

高感度ラドン濃度自動測定装置の開発と イオン交換樹脂のラジウム除去率の評価実験の現状

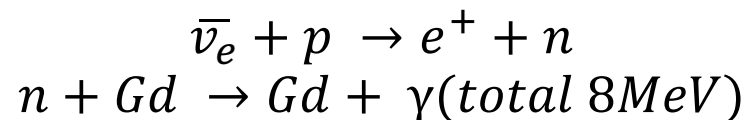
2024年2月6日(火)

第9回極低放射能技術研究会 @横浜国立大学 教育文化ホール

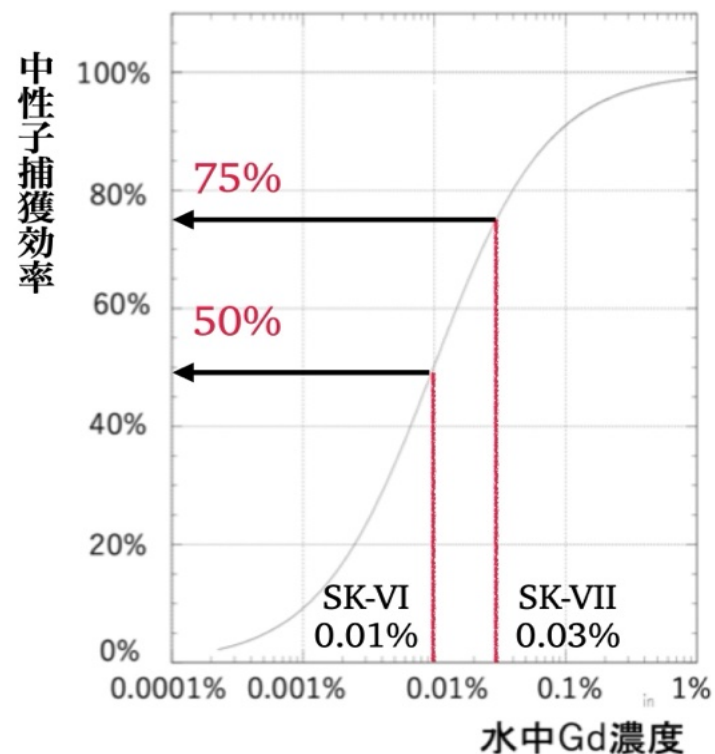
◎ **兼村侑希**, 関谷洋之, 池田一得, Guillaume Pronost^A,
他Super-Kamiokande Collaboration
東大宇宙線研, CNRS/ILANCE^A

1. 研究背景

- SKでは超新星背景ニュートリノ(SRN)探索のために、2020年6月から硫酸ガドリニウム8水和物を導入し、SK-Gdを開始した。



- 現在、合計40tonの硫酸ガドリニウム8水和物を導入し、Gd濃度0.03%(中性子捕獲率75%)である。



一方で。。

- SKではニュートリノ振動の研究のために、太陽ニュートリノ観測実験も行われている。
 - Up-Turn現象: 太陽での物質効果による
電子ニュートリノの生存確率の変化
 - Day-Night asymmetry: 地球での物質効果による
電子ニュートリノのフラックスの変化
- 硫酸ガドリニウムの放射線不純物については、太陽ニュートリノ観測のための要請を設けており、ICP-MSやGe検出器でそれらを満たしていることを確認済みである。

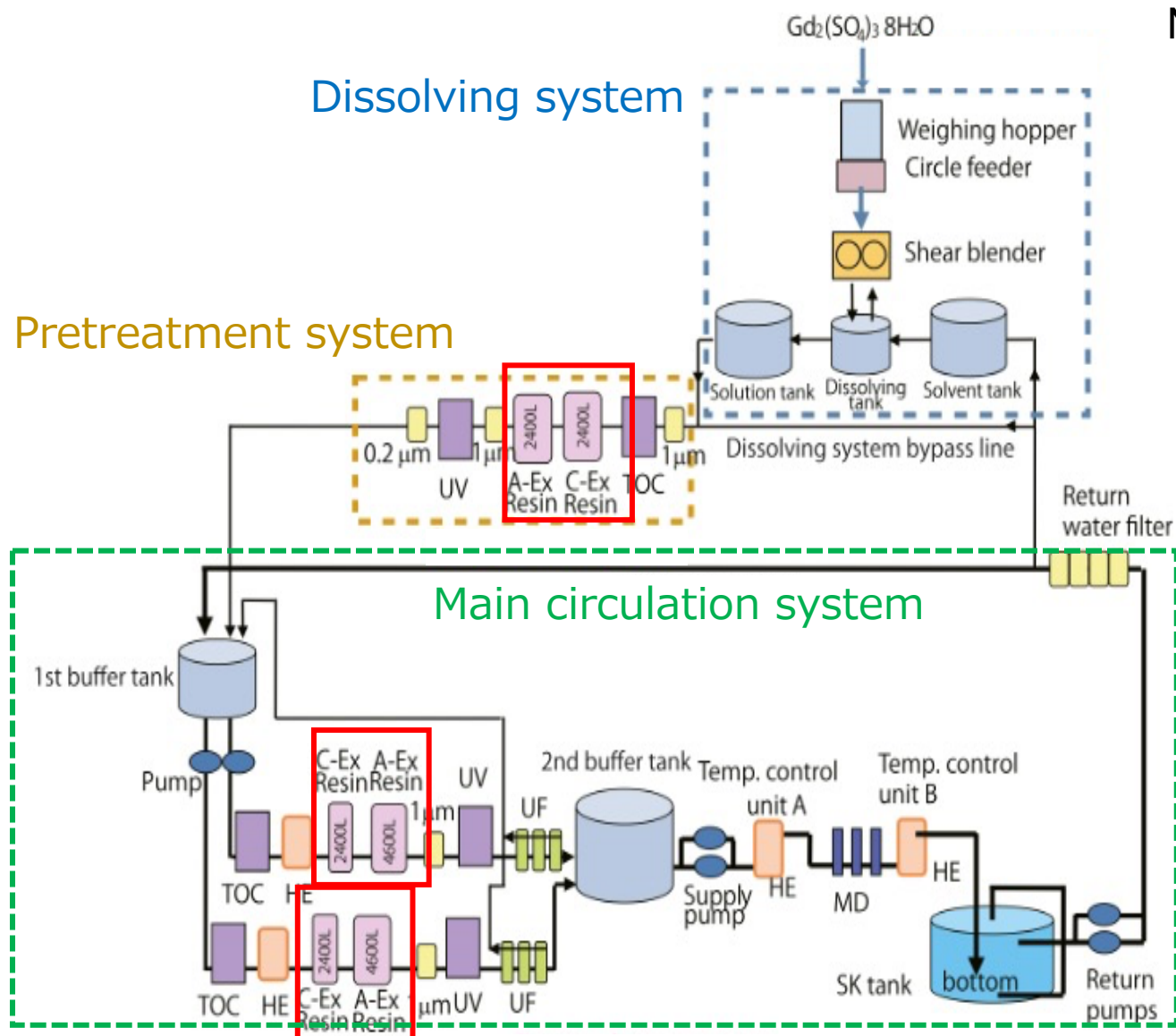
硫酸ガドリニウムの仕様

	系列の一部	SRNへの要請 [mBq/kg]	Solar-vへの 要請[mBq/kg]
^{238}U	^{238}U	< 5	-
	^{226}Ra	-	< 0.5
^{232}Th	^{228}Ra	-	< 0.05
	^{228}Th	-	< 0.05
^{235}U	^{235}U	-	< 30
	^{227}Ac	-	< 30
	^{227}Th	-	< 30

Nuclear Inst. and Methods,
A 1027 (2022) 166248

◎ SK水循環システムとイオン交換樹脂

Nuclear Inst. and Methods, A 1027 (2022) 166248



SKの水循環システム

○硫酸ガドリニウムを純水に導入するシステムや硫酸ガドリニウム水溶液から不純物を取り除く為の循環純化装置を開発した。

→ イオン交換樹脂が重要な役割を担っており Gd^{3+} や SO_4^{2-} 以外のイオン不純物を取り除くようになっている。

- ・ 塩基性陰イオン交換樹脂(A-Ex Resin)
→ UやThなどの陰イオンを取り除く
- ・ 酸性陽イオン交換樹脂(C-Ex Resin)
→ Raなどの陽イオンを取り除く

◎ 研究目標

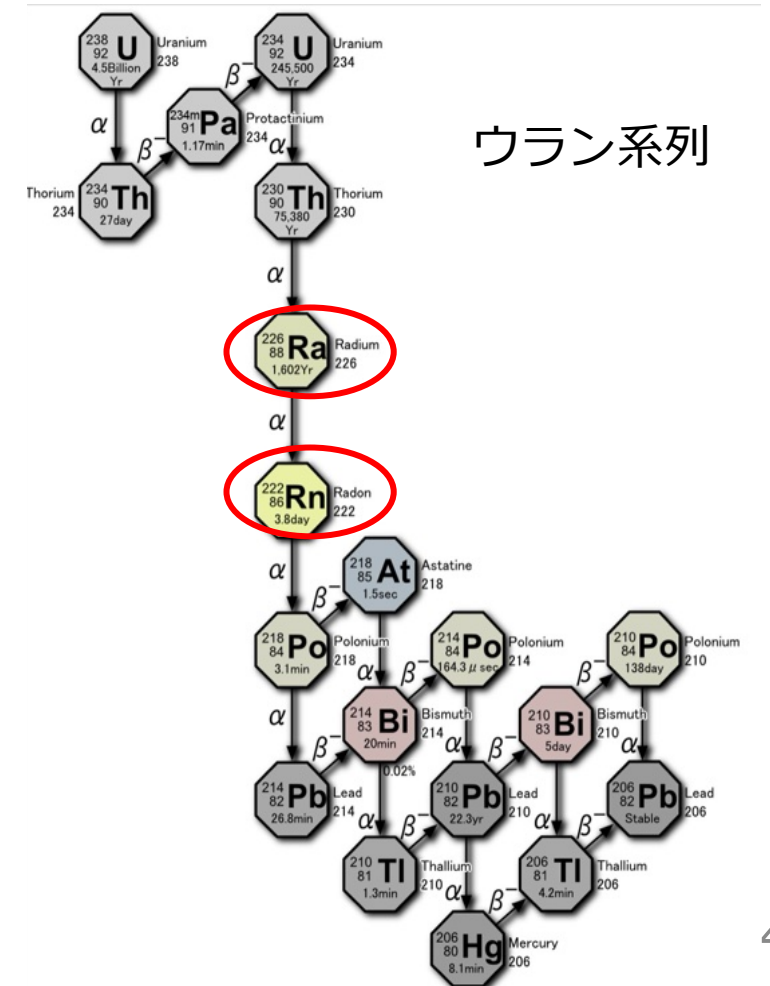
- 新たに開発した陽イオン交換樹脂の ^{226}Ra 除去率を評価する。

→ Gd導入時に陽イオン交換樹脂によって ^{226}Ra を吸着できたかGe検出器を用いて測定した結果がある。

樹脂に含まれるRa量の測定結果
硫酸ガドリニウム8水和物13ton導入前後

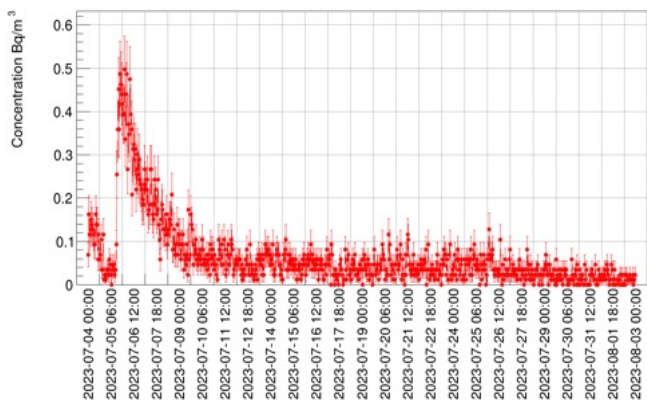
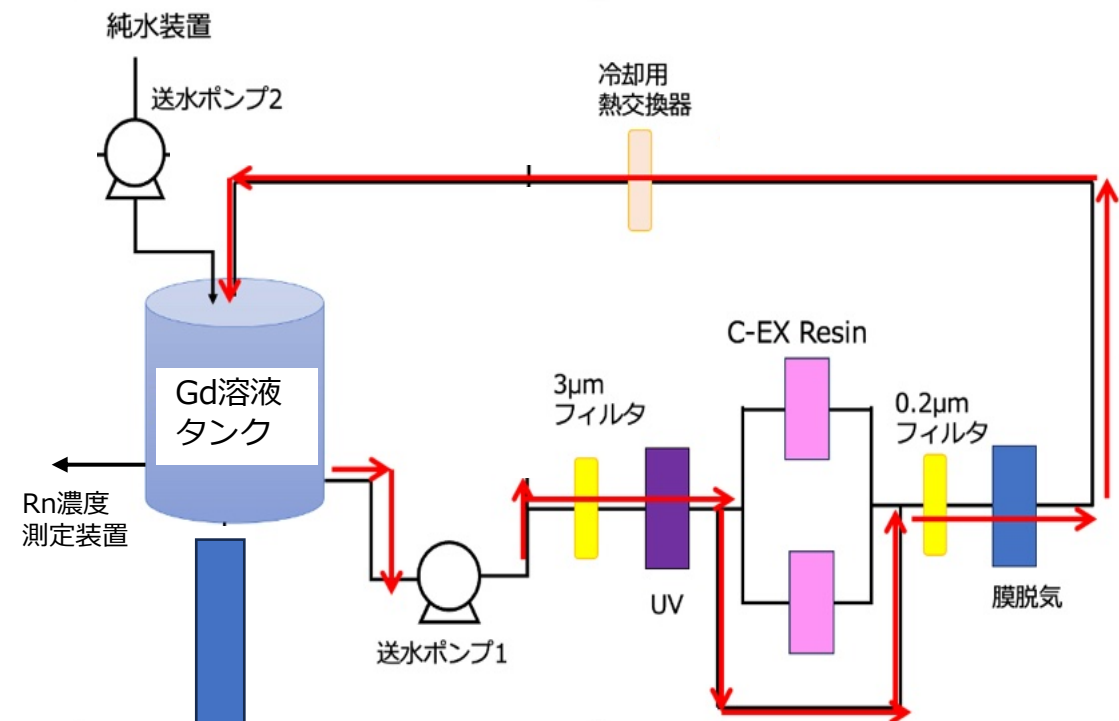
	樹脂通水前	樹脂通水後
^{226}Ra 量 [mBq/kg]	1.28±0.24	4.90±1.59

- ^{226}Ra は放射平衡であれば
(^{222}Rn の放射能) = (^{226}Ra の放射能)とみなす
ことができることを利用し、
 ^{222}Rn 濃度測定から ^{226}Ra の除去率を評価する!



2. 実験内容

◎ 硫酸ガドリニウム水溶液の作成



- ^{226}Ra が $12 \pm 5(\text{sys}) \pm 1(\text{stat}) \text{mBq/kg}$
(SKでの要請値の24倍の量)含まれる
**硫酸ガドリニウムを2.5kgを純水に溶かし、
タンクに貯める。**
- **陽イオン交換樹脂通水をする前/した後の場合を比較し
評価する**
 - 左図のように各々矢印に沿って1日かけて循環し、
膜脱気により初期に混入したRnを取り除く。
- ^{226}Ra が放射平衡となるまで、3週間程度生成した
硫酸ガドリニウム水溶液を溶液タンクに寝かせておく。
→この間にタンクの空気層にRnが抜ける可能性がある。
→タンクの空気層のRn濃度をモニタリング・測定することが
必須で、現在準備している。

◎測定計画

(1)陽イオン交換樹脂による ^{226}Ra の除去率を評価するために、以下の硫酸ガドリニウム水溶液を用意してそれぞれのRn濃度を測定する。

- ・陽イオン交換樹脂を通さないで作成した硫酸ガドリニウム水溶液
- ・陽イオン交換樹脂を通して作成した硫酸ガドリニウム水溶液

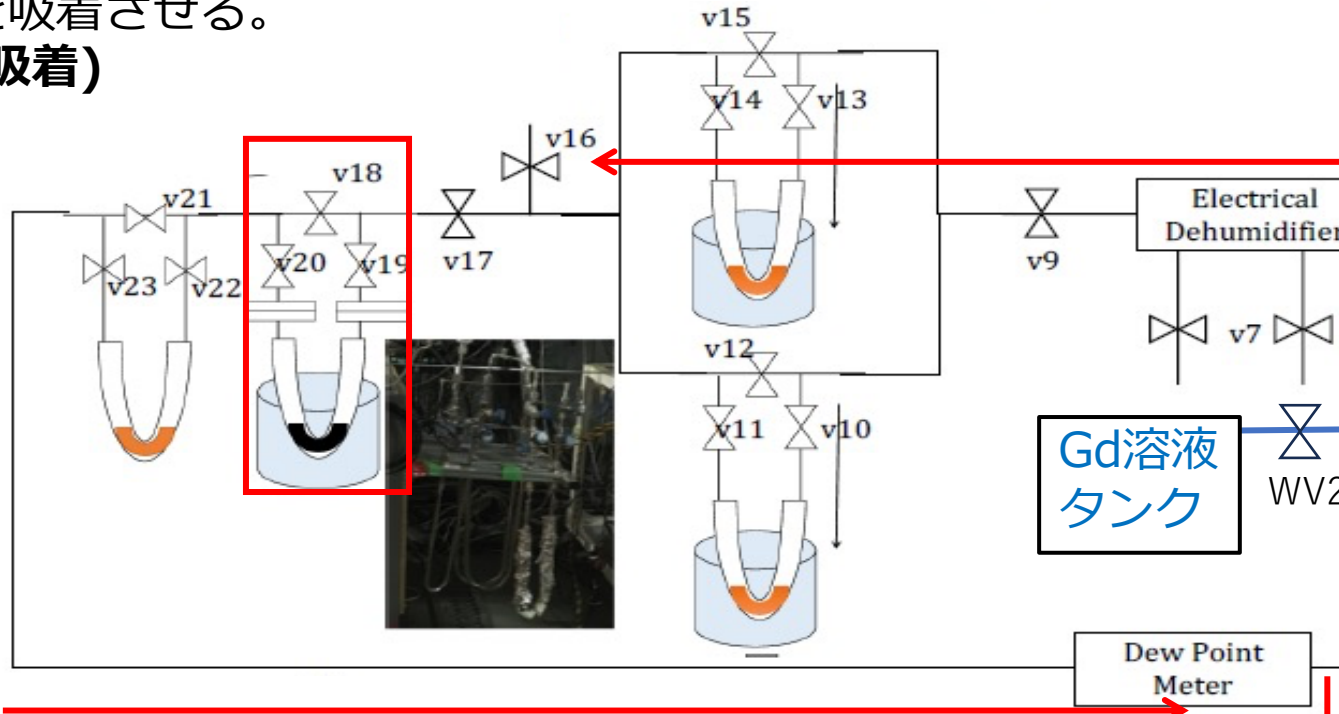
(2)システム中のBG測定を行うために、以下2つのRn測定も行う。

- ・上記の硫酸ガドリニウム水溶液を作成するためのシステム中を循環させた純水
- ・水中に含まれるRnを放散させるためのシステム中を循環させた純空気

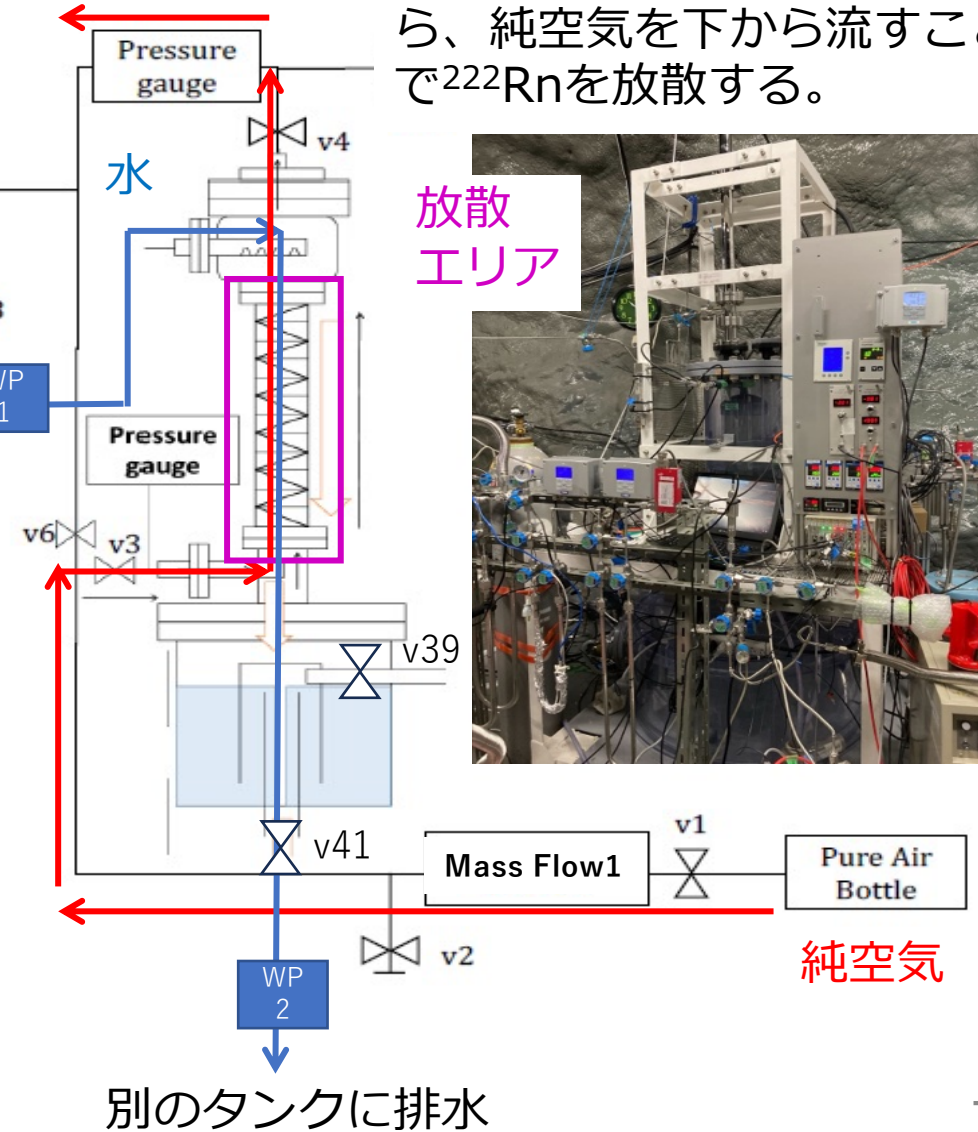
◎ 自動化をめざすRn濃度測定の手順

Nucl. Instrum. Meth.
A 977, 164297 (2020)

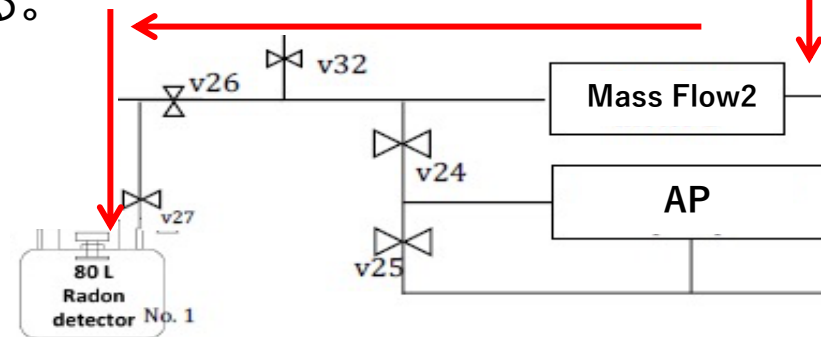
(2) 活性炭に ^{222}Rn
を吸着させる。
(吸着)



(1) 放散エリアで水を上から、
純空気を下から流すこと
で ^{222}Rn を放散する。



(3) ^{222}Rn を脱離させ、
Rn検出器に移送する。
(脱離)



(3) 80Lの静電捕集型
Rn検出器を用いて測定

Rnを吸着・脱離するための活性炭

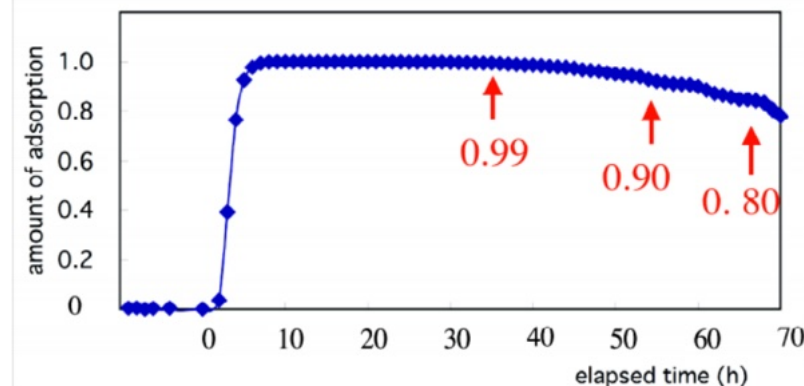


ダイアソープG4-8 (活性炭)

- ダイアソープG4-8 (12.5g)
@カルゴンカーボンジャパン株式会社

粒子の大きさ: 2.4~4.8mm
平均細孔直径: 19Å
比表面積: 980m²/g
細孔容積: 300Å

- 吸着率
-60℃以下でほぼ100%
- 脱離率
100~250℃で92~100%

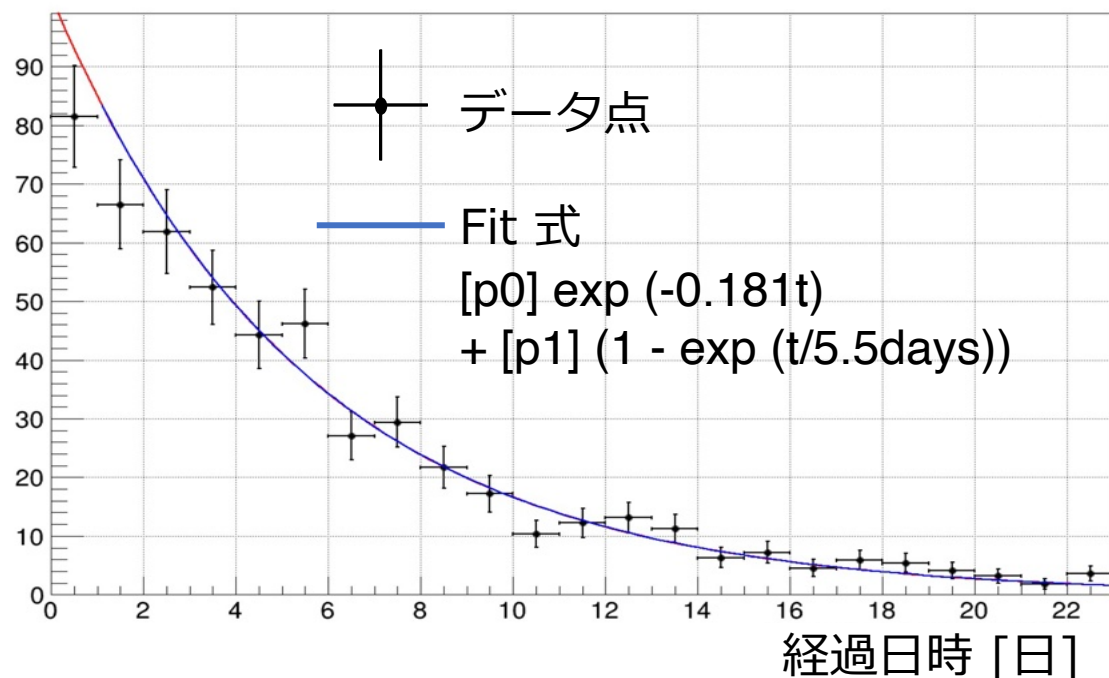


加熱温度 [°C]	脱離効率
20	0.58
100	0.92
250	0.99

◎ 静電捕集型検出器による²²²Rn濃度測定手法

イオン交換樹脂通水前

検出器中のRn濃度 [mBq/m³]



- Rn検出器に導入した空気中のRn濃度を左図のように崩壊曲線をFittingして、導入時のRn濃度[p0]を決定する。
- 以下の式のような補正を加えることで水中の²²²Rn濃度を求めることができる。

吸着+脱離中に崩壊したRnの補正

$$(\text{水中のRn濃度}) = \frac{\text{吸着中の純空気の流量}}{\text{吸着中の水の流量}} \times \frac{1}{\text{Rnの抽出率}} \times \frac{\text{純空気の流量} \times \text{吸着時間}}{\text{検出器の体積}} \times \frac{1}{\exp\left(-\frac{\text{Rnの崩壊定数}}{\text{吸着と脱離時間}}\right)} \times (\text{検出器のRn濃度})$$

Gd₂(SO₄)₃ 水から
Rnを抽出する割合
(73%)の補正

80LRn検出器に移送したRn+純空気から
抽出したRn+純空気の全体積への換算

3. Rn濃度測定自動化システムの開発

◎ 従来の測定装置の問題とRn濃度測定自動化システム開発の課題

従来のRn濃度測定装置は、以下の操作について手間がかかる。

(1) 水と空気の流すバルブの開閉作業を手動で行う

- ・ 正確な濃度を測定するために、多くのバルブを操作しなければならない
- ・ 複雑なバルブ操作を覚えることが必須

→ **バルブを自動で開閉することで吸着と脱離の作業を自動で簡潔にできるようにしたい！**

(2) 活性炭を冷却する時は冷凍機とエタノール、加熱する時はリボンヒーターをとり付ける

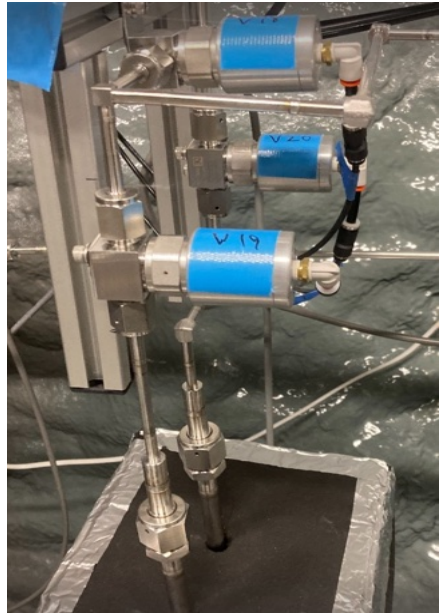
- ・ 脱離作業に入るときに、これらを着脱する必要がある
- ・ 温度計の取り付けかたによって、温度コントロールを失敗する恐れがある

→ **加熱と冷却を1つの機械で行い、操作を安全に自動でできるようにしたい！**

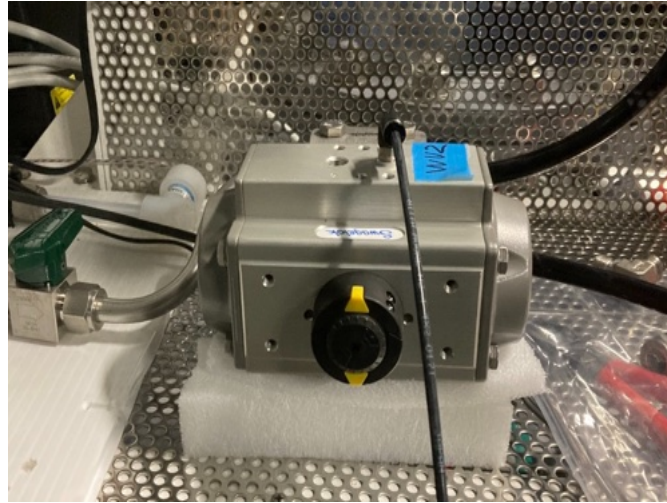
上記2点の問題を解決して、手間の軽減と安全性の向上を目指す！

◎ 自動化システムに導入した新たな装置

(1) 自動開閉バルブの利用



純空気用バルブ

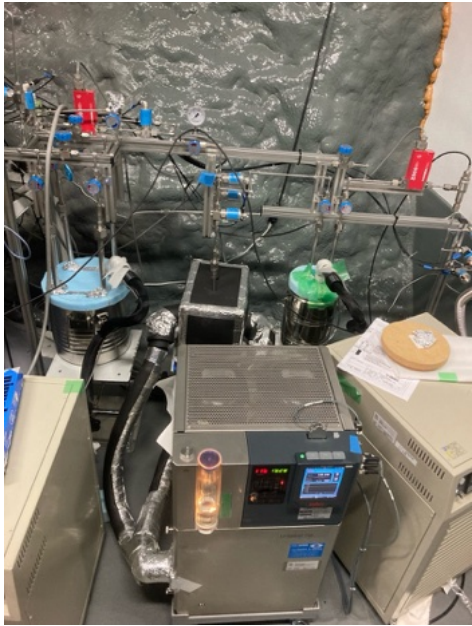


硫酸ガドリニウム水用バルブ

- どちらのバルブも**自動制御操作盤のソレノイドバルブから、圧縮空気を受け取ることで開閉するようになっている。**

→ 応答速度を早めるため。

(2)活性炭温度制御装置の利用



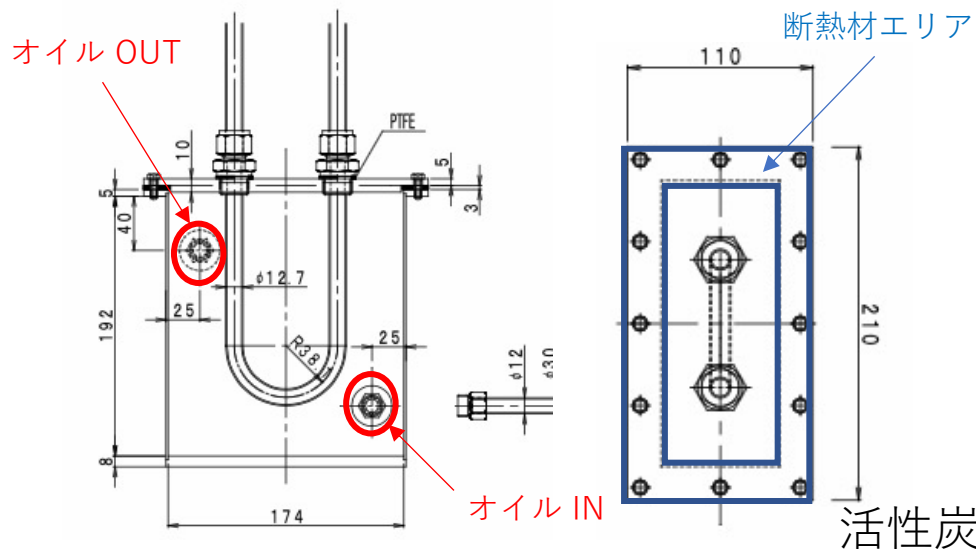
活性炭温度制御装置
Uber Unistat 705

- -75°C から $+150^{\circ}\text{C}$ まで温度を制御し、オイル(DW-Therm)の温度を調整することができる。

<https://www.reagecon.com/en-gb/huber-thermal-fluid-dw-therm-m90-200-02-10-litre-6201320>

- 断熱されたステンレス密閉容器と装置で温度媒体であるオイルが循環しU字管内の活性炭の温度を制御する。

- 温度の信号を電流としてアナログ出力し、制御盤に送信する。
設定温度も同じ原理で制御盤から設定可。



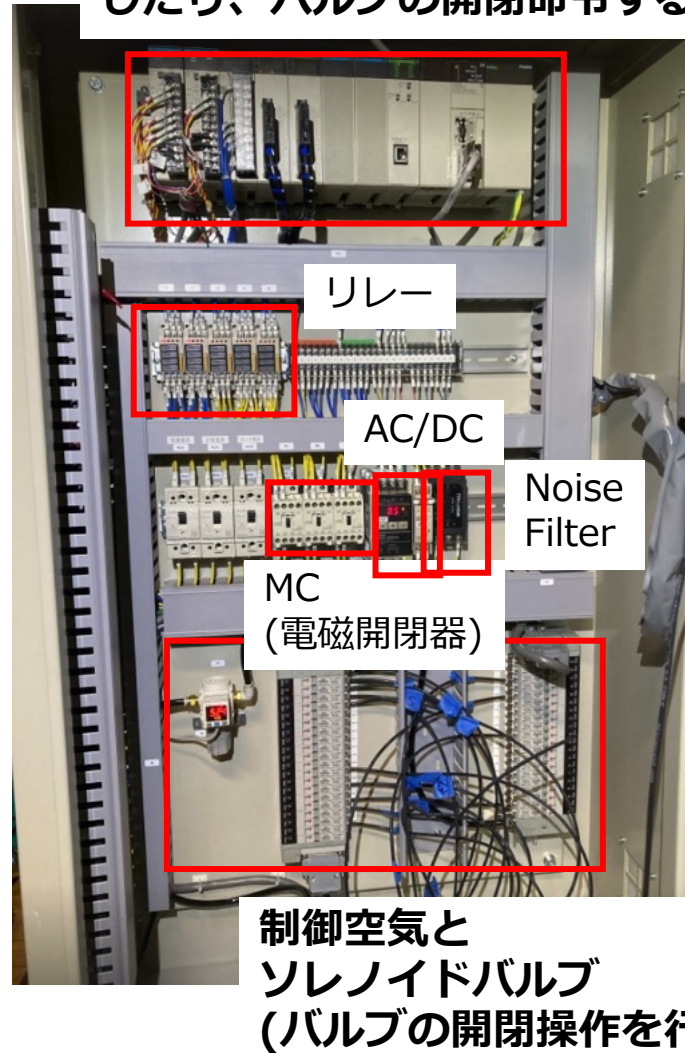
活性炭が入っている黒箱の中身

(3)自動制御操作盤による作業の自動化

○自動制御操作盤



PLCユニット
(温度や流量のアナログ情報を送受信したり、バルブの開閉命令する)



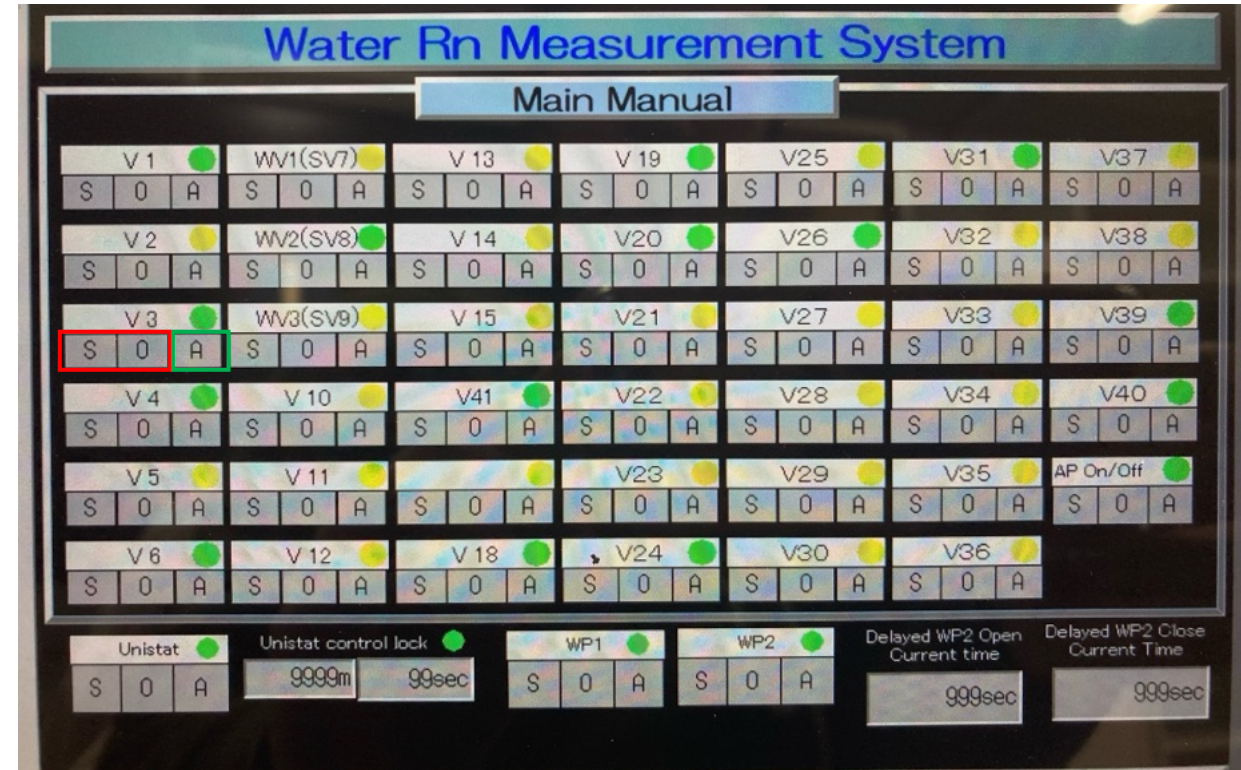
- 吸着と脱離それぞれの作業で、以下の情報をシーケンス回路に組み込む。

- (1)開閉するバルブ
- (2)空気と水の流量、温度の設定
- (3)各作業の開始と終了の条件

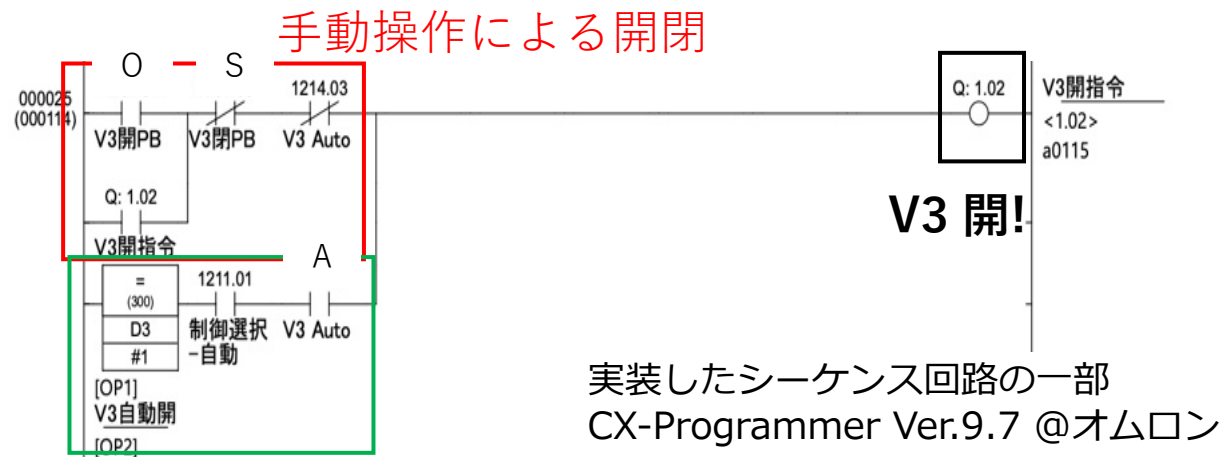
→ ボタン1つで全作業を自動で行うことに成功!

◎シーケンス回路の設計

SK水システム



参考にして・・・



V3 開!

実装したシーケンス回路の一部
CX-Programmer Ver.9.7 @オムロン

自動操作による開閉

バルブを自動で開け閉めする時

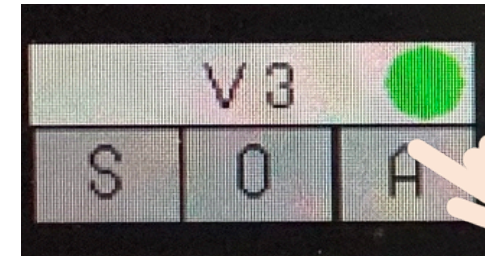
◎V3の動作



D(#バルブ番号): 0 or 1を出力する。
初期設定は0として出力される。

→ このD(#バルブ番号)の数値を0にしたり1に操作することで自動で開けたり閉めたりすることができる。

自動制御装置タッチパネル

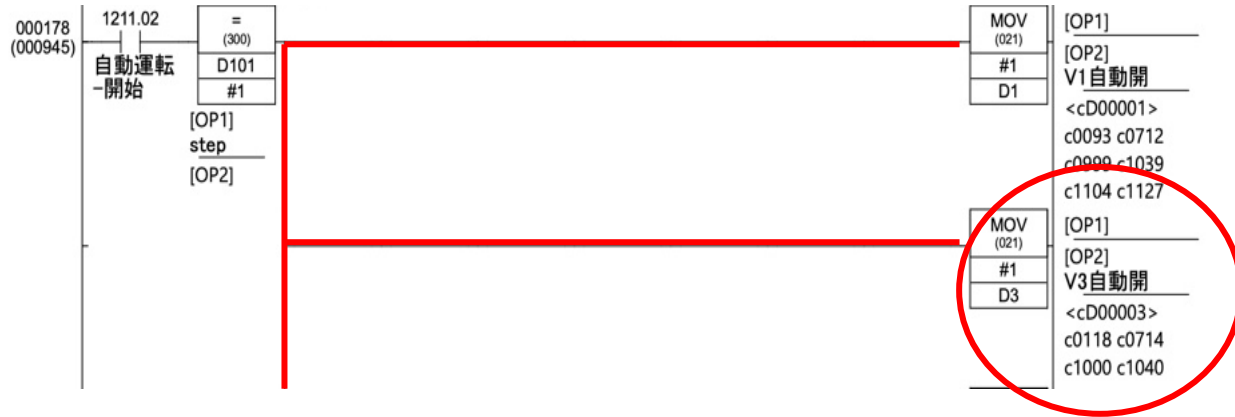


A: on

→Aを一度押すとon状態
もう一度押すとoff状態

バルブを自動で開け閉めする時

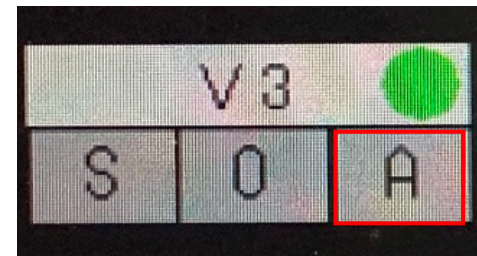
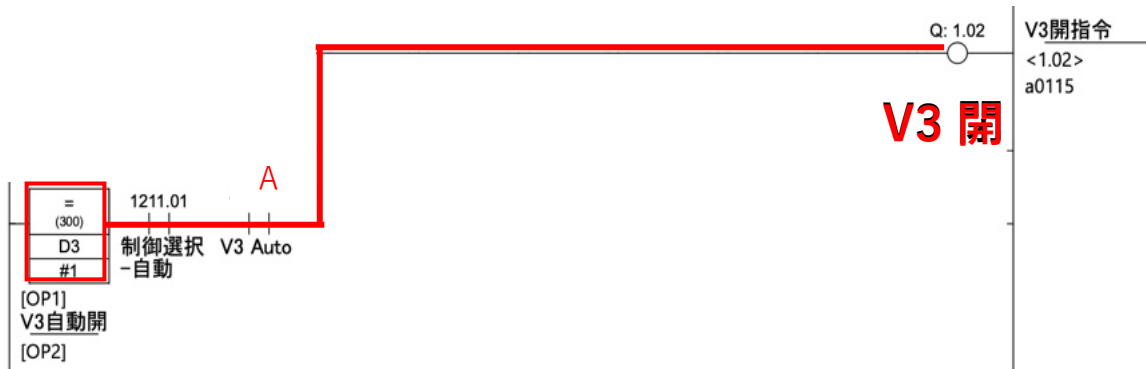
◎V3の動作



(1)自動運転が開始されてあるステップでD3が1として出力するように命令!

(2)V3のAスイッチがonの状況でD3が1と出力されることでV3が開!

自動制御装置タッチパネル



A: on

◎ 実行する命令

Rn concentration measurement automatic system Sequence table							
	Preparation	Unistat → -60℃	Concentration	Wating	Unistat→100℃	Release	Detector → Set MPa
V1							
V3							
V4							
V6							
WV2				30 sec delayed close			
V41							
V18							
V19							
V20							
V24			10 sec delayed open				
V26							
V39							
Mass Flow1		2.00L(Default)				1.00L(Default)	
Mass Flow2		2.00L(Default)				1.00L(Default)	
AP			10 sec delayed open				
WP1	30 sec delayed open						
WP2	When WP delayedtimer1 finishes to count			When WP delayedtimer2 finishes to count			
WP delayedtimer1	Counting until the set delayed time is reached						
WP delayedtimer2				Counting until the set delayed time is reached			
Unistat	Cooling to -80℃	-60℃ to -80℃	-80℃	Heating to 150℃	100℃ to 150℃	150℃	
Delay timer1		Counting					
Delay timer2					Counting		
Delay timer4							Counting
Remarks	Insert delayed time into "Drain WP delayed timer at Step 1" in Timer Monitor	Insert delayed time into "Delayed timer of starting Step 2" in Timer Monitor		Insert delayed time into "Drain WP delayed timer at Step 3" in Timer Monitor	Insert delayed time into "Delayed timer of starting Step 4" in Timer Monitor		Insert delayed time into "Delayed timer of finishing measurement" in Timer Monitor

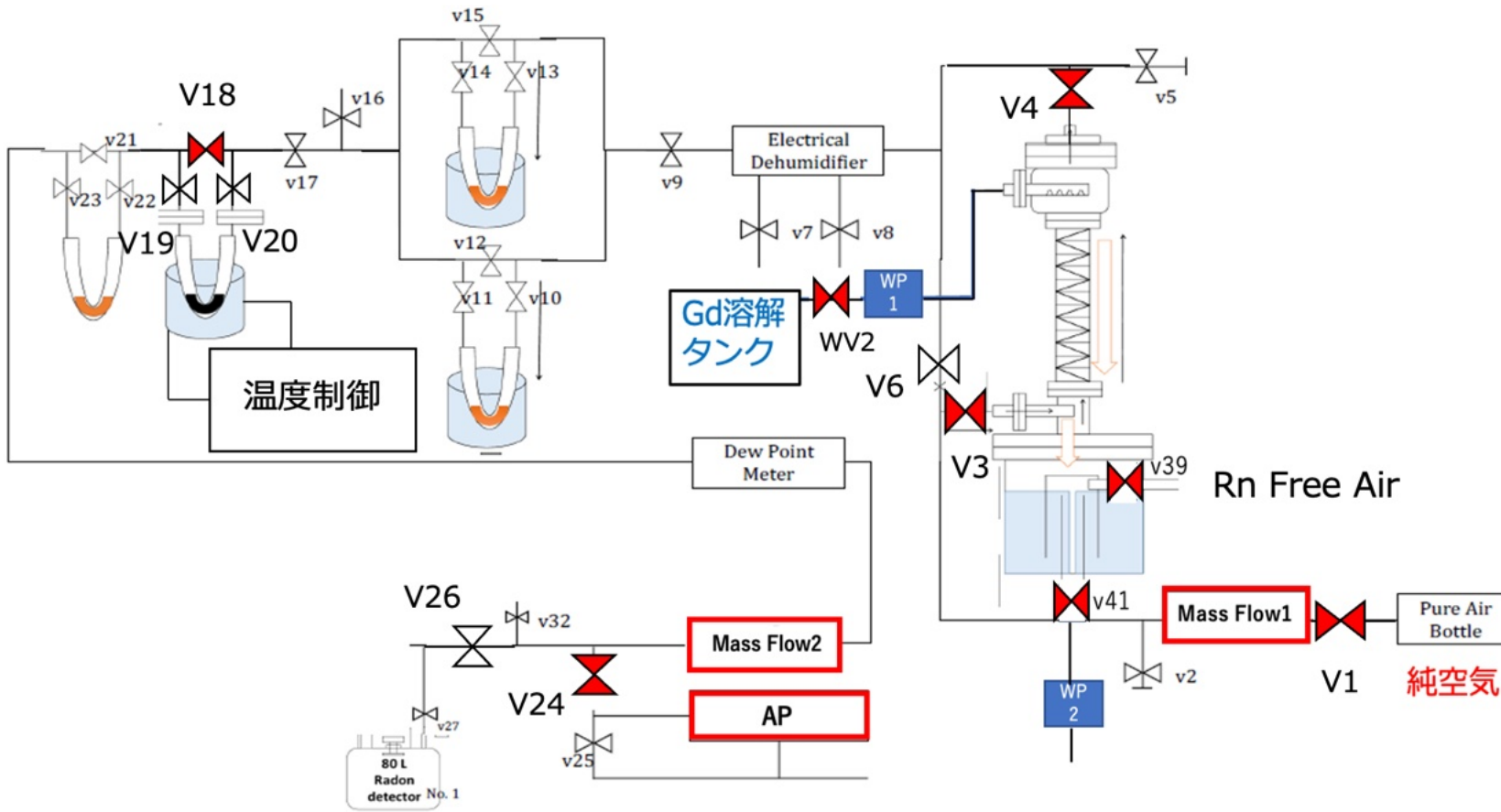
 : Open

Blank: Close

 : Open when conditions are met

◎ 自動でバルブが動く様子

Preparation : 温度制御装置を-80度まで冷やしたり、放散装置内を水で共洗いする作業



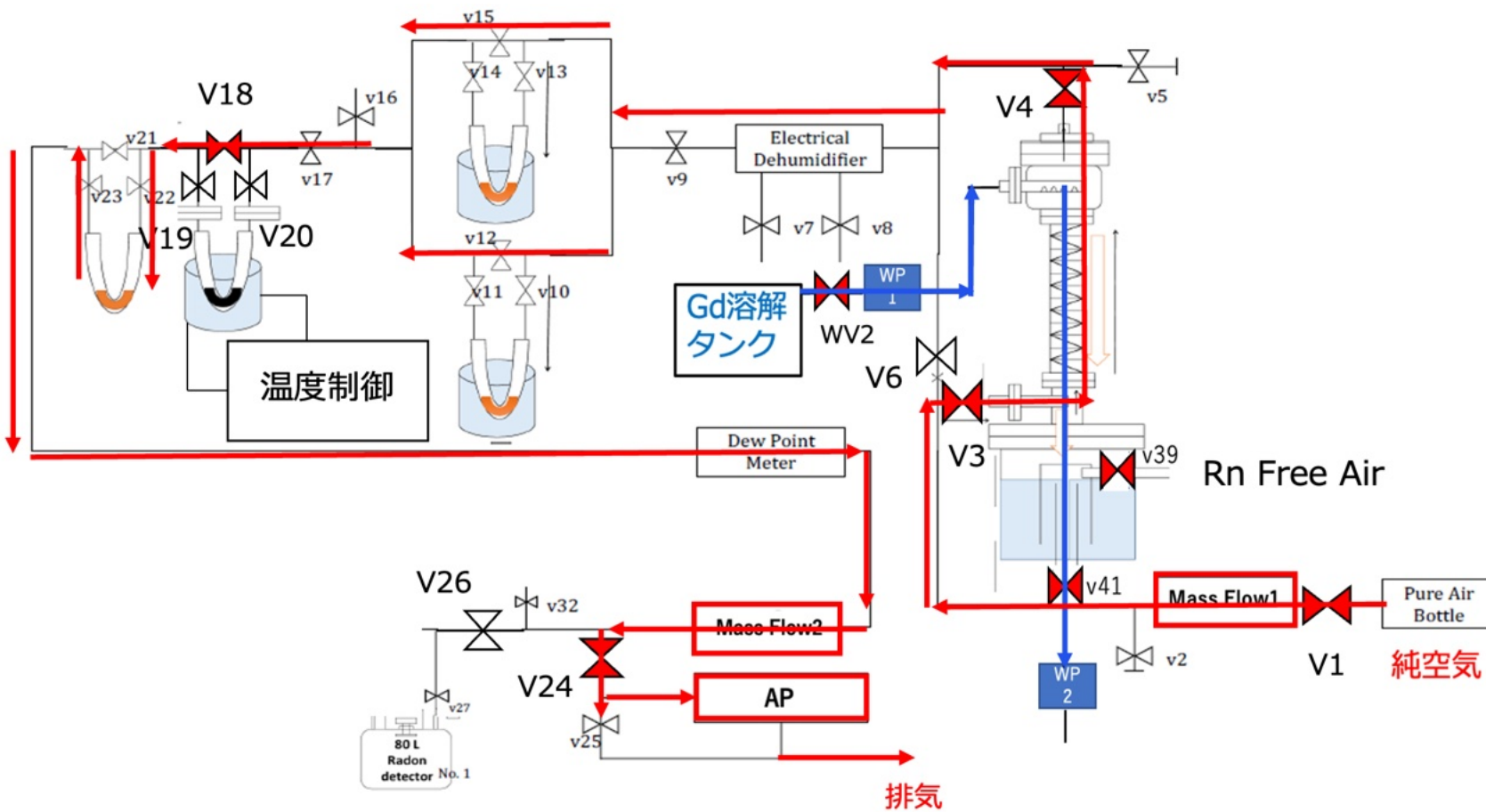
Rn concentration measurement			
	Preparation	Unistat → -60℃	Concentration
V1	Open		
V3	Open		
V4	Open		
V6	Open		
WV2	Open		
V41	Open		
V18	Open		
V19	Open		
V20	Open		
V24	Open		10 sec delayed open
V26	Open		
V39	Open		
Mass Flow1	Open	2.00L(Default)	
Mass Flow2	Open	2.00L(Default)	
AP	Open		10 sec delayed open
WP1	Open	30 sec delayed open	
WP2	Open	When WP delayedtimer1 finishes to count	
WP delayedtimer1	Open	Counting until the set delayed time is reached	
WP delayedtimer2	Open		
Unistat	Cooling to -80℃	-60℃ to -80℃	-80℃
Delay timer1	Open	Counting	
Delay timer2	Open		
Delay timer4	Open		
Remarks	Insert delayed time into "Drain WP delayed timer at Step 1" in Timer Monitor	Insert delayed time into "Delayed timer of starting Step 2" in Timer Monitor	

Open

Open when conditions

◎ 自動でバルブが動く様子

Preparation: 温度制御装置を-80度まで冷やしたり、放散装置内を水で共洗いする作業



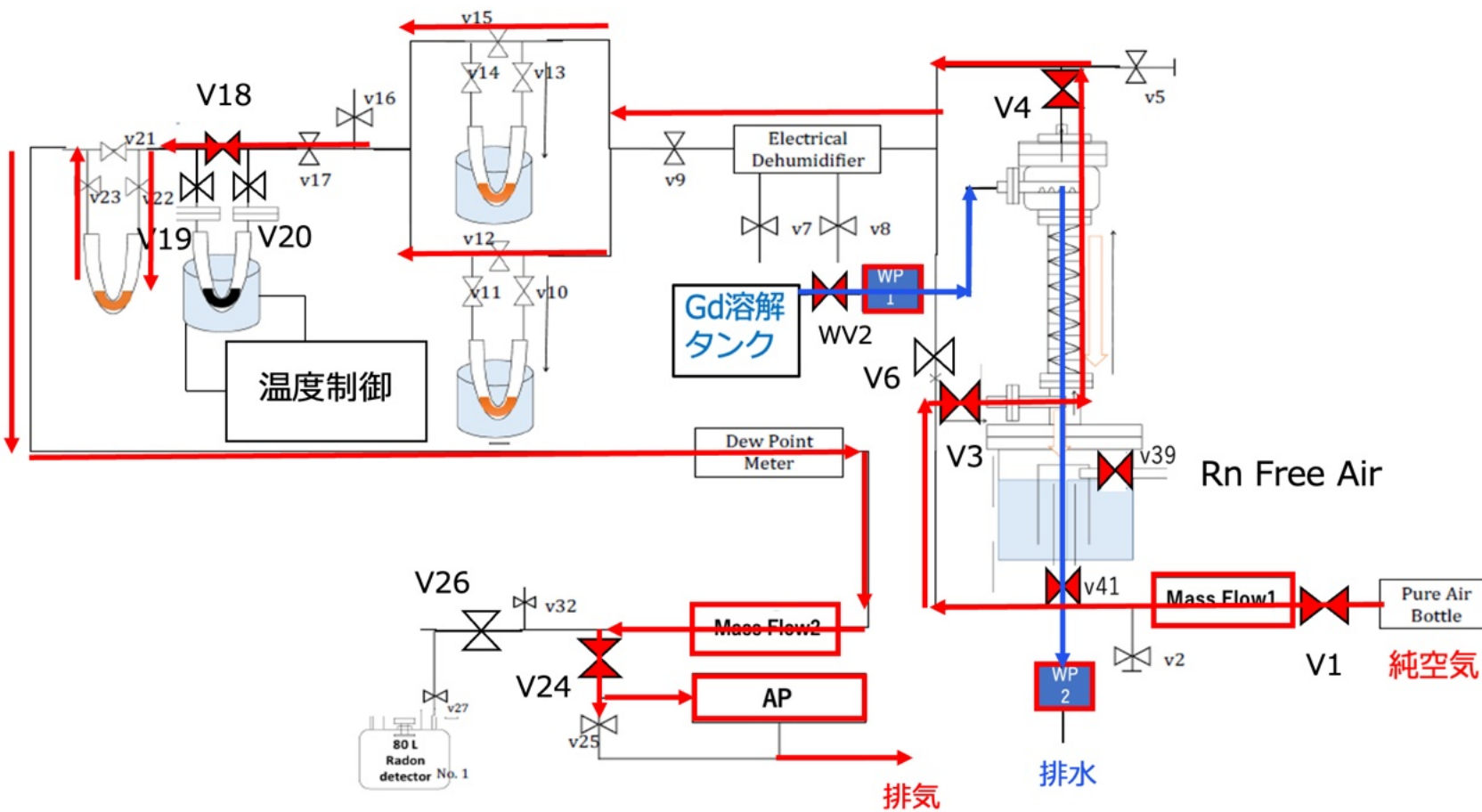
Rn concentration measurement			
	Preparation	Unistat → -60℃	Concentration
V1			
V3			
V4			
V6			
WP2			
V41			
V18			
V19			
V20			
V24			10 sec delayed open
V26			
V39			
Mass Flow1		2.00L(Default)	
Mass Flow2		2.00L(Default)	
AP			10 sec delayed open
WP1	30 sec delayed open		
WP2	When WP delayedtimer1 finishes to count		
WP delayedtimer1	Counting until the set delayed time is reached		
WP delayedtimer2			
Unistat	Cooling to -80℃	-60℃ to -80℃	-80℃
Delay timer1		Counting	
Delay timer2			
Delay timer4			
Remarks	Insert delayed time into "Drain WP delayed timer at Step 1" in Timer Monitor	Insert delayed time into "Delayed timer of starting Step 2" in Timer Monitor	

Yellow box : Open

Orange box : Open when conditions

◎ 自動でバルブが動く様子

WPの遅延タイマーで設定した時間経過
(デフォルトは300秒)



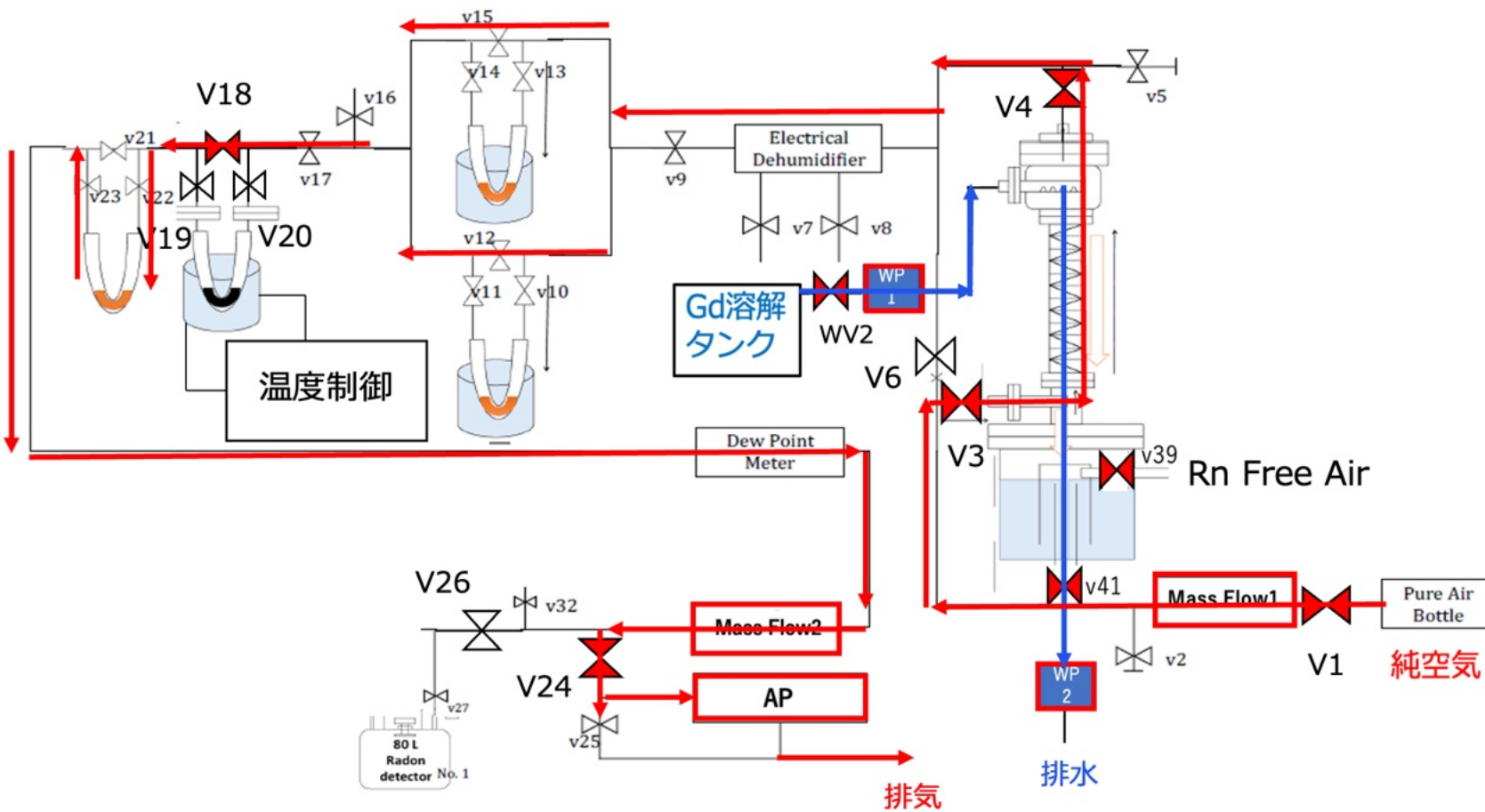
Rn concentration measurement			
	Preparation	Unistat → -60℃	Concentration
V1			
V3			
V4			
V6			
WP2			
V41			
V18			
V19			
V20			
V24			10 sec delayed open
V26			
V39			
Mass Flow1		2.00L(Default)	
Mass Flow2		2.00L(Default)	
AP			10 sec delayed open
WP1		30 sec delayed open	
WP2		When WP delayedtimer1 finishes to count	
WP delayedtimer1		Counting until the set delayed time is reached	
WP delayedtimer2			
Unistat	Cooling to -80℃	-60℃ to -80℃	-80℃
Delay timer1		Counting	
Delay timer2			
Delay timer4			
Remarks	Insert delayed time into "Drain WP delayed timer at Step 1" in Timer Monitor	Insert delayed time into "Delayed timer of starting Step 2" in Timer Monitor	

Yellow box : Open

Orange box : Open when conditions

◎ 自動でバルブが動く様子

Unistatの温度が-60度を下回り始めたとき
→Delayed Timer1がカウント開始。



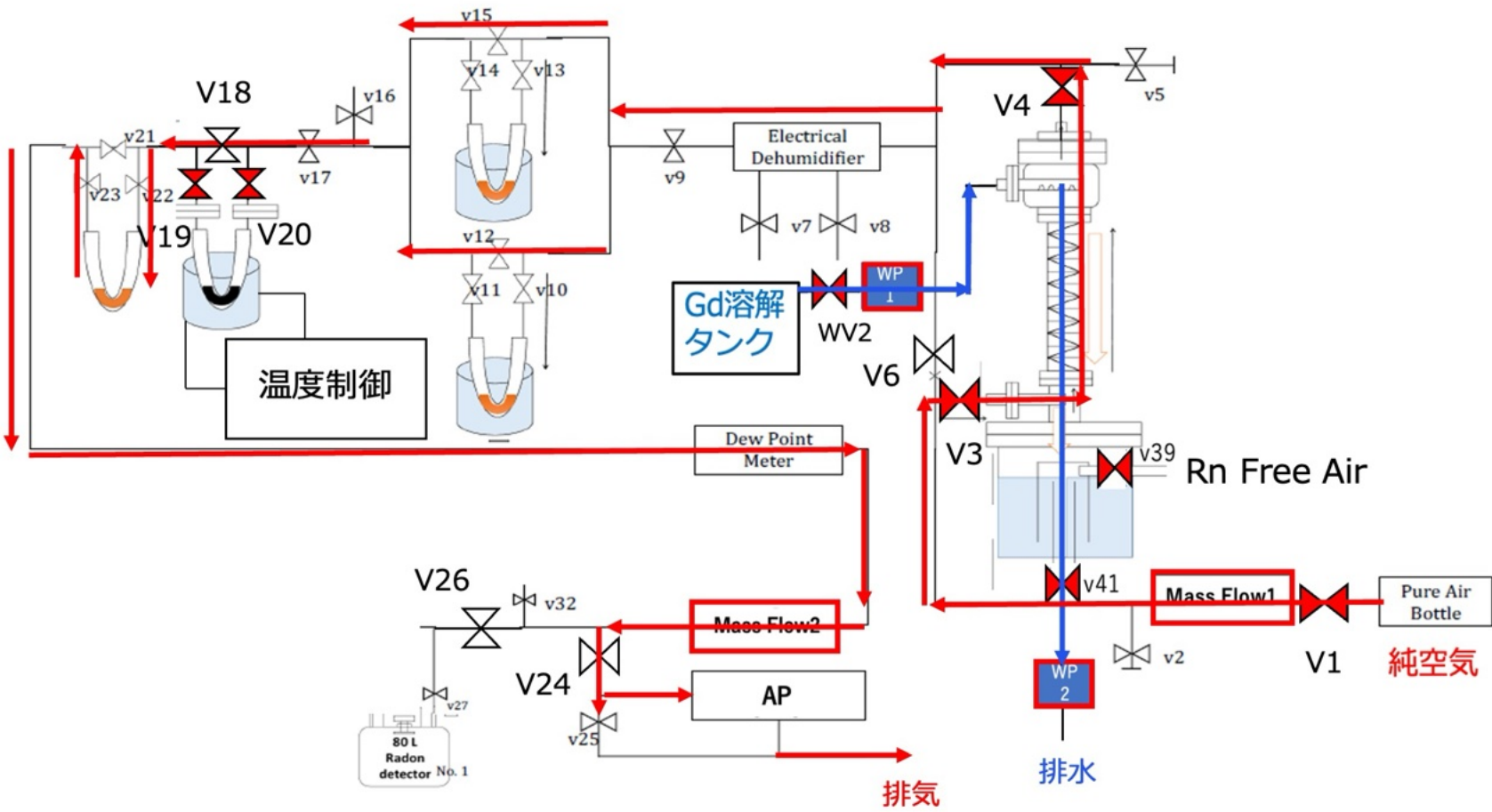
Rn concentration measurement			
	Preparation	Unistat → -60℃	Concentration
V1			
V3			
V4			
V6			
WV2			
V41			
V18			
V19			
V20			
V24			10 sec delayed open
V26			
V39			
Mass Flow1		2.00L(Default)	
Mass Flow2		2.00L(Default)	
AP			10 sec delayed open
WP1	30 sec delayed open		
WP2	When WP	delayedtimer1 finishes to count	
WP delayedtimer1	Counting until	the set delayed time is reached	
WP delayedtimer2			
Unistat	Cooling to -80℃	-60℃ to -80℃	-80℃
Delay timer1		Counting	
Delay timer2			
Delay timer4			
Remarks	Insert delayed time into "Drain WP delayed timer at Step 1" in Timer Monitor	Insert delayed time into "Delayed timer of starting Step 2" in Timer Monitor	

Yellow box : Open

Orange box : Open when conditions

◎ 自動でバルブが動く様子

カウント開始してから1分経過

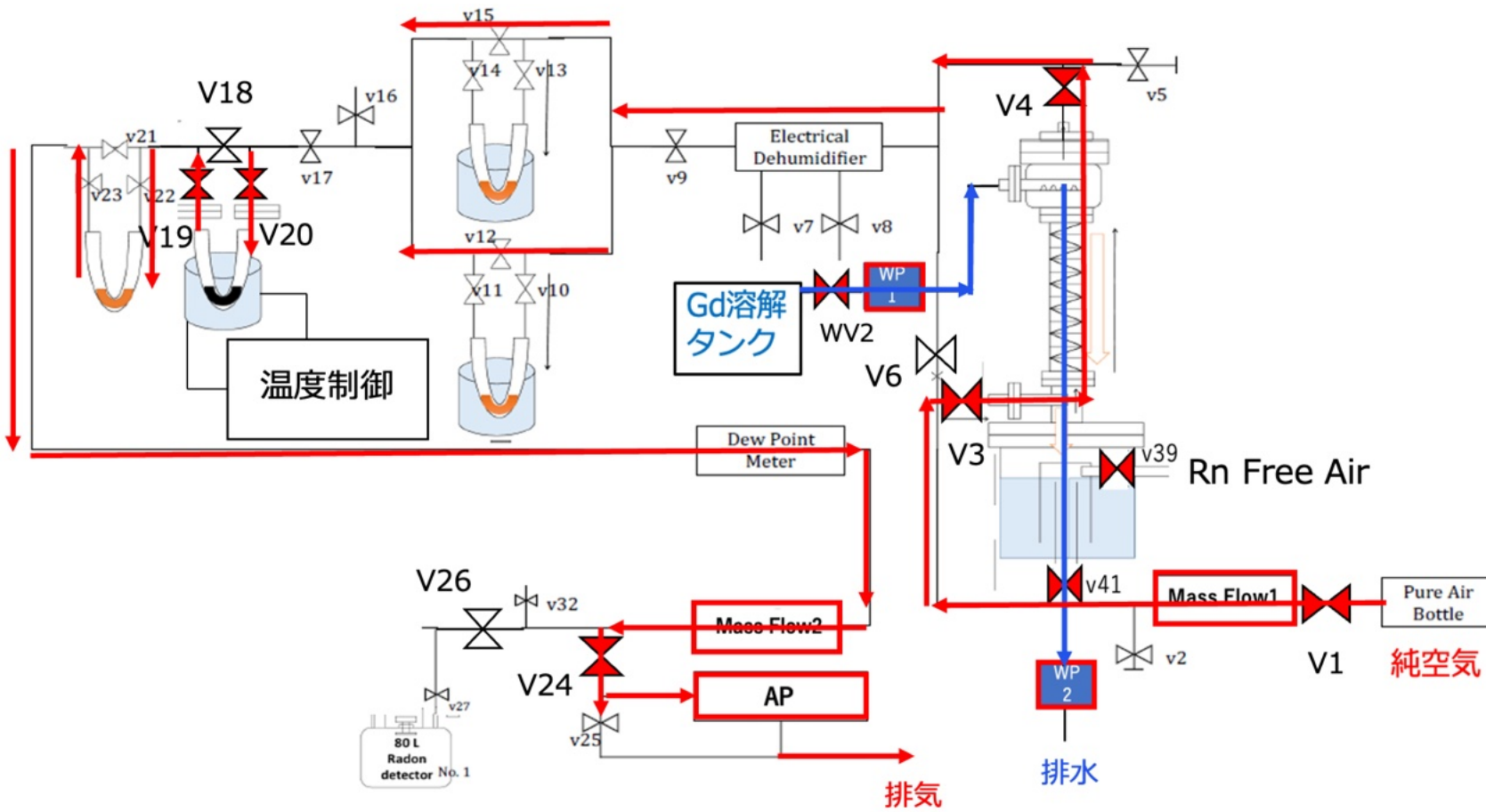


Rn concentration measurement			
	Preparation	Unistat → -60℃	Concentration
V1			
V3			
V4			
V6			
WV2			
V41			
V18			
V19			
V20			
V24			10 sec delayed open
V26			
V39			
Mass Flow1		2.00L(Default)	
Mass Flow2		2.00L(Default)	
AP			10 sec delayed open
WP1		30 sec delayed open	
WP2		When WP delayedtimer1 finishes to count	
WP delayedtimer1		Counting until the set delayed time is reached	
WP delayedtimer2			
Unistat	Cooling to -80℃	-60℃ to -80℃	-80℃
Delay timer1		Counting	
Delay timer2			
Delay timer4			
Remarks	Insert delayed time into "Drain WP delayed timer at Step 1" in Timer Monitor	Insert delayed time into "Delayed timer of starting Step 2" in Timer Monitor	

: Open
 : Open when conditions

◎ 自動でバルブが動く様子

吸着作業が始まって10秒経過



	Rn concentration measurement		
	Preparation	Unistat → -60℃	Concentration
V1			
V3			
V4			
V6			
WV2			
V41			
V18			
V19			
V20			
V24			10 sec delayed open
V26			
V39			
Mass Flow1		2.00L(Default)	
Mass Flow2		2.00L(Default)	
AP			10 sec delayed open
WP1	30 sec delayed open		
WP2	When WP delayedtimer1 finishes to count		
WP delayedtimer1	Counting until the set delayed time is reached		
WP delayedtimer2			
Unistat	Cooling to -80℃	-60℃ to -80℃	-80℃
Delay timer1		Counting	
Delay timer2			
Delay timer4			
Remarks	Insert delayed time into "Drain WP delayed timer at Step 1" in Timer Monitor	Insert delayed time into "Delayed timer of starting Step 2" in Timer Monitor	

Yellow box : Open

Orange box : Open when conditions

バルブ開閉の工夫のまとめ

- ・ **遅延タイマーを用いてバルブ開閉のタイミングを調整**

- 外気の混入を防ぐ。
- 水ポンプの故障を防ぐ。
- 安定した温度環境下で次のstepに進む。

- ・ **緊急一時停止の実装**
(実装途中)

- 水・空気の流量・湿度・圧力での異常感知
- 警報を鳴らし一時的に全バルブを閉じる。
- 実験再開か中止か選択可。

4. まとめ&今後の課題

◎まとめ

- ・ Solar-v観測の継続のために、新たに開発した陽イオン交換樹脂が放射性不純物の1つである ^{226}Ra をどれだけ除去できるかを評価するために自動測定装置を開発した。
- ・ 自動開閉バルブ、活性炭温度制御装置、これら进行操作するための操作盤を利用し、水中からRnを抽出する作業を行うシステムを開発した。
- ・ **操作盤に入力するPLC回路を工夫し、Rnを抽出する作業を自動で行うことができるようになった。**

◎今後の課題

- ・ Gd溶解タンクの気相エリアに逃げるRa由来のRnの濃度のモニタリングをする。
- ・ SKで実際に使用している陽イオン交換樹脂を通す前と通した後のそれぞれのRn濃度を測定し、抽出作業におけるBGも考慮してRa除去率を評価する。