

低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ を用いたトリチウム測定における基礎的研究

—化学ルミネッセンスの影響及びバックグラウンド
低減化の検討—

渡辺 直子・殿内 重政

Fundamental Research on Tritium Measurement
Using a Low Background Liquid Scintillation Counter

—Study on Chemiluminescence Effect and Background Reduction—

Naoko Watanabe, Shigemasa Tonouchi

Some fundamental experiments have been performed on the measurement of tritium in the environmental water by a low background liquid scintillation counter, LSC-LBⅢ made by Aloka.

The following results were obtained:

- 1) Owing to the function of eliminating static electricity provided on LBⅢ, the effect of static charge was eliminated.
- 2) Measured values with N₂ gas flow were lower than that without the gas.
- 3) Owing to the function of checking chemiluminescence provided on LBⅢ, it became clear that the presence of the effect from chemiluminescence was put off by about 1 and half days.
- 4) The detection limit became 0.36Bq/l and FOM values were 190 with L BⅢ, from which it could be confirmed that the performance had been improved by about 2.5 times in comparison with LBⅠ.

I は じ め に

トリチウムは、半減期 12.3 年の水素の同位体で、宇宙線と大気の相互作用によって天然に生成されるもののほかに、核実験や原子力施設に由来するものがある。自然環境中には、トリチウムの多くが水として存在しており、大気圏内での核実験が盛んに行われた 1960 年代には、降水中で 100 Bq/l 以上の値も見られた。しかし、1980 年の中国での実験を最後に大気圏内での核実験は行われなくなり、トリチウム濃度レベルは減少し、天然のレベルにまで戻ってきている。

トリチウムの環境動態の解明並びに被ばく線量評価の

基礎データを得るため、1985 年から新潟市で採取した環境水中のトリチウムを測定しているが^{1)~3)}、現在のレベルは 1 Bq/l 以下であり、従来の測定法では検出限界を下回る試料が多い。

トリチウムのような低エネルギーベータ線（最大エネルギー 18 keV）放出核種の測定には、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタが用いられている⁴⁾。この測定法で検出限界値を低くするには、電解濃縮法⁴⁾を用いる方法や計数効率の高いカウンタを使用する方法がある。前者は水素ガスを発生するなどの危険が伴い、熟練が必要である。そこで、環境水中のトリチウム測定のため計数効率の高いカウンタ（アロカ社製 LSC

—LBⅢ)を導入し、バックグラウンドの上昇の要因とそ
要因除去についての検討を行った。

Ⅱ 測定法の検討

1 方 法

LBⅢにはバックグラウンド上昇の要因となる静電気
やラドンの影響を低減化するためイオン発生器及びN₂
ガス通気装置が装備されている。また、化学ルミネッセ
ンスの影響についてもその影響の度合を確認できる機能
も装備しているが、これらの装置及び機能の作動条件は
測定対象や装置の設置場所等によって異なる。そこで、
従来から使用しているLSC—LBⅠによる測定結果と
比較すること等より、環境水中トリチウムの測定条件を
検討した。

1.1 装 置

1.1.1 測定装置

アロカ製 低バックグラウンド液体シンチレーション
カウンタ LSC—LBⅠ及びLSC—LBⅢ(以下LBⅠ及
びLBⅢ)

なお、LBⅢに備わっている主な機能は次のとおりで
ある。

- ・静電気除去装置：イオン発生器（高電圧をかけてプ
ラスとマイナスに電離した空気を帯電しているテフロン
バイアルに交互に吹きかけ、電気的に中和する機構）
- ・N₂ガス通気機構
- ・化学ルミネッセンス確認機能

1.1.2 蒸 留 器

科学技術庁マニュアル⁴⁾に準じ、容量500mlの硬質ガ
ラス製三角フラスコと冷却器及びマントルヒータを組み合
わせたもの

1.2 試薬及び試料調製法

液体シンチレータ：パッカード社製 Pico-Fluor LLT
過酸化ナトリウム：メルク社製

過マンガン酸カリウム：和光純薬製 精密分析用

バックグラウンド水：日本分析センターより入手（秋
田県内の深井戸から採取したもので0.2Bq/l以下）

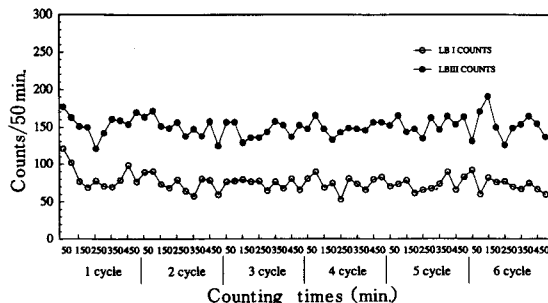


Fig.1 Variation of counts of background water

試料調製法については、科学技術庁マニュアル⁴⁾に準
じて行った。

2 測 定

液体シンチレーションカウンタの計測時間を50分と
し、LBⅢのリピート機能により試料をカウンタ室内に
置いたまま10回繰返し、それを3サイクル行った。LBⅠ
についても同様に行った。ただし、実験の目的によっ
ては、50分計測をリピート機能により数10回行った場合
もある。なお、平均値より標準偏差の3倍以上はずれて
いる測定値は異常値と見なし、これを除外して計数率を
求めた⁴⁾。

測定試料は、試料水に過酸化ナトリウムと過マンガン
酸カリウムをそれぞれ0.1g加え蒸留したもの50mlと液体
シンチレータ50mlをテフロン製バイアル100mlに入れ、
よく混合したものを用いた。

3 結果と考察

3.1 静電気の影響低減方法の検討

LBⅠの測定及びLBⅢでイオン発生器を作動させない
で測定した場合には、バックグラウンド計数率はFig.1
に見られるように試料をセットした測定開始直後や試料
交換時直後が最も高くなる傾向がある。この原因として、
試料交換時に帯電しやすいテフロンバイアルの底面が摩擦
を受けて静電気を生じ、測定室に入るためと考えられて
いる。

そこで、静電気の影響の低減方法を検討するため空バ
イアルに乾いた布で摩擦を加え帯電させたものをセット
して直ちに測定する実験を行った。

- ① LBⅠの計数率は静電気の影響によりA～Cの異常
なピークが現れていた（Fig.2）。
- ② LBⅢでイオン発生器稼働させ測定した場合は、
そのようなピークは認められず、その計数率は摩擦しな
かった対照試料（空のバイアルを数日間冷蔵庫内で放置
したものを使用した。）と比較して最初の3回目まで高か
ったが、それ以降はほぼ同じ計数率となっていた（Fig.2）。
- ③ LBⅢとLBⅠの計数率の頻度分布図をみると、
LBⅢの計数率はほぼ正規分布に従っており（Fig.3）、

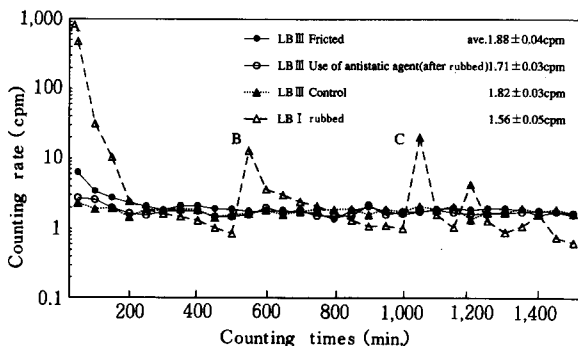


Fig.2 Changes of counting rate by static electricity

異常値と認められるものは3個しか生じていなかった。これに対し、LBⅠではあらかじめ10 cpm以上の極端に高い計数率を除外しても、異常値と認められるものは14個も出現した。

④ 静電防止剤を噴霧したバイアルは最初の計数率がやや高く、異常値となったが、それ以外は異常値は出現しなかった。

これらの実験により、静電防止剤の噴霧またはイオン発生器を作動させることにより、バイアルが強い静電気を帯びていても短時間で疑似計数を消去できることが確認できた。

次に、LBⅢでイオン発生器を稼働させなかった場合と1分間稼働させた場合のエネルギー分布について検討した(Fig. 4)。イオン発生器を稼働させない場合、トリチウム測定領域(1.0~4.24 keV)にも静電気による疑似計数が多く発生しており、トリチウムの測定は不可能であることがわかった。一方、イオン発生器を稼働させた場合の計数率の分布は、トリチウム領域はもとより全領域で1~2カウント程度であり静電気による影響は認められなかった。

これらのことから通常の測定では、バイアルが試料交換機の底面をこすりながら移動する程度ではFig.1のように弱い静電気しか発生せず、布をこすって発生させたような強い静電気は生じないので、イオン発生器の稼働時間は今回の実験条件の1分間で十分であると思われる。

なお、Fig.1, Fig.2でLBⅠの計数率(1.56 cpm)がLBⅢの計数率(1.82 cpm)に比べて低くなるのは、光電子増倍管の数がLBⅢでは3本でLBⅠでは2本であるため計数効率が低かったためである。

3.2 ラドンの影響低減方法の検討

一般に、液体シンチレーション計測におけるバックグラウンドの原因として、ラドンや⁴⁰Kなどの天然放射性物質、宇宙線やクロストークなどがある⁷⁾が、宇宙線やクロストークについては、装置の設計時にそれらの影響を少なくするようにされている。ラドンについては、その影響を減少させるために、室内換気を良くする⁸⁾か、

さらには、N₂ガスをLBⅠカウンタ室内に流す方法⁷⁾が試みられている。

LBⅢにはN₂ガスをカウンタ内に流す機構が備わっているので、この機能を用いることによりラドンの影響の低減について検討した。

日本分析センターより入手したバックグラウンド水を用いバックグラウンド試料を調製し、冷暗所に数日間静置した後、N₂ガスをカウンタ室内に30 ml/minの流量で通気し、50分計数を60回繰返した。同様にN₂ガスを通気しない測定も行った。

この結果、N₂ガスを通気した場合のバックグラウンドの減少は約1%と比較的少なかった⁷⁾。これは当研究所の液体シンチレーションカウンタ設置場所の換気が良いため、空気中のラドンが少ないためと考えられる。しかし、計数率の変動を示す標準偏差については約9%小さくなっていたことから、LBⅢによる環境水中トリチウムの測定にはN₂ガスを流すことが妥当と考えられる。

3.3 化学ルミネッセンスの影響除去の検討

液体シンチレーション計数において更に問題となる妨害として、化学ルミネッセンスがある。これは試料と液体シンチレータ成分との間の化学反応に起因するものである。化学ルミネッセンスがどのエネルギー範囲に発生したかを調べるため、化学ルミネッセンスが発生している試料、対照試料及びトリチウム標準試料について測定した。結果をFig.5に示す。トリチウム測定領域(1.0~4.24 keV)で化学ルミネッセンスによる計数が極めて高いことから、トリチウム測定をするには、化学ルミネ

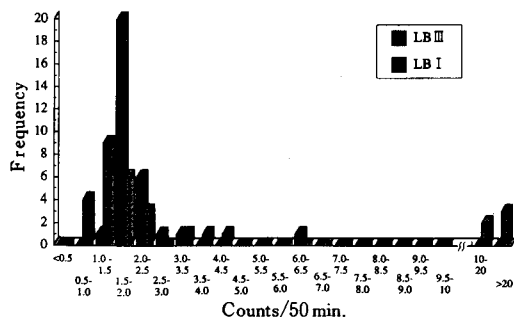


Fig. 3 Frequency distribution of rubbed samples

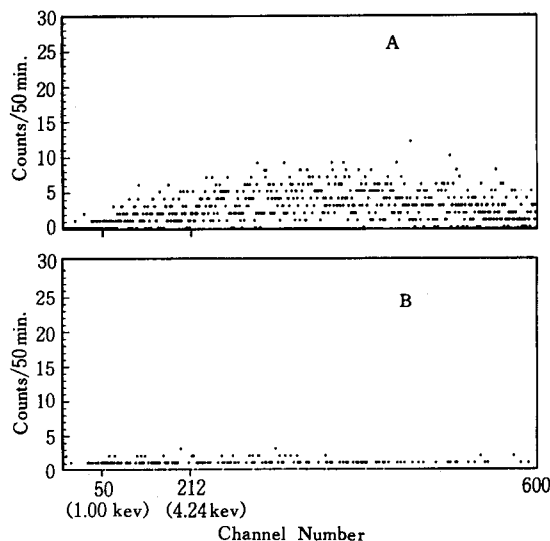


Fig. 4 Spectrum measured by LBⅢ
A: Rubbed sample measured with ion generator off
B: Rubbed sample measured with ion generator on

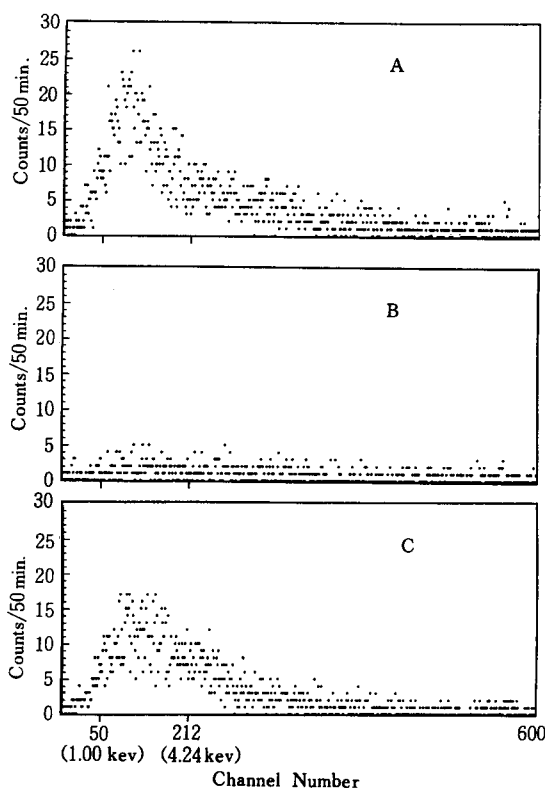


Fig.5 Spectrum measured by LBⅢ
A: Chemiluminescence sample
B: Control sample
C: Tritium standard water
(39.4 ± 0.79 Bq/l)

センスの影響除去を完全に行わなくてはならないことがわかる。通常、この影響を除去するのに試料調製後冷暗所に放置する方法がとられている。LBⅢでは、この放置時間をどの程度にしたらいかを判断するための確認機能が備わっている。そこで、化学ルミネッセンスの影響が試料を調製してから何分後まで出現するかを調べるため、試料調製後ただちに測定した試料と1週間ほどLBⅢ測定室内で放置した試料(対照試料)を測定し比較した。その結果をFig.6に示す。

試料調製後ただちに測定すると、最初は化学ルミネッセンスの影響により極めて高い値となり、その後徐々に減少し、1000分程度経過すると計数値はほぼ一定になった。Fig.6のA～Dは装置に付いている化学ルミネッセンスの強度指標であり、それぞれ、Aは20%以上、Bは10～20%、Cは5～10%、Dは2～5%の化学ルミネッセンスが生じていることを示している。実際には、LBⅢで化学ルミネッセンスの強度指標Dのマークが消えるのは約2,000分後であった。強度指標Dがついた計数率とDが消えた後の計数率を比較してみるとDがついた計数率が約4%高かった。このことから、化学ルミネッセンスの影響がなくなるのは、約2,000分(1日半)後であると

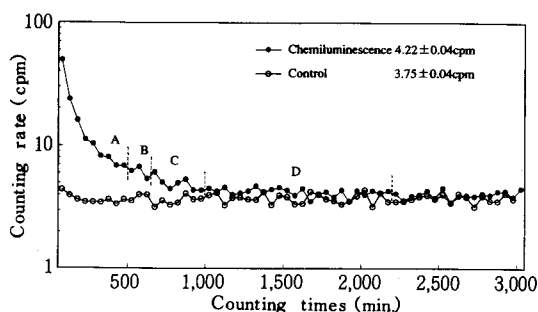


Fig.6 Changes of counting rate by influence of chemiluminescence A,B,C,D: Intensity of accidental simultaneous counts around > 20%, 10～20%, 5～10%, 2～5%, respectively.

判断される。

3.4 FOM値及び検出限界値

測定方法の検討結果を踏まえLBⅢの各種機能を次のように設定した測定条件のもとで、カウンタの性能の良さをFOM値 (Figure of merit)⁴⁾を用いて判断した。

測定条件	放置時間	2,000分
測定時間	試料及びバックグラウンド	50分×9回
	静電気除去用イオン発生器	1分
	N ₂ ガス流量	30 ml/min
	フォトマル印加電圧	1,906 V
	³ Hチャンネル	50 - 212 ch

なお、FOM値は次式で計算される。

$$FOM値 = E^2 / B$$

$$E: \text{計数効率} (\%)$$

$$B: \text{バックグラウンド値 (cpm)}$$

このような測定条件では、LBⅢではE=26%、B=3.5 cpm(雨水測定時の平均値)でありFOM値は190であった。LBⅠのこれまでの測定条件で得たFOM値72(=(11.7)²/1.9)と比べ約2.5倍性能が向上していることがわかった。

一方、検出限界値はLBⅠでは0.78 Bq/lであったがLBⅢでは0.45 Bq/lに低下し、従来の装置より低い濃度まで測定可能となった。

検出限界値は次式により算出した⁴⁾。

$$A = (1/60) \times (100/E) \times (1000/V) \times (K/2) \times (K/Ts + \sqrt{(K/Ts)^2 + 4Nb((1/Ts) + (1/Tb))}) \text{ (Bq/l)}$$

ここで、E : 試料の計数効率

V : 試料の体積 (ml)

Ts : 試料の測定時間 (min)

K : 標準偏差の幅 (通常は3とする)

Nb : バックグラウンド値

Tb : バックグラウンドの測定時間 (min)

この式から検出限界値は、測定時間を長くすることにより低くできるが、通常は1回の測定でバックグラウンド1個に試料19個をセットし測定を行うが、時間の効率性から1試料の測定時間は450～500分とされている⁴⁾。そこで、バックグラウンドの測定時間のみ50分9回から300分9回と6倍にしたところ、検出限界値が0.36 Bq/lとさらに低下したので、今後この条件を用いることとした。

Ⅲ 環境水中のトリチウムの測定

1 試料

L B I で検出限界以下（標準偏差0.26 Bq/l の3倍の0.78 Bq/l 以下の測定値⁴⁾）の3試料についてL B III で再測定を行った。結果をTable 1 に示す。

その結果、L B III で測定したすべての試料について標準偏差の3倍の0.36 Bq/l 以上となり、トリチウムが検出された。

1992年4月～1993年3月までに当研究所屋上で1週間ごとに採取した雨水中のトリチウムを測定したところ検出限界以下～1.5 Bq/l（平均値0.87 Bq/l）であった。この測定値は調査を開始した1985年度の検出限界以下～2.85 Bq/l（平均値1.02 Bq/l）に比べ平均値で13%ほど低くなっている。

今後は、環境試料のなかでもトリチウム濃度の低い海水⁵⁾等についても測定を行い、現在の環境中のトリチウムレベルを把握していく予定である。

Table 1 Tritium concentration in precipitation (Bq/l)

Sampling period	L B I	L B III
'93. Jan. 4～13	ND	0.74 ± 0.12
'93. Jan. 13～18	ND	0.99 ± 0.12
'93. Jan. 18～27	ND	0.85 ± 0.12

Ⅳ ま と め

低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ（L S C - L B III）を用いたトリチウム測定における基礎的検討から次のことがわかった。

- (1) 通常の測定では、静電気除去機能を働かせることにより、静電気の影響は除去できた。
- (2) カウンタ室内にN₂ガスを通気することにより、バックグラウンドを低下させ、さらに、計数率の変動も少なくできた。
- (3) 化学ルミネッセンスの影響は約2,000分（1日半）後に消失することが確認できた。
- (4) L B IIIはそのFOM値がL B Iより約2.5倍高く、性能の向上が認められた。また検出限界値は、L B IIIでは0.36 Bq/lとなり、従来の装置の約半分の濃度まで測定可能となり、従来の検出器では検出限界以下であった雨水について再測定したところ、すべて検出された。

参 考 文 献

- 1) 殿内重政, 高橋 斉, 斉藤真一: 新潟県衛生公害研究所年報, 1, 134 (1985)。
- 2) 殿内重政, 安達 恵, 新潟県衛生公害研究所年報, 5, 135 (1989)。
- 3) 皆川 恵, 殿内重政: 新潟県衛生公害研究所年報, 6, 148 (1990)。
- 4) 科学技術庁: 放射能測定法シリーズ9, トリチウム分析法, 15, 16, 19, 30, 37, 49 (1979), 日本分析センター。
- 5) 石河寛昭: 液体シンチレーション測定法, 南山堂 (1981)。
- 6) 佐竹 洋: RADIOISOTOPES, 32, 113 (1983)。
- 7) 仲川隆夫, 佐藤 修, 橋本哲夫: 新潟大災害研年報, 8, 81 (1986)。
- 8) N. Momoshima, M. Inoue, Y. Nakamura, T. Kaji, Y. Takashima: J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett., 104, 141 (1986)。