修士論文

水を主成分とする
液体シンチレータの開発

東北大学大学院理学研究科
物理学専攻

大和田憲太郎

平成15年

概要

放射線等により発光する物質をシンチレータと呼ぶ。現在使用されているシンチレータは、大別して無機シンチレータと有機シンチレータに分けられる。

無機シンチレータとは、NaI などの金属ハロゲン化物結晶をシンチレータとして用いたものである。

有機シンチレータはさらに 3 種類に分類され、アントラセンなどを用いた結晶シンチレータ、有機溶媒に発光剤を溶かした液体シンチレータ、ポリスチレンに P-テルフェニル (TP) を混ぜたプラスチックシンチレータが存在する。

現在、大型の実験装置で使用されているシンチレータは有機溶媒ベースの液体シンチレータである。しかし、有機溶媒が主成分であるため、様々な制約を受ける。例を挙げると、

- 有機溶媒は可燃性であるため、原子力発電所等の安全性が要求される場所では使用が難しい。
- 揮発性が高く、有害である。

などである。そこで、取扱いが容易で、安価な液体シンチレータを開発するため、水を主成分とする液体シンチレータの開発を目指した。今回、PPO を界面活性剤を用いて水に溶かす方法により、水分含有量が 82wt%で、7.2%アントラセンの発光量 (1200 光子数/MeV) を得た。この発光量は、高発光量を要求されない実験では十分使用可能な発光量である。

目 次

第 1 章　序 **8**

第 2 章　液体シンチレータの性質 **9**
2.1　液体シンチレータの特徴 9
2.2　一般的な液体シンチレータの構成 10
2.3　発光の原理 11
2.3.1　溶媒の励起 11
2.3.2　溶媒から溶媒へのエネルギー移行 12
2.3.3　溶媒から溶質へのエネルギー移行 13
2.3.4　溶質から溶質へのエネルギー移行 14
2.3.5　溶質からの発光 14
2.4　クエンチング 15
2.4.1　化学クエンチング 15
2.4.2　色クエンチング 16
2.4.3　酸素クエンチング 16
2.4.4　濃度クエンチング 16
2.4.5　電離クエンチング 16

第 3 章　水ベースシンチレータの開発 **18**
3.1　水の性質 18
3.2　開発のポイント 18
3.3　親水性芳香族物質 18
3.4　界面活性剤 21
3.4.1　界面活性剤の性質 21
3.4.2　HLB 値 22
3.5　界面活性剤の分類 22
3.5.1　陽イオン性界面活性剤の特徴 22
3.5.2　陰イオン性界面活性剤 22
3.5.3　両性界面活性剤 23
3.5.4　非イオン性界面活性剤 23
3.6　今回使用する界面活性剤 24
3.7　界面活性剤による可溶化 25
3.7.1　可溶化の種類 25
3.7.2　ミセル表面への吸着による可溶化 25

3.7.3 ミセル中心部への溶解による可溶化 . . . 26
3.7.4 ミセル柵層への浸透による可溶化 . . . 26
3.8 水溶性蛍光物質 . . . 27
3.9 溶解度測定 . . . 28
3.9.1 実験方法 . . . 28
3.9.2 水溶性芳香族物質の実際の溶解度 . . . 28
3.9.3 界面活性剤の溶解度 . . . 29
3.9.4 水溶性発光剤の溶解度 . . . 32
3.10 発光量の測定 . . . 33
3.10.1 測定方法 . . . 33
3.10.2 測定結果 . . . 35
3.11 PPO と界面活性剤の濃度変化による発光量の変化 . . . 37
3.11.1 ドデシルベンゼンスルホン酸 Na(ABS) . . . 37
3.11.2 塩化ベンザルコニウム . . . 38
3.11.3 塩化ベンゼトニウム . . . 39
3.11.4 ドデシル硫酸 Na(SDS) . . . 41
3.11.5 濾過による発光量の増加 . . . 42
3.11.6 第二溶質 (Bis-MSB) による発光量変化 . . . 45
3.12 透過率の測定 . . . 49
3.12.1 測定方法 . . . 49
3.12.2 測定結果 . . . 50
3.12.3 濃度変化に伴う透過率の変化 . . . 50
3.12.4 直鎖アルキル基 (疎水基) の長短の効果 . . . 52
3.12.5 ベンゼン環の効果 . . . 53
3.12.6 ろ過による透過率の変化 . . . 54

第 4 章 水ベースシンチレータの引火点 **55**
4.1 引火点測定 . . . 55

第 5 章 液体シンチレータの劣化試験 **56**
5.1 測定結果 . . . 56

第 6 章 まとめ **60**
6.1 PPO の溶解 . . . 60
6.1.1 水溶性芳香族物質を用いた PPO の溶解 . . . 60
6.1.2 界面活性剤による PPO の溶解 . . . 60
6.2 発光量 . . . 60
6.3 透過率 . . . 61
6.4 各シンチレータのまとめ . . . 61

第 7 章　考察 **62**
7.1　水ベースシンチレータの特徴 62
7.2　水ベースシンチレータの予想される用途 62

第 8 章　今後の課題 **63**
8.1　さらに強力な界面活性剤 63
8.2　発光量の増加 63
8.3　透過率の改善 63
8.4　長期安定性の向上 63
8.5　溶液中の界面活性剤の挙動の解明 63
8.6　水溶性発光剤の模索 64

図 目 次

2.1 PPO, bis-MSB の構造式 10
2.2 エネルギー移行過程におけるクエンチング 15

3.1 親水性芳香族 1 20
3.2 親水性芳香族 2 21
3.3 HLB 値による分類 22
3.4 各界面活性剤のモデル 23
3.5 界面活性剤の構造 25
3.6 ミセルの形状 27
3.7 スチルベンの構造 28
3.8 各溶液の様子 30
3.9 各界面活性剤の性質 31
3.10 PPO を溶解させる界面活性剤量 31
3.11 発光量測定装置 33
3.12 ^{60}Co による水ベースシンチレータのコンプトンエッジ 34
3.13 較正曲線:発光量 (%アントラセン)=(ADC ch)/51 35
3.14 ベンザルコニウム 9wt% PPO10g/l 36
3.15 ABS14wt% PPO 10g/l 36
3.16 ベンゼトニウム 12wt% PPO10g/l 36
3.17 SDS9wt% PPO12g/l 36
3.18 ABS20g の下で PPO 変化 37
3.19 PPO0.6g の下で ABS 変化 38
3.20 塩化ベンザルコニウム 16g の下で PPO 変化 39
3.21 PPO0.8g の下で塩化ベンザルコニウム変化 39
3.22 Benzethonium22g の下で PPO 変化 40
3.23 PPO0.5g の下で Benzethonium 変化 41
3.24 SDS18g の下で PPO 変化 42
3.25 PPO0.7g の下で SDS 変化 42
3.26 ベンザルコニウム 10g PPO1.0g、ろ過 43
3.27 ABS16g PPO 1.0g、ろ過 43
3.28 ベンゼトニウム 14g PPO1.0g、ろ過 44
3.29 SDS10g PPO1.2g、ろ過 44
3.30 ベンザルコニウム 10g PPO1.0g MSB 45
3.31 ABS16g PPO 1.0g MSB 45

3.32 ベンゼトニウム 14g PPO1.0g MSB 46
3.33 SDS10g PPO1.2g MSB 46
3.34 塩化ベンザルコニウム 47
3.35 ABS 47
3.36 塩化ベンゼトニウム 48
3.37 SDS 48
3.38 吸光光度計の構造 49
3.39 ABS 51
3.40 ドデシル硫酸ナトリウム 51
3.41 塩化ベンゼトニウム 52
3.42 直鎖アルキル基の長短による変化 53
3.43 ベンゼン環の有無による変化 53
3.44 ろ過による発光量の増加 54
3.45 ろ過による透過率の変化 54

5.1 各溶液の劣化 56
5.2 ABS の劣化 57
5.3 SDS の劣化 57
5.4 ベンゼトニウムの劣化 58
5.5 ベンザルコニウムの劣化 58

6.1 塩化ベンゼトニウム 18wt%,PPO12g/l,Bis-MSB0.1g/l 61

表 目 次

2.1 発光剤の特性 10

3.1 各芳香族物質の溶解度 19
3.2 ADA4607 の諸性質 28
3.3 実際の芳香族物質の溶解度 29
3.4 界面活性剤の溶解度 30
3.5 水溶性発光剤の溶解度 32
3.6 光電子増倍管 (H1161) 33
3.7 較正に使用したシンチレータの諸元 34
3.8 ABS、PPO の変化に伴う発光量の変化 37
3.9 塩化ベンザルコニウム、PPO 量の変化に伴う発光量の変化 38
3.10 塩化ベンゼトニウム、PPO 量の変化に伴う発光量の変化 40
3.11 SDS、PPO 量の変化に伴う発光量の変化 41
3.12 各溶液の透過率 50

6.1 各シンチレータのまとめ 61

第1章　序

現在、素粒子・原子核実験に使用されている液体シンチレータはほとんど全て芳香族有機溶媒がベースである。現在液体シンチレータを使用して行われている実験として、

- KamLAND 実験でのニュートリノ観測
- Borexino 実験でのニュートリノ観測
- 各種核子散乱実験

などがある。これらの実験は液体シンチレータが持つ、高い透過率、速いパルス、高い粒子識別能、などの特性を利用している。

液体シンチレータにはこのように様々な利点があるが、不都合な点も多い。その欠点の多くは有機溶媒が主成分であることに由来する。そこで今回、それらを改善するため水をベースとした液体シンチレータの作成を試みた。

本実験において、透過率が高く、発光量が十分高い水ベースシンチレータを作成できれば、原子力発電所内での実験装置の設置や、数万トンクラスの観測装置の設計が可能となる。

第2章　液体シンチレータの性質

2.1　液体シンチレータの特徴

液体シンチレータには、固体のシンチレータと比較して、以下の様な利点がある。

- 大型の検出器を製作でき、検出器の形状も自由に選ぶことができる。
- 一般に固体シンチレータと比較して安価である。
- 発光剤を変えたり、波長変換体を添加できるので、改良が比較的容易である。
- 一様な検出器を製作できる。
- パルスの減衰が早く、時間分解能が良い。
- パルスの波形により粒子を識別可能である。

現在、実用化されているほとんどの液体シンチレータは有機溶媒をベースとしており、以下の様な不都合な点が存在する。

1. 可燃性のため、取扱いが難しい。
2. プラスチック類を溶かすため、実験装置に使用できる素材が限定される。
3. 金属 (Gd など) や塩を添加するのが難しい。
4. オイルベースのシンチレータは固体シンチレータに比べると安価だが、1 万トンクラスの検出器を作成するにはまだまだ高価である。
5. 毒性が高く、揮発性がある。

これらの問題を解決するための方法として、水をベースとした液体シンチレータの開発を試みた。水をベースにした場合、

1. 水が主成分のため不燃である。
2. プラスチック系の素材を使用できる。
3. 金属 (Gd など) や塩を添加できる。
4. 水は安価で大量に入手でき、超大型の実験装置 (1 万トンクラス) に使用できる。
5. 不揮発性である。

などの利点が予想される。

2.2 一般的な液体シンチレータの構成

液体シンチレータは、溶媒と溶質 (発光剤) から成っている。溶媒の役割は、放射線のエネルギーを吸収して励起し、発光剤である溶質にエネルギーを伝達することである。溶媒に必要な条件としては、

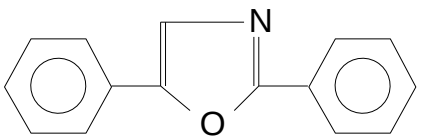
- 発光剤へのエネルギー伝達効率が良い。
- 溶媒の吸収スペクトル領域に、発光剤の発光ピークが存在しない。
- 発光剤を溶かしやすい。

などがある。これらの条件を満たす溶媒として、芳香族溶媒が最も良く用いられる。

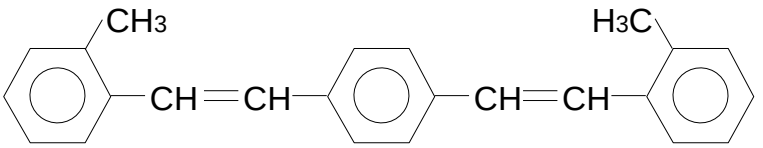
溶質には 2 種類ある。第 1 溶質は蛍光を発する主成分であり、第 2 溶質は波長変換体として用いられ、溶媒による再吸収を防ぐ。現在、第 1 溶質としてよく用いられるのは、主に有機溶媒に対する溶解性が良く、弱い極性を持つ PPO であり、第 2 溶質としては bis-MSB がよく用いられる。表 2.1 に発光剤の特性、図 2.1 に PPO と bis-MSB の構造を示す。

	分子量	吸収スペクトル (nm)	発光スペクトル (nm)	減衰時間 (nsec)
PPO(第 1 溶質)	221	303	370	1.6
bis-MSB(第 2 溶質)	310	347	422	2.0

表 2.1: 発光剤の特性



PPO



bis-MSB

図 2.1: PPO, bis-MSB の構造式

2.3 発光の原理

液体シンチレータは結晶シンチレータと比較して、発光機構が複雑なため未だ未解決の問題も残っている。しかしおおよその発光過程は以下のようなものであると考えられている。

1. 溶媒分子が放射線のエネルギーを吸収して励起。
2. 溶媒分子から他の溶媒分子へとエネルギーの移行。
3. 励起した溶媒分子から溶質分子へのエネルギーの移行。
4. 溶質分子が励起状態から遷移し発光。

この節ではその過程を順に説明していく。

2.3.1 溶媒の励起

液体シンチレータ中の溶質 (発光剤) は、通常溶媒の 1%以下で使用されるため、その濃度から考えると単位体積あたりの溶媒分子の数は溶質分子の数と較べると 3 桁ほど大きい。そのため、溶液に入射された放射線が直接溶質分子を励起する確率は低く、まず溶媒分子が励起されることになる。その溶媒分子は芳香族であることが多く、不飽和結合を持っている。一般に不飽和結合を持つ分子はσ 電子とπ 電子を持っているのであるが、σ 電子は非常に可動的で結合が弱く、またπ 電子を持つ分子は、π 電子を持たない分子に較べてイオン化ポテンシャルが小さい。

放射線のエネルギーは通常溶媒の励起エネルギー (数 eV) よりもはるかに大きいので、放射線励起によって溶媒分子のσ 電子励起、π 電子励起、電離または解離が起こる。この放射線のエネルギーを W、溶媒分子を M,1 および 3 の添字で 1 重項および 3 重項状態、* で励起状態、さらに $X^{\pm}$ で解離を表すと放射線のエネルギーの吸収による溶媒の種々の反応は以下のように表現される。

a) $^1M + W \rightarrow {}^1M^*$ (π 電子 1 重項状態)

b) $^1M + W \rightarrow {}^3M^*$ (π 電子 3 重項状態)

c) $^1M + W \rightarrow$σ * (σ 電子励起)

d) $^1M + W \rightarrow M^+ + e^-$ (電離)

e) $^1M + W \rightarrow X^+ + X^-$ (解離)

反応 $\mathrm{d)}$ で生じた電子 (e^-) はさらに $\mathrm{a)}$ ~ $\mathrm{d)}$ の反応を起こす事が可能であり、このほかさらに次の反応も得られる。

反応 $\mathrm{c)}$,$\mathrm{e)}$,$\mathrm{h)}$,$\mathrm{j)}$ はシンチレーション生成過程には無益なものであって、これらの反応エネルギーは熱として失われたり、あるいは放射線損傷をもたらす。

f) $M^+ + e^- \rightarrow {}^1M^*$

g) $M^+ + e^- \rightarrow {}^3M^*$

h) $M^+ + e^- \rightarrow \sigma^*$

i) ${}^1M + e^- \rightarrow M^-$

j) $X^+ + e^- \rightarrow X$

2.3.2 溶媒から溶媒へのエネルギー移行

このエネルギー移行の説明については衝突過程の説とエキシマー形成の説がある。

衝突過程とは励起溶媒分子とそれに隣接する未励起溶媒分子とが接触 (衝突) してエネルギー授受を行う過程の事で、短距離過程とも呼ばれる。この現象は以下の式で表される。

$$M_1^* + M_2 \rightarrow M_1 + M_2^*$$
$$M_2^* + M_3 \rightarrow M_2 + M_3^*$$
$$\cdots$$

分子の衝突においては、衝突に関係する両分子の電子軌道がわずかに重なり合う。この電子の交換相互作用によりエネルギー移行が起こる。この機構によるエネルギー移行は分子の拡散支配なので、溶媒の粘性や温度と相関性があり、粘性の低下や温度の上昇とともにエネルギー移行は起こりやすくなる。

一方エキシマー理論は溶媒分子の拡散で生じるエキシマー (励起会合体) の形成、解離に関する説である。エキシマーとは同種の分子間において基底状態の分子一個と励起状態の分子一個とが会合してできるもので、励起状態においてのみ安定に存在する 2 量体をいい、励起 2 量体 ($\mathrm{excited\ dimer}$) ともいわれる。相互作用をおこなう 2 個の分子は会合によって一体となって励起され、励起が非局所化される。溶媒のエキシマーの形成と解離は頻繁に生じ、蛍光放出の時間に較べて短時間にエネルギーが長距離に移行する。このエネルギー移行はつぎのように表される。

$$M_1^* + M_2 \rightarrow (M_1 \cdot M_2)^* \rightarrow M_1 + M_2^*$$
$$M_2^* + M_3 \rightarrow (M_2 \cdot M_3)^* \rightarrow M_2 + M_3^*$$
エキシマー

以上の 2 説はいずれも溶媒分子間のエネルギー移行について観測された結果に基づくものである。溶媒ー溶媒間のエネルギー移行は $10^{-9}\mathrm{sec}$ 以下の時間で進行し、多数の溶媒分子がこれに関与する。

2.3.3　溶媒から溶質へのエネルギー移行

溶媒の励起エネルギーは最終的に溶質に移行するが、この際溶媒の最低励起準位からのエネルギー移行の過程 (過程 A)、ならびに高い励起準位からの過程 (過程 B) が考えられる。

$$^1M^* +^1 F \rightarrow ^1M +^1 F^* \text{(過程 } A \text{)}$$

$$^1M^{**} +^1 F \rightarrow ^1M +^1 F^{**} \text{(過程 } B \text{)}$$

ここでは M は溶媒分子、F は溶質分子、**は*より高い励起状態を意味する。過程 B における $^1M^{**}$ の寿命 $(\sim 10^{-9})$ に比べてかなり短いので、溶質が低濃度のときには励起溶媒分子 $^1M^{**}$ が溶質分子と相互作用をする以前に $^1M^*$ に移るかあるいは基底状態に無輻射的に遷移する。このような過程 A と過程 B とが起こる割合は溶質濃度に依存する。つまり、

F $<\sim$ 10^{-3}M：過程 A が優位

F $\sim$ 10^{-2}M：過程 A,B が等しい

F $>\sim$ 10^{-1}M：過程 B が優位

溶媒ー溶質間のエネルギー移行を説明するために、溶媒ー溶媒間のエネルギー移行の際に述べたような衝突過程の説がある。さらに輻射的エネルギー移行の現象についても考えることができる。

1. 衝突過程によるエネルギー移行

溶媒– 溶媒間のエネルギー移行を説明するために衝突過程が考えられていることは前述のとおりであるが、溶媒– 溶質間においても衝突過程によるエネルギー移行が存在する、という説がある。

2. 輻射的エネルギー移行

輻射的エネルギー移行は、励起溶媒分子が蛍光としてエネルギーを放出したときに、溶質分子がこのエネルギーを吸収して蛍光を放出する現象である。液体シンチレータ用の溶媒も一般に蛍光を放出するが、この蛍光量子収率は当然溶質のそれよりもかなり小さい。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の割合は主に溶質濃度によって左右されるが、このほか溶媒の発光スペクトルと溶質の吸収スペクトルにも依存する。溶質が極めて低濃度の場合は、輻射的エネルギー移行が優勢であるが、高濃度になるにしたがって非輻射的エネルギー移行が支配的になる。溶質の使用濃度付近 ($\sim 10^{-2}$M) ではほとんど非輻射的エネルギー移行をなす。

2.3.4　溶質から溶質へのエネルギー移行

以上述べてきた溶質 (第一溶質、F_p) にさらに波長変換体の作用を持つ溶質 (第二溶質、F_s) を加えた 3 成分系の液体シンチレータでは、溶質– 溶質間のエネルギー移行が生じる。溶媒ー第二溶媒間の直接的エネルギー移行も考えられるが、これは溶媒ー溶質間の過程と類似している。また第一溶質濃度 [F_p] と第二溶質濃度 [F_s] の割合は大体 10:1 程度であるので、溶媒– 第二溶質間のエネルギー移行の確率は溶媒– 第一溶質間の確率の 10%程度である。溶質ー溶質間のエネルギー移行では輻射的な場合が考えられている。輻射的エネルギー移行は、第一溶質の蛍光エネルギーが第二溶質に吸収され、これによって第二溶質が発光するという re-emission の現象である。

2.3.5　溶質からの発光

溶質が溶媒からの励起エネルギーを吸収すると、基底状態の溶質分子は電子励起準位あるいはその振動準位に励起される。その後の溶質分子内での挙動は次にしめす $1) \sim 4)$ の競合過程となり、それぞれの寿命が各競合過程の割合を支配する。図に分子のエネルギー準位と電子遷移の様子をあらわした図を示した。

1. 内部転換

分子が励起状態になると、光の放出を伴わずに最低励起準位あるいは基底状態に電子遷移が生じる。たとえば、$S_2 \rightarrow S_1$ 、　$S_1 \rightarrow \mathrm{G}$ あるいは $T_1 \rightarrow \mathrm{G}$ などの遷移が起こる。このような無輻射的遷移を分子の内部転換といい、$10^{-11} \sim 10^{-12}\mathrm{sec}$ 程度の寿命を有する。

2. 蛍光放出

1 重項ー 1 重項間の光の放出を伴う輻射的遷移によって蛍光を生じ、$10^{-8} \sim 10^{-9}\mathrm{sec}$ の励起寿命を持つ。現在までのところ観測されている蛍光はすべて第一励起準位から基底状態への電子遷移 $(S_1 \rightarrow \mathrm{G})$ の際に放出される。溶質として使用される物質は蛍光量子収率の大きいもので、無輻射的な $S_1 \rightarrow \mathrm{G}$ 遷移の確率が低くならねばならない。一般にπ 電子をもつ不飽和化合物は蛍光をだすものが多く、また鎖状化合物よりも環状化合物がよく蛍光を放出する。

3. 系間交差

スピンの反転を伴う 1 重項ー 3 重項間または 3 重項ー 1 重項間の無輻射的遷移を系間交差という。スピンの反転を起こすこれらの遷移は量子力学的には禁制のため確率は低い。しかし第一電子励起準位と 3 重項状態間のエネルギー差が小さい場合には系差交差は比較的起こりやすくなる。この現象は $10^{-7} \sim 10^{-8}\mathrm{sec}$ 程度で生じる。

4. りん光放出

3 重項ー 1 重項の輻射的遷移 ($T_1 \rightarrow$G) のさいにりん光が放出される。$T_1 \rightarrow$G の遷移もスピンの反転を伴う禁制遷移なので確率は低い。長い間 T_1 の状態に留まっているために、りん光の寿命は 10^{-4}sec 以上で非常に長い。なお T_1 準位は S_1 準位よりも低いので、りん光波長は蛍光波長よりも長い。

以上の諸過程のうち液体シンチレータ測定では、2) の過程が最も重要であって、この際発生する蛍光を信号としてとりだす。高い励起状態の溶媒分子 $^1M^{**}$ などに起因するシンチレーションは数 nsec 以内で生じ、これはシンチレーションの速い成分をなす。一方、3 重項は 1 重項よりも長寿なので 3 重項ー 3 重項の溶媒分子による次の過程が生じると、数μ sec 長寿命のシンチレーションが発生する。

$$^3M^{**} + ^3M^* \rightarrow ^1M^* + ^1M$$

この場合にはシンチレーションの遅い成分を形成する。速い成分と遅い成分との相対的強度は放射線の電離能によって決まる。この特性は放射線を区別するパルス波形弁別法の基礎をなしている。

2.4 クエンチング

放射線のエネルギーのうち、液体シンチレータ内で光エネルギーに変わらずに消えてしまうエネルギーがある。その作用をクエンチングといい、数種類のクエンチングが存在する。エネルギー移行過程でのクエンチングは図 2.2 のように生じる。

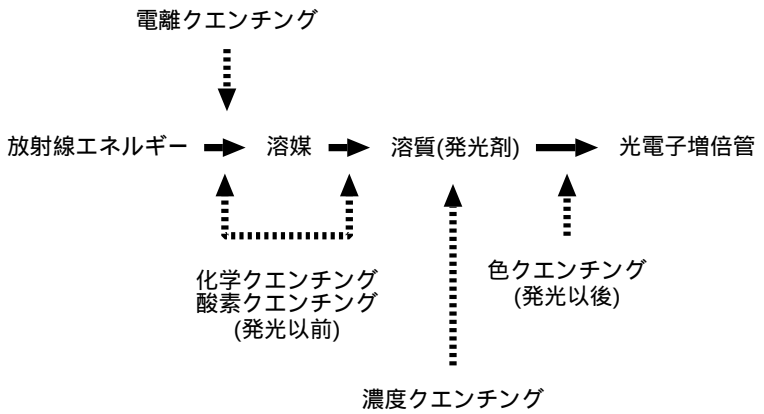


図 2.2: エネルギー移行過程におけるクエンチング

以下にそれぞれのクエンチングがおこる原理をまとめた。

2.4.1 化学クエンチング

放射線エネルギーによって溶媒が励起し、さらに溶媒の励起エネルギーが溶質に移行するまでの過程において生じるクエンチングを化学クエンチングという。この際、溶媒ー溶

質間のクエンチングのほうが放射線ー溶媒間のクエンチングよりもはるかに確率が大きい。化学クエンチングは溶質の発光以前に起こる現象であり、主に物質の化学性によって定まる。

2.4.2 色クエンチング

溶質の発光スペクトルに重複するような吸収スペクトルを持つ物質が液体シンチレータ内に存在すると、生じた蛍光の一部が吸収されて色クエンチングが起こる。色クエンチングは化学クエンチングと異なり、溶質の発光以後におこる現象である。

2.4.3 酸素クエンチング

シンチレータ溶液中に存在する溶存酸素に起因するクエンチングが酸素クエンチングである。溶存酸素とは液相中に溶解している分子状酸素をいう。酸素クエンチングは、エネルギー移行の観点からすると化学クエンチングと同一であるが、化学クエンチングとは別個に議論する。酸素分子は強い電子受容性を持つために、放射線エネルギーで励起された励起 1 重項状態の溶媒分子とエキシプレックスを形成しやすい。ここでエキシプレックスとは基底状態の分子が異なる 2 分子により会合してできた 2 量体のことをいう。ひとたびエキシプレックスが生じると、次のようなクエンチングが起こる。

$$ {}^1M^* + {}^3O_2 \rightarrow (M^+ \cdot O_2^-)^* \rightarrow {}^1M + {}^3O_2 $$

エキシプレックス

ここで ${}^1M$ と ${}^3O_2$ はそれぞれ 1 重項状態の溶媒分子と 3 重項状態の酸素分子である。このためシンチレータ内の酸素を取り除くために窒素ガスやアルゴンガスを液体シンチレータの中でバブリングすることがある。

2.4.4 濃度クエンチング

シンチレータ溶液の発光量は溶質濃度に依存する。低濃度では溶質濃度が高くなるほど溶質へのエネルギー移行確率が増すため、発光量が増大する。さらに濃度をあげると発光量は最大値に達し、それ以上の濃度では逆に減少する。この原因は自己吸収の現象が考えられる。溶質の自己吸収では溶質の発光スペクトルと吸収スペクトルとが重なる部分において生じる光エネルギーの損失である。

2.4.5 電離クエンチング

電離能 $\mathrm{dE/dx}$ の大きな粒子がシンチレータを通過する場合、その道筋には電離、励起分子の密度の非常に濃いところができる。それにより蛍光効率が低下することを電離クエンチングという。この現象の起こる理由は:

1. 荷電粒子が通過する際、一時的に (10^{-9}sec 程度の時間だけ) 電離、励起分子がクエンチング領域になる。

2. 近くにある、電離あるいは励起分子との相互作用によるクエンチング

3. 一時的 (10^{-10}sec より短い) に荷電粒子の通過した場所の温度が上昇すること

などが考えられている。

第3章　水ベースシンチレータの開発

3.1　水の性質

水分子は大きな双極子モーメントを持っており、強い水和能を示す。また、水素結合により水分子同士が強く引き合い互いに連結した構造をもっている。水は純粋な溶媒状態で分子会合を生じているため、特殊な溶解現象を示す。水、及び水溶液に関する研究は今も進んでいるが、水溶液中の溶質分子の挙動や、溶質と溶媒との相互作用などは現在も不明な部分が多い。

3.2　開発のポイント

一般のオイルベースシンチレータの発光過程は

1. 放射線による溶媒 (芳香族分子) の励起
2. 溶媒分子間のエネルギー伝達
3. 溶媒分子から発光剤へのエネルギー伝達
4. 発光剤の発光

となる。水自身は放射線で励起せず、エネルギーも伝達しないため、水にエネルギー伝達を担う物質 (主に芳香族分子) を溶かし、さらにその溶液に発光剤を溶かす必要がある。その方法として今回は、

1. 親水基を多くもつ芳香族分子を水に溶かし、その溶液に発光剤を溶かす。
2. ベンゼン環の付いた界面活性剤を用いて発光剤を水に溶かす。
3. 水溶性の発光剤を使用する。

という 3 つの方針で実験を行った。

3.3　親水性芳香族物質

親水性の芳香族物質を水に溶かし、その溶液に発光剤 (PPO) を溶かす。“Handbook of physical properties of organic chemicals[1]” より、危険性、 入手しやすさなどを考慮した上で親水性芳香族物質を探し、それぞれ実際に水に溶かし、その溶液に PPO が溶解する

か実験を行なった。今回の実験ではCAS番号50-00-0からCAS番号150900-12-2までのほぼすべての芳香族物質の中から、水への溶解度が高い物質を探した。

今回使用した芳香族物質は以下の表3.1の15種類である。

	溶解度 (ハンドブックより)	分子量
ヒドロキシベンジルアルコール	6.2g/l	124
アミノフェノール	1.7g/l	109
アミノベンジルアルコール	記載無し	123
ベンジルアルコール	38g/l	108
サッカリンナトリウム	記載無し	205
2-ヒドロキシビフェニルナトリウム塩	1100g/l	191
ベンゼンスルホニルヒドラジド	80g/l	172
ナフタレン-2-スルホン酸水和物	70g/l	208
ヒドロキシフェニルエタノール	120g/l	138
フェニルホスホン酸	190g/l	158
2-ピリジンカルバルデテドオキシム	519g/l	192
DL-2-フェニルグリシン	115g/l	150
ナフチオン酸ナトリウム	1100g/l	244
ウラニン	記載なし	376
スチレンスルホン酸	70g/l	205

表 3.1: 各芳香族物質の溶解度

構造式は以下の図3.1、3.2である。

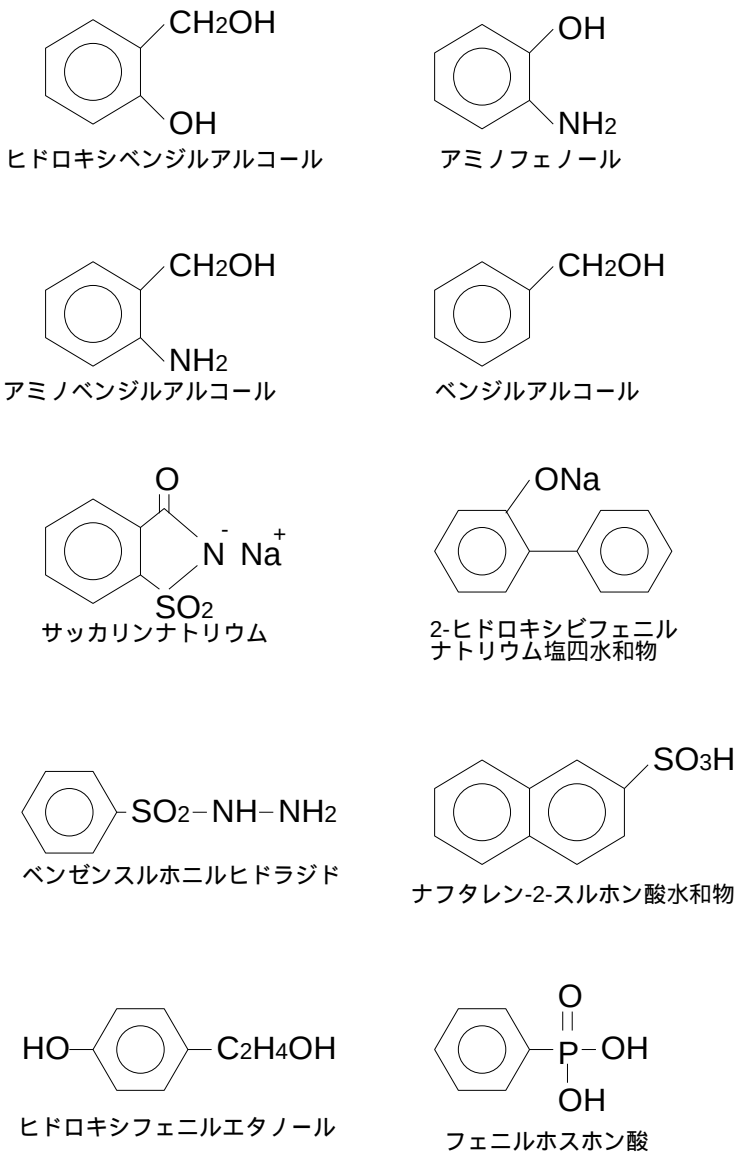

CH2OH
OH
ヒドロキシベンジルアルコール
OH
NH2
アミノフェノール
CH2OH
NH2
アミノベンジルアルコール
CH2OH
ベンジルアルコール
O
N
Na
SO2
サッカリンナトリウム
ONa
2-ヒドロキシビフェニル
ナトリウム塩四水和物
SO2−NH−NH2
ベンゼンスルホニルヒドラジド
SO3H
ナフタレン-2-スルホン酸水和物
HO
C2H4OH
ヒドロキシフェニルエタノール
O
P
OH
OH
フェニルホスホン酸

図 3.1: 親水性芳香族 1

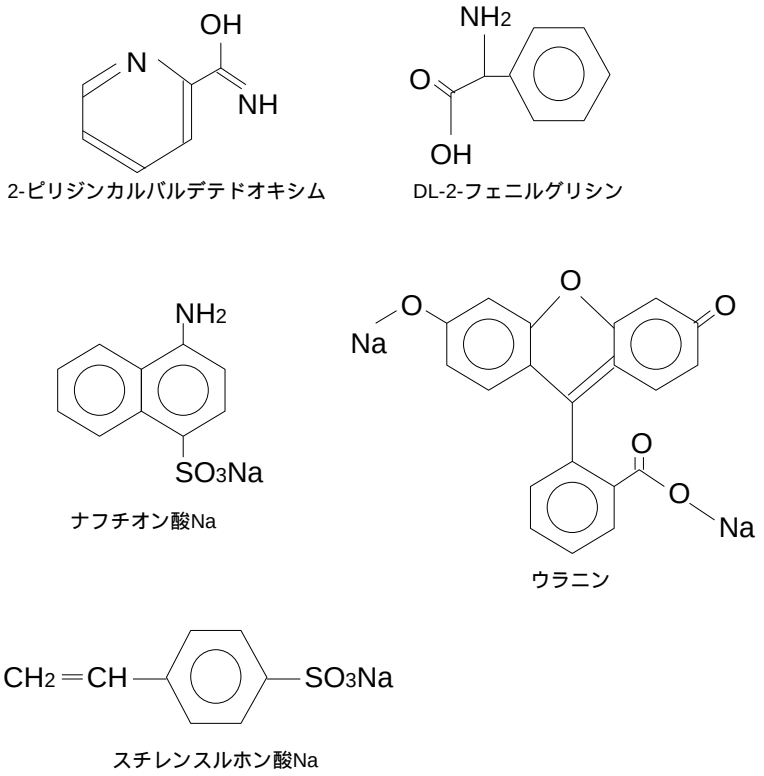


図 3.2: 親水性芳香族 2

3.4 界面活性剤

3.4.1 界面活性剤の性質

界面活性剤とは、以下の性質を持つ物質の総称である。

- 分子中に親水基と疎水基を持つ。
- 溶媒に溶け、界面に選択的に吸着する。

疎水基の例 アルキル基, ベンゼン環

親水基の例 -COO^-,-SO_3^-,-SO_4^-,-NH_3^-, -OH, 第 4 級アンモニウム塩 $(=\text{N}^+ =)$

界面活性剤を少量水に溶かすと、疎水基には水との間に斥力が働き、親水基には水との間に引力が働く。そのため、空気と水との界面に界面活性剤の分子が並ぶ。さらに界面活性剤を加えた場合、空気との界面は界面活性剤分子で飽和してしまい、吸着の場がなくなった界面活性剤分子は、個々の自由エネルギーを最小にするため、分子同士が集合体を作る。このような集合体をミセル (micell) と呼ぶ。界面活性剤の濃度が高くなるにつれてミセルの大きさも大きくなるが、ある濃度以上になるとミセルの大きさは一定となり、ミセルの数だけが増えていく。この溶液に疎水性物質を溶かすと、ミセルを形成していた分子がミセルを解き、新しい界面である疎水性物質に界面活性剤が吸着する。

3.4.2 HLB 値

界面活性剤の親水性の強さは、HLB 値 (Hydrophilic-Lipophilic-Balance) で表す。HLB 値によって界面活性剤は図 3.3 のように分類できる。今回の実験では水によく溶ける、親水性の高い界面活性剤を使用するため、HLB 値が 13 以上の界面活性剤を選んだ。

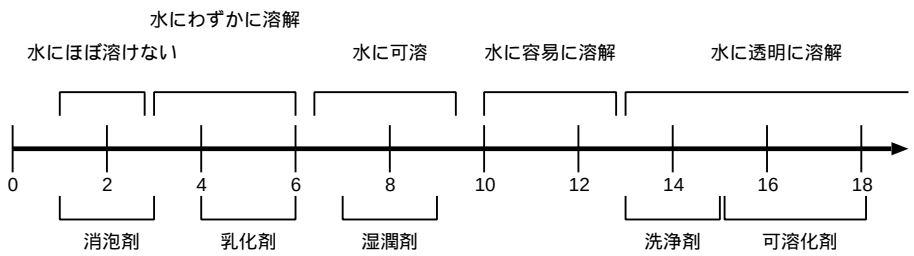


図 3.3: HLB 値による分類

3.5 界面活性剤の分類

界面活性剤には、主に

- 陽イオン性界面活性剤
- 陰イオン性界面活性剤
- 両性界面活性剤
- 非イオン性界面活性剤

の 3 種類が存在する。以下で各界面活性剤について説明する。

3.5.1 陽イオン性界面活性剤の特徴

親水基が + の電荷を持ち、

- 起泡力、乳化力、分散力のいずれも弱い。
- 製造過程が複雑なため、コストが高い。

3.5.2 陰イオン性界面活性剤

親水基が− の電荷を持ち、

- 他の型の界面活性剤よりも泡立ちやすく、泡も安定している。
- 金属イオンと反応し、不溶性の塩を作る。

3.5.3　両性界面活性剤

親水基が＋、－ 両方の電荷を持ち、

- 高濃度の電解質溶液によく溶ける。
- イオン性界面活性剤と共に使用すると界面活性が強くなる。

3.5.4　非イオン性界面活性剤

水に溶解しても電離せず、

- 起泡力は非常に弱いが、乳化力、洗浄力に優れる。
- 低濃度で界面活性を示す。
- 低温での溶解度が高い。

図 3.4 に各界面活性剤の構造を示す。

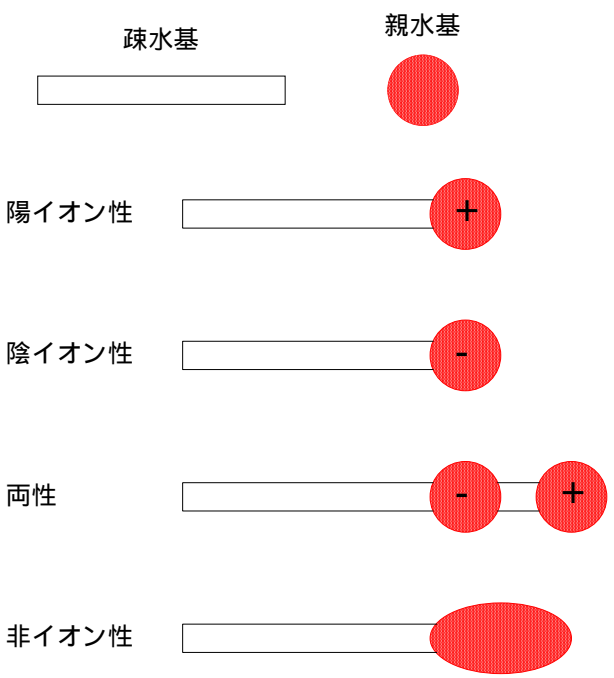


図 3.4: 各界面活性剤のモデル

3.6　今回使用する界面活性剤

親水性が高く、ベンゼン環を持つ界面活性剤を水に溶かし、その溶液に PPO を溶かす。界面活性剤は下の基準で選んだ。

1. ベンゼン環を持つ。
2. 水に透明に溶解する。
3. 毒性が低い。
4. 入手し易い。

上記の基準の下で界面活性剤を探し、以下の 5 種類を選択した。

- 塩化ベンザルコニウム (陽イオン性)
- ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (陰イオン性)
- 塩化ベンジルトリメチルアンモニウム (陽イオン性)
- ドデシル硫酸ナトリウム (陰イオン性)
- 塩化ベンゼトニウム (陽イオン性)

ドデシル硫酸ナトリウムはベンゼン環を持たないが、比較のために用いた。各界面活性剤の構造は図 3.5 である。

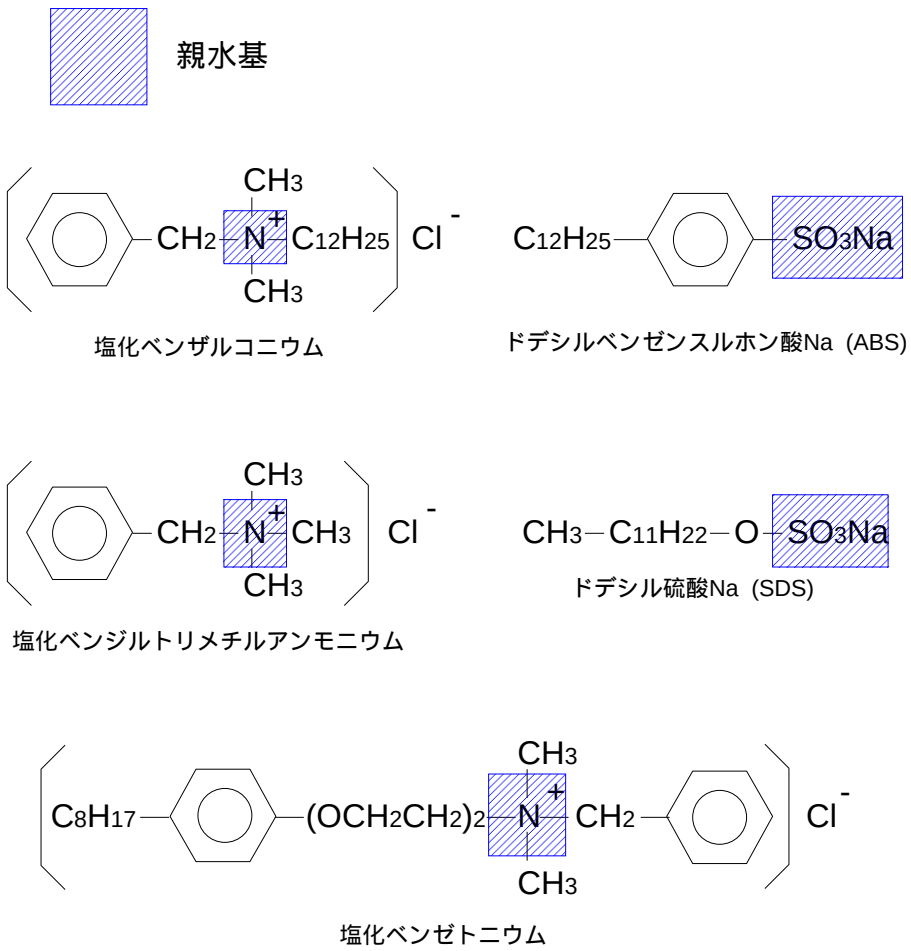


図 3.5: 界面活性剤の構造

3.7 界面活性剤による可溶化

3.7.1 可溶化の種類

可溶化 (疎水性物質が水に溶解すること) には主に

- ミセル表面への吸着による可溶化
- ミセル中心部への溶解による可溶化
- ミセル柵層への浸透による溶解

がある。以下で、各々について解説する。

3.7.2 ミセル表面への吸着による可溶化

分子量が大きい極性化合物は、ミセルの内部に入ることができないため、界面活性剤の表面に吸着する形で可溶化している。ミセル表面への吸着の場合、濃度に比例してミセル

の数が増えると考えた場合、吸着表面積が濃度に比例することになり、界面活性剤量と可溶化量は比例する。

この形で可溶化される量は一般に少なく、最大で加えた界面活性剤の物質量の約 $1/50$ 程度しか可溶化されない。

3.7.3 ミセル中心部への溶解による可溶化

比較的低分子量で非極性の炭化水素の可溶化に見られ、ミセル中心の疎水部分に物質を取り込む形で溶解している。この型の可溶化の場合、界面活性剤量と可溶化量は比例する。

この型の可溶化の場合、可溶化量は界面活性剤量の $1/5$ 程度となる。

3.7.4 ミセル柵層への浸透による可溶化

極性を持った炭化水素化合物の場合に見られる可溶化である。下図のように、化合物の極性基を界面活性剤のミセル柵層内の極性基に配位して溶解する。この型の可溶化の場合、可溶化量と界面活性剤量は比例せず、可溶化量が減少する場合もある。

以上の 3 種類のミセルの形状を図 3.6 に示す。

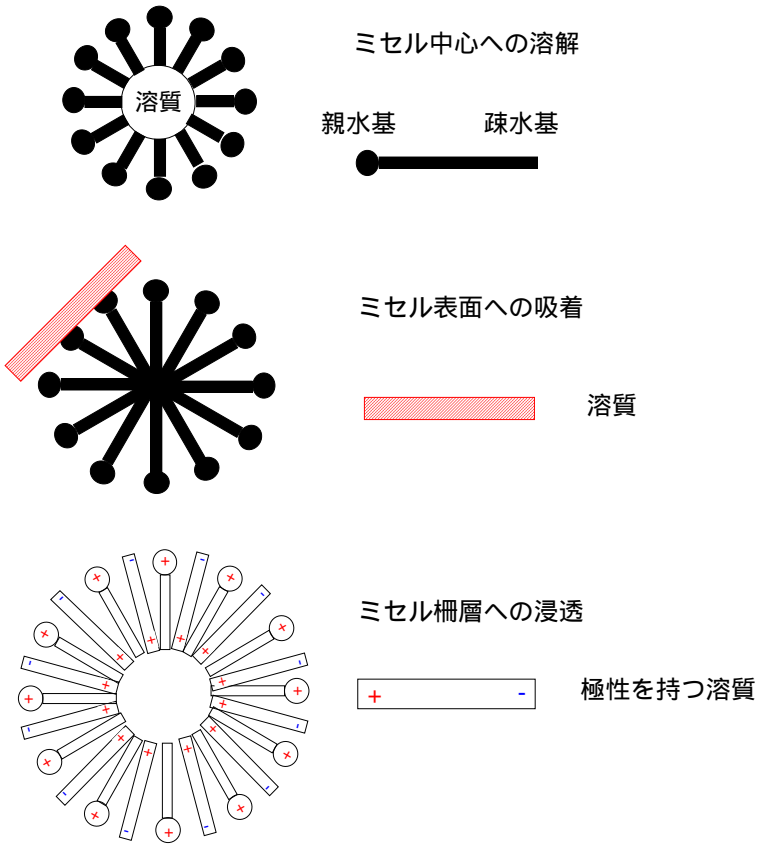


図 3.6: ミセルの形状

3.8 水溶性蛍光物質

市販されている水溶性蛍光物質の溶解度を調べる。今回は水溶性蛍光物質を 2 種類使用し、

$$\text{水} + \text{水溶性蛍光物質}$$

$$\text{水} + \text{水溶性蛍光物質} + \text{PPO}$$

$$\text{水} + \text{水溶性蛍光物質} + \text{界面活性剤}$$

の組合せで実験を行なった。

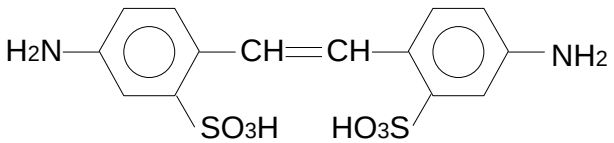
蛍光物質は、トスコ (株) から販売されている水溶性蛍光剤の ADA4607 と、蛍光増白剤であり洗剤に使用されているジアミノスチルベンジスルホン酸を用いた。

ADA4607 の諸性質は以下の表 3.2 の通り。

励起波長	365nm
放射波長	448nm
形状	黄色粉末
融点	350 ℃以上
平均粒径	15μm
溶解性	水:透明に溶解。
	エタノール:少量溶解。
	アセトン:少量溶解。

表 3.2: ADA4607 の諸性質

ジアミノスチルベンジスルホン酸の構造式は以下の図 3.7 である。



ジアミノスチルベンジスルホン酸

図 3.7: スチルベンの構造

3.9 溶解度測定

3.9.1 実験方法

蒸留水を使用し、発光剤と芳香族物質、界面活性剤の溶解度を測定した。今回は発光剤として、弱い極性を持ち、素粒子実験で最も広く使われている PPO を使用した。

実験方法は、バイアルに水 100ml と回転子を入れ、溶剤を加えた後、撹拌器を用いて撹拌を行う。溶剤が 5g 以上溶解した場合、さらに PPO を加えて撹拌する。PPO の溶・不溶の判定は、撹拌後に沈澱物や白濁が生じるか否かによって判断した。紫外線による蛍光の有無は、UV ランプで紫外線を照射して調べた。

3.9.2 水溶性芳香族物質の実際の溶解度

各溶剤の実際得られた溶解度は以下の表 3.3 通り。

	水 (100ml) に対する実際の溶解度	PPO の溶解性	紫外線による蛍光の有無
ヒドロキシベンジルアルコール	6.2g	不溶	無
アミノフェノール	1g 未満	不溶	無
アミノベンジルアルコール	1g 未満	不溶	無
ベンジルアルコール	5g 未満	不溶	無
サッカリンナトリウム	1000g 以上	不溶	無
2-ヒドロキシビフェニルナトリウム塩	10g 以上	不溶	蛍光有 (濁)
ベンゼンスルホニルヒドラジド	5g 未満	不溶	無
ナフタレン-2-スルホン酸水和物	5g 未満	不溶	無
ヒドロキシフェニルエタノール	5g 未満	不溶	無
フェニルホスホン酸	5g 未満	不溶	無
2-ピリジンカルバルデテドオキシム	5g 未満	不溶	蛍光有 (濁)
DL-2-フェニルグリシン	5g 未満	不溶	無
ナフチオン酸ナトリウム	10g 以上	不溶	無
ウラニン	10g 以上	不溶	無
スチレンスルホン酸	10g 以上	不溶	無

表 3.3: 実際の芳香族物質の溶解度

水溶性芳香族物質の評価

今回の実験では水に対する溶解度が十分で、かつ PPO を溶かせる様な水溶性芳香族物質は見つけられなかった。

芳香族物質のみを水に溶かした場合で、UV ランプからの紫外線で蛍光を出す物質が存在したが、濁った溶液のため、今回は除外した。

3.9.3 界面活性剤の溶解度

界面活性剤の溶解度は以下の表 3.4 のようになった。

	水 (100ml) に対する溶解度	PPO の溶解性	紫外線による蛍光の有無
塩化ベンザルコニウム	80g 以上	可溶	有
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	28g 以上	可溶	有
ドデシル硫酸ナトリウム	30g 以上	可溶	有
塩化ベンジルトリメチルアンモニウム	40g 以上	不溶	無
塩化ベンゼトニウム	30g 以上	可溶	有

表 3.4: 界面活性剤の溶解度

PPO が溶解した各溶液は以下の様になった。

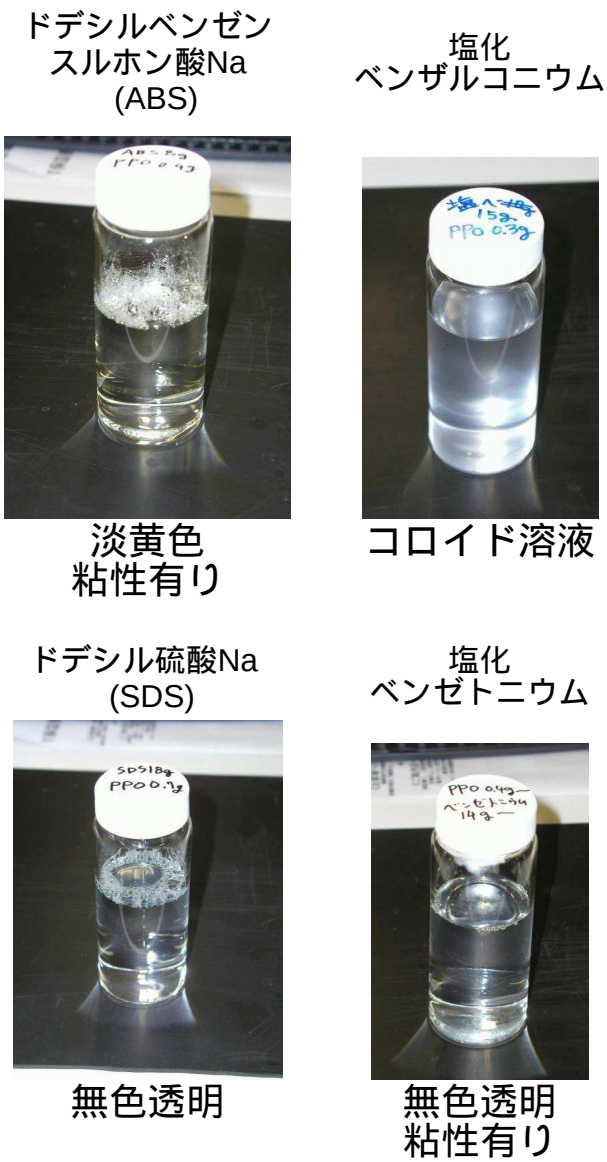


図 3.8: 各溶液の様子

以下は PPO を溶かすことが出来た界面活性剤の性質である。

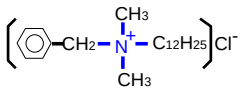
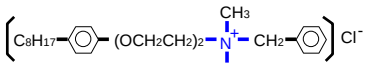
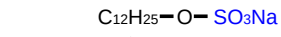
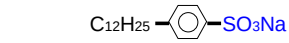
構造	分子量	形状	イオン性	主な用途
 塩化ベンザルコニウム	336	白色 粉末	陽イオン	殺菌剤 消毒剤 逆性石鹸
 塩化ベンゼトニウム	447	白色 粉末	陽イオン	殺菌剤 消毒剤 逆性石鹸
 ドデシル硫酸Na（SDS）	256	白色 粉末	陰イオン	工業用 洗浄剤
 ドデシルベンゼンスルホン酸Na（ABS）	348	淡黄色 粉末	陰イオン	家庭用 洗剤

図 3.9: 各界面活性剤の性質

界面活性剤による PPO の溶解

PPO が各界面活性剤によってどの程度溶解するかを詳しく調べた。図 3.10 において、縦軸は水 100ml に溶解した PPO 量 (g)、横軸は水 100ml に PPO を溶解させるのに必要な界面活性剤量 (mol) である。グラフの傾きが小さいほど、水に PPO を溶かしにくい界面活性剤である。

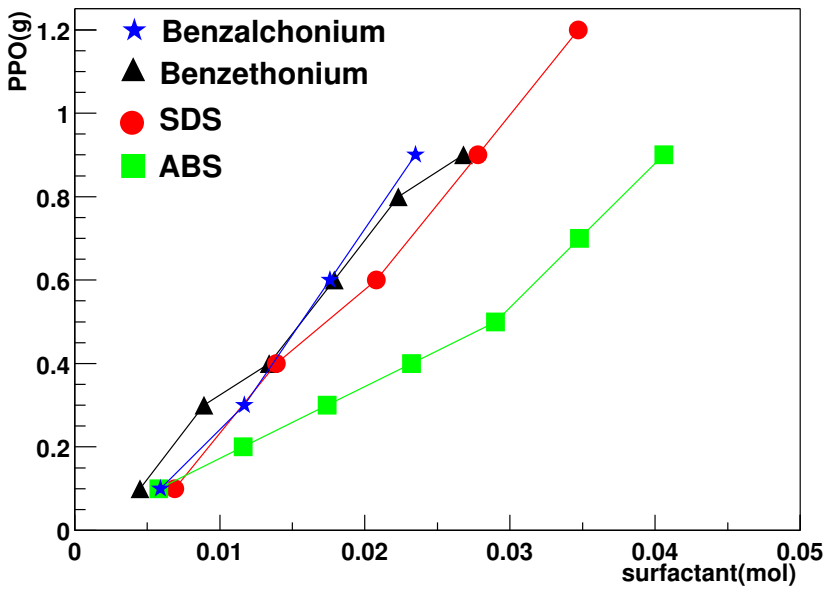


図 3.10: PPO を溶解させる界面活性剤量

このグラフより界面活性剤の mol 数と PPO の可溶化量は比例することが分かった。また、可溶化量は界面活性剤量の 1/5 程度になっている。

したがって、PPO は図 3.4 における、ミセルの中心に溶解する形で水に可溶化していると推測される。

界面活性剤の評価

疎水基 (直鎖アルキル基) が長い界面活性剤 (塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸 Na(ABS)、ドデシル硫酸 Na(SDS)) は PPO を可溶化できた。可溶化力は直鎖アルキル基の長さが長いほど大きい、ということが実際に確認できた。

3.9.4 水溶性発光剤の溶解度

水溶性発光剤の溶解度は以下の表 3.5 のようになった。

	水 (100ml) に対する溶解度	PPO の溶解度	紫外線による蛍光の有無
ADA4607	25g 以上	0.1g 未満	有
ジアミノスチルベンジスルホン酸	0.01g 未満	0.01g 未満	有

表 3.5: 水溶性発光剤の溶解度

ADA4607 は、水に対する溶解度が非常に高かった。しかし、ADA4607 の濃度を高くしても、PPO は溶解しなかった。

ジアミノスチルベンジスルホン酸は、図 3.7 の構造式からも分かるように、液性がアルカリ性の場合、非常に良く溶解する。水酸化ナトリウム 1mol/l 溶液に溶かしたところ、水 100ml に対し、18g 以上溶解した。また、その溶液に PPO を加えたが、PPO は溶解しなかった。

水溶性発光剤の評価

ADA4607 の溶解度は十分大きかったが、PPO を溶かすことはできなかった。ADA4607 のみを溶かした場合の発光量を以下の実験で測定する。また、ジアミノスチルベンジスルホン酸は水にほとんど溶解しなかったが、水酸化ナトリウム水溶液には非常に良く溶解した。この溶液に PPO は溶解しなかったので、ADA4607 と同様にスチルベンのみで発光量を測定する。

3.10　発光量の測定

3.10.1　測定方法

調合したシンチレータの発光量を測定する方法として、^{60}Co によるコンプトンエッジを比較する方法をとった。

測定装置

発光量測定装置を図 3.11 に示す。

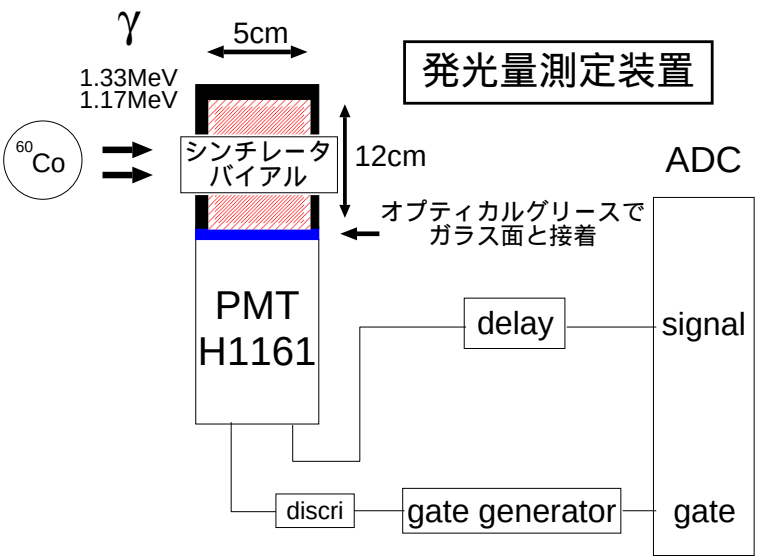


図 3.11: 発光量測定装置

使用した光電子増倍管の仕様は以下の図 3.6 の通り。

光電面の材質	バイアルカリ
ガラスの材質	ホウケイ酸ガラス
最大印加電圧	-2700V
電流増倍率	3.0×10^6
波長感度	$300 \sim 650$nm
最高感度波長	420nm
量子効率@420nm	26%

表 3.6: 光電子増倍管 (H1161)

コンプトンエッジの決定方法

測定装置の分解能の影響を除くため、コンプトンエッジは図 3.12 のようにピークの半分の高さになる位置とした。

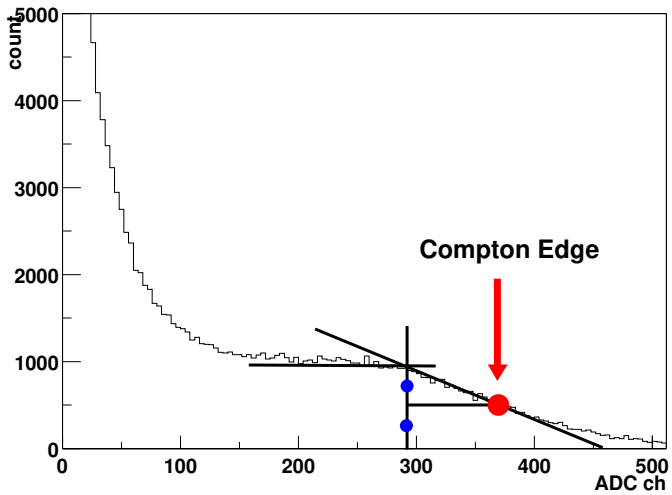


図 3.12: ^{60}Co による水ベースシンチレータのコンプトンエッジ

発光量の較正

発光量の較正は、発光量が既知の市販のバイクロン社の液体シンチレータ (BC517H,BC519,BC525)、および、KamLAND 実験で使用されている液体シンチレータを使用して行なった。較正曲線は図 3.13 のようになった。なお、この較正曲線は 30%の誤差を含んでいる。

	発光量 (%アントラセン)	発光波長	減衰時間
BC517H	52%	425nm	2ns
BC525	56%	424nm	3.8ns
BC519	60%	424nm	4ns

表 3.7: 較正に使用したシンチレータの諸元

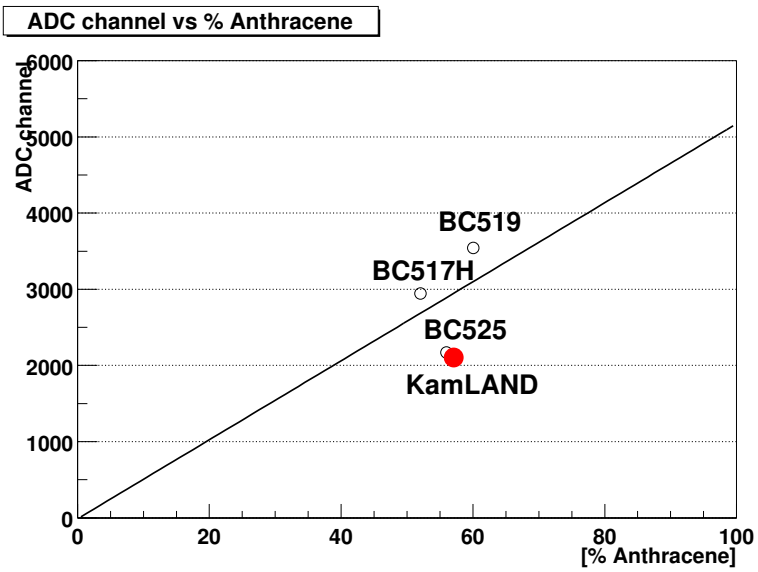


図 3.13: 較正曲線:発光量 (%アントラセン)=(ADC ch)/51

3.10.2 測定結果

水溶性発光剤 (**ADA4607**) の場合

水 100g に対し、5g ずつ ADA4607 を溶かし、50g まで溶かしたが、パルスが小さくコンプトンエッジを確認できなかった。界面活性剤を加えて再度測定したが確認できなかった。

バイクロン社製のシンチレータや、KamLAND で使用されているシンチレータなどのコンプトンエッジを確認できるシンチレータは、シンチレータの一部分に紫外線を照射すると、シンチレータ全体が蛍光を発した。これは、蛍光がシンチレータ内で再吸収されずに外部まで到達している、ということを示している。

一方 ADA4607 などの、蛍光を発するがコンプトンエッジが確認できない発光剤を水に溶かした溶液の場合、溶液の一部分に紫外線を照射すると、紫外線の当たる部分のみが蛍光を発した。これは、光が溶液内で再吸収されてしまい外部まで光が到達できない、ということを示している。

紫外線の照射により、コンプトンエッジを確認可能か不可能かをある程度推測できることが分かった。

スチルベン+**NaOH1mol/l** 水溶液の場合

1mol/l の NaOH 水溶液 100ml に対し、スチルベンを 18g まで溶解させて測定したが、パルスが小さく、コンプトンエッジは確認できなかった。

界面活性剤の場合

各溶液の発光量を測定した結果、以下の図 3.14、3.15、3.16、3.17 のようにコンプトンエッジを確認できた。

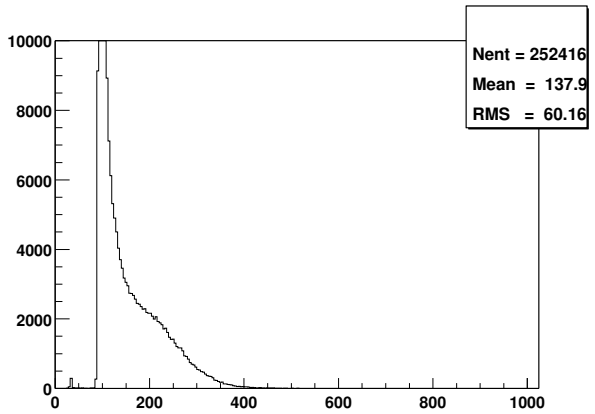


図 3.14: ベンザルコニウム 9wt% PPO10g/l

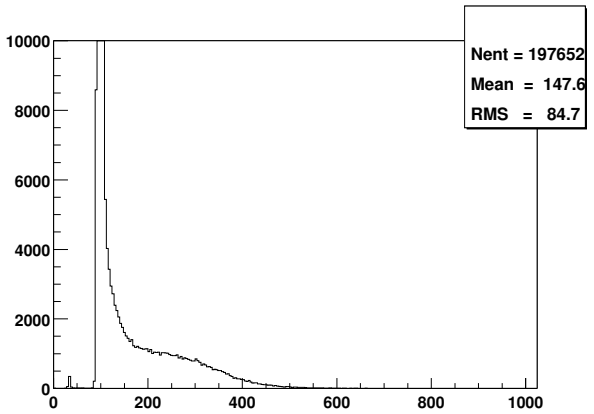


図 3.15: ABS14wt% PPO 10g/l

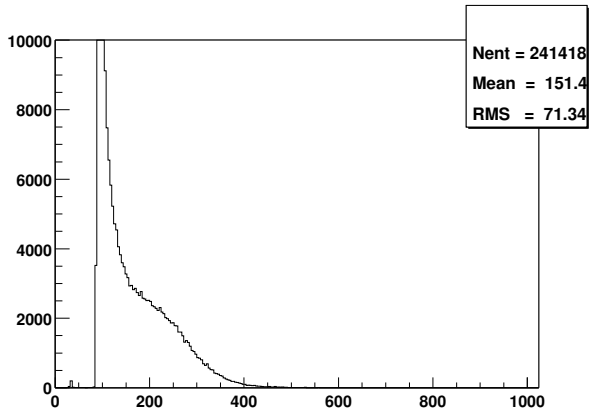


図 3.16: ベンゼトニウム 12wt% PPO10g/l

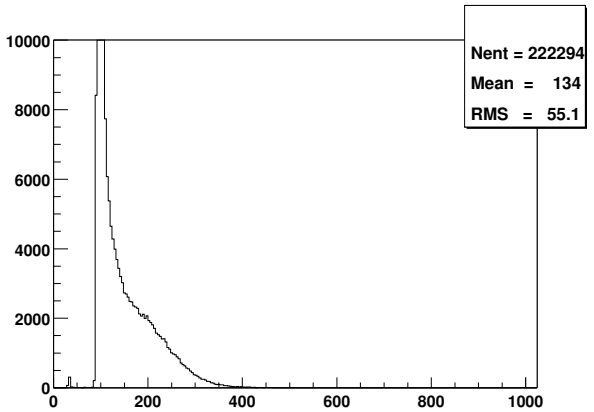


図 3.17: SDS9wt% PPO12g/l

PPO が溶解した溶液ではすべて発光し、コンプトンエッジが観測された。

今回実験を行なった

$$\text{水} + \text{水溶性芳香族物質} + \text{PPO}$$

$$\text{水} + \text{界面活性剤} + \text{PPO}$$

$$\text{水} + \text{水溶性蛍光物質}$$

の組合せの中で、放射線による発光が確認できたのは

$$\text{水} + \text{界面活性剤} + \text{PPO}$$

のみだった。

以下では界面活性剤について、実験を行なう。

3.11 PPOと界面活性剤の濃度変化による発光量の変化

先の実験でコンプトンエッジが確認できた界面活性剤に対し、界面活性剤の濃度変化、およびPPOの濃度変化によって、発光量がどのように変化するかを調べた。

3.11.1 ドデシルベンゼンスルホン酸Na(ABS)

表3.8中の数字は、観測された発光量(%アントラセン)である。界面活性剤の濃度とPPOの濃度を変化させながら、各溶液の発光量を測定していった。

縦軸:PPO量(g/100ml)、横軸:ABS量(g/100ml)

	2g	4g	6g	8g	10g	12g	14g	16g	18g	20g	22g	24g
0.1g												
0.2g	不溶									4.0%		
0.3g		不溶										
0.4g			不溶							4.6%		
0.5g				不溶								
0.6g				不溶	5.4%			5.6%		5.6%		5.8%
0.7g					不溶							
0.8g						不溶				5.6%		
0.9g						不溶						
1.0g							不溶			5.8%		6.7%
1.2g							不溶					

表3.8: ABS、PPOの変化に伴う発光量の変化

図3.18はABS一定のもとでPPO量を変化させた場合の発光量の変化であり、図3.19はPPO一定のもとで発光量の変化である。

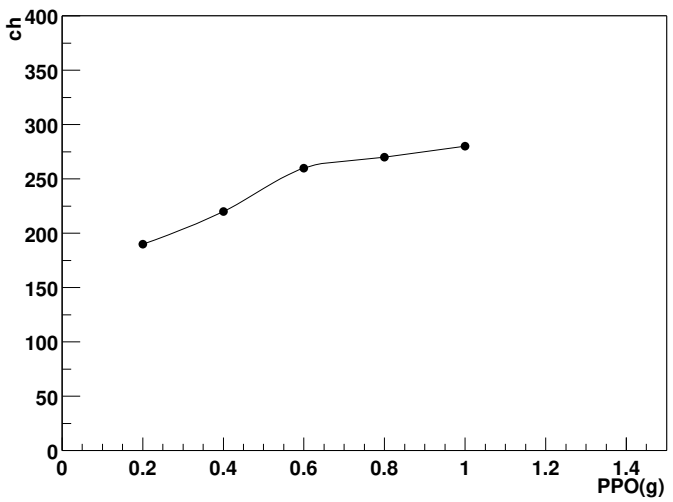


図3.18: ABS20gの下でPPO変化

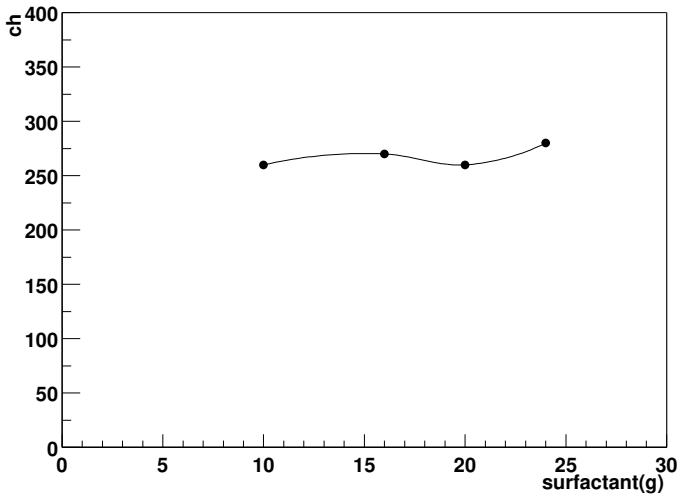


図 3.19: PPO0.6g の下で ABS 変化

水 100ml に対し、ABS19%、PPO1.0%の組合せで最大発光量 6.7%アントラセンを観測した。

3.11.2 塩化ベンザルコニウム

表 3.9 中の数字は、観測された発光量 (%アントラセン) である。界面活性剤の濃度と PPO の濃度を変化させながら、各溶液の発光量を測定していった。

塩化ベンザルコニウムの場合、塩化ベンザルコニウムの濃度が一定以上になると、結晶の析出が観測された。

縦軸:PPO 量 (g/100ml)、横軸: 塩化ベンザルコニウム量 (g/100ml)

	2g	4g	6g	8g	10g	12g	14g	16g	18g	20g
0.1g										
0.2g	不溶							析出		
0.3g	不溶									
0.4g		不溶						析出		
0.5g		不溶								
0.6g		不溶						3.8%		析出
0.7g			不溶							
0.8g			不溶	2.9%		3.3%		4.0%	4.0%	析出
0.9g			不溶							
1.0g				不溶				4.0%		析出
1.2g				不溶						

表 3.9: 塩化ベンザルコニウム、PPO 量の変化に伴う発光量の変化

図 3.20 は、塩化ベンザルコニウム一定のもと、PPO 量を変化させ、図 3.21 は PPO 一定のもと、塩化ベンザルコニウム量を変化させた。

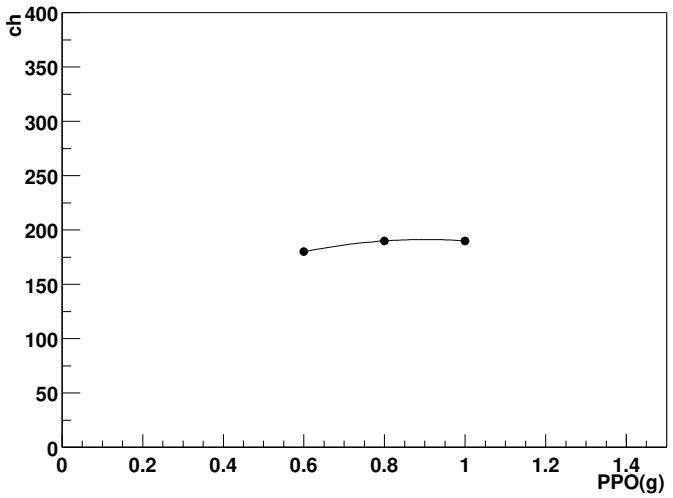


図 3.20: 塩化ベンザルコニウム 16g の下で PPO 変化

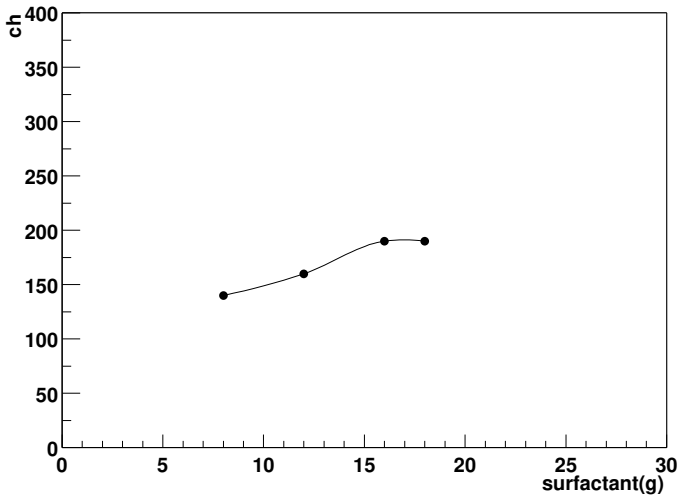


図 3.21: PPO0.8g の下で塩化ベンザルコニウム変化

水 100ml に対し、塩化ベンザルコニウム 14%、PPO0.7%の組合せで発光量 3.1% アントラセンを観測した。

3.11.3 塩化ベンゼトニウム

表 3.10 中の数字は、観測された発光量 (%アントラセン) である。界面活性剤の濃度と PPO の濃度を変化させながら、各溶液の発光量を測定していった。

縦軸:PPO 量 (g/100ml)、横軸:塩化ベンゼトニウム量 (g/100ml)

	2g	4g	6g	8g	10g	12g	14g	16g	18g	20g	22g	24g	26g
0.1g											3.1%		
0.2g	不溶												
0.3g	不溶										4.6%		
0.4g		不溶											
0.5g			不溶	3.8%		4.8%		5.4%			5.2%		5.0%
0.6g			不溶										
0.7g				不溶				5.8%			5.6%		
0.8g				不溶									
0.9g					不溶			5.8%			5.8%		
1.0g						不溶							
1.2g						不溶		5.8%			5.8%		

表 3.10: 塩化ベンゼトニウム、PPO 量の変化に伴う発光量の変化

図 3.22 は塩化ベンゼトニウム一定のもと、PPO 量を変化させ、図 3.23 は PPO 一定のもと、塩化ベンゼトニウムを変化させた。

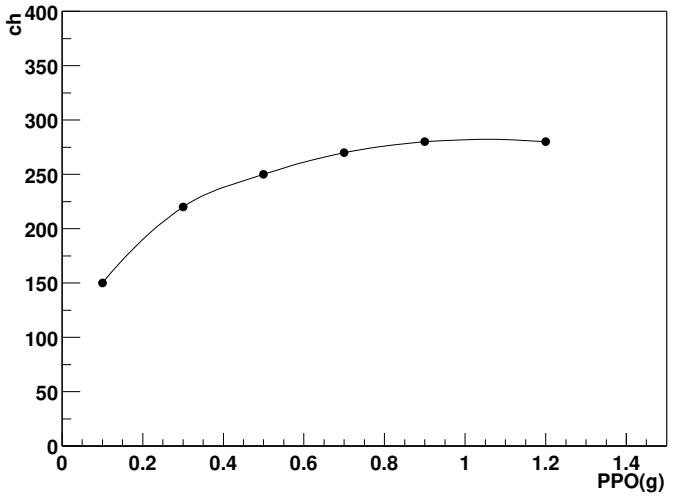


図 3.22: Benzethonium22g の下で PPO 変化

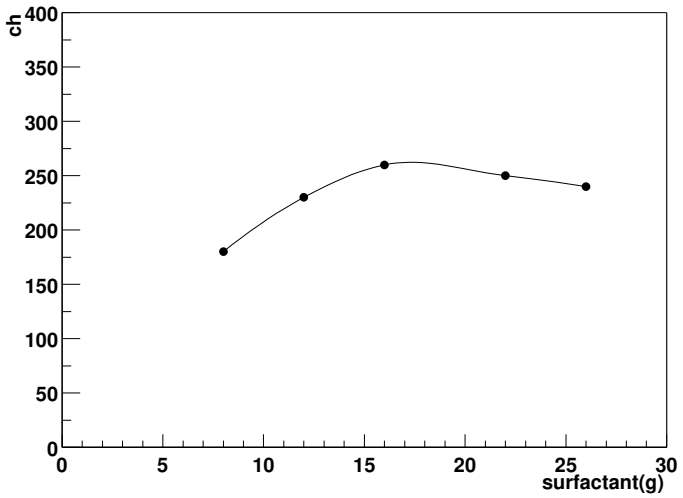


図 3.23: PPO0.5g の下で Benzethonium 変化

水 100ml に対し、塩化ベンゼトニウム 18%、PPO0.7%の組合せで、発光量 5.8% アントラセンを観測した。

3.11.4 ドデシル硫酸 Na(SDS)

表 3.11 中の数字は、観測された発光量である。界面活性剤の濃度と PPO の濃度を変化させながら、各溶液の発光量を測定していった。

縦軸:PPO 量 (g/100ml)、横軸:SDS 量 (g/100ml)

	2g	4g	6g	8g	10g	12g	14g	16g	18g	20g	22g	24g	26g
0.1g	不溶								2.7%				
0.2g	不溶												
0.3g		不溶							2.9%				
0.4g		不溶											
0.5g			不溶						2.5&				
0.6g			不溶										
0.7g			不溶		3.1%		3.5%		4.0%		4.2%		4.2%
0.8g			不溶										
0.9g				不溶					2.9%				
1.0g				不溶									
1.2g				不溶									

表 3.11: SDS、PPO 量の変化に伴う発光量の変化

図 3.24 は SDS を一定のもとで PPO 量を変化させ、図 3.25 は、PPO 一定のもとで SDS 量を変化させた。

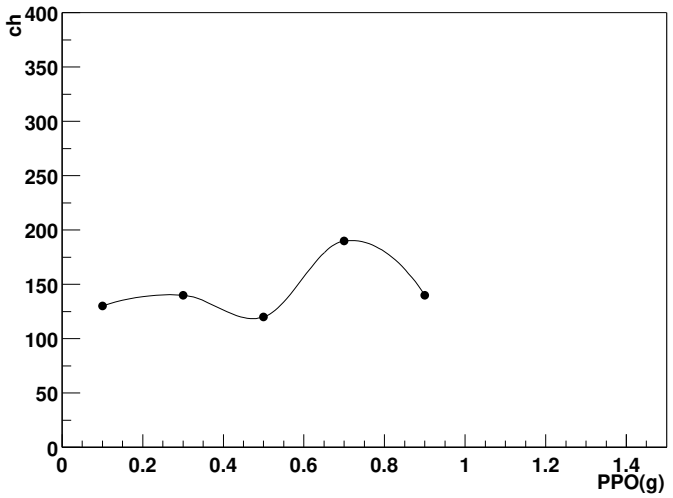


図 3.24: SDS18g の下で PPO 変化

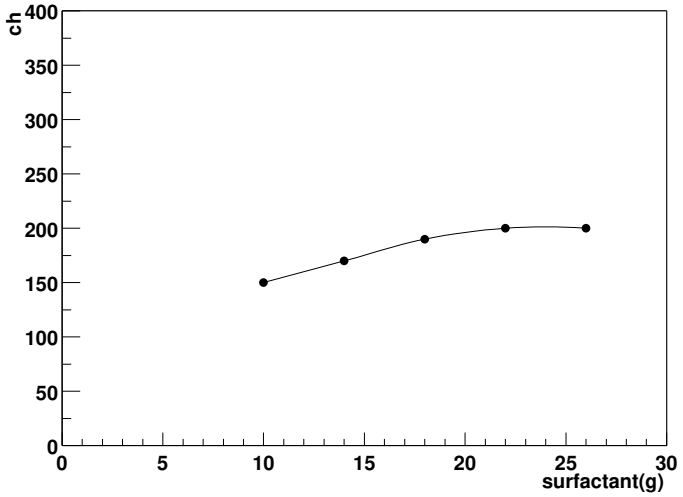


図 3.25: PPO0.7g の下で SDS 変化

水 100ml に対し、SDS18%、PPO0.6%の組合せで発光量 4.2%アントラセンを観測した。

3.11.5 濾過による発光量の増加

今回、溶液を濾過することによって、発光量の増加が見られた。使用したろ紙の孔径は 5μm で、予想されるミセルの大きさ (数十 nm) よりも極めて大きい。図 3.26、3.27、3.28、3.29 にその様子を示す。

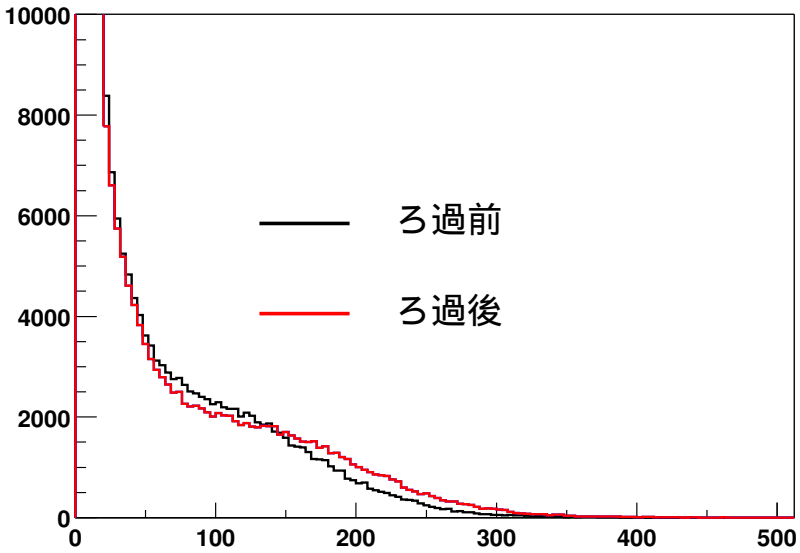


図 3.26: ベンザルコニウム 10g PPO1.0g、ろ過

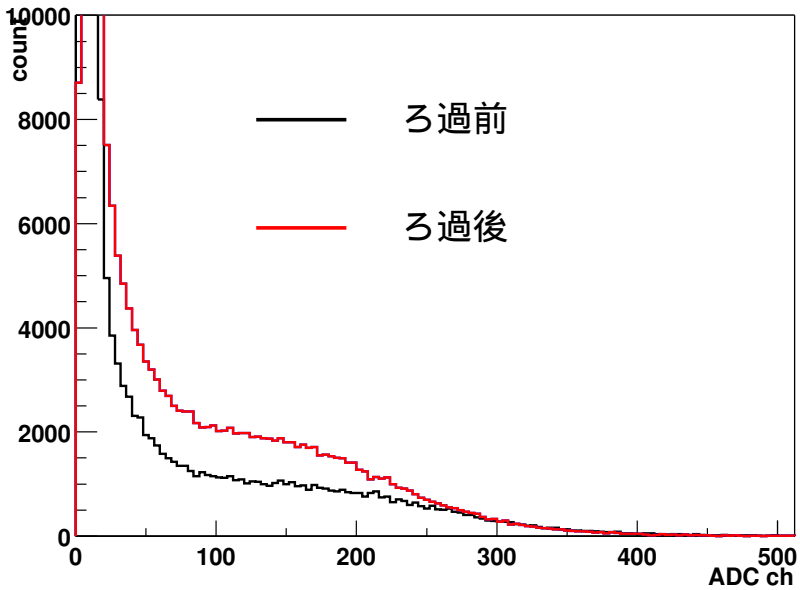


図 3.27: ABS16g PPO 1.0g、ろ過

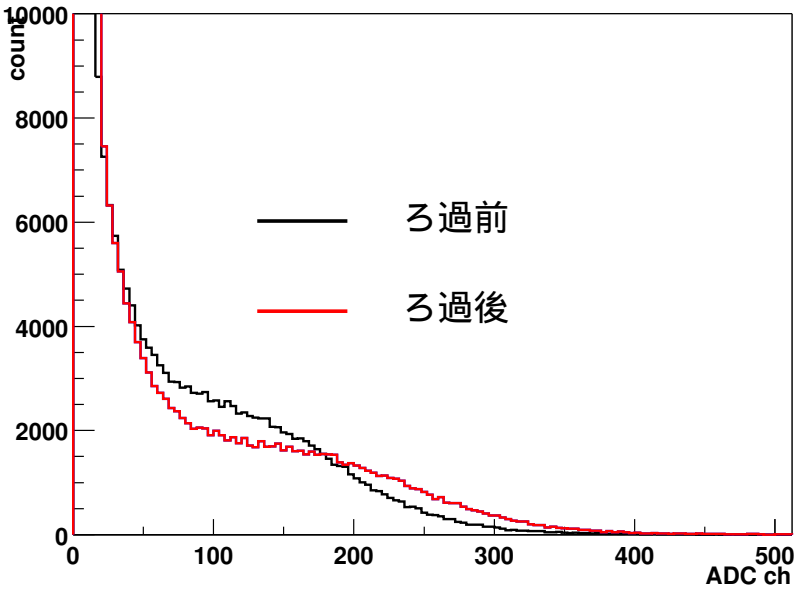


図 3.28: ベンゼトニウム 14g PPO1.0g、ろ過

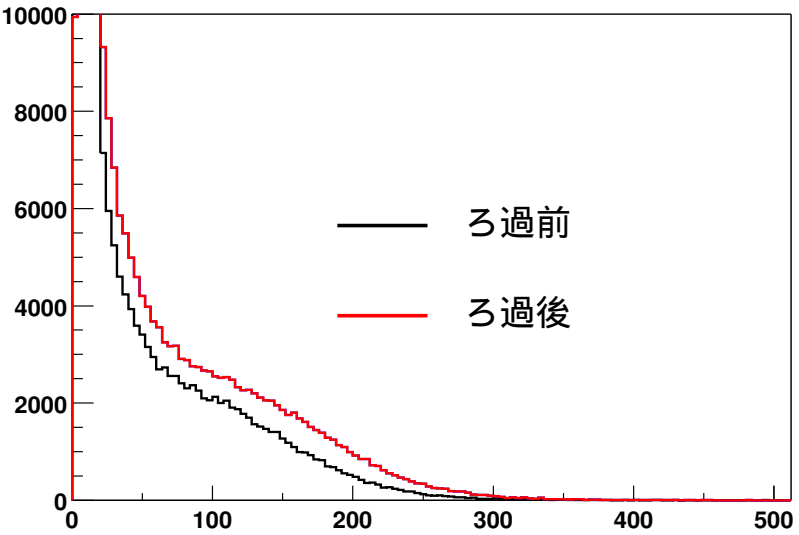


図 3.29: SDS10g PPO1.2g、ろ過

特に、ドデシルベンゼンスルホン酸 Na(ABS) と塩化ベンゼトニウムで変化が顕著だった。ABS 溶液と塩化ベンゼトニウム溶液は共に粘性の強い溶液である。したがって、溶液中で球状ミセルが棒状に成長し、細長いミセルになり互いに絡まっていると考えられる。その構造がろ過によって変化したため、発光量の変化をもたらしたと予想できる。

今後の実験でろ過による発光量増加の原因を特定していく。

3.11.6　第二溶質 (Bis-MSB) による発光量変化

Bis-MSB による発光量の変化

第二溶質 (波長変換体) として Bis-MSB を添加し、発光量の変化を測定した。図 3.30、3.31 、3.32、3.33 に示す。

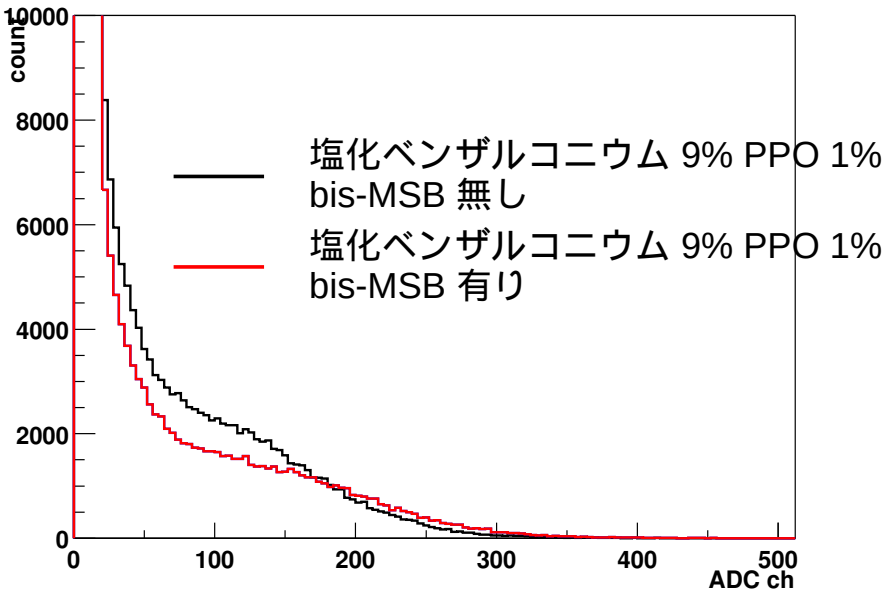


図 3.30: ベンザルコニウム 10g PPO1.0g MSB

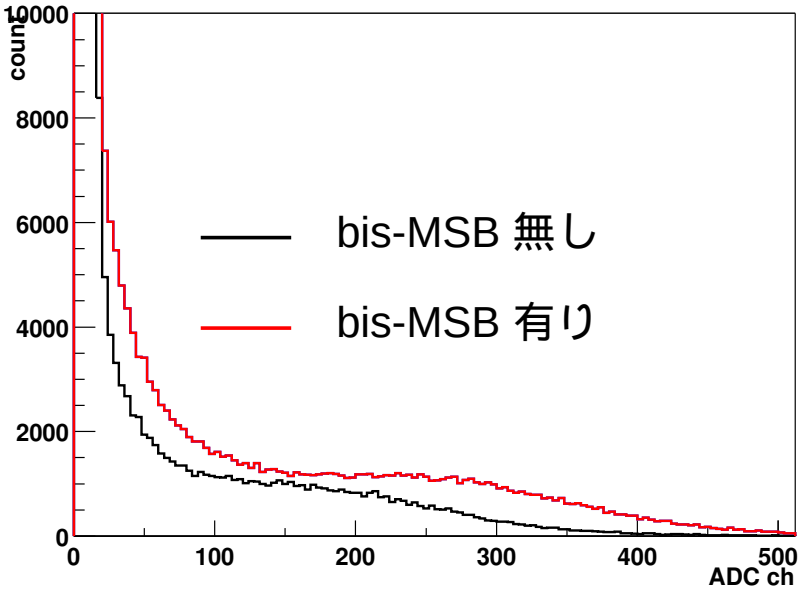


図 3.31: ABS16g PPO 1.0g MSB

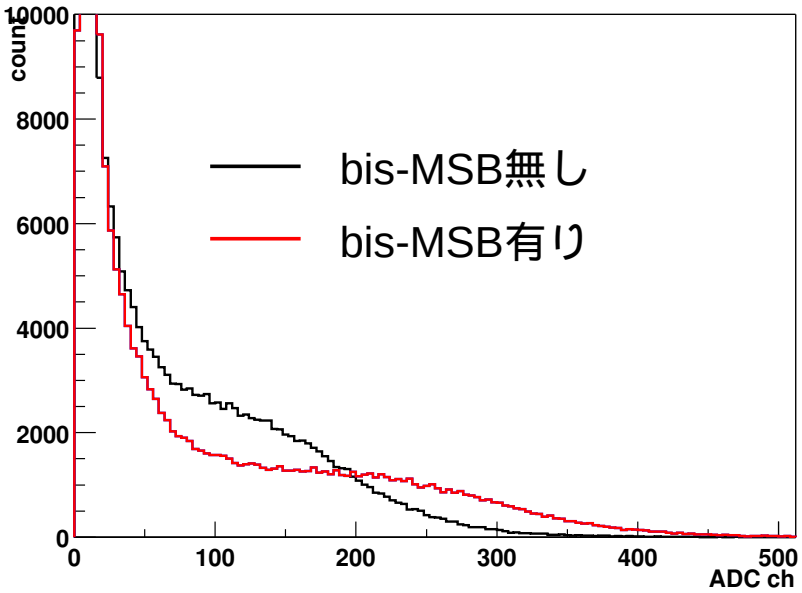


図 3.32: ベンゼトニウム 14g PPO1.0g MSB

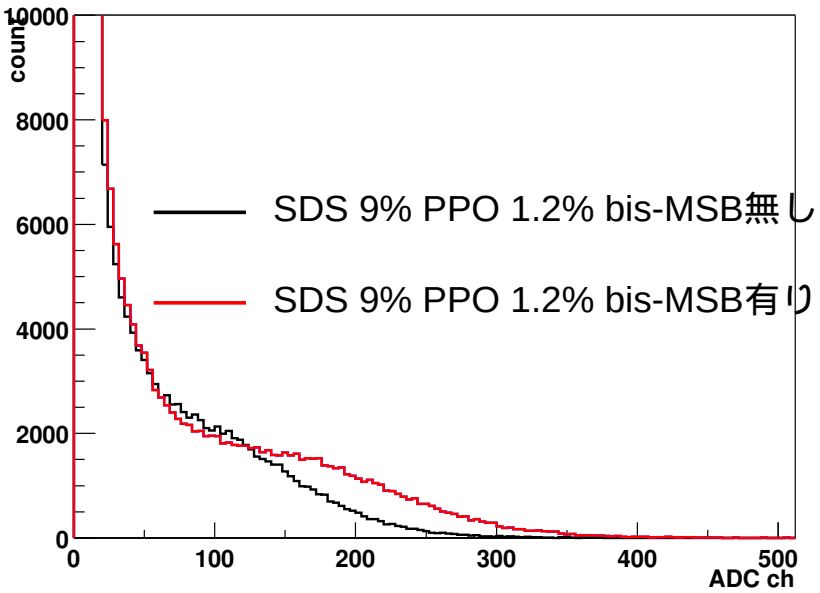


図 3.33: SDS10g PPO1.2g MSB

すべての溶液で発光量の増加が見られた。bis-MSB により蛍光の波長が長波長に変換され、水溶液中で再吸収される光量が減ったためと考えられる。

PPO、界面活性剤の濃度変化による影響

bis-MSB 一定の下で PPO、および界面活性剤の濃度を変化させた場合、発光量はどのように変化するかを調べた。図 3.34、3.35、3.36、3.37 にヒストグラムを示す。横軸が ADC での ch 数、縦軸が count 数である。

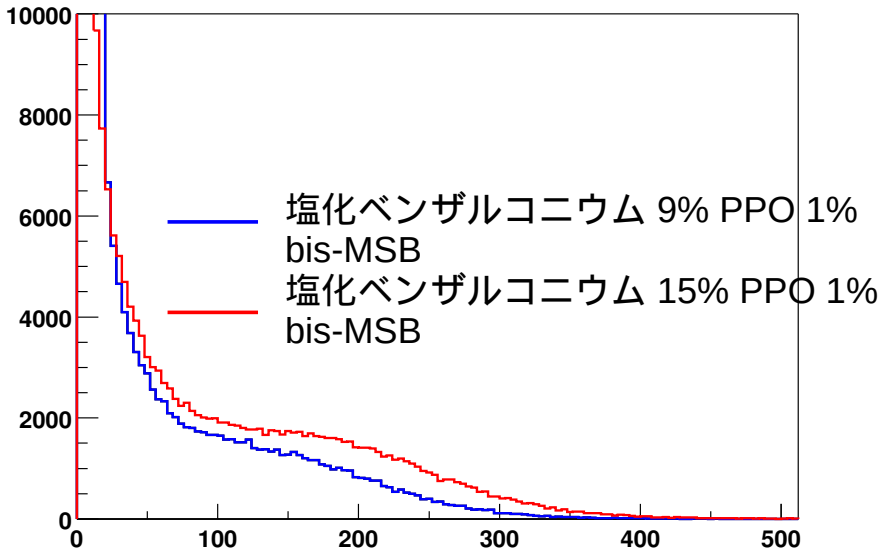


図 3.34: 塩化ベンザルコニウム

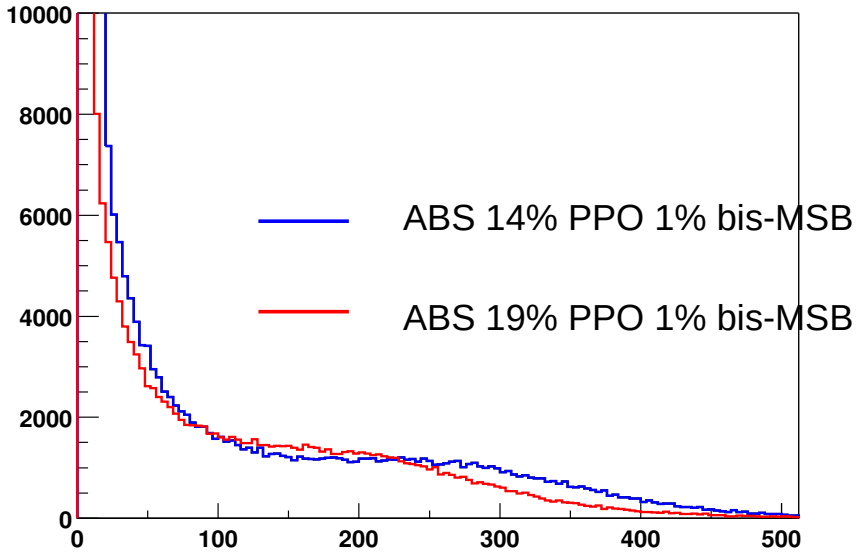


図 3.35: ABS

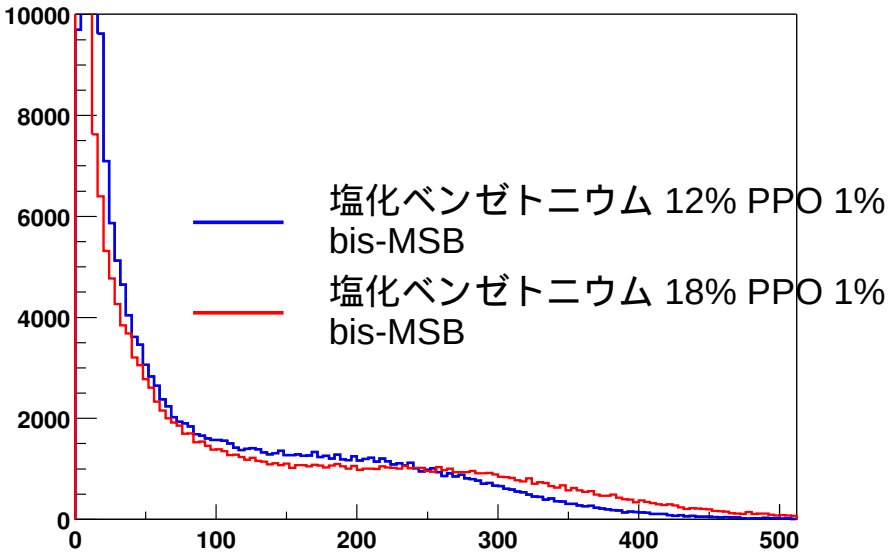


図 3.36: 塩化ベンゼトニウム

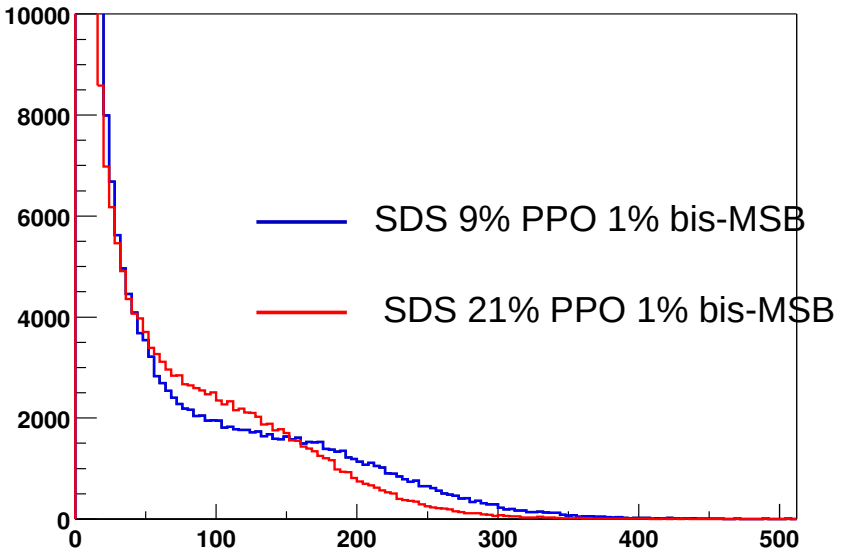


図 3.37: SDS

界面活性剤を増やし、bis-MSB を添加した場合、発光量が増加する溶液と減少する溶液が存在した。

発光量が増加した界面活性剤は塩化ベンザルコニウムと塩化ベンゼトニウムであり、どちらも陽イオン性界面活性剤であった。

発光量が減少した界面活性剤はドデシルベンゼンスルホン酸 Na とドデシル硫酸 Na であり、どちらも陰イオン性界面活性剤であった。

一般に、水溶液に疎水性物質を溶かした場合、疎水性物質の表面には界面電荷が生じる [7]。界面活性剤は水中でイオン化しており、界面電荷の影響を受け易く、界面への吸着状

態も界面電荷により変化する。界面活性剤のイオン性と発光量の関係を明らかにするため、非イオン性界面活性剤や両性界面活性剤でも同様の実験を行なわなければならない。

この実験より、bis-MSB を添加する際、界面活性剤を増加しても発光量が増加するとは限らないということが分かった。bis-MSB を水ベースシンチレータに添加する場合には界面活性剤の濃度を変化させながら、発光量が最大となる混合割合を求めなければならない。

3.12 透過率の測定

液体シンチレータを作成する場合、透過率は非常に重要な要素となる。透過率が低い場合、検出器の大きさに制限が生じ、エネルギー分解能も低くなるためである。水ベースシンチレータの場合、透過率が非常に低いため、透過率改善の方法を調べた。

3.12.1 測定方法

コンプトンエッジが確認できた水ベースシンチレータについて、透過率測定を行った。

測定には分光光度計を使用し、石英製の 10cm セルと 1cm セルに試料を入れて二つのサンプルの透過光の差から透過率を求める。この測定法では、水との比較ではなく、絶対的な透過率を求めることができる。

分光光度計は以下の様な構造になっている。

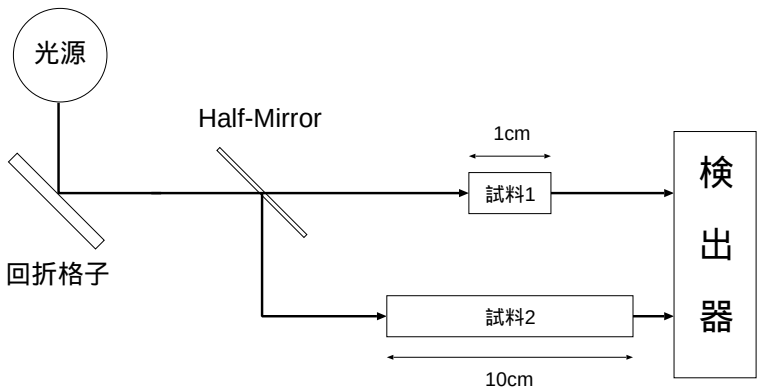


図 3.38: 吸光光度計の構造

分光光度計から得られた透過率より、減衰長を求める。ここでの減衰長は、光の強度が e^{-1} となる長さである。

光の強度 $(E(x))$ と、減衰長 (λ) の関係は、一般的に以下のようになる。

$$E(x) = A \times exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \times I_0$$

(I_0 : 入射光の強度 A : ガラスの屈折率による影響)

1cm のセルと 10cm セルを通過した光の強度はそれぞれ

$$E(1\text{cm}) = A \times exp\left(-\frac{1\text{cm}}{\lambda}\right) \times I_0$$

$$E(10\text{cm}) = A \times exp\left(-\frac{10\text{cm}}{\lambda}\right) \times I_0$$

となる。比を取ると、

$$\frac{E(10\text{cm})}{E(1\text{cm})} = exp\left(-\frac{9\text{cm}}{\lambda}\right)$$

となり、$\frac{E(10\text{cm})}{E(1\text{cm})}$ という値が透過率 (%) として観測される。したがって、減衰長 λ は、

$$\lambda = -\frac{9(\text{cm})}{\log\frac{E(10\text{cm})}{E(1\text{cm})}}$$

と表される。

3.12.2 測定結果

測定の結果、表 3.12 のようになった。塩化ベンザルコニウムについては、コロイド溶液状になっていため、測定を行なわなかった。

	370nm		420nm	
	透過率 (%)	減衰長 (cm)	透過率 (%)	減衰長 (cm)
ドデシルベンゼンスルホン酸 Na のみ 15%	33.3	8.2	68.9	24
ドデシルベンゼンスルホン酸 Na 15%+PPO0.4%	24.1	6.3	68.0	23
ドデシル硫酸 Na のみ 15%	93.6	140	99.1	990
ドデシル硫酸 Na15%+PPO0.7%	66.3	22	96	220
塩化ベンゼトニウムのみ 15%	78.2	37	90.8	93
塩化ベンゼトニウム 18%+PPO0.1%	52.5	14	89.0	77
塩化ベンジルトリメチルアンモニウムのみ 9.1%	83.0	48	88.3	73

表 3.12: 各溶液の透過率

3.12.3 濃度変化に伴う透過率の変化

界面活性剤と PPO の濃度を変化させ、それに伴う透過率の変化を調べた。得られたグラフは図 3.39、3.40、3.41 である。

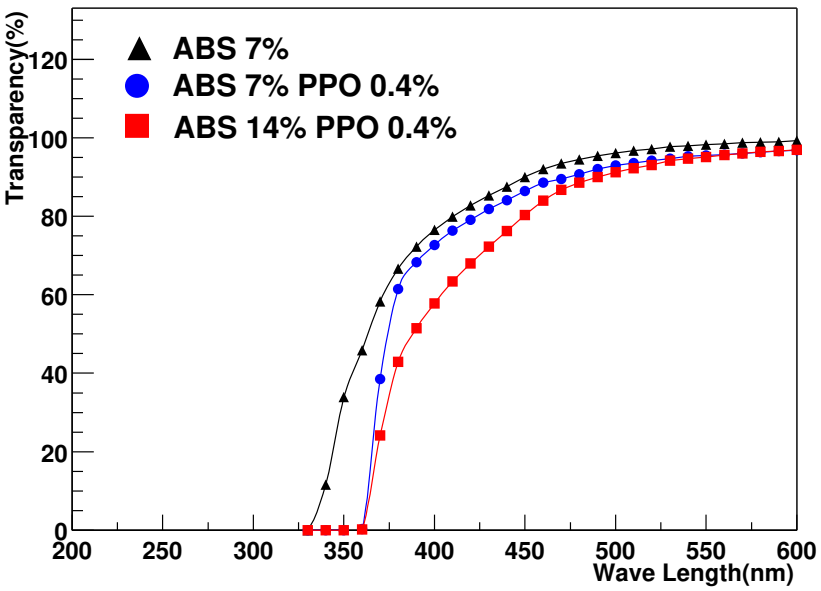


図 3.39: ABS

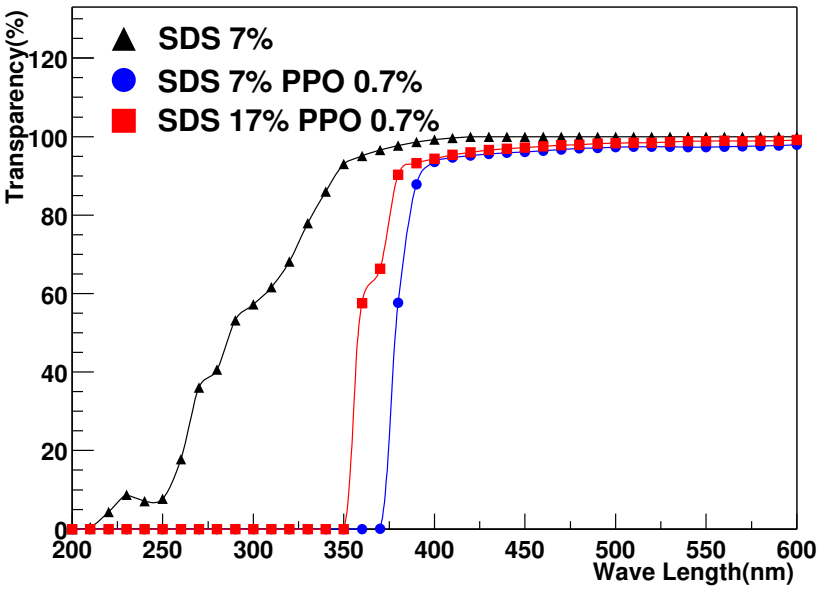


図 3.40: ドデシル硫酸ナトリウム

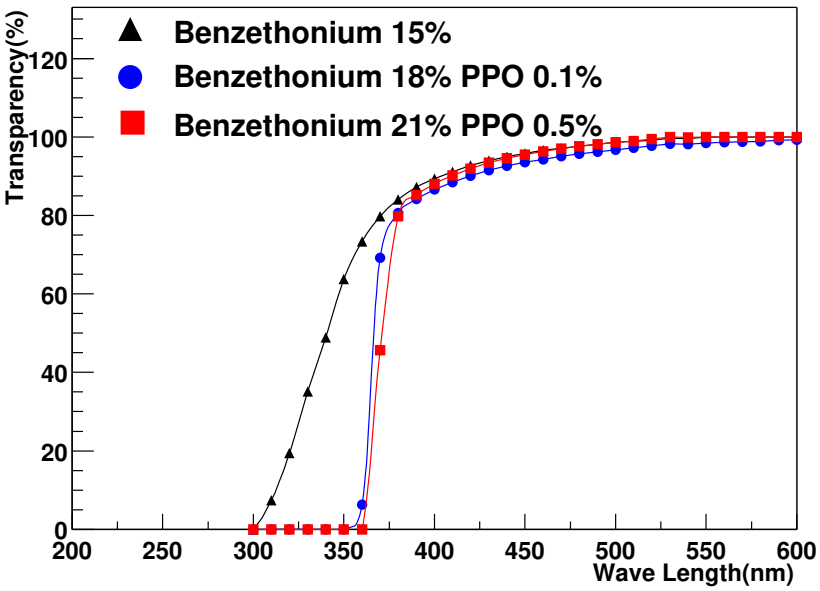


図 3.41: 塩化ベンゼトニウム

ベンゼン環を持たないドデシル硫酸ナトリウムでは、界面活性剤のみを溶かした場合、透過率の減衰が少なかった。その他のベンゼン環を持つ界面活性剤の場合、短波長側での透過率は極めて悪い。

3.12.4 直鎖アルキル基 (疎水基) の長短の効果

直鎖が短いため、PPO を可溶化できない界面活性剤の塩化ベンジルトリメチルアンモニウムと、直鎖の長い塩化ベンザルコニウムの透過率の違いを測定し、直鎖アルキル基の長短が透過率どのような影響を与えるかを調べた。測定結果は以下の図 3.42 のようになった。

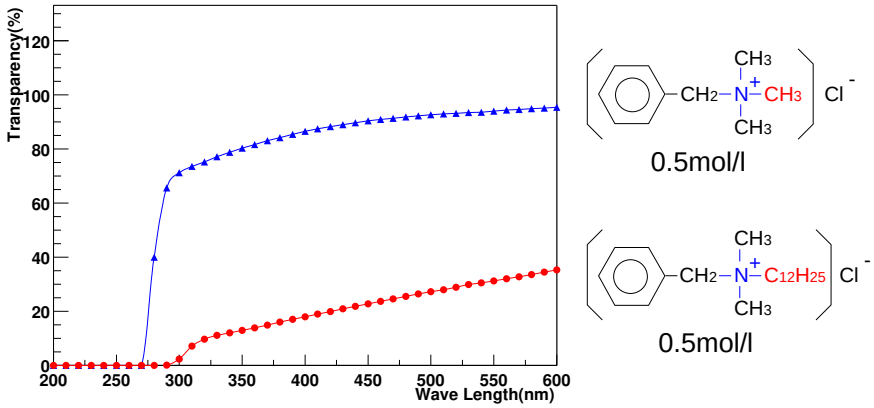


図 3.42: 直鎖アルキル基の長短による変化

この結果より、直鎖アルキル基 (疎水基) が短い場合、透過率が向上することがわかった。直鎖アルキル基が短い場合、水溶液中のミセルの大きさは小さくなり、ミセルによる光の散乱が小さくなるためであると考えられる。

3.12.5 ベンゼン環の効果

ベンゼン環を持つドデシルベンゼンスルホン酸 Na(ABS) と、ベンゼン環を持たず、ABS と同じ長さの直鎖を持つドデシル硫酸ナトリウムを比較し、界面活性剤のベンゼン環の有無が透過率に与える影響を調べた。測定結果は以下の図 3.43 のようになった。

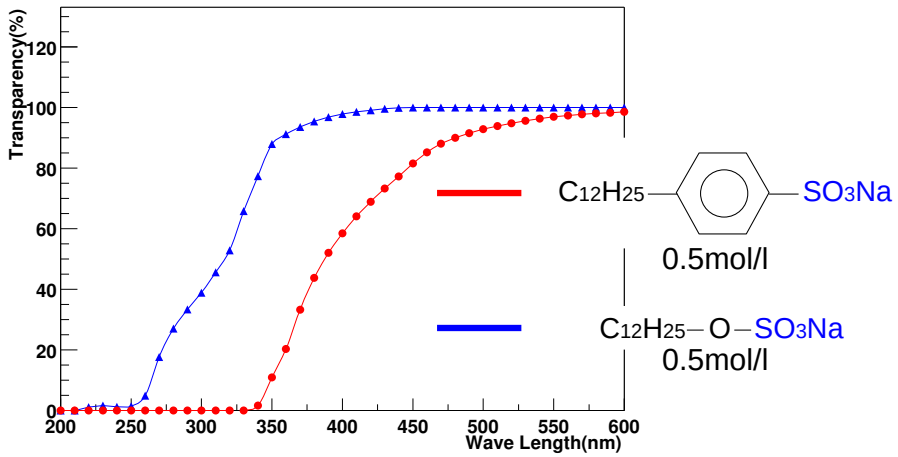


図 3.43: ベンゼン環の有無による変化

この結果より、ベンゼン環を持たないほうが透過率が向上することが分かった。これは界面活性剤中のベンゼン環による蛍光の吸収が無くなったためと考えられる。

3.12.6　ろ過による透過率の変化

発光量測定において、溶液をろ過することにより発光量が増加するシンチレータが見られた。特に塩化ベンゼトニウム溶液が顕著である。図 3.44 にそのヒストグラムを示す。

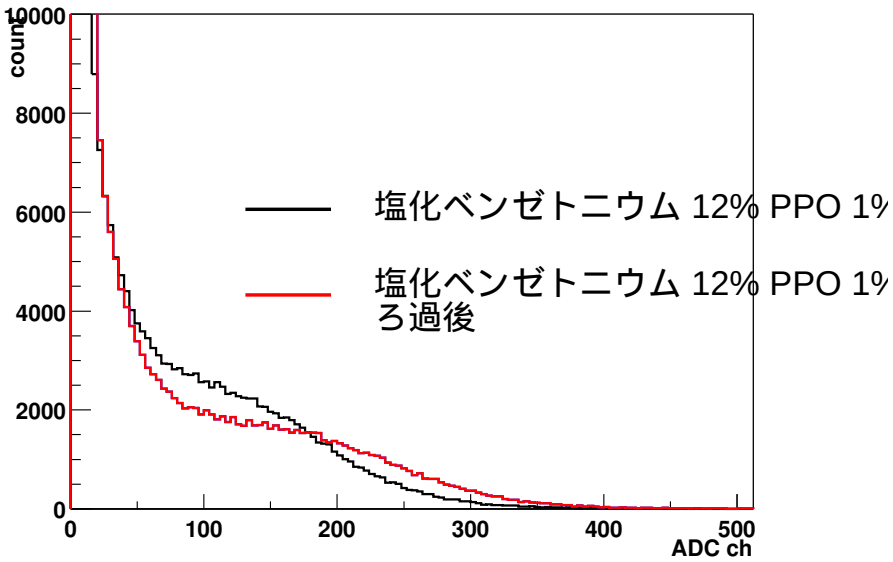


図 3.44: ろ過による発光量の増加

このシンチレータに対して、ろ過前後で透過率測定を行なった。その結果、図 3.45 のようになった。

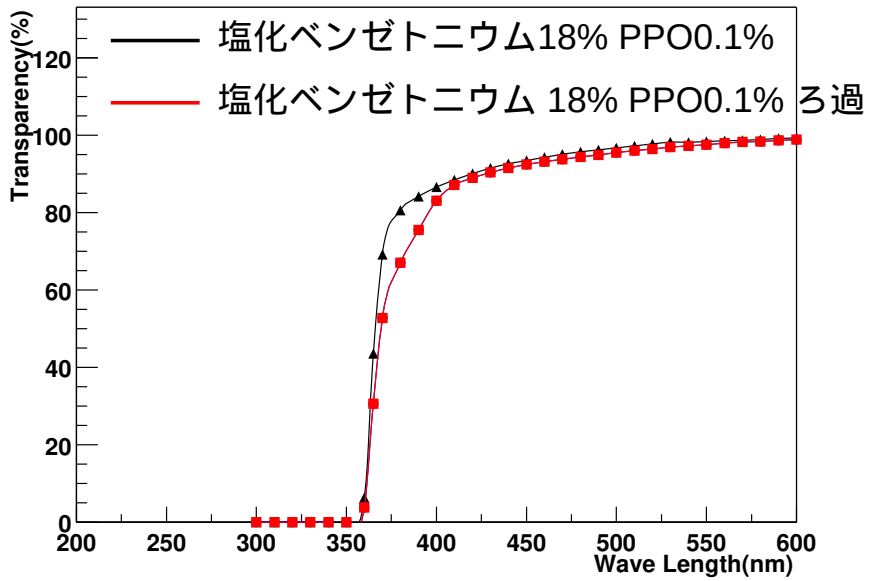


図 3.45: ろ過による透過率の変化

ろ過後の溶液の方が 370nm 付近での透過率は減少していた。発光量の増加は透過率の上昇によるものではなかった。今回の実験では、発光量増加の原因は特定できなかった。

第4章　水ベースシンチレータの引火点

水ベースシンチレータの特性として、不燃性ということが予想される。現在の液体シンチレータはオイルベースのため、すべて可燃物である。シンチレータが不燃性であるということは、実験設備の設計、管理に際して大きな利点となる。

4.1　引火点測定

今回作成したシンチレータは全て水分含有量が80wt%以上であるため、非常に燃えにくいと予想される。作成したシンチレータを三井化学分析センターに送り、セタ密閉式で引火点測定を行った。

引火点測定を実施した試料は、以下の４種類である。

1. 水86wt%、塩化ベンザルコニウム14wt%、PPO0.7wt%
2. 水84wt%、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム16wt%、PPO0.5%
3. 水86wt%、ドデシル硫酸ナトリウム14wt%、PPO0.5wt%
4. 水80wt%、塩化ベンゼトニウム20wt%、PPO0.6wt%

その結果、いずれの試料も100 ℃まで引火しなかった。100 ℃より高温になると、水の沸点を超えるためシンチレータが発泡し、測定できなかった。引火点が100 ℃以上であるため、実用に際して引火等の問題はないものと思われる。

第5章　液体シンチレータの劣化試験

水ベースシンチレータの長期安定性を確認するため、劣化試験を行った。一般に、10 ℃温度が上昇する毎に化学反応速度は約 2 倍になる。気温 15 ℃の下でシンチレータを使用すると仮定し、恒温槽で温度を 55 ℃に保ち、劣化速度を約 16 倍に加速して試験を行った。1ヵ月間試験を行ったので、16ヵ月後の劣化の程度を予測できる。

5.1　測定結果

実験の結果、各溶液は以下の図 5.1 の様に変化した。

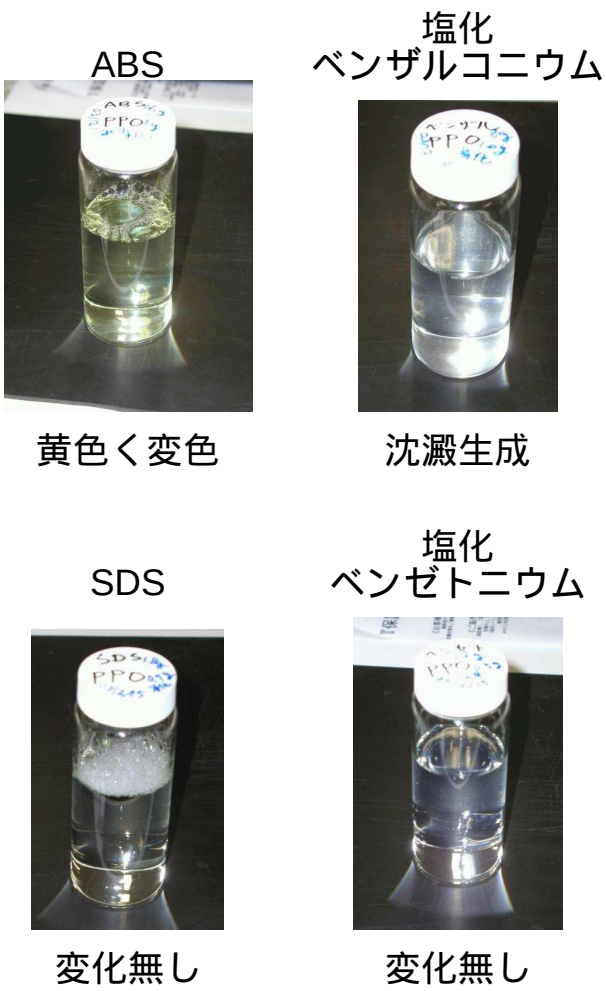


図 5.1: 各溶液の劣化

ABS 溶液は黄色く変色し、塩化ベンザルコニウム溶液では褐色沈澱が見られた。各溶液の発光量を測定したところ、図 5.2、5.3、5.4、5.5 のようになった。

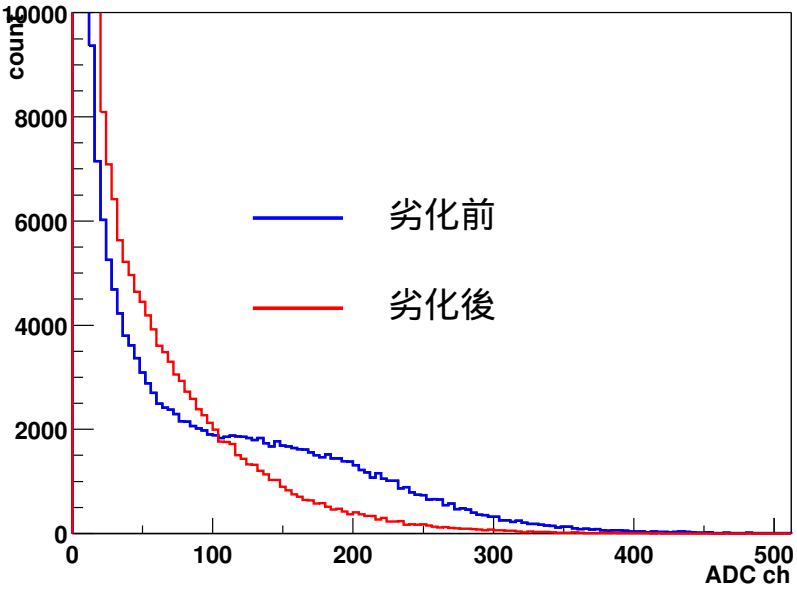


図 5.2: ABS の劣化

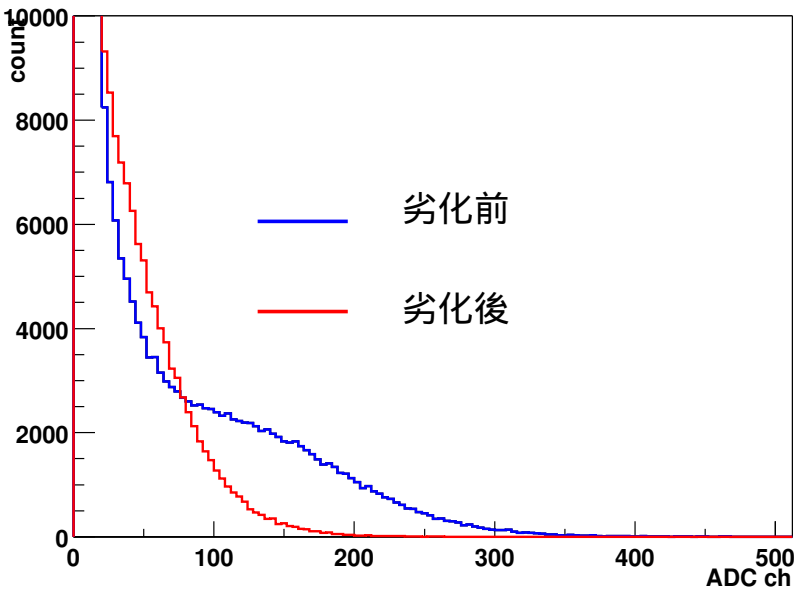


図 5.3: SDS の劣化

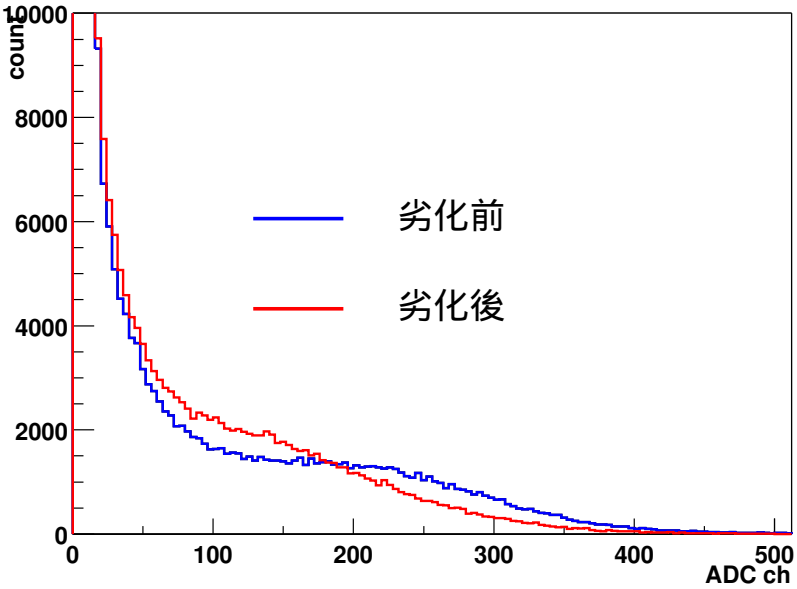


図 5.4: ベンゼトニウムの劣化

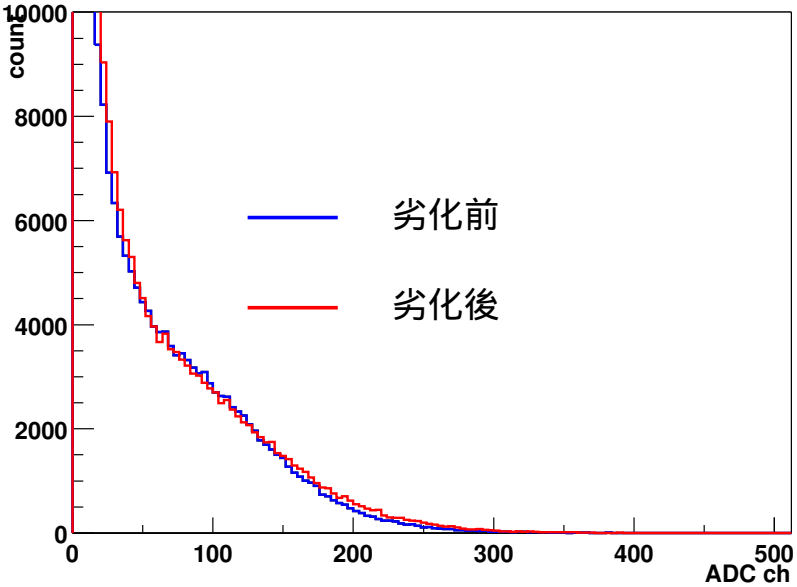


図 5.5: ベンザルコニウムの劣化

塩化ベンザルコニウム以外のシンチレータで発光量の低下が見られた。塩化ベンザルコニウムのみ発光量の変化が見られなかったが、褐色の沈澱が生じた。

発光剤 (PPO) や波長変換体 (bis-MSB)、そして界面活性剤は酸化を受けやすい [10]。そのため、それらが酸化を受けて機能を失ってしまった可能性がある。酸化を防ぐためには、窒素パージを行ない酸素を除去する、酸化防止剤 (BHT など) を添加する、などの方法が考えられる。

また、褐色の沈澱を生じた水溶液があったが、これは不溶性の塩が生じたと推測できる。不溶性の塩が界面活性剤水溶液中で生じる原因として、金属イオンの混入による錯体の形成が考えられる。これを防ぐには、水溶液中の金属イオンをキレート剤 (金属封鎖剤) を用いてあらかじめ不活性化する、などが考えられる。

第6章　まとめ

6.1　PPOの溶解

6.1.1　水溶性芳香族物質を用いたPPOの溶解

今回の実験で、PPO を水と水溶性芳香族物質の水溶液に溶かす方法でコンプトンエッジを確認できたものは無かった。その理由として

1. 水に溶解する芳香族物質は極めて少ない。
2. 水に可溶な芳香族物質でも、溶解量が少ない。

などが挙げられる。一般的に、水に疎水性の溶質を溶かすためには有機溶剤を 50%以上溶かさなければならない。しかし、本実験で使用した芳香族物質はいずれも溶解度が 50%未満であったため、PPO を溶かし込むことができなかったと考えられる。

6.1.2　界面活性剤によるPPOの溶解

今回の実験で、疎水基が十分長い界面活性剤はすべて PPO を可溶化できた。疎水性物質の可溶化に関係するのは疎水基の長さであるということが確認できた。

また、当初、ベンゼン環を持たない界面活性剤は発光しないのではないか、と予想していたが、ベンゼン環を持たないドデシル硫酸 Na(SDS) において、発光量 4%アントラセンのシンチレータが得られた。界面活性剤を選ぶ際には、可溶化力が重要であることが分かった。

今回実験した塩化ベンザルコニウム溶液はコロイド状溶液だったが、分子量は他の界面活性剤とあまり変わらず、加えて、同じ陽イオン性界面活性剤であり、分子量が大きい塩化ベンゼトニウム溶液は透明だった。

透明に溶解するかどうかは、疎水基の長さや界面活性剤の種類 (イオン性、分子量など) では決定できないということが分かった。

6.2　発光量

今回、最大の発光量を得たのは、塩化ベンゼトニウム 18wt%、PPO12g/l、bis-MSB0.1g/l、の組合せで、(7.2±2.0)%アントラセンの発光量を観測した。図 6.1 にヒストグラムを示す。

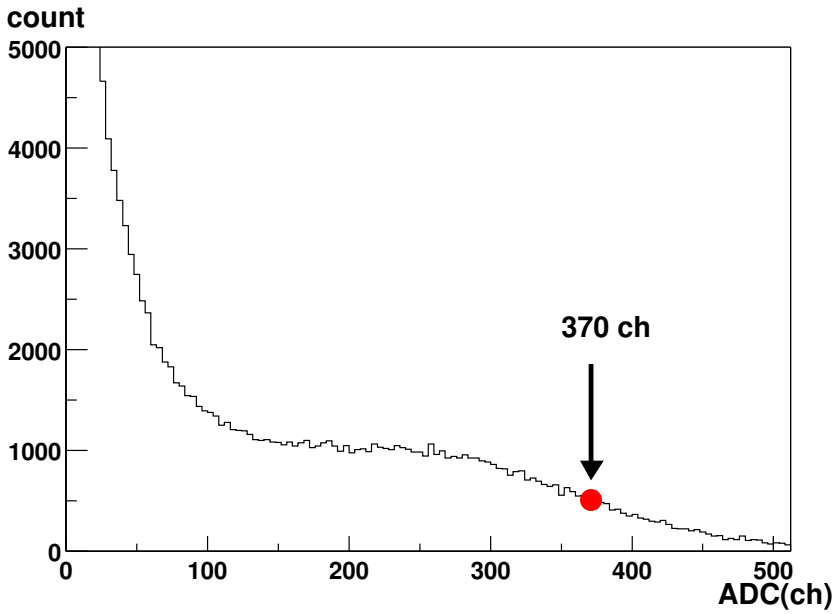


図 6.1: 塩化ベンゼトニウム 18wt%,PPO12g/l,Bis-MSB0.1g/l

6.3 透過率

今回作成した水ベースシンチレータはいずれも透過率が低かったが、数 10cm 程度の小規模の実験には使用可能である。

水溶液中のミセルの大きさが 10nm を越えた場合、ミセルよる光の散乱が目立ってくる [7]。今回作成した水溶液中のミセルはいずれも 10nm 以上の大きさだった。そのため、透過光の分散が起き、透過率の低下につながったものと思われる。

6.4 各シンチレータのまとめ

表 6.1 に各界面活性剤で観測された最大発光量についてまとめた。

	最大発光量 (%アントラセン)	減衰長 @420nm	水分含有量	粘性
塩化ベンザルコニウム	3.8%	4cm 以下	86%	低
ドデシルベンゼンスルホン酸 Na(ABS)	6.3%	23cm	81%	高
ドデシル硫酸 Na(SDS)	4.0%	220cm	81%	低
塩化ベンゼトニウム	7.2%	77cm	82%	高

表 6.1: 各シンチレータのまとめ

第7章　考察

7.1　水ベースシンチレータの特徴

水ベースシンチレータの場合、発光剤 (PPO) はミセルとして溶解している。そのため、ミセルにより光が散乱され透過率が低くなってしまう。ミセルの大きさが 10nm を越えると、光の散乱は顕著になる。ミセルの大きさは界面活性剤の疎水基 (直鎖) の長さに関係しているため、疎水基が短くなればミセルは小さくなり、透過率も上がる。しかし、疎水基が短くなると可溶化力も弱くなるため、発光剤 (PPO) が溶解しなくなる。そのため、疎水基の長さは、透過率と可溶化力を考慮して決めなければならない。

また、界面活性剤のベンゼン環の有無について、ベンゼン環を持たない界面活性剤はエネルギーを吸収しないため、透過率は良くなる。しかし、実験結果より、ベンゼン環を持つ界面活性剤を用いる方が、発光量は大きくなる。このため、ベンゼン環の有無も透過率と発光量を考慮して決めなければならない。

これらの実験結果より、使用する界面活性剤の種類によってシンチレータの性質が変化することが分かってきた。これは実験目的に応じて、様々な種類のシンチレータ (発光量は多いが透過率は低い、発光量は少ないが透過率は高い、など) が作成可能である可能性を示している。

7.2　水ベースシンチレータの予想される用途

水ベースシンチレータの特長として

- 不燃性
- 低発光量で高透過率が可能
- 低コスト

などがある。今回の実験で得られた 7%アントラセン程度の発光量を持つシンチレータは、高エネルギーの粒子を伴う実験ならば十分使用可能である。

水ベースシンチレータの予想される用途として、

- 原子炉周辺など、危険物を持ち込めない場所での実験
- 小規模高エネルギー原子核実験
- 高発光量を必要としない実験

などがあげられる。

第8章　今後の課題

8.1　さらに強力な界面活性剤

今回は界面活性剤により発光剤 (PPO) を水に溶かす、という方法で発光する液体シンチレータを作成できた。今回発光した界面活性剤は 4 種類である。これらのほかに、 少量で極めて高い界面活性を示すフッ素系界面活性剤や、洗浄力に優れる両性界面活性剤を使用し、より PPO が溶け易い溶液を作成する。

8.2　発光量の増加

水ベースシンチレータの発光量は、発光剤の溶解量よりも、使用する界面活性剤に大きく関係している。界面活性剤の構造やベンゼン環の影響、可溶化力の強弱などと発光量の関連を調べる。

8.3　透過率の改善

今回作成した水ベースシンチレータは、波長 400nm 付近の透過率が悪い。その原因として、ミセルによる散乱 (~ 数 10nm)、コロイドの形成などが考えられる。ミセルによる光の散乱を防ぐためには、ミセルを小さくする、つまり界面活性剤の直鎖 (疎水基) を短くすれば良い。しかし、直鎖が短い場合、界面活性剤の可溶化力が低くなり、発光剤が溶解できなくなる。そのため、ミセルの大きさが 10nm よりも小さく (4∼5nm)、かつ発光剤を可溶化できる程度の長さの界面活性剤を探す。

8.4　長期安定性の向上

今回の水ベースシンチレータでは酸化等による劣化が見られた。実際に実験に使用する場合、長期安定性は極めて重要な要因である。酸化防止剤や窒素バブリング、キレート剤などを添加して安定性をを調べる必要がある。

8.5　溶液中の界面活性剤の挙動の解明

本実験では、界面活性剤が PPO を中心としてミセルを形成して溶液中に存在していると推測した。しかし、界面活性剤のイオン性と発光量との関係や、第二溶質 (bis-MSB) 添

加時の発光量変化、界面活性剤の分子構造と発光量の関係など、不明な点が多い。界面活性剤の構造やイオン性などを変えて発光量を調べる。

8.6　水溶性発光剤の模索

親水性芳香族物質の溶解度実験において、PPO を加えない状態で紫外線による蛍光を発する溶液が見られた。これらの溶液は、ADA4607 を含めてすべて有色の溶液であった。水に無色透明に溶解する芳香族物質が見つけられれば、水に芳香族物質を溶解させるだけで、蛍光を発する溶液を作成できる可能性がある。

参考文献

[1] Handbook of physical properties of organic chenicals, Philip H. Howard and William M. Meylan, Boca Raton, Fla. ; London : Lewis

[2] 石河寛昭、液体シンチレーション測定法、南山堂

[3] 浅原照三ほか編、溶剤ハンドブック、講談社

[4] 岩本敏幸、Kam-LAND 実験における液体シンチレータの発行特性と粒子識別能力の評価、平成 9 年

[5] 木下英展、素粒子実験のための水シンチレータの開発研究、平成 13 年

[6] 竹内節、界面活性剤、米田出版

[7] 北原文男、界面活性剤の話、東京化学同人

[8] 辻薦、乳化、可溶化の技術、工学図書株式会社

[9] 13197 の化学商品、化学工業日報社

[10] 清水格、ガドリニウム含有液体シンチレータを用いた太陽ニュートリノ検出器の開発、平成 14 年