

修士論文

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

(Study on KamLAND-Zen Background Reduction using Metal Scavengers)

東北大学大学院理学研究科  
物理学専攻  
寺岡 夕里

平成 28 年

## 概要

ニュートリノ振動の発見によってニュートリノが質量を持つことが明らかになり、 $0\nu\beta\beta$  崩壊の発見が期待されるようになった。KamLAND-Zen 実験は  $^{136}\text{Xe}$  を用いた  $0\nu\beta\beta$  崩壊の探索をする液体シンチレータ (LS) 実験で現在はマヨラナ有効質量に関して世界で最も厳しい制限を設けている。KamLAND-Zen の感度を更に上げるには  $0\nu\beta\beta$  観測に有効な低バックグラウンドな体積の拡張が重要である。本研究ではその手段の一つである  $^{214}\text{Pb}$ - $^{214}\text{Bi}$  遅延同時計測 (Tag 2) による  $^{214}\text{Bi}$  イベント排除に着目し、Tag 2 の背景事象の元となる  $^{210}\text{Pb}$  の除去法の開発研究を行った。

Tag 2 を実施するには液体シンチレータの  $^{210}\text{Pb}$  濃度を現在の 1/10 以下にする必要があるため、金属スカベンジャーを用いた吸着法での LS 純化を試みた。金属スカベンジャーは金属捕獲能力がある吸着剤であり、Xe を溶解したまま LS を純化できる点で他純化手法より優れている。数ある金属スカベンジャーの中から最有力候補として見出した R-Cat-Sil AP の最大鉛除去率は  $(98.3 \pm 0.9)\%$  であり、KamLAND2-Zen で実装をすることを念頭に最適化したパラメタでスカベンジングすると  $\sim 94\%$  の除去率を得ることができる。実際に KamLAND2-Zen で金属スカベンジングを行うと、Inner LS は約 7 日で、Outer LS は約 23 日で  $^{210}\text{Pb}$  濃度を現状の 1/17 まで低減できると見積もられる。また金属スカベンジングを行うことで液体シンチレータの性質を損なわないかを確認したところ、発光量、光透過率、Xe 残存率、 $^{222}\text{Rn}$  エマネーション全てに対して要請をクリアする結果が得られたため KamLAND2-Zen で金属スカベンジングが実施できるようになった。これを受けて次のステップである金属スカベンジングの大型実験に向けてテストベンチの設計も行った。

実際に本研究で開発した金属スカベンジングを行い  $^{210}\text{Pb}$  濃度を 6% に減らすことができると、Tag 2 が実施可能になる。これは KamLAND2-Zen での  $0\nu\beta\beta$  崩壊の低バックグラウンド体積を  $\sim 1.3$  倍にして感度を 14  $\sim$  29% 上げることに繋がり、国際的な  $0\nu\beta\beta$  崩壊実験の競争の中で KamLAND2-Zen が有利に実験を進められるようになる。

# 目次

第 1 章	序章	2
第 2 章	ニュートリノの物理	4
2.1	素粒子「ニュートリノ」	4
2.2	理論値とニュートリノ観測値の不一致	5
2.2.1	太陽ニュートリノ	5
2.2.2	大気ニュートリノ	5
2.3	ニュートリノ質量とニュートリノ振動	6
2.4	ニュートリノのマヨラナ性とシーソー機構	7
2.5	ニュートリノレス二重 $\beta$ 崩壊	9
2.6	$0\nu\beta\beta$ 探索の意義	10
2.6.1	ニュートリノのマヨラナ性の証明	11
2.6.2	レプトン数保存則の破れ	11
2.6.3	ニュートリノのマヨラナ有効質量の発見及び質量階層構造の決定	12
2.7	主な $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索実験	13
第 3 章	KamLAND と KamLAND-Zen 実験	15
3.1	KamLAND 実験	15
3.1.1	外部検出器	16
3.1.2	内部検出器	16
3.1.3	液体シンチレータ	16
3.1.4	光電子増倍管 (PMT)	18
3.1.5	KamLAND におけるニュートリノ検出原理	19
3.2	KamLAND-Zen 実験	22
3.2.1	ミニバルーン	22
3.2.2	Xe 含有液体シンチレータ	22
3.2.3	KamLAND-Zen 実験の沿革	23
3.2.4	400kg Phase でのバックグラウンド	24
3.2.5	液体シンチレータ純化	26
3.2.6	これまでの成果	28
3.2.7	KamLAND-Zen 800 以降の課題	29
3.2.8	将来計画	30

第 5 章	R-Cat-Sil AP による LAB 中の鉛吸着	62
5.1	スカベンジング概略	62
5.1.1	Inner LS のスカベンジング系	62
5.1.2	Outer LS のスカベンジング系	63
5.2	カラムプロセスによる鉛除去測定及びパラメタ最適化	64
5.3	PPO 吸着	67
5.3.1	標準パラメタ下での PPO 吸着	67
5.3.2	PPO 吸着平衡後の鉛除去率	68
5.4	金属スカベンジャー再利用	69
5.5	複数サイクル	70
5.6	液液抽出との組み合わせ	71
5.7	第 5 章のまとめ	72
第 6 章	R-Cat-Sil AP の化学的性質	73
6.1	液体シンチレータ発光量変化検証	73
6.1.1	測定方法	73
6.1.2	誤差の見積もり	75
6.1.3	測定結果	75
6.2	液体シンチレータ透過率変化検証	76
6.2.1	関心領域の決定	76
6.2.2	測定原理	77
6.2.3	誤差の見積もり	78
6.2.4	測定結果	79
6.3	Xe 吸着測定	81
6.3.1	測定方法	81
6.3.2	測定結果	82
6.4	$^{222}\text{Rn}$ エマネーション測定	83
6.4.1	エマネーション要請	83
6.4.2	測定方法	84
6.4.3	エネルギー較正	86
6.4.4	検出効率	87
6.4.5	測定結果	88
6.5	第 6 章のまとめ	90
第 7 章	実装機器の寸法とスカベンジングの概算	92
7.1	カラム設計	92
7.1.1	直管型カラム	92
7.1.2	カートリッジ型カラム	94
7.2	Outer LS 用スカベンジング系への応用	95
第 8 章	結論	96

---

付録 A	崩壊系列	99
A.1	逐次壊変 . . . . .	100
付録 B	バブリングした LS の崩壊数測定	102
B.1	ゲルマニウム検出器の原理 . . . . .	102
B.2	Ge 検出器での測定 . . . . .	102
B.3	シミュレーションと崩壊数の見積もり . . . . .	104
付録 C	R-Cat-Sil MP による鉛吸着	105
C.1	R-Cat-Sil MP の性質 . . . . .	105
C.2	PPO 吸着 . . . . .	105
C.3	鉛除去 . . . . .	107
C.4	結論 . . . . .	107
付録 D	Outer LS 用スカベンジングパラメタに関する測定結果	108
D.1	PPO 吸着と平衡後の鉛除去率 . . . . .	108
D.2	複数サイクル . . . . .	109
D.3	液液抽出との組み合わせ . . . . .	109
D.4	まとめ . . . . .	110
付録 E	LAB の Xe 溶解度測定	111
E.1	質量流量計の積算流量較正 . . . . .	111
E.2	実験手法 . . . . .	112
E.3	溶解度の計算 . . . . .	113

# 目次

2.1	標準模型の素粒子	4
2.2	大気ニュートリノの観測	6
2.3	KamLAND で検出されたニュートリノ振動	7
2.4	フェルミオン質量	8
2.5	$\beta\beta$ 崩壊の概略図及びファインマン図	10
2.6	質量数 $A = 136$ 原子核の質量差	10
2.7	$\beta\beta$ 崩壊で期待されるエネルギースペクトル	11
2.8	ニュートリノ質量階層構造	12
3.1	KamLAND 検出器	15
3.2	液体シンチレータ発光機構と消光作用	17
3.3	一般的な光電子増倍管の構造	19
3.4	17 インチ PMT の量子効率	19
3.5	ニュートリノと陽子の逆ベータ反応	20
3.6	弾性散乱の模式図	21
3.7	電子とニュートリノ弾性散乱のファインマン図	21
3.8	KamLAND-Zen 検出器の概略図	22
3.9	KamLAND-Zen 実験の沿革	24
3.10	$^{10}\text{C}$ 崩壊事象模式図	25
3.11	Phase 2 での $0.5 \sim 5.0\text{MeV}$ のイベント分布	26
3.12	KamLAND での液液抽出システム	27
3.13	KamLAND での蒸留システム	28
3.14	KamLAND-Zen のこれまでの結果	29
3.15	$^{214}\text{Bi}$ 崩壊図	30
3.16	KamLAND2-Zen 概略図	31
3.17	LAB の構造図	31
5.1	KamLAND での Inner LS スカベンジング概略	62
5.2	KamLAND での Outer LS スカベンジング概略	64
5.3	様々な条件下での LAB 中の鉛除去率	65
5.4	PPO 残存測定 of GC スペクトル	67
5.5	PPO 残存測定結果	68

5.6	R-Cat-Sil AP を再利用した場合の鉛除去率 . . . . .	69
5.7	複数サイクルの金属スカベンジング . . . . .	70
5.8	実験室での液液抽出 . . . . .	71
6.1	発光量測定の概略図 . . . . .	74
6.2	LAB LS の発光電荷分布 . . . . .	74
6.3	発光量測定の誤差見積もり . . . . .	75
6.4	スカベンジング前後の LAB LS の発光量測定結果 . . . . .	76
6.5	PMT 集光量に関わる各成分の波長分布 . . . . .	78
6.6	分光光度計概略図 . . . . .	78
6.7	光透過率測定の誤差の見積もり . . . . .	79
6.8	LAB LS の透過率変化 . . . . .	80
6.9	Xe 吸着測定機器概略 . . . . .	81
6.10	Xe 吸着直前の測定機器の状態 . . . . .	82
6.11	密閉環境内での金属スカベンジング概略 . . . . .	84
6.12	高感度ラドン検出器 . . . . .	85
6.13	PIN フォトダイオードからのデータ収集系 . . . . .	86
6.14	高感度ラドン検出器エネルギー較正 . . . . .	87
6.15	ラドン測定結果 . . . . .	88
7.1	直管型カラム概略図 . . . . .	93
7.2	カートリッジ型カラム概略図 . . . . .	94
A.1	トリウム系列 $A = (4n)$ . . . . .	99
A.2	ウラン系列 $A = (4n + 2)$ . . . . .	100
B.1	$^{212}\text{Pb}$ の崩壊図 . . . . .	102
B.2	ゲルマニウム検出器 (シミュレーション) . . . . .	103
B.3	バブリングした LS の放射線エネルギースペクトル . . . . .	103
B.4	$^{212}\text{Pb}$ レート . . . . .	104
C.1	1g の R-Cat-Sil MP . . . . .	105
C.2	R-Cat-Sil MP による PPO 残存測定結果 . . . . .	106
D.1	複数サイクルの金属スカベンジング . . . . .	109
E.1	マスフローメータ較正用実験系 . . . . .	111
E.2	マスフローメータの積算流量較正 . . . . .	112
E.3	連成計の目盛誤差 . . . . .	112
E.4	LAB の Xe 溶解度測定装置 . . . . .	113

# 表目次

1.1	LS 純化手法の比較 . . . . .	2
2.1	実験的に発見された $\beta\beta$ 崩壊を起こす原子核 [?, ?, ?, ?, ?, ?, ?] . . . . .	11
3.1	KL LS の組成 . . . . .	18
3.2	Xe LS の組成 . . . . .	23
5.1	様々なパラメタ下で実験系にかかる圧力 (MPa). 赤文字が除去率 90% 以上, 青文字が 90% 未満, 黒文字・余白は未測定. 色付き背景が圧力 0.15MPa 以下, 濃オレンジは 0.10MPa 以下. . . . .	66
5.2	KamLAND での金属スカベンジングに最適なパラメタ (標準パラメタ) . . . . .	66
5.3	R-Cat-Sil AP の飽和前後の鉛除去率 . . . . .	68
5.4	R-Cat-Sil AP 再利用測定結果 . . . . .	69
5.5	R-Cat-Sil AP を入れ替えない複数サイクルの鉛除去率 . . . . .	72
6.1	スカベンジング前後の LAB LS 発光量 . . . . .	76
6.2	スカベンジング前後の 9 cm と 6.5 m 透過率 . . . . .	80
6.3	エマネーション測定で得られたカウント数 . . . . .	88
6.4	$^{222}\text{Rn}$ エマネーション比較 . . . . .	89
6.5	R-Cat-Sil AP と活性炭の分析結果比較 . . . . .	90
6.6	第 6 章のまとめ . . . . .	91
C.1	R-Cat-Sil MP の主な性質 . . . . .	105
C.2	様々な量の LAB LS を流した後の PPO 残存率 (R-Cat-Sil MP) . . . . .	106
C.3	R-Cat-Sil MP での鉛除去実験結果 . . . . .	107
D.1	Outer LS 用標準パラメタ . . . . .	108
D.2	PPO 残存率 . . . . .	108
D.3	R-Cat-Sil AP の PPO 飽和前後の鉛除去率 . . . . .	109
D.4	R-Cat-Sil AP を入れ替えない複数サイクルの鉛除去率 . . . . .	110



# 第 1 章

## 序章

KamLAND-Zen とは液体シンチレータを使った  $^{136}\text{Xe}$  の  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索実験であり、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。次期計画として予定されている KamLAND-Zen 800 と KamLAND2-Zen で更に感度を上げるために、また高価な  $^{136}\text{Xe}$  を有効に使うために  $0\nu\beta\beta$  探索の低バックグラウンド体積を拡張することが課題になっている。

この課題を解決するにはミニバルーン (MIB) 表面の  $^{214}\text{Bi}$  イベントを削減することが必須条件であり、2つのアプローチをとることができる。一つ目の MIB の低放射能化は既に取り組みが行なわれている。本研究では二つ目のアプローチである  $^{214}\text{Pb}$  と  $^{214}\text{Bi}$  の遅延同時計測 (Tag 2) の実現化に着目した。

現在 Tag 2 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  $^{210}\text{Bi}$  が多く最大 25% の不感時間を作ってしまうからである。ゆえに本研究では KamLAND-Zen 800 と KamLAND2-Zen で Tag 2 を実現するために液体シンチレータ中の  $^{210}\text{Bi}$  生成元である  $^{210}\text{Pb}$  削減手法の研究開発を行った。Tag 2 を実施するには不感時間が 2.5% 程度以下であれば良いので、 $^{210}\text{Pb}$  除去の目標は 90% とする

表 1.1: LS 純化方法の比較。コストは時間、労働力、費用を指す。成分変化は液体シンチレータ中の Xe 損失を指している。金属スカベンジングは先行研究の結果を踏まえた予想値。

	フィルトレーション	液液抽出	蒸留	金属スカベンジング
除去効率 (無機金属)				
除去効率 (有機金属)		×		
処理速度				
成分変化				
コスト				

KamLAND で既に使われているフィルトレーション、液液抽出、蒸留には全て無視できないデメリットがある (表 1.1)。フィルトレーションはコストが低く成分変化が無いのが利点であるが、フィルタの濾過精度 ( $\mathcal{O}(10)\text{nm}$ ) よりも小さな放射性不純物を取り除くことができないため除去効率は良くない。

液液抽出は実験室では KamLAND の液体シンチレータから約 30% までの鉛を除去できることが分かっている [?] が、極性分子しか取り除けないため KamLAND で効果があるとは断定できない状

態にある。処理速度とコストも良いが、液液抽出後に必ず窒素パージを行うため Xe を液体シンチレータから脱気する必要があるのが一番の欠点である。Xe 脱気は多大な時間と労働力を必要とするため、手軽に行えないからだ。

蒸留法の一番のメリットはその除去効率にある。2007年と2008年～2009年にかけて行われた KamLAND の蒸留作業では液体シンチレータ体積 4.4 周分の純化を行い  $^{210}\text{Bi}$  濃度を  $8 \times 10^{-4}$  倍に削減できた<sup>\*1</sup> [?]。しかしその難点は Xe 抽出の必要性和処理の遅さにあり、上記の作業は 24 時間体制で合計 12.6 ヶ月かかっている<sup>\*2</sup>。Tag 2 に向けての液体シンチレータは 90% しか純化する必要がないため半年ほどの期間で行えると想定されるが、それでも得られる効果と比べるととても見合わないコストである。

よって本研究では新たな手法として金属スカベンジャーによる金属吸着に着目した。金属スカベンジャーは金属吸着能力がある粉末状吸着剤で、先行研究 [?] では液体シンチレータに対して金属除去率 90% 以上の結果が出ている。先行研究の結果では処理速度とコストはフィルトレーションや液液抽出と比べて劣るが工夫すれば改善できると考えられる。また Xe を液体シンチレータに溶解したまま純化できるため、表 1.1 のように総合的に他純化法より優れている。本研究では KamLAND-Zen, KamLAND2-Zen に特化した有効的な金属スカベンジングの研究開発を行い、本論文に結果を記す。

第 2 章で KamLAND-Zen が探索する物理について述べた後に第 3 章で KamLAND-Zen 検出器を紹介する。本題は第 4 章から第 6 章であり、順に金属スカベンジャーの選別、金属スカベンジングパラメタの最適化、金属スカベンジングが液体シンチレータに与える影響の見積もりを報告する。第 7 章で大型実験化に向けて実機設計とスカベンジング実装の概算を記し、最後に第 8 章で結論と今後の展望を述べる。

\*1 長寿命の  $^{210}\text{Pb}$  は短寿命の  $^{210}\text{Bi}$  に崩壊するためこの 2 核種の除去率は同等と考えてよい。

\*2 トラブルによる純化停止期間を含める。

## 第2章

# ニュートリノの物理

### 2.1 素粒子「ニュートリノ」

「世界を構成する根源は何か」は遥か昔から人類を悩ませてきた議題である。古代ギリシャのピタゴラスはそれを数とし、エンペドクレスは土・火・水・空気を万物の根源と説いた。20世紀初頭には原子が根源だと考えられていたが、1950年代から更に小さな粒子が次々と見つかり、物理学者を混乱させた。

		フェルミオン			ボソン	
世代		I	II	III		
クォーク		$u$	$c$	$t$	$\gamma$	
		$d$	$s$	$b$	$g$	
レプトン		$e$	$\mu$	$\tau$	$W$	
		$\nu_e$	$\nu_\mu$	$\nu_\tau$	$Z$	$H$

図 2.1 標準模型の素粒子

この事態に終止符を打つべく、20世紀に提案されたのが現在最も広く支持されている標準模型 (Standard Model; SM) である。宇宙のあらゆる相互作用を記述する標準模型では現在発見されている 17 個の素粒子がフェルミオンとボソンに分類される (図 2.1)。フェルミオンが半整数のスピンを持っていて物質を構成する粒子であるのに対してボソンは整数のスピンを持っていて力を媒介する。フェルミオンは更にクォークとレプトンに分類され、それぞれの分類の中で世代の区分により区別される。この中で第 1 世代が我々が普段見ている物質のほとんどを作っている。6 種のレプトンのうち電氣的に中性な 3 つの素粒子がニュートリノ (neutrino) であり、世代の若い順に電子ニュートリノ ( $\nu_e$ )、ミューニュートリノ ( $\nu_\mu$ )、タウニュートリノ ( $\nu_\tau$ ) と名付けられている。なおニュートリノの世代はフレーバー (flavor) とも呼ばれる。

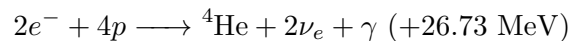
ニュートリノは 1930 年に  $\beta$  崩壊のエネルギー保存則を成り立たせるためにパウリ (Pauli) が予言し、これを用いて 1932 年にフェルミ (Fermi) が原子核  $\beta$  崩壊の理論を構築した [?]。しかしニュー

トリノは透過性が高いため検出が難しく、提言したパウリ自身もニュートリノを観測することができないと予想し、シャンパンを1箱分賭けたと言われている。実際に1956年にライネス (Reines) とカワン (Cowan) が初めてニュートリノを観測するまでにはそれから約20年もの年月がかかった。彼等はその功績を称えられ1995年にノーベル賞物理学賞を授賞している。ニュートリノ発見から間もなく、1958年にゴールドハーバー (Goldhaber), グロツジン (Grodzins), サンヤー (Sunyar) の3人がニュートリノには左巻き (反ニュートリノには右巻き) のカイラリティしか存在しないことを発見した。右巻きニュートリノが観測されないことから、これ以降はニュートリノは光速で運動し質量が無いとされてきた。

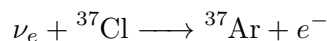
## 2.2 理論値とニュートリノ観測値の不一致

### 2.2.1 太陽ニュートリノ

太陽では4つの陽子と2つの電子が核融合する反応



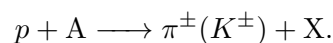
で熱エネルギーとともにニュートリノが放出される。透過性が高いニュートリノは地球まで到達し  $6.6 \times 10^{10}$  個/s/cm<sup>2</sup> で地表に降り注いでいる [?]. その太陽ニュートリノの観測はデイビス (Davis) 等によって1968年に始められた (ホームステイク実験)。彼等は



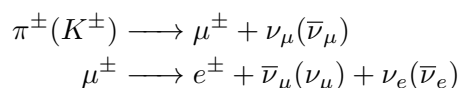
の反応を使って  ${}^{37}\text{Ar}$  を測定したが、その観測数から見積もった  $\nu_e$  のフラックスが標準太陽模型から予想される量の凡そ1/3となった。当初は実験の不備や標準太陽模型の不完全性などが疑われたが、30年以上も解決されずこの理論値と実験値の矛盾は太陽ニュートリノ問題 (solar neutrino problem) と呼ばれるようになった [?].

### 2.2.2 大気ニュートリノ

太陽ニュートリノと同様の問題が大気で発生するニュートリノ (大気ニュートリノ; atmospheric neutrinos) でも生じた。宇宙線の主成分である陽子が大気中の原子と反応すると一部が以下の反応を起こす:



ここで生成された  $\pi^\pm, K^\pm$  は順に崩壊し



となり、2 GeV 以下のエネルギー領域では地表に到達する  $\nu_\mu$  と  $\nu_e$  の個数比が理論上  $N(\nu_\mu)/N(\nu_e) \gtrsim 2$  となる。しかし1980年代終わり頃から、複数の検出器でこれと一致しない結果が得られるようになった (図2.2)。太陽ニュートリノ問題と同様に、理論値と実験値の不一致がここにも生まれたのである。これ等を解決するために提唱され、後に実験で証明されたのが次節で述べるニュートリノ振動である。

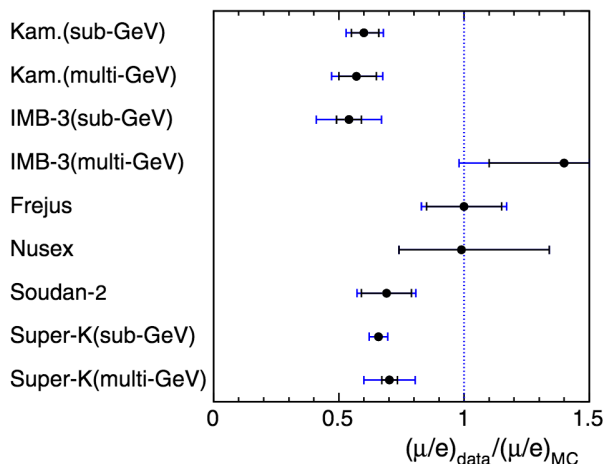


図 2.2 大気ニュートリノの観測結果 [?]. 横軸は (観測値)/(理論値) であるため, 1 に近いほど理論と実験が一致している.

### 2.3 ニュートリノ質量とニュートリノ振動

電磁相互作用と弱い相互作用を統一的に記述した電弱統一理論 (electroweak model) をワインバーグ (Weinberg) とサラム (Salam) が 1967 年に発表した頃は, ニュートリノの質量はゼロとされていた. しかし翌年太陽ニュートリノが観測されてからは素粒子物理学者たちは太陽ニュートリノ問題に悩まされるようになる. 太陽ニュートリノ問題はニュートリノに質量がありそのフレーバーが変化することでしか説明ができなかった. この時点で, クォークのフレーバー変化を示唆する研究結果は既にカビボ (Cabibbo) により発表されていた. もしレプトンもクォーク同様に対称性を破りフレーバーに変化があるのであれば, 相互作用により電荷を変える荷電カレント (charged current) は

$$\mathcal{L}_{cc} = \frac{g}{\sqrt{2}} \left[ \overline{(e \ \mu \ \tau)}_L \gamma^\mu U \begin{pmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \\ \nu_3 \end{pmatrix}_L W_\mu^- + \overline{(u \ c \ t)}_L \gamma^\mu V \begin{pmatrix} d \\ s \\ b \end{pmatrix}_L W_\mu^+ \right] + h.c. \quad (2.1)$$

と記述できる. ただしここで  $U$  は  $3 \times 3$  のポンテコルボ・牧・中川・坂田行列 (Pontecorvo-Maki-Nakagawa-Sakata matrix; PMNS 行列),  $V$  は  $3 \times 3$  のカビボ・小林・益川行列 (Cabibbo-Kobayashi-Maskawa matrix; CKM 行列) と呼ばれるユニタリ行列である. PMNS 行列は

$$U = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & c_{23} & s_{23} \\ 0 & -s_{23} & c_{23} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{13} & 0 & s_{13}e^{-i\delta_{CP}} \\ 0 & 1 & 0 \\ -s_{13}e^{-i\delta_{CP}} & 0 & c_{13} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{12} & s_{12} & 0 \\ -s_{12} & c_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

で与えられる. ただしここで混合角  $\theta$  を用いて  $s_{ij} = \sin \theta_{ij}, c_{ij} = \cos \theta_{ij}$  とした.

またニュートリノの各フレーバーの固有状態 ( $i = e, \mu, \tau$ ) は質量固有状態 ( $j = 1, 2, 3$ ) の重ね合わせで記述される.

$$|\nu_i\rangle = \sum_j U_{ij} |\nu_j\rangle \quad (2.3)$$

ニュートリノ固有状態の時間発展は質量固有状態にて行われるため

$$|\nu_i(t)\rangle = \sum_j U_{ij} |\nu_j\rangle e^{-iE_j t} \quad (2.4)$$

と表される. ここから簡単のためにニュートリノの世代数を  $2(e, \mu)$  とすると,

$$\begin{aligned} |\nu_e\rangle &= \cos\theta |\nu_1\rangle + \sin\theta |\nu_2\rangle \\ |\nu_\mu\rangle &= -\sin\theta |\nu_1\rangle + \cos\theta |\nu_2\rangle \end{aligned} \quad (2.5)$$

となり,  $t = 0$  に  $\nu_e$  だったものが時刻  $t$  に  $\nu_\mu$  変化している確率は

$$\begin{aligned} P(\nu_e \rightarrow \nu_\mu) &= |\langle \nu_\mu(0) | \nu_e(t) \rangle|^2 \\ &= |\sin\theta \cos\theta (1 - e^{-i(E_1 - E_2)t})|^2 \\ &= \sin^2 2\theta \sin^2 \left( \frac{\Delta m^2}{4E} L \right) \\ &= \sin^2 2\theta \sin^2 \left( 1.27 \frac{\Delta m^2 [\text{eV}^2]}{E [\text{GeV}]} L [\text{km}] \right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

であり, フレーバー間の振動が示唆される. ただし2行目から3行目でニュートリノ質量が小さいこと ( $E_j = \sqrt{p^2 + m_j^2} \simeq p + m_j^2/2p$ ) を用いた. また,  $L = ct$  はニュートリノ発生点から観測点までの距離である. (2.6) で明らかなようにニュートリノ振動はフレーバー間の混合があり ( $\theta \neq 0$ ) かつ質量差があって ( $\Delta m^2 \neq 0$ ) 初めて起きる現象である.

これを用いて1998年にスーパーカミオカンデ (Super-Kamiokande) が, また2001/2002年にSNOがニュートリノ振動現象が起きることを実験的に証明し, この2グループの代表者が2015年にノーベル物理学賞を受賞した. ニュートリノに質量があるとされたのはこの発見の頃からである. また後述するKamLAND実験では原子炉から放出されるニュートリノを用いてニュートリノ振動を確認している (図2.3).

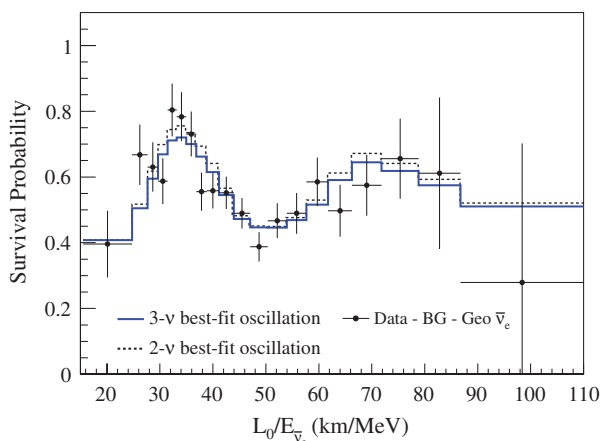


図2.3 KamLANDで検出されたニュートリノ振動 [?]. 縦軸は  $\bar{\nu}_e$  の残存率. 横軸の距離/エネルギーに対して振動しているのが確認できる.

## 2.4 ニュートリノのマヨラナ性とシーソー機構

ニュートリノに関する未解決の謎の一つが「なぜ他の素粒子と比べて極端に軽いのか」である. 図2.4で明らかなように, ニュートリノの質量は他のフェルミオンと比べて  $10^{-5}$  倍よりも小さい. ここ

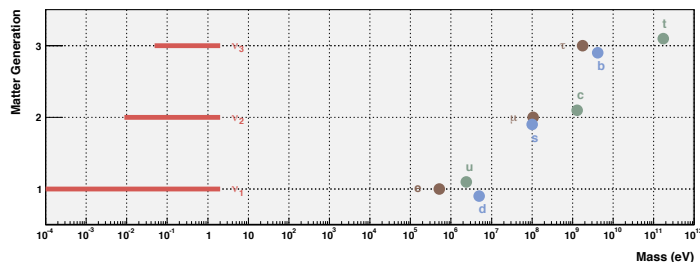


図 2.4 フェルミオン質量 [?]. ニュートリノは上限値. 他のフェルミオン質量と比べ  $10^5$  以上も小さく不自然とされている.

でマヨラナ (Majorana) が提唱したニュートリノのマヨラナ性 (Majorana properties) がニュートリノの質量の謎を解く鍵となる. ある粒子がマヨラナ粒子であるためにはディラック方程式を満たし, かつ粒子と反粒子の区別がつかないことが条件である. ここで, ディラック方程式

$$(i\gamma^\mu \partial_\mu - m_D)\psi = 0 \quad (2.7)$$

に対応するラグランジアン

$$\mathcal{L} = \bar{\psi}(\gamma^\mu i\partial_\mu - m_D)\psi \quad (2.8)$$

のうち質量項 (ディラック質量項) は

$$\mathcal{L}_D = m_D(\bar{\psi}_L\psi_R + \bar{\psi}_R\psi_L) \quad (2.9)$$

で与えられる.  $\psi_R, \psi_L$  はそれぞれ独立な 2 成分, 合計 4 成分を持つが, マヨラナ性の 2 つ目の条件である粒子と反粒子の区別がつかないこと

$$\psi_{L,R}^c = (\psi^c)_{R,L} = (\psi_{R,L})^c \quad (2.10)$$

を用いると, 自由度を 4 から 2 に減らすことができる. この時, ラグランジアンの質量項は

$$\mathcal{L}_L = \frac{1}{2}m_L(\psi_L\psi_L^c + h.c.) \quad (2.11)$$

$$\mathcal{L}_R = \frac{1}{2}m_R(\psi_R\psi_R^c + h.c.) \quad (2.12)$$

のように実数のマヨラナ質量  $m_{L,R}$  を用いて独立に記述できる. これ等 2 つを合わせてマヨラナ質量項と呼び, この際にニュートリノが作る場をマヨラナニュートリノ場と呼ぶ. 最も一般的なディラック-マヨラナ質量項は, 上記の 2 種の質量項を加えた

$$\mathcal{L}_{D+M} = m_D(\bar{\psi}_L\psi_R + \bar{\psi}_R\psi_L) + m_L\psi_L\psi_L^c + m_R\psi_R\psi_R^c + h.c. \quad (2.13)$$

$$= [\bar{\psi}_L \quad \bar{\psi}_L^c] \begin{bmatrix} m_L & m_D \\ m_D & m_R \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_R^c \\ \psi_R \end{bmatrix} + h.c. \quad (2.14)$$

で表される. 右巻きニュートリノが観測されていないことから右巻きニュートリノの質量が非常に重く ( $m_D \ll m_R \equiv M$ ), 左巻きニュートリノのマヨラナ質量が非常に軽い ( $m_D \gg m_L \simeq 0$ ) と仮定すると, (2.14) の質量行列は

$$\begin{bmatrix} 0 & m_D \\ m_D & M \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

と書き直すことができる。この行列を対角化した時の固有値が質量固有値なので、

$$m_L = \frac{1}{2}(M - \sqrt{M^2 - 4m_D^2}) \quad (2.16)$$

$$\sim \frac{m_D^2}{M} \quad (2.17)$$

となり、未だに観測されていない右巻きニュートリノの質量  $M$  を非常に大きくとることによって、観測できる左巻きニュートリノの質量  $m_L$  を小さくすることができる。現時点では右巻きニュートリノの質量  $M$  は未定だが宇宙論からは  $M > 10^8$  GeV と考えられている。以上の機構は柳田 (Yanagida) によって提唱され、シーソー機構 (seesaw mechanism) と呼ばれている。

このようにニュートリノがマヨラナ粒子ならばその小さい質量を自然に説明できるが、ディラック粒子だと難しい。よってニュートリノがマヨラナ粒子である見方が有力で、世界中で検証実験が行なわれている。現在ニュートリノのマヨラナ性を実証できる方法は1つしかなく、それが次節で説明するニュートリノレス二重  $\beta$  崩壊である。

## 2.5 ニュートリノレス二重 $\beta$ 崩壊

例えば原子炉でセシウムが崩壊してバリウムになる反応



は以下のように原子核内で中性子が陽子に崩壊して

$$n \longrightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e \quad (2.19)$$

$\beta$  崩壊 (beta decay) と呼ばれる。 $\beta$  崩壊は数多くの原子核で起きるが、特定の偶偶核においてはこの  $\beta$  崩壊が2回ほぼ同時に起きる現象が確認されていて、反応式は単純に (2.19) を2倍して

$$2n \longrightarrow 2p + 2e^- + 2\bar{\nu}_e \quad (2.20)$$

で表される (図 2.5a)。この反応は一般的に2重ベータ崩壊 ( $\beta\beta$  崩壊; double beta decay) と呼ばれるが、後述の崩壊と区別するためにニュートリノが2つ放出されることから  $2\nu\beta\beta$ , または  $2\nu$  モードと記述される。2重ベータ崩壊をする原子核は図 2.6 の  ${}^{136}\text{Xe}$  ように原子のエネルギーが  ${}_{N+1}^A\text{Y} > {}_N^A\text{X} > {}_{N+2}^A\text{Z}$  となる  ${}_N^A\text{X}$ , もしくは  $\beta$  崩壊の終状態のスピンの始状態と大幅に異なる場合に限定されるため、36種しか存在しない。そのうち10種は直接  $\beta\beta$  崩壊が確認されている (表 2.1)。

一方で、 $\beta\beta$  崩壊を起こす原子核はニュートリノを伴わない2重ベータ崩壊

$$2n \longrightarrow 2p + 2e^- \quad (2.21)$$

も起こし得る。この崩壊は「ニュートリノレス2重ベータ崩壊 (neutrinoless double beta decay)」と呼ばれ、 $0\nu\beta\beta$  もしくは  $0\nu$  モードと記述される。このモードは標準モデルのレプトン保存則を破り (後述) ニュートリノがマヨラナ粒子である場合にのみ実現される反応で、放出されるべき2つのニュートリノが原子核内で相殺することにより起きる (図 2.5b)。

一般的な  $\beta\beta$  崩壊実験では2つの電子の合計エネルギーを測定するため、図 2.7 のようなスペクトルが期待される。 $2\nu$  モードでは崩壊時の運動エネルギーの一部がニュートリノによって持ち出されるため  $Q$  値を上端とする連続スペクトルが検出されるのに対し、 $0\nu$  モードでは全ての運動エネ



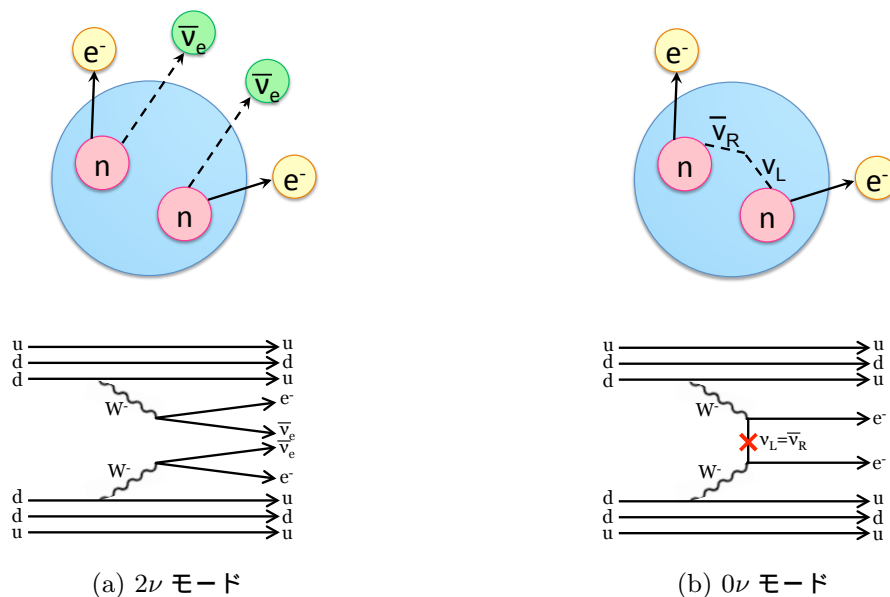


図 2.5  $\beta\beta$  崩壊の概略図及びファインマン図

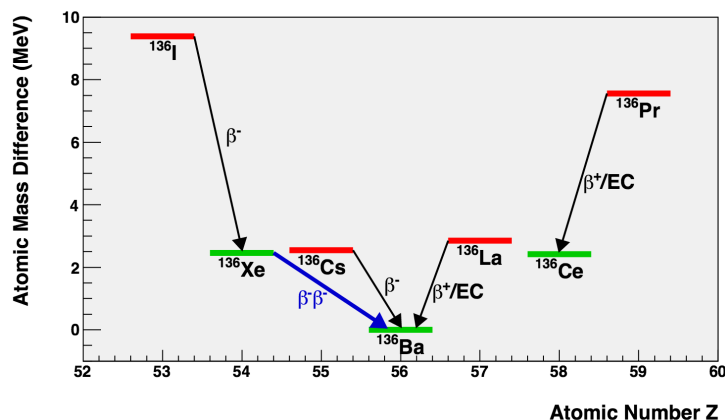


図 2.6 質量数  $A = 136$  原子核の質量差.  $^{136}\text{Xe}$  のように  $\beta$  崩壊は禁止されるが  $\beta\beta$  崩壊するとより安定する特定の偶偶核にのみ  $\beta\beta$  崩壊は許される. このような原子核は 36 種しか存在しない.

ルギーが 2 つの電子に分配されるため  $Q$  値での線スペクトルが検出される. 実際は検出器のエネルギー分解能により  $0\nu$  モードのピークも広がりを持つ上に  $0\nu$  モードのイベント数はとても少ないため検出が非常に難しく, 世界中で  $0\nu\beta\beta$  崩壊を探索する実験が行なわれている.

## 2.6 $0\nu\beta\beta$ 探索の意義

では実際に  $0\nu\beta\beta$  崩壊が発見されたら我々は何が理解できてどのような新たな問題に直面するのだろうか? まず, 解明できることはニュートリノのマヨラナ性, レプトン数の破れ, ニュートリノ有効質量及び質量階層構造である. この 3 つを組み合わせることで宇宙がどのように生成されたか等, 宇宙物理の謎に迫ることができる.

表 2.1: 実験的に発見された  $\beta\beta$  崩壊を起こす原子核 [?, ?, ?, ?, ?, ?, ?]

反応	天然存在比 [%]	Q 値 [keV]	$T_{1/2}^{2\nu}$ [yr]
${}^{48}_{20}\text{Ca} \longrightarrow {}^{48}_{22}\text{Ti}$	0.19	$4274 \pm 4$	$(4.3 \pm 2.3) \times 10^{19}$
${}^{76}_{32}\text{Ge} \longrightarrow {}^{76}_{34}\text{Se}$	7.61	$2039.04 \pm 0.16$	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{21}$
${}^{82}_{34}\text{Se} \longrightarrow {}^{82}_{36}\text{Kr}$	8.73	$2995.5 \pm 1.3$	$(9.2 \pm 0.8) \times 10^{19}$
${}^{96}_{40}\text{Zr} \longrightarrow {}^{96}_{42}\text{Mo}$	2.80	$3347.7 \pm 2.2$	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^{19}$
${}^{100}_{42}\text{Mo} \longrightarrow {}^{100}_{44}\text{Ru}$	9.63	$3034.40 \pm 0.17$	$(6.9 \pm 0.0) \times 10^{18}$
${}^{116}_{48}\text{Cd} \longrightarrow {}^{116}_{50}\text{Sn}$	7.49	$2809 \pm 4$	$(3.0 \pm 0.3) \times 10^{19}$
${}^{130}_{52}\text{Te} \longrightarrow {}^{130}_{54}\text{Xe}$	34.08	$2527.01 \pm 0.32$	$(6.1 \pm 4.8) \times 10^{20}$
${}^{136}_{54}\text{Xe} \longrightarrow {}^{138}_{56}\text{Ba}$	8.87	$2457.83 \pm 0.37$	$2.17 \times 10^{21}$
${}^{150}_{60}\text{Nd} \longrightarrow {}^{136}_{56}\text{Sm}$	5.6	$3367.7 \pm 2.2$	$9.34 \times 10^{18}$

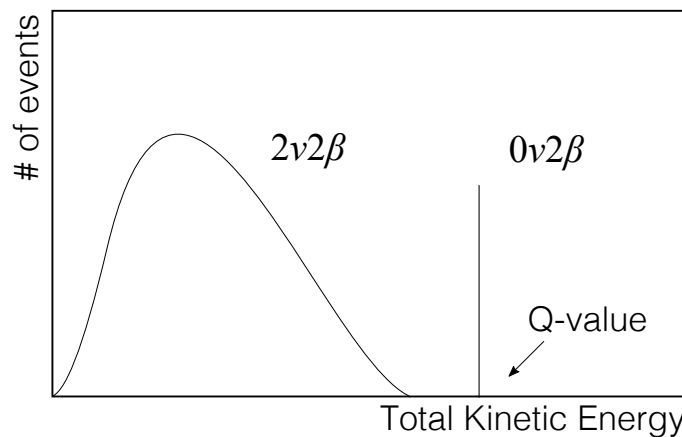


図 2.7  $\beta\beta$  崩壊で期待されるエネルギースペクトル.  $0\nu\beta\beta$  は  $\beta\beta$  の Q 値に線スペクトルを作り,  $2\nu\beta\beta$  は Q 値を上端とした連続スペクトルを作る. ただし見やすさを重視し両軸は強調してある.

### 2.6.1 ニュートリノのマヨラナ性の証明

§2.4 に記したように,  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索は現在, ニュートリノのマヨラナ性を直接証明する唯一の実験方法である. マヨラナ粒子の存在自体が大発見になるため素粒子物理学では  $0\nu\beta\beta$  実験は大いに注目を集めている.

### 2.6.2 レプトン数保存則の破れ

レプトン数とはレプトンを +1, 反レプトンを -1 とした量子数であり, 標準模型では反応の前後で保存するとされている. もし  $0\nu\beta\beta$  崩壊が見つければ, 2つのニュートリノが対消滅することで反応の前後でレプトン数が  $0 \rightarrow 2$  となるため, レプトン非保存の発見につながる.

この宇宙で, ビッグバン直後は粒子と同じ量だけ反粒子が存在したとされているが, 現在観測されている反粒子は粒子よりも圧倒的に少ない. この非対称性はどのようにして生じたのだろうか? レプ

トン数保存が破れるならば右巻きマヨラナニュートリノが左巻きニュートリノに崩壊することが可能になるため理論的に物質優勢宇宙の説明ができるようになるかもしれない。

### 2.6.3 ニュートリノのマヨラナ有効質量の発見及び質量階層構造の決定

ニュートリノのマヨラナ有効質量は 3 つの質量固有状態の混合として表される:

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle = \left| \sum_i^3 m_i U_{ei}^2 \right|.$$

$0\nu\beta\beta$  の半減期  $T_{1/2}^{0\nu}$  が明らかになると

$$\frac{1}{T_{1/2}^{0\nu}} = G^{0\nu}(Q, Z) |M^{0\nu}|^2 \langle m_{\beta\beta} \rangle^2 \tag{2.22}$$

からニュートリノマヨラナ質量を求めることができる。  $G^{0\nu}(Q, Z)$  は位相空間因子 (phase space factor) で原子核の  $Q$  値及び陽子数  $Z$  で与えられ、  $M^{0\nu}$  は核行列要素 (nuclear matrix element; NME) で理論計算によって算出される。  $0\nu\beta\beta$  の半減期が特定できると (2.22) を用いてニュートリノ有効質量を求めることができるが、NME は理論によって異なるのである程度の幅を持った値となる。

太陽ニュートリノや大気ニュートリノ実験の結果からニュートリノ質量は正常階層構造 (normal hierarchy), 逆階層構造 (inverted hierarchy), 縮退構造 (degenerated) のどれかを取ることが分かっている (図 2.8)。

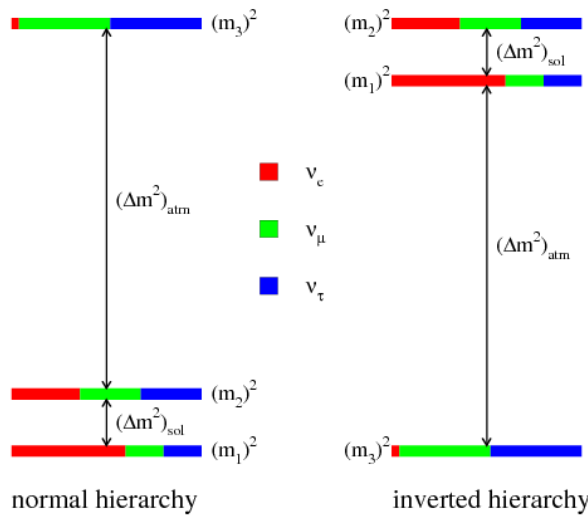


図 2.8 ニュートリノ質量階層構造 [?]. 左の正常階層構造 (Normal Hierarchy), 右の逆階層構造 (Inverted Hierarchy) の他に 3 つの質量固有状態が縮退している縮退構造 (Degenerated) が考えられている。

この階層構造はそれぞれマヨラナ有効質量の許容範囲を持っている。よって  $0\nu\beta\beta$  の半減期からマヨラナ有効質量を明らかにすることでニュートリノの質量構造が決定できる可能性がある。質量階層構造が確定すると、初期宇宙と素粒子の起源についての理解を深め更なる謎に挑戦できるかもしれない。

## 2.7 主な $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索実験

上述の通り  $0\nu\beta\beta$  崩壊は半減期が長く非常に稀な崩壊事象であるため、これを観測する検出器は以下の基準をクリアしなければならない。

### 1. $\beta\beta$ 崩壊核が大量にあること

できるだけ多くの崩壊核を準備することでより  $0\nu\beta\beta$  探索を観測しやすくする。最前線の研究をするには現世代実験では  $\mathcal{O}(100)$  kg, 次世代では  $\mathcal{O}(1000)$  kg の崩壊核が必要になるだろう。

### 2. 極低放射能環境であること

多くの  $\beta\beta$  崩壊 Q 値近郊に  $^{208}\text{Tl}$  や  $^{214}\text{Bi}$  由来の  $\gamma$  線バックグラウンドができる。  $0\nu\beta\beta$  信号を見えやすくするために、極低放射能環境を実現しバックグラウンドを極力抑える必要がある。

### 3. エネルギー分解能が優れていること

図 2.7 のように  $2\nu\beta\beta$  信号は  $0\nu\beta\beta$  信号のエネルギー値を上端とした連続スペクトルを作る。この 2 種の信号は切り離せない現象であるため、それ等を見分けるためにはエネルギーの分解能を上げるしかない。

以上の基準をクリアした実験のうち、主な  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索実験を以下に挙げる。

#### KamLAND-Zen

Kamioka Liquid scintillator Anti-Neutrino Detector Zero-Neutrino double-beta decay (KamLAND-Zen) 実験は  $^{136}\text{Xe}$  の  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索実験であり、液体シンチレータを用いたシンチレーション法で様々な粒子のエネルギー損失を検出している。詳しくは第 3 章で述べる。

#### SNO+

Sudbury Neutrino Observatory + (SNO+) は  $^{130}\text{Te}$  の  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索を主な目的とした実験であり、KamLAND-Zen に非常に似た原理の検出器である。2018 年に開始予定のこの実験は、780 トンの液体シンチレータを用いて 5 年間の測定で

$$T_{1/2}^{0\nu} \sim 2 \times 10^{26} \text{ yr (90\% C.L.)}$$

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle = 55 - 133 \text{ meV}$$

を目指す [?, ?].

#### EXO-200

EXO-200 は液体キセノンを用いて  $^{136}\text{Xe}$  の  $0\nu\beta\beta$  崩壊を探索している。この実験では放出された電子に電場をかけることで収集しエネルギーを計算する TPC(time projection chamber) とシンチレーション法を用いている。この 2 手法の組み合わせには反応の位置が特定できるとともにエネルギー分解能が良くなるメリットがある。2014 年に発表された結果では

$$T_{1/2}^{0\nu} > 1.1 \times 10^{25} \text{ yr (90\% C.L.)},$$

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle < 190 - 450 \text{ meV}$$

となった [?].

## CUORE

Cryogenic Underground Observatory for Rare Events (CUORE) は  $^{130}\text{Te}$  を標的とし、ボロメータで 10mK 程度に冷やしたサーミスタで粒子からのエネルギー損失を測定する実験である。CUORE の前身である CUORE-0 では 52 個の  $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$  の  $\text{TeO}_2$  結晶 (合計で 11kg 分の  $^{130}\text{Te}$ ) を用いて半減期を

$$T_{1/2}^{0\nu} > 4.0 \times 10^{24} \text{ yr (90\% C.L.)}$$

としている [?]. これは  $^{130}\text{Te}$  の  $0\nu\beta\beta$  崩壊に関しては最も厳しい制限であり、ニュートリノ有効マヨラナ質量に換算すると

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle < 270 - 760 \text{ meV}$$

となる。2016 年に測定開始が予定されている CUORE では CUORE-0 の 19 倍の結晶を用いて  $0\nu\beta\beta$  崩壊の発見を目指す。

## GERDA

イタリアで行われている GERmanium Detector Array (GERDA) 実験では  $^{76}\text{Ge}$  の  $0\nu\beta\beta$  崩壊を探索している。GERDA は高純度のゲルマニウムを用いた半導体放射線検出器で、放射線が入射し生成される電子-正孔対を電気信号として読み取る。半導体検出器のメリットはエネルギー分解能が優れていることにあるが、 $^{76}\text{Ge}$  の  $\beta\beta$  崩壊の Q 値 (2.04MeV) が比較的低いためバックグラウンド対策が肝心である。GERDA は 2016 年に半減期と有効マヨラナ質量を

$$T_{1/2}^{0\nu} > 2.1 \times 10^{25} \text{ yr (90\% C.L.)}$$

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle < 200 - 400 \text{ meV}$$

とした結果を発表している [?].

## 第3章

# KamLAND と KamLAND-Zen 実験

### 3.1 KamLAND 実験

KamLAND (Kamioka Liquid scintillator Anti-Neutrino Detector) 検出器は岐阜県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。地表はニュートリノ観測の妨げになる宇宙線が多いため、KamLAND は地表と比べ宇宙線の量が約 1/10000 となる地下 1000m の場所に設置されている。

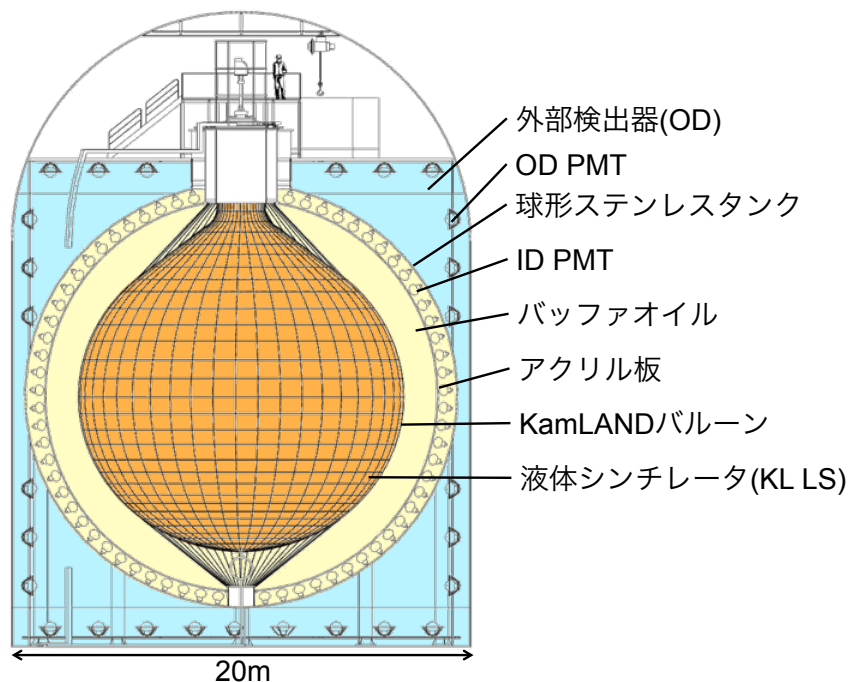


図 3.1 KamLAND 検出器

KamLAND はニュートリノの背景事象を測定する外部検出器と物理現象を観察する内部検出器に分かれている。以下にそれぞれの詳細を記す。

### 3.1.1 外部検出器

外部検出器 (Outer Detector; OD) は直径 20m, 高さ 20m の円筒型タンクで約 3.2kton の純水で満たされている。この検出器の主な役目は池ノ山の岩盤を突き抜けた宇宙線を観測することと、岩盤に含まれるウランやトリウムなどの放射性元素から放出される放射線を吸収し内部検出器まで通過するのを防止することである。

宇宙線の検出にはチェレンコフ光を用いる。OD に突入した宇宙線は水中で光速を超え衝撃波のチェレンコフ光 (Cherenkov light) を発する。これを OD の内壁に取り付けられている 140 本の光電子増倍管 (photomultiplier tube; PMT) で観測することができる。チェレンコフ光を検出した PMT の数によって宇宙線事象を識別しその後の 2msec を KamLAND 全体の不感時間とすることで宇宙線事象の残光や原子核破砕生成物の崩壊事象を他の物理的シグナルと誤認することを防いでいる。

岩盤からの放射線吸収も OD の重要な役割だ。一般的に岩盤はウラン・トリウムなどの放射性元素を多く含んでいることで知られているが、OD 内の水は岩盤から放出される  $\gamma$  線や中性子線をほぼ全て吸収することができる。

### 3.1.2 内部検出器

KamLAND 検出器の中心にあるのが内部検出器 (Inner Detector; ID) であり、直径 18m の球形ステンレスタンクで覆われている。ID の内壁には 1325 本の 17 インチ PMT と 554 本の 20 インチ PMT が取り付けられており、全体の光電面被覆率は 34% である。また ID の内側は三重構造になっており、外側から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) で満たされている。BOO と BOI はアクリル板で隔たれているが ID 上部と下部で繋がっていて、いずれも体積比で 53% のドデカン (dodecane;  $C_{12}H_{26}$ ) と 47% のイソパラフィン ( $C_{14}H_{30}$ ) で構成されている。一方で中心部を占める液体シンチレータは直径 13m のナイロン/EVOH(ethylene vinyl alcohol 共重合樹脂) 性バルーン内に入っている。

### 3.1.3 液体シンチレータ

液体シンチレータ (liquid scintillator; LS) とは放射線によって励起された原子が基底状態に戻る際に紫外光・可視光を発する液体であり、通常は溶媒と溶質 (発光剤) から成る。KamLAND は液体シンチレータを用いたニュートリノ検出器である。

#### 液体シンチレータの発光機構

この節では液体シンチレータの発光原理を簡単に述べる [?]. 詳細は専門書を参照されたい。放射線による液体シンチレーションは以下のエネルギー移行過程で生じる (図 3.2).

1. 放射線エネルギー吸収による溶媒分子の励起
2. 溶媒分子間のエネルギー移行
3. 励起溶媒分子から溶質分子へのエネルギー移行
4. 溶質分子からの発光

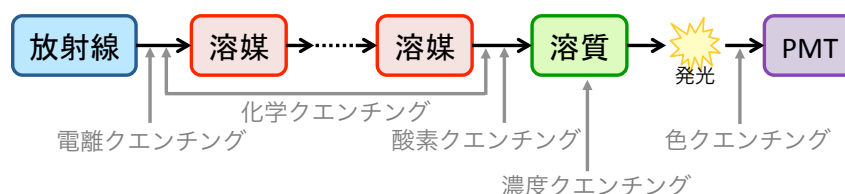


図 3.2 液体シンチレータ発光機構と消光作用

### クエンチング

クエンチング (消光作用; quenching) とは、液体シンチレータ中のエネルギー移行過程において励起エネルギーが光エネルギー以外に変換されることであり、最終的に観測される光エネルギーが減少又は消失する現象である。まだ完全には理解されていないがクエンチングはその原因により以下に分類される (図 3.2)。

#### 化学クエンチング (chemical quenching)

放射線エネルギーにより溶媒分子が励起する時と溶媒の励起エネルギーが溶質に移行する時に起きるクエンチング。その確率は後者の方が前者よりもはるかに大きく、その量はシンチレータの化学的性質に依存する。不純物クエンチングとも呼ばれる。

#### 酸素クエンチング (oxygen quenching)

液体シンチレータ中の溶存酸素 (分子状酸素) により起きるクエンチング。化学クエンチングの一種だが、区別されることが多い。溶媒分子の励起エネルギーが酸素分子に吸収されることで起きる。液体シンチレータを窒素ガスやアルゴンガスでパージし酸素を追い出すことで回避できる。

#### 色クエンチング (color quenching)

シンチレーション光の一部が液体シンチレータ自身により吸収されるクエンチング。発光波長に吸収スペクトルを持つ物質が液体シンチレータに混入することで生じる。

#### 濃度クエンチング (concentration quenching)

溶質の濃度を高くしすぎた場合に起きるクエンチング。発光溶質が低濃度の場合、溶質濃度を大きくするほど液体シンチレータの発光量は大きくなるが、ある濃度で最大に達し、それ以上の濃度では発光量は減少する。溶質が蛍光を自己吸収することから生じるため、溶質の発光スペクトルと吸収スペクトルが被っている場合に起きる。

#### 電離クエンチング (ionization quenching)

$\alpha$  粒子のような電離能の大きな粒子が液体シンチレータ中を飛行する場合に起きるクエンチング。粒子の軌跡に沿って電離・励起分子の密度が高い領域が作られ発光効率が低下することで生じる。 $\alpha$  粒子の場合は  $\alpha$  クエンチングとも言われる。クエンチの度合いは粒子の種類や励起エネルギーに依るが、例えば Q 値が 8.954MeV の  $^{212}\text{Po}$  崩壊により生じる  $\alpha$  粒子は KamLAND では約 0.7 MeV (電子エネルギー相等) しか観測されない。このようにクエンチングを経て KamLAND で実際に観測されるエネルギーを visible energy という。



## KamLAND 液体シンチレータ

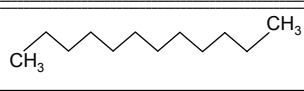
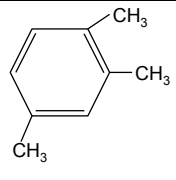
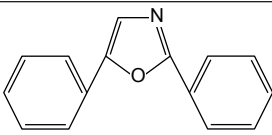
KamLAND で用いられる液体シンチレータの重要な特徴は

1. 発光量が多いこと
2. PMT で検出できる波長の光を発すること (そうで無い場合は波長変換剤を添加する)
3. 発光波長において光透過率が高いこと

である。これを満たす液体シンチレータが選ばれ使用されている。

内部検出器を満たしている 1 kton の液体シンチレータは後述する Xe 含有液体シンチレータと区別するために KamLAND 液体シンチレータ (KL LS) や Outer LS と呼ばれている。組成は表 3.1 に記した。溶媒がドデカン (N12) と 1,2,4-トリメチルベンゼン (ブソイドクメン; PC) であり、発光剤が 2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO) である。KL LS の発光波長は 350-500nm で、発光量は 8,300 photon/MeV, 集光量は使用する PMT によるが約 300 p.e./MeV である。

表 3.1: KL LS の組成

成分	構造式	構成比
ドデカン (N12)		80%
1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)		20%
2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO)		1.36g/L

## 3.1.4 光電子増倍管 (PMT)

ID で発せられたシンチレーション光や OD で発せられたチェレンコフ光は PMT で検出する。PMT の内部構造と検出原理を図 3.3 にまとめた。PMT に入射した光はまず入射窓で光電効果を起こし PMT 内部に光電子を放出する。光電子を放出する確率を量子効率と言い、PMT の性能を決定する。PMT にかげられた高電圧により、光電子は次々に電子増倍部 (ダイノード) に衝突してねずみ算的に数を増やし、最終的に  $\sim 10^7$  倍となり陽極 (アノード) で検出される。

ID では入射面の口径が 17 インチの PMT (浜松ホトニクス製 R7250) と 20 インチの PMT (浜松ホトニクス製 R3600) を用いており、それぞれ 17 インチ PMT, 20 インチ PMT と呼ばれている。これ等はダイノードの形に違いがある。17 インチ PMT はボックス・アンド・ラインフォーカス型であり時間と電荷の分解能に優れ、応答の線型性も良い。実はこれも入射窓の大きさが 20 インチであるが、時間特性が劣る端の部分をマスクしているため入射面の口径が 17 インチとなっている。一方、20 インチ PMT はベネシアンブラインド型と呼ばれているもので、Super-Kamiokande 実験で長期利用の実績がある。

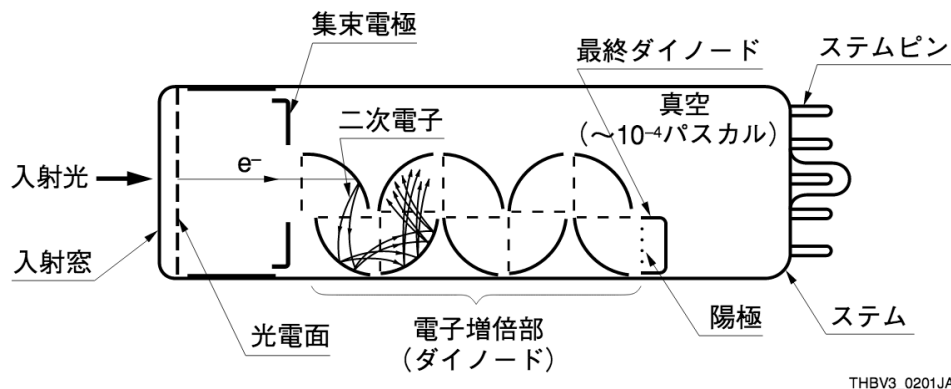


図 3.3 一般的な光電子増倍管の構造 [?]. 入射窓から PMT に突入した光子が光電面に衝突することで光電子を生成する. 光電子は PMT にかげられた電圧により次々とダイノードに衝突しねずみ算的に数を増やす. 最終的に陽極で検出される光電子は  $\sim 10^7$  個となる.

量子効率については個体差は見受けられるものの, 17 インチ PMT では一般的に 330 nm  $\sim$  400 nm の波長で凡そ 20% である (図 3.4). この範囲が液体シンチレータの発光波長と一致していることが KamLAND のような液体シンチレータを用いた実験において重要である.

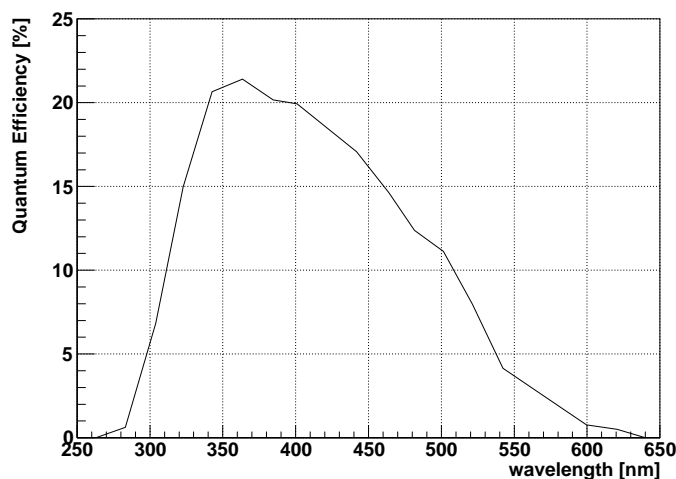


図 3.4 17 インチ PMT の量子効率. 340  $\sim$  400 nm で 20% を超える.

### 3.1.5 KamLAND におけるニュートリノ検出原理

KamLAND では 2 種類の反応を観測することでニュートリノを検出している.

#### 逆ベータ崩壊

一つ目の反応は原子炉等が由来の反電子ニュートリノを検出する際に用いられる逆  $\beta$  崩壊 (inverse beta decay) である (図 3.5).

$$p + \bar{\nu}_e \longrightarrow e^+ + n \tag{3.1}$$

$m_p < (m_n + m_e)$  であるため (3.1) の反応を起こすことができる反電子ニュートリノにはエネルギー閾値が存在する。中性子と陽子の質量差 ( $\Delta m_{np}$ ) に陽電子の静止質量 ( $m_e$ ) を加えたもので、実験系では  $E_{\text{thres}} = \Delta m_{np} + m_e = 1.81 \text{ MeV}$  である。

(3.1) で生成された陽電子と中性子はそれぞれ以下の反応をする。

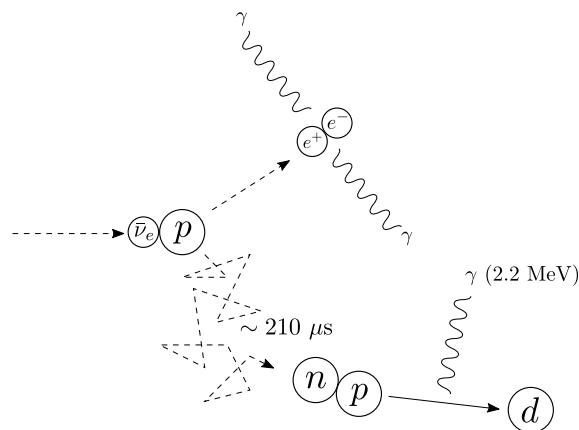


図 3.5 ニュートリノと陽子の逆ベータ反応

$$e^+ + e^- \longrightarrow 2\gamma \quad (3.2)$$

$$n + p \longrightarrow d + \gamma \quad (3.3)$$

(3.2) のように陽電子はエネルギー損失後に近くの電子とすぐに対消滅を起こし 2 つの  $\gamma$  線 ( $0.511\text{MeV}$ ) を発する。(3.1) と (3.2) から発せられる光は時間差が小さく区別がつかないため、液体シンチレータへのエネルギー損失は中性子の運動エネルギー  $T_n$  を用いて

$$E_{\text{prompt}} = E_{\bar{\nu}_e} - (\Delta m_{np} + m_e) - T_n + 2m_e \quad (3.4)$$

$$= E_{\bar{\nu}_e} - 1.804\text{MeV} - T_n + 2 \times 0.511\text{MeV} \quad (3.5)$$

$$= E_{\bar{\nu}_e} - T_n - 0.782\text{MeV} \quad (3.6)$$

となる。

他方で (3.1) で生成された中性子は周りの原子などと非弾性散乱を繰り返すことによりエネルギーを次第に失い、最終的に熱中性子となる。熱中性子は (3.3) のように近くの陽子に捕獲され重陽子と  $\gamma$  線を生成する。ここで発せられる  $\gamma$  線は

$$E_{\text{delayed}} = (m_n + m_p) - m_d = 2.22457\text{MeV} \quad (3.7)$$

である。中性子が生成されてから陽子に捕獲されるまでの時間が  $\sim 210\mu\text{sec}$  ということを用いて、KamLAND では (3.6) と (3.7) を対で検出することにより  $\bar{\nu}_e$  だと判別することができ、そのエネルギーを (3.6) から計算することができる。

#### 電子とニュートリノの弾性散乱

KamLAND でニュートリノを検出するもう片方の反応は、ニュートリノと電子の弾性散乱である (図 3.6)。この反応は  ${}^7\text{Be}$  太陽ニュートリノなどを観測する時に用いられ、反応式は

$$\nu_\alpha + e^- \longrightarrow \nu_\alpha + e^- \quad (\alpha = e, \mu, \tau) \quad (3.8)$$

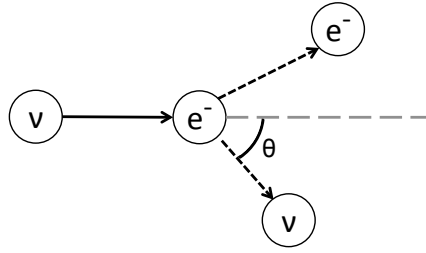


図 3.6 弾性散乱の模式図.  $\theta = 180^\circ$  の時に反跳電子の運動エネルギーは最大となる.

で与えられる.

KamLAND では反跳電子のエネルギー損失をシンチレーション光で観測するが, その運動エネルギーは運動量保存則とエネルギー保存則から, ニュートリノの散乱角  $\theta$  を用いて

$$T_e = \frac{(1 - \cos \theta) E_\nu / m_e}{1 + (1 - \cos \theta) E_\nu / m_e} E_\nu \quad (3.9)$$

と表せる.  $T_e$  は  $\theta = 180^\circ$  の時に最大となり

$$T_e(\theta = 180^\circ) = \frac{2E_\nu}{2 + m_e/E_\nu} \quad (3.10)$$

になる. この反応は逆ベータ崩壊の遅延同時計測のような特殊な特徴が無いため他のイベントと区別するのは難しい. 更に KamLAND にはニュートリノの散乱角  $\theta$  の感度が無いため, 前述の逆ベータ崩壊とは異なり  $E_\nu$  を個別に決定することはできない. よってこの反応は得られたエネルギースペクトルから背景事象を差し引くことでニュートリノの反応数を計算する.

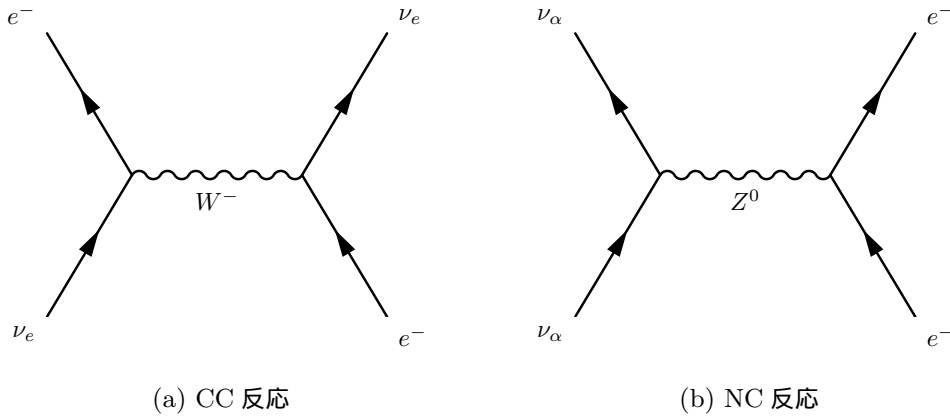


図 3.7 電子とニュートリノ弾性散乱のファインマン図

図 3.7 のファインマン図に示したように, 弾性散乱には電荷を持つ  $W^-$  ボソンを媒介する荷電カレント (charged current; CC) と電荷を持たない  $Z^0$  ボソンを媒介する中性カレント (neutral current; NC) の 2 種類がある. 中性カレントは全てのフレーバーのニュートリノで反応が起きるが, 荷電カレントは電子ニュートリノでしか起きない. よって電子ニュートリノの反応断面積は他 2 フレーバーと比べ 6 倍大きい.

## 3.2 KamLAND-Zen 実験

KamLAND-Zen(KamLAND Zero-Neutrino double beta decay search) とは, §2.5 で述べた  $0\nu\beta\beta$  崩壊を探索する実験である [?].

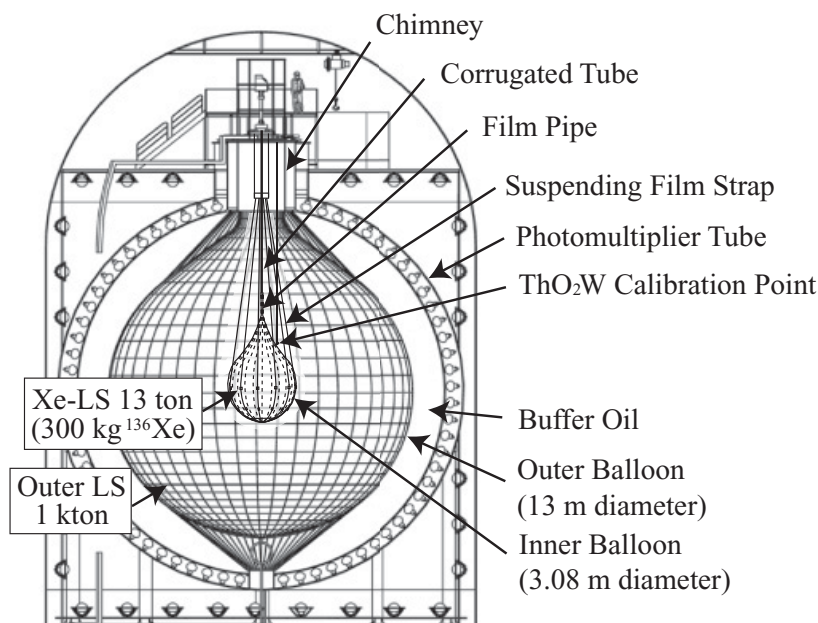


図 3.8 KamLAND-Zen 検出器の概略図 [?]. KamLAND の中心部に Xe 含有液体シンチレータを入れたナイロン製バルーンが吊り下げている。

KamLAND-Zen は, 従来の KamLAND 検出器の中心に Xe 含有液体シンチレータを入れたミニバルーンが備え付けられていることで特徴付けられる (図 3.8). 詳細は以下に述べるが, 大きさや不純物量などの数値は 2015 年まで行われていた 400kg phase のものであることに注意されたい。

### 3.2.1 ミニバルーン

KamLAND 内部検出器の中心にはミニバルーン (MIB) と呼ばれる, ナイロン製バルーンが吊るされている. ナイロンフィルムの厚さは  $25 \mu\text{m}$  で, 直径 3.08 m の涙型形をしている. MIB の素材は光透過率, 液体シンチレータへの溶け出し, 放射性不純物の含有量等の特徴を考慮し選ばれた [?]. 極低バックグラウンドを実現するために製造は全てクリーンルーム内で行われている。

### 3.2.2 Xe 含有液体シンチレータ

MIB は 13 ton の Xe を溶解した液体シンチレータ (Xe LS) で満たされている. 液体シンチレータの組成は表 3.2 の通りで, Xe で発光量が下がるため KL LS と比べ PPO 濃度を大きくしてある. また MIB に負担がかからないように内外の液体シンチレータを同一の密度  $0.777 \text{ g/cm}^3$  にするために, Xe LS ではドデカンより軽いデカンを用いている. 本論文では, MIB 内の液体シンチレータを Inner LS と呼び, 現行の Xe LS に特化する際は後述の LAB LS と区別するために N10 LS と呼ぶことに

する. KamLAND-Zen 400 の N10 LS の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  含有量はそれぞれ  $(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-16}\text{g/g}$ ,  $(5.5 \pm 0.3) \times 10^{-17}\text{g/g}$  だった [?].

表 3.2: Xe LS の組成

成分	構造式	構成比 (体積比)
デカン (N10)		82.3 %
1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)		17.7 %
2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO)		2.7 g/L
キセノン	Xe	2.9 wt%

Xe は遠心分離法で  $^{136}\text{Xe}$  を  $(90.77 \pm 0.08)\%$  に濃縮したキセノンを用いている.  $^{136}\text{Xe}$  を  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索に用いるには様々なメリットがある.

その一つにキセノンが液体シンチレータに容易に溶解し, 着色などの支障をきたさないことが挙げられる. また希ガスなので安定で, 必要に応じて Inner LS を真空引きして液体シンチレータから取り出すこともできるため KamLAND-Zen に適している. 工業的にも元々天然存在比が高い上に容易に濃縮が可能なので大量の  $\beta\beta$  崩壊核を比較的安価で入手できる.

更に物理的なメリットに高い Q 値 (2.458MeV) が挙げられる. この Q 値は原子核崩壊によるほぼ全ての  $\beta$  線,  $\gamma$  線のエネルギーよりも大きく  $0\nu\beta\beta$  信号はバックグラウンドが低い領域にできるため観測に適している. 唯一懸念されるのが  $^{208}\text{Tl}$  から放射される 2.615MeV の  $\gamma$  線だが, これは必ず 0.5MeV 以上の  $\gamma$  線と同時に発せられるため  $^{136}\text{Xe}$  の  $0\nu\beta\beta$  領域には被らず問題にならない. 次に  $0\nu\beta\beta$  崩壊の半減期の逆数は

$$[T_{1/2}^{0\nu}]^{-1} = G^{0\nu}(Q, Z)|M^{0\nu}|^2 \langle m_{\beta\beta} \rangle^2 \tag{3.11}$$

で与えられる [?].  $G^{0\nu}(Q, Z)$  は位相空間因子,  $M^{0\nu\beta\beta}$  は核行列要素,  $\langle m_{\beta\beta} \rangle$  は有効マヨラナ質量である.  $Q = Q + 2m_e$  を用いて原子核が作る場を非相対論的な Coulomb 場と見なす Primakoff-Rosen 近似を適用すると

$$G^{0\nu}(Q, Z) \sim \frac{Q^5}{30} + \frac{2Q^2}{3} + Q - \frac{2}{5} \propto Q^5 \tag{3.12}$$

となる. ゆえに Q 値が大きい  $^{136}\text{Xe}$  の  $0\nu\beta\beta$  の半減期は小さいので, 探索を有利に進められる [?].

### 3.2.3 KamLAND-Zen 実験の沿革

KamLAND-Zen 実験の沿革を図 3.9 に示した. 2011 年 10 月に約 400kg の Xe を用いた KamLAND-Zen 400 を始めたが, 予測しなかった  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  などの汚染が見つかり 2012 年 2 月にそれ等の除去を試みた LS 濾過作業を行った. しかしこの作業では  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  の有意な変化が見られな

かったため、2012年6月から2013年11月にかけて蒸留と液液抽出を含めたLS純化作業 (purification campaign) が行われた。この純化作業の前までを 1st phase, 純化作業の後を 2nd phase と呼ぶ。2015年10月に 2nd phase は終了し、§3.2.6 で述べるような結果が得られた。

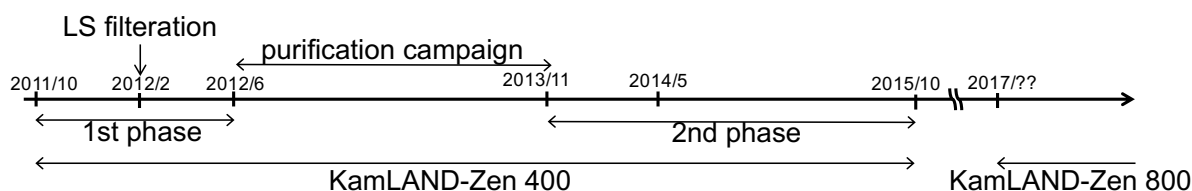


図 3.9 KamLAND-Zen 実験の沿革

KamLAND-Zen の次のステップとして、約 800kg の Xe を約 30 m<sup>3</sup> の液体シンチレータに溶かしを大きな MIB(半径 ~ 192 cm) に入れる KamLAND-Zen 800 が予定されている。KamLAND-Zen 800 では 2 年の観測でマヨラナ有効質量  $\langle m_{\beta\beta} \rangle = 50$  meV の到達を目標としている。元来は 2016 年秋に測定を開始できるように準備が進められ、400kg phase よりも低バックグラウンドの MIB を作成するために MIB 作成工程に工夫がされていた。しかし、新たに作成した MIB を KamLAND に導入した後に MIB から液体シンチレータのリークが見つかったためこの MIB は引き上げられ現在は新たな MIB の作成途中である。2017 年中には 800kg phase が開始される予定である。

### 3.2.4 400kg Phase でのバックグラウンド

ミニバルーン内の放射性不純物によるバックグラウンドは  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索において深刻な問題である。ここに 400kg phase の主なバックグラウンド源を記す。

#### <sup>134</sup>Cs

ミニバルーンに付着した半減期 2.06 yr の <sup>134</sup>Cs は Q 値 2.059MeV で <sup>134</sup>Ba に  $\beta$  崩壊し、 $2\nu\beta\beta$  信号のバックグラウンドとなる。2011 年にミニバルーンを仙台にて製作していた際に、福島第一原子力発電所事故により降下したものとされている。

#### <sup>214</sup>Bi

同じくミニバルーンに付着した半減期 164 $\mu$ sec の <sup>214</sup>Bi は  $0\nu\beta\beta$  信号のバックグラウンドとなる。<sup>214</sup>Bi はウラン崩壊系列 (付録 A) に所属する核で、そのイベント数は LS 中の <sup>226</sup>Ra 量に依存する。娘核の <sup>214</sup>Po の短い寿命から遅延同時計測で液体シンチレータ中の <sup>214</sup>Bi は  $(99.95 \pm 0.01)\%$  が検出できるが [?], ミニバルーンに付着しているものは <sup>214</sup>Po のエネルギーの一部がミニバルーンで損失されるためタギングの効率が落ちバックグラウンドとなりやすい。現在は  $0\nu\beta\beta$  崩壊に感度を持つバックグラウンドが低い体積 (低 BG 体積) を解析の時点で MIB から離れた小さな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。

<sup>226</sup>Ra と放射平衡にあると仮定されている <sup>238</sup>U の汚染ルートに関しては、解析で算出されたミニバルーンの <sup>238</sup>U 濃度 (0.16ppb) に比べて ICP-MS 分析より明らかになったナイロン素材の U 濃度 (2ppt) が二桁も小さいことから、フィルム表面が何かしらの原因によって汚染されたと考えられている。その一つが蒸留作業中の空気漏れによる <sup>226</sup>Ra を含んだ物質の LS への溶け込みで、もう一方が

ミニバルーン製作中・導入時の汚染である。前者に関しては理解できているため次回以降は防止でき、後者は 800kg phase 用バルーンを以前よりもクリーンな環境で製作・導入することで防ぐことができる。

$^{110m}\text{Ag}$

$^{110m}\text{Ag}$  は  $^{110}\text{Ag}$  の核異性体で、半減期 249.79 day で  $^{110}\text{Cd}$  に  $\beta$  崩壊する (Q 値 3.01 MeV)。この核種は自然には存在しないものだが、KamLAND-Zen 実験開始時にミニバルーンもしくは液体シンチレータに混入してしまった。具体的な経路は不明だが、Xe の空輸中に宇宙線による原子核破砕によって生成され、福島第一原子力発電所の事故で放出されたものがミニバルーンに付着してしまったと考えられている。 $^{110m}\text{Ag}$  が作るピークは  $0\nu\beta\beta$  のピークと被っている上に崩壊を待つには半減期が長いので、2012 年から 2013 年にかけて長期間の純化作業を行い 1/10 程度に削減した。混入経路は何れにしても一過性のものであり、純化作業で除去できなかったものも 1 年以下の半減期で大半が既に崩壊しているため、800 kg phase では  $^{110m}\text{Ag}$  のバックグラウンドは無視できるほど小さくなると期待されている。

原子核破砕による  $^{10}\text{C}$

天然に存在する炭素は約 99% が  $^{12}\text{C}$  だが、KamLAND 内では高エネルギーミュオンによる原子核破砕で  $21.1 \pm 1.8$  events/day/kton のレートで  $^{10}\text{C}$  が生成されている。 $^{10}\text{C}$  は 27.8 sec の半減期、Q 値 3.65 MeV を持つ不安定核であり、 $0\nu\beta\beta$  領域に影響する。

図 3.10 に示したように、高エネルギーミュオンによる  $^{12}\text{C}$  の原子核破砕では 90% の確率で中性子が生じる。この熱中性子は約 210  $\mu\text{sec}$  後に陽子に捕獲され重陽子を生成し  $\gamma$  線を放出する。ミュオン、熱中性子捕獲、そして  $^{10}\text{C}$  崩壊事象を三重遅延同時計測することにより  $^{10}\text{C}$  事象を解析的に識別し排除することができる。この排除効率を上げることが次の目標の一つである。

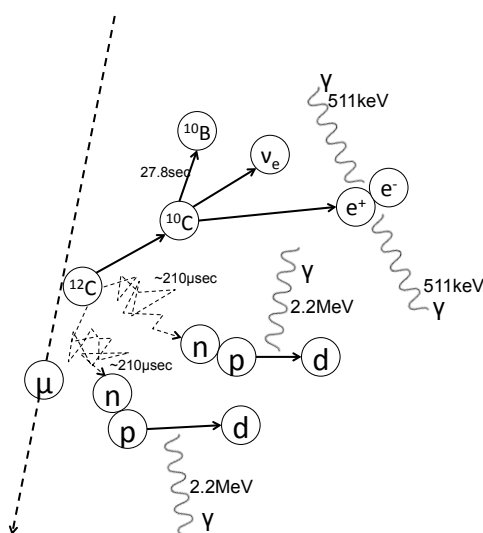


図 3.10  $^{10}\text{C}$  崩壊事象模式図。ミュオン、熱中性子捕獲、 $^{10}\text{C}$  崩壊事象の三重遅延同時計測でイベントを排除している。



太陽ニュートリノ

太陽内部で  $^8\text{B}$  が  $\beta^+$  崩壊する際に生じる太陽ニュートリノも  $0\nu\beta\beta$  領域にバックグラウンドを作る。スペクトルが広がっているため  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索への影響は少ないものの、除去するのが難しい信号でもある。

$^{136}\text{Xe}$  の  $2\nu\beta\beta$  崩壊

いくら放射能的にクリーンな検出器を作っても避けられないバックグラウンドが  $^{136}\text{Xe}$  の  $2\nu\beta\beta$  崩壊事象である。理論的には  $2\nu\beta\beta$  信号は 2.458 MeV の Q 値を端とする連続スペクトルを作る傍ら  $0\nu\beta\beta$  信号は Q 値での線スペクトルを作るため判別可能なのだが、実際にはエネルギー分解能でスペクトルが幅を持ってしまうためこの 2 つの信号が重なってしまう。これを避けるためにはエネルギー分解能を上げるしか手段がない。そのために §3.2.8 で述べる KamLAND2-Zen が計画されている。

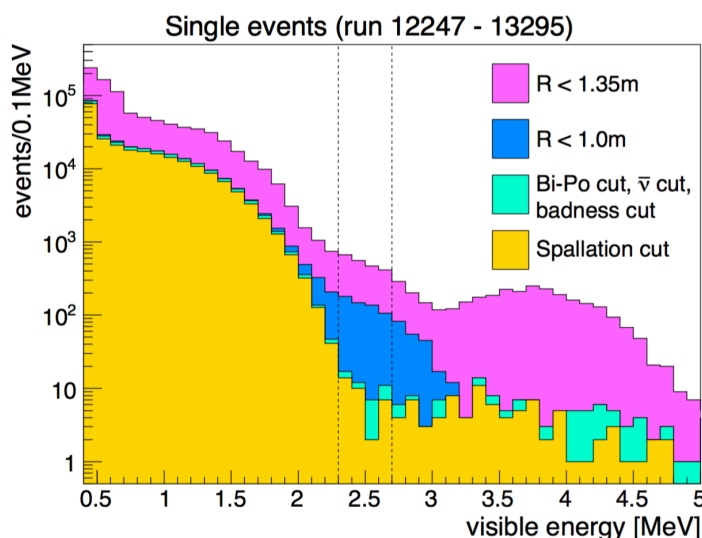


図 3.11 Phase 2 での 0.5~5.0MeV のイベント分布 [?]. 点線内が  $0\nu\beta\beta$  領域. ピンク・青が  $^{214}\text{Bi}$  を, 緑が  $^{10}\text{C}$  を表している. オレンジの ~ 2.5 MeV 以下は主に  $2\nu\beta\beta$  が支配している

KamLAND-Zen 400 phase 2(蒸留純化作業後) での 0.5MeV から 5.0MeV の結果を図 3.11 に示した。ピンクが主に MIB 中の  $^{214}\text{Bi}$  の事象で低 BG 体積を小さくすることで排除している。青は主に LS 中の  $^{214}\text{Bi}$  由来の事象, 緑が  $^{10}\text{C}$  由来のものである。残りのオレンジのスペクトルでは ~ 2.5 MeV 以下の大部分が  $2\nu\beta\beta$  信号であるため、現在支配的なバックグラウンドは上に列挙したもののうちタグできなかった原子核破碎による  $^{10}\text{C}$ , そして避けられない  $2\nu\beta\beta$  信号である。

3.2.5 液体シンチレータ純化

バックグラウンドを減らすために、今まで様々な方法で液体シンチレータの純化が行われたきた。

### 濾過

LS 純化で最も単純なのは濾過 (フィルトレーション; filtration) である。濾過の長所は操作がシンプルで純化が速く液体シンチレータの組成を変えないため気軽に行えることであるが、イオンや分子などの小さい不純物を取り除くことができない欠点もある。KamLAND-Zen では濾過精度 15nm, 50nm のテフロンフィルタを用いた純化を行っている。

### 液液抽出

濾過の次にシンプルなのが LS を純水と混合し攪拌することにより LS に混入していた極性不純物を純水に移す液液抽出 (water extraction; WE) である。KamLAND では LS を純水と分離した後、窒素ガスでパーズして LS に混入する微量の水分を吹き飛ばす (図 3.12)。この液液抽出も処理が速い利点があるものの、極性の不純物しか除去できない欠点がある上に窒素ガスパーズで希ガス成分を失うため Inner LS には適応できない。実験室での鉛除去研究 [?] では Outer LS 中の鉛除去率は 30% を超えることはなかった。

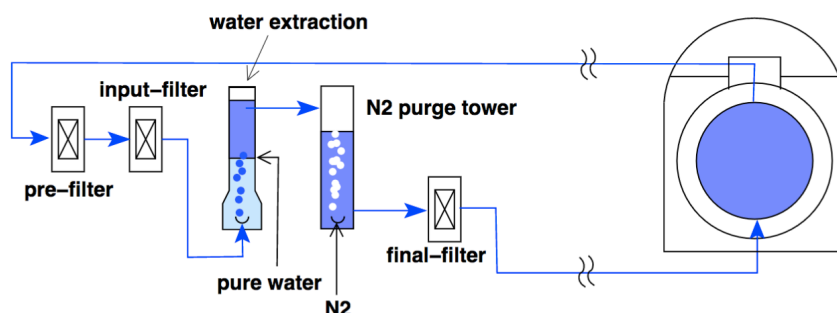


図 3.12 KamLAND での液液抽出システム [?]. KamLAND 上部から取り出された LS は濾過された後に液液抽出、窒素パーズされ、最終フィルタを通った後に KamLAND に戻される。このように、KamLAND では液液抽出の後に必ず窒素パーズを行うよう配管が設計されている。

### 蒸留

蒸留 (distillation) は溶液の各成分の沸点の違いを用いて純化する方法である。熱源で溶液を熱することで、沸点の低い成分が蒸発し装置の上部に溜まる。これを冷却し液体として取り出すことを繰り返すと成分を分別することができる。KamLAND では、液体シンチレータを減圧することで沸点を下げ比較的低温で蒸留する減圧蒸留を行っている。蒸留法は KamLAND で放射性金属不純物を  $\sim 10^{-4}$  に低減できるが、揮発成分を失うため予め Xe を LS から抜き取らなければならない等、人的・時間的コストがかかるのが欠点である。またこれまでの成果から、ポロニウムは蒸留で除去率が悪いことが分かっている。原因は特定されていないが、ポロニウム化合物の沸点が LS 成分の沸点にとっても近いことなどが考えられる。

### 液体シンチレータ内での不純物の化学形態

液体シンチレータ内での放射性金属の化学形態を知ることは効率的にそれ等を除去するために重要である。例えば、本研究で除去対象となった鉛は U, Th 系列のポロニウムから  $\alpha$  崩壊するものである。 $\alpha$  崩壊直後の鉛イオンはエネルギーがとて高いため、液体シンチレータの中では統計的に一定

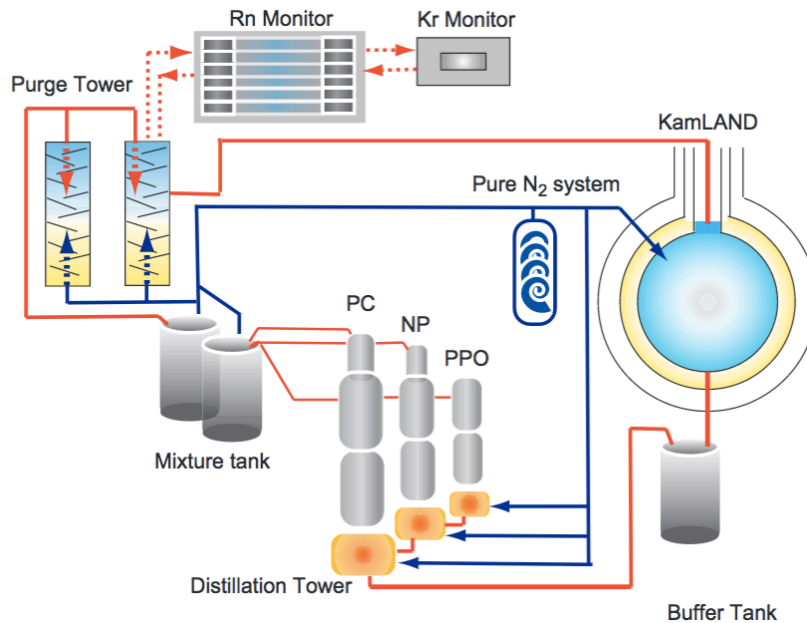


図 3.13 KamLAND での蒸留システム [?]. KamLAND 内部から取り出された LS はタンクを經由して蒸留塔 (distillation tower) に運ばれる。熱せられている蒸留塔で LS は各成分に分けられ、純度の高い成分のみが次のタンク (mixture tank) で混合される。LS 中の放射性金属を更に減らすために窒素パージしてから KamLAND に戻される仕組みになっている。

割合の有機鉛を生成すると考えられる [?]. この場合、液液抽出をいくら行っても一定割合存在している有機鉛を除去することはできない。このようにして、効率的な純化を行うためには化学形態を理解した上で適切な手法を選ばなければならない。

### 3.2.6 これまでの成果

KamLAND-Zen 実験では  $0\nu\beta\beta$  崩壊のイベントを選別するために以下の基準を設けている。

1. イベントの位置が検出器中心から 2.0 m 以内にあること。この体積を等体積で上下それぞれ 20 分割し、同時フィットを行う。  
MIB フィルムが  $^{214}\text{Bi}$  で汚染されているので、それによる背景事象を避けるため。
2. イベント時刻がミュオンイベント後 2 msec 以内でないこと。  
ミュオンに起因するノイズや中性子イベントを排除するため。
3. Bi-Po イベントでないこと。  
 $^{214}\text{Bi}$ - $^{214}\text{Po}$  は同時遅延計測で、 $^{212}\text{Bi}$ - $^{212}\text{Po}$  は各 PMT の光検出時刻分布により区別し、それぞれ  $(99.95 \pm 0.01)\%$ ,  $(95 \pm 3)\%$  のイベントを排除している。
4. 原子炉由来の  $\bar{\nu}_e$  でないこと。
5. PMT の検出時刻分布・光量分布がイベントの位置から期待される分布と一致していること。

2016 年に発表された KamLAND-Zen 400 の結果 [?] では、 $^{136}\text{Xe}$  の  $2\nu\beta\beta$  の半減期を  $T_{1/2}^{2\nu} = 2.21 \pm 0.02(\text{stat}) \pm 0.07(\text{syst}) \times 10^{21}$  yr,  $0\nu\beta\beta$  の半減期を  $T_{1/2}^{0\nu} > 1.07 \times 10^{26}$  yr(90%C.L.) としている。これはニュートリノのマヨラナ有効質量を  $\langle m_{\beta\beta} \rangle < (61 - 165)\text{meV}$  としており、現在世界で

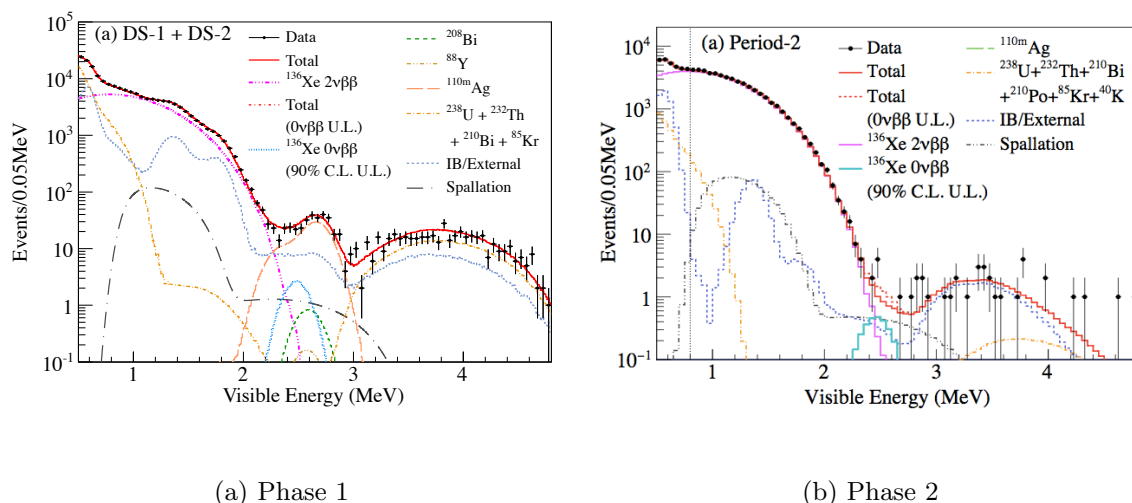


図 3.14 KamLAND-Zen のこれまでの結果. Phase 1 が純化作業前, Phase 2 が純化作業後. 純化作業で 2.2 ~ 3 MeV のイベントが減り, Ag が大幅に削減できたことが分かる

最も厳しい制限をつけている. 更に制限を良くするため計画されている KamLAND-Zen 800 では支配的なバックグラウンドがミュオンによる原子核破砕となることが見込まれ, カット条件の最適化や検出器のエネルギー分解能を向上することで上記の通りに有効マヨラナ質量  $\langle m_{\beta\beta} \rangle < 50\text{meV}$  の測定を実現できると期待されている.

### 3.2.7 KamLAND-Zen 800 以降の課題

前述の通り, KamLAND-Zen 400 では半減期  $10^{26}$  年程度の  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索ができるほど液体シンチレータ中のバックグラウンドを低減することに成功した. しかし現在は低 BG 体積を検出器中心から半径 1 m としており, MIB 全体積の 30% 程度しか使っていない. よって次の課題の 1 つに KamLAND-Zen の感度を上げるための低 BG 体積拡張が挙げられる.

低 BG 体積を広げるためには MIB 表面の  $^{214}\text{Bi}$  イベントを削減することが絶対条件となる. これを実現するには 2 つの手段を取ることができる. 一つ目が MIB の放射性不純物を削減することで, 二つ目が MIB 表面の  $^{214}\text{Bi}$  イベントをタグgingにより除去することである.

MIB の放射性不純物を削減することへの取り組みは既に行なわれている. 400kg phase で  $(4.61 \pm 0.04) \times 10^{-11}$  g/g だった MIB の  $^{238}\text{U}$  濃度は, 2016 年にインストールされた 800kg phase 用 MIB では  $(3 \pm 2) \times 10^{-12}$  g/g (preliminary) に改善されている [?].

更に  $^{214}\text{Bi}$  イベントを減らすには  $^{214}\text{Bi}$  のタグging効率向上が必須である.  $^{214}\text{Bi}$  イベントは現在  $^{214}\text{Bi}$ - $^{214}\text{Po}$  の遅延同時計測 (Tag 1;  $\beta$ - $\alpha$ ) で検出しているが,  $^{214}\text{Po}$  崩壊による  $\alpha$  線の飛程が 100  $\mu\text{m}$  程度であるため MIB 表面イベントのタグging効率は 52.5% [?] でかなり低い. しかしこれに加えてタグging効率が 67.8% の  $^{214}\text{Pb}$ - $^{214}\text{Bi}$  の遅延同時計測 (Tag 2;  $\beta$ - $\beta$ ) を行うと (図 3.15),  $^{214}\text{Bi}$  のタグging効率が今までの 52.5% から 84.7% に大幅に上がると期待される. 実際に Tag 2 が可能になれば, Tag 2 を行わない時と比べて 400kg phase では低 BG 体積を 1.5 倍, KamLAND2-Zen<sup>\*1</sup> では 1.3 倍にできる. KamLAND2-Zen の場合, これは  $0\nu\beta\beta$  の感度を 14% ~ 29% 上げることに相当

\*1 400kg phase と同じ MIB と Inner LS の  $^{238}\text{U}$  含有量を仮定した.

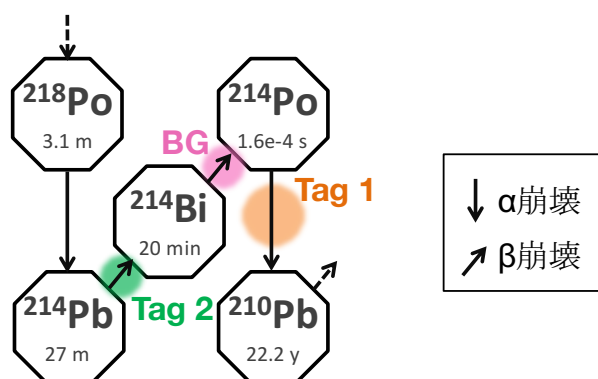


図 3.15  $^{214}\text{Bi}$  崩壊図.  $0\nu\beta\beta$  のバックグラウンドとなる  $^{214}\text{Bi}$  はウラン系列の構成員である.  $^{214}\text{Bi}$  イベントは現在  $^{214}\text{Po}$  との遅延同時計測 (Tag 1) で排除しているが, 本研究では  $^{214}\text{Pb}$  との遅延同時計測 (Tag 2) 実施を目指す.

する.

Tag 2 は  $^{214}\text{Pb}$  からの  $\beta$  線及び  $^{214}\text{Bi}$  からの  $\beta$  線を遅延同時計測するものであるが,  $^{214}\text{Bi}$  の半減期が 19.9 分と長いことから, 一度先発信号の  $^{214}\text{Pb}$  が検出されるとそのイベント位置から半径 40 cm は 1 時間不感時間とされる. 400kg phase では液体シンチレータ中に  $^{214}\text{Pb}$  の疑似信号となる  $^{210}\text{Bi}$  が多く存在し不感時間が最大 25% となるため, 不感時間が多すぎると判断され Tag 2 は行われていなかった. 従って  $^{210}\text{Bi}$  を 90% 以上除去し不感時間を 2.5% 程度以下に削減することができれば, Tag 2 が実施可能になり低 BG 体積を拡大できるため  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索を有利に進めることができるようになる. 結論として, 800kg phase 以降の課題の 1 つに低 BG 体積拡大に向けた液体シンチレータ中  $^{210}\text{Bi}$  の 90% 以上の削減が挙げられる. これがまさに本研究の動機である.

### 3.2.8 将来計画

KamLAND-Zen 実験の次に行う実験として, いくつか候補が挙げられている. ここではそれ等を簡単に紹介する.

#### KamLAND2-Zen

KamLAND-Zen の次期計画として最有力なのが KamLAND2-Zen 実験である. KamLAND-Zen と原理や探索対象の物理現象は同じだが, KamLAND-Zen では  $2\nu\beta\beta$  と  $0\nu\beta\beta$  のエネルギースペクトルが一部重なっているため, この 2 つの信号を区別しやすくするためにエネルギー分解能向上を試みた計画である. 現在, KamLAND2-Zen に向けて様々な研究開発が行なわれている. 現在計画されている KamLAND-Zen からの改善点は

- Xe 量を増やす (1,000kg)
- 大光量液体シンチレータの導入 (LAB LS)
- PMT への集光ミラー装着
- 量子効率の高い PMT の導入

である. バルーンを半径 2.14 m に拡大し  $^{136}\text{Xe}$  の量を増やすことで,  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索に有効な  $^{136}\text{Xe}$  量を増やせる. 次にシンチレーション光の集光量を増やすために大光量の液体シンチレータ導入と

PMT への集光ミラーの装着が計画されている。大光量液体シンチレータに関しては、発光量を現在の 1.5 倍にするために現段階では直鎖アルキルベンゼン (linear alkylbenzene; LAB) に PPO を 2.00g/L 溶かし込んだ液体シンチレータ (LAB LS) が最も有力とされている (図 3.17)。LAB は引火点が高く常温で安定していて取り扱いやすいため地下実験に適していて、SNO+ 実験でも用いられる予定である。PMT への集光ミラーの装着では集光量が 1.8 倍になり、液体シンチレータの発光量向上と合わせると集光量が現在の 2.7 倍、エネルギー分解能は 0.6 倍に改善されることが期待されている [?]。また、現在 OD で用いられているような量子効率の高い PMT を用いることで更に感度の向上が見込める。

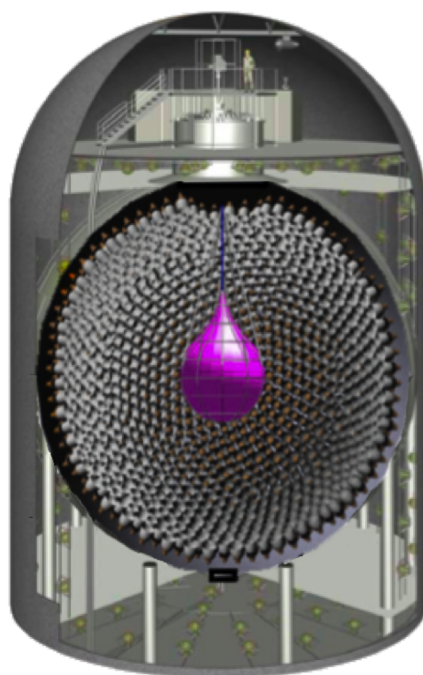


図 3.16 KamLAND2-Zen 断面図  
PMT にウィンストンコーン集光ミラーが被せてある

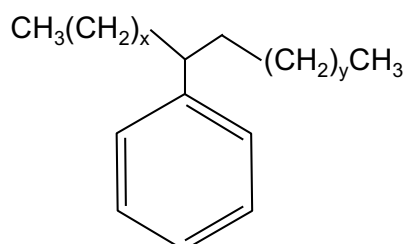


図 3.17 LAB の構造図  
通常  $x + y = 10 \sim 13$

#### その他の将来計画

他の次期計画候補として暗黒物質探索実験の PICO-LON (Planar Inorganic Crystal Observatory for LOw background Neutr(al)ino) が挙げられる。これは高純度の板状プラスチックシンチレー

タ NaI(Tl) 結晶を重ねて KamLAND の ID に導入することにより暗黒物質の有力な候補である WIMPs (weakly interacting massive particles) を直接検出することを目的とする実験である。

IsoDAR(Isotope Decay-At-Rest experiment)@KamLAND も KamLAND 将来計画の候補に挙がっている。IsoDAR は第4世代のニュートリノとしてステライルニュートリノ (sterile neutrino) を探索することと、非標準的な相互作用を探索することを目的としている。H<sub>2</sub><sup>+</sup> をサイクロトロンで加速し KamLAND 内に設置する <sup>9</sup>Be に照射することによって生成する中性子を <sup>7</sup>Li に吸収させ、新たに生成される <sup>8</sup>Li から放出されるニュートリノを検出する実験である。

KamLAND にニュートリノの到来方向検出機能を持たせることも将来計画の1つである。現在の KamLAND ではニュートリノの到来方向を検出できないため、仮に超新星爆発によって生じる超新星ニュートリノを検出できたとしてもその方向を特定できない。他に地球ニュートリノ、原子炉ニュートリノを含めた低エネルギーニュートリノの到来方向を検出することにもメリットがあるため、現在研究開発が進められている。

## 第4章

# 金属スカベンジャー選別

§3.2.7 で述べたように, KamLAND-Zen 800 以降の課題の 1 つとして Tag 2 実施に向けた液体シンチレータ中  $^{210}\text{Bi}$  の削減が挙げられる. MIB を挟む両方の LS の  $^{210}\text{Bi}$  濃度を 1/10 以下に減らすことで  $^{214}\text{Bi}$  の Tag 2 の効率が上がり,  $0\nu\beta\beta$  探索の有効体積を拡大することができる.

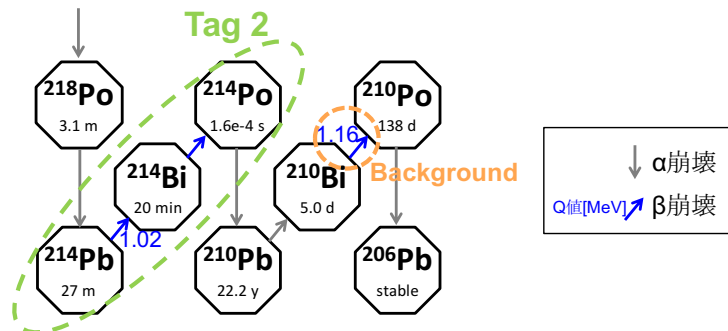


図 4.1 Tag 2 の概略図.  $^{214}\text{Pb}$  と  $^{214}\text{Bi}$  を遅延同時計測するが,  $^{210}\text{Bi}$  の  $\beta$  崩壊事象が  $^{214}\text{Pb}$  の疑似信号となるため  $^{210}\text{Bi}$  が多いと不感時間が長くなってしまう.

ウラン崩壊系列を見ると, 除去したい  $^{210}\text{Bi}$  の親核に半減期が長い  $^{210}\text{Pb}$  がある. 時刻  $t = 0$  で  $^{210}\text{Bi}$  の個数が 0 だとすると, 時刻  $t \gg \lambda_{\text{Bi}}^{-1} = 7.2$  日の  $^{210}\text{Bi}$  の崩壊率は  $^{210}\text{Pb}$  の崩壊定数  $\lambda_{\text{Pb}}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  の崩壊定数  $\lambda_{\text{Bi}}$  ( $\lambda_{\text{Pb}} \ll \lambda_{\text{Bi}}$ ) を用いて

$$\begin{aligned} A_{\text{Bi}} &= \frac{\lambda_{\text{Bi}}}{\lambda_{\text{Bi}} - \lambda_{\text{Pb}}} A_{\text{Pb}}(t=0) (\exp(-\lambda_{\text{Pb}}t) - \exp(-\lambda_{\text{Bi}}t)) \\ &\simeq A_{\text{Pb}}(t=0) \exp(-\lambda_{\text{Pb}}t) \end{aligned}$$

となる. ゆえに  $^{210}\text{Pb}$  が存在する限り娘核の  $^{210}\text{Bi}$  は生成され続けるので  $^{210}\text{Bi}$  だけを除去するのは効果的でなく,  $^{210}\text{Pb}$  の除去が意味を持つ.  $^{210}\text{Pb}$  の 90% 削減は §3.2.5 で紹介した既存の LS 純化手法でも実現可能であるが, これ等にはそれぞれ無視できないデメリットがある (表??).

よって本研究では金属スカベンジング法に着目した. 金属スカベンジングは金属スカベンジャーを用いた吸着法で, 先行研究で良い金属除去率が報告されている上に, 処理速度やコストにも期待が持てる. また Xe を溶解させたまま Inner LS を MIB から抜き出し, 純化し, MIB に戻す循環プロセスができる可能性があるのが一番の利点である. 本論文では KamLAND-Zen 800 実験及び KamLAND2-Zen に適した金属スカベンジング手法の開発研究の結果についてまとめる.

なお, 本研究では  $^{210}\text{Pb}$  の同位体である  $^{212}\text{Pb}$  の除去を対象とした.  $^{212}\text{Pb}$  はトリウム系列の一員



表 4.1: LS 純化方法の比較  
コストは時間, 労働力, 費用を指す

	フィルトレーション	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			
成分変化			
コスト			

であり, 比較的容易に液体シンチレータに溶かし込むことができる上に除去率の測定も簡単である。<sup>212</sup>Pb と <sup>210</sup>Pb は共に Rn が α 崩壊を繰り返し生成されるので化学形態は同じだと考えられる。同じ化学形態をもった同位体は, 中性子数にかかわらず同様の化学反応をするため, <sup>212</sup>Pb に関して得られた除去率はウラン系列の <sup>210</sup>Pb の除去率にも適応することができる。

### 4.1 金属スカベンジャー

金属スカベンジャーとは, 主に薬学の分野で用いられている, 溶媒から金属を捕獲する粉末状吸着剤である。ポリマーに金属吸着能力を有した官能基が付いている構造 (図??) で, 官能基を変えることで吸着する金属を選択できる。官能基密度は 0.6-2.0 mmol/g 程度で, スカベンジャーの粒子径は数十 ~ 数百 μm である。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金属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ている。また多くの金属スカベンジャーは無機・有機溶媒両方で使用可能なため多用途に活用できると期待されている。また製品によってはメタノール等で再生・再利用することができるためコストも初期購入費用以外は低く抑えられると予想される。

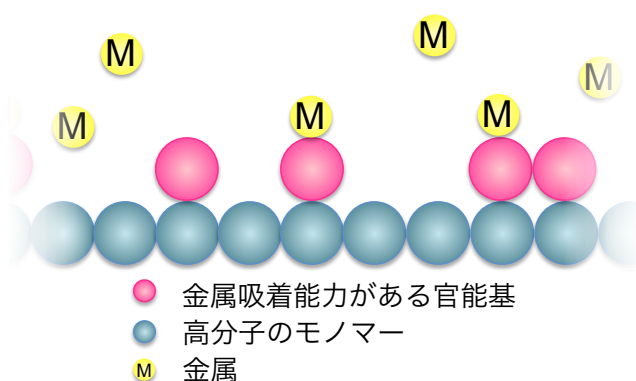


図 4.2 金属スカベンジャー構造の略図。ポリマーに金属吸着能力がある官能基が結合していて, 官能基が配位結合などで金属原子を捕獲する。ポリマーや官能基の種類と官能基密度は製品によって異なる。

現在アメリカ, ヨーロッパ, 日本を中心にあらゆる国で金属スカベンジャーは生産されているが, メーカーによってポリマーの構造, 官能基とその量, 粒子径や比表面積が異なるため製品により働き

が異なる。本章であらゆる金属スカベンジャーの中から KamLAND-Zen と KamLAND2-Zen に最適なものの選別, 第5章で最有力候補でのスカベンジングパラメタ最適化, 第6章で KamLAND で実装可能かの判断, 最後に第7章で大型テストベンチの大まかな設計について述べる

#### 4.1.1 金属スカベンジング原理

金属スカベンジャーは一言で言うと金属と配位結合をする樹脂である。ここではその原理を述べる。

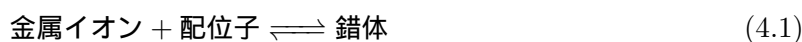
##### 吸着機構

$\text{Cu}^{2+}$  や  $\text{Ag}^+$  などの遷移金属元素イオンは, 内殻 (最外電子殻でない電子殻) に電子で満たされていない軌道がある。一方で  $\text{NH}_3$  や  $\text{CN}^-$  は共有結合で分子ができているが, 非共有電子対がある。遷移金属イオンがこの非共有電子対を取り込み化合物を作る結合を配位結合 (coordinate bond) と言い, 一度結合すると共有結合と同等の強さを持つ。この時,  $\text{NH}_3$  や  $\text{CN}^-$  のように金属イオンに電子を提供する分子や陰イオンを配位子 (ligand), 生成された化合物を錯体 (complex salt) と言う。元素周期表のほぼ全ての金属は電子を受け取るアクセプターになり得るが, 配位子になれる化合物は V 族, VI 族元素のものに限られている。その一部を表??に示す。

表 4.2: 主な配位子 [?]

配位子 (電子ドナー)	錯体の名称
$\text{H}_2\text{O}$	アコ錯体
$\text{NH}_3$	アンミン錯体
$\text{Cl}^-$	クロロ錯体
$\text{CN}^-$	シアノ錯体
$\text{NO}_3^-$	ニترات錯体
$\text{SO}_4^{2-}$	スルファート錯体
$\text{NO}_2^-$	ニトロ錯体
$\text{OH}^-$	ヒドロキソ錯体
$\text{CO}_3^{2-}$	カルボナート錯体
$\text{O}^{2-}$	オキソ錯体

配位結合反応は次式のように表される。



ここで化合物 A の濃度  $[A]$  の標記を用いて錯体の安定性を評価する安定度定数  $K$  (単位は変動するため通常は議論しない) を

$$K = \frac{[\text{錯体}]}{[\text{金属イオン}][\text{配位子}]} \quad (4.2)$$

とする。安定な錯体ほど (??) の平衡が右に傾くため, 安定度定数  $K$  は大きくなる。 $K$  は温度と圧力に依存するが, 例えばとても安定な  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  だと  $K \sim 10^{33}$  にまでのぼる。金属イオンの半径が小さいほど, また中心金属の電荷が大きいほど錯体は安定し  $K$  が大きくなることが知られている。

またリガンドの中には複数箇所でも同一金属イオンと配位結合するものがある。この結合をキレート (chelation)、生成された環状の化合物をキレート錯体 (chelant) と呼ぶ。一般的にキレート錯体は普通の錯体よりも安定していて、キレートを作る配位子が多く導入された樹脂 (キレート樹脂; chelating resin) はイオン交換樹脂同様に溶液中の金属除去に用いられる。

金属スカベンジャーは配位結合やキレート結合をする官能基が導入された樹脂である。しかし官能基や溶媒によっては他に水素結合や硫黄結合、クーロン結合や共有結合など様々な反応をするものもあり、複雑である。

KamLAND での金属スカベンジングは、金属スカベンジャーの官能基 (配位子) の濃度が不純物金属の濃度よりはるかに大きく ([官能基]  $\gg$  [金属]) 変化しないと見なせるため、(??) は

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

のように書き換えられる。ゆえに混入金属量が極微量の KamLAND での金属除去を議論する際には、金属濃度による除去率の不定性は無視できる。ただし、金属濃度が高い液体シンチレータを金属スカベンジングした後に金属濃度が低い液体シンチレータを純化する際には注意が必要である。

#### 吸着モデル

一般的に吸着剤使用時の吸着状態は IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) により設定された 6 種類に分類される。図??の 6 種のグラフは吸着等温線と呼ばれ、この分類の特徴をよく表している。横軸が圧力 (液体溶媒の場合は吸着質濃度)、縦軸が単位吸着剤あたりの吸着量である。単分子層を成す化学吸着は吸着量が次第に一定値に近くモデル I に従い、物理吸着はモデル II ~ VI に従うため、金属スカベンジングはモデル I で理解できる。ここではモデル I に関して述べる。

モデル I はラングミュア (Langmuir) 型とも呼ばれる。高濃度で分岐し、吸着量が上昇するものは小さな孔を持ち外部表面積が細孔内部表面積に比べて圧倒的に小さい活性炭のような吸着剤での吸着を表している。そうではない金属スカベンジャーは徐々に漸近線に近づく下側の線 (I-A 型とも呼ばれる) で説明できると予想される。モデル I はラングミュア吸着等温式と呼ばれる次式で表される [?]:

$$K = \frac{\theta}{(1 - \theta)p}. \quad (4.3)$$

$\theta$  は吸着剤の全吸着サイトのうち金属に占有されているサイトの割合、 $p$  は圧力 (吸着質濃度) である。濃度が低いとその大部分が吸着されるが、濃度が高くなるにつれてサイト (本研究の場合は官能基) が埋まり平衡に近づき吸着量に変化が見られなくなるため吸着率は悪化する。この式を変形すると

$$W = \frac{KW_s p}{1 + Kp} \quad (4.4)$$

となる。 $W$  は単位吸着剤が吸着した吸着質の量であり、図??の縦軸に比例する。 $W_s$  は単位吸着剤が吸着できる最大の吸着質量である。この式で  $p \rightarrow \infty$  とすると  $W$  は  $W_s$  に収束し、逆に希薄溶液 ( $p \sim 0$ ) では

$$W = KW_s p \equiv K_p p \quad (4.5)$$

となり、吸着質の圧力 (濃度) に比例する。この式はヘンリーの吸着等温式 (Henry's isotherm) と呼ばれ、 $K_p \equiv KW_s$  はヘンリー定数と呼ばれる (図??)。

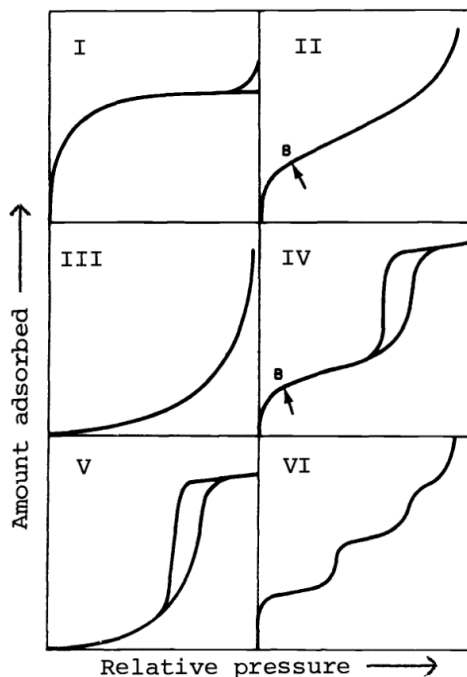


図 4.3 吸着等温線 [?]. 全ての吸着は I~VI のうちいずれかで理解できる. I は化学吸着で II~VI が物理吸着のため, 金属スカベンジングはモデル I で表される.

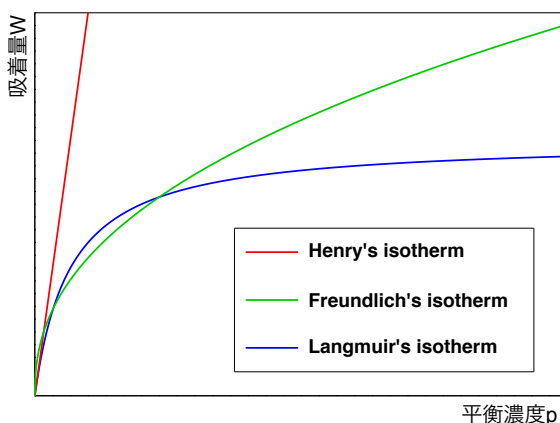


図 4.4 吸着モデル I を再現する 3 吸着等温線. Langmuir の吸着等温線は一定値に収束しモデル I を最もよく再現する. Henry の吸着等温線は低濃度で, Freundlich の吸着等温線は中濃度で Langmuir 式をよく再現するが共に発散する.

一方で, フロイントリッヒ (Freundlich) の吸着等温式 (図??) は化学的根拠は無いがモデル I をよく再現する式として工業的に頻繁に扱われている:

$$W = ap^{\frac{1}{b}}. \tag{4.6}$$

$a$  と  $b$  は  $p$  に依らない実験的に求められる定数なので化学的意味は無いが,  $b$  は吸着の強さの尺度として解釈されることが多い [?].

## 4.2 先行研究

物理学の分野では金属スカベンジャー使用の前例をあまり見ないが、ここでは SNO+ による先行研究を紹介する。SNO+ は KamLAND-Zen と同様に液体シンチレータを用いて  $0\nu\beta\beta$  崩壊の観測を目標とする実験で、検出器はカナダのサドバリー・ニュートリノ観測研究所に位置する。SNO+ で用いられる約 800 ton の液体シンチレータは KamLAND2-Zen と同様に直鎖アルキルベンゼン (linear alkylbenzene; LAB) に PPO を溶かしたものであり、 $0\nu\beta\beta$  崩壊のターゲットは  $^{150}\text{Te}$  である。SNO+ 実験でも液体シンチレータの純化が  $0\nu\beta\beta$  観測にあたって重要であり、KamLAND-Zen と同様に様々な手法の研究開発を行っている。

金属スカベンジャーによる液体シンチレータ純化に関しては、SNO+ はラジウムと鉛の除去を目的として研究を行った。QuadraPure IDA という金属スカベンジャーのカラムプロセスにより金属除去を行った結果、条件によっては 95% 以上の除去率を確認している (図 4.5)。

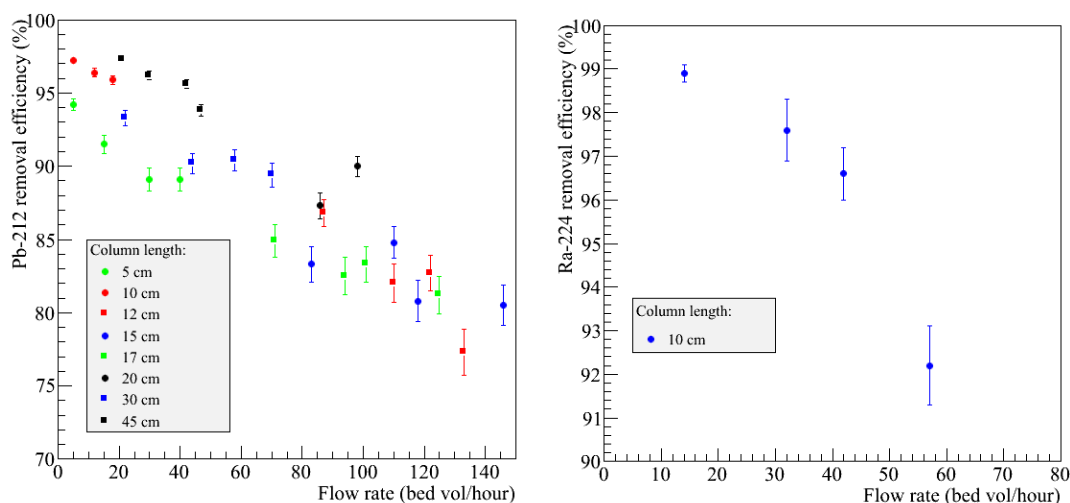


図 4.5 SNO+ による鉛 (左) とラジウム (右) の除去率 [?]. 流速が上がると吸着率が下がるが、低流速では鉛、ラジウム共に 98% 程度の除去率が認められる。

最終的に SNO+ では液体シンチレータの純化よりも不純物の分析を主な目的として QuadraSil AP という別の金属スカベンジャーを用いてスカベンジングシステムを組み立てることになった [?]. 予定されているシステムは定常的に塩酸でスカベンジャーを再生することが可能で、SNO+ の全体積を 4 日間でスカベンジングできる。

## 4.3 金属スカベンジャーの種類

金属スカベンジャーは世界中のあらゆるメーカーにより製造されている。このうち KamLAND の条件で有効と見込まれるものを 12 製品取り寄せた。それぞれの性質を表 4.1 に記す。ここで、官能基の全てが元素周期表の V 族と VI 族に所属し、多くが表 4.1 で紹介したものである。

ここに挙げた製品は全て常温で安定だが、SiliaMets Triamine はメーカーより冷蔵保存を推奨されている。よって SiliaMets Triamine は冷蔵庫で保存をし、それ以外の 11 製品はデシケータにて室温、湿度 20% 程度で保管した。

表 4.3: 実験した金属スカベンジャー一覧。—はデータ無し、構造の はポリマーを表す。

スカベンジャー名	ポリマー	官能基構造	官能基量 [mmol/g]
SiliaMets Triamine	シリカゲル		1.20
QuadraSil AP	シリカ		1.5-2.0
QuadraSil MP	シリカ		1.0-1.5
QuadraSil TA	シリカ		0.5-1.5
QuadraPure IDA	ポリスチレン		—
Smopex 102FG	ポリオレフィン樹脂		—
Smopex 105FG	ポリオレフィン樹脂		—
Smopex 111FG	ポリオレフィン樹脂		—
Smopex 234FG	ポリオレフィン樹脂		—
R-Cat-Sil AP	シリカゲル		2.0
R-Cat-Sil MP	シリカゲル		1.2
R-Cat-Sil TA	シリカゲル		1.0

#### 4.4 液体シンチレータ中の鉛の形態

第3章で述べたように、液体シンチレータ中の金属を取り除く際にはその金属の化学形態を理解することが大切である。化学形態によっては純化手法の向き・不向きがあるからである。

KamLAND-Zen 液体シンチレータ中の  $^{210}\text{Pb}$  は、ほとんどがウラン系列の上流にあるラジウムが LS 中で崩壊を連鎖することによって生成されたものだと考えられている。 $^{214}\text{Po}$  の  $\alpha$  崩壊直後の反跳鉛のイオン価は  $5+$  から  $9+$  までのあらゆる電荷で存在すると考えられる [?]. この鉛が周りの分子に衝突しイオン化しながらエネルギーを失っていき、運動エネルギーが熱エネルギーに近くなるまで繰り返される。大半の鉛は最終的にイオンまたは極性化合物となるが、 $\alpha$  崩壊直後の鉛は液体シンチレータの成分である有機物の結合を切るのに十分なエネルギーを持っているため、この衝突で LS 内に一定量の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、水蒸気蒸留等を行ってもほとんど分解されないことが知られている。

図??のように鉛は有機鉛を生成する際に二価と四価の原子価状態をとることができる [?]. 二価の有機化合物は最外殻に電子を 6 個しか持たない上に非共有電子対もあるためいささか不安定である。そのためわずかの化合物しか知られていないし、それらも空気中で速やかに酸化され原子価 4 の鉛化合物になる。



(a) 二価鉛による有機化合物の構造式

(b) 四価鉛による有機化合物の構造式

図 4.6 鉛有機化合物の構造式の違い. 直線は共有結合, 点は電子, R は有機物. 四価鉛の方が安定である.

一方で四価鉛で生成されるテトラ有機鉛はオクテット則に従っていることに加えて非共有電子対が無いため安定している. テトラ有機鉛は 4 つの有機原子群が同種の”対称型”とそうでない”混成型”に大別される.

この 2 つのうち, より安定しているのが前者の対称型テトラ有機鉛である. 有機原子群がアルキル基である対称型テトラアルキル鉛の代表例を表 4.4 に示した. これ等は鉛を中心とした正四面体構造を作ることが確かめられている. 対称型テトラアルキル鉛のうち, アルキル基が直鎖型のテトラ-n-アルキル化合物は約 100°C までは熱に対して安定だが, 枝分かれをしているテトラ-sec-アルキル鉛は直鎖状の鉛化合物より不安定で沸点が低い. テトラメチル鉛は以前は車のエンジンの振動を抑えるアンチノッキング剤として広く用いられていたが, その毒性から現在はほとんどの国で使用が禁止されている [?]. 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 結合が長く弱いいため, 熱や強酸・強塩基で容易に C-Pb 結合が切れ, 鉛ラジカルを生成する.

表 4.4: 代表的な対称型テトラアルキル鉛 [?, ?]

名称	アルキル基	沸点 (°C)	備考
テトラメチル鉛	-CH <sub>3</sub>	110 (0.6mmHg)	大抵の有機溶媒に可溶. 低下下で水素か窒素気流で熱分解するとメチルラジカルを生成.
テトラエチル鉛	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	82 (13mmHg)	全ての有機溶剤に可溶. 110°C 以上で分解.
テトラプロピル鉛	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	126 (13mmHg)	195°C で爆発することがある.
テトライソプロピル鉛	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	119 (14mmHg)	

一方で混成型テトラ有機鉛は R<sub>4</sub>Pb のうち R の全てが同じでないものを指す. このような化合物は対称型テトラアルキル鉛よりも融点が低く, 極性が小さいため有機溶剤に溶けやすく, 熱的に不安定で反応性に富む. KamLAND では用いているアルカンが N10 で炭素数が多いことから, 切断する C-C 結合の場所によって様々なアルキル基ができるため生成される有機鉛は混成テトラアルキルが多いと推測される. メチル基とエチル基から成るテトラアルキル鉛を表 4.5 に示す.

表 4.5: 代表的な混成型テトラアルキル鉛 [?, ?]

名称	沸点 (°C)
エチルトリメチル鉛	27-28 (11mmHg)
ジエチルジメチル鉛	51 (13mmHg)
トリエチルメチル鉛	70-70.5 (16mmHg)

## 4.5 鉛除去測定の手法と原理

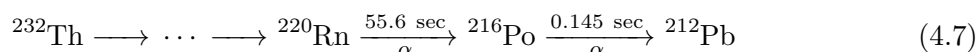
本研究では鉛除去測定を以下のステップで行った.

1. 液体シンチレータへの鉛溶解
2. 金属スカベンジャーによる鉛除去
3. PMT を用いた鉛量測定, 鉛除去率の計算

それぞれのステップの詳細を以下に記す. なお前述の通り, 本来は  $^{210}\text{Pb}$  (半減期 22.20 年) の除去を目的としているが本実験では  $^{212}\text{Pb}$  (半減期 10.64 時間) を扱っている.

### 4.5.1 鉛溶解

$^{212}\text{Pb}$  を液体シンチレータに溶かし込むためには図??のような装置を用いてトリウム系列の上流にある  $^{222}\text{Rn}$  を液体シンチレータに溶かし込む.



のように,  $^{232}\text{ThO}_2$  線源が崩壊して生成する  $^{220}\text{Rn}$  を窒素ガスで液体シンチレータ内に運ぶと LS への溶解度が大きい  $^{222}\text{Rn}$  は容易に液体シンチレータに溶け込む. この  $^{220}\text{Rn}$  が LS 中で更に 2 回  $\alpha$  崩壊を繰り返すことで  $^{212}\text{Pb}$  含有液体シンチレータを作ることができる.

$^{232}\text{ThO}_2$  は  $\alpha$  線源であり取扱い及び保管には特に注意が必要なため, 鉛溶かし込みは東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室で行った. 図??, 図??のようにガラス容器に入った 168.3 g の  $^{232}\text{ThO}_2$  粉末に窒素ガスを流速  $\sim 150 \text{ mL/min}$ , 気圧  $\sim 2 \text{ kPaG}$  で流し込み, 他端から出た  $^{220}\text{Rn}$  含有窒素ガスを液体シンチレータに通す. ここで, 本来はチューブの先に多孔質のパプラーをつけるべきであるが, 液体シンチレータのラドンの溶解度が空気よりも 9 倍程度大きいことから, この実験では不要と判断した. この際, 何かしらの要因で  $^{232}\text{ThO}_2$  線源容器に圧力がかかり破裂するのを防ぐために  $\sim 0.15 \text{ MPaG}$  で破裂する風船をラプチャーディスクの代わりに導入し, 万一  $^{232}\text{ThO}_2$  粉末が漏出し LS 容器を通過してしまった時のためにミネラルオイル (MO) を入れた容器を下流に取り付け粉末を回収するようにした. この実験を含めた全ての実験装置で液体シンチレータが触れる器具の材質には特に注意した. 液体シンチレータは侵食性の強い薬剤であるため, 基本的に金属, ガラス, PTFE 以外のものは使用していない.

LS 容器の容量より, 一度にバブリングできる液体シンチレータの量は 500mL であり, この一連の手順により 3.5 時間のバブリングで  $^{212}\text{Pb}$  レートが 4.5 kBq の液体シンチレータを得ることができる (付録 B). これは濃度にして  $4.9 \times 10^5$  個/mL である. KamLAND-Zen 400 での  $^{210}\text{Pb}$  濃度



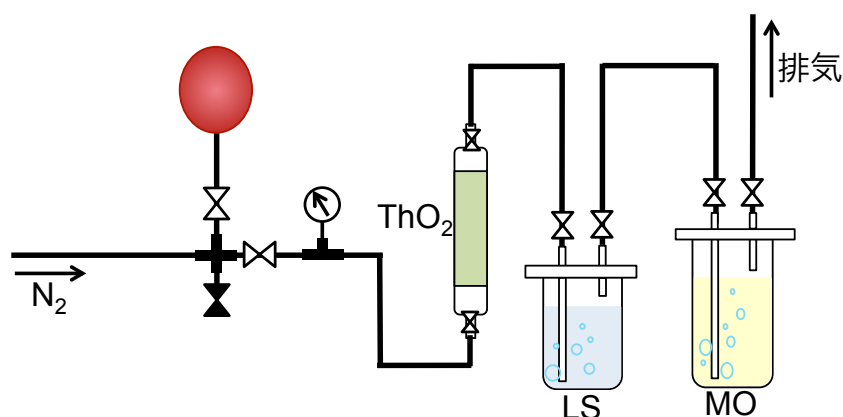


図 4.7 バブリング装置の概略図. 窒素ポンペに接続された左端から窒素が導入され, ガラスカラムに入った  $\text{ThO}_2$  粉末から漏れ出た  $^{220}\text{Rn}$  を LS 容器に運ぶ. 赤球は  $\sim 0.15$  MPaG で破裂する風船であり, ラプチャーディスクの代わりに設置してある. LS への溶解度が高い Rn はバブリングされた時点で LS に溶け込む. 放射線源である  $\text{ThO}_2$  が万が一 LS 容器を突破した時のためにミネラルオイルを入れた MO 容器が下流に設置してある.

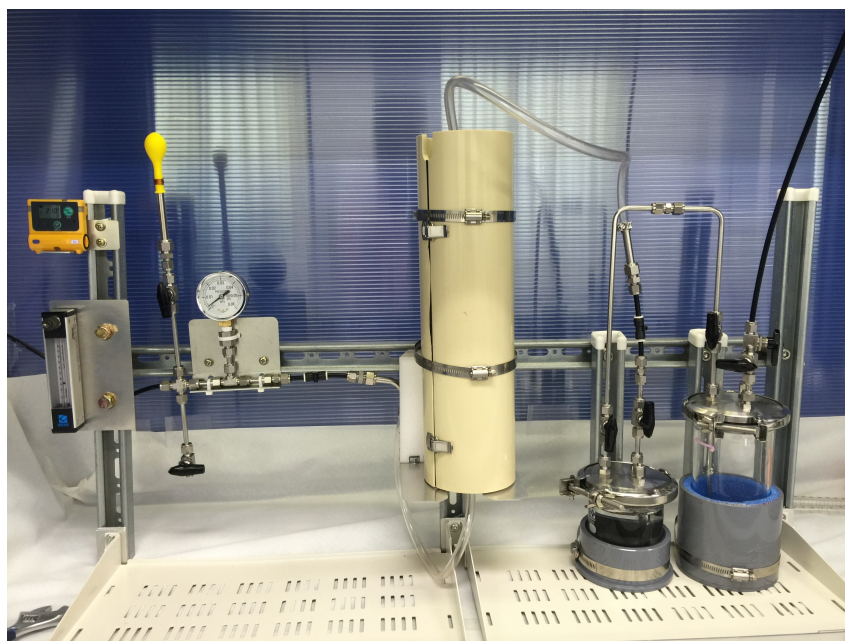


図 4.8 バブリング装置の写真. 左から窒素を導入し, 右上のチューブから排気する. 中央の白色筒の中に  $\text{ThO}_2$  粉末入りガラスカラムが入っている.

(0.26 個/mL) と比べると 6 桁も多いが, どちらも金属スカベンジャーの官能基密度 ( $\sim \text{mmol/g}$ ) と比べると十分小さいためこの実験では十分に Inner LS の純化を再現できると考えられる. 前述の通り, 金属スカベンジャーの除去効率は除去したい金属の濃度に依存しないため, ラドンバブリングは測定目的や所用時間に応じて 2~6.5 時間行った.

#### 4.5.2 純化手法

本研究では, 金属スカベンジャーによる鉛除去を

- バッチプロセス (回分操作)
- カラムプロセス (連続操作)

の2種の手法により行った。いずれの場合でも、特筆の無い限りスカベンジングを行ってから相当量のPPOを混ぜ入れた。

バッチプロセス はガラスバイアルに液体シンチレータと金属スカベンジャーを入れ攪拌した後、一定時間静置し、濾過して鉛を除去する手法である。主に実験室で行われる最も単純なプロセスであり、鉛除去率の凡その見当をつけるには最適である。吸着が反応速度  $r = kC$  ( $C$  は純化対象物濃度,  $k$  は比例定数) と表せる一次反応の場合、純化にかかる時間  $t$  は除去率  $x_A$  を用いて

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - x_A} \quad (4.8)$$

と表せる。なお、本研究では濾過の際に濾過精度  $1 \mu\text{m}$  の濾紙を使用した。

カラムプロセス は図4.9のように金属スカベンジャーを詰めたカラムに液体シンチレータを流す手法である。カラム内の両端には金属スカベンジャーを通さないフィルターを設置し、また液体シンチレータの流速は送液ポンプで制御する。これは KamLAND での実装に最も近いプロセスであるため、実際の除去率を見積もる際に有力である。

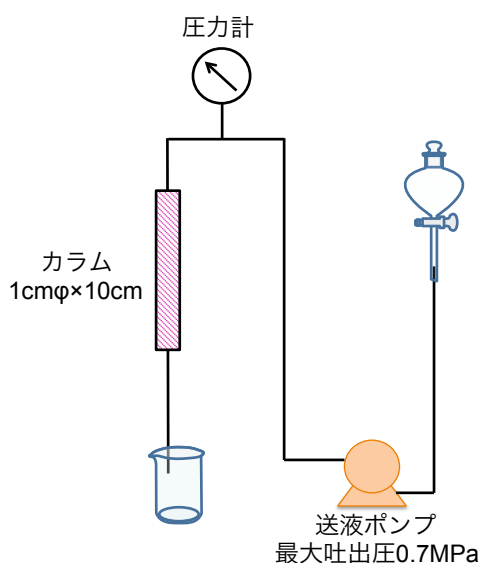


図 4.9 カラムプロセス模式図。送液ポンプが挿入口にある LS をカラムまで押し出す。圧力計で送液ポンプにかかる圧力を監視する。カラムは長さ 4cm と 10cm のものを 2 個ずつ準備し、必要に応じて取り替えた。カラムの両端には濾過精度  $1 \mu\text{m}$  のフィルタ付ガスケットを挿入した。

液体シンチレータがカラムを通り抜けるために必要な時間 (空間時間)  $\tau$  は

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - x_A} \quad (4.9)$$

と表せる。この式の右辺は (4.8) の右辺と同じである。吸着が単純な一次反応で示すことができる場合は、バッチプロセスで得られる除去時間をカラムプロセスに適用することができる。

### 4.5.3 測定・解析

金属スカベンジングした液体シンチレータは測定用ガラスバイアルに入れ、図??の回路で計測する。この回路は  $^{212}\text{Bi}$ - $^{212}\text{Po}$  を遅延同時計測で測定する回路であり、一旦先発信号を検出すると遅延信号が来ようが来まいが 1.5msec 不感時間が生じる作りになっている。

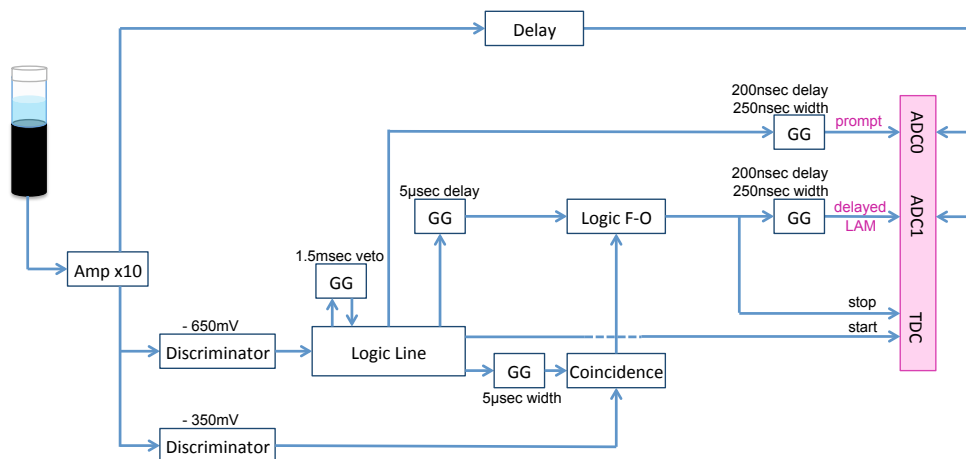
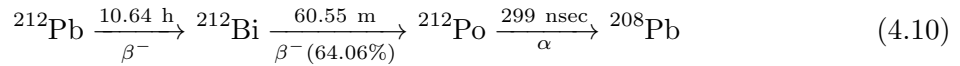


図 4.10  $^{212}\text{Bi}$ - $^{212}\text{Po}$  イベント測定装置。一度信号を検出すると遅延信号の有無にかかわらず 1.5msec を不感時間とする。

この回路の測定結果の例を図??に示す。上段左，上段中央がそれぞれ先発信号 ( $^{212}\text{Bi}$ )，遅延信号 ( $^{212}\text{Po}$ ) のエネルギースペクトルである。ただし先発信号は一部読み取れなかったためイベント数に違いが生じている。下段左がパブリッシング終了時を  $t = 0$  としたイベントレート，下段中央が先発信号と遅延信号の時間差，下段右が時間差と遅延信号エネルギーの相関である。黒線が全イベント，赤線が BiPo 信号のみを取り出すために遅延信号エネルギーと時間差にカットをかけたものである。上段中央の青線は偶発信号であり，規格化して遅延信号のスペクトルから引いたものが上段右のピンク色のヒストグラムだ。下段中央の図では測定開始から 1 時間毎に切り分けた分布を緑線で示していて，それぞれを半減期 299nsec の式でフィッティングしたのがピンク線である。このフィッティング結果の  $0 \sim 5000 \text{ nsec}$  で積分したものを別グラフにプロットする (図??)。?? のように  $^{212}\text{Pb}$  の半減期は  $^{212}\text{Bi}$ ， $^{212}\text{Po}$  と比べて非常に大きいため検出される BiPo の時間変化は  $^{212}\text{Pb}$  の半減期である 10.64 時間の式 (??) でフィッティングできる。

$$A_{\text{BiPo}} = A_0 e^{-\lambda_{\text{Pb}} t} + \text{const.} \quad (4.11)$$

ここで const. は別途で測定したバックグラウンド値であり，ガラスバイアルの気相部のラドンや液体シンチレータに元々混入している微量のウラン系列元素由来の信号である。測定したい信号と比べると十分に少ないため，誤差を無視してフィッティングするにはバックグラウンド値を固定する。?? の  $A_{\text{BiPo}}$  を純化前後で比較し，鉛の除去率と統計誤差を

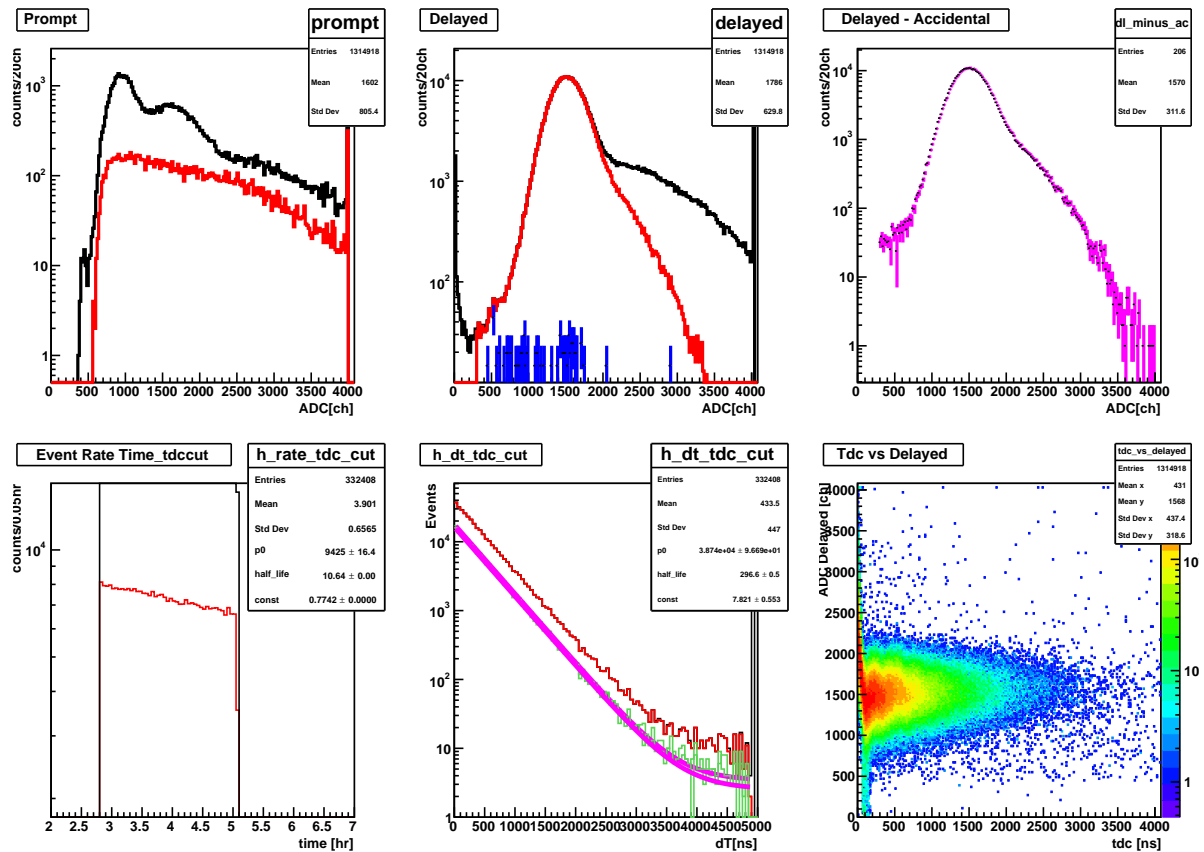


図 4.11 BiPo 測定結果. 上段：左から先発信号 ( $^{212}\text{Bi}$ ) のエネルギースペクトル, 後発信号 ( $^{212}\text{Pb}$ ) のエネルギースペクトル, 後発信号から偶発信号を引いたスペクトル. 下段：左からイベントレート (パブリング終了時を  $t = 0$  とする, 先発信号と後発信号の時間差, 2 信号の時間差と後発信号エネルギーの相関. ここで黒線は全イベント, 赤線が BiPo 信号のみを取り出すために遅延信号エネルギーと時間差にカットをかけたもの, 青線が偶発信号. 下段中央の緑線は全データを 60 分ずつに区切った際のスペクトルでピンク線がそれをフィッティングしたもの.

$$(\text{鉛除去率} [\%]) = \left( \frac{b - a}{b} \pm \sqrt{\left( \frac{\sqrt{\epsilon_a^2 + \epsilon_b^2}}{b} \right)^2 + \left( \frac{b - a}{b^2} \times \epsilon_b \right)^2} \right) \times 100 \quad (4.12)$$

として計算する. ただしここで純化前の  $A_0$  と統計誤差を  $a, \epsilon_a$ , 純化後の  $A_0$  と統計誤差を  $b, \epsilon_b$  とし, 誤差は伝播法則を用いて導いた.

また, 図??を (??) でフィッティングするためには測定開始時にサンプルが放射平衡に達していなければならない. よってサンプル作成後, 測定を開始するまで 2 時間以上静置した. 特筆しない限りサンプルは 50 mL を洗浄した 150 mL 用ガラスバイアルに入れ測定している.

#### 4.5.4 鉛除去率の誤差評価

本実験で算出する鉛除去率にかかる誤差は以下のものに分類される.

- (1) 解析の際に生じる誤差 (統計誤差を含める)
- (2) 測定手順による誤差

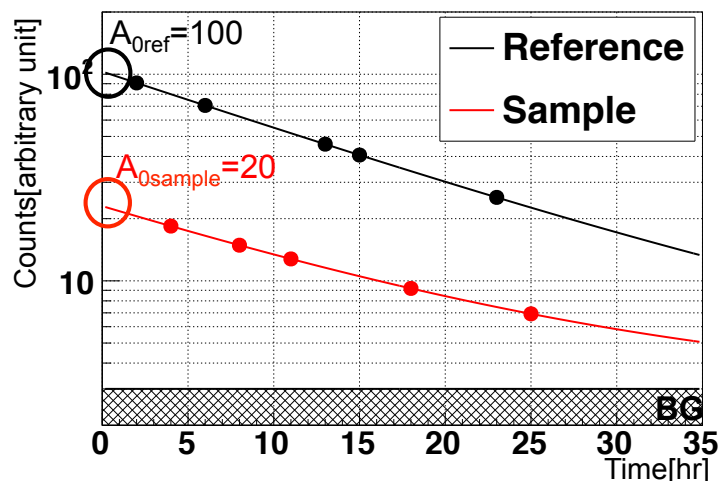


図 4.12 各サンプルの BiPo 計数求め方の例. 下部の網掛け部はバックグラウンドで、フィッティング時には固定する.

### (3) 実験日の条件による誤差

(??) は統計誤差を考慮に入れた上で解析中に行う 2 度のフィッティングにより生じる誤差である. これは吸着されなかった分の約 1 ~ 2% に相当するが, スカベンジングされたサンプル及び比較対象サンプルのイベントレートに依存するのでサンプル毎に算出している. (??) は同じ日にラドンバブリングした液体シンチレータを小分けし, 別々に同じスカベンジングプロセスを行うことにより見積もった. 本研究では R-Cat-Sil AP でカラムプロセス (使用量 627mg, 流量 7mL/min, カラム直径 1cm) を 5 回行い, 吸着されなかった分の約 4.4% の誤差が得られた. (??) と (??) に関しては除去率 80% 程度で二乗和誤差が約 1% になり, 除去率が大きいほど誤差が小さくなる. 高除去率の議論をする際にこれ等よりも大きくなるのが (??) である. 実験日の条件による誤差は, 異なる実験日にバブリングした液体シンチレータに対して同じスカベンジングプロセスを行い除去率を比較することで計算できる. (??) と同じ条件で 4 回測定をし, 誤差が凡そ 1% あると見積もった. これから記載する結果で  $xx \pm yy\%$  と表記する際には,  $yy$  は (??) と (??) の二乗和誤差とする. (??) の 1% は考察する際に別途で考える.

なお, (??) の誤差は液体シンチレータ中の鉛の状態に起因すると考える. 鉛溶かし込みの際に窒素は窒素ボンベから供給していたが, この中に微粒子が入っていた可能性がある. 液体シンチレータ中でこの微粒子を核にして鉛化合物がコロイドのように集まると容易に除去できる鉛が発生するため除去率の再現性が悪くなるのが先行研究で確認されている [?]. よって図??で  $\text{ThO}_2$  線源の上流にフィルタを導入することでこの誤差は低減できると考えられる.

## 4.6 PPO 吸着測定の手法と原理

鉛の除去率と並行して重要なのが PPO の吸着率である. 金属スカベンジャーは重金属を吸着する薬剤として開発されているが, 固体の金属スカベンジャーが液体シンチレータの発光溶質である PPO も捕獲し得ることは容易に想像ができる. よって本研究ではガスクロマトグラフィで PPO 除去率の測定も行った.

## 4.6.1 ガスクロマトグラフィ

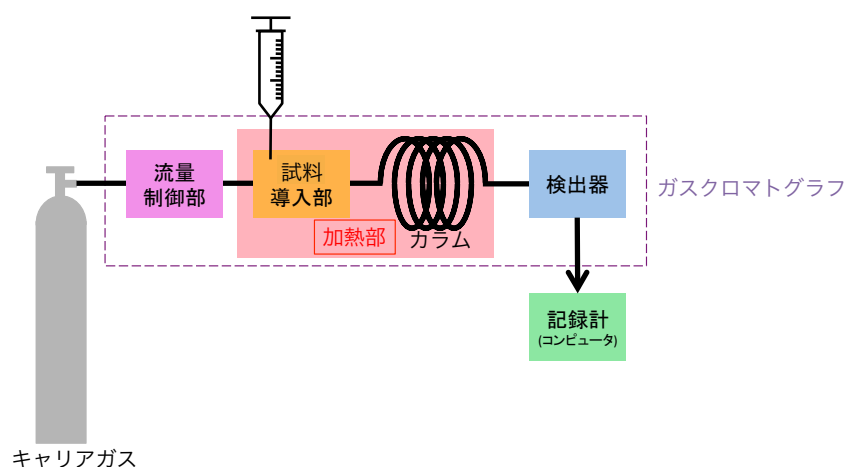


図 4.13 ガスクロマトグラフ概略図. サンプルが試料導入部に注入されると、キャリアガスでカラムに送り込まれる。サンプル成分毎にカラムを通り抜ける時間（保持時間）が異なるため、検出器で検出された時間と分量でサンプルの構成成分比を特定できる。

ガスクロマトグラフィはクロマトグラフィの一種であり、気体もしくは気化しやすい液体の化学成分の特定・定量に用いられる。感度が高く、多くの場合サンプル量が  $1\mu\text{L}$  以下の極微量しか必要でないため幅広い業界で用いられている。移動相（キャリアガス）には窒素、ヘリウム、水素などが使われるが、本研究ではヘリウムを用いた。サンプルは加熱された注入口から注入し高温で気化された後、キャリアガスによりカラムに移動する。充填剤が詰まっているカラムの中でサンプルの各成分は分離され、順に検出器に送られる。本研究で用いているガスクロマトグラフでは検出器がそれぞれの物質の量を電圧値として検出する。試料が導入された時刻から検出器でピークが検出されるまでの時間を保持時間と言い、物質により異なるためガスクロマトグラムのピークの保持時間及びその面積比で化学成分とその濃度を分析することができる。

例えば、図??は KamLAND LS のガスクロマトグラムである。横軸が保持時間で、約 5.9 分、6.7 分、24.0 分のピークがそれぞれ PC、デカン、PPO にあたる。縦軸は検出された電圧で信号の強さを表し、ピーク的面積がサンプル中の成分濃度に比例している。

## 4.6.2 PPO 濃度の評価法とエラーの見積もり

PPO 量はガスクロマトグラムの PPO ピークを積分し、LS の他成分の面積との比を取ることで計算できる。本研究ではこの PPO 量を純化前後で比較し PPO 吸着率を算出した。ただし、PPO ピークを積分する際には、他の成分によりその範囲に作られるバックグラウンドは差し引いた。

この PPO 量計算のエラーの見積もりは以下のように行った。ある PPO 濃度の液体シンチレータを作成し、10 回同じようにガスクロマトグラフで測定した。それぞれの PPO 量  $C_i$  と全体の平均  $C_{\text{mean}}$  を計算し、

$$(\text{ratio of difference}) = \frac{C_i - C_{\text{mean}}}{C_{\text{mean}}} \quad (4.13)$$

のヒストグラムを作成する (図??)。そのヒストグラムをガウス関数でフィッティングし、得られた標

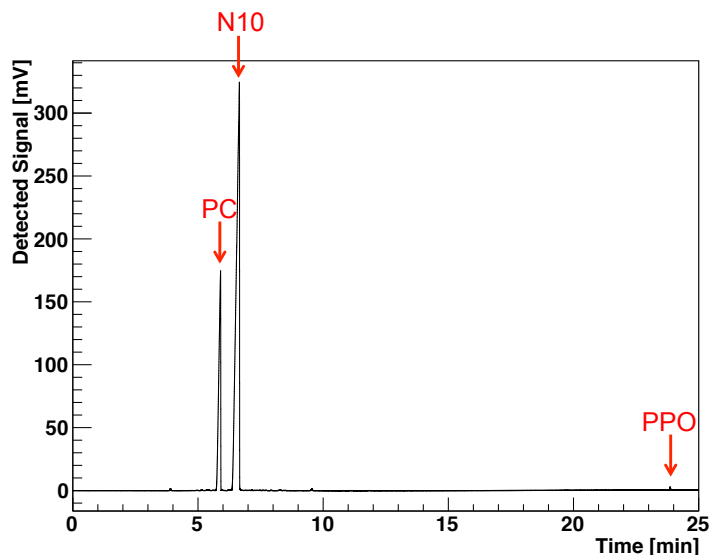


図 4.14 N10 LS のガスクロマトグラム.  
各成分のピーク面積が濃度に比例する.

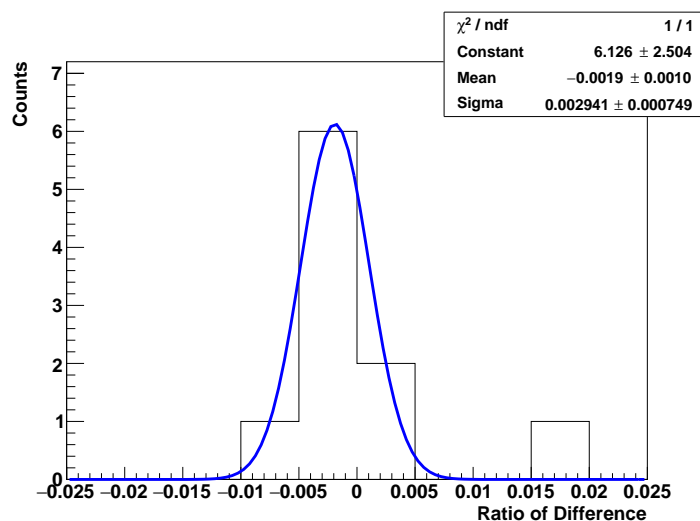


図 4.15 PPO 量の ratio of difference ヒストグラム

準偏差  $\sigma \times 100(\%)$  をエラーとした. 測定する LS 毎に誤差の計算をしたが, 例えばこの図の場合, エラーは 0.29% となる.

### 4.7 金属スカベンジャーの絞り込み

ここでは表??の 12 種類のスカベンジャーを同条件下で鉛除去測定・PPO 吸着測定し, 候補を 2 製品に絞り込んだ.

12 種類の金属スカベンジャーそれぞれ 1.5g をガラスバイアルに入れ, 70mL のラドンバブリングした LS を注ぎ入れ約 3 時間のバッチプロセスを行った. 鉛除去と PPO 吸着測定の結果を表??にまとめた.

結果を見ると多量の PPO を吸着してしまうものがあることが分かった. KamLAND では液体シ

表 4.6: 金属スカベンジャー選別の測定結果  
赤字は PPO 残存率 90% 以上, 鉛除去率 80% 以上

スカベンジャー名	N10 LS		LAB LS	
	PPO 残存率 [%]	鉛除去率 [%]	PPO 残存率 [%]	鉛除去率 [%]
SiliaMets Triamine	—	45.3 ± 3.4	93.6	73.7 ± 1.2
QuadraSil AP	98.2	79.0 ± 1.3	90.5	82.9 ± 0.8
QuadraSil MP	60.5	79.4 ± 1.3	23.7	81.5 ± 0.9
QuadraSil TA	49.8	77.2 ± 1.2	76.0	82.8 ± 0.8
QuadraPure IDA	89.7	39.8 ± 2.7	91.4	61.6 ± 1.7
Smopex 102FG	—	48.6 ± 3.2	84.8	67.7 ± 1.5
Smopex 105FG	—	42.4 ± 3.6	91.0	67.5 ± 1.5
Smopex 111FG	—	33.9 ± 4.2	92.7	78.2 ± 0.2
Smopex 234FG	—	51.9 ± 3.0	88.8	75.8 ± 0.2
R-Cat-Sil AP	85.2	82.2 ± 1.1	90.2	82.6 ± 0.8
R-Cat-Sil MP	60.4	83.3 ± 1.1	26.2	86.4 ± 0.6
R-Cat-Sil TA	48.8	73.6 ± 1.3	90.0	84.0 ± 0.8

ンチレータを何度も循環させ純化することを念頭にしているため、一度で PPO が多量になくなってしまうのは効率的でない。よってこの 12 候補から 1) 鉛除去率が比較的高い 2) PPO 残存率が比較的高い を条件に絞り込みを行った。

その結果, KamLAND では R-Cat-Sil AP が QuadraSil AP が最適だと判断できる。この 2 つのスカベンジャーは特に LAB LS に関しては似た性質を示した。共にポリマーがシリカゲル, 官能基がアミノプロピル基で添加量も類似しているためであると考えられる。これから詳しく除去率を調べる際も似た結果が現れると考えられるため片方しか必要でない。R-Cat-Sil AP の方が国内で製造されていて安価である上に価格が安定している他, 質の保証がされているため本研究では R-Cat-Sil AP を詳細実験の対象とする。

また, QuadraPure IDA は N10 LS でも LAB LS でも鉛除去率の結果が良くないが, SNO+ による先行研究では鉛除去率が 95% を有意に超えていたことから, カラムプロセスでは除去率が上がることを期待し詳細実験の対象とする。R-Cat-Sil AP と QuadraPure IDA は共に室温で保管・スカベンジングでき, 酸を用いて再生できることから有力候補だと言える。

次の 2 節ではここで選ばれた 2 種類の金属スカベンジャーについて詳しく鉛除去率を調べた結果を記す。

## 4.8 QuadraPure IDA での鉛除去

QuadraPure IDA<sup>\*1</sup> は米 Sigma Aldrich 社が販売している金属スカベンジャーであり, 実験室・工業的に使われている (図??)。官能基であるイミノジアセタート (imino diacetate; IDA) はキレート樹脂のように 2 つの配位子で金属を挟むように結合する (図??)。このスカベンジャーで除去できる

\*1 QuadraPure™ は Reaxa 社により開発され, 現在は Johnson Matthey 社に技術が受け継がれている



金属には Cu, Pb, Be, Co, Fe, Al などがある. 主な性質を表??に示す.



図 4.16 1g の QuadraPure IDA

表 4.7 QuadraPure IDA の主な性質 [?]

粒径	500 $\mu$ m
有効 pH 域	1 ~ 14
有効溶媒	無機・有機
使用温度	室温 ~ 60 $^{\circ}$ C
膨張率	0.1 ~ 1.0 倍

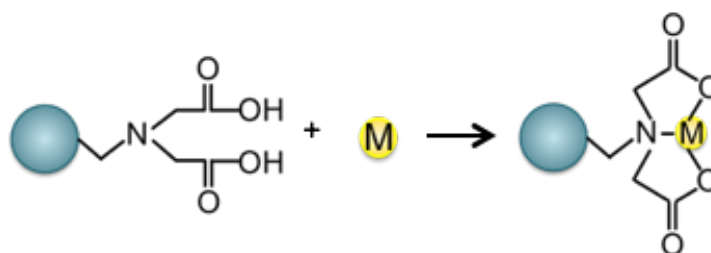


図 4.17 QuadraPure IDA の吸着機構

金属スカベンジャー選別の時点ではバッチプロセスを行ったが, KamLAND で金属スカベンジングを実装する際はカラムプロセスを行うため, ここからはカラムプロセスを行った.

### 4.8.1 N10 LS の鉛除去

まずは KamLAND-Zen 用の N10 LS 内の鉛除去率を測定した. 流速は先行研究での条件を習い約 4.6 bed volume/hr<sup>\*2</sup>とし, 表??で 20cm, 30cm としているところはカラム 10cm 分のスカベンジャーをそれぞれ 2, 3 回通したものである. ここに記載しているのは同じ金属スカベンジャーを 2 度, 3 度と使いまわした結果だが, 毎回新しいスカベンジャーを用いても同様の結果が得られる. また吸着実験は再現するのが難しく, §??に記した通り約 1% の誤差があることを書き添えたい.

表??を見て分かることを以下に挙げる.

- 空のカラム (0cm) でも 3 分の 1 ほど鉛は除去できる. 鉛化合物はあらゆる材質に吸着されやすい性質を持つため, この分は除去されやすい成分にあたる.
- 液液抽出のみでも ~ 45% の鉛を除去することができる. ゆえに LS 内に少なくともこの量の極性鉛化合物が存在している.
- 液液抽出のみよりも金属スカベンジングを行う方が除去率が高い.
- 金属スカベンジャーを何度通しても, 鉛除去率に大きな変化は見られない. パラメタを変えてもこれ以上除去率を上げるのが難しく, QuadraPure IDA に除去できない化学形態の鉛が存在していることを示唆している.

\*2 bed volume は吸着剤が占有している体積. ほとんどの場合カラム容積と同じである.

表 4.8: N10 LS での QuadraPure IDA カラムプロセス結果  
WE は液液抽出

カラムの高さ	除去率 [%]
0cm	38.2 ± 0.3
10cm	81.5 ± 1.2
WE	44.7 ± 3.6
WE+10cm	84.6 ± 1.2
WE+20cm	83.6 ± 1.3
WE+30cm	84.1 ± 1.3

QuadraPure IDA による N10 LS 中の 90% 以上の鉛吸着は実現的でないと判断した。

#### 4.8.2 LAB LS の鉛除去

次に LAB LS 中の鉛除去測定を行った。手法は N10 LS と同じである。結果を表??に示す。

表 4.9: LAB LS の QuadraPure IDA カラムプロセス結果

流速 [bv/hr]	除去率 [%]	先行研究 [?] から期待される除去率 [%]
5	92.9 ± 0.4	~ 97
10	91.1 ± 0.5	~ 96
15	88.7 ± 0.6	~ 96
38.2	71.5 ± 1.3	~ 89
229	57.2 ± 1.9	—

この結果から分かることは

- 除去率は流速に依存する

流速が小さいほど鉛除去率は高い。これは先行研究結果で見られた動向と一致する。表??で 5 bv/hr は空間時間 12 分に相当する。流速の依存性が見られたということは、金属スカベンジャーの吸着速度がこの時間の近傍にあると考えられる。

- 先行研究の結果と一致しない

表の 2, 3 列目を比較して明らかなように、本研究では先行研究の鉛除去率 > 95% の結果を再現できなかった。カラムの寸法と流速は同じにしているため、除去率の違いを生み出したと考え得る原因はチャンネルの有無、前処理、スカベンジング系の材質表面による吸着である。チャンネルとはカラムの中でできるスカベンジャーに触れない流路のことであり、チャンネルが多く存在すると鉛除去率が悪化する。また金属スカベンジャーの吸着能力はその化学状態に大きく依存するため、前処理の有無やプロセスにより吸着率は大きく変化する。先行研究で前処理を行ったかは不明であるが、適切な前処理を行えば鉛除去率が大幅に変化してもおかしくない。他に吸着系の配管等の材質により金属が吸着された可能性もある。鉛を吸着しない材質は無く、カラムを空にしてスカベンジングを行っても 18.4% の鉛は除去される。よって吸着系に使った

材質等で鉛の除去効率は変わる可能性がある。

である。先行研究ほど高い結果は得られなかったが小流量で90%の鉛除去率を達成することができた。

### 4.9 R-Cat-Sil AP での鉛除去

R-Cat-Sil AP は関東化学(株)が販売する金属スカベンジャーで、シリカゲルをベースとしていて(図??)除去可能な金属はPd, Co, Cu, Fe, Niなどである。シリカゲルは膨張せず液体シンチレータへの耐性もあるため取り扱いが容易なのがこの金属スカベンジャーの魅力である。主な性質を表??に示す。



図 4.18 1g の R-Cat-Sil AP

表 4.10 R-Cat-Sil AP の主な性質 [?]

粒径	50 μm
有効溶媒	無機・有機
比表面積	730 m <sup>2</sup> /g
官能基密度	2.0 mmol/g

R-Cat-Sil AP は図??のように金属を吸着する。上記の QuadraPure IDA とは異なり、キレート結合ではなく単配位座の結合であるのが特徴だ。

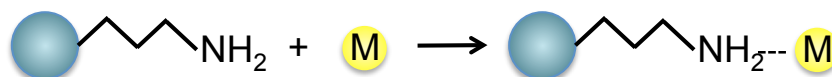


図 4.19 R-Cat-Sil AP の吸着機構  
点線は配位結合

このスカベンジャーに関してもカラムプロセスを行いたかったが、R-Cat-Sil AP は粒子が小さいため圧力損失が大きく、カラムプロセスを行うのは大変である。よってまずバッチプロセスで液体シンチレータの鉛除去に適しているかを判断してからカラムプロセスを行った。この節では初めに §?? で N10 LS の鉛除去実験について、その後 §?? で LAB LS の鉛除去実験について述べる。

#### 4.9.1 N10 LS の鉛除去

金属スカベンジャー選別の結果(表??)から R-Cat-Sil AP で比較的高い鉛除去率が得られることが分かっている。よってここでは除去率を更に上げるためにどのようなパラメタを変えるべきかを探索した。一般的に吸着剤による溶質の吸着は温度、吸着時間、吸着剤添加量の3つのパラメタに依存するため、KamLANDのような微量の溶質吸着にも3パラメタの影響が出るかを調べた。

温度

まず検証したのが吸着温度である。化学吸着を行う吸着剤は一般的に温度が高いほど吸着質が活性化し活性化エネルギーを超えやすくなるので吸着率が高くなる傾向にある。R-Cat-Sil AP でも鉛除去率の違いが有意に見られるかを確認した。ここでは室温と 40°C での除去率を比較した。高温だと除去率がよくなることが期待されるが、PC の引火点が 44°C であることを踏まえると 40°C が現実的だからだ。この実験では 150mL ガラスバイアルに 1g の R-Cat-Sil AP と 70mL の N10 LS を入れ、1 時間各温度のヒートバス内で静置させた。

表 4.11: N10 LS の温度依存性実験結果

温度 [°C]	除去率 [%]
室温	72.6 ± 2.6
40	72.1 ± 5.6

この結果を見ると、室温と 40°C では除去率に変化が見られないことが分かった。金属スカベンジャーのメーカー資料に高濃度での金属除去率の温度依存性が記載してあったことを踏まえると、R-Cat-Sil AP と鉛化合物の活性化エネルギーが特に小さいか、ppm レベルの不純物除去では温度依存性があっても本研究のような微量の除去率には影響しないものだと考えられる。

吸着時間

次に検証したのが吸着時間による鉛吸着率の変化である。吸着時間が長いほど除去率が高いと予想されるが、金属スカベンジャーが吸着することができない形態の鉛が混入している場合、鉛除去率は 100% ではない定数に漸近すると考えられる。本実験では 150mL バイアルに 1g の金属スカベンジャーと 70mL の鉛入り N10 LS を入れ、攪拌した後に様々な時間静置させた。静置後に溶液を濾過し、50mL を測り PPO とともに別の洗浄済みバイアルに入れ測定した。

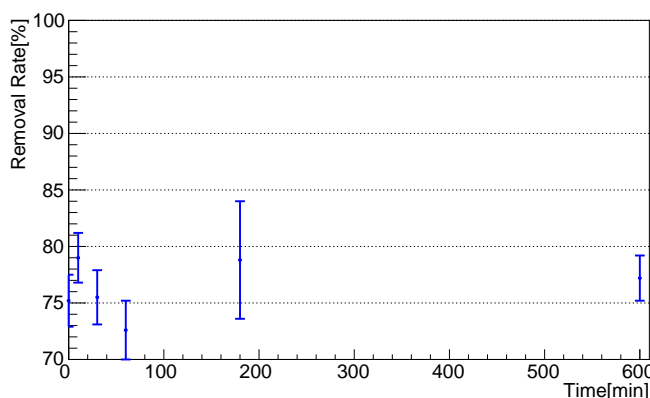


図 4.20 N10 LS の時間依存性測定結果

表 4.12 N10 LS の時間依存性測定結果

時間 [min]	除去率 [%]
0	75.2 ± 2.3
10	79.0 ± 2.2
30	75.5 ± 2.4
60	72.6 ± 2.6
180	78.8 ± 5.2
600	77.2 ± 2.0

図??, 表??の結果を見ると、吸着時間への依存性は見られない。温度依存性と同様にメーカーが ppm レベルの実験で時間依存性を確認していることから、この実験では N10 LS 内の鉛濃度の低さに対して添加した金属スカベンジャーが多かったためすぐに平衡に達したのだと考えられる。よって

KamLAND のような希薄溶液をスカベンジングする際は吸着時間は考えないでいいことが分かった。

スカベンジャー添加量

最後に検証したのは鉛除去率の金属スカベンジャー添加量依存性である。不純物の除去率が吸着剤の量に依存することは直感的に明らかである。添加する金属スカベンジャーの量が多いほど鉛除去率はよくなるが、ある除去率に達するとそれ以上は除去率が上昇しなくなると予想される。本実験では 150mL バイアルに様々な量のスカベンジャーを入れた後にバブリングした N10 LS を 70mL 入れた。1 時間後にそれぞれを濾過し 50mL を測り取り PPO とともに別のバイアルに入れ測定した。この時、毎回新しい濾紙を用いた。測定結果を表??に示す。

表 4.13: N10 LS のスカベンジャー量依存性測定結果

スカベンジャー量 [g]	添加濃度 [g/L]	除去率 [%]
0.5	7.1	71.9 ± 1.4
1.0	14.2	72.6 ± 2.6
3.0	42.9	81.6 ± 2.0
5.0	71.4	82.0 ± 1.9
10.0	142.9	83.2 ± 1.9

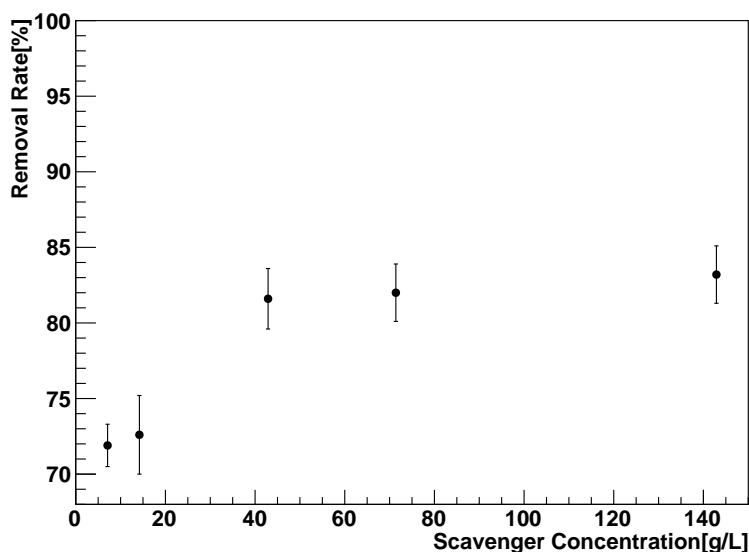


図 4.21 N10 LS のスカベンジャー量依存性。スカベンジャー量 40g/L までは正の相関が見られるが、84% 程度に収束することが見て取れる。

予想通り、金属スカベンジャーの量が増加するとともに鉛除去率の上昇が確認できた。更に大量の金属スカベンジャーを用いると更に除去率が上がると見込まれるが、10.0g での実験を行った際の LS 収率が 7 割程度に減っていた上に、図??を見てわかる通り除去率が約 83% に収束していて目標の 90% 以上の除去率を達成する見込みがあまり無いことから、現実的な収率を得ながら鉛除去率の目標を達成するのは難しいと考えられる。

バッチプロセスで様々なパラメタを検証したが、N10 LS は R-Cat-Sil AP でも鉛を 90% 以上純化することができなかった。カラムプロセスによる純化を行っても現実的なパラメタ下で高鉛吸着率を得ることは難しいと考えられるため、カラムプロセスでの検証は行わなかった。

#### 4.9.2 LAB LS の鉛除去

N10 LS と同様に、バッチプロセスで温度、吸着時間、スカベンジャー量の 3 つのパラメタに対して鉛除去率がどのように変化するかを調べた。

##### 温度

温度に関しては、LAB の引火点などを考慮して KamLAND エリア内で安全に LAB を扱える温度の範囲内で純化を行い、鉛除去率の違いが有意に見られるかを確認した。

150mL 用バイアルに LAB と濃度 100 g/L の R-Cat-Sil AP を入れ、7°C、室温、80°C の 3 通りの温度で 10 分間のバッチプロセスを行った。金属スカベンジャーは 100°C 以上の高温でも用いることができるが、LAB を安全に取り扱うことができるのが約 80°C であるためこのような温度設定にしてある。結果を??に記す。

表 4.14: LAB LS の温度依存性実験結果

温度 [°C]	除去率 [%]
7	92.5 ± 0.4
室温	95.0 ± 0.4
80	96.0 ± 0.4

この結果より、温度依存性は少し確認できたが、室温と 80°C の測定結果は誤差の範囲内 (測定日による誤差 1%) で一致していて、高温での除去率上昇は有意では無いと判断できる。神岡鉱山内は年中約 12°C で室温よりは低いことを踏まえても、熱源装置を設置するリスクやコストに比べて除去率の変化は見合わない。よって坑内ではそのままの温度で純化するのが望ましいと考える。

##### 吸着時間

次に鉛除去率の吸着時間依存性を調べた。液体シンチレータと金属スカベンジャーをバイアルに投入し、攪拌してから濾過するまでの時間を変えて除去率を測定した。なお、ここでは液体シンチレータ 60mL あたり 1g の金属スカベンジャーを入れている (16.7g/L)。

結果を見ると (図??, 表??), 全ての時間で鉛除去率は概ね一致していて時間依存性は確認できなかった。R-Cat-Sil は他社の製品と比べても反応速度が大きいため、今回の測定のように不純物が微量しか混在していない場合はスカベンジャーを混ぜた瞬間に吸着が終了するものだと考えられる。

##### スカベンジャー添加量

最後にスカベンジャー添加量の結果を示す。ここでは 60mL の液体シンチレータに様々な量の金属スカベンジャーを添加し、攪拌させた後 30 分静置させて濾過した。結果を表??に示す。

N10 LS と同様に添加量が多いほど鉛除去率が良くなり鉛化合物除去率の吸着量依存性を確認できた。これについての考察を次小節で行う。

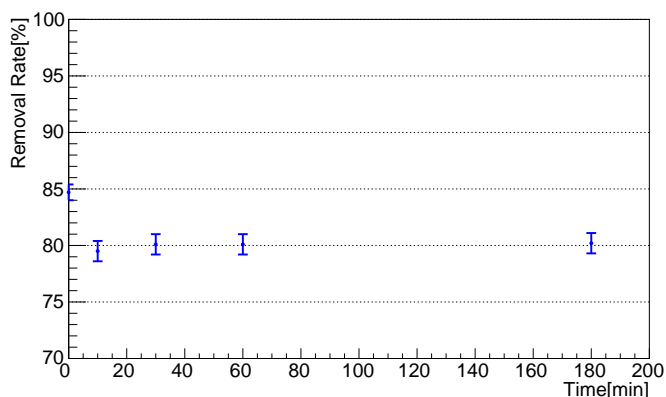


図 4.22 LAB LS の時間依存性測定結果

表 4.15 LAB LS の時間依存性測定結果

時間 [min]	除去率 [%]
0	84.7 ± 0.7
10	79.5 ± 0.9
30	80.1 ± 0.9
60	80.1 ± 0.9
180	80.2 ± 0.9

表 4.16: LAB LS のスカベンジャー濃度依存性測定結果

添加量 [g]	添加濃度 [g/L]	除去率 [%]
0.5	8.3	71.6 ± 1.3
1	16.7	80.1 ± 0.9
3	46.2	88.0 ± 0.6
5	74.6	92.0 ± 0.4
6	100.0	93.3 ± 0.7
12	200.0	95.1 ± 0.3

吸着量の見積もり

§??で論じたように、本研究のような低濃度溶液からの吸着は Henry の吸着等温式 (??) で表される。純化前鉛濃度  $C$ 、除去率  $\alpha$ 、LS 体積  $V$ 、スカベンジャー量  $M$  を用いて  $W = VC\alpha/M$ 、 $p = (1 - \alpha)C$  となることから、Henry の式は

$$\alpha = \frac{K_p M}{V + K_p M} = 1 - \frac{1}{1 + K_p \frac{M}{V}} \tag{4.14}$$

と書き換えられる。この関数を用いてスカベンジャー量依存性をフィッティングする。金属スカベンジャー無しで同様のバッチプロセスを行った際に 25.4% の鉛が除去されたため、その分を定数として含めて  $\alpha = a(1 - \frac{1}{1+K_p x}) + 25.4$  [%] でフィッティングを行ったが結果がプロットとずれていたため、鉛の吸着は 2 つの成分があると推測し  $\alpha = a_1(1 - \frac{1}{1+K_{p1}x}) + a_2(1 - \frac{1}{1+K_{p2}x}) + 25.4$  [%] でフィッティングを行った。結果を図??及び表??に示す。

R-Cat-Sil AP による LAB 中の鉛吸着を考える際に、鉛を 4 種に分類できることが分かった。1 つ目が図??でピンク領域の吸着が速い成分、2 つ目が緑領域の吸着が遅い成分、3 つ目がバイアル等の表面の van del Waals 力により容易に除去される成分 (青領域)、そして除去率 98.3% の漸近線より上部に相当する R-Cat-Sil AP では除去できない成分 ( $\sim 1.7\%$ ) である。これ等の分類は化学形態に依存するものだと考えられる。

次に R-Cat-Sil AP で除去できた 2 成分の  $K_p$  L/g の値に着目したい。 $K_p$  自体は化学的意味を持たないが、Langmuir の式で用いられる平衡定数  $K$  と最大吸着量  $W_s$  を用いて  $K_p = KW_s \propto K$  と

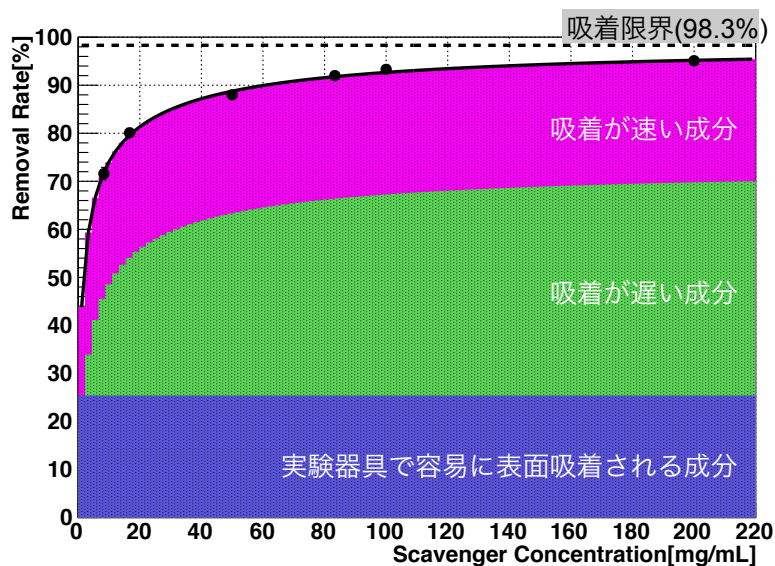


図 4.23 LAB 中の鉛除去フィット結果. 黒点がデータ, 3 成分の合計が黒線であり, 3 成分あるとよくフィットできるのが確認できる.

表 4.17: 図??のフィット結果

成分	吸着量 [%]	$K_p$ [L/g]
吸着速度が大きい	$53.8 \pm 15.8$	$0.45 \pm 0.37$
吸着速度が小さい	$19.1 \pm 15.8$	$0.033 \pm 0.031$
表面吸着	25.4	—
合計	$98.3 \pm 0.9$	—

表せる. 化学反応エネルギーはギブスの自由エネルギーの変化  $\Delta G = -RT \ln K$  であるため, 吸着が早い成分の方が遅い成分よりも反応熱が低い. 具体的に  $K$  を調べるには多量の鉛入り LAB をスカベンジングして実験的に  $W_s$  を求める必要がある.

また, 以上の結果から金属スカベンジャーの吸着サイト (官能基) 占有率も計算することができる. 図??のスカベンジャー濃度 200 mg/mL の点の除去率が  $(95.1 \pm 0.3) \%$  のうちスカベンジャーが吸着したものは  $(69.7 \pm 0.3) \%$  である. バブリング直後に LS 内に存在する鉛の量が  $5.5 \times 10^5$  個/mL であること (付録 B) を用いると, 吸着されたのはスカベンジャー 1g あたり  $(5.5 \times 10^5) \times (0.697 \pm 0.003) / N_A / 0.2 = (3.2 \pm 0.0) \times 10^{-18}$  mol と計算できる. R-Cat-Sil AP には吸着サイト (官能基) が 2.0 mmol/g あるので, 鉛化合物によるサイト占有率は  $(1.6 \pm 0.0) \times 10^{-15} = (1.6 \pm 0.0)$  ppq である. 仮に金属スカベンジャーが液体シンチレータ中の他成分を吸着しないのであれば  $\sim 10^{14}$  倍の体積の液体シンチレータを流しても構わないが, 実際は LAB が金属スカベンジャーの吸着サイトの周りを取り囲み物理吸着をしているような状態になり鉛の吸着を妨げるのでそれよりも遥かに少ない量で鉛を吸着しなくなると推測される.

最後に, 表??で明らかのように, この測定結果ではフィッティング結果の誤差がとても大きい. これは金属スカベンジャーの低濃度領域でのデータ点が足りず, 今回のデータは吸着が速くても遅くても説明ができることから生じる. よって具体的にフィットパラメタを求めたい際は 2 つの成分の吸着



率に差が現れる少添加量のデータを集めると良い。

バッチプロセスでの測定より, R-Cat-Sil AP は条件によっては LAB LS 内の 90% の鉛を除去できることが分かり, 主にスカベンジャーの量を変えることで除去率が変化することが分かった。

#### 4.9.3 除去できない鉛化合物に関する考察

この節ではあらゆる手法で LAB 中の鉛化合物除去を目指したが, R-Cat-Sil AP では除去できない成分が 2% 程度あることを示唆する結果が得られた。除去できない成分は以下のいずれかで説明できる。

- 吸着できない化学形態の存在  
金属スカベンジャーは化学吸着を行うため, 鉛の化学形態によっては吸着できないものがあったもおかしくない。特に有機鉛化合物はある程度安定で分子として構造が完成しているため, 配位結合せず金属スカベンジャーで吸着できなくても妥当である。
- カラム中のチャンネルの存在  
カラムの中でチャンネルができていいる可能性がある。ある程度の量のチャンネルは防げないが, カラムの設計等を工夫することで極力抑えることはできる。
- リガンドリークの可能性  
リガンドリーク (ligand leakage) は金属スカベンジャーの官能基部分がポリマーから脱着する現象であり, R-Cat-Sil に関しては様々な pH の水溶液で確認されている:



この加水分解反応が有機溶媒中でどれほど起きるかは未知であるが, LAB 中で鉛吸着後にリガンドリークした場合, 除去率が下がり鉛を 100% 除去することができないことを説明できる。メーカーの情報よりリガンドリークはずっとし続けると考えられるため防止できないが, 詳しい理解をすることは重要である。

QuadraPure IDA と LAB の組み合わせで先行研究の結果を再現できなかったのも上記の 3 要因と前処理の有無で説明できるかもしれない。前処理には共洗いや脱気などが挙げられる。

#### 4.10 鉛除去率の溶媒依存性

表??を見ると, 全てのスカベンジャーにおいて N10 LS よりも LAB LS の方が鉛除去率が高いことが分かり, 溶媒によって金属スカベンジャーの作用が異なることが示唆される。本節では R-Cat-Sil AP で異なる液体シンチレータでの鉛除去率を測定し比較する。

N10 LS, LAB LS, PC の 3 種類の液体シンチレータを用いて  $^{220}\text{Rn}$  バブリングを行った。その後も前小節と同様に金属スカベンジャー量を変えたバッチプロセスを行いそれぞれ適切な量の PPO を添加し Bi-Po 遅延同時測定で鉛除去率を見積もった。しかし, ここで発光量を一定範囲内に保つために PC は純化後に 4 倍の量のデカンと 1.36g/L の PPO を足すことにより N10 LS と同じ組成にした。結果を図??に示す。

図??では簡単のために鉛成分の吸着速度は 1 通りしかないと仮定し, 各プロットを除去率  $\alpha =$

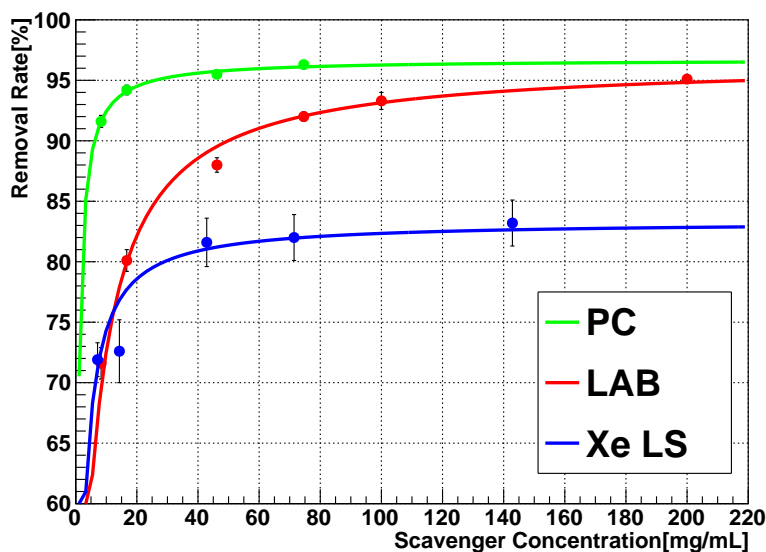


図 4.24 様々な液体シンチレータでの鉛除去率の濃度依存性

表 4.18: 図??のフィット結果

	吸着量 [%]	$K_p$ [L/g]	除去できない成分 [%]
PC	$71.3 \pm 0.3$	$1.57 \pm 0.20$	$3.3 \pm 0.3$
LAB	$71.2 \pm 0.3$	$0.20 \pm 0.01$	$3.4 \pm 0.3$
N10 LS	$58.1 \pm 1.3$	$0.52 \pm 0.10$	$16.5 \pm 1.3$

表 4.19: LS 成分の比較 [?, ?]

	LAB	PC	デカン (N10)
構造式	<chem>CC(C)Cc1ccccc1</chem>	<chem>Cc1cc(C)c(C)cc1</chem>	<chem>CCCCCCCCC</chem>
化学式	$C_6H_5 \cdot C_nH_{2n+1}$	$C_6H_5(CH_3)_3$	$C_{10}H_{22}$
動粘度 $mm^2/s$	4.3(40°C)	1.15(25°C)	0.92(20°C)

$a(1 - \frac{1}{1+Kx}) + 25.4$  [%] の式でフィットした. フィット結果 (表??) を比較するとスカベンジングの溶媒依存性が明らかになる.

まず除去できない成分 ( $100 - (a + 25.4)\%$ ) を比較すると, PC と LAB には違いがないが, N10 LS では他 2 種類と比べて 13% 程大きいことが分かる. N10 LS が PC とデカンの混合物であることを踏まえると, N10 LS の実験で鉛除去率が低かったのはデカンの寄与が大きいからだと考えられる. デカン中の鉛化合物には金属スカベンジャーで除去できないものが多いと推測される. 表??で示したように各液体シンチレータの構造を比較すると, 直鎖アルカン中の鉛化合物が除去されづらいことが見受けられる.

次に吸着速度や吸着の安定性を議論するために  $K_p$  を比較する. この値が大きいほど吸着が素早く,

また吸着後の状態が安定している。  $K_p$  の値を比較すると PC, N10 LS, LAB の順に高いため、より速く吸着し脱着しづらいのは PC 中の鉛化合物だということが分かった。

以上のような違いは何に依って生じるのだろうか。ここでは原因として考えられる 2 つの候補を挙げる。

#### 鉛化合物の性質

前述の通り、本研究のようにポロニウムから  $\alpha$  崩壊することで生成された鉛の化学形態はその溶媒に大きく依存する。生成された鉛化合物の吸着剤親和性、また溶液親和性次第で吸着量や吸着後の安定性は変化する。

#### 溶媒の極性

一般的に液体中で吸着をする場合、溶液と溶質の吸着は競争的である。溶液の濃度は溶質よりもはるかに多いためまず溶液が吸着剤に吸着され<sup>\*3</sup>、溶質が吸着される際には既に吸着された溶液の分子を脱着させなければならない。この時、溶液と吸着剤の極性が一致して親和性が高いと溶液が脱着されづらくなり、結果的に溶質は吸着されづらくなる。

## 4.11 第??章のまとめ

本章ではまず N10 LS と LAB LS に対して最適な金属スカベンジャーをバッチプロセスでの吸着実験で選別した。鉛除去率と PPO 残存率を参考に選んだ結果、R-Cat-Sil AP が選ばれ、また先行実験の成果から QuadraPure IDA が選ばれた。次に、この 2 種類の金属スカベンジャーを用いて、N10 LS と LAB LS での鉛除去率を詳しく評価した。その際、QuadraPure IDA に関しては先行研究と同様にカラムプロセスで行い、R-Cat-Sil AP は粒子が小さく圧力損失が大きいため容易に行えるバッチプロセスでスカベンジングした。結果を表??にまとめる。

表 4.20: QuadraPure IDA と R-Cat-Sil AP の比較。LAB LS の必要量・必要時間は LAB LS(50mL) 中の鉛を 90% 除去するために必要な量・時間

	N10 LS	LAB LS		
	最大除去率 [%]	最大除去率 [%]	必要量 [mL]	必要時間 [min]
QuadraPure IDA	84.6 ± 1.2 (液液抽出含む)	92.9 ± 0.4	7.9	40
R-Cat-Sil AP	82.3 ± 1.9	95.1 ± 0.3	9.5	~ 0

#### QuadraPure IDA と N10 LS

N10 LS の QuadraPure IDA によるスカベンジングでは、液液抽出との組み合わせでも鉛除去率 90% を超えることはなかった。

#### QuadraPure IDA と LAB LS

LAB の QuadraPure IDA によるスカベンジングでは、低い流速では目標の鉛除去率 90% を達成できた。しかし先行研究の非常に高い鉛除去率は再現できなかった。

#### R-Cat-Sil AP と N10 LS

\*3 本研究では物理吸着を想定する。

R-Cat-Sil AP と N10 LS の組み合わせに関しては鉛除去率の温度、スカベンジャー添加量、吸着時間依存性を調べた。温度と吸着時間による依存性は確認できなかった。スカベンジャー添加量を増やすと鉛除去率の向上が見られたが、LS の収率が現実的な範囲を超えたため、R-Cat-Sil AP と N10 LS の組み合わせについては90%の鉛除去率目標を達成できないと判断した。

#### R-Cat-Sil AP と LAB LS

R-Cat-Sil AP と LAB の組み合わせでは有望な結果が得られた。N10 LS と同様にスカベンジャー添加量でしか鉛除去率の依存性は確認できなかったが、バッチプロセスでは容易に鉛除去率90%を超えることが確認できた。また短時間・少量で大きな除去率を得られた。

何れの金属スカベンジャーでも N10 LS 中の鉛は90%以上純化できなかったが、LAB LS では90%の除去率の目標を達成することができた。よって KamLAND Zen 800 での90%の鉛削減は断念しここからは KamLAND2-Zen で Tag 2 実施を目標とした LS 純化を行うことを念頭に研究を進める。

LAB 50mL で90%の除去効率を得るために、QuadraPure IDA, R-Cat-Sil AP 両方で8~10 mL のスカベンジャーが必要だったが、スカベンジングに必要だった時間を比較すると R-Cat-Sil AP がすぐだったのに対して QuadraPure IDA は40分程かかった。これより、R-Cat-Sil AP の方がスカベンジングに適していると判断できる。よって最有力金属スカベンジャーを R-Cat-Sil AP とし、第5章では LAB LS で R-Cat-Sil AP による金属スカベンジングを行うためのパラメタ最適化を行う。

## 第 5 章

# R-Cat-Sil AP による LAB 中の鉛吸着

### 5.1 スカベンジング概略

KamLAND での実機装置を考える際に、既存の配管設備等の違いから

1. Inner LS のスカベンジング系
2. Outer LS のスカベンジング系

を別々に考える。

#### 5.1.1 Inner LS のスカベンジング系

§3.2.5 で記したように 2012 年にフィルトレーションを行ってからは KamLAND では液体シンチレータをミニバルーン内に入れる際は必ず濾過をしている。よって Inner LS の金属スカベンジングを行う際は、図 5.1 のように行うと良いと考える。まず吸い上げポンプでミニバルーンからタンクに LS を引き上げる。次に押し出しポンプでタンクから金属スカベンジャーカラムに LS を押し込み、フィルタを経由してミニバルーンに戻す。MIB 内の N10 LS の温度が 11~13°C 程度なので、液体シンチレータを ~10°C に冷やしてから戻すことで MIB 内で純化された LS とされていない LS がそれぞれ層を成し、混入を防止できる。

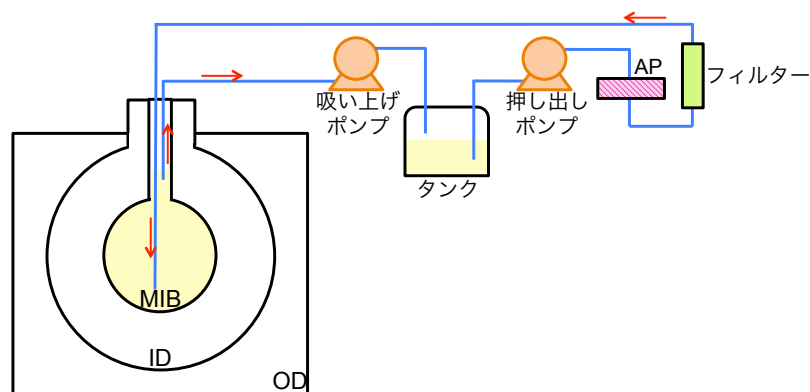


図 5.1 KamLAND での Inner LS スカベンジング概略。赤矢印は LS の流れを指す。AP は金属スカベンジャーカラム。

現在 KamLAND で用いられている機器の性能を以下にまとめる。

- 吸い上げポンプ  
方式：ダイヤフラム  
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：40 L/min 以上  
最大吐出圧：約 3.5 MPa
- タンク  
材質：ステンレス  
容積：1.1 m<sup>3</sup>
- フィルタ  
材質：PTFE  
濾過精度：15 nm

このシステムでスカベンジングを行う際は、押し出しポンプの最大吐出圧と、2つのポンプの流量のうち小さい方から制限を受ける。押し出しポンプの吐出圧は最大約 3.5 MPaG である。ポンプと KamLAND 液送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、吸着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。この時に、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つのポンプのうち流量が小さいのが引き上げポンプで最大流量は 300 L/hr である。400kg phase 最中だった 2012 年に LS 約 16 m<sup>3</sup> のフィルタリングを行った際は ~ 200 L/hr で行い Inner LS 1 サイクルに約 3.5 日かかった。最大流量で LS を流すのはポンプに負担がかかるため、金属スカベンジングは 250 L/hr を目指すのが妥当だと考えられる。この流量で KamLAND2-Zen で予定される凡そ 41 m<sup>3</sup> の LS を純化するには約 7 日間かかる。KamLAND2-Zen では使用するポンプが未定であるため、本論文では現存の機器を用いることを前提とする。

### 5.1.2 Outer LS のスカベンジング系

次に Outer LS 用のスカベンジング系について述べる。

図 5.2 のようなシステムは、現存するものである。ID の上部に繋がっている配管から容量が 10 m<sup>3</sup> もしくは 20 m<sup>3</sup> の大タンクに液体シンチレータを移し、合計 3 つのポンプを用いて粗いフィルトレーション、液液抽出、窒素パージ、細やかなフィルトレーションを行い、最終的に ID に液体シンチレータを戻すシステムである。また液体シンチレータは ID の上部・下部両方から出し入れすることができる。

このシステムに金属スカベンジャーカラムを導入する際に、液液抽出の前に入れる選択枝と後に入れる選択枝がある。前者は液液抽出の間に水中に溶け込んでいるラドンが溶解度の高い液体シンチレータ層に移動し結果的に <sup>210</sup>Pb を増やしてしまう恐れがある。一方で液液抽出をしてから金属スカベンジングを行うと、液液抽出で液体シンチレータにラドンが溶け込んでもその娘核を金属スカベンジャーが捕獲できる可能性があり効率的である。よってここではポンプ 2 の後、フィルタの前にスカベンジャーカラムを導入する。

この手法を取る際に、スカベンジングに影響するのはポンプ 2 の性能のみである。ここのポンプ 2 は Inner LS スカベンジング系の押し出しポンプと同等のものである。しかし Inner LS スカベンジング系とは異なりそれより下流にあるものの圧力損失がとて小さいので、流量にもよるがスカベンジジャーに最大 3.5 MPa の圧力をかけることができる。流量に関しては ID に LS を戻す配管が細く長いため、流量は最大 2 m<sup>3</sup>/hr にしかならないと考えられる。

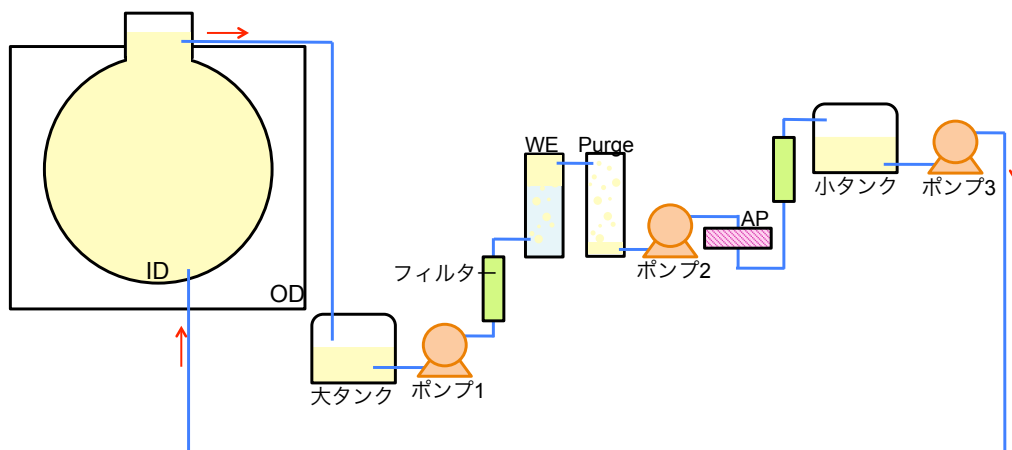


図 5.2 KamLAND での Outer LS スカベンジング概略。赤矢印は LS の流れを示す。WE が液体抽出塔、Purge が窒素パージ塔、AP が金属スカベンジジャーカラム。AP が無い同等のシステムは既に存在し使用されている。LS の出し入れは共に KamLAND 上部・下部でできるが、上部から LS を抜き出し下部から戻す方が流量の制限がしやすく好ましい。

最初に述べた Inner LS のスカベンジングの方が Outer LS よりも制限が厳しいため、スカベンジングのパラメタを決定するにあたって Inner LS スカベンジングの実現化を前提に行う。

## 5.2 カラムプロセスによる鉛除去測定及びパラメタ最適化

KamLAND で実際に液体シンチレータのスカベンジングを行う際に用いられる手法は前章で行った回分操作 (バッチプロセス) ではなく、連続操作 (カラムプロセス) である。よってここではソレノイドポンプを用いて液体シンチレータを指定した流速で流すことにより、液体シンチレータの流速やスカベンジャー量と鉛除去率の相関を調べた。実験装置は図??のように組み立てた。金属スカベンジングをカラムプロセスで行う欠点の一つが、スカベンジャーカラムの上流で圧力が高くなることである。高圧は液送ポンプの故障やカラムのフィルタの破損を招く恐れがあるため、本測定では最高圧がかかる箇所にデジタル圧力計を設置し最高圧を測定した。またメタルスカベンジャーを入れるカラムの両端には穴径 1  $\mu\text{m}$  のステンレス製フィルタを設置した。ステンレスを選んだ理由は耐薬性があるとともに、耐圧性があるからである。

この測定では、カラムにあらゆる量の R-Cat-Sil AP を詰め込み鉛入り LAB を流した。スカベンジングした LAB を 150mL バイアルに 50mL 測り取り、100mg の PPO を足し攪拌した後、少なくとも 2 時間静置させてから測定した。この際、スカベンジャーカラムは内径約 1cm で長さ 10cm もしくは 4cm のものを用いた。またスカベンジングの際に圧力計から最大圧力を読み取った。

この実験により得られた結果を図 5.3 に示す。凡例はカラムに充填した R-Cat-Sil AP の厚さであり、”vacuumed”とは液体シンチレータを通す前に前処理として金属スカベンジャーを真空引きした

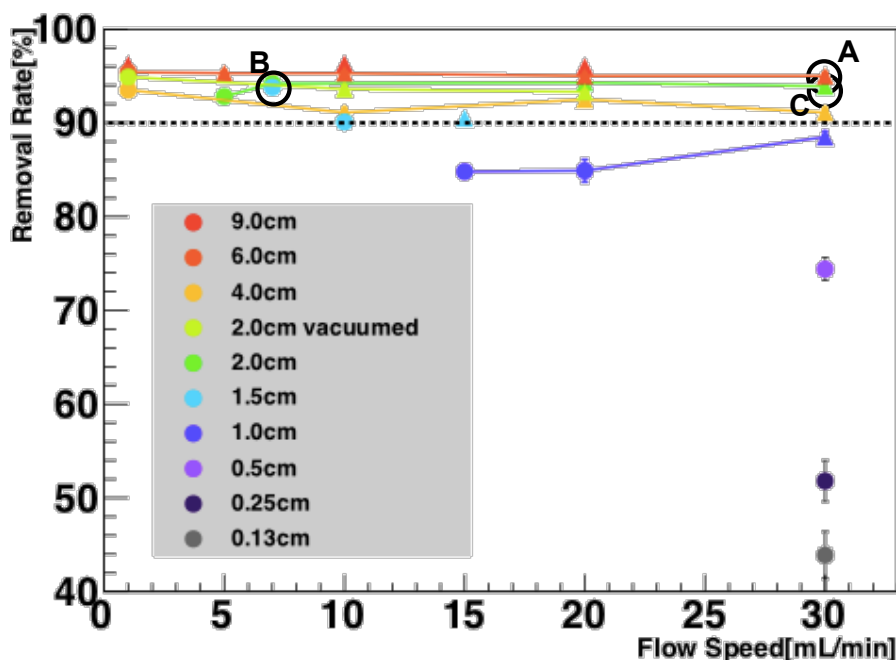


図 5.3 様々な条件下での LAB 中の鉛除去率

A:バッチプロセスとの比較対象

B:Inner LS スカベンジングシステムの最適パラメタ

C:Outer LS スカベンジングシステムの最適パラメタ

が圧力 > 0.15 MPa, は圧力 < 0.15 MPa

ものである。この結果を見て分かることを以下にまとめる。

- 流速とスカベンジャー量への依存性

まず最初に分かることは、鉛除去率は流速には依存しないが、スカベンジャー量には依存するという事だ。カラムプロセスでは温度依存性については調べていないが、流速とスカベンジャー量に関してはバッチプロセスで得た結果と一致する。

- 真空引きの前処理効果

空気がスカベンジャーの周りに被膜を作成し液体シンチレータと接触するのを妨害している可能性を疑い、2.0 cm に関しては真空引きの前処理を行った測定も行った。しかし前処理の有無を比較すると鉛除去率に大きな差は見られない。真空引きの前処理は効果が無いことが分かった。

- 吸着反応性

§??で記したように、もし吸着反応が一次反応で示されるならばバッチプロセスとカラムプロセスを類似条件で実施した場合、近い除去率が得られるはずである。図 5.3 の A 点は表??の 0min と条件が酷似しているが、カラムプロセスで除去率が  $95.0 \pm 0.4\%$  だったのに対してバッチプロセスでは  $84.7 \pm 0.7\%$  で約 10% の違いがあることから金属スカベンジャーによる金属吸着は一次反応ではないことが判明した。具体的には反応速度が鉛濃度以外にも他の不純物の濃度に依存すると考えられる他、§??で考察したように鉛化合物の中でも吸着が速い成分と遅い成分がある。

次に、各測定における最大圧力を表 5.1 に示す。ここで、背景がオレンジ色の箇所が圧力が 0.1MPa



以下だった、もしくはそう予想されるパラメタで、薄オレンジ色が 0.15MPa 以下だったパラメタである。また赤文字が除去率が 90% を超えたもの、青文字が 90% 未満のもの、黒文字や空白は未測定である。表 5.1 を見ると金属スカベンジャーの量が多いほど (カラム内のスカベンジャーの高さが高い

表 5.1: 様々なパラメタ下で実験系にかかる圧力 (MPa)。赤文字が除去率 90% 以上、青文字が 90% 未満、黒文字・余白は未測定。色付き背景が圧力 0.15MPa 以下、濃オレンジは 0.10MPa 以下。

		流量(mL/min)							
		1	5	7	10	15	20	25	30
スカベンジャーの厚さ(cm)	9.0						>1.0		点A
	6.0	0.05	0.22		0.40		0.80		0.9
	4.0				0.25		0.4		0.6
	2.0		0.09	0.13	0.14	0.25	0.25		0.35
	1.5			0.10	0.13	0.185			点C
	1.0			点B		0.09	0.12	0.152	0.2
	0.75							0.114	0.14
	0.50								0.1
	0.25								0.045
	0.13								0.025

ほど)、また流量が大きいほど圧力が高くなることが確認できる。

ここで、表 5.1 にまとめた結果を用いて KamLAND で実際に金属スカベンジングを行う際のパラメタを選ぶ。パラメタに求める条件は、優先度の高い順に

1. 鉛除去率が 90% 以上 (赤文字)
2. 最大圧力が約 0.15 MPa 以下 (色付き背景。ただし濃オレンジが好ましい)
3. 流速が大きい (より右側)
4. スカベンジャー量が少ない (より下側)

である。以上を踏まえると、図 5.3 の点 B(表 5.1 の (0.625 g, 7 mL/min)) を最適パラメタとして選択した。本実験で得られた流量パラメタ (7.0 mL/min) をカラムの断面積で割り一般化すると表 5.2 の右列のようになる。このパラメタを標準パラメタと呼ぶことにする。

表 5.2: KamLAND での金属スカベンジングに最適なパラメタ (標準パラメタ)

	本実験	一般
スカベンジャーの厚さ	1.5cm	
流速	7.0mL/min	8.9mL/min/cm <sup>2</sup>
最大圧力	0.10MPa	
鉛除去率	~94%	

### 5.3 PPO 吸着

§??で R-Cat-Sil AP が PPO をも吸着してしまうことを確認しているが、金属スカベンジャーが常に一定量の PPO を吸着するなら金属スカベンジング後に PPO を LS に足さなければならないため、KamLAND2-Zen の LS の循環金属スカベンジングはとても困難になる。よってここで R-Cat-Sil AP が PPO も吸着してしまう性質について調べ金属スカベンジングが実現可能かを判断する。

#### 5.3.1 標準パラメタ下での PPO 吸着

標準パラメタで金属スカベンジャーに PPO 濃度 2.00g/L の LAB LS を様々な量流した後のサンプルを取り、ガスクロマトグラフで PPO 残存率を測定した。

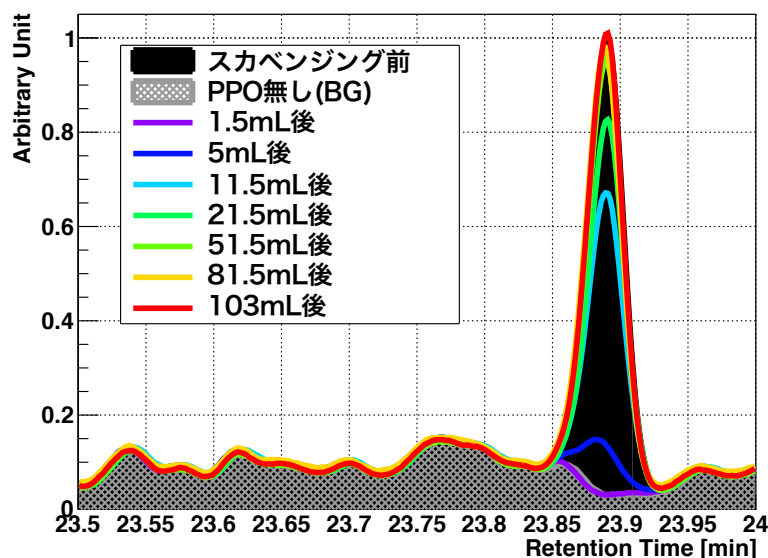


図 5.4 PPO 残存測定のための GC スペクトル。LS 量には 1.5 mL の誤差がつく。金属スカベンジング直後は PPO がほぼ残らないが徐々に PPO 量が回復することが確認できる。

サンプルのガスクロマトグラムを図 5.4 に示す。黒い塗りつぶしが 2.00 g/L の PPO を含んだ LAB を示していて、灰色の編みかけが PPO が入っていない LAB のスペクトルである。スカベンジングされた量に応じて保持時間約 23.9 分のピークの大きさが変化していることが確認できる。流した LS 量 1.5mL の場合は PPO 無しの LAB とほぼ同等で、81.5mL 後はスカベンジング前とほぼ同等になることが伺える。PPO 無しの LAB が作るバックグラウンドのシグナルも考慮するとこの測定の誤差は  $\sim 0.294\%$  になった。

それぞれのサンプルの PPO 残存率を図 5.5 にまとめた。これを見ると、 $\sim 100$  mL (20 mg PPO) 以降は金属スカベンジャーと LAB LS が PPO に関しては平衡に達し、PPO を吸着しなくなることが判明した。これは「飽和」ではなく「平衡」なので、この平衡状態にある金属スカベンジャーにさらに PPO 濃度が高い LAB LS を流すと新たな平衡点に達するまで PPO を吸着し、逆に PPO 濃度が低い LAB LS を流すと金属スカベンジャーが PPO を脱着し LAB LS の PPO 濃度が高くなることが期待される。以上より KamLAND2-Zen での金属スカベンジングを実現させるためには、純化を始

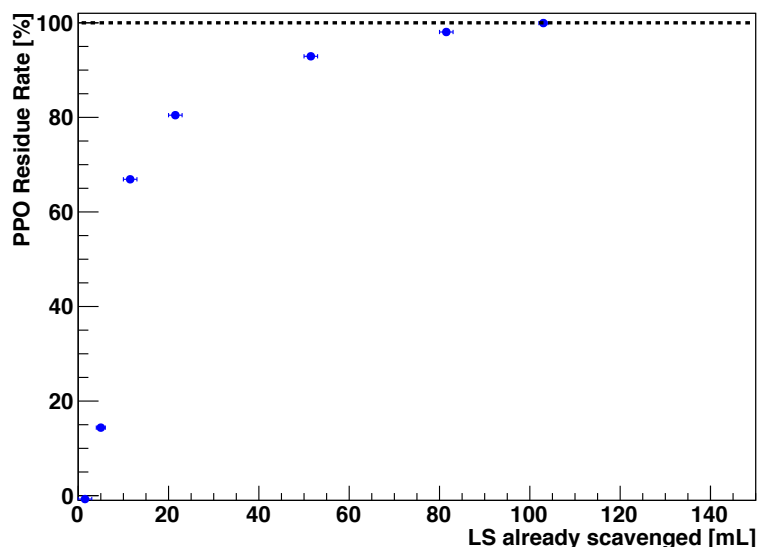


図 5.5 PPO 残存測定結果. 図 5.4 のガスクロマトグラムを積分したもの. LAB LS を 100mL 流すと PPO 残存率が 100% になる.

める前に金属スカベンジャーに液体シンチレータと同じ PPO 濃度の LAB LS を流すか、もしくは最初に純化する液体シンチレータを廃棄する必要があることが分かった. どちらにせよ廃棄する LAB LS 量の目安は 100mL/627mg R-Cat-Sil AP, ゆえに R-Cat-Sil AP 1g あたり ~ 0.16 L である.

### 5.3.2 PPO 吸着平衡後の鉛除去率

以上を踏まえて, PPO の平衡前後で金属スカベンジャーの鉛除去率が変化しないかを調べた. ここでは 0.627 g の R-Cat-Sil AP に 100 mL 以上の 2.00 g/L PPO 入り LAB LS を予め流し, その後ラドンバブリングした液体シンチレータを標準パラメタで流し鉛除去率を測定した. この際に 2 種類の測定を行った. 一つ目は今までと同様にバブリングした LAB を流し, 50mL をガラスバイアルに採取してから PPO を足す手法である. 二つ目は 2.00 g/L の PPO をバブリング直後の LAB に入れ, PPO が入った状態で金属スカベンジングする手法である. 結果を表 5.3 に示す.

表 5.3: R-Cat-Sil AP の飽和前後の鉛除去率

	鉛除去率 [%]
PPO 平衡前	94.6 ± 0.2
PPO 平衡後 (LAB)	94.2 ± 0.1
PPO 平衡後 (LAB LS)	94.9 ± 0.1

この結果より, R-Cat-Sil AP がそれ以上 PPO を吸着できない状態にあっても鉛の除去率は変化しないことが確認できた. この現象は下のいずれかで説明することができる.

- PPO は R-Cat-Sil AP の官能基以外の箇所では吸着されている.  
この場合, PPO の吸着先として有力なのがシリカゲルである.
- PPO よりも鉛の方が R-Cat-Sil AP に対して親和性が高く, R-Cat-Sil AP は PPO を脱着してから鉛化合物を吸着している.

いずれにせよ, KamLAND では予め PPO 入り LS を流すことで PPO のロスを防ぐことができる。しかし大容量の液体シンチレータを流すと PPO がカラム内で固まり根詰まりを起こす可能性があるため, 大容量の LS を流す前に更に検証が必要である。

### 5.4 金属スカベンジャー再利用

メーカーの情報によると, Pd 濃度 1000 ppm の Pd(OAc)<sub>2</sub> 入り CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液を 0.1 ppm まで純化するには最低 19 g/L の R-Cat-Sil AP が必要である。これは 12.6 mmol の Pd を除去するためには 722 mmol のアミノプロピル基が必要で, このアミノプロピル基に結合した Pd は全サイト中約 1.7% だということになる。逆に, このデータはスカベンジャーの全サイトが埋まる前に金属スカベンジャーの金属捕獲能力が落ちる可能性を示唆している。よってこの節では同じ金属スカベンジャーで繰り返しスカベンジングを行い, 鉛除去率の低下が見られるかを検証する。スカベンジングは標準パラメタで行い, 1 バッチは 50mL に相当する。

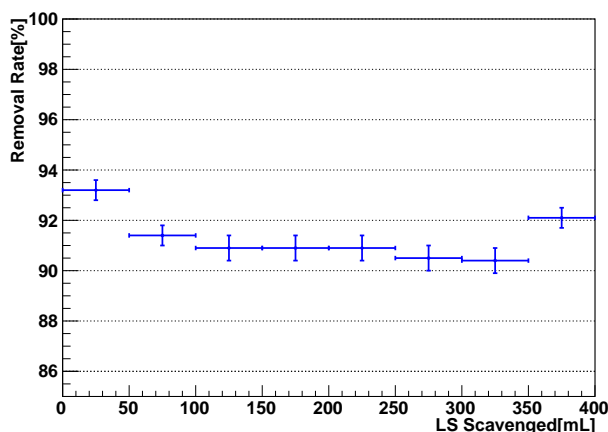


図 5.6 R-Cat-Sil AP を再利用した場合の鉛除去率

表 5.4 R-Cat-Sil AP 再利用測定結果

バッチ数	鉛除去率 [%]
1	93.2 ± 0.4
2	91.4 ± 0.4
3	90.9 ± 0.5
4	90.9 ± 0.5
5	90.9 ± 0.5
6	90.5 ± 0.5
7	90.4 ± 0.5
8	92.1 ± 0.4

結果 (図 5.6, 表 5.4) を見ると, 第 1 バッチよりもその後のバッチの方が鉛除去率が悪いように見受けられるが, 第 2~8 バッチに関しては総じて変化が見られない。実験で用いている LS の鉛濃度 (~ 10<sup>5</sup> 個/mL) が実際の Inner LS の鉛濃度の ~ 10<sup>6</sup> 倍であることを踏まえると, 第 7 章で論じる実装用カラムを用いると理論上は 2 × 10<sup>5</sup> m<sup>3</sup> 以上の LS を純化できるため Inner LS の全体積をスカベンジングしても R-Cat-Sil AP は飽和しないと予想される。これは金属スカベンジング中のスカベンジャー再生が不要であることを意味するため時間の無駄がなく簡単にスカベンジングを行える。仮に鉛除去率の低下が見られた際には, R-Cat-Sil AP はメタノールなどで再生できる。

この測定結果からリガンドリークについても読み取れることがある。もし新品の金属スカベンジャーが著しくリガンドリークをするのであれば, 第 1 バッチのみが鉛を流出し除去率が悪くなるはずであるが, そのような挙動は見られない。ゆえにリガンドリークが起きているとしてもその量は時間依存が無く定常状態にあることが分かったので, 脱離しやすいリガンドを予め流し取することをスカベンジングの前処理として行う必要がなくなった。

### 5.5 複数サイクル

今までは金属スカベンジャーに鉛入り液体シンチレータを一度流していたが、この節では同じ液体シンチレータを複数周流すことによる鉛残存率変化を見積もる。

2種類の複数サイクル測定を行った。まず1つ目は同じスカベンジャーに複数回同じ液体シンチレータを流す測定であり、図??の実験系に標準パラメタで LAB を一回流し、捕集した液を再度挿入口に入れて標準パラメタで金属スカベンジングを行う課程を行った。2周目以降で鉛除去率が上がるならば1周目が終わった後でも R-Cat-Sil AP には更に低濃度の鉛を吸着する能力が残っていることになるため、複数週の金属スカベンジングはとても楽に行える。もう一方は金属スカベンジングを行う度にスカベンジャーを入れ替える方法であり、費用や労力的には効率が良くないが、毎度鉛を吸着していない新しいスカベンジャーを用いるため、より高い鉛除去率が期待できる。これ等の結果を図 5.7 に示す。金属スカベンジャーを毎度入れ替えた場合を黒、入れ替えなかった場合を赤で表している、破線はそれぞれのプロットを  $\alpha = a(1 - \exp(-bx)) + c$  でフィッティングした際の漸近線 ( $a + c$ ) である。なお  $a, b, c$  は

- $\left\{ \begin{array}{l} a \text{ スカベンジャーで取り除ける鉛化合物の割合} \\ b \text{ 吸着速度, 吸着後の安定性} \\ c \text{ スカベンジャー以外でも容易に除去される鉛化合物の割合} \end{array} \right.$

と解釈できる。

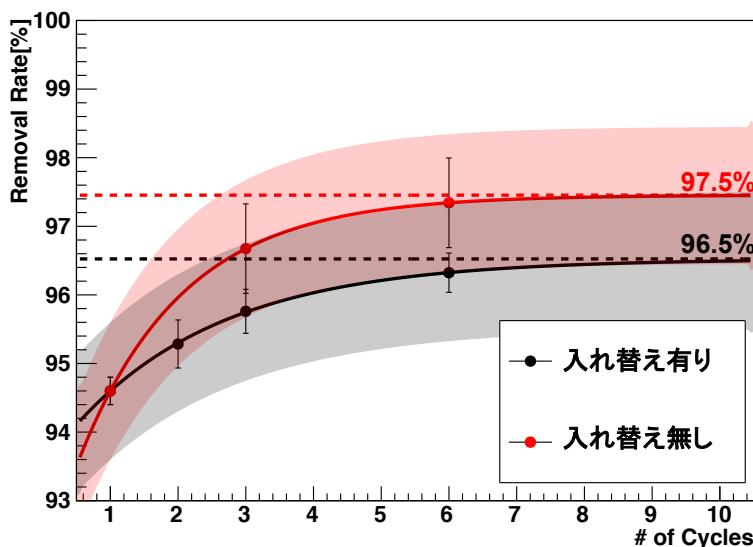


図 5.7 複数サイクルの金属スカベンジング  
破線は漸近線

どちらの場合でも、複数回金属スカベンジングを行うと鉛除去率は次第に上がることが分かった。1周すると鉛の残存率は ~6% だが6周程度スカベンジングをすると半分の3%に減らすことができる。しかし予想に反し、金属スカベンジャーを毎回入れ替える場合よりも入れ替えない方が鉛除去率が良くなっていることが伺える。実験日による誤差 1% を踏まえるとこの差は誤差の範囲内であるため、より具体的な議論をするためにはこの誤差を減らす必要がある。

次に吸着限界について考える。スカベンジャーの入れ替え有り、無しのいずれの場合でも  $a(1 - \exp(-bx)) + c$  の式によく一致し  $\sim 97\%$  に漸近することが分かった。これは幾度金属スカベンジングを行っても約  $97\%$  よりも鉛除去率が上がる事が無いことを示唆して、§??で計算されたバッチプロセスに対する  $98.3\%$  と誤差の範囲内で一致する。

## 5.6 液液抽出との組み合わせ

KamLAND エリアには既にフィルトレーション、液液抽出、蒸留<sup>\*1</sup>の装置が完備されている。この節では本章の冒頭で紹介した Outer LS スカベンジング系のような、液液抽出と金属スカベンジングの組み合わせによる鉛除去率を検証した。前述の通り、液液抽出と金属スカベンジングを両方行う際に、まず金属スカベンジングを行いその後に液液抽出を行うと、水中に溶けているラドンが液液抽出の際に油層に移動し液体シンチレータ中の  $^{210}\text{Pb}$  を増やす恐れがある。一方で液液抽出を先に行いその後に金属スカベンジングを行うと液液抽出の際に溶け出したラドンの娘核を吸着できる可能性があるため液体シンチレータを汚すリスクが少ない。よってここでは液液抽出・窒素パージ後の金属スカベンジングの鉛除去率を検証した。

実験室での液液抽出は、蒸留水で液体シンチレータを「洗う」イメージで行われる。図 5.8 にあるように、150 mL のガラスバイアルに蒸留水と液体シンチレータを 1:1 の比で投入し、1 分間手で振り攪拌する。その後バイアルを最低 5 分間静置し、内部が 2 層に分かれたら上部の油層のみ取り出す。本研究では液体シンチレータ内に残存する微量の水分を吹き飛ばすために、液液抽出後は必ず体積約 200 倍の窒素ガスでパージした。液液抽出をした LAB をこれまでと同様に標準パラメタで金属スカベンジングし、50 mL をガラスバイアルに採取し、PPO を添加した。

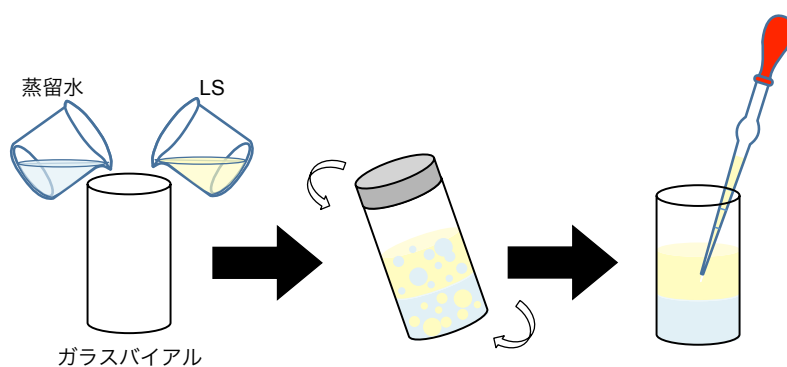


図 5.8 実験室での液液抽出。ガラスバイアルに蒸留水と LS を 1:1 の比で入れる。しっかり蓋をしたのち 1 分間バイアルを激しく振る。しばらくバイアルを静置し中身が 2 層に分かれたら上部の油層のみピペットで取り出す。

表 5.5 に結果を示した。N10 LS では液液抽出で  $30\%$  以上の鉛化合物を除去できないことが先行研究 [?] より分かっているが、LAB LS では  $81\%$  の鉛除去率を得ることができ、LAB 内の鉛が取れやすいことが確認できた。これは §??と同様に液体シンチレータの分子構造の違いで説明できると考えられる。次に、金属スカベンジングのみと液液抽出後の金属スカベンジングの鉛除去率を比べると、液液抽出を予め行った方が鉛の除去率が良いことが確認できた。液液抽出と金属スカベンジングが除去

\*1 現在抗内にある装置は PC, N12, PPO 用で昇温の限界があるため、LAB 純化には利用できない。

表 5.5: R-Cat-Sil AP を入れ替えない複数サイクルの鉛除去率

	鉛除去率 [%]
液液抽出のみ	81.0 ± 1.0
金属スカベンジングのみ	93.9 ± 0.4
液液抽出後金属スカベンジング	96.5 ± 0.2

を得意とする化学形態が異なるため、両方行うことで相補的な効果が現れたのだろう。液液抽出終了後の金属スカベンジング自体は除去率が 90% を超えなかったため、金属スカベンジングの効率は残存している鉛の化学形態に依存するものだと考えられる。液液抽出後の金属スカベンジングの結果を前節の結果と比較すると、金属スカベンジングの前に液液抽出を行うことにより、金属スカベンジングを約 3~6 回行うのと同じ効果が得られる。よって KamLAND で金属スカベンジングを実装する際には液液抽出との組み合わせで行う方が効果的である。

## 5.7 第 5 章のまとめ

本章では KamLAND2-Zen で金属スカベンジングを実装することを念頭にカラムプロセスで金属スカベンジングパラメタの最適化を行った (表 5.2)。

R-Cat-Sil AP による LAB のカラムプロセス金属スカベンジングに関して分かったことを以下にまとめる。

### PPO 吸着と吸着後の鉛除去率

R-Cat-Sil AP 1g あたり 2.00 g/L の PPO 入り LAB を 0.16 L 流すと PPO に関してはスカベンジャーが平衡に達する。この後の鉛除去率を確認したところ、PPO 平衡前と変化がなかった。

### 金属スカベンジャー再利用

測定できた範囲内では金属スカベンジャーの鉛吸着能力に劣化は見られない。

### 複数サイクル

LS を複数サイクルしたら鉛除去率が上がることが分かった。その除去率は約 97% に収束する。

### 液液抽出との組み合わせ

液液抽出と金属スカベンジングを組み合わせると、金属スカベンジングを 3~6 周行った場合と同様の結果が得られた。

以上を踏まえると最も効率的な金属スカベンジング手法を構築できる。まず金属スカベンジャーに Inner LS と同じ PPO 濃度の LS を流して金属スカベンジャーを PPO 平衡にさせる。その後に鉛除去したい Inner LS を液液抽出してから標準パラメタで金属スカベンジングする。このプロセスを行うと純化したい Inner LS から PPO を吸着せずに鉛を ~ 96.5% 除去することができる。

## 第 6 章

# R-Cat-Sil AP の化学的性質

第 5 章では金属スカベンジャーの鉛除去率について調査し, Tag 2 実施に必要な鉛除去率 90% を得られることが確認できた. しかし実際に KamLAND2-Zen で液体シンチレータ純化を行う際には, 金属不純物の除去率のみならず, 金属スカベンジングが液体シンチレータへどのような影響を与えるかを理解する必要がある. この章では R-Cat-Sil AP の化学的性質を検証し, KamLAND で金属スカベンジングが実装可能かを判断する.

Inner LS の特徴は, 第 3 章で挙げた

- (1) 発光量大きい
- (2) PMT で検出できる波長の光を発光する
- (3) 発光波長において光透過率が非常に良い

に加えて

- (4) Xe が溶解されている
- (5) 放射性不純物が非常に少ない

が挙げられる. 金属スカベンジングを行っても液体シンチレータの発光波長は変化しないため, この章では (2) 以外の 4 項目を検証する. まず §6.1 で液体シンチレータの発光量に及ぼす影響を見積もり, §6.2 で液体シンチレータの透過率変化を見積もる. 次に §6.3 でキセノン吸着の有無について議論し, 最後に §6.4 でラドンエマネーション量を見積もる.

## 6.1 液体シンチレータ発光量変化検証

KamLAND2-Zen のエネルギー分解能は液体シンチレータの発光量の平方根に反比例するため, 金属スカベンジングによる液体シンチレータの発光量低下は避けたい. よって金属スカベンジング前後の発光量の変化を評価した.

### 6.1.1 測定方法

発光量測定は  $\gamma$  線の後方散乱で単一エネルギーの電子が放出されることを用いる. この電子のエネルギー損失による液体シンチレータの発光強度を測定する.

$^{137}\text{Cs}$  線源が放出する 662keV の  $\gamma$  線が液体シンチレータ内の電子を反跳する時, 反跳角度が



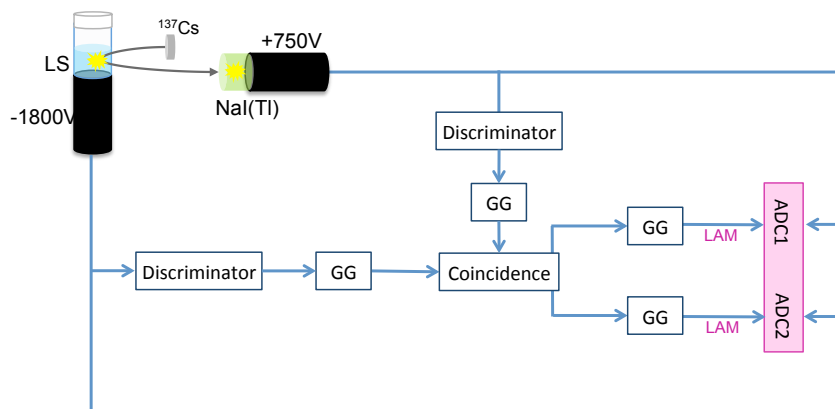


図 6.1 発光量測定の概略図. 2 つの PMT で同時に信号が観測された時のみデータ収集が行われる.

$\theta = 180^\circ$  の場合はエネルギー保存則及び運動量保存則から

$$E_e = E_\gamma - \frac{E_\gamma}{1 + E_\gamma(1 - \cos\theta)/m_e} \tag{6.1}$$

$$= E_\gamma - \frac{E_\gamma}{1 + 2E_\gamma/m_e} \quad (\text{if } \theta = 180^\circ) \tag{6.2}$$

と電子は最大 477 keV の運動エネルギーを持ち, 後方散乱した  $\gamma$  線は 185 keV のエネルギーを持つ. ここで図 6.1 のように 477 keV の電子による液体シンチレータの発光と, 185 keV の  $\gamma$  線による NaI(Tl) 結晶の発光を別の PMT で同時計測することにより,  $^{137}\text{Cs}$  の後方散乱による 477 keV の電子の事象のみを取り出すことができる.

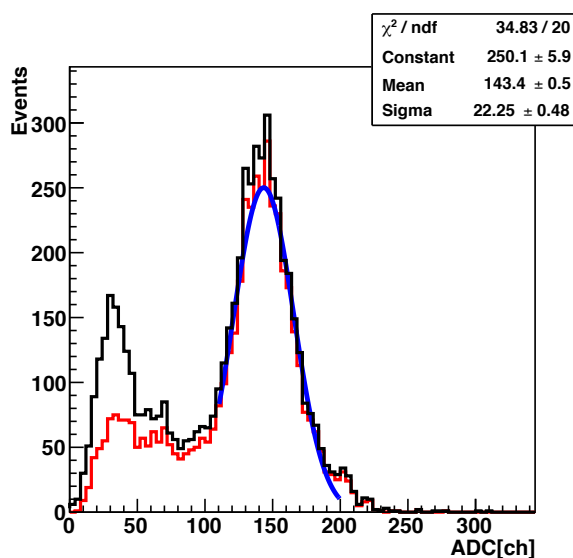


図 6.2 LAB LS の発光電荷分布. 黒線が全事象, 赤線が後方散乱事象, 青線は赤線のフィット関数でその平均値 (右上の Mean) を発光量とする. ただし無信号の際に表れる ADC 値 (pedestal) は引いてある.

本実験では放射能が約 3.1 MBq の  $^{137}\text{Cs}$  線源と図 6.1 の回路を用いて約 1 Hz のデータを得た. 液体シンチレータ側の PMT で観測された電荷分布図を図 6.2 に示す. 黒線が全事象の分布であり,

NaI(Tl) 側の PMT で観測されたエネルギーを用いて 477 keV の電子の事象を選択した結果が赤線である。この赤線の分布をガウス関数でフィッティングし (青線), その中央値を発光量とする。図 6.2 の右上箱の Constant はガウス関数の係数, Mean が中央値, Sigma が標準偏差であるため, 比較したいサンプルとの Mean の比を計算することにより発光量の比が分かる。サンプルは 150mL 用ガラスバイアルに 100 mL の純化済み LAB LS と 200mg の PPO を入れたものであり, 測定時間は 2 時間とした。

### 6.1.2 誤差の見積もり

再現性の確認のため, a) 同じ液体シンチレータを立て続けに 50 回測定し統計誤差を見積もり, b) 同じ処理を施した液体シンチレータを別々に 9 回測定し, 個人操作による誤差や統計誤差を含めた測定誤差を見積もった。図 6.2 で得られる Mean の値を  $ADC_i$ , 複数回測定の Mean の平均値を  $ADC_{mean}$  とすると, これ等の測定結果は Ratio of Difference =  $(ADC_i - ADC_{mean})/ADC_{mean}$  の分布で比較することができる (図 6.3)。a), b) それぞれの測定結果の標準誤差を評価したところ, a) は 0.4%, b) は 1.6% となった。b) は a) を内包しているため, 発光量測定の誤差は 1.6% である。

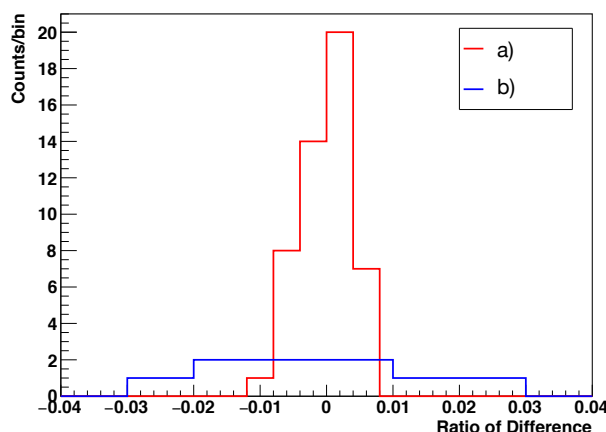


図 6.3 発光量測定の誤差見積もり. a) は同一サンプルを繰り返し測定したもので bin 幅は 0.004, b) は同じ処理を施したサンプルを測定したもので bin 幅は 0.01. 統計数に差があるものの, b) の方がばらつきがあり繰り返し精度よりも再現精度が悪いことが確認できる。

なお, §3.1.3 に記載したように, 液体シンチレータの発光量は溶存酸素濃度に大きく依存する。よって発光量を測定する際は酸素濃度 1% 以下のグローブボックス内にて液体シンチレータの体積の 16 倍の窒素ガスでバブリングを行い酸素を追い出した。液体シンチレータと同等の体積の窒素をバブリングすることにより酸素濃度が  $1/e$  になると仮定すると, 16 倍では酸素濃度は  $\approx 10^{-7}$  倍になる。この実験の測定誤差が 1.6% であることを踏まえると, パージの量は十分である。

### 6.1.3 測定結果

測定結果は図 6.4 と表 6.1 の通りである。黒線は純化していない LAB LS で測定した 477 keV の電子の信号で, 紫線は R-Cat-Sil AP に標準パラメタで LAB を通したものである。純化前後のヒス

トグラムをフィッティングしたガウス関数の中央値を比較すると、純化後の発光量が純化前と比べて 1.031 倍になっていた。誤差は表 6.1 に記載されているものに加え 1.6% の誤差があるが、それを踏まえても金属スカベンジング後の方が良くなっているため、金属スカベンジングによる液体シンチレータの発光量への悪影響は無いと判断できる。

発光量が良くなるのは、純化前 LAB で化学クエンチングが生じているからだと考えられる。純化前の LAB には粉塵を含めあらゆる大きさの不純物が混入していて化学クエンチングを引き起こす。これがスカベンジングによって物理的もしくは化学的に除去されたのかもしれない。検証するには純化前のサンプルを測定する前に LAB を濾過すれば良いと。

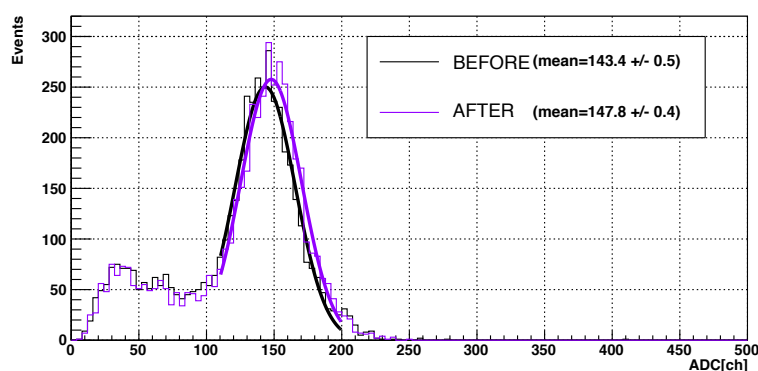


図 6.4 スカベンジング前後の LAB LS の発光量測定結果

表 6.1: スカベンジング前後の LAB LS 発光量

	発光量 (ADC 値)	発光量比 (対純化前)
純化前	143.4 ± 0.5	—
R-Cat-Sil AP による純化後	147.8 ± 0.4	1.031 ± 0.005

## 6.2 液体シンチレータ透過率変化検証

液体シンチレータの重要な性質に光透過率が良いことも挙げられる。§3.1.3 で論じたように液体シンチレータが発した光を自ら吸収してしまうようでは、PMT に届く光が小さくなってしまふ。よって金属スカベンジング後に液体シンチレータの光透過率が悪化すると液体シンチレータ純化の本末転倒と言っても過言ではない。この節では金属スカベンジング前後での透過率変化を吸光光度計の一種である分光光度計を用いて測った。

### 6.2.1 関心領域の決定

金属スカベンジング前後での透過率変化を調べるにあたって、どの波長領域に着目すべきかを考えるために KamLAND ID の PMT での集光量を見積もった。

PMT での集光量は各波長において (PPO の発光量  $I_{\text{PPO}}(\lambda)$ ) × (液体シンチレータの透過率  $T(\lambda)$ ) × (PMT の量子効率  $Q_{\text{PMT}}(\lambda)$ ) に比例する。ここで、KamLAND 中心部から発せられた光は

PMT に到達するまで 6.5 m の間で減衰していくので,  $T$  を 6.5 m で減衰した透過率

$$T_{6.5\text{m}}(\lambda) = (T_{9\text{cm}})^{\frac{6.5}{0.09}} \quad (6.3)$$

で置き換える. ただしここで  $T_{9\text{cm}}$  は分光光度計で測定する 9 cm 透過率である. すると PMT での集光量  $C(\lambda)$  は

$$\begin{aligned} C(\lambda) &= I_{\text{PPO}}(\lambda) \times T_{6.5\text{m}}(\lambda) \times Q_{\text{PMT}}(\lambda) \\ &= I_{\text{PPO}}(\lambda) \times (T_{9\text{cm}})^{\frac{6.5}{0.09}} \times Q_{\text{PMT}}(\lambda) \end{aligned} \quad (6.4)$$

で与えられる.

図 6.5 に PPO の発光スペクトル  $I_{\text{PPO}}(\lambda)^{*1}$ , 液体シンチレータでの 9 cm 透過率  $T(\lambda)^{*2}$ , PMT の量子効率  $Q_{\text{PMT}}(\lambda)^{*3}$ , PMT の集光量  $C(\lambda)$  を示す. ただし PPO の発光量に関しては絶対評価ができないため, これと PMT の集光量は各波長の相対評価となっている. 図 6.5d から, 360 nm から 400 nm の波長が PMT の集光量が高いことが分かるため, 金属スカベンジャーによる透過率変化評価時にはこの領域を関心領域とした.

## 6.2.2 測定原理

分光光度計は光源の白色の光をフィルタ分光器で単色光に分け, ミラーで分割した後サンプルに照射して各色の吸収の大きさを測定する装置である (図 6.6). 光源は 300 ~ 3000 nm 間の連続スペクトルを放射するタングステンと, 250 nm に極大エネルギーをもち 168 ~ 500 nm 間の連続スペクトルを放射する重水素放電管が用いられる. 本実験で用いた分光光度計 (日立ハイテクノロジーズ製 U-3900) の光学系はダブルビーム方式であるためサンプルの測定と共に参照物を測定することができ, 光源の変動を補正することができる. また分光器には光の分散が全波長均一の回折格子を用いているが, 本実験で用いる機器は回折格子が 1 枚だけのシングルモノクロ方式であるため意図する波長以外の光 (迷光と呼ばれる) が紛れ込み透過率が悪くなることがある. 一方で, サンプル光のエネルギーが強いため低濃度のサンプル測定に適しているというメリットもある. 試料を入れる容器 (セル) には石英製のものを用いた. 石英製のセルはガラス製のものに対して幅広い波長の光を通すため本実験に適している. 試料が液体の場合, 長さの異なるセルを用いて同時に測定し比をとることで境界面の反射などで光量が失われる効果が相殺され無視できる. 10 cm と 1 cm の透過光強度をそれぞれ  $I_{10\text{cm}}$ ,  $I_{1\text{cm}}$  とすると, セルの長さの差 (=9 cm) を透過する間に減衰した光量の相対値は

$$T_{9\text{cm,rel}} = \frac{I_{10\text{cm}}}{I_{1\text{cm}}} \quad (6.5)$$

となる.

ここで透過率の絶対値を得るために短距離での光透過率がほぼ 100 % と知られている物質を参照物 (baseline) として測定する. 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. サンプルの 9 cm 光透過率の絶対値を  $T_{9\text{cm,abs}}$  とすると,

$$T_{9\text{cm,abs}}[\%] = \frac{I_{10\text{cm}}(\text{sample})/I_{1\text{cm}}(\text{sample})}{I_{10\text{cm}}(\text{cyclohexane})/I_{1\text{cm}}(\text{cyclohexane})} \times 100 \quad (6.6)$$

\*1 シクロヘキサンに PPO を溶かし, 280 nm の光で励起された分子を測定したもの [?].

\*2 LAB の透過率は製造メーカー, ロット番号などに依存する. ここでは JX 製グレードアルケン L のロット番号 PC5G7 を活性炭で純化したものを用いている.

\*3 PMT の量子効率も個体差がある. ここでは浜松ホトニクス製 R12860 のシリアル番号 ZB8244 を用いている.

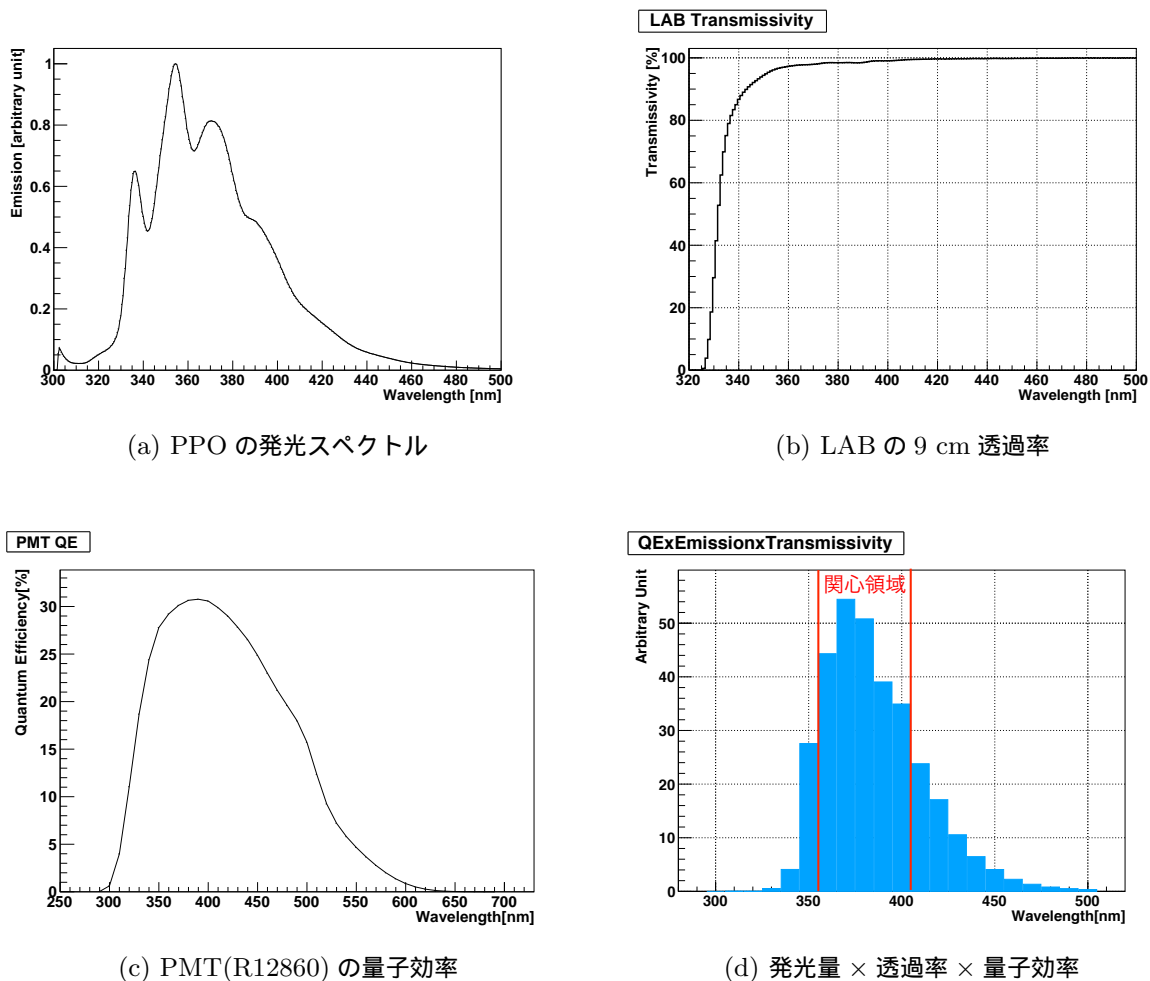


図 6.5 PMT 集光量に関わる各成分の波長分布

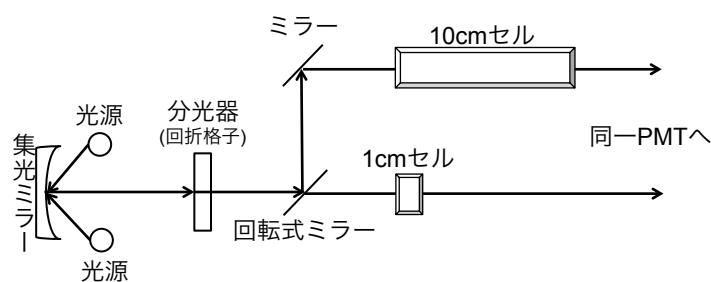


図 6.6 分光光度計概略図. 波長によって 2 種の光源から発せられる光を集光ミラーで集め, 分光器で目的の波長を取り出す. 2 種の長さのセルを用いて同時に測定し比を取ることで不定性を相殺できる.

となる.

### 6.2.3 誤差の見積もり

分光光度計の光透過率測定 of 難しさは誤差の削減とその見積もりにある. 誤差は主に a) 分光光度計の安定性に関するもの b) セル洗浄の際に生じる人的操作によるもの c) 参照物と試料の測定時に

独立に生じる誤差がある。この 3 種の誤差を見積もるために I) シクロヘキサンの測定, II) セル洗浄後のシクロヘキサンの測定 III) セル洗浄後の LAB の測定をそれぞれ 5 回セットで行った。セルを洗浄する際にはアセトンで拭き洗いをし、ヒートガンで乾燥した後にセルの汚れを目で確認した。セルを空の状態分光光度計に設置し光透過面の凡その透明度を確認してから試料を入れ測定を行った。測定結果の標準偏差を図 6.7 に示す。

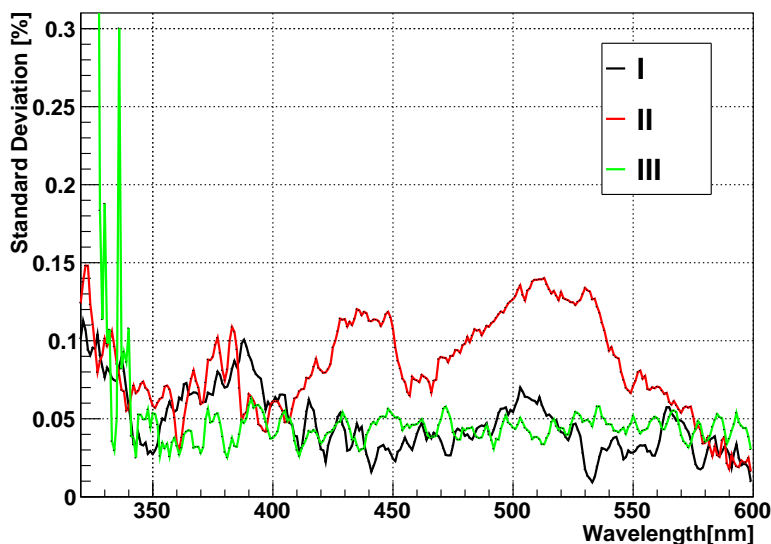


図 6.7 光透過率測定の見積もり

I : シクロヘキサンの測定

II : セル洗浄後のシクロヘキサンの測定

III : セル洗浄後の LAB の測定

まず I) を見ることで a) 装置の不安定性による誤差を見積もることができる。関心領域内 (360~400 nm) では誤差は  $< 0.11\%$  であることが分かる。次に II) を I) と比較することで、a) に b) セル洗浄の際に生じる誤差を加えたものを見積もることができる。着目領域内で I) と II) の最大値に違いはあまり無いため、セル洗浄で生じる誤差はほぼ無いことが分かる。着目領域内での II) の最大値から、a) と b) の誤差の合計を  $< 0.11\%$  とする。次に、II) と III) でシクロヘキサンと LAB で独立に生じる誤差について考察できる。III) を見ると LAB で生じる誤差は  $< 0.07\%$  であることが分かる。以上より、測定で考慮すべき誤差は  $\sqrt{0.11^2 + 0.07^2} = 0.13\%$  であることが求まる。先行研究 [?, ?] よりも誤差が減っているのは、分光光度計の電源を入れてから測定するまで十分な時間を置き光源の安定化を図ったことと、セル洗浄を綿密に行い試料を入れる前に透過率を測ることでセル洗浄が十分かの判定を行ったからだと考えられる。現に I) より III) の誤差が小さいことから、セル洗浄で生じる誤差がシクロヘキサン測定時に独立に生じる誤差を下回ることが確認できる。

#### 6.2.4 測定結果

標準パラメタで金属スカベンジングを行う前後の LAB の 9 cm 透過率を測定し比較した。用いた LAB は JX 製グレードアルケン L を活性炭で純化したものであり、製造の際に混入すると考えられる不純物はほぼ除去できている状態だと考えて良い。スカベンジングは標準パラメタで行い、最初に

得られた 30 mL を廃棄した後に得られた LAB で測定を行った。また透過率測定では LAB に PPO は混ぜていない。

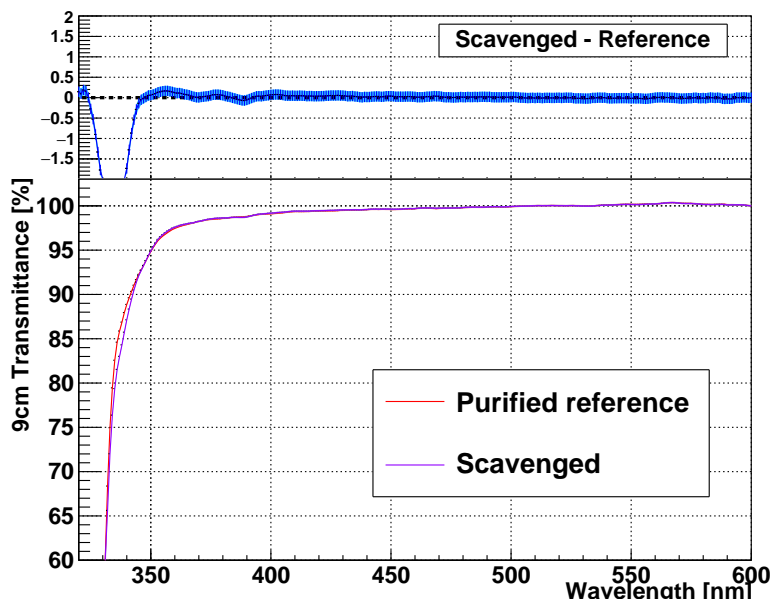


図 6.8 LAB LS の透過率変化. 上部の青線が純化後 - 純化前で、正値または零であれば LS 透過率は悪化していない。

図 6.8 に結果を示す。図 6.8 下部がそれぞれのサンプルの誤差付き測定結果で、誤差がとても小さいことが分かる。上部は純化後の透過率から純化前の透過率を引いたもので、この青線が負でなければ液体シンチレータの透過率に悪影響を及ぼしていないと結論付けられる。関心領域 360 ~ 400 nm を含めた PPO 発光領域のほぼ全領域で青線がゼロと一致していることが見受けられるため金属スカベンジャーは KamLAND2-Zen においては光透過率にも影響を及ぼさないことが判明した。

ただし、図 6.8 の 360 ~ 400 nm の範囲で上部の青線に若干のふらつきが確認できる。透過率が少し悪くなっているように見える箇所 ( $\lambda = 370 \text{ nm}, 390 \text{ nm}$  付近) が LAB の吸光ピークの箇所と一致することから、吸光をする (活性炭で純化されていない) LAB が微量混入しまったと考えられる。スカベンジングに用いた装置は吸光をしない LAB で共洗いをしているが、ポンプ内部の完全な洗浄までは難しく前に使った液体が残っていてもおかしくないからである。

表 6.2: スカベンジング前後の 9 cm と 6.5 m 透過率. 活性炭で純化した LAB を使用. 9 cm は分光光度計で測定できる距離, 6.5 m は KamLAND 中心から PMT までの距離. 関心領域中で透過率が最低の 360 nm と最高の 400 nm の結果を並べる.

	360 nm		400 nm	
	9 cm	6.5 m	9 cm	6.5 m
スカベンジング前	97.4 – 97.7 %	14.6 – 16.7 %	99.0 – 99.2 %	49.0 – 55.9 %
スカベンジング後	97.5 – 97.7 %	16.0 – 18.3 %	99.1 – 99.3 %	51.6 – 58.8 %

(6.3) のように、9 cm 透過率を 6.5 m 透過率に換算する場合、9 cm 透過率を  $\frac{6.5}{0.09} \approx 72$  乗するため、例えば 9 cm 透過率が 99% だった場合に 0.2 % の悪化は 6.5 m 透過率では 6.6 % の悪化となり大きな光損失につながる。実際に表 6.2 の 6.5 m 透過率を見ると開きがあるのが確認できる。ゆえに

関心領域の 360 ~ 400 nm では誤差が更に小さい装置, もしくは長距離の透過率が測れる装置で精度の良い検証をするべきだと考える。

### 6.3 Xe 吸着測定

金属スカベンジングに期待されるメリットの一つが, Xe を LS に溶かし込んだまま循環プロセスができることである。希ガスである Xe は金属スカベンジャーに捕獲されないと考えるのが妥当であるが, 確認のために Xe 吸着の有無を確認する測定を行った。ここでは厳密な定量測定でなく, Xe が大幅に減らないことを確かめることを目的とする。

#### 6.3.1 測定方法

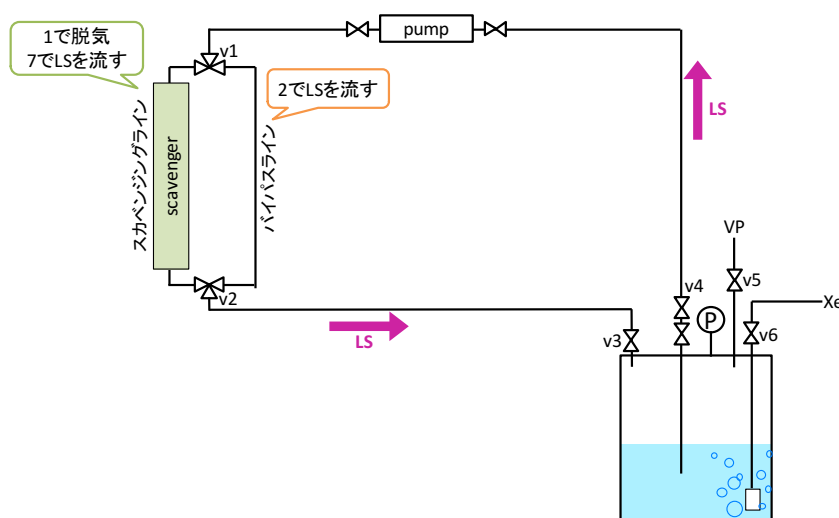


図 6.9 Xe 吸着測定機器概略. v はバルブ, VP は真空ポンプ, pump はソレノイド液送ポンプ. タンクは耐圧性があるもので, 全接合部で発泡試験により密閉性を確認している. スカベンジャーカラム (scavenger) には最大 8.3 g の R-Cat-Sil AP を入れることができる.

測定機器は図 6.9 の通りである。金属スカベンジャーのカラムは鉛除去実験の際と同様の直径 1 cm のステンレス製のものを用いていて, 0 cm から 20 cm まで入れることができる。液体シンチレータを入れる容器は容積 2.5 L のステンレス製耐圧密閉タンクであり,  $-0.094 \sim +0.02$  MPaG に耐えられることは確認してある。実験手法は以下の通りである。

1. 20cm 分 (約 8.3 g) の金属スカベンジャーをカラムに入れ, 全ての接続部を閉じる。この実験は実験系の気密性が重要であるため, 窒素ガスで実験系を加圧し発泡試験でリークを確認する。
2. タンクに 1.90 L の LAB を入れ, v1, v2 をスカベンジングラインに解放し VP(真空ポンプ) を稼働することでスカベンジングラインから空気を抜く。液送ポンプは真空に耐えられないためポンプ前後のバルブは予め閉めておく。
3. v1, v2 をバイパスラインに解放し液送ポンプ前後のバルブを開けた後にポンプを稼働することでバイパスライン中の空気を全て LS タンクの気相部に集める。
4. 次に VP で LS タンク気相部を脱気する。後に Xe を導入する際に Xe の分圧を大気圧に近づけ KamLAND-Zen のように溶解度を大気圧での溶解度 (LAB は約 1.7 wt%) にしたいためで



ある。本研究ではタンクの耐圧性から真空引きは  $\sim -0.094$  MPaG が限界であった。ここで真空引きする際に、Xe ポンベに接続されているレギュレータ故障を防ぐために v6 が閉じていることを必ず確認する。また LS 中の気体を一様に抜くために時折液送ポンプを稼働させタンク中の LS をかき混ぜる。

5. タンクに付属されている圧力計 (P) の圧力が  $P \simeq -0.094$  MPaG まで脱気できたら v5 を閉じ、v6 を開け Xe ポンベから Xe を LS にバブリングする。正圧になったら v6 を閉じ、Xe が LS に溶解し  $P$  が減るまで待つ。
6.  $P$  がある程度減ったことを確認したら再度 v6 を開けて圧力を上げる。v6 を閉じても 1 時間以上  $P$  が変化しなくなるまでこれを繰り返す。
7. この時点で測定機器は図 6.10 の状態になっている。次に v6 を閉じ、スカベンジングラインが確保できていることを確認し、液送ポンプで金属スカベンジングを開始する。LS の容積の 3 倍分液体シンチレータを循環させ、圧力計 P の値の変化を確認する。

もし金属スカベンジャーが Xe をも吸着するのであれば、 $P$  は減るはずである。

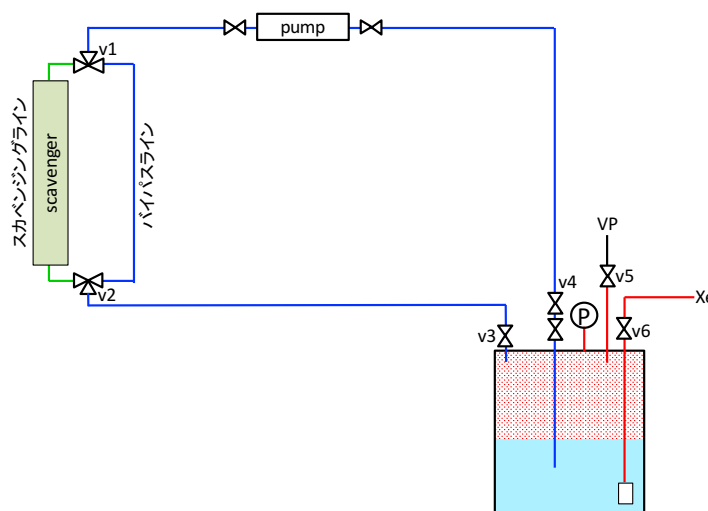


図 6.10 Xe 吸着直前の測定機器の状態。赤が Xe で満たされている箇所、青が液体シンチレータで満たされている箇所、緑が真空で黒が大気。

### 6.3.2 測定結果

本研究では気相部の圧力が  $+0.008$  MPaG = 1.008 atm で気相部・液相部の Xe が平衡に達した。流速 3.8 mL/min で 23 時間かけて液体シンチレータの体積 3 倍分を循環させたが、少なくとも目測では圧力に変化が見られなかった。実験中は終始室温が約 20°C に保たれていた。

スカベンジング前にタンクに入っていた Xe 量は

$$\text{気相部: } 1.008 \text{ atm} \times \frac{0.71 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \times \frac{273.2 + 20.0 \text{ K}}{273.2 \text{ K}} \simeq 0.037 \text{ mol}$$

$$\text{液相部: } 1.008 \text{ atm} \times 1.90 \text{ L} \times 861 \text{ g/L} \times \frac{1.7 \text{ wt}\%}{100} \times \frac{1}{131.3 \text{ g/mol}} \simeq 0.23 \text{ mol}$$

を合わせて 0.266mol である。ただし気相の分圧が溶解度に比例する Henry の法則を仮定し、Xe の LAB への溶解度 1.7 wt% は制度は良くないものの付録 E で測定したものをを用いた。目測の誤差を圧

力計最小目盛の5分の1の0.002 MPa だとすると、上と同様の計算から吸着された Xe 量の上限値は4.9 mmol で、R-Cat-Sil AP 1g あたり ~ 0.6 mmol と見積もられる。

これを KamLAND スケール (R-Cat-Sil AP を 380 g 使用) に換算すると、スカベンジングで失う Xe の上限値は約 30 g である。今回は有意な量の Xe 減少を確認できなかったため仮説通りに金属スカベンジャーは Xe を吸着しないと考えられるが、更に精度の良い検証をするならば、1) 金属スカベンジャー量を増やす 2) タンクを大きくする 3) レンジが狭く精度が良い圧力計を用いる\*4 が挙げられる。

## 6.4 $^{222}\text{Rn}$ エマネーション測定

特殊な技術を用いて純化されたものを除くと、地球上の全ての物体には少なからず放射性不純物が混ざっている。そのうち拡散によって物質からしみ出た放射性原子、あるいは物質中の崩壊系列原子が崩壊した際に反跳し物質から弾き出された娘核を含んだガスのことをエマネーションと言う。

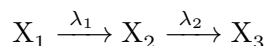
本研究で  $^{210}\text{Pb}$  の除去を目的としている性質上、今回懸念されるエマネーションはウラン系列内のガス元素である  $^{222}\text{Rn}$  である (付録 A 参照)。 $^{222}\text{Rn}$  は  $^{226}\text{Ra}$  が崩壊して生成されるものなので ICP-MS などの定量分析によってエマネーション量を見積もることができるが、本研究では液体シンチレータに溶け込むラドンのエマネーションガスを高感度ラドン検出器で直接測定し染み出し量に上限を設けた。

### 6.4.1 エマネーション要請

KamLAND で許容される  $^{222}\text{Rn}$  量は  $1 \text{ mBq/m}^3$  である。これは太陽ニュートリノ観測のために Outer LS (N12+PC+PPO) に課された条件であり、KamLAND-Zen の目標を十分達成する値である。よって本研究でも金属スカベンジャーによるエマネーションを  $1 \text{ mBq/m}^3$  に抑えることを要請とする。

第7章にて後述するが、Inner LS の金属スカベンジングは 380 g の R-Cat-Sil AP を使って 250 L/hr の流量で行う予定である。KamLAND2-Zen の Inner LS の全体積を  $41 \text{ m}^3$  とすると、約7日間で金属スカベンジングできる。

ラドンエマネーションの要請が  $1 \text{ mBq/m}^3$  以下であることから、Inner LS 全体積では  $41 \text{ mBq}$  の  $^{222}\text{Rn}$  が許容される。ここで、



の逐次壊変がある時、時刻  $t = 0$  で  $X_2$  の原子数が 0 であれば、時刻  $t$  での  $X_2$  の崩壊率  $A_2$  は

$$\begin{aligned} A_2 &= \lambda_1 \lambda_2 N_1(t=0) \left( \frac{e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) \\ &= \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_1(t=0) (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \end{aligned} \quad (6.7)$$

と記述できる (付録 A 参照)。原子核  $X_1$  を金属スカベンジャー、 $X_2$  を金属スカベンジャーからのラドンエマネーションとみなすと、 $A_1 = N_1 \lambda_1$  は単位時間あたりに金属スカベンジャーから放出される

\*4 本実験では精度等級 2.5 級の  $-0.01 \sim +0.025 \text{ MPaG}$  の連成計を用いた。

$^{222}\text{Rn}$  原子核数となる。金属スカベンジャーに含まれる  $^{226}\text{Ra}$  の寿命が十分長いから、時刻  $t \ll \lambda_1^{-1}$  では (6.7) は

$$A_2 \simeq A_1(1 - \lambda_1 t - e^{-\lambda_2 t}) \tag{6.8}$$

$$\simeq A_1(1 - e^{-\lambda_2 t}) \tag{6.9}$$

と書き換えることができ、 $A_2 = 41 \text{ mBq}$  などから  $A_1$  を計算することができる。この式に数値を代入し計算すると、要請を満たすためには  $^{222}\text{Rn}$  のエマネーションは  $0.15 \text{ 個/kg/s}$  以下でなければならないことが分かる。また、同じスカベンジャー量で LAB LS を何周も純化するのであれば、(6.9) で  $t \rightarrow \infty$  とし、金属スカベンジャーのエマネーション量は  $0.11 \text{ 個/kg/s}$  以下でなければならない。

よってエマネーション測定はこの値を基準に判定ができるように行った。

### 6.4.2 測定方法

この実験は 1) 密閉環境内での金属スカベンジング 2) ラドン測定 の 2 ステップから成る。以下に詳細を述べる。

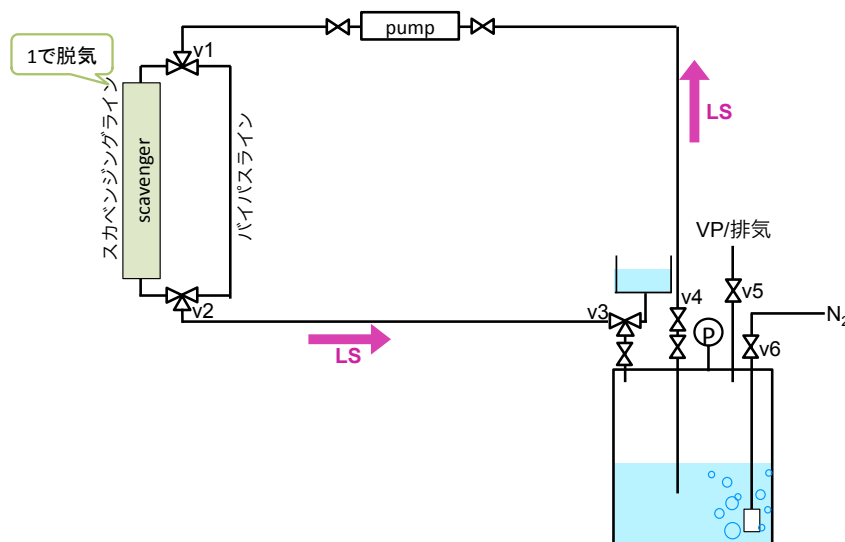


図 6.11 密閉環境内での金属スカベンジング概略

前半の密閉環境内金属スカベンジングの機器は Xe 吸着測定に用いたものを改良して使用した (図 6.11)。この実験系は配管からの  $^{222}\text{Rn}$  エマネーションを極力抑えるために、ステンレス管は全て電解研磨してあるものを用いて作成しており、LS タンクは He リーク検出器で密閉性を確認している。手順は以下の通りである。タンクからのエマネーションは BG として別途で測定する。

1. 液体シンチレータをタンクに入れていない状態で、VP(真空ポンプ)でのスカベンジングラインの脱気 ( $\sim -0.094 \text{ MPaG}$  まで) と窒素ガス導入 ( $+0.005 \text{ MPaG}$  まで) を 10 回繰り返す。液送ポンプは若干の正圧には耐えられるが負圧には耐えられないため、真空引き最中は前後のバルブを閉じ、窒素導入時は正圧になった時だけ開ける。この工程で密閉系に既に存在している Rn を追い出す。
2. v3, v4 を閉じて LS ラインを独立させ、付属の漏斗で液体シンチレータをタンクに導入する。ここでは LAB を 1.5 L 用いた。

3. v5 の先の真空ポンプ接続を取り外し、大気開放する。次に、v5, v6 以外のバルブを閉じ LS の窒素パージを行う。先行研究 [?] より LS 体積の  $x$  倍の窒素を流すと Rn 量が  $0.076 \exp(-0.211x)$  になることが分かっているため、ここでは少なくとも 400 倍の窒素を流し Rn 量を  $< \approx 10^{-30}$  倍にする。後に金属スカベンジャーからの数少ない Rn 量を計りエマネーションの上限を設ける際に、バックグラウンドが少ない方が測定精度が良くなるためこの工程が大切である。
4. 次に v1~v4 を操作しスカベンジングラインを確保した後、ポンプの電源をつけて必要な時間 LS を循環させ金属スカベンジングを行う。この段階で金属スカベンジャーから Rn のエマネーションガスが液体シンチレータに溶け込むはずである。
5. 循環終了後、v3~v6 を閉じ LS タンクを系から切り離し、次のラドン測定装置に接続する。

次に後半のラドン測定に関して述べる。

本研究では KamLAND 液体シンチレータに混入するラドンを測定するために開発された高感度ラドン検出器 [?] を用いた。この検出器は神岡鉱山内にある。検出器の概略図を図 6.12 に示す。測定手順の概要は以下の通りであるが、詳細は先行研究 [?] を参照されたい。

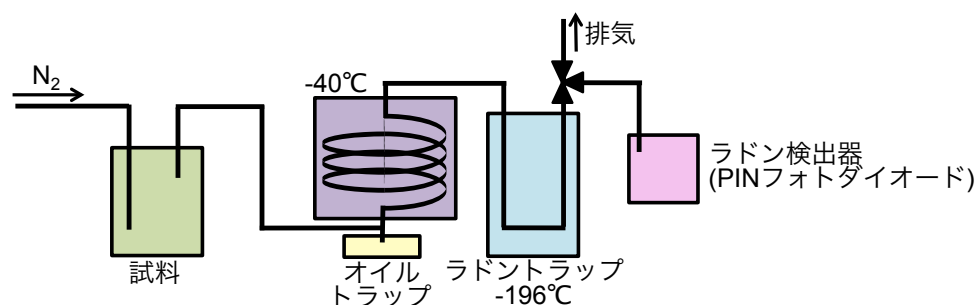


図 6.12 高感度ラドン検出器. 窒素ガスを試料タンクに封入し Rn を追い出し、冷やしたオイルトラップで蒸発した LS を凝縮させる。-196°C に冷却したラドントラップで Rn を捕獲し、必要量の窒素ガスを流し終わってからラドントラップを昇温しラドン検出器にガスを送り込む。

1. 脱気・窒素導入を繰り返し実験系からラドンを追い出す。前半と同様に、この工程を念密に行うことによりバックグラウンドを極力減らすことができる。
2. 次に試料タンクに窒素を導入しバブリングすることで金属スカベンジャーからエマネーションしたラドンを試料からガス中に追い出す。ここでは液体シンチレータの 25 倍の体積の窒素を流すことで Rn の 90 % 回収を試みた。
3. オイルトラップを冷やし、そこにラドンを含んだ窒素を通す。液体シンチレータにバブリングした窒素には微量の気化した液体シンチレータが含まれるのでそれをトラップするためのものである。オイルトラップを  $\sim -10^\circ\text{C}$  まで冷やし、液体シンチレータを冷却し蒸気圧の違いにより凝縮する。
4. ラドンを含んだ窒素を次のラドントラップまで移動させる。ラドントラップは予め液体窒素で  $-196^\circ\text{C}$  まで冷やしておく。沸点が  $-61.85^\circ\text{C}$ 、凝固点が  $-71.15^\circ\text{C}$  のラドンはここでトラップされる一方、窒素は排気される。
5. 必要量のガスを流し終わったら、ラドントラップを密閉しヒートガンで昇温する。ここでラドン

は再び気化するので、ラドン検出器へのバルブを開けることでトラップされていたラドンを検出器へ運び、データ収集を開始する。

ラドン検出器として使用しているのは PIN フォトダイオードである。フォトダイオードとは光検出を行うダイオードで、PMT と同様に光のエネルギーを電流に変化する装置である。この検出器では、ラドンの娘核であるポロニウムが正に帯電していることを利用し、静電場をかけてポロニウムを PIN フォトダイオード表面に集める。α 崩壊時に表面に照射される α 線を検出することで精度の良いラドン計測が行われる。

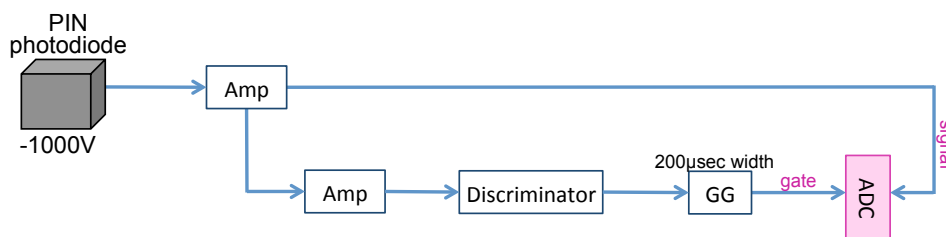


図 6.13 PIN フォトダイオードからのデータ収集系

高感度ラドン検出器のデータ収集用電子回路は図 6.13 のようになっている。PIN フォトダイオードから出された信号はまずシェイピングアンプで波形が反転増幅・成型され、CAMAC では peak hold 型の ADC でピークの高さを信号の大きさとしてデータ収集する。

解析の際に考慮しなければならないのが

1. データ収集時間内に崩壊するラドンの割合
2. 高感度ラドン検出器の検出効率
3. 操作終了後からバブリング開始までの時間経過で崩壊するラドンの割合

である。1, 3 はラドンの崩壊式を用いて計算することができる。2 は先行研究から 2 割程度と計算されており、効率の低さは主に PIN フォトダイオードでの Po 収集率の低さに起因する。

この検出器の測定限界は

- 液体シンチレータ : 7 mBq/m<sup>3</sup>
- 窒素ガス : 26 μBq/m<sup>3</sup>

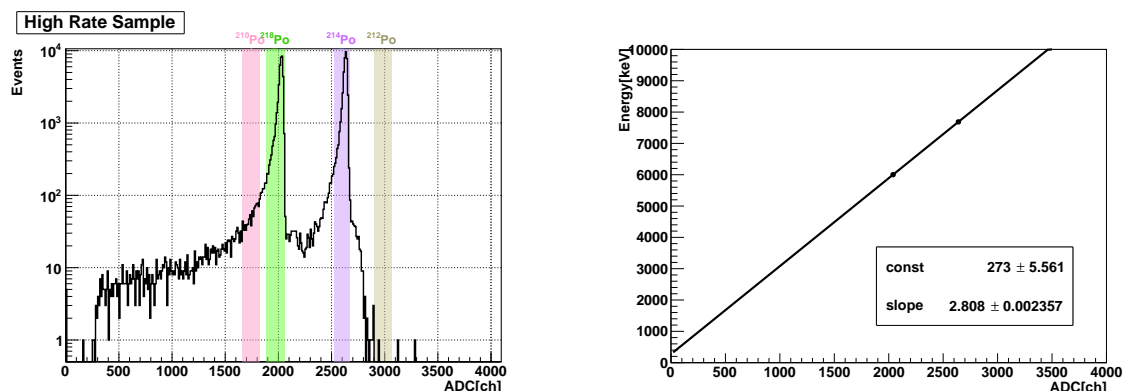
となっている [?]。また、検出器の全検出効率が低いいため、元々エマネーションレートが低いものを測定すると観測するイベントは数イベントに限られる。よって本研究ではバックグラウンド測定も行い、Feldman-Cousins 法により 90 % の信頼度でのエマネーション量の上限を設定した。

### 6.4.3 エネルギー較正

まずは PIN フォトダイオードのエネルギー較正を行った。これは以前行われたことがあるが、時間経過とともに変化することが分かっているので改めて行った結果をこの節に記す。

<sup>226</sup>Ra が入った鉱石を用いてラドンを溶かし込んだ液体シンチレータを高感度ラドン検出器で計測し、<sup>218</sup>Po(6002 keV) と <sup>214</sup>Po(7687 keV) の ADC 値を用いてエネルギー較正を行った。

測定結果を図 6.14a に示す。ここで見える 2 つのピークがエネルギーの低い順に <sup>218</sup>Po と <sup>214</sup>Po の



(a) 高濃度ラドン LS のヒストグラム. 2040ch のピークが <sup>218</sup>Po, 2640ch のピークが <sup>214</sup>Po. エネルギーバンドはエネルギー較正結果を元にピークの 96% 以上が入るように設定した.

(b) ADC 値とエネルギーのフィッティング図

図 6.14 高感度ラドン検出器エネルギー較正

ピークに値する. ADC 値とエネルギーの相関は一次関数で表せるため [?], ADC 値と既知の崩壊エネルギーを用いて較正を行うと

$$E[\text{keV}] = E_{\text{ADC}}[\text{ch}] \times 2.81 + 273$$

となる. この式を用いると <sup>210</sup>Po(5304 keV), <sup>212</sup>Po(8785 keV) のピーク位置はそれぞれ ADC 値が 1791 ch, 3031 ch となった. また, 面積がピークの全面積の 96% となる範囲をその核種が崩壊した際に放出されるエネルギーとし, これを参考に <sup>210</sup>Po, <sup>212</sup>Po の領域を見積もった (図 6.14a の色付きバンド). バンド幅は 160 ch(449 keV) である.

エマネーション測定は長期間かけて行うため, データ収集機器のふらつきにより若干エネルギーの値が変わることが分かっている. 今回は精密測定でありイベント数のふらつきは許されないため, バックグラウンド測定, スカベンジャーによるエマネーション測定それぞれの直後にエネルギー較正を行った.

#### 6.4.4 検出効率

高感度ラドン検出器全体の検出効率は先行研究 [?] より (16.3 ± 1.6%) と見積もれるが, 機器の経年劣化等より実際の検出効率がこれよりも低くなるのが予想されるため検出効率の確認を行った.

エネルギー較正で用いた <sup>226</sup>Ra が入った鉱石で <sup>222</sup>Rn を 100 mL の LAB に溶かし込み, <sup>214</sup>Bi の 609 keV の  $\gamma$  線をゲルマニウム検出器で測定した. その後同じ LAB を高感度ラドン検出器で測定しイベント数を比較した結果, 検出効率は (14.8 ± 0.1)%<sup>\*5</sup> となった. 計算値と実際の効率の数%のずれは先行研究でも生じていたのでこの測定値は妥当だと考えられる.

\*5 誤差は統計誤差のみ.

### 6.4.5 測定結果

金属スカベンジージャーカラムには最大 8.3 g の R-Cat-Sil AP しか導入することができない。しかし 0.15 個/kg/s 以下という微量のエマネーションを測りたいため、Rn 測定装置までの移動時間も考慮して金属スカベンジングを 11 日間、ラドン測定を約 4.9 日行った。スカベンジングは前章で求めたパラメタと同等の流量で行ったが、圧力によるポンプへの負担を考慮して時折ポンプを停止した。一方、BG 測定は LS 入りタンクを十分に窒素パージし約 1 日密閉静置した後に 22.5 時間の測定を行った。それぞれの結果を図 6.15 に示す。この図ではエネルギーは別々に較正されている。

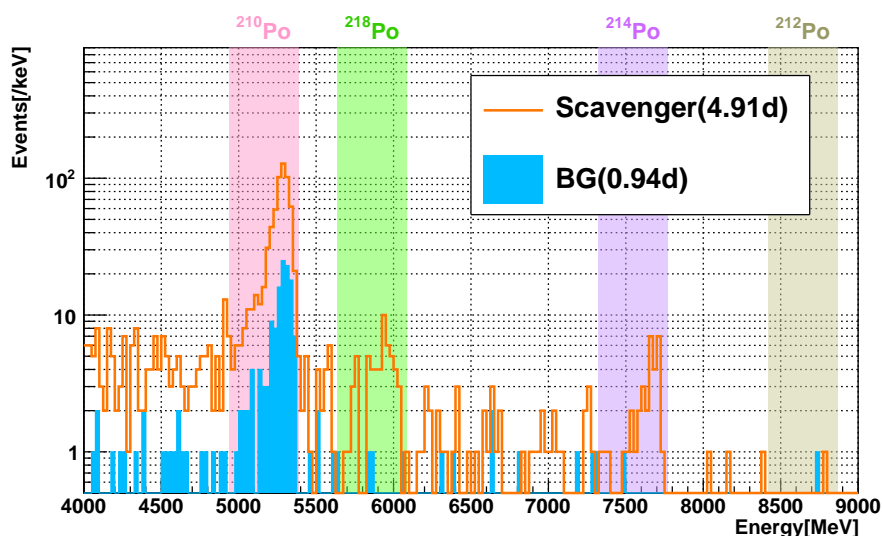


図 6.15 ラドン測定結果。括弧内はそれぞれの測定の livetime。ヒストグラム毎にエネルギー較正を行った

図 6.15 のように U 系列中の全 3 種のポロニウムが検出された。 $^{222}\text{Rn}$  には  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Po}$  の娘核のポロニウムがいるが、 $^{210}\text{Po}$  の前には半減期が 22.20 年の  $^{210}\text{Pb}$  が存在し、以前に行われた測定から残存するポロニウムの寄与が大きいため、今回の解析では  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Po}$  の 2 種の平均検出数を Po 計測値とした。

表 6.3: エマネーション測定で得られたカウント数  
BG の数はスカベンジャーと比較できるように規格化されている

	$^{218}\text{Po}$	$^{214}\text{Po}$	平均
BG	$75.1 \pm 37.6$	$37.6 \pm 26.6$	$56.4 \pm 23.0$
スカベンジャー	$56 \pm 7.5$	$34 \pm 5.8$	$45 \pm 4.7$

BG とエマネーション測定の  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Po}$  検出数を表 6.3 にまとめた。観測カウント数とバックグラウンドのカウント数がとても少ない値であるとき、観測数の有意性を計算する際に素粒子物理学の領域では Feldman-Cousins 法 [?] がよく用いられる。この手法を用いるとスカベンジャーによる正味のイベント数上限値は 4.33 (90%) と計算される。放射壊変の式 (付録 A) を駆使して測定時間中に崩壊する核の割合やスカベンジング時間・持ち運び時間の寄与を計算し、今回用いたスカベンジャー量

8.3 g で換算すると,  $^{222}\text{Rn}$  エマネーション量は 0.018 個/kg/s (90%) であることが分かった.

このエマネーションレートをを用いるとスカベンジング直後の  $^{222}\text{Rn}$  崩壊レートを見積もることができる. KamLAND2-Zen でスカベンジングを行う際に用いる R-Cat-Sil AP は凡そ 380 g, スカベンジング時間は  $t = 7$  日であることから, スカベンジング直後の LS の  $^{222}\text{Rn}$  レートは (6.9) を用いて

$$(0.018 \text{ 個/kg/s} \times 0.380 \text{ kg}) \times (1 - \exp(-\lambda t)) = 4.9 \text{ mBq/全体積 (90\%)} \quad (6.10)$$

である. また 7 日間のスカベンジング中に LAB LS に溶け込む  $^{222}\text{Rn}$  の総数は  $(0.018 \text{ 個/kg/s}) \times (0.380 \text{ kg}) \times (8.64 \times 10^4 \times 7 \text{ sec}) \simeq 4.14 \times 10^3$  個だと求められる. ウラン系列中の  $^{222}\text{Rn}$  から  $^{210}\text{Pb}$  の間の原子核の半減期は最大でも 26.8 分と短いため, スカベンジングから十分な時間が経った時刻  $t \gg 26.8$  分では LS に溶け込んだ  $^{222}\text{Rn}$  は全て  $^{210}\text{Pb}$  に崩壊する. その時の  $^{210}\text{Pb}$  の  $^{222}\text{Rn}$  レートは

$$\begin{aligned} A &= N\lambda \\ &\simeq 0.35 \text{ events/day/全体積} \\ &\simeq 9.9 \text{ events/day/kton} \end{aligned}$$

だと見積もられる. 一方で KamLAND-Zen 400 の N10 LS の  $^{210}\text{Bi}$ (半減期 5.1 日) のレートが  $2.59 \times 10^4 \text{ events/day/kton}$  だったこと [?] から親核  $^{210}\text{Pb}$ (半減期 22.2 年) のレートも同程度だと考えられるため, R-Cat-Sil AP からのエマネーション量は吸着できる分に比べ十分小さく Tag 2 を行う意味を持つ.

また (6.10) で  $t \rightarrow \infty$  とすると, 複数周スカベンジングを行っても 6.84 mBq/全体積 を超えることは無いと計算できる. この値を要請と比較する. 元来設けられていたスカベンジャーへの要請はスカベンジング後の全体積で  $< 0.041 \text{ mBq}$ , もしくはエマネーションレートにして  $< 0.150 \text{ 個/kg/s}$  であるため, スカベンジング時間に依らず要請を満たすことが分かった. しかしスカベンジング時間を長くすると蓄積される  $^{210}\text{Pb}$  の量も増えるため, なるべく素早くスカベンジングを行うべきなのはある程度までない.

ここで, 参考のために他ニュートリノ実験グループが測定した様々な材質のエマネーションレートを表 6.4 にまとめた. ここでは比較しやすくするために材質とエマネーションガスが平衡に達した際の  $^{222}\text{Rn}$  放射能を単位にしている.

表 6.4:  $^{222}\text{Rn}$  エマネーション比較 [?, ?].  $^{222}\text{Rn}$  ガスの放射能が平衡に達した時のレート.

材質	$^{222}\text{Rn}$ エマネーションレート
ステンレス	$(10.2 \pm 0.8) \mu\text{Bq/m}^2$
電解研磨されたステンレス	$< 3 \mu\text{Bq/m}^2$
安全弁	$(0.08 \pm 0.03) \text{ Bq/個}$
フッ素樹脂	$< 9 \mu\text{Bq/m}^2$
ポリウレタン	$(< 0.3 - 40) \text{ mBq/m}^2$
活性炭 CarboAct	$(0.3 \pm 0.1) \text{ mBq/kg}$
	$(0.6 \pm 0.3) \text{ mBq/kg}$
R-Cat-Sil AP	$< 18 \text{ mBq/kg (90\%)}$



単位が様々なので厳密な比較はできないが、1 kg の R-Cat-Sil AP の面積が  $7.3 \times 10^5 \text{ m}^2$  であることを踏まえると他の材質と比べても十分エマネーション量が小さいことが窺える。この表の中で活性炭が  $\mathcal{O}(0.1) \text{ mBq}$  を示すことは驚きでありながら、吸着剤であり多孔質の細かい粉末である点がスカベンジャーに似ているため参考になる数値である。

高純度活性炭 CarboAct\*<sup>6</sup>、一般的な活性炭、R-Cat-Sil AP の定量分析結果を表 6.5 に示す。一般的な活性炭と R-Cat-Sil AP に関しては、分析前に洗浄を行っていないため記してある値はあくまでも上限値である。R-Cat-Sil AP と CarboAct を比べると、R-Cat-Sil AP の方が U 濃度が低い上に表面積も小さいことから、R-Cat-Sil AP からの <sup>222</sup>Rn エマネーションが CarboAct より少なくとも妥当である。実際に金属スカベンジャーのエマネーションが  $\mathcal{O}(0.1) \text{ mBq}$  になるかは未知であるが、適切な方法で洗浄しより良い精度で測定できればエマネーションレートは現段階で測れているものよりも遥かに小さくなる可能性を秘めている。

表 6.5: R-Cat-Sil AP と活性炭の分析結果比較 [?]

NAA:中性子放射化分析; AAS:フレイム光度分析; ICP-MS:ICP 質量分析

材質	K[ng/g] 分析法	Th[ng/g] 分析法	U[ng/g] 分析法	表面積 [ m <sup>2</sup> /g]
活性炭 CarboAct	< 0.5 NAA	—	< 5 NAA	1200~1500
活性炭	$1.00 \times 10^5$ AAS	150 ICP-MS	50 ICP-MS	—
R-Cat-Sil AP	700 AAS	12 ICP-MS	0.46 ICP-MS	730

また、今回設置できたエマネーションの上限値を更に下げるためには、金属スカベンジャーの量を増やすことが得策だと考えられる。今回と同じようなカラムを複数準備し、並列に並べることでポンプや配管への負担を軽減することができるとともに、より実機に近い環境でラドンの LS 溶かし込みができ、エマネーションの測定精度を大いに改善できると期待できる。また今回の測定ではバックグランドの測定時間を約 1 日にしたため、イベント数が少なく統計誤差が大きくなってしまった。バックグランド測定時間を金属スカベンジャーによるエマネーション測定と同等に取ることでエラーを減らすことができる。

## 6.5 第6章のまとめ

第6章では金属スカベンジングを行っても Inner LS の特質が損なわれないか確認を行った。検証項目と結果は表 6.6 の通りである。

以上の結果より金属スカベンジングで液体シンチレータに悪影響を与えないことが判明したため、KamLAND2-Zen での金属スカベンジングが可能になった。

\*<sup>6</sup> 純度が高い材料からできている活性炭なので、通常の活性炭よりも不純物が少ない。よって物理学のみならず幅広い分野での研究に用いられている。

表 6.6: 第 6 章のまとめ

項目	要請	結果	備考
発光量	変化無し	変化無しもしくは微増	純化していない LAB を使用 360 ~ 400 nm に着目.
透過率	変化無し	変化無し	活性炭で予め純化した LAB を使用
Xe 吸着	無し	無し. 上限値 ~ 0.6 mmol.	更に精度の良い検証を推奨
$^{222}\text{Rn}$ エマネーション	< 0.15 個/kg/s	< 0.018 個/kg/s	精密ラドン測定器で測定

## 第7章

# 実装機器の寸法とスカベンジングの概算

第??章から第6章でLABの純化にはR-Cat-Sil APが有効であることを確認し、実際にKamLANDで純化を行うことを前提に純化パラメタを最適化した(表5.2)。本章では最適化した標準パラメタで金属スカベンジングを行うためのカラム設計について記す。第5章に記した通り、図5.1のようなInner LS用システムを構築する前提で以後の議論を行う。

Inner LS用のスカベンジング系で、既存の機器で流量250L/hrを目指して金属スカベンジングを行うとすると、標準パラメタの流量( $8.9 \text{ mL/min/cm}^2 = 0.53 \text{ L/hr/cm}^2$ )から実機カラムの断面積は

$$\frac{250[\text{L/h}]}{0.50[\text{L/hr/cm}^2]} \sim 470 \text{ cm}^2$$

必要と算出される。これと標準パラメタで設定したスカベンジャー量(厚さ1.5cm)を合わせると、総量 $\sim 380 \text{ g}$ のR-Cat-Sil APが必要となる。この量は約16.7万円程度であり、蒸留やフィルトレーションと比べ非常に安価である。

### 7.1 カラム設計

第5章でも議論した通り、鉛除去率を大きくするには金属スカベンジャーに触れずにカラム内を通り抜けるLSの流路(チャネル)の発生を極力無くさなければならない。これはカラムの形や内部構造、寸法を工夫することで改善できるが、実験室系で成功したものをそのまま大型化しても成功するとは限らないのが実装機器設計の難しいところである。

カラムの形に関しては、チャネルを完全に防ぐためには直径 $1 \text{ mm}^2$ 以下の微細流路で化学反応を行わせるマイクロチャネルリアクターが鉛除去率向上には最も効果的であるが、本研究ではKamLANDのLS純化に向けて大流量の液体を流せるように装置の大型化を目指しているため、これは適さない。よってここでは直管型、カートリッジ型の2種のカラムを提唱する。実際にどちらが良いかは試作器を制作して実験するのが望ましい。

#### 7.1.1 直管型カラム

直管型カラムはこれまでの章で実験室で行ったきたカラムをそのまま大型化した形のものである。実機は表面積が大きくなるのでチャネルが生じやすくなるのが懸念であるが、この点を解決できれば除去率等は実験室と同等の結果が期待できる。また多くの規格品を用いることができるため、より短

時間・低コストで作成できる可能性が高いのが利点である。

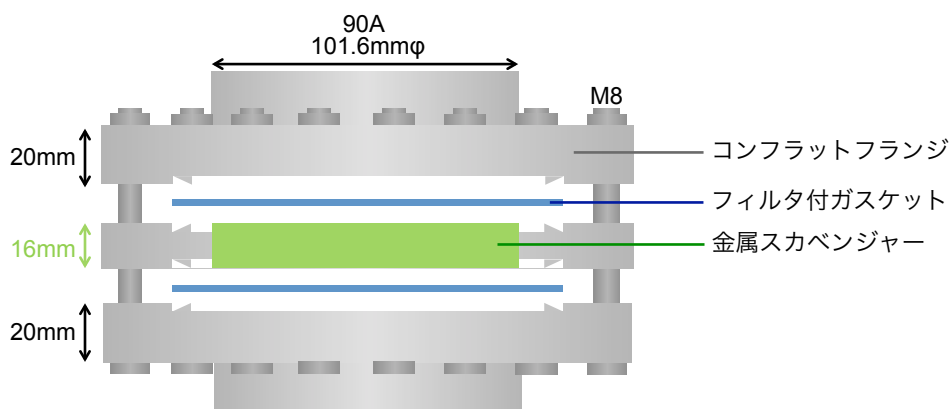


図 7.1 直管型カラム概略図. 中央に金属スカベンジャーを入れ, 3 つのコンフラットフランジと 2 つのフィルタ付ガスケットで密閉する.

ここで提案する直管型カラムは, 表面積  $81 \text{ cm}^2$  のカラムを 7 個並列に配置する手法を取る. その理由として, カラムの高さに対して表面積が大きいほどカラムの耐圧性が悪くなり, 金属スカベンジングをする際に配管接合部での漏れやフィルタの破損が懸念されるからである.

直管型カラムの寸法は図 7.1 の通りである. カラムは内径約 100mm, 外径 152mm のコンフラットフランジの中央部に金属スカベンジャーを入れ, これを同様のフランジ (ICF 規格 ICF152) 2 つで挟む仕組みである. 各フランジ間にはステンレス製フィルタ付きガスケットを挿入し上下のフランジには外径 101.6mm のステンレス管 (90A) を溶接する. 上下のフランジは ICF 規格品の既製品で構わないが, 間に挟むコンフラットフランジは標準パラメータに近づけるために 15 ~ 16 mm のものを特別製造するのが好ましい.

中央のフランジに R-Cat-Sil AP を入れ, 合計 3 個のフランジと 2 個のガスケットを円周 16 箇所 M8 ボルトを用いて閉じた系を直管型カラム 1 つとする. コンフラットフランジと金属ガスケットは真空装置などで用いられるもので KamLAND でも使われた実績がありリークは無いとされているため, この設計にすると金属スカベンジャーの外部への漏れ防止とカラムの気密性を保つことができる. 以上の設計で 1 カラムあたりの断面積が  $\sim 81 \text{ cm}^2$ , 7 カラムで  $\sim 520 \text{ cm}^2$  となり, 必要な  $470 \text{ cm}^2$  を満たす.

R-Cat-Sil の粒径が  $\sim 50 \mu\text{m}$  であるためフィルターは濾過制度がそれよりも有意に小さければ良いが, 小さいほど目詰まりがしやすく圧力損失が大きくなることを考慮せねばならない. メーカーからの情報によると, R-Cat-Sil AP の直径は 90% 以上が  $50 \pm 10 \mu\text{m}$  である. 仮にこの大きさの分布がガウス関数で表せるならば, 平均が  $50 \mu\text{m}$ , 標準偏差が  $6.08 \mu\text{m}$  であり, 99% を濾過するためには  $42.2 \mu\text{m}$  のフィルター, 99.9% を濾過するためには  $31.2 \mu\text{m}$  のフィルタが必要である. しかし粒子径の分布が分からないため実際には微量分析での確認が必要である. スカベンジングを始める前に予め LS を流し小さい粒子径のものを取り除くことができると考えると, フィルターは現行の  $1 \mu\text{m}$  より大きくしても良さそうではあるが, いずれにせよスカベンジャー粒子径の分析とフィルターの濾過精度の最適化はこれからの課題の 1 つに挙げられる.

カラム素材に関しては, 液体シンチレータへの耐性と放射性ガスのエマネーション低減を考慮すると全体的にステンレスを電解研磨するのが望ましい. しかしガスケット部分は機密性を保つ性質上, 柔らかい金属でなければならない. 一般的にガスケットでは銅やアルミニウムが用いられる. 銅は純

度が高く放射性物質を含まないが、神岡坑内の湿度などにより腐食すると液体シンチレータを汚す可能性があるため、アルミニウムでガスケット部分を作成することを推奨する。またフィルター部は圧力に対して強度が必要なので編み込まれたステンレスが良い。

### 7.1.2 カートリッジ型カラム

カートリッジ型カラムは浄水器などで幅広く用いられていて工業的に幅広く使われている。パイプ型のカートリッジに吸着剤を入れ、溶液を外側から内側、または内側から外側へ押し出す仕組みになっている。KamLANDで行っているフィルトレーション用のフィルタもカートリッジ型である。カートリッジ型カラムを用いる利点は省スペースであることと、多方面で利用されていることから製造や流路調節の仕組みが既に確立されていることである。

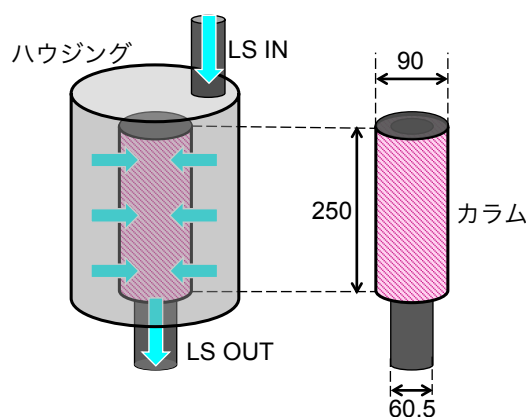


図 7.2 カートリッジ型カラム概略図。ハウジング上部から LS を導入し、内部のパイプ型カラムを外側から内側に押し出す。スカベンジングされた LS は下部から排出される。パイプの肉厚は 15mm。単位は mm。

カートリッジ型カラムは図 7.2 のような寸法が現実的である。カラム上部から LS がハウジングに導入され、パイプ型のスカベンジャーカラムの外側から内側へ LS が通り内側に接続されている配管を通してハウジング下部から押し出される原理である。ここで全ての LS がカラムを通るように、カラム上部の穴はステンレス板で塞ぐ。ハウジングの大きさはカラムを十分に覆える大きさがあれば良いので、カラムの大きさより各方向に 2cm 以上大きければ十分だろう。カラムの内壁及び外壁は直管型で用いたステンレスフィルタと同等のものを用いて、そのほかの部分も電解研磨されたステンレス板を用いる。図 7.2 は概略図でシンプルだが、実際はカートリッジからカラムが取り出せるように、またカラム内の金属スカベンジャーを取り替えられるように開け閉めが可能な機構を考える必要がある。よってそれぞれの部品の蓋部分はねじやパッキンなどで加工する必要があると考える。

このカラムは内壁の表面積が  $471 \text{ cm}^2$  であり、スカベンジャーの経路が最短でも 1.5cm 確保できているため Inner LS 純化にはカラム 1 つで寸法は十分である。このカラムがコンパクトであることから、このカラムをハウジングごと 2 つ並列に設置し、上下の配管にバルブを設けると、スカベンジャーの入れ替え時など細やかな操作をしたい時に扱いやすくなる。計算上はこの 1 つのカラムで圧力・流量・除去率の要請を達する上に直管型よりもコンパクトで使いやすいが、チャンネルの出来やすさや実験室での結果を再現するか等、実際カラムを作成してみないと分からないことも多い。

## 7.2 Outer LS 用スカベンジング系への応用

第5章では Inner LS 用と Outer LS 用で別々に最適パラメタの探索を行ったが、実際にスカベンジャーカラムを作る際は1種類しか作らないだろう。よって Inner LS 用カラムをどのように Outer LS スカベンジング系に応用できるかを考える。

Inner LS と Outer LS のスカベンジング系の最大の違いは、スカベンジャーカラムにかけられる最大の圧力と流量にある。これ等は依存関係にあるが、例えば流量を Outer LS スカベンジング系最大の  $2 \text{ m}^3/\text{hr}$  にする時、スカベンジャーカラムに最大  $0.32 \text{ MPa}$  の圧力をかけられる。よって同じスカベンジャー量でも  $30 \text{ mL}/\text{min}/0.79\text{cm}^2 = 38.2 \text{ mL}/\text{min}/\text{cm}^2$  の流量を流すことができると表 5.1 から計算される。この流量で Outer LS をスカベンジングする場合、 $2 \text{ m}^3/\text{hr}$  を出すには直管型カラムだと 11 本、カートリッジ型でも 2 本必要で、R-Cat-Sil AP の価格にして凡そ 34 万円分必要になる。Outer LS 約  $1.1 \times 10^3 \text{ m}^3$  を純化するのに約 23 日、ゆえに 1 ヶ月弱で Outer LS を純化することができ蒸留法と比べると圧倒的に速い。約 1 kton の液体シンチレータを純化するとすると金属スカベンジャーが途中で飽和する可能性もあるが、メタノール等を用いて再生することを考慮に入れても、この大容量の液体シンチレータをこの予算で短期間に純化できるのは非常に魅力的である。

## 第 8 章

### 結論

Tag 2 実施に向けた金属スカベンジャーを用いた液体シンチレータ純化に関して、本研究で判明したことをこの章にまとめる。

まず KamLAND-Zen で用いられる N10 LS に混入する鉛化合物を 90% 以上吸着できる金属スカベンジャーは見つからなかった。一方で KamLAND2-Zen の有力候補である LAB に関しては、QuadraPure IDA と R-Cat-Sil AP の 2 種類の金属スカベンジャーで目標の 90% 除去を達成できた。このうち、より低量で速くスカベンジングできる R-Cat-Sil AP を最有力候補とした。

LAB LS に対する R-Cat-Sil AP の利用に関して分かったことは

- 最適パラメタ：厚さ 1.5cm の R-Cat-Sil AP に対して、LAB の流速が  $8.9 \text{ mL/min/cm}^2$
- 他純化方法との比較・組み合わせ：標準パラメタにて複数サイクル行うのが効果的だが、金属スカベンジング前に液液抽出を行うと金属スカベンジングのみを 3 ~ 6 サイクルするのと同等の除去率が得られる
- 透過率変化：無し
- 発光量変化：無し、もしくは若干改善
- PPO 除去率：著しく PPO を吸着する。しかし PPO 量が  $2.00\text{g/L}$  の LAB LS の場合、利用開始前にスカベンジャー 1g あたり  $0.16\text{L}$  の LS を流せばそれ以降は PPO を吸着しない。
- Xe 吸着：無し
- $^{222}\text{Rn}$  エマネーション： $< 0.018 \text{ 個/kg/s}(90\% \text{ C.L.})$ 。太陽ニュートリノ検出を試みた際に設定された要請（純化終了時の  $^{222}\text{Rn}$  レート  $< 1 \text{ mBq/m}^3$ ）は満たした。

である。

パラメタに関しては KamLAND が既に所有しているポンプを用いる前提で最適化したものである。他実験 [?] で実現するような  $10 \text{ m}^3/\text{hr}$  の流速で液体シンチレータを循環させられるポンプが KamLAND にもあれば、最適パラメタは大幅に変更され KamLAND2-Zen の全体積を約 4 時間で純化することができるため、1 日かけて 6 周することにより鉛の残存量を  $1/20$  以下にすることができると思われる。

KamLAND-Zen 400 で達成できた  $^{210}\text{Bi}$  のレートは  $2.59 \times 10^4 \text{ events/day/kton} \sim 3.00 \times 10^{-10} \text{ Bq/g}$  である [?]. KamLAND2-Zen の LAB もこのレートだと仮定すると、更に金属スカベンジングを行うことで混入  $^{210}\text{Bi}$  量を  $1.8 \times 10^{-11} \text{ Bq/g}$  まで抑えることができる。ただしここでは

R-Cat-Sil AP でのスカベンジング 1 周 (除去効率 94%) を仮定した. Tag 2 では遅延同時計測のタイムウィンドウを 1 時間, 半径 40cm のパーテックスセレクションにする予定であることを踏まえると,  $^{210}\text{Bi}$  イベントにより不感になる空間-時間は MIB の半径  $R$  cm を用いて

$$(1.8 \times 10^{-11} \times 86400 \text{ events/day/g}) \times \left(0.861 \times \frac{4}{3} \pi R^3 \text{ g}\right) \times \left(\frac{40}{R}\right)^3 \times \frac{1}{24} / \text{day} = 0.015, \quad (8.1)$$

ゆえに 1.5% となり, 十分に Tag 2 が実現可能になることが分かる. Tag 2 を実施できると Tag 1 と合わせて  $^{214}\text{Bi}$  イベントを 84.7% 排除できるため, KamLAND2-Zen では  $0\nu\beta\beta$  崩壊観測の低 BG 体積が約 1.29 倍になり, 感度は 14 ~ 29% 改善しこれまでよりも有利に研究を進められるようになる.

以上より, LAB LS に関しては R-Cat-Sil AP による金属スカベンジングはとても有益である. これから実装に向けて検証・探索すべきこととそれに対して行える手法を以下に記す.

#### 鉛以外の放射線不純物の除去率

本研究では鉛に特化して吸着率の検証を行ったが, 前述の通り金属スカベンジャーには他の金属にも高い吸着率が期待できる. KamLAND-Zen では他にも U, Th, Ra, Cs, Bi などの不純物除去に関心があるため, これ等の吸着を理解することは大いに役立つと考えられる. ただし他の金属の吸着率を測定するためには, それ等の放射性元素の生成経路や化学形態を理解し再現できなければならない. これができれば今回のようなシンチレーションによる計測やゲルマニウム検出器で計測できる.

#### 金属スカベンジャーからの放射性元素の染み出し

本研究では KamLAND-Zen で最も気になるウラン系列の  $^{222}\text{Rn}$  のエマネーションを測定した. しかし Th 系列の  $^{220}\text{Rn}$  を始め, 他の希ガスや放射性元素の染み出しの評価はできていない. これ等の測定をすることで安心して KamLAND で金属スカベンジングを実装することができる.

#### フィルターからの金属スカベンジャーの染み出し

第 7 章に記載したように, カラムの前後に挿入するフィルターの濾過精度はまだ最適化していない. 次の段階として様々な濾過精度のフィルタを用いて金属スカベンジングを行い, どれが最も適しているかを検証する必要がある. またステンレス製フィルター自体から染み出ている物質が無いかの検証が必要である.

手法としてはそれぞれのフィルタを用いて金属スカベンジングを行った液体シンチレータを ICP-MS などの定量分析することが挙げられる. R-Cat-Sil AP のベースポリマーに使われている Si の混入量が分かれば漏れ出した金属スカベンジャー量を見積もることができるからだ.

#### 金属スカベンジャー洗浄方法の開発

本研究は純化していない液体シンチレータで実験を行ったため考慮に入れていなかったが, KamLAND2-Zen で金属スカベンジングを実装するには金属スカベンジャーの表面に付着している埃や塵を取り除く必要がある. 既存装置の利用を考えると窒素ガスでのパージ, 超純水洗浄, 共洗いが有力候補である. これ等の洗浄を行い定量分析による U, Th 量測定にて洗浄効率を見積もることが



ら始めると良いと考える。

#### 金属スカベンジャーのリガンドリークの理解

メーカーの情報より、本研究で扱った R-Cat-Sil はリガンドリークをする。金属を吸着した後に脱着することもあるため、本研究で鉛吸着率が 98% を超えることがなかったことをリガンドリークによって説明できるかもしれない。リガンドリーク量や時間的变化は検証されていないため、R-Cat-Sil AP と LAB を用いたリガンドリークについての理解が必要である。

終わりに、KamLAND-Zen 800 での金属スカベンジングの可能性について述べたい。本論文では N10 LS に関して 90% 以上の鉛除去率を達成することができなかったため R-Cat-Sil AP を LAB LS で用いることを念頭に議論を進めたが、KamLAND-Zen 800 で金属スカベンジングを行う可能性がある。2016 年夏に 800kg phase 用バルーンを入れた後に蒸留した液体シンチレータを入れたところ、液体シンチレータに想定以上のトリウム系列元素が混入していることが判明した。この原因は特定されていないがその後にフィルトレーションを行った結果、目標は達成できなかったものの多少は不純物を除去できた。ここで、2017 年秋に新たにミニバルーンをインストールした際に同じ問題が起きた場合に、放射性金属を除去するために金属スカベンジングを行うことが候補に入っている。KamLAND-Zen 800 用のスカベンジングカラムは、本研究の結果を参考に設計されている最中である。

## 付録 A

### 崩壊系列

多くの放射性原子核は直接安定核に崩壊するのではなく、 $\alpha$  崩壊、 $\beta$  崩壊、 $\gamma$  崩壊を繰り返すことでより安定な核へと順々に崩壊する。この連続的な崩壊をまとめたものを崩壊系列 (decay chain) という。崩壊系列は、広義では複数回原子核崩壊をする系列全てを指すが、一般的には  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  から始まり Pb に至る 4 系列を指す。この 4 系列は、メンバー核種の質量数が整数  $n$  を用いてそれぞれ  $4n$ ,  $4n + 1$ ,  $4n + 2$ ,  $4n + 3$  であり、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ばれる。このうちネプツニウム以外の 3 系列は自然界で見られるものであり、特にトリウム系列 (図 A.1) とウラン系列 (図 A.2) は天然存在率が高く低放射能検出器では無視できないバックグラウンドとなる。

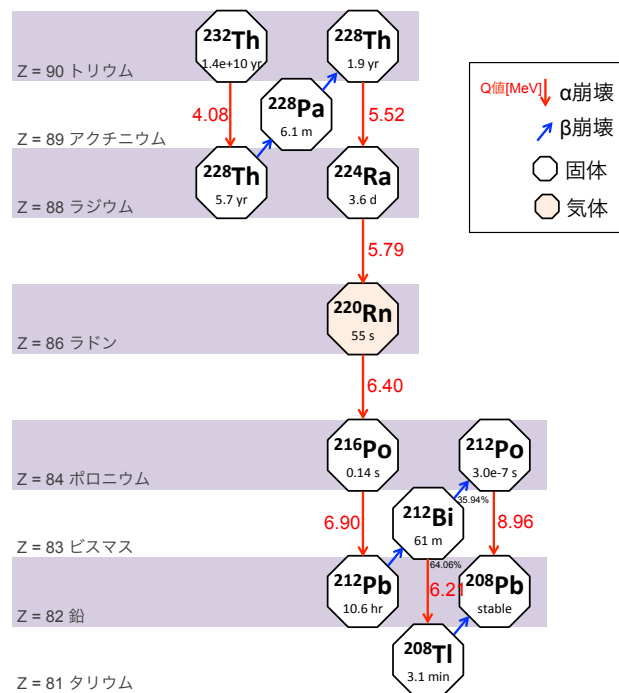


図 A.1 トリウム系列  $A = (4n)$

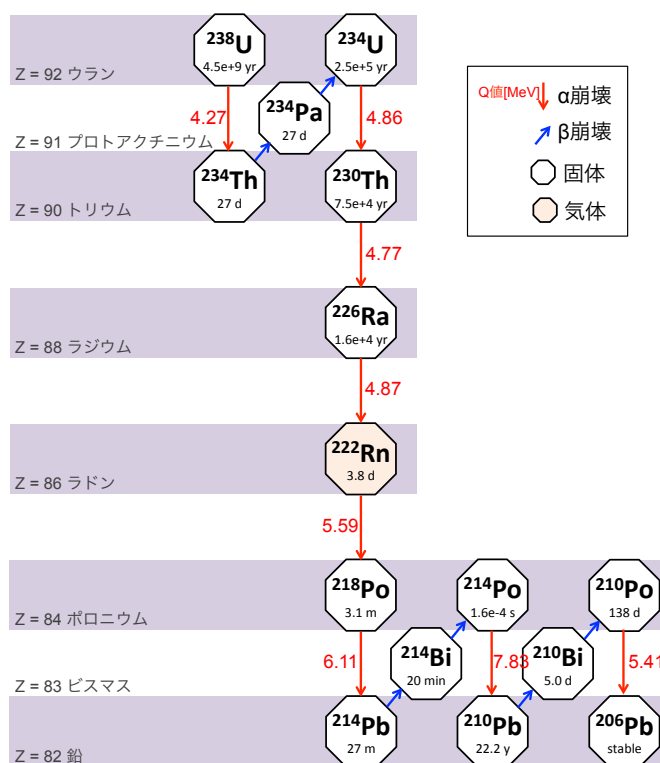


図 A.2 ウラン系列  $A = (4n + 2)$

## A.1 逐次壊変

崩壊系列のように娘核が更に壊変し孫核を作る等、壊変が3世代以上に渡って起きることを逐次壊変 (sequential decay) とする。例えば、以下のように親核  $X_1$  が寿命  $\lambda_1$  で娘核  $X_2$  に崩壊し、更に  $X_2$  が寿命  $\lambda_2$  で孫核  $X_3$  に崩壊するように逐次壊変する場合、原子数を  $N_i$  とすると  $X_i$  の崩壊はベイトマン方程式 (Bateman equation) より A.1, A.2 のように記述できる。

$$X_1 \xrightarrow{\lambda_1} X_2 \xrightarrow{\lambda_2} X_3 \xrightarrow{\lambda_3} \dots$$

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

$$\frac{dN_i}{dt} = \lambda_{i-1} N_{i-1} - \lambda_i N_i \quad (n > 1) \tag{A.2}$$

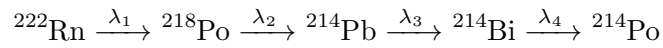
この微分方程式を解き、更に放射能  $A = \lambda N$  を用いると、時刻  $t$  における放射性核種  $X_i$  の数は

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

$$A_i(t) = \lambda_i N_i(t) \tag{A.4}$$

$$= \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_i N_1(t=0) \sum_{j=1}^i \frac{\exp^{-\lambda_i t}}{\prod_{i \neq j} (\lambda_k - \lambda_j)} \tag{A.5}$$

で与えられる。例えば、ウラン系列の一部



で時刻  $t = 0$  で  ${}^{222}\text{Rn}$  の原子数が既知であり  ${}^{218}\text{Po}$ ,  ${}^{214}\text{Pb}$ ,  ${}^{214}\text{Bi}$  の原子数がゼロであれば,  ${}^{214}\text{Bi}$  の崩壊数は

$$\begin{aligned} A_{214\text{Bi}}(t) &= \lambda_4 N_{214\text{Bi}}(t) \\ &= N_{222\text{Rn}}(0) \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \left( \frac{e^{-\lambda_1 t}}{C_1} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{C_2} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{C_3} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{C_4} \right) \quad (\text{A.6}) \\ &\begin{cases} C_1 = (\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1) \\ C_2 = (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2) \\ C_3 = (\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3) \\ C_4 = (\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4) \end{cases} \end{aligned}$$

のように  $N_{222\text{Rn}}(0)$  のみで記述できる。ただしここでは分岐比が小さい  ${}^{218}\text{At}$  と  ${}^{210}\text{Tl}$  は無視した。 ${}^{214}\text{Bi}$  の寿命がその他の核種の寿命と比べて非常に小さいことから,  ${}^{214}\text{Po}$  の崩壊数も  ${}^{214}\text{Bi}$  と同様に記述できる。

## 付録 B

# バブリングした LS の崩壊数測定

$^{220}\text{Rn}$  をバブリングした液体シンチレータの崩壊数はゲルマニウム検出器 (以下 Ge 検出器) を用いて見積もった。その手法をここに記す。

### B.1 ゲルマニウム検出器の原理

本研究で用いた Ge 検出器は半導体検出器の一種である。半導体検出器は数 MeV 程度までの低エネルギーの放射線を測るのに適している [?]。具体的には、半導体に電圧をかけることによって、放射線が入射した際に半導体内で電子・正孔対が生成され、エネルギー損失に比例した電流が流れる。これをパルスとして測定することでエネルギースペクトルが得られる。半導体検出器の一番の長所はエネルギー分解能がとても良いことであるが、大型化するのが困難であるのが欠点である。

室温ではゲルマニウムはバンドギャップの幅が小さいため、ゲルマニウム検出器を使う際は液体窒素等で冷やしバンドギャップを大きくする必要がある。バンドギャップが大きくなるとこれを超える電子が減り、抵抗値が上がりバックグラウンドが減るため検出器として初めて実用可能になる。

### B.2 Ge 検出器での測定

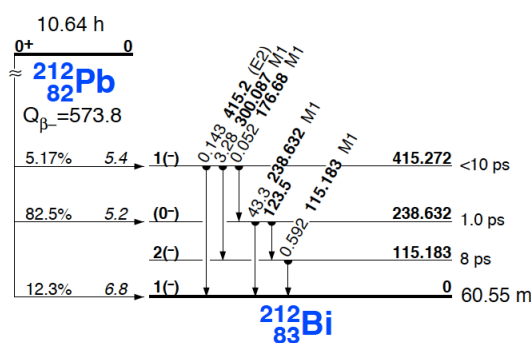


図 B.1  $^{212}\text{Pb}$  の崩壊図 [?]

今回は  $^{212}\text{Pb}$  が  $^{212}\text{Bi}$  した際に放出される 239keV の  $\gamma$  線 (図 B.1) を用いて LS の崩壊数を見積もった。この 239keV の  $\gamma$  線は  $^{212}\text{Pb}$  が  $\beta$  崩壊した際に 43.3% の高確率で放出されるため、近傍領域のバックグラウンドが低ければ検出しやすいはずである。

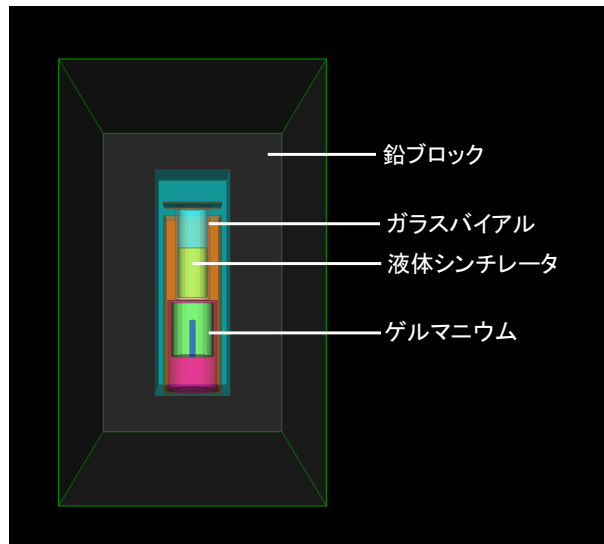


図 B.2 ゲルマニウム検出器 (シミュレーション)

Ge 検出器は図 B.2 のようになっている。液体シンチレータで冷却したゲルマニウム検出器の上部にサンプルを置く仕様になっていて、環境放射線によるバックグラウンドを防ぐため全ての方向に 10 cm 以上の鉛ブロックが積まれている。

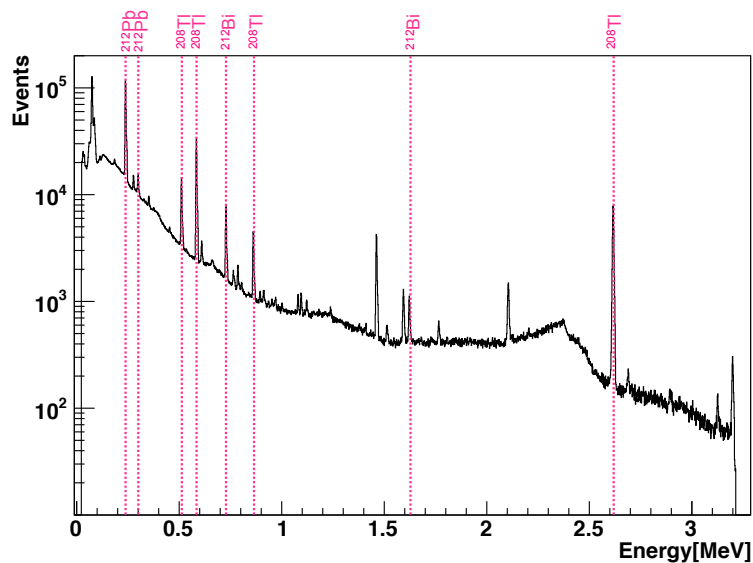
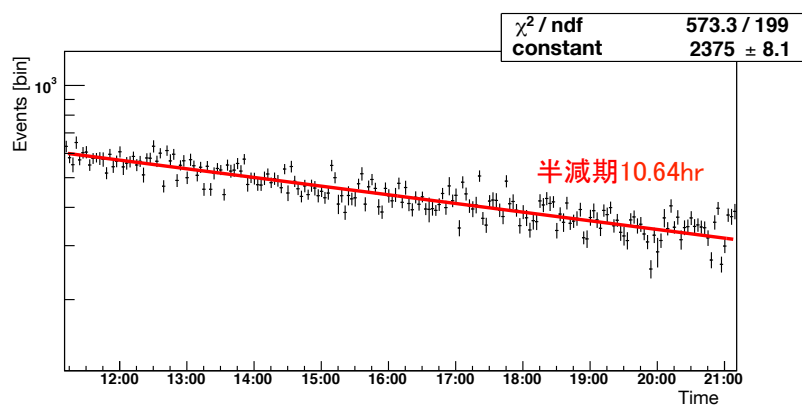


図 B.3 バブリングした LS の放射線エネルギースペクトル

凡そ 3.5 時間の  $^{220}\text{Rn}$  バブリング後の液体シンチレータ 100 mL を 150 mL ガラスバイアルに入れ測定して得られたエネルギースペクトルを図 B.3 に示す。ここではトリウム系列の  $^{212}\text{Pb}$  の娘核による主なピークも記した。～ 0.24 MeV に今回のターゲットの  $^{212}\text{Pb}$  の  $\gamma$  線ピークも確認することができる。このヒストグラムを 3 分ずつに切り分け、239 keV ピークの面積を計算しプロットしたものをプロットし、 $^{212}\text{Pb}$  の半減期 (10.64 時間) の崩壊式でフィッティングする (図 B.4)。フィッティングの結果、3.5 時間のバブリング直後には 0.14 events/s/mL だったことが分かった。

図 B.4  $^{212}\text{Pb}$  レート

### B.3 シミュレーションと崩壊数の見積もり

シミュレーションはモンテカルロ法を用いて粒子の挙動を計算する Geant4 を使った。LS 内で  $^{212}\text{Pb}$  を  $\beta$  崩壊させたところ、 $10^7$  回の崩壊中  $1.57 \times 10^5$  個が 239 keV 付近にガウシアンを生成した。

実測とシミュレーション結果の照合より、3.5 時間のバブリング直後の液体シンチレータは約 8.90 Bq/mL もしくは  $4.9 \times 10^5$  個/mL の  $^{212}\text{Pb}$  が混入していると見積もられる。これを放射性壊変の式などを用いて換算すると、バブリング前に LS 中に鉛が存在していなければバブリング終了時に液体シンチレータ 1 mL あたり  $5.5 \times 10^5$  個の鉛が存在していることとなる。これは鉛だけで  $\sim 1.5 \times 10^{-16}$  g/g の濃度になる。

## 付録 C

# R-Cat-Sil MP による鉛吸着

第??章では PPO 吸着率が高いために候補から外れた R-Cat-Sil MP だが、鉛除去率は R-Cat-Sil AP より高かった。R-Cat-Sil AP が PPO に関して簡単に平衡に達することから R-Cat-Sil MP も PPO が容易に平衡に達するのでは無いかと考え、本章では第 5 章と同様に PPO 吸着測定とその前後の鉛除去率比較を行った。

### C.1 R-Cat-Sil MP の性質

R-Cat-Sil MP の写真を図 C.1, 基本性質を表 C.1 にまとめた。R-Cat-Sil MP は白色・無臭で R-Cat-Sil AP と比べて見た目の差は無く、共に粒子径が  $50\ \mu\text{m}$  のシリカゲルベースの金属スカベンジャーである。また R-Cat-Sil AP と同様に、このスカベンジャーの強みはシリカゲルでできていることにあり溶液中で膨潤しない。R-Cat-Sil AP との違いは金属吸着能力のある官能基がメルカプトプロピル基 (mercaptopropyl;  $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{SH}$ ; MP) かアミノプロピル基 (aminopropyl;  $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$ ; AP) かという点と官能基濃度 (AP は  $2.0\ \text{mmol/g}$  に対し MP は  $1.2\ \text{mmol/g}$ ) にある。



図 C.1 1g の R-Cat-Sil MP

表 C.1 R-Cat-Sil MP の主な性質 [?]

粒径	$50\ \mu\text{m}$
有効溶媒	無機・有機
比表面積	$730\ \text{m}^2/\text{g}$
官能基密度	$1.2\ \text{mmol/g}$

### C.2 PPO 吸着

まず、R-Cat-Sil MP がどれほど PPO を吸着するのかを調べるために §5.3 と同様の実験を行った。スカベンジングは標準パラメタで行い、スカベンジング系も R-Cat-Sil AP での実験と同じである。結果を図 C.2, 表 C.2 に示す。



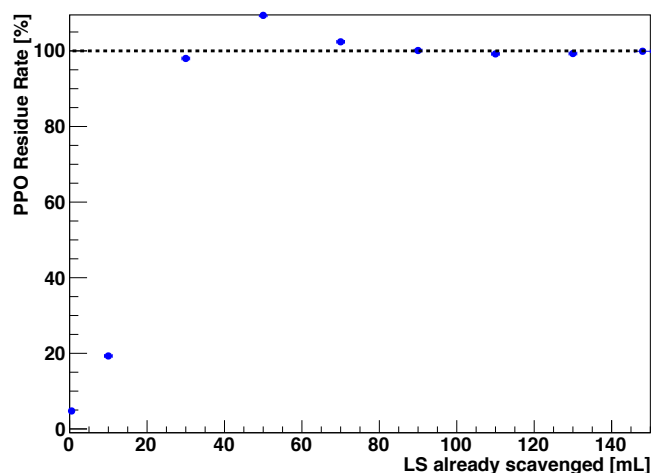


図 C.2 R-Cat-Sil MP による PPO 残存測定結果

表 C.2: 様々な量の LAB LS を流した後の PPO 残存率 (R-Cat-Sil MP)

流した LAB[mL]	PPO 残存率 [%]
0.5 ± 0.5	4.75 ± 0.03
10 ± 1	19.3 ± 0.11
30 ± 1	98.0 ± 0.58
50 ± 1	109.4 ± 0.64
70 ± 1	102.4 ± 0.60
90 ± 1	100.1 ± 0.59
110 ± 1	99.2 ± 0.58
130 ± 1	99.3 ± 0.58
148 ± 2	99.9 ± 0.59

R-Cat-Sil MP 0.627 g あたり ~ 50 mL (~ 100 mgPPO), もしくは R-Cat-Sil MP 1 g あたり LAB LS 80 mL 以上で R-Cat-Sil MP が PPO を吸着しなくなることが分かった. R-Cat-Sil AP では同条件で PPO が飽和するまでに 100 mL 要していたので, R-Cat-Sil MP の方が前処理の LS が少なくて済む.

次に図 C.2, 表 C.2 で 50 ~ 70mL の LAB LS を流した時に PPO 残存率が 100% を超えたことについて考える. 測定・解析中に生じた誤差で真の値は 100% に一致していた可能性もあるが, それまでの段階で R-Cat-Sil MP が過剰に PPO を吸着してしまったためここで PPO を脱着し (破過; breakthrough) 残存率が 100% を超えたかもしれない. どちらにしても検証は必要だが考え得る候補として挙げておきたい.

本文では PPO の飽和に達しても金属スカベンジャーが鉛を吸収し続けることから PPO はシリカゲルに吸着されるものだと考えていた. しかし R-Cat-Sil AP と MP は同じシリカゲルでできているにもかかわらず PPO の吸着速度に違いが出たことは官能基が PPO の寄与に関係することを示唆する. いずれにしても更なる検証が必要だがどちらの金属スカベンジャーも少量の LAB LS で PPO が飽和するので KamLAND で使用しやすいことが分かった.

### C.3 鉛除去

第 5 章と同様に, R-Cat-Sil MP でも PPO 吸着平衡後の鉛除去率を測定した. 前節で判明したように標準パラメタでは 50 mL の LAB LS を流せば十分であるが, ここでは PPO 残存率が十分に安定すると見込まれる 200 mL を流した. 実験手法は本文の R-Cat-Sil AP の実験と同じである. 結果を以下に示す.

表 C.3: R-Cat-Sil MP での鉛除去実験結果

	鉛除去率 [%]
PPO 平衡前	92.6 ± 0.4
PPO 平衡後	92.5 ± 0.3

この結果から分かることは以下の 2 つである.

- PPO 平衡前後では鉛除去率に違いが見られない.  
PPO 平衡前後の吸着量変化は誤差の範囲内であるため, PPO 吸着は鉛吸着に影響を与えず, R-Cat-Sil AP と同様に予め LS を流して PPO が平衡に達していれば R-Cat-Sil MP も鉛除去に使うことができる.
- 標準パラメタでカラムプロセスを行ったところ, R-Cat-Sil AP よりも鉛除去率が低かった.  
R-Cat-Sil AP の鉛除去率は (93.9 ± 0.4)% であった. 除去率の差 (~ 1%) は誤差で説明できるほど小さいが, R-Cat-Sil MP の方が除去率が劣るならば, それは R-Cat-Sil AP のために最適化した標準パラメタを用いて実験したことに起因する可能性がある. 有力スカベンジャーを選別する際 (表??) に R-Cat-Sil MP の方が除去率が高かったことを踏まえると, R-Cat-Sil MP を用いてパラメタを最適化するとより良い鉛除去率が得られるかもしれない.

### C.4 結論

R-Cat-Sil MP は R-Cat-Sil AP に近い鉛除去率を示し, 前処理として少量の PPO 入り液体シンチレータを流せば PPO が平衡に達し, それ以後は金属スカベンジャーは PPO を吸着しないことが分かった. R-Cat-Sil MP の方が前処理に必要な液体シンチレータの量が少なくて済むことに加え R-Cat-Sil MP で最適化したスカベンジングパラメタでは鉛除去率向上が見込めることから, R-Cat-Sil MP の方が LAB の金属スカベンジングには適している可能性が出てきた. 同一の製造メーカーで作られ, 構造式が非常に似ていることから第 6 章で調べた化学的性質は R-Cat-Sil AP と非常に近いと予想されるため, R-Cat-Sil MP のパラメタ最適化と反復使用性能評価を今後の課題に挙げたい.

## 付録 D

# Outer LS 用スカベンジングパラメタに関する測定結果

第 5 章で提示した 2 種類のスカベンジング系のうち、本文ではより制限が厳しい Inner LS スカベンジング系に対してパラメタを最適化し、その後の測定を行った。ここでは Outer LS スカベンジング用パラメタ (図 5.3 の点 C) に関して第 5 章と同様の実験を行った結果を示す。第 6 章で検証した事柄はパラメタが異なっても同等の結果が得られると考えられる。

ここでのパラメタは表 D.1 の通りである。これを Outer LS 用標準パラメタ と呼ぶことにする。

表 D.1: Outer LS 用標準パラメタ

	本実験	一般
スカベンジャーの厚さ	2.0 cm	
流速	30.0 mL/min	38.2 mL/min/cm <sup>2</sup>
最大圧力	0.35 MPa	
鉛除去率	~94%	

### D.1 PPO 吸着と平衡後の鉛除去率

PPO が平衡に達するまでの PPO 残存率の挙動を表 D.2 に、PPO 平衡前後の鉛除去率の比較を表 D.3 に示す。

表 D.2: PPO 残存率

流した LS 量 [mL]	PPO 残存率
2.5 ± 2.5	54.2 ± 0.32
10 ± 5	95.24 ± 0.56
20 ± 5	95.49 ± 0.56
500 ± 5	94.68 ± 0.56
1000 ± 5	95.64 ± 0.56
2000 ± 5	100.12 ± 0.59

表 D.3: R-Cat-Sil AP の PPO 飽和前後の鉛除去率

	鉛除去率 [%]
PPO 平衡前	93.9 ± 0.4
PPO 平衡後 (LAB)	94.0 ± 0.3

まず LS から PPO を除去しなくなるまで 1 ~ 2 L の LAB LS を要することが分かった。残存率 90% に速く達するものの、それから平衡に達するまで多くの LAB LS を要するのがこのパラメタの特徴だろう。Outer LS パラメタは流速が大きい平衡まで多量の LS を廃棄することになるのであれば、同じ LAB LS をゆっくり流す方が総合的に効率的な可能性がある。

PPO 平衡前後では鉛除去率は変わらないことが分かった。ゆえに本節では金属スカベンジングを始める前に R-Cat-Sil AP 0.835 g あたり最大 2 L、もしくは 1g あたり 2.4 L の PPO 入り LS を予め流しておけば PPO を吸着することなく鉛を除去できることが分かった。

## D.2 複数サイクル

ここでは毎回スカベンジャーを新品に入れ替える手法で複数サイクルの鉛除去率を測定した。

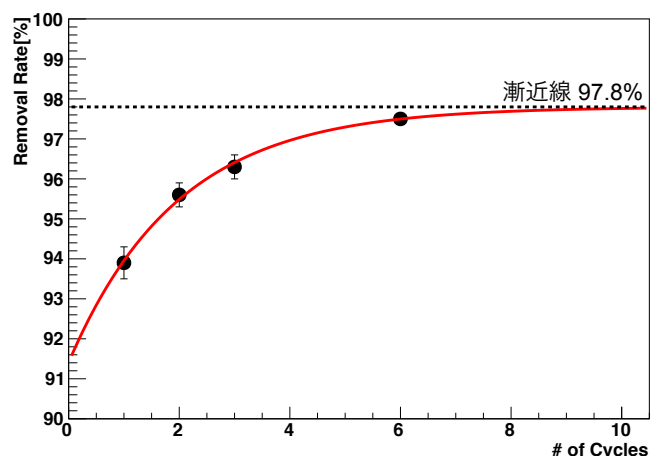


図 D.1 複数サイクルの金属スカベンジング

破線は漸近線

標準パラメタと同様に、複数サイクル行うと除去率が徐々に上がり 6 サイクル目以降はほとんど除去率に変化が見られないことが確認できた。フィッティング結果は 97.8% に収束する。これは標準パラメタと誤差の範囲で一致する。

## D.3 液液抽出との組み合わせ

標準パラメタと同様に、Outer LS 用標準パラメタでも液液抽出後に金属スカベンジングを行うとより良い除去率を確認できた。

表 D.4: R-Cat-Sil AP を入れ替えない複数サイクルの鉛除去率

	鉛除去率 [%]
液液抽出のみ	81.0 ± 1.0
金属スカベンジングのみ	93.9 ± 0.4
液液抽出後金属スカベンジング	96.5 ± 0.3

## D.4 まとめ

全体的に, Outer LS 用標準パラメタでの測定は標準パラメタで同様な結果を得られた. よってスカベンジングパラメタが異なっても除去率等の挙動は一定であることが証明された. この発見は将来スカベンジングパラメタを変更することがあれば指標になるであろう.

## 付録 E

# LAB の Xe 溶解度測定

LAB の Xe 溶解度測定について述べる。ここで得られた結果は第 6 章で R-Cat-Sil AP の Xe 吸着量を見積もる際に用いたが、厳密な測定は行っていないためあくまでも参考値としてほしい。

本測定で用いる機器は

- タンク：2.5L 用耐圧密閉タンク。ステンレス製。実際の容積は 2520 ~ 2700cm<sup>3</sup>。
- 液送ポンプ：ダイヤフラム式ソレノイドポンプ。最大流量 380mL/min。接続部がステンレスであるため、リークが無い。
- 積算流量計：Xe ガス用熱式質量流量計 (マスフローメータ; KOFLOC 製モデル 8500)。
- 連成計：ブルドン管式。等級 2.5 級。最小目盛 -0.1MPaG, 最大目盛 +0.25MPaG。

### E.1 質量流量計の積算流量校正

Xe 溶解度測定には Xe ガス用のマスフローメータを用いる。よって図 E.1 のように装置を組み立てマスフローメータの校正を行った。

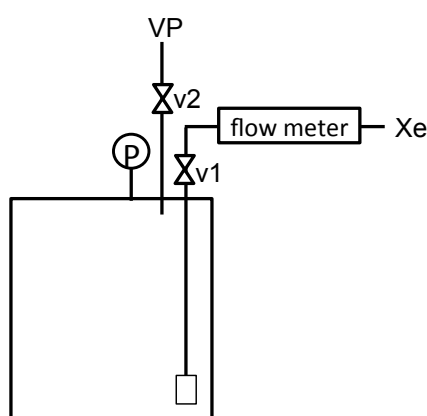


図 E.1 マスフローメータ校正用実験系

最初に VP を使ってできるだけタンクを真空引きし、その後に Xe を導入して Xe 導入量と圧力の上昇を測定する。今回は真空から約 +0.1MPaG にかけて 40 点の測定を行い、その結果を一次関数でフィッティングした (図 E.2)。誤差は大きいものの、よくフィッティングできている。

ただし図 E.2 では連成計に目盛誤差を導入している。用いた連成計の精度等級が 2.5 級であること

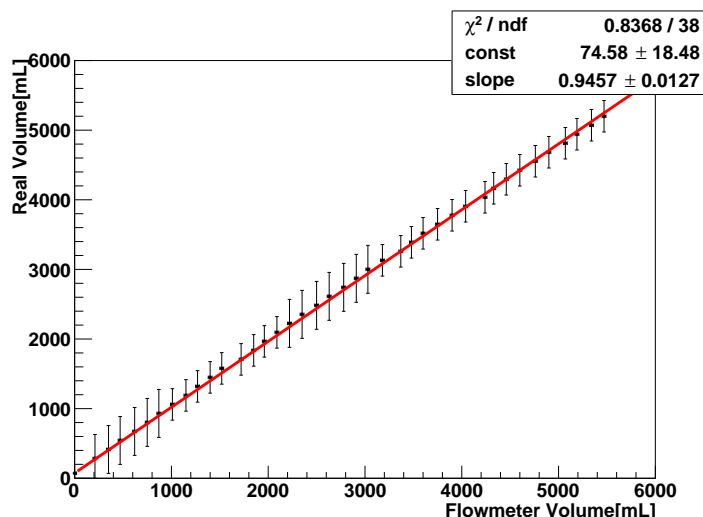


図 E.2 マスフローメータの積算流量較正. 誤差はフローメータが 20mL, 真の体積が連成計の目盛誤差から計算されるものとしている. 真の体積の目盛誤差は低圧力領域と 1 気圧付近が大きい.

から, 目盛の両端 10% ずつと 0 点から上下 5% ずつは誤差が  $\pm 3.8\%$  であり, その他は 2.5% である (図 E.3).

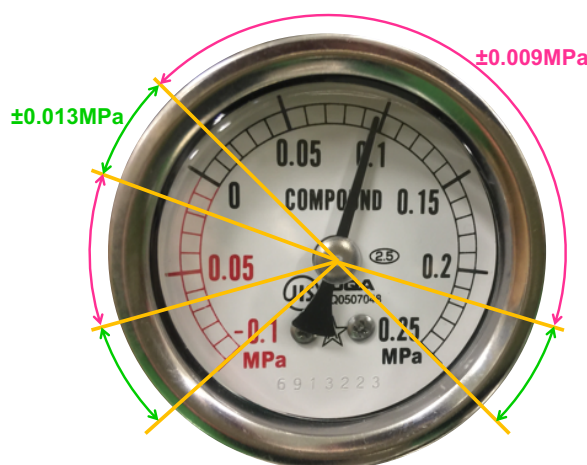


図 E.3 連成計の目盛誤差. 緑領域が誤差  $\pm 0.013 \text{ MPa}$ , ピンク領域が誤差  $\pm 0.009 \text{ MPa}$ .

## E.2 実験手法

実験系は §6.3 の Xe 吸着測定のものをも簡略化したシステムを用いた (図 E.4). Xe ポンベと v1 の間にマスフローメータを導入することでタンクに導入した Xe の積算量を測定できるようにしてある. 測定手順は以下の通りである.

1. タンクに 1.90L の LAB が入った状態から始める. ポンプのラインを LAB で満たすために短時間ポンプを作動させる.
2. タンク内の気相と実験系内の LAB をできるだけ脱気する. v1 を閉じ v2 が開いていることを確認した後に VP を起動する. LAB を脱気するのに時間がかかるため最初は数十秒で

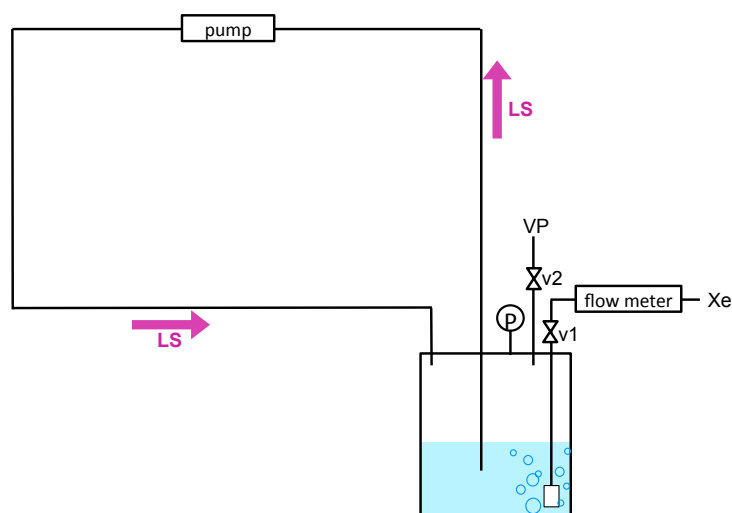


図 E.4 LAB の Xe 溶解度測定装置. 図 6.9 を単純化したものだが, バルブ番号が異なることに注意されたい.

$P \simeq -0.1\text{MPa}$  になるが, VP を止めると数分で圧力が上昇する. ポンプを稼働させて LAB をかき混ぜながら脱気を続けると  $P \simeq -0.1\text{MPa}$  で圧力が平衡に達する. この時に初めて液相部の脱気が完了する. v2 を閉じる.

3. v1 を開けて Xe を導入する. 圧力差が大きいため最初は流量を絞って少しずつタンクに Xe を導入する (200 ~ 400mL/min).  $P \simeq +0.005\text{MPa}$  まで Xe を入れ, ポンプを稼働させながら平衡に達するまで待つ. 負圧で平衡に達したら再び v1 を開き  $P \simeq +0.005\text{MPa}$  まで Xe を入れる. 最終的に  $P \simeq +0.000\text{MPa}$  で落ち着くように最後は導入する Xe 量を調整する.
4.  $P \simeq +0.000\text{MPa}$  で 1 時間以上圧力の変化がなくなったらその時点で Xe が平衡に達したと判断し実験を終了する.

### E.3 溶解度の計算

§E.2 の結果, マスフローメータ表示で 6078mL の Xe をタンクに導入した時点で Xe が平衡状態に至った. この時の室温は  $17.2^{\circ}\text{C}$  だった.

較正結果を用いると実際に流した Xe 量は標準状態で 5.82L である. タンクの容積を 2.61L だと仮定すると液相部体積 1.90L, 気相部体積 0.71L であるので, 以上の数値から LAB の Xe 溶解度は約 1.7% だと見積もられる.

今回は正確な測定で無いため誤差を見積もらなかったが, 以下のものから誤差が発生すると考えられる:

- フローメータの測定精度
- 連成計の測定精度. ここで列挙する中では最も誤差が大きいと考えられる.
- タンク容積を概算した際に生じる誤差. タンク容積は容易に測定できるため, 厳密に測定し誤差を減らすことは簡単である.
- 温度による誤差. 溶解度が温度に依存することは言うまでもないが, 1mol あたりの Xe の体積も温度に依存する. 大体の換算係数は考慮しているが, その精度を見積もる必要がある.



- 人的操作による誤差. 再現性の確認で見積もることができる.

なお, 第 6 章で R-Cat-Sil AP の Xe 吸着量を見積もった際には実験中の温度が 20.0°C で本測定とあまり変わらないため溶解度は今回測定したものと同じと仮定した.

## 謝辞

本修士論文では東北大学ニュートリノ科学研究センターにて井上邦雄教授、清水格准教授のご指導の下で行った研究をまとめました。井上先生には定例ミーティングを始め、あらゆる場面で研究や学生生活に関しての助言を頂きました。KamLANDの作業があるにも関わらず大学院一年目に快くアメリカに留学させて頂き、とても感謝しております。清水先生には本研究のアイデアを始め、解析方法など多方面でご指導を賜りました。良い研究結果が出なかったときは新しい切り口で実験を進め、自分がやるべきだと思ったことは何があっても突き進める行動力や説得力には圧巻されました。そのスキルを見習っていきたいです。

大学院の最初の半年間はアメリカのLawrence Berkeley National Laboratoryで研究をさせてもらいました。留学中にお世話になったYury G. Kolomensky先生、Brian K. Fujikawa先生及び他の先生方、学生の皆さまにも多謝申し上げます。アメリカでの研究生活では日本の常識が通じず四苦八苦しましたが、国内ではきっと経験できないようなことをさせてもらいました。留学中に学んだことをこれから糧にしてゆきます。

また学部4年時には池田晴雄先生と大阪大学の竹本康浩先生からご指導を受け、物理の研究とはどういうものかを一から教えて頂きました。物分りの悪い学生だったと思いますが、手取り足取り教えて頂いたおかげで研究の面白さや困難に立ち向かう楽しさを学ぶことができました。

またニュートリノ科学研究センターの白井淳平先生、古賀真之先生、三井唯夫先生、中村健悟先生、玉江京子先生、丸藤祐仁先生、石徹白晃治先生、上島考太先生、渡辺寛子先生、梅原さおり先生、丸藤亜寿紗さま、細川佳志さま、松田さゆりさまにも度々助言を頂き本研究を進める上で参考にさせて頂きました。測定機器の使い方を教えて頂いたり、自ら作成する実験器具のアドバイスを頂いたりしました。論文発表の練習のために貴重なお時間を頂いたことにも感謝申し上げます。KamLAND ODの改修作業やKamLAND-Zen 800用のMIB製作中にはとてもフランクに接して頂き、全てが勉強になり楽しかったです。KamLAND Zen-800に向けた作業が成功することを心から祈念致します。

技術職員の中嶋隆さま、高山知明さま、根本憲一さま、鈴木貴士さまには装置の設計や組み立て等、技術面で多くのご指導とご協力をして頂きました。手元にあるものだけで何でも作り出せる技術と常にベストなものを作ろうとする職人魂にどれだけ助けられたかと思うと頭が上がりません。ありがとうございました。

紙面の都合上お名前は割愛しますが、ニュートリノ科学研究センターの先輩方、後輩のみんなにも3年間お世話になりました。研究の助言はもとより、研究が思い通りに進まない時の気分転換に付き合ってくれたり、生産性の無いことをただただ一緒に楽しんでくれたりしたことが学生生活の良い思い出になりました。いつも声が大きくてごめんなさい。皆さまに心から感謝申し上げますとともに、これからの益々のご活躍を期待しております。

同期の尾崎くん、狩野くん、高井くん、林さんとは一緒に過ごした3年の間にたくさん笑い、また一緒に苦難を共にしました。先生に聞けないような稚拙な質問にも答えてもらいました。私はみんなの同期でいられてとても幸せでした。離れ離れになっても仲良くしてね。

本研究を進めるにあたり、東北大学金属材料研究所アルファ放射体実験室の皆さまにも大変お世話になりました。 $^{220}\text{Rn}$ のパブリングはアルファ放射体実験で行われたため、本研究は教員・職員の皆さまのご協力により成し得たものです。ありがとうございました。

ニュートリノセンター事務の遊佐さま、遠藤さま、大塚さま、松村さま、白鳥さまには実験機器の購入や出張時などにお世話になりました。いつも申請がぎりぎりでご迷惑をおかけしました。皆様のように器の大きな大人になれるようこれから頑張ります。

神岡での測定中には茂住実験室の澤田さま、清水さま、茂角さまを始め東茂住の皆さまの優しさに助けられました。奥様方の美味しい手料理、自家製のキュウリやトマト、四つ葉のクローバーのプレゼント、初めて食べたつらら、古民家の探検... 都会育ちの私には新鮮なものばかりで心温まる体験をさせて頂きました。またいつか皆さまにお会いできる日があると信じ、楽しみにしています。

最後になりましたが、私が心ゆくまで物理を学び、研究をさせてくれた家族にもこの場を借りて感謝申し上げます。研究に行き詰まった時に電話越しで聞く家族の声は暖かく何にも代え難いものでした。これからは少しでも恩返しできるよう努めます。