

## 液体シンチレーター PICO-Fluor LLT の性能について

仲 川 隆 夫\*・橋 本 哲 夫\*\*・青 木 滋\*・佐 藤 修\*

### Preliminary experiments on liquid scintillator PICO-Fluor LLT

by

Takao NAKAGAWA, Tetsuo HASHIMOTO, Shigeru AOKI  
and Osamu SATO

#### I は じ め に

筆者らは、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター（アロカLSC-LBI）を用い、大気や河川水・地下水等の天然水に含まれるトリチウム（ $^3\text{H}$ ）濃度の測定を進め、自然災害科学への応用を計画している（橋本ら, 1984, 1985）。一般に、低濃度であることが多い環境トリチウムの測定には、バックグラウンド計数の低減、優秀な液体シンチレーターの選択等が重要と考え、基礎実験をおこなってきた（仲川ら, 1986）。これまで、実験に用いた液体シンチレーターは、Aquasol-2（NEN Research Products）である。これは、Aquasol-2, Scintisol（同仁化学）等について、バックグラウンド計数率を比較したところ、Aquasol-2が最も低い計数率を示したためである（橋本ら, 1984）。

最近、低レベルトリチウム水測定用の液体シンチレーター（PICO-Fluor LLT）がPackard社から発売された。PICO-Fluorは、同社のパンフレットによれば、①低バックグラウンドである、②高いトリチウム測定効率を持つ、③高含水量（シンチレーター10ml当たり9～13mlの試水量）でも液相である、④試料作製にあたっては、試料水と混合後搅拌するだけで良い（5℃～27℃の範囲内）等の特徴を持っている。

ここではPICO-Fluor LLTを入手し、これまで使用してきたAquasol-2と性能を比較した。その結果、筆者らの目的にはAquasol-2よりもPICO-Fluor LLTの方が適していることがわかったので報告する。

#### II 実 験 と 結 果

##### 1. 検出効率の評価

液体シンチレーション計測法は、シンチレーターに溶存する放射性物質の壊変（トリチウムの場合は $\beta^-$ 壊変）で放出された放射線のエネルギーが液体シンチレーターを励起させ、脱励起の際にその一部を蛍光として放出する現象を利用している。本計測法の短所のひとつにクエンチング（消光）がある。これは、シンチレーターに溶解させた物質によって、入射エネルギーに対する蛍光収率（検出効率）が低下する現象である。クエンチングを引き起こすもの（クエンチャー）には、水をはじめ多様な物質が知られている。したがって、水中のトリチウム濃度を正確に測定するには、水自体がクエンチャーとなるために、測定試料のクエンチング補正が必要である。

\* 新潟大学積雪地域災害研究センター    \*\* 新潟大学理学部化学科

クエンチング補正には、内部標準法、外部標準法、試料チャンネル比法等が考案されている（石河，1981）。今回は、標準試料を作製し、検出効率を求めるとともに、外部標準法でクエンチング補正をおこなった。

①標準クエンチング試料の作製：標準試料の組成を表－1に示した。各試料には、 $557 \pm 0.5 \text{ dpm/ml}$ の濃度（1986年2月27日測定）のトリチウム水が10mlずつ加えられている。クエンチャーとしては、低濃度トリチウム水（新潟平野の天然ガス付随水を蒸留したもの）を用いた（橋本ら，1985参照）。各標準試料は、テフロン製バイアル（容積100ml）にトリチウム水、クエンチャー、シンチレーター（PICO-Fluor LLT）の三者をとり、室温で振盪・混合したものである。含水量の範囲はPackard社の推奨（前述）よりも広げ、全量が100mlになるように、クエンチャーとシンチレーターの量を変化させた（表－1参照）。

表－1 標準クエンチング試料の組成

Sample No	Standard $^3\text{H}$ -water (ml)	Quenching water (ml)	Scintillator (ml)	Total volume (ml)	Water portion (%)
1	10	20	70	100	30
2	10	24	66	100	34
3	10	28	62	100	38
4	10	32	58	100	42
5	10	36	54	100	46
6	10	40	50	100	50
7	10	44	46	100	54
8	10	48	42	100	58

PICO-Fluor LLTを使った試料作製後の状態（室温約29℃の場合）は、含水量が30%以下でゲル状になった（その後、約12℃の液体シンチレーションカウンター内に入れると、液相に戻った）。さらに、含水量が50%を超えると混合時に細かい気泡が発生し、かなり長く（数10分～数10時間）残ることがわかった。

②測定：アロカLSC-LBIを用いた。10分測定を10回繰り返した後、平均値より標準誤差の2倍以上

表－2 標準クエンチング試料の測定結果 検出効率，外部標準チャンネル比（ESCR），性能示数を示す。

Sample No	Water portion (%)	Detection efficiency (%)	ESCR	Figure of merit
1	30	17.66	15.57	529.8
2	34	17.96	14.68	610.6
3	38	16.51	13.75	627.4
4	42	15.57	13.57	653.9
5	46	14.21	12.74	651.4
6	50	12.79	11.75	639.5
7	54	10.90	9.80	588.6
8	58	9.00	7.22	522.0

外れているものを除き、残りの値を積算し計数率とした。検出効率 $E$ は、トリチウム水の濃度から絶対計数率を求め、実測した計数率との関係から算出した(表-2)。

③検出効率と外部標準チャンネル比:  $^{137}\text{Cs}$ を線源に用い、外部標準チャンネル比(ESCR)を測定した。測定方法は、仲川ら(1986)に準じ、連続100回測定の90回目以降の値を用いた(後述)。得られた結果を表-2に示す。外部標準法でのクエンチング補正曲線は3次式で表わされる(石河, 1981)。検出効率( $E$ )と外部標準チャンネル比(ESCR)との回帰曲線を求めると

$$E = 0.009 (\text{ESCR})^3 - 0.208 (\text{ESCR})^2 + 2.078 (\text{ESCR}) + 1.127$$

である(図-1参照)。

④検出効率の評価: 性能指数(Figure of Merit)を用い、PICO-Fluor LLTとAquasol-2の性能を比較した。性能指数FMは

$$\text{FM} = V \cdot E$$

で表した。 $V$ は含水量(%),  $E$ は検出効率(%)である。

PICO-Fluor LLTの性能指数と含水量の関係(性能曲線)を表-2, 図-2に示した。性能指数は、含水量が45%付近で最大になることがわかる(図-2参照)。Aquasol-2の性能曲線(HIGUCHI, 1986MS)を図-2に示す。図-2から、含水量に対する性能指数は、PICO-Fluor LLTの方が大きい。

## 2. バックグラウンド計数率

バックグラウンド水を測定し、PICO-Fluor LLTとAquasol-2のバックグラウンド計数率を比較した。

①試料: 試料は、100mlテフロン製バイアルに、液体シンチレーター60mlと低濃度トリチウム水(前述)を40ml取った。PICO-Fluor LLTの場合は室温で、Aquasol-2の場合は約50℃に加温後、両者を均一になるまで振盪・混合した。試料作製後、化学ルミネッセンスの影響を除くために、冷暗所に一昼夜以上放置後測定した。

②測定結果: 50分×20回測定をそれぞれの試料について3サイクルおこなった。測定値は、各サイクルの最初の3回分を無条件で棄て、残りの17回分を採用した。これらの測定値について平均値を求め、標準誤差の2倍以上外れているものを除き、残りの値を積算し、計数率を求めた。結果を表-3に示した。バックグラウンド計数率は、PICO-Fluor LLTの方がAquasol-2に比べ、0.3cpm程度低いことがわかる。

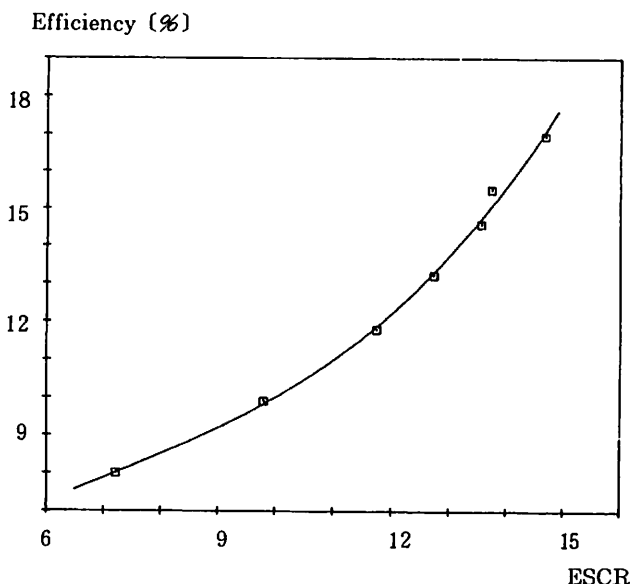


図-1 検出効率Efficiency (%)と外部標準チャンネル比ESCRの関係

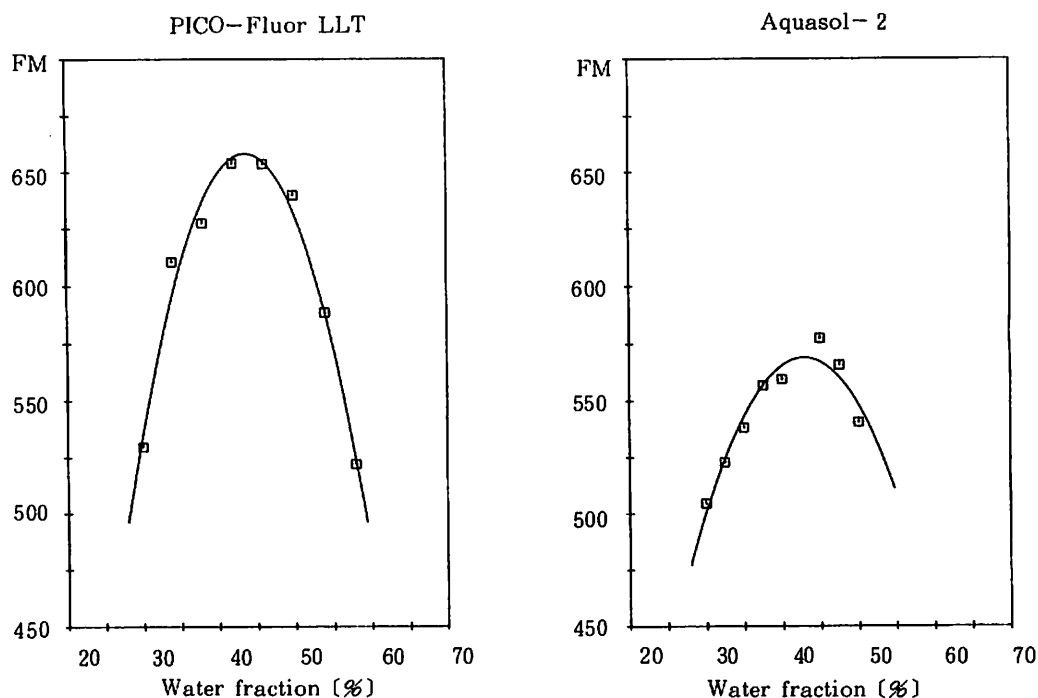


図-2 性能指数 (FM) と含水量の関係 (100mlバイアル)  
左側PICO-Fluor LLTと右側Aquasol-2 (HIGUCHI, 1986MS) の比較

### 3. バックグラウンド計数率を考慮した性能指数と検出限界

先に求めた性能指数には、バックグラウンド計数率の評価が加味されてなかったので、次式で表される性能指数FOM (科学技術庁, 1977) を用い、PICO-Fluor LLTとAquasol-2 の性能を比較した。

$$FOM = E \cdot V / \sqrt{B}$$

Eは検出効率 (%), Vは含水量 (ml), Bはバックグラウンド計数率である。結果を表-3 に示す。性能指数は、含水量が40ml の場合、PICO-Fluor LLTの方がAquasol-2 よりも7 %程大きい (表-3 参照)。

表-3 バックグラウンド水測定結果 性能指数, 検出限界を示す。  
PICO-Fluor LLTとAquasol-2 の比較

Scintillator (Volume 60ml)	Background counting rate (cpm)	Detection efficiency (%)	Figure of merit	Detection limit (pCi/g)
PICO-Fluor LLT	3.465±0.064 3.235±0.062 3.225±0.063			
(Water volume 40ml)	..... 3.308 (Mean)	14.75	324.4	14.4 (3σ) 9.6 (2σ)
Aquasol-2	3.641±0.067 3.630±0.069 3.671±0.070			
(Water volume 40ml)	..... 3.648 (Mean)	14.44	302.4	16.1 (3σ) 10.8 (2σ)

次に、トリチウム濃度の検出限界を算出し、PICO-Fluor LLTとAquasol-2を比較した。検出限界は、それぞれの液体シンチレーターについて求めた3例のバックグラウンド計数率の標準偏差（表-3参照）の平均値をトリチウム濃度に換算したものである。2 $\sigma$ と3 $\sigma$ の場合を表-3に示した。検出限界は、PICO-Fluor LLTの方がAquasol-2に較べて1.7pCi/l程低い（3 $\sigma$ の場合）\*。

#### 4. その他の性能

液体シンチレーターにAquasol-2を使った試料では、外部標準チャンネル比（ESCR）を連続測定すると、値がしだいに増加していく現象がみられた（仲川ら、1986）。同じ条件で実験をPICO-Fluor LLTについておこなった。バックグラウンド水の測定結果を図-3に示す。PICO-Fluor LLTの方がAquasol-2に較べてESCRの増加は緩やかである（図-3参照）。

化学ルミネッセンスによる偽計数については、十分に検討することができなかったが、Aquasol-2を使った試料では、作製後24時間～36時間程度影響が見られた。一方、PICO-Fluor LLTの場合は、室温（約29℃）で作製し、12℃に設定されている液体シンチレーションカウンターの測定温度に低下させるために、冷蔵庫内（約12℃）に5～6時間放置後、測定した限りでは化学ルミネッセンスによるいちじるしい偽計数は認められなかった。したがって、PICO-Fluor LLTを用いた試料は、Aquasol-2に較べて1/4～1/6程度の時間で化学ルミネッセンスによる影響が見られなくなると判断できる。これは、試料作製時にPICO-Fluor LLTが加温を必要とせず、測定時にも液相を保っているためと考えられる。

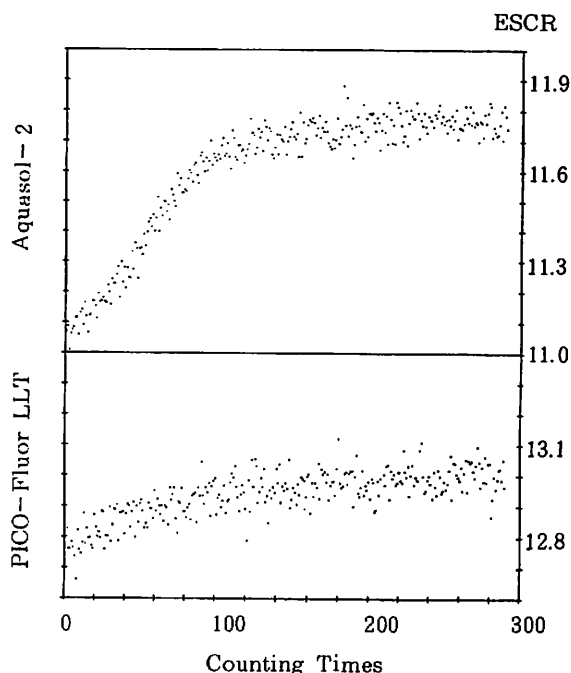


図-3 外部標準チャンネル比（ESCR）の時間変動  
Aquasol-2（上段）とPICO-Fluor LLT（下段）。  
Aquasol-2のデータは、仲川ら（1986）による。

### Ⅲ ま と め

以上の実験によって、PICO-Fluor LLTはAquasol-2に較べ、次の点が優れていることがわかった。

- ① 同一含水量に対する性能示数が高く、結果的には高含水量で測定できる。
- ② バックグラウンド計数率が低く、トリチウム濃度の検出限界も低い。
- ③ 試料作製は、加温を必要とせず振盪・攪拌するのみで、容易である。

\* 20mlバイアル（PICO-Fluor LLT 10mlに対し試料水13ml）を用いた時の検出限界をPACKARD INSTRUMENT CO.（1986）をもとに、同様な方法で算出すると18.3pCi/l（3 $\sigma$ の場合）となる。さらに、同じデータを用い、性能示数FOMを求めると184.2となる。これらの数値を試料水が40mlの場合（表-3）と比較すると、トリチウム濃度の測定には、試料水の容量が多い程有利なことがわかる。

④ 試料作製後，化学ルミネッセンスの影響がなくなるのが速い。

上記の結果から，環境トリチウムの測定には，従来使用してきたAquasol-2よりもPICO-Fluor LLTの方が適していると判断し，現在はPICO-Fluor LLTを用い，環境トリチウムの測定をおこなっている。なお，含水量は，性能指数が最大になる45%（100mlバイアルに試料水45mlとシンチレーターを55mlとる）に定めた（図-1参照）。環境試料測定時の性能の優劣や液体シンチレーターの基礎実験の結果は，改めて報告したい。

## 文 献

- 橋本哲夫・樋口 靖・佐藤 修・青木 滋・殿内重政・外林 武（1984）：液体シンチレーション法による大気中および降水中のトリチウム濃度測定。新潟大災害研年報，6，73-82。
- ・———・酒井裕二・佐藤 修・青木 滋・———（1985）：湧水・地下水のトリチウム濃度の測定—姫川系浦川流域および新潟地区水溶性天然ガス井からの天然水中のトリチウム濃度。新潟大災害研年報，7，163-172。
- HIGUCHI, Y. (1986MS) : Determination of tritium content in ground waters from the landslide area. Master's thesis, Niigata Univ.
- 石河寛昭（1981）：液体シンチレーション測定法。第2版，196p.，南山堂，東京。
- 科学技術庁（1977）：トリチウム分析法。84p.，日本分析センター。
- 仲川隆夫・佐藤 修・橋本哲夫（1986）：低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターによる環境トリチウム測定の基礎研究—バックグラウンドの検討—。新潟大災害研年報，8，
- PACKARD INSTRUMENT COMPANY（1986）：Tri-Carb/LL Series Low level liquid scintillation analyzers.