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 (III)

測定用容器材質の検討

檜田義彦, 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. ま え が き

トレーサー実験を主とした小容量の液体シンチレーター容器としては、すべて米国製低カリガラス (Wheaton Glass Co. Millville, N. J.) を用いているのが現状である。価格、購入の容易な点から、代用できる国産品の早急な開発が望まれる。本実験では、この目的に沿うと思われる数種の異なった材質の容器につき ^{14}C , ^3H level における計数効率およびバックグラウンド計数率を検討し、上記低カリガラスとの比較を試みた。さらに二、三の付随実験を試み、興味ある知見を得たのでここに発表する。

2. 実験および結果

2.1 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 A

Packard Instrument Co.

(ii) 試験容器

(iii) シンチレーター

トルエン (特級品を蒸留精製) 1 l 中に, PPO 4 g, POPOP 0.1 g を溶解したもの

(iv) 標準試料 (TRI-CARB 付属標準線源)

^{14}C : 2.8×10^4 dpm, ^3H : 8.53×10^4 dpm

(v) 標準液

^{14}C : benzoic acid- ^{14}C をシンチレーターに溶解, 1.41×10^4 dpm/ml

^3H : benzoic acid- ^3H をシンチレーターに溶解, 3.84×10^4 dpm/ml

2.2 測定器試料室の改良

液体シンチレーターで低エネルギー β 線を測定する場合のように、発光強度の小さいシンチレーション測定法では、反射剤としては銀メッキなどの金属光沢面による Fresnel reflection を用いるよりも、白色粗面による diffused reflection を用いたほうが、効果的であることが知られている¹⁾。TRI-CARB の試料室は optical shutter を兼ねたアルミ製の円筒であり、金属光沢面としても理想的とはいえない状態であったので、その

	Materials	Volume (ml)	Cap	Manufacturer or commercial agent
A	Low K glass	22	screw	Wheaton Glass Co, Packard
B	Quartz	22	snap-on	Packard
C	Vycor	22	snap-on	Packard
D	Polyethylene	25	screw	Packard
E	Pyrex	16	ground	Packard
F	*JIS R 3503 1st class	16	screw	
G	*JIS R 3503 2nd class	17	ground	

* Japanese Industrial Standard-Glass for chemical analysis

Fig. 1 Influence of counting chamber with (B) or without (A) white paint coating on counting efficiency

内面に TiO_2 塗料 (尿素樹脂系) を筆塗りした。 ^{14}C , ^3H の標準線源を用いて, window 10~50 V, 10~100 V の differential plot, 10— ∞ の integral plot を求め, 塗料塗布前後の ^{14}C , ^3H 計数効率を比較した。その結果は Fig. 1 に示すごとくであって, ^3H では balance point で約 3% 計数効率が高まり, ^{14}C では balance point が光電子増倍管印加電圧の低電圧側に約 25 V 移動し, いずれの場合にも光電面に到達する光子の数が多くなり, 均一化されたことを暗示している。

2.3 低カリガラス容器表面のパラフィン処理

著者らは前報²⁾においてポリエチレン容器が透明ガラス容器よりも光学的条件がすぐれ, とくに蛍光の微弱な ^3H に対しては計数効率が高まり, 有利であることを報じたが, 今回はこの点に着目し, 透明低カリガラス容器を溶融したパラフィンに浸し, 容器表面にパラフィンを付着せしめて乳白化した。1個には薄く, 1個には厚く付着させ, それぞれについて ^3H の標準液 2 ml とシンチレーター 18 ml を入れ, 10—100 の differential plot および 10— ∞ の integral plot をとったのが Fig. 2 である。2.2 の処理およびポリエチレン容器の場合と同様, 光学的条件がかなり改善された。

Fig. 2 Influence of the paraffin coated low K vials on the ^3H counting efficiency: coated thick (1), thin (2), without coating (4), polyethylene vial (3)

2.4 試験容器測定効率の比較

容器 A~G に, それぞれ ^{14}C , ^3H の標準液 2 ml, およびシンチレーターを入れ (総量 A~D 20 ml, E~G 15 ml), window は 10—100 V, 印加電圧は ^{14}C の場合 HV·tap 3, ^3H の場合 HV·tap 7 を与え, ^{14}C , ^3H の計数効率を比較した。低カリガラス容器 (A) を 100 とすると, 各容器の比較効率は Table 1 のごとくなる。

実際は容器の容量, 形態などが若干異なるため,

Table 1 Comparison of counting efficiency of tested vials for ^{14}C and ^3H

Vials	^{14}C	^3H
A	*100.0	*100.0
B	97.5	95.6
C	100.0	95.6
D	102.5	110.8
E	95.8	93.8
F	99.0	96.5
G	99.0	96.7

* Counting efficiency of low K glass refers to 100.0

光電子増倍管の光電面に対する幾何学的条件がまったく同一とはいいがたく、厳密な意味での比較は多少無理があるが、 ^3H 測定においてポリエチレン容器が優れており、また低カリガラス以外のガラス容器はアルミ反射板がないため、やや低い値を示していることはほぼ明らかである。

2.5 バックグラウンド・パルスの測定

液体シンチレーション法におけるバックグラウンド・パルスのうち、容器に起因すると考え得るものには、(i) 容器材質中に含まれる放射性物質（とくに ^{40}K ）に基づくシンチレーション、(ii)

 Table 2 Representative value of the background count rate of tested vials at ^{14}C counting voltage, in window setting: 10 V—50 V, 10 V—100 V, 10 V— ∞

Vials		$R(\text{cpm})$				$\Delta R(\text{cpm})^{**}$			
		10V—50V	10V—100V	10V— ∞	100V— ∞		10V—50V	10V—100V	100V— ∞
A	E*	3.3	4.2	4.4	0.2				
	T*	9.3	12.6	18.0	5.4	T—E	6.0	8.4	5.2
	S*	10.7	16.5	40.0	23.5	S—T	1.4	3.9	18.1
B	E	4.5	5.2	5.3	0.1				
	T	7.0	11.7	13.8	2.1	T—E	2.5	6.5	2.0
	S	10.4	15.1	36.9	21.8	S—T	3.4	3.4	19.7
C	E	16.1	18.5	18.7	0.2				
	T	16.5	19.1	21.7	2.6	T—E	***	***	2.4
	S	37.3	38.6	57.6	21.0	S—T	20.8	19.5	18.4
D	E	2.6	3.2	3.4	0.2				
	T	6.4	10.7	14.1	3.4	T—E	3.8	7.5	3.2
	S	10.1	14.5	38.0	23.5	S—T	3.7	3.8	20.1
E	E	4.2	4.9	5.2	0.3				
	T	6.9	9.2	10.7	1.5	T—E	2.7	4.3	1.2
	S	10.3	13.5	33.4	19.9	S—T	3.4	4.3	18.4
F	E	2.2	2.6	3.2	0.6				
	T	7.0	9.6	10.6	1.0	T—E	4.8	7.0	***
	S	11.1	21.2	81.5	60.3	S—T	4.1	11.6	59.3
G	E	2.3	2.8	3.3	0.5				
	T	6.2	8.5	9.6	1.1	T—E	3.4	5.7	***
	S	13.3	22.7	77.5	54.8	S—T	7.1	14.2	53.7

* E: Empty, T: Filled with toluene, S: Filled with scintillator

** Increment over previous rate

*** Significant count rate was not observed

Table 3 Representative value of the background count rate of tested vials at ^3H counting voltage, in window setting: 10 V—50 V, 10 V—100 V, 10 V— ∞

Vials		$R(\text{cpm})$				$\Delta R(\text{cpm})$			
		10V—50V	10V—100V	10V— ∞	100V— ∞		10V—50V	10V—100V	100V— ∞
A	E	14.2	16.8	24.1	7.3				
	T	19.3	26.2	45.1	18.9	T—E	5.7	9.4	11.6
	S	19.3	25.4	74.4	49.0	S—T	*	*	30.1
B	E	10.2	14.1	20.7	6.6				
	T	12.0	18.0	34.7	16.7	T—E	1.8	3.9	10.1
	S	11.7	17.5	65.3	47.8	S—T	*	*	31.1
C	E	46.8	69.4	78.3	8.9				
	T	42.7	62.2	106.4	44.2	T—E	**	**	35.3
	S	42.2	58.4	133.4	75.0	S—T	*	**	30.8
D	E	9.2	11.5	17.1	5.6				
	T	10.2	14.6	34.4	19.8	T—E	1.0	3.1	14.2
	S	9.5	14.6	67.1	48.5	S—T	*	*	28.7
E	E	16.6	19.7	26.6	6.9				
	T	18.2	23.3	40.8	17.5	T—E	1.6	3.6	10.6
	S	24.0	31.9	75.7	43.8	S—T	5.8	8.6	26.3
F	E	28.4	30.1	34.0	3.9				
	T	32.1	42.9	61.0	18.1	T—E	3.7	12.8	14.2
	S	31.4	39.5	123.0	83.5	S—T	*	**	65.4
G	E	23.5	26.0	31.8	5.8				
	T	31.3	42.1	61.3	19.2	T—E	7.8	16.1	13.4
	S	31.2	42.2	117.6	75.4	S—T	*	*	56.2

* Significant count rate was not observed

** Count rate slightly decreased

^{40}K の β 線および宇宙線中の高エネルギー荷電中間子による容器材質およびシンチレーター用溶媒 (トルエン) 中におけるチェレンコフ効果などがある。これら photoemission の要因, およびバックグラウンドのスペクトル分布を考察するために, 各容器についてつぎの条件でバックグラウンドの測定を行なった。

(Ⅰ) 空容器のみを測定: E

(Ⅱ) トルエンのみを入れて測定: T

A—D 20 ml, E—G 15 ml

(Ⅲ) シンチレーターを入れて測定: S

A—D 20 ml, E—G 15 ml

印加電圧, window の設定は, ^{14}C -level では, HV・tap 2 (700 V) で window 10—50 V, HV・tap 3 (780 V) で window 10—100 V および 10— ∞ , ^3H -level では, HV・tap 6 (1020 V) で window 10—50 V, HV・tap 7 (1100 V) で window 10—100 V および 10— ∞ とし, おのおの 100 分ずつ測定を 2 回行ない, その平均値をとった。その結果を Table 2, 3 に掲げる。

3. 考 察

3・1 バックグラウンド・パルスの成分

3・1・1 ^{40}K に基づくシンチレーション・パルス

このパルスは, ^{40}K のエネルギー (β : 1.33 MeV 90%, γ : 1.46 MeV 10%) から見て, ^{14}C , ^3H のパルスよりはるかに高い level の成分が大部分で, 上限波高選別器を設定する differential count の場合には, その相当数を除き得るはずである。その結果, 上限波高選別器を越えるような高いパルスの計数率(表中 100 V— ∞ の欄)は, 容器材質中に含有される ^{40}K の量が増せば, 増大すると考えられる。実験の結果は, ほぼそれを裏付けている。すなわち, Table 2, 3 の ΔR , 100 V— ∞ , S—T の値 (この値には, ^{40}K 以外の外部放射線によるシンチレーション・パルスも含まれている。), K 含量の非常に少ないあるいはまったく無いと考えられる低カリガラス, 石英, Vycor, ポリエチレンなどは低い値を示し, ほかの硬質ガラスは高くなっている。また ^3H -level における 10—50 V のこの種のパルスによる計数率 (ΔR の S—T の値) は Pyrex を除き, いずれの容器においても, 無視し得る値であって, ^3H 測定のさいには, この種のバックグラウンド・パルスは, あまり問題にならないことがわかる。

3.1.2 チェレンコフ効果によるパルス

Frank, Tamm らの理論によれば³⁾, チェレンコフ効果のさい放出される振動数が ν および $\nu + \Delta\nu$ の範囲の光子の数 $N(\nu)d\nu$ は, 粒子の単位進行距離当り,

$$N(\nu)d\nu = \frac{4\pi^2 e^2}{hc} \left\{ 1 - \frac{1}{\beta^2 n^2} \right\} d\nu$$

である。ここに

e : 電子の電荷 h : プランク定数

c : 真空中の光速 n : 媒質の屈折率

$$\beta = \frac{v}{c}$$

v : 荷電粒子の速度

いま屈折率 1.4, 1.5, 1.6 の媒質中でエネルギーが 0.5 MeV, 1 MeV の β 線 ($\beta = \frac{v}{c}$ がそれぞれ 0.8629, 0.9411) および高エネルギーの荷電粒子 ($\beta = 1$) が通過する場合, 発生する光子のうち, 光電子増倍管 (DuMont 6292 で spectral response

Table 4 Number of photon in the range of 4,000 Å~4,500 Å produced by Čerenkov effect of charged particles of different velocities per unit length in optical media of various refractive index (n : 1.4, 1.5, 1.6)

$n \backslash \beta$	photons/cm		
	0.8629	0.9411	1
1.4	59	80	92
1.5	76	94	104
1.6	90	105	115

S 11) の感受性の高い波長 4,000~4,500 Å の範囲 (ν : $7.495 \sim 6.662 \times 10^{17} \text{ sec}^{-1}$) の光子数は Table 4 のごとくなる。一方, 光電子増倍管の光電面の感度は, 公称 40~60 $\mu\text{A/lumen}$ であり⁴⁾, 1 $\mu\text{A/lumen}$ は大体 0.025 electron/photon とされているから⁵⁾, 10 個前後の光子が光電面に達すれば光電子が放出され得る。したがって, 容器壁およびトルエン中におけるチェレンコフ効果の結果生ずる光子の数は ^3H の β 線によって生ずるシンチレーターの光子数と同程度か, やや高い level になり得る。このためとくに ^3H 測定条件下ではチェレンコフ効果によるパルスが, バックグラウンド計数率にある程度寄与するものと考えられる。実験の結果では ΔR の T—E の値が主としてトルエン中のチェレンコフ効果に基づくものと考えられ K の多い理化学用硬質ガラス (試料 F, G) ではやや高い値を示し, とくに ^3H 測定条件下ではこの傾向は著しい。

3.1.3 容器材質自体の発光要因

実験の結果, 空容器のみの測定でもかなりのバックグラウンド・パルスが観察される。このパルスは, 光を遮断して数日経ても何んら減衰を見ない点から推して, 一般にいわれているリン光とは異なったものであろう。また容器壁中におけるチェレンコフ効果の寄与も絶無とはいえないが, 実験に用いられた容器は壁厚 1~1.5 mm, 屈折率 1.45~1.47 程度であってトルエン (屈折率 1.5) に

よるチェレンコフ効果よりはずっと小さくなくてはならない。とくにKの含有量のきわめて少ないといわれる Vycor が ^3H 測定 level において非常に高い値を示している点から考えると、容器材質自体に、放射線など外部よりの励起に感応する何んらかの微弱な発光過程が存在し、これが本法のような低レベルのシンチレーション法では、バックグラウンド計数率のかなり大きな要因となっていると思われる。しかし、この問題に関してはほかに十分な知見が得られなかったため、解明するに至らなかったが、容器材質の選定にさいしては、考慮されねばならない問題であろう。

3.2 バックグラウンド計数率の測定精度に及ぼす影響

放射線測定のさい得られた計数率の標準誤差 σ_s はよく知られているように

$$\sigma_s = \left[\frac{S+B}{t} + \frac{B}{t_B} \right]^{\frac{1}{2}} \dots (1)$$

S: 試料の真の計数率 (cpm)

B: バックグラウンド計数率 (cpm)

t: 試料の計数時間 (min)

t_B : バックグラウンド計数時間 (min)

で表わされる。もっとも一般的な測定法として preset time で測定を行なうとし、 $t=t_B$ とおけば、式 (1) は、

$$\sigma_s = \left[\frac{S+2B}{t} \right]^{\frac{1}{2}} \dots (2)$$

となり、したがって相対誤差は

$$\frac{\sigma_s}{S} = \frac{1}{S} \left[\frac{S+2B}{t} \right]^{\frac{1}{2}} \dots (3)$$

となる。いま相対誤差 $\pm 5\%$ ($\frac{\sigma_s}{S} = 0.05$)、10 分測定 ($t=10$) の条件を仮定すると、上式はつぎの形に書かれる。

$$S^2 - 40S - 80B = 0$$

$$\therefore S = 20 \pm \sqrt{400 + 80B} \dots (4)^*$$

(4) 式を用い、実験で得られた各容器の計数効率とバックグラウンド計数率とから、上記の条件を満たすに必要な測定試料の放射能の強さ (dpm)

を算出すると、Table 5 のごとくなり、また逆に 100 dpm の ^{14}C 、300 dpm の ^3H を測定する場合に、相対誤差 $\pm 5\%$ におさえるために要する測定時間を求めると Table 6 のごとくなる。

Table 5 Minimum sample activity measurable with a relative standard deviation of $\pm 5\%$ by a 10 minutes counting time (with same measurement time for background)

Vials	^{14}C		^3H	
	10—50V	10—100V	10—50V	10—100V
	(dpm)	(dpm)	(dpm)	(dpm)
A	102.5	88.0	320.0	256.4
B	101.9	86.0	255.7	191.2
C	144.7	113.1	427.5	354.4
D	101.4	85.1	285.0	230.8
E	101.8	83.7	358.0	287.9
F	103.4	94.1	388.0	308.0
G	107.9	99.0	387.2	316.6

Table 6 Minimum measurement time measurable to relative standard deviation of $\pm 5\%$ under the condition of using 100 dpm of ^{14}C and 300 dpm of ^3H

Vials	^{14}C		^3H	
	10—50V	10—100V	10—50V	10—100V
	(min)	(min)	(min)	(min)
A	10.9	8.5	11.0	7.9
B	10.8	8.4	9.7	6.6
C	16.8	11.4	15.1	11.2
D	10.8	8.3	9.2	6.9
E	10.8	8.1	11.9	8.6
F	11.0	9.1	13.2	9.3
G	11.5	9.7	13.3	9.6

4. む す び

測定効率、バックグラウンド計数率の点からみると、ポリエチレン容器がもっとも優れた結果を示しているが、ポリエチレンは、トルエンに対して若干ながら浸透性があり、 0°C で 100 mg/day、 -10°C で 50 mg/day 程度、容器内のトルエン

* 負号はこの場合意味がない。

が減量する。したがって試料を長期保存する場合には不適当であり、また試料調製のさい熱処理を要する場合には用いられない。しかし、比較的短時間の測定でことたりるトレーサー実験の場合などには、十分実用に供し得るし、量産されれば、単価も低くなり、測定後廃棄処分することも可能である。石英はもっとも望ましい材質の1つではあるが、高価な点、加工性の悪い点に難があり、トレーサー実験用として量産するには適当な材質とはいいがたい。Pyrex は性能的にはほぼ低カリガラスと同程度のものといえるが、やや高価な点に問題がある。理化学用硬質ガラスは明らかにKの含有量が多く、このため、バックグラウンド計数率がやや高くなることは否めないが、Table 6の結果でも明らかなように、とくに低レベル放射能の試料以外のものでは、若干測定時間を延長すればことたりるので、十分実用に供し得るであろう。この場合でも、サイズを揃えるという点には、十分留意しなければならない。

Vycor は、K の量も少なく、一応もっとも望ましい材質と見なされるべきであるが⁹⁾、事實は、

実験からも明らかなように、もっとも高いバックグラウンド計数率を示し、液体シンチレーター用容器としては、きわめて不適当な材質と見なされる。この点に関してはさらに検討を加える予定であるが、K 含有量の少ないことがかならずしも優れた材質ではないことを示した点、注目に値する。

文 献

- 1) Robert. K. Swank: "Liquid Scintillation Counting" p. 27~8, ed. by C. G. Bell, F. N. Hayes, Pergamon, New York (1958)
- 2) 梶田, 山崎, 岩倉: *Radioisotopes*, **10**, (1) 27 (1961)
- 3) I. Frank, I. Tamm: *Compt., rend. acad. Sci. URSS*, **14**, 109 (1937)
- 4) B. Allen: "Multiplier photo tubes" DuMont Lab., New Jersey, (1958)
- 5) J. B. Birks: "Scintillation counters" p. 24 Pergamon, London (1953)
- 6) B. W. Agronoff: *Nucleonics*, **15**, (10) 106 (1957)

^{14}C and ^3H Measurement by the Use of a Liquid Scintillation Spectrometer III: Counting Vials

By

Yosihiko KASIDA and Tetsuo IWAKURA

(National Institute of Radiological Sciences)

(Received June 15, 1962)

For the purpose of opening up domestic productions of small size counting vials for liquid scintillation counting, influence of the vial materials on the counting efficiency and

background contribution was studied experimentally.

Seven vials of different materials: Low potassium glass, quartz, Vycor, polyethylene,

Pyrex and two kinds of glass for chemical use were examined.

Opaline vials such as polyethylene and glass coated with paraffin wax show significantly higher counting efficiency than transparent glass vial in tritium counting. This improvement of counting efficiency might be caused by uniform dispersion of photons reaching two photomultipliers in the coincidence type spectrometer used.

Although a major component of the background is the scintillation produced by the naturally occurring ^{40}K in the glass, most of these pulses can be rejected when an upper discriminator is utilized. The contribution of Čerenkov effect caused by ^{40}K and cosmic

radiation in toluene to the background was not so significant.

Counting rate of empty Vycor glass, even when it was kept in the dark for several days, is much higher than that of low potassium glass vial. This implies that faint fluorescence might occur in glass by external irradiation of local γ rays or cosmic rays.

The minimum sample activity measurable to a relative standard deviation of $\pm 5\%$ in a 10 minutes measurement and time required to obtain a r.s.d. of $\pm 5\%$ under the condition of tagging 100 dpm of ^{14}C or 300 dpm of ^3H were calculated about 7 tested vials. The results are tabulated in Table 5 and 6.