

技術報告

積分法を用いた ^{35}S の液体シンチレーションカウンタによる放射能測定

原 正憲^a, 片山 知香^a, 中山 将人^a, 松山 政夫^a, 廣上 清一^b,
高田 英治^c, 袋布 昌幹^c, 丁子 哲治^d

a 富山大学 水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福 3190

b 富山大学 自然科学研究支援センター 放射性同位元素実験施設

〒930-8555 富山市五福 3190

c 富山高等専門学校 専攻科

〒 939-8630 富山市本郷町 13

d 富山高等専門学校 物質化学工学科

〒 939-8630 富山市本郷町 13

Radioactivity measurement of ^{35}S by liquid scintillation counter with modified integral counting method

Masanori HARA^a, Chika KATAYAMA^a, Masato NAKAYAMA^a, Masao MATSUYAMA^a,
Kiyokazu HIROKAMI^b, Eiji TAKADA^c, Masamoto TAFU^c, Tetsuji CHOHJI^d

a Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

b Radioisotope Laboratory, Center for Research and Development in Natural Science,
University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

c Advanced Course, Toyama National College of Technology

Hongo machi, Toyama 939-8630, JAPAN

d Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Toyama National
College of Technology

Hongo machi, Toyama 939-8630, JAPAN

(Received November 29, 2013; accepted May 23, 2014)

Abstract

To confirm the applicability of the modified integral counting method for the radioactivity measurements of low energy beta emitters, the radioactivity measurements of ^{35}S and ^{14}C were carried out using a liquid scintillation counter. The disintegration rates of ^{35}S and ^{14}C were evaluated from the liquid scintillation spectra by the modified integral counting method. The disintegration rates thus obtained sufficiently supported the applicability of this method to the radioactivity measurement by liquid scintillation counting without using quenched standards. Discussion was also given concerning the measurement procedures involving the modified integral counting method.

1. 緒言

液体シンチレーションカウンタ(以下, LSC)は低エネルギーの β 線を放出する核種の放射能測定に広く利用されている。LSCの計数効率は、共存する化学種によりシンチレーション発光が阻害されるクエンチングが起こり、試料毎に異なる。このため、試料毎の計数効率をクエンチングの強さを評価して補正する必要がある。通常、計数効率を補正するためにクエンチドスタンダードを用いてクエンチングの強度と計数効率の補正関数を作成する。しかし、市販されているクエンチドスタンダードは ^3H と ^{14}C のみであり、これら以外の核種のスタンダードは自作する必要がある。LSCにより他の核種の放射能測定を簡便に行うためには、クエンチドスタンダードを利用しない補正手法の構築、あるいは他の解析手法を利用する必要がある。

クエンチドスタンダードを用いないLSCによる放射能測定手法[1]として、放射能が既知の標準試料を用いる効率トレーサー法、 ^3H のクエンチドスタンダードと半経験的なシンチレーションスペクトルシミュレーションを利用するCIEMAT/NISTがあげられる。さらに、標準試料を使わない測定手法として改良積分法があげられ、この方法は標準線源等の不確かさに影響を受けない測定手法となり得る。

今回、改良積分法を用いてクエンチドスタンダードが市販されていない ^{35}S (半減期87.4日)の放射能測定をLSCを用いて行った結果を報告するとともに、その測定手順について検討を行う。

2. 改良積分法

LSCによる放射能測定の原理を先に述べた後、本間により提案された改良積分法[1, 2, 3]について述べる.

LSCでの放射能測定では、試料を液体シンチレータに溶かし、均質なカクテルを調製する. 調製したカクテルをLSCに入れ、放射線によりシンチレータ内に誘起されたシンチレーション発光を光電子増倍管により計測する. このため、低エネルギーの β 線においても、カクテル内でシンチレータを励起させ、シンチレーション光を発生できるため、高い計数効率が得られる. さらに、この発光強度は β 線のエネルギーに比例し、 β 線のエネルギースペクトルに対応するシンチレーションスペクトルが測定できる.

一方、カクテル内に共存する化学種により、シンチレーション発光を阻害するクエンチングが起こり、発光強度が落ちる. このためシンチレーションスペクトルは低エネルギー側に圧縮される. 例として、アロカ社製のLSC-5100を用いて測定したクエンチングの強さの異なる ^{14}C のシンチレーションスペクトルをFig. 1に示す. なお、試料は市販の

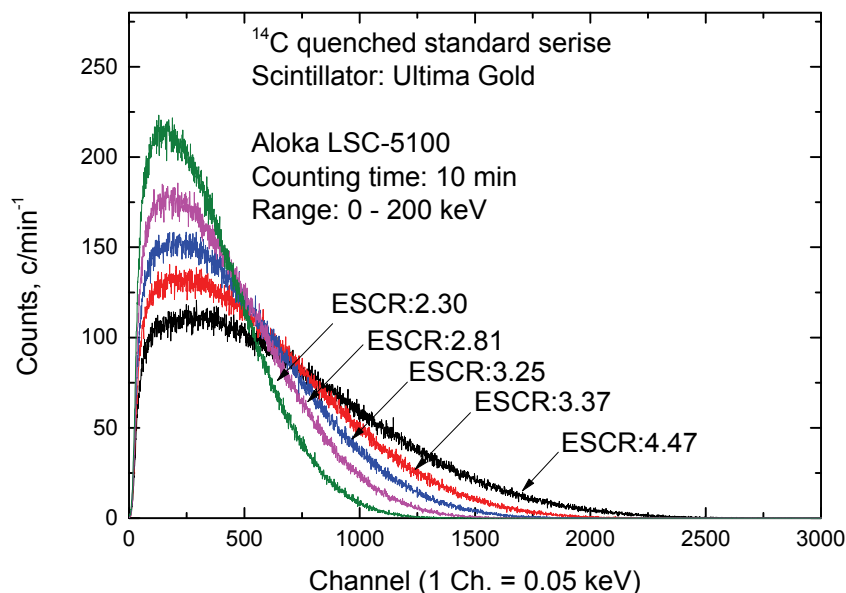


Figure 1. Liquid scintillation spectra of ^{14}C . These samples contained equal activity of ^{14}C , whereas quenching agent varied.

^{14}C クエンチドスタンダード(Perkin Elmer 14C Quenched standards 6007601)であり、その放射能は122200 dpm である。横軸はマルチチャンネルアナライザーのチャンネル数、縦軸は単位時間当たりのチャンネル毎の計数値である。クエンチングの強さの指標であるESCRの値が大きいほどクエンチングの割合は小さい。クエンチングが強くなるに従い、シンチレーションスペクトルはチャンネル数の少ない側に圧縮され、計数率が小さくなるのが見て取れる。これを補正するために、放射能が既知のクエンチドスタンダードを用いてクエンチングの指標と計数効率の関係を予め測定し、補正関数を作成する。放射能測定では、試料の計数率とクエンチングの指標を測定し、クエンチングの指標を用いて計数効率を求め、計数効率と計数率より放射能を決定する。しかしながら、市販されているクエンチドスタンダードは ^3H と ^{14}C に限られており、半減期の短い核種ではクエンチドスタンダードを入手することが困難である。

クエンチドスタンダードを用いずにLSCにより ^3H 、 ^{14}C 以外の β 核種の放射能測定を行う方法の1つに、本間らにより提案された改良積分法[2, 3]がある。この方法は、効率トレーサー法と同じ外挿法の1つである。つまり、高エネルギー側チャンネルから低エネルギー側のあるチャンネルまでシンチレーションスペクトルを積分する。積分値とチャンネル数の関係を回帰分析し、見かけ上のゼロしきい値(Zero detection threshold)まで外挿し計数値を得る手法である。あるチャンネルまでの積分値(IC)は

$$IC(Ch) = \sum_{Ch=Ch_{max}}^{Ch} C(Ch) \quad (1)$$

で表される。ここで、 Ch はチャンネル、 Ch_{max} は積算を開始する最大チャンネル、 $C(Ch)$ はあるチャンネルでの計数値である。Fig. 2にFig. 1で得られたシンチレーションスペクトルを高エネルギー側から低エネルギー側に向けて積算した積分スペクトルを示す。縦軸は(1)式に従い求めた積算値、横軸はチャンネル数である。クエンチングが強くなるに従い積分スペクトルの傾きは大きくなるが、ゼロチャンネルに近づくにつれ積分スペクトルは互いに収束していることが分かる。この収束点はZero detection threshold channel (以下、ZDT)と呼ばれ、収束するチャンネルでの積算値はクエンチングの強さに因らない。このため、ZDTでの積分値は理想的には100 %の計数効率に対応する。ZDTを求め、その時の積算値が積分スペクトルより推定できれば、試料中の放射能を求めることが出来る[1]。通常、ZDTは負のチャンネルを示す。これは、シンチレーション発光をさせるのに必要なエネルギーにはしきい値があり、しきい値以下のエネルギーしか持たない β 粒子は発光に寄与しないため、低エネルギーの β 粒子が観測されないためである。さらに、装置側の影響も受けている。通常のLSCではノイズを低減するために2本の

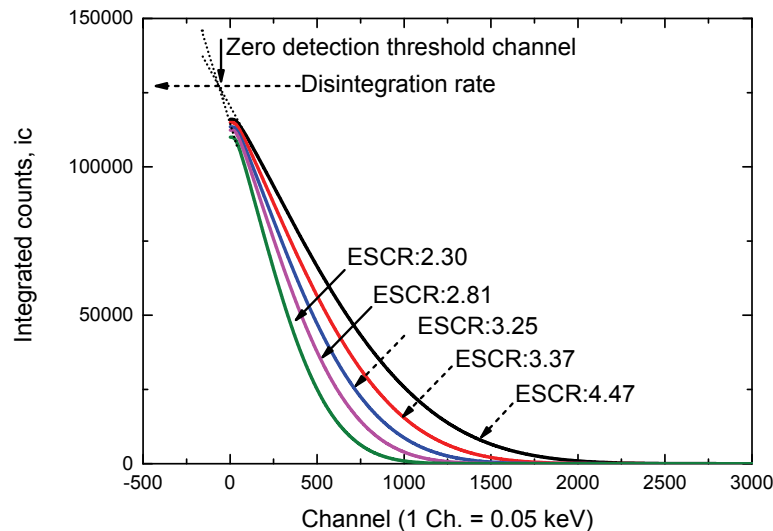


Figure 2. Integral scintillation spectra of ^{14}C . These spectra were obtained from the scintillation spectra in Fig. 1 with using equation (1).

光電子増倍管を用いて同時計数をしており、シンチレーター中で最低2光子の発生がない限り検出は出来ない。これらのことより、ZDTは負のチャンネルを示す。

ZDTを求める手法として、1本の試料を調製する場合と複数の試料を調製する場合の2つがある。1本の試料を調製する場合には、シンチレータが同一であるクエンチングのない放射能既知のスタンダード(例えば ^{14}C)のシンチレーションスペクトルを測定し、(1)式に従い積分スペクトルを作成する。本間らは、 ^3H のアンクエンチングの標準試料を用いている[2, 3]。次いで、積分スペクトルの回帰関数を求め、壊変率と回帰関数より得られる計数率が等しくなるチャンネルを決め、これをZDTとする。この場合、スタンダードは測定対象の核種と同一の核種である必要はない。その後、試料のシンチレーションスペクトルより同様に積分スペクトルを作成し、ZDTにおける積算値より、壊変率が求められる。複数の試料を調製する場合は、測定対象の試料よりクエンチングの異なる測定用のカクテルを複数調製し、それぞれのシンチレーションスペクトルを測定する。Fig. 2に示すような積分スペクトルを作成することにより、ZDT及び対応する計数率を得ることができ、壊変率を知ることが出来る。Fig. 2に示した例では、試料の ^{14}C

の計数率はZDTで127300 cpmであり、検定値の122200 dpmに対して4%程度多い計数率であった。以上の結果より、改良積分法をLSC-5100での ^{14}C の放射能測定に適用した際には、標準線源を用いることなしに、十分な精度で放射能測定が出来ることを示している。

3. 実験

測定に用いた核種は ^{35}S であり、その半減期は87.4日で β 線の最大エネルギーは167 keVである。この最大エネルギーは ^{14}C の155 keVに近い値である。測定試料の調製には37 MBq/mlの硫酸ナトリウム水溶液を希釈し約2.5 kBq/mlとしたものを用いた。この希釈した ^{35}S の硫酸ナトリウム水溶液を0.4 mlから1.0 ml分取し、純水と混ぜ1 mlとした。これらに15 mlのシンチレータを添加し、4本の測定試料を調製した。なお、シンチレータにはUltima Gold ABを用いた。バイアルは20 mlのポリエチレンバイアルを使用した。調製したカクテルの詳細をTable 1に示す。

^{35}S のシンチレーションスペクトルの測定にはALOKA社製のLSC-5100を用いた。この装置は2本の光電子増倍管を対面に配置し、その間に試料を置き、両光電子増倍管によりシンチレーション光を測定し、光電子増倍管のノイズを軽減するために同時計数を行う。スペクトル取得のために4000 Chの波高分析器が装備されている。測定条件は10分間の計数とし、波高分析器のエネルギーレンジは0-200 keVとした。

4. 結果と考察

4. 1 ^{35}S の放射能測定

^{35}S のシンチレーションスペクトルをFig. 3に示す。シンチレーションスペクトルは低

Table 1. Sample specifications

Sample ID	Scintillator	Water	^{35}S
	/ml (/g)	/ml (/g)	/ml (/g)
UGV-02	15 (14.6249)	0.6 (0.5973)	0.4 (0.3970)
UGV-03	15 (14.6330)	0.4 (0.3945)	0.6 (0.5996)
UGV-04	15 (14.6357)	0.2 (0.1967)	0.8 (0.7985)
UGV-05	15 (14.6403)	---	1.0 (1.0046)

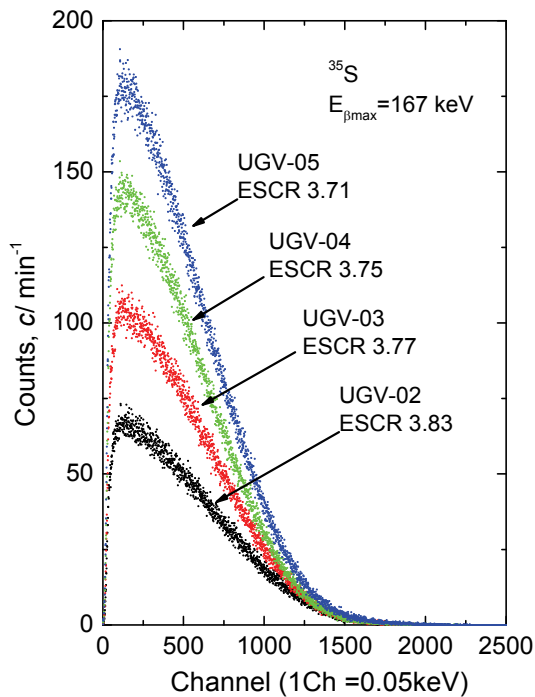


Figure 3. Liquid scintillation spectra of ^{35}S .

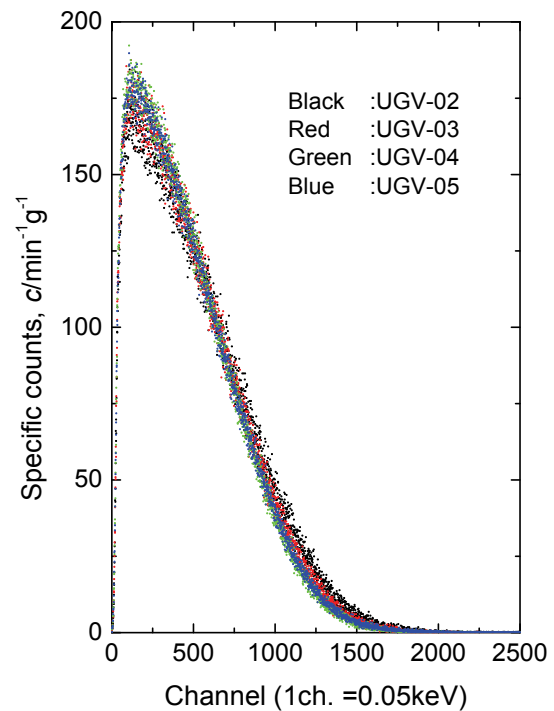


Figure 4. Scintillation spectra of ^{35}S in Fig. 3 normalized by amount of ^{35}S solution.

チャンネルから急激に立ち上がり120 Chでピークを与え、高チャンネルになるに従いチャンネル毎の計数値は小さくなり約1700 Chで終端を持つことが分かる。それぞれの試料中に含まれている ^{35}S の量が異なるので、1 g当たりの ^{35}S 水溶液として規格化したシンチレーションスペクトルをFig. 4に示す。規格化後のシンチレーションスペクトルはいずれの試料もほぼ一致している。しかしながら、クエンチングが弱いUGV-02では、ピークでのカウント数がクエンチングの強い試料に比べ小さく、スペクトルの終端は他の試料に比べわずかに大きい。クエンチングの指標であるESCRが3.71から3.83のと狭い領域にもかかわらず、スペクトルの形状はわずかに異なることが分かる。

Fig. 5にFig. 4に示したシンチレーションスペクトルに対して(1)式に従い得た積分スペクトルを示す。それぞれの積分スペクトルはゼロチャンネルに近づくにつれ接近する。本間らは、積分スペクトルの低チャンネル側の一次関数として近似できる領域を用いて、スペクトルを外挿し、計数値を求めている。しかし、一次関数で回帰できる範囲

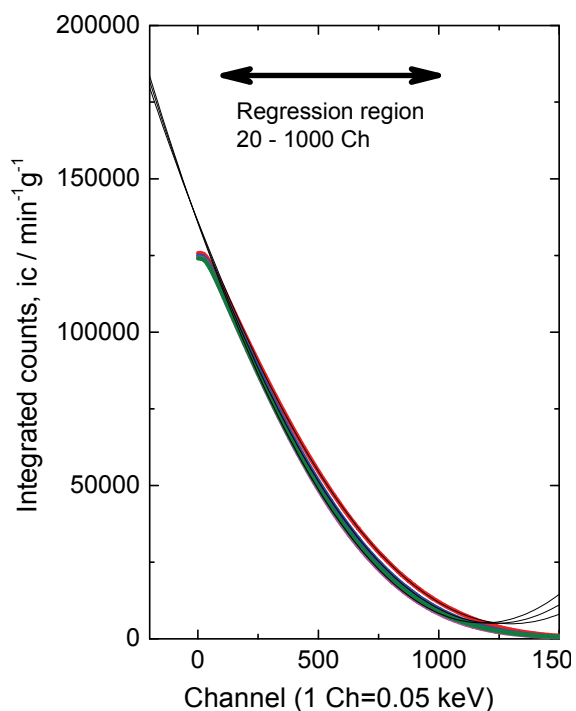


Figure 5. Integral scintillation spectra of ^{35}S from normalized scintillation spectra in Fig 4.

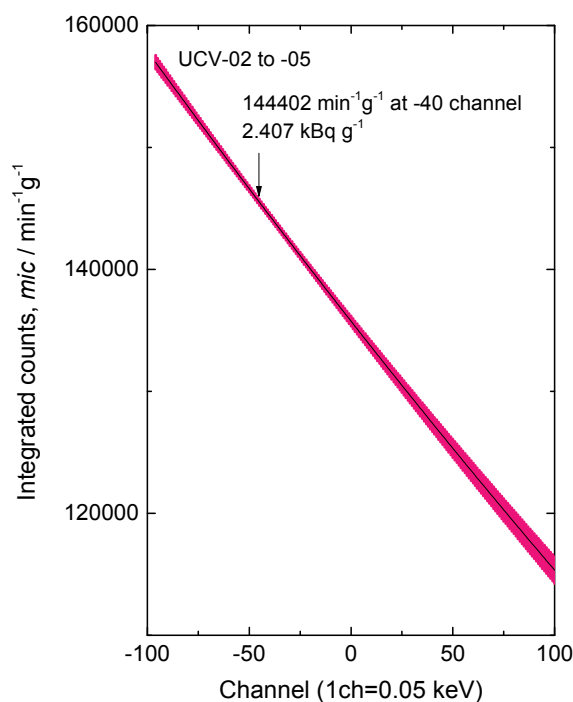


Figure 6. Zone of regression functions from integral scintillation spectra in Fig. 5 around zero channel.

は極めて限られている。今回は、より広い領域のスペクトル情報を利用するために、それぞれのスペクトルは20から1000 Chの間で二次関数により回帰した。その結果、ゼロチャンネル近傍で収束することが分かった。ゼロチャンネル近傍での測定試料の全ての回帰関数が入る範囲をFig. 6に示す。回帰関数が入る範囲が最も狭くなるのは-40 Chであり、このチャンネルをZDTとし、その際の積分スペクトルの計数値は144402 cpm/gであった。これは、 2.41 ± 0.01 kBq/gに対応する。この値は、購入した ^{35}S の放射能として予想される2.5 kBq/gと良い一致を示し、その差は4%程度である。即ち、改良積分法により外部標準線源を利用せずに、 ^{35}S の放射能測定が出来ることが示された。

4. 2 改良積分法による放射能測定手順

LSCによる改良積分法を用いた放射能測定の手順の検討を行う。積分法はシンチレー

シヨンスペクトルを高エネルギー側から低エネルギー側に積算し、そのスペクトルの収束するZDTを求める。ZDTを積分スペクトルより求めるためには、測定に用いる試料の間でスペクトル形状が同形である必要がある。このため、試料間のクエンチングの強さは大きく異ならないように配慮する必要がある。また、クエンチングの強い試料では低エネルギー側のシンチレーションスペクトルが欠損するため、クエンチングの弱い試料である必要がある。

シンチレーションスペクトルの測定では、スペクトルの形状が明瞭に測定できるように、測定レンジを対象核種の β 線の最大エネルギーにより調整する。ALOKA社製のLSCではエネルギー範囲を0-200 keVと0-2000 keVのレンジより選ぶことが出来る。今回の ^{14}C 及び ^{35}S のシンチレーションスペクトルの測定では、それぞれの β 線の最大エネルギーが155 keVと167 keVであることから、0-200 keVの測定レンジを用いた。計数時間は 1×10^5 カウント程度の計数が得られる時間とする。これは、スペクトル形状が明瞭に現れるとともに、計数の変動が0.5 %以下とするためである。取得したシンチレーションスペクトルのバックグラウンドが十分に小さい場合、最大チャンネルからゼロチャンネルまでの計数を(1)式に従い積算し、積分スペクトルを得る。

次に、作成した積分スペクトルのどの範囲より回帰関数を求めるかを検討する必要がある。積分スペクトルのゼロチャンネル近傍では、シンチレーションスペクトルの急激な立ち上がりを反映して、折れ曲がりがある。この折れ曲がり部分は、装置の同時計数の確率などの影響が大きい部分であるので、積分スペクトルを回帰する際にはその影響を除外する必要がある。高エネルギー側に対しても回帰範囲を設定する。この際、もっともクエンチングの強い試料においても、同じ関数で回帰できる範囲を設定する必要がある。回帰範囲を設定したら、全ての測定試料に対して設定した回帰範囲で関数を計算する。計算された関数のもっとも収束が良くなるチャンネルを求め、そのチャンネルでの計数値の平均値を求めることにより、放射能を算出する。今回の測定では、二次関数により回帰計算を行った。一次関数による回帰ではグラフの作図より、ZDTと計数値が読み取れ簡便である。しかし、回帰分析に利用するスペクトルの範囲が狭いため、回帰分析により得られる関数の不確かさが大きくなる。このため、二次関数による回帰分析が、回帰範囲、不確かさ、及び計算の負担より実用上は利用しやすいと思われる。

ここであげた改良積分法による放射能測定はシンチレーションスペクトルを利用して放射能測定をする。このため、環境試料のように放射能が低い試料については、シンチレーションスペクトルを得るために長時間測定が必要となる欠点がある。一方、放射

能が既知の標準線源を用いることなく β 線のみを放出する核種の放射能を4%程度の不確かさで決定できる。即ち、半減期が短く、クエンチドスタンダードの調製が困難な核種の放射能測定を放射線管理に十分な精度で行える有用な手法である。

5. まとめ

今回、 ^{35}S の放射能測定への改良積分法の適用性を検討した。この際、従来の改良積分法では積分スペクトルの低エネルギー側の直線部分に対して回帰分析を行っていたのに対して、二次関数での回帰を行う事により、広い範囲の積分スペクトルを利用し放射能測定を行った。その結果、改良積分法により放射能が既知の標準線源を用いることなく ^{35}S の放射能測定が放射線管理に十分な精度で行える事が明らかとなった。よって、半減期が短くクエンチドスタンダードを調製する事が難しい核種に対しても、改良積分法により放射能測定ができ、放射能の管理をする上で有用な測定法であることが明らかとなった。あわせて、今回の測定を通して改良積分法を用いる際の手順の標準化が行えた。

謝辞

本測定は科学研究費補助金（24246158）の助成の下行われた。

参考文献

- [1] 例えば, M. F. L'Annunziata, Handbook of radioactivity analysis 2nd Ed., in M. F. L'Annunziata ed., Liquid scintillation analysis: Principles and practice (pp. 347-536), Academic press, Amsterdam, 2003.
- [2] Y. Homma, Y. Murase and K. Hanada, J. Radiational. Nucl. Chem. Letter., 187(1994)367-374.
- [3] Y. Homma, Y. Murase and K. Hanada, Appl. Radiat. Isot., 45(1994)341-344.