

修士論文

KamLAND2-Zen 実験のための、
有機物に含まれる極微量放射性元素の
高感度測定方法と純化方法の開発・研究

Research and development of ultra-sensitive measurement
and purification method of trace amounts of radioactive elements
in organic materials for KamLAND2-Zen experiment

東北大学 理学研究科 物理学専攻

倉澤 真帆

令和4年度

目次

第1章 ニュートリノ物理学	9
1 標準理論とニュートリノ	9
1.1 ニュートリノの発見	9
2 ニュートリノ振動	10
2.1 太陽ニュートリノ問題	10
2.2 大気ニュートリノ異常	11
2.3 ニュートリノ振動	12
3 ニュートリノの質量と階層性	16
4 ニュートリノのマヨラナ性	17
4.1 ディラック質量	17
4.2 マヨラナ質量	18
4.3 シーソー機構	18
5 ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊	19
5.1 ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊探索実験	20
第2章 KamLAND-Zen 実験	22
1 KamLAND 実験	22
1.1 検出器概要	22
2 KamLAND-Zen 実験	23
2.1 KamLAND-Zen 400 実験	24
2.2 KamLAND-Zen 800 実験	25
3 KamLAND2-Zen 実験	25
3.1 放射性不純物量の要求値	28
第3章 放射性不純物量の測定方法	31
1 ICP-MS	31
1.1 動作原理	31
1.2 測定条件	35
2 有機物試料の前処理	37
3 実験環境の整備	37
3.1 東北大学の実験環境	39
3.2 筑波大学の実験環境	40
3.3 実験環境由来の不純物量評価	45
4 化学分離による感度向上のための予備実験	46
第4章 PEN フィルムの測定	50
1 A 社製 PEN フィルム	50
1.1 測定方法	50
1.2 添加回収実験	51
1.3 測定結果	52
1.4 全元素分析	55
1.5 表面洗浄比較	56
2 B 社製 PEN フィルム	57

2.1 測定方法	57
2.2 添加回収実験	59
2.3 測定結果	61
2.4 B 社 PEN フィルム原材料	61
第 5 章 Bis-MSB の測定	63
1 測定方法	63
2 添加回収実験	63
3 測定結果	64
4 純化	64
4.1 液々抽出	65
4.2 有機液体試料の測定方法の開発	65
4.3 液々抽出の手順と純化後の測定結果	68
4.4 純化後の性能評価	72
第 6 章 結論・今後の展望	81
付録 A ガスクロマトグラフィーの原理	82
付録 B 高純度ゲルマニウム検出器での放射性不純物量測定	84
付録 C 低放射能アルファ線イメージ分析装置での放射性不純物量測定	88
参考文献	90

表目次

Table 1:	Global analysis で得られた 3 世代ニュートリノ振動パラメータ	16
Table 2:	液体シンチレーター (Kam-LS) の組成	22
Table 3:	キセノン含有液体シンチレーター (Xe-LS) の組成	24
Table 4:	計画中の大発光量シンチレータの組成	27
Table 5:	PEN フィルム中の ^{238}U , ^{232}Th 濃度測定結果 (外注) [1].	30
Table 6:	KamLAND2-Zen の放射性不純物量の要求値 (1 ppt = 10^{-12}g/g).	30
Table 7:	ICP-MS の測定条件	35
Table 8:	ニュートリノ科学研究センタークリーンルーム内でパーティクルカウンター KC52 を用いた、28.3 L 中に含まれる粒子の粒径ごとの個数。このパーティクルカウンターの定格流量が 2.83 L/min であるため 1 分間の測定結果を 10 倍して表の数値が得られている。	39
Table 9:	筑波大学クリーンルーム内でパーティクルカウンター KC52 を用いた、28.3 L 中に含まれる粒子の粒径ごとの個数。括弧内の数字は図 31 に示した数字と対応している。全て机などの上から 32.2 cm の測定。このパーティクルカウンターの定格流量が 2.83 L/min であるため 1 分間の測定結果を 10 倍して表の数値が得られている。	41
Table 10:	ユニパックと東北大学クリーンルームからの汚染量評価	45
Table 11:	A 社製 PEN フィルムの添加回収実験結果	52
Table 12:	A 社製 PEN フィルム中の ^{238}U , ^{232}Th 量の要求値と測定結果	54
Table 13:	^{238}U , ^{232}Th 以外で定量可能な元素の分析結果。 ^{121}Sb は標準溶液 (XSTC-331) に入っていないため定量不可能であったが、検出されたカウント数が多かったことから (標準溶液で 10^3 CPS 程度であるのに対し、PEF フィルム試料では 10^9 CPS ほど)、濃度も高いことが予想される。	56
Table 14:	A 社製 PEN フィルムの表面洗浄方法比較 (PEN 試料 2.0 g 中の ^{238}U , ^{232}Th 量)。2 サンプルの加重平均とり、そのばらつきから誤差を計算した。超純水洗浄を行った PEN フィルムの Th については、2 サンプルのばらつきが大きいため、有意な値が得られなかったものとする。	57
Table 15:	B 社製 PEN フィルムの添加回収実験結果	59
Table 16:	Bis-MSB の添加回収実験結果	63
Table 17:	Bis-MSB 中の ^{238}U , ^{232}Th 量要求値と測定結果。括弧内は回収率を考慮する前の値で、グラフの傾きに相当。	65
Table 18:	PC の添加回収実験結果	67
Table 19:	PC 中の ^{238}U , ^{232}Th 量の見積もりと Bis-MSB 中の ^{238}U , ^{232}Th 量との比較	67
Table 20:	東北大学で行った液々抽出前後の ^{238}U , ^{232}Th 量測定結果。3 サンプルを合体させ 1 サンプルにして測定した。括弧内は ^{238}U , ^{232}Th が全て Bis-MSB(150 mg) 由来としたときに見積もられる Bis-MSB 中の濃度。比較のために Bis-MSB 中濃度の測定結果 (表 17 の数字) と要求値も示す。	69
Table 21:	東北大学で条件数を増やして行った液々抽出前後の ^{238}U , ^{232}Th 量測定結果。3 サンプルずつの測定結果の加重平均をとり、ばらつきから誤差を計算した。括弧内は ^{238}U , ^{232}Th が全て Bis-MSB(50 mg) 由来としたときに見積もられる Bis-MSB 中の濃度である。 ^{232}Th の上限値が試料によって異なるのは、液々抽出後 (TMSC) のみ ICP-MS の測定日が異なりブランクの ^{232}Th 濃度が高かったためと考えられる。比較のために前回の液々抽出前 (分液ロート操作あり) から見積もられる Bis-MSB 中濃度 (表 20 の数字) と、Bis-MSB 中濃度の測定結果 (表 17 の数字) も示す。	70

Table 22:	PFA 分液ロート使用前後の ^{238}U , ^{232}Th 量	71
Table 23:	試料を入れて輸送していた PFA ボトルの使用後の ^{238}U , ^{232}Th 量	71
Table 24:	液々抽出前後の ^{238}U , ^{232}Th 量測定結果。3 サンプルずつの測定結果の加重平均をとり、ばらつきから誤差を計算した。括弧内は ^{238}U , ^{232}Th が全て Bis-MSB(50 mg) 由来としたときに見積もられる Bis-MSB 中の濃度。比較のために前回の液々抽出前 (分液ロート操作あり) から見積もられる Bis-MSB 中濃度 (表 20 の数字) と、Bis-MSB 中濃度の測定結果 (表 17 の数字) も示す。	72
Table 25:	液々抽出前後の発光量。KamLAND-LS の発光量を 1 として規格化したときの比率。誤差は測定誤差の 1.6% を含んでいる。	74
Table 26:	液々抽出前後での PC、PPO、Bis-MSB の面積とその比。下 4 段の PPO + Bis-MSB の濃度は 2.0 g/L PPO + 5 mg/L Bis-MSB のものを用いた。	80
Table 27:	PC、PPO、Bis-MSB の炭素数と沸点。Bis-MSB の沸点については情報がなく推定値のみ与えられている。	83
Table 28:	ガスクロマトグラフィーの測定条件	83
Table 29:	HPGe 検出器での測定結果	85

目次

Figure 1:	標準模型における素粒子の分類	9
Figure 2:	標準太陽模型による太陽ニュートリノのフラックス	11
Figure 3:	スーパーカミオカンデ実験で観測された大気ニュートリノ事象の天頂角分布	12
Figure 4:	SNO 実験、スーパーカミオカンデ実験で得られた太陽ニュートリノのフラックスおよび標準太陽模型での予測フラックス	15
Figure 5:	KamLAND で検出されたニュートリノ振動。縦軸は $\bar{\nu}_e$ の生存確率。ニュートリノ振動の式に表れるように横軸の距離/エネルギー (L/E) に対して振動しているのが確認できる。	15
Figure 6:	ニュートリノ質量階層構造。左が順階層構造、右が逆階層構造	16
Figure 7:	二重ベータ崩壊とニュートリノを伴わない 2 重ベータ崩壊	20
Figure 8:	二重ベータ崩壊で期待されるスペクトル	20
Figure 9:	有効マヨラナ質量と最も軽いニュートリノの質量の関係。青が逆階層構造 (m_3 が最も軽い) で赤が順階層 (m_1 が最も軽い) に対応する。	21
Figure 10:	KamLAND 実験検出器の概要図	23
Figure 11:	KamLAND-Zen 実験検出器の概要図	24
Figure 12:	KamLAND-Zen 400 実験のエネルギースペクトル	25
Figure 13:	KamLAND-Zen 800 実験で得られたエネルギースペクトル	25
Figure 14:	KamLAND-Zen 800 実験の First result で得られた有効マヨラナ質量の制限	26
Figure 15:	Bis-MSB の構造式	27
Figure 16:	シンチレーションバルーン内で ^{214}Bi バックグラウンド事象を取り除くイメージ図	28
Figure 17:	ポリエチレンナフタレートの構造式	28
Figure 18:	KamLAND2-Zen 実験検出器の概要図	29
Figure 19:	KamLAND-Zen 800 実験で得られた U 系列、Th 系列、太陽ニュートリノのバックグラウンドレート	29
Figure 20:	本研究で使用した ICP-MS (Agilent8800)	31
Figure 21:	ICP-MS/MS(ICP-QQQ) 装置の構成	32
Figure 22:	ICP-MC の試料導入部。オートサンプラーにセットされた試料溶液にニードルが挿入され、ペリスタルティックポンプによって吸い上げられネブライザー、スプレーチャンバーに導入される。	33
Figure 23:	(上)ICP-MC の試料導入部に対応するスプレーチャンバー、イオン化部に対応するプラズマトーチの写真。高周波コイルの右側にインターフェース部がある。(下) プラズマトーチ部の概要。	34
Figure 24:	インターフェース部の概略図。正電荷イオン (図では Na^+ および Ar^+) が抽出されて加速されている。	34
Figure 25:	本研究で用いた、高感度と低検出限界が得られる特殊な設計の s-レンズ	35
Figure 26:	検量線の例 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)	37
Figure 27:	マイクロ波灰化装置の写真および炉内概要図	38
Figure 28:	マイクロ波灰化装置のマイクロ波出力 (黒) および温度変化 (赤)	38
Figure 29:	東北大学に整備したクリーンルームの写真とレイアウト	39
Figure 30:	筑波大学への試料搬送に使うチャック付きポリ袋 (ユニパック)	40
Figure 31:	筑波大学クリーンルームの概要図。緑丸の数字は粒子数測定と後述の不純物量評価を行った場所を表す。	41
Figure 32:	筑波大学に整備したクリーンルーム	42
Figure 33:	筑波大学クリーンルームに設置されているクラス 1 のクリーンベンチ	42

Figure 34:	筑波大学クリーンルームに設置されているドラフト (写真奥)	43
Figure 35:	筑波大学クリーンルームに設置したクリーンフード	43
Figure 36:	テトラメチルアンモニウム=ヒドロキシドの構造式	44
Figure 37:	(左) ビーカーを硝酸に浸して熱しながら洗浄している様子 (右) 硝酸で洗浄したビーカーを TMSO に浸け置いている様子 (実際は蓋をしている)	44
Figure 38:	クリーンルームのブランク評価 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)。 ^{232}Th の操作ブランク 2 と 1, 2, 4, 5, 6 は定量下限以下 ($< 0.3 \text{ pg}$)	46
Figure 39:	灰化炉内のブランク評価 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)	46
Figure 40:	ビーカー・蒸発皿のブランク評価 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)。 1st が洗浄工程の途中、 2nd がその後最後まで洗浄した蒸発皿	47
Figure 41:	化学分離を用いた測定の手順	48
Figure 42:	化学分離のブランク評価と添加実験結果 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)	48
Figure 43:	化学分離のブランク ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)。 Blank1, Blank2 はそれぞれ洗浄の前後。 ^{232}Th の Blank2 は定量下限以下 ($< 0.077 \text{ pg}$)。	49
Figure 44:	A 社製 PEN フィルム測定の手順	51
Figure 45:	PEN フィルムを超音波洗浄している様子。 ビーカー内に PEN フィルムが入っている。	52
Figure 46:	洗浄後の PEN フィルムを切っている様子	53
Figure 47:	ビーカーが灰化装置に設置された様子。 PEN フィルムの灰化後の写真のため、ビーカーの中は PEN フィルムの灰分。	53
Figure 48:	灰化後の残留物を硝酸で溶液化している様子	54
Figure 49:	A 社製 PEN フィルムの添加回収実験結果 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)	54
Figure 50:	A 社製 PEN フィルム中の ^{238}U (左) と ^{232}Th (右) 量の測定結果	55
Figure 51:	図 50 に示す直線の傾きが 1/5 の直線を赤線で書き加えた。 赤いハッチは、図 50 の傾きの誤差の大きさと等しい。	55
Figure 52:	A 社製 PEN フィルムの表面洗浄方法比較 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)	57
Figure 53:	B 社製 PEN フィルムの灰分を電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分析装置で分析した時の画像 (上) とその結果 (下)。 灰分に電子線を照射し、放射される特性 X 線の波長とその強度を測定した。	58
Figure 54:	B 社製 PEN フィルム測定の手順	59
Figure 55:	テフロン溶液に移し替えた試料を加熱している様子	60
Figure 56:	ピンク～茶色の沈殿物	60
Figure 57:	B 社製 PEN フィルムの添加回収実験結果 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)	60
Figure 58:	B 社製 PEN フィルム中の ^{238}U (左), ^{232}Th (右) 量の測定結果	61
Figure 59:	硝酸で溶液化したのが溶け残りがあった	62
Figure 60:	B 社製 PEN フィルム原材料中の ^{238}U (左), ^{232}Th (右) 量の測定結果。 Th の 0.5 g は検出限界以下。	62
Figure 61:	Bis-MSB を灰化炉に設置した様子	63
Figure 62:	Bis-MSB の添加回収実験結果 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)	64
Figure 63:	Bis-MAB(ロット 1) の異なる 3 サンプル中の ^{238}U (左) と ^{232}Th (右) 量の測定結果	64
Figure 64:	Bis-MAB(ロット 2) 中の ^{238}U (左) と ^{232}Th (右) 量の測定結果	65
Figure 65:	PC の添加回収実験結果 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)	66
Figure 66:	PC 中の ^{238}U (左) と ^{232}Th (右) 量の測定結果	67
Figure 67:	東北大学または筑波大学で液々抽出を行い試料を作成・測定する手順	68
Figure 68:	発光量測定概念図	74

Figure 69:	上から順に、液々抽出前・液々抽出後 (超純水)・液々抽出後 (硝酸)・液々抽出後 (TMSC) の発光量測定結果。左図は液体シンチレータ側。黒線は全イベントで、赤線は NaI 側のイベントカットによるもの。右図は NaI 側。黒線は全イベントで、赤線は反跳電子のイベントピーク。	75
Figure 70:	発光スペクトル測定概要図	76
Figure 71:	液々抽出前後の発光スペクトル測定結果。黒線が液々抽出前の試料、赤線が超純水での液々抽出後の試料、緑線が硝酸での液々抽出後の試料、青線が TMSC での液々抽出後の試料を示す。励起波長は 300 nm である。	76
Figure 72:	ガスクロマトグラム。色はそれぞれ PC のみ (黒)、PC + Bis-MSB 1.0 g/L (超純水での液々抽出前：青、後：水色)、PC + Bis-MSB 0.5 g/L (超純水での液々抽出前：緑、後：黄緑)、PC + PPO 2g/L + Bis-MSB 5 mg/L (超純水での液々抽出前：赤、後：オレンジ色) に対応する。(上段左：全時間範囲、上段右：PC の信号が見える 4 – 7 分の時間範囲、中段左：4 – 7 分の時間範囲で縦軸を 10 mV までに制限、中段右：PPO の信号が見える 20 – 25 分の時間範囲、下段左：Bis-MSB の信号が見える 30–33 分の時間範囲、下段右：全時間範囲で縦軸を 3 mV までに制限)	77
Figure 73:	Bis-MSB を 1.0 g/L 含む溶液の液々抽出前後、および比較のための PC のみ (黒) のガスクロマトグラム。色はそれぞれ超純水での液々抽出前 (青)、後 (水色)、0.15 mol/L に希釈した硝酸水溶液での液々抽出前 (緑)、後 (黄緑)、TMSC 溶液での液々抽出前 (赤)、後 (オレンジ) に対応する。(上段左：全時間範囲、上段右：PC の信号が見える 4 – 7 分の時間範囲、中段左：4 – 7 分の時間範囲で縦軸を 10 mV までに制限、中段右：10 – 15 分の時間範囲。超純水での液々抽出前後のみピークが見えるが強度に変化は無い。下段左：Bis-MSB の信号が見える 30–33 分の時間範囲、下段右：全時間範囲で縦軸を 3 mV までに制限)	78
Figure 74:	PPO を 2 g/L、Bis-MSB を 5 mg/L 含む溶液の液々抽出前後、および比較のための PC のみ (黒) のガスクロマトグラム。色はそれぞれ超純水での液々抽出前 (青)、後 (水色)、0.15 mol/L に希釈した硝酸水溶液での液々抽出後 (赤)、TMSC 溶液での液々抽出後 (緑) に対応する。(上段左：全時間範囲、上段右：PC の信号が見える 4 – 7 分の時間範囲、中段左：4 – 7 分の時間範囲で縦軸を 10 mV までに制限、中段右：PPO の信号が見える 19 – 24 分の時間範囲。硝酸水溶液および TMSC 溶液で液々抽出後の試料に 19 – 23 分までに PPO のピーク値の 5% 程度の高さの小さなピークが見られる。下段左：Bis-MSB の信号が期待される 30–33 分の時間範囲、下段右：全時間範囲で縦軸を 3 mV までに制限)	79
Figure 75:	ガスクロマトグラフィーの概念図	82
Figure 76:	(左上図)PEN ペレット測定時の写真 (右上図)Bis-MSB 測定時の写真 (下) 検出器全体の写真	85
Figure 77:	PEN ペレット測定時 (赤) とバックグラウンド測定時 (青) のエネルギースペクトルおよび放射性核種の壊変から期待される全吸収ピークの位置	86
Figure 78:	Bis-MSB 測定時 (赤) とバックグラウンド測定時 (青) のエネルギースペクトルおよび放射性核種の壊変から期待される全吸収ピークの位置	87
Figure 79:	アルファ線イメージ分析装置の概略図	88
Figure 80:	(上段)PEN フィルム測定時の写真。18 cm 角の PEN フィルムは銅フレームによって固定されている。(下段左) 測定で得られた α 線事象のカウントレート [counts/hr] の XY 分布。内側の四角の部分がサンプル領域、(-8.5 < X,Y < -11 cm) の領域の四角の部分は検出効率を評価するための線源が置かれている領域、その他の長方形部分がバックグラウンド領域に対応する。(下段右) 測定で得られた α 線のエネルギースペクトル。	89

第1章 ニュートリノ物理学

1 標準理論とニュートリノ

この世界の多種多様な物質は素粒子と呼ばれる最小単位から構成されている。素粒子同士の相互作用には 1. 強い相互作用、 2. 弱い相互作用、 3. 電磁相互作用、 4. 重力相互作用 があり、このうち重力相互作用を除いた 3 つの相互作用により素粒子の性質や反応を記述する理論を標準理論といい、ほとんど全ての素粒子実験の結果を説明することが出来ている。図 1 に標準理論における素粒子の分類を示す。標準理論によると素粒子は相互作用を媒介する粒子であるボソンと物質を構成する粒子であるフェルミオンに分類される。フェルミオンはスピン $\frac{1}{2}$ を持ち、さらに強い相互作用をするクォークとしないレプトンの 2 種類に分けられる。クォークとレプトンはそれぞれ 6 種類あり、「世代」で分けられ、通常の物質はすべて第一世代で構成される。

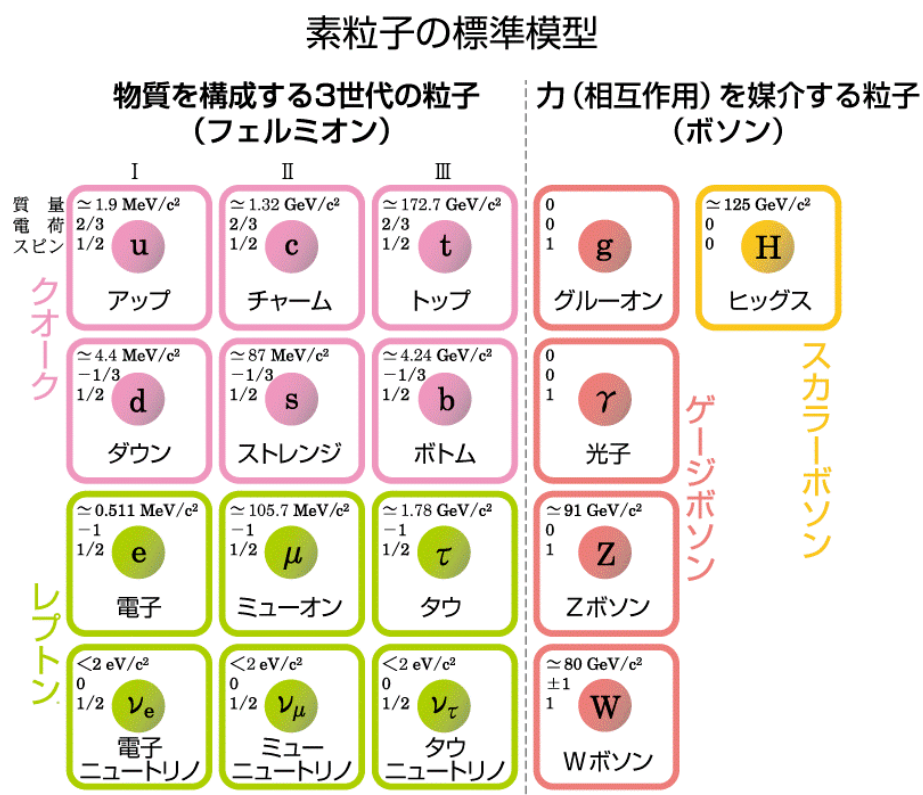


図 1: 標準模型における素粒子の分類 [2]

レプトンはさらに電荷の有無で分類され、荷電レプトン (電子 e、ミューオン μ 、タウ τ) と中性レプトンの 2 種類に分けられる。この中性レプトンがニュートリノであり、世代順に、電子ニュートリノ ν_e 、ミューニュートリノ ν_μ 、タウニュートリノ ν_τ と呼ばれる。それぞれ荷電レプトンと対を組んで弱アイソスピン二重項を構成して、弱い相互作用に関与する。また、上記の二重項ごとに独立にレプトン数を粒子に対して +1、反粒子に対して -1 に割り当てると、相互作用の際にレプトン数が保存することが知られている。

1.1 ニュートリノの発見

1930 年、Wolfgang Pauli により、電氣的に中性な、スピン $\frac{1}{2}$ の粒子が予言された。これは、原子核の β 崩壊で放出される電子のエネルギーが、当時考えられていた原子核の β 崩壊の反応式

$$n \rightarrow p + e^- \tag{1}$$

では核種により決まったエネルギー値を取るはずであるが、観測の結果連続成分であったことを説明するために考え出されたものである。パウリは電荷を持たず観測にかからない未知の粒子がエネルギーを持ち去るとし、 β 崩壊は

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

という反応で、エネルギーと角運動量が保存していると予言した。ニュートリノの存在が確かめられたのは予言から20年以上経過した1956年のClyde L. CowanとFrederick Reinesの原子炉ニュートリノを用いた実験である。原子炉内ではウランやプルトニウムの核分裂反応で中性子過剰な核分裂片が発生する。それらは β 崩壊を繰り返し多量の反電子ニュートリノが発生する。その反電子ニュートリノを逆 β 崩壊反応

$$\bar{\nu}_e + p \longrightarrow e^{+} + n \quad (3)$$

で検出する。彼らは中性子捕獲断面積が大きい塩化カドミウムを溶かした水タンクと液体シンチレータのタンクを交互に重ねた検出器を用い、水中の陽子との逆 β 崩壊反応で発生する陽電子の対消滅 γ 線とカドミウムの中性子捕獲で発生する γ 線を観測する遅延同時計測法を用い、反電子ニュートリノを初めて実験的に確認した[3]。

ニュートリノの初観測以降様々な実験が行われ、ニュートリノのヘリシティは左巻きのみ、反ニュートリノのヘリシティは右巻きのみが観測されることが判明した。このことによりニュートリノは光速で運動する、質量がゼロの粒子であると仮定され標準模型に組み込まれた。

2 ニュートリノ振動

先述のとおり、ニュートリノの質量は標準模型ではゼロであると考えられていた。しかし、ニュートリノの質量がゼロでは説明出来ない実験結果が太陽ニュートリノや大気ニュートリノ観測実験で発表されてきた。この現象はニュートリノが質量を持ち、ニュートリノのフレーバー固有状態と質量固有状態が異なるために起こるニュートリノ振動で説明出来る。本節ではそれらの実験結果およびニュートリノ振動について述べる。

2.1 太陽ニュートリノ問題

太陽の様々な観測結果を説明する標準太陽模型によると、太陽中心部の高温高圧下においてPPチェーン、CNOサイクルと呼ばれる核融合反応が起こっており、それによって太陽の膨大なエネルギーがまかなわれている。これらの反応をまとめると、

$$4p^{+} + 2e^{-} \longrightarrow {}^4\text{He} + 2\nu_e + 26.73 \text{ MeV} \quad (4)$$

であり、4つの陽子が融合して1つのヘリウム4原子核(陽子2つ、中性子2つ)が作られる際に核融合エネルギーが放出され、同時に2つの陽電子と2つの電子ニュートリノが生成される。放出された核融合エネルギーの一部がニュートリノに与えられる。この反応で生成される電子ニュートリノを「太陽ニュートリノ」と呼ぶ。標準太陽模型によれば地球に降り注ぐ太陽ニュートリノのフラックスは 6.6×10^{10} 個/cm³/sにもなる。図2に標準太陽模型による太陽ニュートリノのフラックスを示す。

初めての太陽ニュートリノ観測実験であるDavisによって行われたHomestake実験では、以下の反応で生成されるアルゴンを観測することで太陽ニュートリノのフラックスを見積もった。

$$\nu_e + {}^{37}\text{Cl} \longrightarrow {}^{37}\text{Ar} + e^{-} \quad (5)$$

この反応で生成した³⁷Arは不安定な原子核で、半減期35日で軌道電子捕獲反応を起こし³⁷Clに戻る。その際に放出されるオージェ電子を比例計数管で検出することで太陽ニュートリノ観測を行った。

この実験は1960年代後半から約30年間続けられた。しかし太陽ニュートリノフラックスの観測値は、理論の予測値 $8.46_{-0.88}^{+0.87}$ SNU (Solar Neutrino Unit : 10^{36} 個の標的原子核あたり毎秒1個のニュートリノ捕獲反応が起こる

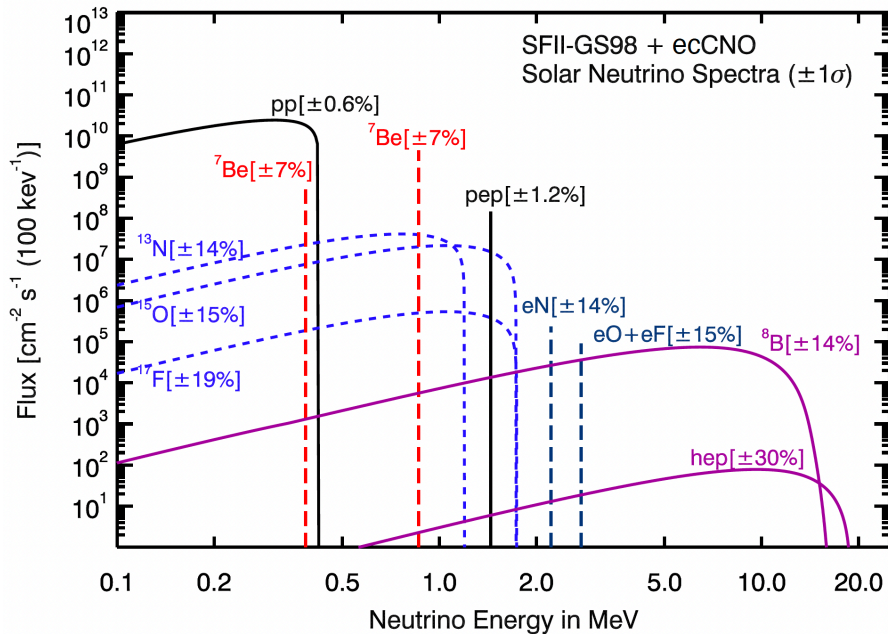


図 2: 標準太陽模型による太陽ニュートリノのフラックス [4]

ことに相当するニュートリノのフラックス) と比べて $2.56 \pm 0.16 \pm 0.16$ SNU と、約 3 分の 1 しかないことが分かった [5, 6]。この理論値と観測値のずれは「太陽ニュートリノ問題」と呼ばれる。

約 3000 トンの純水を満たし、ニュートリノが純水中の電子と起こす弾性散乱

$$\nu_e + e^- \longrightarrow \nu_e + e^- \quad (6)$$

で散乱された電子が放つチェレンコフ光を光電子増倍管で検出し、ニュートリノの到来方向も分かるリアルタイム検出を行ったカミオカンデ実験、その後継実験である 50,000 トンの超純水を用いたスーパーカミオカンデ実験においても、観測結果は標準太陽模型の予測のに比べて有意に少ない結果が得られた [7, 8]。さらに ^{71}Ga 原子核によるニュートリノ捕獲反応

$$\nu_e + ^{71}\text{Ga} \longrightarrow ^{71}\text{Ge} + e^- \quad (7)$$

を用いたガリウム実験 (GALLEX, GNO, SAGE 実験) においても観測値 (GALLEX/GNO 実験の合わせたフラックスは $69.3 \pm 4.1 \pm 3.6$ SNU、SAGE 実験のフラックスは $65.4^{+3.1+2.8}_{-3.0-2.8}$ SNU) と理論値 ($127.9^{+8.1}_{-8.2}$ SNU) と大きな食い違いが見られた [9, 10]。これら様々な実験結果から、理論と観測値の違いは発生時に電子ニュートリノであった太陽ニュートリノが地球での観測時に検出にかからない別の種類のニュートリノに変化する、後述するニュートリノ振動によるものであることが示唆された。

2.2 大気ニュートリノ異常

大気ニュートリノとは、宇宙から地球に降り注ぐ宇宙線 (主に陽子) が大気中の原子核と衝突した結果できるパイオンや K 中間子、ミューオンの崩壊から生じるニュートリノのことであり、宇宙線が大気中の原子と反応し一部が以下の反応を起こすことで電子ニュートリノとミューニュートリノの 2 種類が生成される。

$$p + A \longrightarrow \pi^\pm (K^\pm) + X \quad (8)$$

ここで生成された π^\pm 、 K^\pm は順に崩壊し、

$$\pi^\pm (K^\pm) \longrightarrow \mu^\pm + \nu_\mu (\bar{\nu}_\mu) \quad (9)$$

$$\mu^\pm \longrightarrow e^\pm + \bar{\nu}_\mu (\nu_\mu) + \nu_e (\bar{\nu}_e) \quad (10)$$

となり、エネルギーが低いミューオンは地表にたどり着くまでに崩壊するため、地表に到達する ν_μ と ν_e の個数が理論上 $N(\nu_\mu)/N(\nu_e) \geq 2$ となる。しかし、カミオカンデ実験やスーパーカミオカンデ実験において、上空から降

り注ぐニュートリノの比で地球内部を通過して飛来するニュートリノが減っていることが示された (図 3)。この現象は大気ニュートリノ異常と呼ばれ、この現象もまた後述のニュートリノ振動によってミューニュートリノがタウニュートリノに変化することでうまく説明出来る。

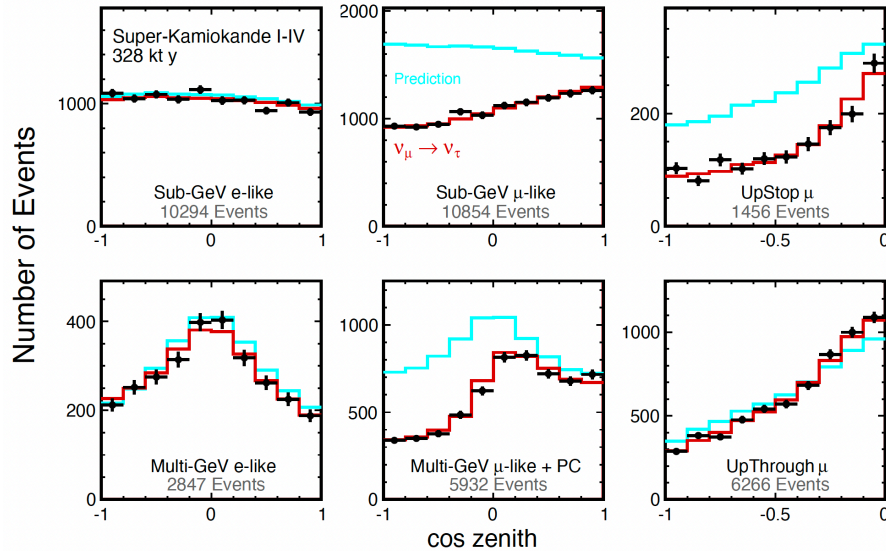


図 3: スーパーカミオカンデ実験で観測された大気ニュートリノ事象の天頂角分布 [4]。Sub-GeV(Multi-GeV) はエネルギーが 1.33 GeV 未満 (以上) を表している。チェレンコフリングのパターンから電子 (e-like) とミューオン (μ -like) を区別でき、それらの分布を表している。水色はニュートリノ振動が無い場合の分布、赤色はニュートリノ振動の best-fit パラメータでの分布を表しており、ミューニュートリノについてニュートリノ振動無しの場合では観測結果と大きく異なることが分かる。

2.3 ニュートリノ振動

素粒子であるニュートリノは、「粒子」と「波」の異なる性質を併せ持つ。そのため、それぞれ異なる質量の固有状態を持つニュートリノ 1(質量 m_1)、ニュートリノ 2(質量 m_2)、ニュートリノ 3(質量 m_3) は、それぞれ異なる振動数を持つ波として空間を伝搬する。ニュートリノのフレーバーは、質量の固有状態の波の重ね合わせとなり、ニュートリノが空間を飛ぶ間に波の位相が変化し、フレーバーの種類が移り変わる。

ニュートリノの混合は、3つの混合角 $\theta_{12}, \theta_{13}, \theta_{23}$ と、CP 位相のパラメータで表される。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。

$$|\nu_i\rangle = \sum_j U_{ij} |\nu_j\rangle \quad (11)$$

まずは簡単のため、フレーバーを ν_e と ν_μ の 2 世代としてニュートリノ振動を考える。

ここで混合行列 U は以下のように表せる。

$$U = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (12)$$

これを用いると、式 (11) は

$$\begin{pmatrix} |\nu_1\rangle \\ |\nu_2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu_e\rangle \\ |\nu_\mu\rangle \end{pmatrix} \quad (13)$$

$$\begin{pmatrix} |\nu_e\rangle \\ |\nu_\mu\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu_1\rangle \\ |\nu_2\rangle \end{pmatrix} \quad (14)$$

と書ける。ここで、エネルギー固有状態 $|\nu_i(t)\rangle$ の時間発展を考える。シュレーディンガー方程式より

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\nu_i(x, t)\rangle = \hat{H} |\nu_i(x, t)\rangle = E_i |\nu_i(x, t)\rangle = -\frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x^2} |\nu_i(x, t)\rangle \quad (15)$$

この解は自由粒子の波動関数で以下のように表せる。

$$|\nu_i(x, t)\rangle = \exp(-i(E_i t - p_i x)) |\nu_i(0, 0)\rangle \equiv \exp(-i\phi_i) |\nu_i(0, 0)\rangle \quad (16)$$

$$\phi_i \equiv (E_i t - p_i x) \quad (17)$$

フレーバー e, μ のニュートリノの時間発展を考えると、

$$\begin{aligned} |\nu_e(x, t)\rangle &= \cos\theta |\nu_1(x, t)\rangle + \sin\theta |\nu_2(x, t)\rangle \\ &= \cos\theta e^{-i\phi_1} |\nu_1(0, 0)\rangle + \sin\theta e^{-i\phi_2} |\nu_2(0, 0)\rangle \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} |\nu_\mu(x, t)\rangle &= -\sin\theta |\nu_1(x, t)\rangle + \cos\theta |\nu_2(x, t)\rangle \\ &= -\sin\theta e^{-i\phi_1} |\nu_1(0, 0)\rangle + \cos\theta e^{-i\phi_2} |\nu_2(0, 0)\rangle \end{aligned} \quad (19)$$

であり、上の式をまとめて行列で書くと以下のようなになる。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} |\nu_e(x, t)\rangle \\ |\nu_\mu(x, t)\rangle \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\phi_1} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu_1(0, 0)\rangle \\ |\nu_2(0, 0)\rangle \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\phi_1} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu_e(0, 0)\rangle \\ |\nu_\mu(0, 0)\rangle \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos\theta e^{-i\phi_1} & \sin\theta e^{-i\phi_2} \\ -\sin\theta e^{-i\phi_1} & \cos\theta e^{-i\phi_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu_e(0, 0)\rangle \\ |\nu_\mu(0, 0)\rangle \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos^2\theta e^{-i\phi_1} + \sin^2\theta e^{-i\phi_2} & \cos\theta \sin\theta (-e^{-i\phi_1} + e^{-i\phi_2}) \\ \cos\theta \sin\theta (-e^{-i\phi_1} + e^{-i\phi_2}) & \sin^2\theta e^{-i\phi_1} + \cos^2\theta e^{-i\phi_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu_e(0, 0)\rangle \\ |\nu_\mu(0, 0)\rangle \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (20)$$

電子ニュートリノとして生成され、時間発展後も電子ニュートリノで観測される確率 P_{ee} は

$$P_{ee} = |\langle \nu_e(0, 0) | \nu_e(x, t) \rangle|^2 \quad (21)$$

で与えられる。右辺は

$$\langle \nu_e(0, 0) | \nu_e(x, t) \rangle = (\cos^2\theta e^{-i\phi_1} + \sin^2\theta e^{-i\phi_2}) \quad (22)$$

なので、式 (21) は

$$\begin{aligned} P_{ee} &= (\cos^2\theta e^{-i\phi_1} + \sin^2\theta e^{-i\phi_2})(\cos^2\theta e^{i\phi_1} + \sin^2\theta e^{i\phi_2}) \\ &= \cos^4\theta + \sin^4\theta + \cos^2\theta \sin^2\theta (e^{i(\phi_1 - \phi_2)} + e^{-i(\phi_1 - \phi_2)}) \\ &= (\cos^2\theta + \sin^2\theta)^2 - 2\cos^2\theta \sin^2\theta + \cos^2\theta \sin^2\theta (2\cos(\phi_1 - \phi_2)) \\ &= 1 - 2\cos^2\theta \sin^2\theta (1 - \cos(\phi_1 - \phi_2)) \\ &= 1 - 2\left(\frac{1}{4}\sin^2 2\theta\right) \left(2\sin^2\left(\frac{\phi_1 - \phi_2}{2}\right)\right) \\ &= 1 - \sin^2 2\theta \sin^2\left(\frac{\phi_1 - \phi_2}{2}\right) \end{aligned} \quad (23)$$

と求めることができる。

次に、 ϕ_i を求める。ここで $E_i = \sqrt{p^2 + m_i^2}$ かつ $p \gg m_i$ ($p \approx E$)、そしてニュートリノがほとんど光速 ($c = 1$) であることを考慮し、 $x = ct = t$ を用いると

$$\begin{aligned} \phi_i &= (E_i t - p_i x) = (\sqrt{p_i^2 + m_i^2} - p_i) \cdot x \\ &= \left(p_i \left(1 + \frac{m_i^2}{p_i^2}\right)^{1/2} - p_i\right) \cdot x \\ &\approx \left(p_i + \frac{m_i^2}{2p_i} - p_i\right) \cdot x \\ &\approx \frac{m_i^2}{2E} \cdot x \end{aligned} \quad (24)$$

となる。これを式 (23) に代入すると

$$\begin{aligned}
P_{ee} &= 1 - \sin^2 2\theta \sin^2\left(\frac{\phi_1 - \phi_2}{2}\right) \\
&= 1 - \sin^2 2\theta \sin^2\left(\frac{m_1^2 - m_2^2}{4E}L\right) \\
&= 1 - \sin^2 2\theta \sin^2\left(\frac{\Delta m_{12}^2}{4E}L\right)
\end{aligned} \tag{25}$$

と求められる。

$\sin^2\left(\frac{\Delta m_{12}^2}{4E}L\right)$ について、 Δm_{12}^2 の単位は $[\text{eV}^2]$ 、 L の単位を $[\text{m}]$ 、 E の単位を $[\text{MeV}]$ として考える。無次元にするためには $\hbar c = 197 [\text{MeV}\cdot\text{fm}]$ を用い、

$$\begin{aligned}
\frac{[\text{eV}^2] \cdot [\text{m}]}{[\text{MeV}]} &= \frac{10^{-12}[\text{MeV}^2] \cdot [\text{m}]}{[\text{MeV}]} \\
&= \frac{10^{-12}[\text{MeV}] \cdot [\text{m}]}{\hbar c(197 \cdot 10^{-15}[\text{MeV} \cdot \text{m}])} \\
&= \frac{10^3}{197} = 5.076 \dots \approx 5.08
\end{aligned} \tag{26}$$

から、振動確率は

$$\begin{aligned}
P_{ee} &= 1 - \sin^2 2\theta \sin^2\left(\frac{\Delta m_{12}^2}{4E}L\right) \\
&= 1 - \sin^2 2\theta \sin^2\left(\frac{5.08\Delta m_{12}^2[\text{eV}^2]}{4E[\text{MeV}]}L[\text{m}]\right) \\
&= 1 - \sin^2 2\theta \sin^2\left(\frac{1.27\Delta m_{12}^2[\text{eV}^2]}{E[\text{MeV}]}L[\text{m}]\right)
\end{aligned} \tag{27}$$

と得られる。

2 世代と同様に 3 世代でも

$$\begin{pmatrix} |\nu_e\rangle \\ |\nu_\mu\rangle \\ |\nu_\tau\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{e1} & U_{e2} & U_{e3} \\ U_{\mu1} & U_{\mu2} & U_{\mu3} \\ U_{\tau1} & U_{\tau2} & U_{\tau3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu_1\rangle \\ |\nu_2\rangle \\ |\nu_3\rangle \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} |\nu_1\rangle \\ |\nu_2\rangle \\ |\nu_3\rangle \end{pmatrix}$$

を用いると

$$\begin{aligned}
P(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\beta; (x, t)) &= \delta_{\alpha\beta} - 4 \sum_{i < j} \text{Re}(U_{\alpha i} U_{\beta i}^* U_{\alpha j}^* U_{\beta j}) \sin^2 \frac{\Delta m_{ij}^2 L}{4E} \\
&\quad + 2 \sum_{i < j} \text{Im}(U_{\alpha i} U_{\beta i}^* U_{\alpha j}^* U_{\beta j}) \sin \frac{\Delta m_{ij}^2 L}{2E}
\end{aligned}$$

という 3 世代でのニュートリノ振動の式が導出される。

2002 年に SNO 実験は重水 D_2O を用い、

$$\begin{aligned}
\nu_x + e^- &\longrightarrow \nu_x + e^- \text{ (ES)} \\
\nu_e + d &\longrightarrow e^- + p + p \text{ (CC)} \\
\nu_x + d &\longrightarrow \nu_x + p + n \text{ (NC)} \\
(x = e, \mu, \tau)
\end{aligned}$$

の 3 種類の反応による観測を行い、ニュートリノフラックス全体とそれに占める ν_e の成分の同時測定を行った。図 4 に SNO 実験で得られた太陽ニュートリノのフラックスを示す。総量が標準太陽模型の予想と一致する一方 ν_e の量が減少していることから ν_e が他のフレーバーに変化していることが確認された [11]。

また、KamLAND 実験では検出器のある神岡を中心に半径 (180 ± 35) km の距離に集中して存在していた原子炉からの反電子ニュートリノ観測を行い、太陽ニュートリノ問題と同様に原子炉からの反電子ニュートリノの観測数が予測値から有意に少ないことを示し、高い信頼度で反電子ニュートリノが消失していることが確認された。これは2種類のニュートリノ間の振動を仮定すると矛盾がなく、KamLAND 実験では Δm_{12}^2 を最も精密に測定し、 Δm_{12}^2 と θ パラメータの最適値が大混合角 (Large Mixing Angle; LMA) と呼ばれるパラメータ領域にあることを明らかにした。その後もニュートリノ振動パラメータの精密測定を行い、図5に示すように原子炉からの反電子ニュートリノの2サイクルにわたる振動を観測した [12]。

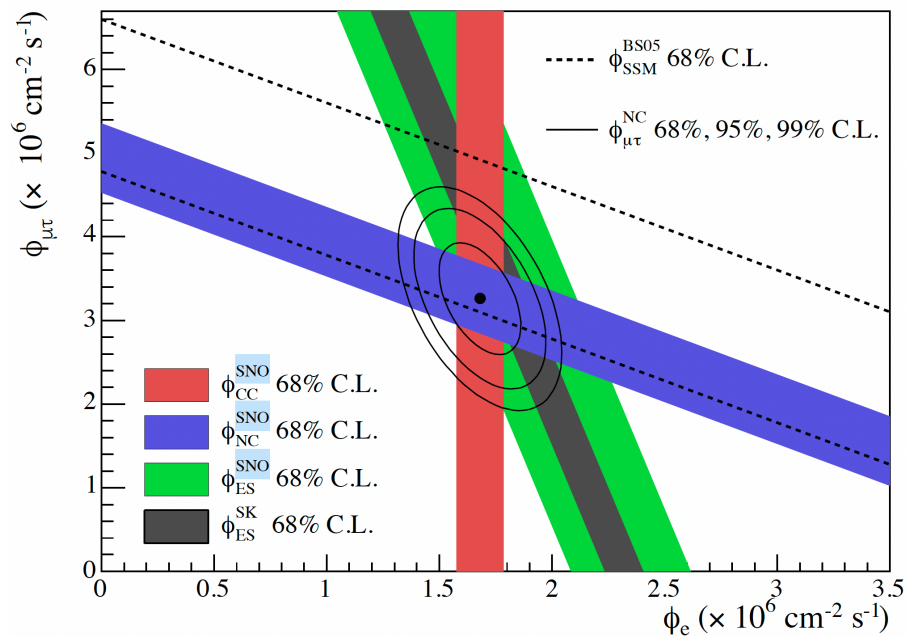


図4: SNO 実験、スーパーカミオカンデ実験で得られた太陽ニュートリノのフラックスおよび標準太陽模型での予測フラックス

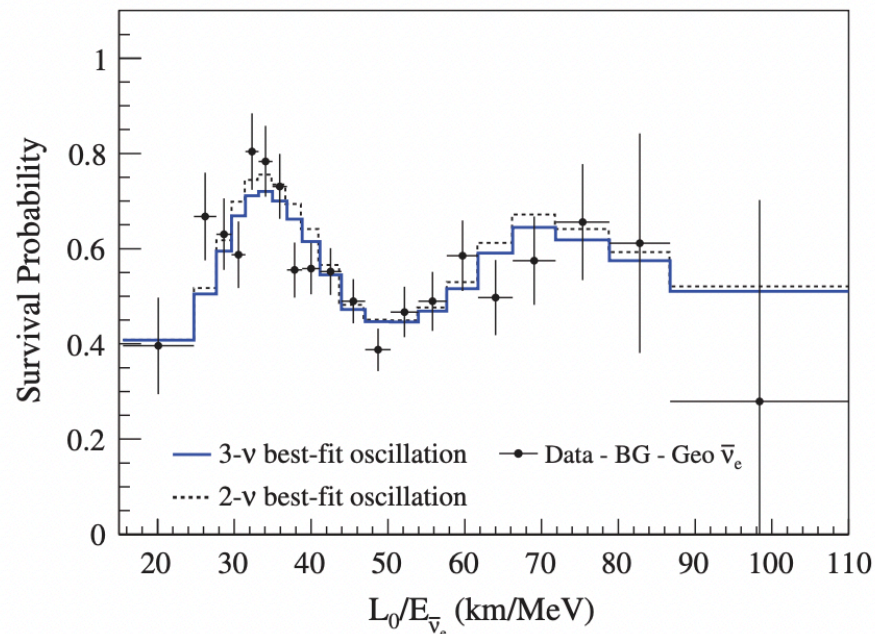


図5: KamLAND で検出されたニュートリノ振動。縦軸は $\bar{\nu}_e$ の生存確率。ニュートリノ振動の式に表れるように横軸の距離/エネルギー (L/E) に対して振動しているのが確認できる。

3 ニュートリノの質量と階層性

前述の太陽ニュートリノ実験、大気ニュートリノ実験、KamLAND による原子炉ニュートリノ実験の他にも加速器を用いた実験や短基線原子炉ニュートリノ実験など様々な実験が行われ、ニュートリノ振動パラメータについての理解が深まり、ニュートリノは有限の質量を持つことが明らかになった。しかし、ニュートリノ振動観測実験から分かるのはニュートリノ質量の二乗差のみである。質量 m_1 と m_2 の大小については、太陽内部など物質密度の高い領域で発生した電子ニュートリノが弱い相互作用のポテンシャルを感じることで生じる MSW 効果によって $m_1 < m_2$ であると決まっているが、他の大小関係や質量の絶対値は決まっておらず、ニュートリノ質量の階層構造は図 6 で示す以下の 3 つのモデルが許される。

順階層構造 (Normal Hierarchy, NH) $m_1 < m_2 < m_3$

逆階層構造 (Inverted Hierarchy, IH) $m_3 < m_1 < m_2$

縮退構造 $m_1 \approx m_2 \approx m_3$

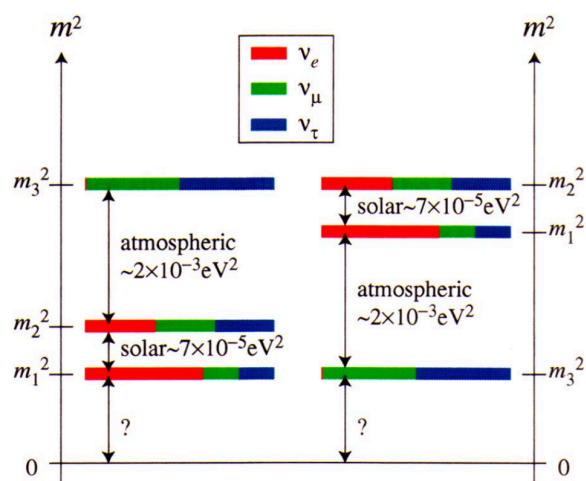


図 6: ニュートリノ質量階層構造。左が順階層構造、右が逆階層構造

表 1 に 3 世代ニュートリノ解析で現在得られているニュートリノ振動パラメータについて示す。この質量階層構

表 1: Global analysis で得られた 3 世代ニュートリノ振動パラメータ [4]

パラメータ	順階層	逆階層
$\frac{\sin^2 \theta_{12}}{10^{-1}}$	$3.10^{+0.13}_{-0.12}$	$3.10^{+0.13}_{-0.12}$
$\theta_{12} [^\circ]$	$33.82^{+0.78}_{-0.76}$	$33.82^{+0.78}_{-0.76}$
$\frac{\sin^2 \theta_{23}}{10^{-1}}$	$5.58^{+0.20}_{-0.33}$	$5.63^{+0.19}_{-0.26}$
$\theta_{23} [^\circ]$	$48.3^{+1.2}_{-1.9}$	$48.6^{+1.1}_{-1.5}$
$\frac{\sin^2 \theta_{13}}{10^{-2}}$	$2.241^{+0.066}_{-0.065}$	$2.261^{+0.067}_{-0.064}$
$\theta_{13} [^\circ]$	$8.61^{+0.13}_{-0.13}$	$8.65^{+0.13}_{-0.12}$
$\delta_{CP} [^\circ]$	222^{+38}_{-28}	285^{+24}_{-26}
$\Delta m_{21}^2 [10^{-5} \text{ eV}^2]$	$7.39^{+0.21}_{-0.20}$	$7.39^{+0.21}_{-0.20}$
$\Delta m_{32}^2 [10^{-3} \text{ eV}^2]$	$2.499^{+0.032}_{-0.030}$	$-2.509^{+0.032}_{-0.32}$

造の決定のために後述する二重 β 崩壊観測実験、大気ニュートリノの精密測定、加速器を用いた長基線ニュートリノ振動実験などが進められている。一方、ニュートリノの質量絶対値の直接測定を試みる実験も行われている。KATRIN 実験では Q 値 18.6 keV のトリチウムの β 崩壊 (${}^3\text{H} \rightarrow {}^3\text{He} + e^- + \bar{\nu}_e$) のエネルギースペクトルを精密に

測定する実験であり、スペクトルの Q 値付近の形状がニュートリノ質量の絶対値によって変化することをを用いて測定を行っている。現在、

$$m_\nu < 0.8 \text{ eV}/c^2 \text{ (90\% C.L.)} \quad (28)$$

という制限が与えられている [13]。

ニュートリノ質量に制限をかける別の方法として宇宙背景放射などの宇宙構造を精密に解析する方法もある。ニュートリノが有限の質量を持つことによる宇宙膨張や宇宙大規模構造への影響を考えることで質量に制限がつけられ、ニュートリノの質量和について

$$\sum m_\nu < 0.16 \text{ eV}/c^2 \text{ (95\% C.L.)} \quad (29)$$

という制限が与えられている [14]。

4 ニュートリノのマヨラナ性

マヨラナ性とは、粒子と反粒子が同一であるという性質のことである。ニュートリノは電氣的に中性であり、マヨラナ性を持つマヨラナ粒子である可能性がある。ニュートリノがマヨラナ粒子であるならば、ディラック方程式においてマヨラナ質量項を導入することができ、シーソー機構によってニュートリノの質量が電子の質量の 100 万分の 1 未満という、極端に小さい理由が説明できる。

4.1 ディラック質量

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、ディラック方程式は m_D をディラック質量項として

$$(i\gamma^\mu \partial_\mu - m_D)\psi = 0 \quad (30)$$

であり、対応するラグランジアン密度 \mathcal{L} は

$$\mathcal{L} = \bar{\psi}(\gamma^\mu i\partial_\mu - m_D)\psi \quad (31)$$

と書ける。この第一項は運動エネルギーに、第二項はディラック質量項に対応する。ディラック質量項を取り出すと

$$\mathcal{L} = m_D \bar{\psi}\psi \quad (32)$$

である。ここで、カイラリティの射影演算子 P_R, P_L を用いると、波動関数 ψ は

$$\psi = P_R\psi + P_L\psi, \quad (P_{R,L} \equiv \frac{1}{2}(1 \pm \gamma_5)) \quad (33)$$

とスピノルによって表すことが出来る。これを用いてディラック質量項を書き直すと

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_D &= m_D(\bar{\psi}_R + \bar{\psi}_L)(\psi_R + \psi_L) \\ &= m_D(\bar{\psi}_R\psi_R + \bar{\psi}_L\psi_L + \bar{\psi}_R\psi_L + \bar{\psi}_L\psi_R) \\ &= m_D(\bar{\psi}_R\psi_L + \bar{\psi}_L\psi_R) \end{aligned} \quad (34)$$

が導かれる。ここで、

$$P_L P_R = 0, \quad \bar{\psi}_R \psi_R = \bar{\psi} P_L P_R \psi = 0, \quad \bar{\psi}_L \psi_L = 0 \quad (35)$$

の関係を用いた。式 (34) から右巻きと左巻きの粒子が結びつくことによりディラック質量が得られる。そのためどちらか一方のカイラリティ状態しか存在しなければディラック質量は 0 となる。

4.2 マヨラナ質量

どちらか一方のカイラリティしか持たない場合でも、波動関数に対して

$$\psi = \psi^C \quad (36)$$

のマヨラナ条件を課すことで新たな質量項を導入することができる。 ψ^C は ψ の荷電共役であり、この条件ではディラック質量で用いたスカラー $\bar{\psi}\psi$ だけでなく $\bar{\psi}^C\psi, \bar{\psi}\psi^C$ も考えることができる。これらを用いた質量項を式(32),(34) にならって計算すると、

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_M &= m_M \bar{\psi}^C \psi + m'_M \bar{\psi} \psi^C \\ &= m_M (\bar{\psi}_R^C \psi_L + \bar{\psi}_L^C \psi_R) + m'_M (\bar{\psi}_R \psi_L^C + \bar{\psi}_L \psi_R^C) \end{aligned} \quad (37)$$

と表される。スピノルの荷電共役は

$$\begin{aligned} \psi_R^C &= (\psi_L)^C \\ \psi_L^C &= (\psi_R)^C \end{aligned} \quad (38)$$

であることから、式(37) は左巻きのカイラリティのみを持つ項と右巻きのみを持つ項にまとめることが出来る。

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_M &= \mathcal{L}_R + \mathcal{L}_L \\ \mathcal{L}_R &= m_R (\bar{\psi}_R \psi_L^C + \bar{\psi}_L^C \psi_R) \\ \mathcal{L}_L &= m_L (\bar{\psi}_L \psi_R^C + \bar{\psi}_R^C \psi_L) \end{aligned} \quad (39)$$

ここでマヨラナ条件を用いると、

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_M &= \mathcal{L}_R + \mathcal{L}_L \\ \mathcal{L}_R &= m_R \bar{\psi}_R \psi_R \\ \mathcal{L}_L &= m_L \bar{\psi}_L \psi_L \end{aligned} \quad (40)$$

となり、右巻きの粒子と左巻きの粒子で独立に質量を持たせることが出来る。

波動関数 ψ とその荷電共役 ψ^C は電荷の符号を逆にした方程式にそれぞれ従うため、電子などの電荷を持つ粒子ではマヨラナ条件を課すと波動関数が方程式を満たすことが出来なくなる。ニュートリノは電荷を持たないためマヨラナ粒子であることが許容される。

4.3 シーソー機構

ディラック質量項とマヨラナ質量項をまとめると、ニュートリノのラグランジアンは以下のように表される。

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{mass} &= \mathcal{L}_D + \mathcal{L}_R + \mathcal{L}_L \\ &= m_D \bar{\psi}_L \psi_R + m_D \bar{\psi}_L^C \psi_R^C + m_L \bar{\psi}_L \psi_R^C + m_R \bar{\psi}_L^C \psi_R^C + h.c. \\ &= (\bar{\psi}_L \quad \bar{\psi}_L^C) \begin{pmatrix} m_L & m_D \\ m_D & m_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_R^C \\ \psi_R \end{pmatrix} + h.c. \end{aligned} \quad (41)$$

で表される。質量行列 M

$$M = \begin{pmatrix} m_L & m_D \\ m_D & m_R \end{pmatrix} \quad (42)$$

を対角化すると、

$$\begin{aligned} M &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(m_R + m_L) - \frac{1}{2}\sqrt{4m_D^2 + (m_R - m_L)^2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(m_R + m_L) + \frac{1}{2}\sqrt{4m_D^2 + (m_R - m_L)^2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (43)$$

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 ($m_D \ll m_R$)、左巻きニュートリノのマヨラナ質量が非常に軽い ($m_L \approx 0$) と仮定するとマヨラナ質量は

$$\begin{aligned} m_1 &\approx -\frac{1}{2}m_R + \frac{1}{2}m_R\sqrt{1 + \frac{4m_D^2}{m_R^2}} \approx \frac{m_D^2}{m_R} \ll m_D \\ m_2 &\approx \frac{1}{2}m_R + \frac{1}{2}m_R\sqrt{1 + \frac{4m_D^2}{m_R^2}} \approx m_R \gg m_D \end{aligned} \quad (44)$$

と書くことができる。これは m_R を大きくすればするほど m_2 が大きく、 m_1 が小さくなることからシーソー機構と呼ばれている [15]。このシーソー機構から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。そのため、ニュートリノがマヨラナ粒子であるという見方が有力で、世界中で検証実験が行なわれている。ニュートリノのマヨラナ性を実証できる現実的な方法は一つしかなく、それが次節で述べるニュートリノを伴わない二重 β 崩壊である。

5 ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊

放射性崩壊の一種の β 崩壊は、以下のように、 β 線 (電子) と反電子ニュートリノを放出する反応である。



この β 崩壊は様々な原子核内で起きているが、まれに β 崩壊が二回同時に起きる現象が確認されている。それは二重 β 崩壊 (double beta decay) と呼ばれ、後述するニュートリノを伴わない二重 β 崩壊と区別して $2\nu\beta\beta$ と呼ばれ、以下の式で表される。



この反応自体は弱い相互作用の二次の過程による反応のため非常に稀な事象であるが標準理論の枠組みの範囲内で起こる。二重 β 崩壊をする原子核は ^{136}Xe のように原子のエネルギーが ${}^A_{N+1}\text{Y} > {}^A_{N}\text{X} > {}^A_{N+2}\text{Z}$ となる ${}^A_{N}\text{X}$ 、もしくは β 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 種は直接二重 β 崩壊が確認されている。

一方ニュートリノがマヨラナ粒子であった場合、放出されるはずの反ニュートリノがニュートリノとして同一原子核内の中性子に吸収され、結果として二個の電子のみが放出されるニュートリノを伴わない二重 β 崩壊 (neutrinoless double beta decay, $0\nu\beta\beta$)



崩壊も起こし得る (図 7)。

一般的な二重 β 崩壊観測実験では二つの電子の合計エネルギーを測定するため、図 8 のようなスペクトルが期待される。 $2\nu\beta\beta$ 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、 $0\nu\beta\beta$ モードではほぼ全てのエネルギーが二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。 $0\nu\beta\beta$ 事象が発見されればニュートリノがマヨラナ性を持つことの証拠となり、ニュートリノの質量情報を得ることも出来る。 $0\nu\beta\beta$ 崩壊の半減期 $T_{1/2}^{0\nu\beta\beta}$ とニュートリノの有効マヨラナ質量 $\langle m_{\beta\beta} \rangle$ には、

$$\begin{aligned} \left(T_{1/2}^{0\nu\beta\beta}\right)^{-1} &= G^{0\nu}|M^{0\nu}|^2 \langle m_{\beta\beta} \rangle^2 \\ |\langle m_{\beta\beta} \rangle| &\equiv \left| |U_{e1}^L|^2 m_1 + |U_{e2}^L|^2 m_2 e^{i\phi_2} + |U_{e3}^L|^2 m_3 e^{i\phi_3} \right| \end{aligned} \quad (48)$$

ここで、 $G^{0\nu}$ は位相空間因子、 $M^{0\nu}$ は核行列要素、 $e^{i\phi_2}, e^{i\phi_3}$ はマヨラナ位相、 U_{ei}^L は混合行列要素である。これから $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索によって $T_{1/2}^{0\nu\beta\beta}$ を測定、あるいは制限を与えることにより有効マヨラナ質量の情報から図 9 に示すようにニュートリノ質量階層構造情報を得ることができる。

$0\nu\beta\beta$ 崩壊は反応前後でレプトン数が保存されないため、標準模型を超えるレプトン数非保存過程の発見となる。この過程は、宇宙初期のビックバンで粒子と反粒子が同じ数だけ生成したと考えられているが、現在観測されているほとんどが粒子である、という物質優勢宇宙の謎について、レプトジェネシスというシナリオで説明される可能性がある。このように $0\nu\beta\beta$ 崩壊の発見は現在の未解決問題に関して解明の手がかりを与え、標準理論を超えた新しい物理への第一歩となる。

5.1 ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊探索実験

図8のエネルギースペクトルは、実際には検出器のエネルギー分解能により $0\nu\beta\beta$ モードのピークも広がりを持つ上に、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊半減期が非常に長く、信号数がとても少ないため検出が非常に難しい。実験を行う上で半減期に対する感度の指標として、

$$T_{1/2}^{0\nu\beta\beta} \propto (\ln 2)\eta\epsilon \frac{N_A}{A} \sqrt{\frac{MT}{b\Delta E}} \quad (49)$$

がよく用いられる。ここで

- η : 観測対象となる物質に占める二重 β 崩壊核の割合
- ϵ : 検出効率
- N_A : アボガドロ数
- A : 標的物質の原子量
- M : 標的物質の質量 [kg]
- T : 観測時間 [年]
- ΔE : エネルギー分解能 [keV]、あるいは信号領域に対応するエネルギー範囲
- b : バックグラウンド事象のレート [$\text{kg}^{-1}\text{keV}^{-1}\text{yr}^{-1}$]

である。従って、 $0\nu\beta\beta$ 観測には二重 β 崩壊核が大量にあること、極低バックグラウンド環境であること、エネルギー分解能が優れていることといった厳しい条件が必要になる。後述する KamLAND-Zen 実験以外にも世界中ではニュートリノを伴わない二重 β 崩壊を探索する実験が行なわれている。以下に後述する KamLAND-Zen 実験以外の代表的な $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索実験の結果について述べる。

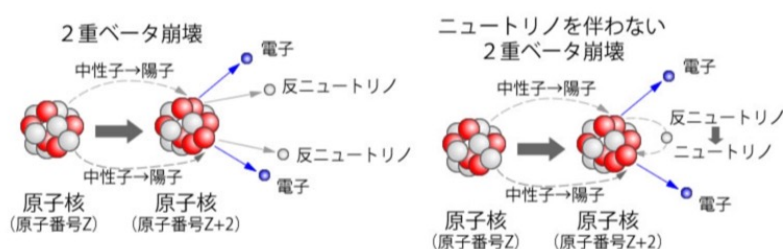


図7: 二重ベータ崩壊とニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊

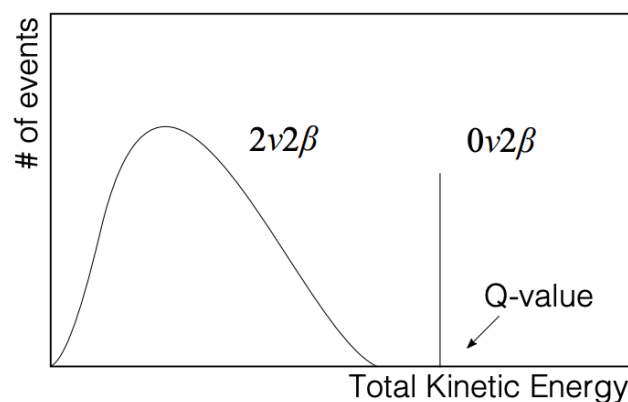


図8: 二重ベータ崩壊で期待されるスペクトル

CUORE 実験

CUORE (Cryogenic Underground Observatory for Rare Events) 実験は酸化テルル TeO_2 を使い、テルルに自然存在比 34% で含まれる ^{130}Te (Q 値 2527.5 keV) を標的核として用いている。988 個の $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ サイズの TeO_2 (結晶の全重量 742 kg、 ^{130}Te の質量で 206 kg) を 10 mK 程度に冷やした超低温ボロメータとして使用し、 ^{130}Te の崩壊によって生じるエネルギーを温度変化によって測定することで高エネルギー分解能を実現してい

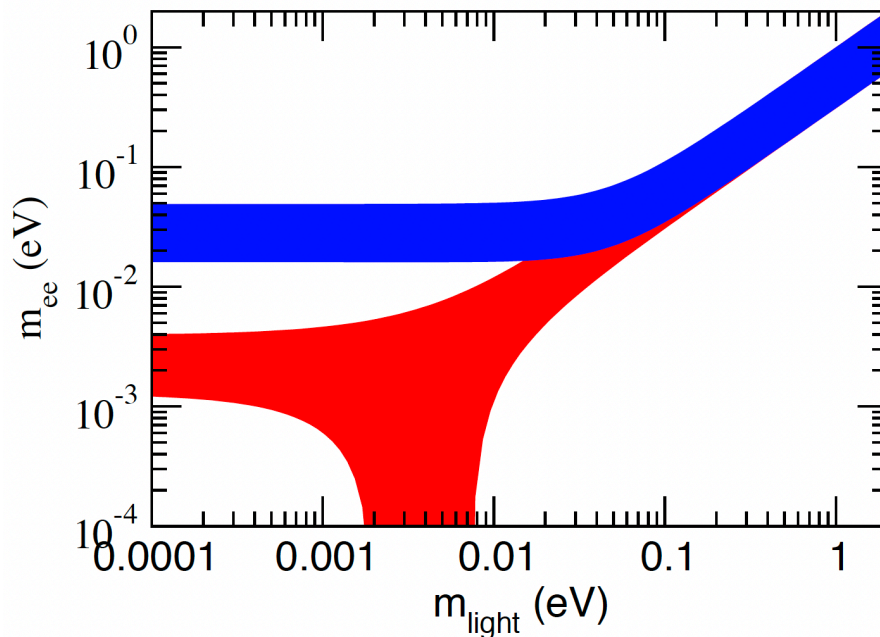


図 9: 有効マヨラナ質量と最も軽いニュートリノの質量の関係。青が逆階層構造 (m_3 が最も軽い) で赤が順階層 (m_1 が最も軽い) に対応する [4]。

る。1 ton · year のデータを用い、半減期の下限值 $T_{1/2}^{0\nu\beta\beta} > 2.2 \times 10^{25}$ yr (90% C.L.) と、それに対応するニュートリノ有効マヨラナ質量の上限値 $\langle m_{\beta\beta} \rangle < 90 - 305$ meV が与えられている [16]。

GERDA 実験

GERDA (GERmanium Detector Array) 実験は ^{76}Ge (Q 値 2039.06 keV) を 87% に濃縮した高純度のゲルマニウム半導体を用い、半導体検出器の高エネルギー分解能を活かした探索を行っている。127.2 kg · year のデータを用い、半減期の下限值 $T_{1/2}^{0\nu\beta\beta} > 1.8 \times 10^{26}$ yr (90% C.L.) と、それに対応するニュートリノ有効マヨラナ質量の上限値 $\langle m_{\beta\beta} \rangle < 79 - 180$ meV が与えられている [17]。

EXO 実験

EXO (Enriched Xenon Observatory) 実験は KamLAND-Zen 実験と同様に ^{136}Xe (Q 値 2457.83 keV) を用いた実験である。EXO 実験では液体キセノンと Time Projection Chamber (TPC) を用いている。TPC による飛跡検出と液体キセノンのシンチレーション光を組み合わせることでエネルギー分解能の向上がなされている。234.1 kg · year のデータを用い、半減期の下限值 $T_{1/2}^{0\nu\beta\beta} > 3.5 \times 10^{25}$ yr (90% C.L.) と、それに対応するニュートリノ有効マヨラナ質量の上限値 $\langle m_{\beta\beta} \rangle < 93 - 286$ meV が与えられている [18]。

第2章 KamLAND-Zen 実験

1 KamLAND 実験

KamLAND (Kamioka Liquid scintillator Anti-Neutrino Detector) は日本の岐阜県飛騨市神岡町にある池の山山頂地下 1000 m にある液体シンチレーション検出器である。地下深くに設置された検出器であり、宇宙線ミュオン事象は地表の約 10 万分の 1 に低減されている。液体シンチレータの大発光量を活かした 0.3 MeV のエネルギーしきい値と、後述する液体シンチレータ中のウラン (U)・トリウム (Th) 量が $10^{-17\sim-18}$ g/g [19] という極低放射能環境を活かし、太陽ニュートリノ [19, 20]、地球ニュートリノ [21]、原子炉ニュートリノ [22]、宇宙起源ニュートリノ [23, 24, 25] と幅広いエネルギー領域のニュートリノを対象に研究成果を挙げている。

1.1 検出器概要

KamLAND 検出器の概要図を図 10 に示す。KamLAND 検出器は内部検出器と外部検出器に大別することが出来る。外部検出器は高さ、直径が約 20 m の円筒型タンクの内側かつ直径 18 m のステンレスタンクの外側部分に対応し、3 kton の純水で満たされている。円筒型タンクの内壁には 140 本の 20 インチ光電子増倍管 (PMT) が取り付けられており、宇宙線ミュオンによるチェレンコフ光信号を検出して veto する役割や、外部岩盤起源の γ 線や高速中性子を遮蔽する役割を担っている。内部検出器は直径 18 m のステンレスタンクの内側の部分に対応し、内側に向けて 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、内部検出器に対する被覆率は約 34% である。PMT からすぐ中心側には厚さ 3 mm のアクリル板があり、PMT やステンレスタンクに含まれる放射性不純物の壊変によって放出されるラドンを遮蔽する役割を担う。ステンレスタンクから KamLAND 中心に設置された直径約 13 m、厚さ 135 μm のアウターバルーンまでの間はドデカン ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) 53% とイソパラフィン ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) 47% で構成されるバッファオイル (BO、特にステンレスタンク-アクリル板間は BOO、アクリル板-アウターバルーン間は BOI と呼称) が満たされており、外部放射線を遮蔽する役割とバルーンに浮力を与えバルーン位置を安定させる役割を担っている。アウターバルーンは 1 kton の液体シンチレータ (Kam-LS) が満たされており、ケブラーロープで支えられている。Kam-LS の組成を表 2 に示す。プソイドクメン (PC) を溶媒とし、2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO) を発光剤として使用している。ドデカンは密度調整および透過率の低下を防ぐために使用されている。KamLAND 検出器の極低放射能環境を活かし、2011 年からは後述するインナーバルーンに満たされたキセノン含有液体シンチレータを用いた KamLAND-Zen 実験が進められている。

表 2: 液体シンチレーター (Kam-LS) の組成

成分	組成式	密度 [g/cm^3]	組成割合
ドデカン (N-12)	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	0.749	80%
1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)	C_9H_{12}	0.875	20%
2,2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO)	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$	-	1.36g/L
KamLAND-LS	-	0.778	-

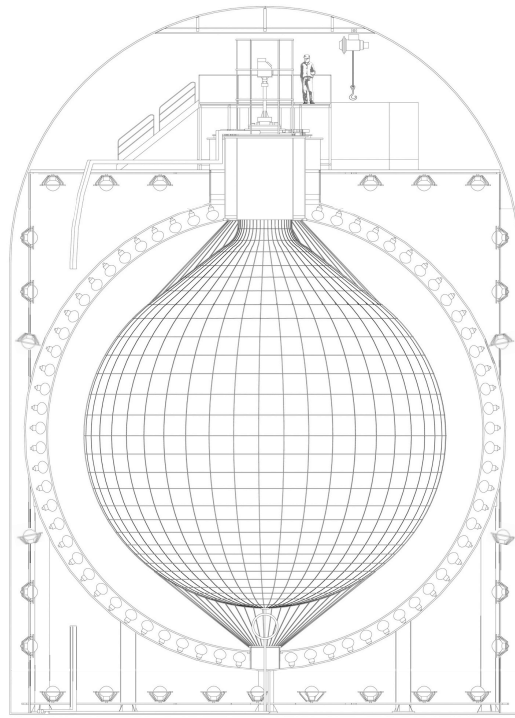


図 10: KamLAND 実験検出器の概要図

2 KamLAND-Zen 実験

KamLAND-Zen (KamLAND Zero-neutrino double beta decay search) 実験は、KamLAND 検出器を活用した $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索実験である。図 11 に示すように二重 β 崩壊核種である ^{136}Xe を溶解させた LS をインナーバルーン内に封入し、KamLAND 検出器中心部に導入されている。KamLAND-Zen 実験は含有キセノン量によって、2011 年 10 月から 2015 年 10 月まで (2012 年 6 月から 2013 年 12 月までの純化期間を含む) 行われた KamLAND-Zen 400 実験と、2019 年 1 月に実験を開始し、現在もデータ取得を継続している KamLAND-Zen 800 実験がある。

キセノン含有液体シンチレータ (Xe-LS)

KamLAND-Zen 実験では遠心分離によって ^{136}Xe の同位体比が $(90.85 \pm 0.13\%)$ にまで濃縮されたキセノンガスを溶解させた LS (Xe-LS) が $0\nu\beta\beta$ 事象探索に使用されている。表 3 に Xe-LS の組成を示す。Xe を溶解することで生じる密度増加を調節するために組成を Kam-LS で使用されているドデカンから低密度のデカンへ変更し、また、Xe を溶解することで生じるクエンチングによる発光量低下を補うために PPO の量を Kam-LS の約 2 倍の 2.7 g/L に増加している。

インナーバルーン

Xe-LS は KamLAND 検出器中心部でインナーバルーン (Inner Balloon, IB) 内に満たされている。これにより $0\nu\beta\beta$ の探索領域を KamLAND 検出器中心部の狭い領域に制限することができ、太陽ニュートリノや宇宙線による原子核破碎事象などの体積に比例するバックグラウンド事象を低減させている。IB の素材は強度や透過率などの観点から $25 \mu\text{m}$ のナイロン製フィルムが採択されている。KamLAND-Zen 400 実験では直径 3.08 m の IB が用いら

表 3: キセノン含有液体シンチレーター (Xe-LS) の組成

成分	組成式	密度 [g/cm ³]	組成割合
デカン (N-10)	C ₁₀ H ₂₂	0.735	82.3%
1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)	C ₉ H ₁₂	0.875	17.7%
2,2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO)	C ₁₅ H ₁₁ NO	-	2.7g/L
Xe	-	-	3.13 wt%
Xe-LS	-	0.777	-

れ、Zen 800 実験では直径 3.80 m の IB を用いている。Zen 400 実験で IB に含まれる U 系列の ²¹⁴Bi が $0\nu\beta\beta$ 探索の主要なバックグラウンドの一つであったため [26]、Zen 800 実験ではクラス 1 のスーパークリーンルーム内で新しい洗浄法、溶着法も導入し、Zen400 の IB から 1 桁以上 ²³⁸U 量の低減を達成した [27]。なお、クラス XX は一立方フィートの中の 0.5 μm 微粒子の数が XX であることを表す。

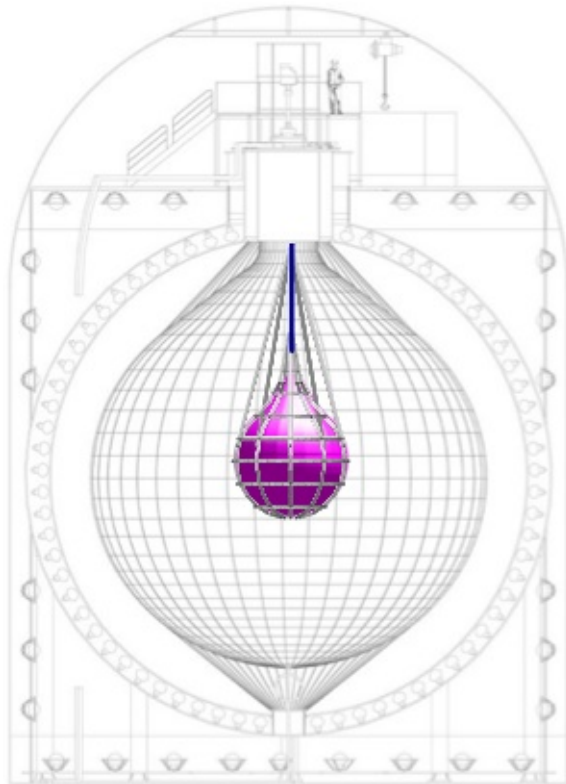
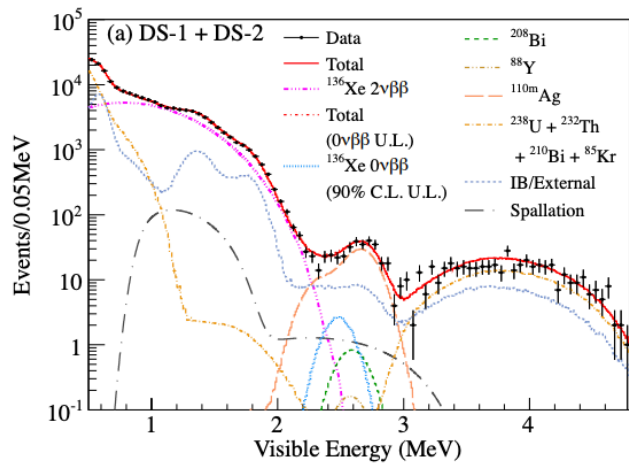


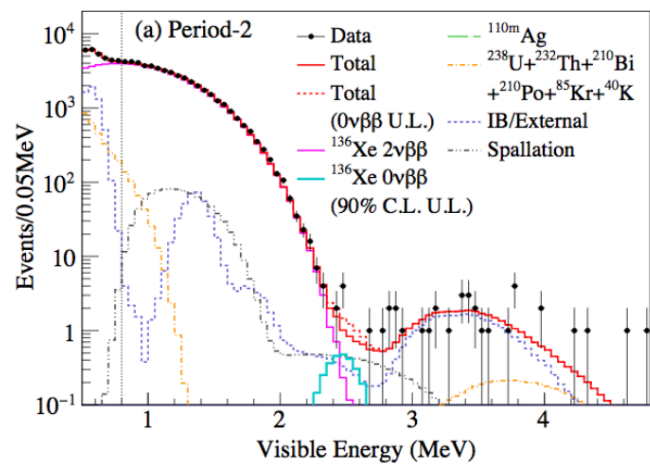
図 11: KamLAND-Zen 実験検出器の概要図

2.1 KamLAND-Zen 400 実験

KamLAND-Zen 400 実験は 2011 年 10 月から 2012 年 6 月までの第一フェーズと 2013 年 12 月から 2015 年 10 月までの第二フェーズの 2 つのフェーズがある。第一フェーズにおいて、¹³⁶Xe の Q 値近傍に ^{110m}Ag (β^- 崩壊核、半減期 249.83 日、Q 値 3.01 MeV) に由来する由来の予期せぬバックグラウンドが確認された。この ^{110m}Ag は自然界に存在しない核種であるため、福島原発事故により生成・放出され、ミニバルーン作成時に表面に付着したものと考えられている [28]。そこで ^{110m}Ag を除去するために液体シンチレーターとキセノンの純化によってバックグラウンドを 10 分の 1 以下に低減した第二フェーズが行われた。図 12 にそれぞれのフェーズでのエネルギースペクトルを示す。純化作業により大幅に ^{110m}Ag 事象が低減し、第一フェーズと第二フェーズを合わせた解析から、¹³⁶Xe の $0\nu\beta\beta$ 半減期の下限値 $T_{1/2}^{0\nu\beta\beta} > 1.07 \times 10^{26}$ yr (90% C.L.) と、それに対応するニュートリノ有効マヨラナ質量の上限値 $\langle m_{\beta\beta} \rangle < 61 - 165$ meV という世界で最も厳しい制限を与えた [26]。



(a) KamLAND-Zen 400 第一フェーズ



(b) KamLAND-Zen 400 第二フェーズ後半

図 12: KamLAND-Zen 400 実験のエネルギースペクトル [29, 26]。

2.2 KamLAND-Zen 800 実験

2019年1月より濃縮キセノン量を745 kgと、Zen 400 実験の約2倍に増やした KamLAND-Zen 800 実験が開始した。前述の通り Xe-LS を格納する IB についてクリーン環境で製作しバルーン起源バックグラウンドを10分の1以下に抑えた。また ^{10}C などの宇宙線起源バックグラウンドについてもミュオンの飛跡に沿った発光量からシャワー発生点を評価するツールを開発し、 ^{10}C 事象について99.3%以上の除去効率を達成した。キセノン原子核破碎事象によるバックグラウンドについてもミュオンからの時間、中性子との距離や多重度といった情報を用いた likelihood によって分類し、970 kg · year のデータを用い、半減期の下限值 $T_{1/2}^{0\nu\beta\beta} > 2.3 \times 10^{26}$ yr (90% C.L.) と、それに対応するニュートリノ有効マヨラナ質量の上限値 $\langle m_{\beta\beta} \rangle < 36 - 156$ meV が得られた。図 13 に得られたエネルギースペクトルを、図 14 に有効マヨラナ質量についての制限を示す。核行列要素による不定性はあるが、初めて逆階層領域に踏み込んだ探索が進められている。

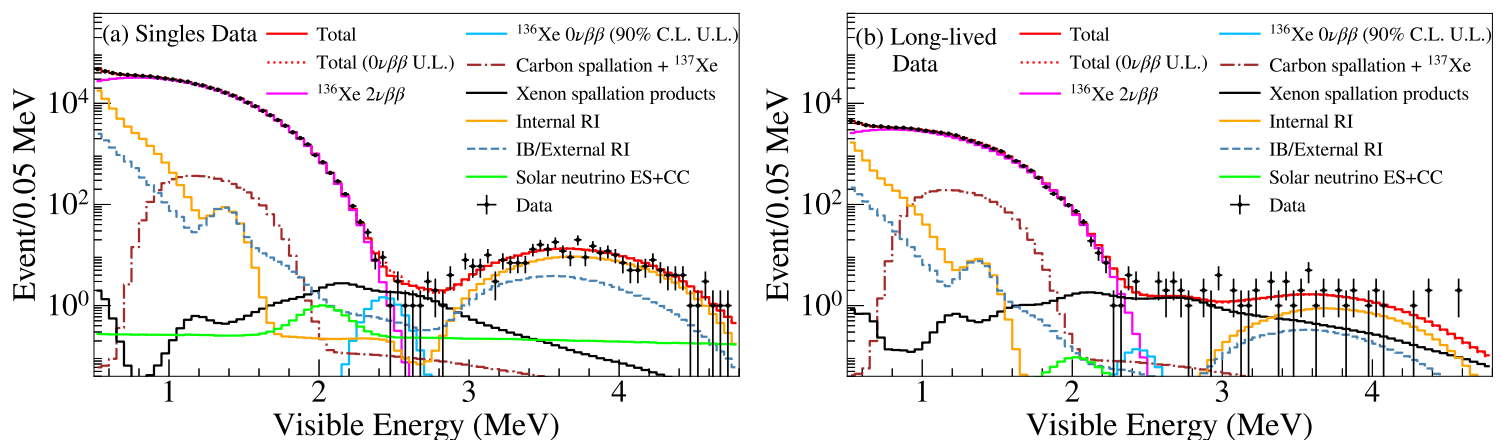


図 13: KamLAND-Zen 800 実験で得られたエネルギースペクトル [30]。(左図) $0\nu\beta\beta$ candidate data set (右図) 宇宙線による原子核破碎事象 (long lived product) data set

3 KamLAND2-Zen 実験

KamLAND-Zen 実験は世界最高感度で $0\nu\beta\beta$ 探索を行っているが未だ発見には至っていない。そこで機械学習による位置再構成、エネルギー再構成、バックグラウンド除去能力の向上といったソフトウェアの改良、デッドタイム

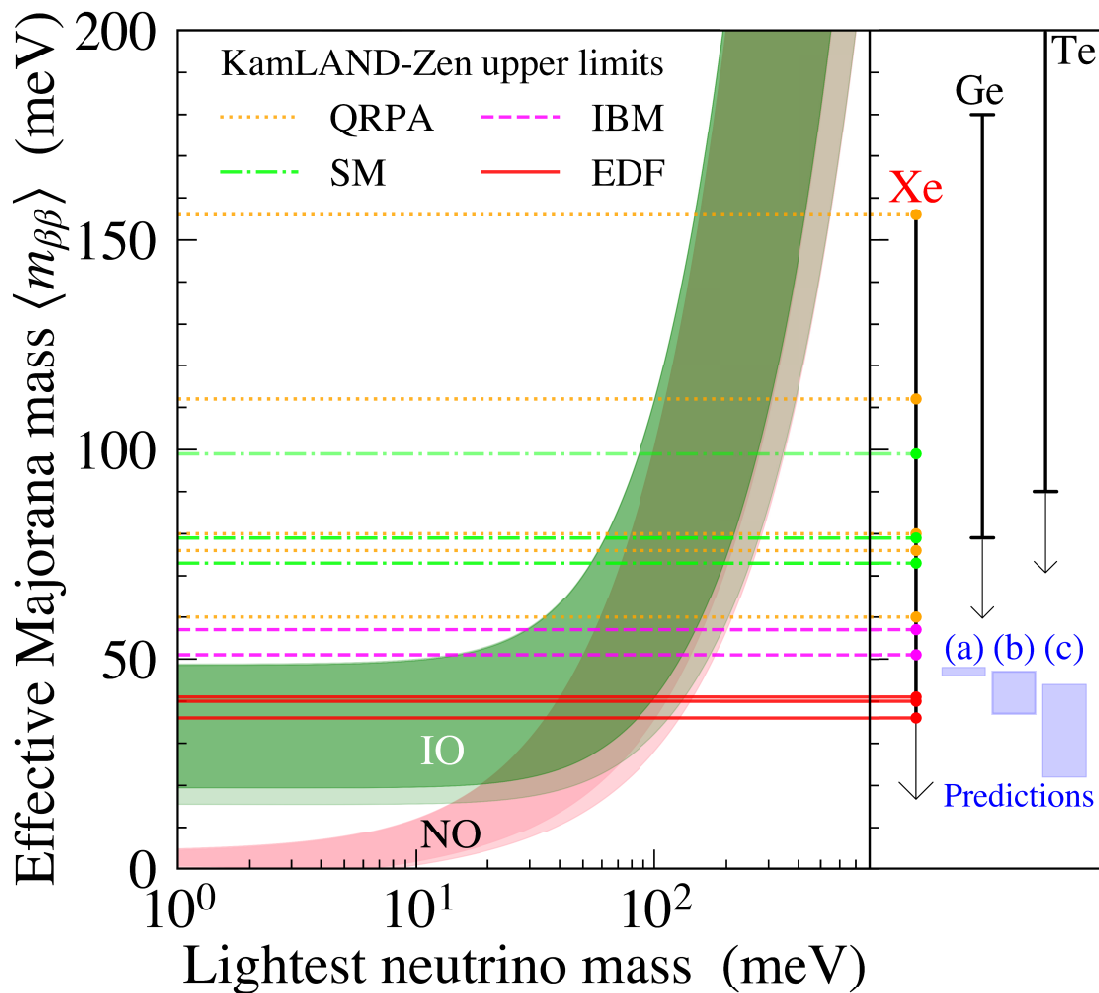


図 14: KamLAND-Zen 800 実験の First result で得られた有効マヨラナ質量の制限 [30]。

フリーエレクトロニクスを導入による宇宙線起源バックグラウンド除去能力の向上の他に、以下に述べる検出器に改良を施した KamLAND2-Zen 実験が計画され、現在研究開発が進んでいる。

^{136}Xe の増量

Xe-LS に使用する濃縮キセノンを現在の 745 kg から約 1000 kg に増量することにより検出感度を高める。Xe-LS 量が増えるためにミニバルーンのサイズを現在の直径 3.8 m から直径約 4.0 m に増やすことが予定されている。

大光量液体シンチレータへの変更

現在使用されている KamLAND-LS からより発光量の大きい液体シンチレータに変更することによるエネルギー分解能の向上が計画されている。現在有力な候補となっている液体シンチレータ組成は表 4 に記す、溶媒としてリニアアルキルベンゼン (LAB) と PC を組み合わせたものに、第一溶質としてジオフェニルヘキサゾール (PPO)、第二溶質として 1,4-ビス (2-メチルスチリル) ベンゼン (Bis-MSB) を溶解させたものである。Bis-MSB の構造式を図 15 に示す。溶媒として LAB を使用するの透過率が良いためであり、PC は光量増加の役割がある。第二溶質の Bis-MSB については後述するシンチレーションバルーンによる吸収を避けるために使用される。大発光量液体シンチレータへの変更によって光収集量は 1.4 倍に増えることが期待される。

高量子効率光電子増倍管への変更

表 4: 計画中的の大発光量シンチレータの組成

成分	組成式	密度 [g/cm ³]	組成割合
LAB	C ₂₁ H ₃₆	0.87	80%
PC	C ₉ H ₁₂	0.875	20%
PPO	C ₁₅ H ₁₁ NO	-	2.0 g/L
Bis-MSB	C ₂₄ H ₂₂	-	5 mg/L
LAB-LS	-	0.873	-

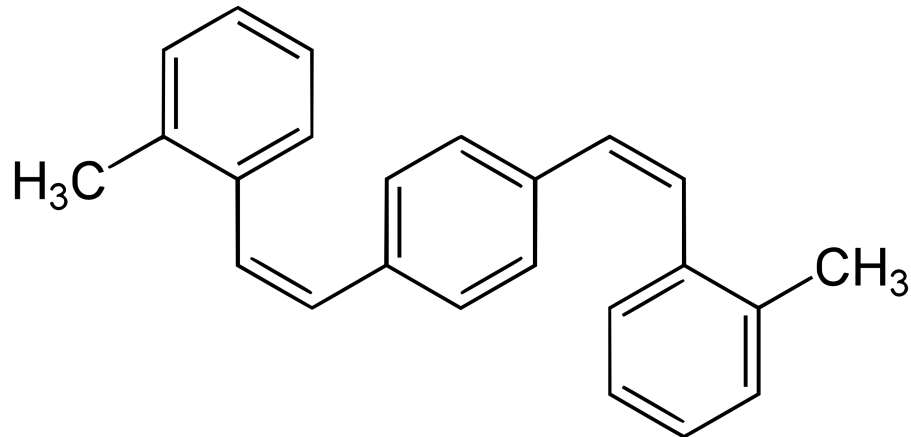


図 15: Bis-MSB の構造式

量子効率とは光電子増倍管の光電面に光子が入射した時の光電子の放出される確率であり、量子効率が高いほど入射光量に対する信号の大きさや検出効率が高くなる。現在 KamLAND 検出器に使用されている 17 インチ光電子増倍管の量子効率の最大値がおよそ 20% であるのに対して、KamLAND2-Zen で使用予定の 20 インチ高量子効率光電子増倍管の量子効率の最大値はおよそ 30% である [31]。光電面の面積の拡大と量子効率の向上から光収集量は 1.9 倍に増えることが期待される。

集光ミラーの導入

KamLAND-Zen 実験における光電子増倍管の内部検出器に対する被覆率は約 34% である。光電子増倍管に多角形型の集光ミラーを取り付けることにより実質的な光電面の被覆率を向上させることが計画されている。集光ミラーの導入で、光収集量は 2 倍以上向上することが期待されている [32]。

これらの光収集量の向上をまとめると、¹³⁶Xe の Q 値 2.6 MeV でのエネルギー分解能は現在の 4% から 2% に改善すると期待される。このエネルギー分解能向上によって標準理論の範囲内で起こる通常の $2\nu\beta\beta$ バックグラウンドが低減する。現在光電子増倍管や集光ミラーを組み合わせた性能評価のためにプロトタイプ検出器を用いた試験が進められている。

シンチレーションバルーンの導入

KamLAND-Zen 実験のバックグラウンドの一つに U 系列の ²¹⁴Bi の β 崩壊 (Q 値 3.27 MeV) がある。この β 崩壊は、崩壊後の ²¹⁴Po が放出する α 線との遅延同時計測によって識別が可能であるが、IB フィルム内で α 線のエネルギーが吸収された場合遅延同時計測が不可能になっている。そこで発光性を有するフィルムを用いたミニバルーンを使用することで、図 16 のようにフィルム内でエネルギーを落とした α 線も検出でき、²¹⁴Bi の識別能力を向上させることが計画されている。シンチレーションバルーンの素材候補としてポリエチレンナフタレート (Polyethylene

Naohthalate ; PEN) が考えられている。PEN の構造式を図 17 に示す。PEN フィルムを用いることで ^{214}Bi バックグラウンドは 99.7% 除去出来ると見込まれている [1]。

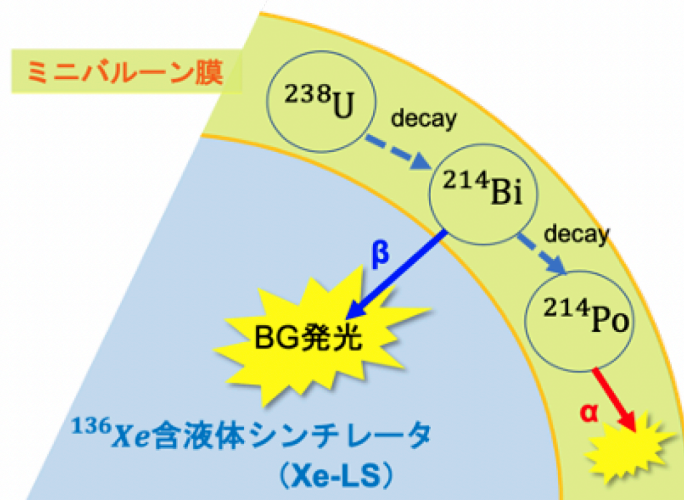


図 16: シンチレーションバルーン内で ^{214}Bi バックグラウンド事象を取り除くイメージ図 [33]。

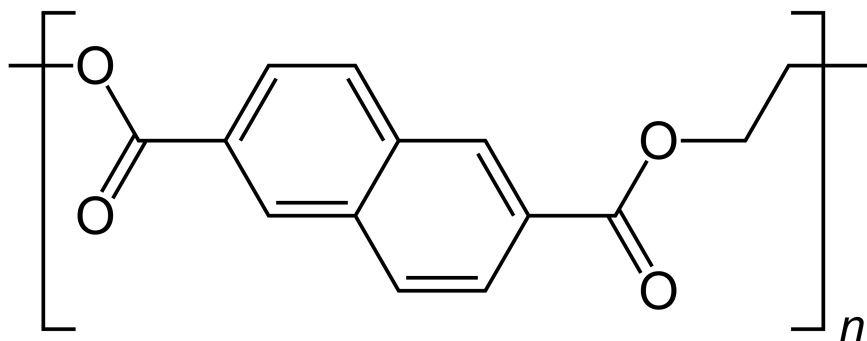


図 17: ポリエチレンナフタレートの構造式

KamLAND2-Zen 実験の概要図を図 18 に示す。上記の検出器の改良を行い、5 年の測定で質量階層性の逆階層領域を網羅する有効マヨラナ質量で 20 meV の感度での探索を目指す。

3.1 放射性不純物量の要求値

KamLAND2-Zen 実験での $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索において、 ^8B 太陽ニュートリノと電子との散乱事象は低減不可能なバックグラウンドであり、その他のバックグラウンドについても ^8B 太陽ニュートリノのバックグラウンドレートと同程度以下になるように要求値を考えている。PEN フィルムの要求値に関しては先行研究から ^{238}U 、 ^{232}Th とも $\mathcal{O}(10^{-12})$ g/g = $\mathcal{O}(1)$ ppt と与えられている [1]。PEN フィルム中の ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度を外注で測定した際には表 5 のような結果が得られており、その測定感度は 5×10^{-12} g/g が限界である。

Bis-MSB に対する要求値を評価するために、図 19 に KamLAND-Zen 800 実験で観測されている U 系列、Th 系列、太陽ニュートリノのバックグラウンドレベルを示す。KamLAND-Zen 800 実験で Xe-LS 中に含まれる U 系列は 1.5×10^{-17} g/g、Th 系列は 5×10^{-16} g/g と見積もられ [34]、U 系列については 1 桁以上太陽ニュートリノのバックグラウンドレベルよりも少なかったため、要求値として U 系列は 1.5×10^{-16} g/g、Th 系列は太陽ニュートリノのバックグラウンドレベルと同程度であるため 5×10^{-16} g/g を設定した。Bis-MSB を Xe-LS 中に 5 mg/L 溶解する ([33]) と考えると、Bis-MSB 中の ^{238}U 、 ^{232}Th の要求値としてそれぞれ 3.0×10^{-11} g/g、 1×10^{-10} g/g が与えられる。さらに、 ^{238}U を $\mathcal{O}(10^{-11})$ g/g、 ^{232}Th を $\mathcal{O}(10^{-13})$ g/g まで低減できると、CNO サイクルの太陽ニュートリノや、太陽ニュートリノと ^{13}C の中性カレント反応についても、更なる観測が期待されるバックグラウ

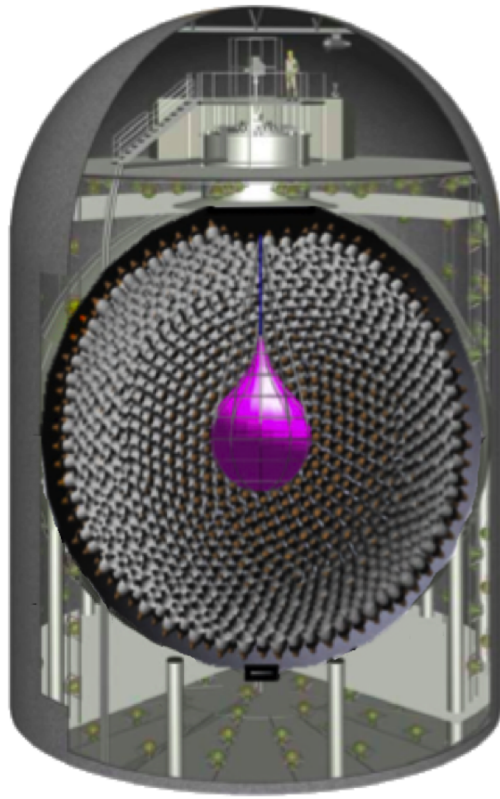


図 18: KamLAND2-Zen 実験検出器の概要図

ンドレベルになる^{*1}。将来的には、このように Bis-MSB 中 ^{238}U , ^{232}Th 濃度が $\mathcal{O}(10^{-11})$, $\mathcal{O}(10^{-13})$ g/g レベルであることが望まれるが、CNO サイクルのニュートリノ観測や ^{13}C との中性カレント反応観測のためには、検出器の極低放射能化の他にも多くの課題が残っている。そのため、本研究では $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索における要求値を現段階で達成すべき要求値とみなす。

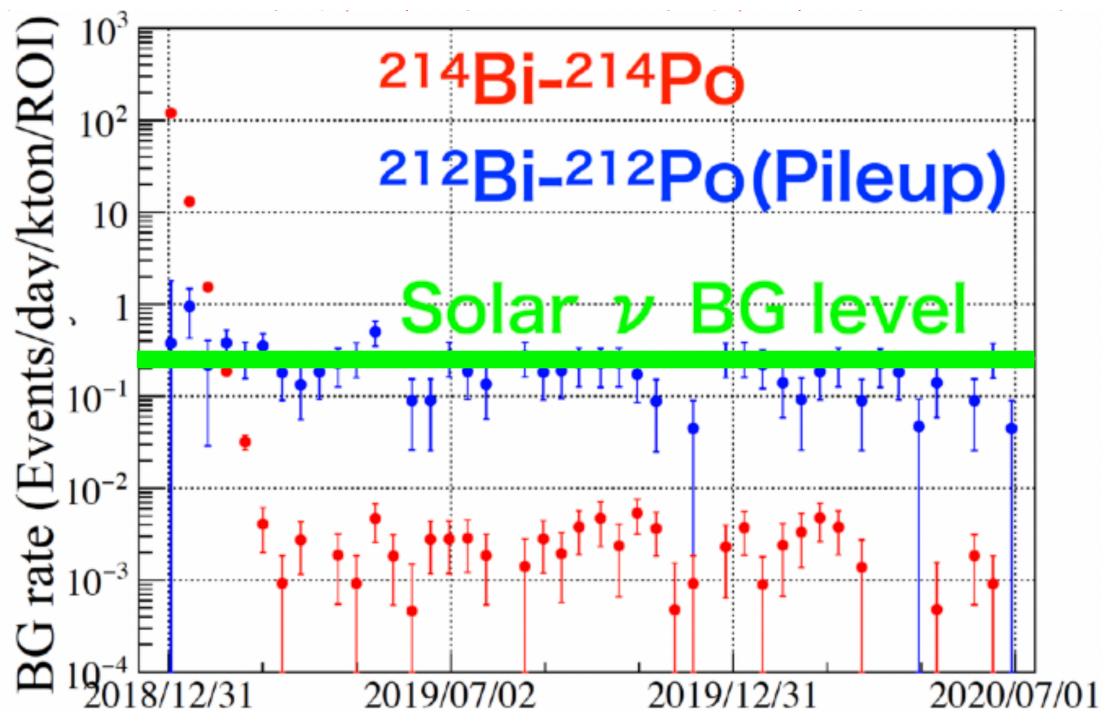


図 19: KamLAND-Zen 800 実験で得られた U 系列、Th 系列、太陽ニュートリノのバックグラウンドレート [35]

^{*1} ^{238}U の要求値は CNO サイクルで生成される太陽ニュートリノ観測のバックグラウンドとなる U 系列 ^{214}Pb のバックグラウンドレート、 ^{232}Th の要求値は太陽ニュートリノと ^{13}C の中性カレント反応観測のバックグラウンドとなる Th 系列 ^{208}Tl のバックグラウンドレートから要求値を計算した。

表 5: PEN フィルム中の ^{238}U , ^{232}Th 濃度測定結果 (外注) [1]。

^{238}U [g/g]	^{232}Th [g/g]
3.6×10^{-11}	$< 5 \times 10^{-12}$

ここで、PEN フィルムと Bis-MSB の $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索における放射性不純物量の要求値を表 6 にまとめる。ただし、 $1 \text{ ppt} = 10^{-12}\text{g/g}$ であり、以降は被測定物中の濃度として ppt を用いる。

本研究では KamLAND2-Zen で新たに導入する候補である有機物材料の PEN および Bis-MSB について ^{238}U , ^{232}Th の放射性不純物量を測定した。加えて、要求値よりも高い ^{238}U , ^{232}Th 量が測定された Bis-MSB の純化を行った。次章以降で測定の手法および測定結果について述べ、第 5 章では Bis-MSB 純化についても述べる。

表 6: KamLAND2-Zen の放射性不純物量の要求値 ($1 \text{ ppt} = 10^{-12}\text{g/g}$)。

	^{238}U [ppt]	^{232}Th [ppt]
PEN フィルム	$\mathcal{O}(1)$	$\mathcal{O}(1)$
Bis-MSB	30	100

第3章 放射性不純物量の測定方法

前章で述べた KamLAND2-Zen 実験で使用予定の有機物材料中に含まれる放射性不純物量を要求される感度で測定する方法として、本研究では ^{238}U および ^{232}Th を対象に筑波大学アイソトープ環境動態研究センター (CRiED, Center for Research in Isotopes and Environmental Dynamics) のトリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析装置 (Agilent8800、ICP-MS、図 20) を用いた測定を行った。

U 系列や Th 系列は途中で半減期の長い原子核を含む (U 系列では ^{234}U は半減期 2.455×10^5 年、 ^{230}Th は半減期 7.538×10^4 年、 ^{226}Ra は半減期 1600 年、 ^{210}Pb は半減期 22.3 年。Th 系列: ^{228}Ra は半減期 5.75 年、 ^{228}Th は半減期 1.9131 年)。従って放射平衡が崩れている場合も考えられる。 ^{238}U 、 ^{232}Th の子孫の放射性不純物量については高純度ゲルマニウム検出器による測定や低放射能アルファ線イメージ分析装置による測定も行い、付録に記述した。この章では ICP-MS の原理、測定に用いる試料作成方法および作成時の環境整備について述べる。

1 ICP-MS

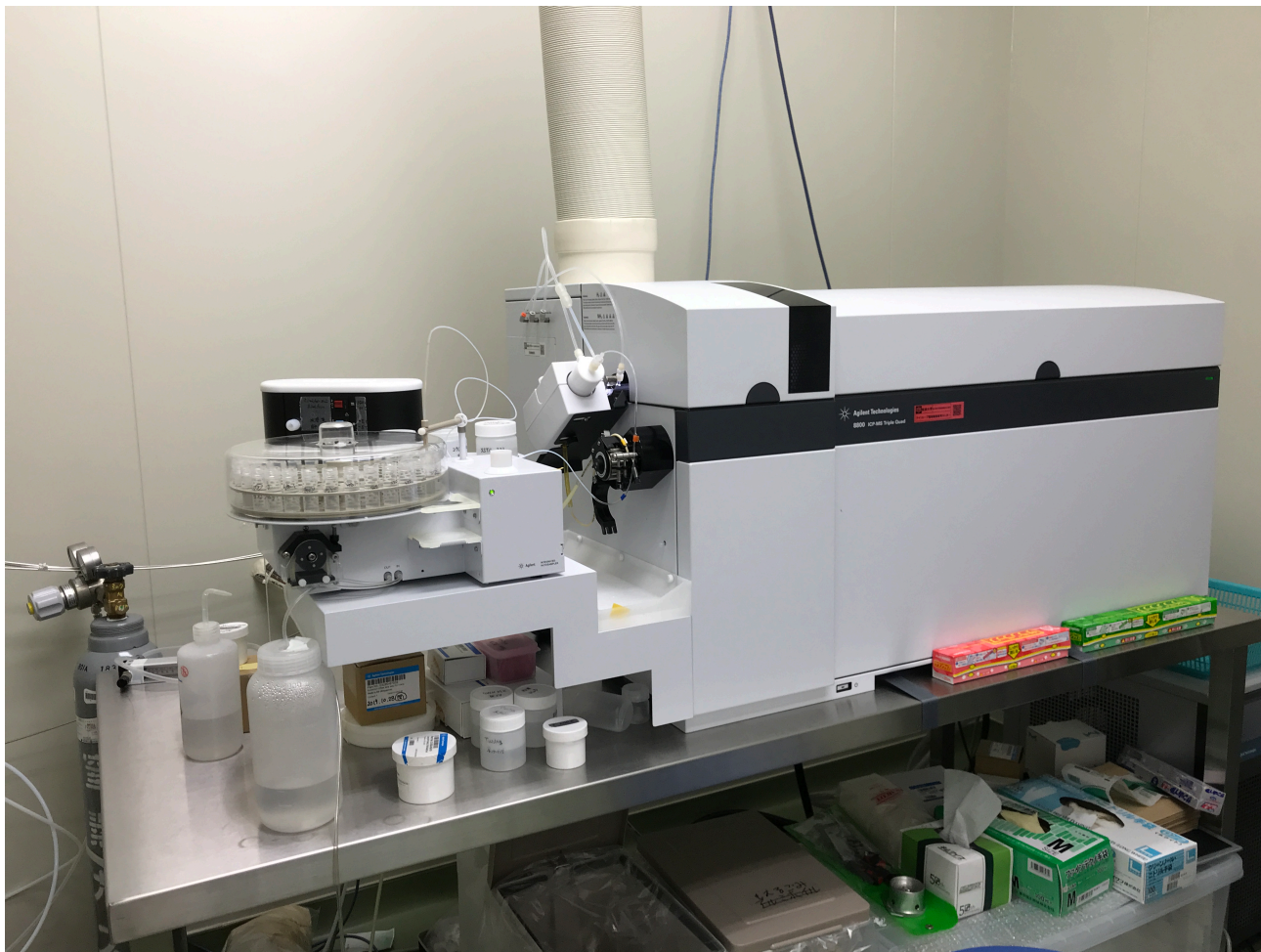


図 20: 本研究で使用した ICP-MS (Agilent8800)

1.1 動作原理

ICP-MS は多くの元素を同時に測定可能かつ ppt レベルでの微量元素の分析が行えるため、広い分野で用いられている。図 21 に、本研究で用いた トリプル四重極 ICP-MS 装置の構成を示す。

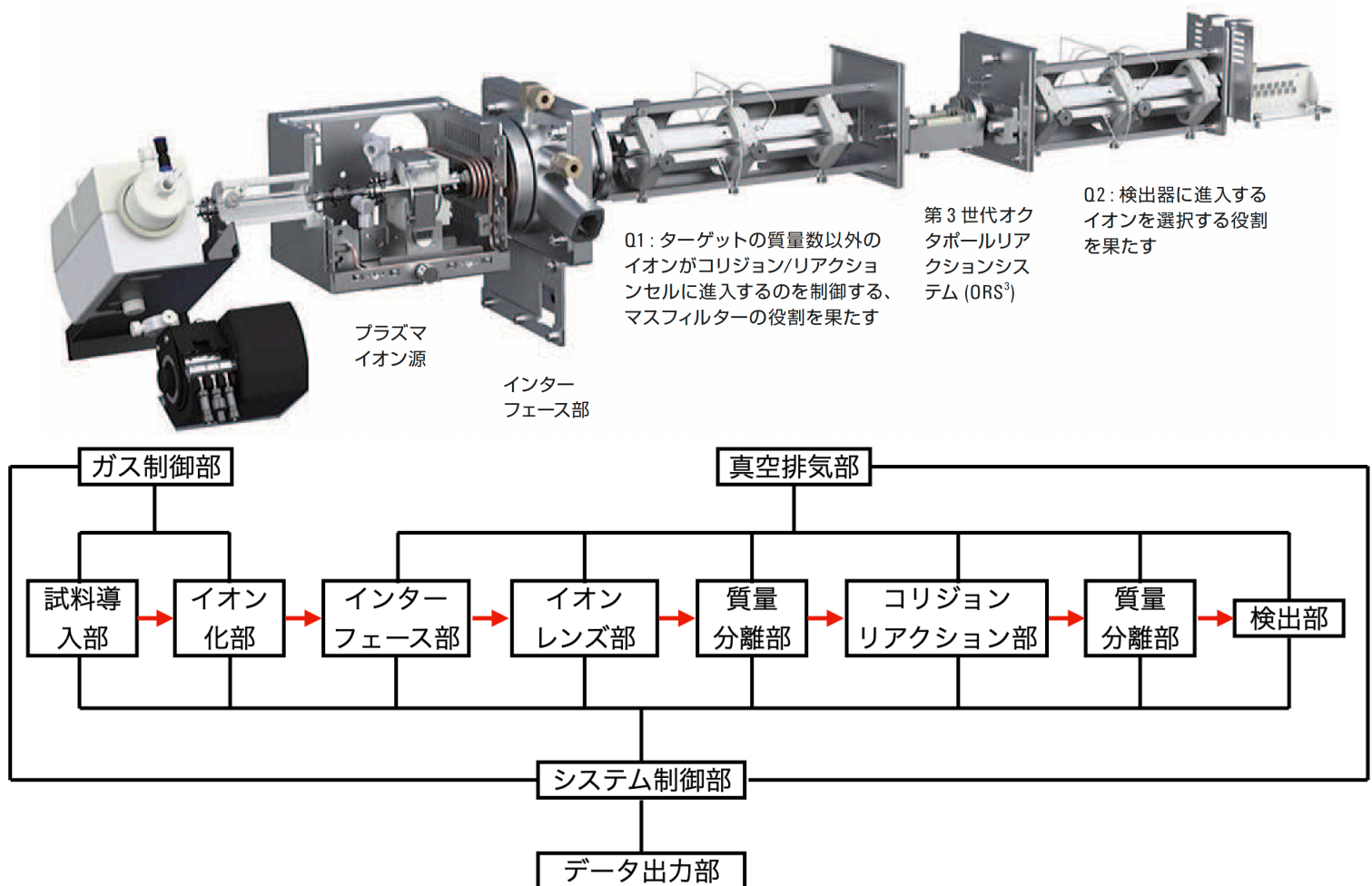


図 21: ICP-MS/MS(ICP-QQQ) 装置の構成 [36, 37]

試料導入部

図 22 に試料導入部の写真を示す。試料導入部において水溶液試料は自然吸引、またはペリスタルティックポンプを使用して送液される。本研究ではオートサンプラーを用いた。オートサンプラーは、所定の場所にセットした試料溶液にニードルを挿入し、ペリスタルティックポンプによって試料溶液を吸い上げ、ネブライザに導入する。

ネブライザにおいてキャリアガスとしてアルゴンガスを用いて溶液は粒径 10~20 μm を最多とする霧状にされ、スプレーチャンバーに導入される。大粒の霧を大量に送るとプラズマの温度が下がりイオン化出来なくなるため、スプレーチャンバーにおいて粒径の大きい霧はドレインに捨てられ、粒径約 5 μm 程度の霧が選択される。吸い上げられた試料溶液の内の約 1% がイオン化部に導入される。

イオン化部 (ICP)

ICP を保持するプラズマトーチを図 23 に示す。中心管をキャリアガスが流れ、その外側をプラズマを維持し、プラズマがトーチに接触して損傷するのを防ぐための補助ガスが流れ、最も外側をプラズマガス (アルゴンガス) が流れる。トーチ外周の誘導コイルには高周波電力が印加され、発生した電磁場によって電子とアルゴン原子の衝突が繰り返され、アルゴン原子が継続してイオン化されて高温高密度のプラズマが形成、維持される。ICP ではドーナツ構造のプラズマが形成されるので、ネブライザーにより噴霧されたエアロゾルが容易にプラズマ内に導入され、エアロゾルが通過する中心部周辺の高温プラズマで脱溶媒、解離、原子化、イオン化されるようになる。

インターフェース部

アルゴンプラズマでイオン化された後は、イオンを四重極型質量分析計が動作する 10^{-4} Pa のオーダーの真空部

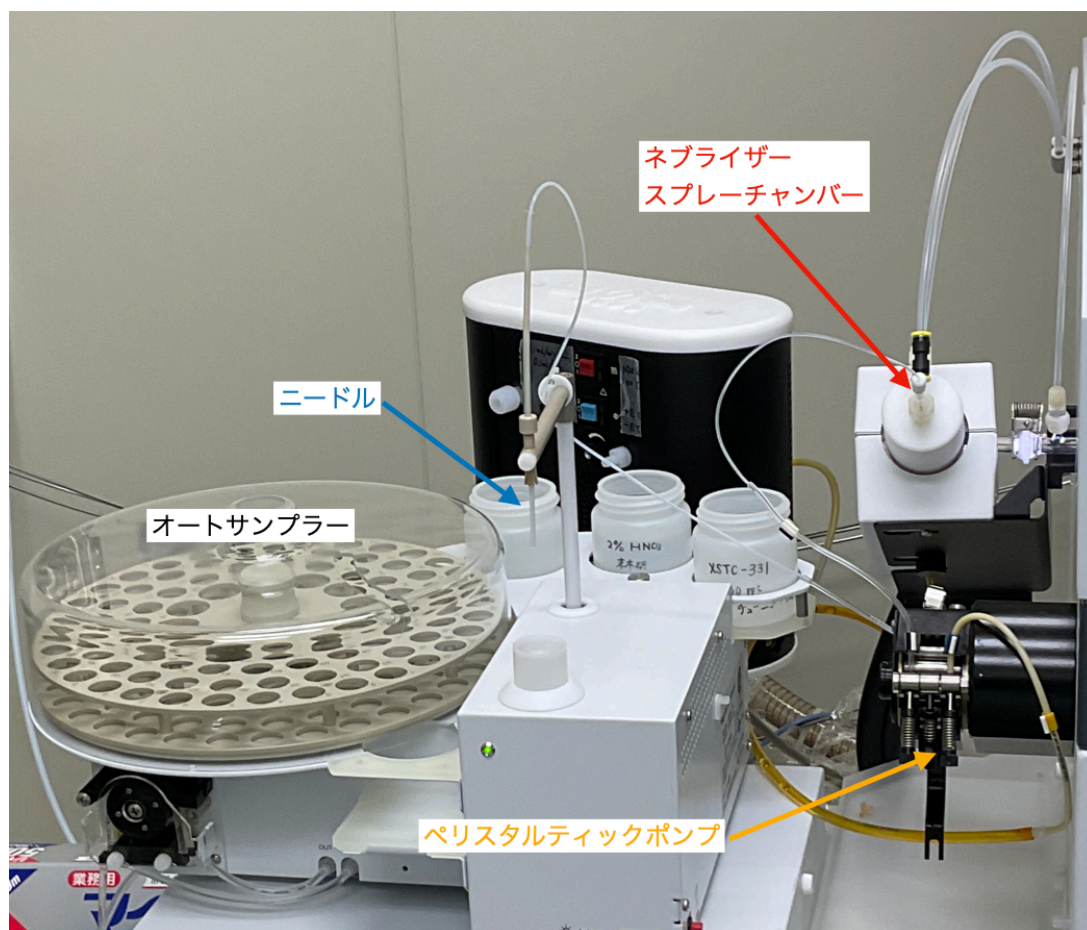


図 22: ICP-MS の試料導入部。オートサンプラーにセットされた試料溶液にニードルが挿入され、ペリスタルティックポンプによって吸い上げられネブライザー、スプレーチャンバーに導入される。

まで引き込む必要がある。インターフェース部は 300 Pa 程度の真空を形成する領域であり、サンプリングコーンと呼ばれる円錐形の金属板に設けた数 mm 程度 (Agilent 8800 の場合は 1 mm) の微小なオリフィス (孔) を経由して大気圧から真空計へと差動排気システムによって導入され、さらに続くスキマーコーンによってプラズマ中のイオンは抽出される。

イオンレンズ部

スキマーコーン直後に配置された静電レンズ群で、プラズマからイオンを引き出し、続く質量分析計やコリジョン・リアクション部の入り口にイオンを集める役割を持つ。イオンレンズでは形成された電場によりイオンを偏向させたり、直進する紫外線を遮光板で遮るなどをし、イオンのみを分離する機構を設けている。ICP-MS の標準的な使用では、x-レンズと呼ばれるレンズを用いるが、本研究は、図 25 に示す高感度と低検出限界が得られる特殊な設計の s-レンズを用いて測定を行った [39]。

質量分離部、コリジョン・リアクション部

質量分離部ではイオンレンズから入射したイオンを、真空中のイオンに対する電場・磁場の効果を利用して、イオンの比電荷 (m/z 値) ごとに時間的・空間的に分離する部分である。四重極型質量分析計では 4 本の電極ロッド (四重極) に適当な直流電圧と交流電圧を与えることで特定の比電荷 (m/z 値) を有するイオンだけがはじき飛ばされずに検出部に搬送される。

コリジョン・リアクション部は、プラズマを構成するアルゴンとその不純物、試料溶媒である水や溶液添加物に由来する、目的とする元素以外の多原子イオンが引き起こす干渉を除去または低減するための機構である。単原子イ

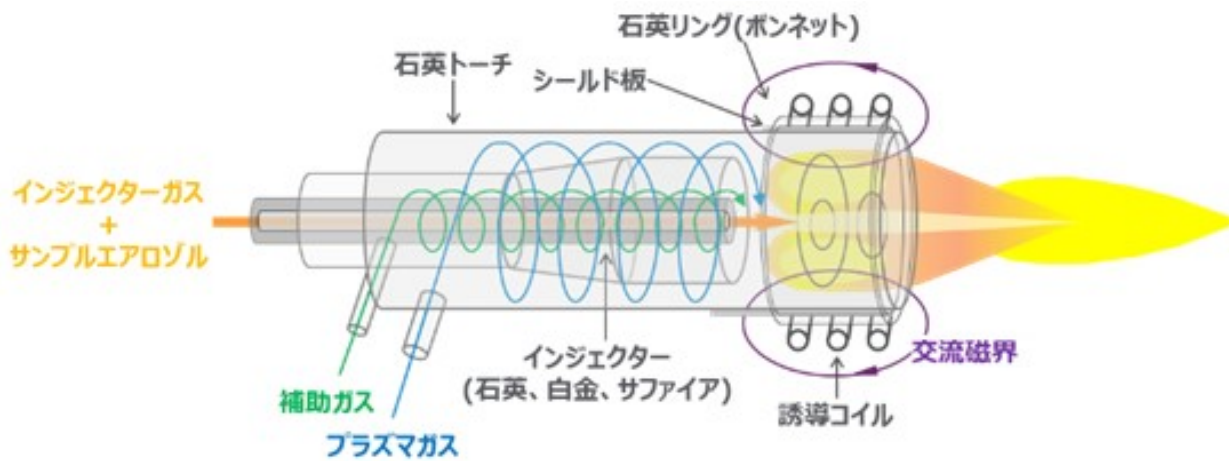
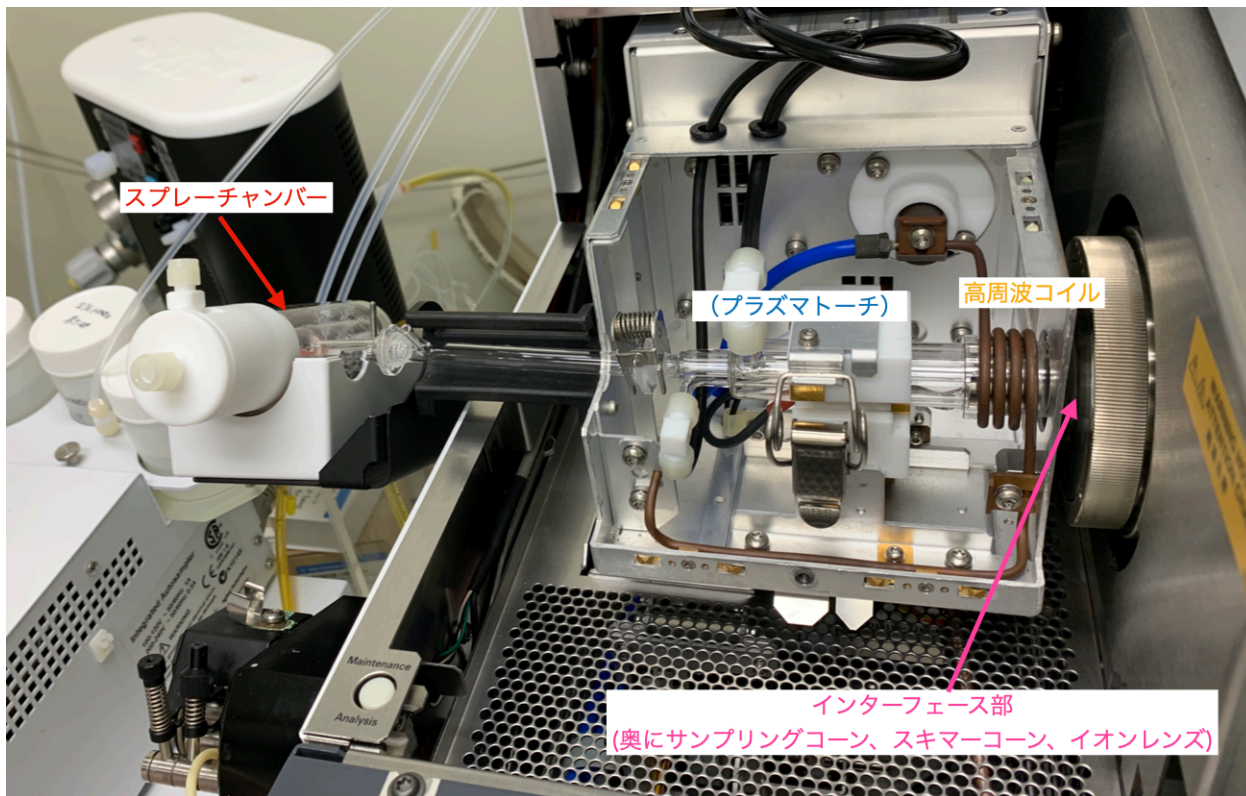


図 23: (上)ICP-MC の試料導入部に対応するスプレーチャンバー、イオン化部に対応するプラズマトーチの写真。高周波コイルの右側にインターフェース部がある。(下) プラズマトーチ部の概要 [36]。

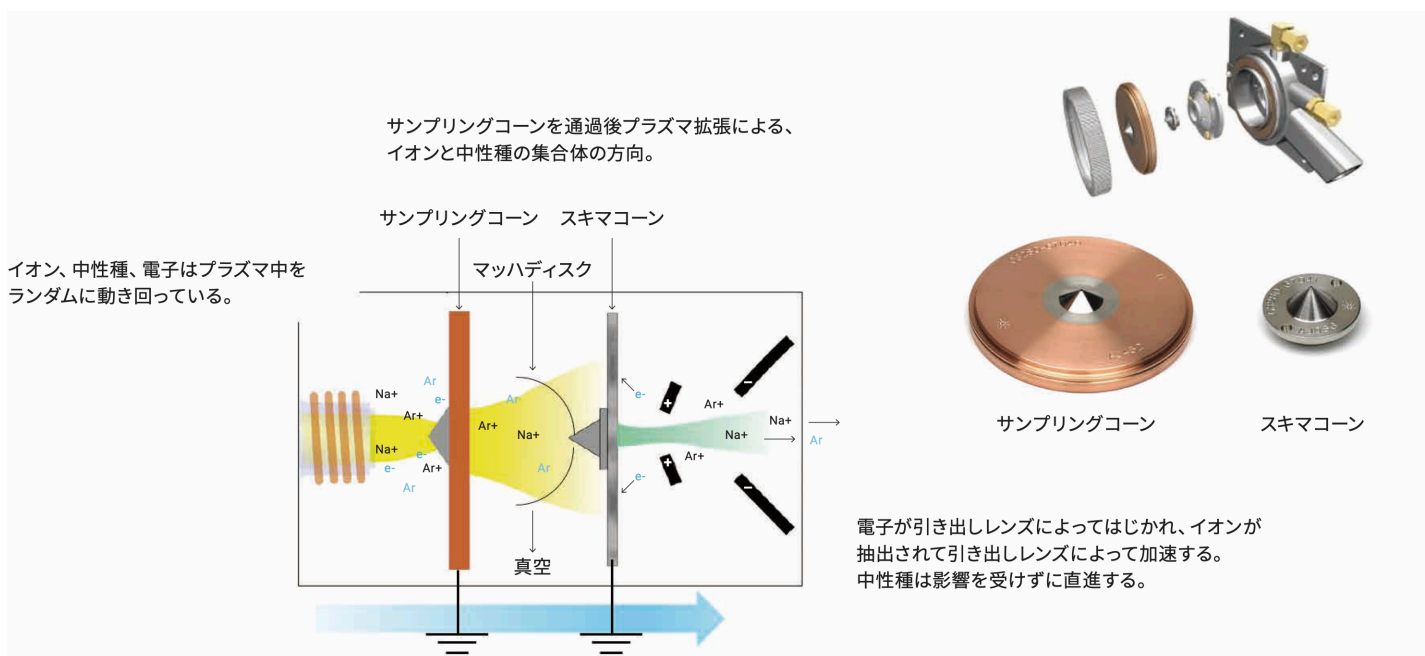


図 24: インターフェース部の概略図 [38]。正電荷イオン (図では Na^+ および Ar^+) が抽出されて加速されている。



図 25: 本研究で用いた、高感度と低検出限界が得られる特殊な設計の s-レンズ

オンに比べ多原子イオンでは衝突断面積が大きいことに着目しヘリウムなどの不活性ガスとの衝突により干渉を低減するものをコリジョン、反応性ガスとの反応によって干渉を低減するものをリアクションと呼んでいる。後述の第 4 章 1.4 節で述べる全元素分析では He ガスを用いて測定を行った。

検出部

最終的に質量分離部で選別されたイオンを検出し、読み取り可能な信号に変化する部分であり、二次電子増倍管により検出したり、イオン衝突により生成した電子をシンチレータで光子に変換し、光電子増倍管により光として検出する部分である。

1.2 測定条件

ICP-MS の設定は以下のように行い、溶液中に含まれる ^{238}U , ^{232}Th 量の測定を行った。

表 7: ICP-MS の測定条件

設定パラメータ	数値・仕様
ネブライザ	ガラス製、試料吸上量 400 $\mu\text{L}/\text{min}$
イオンレンズ	s-レンズ
ポンプの回転数	0.1 rpm
キャリアーガス流量	1.1 L/min
積分時間	3 秒
繰り返し測定回数	3 回

測定前のチューニング

ICP-MS の測定の前には、測定感度が良くなるようにイオンレンズや質量分離機についてのパラメータを調整し

てチューニングを行った。電子増倍管の調整や、ピークの形・分解能が良いかのチェックなどが自動で行われる他、プラズマトーチ位置や、トーチの端とサンプリングコーンの間の距離を手動で調整することでパラメータを最適化した。

チューニングの際には既製品のチューニング用溶液を用いて、全元素に感度が出るように行うのが一般的である。本研究では、測定対象元素である ^{238}U , ^{232}Th に特に感度が出るように、 ^{238}U , ^{232}Th が 10 ppm (10×10^{-6} g/g) 含まれる標準溶液 XSTC-331 を TAMAPURE-AA-100 グレードの硝酸 (3 mol/L) で希釈した溶液を専用に作成し、チューニング溶液として用いた。以降、硝酸は特に断りのない限り TAMAPURE-AA-100 グレード [40] の硝酸を指す。

定量方法

得られたカウント数から濃度 [g/g] に変換する方法として検量線法を採用した。検量線法は濃度が既知の目的元素が入った標準溶液を用い、標準溶液で得られたカウント数と測定対象である未知試料でのカウント数との相对比较から定量する手法である。本研究では標準溶液 XSTC-331 を硝酸 (3 mol/L) で希釈し、0.1 ppt, 0.5 ppt, 1 ppt, 5 ppt, 10 ppt に対応するよう作成した試料と、標準溶液を含まない試料 (0 ppt に対応する試料) との 6 種類の試料を測定することで検量線を作成した。標準溶液中に含まれる正確な ^{238}U , ^{232}Th は、ロットごとに含有する元素量が記載された認証済みのデータシートを参照した。図 26 に検量線の一例を示す。ブランク (標準溶液を含まない試料) について ^{238}U , ^{232}Th の CPS (1 秒あたりのカウント数) はそれぞれ 21, 65 であり、傾きから 1 ppt に対応する CPS は ^{238}U , ^{232}Th についておよそ 1641 CPS, 1269 CPS となる。

4 章、5 章で述べる有機物中の ^{238}U , ^{232}Th 量の定量方法として、Patterson's plot (パターソンプロット) 法を用いた [41]。Patterson's plot 法は被測定物の重量を変えた複数の試料溶液を測定し、得られた ^{238}U , ^{232}Th 量を縦軸に、横軸に被測定物の重量をとったプロットを作成すると、そのプロットの傾きが試料中の濃度になるというものである。

また、本研究は、後述するように有機物中の ^{238}U , ^{232}Th を高感度で測定する手法を確立する研究である。そのため、今回確立した放射性不純物量の測定方法で測定対象の ^{238}U , ^{232}Th 量を正しく定量できているかを確認するための添加回収実験を行った。被測定物のみの試料 1 つと、同量の被測定物に濃度 ^{238}U , ^{232}Th 濃度既知の標準溶液を一定量添加した試料 3 つを測定し、被測定物のみ (添加なし) の試料と添加ありの試料とを比較することで、期待した ^{238}U , ^{232}Th 量に対して何 % の ^{238}U , ^{232}Th が回収されるかを確認した。本来であれば、測定方法やそれに伴う実験技術の妥当性を評価する際には、測定対象物と同種類の認証標準物質 [42] を用いるのが一般的である。しかし、本研究で測定対象となる PEN フィルムや Bis-MSB には同種類、または近い物質の認証標準物質が存在しない。そのため、測定対象物である有機物とは性質が異なるが、既知の ^{238}U , ^{232}Th 量を含む標準溶液 (硝酸溶液) を添加する方法を用いた。

添加回収実験によって回収率が低いことが分かり、改善が難しい場合には、回収率によらずに濃度の定量が可能な同位体希釈法 [43] を用いることが望ましい。しかし、 ^{238}U , ^{232}Th 測定に用いる同位体 (^{233}U , ^{230}Th など) を扱える施設は非常に限られており、本研究では用いることができなかった。そのため、本研究では、標準溶液を添加することによって得られた回収率が低い物質には、回収率で割ることで濃度の補正を行った。

検出限界・定量下限

ICP-MS の検出限界 (limit of detection; LOD) と定量下限 (limit of quantitation; QOD) は、ブランク (標準溶液を含まない試料) の平均からそれぞれ $+3\sigma$, $+10\sigma$ 離れた値と考えられている [44]。すなわち、

$$\text{LOD} = x_b + 3\sigma_b \quad (50)$$

$$\text{QOD} = x_b + 10\sigma_b \quad (51)$$

ここで、 x_b , σ_b はそれぞれ、ブランク信号の平均値、ブランク信号の標準偏差である。この検出限界、定量下限は毎回の測定ごとに異なるが、水溶液中濃度で $\mathcal{O}(10^{-14})$ g/g 程度である。

本研究では、信号が式 (51) で表される定量下限以下である測定結果については、定量下限を上限値として記す。

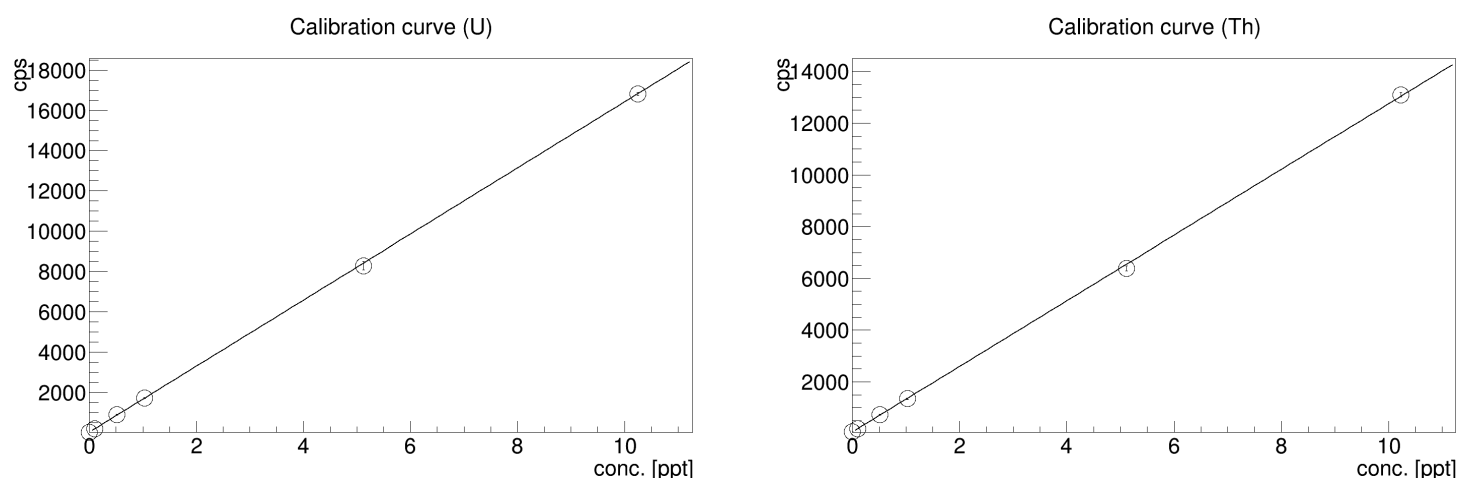


図 26: 検量線の例 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)

2 有機物試料の前処理

PEN や Bis-MSB などの水に溶けない有機物中の ^{238}U , ^{232}Th 量を ICP-MS で測定するためには、あらかじめ有機物を完全に分解した後、硝酸溶液化する必要がある。有機物を分解する方法として、試料に硝酸や硫酸などの酸を加えて加熱する湿式分解法と、試料を $550\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ で空气中で直接加熱することで、有機物を二酸化炭素として除去する乾式灰化法がある。湿式分解法では試料の分解に多量の酸とそれを扱うための耐酸性ドラフトが必要なこと、また酸に含まれる ^{238}U , ^{232}Th の影響を考える必要がある。そのため本研究では図 27 に示すマイルストーン社製マイクロ波灰化装置 PYRO[45] を用いた乾式灰化法を採用した。PYRO はマイクロ波灰化装置、マッフル炉、コントローラターミナルから構成されている。高温セラミックファイバー製マッフル炉は炭化ケイ素製の発熱体が備えられており、マイクロ波を吸収し炉内温度を上昇させる。マイクロ波は発熱体に均一に照射されるため炉内の温度は均一に保たれる。また、炉内の空気は内蔵された排気装置によって局所排気設備へ送り出される。コントローラターミナルは温度上昇グラフを多段階で設定することが出来、マイクロ波出力は設定温度に合わせて PID 制御され、炉内の温度が正確にコントロールされる。図 28 に、4 章、5 章で述べる PEN フィルムや Bis-MSB の試料を灰化した際のマイクロ波出力と温度変化の実行例を示す。

3 実験環境の整備

本研究では、非常に低いレベルの U・Th の測定を行う。このため、外部からの不純物の混入を抑制する目的で実験環境をクリーン化し、その環境下で器具の洗浄から試料の調整までを行う必要がある。本研究では、実験試料の準備を主に東北大学で実施し、有機物の灰化などの試料調整と ICP-MS を用いた測定を主に筑波大学で実施した。この節ではこれら 2 大学の実験環境として、クリーン環境の整備や器具の洗浄方法、行なった環境由来の不純物量評価について述べる。

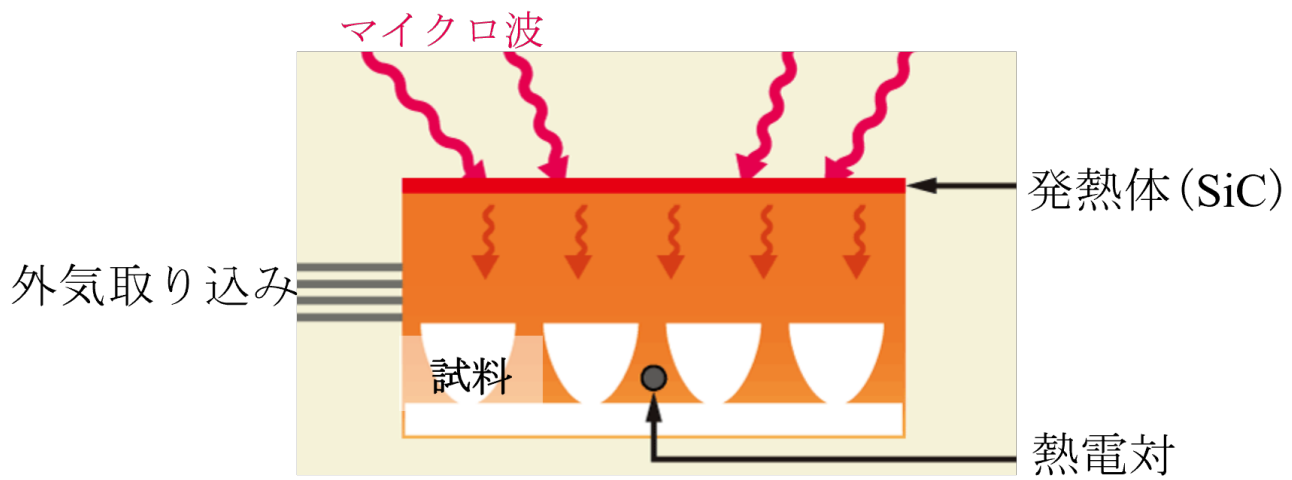
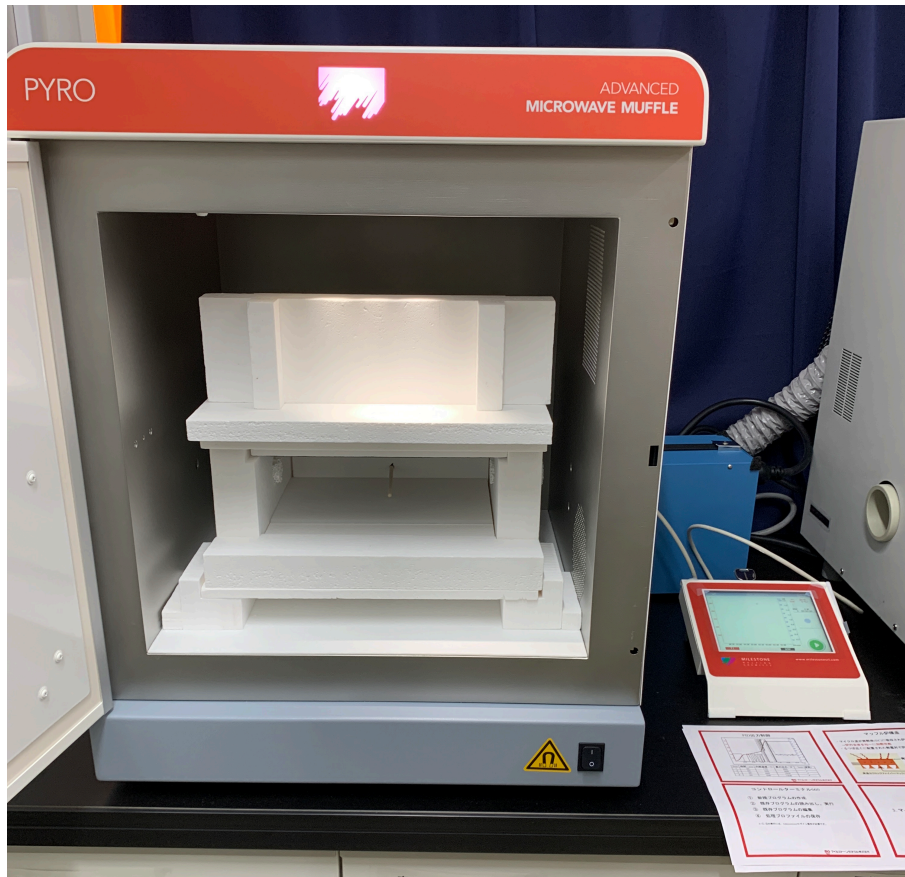


図 27: マイクロ波灰化装置の写真および炉内概要図

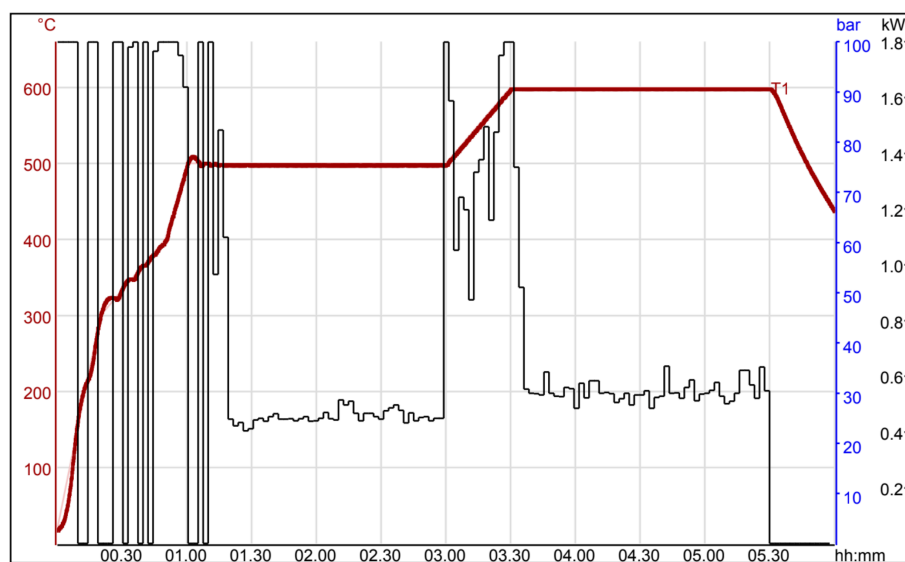


図 28: マイクロ波灰化装置のマイクロ波出力 (黒) および温度変化 (赤)

3.1 東北大学の実験環境

東北大での実験試料の準備はニュートリノ科学研究センターにあるクリーンルーム内で行った。図 29 にクリーンルームの写真とレイアウトを示す。

クリーンルーム内には 4 台、クリーンスーツ着脱所には 1 台の HEPA フィルターが設置されている。本研究では、水道水からオルガノ社製のフィルターとイオン交換樹脂を用いて生成された、比抵抗値 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ の超純水を使用した。この超純水を用いて、器具や機の洗浄から、後述の硝酸 (多摩化学製) の希釈までを行った。超音波洗浄機は器具や PEN フィルムの洗浄に用いる。除塵フードは活性炭フィルター付きで、フード内でプソイドクメン (PC) に Bis-MSB を溶かした溶液の作成や硝酸の希釈を行う。分析天秤は島津製作所製 AP-135W で最小表示 0.01 mg での秤量が可能であり、Bis-MSB の秤量に用いる。4 章で述べる PEN フィルムの裁断時に PEN フィルムが静電気を帯びるため、キーエンス社製マイクロ除電器 SJ-M030VC を設置し裁断時に除電装置真下で作業することで PEN 小片が貼り付くのを防いでいる。振とう機はタイテック社製ストロングシェーカー SR-2ES であり、1 分間に 300 回振とうでき、5 章で述べる液々抽出に用いる。作業開始前は使用器具、机は超純水で濡らしたクリーンクロスで拭き、床の清掃を行い、リオン株式会社製パーティクルカウンター KC-52 で粒子数を測定して十分低いことを確認してから作業を開始した。表 8 は 2022 年 8 月のある一日の作業環境での粒子数を表し、クラス 100 のクリーン度を達成している。

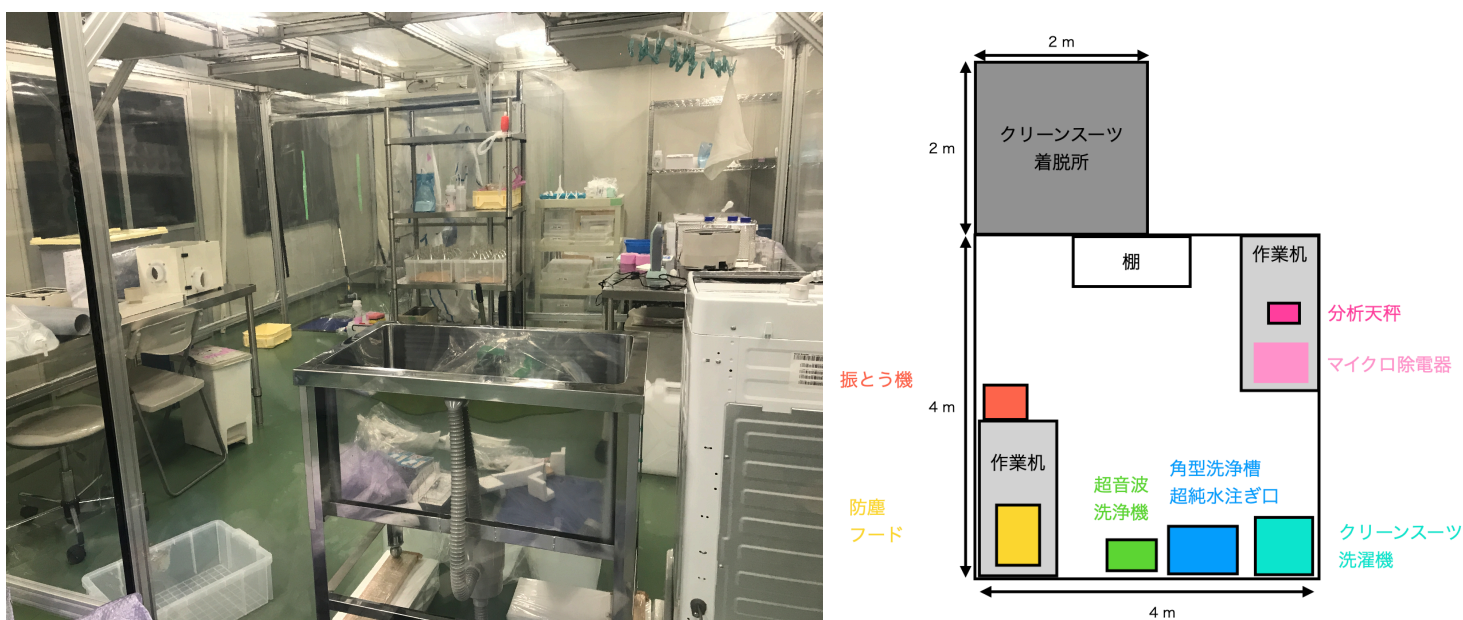


図 29: 東北大学に整備したクリーンルームの写真とレイアウト

表 8: ニュートリノ科学研究センタークリーンルーム内でパーティクルカウンター KC52 を用いた、28.3 L 中に含まれる粒子の粒径ごとの個数。このパーティクルカウンターの定格流量が 2.83 L/min であるため 1 分間の測定結果を 10 倍して表の数値が得られている。

測定地点	粒子径 [μm]				
	0.3	0.5	1.0	2.0	5.0
部屋中央床上 32.2 cm	80	10	0	0	0
机の上 32.2 cm、HEPA フィルター直下	0	0	0	0	0

器具の洗浄

4章、5章で述べる実験に使用する器具は下記の手法で洗浄を行い、表面に付着する塵などによる汚染の低減を行った。

超音波洗浄時にPENフィルムやスタンド、セラミック製ハサミを入れるために用いる1 L 石英ビーカーおよびPENフィルム切断時に用いるスタンド(ストックバッグホルダー)は、0.7 mol/L に希釈した硝酸を満たし3日以上つけ置く。使用前日に硝酸は廃液にし、超純水で満たして1日つけ置く。使用直前に超純水ですすぐことで、ビーカー内面の付着物を除去する。

図30に示す、筑波大学へのPENフィルム等の試料搬送に使うチャック付きポリ袋(ユニパック)は裏返しにした後、0.15 mol/L 硝酸を満たした樹脂製角型容器(ハイパック)内で3日以上つけ置く。こちらも石英ビーカーと同様に使用前日には超純水につけ置き、最後に超純水ですすいだ後HEPAフィルターの真下で風乾した。

PENフィルム切断に使用するセラミック製ハサミは超純水を用いた超音波洗浄を15分行った後に使用した。

第5章で述べるBis-MSBの純化に使用するのPFA製100 mL分液ロート、200 mL ガラス製分液ロート、PFAボトルは1.5 mol/L 硝酸を容積の半分程度入れ、振とう器を用いて5分程度振とうした後に超純水ですすぐ。これを5回繰り返して最後によくすすいだ後、よく乾燥させた。



図 30: 筑波大学への試料搬送に使うチャック付きポリ袋(ユニパック)

3.2 筑波大学の実験環境

筑波大学では図31に示すようなレイアウトのクリーンルームにて、有機物の灰化などの試料調整を行った。実際の写真を図32に示す。筑波大学のクリーンルームには図33に示すようなクリーンベンチ(クラス1)が設置されており、灰化による有機物分解後の溶液試料作成などはこのクリーンベンチ内で行った。また、クリーンルーム内には図34に示すようにドラフトが設置されているため、ドラフト内にホットプレートを設置することで以降に述べるような硝酸を加熱しての器具の洗浄が可能である。また、3章4節で述べる高感度測定に向けた化学分離を行うための実験環境として、クリーンベンチよりもより広範囲でクリーンな環境を整備するためのアクリル製クリーンフードを設置した。クリーンフードには図35に示すように上部にULPAフィルターが取り付けられている。

表9は2022年6月にクリーンルームのいくつかの場所で測定した粒子数を示す。

器具の洗浄

本研究で使用する50 mL ビーカー、100 mL ビーカー、50 mL 蒸発皿は以下の工程で洗浄した。なお、工程5.以降はビーカー由来の不純物量混入の懸念から追加をし、後述のように、4.までの工程よりもビーカーの不純物量を

表 9: 筑波大学クリーンルーム内でパーティクルカウンター KC52 を用いた、28.3 L 中に含まれる粒子の粒径ごとの個数。括弧内の数字は図 31 に示した数字と対応している。全て机などの上から 32.2 cm の測定。このパーティクルカウンターの定格流量が 2.83 L/min であるため 1 分間の測定結果を 10 倍して表の数値が得られている。

測定地点	粒子径 [μm]				
	0.3	0.5	1.0	2.0	5.0
ドラフト (向かって左) 内 (1)	4750	580	60	60	20
ドラフト (向かって右) 内 (2)	1020	150	30	20	20
机の上、クリーンベンチ内 (3)	0	0	0	0	0
机の上、アクリルフード内 (4)	10	0	0	0	0
机の上、HEPA フィルター直下でない場所 (5)	20970	4100	450	100	10
机の上、HEPA フィルター直下 (6,9)	160	40	0	0	0



図 31: 筑波大学クリーンルームの概要図。緑丸の数字は粒子数測定と後述の不純物量評価を行った場所を表す。

低減できることを確認した。使用試薬の TMSC(多摩化学工業製) は、図 36 に構造式を示すテトラメチルアンモニウム=ヒドロキシドに非イオン性界面活性剤を加えたものであり、精密洗浄用超高純度アルカリ洗浄液として用いられている。

1. 超純水ですすいだ後に、図 37 の左図のように 2 L 石英ビーカーに縦向きにビーカー (または蒸発皿、以下同様) と硝酸 (1.5 mol/L、電子工業用) を入れ、ドラフト内で 200 °C のホットプレートで 2 日間以上加熱する。このときビーカーを 2 段に重ねることがあるが、下段のビーカーが上段のビーカーの底面で全て覆われて溶液の対流が妨げられないように注意する。2 L ビーカーには時計皿で蓋をしておく。

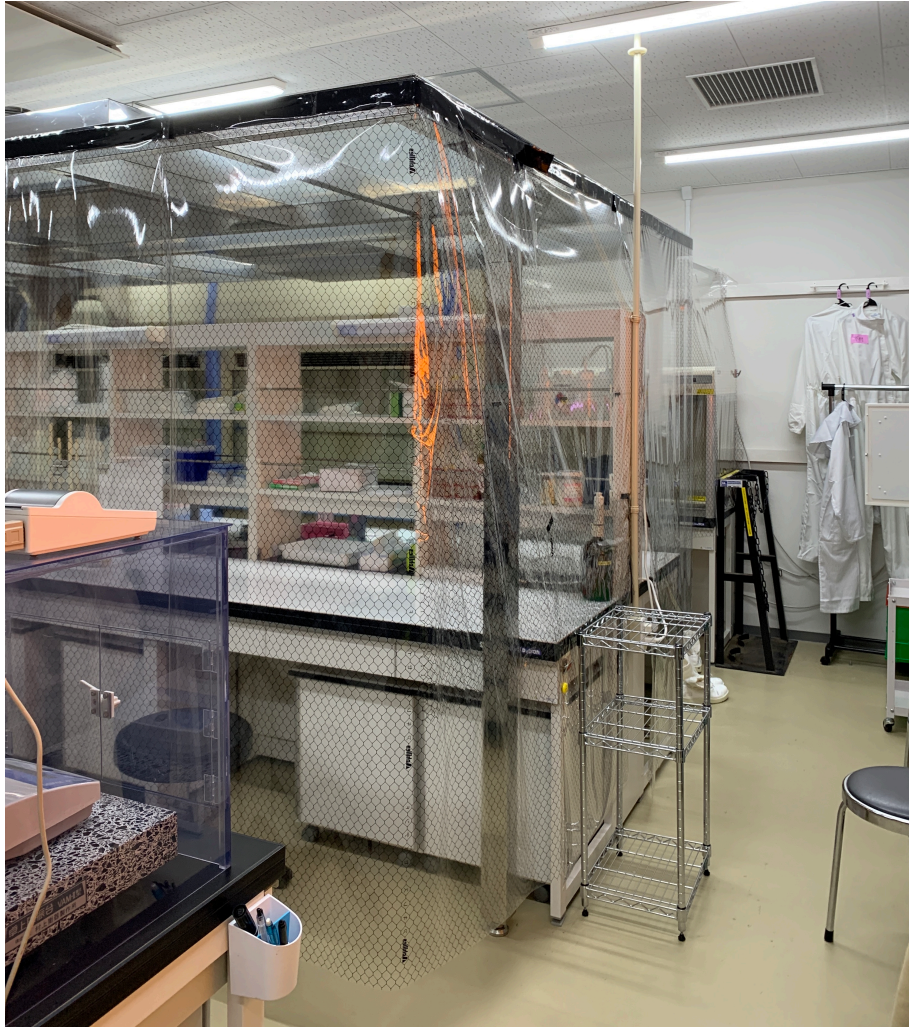


図 32: 筑波大学に整備したクリーンルーム

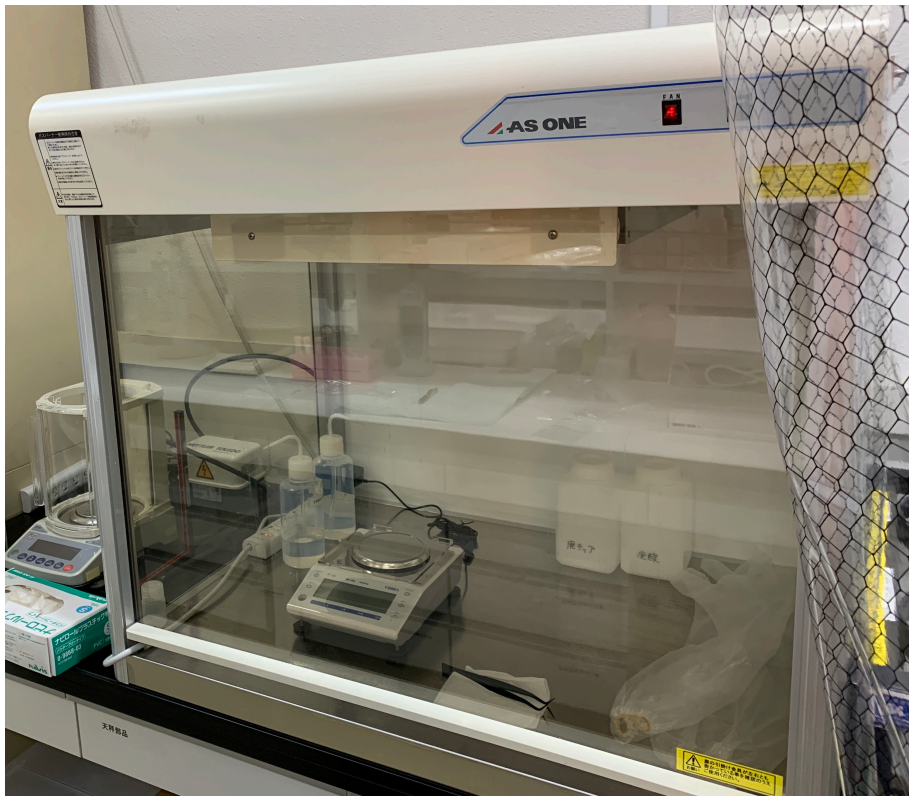


図 33: 筑波大学クリーンルームに設置されているクラス1のクリーンベンチ



図 34: 筑波大学クリーンルームに設置されているドラフト (写真奥)



図 35: 筑波大学クリーンルームに設置したクリーンフード

2. 硝酸を廃液にし、ビーカーを超純水ですすぐ。
3. 2 L 石英ビーカーにビーカーと超純水を入れ、1. と同様に加熱する。
4. ビーカーをすすぎ、使用前まで図 37(右) のように TMSC を 10 倍に希釈した溶液に浸けて置く。
5. 使用直前に超純水ですすいだ後に、クリーンベンチ内で 15.2 mol/L 硝酸 1 mL をビーカーに加え、内側を洗うようにしてビーカーを振って洗浄する。
6. クリーンベンチ内で 0.15 mol/L 硝酸 1 mL をビーカーに 2 mL ほど加え、内側を洗うようにしてビーカーを振って洗浄する。これをもう一度繰り返す。
7. 最後に超純水でよくすすぎ、クリーンベンチ内で乾燥させる。

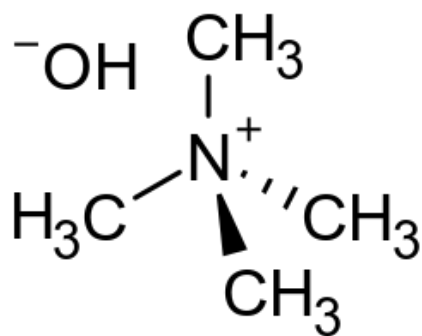


図 36: テトラメチルアンモニウム=ヒドロキシドの構造式

PEN フィルムの秤量で使用するピンセットは超純水で超音波洗浄を行い、クリーンベンチで乾燥させた。溶液試薬を測り取る際に使用するマイクロピペットのチップは、その都度使用直前に 2 回ほど共洗いをを行った。



図 37: (左) ビーカーを硝酸に浸して熱しながら洗浄している様子 (右) 硝酸で洗浄したビーカーを TMSC に浸け置いている様子 (実際は蓋をしている)

3.3 実験環境由来の不純物量評価

実験環境が放射製不純物の高感度測定に影響がないか確認するために、空の試料を測定することで器具や実験環境のブランク評価を行った。器具や実験環境のブランクが 5 pg 程度以下であれば、5 mL の溶液を作成し ICP-MS で測定する本研究において実際の試料中濃度で ppt レベルの測定、すなわち、本研究が目的とするレベルでの測定に影響はないと考える。

東北大学クリーンルームとユニパックからの汚染量の評価

東北大学から筑波大学への試料の輸送に用いるチャック付き袋と、東北大学クリーンルームからの汚染量を以下のように評価した。

前述 (3.1) の通り洗浄したユニパックを、試料を入れずに筑波大学へ輸送した。ユニパック内面を硝酸溶液で洗い出し、その硝酸溶液を ICP-MS で測定した。加えて、洗浄後のユニパックを裏返して東北大学クリーンルーム内で机の上に立て 1 日放置したユニパックについても、同様の測定を行った。結果を表 10 に示す。測定された ^{238}U , ^{232}Th 量は十分低く、東北大学クリーンルーム内やユニパックからは汚染される可能性はないことが確かめられた。

表 10: ユニパックと東北大学クリーンルームからの汚染量評価

	^{238}U [pg]	^{232}Th [pg]
ユニパック	0.43 ± 0.12	< 0.48
東北大学クリーンルームに静置したユニパック	0.52 ± 0.04	< 0.48

筑波大学クリーンルームからの汚染量の評価

筑波大学クリーンルームからの汚染量評価として、図 31 に記載の数字の箇所で、以下のようにしてブランク試料を作成した。

1. 200 mL 石英ビーカーに超純水 100 mL 入れて 3 日間 (操作ブランク 3 と 9 のみ 5 日間) 放置する。
2. 15.2 mol/L 硝酸を 5 mL 添加し軽く振ったら、200 °C のホットプレートで蒸発させる。
3. 200 mL ビーカーを 0.15 mol/L 硝酸 10 mL で洗い出す。

結果を図 38 に示す。おおよその場所で不純物量は 5 pg 以下であったが、粒子数が少なく、最も汚染が少ないことが予想されるクリーンベンチ内 (3) で ^{238}U は 5 pg よりも大きい値であった。原因として、使用ビーカーからの汚染が考えられるため、後述のビーカーからの汚染量評価では洗浄方法を改良し、工程を追加した場合でも測定をおこなった。

灰化炉からの汚染量の評価

灰化実行中に灰化炉内で汚染される可能性のある汚染量についても、以下のように評価を行った。

灰化装置の左奥 (1)、右奥 (2)、左手前 (3)、右手前 (4) に空の 100 mL ビーカーを設置し、5 時間半ほど最高温度 600°C で灰化する。その後ビーカーを洗い出した硝酸を測定した。その結果を図 39 に示す。測定された ^{238}U , ^{232}Th 量は十分低く、灰化装置内で汚染される可能性はないことが確かめられた。

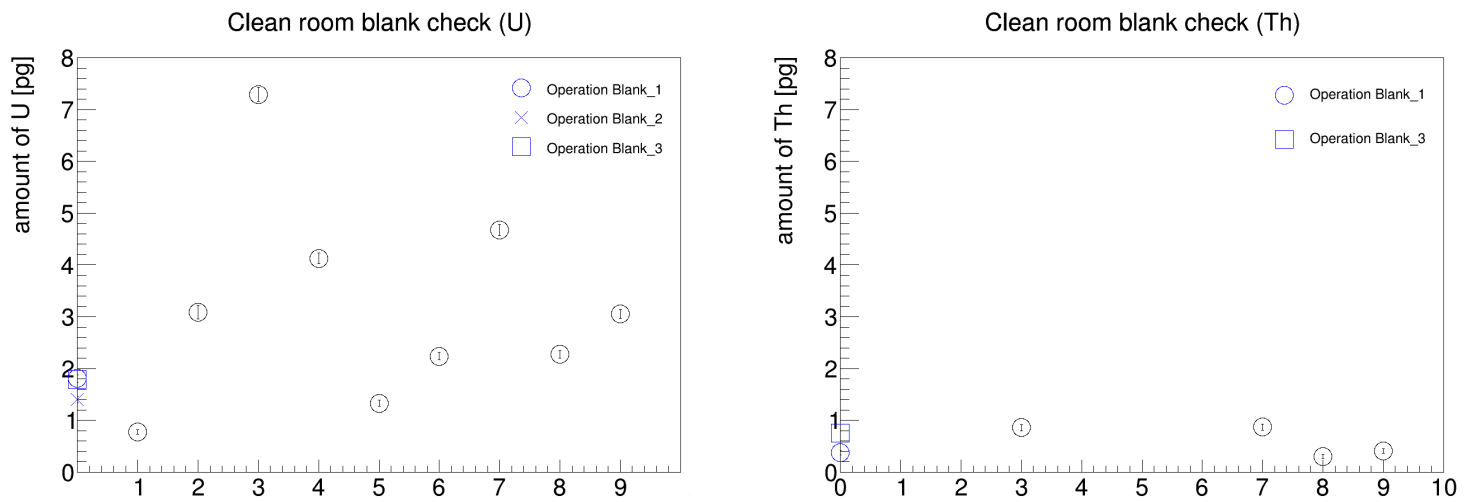


図 38: クリーンルームの空白評価 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)。 ^{232}Th の操作ブランク 2 と 1, 2, 4, 5, 6 は定量下限以下 (< 0.3 pg)

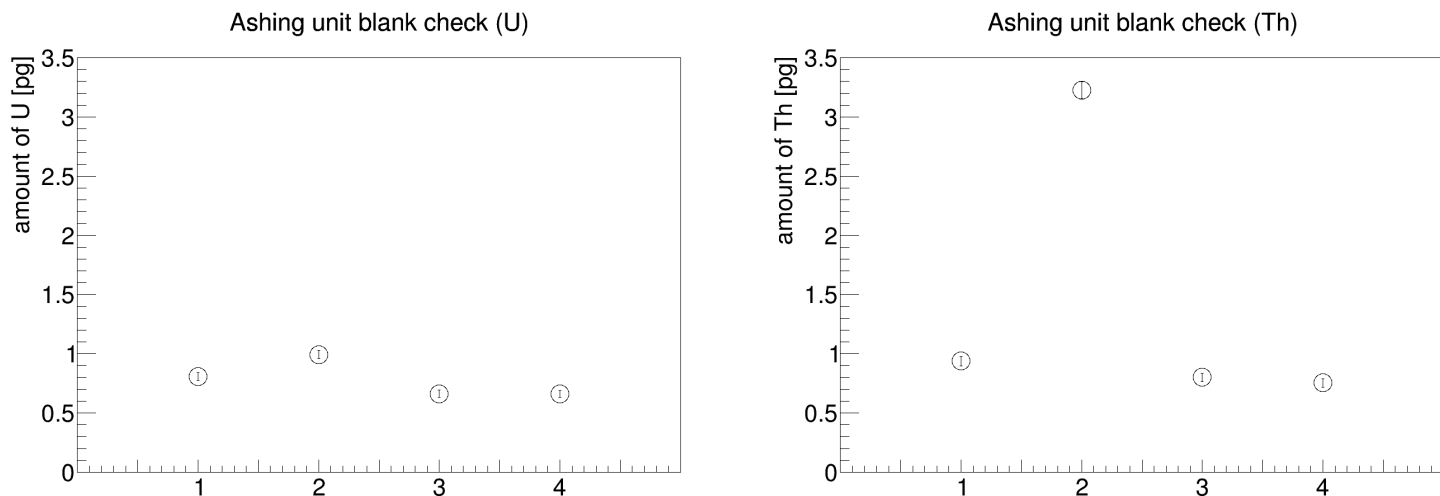


図 39: 灰化炉内の空白評価 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)

ビーカーからの汚染量の評価

ビーカー (または蒸発皿) からの汚染量評価として、4 つの蒸発皿を用いて以下の測定を行った。

50 mL 蒸発皿を用いて前述の器具の洗浄 (3.2) 工程のうち、4. 後にすすいで蒸発皿を乾燥させた蒸発皿を洗い出した硝酸と、同一の蒸発皿を再度洗い出した硝酸溶液の ICP-MS での測定を行った。なお、この洗い出しの作業は器具の洗浄 (3.2) の 5.~6. に相当する。図 40 にその結果を示す。 ^{238}U , ^{232}Th ともに追加した最後の工程まで洗浄を行えば、5 pg 以下まで汚染量が下がることが確認できた。

4 化学分離による感度向上のための予備実験

ICP-MS は高感度であるものの、KamLAND2-Zen のような極低バックグラウンド実験で要求される ^{238}U , ^{232}Th 量は、ICP-MS の感度の検出限界よりも小さい場合がほとんどである。これを解決する方法として、試料中に含ま

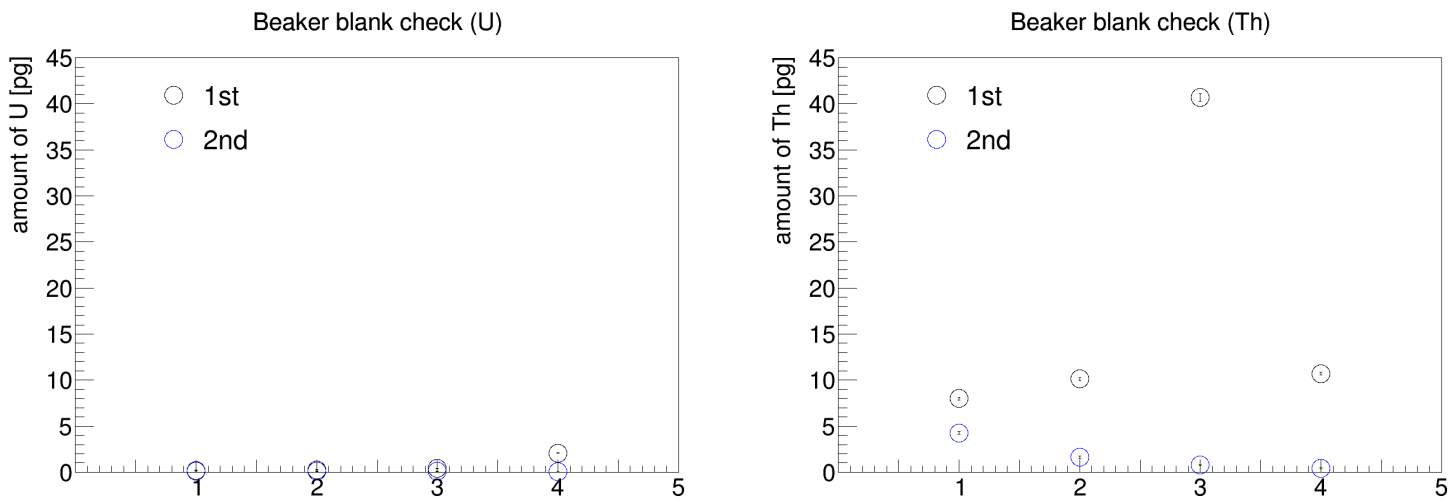


図 40: ビーカー・蒸発皿のblank評価 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)。1st が洗浄工程の途中、2nd がその後最後まで洗浄した蒸発皿

れる ^{238}U , ^{232}Th を濃縮して測定する方法が挙げられる。本研究では Super-Kamiokande 実験での硫酸ガドリニウム中の ^{238}U , ^{232}Th 量の ICP-MS 測定でも用いられている [46]、UTEVA 樹脂を用いた濃縮法について、予備的な検証実験を行った。

UTEVA 樹脂は硝酸濃度が高ければ ^{238}U や ^{232}Th をよく吸着し、濃度が薄ければ樹脂に保持された ^{238}U , ^{232}Th は溶出することが知られている [47]。本研究では UTEVA 樹脂 0.1 g をセットしたカラムを用い、吸着、溶出の検証実験を行った。以下に筑波大学クリーンルームのアクリルフード内で行った化学分離の手順を示し、図 41 に化学分離を用いた測定の手順を示す。

1. 前洗浄として、0.15 mol/L の硝酸溶液 20 mL を通液させることで元々樹脂とカラムに含まれていた ^{238}U , ^{232}Th を溶出させた。
2. ^{238}U , ^{232}Th を 25 pg 含む標準溶液 (0.5 ppb 溶液を 3 mol/L の硝酸で 25 μL に希釈) をカラムに通液し、樹脂に ^{238}U , ^{232}Th を吸着させた。
3. 樹脂に吸着させた ^{238}U , ^{232}Th を 0.15 mol/L の硝酸溶液 10 mL で溶出させた。

溶出させた硝酸溶液は蒸発乾固させ、残留物を溶液化して ICP-MS で測定を行った。比較のために、上記 2. の工程で標準溶液を含まない 3 mol/L の硝酸 20 mL についても同様の手順を行った。

実験結果を図 42 に示す。ここで 1 から 3 までは標準溶液を含まない試料 (blank と定義) で、4 から 6 までは標準溶液添加試料についての結果である。 ^{238}U については期待通り濃縮されており、期待値の $79 \pm 6\%$ の ^{238}U が得られた。一方で、 ^{232}Th については blank 自体の ^{232}Th が多いことに加え、期待値の $34 \pm 6\%$ の Th しか得られない問題があった。 ^{232}Th の濃縮結果については今後調査の必要があるが、まずは樹脂の洗浄をさらに行うことで blank 値が下がるかの確認を行った。

0.15 mol/L 硝酸を約 30 mL、続いて超純水を約 30 mL カラムに通液して洗浄した後の blank 値についての結果を、洗浄前の blank 値とともに図 43 にまとめる。洗浄後は blank が ^{238}U , ^{232}Th 共に十分低くなったため、今後の測定では、濃縮した ^{232}Th が期待される量得られなかった問題が改善する可能性がある。

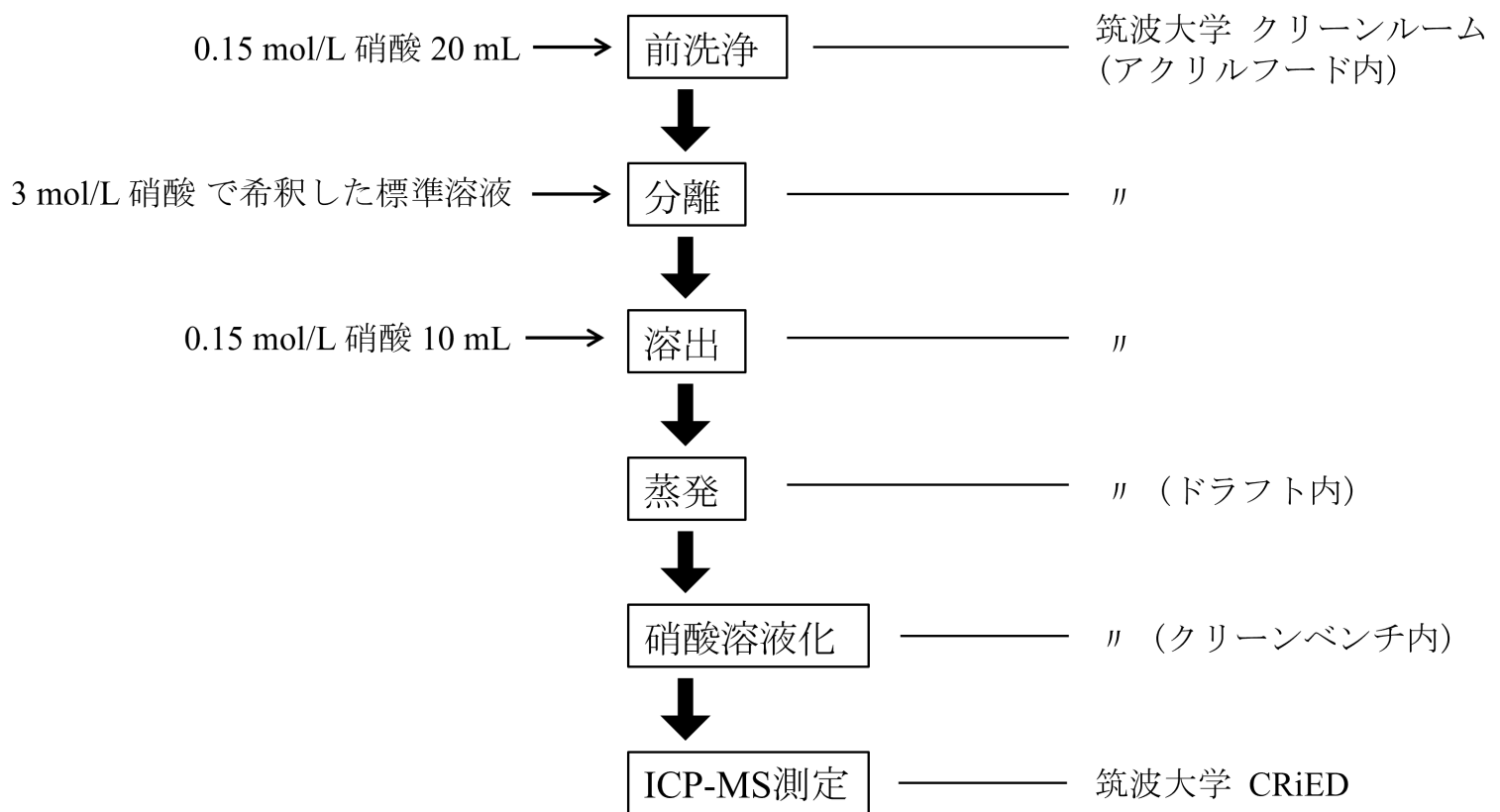


図 41: 化学分離を用いた測定の手順

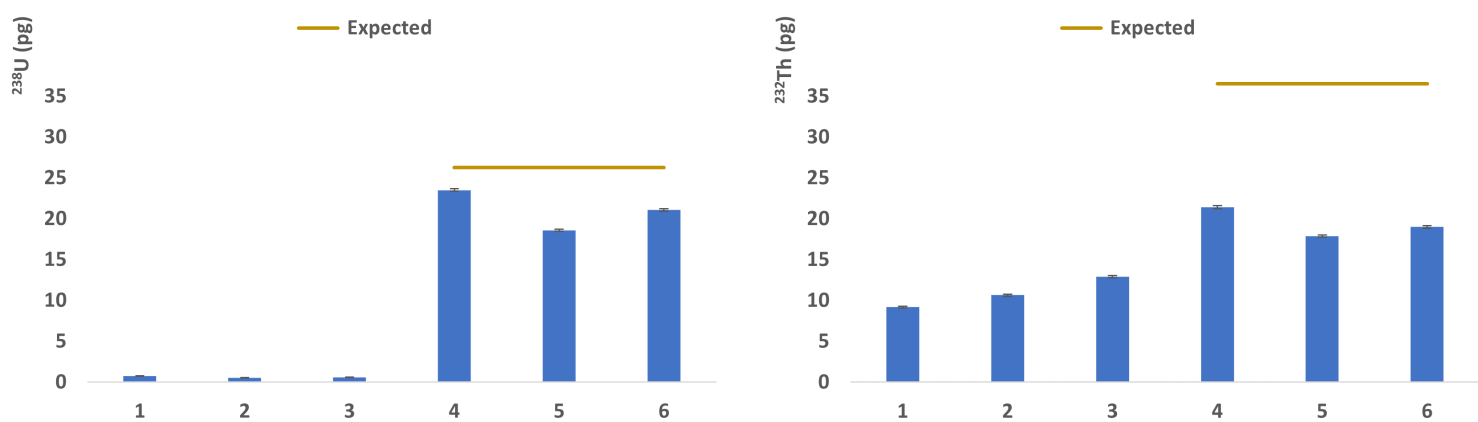


図 42: 化学分離のブランク評価と添加実験結果 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)

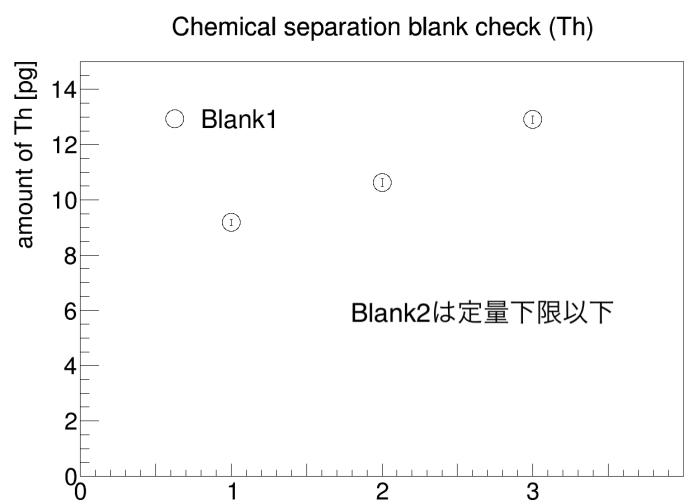
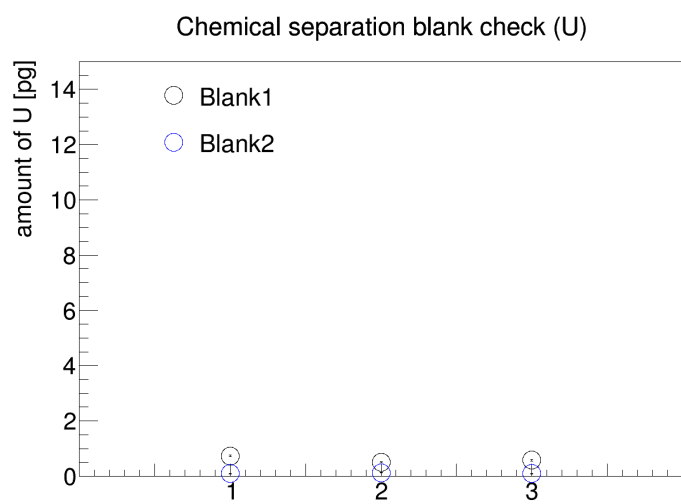


図 43: 化学分離のブランク ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)。Blank1, Blank2 はそれぞれ洗浄の前後。 ^{232}Th の Blank2 は定量下限以下 (< 0.077 pg)。

第4章 PEN フィルムの測定

KamLAND2-Zen ミニバルーンに使用予定の PEN フィルム候補として、A 社製 PEN フィルム (厚さ 50 μm) と B 社製 PEN フィルム (厚さ 25 μm) の測定を行った。本章ではその測定方法と測定結果を述べる。

1 A 社製 PEN フィルム

まずは、これまでの先行研究で使われていた A 社製の PEN フィルムを用いて添加回収実験を行い、本研究で確立した測定方法で試料中の ^{238}U , ^{232}Th 量が測定できることを確認した。続いて、A 社製 PEN フィルム中の ^{238}U , ^{232}Th 量を測定し、その濃度を決定した。以下に測定手順と測定結果を述べる。

1.1 測定方法

図 44 に測定の手順を示す。硝酸溶液化までの工程はクリーンルーム内で実施した。それぞれの工程の硝酸については以下で述べる。

超音波洗浄

まずはロールに巻かれた状態の PEN フィルムを適切な大きさに切断し、クリーンルーム内で研磨剤不使用のスポンジを用いてマジックリンで洗浄した。その後、PEN フィルムを図 45 のように 1 L 石英ビーカーに入れて超純水で 10 分間超音波洗浄を行った。なお、途中 5 分が経過したところでビーカーとフィルムをすすぎ、ビーカー内の超純水の交換とフィルムの表裏をひっくり返す工程を挟んだ。超音波洗浄後にはよく超純水ですすいだ。

風乾

HEPA フィルターの真下にパンガーピンチを吊るし、ハンガーに挟んで風乾させた。G1 グレードの窒素を吹き付けることで水滴を飛ばした。

切断

図 46 のようにユニパックをスタンドに固定し、その上で十分に乾燥した PEN フィルムをセラミックハサミを用いて 1 cm 未満程度に切断した。このとき、PEN フィルムが静電気を帯びて切断したフィルムが様々な方向に飛び散ることを防ぐため、除電装置の下で作業を行った。この試料が入ったユニパックを 2 重に梱包し、筑波大学に郵送した。

灰化

クリーンベンチ内で電子天秤の上にビーカー (または蒸発皿、以下同様) を置き、ピンセットを用いて PEN フィルムを秤量した。このビーカーを図 47 のように灰化装置に設置し、最大温度 600 $^{\circ}\text{C}$ で 5 時間半ほど加熱することで灰化に成功した。灰化後はビーカーが持てる程に冷めるのを待ってから取り出した。

硝酸溶液化

ビーカー (または蒸発皿、以下同様) をクリーンベンチ内に移動させ、灰化後の残留物 (灰分) を溶解させるために 15.2 mol/L 硝酸をマイクロピペットを用いて 1 mL ずつ加えた。続いて洗浄瓶に入った 0.15 mol/L 硝酸約 1 mL をビーカーの側面を液がなぞるように加え、その内側を洗うようにビーカーを振った。この硝酸溶液を ICP-MS の測定に用いる容器にマイクロピペットで移した。さらに、ビーカーの底面や側面に残留物が残らないように、0.15 mol/L 硝酸をビーカーの側面を液がなぞるように加え、その内側を洗うようにビーカーを振って硝酸溶液を容器に移す作業を、最終的に硝酸溶液が 5 mL になるように 2~3 回繰り返した。以降は、このように灰化後の残留物を 15.2 mol/L 硝酸 1 mL と 0.15 mol/L 硝酸 約 4 mL で溶液にすることを「硝酸溶液化」と定義する。

ICP-MS 測定

ICP-MS 測定用の容器に入った測定試料を ICP-MS のオートサンプラーに設置し、第 3 章 1.2 節で述べた条件で測定を行った。

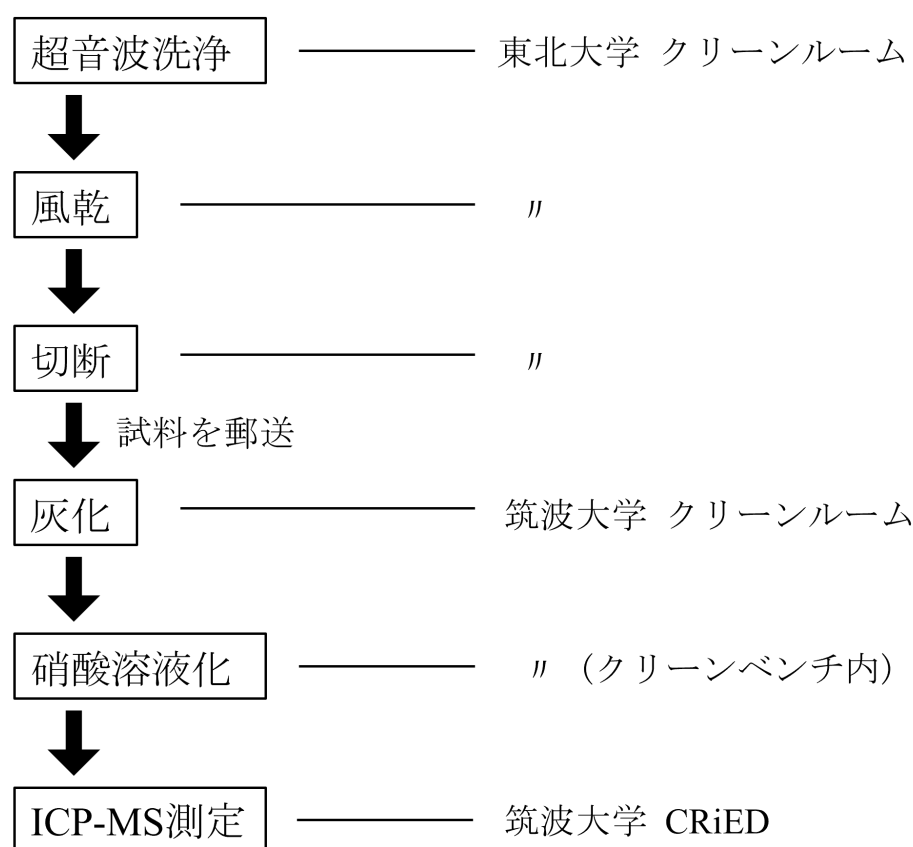


図 44: A 社製 PEN フィルム測定の手順

1.2 添加回収実験

本研究で確立した乾式灰化や硝酸溶液化を含んだ測定手法で、 ^{238}U , ^{232}Th が回収できているかを確認するための添加回収実験を行った。

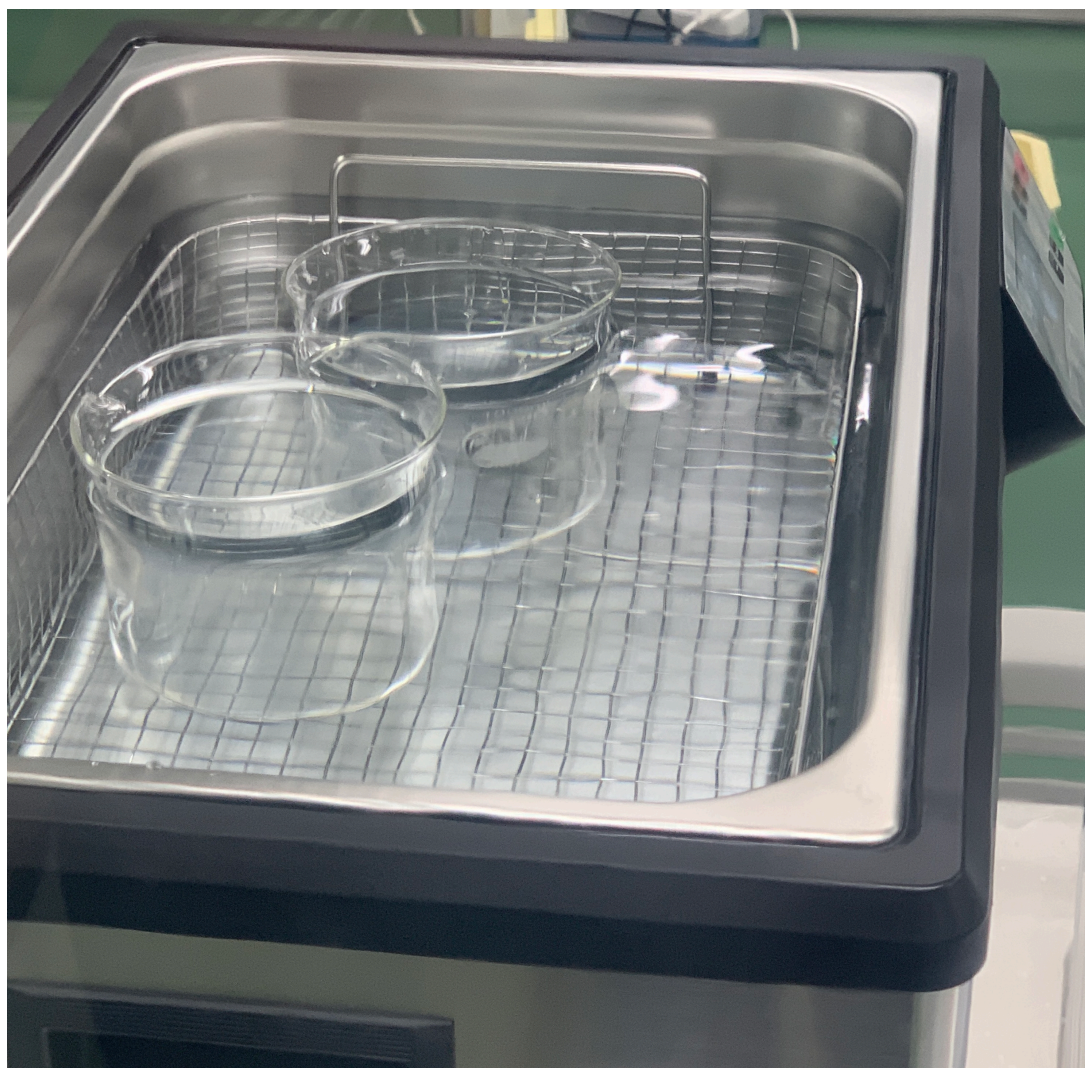


図 45: PEN フィルムを超音波洗浄している様子。ビーカー内に PEN フィルムが入っている。

A 社製 PEN フィルム 2 g のみの試料と、PEN フィルム 2 g に標準溶液を添加した試料を 3 つ、第 4 章 1.1 節で述べた測定手順で測定した。なお、標準溶液は 100 ppt のものを 100 μ L 添加した。

その結果を表 11 と図 49 に示す。 ^{238}U , ^{232}Th ともに 100% に近い回収率を得たことから、この手法で ^{238}U , ^{232}Th 濃度を ppt レベルで定量できることを確認できた。

表 11: A 社製 PEN フィルムの添加回収実験結果

	^{238}U	^{232}Th
実際の添加量 (pg)	14.3 \pm 0.2	12.5 \pm 0.4
測定された添加量 (pg)	14.6 \pm 0.5	11.8 \pm 0.5
回収率 (%)	102.4 \pm 3.6	94.3 \pm 3.8

1.3 測定結果

A 社製 PEN フィルム 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g を 3 試料ずつ、第 4 章 1.1 節で述べた手順で測定した結果を、以下の図 50 に示す。ここで 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g の ^{238}U , ^{232}Th 量の値は、3 サンプルの加重平均をとりそのばらつきから標準誤差を計算した。グラフはパターンプロットになっており、この傾きが試料 1 g あたりの ^{238}U , ^{232}Th 量、すなわ



図 46: 洗浄後の PEN フィルムを切っている様子



図 47: ビーカーが灰化装置に設置された様子。PEN フィルムの灰化後の写真のため、ビーカーの中は PEN フィルムの灰分。



図 48: 灰化後の残留物を硝酸で溶液化している様子

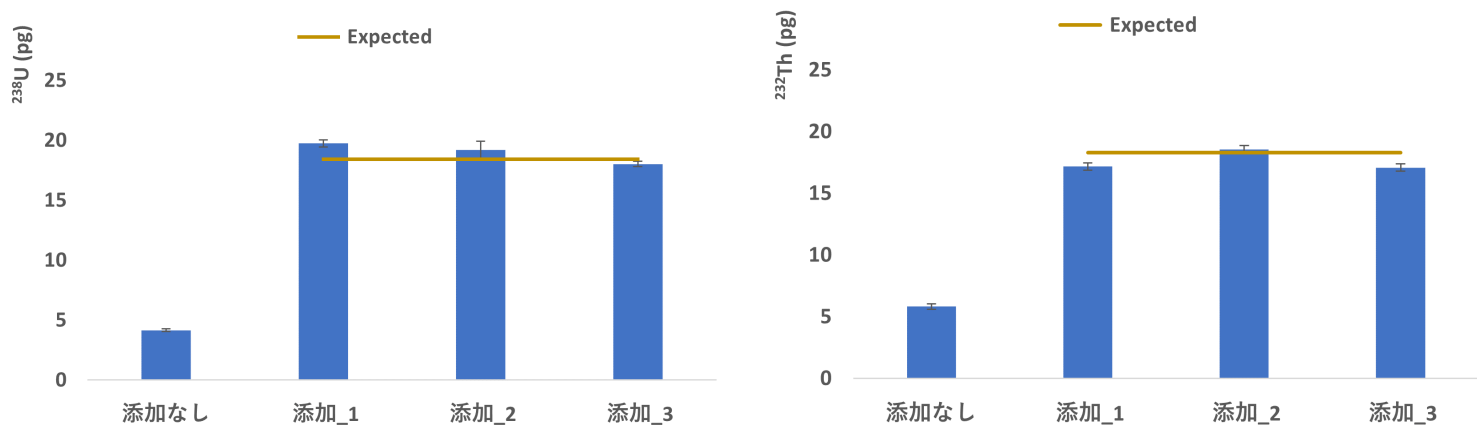


図 49: A 社製 PEN フィルムの添加回収実験結果 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)

ち ^{238}U , ^{232}Th 濃度 (1 ppt = 10^{-12}g/g) に相当している。求められた ^{238}U , ^{232}Th 濃度と KamLAND2-Zen の要求値の比較を表 12 に示す。これまで上限値のみが得られていた ^{232}Th 濃度の有限値を得ることができ、A 社製の PEN フィルムの ^{238}U , ^{232}Th 濃度は要求を満たしていることが分かった。

表 12: A 社製 PEN フィルム中の ^{238}U , ^{232}Th 量の要求値と測定結果

	^{238}U [ppt]	^{232}Th [ppt]
要求値	$\mathcal{O}(1)$	$\mathcal{O}(1)$
A 社製	5.4 ± 0.7	6.2 ± 0.5

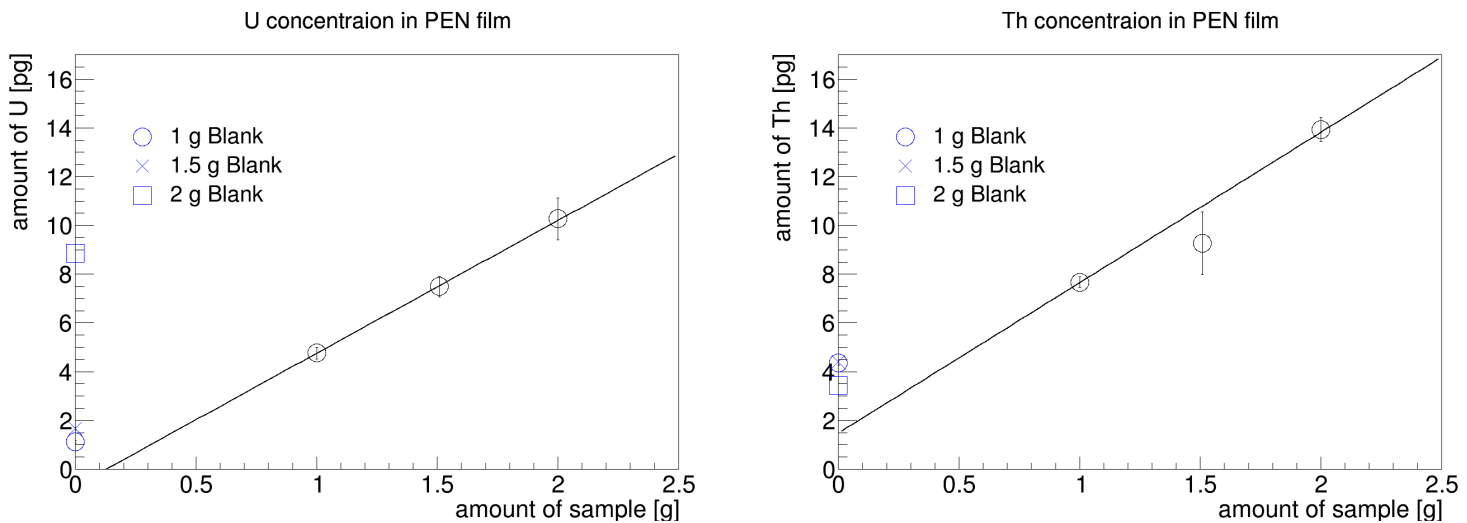


図 50: A 社製 PEN フィルム中の ^{238}U (左) と ^{232}Th (右) 量の測定結果

測定結果から見積もられる到達感度

図 50 で得られた結果から、本研究で確立した放射性不純物量測定方法における到達感度を考察する。

図 50 で得られた直線の傾きが $1/5$ の直線を図 51 に赤線で示す。赤いハッチは、図 50 の傾きの誤差と等しい大きさの誤差を表す。傾きが $1/5$ 、すなわち試料中の濃度が 1 ppt 程度であったとしても、その傾きが x 軸と区別して得られることから、 1 ppt レベルまで濃度の定量が可能であることが見積もられる。

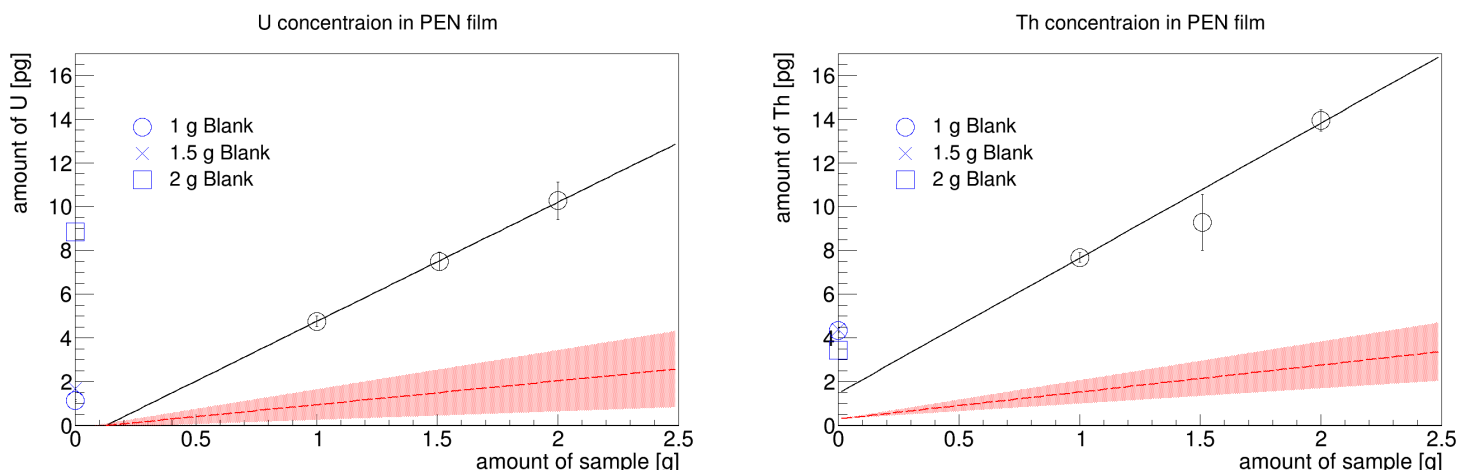


図 51: 図 50 に示す直線の傾きが $1/5$ の直線を赤線で書き加えた。赤いハッチは、図 50 の傾きの誤差の大きさと等しい。

1.4 全元素分析

前節で述べたとおり A 社の PEN フィルムは要求値を満足する結果であったが、今後、KamLAND2-Zen のために様々な有機物中の ^{238}U , ^{232}Th の高精度測定を行う必要があると考えられる。そのため、A 社 PEN フィルムを具体例として、前述の化学分離による高感度測定に悪影響を及ぼす元素があるかを確認するための全元素分析を 1.3 で作成・測定した残りの溶液試料を用いて行った。正確な濃度の分析ではなくおおよその濃度を知ることが目的であるため、全ての元素に対して一律に検量線は $1\sim 10 \text{ ppb}$ の範囲で作成した。検量線作成の手順は第 3 章 1.2 で述べたものと同様である。濃度がより濃いと予想される元素のために、元の硝酸溶液試料に加えて、それをさらに 0.15 mol/L 硝酸で 10 倍、100 倍に希釈した 3 種類の濃度で測定を行った。この同一の試料に対して得られる複数

の濃度の測定結果から、検量線の範囲に近い濃度の測定結果を用いておおよその元素濃度を求めた。結果を表 13 に示す。

表 13: ^{238}U , ^{232}Th 以外で定量可能な元素の分析結果。 ^{121}Sb は標準溶液 (XSTC-331) に入っていなかったため定量不可能であったが、検出されたカウント数が多かったことから (標準溶液で 10^3 CPS 程度であるのに対し、PEF フィルム試料では 10^9 CPS ほど)、濃度も高いことが予想される。

元素	おおよその濃度 [ppb]
^7Li	15
^{24}Mg	227
^{27}Al	85
^{44}Ca	14
^{52}Cr	92
^{55}Mn	66395
^{56}Fe	480
^{57}Fe	476
^{59}Co	30521
^{60}Ni	29
^{65}Cu	3
^{66}Zn	7
^{85}Rb	0.041
^{88}Sr	0.8
^{90}Zr	100
^{93}Nb	0.1
^{95}Mo	7.4
^{111}Cd	0.3
^{112}Cd	1.0
^{121}Sb	高いことが予想される
^{178}Hf	5774
^{182}W	0.1
^{208}Pb	18

今後、化学分離による濃縮で悪影響の可能性がある元素としては、PEN フィルム中の濃度が高かった ^{59}Co や ^{55}Mn が考えられる。化学分離法を用いて ^{238}U , ^{232}Th を濃縮する際にはこれらの元素も濃縮され、ICP-MS 測定時にマトリクス効果によって感度が低下する恐れがある。そこで化学分離に使用する樹脂の選択として、これらの元素を分離できる樹脂を選択する必要がある。具体的には、 ^{238}U , ^{232}Th を吸着する硝酸濃度で ^{59}Co 、 ^{55}Mn も吸着でき、 ^{238}U , ^{232}Th を分離する硝酸濃度で ^{59}Co 、 ^{55}Mn は分離されない UTEVA resin が有力な候補であることが分かった。

1.5 表面洗浄比較

現在 KamLAND-Zen のミニバルーン膜として用いられているナイロンフィルムは、超音波洗浄を行うことで表面の汚れが取り除かれることが分かっており [27]、ミニバルーン作成時には事前に超音波洗浄が行われた。PEN フィルムも同様に、超音波洗浄によって表面の汚れを取り除くことができると考えられるが、より表面を清浄にする洗浄方法の検討として、超純水とそれ以外の溶液を用いた超音波洗浄の比較を行った。

超純水のみ洗浄の試料は表裏 5 分ずつ超音波洗浄を行った。TMSC 洗浄の試料は、表裏 5 分ずつ超音波洗浄を行い超純水ですすいだ後に、超純水で表裏 5 分ずつ超音波洗浄を行った。超純水のみ洗浄、TMSC 洗浄共にそれぞれ 2.0 g の PEN フィルム試料を 2 つずつ測定した。

その結果を図 52 と表 14 に示す。 ^{232}Th は超純水洗浄のサンプルのばらつきが大きいため議論が難しいが、 ^{238}U については低減が 2 σ 程度で確認されたため、この TMSC を用いた洗浄で従来の超純水での洗浄よりも表面汚染を除去できる可能性がある。今回は測定した同一条件の試料が 2 つずつと少なかったため、今後サンプル数を増やした測定での表面洗浄方法の検証が期待される。

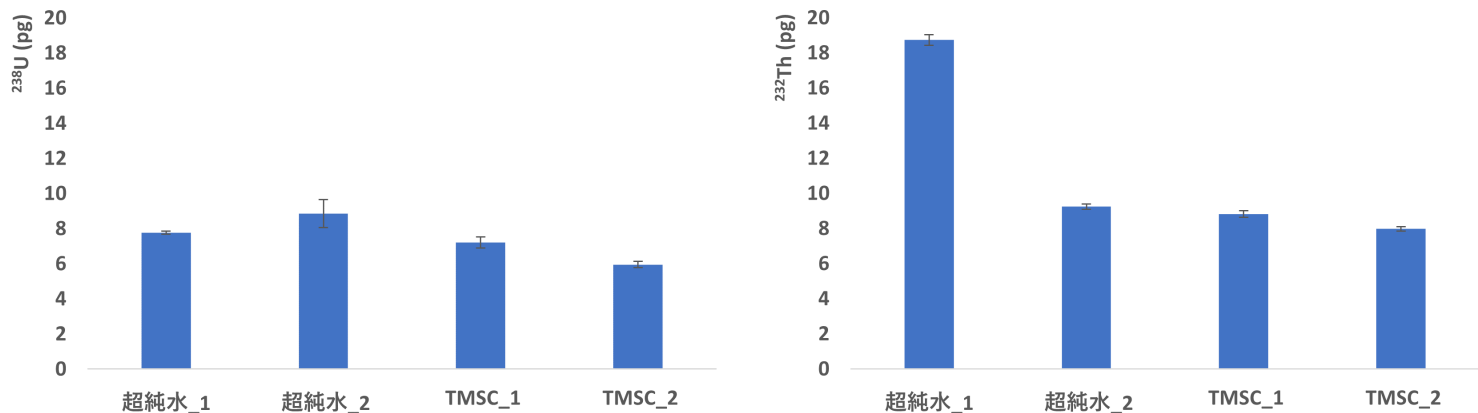


図 52: A 社製 PEN フィルムの表面洗浄方法比較 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)

表 14: A 社製 PEN フィルムの表面洗浄方法比較 (PEN 試料 2.0 g 中の ^{238}U , ^{232}Th 量)。2 サンプルの加重平均とり、そのばらつきから誤差を計算した。超純水洗浄を行った PEN フィルムの Th については、2 サンプルのばらつきが大きいため、有意な値が得られなかったものとする。

	^{238}U [pg]	^{232}Th [pg]
超純水	7.8 ± 0.5	—
TMSC	6.3 ± 0.6	8.2 ± 0.4

2 B 社製 PEN フィルム

A 社が PEN 事業を撤退したため、KamLAND2-Zen で使用する PEN フィルムは B 社製のものが候補である。A 社製と同様の手順で測定を試みたが、溶液化後にビーカーに硝酸で溶けない残留物が残った。まずは B 社製 PEN フィルムを灰化した後の残留物を電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分析装置で分析したところ、硝酸には溶解しない Si が含まれていることが判明した。本節では灰分に Si を含む B 社製 PEN フィルムの測定手法とその測定結果について述べる。

2.1 測定方法

Si を溶かすために灰化後の手順として、図 54 に示すように硝酸溶液化前に以下の工程を加えて測定を行った。

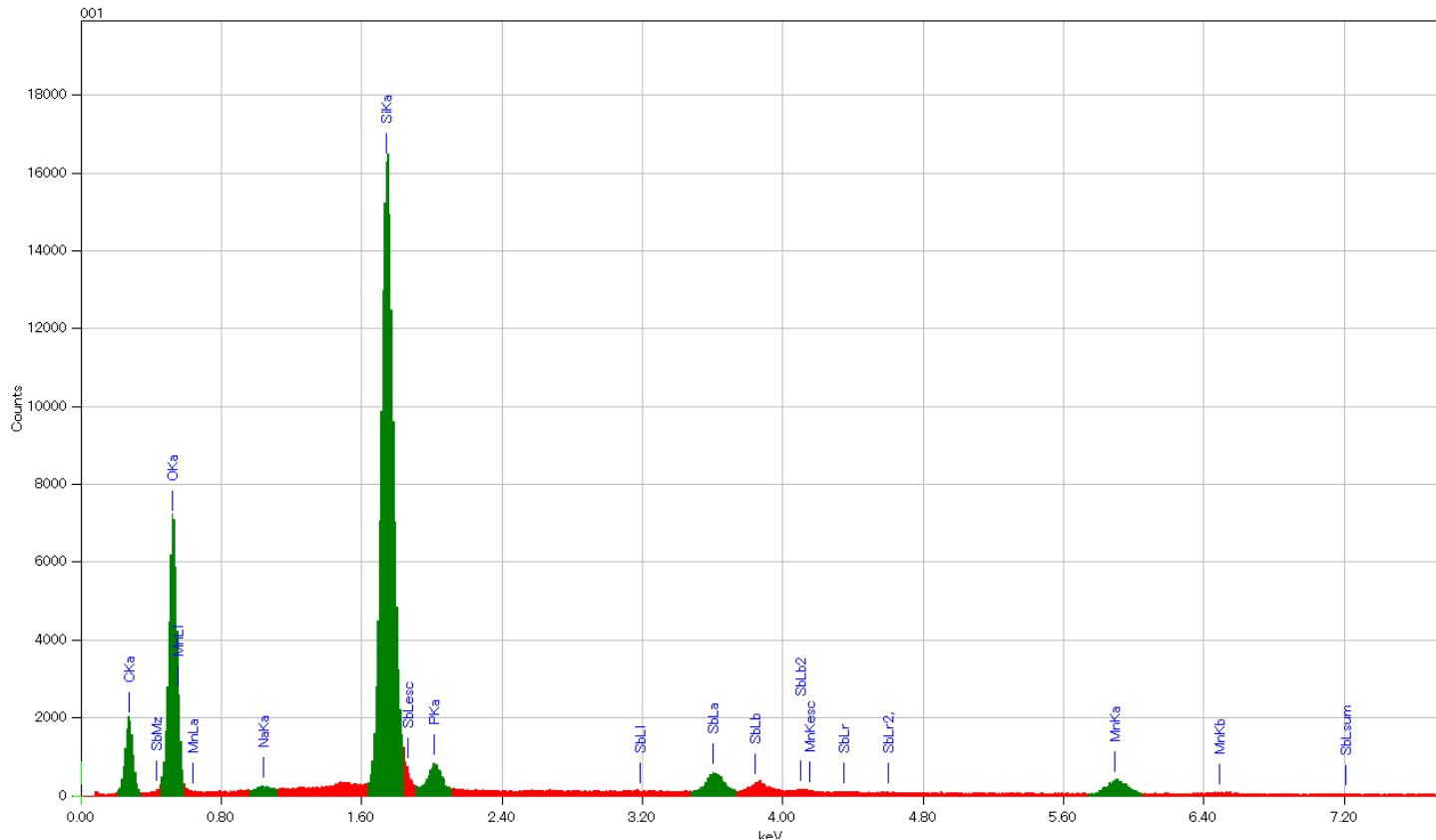
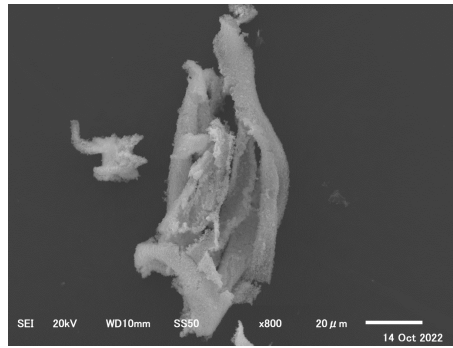


図 53: B 社製 PEN フィルムの灰分を電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分析装置で分析した時の画像 (上) とその結果 (下)。灰分に電子線を照射し、放射される特性 X 線の波長とその強度を測定した。

テフロン容器に移す

Si を溶かすことのできるフッ化水素酸を用いて溶液化する必要があるが、石英には耐フッ化水素酸性がないため、灰分を石英ビーカー (または蒸発皿) から耐フッ化水素酸性のあるテフロン容器へ移し替えた。石英ビーカー (または蒸発皿) に残っている灰分をフッ化水素酸 (3.8%, TAMAPURE-AA100) 10 mL で洗い出すようにしてテフロン溶液に移し替えた。

酸試薬を加えて加熱

15.2 mol/L 硝酸 2 mL、フッ化水素酸 (38%, TAMAPURE-AA100) 1 mL、過塩素酸 (70%, TAMAPURE-AA100) 0.5 mL 加えて、ホットプレートに 200 °C に設定し加熱する。このとき、試料に熱が伝わるように図 55 のようにテフロン容器をホルダーに入れた。過塩素酸と有機物が反応して白煙が出始めたら、硝酸 2 mL、フッ化水素酸 1 mL を加えてホットプレートの温度を 240 °C に上げる。試薬が蒸発したら硝酸溶液化を行う。硝酸溶液化後も図 56 のようにややピンクがかかった茶色の沈殿物が残ってしまったが、フィルター (0.45 μm、メンブランフィルター) で濾過して ICP-MS で測定を行った。

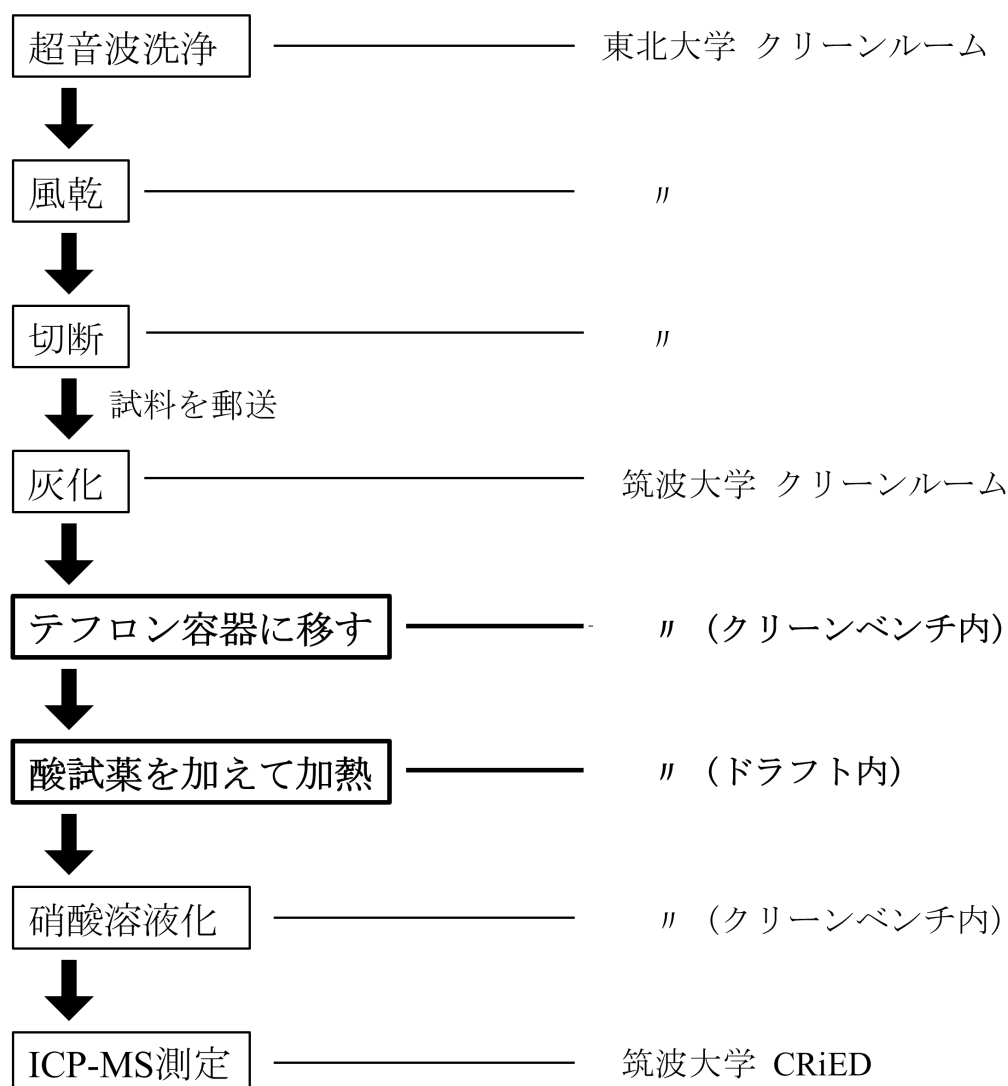


図 54: B 社製 PEN フィルム測定の手順

2.2 添加回収実験

B 社製 PEN フィルム 1.0 g に 500 ppt の標準溶液を 50 μL 添加し、期待した濃度が測定できるかの添加回収実験を行なった。1.0 g の PEN フィルムのみの試料と、1.0 g の PEN フィルムに標準溶液を添加した試料を 3 つ、第 4 章 2.1 節で述べた手順で測定した。

その結果を図 57 と表 15 に示す。 ^{232}Th の回収率が非常に低くなったが、これは図 56 の沈殿物に Th が取り込まれてしまう可能性が原因として考えられる。

表 15: B 社製 PEN フィルムの添加回収実験結果

	^{238}U	^{232}Th
実際の添加量 (pg)	28.7 \pm 4.3	29.7 \pm 4.9
測定された添加量 (pg)	24.6 \pm 0.5	9.5 \pm 1.4
回収率 (%)	85.7 \pm 1.7	31.9 \pm 4.6



図 55: テフロン溶液に移し替えた試料を加熱している様子

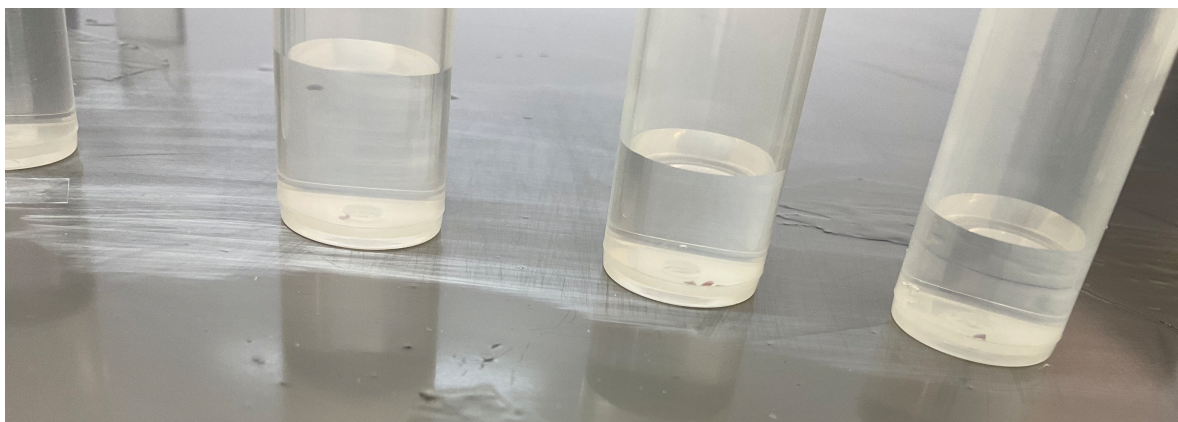


図 56: ピンク～茶色の沈殿物

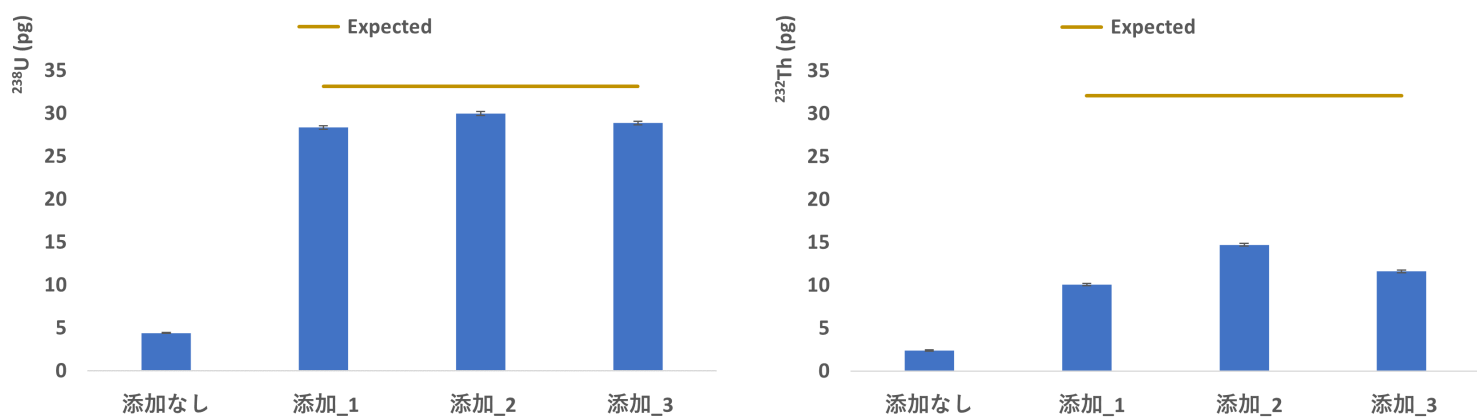


図 57: B 社製 PEN フィルムの添加回収実験結果 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)

2.3 測定結果

B社製PENフィルム0.5g, 0.8g, 1.0gの試料を第4章2.1節で述べた手順で測定した。測定結果を以下の図58に示す。

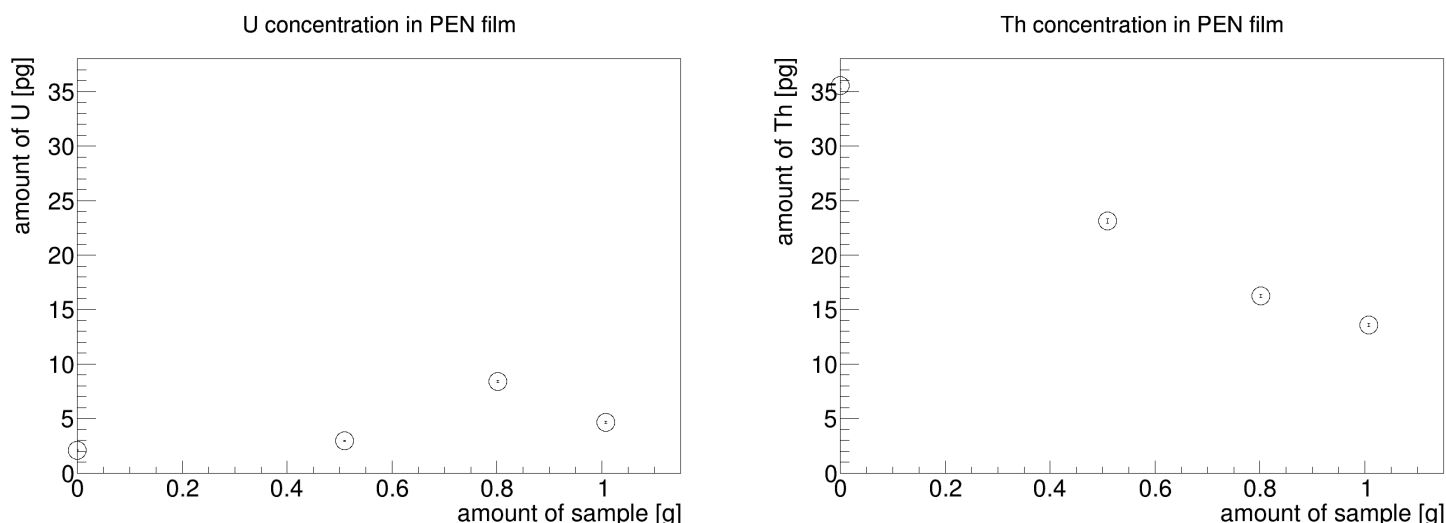


図 58: B社製PENフィルム中の ^{238}U (左), ^{232}Th (右)量の測定結果

測定をもとにパターンプロットを作成(^{238}U (左)したが、 ^{232}Th (右))いずれの場合も直線を引くことができず、 ^{238}U (左), ^{232}Th を定量することができなかった。特に操作ブランク試料の ^{232}Th はPENフィルムを測定した試料よりも値が高くなってしまった。これは前2.2でも述べた、溶かしきれなかった沈殿物にThが取り込まれている可能性が原因として考えられる。そもそも ^{232}Th の操作ブランクの値が高い理由としては、溶液化のために使用する試薬の量と工程が増えたことでブランク管理が難しくなっていることが挙げられる。特に、石英ビーカー(または蒸発皿)からテフロン容器に試料を移し替える際、フッ化水素酸で石英表面が削られているため、削られた石英が汚染源となっている可能性がある。

今後B社製PENフィルムの ^{238}U (左), ^{232}Th 濃度を定量するためには、使用する試薬の量などを調整して溶け残りの出ない溶液化方法を検討することに加えて、試薬への耐性を考慮しながら使用器具のブランクを管理する必要がある。

また、B社製PENフィルムの灰分の主成分であったSiは、フィルム製造時の添加物であるフィラーに入っていると予想される。このフィラーがフィルムに添加されていると、KamLAND2-Zenのバルーンフィルムとして適切でない可能性が高い。そのため、まずはフィラーのないフィルムが作成可能か検討する必要がある。

2.4 B社PENフィルム原材料

PENの原材料はペレット状である。このペレット測定に対する添加回収実験を行っていないが、B社製PENフィルムの原材料であるペレットについての測定も行った。

先に述べたようにB社のPENフィルムを灰化した後の残留物にはSiが含まれていた。しかし、B社ペレットの灰分についても電子顕微鏡によるエネルギー分散型X線分析を行ったところ、Siは入っていないことが確かめられた。そこで、B社ペレットはA社製PENフィルムと同様の手順で硝酸溶液化が可能であると判断し実行したところ、溶け残りが生じた。この溶け残りへの対処として、溶液化の前に15.2 mol/L硝酸2 mLを加えてホットプレートで140 °Cで加熱してから硝酸溶液化を試みたが、それでも図59のように沈殿物が残った。沈殿物が残ったままだが、この図59の試料をICP-MSで測定した。

測定結果を図 60 に示す。 ^{238}U のグラフの傾きは 0.87 ± 0.09 ppt であった。添加回収実験を行なっておらず、灰化後の灰分も硝酸で溶かしきれなかったため参考の値だが、加工後の PEN フィルムより不純物量が少ないことが期待できる。 ^{232}Th はパターンプロットを作成したが、直線が得られなかったため定量不可であった。今後、サンプル量や使用する試薬を調整し溶け残りのでない溶液化手法の検討と添加回収実験を行った上で、濃度を定量する必要がある。

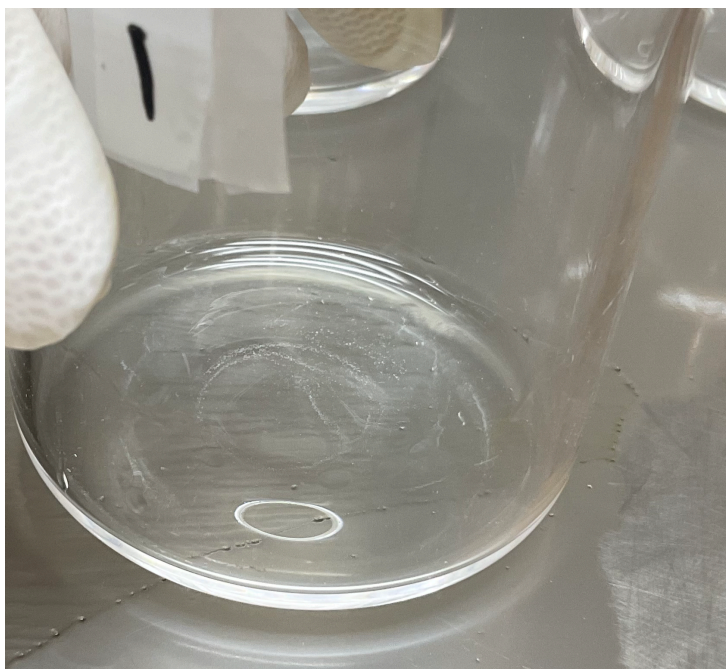


図 59: 硝酸で溶液化した溶け残りがあった

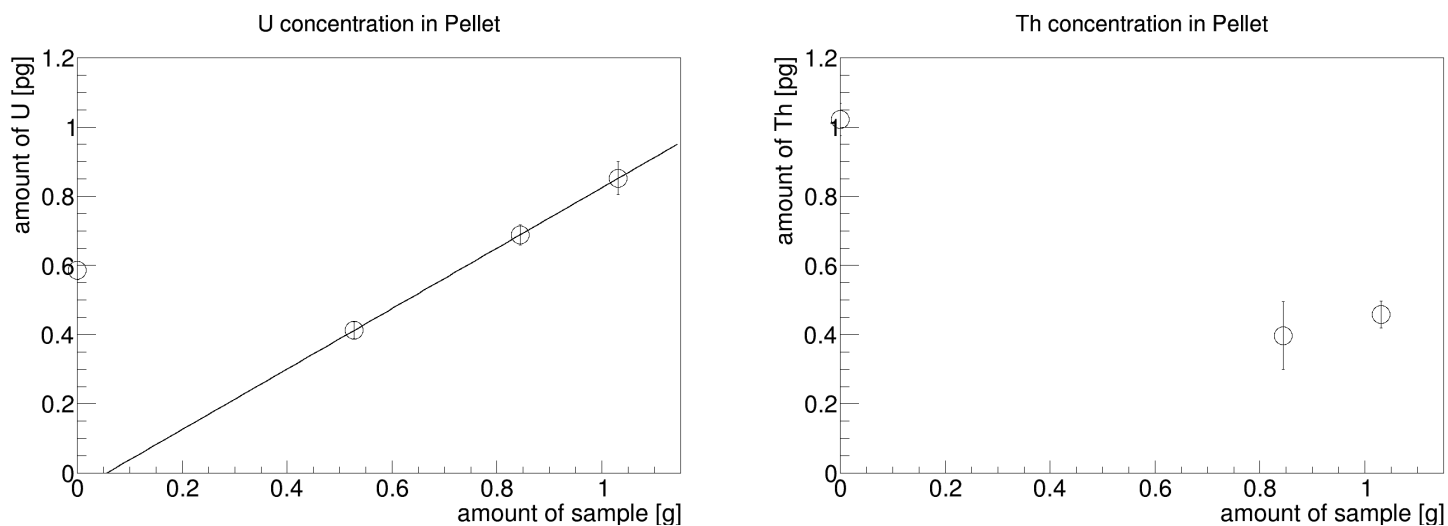


図 60: B 社製 PEN フィルム原材料中の ^{238}U (左), ^{232}Th (右) 量の測定結果。Th の 0.5 g は検出限界以下。

第5章 Bis-MSB の測定

本章では、先行研究により KamLADN2-Zen に導入することが決定された波長変換剤 Bis-MSB の放射性不純物量の測定と、その結果有意な放射性不純物が確認された Bis-MSB の純化手法の開発について述べる。

1 測定方法

Bis-MSB は薬匙で必要な量を測り取り、汚染を避けるために、洗浄したユニパックに入れて筑波大学に郵送した。筑波大学クリーンルームクリーンベンチ内で薬匙で秤量した。図 61 のように灰化装置の炉内に設置し、図 28 で示したように、最大温度 600 °C で 5 時間半ほど加熱することで、灰化をすることができた。



図 61: Bis-MSB を灰化炉に設置した様子

2 添加回収実験

Bis-MSB 0.2 g のみの試料と、Bis-MSB 0.2 g に 1 ppb の標準溶液を 200 μ L 添加した試料を 3 つ作成し、測定を行った。なお、この測定には次節で述べる 2 つのロットのうち、ロット 2 を用いた。

その結果を図 62 と表 16 に示す。 ^{238}U 、 ^{232}Th 共に 60~70% とやや低い値であったため、Bis-MSB の濃度を決定するにはこれらの値を考慮し、回収率で割った値を使用することとした。

表 16: Bis-MSB の添加回収実験結果

	^{238}U	^{232}Th
実際の添加量 (pg)	199.5 \pm 4.9	199.0 \pm 3.7
測定された添加量 (pg)	132.6 \pm 4.3	124.2 \pm 2.0
回収率 (%)	66.4 \pm 2.3	62.4 \pm 1.0

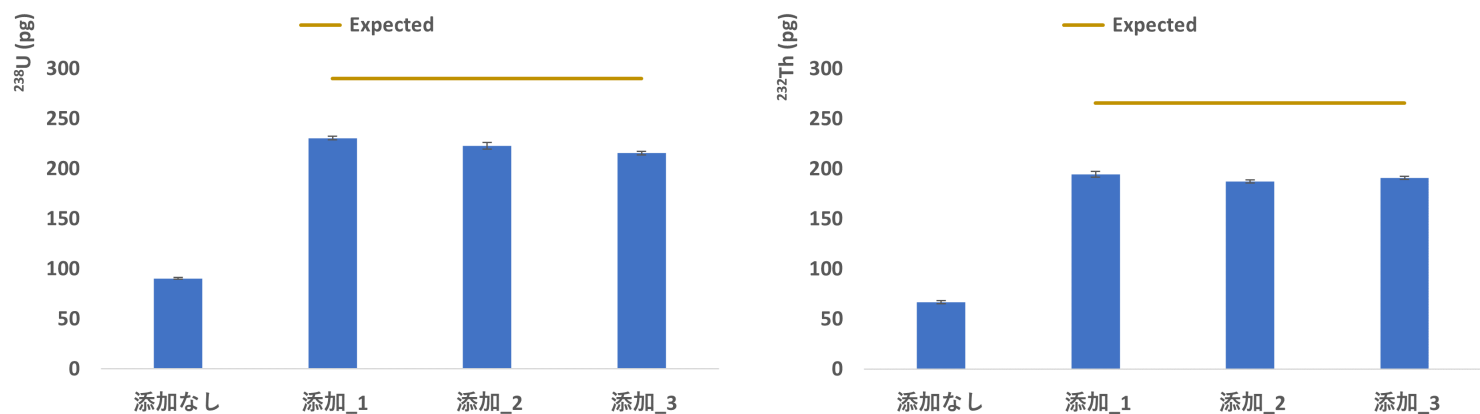


図 62: Bis-MSB の添加回収実験結果 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)

3 測定結果

Bis-MSB の測定では、2つの異なるロットの 0.2 g, 0.3 g, 0.5 g の試料を測定した。ロット 1 は異なる試料を 3 回繰り返して測定し、ロット 2 は 1 回測定を行った。その結果をそれぞれ図 63、図 64 に示す。

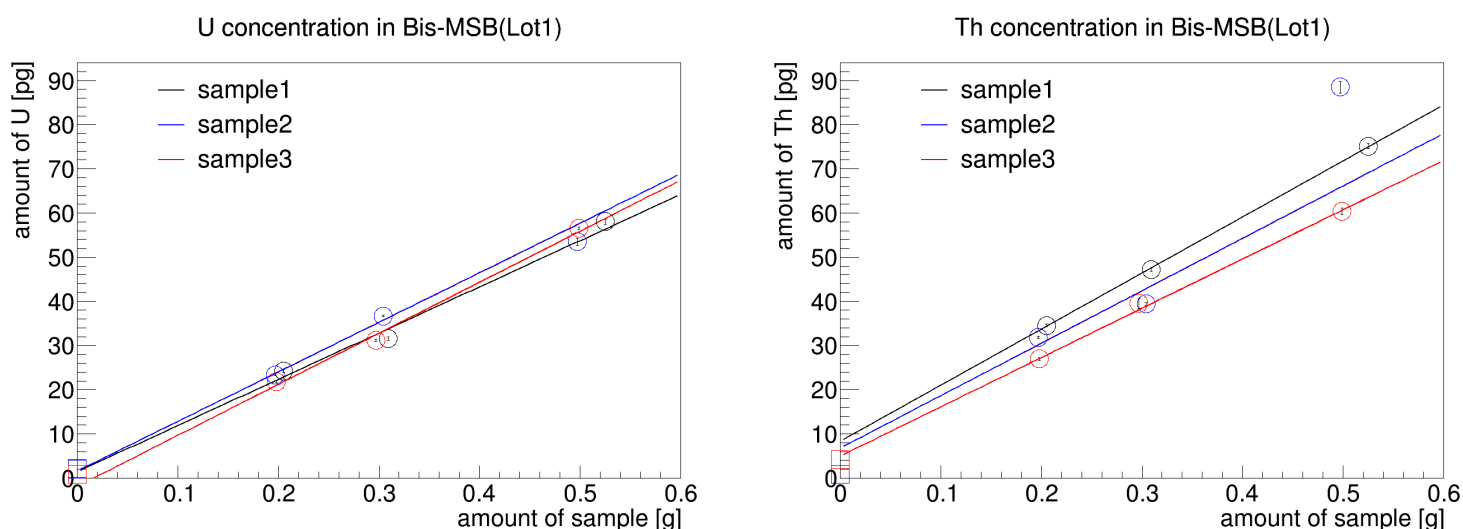


図 63: Bis-MAB(ロット 1) の異なる 3 サンプル中の ^{238}U (左) と ^{232}Th (右) 量の測定結果

この傾きから濃度を求め、さらに本章前 2 節で求めた回収率を考慮し、回収率で割った値を表 17 に示す。ロット 1 の ^{238}U , ^{232}Th 濃度は異なる 3 つのサンプルの測定結果の加重平均をとり、そのばらつきから標準誤差を計算した。不純物量にロット依存性が見られたが、測定した 2 つのロットではどちらも要求値を上回る ^{238}U , ^{232}Th 量が含まれることが明らかになった。そこで、次節では Bis-MSB の純化の開発・研究について述べる。

4 純化

本節では、KamLAND2-Zen の要求値を超える ^{238}U , ^{232}Th 濃度であることが分かった Bis-MSB の純化の開発・研究について述べる。

純化方法として液々抽出を採用した。液々抽出法は、有機溶媒溶液と水溶液と混合して、有機溶媒溶液中の不純物、特にイオン性の不純物を水溶液中に分離する手法である。この手法は、KamLAND の液体シンチレータの純

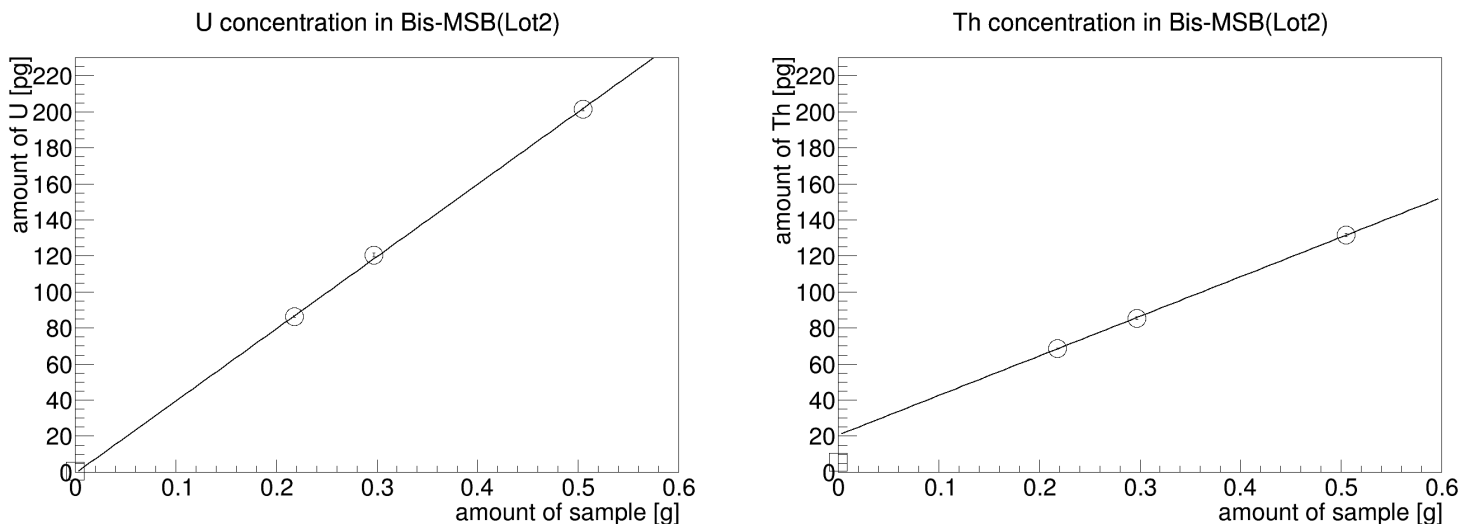


図 64: Bis-MAB(ロット 2) 中の ^{238}U (左) と ^{232}Th (右) 量の測定結果

表 17: Bis-MSB 中の ^{238}U , ^{232}Th 量要求値と測定結果。括弧内は回収率を考慮する前の値で、グラフの傾きに相当。

	^{238}U [ppt]	^{232}Th [ppt]
要求値	30	100
ロット 1 (サンプル 1)	157 ± 6 (105 ± 2)	203 ± 5 (127 ± 2)
ロット 1 (サンプル 2)	169 ± 7 (112 ± 2)	190 ± 6 (119 ± 3)
ロット 1 (サンプル 3)	174 ± 6 (115 ± 1)	179 ± 5 (112 ± 3)
ロット 1	167 ± 5 (112 ± 3)	192 ± 7 (121 ± 4)
ロット 2	603 ± 21 (401 ± 4)	352 ± 8 (220 ± 3)

化など、多くの実験で用いられた手法である。Bis-MSB を溶かした液体シンチレータと超純水や硝酸溶液などとの液々抽出の研究を行った。純化後の ^{238}U , ^{232}Th 量を評価するために、プソイドクメン (PC) に Bis-MSB を溶かしたまま ^{238}U , ^{232}Th 量を評価する方法を開発した。並行して、発光量・蛍光スペクトル測定等の液体シンチレータとしての性能の評価も行った。

4.1 液々抽出

液々抽出は、水溶液と有機溶媒とを振り混ぜた後、水溶液相と有機溶媒相を個別に抽出する操作である。先行研究 [48] より、この操作によって無機物は有機相から水相に移動することがあることが分かっている。Bis-MSB は固体であるため、本研究では Bis-MSB を溶解させた PC を有機相とする。そして、その有機相から ^{238}U , ^{232}Th を水相側に取り除くことを目的に液々抽出を行う。

液々抽出には分液ロートを用いる。Bis-MSB を溶解させた PC と超純水を分液ロートに入れ、振とうさせ、振とう後は分液ロートをスタンドに立てて水相と有機相が分離するのを待ち、分離後は下から水相を、上から有機相を抽出する。

4.2 有機液体試料の測定方法の開発

液々抽出を行うためには有機溶液を取り扱う必要があるが、その一方で、有機溶液を灰化することは、一般には容易では無い。その理由は、灰化のために加熱するときに突沸などの現象が生じ、測定したい元素や成分が失われてし

もう恐れが非常に高いからである。液々抽出をした後の Bis-MSB 中の放射製不純物量を評価するためには、溶媒である PC から抽出するか、溶解している PC ごと測定する必要がある。Bis-MSB が溶解している PC ごと測定を行う場合、PC が灰化可能であることと、PC 中に含まれる ^{238}U , ^{232}Th 量が Bis-MSB 中の量に比べて無視できるほど少ないことが条件である。PC から蒸留法等を用いて Bis-MSB を分離する場合にも、PC のみを揮発させる過程で PC 中の ^{238}U , ^{232}Th は揮発せずに Bis-MSB 側に残ると考えられるため、PC 中の不純物量が少ないことが必要である。そこで、まずは PC のみでの測定方法の検討と PC 中の ^{238}U , ^{232}Th 量測定を行った。

PC の測定方法

PC の沸点は $169\text{ }^{\circ}\text{C}$ [49] であるため、PC を石英ビーカーに入れドラフト内でホットプレートで加熱することで蒸発乾固が可能である。その後残った有機物を灰化して分解すれば、硝酸溶液化を行い ICP-MS で測定することができる。

具体的には以下の手順で測定を行った。

1. PC を 100 mL 石英ビーカーに入れ、 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ のホットプレートの上で蒸発乾固させた。
2. その後ビーカーを最高温度 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 3 時間半ほど灰化した。
3. 灰化後の試料を硝酸溶液化し、ICP-MS で測定した

なお、PC は PTFE ボトルに入れて東北大学から筑波大学に郵送した。

PC の添加回収実験

PC 100 g のみの試料と、PC 100 g に 1 ppb 標準溶液を $25\text{ }\mu\text{L}$ 添加した試料を 3 つ作成・測定した。標準溶液を添加した 3 つのサンプルのうち、1 つのサンプルに実験上の明らかな不備があったため、回収率の計算からは除いた。

図 65 と表 18 に結果を示す。 ^{232}Th は回収率がやや低いが、 ^{238}U (左) はほぼ 100%、 ^{232}Th は約 80% 回収できているためこの測定方法で PC の不純物量測定を行うこととした。

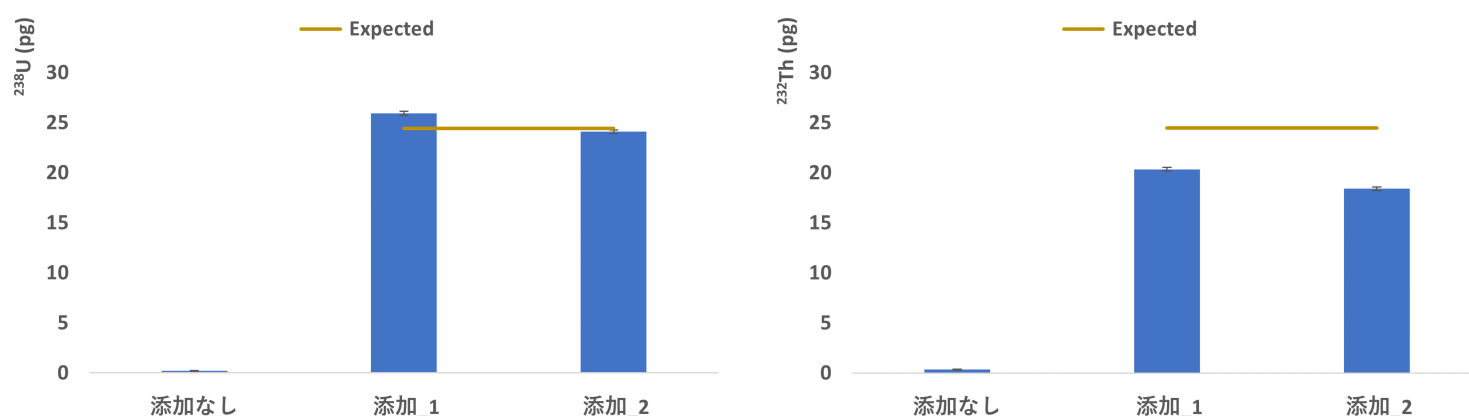


図 65: PC の添加回収実験結果 ^{238}U (左) と ^{232}Th (右)

表 18: PC の添加回収実験結果

	^{238}U	^{232}Th
実際の添加量 (pg)	24.2 ± 0.6	24.1 ± 0.4
測定された添加量 (pg)	24.8 ± 0.9	19.0 ± 1.0
回収率 (%)	102.3 ± 1.7	78.6 ± 2.4

PC の測定結果

PC 100 g, 300 g, 500 g を前述の手順で測定した。その結果を図 66 に示す。パターンプロットを作成したが直線が得られなかったため、濃度はとり得る最大値としての 500 g の測定結果から見積もった。

500 g の測定結果から見積もられる PC 中の ^{238}U , ^{232}Th 濃度はそれぞれ、0.030 ppt、0.017 ppt であり、表 19 に示すように Bis-MSB 中の ^{238}U , ^{232}Th 濃度に対して十分低く無視できることが分かった。

よって液々抽出による純化後の Bis-MSB の ^{238}U , ^{232}Th 量測定は、PC に Bis-MSB を溶解させた状態の試料を蒸発乾固させ、後に灰化、硝酸水溶化することで測定できることが示された。従って、この手法で、Bis-MSB 中の ^{238}U , ^{232}Th 量測定を行う事に決定した。

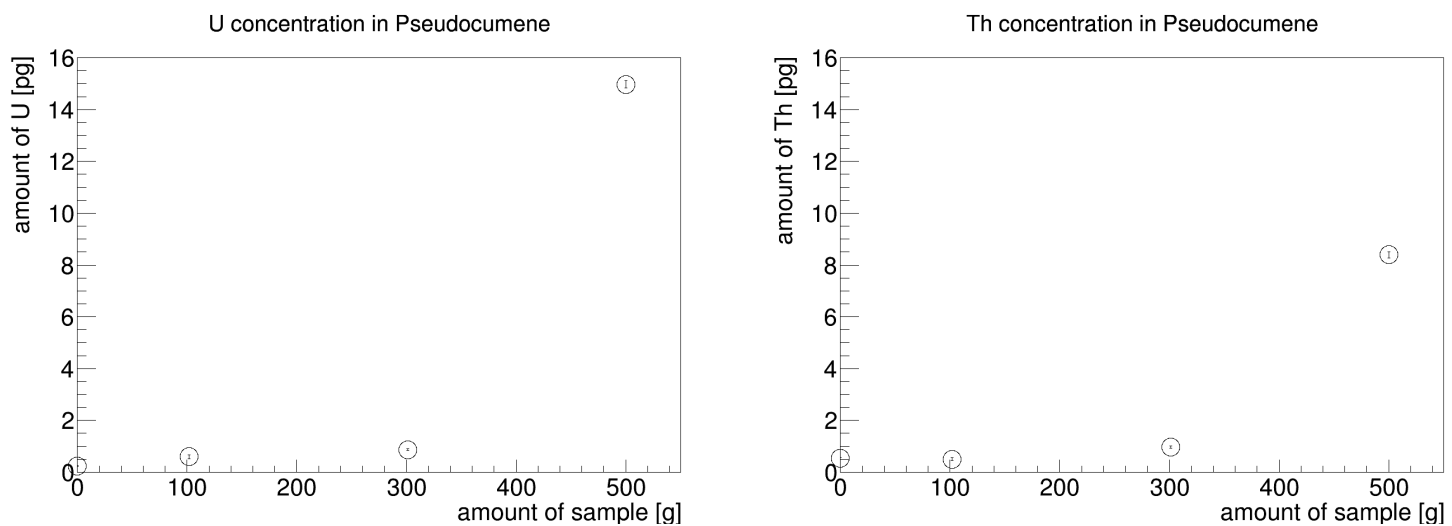


図 66: PC 中の ^{238}U (左) と ^{232}Th (右) 量の測定結果

表 19: PC 中の ^{238}U , ^{232}Th 量の見積もりと Bis-MSB 中の ^{238}U , ^{232}Th 量との比較

	^{238}U [ppt]	^{232}Th [ppt]
Bis-MSB (ロット 1)	167 ± 5	192 ± 7
Bis-MSB (ロット 2)	603 ± 21	352 ± 8
PC (見積もり)	0.030	0.017

4.3 液々抽出の手順と純化後の測定結果

これらの結果、有機液体である PC をホットプレートで蒸発乾固することにより、溶液試料を作成して測定可能であることが確かめられたので、Bis-MSB を溶かした PC でも同様に測定を行うこととした。図 67 に示す手順で液々抽出と試料の作成、測定を行った。試料の組成は以下に示す通りで、液々抽出には 100 mL の PFA 製分液漏斗 6 本を用いた。

- PC 30 mL
- Bis-MSB(ロット 2) 50 mg (1.67 g/L)
- (液々抽出のための) 超純水 30 mL

Bis-MSB は ICP-MS の測定時に ^{238}U , ^{232}Th のカウントが十分見えるように、PC に溶ける最大量と考えられる量を溶解させた。

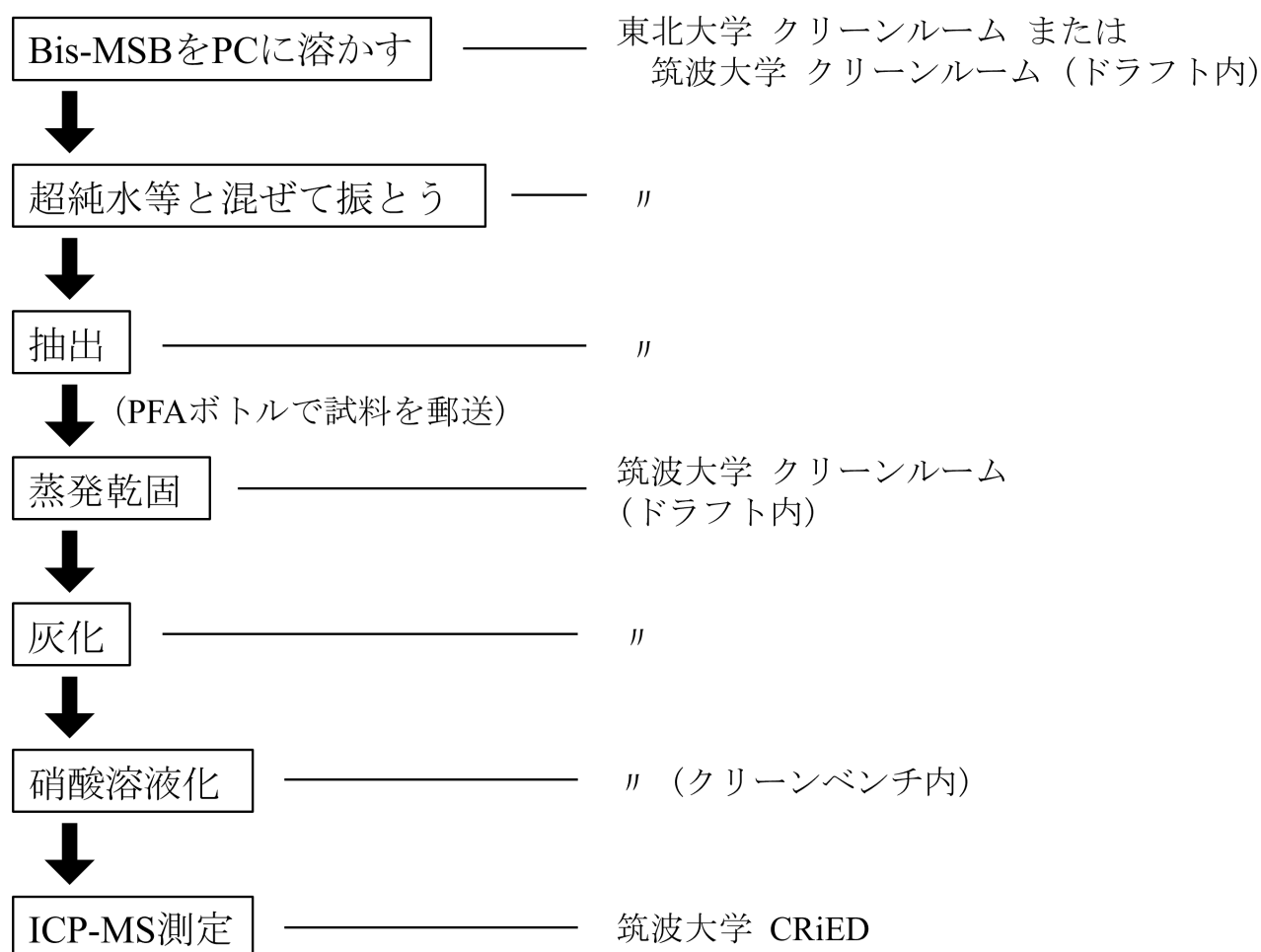


図 67: 東北大学または筑波大学で液々抽出を行い試料を作成・測定する手順

まず初めに、Bis-MSB の液々抽出を東北大学で行い筑波大学に試料を郵送して不純物量測定を複数回行ったところ、この複数回の測定において、再現性に乏しい結果が得られた。特に、液々抽出前の ^{238}U , ^{232}Th 量が著しく少ない測定結果が得られた場合があるなど、作業工程中に何か問題が生じている可能性が考えられた。検討の結果、東北大学で液々抽出を行った後に、測定のために筑波大学に輸送するのに使用した PFA ボトルに問題があると推察された。そこで、試料を PFA ボトルに入れて輸送する工程を除くために、筑波大学でも液々抽出を行った。ここでは、東北大学クリーンルームで液々抽出を行った試料と、筑波大学で液々抽出を行った試料の測定結果を述べる。

東北大での液々抽出

東北大学で行った液々抽出では、まず PC と Bis-MSB を PFA ボトルに入れ、50 °C のお湯でボトルを湯煎して Bis-MSB を PC に溶かした。湯煎したのは、Bis-MSB を容易に溶解させるためである。そして、以下の 3 つの条件でそれぞれ 3 サンプルずつ液々抽出を行い、PC を PFA ボトルに抽出した。以降の試料作成、測定の手順は図 67 の通りである。

- 液々抽出前 (分液ロートの操作あり) : Bis-MSB が溶解した PC を PFA 分液ロートに移して、何も加えず 20 分手で振とう。
- 液々抽出後 (20 分を 1 回) : Bis-MSB が溶解した PC を PFA 分液ロートに移して、超純水を加えて 20 分手で振とう。
- 液々抽出後 (5 分を 4 回) : Bis-MSB が溶解した PC を PFA 分液ロートに移して、超純水を加えて 5 分手で振とう。水相は捨てて、新しく超純水を加えて 5 分間振とう。これを 4 回行う。

測定結果を表 20 に示す。前 4.2 節で述べたように PC は綺麗であることが分かっているため、測定された ^{238}U , ^{232}Th が全て 150 mg の Bis-MSB 由来としたときの Bis-MSB の濃度を見積り、表 20 の括弧内に示す。

表 20: 東北大学で行った液々抽出前後の ^{238}U , ^{232}Th 量測定結果。3 サンプルを合体させ 1 サンプルにして測定した。括弧内は ^{238}U , ^{232}Th が全て Bis-MSB(150 mg) 由来としたときに見積もられる Bis-MSB 中の濃度。比較のために Bis-MSB 中濃度の測定結果 (表 17 の数字) と要求値も示す。

	^{238}U [pg] (^{238}U [ppt])	^{232}Th [pg] (^{232}Th [ppt])
液々抽出前 (分液ロートの操作あり)	62.7 ± 2.4 (417 ± 2)	42.4 ± 5.6 (283 ± 4)
液々抽出後 (20 分を 1 回)	20.3 ± 0.2 (135 ± 1)	15.1 ± 0.3 (101 ± 2)
液々抽出後 (5 分を 4 回)	22.8 ± 0.2 (152 ± 1)	16.9 ± 0.2 (112 ± 1)
Bis-MSB 測定値 (回収率考慮後)	603 ± 21	352 ± 8
Bis-MSB 要求値	30	100

液々抽出後試料の測定結果から見積もられる Bis-MSB の ^{238}U , ^{232}Th 濃度は液々抽出前に比べおよそ 1/3 程度低減された。この測定の回収率は未測定であるが、仮に回収率を 100% と仮定すると、 ^{232}Th に関しては、KamLAND2-Zen の要求値に近い値まで低減されたことになる。 ^{238}U に関してはさらなる低減が必要であることに加え、回収率が 100% より低い場合には ^{232}Th も同様に更なる低減が必要である。液々抽出の回数が多いほど ^{238}U , ^{232}Th 量を低減できることを期待したが、20 分間振とうの液々抽出 1 回と 5 分間振とうの液々抽出 4 回では期待通りの結果にはならなかった。そこで、より Bis-MSB 中の不純物量を低減する液々抽出方法を検討するために、用いる水溶液相の液性を中性 (超純水) 以外に変化させて液々抽出を行った。

東北大での条件を増やした液々抽出

先と同様に、まず PC と Bis-MSB を PFA ボトルに入れ、50 °C の超純水で湯煎して溶かした。Bis-MSB が溶けた PC を PFA 分液ロートに移し、以下の 4 つの条件でそれぞれ 3 サンプルずつ液々抽出を行い、PC を PFA ボトルに抽出した。ただし、振とうはどれも振とう器を用いて毎分 300 回転の速さで 20 分間行った。また、液々抽出前 (分液ロートの操作なし) のサンプルとして、PFA ボトルで PC に Bis-MSB を湯煎で溶かしたのみのサンプルも作成した。以降の試料作成、測定の手順は図 67 の通りである。

- 液々抽出前 (分液ロートの操作あり) : Bis-MSB が溶解した PC を PFA 分液ロートに移して、何も加えず振とう。

- 液々抽出後 (超純水) : Bis-MSB が溶解した PC を PFA 分液ロートに移して、超純水を加えて振とう。
- 液々抽出後 (硝酸) : Bis-MSB が溶解した PC を PFA 分液ロートに移して、硝酸 (0.15 mol/L) を加えて振とう。
- 液々抽出後 (TMSC) : Bis-MSB が溶解した PC を PFA 分液ロートに移して、TMSC を 100 倍に希釈した溶液を加えて振とう。

測定結果を表 21 に示す。測定された ^{238}U , ^{232}Th が全て 50 mg の Bis-MSB 由来としたときの Bis-MSB の濃度を見積り、表 21 の括弧内に示す。

表 21: 東北大学で条件数を増やして行った液々抽出前後の ^{238}U , ^{232}Th 量測定結果。3 サンプルずつの測定結果の加重平均をとり、ばらつきから誤差を計算した。括弧内は ^{238}U , ^{232}Th が全て Bis-MSB(50 mg) 由来としたときに見積もられる Bis-MSB 中の濃度である。 ^{232}Th の上限値が試料によって異なるのは、液々抽出後 (TMSC) のみ ICP-MS の測定日が異なりブランクの ^{232}Th 濃度が高かったためと考えられる。比較のために前回の液々抽出前 (分液ロート操作あり) から見積もられる Bis-MSB 中濃度 (表 20 の数字) と、Bis-MSB 中濃度の測定結果 (表 17 の数字) も示す。

	^{238}U [pg] (^{238}U [ppt])	^{232}Th [pg] (^{232}Th [ppt])
液々抽出前 (分液ロートの操作なし)	5.5 ± 1.3 (109 ± 27)	5.6 ± 0.8 (112 ± 16)
液々抽出前 (分液ロートの操作あり)	0.30 ± 0.11 (6.0 ± 2.1)	< 0.28 (< 5.6)
液々抽出後 (超純水)	0.24 ± 0.02 (4.7 ± 0.4)	< 0.28 (< 5.5)
液々抽出後 (硝酸)	0.47 ± 0.07 (9.5 ± 1.5)	0.9 ± 0.2 (18 ± 4)
液々抽出後 (TMSC)	0.12 ± 0.02 (2.4 ± 0.5)	< 1.0 (< 20)
Bis-MSB (回収率考慮後)	603 ± 21	352 ± 8
液々抽出前 (前回、分液ロートの操作あり)	417 ± 2	283 ± 4

液々抽出前のサンプル測定結果から見積もられる Bis-MSB 中 ^{238}U , ^{232}Th 濃度が期待される値 (前回の液々抽出前 (分液ロート操作あり) 測定結果から見積もられる Bis-MSB 中濃度) よりも低いことから、測定に問題があったと考えられる。

液々抽出前 (分液ロートの操作なし) のサンプルの値が低いことから、何らかの成分が試料の輸送に使用している PFA ボトルへ吸着した可能性を考えた。加えて、液々抽出前 (分液ロートの操作なし) に比べ液々抽出前 (分液ロートの操作あり) のサンプルの値が極端に低いことから、ボトルと同じく PFA 製の分液ロートにも何らかの成分が吸着した可能性を考えた。

実際に、Th は弱酸性～中性の溶液中ではテフロン等の容器に吸着されることが知られている。Th が吸着された PFA ボトルを 1 mol/L から 2 mol/L 程度の硝酸で洗うと Th が回収される。そこで、液々抽出に用いた PFA 製の分液ロートと、試料の輸送に用いた PFA 製のボトルを洗った硝酸溶液を測定した。

PFA 容器のブランク測定

まずは洗浄後の使用前の PFA 分液ロートと、液々抽出後の洗浄前の PFA 分液ロートに 1.5 mol/L 硝酸 50 mL を加えて 20 分振とう器で振とうした (毎分 300 回転)。その硝酸溶液を 50 mL PFA ボトルに抽出し、筑波大学で蒸発乾固、硝酸溶液化して ICP-MS で測定した。

表 22 に結果を示す。使用前、使用後ともに値が低かったため、液々抽出後の PFA の分液ロートには ^{238}U , ^{232}Th は吸着しておらず、その後も問題なく洗浄ができていると考えられる。

続いて、PC 試料を入れて輸送に用いた PFA ボトルに 3 mol/L 硝酸 10 mL を加え、20 分振とう器で振とうした。その硝酸溶液を筑波大学で蒸発乾固、硝酸溶液化して ICP-MS で測定した。なお、PC 試料を入れて輸送に用

表 22: PFA 分液ロート使用前後の ^{238}U , ^{232}Th 量

ロート	^{238}U [pg]		^{232}Th [pg]	
	使用前	使用后	使用前	使用后
ロート 1	0.18 ± 0.02	0.21 ± 0.02	0.77 ± 0.04	< 0.17
ロート 2	0.15 ± 0.02	0.37 ± 0.02	0.32 ± 0.04	< 0.16
ロート 3	0.30 ± 0.02	0.37 ± 0.02	0.52 ± 0.06	< 0.16
ロート 4	0.28 ± 0.02	0.33 ± 0.02	1.21 ± 0.05	< 0.16
ロート 5	0.72 ± 0.03	0.37 ± 0.02	0.82 ± 0.04	< 0.17
ロート 6	0.18 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.57 ± 0.04	0.63 ± 0.04

いたボトルに加えて、液々抽出前に Bis-MSB を PC に溶かす工程のみに使用していた PFA ボトルについても同様の測定を行った。

表 23 に結果を示す。液々抽出前 (ロート操作なし) 試料が入っていたボトルと、Bis-MSB を PC に溶かす工程に使用していたボトルからは多量の ^{238}U , ^{232}Th が測定された。これら 2 つのボトルは PC と Bis-MSB が最初に触れる容器であるため、Bis-MSB 中の ^{238}U , ^{232}Th が容器に吸着した可能性がある。ただ、中性の溶液中で Th がテフロンに吸着される反応は U では見られないことである。測定した PFA ボトルから ^{238}U , ^{232}Th どちらも多量に検出されたことを踏まえると、Bis-MSB そのものがボトルに吸着された可能性も考えられる。

表 23: 試料を入れて輸送していた PFA ボトルの使用後の ^{238}U , ^{232}Th 量

ボトルに入っていた試料	^{238}U [pg]	^{232}Th [pg]
液々抽出前 (ロート操作なし)	97.1 ± 0.5	55.5 ± 0.3
液々抽出前 (ロート操作あり)	0.47 ± 0.03	0.60 ± 0.03
液々抽出後 (超純水)	0.43 ± 0.03	0.91 ± 0.04
液々抽出後 (硝酸)	0.19 ± 0.02	< 0.52
液々抽出後 (TMSC)	< 0.12	< 0.48
Bis-MSB を PC に溶かすのに使用	258.8 ± 1.1	104.3 ± 0.5

筑波大での液々抽出

前述のように一部の試料の ^{238}U , ^{232}Th 、または Bis-MSB そのものが PFA ボトルに吸着していたことが考えられるため、PFA ボトルでサンプルを輸送する工程を除くために筑波大学で液々抽出を行った。筑波大学では、まず PC と Bis-MSB を 50 mL(または 100 mL) ビーカーに入れて、60 °C 程度のホットプレートで温めて Bis-MSB を溶解させた。そして、以下の 2 つの条件で 3 サンプルずつ液々抽出を行い、PC を PFA ボトルに抽出した。

- 液々抽出前 (分液ロートの操作あり) : Bis-MSB が溶解した PC を PFA 分液ロートに移して、何も加えず振とう。
- 液々抽出後 : Bis-MSB が溶解した PC を PFA 分液ロートに移して、超純水を加えて振とう。

振とうはどれも手動で 20 分間行った。液々抽出前 (分液ロートの操作なし) のサンプルとして、ビーカーに PC と Bis-MSB 入れて Bis-MSB を溶かしたのみのサンプルも作成した。また、液々抽出に使用した超純水についてもビーカーに抽出して測定した。以降の試料作成、測定の手順は図 67 の通りである。

測定結果を表 24 に示す。測定された ^{238}U , ^{232}Th が全て 50 mg の Bis-MSB 由来としたときの Bis-MSB の濃度を見積り、表 24 の括弧内に示す。

表 24: 液々抽出前後の ^{238}U , ^{232}Th 量測定結果。3 サンプルずつの測定結果の加重平均をとり、ばらつきから誤差を計算した。括弧内は ^{238}U , ^{232}Th が全て Bis-MSB(50 mg) 由来としたときに見積もられる Bis-MSB 中の濃度。比較のために前回の液々抽出前(分液ロート操作あり)から見積もられる Bis-MSB 中濃度(表 20 の数字)と、Bis-MSB 中濃度の測定結果(表 17 の数字)も示す。

	^{238}U [pg] (^{238}U [ppt])	^{232}Th [pg] (^{232}Th [ppt])
液々抽出前(分液ロートの操作なし)	15.7 ± 1.3 (315 ± 27)	10.7 ± 1.5 (213 ± 29)
液々抽出前(分液ロートの操作あり)	10.2 ± 2.3 (208 ± 46)	6.0 ± 2.1 (123 ± 43)
液々抽出後(超純水)	9.9 ± 0.9 (206 ± 18)	7.1 ± 0.3 (147 ± 6)
液々抽出後の超純水	2.2 ± 0.03 (43.3 ± 0.6)	0.70 ± 0.02 (14.0 ± 0.5)
Bis-MSB(回収率考慮後)	603 ± 21	352 ± 8
液々抽出前(前々回、分液ロートの操作あり)	417 ± 2	283 ± 4

液々抽出前(分液ロートの操作なし)試料の測定結果から見積もられる Bis-MSB の ^{238}U , ^{232}Th 濃度は、期待される値(前回の液々抽出前(分液ロート操作あり)測定結果から見積もられる Bis-MSB 中濃度)と比べて、 ^{238}U は低いながら ^{232}Th 概ね一致した。一方で、液々抽出前(分液ロートの操作あり)試料の測定結果から見積もられる Bis-MSB の ^{238}U , ^{232}Th 濃度は期待される値に比べて低かった。このことから、やはり何らかの成分が PFA 製分液ロートに吸着していることが考えられる。しかし、表 22 に結果を示した、硝酸(1.5 mol)を用いて行った PFA 分液ロートのブランク測定では ^{238}U , ^{232}Th は検出されなかった。PFA 分液ロートのブランク測定では、一般的に吸着された ^{238}U , ^{232}Th を回収できるとされている硝酸濃度(1.5 mol/L)でロートの洗い出しを行ったが、より濃い硝酸溶液で洗い出しを行うと ^{238}U , ^{232}Th が検出された可能性が考えられる。 ^{238}U , ^{232}Th が検出された PFA ボトルのブランク測定に用いた硝酸濃度は 3 mol/L であったことも考慮すると、3 mol/L 程度の硝酸で再度 PFA 分液ロートのブランク測定を行って PFA 分液ロートへの吸着の有無を確認する必要がある。

液々抽出に使用した超純水からは表 24 に示すような ^{238}U , ^{232}Th 量が測定された。通常超純水を ICP-MS で測定しても ^{238}U , ^{232}Th 量は検出限界以下である(^{238}U : < 0.02 pg, ^{232}Th : < 0.07 pg)。したがって、測定された ^{238}U , ^{232}Th 量は液々抽出によって現れた ^{238}U , ^{232}Th であり、液々抽出によって ^{238}U , ^{232}Th が水相に移動したことが確認できた。

表 20 に結果を示した測定では液々抽出によって ^{238}U , ^{232}Th 量を約 1/3 程度に低減できることを示す測定結果が得られ、表 24 に結果を示した測定では液々抽出によって超純水に ^{238}U , ^{232}Th が移ったことを示す測定結果が得られた。以降の測定では再現性のある結果が得られなかった。使用器具への吸着への対処や未測定の添加回収率実験を含めて、Bis-MSB 純化前後の ^{238}U , ^{232}Th に対して、再現性のある純化方法と定量的な評価方法の確立が必要である。それに加えて、表 20 に示した結果では少なくとも ^{238}U の低減量は十分でなかった。KamLAND2-Zen の要求値を満たすレベルまでさらに不純物量を低減させる条件の探索も必要である。

4.4 純化後の性能評価

前節で示したように、液々抽出を行うと ^{238}U , ^{232}Th 量を約 1/3 程度に低減できる可能性があることが分かった。そこで、この液々抽出の後液体シンチレータとしての性能が劣化していないことを確認するために、抽出後の試料の

- 発光量測定

- 発光スペクトル測定
- ガスクロマトグラフ測定

を行った。

PC に Bis-MSB と発光剤である PPO を、現在候補となっている KamLAND2-Zen の液体シンチレータ組成と同濃度溶かし、発光量・発光スペクトル測定を行った。その後、同試料を超純水や硝酸、TMSC と液々抽出をした後で、同様の測定を行いその結果を比較した。試料の作成手順は以下の通りである。

1. 発光量測定に用いるガラス製バイアル瓶に以下の組成の液体シンチレータ試料を作成する。Bis-MSB と PPO を溶解させるために 10 分ほど攪拌器で攪拌させる。
 - PC 100 mL
 - Bis-MSB 0.5 mg (5 mg/L)
 - PPO 200 mg (2.0 g/L)
2. 試料を窒素バブリングし、発光量、発光スペクトル、ガスクロマトグラフ測定を行う。
3. バイアルに超純水 (または 0.15 mol/L の硝酸か 100 倍希釈の TMSC) を 50 mL 加え、手動で 20 分間振とうさせる。
4. 振とう後、ガラス製分液ロート (200 mL) に試料を移し、水相と有機相が分かればそれぞれ分液ロートから抽出する。このとき試料を移し終えたバイアルをよく乾かしておいて、有機相は乾いたバイアルに抽出する。
5. 再度試料を窒素バブリングし、発光量、発光スペクトル、ガスクロマトグラフ測定を行う。

ガスクロマトグラフ測定のための試料作成方法については後述する。以下に発光量・発光スペクトル・ガスクロマトグラフ測定の概要とその結果を述べる。

発光量測定

液体シンチレータの発光量測定には、 ^{137}Cs 線源が放出する γ 線 (662 keV) の電子反跳と後方散乱を利用した同時計測方法を用いた。447 keV の反跳電子による液体シンチレータの発光と、後方散乱 γ 線による NaI シンチレータの発光をそれぞれ別の光電子増倍管で同時計測することで、 ^{137}Cs の γ 線の後方散乱による液体シンチレータの発光以外の事象を除去した。図 68 にその概要図を示す。液体シンチレータ側の光電子増倍管には 1800 V、NaI シンチレータ側の光電子増倍管には 750 V の電圧を印加した。液体シンチレータ中に含まれる酸素に起因する消光効果をなくすため、窒素で流量 550 cm³/min で 3 分間バブリングし、窒素置換を行った。なお、先行研究により上記の条件でバブリングを行うことで発光量が飽和することが分かっている。

測定の結果を図 69 と表 25 に示す。表 25 に示す誤差は、測定誤差の 1.6% を含んでいる。液々抽出の前後で発光量に有意な差は見られず、どれも現在 KamLAND で使用されている液体シンチレータの KamLAND-LS に比べて約 1.5 倍の光量であった。これまでの研究では、液々抽出には超純水を用いていたが、本研究によって、硝酸 (0.15 mol/L) や TMSC (100 倍希釈) を用いても、発光量が変化しないことが示された。

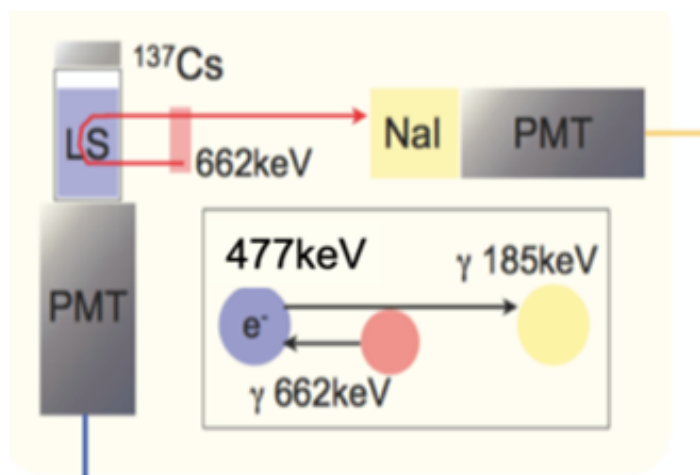


図 68: 発光量測定概念図

表 25: 液々抽出前後の発光量。KamLAND-LS の発光量を 1 として規格化したときの比率。誤差は測定誤差の 1.6% を含んでいる。

液体シンチレータ試料	発光量の比
液々抽出前	1.513 ± 0.025
液々抽出後 (超純水)	1.512 ± 0.025
液々抽出後 (硝酸)	1.477 ± 0.024
液々抽出後 (TMSC)	1.488 ± 0.024
KamLAND-LS	1

発光スペクトル測定

液体シンチレータの発光スペクトルを蛍光高度計 F-2700(日立ハイテクサイエンス) を用いて測定した。キセノンランプにより特定の波長の光を液体シンチレータ試料に当て、発光波長の強度を測定した。概要図を図 70 に示す。

発光量測定の結果を図 71 に示す。発光波長も液々抽出の前後で大きな差は見られないことが分かった。すなわち、超純水の他にも硝酸 (0.15 mol/L) や TMSC (100 倍希釈) を液々抽出に使用できることを示している。

ガスクロマトグラフ測定

ガスクロマトグラフ測定では、Bis-MSB の液々抽出で化学組成に変化が無いかを調べるために以下の試料を作成して測定を行った。ガスクロマトグラフィーの原理については、付録 A にて詳細を述べる。

- PC 25 mL
- PC 50 mL + Bis-MSB 50 mg (Bis-MSB 1.0 g/L)
- PC 50 mL + Bis-MSB 25 mg (Bis-MSB 0.5 g/L)
- PC 100 mL + PPO 200 mg + Bis-MSB 0.5 mg (PPO 2 g/L, Bis-MSB 5 mg/L)

PC + Bis-MSB の試料については PC と等量になる 50 mL の、PC + PPO + Bis-MSB のサンプルについては PC の半分の量になる 50 mL の超純水、0.15 mol/L に希釈した硝酸水溶液、および 100 倍に希釈した TMSC 溶液

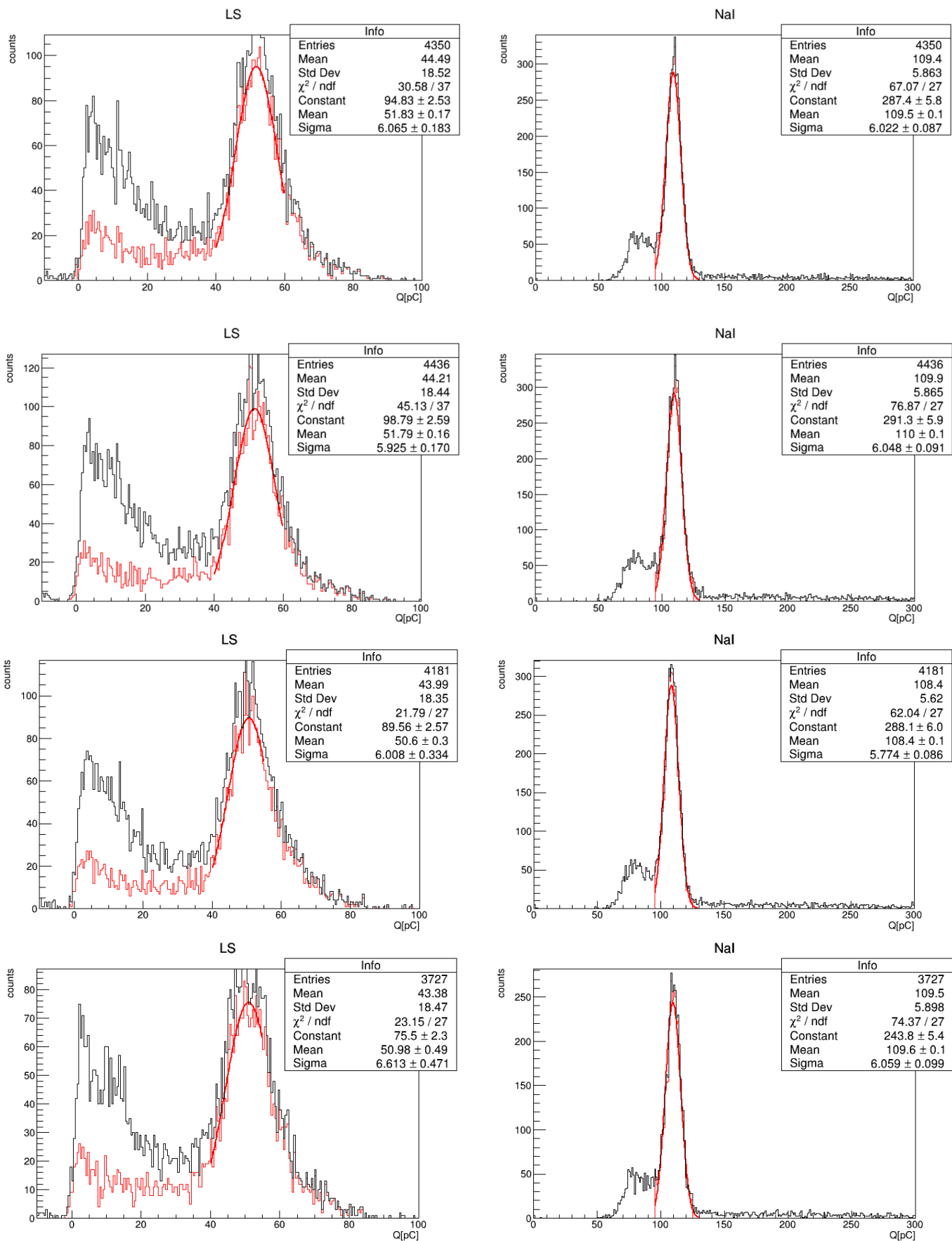


図 69: 上から順に、液々抽出前・液々抽出後 (超純水)・液々抽出後 (硝酸)・液々抽出後 (TMSC) の発光量測定結果。左図は液体シンチレータ側。黒線は全イベントで、赤線は NaI 側のイベントカットによるもの。右図は NaI 側。黒線は全イベントで、赤線は反跳電子のイベントピーク。

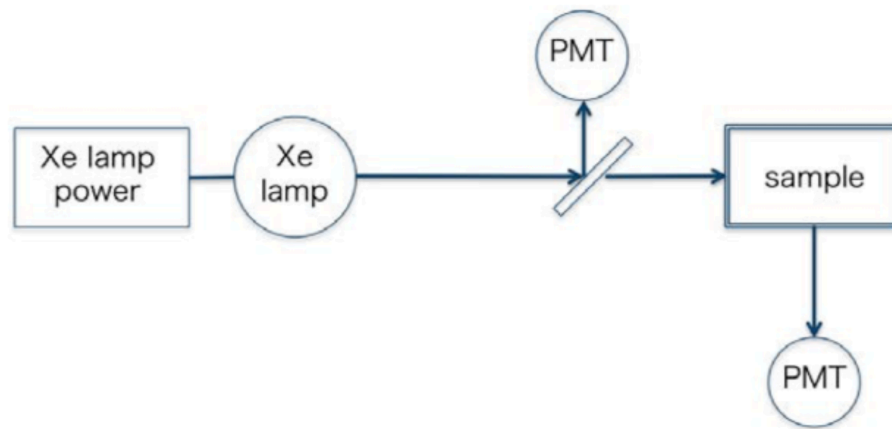


図 70: 発光スペクトル測定概要図

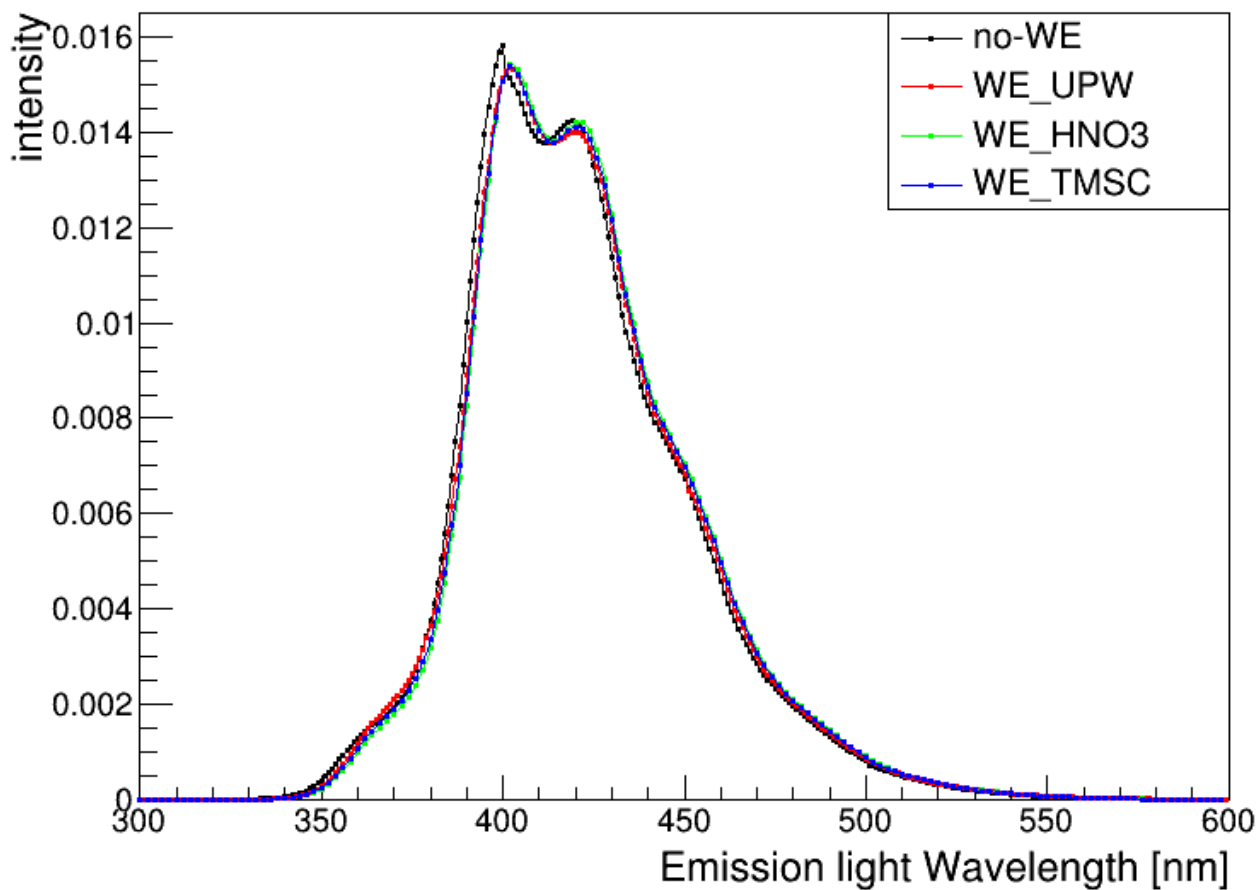


図 71: 液々抽出前後の発光スペクトル測定結果。黒線が液々抽出前の試料、赤線が超純水での液々抽出後の試料、緑線が硝酸での液々抽出後の試料、青線が TMSC での液々抽出後の試料を示す。励起波長は 300 nm である。

を加え、20 分間振とうすることで液々抽出を行う前後でガスクロマトグラフィーによる測定を行った。図 72, 73, 74 に測定結果を示す。5.4 分に見えているピークは PC によるものであり、23.4 分に見えているピークは PPO によるもの、31.5 分に見えているピークが Bis-MSB に対応する。

5 mg/L の Bis-MSB を溶かしたサンプルでは量の少なさから Bis-MSB のピークは見えていない。硝酸水溶液および TMSC 溶液での液々抽出、19 分から 24 分の範囲に PPO のピーク値の 5% 程度の高さの小さなピークが散在する。Bis-MSB の溶液では見られないため、PPO と酸性、アルカリ性溶液での液々抽出に起因した化学組成の変化と考えられる。なお、これまでの先行研究 [50] と比較して 30 秒程度早く信号が見えているのは検出器の温度を 320 度から 350 度に上げたことによると考えられる。

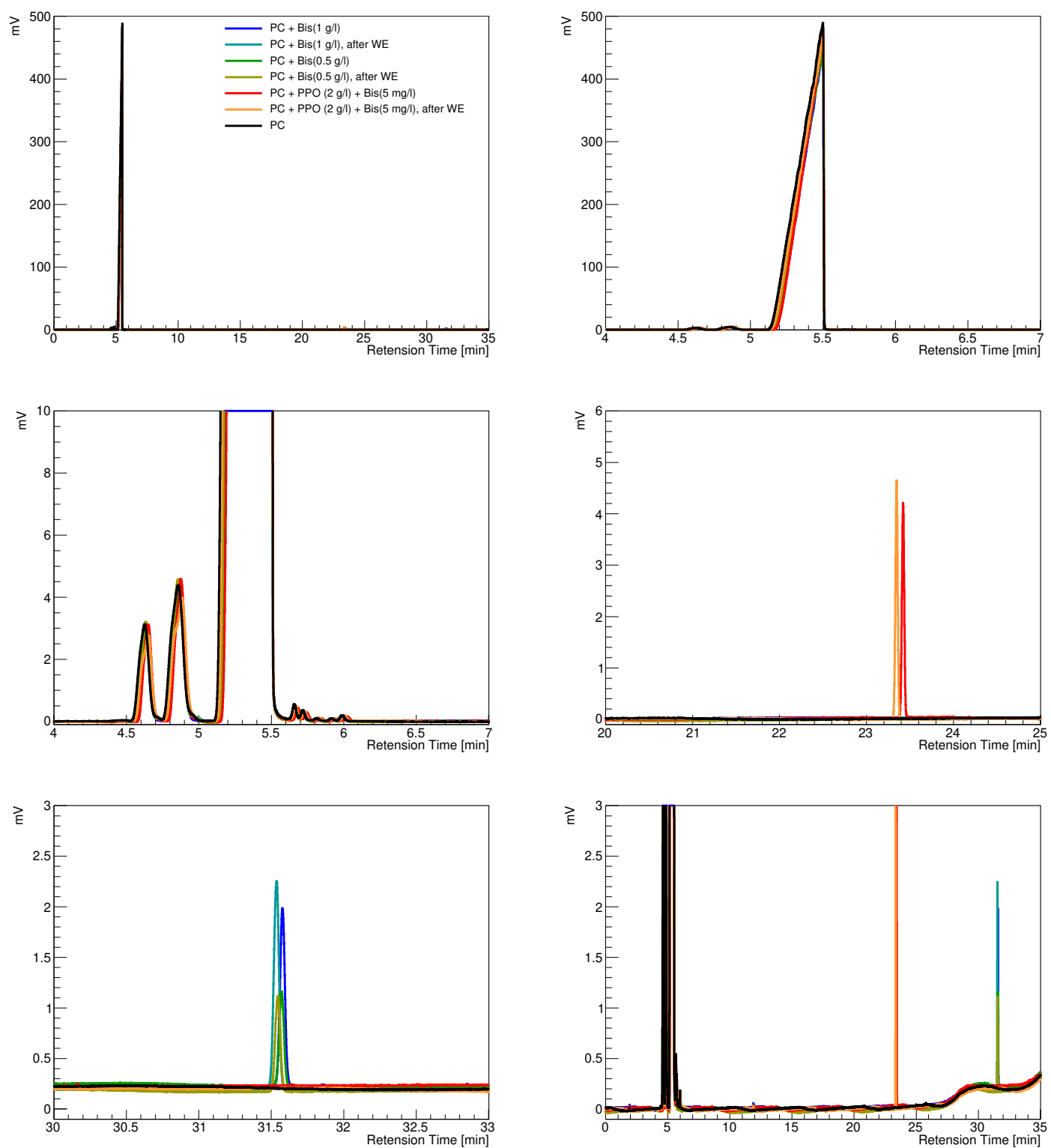


図 72: ガスクロマトグラム。色はそれぞれ PC のみ (黒)、PC + Bis-MSB 1.0 g/L (超純水での液々抽出前 : 青、後 : 水色)、PC + Bis-MSB 0.5 g/L (超純水での液々抽出前 : 緑、後 : 黄緑)、PC + PPO 2g/L + Bis-MSB 5 mg/L (超純水での液々抽出前 : 赤、後 : オレンジ色) に対応する。(上段左 : 全時間範囲、上段右 : PC の信号が見える 4 – 7 分の時間範囲、中段左 : 4 – 7 分の時間範囲で縦軸を 10 mV までに制限、中段右 : PPO の信号が見える 20 – 25 分の時間範囲、下段左 : Bis-MSB の信号が見える 30–33 分の時間範囲、下段右 : 全時間範囲で縦軸を 3 mV までに制限)

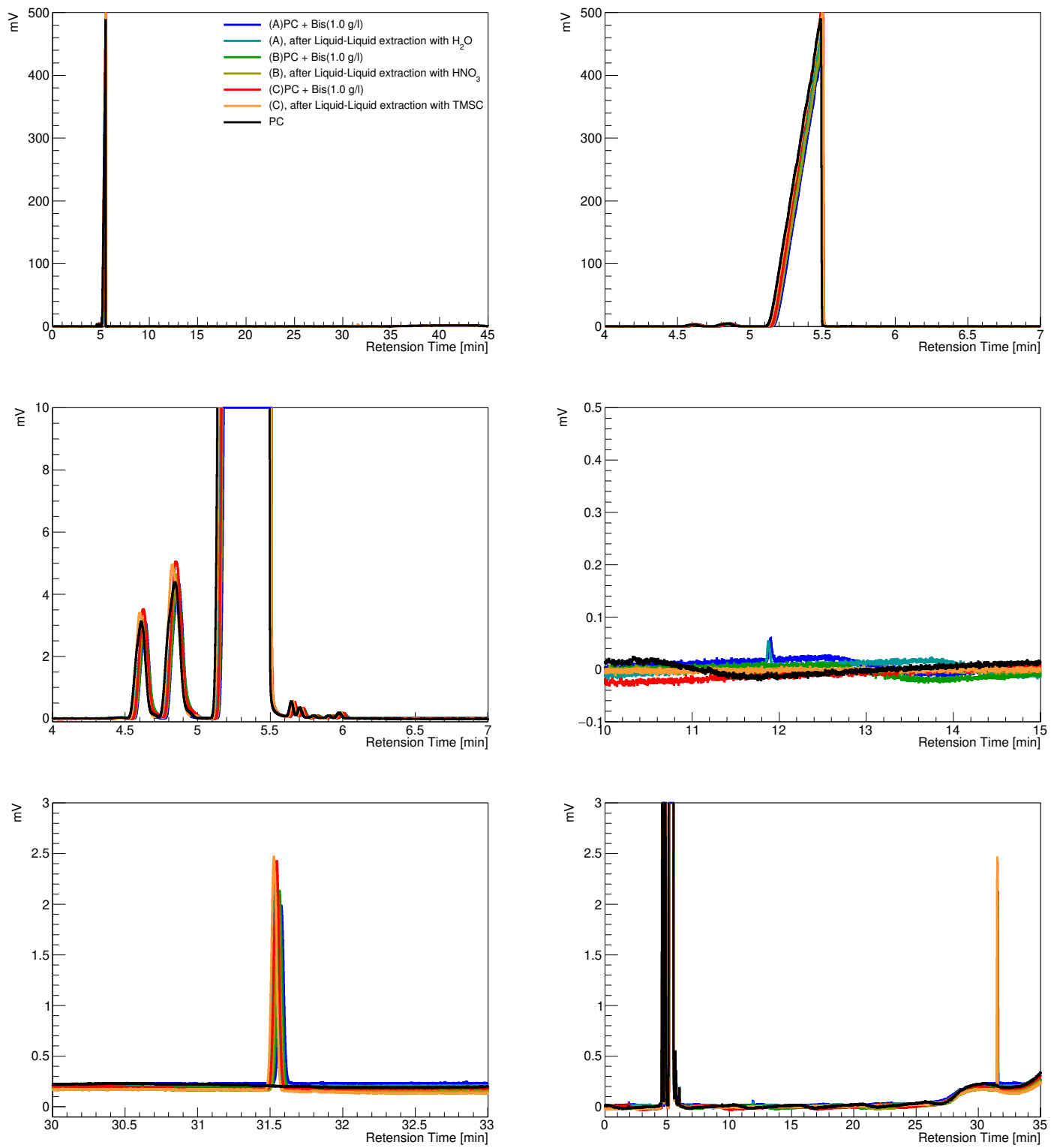


図 73: Bis-MSB を 1.0 g/L 含む溶液の液々抽出前後、および比較のための PC のみ (黒) のガスクロマトグラム。色はそれぞれ超純水での液々抽出前 (青)、後 (水色)、0.15 mol/L に希釈した硝酸水溶液での液々抽出前 (緑)、後 (黄緑)、TMSC 溶液での液々抽出前 (赤)、後 (オレンジ) に対応する。(上段左: 全時間範囲、上段右: PC の信号が見える 4 – 7 分の時間範囲、中段左: 4 – 7 分の時間範囲で縦軸を 10 mV までに制限、中段右: 10 – 15 分の時間範囲。超純水での液々抽出前後のみピークが見えるが強度に変化は無い。下段左: Bis-MSB の信号が見える 30–33 分の時間範囲、下段右: 全時間範囲で縦軸を 3 mV までに制限)

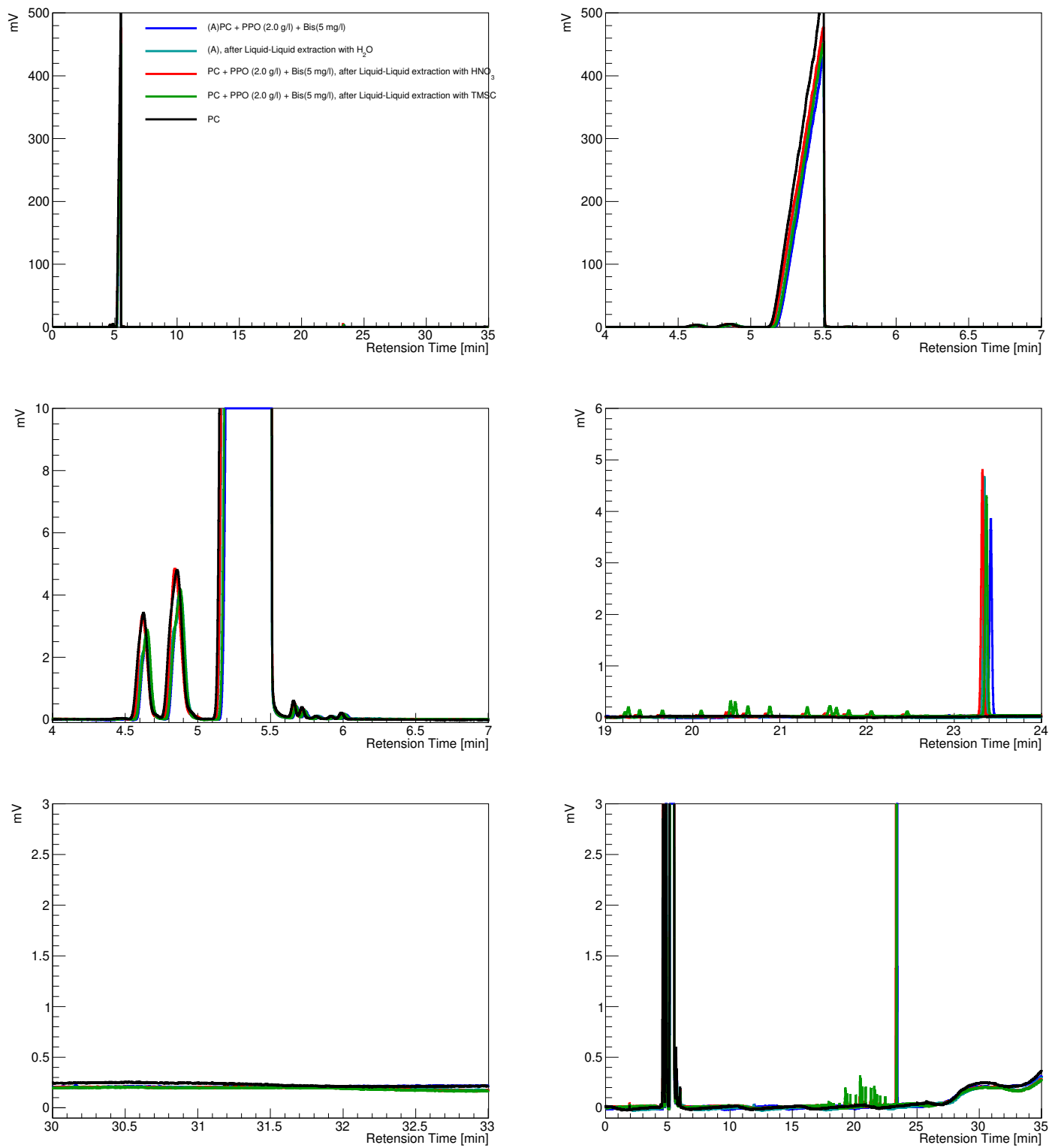


図 74: PPO を 2 g/L、Bis-MSB を 5 mg/L 含む溶液の液々抽出前後、および比較のための PC のみ (黒) のガスクロマトグラム。色はそれぞれ超純水での液々抽出前 (青)、後 (水色)、0.15 mol/L に希釈した硝酸水溶液での液々抽出後 (赤)、TMSC 溶液での液々抽出後 (緑) に対応する。(上段左: 全時間範囲、上段右: PC の信号が見える 4 – 7 分の時間範囲、中段左: 4 – 7 分の時間範囲で縦軸を 10 mV までに制限、中段右: PPO の信号が見える 19 – 24 分の時間範囲。硝酸水溶液および TMSC 溶液で液々抽出後の試料に 19 – 23 分までに PPO のピーク値の 5% 程度の高さの小さなピークが見られる。下段左: Bis-MSB の信号が期待される 30–33 分の時間範囲、下段右: 全時間範囲で縦軸を 3 mV までに制限)

液々抽出前後での Bis-MSB、PPO の濃度変化を調べるために Bis-MSB および PPO と PC の面積比を求めた。Bis-MSB に関しては、液々抽出前後のグラフで新たなピークが見えておらず、Bis-MSB と PC の面積比も一定であることから超純水、硝酸、TMSC、いずれでの液々抽出でも化学組成に変化が無いと考えられる。

表 26: 液々抽出前後での PC、PPO、Bis-MSB の面積とその比。下 4 段の PPO + Bis-MSB の濃度は 2.0 g/L PPO + 5 mg/L Bis-MSB のものを用いた。

試料	PC	PPO	Bis-MSB	PPO/PC	Bis-MSB/PC
1.0 g/L Bis-MSB 超純水 液々抽出前	44204		42.672		9.65×10^{-4}
1.0 g/L Bis-MSB 超純水 液々抽出後	51356		51.080		9.95×10^{-4}
1.0 g/L Bis-MSB 0.15 mol/L 硝酸 液々抽出前	47811		47.421		9.92×10^{-4}
1.0 g/L Bis-MSB 0.15 mol/L 硝酸 液々抽出後	47335		46.621		9.85×10^{-4}
1.0 g/L Bis-MSB TMSC 液々抽出前	54078		56.274		1.04×10^{-3}
1.0 g/L Bis-MSB TMSC 液々抽出後	55870		57.043		1.02×10^{-3}
0.5 g/L Bis-MSB 超純水 液々抽出前	45827		23.231		5.07×10^{-4}
0.5 g/L Bis-MSB 超純水 液々抽出後	47214		23.479		4.97×10^{-4}
PPO + Bis-MSB 超純水 液々抽出前	44962	80.8		1.80×10^{-3}	
PPO + Bis-MSB 超純水 液々抽出後	48980	88.5		1.81×10^{-3}	
PPO + Bis-MSB 0.15 mol/L 硝酸 液々抽出後	51026	92.3		1.81×10^{-3}	
PPO + Bis-MSB TMSC 液々抽出後	44890	82.2		1.83×10^{-3}	

発光量・発光スペクトル・ガスクロマトグラフ測定結果では、どれも液々抽出前後で変化は見られなかったことから、液々抽出によって液体シンチレータとしての性能が劣化することはないと考えられる。したがって、今後、液々抽出による純化において高い純化能力を探索するに際して硝酸や TMSC など、超純水と比較して化学的に活性のある化合物の利用の可能性をより積極的に検討すべきであると考えられる。

第6章 結論・今後の展望

本研究では有機物中 ^{238}U , ^{232}Th 測定のために、クリーン環境の整備を行い、乾式灰化法と ICP-MS を組み合わせた測定手法の開発・研究を行った。その結果、添加回収実験による回収率の測定結果と組み合わせることにより、有機物中の ^{238}U , ^{232}Th の ppt レベルでの高感度測定を可能にした。特に環境からの汚染量の評価では、ビーカーの洗浄方法を確立し、ppt レベルの測定で影響がないことを確認した。

その結果、これまで上限値のみ得られていた A 社製 PEN フィルム中 ^{232}Th 量の有限値を得ることができ、KamLAND2-Zen の要求を満たすことが分かった。加えて、A 社製の PEN フィルムの測定結果から、本研究で確立した測定手法により 1 ppt 程度の感度までは測定可能な見込みが得られた。これは、これまでの外注での測定限界である 5 ppt よりも良い感度である。KamLAND2-Zen への PEN フィルムの実装という観点では、A 社の PEN の製造が中止してしまったため、B 社製 PEN フィルムを使用することとなる。B 社の PEN フィルムには Si が含まれており、本研究では、B 社製 PEN フィルムの ^{238}U , ^{232}Th を測定することができなかった。今後、この Si が含まれていると予想されるフィラーを除いたフィルムの作成可能性の検討が課題である。PEN フィルムの表面洗浄方法についても検討を行い、従来の洗浄方法よりも表面の汚染を除去できる可能性のある洗浄方法を発見した。

Bis-MSB 中の ^{238}U , ^{232}Th 量の測定結果からは Bis-MSB の純化が必要なことが明らかになった。純化手法として液々抽出を行い、液々抽出後の試料を測定する手法として、有機液体中の ^{238}U , ^{232}Th 濃度測定の手法を確立した。加えて、液々抽出後も液体シンチレータとしての性能が劣化しないことが発光量、発光スペクトル、ガスクロマトグラフ測定から確かめられた。液々抽出後の不純物量測定については再現性のあるデータが得られなかったが、その原因が使用している PFA 製の分液ロートやボトルにある可能性が高いことが分かった。再現性のある液々抽出と不純物の定量的な評価方法の検討・確立と、より不純物量を低減で最適な純化条件の決定が今後の課題である。

さらに今後は、現在の 1 ppt から 0.1 ppt への感度向上を目指す。0.1 ppt の測定感度が達成できれば、太陽ニュートリノ解析の不純物量要求値レベルでの測定が可能となる。この感度向上のためにはさらなるクリーン環境の整備と試料の濃縮が重要である。クリーン環境の整備に関しては、環境からの汚染量を 0.5 pg 以内まで低減できれば、0.1 ppt レベルの測定に影響がないと考えられる。このために、ビーカー等の使用器具の洗浄方法のさらなる検証や、下記の化学分離に使用する薬品からの汚染量の評価が必要である。試料の濃縮には化学分離が有効であると考えられる。本研究で行った予備実験では、使用する樹脂とカラムの洗浄方法を改良し、0.1 ppt レベルの測定に対しても十分にきれいになることを確認した。今後は改良した洗浄方法を用いて、 ^{238}U , ^{232}Th が樹脂に吸着・分離されるかの確認と、使用する多量の試薬からの汚染量の評価が必要である。

付録 A ガスクロマトグラフィーの原理

ガスクロマトグラフ測定には、ニュートリノ科学研究センターが所有するジーエルサイエンス社製 GC353B を用いた。このガスクロマトグラフィーでは PC、PPO、リニアアルキルベンゼンの測定は行われていたが [50, 51, 52]、Bis-MSB の測定は行われていなかった。以下にガスクロマトグラフィーの原理と測定について述べる。

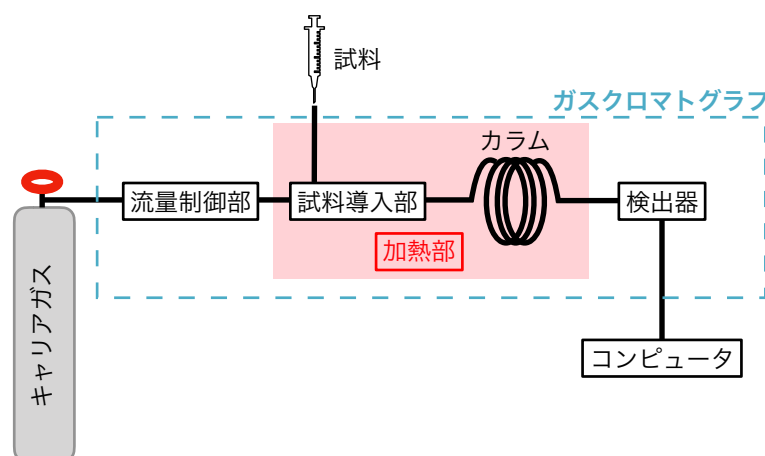
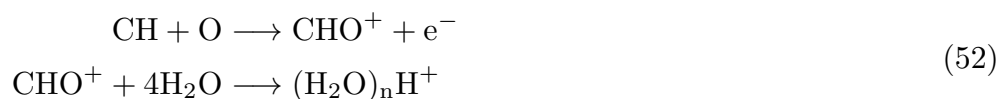


図 75: ガスクロマトグラフィーの概念図 [50]

図 75 に示すガスクロマトグラフィーは気体を移動相とし、カラムとよばれる管の中に保持された固定相と物質の相互作用によって混合物を分離、検出する手法であり、対象となる物質中の各成分を分離し、含有量や分離比率が分かる。本研究ではキャリアガスにヘリウムを用い、固定相にはキャピラリーカラムを用いた。試料導入部から注入された液体サンプルは加熱され高温で気化した後、キャリアガスによってカラムに送り込まれ、成分ごとにカラムを通過する時間が異なることを利用して分離される。サンプル導入から検出までの時間を保持時間といい、保持時間を横軸に、物質の量に対応して出力される電圧値を縦軸にとったものをクロマトグラフとよぶ。本研究では溶液の測定にばすべての有機物に感度を持つ水素炎イオン化検出器 (Flame Ionization Detector, FID) を有し、多段温度コントロール可能なガスクロマトグラフを用いた。カラムから溶出したキャリアガスと水素が混合され、さらに空気と混合し点火することで水素炎が得られる。キャリアガス内に有機物が存在する場合、



という反応でオキシメチリウムイオンが生じ、有機物の燃焼で生じた水によるプロトン引き抜き反応が起こり、(オリゴマー) オキシニウムイオンが生じる。このイオンが FID で測定されることにより、キャリアガスのみの場合と比べて大きな、分子内の CH の量に対応した電気信号が得られることで定量が可能になる。

ガスクロマトグラフィーの結果得られる保持時間はおおよそ炭素数に対応している。表 27 に PC、PPO、Bis-MSB の炭素数と沸点についてまとめる。このように Bis-MSB は炭素数が 22 と多く、沸点については推定値しか存在しないため、Bis-MSB を 1 g/L で PC に溶かした溶液を用い、検出器の最高設定温度である 450 °C で試験的に測定し、Bis-MSB 起因の信号が見えることを確認した後、表 28 にまとめた設定で測定を行った。

表 27: PC、PPO、Bis-MSB の炭素数と沸点。Bis-MSB の沸点については情報がなく推定値のみ与えられている。

物質	炭素数	沸点
PC	9	169 °C [49]
PPO	15	360 °C [53]
Bis-MSB	22	463.1 ±40.0 °C [54], 385.59 °C [55]

表 28: ガスクロマトグラフィーの測定条件

設定パラメータ	数値
注入口の温度	300 °C
検出器の温度	350 °C
測定開始時の温度	70 °C
開始温度の持続時間	5 分
1 段目の昇温速度	毎分 5 °C
1 段目の終了温度	100 °C
1 段目の終了温度での持続時間	0 分
2 段目の昇温速度	毎分 10 °C
2 段目の終了温度	260 °C
2 段目の終了温度での持続時間	0 分
3 段目の昇温速度	毎分 30 °C
3 段目の終了温度	300 °C
3 段目の終了温度での持続時間	5 分
4 段目の昇温速度	毎分 10 °C
4 段目の終了温度	350 °C
4 段目の終了温度での持続時間	5 分

付録 B 高純度ゲルマニウム検出器での放射性不純物量測定

PEN フィルムの原料であるペレットおよび Bis-MSB に含まれる放射性不純物量の評価のために高純度ゲルマニウム (HPGe) 検出器を用いた放射性不純物量測定も行った。測定試料中の放射性不純物の壊変で生じた γ 線が Ge 半導体内の空乏層に入射しエネルギー損失を起こすとエネルギーに比例した電子正孔対が生成する。この電気信号を検出することで入射した放射線のエネルギーの大きさと頻度を測定することが出来る。エネルギー分解能は O(1 keV) と良く、放射性核種の特定が容易である。本研究では神岡鉱内の東京大学宇宙線研究所神岡宇宙素粒子研究施設にある極低バックグラウンド HPGe 検出器を用いた測定を行った。

図 76 に PEN ペレットと Bis-MSB の測定写真を示す。測定試料は試料中の壊変で生じるラドンを逃さないために EVOH(エチレン-ビニルアルコール共重合体) 製の袋に封入し、アクリル製のサンプルステージの上に設置して測定を行った。PEN ペレットの重量は 441.97 g、サイズは約 170 mm \times 170 mm \times 20 mm であり、Bis-MSB の重量は 20.0024 g、サイズは約 60 mm \times 60 mm \times 35 mm であった。

図 77, 78 に PEN ペレットおよび Bis-MSB の測定時とサンプルを置かないバックグラウンドデータ測定時のエネルギースペクトルを示す。各 γ 線の全吸収ピークから ± 4 keV の領域でのカウントレート [cps] を S_{peak} (測定試料あり)、 B_{peak} (測定試料なし)、さらに外側の (-8 ~ -4 keV), (+4 ~ +8 keV) の領域でのコンプトン成分に対応するカウントレートを $S_{compton}$, $B_{compton}$ と定義すると、測定試料中の放射性不純物に起因する信号のカウントレート S_{net} [cps] は、

$$S_{net} = (S_{peak} - S_{compton}) - (B_{peak} - B_{compton}) \quad (53)$$

で表される。放射能 A [Bq/kg] は、

$$A[\text{Bq/kg}] = \frac{S_{net}}{r \cdot \epsilon \cdot m} \quad (54)$$

で得られる。ここで r は γ 線の放出割合 (branching ratio) で、 ϵ は Geant4 [56] を用いて計算した検出効率、 m は測定試料の質量 [kg] である。 ^{214}Bi のように複数のエネルギーの γ 線を放出する核種についてはそれぞれの γ 線で放射能を求めた後、重み付き平均値を求めた。 S_{net} および放射能を求めたところ測定試料中の Bis-MSB 中の ^{40}K を除いて重み付き平均値が統計誤差の 2 倍よりも大きい、放射性不純物による有意な信号は無く、表 29 で示す 90% 上限値放射能が得られた。Bis-MSB の ^{40}K について、ロット 1 のサンプルでは有意な信号は見えていないため、ロット依存性か、統計的なふらつきによるものかを検証するために、今後さらに試料を増やした測定を行う。

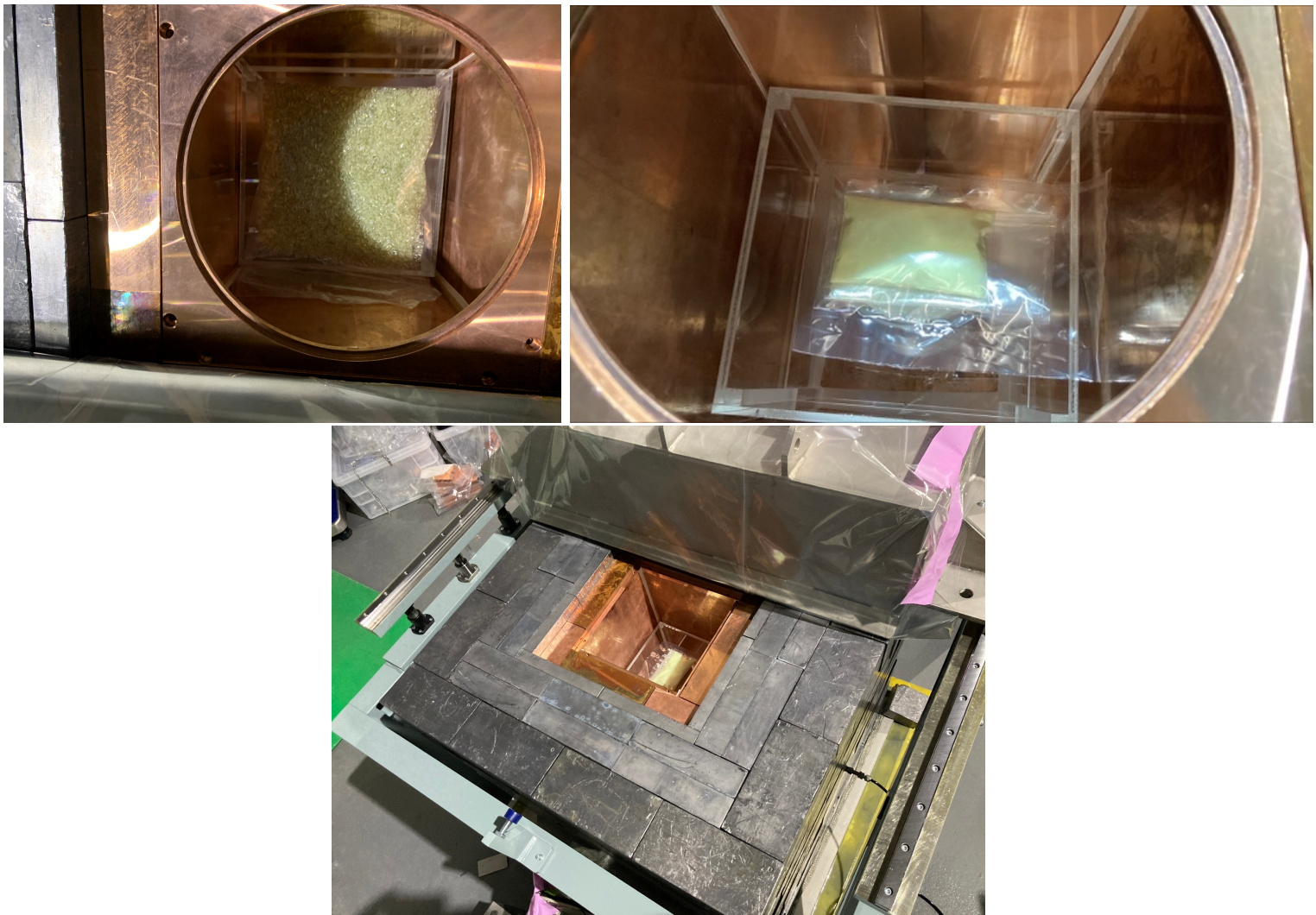


図 76: (左上図)PEN ペレット測定時の写真 (右上図)Bis-MSB 測定時の写真 (下) 検出器全体の写真

表 29: HPGe 検出器での測定結果

	PEN ペレット	Bis-MSB
サンプル重量	441.97 g	20.0024 g
測定時間	13.4 日	28.1 日
RI [mBq/kg], 不等号は全て 90% 上限値		
U 系列上流 (^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$)	< 17.4	< 66.6
U 系列中流 (^{226}Ra - ^{210}Pb)	< 2.60	< 17.2
U 系列下流 (^{210}Pb - ^{206}Pb)	< 137	< 340
Th 系列上流 (^{228}Ac)	< 2.10	< 36.2
Th 系列下流 (^{228}Th - ^{208}Pb)	< 1.96	< 13.7
^{40}K	< 7.64	200 ± 72
^{60}Co	< 0.664	< 10.2
^{137}Cs	< 0.705	< 6.82

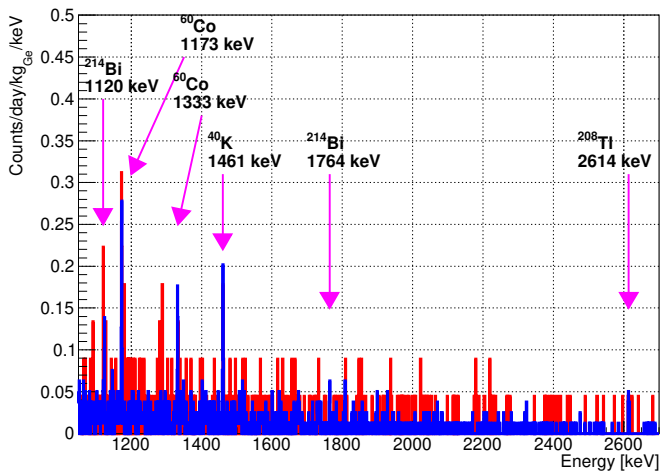
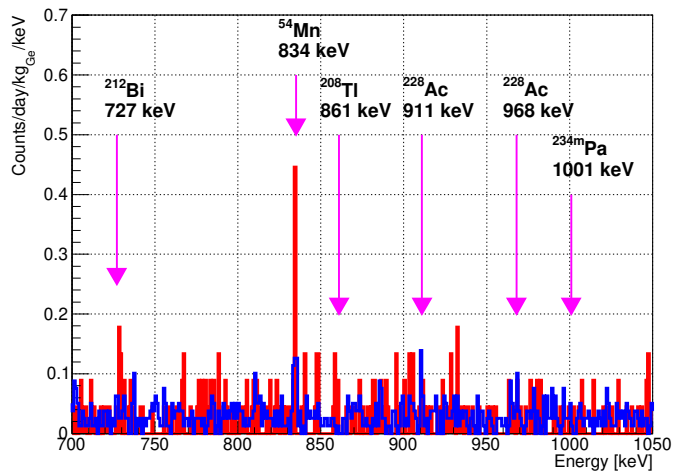
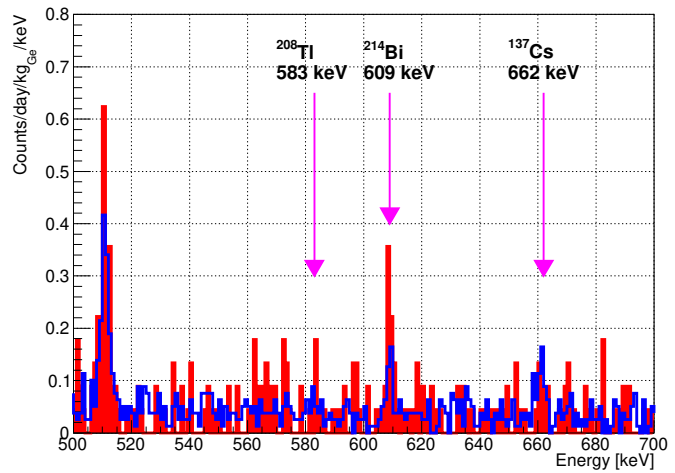
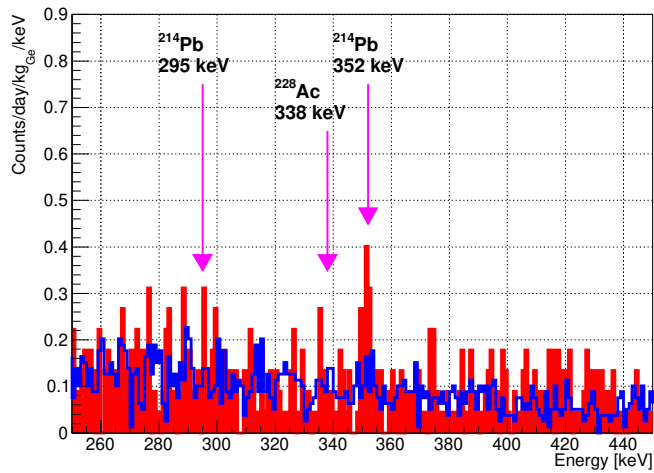
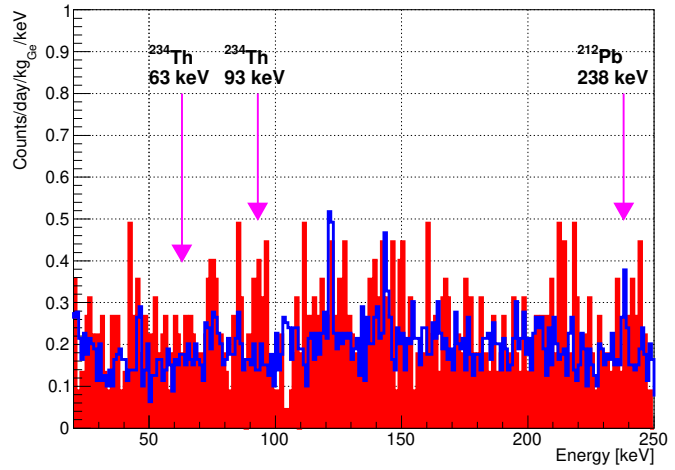
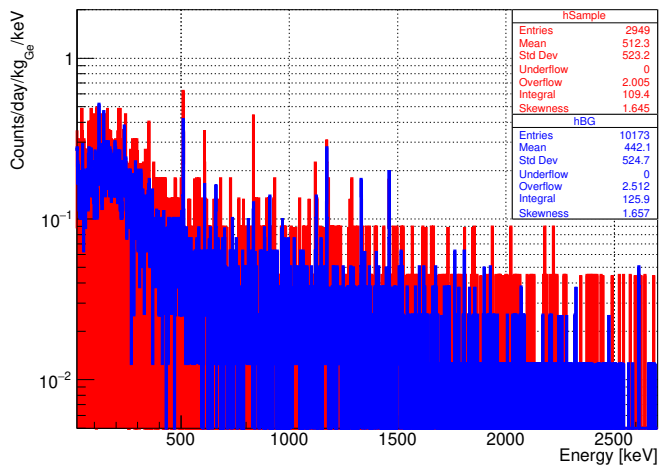


図 77: PEN ペレット測定時 (赤) とバックグラウンド測定時 (青) のエネルギースペクトルおよび放射性核種の壊変から期待される全吸収ピークの位置

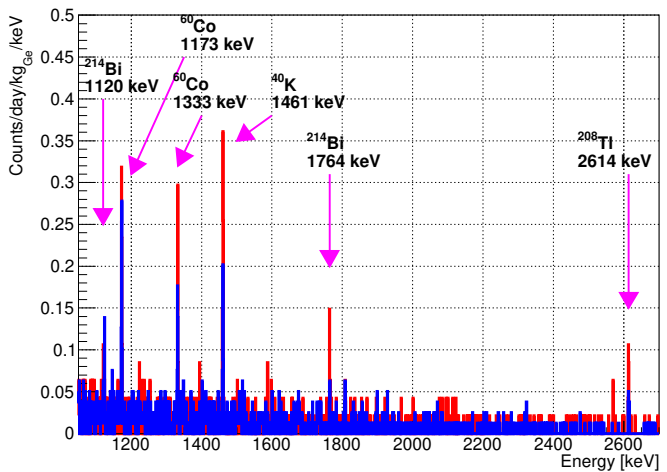
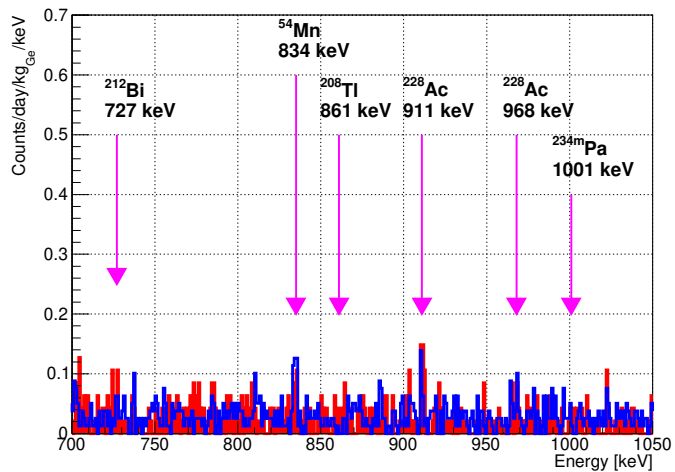
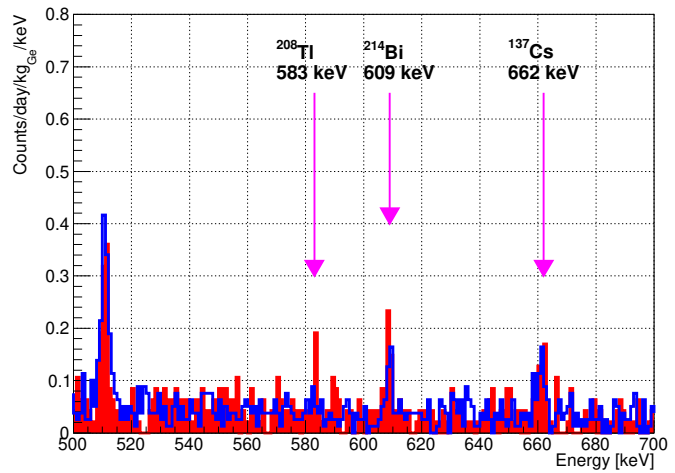
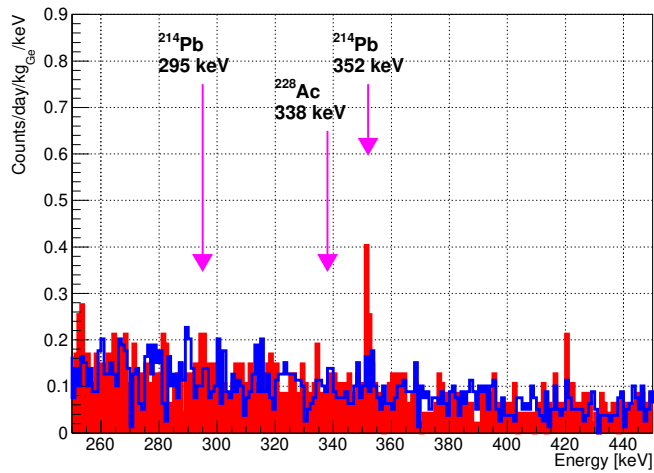
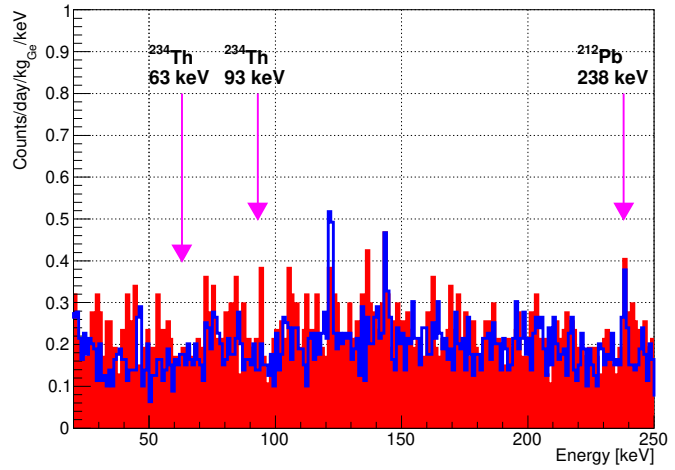
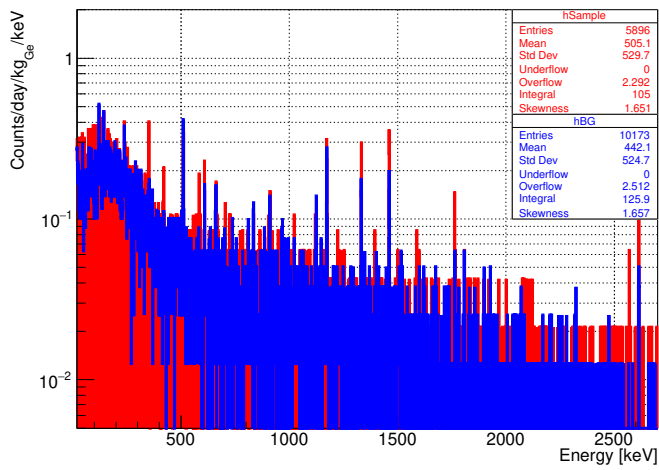


図 78: Bis-MSB 測定時 (赤) とバックグラウンド測定時 (青) のエネルギースペクトルおよび放射性核種の壊変から期待される全吸収ピークの位置

付録 C 低放射能アルファ線イメージ分析装置での放射性不純物量測定

PEN フィルム表面に付着すると考えられる、ウラン系列の ^{222}Rn に起因する ^{210}Pb 放射性不純物量を評価するために、神岡鉱内の東京大学宇宙線研究所神岡宇宙素粒子研究施設にある低放射能アルファ線イメージ分析装置 [57] を用いた測定を行った。図 79 に分析装置の概略を示す。検出器は低放射能マイクロピクセルチェンバー、ガス循環システムと電子回路で構成されている。以下に低放射能アルファ線イメージ分析装置の原理を述べる。検出器はガス TPC(タイムプロジェクションチェンバー) であり、純度 99.999% 以上の CF_4 ガスが 0.2 気圧で封入されている。このガス圧では 5 MeV の α 線は低散乱でまっすぐ約 8 cm 進む。ドリフト電圧は -2 kV 印加しており、抵抗チェーンで線形電場が形成されている。 α 線によって電離した電子は電場に沿って鉛直下方向に向かって等速移動する。最終的に電子はマイクロピクセルチェンバー (μ -PIC) に到達し、アノードとカソードの両ストリップから信号検出される。信号検出時刻を鉛直方向成分に変換することで 3 次元の飛跡再構成が可能であり、飛跡情報からサンプル表面のどこから α 線線が発生したかを決定し、表面 α 線汚染を分析する。試料を置いた場所、置いていない場所からの α 線情報を用いることでシグナル領域、バックグラウンド領域を定義でき、差分から試料からの正味の α 線放出量を見積もることが出来る。

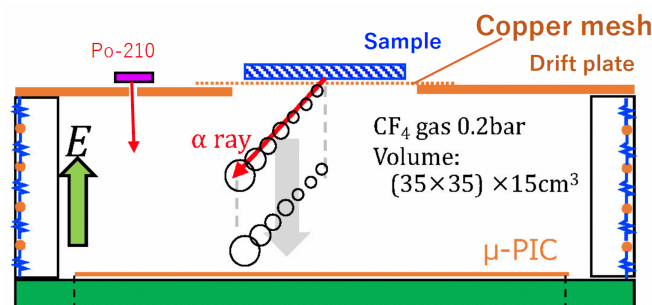
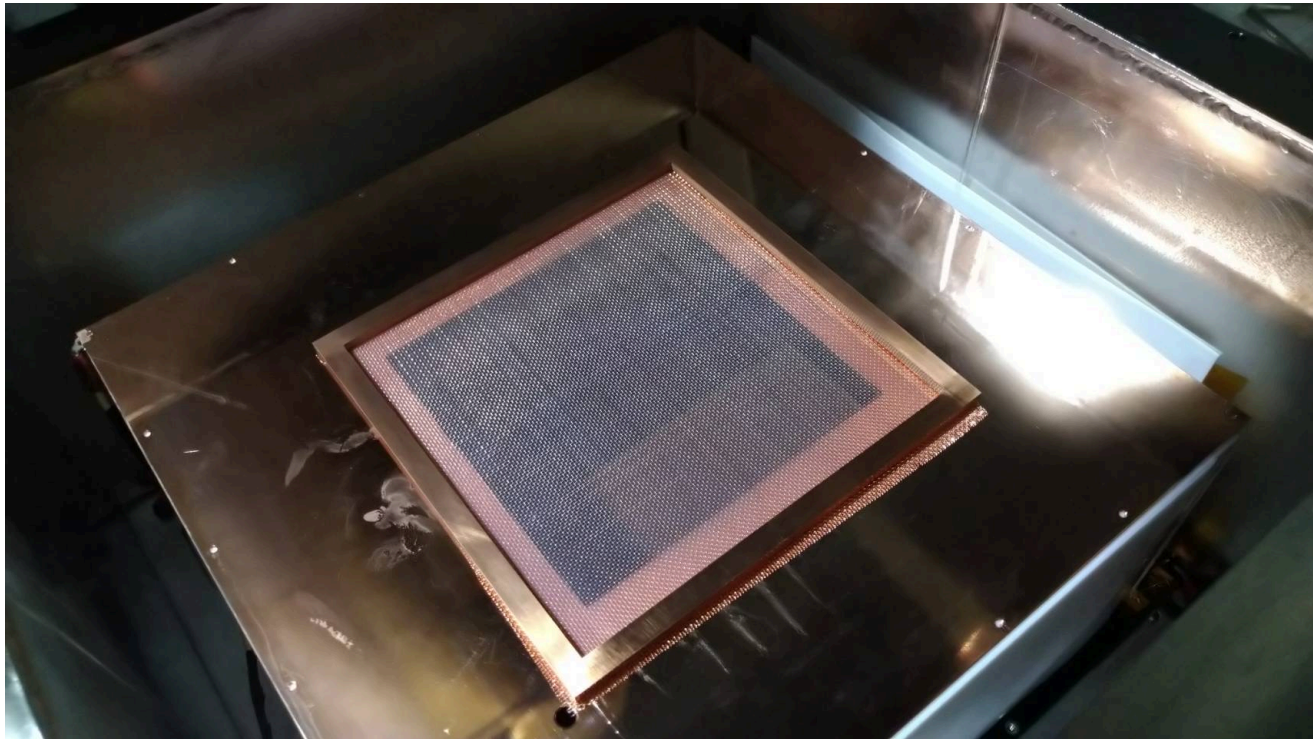


図 79: アルファ線イメージ分析装置の概略図 [57]。

測定に用いた PEN フィルムは B 社製のもので、東北大学ニュートリノ科学研究センターにおいて 18 cm 角に切断し超純水を用いて超音波洗浄を行ったものである。空気中のラドンによる影響を防ぐために EVOH(エチレン-ビニルアルコール共重合体) 製の袋で閉じて仙台から神岡に発送し、東京理科大学伊藤博士氏が測定を行った。図 80 に PEN フィルム測定中の写真と測定結果を示す。525.3 時間の測定で PEN フィルムに起因する有意な α 線は見えておらず、PEN フィルムの表面アルファ線量は系統誤差も含めた上限値として $< 3.7 \times 10^{-3} \alpha/\text{cm}^2/\text{h}$ (90% C.L.) と得られた。



aft cut α image (top)

Downward-alpha/ in vs outside

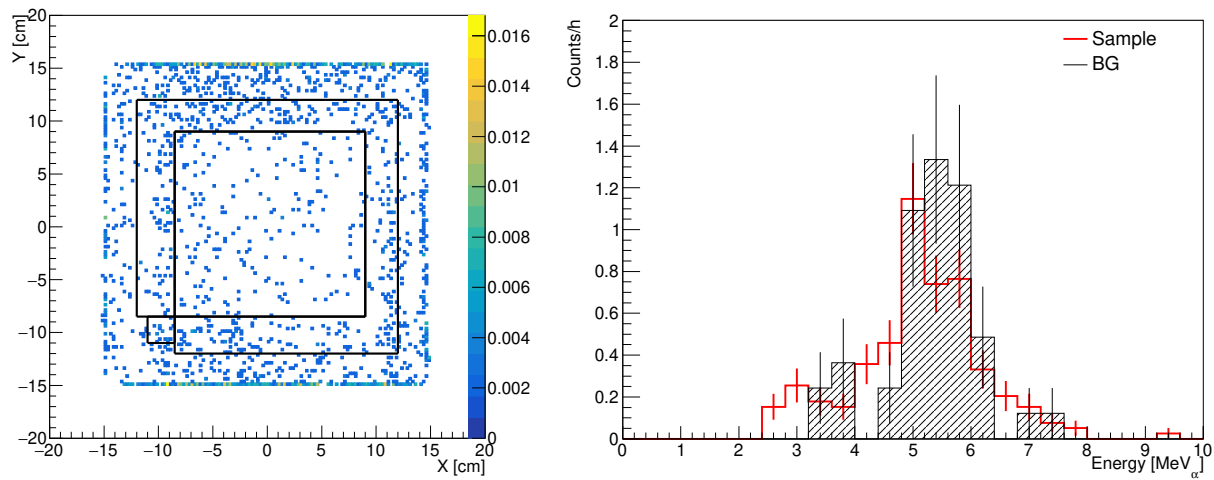


図 80: (上段)PEN フィルム測定時の写真。18 cm 角の PEN フィルムは銅フレームによって固定されている。(下段左) 測定で得られた α 線事象のカウントレート [counts/hr] の XY 分布。内側の四角の部分サンプル領域、 $(-8.5 < X, Y < -11 \text{ cm})$ の領域の四角の部分は検出効率を評価するための線源が置かれている領域、その他の長方形部分がバックグラウンド領域に対応する。(下段右) 測定で得られた α 線のエネルギースペクトル。

参考文献

- [1] S. Obara, Y. Gando, and K. Ishidoshiro, “Scintillation balloon for neutrinoless double-beta decay search with liquid scintillator detectors,” *Progress of Theoretical and Experimental Physics*, vol. 2019, 07 2019. 073H01.
- [2] “天文学辞典（日本天文学会）.”
- [3] F. Reines and C. L. Cowan, “Detection of the free neutrino,” *Phys. Rev.*, vol. 92, pp. 830–831, Nov 1953.
- [4] R. L. Workman and Others, “Review of Particle Physics,” *PTEP*, vol. 2022, p. 083C01, 2022.
- [5] B. T. Cleveland *et al.*, “Measurement of the solar electron neutrino flux with the homestake chlorine detector,” *The Astrophysical Journal*, vol. 496, p. 505, mar 1998.
- [6] C. Pena-Garay and A. Serenelli, “Solar neutrinos and the solar composition problem,” 2008.
- [7] Y. Fukuda *et al.*, “Solar neutrino data covering solar cycle 22,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 1683–1686, Aug 1996.
- [8] K. Abe *et al.*, “Solar neutrino measurements in super-kamiokande-iv,” *Phys. Rev. D*, vol. 94, p. 052010, Sep 2016.
- [9] M. Altmann *et al.*, “Complete results for five years of gno solar neutrino observations,” *Physics Letters B*, vol. 616, no. 3, pp. 174–190, 2005.
- [10] J. N. Abdurashitov *et al.*, “Measurement of the solar neutrino capture rate with gallium metal. iii. results for the 2002–2007 data-taking period,” *Phys. Rev. C*, vol. 80, p. 015807, Jul 2009.
- [11] B. Aharmim *et al.*, “Electron energy spectra, fluxes, and day-night asymmetries of ^8B solar neutrinos from measurements with nacl dissolved in the heavy-water detector at the sudbury neutrino observatory,” *Phys. Rev. C*, vol. 72, p. 055502, Nov 2005.
- [12] A. Gando *et al.*, “Reactor on-off antineutrino measurement with kamland,” *Phys. Rev. D*, vol. 88, p. 033001, Aug 2013.
- [13] M. Aker *et al.*, “Direct neutrino-mass measurement with sub-electronvolt sensitivity,” *Nature*, vol. 18, pp. 160–166, 2022.
- [14] M. M. Ivanov, M. Simonović, and M. Zaldarriaga, “Cosmological parameters and neutrino masses from the final *planck* and full-shape boss data,” *Phys. Rev. D*, vol. 101, p. 083504, Apr 2020.
- [15] T. Yanagida, “Horizontal Symmetry and Masses of Neutrinos,” *Progress of Theoretical Physics*, vol. 64, pp. 1103–1105, 09 1980.
- [16] D. Q. Adams *et al.*, “Search for majorana neutrinos exploiting millikelvin cryogenics with CUORE,” *Nature*, vol. 604, pp. 53–58, apr 2022.
- [17] M. Agostini *et al.*, “Final results of gerda on the search for neutrinoless double- β decay,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 125, p. 252502, Dec 2020.
- [18] G. Anton *et al.*, “Search for neutrinoless double- β decay with the complete exo-200 dataset,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 123, p. 161802, Oct 2019.
- [19] A. Gando *et al.*, “ ^7Be solar neutrino measurement with kamland,” *Phys. Rev. C*, vol. 92, p. 055808, Nov 2015.
- [20] S. Abe *et al.*, “Measurement of the ^8B solar neutrino flux with the kamland liquid scintillator detector,” *Phys. Rev. C*, vol. 84, p. 035804, Sep 2011.
- [21] S. Abe *et al.*, “Abundances of uranium and thorium elements in earth estimated by geoneutrino spectroscopy,” *Geophysical Research Letters*, vol. 49, no. 16, p. e2022GL099566.

- [22] A. Gando *et al.*, “Constraints on θ_{13} from a three-flavor oscillation analysis of reactor antineutrinos at kamland,” *Phys. Rev. D*, vol. 83, p. 052002, Mar 2011.
- [23] S. Abe *et al.*, “A search for correlated low-energy electron antineutrinos in kamland with gamma-ray bursts,” *The Astrophysical Journal*, vol. 927, p. 69, mar 2022.
- [24] S. Abe *et al.*, “Limits on astrophysical antineutrinos with the kamland experiment,” *The Astrophysical Journal*, vol. 925, p. 14, jan 2022.
- [25] S. Abe *et al.*, “Search for solar flare neutrinos with the kamland detector,” *The Astrophysical Journal*, vol. 924, p. 103, jan 2022.
- [26] A. Gando *et al.*, “Search for majorana neutrinos near the inverted mass hierarchy region with kamland-zen,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 117, p. 082503, Aug 2016.
- [27] Y. Gando *et al.*, “The nylon balloon for xenon loaded liquid scintillator in kamland-zen 800 neutrinoless double-beta decay search experiment,” *Journal of Instrumentation*, vol. 16, p. P08023, aug 2021.
- [28] A. Gando *et al.*, “Measurement of the double-beta decay half-life of ^{136}Xe with the kamland-zen experiment,” *Phys. Rev. C*, vol. 85, p. 045504, Apr 2012.
- [29] A. Gando *et al.*, “Limit on neutrinoless $\beta\beta$ decay of ^{136}Xe from the first phase of kamland-zen and comparison with the positive claim in ^{76}Ge ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 062502, Feb 2013.
- [30] S. Abe *et al.*, “First search for the majorana nature of neutrinos in the inverted mass ordering region with kamland-zen,” 2022.
- [31] 吉田雄貴, “Kamland2 プロトタイプ検出器におけるシミュレーションの構築と極低放射能分析感度の評価,” 修士論文, 2022.
- [32] 三本杉洸斗, “Kamland2-zen 実験のための集光ミラーの形状最適化,” 修士論文, 2021.
- [33] 後藤杏奈, “Kamland2-zen 実験の液体シンチレータに導入する最適な波長変換剤の選定と濃度決定,” 修士論文, 2022.
- [34] H.Ozaki, *High Sensitivity Search for Neutrinoless Double-Beta Decay in KamLAND-Zen with Double Amount of ^{136}Xe* . PhD thesis, 2020.
- [35] 井上邦雄, “カムランド 2 -極低放射能環境でのニュートリノ研究-.” CRC 将来計画タウンミーティング (2021).
- [36] “ICP-MS の原理.” <https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=35074>.
- [37] E. Soffey, B. Woods, and S. Wilbur, “Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS を用いた、20% メタノール中のケイ素・リン・硫黄の分析.” https://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/low_5991-0320JAJP.pdf.
- [38] G. Pearson, “ICP-MS 活用の秘訣: コーン的重要性.” https://www.chem-agilent.com/pdf/low_5994-0860JAJP.pdf.
- [39] “Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS 技術概要.” https://www.chem-agilent.com/pdf/low_5991-6942JAJP.pdf.
- [40] “多摩化学工業株式会社 超高純度分析用試薬.” <https://www.tama-chem.co.jp/products/reagents/>.
- [41] M. Tatsumoto and C.C.Patterson, “Concentrations of common lead in some atlantic and mediterranean waters and in snow,” *Nature*, vol. 199, pp. 350–352, 1963.
- [42] “ジーエルサイエンス株式会社, 認証標準物質 (nmij crm) とは.” https://www.gls.co.jp/product/reagents/aist_crm/00821.html.
- [43] “同位体希釈法.” https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunsekikagaku1952/11/7/11_7_772/_pdf.
- [44] “検出限界と定量下限の考え方.” <https://www.jsac.or.jp/bunseki/pdf/bunseki2010/201005nyuumon.pdf>.
- [45] “マイルストーンゼネラル社 マイクロ波灰化装置.” <https://www.milestone-general.com/products-microwave-ashing-pyro.html>.
- [46] S. Ito *et al.*, “Determination of trace levels of uranium and thorium in high purity gadolinium sulfate using

- the ICP-MS with solid-phase chromatographic extraction resin,” *Progress of Theoretical and Experimental Physics*, vol. 2017, 11 2017. 113H01.
- [47] E. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, A. M. Essling, and D. Graczyk, “Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 266, no. 1, pp. 25–37, 1992.
- [48] H. Ogawa, *Search for Electron Anti-Neutrinos from the Sun using the KamLAND Large Volume Liquid Scintillator Detector*. PhD thesis, 2003.
- [49] “https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_2_4-Trimethylbenzene#section=Odor.”
- [50] 亀井雄斗, “メタルスカベンジャーによる kamland 検出器の極低放射能化,” 修士論文, 2019.
- [51] 大浦智也, “Kamland2-zen 実験に向けた新液体シンチレータの純化,” 修士論文, 2016.
- [52] 小畑旭, “Xe を用いた二重ベータ崩壊実験のための集光ミラーと大光量液体シンチレータの開発,” 修士論文, 2013.
- [53] “https://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB3693821_EN.htm.”
- [54] “<https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4527500.html>.”
- [55] “https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4770976.htm.”
- [56] S. Agostinelli *et al.*, “Geant4—a simulation toolkit,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 506, no. 3, pp. 250–303, 2003.
- [57] 伊藤博士, “極低放射能アルファ線分析の最近の動向とガス・シンチレーション光の応用.” 「第8回極低放射能技術」研究会 (2022).

謝辞

本研究を進めるにあたって多くの方のお力添えをいただきました。この場を借りて心より御礼申し上げます。

指導教官である岸本康宏先生には毎週のミーティングを始めとして、実験の進め方から結果の解釈、学会や研究会での発表内容まで、たくさんのご指導いただきました。時に議論し、自身の準備や考察が足りない際には鋭いご指摘をいただきながら、こうして研究を進められたことはとても貴重な経験です。科学者として研究に向かう姿勢やプレゼンテーションの行い方等、今後の人生でも大きく役に立つこともたくさん勉強させていただきました。今後も岸本先生から学んだことを胸に精進して参ります。

そして、市村晃一先生には2年間共に研究を進めていただき、この場ではとても書ききれないほど本当にたくさんの方のお世話になりました。どんなに些細なことでも快くご相談に乗っていただき、どんな時でも寄り添った目線でご助言やご指導をいただきました。本研究をまとめるにあたっては、実験を自身の納得のいくところまで行うことと、研究をまとめる時間を確保することとの調整等で大変苦しい時期もありました。そんな時に市村先生から何度も暖かい励ましのお言葉を頂いて、乗り越えることができました。

センター長である井上邦雄先生には日頃から研究活動を気にかけていただき、必要な器具の購入や研究会への参加等の面でもご支援いただきました。学部生の頃に井上先生の授業を受け、研究への熱量や溢れ出るお人柄に惹かれてニュートリノセンターに興味を持ちました。そんな井上先生の元で研究を行えたことはとても幸せでした。

センター技術職員の根本さん、鈴木さん、山田さんには異なるテーマを扱っていた4年生の頃から大変お世話になりました。クリーンルームの整備・維持から薬品の扱いまで、実験を進める上で欠かせない部分で多大なお力添えをいただきました。

本研究を進めるにあたり、筑波大学の皆さまにも大変お世話になりました。坂口綾先生、高久雄一先生には、化学の知識の乏しい私に色々と教えていただきました。特に、結果の解釈や、今後の方針を実現するための具体的な実験手法に関して、化学分析の専門家として様々な角度からご助言をいただきました。お二人のお力添えがなければ、本研究をこのように進めることはできませんでした。山崎信哉先生には電子顕微鏡のX線分析にご協力いただいた他、ICP-MSを使用するための換気操作等が遅い時間になった際にも、快くご対応いただきました。学生の榊枝君と鍋山君には、ICP-MSの使用方を教えていただくだけでなく、装置のトラブル時の対応などにもご協力いただきました。また、他の先生方や学生の皆さんにも、筑波大学に出張に行くたびに温かく迎え入れていただきました。ありがとうございました。

ニュートリノセンターの学生の皆さまにも様々な場面でKamLAND検出器への理解や、研究会の発表内容等にご助言をいただきました。液体シンチレータに関する研究を行っている渡辺君、中島さんには、測定手法を覚えてもらうだけでなく、ご自身で行っている解析手法を惜しげなく共有いただきました。また、研究内容に関するのみならず、日常の何気ない会話も含めて、センターの先輩方や同期、後輩の皆さんとお話する時間はセンターで過ごす楽しい時間の一つでした。

また、現在はセンターを離れていらっしゃいますが、丸藤祐仁先生にはミニバルーンフィルムの先行研究についてご教授いただき、KamLAND2-Zenへの実装という観点からもご助言をいただきました。センターを離れた後も、分からないことがあれば快くご対応くださり、ありがとうございました。

最後になりますが、学会や研究会などでは新学術領域 地下宇宙に参加されている他大学、他実験グループの皆さまともお会いしました。所属や行っている実験は異なりますが、共にこの宇宙の謎の解明を目指す学生の皆さまや先生方と色々なお話ができたことはとても刺激的でした。このように、ニュートリノセンターやKamLANDグループの皆さまを始め、たくさんの方と関わりながら大きな実験に携われたことを光栄に思います。ここには書ききれずお世話になった方も含めまして、改めて心より感謝申し上げます。