

# 極微量元素除去技術を応用した 放射線検出器材料の高純度化と 高感度化

伏見賢一，坂上陽俊，西島涉悟，梅原さおり，黒澤俊介，高久雄一，坂口綾，碓隆太，山本祐平，今川恭四郎，保田賢輔，小寺健太，浦野雄介

科研費  
KAKENHI



@PicolonF

# 目次

---

1. 目的
2. 純化方法の分類
3.  $\text{CaF}_2$ の純化方針
4.  $\text{CaCl}_2$ の純度測定結果
5. U,Thの回収率検討
6. 結晶化の偏析による純化の検討
7. まとめ

# 研究の目的

---

二重ベータ崩壊・宇宙暗黒物質探索に使う無機シンチレーターの高純度化

無機シンチレーターの材料



- $^{48}\text{Ca}$ の二重ベータ崩壊測定用
- シンチレーター・ボロメーターとして使用予定

$\text{NaI(Tl)}$

- $\text{NaI(Tl)}$ 検出器による宇宙暗黒物質探索

# 純化の方法(水溶性材料)

水溶性材料の純化方法は確立された(NaI)

再結晶法： カリウムの除去に効果的



1. 高温の飽和水溶液を作る



2. 冷まして結晶を析出させる



3. 濾過して結晶をとりだす

# 樹脂法

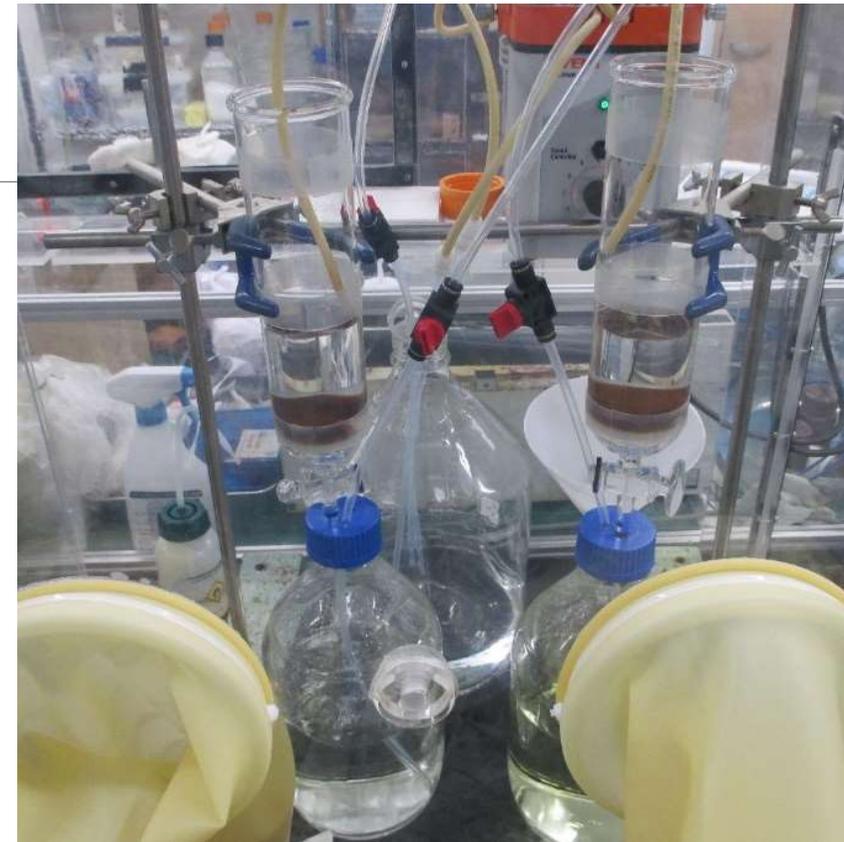
水溶液中の不純物を樹脂で除去

樹脂の選択

- イオン交換樹脂
- キレート樹脂

樹脂使用の条件

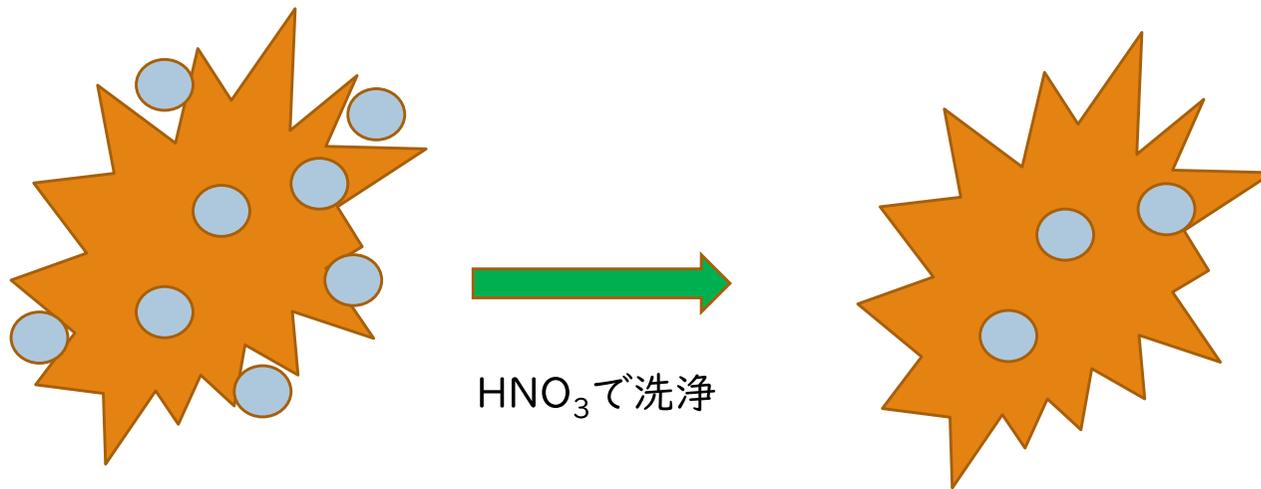
- いろいろ (Top secret)



# 非水溶性材料の純化

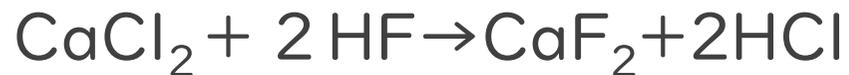
CaF<sub>2</sub>など

CaF<sub>2</sub>の粉末を純化するのは困難



# CaF<sub>2</sub>の原料から純化してみよう

---



フッ化水素酸はきれいだが危険



安全な薬品から合成できる

CaCl<sub>2</sub>はよく水に溶けるのでこれを純化  
市販CaCl<sub>2</sub>の純度を確認してから純化作業

# CaCl<sub>2</sub>サンプル

---

3つの会社からCaCl<sub>2</sub>を購入

ICP-MSでUの濃度を測定してスクリーニング

CaCl <sub>2</sub> サンプル	溶液中のU濃度 (ppt)
A社	166
B社	18
C社	30



# CaCl<sub>2</sub>サンプルの純化

B社のCaCl<sub>2</sub>水溶液をU、Th吸着樹脂にて純化

樹脂に通すCaCl<sub>2</sub>の濃度

- 0.1 M, 1 M, 3 Mの3種類
- 大量生産のためには高濃度における効果を確認する必要

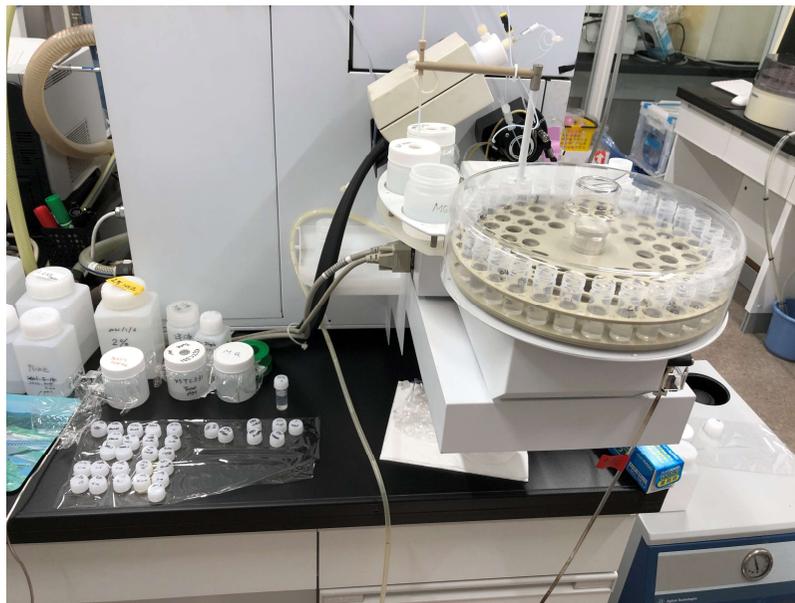
樹脂に通す回数

- 1回～3回まで繰り返した



# 純化处理後のサンプル測定

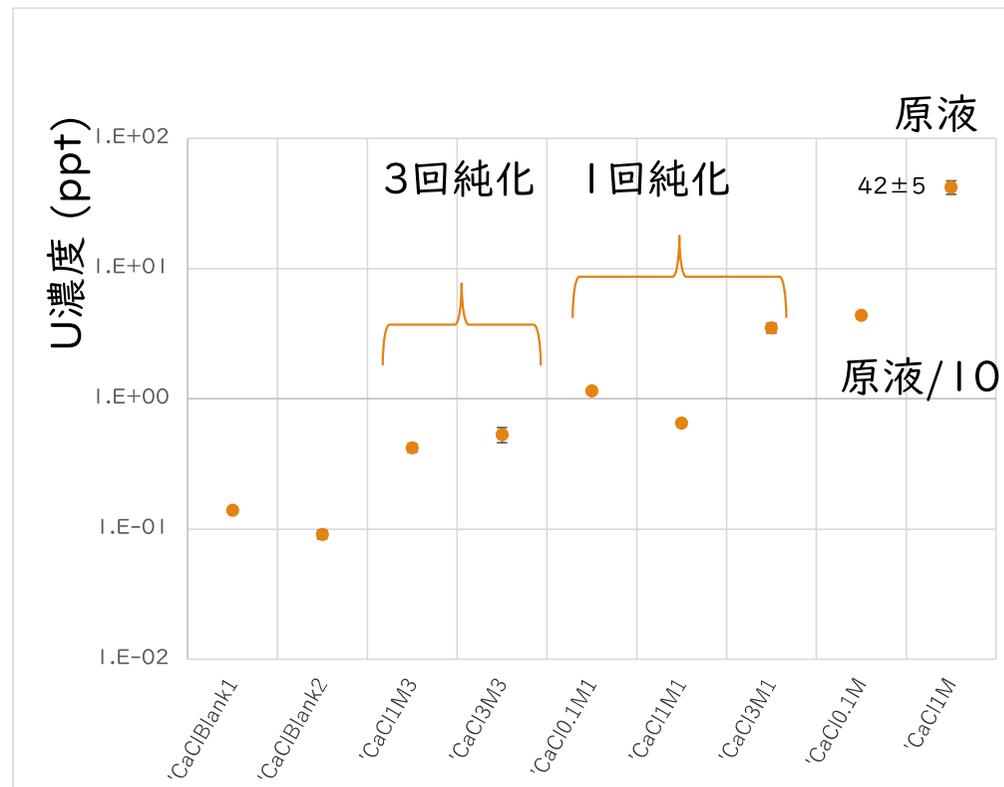
筑波大学にて測定



# CaCl<sub>2</sub>溶液中のU濃度

純化の効果を確認した。

3回純化では下げ止まっている

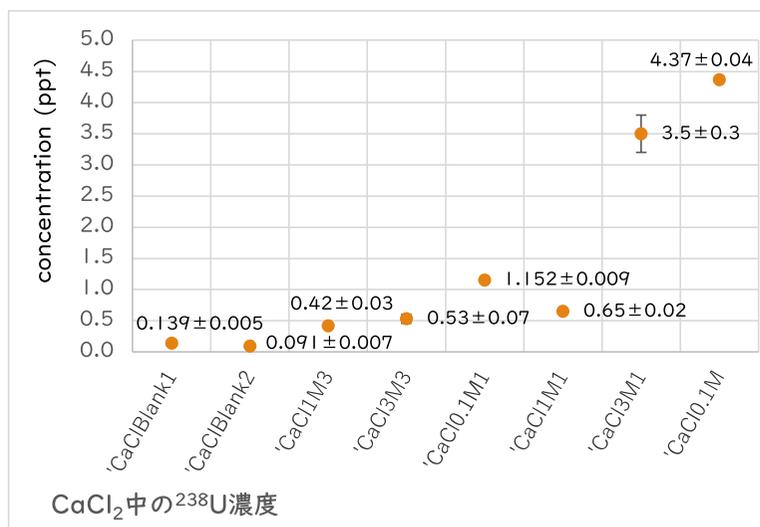
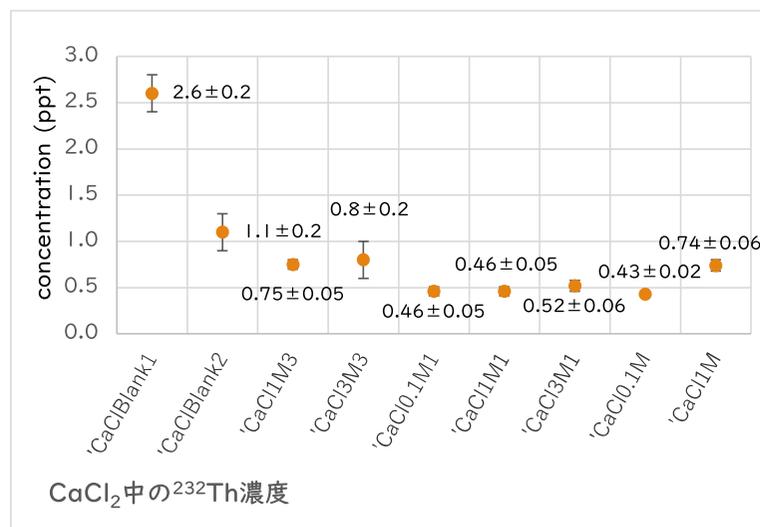


# Th濃度の異常値

CaCl<sub>2</sub>溶液中の<sup>232</sup>Th濃度について、  
 総じてBlank以下、  
 また、未純化の物 (CaCl0.1M、CaCl1M)  
 と比較しても同程度。

- CaCl<sub>2</sub>が中性だった
- Thが水酸化物になって容器壁面に吸着
- 酸性にしてThを溶かさないといけない

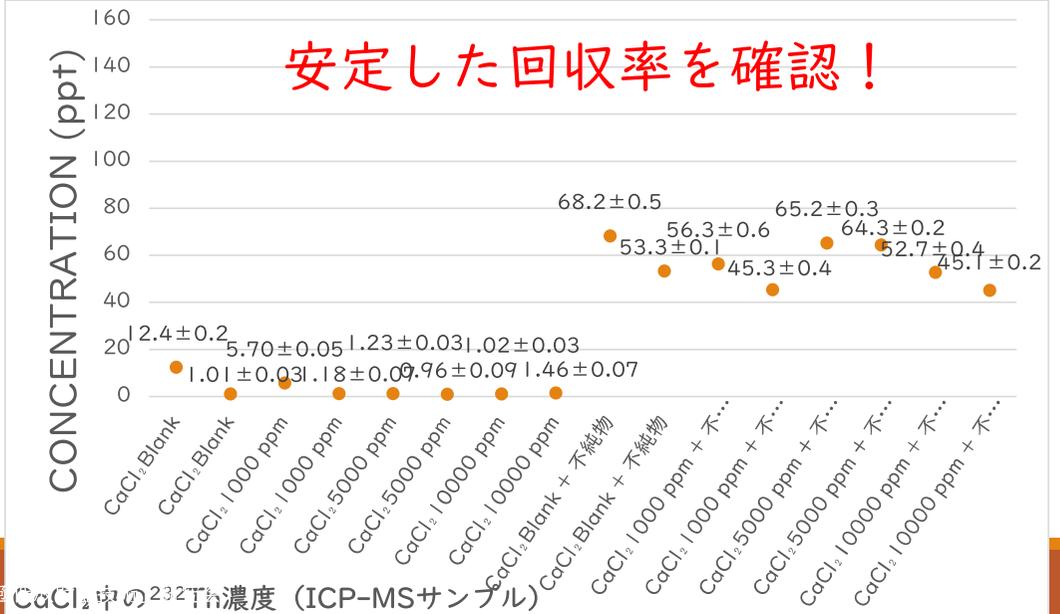
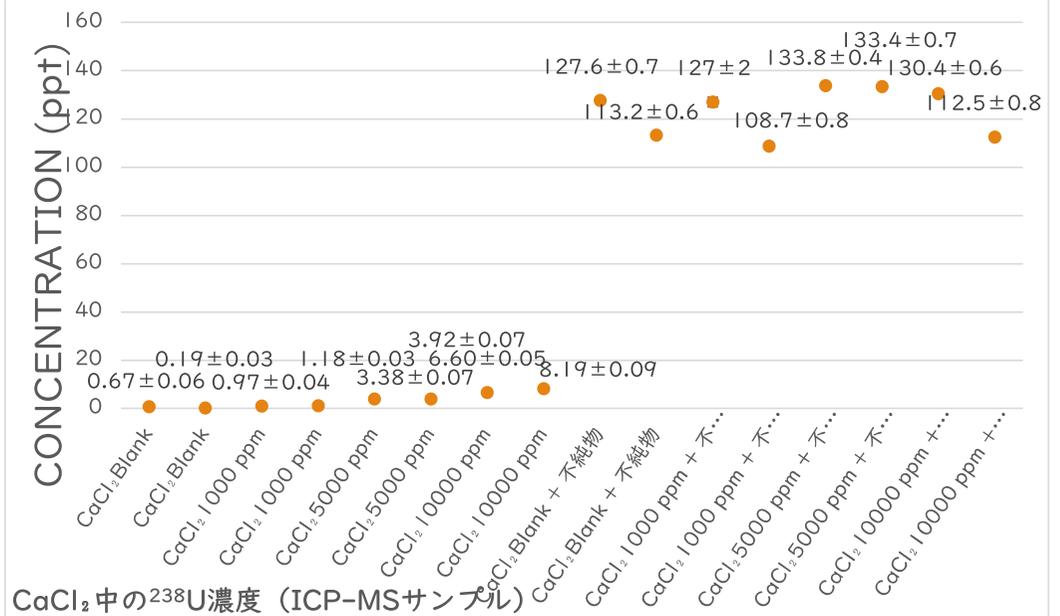
## 実験結果



# CaCl<sub>2</sub>へのU,Th添加回収実験

## 条件

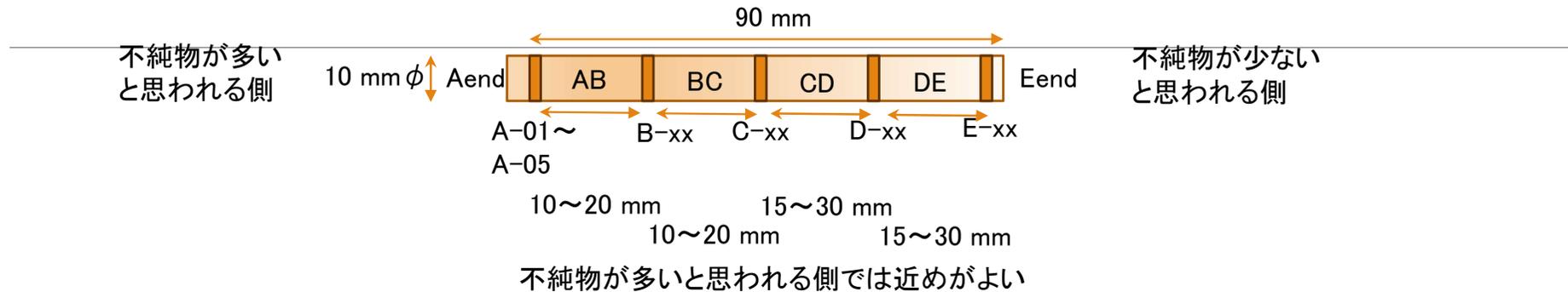
- ・ 洗浄 : 5 mL/min  
 サンプル : 1 mL/min  
 溶離 : 1 mL/min
- ・ CaCl<sub>2</sub>濃度 : 1000 ppm  
 5000 ppm  
 10000 ppm
- ・ 不純物 : 150 ppt添加



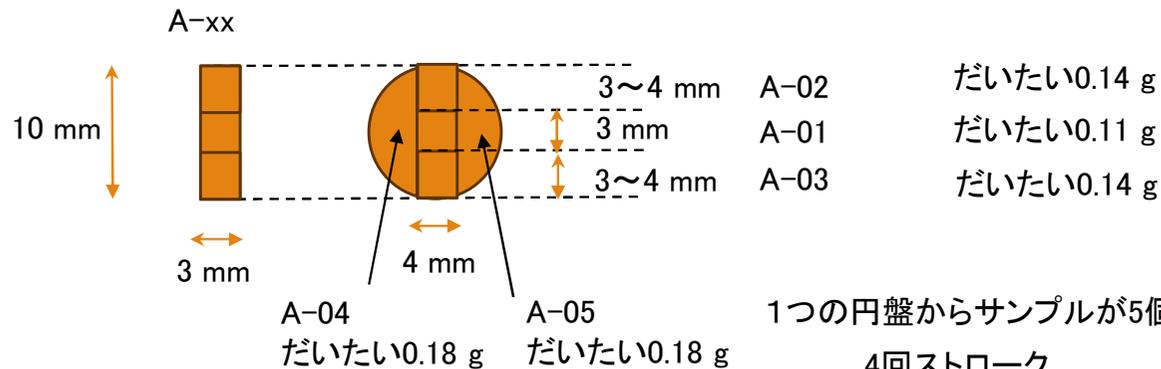
# 結晶化による偏析の調査

サンプル切り出し

1) 円筒から3mm厚みの円盤を5か所から切り出す。



2) 円盤中心をとる箇所を4 mm幅で切り出す。切り出した部分を3分割する。  
だいたい重さが 0.1 g程度になるようにする。



1つの円盤からサンプルが5個できる。

4回ストローク

5回ストローク

3) B ~ Eも同様に切断する。

# CaF<sub>2</sub>結晶の粉末化

徳島大学にて簡易的なクリーンルームを作製後、CaF<sub>2</sub>結晶を粉末化



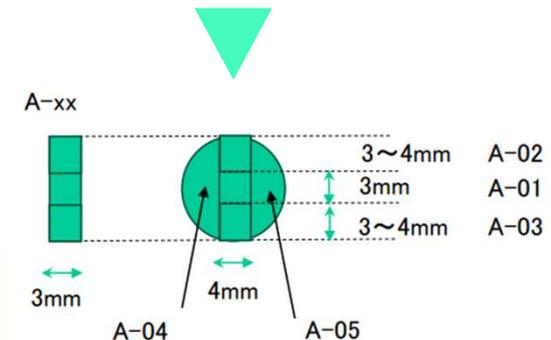
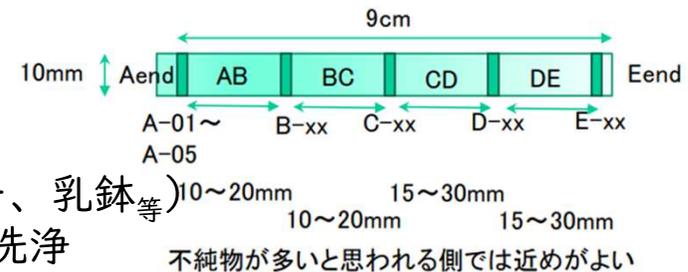
クリーンブース@徳島

## 分析サンプル

ストローク1回、4回、5回すべてで  
A-01～E-01（円板中心部）

## 手順

- ① 使用器具を超音波洗浄機で洗浄（ビーカー、乳鉢等）
- ② ビーカーを精製水で満たし、CaF<sub>2</sub>結晶を洗浄
- ③ 乳棒で粉碎し、電子天秤で秤量
- ④ 使用した器具を軽く精製水で洗った後、超音波洗浄機で洗浄



## 実験工程

### 分解

1.  $\text{CaF}_2$ 粉末をテフロンビーカーに入れ、15 M硝酸を10 mL加え160°Cでドライアップ
2. ドライアップ完了後、再度15 M硝酸を10 mL加え、160°Cでドライアップ
3. 3 M硝酸でビーカー側面などを洗い、洗浄液をボトルに移し合計20 mLになるまで繰り返しこれを分離用サンプルとした

### 分離

1. 0.4 g のUTEVA Resinをカラムに入れる
2. 超純水をカラム1杯分通液
3. 0.45 M  $\text{HNO}_3$ をカラム4杯分通液
4. 3 M  $\text{HNO}_3$ をカラム1杯分通液
5. サンプルを20 ml通液
6. 3 M  $\text{HNO}_3$ をカラム2杯分通液
7. 0.45 M  $\text{HNO}_3$ を20 ml通液し、溶離液として回収

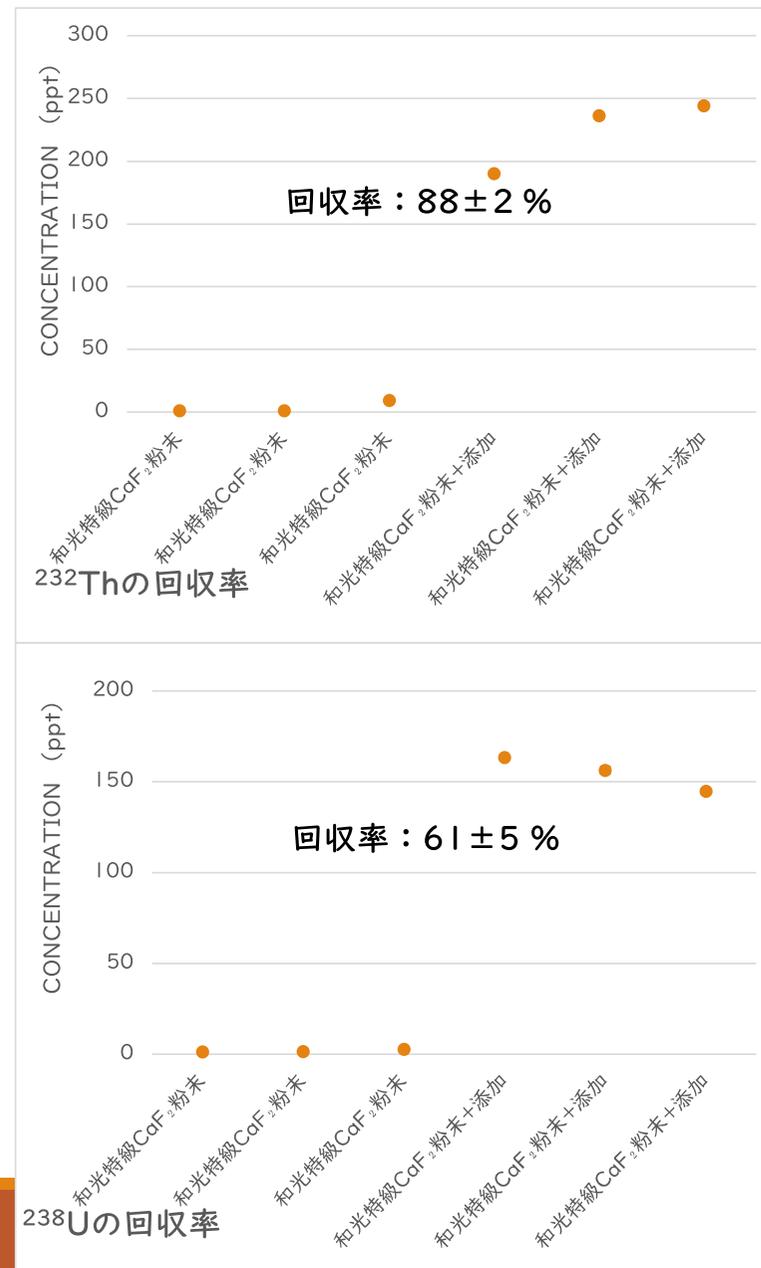
# U,Thの回収率測定

Thの回収率がUよりも高くなっている

回収率はLot毎に変わるので毎回確認する



pH、滴下速度などの条件で変動する  
作業に習熟又は、自動化により安定するか



## 偏析調査結果

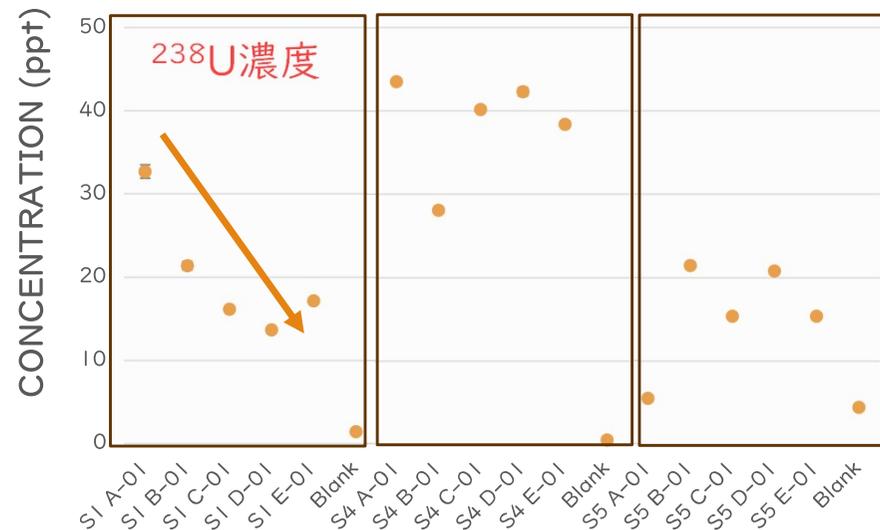
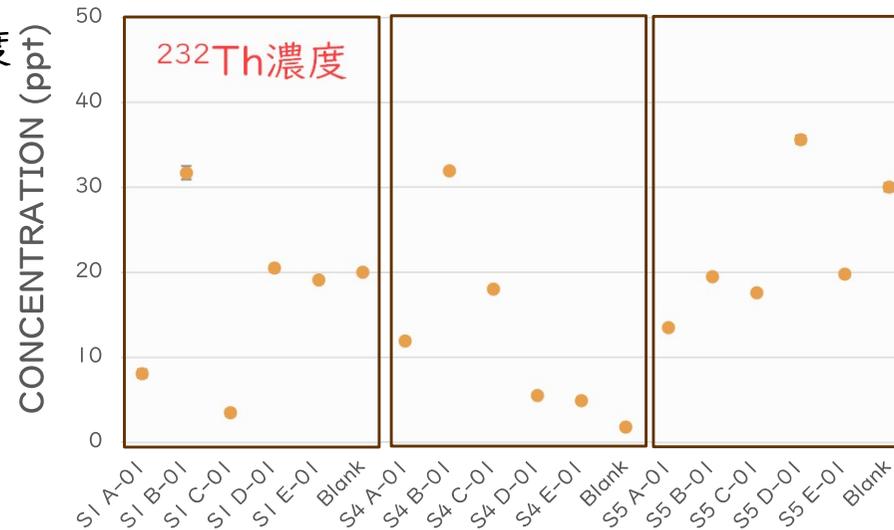
サンプル中の濃度  
約200倍希釈

- ・  $^{238}\text{U}$ に関して、E-01側に向かうほどその濃度が低くなる傾向はみられる
- ・ 結晶化5回は他に比べて $^{238}\text{U}$ 濃度が低くなっているようにも見える

総じてA-01からE-01に向かうほど、放射性不純物濃度が低くなるという強い傾向はみられない  
また、ストローク回数を重ねることによる純化効果も強くは見られない

粉碎、溶解、分離作業中の汚染により測定値が揺らいだ  
粉末中にどれくらいあるのかは、上限値で求められる程度。

**作業環境をもっときれいにする。**



# まとめと展望

---

## CaCl<sub>2</sub>の純化

- U濃度については樹脂による純化の効果を確認できた

## CaF<sub>2</sub>の濃度分布

- 熔融品の中央部に高濃度な部分を確認：前回報告
  - 結晶化によって純度向上が期待される
- 細長い結晶でテスト → 1回偏析で効果が見られた
  - 不純物濃度測定の実験環境整備が重要
- 展望
- Thの濃度測定については要確認
- 分析手法を確立する：Blankの管理をキチンとする
- 手数が多いため汚染しやすい