

ノート

Ready Cap™ を用いたトリチウム水中のトリチウムの濃度測定

三宅 均・松山 政夫・渡辺 国昭

富山大学トリチウム科学センター
〒930 富山市五福3190番地

Tritium Measurement by Use of Ready Cap™

Hitoshi MIYAKE, Masao MATSUYAMA
and Kuniaki WATANABE

Tritium Research Center, Toyama University,
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan
(Received December 24, 1988)

Abstract

Liquid scintillators have been widely used in the research and development of safe handling techniques of a large amount of tritium for thermonuclear fusion reactors. This gives rise to bothersome problems such as waste handling. To avoid the problem of waste handling, several solid scintillators have been developed. Among those, Ready Cap™ developed by Beckman Instruments appears to have great potential for tritium measurement. Its applicability for tritium, however, has not been investigated so far. We examined, therefore, its reliability for tritium measurements by using tritiated water as a model system. The count rates were kept constant irrespective to the amount of tritiated water above 0.03cm^3 . This is due to the fact that the maximum range of the tritium β -rays is only $6\ \mu\text{m}$ in water. This observation indicates that the apparent counting efficiency is inversely proportional to the amount of the sample water. It was revealed that it is possible to determine the tritium activity of tritiated water with Ready Cap™ by taking the inverse proportionality of the efficiency into account. In addition, the present examination showed that accuracy and reproducibility are quite good. They are comparable to the measurements using liquid scintillators, although its detection limit of tritium is estimated as about $1 \times 10^{-9}\ \text{Ci}/\text{cm}^3$. On the basis of those results, it was concluded that Ready Cap™ is quite helpful for the tritium measurements in the research and development of tritium handling tech-

niques.

液体シンチレーション計測法は高感度であり、トリチウムのような低エネルギー β 線を放出する核種の測定に対しては、とりわけ有効な測定法である。このことから液体シンチレーション計測法はトリチウムをトレーサーとして利用する分野のみならず比較的高濃度のトリチウム水を用いるトリチウム理工学分野においても幅広く使用されている。その結果、液体シンチレーション法で使用される有機液体シンチレーターの使用量が増加し、その使用済み廃液の処理が問題になっている。この廃液は有機溶媒であることのみならず放射能を有するため被曝及び火災防止の観点から大量処理が困難である。このため、日本アイソトープ協会による回収も行われていないのが現状である。この問題に対処するために最近数社から放射性有機廃液焼却装置が開発され、各事業所において焼却処理も行われているが^{1,2)}、この焼却法も装置の信頼性及び廃液成分の管理等の問題から必ずしも有効な処理方法になっていない。このような状況に鑑み、従来の液体シンチレーション計測法に代わる放射能計測法の開発が切望され、種々の固体シンチレーターの開発研究が行われてきた。しかしながら、従来の固体シンチレーターは計数効率、シンチレーター本体へのトリチウムの吸着及び溶解により生ずるノイズの上昇（メモリー効果）等の機能面の問題のみならずコスト高といった問題からも、液体シンチレーション法に代わり得る計測法としては評価されるにいたっていない。

最近、Beckman Instrument Inc. より発売された固体シンチレーター(Ready CapTM)は単価がほぼ液体シンチレーターと同じであること及び液体シンチレーション計測法で用いるバイアル瓶を使用すれば従来使用している液体シンチレーションカウンターがそのまま使用でき、新しい専用装置の購入が必要でないことなどコスト面の問題がない上、Ready Cap は使い捨てであるためにシンチレーターの汚染によるメモリー効果の問題がない。このように Ready Cap はいくつかの点で従来の固体シンチレーション計測法にみられたトリチウム測定における問題点が改善されている。しかし、実際に Ready Cap を用いてトリチウムを測定した例はない。したがって、トリチウムの放射能計測法として採用するためには、効率、再現性及び経時変化等の点から、その有効性及び信頼性を評価しておく必要がある。特に経時変化については Ready Cap が、基本的には揮発性の化学形に成っている核種では使用できないので、計数率に対するトリチウム水の蒸発の影響が問題になる。このような観点から本報では様々な条件でトリチウム水の放射能を Ready Cap を用いて測定し、そのトリチウム濃度測定への実用性を検討した。

Fig. 1 に Ready Cap の概観図を示した。大きさは図に示した通りであり、液体シンチレーション測定で用いるミニバイアルに収納することができる。使用したトリチウム水は軽水素で希釈したトリチウムガスと酸素の共存下での紫外線照射により生成したもので³⁾、

Ready Cap™ を用いたトリチウム水の放射能測定

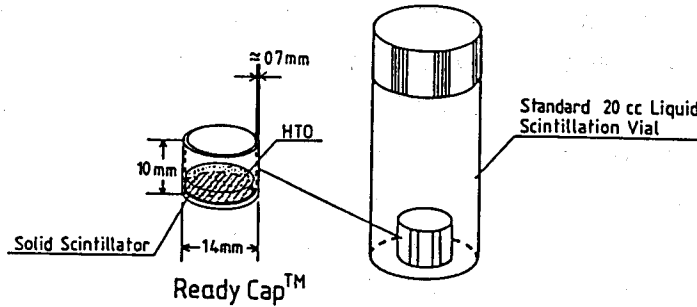


Fig. 1. Schematic diagram of the Ready Cap™ and preparation it for counting.

その濃度 ($1.2 \times 10^{-5} \text{Ci/cm}^3$) はあらかじめ液体シンチレーション計測法で検定した。操作手順は、まずこのトリチウム水をマイクロシリンジで Ready Cap に入れ、次にこれをポリエチレン製バイアル瓶に入れた後、液体シンチレーションカウンター（アロカ社製、LSC-LB1）で計数した。なお、その際の液体シンチレーションカウンターの測定条件を Table 1 に示した。Fig. 2 に Ready Cap に入れるトリチウム水量を $0.005 \sim 0.2 \text{cm}^3$ まで変化させたときの計数率の変化を示した。また、図中には Ready Cap に入れるトリチウム水量と Ready Cap でのトリチウム水の液面の状態の変化も併せて示した。図から明らかなように、計数率は初めトリチウム水量の増加に伴い増加するが 0.03cm^3 以上ではほぼ一定の値を示した。このように Ready Cap によるトリチウム水の

Table 1. Measuring conditions of the liquid scintillation counter.

H. V.	CENTER : 2000 V ANTI. : 2500 V
ANTICOINC.	COUNT RATE : LOW LOWER LEVEL: 1.0
GAIN	0.6×100
WINDOW SET	L=100, U=650
PRESET TIME	5 min

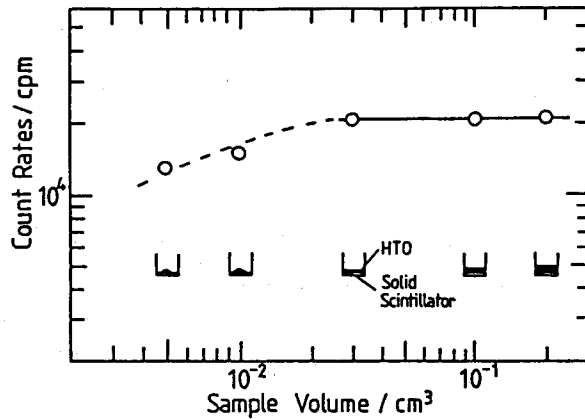


Fig. 2. Variation of count rates of the tritiated water with the volume of it in the Ready Cap™.

トリチウム濃度測定においては一定量以上の水量を超えると計数率は水量に関係なく一定になることが知られた。この現象は、ある一定厚の水層中に含まれるトリチウムからのβ線のみが Ready Cap の固体シンチレーター面に到達し、それ以上の厚みの領域ではβ線が水層中で吸収され Ready Cap の固体シンチレーター面に到達しないためと考えられる。即

ち、Ready Cap により再現性のある計数率を得るためには固体シンチレーター面を均一に被うようにトリチウム水を滴下しなければならない。トリチウムのβ線の水中における最大飛程は約 6 μm である⁴⁾。Ready Cap の固体シンチレーター部の幾何学的面積は約 1.2 cm² であるから単純には 0.0007 cm³ 以上のトリチウム水があれば液体シンチレーションカウンターの計数率は一定になると考えられる。しかし、実際には Fig. 2 に示したように 0.03 cm³ 未満の水量では計数率が減少している。この計数率の減少は、Fig. 2 の挿入図でもわかるように 0.01 cm³ 以下の水量ではトリチウム水が Ready Cap の固体シンチレーターの表面に均一にぬれず、かつ水の厚みも不均一となり、固体シンチレーターの表面に到達できないβ線の割合が増加するためと考えられる。表面張力や濡れ等の問題から 0.01 cm³ 以下の水を現在の大きさの Ready Cap に均一に滴下することは技術的に困難であるから、Ready Cap によりトリチウム水の計測を行う場合の水の適量は約 0.03 cm³ (水厚：約 300 μm) 程度であると結論される。ただし、これはあくまでも水の場合でありその他の溶媒では表面張力及びトリチウムのβ線に対する吸収係数が異なるので各々について検討する必要がある。

Table 2. Count rates of the tritiated water with the Ready Cap™.

Sample No.	1	2	3	4	5	6
Count Rates (cpm)	20,657 ± 428	19,422 ± 372	19,874 ± 77	19,570 ± 267	21,081 ± 286	21,830 ± 349
7	8	9	10	11	12	Ave.
21,637 ± 184	22,334 ± 321	23,106 ± 134	22,620 ± 81	22,593 ± 403	21,392 ± 237	21,343 ± 991

Background (2.2 ± 0.6) cpm

次に Ready Cap の個体差について検討した。Table 2 は 12 個の Ready Cap を用いて、同じ濃度のトリチウム水を測定した結果である。尚、この測定の際 Ready Cap に入れたトリチウム水量は 0.03 cm³ である。表に示したように 12 個の Ready Cap の平均の計数率は (21,343 ± 991) cpm であり、その誤差は約 ± 5% であった。液体シンチレーターを用いた場合においてもサンプリング誤差を含めると誤差は数%程度であるので、Ready Cap のトリチウム水測定にお

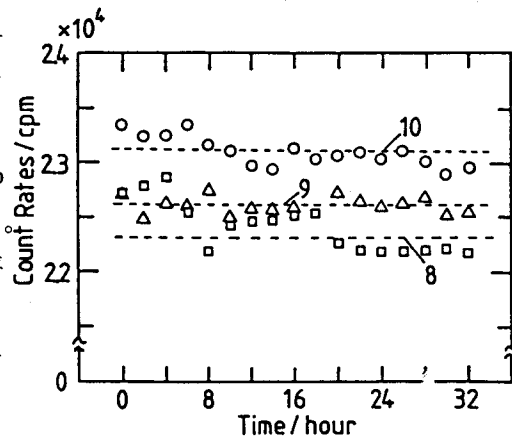


Fig. 3. Variation of count rates of the tritiated water with the Ready Cap™ with time.

Ready Cap™ を用いたトリチウム水の放射能測定

ける個体間の計数誤差は液体シンチレーター法と比べて遜色がない。また、Table 2 の測定の際の条件では、計数効率が約 2.5%、このトリチウム水のトリチウム濃度が 1.2×10^{-5} Ci/cm³、観測された計数率が約 20,000cpmであることを考慮すれば、今回用いた液体シンチレーションカウンターにおける Ready Cap のトリチウム水中のトリチウム濃度の測定限界は約 1×10^{-9} Ci/cm³ となることが知られた。この結果は、比較的高濃度のトリチウム水を利用するトリチウム理工学の分野では Ready Cap が十分有効であることを示している。また、この測定限界は液体シンチレーターの測定限界(約 1×10^{-14} Ci/cm³)⁵⁾に比較して 5 桁ほど大きいのが、計数時間等の条件によっては Ready Cap においても検出限界は更に小さくなる可能性もある。したがって、今後の検討によっては、さらに低濃度のトリチウム水を測定する環境科学及び生物学等の分野においても Ready Cap が利用できる可能性があると考えられる。

次に、トリチウム水の蒸発などによる計数率の変化について検討した。Fig. 3 は Table 2 の測定で使用した試料を 32 時間連続して交互に測定した結果の一例である。図中の番号は試料番号を示す。この図から明らかなようにいずれの試料の場合も測定開始から 32 時間の範囲では計数率は ± 2 % 以内で、この間には系統的な経時変化も認められなかった。即ち、通常の測定(ここでは 30 時間以内)においてはトリチウム水の蒸発等による計数率の変化はないことが知られた。次に長期間試料を保存した場合についてトリチウム水の蒸発等の計数率におよぼす影響について検討した。

Table 3. Variation of count rates of the tritiated water with the volume of it in the Ready Cap™ just as sampling and after a month from the sampling.

Sample Volume (cm ³)	0.005	0.01	0.03	0.1	0.2
Date	cpm	cpm	cpm	cpm	cpm
'88. 10.25	12,993 ± 338	15,438 ± 224	20,702 ± 134	20,456 ± 94	21,087 ± 110
'88. 12.05	3,002 ± 489	2,759 ± 446	3,659 ± 578	3,518 ± 444	20,828 ± 88

Table 3 は Fig. 2 で示した測定値及びその試料をフード内に約 1 カ月保管した後に再度測定した結果である。1 カ月後に再度測定した計数率は 0.2 cm³ の試料を除いて大きく減少した。この原因は Ready Cap 中のトリチウム水が蒸発により減少したことによるものと考えられる。但し、0.2 cm³ の試料では、トリチウム水の量が多いために試料水の蒸発にもかかわらず、残差が多く計数率の減少にまでには至らなかったものと考えられる。ちなみに試料を見ると 0.2 cm³ の試料水を滴下した Ready Cap 中のみ水滴が確認され、他の試料にはバイアル瓶の内壁に水滴が付着しているのみで Ready Cap 中には水滴は認められなかった。また、別の試料についてバイアル瓶のキャップを外してフード内に一晩放置したと

ころ計数率は 1000 分の 1 以下に減少した。即ち、長期的(例えば 1 カ月以上)に Ready Cap を用いてトリチウム水の測定を行う場合、Ready Cap 中のトリチウム水の蒸発による計数率の減少が無視できないことが知られた。しかし、その場合もサンプリング量をできる限り多くする、バイアル瓶を小さくする、バイアル瓶のキャップの密閉度をよくする、保存温度を下げるなど、トリチウム水の蒸発をできる限り少なくする工夫をすることにより計数率の減少は防げるものと考えられる。

上記のようにいくつかの点に注意して使用すれば、Ready Cap により信頼性の高い測定が可能であることが知られた。その際に測定された計数率より、以下のようにしてトリチウム水のトリチウム濃度を求めることができる。まずトリチウム濃度 C_0 (Ci/cm^3) の標準トリチウム水 x_0 (cm^3) [但し、 $x_0 > 0.03 \text{ cm}^3$] を Ready Cap に入れ液体シンチレーションカウンターで計数 N_0 (cpm) を得ると、この液体シンチレーションカウンターを用いた場合の計数効率

$$S = N_0 / (2.22 \times 10^{12} \cdot C_0) \quad (1)$$

が得られる。但し、この計数効率は試料水が 0.03 cm^3 以上であれば試料水の量には無関係で、その試料水の濃度だけに依存するから未知のトリチウム水 x (cm^3) [但し、 $x > 0.03 \text{ cm}^3$] を Ready Cap に入れ液体シンチレーションカウンターで計数 N (cpm) を得ると、このトリチウム水の濃度 C (Ci/cm^3) は、

$$C = N / (2.22 \times 10^{12} \cdot S) = (N / N_0) \cdot C_0 \quad (2)$$

となる。

即ち、Ready Cap を用いた場合、一度計数効率を求めておけば簡単な計算のみでトリチウム濃度を求めることができる。これは Ready Cap が従来の液体シンチレーション計測法に比較してきわめて容易にトリチウム水の濃度を決定することができ、きわめて便利であることを示している。

以上、トリチウム水中のトリチウム濃度の測定に対する Ready Cap の実用性について検討した。その結果、Ready Cap は一度校正しておけば液体シンチレーション計測法で用いられる煩雑な校正なしで約 $1 \times 10^{-9} \text{ Ci}/\text{cm}^3$ 以上の濃度のトリチウム水を数%の誤差で測定できることが知られた。また、トリチウム水の蒸発の影響は試料に長期間の保存を伴わない限りまったく影響がないことが知られた。即ち、Ready Cap は比較的高濃度のトリチウムを取り扱うトリチウム理工学分野の研究において液体シンチレーション計測法に代わる放射能計測法として十分利用できることが知られた。また、今後、測定条件等の検討によりさらに低濃度のトリチウム水の測定にも利用できる可能性があると考えられる。

謝 辞

この測定に際し、協力していただいた富山大学工学部、浅井祐二、田中公利、伏間江弘の各氏に感謝します。

文 献

- 1) 那波克巳, 「放射性有機廃液焼却処理システム」, (金原出版, 1981).
- 2) 石田政弘 他, 「トリチウム資料集1988」(昭和62年度文部省科学研究費補助金研究成果報告書) p. 159.
- 3) 宇佐美四郎, 松山政夫, 渡辺国昭, 竹内豊三郎, 野上英明, 浅井祐二, 長谷川淳, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, 7 (1987)81.
- 4) A.L. Carsten, Adv. Radiation Biology, 8 (1979)419.
- 5) 堀内則量, 「トリチウム資料集1988」(昭和62年度文部省科学研究費補助金研究成果報告書) p. 76.