α 粒子之间的时间符合可以被探测到并分辨出来^[84], 从而可以 确定 ²³²Th 的含量。²³⁸U 测量原理类似, 见图 5.2。

β-α符合计数系统的优点:

1) 计数效率高, Th 衰变链计数效率为 45%, U 衰变链计数效率为 60%。

2)本底低,不需要特殊屏蔽。

3)费用低,维护方便。

125



图 5.1 ²³²Th 衰变链



图 5.2²³⁸U 的衰变链

β-α符合计数系统使用时需要将待测样品配制成合适的液闪溶液。本论文实验 中配制供检测用液闪所需试剂主要有:

1) Triton X-100, 即聚乙二醇辛基苯基醚, 是一种非离子表面活性剂。

2) Optiphase Hisafe 3, 美国 Perkin-Elmer 公司产,是一种混合液闪,能溶解的溶质范围很广,因此可用于很多闪烁检测中。其主要成分是 5 mg/g PPO, 60 mg/g bis-MSB 溶于二异丙基奈中。

3) 待测钆盐的水溶液。

测量用含钆液闪配制:将适量 Triton X-100 和 Optiphase Hisafe 3 液闪混合均 匀,再加入适量 Gd 水溶液。控制比例,使混合液呈透明的液状,或是透明的凝胶状,即可进行检测。

测量时,首先使用²²⁸Th/²²⁶Ra标准溶液对仪器进行校正,然后配制待测样品并测量,最后对数据进行拟合处理。

5.1.1.3 去除氯化钆中放射性杂质的化学方法

原料氯化钆中,需要去除的主要放射性杂质有 K, Th 和 U。

据报导^[85,86],K有3种天然放射性同位素,³⁹K,⁴⁰K和⁴¹K,丰度分别为93.26%, 0.0117%和6.73%。³⁹K和⁴¹K是稳定的,而⁴⁰K的半衰期是1.248×10⁹年。因此⁴⁰K 是主要的放射性来源。测量的时候,³⁹K比⁴⁰K的灵敏度更高(约1000倍);液 闪中⁴⁰K的含量一般在10⁻¹³~10⁻¹⁵g/g,比实验要求的要低。氯化钆中可能会含有超标的⁴⁰K,但是在合成时候一般会留在水相,不会进入液闪中。

因此对大亚湾实验液闪来说,原料氯化钆中需要除去的放射性杂质主要是 Th 和 U,并且²³²Th 衰变产生的²²⁸Ra 和²²⁸Th,²³⁸U 衰变产生的²²⁶Ra,都是长寿命的 放射性杂质,最好能在一次纯化中全部去除。对纯化方法的要求有:纯化效率高, 没有明显的钆损失;纯化前后钆盐水溶液 pH 值无明显改变;纯化过程中不能引进 别的杂质或污染物;方法要能适合大批量生产;纯化周期短;费用低;安全无毒。

HTiO 去除 Th/U 的技术方法,曾成功应用在加拿大 SNO 中微子实验中(用于 纯化 8% NaCl 溶液),以及 PICASSO 实验(用于纯化 10% CsCl 溶液)。该方法使 用硫酸钡共沉淀去除镭,水合氧化锆沉淀吸附的方法去除钍。在空白溶液中加入 已知活度的放射性钍、镭标准溶液,然后用此方法进行进行纯化,可去除 10% NdCl₃ 溶液中绝大部分的钍和镭,去除因子大于 700^[87]。

由于 Nd 和 Gd 都是稀土元素,化学性质相似,在本论文工作者尝试将此方法 应用于大亚湾实验。

原料试剂

氯化钆,江苏阜宁稀土实业有限公司,99.995%

氯化钡和硫酸铵,北京化工厂,分析纯

ZrCl₄, Alfa-Asear, 试剂纯, 99.5+%

Triton X-100,北京鼎国生物技术有限责任公司,>99% 氨水, MOS 级,北京化学试剂研究所,25.0%(以 NH₃计)

1. 氯化钆中放射性杂质去除方法

1) BaSO₄ 共沉淀去除 ²²⁶Ra 和 ²²⁸Ra

准备一定浓度的 Gd³⁺水溶液、Ba²⁺水溶液和 SO4²⁻水溶液。将 Ba²⁺溶液加入到 Gd³⁺溶液中,搅拌均匀后加入 SO4²⁻溶液沉淀。待沉淀沉降后,上清液过滤待用。

2) HZrO 沉淀吸附去除 ²³²Th 和 ²²⁸U

HZrO 沉淀吸附的方法可以通过两种途径来完成。首先用氨水中和 ZrCl₄,生成白色 HZrO 沉淀。

一种途径是离心分离沉淀并用去离子水洗涤数次,将沉淀加入到用 BaSO4处 理过的 Gd 水溶液中,搅拌一段时间后静置,待沉淀沉降后,将上清液过滤。

另一种途径可以通过抽滤的方法将 HZrO 沉淀载到 0.1 μm 孔径滤膜上,然后 利用此膜抽滤 Gd 水溶液,以达到纯化的效果。

2. 放射性杂质的去除效率

利用标准溶液配制已知活度的²²⁸Th 和²²⁶Ra 溶液,利用硫酸钡共沉淀以及水 合氧化锆吸附的方法进行纯化。实验结果见表 5.1。

表 5.1 硫酸钡和水合氧化锆方法去除 228 Th 和 226 Ra 杂质的效率

| 四阳刘次府 | 去除效率 | | |
|-------------|-------------------|-------------------|--|
| 吸附剂积反 | ²²⁸ Th | ²²⁶ Ra | |
| 0.9 mg/g Zr | 99.84±0.05% | 69.6±6.5% | |
| 1.3 mg/g Zr | 49.1±0.7% | 99.75±0.02% | |

从表中可以看出,该方法去除²²⁸Th和²²⁶Ra的效率非常高。

3. 放射性杂质去除对氯化钆性质影响

1)氯化钆水溶液纯化前后 pH 值的改变。

将氯化钆配制成含 Gd 质量分数为 10%的水溶液, pH 由纯化前的 3.01 变化到 4.14, 在可接受的范围内。

2) Gd 水溶液的吸收光谱

分别将进行放射性杂质纯化前后的氯化钆配制成含 Gd 质量分数为 10%的水 溶液,测量溶液的吸收光谱,见图 5.3。



图 5.3 10% Gd 水溶液的吸收光谱(放射性杂质纯化前后), TU-1901,空气对空气校正基线

从图 5.3 中可以看出,经过放射性杂质纯化后,Gd 水溶液的吸收光谱没有上 升变坏,反而略有下降。从吸收光谱的角度说明,纯化去除了部分杂质,并且没 引进新的杂质。

3) 纯化前后的氯化钆合成并溶解为 Gd-LAB

以纯化后的氯化钆为原料,合成固体络合物,并溶解为 Gd-LAB,吸收光谱与 未纯化氯化钆的相比,没有升高,反而有所下降,进一步说明纯化过程中未引进 杂质,氯化钆性能比原来略好,见图 5.4。



图 5.4 放射性杂质纯化前后的氯化钆合成制得的 0.1% Gd-LAB 吸 收光谱, TU-1901, 环己烷对环己烷校正基线

130

4. 纯化前后氯化钆放射含量测量

为验证纯化效率,用硫酸钡共沉淀及水合氧化锆吸附的方法纯化了1kg氯化 钆,送去美国LBNL,利用低背景高纯锗探测器测量Th/U杂质含量。检测结果见 表 5.2。

表 5.2 阜宁氯化钆纯化前后放射性杂质含量测量

| | ²³⁸ U | ²³² Th | 40 K |
|---------|--------------------------------------|-------------------|-----------|
| 未纯化的氯化钆 | < 1 ppb | 8 ppb | - |
| 纯化后的氯化钆 | $1.5 \text{ppb} \pm 0.3 \text{ ppb}$ | < 0.6 ppb | < 0.4 ppm |

从检测结果来看,该方法对²³²Th的去除非常有效,去除效率90%以上。由于 U含量本来就比较低,因此没有看到明显的效果。

BaSO₄共沉淀去除²²⁶Ra 和²²⁸Ra, HZrO 沉淀吸附去除²³²Th 和²²⁸U 的方法纯化的是钆盐水溶液,而大亚湾实验合成掺钆液闪的反应液之一正是氯化钆水溶液,因此该方法可以很方便地应用到大亚湾实验中。

5.1.1.4 大亚湾实验所用氯化钆

利用 LBNL 的设备,见本章 5.2.1.2 节,测量了产自不同厂家的氯化钆,以及 作为生产氯化钆原料的氧化钆的放射性,见表 5.3。

| | ²³⁸ U/ppb | ²³² Th/ppb | ⁴⁰ K/ppm | ¹⁷⁶ Lu (pci/kg) | 所用 探测器 |
|------------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------------|-----------|
| 大亚湾实验要求 最高含量 | < 5 | < 10 | < 0.0005 | | |
| 美国 Stanford Materials 氯化钆 | 0.5 ± 0.2 | 3.9 ± 0.4 | < 0.35 | - | Oroville |
| 江苏阜宁氯化钆 | < 1 | 8 | < 0.1 | - | LBNL |
| 广东惠州氧化钆 | < 0.2 | 1.4 ± 0.6 | 0.09 ± 0.06 | 0.16 ± 0.03 | Oroville |
| 江西赣州氧化钆 | - | 太多 | - | 太多 | LBNL |

表 5.3 不同厂家生产氯化钆及氧化钆的放射性杂质含量测量结果

| 亅猚韵 | 大业湾反应堆中微子实验掺钆液体闪烁体的研制 |
|-----|-----------------------|
| | |

| 江西氧化钆 | < 0.3 | 12 ± 2 | 0.13 ± 0.07 | 0.25 ± 0.07 | Oroville |
|---------|-------|---------------|-----------------|-----------------|----------|
| 广东惠州氯化钆 | < 0.3 | 1.8 ± 0.8 | < 0.05 | 0.4 ± 0.1 | Oroville |

从测量结果可以看出,不同厂家生产的钆化合物放射性杂质含量并不相同, 主要原因就是矿源不同,生产工艺不同造成。本论文所用氯化钆一般购自江苏阜 宁稀土公司,采用离子交换法生产,价格较贵。而大亚湾实验液闪组合作成员美 国 BNL 提供的产自 Stanford Materials 的氯化钆,放射性杂质含量基本能满足要求, 又由于其价格相对便宜,在中国设有分公司,因此大亚湾实验准备从美国 Stanford Materials 采购氯化钆。

1. 对美国 Stanford Materials 产氯化钆的测试

2008 年 12 月得到 18 kg 氯化钆(Stanford Materials)样品呈黄色,分别测量 了其放射性杂质含量和水溶液的吸收光谱。

1) 放射性杂质含量。经 LBNL 的探测器测量,结果见表 5.4。

| 杂质 | 含量 |
|---|---------------------|
| U / ppb | 6 ± 1 |
| Th / ppb | 29 ± 2 |
| K / ppm | 1.9 ± 0.7 |
| ¹⁷⁶ Lu (pCi/Kg) | 0.0024 ± 0.0005 |
| ²¹⁹ Rn/ ²²³ Ra (pCi/Kg) | 2.8 ± 0.4 |

表 5.4 美国 Stanford Materials 产氯化钆放射性测量

²¹⁹Rn 和 ²²³Ra 都是 ²³⁵U 的衰变产物, ²¹⁹Rn 和 ²²³Ra 由 ²²⁷Ac 衰变而来, ²²⁷Ac 寿命相对较长。测量结果表明该氯化钆放射性杂质含量太高,不适宜用在大亚湾实验中。

2)水溶液的吸收光谱。测量该黄色氯化钆水溶液的吸收光谱,并与本论文常用的阜宁产氯化钆做比较,见图 5.5 和 5.6。


图 5.5 不同产地氯化钆水溶液(10% Gd)的吸收光谱, UV-2550, 去离子水对去离子水校正基线



图 5.6 不同产地氯化钆水溶液(1% Gd)的吸收光谱, UV-2550, 去离子水对去离子水校正基线

吸收光谱也表明黄色的美国 Stanford Materials 产氯化钆杂质含量明显高于江 苏阜宁产的氯化钆。

2. 对江苏阜宁稀土实业有限公司产氯化钆的测试

江苏阜宁稀土实业有限公司用离子交换法生产的氯化钆,纯度为 99.995%,白 色晶体。

1) 金属元素含量的测量

首先用 ICP-MS 检验了其中所含其它杂质元素以及稀土元素的含量,结果见表 5.5。

| Run | ²⁴ Mg | ⁴⁴ Ca | ⁵⁵ Mn | ⁵⁷ Fe | ⁶⁵ Cu | ⁶⁸ Zn | ¹³⁹ La | ¹⁵⁷ Gd |
|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 3.856 | 0 | -0.992 | 9.034 | 0 | 0.23 | 2.133 | 128.4 |
| 2 | 3.927 | 0 | -1.069 | 11.79 | 0 | -0.042 | 1.457 | 151.3 |
| 平均值 | 3.892 | 0 | -1.031 | 10.41 | 0 | 0.094 | 1.795 | 139.9 |
| S | 0.05 | 0 | 0.055 | 1.95 | 0.055 | 0.192 | 0.478 | 16.16 |
| %RSD | 1.278 | 0 | 5.297 | 18.73 | 117.7 | 204 | 26.62 | 11.55 |
| 相对含量 | 2.8% | 0% | -0.7% | 7.4% | 0 | 0.1% | 1.3% | 100% |

表 5.5 阜宁产氯化钆中金属杂质含量

从表 5.5 中可以看出,以 Gd 的含量为 100%,那么杂质元素含量较高的是 Fe,为 Gd 的 7.4%, Mg 的含量其次,稀土元素 La 的含量是很少的,仅 1.3%。Ca、Mn、Cu、Zn 基本没有。

2) 放射性杂质含量测量

利用搭建在高能所的 β-α 符合计数系统,对阜宁氯化钆进行 Th/U 含量检测。 同时配制一个空白样品,以及一个含有已知浓度放射性的溶液作为参比。测量结 果见表 5.6。

| | 阜宁氯化钆配 制的样品 | 空白样品 | 已知放射性 活度的样品 |
|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------|
| ²²⁸ Th 计数率(cph) | 0.146 ± 0.09 | 0.041 ± 0.01 | 321.5±3.2 |
| ²²⁸ Th浓度 | $76\pm47ng/g^{232}Th$ | 21 ± 5 ng/g ²³² Th | 27.4±0.9%* |
| ²²⁶ Ra计数率(cph) | 0.845 ± 0.16 | 0.861±0.256 | 613.5±6.1 |
| ²²⁶ Ra浓度 | 41 ± 8 ng/g 238 U | 66±20 ng/g ²³⁸ U | 54.7±1.7%* |

表 5.6 β-α 符合计数系统测量氯化钆放射性杂质含量结果

*计数效率

经计算,对 Th 衰变链的计数效率为 27.4% ± 0.9%,对于 U 衰变链是 54.7% ± 1.7%。减掉空白后,氯化钆原料中²²⁸Th 的含量为 54 ± 47 ng/g (以 ²³²Th/Gd 计),而 ²²⁶Ra 活度低于检测限 (即 3 倍于空白样品的不确定度)。因此大亚湾实验如果

使用阜宁产氯化钆为原料,需要去除放射性杂质 Th。

3. 实验结果与讨论

无论使用美国的 Stanford Materials 还是江苏阜宁产的氯化钆,都需要进行放 射性杂质纯化。由于纯化使用的是钆水溶液,不方便储存,因此没有提前做纯化 工作,需等正式生产掺钆液闪的时候再进行纯化,纯化后的溶液可立即用于合成。

5.1.2 异壬酸

大亚湾实验选择的异壬酸产自德国 Chemos, 纯度> 98.5%, 预备采用减压蒸馏的方法纯化。

大量的异壬酸的减压蒸馏纯化,有两个解决途径,一是与生产厂家或化工厂 合作,代为纯化。二是采用大的蒸馏设备在洁净间中进行蒸馏。曾考虑让试剂公 司代为纯化,但是将少量产自美国 DOW 公司的异壬酸交付北京某试剂公司后纯化 后,吸光度不降反升,390~490 nm 处多出一个小峰,见图 5.7。



图 5.7 异壬酸 (DOW) 纯化前后吸收光谱, TU-1901,环己烷对环己烷校正基线

因此异壬酸纯化需要我们自己进行。首先我们测试了德国产 ILMVAC 真空蒸 馏系统。该设备在美国采购,经美方同事测试,真空度 15 mbar 情况下,油浴温度 只要 130°C 即可平稳馏出,纯化后的 TMHA 完全达到实验要求。但是如果系统安 装时密封性不好,则需要提高蒸馏温度至 140~145℃,此时真空 32 mbar 左右,异 壬酸才能平稳馏出。蒸馏后的 TMHA 不符合实验要求,见图 5.8。



图 5.8 德国 Chemos 产异壬酸提高温度减压蒸馏前后吸收光谱, UV-2550,空气对空气校正基线

从图 5.8 可以看出,减压蒸馏之后 390~490 nm 也出现一个小峰,与试剂公司 代为纯化的异壬酸结果相似。综合上述,其原因就是因为减压蒸馏时真空度不够, 只能提高蒸馏温度所致。

因此,减压蒸馏的关键在于要控制系统的真空度,使得蒸馏尽可能在低温下 进行,以免高温下被蒸馏的溶液发生变化。蒸馏工作目前还没有进行,因为异壬 酸对氧气比较敏感,纯化后最好立即使用。

5.1.3 线性烷基苯

由于技术上的和经济上的种种原因, 商业用途的烷基苯吸收光谱不够理想, 在光电倍增管的灵敏区域有较高的吸收。根据第三章前言部分, 应该选择粒径比 较小的中性氧化铝进行纯化。但由于实验需要的烷基苯量大, 采用柱纯化的方法 成本太高, 纯化速度也太慢。

大亚湾实验所用 400 t 线性烷基苯产自中国石油化工股份有限公司金陵分公司 (南京)烷基苯厂。经和厂家协商后,烷基苯厂同意改进工艺后专门准备一批高 质量的烷基苯供大亚湾实验。为测量改进工艺后的产品质量,2009年购买了4t 烷基苯样品,经测量,440 nm 处的衰减长度有15 m,能够满足实验要求。同时也 测量了此LAB 的吸收光谱,见图 5.9。从图 5.9 中可以看出,与纯化后的LAB 相 比,该批次LAB 只在340~410nm 之间的吸光度比较大,在我们最关心的430nm 附近吸光度比较小。另外考虑到将LAB 配制成液闪以后,由于发光物质的作用, 420 nm 以下吸光度急剧上升,会掩盖未纯化的LAB 中 340~410 nm 的吸收。也就 是说,用这样未纯化的LAB 配制的液闪在吸收光谱上不会与纯化的LAB 有明显 区别。所以大亚湾实验最后决定LAB 不进行纯化。



图 5.9 LAB 与 LS 吸收光谱图, UV-2550, 空比色皿对空比色皿校正基线

5.1.4 发光物质

大亚湾实验所用发光物质有两种, PPO和 bis-MSB,由于 bis-MSB 的浓度比较低,仅有 15 mg/L,并且购买的产品也是 RPI (Reasear Prodets International Corp.) 公司闪烁纯的产品,因此不需要进行纯化。

PPO 的浓度(3g/L)比较高,因此需要慎重对待。

实验室小量实验用的 PPO 产自 RPI (Reasear Prodets International Corp.),闪烁 纯,质量较好,但价格昂贵。而大亚湾的合作者之一,俄罗斯的杜布纳联合核子

研究所将提供大亚湾实验所需的全部 PPO (产自乌克兰 Kharkov),所以需要对此 PPO 进行实验研究和质量监测。

测试内容主要是将 PPO 溶于 LAB 后,测量溶液的吸收光谱和发光效率,测量 时以 RPI 产 PPO 为参比。

乌克兰产 PPO 一共检测过 3 批,测量结果分别列于表 5.7、5.8 和 5.9 中。

| LAB 为溶剂,各 | PPO产地 | 430nm | 相对发光效率 | | |
|----------------|-------|--------|--------|-------|-------|
| 物质浓度 | | 环己烷为空白 | 空气为空白 | 过滤前 | 过滤后 |
| 3g/L PPO | 乌克兰 | 0.0028 | 0.0051 | - | - |
| | RPI | 0.0012 | 0.0033 | - | - |
| 10g/L PPO | 乌克兰 | 0.0116 | 0.0112 | 0.420 | 0.431 |
| | RPI | 0.0028 | 0.0054 | 0.479 | 0.420 |
| 3g/L PPO, | 乌克兰 | 0.0040 | 0.0071 | 0.570 | - |
| 15mg/L bis-MSB | RPI | 0.0019 | 0.0045 | 0.560 | - |

表 5.7 第一批乌克兰 PPO 测量

注:相对发光效率是指以蒽晶体的发光效率为100%得到的数值;

430nm 吸光度 LAB 为溶剂,各物质浓度 PPO产地 相对发光效率 环己烷为空白 3g/L PPO 乌克兰 0.0016 RPI 0.0011 10g/L PPO 乌克兰 0.0038 0.7995 RPI 0.0024 0.7890 3g/L PPO, 15mg/L bis-MSB 乌克兰 0.0011 1.000 RPI 0.0007 1.054

表 5.8 第二批乌克兰 PPO 测量

注:*相对发光效率是以 3g/L PPO (乌克兰), 15mg/L bis-MSB 的 LAB 溶液为

1得到的相对数值;

| LAB 为溶剂,各物 | PPO 本地 | 比色皿对比色皿 430nm吸 | 1校正基线, 土光度 | 相对发光效率 | |
|-----------------------------|-----------|-------------------|---------------|--------|-------|
| 灰松皮 |) 1만 | 过滤前 | 过滤后 | 过滤前 | 过滤后 |
| 3g/L PPO | 乌克兰 | 0.0042 | - | 417.9 | - |
| | RPI | 0.0023 | - | 418.3 | - |
| 10g/L PPO | 乌克兰 | 0.0080 | - | 422.7 | - |
| | RPI | 0.0030 | - | 433.4 | - |
| 3g/L PPO, 15mg/L bis-MSB | 乌克兰 | 0.0042 | 0.0036 | 595.2 | 589.3 |
| | RPI | 0.0019 | 0.0019 | 606.3 | 596.8 |

表 5.9 第三批乌克兰 PPO 测量

注:*相对发光效率是指以蒽晶体的发光效率为100%得到的数值;

从实验数据来看,由于发光效率的测量误差约为 5%,乌克兰产 3 个批次 PPO 和 RPI 产 PPO 的发光效率没有明显差异;但是在吸收光谱上乌克兰 PPO 要差一些,所以需要改进质量,或进行纯化。我们联系武汉某公司对乌克兰 PPO 进行纯化,结果见表 5.10 和图 5.10。纯化效果理想,吸收光谱与 RPI 产 PPO 接近。

表 5.10 纯化后的乌克兰 PPO

| 溶液 | PPO产地 | 430nm 吸光度 |
|------------------|--------|-----------|
| 3g/L PPO, 15mg/L | RPI | 0.0026 |
| bis-MSB 的 LAB 溶液 | 乌克兰,纯化 | 0.0021 |
| 5g/L PPO, 15mg/L | RPI | 0.0024 |
| bis-MSB 的 LAB 溶液 | 乌克兰,纯化 | 0.0025 |



图 5.10 纯化后的乌克兰 PPO 与 RPI 产 PPO 比较, UV-2550, 空比色皿对空比色皿校正基线

此外,PPO 中放射性杂质的含量也需检测,若超标则需去除。Michael Clinton Johnson 的博士论文^[88]及发表的文章^[89]里提到过去 PPO 中放射性 K 的去除。由于 K 的水溶性比 PPO 好很多,因此可以用水萃取方法去除。

5.2 生产的重复性和稳定性

大亚湾实验所需液闪分 50 个批次进行合成混制,混制完毕 50 批 0.1% Gd-LS 要进行混合,以保证溶液的均一性。每批次 0.1% Gd-LS 近 4 t,任何一个批次的生产中出现问题都会产生灾难性的影响。因此质量控制在批量生产中非常重要,为确保每个批次的液闪都能满足实验要求,我们首先在实验室进行了小量实验的重复性和稳定性,结果很好。随后进行了大规模生产的重复性和稳定性实验。

5.2.1 实验室合成的重复性和稳定性

为给大规模生产提供经验和依据,首先在实验室进行了重复合成。

实验设计

10 次重复合成,合成条件见第二章第 2.4.4.3 节。每次合成的湿固体络合物质量约 200 g。合成的新鲜 Gd-TMHA 络合物分别溶解成不同含 Gd 量的 LAB 溶液,定期测量吸收光谱和水含量。多余的络合物真空保存。一段时间后,将真空状态保存的固体络合物取出,同样溶解成不同含 Gd 量的 LAB 溶液,定期测量吸收光谱和水含量。

原料试剂

氯化钆, 江苏阜宁稀土实业有限公司, 99.995%; 白色, 不需纯化

异壬酸, DOW, 99.5%, 减压蒸馏纯化

氨水, MOS级, 北京化学试剂研究所, 25.0%(以 NH3计), 不需纯化

盐酸, MOS 级, 北京化学试剂研究所, 不需纯化

线性烷基苯,中国石化金陵公司烷基苯厂,GB/T5177;氧化铝纯化

实验结果

10次合成的部分数据见表 5.11。

| | 新鲜Gd-TMHA固体络合物 | | 合成 | 产率 100%时 |
|----|----------------|-----|-----|--------------|
| | 质量/g | 水含量 | 产率 | "干"固体络合物质量/g |
| 1 | 238.6 | 61% | 74% | 126.0 |
| 2 | 222.7 | 60% | 80% | 111.9 |
| 3 | 210.0 | 58% | 79% | 111.9 |
| 4 | 179.4 | 50% | 80% | 112.5 |
| 5 | 190.6 | 52% | 80% | 114.4 |
| 6 | 234.0 | 60% | 81% | 115.1 |
| 7 | 209.7 | 54% | 80% | 120.2 |
| 8 | 211.9 | 57% | 80% | 113.8 |
| 9 | 196.4 | 51% | 80% | 119.6 |
| 10 | 179.6 | 47% | 80% | 118.6 |

表 5.11 10 次合成固体络合物的质量和游离水含量

第1次合成产率74%,比其它9次偏低,说明反应不充分,因为第1次合成的流速、搅拌转速等参数还没有完全固定,因此与后来的合成略有不同。由此可见,产率也能够作为质量控制的一项重要指标。与其他9次合成相比,第1次合成虽然在pH值等质量控制指标中没有差异,但是产率偏低,溶于LAB成含Gd为0.5%的浓溶液后,溶液中很快出现凝胶状沉淀。

除第1次合成外的其它9次合成基本一致。合成后剩余的水相pH变化范围不 大,在4.25~4.43之间;反应产率也比较一致:79~81%。由于采用真空过滤的方法 去除固体络合物中大部分的游离水,因此固体络合物的水含量主要是由真空抽滤 的时间和真空度来控制,表中得到的固体络合物的水含量不同,是由于在实验中 采用了不同的真空度和抽滤时间,实际上严格控制这两个参数可以保证络合物含 水量一致。表5.11最后一列给出的是如果产率为100%时不含游离水的固体络合物 的质量,该数据排除了产率和水含量对络合物质量的影响,因此可做一个直接的 比较。由此数据可以看出,除第1次合成外,其它9次合成的数据基本一致,平 均值为115.3±3.3g,偏差小于3%。 新鲜固体络合物溶解成的 0.5% Gd-LAB 溶液(除合成 1 外),保存 200 多天后, 溶液的吸收光谱没有发生明显的变化。而将溶液稀释后得到 80 个 0.1% Gd-LAB 溶液非常稳定,在测量时间(200 d)内没有观察到明显的吸光度改变。具体数据 参见第三章第 3.1 和 3.2 节。

5.2.2 大规模生产的重复性和稳定性

实验室小实验证实了 Gd-TMHA 固体络合物合成的稳定性和重复性后,大规模正式生产前,还进行了7次试生产。

原料试剂

氯化钆,江苏阜宁稀土实业有限公司,99.995%; 白色; 山东鱼台清达精细化 工厂,99.99%, 浅黄色; 美国 Stanford Materials, 99.99%, 浅黄色

异壬酸, DOW, 99.5%, 未纯化

氨水和盐酸同 5.2.1 节

线性烷基苯,中国石化金陵公司烷基苯厂,GB/T5177; 未纯化

pH 计, Sarturious, 配以 Mettler Toledo 产 Inlab[®] Science Pro 型电极

合成装置

生产在洁净间中进行,见图 5.11。



图 5.11 洁净间中 Gd-TMHA 固体络合物生产装置

合成 Gd-TMHA 固体络合物时对搅拌速度要求很高,并且小实验使用的搅拌 速率 900 rpm 不能直接应用到大规模生产上。刚开始时使用的大规模反应容器是 600 L 有机玻璃桶,配以黑色聚四氟搅拌桨(见图 5.12),搅拌转速最高为 300 rpm。 桶内盛装 500 L 水时以最大转速搅拌,漩涡很大,直到桨叶上方。见图 5.13。



图 5.12 600L 桶黑色搅拌桨



图 5.13 600 L 桶试水(300 rpm)

使用此装置生产时,生成的固体络合物颗粒也比较细,见图 5.14,只是桶的 锥底有死区,固体络合物粘附在上面,没有得到充分搅拌。因此对桨叶进行改造, 不仅改用纯的白聚四氟材质,并且将桨叶加大加宽加厚,以增加搅拌效率,见图 5.15。同时也将桶的体积改为 1000 L,并减小桶底锥度,以减小死区,获得充分的 搅拌,得到颗粒更细小的固体络合物。



图 5.14 600 L 桶合成固体络合物



图 5.15 1000L 桶白色搅拌桨

试生产及测量数据

于 2008 年 6 月起至 2009 年 1 月,一共进行了 7 次固体络合物试生产,由于 一个批次的生产所需原料太多,因此一般只生产 1/2 或 1/4 批次,最多的一次是 3/4 批次。实验条件控制以及产率等列入表 5.12 中。

| 试产 | 第1次 | 第2次 | 第3次 | 第4次 | 第5次 | 第6次 | 第7次 |
|-----------------|----------------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 规模 | 1/4 批 | 1/2 批 | 1/2 批 | 1/4 批 | 1/4 批 | 3/4 批 | 1/4 次 |
| 日期 | 2008.6.18 | 2008.7.8 | 2008.11.11 | 2008.11.13 | 2008.12.15 | 2009.1.6 | 2009.1.19 |
| 合成用桶 体积 / L | 600 | 600 | 600 | 600 | 600 | 1000 | 1000 |
| 搅拌桨 | 黑 | 黑 | 白 | 黑 | 黑 | 白 | 白 |
| 氯化钆 | 黄色 | 黄色 | 白色 (脱扣) | 白色 | 白色 | 黄 | 浅黄 |
| Gd 水溶 液 pH 值 | 2.66 | 2.74 | 2.64 | 2.71 | 2.70 | 2.70 | 2.67 |
| TMHA 溶液 pH 值 | 6.97 | 6.82 | 7.01 | 7.01 | 6.84 | 6.85 | 6.85 |
| 反应后水 相 pH 值 | 4.58 | 5.38 | 4.90 | 4.96 | 4.89 | 4.34 | 4.44 |
| 固体络合 物状态 | 细,部分 漂浮,桶 底有少 量粘附 | 细,漂浮, 桶底有少 量粘附 | 搅拌不充 分,颗粒 较大,桶 底有少量 粘附 | 细,漂浮, 桶底有少 量粘附 | 细,漂浮, 桶底有少 量粘附 | 细,漂浮, 桶底基本 没有固体 | 细,漂浮, 桶底基本 没有固体 |
| 产率 | 56% | 81% | 85% | 95% | 68% | 68% | 70% |
| 收率 | 80% | 88% | 99% | 104% | 88% | 93% | 90% |

表 5.12 7 次试生产条件控制以及产率收率计算

注: 产率 = Gd-LAB 溶液中 Gd 总量 / 反应前 Gd 总量

收率 = (Gd-LAB 溶液中 Gd 总量 + 反应后水相中 Gd 总量) / 反应前 Gd 总量

生产完毕,将固体络合物溶于 LAB 中形成含 Gd 为 0.5%的浓溶液。见表 5.13。

| | 第1次 | 第2次 | 第3次 | 第4次 | 第5次 | 第6次 | 第7次 |
|---|-----------|-----------|---------------------|----------|----------|-----------|------------|
| 原料氯化钆 | 黄色 | 黄色 | 白色 | 白色 | 白色 | 黄 | 浅黄 |
| 430nm 处 LAB 吸光度 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.006 | 0.002 | 0.006 |
| Gd-TMHA 固体络合物 | 挤压 去水 | 挤压 去水 | 未除水 | 未除水 | 未除水 | 压水 | 沥水 |
| 络合物溶解 时间 | 2 h | $\sim 1h$ | 1 h | 1 h | 2 h | 1 h | 15 min |
| 络合物溶解 后两相之间 | 黄色膜 状物 | 黄色膜 状物 | 无膜状 物 | 无膜状 物 | 无膜状 物 | 黄色膜 状物 | 浅黄色 膜状物 |
| Gd-LAB 溶 液澄清时间 | <1 d | >2 d | >3 d | >2 d | >3 d | <2 d | <2 d |
| Gd-LAB 溶 液 Gd 含量 | 0.60% | 1.24% | 0.63% | 0.70% | 0.50% | 0.57% | 0.51% |
| Gd-LAB 溶 液 430nm 吸 光度 | 0.009 | 0.010 | 0.006 | 0.006 | 0.004 | 0.005 | 0.007 |
| Gd-LAB 溶 液H ₂ O与Gd 个数比 | 1.16 | 1.00 | 1.15 | 1.06 | 1.11 | 1.16 | 1.14 |
| Gd-LAB 溶 液放置后 | 清 | 清 | 30 d 后 凝胶状 沉淀 | 清 | 清 | 清 | 清 |

表 5.13 7 次试生产的固体络合物溶于 LAB 并测量

注:第1、2次试生产吸光度测量用紫外-可见分光光度计是普析通用 TU-1901, 其他5次试生产均用岛津 UV-2550。

实验结果与讨论

1. 合成固体络合物时的搅拌转速非常重要。实验室小量实验时搅拌转速 900 rpm,放大到 1000 L 桶时,如果搅拌桨合适,300 rpm 即能满足要求,生成的固体 细腻,漂浮在水相上方,桶底固体络合物残留非常少。

2. 如果搅拌不够充分,会影响溶解后得到的 Gd-LAB 的吸光度和稳定性。例 如第三次试生产由于搅拌桨的桨叶脱扣,搅拌不充分,生成的固体络合物结块, 溶于 LAB 后,溶液放置一段时间底部即出现凝胶状沉淀。

3. 固体络合物溶于 LAB 之前,如果挤压或者过滤去除大部分游离水,则溶解 后 Gd-LAB 浓溶液的澄清时间能控制在 2 天以内,否则澄清时间会非常长。

4. 含有大量游离水的固体络合物溶于LAB后,上层是Gd-LAB溶液(有机相), 下层是析出的水相。原料氯化钆如果呈黄色,那么合成络合物并溶解后,会在有 机相和水相之间出现黄色膜状物,给下一步的过滤、稀释、混制带来困难。而白 色的氯化钆则没有这个问题。

5. 氯化钆的质量, LAB 的质量都会影响 Gd-LAB 溶液的吸光度。

5.2.3 铁对 Gd-LAB 溶液的影响

铁是大规模生产时最常见的污染物之一。固体络合物的生产装置中,搅拌桨与电机连接的部分为不锈钢制,在旋转过程中会飘下铁粉或铁锈。曾有一次发现 铁粉或铁锈落入装有反应溶液的桶中。由于配体异壬酸经氨水中和后 pH 约为 7, 铁锈或铁粉落入后,观察到褐色絮状沉淀(铁的氢氧化物);而装氯化钆水溶液的 桶中,由于溶液的酸性比较大(pH=2.7),铁可以以离子状态进入水溶液,所以并 未观察到沉淀,但是正因为如此,铁会进入反应物溶液并参与络合反应。因此有 必要研究如果反应液中混入铁,会对 Gd-LAB 溶液造成的什么样的影响?

实验设计:按正常步骤合成 Gd-TMHA 络合物,只是在反应物 Gd 水溶液中加入少量 FeCl₃。然后将固体络合物同样溶于 LAB 中,定期测量此溶液的吸收光谱。

实验中, Fe³⁺占 Gd³⁺的质量分数为 0.042% (Fe³⁺的摩尔量是 Gd³⁺摩尔量的 0.118%)。合成完毕,将固体络合物分成两份 (编号 R1 和 R2),分别溶于 LAB 配 制成 Gd-LAB 浓溶液,再分别稀释成 0.1% Gd-LAB;定期测量溶液的 Gd 含量,吸 光度和水含量等;结果见表 5.14 和 5.15。部分光谱见图 5.16、5.17。

| Gd-LAB | 静置时间 | 430 nm 吸光度 | H ₂ O/ppm |
|-------------|------|------------|----------------------|
| R1, 0.48%Gd | 0 | - | 744.6 |
| | 16 h | 0.0276 | 603.1 |
| | 42 d | 0.0586 | 255.0 |
| | 91d | 0.1492 | 242.1 |
| R2, 0.38%Gd | 0 | - | 884.9 |
| | 16 h | 0.0223 | 484.8 |
| | 42 d | 0.0491 | 211.2 |
| | 91 d | 0.1199 | 280.8 |

表 5.14 含 Fe 的浓 Gd-LAB 的测量数据

表 5.15 含 Fe 的 0.1% Gd-LAB 的测量数据

| | 静置时间/d | 430 nm 吸光度 | H2O/ppm |
|-------------|--------|------------|---------|
| 0.1%Gd-LAB, | 0 | 0.0131 | 104.0 |
| 由溶液 R1 稀释 | 41 | 0.0110 | 87.5 |
| | 90 | 0.0247 | 74.9 |
| 0.1%Gd-LAB, | 0 | 0.0076 | 125.5 |
| 由溶液 R2 稀释 | 41 | 0.0124 | 82.9 |
| | 91 | 0.0292 | 91.4 |



图 5.16 含有 Fe的 Gd 水溶液与 TMHA 络合并溶解得到的浓 Gd-LAB 溶液的吸收光谱, UV-2550, 空比色皿对空比色皿校正基线



图 5.17 含有 Fe 的 Gd 水溶液与 TMHA 络合后溶解稀释得到的 0.1% Gd-LAB 溶液的吸收光谱, UV-2550, 空比色皿对空比色皿校正基线

从实验数结果可以看出:

1) 反应液中的 Fe³⁺会与 TMHA 络合,从而进入 Gd-LAB 溶液中。

2) Fe 进入浓 Gd-LAB 溶液(含 Gd 约 0.5%)中,会对溶液的吸收光谱造成很大的影响,90 天后溶液就明显变黄。

3) 含 Fe 的 0.1% Gd-LAB 溶液,与同浓度的没有 Fe 的 0.1% Gd-LAB 相比, 不仅吸光度明显变高,稳定性也变差很多。

因此大规模生产中必须杜绝铁锈、铁粉进入生产各阶段的容器、溶液中。

5.3 大规模生产设备和流程

大亚湾实验 185 t 掺钆液体闪烁体的生产,最终采用的生产设备和流程见图 5.18 和 5.19。



图 5.18 大亚湾实验掺钆液闪生产设备 3D 视图



图 5.19 大亚湾实验掺钆液闪生产设备照片

185 t 掺钆液闪分为 50 个批次进行生产,每批 0.1% Gd-LS 的生产流程为:首 先在两个 200 L 有机玻璃桶(图中未标出)中配制反应溶液并调 pH 值,然后用计 量泵同时泵入 1000 L 有机玻璃桶中合成固体络合物,搅拌转速 300 rpm。固体络 合物经洗涤、去水后,加入 LAB 溶解,随后将溶解完毕后的 Gd-LAB 溶液用 0.22 μm 孔径滤器过滤并泵入另一个 1000 L 有机玻璃桶中,静置至澄清。与此同时在 600 L 有机玻璃桶中溶解发光物质并过滤。最后在 5000 L 有机玻璃桶中将各溶液 按一定比例混合配制成 0.1% Gd-LS。

5.4 一个批次 0.1% Gd-LS 试生产

在正式将进行 185 t 液闪的混制之前,于 2009 年 3 月进行了一整个批次掺钆 液闪的试生产。试生产采用的设备及流程见 5.3 节。

原料试剂

氯化钆,美国 Stanford Materials, 99.99%; 很浅的黄色,未纯化

异壬酸,德国 Chemos, 99%,未纯化

PPO, 乌克兰, 浅黄色, 未纯化; RPI, 闪烁纯

bis-MSB, RPI, 闪烁纯

氨水和盐酸同 5.2.1 节

线性烷基苯,中国石化金陵公司烷基苯厂,GB/T5177,未纯化

5.4.1 合成固体络合物并溶解

固体络合物合成的条件与第七次试生产的一致,合成出的固体络合物颗粒细小,满足要求。固体络合物溶解于 LAB 后 Gd 含量为 0.52%。不同时间不同位置取样测量,430 nm 处吸光度均小于 0.006,见图 5.20。但是由于固体络合物在溶解前含水太高,因此 Gd-LAB 溶液的澄清时间约为 10 d。见图 5.21。



图 5.20 试生产得到的 0.52% Gd-LAB 的吸收光谱(不同时间不同位置取样), UV-2550, 空比色皿对空比色皿校正基线





图 5.21 刚溶解完毕和静置 10 天后的 Gd-LAB 溶液

5.4.2 发光物质的溶解

此次实验所用 PPO,一半是黄色的乌克兰产 PPO,一半是白色的 RPI 产 PPO。

PPO 和 bis-MSB 需要溶解成 10 倍浓度的溶液(即 30 g/L PPO, 150 mg/L bis-MSB 的 LAB 溶液)再进行稀释配制。不仅因为 bis-MSB 溶解比较慢,同时也因为 PPO 质量不是很好,溶解后需要过滤,而溶解成 10 倍浓度的溶液进行过滤可以节省时间和工作量。

PPO 和 bis-MSB 溶解后,溶液在 430 nm 处的吸光度为 0.0082,稀释 10 倍后 为 0.0025,符合实验要求,见图 5.22。



图 5.22 发光物质溶于 LAB 后溶液的吸收光谱, UV-2550,空比色皿对空比色皿校正基线

5.4.3 0.1%Gd-LS 的混制

将含 Gd 为 0.52%的 Gd-LAB 溶液、10 倍浓度的发光物质溶液以及 LAB,以合适的比例泵入 5000L 有机玻璃混制罐中,配制成含 Gd 为 0.1%的掺钆液闪。见图 5.23。



混制完毕测量了 0.1% Gd-LS 的吸收曲线,见图 5.24,430 nm 处的吸光度为 0.003,满足实验要求。



图 5.24 0.1% Gd-LS 以及所用溶剂 LAB 的吸收光谱, UV-2550,空比色皿对空比色皿校正基线

同时测量了 440 nm 的衰减长度(由于 430 nm LED 故障,所以测量 440 nm 衰减长度,会比 430 nm 处的衰减长度稍长一些)。440 nm 处,溶剂 LAB 的衰减长度 是 14 m,0.1% Gd-LS 衰减长度是 11 m。这个结果比第四章模型实验的 0.1% Gd-LS 要差一些,主要原因是因为合成所用全部化学试剂均没有纯化。如果将所用原料 试剂进行纯化,那么得到的 0.1% Gd-LS 光学性质会更好。

5.5 兼容性实验

5.5.1 兼容性实验意义

1. 大量原料需要运输到大亚湾附近进行生产,例如,LAB 需要 400 t,并且使用前不纯化,因此运输过程中包装的材质要求比较严格,不能由于析出或溶解而污染原料。

2. 为保证 8 个探测器的全同性,需要将 185 t 0.1% Gd-LS 全部配制出来,但 是却要在不同时期分批次灌入探测器,暂时还没有灌入探测器的部分需要长期储 存,Gd-LS 对储存介质的材质要求更高。

3. 由于大亚湾实验数据采集需要进行5年以上,因此,所有与液闪长期接触

的部件,抗腐蚀性要好,并且不能影响液闪的光学性质和稳定性。

所以兼容性实验在大亚湾实验中非常重要。试验所涉及的溶液有: 0.1% Gd-LS, LS, 矿物油, LAB, 高纯水等; 需要测量兼容性的材料主要分为金属类, 塑料类, 橡胶类, 有机玻璃类等。

5.5.2 不锈钢与液闪的兼容性

304#不锈钢是一种通用性的铬-镍不锈钢,具有良好的耐蚀性、耐热性、低温强度和机械特性,它广泛地用于制作要求良好综合性能的设备和机件,在生产中有广泛应用。大亚湾实验也希望能选用 340#不锈钢,因此测试了液闪与 304#不锈钢的兼容性。曾有文献^[90]报道,pH=9 的含 0.1 mol/L NaCl 的溶液中加入 LAB 能够有效防止铁的腐蚀,此报道考察的是铁的锈蚀,而本论文主要考察了不锈钢会不会对以 LAB 为基体的液闪产生影响。

304#不锈钢环浸泡入液闪(不掺钆, 5g/L PPO, 10mg/L bis-MSB 的 LAB 溶液)中,一年后,液闪的吸收曲线明显上升,见图 5.25。



图 5.25 LS (5 g/L PPO, 10 mg/L bis-MSB 的 LAB 溶液)的吸收 光谱,浸泡 304#不锈钢前后,TU-1901,环己烷对环己烷校正基线

将浸泡 304#不锈钢一年的 LS 溶液送至北京理化分析测试中心测量 Fe、Cr 和 Ni 的含量,结果见表 5.16。

| | LS (参比) | LS(泡 304#不锈钢一年) |
|-----------|---------|-----------------|
| Fe (mg/L) | < 0.002 | 0.030 |
| Cr (mg/L) | < 0.001 | <0.001 |
| Ni (mg/L) | < 0.005 | 0.0089 |

表 5.16 浸泡 304 不锈钢 1 年后的液闪溶液中 Fe、Cr 和 Ni 的含量

从表 5.16 中可见,浸泡一年后,液闪溶液中的 Fe 含量和 Ni 含量明显上升。因此, 304#不锈钢和 LS 是不兼容的。

5.5.3 各种材料与液闪的兼容性

| 材料 | 材料说明 | 在 0.1%Gd-LS 中浸泡时间/d | 实验天数内 与 0.1% Gd-LS |
|----------|---|------------------------|-----------------------|
| HDPE | 高密度聚乙烯, 泰国产, 黑色 | 273 | 不兼容 |
| FEP | 聚全氟乙丙烯,具有自润滑性 优良、电荷绝缘性优异、耐高 温,阻燃、耐辐射等特点 | 273 | 兼容* |
| ETFE | 乙烯、四氟乙烯共聚物,又 称 F40,电化学特性和 FEP 相 同,但具有更优异的机械特性 | 273 | 兼容* |
| 尼龙线 (细) | 短期使用,与 Gd-LS 接触 | 43 | 兼容* |
| 尼龙线 (粗) | 短期使用,与 Gd-LS 接触 | 13 | 不兼容 |
| 鱼线 | 短期使用,与 Gd-LS 接触 | 10 | 兼容 |
| 环氧树脂 | 干燥后测量 | 10 | 兼容 |
| 维通橡胶圈 | 美国 Marco 公司, v1020-214 | 410 | 兼容* |
| 维通橡胶圈 | 美国 Manua 八司 → 1005 220 | 256 | 兼容 |
| | 天国 Marco 公司, V1005-220 | 410 | 不兼容 |
| TU-1 无氧铜 | 国产 | 161 | 不兼容 |
| PTFE | 聚四氟乙烯,国产,白色 | 151 | 兼容 |
| 尼龙 66 | - | 151 | 兼容 |
| ABS | 工程塑料,丙烯晴-丁二烯-苯 乙烯共聚物 | 151 | 不兼容 |
| PVC | 聚氯乙烯,白色 | 30 | 不兼容 |
| | 聚氯乙烯,黑色 | 30 | 不兼容 |

表 5.17 各种材料与 0.1% Gd-IS 的兼容性

| 316 L 不锈钢 | 比 304#的含碳量要低 | 49 | 兼容 |
|-------------------|--|-----|-----|
| 液晶 | 液晶聚合物 LCPVECTRAA130 | 28 | 兼容 |
| PP | 聚丙烯 | 379 | 不兼容 |
| PVF (膜) | 取気フレ 約約 F1 | 376 | 兼容* |
| | 滚ન【Δ/冲, 间 小 F1 | 438 | 不兼容 |
| PVDF(膜) | 聚偏氟乙烯,是由偏氟乙烯聚 合而成的结晶型聚合物。氟含 量 59% | 325 | 兼容* |
| FEP | 聚全氟乙丙烯共聚物,又名氟 塑料,0.005mm,美国产 | 285 | 兼容* |
| PVF-PVDF | 外层 PVF Tedar 里层 PVDF Dupont, 0.005 mm | 285 | 不兼容 |
| PVF | Dupont, 0.005mm, 美国 | 286 | 不兼容 |
| ETFE | 乙烯、四氟乙烯共聚物,又称 | 209 | 兼容* |
| | F40,国产 | 279 | 不兼容 |
| 维通橡胶圈 | 振豪公司 | 258 | 兼容* |
| 氟橡胶O圈 | 国产 | 85 | 不兼容 |
| THV 膜 | 氟塑料 | 120 | 兼容* |
| 用 PFA 焊接的 PTFE | PFA,可溶性聚四氟乙烯,四 氟乙烯和全氟乙烯基醚的共 聚物 | 176 | 兼容* |
| PTFE 膜(玻璃 纤维) | 浅褐色 | 49 | 不兼容 |
| PVDF 膜 | 北京秀博涂层织物有限公司, 膜材 MSW-05 | 34 | 不兼容 |
| PVF 膜 | 北京秀博涂层织物有限公司, 膜材 MS-44 | 34 | 不兼容 |

注: 0.1% Gd-LS 即 0.1% Gd (TMHA 为配体), 3g/L PPO, 15mg/L bis-MSB 的 LAB 溶液。

| 材料 | 材料说明 | 在LS中浸泡时间/d | 实验天数内与 LS |
|-------|---------|------------|-----------|
| PVF 膜 | 聚氟乙烯,简称 | 303 | 兼容 |
| | F1 | 438 | 不兼容 |
| PTFE | 国产, 白色 | 168 | 兼容 |

表 5.18 各种材料与 LS 的兼容性

| TPU | 聚酯,青岛产 | 28 | 不兼容 |
|-------|--------|----|-----|
| PE/PA | 北京 | 62 | 兼容 |
| PE | 青岛产 | 35 | 不兼容 |
| | | | |

注: LS 即 3g/L PPO, 15mg/L bis-MSB in LAB

5.5.4 各种材料与 LAB 的兼容性

表 5.19 各种材料与 LAB 的兼容性

| 材料 | 材料说明 | 在 LAB 中浸泡时间/d | 实验天数内与LAB |
|----|------|---------------|-----------|
| PE | 青岛 | 40 | 不兼容 |
| PU | 聚氨酯 | 13 | 不兼容 |

5.5.5 各种材料与矿物油的兼容性

表 5.20 各种材料与矿物油的兼容性

| 材料 | 材料说明 | 矿物油中浸泡时间/d | 实验天数内与矿物油 |
|---------|---------------------|------------|-----------|
| 氟碳漆 | 黑色,涂在不锈钢 螺钉上 | 451 | 兼容 |
| PVF (膜) | 聚氟乙烯, 简称 F1 | 438 | 兼容 |
| 氟碳漆 | 深圳摩天公司 | 432 | 兼容 |
| 胶 | IPS weld –on 40 胶 | 65 | 兼容 |
| 氟橡胶 | 太仓市凯诺石墨密 封制品有限公司 | 40 | 不兼容 |
| PE | 青岛 | 63 | 不兼容 |
| 有机玻璃 | 黑色 | 60 | 兼容 |
| 氟橡胶 | 晨光,1#,黑色 | 27 | 不兼容 |
| 氟橡胶 | 晨光,2#,红色 | 27 | 不兼容 |
| 氟橡胶 | 晨光,3#,黑色 | 27 | 不兼容 |
| 维通橡胶环 | 国产 | 31 | 不兼容 |

5.5.6 各种材料与高纯水的兼容性

| 材料 | 材料说明 | 高纯水中浸泡时 间/d | 实验天数内与高 纯水 |
|--------|-----------------------------|----------------|---------------|
| 维通橡胶圈 | 振豪公司产 | 255 | 兼容 |
| 氟橡胶 | 太仓市凯诺石墨密封制 品有限公司 | 38 | 不兼容 |
| 氟碳漆 | 白色 | 32 | 不兼容 |
| | 浸泡 64 d 后换水重新泡 | 136 | 兼容* |
| 维通橡胶环 | 国产 | 31 | 不兼容 |
| PVDF 膜 | 北京秀博涂层织物有限 公司, 膜材 MSW-05 | 35 | 不兼容 |
| PVF 膜 | 北京秀博涂层织物有限 公司, 膜材 MS-44 | 35 | 不兼容 |

表 5.21 各种材料与高纯水的兼容性

注: 兼容*是指与没有泡样品的参比相比较而言。

5.6 本章小结

原料试剂的纯化非常重要。需要我们自己纯化的原材料主要是氯化钆和异
 壬酸。

1)氯化钆放射性 Th/U 杂质纯化可采用硫酸钡共沉淀去除镭,水合氧化锆沉 淀吸附的方法去除钍和铀的方法,该方法具有操作简单,纯化效率高,没有明显 的钆损失,纯化前后钆盐水溶液 pH 值无明显改变,纯化过程未引进新的杂质或污 染物等优点,并且纯化周期短,费用低,安全无毒,非常适合大批量生产。

2)异壬酸的纯化使用减压蒸馏技术,蒸馏时真空度要尽量高,蒸馏温度尽量
 低,防止高温下异壬酸产生变化。

2. 为验证固体络合物合成的重复性和 0.5%的 Gd-LAB 浓溶液的稳定性,分别在实验室进行了 10 次小量生产,7 次大规模生产,实验结果证明:

1) Gd-TMHA 固体络合物的合成重复性非常好,只要各条件控制得当,实验结果可以重复,并能得到高质量固体络合物。

2) 合成中搅拌速度非常重要,如果搅拌不充分,即使反应产率足够高,但是 合成的络合物溶于 LAB 后会很快沉出现凝胶状沉淀。

3) 新鲜固体络合物溶解成含 Gd 为 0.5%的 Gd-LAB 溶液,长期稳定性很好。

4)新鲜的含有大量水的固体络合物溶于 LAB,络合物中的游离水会以微小水 珠的状态悬浮在溶液中,形成乳浊液,需要静置很长的时间才能变清;但是溶解 前若去除固体络合物中的大部分游离水,则会大大缩短澄清时间。

5)铁如果进入 Gd-LAB 溶液,会对溶液的吸光度和稳定性产生巨大的负面影响,因此大规模合成时一定要避免铁锈铁粉进入生产流程。

3. 正式生产前进行的整个批次掺钆液闪的制备,结果表明,在合成原料氯化 钆和异壬酸没有纯化的条件下,合成并溶解得到的浓 Gd-LAB 溶液吸光度仍很低 (<0.006),满足要求。配制成 0.1% Gd-LS 后,溶液在 430 nm 处吸光度仅为 0.003。 同时测得当液闪溶剂 LAB 在 440 nm 处衰减长度为 14 m 的时候, 0.1% Gd-LS 在 440 nm 处衰减长度为 11 m。整个实验结果表明,合成的装备、流程和技术已臻成 熟,可以进入大规模生产。

 4. 兼容性测量在大亚湾实验中占有重要地位,文中最后给出大亚湾实验涉及 的各种材料与液闪、矿物油、高纯水的兼容性测量结果。

参考文献

- [1] 曹俊,大亚湾与反物质之谜,现代物理知识,2007,19(3):22-25
- [2] F. Reines and C. L. Cowan, Detection of the free neutrino, Phy. Rev. 1953, 92(3): 830-831
- [3] F. Reines and C. L. Cowan, Detection of the free antineutrino, Phy. Rev. 1960, 117(1): 159-173
- [4] Bruce T. Cleveland, Timothy Daily, et al., Measurement of the Solar Electron Neutrino Flux with the Homestake Chlorine Detector, Astrophys. J. 1998, 496: 505-526
- [5] 王贻芳,卡姆兰德实验发现反应堆中微子消失,现代物理知识,2003,15(3):3-6
- [6] B.Pontecorvo, Zh. Eksp., et al., Sov. Phys. JETP 1957, 34: 247
- [7] Ziro. Maki, Masami. Nakagawa, et al., Remarks on the Unified Model of Elementary Particles, Prog. Theor. Phys. 1962, 28(5): 870-880
- [8] Q. R. Ahmad, R. C. Allen, et al., [SNO Collaboration], Measurement of the rate of v_e+d→p+p+e⁻ interactions produced by ⁸B solar neutrinos at the Sudbury Observatory, Phys. Rev. Lett. 2001, 87(7): 071301-1~071301-6
- [9] B. Aharmim, S. N. Ahmed, et al., [SNO Collaboration], Electron energy spectra, fluxes, and day-night asymmetries of ⁸B solar neutrinos from measurements with NaCl dissolved in the heavy-water detector at the Sudbury Neutrino Observatory, Phys. Rev. 2005, 72(5): 055502-01~055502-47
- [10] Y. Fukuda, T. Hayakawa, et al., [Super-Kamiokande Collaboration], Evidence for oscillation of atmospheric neutrinos, Phys. Rev. Lett. 1998, 81(8): 1562-1567
- [11] K. Eguchi, T. Hayakawa, et al., [KamLAND Collaboration], First Results from KamLAND: Evidence for reactor antineutrino disappearance, Phys. Rev. Lett., 2003, 90(2): 021802-01~021802-06
- [12] D. G. Michael, P. Adamson, et al., [MINOS Collaboration], Observation of muon

neutrino disappearance with the MINOS detectors in the NuMI neutrino beam, Phys. Rev. Lett. 2006, 97(19): 191801-01~191801-06

- [13] Carlo Bemporad, Giorgio Gratta, et al., Reactor-based neutrino oscillation experiments, Rev. of Mod. Phys. 2002, 74(2): 297-328
- [14] M. Apollonio, A. Baldini, et al., [CHOOZ Collaboration], Determination of neutrino incoming direction in the CHOOZ experiment and its application to supernova explosion location by scintillator detectors, Phys. Rev. D, 2000, 61(1): 012001-01~012001-07
- [15] M. Apollonio, A. Baldini, et al., [CHOOZ Collaboration], Limits on neutrino oscillations from the CHOOZ experiment, Phys. Lett. B, 1999, 466(2-4): 415-430
- [16] F. Boehm, J. Busenitz, et al., [Palo Verde Collabration], Search for neutrino oscillations at the Palo Verde Nuclear Reactors, Phys. Rev. Lett. 2000, 84(17): 3764-3767
- [17] 大亚湾反应堆中微子实验主页: http://dayawane.ihep.ac.cn/twiki/bin/view/Public/Chinese/
- [18] 王贻芳, 大亚湾反应堆中微子实验, 物理, 2007, 36(3): 207-214
- [19] Richard L. Hahn, Two proposals to measure antineutrinos: at the Braidwood (USA) and the Daya Bay (PRC) reactors, Prog. Part. Nucl. Phys. 2006, 57: 134-143
- [20] Richard Stone, Neutrino hunters go nuclear to tackle antimatter deficit, Science, 2006, 313(21): 291
- [21] M. Apollonio, A. Baldini, et al., Search for neutrino oscillations on a long base-line at the CHOOZ nuclear power station, Eur. Phys. J. 2003, 27(3): 331-374
- [22] T. Araki, K. Eguchi, et al., [KamLAND Collaboration], Measurement of neutrino oscillation with KamLAND: Evidence of spectral distortion, Phys. Rev. Lett. 2005, 94(8): 081801-01~081801-05
- [23] C. Athanassopoulos, L.B. Auerbachl, et al., [LSND Collaboration], The liquid scintillator neutrino detector and LAMPF neutrino source, Nucl. Instr. Meth. A 1997, 388(1-2): 149-172
- [24] F.Gatt, G. Morelli, et al., Liquid Scintillator for large mass and low background

detedctors, Nucl. Instr. Meth. A 1996, 370(2-3): 609-620

- [25] Borexino Collaboration, Light propagation in a large Volume liquid scintillator, Nucl. Instr. Meth. A 2000, 440(2): 360-371
- [26] http://pupgg.princeton.edu/borexino/welcome.html
- [27] C. Kraus, for the SNO⁺ Collaboration, SNO with liquid scintillator: SNO⁺, Prog. Part. Nucl. Phys. 2006, 57(1): 150-152
- [28] S. C. Wang, C.C. Hsu, et al., A feasibility study of boron-loaded liquid scintillator for the detection of electron anti-neutrinos, Nucl. Instr. Meth. A 1999, 432(1): 111-121
- [29] Andreas G. Piepke, S. Wayne Moser, et al. Development of a Gd loaded liquid sdintillator for electron anti-neutrino spectroscopy, Nucl. Instr. Meth.A 1999, 432(2-3): 392-398
- [30] N. A. Danilov, Yu. S. Krylov, et al. Scintillators based on Ytterbium chloride adducts with neutral organophosphorus extractans for detecting solar neutrino for LENS (Low-Energy Neutrino Spectroscopy) experiment, Radiochemistry, 2003, 45(2): 140-145, translated from Radiokhimiya, 2003, 45(2): 128-133
- [31] C. Bucka, I. Barabanovb et al., Development of In-loaded liquid scintillators for solar neutrino detectors, Nucl. Phys. B, 2005, 143(Proc. Suppl.): 487
- [32] N. A. Danilov, Yu. S. Krylov, et al., Extraction method for preparing indium-containing liquid organic scintillators for solar neutrino detection for LENS experiment, low-energy neutrino spectroscopy, Radiochemistry, 2008, 50(3): 274-280
- [33] N. A. Danilov, Yu. S. Krylov, et al., A study of Indium extraction with carboxylic acids with the aim to produce scintillators for solar neutrino detection by LENS spectroscopy of low-energy neutrino, Radiochemistry, 2005, 47(5): 487-493
- [34] 许谨诚, 温同庆等, 闪烁体载钆, 原子能科学技术, 1978, (1): 14-18
- [35] M. Apollonio et al., [CHOOZ Collaboration], Initial results from the CHOOZ long baseline reactor neutrino oscillation experiment, Phys. Lett. B 1998, 420(3-4): 397-404

- [36] F. Boehm, J. Busenitz, et al., Results from the Palo Verde neutrino oscillation experiment, Phys. Rev. D, 2000, 62(7): 072002-01~072002-18
- [37] F. Boehm, J. Busenitz, et al., Final results from the Palo Verde neutrino oscillation experiment, Phys. Rev. D, 2001, 64(11): 112001-01~112001-10
- [38] 李晓波,温良剑等, Simulation of radioactivity in liquid scintillator,大亚湾实验组会报告,2007.12.3
- [39] A. T. Krebs, Early History of the Scintillation Counter, Scinence 1955, 122(3157):17-18
- [40] G. T. Reynolds, F. B. Harrison et al., Liquid Scintillation Counters, Phys. Rev. 1950, 78(4): 488
- [41] H. Kallmann and M. Furst, Fluorescence of solutions bombarded with high energy radiation (energy transport in liquids), Phys. Rev. 1950, 79(5): 857-870
- [42] A. 戴尔(英) 著,董家伦 译,黄显太 校,液体闪烁计数技术入门,第一版, 北京,原子能出版社出版,1982年11月,1-18
- [43] P. K. Lightfoot, V. A. Kudryavtsev, et al., Development of a gadolinium-loaded liquid scintillator for solar neutrino detection and neutron measurements, Nucl. Instr. Meth. A 2004, 522(3): 439-446
- [44] H.O. Back, M. Balata., et al., Study of phenylxylethane as scintillator for low energy neutrino experiments, Nucl. Inst. Meth. A, 2008, 585(1-2): 48-60
- [45] M. Yeh, A. Garnov, et al., Gadolinium-loaded liquid scintillator for high-precision mewasurements of antineutrino oscillations and the mixing angle, θ₁₃, Nucl. Instr. Meth. A 2007, 578(1): 329-339
- [46] L. Oberauer, F. von Feilitzsch, et al., A large liquid scintillator for low-energy neutrino astronomy, Nuclear Physics B, 2005, 138 (Proc. Suppl.): 108–111
- [47] Mark Chen, Sudbury Neutrino Observatory: Status and Future Plans, 3th International Conference on Flavor Physics, , Chung-Li, Taiwan 2005
- [48]http://www.detectors.saint-gobain.com/Data/Element/Document/library.asp?S_Type s=10

- [49] 刘金昌,李祖豪等,液体闪烁衰减长度和光产额的测量,高能物理与核物理, 2007,31(1):76-79
- [50] Bush, E. T., Realative efficiency of a new liquid scintillation fluor *p*-bis-(σ-methyl styryl)benzene, Anal. Chem. 1966, 38(9): 1241-1242
- [51] R. Hahn, M. Yeh. et al., Studies of Gd-LS at BNL for reactor neutrino θ_{13} measurement, Daya Bay Collaboration Meeting, Berkley, Dec. 2004
- [52] 黄春辉,稀土配位化学,第一版,北京,科学出版社,1997年5月,8-22
- [53] 张若桦,稀土元素化学,第一版,天津,天津科学技术出版社,1987年1月, 191-201
- [54] Ralph G. Pearson, Hard and soft acids and bases, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85(22): 3533 -3539
- [55] Minfang Yeh, Alex Garnov, et al., BNL Gd-LS for theta-13, Daya Bay Collaboration, Beijing, Feb. 2006
- [56] 江祖成, 蔡汝秀等, 稀土元素分析化学, 第二版, 北京, 科学出版社, 2000 年1月, 65-68
- [57] C.F. Base Jr., The extraction of metallic species by dialkylphosphoric acids, J. Inorg. Nucl. Chem. 1962, 124(6): 707-720
- [58] 沈静兰,蒋德华等,二(2-乙基己基)磷酸萃取锰(II)研究,高等学校化学 学报,1984,15(7):7-14
- [59] 王靖芳,杨文斌等,二(2-乙基己基)磷酸萃取钐的研究,山西大学学报(自然科学版)1992,15(4):368-372
- [60] 李建平,田波义等,稀土-二苯甲酰甲烷配合物微晶的合成及荧光光谱,湖北 大学学报(自然科学版)1998,20(1):59-62
- [61] 李新生, 眭毛仔等, 某些稀土β-二酮配合物的质谱, 南昌大学学报(理科版), 1998, 22(2): 136-140
- [62] Christian Buck, Development of metal loaded liquid scintillator for future detectors to inveestiget neutrino properties, Disseration for the degree of Doctor of

Natural Scinences, Heidelberg, Germany, the Ruperto-Carola University of Heidelberg, 2004

- [63] C. Buck, F. X. Hartmann, et al., Development of an optically pure In β-diketonate for the scintillator of an ¹¹⁵In-loaded solar neutrino detector, J. Radio. Nucl. Chem. 2003, 258(2): 255-263
- [64] C. Buck, F.X. Hartmann, et al., Luminescent properties of a new In-based organic liquid scintillation system, J. Lumin. 2004, 106(1): 57–67
- [65] C. Buck, F.X. Hartmann, et al., Energy transfer and light yield properties of a new highly loaded indium(III) b-diketonate organic scintillator system, Chem. Phys. Lett. 2007, 435(4-6): 252–256
- [66] N. A. Danilov, A. Yu. Tsivadze, et al., Extraction methods in Development on Gd-Loaded liquid scintillator for Detection of Low-Energy Antineutrino: 1.
 Gadolinium Extraction with Carboxylic acids, Radiochemistry, 2007, 49(3): 281-288
- [67] M. Yeh, Z. Chang et al., IR Spectra and OH Effect of Metal-Loaded LS, Daya Bay phone Meeting for Liquid Scintillator Group, Dec. 2006
- [68] Liu Li, Zhang Liqun, et al., Review on Rare Earth / Polymer Composite, J. Rare Earth, 2002, 20(4): 241-248
- [69] Qiu Guanmin, Zhang Ming, et al., Study on copolymerization of Rare Earth-Carboxylic acid complex, J. Rare Earth, 2003, 21(6): 618-621
- [70] 殷敬华 莫志深主编,现代高分子物理学,第一版,下册,北京,科学出版社 出版,2001
- [71] 宁永成编著,有机化合物结构鉴定与有机波谱学,第一版,北京,科学出版 社,1989年2月,332
- [72] YupingWilliamson, Weekly updates for BNL, Daya Bay DYB-doc-2647-v1, Sep.2008
- [73] 李清娟, 严瑞娣, 三溴偶氮胂光度法测定粮食中稀土含量, 稀土, 1988, 2:45-48
- [74] 范福南, 矿石中稀土总量快速分离法的改进, 岩矿测试, 2000, 19(3): 217-220

- [75] 赵玉达, 衡月昆等, 用γ放射源测量闪烁体衰减长度的研究, 核电子学 与探测技术, 2007, 27(6): 1046-1069
- [76] M. Doucet, et al., Light yield measurements in a liquid scintillator detector with wavelength-shifting fibre readout, Nucl. Inst. Meth. A, 2001, 459(3) 459-468
- [77] F. N. Hayes, D. G. Ott and V. N. Kerr, Liquid scintillators II. Pulse-height comparison of secondary solutes, Nucleonics (U.S.), 1956, 14(1): 42-45
- [78] R. K. Swank, Characteristics of Scintillators, Ann. Rev. Nucl. Sci. 1954, 4: 111-140
- [79] Daniel Steinberg, A new approach to radioassay of aqueous solutions in the liquid scintillation spectrometer, Anal. Biochem. 1960, 1(1): 23-39
- [80] Zhimin Wang, Changgen Yang, et al., Study of a prototype detecdtor for the Daya Bay neutrino experiment, Nucl. Instr. Meth. A, 2009, 602: 489-493
- [81] 刘金昌,大亚湾反应堆中微子实验的中子本底研究,博士论文,北京,中国 科学院高能物理研究所,2008
- [82] 关梦云,大亚湾反应堆中微子实验的本底研究和模型研制,博士论文,北京,中国科学院高能物理研究所,2006
- [83] 曹俊,李金等, Status of β-α Delayed Coincidence LS Counter for Very Low Th-U
 Radioactivity Detection,大亚湾中微子实验月会, 2009.9.19
- [84] Xiongxin, Dai, Th-U Radioactivity Counting using β-α Delayed Coincidence Liquid Scintillation Counter, Daya Bay Monthly Meeting, Sep. 2009
- [85] Potassium Detection and Removal, Minfang Yeh, Brookhaven National Laboratory, Daya Bay LS Workshop, Dec. 2007
- [86] K. J. Dong et. al., Measurement of ultra-low potassium contaminations with Accelerator Mass Spectrometry, Nucl. Istr. Meth. A, 2007, 582(2): 381-389
- [87] Xiongxin Dai, Radio-purification of gadolinium using hydrous zirconium oxide, Daya Bay Monthly Meeting, Mar. 2007
- [88] Michael Clinton Johnson, Scintillator Purification and Study of Light Propagation

in Large Liquid Scintillation Detector, Dissertaion for the Dgree of Doctor of Philosophy, United States of America, Princeton University, 1998

- [89] J. B. Benziger, Michael Johnson, et al., A sicintillator purification system for a large scale solar neutrino experiment, Nucl. Inst. Meth. A, 1998, 417(2-3): 278-296
- [90] S. Zor, et al., Inhibition effects of LAB and LABS on Iron corrosion in chlorine solutions at different temperature, Corrosion Scinence 2005, 47(11): 2700-2710
发表文章目录

[1] Yayun Ding, Zhiyong Zhang, Jinchang Liu, Zhimin Wang, Pengju Zhou,
Yuliang Zhao, A new gadolinium-loaded liquid scintillator for reactor neutrino detection,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Resaerch A, 2008, 584(1): 238-243

[2] **Ding Yayun**, Zhang Zhiyong, Zhou Pengju, Liu Jinchang, Wang Zhimin, Zhao Yuliang, Research and development of Gadolinium loaded liquid scintillator for Daya Bay neutrino Experiment, *Journal of Rare Earth*, 2007, **25** (Spec. Issue): 310-313

 [3] Yayun Ding, N.A. Gundorin, Zhiyong Zhang, I. B. Nemchenok, L. B. Pikelner, A liquid scintillator for thermal neutrons detection, *Functional Materials*, 2009,16(1):73-75

[4] Zhimin Wang, Changgen Yang, Mengyun Guan, Weili Zhong, Jinchang Liu, Zhiyong Zhang, **Yayun Ding**, Ruiguang Wang, Jun Cao, Yifang Wang, Haoqi Lu, Study of a prototype detecdtor for the Daya Bay neutrino experiment, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Resaerch A*, 2009, **602**(2): 489-493

[5] 刘金昌,李祖豪,杨长根,王贻芳,曹俊,张智勇,**丁雅韵**,李金,关梦云,钟玮丽,孙亚轩,液体闪烁衰减长度和光产额的测量,高能物理与核物理,2007, 31(1):76-79

会议报告

1. Yayun Ding, Zhiyong Zhang, Research and Development of Gadolinium Loaded Liquid Scintillator for Daya Bay Neutrino Experiment, The 5th International Conference on Rare Earth Development and Application, Aug. 2007, Baotou.

2. 丁雅韵,张智勇,大亚湾反应堆中微子实验掺钆液体闪烁体(Gd-LS)的研制,中国化学会第26届学术年会,2008年7月,天津。

致 谢

本论文成文在即,很高兴能有机会在此对所有帮助过我的老师、同学及亲友 表达谢意。

首先我要感谢我的导师——赵宇亮研究员和张智勇研究员。是二位老师将我 引入高层次的科研领域,使我有机会在此领域学习探索,并收获许多知识、经验 和快乐。赵老师是纳米领域的专家,他学术渊博,思维开阔,常常在高层面上给 我以启发和指导。张老师为人友善,和蔼可亲,我们同门师兄妹都以此为幸。张 老师不仅在稀土配位等理论方面的对我进行指导,还常常亲自示范实验过程和技 巧。他扎实的理论和实验功底给我留下了深刻的印象。在论文的修改上张老师也 非常严格,提出很多修改意见和建议,毫不留情地指出我为图方便而马马虎虎应 付了事的地方。张老师不仅治学严谨,在日常工作上同样规规矩矩一丝不苟。这 种严谨的态度使我受益良多,对我将来的科研生涯有深远的意义。

感谢大亚湾中微子实验中方负责人王贻芳研究员和中心探测器负责人曹俊研 究员。王老师是高能物理研究领域的专家,中微子实验专家,他的建议总能给人 耳目一新,一语中的的感觉。曹老师给了我大量的直接指导,本论文中的很多实 验是在曹老师的建议下进行的。他是一位逻辑清楚,思维敏锐,理论功底深厚的 物理学家,我非常佩服他跨学科的理论知识和研究水平。

作为大亚湾实验液闪组成员,美国布鲁克海汶国家实验室的 Richard Hahn 教授、叶铭芳教授和博士后 Yuping Williamson,也给过我许多意见和帮助,尤其是我有幸在他们的实验室工作两周,开阔了眼界,增加了知识。与液闪组的另一成员俄罗斯杜伯纳核子研究所 I. B. Nemchenok 教授的合作交流给了我很多启发。

加拿大 SNO 研究组的戴雄新老师在氯化钆放射性杂质和吸收光谱测量上给过 我非常有用的建议,劳伦斯-伯克利国家实验室的陆锦标教授提供了文中放射性杂 质含量的测量数据。香港大学的潘振声、梁干庄教授以及博士生郭天能、李嘉碧 协助完成了比对照实验。 感谢化工大学的孙鹏教授,他设计了大规模生产流程和装置。液闪的多次试 生产能顺利进行,归功于高能所的孙汉生、杨艺、王岚、金艳、周莉、黄杰等许 多老师的共同努力。他们组建安装了大规模生产装置,优化产生流程,负责所有 管路设备的多次清洁工作,同时还提出很多有益生产的意见建议,并不辞辛苦付 诸实施,使得试生产顺利完成。好几次试生产过程中,许多老师牺牲休息时间, 与我一起工作至深夜,甚至彻夜工作,在此对他们的敬业和对我工作的支持表示 我最诚恳的谢意。

感谢高能所的关孟云、刘金昌、钟玮丽博士,王志民、路浩奇、温良剑、蒋 胜鹏同学,750L模型试验掺钆液闪的配制得到过他们无私的帮助,从清洁实验装 置,到彻夜工作以加快进度,模型试验的液闪也凝聚着他们的汗水和付出。此外 尤其要向韩玲老师表示感谢,模型试验液闪的顺利配制也离不开她的辛勤劳动。

本论文中所有 LED 系统衰减长度和发光效率测量均由刘金昌博士完成,陈明 君博士完成了 β-α 符合计数系统的测量工作,温良剑同学协助比较了两台紫外-可 见分光光度计的测量数据,中科院研究生院的何裕建老师,戴志锋和曾力希同学 为红外光谱的测量提供了方便,李柏老师协助完成了 ICP-MS 测试,在此一并表示 感谢。

感谢协助我实验的周鹏举和王亮同学,实验中很多数据的重复测量是由他们 完成的,感谢他们默默无闻然而努力细致的工作。

感谢本课题组的刘年庆、白伟、马宇辉、何潇老师,李子杰博士及姜文君、 张海凤同学。在我3年的博士学习生活期间与他们朝夕相处,得到过他们的很多 帮助和照顾。读博期间我还得到过很多高能所及外单位的老师、同学的帮助,这 里不一一列出姓名,但是我要向他们表达最真挚的感谢。

最后感谢我的父母和爱人,如果我的论文还有一些可取之处,这与他们的默 默支持是无法分开的。