原 著

液体シンチレーション・スペクトロメーター

による ^{14}C , ^3H の測定 (II)*

同一試料中の ^{14}C , ^3H の測定法

樫田義彦, 岩倉哲男

(放射線医学総合研究所・環境衛生研究部)

(昭和 37 年 6 月 15 日 受理)

1. は し が き

低エネルギー β 線測定法たる本法の 1 つの特徴として、同一試料中に含まれるエネルギーの異なった 2 種の β 核種を比較的簡単に検出できる点が挙げられる。これは 2 重トレーサー実験の測定法としては、ほかの測定法では見られない有利な手段である。すでに若干のデータが報告されているが^{1)~4)}、本実験ではとくに ^{14}C と ^3H の場合につき、実用性の高い screen out 法と discriminator ratio 法を比較検討した。screen out 法は 1 試料を ^{14}C , ^3H おおの別々に、相手の核種からのパルスを追いつき (screen out)、自己の発するパルスを主として測定する条件に光電子増倍管の印加電圧および上・下波高選別器 (window 巾) を設定し、2 回測定を繰り返す方法である。これに対し 1 試料 1 回の測定で ^{14}C , ^3H の放射能を算出する方法として simultaneous equation 法^{5), 6)}と discriminator ratio 法とが考えられる。前者は後述の discriminator ratio 法と同一の印加電圧、window 巾に測定条件を設定し、あらかじめ 2 組の window における ^{14}C , ^3H の計数効率 c_1 ,

c_2 , h_1 , h_2 を標準試料について求めておき、測定試料の各 window における観測値 N_1 , N_2 よりつぎの同次方程式を解いて ^{14}C , ^3H の放射能 C , H を算出する方法である。

$$C = \frac{N_1 h_2 - N_2 h_1}{c_1 h_2 - c_2 h_1} \quad H = \frac{N_1 c_2 - N_2 c_1}{h_1 c_2 - h_2 c_1}$$

上式より明らかなように式の各項に計数効率またはその積がはいってくる結果、discriminator ratio 法よりも効率の誤差が測定結果に大きく響く危険性があり、詳しく解析する必要を認めず、この実験ではとり上げなかった。

2. 実 験 条 件

(i) 測定器 液体シンチレーション・スペクトロメーター TRI-CARB Model 314 X
Packard Instrument Co.

(ii) 標準試料 TRI-CARB 付属標準線源 ^{14}C ; benzoic acid- ^{14}C をトルエンシンチレーターに溶解したもの, 28,000 (dpm)

^3H ; toluene- ^3H をトルエンシンチレーターで希釈したもの, 85,300 (dpm)

(iii) 測定試料

シンチレーター: 特級トルエン (蒸留精製) 1 l
に PPO 4 g, POPOP 0.1 g を溶解したもの

* 実験の一部は第 3 回日本放射線影響学会 (1961 年 7 月 7 日, 日本大学歯学部) で発表。

標準液 A: benzoic acid- ^{14}C をシンチレーターに溶解したもの。比放射能, 1.41×10^4 dpm/ml

標準液 B: benzoic acid- ^3H をシンチレーターに溶解したもの。比放射能, 3.84×10^4 dpm/ml

試料 1

試料記号	シンチレーター (ml)	エタノール (ml)	標準液 A (ml)
C-1	18	0	2
C-2	16	2	2
C-3	14	4	2
C-4	12	6	2
C-5	10	8	2
C-6	8	10	2
C-7	6	12	2
C-8	4	14	2
C-9	2	16	2

試料記号	シンチレーター (ml)	エタノール (ml)	標準液 B (ml)
H-1	18	0	2
H-2	16	2	2
H-3	14	4	2
H-4	12	6	2
H-5	10	8	2
H-6	8	10	2

試料 2

試料記号	シンチレーター (ml)	エタノール (ml)	標準液 A (ml)	標準液 B (ml)
CH-1	16	0	2	2
CH-2	14	2	2	2
CH-3	12	4	2	2
CH-4	10	6	2	2
CH-5	8	8	2	2
CH-6	6	10	2	2

3. Screen Out 法

3.1 測定原理

初め光電子増倍管の印加電圧を低く与え (V_c), ^3H によるパルス完全に、あるいは大部分追いつ出して ^{14}C のパルス測定する。つぎに印加電圧を高めて (V_h) ^{14}C のパルスを window より追いつ

出して ^3H を測定する (Fig. 1). ^{14}C , ^3H の放射能 C , H (dpm) は次式で算出される。

$$N_1 = Hh_1 + Cc_1 \quad N_2 = Hh_2 + Cc_2$$

$$C = \frac{N_1 - Hh_1}{c_1} \dots (1) \quad H = \frac{N_2 - Cc_2}{h_2} \dots (2)$$

ここに N_1 : 高圧 V_c における試料の net cpm

N_2 : 高圧 V_h における試料の net cpm

h_1, h_2 : V_c, V_h における ^3H efficiency factor

c_1, c_2 : V_c, V_h における ^{14}C efficiency factor

3.2 測定条件 I (quenching の無視できる試料)

^{14}C , ^3H の標準試料につき、下限波高選別器を 10 V に固定し、上限波高選別器を 20 V~100 V の範囲で 10 V ずつ変化して window 巾を変え、印加電圧を順次高めて differential curve を画けば Fig. 2 を得る。図より quenching のないまたは無視し得る試料についての測定条件を吟味する。

3.2.1 ^{14}C の測定条件

^3H パルスの数え始めは印加電圧 770 V である。したがって、これ以下の電圧で ^{14}C を測定すれば、 ^3H パルスは完全に追いつ出され、3.1 の式 (1) は $h_1 = 0$ となる結果

$$C = \frac{N_1}{c_1} \dots (3)$$

なる簡単な形となる。この条件で balance point operation をおこなうと、window 巾は 10 V~60 V まで広げられ、このさいの ^{14}C 計数効率 55% に達する。770 V 以上の電圧で balance point operation をおこなえば、計数効率は 70% 近くまで高め得るが、 ^3H パルスの混入 (式 (1) 中の Hh_1) を免れえない。かかる場合には ^3H パルスをバックグラウンド・パルスの一部と見なし、 ^{14}C 測定の figure of merit⁷⁾ を f_c

$$f_c = \frac{(^{14}\text{C} \text{ 計数効率})^2}{^3\text{H} \text{ 計数率} + \text{バックグラウンド計数率}}$$

と規定すれば、 f_c が最大の点でもっとも有利な

$$N_1 = Hh_1 + Cc_1$$

$$C = \frac{N_1}{c_1} \quad \text{if } h_1 = 0$$

$$N_2 = Hh_2 + Cc_2$$

$$H = \frac{N_2 - Cc_2}{h_2}$$

Fig. 1 Principle of screen out method

 Fig. 2 ^{14}C and ^3H differential count plots in various window setting: upper discrimination voltage is increased stepwise from 20 V to 100 V

^{14}C 測定条件をうることができる。実験に用いた標準試料のごとく, ^3H 計数率がバックグラウンド計数率を無視しうるような場合には, balance point operation の最適印加電圧は当然 ^3H パルスの混入しない範囲の高電圧 750 V~760 V となる (Table 1-A)。実際には ^3H パルスの数え始めの電圧は微妙に変化するので多少低めにとるのが

適切である。

3.2.2 ^3H の測定条件

^3H 測定条件下ではつねにある程度の ^{14}C パルスが混入するから, ^{14}C の場合と同様 f_h を規定し, その値を求めると Table 1-B となり, window 10 V~100 V の balance point operation が最適条件となる。もちろん f_c, f_h の値は測定

Table 1-A Figure of merit for ^{14}C measurement in screen out method

Window (V)	HV (V)	^{14}C -efficiency (%)	^3H -counting rate (cpm)	b. k. g-counting rate (cpm)	f_c
10-20	680	20.0	0	3.5	160
10-30	720	33.4	0	5.2	214
10-40	740	43.5	0	8.2	231
10-50	755	50.8	0	10.4	248
10-60	770	54.7	0	12.7	236
10-70	780	58.8	623	15.2	5.42
10-80	785	63.1	1050	18.7	3.73
10-90	790	66.2	1724	20.6	2.51
10-100	795	68.7	2226	23.5	2.10

Table 1-B Figure of merit for ^3H measurement in screen out method

Window (V)	HV (V)	^3H -efficiency (%)	^{14}C -counting rate (cpm)	b. K. G-counting rate (cpm)	f_h
10-20	915	4.5	1172	11.9	0.017
10-30	960	12.0	1623	18.6	0.088
10-40	980	14.7	2414	25.1	0.089
10-50	1005	18.2	2911	31.7	0.112
10-60	1030	20.6	3170	38.2	0.132
10-70	1040	22.0	3325	44.8	0.144
10-80	1050	23.3	3736	51.1	0.144
10-90	1060	24.5	4070	56.4	0.145
10-100	1070	25.3	4311	63.2	0.146

試料中の ^{14}C , ^3H 放射能比 $R = \frac{^3\text{H}(\text{dpm})}{^{14}\text{C}(\text{dpm})}$ に支配されるが、この測定法では R の大きいほうが有利であるといえよう。

3.2.3 測定の手順

V_c を ^3H パルスの数え出し電圧以下に選ぶとすれば、式 (2) および (3) をまとめて

$$H = \frac{N_2 - N_1 \cdot \frac{c_2}{c_1}}{h_2} \dots \dots (2')$$

となる。したがって ^{14}C 単独の標準試料を用いて c_1, c_2 を、 ^3H 単独の標準試料を用いて h_2 を求め、 $\frac{1}{c_1} = k_1, \frac{c_2}{c_1} = k_2, \frac{1}{h_2} = k_3$ なる 3 個のパラメーターをあらかじめ決めておけば、測定試料をつねに同一の V_c, V_h で測定するかぎり

$$C = k_1 N_1 \dots \dots (4) \quad H = k_3 (N_2 - N_1 k_2)$$

なる簡単な式で算出できる。要請される実験値

が、各試料の ^{14}C および ^3H の相対値でよい場合には、パラメーター k_1, k_2 は不要となり、 $\frac{c_2}{c_1}$ のみが準備実験として求めるパラメーターとなり、その意味では、本法は discriminator ratio 法に対し high voltage ratio 法とも呼ばれるべき方法といえる。

3.3 測定条件 II (quenching のある試料)

測定試料 C-1~C-9, H-1~H-6 について 3.2 と同様 differential curve を求めると Fig. 3 のごとくなる。window 巾は ^{14}C については 10~50 V, 10~100 V を、 ^3H については 10~100 V をえらんだ。

quenching が大きくなるにつれて ^{14}C の balance point と ^3H のそれとは Fig. 3 中の破線で示されるように近づき、differential curve の重なり合いが大きくなる。一方 ^3H パルスの数え

Fig. 3 Shift of balance points in differential counts plots by quenching effect

出しの印加電圧も quenching が増すとともにわずかながら高電圧側へ移動する ($V_1 \rightarrow V_6$) が, ^{14}C の balance point の移動がより大きいので, 次第に ^{14}C , ^3H お互いのパルスを除きにくくなる。つまり 3・1 の式 (1) で $h_1=0$ なる条件で balance point operation をおこなうとすればとり得る window 巾は quenching の増すとともに次第にせばめられ, C-6 では 10 V~30 V 前後となり, このため ^{14}C の計数効率は低下する。 ^3H の場合も同様に式 (2) 中の Cc_2 が, h_2 , N_2 と比べ quenching のない場合よりも相対的に大きくなるため, 測定値の誤差が次第に大きくなり, screen out 法の特長が失われ, 強いてこの方法を用いる意義がうすれてくる。

4. Discriminator Ratio 法

4・1 測定原理

光電子増倍管の印加電圧および 3 個の波高選別器 (下—A, 中—B, 上—C) から構成される 2 組の window (たとえば A-B, A-C) をいずれの window 内にも ^{14}C , ^3H 両者のかなり多数のパルスがはいるように設定する。測定すべき標識化合物

を含めたシンチレーターの組成が同一の試料, つまり quenching の効果が同一の試料では ^{14}C , ^3H それぞれの出力波高分布は変化せず, したがって 2 組の window で観測される ^{14}C , ^3H のパルス数の比 (discriminator ratio) は一定となる⁸⁾。この事実に着目してあらかじめ単独の標準試料について window 1, 2 における ^{14}C , ^3H の discriminator ratio $\frac{C_2}{C_1} = b$, $\frac{H_2}{H_1} = a$ を求めておき, 測定試料の window 1, 2 における観測値 N_1 , N_2 より次式を用いて, ^{14}C , ^3H の放射能を算出する。

$$\begin{aligned}
 N_1 &= H_1 + C_1 & N_2 &= H_2 + C_2 \\
 H_1 &= \frac{bN_1 - N_2}{b - a} \dots\dots\dots (6) & H &= \frac{H_1}{h_1} \\
 C_2 &= \frac{b(N_2 - aN_1)}{b - a} \dots\dots\dots (7) & C &= \frac{C_2}{c_2}
 \end{aligned}$$

または

$$\begin{aligned}
 H_2 &= \frac{a(N_2 - bN_1)}{a - b} \dots\dots\dots (6') & H &= \frac{H_2}{h_2} \\
 C_1 &= \frac{aN_1 - N_2}{a - b} \dots\dots\dots (7') & C &= \frac{C_1}{c_1}
 \end{aligned}$$

ここに

H_1 , H_2 ; ^3H の window 1, 2 における net cpm

C_1, C_2 ; ^{14}C の window 1, 2 における net cpm h_1, h_2 ; window 1, 2 の ^3H efficiency factor c_1, c_2 ; window 1, 2 の ^{14}C efficiency factor discriminator ratio 法は quenching のない試料も, 比較的 quenching の程度の大きな試料もまったく同様に取扱えるので, 以下実験に基づいて印加電圧, window の設定条件を考察して見る。

4.2 測定条件

2組の window のとり方は Fig. 4 に示すごとく, (A-B, A-C) (A-B, B-C) (B-C, A-C) の3とおり考えられ, したがって discriminator ratio のとり方は6とおりとなる。原理的には discriminator ratio のとり方は任意であるが, 式 (6), (7) からわかるごとく, $a, b, a-b$, の精度が測定結果の精度に直接影響するので, これらの大きさ, contrast の点を考えると実際には任意性がかなり制限される。window 1, 2 としては, A-B, A-C または A-B, B-C をとるのがもっとも一般的である。一方, 印加電圧は 4.1 でのべた必要条件からおのずとある範囲内に規制される。すな

Fig. 4 Principle of discriminator ratio method

わち, 印加電圧 HV・tap 5 (950 V) 以下では window にはいる ^3H パルスが少なくなり, HV・tap 6 (1020 V) 以上では ^{14}C パルスが減って a および b の精度が悪くなるため, HV・tap 5~tap 6 の範囲で選ぶべきである。

測定試料 C-1~C-9, H-1~H-6 を用い, window 1, 2 を A-B, A-C とし, A, C はそれぞれ 10 V, 100 V に固定し, B 波高選別器を 25 V~

Fig. 5 Values of A and B varied with the quenching degree of the samples, window setting, and with high voltage applied to photomultiplier

40 V の範囲で 5 V ずつ高め, 印加電圧 HV・tap 5 および HV・tap 6 における a , b の変化を求めた。その結果を Fig. 5 に示す。

選別器 B を低くとれば当然 a , b の値およびその contrast は大きくなるが, window 1 (A-B) にはいるパルス数が急激に少なくなるため, a , b の精度を高めるために十分長い測定時間を必要とする。一方 B を高くとれば同一測定時間では a , b の精度はよくなるが, その値は小さくなり, また contrast も悪くなる。印加電圧については HV・tap 5~HV・tap 6 の範囲では, 高くとるほど a , b の値は大きくなる。いずれの設定条件においても, quenching が大きくなるにしたがって a , b の値は小さくなり, contrast は悪くなる。つまり, $a-b$ が次第に 0 に近づく結果, 式 (6), (7) の適用は不可能となる。これは quenching が大きくなると ^{14}C の differential curve

が次第に印加電圧の高圧側にずれ, ^3H の differential curve との重なり合いが大きくなることから容易に推察できる。

4.3 Discriminator 法の精度と問題点

試料 CH-1~CH-6 を用いて window 1, 2 を 10~30 V, 10~100 V にとり, また印加電圧 HV・tap 5 および 6 なる条件で測定を行なった。その観測値 N_1 , N_2 より式 (6), (7) に基づいて ^{14}C , ^3H の計数値 C_2 , H_1 を算出し, これを単独試料 C-1~C-6, H-1~H-6 の測定値と比較した (Table 2)。

Discriminator ratio 法は, 相当 quenching の大きな試料についても適用でき, window 巾, 印加電圧の設定が適当であれば, 実用上十分な精度 ($\pm 1\%$ 以内) で放射能を算出できるが, 設定条件がずれると測定誤差はかなり大きくなる。また試料中の ^{14}C と ^3H の放射能比 R が大きすぎて

Table 2 Comparison of the value measured and calculated by discriminator ratio method to the value of single isotope samples at high voltage HV・tap 5 and HV・tap 6

Sample	N_1 (cpm)	N_2 (cpm)	a^*	b^*	Calc. H_1 (cpm)	Obs.* H_1 (cpm)	Calc. C_2 (cpm)	Obs.* C_2 (cpm)	Remark
CH-1	3572	12213	3.09	7.22	3287	3119	2656	3002	HV・tap 6 window 1: 10 V—30 V window 2: 10 V—100 V
CH-2	2884	9958	2.63	6.95	2334	2441	3817	4120	
CH-3	2652	9310	2.45	6.71	1991	1960	4430	4747	
CH-4	2399	8721	2.29	6.26	1586	1622	5091	5368	
CH-5	1987	7772	2.18	5.97	1102	1245	5535	5748	
CH-6	2145	8205	2.10	5.40	1023	938	6054	5982	
Sample	N_1 (cpm)	N_2 (cpm)	a^*	b^*	Calc. H_1 (cpm)	Obs.* H_1 (cpm)	Calc. C_2 (cpm)	Obs.* C_2 (cpm)	Remark
CH-1	4923	12725	1.91	5.85	4080	4085	4932	5250	HV・tap 5 window 1: 10 V—30 V window 2: 10 V—100 V
CH-2	3842	10917	1.70	5.52	2694	2717	6227	6662	
CH-3	3564	10526	1.54	5.20	2186	2200	7182	7239	
CH-4	3278	9884	1.48	4.62	1675	1711	7465	7616	
CH-5	2937	8952	1.39	4.25	1234	1312	7237	7455	
CH-6	2765	8323	1.36	3.66	1983	875	7266	7370	

* The values were obtained by using sample C-1~C-6 and H-1~H-6

も小さすぎても求めた値の誤差が大きくなる。 R の適当な大きさは、3~6の範囲であろう。

quenchingの異なる試料を測定する場合は、その都度試料と同じ quenching を示す ^{14}C および ^3H 単独の標準試料を作り、 a , b の値を求めなおさなければならない。この不便を除くためにはあらかじめ ^{14}C , ^3H 単独で quenching の異なっていくつかの試料について、quenching (相対計数効率) と a , b の値との関係を求めておく。この関係を用いれば、あらたな試料については quenching の程度を知るだけで、 a , b の値を決定することが可能である。 ^{14}C , ^3H について quenching (相対計数効率) と a , b との関係を求めた一例を Fig. 6 に掲げる。

Fig. 6 Values of a and b vs quenching degree of samples

5. む す び

screen out 法は測定条件の設定が比較的容易であり、測定後のデータ処理も簡便である。また試料中の ^{14}C , ^3H の放射能比は ^{14}C に比し ^3H が多いかぎりにおいて、測定精度に及ぼす悪影響の要因とはならない。これらの点から多数の試料を routine work として測定するには適した方法と

いえる。しかし quenching の大きい試料ではその特徴が失われて実用性が低くなり、また1試料2回ずつ印加電圧を変えて測定をくり返すため、測定時間も長くなり、高压の安定性が悪くなる危険もある。

一方 discriminator 法は quenching がかなり大きい場合でも十分適用でき、1試料1回の測定ですむ点、前法よりすぐれているが、測定最適条件を見出すのがややむずかしく、この設定条件の良しあしが測定結果にかなり大きく影響する。また測定後の計算も若干複雑で、測定試料の多いときはデータ処理のさい、無用の混乱をまねくおそれもある。核種の放射能比については、 ^{14}C , ^3H のどちらが多すぎても測定精度が劣化する点、放射能比がかならずしも一定していない実際の応用測定ではある程度問題となろう。結局、測定試料の性質をよく吟味した上、いずれか適当な方法を選択すべきである。

文 献

- 1) G. T. Okita, J. J. Kabara, G. V. Leroy: *Nucleonics*, 15, (6) 111~14 (1957)
- 2) Vincent. P. Guinn: "Liquid Scintillation Counting" p. 180~81, ed. by C. G. Bell, F. N. Hayes, Pergamon, New York (1958)
- 3) G. T. Okita, J. J. Kabara, G. V. Leroy: *ibid*, 191~97
- 4) R. T. Dern: *ibid*, 205~10
- 5) "TRI-CARB" Model 314 AX Operation Manual p. 14, Packard Instrument Co. (1961)
- 6) Baird-Atomic Model 745 and 745 A Instruction Manual, p. 38~39, Baird-Atomic
- 7) R. Loevinger, M. Berman: *Nucleonics*, 9, (1) 35 (1951)
- 8) L. A. Baillie: *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, 8, (1) 2 (1960)

^{14}C and ^3H Measurement by the Use of a Liquid Scintillation Spectrometer II: Simultaneous Counting Methods of ^{14}C and ^3H in the Same Sample

By

Yosihiko KASIDA and Tetsuo IWAKURA

(National Institute of Radiological Sciences)

(Received June 15, 1962)

The proportional nature of the sizes of the resulting pulses to the energy of β particle in the liquid scintillation counting enables one to distinguish a pulse from another arising from β particles of different energies. In this paper, two principal methods to determine ^{14}C and ^3H activities in one sample were studied.

One method is to count the sample at two different overall gains, varying the photomultiplier high voltage so that one isotope is counted efficiently in a window and the second one inefficiently: Screen Out method. The other is to sort the output pulses by means of a pulse height analyzer: Discriminator Ratio method.

In the Screen Out method, ^{14}C is counted at a lower photomultiplier voltage to screen out all tritium pulses and then tritium is counted at a higher voltage. It is, however, not possible to screen out all ^{14}C pulses in tritium counting because of the contribution of lower energy particles of ^{14}C .

Although this method has the advantage of easy optimum setting and simplicity of calculation, the counting time is prolonged

as each sample must be counted twice.

The advantage is also reduced if the sample to be counted contains fluorescence quenching agent, since differential count curves of ^{14}C and ^3H are considerably overlapping.

In the Discriminator Ratio method, the photomultiplier voltage and three discriminators (A, B, C) were set so that an appreciable amount of both ^{14}C and ^3H pulses could be detected in both windows (A-B, A-C).

This method applies the ratio of pulses in the window 1 (A-C) to those in the window 2 (A-B) which are obtained from standard sample of each of the isotopes. The discriminator ratio was found to vary with quenching degree of samples, window setting and high voltage. Therefore, control of the discriminator B and high voltage requires critical selection for the best operating condition.

The optimum settings were determined according to the samples of various quenching degree. The result proves that this can be applied to the sample which is quenched to some degree with higher reliability and

saves considerable time compared with the Screen Out method. On the other hand, if operation setting is not optimum, the accuracy of the determination is impaired.

In order to simplify the method, the correlation between discriminator ratio and quenching degree of sample was obtained.