

修士論文

メタルスカベンジャーによる

KamLAND 検出器の極低放射能化

Extreme Reduction of Radioactive Impurities
in KamLAND liquid scintillator by using a Metal Scavenger

東北大学大学院 理学研究科

物理学専攻

亀井雄斗

平成30年

概要

ニュートリノ振動の発見によりニュートリノが質量を持つことが明らかとなったことで、ニュートリノがマヨラナ粒子である可能性が生じた。実験的にニュートリノのマヨラナ性を証明できる現状唯一の手法がニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊 ($0\nu\beta\beta$) の観測である。KamLAND-Zen 実験は液体シンチレータ検出器により崩壊核 ^{136}Xe を用いた $0\nu\beta\beta$ 事象探索を行い、現在、 ^{136}Xe の $0\nu\beta\beta$ の半減期について、 $T_{1/2}^{0\nu} > 1.07 \times 10^{26} \text{ yr}(90\% \text{ C.L.})$ 、ニュートリノのマヨラナ有効質量について、 $\langle m_{\beta\beta} \rangle < (61 - 165) \text{ meV}(90\% \text{ C.L.})$ という世界で最も厳しい制限をかけている。 $0\nu\beta\beta$ 事象発見のためにはさらなる感度向上が不可欠であり、観測に用いる低バックグラウンド体積の拡大が重要である。本研究では、低バックグラウンド体積拡大に寄与する ^{214}Pb - ^{214}Bi 遅延同時計測 (Tag2) による ^{214}Bi 事象排除を目的とし、Tag2 の背景事象の元となる液体シンチレータ中の ^{210}Pb を除去すべく、純化法の研究を行った。

Tag2 を実施するためには液体シンチレータの ^{210}Pb 濃度を現状の 1/10 以下にすることが要求される。そこでメタルスカベンジャーによる液体シンチレータの純化 (スカベンジング) に焦点を当てた。メタルスカベンジャーとは樹脂などを基材とした金属吸着剤であり、安価迅速に純化を行えると期待でき、さらに Xe を溶解したまま液体シンチレータを純化できる点で従来の純化方法より優れている。

純化手法はカラム法とし、KamLAND 実験への導入を想定して大型実機カラムを用いた純化系を作成した。この装置では KamLAND 実験装置への導入に必要な 130 L/hr 以上という大流量で送液できることが確認でき、Xe 含有液体シンチレータを蓄えるインナーバルーン内の液体シンチレータ 30 m³ を約 8 日間で純化可能である。さらにスカベンジング後の液体シンチレータの性能を確認し、光透過率、発光量、放射性不純物となる ^{40}K や U の溶け出し量、PPO 残存率、成分変化の全てで要求を満たす結果が得られた。鉛の除去に関してはメタルスカベンジャーを用いて最大 93.7% の除去率が得られることが分かり、1 度のスカベンジングでは $88.3 \pm 4.0\%$ を得、実現可能な純化システム設計で鉛 1/10 以下の削減を達成することを確認できた。

今後 KamLAND2-Zen 実験で用いる純化法として、メタルスカベンジャーを用いることが現実的となった。本研究で開発したスカベンジングにより ^{210}Pb を 6% に低減できれば、Tag2 を実施できる。これは KamLAND-Zen 実験における観測に用いる低バックグラウンド体積を ~ 1.3 倍にして、感度を 14 - 29% 向上でき、国際的な $0\nu\beta\beta$ 事象探索実験と比較して有利に実験を遂行できる。

目次

第 1 章	序論	1
第 2 章	研究背景	3
2.1	ニュートリノ	3
2.1.1	ニュートリノ質量	4
2.1.2	マヨラナ性とシーソー機構	5
2.2	ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊	7
2.2.1	二重ベータ崩壊	7
2.2.2	探索意義	9
2.2.3	世界におけるニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊探索実験	10
第 3 章	KamLAND-Zen 実験	12
3.1	KamLAND	12
3.1.1	外部検出器	13
3.1.2	内部検出器	13
3.1.3	液体シンチレータ	13
3.1.4	光電子増倍管	15
3.2	KamLAND-Zen 実験	16
3.2.1	インナーバルーン/コルゲート管	16
3.2.2	Xe 含有液体シンチレータ	16
3.2.3	沿革と成果	17
3.2.4	400 kg フェーズでの背景事象	19
3.2.5	現行の液体シンチレータの純化手法	20
3.2.6	将来計画	21

3.2.7	極低放射能化の課題と本研究の動機	23
第4章	メタルスカベンジャーと実装を想定した純化装置系	25
4.1	メタルスカベンジャー	26
4.1.1	スカベンジングの原理	26
4.1.2	液体シンチレータ中の鉛の化学形態	30
4.2	先行研究	32
4.2.1	SNO+ 実験グループによる先行研究	32
4.2.2	KamLAND-Zen 実験グループによる先行研究	33
4.3	実装を想定した純化装置系	34
4.3.1	実機カラム	34
4.3.2	純化装置	36
4.4	純化装置の動作保証	38
4.5	純化後の液体シンチレータの光透過率に関する性能保証	39
4.5.1	透過率の測定原理	41
4.5.2	透過率測定の見積もり	41
4.5.3	性能評価	42
4.6	純化後の液体シンチレータの発光量に関する性能保証	43
4.6.1	発光量の測定原理	43
4.6.2	性能評価	44
4.7	純化後の液体シンチレータ中の放射性不純物量	45
4.7.1	ICP-MS の測定原理	46
4.7.2	放射性不純物量の評価	46
4.8	純化後の液体シンチレータの成分に関する性能保証	48
4.8.1	PPO 量測定とガスクロマトグラフィー	48
4.8.2	PPO 濃度に関する性能評価	50
4.8.3	その他の成分に関する性能評価	51
第5章	メタルスカベンジャーによる液体シンチレータ純化	55
5.1	鉛除去率の算出法と原理	55
5.1.1	鉛の溶解	55

5.1.2	スカベンジング	57
5.1.3	測定・鉛除去率の算出	58
5.2	鉛除去率の誤差評価	62
5.3	R-Cat-Sil AP の鉛吸着	62
5.3.1	メタルスカベンジャーの再利用	63
5.3.2	最大除去率	66
5.3.3	流量の最適化	66
5.3.4	メタルスカベンジャーを増量したスカベンジング	68
5.3.5	実際の設備構築に関しておよび今後の課題	69
第 6 章	結論	72
付録 A	放射性崩壊系列	74
A.1	逐次崩壊	75
付録 B	R-Cat-Sil AP の性質	77
B.1	粒度分布	77
B.2	スカベンジングによる呈色	79
B.3	電子顕微鏡による表面分析	83
付録 C	LAB 蒸発後の残渣	87
参考文献		90

目次

2.1	二重ベータ崩壊の2つのモード	8
2.2	二重ベータ崩壊のエネルギー分布	9
3.1	KamLAND エリア全貌	12
3.2	KamLAND-LS 成分の構造式	15
3.3	KamLAND	17
3.4	KamLAND-Zen 実験の沿革	17
3.5	KamLAND-Zen400 実験の結果	18
3.6	KamLAND-Zen 実験 Phase2 での 0.5 – 5.0 MeV のイベント分布	20
3.7	直鎖アルキルベンゼンの構造式	22
3.8	KamLAND2	22
3.9	Tag 1 および Tag 2 の模式図	24
4.1	メタルスカベンジャー R-Cat-Sil AP の構造	26
4.2	吸着等温線	27
4.3	配位結合の例；アンモニウムイオン	29
4.4	R-Cat-Sil AP の吸着反応式	30
4.5	SNO+ 実験グループによる金属除去率	32
4.6	SNO+ 実験での LS のフロー	33
4.7	先行研究による鉛除去率	34
4.8	実機カラム	35
4.9	KamLAND での Xe-LS スカベンジング概略	36
4.10	KamLAND への実装を想定した純化装置	37
4.11	集光量に関わる要素の波長依存性	40

4.12	9 cm 光透過率測定の見積もり	42
4.13	スカベンジング前後での光透過率の比較	43
4.14	発光量測定装置の概略図	44
4.15	スカベンジング前後の発光量の比較	45
4.16	ICP-MS 装置の概略図	46
4.17	ICP-MS により分析を行ったスカベンジング後の LS 中の元素	47
4.18	ガスクロマトグラフの概略図	49
4.19	LAB 中の PPO 測定のガスクロマトグラム	50
4.20	スカベンジング後の PPO 残存率	51
4.21	スカベンジング前後の LAB のガスクロマトグラム	52
4.22	スカベンジング前後の超純水のガスクロマトグラム	53
4.23	リガンドリーク量の変化	54
5.1	バブリング装置の概略図	56
5.2	バブリング装置の写真	56
5.3	測定系の外観	59
5.4	Bi-Po 遅延同時計測の結果	61
5.5	Bi-Po 遅延同時計測で得られた相関図	61
5.6	メタルスカベンジャーの呈色前後における鉛除去率の比較	63
5.7	スカベンジングによる鉛除去率の溶媒依存性	65
5.8	複数回スカベンジングによる鉛除去率変化	66
5.9	流量を変えてスカベンジングした際のそれぞれの鉛除去率	67
5.10	吸着相部を拡張した実機カラム	68
5.11	吸着相部を拡張した実機カラムを用いた鉛除去率	69
A.1	トリウム系列	74
A.2	ウラン系列	75
B.1	デジタル顕微鏡で観察したメタルスカベンジャーの粒子	77
B.2	メタルスカベンジャーの粒子径測定	78
B.3	メタルスカベンジャーの粒度分布	79
B.4	メタルスカベンジャーの LAB による呈色	80

B.5	メタルスカベンジャー呈色の溶媒依存性	81
B.6	顕微鏡観察した呈色前後のメタルスカベンジャー	82
B.7	デジタル顕微鏡で観察した呈色後のメタルスカベンジャーの粒子	82
B.8	電子顕微鏡による R-Cat-Sil AP の二次電子像	83
B.9	電子顕微鏡による呈色後の R-Cat-Sil AP の二次電子像	84
B.10	R-Cat-Sil AP の表面分析領域	85
B.11	呈色後の R-Cat-Sil AP の表面分析領域	85
B.12	呈色後の R-Cat-Sil AP に見られた付着物の表面分析領域	86
C.1	LS 蒸留装置の概略図	87
C.2	LAB 蒸発後の残渣	88

表目次

2.1	標準模型における素粒子	3
2.2	二重ベータ崩壊	8
3.1	KamLAND-LS の組成	15
3.2	Xe-LS の組成表	17
4.1	現行の LS 純化手法の能力比較	25
4.2	物理吸着と化学吸着	27
4.3	主な配位子	29
4.4	テトラ有機鉛の例	31
4.5	先行研究で得られたスカベンジングに最適なパラメタ	35
4.6	ICP-MS による K、Th、U の定量分析結果	47
4.7	スカベンジング後の不純物含有量の評価	48
4.8	ガスクロマトグラムの保持時間と炭素数との関係	53
5.1	カラムにかかる圧力と流量の関係	58
5.2	^{212}Bi - ^{212}Po 崩壊事象を選定するためのカット条件	59
5.3	メタルスカベンジャー濃度と溶媒依存性結果	64
5.4	拡張実機カラムを用いたスカベンジングによる結果	69
B.1	R-Cat-Sil AP の表面元素の定性分析結果	85
B.2	呈色後の R-Cat-Sil AP の表面元素の定性分析結果	85
B.3	呈色後の R-Cat-Sil AP に見られた付着物の元素分析結果	86

第1章

序論

KamLAND-Zen 実験は液体シンチレータを用いた ^{136}Xe のニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊 ($0\nu\beta\beta$) 事象の探索実験であり、ニュートリノのマヨラナ有効質量に世界で最も厳しい制限を与えている。世界各地で様々な崩壊核種を用いて $0\nu\beta\beta$ 事象探索実験が行われているが、いまだに発見例はない。そこで現在進行中の KamLAND-Zen800 実験、将来計画の KamLAND2-Zen 実験でさらなる感度向上と $0\nu\beta\beta$ 事象探索に利用する低バックグラウンド体積の拡大を課題としている。

この課題を解決するにはインナーバルーン (IB) の表面の ^{214}Bi 崩壊事象を削減することが必須条件であり、2つの手段が考えられる。IB の低放射能化と ^{214}Pb - ^{214}Bi の遅延同時計測 (Tag2) の実現である。前者はすでに取り組みられている。遅延同時計測とは ^{214}Pb の崩壊時に出される α 線を検出後に、連続的に崩壊する ^{214}Bi が出す β 線を同時に観測することで崩壊事象を識別する手法である。本研究ではこの Tag2 の実現に着目した。

現在 Tag2 が行われていない理由は、液体シンチレータ中に背景事象となる ^{210}Bi が多く存在し最大で 25% の不感時間を作り、観測時間を減らす効果が大きいからである。ゆえに本研究では KamLAND-Zen800 実験と KamLAND2-Zen 実験において Tag2 を実現することを目標に液体シンチレータ中に存在する ^{210}Bi の生成源である ^{210}Pb を除去するための液体シンチレータ純化手法の実用化を行なった。先行研究では Tag2 実施のための要件として不感時間 2.5% 程度が掲げられ、 ^{210}Pb の除去目標は 90% となる。

KamLAND では既に液体シンチレータの純化手法として濾過、液液抽出、蒸留を取り入れているがいずれにも無視できないデメリットがある。濾過は低コストで液体シンチレータの成分を変えないことがメリットだが濾過精度以下の粒子やイオンなどが除去できず、液液抽出は有機金属などの無極性分子が除去できない他、窒素パージが必須なため Xe を液体シンチレータに溶かし込んだ状態では行えない。Xe の脱気は多大な時間と労働力を要する作業となる。現行手法で最も効果的であるのが蒸留法である。2007 年と 2008 年から 2009 年にかけて行われた KamLAND の蒸留では使用している液体シンチレータの体積 4.4 周分の純化を行い ^{210}Bi 濃度を 8×10^{-4} 倍に削減できた [1]。しかし、蒸留には大きなコストと Xe 脱気の必要性がある。上述の作業は 24 時間体制で合計 12.6 ヶ月か

かっている*1。Tag2 に向けては 90% の除去ができれば良いので、半年ほどの期間で蒸留できると想定されるが、それでも費用対効果が薄い大きなコストである。

よって本研究ではメタルスカベンジャーを用いた液体シンチレータ純化法 (スカベンジング) の実用化に向けて研究開発を行なった。メタルスカベンジャーとは金属吸着能力のある粉末状の吸着剤である。KamLAND では既に小型実験装置による直鎖アルキルベンゼンを用いた液体シンチレータで 90% 以上の鉛除去率を示している。そこで実際の純化システムを想定した純化装置を作成し、より現実的な条件の下での 90% 以上の鉛除去率を目標とした。スカベンジングは実際の運用上のコスト面で濾過や液液抽出に比べると劣るが Xe を溶解したまま純化できるため、総合的にこれまでの純化手法よりも優れている。

本研究で取り組んだ KamLAND2-Zen の極低放射能化の実現に向けたスカベンジングの研究開発結果を本論文に記す。第 2 章で KamLAND-Zen 実験で探索する物理などの研究背景について説明し、第 3 章で我々の行う KamLAND-Zen 実験を紹介する。本旨は第 4 章と第 5 章で、発光量、光透過率や放射性不純物による汚染に注目してスカベンジングが液体シンチレータに与える影響を論じた後、様々な条件によるスカベンジングの結果について論じる。最後に第 6 章で結論をまとめる。

*1 トラブルによる純化停止期間を含める。

第2章

研究背景

2.1 ニュートリノ

古代より人類は物質の根源とは何かという問いの答えを求めてきた。古代中国では五行思想が説かれ、古代ギリシャでは万物の根源アルケーについて、それが何かを多くの哲学者が論じた。エンペドクレスによった四元素説は長らく支持されることとなった。その後、錬金術の発展などの歴史から元素の発見、原子の発見へと続いた。現在では物質は究極には素粒子と呼ばれる最小単位から構成されていると考えられている。素粒子を記述する理論としては現在、実験と理論との整合から標準模型が広く支持されている。素粒子はその性質からフェルミオンとボソンとに分けられ、さらにフェルミオンはクォークとレプトンとに分けられる。ニュートリノはレプトンに分類される素粒子である。同じくレプトンに分類される電子、ミューオン、タウオンの3つの世代に対応して、電子ニュートリノ ν_e 、ミューニュートリノ ν_μ 、タウニュートリノ ν_τ の3世代が存在する。

表 2.1 標準模型における素粒子

フェルミオン						ボソン	
クォーク			レプトン			γ	g
u	c	t	ν_e	ν_μ	ν_τ	W	Z
d	s	b	e	μ	τ	H	

ニュートリノについては電荷を持たず、 $1/2$ のスピンを持ち、弱い相互作用でしか反応しないなどの性質が分かっているが、多くの未解決問題もある。そもそも、ニュートリノはベータ崩壊に関する一連の問題から1930年、ヴォルフガング・パウリによって提唱された粒子である。その一連の問題とは、ベータ崩壊で放出される電子のエネルギーが連続スペクトルとなるという1924年のジェームズ・チャドウィックの発見に端を発する。ベータ崩壊とは放射線崩壊の1種であり、放射線崩壊には他にアルファ崩壊、ガンマ崩壊が存在するがいずれも放出される放射線は核種により決まったエネルギー値を持つことから、ベータ崩壊で放出されるベータ線（電子）の持つエネルギーも核種により決

まった値であると考えられていた。当時、ベータ崩壊は次の反応式で表された。

$$n \rightarrow p + e^- \quad (2.1)$$

実際には先に述べたように放出されるベータ線のエネルギーは連続スペクトルとなる。しかし、この2体崩壊において連続スペクトルとなるように考えると、エネルギー保存則が成り立たない。そこで、パウリはある粒子がエネルギーを持ち出しているとし、ベータ崩壊がエネルギー保存則に従うとした。そのように式(2.1)を書き換えれば

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu} \quad (2.2)$$

となる。この $\bar{\nu}$ が反ニュートリノである。放出されるのが反粒子であるのはレプトン数保存則のためである。パウリは当初、この粒子をニュートロンと呼んだが、この名称は先に見つかった中性子に名付けられたことから、代わって1934年にエンリコ・フェルミがニュートリノと名付けた。フェルミがイタリア出身であるということもあり、ニュートリノは中性を意味するニュートラルと小さいことを意味するイタリア語の接尾語イノとを合わせた造語となっている。

ニュートリノはとても高い透過性を持つので検出が難しく、存在が確かめられたのは1950年代初頭のライネスとコーワンによる発見を待つこととなった。彼らは原子炉内で発生する反電子ニュートリノを、塩化ガドミウムを用いたシンチレータ検出器で捉えた。1958年には、ゴールドハーバー、グロジジ、サンヤーの3人がニュートリノは左巻きのカイラリティしか観測されないことを発見した [2]。このことからニュートリノは質量を持たず、光速で飛び交うと考えられてきた。

2.1.1 ニュートリノ質量

大気ニュートリノ、太陽ニュートリノ、原子炉ニュートリノや加速器ニュートリノといったニュートリノ観測により、ニュートリノのフレーバーがある確率で周期的に変化する現象であるニュートリノ振動が発見された。ニュートリノ振動はニュートリノのフレーバー固有状態と質量固有状態とが異なり別々の時間発展をすることに由来する。この発見により、標準理論において0と仮定されていたニュートリノ質量が0ではないことが分かった。

ニュートリノのフレーバー固有状態は質量固有状態の重ね合わせで記述できる。その重ね合わせの度合いは混合角を用いて、空間回転のアナロジーで表される。その回転行列としてポンテコルボ・牧・中川・坂田 (PMNS) 行列が用いられる。ここでは簡単のために e と μ の2世代に限って考えると、

$$\begin{pmatrix} |\nu_e\rangle \\ |\nu_\mu\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu_1\rangle \\ |\nu_2\rangle \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

と表される。 $|\nu_j\rangle$ をエネルギー E_j の固有状態とすると、位相はそれぞれ $e^{-iE_j t/\hbar}$ のように変化する。

る。したがって、時刻 0 の ν_e が時刻 t で ν_μ に振動している確率は

$$\begin{aligned} P(\nu_e \rightarrow \nu_\mu) &= |\langle \nu_\mu(t) | \nu_e \rangle|^2 \\ &= \left| \sin \theta \cos \theta \left(1 - e^{-i(E_1 - E_2)t} \right) \right|^2 \\ &= \sin^2 2\theta \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{12}^2 L}{4E} \right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

となる。ここで、 Δm_{12}^2 は質量の二乗差 ($m_1^2 - m_2^2$) とし、 L はニュートリノ発生点から観測点までの距離 ($L = ct$) とする。また、最後の等号ではニュートリノ質量が小さいこと ($E_j = \sqrt{p^2 + m_j^2} = p + m_j^2/2p$) を用いた。式から分かるようにニュートリノ振動はニュートリノのフレーバー間の混合があり ($\theta \neq 0$)、かつ、質量差が存在する ($\Delta m^2 \neq 0$) 場合にのみ発現する。

このことを実験的に初めて示したのが、1998 年に発表したスーパーカミオカンデ (Super-Kamiokande) である [3]。後述する KamLAND 実験では原子炉ニュートリノを用いてニュートリノ振動を 2 周期に渡って確認している [4]。

ニュートリノ振動発見によりニュートリノが質量を持つことは示されたが、実験から得られるパラメータは質量二乗差と混合角のみであるため、質量自体は測定されていない。質量に関しては、現在までに質量二乗差 Δm_{12}^2 と $|\Delta m_{23}^2|$ とが精密に測定されているが、 $m_j (j = 1, 2, 3)$ の各値と m_2 と m_3 の大小関係は分かっていない。これはニュートリノ質量階層性問題と呼ばれており、

$$m_1^2 < m_2^2 < m_3^2 \quad (2.5)$$

$$m_3^2 \ll m_1^2 < m_2^2 \quad (2.6)$$

$$m_1^2 \approx m_2^2 \approx m_3^2 \quad (2.7)$$

の 3 通りが考えられる。式 (2.5) を正常質量階層構造 (Normal mass hierarchy; NH)、式 (2.6) を逆質量階層構造 (Inverted mass hierarchy; IH)、式 (2.7) を準縮退質量階層構造 (Degenerate mass pattern) と呼ぶ。

2.1.2 マヨラナ性とシーソー機構

電荷を持たないニュートリノが質量を持つことから、ニュートリノは後述するマヨラナ粒子である可能性が示唆された。もし、ニュートリノがマヨラナ性を持てば、シーソー機構により、ニュートリノだけ他の粒子に比べて質量が極端に小さい理由や右巻きニュートリノが未発見である理由を説明できる。

スピン 1/2 のフェルミオンはディラック方程式に従い、スピンの 2 成分と粒子反粒子の 2 成分との合計 4 成分を持つ。ニュートリノは左巻きニュートリノ ν_L と右巻き反ニュートリノ $\bar{\nu}_R$ しか観測されていないが、もし質量が 0 であったならワイル方程式に従うとして説明ができた。しかし前述の通り、ニュートリノは質量を持つためワイル粒子とはなり得ない。そこでイタリアのエットーレ・マ

ヨラナは、以下のマヨラナ性を提唱した。まず、ディラック方程式

$$(i\gamma_\mu\partial^\mu - m_D)\psi = 0 \quad (2.8)$$

に対するラグランジアン密度は

$$\mathcal{L} = \bar{\psi}(i\gamma_\mu\partial^\mu - m_D)\psi \quad (2.9)$$

であり、質量項は $\mathcal{L}_D = m_D\bar{\psi}\psi$ である。ここで、荷電共役変換 C に対して

$$\psi = \psi^C \quad (2.10)$$

であり、粒子反粒子の区別がないというマヨラナ条件を課すと容易に新たな質量項を作ることができる。ここで右手系左手系の概念を取り入れる。右手系左手系への射影演算子は

$$P_{L,R} = \frac{1}{2}(1 \mp \gamma_5) \quad (2.11)$$

で与えられ、

$$\psi = (P_L + P_R)\psi = \psi_L + \psi_R \quad (2.12)$$

と表される。荷電共役はそれぞれ

$$\begin{aligned} (\psi_L)^C &= \psi_R^C \\ (\psi_R)^C &= \psi_L^C \end{aligned} \quad (2.13)$$

である。さて、ラグランジアン密度の質量項として

$$\mathcal{L}_L = m_L(\bar{\psi}_L\psi_R^C + \bar{\psi}_R^C\psi_L) \quad (2.14)$$

$$\mathcal{L}_R = m_R(\bar{\psi}_L^C\psi_R + \bar{\psi}_R\psi_L^C) \quad (2.15)$$

を加えられる。式 (2.13) により、上式の各項は右・左手系のどちらかのみで書き表されるため、右手系の質量として m_R 、左手系の質量として m_L と表した。これらがマヨラナ質量項である。結局、ニュートリノのラグランジアン密度の質量項はディラック質量項 $\mathcal{L}_D = m_D(\bar{\psi}_L\psi_R + \bar{\psi}_R\psi_L)$ にマヨラナ質量項を加えて、

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{mass} &= \mathcal{L}_D + \mathcal{L}_L + \mathcal{L}_R \\ &= m_D(\bar{\psi}_L\psi_R + h.c.) + m_L(\bar{\psi}_L(\psi_L)^C + h.c.) + m_R((\bar{\psi}_R)^C\psi_R + h.c.) \end{aligned} \quad (2.16)$$

となる。ここで、

$$M = \begin{pmatrix} m_L & m_D \\ m_D & m_R \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

を定義すると式 (2.16) は

$$\mathcal{L}_{mass} = (\overline{\psi}_L, \overline{\psi}_L^C) \begin{pmatrix} m_L & m_D \\ m_D & m_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_R^C \\ \psi_R \end{pmatrix} + h.c. \quad (2.18)$$

と書き換えられる。このままでは、観測可能な質量がどのような形となっているか分からないため M を対角化する必要がある、対角化された行列を M_{diag} とすると、

$$M_{diag} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(m_R + m_L) - \frac{1}{2}m_R\sqrt{(m_R - m_L)^2 + 4m_D^2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(m_R + m_L) + \frac{1}{2}m_R\sqrt{(m_R - m_L)^2 + 4m_D^2} \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} \epsilon_1 m_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 m_2 \end{pmatrix}$$

となる。ここで、 $\epsilon_i = \pm 1$ ($i = 1, 2$) であり、正のマヨラナ質量 m_i を得るために定義している。つまり、 m_i は一つ目の等号の各要素の絶対値に等しい。観測事実から左巻きニュートリノの質量を非常に小さく ($m_D \gg m_L \approx 0$)、右巻きニュートリノの質量を非常に大きい ($m_D \ll m_R$) と仮定すると、マヨラナ質量は

$$m_1 = -\frac{1}{2}m_R + \frac{1}{2}\sqrt{1 + \frac{4m_D^2}{m_R^2}} \approx \frac{m_D^2}{m_R} \ll m_D \quad (\epsilon_1 = -1) \quad (2.19)$$

$$m_2 = \frac{1}{2}m_R + \frac{1}{2}\sqrt{1 + \frac{4m_D^2}{m_R^2}} \approx m_R \gg m_D \quad (\epsilon_2 = +1) \quad (2.20)$$

と表せる。この機構は柳田勉やゲルマンにより提唱され、 m_R を大きくすればするほど、 m_1 が軽くなる様子からシーソー機構 (Seesaw mechanism) と呼ばれている [5-8]。

このような説明をするにはニュートリノがマヨラナ粒子である必要がある、ディラック粒子では自然な説明が難しい。そのため、ニュートリノはマヨラナ粒子であると有力視され、その検証のために世界中で実験が試みられている。マヨラナ性を示す現実的に唯一の手法が次節で説明するニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊事象探索である。

2.2 ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊

2.2.1 二重ベータ崩壊

ニュートリノがマヨラナ粒子であるかどうかを検証する現状唯一の方法がニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊の観測である。二重ベータ崩壊は、 Z を原子番号、 A を質量数として次の2つのモードが考えられる。

$$(Z, A) \rightarrow (Z + 2, A) + 2e^- + 2\bar{\nu}_e \quad (2.21)$$

$$(Z, A) \rightarrow (Z + 2, A) + 2e^- \quad (2.22)$$

式 (2.21) の反応は同一原子核内でほぼ同時に 2 つのベータ崩壊が起こる現象であり、標準理論の枠組みでも許される。これをニュートリノを放出する二重ベータ崩壊 ($2\nu\beta\beta$) という。一方で、式 (2.22) はニュートリノがマヨラナ粒子であるという前提のもとで、放出されるはずの反ニュートリノがニュートリノとして同一原子核内の中性子に吸収され、結果として 2 個の電子のみが放出される現象である。これをニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊 ($0\nu\beta\beta$) という。

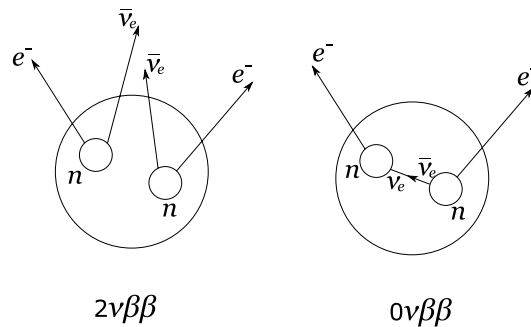


図 2.1 二重ベータ崩壊の 2 つのモード

二重ベータ崩壊を起こす核種は、娘核のエネルギー準位が親核のそれよりも高く、さらにその先の崩壊核のエネルギー準位が親核のそれより低いという核種 (エネルギー準位が ${}_{N+1}^A Y > {}_N^A X > {}_{N+2}^A Z$ であるような ${}_N^A X$) か、またはスピン遷移則により抑制されるといった理由で通常のベータ崩壊が禁止されるものに限られ、現在までに表 2.2 に示すような核種が確認されている。

表 2.2 二重ベータ崩壊核種 [9, 10]

核種	自然存在比 (%)	Q-値 (keV)
${}^{48}\text{Ca} \rightarrow {}^{48}\text{Ti}$	0.19	4271
${}^{150}\text{Nd} \rightarrow {}^{150}\text{Sm}$	5.6	3367
${}^{96}\text{Zr} \rightarrow {}^{96}\text{Mo}$	2.8	3351
${}^{100}\text{Mo} \rightarrow {}^{100}\text{Ru}$	9.6	3034
${}^{82}\text{Se} \rightarrow {}^{82}\text{Kr}$	79.2	2995
${}^{116}\text{Cd} \rightarrow {}^{116}\text{Sn}$	7.5	2805
${}^{130}\text{Te} \rightarrow {}^{130}\text{Xe}$	34.5	2529
${}^{136}\text{Xe} \rightarrow {}^{136}\text{Ba}$	8.9	2476
${}^{76}\text{Ge} \rightarrow {}^{76}\text{Se}$	7.8	2039
${}^{128}\text{Te} \rightarrow {}^{128}\text{Xe}$	31.7	867

$0\nu\beta\beta$ はエネルギーを持ち出すニュートリノが放出されないので 2 つの電子のエネルギーの和は

Q 値 (親核の質量エネルギーと娘核の質量エネルギーとの差) におけるピークとなって観測される。しかし、実際には検出器のエネルギー分解能により $0\nu\beta\beta$ のピークも広がりを持つ。また、 $0\nu\beta\beta$ はベータ崩壊と逆ベータ崩壊との二次の過程による極めて稀な現象であり、いまだに観測されていない。さらに、半減期は最も短い核種でも 10^{19} 年以上であり、非常に長い半減期を観測しなくてはならない。

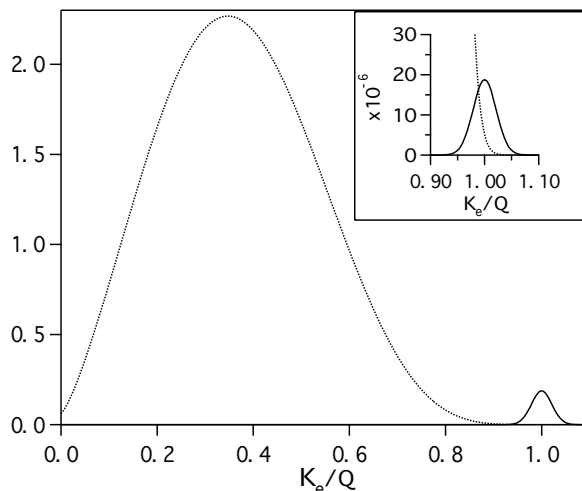


図 2.2 二重ベータ崩壊のエネルギー分布 [11]。点線が 1 に規格化された $2\nu\beta\beta$ 事象で放出される 2 つの電子のエネルギー和スペクトルである。実線が 10^{-6} に規格化された $0\nu\beta\beta$ 事象で放出される 2 つの電子のエネルギー和スペクトルである。5% のエネルギー分解能を仮定している。

2.2.2 探索意義

ニュートリノがマヨラナ粒子であることが確かめられれば、シーソー機構によってニュートリノが極小の質量を持つことを自然に説明できる。また、シーソー機構ではステライルニュートリノという右巻きの非常に重いニュートリノの存在が予言され、これは暗黒物質の候補にもなり得る。さらに、 $0\nu\beta\beta$ の半減期 $T_{1/2}^{0\nu}$ の逆数は位相空間体積 $G^{0\nu}$ 、核行列要素 $M^{0\nu}$ 、ニュートリノの有効質量 $\langle m_\nu \rangle$ を用いて

$$(T_{1/2}^{0\nu})^{-1} = G^{0\nu} |M^{0\nu}|^2 \langle m_\nu \rangle^2 \quad (2.23)$$

と表される。ニュートリノのマヨラナ有効質量 $\langle m_\nu \rangle$ はニュートリノ混合行列 U_{ei} とニュートリノ質量 m_i を用いて 3 つの質量固有状態の混合として

$$\langle m_\nu \rangle = \left| \sum_{i=1}^3 m_i U_{ei}^2 \right| \quad (2.24)$$

と表される。式 (2.24) により、 $0\nu\beta\beta$ の半減期を測定することでニュートリノの有効質量を示すことができる。また、質量階層性問題において、各階層構造はマヨラナ有効質量の許容範囲を持っている

ため、 $0\nu\beta\beta$ の半減期を測定することでニュートリノの有効質量が示されれば、質量階層性問題を解決できる可能性がある。核行列要素は理論計算によって求めることができるが、原子核モデルの誤差のため、実験的に測定できる有効質量は不定性を持つ。

さらに、標準模型では保存するとされているレプトン数は $0\nu\beta\beta$ では反応前後で $0 \rightarrow 2$ となることから、その発見はレプトン数非保存過程の発見になる。ビッグバン直後の宇宙には粒子と反粒子とが同量だけ存在したと考えられているが、現在観測されているほとんどが粒子である。レプトン数非保存過程が許されれば、右巻きニュートリノが左巻きニュートリノへ崩壊することが可能となるため、理論的にこの宇宙物質優勢の謎について説明を与えられる可能性がある。

このように $0\nu\beta\beta$ は標準模型を超える新物理学について多くの示唆を与え、宇宙の誕生・素粒子の起源について理解できる可能性を与える。以上がニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊探索の意義である。

2.2.3 世界におけるニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊探索実験

$0\nu\beta\beta$ の観測には崩壊核を大量に用いること、極低放射能環境を作ること、検出器のエネルギー分解能を高めることが要求され、多くの実験が世界各地で行われている。

ここでは主な二重ベータ崩壊探索実験について簡単にまとめる。

KamLAND-Zen

(**K**amioka **L**iquid scintillator **A**nti-**N**eutrino **D**etector - **Z**ero neutrino double beta decay Search) 崩壊核である ^{136}Xe を液体シンチレータに溶解させたものを用いた $0\nu\beta\beta$ 探索実験である。詳しくは次章にて述べる。

NEMO

Neutrino **E**ttore **M**ojorana **O**bservatory

フランスのモダヌにある LSM(Modane Underground Laboratory) で行われている探索実験である。NEMO 実験は 1989 年から始まり NEMO1, NEMO2, NEMO3 を経て、現在は SuperNEMO を計画している。他の探索実験とは異なり、検出器の周りに崩壊核を含んだ薄い金属膜を設置するという検出器と崩壊核とが独立した手法を取っている。そのため複数の核種に対して同時に測定を行える。NEMO3 により、崩壊核 ^{100}Mo の $0\nu\beta\beta$ について $T_{1/2}^{0\nu} > 1.1 \times 10^{24}$ 年 (90% C.L.), $m_\nu < 0.33 - 0.62$ eV という結果を得ている [12]。

EXO-200

Enriched **X**enon **O**bservatory

アメリカ・ニューメキシコの WIPP(Waste Isolation Pilot Plant) にて行われている液体の ^{136}Xe を 200 kg 用いた探索実験である。粒子によりキセノンがイオン化された際に電離した電子を TPC(time projection chamber) により捕らえると同時に、キセノンによるシンチレーション光を APDs(avalanche Photodiodes) により捉えることで高いエネルギー分解能を得ている。2017 年には、 $T_{1/2}^{0\nu} > 1.8 \times 10^{25}$ 年、 $m_\nu < 147 - 398$ meV (90% C.L.) という制限を与えている [13]。

Heidelberg-Moscow

イタリアのグランサッソにある LNGS(Gran Sasso National Laboratory) にて 1990 年から 2003 年まで行われていた実験である。 $0\nu\beta\beta$ 崩壊核である ^{76}Ge を使用した半導体検出器を用いており、低バックグラウンドかつ高いエネルギー分解能を得ている。2004 年には $0\nu\beta\beta$ を発見したと主張し、2006 年に発表した結果では半減期 $T_{1/2}^{0\nu} = 2.23_{-0.31}^{+0.44} \times 10^{25}$ 年を得たとしている [14]。この主張には懐疑的な見方が強く、KK-claim と呼ばれている。KamLAND-Zen と EXO の結果は KK-claim を棄却している [20]。

GERDA

Germanium Detector Array

LNGS にて行われている ^{76}Ge を用いた探索実験である。同一核種を使用しており、Heidelberg-Moscow 実験の検証実験として重要である。2013 年には $T_{1/2}^{0\nu} > 2.1 \times 10^{25}$ 年 (90% C.L.) という結果を得ている。これは 2004 年の KK-claim を棄却するものである [15]。

SNO+

Sudbury Neutrino Observatory

カナダのサドバリー近くの鉱山地下にて行われる SNO の後継実験である。崩壊核である ^{130}Te をターゲットとし、自然の Te を 1300 kg 溶かした液体シンチレータを用いた検出器で探索を行う予定である。SNO+ 検出器は KamLAND と非常によく似た検出原理となっている。実験感度は 55 – 133 meV で質量逆階層型の領域に達することが期待され、以降さらに感度を高めていくという。また、液体シンチレータとして新たに直鎖アルカリベンゼン (LAB) を導入する [16]。

第3章

KamLAND-Zen 実験

3.1 KamLAND

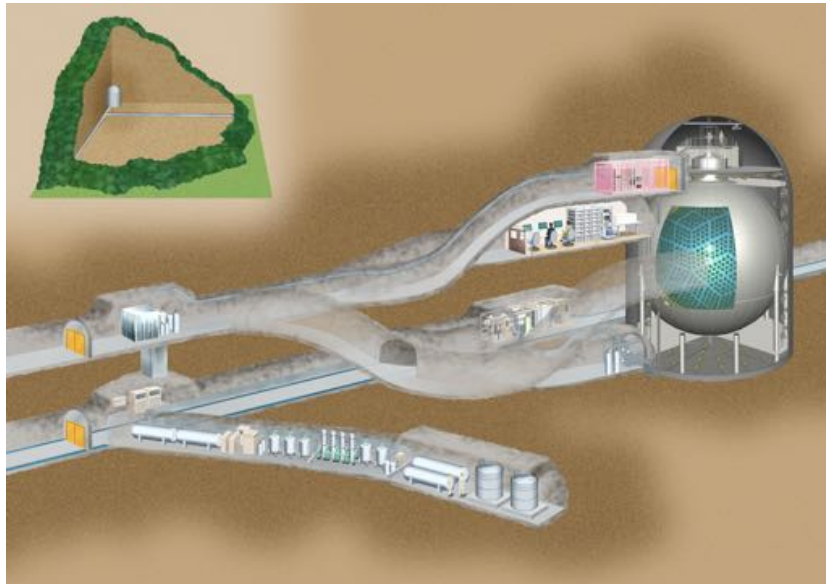


図 3.1 KamLAND エリア全貌

KamLAND(Kamioka Liquid scintillator Anti-Neutrino Detector) は岐阜県飛騨市池ノ山にある液体シンチレータ反ニュートリノ検出器である。検出器は地下 1000 m のカミオカンデ跡地にあり、観測の妨げとなる宇宙線を地上と比較して約 10 万分の 1 に低減している。KamLAND は神岡鉱山跡地坑口から約 2 km のところに位置し、ちょうど池ノ山山頂直下にある。KamLAND に至るまでの坑道にはいくつかの実験用設備が存在する。例えば、コントロールルームはデータ取得のための KamLAND の運転及び監視を行うための部屋である。第一純化エリアは液体シンチレータの超純水による液液抽出と窒素パージを行う設備を擁する。第二純化エリアは 2006 年に増設された液体シンチレータの蒸留純化のためのボイラー施設などを擁する。Xe エリアは液体シンチレータに Xe を溶解させる設備を擁する。また、ここでは KamLAND への液体シンチレータの送液などの操作も行

う。HV ルームは光電子増倍管 (Photomultiplier tube; PMT) 用高圧電源があり、電源供給を行なっている部屋である。KamLAND 上部には清浄度がクラス 10000 (1 立方フィート中に $0.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子が 10000 個以下) に保たれたドーム型の空間 (ドームエリア) が存在し、データ収集のためのエレキハットやさらにクラス 1000 程度以下のクリーンテントがある。クリーンテントは KamLAND 上部開口部 (チムニー部) を覆う形で張られている。KamLAND 自体は円筒形水槽 (直径 20 m、高さ 20 m) の内部にステンレス製球形タンク (直径 18 m)、さらにアウターバルーンが存在する層構造を取っており、大きく背景事象を測定する外部検出器と物理現象を観測する内部検出器とに分けられる。以下、それぞれについて説明する。

3.1.1 外部検出器

外部検出器 (Outer detector; OD) は円筒形水槽とステンレス製球形タンクとの間の層に 3200 ton の純水で満たしたもので、主に岩盤を透過してきた宇宙線の観測、岩盤由来の放射線の遮蔽や内部の液体シンチレータの熱浴といった役割を持つ。鉱山の湧水から生成された純水は常に供給され、上部へ向かって流れている。

宇宙線の検出には水チェレンコフ光を用いる。円筒形水槽の内壁に取り付けられた 225 本の PMT で宇宙線が発するチェレンコフ光を観測し、検出した PMT 数によって宇宙線事象を識別する。宇宙線観測後、2 ms の不感時間を KamLAND 全体で設けて宇宙線事象や中性子捕獲事象を他の物理事象と区別している。

3.1.2 内部検出器

内部検出器 (Inner detector; ID) はステンレス製球形タンクの内部のことで、1325 本の 17 インチ PMT と 554 本の 20 インチ PMT がタンク内壁に取り付けられている (PMT はインチ単位の入射面口径により呼び分けられている)。ID もまた液体で満たされているが、三層になっていて外側から順に外側バッファオイル (BOO)、内側バッファオイル (BOI)、液体シンチレータ (LS) となっている。BOO と BOI は 3 mm のアクリル板で区切られ、BOI と LS はナイロン製のアウターバルーンで区切られており、LS はアウターバルーン内に隔離されている。BOO、BOI とともに体積比で 53% のドデカン (dodecane; $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) とイソパラフィン ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$) で構成される。LS は後述するが、ドデカン、1,2,4-トリメチルベンゼンと PPO から構成される。バッファオイルはシンチレーション光を発さず、PMT 由来の背景事象を遮蔽する役割を持つ。

3.1.3 液体シンチレータ

液体シンチレータ (Liquid scintillator; LS) は、放射線によって蛍光 (シンチレーション光) を発する液体であり、有機液体シンチレータは一般に溶媒と溶質 (蛍光剤) から構成される。KamLAND はこのシンチレーション光を検出することで物理事象を観測する。発光機序は以下の通りである。

1. 放射線により、溶媒分子が電離する。
2. 電子との再結合で励起状態となり、脱励起する際に一次シンチレーション光が放出される。
3. 一次シンチレーション光が溶質である発光剤に吸収され、発光剤が励起状態となる (輻射的エネルギー移行)。また、分子振動などでエネルギーを発光剤に受け渡す非輻射的エネルギー移行も存在し、溶媒-溶質間の輻射的エネルギー移行と非輻射的エネルギー移行の割合は主に溶質濃度に依存する。溶質が低濃度の場合は輻射的エネルギー移行が優勢となるが、濃度が高くなるにつれて非輻射的エネルギー移行が支配的になる。
4. 発光剤が脱励起する際に二次シンチレーション光が放出される。

発光の時定数は過程 1 – 3 が支配的で、典型的に $O(1 - 10)$ ns という非常に早い応答を示す。また、目的によって第二溶質、第三溶質などを用いて波長をシフトさせた n 次シンチレーション光を放出される。必ずしも放射線エネルギーの全てが光エネルギーへ移行するわけではなく、クエンチング (消光) 効果によって光以外のエネルギーに移行し、観測される発光量が減少することがある。このクエンチング効果は代表的なもので5つに分類され、以下にその詳細を述べる。

- 化学クエンチング

発光過程の中でも特に溶媒分子と発光剤との間でエネルギーが移行する際に生じるクエンチング。その影響の大きさは液体シンチレータの化学的特性に関係している。

- 色クエンチング

シンチレータの発光波長付近に吸収波長を持つ液体シンチレータ中の物質がシンチレーション光の一部を吸収することで生じるクエンチング。このようにクエンチングを引き起こす物質をクエンチャーと呼ぶ。クエンチャーを除去することでクエンチングを低減できる。

- 酸素クエンチング

液体シンチレータ中に酸素が溶存することで、溶媒分子の励起エネルギーが発光剤ではなく酸素分子に吸収されて生じるクエンチング。窒素ガス等を用いて液体シンチレータ中の酸素を追い出すことでクエンチングを抑えることができる。

- 濃度クエンチング

発光剤の濃度を大きくするとそれに伴い発光量も増加するが、ある一定の濃度をを超えると発光剤自身が吸収を起こすために生じるクエンチング。特に発光剤の発光波長と吸収波長が重なる場合に顕著に現れる。

- 電離クエンチング

液体シンチレータ中を α 線などの電離能の大きな粒子が通過すると、電離分子や励起分子が高密度になる領域が形成され、発光効率が低下することで生じるクエンチング。特に α 線によって生じる場合を α クエンチングと呼ぶ。

KamLAND で使用される液体シンチレータ (KamLAND-LS) は上述のクエンチングを考慮し、溶媒としてドデカンと 1,2,4-トリメチルベンゼン (通称 pseudocumene; PC)、溶質として 2,5-ジフェ

ニルオキサゾール (PPO) を用いている。KamLAND-LS でのシンチレーション過程は、PC から一次シンチレーション光が放出され、PPO から二次シンチレーション光が放出される。ドデカンは発光には関与せず、液体の密度と光透過率の調整で使用されている。表 3.1 に KamLAND-LS の組成を示す。

表 3.1 KamLAND-LS の組成

成分	組成式	密度	組成割合
ドデカン (N12)	$C_{12}H_{26}$	0.749 g/cm ³	80%
1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)	C_9H_{12}	0.875 g/cm ³	20%
2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO)	$C_{15}H_{11}NO$	-	1.36 g/L
KamLAND-LS	-	0.777 g/cm ³	-

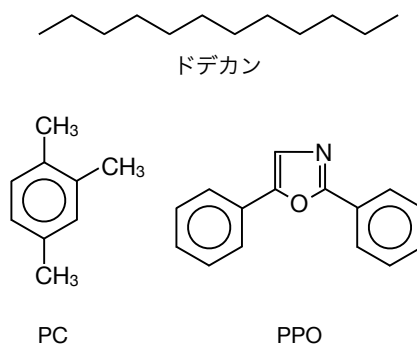


図 3.2 KamLAND-LS 成分の構造式

KamLAND-LS は 350 – 500 nm に発光波長を持ち、発光量は 8,300 photon/MeV である。KamLAND の 17 インチ PMT を使用した際の集光量は約 300 p.e/MeV となる [17]。

3.1.4 光電子増倍管

光電子増倍管 (PMT) は光電効果を利用して光信号を電気信号に変換する高感度光検出器である。光電面と呼ばれる主にアルカリ金属が塗布された入射窓で入射光子を光電子に変換し、高電圧を印加したダイノードで電子を $\sim 10^7$ 倍程度に増倍して陽極から電気信号として検出する。KamLAND は前述の通り 1879 本の PMT を備えている。そのうち 1325 本が 17 インチ PMT (浜松ホトニクス製 R7250)、554 本が 20 インチ PMT (浜松ホトニクス製 R3600) である。PMT が持つ入射光子に対する光電子の収率を量子効率 (Quantum efficiency; QE) といい、入射光の波長に依存する。個体差はあるものの、17 インチ PMT の場合、典型的に 350 – 400 nm の波長域に対して $\sim 20\%$ 程度である。

3.2 KamLAND-Zen 実験

KamLAND-Zen(KamLAND-Zero neutrinoless double beta decay search) とは、第2章でも触れた $0\nu\beta\beta$ 探索実験である。KamLAND の中央に Xe 含有液体シンチレータを入れたインナーバルーンを導入し、観測を行なう。

後述するように Xe を約 400 kg 用いた KamLAND-Zen400 実験、約 800 kg に増量した KamLAND-Zen800 実験などのフェーズがある。KamLAND-Zen800 実験ではインナーバルーン作成・導入後の 2017 年にインナーバルーンの破損が発見され、再作成を余儀無くされた。2018 年現在新たなインナーバルーンを導入し、まさに実験を始動するところである。

3.2.1 インナーバルーン/コルゲート管

インナーバルーン (inner balloon; IB) は KamLAND の ID 内に Xe 含有液体シンチレータを導入するためのナイロン ($C_6H_{11}NO$) 製の格納容器である。チムニー部から吊るされる形で取り付けられている。KamLAND-Zen400 実験では直径 3.08 m の IB が用いられた。KamLAND-Zen800 実験で用いられている IB は直径 3.84 m で、約 30 m³ の LS を蓄えられる。IB 作成に用いられたナイロンフィルムは厚さ 25 μm であり、光透過率、LS への溶け出しや放射性不純物の含有量などを考慮し選定された。低バックグラウンドを実現するために作成はクラス 1 以下のスーパークリーンルーム下で行われた。フィルムはバルーンの形状になるよう型を当てて切り出され、熱溶着によってバルーン状へと形成される。2017 年の IB 破損を受けて、引っ張り強度などを確認し、熱溶着方法が改良された。

コルゲート管は IB を保持するナイロン製の管である。Xe 含有 LS の送液経路の役割も担っている。取り回しが不便なため、全長を 3 分割し、KamLAND 導入直前に組み立てるという手法を取っている。接続は PEEK(Poly Ether Ether Ketone) 製の管にコルゲート管を圧入し、グリップピースという部材で固定している。また、IB も PEEK 管に接着され、コルゲート管に繋がる。PEEK 管も含めたコルゲート管の実測された全長は 5917 mm である。

3.2.2 Xe 含有液体シンチレータ

$0\nu\beta\beta$ 崩壊核である ^{136}Xe を溶解させた LS(Xe-LS) を用いる。 ^{136}Xe は遠心分離によって濃縮され、90.6% の同位体濃縮となっている。IB 内外で密度差があると、IB への物理的負荷が問題となる。そこで Xe を溶解させることで生じる密度増加を調節するために組成を KamLAND-LS のドデカンから低密度のデカン (decane; $C_{10}H_{22}$) へ変更している。また、Xe を溶解することで生じるクエンチングによる発光量減少を補うために PPO を KamLAND-LS の約 2 倍の 2.7 g/L に増やしている。

表 3.2 Xe-LS の組成表

成分	組成式	密度	組成割合
デカン (N10)	$C_{10}H_{22}$	0.735 g/cm^3	82.3%
1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)	C_9H_{12}	0.875 g/cm^3	17.7%
2,5 ジフェニルオキサゾール (PPO)	$C_{15}H_{11}NO$	-	2.7 g/L
^{136}Xe	-	-	3.0wt%
Xe-LS	-	0.777 g/cm^3	-

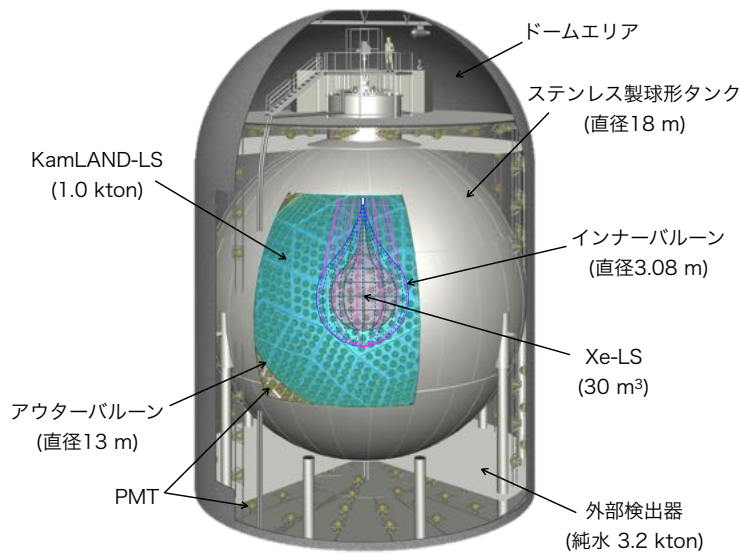


図 3.3 KamLAND

3.2.3 沿革と成果

KamLAND-Zen 実験の沿革を図 3.4 に示す。

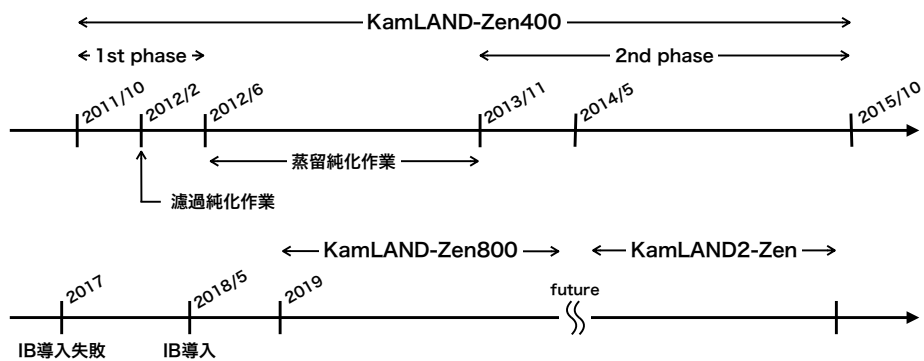


図 3.4 KamLAND-Zen 実験の沿革

KamLAND-Zen400 実験は 2011 年 10 月に開始した。しかし、予期していなかった ^{110m}Ag などの放射性不純物が混入していることが分かり、実験を一時中断して 2012 年 2 月に LS の濾過純化を行った。この ^{110m}Ag は 2011 年の福島第一原子力発電所事故に由来するものと考えられている。この純化作業による結果、 ^{110m}Ag の有意な減少は確認できず、さらに 2012 年 6 月から 2013 年 11 月にかけて LS の液液抽出および蒸留を含めた純化作業を行った。この純化作業の前後で KamLAND-Zen400 実験は 1st phase、2nd phase に分けられる。2nd phase は 2015 年 10 月に終了した。KamLAND-Zen400 実験の結果を図 3.5 に示す。

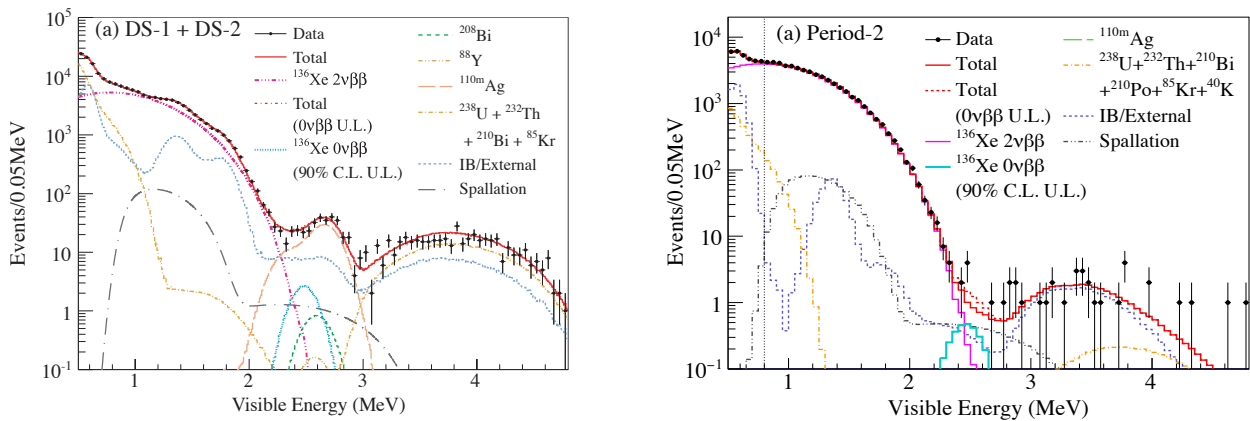


図 3.5 KamLAND-Zen400 実験の結果。左が純化前の phase1 [20]、右が純化後の phase2 の結果 [21]。純化により 2.2-3 MeV のイベントが減り、 ^{110m}Ag が大幅に除去できたことが分かる。

1st phase および 2nd phase を合わせた結果は 2016 年に報告され、 ^{136}Xe の $0\nu\beta\beta$ の半減期に対して $T_{1/2}^{0\nu} > 1.07 \times 10^{26}$ yr (90% C.L.)、ニュートリノのマヨラナ有効質量にして $\langle m_\nu \rangle < (61 - 165)$ meV という世界で最も厳しい制限を設けた。

KamLAND-Zen400 実験の次に計画されたのが ^{136}Xe を約 800 kg に増量する KamLAND-Zen800 実験である。KamLAND-Zen400 実験終了後の 2015 年 11 月から Xe-LS 中の Xe は真空脱気により LS から分離・回収され、新たに追加購入された ^{136}Xe 濃縮気体 400 kg と同様に蒸留純化された。また、KamLABD-Zen400 実験で使用されたインナーバルーンも回収された後、Xe の増量に合わせて半径 1.54 m から 1.92 m に拡張されたインナーバルーンが新規作成され、2016 年 8 月に KamLAND への導入が完了した。しかし、2017 年春に Xe を含まない N10-LS で膨らませたインナーバルーンから液漏れが確認され、インナーバルーンが回収される事態となった。回収後にフィルムの溶着部分である溶着線上の複数箇所にて穴が確認された。これを受けて、溶着方法の改善やフィルム洗浄の効率化を図ってインナーバルーンを再作成した。そして、2018 年 5 月、再作成されたインナーバルーンが KamLAND に導入された。インナーバルーンを Xe を含まない N10-LS で膨らませ、さらに LS を循環させながら順次蒸留純化する作業を行った後、Xe を溶かしこみ、現在まさに測定が開始される段階である。KamLAND-Zen800 実験では $\langle m_\nu \rangle < 40$ meV の制限が期待できる。

3.2.4 400 kg フェーズでの背景事象

インナーバルーン内の放射性不純物は $0\nu\beta\beta$ 事象探索の大きな障害となる。KamLAND-Zen400 実験では以下のバックグラウンド源が存在した [19]。

^{134}Cs

半減期 2.06 yr、2.059 MeV の Q 値で β 崩壊する ^{134}Cs は $0\nu\beta\beta$ 信号のバックグラウンドとなる。混入の原因は 2011 年の福島第一原子力発電所事故による放射性物質が仙台に到来し、作成中であったインナーバルーンに付着したからだと考えられている。

^{214}Bi

半減期 164 μs 、3.262 MeV の Q 値で β 崩壊する ^{214}Bi は $0\nu\beta\beta$ 信号のバックグラウンドとなる。これはウラン系列の核種で、そのイベント数は放射平衡により 1600 yr の半減期を持つ ^{226}Ra の量に依存する。娘核の ^{214}Po の寿命が短いことから遅延同時計測により LS 中の ^{214}Bi は $(99.95\pm 0.01)\%$ が検出可能だが、インナーバルーンに付着した ^{214}Bi は ^{214}Po が崩壊時に出す α 線がインナーバルーンにより発光を起こさず、検出効率の低下を招き、バックグラウンドとなりやすい。現在は、解析に用いる体積 (有効体積、fiducial volume) をインナーバルーンから離れた領域に設定することでこのバックグラウンドを排除している。 ^{238}U による汚染原因は明らかとなっていないが、解析により算出された ^{238}U 濃度 (0.16 ppm) は ICP-MS 分析によるインナーバルーン素材の ^{238}U 濃度 (2 ppt) に比べて二桁も大きいことから、外的な要因であることが考えられる。挙げられる原因としては蒸留作業中に空気が混入して ^{226}Rn (^{238}U と放射平衡にあると仮定されている) を含んだ物質が LS へ溶け込みインナーバルーンに付着した可能性とインナーバルーンの作成・運搬・導入時の汚染がある。

^{110m}Ag

^{110m}Ag は ^{110}Ag の核異性体で、半減期 249.79 day、3.01 MeV の Q 値で β 崩壊する。この核種は自然には存在しない。福島第一原子力発電所事故で放出された放射性物質がインナーバルーンに付着したものだと考えられる。なお、 ^{136}Xe 濃縮ガスは空輸され、KamLAND に届けられるが、空輸中の宇宙線による原子核破砕によっても生成されうる [22]。 ^{110m}Ag は $0\nu\beta\beta$ 信号のバックグラウンドとなる上に長い半減期を持つという問題のため、2012 年から 2013 年にかけて LS の純化作業を行い、1/10 程度の削減に成功した [23]。

^{10}C

炭素は天然に存在する約 99% は ^{12}C であるが、高エネルギーのミューオンが LS の主成分である炭素の原子核と相互作用 (原子核破砕) し、 ^{10}C が生成される。生成レートは 21.1 ± 1.8 events/dat/kton である。 ^{10}C は 27.8 s の半減期、3.65 MeV の Q 値で崩壊する不安定核であり、 $0\nu\beta\beta$ 信号のバック

クグラウンドとなる。

高エネルギーミューオンによる ^{12}C の原子核破砕では 90% の確率で中性子が生じる。この中性子は運動エネルギーが低く熱中性子と呼ばれる。熱中性子は約 210 μs 後に陽子に捕獲され重陽子を生成し、 γ 線を放出する。ミューオン、熱中性子と ^{10}C 崩壊事象を三重遅延同時計測することで ^{10}C 事象を解析的に識別し、排除できる。この排除効率を上げることも課題の一つである。

太陽ニュートリノ

太陽内部で ^8B が β^+ 崩壊する際に生じるニュートリノ (太陽ニュートリノ) も $0\nu\beta\beta$ 信号のバックグラウンドとなる。スペクトルが広がっているため、 $0\nu\beta\beta$ 事象探索には影響が少ないものの、除去が極めて困難なバックグラウンドである。

^{136}Xe の $2\nu\beta\beta$ 崩壊事象

究極に低放射能環境を実現したとしても避けられないバックグラウンドが ^{136}Xe の $2\nu\beta\beta$ 崩壊事象である。理論上は $0\nu\beta\beta$ が Q 値 2.458 MeV にピークを作り、その Q 値を終端とする連続スペクトルを $2\nu\beta\beta$ が作るため、判別は容易である。しかし、実際には検出器のエネルギー分解能だけスペクトルが幅を持つため、2つの信号は重なってしまう。これを避けるためにはエネルギー分解能を向上するしか他ない。

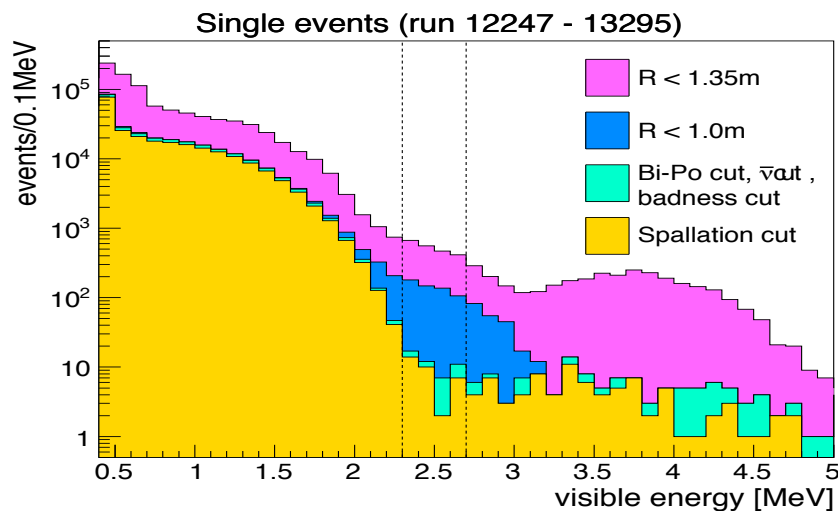


図 3.6 KamLAND-Zen 実験 Phase2 での 0.5 – 5.0 MeV のイベント分布。点線に囲まれた領域 (2.3 – 2.7 MeV) が $0\nu\beta\beta$ 領域。ピンクと青が ^{214}Bi を、緑が ^{10}C を表す。橙色の ~ 2.5 MeV 以下は主に $2\nu\beta\beta$ が支配的である。

3.2.5 現行の液体シンチレータの純化手法

低放射能環境を実現するため、これまで KamLAND 実験では下記の LS 純化手法を取り入れてきた。

濾過 (filtration)

KamLAND 実験では濾過精度 15 nm、50 nm の PTFE 製のフィルタに LS を通す純化手法を取っており、最も単純な純化手法である。液を流すという単純な操作で、純化操作も早く、LS の組成も変えないという利点がある。欠点としては、イオンや小さい分子を取り除くことができないことである。

液液抽出 (water extraction)

水に不溶な LS を純水と攪拌する純化手法であり、水に溶解する極性不純物の除去が見込まれる。液液抽出後は窒素パージにより、ごくわずかに溶解した水を取り除く。また、Kr などの希ガスも窒素パージにより除去できる。欠点としては非極性不純物を除去できないことと窒素パージにより Xe が除去されるために Xe-LS をそのまま純化できないことである。

蒸留 (distillation)

沸点の違いを利用し、LS 中の各成分を分別する手法である。KamLAND では、減圧することで沸点を下げ、比較的低温で行える減圧蒸留を行い、さらに多段階に蒸留することにより高効率かつ高精度に期待する成分を分離することが可能である。

この手法は放射性金属不純物を $\sim 10^{-4}$ まで低減でき、現状最も効果のある純化手法である。欠点としては、揮発成分が容易に失われるため Xe-LS の純化にあっては Xe を純化前に分離しなければならない他、KamLAND の有する蒸留設備を稼働するためには二級ボイラー技士の資格を必要とし、大量の LS をこの手法で純化するには多大な時間を要するなど人的・時間的コストがかかることである。

3.2.6 将来計画

KamLAND-Zen 実験終了後に提案されている実験を紹介する。

KamLAND2-Zen 実験

KamLAND2-Zen 実験は KamLAND-Zen 実験の後継実験として計画されている。前述の通り、 $0\nu\beta\beta$ 事象探索において低放射能化では除けないバックグラウンドとして $2\nu\beta\beta$ 事象のスペクトルの染み出しがあった。 $2\nu\beta\beta$ 信号と $0\nu\beta\beta$ 信号とを区別するにはエネルギー分解能の向上が必須である。そこで、KamLAND を解体し、エネルギー分解能向上に向けて様々な改良を施した KamLAND2 を建設する計画がある。現在、基礎研究が進められている改良は以下のものが挙げられる。

- Xe 増量 (1000 kg)
- 発光量増加を見込んだ新 LS の導入 (LAB-LS)
- 集光量の増収を見込んだ PMT への集光ミラー装着

- 高量子効率 PMT の導入
- ノイズを低減した新しい DAQ システムの導入
- インナーバルーン上のイベント除去に向けた発光性バルーンの導入

後の章に関係する新 LS について説明を加える。発光量を現在の 1.5 倍とするために、新しい LS として直鎖アルキルベンゼン (linear alkyl benzene; LAB) に PPO を 2.00 g/L 溶かし込んだ LAB-LS が候補とされている。

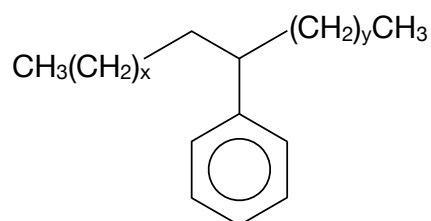


図 3.7 直鎖アルキルベンゼンの構造式。通常、 $x + y = 10 - 13$ 。

LAB は大発光量が期待され、良い透過率を持つ。さらに引火点も高く常温で安定しているため、地下実験に適しており、SNO + 実験でも用いられる予定である。PMT に装着する集光ミラーの効果と合わせると集光量は現在の 2.7 倍、エネルギー分解能は 0.6 倍に改善されると期待される。他の改良点も考慮することでさらなる感度向上が見込め、 $0\nu\beta\beta$ 事象探索実験の大きな進展が見込める。

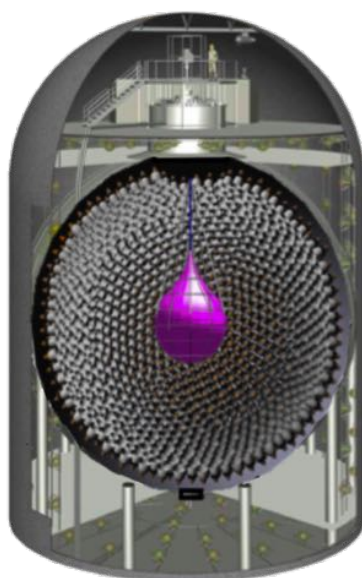


図 3.8 KamLAND2

3.2.7 極低放射能化の課題と本研究の動機

KamLAND-Zen800 実験以降、残る課題の1つとして検出器の極低放射能化が挙げられる。前述の通り、KamLAND-Zen400 実験では低放射能環境の実現を達成し、 10^{26} 年という非常に長い半減期の $0\nu\beta\beta$ 事象探索を達成した。しかし、現在は有効体積として検出器中心から 1 m の範囲、インナーバルーン全体積の 30% 程度しか用いられていない。したがって、この有効体積を広げることは大きな課題の一つである。

有効体積の拡張には、インナーバルーンの表面汚染 (^{214}Bi イベント) を低減が必須である。これを実現するための手法として、インナーバルーン自体の放射性不純物の除去と ^{214}Bi イベントを遅延同時計測による識別 (タギング) で解析的に除去する 2 通りが考えられる。インナーバルーンの放射性不純物除去は、KamLAND 内への導入前の制作時に行われた。KamLAND-Zen400 実験では、 $(4.61 \pm 0.04) \times 10^{-12}$ g/g であったインナーバルーンの ^{238}U 濃度は、2016 年に導入されたもので $3 \pm 2 \times 10^{-12}$ g/g 程度に改善されている [19]。

さらに ^{214}Bi イベントを低減するには ^{214}Bi のタギング効率を上げる必要がある。現在、タギングは ^{214}Bi の崩壊時に出される β 線検出後に連続的に放出される ^{214}Po の崩壊で出される α 線を同時に観測すること (^{214}Bi - ^{214}Po の遅延同時計測; Tag1) で行なっている。しかし、 ^{214}Po 崩壊による α 線は飛程が 100 μm 程度と長いためインナーバルーン表面におけるイベントのタギング効率は 52.5% とかなり低い [18]。そこで、Tag 1 に加えて現在行われていない ^{214}Pb - ^{214}Bi の遅延同時計測 (Tag2) を行うと、 ^{214}Bi のタギング効率が 84.7% と大幅な改善が期待される。実際に Tag2 が実施できれば、Tag1 のみの場合と比べて、KamLAND-Zen800 では低バックグラウンド体積を 1.5 倍、KamLAND2-Zen では 1.3 倍にできる*1。KamLAND2-Zen の場合、これは $0\nu\beta\beta$ の感度を 14 – 29% 向上させることに等しい。

現在、Tag2 が行われていない理由は以下の通りである。Tag2 は ^{214}Pb からの β 線と ^{214}Bi からの β 線を遅延同時計測する。 ^{214}Bi の半減期が 19.9 分と長いことから、先発信号である ^{214}Pb からの β 線が検出されるとそのイベント位置から半径 40 cm に対して 1 時間の不感時間が設けられる。

*1 KamLAND-Zen400 と同じ IB、同じ ^{238}U 量を含む LS を用いると仮定した。

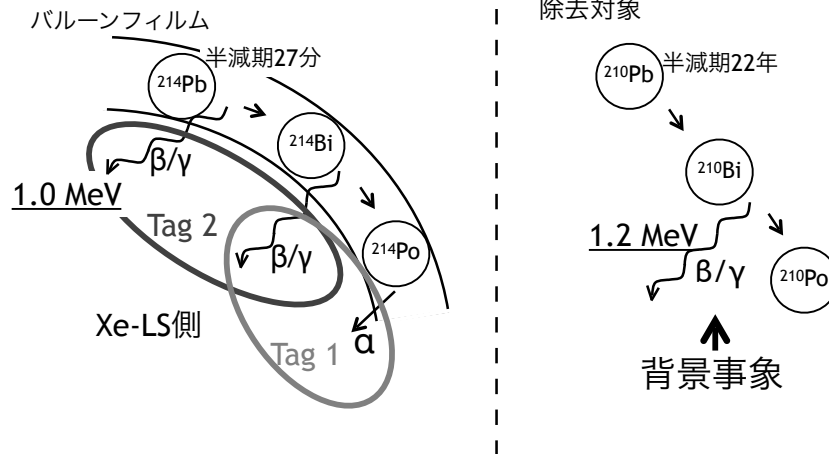


図 3.9 Tag 1 および Tag 2 の模式図

KamLAND-Zen400 実験では、 ^{214}Pb の擬似信号となる ^{210}Bi が LS 中に多く存在し、不感時間が最大 25% ととなるため、不感時間が長すぎると判断された。そのため、Tag2 を行うには ^{210}Bi を 90% 以上除去し、不感時間を 2.5% 程度以下に抑える必要がある。

$0\nu\beta\beta$ 事象探索をより感度良く行うためにも、有効体積拡大に向けて LS 中の ^{210}Bi を 90% 以上除去することが大きな課題となる。以上は本研究の動機である。

第4章

メタルスカベンジャーと実装を想定した 純化装置系

前章で述べたように、KamLAND-Zen800 以降の課題の 1 つとして Tag 2 実施に向けた LS 中の ^{210}Bi を 90% することが挙げられる。

除去標的の ^{210}Bi はウラン系列の核種で、その親核は半減期が 22.3 年と、実験期間に比して長寿命な ^{210}Pb である。式 (4.1) から分かるように、 ^{210}Pb が存在する限り、 ^{210}Bi は生成され続けるため、極低放射能化には ^{210}Pb の除去が有意義となる。

$$A_{\text{Bi}} = \frac{\lambda_{\text{Bi}}}{\lambda_{\text{Bi}} - \lambda_{\text{Pb}}} A_{\text{Pb}}(t=0)(e^{-\lambda_{\text{Pb}}t} - e^{-\lambda_{\text{Bi}}t}) \quad (4.1)$$

$$\simeq A_{\text{Pb}}(t=0)e^{-\lambda_{\text{Pb}}t}$$

ここで、 A_{Bi} は ^{210}Bi の放射能であり、時刻 $t = 0$ で、 ^{210}Bi の個数を 0 とし、 λ_{Pb} 、 λ_{Bi} はそれぞれ ^{210}Pb と ^{210}Bi の崩壊定数 ($\lambda_{\text{Pb}} \ll \lambda_{\text{Bi}}$) である。二行目は $t \gg \lambda_{\text{Bi}}^{-1} = 7.2 \text{ day}$ とした近似式で ^{210}Bi の放射能が ^{210}Pb の崩壊に依っていることを示す。

現行の LS 純化手法は §3.2.5 で述べたが、これらには無視できないデメリットがある (表 4.1)。

表 4.1 現行の LS 純化手法の能力比較。実験遂行に適する順に◎、○、△、×と示す。コストは時間、労働力、費用を指す。

	濾過	液液抽出	蒸留
除去効率 (無機金属)	△	○	◎
除去効率 (有機金属)	△	×	◎
処理速度	◎	◎	△
LS の成分変化	◎	○	△
コスト	○	◎	△

蒸留純化と同様の除去効率を維持しつつ、濾過や液液抽出と同様の処理速度、成分変化そしてコストを達成する純化手法として本研究ではメタルスカベンジャーを用いた金属吸着法 (スカベンジング)

に着目した。この手法は先行研究で高い金属除去率を達成している上に、早い処理速度や低コストも期待される。さらに、高い金属除去率を持ちつつ、現状最も除去効率の良い蒸留では不可能な Xe を溶解したままの純化ができる可能性があるという大きな利点がある。本稿では KamLAND2-Zen 実験に適したメタルスカベンジングの開発研究の結果をまとめる。

4.1 メタルスカベンジャー

メタルスカベンジャーとは、液体中に溶存する金属を化学吸着する粉末状の試薬である。使用例として貴金属の回収、残留金属触媒の除去など商業利用や薬学・化学分野での利用が挙げられる。基剤のポリマーと金属吸着部である官能基を有した構造で、官能基の種類を変えることで吸着金属を選択できる。官能基密度は 0.6–2.0 mmol/g 程度で、メタルスカベンジャーの粒子径は数十 – 数百 μm である。一般に吸着効率は吸着速度に依存するが、吸着速度を上げるためには多量のメタルスカベンジャーを用いるか反応温度を上げることが良いとされる。また、多くのメタルスカベンジャーが無機・有機溶媒両方で使用可能であり、製品によっては酸やメタノールなどでの再生・再利用が可能であるため、多用途に活用できると期待されている。

実験に用いる上で、メタルスカベンジャーは一般に市販されているため入手が容易である上にコストも初期投資以外は低く抑えられると期待できる。多くのメーカーがメタルスカベンジャーを生産しているが、各々の製品で組成や特性が異なるため、その働きも多様である。本研究では、関東化学株式会社が販売する R-Cat Sil APTM を用いる。これはシリカゲルにアミノプロピル基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) がついた構造をしている。

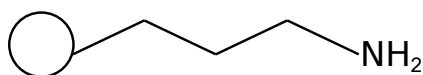


図 4.1 メタルスカベンジャー R-Cat-Sil AP の構造。○はシリカゲルポリマーを表す。

R-Cat-Sil AP は官能基濃度 2.0 mmol/g で、吸着可能金属は Pb、Ru、Rh、Co、Cu、Fe、Ni である。物理的・熱的で安定であり、溶液により膨潤せず幅広い溶媒で使用可能という特徴がある。

本章で、KamLAND-Zen 実験および KamLAND2-Zen 実験に適したメタルスカベンジャーの選定、除去効率の確認や手法の最適化を行った先行研究を紹介し、本研究の立ち位置と研究手法を述べる。

4.1.1 スカベンジングの原理

簡潔にスカベンジングの原理を述べると、メタルスカベンジャーは有する官能基と金属とが配位結合することにより、金属を吸着する。以下に、マクロな視点での吸着モデルとミクロな視点での吸着の機構について説明する。

吸着とは説明するまでもなく、物質がその表面 (物質の境界; 界面) に他の物質を濃縮する現象であ

る。吸着する物質を吸着剤、吸着される物質を吸着質と呼ぶ。吸着はファンデルワールス力による物理吸着と、化学的な相互作用による化学吸着とに分けられる。

表 4.2 物理吸着と化学吸着 [24]。最も大きな違いは吸着の選択性が挙げられる。メタルスカベンジャーは選択的に金属を吸着することができる。

	物理吸着	化学吸着
吸着速度	大	小
吸着速度の温度係数	小	大 (活性化エネルギーあり)
吸着量	多分子層吸着	単分子層吸着
選択性	なし	あり
吸着分子間相互作用	引力	斥力

また、吸着状態について IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry; 国際純正・応用化学連合) が吸着等温線を用いて 6 種類に分類している [31]。吸着等温線とは、ある一定温度における圧力 (液体の場合は吸着質濃度) と吸着量の関係を示した曲線である。

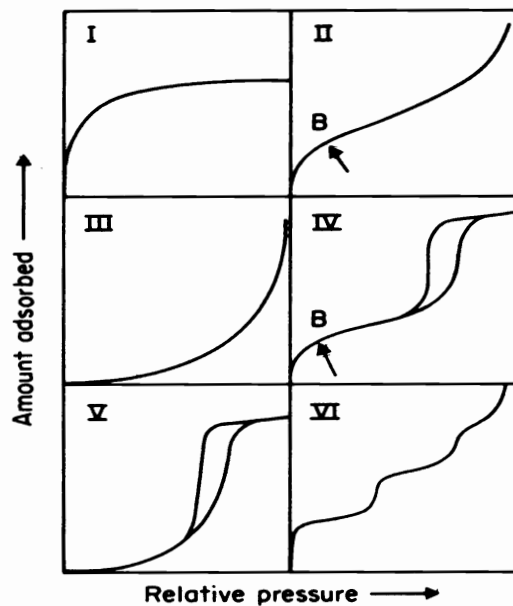


図 4.2 吸着等温線 [31]。全ての吸着はこの 6 種類いずれかに分類される。I 型は化学吸着、II 型から VI 型は物理吸着による。II 型、IV 型に関しては点 B から線形性を示し始め、点 B は単分子層吸着から多分子層吸着へ移行する点である。また、IV 型、V 型はヒステリシスを示す。メタルスカベンジャーの吸着は I 型で理解できる。

I 型は化学吸着、II 型から VI 型は物理吸着による等温線である。メタルスカベンジャーの吸着は化学吸着であるので、I 型で理解できると考えられる。

I型の吸着等温線はラングミュアの吸着等温線とも呼ばれ、

$$W = \frac{KW_m p}{1 + Kp} \quad (4.2)$$

に従う。ここで、 W は吸着量、 W_m は吸着剤が単分子層吸着できる最大量、 K は吸着の強さを表す定数で後述する平衡定数、 p は吸着平衡時の圧力である。式(4.2)において、高濃度で吸着質が存在すれば ($p \rightarrow \infty$)、 W は W_m に収束し、希薄溶液 ($p \ll 1/K$) であれば、

$$W = KW_m p \equiv K_H p \quad (4.3)$$

と書き換えることができる。この形の等温線をヘンリーの吸着等温線、比例定数 K_H をヘンリー定数と呼ぶ。また、経験則として

$$W = ap^{1/b} \quad (4.4)$$

で表される等温線をフロイントリッヒの吸着等温線と呼ぶ。 a 、 b は定数であり、化学的な意味はないが、 b は吸着の強さを示す定数であると解釈される。金属に関する H_2 、 N_2 の吸着や活性炭への二酸化硫黄の吸着など多くの実験を再現する式としてよく利用される。

上記はいずれも吸着平衡時に成り立つものであり、吸着過程を表すには非平衡吸脱着反応を考えなければならない。簡単な場合として、ヘンリーの吸着等温線で表されるような直線的で不可逆的な吸着では

$$\frac{\partial W}{\partial t} = kC \quad (4.5)$$

のように記述できる。 t は時間変数、 k は比例定数、 C は溶媒中の吸着質の濃度である。しかし、一般的には右辺は C の関数 $F(C)$ で表され、希薄溶液かつ可逆的な反応では

$$\frac{\partial W}{\partial t} = k_1(C - k_2 W) \quad (4.6)$$

と書ける [28]。 k_1 、 k_2 はそれぞれ吸着、脱着反応速度定数である。この微分方程式を解くことで、吸着の時間変化を知ることができる。ここで、吸着量 W と濃度 C は、最初の溶媒中の吸着質濃度を C_0 とすると

$$W = VC_0 - VC \quad (4.7)$$

$$C = C_0 - W/V \quad (4.8)$$

と書ける。これを式(4.6)に代入し初期条件 $t = 0$ で $W = 0$ のもと、解くと

$$W = \frac{k_1 C_0}{k_1/V + k_1 k_2} (1 - e^{-(k_1/V + k_1 k_2)t}) \equiv W_m (1 - e^{-vt}) \quad (4.9)$$

となる。ここで、定数部分を W_m 、 v とおいた。 $t \rightarrow \infty$ において、 W は W_m となる。これは式(4.4)

における最大吸着量 W_m に一致する。また、 v は吸着速度を表す。

以上、吸着に関する一般論について説明した。メタルスカベンジャーによる吸着は化学吸着であり、その主体は化学反応である。メタルスカベンジャーがどのような反応で金属を吸着するのかを以下では説明する。

化学結合には大別して金属結合、共有結合、イオン結合がある。このうち、共有結合とは結合原子が電子を互いに出し合い共有電子対を形成することで結合を保つ。しかし、一つの原子内で共有に関わらず対をなす非共有電子対を持つ原子が存在し、その電子を、電子で満たされていない軌道を持つ他の原子に与えることで結合をなす場合もある。このような結合をする配位結合という。単純な例では、アンモニウムイオンが挙げられる。アンモニウムイオン中の窒素に結合する4つの水素のうち、1つの結合は電子2つが窒素から与えられたもので、配位結合である。なお、この場合、元からアンモニアとして結合していた水素と配位結合した水素の区別はすることができない。

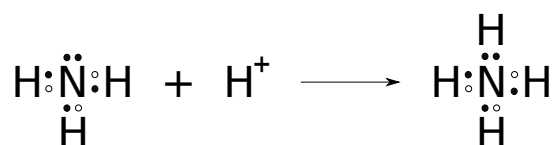


図 4.3 配位結合の例；アンモニウムイオン。アンモニア中の窒素が持つ非共有電子対を水素イオンが受け取ることで配位結合を作る。図中では窒素の持っていた電子を黒丸、水素の持っていた電子を白丸で表したが、いずれの結合も窒素の sp^3 軌道と水素の s 軌道から成る分子軌道であり、共有結合と配位結合とは区別できない。

配位結合による化合物のうち、特に内殻に空の軌道を持つ遷移金属イオンがある原子や原子団(基)から非共有電子対を提供されたものを錯体と呼ぶ場合がある。電子供与する原子や基を持つ分子を配位子 (ligand) と呼ぶ。主な配位子を表 4.3 に示す。

表 4.3 主な配位子 [32]

配位子	錯体の名称
H_2O	アコ錯体
NH_3	アンミン錯体
Cl^-	クロロ錯体
CN^-	シアノ錯体
NO_3^-	ニトрат錯体
SO_4^{2-}	スルファト錯体
NO_2^-	ニトロ錯体
OH^-	ヒドロキソ錯体
CO_3^{2-}	カルボナート錯体
O^{2-}	オキソ錯体

また、1つの配位子中に配位部分を1つ持つものを単座配位子、2つ持つものを二座配位子などと呼ぶ。R-Cat-Sil-APは配位部分アミノプロピル基を1つだけ持つ単座配位子であり、メタルスカベンジャーには多座配位子のものも存在する。

一般に l 価の配位子 L と m 価の金属イオン M は次式に従って反応する。



この平衡反応の平衡定数 K は

$$K = \frac{[ML_x^{m-lx}]}{[M^{+m}][L^{-l}]^x} \quad (4.11)$$

と定義され、これを錯体の安定度定数として錯体の安定性を評価する。ここで、記号 $[A]$ は物質 A の濃度を表す。安定な錯体ほど式 (4.10) の平衡が右に移るため、安定度定数 K は大きな値をとる。ただし、 K は温度と圧力に依存する。また、錯体の安定度に関して、金属イオンの半径が小さいほど、金属イオンの電荷が大きいほど K が大きくなり、多座配位子にあっては金属イオンの配位方向性、つまり錯体の立体構造により制限を受けることが知られている。

R-Cat-Sil AP は単座配位子であり、図 4.4 のような式で考えられる。

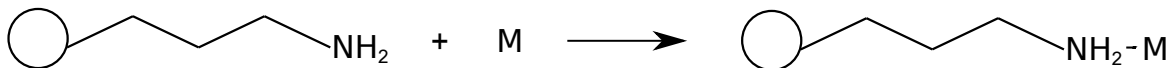


図 4.4 R-Cat-Sil AP の吸着反応式。M は金属イオンを表す。R-Cat-Sil AP が単座配位子のため、式 (4.10) にあるような係数はつかない。

安定度定数に関しては、

$$K = \frac{[\text{錯体}]}{[\text{金属イオン}][\text{配位子}]} \quad (4.12)$$

のように単純に表せる。KamLAND-Zen 実験でのスカベンジングにおいては、配位子濃度が金属イオン濃度に比べてはるかに大きい ($[\text{配位子}] \gg [\text{金属イオン}]$) と考えられる。そのため、配位子濃度を定数とみなして安定度定数は

$$K' = K \times [\text{配位子}] = \frac{[\text{錯体}]}{[\text{金属イオン}]} \quad (4.13)$$

に置き換えられる。したがって、金属量が極微量な KamLAND 中の LS をスカベンジングするにあたっては、理論上、金属濃度により一意に除去率が決まることになる。

4.1.2 液体シンチレータ中の鉛の化学形態

前節で見たようにメタルスカベンジャーは化学的な機構により、金属を吸着する。そのため、LS のスカベンジングでは LS 中の放射性金属の化学形態の理解が重要である。では、スカベンジングに

あたって本研究の除去標的である鉛がどのような化学形態をとるのか述べる。

鉛は炭素と同じ第14族で、第6周期に属する元素である。KamLAND-Zen 実験では ^{210}Pb の除去が目標の一つであるが、そのほとんどがウラン系列上流で長寿命な ^{226}Ra が崩壊することにより供給されたものだと考えられる。親核の ^{214}Po が α 崩壊した直後の反跳鉛は、5+ から 9+ までのあらゆるイオン価を持つと考えられる。前述したようにこの反跳鉛は高いエネルギーを有し、周囲の分子と衝突しながら最終的にエネルギーを失い、イオンや極性化合物となるが一定の割合で有機鉛が生成されると考えられる。有機金属化合物の中でも有機鉛のような重金属化合物は加水分解が活発に行われなため、水蒸気蒸留などを行ってもほとんど分解されない。

二価と四価の原子価を取ることができるが、二価の有機鉛は最外殻電子が6個であり、不安定で化合物がほとんど知られていない [25]。一方、四価の鉛はオクテット則に従うため安定しており、多くの化合物が知られている。四価の有機鉛は4つの官能基が同種の対称型とそうでない混成型に大別され、総称してテトラ有機鉛という。このうち、官能基が全てアルキル基であるものをテトラアルキル鉛という。対称型と混成型では前者の方がより安定しており、表4.4に示すようなテトラアルキル鉛が知られている。

表 4.4 テトラアルキル鉛の例 [26, 27]

名称	アルキル基	沸点 [°C]	備考
テトラメチル鉛	CH_3	110 at 0.6 mmHg	大抵の有機溶媒に可溶。 低圧下では水素か窒素気流による熱分解でメチルラジカルを生成。
テトラエチル鉛	C_2H_5	82 at 13 mmHg	全ての有機溶媒に可溶。 110 °C 以上で分解。
テトラプロピル鉛	C_3H_7	126 at 13 mmHg	195 °C で爆発の可能性あり。
テトライソプロピル鉛	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	119 at 14 mmHg	
エチルトリメチル鉛	CH_3 、 C_2H_5	27 – 28 at 11 mmHg	
ジエチルジメチル鉛	CH_3 、 C_2H_5	51 at 13 mmHg	
トリエチルメチル鉛	CH_3 、 C_2H_5	70 – 70.5 at 16 mmHg	

表 4.4 の上から 4 行目までが対称型テトラアルキル鉛であるが、これらは鉛を中心とした正四面体構造であることが確かめられている。アルキル基が直鎖型のテトラ-n-アルキル化合物は約 100 ° までは安定でだが、枝分かれを持ったテトラ-sec-アルキル化合物などは直鎖状の鉛化合物に比べて不安定で沸点が低い。全体的に対称型テトラ有機鉛は反応性に乏しく、鉛は電子親和力が低く C–Pb 結合が長くて弱いため熱や強酸・強塩基で容易に結合が切れ、鉛ラジカルを生成する。

一方で混成型テトラ有機鉛は対称型よりも沸点が低く、極性が小さいため有機溶剤に溶けやすい。また、熱的に不安定で反応性に富む。KamLAND では炭素数の大きいアルカン (N10、N12) を用い

るため、切断する C-C 結合の場所によって様々なアルキル基になり得るため、生成される有機鉛は混成型テトラアルキル鉛が多いと考えられる。

4.2 先行研究

ここでは、メタルスカベンジャーに関する SNO+ 実験グループによる先行研究とこれまで KamLAND グループで行われた先行研究について紹介する。

§2.2.3 でも触れたが、SNO+ 実験はカナダのサドバリー・ニュートリノ観測研究所にある LS 検出器を用いる $0\nu\beta\beta$ 事象探索実験計画である。LS は KamLAND2-Zen と同様、LAB に PPO を溶かしたものを扱い、 $0\nu\beta\beta$ のターゲット核種は ^{150}Te である。SNO+ 実験においても、極低放射能化は共通の課題であり、KamLAND-Zen 実験と同様に様々な研究開発を行なっている。その中でもメタルスカベンジャーを用いた LAB-LS の純化に関する純化手法について注目する。

4.2.1 SNO+ 実験グループによる先行研究

SNO+ 実験での除去標的はラジウムと鉛である。メタルスカベンジャーには Sigma-Aldrich 社の QuadraPure IDATM を使い、円筒形の容器にメタルスカベンジャーを充填してそこに純化したい溶液を流すカラムプロセスという方法により金属除去が行われた。結果は図 4.5 に示すように、条件によっては 95% 以上の除去率を確認している。

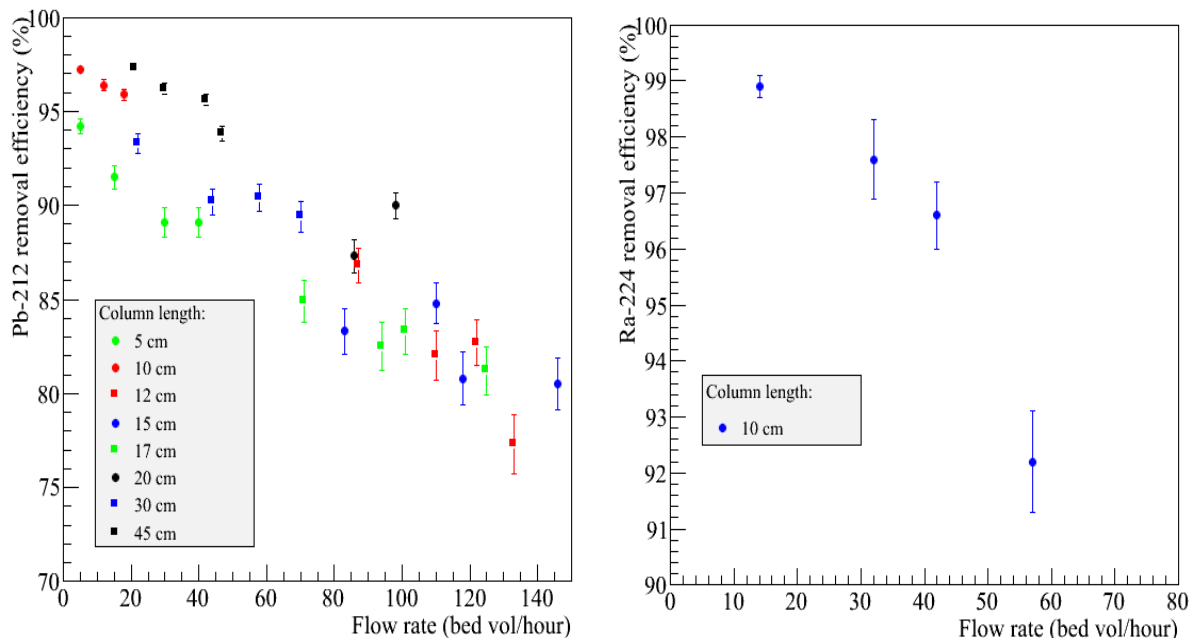


図 4.5 SNO+ 実験グループによる金属除去率 [29]。左が鉛の除去率、右がラジウムの除去率を示す。流量が上がると吸着率が下がるが、低流量では鉛、ラジウム共に 98% 程度の除去率が認められる。

最終的には、QuadraSil APTM という別のメタルスカベンジャーと直径 6 インチ、高さ 180 インチ、総容積 83 L のカラムを 6 つ並列させたスカベンジングシステムを組み立てている。メタルスカベンジャーの変更理由は LS の純化よりも不純物の分析を主な目的としたことである。このシステムは半分のカラムだけを満たす流量であっても ^{212}Pb と ^{224}Ra を 90% 以上除去する能力がある。また、定常的に塩酸によりメタルスカベンジャーを再生可能である。SNO+ 検出器の全体積を 4 日間でスカベンジングできる。

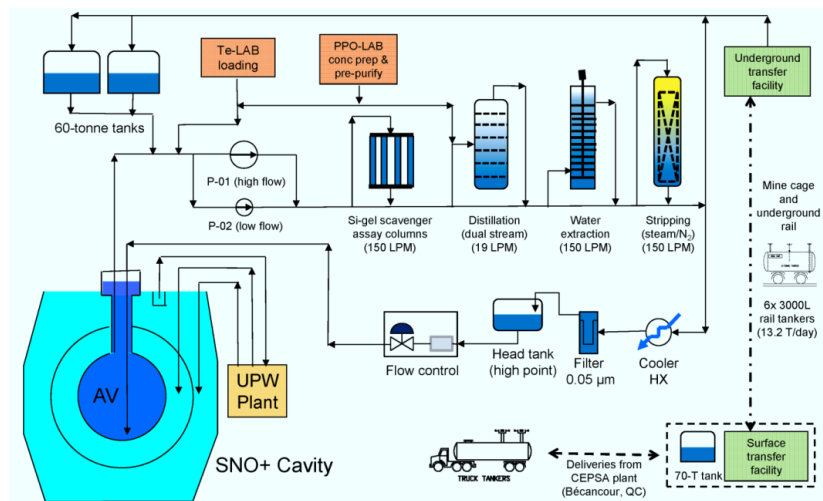


図 4.6 SNO+ 実験での LS のフロー [30]。輸送や純化経路などが示されている。図中央付近にメタルスカベンジャー純化のためのプラントが確認できる。

4.2.2 KamLAND-Zen 実験グループによる先行研究

KamLAND-Zen 実験グループでは、先行研究でメタルスカベンジャーを選定し、小型カラムを用いた鉛除去試験で約 95% という除去率を確認している [33]。カラムは 1 cm×10 cm(もしくは 4 cm) の小型カラムが用いられた。

メタルスカベンジャー R-Cat-Sil AP は 12 種類の製品から、鉛除去効率が 80% 以上、PPO 残存率が 90% という 2 つの条件を満たすことと国内で製造され安価かつ質が保証されていることから選ばれた。この R-Cat-Sil AP を用いて LS と攪拌後、一定時間静置して濾過をする手法であるバッチプロセスによる試験で、LAB-LS 中の鉛を最大 98.3% 除去できることを確認した。

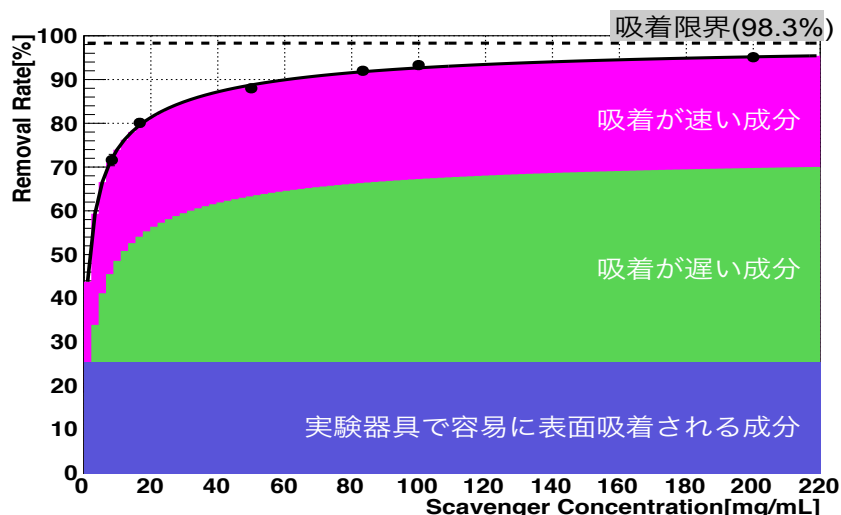


図 4.7 先行研究による鉛除去率。LAB とメタルスカベンジャーを攪拌後、一定時間静置して濾過をする手法で求められた除去率である。3 つの成分でフィッティングを行うと実験データとよく合うことが分かる。これは化学形態の違いで理解できると考えられている。除去率は最大で 98.3% だと見積もられた。

しかし、N10-LS に関しては 90% の除去率は達成できず、溶媒依存性が大きいことが分かっている。また、化学反応である吸着反応は温度依存性に関する懸念があるが、N10-LS については室温と 40 °C、LAB-LS については 7 °C、室温と 80 °C における鉛除去率が調べられ、いずれも有意な差は見られなかった。なお、N10-LS に関しては成分の PC が引火点 44 °C であるため、40 °C 以上の加熱は非現実である。

その他、LAB-LS のスカベンジング後、透過率の変化、発光量の変化、Xe 吸着量、およびメタルスカベンジャーからの ^{222}Rn エマネーションについても調べられた。エマネーションは 0.018 個/kg/s 以下、その他は有意な変化はなく、KamLAND-Zen 実験が要求するレベルを満たすことが確認できた。この結果を受け、流量などのパラメータを最適化したのち、KamLAND の実験系に実装することを想定した大型カラムの設計が行われた。以下、単に先行研究といった場合は KamLAND-Zen 実験グループによるものを指す。

4.3 実装を想定した純化装置系

4.3.1 実機カラム

先行研究により LAB の純化に R-Cat-Sil AP が有効であることが確認され、スカベンジャーの厚みや流量など得られたパラメータから KamLAND に適合するカラムの設計が行われた。

カラムの種類にはカートリッジ型カラムと直管型カラムとがあるが、先行研究により用いられた直管型カラムの大型化を行った。直管型の小型カラムをそのまま大型化したもの (以下、実機カラムとする) で先行研究と同等の鉛除去率が得られると期待される。しかし、大型化することで表面積が大

表 4.5 先行研究で得られたスカベンジングに最適なパラメタ。小型カラムを用いて、1. 鉛除去率 90%、2. 最大圧力が約 0.15 MPa 以下、3. 大流量、4. メタルスカベンジャーの量が少ない、という条件から選定された。

項目	パラメタ
スカベンジャーの厚み	1.5 cm
流速	8.9 mL/min/cm ²
最大圧力	0.10 MPa
鉛除去率	~94%

きくなるため、チャンネル*1が生じやすくなる懸念がある。この点を解決できるかも検証すべき課題の1つである。

直管型カラムは多くの規格品を用いることができるため、短時間・低コストで作製できるという利点がある。実機カラムの吸着層部分の寸法は図 4.8 の通りであり、2つのフランジ (ICF 規格 ICF252) で PTFE リングの中に収められたメタルスカベンジャーを挟み込む仕組みである。実機カラムの全貌は両端にフランジが溶接された直径 101.6 mm、高さ 100 mm の筒状の形状で、さらに配管が溶接されたフランジと接続できるようになっている。また、吸着層の前後には配管径が変わる接続部での乱流を抑え、できるだけ流れを均一にするために 500 mL 程度の LS が溜まる円筒形のレデューサがある。乱流をより減らすためにはすり鉢状のレデューサの方が好ましいが作成に今回作成した実機カラムよりもコストが大きくなってしまうため、円筒形のレデューサとした。実機カラムの設計流量は 150 L/hr である。

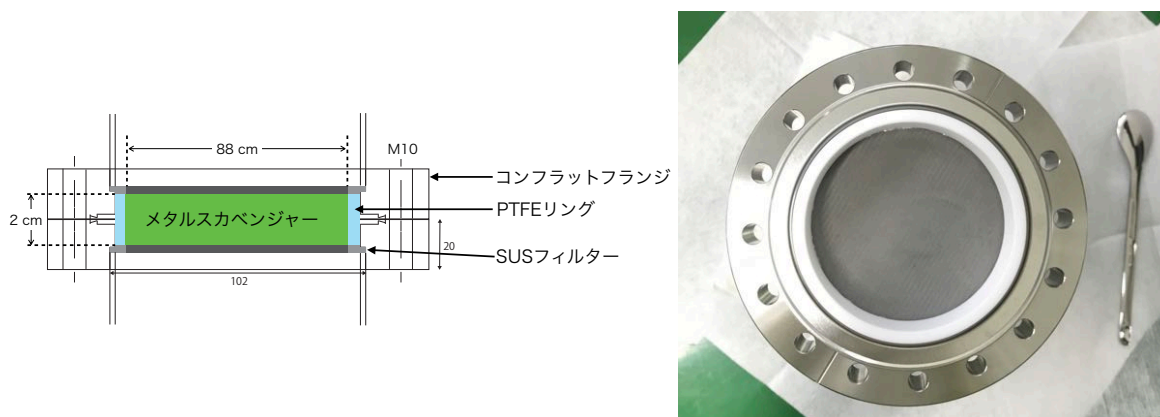


図 4.8 実機カラム。吸着層部の設計 (左) と実際の写真 (右) である。テフロン (PTFE) リングを配置しそこにメタルスカベンジャーを入れ、SUS フィルターが溶着されたコンフラットフランジ 2 つで挟み込む形で封入する。

SUS フィルターは濾過精度 1 μm の富士フィルター工業株式会社のフジプレートを用いている。多

*1 カラム中に生じるメタルスカベンジャーに接触しない流路のこと。チャンネルが多くなると純化に用いられる実質的なメタルスカベンジャーが減少するため、鉛除去率に悪影響を及ぼすと予想される。

層構造(濾過層、補強層、保護層)で、濾孔が均一かつ大面積にも対応できる。R-Cat-Sil AP の粒子径はが $\sim 50 \mu\text{m}$ であり、濾過精度は十分である(付録 B.1)。しかし、濾過精度が高いほど目詰まりしやすく圧力損失が大きくなることには注意しなければならない。

なお、カラムの素材は耐 LS 性と放射性ガス (Rn) のエマネーション低減のために電解研磨したステンレスが用いられている。しかし、ガスケットは機密性を保つ目的があるため、柔らかい金属でなければならずステンレスは用いることができない。一般的にガスケットには銅、アルミニウムが用いられるため、耐 LS 性の観点からアルミニウム製のガスケットを選択した。

4.3.2 純化装置

この実機カラムを用いて、実際の KamLAND に実装することを想定した純化装置を構築した。

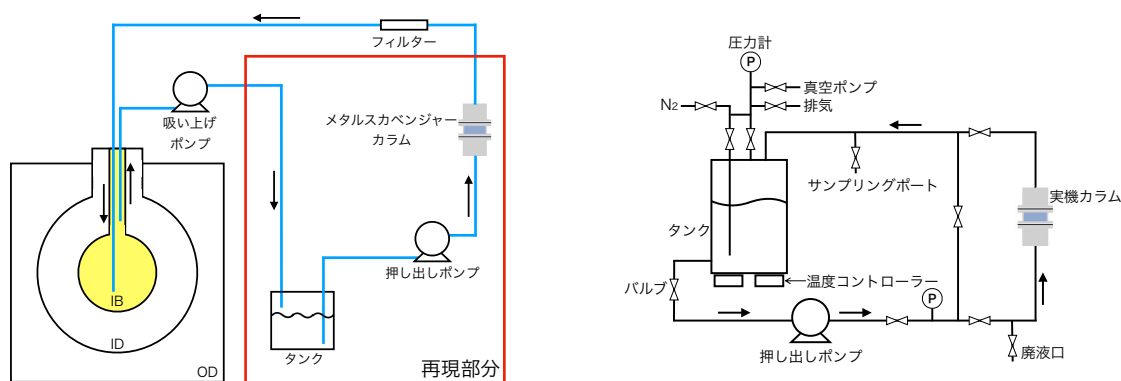


図 4.9 KamLAND での Xe-LS スカベンジング概略。想定される KamLAND における純化系(左)と想定をもとに作成した純化系の設計(右)である。矢印は LS の流れを表す。KamLAND における純化系ではタンク部分に冷却装置が備え付けられている。構築した純化装置には KamLAND 内の LS 温度を再現するために、タンクにペルチェ素子による温度コントロール 2 台を搭載している。

2012 年以降、KamLAND-Zen では LS をインナーバルーンへ入れる際には必ず 15 nm、50 nm の PTFE フィルターで濾過を行っている。したがって、スカベンジング後もフィルターを通すとして、インナーバルーン内の LS をスカベンジングするために図 4.9 左のようなシステムが考えられる。すでに行われているようにインナーバルーンへの送液はバルーン底部から行き、引き抜きは上部から行う。まず、吸い上げポンプでインナーバルーンからタンクへと LS を引き上げる。次に押し出しポンプで LS をメタルスカベンジャーカラムへ送液し、フィルターを經由してインナーバルーンへ戻す。インナーバルーン内の LS は温度が $11 - 13^\circ\text{C}$ 程度なので戻す LS を $\sim 10^\circ\text{C}$ に冷やすことで密度差によってインナーバルーン内で冷えた純化後の LS が下に溜まり、層構造ができて未純化 LS との混合を抑えることができる。現在、KamLAND で用いられている機器は以下の通りである。

- 吸い上げポンプ

方式 ; ダイアフラム

最小流量 : 150 L/hr (故障を防ぐため)

最大流量：300 L/hr

- 押し出しポンプ

方式：遠心 (キャンドモーター式)

仕様流量：2400 L/hr 以上

最大吐出圧：約 0.35 MPa

- タンク

材質：ステンレス

容積：1.1 m³

- フィルタ

材質：PTFE

濾過精度：15 nm

この機器を用いてスカベンジングを行うことを考えると、押し出しポンプの最大吐出圧と押し出しポンプよりも流量が小さい吸い上げポンプの流量から制限を受ける。押し出しポンプの最大吐出圧は約 0.35 MPaG である。押し出しポンプと KamLAND 送液口の高低差から生じる圧力損失 0.1 MPa とタンクを真空にすることによる圧力損失 0.1 MPa を差し引くと、現存設備をそのまま流用した場合にはカラムでの圧力損失は最大 0.15 MPa に抑えなければならない。フィルタによる圧力損失は数十 kPa しかないと仮定した。次に 2 つ用いるポンプのうち、流量が小さい方の吸い上げポンプは最大流量 300 L/hr である。KamLAND-Zen400 実験中の 2012 年に行われた 16 m³ の LS の濾過では、流量 ~ 200 L/hr で行い、約 3.5 日かかった。実機カラムの設計流量が ~150 L/hr であることからスカベンジングの際は 150 L/hr での送液を目指す。この流量では KamLAND-Zen で用いるインナーバルーン内の 30 m³ の LS を純化するのに約 8 日、KamLAND2-Zen で予定されている 41 m³ の LS を純化するのに約 11 日間かかる。

このシステムを再現し、性能などを調べるために図 4.9 左の設計をもとに純化装置を構築した。



図 4.10 KamLAND への実装を想定した純化装置。装置の右端にある構造物が実機カラムである。断熱のため、ガラスウールなどで全体を覆っている。

液が流れる部分の配管は1/2インチの電解研磨したSUSパイプを用いている。カラムを通る経路と通らない経路(バイパスライン)とが選択でき、LSが循環する装置となっている。バイパスラインの他にも多くのライン、例えば、基本的にカラム下部から上部に向かってLSを流すが、場合によって循環させずにLSを逆方向(上部から下部)に流すといった選択ができるように各流路にボールバルブを配置している。また、流量を可変とするため、流量調整用のグローブバルブをポンプ下流側の圧力計の後に設置している。タンクの容積は5 Lで、カラムや配管内の体積を考慮しても十分な量となっている。タンク上部は1/4インチのSUSパイプで組まれた窒素パブリックや真空引きを行うための配管ラインである。実際の純化オペレーションでも、あらかじめ窒素パージをすることが必須の他、系全体を一度真空にする可能性もあるため、そのようなラインを組んだ。ポンプには株式会社イワキ製のマグネットギアポンプMDG-M4S6B100を用いた。このポンプは最大吐出量4.0 L/min、最高吐出圧0.6 MPaである。温度コントローラーには株式会社ミスミ製のベルチェ温度コントローラ(型式PLCN)を2台用いた。温度の設定範囲は $-30 - 120^{\circ}\text{C}$ で、冷却は最大で室温から 20°C 程度、加熱は室温から 120°C 程度が可能な設計である。実際に稼働させて得られた流量や温度などについては次節に譲る。

4.4 純化装置の動作保証

鉛除去率の算出などの実験を行う上で、

- 150 L/hrの流量が出せる。
- 安定した送液が可能。
- 温度をKamLAND内のLSと同程度($\sim 12^{\circ}\text{C}$)まで冷やせる。

といった要求を満たすことが前提となる。今回構築した純化装置では、全ての要求を満たすことができ、KamLANDへメタルスカベンジャーを用いた実機カラムを実装することを想定した純化装置を再現できた。以下、その詳細である。

循環させる液はタンク上部から供給する。使用したポンプは呼び水として吸い込み側に液が満ちていないと送液を行うことができない。そのため、送液を行うためには、少なくとも1.5 Lの液を用いる必要がある。その上で、流量の確認を行った。4 LのLABをタンクへ入れ、カラムを通してサンプルポートから液を受け取り、送液時間と量をもとに流量を求めた。送液はタンクに残量がなくなり送液できなくなるまで続けた。得られた平均的な流量は ~ 240 L/hrであり、十分大きい流量が得られることが確認できた。しかし、3 LのLABをタンクへ入れ、送液開始から10秒間、液を2 Lメスシリンダーに受け取って得られた流量は ~ 130 L/hrであったため、ポンプが安定するまで流量にばらつきがあると考えられる。

次に、この流量で長時間安定して送液可能であるかを確認した。まず、3 LのLABを2時間連続で液循環を行い、確認は温度をモニターして行なった。それぞれ、ポンプ手前に取り付けられた熱電対による温度計とポンプの出口に取り付けられた圧力計で計測した。結果、ポンプの排熱によって温度が上昇

していくことが40 °C以下で収束することが分かった。LSは可燃物であるため、その引火点を超えないことが必要である。N10-LSの成分のうち引火点の低いPCは44 °C、LABの引火点は140 °Cであるため、冷却装置を備えることも考慮すると問題ないと判断した。

これを踏まえて、次節で述べるスカベンジング装置の性能保証のために2.7 LのLABを用いて9.6日間の連続循環を行なった。9.6日間は、インナーバルーンの体積(30 m³)を流量130 L/hrで純化することを想定した時間である。系の温度は水冷によって24 °C前後で安定し、断続的に循環を行うことができた。このときに得られた30 m³相当純化後のLABは、使用したLABはJX日鉱日石エネルギー株式会社(現JXTGエネルギー株式会社)製のLAB(ロット番号PC5G7, 2015年8月納品)を活性炭を用いたバッチプロセスで純化し、濾紙で分離したもの*2である。

本節の最後に、ペルチェ温度コントローラーを用いたLSの温度制御に関して述べる。タンク底部のコントローラーに付随するデジタル温度計によると十分LSを冷却することができた。一方で、サンプリングポートから排出した液にアナログ温度計を指して測定したところ12–16 °C程度と高めに推移していた。液温は室温が高いと高くなる傾向があり、配管系の断熱の不足が考えられる。また、複数回循環させるときには液がタンクに留まる時間が少なくなり、温度が十分に下がらないといったことも考えられる。したがって、カラム通液時には目標とした~10 °Cは再現性は低かった。しかし、常温以下に冷却できていることや先行研究によると使用範囲における吸着の温度依存性がないことから問題ではないと判断した。より温度を下げたいときは対策として、室温を下げる、タンクに入れてからスカベンジングまで十分に時間を置く、ペルチェ素子とタンクの接触部分に放熱グリスを塗る、配管の断熱を強化するなどが挙げられる。

4.5 純化後の液体シンチレータの光透過率に関する性能保証

LSをKamLANDに用いる上で考慮しなければいけない性質に光透過率が挙げられる。透過率が低い場合、LSが発したシンチレーション光がPMTに届くまでに光量が小さくなってしまふ。スカベンジングによる透過率の低下が見受けられれば、KamLANDへの適用は断念せざるを得ない。よって、本節ではスカベンジング前後の透過率変化を分光光度計を用いた測定で評価した。

光透過率 T はある特定波長の入射光強度 I_0 と透過光強度 I とを用いて

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (4.14)$$

と表され、ランバート・ベールの法則により

$$T = e^{-\alpha l} \quad (4.15)$$

*2 使用しているLABは工業的に生産されたもので製造の過程で有機不純物が混入し、波長348 nm、368 nm、388 nmで吸光する。この不純物の1つはオルトアニリンだと考えられ、活性炭を用いた純化で除去できることが確認されている[39][40]。この不純物の純化のため、100 mLのLABに対して8.6 gの活性炭を加えて12時間ごとに攪拌しながら72時間静置したものをADVANTEC製の濾紙5種C(濾過精度1 μm)を用いて活性炭と分離した。

と表されることが知られている。ここで α は媒質に依存する定数、 l は透過長である。

透過率は波長に依存するため、KamLAND が高い透過率を要求する領域を考える。KamLAND の関心波長領域は、PPO の発光スペクトル、LS の透過率と PMT の量子効率の波長依存性による。PPO の発光量を I_{PPO} 、PMT の量子効率を Q_{PMT} とすると集光量は $I_{\text{PPO}} \times T \times Q_{\text{PMT}}$ に比例する。図 4.11 に PPO の発光スペクトル*3、LS の透過率*4、PMT の量子効率*5を示す。

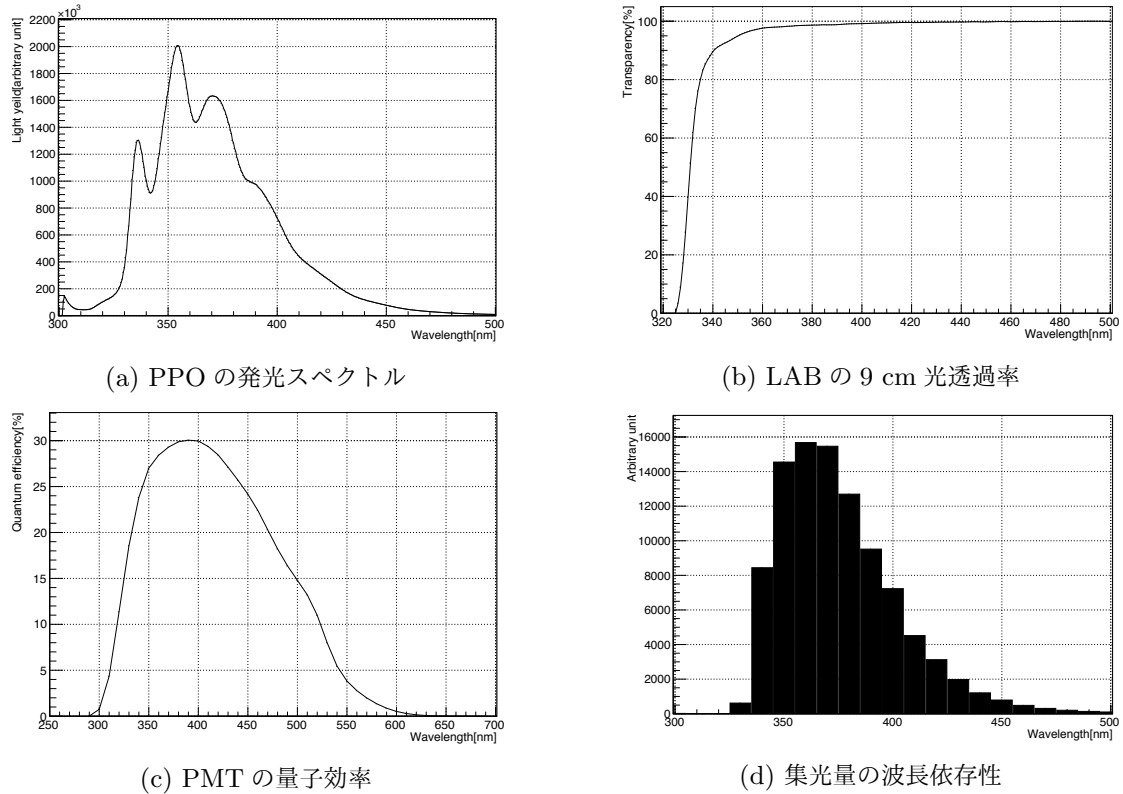


図 4.11 集光量に関わる要素の波長依存性。図 4.11d は PPO の発光スペクトルと LAB の透過率と PMT の量子効率の積を示す。

ただし、PPO の発光量は絶対評価ができないため、PMT の集光量とは相対評価となっている。また、§4.5.1 で述べるように本研究で測定できる透過率の透過長は 9 cm であり、実際の KamLAND での透過率 T を考える場合は透過長を KamLAND 中心から PMT までの 6.5 m に換算したものをを用いなければならない。換算は

$$T_{6.5 \text{ m}} = (T_{9 \text{ cm}})^{\frac{6.5}{0.09}} \quad (4.16)$$

で行える。以上より、図 4.11d で集光量が高い 350 – 400 nm の波長領域を KamLAND の感度領域

*3 シクロヘキサンに PPO を溶かし、280 nm の光で励起させた際の発光スペクトル [34]

*4 LAB の透過率は製造メーカー、ロットなどで違いがある。ここで示す透過率を測定する際は前出の JX エネルギー株式会社製のロット番号 PC5G7 の LAB を活性炭純化して用いた。

*5 量子効率は PMT 毎に個体差がある。ここで示すものは浜松ホトニクス株式会社製の Type:R3600-06MOD のシリアル番号 LQ0055 の量子効率である。

とし、スカベンジング前後の透過率変化についての関心領域とした。なお、KamLAND での実際の透過率は 6.5 m 透過率を考慮すべきだが、メタルスカベンジャーが KamLAND-Zen に用いることができるかを評価する際にはインナーバルーン内での透過長 1.92 m を考慮すれば良い。

4.5.1 透過率の測定原理

本研究では、分光光度計 (日立ハイテック社製ダブルビーム型分光光度計 U-3900) を用いて液体シンチレータの透過率を測定した。この測定法では、同じ溶媒を入れた測定サンプルとリファレンスサンプルの 2 サンプルが必要となる。分光器からの光は回転式のハーフミラーにより、2 光束に分けられ、サンプルとリファレンスに照射される。2 サンプルを透過した光を検出することで、光源の不安定性、サンプル容器であるセルの表面反射や吸光による光量損失を相殺して考えられる。光源には可視領域で 300 – 3000 nm の連続スペクトルを放出するタングステンランプ、紫外領域で 168 – 500 nm の連続スペクトルを放出する重水素ランプを用いており、分光器には波長によらずに光を均一に分散できる回折格子が用いられ、単色光へと分光される。サンプル用のセルは透過長 10 cm、リファレンス用のセルは透過長 1 cm の石英セルを用いた。10 cm セルと 1 cm セルの透過光強度をそれぞれ $I_{10\text{cm}}$ 、 $I_{1\text{cm}}$ とすると、相対的な光強度 $I_{9\text{cm,relative}}$ は

$$I_{9\text{ cm,relative}} = \frac{I_{10\text{ cm}}}{I_{1\text{ cm}}} \quad (4.17)$$

となる*6。さらにベースラインとして、光透過率がほぼ 100% である物質を測定することで透過率の絶対値が求められる。本研究では屈折率 n が LAB と近いシクロヘキサン ($n = 1.42$) を用いた。以上より、サンプルの 9 cm 光透過率 [%] は

$$\begin{aligned} T_{9\text{ cm}} &= \frac{I_{9\text{ cm,relative}}(\text{sample})}{I_{9\text{ cm,relative}}(\text{baseline})} \times 100 \\ &= \frac{I_{10\text{ cm}}(\text{sample})/I_{1\text{ cm}}(\text{sample})}{I_{10\text{ cm}}(\text{baseline})/I_{1\text{ cm}}(\text{baseline})} \times 100 \end{aligned} \quad (4.18)$$

となる。

4.5.2 透過率測定の誤差見積もり

セル表面の埃や落とし切れなかった液による汚れは、光の反射などの要因となり正しい透過率の測定を困難にする。測定毎に測定者がセルをアセトンで洗浄して新しいサンプルの測定に取り掛かるため、人為的な誤差が大きいと考えられる。

分光光度計を用いた測定では、(A) 装置の安定性による誤差、(B) セルの洗浄など人為的な操作による誤差、(C) 試料測定で独立に生じる誤差がある。これらを見積もるために、(a) シクロヘキサンの測定、(b) 測定のたびにセルを洗浄した上でシクロヘキサンの測定、(c) 測定のたびにセルを洗浄

*6 式 (4.16) と式 (4.15) より、各セルの透過光強度の比は $I_{10\text{cm}}/I_{1\text{cm}} = I_0 e^{-\alpha \times 10\text{cm}} / I_0 e^{-\alpha \times 1\text{cm}} = e^{-\alpha \times 9\text{cm}}$ となり、入射光強度 1 の 9 cm 透過光の強度とみなせる。

した上で LAB の測定を行なった。測定は各 5 回行なった。セルの洗浄は残った液を大まかにアセトンで流してからアセトンを染み込ませたベンコット (旭化成株式会社製の低発塵性不織布) で内面を拭いた後、ヒートガンで乾燥して目視による汚れの確認を行なった。洗浄を終えたセルを空の状態分で分光光度計にセットすることで、その状態での透過率が表示されるため洗浄具合の指標とした。(a)–(c) の測定結果の標準偏差を図 4.12 に示す。

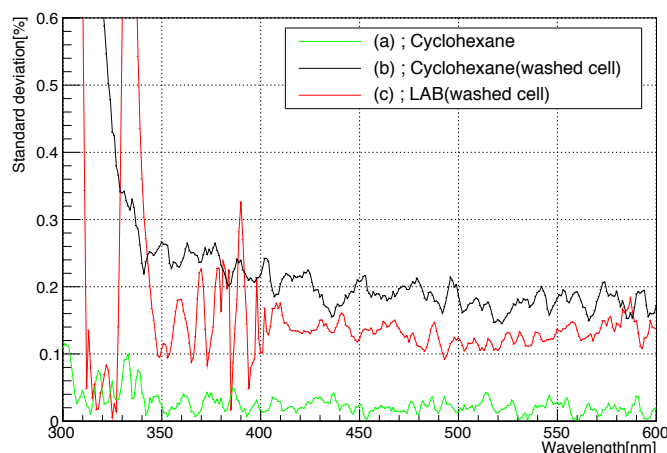


図 4.12 9 cm 光透過率測定の見積もり。

まず、(a) の結果から装置の安定性による誤差を考える。関心波長領域 (350 – 400 nm) に注目すると、誤差は < 0.04 % である。次に (a) と (b) の結果を比べることで、セル洗浄を要因として加えた誤差を見積もれる。関心波長領域内で最大 0.27 % の誤差がある。したがって、装置の安定性よりも洗浄による誤差の方が大きな影響を与える。また、(b) と (c) の結果を比べることでシクロヘキサンと LAB とで独立して生じる誤差を考える。関心領域において (c) は < 0.32 % であり、(b) の結果より大きくなっているがこれはシクロヘキサンに比べて LAB の方が粘性が高く、比較するとアセトンに溶けにくいために洗浄が難しくなっていることが原因であると考えられる。

以上から 1 回の光透過率の測定で生じる誤差は $\sqrt{0.27^2 + 0.32^2} = 0.42\%$ であるを見積もれた。透過率を求める際の測定は 3 回行ったため、誤差は 0.24 % となる。

4.5.3 性能評価

§4.4 で述べた 9.6 日間、純化装置を循環させた LAB について、純化前後で透過率に違いがあるかどうかを確認した。図 4.13 に、スカベンジング前後の透過率とそれらの差を示す。純化装置はカラム内部や配管に液が滞ってしまうため完全な廃液が難しい。そのため、本格的な循環の前に液の均一化を目的として数回循環させたものを純化前の試料として採取した。390 nm あたりに見える若干の吸光は活性炭純化をしていない LAB の残りが混ざったことによるものである。

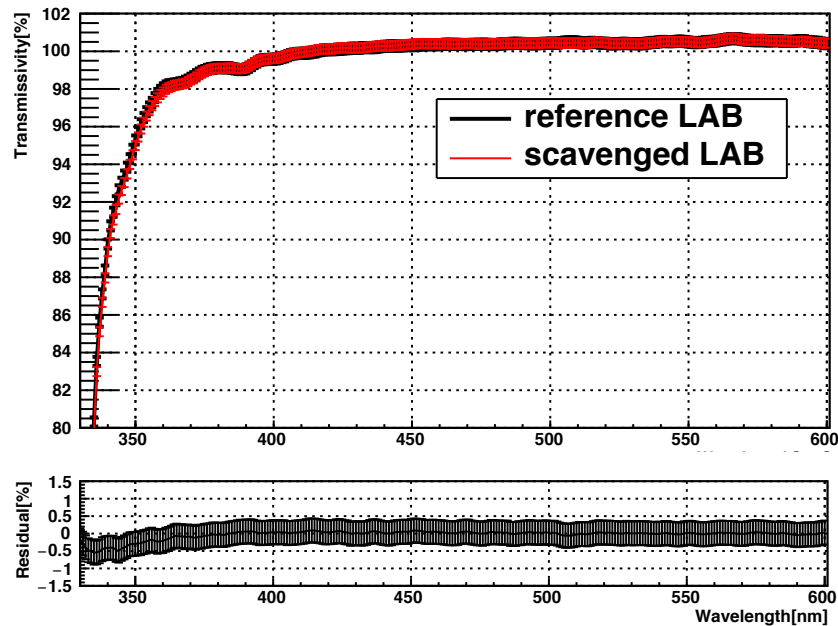


図 4.13 スカベンジング前後での光透過率の比較。上図はスカベンジング前後での波長毎の透過率を重ねて示している。それぞれ 0.24% の誤差棒を付している。下図は、スカベンジングした LAB の透過率から純化前の透過率を引いたものでこれが負であると透過率の悪化を表す。

2つの透過率は低波長側で若干の低下が見られるものの関心領域 350 – 400 nm では誤差の範囲で一致している。本実験では §4.4 で述べたように LS を循環させているため、単純に透過率を下げる成分が溶け出し続けたとすれば、循環させた LS の量 (3 L) と実際に用いる量 (30000 L) の比から当該成分は 10^{-4} にまで希釈される。逆に早い段階で溶け出しが飽和したとすると実際の純化によって LS 全体に本実験で見られた影響が及ぶこととなる。以上より、本実験からは LS のスカベンジングが光透過率に悪影響を与えることはない結論できる。

4.6 純化後の液体シンチレータの発光量に関する性能保証

KamLAND-Zen 実験のエネルギー分解能は LS の発光量の平方根に反比例するため、エネルギー分解能向上を目指す上でスカベンジングでの発光量低下はあってはならない。よって、本節ではスカベンジング前後の発光量変化を評価した。

4.6.1 発光量の測定原理

発光量測定は、LS に γ 線を照射しコンプトン散乱で弾かれる特定のエネルギーを持った電子によるシンチレーション光の発光強度を測定する。 ^{137}Cs 線源が放出する 662 keV の γ 線が LS 内の電子を反跳するとき、エネルギー保存則と運動量保存則から反跳電子の運動エネルギー E_e は γ 線のエ

エネルギー E_γ と電子の質量 m_e とを用いて

$$E_e = E_\gamma - \frac{E_\gamma}{1 + E_\gamma(1 - \cos\theta)/m_e} \quad (4.19)$$

と表せる。このことを利用し、 E_e が最大、つまり最大の発光量が得られる $\theta = 180^\circ$ となるように線源を配置して 447 keV の電子によるシンチレーション光と後方散乱した 185 keV の γ 線とを同時計測することによって後方散乱事象による発光のみを観測した。 γ 線の測定には NaI(Tl) 結晶と PMT を用いた。測定装置の概略図を 4.14 に示す。

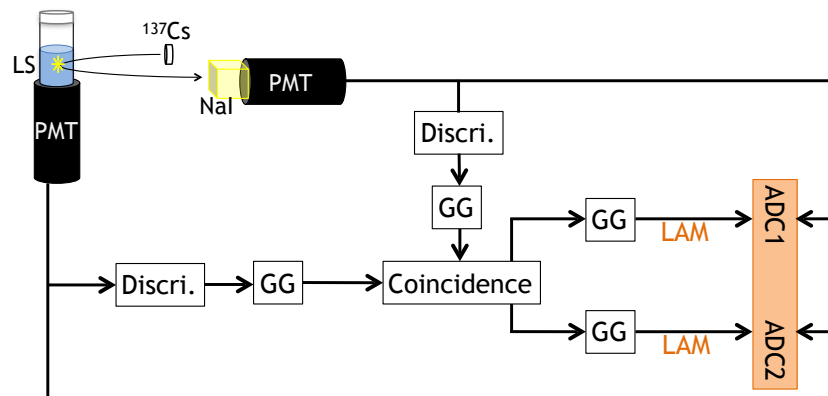


図 4.14 発光量測定装置の概略図。Discr. はディスクリミネータ、GG はゲートジェネレータを表す。2 つの PMT で同時に信号が観測されたときのみデータ収集が行われる。

^{137}Cs 線源は放射能が ~ 3.1 MBq で、約 1 Hz のデータが得られた。サンプルは 150 mL のガラスバイアルに入れた 100 mL の PPO 入り LAB である。酸素クエンチングによる発光量低下を抑えるため、酸素濃度 1% 以下のグローブボックス内にて LS を N_2 で十分バブリングした後に測定をし、測定時間は 2 時間とした。得られる ADC の出力値 (ADC 値) は発光エネルギーに比例した値である。測定の結果から ADC 値のヒストグラムが描けるので、そのピークをガウス関数でフィッティングをして、その中央値を発光量とした。

なお、この測定の誤差は先行研究により 1.6% と見積もられている。バブリング手法や測定装置はすでに確立されたものであり、線源やサンプルの位置なども固定されているため、個人操作による誤差や統計誤差に大きな違いは出ないと考え、本研究における測定誤差も 1.6% であると考えられる。

4.6.2 性能評価

§4.5.3 同様の LAB に PPO を加えて発光量を測定し、純化前後で発光量に違いがあるかどうかを確認した。図 4.15 に純化前後の発光量測定の結果を示す。黒色のヒストグラムが純化前の測定結果、青色のヒストグラムが純化後の測定結果である。

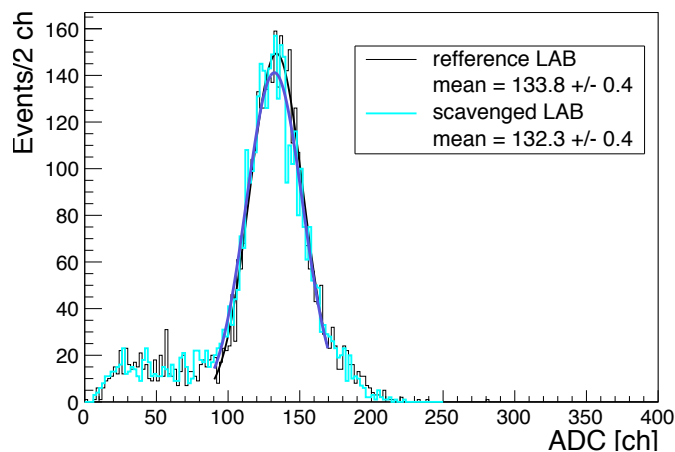


図 4.15 スカベンジング前後の発光量の比較。前後の比は 0.99 ± 0.02 であり、誤差の範囲で変化は見られない。

ヒストグラムをガウス関数でフィッティングし、得られた中央値を比較する。測定誤差 1.6% とフィッティングでパラメータにつく誤差を考慮すると、純化前に対する発光量比は 0.99 ± 0.02 となり、誤差の範囲で一致している。LS を循環させている効果もあるとすると、スカベンジングによる発光量への影響はないと結論できる。

4.7 純化後の液体シンチレータ中の放射性不純物量

改めて言うまでもなく、スカベンジングの目的は KamLAND-Zen 実験で用いる LS の放射性不純物の除去である。したがって、スカベンジングすることによってメタルスカベンジャーから別の不純物が溶け出すことはないのが大前提となる。懸念事項はもともとメタルスカベンジャーが有する放射性元素*7が LS に溶け出すこととリガンドリークである。リガンドリークとは、メタルスカベンジャーの官能基部分がポリマーから脱落する現象である。R-Cat-Sil AP に関しては



のように加水分解反応により、アミノプロピル基が脱落する。リガンドリークが放射性金属を吸着後に起こると完全な不純物除去は不可能となり、先行研究で 100% の鉛除去が達成ができなかったことを説明する理由の一つとなる。リガンドリークの量はスカベンジング後の LS において、脱落した分子に含まれる Si に注目することで評価できると考えた。

よって、本節では §4.4 で述べた 30 m^3 相当スカベンジング後の LAB が含む元素について ICP-MS により定量分析または定性分析を行い、放射性物質の評価を行った。なお、ICP-MS による分析は NTT アドバンステクノロジー株式会社に依頼した。

*7 先行研究で R-Cat-Sil AP が含有する元素は K について 700 ng/g、Th について 12 ng/g、U について 0.46 ng/g とされた。K はフレイム光度分析、その他は ICP-MS による分析である。

4.7.1 ICP-MS の測定原理

ICP-MS とは、誘導結合プラズマ質量分析 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) のことで多くの元素を同時に測定可能かつ ppt レベルで微量元素の分析が行えるため、広い分野で使用されている。

簡潔に測定手法を述べる [38]。まず対象原子をイオン化し、特定の質量電荷比を持つイオンとしてイオン強度を測定する。得られる質量スペクトルは単純で、各イオンの質量電荷比にピークが立ち、その信号強度はサンプル中の当該原子の濃度に比例する。ICP-MS は、イオン源として ICP(プラズマ) を用い、質量分析計には主に四重極型質量分析計が用いられる。実際の測定ではサンプルに応じて下処理を施したのち、測定装置にサンプルを導入する。一般にイオン化にはアルゴンガスが用いられる。測定装置内で Ar 原子同士を衝突させ、高エネルギーのアルゴンプラズマ (5000 K 以上) が生成され、このプラズマ中にサンプルが噴射されることでサンプル中の原子はイオン化される。このイオンがイオンレンズにより収束、四重極型では四重極質量アナライザにより質量電荷比の違いにより分離され、二次電子増倍管によって測定される。四重極アナライザは 4 つの電極に直流電圧と交流電圧をかけて、形成する電場を調整することで特定の質量電荷比のイオンを透過させる。次に ICP-MS 装置の概略図を示す。

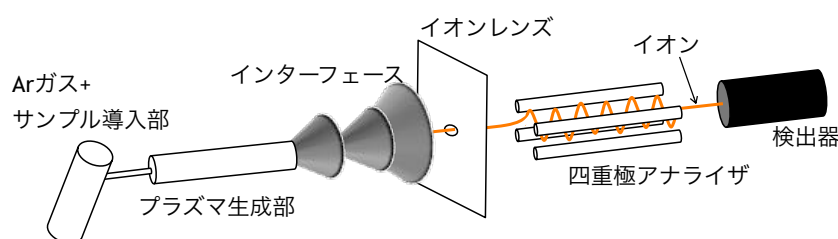


図 4.16 ICP-MS 装置の概略図。四重極型の ICP-MS 装置について簡略化して示した。大きくは試料導入部、プラズマ生成部、イオンの取り込みを行うインターフェース、イオンレンズ、四重極アナライザ、検出器で構成される。

4.7.2 放射性不純物量の評価

本研究では前処理として、スカベンジング後の LAB を石英坩堝に秤取し、ホットプレート、電気炉で順次灰化したものを硝酸で加熱分解した後に希硝酸で定溶するということが行われた。^{*8} この定溶液について ICP-MS により定性分析ならびに放射性不純物として注目するカリウム、トリウム、ウランの定量分析を行なった。測定装置はアジレント・テクノロジー株式会社製の ICP-MS 7500cs が用いられた。なお、NTT アドバンステクノロジー株式会社から前処理において従来であれば蒸発していた温度では試料の蒸発が不完全であったため、より高温下で加熱処理を行ったところ、茶色の残

^{*8} この分析では一般的な前処理法が適用され、より正確な定量値を得るためには目的元素に応じた前処理法を選択する必要がある。

渣が確認され、長時間加熱しても蒸発する様子がなかったという報告を受けた。このことに関しては付録Cにまとめた。最終的に報告された結果はその後の処理を改善したことによってこの残渣も測定試料に含めた測定結果である。

リガンドリーク量の評価を行うためのケイ素の分析は次の理由で難しいため、行うことができなかった。まず、ケイ素はイオン化ポテンシャルが高くイオン化しにくいいため、ICP-MSによる分析が極めて困難である。さらに、プラズマ、溶媒など由来の多原子イオン干渉、雰囲気や装置などからの汚染によってバックグラウンド信号が高くなり、低濃度レベルの分析が困難であった。したがって定性分析も不可能だと判断された。今回の分析対象となった元素を図4.17に示す。

H																			He
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	A	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											
L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

測定不可
 定量元素 (K : 0.0X~0. Xng/g、Th U : 0.00X~0.0Xng/g)
 定性分析元素 (1 ng/g)

図4.17 ICP-MSにより分析を行ったスカベンジング後のLS中の元素。灰色の網掛けがされた元素は測定不可能、赤色の網掛けがされ元素は定量元素、黄色の網掛けがされた元素は定性分析元素であることを表す。定量元素に関しては測定感度が示されている。

結果はまず、定性分析元素に関しては1 ng/g以下であった。ただし、B、Ge、As、Cd、Sn、Sbに関しては前処理において揮発する可能性があり判定が困難であった。次に定量分析の結果を表4.6に示す。

表4.6 ICP-MSによるK、Th、Uの定量分析結果。(単位; ng/g)

元素	1回目	2回目	平均	メタルスカベンジャーの含有量
K	< 0.5	< 0.5	< 0.5	700
Th	< 0.01	< 0.01	< 0.01	12
U	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.46

今回、分析に依頼したサンプルは§4.4で述べた30 m³相当循環後のLABである。3 LのLABを循環させているため、実際にKamLAND-Zenで行うべきスカベンジングに比べて単位体積あたり10⁴回のスカベンジングを行ったことに匹敵する。したがって、1回のスカベンジングにおける溶け出しの量が常に一定だと仮定するとサンプルはスカベンジャーからの不純物溶け出し量については10⁴倍の濃縮が起こっていると考えることができる。この効果を考慮して見積もったスカベンジング後の不純物含有量およびメタルスカベンジャーが含有している不純物が全てインナーバルーン内のLS30 m³に溶け出した場合の含有量を表4.7に掲げる。また、Kに関しては放射性同位体の⁴⁰Kの自然同位体比(0.000117)を考慮した。U、Thに関しては自然界には安定同位体が存在しない。

表 4.7 スカベンジング後の不純物含有量の評価。ICP-MS の結果と多数回のスカベンジングによる効果とを総合的に評価した。全溶出した場合の含有量はメタルスカベンジャーが含有している放射性不純物がインナーバルーン内の LS に全て溶出したと仮定した場合の値である。ただし、定性分析元素に関しては対象元素のうち、B、Ge、As、Cd、Sn、Sb 以外の結果である。

単位： $\times 10^{-15}$ g/g

元素	全溶出した場合の含有量	含有量	KamLAND-Zen400 での見積
定性分析元素	—	< 100	—
^{40}K	0.21	< 0.006	0.030
Th	31	< 1	0.13
U	1.2	< 1	1.8

KamLAND-Zen400 では、Xe-LS 中の ^{232}Th と ^{238}U はそれぞれ $(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-16}$ g/g、 $(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-15}$ g/g と見積もられている [20]。 ^{40}K は 3.0×10^{-17} g/g 以下と見積もられている [19]。一方、KamLAND-LS 中の ^{40}K 、 ^{232}Th と ^{238}U はそれぞれ $(7.3 \pm 1.2) \times 10^{-17}$ g/g、 $(5.0 \pm 0.2) \times 10^{-18}$ g/g、 $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-17}$ g/g と見積もられている [36]。 ^{40}K に関しては KamLAND-Zen400 に比べても 1 桁以下と小さい溶け出し量であり問題にならない。U に関してはメタルスカベンジャーから全溶出したとしても KamLAND-Zen400 と同程度であり、溶け出し自体は問題にならない。Th は LS の循環中、飽和などが起こらずに溶出が一定に起きたとしても 1 桁程度感度が不足している。また、KamLAND-LS と同等またはそれ以下の低放射能環境を保証できていないため、さらなる高感度測定が必要となる。

4.8 純化後の液体シンチレータの成分に関する性能保証

LS は有機溶媒と発光剤の PPO から構成される。メタルスカベンジャーは PPO も吸着することが確認されており、飽和までの吸着量が膨大であれば実験に影響を与える。実機カラムを用いた PPO の吸着量を調べることで実際の吸着量を見積もり、実際のオペレーションについて考えられる。さらに他の LS 成分の吸着やメタルスカベンジャーからの有機物の溶出などの LS 成分への影響についても調べた。

4.8.1 PPO 量測定とガスクロマトグラフィー

液体シンチレータ中の PPO 量はガスクロマトグラフィーによって測定できる。ガスクロマトグラフィーとは、物質ごとの性質の違いを利用し、サンプル物質を成分ごとに分離するクロマトグラフィーの一種であり、気体や気化しやすい液体の同定・定量に用いられる手法である。一般的にサンプル量が $1 \mu\text{L}$ 以下と極微量で済み、高感度で測定が行われることから広く利用されている。ガスクロマトグラフィーの場合、サンプルはキャリアガス (移動相) によって分離が行われる固定相へと運ばれる。本研究ではキャリアガスに He、固定相にはキャピラリーカラムを用いた。

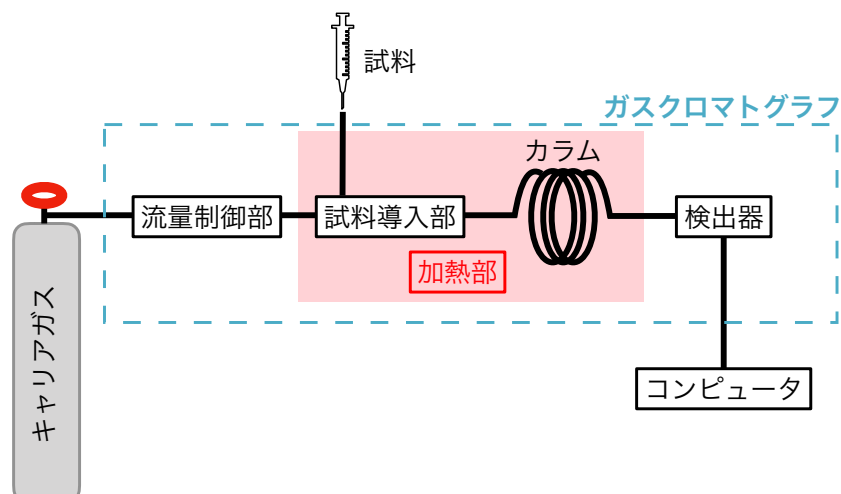


図 4.18 ガスクロマトグラフの概略図。試料導入部から注入されたサンプルはキャリアガスによってカラムに送り込まれ、成分ごとにカラムを通過する時間 (保持時間) が異なることを利用して分離される。検出器で検出された時刻と分量でサンプルの構成成分比が得られる。

サンプルは加熱された試料導入部から注射器を用いて注入され高温で気化した後、キャリアガスによりカラムへ送られる。カラム内では、カラムに詰まっている充填剤との相互作用により各成分の通過時間が異なるので成分ごとに分離される。分離された各成分は順に検出器により検出される。そのためキャリアガスには通常、不活性ガスが用いられる。サンプル導入から検出までの時間を保持時間といい、保持時間を横軸に、物質の量に対応して出力される電圧値を縦軸にとったものをクロマトグラムと呼ぶ。ガスクロマトグラムのピークの保持時間により成分の同定が行え、面積比により定量を行うことができる。

ガスクロマトグラフィーを行う装置をガスクロマトグラフと呼ぶが、PPO 測定に関しては特に水素炎イオン化検出器 (Flame Ionization Detector, FID) を用いた。FID は有機物に感度を持ち、他のガスクロマトグラムの高感度で検出することができる。検出原理は次の通りである [37]。カラムから流出するキャリアガスと水素が混合され、さらに空気と混合し点火することで水素炎を得る。キャリアガス内に有機物が存在する場合、



という反応が生じる。さらに有機物の燃焼で生じた水によるプロトン引き抜き反応で CHO^+ からは H_3O^+ や $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ などの陽イオンと電子による陰イオンとが生じ、キャリアガスのみの場合と比べて大きな電気信号が得られる。この電気信号が物質の量 (分子内の CH の量) に対応することから定量が行える。なお、FID は無機物や有機物であってもギ酸やアルデヒドには反応しない。

4.8.2 PPO 濃度に関する性能評価

12 °C 程度まで冷却した PPO 濃度 2.0 g/L の LAB-LS をメタルスカベンジャーに流し、流量 50 mL、170 mL、640 mL、1185 mL、5420 mL、7495 mL、7495 mL、9430 mL、11945 mL の時点でサンプルを取り、GC で測定することで PPO 残存率を求めた。測定結果のガスクロマトグラムを図 4.19 に示す。

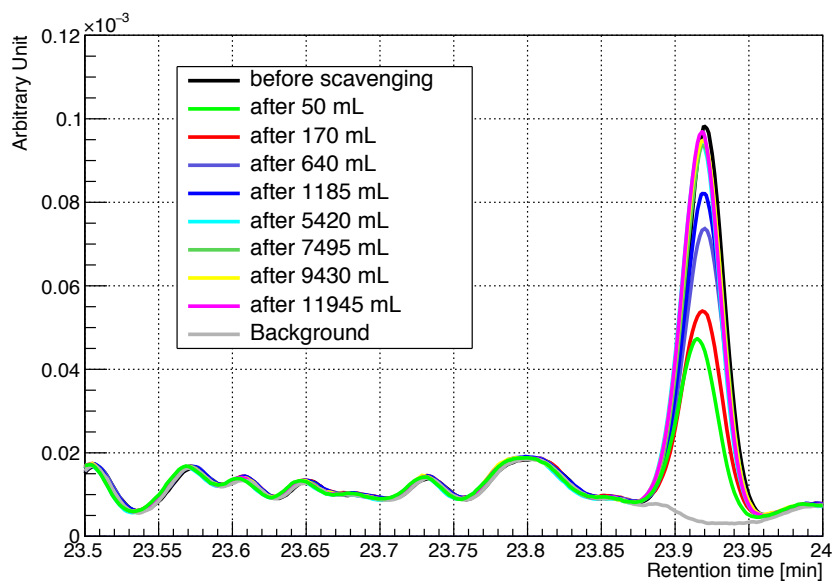


図 4.19 LAB 中の PPO 測定のためのガスクロマトグラム。LS 量には 100 mL の誤差がつく。スカベンジング直後は PPO の吸収が見られるが流量が増えるにつれ、PPO 濃度が回復することが確認できる。Background は何も含ませていない LAB のガスクロマトグラムである。

スカベンジングされた量が増えるにつれて、保持時間約 23.9 分のピークが大きくなることが確認できる。流した量が 50 mL では PPO を含まない LAB のシグナルと同等で、流した量が 5420 mL ではスカベンジング前とほぼ同等になることがわかる。流量と PPO 残存率との関係を図 4.20 に示す。これより、約 10 L の LAB-LS を流すとメタルスカベンジャーの PPO 吸着は飽和することがわかる。

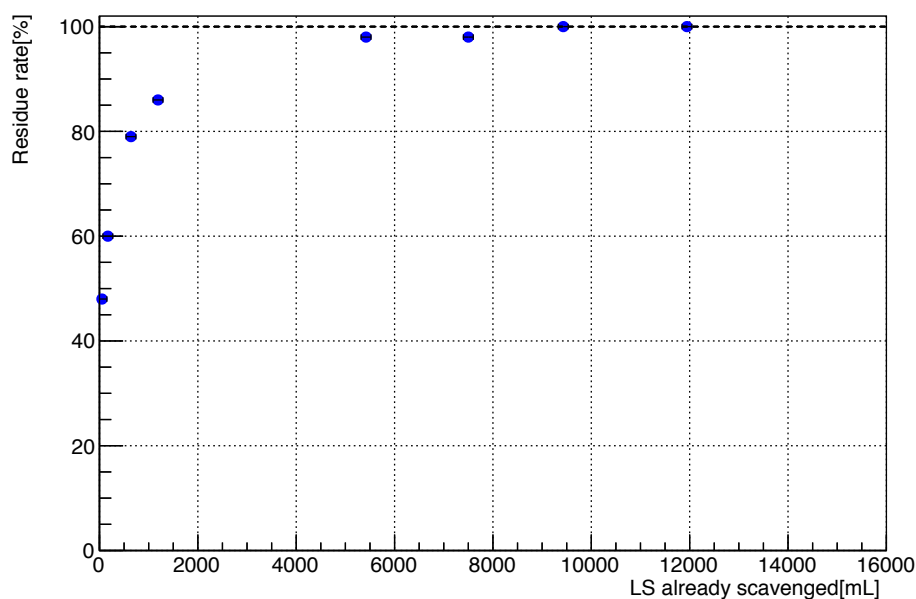


図 4.20 スカベンジング後の PPO 残存率。図 4.19 のピークを積分したもの。10 L 流すと PPO 残存率が 100% となる。

KamLAND-Zen でのスカベンジングを実現するには、純化開始前にあらかじめメタルスカベンジャーに使用したい LS と同じ PPO 濃度の LS を流すか、純化初期の LS は廃棄する必要がある。実機カラムを用いて見積もられた実際に廃棄すべき LS 量は実機カラムを用いた場合、 ~ 10 L、つまり R-Cat-Sil AP 1 g あたり、 ~ 0.17 L である。

先行研究による小型カラムを用いた同様の実験では、使用したメタルスカベンジャーに対する PPO 飽和までの LS 量は 100 mL/627 mg、つまり ~ 0.16 L/g と見積もられており本実験の結果と一致している。

もし、カラム内にチャンネルが多く存在するとなると実験結果から計算される 1 g あたりの吸着量は小さくなる。したがって、実機カラムでも小型カラムと同等の吸着効果が見られたので大型化することでのチャンネルの影響は少ないことも確認できた。

ただし、2.0 g/L とは異なる PPO 濃度の LS を流せば、飽和点が移動することは容易に想像できることに注意をしなければならない。つまり、より濃い濃度の LS を流すとさらに吸着が起これ、逆に薄い濃度の LS を流すと PPO の脱着が起これスカベンジング後の LS の PPO 濃度が高まることが期待される。

4.8.3 その他の成分に関する性能評価

続いて、LS の成分に関する影響、特に有機物の溶出について述べる。図 4.21 に LAB に R-Cat-Sil AP を浸漬させ、2 日後に GC で成分を測定したものを示す。左図が LAB の主成分が検出される領域、右図が全領域で、縦軸もスケールしている。

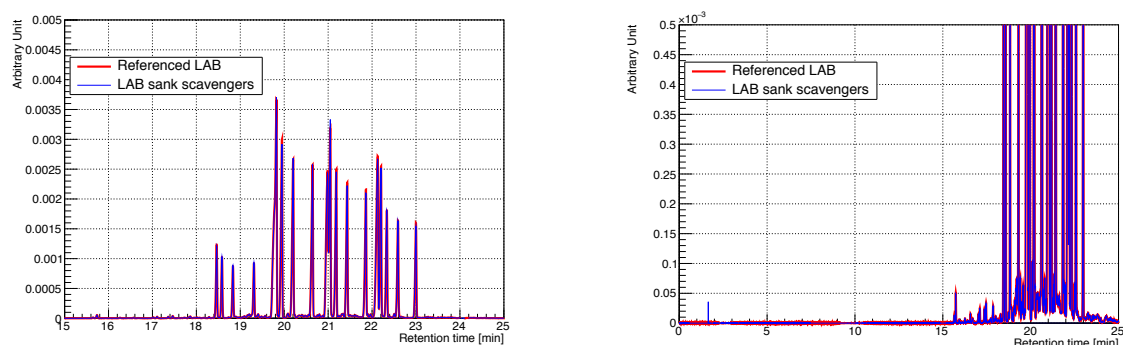


図 4.21 スカベンジング前後の LAB のガスクロマトグラム。LAB の主成分が検出される領域を示したもの (左) と全領域 (右) である。赤線がスカベンジング前、青線がスカベンジング後を示す。右図の保持時間 2 分あたりに、スカベンジング前には見られなかったピークが確認できる。

保持時間はおおよそ炭素数に対応しているため、多数のピークが存在しているのは LAB の直鎖部分の炭素数とベンゼン環の結合部位の違い (図 3.7 の x , y の違い) によるものである。左図でスカベンジング前後でピーク高に差があるが、メタルスカベンジャーの基材であるシリカゲルによる物理吸着だと考えられ、物理吸着は微細吸着する細分子径が同じあるほど強い吸着を示す [40] ため、炭素数の違いにより吸着される度合いが異なり、ピーク高の差として現れたと考えられる。構成要素に大きな差を与えていないため、この吸着は液体シンチレータの性能へ悪影響はないと考えられる。しかし、右図の保持時間約 1.6 分に、スカベンジング前には見られなかったピークが確認できる。主要成分と比較すると極微量であるが有機物の溶出が認められることとなる。これは製造過程で混入する有機物やリガンドのリーク ($\text{HO-Si}(\text{Me})_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ の溶出) の可能性が考えられ、リガンドリークの場合は金属吸着後の恐れもあり、放射性不純物の混入にもなり得るため、本実験では容易に混入し得るリガンドのリークを念頭に以下について調べた。

1. 水へのリーク
2. リガンドの炭素数

まず、1つ目の水へのリークであるが式 (4.20) から分かるようにリガンドリークは官能基の加水分解により生じるため、水へはリークしやすいことが知られている。そこで、超純水に R-Cat-Sil AP を攪拌し、その直後に濾過をして攪拌前後の超純水を GC で測定した。FID は水へ感度を持たないため、もし溶出があればそのピークだけが確認される。図 4.22 に測定から得られたガスクロマトグラムを示す。

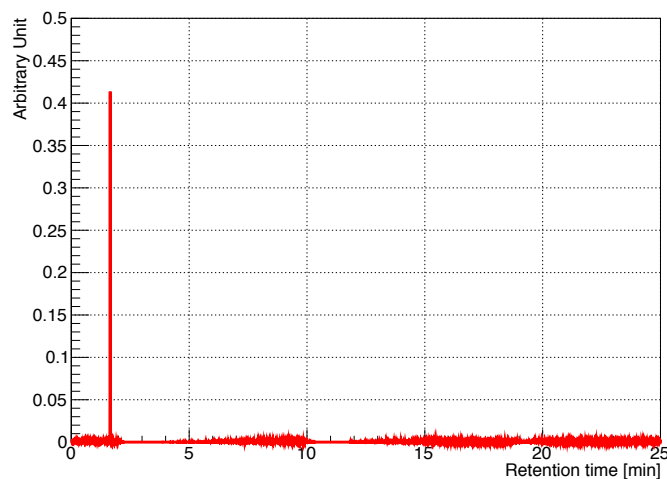


図 4.22 スカベンジング前後の超純水のガスクロマトグラム。保持時間 1.62 分にもみピークが確認できる。

保持時間 1.62 分にもみピークが確認できる。このことからメタルスカベンジャーから溶出する成分は水溶性の有機物であることが分かった。

続いて 2 つ目のリガンドの炭素数について述べる。先に述べたように炭素数と保持時間が対応しているため、既知の物質と比較することで溶出成分の炭素数が分かる。そこでエタノール、アセトン、シクロヘキサン、PC、N10、N12、PPO の 7 つの物質について炭素数と保持時間をまとめたものを表 4.8 に示す。

表 4.8 ガスクロマトグラムの保持時間と炭素数との関係。

物質	炭素数	保持時間 [min]
エタノール	2	1.58
アセトン	3	1.60
シクロヘキサン	6	1.92
PC	9	5.95
N10	10	6.62
N12	12	12.61
PPO	15	23.92

メタルスカベンジャーからの溶出成分は保持時間 1.62 分に検出されたため、炭素数は 4、5 である可能性が高い。ただし、本実験で用いた FID は LS の分析を主眼にパラメタ設定しているため、炭素数が小さいと分離能が低くなっている。また、炭素の結合状態によって多少の前後があることも注意しなければならない。より正確にはカラム温度を最適化する、炭素数 5 の炭化水素 (ペンタン) を測定して保持時間を確認するなどが必要である。

以上より、保持時間 1.62 分に検出された溶出成分は水でリークしやすく、炭素数が 5 であるメタルスカベンジャーのリガンドリーク ($\text{HO-Si}(\text{Me})_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ の溶出) であると結論づけた。

このリガンドがリークし続けるのかを知るために先に述べた PPO 吸着試験の結果におけるリガ

ンドリークに該当する領域を確認する。図 4.19 のガスクロマトグラムの保持時間 1.4 min から 1.8 min の領域を図 4.23 に示す。

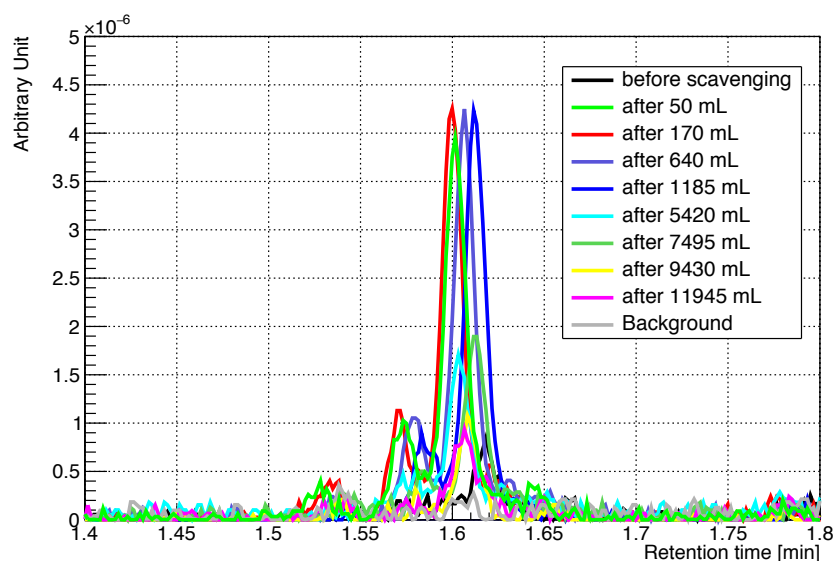


図 4.23 リガンドリーク量の変化。図 4.19 のガスクロマトグラムの保持時間 1.4 min から 1.8 min の範囲である。10 L 程度流すとピーク高がスカベンジング前と同程度まで減少することが分かる。

これより LAB-LS を流すにつれてリガンドリークが減少することが分かる。これは大気中の水分で加水分解が進んでいたリガンドが初めに流出し、それが流された後は疎水性の LAB 中では加水分解が進まないため総流量が増すごとにリークが減ると理解できる。リガンドリークを定量するには標準試料を用いた較正が必要なため、難しい。いずれにせよ、リガンドは金属をすでに吸着している可能性があるため、リガンドを含む LS は廃棄しなければならない。

以上、スカベンジング前後の LS 成分を分析することで実際の純化オペレーションに関して重要な操作の必要性得られた。リガンドリークによるため実際のオペレーションでは PPO の溶かし込みに関わらず、初流 10 L 程度の廃棄をしなければならず、PPO を含む LS を純化する際には PPO 吸着のために 10 L 程度は使用しないことが必要である。

第5章

メタルスカベンジャーによる液体シンチレータ純化

本研究では放射性の鉛 ^{212}Pb を LS に溶かし込み、そのサンプルを Bi-Po 同時遅延計測することで崩壊を検出し、溶かし込まれた鉛の量を測定した。用いた LS は KamLAND2-Zen で使用予定の LAB-LS である。スカベンジングによる鉛の除去率の算出は、 ^{212}Pb を溶かし込んだ LS を §4.3 で述べた装置でスカベンジングして、純化前後の鉛量を比較することで求めた。以下、各作業の詳細と結果を記す。

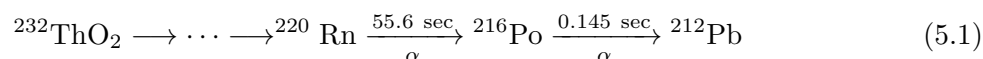
なお、KamLAND-Zen で除去を目指す核種は ^{210}Pb であるが本研究ではその同位体の ^{212}Pb を対象とした。トリウム系列の一員である ^{212}Pb は半減期 10.64 時間のため、 ^{210}Pb (半減期 22.20 年) よりも取り扱いが楽な上に LS に溶かし込むことや測定も容易であるという利点がある。 ^{210}Pb も ^{212}Pb も共に Rn が α 崩壊を繰り返して生成される核種であり、化学形態は同じであると考えられる。化学反応において中性子数は関与せず化学形態が同じであれば同様の振る舞いをするため、化学吸着であるスカベンジングに ^{210}Pb と ^{212}Pb との違いは影響しない。したがって、本研究の結果は ^{210}Pb の除去率として読み替えることが可能である。

5.1 鉛除去率の算出法と原理

ここでは、LS への鉛の溶解から測定・解析までの一連のプロセスについて詳述する。

5.1.1 鉛の溶解

LS への ^{212}Pb の溶かし込みは、気体で LS への溶解度が比較的大きい ^{220}Rn を LS に溶解させてその崩壊によって ^{212}Pb を LS 中に蓄積させるという手法をとった。以下、Rn を溶かし込む作業をバブリングと称す。装置は図 5.1 のようなものを用いた。Rn の供給源は α 線源である $^{232}\text{ThO}_2$ を用いて、



のように生成される ^{220}Rn を窒素ガスで LS 中に流し込むことで、溶解度の大きい ^{220}Rn は LS 中に容易に溶け込む。 ^{220}Rn が 2 回 α 崩壊することで目的の核種である ^{212}Pb となり、 ^{212}Pb が溶け込んだ LS を作成できる。

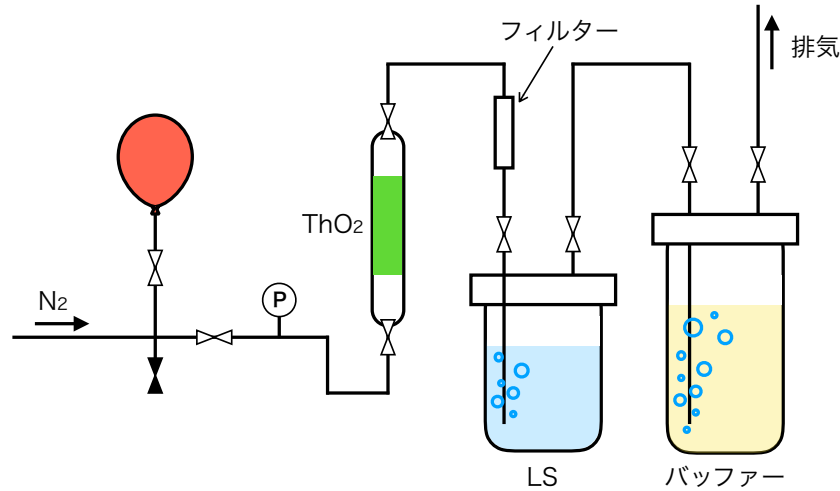


図 5.1 バブリング装置の概略図。図左側から窒素を導入し、ガラスカラムに取められた ^{232}Th 線源から出てくる ^{220}Rn を LS に溶かし込む。赤い風船は ~ 0.15 MPaG で破裂するもので、ラプチャーディスクの代わりに設置している。LS 容器上流のフィルターは、LS 中に細かい粒子が入り込むことを防ぐ目的で設置している。また、バッファーには N12 が入れてあり、万が一線源が LS 容器をすり抜けても外へ排出されないようにトラップとしての役割を持つ。黒いバルブは常時閉められていることを示す。



図 5.2 バブリング装置の写真。左から伸びる黒いチューブが窒素供給ライン、近くに黄色い酸素濃度計が取り付けられている。中央のクリーム色の筒の中に ThO_2 線源が入っている。その左に 2 つあるガラス容器のうち左側が LS で、右側がバッファーであり、上部に伸びる黒いチューブは排気口に繋がる。

LS 容器の上流側には、埃などの微粒子を LS 中に入れないように $0.5 \mu\text{m}$ のフィルターが取り付けられている。微粒子が LS 中に存在すると、それを核として鉛化合物がコロイドのようなものを形成

し容易に除去できる形となって正しくスカベンジングによる除去率を見積もれなくなるからである。LS 容器の容量は 500 mL である。先行研究にて、この 500 mL の LS を 3.5 時間バブリングした後、Ge 半導体検出器により測られた ^{212}Pb の崩壊レートは、4.5 kBq であった。本研究では、純化装置を稼働させるためには 1.5 L 以上の LS が必要であることから、500 mL のバブリングした LS をそうでない LS で薄めて嵩増しをする必要があるため、6 時間のバブリングを行なった。このバブリングで、 ~ 7.7 kBq の LS が得られると考えられる。この LS の ^{212}Pb 個数濃度は 8.5×10^5 個/mL である。KamLAND-Zen400 での ^{210}Pb 濃度 0.26 個/mL と比べると 6 桁も多いが、実機カラム内のメタルスカベンジャーの官能基数 $\sim 10^{23}$ 個と比べると十分に小さい。また、同じメタルスカベンジャーを用いて 8 回のバッチプロセス純化を行なっても吸着の飽和は確認されておらずメタルスカベンジャーの金属吸着反応は平衡定数が十分大きいと考えられる。初めに存在する金属イオンの量を x 、平衡状態での錯体の量を y とすると図 4.4 のように反応するため、反応の量的変化は次のようになる。

	リガンド	+	金属イオン	\rightleftharpoons	錯体
反応前	∞		x		0
平衡状態	∞		$x - y$		y

ここでメタルスカベンジャーの官能基は十分多いとして ∞ と表した。平衡定数は式 (4.13) で表されるため、 $y = Kx/(K + 1)$ と求まる。したがって、平衡定数が十分大きい $K \gg 1$ とすれば $y \sim x$ となり初めに存在した金属をほぼ全て吸着できると考えられる。

以上より本実験では KamLAND-Zen における純化を再現できた。

5.1.2 スカベンジング

バブリングにより得られる LS は 500 mL なので、カラムへ安定して流すためにバブリングしていない LS で 4 L 程度に希釈してから図 4.10 へ導入しスカベンジングを行った。

基本的に一度の測定に用いるサンプルを用意するために同じ LS を複数回スカベンジングする操作を行った。複数回のスカベンジングをを実行する際、1 回のスカベンジングによる正味の効果を確認するために液は循環させずカラムを通った液を一度全てサンプリングポートから排出させて行った。その排出された液から測定するためのサンプルを測定用のガラスバイアルへホールピペットを用いて正確に 100 mL 計りとった。したがって一回のスカベンジングによる平均的な効果を見積もったことになる。また、特筆しない限りスカベンジングまでの過程では LS に PPO を溶解させずに行い、測定前に溶解させた。

また、装置に取り付けられたバルブの開度によってカラムに流れる LS の流量を調節した。ただし、流量計は取り付けしていないため、ポンプの下流に取り付けられた圧力計で測定されるカラムにかかる圧力を指標とした。表 5.1 に実測した圧力と流量との対応を示す。なお、流量はストップウィッチとバイアルを用いて測定した。

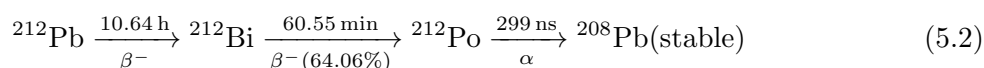
表 5.1 カラムにかかる圧力と流量の関係。流量調整バルブによって調整を行なった。圧力はポンプ下流側に取り付けられた圧力計による。流量はサンプリングポートから排出された液量を排出され切るまでの時間で除して得られたものである。

圧力 [MPa]	流量 [L/hr]
0.45	241 ±8
1.00	191 ±8
1.40	142 ±8
1.50	133 ±9

流量調整バルブが全開での圧力は 0.45 MPa である。また、圧力 1.50 MPa はポンプが吐出できる最大圧であり、動作が不安定になる。また、それ以上の圧力では停止してしまうため流せないが、カラムの設計流量が 150 L/hr であるので試験をする上で問題はない。

5.1.3 測定・鉛除去率の算出

^{212}Pb を含んだ LS は測定用のガラスバイアルに入れられ、2 インチの PMT を用いて崩壊事象によるシンチレーション光を測定した。 ^{212}Pb は次のように崩壊し、 ^{212}Po が 299 ns という短い寿命であるため、 ^{212}Bi - ^{212}Po の連続崩壊を同時に観測する遅延同時計測によって事象を測定した。



この逐次崩壊が放射平衡に達していないと正しく測定できないため、バブリング後、測定を開始するまで 2 時間以上の間隔を開けた。また、5 サンプルを同時に測定できるセットアップを組むことで、スカベンジング前後のサンプルを同時に測定した。これにより、それぞれを順に測定した場合に必要な崩壊によるレート減少の補正が不要である他、複数回のスカベンジングを行った結果を容易に評価できるようになった。図 5.3 に実際に測定を行なっている測定系の外観を示す。宇宙線などを遮蔽するために鉛ブロックで多い、倒壊防止などの安全のために鋼材で柵を設けている。PMT には遮光のために測定サンプルを収納できるアルミ製の筒を被せていることが図中の吹き出しの写真から分かる。PMT のための高電圧電源は CAEN 社 (Costruzioni Apparecchiature Elettroniche Nucleari S.p.A) 製の R1471ET を用いており、8 個まで同時に電圧をかけられる。本実験では 1500 V を印加した。また、電圧値の設定や ON/OFF などは同社が提供している GECO2020 というソフトウェアによりリモート制御が可能となっている。データ取得を行うための 8 ch で 10 bit 2 GS/s でサンプリングが可能な FADC は同社製の V1751 を用いている。データ取得は同社が提供している CoMPASS というソフトウェアにより行った。CoMPASS では Time stamp や ADC 値を積分したチャージ (Energy) などの情報を root ファイル形式にして自動作成する。

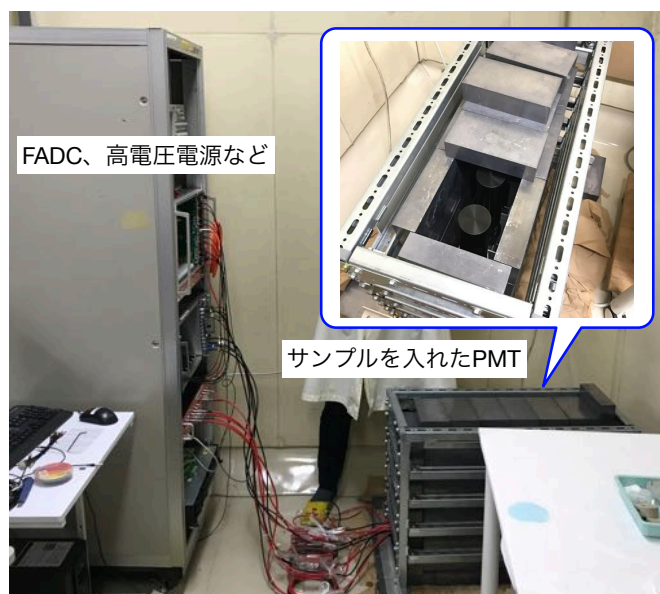


図 5.3 測定系の外観。図左のラックに高電圧電源、FADC があり、図右下の構造物は 5 本の PMT を宇宙線などを遮蔽するために鉛ブロックで囲ったものである。

測定自体は設定閾値を超えたイベント全てを記録し、遅延同時計測は解析的に行った。まず、取得されたイベントに対して、あるイベントから次のイベントまでの時間差 dT が $10 \mu\text{s}$ 以下という条件を設けた。先に起こったイベントを先発 (prompt) 信号、後に起こったイベントを後発 (delayed) 信号とし、さらに ^{212}Bi - ^{212}Po 崩壊事象を選定するために時間差、先発、後発信号のエネルギーに対してカットを行った。なお、PMT 毎のゲインによって得られるエネルギーが異なるため次のような補正を行った。1 つの PMT を決め、その PMT で測定された後発信号のエネルギーをガウス関数でフィッティングして mean を求め、これを基準とし、他の PMT の後発信号のエネルギーの mean をその基準に合うようにエネルギーを補正した。カットの条件を表 5.2 に示す。

表 5.2 ^{212}Bi - ^{212}Po 崩壊事象を選定するためのカット条件。エネルギーの値は ADC 値の積分値であるため、単位はエネルギーに比例したものである。

対象	条件
先発信号のエネルギー E_d	$80 < E_d < 200$
後発信号のエネルギー E_p	$10 < E_p < 250$
時間差 $dT[\text{ns}]$	$300 < dT < 1500$

また、時間差が ^{212}Po の半減期に比べて大きい部分を偶発事象とみなして、Bi-Po 事象から差し引いた。

測定結果の例を図 5.4、図 5.5 に示す。図 5.4 の上段左から 1 つ目が ^{212}Bi 崩壊の先発信号のエネルギースペクトル、2 つ目が ^{212}Po 崩壊の後発信号のエネルギースペクトル、下段左の 3 つ目が先発信号と後発信号の時間差、4 つ目が測定開始時刻を $t = 0$ としたイベントレートである。時間

差は ^{212}Po の崩壊式 $\exp(-\log(2)t/T_{1/2}) + \text{const.}$ でフィッティングしている。図 5.4 の左から順に先発信号と後発信号のエネルギー相関、後発信号と時間差の相関、先発信号と時間差の相関である。各図の黒い直線はカット条件を表している。カットをかけ、さらに偶発事象を除くため時間差 $dT = 5000 \text{ ns}$ からカット条件と同様の範囲のイベントを差し引いたものをイベントレートのヒストグラムに詰めている。 ^{212}Pb の半減期は ^{212}Bi 、 ^{212}Po と比べて非常に大きいため、Bi-Po 崩壊事象のレートの時間変化は ^{212}Pb の崩壊式

$$A_{\text{BiPo}} = A_0 e^{-\frac{\log(2)t}{10.64\text{h}}} + \text{const.} \quad (5.3)$$

でフィッティングできる。式 (5.3) の const. は別途測定したバックグラウンド値であり、測定バイアルの気相部のラドンや LS に混入していたウラン系列元素由来の信号である。注目している信号と比べて十分少ないため、誤差を無視してフィッティング時に固定した。また、 ^{212}Pb の半減期 10.64 h も固定してフィットしている。

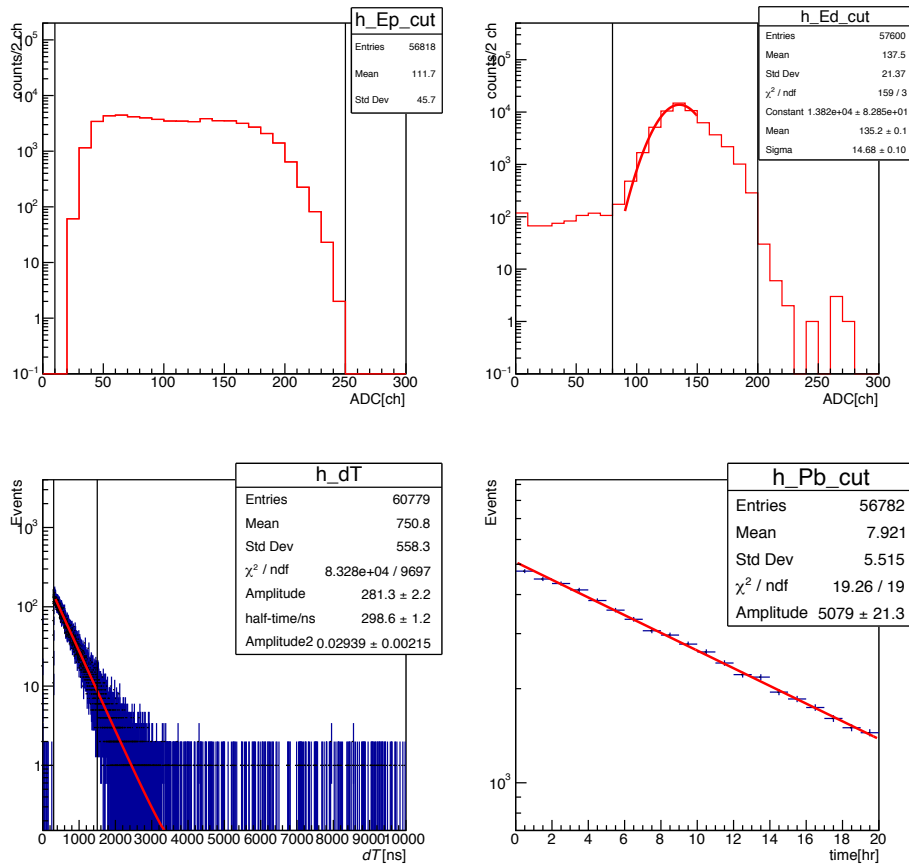


図 5.4 Bi-Po 遅延同時計測の結果。上段左から順に先発信号のエネルギースペクトル、後発信号のエネルギースペクトル、先発信号と後発信号との時間差、イベントレート (測定開始時が原点) である。イベントレート以外の図にある黒い直線はカット条件を示す。イベントレートはカットの後、時間差が ^{212}Po の半減期 (299 ns) より十分大きいところのイベントを差し引いたイベントである。時間差とイベントレートは赤い線でフィッティングしている。

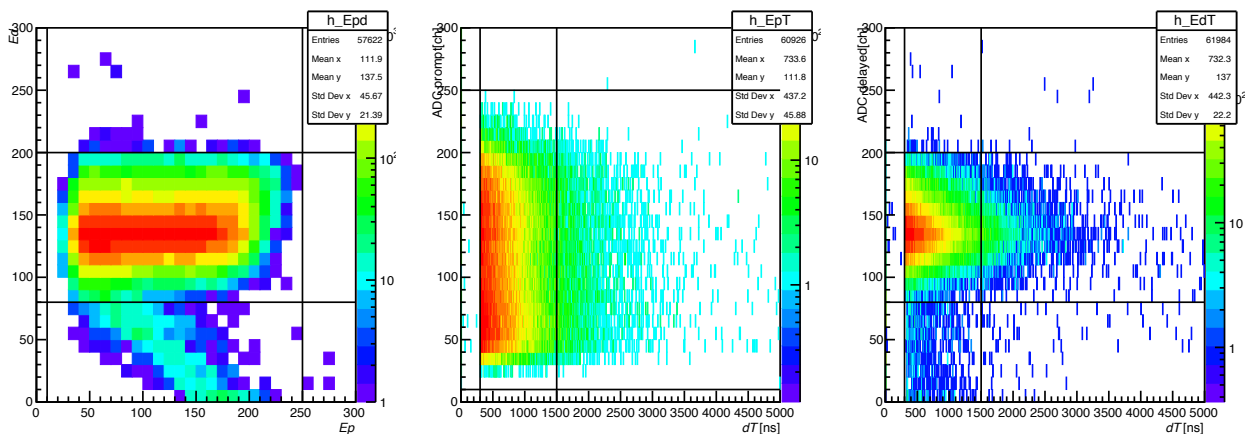


図 5.5 Bi-Po 遅延同時計測で得られた相関図。左から先発信号と後発信号のエネルギー相関、下段左から先発信号と時間差との相関、後発信号と時間差との相関、である。赤色が最も数値が大きい。図中の黒い直線はカット条件を示す。

この測定から除去率を求めるには純化前後で式 (5.3) の A_0 を比較する。誤差を含めた除去率の計算式は

$$\text{除去率 [\%]} = \left(\frac{A_{\text{before}} - A_{\text{after}}}{A_{\text{before}}} \pm \frac{A_{\text{after}}}{A_{\text{before}}} \sqrt{\frac{\varepsilon_b^2}{A_{\text{before}}^2} + \frac{\varepsilon_a^2}{A_{\text{after}}^2}} \right) \times 100 \quad (5.4)$$

である。ここで純化前の A_0 と誤差を $A_{\text{before}} \pm \varepsilon_b$ 、純化後の A_0 と誤差を $A_{\text{after}} \pm \varepsilon_a$ である。

5.2 鉛除去率の誤差評価

本実験で算出する除去率に生じる誤差は以下のものが考えられる。

1. 解析時に生じる誤差 (統計誤差を含む)
2. 測定系による誤差
3. 実験毎の条件による誤差

(1) は解析で行う 2 度のフィッティングによる誤差である。これはサンプルのイベントレートに依存するためサンプル毎に算出した。(2) は用いた 5 つの PMT の検出効率などの個体差による誤差である。これを見積もるためにバブリングした後の LS を 5 つのガラスバイアルに取り分けて作成した同一条件のサンプルを同時に 4 時間測定することで見積もった。検出されたイベント数の比較によって、3.0 % 程度の誤差が得られた。(3) は鉛の状態、スカベンジング装置内に残る液やポンプの安定性や気温などが起因となる誤差である。配管内やカラムにある LS を全て排液することは難しく、(1)、(2) よりも大きな不定性を与えると考えられる。メタルスカベンジャーの交換はカラムを装置系から取り外し、分解する必要があるため頻繁には行えない。したがって、完全に同一条件で誤差を見積もることは難しいが他の条件をできるだけ揃えて同じメタルスカベンジャーを複数回利用した測定から誤差は除去率にしておおよそ 3 % 程度だと考えられる。この測定は 5 つの PMT で同時に測定したものであるため (2) の誤差を内包する。他、バブリングの誤差は先行研究において 1 % 程度と見積もられている。

除去率算出に用いる $A_0 \pm \varepsilon$ の誤差 ε は (1) と (3) から得られた誤差の二乗和とする。

5.3 R-Cat-Sil AP の鉛吸着

スカベンジングを行う上での関心事項として単に一度のスカベンジングで得られる除去率に他に繰り返し同じメタルスカベンジャーを利用した際の除去率、PPO を吸着したメタルスカベンジャーでの除去率、また、流量による除去率の変化が挙げられる。最適な流量でのスカベンジングを行なった際、いずれの条件でも 90% 以上の除去率が目標となる。ここでは、スカベンジングを実行し得られた鉛の除去率について述べる。

5.3.1 メタルスカベンジャーの再利用

メタルスカベンジャーは LAB-LS に接触後、時間が経つと茶色く変色することが分かった (付録 B.2)。呈色し始めるまでの正確な時間は分かっていないが活性炭で純化をしていない LAB では約 8 日以内で呈色が見られる。これはある成分を物理吸着することで生じていると考えられる。KamLAND2 実験で全ての LS をスカベンジングするために 1 週間以上は必要であるため、呈色後に除去率の低下が確認されると実験に用いることは現実的に難しい。

そこで図 B.4 に示した LAB-LS を用いて PPO を吸着させ 5 ヶ月放置したメタルスカベンジャーを用いたスカベンジングと新しいメタルスカベンジャーを用いたスカベンジングとの結果を比較する。流量 ~ 190 L/hr(カラムにかかる圧力 1.00 MPa) でスカベンジングを行なった。なお、前者のスカベンジングではバブリングを PPO を溶かした状態で行った。

結果を図 5.6 に示す。赤い点が PPO 吸着後 5 ヶ月放置され、呈色したメタルスカベンジャーを用いて得られた鉛除去率、黒い点が新しいメタルスカベンジャーを用いた得られた鉛除去率を表している。横軸はスカベンジングの回数である。スカベンジングの回数は時間 t に比例するとしてフィッティングは式 (4.9) で行なっている。

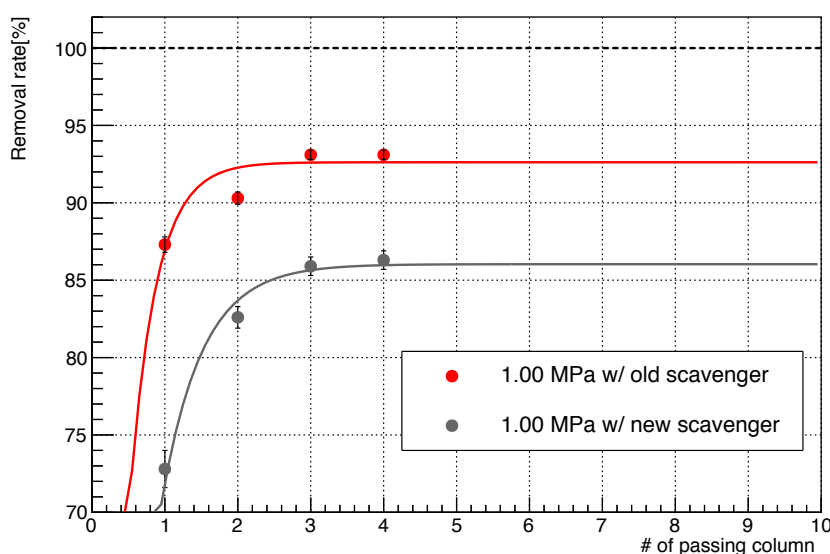


図 5.6 メタルスカベンジャーの呈色前後における鉛除去率の比較。赤点が PPO 吸着後 5 ヶ月放置されたメタルスカベンジャーを用いた結果、黒点が新しいメタルスカベンジャーを用いた結果。流量 ~ 190 L/hr で 4 度のスカベンジングをして得られた鉛除去率を示す。

呈色したメタルスカベンジャーによるスカベンジングの結果のみに着目すると、2 回のスカベンジングで目標除去率を達成し、最大 $92.6 \pm 0.2\%$ を得ることが分かった。したがって、PPO 吸着後呈色を示していても目標除去率を達成できるため、問題はない。一方で 2 つの結果を比べると呈色したメタルスカベンジャーによるスカベンジングの方が高い除去率となっている。この差は以下の要因が

考えられる。まずはメタルスカベンジャー交換時に生じるカラム充填度合いの違いである。2つ目はバブリング時における PPO 溶解の有無である。

カラム充填度合いに関して、何度もメタルスカベンジャーを入れ替えて測定することは作業の都合上難しいため影響を見積もることは難しいが、入れ替え毎に差が生じることは容易に考えられる。カラムの充填作業は特別なことは行わずにメタルスカベンジャーの粉末を入れ込むだけであり、空気を除く、粒子を詰めるといったことは行っていない。したがって、メタルスカベンジャー量やチャンネル数の差が除去率の違いに現れた可能性がある。この不定性をなくすには、化学実験におけるカラムクロマトグラフィーを行う際の充填方法が参考にできる。シリカゲルを充填剤に用いる場合、初めに展開溶媒と混ぜてスラリーと呼ばれる懸濁液にしてから閉じたカラムへ充填していく。ある程度充填されたところでカラムのコックを開けて展開溶媒だけを抜いては再びスラリーを足すという作業を繰り返すことでシリカゲルを隙間なく充填することができる。本実験においてはメタルスカベンジャーと純化する LS でスラリーを作成し、同様の操作を行うことで充填の不定性は減らせると考えられる。

次にバブリング時における PPO 溶解の有無による差について述べる。LS の組成が異なれば生成する鉛の化学形態にも差が出ると考えられる。先行研究では除去できない成分について PC のみと N10-LS(PC と N10 の混合溶液) とでは PC の方が 13% 程度大きいということがバッチプロセスにより確かめられている。この要因は明らかではないが、溶媒の分子構造や極性によると考えられる。N10-LS の成分が PC と N10 であることからこの除去率が低いのは N10 の寄与が大きいからとなる。分子構造に注目すると PC、LAB は共にベンゼン環を持つが、N10 は直鎖のアルカンである。したがって溶媒がアルカンの場合、除去できない成分が多くなりベンゼン環の場合は鉛が除去されやすい形態をとる可能性がある。そこでバッチプロセスにより、活性炭純化をしていない LAB、活性炭純化をした LAB、活性炭純化をした LAB に PPO を溶解させたものの 3 種類の除去率を求めた。手法は先行研究に倣い、60 mL の LAB とメタルスカベンジャーとを攪拌後、30 分静置してから 5 種 C の濾紙で濾過した。メタルスカベンジャーの添加量と、添加濃度に換算したものを表 5.3 に示す。

表 5.3 メタルスカベンジャー濃度と溶媒依存性結果。除去率 1 が活性炭純化をした LAB(本研究で用いた LAB)、除去率 2 が活性炭純化をした LAB に PPO を添加したもの、除去率 3 が活性炭純化をしていない LAB による結果である。

添加量 [g]	添加濃度 [g/L]	除去率 1[%]	除去率 2[%]	除去率 3[%]
0.5	8.3	80.4 ± 0.8	87.0 ± 0.6	96.6 ± 0.1
3	46.2	87.6 ± 0.5	89.6 ± 0.4	96.8 ± 0.1
6	100.0	91.2 ± 0.4	91.6 ± 0.4	96.9 ± 0.1
12	200.0	90.8 ± 0.4	92.7 ± 0.3	96.7 ± 0.1

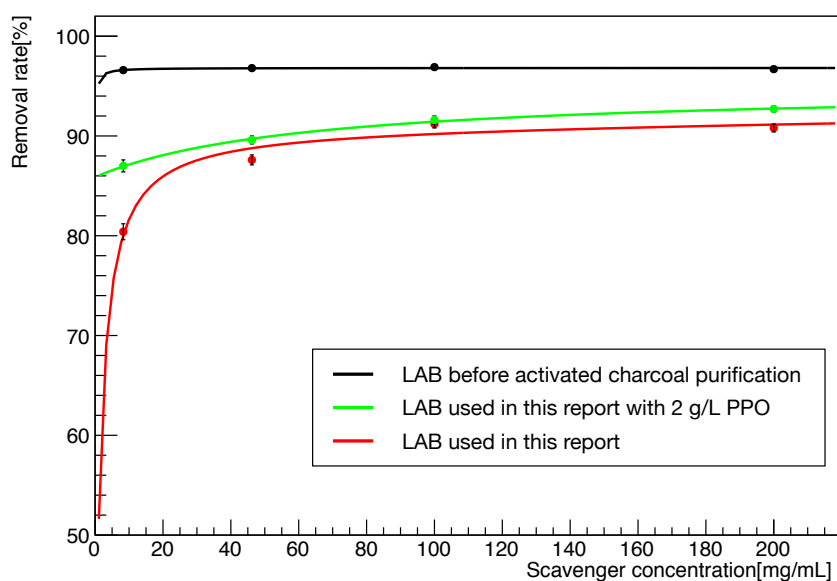


図 5.7 スカベンジングによる鉛除去率の溶媒依存性。黒線が活性炭純化をしていない LAB、赤線が活性炭純化をした LAB(本研究で使用した LAB) に PPO を添加したものの、緑線が活性炭純化をした LAB(本研究で使用した LAB) での除去率を示す。活性炭純化したものが最も除去率が低く、物質が添加されると除去率が高くなることから分かる。なお、活性炭純化していない LAB には不純物としてオルトアニリンなどが含まれていることが知られている??。

以上から鉛生成時の環境が鉛除去率に影響することが分かった。バッチプロセスにおけるフィッティングは Henry の式

$$R = \frac{K_p M}{V + K_p M} = 1 - \frac{1}{1 + K_p \frac{M}{V}} \quad (5.5)$$

を用いて、メタルスカベンジャー濃度 M/V をパラメータとして行なった。PPO の構造は図 3.2 に示した通り、ベンゼン環を 2 つ持つ構造であり、オルトアニリンはベンゼン環に NH_2 、 NO_2 がオルト位に結合した構造である。つまり、仮にベンゼン環を持つ分子と化合した鉛はスカベンジングにより比較的除去されやすいとすれば、PPO などを含む LS をバブリングすることで除去率が大きくなる可能性がある。LAB もベンゼン環を持つが、他の物質に比べて低くなっているのは先行研究で見られたように LAB が有する直鎖が影響するものと考えられる。しかし、溶媒に対して PPO は 2 g/L、オルトアニリンは 7.0×10^{-5} g/L という少量であるので単純に崩壊後の鉛が PPO を破碎して有機鉛を生成する確率は小さく、除去率に差を作ることは考えられない。活性化エネルギーの違いからベンゼン環との化合が優先される可能性もあるが、実態は不明であり化学形態の違いについては別途検討が必要である。

以上より本節の議論をまとめる。まず、PPO 吸着と呈色が起こったメタルスカベンジャーを用いても鉛の除去率 90% を達成できることが明らかとなった。鉛生成時に溶媒中に PPO が存在するとメタルスカベンジャーによって除去されやすい化学形態をとる可能性が示唆された。

5.3.2 最大除去率

前節で PPO を溶存下で生成した鉛は除去されやすい可能性を指摘した。図 5.6 によれば 4 回程度のスカベンジングで除去率は収束しているが、より正確に最大除去率を見積もるためにこの鉛を含む LS を前節で使用した呈色したメタルスカベンジャーを再度用いて、10 回のスカベンジングを行った。図 5.8 にその除去率を示す。

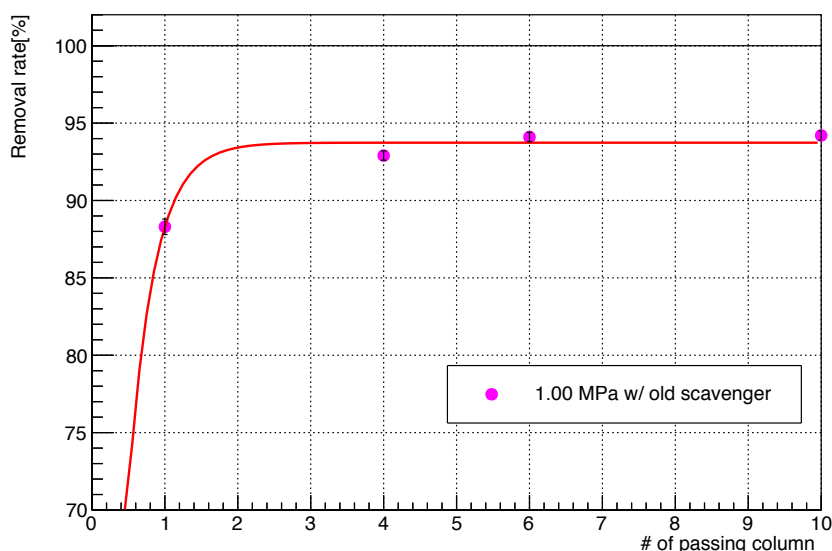


図 5.8 複数回スカベンジングによる鉛除去率変化 PPO 吸着後 5 ヶ月放置されたメタルスカベンジャーを用いた結果である。10 回のスカベンジングを行い、1 回目、4 回目、6 回目、10 回目のサンプルを測定した。流量は ~190 L/hr である。93.7 % に収束することが分かる。

図 5.8 から分かるように 93.7 % に収束することが分かった。これは図 5.6 に示した測定と一致している。したがって、4 回程度のスカベンジングで除去率は収束すると言える。以上より、PPO を溶存下で生成した鉛の除去率は最大で 94 % 程度であることが分かった。

先行研究では複数回のスカベンジングで最大 ~97 % と見積もられているが、これはバブリング後に PPO を溶解させているため単純には比較できない。同一条件で比較するならば実機カラムを用いたスカベンジングでは最大 ~86 % (図 5.6) と低いため、前節で挙げたような改善点や次節で述べる流量の最適化が挙げられる。それらを解決すれば最大 ~97 % まで改善できる可能性がある。

5.3.3 流量の最適化

ここでは表 5.1 に示した各流量でスカベンジングを行い、流量による鉛の除去効率を考慮し、スカベンジングに適した流量について考える。

§4.2.1 で述べたように SNO+ での先行研究では流速が上がる除去率下がり、低流量と高流量とで ~20% の差がある。一方、KamLAND で行われた先行研究では除去率の流量への依存性は確認さ

れなかった。使用したメタルスカベンジャーの違いなどが理由として考えられるが、R-Cat-Sil APを用いたとしても実機カラムで先行研究と同様の振る舞いとなるかは確認する必要がある。実機カラムを用いて流量の最適化をすることは実際のオペレーションを考える上でも重要である。

図 5.9 に流量を変えてスカベンジングした際の除去率を示す。横軸に流量、縦軸に除去率を示している。スカベンジングの回数で色分けをしており、回数毎の比較を分かりやすくするために同回数の結果を線で結んでいる。また、目標値である 90% に点線を引いている。ただし、240 L/hr 程度でのスカベンジングのみ、PPO 溶存下でバブリングを行なった LAB を用いた結果である。

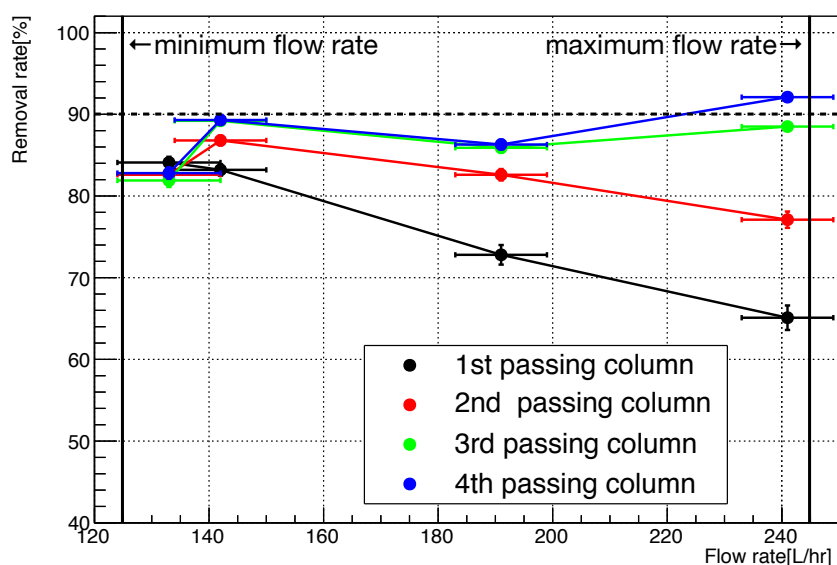


図 5.9 流量を変えてスカベンジングした際のそれぞれの鉛除去率。横軸に流量 [L/hr]、縦軸に除去率 [%] を示している。各流量で 4 回のスカベンジングを行い、各回を色分けしている。回数毎の比較を分かりやすくするために同回数の結果を線で結んでいる。除去率 90% に引いている点線は目標値である。また、純化装置で流せる最小流量と最大流量に直線を引いている。ただし、240 L/hr 程度でのスカベンジングは PPO 溶存下でバブリングを行なった LAB を用いた結果である。

4 回のスカベンジングで目標除去率を超えたのは 240 L/hr 程度のみである。しかし、240 L/hr 程度でのスカベンジングは PPO 溶存下でバブリングを行なった LAB を用いた結果であることに注意したい。§5.3.2 で述べたように PPO 溶存下でバブリングを行なった LAB を用いると除去率は高くなる。したがって、他の流量であっても PPO 溶存下であれば除去率が高くなると期待できる。また、低い流量の方が除去率の収束が早いことが分かる。高い除去率が期待される 240 L/hr 程度でのスカベンジングにおいてもスカベンジング初回は除去率が低くなっており、この傾向は PPO 溶存に関係なく見られる。

実際のオペレーションではコストや時間的制限からスカベンジングは最小回数に止めたいため、収束の早い低流量が適している。PPO の溶解は最終的に LS をインナーバルーンに満たす前に行われるものであり、スカベンジングの工程では LS に PPO は溶存していないと考えられるため、ここで

はスカベンジング初回の除去率を重視する。ゆえに現実的には 140 L/hr 程度のスカベンジングが最適だと考えられる。この流量でも 30 m³ の LS を 9 日間で純化することが可能であり、十分な純化速度が得られる。

以上をまとめると本結果ではいずれも 1 回のスカベンジングでは除去率が 90% に達せず、最適流量では 4 回のスカベンジングでも 90% を超えなかった。最適流量で 1 回のスカベンジングでも 90% を超えることが望ましい。目標除去率を容易に達成できるように実機カラムの改良を試みたので、その結果を次節で述べる。

5.3.4 メタルスカベンジャーを増量したスカベンジング

実際のオペレーションを考慮すると、2 回程度のスカベンジングで 90% 以上の除去率を得たい。PPO を溶解させてからバブリングした LS のスカベンジング結果を除いて、最適な流量においても鉛除去率の目標値である 90% を達成していないことを前節で見てきた。鉛除去率を高める手段として単純に挙げられるのがメタルスカベンジャーの増量である。2 倍のメタルスカベンジャーを用いれば 2 回のスカベンジングで 90% の鉛を除去することが見込める。

そこでカラムへの充填量を目的として実機カラムの改良を行った。§4.3.1 で述べたように実機カラムに用いたフランジは規格品 (ICF 規格 ICF252) であり、短時間・低コストで作製できる利点がある。これを利用して、次のように実機カラムの拡張を行った。

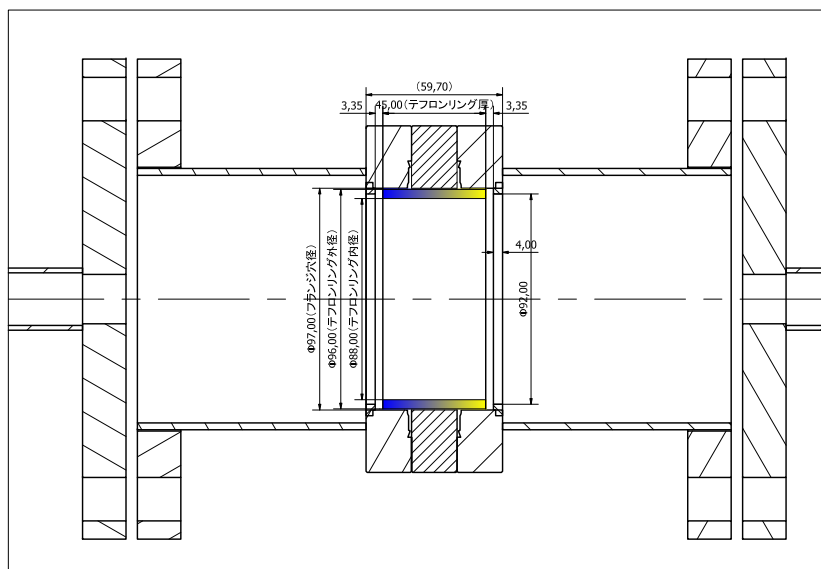


図 5.10 吸着相部を拡張した実機カラム。新しく作製したのは図中央部の密な斜線部と色付きの部分であり、それぞれ拡張用部材とメタルスカベンジャーの容器となるテフロンリングである。左右の構造はこれまでの実機カラムである。

カラムはフランジで挟み込んでいる単純な構造であるので、フランジを 1 枚追加することで容易に拡張が行える。フランジは ICF 規格品であるので拡張した長さはフランジ厚 19.9 mm に固定される。

合わせてメタルスカベンジャーを保持するためのテフロンリングは 20 mm から 45 mm に拡張しているため、2 倍程度の充填量 (120 g) が見込める。

さらに前節までに見てきたメタルスカベンジャーの充填手法や流量の最適化により少ないスカベンジング回数で鉛を 90% 以上除去率が期待される。表 5.4、図 5.11 に従来のカラムによるスカベンジング結果と拡張カラムによるスカベンジング結果とを示す。流量は約 140 L/hr で行った。

表 5.4 拡張実機カラムを用いたスカベンジングによる結果。流量は ~ 140 L/hr である。左列がメタルスカベンジャー約 60 g を用いた実機カラムによるスカベンジング結果、右列がメタルスカベンジャー約 120 g を用いた実機カラムによるスカベンジング結果である。

回数	従来カラムによる除去率 [%]	拡張カラムによる除去率 [%]
1	83.2 ±0.7	86.9 ±0.6
2	86.8 ±0.6	89.5 ±0.5
3	89.2 ±0.5	90.4 ±0.4
4	89.3 ±0.5	90.0 ±0.4

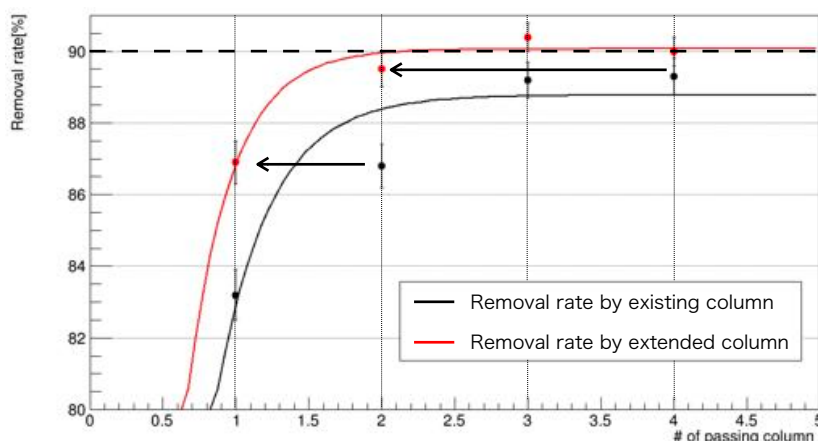


図 5.11 吸着相部を拡張した実機カラムを用いた鉛除去率。黒線がメタルスカベンジャー約 60 g を用いた実機カラムによるスカベンジング結果、赤線がメタルスカベンジャー約 120 g を用いた実機カラムによるスカベンジング結果である。メタルスカベンジャーの量を倍にしたことで従来のカラムの結果を半分のスカベンジング回数で再現することが分かる。

この結果よりメタルスカベンジャーの量を倍にしたことで従来のカラムの結果を半分のスカベンジング回数で再現することが分かった。また、120 g のメタルスカベンジャーを用いた場合には 3 回のスカベンジングで目標除去率に達することが確かめられた。

5.3.5 実際の設備構築に関しておよび今後の課題

前節ではメタルスカベンジャーを増量することでスカベンジング回数を少なくできることがわかった。現在、使用カラムは 1 つを想定しているが数を増やし直列に配置することで 1 回のスカベンジ

グで目標除去率を達成することも期待できる。今回の結果より、充填量 120 g の改良カラム 3 個を直列に配置した装置では 1 回で鉛除去率が 90 % に達すると考えられる。本節では KamLAND に導入するための設計について触れる。

まず、§4.3.2 で述べたように現存設備をそのまま流用するにはカラムでの圧力損失は最大 0.15 MPa に抑えなければならない。しかし、充填量 60 g のカラム 1 つであっても 0.4 MPa 程度、改良カラム 1 つでは 0.6 MPa 程度の圧力損失が生じる。したがって、そもそもポンプの取り換えは必須な事項となっていた。現在使用している押し出しポンプは最大吐出圧 0.35 MPa のキャンドモーターポンプである。キャンドモーターポンプは完全無漏洩で気密性が高く、潤滑油を用いないため溶媒の汚染がない点で優れている。3 つの改良カラムを直列させる場合、カラムでの圧力損失が 2 MPa 程度に大きくなると考えられる。このような高圧ポンプは限られ、実際の運用上は複数のポンプを併用するか圧力を緩衝するためのタンクを取り付ける選択肢が考えられる。しかし、タンク設置はその大きさから現実的ではない。つまり、直結するカラムの間にポンプを設けて対策することが現実的だろう。

また、本研究ではインナーバルーン内の 30 m³ の LS を純化する想定での実験であった。これに対して、KamLAND 全体 (アウターバルーン内の 1000 m³ 程度) の純化を想定すると純化速度が問題となる。これに関してはカラムを並列に並べることで対応できる。§4.2.1 で述べたように SNO+ では実際に 6 つのカラムを並列に設置した純化機構を設けている。したがって、カラムの並列は現実的であり、今後要求されるスピードに応じて並列する機構を取り入れれば、純化速度の問題は解消される。この機構を取り入れることで、インナーバルーン内の純化も現在想定される 8 日よりも早く純化することが可能となる。さらに大容量を純化するに当たって、LS の性能へ関しては放射性不純物量を除いて本研究で 10⁻⁴ 程度の濃縮によるファクターを考慮せずとも問題がなかったため、1000 m³ 程度に量が増えてもその影響はファクターを超えないため、問題ないと考えられる。

さらに今後の課題として次のものが挙げられる。スカベンジングの大きな利点の一つとして Xe を溶かし込んだままの LS を純化できる可能性が挙げられ、先行研究ではメタルスカベンジャーによる Xe 吸着はないと判断された。しかし、実機カラムを用いた試験は行えておらず確認が必要である。吸着の他にも大型化したカラムによる溶解 Xe のガス化などが懸念される。

以上を踏まえて、課題として残ったものを以下に掲げる。

鉛以外の放射性不純物の除去

本研究では放射性鉛に特化した除去率の検証を行ったが、メタルスカベンジャーの吸着可能金属は幅広く、他の放射性金属においても高い除去率が期待できる。KamLAND-Zen 実験では U、Th、Ra、Cs、Bi、Co などの除去に関心があり、これらの吸着を理解することは役立つ。ただし、金属の除去率を測定するためには、それら放射性金属の実際の生成経路や化学形態を理解し、再現しなければならない。これが可能であれば本研究で用いたシンチレーション計測法やゲルマニウム検出器による計測により、除去率を検証できる。

放射性不純物の染み出し

メタルスカベンジャーからの染み出し、またはカラムやフィルター自体から染み出す成分がないかのさらなる高感度な検証が必要である。本研究では ICP-MS によって、定性分析と U、Th、 ^{40}K の定量分析を行った。しかし、インナーバルーン内の LS 純化を想定しても Th に関しては感度が足らなかった。中性子放射化測定 (NAA) などを用いることで必要感度での測定が可能となると見込まれる。

純化装置の構想

本研究の結果から実際に KamLAND でスカベンジングを行うに当たってはカラムを直列させ、それらを並列させた機構が現実的であることが分かった。しかし、カラムによる圧力損失が大きく、現行のポンプが用いることができないという問題が残された。使用するポンプの検討や設備構築に関して予算や他の具体的な課題を踏まえてスカベンジング装置構築を具体化していく必要がある。

PPO 溶存下や活性炭純化していない LAB 中で生成された鉛の化学形態などの検討

メタルスカベンジャーの Xe 吸着に関する検証

第6章

結論

Tag2 実施に向けたメタルスカベンジャーを用いた実機カラムによる液体シンチレータの純化に関して、本研究で明らかとなったことを本章にまとめる。

本研究では KamLAND2-Zen 実験で使用予定の LAB とメタルスカベンジャー R-Cat-Sil AP を用いて実際の規模におけるスカベンジングによる LS への影響および鉛の除去効率に関して、次のことが分かった。

- 光透過率変化：0.24 % 以内で安定。
- 発光量変化：前後比 0.99 ± 0.02 で変化なし。
- 放射性不純物の溶出：U に関してはメタルスカベンジャーがもともと含有している量が十分少なく、溶出は問題ない。 ^{40}K に関しては溶出量自体が少なく問題ない。Th に関しては純化後の LS で 10^{-15} g/g 以下の含有量であったが、より高感度な測定が要求される。
- PPO 吸着：吸着を示す。しかし、PPO 2 g/L の LAB を 1 g あたり 0.16 L 流せばそれ以降は PPO を吸着しない。これは 60 g のメタルスカベンジャーを用いた実機カラムにして 10 L 程度である。
- リガンドリーク：あり。しかし、LAB を ~ 10 L 流し、メタルスカベンジャーと H_2O との接触を避ければそれ以降はリークしない。
- 鉛除去率：最適化した流量においても 1 回のスカベンジングでは目標の 90 % には達しなかった。ただし、PPO 溶存下で生成した鉛においてはスカベンジング回数を増やすことで最大除去率は 93.7 % に達することを確認した。さらにメタルスカベンジャーの増量によって現実的に実施可能なスカベンジングで目標である鉛除去率 90 % を得られると確認した。

鉛除去率に関して、実際のオペレーション次第で 93.7 % の除去率が見込めることが分かった。改良カラムを直列に 3 つ配置する設備でのスカベンジングを実施することで 1 度の循環で目標除去率達成が期待できる。

最適な流量 ~ 150 L/hr では、KamLAND-Zen で用いるインナーバルーン内 30 m^3 の LS を純化するのに約 8 日、KamLAND2-Zen で予定されている 41 m^3 の LS を純化するのに約 11 日で

行える。また、カラムは直列のラインを想定しているが数個のカラムを並列に用いることで効率化が図れる。したがって、より早い速度での純化が可能となる。KamLAND-Zen400 実験で達成できた ^{210}Bi のイベントレートは 2.59×10^4 events/day/kton $\approx 3.00 \times 10^{-10}$ Bq/g である [19]。KamLAND2-Zen 実験で用いる LAB もこのイベントレートだと仮定すると、さらに体積3周程度のスカベンジング (除去率 $\sim 93\%$) をすることで ^{210}Bi のイベントレートを 2.1×10^{-11} Bq/g まで低減できる。Tag2 では遅延同時計測のタイムウィンドウを1時間、半径40 cm のバーテックスセレクションにする予定であるので、 ^{210}Bi イベントによる不感空間・時間はインナーバルーンの半径 R を用いて

$$(2.4 \times 10^{-11} \times 86400 \text{ events/day/g}) \times \left(0.861 \times \frac{4}{3}\pi R^3 [\text{g}]\right) \times \left(\frac{40}{R}\right)^3 \times \frac{1}{24} = 0.018 \quad (6.1)$$

と計算でき、1.8% となる。ゆえに Tag2 が実現可能となることが分かる。Tag2 を実施できれば Tag1 と合わせて ^{214}Bi 崩壊事象を 84.7% 排除できるため、KamLAND2-Zen 実験では $0\nu\beta\beta$ 事象観測に用いる有効体積が約 1.29 倍になり、感度は 13 – 29% 改善し、これまでよりも有利に実験を遂行できるようになる。

以上より、いくつかの課題はあるものの LAB-LS の R-Cat-Sil AP によるスカベンジングは現実的である。

付録 A

放射性崩壊系列

不安定な原子核が放射線 (α 線、 β 線や γ 線) を放出して、安定化を図ることを放射性崩壊という。一般に安定化するまでに多数回の崩壊を経るが、その一連の放射性崩壊を放射性崩壊系列 (Decay chain) と呼ぶ。特に ^{232}Th 、 ^{237}Np 、 ^{238}U 、 ^{235}U から始まり Pb に至る系列を順にトリウム系列、ネプツニウム系列、ウラン系列、アクチニウム系列と呼ぶ。これらの系列は質量数が整数 n を用いて、それぞれ $4n$ 、 $4n + 1$ 、 $4n + 2$ 、 $4n + 3$ と表せる。ネプツニウム系列は一員である ^{209}Bi 以前の核種が全て短い半減期のため、天然には存在しない。一方、天然に存在する他の 3 系列のうち、トリウム系列とウラン系列は天然存在比が大きく低放射能環境を要する実験では無視できないバックグラウンドとなる。それらの系列を図 A.1 と図 A.2 に示す。



図 A.1 トリウム系列

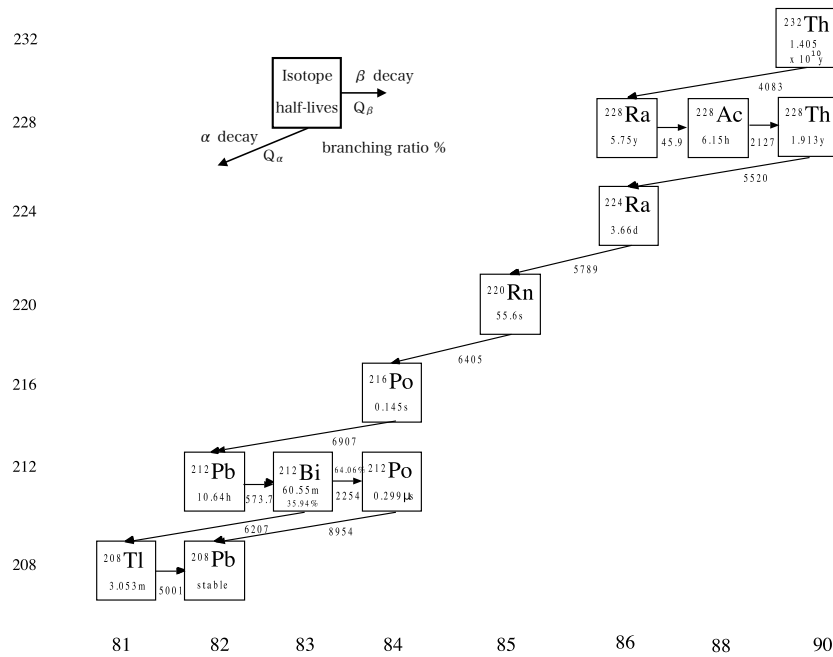


図 A.2 ウラン系列

A.1 逐次崩壊

崩壊後の娘核がさらに崩壊していくことを逐次崩壊という。ここで以下のような逐次崩壊を考える。親核 X_1 が寿命 $1/\lambda_1$ で娘核 X_2 に崩壊し、さらに X_2 が寿命 $1/\lambda_2$ で孫核 X_3 に崩壊するとき、原子数を $N_i (i = 1, 2, 3)$ とすると X_i の原子数の時間変化は

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1 \tag{A.1}$$

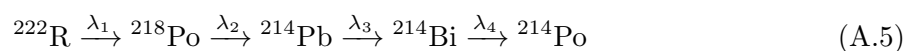
$$\frac{dN_i}{dt} = \lambda_{i-1} N_{i-1} - \lambda_i N_i \tag{A.2}$$

によって表される。初期条件として $t = 0$ で X_1 のみが存在するとすると時刻 t における X_i の数と放射能 $A = \lambda N$ は

$$N_i(t) = \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_{i-1} N_1(t=0) \sum_{j=1}^i \frac{e^{-\lambda_j t}}{\prod_{k \neq j}^i (\lambda_k - \lambda_j)} \tag{A.3}$$

$$A_i(t) = \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_i N_1(t=0) \sum_{j=1}^i \frac{e^{-\lambda_j t}}{\prod_{k \neq j}^i (\lambda_k - \lambda_j)} \tag{A.4}$$

で与えられる。例えば、ウラン系列の ^{222}Rn に端を発する



という逐次崩壊について、 $t = 0$ での ^{222}Rn の原子数が N_{Rn} で、他が存在しないとすれば ^{214}Bi の放射能は

$$A_{\text{Bi}}(t) = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 N_{\text{Rn}}(0) \left(\frac{e^{-\lambda_1 t}}{C_1} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{C_2} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{C_3} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{C_4} \right) \quad (\text{A.6})$$

と表せる。ここで、

$$\begin{cases} C_1 = (\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1) \\ C_2 = (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2) \\ C_3 = (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3) \\ C_4 = (\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4) \end{cases}$$

とする。ただし、分岐比が小さい ^{218}At と ^{210}Tl は無視した。 ^{214}Bi の寿命はその他の核種に比べて非常に小さいことから放射平衡となって ^{214}Po の崩壊数も ^{214}Bi と同様に記述できる。

付録 B

R-Cat-Sil AP の性質

B.1 粒度分布

メタルスカベンジャーの粒子径やその分布 (粒度分布) を知ることは、カラムに用いるフィルター
の選択やメタルスカベンジャーの漏れ出し防止のために重要である。

メタルスカベンジャー R-Cat-Sil AP の粒子径はメーカーによると 90% 以上が $50 \pm 10 \mu\text{m}$ であ
る。しかし、その分布は分かっていなかった。そこで、デジタル顕微鏡を用いて直接メタルスカベン
ジャーの粒子を観察し、粒度分布を求めた。粒度分布は使用したデジタル顕微鏡は東北大学西澤潤一
記念センター所有の keyence のデジタル顕微鏡を使用した。

次に撮影したメタルスカベンジャーの粒子を示す。



図 B.1 デジタル顕微鏡で観察したメタルスカベンジャーの粒子。R-Cat-Sil AP を撮影したものである。ほとんどが丸い形状であることが分かるが、中にはいびつな形や 2 粒子が繋がったような形のものも見られる。

図 B.1 から分かるようにほとんどの粒子が円形 (球形) である。そこで、図 B.2 のようにアプリケーションの機能を用いて粒子を円でフィッティングし、その直径を粒子径とした。フィッティングは任意の 3 点を選ぶと自動で行われる。できるだけ焦点の合っている球形の粒子をフィッティングした。



図 B.2 メタルスカベンジャーの粒子径測定

このようにして得られた粒子径から個数基準の粒度分布が求められた。それを図 B.3 に示す。測定粒子数は 1013 粒子である。正確な粒度分布を考えるには統計数が少なく、簡便な顕微鏡を用いた画像イメージング法による測定を行ったため、より正確に粒度分布を知りたい場合は労力を要するがイメージング法で統計数を増やしたり、レーザー回折法・光散乱法や重力沈降法を用いた専用の粒度測定装置を用いることを勧める。また、今回の測定では立体である粒子を 2 次元の真円でフィッティングしていることや顕微鏡の焦点が粒子毎に正確に合わせられないことなど、誤差を大きくする要因が多数考えられる。

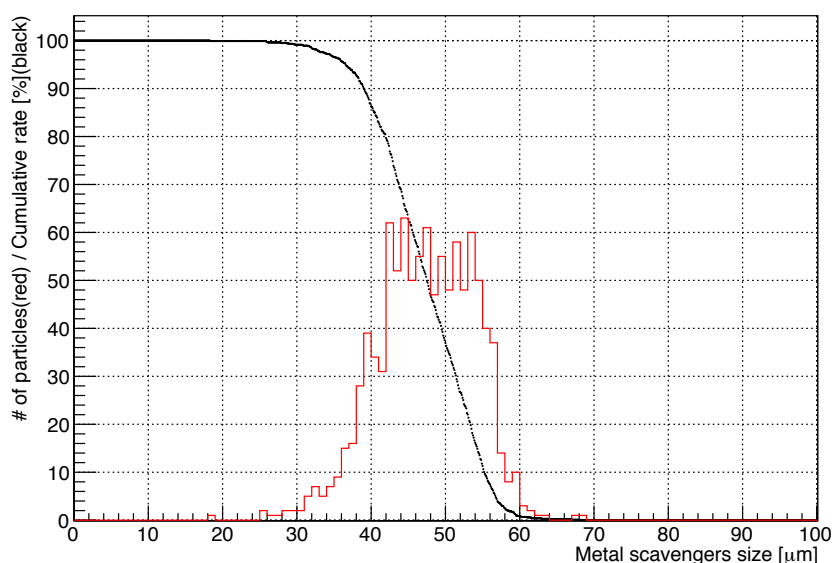


図 B.3 メタルスカベンジャーの粒度分布。個数を基準としたもので赤線は頻度分布、黒線は積算分布を表す (縦軸は共通)。

赤線は粒子径毎の個数をヒストグラムに詰めた頻度分布である。ガウス分布のような分布はしていないがおよそ $50 \mu\text{m}$ 付近に集中しているのが分かる。粒子径を評価するパラメータとしてよく最頻度の粒子径をモード径として表すが $50 \mu\text{m}$ 付近で同じような頻度で分布していることから R-Cat-Sil AP の粒子径を代表させるには適切でないと考えられる。また、算術的な平均径は $47.3 \mu\text{m}$ であった。一方、黒線は特定の粒子径以上の粒子数が全体に対してどのくらいの割合を占めるかを表わしたもので積算分布 (ふるい上分布) という。粒子径を評価するパラメータとして積算が 50% となる粒子径として中位径 (median diameter) が用いられる。本実験で得られた分布から R-Cat-Sil AP の中位径は $47.5 \mu\text{m}$ である。

さらに積算分布から 99.9% 以上が $\sim 20 \mu\text{m}$ であることが分かった。カラムに用いているフィルターは濾過精度 $1 \mu\text{m}$ であるため、R-Cat-Sil AP を保持するには十分な精度を持つといえる。濾過精度が大きいとその分、圧力損失が大きくなりポンプへの負担や流量に関係するため、あらかじめ LS をカラムに流す作業を行うことでごく小さな粒子は取り除けると考えると $1 \mu\text{m}$ よりも濾過精度の低いフィルターでも良いことが分かった。

B.2 スカベンジングによる呈色

メタルスカベンジャーが LAB に接触すると茶色に呈色する現象が観察された。カラムに充填したメタルスカベンジャーのスカベンジング前後の写真を図 B.4 に示す。活性炭純化した LAB でスカベンジングを行い、充填から 5 ヶ月経過した後の写真である。

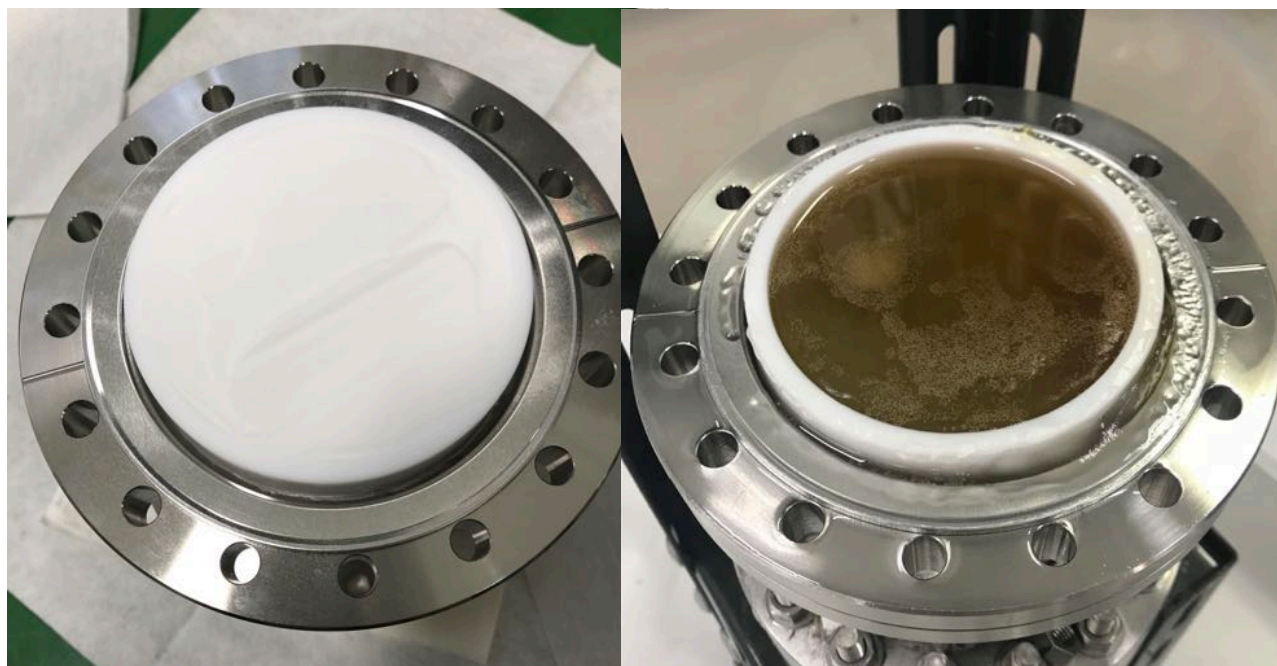


図 B.4 メタルスカベンジャーの LAB による呈色。充填直後のメタルスカベンジャー (左) とスカベンジング後のメタルスカベンジャー (右) である。テフロン (PTFE) リングとの区別がつかないほど白かった粉末が茶色く呈色していることが分かる。

この呈色が何に由来するものなのか、LS の純化に悪影響を及ぼすものではないのかを検証した。一番に疑われたのが、空气中でメタルスカベンジャーが劣化するという酸化による呈色である。これを確認するために窒素バブリングを行い、酸素を除去したものとそうでないものの 2 種類を用意し、バイアルに入れてメタルスカベンジャーを浸漬したものを 45 °C の恒温槽に静置した*1。使用した溶媒は次のとおりである。LAB は光学的性質改善のための活性炭純化が影響している可能性もあるため、純化前後の LAB2 つを用いた (以下、活性炭純化していない LAB を未純化 LAB、純化したものを純化後 LAB と称する)。さらに、この呈色が LAB 固有のものか様々な溶媒で見られるものなのかを確認するため、同時に超純水、N10-LS についても同様に恒温槽に静置した。未純化 LAB、超純水と N10-LS については窒素バブリングの有無で 6 つのサンプル、純化後 LAB はそのままバイアルに入れた。したがって、サンプル数は合計で 7 個である。恒温槽に入れてから 2 日後に取り出して観察した際の写真を図 B.4 に示す。

*1 一般に反応速度は温度に依存し、温度が 10 °C 上昇すると反応により異なるが反応速度は 2 - 3 倍程度に増大する [42]。KamLNAD 実験グループでは、LS 中の物質の長期安定性を見積もるために 10 °C の温度上昇で 2 倍に加速されるという経験則を適用している。45 °C の恒温槽内では 8 倍に加速される。

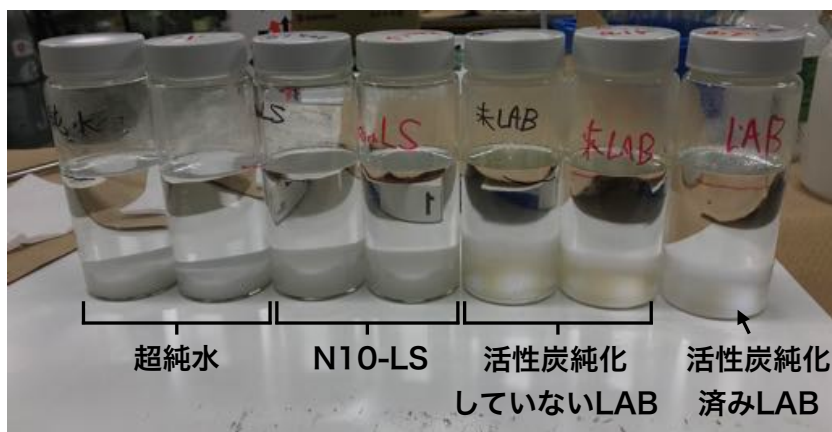


図 B.5 メタルスカベンジャー呈色の溶媒依存性。左から超純水、N10-LS、活性炭純化していない LAB、活性炭純化済みの LAB とメタルスカベンジャーが入られたガラスバイアルである。同一溶媒で左側のサンプルが窒素バブリングを行ったものである。活性炭純化していない LAB の入ったもののみ茶色くなりつつあることが分かる。

図 B.5 によると未純化 LAB のみが呈色していることが確認できる。純化後 LAB によってもメタルスカベンジャーが呈色することは確認されている (図 B.4) ため、活性炭の純化前後で呈色を示す速度が異なっていることが分かる。したがって、溶媒依存性については今後他の溶媒も呈色を示す可能性もあるため言及できないが呈色速度の溶媒依存性が明らかとなった。活性炭純化の有無による成分の違いは光学的に不純物となる有機化合物 (オルトアニリンなど) である。この有機化合物が多い方が呈色が早いことになる。また、窒素バブリングの有無によらず呈色を示していることからメタルスカベンジャーの酸化ではないことが分かる。そこで呈色が物理吸着による可能性を考えた。未純化 LAB が多量の金属を含んでいることは想定しにくい。メタルスカベンジャーはシリカゲルを基材とした物質であるため、物理吸着することが容易に考えられる。さらに 1 ヶ月程度スカベンジングに用いたカラムを開封したところ、上流側が呈色し、下流側は変化なしという状況が観察された。このことは上流側から吸着を起こし順々に呈色していることを示唆する。以上から呈色はある成分をシリカゲル部が物理吸着することで起こっているものだと考えられる。

そこで呈色後のメタルスカベンジャーを §B.1 と同様の顕微鏡を用いて観察した。呈色したメタルスカベンジャーは 2018 年 6 月 4 日から 2018 年 12 月 14 日まで純化後 LAB に浸漬されたものである。

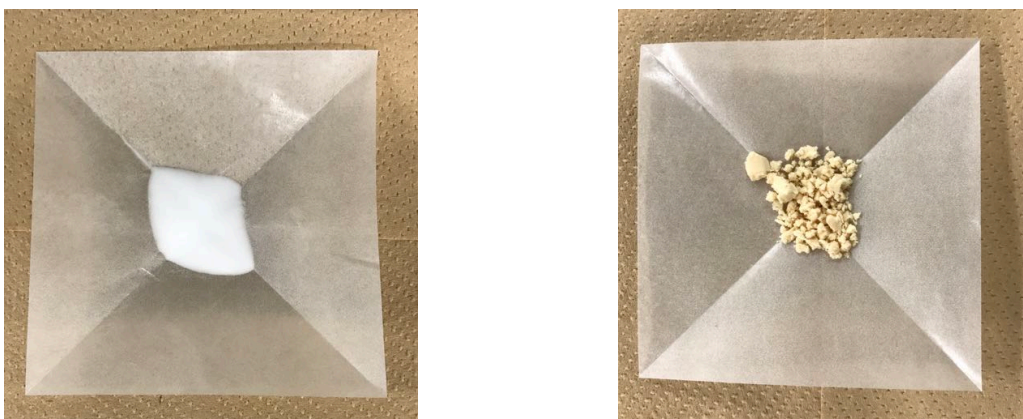


図 B.6 顕微鏡観察した呈色前後のメタルスカベンジャー。元々が左で、純化後 LAB による呈色後が右である。それぞれ 1 g ずつ取り出している。呈色後のメタルスカベンジャーは LAB から分離後、濾紙に押し付けてできるだけ液を吸い取った。

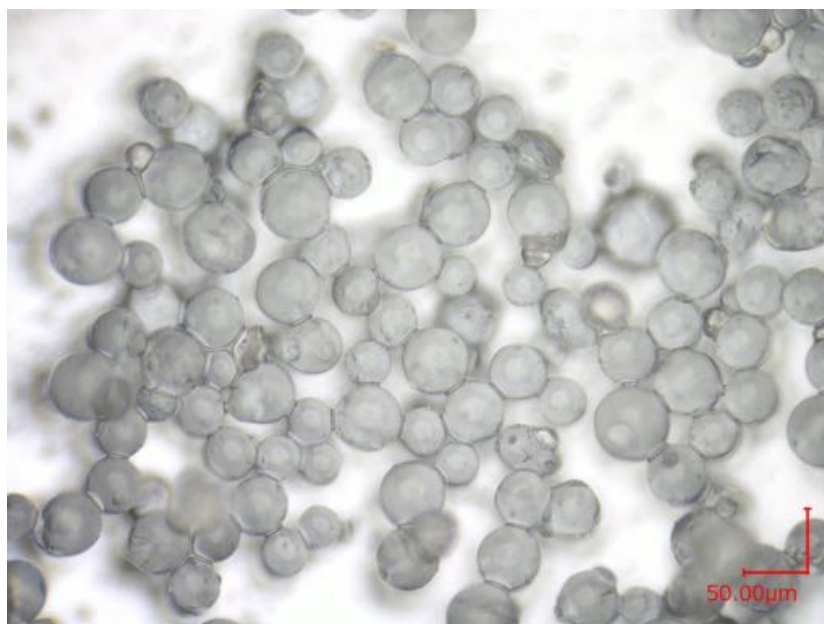


図 B.7 デジタル顕微鏡で観察した呈色後のメタルスカベンジャーの粒子。純化後 LAB により呈色した R-Cat-Sil AP を撮影したものである。図 B.1 と比較すると核のようなものができることが分かる。

図 B.7 から呈色後は何か核のようなものがあることが分かった。物理吸着により外側から吸着されていき中心部と外側とで色が異なるという理解に矛盾しない。また、付録 B.1 と同様に 795 粒子分の粒度分布を求めたところ、算術平均径、中位径ともに $47.1 \mu\text{m}$ であった。このことから呈色とは関係ないが、確かにメタルスカベンジャーは溶媒によって膨潤しないことが確認できた。

B.3 電子顕微鏡による表面分析

付録 B.1 ではデジタル顕微鏡を用いてメタルスカベンジャーの粒子を観察した。さらにメタルスカベンジャーの表面状態を知るため、電子顕微鏡を用いて表面分析を行った。

測定は東北大学理学研究科地学専攻の走査型電子顕微鏡 JSM 7001F(日本電子) を用いた。測定者はニュートリノ科学研究センター技術職員である。図 B.8 に未使用の R-Cat-Sil AP の二次電子像を示す。倍率は上図が 50 倍、下図左が 1500 倍、右が 5000 倍である。

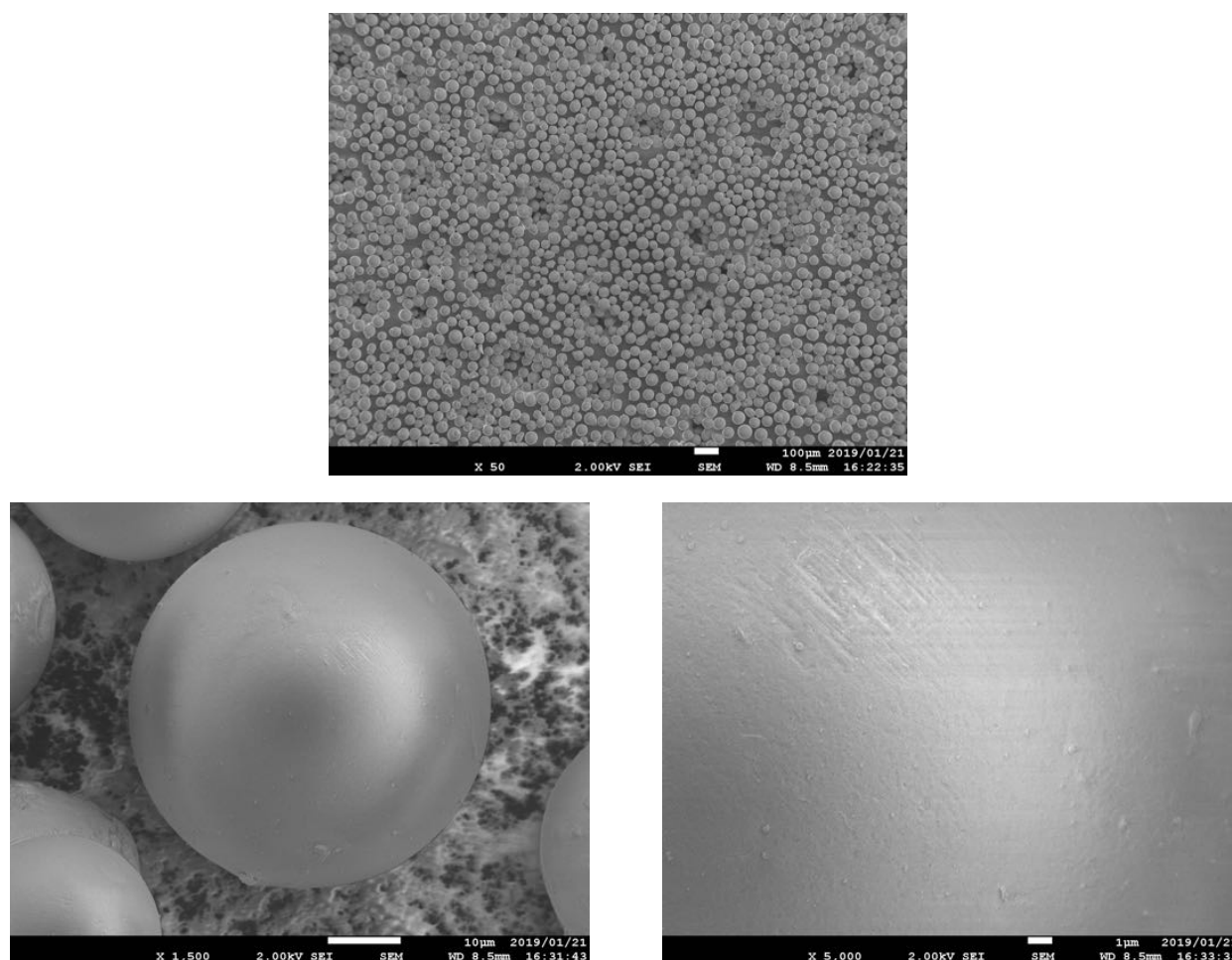


図 B.8 電子顕微鏡による R-Cat-Sil AP の二次電子像。倍率は上図が 50 倍、下図左が 1500 倍、右が 5000 倍である。

続いて図 B.9 に図 B.6 右に示したものと同一の呈色した R-Cat-Sil AP の二次電子像を示す。

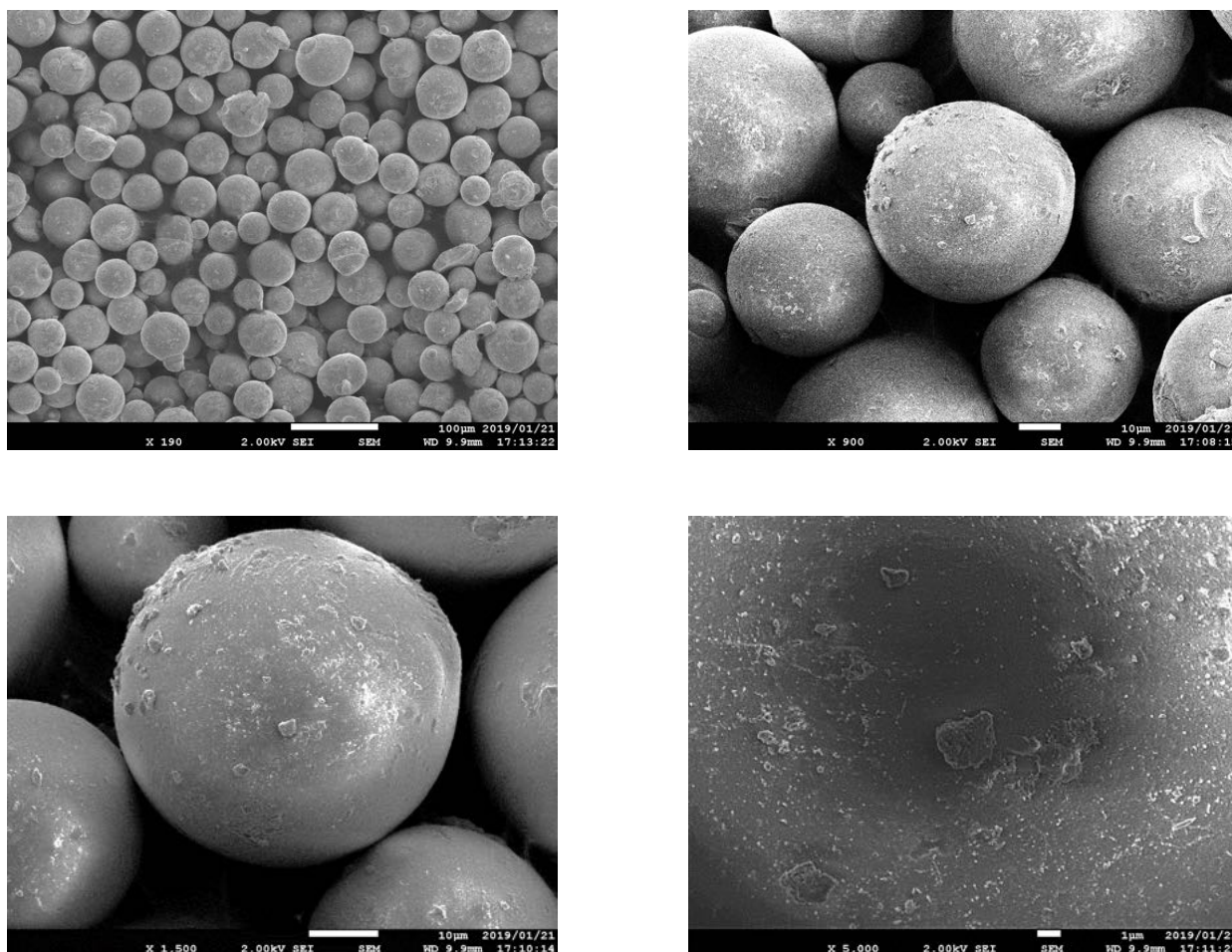


図 B.9 電子顕微鏡による呈色後 R-Cat-Sil AP の二次電子像。倍率は上図左が 190 倍、右が 900 倍、下図左が 1500 倍、右が 5000 倍である。

未使用の R-Cat-Sil AP の表面は滑らかであるのに対して、呈色後のものはざらつきがあり、付着物が確認できる。これらの表面に電子線を照射することで放出される特性 X 線により、表面元素の定性分析を行った。それぞれ 1 点での測定と面での測定を行なった。測定深度は $1 \mu\text{m}$ である。それぞれの測定範囲と結果を以下に示す。

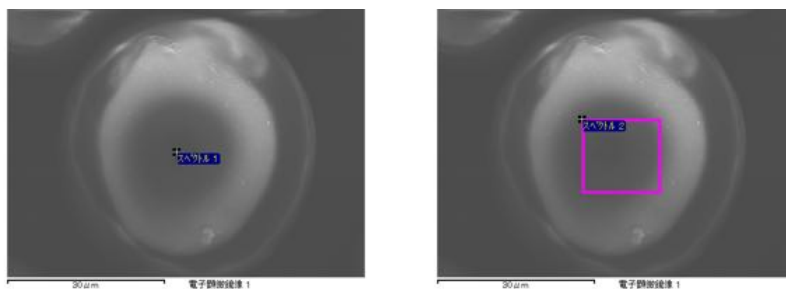


図 B.10 R-Cat-Sil AP の表面分析領域。左図は 1 点での測定領域、右図は 15 μm 四方の面での測定領域を表す。

表 B.1 R-Cat-Sil AP の表面元素の定性分析結果。図 B.10 に示した領域における元素分析である。シリカゲル (Si,O) が基材でアミノプロピル基 (C,N) を持つ R-Cat-Sil AP の元素を示している。官能基に含まれる炭素は表面には現れていないことが分かる。

元素	点での分析結果		面での分析結果	
	質量濃度 [%]	原子数濃度 [%]	質量濃度 [%]	原子数濃度 [%]
N	3.37	5.86	3.41	6.08
O	44.15	67.34	43.37	67.76
Si	30.85	26.80	29.38	26.15

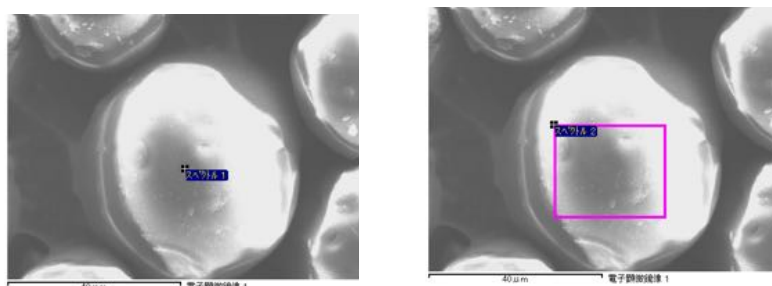


図 B.11 呈色後の R-Cat-Sil AP の表面分析領域。左図は 1 点での測定領域、右図は 25 μm 四方の面での測定領域を表す。

表 B.2 呈色後の R-Cat-Sil AP の表面元素の定性分析結果。図 B.11 に示した領域における元素分析である。

元素	点での分析結果		面での分析結果	
	質量濃度 [%]	原子数濃度 [%]	質量濃度 [%]	原子数濃度 [%]
C	71.55	67.95	40.62	60.45
O	34.17	24.36	25.64	28.65
Si	18.04	7.33	16.44	10.47
S	1.01	0.36	0.78	0.44

表 B.1 から R-Cat-Sil AP が持つ元素 Si,O,N が確認できた。アミノプロピル基には炭素 C が含まれるが、それは表面に現れていないことが分かる。一方でスカベンジングを行ない呈色した R-Cat-Sil AP では C と S が検出された。大半を C が占めていることから表面を LAB が覆っていることが分かった。S に関しては硫化物として容易に有機溶媒に混入しうするため、LAB 由来の成分だと考えられる。

さらに図 B.11 で見られた付着物にのみ焦点を当てて、元素分析を行なった結果を次に示す。

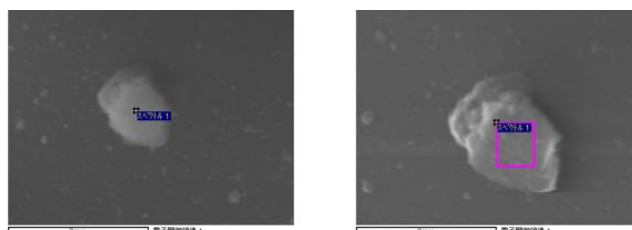


図 B.12 呈色後の R-Cat-Sil AP に見られた付着物の表面分析領域。左図は 1 点での測定領域、右図は 0.5 μm 四方の面での測定領域を表す。

表 B.3 呈色後の R-Cat-Sil AP に見られた付着物の元素分析結果。

元素	点での分析結果		面での分析結果	
	質量濃度 [%]	原子数濃度 [%]	質量濃度 [%]	原子数濃度 [%]
C	31.47	45.97	46.09	53.57
O	34.67	38.02	39.02	34.05
Si	24.05	15.02	23.50	11.68
S	1.65	0.90	1.46	0.64
Zr	0.46	0.09	0.36	0.06

新たに Zr が検出されていることが分かる。この Zr が何に由来するものなのか、現状では把握しきれていない。表 B.2 の面での分析はこの付着物を含んでいる面であるが、Zr は検出されていないことも合わせて極微量なものである。メタルスカベンジャーの構成要素 (Si,O) も見られるが、これがメタルスカベンジャーに由来するものだと考えるとともとも Zr が含まれていることになり、想定しにくい。付着物が分析深度よりも薄く、メタルスカベンジャーの元素が検出されたものと考えべきである。純化装置系は全て鉄やニッケルが主な成分であるステンレスを用いており、それらの破片だとしても鉄などが検出されず Zr だけが検出されることはありえない。また、Zr の特性 X 線の波長は P(リン) のそれと重なっているため、リンである可能性もある。何れにしても、混入経路が不明である。粒子系が 1 μm 程度であるため、カラムのフィルターの濾過精度に近いため漏れ出てくる可能性もあり、今後原因を追求する必要がある。なお、Zr は §4.7 で述べた ICP-MS の定性分析を行っておりスカベンジング後の LS 中には 1 ng/g 以下であった。

付録 C

LAB 蒸発後の残渣

§4.7.2 でも述べた通り、ICP-MS によるスカベンジング後の LAB 中の放射性不純物量の分析を依頼した NTT アドバンステクノロジー株式会社から試料を ICP-MS 装置に導入するための前処理において従来であれば蒸発していた温度では試料の蒸発が不完全であったため、より高温下で加熱処理を行ったところ、茶色の残渣が確認され、長時間加熱しても蒸発する様子がなかったという報告を受けた。提供した試料のうち使用されなかったものは返却されているため、それを蒸発させることでこの残渣が再現されるか確かめた。

LAB の蒸発には、すでに構築されていた LS 蒸留装置を流用した。

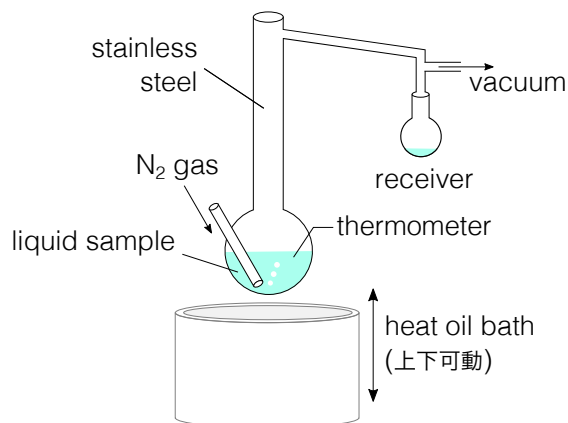


図 C.1 LS 蒸留装置の概略図。フラスコなどはガラスで作成されている。蒸留させる試料は油浴により昇温され、脱気による減圧で沸点が下げられているため、比較的低い温度での蒸留が可能である。

蒸留作業は実験室内のドラフト内で行い、加熱・保温が可能なオイルバスとシリコンオイルにより試料を熱した。オイルバスはジャッキで上下に動かすことができ、フラスコに触れることなく油浴から外せるため安全に早く冷却することができる。また、系内を真空ポンプで脱気することで減圧し、試

料の沸点を下げることができる*¹。脱気するとはいえ試料を高温下におくため、酸化を防ぐため真空を破らない程度に窒素を導入した。蒸留装置として用いる場合は蒸留効率を上げるためにステンレス製ウールを試料を入れるフラスコ上部の筒状部に詰めるが本研究の目的は蒸留ではなく完全蒸発であるため、行わなかった。

本実験で蒸発させたのは

- A; NTT アドバンステクノロジー株式会社から返却されたスカベンジング後の LAB(同社により残渣が確認されているもの)
- B; 同社に提供せずに保管していた同様のスカベンジング後の LAB
- C; スカベンジングしていない LAB
- D; スカベンジングしていない LAB にわずかなメタルスカベンジャー R-Cat-Sil AP を添加したもの

の 4 つである。各 20 mL を蒸発させ、その後フラスコ内を確認した。

結果は試料 A のみ、蒸発後に残渣が確認された。その残渣は図 C.2 に示すようなものであり、NTT アドバンステクノロジー株式会社の報告と一致するものである。

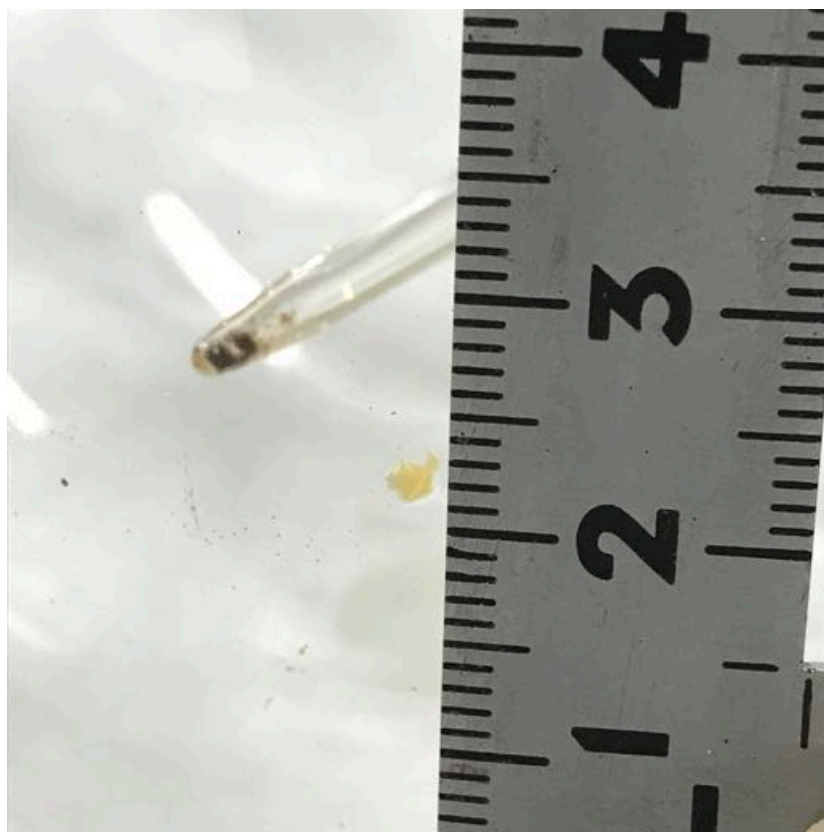


図 C.2 LAB 蒸発後の残渣

*¹ LAB の沸点は大気圧下で 285 – 309 °C [41]、0.3 kPa の減圧下で ~150 °C [39] である。試料はオイルバスによって 200 °C 程度まで加熱できる。

この残渣はエタノール、アセトンには溶解せず、1,2,4-トリメチルベンゼンに溶解した。試料 C の蒸留後はメタルスカベンジャーであろう物質が残ったが色や形状が図 C.2 のものとは異なっていたため、残渣はメタルスカベンジャー由来ではないと考えた。また、この試験では残渣がどういった物質であるかの特定はできないが同一物であるはずの試料 B と基準となる試料 C から残渣がでなかったため、スカベンジングの影響ではないと判断しこれ以上の調査を行わなかった。残渣は試料提供のために用いたガラスバイアルやピペットなどの洗浄が足らずに付着していた不純物である可能性が考えられる。

参考文献

- [1] KamLAND-Zen Collaboration, A. Gando *et al.*, Phys. Rev. Lett. **C92**, 055808 (2015).
- [2] M. Goldhaber, L. Grodzins, and A. W. Sunyar, Phys. Rev. Lett. **109**, 1015 (1958)
- [3] Super-Kamiokande Collaboration, Y. Fukuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **D81**, 1562 (1998)
- [4] KamLAND-Zen Collaboration, A. Gando *et al.*, Phys. Rev. Lett. **D83**, 052002 (2011).
- [5] P.Minkowski, Phys. Rev. Lett. **B67**, 421(1977).
- [6] T. Yanagida, Workshop on the Baryon Number of the Universe and Unified Theories, Tsukuba, Japan (1979)
- [7] M. Gell-Mann *et al.*, In “Supergravity” , p. 315, edited by F. van Nieuwenhuizen and D. Freedman, North Holland, Amsterdam
- [8] R. N. Mohapatra and G. Senjanovic, Phys. Rev. Lett., **44**, 912 (1980).
- [9] K. Zuber, *Neutrino Physics*, Second Edition, Series in High Energy Physics, Cosmology and Gravitation, CRC Press, 2 edition (2011).
- [10] J. Gomez-Cadenas *et al.*, arXiv:1109.5515 (2011).
- [11] S. R. Elliot and P. Vogel, Ann.Rev.Nucl.Part.Sci.52:115-151 (2002).
- [12] NEMO3 Collaboration, R.Arnold *et al.*, Phys.Rev. D 92(2015) 072011 (2015)
- [13] EXO Collaboration, J.B. Albert *et al.*, arXiv:1710.07670 (2017).
- [14] H. V. Klapdor-Kleingrothaus, and I. V. Krivosheina, Mod. Phys. Lett. A **21**, 1547 (2006).
- [15] GERDA Collaboration, M. Agostini *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 122503 (2013).
- [16] SNO+ Collaboration, Vincent Fischer, arXiv:1809.0598 (2018).
- [17] O. Tajima, “Measurement of Electron Anti-Neutrino Oscillation Parameters with a Large Volume Liquid Scintillator Detector, KamLAND” , Ph.D. thesis, Tohoku univ. (2003).
- [18] 吉田学立, 液体シンチレータでの粒子識別による α 線バックグラウンド除去の研究, Master’s thesis, 東北大学, 2011.
- [19] S. Matsuda, *Search for Neutrinoless Double-Beta Decay in ^{136}Xe after Intensive Background Reduction with KamLAND-Zen*, Doctoral dissertation, Tohoku University, 2016
- [20] KamLAND-Zen Collaboration, A. Gando *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 062502 (2013).
- [21] KamLAND-Zen Collaboration, A. Gando *et al.*, Phys. Rev. Lett. **117**, 082503 (2016).
- [22] KamLAND-Zen Collaboration, A. Gando *et al.*, arXiv:1205.6130[hep-ex] (2012).

- [23] KamLAND-Zen Collaboration, K. Asakura *et al.*, AIP Conference Proceedings, Vol. 1666, p. 170003 (2015).
- [24] 小野嘉夫, 鈴木勲, 吸着の科学と応用 (講談社, 2003).
- [25] 山本明夫, 有機金属化学: 基礎と応用 (裳華房, 1982).
- [26] 小竹無二雄, 大有機化学 (朝倉書店, 1958).
- [27] R. W. Leeper *et al.*, Chemical Reviews **54**, 101 (1954).
- [28] A. Ogata, U.S. Geol. Prof., 411-H, 1964.
- [29] R. Ford *et al.*, AIP Conference Proceedings **1338**, 183 (2011).
- [30] R. Ford *et al.*, arXiv:1506.08746 (2015).
- [31] K. S. Sing *et al.*, Pure and Applied Chemistry **57**, 603 (1985).
- [32] 上野影平, 入門キレート化学 (南江堂, 1998).
- [33] 寺岡夕里, 金属スカベンジャーによる KamLAND-Zen の低放射能化に関する研究, Master's thesis, 東北大学, 2017.
- [34] S. Pahl, Biomedical optics in portland, <https://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/020.html>, accessed in Nov 2018.
- [35] KamLAND-Zen Collaboration, A. Gando *et al.*,
- [36] KamLAND-Zen Collaboration, A. Gando *et al.*, arXiv:1405.6190(2014).
- [37] 小島次雄 他, ガスクロマトグラフ法 (共立出版, 1988).
- [38] 原口紘 他, ICP-MS(共立出版, 1988).
- [39] 大浦智也, KamLAND2-Zen に向けた新液体シンチレータの純化, Master's thesis, 東北大学, 2016.
- [40] 上澤康平, KamLAND2-Zen で用いる新液体シンチレータの活性炭による純化, Master's thesis, 東北大学, 2018.
- [41] JXTG エネルギー株式会社 Alkyl Benzene (LAB), https://www.no.jxtg-group.co.jp/english/products/chemical/alkyl_benzene.html, accessed in Dec 2018.
- [42] 小川桃世, KamLAND における太陽ニュートリノ観測に向けた液体シンチレータの純化, Master's thesis, 東北大学, 2005.

謝辞

本稿は筆者が東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程前期の課程に在籍中の研究成果をまとめたものである。この研究の遂行にあたり、東北大学ニュートリノ科学研究センターの先生方、スタッフの皆様には多くのご指導、ご助言をいただいた。同センター清水格准教授には指導教官として本研究に携わる機会を与えていただき、研究の遂行から本稿執筆、学会等の発表練習に至るまで全ての過程で丁寧なご指導をいただいたことに深甚なる感謝の意を表す。

同センター長・井上邦雄教授をはじめ、古賀真之准教授、三井唯夫准教授、中村健吾講師、玉江京子助教、丸藤祐仁助教、池田晴雄助教、石徹白晃治助教、上島考太助教、渡辺寛子助教、研究員・白井淳平博士、研究員・丸藤亜寿紗博士、研究員・細川佳志博士、研究員・家城齊博士の皆様にもミーティングなどの場で多岐に渡る様々なご助言をいただいたことに深謝する。

同センター技術職員・根元憲一氏、鈴木貴士氏、石川志緒利氏、山田達也氏、研究支援推進員・澤田孫一氏には実験装置の作製、設置や安全面のご指導などをいただき、円滑な実験遂行をサポートいただいたことに厚く感謝する。石川氏にはその他にメタルスカベンジャーの表面分析にあたって、多くのサポートをいただいたことに重ねて感謝する。

また、本研究の放射性鉛を扱う実験は東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室にて行った。同実験室長・白崎謙次講師、技術一般職員・永井満家氏には施設利用にあたってご指導いただき、円滑な実験遂行のため多くの要望に応じてくださったことに感謝する。メタルスカベンジャーの粒子径測定は同大学マイクロシステム融合研究開発センター・戸津健太郎准教授にご協力いただいたことに感謝する。ICP-MSによるLS分析にあっては実験に協力いただいたN T Tアドバンステクノロジー株式会社の石崎亨氏に感謝する。

そして先輩方には経験が少なく知識を持たない筆者に対し、様々なご助言や細かなご指導をいただいた。同輩・後輩の方々には研究遂行にあたり、有益な議論・討論の機会を与えていただき、彼らの優秀さと熱意に鼓舞された。ここに謝意を表す。最後に紙面の都合上、割愛せざるを得ない多くの方々に支えていただいたことを感謝する。