

# 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—

仲川 隆夫\* ・ 佐藤 修\* ・ 橋本 哲夫\*\*

## Fundamental experiments for measurements of environmental tritium with a low-background liquid scintillation spectrometer — Background counting —

by

Takao NAKAGAWA, Osamu SATO and Tetsuo HASHIMOTO

(Abstract)

It is well known that the detection of tritium is fairly difficult to determine by an ordinary liquid scintillation technique without electrolytic enrichment or a special detector designed for low level radioactivity measurement because the tritium content in such an environment is extremely low. As a low-background liquid scintillation spectrometer (Aloka's LSC-LB1) has been installed in our laboratory, some fundamental experiments have been performed prior to the measurements of environmental tritium. Results obtained are as follows :

i) The background counting rate can be lowered by the measurements of sample vials under a nitrogen atmosphere (Figs.1 and 2). It indicates that a part of the background counting rate consists of light emission based on alpha-decays of Rn-daughters in the air.

ii) When the counting of a background water sample was successively repeated, the background counting rates obviously fluctuated with time, giving the highest background value immediately after the beginning of the measurement (Fig.2). It was found that the measurement of background samples should be frequently required to obtain an practical measurements with a high degree of accuracy.

iii) A teflon vial of 100ml can load easily an electrostatic charge by the friction due to surrounding air during the operation of a sample change. Although the electrostatic charge of a vial certainly causes the anomalous counts, it was also confirmed the influence can be reduced by the use of an antistatic agent for the vial (Figs.2, 3 and 4).

iv) The measurement of the external standard channel ratio (abbreviated to ESCR) was successively repeated. As the ESCR-values fluctuate and increase until about the 100th measurement from the beginning (Fig.5), the employment of the ESCR-values around the 100th measurement run seems most recommendable to obtain the most precise counting efficiency.

---

\* 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

Key words : Liquid scintillation technique, Background counting, Environmental tritium, External standard channel ratio .

キーワード : 液体シンチレーション計測, バックグラウンド計数, 環境トリチウム, 外部標準チャンネル比

## I は じ め に

水素の同位体のひとつであるトリチウム ( $^3\text{H}$  半減期12.26年) には, 気圏上層部で宇宙線と大気成分との相互作用によって生ずるものと核爆発や原子力施設に由来するもの等が知られ, 地球上では, 多くが  $^1\text{H}^3\text{HO}$  の化学形で水として存在している (阪上, 1985)。水の循環速度や地下水の涵養機構の検討に, 本核種をトレーサーとして用いた例は多く, 有力な手段のひとつになっている。また, 環境中の現在のトリチウム濃度を把握することは, 原子力施設の増加が予想される将来の濃度変化を追跡するためにも重要である。

$^3\text{H}$  や  $^{14}\text{C}$  のような低エネルギー  $\beta$  線放出核種の測定には, 液体シンチレーション計測法が普及している。20ml バイアルを用い, トリチウム検出感度が  $1\sim 10\text{pCi/ml}$  である一般用液体シンチレーションカウンター (石河, 1981) のほかに, 微量の放射能測定を目的として, バックグラウンド低減の機構が施され, 100ml バイアルが使用できる低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターも開発されている。

筆者らは, 前年度購入した低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター (100ml バイアル用) によって, 環境トリチウムの測定を進め, 地下水に関連する災害の研究を計画している。環境レベルのトリチウムを測定し, 精度と測定効率を高めるためには, バックグラウンド計数の低減が重要と考え, シンチレーションカウンターの性能試験を実施するとともに, 以下に述べる基礎実験をおこなった。結果を報告する。

## II 実 験

### 1. 目 的

実験の主な目的を次にまとめる。

- ① バックグラウンド計数の時間変動と組成を明らかにする。
- ②  $\text{N}_2$  ガス通気によるバックグラウンド計数の低下を確認する。
- ③ 静電気 (バイアルの帯電) の影響と静電防止剤の効果を調べる。
- ④ 外部標準チャンネル比 (ESCR) 測定の効率化を試みる。
- ⑤ 以上の結果をもとに, バックグラウンド計数低下の方法を検討し, 環境トリチウム測定の精度と効率を高める。

### 2. 実験装置および試料

- ① 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-LB1 を用いた, 主な特徴を次に掲げる。
  - (a) 宇宙線等の外来放射線によるバックグラウンド計数を減少させるため, 鉛シールドのほかに, 中心検出器をプラスチック検出器で覆い, 中心検出器とプラスチック検出器同時に検出された信号を無効な計数として処理する逆同時分析器が設けられている。
  - (b) 100ml バイアルに入った15個の試料を自動測定できる。試料交換は, ターンテーブルの回転に

よっておこなわれる。ターンテーブル上の試料は測定室の入口まで移動した後、エレベーターで測定室に導かれる。

(c) バックグラウンド低減のために、測定室にN<sub>2</sub>ガスを流すことが可能である。

## ② マルチチャンネル波高分析器

波高分析器は、Norland社のIT5300である。計数値の処理・図化は、RC-232Cインターフェイスを経由して転送されたデータを用い、パーソナル・コンピュータPC-9801F2でおこなった。

## ③ 試料

試料は、テフロン製100mlバイアルにバックグラウンド水40mlと乳化シンチレーター（Aquasol-2 NEN Research Products社）60mlをとり、約50℃に加温・振盪し、両者を均一になるまで混合したものである。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。

バックグラウンド水は、新潟平野の天然ガス付随水（橋本ら、1985）で、トリチウム濃度は $1.30 \pm 1.02$  pCi/l（放射線医学総合研究所測定）である（HIGUCHI, 1986MS）。新潟平野の天然ガス付随水は、塩素等のハロゲンイオンや有機物に富むことが多いので、過酸化ナトリウムと過マンガン酸カリウムを加え蒸留後、空蒸留をさらにおこない、硝酸銀溶液を滴下し白濁しないことを確認したものをを用いた。

## ④ 測定

液体シンチレーションカウンターの測定条件を表-1に掲げた。測定方法を次に示す。

バックグラウンド：<sup>3</sup>Hチャンネルで10分間測定を繰り返した。実験の目的によって、測定（10分間10回）—試料交換機作動—測定（10分間10回）を繰り返す方式でおこなった場合もある。測定値は、6個毎に区切り、平均値より標準誤差の3倍以上はずれているものを除き、残りの測定値を積算し、1時間当たりのバックグラウンド計数率として評価した。

外部標準チャンネル比（ESCR）：外部線源に<sup>137</sup>Csを用い、<sup>14</sup>Cチャンネルのプリセット・カウントを10,000カウントとし、<sup>3</sup>Hチャンネルで連続測定をおこなった。

表-1 液体シンチレーションカウンターの測定条件

Table 1 Measurement condition of liquid scintillation spectrometer (Aloka's LSC-LB1).

Photomultipliers (Supply voltage)	Outside Center	2,100 V 1,670 V
Channel	External	Gain= $10 \times 0.3$ Window L= 650 U= 850
	<sup>3</sup> H	Gain= 0.5 Window L= 125 U= 385
	<sup>14</sup> C	Gain= 0.5 Window L= 150 U= 700
	<sup>32</sup> P	Gain= 0.5 Window L= 110 U= 1000

## III 結 果

### 1. N<sub>2</sub>ガス通気の効果

液体シンチレーション計測で、バックグラウンド計数を構成する成分の一つに空気中のラドンおよびその崩壊生成物に由来するものがある（石河、1981）。青木（1983）は、N<sub>2</sub>ガスを測定室に流すことでその影響を減少できることを示した。N<sub>2</sub>ガス通気の効果を確認するために次の実験をおこなった。

毎分30mlのN<sub>2</sub>ガスを測定室に流しながら、20mlバイアル用アダプター（金属製）のみを<sup>3</sup>Hチャンネルで測定した。N<sub>2</sub>ガス通気を停止した時の計数率（ブランク計数率）の変化を図-1に示す。N<sub>2</sub>

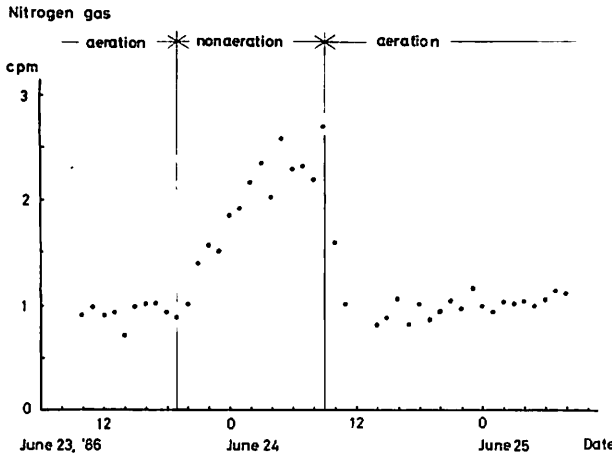


図-1 N<sub>2</sub>ガス通気によるバックグラウンド計数率の低減

20mlバイアル用アダプターのみを測定

Fig. 1 Lowering of the counting rate by aeration of nitrogen gas. Measured in an adaptor for 20ml vial.

作動させた後が高く、その後低下し、比較的安定になる。安定後は、測定時刻によっても異なるが、概ね±0.2~0.3cpmの範囲で変動する事が多い(図-2参照)。

ガス通気を停止すると1.0cpm前後のブランク計数率が2倍以上に増加するが、N<sub>2</sub>ガスを流すと元の状態に戻る。また、バックグラウンド水の測定でもN<sub>2</sub>ガス通気を停止するとバックグラウンド計数率が高くなり、変動が大きくなる傾向が認められた(図-2, 表-2参照)。これらの結果から、バックグラウンド計数の低下にはN<sub>2</sub>ガス通気が有効と判断し、以下の実験はN<sub>2</sub>ガスを測定室に流しながらおこなった。

## 2. バックグラウンド計数の時間変動

バックグラウンド計数の時間変動を調べるために、バックグラウンド水を継続的に測定した。結果を図-2に示す。N<sub>2</sub>ガスの通気を停止したり、実際の測定を考慮して試料交換機を作動させた場合もある。バックグラウンド計数率は、測定開始直後や試料交換機を

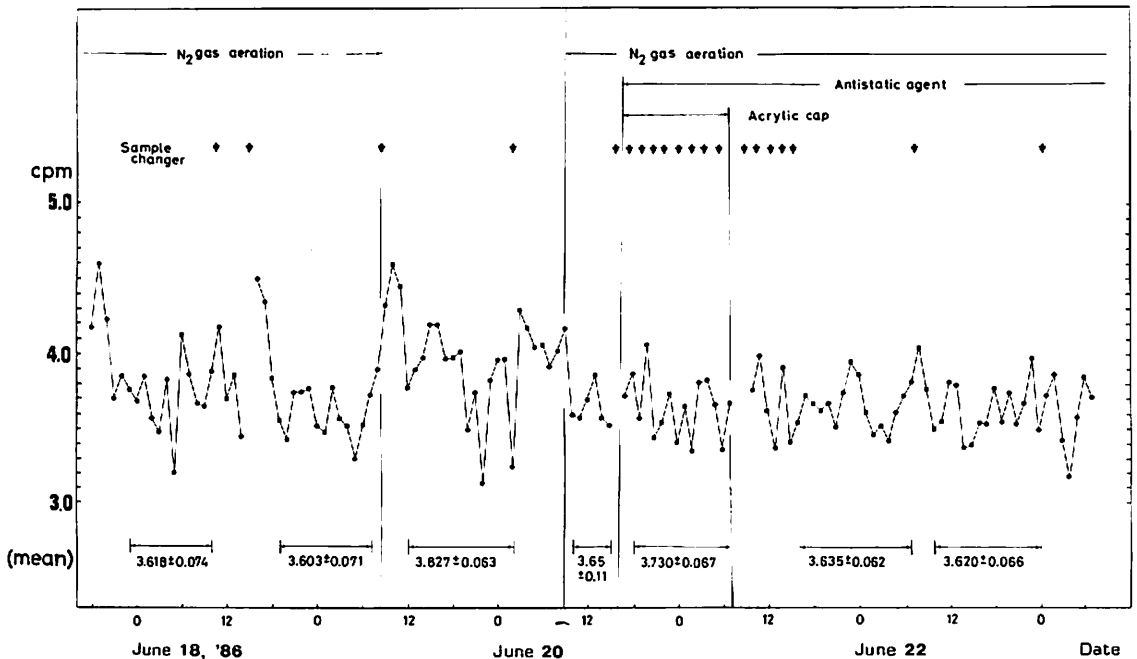


図-2 バックグラウンド計数率の時間変動

Fig. 2 Change of background counting rate.

### 3. バックグラウンド計数の組成

バックグラウンド計数率の組成を調べるために、20バイアル用アダプター（金属製）、空バイアル、バックグラウンド水を測定した。結果を表-2に示す。バイアルAとBはスクリューキャップの材質が異なり、Aはテフロン製、Bはテフロン以外の合成樹脂製である。20mlバイアル用アダプターのみを測定した時のブランク計数率を液体シンチレーションカウンター自体のバックグラウンドとすれば、バックグラウンド水の計測時には、計数率の約27%が液体シンチレーションカウンターに、約11%がバイアルに、約62%がバックグラウンド水と乳化シンチレーターにそれぞれ由来する事になる（表-2参照）。

表-2 バックグラウンド計数率の組成  
Table 2 Composition of background counting rate.

測定内容	計数率 (cpm)	割合(%)	N <sub>2</sub> ガス	測定年月日
20mlバイアル用アダプター	0.977 ± 0.028	27.1	通気	1986.6.24 ~ 6.25
空バイアル (A)	1.357 ± 0.039	37.7	通気	1986.7.7 ~ 7.8
空バイアル (B)	1.376 ± 0.044	—	通気	1986.7.5 ~ 7.6
バックグラウンド水	3.603 ± 0.071	100.0	通気	1986.6.18 ~ 6.19
バックグラウンド水	3.827 ± 0.063	—	停止	1986.6.19 ~ 6.20

### 4. 静電気の影響と静電防止剤の効果

バックグラウンド計数率は、図-2に示したように、測定開始直後や試料交換機の作動直後が最も高い。この理由として、摩擦によるバイアルの帯電 — 試料交換時にはバイアルが底面を擦りながら移動

し、測定室に入る — が考えられる。静電気の定量的な取り扱いが困難であるが、バイアルの帯電は異常計数の一因となることが液体シンチレーションカウンターの取扱説明書（以下取扱説明書とする）で指摘されているので、次の実験をおこなった。

① 静電防止剤 (Staticide, Analytical Chemical Laboratories社) をバイアルに噴霧後、試料交換機を頻りに作動させながら、バックグラウンド水を繰り返し測定した。結果を図-2に示す。静電防止剤の噴霧によって、試料交換直後の高計数率がかなり低下する。② バイアルを摩擦した時の計数率とスペクトル（後述）の変化を調べた。測定直前に、空バイアル（表-2のバイアルB）を乾いた布で強く拭いた。対照は、同一バイアルを約50時間放置後に再測定したものである。図-3に計数率の経時変化を示す。バイアルを強く拭いた場合には、計数率が高く、対照例のおよそ2倍になる（図-3）。

③ 空バイアルを乾いた布で摩擦後、静電防止剤を噴霧し、計数率の変化を調べた。結果を図-3

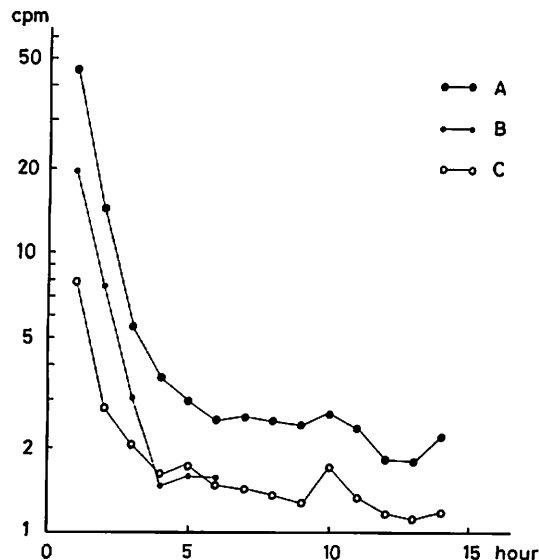


図-3 空バイアル測定時の計数率の経時変化  
A: 摩擦したもの B: 摩擦後、静電防止剤を噴霧したもの C: 対照

Fig. 3 Changes of counting rate of empty vial from beginning of the measurement.  
A: Frictioned. B: Use of antistatic agent (after frictioned). C: Control.

に示す。計数率は、静電防止剤を使用しない場合に較べて、早く減少する。

④ 上述の②の測定と同時に、マルチチャンネル波高分析器を用い、スペクトルを測定した。バイアルを摩擦した時のスペクトル(図-4 a)を、対照例(図-4 b)と較べると低エネルギー側に強いピーク(ピークA)が現れ、高エネルギー側でもパルスが計数されていることがわかる。

比較のために、約11dpm/mlの濃度のトリチウム水を測定した時のスペクトルを示す(図-4 c, d)。図-4 aと図-4 c, dはライブタイムが幾分異なるので、1000秒あたりの計数に換算して示した。図-4 cは測定開始直後、図-4 dは測定開始約5時間後のスペクトルである。二つのピーク(ピークA, B)が特徴的で、ピークAは帯電した空バイアル(図-4 a)と同一チャンネルに出現する。ピークBは、測定開始直後はピークAより高計数を示す(図-4 c)が、次第に減少し、両者の比は逆転する(図-4 d)。

以上の実験によって、静電気によるバイアルの帯電が異常計数の一因となり、静電防止剤の噴霧によってその影響が緩和できることがわかった。

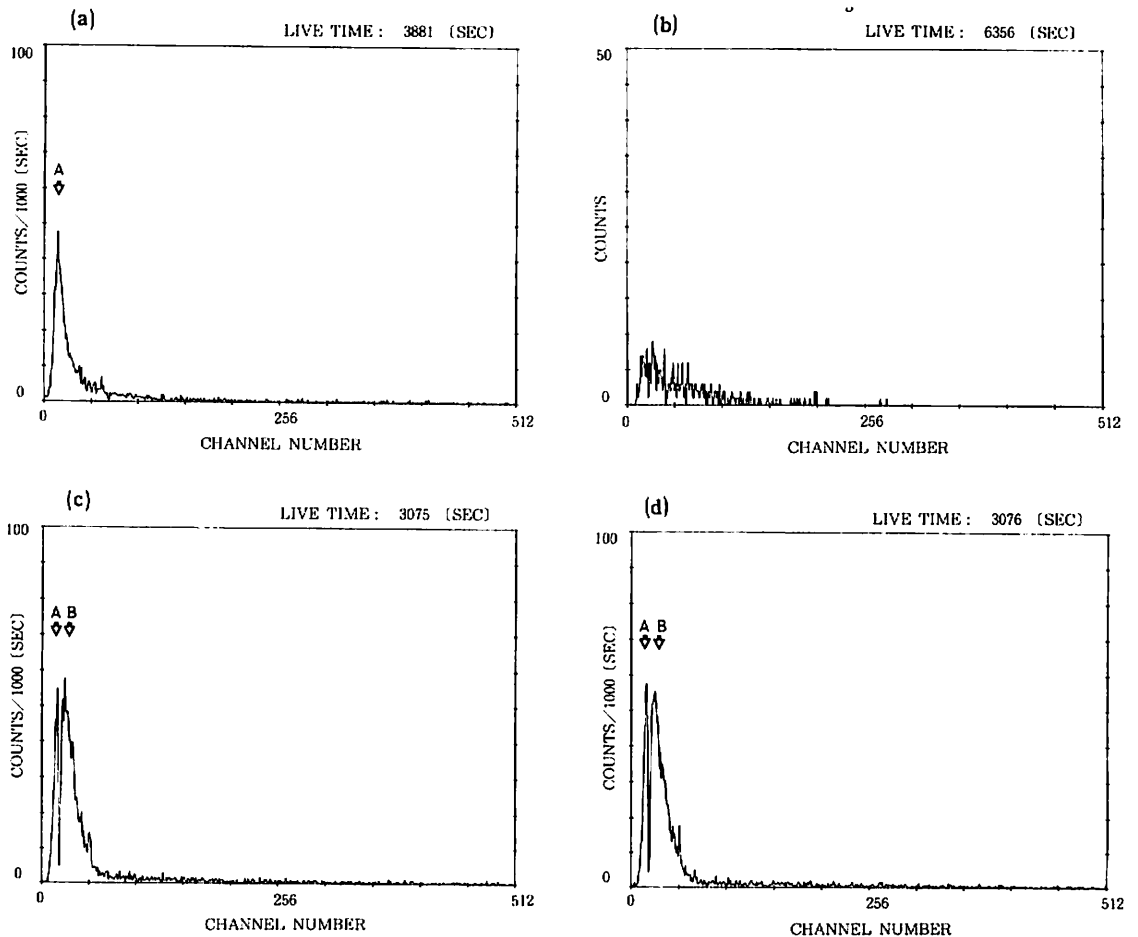


図-4 スペクトル (a)空バイアル(摩擦したもの) (b)空バイアル(対照) (c)トリチウム水(約11dpm 測定開始直後) (d)トリチウム水(測定開始から5時間後)  
A: ピークA, B: ピークB(本文参照)。

Fig.4 Spectrum (a)Empty vial (fricted) (b)Empty vail(non-fricted) (c) $^3\text{H}$ -water (immediately after the biginning of measurement). (d) Same sample as (c). (counted 5 hours later.) A: PeakA B: peakB

## 5. アクリル・キャップの効果

ラドンの娘核種がバイアルに付着することを防ぐために、試料交換機上のバイアルをアクリル製キャップで覆うことがある。キャップの効果を調べたが、試料交換の際にキャップがエレベーターに引っ掛かるトラブルが発生し、測定が中断することが度々あった。結果の一部を図-2に示す。実験をおこなった限りでは、アクリル・キャップの使用によって、バックグラウンド計数率が低下するとは言えない(図-2参照)。

## 6. 外部標準チャンネル比 (ESCR) の経時変化

クエンチング補正法のひとつに外部標準チャンネル比 (ESCR) 法がある。ESCRの測定は、外部線源を照射し、測定値が安定するまでに一定時間を要することが指摘されている(取扱説明書)。

バックグラウンド水を連続測定し、ESCRの経時変化を調べた。結果を図-5に示す。ESCRは、測定開始後100回目付近までは緩やかに増加し、その後ほぼ一定となる(図-5参照)。値が一定となるまでの時間は約1時間30分である。

## IV 考 察

実験結果をもとに、バックグラウンドの低減と測定の効率化について考察する。

### 1. バックグラウンド

石河(1981)は、液体シンチレーション測定時に現れるバックグラウンドの成分として宇宙線、天然の放射性物質、偶発同時計数、クロストークをあげた。宇宙線対策として、液体シンチレーションカウンターには、鉛シールドと逆同時分析器が設けられている(前述)。ところが、バックグラウンド水を測定した場合、20mlバイアル用アダプターのみを測定した時に較べて大きな変動が現れる(図-1, 図-2参照)。これは、鉛シールドを突き抜け、逆同時分析器にかからなかった宇宙線によるもので、100 mlバイアルはターゲットとして20mlバイアルより大きいことも影響すると考えられる。

また、偶発同時計数や光電子増倍管のクロストーク等の液体シンチレーションカウンターに由来するバックグラウンドは、バックグラウンド水測定時に全体の27%を占めることがわかった。しかし、上記の成分の減少には、設置場所(現在は3階建の積雪地域災害研究センターの2階—海拔約30m—に設置)や液体シンチレーションカウンターのハードウェアの変更が必要で、現時点での対策は困難である。

測定室に市販N<sub>2</sub>ガスを流すことで、バックグラウンド計数が低減できた(図-1, 図-2参照)。これは、青木(1983)が示したように、空気中のラドンと窒素原子の反応による発光を測定室の空気をN<sub>2</sub>

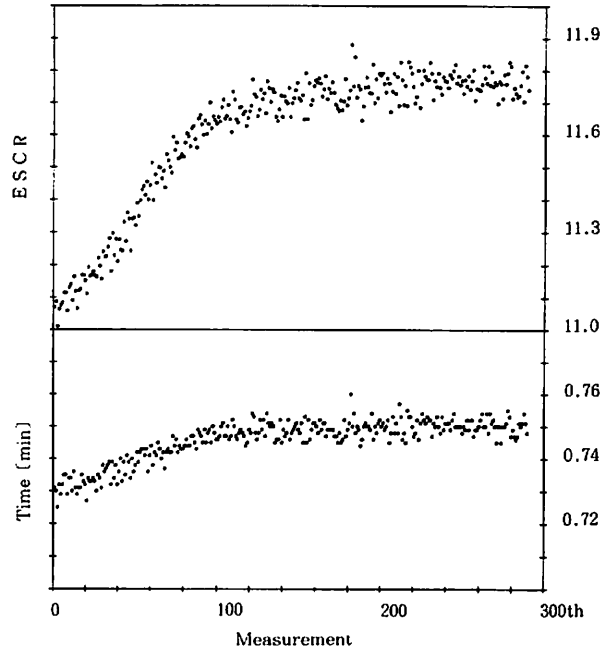


図-5 外部標準チャンネル比 (ESCR) の時間変動

Fig. 5 Change of external standard channel ratio (ESCR) from beginning of measurement.

ガスで置換することで減少させたためと考えられる。したがって、天然の放射性物質のうち、大気のラドンに起因するバックグラウンドの一部は、 $N_2$ ガス雰囲気下の測定で軽減できることがわかった。

バイアルは、摩擦によって容易に帯電し、バックグラウンド計数に悪影響を与える、静電防止剤の噴霧によって、その影響を軽減できた(図-2, 図-3参照)。空バイアルを図-3に示すような種々の条件下で測定した。いずれの場合も、測定開始直後の高計数率が、時間の経過と共に急速に減少し、静電防止剤を噴霧した場合には、減少速度が大きくなることがわかった。バイアルの帯電は、スパークによる偽計数、ラドンやその娘核種のバイアル壁への吸着をもたらす。静電防止剤を噴霧すると静電気が速やかに放電し、スパークによる偽計数が減少するとともにバイアル壁に吸着していたラドンやその娘核種が脱落すると推定される。測定開始直後(図-4c)と約5時間経過後(図-4d)のスペクトルの比較から、測定開始直後の高計数率には、空バイアルを摩擦した時(図-4a)に見られるピークAではなく、ピークBが $^3H$ チャンネルの計数に影響をおよぼしていると考えられる。これらの点について、更に検討を進めたい。

## 2. 計測方法

測定にあたっては、バイアルの帯電に注意し、試料交換機の作動は必要最少限にするのが望ましい(バイアルの帯電には、スプレー式の静電防止剤の効果が認められた)。しかし、バックグラウンド計数率が変動している(図-2参照)ので、頻繁にバックグラウンド水を測定するとともに、比較的短時間の測定を繰り返すことが重要である。したがって、環境トリチウムの測定は、上記の点に留意し、1試料当たり50分×10~20回測定もしくは20分測定×20~50回測定でおこなっている。

液体シンチレーションカウンターの取扱説明書によれば、外部標準チャンネル比(ESCR)は、値が安定するまでに一定時間を要するために、10リピート×5サイクル以上の測定を繰り返し、3サイクル目以降の後半5リピートの測定値を採用することが取扱説明書で推奨されている。この方法では、ターンテーブル上の試料の数によって外部線源の照射時間の間隔が異なることと試料交換を頻繁におこなうためにバイアルの帯電の影響を受けやすい点に問題がある。先のESCR連続測定の結果(図-5)から、試料交換を頻繁におこないながら短時間の測定を繰り返すよりも、値が安定するまで連続測定したほうが良い。現在、ESCRの測定は、液体シンチレーションカウンターのリピート回数を100リピート以上に設定できないので、1試料あたり100リピートの測定をおこない、値がほぼ安定する90リピート目以降の値を採用している。

## V 今後の課題

以上の実験によって当初の目的をほぼ達成することができた。しかし、アクリル・キャップの効果については、試料交換機作動時にエレベーターに引っ掛かるトラブルがかなり頻繁に発生したために、充分検討することができなかった。キャップを改良し、バイアルの帯電の問題(前述)とともに、更に実験を続けたい。

また、環境トリチウム測定の精度と効率を高めるためには、次の点の検討も重要と考えられる。これらの課題についても、今後検討を進めていきたい。

① 乳化シンチレーターは、Aquasol-2を無検討で用いたが、他の乳化シンチレーターと保水量、計数効率、バックグラウンド計数率、試料作成の容易さ等を比較し、環境トリチウム測定に最適なものを見出す。なお、この点については、PICO-Fluor LLT(Packard社)の性能試験をおこない、環境トリチウムの測定にはAquasol-2よりも優れているとの結論を得た(仲川ら、1986)。



② 化学ルミネッセンスの影響を除くために、試料作成後測定に入るまでの期間を漠然と1昼夜以上としたが、期間を厳密に定める必要がある。試料作成後の乳化シンチレーターの変質による計数率の変化を調べ、作成した試料の保存期間を知る。

③ テフロンバイアルに個体差があり、この差は外部標準線源比法（ESR）によって補正できると意見がある（高島ら、1986）。バイアルの個体差が計数率に与える影響と補正が実際に可能かを調べたい。

## 文 献

青木 達（1983）：低バックグラウンド液体シンチレーション計測に現れるラドンの影響。第27回放射化学討論会予稿集，202-203.

橋本哲夫・樋口 靖・佐藤 修・青木 滋・殿内重政・外林 武（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。

仲川隆夫・橋本哲夫・佐藤 修（1986）：液体シンチレーター PICO-Flour LLTの性能について。新潟大災害研年報，8。

阪上正信（1985）：トリチウムの環境動態。核融合研究，54，498-511.

高島良正・百島則幸・加治俊夫・岡井富雄（1986）：環境トリチウムの動態の研究。九州大学トリチウム実験室研究成果 報告，40-43.