

# 公募研究：メタルスカベンジャー による極低放射能化技術の開発

新学術「地下素核研究」領域研究会

2015年5月17日

東北大学ニュートリノ科学研究センター

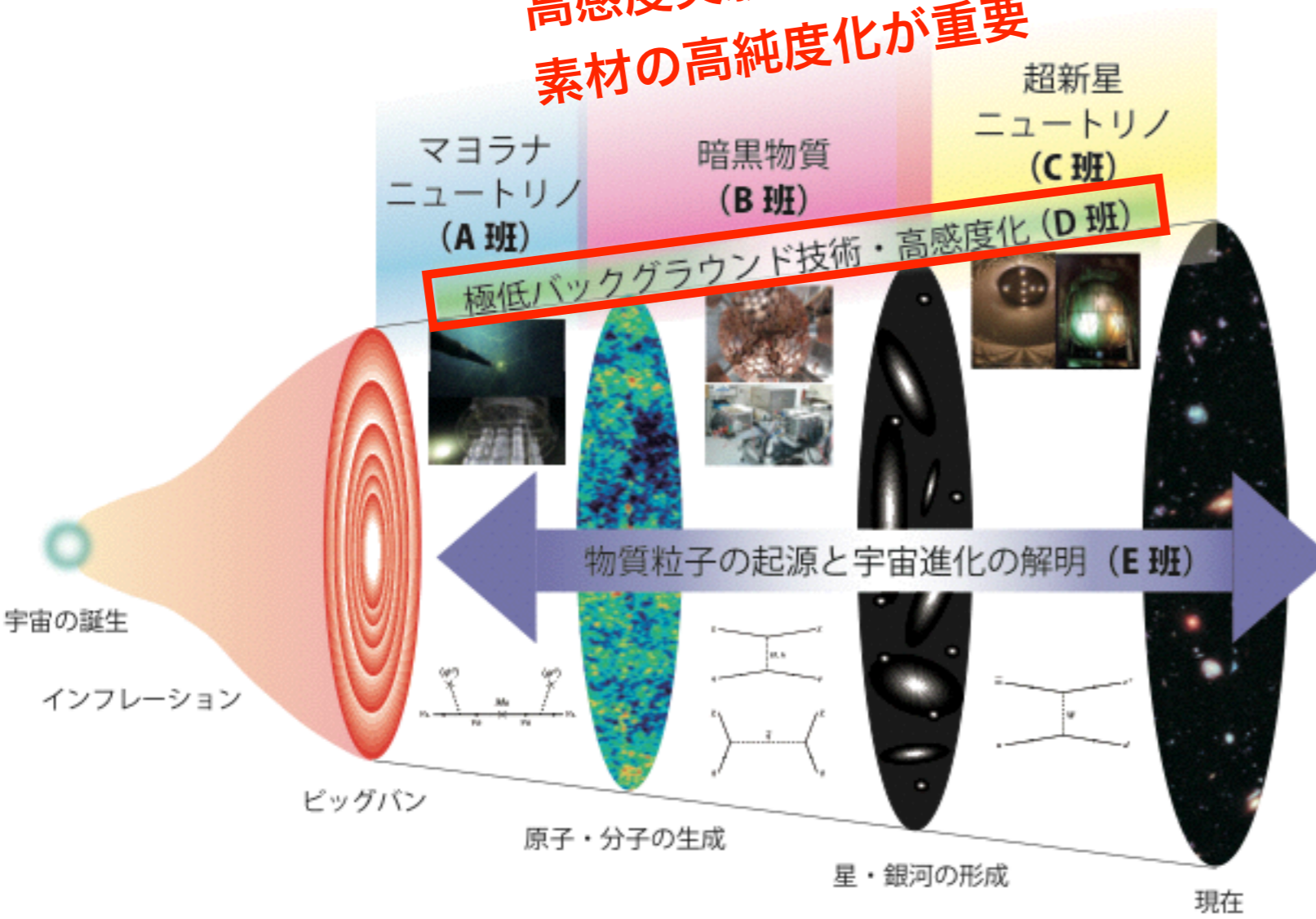
清水 格

# 研究の目的

公募研究：メタルスカベンジャーによる極低放射能化技術の開発

期間：平成27～28年 D01班関連

高感度実験のためには  
素材の高純度化が重要



A,B,C班の共通課題

極低放射能のさらなる追求



微量放射性不純物を  
除去する純化技術の  
向上を目指す

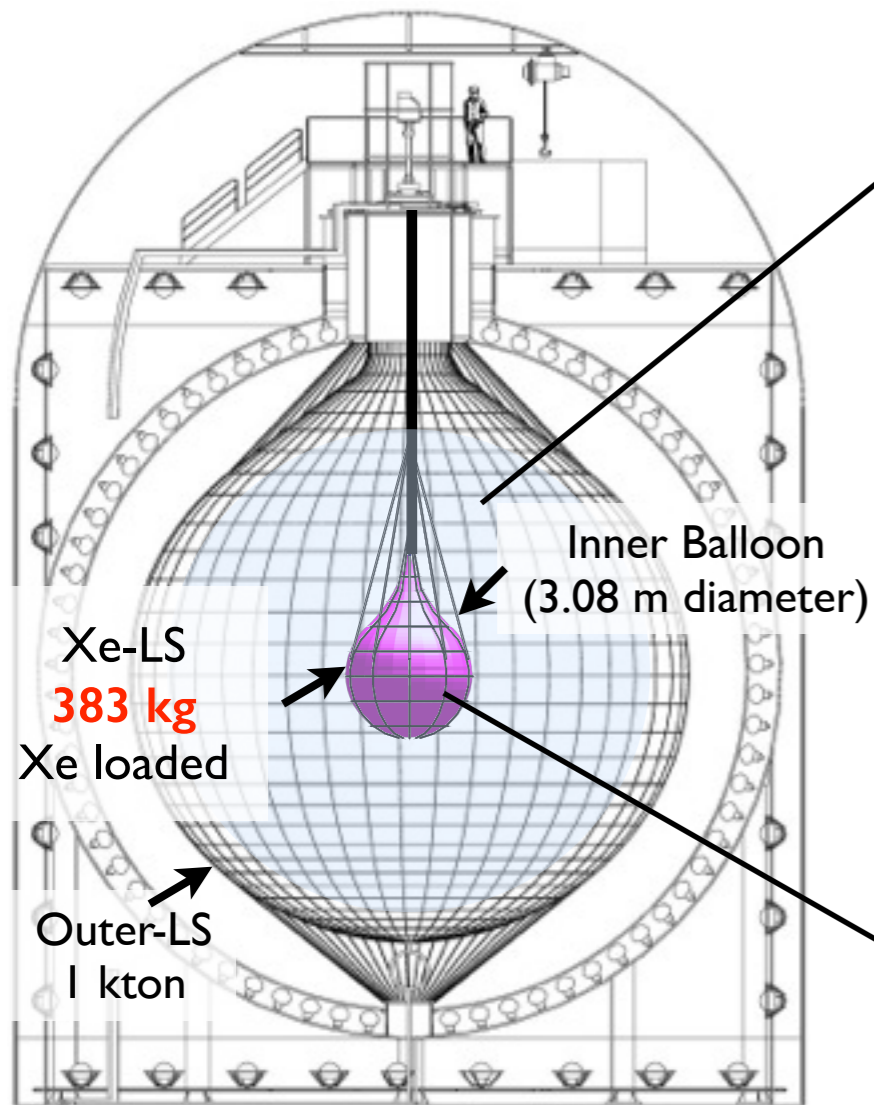
多目的で大型化にも対応できる純化手法の候補

→ **メタルスカベンジャー（金属捕捉材）による吸着法**

# KamLANDにおける放射性重金属

## KamLAND 検出器

1000トン液体シンチレータ



## KamLAND (Outer-LS)

原子炉・地球ニュートリノ

$^{210}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Pb}$

太陽ニュートリノ

$^{210}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$

液液抽出・蒸留による純化

## KamLAND-Zen (Xe-LS)

$2\nu\beta\beta$

$^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  
 $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$

$0\nu\beta\beta$

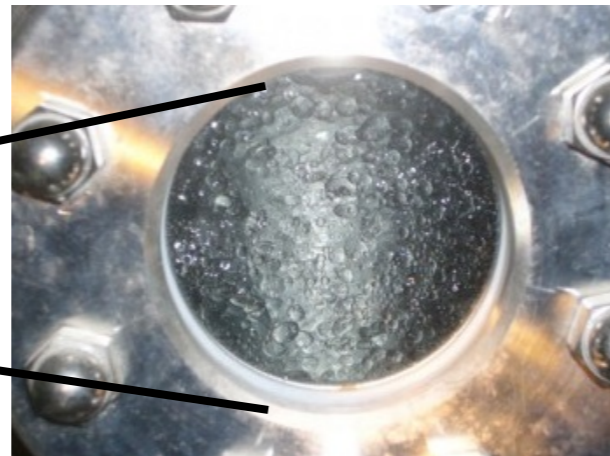
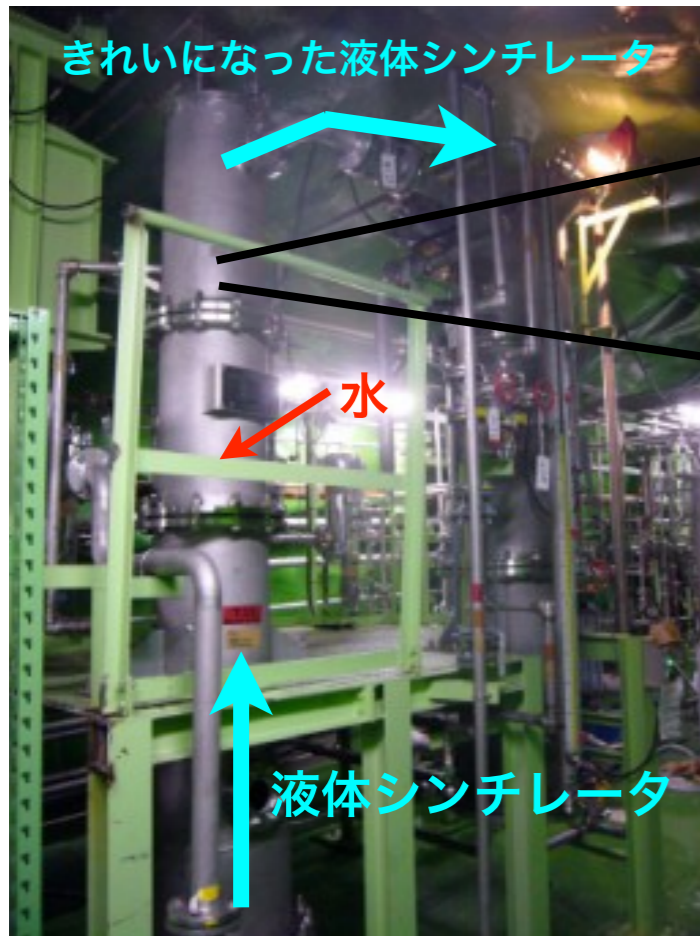
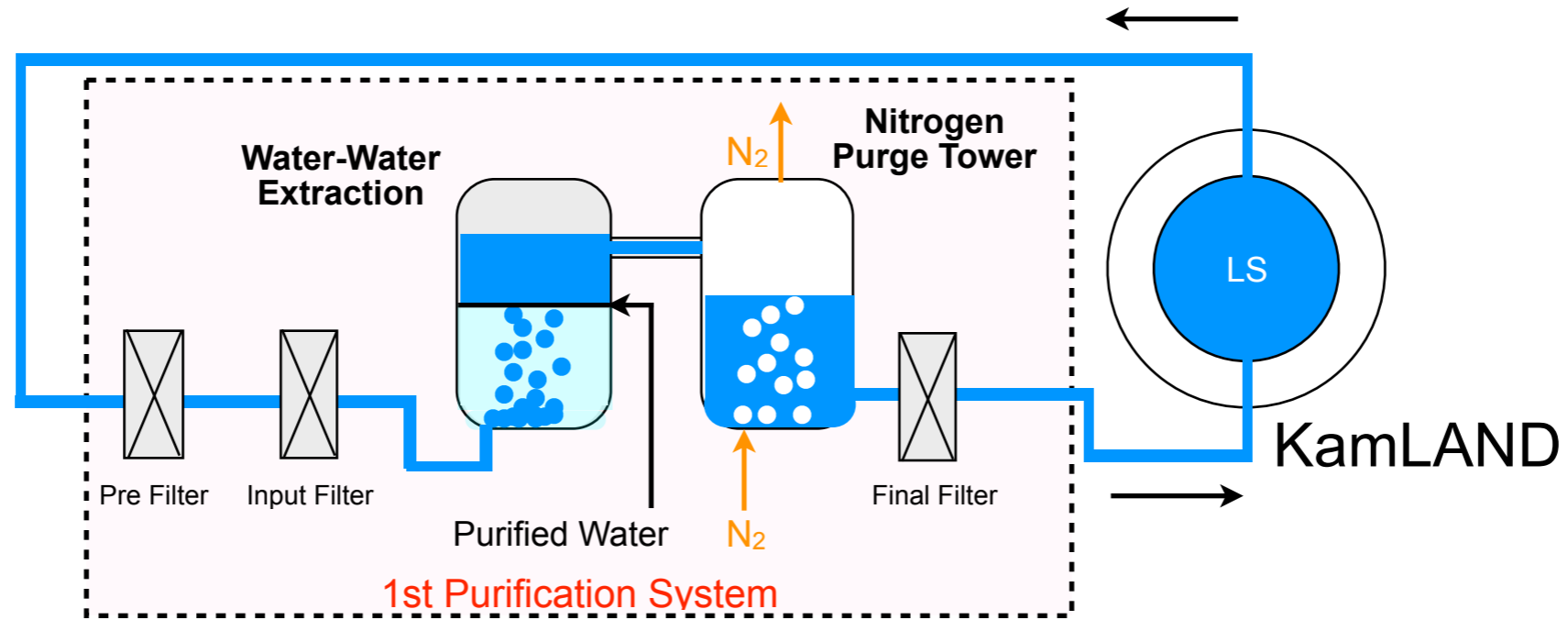
$^{110\text{m}}\text{Ag}$ ,  $(^{208}\text{Bi})$ ,  $(^{88}\text{Y})$ ,  $(^{60}\text{Co})$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$

液液抽出・蒸留による純化

放射性重金属は主要なバックグラウンド源となっている

# 液体シンチレータの純化：液液抽出

## 液液抽出法



水で洗っている写真

$^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ の除去に対して効果的

$^{238}\text{U}$   $3.5 \times 10^{-18}$  g/g  $^{232}\text{Th}$   $5.2 \times 10^{-17}$  g/g

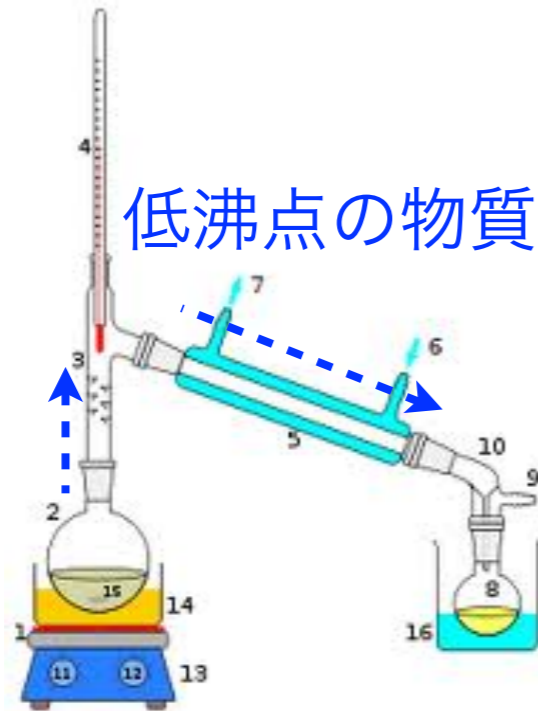
$^{210}\text{Pb}$ は液体シンチレータ中で有機鉛を作る

→ 液液抽出による純化は不向き



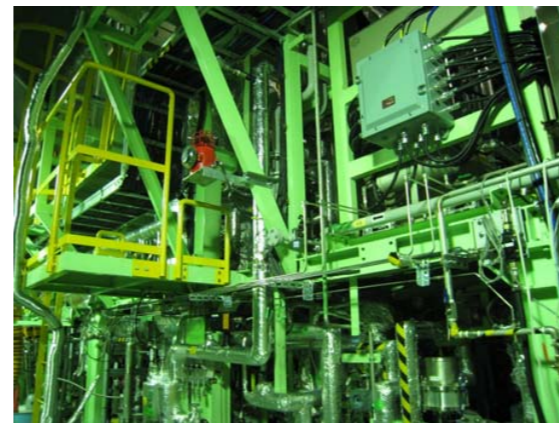
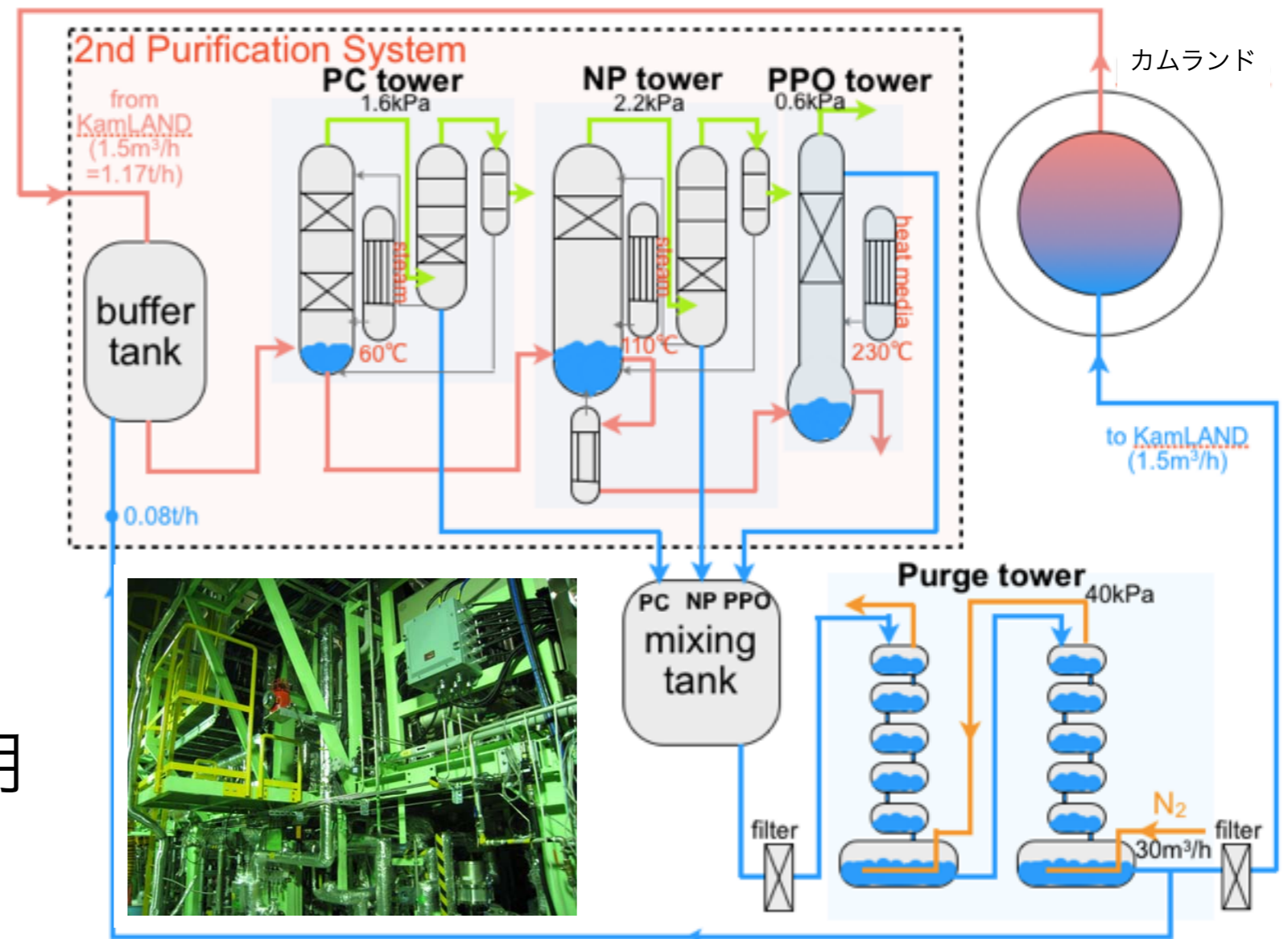
# 液体シンチレータの純化：蒸留

## 蒸留法



高沸点の物質

物質の沸点の違いを利用して、不純物を除去



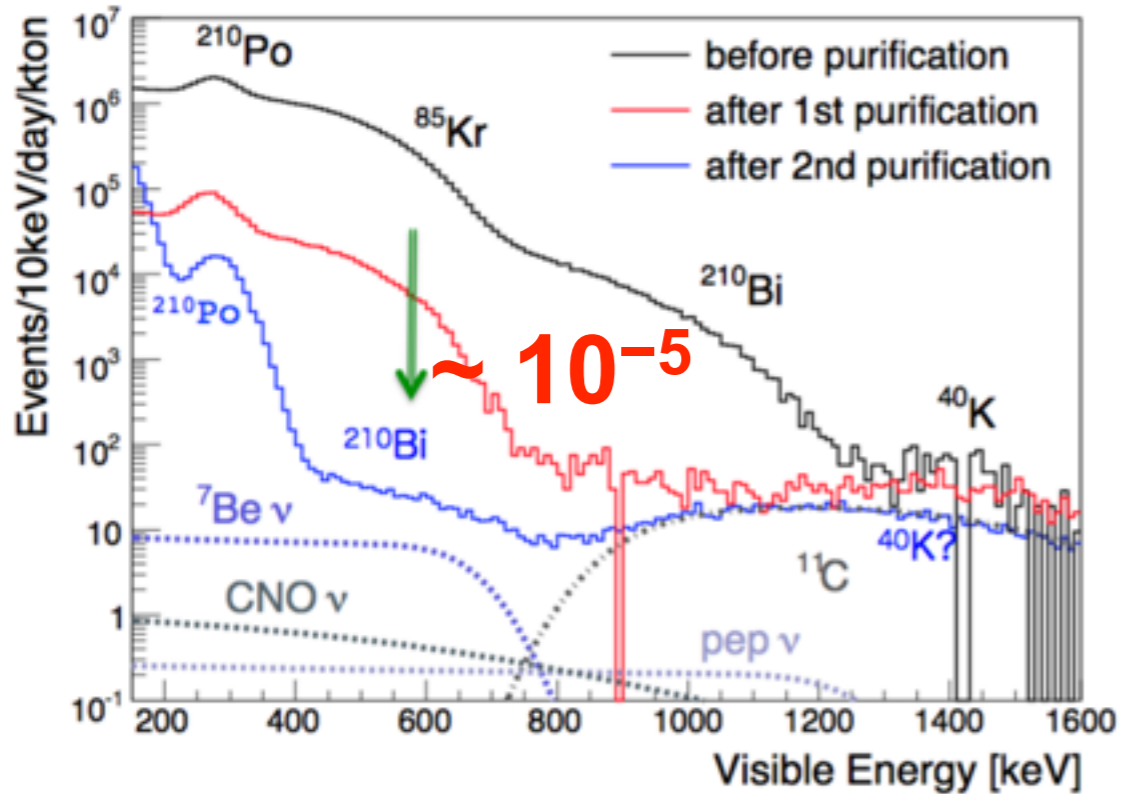
液液抽出では除去できなかったPbにも効果的  
さらに純化してバックグラウンドを低減

reduction factor  $^{85}\text{Kr}$   $6 \times 10^{-6}$   $^{210}\text{Bi}$  ( $^{210}\text{Pb}$ )  $8 \times 10^{-4}$   $^{210}\text{Po}$   $5 \times 10^{-2}$

→ 太陽・地球ニュートリノ測定、二重ベータ崩壊探索

# 太陽・地球ニュートリノ測定

## 太陽ニュートリノ



862 keV  $^7\text{Be}$  太陽 $\nu$ フラックス

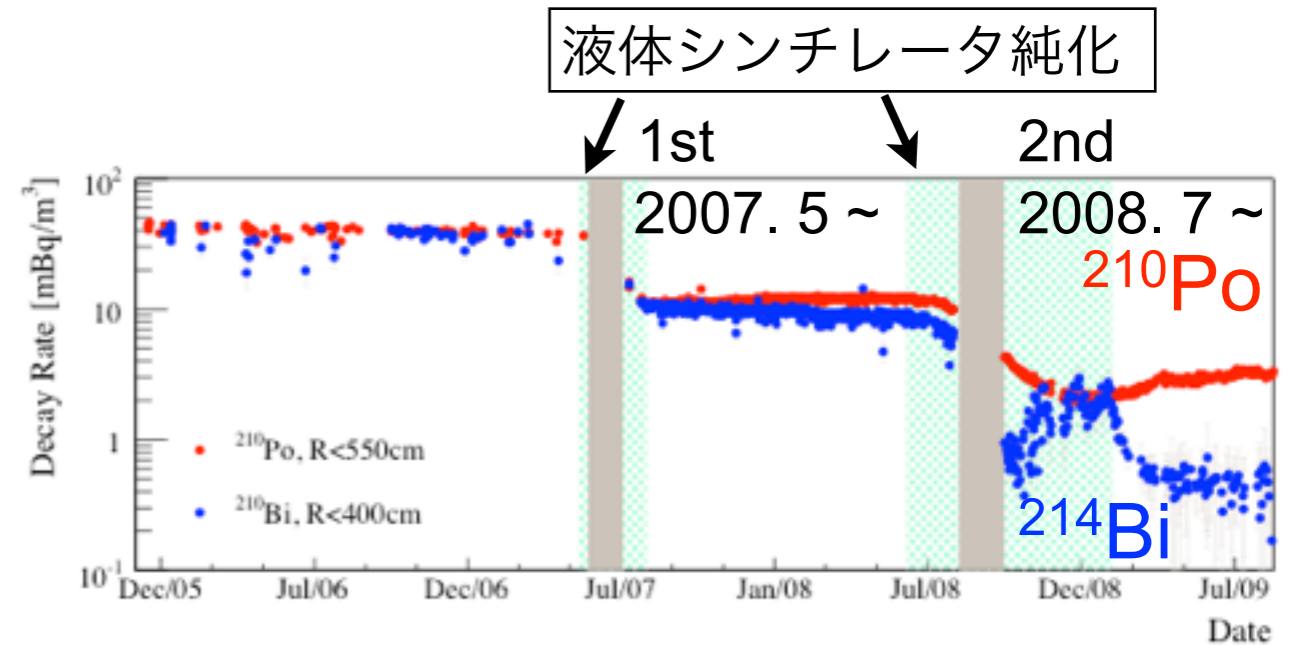
$$3.26 \pm 0.50 \times 10^9 / \text{cm}^2 / \text{s}$$

$$5.82 \pm 0.98 \times 10^9 / \text{cm}^2 / \text{s} \quad (\nu \text{振動前})$$

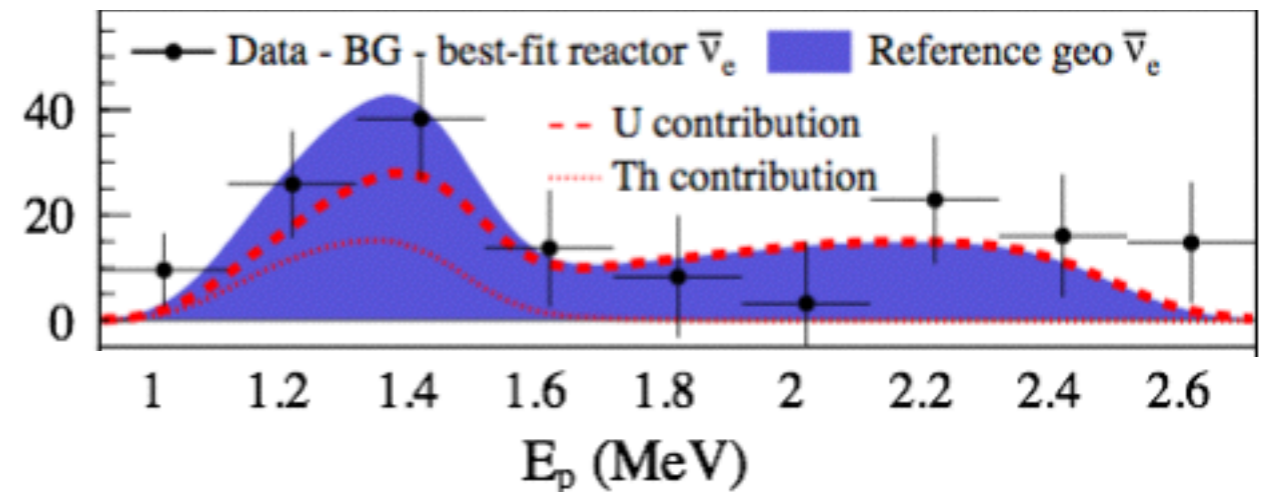
低エネルギー太陽 $\nu$ 振動を確認

arXiv:1405.6190

## 地球ニュートリノ



$$(\alpha, n) \sim 1 / 20$$



U/Th地球反 $\nu$ フラックス

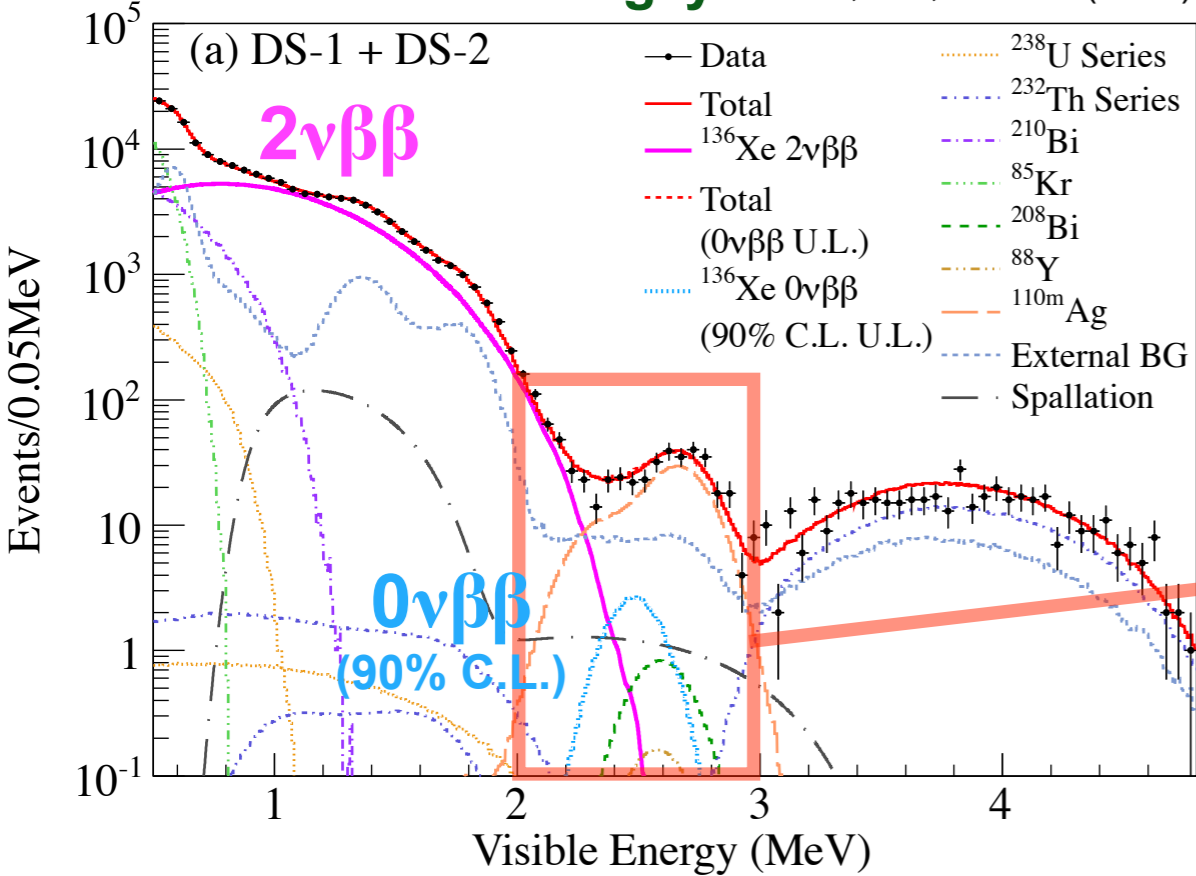
$$3.4 \pm 0.8 \times 10^6 / \text{cm}^2 / \text{s} \quad \text{放射性地熱 } 14.2^{+7.9}_{-5.1} \text{ TW}$$

(地表での熱流  $47 \pm 2 \text{ TW}$ )

原始の熱の残存を証明

# 二重ベータ崩壊探索

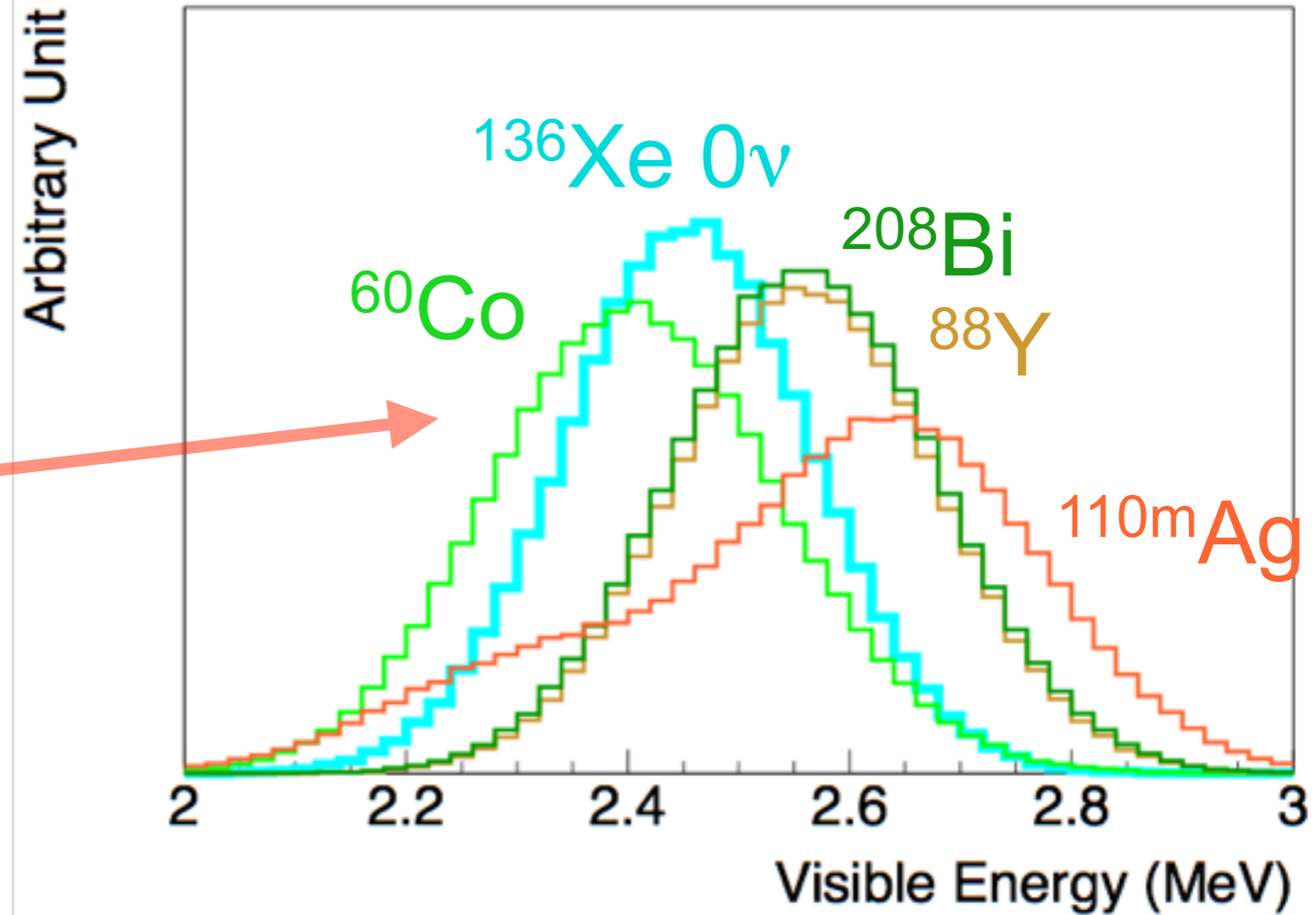
Phase 1 89.5kg·yr PRL, 110, 062502 (2013)



$T^{0\nu}_{1/2} > 1.9 \times 10^{25}$  yr (90% C.L.)

世界最高感度の探索を達成

バックグラウンド候補のエネルギースペクトル



$0\nu\beta\beta$ 信号に似たピークを作るバックグラウンド候補

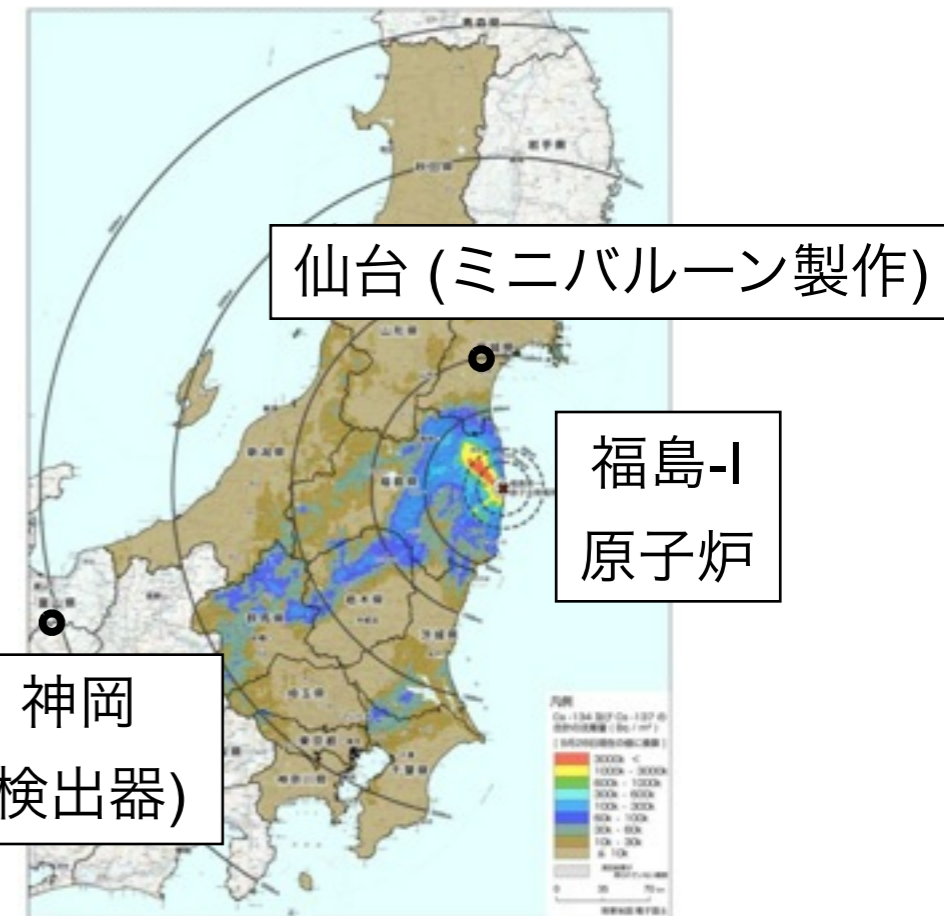
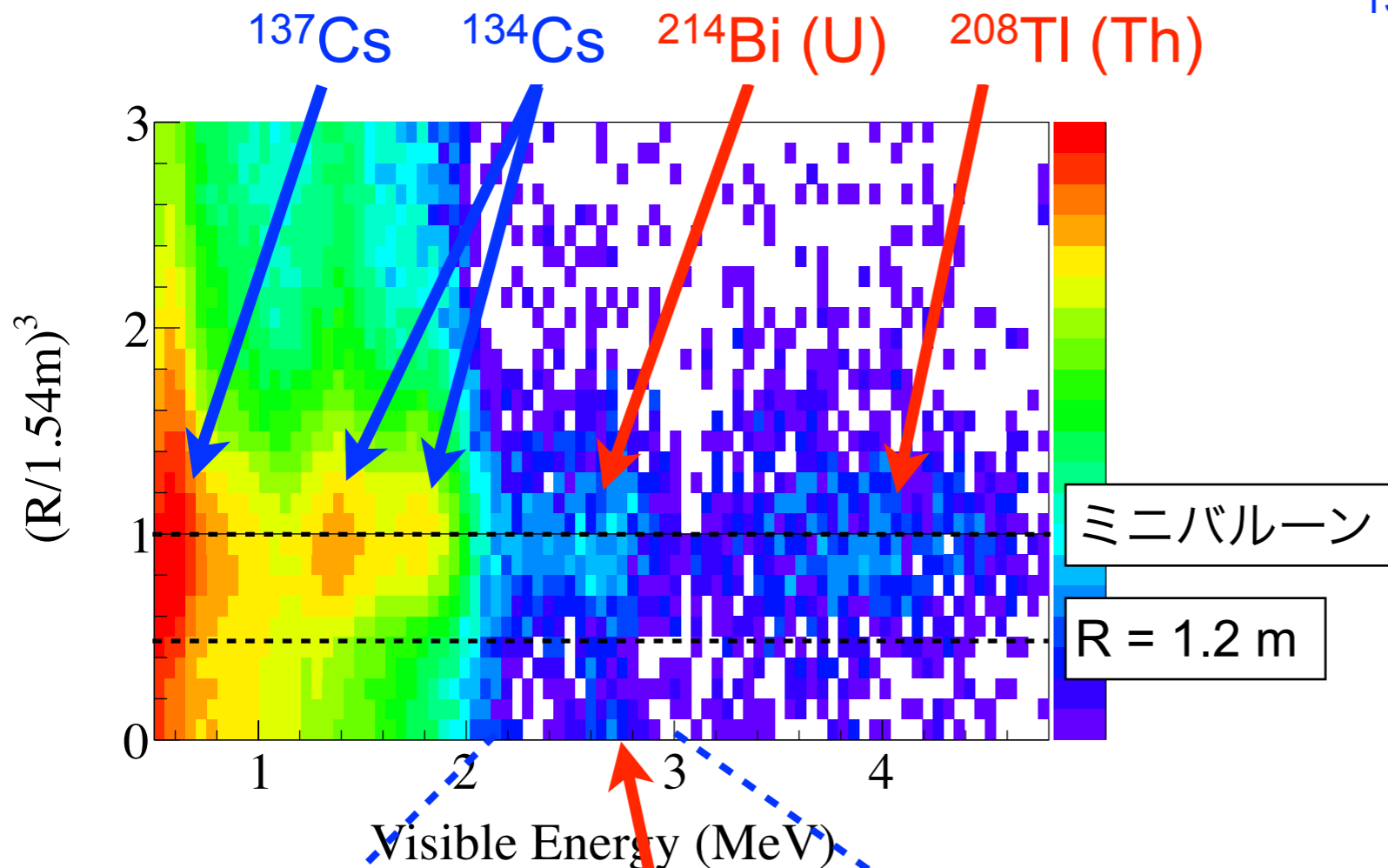
$^{110m}\text{Ag}$  (250 d),  $^{208}\text{Bi}$  ( $3.68 \times 10^5$  yr),  $^{88}\text{Y}$  (107 d),  $^{60}\text{Co}$  (5.27 yr)

いずれも放射性重金属

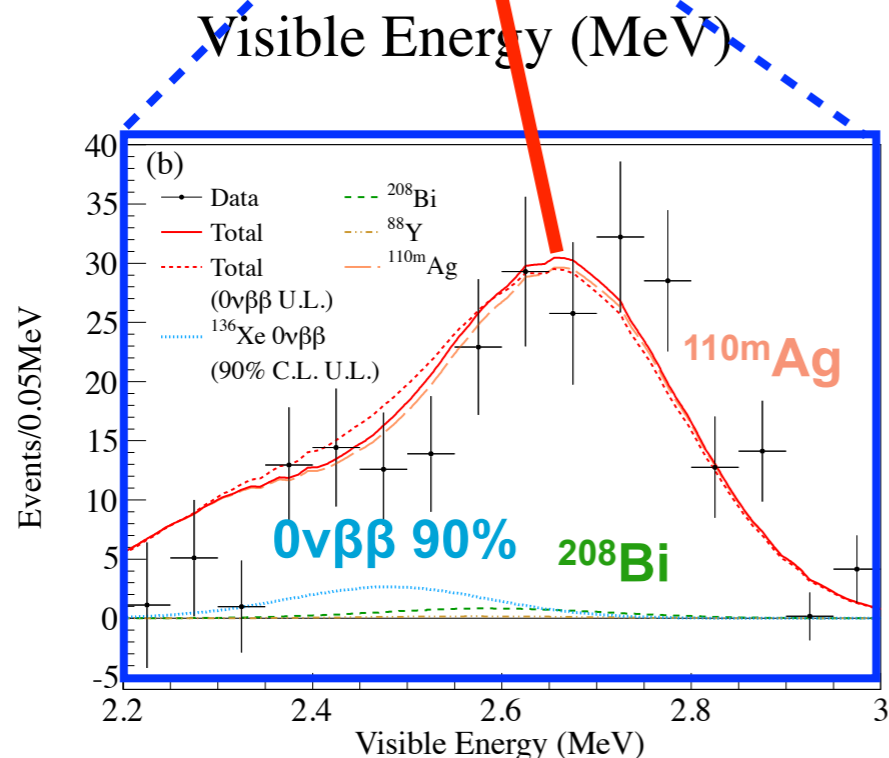


# 放射性不純物の混入

$^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$  フォールアウト



観測された $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ の比 (~0.8) は福島-I 原子炉のフォールアウトを再現



$^{134}\text{Cs}$	バルーンフィルム	2.2 mBq
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	液体シンチレータ	0.040 mBq
	バルーンフィルム	0.028 mBq
		同程度

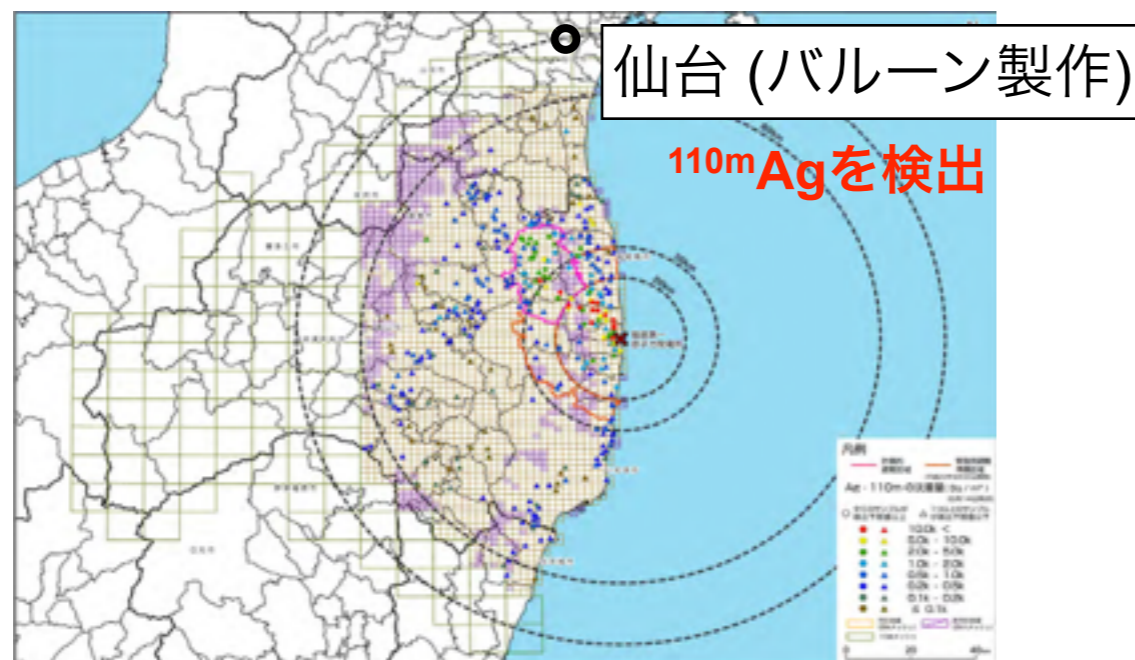


# $^{110m}\text{Ag}$ : 推定される混入経路

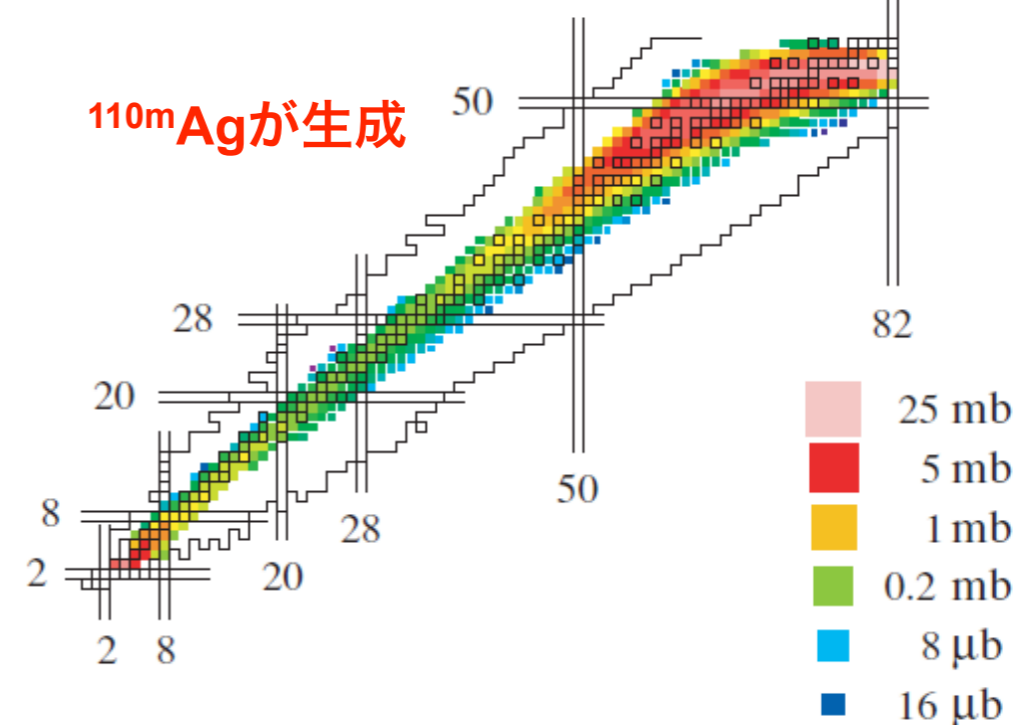
## 2つの可能性

- (1) 福島原発のフォールアウトに含まれる $^{110m}\text{Ag}$ が混入
- (2) Xeガスが地上にある間、宇宙線による原子核破砕で $^{110m}\text{Ag}$ が生成

$^{110m}\text{Ag}$ の降着量



proton- $^{136}\text{Xe}$ 反応による核種生成断面積

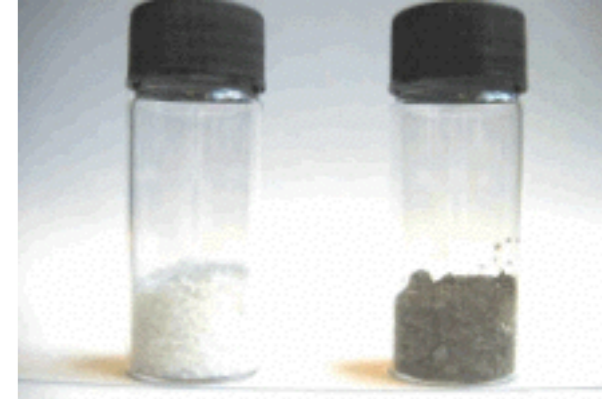


バルーンフィルムと液体シンチレータの両方に存在  
混入経路の特定は困難

どちらにしても原子核反応によって作られたもの

→ 特殊な化学形態を作りやすい

# メタルスカベンジャー



メタルスカベンジャーとは？

溶液中に溶存する金属化合物を補足する金属吸着剤

主な利用例

パラジウム・白金・金などの工業的に有用な**希少金属を吸着・回収**する。他の方法に比べ、**高効率・低コスト・高選択性**。

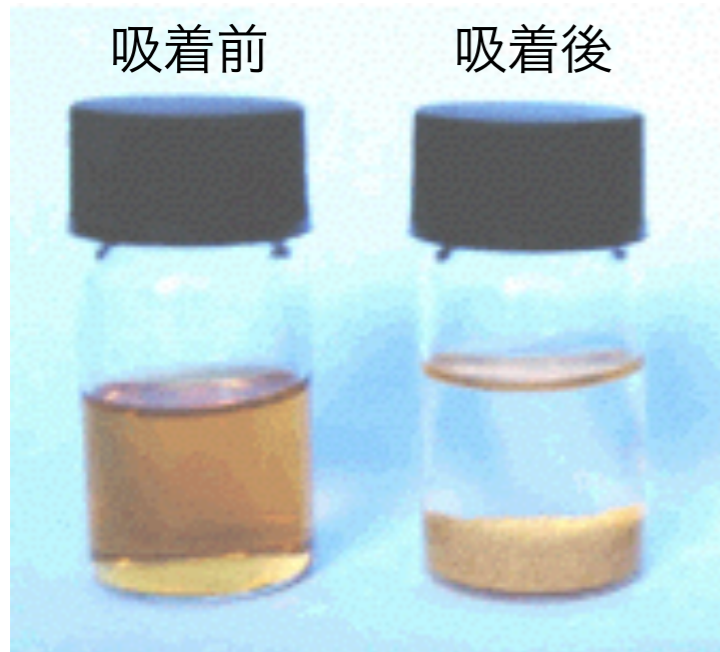
製品

- |            |   |
|------------|---|
| Smopex     | グラフト重合したポリオレフィンベースのファイバー状スカベンジャー。化学的・機械的に安定、多くの金属に適用可能。 |
| QuadraPure | 高密度ポリスチレン樹脂に官能基をつけたビーズ状スカベンジャー。低コストで希少金属除去。             |
| QuadraSil  | 球状シリカに官能基をつけたビーズ状スカベンジャー。高速な希少金属除去。                     |

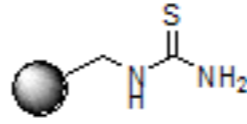
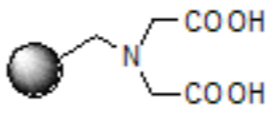
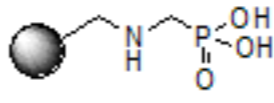
# メタルスカベンジャーによる純化

QuadraPure : 目的に合わせて**金属捕集機能のある官能基を選択できる**

放射性重元素の除去への応用が期待されるメタルスカベンジャーの候補



メタルスカベンジャー  
QuadraPure (Reaxa社製)

製品名	構造	除去される金属の例
QuadraPure TU		Pd, Pt, Ru, Rh, Au, <b>Ag</b> , Cu, Hg, Pb, Cd, Ni, <b>Co</b> , Fe, V, Zn
QuadraPure IDA		Cu, Al, Ga, In, V, Pb, Ni, Zn, Cd, Be, Mn, Sr, Ba, <b>Co</b> , Fe
QuadraPure AMPA		Fe, Cu, Ni, Al, <b>Co</b> , V

<http://www.sigmaaldrich.com/japan/chemistry/chemical-synthesis/technology-spotlights/reaxa-scavengers.html>

**Ag**や**Co**などの金属に対しても高い除去効率を示す



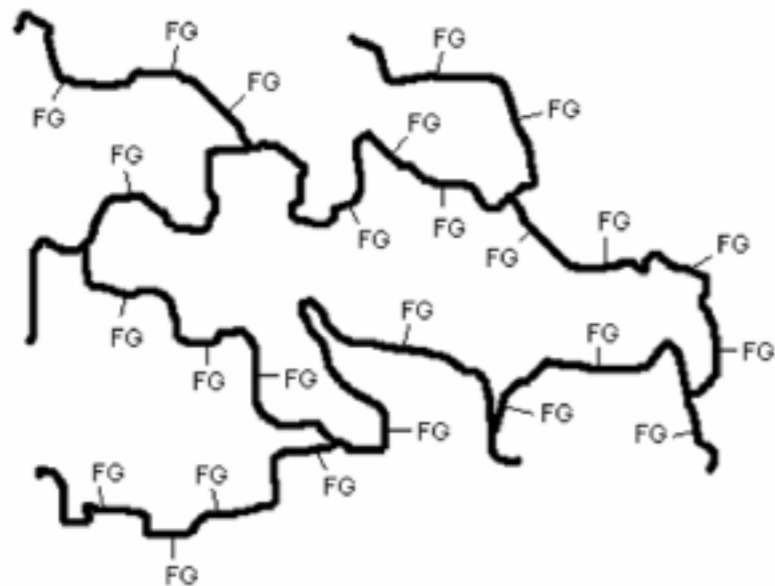
原子核反応起源の放射性重金属の除去に対しても有効か？

(純化ターゲットの化学形態は不明)



# QuadraPure™ Range

## Microporous



- 1-4% crosslinked
- Gel-like
- Swell x 3-10
- Generally high loading
- Fast in selected organic solvents
- Ideal for batch use
- Available at R&D scale

## Macroporous

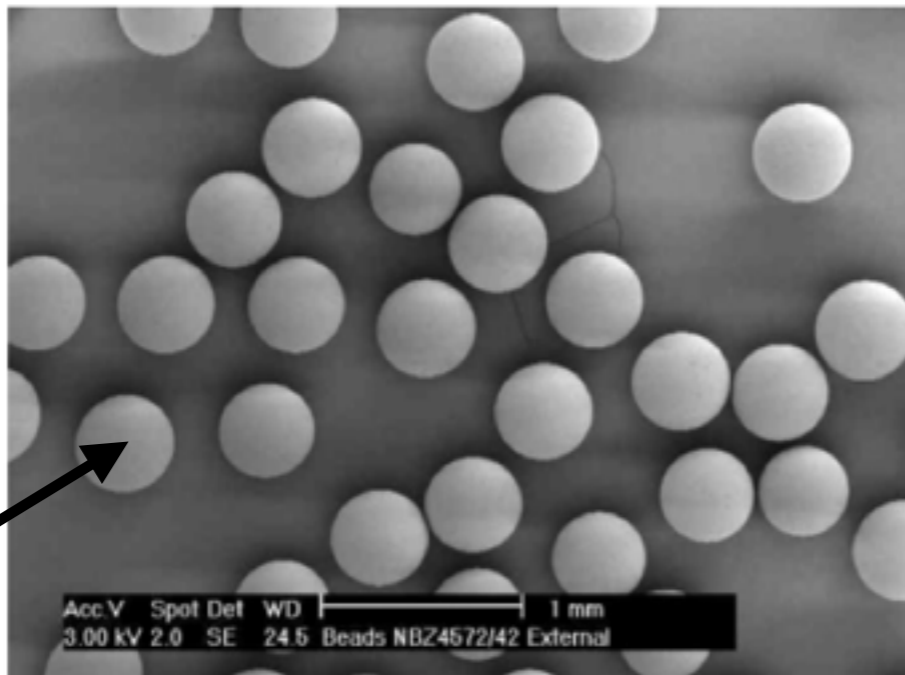


- 5-50% crosslinked
- Rigid Structure
- Swell x 0.1-1.0 膨潤性低
- Functionality on pore surface
- Used in all solvents, inc. aqueous
- Designed for flow and batch use 高速
- Available R&D → manufacturing scale



# Macroporous Range: Typical Properties

- *polymer matrix* **macroporous polystyrene**
- *average bead size (monodispersed)* **500  $\mu\text{m}$**
- *operating pH range* **1 - 14**
- *operating temperature range* **RT  $\rightarrow$  60  $^{\circ}\text{C}$**



硬いビーズ状  
(直径500  $\mu\text{m}$ )

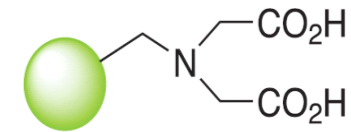
**Typical Working Capacity for Metal Removal 10 - 30 mg/g**

**吸着量大**



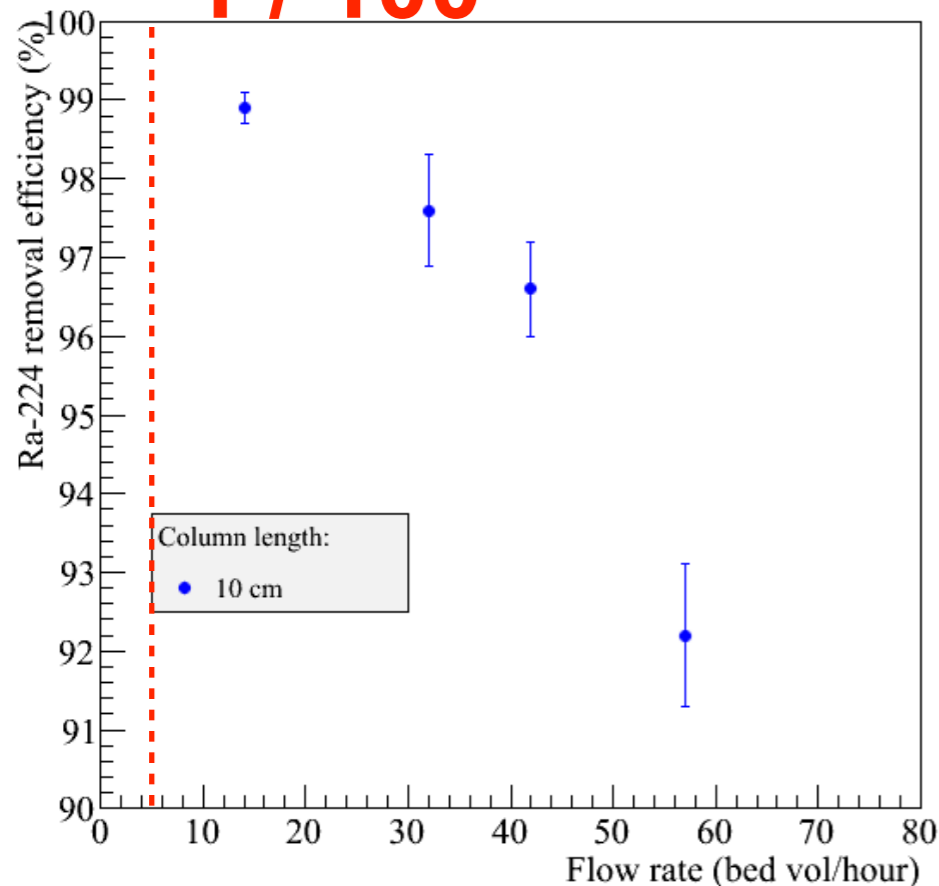
# SNO+での実施例：Ra, Pb除去

## QuadraPure™ Metal Scavenger



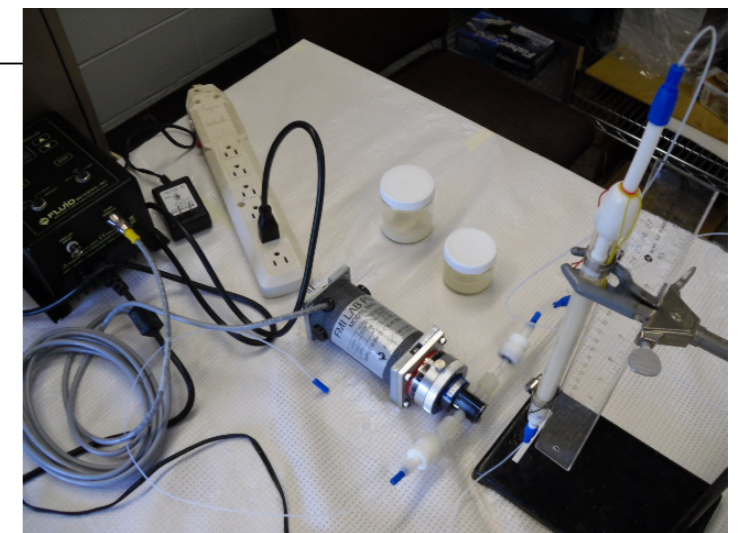
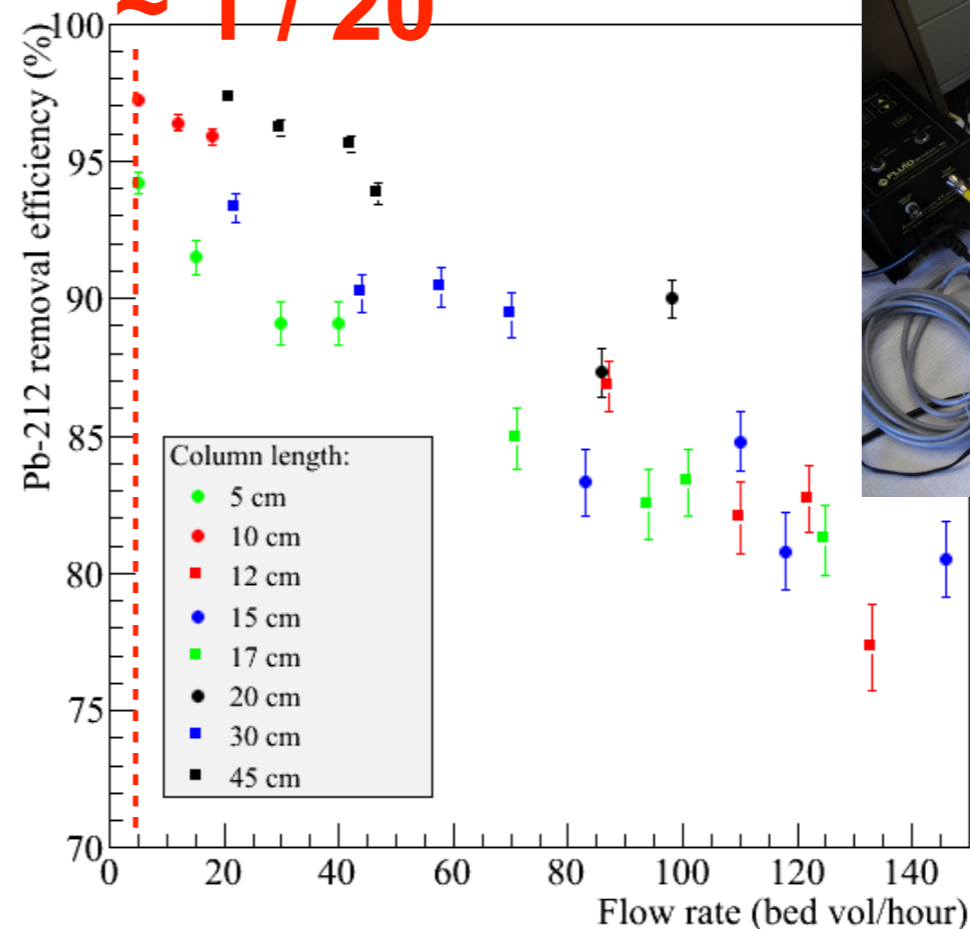
- Quadrapure™ metal scavengers are functionalized macro-porous polystyrene-based resin beads (~500 um) for extraction of metal contaminants.
- In flow tests with spikes, high extraction efficiencies are obtained even at high flow rates, up to 150 bed volumes per hour (depends also on column dimensions).
- Beads can be stripped with HCL acid and regenerated with methanol.

~ 1 / 100



Richard Ford (SNOLAB)

~ 1 / 20



流速メーカ一推奨値

5 bed-vol / hour



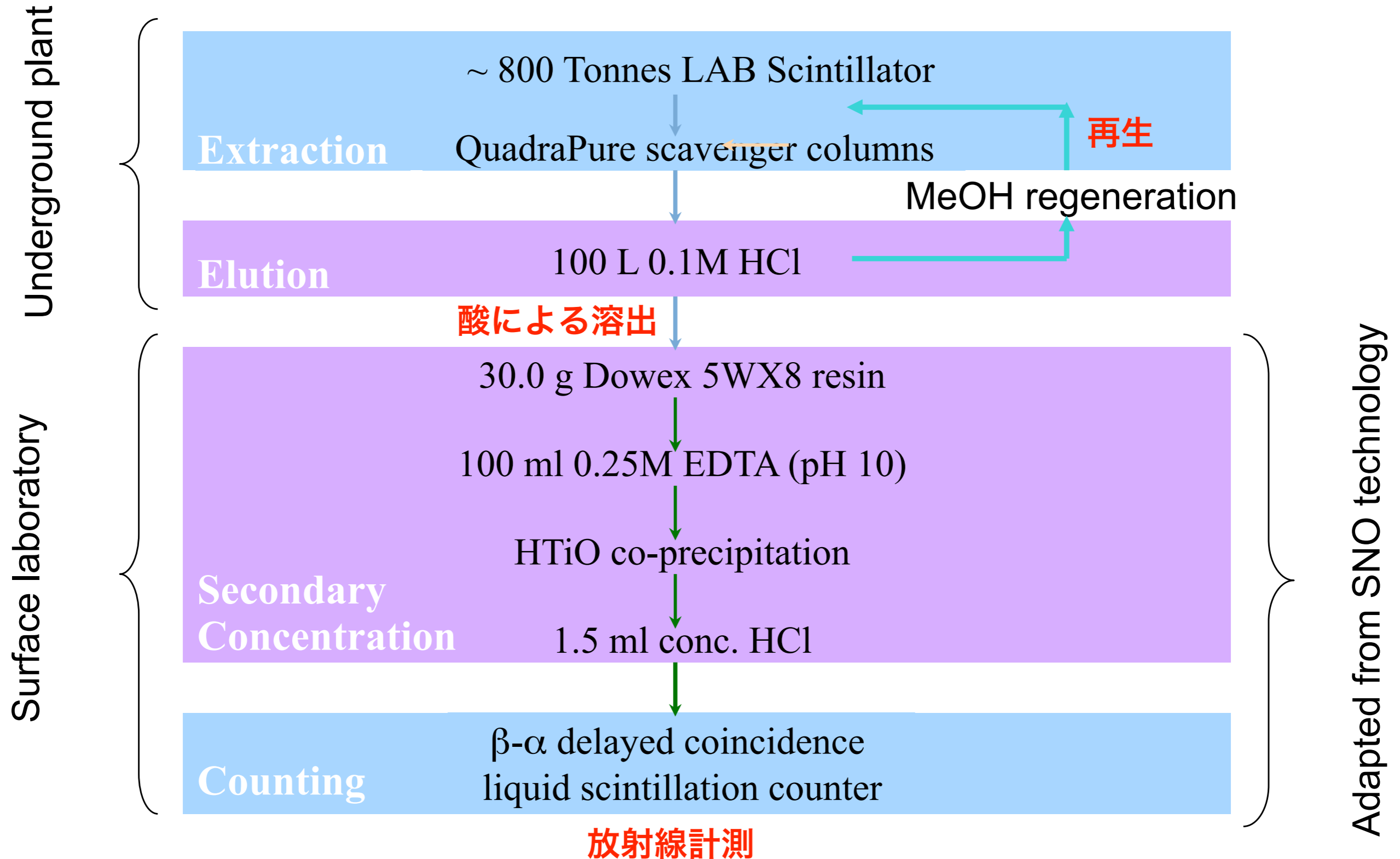
QuadraPure 10 kg

処理速度 ~ 2 m<sup>3</sup> / day

LRT2010, Sudbury



# 液体シンチレータの放射能分析



# 他の純化手法との比較

それぞれの純化手法の利点・欠点

	液液抽出	蒸留	メタルスカベンジャー
除去効率 (無機金属)	○	◎	○
除去効率 (有機金属)	× 有機鉛	◎	○ SNO+での鉛除去結果から
処理速度	◎	○	○
成分変化	○	△ 揮発成分のロス	◎ 成分を変えない

## 今後の目標

- 有機金属の除去効率を確認
- 複数の方法の組み合わせによる相乗効果

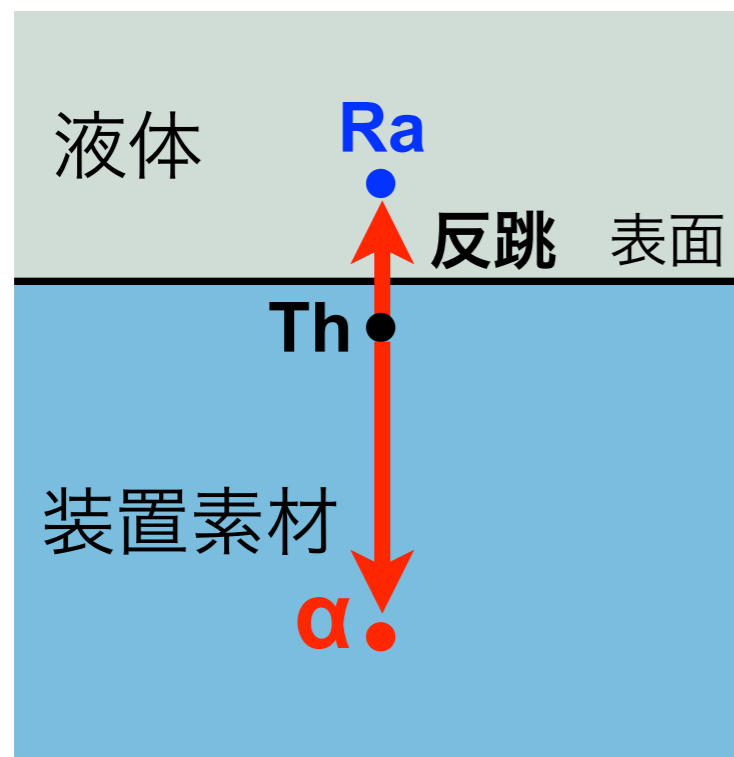
↓  
検出器に入れた後でも  
循環モードで純化できる

# 放射性重金属の除去率評価

## 最初の目標

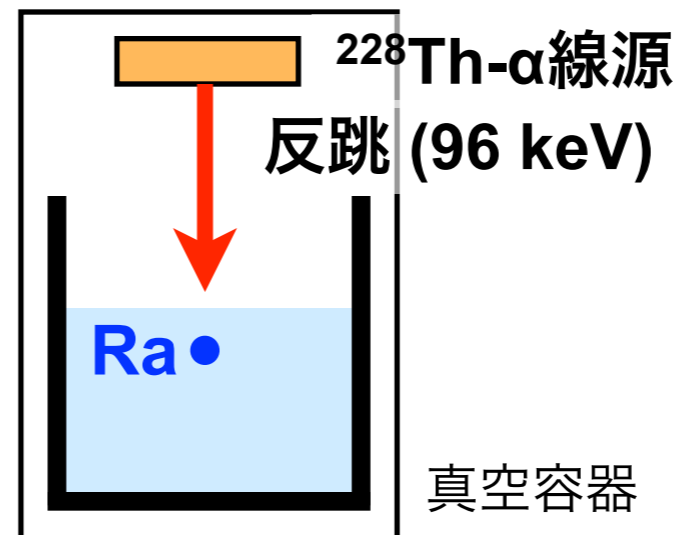
原子核反応を起源とする放射性重金属 ( $^{224}\text{Ra}$ ・ $^{212}\text{Pb}$ ) を液体に混入させる手法を開発し、さらに娘核である $^{212}\text{Bi}$ - $^{212}\text{Po}$ 連続崩壊のシンチレーション計測による除去率の評価手法を確立

### Raの液体への混入

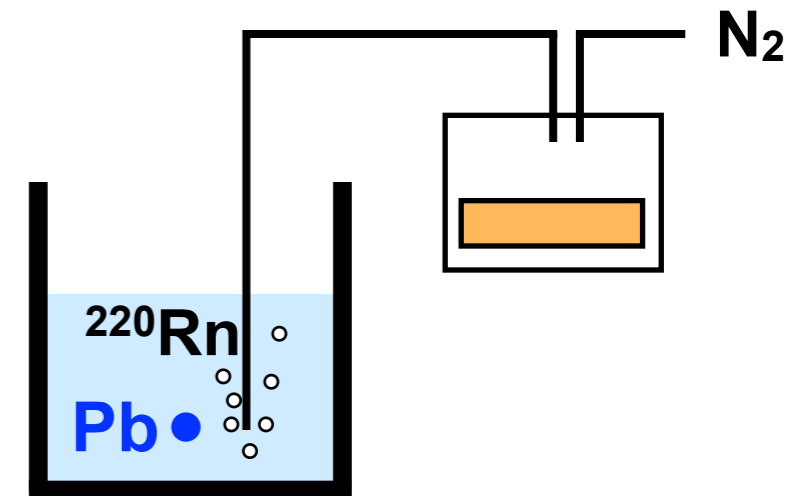


### $^{228}\text{Th}$ 線源を利用

#### $^{228}\text{Th}$ α崩壊



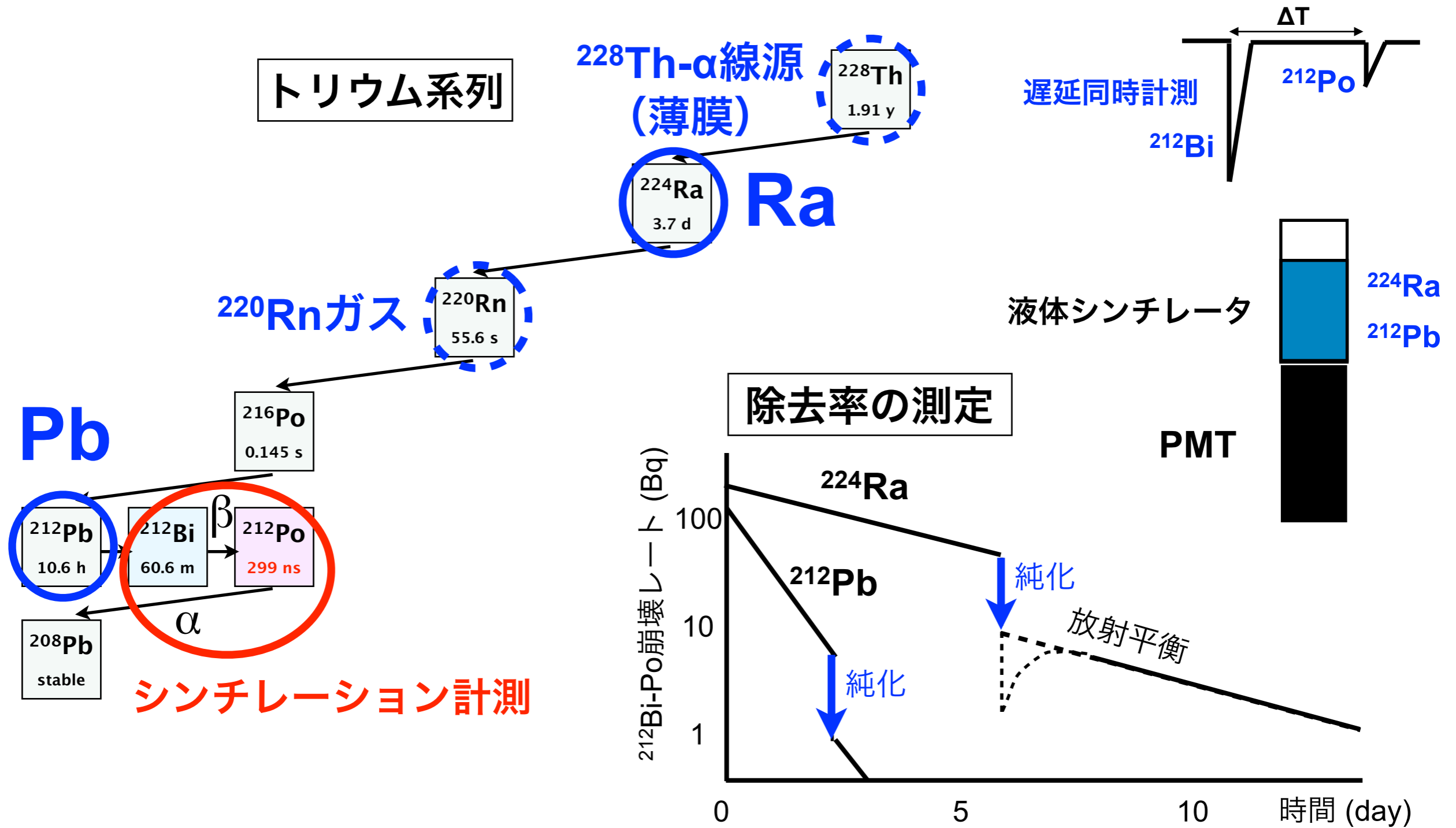
#### $^{220}\text{Rn}$ - $^{216}\text{Po}$ α崩壊



原子核反応起源の放射性重金属の混入



# 放射性重金属の除去率評価



純化前後の $^{212}\text{Bi}$ - $^{212}\text{Po}$ 崩壊レートを比較することでRa・Pbの除去率を評価

# 純化ターゲット

カタログによると

メタルスカベンジャーは水系・有機溶媒系どちらにも有効 😊

- **液体シンチレータ**

KamLAND / KamLAND-Zen

CANDLES

$^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$

- **水**

Super-Kamiokande  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$

除去効率の評価には、水溶性のシンチレータカクテルなどを利用

- **プラスチック原料**

KamLAND-Zen (バルーンフィルムなど)

$^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$

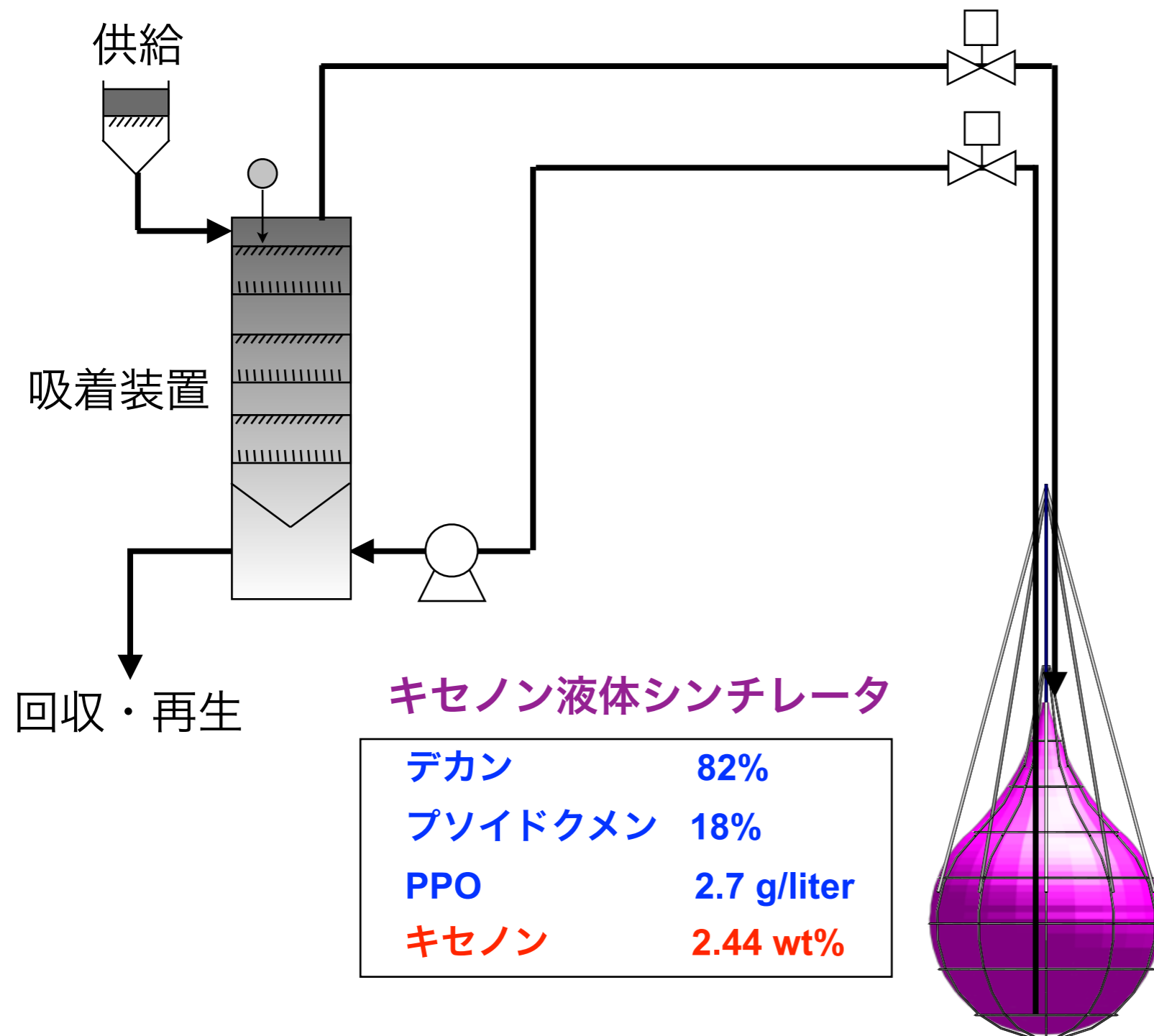
様々な媒質に対する放射性重金属の除去効率を評価



様々な媒質の純化を目的とした、**汎用的な低放射能化技術**を開発を目指す

# 新しい純化手法の応用例

## KamLAND-Zen キセノン液体シンチレータ純化



### 利点

キセノンを溶解させたまま循環モードで吸着装置を運転



二重ベータ崩壊観測と並行して純化

### 課題

吸着によって同位体濃縮キセノンガスの損失が起こらないことを確認

吸着カラムからのラドンのエマネーション量を確認

# まとめ

- メタルスカベンジャーは高効率・低コストで希少金属を吸着・回収する新しい材料として、注目されている。
- 放射性重金属の除去に対してメタルスカベンジャーを応用するため、液体シンチレータ及び水に対する純化効率を確認する。
- 除去効率の評価手法を確立するため、原子核反応を起源とする放射性重金属 ( $^{224}\text{Ra}$ ・ $^{212}\text{Pb}$ ) を液体に混入させる手法を開発する。
- 様々な検出器素材となる媒質の純化に応用できるように、汎用的な低放射能化技術の開発を目指す。