

修士論文

KamLAND2-Zenのための波長変換剤の偏析等による純化方法の研究と光学的特性の測定

東北大学大学院理学研究科  
物理学専攻

見藤駿

2025年

## 概要

宇宙における物質優勢の起源やニュートリノの軽い質量の起源に迫るために、ニュートリノがディラック粒子ではなく、マヨラナ粒子であるかどうかを検証することが、素粒子物理学における重要課題の一つになっている。現在、このニュートリノのマヨラナ性を実験的に探索する唯一の手法として、ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊 ( $0\nu\beta\beta$  崩壊) の観測が挙げられる。KamLAND-Zen 実験では、ミニバルーンの液体シンチレータ中に  $^{136}\text{Xe}$  を溶解させ、その崩壊事象を利用して  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索を行ってきた。KamLAND-Zen800 実験により世界最高感度で探索が続けられてきたが、 $0\nu\beta\beta$  崩壊事象の発見には至っていない。これを受け、さらなる背景事象の低減とエネルギー分解能の向上によって探索感度を高めることを目指した KamLAND2-Zen 実験が計画されている。KamLAND2-Zen 実験では、複数の技術的改良がおこなわれる予定であり、背景事象を低減するための発光性 PEN フィルム製ミニバルーンの導入、検出光量を増加させるための集光ミラーの導入、高量子効率 PMT への交換、大発光量液体シンチレータの導入と  $^{136}\text{Xe}$  の増量などが挙げられる。これらを導入する事で  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索の感度を向上させることでニュートリノのマヨラナ性の検証に迫ることが期待される。

PEN フィルム製のミニバルーンを導入するためには、ミニバルーン内の発光が PMT に到達することが必要である。そのために波長変換剤の Bis-MSB を液体シンチレータに添加し、発光がミニバルーンを透過させる必要がある。しかし、Bis-MSB には放射性不純物の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  が  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索の要求値以上に含まれていることが分かっている。また、メーカーから購入した Bis-MSB には 2 つの形態の異なる、粉末状と鱗片状のものが存在することが先行研究より分かっていたが、メーカーの情報より鱗片状の Bis-MSB は純度の低い試料をメーカーが再結晶法により Bis-MSB の純度を向上させたものでありこれ以上出荷されないことを知った。さらに、この鱗片状 Bis-MSB の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度は粉末状 Bis-MSB に比べ、2 桁程度小さいことが分かっている。したがって、Bis-MSB の純化が必要であり、先行研究では、試料の一部を加熱・溶解し、不純物が液相側に移動する偏析現象を利用した純化方法である偏析を行った。しかし、要求値  $^{238}\text{U}:3 \times 10^1 \text{ppt}$ 、 $^{232}\text{Th}:1 \times 10^0 \text{ppt}$  を満たしておらず、あと 1 桁程度の純化が必要であることが分かった。本研究では、さらに偏析による純化を行い、最も純化された部分で  $^{238}\text{U}$  濃度  $(6.68 \pm 0.42) \times 10^1 \text{ppt}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度  $(4.42 \pm 0.52) \times 10^0 \text{ppt}$  であり、あと 1 桁程度の純化が必要であることが分かった。また、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度が粉末状のものよりも 2 桁程度小さい鱗片状 Bis-MSB に対しても偏析による純化を行い、最も純化された部分で  $^{238}\text{U}$  濃度  $(4.68 \pm 0.10) \times 10^0 \text{ppt}$  で要求値を満たすことに成功し、 $^{232}\text{Th}$  濃度は  $(4.73 \pm 0.13) \times 10^0 \text{ppt}$  であと 1 桁の純化が必要であると確認された。

さらに、再結晶による純化を行った。偏析による純化は継続して行うことができなかったため、他の純化方法の開発が必要となった。そこで、メーカーも実施している再結晶による純化に注力した。KamLAND 実験で用いられてきた溶媒であり、放射性不純物量が小さいことが分かっている PC を溶媒に用いて Bis-MSB 再結晶を行ったところ 1 桁程度の純化に成功した。さらに、再結晶の回数を 5 回まで重ねることによる純化を試みることで要求値まで到達しているかを確認した。5 回再結晶試料では、 $^{238}\text{U}$  濃度  $(4.65 \pm 0.37) \times 10^1 \text{ppt}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度  $(2.06 \pm 0.17) \times 10^0 \text{ppt}$  という結果が得られ、あと半分の濃度の純化を行うことで要求値に到達できることが確認された。

また、純化前後の試料の光学的特性を測定し、偏析による試料については発光量、透過率、励起・蛍光スペクトルに変化はないことが確認された。1,3 回再結晶を行った試料については光学的特性に変化は見られなかった。5 回目再結晶を行った試料は、発光量に問題はなかったものの、短波長での透過率が低く、励起スペクトルにも変化が見られた。

今後の課題としては、Bis-MSB の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度が要求値に未達のため、最も純化に成功した再結晶試料については、要求値まであと半分程度の濃度の純化が必要である。偏析に関しては引き下げの回数の増加や速度、石英管の形状の最適化が必要である。再結晶については、純化のプロセスの確立として、Bis-MSB と PC の比を変えて透過率を悪化させないような手法や冷却時の温度変化の管理を行うことで結晶への不純物の取り込みを防ぐなどの手法の検討が必要である。

# 目次

<b>第1章</b>	<b>ニュートリノ物理学</b>	<b>1</b>
1.1	ニュートリノと素粒子物理学	1
1.2	ニュートリノ振動	2
1.2.1	太陽ニュートリノ問題	2
1.2.2	大気ニュートリノ異常	3
1.2.3	ニュートリノ振動	3
1.3	ニュートリノの質量階層性	5
1.4	ニュートリノのマヨラナ性	7
1.4.1	ディラック質量	7
1.4.2	マヨラナ質量	9
1.4.3	シーソー機構	9
1.5	ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊	11
1.5.1	ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊	11
<b>第2章</b>	<b>KamLAND2-Zen 実験</b>	<b>14</b>
2.1	KamLAND 検出器	14
2.1.1	外部検出器 (Outer Detector)	14
2.1.2	内部検出器 (Inner Detector)	15
2.2	KamLAND-Zen 実験	17
2.2.1	KamLAND-Zen400 実験	20
2.2.2	KamLAND-Zen800 実験	21
2.3	KamLAND-Zen 実験の背景事象	22
2.3.1	$^{136}\text{Xe}$ の $2\nu\beta\beta$ 崩壊事象	23
2.3.2	宇宙線ミューオンによる核破碎	24
2.3.3	$^{214}\text{Bi}$ の崩壊事象	24
2.3.4	$^{212}\text{Bi}$ と $^{212}\text{Po}$ のパイルアップ事象	25
2.3.5	$^8\text{B}$ 太陽ニュートリノ + $^{136}\text{Cs}(\text{solar}\nu)$	25
2.4	KamLAND2-Zen 実験	27
2.5	放射性不純物量の要求値	29
<b>第3章</b>	<b>放射線不純物量の測定方法</b>	<b>32</b>
3.1	ICP-MS	32
3.1.1	原理	32
3.1.2	測定条件	36
3.2	定量方法	36
3.3	ICP-MS の測定下限	37
3.4	前処理方法	37

3.5	実験環境の整備	38
3.5.1	東北大学の実験環境	38
3.5.2	筑波大学の実験環境	39
3.6	Bis-MSB 中の放射性不純物量の測定手順	42
3.6.1	測定手順	42
3.6.2	操作ブランクの測定	43
3.7	添加回収実験	46
3.7.1	測定手順	46
3.7.2	測定結果	47
<b>第 4 章</b>	<b>偏析による Bis-MSB 中の放射性不純物の純化</b>	<b>49</b>
4.1	偏析による純化手法と原理	49
4.1.1	偏析による純化	49
4.1.2	本研究における偏析手順	50
4.2	先行研究の偏析による純化の結果	52
4.3	純化後試料の取り扱い方法	53
4.4	粉末状 3 度目純化試料の測定	56
4.4.1	試料の切り出し部位	56
4.4.2	測定結果	57
4.4.3	粉末状 3 度目純化試料の純化前後の $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ の量的関係	59
4.4.4	測定結果に対する考察	61
4.5	鱗片状 1 度目純化試料の測定	63
4.5.1	試料の切り出し部位	63
4.5.2	測定結果	64
4.5.3	鱗片状 1 度目純化試料の純化前後の $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ の量的関係	65
4.5.4	測定結果に対する考察	68
<b>第 5 章</b>	<b>再結晶による Bis-MSB 中の放射性不純物の純化</b>	<b>69</b>
5.1	再結晶による純化方法	69
5.1.1	有機溶媒の選定	69
5.2	再結晶の予備実験	70
5.2.1	再結晶の予備実験の手法	70
5.2.2	測定結果	71
5.3	再結晶の回数による純化	73
5.3.1	再結晶の回数による純化手法	73
5.3.2	測定結果	75
5.3.3	偏析法と再結晶法の純化回数と濃度の関係	78
<b>第 6 章</b>	<b>Bis-MSB 純化後の光学的特性の測定</b>	<b>82</b>
6.1	偏析による純化試料の光学的特性の測定	82
6.1.1	試料の作製	82
6.1.2	発光量測定	83
6.1.3	透過率測定	85
6.1.4	励起・蛍光スペクトル測定	90

6.2	再結晶による純化試料の光学的特性の測定	92
6.2.1	試料の作製	92
6.2.2	発光量測定の結果	92
6.2.3	透過率測定の結果	95
6.2.4	励起・蛍光スペクトル測定の結果	97
6.3	光学的特性全体に関する考察	97
6.3.1	偏析による純化試料について	97
6.3.2	再結晶による純化試料について	99
<b>第7章</b>	<b>結論と今後の展望</b>	<b>100</b>
<b>付録A</b>	<b>偏析による純化試料の代表値の算出</b>	<b>102</b>
A.0.1	粉末状3度目純化試料	102
A.0.2	鱗片状1度目純化試料	102
<b>付録B</b>	<b>石英管の<math>^{238}\text{U}</math>、<math>^{232}\text{Th}</math>の洗い出し</b>	<b>104</b>
B.0.1	PCでの洗い出し	104
B.0.2	硝酸による洗い出し	106
B.0.3	石英管の洗い出しを含めた $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ の量的関係	107
<b>付録C</b>	<b>Bis-MSBの溶媒の攪拌洗浄による純化</b>	<b>111</b>
C.0.1	超純水での攪拌洗浄による純化	111
C.0.2	PCでの攪拌洗浄による純化	112
<b>付録D</b>	<b>偏析による純化試料の固体での励起・蛍光スペクトル測定</b>	<b>114</b>
	謝辞	118
	参考文献	119

# 目 次

1.1	素粒子の分類 [1]	1
1.2	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フラックスおよび標準太陽模型での予測フラックス [2]	6
1.3	KamLAND が観測した原子炉ニュートリノの振動 [3]	7
1.4	ニュートリノの質量階層構造。ニュートリノ質量の絶対値や階層構造については未だ決定されていない。	8
1.5	$2\nu 2\beta$ と $0\nu 2\beta$ のダイアグラム [4]	12
1.6	二重 $\beta$ 崩壊で期待されるスペクトル	12
1.7	KamLAND-Zen800 実験でのマヨラナ有効質量への制限 [5]	13
2.1	KamLAND 検出器とその周辺の様子	14
2.2	KamLAND 検出器の概略図	15
2.3	(a)17-inchi PMT と (b)20-inchi PMT の概略図	17
2.4	KamLAND タンク内の 17-inchi PMT	18
2.5	KamLAND タンク内の 20-inchi PMT	18
2.6	KamLAND-Zen 実験の概略図	19
2.7	KamLAND-Zen 400 Phase- I のエネルギースペクトル。 $^{110m}\text{Ag}$ が $0\nu\beta\beta$ のエネルギースペクトルを覆っており、バックグラウンドになっている。[6]	21
2.8	KamLAND-Zen 400 Phase- II のエネルギースペクトル。Phase- I で見られた $^{110m}\text{Ag}$ のバックグラウンドが激減している。[7]	22
2.9	KamLAND-Zen800 のエネルギースペクトル。上図はシングルデータセットで、下図は宇宙線による原子核破碎事象のデータセット。[5]	23
2.10	U 系列の核種崩壊図 [8]	25
2.11	Th 系列の核種崩壊図 [8]	26
2.12	ミニバルーンにおける $^{214}\text{Bi}$ 背景事象を除去する概念図	28
2.13	PEN フィルムの透過率と Bis-MSB の有無による LS の蛍光スペクトルの違い [8]	29
2.14	PEN の構造式	29
2.15	Bis-MSB の構造式	30
2.16	KamKAND-Zen800 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 [9]	30
3.1	本研究で使用した ICP-MS(Agilent8800)	32
3.2	ICP-MS/MS(ICP-QQQ) 装置の構成 [10]	33
3.3	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。	34
3.4	イオン化部に対応するプラズマトーチ類	35

3.5	本研究における ICP-MS での極微量測定における定量方法として用いた検量線の例	37
3.6	マイクロ波灰化装置の写真と灰化炉内概要図	39
3.7	マイクロ波灰化装置のマイクロ波出力 (黒) 及び温度変化 (赤) [11]	40
3.8	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 [12]	41
3.9	東北大学クリーンルームにおける超純水精製装置	42
3.10	筑波大学への試料郵送に使うチャック付きポリ袋 (ユニパック)	43
3.11	筑波大学のクリーンルームの概要図。1 から 5 までの数字はパーティクルカウンター の測定場所に対応する。	44
3.12	筑波大学のクリーンベンチ	46
3.13	ビーカーを加熱洗浄している様子	46
3.14	筑波大学のクリーンルーム	46
3.15	洗浄したビーカーを保存している様子	46
3.16	Bis-MSB 中の放射性不純物量の測定手順	47
3.17	Bis-MSB の添加回収実験の $^{238}\text{U}$ 濃度の測定結果	48
3.18	Bis-MSB の添加回収実験の $^{232}\text{Th}$ 濃度の測定結果	48
4.1	偏析による純化の 1 サイクルの概要図	49
4.2	1 サイクル終了後の次のサイクルへの引き上げ	50
4.3	純化前の粉末状 Bis-MSB	51
4.4	純化前の鱗片状 Bis-MSB	51
4.5	偏析による純化で用いた石英製のるつぼの概略図。純化装置に設置するためるつ ぼの下部にガラス棒を溶接している。	52
4.6	本研究で用いた実際の石英製のるつぼ	52
4.7	0.15mol/L 硝酸を満たした容器でるつぼを洗浄	53
4.8	先行研究で行った偏析による純化結果。代表値として分布測定により各部位の濃 度と質量から重みをつけて濃度を計算した (付録 A)。偏析の回数を重ねることで $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 濃度が線形に減少している。	54
4.9	純化後試料の切り出し	54
4.10	偏析による粉末状 3 度目純化試料。右図を見ると、試料の一端が黒く変色している ことが分かる。	55
4.11	偏析による鱗片状 1 度目純化試料。右図を見ると、試料の一端が黒く変色している ことが分かる。	55
4.12	サンプルの領域分け。①から⑤は縦方向の分布をみるため。⑥は試料の外周から切 り出した。	56
4.13	粉末状 3 度目純化試料の各部位の $^{238}\text{U}$ 濃度の測定結果。赤色の横線は要求値の $3 \times 10^1 \text{ppt}$ を表す。	57
4.14	粉末状 3 度目純化試料の各部位の $^{232}\text{Th}$ 濃度の測定結果。赤色の横線は要求値の $1 \times 10^0 \text{ppt}$ を表す。	58
4.15	粉末状 3 度目純化試料の各部位の $^{238}\text{U}$ 量。横軸の 1 から 6 は純化試料の部位の番 号を表す。	60
4.16	粉末状 3 度目純化試料の各部位の $^{232}\text{Th}$ 量。横軸の 1 から 6 は純化試料の部位の番 号を表す。	60

4.17	先行研究及び本研究で行った偏析による粉末状 Bis-MSB の純化結果。青丸は濃度が高い部位を取り除いた平均濃度を示す。青色の星は、濃度が最も小さかった部位の濃度を示している。	62
4.18	サンプルの領域分け。①から⑤は縦方向の分布をみるため。⑥は試料の外周から切り出した。	63
4.19	鱗片状 1 度目純化試料の各部位の $^{238}\text{U}$ 濃度の測定結果。赤色の横線は要求値の $3 \times 10^1 \text{ppt}$ を表す。また、青色の横線は純化前の鱗片状 Bis-MSB の濃度を表す。	64
4.20	鱗片状 1 度目純化試料の各部位の $^{232}\text{Th}$ 濃度の測定結果。赤色の横線は要求値の $1 \times 10^0 \text{ppt}$ を表す。また、青色の横線は純化前の鱗片状 Bis-MSB の $^{232}\text{Th}$ 濃度を表す。	65
4.21	鱗片状 1 度目純化試料の各部位の $^{238}\text{U}$ 量。横軸の 1 から 6 は純化試料の部位の番号を表す。	66
4.22	鱗片状 1 度目純化試料の各部位の $^{232}\text{Th}$ 量。横軸の 1 から 6 は純化試料の部位の番号を表す。	67
4.23	本研究で行った偏析による鱗片状 Bis-MSB の 1 度目純化試料の高濃度の部位を取り除いた平均濃度を青丸で示す。最も濃度が小さい部位の濃度を青色の星で示している。	68
5.1	PC に溶解する Bis-MSB の溶解度	70
5.2	再結晶の一連の流れの様子	72
5.3	自然放冷時の PC の温度変化。ホットプレートの温度設定を解除したときからの時間を横軸に示す。	73
5.4	粉末状 Bis-MSB の $^{238}\text{U}$ 量 (左) と $^{232}\text{Th}$ 量 (右)[pg]	74
5.5	粉末状 Bis-MSB を 1 回再結晶した試料の $^{238}\text{U}$ 量 (左) と $^{232}\text{Th}$ 量 (右)[pg]	74
5.6	1 回目再結晶試料の $^{238}\text{U}$ 量 (左) と $^{232}\text{Th}$ 量 (右)[pg]	75
5.7	2 回目再結晶試料の $^{238}\text{U}$ 量 (左) と $^{232}\text{Th}$ 量 (右)[pg]	76
5.8	3 回目再結晶試料の $^{238}\text{U}$ 量 (左) と $^{232}\text{Th}$ 量 (右)[pg]	76
5.9	4 回目再結晶試料の $^{238}\text{U}$ 量 (左) と $^{232}\text{Th}$ 量 (右)[pg]	76
5.10	5 回目再結晶試料の $^{238}\text{U}$ 量 (左) と $^{232}\text{Th}$ 量 (右)[pg]	77
5.11	5 回目再結晶試料の $^{232}\text{Th}$ 量 [pg]。操作ブランクを除いた点で直線を引き、傾きから参考値を求めた。	78
5.12	再結晶の回数による $^{238}\text{U}$ 濃度の変化。	79
5.13	再結晶の回数による $^{232}\text{Th}$ 濃度の変化。	80
5.14	$^{238}\text{U}$ 濃度	80
5.15	$^{232}\text{Th}$ 濃度	81
6.1	発光量測定のご概念図	83
6.2	発光量測定のごセットアップ	84
6.3	純化前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量をプロットしたもの	85
6.4	純化前後の鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量測定結果をプロットしたもの	86

6.5	粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量の測定結果。左側が液体シンチレータ側の結果。右側は NaI 側の結果。赤線は反跳電子のイベントピークを 2 回ガウシアンでフィッティングした結果。	87
6.6	鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量の測定結果。左側が液体シンチレータ側の結果。右側は NaI 側の結果。赤線は反跳電子のイベントピークを 2 回ガウシアンでフィッティングした結果。	88
6.7	分光光度計を用いた透過率測定の概要図	89
6.8	粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの 9cm 透過率	89
6.9	左図について透過率 95% から 101% までを拡大したもの	89
6.10	鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの 9cm 透過率	90
6.11	左図について透過率 90% から 101% までを拡大したもの	90
6.12	蛍光光度計を用いた励起・蛍光スペクトル測定の概要図	91
6.13	蛍光光度計 F-2700	92
6.14	粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が励起波長、横軸が蛍光波長であり、対応する光強度を色で表現している。	93
6.15	粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が強度、横軸が蛍光波長である。右図は左図について最大の強度を 1 としてすべての強度を規格化した図	93
6.16	鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が励起波長、横軸が蛍光波長であり、対応する光強度を色で表現している。	94
6.17	鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が強度、横軸が蛍光波長である。右図は左図について最大の強度を 1 としてすべての強度を規格化した図	94
6.18	再結晶前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量測定結果をプロットしたもの	95
6.19	再結晶前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量の測定結果。左側が液体シンチレータ側の結果。右側は NaI 側の結果。LS の赤線は反跳電子のイベントピークを 2 回ガウシアンでフィッティングした結果。	96
6.20	再結晶による純化前後の Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの 9cm 透過率の測定結果	97
6.21	再結晶による純化前後の Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が励起波長、横軸が蛍光波長であり、対応する光強度を色で表現している。	98
6.22	再結晶による純化前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が強度、横軸が蛍光波長である。右図は左図について最大の強度を 1 としてすべての強度を規格化した図	98
B.1	PC(プソイドクメン)での洗い出しの際の概念図	104
B.2	アルミナの混入の様子	105
B.3	硝酸溶液内にある粉体の濾過に用いたメンブレンフィルター	105
B.4	プソイドクメンで石英管を洗い出した後の試料中の $^{238}\text{U}$ 量 (左) と $^{232}\text{Th}$ 量 (右)[pg]	106
B.5	硝酸で石英管を洗い出した後の試料中の $^{238}\text{U}$ 量 (左) と $^{232}\text{Th}$ 量 (右)[pg]	107
B.6	粉末状 3 度目純化試料の各部位の $^{238}\text{U}$ 量。横軸の 1 から 6 は純化試料の部位の番号、7 は PC での洗い出しの測定量、8 は硝酸での洗い出しの測定量を表す。	109

B.7	粉末状3度目純化試料の各部位の <sup>232</sup> Th量。横軸の1から6は純化試料の部位の番号、7はPCでの洗い出しの測定量、8は硝酸での洗い出しの測定量を表す。 . . .	109
B.8	鱗片状1度目純化試料の各部位の <sup>238</sup> U量。横軸の1から6は純化試料の部位の番号、7はPCでの洗い出しの測定量、8は硝酸での洗い出しの測定量を表す。 . . .	110
B.9	鱗片状1度目純化試料の各部位の <sup>232</sup> Th量。横軸の1から6は純化試料の部位の番号、7はPCでの洗い出しの測定量、8は硝酸での洗い出しの測定量を表す。 . . .	110
C.1	超純水で攪拌洗浄した Bis-MSB を乾燥させたもの . . . . .	111
C.2	超純水で攪拌洗浄した試料の <sup>238</sup> U量(左)と <sup>232</sup> Th量(右)[pg] . . . . .	112
C.3	PCで攪拌洗浄した試料の <sup>238</sup> U量(左)と <sup>232</sup> Th量(右)[pg] . . . . .	113
D.1	散乱光を少なくするため、石英セルは分光蛍光光度計の試料のホルダーに斜めにセットし、石英セルの底面に励起光が当たるようにした。黒テープを石英セルの側面に貼り付けさらに散乱光を少なくした。 . . . . .	114
D.2	粉末状 Bis-MSB の固体試料での励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が励起波長、横軸が蛍光波長であり、対応する光強度を色で表現している。 . . . . .	115
D.3	偏析による純化前後の粉末状 Bis-MSB の固体での励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が強度、横軸が蛍光波長である。右図は左図について最大の強度を1としてすべての強度を規格化した図 . . . . .	116
D.4	粒子の粒径の大小による蛍光波長の違い . . . . .	116
D.5	鱗片状 Bis-MSB の固体試料での励起・蛍光スペクトルの測定結果。 . . . . .	117

# 表 目 次

1.1	ニュートリノ振動パラメータの現在の実験値 [13]	8
2.1	液体シンチレータの成分	16
2.2	バッファオイルの成分	16
2.3	PMT の基本性能	18
2.4	液体シンチレータの成分	19
2.5	KamLAND-Zen400 Phase-I のデータセット [6]	20
2.6	KamLAND-Zen400 Phase-II のデータセット [7]	21
2.7	KamLAND2-Zen での放射性不純物量の要求値	31
2.8	PEN フィルムの放射性不純物量の測定結果。B,C 社製については外部の業者に分析を依頼した結果	31
2.9	先行研究における Bis-MSB の形態の違いによる放射性不純物量の測定結果	31
3.1	ICP-MS の測定条件	36
3.2	有機物の前処理方法	37
3.3	東北大学クリーンルーム内の粒子数測定結果, 東北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、2.83L 中に含まれる粒子の粒径ごとの個数。全て机などの上からパーティクルカウンターの測定口である 32.2cm の測定。このパーティクルカウンターの定格流量が 2.83L/min であり、表の数字は 1 分間の測定結果である。	40
3.4	筑波大学クリーンルーム内の粒子数測定結果, 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、2.83L 中に含まれる粒子の粒径ごとの個数。全て机などの上からパーティクルカウンターの測定口である 32.2cm の測定。このパーティクルカウンターの定格流量が 2.83L/min であり、表の数字は 1 分間の測定結果である。	41
3.5	10 個の操作ブランクの $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ 濃度の測定値とそこから計算できる平均値と標準偏差。	45
3.6	本実験での操作全体の $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ の検出下限値	45
3.7	添加回収実験の結果。測定された各サンプル群の平均の濃度を示している。	47
4.1	先行研究及び本研究で作製した試料とそれを作製するために用いた試料の名称。また、その試料に施した偏析における引き下げの回数を示す。	51
4.2	先行研究の偏析による放射性不純物の純化結果	53
4.3	粉末状 3 度目純化試料の各部位の質量	56
4.4	粉末状 3 度目純化試料の各部位の $^{238}\text{U}$ と $^{232}\text{Th}$ 量	59
4.5	粉末状 3 度目純化試料の $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ の累積割合の値	60
4.6	粉末状 Bis-MSB の偏析による放射性不純物の純化結果	62

4.7	鱗片状 1 度目純化試料の各部位の質量	63
4.8	鱗片状 1 度目純化試料の各部位の $^{238}\text{U}$ と $^{232}\text{Th}$ 量	66
4.9	鱗片状 1 度目純化後の累積割合の値	67
4.10	鱗片状 Bis-MSB の偏析による放射性不純物濃度の測定結果	68
5.1	PC 中の $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ 量の見積もり [11]	69
5.2	PC に溶解する Bis-MSB の量 [g/L] と温度の関係	70
5.3	粉末状 Bis-MSB と 1 回再結晶の放射性不純物濃度の測定結果	71
5.4	Bis-MSB の再結晶による質量の変化	74
5.5	複数回再結晶を行った試料の放射性不純物濃度の測定結果。5 回目再結晶の $^{232}\text{Th}$ 濃度については操作ブランクを含めると定量できなかったため、操作ブランクを除いた点でフィッティングした参考値を示す。	77
6.1	純化前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量測定結果	84
6.2	純化前後の鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量測定結果	85
6.3	蛍光光度計の測定条件	91
6.4	再結晶前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量測定結果	95
A.1	粉末状 3 度目純化試料の各部位の $^{238}\text{U}$ と $^{232}\text{Th}$ 量 [pg] と質量 [g]	102
A.2	鱗片状 1 度目純化試料の各部位の $^{238}\text{U}$ と $^{232}\text{Th}$ 量 [pg] と質量 [g]	103
B.1	粉末状 3 度目純化試料の各部位の $^{238}\text{U}$ と $^{232}\text{Th}$ 量	108
B.2	粉末状 3 度目純化前後の最終的な累積割合の値と石英管の洗い出しを考慮した累積割合の値	108
B.3	鱗片状 1 度目純化試料の各部位の $^{238}\text{U}$ と $^{232}\text{Th}$ 量	108
B.4	鱗片状 1 度目純化前後の最終的な累積割合の値と石英管の洗い出しを考慮した累積割合の値	109
C.1	超純水の攪拌洗浄による Bis-MSB の放射性不純物濃度の測定結果	112
C.2	PC の攪拌洗浄による Bis-MSB の放射性不純物濃度の測定結果	113

# 第1章 ニュートリノ物理学

## 1.1 ニュートリノと素粒子物理学

現在では、電磁相互作用、弱い相互作用、強い相互作用、重力相互作用の4つの基本相互作用が存在する。このうち重力相互作用以外の3つの相互作用で素粒子の性質や反応を記述する理論が標準模型である。この理論は、ローレンツ不変性（相対論的不変性）や局所ゲージ不変性を満たす理論であり、これまでのほとんどの実験結果を矛盾なく説明することができる。図 1.1 に標準模型の構成粒子を示す。標準模型では素粒子を、物質をつくる基本粒子のスピン 1/2 のフェルミオンと力を媒介する粒子のスピン 1 のボソンに分類できる。さらにフェルミオンはクォークとレプトンに分けられ、電荷が 1 だけ異なる対が 3 対、計 6 種類ずつ存在する。また、クォークはそれぞれ強い力の源である 3 種類の色電荷を持っている。ボソンについては、電磁相互作用は光子、弱い相互作用は、 $W^+$  ボソン、 $W^-$  ボソン、 $Z^0$  ボソン、強い相互作用は、色電荷をもつ 8 個のグルーオンによりそれぞれ媒介される。これらの粒子に質量を与えるスピン 0 の粒子のヒッグスボソンが加速器実験により見つかっており、これらの粒子で世界を構成している。



図 1.1: 素粒子の分類 [1]

レプトンは強い相互作用が働かない粒子で、電荷をもつ荷電レプトンと電荷を持たない中性レプトンに分けることができる。ニュートリノは電荷を持たない中性レプトンであり、電子ニュートリノ  $\nu_e$ 、ミューニュートリノ  $\nu_\mu$ 、タウニュートリノ  $\nu_\tau$  の 3 種類 (3 世代) 存在する。このニュートリノの存在を予言したのがパウリである。

$\beta$  崩壊は、

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e \tag{1.1}$$

という反応であり、電子のエネルギーが予想されるエネルギーよりも少なかったため、この  $\beta$  崩壊での「エネルギー保存則の破れ」を救う苦肉の策で「相互作用をほとんどせず、質量もほぼ 0 である中性粒子」を 1930 年に導入した。その後 1933 年にフェルミがこの中性粒子に「ニュートリノ」と名をつけ、弱い相互作用の現象論を作り上げた。実際にニュートリノの存在が確認されたのは 1956 年のことでライネスとコーワンが原子炉から発生した反電子ニュートリノを実験で観測した。

## 1.2 ニュートリノ振動

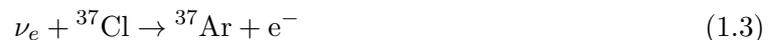
標準模型ではニュートリノは質量 0 とされている。しかし、実験での挑戦によりニュートリノの質量が有限であることを示唆する観測結果が得られている。その実験として、太陽ニュートリノと大気ニュートリノの観測について説明する。

### 1.2.1 太陽ニュートリノ問題

「太陽ニュートリノ」とは、太陽中心部で生成されて地球に降り注ぐニュートリノである。私たちのような地球の生命体は、太陽から放出される莫大な光エネルギーで支えられており、そのエネルギー源は太陽の中心部で起きている核融合反応である。核融合は強い相互作用によるものだが、弱い相互作用も関係しているため、核反応はゆっくり進むことで安定して輝いている。その核融合反応は複雑な過程であり、一連の核反応は「p-p chain」と呼ばれている。一連の反応をまとめると、以下のよう書ける。



これは、2 個の電子と 4 個の陽子が融合して、ヘリウム原子核が生成されて 2 個の  $\nu_e$  が放出される過程である。太陽の中心部で生成されたニュートリノは、周りの媒質とほとんど相互作用せずに、地球に降り注ぐ。この太陽ニュートリノの検出を試みたのがアメリカの物理学者デービスらである。アメリカの金鉱の地下 1500m に 615 トンのテトラクロロエチレンを満たしたタンクを用意し、以下のニュートリノ捕獲反応で電子ニュートリノを検出した。



この反応で発生した  ${}^{37}\text{Ar}$  核は不安定であり、半減期 35 日で (1.3) の逆反応を起こして  ${}^{37}\text{Cl}$  核に戻る。その際にオージェ電子が放出され、それを比例計数管で検出することで太陽ニュートリノの検出を行った。約 30 年にわたる観測の結果、理論値  $8.46_{-0.88}^{+0.87}\text{SNU}$  に対して、観測値は  $2.56 \pm 0.16 \pm 0.16\text{SNU}$  となり、理論の約 30% 程度しか観測されなかった、この 1SNU (Solar Neutrino Unit) は、 $10^{36}$  個の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フラックスに相当する。

その後、より低エネルギーの pp ニュートリノの測定を目的として、ガリウム原子核を用いた実験が行われた。これは、



の反応を利用したものであり、代表的な実験として GALLEX、GNO、SAGE 実験が挙げられる。これらの結果でも、理論値  $127.9^{+8.1}_{-8.2}\text{SNU}$  に対して観測値は GALLEX/GNO 実験で  $69.3 \pm 4.1 \pm 3.6\text{SNU}$ 、SAGE 実験で  $65.4^{+3.1+2.8}_{-3.0-2.8}\text{SNU}$  と、いずれも理論値の約半分程度であった。

また、カミオカンデ実験では、約 3000 トンの純水を用いて電子とニュートリノの弾性散乱

$$\nu_e + e^- \rightarrow \nu_e + e^- \quad (1.5)$$

によって生じる散乱電子の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までをリアルタイムで測定することに成功した。その後継実験であるスーパーカミオカンデ実験では、約 50000 トンの超純水を用いることで、さらに高精度な観測が実現された。しかし、これらの実験においても理論予想より有意に少ないフラックスが観測されている。

このように、複数の異なる手法による実験結果がいずれも理論値より少ない観測値を示したことから、太陽から放出された電子ニュートリノの一部が地球へ到達するまでの間に別のフレーバー ( $\nu_\mu, \nu_\tau$ ) へ変化していると考えられるようになった。この現象は上記したニュートリノ振動として知られ、太陽ニュートリノ問題の解決につながる重要な発見となった。

### 1.2.2 大気ニュートリノ異常

大気ニュートリノとは、地球に飛来する高エネルギーの宇宙線（陽子が大部分）が地球上空で大気と原子核反応を起こし、強い相互作用により発生する  $\pi$  中間子や K 中間子の崩壊過程でできるニュートリノである。次のように中間子はニュートリノを放出しながら順次崩壊する。

$$\pi^\pm \rightarrow \mu^\pm + \nu_\mu(\bar{\nu}_\mu) \quad (1.6)$$

$$\mu^\pm \rightarrow e^\pm + \nu_e(\bar{\nu}_e) + \bar{\nu}_\mu(\nu_\mu) \quad (1.7)$$

これらの反応により、 $\nu_\mu$  と  $\nu_e$  の個数比はおよそ 1:2 になることが予想される。しかし、カミオカンデ実験やスーパーカミオカンデ実験では、観測値とシミュレーションの比が 1 よりも小さいことが確認された。また、上空からのミューニュートリノに比べ、地球の反対側で発生し地球を通過してきたミューニュートリノが大きく減少しており、この減少は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わっていることで説明することができる。

### 1.2.3 ニュートリノ振動

ニュートリノ振動とは、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ことでニュートリノのフレーバーが周期的に変化する現象のことである。ここでは、3 世代のニュートリノ振動の真空での振動の理論について説明する。

ニュートリノのフレーバー固有状態  $|\nu_\alpha\rangle$  ( $\alpha = e, \mu, \tau$ ) は、質量固有状態  $|\nu_i\rangle$  ( $i = 1, 2, 3$ ) の重ね合わせで記述され、

$$|\nu_\alpha\rangle = \sum_i U_{\alpha i}^* |\nu_i\rangle \quad (1.8)$$

と表せる。

ここで、 $U_{\alpha i}^*$  は、PMNS 行列と呼ばれる 3 行 3 列のユニタリー行列であり、以下のように表される。

$$U_{\alpha i} = \begin{pmatrix} c_{12}c_{13} & s_{12}c_{13} & s_{13}e^{-i\delta} \\ -s_{12}c_{23} - c_{12}s_{23}s_{13}e^{i\delta} & c_{12}c_{23} - s_{12}s_{23}s_{13}e^{i\delta} & s_{23}c_{13} \\ s_{12}s_{23} - c_{12}c_{23}s_{13}e^{i\delta} & -c_{12}s_{23} - s_{12}c_{23}s_{13}e^{i\delta} & c_{23}c_{13} \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

ここで、質量固有値  $m_i$  および  $m_j$  を持つ状態の混合角を  $\theta_{ij}$  として、 $s_{ij} = \sin\theta_{ij}$ 、 $c_{ij} = \cos\theta_{ij}$  と表す。また、 $\delta$  は CP 対称性の破れを表すディラック CP 位相である。

さらに、質量固有状態の時間発展はシュレディンガー方程式

$$i\frac{\partial}{\partial t} |\nu_i\rangle = E_i |\nu_i\rangle = -\frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial t^2} |\nu_i\rangle \quad (1.10)$$

を解くと、

$$|\nu_i(\tau_i)\rangle = e^{-im_i\tau_i} |\nu_i(0)\rangle \quad (1.11)$$

$\tau_i$  は静止系での  $\nu_i$  の時間を表し、実験室系に書き換えることで、

$$e^{-im_i\tau_i} = e^{-i(E_it - p_iL)} \quad (1.12)$$

と表すことができる。また、 $t_i$  と  $L$  は実験室系での時間と距離で、 $E_i$ 、 $p_i$  は  $\nu_i$  のエネルギーと運動量を表す。ここで、ニュートリノの質量は十分に小さくて光速に近い速度のため相対論的近似より

$$E_i = \sqrt{m_i^2 + p_i^2} \simeq p_i + \frac{m_i^2}{2p_i} \simeq p_i + \frac{m_i^2}{2E} \quad (1.13)$$

と表される。ここで、自然単位系では、 $t \simeq L$  となるので、

$$e^{-i(E_it - p_iL)} \simeq e^{-i(E_i - p_i)L} \simeq e^{-i\frac{m_i^2}{2E}L} \quad (1.14)$$

ここで、フレーバー固有状態の時間発展は以下の様に記述できる。

$$|\nu_\alpha(L)\rangle = \sum_i U_{\alpha i}^* e^{-i\frac{m_i^2}{2E}L} |\nu_i(0)\rangle \quad (1.15)$$

また、

$$|\nu_i\rangle = \sum_\alpha U_{\alpha i} |\nu_\alpha\rangle \quad (1.16)$$

より、

$$|\nu_\alpha(L)\rangle = \sum_{i,\beta} U_{\alpha i}^* e^{-i\frac{m_i^2}{2E}L} U_{\beta i} |\nu_\beta\rangle \quad (1.17)$$

したがって、ニュートリノのフレーバー  $\alpha$  が距離  $L$  を伝播した後にフレーバー  $\beta$  に変化する確率は、

$$P(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\beta) = |\langle \nu_\beta | \nu_\alpha(L) \rangle|^2 \quad (1.18)$$

$$= \left| \sum_i U_{\alpha i}^* e^{-i\frac{m_i^2}{2E}L} U_{\beta i} \right|^2 \quad (1.19)$$

$$= \sum_{i,j} U_{\alpha i}^* U_{\beta i} U_{\alpha j} U_{\beta j}^* e^{-i\frac{\Delta m_{ij}^2}{2E}L} \quad (1.20)$$

$$= \delta_{\alpha\beta} + \sum_{i,j} U_{\alpha i}^* U_{\beta i} U_{\alpha j} U_{\beta j}^* (e^{-i\frac{\Delta m_{ij}^2}{2E}L} - 1) \quad (1.21)$$

ここで、 $\Delta m_{ij}^2 = m_i^2 - m_j^2$  であり、質量の二乗差。また、

$$\sum_{i,j} U_{\alpha i}^* U_{\beta i} U_{\alpha j} U_{\beta j}^* = \sum_i U_{\alpha i}^* U_{\beta i} \sum_j U_{\alpha j} U_{\beta j}^* = \delta_{\alpha\beta} \cdot \delta_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \quad (1.22)$$

を用いた。

第 2 項について、 $i > j$  と  $i < j$  の場合について考えると、虚部について  $i$  と  $j$  の入れ替えに対して反対称で、足し合わせて 0 になるので、実部について

$$P(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\beta) = \delta_{\alpha\beta} + 2 \sum_{i>j} U_{\alpha i}^* U_{\beta i} U_{\alpha j} U_{\beta j}^* (\cos(\frac{\Delta m_{ij}^2}{2E} L) - 1) \quad (1.23)$$

$$= \delta_{\alpha\beta} - 4 \sum_{i>j} U_{\alpha i}^* U_{\beta i} U_{\alpha j} U_{\beta j}^* \sin^2(\frac{\Delta m_{ij}^2}{4E} L) \quad (1.24)$$

となり、振動確率が求まり、時間変化によってニュートリノのフレーバーが変化することが分かる。

2002 年に SNO 実験では重水  $D_2O$  を使い、

$$\nu_x + e^- \rightarrow \nu_x + e^- \text{ (ES)} \quad (1.25)$$

$$\nu_e + d \rightarrow e^- + p + p \text{ (CC)} \quad (1.26)$$

$$\nu_x + d \rightarrow \nu_x + p + n \text{ (NC)} \quad (1.27)$$

$$(x = e, \mu, \tau) \quad (1.28)$$

の 3 つの反応に対して観測を行い、ニュートリノフラックス全体とそれに占める  $\nu_e$  の成分の割合の同時測定を行った。図 1.2 に SNO 実験で実際に測定さ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で  $\nu_e$  の量が減少していることから  $\nu_e$  が他のフレーバーに変化していることが確認された。

また、KamLAND 実験 1.3 では、検出器のある岐阜県神岡を中心とする半径約 180km の距離にある原子炉から飛来する反電子ニュートリノを観測した。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理論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観測により確認された。この観測では、逆ベータ崩壊

$$\bar{\nu}_e + p \rightarrow e^+ + n \quad (1.29)$$

を遅延同時計測することで、背景事象を低減している。2 周期にわたるニュートリノ振動が観測されたため、特に質量二乗差に対して高い感度を持ち、特に  $\Delta m_{12}^2$  を最も精密に測定した。この KamLAND 実験において、 $\Delta m_{12}^2 = 7.54_{-0.18}^{+0.092}$ 、 $\tan^2 \theta_{12} = 0.481_{-0.080}^{+0.092}$  という結果が得られた。

### 1.3 ニュートリノの質量階層性

ニュートリノ振動の観測実験により、ニュートリノが有限の質量を持つことが明らかになった。しかし、これらの実験から得られるのは各質量の絶対値ではなく、あくまで質量の二乗差である。したがって、個々のニュートリノ質量の大きさやその順序関係については未だ明確には分かっていない。

現在、太陽ニュートリノや大気ニュートリノ、さらに加速器を用いた T2K 実験や KamLAND による原子炉ニュートリノの観測など、様々な実験によってニュートリノ振動パラメータが高精度に決定されつつある。その結果をまとめたものが表 1.1 である、

これらの結果から、太陽内部のような高密度環境において電子ニュートリノが物質中の電子と弱い相互作用を通じて異なるポテンシャルを感じる現象、すなわち MSW (Mikheyev-Smirnov-Wolfenstein) 効果により、2 つの質量固有状態については  $m_1 < m_2$  であることがわかっている。一方で、 $m_3$  との大小関係や各質量の絶対値は依然として不明である。

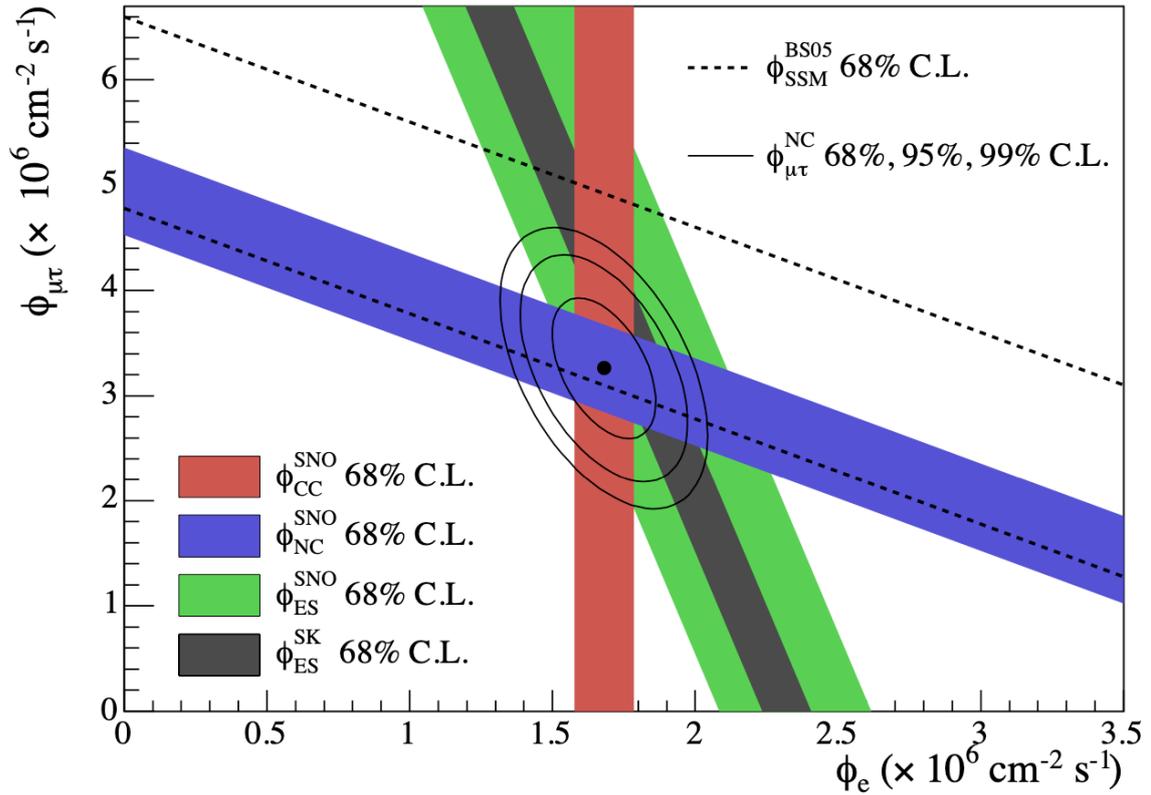


図 1.2: SNO 実験、スーパーカミオカンデ実験で得られた太陽ニュートリノフラックスおよび標準太陽モデルでの予測フラックス [2]

さらに、現在得られている振動パラメータからは、 $\Delta m_{21}^2 < \Delta m_{32}^2$  であることが示されており、この関係を元にニュートリノの質量階層構造として以下の3つのモデルが考えられている。

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 :  $m_1 \approx m_2 \approx m_3$

この質量階層構造を決定するために2重ベータ崩壊観測実験、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。また、ニュートリノの絶対質量の直接測定を目指す実験も行われている。

KATRIN 実験では Q 値 18.6keV のトリチウムの  $\beta$  崩壊



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用いて測定している。

現在は、

$$m_\nu < 0.8 \text{ eV}/c^2 \quad (90\% \text{ C.L.}) \quad (1.31)$$

という制限が与えられている。

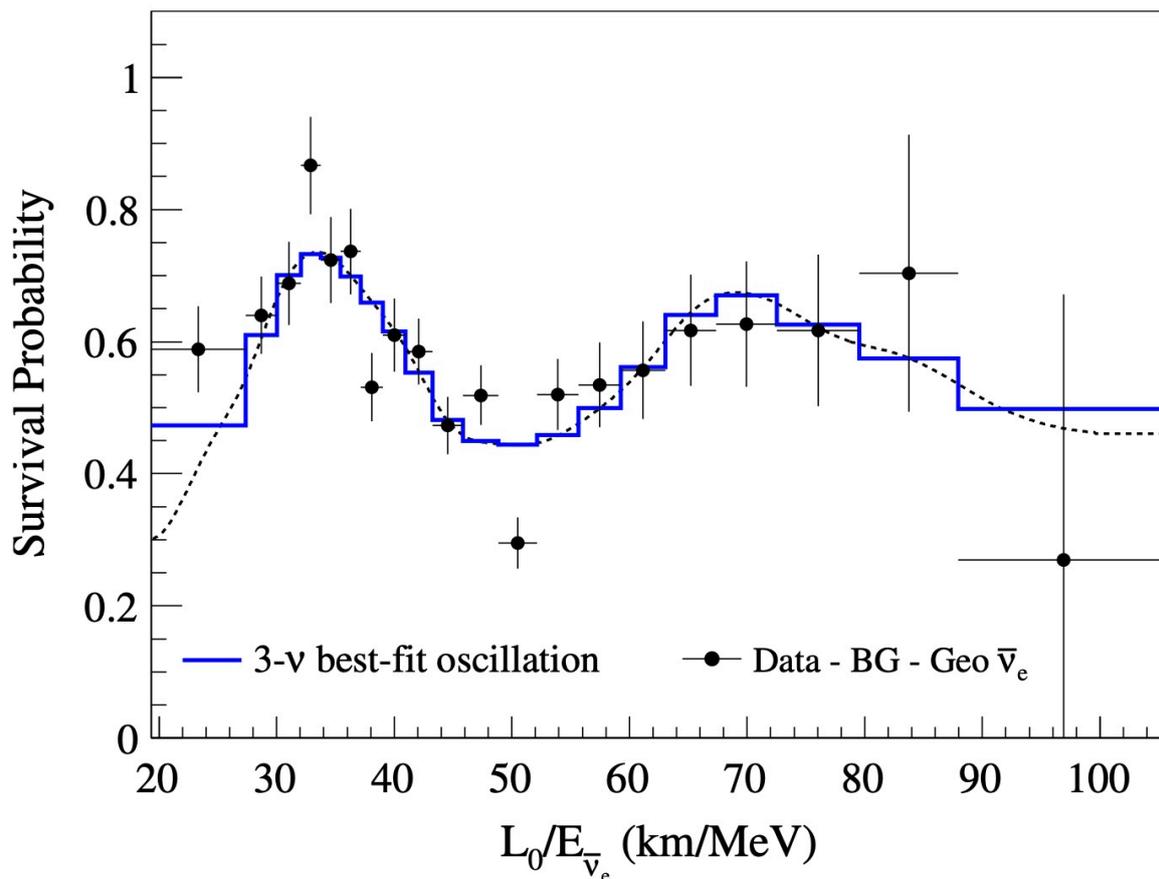


図 1.3: KamLAND が観測した原子炉ニュートリノの振動 [3]

また、その他の方法で宇宙背景放射などの宇宙構造を解析することで、ニュートリノの絶対質量を測定する方法もある。これは、ニュートリノが有限の質量を持つことによって宇宙膨張などへの影響を考えると制限がつけられる。この方法においては、ニュートリノの質量和が

$$\sum m_\nu < 0.16 \text{ eV}/c^2 \text{ (90\% C.L.)} \quad (1.32)$$

という制限が与えられた。

## 1.4 ニュートリノのマヨラナ性

ニュートリノは電氣的に中性であるため、電子などが持つディラック質量に加えて、マヨラナ質量も持つことが可能になるという特殊な性質があるため、ニュートリノはフェルミオンとしてのタイプにはいくつかの可能性がある。そうするとシーソー機構によってニュートリノが他の荷電フェルミオンに比べて極端に軽いという理由を説明することができる。

### 1.4.1 ディラック質量

質量  $m_D$  を持つディラックフェルミオンの波動関数  $\psi$  を用いてディラック方程式を、

$$(i\partial_\mu \gamma^\mu - m_D)\psi = 0 \quad (1.33)$$

表 1.1: ニュートリノ振動パラメータの現在の実験値 [13]

parameter	順階層		逆階層	
	bfp $\pm 1\sigma$	$3\sigma$ range	bfp $\pm 1\sigma$	$3\sigma$ range
$\sin^2 \theta_{12}$	$0.308^{+0.012}_{-0.011}$	$0.275 \rightarrow 0.345$	$0.308^{+0.012}_{-0.011}$	$0.275 \rightarrow 0.345$
$\sin^2 \theta_{23}$	$0.470^{+0.017}_{-0.013}$	$0.435 \rightarrow 0.585$	$0.550^{+0.012}_{-0.015}$	$0.440 \rightarrow 0.584$
$\sin^2 \theta_{13}$	$0.02215^{+0.00056}_{-0.00058}$	$0.02030 \rightarrow 0.02388$	$0.02231^{+0.00056}_{-0.00056}$	$0.02060 \rightarrow 0.02409$
$\delta_{\text{cp}}/^\circ$	$212^{+26}_{-41}$	$124 \rightarrow 364$	$274^{+22}_{-25}$	$201 \rightarrow 335$
$\Delta m_{21}^2$ [ $10^{-5}$ eV $^2$ ]	$7.49^{+0.19}_{-0.19}$	$6.92 \rightarrow 8.05$	$7.49^{+0.19}_{-0.19}$	$6.92 \rightarrow 8.05$
$\Delta m_{32}^2$ [ $10^{-3}$ eV $^2$ ]	$+2.513^{+0.021}_{-0.019}$	$+2.451 \rightarrow +2.578$	$-2.484^{+0.020}_{-0.020}$	$-2.547 \rightarrow -2.421$

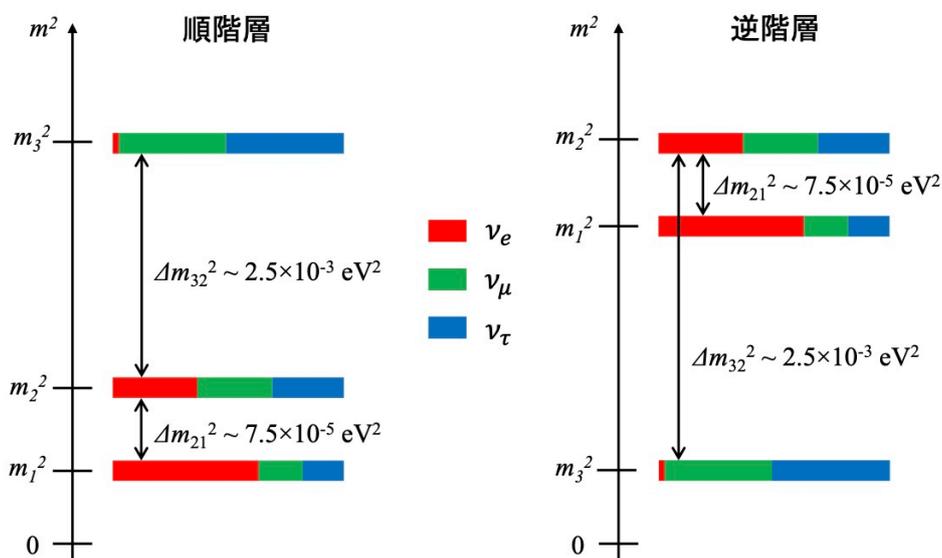


図 1.4: ニュートリノの質量階層構造。ニュートリノ質量の絶対値や階層構造については未だ決定されていない。

と書くことができる。また、この時のラグランジアン密度は、

$$\mathcal{L} = \bar{\psi}(i\partial_\mu\gamma^\mu - m_D)\psi \quad (1.34)$$

この質量項  $\mathcal{L}_D$  は、

$$-\mathcal{L}_D = m_D\bar{\psi}\psi \quad (1.35)$$

ここで、カイラリティ射影演算子  $P_L, P_R$  を導入する。

$$P_L = \frac{1 - \gamma_5}{2}, P_R = \frac{1 + \gamma_5}{2} \quad (1.36)$$

$$\psi_L = P_L\psi, \psi_R = P_R\psi \quad (1.37)$$

$$P_L^2 = P_L, P_R^2 = P_R, P_L P_R = P_R P_L = 0, P_L + P_R = 1 \quad (1.38)$$

$\psi = \psi_L + \psi_R$  とすると、

$$-\mathcal{L}_D = m_D(\bar{\psi}_L\psi_L + \bar{\psi}_L\psi_R + \bar{\psi}_R\psi_L + \bar{\psi}_R\psi_R) \quad (1.39)$$

ここで、

$$\bar{\psi}_L \psi_L = (P_L \psi)^\dagger \gamma^0 P_L \psi = \psi^\dagger P_L \gamma^0 P_L \psi = \psi^\dagger \gamma^0 P_R P_L \psi = 0 \quad (1.40)$$

同様にして、

$$\bar{\psi}_R \psi_R = 0 \quad (1.41)$$

したがって、

$$-\mathcal{L}_D = m_D (\bar{\psi}_L \psi_R + \bar{\psi}_R \psi_L) \quad (1.42)$$

この式より、右巻きのディラックフェルミオンと左巻きのディラックフェルミオンが結びつくことでディラック質量  $m_D$  を獲得する。

### 1.4.2 マヨラナ質量

まず、荷電共役変換について説明する。荷電共役変換演算子  $\hat{C}$  を以下で定義する。

$$\hat{C} : \psi \rightarrow \psi^c = C \bar{\psi}^T \quad (1.43)$$

$$C = i\gamma^2 \gamma^0 \quad (1.44)$$

また、これを用いて次の関係が示される。

$$(\psi^c)^c = \psi, \quad \bar{\psi}^c = \psi^T C, \quad \bar{\psi}_1 \psi_2^c = \bar{\psi}_2 \psi_1 \quad (1.45)$$

$$\hat{C} : \psi_L \rightarrow (\psi_L)^c = (\psi^c)_R, \quad \psi_R \rightarrow (\psi_R)^c = (\psi^c)_L \quad (1.46)$$

ここで、先ほどのディラック質量項において、 $\psi_R$  を  $(\psi_L)^c$  に置き換えることで、新たな質量項であるマヨラナ質量項  $\mathcal{L}_L$  を持つことができる。

$$-\mathcal{L}_L = \frac{1}{2} M_L \bar{\psi}_L^c \psi_L + \frac{1}{2} M_L \bar{\psi}_L \psi_L^c = \frac{1}{2} M_L \bar{\psi}_M \psi_M \quad (1.47)$$

ここで、

$$\psi_M = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_L + \psi_L^c) \quad (1.48)$$

であり、マヨラナ条件

$$\psi_M = \psi_M^c \quad (1.49)$$

を満たす。これより、マヨラナ質量項は右巻き、左巻きの粒子が単体でマヨラナ質量を持たせることができる。これは電荷を持たない中性のニュートリノだけがマヨラナ質量を持つことが許容される。荷電レプトンの場合は、位相変換の下でマヨラナ質量項は不変ではないのでマヨラナ質量項を持つことができない。

### 1.4.3 シーソー機構

シーソー機構とは、ニュートリノがマヨラナ粒子であれば重い右巻きニュートリノを仮定することで、左巻きニュートリノの質量が非常に軽い理由を説明できる理論である。ここで、右巻きのニュートリノを  $N$  個新たに導入すると、右巻きニュートリノだけでマヨラナ質量を書くことができる。またディラック質量項も右巻きニュートリノにより書くことができる。

右巻きニュートリノ  $\nu_R$  を  $N$  個入れた時のニュートリノのラグランジアン密度の質量項は、

$$-\mathcal{L}_{mass} = [M_D]_{\alpha I} \bar{\nu}_{L\alpha} \nu_{RI} + \frac{1}{2} \bar{\nu}_{RI}^c [M_M]_{IJ} \nu_{RJ} + h.c. \quad (1.50)$$

また、左巻きニュートリノの質量  $M_L$  は標準模型からの制限から 0 になる。ここで、ラグランジアン密度の質量項の第 1 項について荷電共役  $C$  を用いて書き換えると、

$$\bar{\nu}_{L\alpha} \nu_{RI} = \frac{1}{2} \bar{\nu}_{L\alpha} \nu_{RI} + \frac{1}{2} \bar{\nu}_{L\alpha} \nu_{RI} = \frac{1}{2} \bar{\nu}_{L\alpha} \nu_{RI} + \frac{1}{2} \nu_{RI}^c \bar{\nu}_{L\alpha}^c \quad (1.51)$$

したがって質量項は、

$$-\mathcal{L}_{mass} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \bar{\nu}_{L\alpha} & \bar{\nu}_{RI}^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & [M_D]_{\alpha I} \\ [M_D^T]_{I\beta} & [M_M]_{IJ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nu_{L\beta} \\ \nu_{RJ} \end{pmatrix} + h.c.$$

質量行列  $\hat{M}$  は、一般的に対称行列であるため、ユニタリー行列  $\hat{U}$  によって対角化できる。

ここで、左巻きニュートリノと右巻きニュートリノが 1 世代だけである時を考える。その時のニュートリノ質量行列  $\hat{M}$  は、

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} 0 & M_D \\ M_D & M_M \end{pmatrix} : 2 \times 2 \text{ 行列}$$

であるとする。この行列を以下のように対角化する。

$$\hat{M}_{\text{diag}} = \begin{pmatrix} M_\nu & 0 \\ 0 & M_N \end{pmatrix} = \text{diag}(M_\nu, M_N)$$

ニュートリノ質量行列の固有値を求める。

$$\begin{aligned} \det \begin{pmatrix} -\lambda & M_D \\ M_D & M_M - \lambda \end{pmatrix} &= 0 \\ \lambda^2 - M_M \lambda - M_M^2 &= 0 \\ \lambda_{\pm} &= \frac{1}{2} \left( M_M \pm \sqrt{M_M^2 + 4M_D^2} \right) \end{aligned}$$

$\lambda_+$  について

$$\lambda_+ = \frac{1}{2} \left( M_M + M_M \sqrt{1 + 4 \frac{M_D^2}{M_M^2}} \right) \simeq \frac{1}{2} \left\{ M_M + M_M \left( 1 + 2 \frac{M_D^2}{M_M^2} + \dots \right) \right\} = M_M + \frac{M_D^2}{M_M} + \dots$$

$\lambda_-$  についても、

$$\lambda_- \simeq -\frac{M_D^2}{M_M} + \dots$$

1 世代の時のニュートリノ質量行列を対角化すると、

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} M_\nu & 0 \\ 0 & M_N \end{pmatrix}$$

のようになり、軽い左巻きニュートリノの固有質量である  $M_\nu$  と重い右巻きニュートリノの固有質量である  $M_N$  は以下のシーソー機構の仮定を用いることで表せる。

$$[M_D]_{\alpha I} \ll [M_M]_{IJ} \quad (1.52)$$

の仮定を用いると、

$$M_\nu = -\frac{M_D^2}{M_M} = -M_D \frac{M_D}{M_M} \ll M_D \quad (1.53)$$

となり、荷電レプトンよりもかなり小さい質量を持つ。

$$M_N = M_M + \frac{M_D^2}{M_M} \simeq M_M \quad (1.54)$$

したがって、ニュートリノがマヨラナ粒子であれば、シーソー機構から重い右巻きニュートリノを導入することで左巻きニュートリノの質量が軽くなることを説明できる。また、右巻きニュートリノが発見されていない理由としても、質量が大きいため現在において検証が不可能な高エネルギーの物理が関係していると考えられる。シーソー機構で仮定しているニュートリノのマヨラナ性を検証できる手法が考えられており、それがニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊である。

## 1.5 ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊

ニュートリノがマヨラナ粒子である時、右巻きニュートリノのエネルギーのスケールは非常に大きい。そのため、ニュートリノのマヨラナ性を検証できる現実的な手法としてニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊 ( $0\nu 2\beta$ ) の観測がある。これより ( $0\nu 2\beta$ ) の理論と概要、観測実験について紹介する。

### 1.5.1 ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊

放射性崩壊の一つの  $\beta$  崩壊は、 $\beta$  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  $\beta$  崩壊は原子核の中で起こっているが、稀に  $\beta$  崩壊が 2 回同時に発生する現象がある。これは、二重ベータ崩壊と呼ばれ、 $2\nu\beta\beta$  とも呼ばれている。



これは、弱い相互作用の 2 次のプロセスで、標準模型で許される反応でレプトン数は保存される。通常の  $\beta$  崩壊を 2 回同時に起こすことによってより低いエネルギー準位に遷移できるかスピン状態が禁止される場合に起こる。一方で、ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊  $0\nu 2\beta$  ではレプトン数が反応の前後で保存しないため標準模型では許されず、ニュートリノがマヨラナである時のみ起こりうる。



一般的な二重  $\beta$  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 1.6 のようなスペクトルが期待されることになる。ここで、 $2\nu\beta\beta$  モードでは崩壊時の運動エネルギーの一部

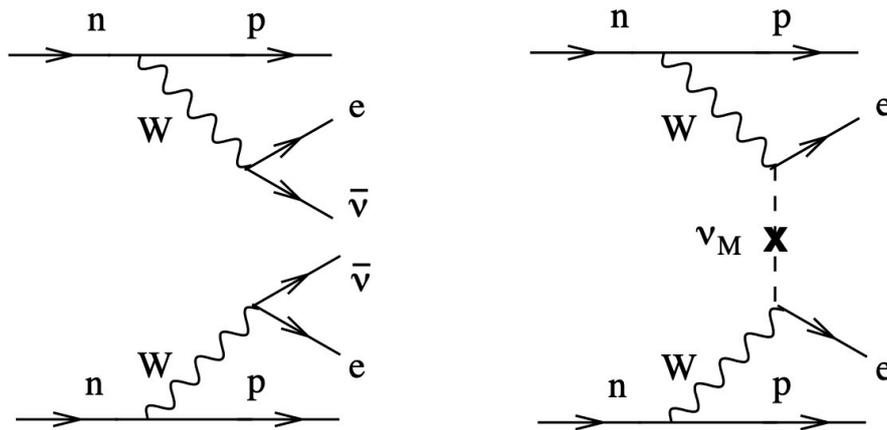


図 1.5:  $2\nu 2\beta$  と  $0\nu 2\beta$  のダイアグラム [4]

がニュートリノによって持ち出されるので  $Q$  値を上端とする連続スペクトルが検出される。しかし、 $0\nu\beta\beta$  モードではほぼ全てのエネルギーが二つの電子に与えられるため  $Q$  値での線スペクトルが検出されるはずだが、未だ発見には至っていない。

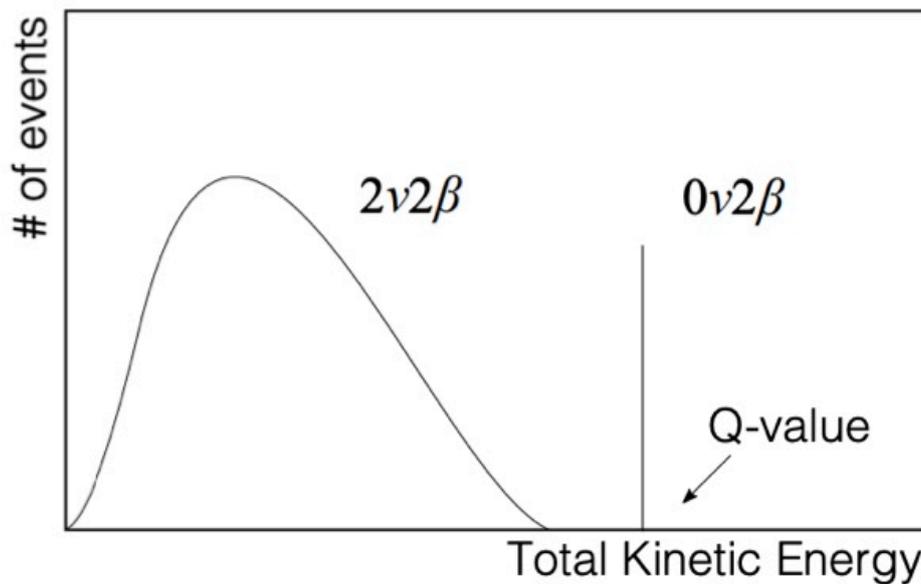


図 1.6: 二重  $\beta$  崩壊で期待されるスペクトル

$0\nu\beta\beta$  崩壊探索実験では、 $0\nu\beta\beta$  崩壊の半減期  $T_{1/2}^{0\nu}$  を測定することで以下の式からマヨラナ有効質量  $\langle m_{\beta\beta} \rangle$  に制限を与えることができる。

$$T_{1/2}^{0\nu} = G^{0\nu} |M^{0\nu}|^2 \langle m_{\beta\beta} \rangle^2 \tag{1.58}$$

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle = \left| \sum_{i=1}^3 U_{ei}^2 m_i \right| \tag{1.59}$$

ここで、 $G^{0\nu}$  は位相空間因子、 $M^{0\nu}$  は各行列要素と呼ばれ、理論計算によって導出される。ま

た、 $U_{ei}^2$  はニュートリノのフレーバー固有状態と質量固有状態の混合行列である。また、 $\langle m_{\beta\beta} \rangle$  はニュートリノ質量を直接含み、ニュートリノ質量の絶対値の情報を与える重要な量である。さらに、ニュートリノ振動実験により与えられたニュートリノ混合角とニュートリノ質量の 2 乗差から  $\langle m_{\beta\beta} \rangle$  のとりうる範囲が決まる。

後述する KamLAND-Zen 実験では液体シンチレータの中に二重  $\beta$  崩壊核種の  $^{136}\text{Xe}$  を溶かすことで  $0\nu\beta\beta$  崩壊の半減期に対して、 $T_{1/2}^{0\nu} > 3.6 \times 10^{26}$  yr (90% C.L.) という制限を与え、マヨラナ有効質量に対しても  $\langle m_{\beta\beta} \rangle < (28 - 122)$  meV という現状で最も厳しい制限を与えている。

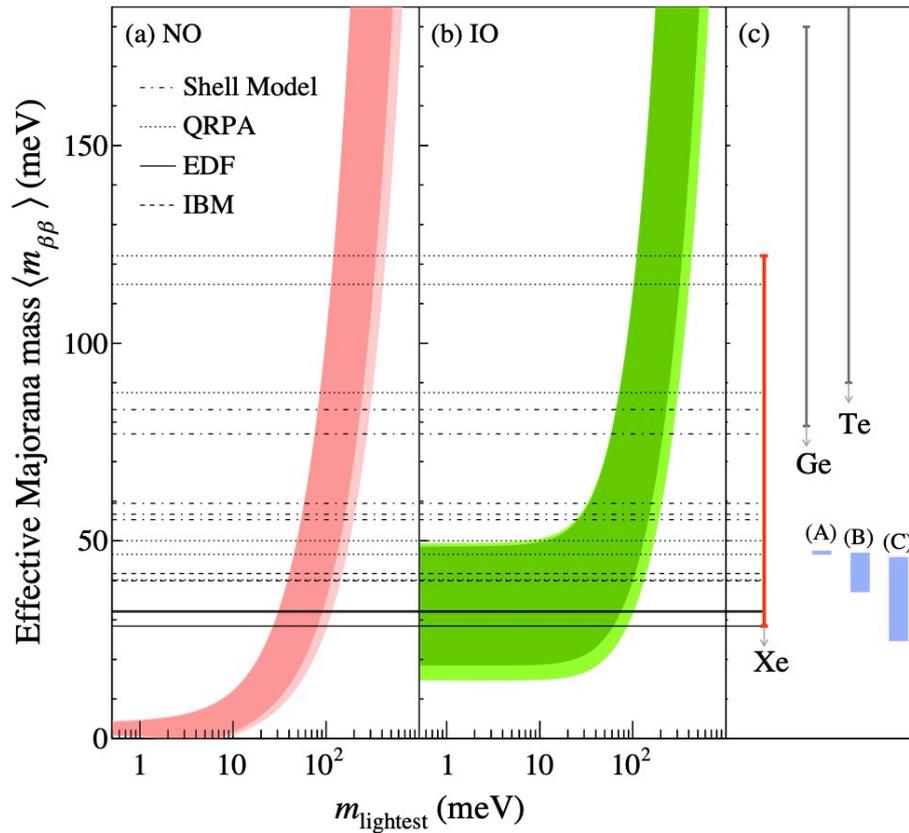


図 1.7: KamLAND-Zen800 実験でのマヨラナ有効質量への制限 [5]

## 第2章 KamLAND2-Zen 実験

KamLAND-Zen 実験は、KamLAND 検出器を用いた  $0\nu 2\beta$  崩壊探索実験である。この実験は 2011 年から 2024 年まで行われており、世界最高感度での観測を行なっていた。この将来計画として KamLAND2-Zen 実験が 2029 年開始に向けて準備が行われている。

### 2.1 KamLAND 検出器

KamLAND(Kamioka Liquid-scintillator Anti-Neutrino Detector) 検出器 (図 2.1) は、岐阜県飛騨市神岡鉱山内部に位置する反ニュートリノ検出する大型液体シンチレータ検出器である。この検出器は直径と高さがそれぞれ約 20m の円柱状タンクでその内部に直径約 18m の球形のタンクが設置されている。また、池の山山頂地下約 1000m に設置されているため、宇宙線ミューオンによるイベントは地表の約 10 万分の 1 ほどに低減されている。

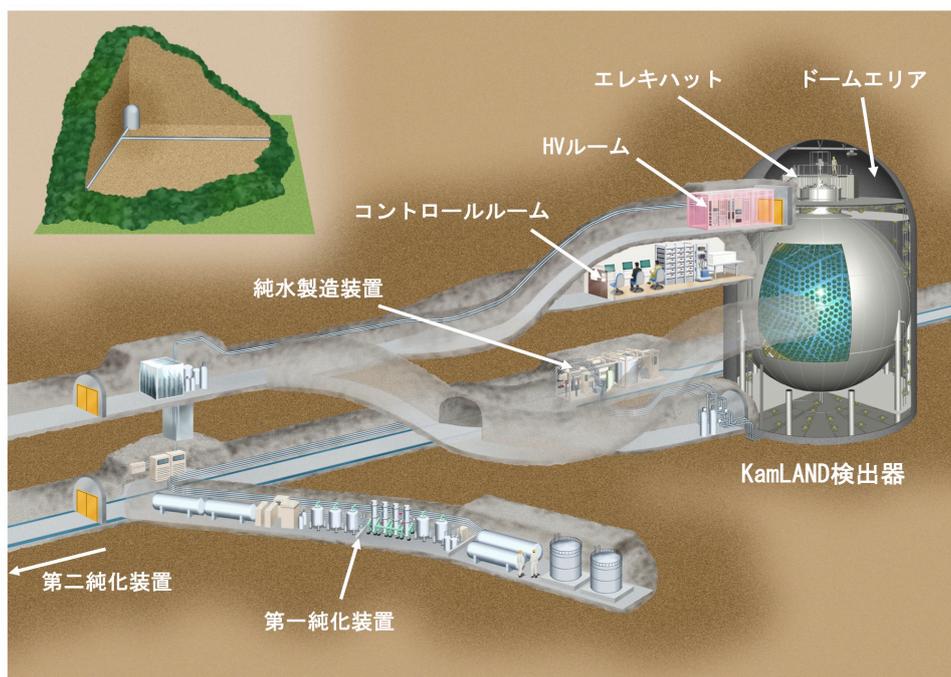


図 2.1: KamLAND 検出器とその周辺の様子

#### 2.1.1 外部検出器 (Outer Detector)

外部検出器 (Outer Detector, OD) は、高さおよび直径がともに約 20 m の円筒形の空洞で構成されており、その内部には約 3.2 kt の純水が充填されている。この純水は、周囲の岩盤から放

出される高速中性子や  $\beta$  線、 $\gamma$  線を効果的に遮蔽する役割を担っている。さらに、外部検出器の内壁には光電子増倍管 (Photomultiplier Tube, PMT) が設置されており、宇宙線ミューオンが通過した際に発するチェレンコフ光を検出することで、宇宙線由来の背景事象を識別・除去することができる。PMT は 225 本が外壁に内向きで設置されていたが、2016 年の改修工事以降は、配置や向きを調整した 140 本の PMT が外壁に設置されている。

このように外部検出器は、内部検出器の観測データの精度を保つためのアクティブシールドとして機能しており、KamLAND 実験全体における低バックグラウンド環境の維持に重要な役割を果たしている。

### 2.1.2 内部検出器 (Inner Detector)

内部検出器 (Inner Detector, ID) は、直径約 18 m のステンレス製球状タンクの内側部分に構成されており、その中心には直径約 13 m のナイロン製バルーンが吊り下げられている。バルーン内部には、約 1 kt の液体シンチレータ (KamLAND Liquid Scintillator, KamLS) が充填されており、その外側の空間は無発光のバッファオイルで満たされている。このバッファオイルは、バルーンを機械的に支持するとともに、外部からの放射線を遮蔽する役割を果たしている。

球状タンクの内壁には 1,879 本の PMT が均一に配置されており、液体シンチレータ中で発生するシンチレーション光を高効率で検出している。これにより、反電子ニュートリノとの反応やその他の低エネルギー事象を高感度に観測することが可能となっている。

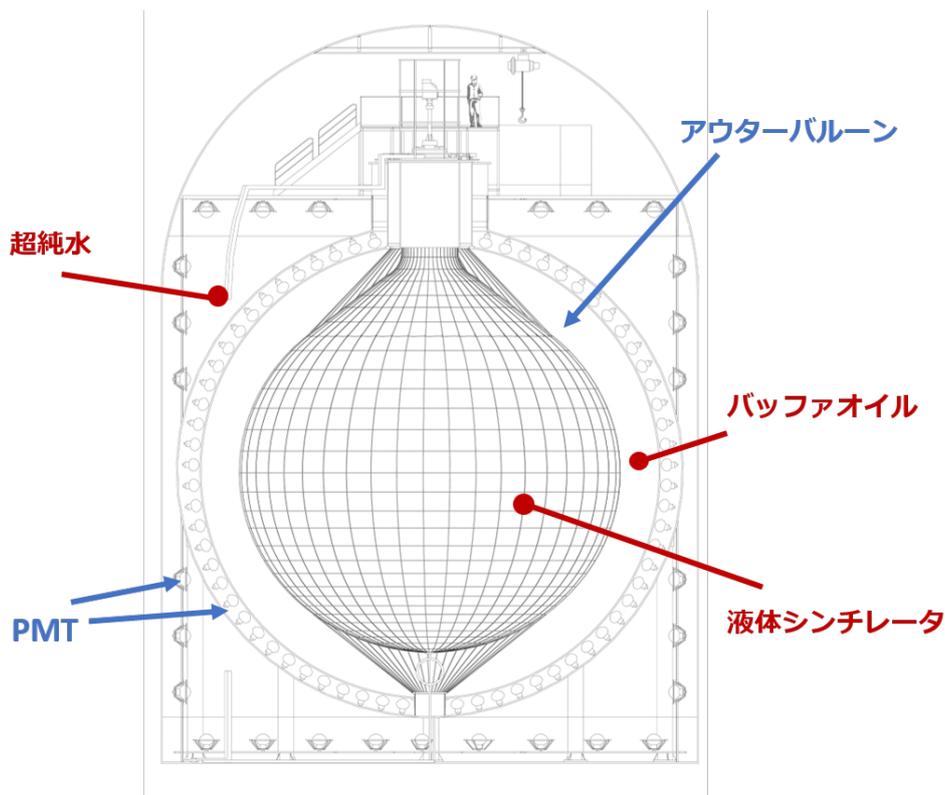


図 2.2: KamLAND 検出器の概略図

### 液体シンチレータ

シンチレータとは、荷電粒子が通過した際に発光する物質の総称である。荷電粒子が物質を通過すると、その運動エネルギーの一部がシンチレータ中の分子に与えられ、分子は励起状態になる。その後、基底状態に戻る際（脱励起）に放出されるエネルギーがシンチレーション光であり、これは等方的に放出される。

シンチレータには、固体・液体・気体のものが存在し、有機物・無機物の両方が存在する。KamLAND 実験では、大規模化が比較的容易であり、また高純度化（放射性不純物の除去等）が比較的簡易であることから、有機化合物の液体シンチレータ（Liquid Scintillator, LS）を使用している。

KamLAND 実験では、約 1kt の液体シンチレータをナイロン製のアウトervalーン内に封入して使用している。この液体シンチレータは KamLAND-LS や KamLS と呼ばれ、主な成分は以下の表 2.1 の通りである。有機溶媒として PC、発光溶質は PPO を使用している。また、密度調整や透過率の低下を防ぐために N12 を用いている。

表 2.1: 液体シンチレータの成分

物質名	分子式	密度	比率
ドデカン (N12)	$C_{12}H_{26}$	0.749 g/cm <sup>3</sup>	80%
1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)	$C_9H_{12}$	0.875 g/cm <sup>3</sup>	20%
2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO)	$C_{15}H_{11}NO$	-	1.36 g/L
KamLS	-	0.77721 g/cm <sup>3</sup>	-

### バッファオイル

バルーンの外側から光電子増倍管までの空間は、バッファオイル (Buffer Oil: BO) と呼ばれる液体で満たされている。

バッファオイルは N12 とイソパラフィンを主成分 (表 2.2) とし、液体シンチレータ (KamLS) とほぼ同じ密度になるように調整されている。これにより、バルーンに浮力を与え、外部構造物や光電子増倍管に含まれる放射線や  $\gamma$  線が液体シンチレータ内部へ侵入するのを防ぐ役割を果たしている。

表 2.2: バッファオイルの成分

物質名	分子式	密度	比率
ドデカン (N12)	$C_{12}H_{26}$	0.749 g/cm <sup>3</sup>	53%
イソパラフィン	$C_nH_{2n+2}$	0.795 g/cm <sup>3</sup>	47%
BO	-	0.77690 g/cm <sup>3</sup>	-

### アウトervalーン

内部検出器内の液体シンチレータを保持しているバルーンは、アウトervalーン (Outer Balloon: OB) と呼ばれ、直径 13m の球状構造を持つ。材質はナイロン 3 層とエチレン-ビニルアルコール

ル共重合体 (EVOH)2 層からなる 5 層フィルムで構成されており、透過率と機械的強度の両立が図られている。バルーンは 44 本のケプラーロープによって上部から吊り下げられている。

### 光電子増倍管

光電子増倍管 (PMT) は、高い時間分解能を持ち、1 光子程度の微弱な光を電気信号に変換できる光検出器である。シンチレーション光が PMT の光電面に入射すると、光電効果により光電子が放出される。この光電子は収束電極によって加速・収束され、ダイノードに衝突して二次電子を放出する。この過程を繰り返すことによって、最終的に信号は約  $10^7$  倍に増幅され、カップリングコンデンサを介して電圧信号として出力される。

KamLAND 実験では、内部検出器の球形タンク内壁に 17 インチ PMT(R7250) を 1325 本、および 20 インチ PMT(R1449 または R3600) を 554 本設置している。さらに、外部検出器の内壁にも 20 インチ PMT が 140 本配置されており、全方位からシンチレーション光を検出できる構造となっている。

17 インチ PMT は KamLAND 用に新たに開発されたもので、ボックス&ラインフォーカス型のダイノード構造を持つ。一方 20 インチ PMT は Kamiokande 実験で使用されていたものを改良再利用しており、ベネシアンブラインド型ダイノード構造を採用している。どちらもガラス口径は 20 インチだが、17 インチ PMT は時間分解能の劣る外周部をマスクして有効径を 17 インチとしている。(概略図を 2.3、基本性能を表 2.3 に示す。)

また、PMT は電子を電場で収束させる構造であるため、磁場の影響を受けやすい。そのため、KamLAND では、地磁気補償コイルを検出器全体に設置し、約 460mG の地磁気を約 50mG 以下に抑えて電子収束を安定化させている。

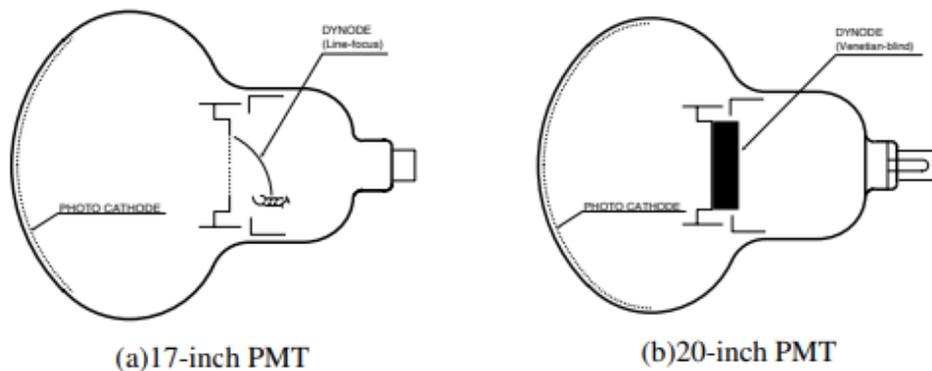


図 2.3: (a)17-inchi PMT と (b)20-inchi PMT の概略図

## 2.2 KamLAND-Zen 実験

KamLAND-Zen 実験は、KamLAND 検出器を利用した  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索実験である。標的核種として二重  $^{136}\text{Xe}$  を用いており、アウターバルーンの内側に新たに導入されたインナーバルーンの中を  $^{136}\text{Xe}$  を溶解させた液体シンチレータ (Xe-LS) で満たしている。

KamLAND 検出器の高い放射線遮蔽性能と大規模な光検出系を活用し、Xe-LS 中で発生する  $0\nu\beta\beta$  イベントを高精度に観測することを目的としている。

実験はこれまでに 2 つのフェーズに分けられており、

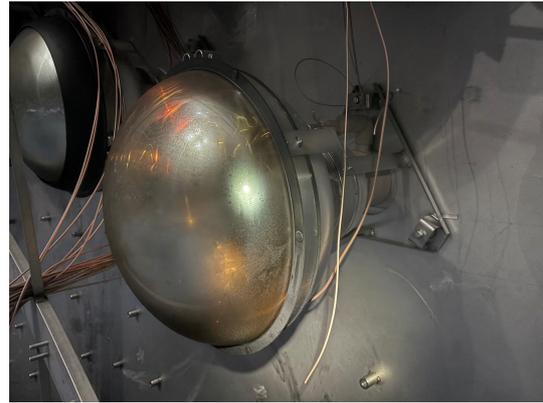


図 2.4: KamLAND タンク内の 17-inch PMT 図 2.5: KamLAND タンク内の 20-inch PMT

表 2.3: PMT の基本性能

パラメータ	17 インチ	20 インチ
有効光電面の直径	430mm	460mm
ダイノードの構造	ボックス&ラインフォーカス型 (10 段)	ベネシアンブラインド型 (13 段)
量子効率 (390nm)	23%	23%
電子走行時間	110ns	90ns
電子走行の時間の広がり	3.5ns	7.7ns
PV 比	3	1.5
ダークレート	22kHz	40kHz
アフターパルス	~3%	~1%

- KamLAND-Zen 400:2011 年 10 月に開始し、2015 年 10 月まで実施 (2012 2013 年には Xe-LS の純化期間を含む)。
- KamLAND-Zen 800:2019 年 1 月に開始し、2024 年まで実施した。

それぞれ、Xe 含有量や検出器構成を拡張する事で、感度の向上とバックグラウンド低減が図られている。

### Xe 含有液体シンチレータ

KamLAND-Zen 実験では、遠心分離によって同位体比約 91 % ( $^{136}\text{Xe} = 90.85 \pm 0.13\%$ ) にまで濃縮された  $^{136}\text{Xe}$  を溶解した液体シンチレータを使用しており、これを Xe-LS と呼んでいる (表 2.4)。

Xe を溶解すると液体シンチレータの濃度が増加するため、KamLS で用いられていたドデカン (N12) を、より低密度のデカン (N10) に置き換えて調整している。さらに、Xe による原子量が大い原子による重元素クエンチング効果 (発光量の低下) を補うため、発光溶質である PPO の濃度を KamLS の約 2 倍の 2.7g/L に増加している。

これにより、Xe-LS は KamLS とほぼ同様の光量を維持するように設計されているが、実際には KamLAND-Zen800 において約 10%低下している。

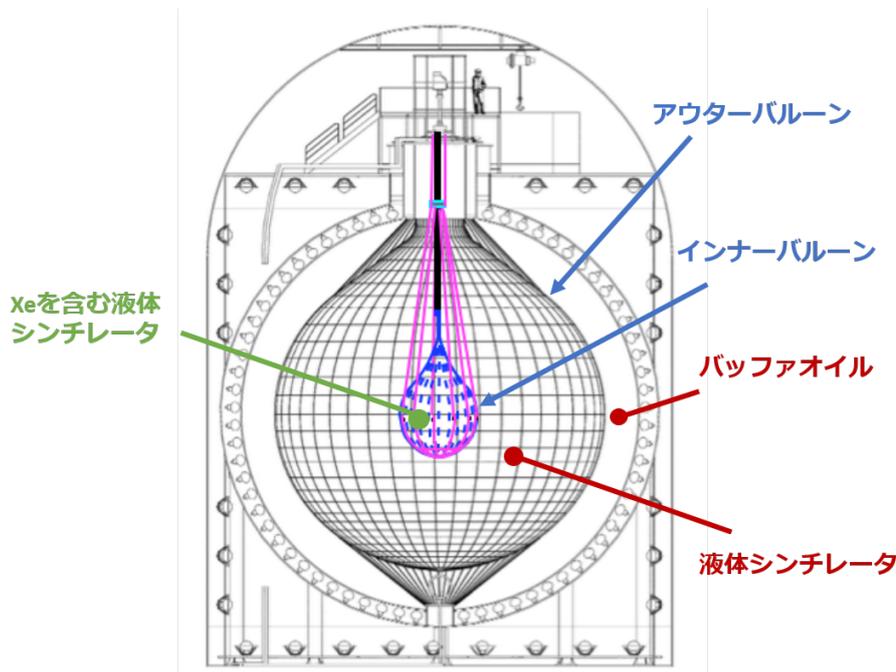


図 2.6: KamLAND-Zen 実験の概略図

表 2.4: 液体シンチレータの成分

物質名	分子式	密度	比率
ドデカン (N12)	$C_{12}H_{26}$	0.749 g/cm <sup>3</sup>	82.3%
1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)	$C_9H_{12}$	0.875 g/cm <sup>3</sup>	17.7%
2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO)	$C_{15}H_{11}NO$	-	2.7 g/L
Xe	-	-	3.13wt%
Xe-LS	-	0.777 g/cm <sup>3</sup>	-

### インナーバルーン

インナーバルーン (Inner Balloon) は、Xe 含有液体シンチレータ (Xe-LS) を保持するために KamLAND 検出器中心部に導入された構造体であり、「ミニバルーン」とも呼ばれる。素材には、高透過率・機械的強度・低放射能特性を兼ね備えた厚さ 25 $\mu$ m のナイロンフィルムが用いられている。

IB を導入することで、 $0\nu\beta\beta$  崩壊探索の対象領域を検出器中心の狭い体積に限定し、太陽ニュートリノや宇宙線による原子核破碎事象など体積に比例するバックグラウンドを低減している。

IB の設計直径は、KamLAND-Zen400 実験では、3.08m、KamLAND-Zen800 実験では 3.80m である。バルーンは船形に裁断したナイロンフィルムを熱溶着して涙滴状に成型し、12 本のベルトとコルゲートチューブによって支持され、張力はドームエリアのロードセルでモニターされている。

KamLAND-Zen400 では、IB に含まれる U 系列の  $^{214}\text{Bi}$  が主要なバックグラウンド源の一つとなった。これを受け、KamLAND-Zen800 ではクラス 1 (ISO 14644-1) のスーパークリーンルーム

内での新しい洗浄・溶着プロセスを採用し、 $^{238}\text{U}$  含有量を一桁以上低減することに成功した。

### 2.2.1 KamLAND-Zen400 実験

KamLAND-Zen400 実験は、2011 年 10 月から 2012 年 6 月 6 月までの Phase-I と、2013 年 12 月から 2015 年 10 月まで Phase-II に分けられる。

Phase-I は KamLAND-Zen 実験の初期段階であり、液体シンチレータ (LS) の純化や Xe の増量によって DS1 及び DS2 に区別されている (表 2.5)。この期間中、 $0\nu\beta\beta$  の信号領域 (ROI:Region of Interest) 付近で予期せぬバックグラウンドが観測された。解析の結果、これは放射性核種  $^{110m}\text{Ag}$  (半減期 249.8 日、Q 値 3.01MeV) によるものであることが判明した。

$^{110m}\text{Ag}$  は自然界に存在しない核種であり、2011 年の福島第一原子力発電所事故によって生成・放出されものが、インナーバルーン表面に付着した可能性が高いと考えられている。Phase-I の解析では、

$$T_{1/2}^{0\nu} > 1.9 \times 10^{25} \text{ yr (90\% C.L.)} \quad (2.1)$$

が得られ、EXO-200 実験との統合解析により、

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle < (120 - 250) \text{ meV} \quad (2.2)$$

の上限が与えられた。

表 2.5: KamLAND-Zen400 Phase-I のデータセット [6]

	DS1	DS2
期間	2011 年 10 月から 2012 年 2 月	2012 年 3 月から 2012 年 6 月
Livetime[days]	112.3	101.1
Xe の濃度 [wt%]	2.44	2.48
データ [kg·year]	54.9	34.6

Phase-I 後、 $^{110m}\text{Ag}$  を除去するために LS 及び Xe の蒸溜・再純化が実施され、その後の運転を KamLAND-Zen 400 Phase-II と呼ぶ。この Phase-II はさらに Period1 と Period2 に分けられる (表 2.6)。

Period1 では  $^{110m}\text{Ag}$  は依然として約  $15.6(\text{kton day})^{-1}$  のレートで観測されていた。

Period2 では  $^{110m}\text{Ag}$  はほぼ観測されなくなったが、その代わりにインナーバルーン表面由来の  $^{214}\text{Bi}$  が主なバックグラウンドとなった。これは、蒸留後に沈降した  $^{110m}\text{Ag}$  がバルーン下部に蓄積し、バルーンからの放射に寄与したためと考えられている。

Phase-I 及び Phase-II のデータを統合した解析から、

$$T_{1/2}^{0\nu} > 1.07 \times 10^{26} \text{ yr (90\% C.L.)} \quad (2.3)$$

が得られ、対応するマヨラナ有効質量の上限は

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle < (61 - 165) \text{ meV} \quad (2.4)$$

と求められた。

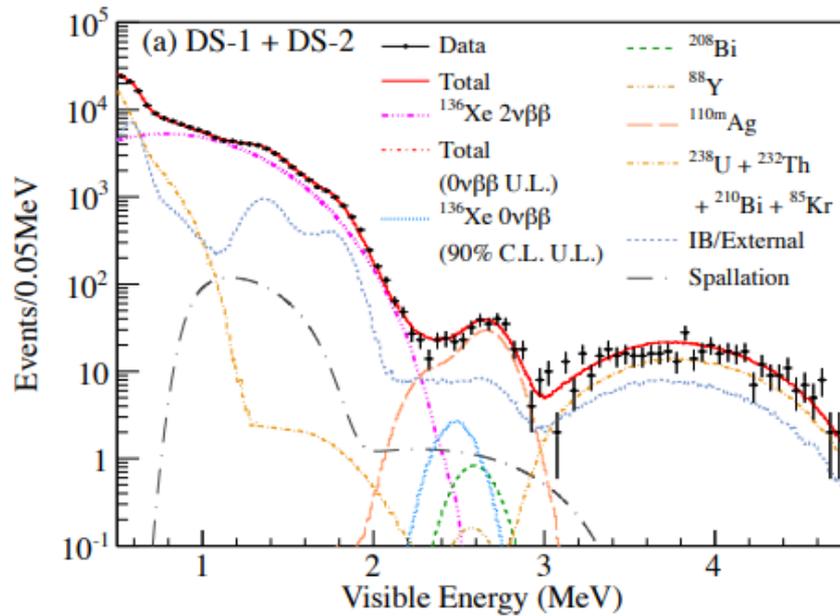


図 2.7: KamLAND-Zen 400 Phase-I のエネルギースペクトル。 $^{110m}\text{Ag}$  が  $0\nu\beta\beta$  のエネルギースペクトルを覆っており、バックグラウンドになっている。[6]

Period2 では  $^{214}\text{Bi}$  によるバックグラウンドの増加により、解析で利用可能な感度領域 (fiducial volume) がバルーン中心近くのより小さな領域に限定される結果となった。

この経験から、より放射性不純物の少ない新しいインナーバルーンの製作が求められ、これが後継実験である KamLAND-Zen800 への移行の重要な動機の一つとなった。

表 2.6: KamLAND-Zen400 Phase-II のデータセット [7]

	Period1	Period2
期間	2013 年 12 月から 2014 年 11 月	2014 年 11 月から 2015 年 12 月
Livetime[days]	207.7	263.8
Xe の濃度 [wt%]	2.91	2.91
データ [kg · year]	255.0	248.5

### 2.2.2 KamLAND-Zen800 実験

KamLAND-Zen800 実験は、約 745kg の Xe を用いて 2019 年 1 月から開始された。Xe-LS を封入する IB は、KamLAND-Zen400 での経験を踏まえ、クラス 1 のスーパークリーンルーム環境下で新たに作成され、表面汚染や放射性不純物を徹底的に除去した結果、バルーン起源バックグラウンドを 1/10 以下に抑制することに成功した。

また、宇宙線起源バックグラウンドである  $^{10}\text{C}$  事象に対しては、ミュオンの飛跡に沿った発光分布からシャワー発生点を再構成するツールを開発し、99.3% の除去効率を達成した。さらに、Xe 核破碎反応による放射性生成核種についても、ミュオンとの時間差、中性子との空間距離、多重度などの情報を組み合わせた likelihood 解析によって識別を行った。

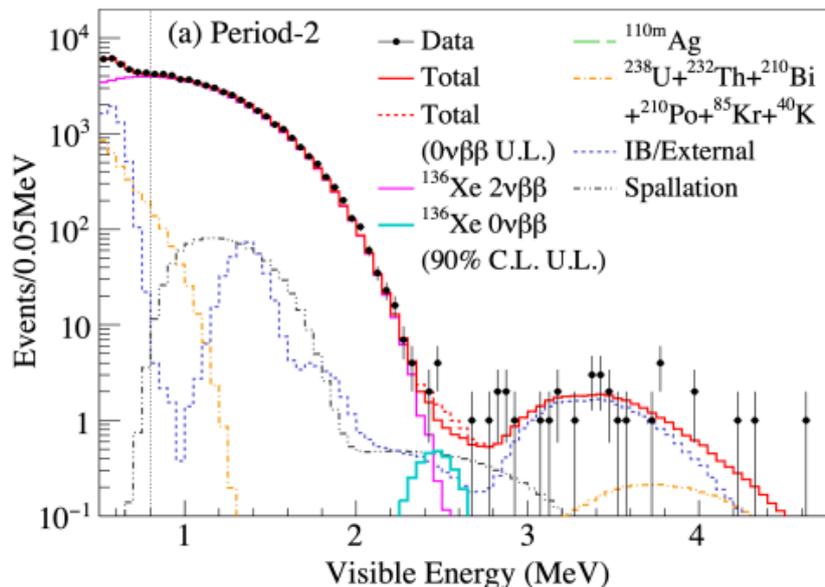


図 2.8: KamLAND-Zen 400 Phase-II のエネルギースペクトル。Phase-I で見られた  $^{110m}\text{Ag}$  のバックグラウンドが激減している。[7]

解析に用いられたデータは、2019年2月5日から2021年5月8日までの523.4days(970kg·year)であり、運転条件の変化に合わせて3つのtime binに分割された。

1つ目の区切りは高圧電源(HV)が停止した際の復旧オペレーションがこのタイミングで変わり、エネルギー分解能が変化したため設けている。

2つ目はMoGURAの信号増幅器(AMP)が導入されたため設けている。

この解析の結果、次のような制限が得られた。

$$T_{1/2}^{0\nu} > 1.98 \times 10^{26} \text{ yr (90\% C.L.)} \quad (2.5)$$

さらに、KamLAND-Zen400の結果と統合することで、より厳しい制限

$$T_{1/2}^{0\nu} > 3.8 \times 10^{26} \text{ yr (90\% C.L.)} \quad (2.6)$$

が得られた。これに対応するニュートリノ有効マヨラナ質量の上限は、

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle < (28 - 122) \text{ meV} \quad (2.7)$$

という現在最も厳しい制限を与えている。

ROI(Region of Interest) 領域では、主なバックグラウンドとして  $2\nu\beta\beta$  崩壊、バルーン由来の  $^{214}\text{Bi}$ 、Xe 核破碎で生成された不安定核種が残存していることが分かっている。これらの低減手法のさらなる改良により、KamLAND-Zen800 は初めて逆階層領域に到達し得る感度を実現した。

## 2.3 KamLAND-Zen 実験の背景事象

$0\nu\beta\beta$  崩壊は非常に稀な反応であり、バックグラウンド事象の低減が重要である。ここでは、KamLAND-Zen 実験における主要なバックグラウンドについて述べる。

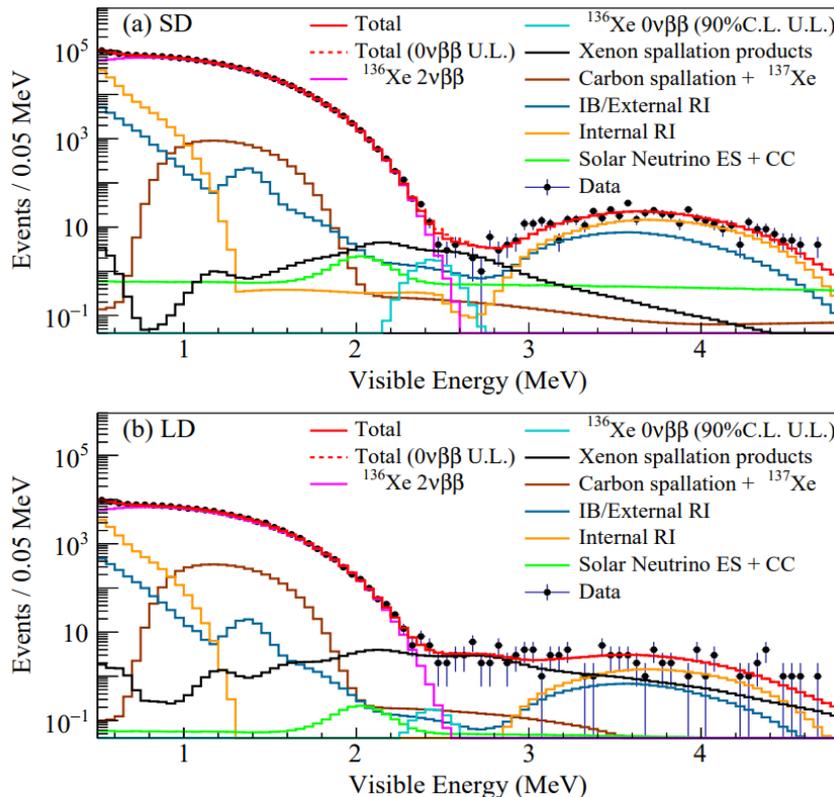


図 2.9: KamLAND-Zen800 のエネルギースペクトル。上図はシングルデータセットで、下図は宇宙線による原子核破碎事象のデータセット。[5]

### 2.3.1 $^{136}\text{Xe}$ の $2\nu\beta\beta$ 崩壊事象

KamLAND-Zen 実験では、 $^{136}\text{Xe}$  の二重  $\beta$  崩壊を液体シンチレータ内で観測している。検出は、崩壊によって放出された電子が液体シンチレータを通過する際に発生するシンチレーション光を光電子増倍管で捉え、その光量から電子のエネルギーを測定する事で行われる。

崩壊反応は次の 2 種類に分類される。

$$2\nu\beta\beta : ^{136}\text{Xe} \rightarrow ^{136}\text{Ba} + 2e^- + 2\bar{\nu}_e \quad (2.8)$$

$$0\nu\beta\beta : ^{136}\text{Xe} \rightarrow ^{136}\text{Ba} + 2e^- \quad (2.9)$$

先述したように、 $2\nu\beta\beta$  では 2 個の反電子ニュートリノが放出されるため、電子に分配されるエネルギーは連続的なスペクトルを示す。一方で、 $0\nu\beta\beta$  崩壊では、ニュートリノが放出されないため、放出電子のエネルギーは  $Q$  値付近に集中し、理想的には線スペクトルとして観測される。

しかし、実際の検出ではエネルギー分解能が有限であるため、線スペクトルは幅を持つピークとして観測される。このため連続分布をもつ  $2\nu\beta\beta$  崩壊スペクトルの高エネルギー端と重なり、 $2\nu\beta\beta$  崩壊探索における主要な内部バックグラウンドの一つとなる。 $0\nu\beta\beta$  崩壊シグナルと  $2\nu\beta\beta$  崩壊スペクトルを明確に区別するためには、さらなる分解能の向上が重要である。

特に、Zen800 期間では、 $2\nu\beta\beta$  崩壊が依然として第 2 位の主要バックグラウンド源となっており、これを抑制・分離することが今後の  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索感度の鍵となっている。

### 2.3.2 宇宙線ミュオンによる核破砕

KamLAND 検出器では約 0.3Hz 程度の頻度で宇宙線ミュオンが検出されている。これらの高エネルギーミュオンは液体シンチレータ中の原子核と反応し、核破砕 (spallation) を引き起こして様々な放射性同位体を生成する。これらの生成核は  $\beta$  崩壊や中性子放出を伴うため、 $0\nu\beta\beta$  崩壊探索における重要なバックグラウンドとなる。

#### $^{10}\text{C}$ 崩壊事象

ミュオンが LS 中の  $^{12}\text{C}$  原子核に入射すると、様々な短寿命・中寿命の放射性核が生成される。その代表例が  $^{10}\text{C}$  (半減期 19.3 秒、Q 値 3.6MeV) である。 $^{10}\text{C}$  は  $\beta^+$  崩壊によって陽電子を放出し、消滅  $\gamma$  線を伴うため、 $0\nu\beta\beta$  崩壊シグナル領域に侵入する主要バックグラウンドになる。

ほとんどの  $^{10}\text{C}$  は中性子放出を伴って生成されるため、ミュオン $\rightarrow$ 中性子捕獲 (2.2MeV $\gamma$  線) $\rightarrow$   $\beta^+$  崩壊の遅延同時計測によって効率的に識別・除去される。

#### $^{136}\text{Xe}$ 核破砕

Xe 原子核に対するミュオン核破砕では、より長寿命の放射性核種が生成される。特に、 $^{137}\text{Xe}$  (半減期 229 秒、Q 値 4.16MeV) は  $0\nu\beta\beta$  崩壊シグナル領域に侵入するバックグラウンドとして問題になる。中性子イベントと宇宙線ミュオン情報などを用いた見積もりにより背景事象の除去をおこなっている。この背景事象除去の精度向上のためには、中性子検出効率の向上が必要である。

### 2.3.3 $^{214}\text{Bi}$ の崩壊事象

KamLAND-Zen 実験では、液体シンチレータ及びインナーバルーン中に微量に含まれる  $^{238}\text{U}$  系列の放射性不純物が重要なバックグラウンド源となっている。

この  $^{238}\text{U}$  崩壊系列 (図 2.10) に含まれている  $^{214}\text{Bi}$  は、Q 値 3.27MeV の  $\beta$  崩壊を起こす核種であり、そのエネルギー領域が重なる  $^{136}\text{Xe}$  の  $0\nu\beta\beta$  (Q 値 2.458MeV) と重なるため、検出感度を低下させる主要な背景事象となる。

LS 中の  $^{238}\text{U}$  系列核種が崩壊して生成される  $^{214}\text{Bi}$  は、 $\beta$  崩壊後に生成される  $^{214}\text{Po}$  の  $\alpha$  崩壊 (半減期 164 $\mu\text{s}$ ) との遅延同時計測によって識別・除去可能である。この連続崩壊は時間的相関が明確であるため、バックグラウンド抑制効率が高い。

インナーバルーンはナイロン製フィルムで作製されており、その製造過程で  $^{238}\text{U}$  系列の放射性不純物が微量に混入する。このフィルム内に存在する  $^{214}\text{Bi}$  の  $\beta$  崩壊は、 $0\nu\beta\beta$  崩壊シグナル領域に重なるため、特に重要な背景事象となっている。

さらに、 $\beta$  崩壊後に生成される  $^{214}\text{Po}$  の  $\alpha$  線がフィルム内で吸収される場合、後続信号の検出ができず、遅延同時計測による識別が不可能になる。このため、現在の KamLAND-Zen 実験では、IB 中心部の低バックグラウンド領域に解析体積を限定することで感度低下を防いでいる。

次世代実験である KamLAND2-Zen では、この問題を解決するために、発光性素材を用いたインナーバルーンの採用が計画されている。これにより、 $\alpha$  線がフィルム中で吸収された場合でも、フィルム自体が発光し、遅延同時計測が可能となり、 $^{214}\text{Bi}$  由来バックグラウンドの大幅な低減が期待されている。

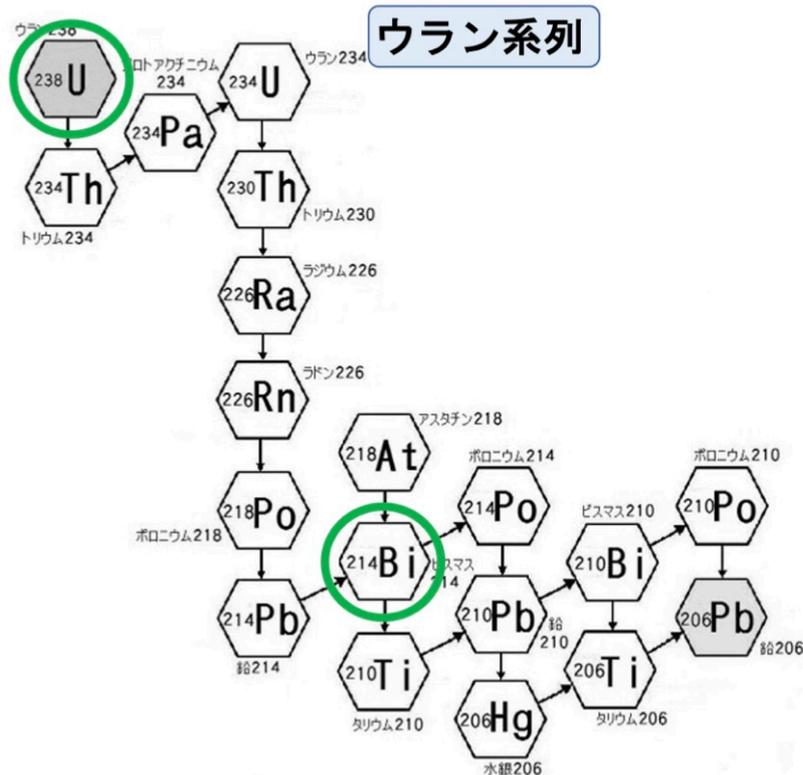


図 2.10: U 系列の核種崩壊図 [8]

### 2.3.4 $^{212}\text{Bi}$ と $^{212}\text{Po}$ のパイルアップ事象

KamLAND-Zen 実験においては、 $^{238}\text{U}$  系列のほかに  $^{232}\text{Th}$  系列に由来する放射性不純物もバックグラウンドになっている。

この  $^{232}\text{Th}$  の崩壊系列 (図 2.11) に含まれる  $^{212}\text{Bi}$  は Q 値 2.35MeV の  $\beta$  崩壊を起こし、その娘核である  $^{212}\text{Po}$  は半減期  $0.229\mu\text{s}$  で 8.8MeV の  $\alpha$  崩壊を行う。この 2 つの崩壊は非常に短い時間差で連続して起こるため、同一イベントウィンドウ内で重なり (パイルアップ)、1 つの信号として観測される。

液体シンチレータ中では、 $\alpha$  線がクエンチング効果によって大きく減衰するため、実際には約 0.73MeV のエネルギーとして記録される。このため、 $^{212}\text{Bi}$  の  $\beta$  崩壊 (約 2.35MeV) と合わせると、パイルアップ信号の全体エネルギーは 2.35-2.7MeV なり、探索対象である  $^{136}\text{Xe}$  の  $0\nu\beta\beta$  崩壊エネルギー領域 (2.458MeV 付近) と重なる。

この  $^{212}\text{Bi}$  と  $^{212}\text{Po}$  のパイルアップ事象は、ダブルパルスフィッターにより多くが識別・除去されているが、両崩壊の時間差が極めて短い場合 ( $> 0.3\mu\text{s}$ ) には、単一パルスとして認識されてしまい、完全な除去が困難である。

### 2.3.5 $^8\text{B}$ 太陽ニュートリノ + $^{136}\text{Cs}$ (solar $\nu$ )

$0\nu\beta\beta$  探索実験においては、太陽から飛来するニュートリノが主な外部背景事象の一つとなる。

特に、太陽ニュートリノの中でも  $^8\text{B}$  ニュートリノによる電子散乱事象が、検出エネルギー領域において直接的な背景事象となる。

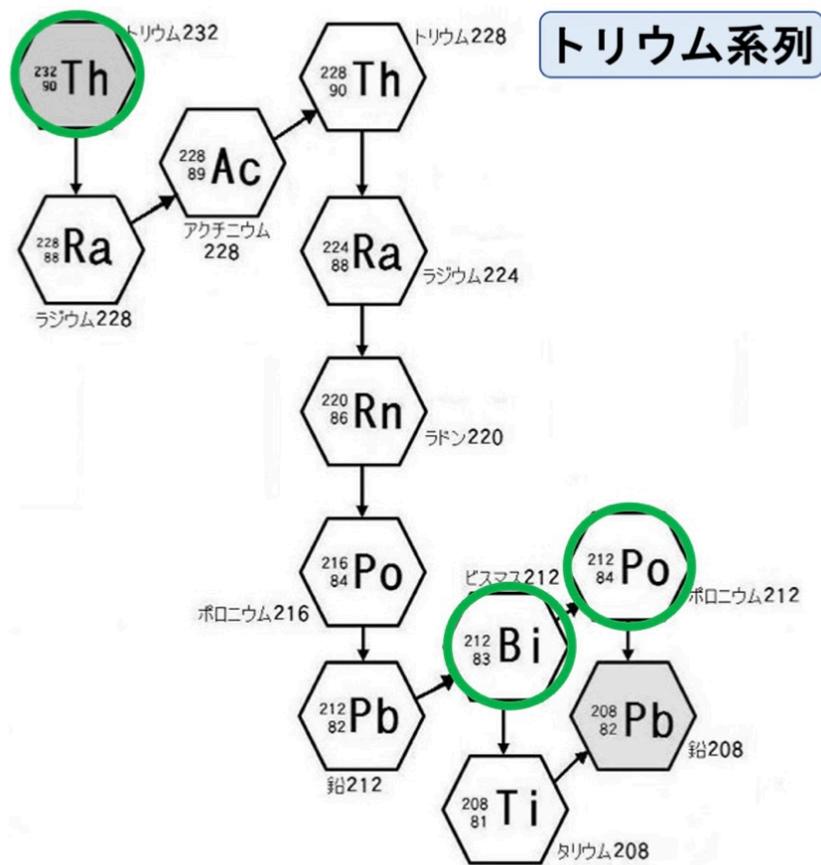


図 2.11: Th 系列の核種崩壊図 [8]

$^8\text{B}$  ニュートリノは、太陽内部での核反応過程



によって生成される高エネルギー電子ニュートリノである。標準太陽モデルにニュートリノ振動を考慮した計算によると、KamKAND 検出器における  $^8\text{B}$  ニュートリノ由来の電子散乱事象のレートは約 4.87/event/day/kton と見積もられている。

さらに、太陽ニュートリノは Xe-LS 中の  $^{136}\text{Xe}$  と荷電カレント反応を起こすことがあり、次式で表される反応を通じて新たな放射性同位体が生成される。



生成された  $^{136}\text{Cs}$  はさらに  $\beta$  崩壊を起こし、



という過程で電子を放出する。この崩壊電子もまた、 $0\nu\beta\beta$  探索における背景事象となる。

理論計算及び反応断面積に基づく、Xe-LS 中におけるこの荷電カレント反応に伴うイベントレートは約 0.8 event/day/kton と見積もられている。

## 2.4 KamLAND2-Zen 実験

KamLAND-Zen 実験では、世界最高感度で  $0\nu\beta\beta$  の探索を行ってきたが、これまでのところ明確な  $0\nu\beta\beta$  崩壊事象の観測には至っていない。

この結果を受け、更なる感度向上を目的として、新たな改良型実験である KamLAND2-Zen が計画され、現在研究開発が進められている。

改良の方向性は大きく 2 つに分けられる。第一に、ソフトウェア面での性能向上であり、機械学習を用いた事象位置及びエネルギーの再構成精度の向上や、バックグラウンド除去能力の強化などが検討されている。また、デッドタイムフリーエレクトロニクスを導入により、宇宙線起源バックグラウンド事象を効率的に識別・除去できるようにすることも目指している。

第二に、検出器本体の改良が進められており、その目的は次の 2 点に大別される。それは、「バックグラウンドの低減」と「集光量の増加」である。これらの改良によって、エネルギー分解能及びノイズの識別・除去の向上を図り、より高感度な  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索を実現することが期待されている。

### $^{136}\text{Xe}$ の増量及び Xe-LS 中の PPO の増量による発光量の増加

先述した通り、KamLAND-Zen800 実験では現在濃縮キセノン  $^{136}\text{Xe}$  を約 745kg 使用しているが、感度向上を目的として約 1000kg への増量が計画されている。これに伴い、キセノンを溶解した Xe-LS の体積が増加するため、これを封入するミニバルーンの直径を 3.8m から約 4m へ拡大することが予定されている。

また、Xe を液体シンチレータに溶解させることで、発光量が最大で約 20% 程度クエンチングを受けることが知られている。この問題に対して、先行研究により第 1 発光溶質の PPO の濃度を 4.0~4.5g/L 程度まで増量することで発光量の低下を補い、光収量を改善できることが示されている。[14]

### 高量子効率 PMT の導入

光電子増倍管における量子効率とは、入射した光子が光電面で光電子に変換される確率を指す。量子効率は光子の波長に依存して変化し、その値が高いほど、より多くの光子を電子信号として検出できるため、検出効率及び信号強度が向上する。

KamLAND-Zen 実験で使用されていた 17 インチ PMT の量子効率は、最大でも約 20% 程度であった。一方、KamLAND2-Zen 実験で新たに導入が予定されている 20 インチ PMT では、量子効率が最大でおよそ 30% に達すると見込まれている。さらに、PMT のサイズ拡大により被覆率は 42%N に増加する予定であり、量子効率及び被覆率の双方の向上により、全体の集光量は約 1.9 倍に増加すると推定されている。

### 集光ミラーの導入

現在、KamLAND-Zen 実験における光電子増倍管の被覆率は約 34% である。この限られた被覆率を改善するために、PMT に多角形型の集光ミラーを取り付けることで、実質的な光電面の有効面積を拡大し、集光効率を向上させることが計画されている。

この集光ミラーは、各 PMT 周囲の未照射領域に入射する光を反射し、光電面へ効率的に導くように設計されている。これにより、検出器全体としての光収量が 2 倍以上に増加すると見込まれている。[15]

### 発光性ミニバルーンと波長変換剤 Bis-MSB の導入

先述の通り、KamLAND2-Zen 実験では  $^{214}\text{Bi}$  の  $\beta$  崩壊が主要なバックグラウンドの一つとなっている。この崩壊に続く  $^{214}\text{Po}$  の  $\alpha$  崩壊を遅延同時計測することで識別可能であるが、現在使用されているナイロン製フィルムでは、 $\alpha$  線がフィルム内部で吸収される場合、遅延同時計測が成立せず、バックグラウンド除去が困難となっている。

この問題を解決するため、発光性を有するフィルム素材を用いた新型ミニバルーンの導入が計画されている。発光性フィルムを採用することで、 $\alpha$  線がフィルム内でエネルギーを失った場合でも発光が生じ、これを検出することで  $^{214}\text{Bi}$  事象の識別能力が向上する。(図 2.12) この新素材の有力候補として、ポリエチレンナフタレート (PEN) (図 2.14) が挙げられている。PEN フィルムを採用することで、シミュレーション及び実験的検証の結果、 $^{214}\text{Bi}$  由来のバックグラウンドを約 99.7% 低減できると見積もられている。[16]

一方で、PEN フィルムは液体シンチレータ中の第一発光溶質である PPO の発光波長領域 (350nm ~ 370nm にピーク) に対して透過率が低いため、バルーン内部で発生した光が外部の PMT に届かなくなるという問題がある。(図 2.13) この問題に対処するため、波長変換剤 Bis-MSB (1,4-bis(methylstyryl)benzene) (図 2.15) を第二発光溶質として追加する計画が進められている。Bis-MSB は PPO の短波長光をより長波長側 (420nm 付近) に変換し、PEN フィルムを透過させる役割を担う。

さらに、PEN フィルムを導入しない場合でも、Xe-LS に Bis-MSB を添加することで検出光量が約 1.37 倍に増加することが報告されている。[14]

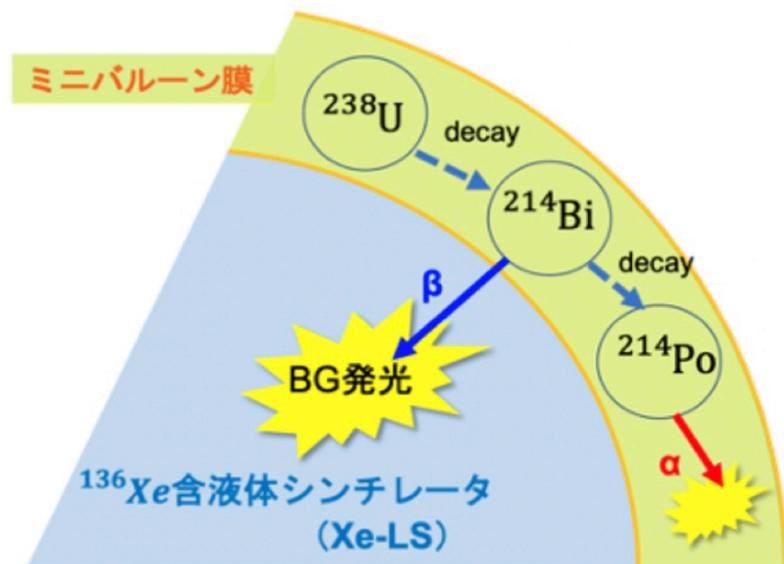


図 2.12: ミニバルーンにおける  $^{214}\text{Bi}$  背景事象を除去する概念図

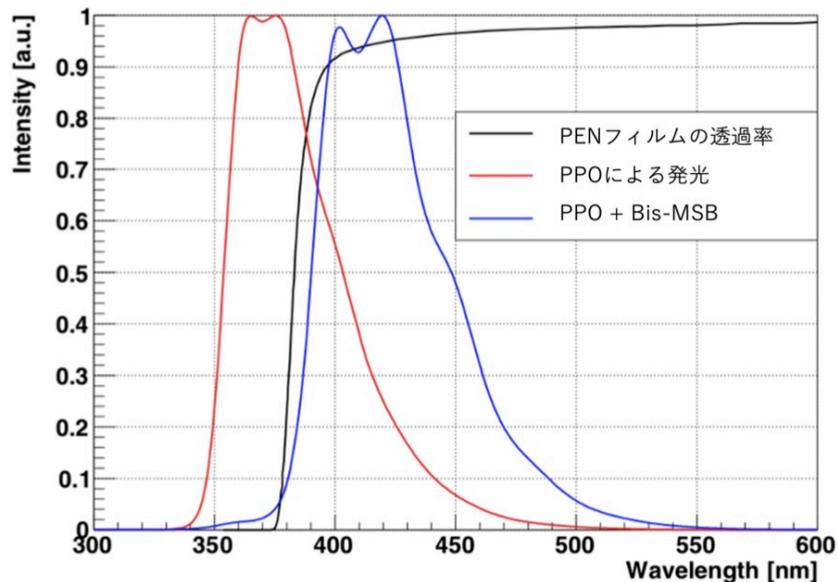


図 2.13: PEN フィルムの透過率と Bis-MSB の有無による LS の蛍光スペクトルの違い [8]

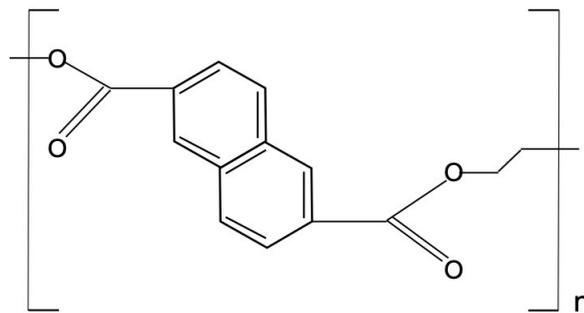


図 2.14: PEN の構造式

## 2.5 放射性不純物量の要求値

KamLAND2-Zen 実験での  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索実験における放射製不純物の要求値について考える。

まず、本研究で設定した Bis-MSB の放射性不純物  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  の要求値について説明する。その要求値は、 $^{238}\text{U}$  濃度:  $3 \times 10^1 \text{ppt}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度:  $1 \times 10^0 \text{ppt}$  である。設定した根拠としては、KamLAND2-Zen で用いる予定の Xe-LS 内の U 系列と Th 系列のバックグラウンドレイトが KamLAND2-Zen で目指す、半減期  $2 \times 10^{27}$  年の場合の  $0\nu\beta\beta$  事象レイトの  $1/10$  となるように要求値を設定した。この結果、後述するように要求値が  $^{238}\text{U}$  濃度が 3 倍になり、 $^{232}\text{Th}$  濃度が 30 分の 1 になった。

以下では、先行研究 [11] [12] における要求値について述べる。KamLAND2-Zen 実験での  $0\nu\beta\beta$  崩壊探索実験において、 $^8\text{B}$  太陽ニュートリノと電子の散乱事象は低減不可能なバックグラウンドであり、他のバックグラウンドについても  $^8\text{B}$  太陽ニュートリノのバックグラウンドレイトと同程度になるように要求値を与える。PEN フィルムに対する放射製不純物量の要求値は  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  とともに  $O(10^{-12})\text{g/g} = O(1)\text{pp}$  と与えられている。[16]。

次に、先行研究 [11] [12] における Bis-MSB に対する要求値を評価するために、以下の図 2.16 に KamLAND-Zen800 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-Zen800 実験では Xe-LS 中に含まれる U 系列は  $1.5 \times 10^{-17}\text{g/g}$ 、Th 系

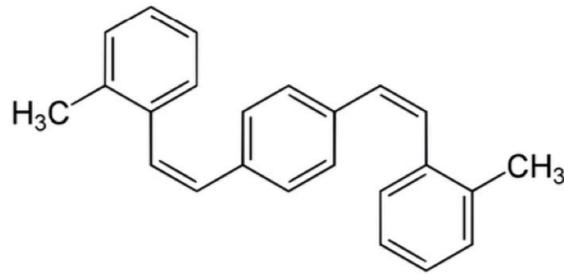


図 2.15: Bis-MSB の構造式

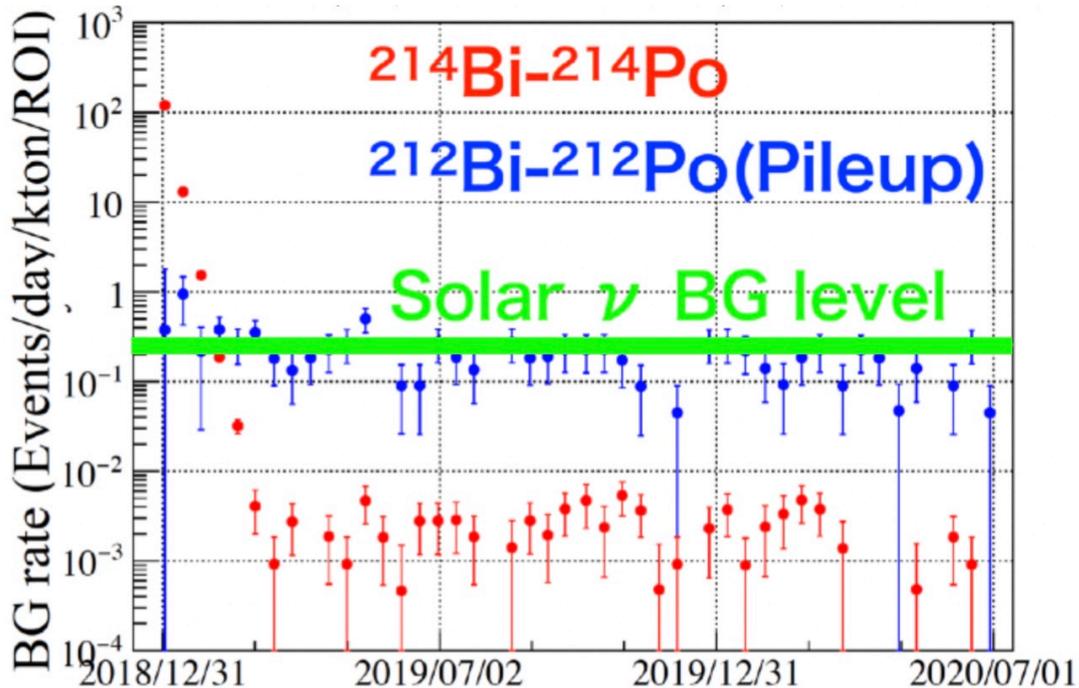


図 2.16: KamKAND-Zen800 実験で得られた U 系列、Th 系列、太陽ニュートリノのバックグラウンドレート [9]

列は  $5.0 \times 10^{-16} \text{g/g}$  と見積もられる。[17]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いため、U 系列の要求値はそれを 1 桁緩め、 $1.5 \times 10^{-17} \text{g/g}$ 、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  $5.0 \times 10^{-16} \text{g/g}$  と設定する。

ここで、Bis-MSB を Xe-LS 中に  $15 \text{mg/L}$  溶解する [14] と考えると、Bis-MSB 中の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  の要求値として先行研究までではそれぞれ  $1.0 \times 10^{-11} \text{g/g}$ 、 $3.0 \times 10^{-11} \text{g/g}$  と与えられていた。

先行研究までと本研究での 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の要求値を以下の表 2.7 に示す。

ここで先行研究 [11] での PEN フィルムの放射性不純物量の分析結果と他社の PEN フィルムの放射性不純物量分析を業者に依頼した測定結果を以下の表 2.8 に示す。この結果より、PEN フィルムは要求値をほとんど満たしていることが示唆される。

次に、先行研究 [12] における Bis-MSB の放射性不純物量の測定結果を以下の表 2.9 に示す。先行研究では、Bis-MSB のロットが異なり、見た目の形態が異なる 2 つの Bis-MSB の濃度を測定した。メーカーより送られてきた形態が粉末状と鱗片状のものが存在し、ロットごとに放射性不純

表 2.7: KamLAND2-Zen での放射性不純物量の要求値

	$^{238}\text{U}[\text{ppt}]$	$^{232}\text{Th}[\text{ppt}]$
PEN フィルム	$O(1)$	$O(1)$
Bis-MSB(先行研究まで)	$1 \times 10^1$	$3 \times 10^1$
Bis-MSB(本研究)	$3 \times 10^1$	$1 \times 10^0$

表 2.8: PEN フィルムの放射性不純物量の測定結果。B,C 社製については外部の業者に分析を依頼した結果

	$^{238}\text{U}[\text{ppt}]$	$^{232}\text{Th} [\text{ppt}]$
A 社製 PEN フィルム (25 $\mu\text{m}$ 厚、フィラー無)	$5.4 \pm 0.7$	$6.2 \pm 0.5$
B 社製 PEN フィルム (50 $\mu\text{m}$ 厚、タルク無)	$<10$	$<10$
C 社製 PEN フィルム (25 $\mu\text{m}$ 厚、フィラー有)	$<10$	$<10$
要求値	$O(1)$	$O(1)$

物量に大きな差があることが知られていたためパターソンプロット法によりその濃度を測定している。

結果として(表 2.9)、 $^{238}\text{U}$ については、鱗片状 Bis-MSB が粉末状 Bis-MSB よりも 2 桁程度濃度が低いことが分かった。また、 $^{232}\text{Th}$ については鱗片状 Bis-MSB の方が 1 桁程度濃度が低いことが分かっている。これより、放射性不純物濃度が元々低い、鱗片状 Bis-MSB を純化することで放射性不純物を低減することが期待されるため、本研究ではその純化を行い、放射性不純物濃度の測定を行った。

表 2.9: 先行研究における Bis-MSB の形態の違いによる放射性不純物量の測定結果

	$^{238}\text{U}[\text{ppt}]$	$^{232}\text{Th}[\text{ppt}]$
粉末状 Bis-MSB	$(1.41 \pm 0.08) \times 10^4$	$(1.20 \pm 0.16) \times 10^3$
鱗片状 Bis-MSB	$(1.02 \pm 0.16) \times 10^2$	$(2.02 \pm 0.23) \times 10^2$
本研究での要求値	$3 \times 10^1$	$1 \times 10^0$

## 第3章 放射線不純物量の測定方法

KamLAND2-Zen 実験で使用予定の有機材料中に含まれる放射性不純物量を要求される ppt( $10^{-12}g/g$ ) レベルでの感度での微量分析が必要である。本研究では  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  を対象にして筑波大学アイソトープ環境動態研究センター (CRiES, Center for Research in Radiation, Isotopes, and Earth System Sciences) が所有する Agilent8800 トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を用いて測定を行った。(図 3.1) この章においては、ICP-MS の測定原理、測定のための試料作成手法や作業環境について説明する。

### 3.1 ICP-MS



図 3.1: 本研究で使用した ICP-MS(Agilent8800)

#### 3.1.1 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を行うことができる最も高感度な元素分析法の一つとして、環境、エネルギー、ライフサイエンス、地球科学、物理などの幅広い分野で用いられている。ここで、本研究で用いたトリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) の内部構成について説明する (図 3.2)。

ICP-MS は装置は、分析種の流れに沿って、試料導入部、イオン化部 (イオン源、プラズマ励起源)、インターフェース部、イオンレンズ部、質量分離部 (質量分析計)、イオン検出器から構成さ

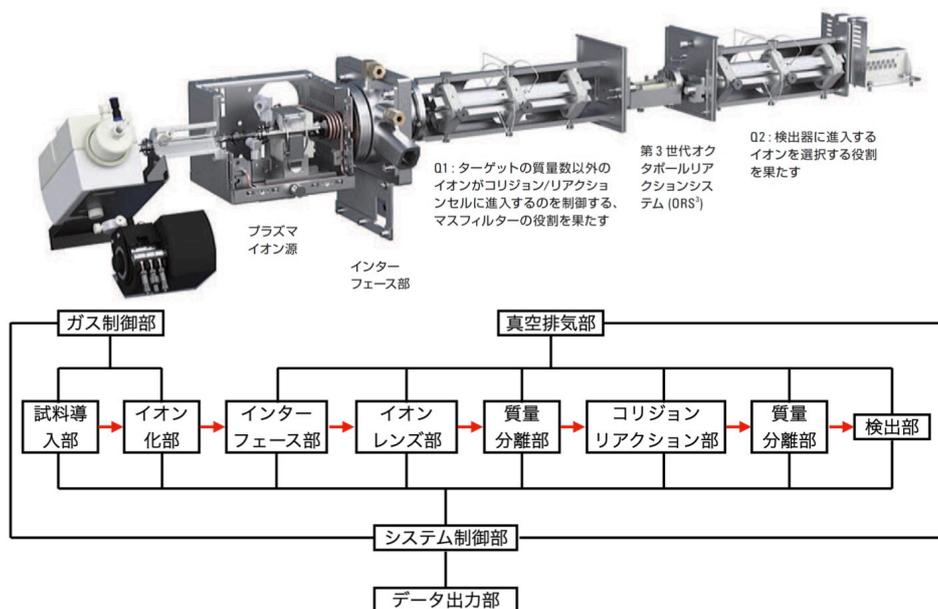


図 3.2: ICP-MS/MS(ICP-QQQ) 装置の構成 [10]

れている。イオンを検出するので質量分析計、検出器は高真空下に置かれ、これらを機能させるための電源部、ガス流量制御部、真空制御部からなる。

### 試料導入部

図 3.3 に試料導入部の写真を示す。試料導入部では、水溶液試料を自然吸引またはペリスタルテックポンプによって送液することができる。本研究ではオートサンプラーを使用した。オートサンプラーは、あらかじめ設定した位置に置かれた試料溶液にニードルを挿入し、ペリスタルテックポンプによって試料を吸い上げてネブライザへ導入する装置である。

ネブライザでは、キャリアガスとしてアルゴンガスを使用し、試料溶液を粒径  $10\sim 20\mu\text{m}$  を最多とする霧状に変換する。このエアロゾルはスプレーチャンバーに導入され、大粒の霧はドレインへ排出される。粒径の大きい液滴がプラズマに入ると完全に脱溶媒せず、分解・解離も不十分となりノイズの原因となる。スプレーチャンバーはこうした大きな液滴を切り捨てる役割を持ち、粒径約  $5\mu\text{m}$  前後の微細な霧のみが選択され、最終的に吸い上げられた試料溶液の約 1% がプラズマのイオン化部に導入されることになる。

### イオン化部 (ICP)

プラズマトーチ (図 3.4) は、同心円状の三重管構造となっており、中心管にはキャリアガスが流れる。その外側には、プラズマの安定維持及びトーチ壁面との直接接触による損傷防止を目的とした補助ガスが流れ、さらに最も外側にはプラズマガスが供給されている。

トーチ外周には誘導コイルが配置されており、ここに高周波電力が印加されることで強い電磁波が発生する。この電磁場の中で電子とアルゴン原子との衝突が繰り返され、アルゴン原子が連続的にイオン化されることで、高温・高密度のプラズマが形成・維持される。

ICP では、このプラズマがドーナツ状をとるため、ネブライザで生成された微細なエアロゾルが効率よくプラズマ中心部へ導入される。エアロゾル粒子は、プラズマ内を通過する過程で脱溶

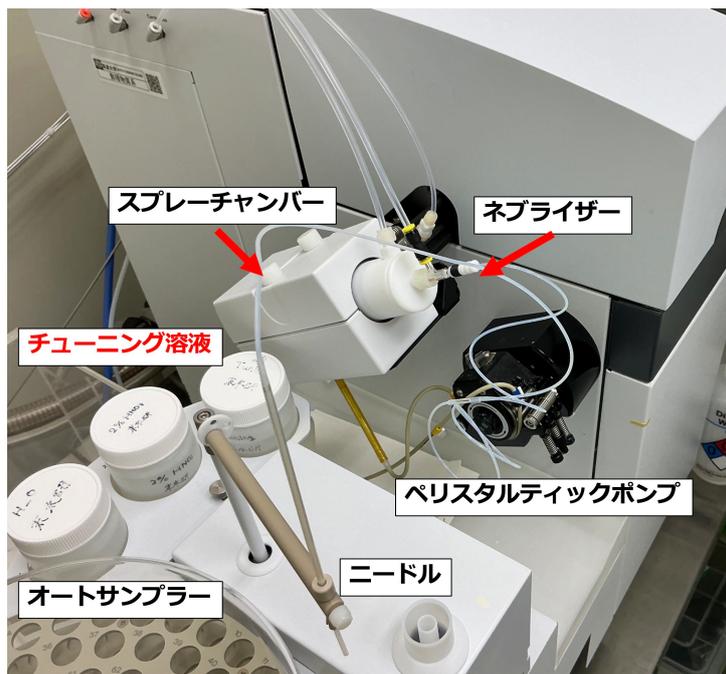


図 3.3: ICP-MS の試料導入部。オートサンプラーにセットされた試料溶液にニードルが挿入され、ペリスタルティックポンプによって吸い上げられネブライザー、スプレーチャンバーに導入される。

媒→解離→原子化→イオン化の順に進行し、元素が高効率でイオン化される。このようにして生成されたイオンが質量分析部に導入され、元素分析が行われる。

### インターフェース部

アルゴンプラズマ中で生成されたイオンは、四重極型質量分析計 (Quadrupole Mass Spectrometer, QMS) が動作する  $10^{-4}$ Pa 程度の高真空領域へと導入される必要がある。

この大気圧から高真空への段階的移行を実現するのがインターフェース部であり、この領域ではおよそ 300Pa 程度の中間真空が形成されている。イオンは、サンプリングコーンと呼ばれる円錐型の金属板に設けられた微小なオリフィス (約 1mm) を通過して、差動排気システムによって大気圧側から真空側へと導かれる。

続いて、スキマーコーンを通過する際に、プラズマ中のイオンが効率的に抽出され、質量分析部へと引き込まれる。この二段構成により、圧力勾配を保ちながらプラズマを安定的に保持しつつ、試料由来のイオンのみを真空下で選択的に分析できるようになっている。

### イオンレンズ部

イオンレンズ部は、スキマーコーンの直後に配置された静電レンズ群で構成されており、プラズマから抽出されたイオンを効率的に引き出し、質量分析計やコリジョン・リアクションセルへの入口へ集約させる役割を担う。形成された電場によりイオンを適切に偏向させ、同時に直進する紫外線などの不要な光を遮光板で除去することで、イオンのみを選択的に透過させる仕組みになっている。

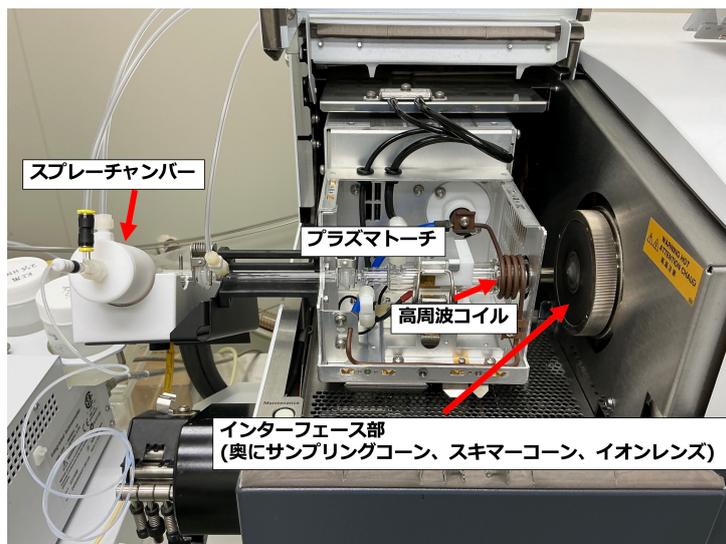


図 3.4: イオン化部に対応するプラズマトーチ類

イオンレンズには、構造の異なる x-lens と呼ばれるレンズと s-lens と呼ばれるレンズが存在している。[18]s-lens は高感度かつ低検出限界が得られるように設計されたレンズであり、先行研究では主にこの s-lens を使用して測定が行われている。一方で、本研究では機器の使用状況及び取り付け部の不具合等により、x-lens と s-lens をどちらも使用した。レンズの種類による影響は本研究で目標としている ppt レベルでの測定感度には影響を及ぼさないことが確認されている。

### 質量分離部

質量分離部は、イオンレンズから入射したイオンを電場及び磁場の効果を利用して比電荷 (質量と電荷の比、 $m/z$ ) ごとに時間的・空間的に分離する部分である。

今回の測定機器で用いられている四重極型質量分析計では、4本の電極ロッドに適切な直流電圧 (DC) 及び高周波交流電圧 (RF) を印加することにより、特定の  $m/z$  値を持つイオンのみが安定軌道を描いて通過できるように制限されている。これにより、目的の元素イオンのみが検出器へ搬送され、それ以外のイオンは不安定軌道となり排除される。

一方、コリジョン・リアクション部 (Collision/Reaction Cell) は、プラズマ中のアルゴンやその不純物、試料溶媒や添加物に由来する多原子イオン干渉を除去または低減するための機構である。多原子イオンは単原子イオンに比べて衝突断面積が大きいという特性を利用し、ヘリウム (He) などの不活性ガスを導入して多原子イオンとの衝突を促進し、運動エネルギーを減衰させて選択的に除去する方法をコリジョンモードという。

一方で、反応性ガス (例:  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $O_2$  など) を導入し、特定の多原子イオンと化学反応を起こして除去する方法はリアクションモードと呼ばれる。

### イオン検出部

イオン検出部では、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換する部分である。二次電子増倍管によって検出したり、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、光電子増倍管によって光として検出する部分である。

### 3.1.2 測定条件

ICP-MS の設定は以下のようにになっている。この条件下で試料溶液中の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の測定を行った。

表 3.1: 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	x-レンズ、s-レンズ
ポンプの回転数	0.1rpm
キャリアガス流量	1.1L/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 の測定前には、測定感度及び質量分解能を最適化するためのチューニングを実施した。チューニングでは、イオンレンズ系及び質量分離部の各パラメータを調整し、装置全体の感度を最大化することを目的としている。

自動チューニング機能により、電子増倍管の利得調整やピーク形状・分解能の確認が行われるほか、プラズマトーチの位置やトーチの先端とサンプリングコーン間の距離をソフトウェア上で手動で操作することで、イオンの導入効率や安定性を最適化した。

一般的なチューニングでは、複数元素に対して感度が得られるように調製された既成品のチューニング用溶液を用いて調整する。本研究では、 $^7\text{Li}$ 、 $^{59}\text{Co}$ 、 $^{89}\text{Y}$ 、 $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{140}\text{Ce}$  を含む標準的なチューニング溶液でチューニングを行った。

## 3.2 定量方法

本研究では得られたカウント数から固体中濃度 [g/g] を得る方法として検量線法を用いた。検量線法とは濃度が既知の目的元素が含まれた標準溶液を用いて、カウント数と濃度の関係を求め、濃度が未知の試料のカウント数から濃度を決定する手法である [19]。本研究では、密度 1.009g/mL@20.0°C の標準溶液 XSTC-331(Lot No. 3-230JA) を TAMAPURE-AA-100 グレードの硝酸 (0.45mol/L) [20] で希釈し、 $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  の濃度が 1ppt、5ppt、10ppt、50ppt、100ppt に対応するように作成した検量線用試料と、標準溶液を含まない試料 (0ppt に対応) の計 6 種類 (各 20g 調製) を ICP-MS で測定することで検量線を作成した (図 3.5)。なお、以降断りのない限り硝酸は TAMAPURE-AA-100 グレードの硝酸を指すことにする。また、5 章の再結晶による純化試料の測定時では、粉末状 Bis-MSB の CPS が 1ppb 程度であることが先行研究 [12] より分かっていたため、1ppb 及び 500ppt の検量線用試料も追加で作成した。

先行研究 [12] と本研究において有機物中の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  量を定量する方法として Patterson's plot (パターソンプロット) 法を用いた [21]。この Patterson's plot 法とは被測定試料の質量を変えた試料を複数個測定し、横軸に被測定試料の質量、縦軸に試料中の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  量をプロットすることでその傾きが被測定試料の固体中の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  濃度に対応するという手法である。本

研究では 5 章の再結晶試料測定時に Patterson's plot 法を用いた。4 章の偏析による純化試料の濃度定量については、試料の質量が少なかったことから 0.4g の 1 サンプルのみから濃度を測定した。

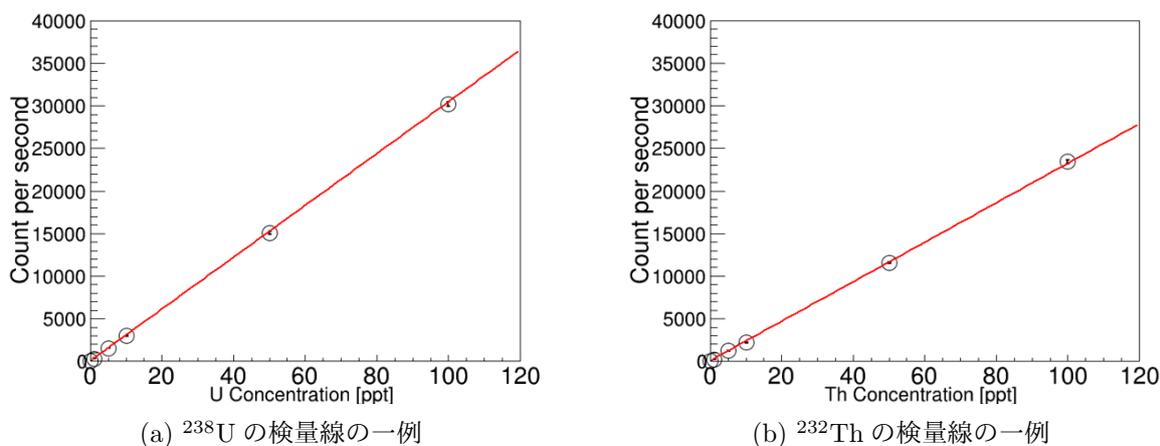


図 3.5: 本研究における ICP-MS での極微量測定における定量方法として用いた検量線の例

### 3.3 ICP-MS の測定下限

ICP-MS そのものの検出下限値は超純水の測定結果から以下の式から計算できる。

$$\text{装置の検出下限} = \frac{3 \times \text{検量線のブランクサンプル (0ppt) の CPS の標準偏差}}{\text{検量線の傾き}} \quad (3.1)$$

この式から計算される ICP-MS の装置自体の検出下限値は  $^{238}\text{U}$  は  $1.1 \times 10^{-15}$  g/g (1.1ppq)、 $^{232}\text{Th}$  は  $8.1 \times 10^{-15}$  g/g (8.1ppq) であると計算されている。[22]

### 3.4 前処理方法

Bis-MSB などの水に不溶な有機物中に含まれる  $^{238}\text{U}$  及び  $^{232}\text{Th}$  を ICP-MS で定量するためには、試料をあらかじめ完全に分解し、硝酸溶液化する必要がある。有機物の分解には主に二つの方法があり、酸を用いて加熱分解を行う湿式分解法と、試料を高温で直接加熱して有機物を二酸化炭素として除去する乾式灰化法が挙げられる。(表 3.2)

表 3.2: 有機物の前処理方法

	乾式灰化法	湿式灰化法
方法	高温で加熱	無機酸によって酸化
長所	処理時間が短い 検出下限が低い	目的元素の揮発がない
短所	一部の元素が揮発する	処理時間が長い 検出下限が高い 酸の成分由来の妨害が発生する

湿式分解法は、硝酸や硫酸などの酸を用いて分解を行うが、多量の酸を必要とするため耐酸性ドラフトを使用する必要がある。また、酸自体に微量の  $^{238}\text{U}$  や  $^{232}\text{Th}$  が含まれている場合があり、これらの汚染を考慮する必要がある。

一方、乾式灰化法は、試料を  $550\sim 600^\circ\text{C}$  程度の高温で空气中加熱し、有機物を二酸化炭素として除去する方法である。本研究では、汚染リスクの低さと試料の完全分解性を考慮し、マイルストーン社製マイクロ波灰化装置 PYRO(図 3.6) を用いた乾式灰化法を採用した。

この装置は、マイクロ波灰化装置・マッフル炉・コントロールターミナルの3つのユニットで構成されている。マッフル炉は炭化ケイ素製の発熱体を備え、高温セラミックファイバー製の炉壁によって断熱されている。マイクロ波エネルギーは発熱体に均一に照射され、炉内温度が一律に上昇する。温度上昇プロファイルはコントロールターミナルにより多段階で設定でき、マイクロ波出力はPID制御によって設定温度に合わせて自動調整される(図 3.7)。さらに、炉内で発生したガスは内蔵の排気装置によって局所排気系へ送られるため、安全で再現性の高い灰化処理が可能である。

本装置を用いた灰化処理では、マイクロ波出力と炉内温度の関係を精密に制御でき、Bis-MSBを完全に灰化することができた。なお、先行研究により、この乾式灰化法による  $^{238}\text{U}$  及び  $^{232}\text{Th}$  の外部汚染は十分に小さいことが確認されている。[11]

### 3.5 実験環境の整備

本研究では、極めて低濃度の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  の測定を行うため、外部からの不純物混入を極力抑制する必要がある。そのため、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製までを行う必要がある。本研究では、東北大学では実験試料の準備を実施し、筑波大学では、有機物試料の灰化や硝酸での洗い出しによる試料の作製、ICP-MSを用いた放射線不純物の極微量測定を行った。

#### 3.5.1 東北大学の実験環境

東北大学での実験試料の準備はニュートリノ科学研究センター内にあるクリーンルーム内で行った(図 3.8)。このクリーンルーム内には4台、クリーンスーツの着脱所には1台のHEPAフィルターが設置されている。また本研究において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精製された、比抵抗値  $18.0\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  の超純水を使用した(図 3.9)。この超純水は、ビーカーや石英管などの器具やクリーンルーム内の机の上の洗浄から洗浄のための硝酸の希釈等に使用した。また、超音波洗浄機もあり、これに超純水を入れ器具の洗浄に用いた。分析天秤は島津製作所製 AP-135W で最小表示  $0.01\text{mg}$  での表量が可能で、純化前後の Bis-MSB の秤量に用いた。

クリーンルーム内での作業開始前には使用器具や机を、超純水で濡らしたクリーンクロスで拭き、粘着性のテープで床の清掃を行ったのち、リオン株式会社製のパーティクルカウンター KC-52 を用いて作業する場所の粒子数を測定してカウントが十分に低いことを確認してから作業を開始した(表 3.3)。

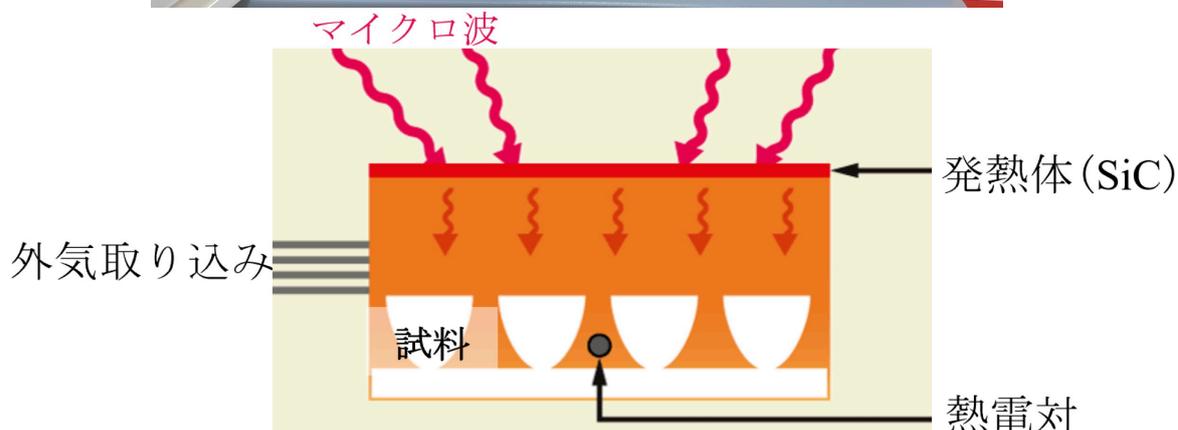


図 3.6: マイクロ波灰化装置の写真と灰化炉内概要図

### 使用器具、容器の洗浄方法

本実験で用いた器具や容器は硝酸による洗浄を行い、表面に付着している塵や埃などによる汚染の低減を行った。筑波大学に Bis-MSB などの試料を郵送する際にはチャック付きのポリ袋であるユニパック (図 3.10) を用いた。これも汚染されている可能性があるため、ユニパックを裏返しにして、樹脂製角型容器であるハイパック内に作製した 0.15mol/L 硝酸を満たして 3 日以上付け置いた。その後使用する直前までハイパックに入れた超純水につけ置き、最後に超純水ですすいだ後に HEPA フィルター直下で風乾した。

### 3.5.2 筑波大学の実験環境

筑波大学でのクリーンルーム (図 3.11、3.14) では、有機物の灰化や溶液化などの試料調製を行った。このクリーンルーム内には ISO 14644-1 クラス 3 のクリーンベンチが設置されており、この中で試料の秤量や灰化による有機物分解後の溶液試料作製などを行った。表 3.4 に 2025 年 6 月にクリーンルーム及びベンチの場所で測定した粒子数を表す。また、クリーンルーム内にはドラフ

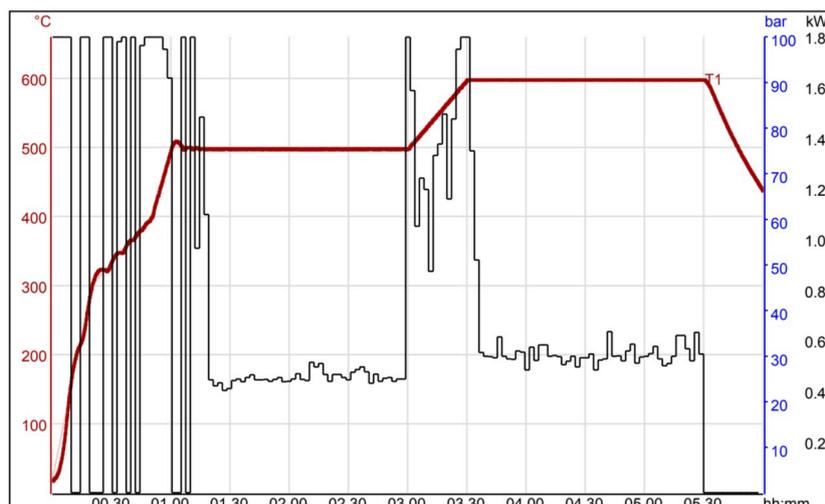


図 3.7: マイクロ波灰化装置のマイクロ波出力 (黒) 及び温度変化 (赤) [11]

表 3.3: 東北大学クリーンルーム内の粒子数測定結果, 東北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、2.83L 中に含まれる粒子の粒径ごとの個数。全て机などの上からパーティクルカウンターの測定口である 32.2cm の測定。このパーティクルカウンターの定格流量が 2.83L/min であり、表の数字は 1 分間の測定結果である。

測定地点	粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]				
	0.3	0.5	1.0	2.0	5.0
部屋中央床上 32.2 cm	$3.53 \times 10^2$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$	$7.06 \times 10^2$
超純水注ぎ口 32.2 cm	$7.06 \times 10^2$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$
机の上 (分析天秤側) 32.2 cm	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$
机の上 (防塵フード側) 32.2 cm	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$

トが設置されている。ドラフト内にホットプレートを設置することで、希釈した硝酸を用いて加熱し、石英ビーカーなどの器具を洗浄することができる。また、先行研究から変化した点は灰化装置の直上に HEPA フィルターが設置され、さらにクリーンな環境で試料を灰化できるようになった。

### 石英ビーカー等の器具の洗浄方法

本研究の試料の灰化に用いた 100mL 石英ビーカーは以下のような手順で洗浄した。

1. ビーカーをクリーンルーム内の超純水を 100mL 程度入れてすすいだ。これを 5 回繰り返した。
2. 2L の石英ビーカーに縦向きに 100mL のビーカーと硝酸 (1.5mol/L、電子工業用) を入れてドラフト内で 230°C 以上のホットプレートで沸騰するまで半日程度加熱する。夜間の空焚きを防ぐために 90°C まで温度を下げ、さらに半日程度加熱し、計 1 日以上加熱する。この

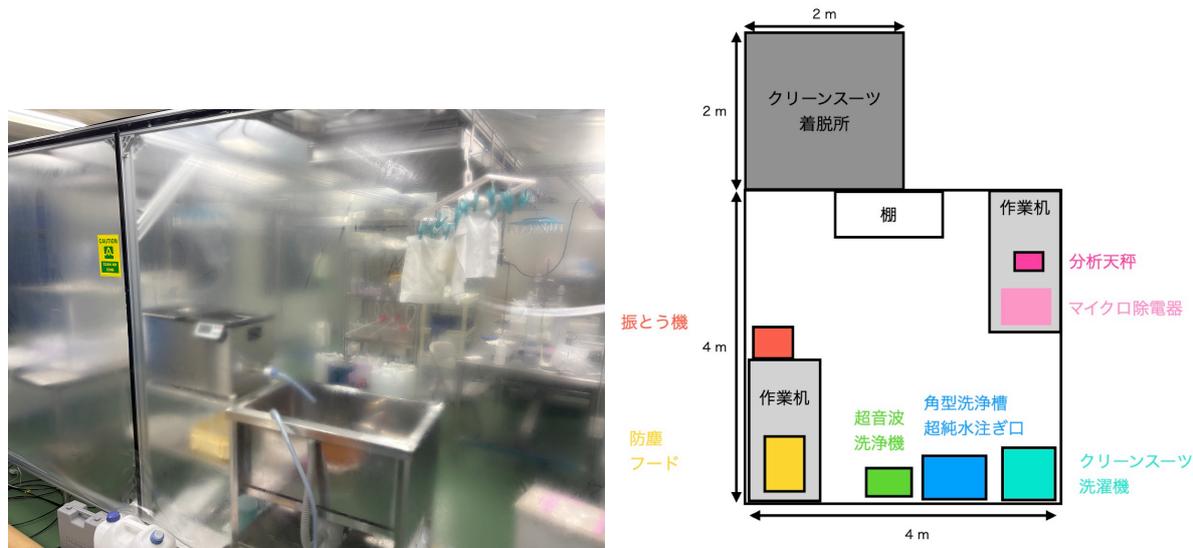


図 3.8: 東北大学に整備したクリーンルームの写真とレイアウト [12]

表 3.4: 筑波大学クリーンルーム内の粒子数測定結果, 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、2.83L 中に含まれる粒子の粒径ごとの個数。全て机などの上からパーティクルカウンターの測定口である 32.2cm の測定。このパーティクルカウンターの定格流量が 2.83L/min であり、表の数字は 1 分間の測定結果である。

測定地点	粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]				
	0.3	0.5	1.0	2.0	5.0
ドラフト内①	$2.08 \times 10^7$	$1.71 \times 10^6$	$2.15 \times 10^5$	$1.02 \times 10^5$	$6.36 \times 10^3$
机の上、HEPA フィルター直下②	$1.59 \times 10^6$	$1.29 \times 10^5$	$1.55 \times 10^4$	$1.02 \times 10^4$	$1.41 \times 10^3$
机の上、HEPA フィルター直下③	$8.72 \times 10^5$	$7.03 \times 10^4$	$7.42 \times 10^3$	$3.53 \times 10^3$	$3.53 \times 10^2$
クリーンベンチ内④	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$	$0 \times 10^0$
灰化炉前、HEPA フィルター直下⑤	$4.28 \times 10^5$	$3.50 \times 10^4$	$2.47 \times 10^3$	$1.41 \times 10^3$	$0 \times 10^0$

時、ビーカーを二段重ねて配置することがあるが、下段ビーカーが上段ビーカーの底面で覆われて溶液の対流が妨げられないように注意して配置する。この 2L ビーカーには時計皿で蓋をする。(図 3.15)

- 硝酸を廃液にして、ビーカーを超純水で 100mL 程度入れてすすいだ。このすすぎを 5 回行った。
- 2L ビーカーに 100mL ビーカーと超純水を入れ 2. と同様に加熱した。
- ビーカーを超純水で 5 回すすぎ、使用前まで容器に超純水を浸し置いておく。
- 使用直前に超純水で 5 回すすいだ後に、クリーンベンチ内で 15.2mol/L 硝酸 0.5ml 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。
- クリーンベンチ内で 0.45mol/L の硝酸を約 1mL 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。これを 3 回繰り返す。

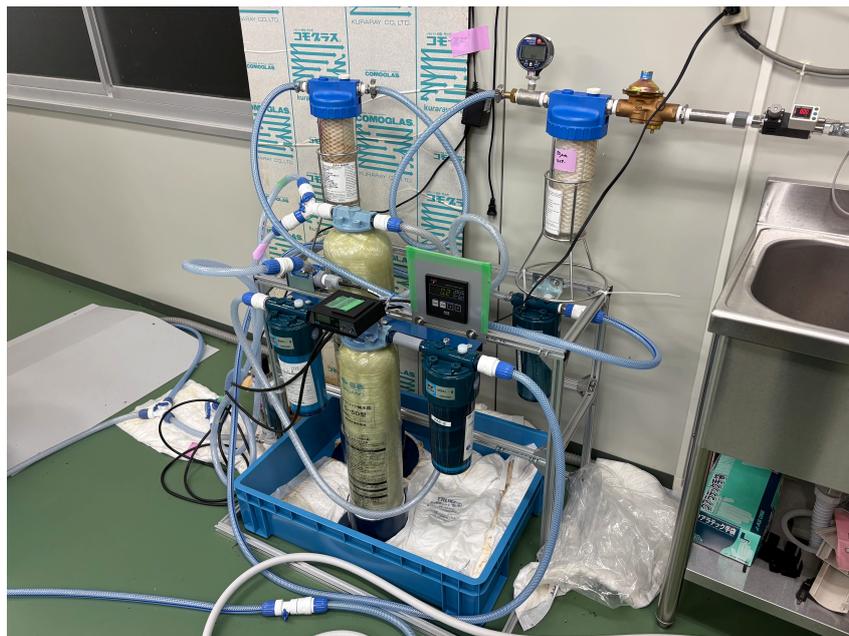


図 3.9: 東北大学クリーンルームにおける超純水精製装置

- 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、ビーカーに付着した水分を飛ばす。

Bis-MSB を秤量する際に使用したプラスチック薬さじは使用する直前に超純水ですすいだから使用した。溶液試薬を計り取る際に使用するマイクロピペットのチップは、使用直前にその都度超純水ですすいだのちに共洗いをを行った。

## 3.6 Bis-MSB 中の放射性不純物量の測定手順

### 3.6.1 測定手順

サンプルである Bis-MSB は東北大学のクリーンルームで必要量を秤量し、前述した硝酸洗浄を行ったユニパックに入れて筑波大学へ輸送した。輸送したサンプルを以下の手順で硝酸溶液化し ICP-MS で濃度を測定できるようにした。(図 3.16)

#### 秤量

筑波大学のクリーンルーム内に設置されているクリーンベンチ内で、プラスチック薬さじを用いて Bis-MSB を量りとり、硝酸及び超純水で洗浄した石英ビーカーに入れた。

#### 灰化

試料を入れたビーカーを灰化装置に静置し、灰化装置のコントロールパネルで設定した最大温度 600°C で 5 時間半という条件 (図 3.7) で灰化を行った。主として、日中に灰化を行い、翌日の朝にビーカーが持てる程度の炉内温度が 20°C ほどに冷めてから灰化炉から石英ビーカーを取り出した。



図 3.10: 筑波大学への試料郵送に使うチャック付きポリ袋 (ユニパック)

### 硝酸溶液化

灰化後のビーカーをクリーンベンチ内に移動させ、灰化後の残留分 (灰分) を溶解させるために、15.2mol/L 硝酸をマイクロピペットを用いて石英ビーカーに 0.5mL ずつ加えた。続いて清浄な 0.45mol/L 硝酸約 1ml をビーカーに入れ、その内側を洗うようにしてビーカーを 20 秒程度振った。このビーカー中の硝酸溶液を ICP-MS の測定に用いる容器 (5mL バイアル) に水滴をこぼさないように慎重に移した。この際に硝酸溶液をこぼしてしまうと真の濃度が分からず定量分析ではなくなってしまう。さらに、ビーカーの側面や底面に残留物が残らないように、0.45mol/L 硝酸を 1mL 程度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に移す作業を、最終的にサンプルの硝酸溶液が 5mL になるように計 3 回行った。以降、このように灰化後の灰分を 15.2mol/L 硝酸約 0.5ml と 0.45mol/L 硝酸約 4.5mL で約 5mL の測定可能な硝酸溶液にすることを「硝酸溶液化」と定義する。

### ICP-MS 測定

ICP-MS 測定用の 5mL バイアルに入った測定試料を ICP-MS のオートサンプラーに静置し、3 章で述べた条件下で測定を行った。

#### 3.6.2 操作ブランクの測定

Bis-MSB の添加回収実験や純化試料の濃度測定実験の際に、試料を入れた石英ビーカーと同じ操作を行った試料を入れていない石英ビーカー (操作ブランク) の  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  濃度の測定結果を用いることで、本実験での測定手法の検出下限値を計算することができる。これより、本実験での操作全体で  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  の汚染の程度を見積もることで、目標値である ppt レベルの測定が可能であるか確認した。

ブランクサンプルは、偏析純化試料の測定の際の 4 サンプル、添加回収実験の際の 2 サンプル、Bis-MSB 灰化実験の時の 4 サンプルの計 10 サンプルで本実験の操作での検出下限値を求めることにした。以下の表にその 10 個のブランクサンプルの  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  濃度の測定結果と平均値、標準偏

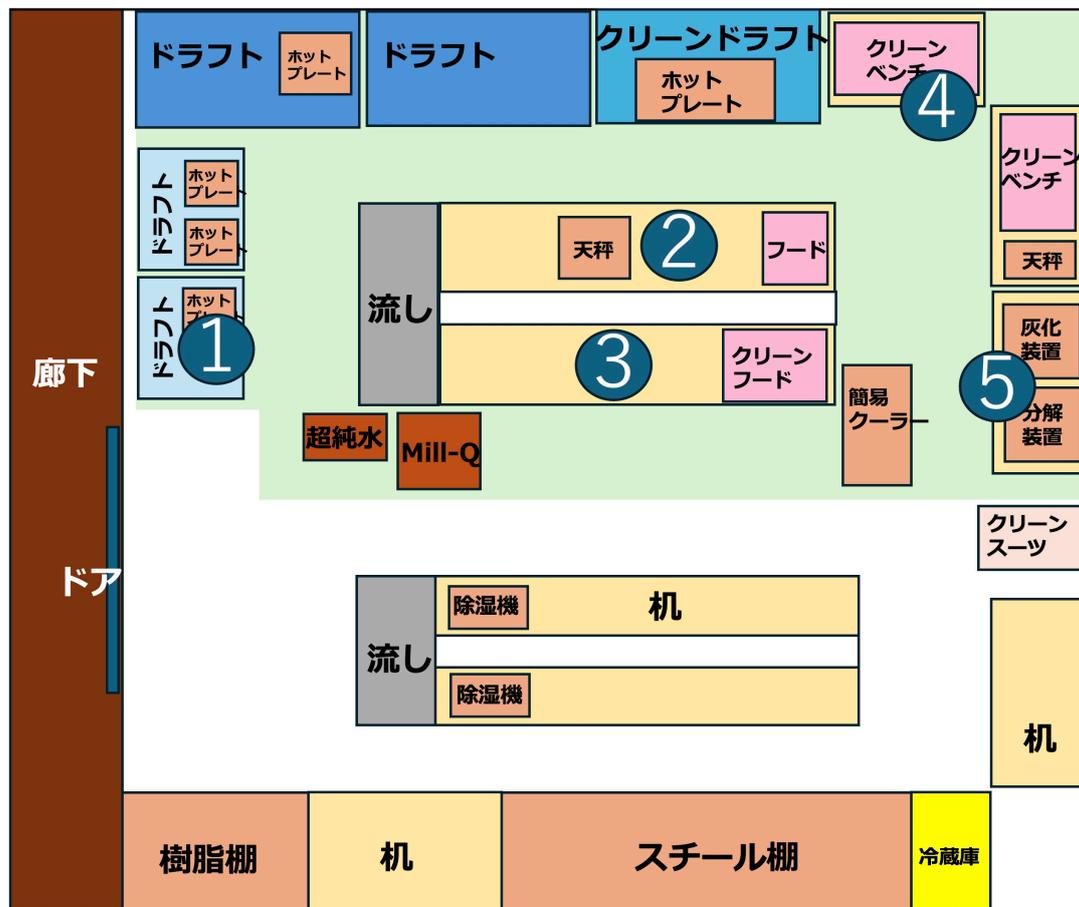


図 3.11: 筑波大学のクリーンルームの概要図。1 から 5 までの数字はパーティクルカウンターの測定場所に対応する。

差を示す。ここで示される  $<0.000$  は ICP-MS の検出器そのものの検出下限値以下であることを示している。ここで、放射性不純物の濃度は硝酸溶液化した操作ブランクの溶液中の濃度である。

表 3.5 の値を用いて本実験での操作全体の検出下限値を計算する。この操作全体における検出下限値は以下の式で記述される。

$$\text{操作全体の検出下限値} = (\text{平均値}) + 3 \times (\text{標準偏差}) \quad (3.2)$$

この式より求めた本実験での操作全体の検出下限値を以下に示す。この計算結果を表 3.6 に示す。本実験環境では環境由来の  $^{238}\text{U}$  は本実験の目標レベルである 30ppt での測定に問題がないレベルであることが確認された。また、環境由来の  $^{232}\text{Th}$  については本実験の目標レベルの 1ppt とほぼ同等の値であったが、これは筑波大学でのクリーン環境の限界である。操作ブランクの平均値は 0.3ppt レベルであるため 1ppt レベルの濃度の定量は可能だと判断した。また、先行研究と同程度の環境であることが確認された。先行研究よりも若干汚染が少ないのは、灰化炉上に HEPA フィルターを新設したため、灰化炉に石英ビーカーを入れる際に不純物の混入が抑えられた可能性がある。

表 3.5: 10 個の操作ブランクの  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  濃度の測定値とそこから計算できる平均値と標準偏差。

操作ブランク	$^{238}\text{U}$ [ppt]	$^{232}\text{Th}$ [ppt]
1	0.059	0.129
2	0.045	0.085
3	<0.000	<0.000
4	0.039	0.067
5	0.072	0.902
6	0.050	0.193
7	0.408	0.302
8	0.060	0.101
9	0.096	0.614
10	0.126	0.262
平均値	0.106	0.295
標準偏差	0.110	0.267

表 3.6: 本実験での操作全体の  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  の検出下限値

	$^{238}\text{U}$ [ppt]	$^{232}\text{Th}$ [ppt]
本研究での検出下限値	0.435	1.10
先行研究での検出下限値	0.660	1.24



図 3.12: 筑波大学のクリーンベンチ



図 3.13: ビーカーを加熱洗浄している様子



図 3.14: 筑波大学のクリーンルーム



図 3.15: 洗浄したビーカーを保存している様子

### 3.7 添加回収実験

測定手順で述べた放射性不純物の測定手法を用いて、Bis-MSB 中の  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  が ICP-MS で測定する硝酸溶液中に回収できているか確認するために添加回収実験を行った。添加回収実験は、放射性不純物の濃度が既知の標準溶液を Bis-MSB に添加して、標準溶液を添加していない Bis-MSB の放射性不純物の濃度との割合を計算することで回収率を求める。この添加回収実験では鱗片状の Bis-MSB を用いて実験を行った。

#### 3.7.1 測定手順

Bis-MSB0.4g のみの試料を 3 つと Bis-MSB を入れない操作ブランクサンプル 1 つの計 4 サンプルのサンプル群と Bis-MSB0.4g に標準溶液を添加した試料を 3 つと操作ブランクサンプル 1 つの計 4 サンプルのサンプル群をそれぞれ 1 セットを前述した測定手順に従って測定を行った。本添加回収実験では先行研究に倣い、Bis-MSB1g 当たり U,Th 濃度 200ppt の標準溶液を添加した。具体的な手法としては、検量線作製の 100ppt の濃度の標準溶液からマイクロピペットで 0.8mL (U,Th 量 80pg) 添加した。

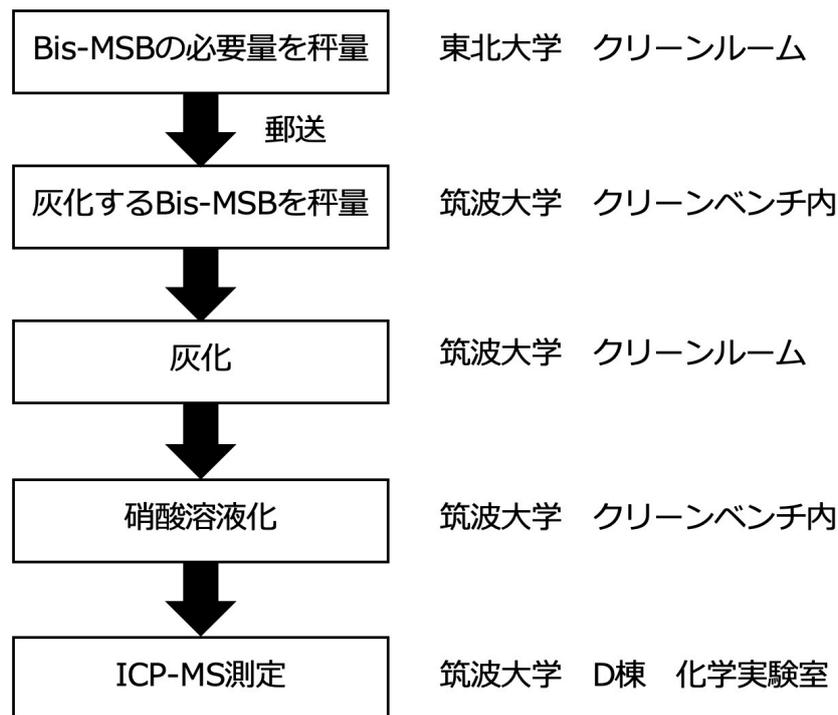


図 3.16: Bis-MSB 中の放射性不純物量の測定手順

ここで、添加回収率は以下の式で求めることができる。

$$\text{回収率 [\%]} = \frac{\text{実際に測定された } ^{238}\text{U}, ^{232}\text{Th} \text{ 濃度 [ppt]}}{\text{添加した } ^{238}\text{U}, ^{232}\text{Th} \text{ 濃度 [ppt]}} \times 100 \quad (3.3)$$

### 3.7.2 測定結果

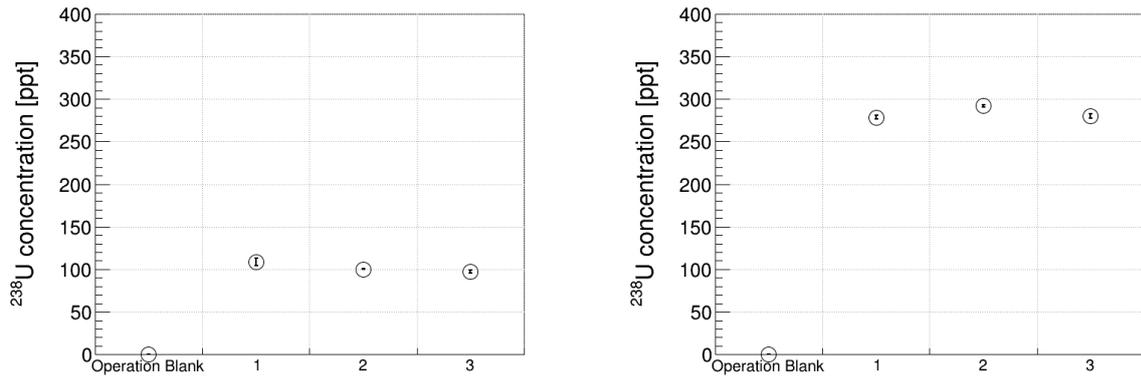
添加回収実験の結果を以下の図 3.17、3.18 と表 3.7 に示す。この図における横軸の数字のラベルはそれぞれのセットにおける 0.4g の Bis-MSB のサンプルであり、1 セットで 3 つの Bis-MSB のサンプルが存在する。また、サンプルの番号は灰化炉内の石英ビーカーを置く場所に対応しており、1 は左奥、2 は右奥、3 は左手前、操作ブランクは右手前である。また、先行研究において灰化炉に置く場所に起因する不純物の混入は確認されていない。

表 3.7: 添加回収実験の結果。測定された各サンプル群の平均の濃度を示している。

	$^{232}\text{Th}$	$^{238}\text{U}$
標準溶液を添加していない Bis-MSB の平均濃度① [ppt]	186±4	102±5
標準溶液を添加した Bis-MSB の平均濃度② [ppt]	368±6	284±6
測定された標準溶液の濃度 (②-①) [ppt]	182±5	181±8
Bis-MSB1g 当たりの添加した標準溶液の濃度 [ppt]	200	200
回収率 [%]	91.2±3.7	90.7±3.9
先行研究での回収率 [%]	93.5±4.6	95.1±8.4

このように本実験での添加回収実験では、 $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  について約 91% の回収率を得ることができた。100% 程度の回収率は得られなかったが、3つのサンプルにおいて同様の濃度が測定された。ただ、すべての  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  を回収できたとは言えないため、この回収率で Bis-MSB を純化した試料の濃度を割ることで濃度を補正した。

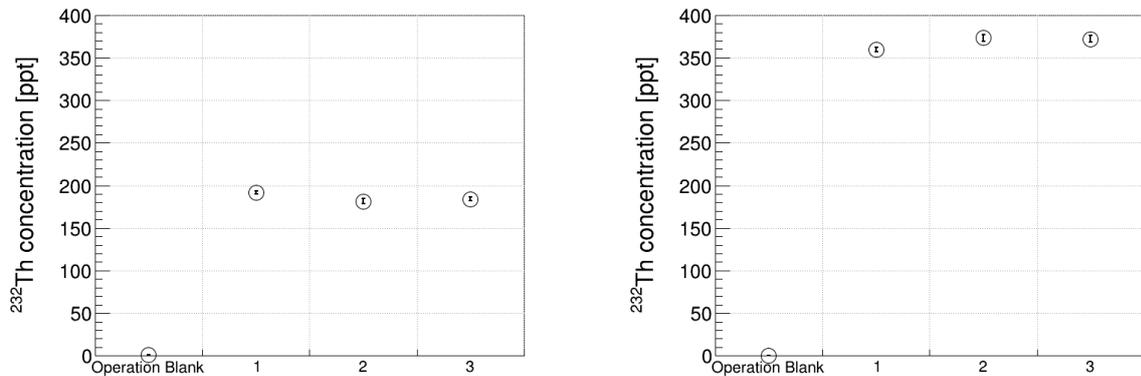
また、先行研究と比べ約 4% 程度回収率が減少しているが、これは洗い出しの際において人的な誤差が生じるためであり、本実験での洗い出しが不十分であった可能性が挙げられる。ただ、本実験での回収率は、先行研究の回収率の誤差の範囲内であるため本実験での添加回収実験自体は問題なく行えたと考えられる。



(a) 操作ブランクと標準溶液を添加していない Bis-MSB の U 濃度 [ppt]

(b) 操作ブランクと標準溶液を添加した Bis-MSB の U 濃度 [ppt]

図 3.17: Bis-MSB の添加回収実験の  $^{238}\text{U}$  濃度の測定結果



(a) 操作ブランクと標準溶液を添加していない Bis-MSB の Th 濃度 [ppt]

(b) 操作ブランクと標準溶液を添加した Bis-MSB の Th 濃度 [ppt]

図 3.18: Bis-MSB の添加回収実験の  $^{232}\text{Th}$  濃度の測定結果

## 第4章 偏析による Bis-MSB 中の放射性不純物の純化

先行研究 [12] より Bis-MSB は、KamLAND2-Zen での要求値  $^{238}\text{U}$  濃度:  $3 \times 10^1$  ppt、 $^{232}\text{Th}$  濃度:  $1 \times 10^0$  ppt を超える  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度であることが分かっている。本章では、Bis-MSB の純化方法として先行研究 [12] と同様に用いた「偏析」についての説明と純化手順や純化後試料の取り扱い方法及び測定結果について記述する。

### 4.1 偏析による純化手法と原理

#### 4.1.1 偏析による純化

偏析とは、固体試料中の不純物を偏析現象を利用して除去し、試料の高純度化や単結晶化を実現する精製法の一つである。この偏析では、棒状または柱状に成形した試料の一端を局所的に加熱して部分的に溶解させ、その後加熱領域を試料軸方向に沿ってゆっくり移動させる。

加熱領域が移動するにつれて、溶解部の前方では固体が溶け、後方では自然冷却により再結晶化が進行する。この時、試料中の不純物原子は液相と固体間での溶解度の差により液相側に偏りやすく、固液界面が進むたびに不純物が融液中へ排出される。これを偏析作用 (segregation effect) と呼ぶ。

この偏析作用を利用して不純物を試料の末端に集中させることで試料の大部分における  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の純化を図る (図 4.1)。

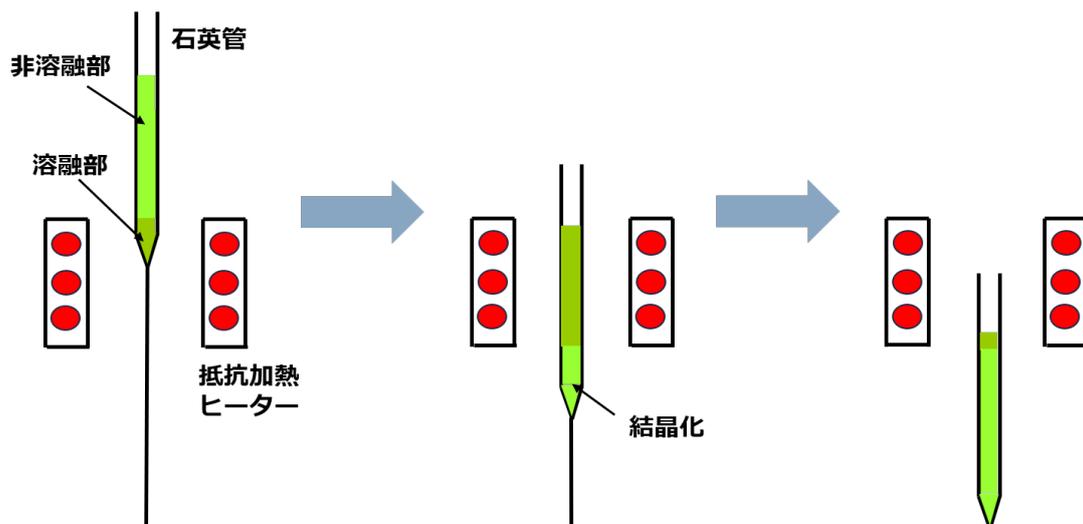


図 4.1: 偏析による純化の 1 サイクルの概要図

### 4.1.2 本研究における偏析手順

本研究で行った純化は全て東北大学金属材料研究所の吉川研究室にて行われた。この純化の手順と手法を以下に示す。

1. 東北大学ニュートリノ科学研究センターにて試料である Bis-MSB の秤量を行い、加工した石英管 (るつぼ) に詰めて、金属材料研究所に郵送した。
2. 試料を詰めた石英管を抵抗加熱炉に入れ、試料を融解して固め、試料の体積を減らす。これをチャージと呼ぶ。
3. 石英管の余ったスペースにさらに試料を充填した。
4. 2.、3 を計 2 3 回繰り返す。
5. Bis-MSB の融点は約  $180^{\circ}\text{C}$  であり、この融点よりも高い  $195^{\circ}\text{C}$  に熱電対の数値を設定し、試料の一部を加熱しながら  $0.24\text{ mm/min}$  の速さで引き下げを行った。
6. 一番下まで下がったら、上昇速度  $240\text{ mm/min}$  で一気に上に戻し再度 5. を行う。(図 4.2)
7. 5.、6. を 10 回繰り返した。

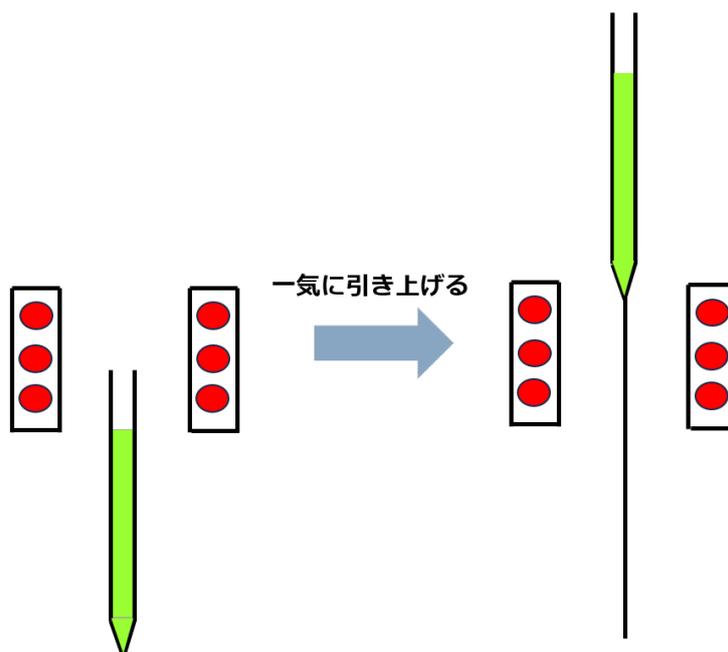


図 4.2: 1 サイクル終了後の次のサイクルへの引き上げ

表 4.1 に先行研究及び本研究で作製した試料のリストを示す。先行研究で同様の純化方法で粉末状 Bis-MSB(図 4.3) を 2 度純化を施した試料について、2 度目純化前よりも  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度が小さかった部分の試料  $9.07\text{ g}$  を「粉末状 3 度目純化」として純化を施した。

なお、先行研究では、粉末状の Bis-MSB  $25.0\text{ g}$  を 5 回引き下げた工程を「1 度目純化」と呼ぶ。その「1 度目純化」試料のうち「1 度目純化」前の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度が小さかった部分の  $15.4\text{ g}$  を 10 回引き下げた工程を「2 度目純化」と呼んでいる。

本研究ではさらに、Bis-MSB の見た目の形態が粉末状とは異なる鱗片状の Bis-MSB(図 4.4) についても純化を施し、これを「鱗片状 1 度目純化」試料と呼ぶ。この鱗片状 Bis-MSB に対しても 10 回引き下げを行った。これは濃度が元々小さい試料に対して偏析による純化を施すことで要求値の到達を目指すために行った。

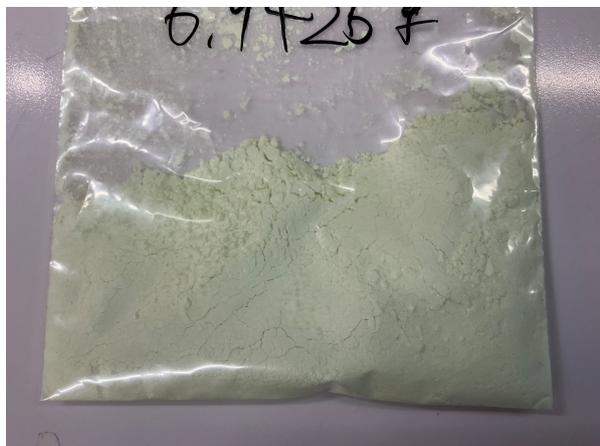


図 4.3: 純化前の粉末状 Bis-MSB

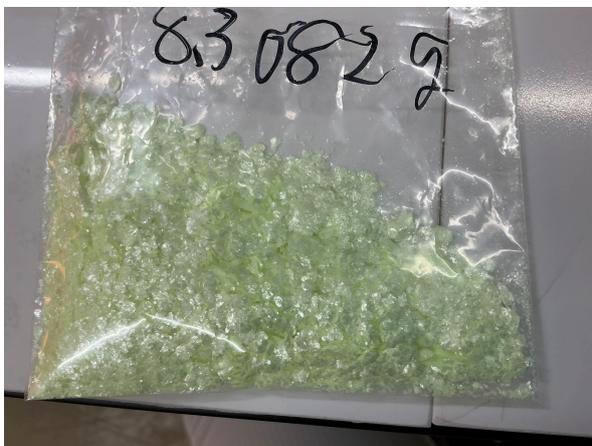


図 4.4: 純化前の鱗片状 Bis-MSB

表 4.1: 先行研究及び本研究で作製した試料とそれを作製するために用いた試料の名称。また、その試料に施した偏析における引き下げの回数を示す。

作製した試料	作製に用いた試料	引き下げ回数(回)
粉末状 1 度目純化試料 (先行研究)	粉末状 Bis-MSB	5
粉末状 2 度目純化試料 (先行研究)	粉末状 1 度目純化試料	10
粉末状 3 度目純化試料	粉末状 2 度目純化試料	10
鱗片状 1 度目純化試料	鱗片状 Bis-MSB	10

### 純化に用いた石英管を加工したるつぼ

抵抗加熱炉での偏析のために熔融石英の石英管を加工し、試料を入れるためのるつぼにした。先行研究 [12] では、試料の Bis-MSB 量が 25.0g 程度と多かったため、内径 20mm、外径 24mm、厚さ 2mm、長さ 170mm のるつぼを採用していたが、本研究で純化する Bis-MSB は 9g 程度と少ないため、石英管の長さを 30mm 程度長くし、石英管の内径と外径を半分に変えた。以下の図 4.5 にその石英製のるつぼの概要図を示す。

このるつぼ(図 4.6)は東北大学金属材料研究所に依頼して製作された。本研究では 1ppt 程度の Bis-MSB の純化を目指しているため、るつぼに付着している汚染を取り除く必要があった。そのため、Bis-MSB をるつぼに詰める前に東北大学のクリーンルームにてるつぼの硝酸洗浄を行った。以下にその洗浄手順を示す。

1. 超純水と中性洗剤で洗浄した容器にるつぼを入れ、0.15mol/L 硝酸をるつぼが全て浸かる程度入れ、3日間漬けた。(図 4.7)
2. 容器内の 0.15mol/L 硝酸を超純水に入れ替え 3日間おいた。

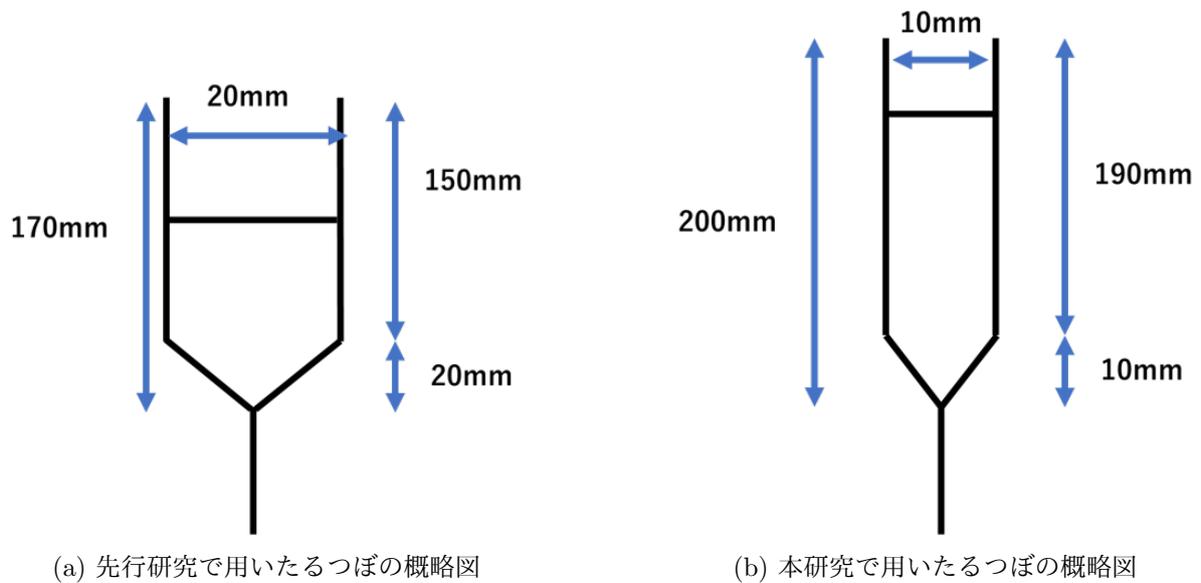


図 4.5: 偏析による純化で用いた石英製のるつぼの概略図。純化装置に設置するためるつぼの下部にガラス棒を溶接している。

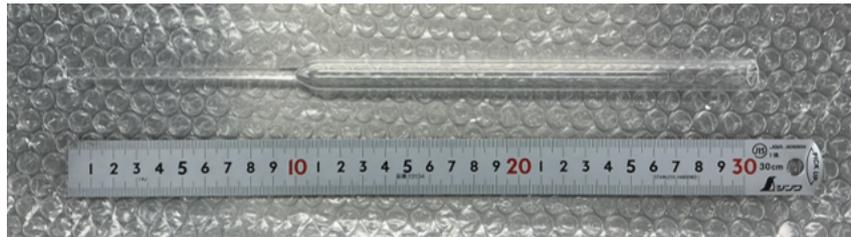


図 4.6: 本研究で用いた実際の石英製のるつぼ

- るつぼを取り出し、ハイパック内で静置し、HEPA フィルター直下で2日間乾燥させた。

## 4.2 先行研究の偏析による純化の結果

本研究では、先述したように、先行研究で純化した試料を引継ぎ、さらなる偏析を行った。ここでは、先行研究における偏析における純化の結果を述べる。先行研究において、Bis-MSB はメーカーから見た目の形態が異なる「粉末状」と「鱗片状」の製品が届いていた。また、粉末状の Bis-MSB の方が  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度が鱗片状の Bis-MSB よりも 1 から 2 桁程度高いことが分かった。そして、初期濃度が高い、粉末状の Bis-MSB を偏析により純化できることが ICP-MS での測定により明らかになった。その結果を以下の表 4.2 と図 4.8 に示す。ここで示している濃度の代表値は、分布測定により測定した濃度のうち、純化前よりも濃度が高い部位を取り除いたそれぞれの部位の質量で重みを付けた加重平均の濃度である。また、併記している質量は純化前よりも濃度が高い部位を取り除いた試料の合計の質量である。ここで、付録 A にその代表値の計算手法を示す。前述したように、粉末状 Bis-MSB を 5 回引き下げを行ったものを「粉末状 1 度目純化」という。さらに、その「粉末状 1 度目純化」をもとの濃度よりも高い部分を取り除き、10 回引き下げを行った試料を「粉末状 2 度目純化」という。先行研究では、これらの「粉末状 1 度目純化」と「粉末状 2 度目



図 4.7: 0.15mol/L 硝酸を満たした容器でつぼを洗浄

純化」を ICP-MS で測定し、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度を測定した。

表 4.2: 先行研究の偏析による放射性不純物の純化結果

	$^{238}\text{U}$ [ppt]	$^{232}\text{Th}$ [ppt]	質量 [g]
粉末状 Bis-MSB	$(1.41 \pm 0.08) \times 10^4$	$(1.20 \pm 0.16) \times 10^3$	25.0
粉末状 1 度目純化	$(1.68 \pm 0.03) \times 10^3$	$(1.54 \pm 0.05) \times 10^2$	17.9
粉末状 2 度目純化	$(1.76 \pm 0.04) \times 10^2$	$(2.43 \pm 0.09) \times 10^1$	13.1
本研究での要求値	$3 \times 10^1$	$1 \times 10^0$	

これらの結果より、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  ともに要求値には未達であった。しかし、あと 1 桁程度の純化で要求値に到達できるため、「粉末状 2 度目純化」を再度偏析により純化することで要求値を満たすことができると考え、本研究では、「粉末状 3 度目純化」試料を作成し、ICP-MS での測定を行った。

また、もともと  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度が小さい鱗片状の Bis-MSB にも偏析による純化を行うことで要求値に到達することができるかを検証した。その試料を「鱗片状 1 度目純化」と呼ぶ。

### 4.3 純化後試料の取り扱い方法

純化後の Bis-MSB が環境由来の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の汚染にさらされるのを防ぐために、純化後試料の取り扱いは東北大学のクリーンルームで行った。試料の石英管からの取り出しは、試料が石英管に張り付いており無理に力かけると試料の破壊の恐れがあったため、石英管の一方の端に微小な穴を開け、ステンレス製の金属棒で押し出すことで行った。この取り出す際に用いた金属棒は中性洗剤と超純水で洗浄した後、超純水で 10 分間超音波洗浄を行った。また、微小な穴は理学部付属ガラス工房に依頼して開けた。

さらに、試料中の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度の分布を調べるために試料の各部分での切り出しを行った(図 4.9)が、その際にはステンレス製の刃をもつメスを用いた。各部位を切り出しの前に PC(プロ

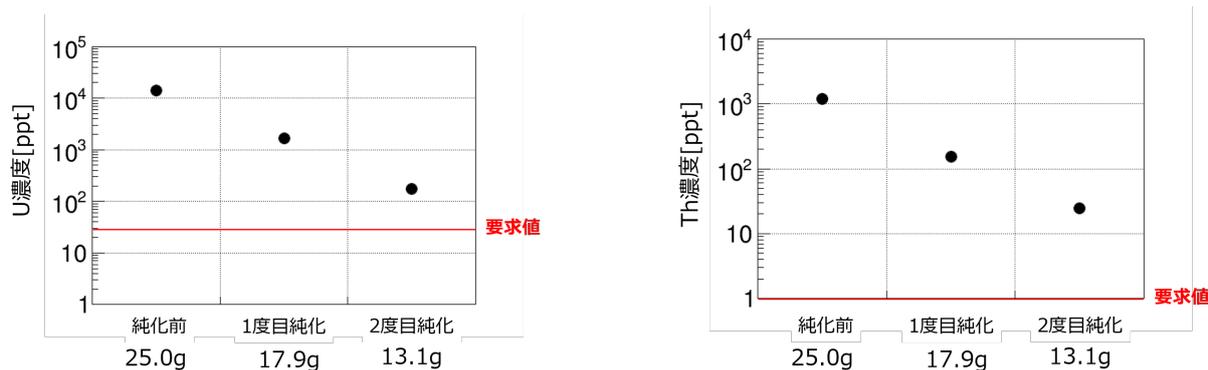
(a) 先行研究の偏析による  $^{238}\text{U}$  の濃度の測定結果(b) 先行研究の偏析による  $^{232}\text{Th}$  の濃度の測定結果

図 4.8: 先行研究で行った偏析による純化結果。代表値として分布測定により各部位の濃度と質量から重みをつけて濃度を計算した (付録 A)。偏析の回数を重ねることで  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度が線形に減少している。

イドクメン) ですすいだのち、超音波洗浄を 10 分間行ったものを使用した。

切り出しの際には、試料のロスを減らすために、試料下に薬包紙を敷いて行った。

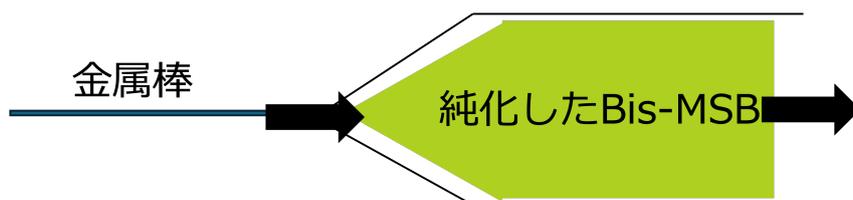


図 4.9: 純化後試料の切り出し

### 粉末状 3 度目純化試料の形態

以下に粉末状 3 度目純化試料の写真を示す (図 4.10)。3 度目純化試料は約 11cm の長さである。この純化試料の一端が黒く変色していることが確認された。これは、偏析作用による Bis-MSB 内の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  以外の不純物の試料端への偏析、または端の形状が異なることにより有機物である Bis-MSB が炭化して黒くなった可能性が挙げられる。

### 鱗片状 1 度目純化試料の形態

以下に鱗片状 1 度目純化試料の写真を示す (図 4.11)。鱗片状 1 度目純化試料の長さは約 11cm である。写真の右端と左が黒く変色していることが確認された。右端では、完全に右端が黒く変色しているのではなく、右端から 1~2cm の幅の部分のみが黒く変色していることが確認された。右端は端に行くにつれて鋭利になっている構造をしているが、その鋭利になる直前の部分のみが黒く変色している。これも偏析作用による Bis-MSB 内の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  以外の試料端への偏析、または端の形状が異なることにより液相での対流熱の影響などにより有機物である Bis-MSB が炭化して黒くなった可能性が挙げられる。



(a) 粉末状 3 度目純化の Bis-MSB



(b) 左図を拡大したもの。

図 4.10: 偏析による粉末状 3 度目純化試料。右図を見ると、試料の一端が黒く変色していることが分かる。



(a) 鱗片状 1 度目純化の Bis-MSB



(b) 左図を拡大したもの。

図 4.11: 偏析による鱗片状 1 度目純化試料。右図を見ると、試料の一端が黒く変色していることが分かる。

## 4.4 粉末状 3 度目純化試料の測定

### 4.4.1 試料の切り出し部位

純化した試料は以下の図 4.18 のように質量がほぼ等しくなるように切り分けた。

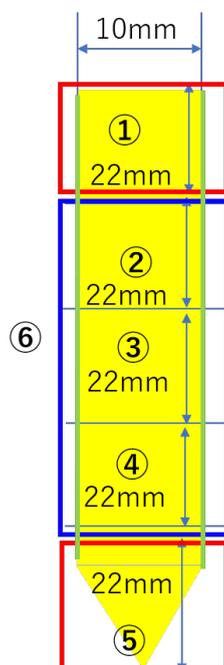


図 4.12: サンプルの領域分け。①から⑤は縦方向の分布をみるため。⑥は試料の外周から切り出した。

表 4.3: 粉末状 3 度目純化試料の各部位の質量

各部位の名称	各部位の質量 [g]
1	1.29
2	1.32
3	1.44
4	1.48
5	1.25
6	0.87
光学的特性測定用	1.11
合計	8.76

①が試料の上部、⑤が試料の下部に当たる。縦方向に 22mm ごとに切り出し、試料中の  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  の分布を確認する。また、①から④の石英管に触れている外周部分⑥ (緑色) を試料から切り出し、石英管からの汚染の有無を確認する。また、光学的特性測定用に①から④の部位を同量採取した。これらの①から⑥のサンプルに対してそれぞれ 0.4g 秤量し、ICP-MS で  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  濃度を測定し、濃度分布と要求値に達しているかを評価した。

## 4.4.2 測定結果

 $^{238}\text{U}$  濃度の分布測定

まず、 $^{238}\text{U}$  の各部位の測定結果を以下の図 4.13 に示す。この結果により、以下のことが分かる。

- $^{238}\text{U}$  は試料の下部である⑤の部位に集中して分布している。下部に行くにつれて  $^{238}\text{U}$  濃度が大きくなっている。
- 最も純化されていた部位は①で一番上の部位である。①の濃度は  $^{238}\text{U}$  濃度:  $(6.68 \pm 0.04) \times 10^1 \text{ppt}$  と要求値の 2.24 倍であった。
- 純化試料の外周部分である⑥の部位の濃度は③、④の部位と大きな差はなく、石英管からの大きな汚染はなかったと考えられる。

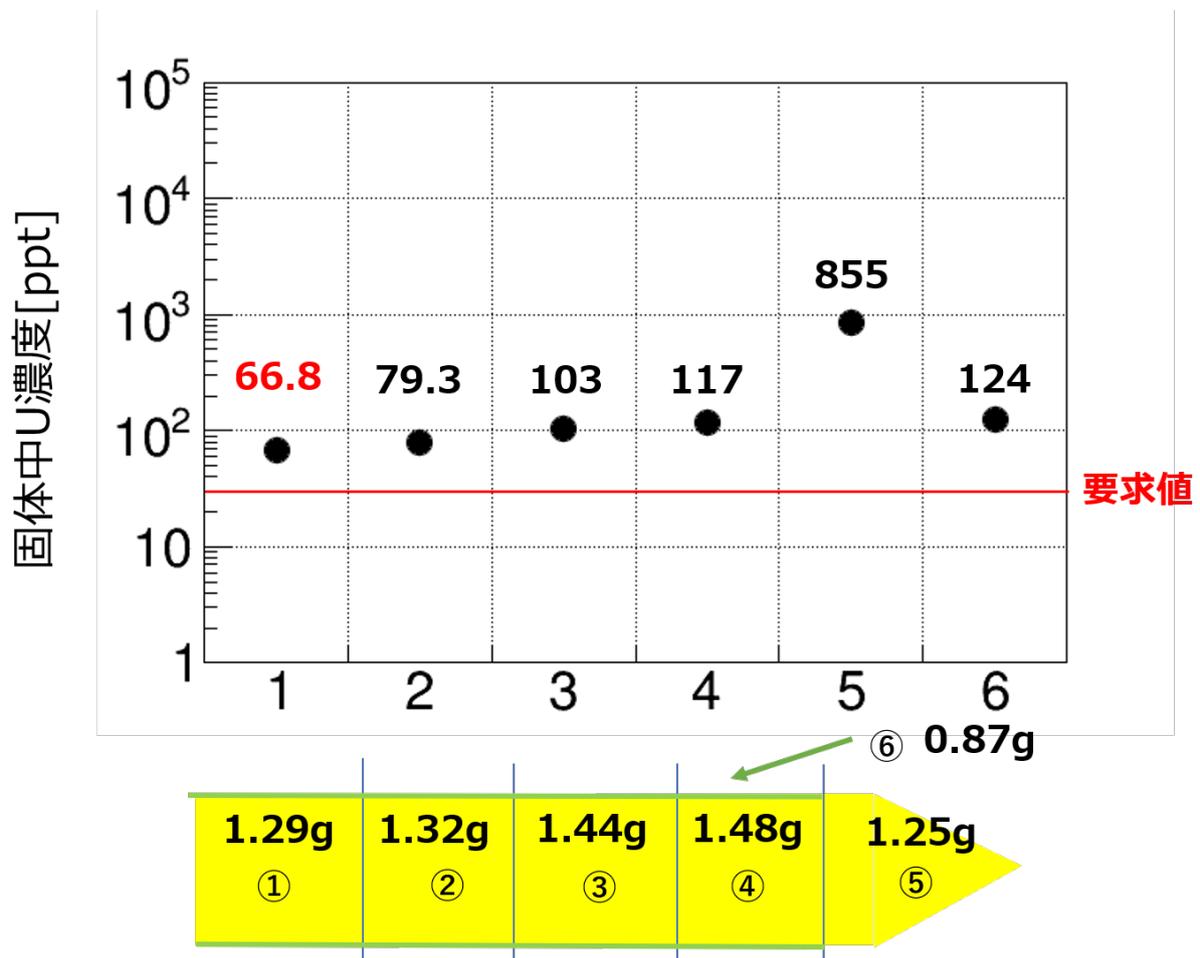


図 4.13: 粉末状3度目純化試料の各部位の  $^{238}\text{U}$  濃度の測定結果。赤色の横線は要求値の  $3 \times 10^1 \text{ppt}$  を表す。

 $^{232}\text{Th}$  濃度の分布測定

$^{232}\text{Th}$  の各部位の測定結果を以下の図 4.14 に示す。この結果により、以下のことが分かる。

- $^{232}\text{Th}$  は試料の下部である⑤の部位に集中して分布している。下部に行くにつれて  $^{232}\text{Th}$  濃度が大きくなっている。
- 最も純化されていた部位は②であり、 $^{232}\text{Th}$  濃度:  $(4.42 \pm 0.52) \times 10^0 \text{ppt}$  と要求値の 4.42 倍であった。
- 純化試料の外周部分である⑥の部位の濃度は④の部位と大きな差はなく、石英管からの大きな汚染はなかったと考えられる。

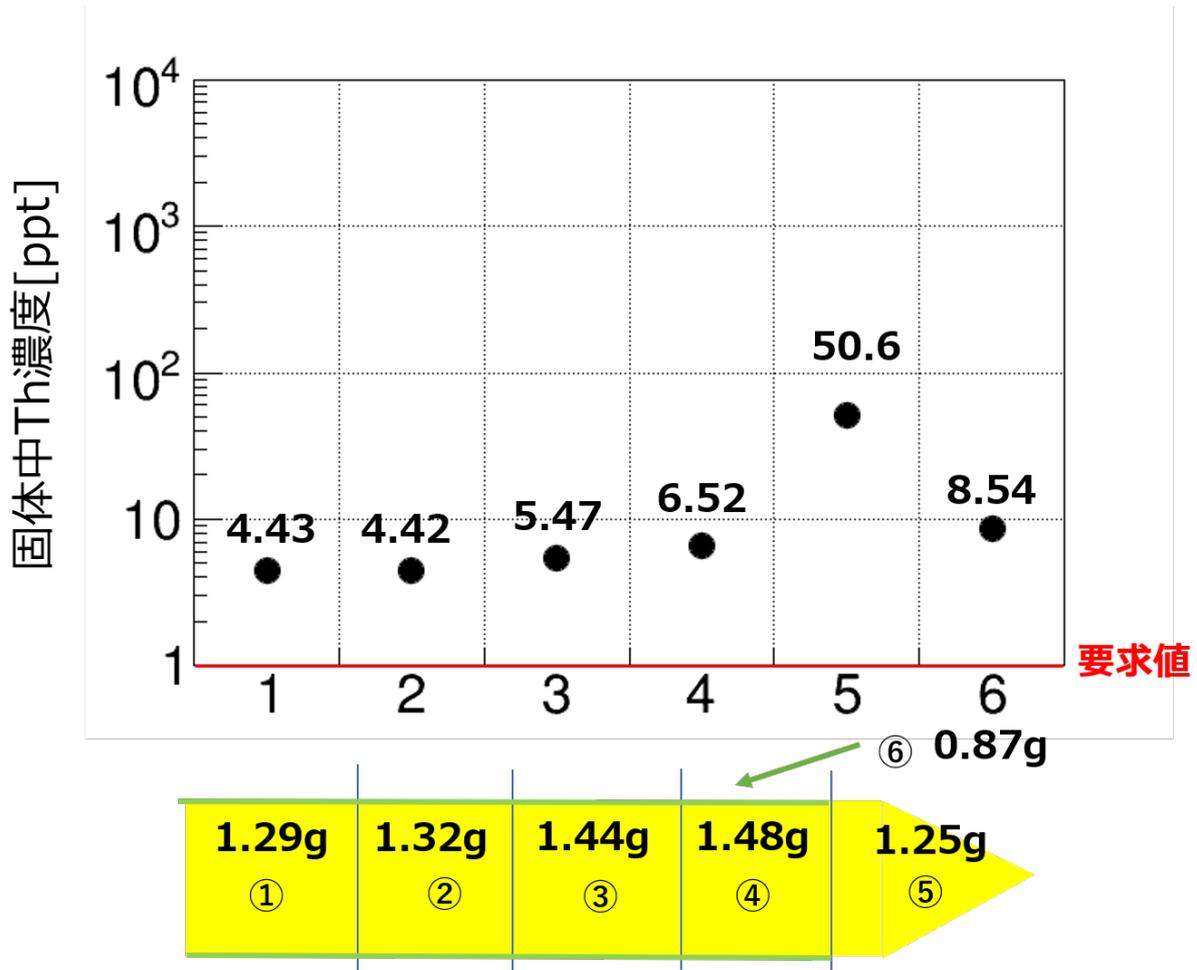


図 4.14: 粉末状3度目純化試料の各部位の  $^{232}\text{Th}$  濃度の測定結果。赤色の横線は要求値の  $1 \times 10^0 \text{ppt}$  を表す。

これらの結果をまとめると、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度や分布について以下のことが分かった。

- $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  は試料の下部に集中して分布しており、上部から下部に行くにつれて濃度が大きくなっている。先行研究と同様の振る舞いであり、最初に固化する部分の濃度が高くなっている。
- 外周部分の濃度は他の部位との濃度の大きな差はなく、石英管からの大きな汚染は確認されなかった。

- $^{238}\text{U}$  が最も純化された部位である①の部位では、 $^{238}\text{U}$  濃度:  $(6.68 \pm 0.04) \times 10^1 \text{ppt}$ 、 $^{232}\text{Th}$  が最も純化された部位である②の部位では  $^{232}\text{Th}$  濃度:  $(4.42 \pm 0.52) \times 10^0 \text{ppt}$  と要求値  $^{238}\text{U}$  濃度:  $3 \times 10^1$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度:  $1 \times 10^0$  には満たさなかった。どちらももう 1 桁程度の純化が必要である。

#### 4.4.3 粉末状 3 度目純化試料の純化前後の $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ の量的関係

先述した結果から純化前後の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の量的な関係を計算した。純化前後の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  量を求めてその比率を計算し、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  量の変化を評価した。計算と比較の手順は以下のようにして行った。

1. 純化前の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の総量を計算する。純化前の試料の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度に純化前の試料の質量を掛けることで総量を計算する。
2. 純化後の各部位の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の総量を計算する。各部位の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度に各部位の試料の質量を掛けることで各部位の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  量を計算。
3. 純化前の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の総量と 3. で求めた各部位の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の総量から割合を計算する。
4. 各部位の割合を足し合わせて最終的な純化後試料の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  量の純化前試料の総量に対する割合を計算する。この各部位に対して足し合わせた割合を累積割合と呼ぶこととする。

また、光学的特性の測定のために取り除いた質量分に関しては外周部分をとった後にさらに外周部分を取り出した部位であるため外周部分と同じ  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度と仮定して計算を行った。 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の量的な関係を見積もった図をそれぞれ図 4.15 と図 4.16 に示す。また、各部位の測定した  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  量を表 4.4 に、累積割合の値を以下の表 4.5 に示す。

この結果より、 $^{238}\text{U}$  の累積割合が 78.9%程度であることが確認された。また、 $^{232}\text{Th}$  については、累積割合が 34.2%程度であることが分かった。累積割合が 100%にならないのは、試料の切り出しの際に 0.3g ほど散逸してしまい、その散逸した部分の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度が高かった可能性がある。

表 4.4: 粉末状 3 度目純化試料の各部位の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  量

試料の部位	$^{238}\text{U}$ 量 [pg]	$^{232}\text{Th}$ 量 [pg]
1	$(8.62 \pm 0.05) \times 10^1$	$(5.71 \pm 0.28) \times 10^0$
2	$(1.05 \pm 0.02) \times 10^2$	$(5.83 \pm 0.69) \times 10^0$
3	$(1.48 \pm 0.02) \times 10^2$	$(7.88 \pm 0.45) \times 10^0$
4	$(1.73 \pm 0.03) \times 10^2$	$(9.65 \pm 0.97) \times 10^0$
5	$(1.07 \pm 0.01) \times 10^3$	$(6.33 \pm 0.17) \times 10^1$
6	$(1.08 \pm 0.03) \times 10^2$	$(7.43 \pm 0.58) \times 10^0$
光学的特性のための試料	$(1.38 \pm 0.03) \times 10^2$	$(9.48 \pm 0.74) \times 10^0$
合計	$(1.83 \pm 0.01) \times 10^3$	$(1.09 \pm 0.02) \times 10^2$
純化前	$(2.31 \pm 0.11) \times 10^3$	$(3.19 \pm 0.28) \times 10^2$

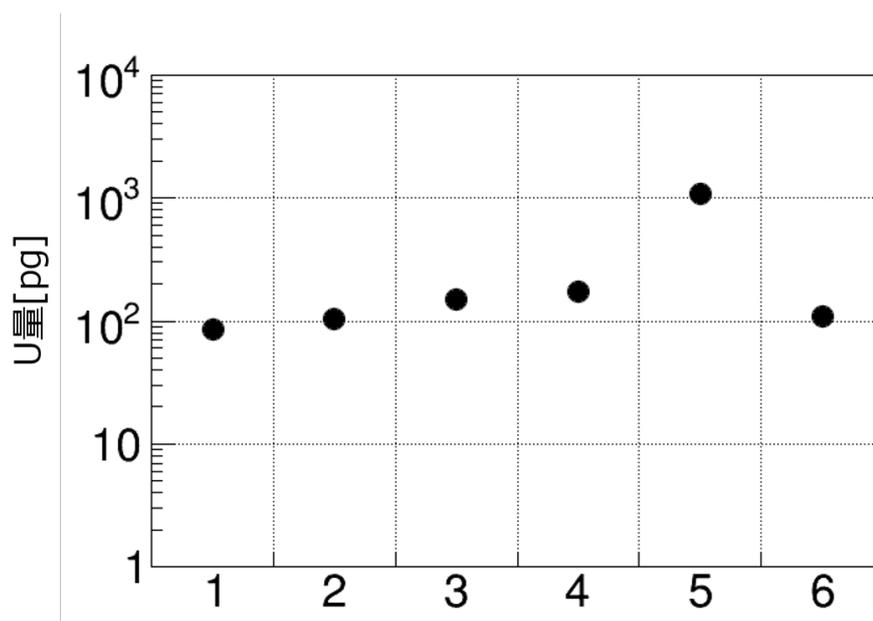


図 4.15: 粉末状3度目純化試料の各部位の  $^{238}\text{U}$  量。横軸の1から6は純化試料の部位の番号を表す。

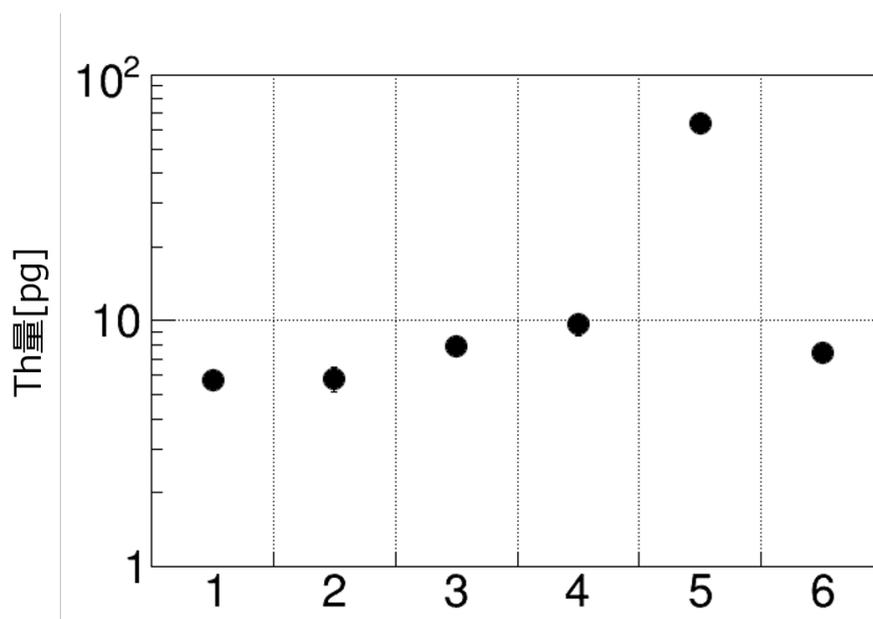


図 4.16: 粉末状3度目純化試料の各部位の  $^{232}\text{Th}$  量。横軸の1から6は純化試料の部位の番号を表す。

表 4.5: 粉末状3度目純化試料の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の累積割合の値

	$^{238}\text{U}$ 割合 [%]	$^{232}\text{Th}$ 割合 [%]
累積割合	$78.9 \pm 3.9$	$34.2 \pm 3.1$

#### 4.4.4 測定結果に対する考察

以下に、先行研究 [12] による「粉末状 1 度目純化」、「粉末状 2 度目純化」、本研究によって測定した「粉末状 3 度目純化」試料の純化前よりも濃度が高い部分を除いた各部位の濃度と質量により重みを付けた平均濃度を表 4.6 と図 4.17 に示す (付録 A)。

この結果を見ると、 $^{238}\text{U}$  については 2 度目純化試料までは線形に  $^{238}\text{U}$  濃度が低減されていたが、3 度目純化試料では、2 度目純化試料から約半分程度の濃度が純化されるのみであと 1 桁の純化が必要であることが分かった。この原因については、3 つの理由が考えられる。

1 つ目は、偏析中の汚染である。偏析の装置自体はクリーンルーム等に置かれているわけではないので、環境中からの汚染があったため線形に純化しなかった可能性がある。石英管については使用前に硝酸で洗浄しており、加えて、試料作成における操作ブランクには汚染は確認されていないが、全ての作業がクリーン環境で行われているわけではないため汚染の可能性が考えられる。

2 つ目は、偏析の引き下げ回数が増えると純化効率が悪くなる性質である可能性がある。多量の熱をかけることで Bis-MSB の何らかの構造が変質し、 $^{238}\text{U}$  の偏析に悪影響を与えている可能性が考えられる。また、6 章で後述するように発光特性には影響がないことが確認されている。

3 つ目は石英管の構造の違いである。本研究では粉末状 2 度目純化試料の量が少なかったことから、石英管の半径を半分にすることで試料の長さを先行研究とほとんど変えないようにした。その結果、ヒーターからの石英管の距離が僅かに長くなり熱の対流が変化することで  $^{238}\text{U}$  の偏析の効果が期待されるものではなかった可能性がある。

また、4 度目純化を考えると、3 度目純化試料で最も純化された①の部位の濃度が  $(6.68 \pm 0.04) \times 10^1 \text{ppt}$  であり要求値が  $3 \times 10^1 \text{ppt}$  であるので、その部位のみを純化させ、3 度目純化試料と同様に半分程度の濃度を低減できると仮定すると要求値に到達できる可能性がある。その際には、クリーンな環境で偏析の作業を行うなどの偏析作業のクリーン化が必要であると考えられる。

$^{232}\text{Th}$  については 3 度目純化試料も同様に線形に  $^{232}\text{Th}$  濃度が低減されており、あと 1 桁の純化が必要であることが分かった。4 度目純化でも同様に線形で純化できると考えると 4 度目純化で要求値の 1ppt に達することができる可能性がある。ただ、5.1.2 より現在の筑波大学のクリーン環境では 1ppt 程度の汚染があることが確認されているので、環境からの汚染を低減するために器具の洗浄の回数の増加などのクリーン化が必要である。また、クリーン化には限度があるため試料の灰化量を多くすることで環境由来の汚染と試料由来の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  量を区別することが必要になる。そのための定量分析には多量の試料の作成も必要になる。

さらに、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の分布測定結果において最初に固化する下部に多くの  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  が含まれていた。通常の偏析では、融解した部分に不純物が移動すると考えられるため、最後に固化する部分に不純物が溜まる。しかし、先行研究および本研究においては最初に固化する下部に多くの  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  が含まれており、想定とは逆の結果が得られた。そのため、4 度目純化では、下部に不純物が集まるように引き下げではなく、逆向きの引き上げを検討することでさらに効率よく偏析による純化が可能であると考えられる。また、試料の質量が純化前に比べ 1/4 程度になってしまったため、歩留まりの向上も含め、純化前の質量、偏析の回数、取り除く質量と部位、石英管の形状等の最適化を行う必要もある。

表 4.6: 粉末状 Bis-MSB の偏析による放射性不純物の純化結果

	$^{238}\text{U}$ [ppt]	$^{232}\text{Th}$ [ppt]	質量 [g]
粉末状 Bis-MSB	$(1.41 \pm 0.08) \times 10^4$	$(1.20 \pm 0.16) \times 10^3$	25.0
粉末状 1 度目純化試料	$(1.68 \pm 0.03) \times 10^3$	$(1.54 \pm 0.05) \times 10^2$	17.9
粉末状 2 度目純化試料	$(1.76 \pm 0.04) \times 10^2$	$(2.43 \pm 0.09) \times 10^1$	13.1
粉末状 3 度目純化試料	$(1.01 \pm 0.01) \times 10^2$	$(6.12 \pm 0.21) \times 10^0$	7.51
本研究での要求値	$3 \times 10^1$	$1 \times 10^0$	

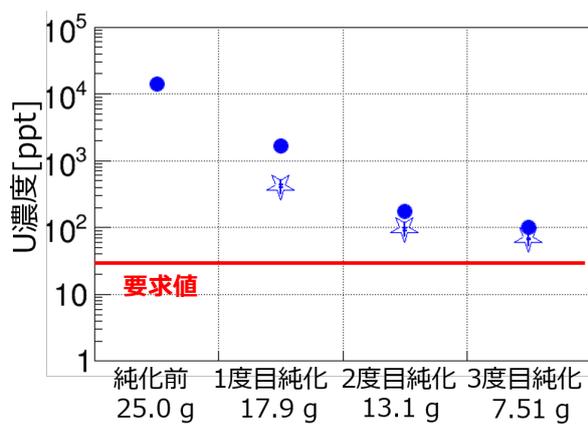
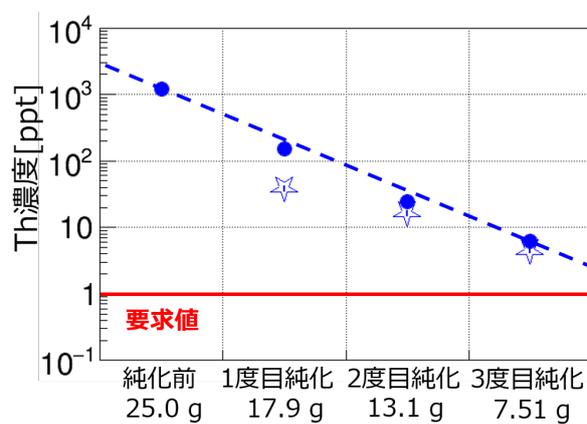
(a)  $^{238}\text{U}$  の濃度の測定結果(b)  $^{232}\text{Th}$  の濃度の測定結果

図 4.17: 先行研究及び本研究で行った偏析による粉末状 Bis-MSB の純化結果。青丸は濃度が高い部位を取り除いた平均濃度を示す。青色の星は、濃度が最も小さかった部位の濃度を示している。

## 4.5 鱗片状 1 度目純化試料の測定

### 4.5.1 試料の切り出し部位

鱗片状の Bis-MSB を粉末状 3 度目純化試料と同様に以下の図 4.18 のように質量がほぼ等しくなるように切り分けた。

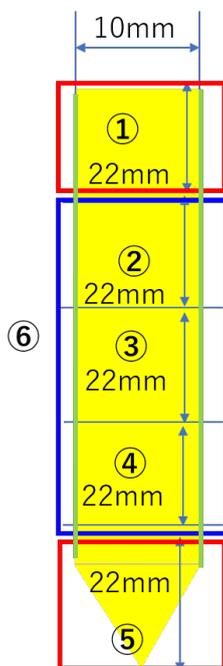


図 4.18: サンプルの領域分け。①から⑤は縦方向の分布をみるため。⑥は試料の外周から切り出した。

表 4.7: 鱗片状 1 度目純化試料の各部位の質量

各部位の名称	各部位の質量 [g]
1	1.61
2	1.42
3	1.10
4	1.34
5	1.49
6	1.05
光学的特性測定用	0.93
合計	8.94

①が試料の上部、⑤が試料の下部に当たる。縦方向に 22mm ごとに切り出し、試料中の  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  の分布を確認する。また、①から④の石英管に触れている外周部分⑥ (緑色) を試料から切り出し、石英管からの汚染の有無を確認する。さらに、①から④の部位を同量、光学的特性測定用に採取した。これらのサンプルに対して粉末状 3 度目純化試料と同様にそれぞれ 0.4g 秤量し、ICP-MS で  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  濃度を測定し、濃度分布と要求値に達しているかを評価した。

## 4.5.2 測定結果

 $^{238}\text{U}$  濃度の分布測定

$^{238}\text{U}$  の各部位の測定結果を以下の図 4.19 に示す。この結果により、以下のことが分かる。

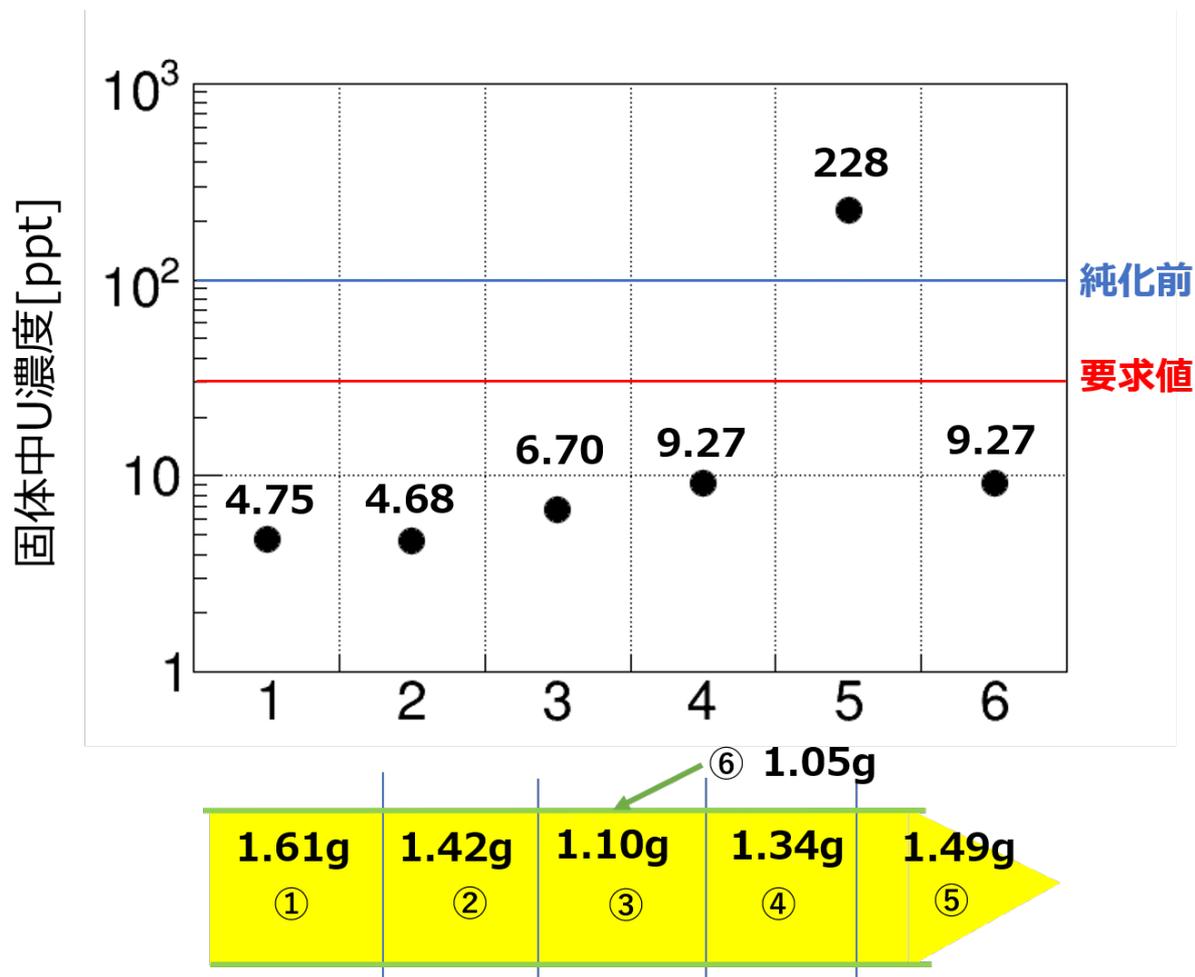


図 4.19: 鱗片状1度目純化試料の各部位の  $^{238}\text{U}$  濃度の測定結果。赤色の横線は要求値の  $3 \times 10^1$  ppt を表す。また、青色の横線は純化前の鱗片状 Bis-MSB の濃度を表す。

- $^{238}\text{U}$  は試料の下部の⑤に集中している。上部から下部につれて  $^{238}\text{U}$  濃度が大きくなっている。
- ⑤以外の部位で純化前の鱗片状 Bis-MSB の  $^{238}\text{U}$  濃度:  $(1.02 \pm 0.16) \times 10^2$  ppt よりも  $^{238}\text{U}$  濃度が小さくなっている。最も純化されていた部分は②の部位であり、 $(4.68 \pm 0.10) \times 10^0$  ppt である。
- 純化試料の外周部分である⑥の部位の濃度は④の部位と大きな差はなく、石英管からの大きな汚染はなかったと考えられる。
- ⑤以外の部位の濃度は要求値  $3 \times 10^1$  ppt 以下であり、要求値を満たしていることが分かった。

$^{232}\text{Th}$  濃度の分布測定

$^{232}\text{Th}$  の各部位の測定結果を以下の図 4.20 に示す。この結果により、以下のことが分かる。

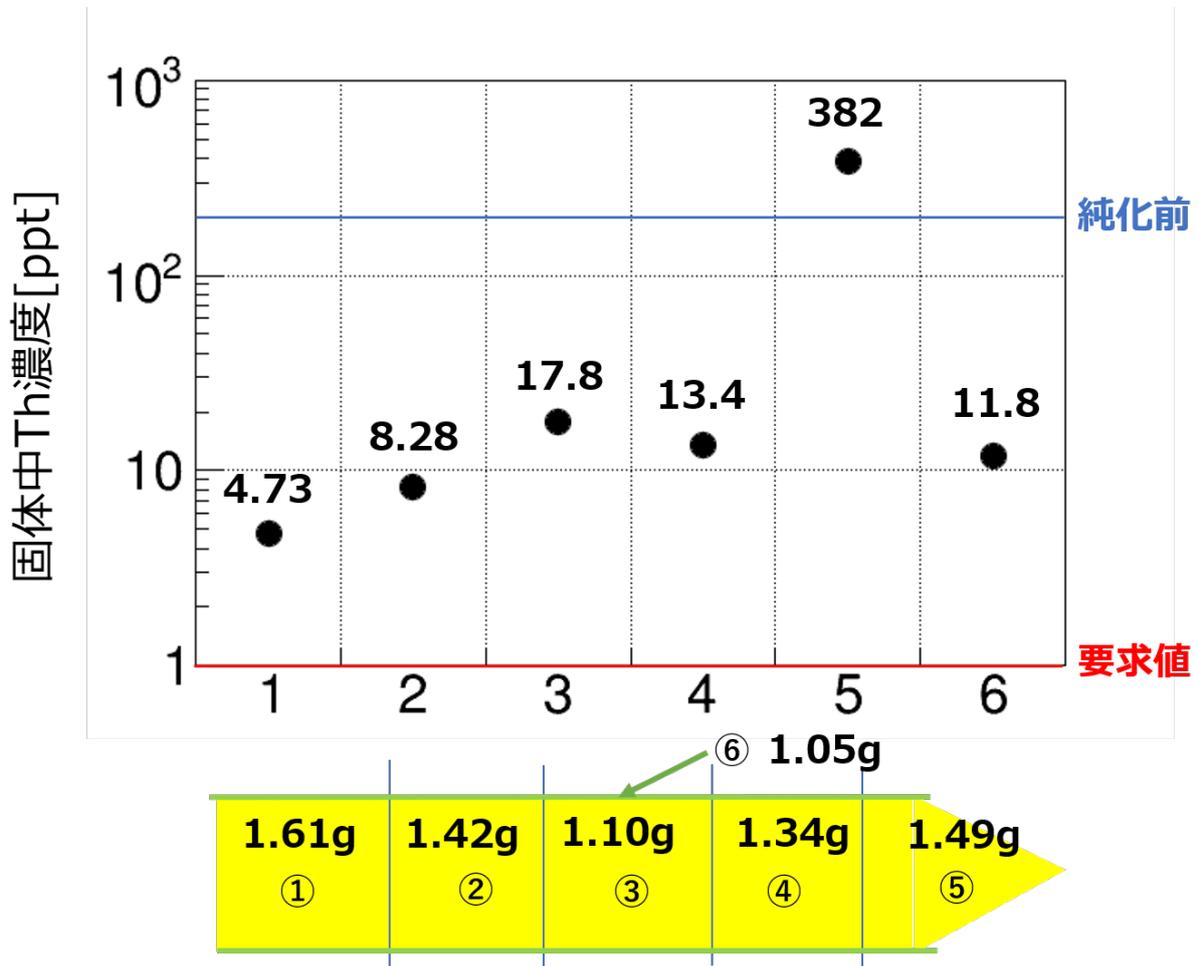


図 4.20: 鱗片状1度目純化試料の各部位の  $^{232}\text{Th}$  濃度の測定結果。赤色の横線は要求値の  $1 \times 10^0 \text{ppt}$  を表す。また、青色の横線は純化前の鱗片状 Bis-MSB の  $^{232}\text{Th}$  濃度を表す。

- $^{232}\text{Th}$  は試料の下部の⑤に集中している。上部から下部につれて  $^{232}\text{Th}$  濃度が大きくなっていく。
- ⑤以外の部位で純化前の鱗片状 Bis-MSB の  $^{232}\text{Th}$  濃度:  $(2.02 \pm 0.23) \times 10^2 \text{ppt}$  よりも  $^{232}\text{Th}$  濃度が小さくなっている。最も純化されていたのは①の部位で  $(4.73 \pm 0.13) \times 10^0 \text{ppt}$  である。
- 純化試料の外周部分である⑥の部位の濃度は④の部位と大きな差はなく、石英管からの大きな汚染はなかったと考えられる。

4.5.3 鱗片状1度目純化試料の純化前後の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の量的関係

$^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の量的な関係を見積もった図をそれぞれ図 4.21 と図 4.22 に示す。また、各部位で測定した  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  量を表 4.8 に、累積割合の値を以下の表 4.9 に示す。

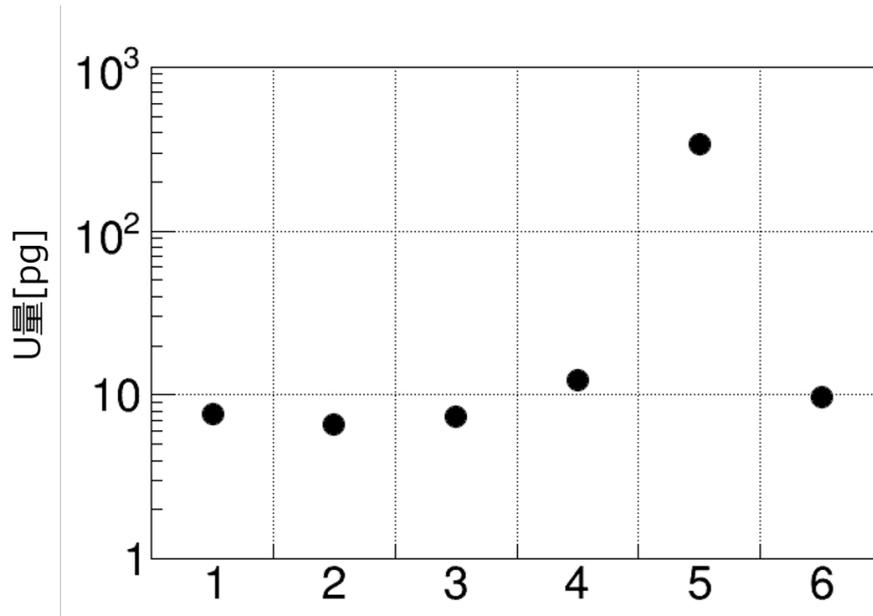


図 4.21: 鱗片状1度目純化試料の各部位の  $^{238}\text{U}$  量。横軸の1から6は純化試料の部位の番号を表す。

この結果より、 $^{238}\text{U}$  の累積割合が41.8%程度であり、 $^{232}\text{Th}$  の累積割合が34.9%程度あることが分かった。

また、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  において、累積割合が低い理由は、試料の切り出しにおいて散逸した試料部分に多くの  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  が含まれていた可能性があるからである。鱗片状 Bis-MSB の純化前の質量は9.20gであり、そのうち試料の切り出しの過程において約0.3gほど散逸してしまった。この散逸した部分の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度が高いために累積割合が低くなったと考えられる。先行研究より散逸する量は少なかったが、さらなる低減のために切り出し方法の改善が必要である。

表 4.8: 鱗片状1度目純化試料の各部位の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  量

試料の部位	$^{238}\text{U}$ 量 [pg]	$^{232}\text{Th}$ 量 [pg]
1	$(7.65 \pm 0.63) \times 10^0$	$(7.62 \pm 0.21) \times 10^0$
2	$(6.65 \pm 0.14) \times 10^0$	$(1.18 \pm 0.04) \times 10^1$
3	$(7.37 \pm 0.46) \times 10^0$	$(1.96 \pm 0.01) \times 10^1$
4	$(1.24 \pm 0.04) \times 10^1$	$(1.80 \pm 0.03) \times 10^1$
5	$(3.40 \pm 0.06) \times 10^2$	$(5.69 \pm 0.05) \times 10^2$
6	$(9.73 \pm 0.70) \times 10^0$	$(1.24 \pm 0.05) \times 10^1$
光学的特性のための試料	$(8.58 \pm 0.62) \times 10^0$	$(1.09 \pm 0.04) \times 10^1$
合計	$(3.92 \pm 0.06) \times 10^2$	$(6.49 \pm 0.05) \times 10^2$
純化前	$(9.38 \pm 1.47) \times 10^2$	$(1.86 \pm 0.21) \times 10^3$

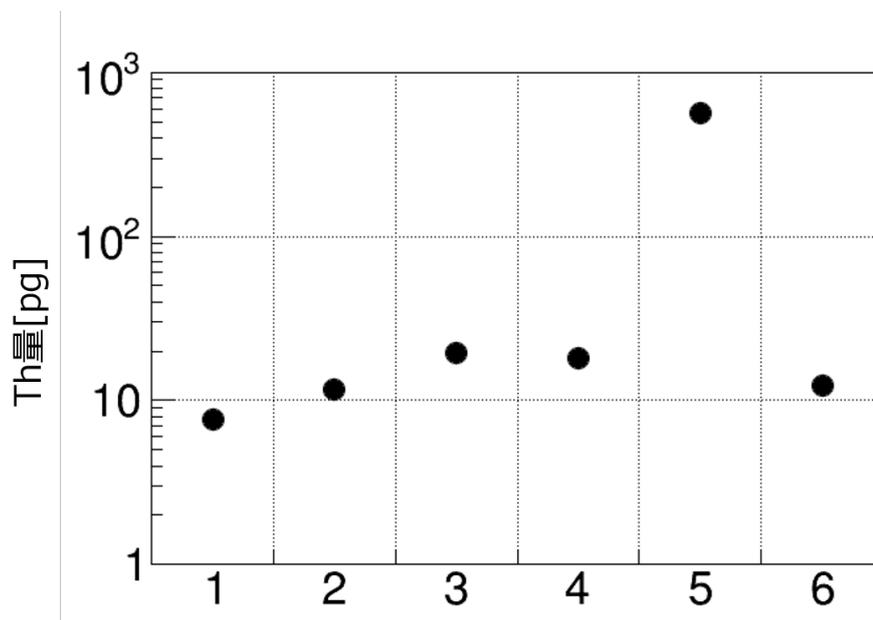


図 4.22: 鱗片状 1 度目純化試料の各部位の  $^{232}\text{Th}$  量。横軸の 1 から 6 は純化試料の部位の番号を表す。

表 4.9: 鱗片状 1 度目純化後の累積割合の値

	$^{238}\text{U}$ 割合 [%]	$^{232}\text{Th}$ 割合 [%]
累積割合	$41.8 \pm 6.6$	$34.9 \pm 4.0$

## 4.5.4 測定結果に対する考察

以下に、先行研究 [12] による「鱗片状 Bis-MSB」、本研究によって測定した「鱗片状 1 度目純化」試料の純化前よりも濃度が高い部位を除いた各部位の濃度と質量により重みを付けた平均濃度を表 4.10 と図 4.23 に示す。

$^{238}\text{U}$  の結果について、鱗片状 1 度目純化試料は要求値の  $3 \times 10^1 \text{ppt}$  を達成することができた。

$^{232}\text{Th}$  の結果については  $^{232}\text{Th}$  濃度が  $1 \times 10^1 \text{ppt}$  程度と要求値の  $1 \times 10^0 \text{ppt}$  まで達することができなかった。ただ、最も純化された①の部位が  $(4.73 \pm 0.13) \times 10^0 \text{ppt}$  であるため、この試料に対し、再度純化を行うことで、要求値の  $1 \times 10^1 \text{ppt}$  に達する可能性がある。この際にも先述したように偏析、筑波大学のクリーン化や試料の歩留まりを含めた試料作成の最適化が必要になる。

表 4.10: 鱗片状 Bis-MSB の偏析による放射性不純物濃度の測定結果

	$^{238}\text{U}[\text{ppt}]$	$^{232}\text{Th}[\text{ppt}]$	試料の質量 [g]
鱗片状 Bis-MSB	$(1.02 \pm 0.16) \times 10^2$	$(2.02 \pm 0.23) \times 10^2$	9.20
鱗片状 1 度目純化	$(7.04 \pm 0.17) \times 10^0$	$(1.08 \pm 0.01) \times 10^1$	7.45
本研究での要求値	$3 \times 10^1$	$1 \times 10^0$	

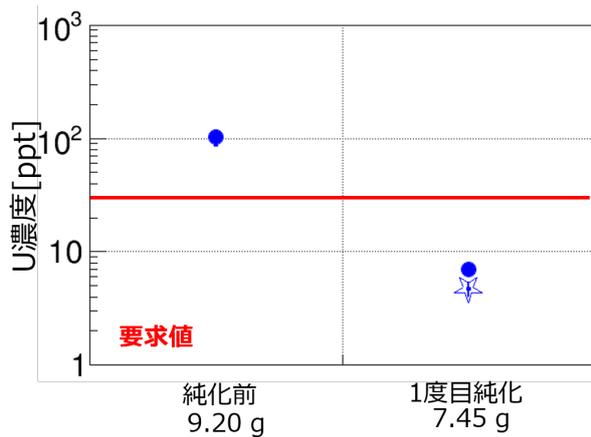
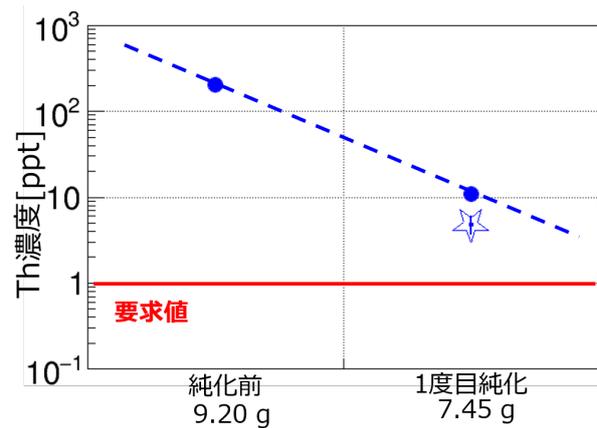
(a)  $^{238}\text{U}$  の濃度の測定結果(b)  $^{232}\text{Th}$  の濃度の測定結果

図 4.23: 本研究で行った偏析による鱗片状 Bis-MSB の 1 度目純化試料の高濃度の部位を取り除いた平均濃度を青丸で示す。最も濃度が小さい部位の濃度を青色の星で示している。

## 第5章 再結晶による Bis-MSB 中の放射性不純物の純化

本章では、偏析以外の純化方法の開発・研究方法について述べる。偏析手法では、さらなる偏析が継続できなかったため、他の手法での純化方法での開発・研究が必要となった。メーカーにおける Bis-MSB の純度の向上として溶媒に Bis-MSB を溶解し再結晶させることによって Bis-MSB の物質としての純度を向上させる手法が存在する事を知った。これを用いて精製されたのが鱗片状 Bis-MSB である。この際にメーカーにより使用された溶媒は企業秘密のため公開されていない。再結晶法を実際に行うことで放射性不純物の純化が可能かを実験した。この研究における手法を以下に述べる。

### 5.1 再結晶による純化方法

再結晶とは、純度の低い粗結晶から不純物を取り除き、より純度の高い結晶を取り出す操作である。粗結晶を溶媒に溶かし、温度等による目的物質と不純物の溶解度の差を利用することによって最終的に目標とする結晶を取り出す。この操作を繰り返すことによって不純物を除去し、より純度の高い結晶を得ることができる。

この再結晶法を Bis-MSB に対して行い、固体である Bis-MSB 中の放射性不純物である  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  を固体中から溶媒中に移動させ、固体中から取り除くことを目的にする。

#### 5.1.1 有機溶媒の選定

再結晶による純化を行うためには、溶媒の選定が非常に重要である。再結晶においては、低温では溶質である Bis-MSB が溶媒に溶けにくく、高温では Bis-MSB が溶媒に溶けやすいという Bis-MSB の溶解度の差が大きい溶媒が結晶の高純度化および収率において適切である。

また、Bis-MSB 中の放射性不純物の純化が目的であるため、溶媒中の放射性不純物量が Bis-MSB の要求値以下の非常に小さいことが必要な条件である。

本研究における溶媒の選定にあたり、先行研究 [11] において KamLAND の LS に用いられる有機溶媒のプロソイドクメン (PC) の放射性不純物量が少ないことと (表 5.1)、室温下でのプロソイドクメンの Bis-MSB の溶解度 (1.67g/L) が小さいことが分かっていたため、溶媒としてプロソイドクメンを用いることを検討した。

表 5.1: PC 中の  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  量の見積もり [11]

	$^{238}\text{U}$ [ppt]	$^{232}\text{Th}$ [ppt]
PC(見積もり)	0.030	0.017

まず、高温下での溶解度を測定した。PC の引火点は  $44^{\circ}\text{C}$  であるため、高温の加熱は危険が伴う。そのため火気に十分注意しながら加熱を行った。以下の表 5.2 と図 5.1 に加熱した PC の温度と 1L 当たりの PC に溶解した量の関係を示す。

表 5.2: PC に溶解する Bis-MSB の量 [g/L] と温度の関係

PC に溶解する Bis-MSB の量 [g/L]	
室温約 $25^{\circ}\text{C}$ [11]	1.67
$66^{\circ}\text{C}$	39.5
$108^{\circ}\text{C}$	116

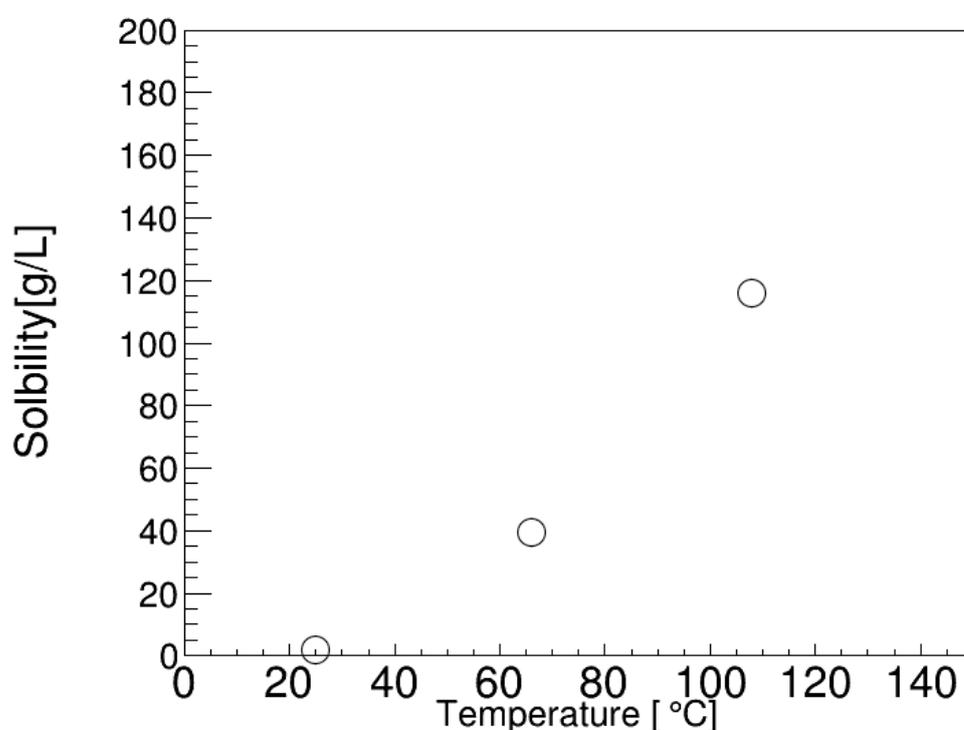


図 5.1: PC に溶解する Bis-MSB の溶解度

この結果より、本研究で Bis-MSB の濃度を定量するために用いるパターンプロット法に必要な Bis-MSB の量である約 1g 以上を再結晶法により析出させることができると分かった。したがって、本研究では PC を Bis-MSB を溶解する溶媒として用いることにした。

## 5.2 再結晶の予備実験

### 5.2.1 再結晶の予備実験の手法

再結晶により、Bis-MSB が純化されることを確認するために以下の手法で再結晶の予備実験を行った。本研究は、前述した筑波大学のクリーンルーム内のクリーンドラフトで行った。

1. 200mL の合成石英製のビーカーに粉末状の Bis-MSB を 3g、PC を 100g 入れた。
2. 石英ビーカーをホットプレート上で設定温度を 100°C に設定し、Bis-MSB をすべて溶解させた。(図 5.2 の a)
3. Bis-MSB が全て溶解したらホットプレートの電源を切り、PC の温度が室温付近の 20°C になるまでホットプレート上で 90 分程度自然放冷した(図 5.2 の b)。放射温度計で測定した溶媒の温度変化の様子を図 5.3 に示す。
4. PC を廃液にして、結晶が析出したビーカーに新しい PC を 100g 加え、スターラーと回転子を用いて結晶を 10 分間攪拌洗浄した。(図 5.2 の c)
5. 洗浄に用いた PC を廃液にして残った結晶を薬包紙を敷いた石英製の時計皿に広げてホットプレート上で設定温度 40°C にして 1 晩乾燥させた。
6. 乾燥させた Bis-MSB を秤量し、1.7g 得られた。(図 5.2 の d)

作製した再結晶試料の放射性不純物濃度と原料である粉末状の Bis-MSB の放射性不純物量を ICP-MS で測定し、パターンプロット法で求めた。本研究では、1 つの試料を以下の 4 サンプル、1 セットにして図 3.16 に示した手順に従って測定を行った。

- 試料 0.1g
- 試料 0.3g
- 試料 0.5g
- 操作ブランクサンプル

### 5.2.2 測定結果

まず、原料の粉末状 Bis-MSB の  $^{238}\text{U}$  量と  $^{232}\text{Th}$  量の測定結果を図 5.4 に、その傾きから得られる濃度を添加回収率で補正した測定値と先行研究の測定値を表 5.3 に示す。試料の秤量から灰化および硝酸での溶液化の工程を行っているため、3 章での添加回収実験での回収率の測定結果を用いた。 $^{238}\text{U}$  及び  $^{232}\text{Th}$  についてパターソンの直線が引けておりその傾きから試料の濃度を求めることができた。

次に、粉末状 Bis-MSB を 1 回再結晶した試料の  $^{238}\text{U}$  量と  $^{232}\text{Th}$  量の測定結果を図 5.5 に、その傾きから得られる濃度を回収率で補正した測定値を表 5.3 に示す。

表 5.3: 粉末状 Bis-MSB と 1 回再結晶の放射性不純物濃度の測定結果

	$^{238}\text{U}$ [ppt]	$^{232}\text{Th}$ [ppt]	質量 [g]
粉末状 Bis-MSB	$(1.54 \pm 0.07) \times 10^4$	$(8.54 \pm 0.58) \times 10^2$	3.00
先行研究の粉末状 Bis-MSB	$(1.41 \pm 0.08) \times 10^4$	$(1.20 \pm 0.16) \times 10^3$	
1 回再結晶	$(9.08 \pm 1.32) \times 10^2$	$(6.08 \pm 1.50) \times 10^1$	1.71
本研究での要求値	$3 \times 10^1$	$1 \times 10^0$	



(a) Bis-MSB が完全に溶解した様子



(b) 自然放冷し、析出した Bis-MSB の結晶



(c) 析出した Bis-MSB の結晶を PC で攪拌洗浄



(d) 乾燥させた Bis-MSB の結晶

図 5.2: 再結晶の一連の流れの様子

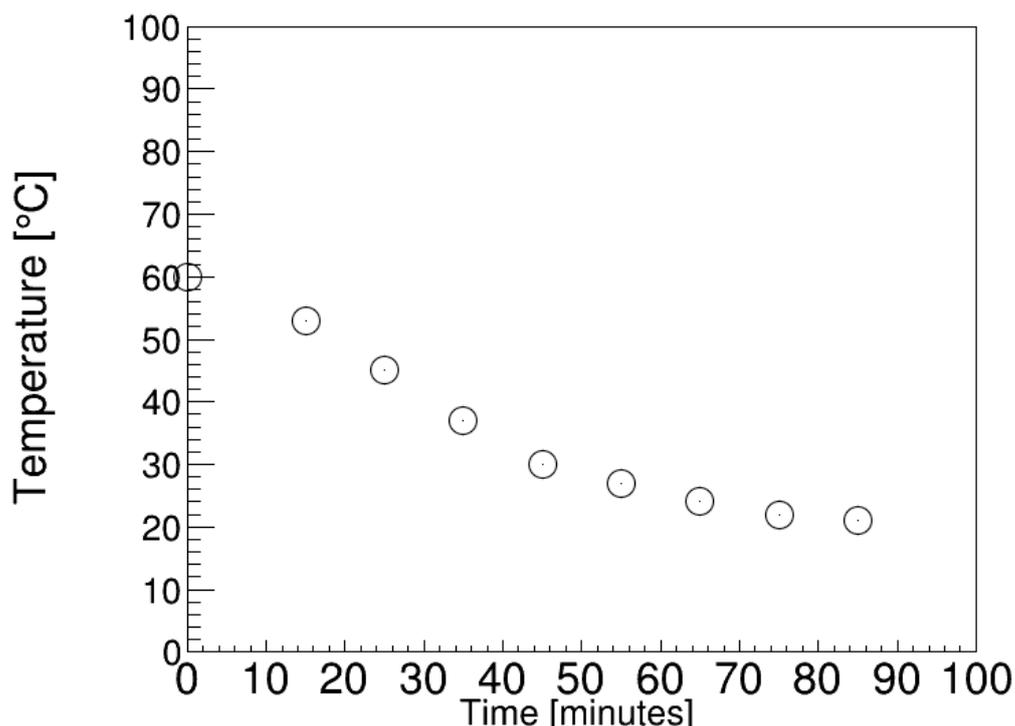


図 5.3: 自然放冷時の PC の温度変化。ホットプレートの温度設定を解除したときからの時間を横軸に示す。

この結果より、再結晶を行うことで 1 桁程度の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  を低減することができることが確認された。ただ、要求値には到達しておらず、2 桁程度のさらなる純化が必要であることが分かった。そのため、再結晶の回数を重ねることで純化されるかどうかを確認する。

## 5.3 再結晶の回数による純化

### 5.3.1 再結晶の回数による純化手法

前節の予備実験の 1 回の再結晶により、1 桁程度の放射性不純物濃度を低減することができたため、再結晶の回数を重ねることでさらなる放射性不純物の純化を行った。

本研究では粉末状 Bis-MSB を 20g 用いて前節の再結晶の手法を 5 回行った。溶解する PC と洗浄に用いる PC の量は 150g で行った。乾燥させて秤量させた後に、定量分析および光学的特性評価のために 1 から 2g 程度別に取り出した。

以下の表 5.4 に再結晶の前後の Bis-MSB の質量をまとめた。20.0g の粉末状 Bis-MSB から最終的に 5 回目の再結晶試料は 5.4g 得られた。定量・定性分析のために試料を別に取り出したため、歩留まりが 27%ほどになっている。ただ、この別に取り出した質量をそのまま再結晶に使えたと仮定すると、5 回目再結晶試料は 11.5g であり、その歩留まりは約 58%となる。

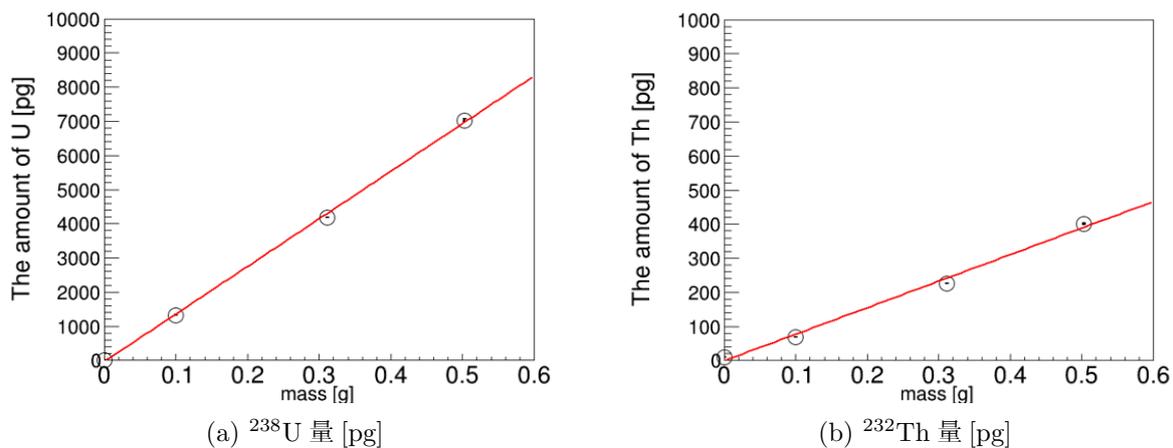
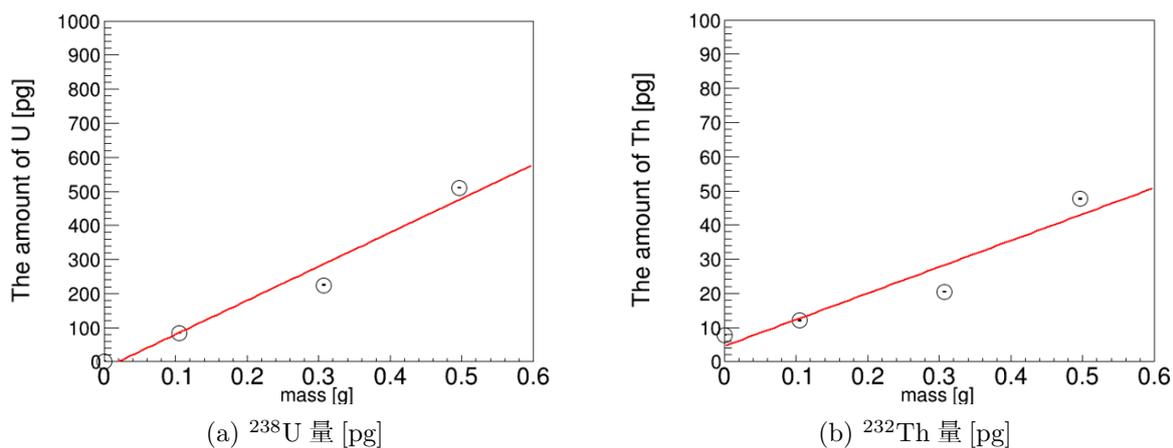
図 5.4: 粉末状 Bis-MSB の  $^{238}\text{U}$  量 (左) と  $^{232}\text{Th}$  量 (右)[pg]図 5.5: 粉末状 Bis-MSB を 1 回再結晶した試料の  $^{238}\text{U}$  量 (左) と  $^{232}\text{Th}$  量 (右)[pg]

表 5.4: Bis-MSB の再結晶による質量の変化

	再結晶前の質量 [g]	再結晶後の質量 [g]	定量分析のための質量 [g]
1 回目	20.0	17.6	1.8
2 回目	15.8	14.0	1.9
3 回目	12.1	10.7	1.1
4 回目	9.6	8.1	1.3
5 回目	6.8	5.4	0.9

## 5.3.2 測定結果

再結晶を粉末状 Bis-MSB 20.0g から始め、それを 1 から 5 回再結晶したときの  $^{238}\text{U}$  量と  $^{232}\text{Th}$  量の測定結果を図 5.6、5.7、5.8、5.9、5.10 に示す。その傾きから得られる濃度を回収率で補正した測定値を表 5.5 に示す。

まず、図 5.10 の 5 回目再結晶の  $^{232}\text{Th}$  量以外に関してパターンソンの直線を引くことができ、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度を定量することができた。5 回目再結晶の  $^{232}\text{Th}$  に関しては、操作ブランクが約 5pg と本研究での測定全体の検出下限値程度であり、5 回目再結晶試料よりも  $^{232}\text{Th}$  量が多く、5 回目再結晶試料の  $^{232}\text{Th}$  濃度は操作ブランクを含めると定量することができなかった。そのため、操作ブランクを除いた 3 点でパターンソンの直線を引き、参考値を算出した。その結果を図 5.11 に示す。

また、表 5.5 で示した  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度をグラフにプロットしたものをそれぞれ図 5.12 と図 5.13 に示す。

この結果より、 $^{238}\text{U}$  については再結晶を重ねることで  $^{238}\text{U}$  濃度が低減している傾向が確認された。最も再結晶の回数を重ねた 5 回目再結晶で  $(4.65 \pm 0.37) \times 10^1 \text{ppt}$  と要求値  $3 \times 10^1 \text{ppt}$  まで半分程度の濃度の純化が必要であることが分かった。

また、 $^{232}\text{Th}$  についても同様に  $^{232}\text{Th}$  濃度が低減している傾向が確認された。5 回再結晶で参考値ではあるが、 $(2.06 \pm 0.17) \times 10^0 \text{ppt}$  と要求値まで半分程度の濃度の純化が必要であることが分かった。低減の傾向としても頭打ちではなく、さらなる低減の可能性も示唆される。

さらなる低減のためには以下の 3 点について考慮する必要がある。

まず 1 つ目に環境からの汚染である。石英ビーカーやクリーンルーム内の汚染が  $1 \times 10^0 \text{ppt}$  ほど確認されているため、更なる純化には環境からの汚染を減らす必要がある。石英ビーカーの更なる洗浄や硝酸による石英ビーカーの前洗浄を濃い硝酸を使うなどの工夫が必要である。

2 つ目に、再結晶の際に温度を急冷してしまった可能性がある。本研究では、加熱したホットプレート上の電源を切り、その上で 90 分程度自然放冷したが、さらにゆっくり冷却する必要がある可能性がある。急冷すると周りの  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  を巻き込んで結晶が成長してしまい、濃度が高くなる可能性がある。

3 つ目は、再結晶に用いる Bis-MSB と溶媒の固体と液体の比を大きくすることでより多くの  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  を溶媒に移動させることである。ただ、その分だけ Bis-MSB が PC に溶解してしまい歩留まりが悪くなるので最適化が必要である。

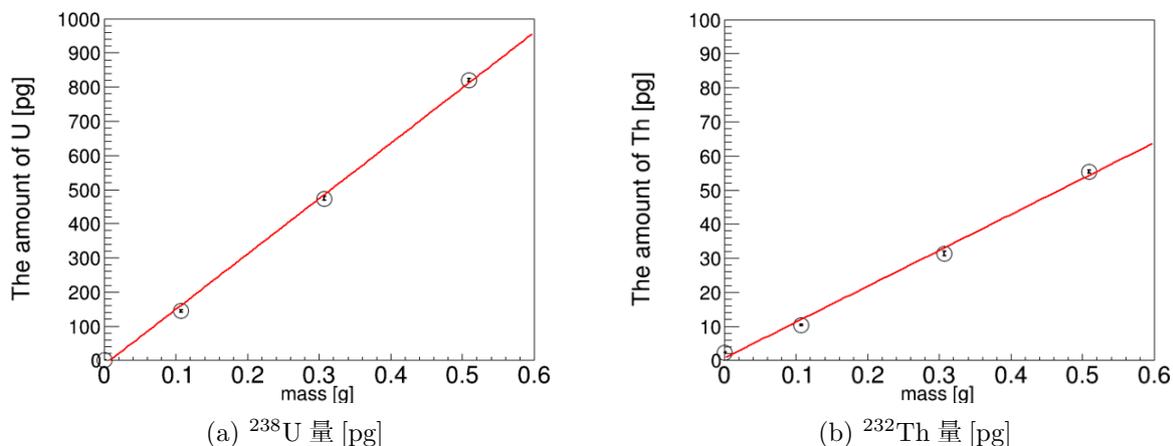
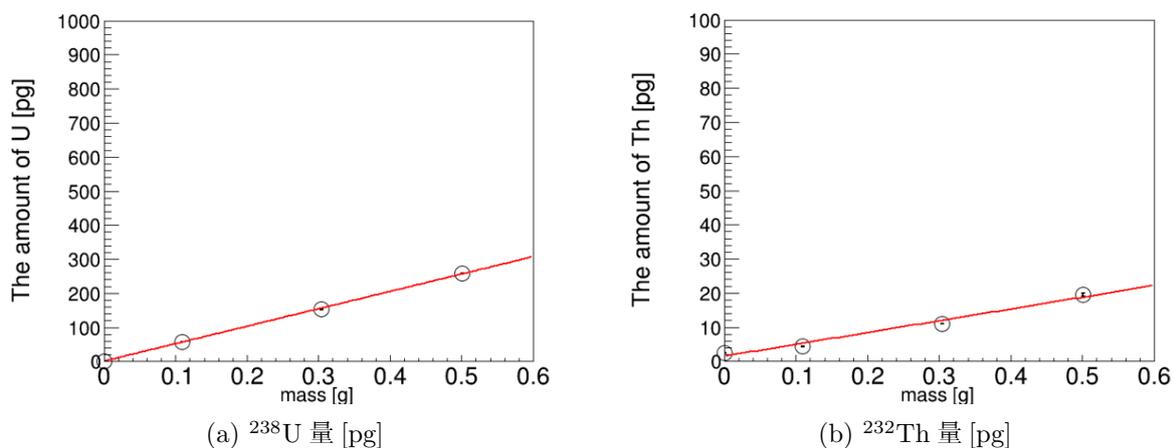
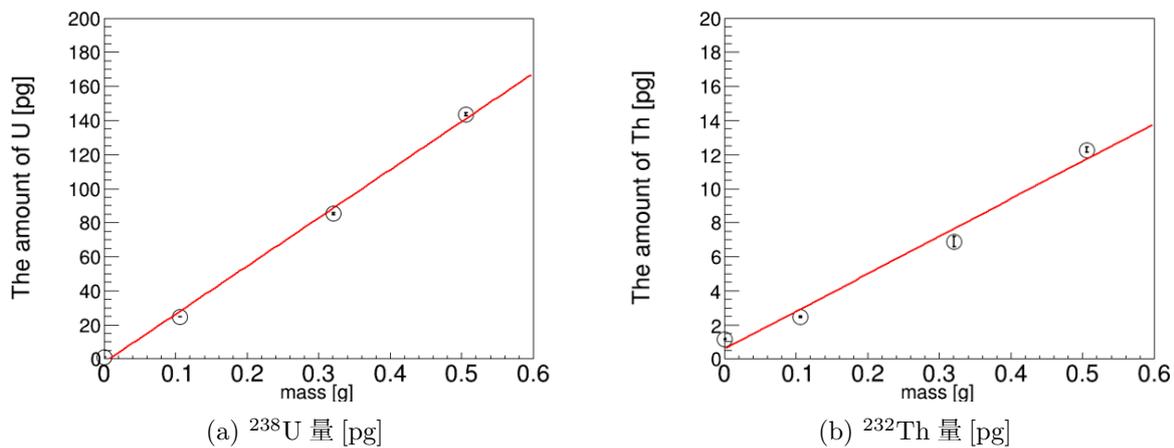
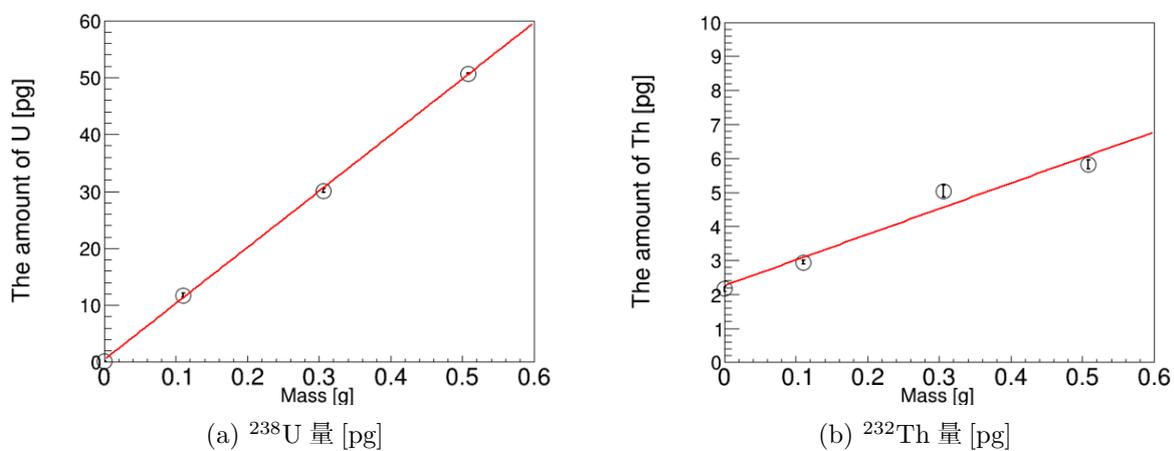


図 5.6: 1 回目再結晶試料の  $^{238}\text{U}$  量 (左) と  $^{232}\text{Th}$  量 (右)[pg]

図 5.7: 2 回目再結晶試料の  $^{238}\text{U}$  量 (左) と  $^{232}\text{Th}$  量 (右)[pg]図 5.8: 3 回目再結晶試料の  $^{238}\text{U}$  量 (左) と  $^{232}\text{Th}$  量 (右)[pg]図 5.9: 4 回目再結晶試料の  $^{238}\text{U}$  量 (左) と  $^{232}\text{Th}$  量 (右)[pg]

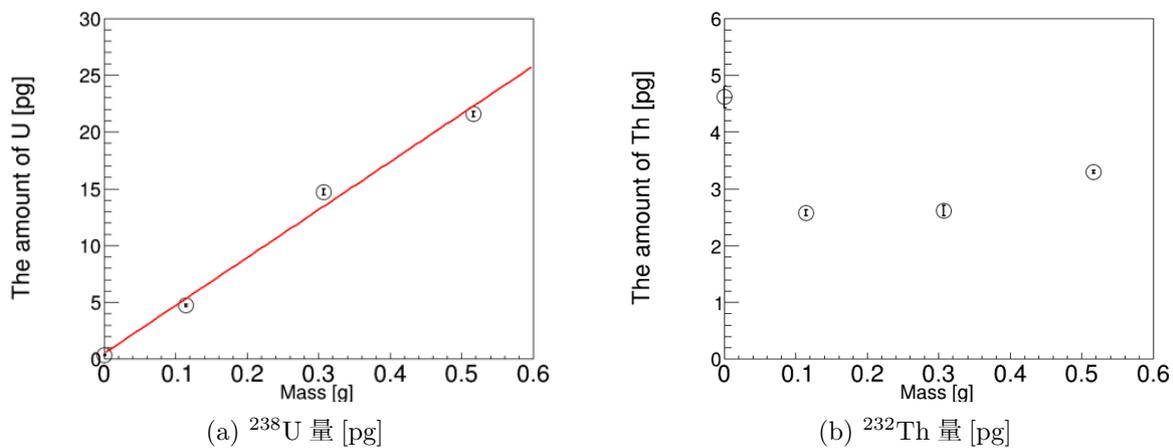


図 5.10: 5 回目再結晶試料の  $^{238}\text{U}$  量 (左) と  $^{232}\text{Th}$  量 (右)[pg]

表 5.5: 複数回再結晶を行った試料の放射性不純物濃度の測定結果。5 回目再結晶の  $^{232}\text{Th}$  濃度については操作ブランクを含めると定量できなかったため、操作ブランクを除いた点でフィッティングした参考値を示す。

	$^{238}\text{U}$ [ppt]	$^{232}\text{Th}$ [ppt]
粉末状 Bis-MSB	$(1.54 \pm 0.07) \times 10^4$	$(8.54 \pm 0.58) \times 10^2$
1 回目再結晶	$(1.79 \pm 0.09) \times 10^3$	$(1.15 \pm 0.08) \times 10^2$
2 回目再結晶	$(5.64 \pm 0.25) \times 10^2$	$(3.78 \pm 0.39) \times 10^1$
3 回目再結晶	$(3.12 \pm 0.18) \times 10^2$	$(2.42 \pm 0.25) \times 10^1$
4 回目再結晶	$(1.09 \pm 0.05) \times 10^2$	$(8.26 \pm 1.17) \times 10^0$
5 回目再結晶	$(4.65 \pm 0.37) \times 10^1$	$(2.06 \pm 0.17) \times 10^0$
本研究での要求値	$3 \times 10^1$	$1 \times 10^0$

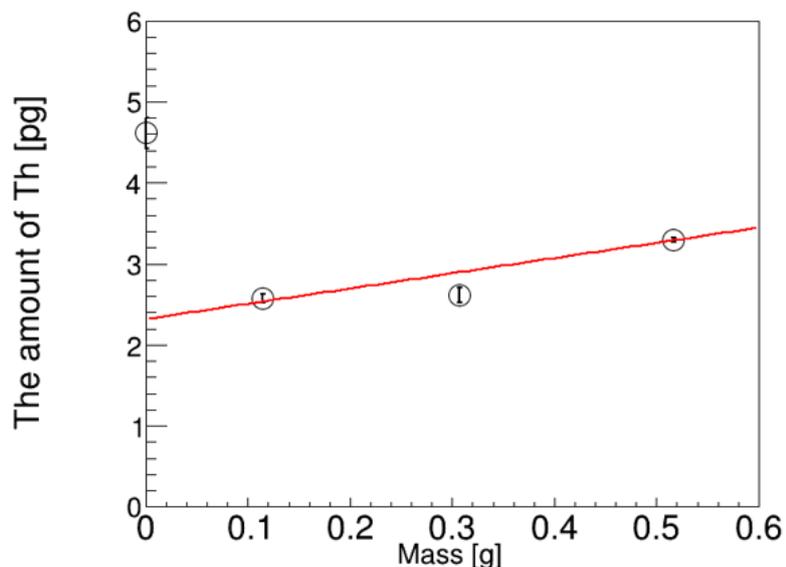
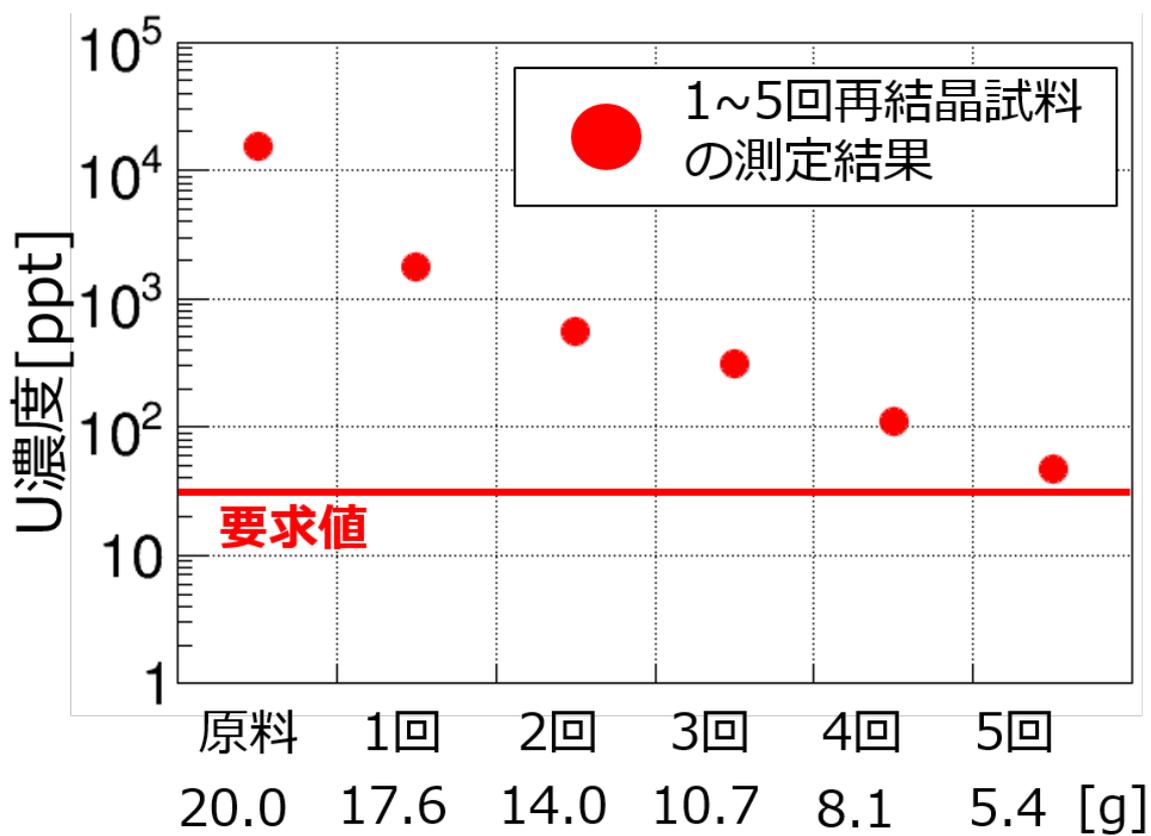


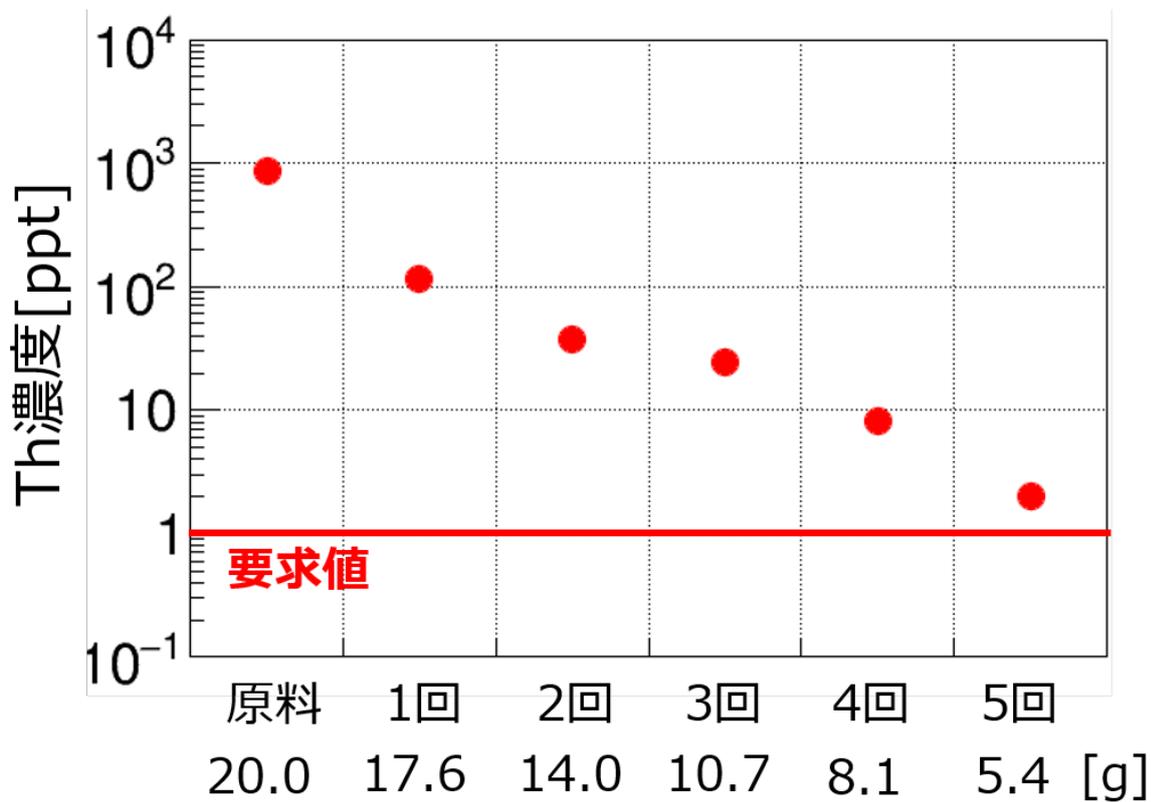
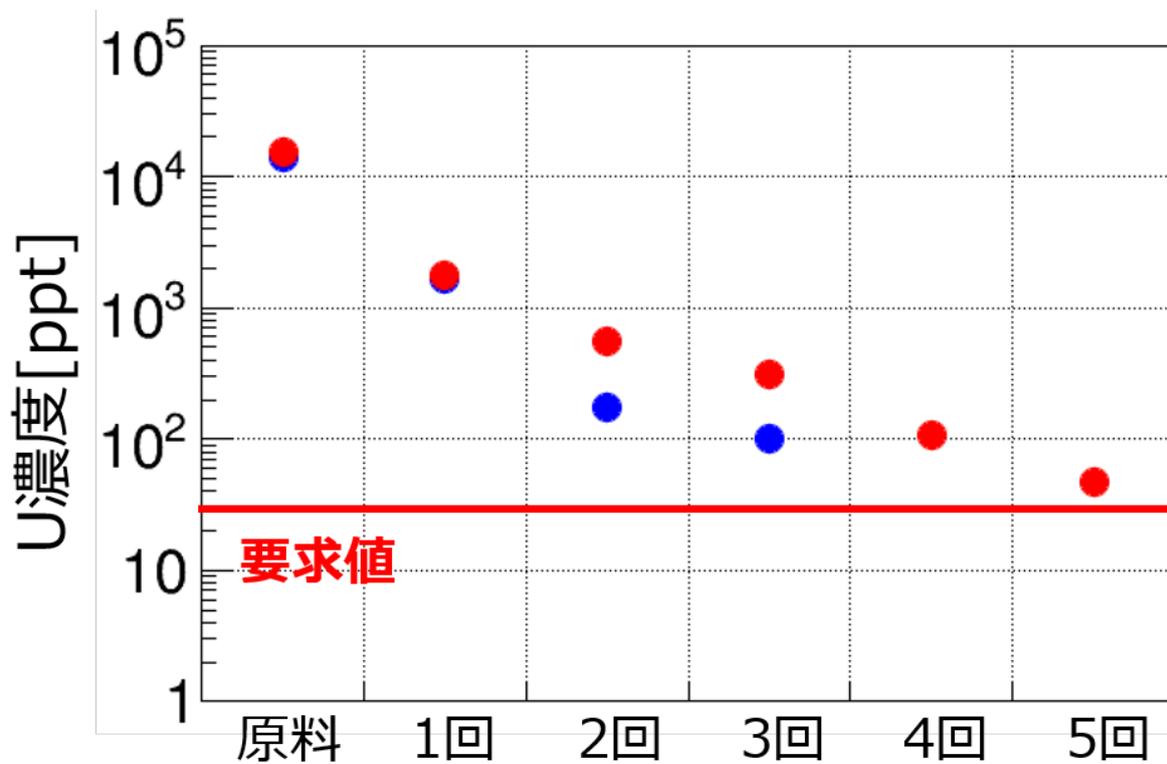
図 5.11: 5 回目再結晶試料の  $^{232}\text{Th}$  量 [pg]。操作ブランクを除いた点で直線を引き、傾きから参考値を求めた。

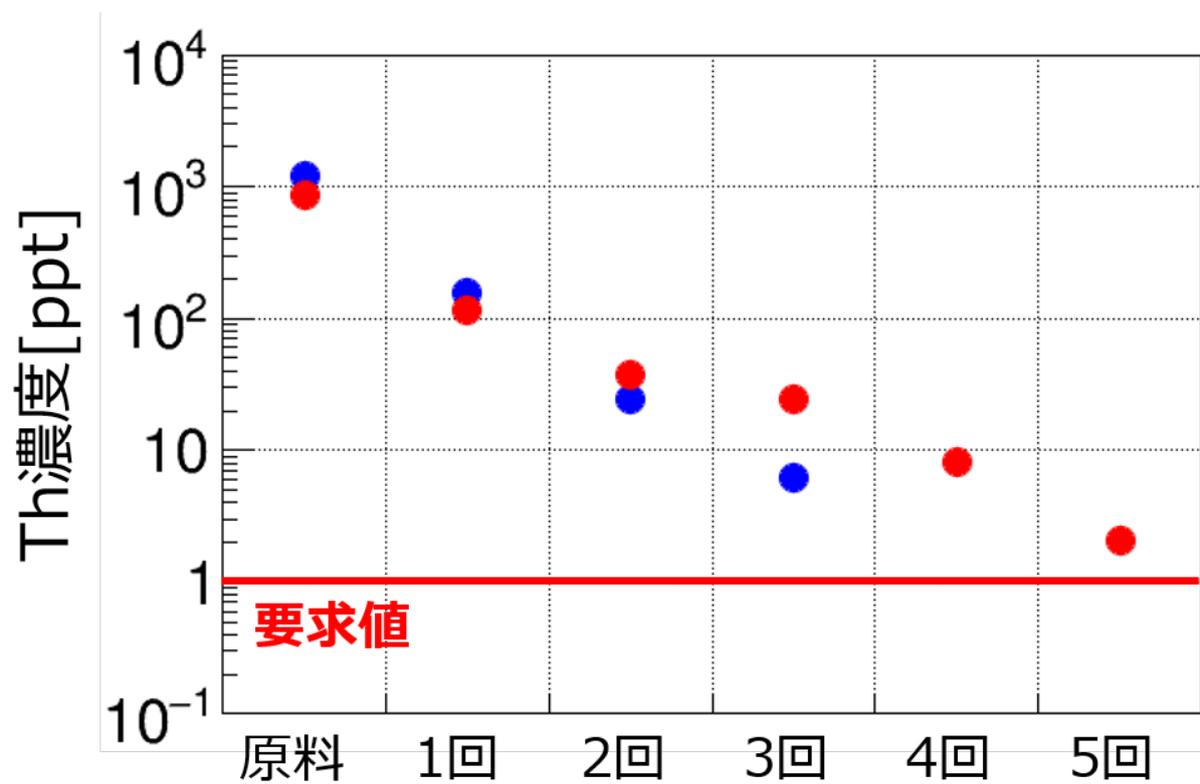
### 5.3.3 偏析法と再結晶法の純化回数と濃度の関係

偏析法と再結晶法の純化回数と濃度の関係をまとめたものを以下の図 5.14 と図 5.15 に示す。

これを見ると、偏析による 3 度目純化試料 (1 度あたり 25g/10 日) と再結晶による 4 度目純化試料 (1 回あたり 20g/1 日) の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度が同程度であることが分かる。試料の作製時間はそれぞれ 30 日と 4 日であり、再結晶法の方が必要な時間は少なく、大型化も容易である。

図 5.12: 再結晶の回数による <sup>238</sup>U 濃度の変化。

図 5.13: 再結晶の回数による  $^{232}\text{Th}$  濃度の変化。図 5.14:  $^{238}\text{U}$  濃度

図 5.15:  $^{232}\text{Th}$  濃度

## 第6章 Bis-MSB 純化後の光学的特性の測定

前章より、Bis-MSB に偏析および再結晶による純化を施すと Bis-MSB 中の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  量を低減できることが分かった。そこで、純化後も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、純化前後の試料の

- 発光量測定
- 透過率測定
- 励起・蛍光スペクトル測定

を行った。

### 6.1 偏析による純化試料の光学的特性の測定

#### 6.1.1 試料の作製

有機溶媒である N10(デカン) と PC(プソイドクメン) に第一発光溶質の PPO を現在の Xe-LS と同じ組成で溶解した。そこに第二発光溶質の Bis-MSB を先行研究 [14] によって決定した溶解濃度である 15mg/L で溶かし、液体シンチレータを作成した。具体的な試料の作製手順は以下の通りである。

1. ガラス製のバイアル瓶と 1L ガラス瓶を中性洗剤で洗浄し、瓶内を超純水で満たし超音波洗浄を 30 分行った。
2. 超音波洗浄終了後、アセトンでバイアルとガラス瓶を洗浄し、PC(プソイドクメン) で共洗いした。
3. 1L ガラス瓶に以下の組成の液体シンチレータを 850ml 作成した。PPO が溶解するようにマグネティックスターラーを用いて 10 分攪拌した。
  - N10(デカン):700ml (82.3%)
  - PC(プソイドクメン):150ml(17.7%)
  - PPO:2.30g(2.7g/L)
4. バイアルにそれぞれ 100mL ずつ計り入れた。純化前後の Bis-MSB を高性能電子天秤で 1.5mg(15mg/L) を計り、バイアルにそれぞれ入れ、3. と同様に攪拌した。

以上の手順でこれらのサンプルを作成した

1. Bis-MSB を入れていない手順 3. の組成の N10-LS

2. N10-LS + 粉末状の Bis-MSB
3. N10-LS + 粉末状 1 度目純化試料
4. N10-LS + 粉末状 2 度目純化試料
5. N10-LS + 粉末状 3 度目純化試料
6. N10-LS + 鱗片状の Bis-MSB
7. N10-LS + 鱗片状 1 度目純化試料

### 6.1.2 発光量測定

液体シンチレータの発光量測定は、 $^{137}\text{Cs}$  線源が放出する  $\gamma$  線 (662keV) の電子反跳と後方散乱を利用した同時計測法を用いた。477keV の反跳電子による液体シンチレータの発光と、後方散乱  $\gamma$  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に測定することで  $^{137}\text{Cs}$  の後方散乱以外の  $\gamma$  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 6.1 に発光量測定のご概念図を示す。また、実際のセットアップの写真を図 6.2 に示す。液体シンチレータ側の光電子増倍管には -1800V、NaI シンチレータ側の光電子増倍管には -1700V の電圧を印加した。発光量測定前には、窒素を充填させ、酸素濃度を 0.0% にしたグローブボックス内で液体シンチレータを窒素で流量  $550\text{cm}^3/\text{min}$  で 5 分間バブリングし、窒素置換することで液体シンチレータ内の酸素に起因するクエンチング効果をなくした。また、先行研究により以上の条件のもとで窒素バブリングをすることで発光量が低減せずに飽和することが分かっている。

6.1 の 2. から 7. の Bis-MSB を溶解させたサンプルに対し発光量を 1 回ずつ 2 時間 (7200 秒) 測定した。その際に、発光量測定用のバイアルを用意し、それぞれのサンプルをそれに入れて発光量を測定した。測定に使用したバイアルは測定後に中性洗剤で洗浄した後に超音波洗浄を行った。

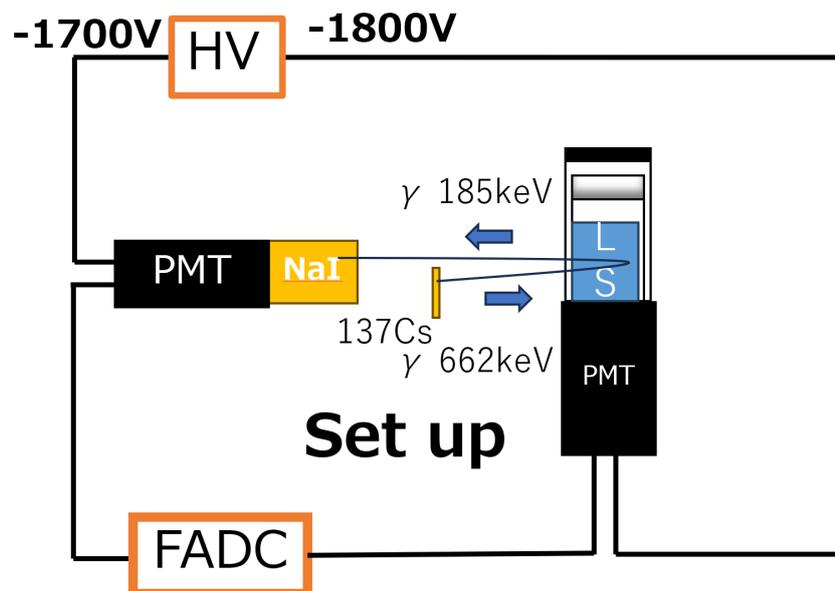


図 6.1: 発光量測定のご概念図

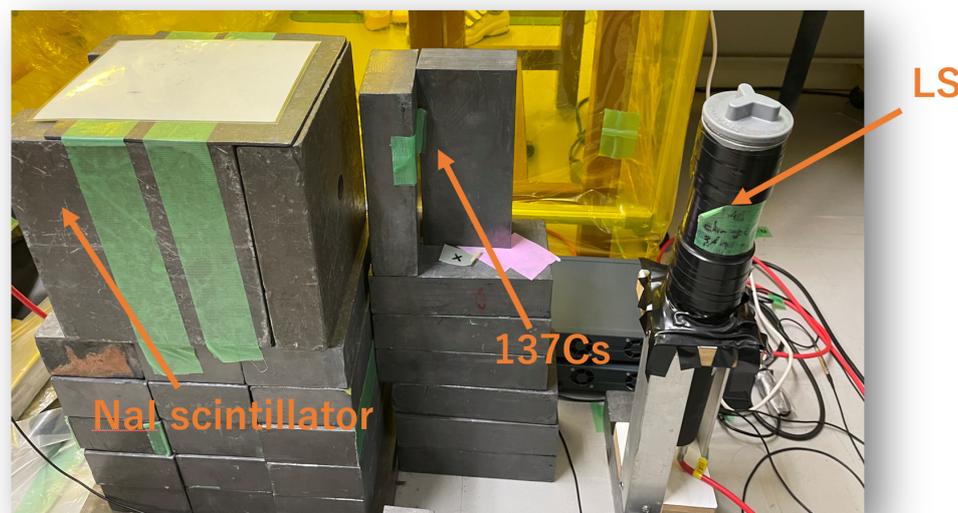


図 6.2: 発光量測定の設定アップ

## 測定結果

### 粉末状 Bis-MSB

粉末状の Bis-MSB の純化前後の試料の発光量測定の結果は以下の図 6.5 に示す。左側の液体シンチレータ側の測定結果において、黒線は全イベント、赤線は NaI 側のイベントカットによるものである。1 度適当な範囲でガウスフィッティングを行った。その 1 度目のフィッティングの  $\sigma$  の値を使い、mean 値から  $-1.2\sigma$  から  $2.0\sigma$  の範囲で再度ガウスフィッティングを行い、その mean 値を発光量の測定値とした。

粉末状の Bis-MSB を溶解させた液体シンチレータの発光量の測定結果をまとめたものを以下の表 6.1 と図 6.3 に示す。図 6.3 には、純化前の試料の発光量を 1 としたときの純化後の試料の発光量を付記する。

表 6.1: 純化前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量測定結果

液体シンチレータ試料	発光量 [pC]	発光量の比
純化前	$43.24 \pm 0.69$	1
1 度目純化	$44.61 \pm 0.71$	$1.032 \pm 0.017$
2 度目純化	$44.43 \pm 0.71$	$1.028 \pm 0.016$
3 度目純化	$43.22 \pm 0.69$	$1.000 \pm 0.016$

表 6.1 及び図 6.3 に示す誤差は、測定誤差の 1.6 % である。これを見ると、粉末状 Bis-MSB の偏析による純化前後の試料を溶解した液体シンチレータの発光量は誤差の範囲内で一致していることが分かった。この結果から粉末状 Bis-MSB に引き下げ回数が 25 回までの偏析による純化を施しても発光量に影響を与えないことが分かった。

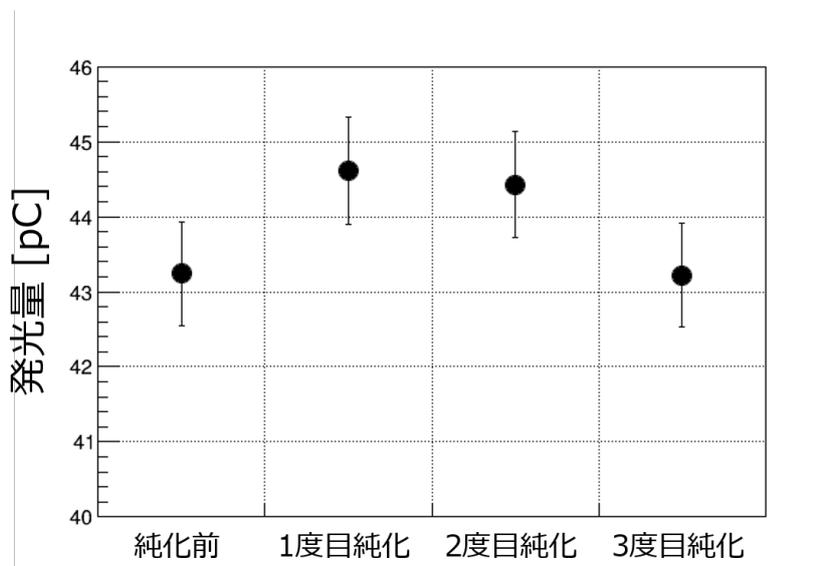


図 6.3: 純化前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量をプロットしたものの

### 鱗片状 Bis-MSB

次に、鱗片状の Bis-MSB を溶解させた液体シンチレータの測定結果を以下の図 6.6 に示す。また、その結果をまとめたものを表 6.2 と図 6.4 に示す。

表 6.2: 純化前後の鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量測定結果

液体シンチレータ試料	発光量 [pC]	発光量の比
純化前	44.42±0.71	1
1度目純化	44.57±0.71	1.003±0.016

こちらと同様に表 6.2 と図 6.4 に示す誤差は、測定誤差の 1.6% である。鱗片状 Bis-MSB の偏析による純化前後の試料を溶解した液体シンチレータの発光量は誤差の範囲内で一致しており、引き下げ回数が 10 回までの偏析による純化を施しても発光量という光学的特性に影響を与えないことが分かった。

また、純化前の粉末状 Bis-MSB と鱗片状 Bis-MSB で発光量が誤差の範囲内で一致しているのでも Bis-MSB の形態の違いによって発光量が変化しないことも分かった。

### 6.1.3 透過率測定

本研究では、日立ハイテック社製ダブルビーム型分光光度計 U-3900 を使用した。(図 6.7)

分光光度計は、液体・気体・固体などの試料に対して吸光分析を行う装置である。光源には、可視光領域ではハロゲンランプ、紫外領域では重水素ランプが用いられている。これらの光は回折格子を備えたモノクロメーターを通して単色光として取り出され、回転式反射ミラーによって 2 つの光路に切り替えながら試料セルに導かれる。

試料セルには、長さの異なる 2 種類 (1cm と 10cm) の石英セルが用いられ、同一の光源光を交互に照射することで、セル境界面での反射損失などの影響を相殺し、より正確な透過率の相対値を

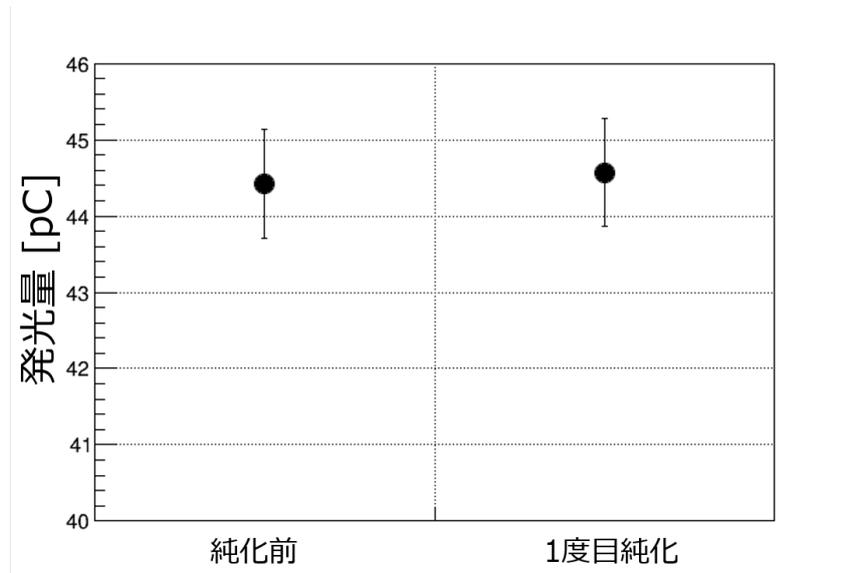


図 6.4: 純化前後の鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量測定結果をプロットしたもの

求めることができる。

試料を透過した光は、最終的に同一の光電子増倍管で検出され、回転式反射ミラーの切換タイミングに同期して信号処理が行われる。この構成により、紫外光から可視光にわたる広い波長範囲での高精度な透過光強度の測定が可能になっている。

10cm, 1cm のセルの透過光強度をそれぞれ  $I_{10cm}$ 、 $I_{1cm}$  とすると、測定する液体試料における 10-1=9cm の光路を通過する愛大に減衰した光量の相対的な値は、

$$T_{9cm,relative} = \frac{I_{10cm}}{I_{1cm}} \quad (6.1)$$

と表すことができる。

ここで、絶対的な透過率を求めるために、短距離での光透過率が 100% であることが既知で、試料である液体シンチレータの屈折率  $n$  が比較的近い  $n=1.42$  であるシクロヘキサンをベースラインとして用いた。

このとき、9cm での透過率は本文では 9cm 透過率  $T_{9cm}$  と記述し、その値は以下の式から得られる。

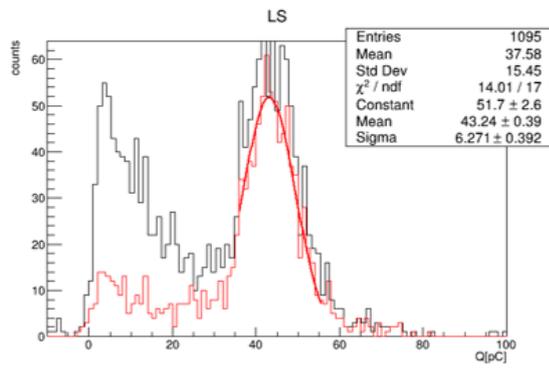
$$T_{9cm}[\%] = \frac{T_{9cm,relative}(\text{試料})}{T_{9cm,relative}(\text{シクロヘキサン})} \times 100 \quad (6.2)$$

$$= \frac{I_{10cm}(\text{試料})/I_{1cm}(\text{試料})}{I_{10cm}(\text{シクロヘキサン})/I_{1cm}(\text{シクロヘキサン})} \times 100 \quad (6.3)$$

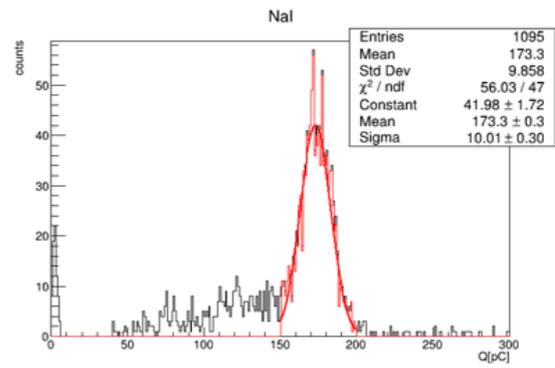
この測定手法において先行研究より測定の誤差は 0.3% と与えられている。

また、測定手法は以下の手順で行った。

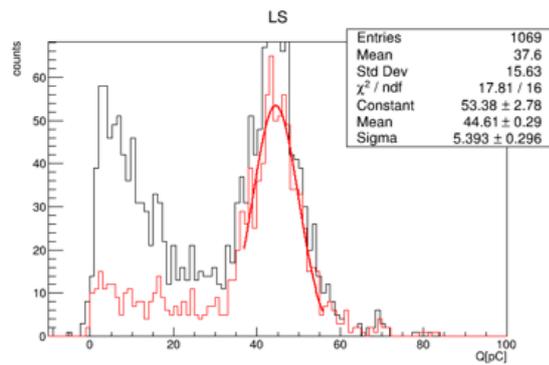
1. 石英セルにシクロヘキサンを入れ、ベースラインを取った。
2. ベースラインを取ったあとにシクロヘキサンの透過率を測定した。



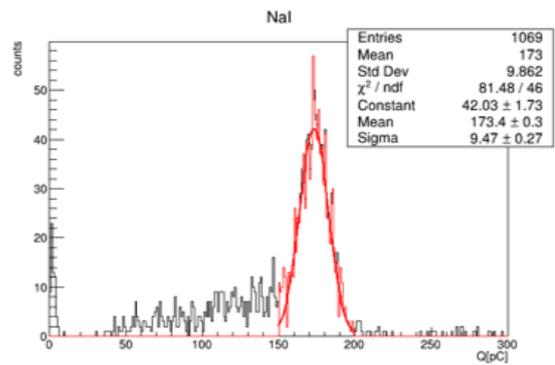
(a) 粉末状 Bis-MSB の純化前 LS



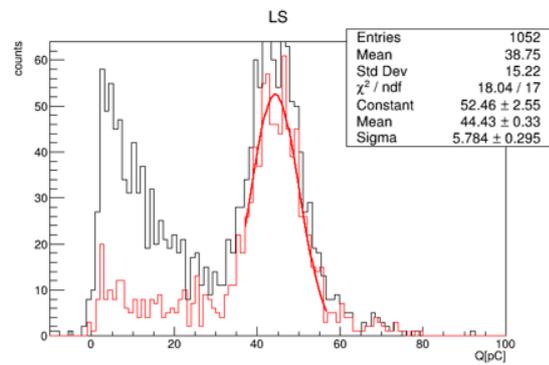
(b) 粉末状 Bis-MSB の純化前 NaI



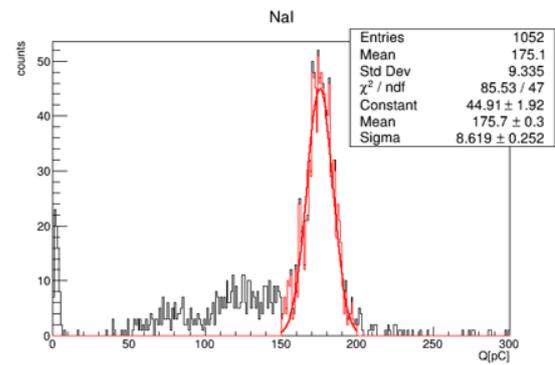
(c) 粉末状 Bis-MSB の 1 度目純化 LS



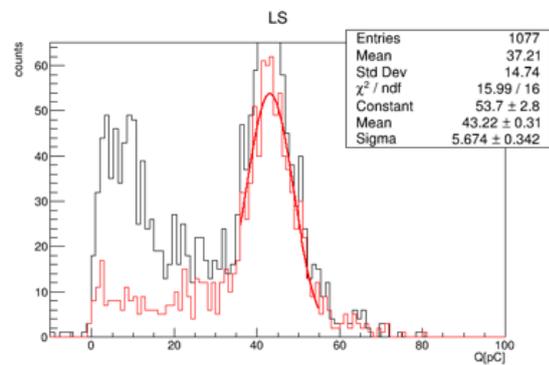
(d) 粉末状 Bis-MSB の 1 度目純化 NaI



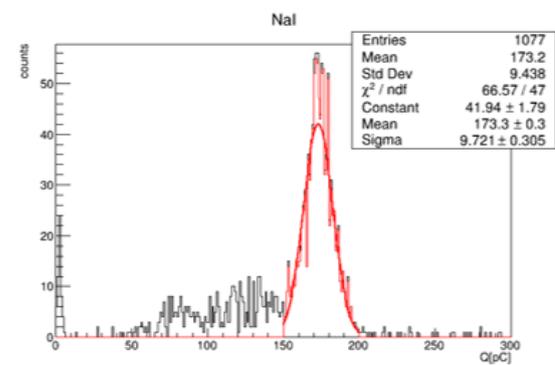
(e) 粉末状 Bis-MSB の 2 度目純化 LS



(f) 粉末状 Bis-MSB の 2 度目純化 NaI

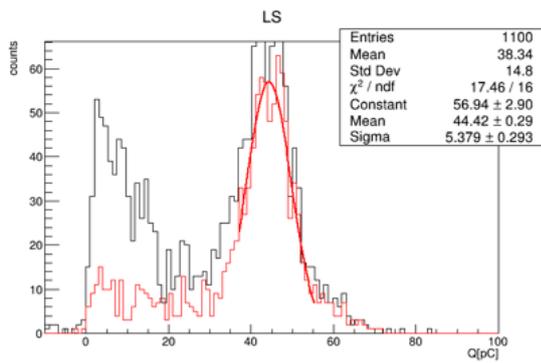


(g) 粉末状 Bis-MSB の 3 度目純化 LS

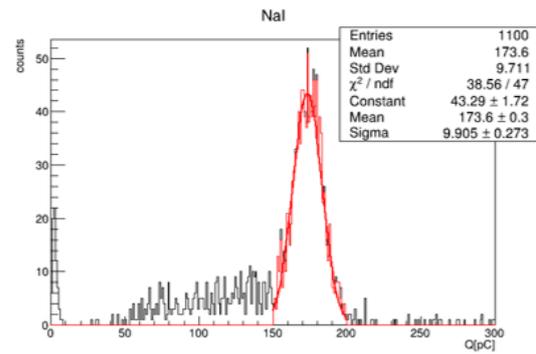


(h) 粉末状 Bis-MSB の 3 度目純化 NaI

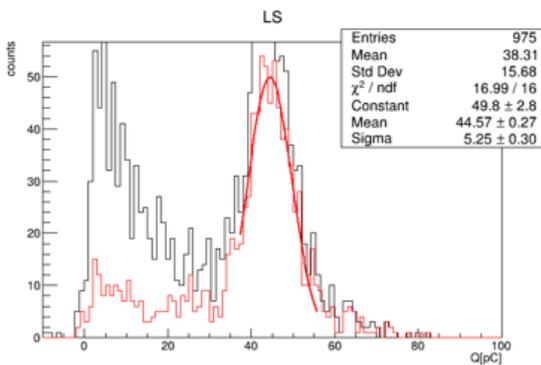
図 6.5: 粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量の測定結果。左側が液体シンチレータ側の結果。右側は NaI 側の結果。赤線は反跳電子のイベントピークを 2 回ガウシアンでフィッティングした結果。



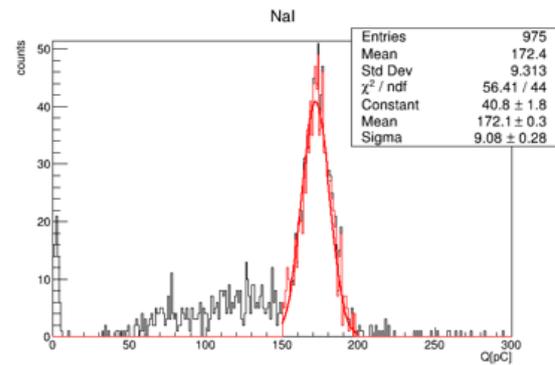
(a) 鱗片状 Bis-MSB の純化前 LS



(b) 鱗片状 Bis-MSB の純化前 NaI



(c) 鱗片状 Bis-MSB の 1 度目純化 LS



(d) 鱗片状 Bis-MSB の 1 度目純化 NaI

図 6.6: 鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量の測定結果。左側が液体シンチレータ側の結果。右側は NaI 側の結果。赤線は反跳電子のイベントピークを 2 回ガウシアンでフィッティングした結果。

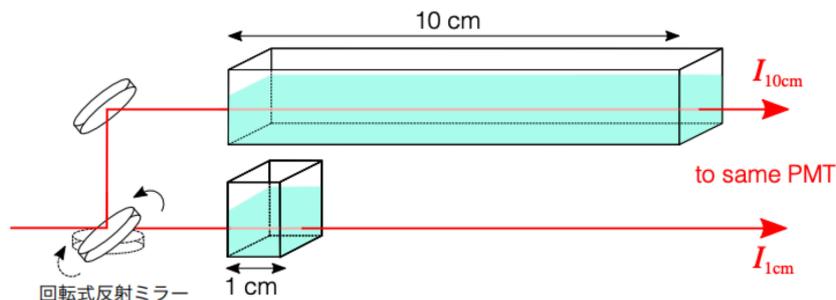


図 6.7: 分光光度計を用いた透過率測定の概要図

3. 石英セルをアセトンで洗浄し、洗浄用のペーパーを用いてセルに付着する汚れを取り除いた。
4. 石英セルに試料を入れ、透過率を測定した。
5. 3. 4. の手順を合計で 3 回行った。
6. 時間経過によるシクロヘキサンのベースラインのずれを補正するためにセルを洗浄した後にシクロヘキサンの透過率を測定した。

以上の測定手法により、6.1 で作製した液体シンチレータの透過率を測定した。

## 測定結果

### 粉末状 Bis-MSB

純化前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの 9cm 透過率を以下の図 6.8 に、図 6.8 の透過率を 95 から 101% の部分を拡大した図を図 6.9 に示す。

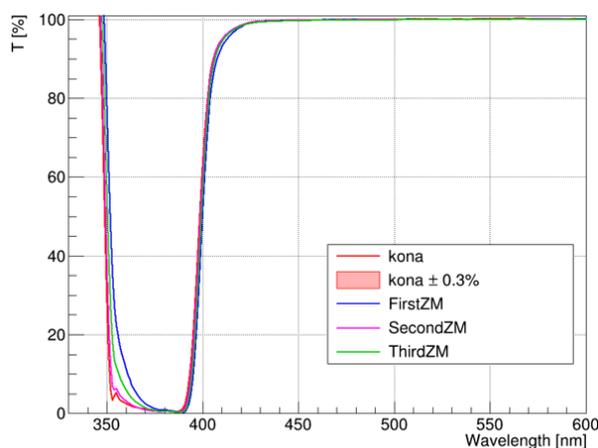


図 6.8: 粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの 9cm 透過率

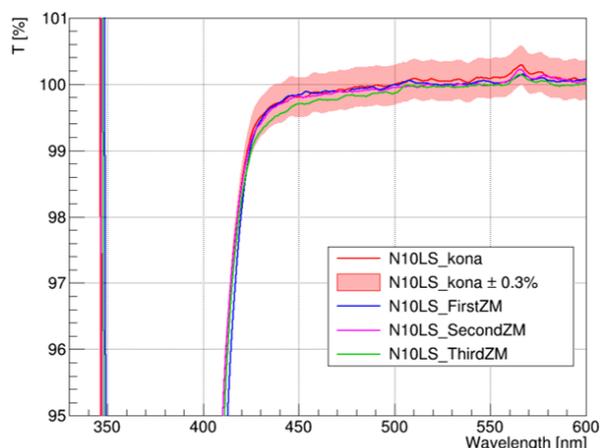


図 6.9: 左図について透過率 95% から 101% までを拡大したもの

項目の「kona」は純化前の粉末状 Bis-MSB の透過率を示し、それを中心に誤差である  $\pm 0.3\%$  を赤色のバンドで表した。「FirstZM」などの項目は 1 回純化後の Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの透過率の測定結果を示す。これらの図より、Bis-MSB の純化前後で透過率が減少してい

ないことが分かった。そのため、偏析による純化は 3 回目までは透過率が減少しないことが確認された。

### 鱗片状 Bis-MSB

次に、純化前後の鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの 9cm 透過率の測定結果を以下の図 6.10 と 6.11 に示す。

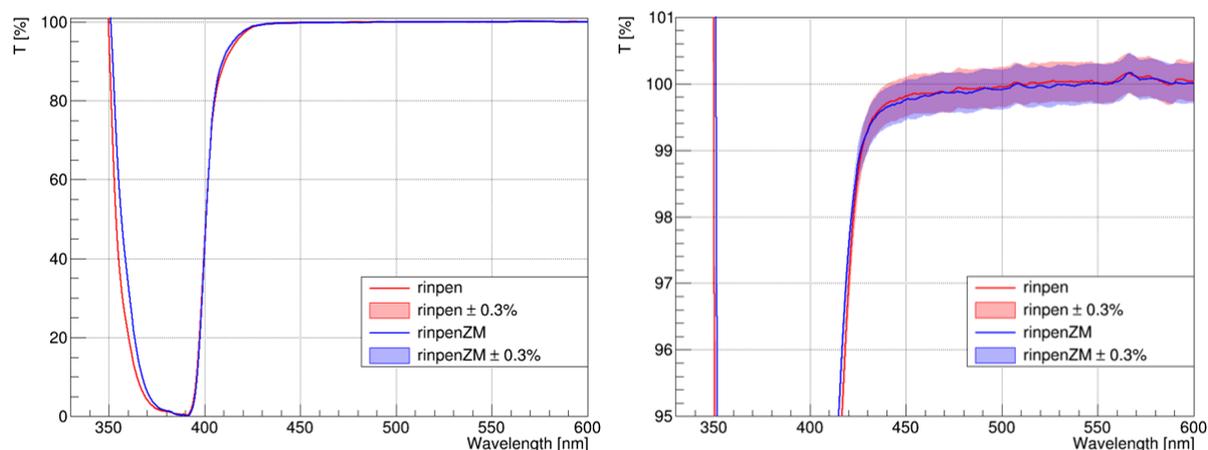


図 6.10: 鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの 9cm 透過率  
図 6.11: 左図について透過率 90%から 101%までを拡大したもの

項目の「rinpen」は純化前の鱗片状 Bis-MSB の透過率を示し、「rinpenZM」は鱗片状 Bis-MSB の 1 回目純化試料の透過率を示す。その透過率を中心として誤差である  $\pm 0.3\%$  をそれぞれの色のバンドで表した。この結果から、純化前後の透過率は誤差の範囲内で一致しているため、鱗片状 Bis-MSB に対して 1 度純化を施しても透過率に影響はないと考える。

#### 6.1.4 励起・蛍光スペクトル測定

純化前後の Bis-MSB の励起・蛍光スペクトルを 6.1 で作製した液体シンチレータを用いて測定した。それに加えて、純化前後の Bis-MSB の固体試料の励起・蛍光スペクトルを東北大学金属材料研究所で測定した。

#### 液体シンチレータでの測定

液体シンチレータの蛍光スペクトルを日立ハイテクセンス製蛍光光度計 F-2700(図 6.13) を用いて測定した。Xe ランプにより、特定の波長の光を試料にあてて、その液体シンチレータの発光波長の強度を測定した。

以下の図 6.12 に蛍光光度計の概要図を示す。

6.1 のサンプルについて励起・蛍光スペクトルを測定した。励起波長は 260nm~500nm、蛍光波長は 270nm~750nm の範囲で 1nm 刻みで測定を行った。測定手順については、石英セルに窒素バブリングを行った液体シンチレータを入れ、装置に導入し測定を 1 回ずつ行った。

また、装置の測定条件は以下の通りである(表 6.3)。

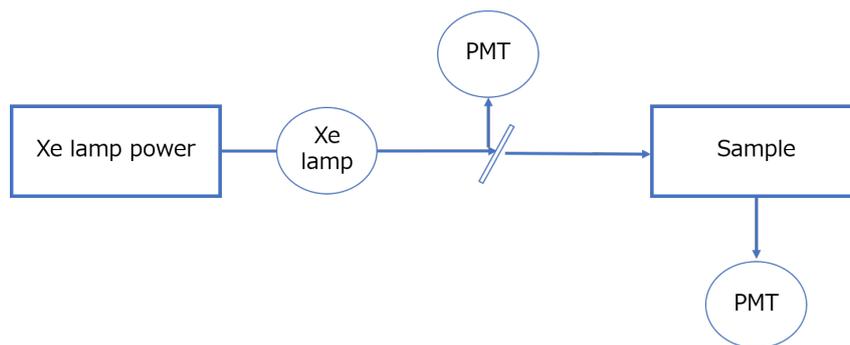


図 6.12: 蛍光光度計を用いた励起・蛍光スペクトル測定の概要図

表 6.3: 蛍光光度計の測定条件

設定パラメータ	数値・仕様
励起側サンプリング間隔	1nm
蛍光側サンプリング間隔	1nm
スキャンスピード	3000nm/min
励起側スリット	5nm
蛍光側スリット	5nm
電圧	250V
レスポンス	0.04s
繰り返し回数	1 回

## 測定結果

### 粉末状 Bis-MSB

まず、純化前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果を以下の図 6.14 に示す。この結果を見ると、スペクトルの概形に変化がなく、粉末状 Bis-MSB の純化前後で励起・蛍光特性に影響がないことが分かった。

ここで、観測する蛍光波長を最大強度の 418nm に固定し、励起波長を変えてその強度をみる励起スペクトルと、励起波長を 369nm に固定して蛍光する波長と強度をみる蛍光スペクトルを以下の図 6.15 に示す。図の項目において EM と付記しているものは蛍光スペクトル、EX と付記しているものは励起スペクトルを表す。粉末状 Bis-MSB の純化前後で励起・蛍光スペクトルに変化がなく、発光特性に影響がないことが分かる。

### 鱗片状 Bis-MSB

純化前後の鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果を以下の図 6.16 に示す。純化前後で励起・蛍光スペクトルに変化がなく、励起・蛍光特性に影響がないことが分かった。

次に、観測する蛍光波長を最大強度の 418nm に固定し、励起波長を変えてその強度をみる励起スペクトルと、励起波長を 369nm に固定して蛍光する波長と強度をみる蛍光スペクトルを以下の図 6.17 に示す。



図 6.13: 蛍光光度計 F-2700

鱗片状も粉末状と同様に純化前後で励起・蛍光スペクトルに変化がなく、発光特性に影響がないことが分かる。

また、励起スペクトルと蛍光スペクトルが重なる部分が存在し、この波長領域において吸収再発光が起こる。

## 6.2 再結晶による純化試料の光学的特性の測定

### 6.2.1 試料の作製

6.1.1 の試料の作製と同様の手順で、100mL ずつ以下の液体シンチレータのサンプルを作製した。N10については6.1.1で作製したときと同じロットから、PCについては、別のロットを用いている。また、2回目、4回目再結晶のサンプルの測定は日程の都合上省略した。

1. N10LS+再結晶前の粉末状 Bis-MSB
2. N10LS+1 回目再結晶試料
3. N10LS+3 回目再結晶試料
4. N10LS+5 回目再結晶試料

### 6.2.2 発光量測定の測定結果

6.1.2 の発光測定の手順で発光量測定を行った。その結果を以下の図 6.19 に示す。また、その結果をまとめたものを 6.18 及び表 6.4 に示す。

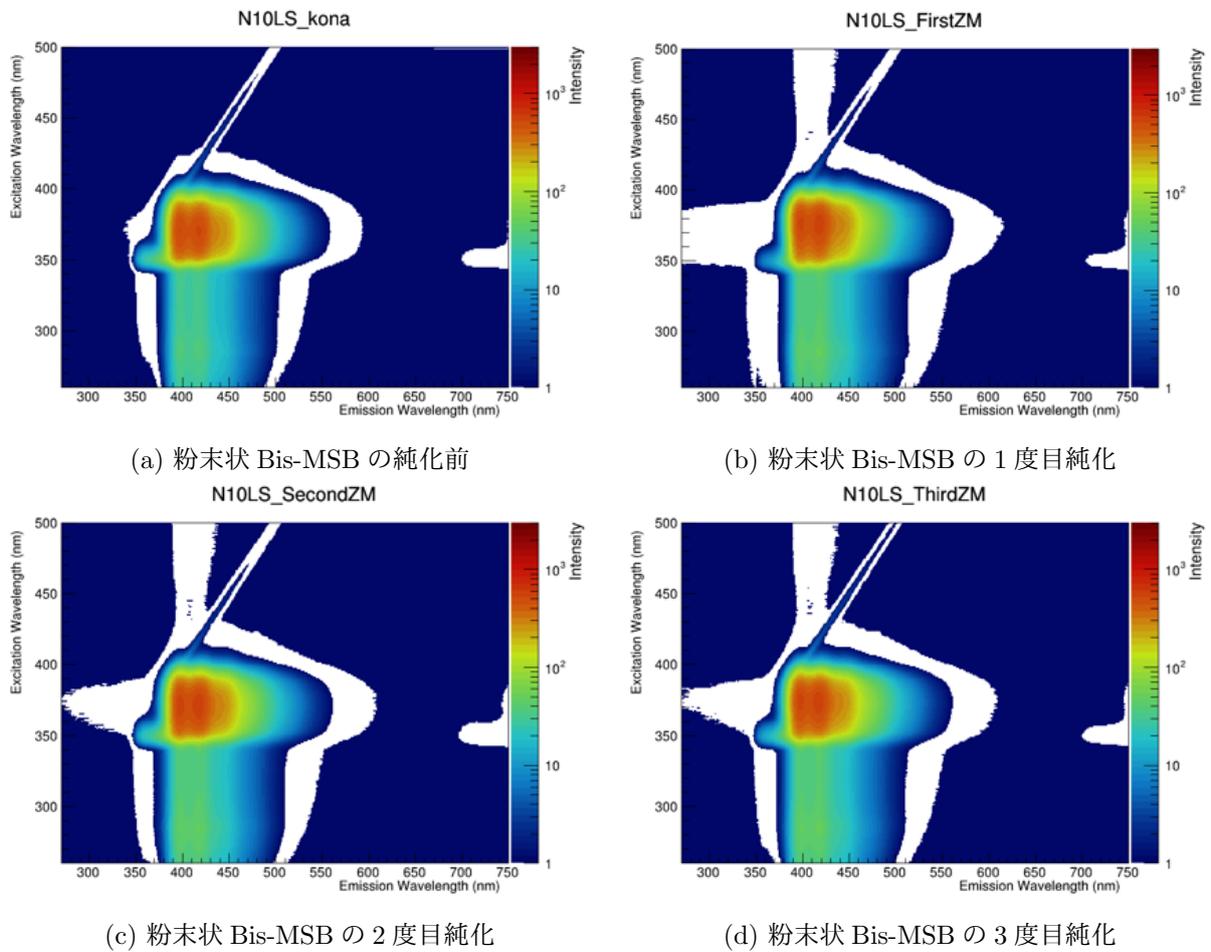


図 6.14: 粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が励起波長、横軸が蛍光波長であり、対応する光強度を色で表現している。

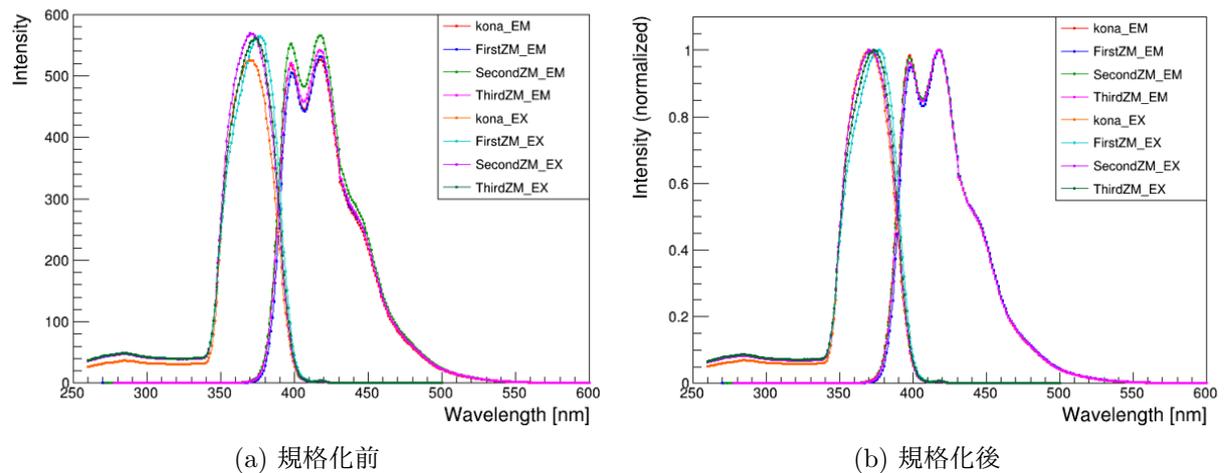


図 6.15: 粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が強度、横軸が蛍光波長である。右図は左図について最大の強度を 1 としてすべての強度を規格化した図

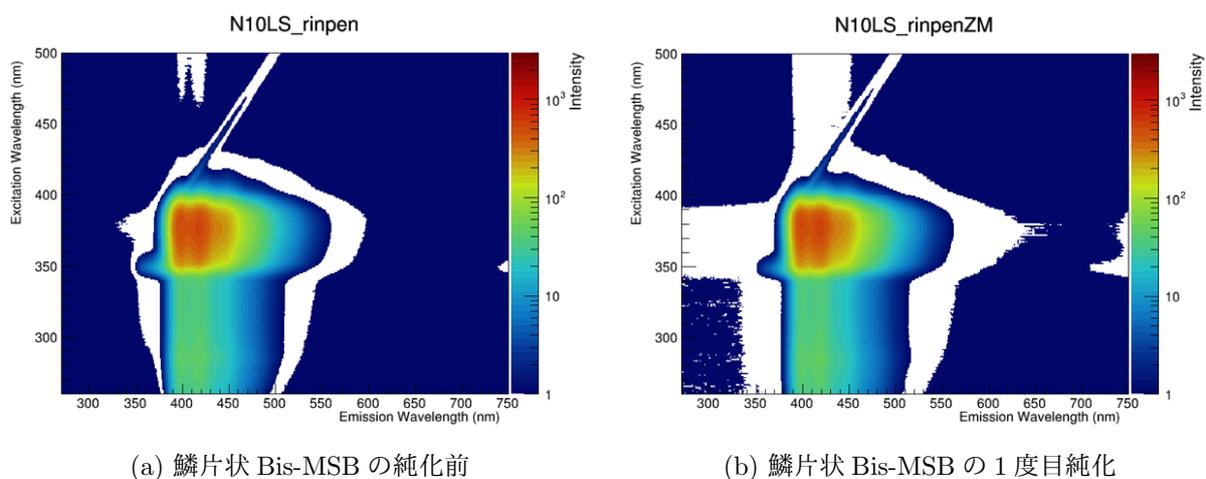


図 6.16: 鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が励起波長、横軸が蛍光波長であり、対応する光強度を色で表現している。

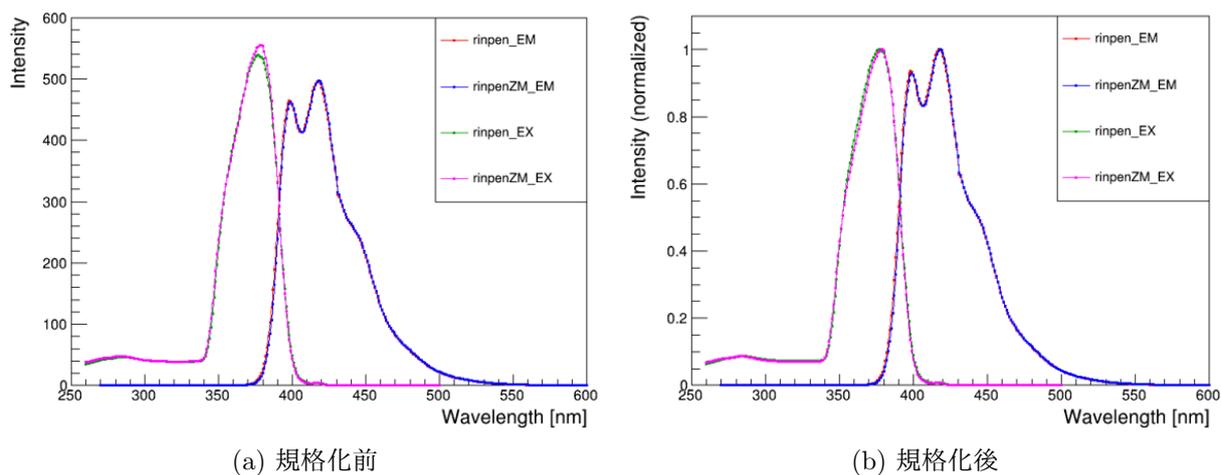


図 6.17: 鱗片状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が強度、横軸が蛍光波長である。右図は左図について最大の強度を1としてすべての強度を規格化した図

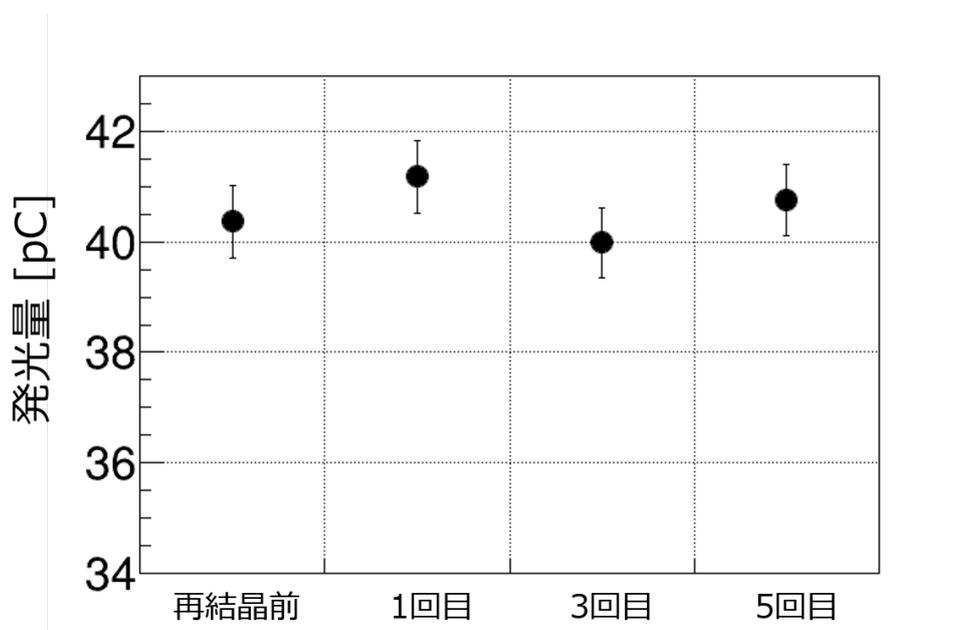


図 6.18: 再結晶前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量測定結果をプロットしたもの

再結晶を行ったサンプルは再結晶前に比べ発光量は誤差の範囲内で一致していた。また、前述した同じ組成で作った試料 (偏析による純化前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量の結果図 6.3) と発光量に違いがみられるのは、N10 及び PPO、Bis-MSB は同じロットの試料を用いたが、PC については、異なるロットのものを用いたため発光量の絶対値に違いがみられた可能性がある。

表 6.4: 再結晶前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量測定結果

液体シンチレータ試料	発光量 [pC]	発光量の比
再結晶前	40.36±0.65	1
1 回目再結晶	41.17±0.66	1.020±0.016
3 回目再結晶	39.98±0.64	0.991±0.016
5 回目再結晶	40.75±0.65	1.010±0.016

### 6.2.3 透過率測定の測定結果

6.1.3 における透過率の測定手順で再結晶による純化前後の Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの透過率を測定した。再結晶による純化前後の透過率の測定結果を図 6.20 に示す。「kona」は再結晶前の Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの透過率を示し、±0.3% の誤差を赤いバンドで示した。「First」、「Third」、「Fifth」は再結晶を行った回数を示し、そのサンプルを溶解した液体シンチレータの透過率を示す。約 420nm より長波長では再結晶による純化前後で透過率の変化は見られなかった。しかし、410 から 420nm の範囲においては、再結晶前の試料の透過率が再結晶を行った試料の透過率よりも最大で約 2% 低下していることが確認された。これは、再結晶による純

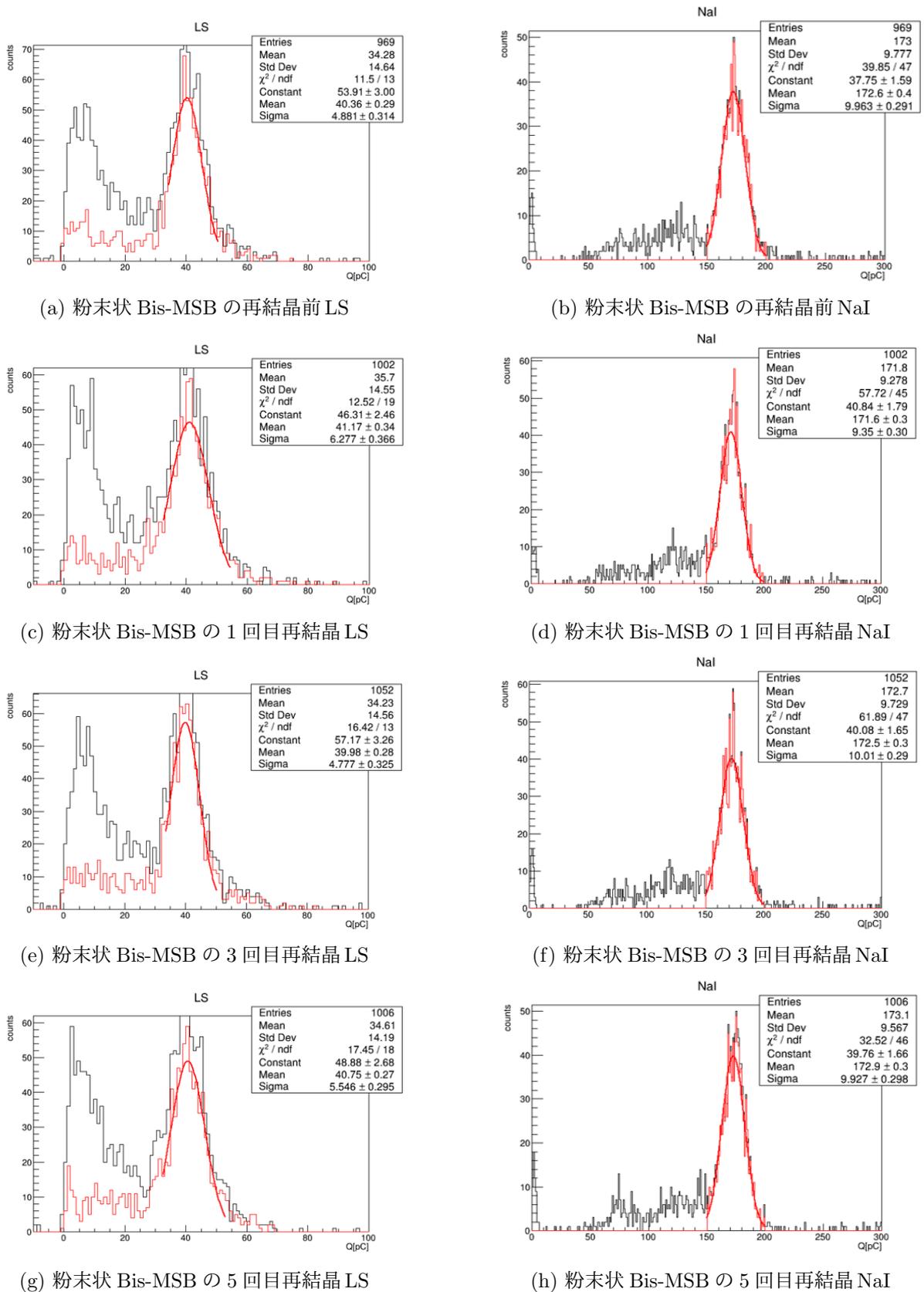
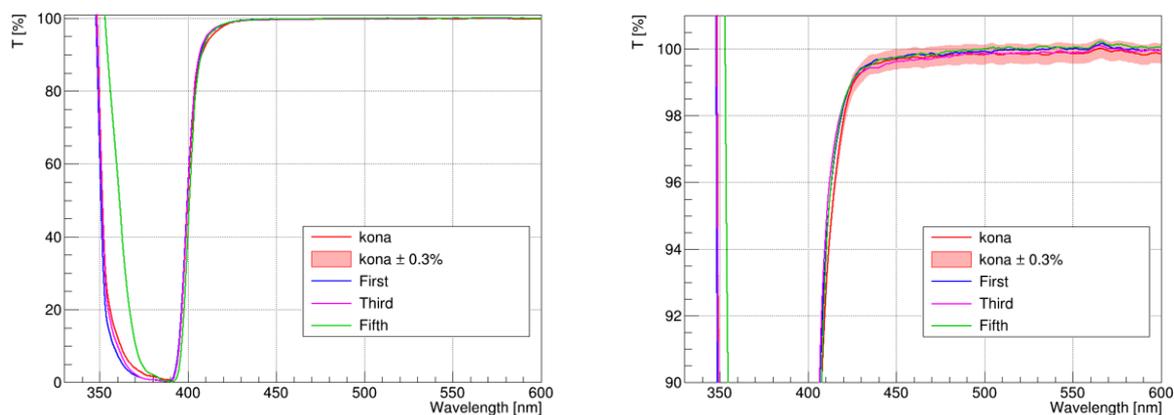


図 6.19: 再結晶前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの発光量の測定結果。左側が液体シンチレータ側の結果。右側は NaI 側の結果。LS の赤線は反跳電子のイベントピークを 2 回ガウシアンでフィッティングした結果。

化により不純物が除去されたため透過率が上昇したと考えられる。また、390nm 付近の透過率を見てみると、5 回目再結晶の試料の透過率の立ち上がりが他のサンプルに比べて数 nm 遅くなっていることが分かる。これにより 5 回目再結晶の試料では短波長での吸収が強くなっていることが確認された。原因については、熱をかけることによる変質している可能性や PC と Bis-MSB の比が回数を重ねるごとに変化しておりそれが影響した可能性も考えられるため調査が必要である。



(a) 9cm 透過率の測定結果

(b) 左図について透過率 95%から 101%までを拡大

図 6.20: 再結晶による純化前後の Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの 9cm 透過率の測定結果

#### 6.2.4 励起・蛍光スペクトル測定の測定結果

6.1.4 に記載した励起・蛍光スペクトル測定手順で再結晶による純化前後の Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果を図 6.21 に示す。再結晶による純化前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの概形に変化がなく、再結晶の純化前後で励起・蛍光特性に影響がないことが分かった。

ここで、観測する蛍光波長を最大強度の 418nm に固定して励起波長を変えてその強度を測定する励起スペクトルと、励起波長を 382nm に固定して蛍光する波長と強度を測定する蛍光スペクトルを以下の図 6.22 に示す。

EM と付記しているものが蛍光スペクトル、EX と付記しているものが励起スペクトルを示す。これを見ると、5 回目再結晶のみ励起スペクトルの概形が変化しており、長波長側へピークが移動している。また、5 回目再結晶の蛍光スペクトルは変化しておらず、励起スペクトルと蛍光スペクトルの重なる面積が他の試料に比べて大きいいため、吸収再発光が起りやすくなると考えられる。

### 6.3 光学的特性全体に関する考察

#### 6.3.1 偏析による純化試料について

「粉末状 3 度目純化試料」および「鱗片状 1 度目純化試料」の光学的測定結果のまとめを記述する。まず、発光量の結果より、どちらの試料においても純化前後で誤差の範囲内で一致していた。また、透過率についても純化前後で透過率に変化はないことが確認された。さらに、励起・蛍光

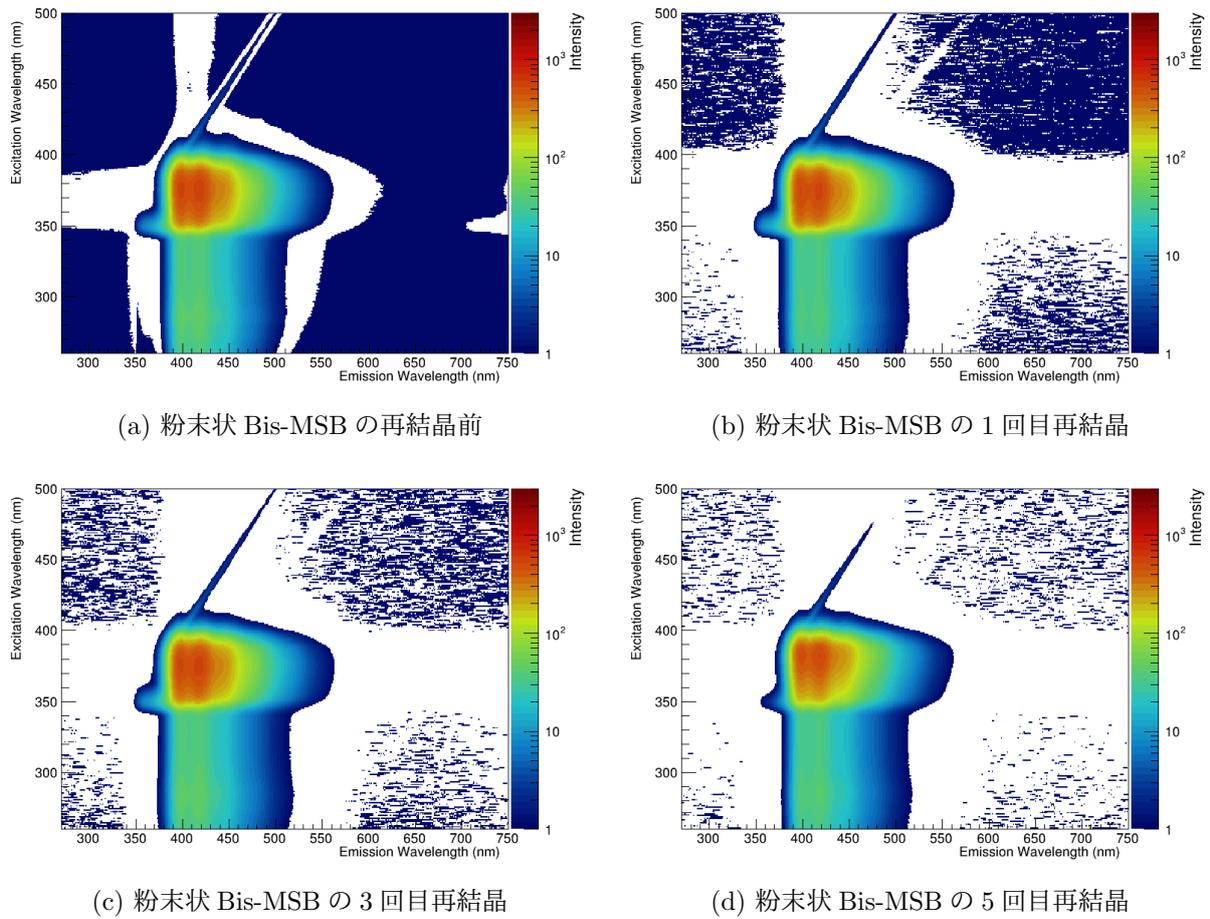


図 6.21: 再結晶による純化前後の Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が励起波長、横軸が蛍光波長であり、対応する光強度を色で表現している。

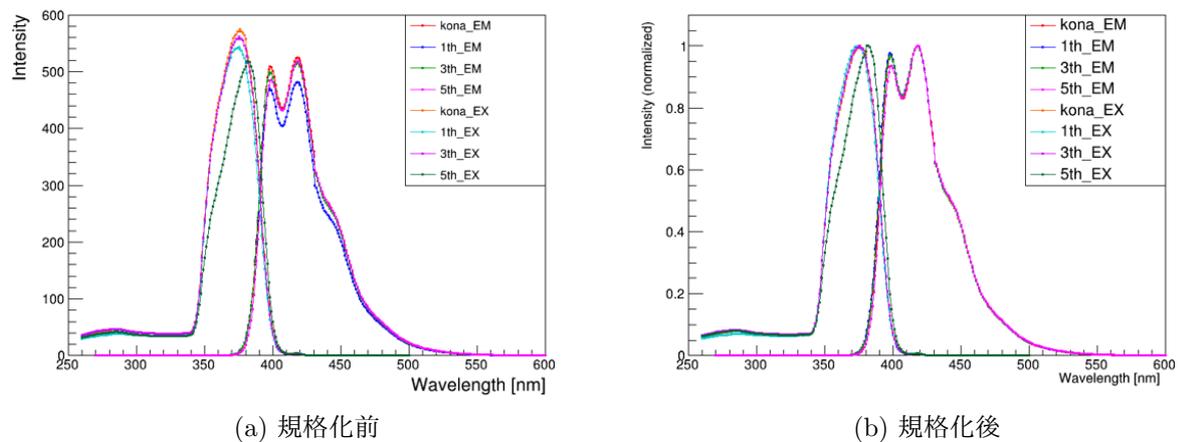


図 6.22: 再結晶による純化前後の粉末状 Bis-MSB を溶解した液体シンチレータの励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が強度、横軸が蛍光波長である。右図は左図について最大の強度を 1 としてすべての強度を規格化した図

スペクトルについても概形に大きな変化は見られなかったため、偏析による純化方法では光学的特性に影響がないことが測定より確認された。

### 6.3.2 再結晶による純化試料について

発光量の測定結果では、純化後の試料について発光量は純化前と比べ誤差の範囲内で一致していた。1,3回再結晶試料に関しては透過率、励起・蛍光スペクトルに変化は見られなかった。しかし、5回目再結晶試料の透過率に関しては他のサンプルよりも 390nm 付近の短波長側での吸収が強いことが確認された。励起・蛍光スペクトルについては、5回目再結晶試料の励起スペクトルのピークが長波長側に移動しており、吸収再発光が起こる確率が上がることが確認された。吸収再発光が強くと、光子が吸収されてから再発光するまでの間に損失が起きたり、波長に依存する吸収が起きたりすることで、PMT での検出光量に揺らぎが発生し、エネルギー分解能が悪化したり、事象の位置再構成がぶれるといった問題が発生する。

## 第7章 結論と今後の展望

本研究では、KamLAND2-Zen で導入する予定の波長変換剤 Bis-MSB 中の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  を純化する手法の開発・研究を行った。まず、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の極微量測定のためにクリーンルームの環境由来の汚染量を評価した。その結果、本研究の目標レベルである 1ppt レベルでの測定が可能であることを確認した。さらに、純化した試料を定量分析するため必要な、人により依存する回収率を求めるために添加回収実験を行い、 $^{238}\text{U}$  が  $90.7 \pm 3.9\%$ 、 $^{232}\text{Th}$  が  $91.2 \pm 3.7\%$  の回収率を得ることができた。また、メーカーから購入した Bis-MSB には 2 つの形態の異なる、粉末状と鱗片状のものが存在することが先行研究より分かっていたが、メーカーの情報より鱗片状の Bis-MSB は純度の低い試料をメーカーが再結晶法により Bis-MSB の純度を向上させたものでありこれ以上出荷されないことを知った。また、この鱗片状 Bis-MSB の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度は粉末状 Bis-MSB に比べ、2 桁程度小さいことが分かっているが本研究での要求値  $^{238}\text{U}:3 \times 10^1\text{ppt}$ 、 $^{232}\text{Th}:1 \times 10^0\text{ppt}$  を満たしていない。

そして、波長変換剤 Bis-MSB の純化方法として 2 つの手法を用いて純化の研究を行った。

1 つ目は、先行研究と同様の偏析による純化方法である。先行研究では粉末状の 2 度の純化を行ったが、要求値にはあと 1 桁の純化が必要であった。そこで、本研究では、その粉末状 2 度目純化試料に対し、3 度目の純化を行うことで要求値到達を目指した。その際に、石英管の硝酸洗浄などのクリーン化を施したが、 $^{238}\text{U}$  濃度が最も純化された①の部位で  $^{238}\text{U}$  濃度  $(6.68 \pm 0.42) \times 10^1\text{ppt}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度が最も純化された②の部位で  $^{232}\text{Th}$  濃度  $(4.42 \pm 0.52) \times 10^0\text{ppt}$  であったが、要求値にはいずれも到達しておらず、あと 1 桁程度の純化が必要であることが分かった。また、試料全体の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度の分布も調べ、試料の下部に  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  が集中していることが確認された。

さらに、もともと濃度が低い鱗片状の Bis-MSB に偏析による純化を行うことで要求値への到達を目指した。その結果、 $^{238}\text{U}$  濃度が最も純化された②の部位で  $^{238}\text{U}$  濃度  $(4.68 \pm 0.10) \times 10^0\text{ppt}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度が最も純化された①の部位で  $^{232}\text{Th}$  濃度  $(4.73 \pm 0.13) \times 10^0\text{ppt}$  であった。 $^{238}\text{U}$  に関して要求値  $3 \times 10^1\text{ppt}$  に到達していることが確認され、純化に成功したが、 $^{232}\text{Th}$  はあと 1 桁程度の純化が必要であることが分かった。濃度の分布についても  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  は試料下部に集中していることが確認された。

2 つ目は、再結晶による純化である。偏析による純化は継続して行うことができなかつたため、他の純化方法の開発が必要となった。そこで、メーカーも実施している再結晶による純化に注力した。KamLAND 実験で用いられてきた溶媒であり、放射性不純物量が小さいことが分かっている PC を溶媒に用いて Bis-MSB 再結晶を行ったところ 1 桁程度の純化に成功した。さらに、再結晶の回数を 5 回目まで重ねることによる純化を試みることで要求値まで到達しているかを確認した。5 回目再結晶試料では、 $^{238}\text{U}$  濃度  $(4.65 \pm 0.37) \times 10^1\text{ppt}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度  $(2.06 \pm 0.17) \times 10^0\text{ppt}$  という結果が得られ、あと半分の濃度の純化を行うことで要求値に到達できることが確認された。

また、純化前後の Bis-MSB の光学的特性を測定した。偏析により純化した粉末状および鱗片状 Bis-MSB については発光量、透過率、励起・蛍光スペクトルは純化前と比べ変化していないことが確認された。しかし、再結晶により純化した粉末状 Bis-MSB については、1、3 回目再結晶の試料については光学的特性の変化は確認されなかつた。5 回目再結晶の試料のみ、短波長側の透過率

が減少し、励起スペクトルも変化することが分かった。

今後の課題としては、Bis-MSB の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度が要求値に未達のため、最も純化に成功した再結晶試料については、要求値まであと半分程度の濃度の純化が必要である。偏析に関しては引き下げの回数の増加や速度、石英管の形状の最適化が必要である。再結晶法については、再結晶による最適な純化プロセスの確立を行う必要がある。1つ目が Bis-MSB と PC の比を変えて、透過率を悪化させずに U,Th を低減できるかを確認すること。2つ目が析出時の温度管理を行い、ゆっくり冷やすことで U,Th の結晶への取り込みを防ぐこと。3つ目が析出した試料の洗浄回数を増やすこと。4つ目が揮発性、溶解度の温度依存性があるもの、含有不純物量が小さいなどの溶媒の選定を行う必要がある。

## 付録 A 偏析による純化試料の代表値の算出

5章において偏析の回数による試料の濃度の代表値を算出した手法について示す。

### A.0.1 粉末状 3 度目純化試料

以下の表 A.1 に粉末状 3 度目純化試料の各部位の放射性不純物量、質量を示す。また、計算の手順を以下に示す。

- 純化前よりも濃度が高くなっている部位を計算から除外する。ここでは 5 章の濃度分布の結果から 5 を除外する。
- 除外した部位以外の放射性不純物量と質量をそれぞれ足し合わせる。
- 足し合わせた放射性不純物量 [pg] を足し合わせた質量 [g] で割り、質量の加重平均値である代表値 [ppt] を算出する。

したがって、計算された代表値は  $^{238}\text{U}$  濃度  $(1.01 \pm 0.01) \times 10^2 \text{ppt}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度  $(6.12 \pm 0.21) \times 10^0 \text{ppt}$  である。

表 A.1: 粉末状 3 度目純化試料の各部位の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  量 [pg] と質量 [g]

部位	$^{238}\text{U}$ 量 [pg]	$^{232}\text{Th}$ 量 [pg]	質量 [g]
1	$(8.62 \pm 0.05) \times 10^1$	$(5.71 \pm 0.28) \times 10^0$	1.29
2	$(1.05 \pm 0.02) \times 10^2$	$(5.83 \pm 0.69) \times 10^0$	1.32
3	$(1.48 \pm 0.02) \times 10^2$	$(7.88 \pm 0.45) \times 10^0$	1.44
4	$(1.73 \pm 0.03) \times 10^2$	$(9.65 \pm 0.97) \times 10^0$	1.48
5	$(1.07 \pm 0.01) \times 10^3$	$(6.33 \pm 0.17) \times 10^1$	1.25
6	$(1.08 \pm 0.03) \times 10^2$	$(7.43 \pm 0.58) \times 10^0$	0.87
光学的特性	$(1.38 \pm 0.03) \times 10^2$	$(9.48 \pm 0.74) \times 10^0$	1.11
5 以外の合計	$(7.58 \pm 0.06) \times 10^2$	$(4.60 \pm 0.21) \times 10^1$	7.51

### A.0.2 鱗片状 1 度目純化試料

以下の表 A.2 に鱗片状 1 度目純化試料の各部位の放射性不純物量、質量を示す。純化前よりも高い部位である 5 の部位を計算から除外する。除外した部位以外の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  量を足し合わせる。それを除外した部位以外の合計質量で割ることで加重平均である代表値を計算した。したがって、計算された代表値は  $^{238}\text{U}$  濃度  $(7.04 \pm 0.17) \times 10^0 \text{ppt}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度  $(1.08 \pm 0.01) \times 10^1 \text{ppt}$  である。

表 A.2: 鱗片状 1 度目純化試料の各部位の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  量 [pg] と質量 [g]

部位	$^{238}\text{U}$ 量 [pg]	$^{232}\text{Th}$ 量 [pg]	質量 [g]
1	$(7.65 \pm 0.63) \times 10^0$	$(7.62 \pm 0.21) \times 10^0$	1.61
2	$(6.65 \pm 0.14) \times 10^0$	$(1.18 \pm 0.04) \times 10^1$	1.42
3	$(7.37 \pm 0.46) \times 10^0$	$(1.96 \pm 0.01) \times 10^1$	1.10
4	$(1.24 \pm 0.04) \times 10^1$	$(1.80 \pm 0.03) \times 10^1$	1.34
5	$(3.40 \pm 0.06) \times 10^2$	$(5.69 \pm 0.05) \times 10^2$	1.49
6	$(9.73 \pm 0.70) \times 10^0$	$(1.24 \pm 0.05) \times 10^1$	1.05
光学的特性	$(8.58 \pm 0.62) \times 10^0$	$(1.09 \pm 0.04) \times 10^1$	0.93
5 以外の合計	$(5.24 \pm 0.13) \times 10^1$	$(8.02 \pm 0.08) \times 10^1$	7.45

## 付録B 石英管の $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ の洗い出し

### B.0.1 PCでの洗い出し

4章で先述したように、石英管のつぼから純化試料である Bis-MSB を取り出した。この取り出した後の石英管には Bis-MSB が石英管の壁面に付着していた。先行研究 [12] と同様に東北大学のクリーンルーム内でこの付着した Bis-MSB 中の不純物量を評価するためにプソイドクメン約 450mL を石英管に流すことで付着した Bis-MSB を溶かしたプソイドクメン溶液を PFA 製のボトルで回収する操作を行った (図 B.1)。この操作を石英管からの洗い出しと定義する。

洗い出しを行ったサンプルは、粉末状3度目純化の石英管、鱗片状1度目純化の石英管、未使用の石英管の計3つである。未使用の石英管は硝酸洗浄を行っている。

東北大学のクリーンルームで洗い出しを行った Bis-MSB を含むプソイドクメンを入れた PFA 容器を筑波大学へ輸送した。先行研究と同様に、筑波大学のクリーンルームにて硝酸洗浄した石英ビーカーに 100mL ほど移した後にホットプレート上で約 330°C で熱した。この際に、クリーンルームでの操作ブランクとして硝酸洗浄した空の石英ビーカーを用意し、他の3つのサンプルとともに熱した。プソイドクメンが蒸発乾固したら、PFA 容器からプソイドクメンを追加しさらに蒸発乾固した。全ての蒸発乾固に要した時間は4時間程度である。この蒸発乾固した石英ビーカーを通常の試料通り灰化炉で灰化し、硝酸で溶液化を行った。硝酸溶液化を行った後、全ての試料内に灰化炉に使われているアルミナ粉末と思われる白い粉体が混入していることが確認された (B.2)。その粉体を溶液内から除去するためにメンブレンフィルター (0.2 $\mu\text{m}$ ) とシリンジを用いてそのサンプルを濾過した (B.3)。その濾過した試料を ICP-MS で測定した。

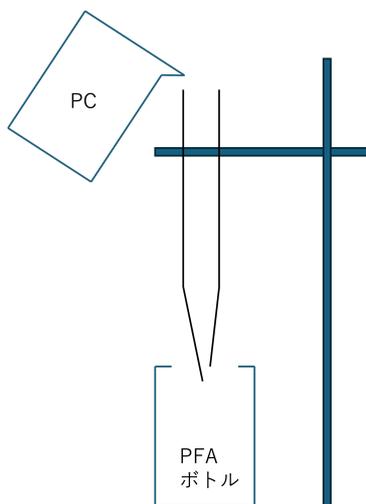
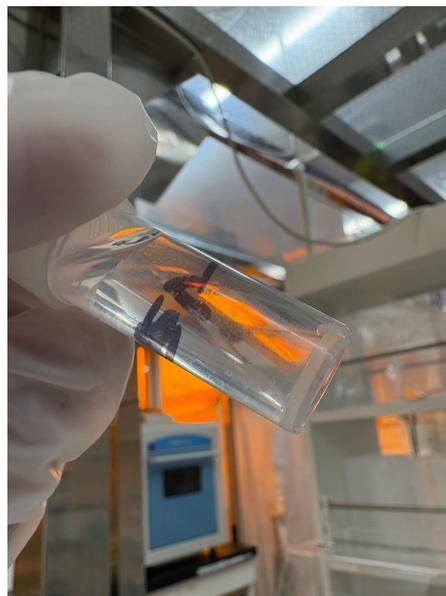


図 B.1: PC(プソイドクメン)での洗い出しの際の概念図

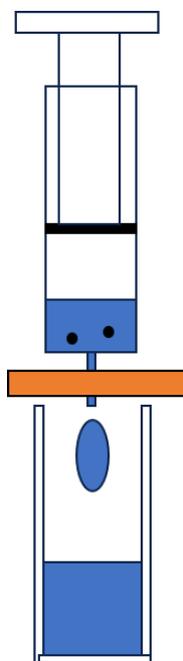


(a) 硝酸溶液化後の石英ビーカーに付着するアルミナ。壁面や底面に粒子が付着している様子がわかる。



(b) 硝酸溶液化後の試料内に混入しているアルミナ。試料内が粉体により濁って見える。通常は透明。

図 B.2: アルミナの混入の様子



(a) 濾過の概要図



(b) メンブレンフィルターとシリンジ

図 B.3: 硝酸溶液内にある粉体の濾過に用いたメンブレンフィルター

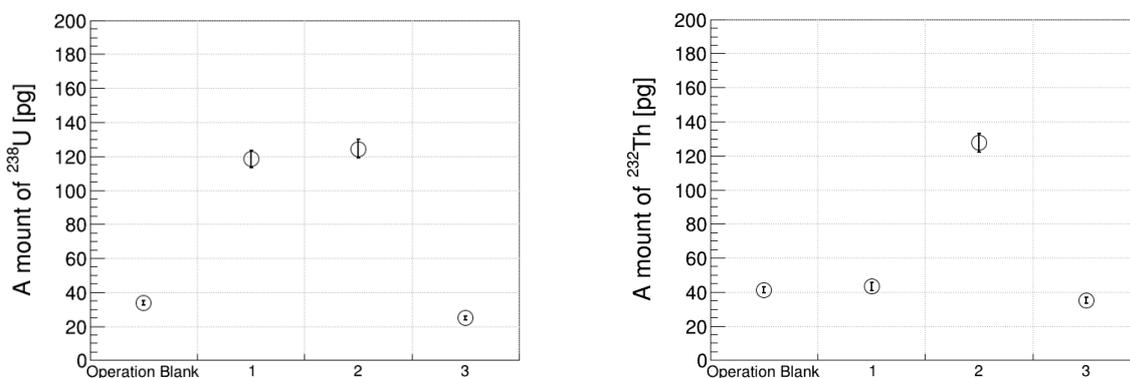
## 測定結果

以下に PC(プソイドクメン) で石英管を洗い出した際の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の放射性不純物量を示す。

横軸の各数字のラベルは以下のサンプルを表す。また、Operation Blank は筑波大学クリーンルームでのホットプレートでの蒸発乾固から灰化、硝酸溶液化及び濾過の操作を含んだ操作ブランクサンプルを表す。

1. 粉末状 3 度目純化で用いた石英管をプソイドクメンで洗い出した試料
2. 鱗片状 1 度目純化で用いた石英管をプソイドクメンで洗い出した試料
3. 未使用の石英管をプソイドクメンで洗い出した試料

この結果を見ると、操作ブランクの  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の値が 3 の未使用の石英管をプソイドクメンで洗い出した試料よりも高くなってしまっている。これは、灰化炉のアルミナ粉末による汚染が挙げられる。アルミナ粉末にもともと付着していた  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  が硝酸溶液化によって試料に取り込まれ汚染してしまったと考えられる。また、今回だけアルミナ粉末が混入してしまった原因としては灰化後のサンプルを早く硝酸溶液化するために冷却しようとして灰化炉の扉を開放してしまっていたことが原因である。さらに、この実験は夏に行われていたため、クリーンルーム内に簡易クーラーが設置され、風向が灰化炉へであった。そのため、灰化炉内のアルミナ粉末が冷却中の石英ビーカーに混入し、汚染させてしまったと考えられる。ただ、すべての試料に等しく汚染されているかは不明のため、各試料における放射性不純物量の計算においては、測定されたそのままの値を用いることにする。



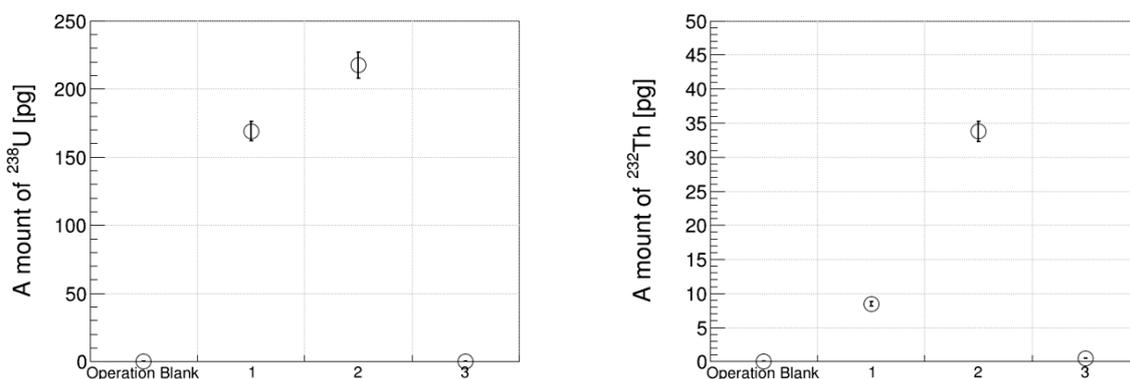
(a) 操作ブランクと PC で洗い出した後のプソイドクメンの  $^{238}\text{U}$  量 [pg]      (b) 操作ブランクと PC で洗い出した後のプソイドクメンの  $^{232}\text{Th}$  量 [pg]

図 B.4: プソイドクメンで石英管を洗い出した後の試料中の  $^{238}\text{U}$  量 (左) と  $^{232}\text{Th}$  量 (右)[pg]

## B.0.2 硝酸による洗い出し

東北大学のクリーンルームでプソイドクメンで洗い出した石英管を筑波大学へ郵送し、未だ石英管に残留している  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  を硝酸で洗い出し、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度を測定した。この硝酸溶液化は通常のサンプルと同様の手順で行った。

この結果を見ると操作ブランクの汚染は数 pg 程度であるためブランク管理はできていると考える。そのため、この  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  量を用いて純化前後の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の量的関係を計算する。



(a) 操作ブランクと硝酸で洗い出した後の試料中の  $^{238}\text{U}$  量 [pg] (b) 操作ブランクと PC で洗い出した後の試料中の  $^{232}\text{Th}$  量 [pg]

図 B.5: 硝酸で石英管を洗い出した後の試料中の  $^{238}\text{U}$  量 (左) と  $^{232}\text{Th}$  量 (右)[pg]

### B.0.3 石英管の洗い出しを含めた $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ の量的関係

5章において偏析による純化前後の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の量的関係について示したが、ここでは、石英管を洗い出した際に測定された  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  を加えた量的関係について示す。

#### 粉末状 3 度目純化試料の純化前後の $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ の量的関係

石英管の洗い出しの測定結果を含めた  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の量的な関係を見積もった図をそれぞれ図 B.6 と図 B.7 に示す。また、各部位および石英管での洗い出しによって測定した  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  量を表 B.1 に、最終的な累積割合の値と石英管の洗い出し結果を加えた累積割合の値を表 B.2 に示す。

この結果より、 $^{238}\text{U}$  の累積割合が 78.9% 程度であり、PC や硝酸で石英管を洗い出すことで 91.3% まで累積割合が増加することが分かった。したがって、この粉末状 3 度目純化試料の  $^{238}\text{U}$  は偏析による純化の際に、石英管に付着するよりも Bis-MSB 中に取り込まれる量が多いということが確認された。

また、 $^{232}\text{Th}$  については、累積割合が 34.2% 程度であり、PC や硝酸で洗い出すことで 50.4% まで累積割合が増加することが分かった。

#### 鱗片状 1 度目純化試料の純化前後の $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ の量的関係

石英管の洗い出しの測定結果を含めた  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  の量的な関係を見積もった図をそれぞれ図 B.8 と図 B.9 に示す。また、各部位および石英管での洗い出しによって測定した  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  量を表 B.3 に、最終的な累積割合の値と石英管の洗い出し結果を加えた累積割合の値を表 B.4 に示す。

この結果より、 $^{238}\text{U}$  の累積割合が 41.8% 程度であり、PC や硝酸で石英管を洗い出すことで 78.2% まで累積割合が増加することが分かった。石英管に Bis-MSB 中の  $^{238}\text{U}$  量程度の  $^{238}\text{U}$  が付着していることが確認された。

また、 $^{232}\text{Th}$  については、累積割合が 34.9% 程度であり、PC や硝酸で洗い出すことで 43.6% まで累積割合が増加することが分かった。

表 B.1: 粉末状 3 度目純化試料の各部位の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  量

試料の部位	$^{238}\text{U}$ 量 [pg]	$^{232}\text{Th}$ 量 [pg]
1	$(8.62 \pm 0.05) \times 10^1$	$(5.71 \pm 0.28) \times 10^0$
2	$(1.05 \pm 0.02) \times 10^2$	$(5.83 \pm 0.69) \times 10^0$
3	$(1.48 \pm 0.02) \times 10^2$	$(7.88 \pm 0.45) \times 10^0$
4	$(1.73 \pm 0.03) \times 10^2$	$(9.65 \pm 0.97) \times 10^0$
5	$(1.07 \pm 0.01) \times 10^3$	$(6.33 \pm 0.17) \times 10^1$
6	$(1.08 \pm 0.03) \times 10^2$	$(7.43 \pm 0.58) \times 10^0$
光学的特性のための試料	$(1.38 \pm 0.03) \times 10^2$	$(9.48 \pm 0.74) \times 10^0$
PC による洗い出し	$(1.18 \pm 0.05) \times 10^2$	$(4.33 \pm 0.25) \times 10^1$
硝酸による洗い出し	$(1.69 \pm 0.07) \times 10^2$	$(8.44 \pm 0.36) \times 10^0$
合計	$(2.11 \pm 0.01) \times 10^3$	$(1.61 \pm 0.03) \times 10^2$
純化前	$(2.31 \pm 0.11) \times 10^3$	$(3.19 \pm 0.28) \times 10^2$

表 B.2: 粉末状 3 度目純化前後の最終的な累積割合の値と石英管の洗い出しを考慮した累積割合の値

	$^{238}\text{U}$ 割合 [%]	$^{232}\text{Th}$ 割合 [%]
累積割合	$78.9 \pm 3.9$	$34.2 \pm 3.1$
石英管の洗い出しの結果を考慮した場合	$91.3 \pm 4.5$	$50.4 \pm 4.6$

表 B.3: 鱗片状 1 度目純化試料の各部位の  $^{238}\text{U}$  と  $^{232}\text{Th}$  量

試料の部位	$^{238}\text{U}$ 量 [pg]	$^{232}\text{Th}$ 量 [pg]
1	$(7.65 \pm 0.63) \times 10^0$	$(7.62 \pm 0.21) \times 10^0$
2	$(6.65 \pm 0.14) \times 10^0$	$(1.18 \pm 0.04) \times 10^1$
3	$(7.37 \pm 0.46) \times 10^0$	$(1.96 \pm 0.01) \times 10^1$
4	$(1.24 \pm 0.04) \times 10^1$	$(1.80 \pm 0.03) \times 10^1$
5	$(3.40 \pm 0.06) \times 10^2$	$(5.69 \pm 0.05) \times 10^2$
6	$(9.73 \pm 0.70) \times 10^0$	$(1.24 \pm 0.05) \times 10^1$
光学的特性のための試料	$(8.58 \pm 0.62) \times 10^0$	$(1.09 \pm 0.04) \times 10^1$
PC による洗い出し	$(1.24 \pm 0.05) \times 10^2$	$(1.27 \pm 0.05) \times 10^2$
硝酸による洗い出し	$(2.17 \pm 0.09) \times 10^2$	$(3.37 \pm 0.06) \times 10^1$
合計	$(7.34 \pm 0.13) \times 10^2$	$(8.11 \pm 0.07) \times 10^2$
純化前	$(9.38 \pm 1.47) \times 10^2$	$(1.86 \pm 0.21) \times 10^3$

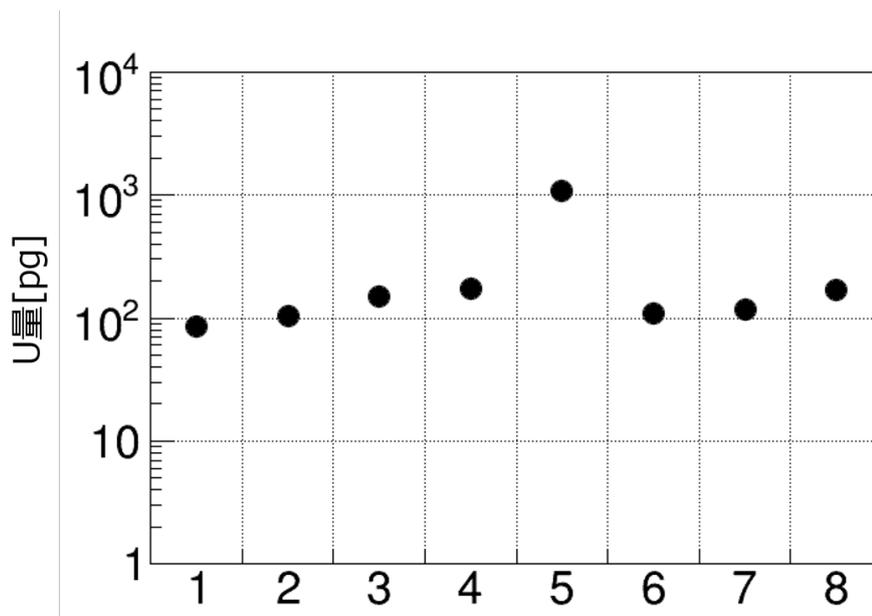


図 B.6: 粉末状 3 度目純化試料の各部位の  $^{238}\text{U}$  量。横軸の 1 から 6 は純化試料の部位の番号、7 は PC での洗い出しの測定量、8 は硝酸での洗い出しの測定量を表す。

表 B.4: 鱗片状 1 度目純化前後の最終的な累積割合の値と石英管の洗い出しを考慮した累積割合の値

	$^{238}\text{U}$ 割合 [%]	$^{232}\text{Th}$ 割合 [%]
累積割合	$41.8 \pm 6.6$	$34.9 \pm 4.0$
石英管の洗い出しの結果を考慮した場合	$78.2 \pm 12.3$	$43.6 \pm 5.0$

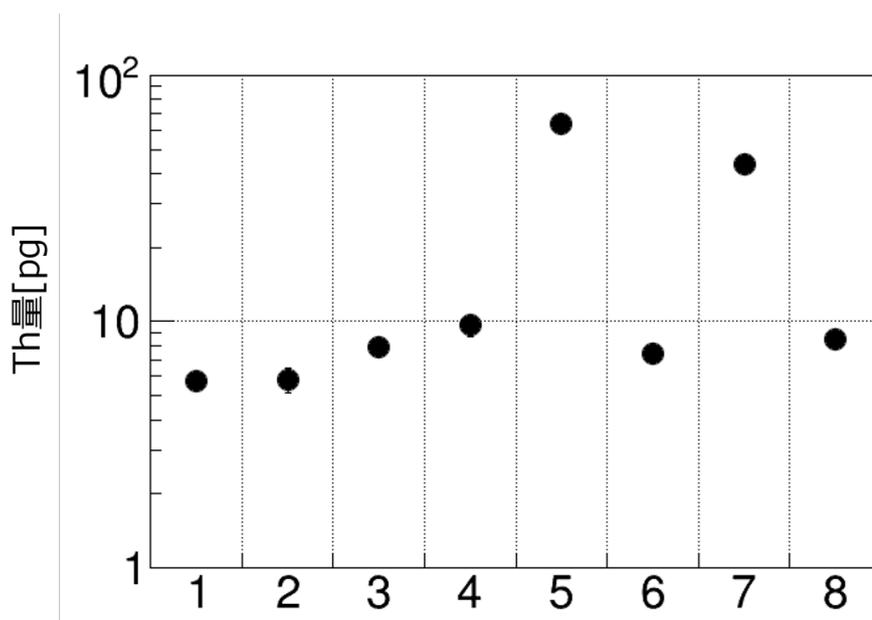


図 B.7: 粉末状 3 度目純化試料の各部位の  $^{232}\text{Th}$  量。横軸の 1 から 6 は純化試料の部位の番号、7 は PC での洗い出しの測定量、8 は硝酸での洗い出しの測定量を表す。

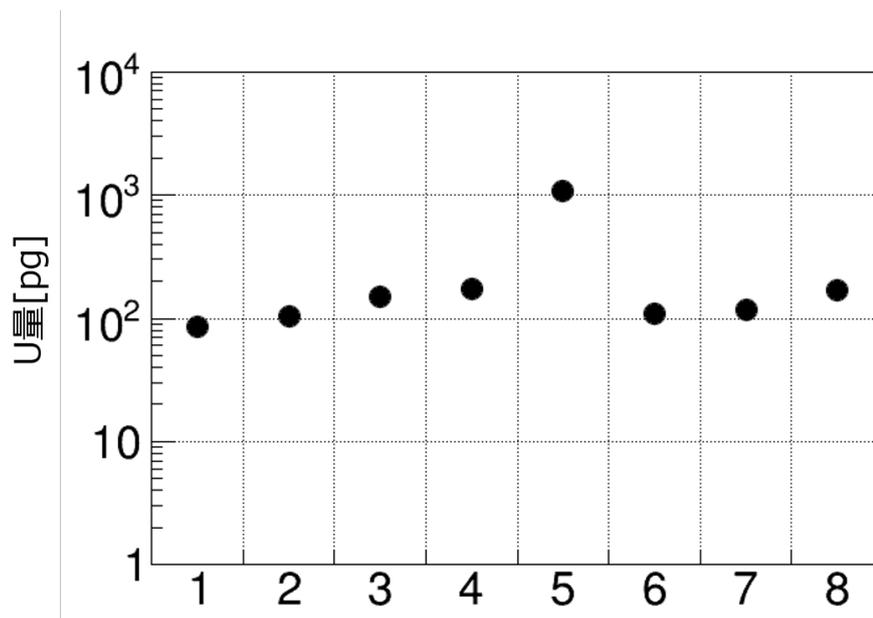


図 B.8: 鱗片状 1 度目純化試料の各部位の  $^{238}\text{U}$  量。横軸の 1 から 6 は純化試料の部位の番号、7 は PC での洗い出しの測定量、8 は硝酸での洗い出しの測定量を表す。

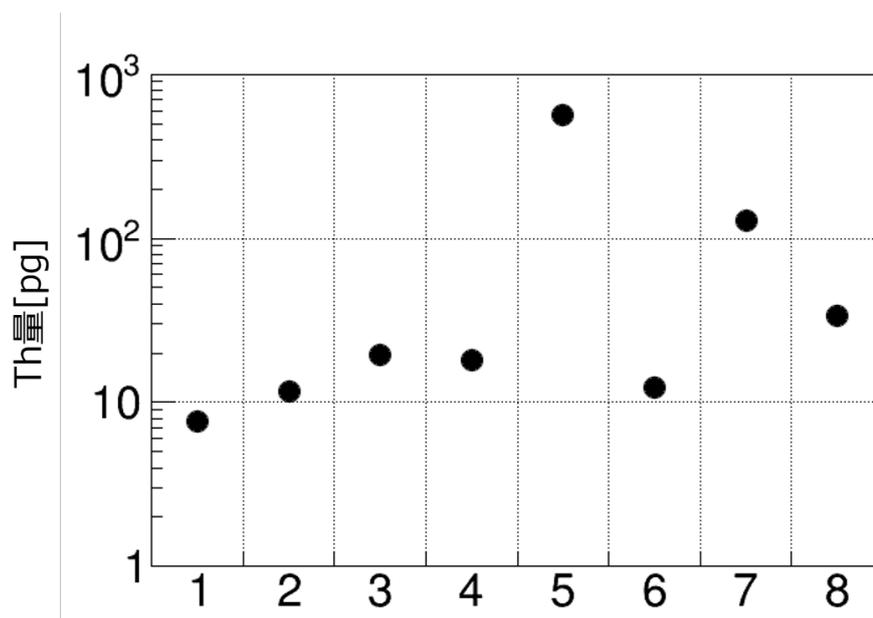


図 B.9: 鱗片状 1 度目純化試料の各部位の  $^{232}\text{Th}$  量。横軸の 1 から 6 は純化試料の部位の番号、7 は PC での洗い出しの測定量、8 は硝酸での洗い出しの測定量を表す。

## 付録C Bis-MSBの溶媒の攪拌洗浄による純化

再結晶による純化では、溶媒であるPCにBis-MSBが溶解することにより、再結晶したBis-MSBの歩留まりが悪くなり、必要なBis-MSBの量がその分だけ必要になる。そのため、歩留まりが良いと期待される、溶媒での洗浄を行うことでBis-MSBの表面の $^{238}\text{U}$ と $^{232}\text{Th}$ を低減する事を目的に実験を行った。本研究においては、超純水とプソイドクメンを用いて攪拌洗浄による純化を行った。

### C.0.1 超純水での攪拌洗浄による純化

Bis-MSBは超純水に対し溶解しない疎水性を持つ。そのため、超純水での洗浄によりがBis-MSBに対して $^{238}\text{U}$ と $^{232}\text{Th}$ を低減する事ができればBis-MSBのロスがなく純化ができる。本研究では以下の手順で攪拌洗浄を行った。

1. 200mLの合成石英製のビーカーに粉末状Bis-MSB3.00g、超純水を110gを秤量した。
2. ビーカーに回転子を入れ、室温下でスターラーで80分攪拌洗浄した。
3. ビーカーから超純水を廃液にして、Bis-MSBを薬包紙を載せた時計皿に移し、40°Cに設定したホットプレート上で1晩乾燥させ、2.13gの試料が得られた。(図C.1)

### 測定結果

超純水で洗浄したBis-MSBを0g,0.1g,0.3g,0.5gのセットで灰化し、前述した3.16の手順で放射性不純物量の測定を行った。その測定結果を以下の図C.2に示す。また、その傾きから得られる濃度を回収率で補正した測定値を表C.1に示す。

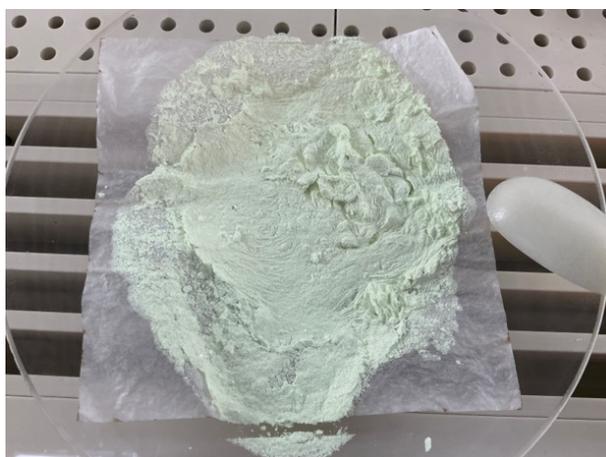


図 C.1: 超純水で攪拌洗浄した Bis-MSB を乾燥させたもの

この結果から超純水で攪拌洗浄した試料の  $^{238}\text{U}$  についてはわずかに濃度が減少していたが、 $^{232}\text{Th}$  については純化前の誤差の範囲内であった。

したがって、室温下での超純水による攪拌洗浄には Bis-MSB 中の  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度の純化の効果がないことが分かった。ただ、 $^{238}\text{U}$  については  $1\sigma$  程度の純化が見られたため、Bis-MSB の表面に付着するマイクロなゴミやほこりの除去が行えた可能性がある。

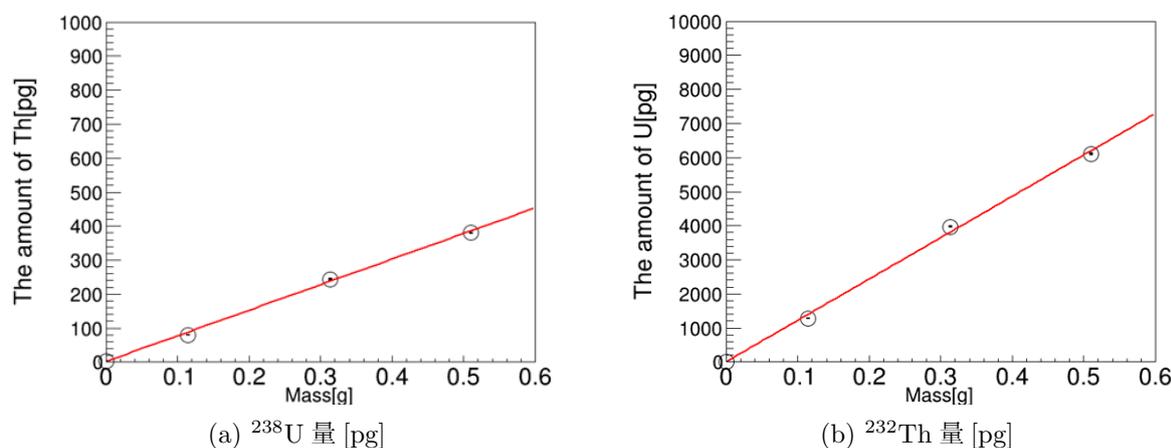


図 C.2: 超純水で攪拌洗浄した試料の  $^{238}\text{U}$  量 (左) と  $^{232}\text{Th}$  量 (右)[pg]

表 C.1: 超純水の攪拌洗浄による Bis-MSB の放射性不純物濃度の測定結果

	$^{238}\text{U}$ [ppt]	$^{232}\text{Th}$ [ppt]
粉末状 Bis-MSB	$(1.54 \pm 0.07) \times 10^4$	$(8.54 \pm 0.58) \times 10^2$
超純水の攪拌洗浄	$(1.34 \pm 0.07) \times 10^4$	$(8.25 \pm 0.40) \times 10^2$
本研究での要求値	$3 \times 10^1$	$1 \times 10^0$

### C.0.2 PC での攪拌洗浄による純化

5.8.1 の超純水を PC に置き換えて同様の手法で攪拌洗浄を行った。乾燥させたところ最終的に 2.57g の試料が得られた。

#### 測定結果

パターンソンをとるために 5.8.1 と同様に 0g, 0.1g, 0.3g, 0.5g のセットで灰化してサンプルを作製し、ICP-MS で測定を行った。その結果を以下の図 C.3 に示す。また、その傾きから得られる濃度を回収率で補正した測定値を表 C.2 に示す。

$^{238}\text{U}$  濃度に関しては低減していることが確認されたが、 $^{232}\text{Th}$  濃度については、純化前と誤差の範囲内で一致していた。したがって、PC の攪拌洗浄単体での純化は再結晶に比べて低減能力が低いことが確認できた。

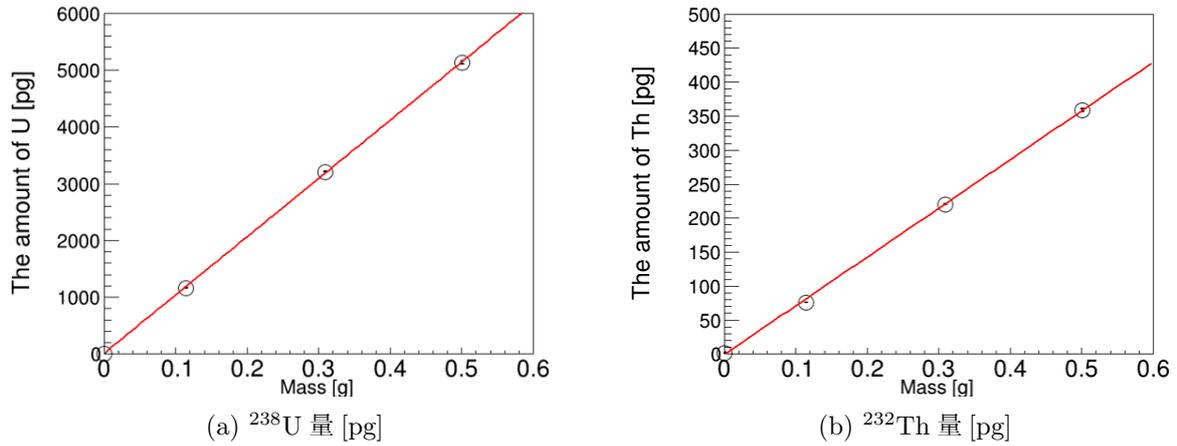


図 C.3: PC で攪拌洗浄した試料の  $^{238}\text{U}$  量 (左) と  $^{232}\text{Th}$  量 (右)[pg]

表 C.2: PC の攪拌洗浄による Bis-MSB の放射性不純物濃度の測定結果

	$^{238}\text{U}$ [ppt]	$^{232}\text{Th}$ [ppt]
粉末状 Bis-MSB	$(1.54 \pm 0.07) \times 10^4$	$(8.54 \pm 0.58) \times 10^2$
PC の攪拌洗浄	$(1.13 \pm 0.05) \times 10^4$	$(7.86 \pm 0.34) \times 10^2$
本研究での要求値	$3 \times 10^1$	$1 \times 10^0$

## 付録D 偏析による純化試料の固体での励起・蛍光スペクトル測定

純化前後の Bis-MSB の固体試料において光学的特性が変化していないか調べるために励起・蛍光スペクトルを測定した。

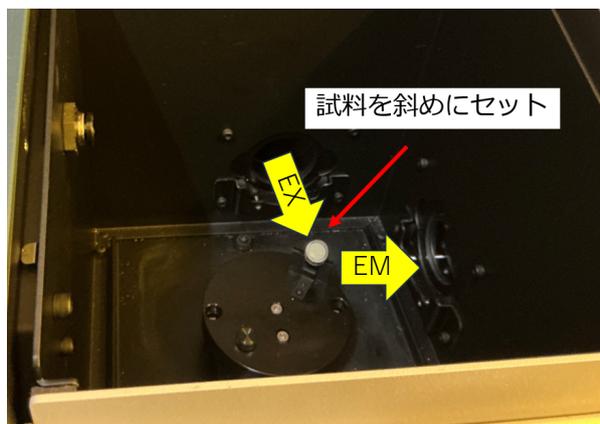
東北大学金属材料研究所吉川研究室の分光蛍光光度計 JASCO の FP-8300(図 D.1) を使用した。

固体試料を測定するために使用した石英セルは東北大学金属材料研究所の黒澤俊介先生が設計したものを用いて測定した(図 D.1)。

石英セルは直径 10mm, 高さ 10mm の円柱型石英ガラス容器である。また、石英セルにかぶせる石英ガラスのフタがあり、こちらは直径 10mm, 厚さ 0.5mm の円状である。

この容器の高さ半分まで Bis-MSB を入れ、シリコングリスの EJ-550 を石英セルの高さまで満たした。

この時、純化後の Bis-MSB 及び鱗片状 Bis-MSB は結晶の粒径が大きかったため、ユニパックに入れた状態のまま乳鉢と乳棒を用いて3分ほど砕き、粒径を小さくした。なお、この時の粒径は測定していない。



(a) 分光蛍光光度計 JASCO FP-8300



(b) 測定に用いた石英セルに詰めた Bis-MSB

図 D.1: 散乱光を少なくするため、石英セルは分光蛍光光度計の試料ホルダーに斜めにセットし、石英セルの底面に励起光が当たるようにした。黒テープを石英セルの側面に貼り付けさらに散乱光を少なくした。

## 測定結果

以下の試料について励起・蛍光スペクトル測定を行った。励起波長は 260nm～500nm、蛍光波長は 270nm～800nm の範囲で 2nm 刻みで測定を行った。

1. 粉末状の Bis-MSB
2. 粉末状 1 度目純化試料
3. 粉末状 2 度目純化試料
4. 粉末状 3 度目純化試料
5. 鱗片状の Bis-MSB

鱗片状 1 度目純化の Bis-MSB については装置利用の関係上測定できなかった。  
純化前後の粉末状 Bis-MSB の固体試料の励起・蛍光スペクトルの以下の図 D.2 に示す。

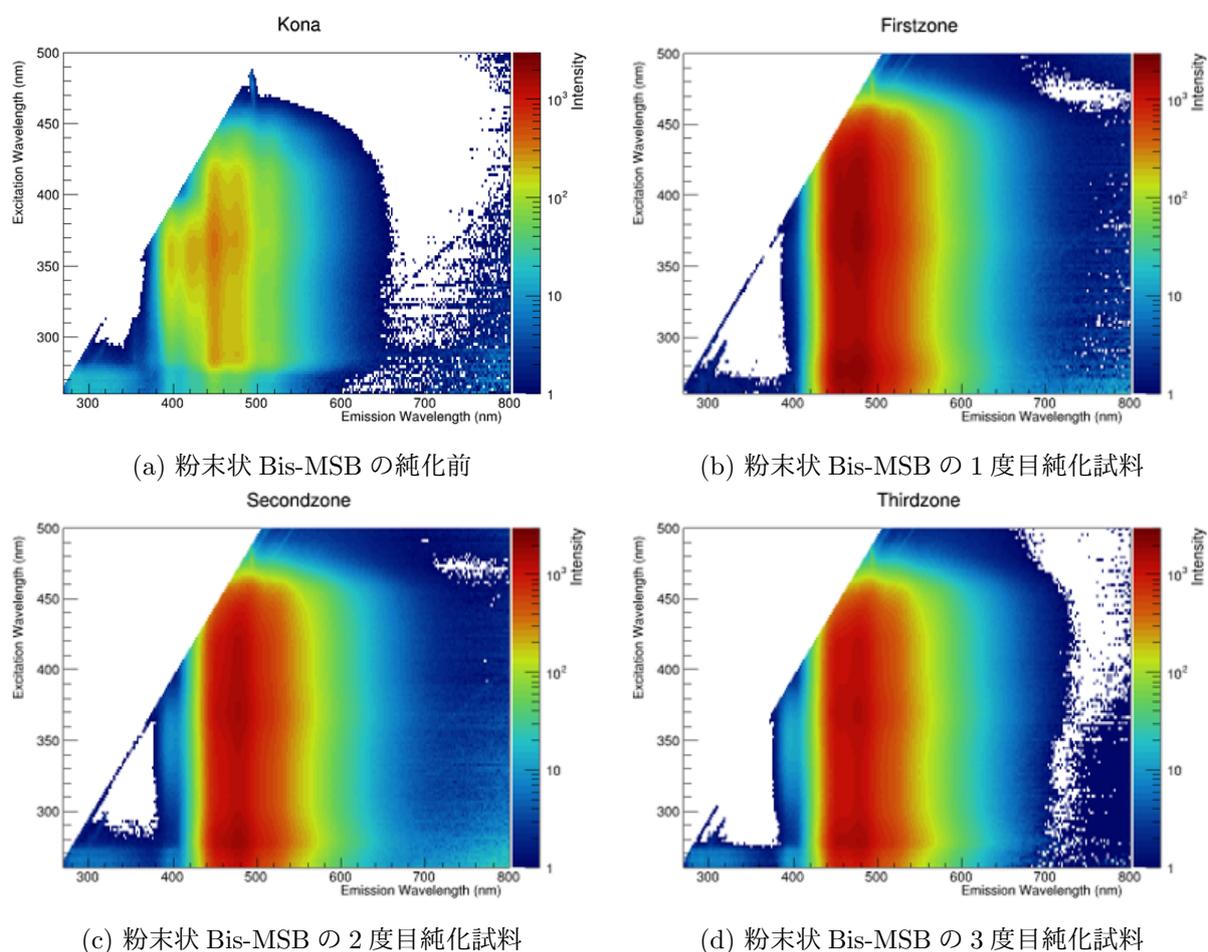


図 D.2: 粉末状 Bis-MSB の固体試料での励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が励起波長、横軸が蛍光波長であり、対応する光強度を色で表現している。

結果を見ると、純化前と純化後で概形が異なっていることが分かる。また、測定条件はいずれの測定でも同じだが、粉末状 Bis-MSB を測定した日が純化後 Bis-MSB の試料と異なるため、装置の強度が変化し、全体的な光強度が異なっていると考えられる。そのため、励起スペクトルと

蛍光スペクトルをそれぞれ蛍光波長、励起波長を固定したスペクトルを強度を規格化することで純化前後のスペクトルの変化を確認する。

純化前の粉末状 Bis-MSB について蛍光波長を 448nm に固定したときの励起スペクトルと励起波長を 366nm に固定したときの蛍光スペクトルと、偏析による純化後の Bis-MSB について蛍光波長を 478nm に固定したときの励起スペクトルと励起波長を 276nm に固定したときの蛍光スペクトルを以下の図 D.3 に示す。「kona」は偏析による純化前の粉末状 Bis-MSB、「First」、「Second」、「Third」は偏析による純化回数とその試料を示す。また、「EX」と付記したものは励起スペクトル、「EM」と付記したものは蛍光スペクトルを示す。

この結果をみると、純化前後で励起・蛍光スペクトルともに概形が変化している。これは、試料の粒径の大きさが関係している可能性が考えられる。純化前の試料の方が粉末状であるため粒径が小さく、隣の粒子までの間隙があるため、粒子表面での蛍光が間隙に入ること観測される長波長の蛍光の強度が小さくなり、純化後の試料に比べ長波長側の蛍光が観測されていない可能性が考えられる。(図 D.4)

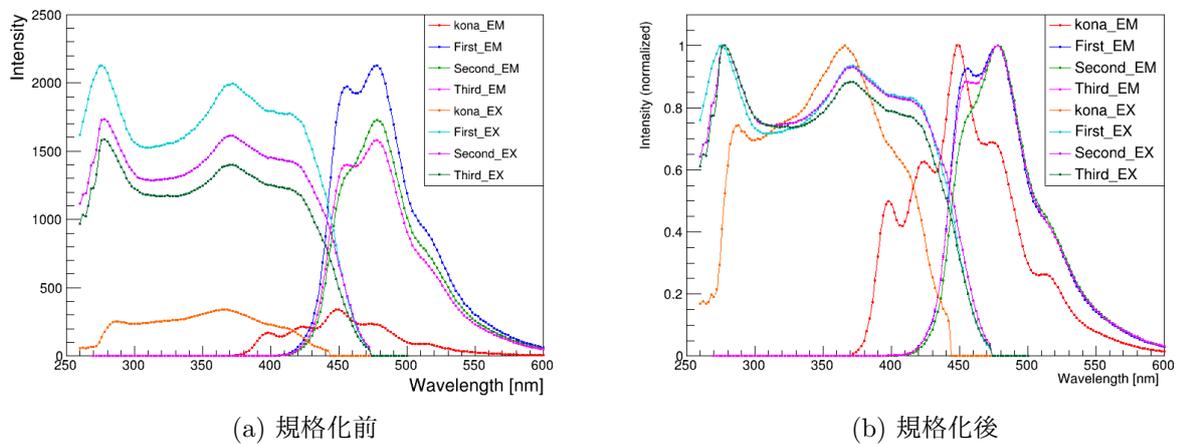


図 D.3: 偏析による純化前後の粉末状 Bis-MSB の固体での励起・蛍光スペクトルの測定結果。縦軸が強度、横軸が蛍光波長である。右図は左図について最大の強度を 1 としてすべての強度を規格化した図

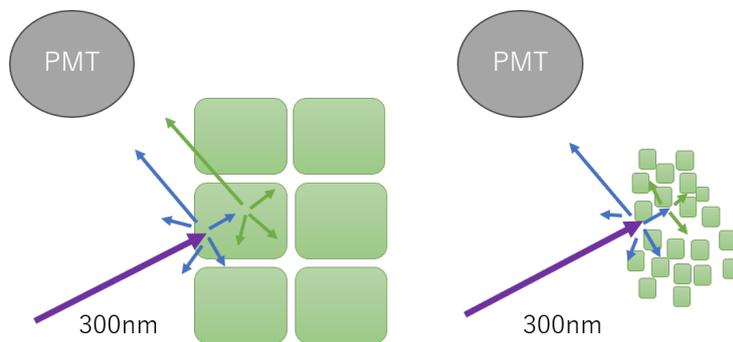


図 D.4: 粒子の粒径の大小による蛍光波長の違い

また、鱗片状の Bis-MSB の固体試料の励起・蛍光スペクトルの以下の図 D.5 に示す。概形は、粉末状 Bis-MSB を偏析により純化した試料と比べ変化は見られない。

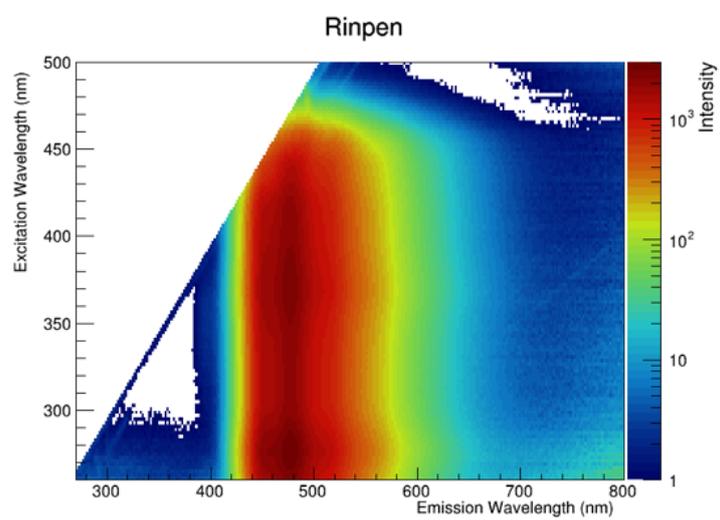


図 D.5: 鱗片状 Bis-MSB の固体試料での励起・蛍光スペクトルの測定結果。

## 謝辞

本研究の執筆及び研究活動にあたり多くの皆様のご協力のもと進めることができました。心より感謝申し上げます。

指導教官である岸本先生には、研究テーマの決定から研究の方針、実験の段取り、実験結果の相談など全てにおいてご指導いただきました。研究活動に未熟な私を時には厳しく指導していただきながらここまで成長することができました。特に毎週のミーティングにおいては、研究結果の議論だけではなく、研究結果の共有に関するスライドの構成や図の見せ方などの、如何に相手にわかりやすいように伝えるかということ強くご指導いただくなど、社会人に必要なコミュニケーションの手法を学ばせていただきました。2年間という短い間でしたが、指導いただく中でも有意義な時間を過ごせたと思います。ありがとうございました。

市村先生には研究活動の様々な場面で支えていただきました。諸事情で研究が思うようなスケジュールで進まなかった際にも修論執筆に向けて筋道を立てていただいたり、励ましの言葉をかけていただいたりと落ち込んでいた私を引っ張り上げていただきました。また、不安があった修論のスライドの添削や発表練習などを直前まで親身に対応していただきありがとうございます。

清水先生にはLS ミーティングでご指導いただきました。M1 でのタンク内のLSやBOについての研究で大変お世話になりました。実際に現地にご一緒させていただき、取引先との協働やコミュニケーションの取り方などを深く学ばせていただきました。

畑先生には長期の筑波の出張に付いて来ていただいたり、スライドの添削などの細かい部分まで支えていただきました。実験の進捗や結果などについて積極的に話しかけていただき、不安を取り除いていただきました。

蜂谷先生には偏析手法の見学やツールの作製をはじめ、毎週のミーティングで大変お世話になりました。

また、筑波大学の坂口先生、高久先生にも大変お世話になりました。化学の知識が本当になかった私に対してICP-MSの原理はもちろん極微量測定の手法を一から教えていただきました。実験手法から実験日程の立て方、実際にKamLANDに使うまでの工程まで含めて化学の専門家の角度から助言およびご指導いただきました。筑波での実験はほとんど1人で行っており最初は寂しさがありました。先生方はもちろん筑波大学の学生の皆様にも暖かく迎え入れていただき、のびのびと実験をやらせていただきました。

当時、東北大学金属材料研究所の黒澤先生、山路先生にも偏析の試料の作製や蛍光スペクトルの測定などで大変お世話になりました。実験データの解釈等のご相談を幾度もさせていただきました。

技術職員の根本さん、鈴木さん、山田さんにもクリーンルームの大清掃や液シン部屋の薬品の管理等で大変お世話になりました。研究活動の根幹を支えていただき、ありがとうございます。

また、センターの他の先生方にも大変お世話になりました。神岡の先生方にはシフト等でお世話になりました。

センターの先輩、同期、後輩の皆様にも研究活動のすべてにおいてご協力いただきました。また、佐々木君には筑波での出張に必要な備品を送っていただいたり、器具の洗浄を行っていただ

きました。また、同期にはとても感謝しております。他大学から入ってきた私に実験手法を惜しみなくご教示いただいたり、進路の相談などをさせていただいたりしました。

KamLAND に携わった全てが大切な経験と思い出として残っています。皆様、本当にありがとうございました。

## 参考文献

- [1] 天文学辞典. URL: <https://astro-dic.jp/elementary-particle/>.
- [2] B. Aharmim, S. N. Ahmed, and A. E. Anthony et al. Electron energy spectra, fluxes, and day-night asymmetries of  $^8\text{B}$  solar neutrinos from measurements with nacl dissolved in the heavy-water detector at the sudbury neutrino observatory. *Phys. Rev. C*, 72:055502, Nov 2005. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.72.055502>, doi:10.1103/PhysRevC.72.055502.
- [3] K. Abe, J. Adam, and Aihara et al. Observation of electron neutrino appearance in a muon neutrino beam. *Phys. Rev. Lett.*, 112:061802, Feb 2014. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.061802>, doi:10.1103/PhysRevLett.112.061802.
- [4] Frank T. Avignone, Steven R. Elliott, and Jonathan Engel. Double beta decay, majorana neutrinos, and neutrino mass. *Rev. Mod. Phys.*, 80:481–516, Apr 2008. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.80.481>, doi:10.1103/RevModPhys.80.481.
- [5] K. Chiba S. Abe, T. Araki and T. Eda et al. Search for majorana neutrinos with the complete kamland-zen dataset. URL: <https://arxiv.org/abs/2406.11438>.
- [6] A. Gando et al. Limit on neutrinoless  $\beta\beta$  decay of  $^{136}\text{Xe}$  from the first phase of kamland-zen and comparison with the positive claim in  $^{76}\text{Ge}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 110:062502, Feb 2013. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.062502>, doi:10.1103/PhysRevLett.110.062502.
- [7] A. Gando et al. Search for majorana neutrinos near the inverted mass hierarchy region with kamland-zen. *Phys. Rev. Lett.*, 117:082503, Aug 2016. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.082503>, doi:10.1103/PhysRevLett.117.082503.
- [8] 後藤杏奈 (2022) 修士論文, 東北大学, 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. URL: [https://www.awa.tohoku.ac.jp/KamLAND-Zen/internal/ThesisFile\\_KamLAND-Zen/goto\\_anna\\_m.pdf](https://www.awa.tohoku.ac.jp/KamLAND-Zen/internal/ThesisFile_KamLAND-Zen/goto_anna_m.pdf).
- [9] 井上邦雄 (2021) 「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』 . URL: <https://indico.icrr.u-tokyo.ac.jp/event/608/contributions/3542/attachments/2132/2819/CRCKamLAND220210810.pdf>.
- [10] 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」 . URL: [https://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/low\\_5991-0320JAJP.pdf](https://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/low_5991-0320JAJP.pdf).

- [11] 倉澤真帆 (2023) 「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」, 修士論文, 東北大学 . URL: [https://www.awa-tohoku.ac.jp/Thesis/ThesisFile/kurasawa\\_maho\\_m.pdf](https://www.awa-tohoku.ac.jp/Thesis/ThesisFile/kurasawa_maho_m.pdf).
- [12] 千葉健太郎 (2025) 「kamland2-zen のための波長変換剤に対するゾーンメルティング等の純化方法の研究と icp 質量分析器による極微量放射性元素の高感度測定」, 修士論文, 東北大学. URL: [https://www.awa-tohoku.ac.jp/Thesis/ThesisFile/chiba\\_kentaro\\_m.pdf](https://www.awa-tohoku.ac.jp/Thesis/ThesisFile/chiba_kentaro_m.pdf).
- [13] Ivan Esteban, M. C. Gonzalez-Garcia, Michele Maltoni, Ivan Martinez-Soler, João Paulo Pinheiro, and Thomas Schwetz. NuFit-6.0: updated global analysis of three-flavor neutrino oscillations. *JHEP*, (12):216, 2024. [arXiv:2410.05380](https://arxiv.org/abs/2410.05380), [doi:10.1007/JHEP12\(2024\)216](https://doi.org/10.1007/JHEP12(2024)216).
- [14] 渡部一歩 (2024) 「kamland2-zen 実験で使用するキセノン含有液体シンチレータの特性研究および組成決定」, 修士論文, 東北大学. URL: [https://www.awa-tohoku.ac.jp/Thesis/ThesisFile/watanabe\\_kazuho\\_m.pdf](https://www.awa-tohoku.ac.jp/Thesis/ThesisFile/watanabe_kazuho_m.pdf).
- [15] 三本杉洸斗 (2021) 「kamland2-zen 実験のための集光ミラーの形状最適化」, 修士論文, 東北大学. URL: [https://www.awa-tohoku.ac.jp/Thesis/ThesisFile/sambonsugi\\_hiroto\\_m.pdf](https://www.awa-tohoku.ac.jp/Thesis/ThesisFile/sambonsugi_hiroto_m.pdf).
- [16] Y. Gando S. Obara and K. Ishidoshiro. Scintillation balloon for neutrinoless doublebeta decay search with liquid scintillator detectors. *Progress of Theoretical and Experimental Physics*, 2019. [doi:10.1093/ptep/ptz064](https://doi.org/10.1093/ptep/ptz064).
- [17] H. ozaki (2020) “high sensitivity search for neutrinoless double-beta decay in kamlandzen with double amount of  $^{136}\text{Xe}$ ,” ph.d. dissertation, tohoku university,. URL: <https://cir.nii.ac.jp/crid/1110287442936923520>.
- [18] 「agilent8900 トリプル四重極 icp-ms 技術概要」. URL: [https://www.chem-agilent.com/pdf/low\\_5991-6942JAJP.pdf](https://www.chem-agilent.com/pdf/low_5991-6942JAJP.pdf).
- [19] 「icp-ms の基礎と原理: 測定方法」. URL: <https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1007766>.
- [20] Tamapure-aa-100. URL: <https://www.tama-chem.co.jp/products/reagents/>.
- [21] M. tatsumoto and c.c.patterson (1963) “concentrations of common lead in some atlantic and mediterranean waters and in snow,” *nature*, vol. 199, p. 350 - 352. [doi:10.1038/199350a0](https://doi.org/10.1038/199350a0).
- [22] Ichimura et al. Development of a method to measure trace levels of uranium and thorium in scintillation films. *Progress of Theoretical and Experimental Physics*, 2024(6):063H01, 05 2024. [arXiv:https://academic.oup.com/ptep/article-pdf/2024/6/063H01/58196111/ptae071.pdf](https://academic.oup.com/ptep/article-pdf/2024/6/063H01/58196111/ptae071.pdf), [doi:10.1093/ptep/ptae071](https://doi.org/10.1093/ptep/ptae071).