講座

応用放射線エネルギー分析法(11)

Ⅳ. ベータ線のエネルギー分析法とその応用

(6) 液体シンチレーション測定による分析†

瀧上 誠

東京慈恵会医科大学

105 東京都港区西新橋3-25-8

Key Words: liquid scintillation spectrometer, pulse height spectrum, beta-ray, alpha-ray, internal conversion electron, Auger electron, activity determination, Cherenkov effect

1. はじめに

β 線スペクトルを測定する方法としては、マグネットを用いた β 線スペクトロメータが最もよく知られており、精密測定を目的とする場合に使用される。一方、液体シンチレーション測定法によるスペクトロメトリは、多くの制限があるが、取扱がきわめて容易であり、装置も普及しているので利用しやすい。

従来の市販の液体シンチレーション測定装置は、シングルチャンネルパルス波高分析器を2~3個内蔵したタイプであり、スペクトロメトリを行うためには、外部のマルチチャンネルパルス波高分析器に接続する必要があった。最近では、ほとんどの装置にマルチチャンネルパルス波高分析器が内蔵されており、さらにデータ処理機能も豊富なので広く応用の道が開けるものと考えられる。

液体シンチレーション測定により得られるスペクトルについては、 ^3H 、 ^{14}C などのように崩壊形式が単純な核種については解釈が容易である。しかしながら、 γ 遷移、内部転換、EC崩壊、オージェ効果を伴う場合、得られたスペクトルを正しく解釈するためには核崩壊に関する基礎的な知識を必要とする。本稿では、

初めに、液体シンチレーション測定法の概要を述べ、つぎに、 β 線スペクトロメータとしての応用例について概説する。なお、 α 線、 γ 線のスペクトロメトリについても若干触れる。

2. 液体シンチレーション測定法の概論¹⁾⁻³⁾

液体シンチレーション測定では、放射性試料を液体シンチレータに分散させて測定を行うので、①放射線の自己吸収が無視できる、② 4π 計数が可能である、という優れた特長を持つ。

液体シンチレーション測定に用いられているシンチレータの主成分は、溶媒および蛍光体である。溶媒として、キシレン、トルエンが主に用いられており、放射線エネルギーを蛍光体に伝えるための、エネルギー伝達体として重要な役割を持つ。この溶媒に4-10 g/lの第1蛍光体加わる。第1蛍光体として種々のものが開発されているが、PPO((2,5-diphenyloxazole)の使用が一般的である。

第1蛍光体の蛍光波長は320-360 nmに分布する。しかしながら、蛍光を検出する光電子増倍管の波長感度特性が420 nm付近にピークを持つので第2蛍光体としてbis-MSB(*p*-bis-(*o*-methylstyryl)-benzene)あるいはDMPOPOP(1,4-bis-2-(4-methyl-5-phenyloxazolyl)-benzene) (0.1-0.5 g/l)を加え、蛍光波長を420 nm付近に変換する。

β 線の吸収から検出までのエネルギー移行のプロセスは、つぎのように表現できる。

† Measurement of Radiation Energy and Its Application. IV. Measurement of beta-ray energy and its application. (6) Liquid scintillation spectrometry. Makoto TAKIUE: The Jikei University School of Medicine, 3-25-8, Nishi-shimbashi, Minato-ku, Tokyo 105, Japan.

上記以外の物質がシンチレータに加えられると、エネルギー移行が妨げられるため、発生する蛍光光子数が減少する。これがクエンチング（消光）と呼ばれている現象で、最終的には出力パルス波高の低下をもたらす。クエンチングには、シンチレータの発光以前に生ずる化学クエンチングと、試料を含むシンチレータの着色のためシンチレータ内で発生した蛍光光子が一部吸収されるために生ずる色クエンチングとがある。

なお、シンチレータの溶媒に直接に分散する放射性試料は限られており、このため、水溶性試料を均質分散させるために界面活性剤が加えられる。このようにして調製されたシンチレータは乳化シンチレータと呼ばれて種々の商品名で市販されている。

一方、液体シンチレーション測定装置は、きわめて微弱な光子を効率良く検出できるように設計されている。とくに、 ^3H のような低エネルギー β 線による出力パルスと光電子増倍管から発生するノイズパルスを弁別するための同時計数回路の使用が本装置の特徴となっている。すなわち、ノイズパルスはおおのこの光電子増倍管に独立した現象であるが、蛍光光子は同時に2本の光電子増倍管に入射する。したがって、同時に2本の光電子増倍管からパルスが来た時に出力が生ずるように回路を組むことにより、微弱な光子による出力パルスとノイズパルスを弁別し、前者だけを取り出すことが可能となる(図1)。

液体シンチレーション測定装置に接続されているマルチチャンネルパルス波高分析器で観測されるスペクトルは、測定装置に用いられている増幅器の種類（線型、対数型）により異なる。一般的には、線型増幅器が使用されているが、たとえば、 ^3H (0.018 MeV), ^{14}C (0.15), ^{32}P (1.7)のように、 β 線エネルギーが著しく異なる核種を同時に観察する場合には対数型増幅器を用いる方が有効なこともある¹⁾(図2)。ただし、横軸のパルス波高値が対数目盛となるのでスペクトルの形が線型の場合と著しく異なることを念頭におく必要がある。

図1 液体シンチレーション測定装置の構成

上：線型増幅器 下：対数型増幅器
図2 β 放出体のシンチレーションスペクトル

なお、液体シンチレーション測定においては、試料調製の良否が測定結果を大きく左右する。基本的には、放射性試料をシンチレータに均質分散させることが不可欠である。

3. β 放出体のスペクトル

液体シンチレーション測定により得られるスペクトルのパルス波高値はシンチレータ内で発生する光子数に比例する。シンチレータ溶液中にエネルギー W の β 線が入射すると⁴⁾、シンチレータ溶液中では $P=WS/E$ 個の蛍光光子が発生する。ここで、 E および S は、それぞれ、蛍光光子の平均エネルギー、および、放射線エネルギーのうち蛍光の発生に寄与する割合である。発生した蛍光光子が量子効率 C の光電子増倍管に入射すると、電子増倍管の光電面からは CP 個の光電子が発生することになる。

液体シンチレータ溶液に入射した β 線エネルギーの大部分は熱または放射線損傷として消費され、蛍光発生に寄与する β 線エネルギーはわずか3-4%にすぎない。また蛍光体から発生する蛍光光子のスペクトルは紫外部から可視部にわたり連続分布を示すが、その平均エネルギーはおよそ3eVに相当する。したがって、たとえば、 $W=6\text{ keV}$ の β 線(^3H β 線の平均エネルギー)からは $S=0.04$ 、 $E=3\text{ eV}$ として、80個の蛍光光子が生ずることになる。

これらが、25%の量子効率を持つ光電子増倍管に入射すると、すべての光子が光電面をたたくと仮定して20個の光電子が生ずることになり、これに相当したパルス波高値が得られることになる。

以上の考察からして、かりに、パルス波高が β 線エネルギーだけに比例すれば、 β 線のエネルギースペクトルに一致したシンチレーションスペクトルが得られるはずであるが、つぎのような理由から必ずしも一致せず、 β 線エネルギースペクトルと異なる、いわゆる歪んだスペクトルとなる。

(1) 低エネルギー側においては光子を生成するのに必要な、最小エネルギーが存在し、これ以下の β 線エネルギーでは出力パルスが発生しない。また、低エネルギーにおいては、後に述べるように、光電子の発生に関して特別な考察を必要とする⁵⁾。

(2) 高エネルギー側においては壁効果が顕著になる。たとえば、 ^{32}P のように β 線エネルギーが大きくなると、シンチレータ溶液中において β 線エネルギーのすべてを失うことができず、高エネルギー側が低エネルギー側にシフトした形のスペクトルとなる。

(3) 1光電子を生成するのに必要なエネルギーが低エネルギー β 線ほど小さい^{5), 6)}。

図3に、液体シンチレーション測定の対象として、最も一般的な ^3H のスペクトルを β 線エネルギースペクトルと比較して示す⁷⁾。また、核種が同じでも、クエンチングの強さにより発生する光子数が異なるので、スペクトルもそれに応じて低波高側にシフトする(図4)。このように、クエンチングによってスペクトルが変位するため、 β 線エネルギーが著しく異なる場合を除いては、スペクトルを見るだけで核種を判定することは困難なことが多い。また、 β 線は連続エネルギーを持つため混合核種のスペクトル分離は難しい。

図3 ^3H のシンチレーションスペクトルと β 線スペクトルの比較

図4 ^3H シンチレーションスペクトルのクエンチングによる変位

4. α 放出体, γ 放出体のスペクトル

α 線は β 線に比較して発光効率が低い(約1/10)が、エネルギーが大きい(4-7 MeV)ので、大きい出力パルスが得られる⁸⁾。しかも、 α 線は単一エネルギーを

有するため、ピーク状のスペクトルが得られ、このピークの積分値からただちに α 放射能が決定できる^{9),10)}(図5)。また、クエンチングにより、ピーク状スペクトルは低波高側にシフトするが、ピーク面積(α 放射能)は変わらない。

市販の液体シンチレーション測定装置は分解能に関

図5 α 放出体のシンチレーションスペクトル
ラドンガスを液体シンチレータに溶解し、
時間経過によるスペクトルの変化を測定

図6 一本の光電子増倍管を用いて測定した
 α 放出体のシンチレーションスペクトル

しては、あまり考慮を払っていないが、1本の光電子増倍管を用い、さらに、発生する光子の集光性を工夫することにより、分解能(約10%)を向上させ、ある程度の分離測定が可能となっている¹¹⁾(図6)。

一方、 γ 線については、液体シンチレータを構成している元素の原子番号が低い(H, C)ため、NaI(Tl)シンチレータでみられるような光電ピーク(光電効果は Z^2 に比例)は観測されない^{12),13)}。したがって放射能測定を目的とした γ 線測定に液体シンチレータを使用することはほとんど行われていない。図7は ^{226}Ra γ 線(娘核種を含む)によるコンプトンスペクトルを示している。 ^3H 、 ^{14}C 等の放射能測定に一般的に用いられている外部線源法(後述)は、 γ 線を測定試料に照射して生ずるコンプトンスペクトルの変位をクエンチングの指標として用いている。

図7 ^{226}Ra (娘核種含む) γ 線のコンプトン電子
によるシンチレーションスペクトル

A: β 線 B: γ 線+ β 線
図8 ^{60}Co のシンチレーションスペクトル

β - γ 放出体のスペクトルの例を ^{60}Co について示す¹³⁾(図8)。領域Aは ^{60}Co の0.32 MeV β 線によるものであり、これが1.33および1.17 MeV γ 線によるコンプトンスペクトルに重なっている。この場合、 β 崩壊後の ^{60}Ni の励起状態の寿命が測定系の分解時間(0.1 μs 程度)と比較してきわめて短いので、 β 線放出と γ 線放出とは同時現象として観測される。したがって、 β 線に対する液体シンチレーション測定の高い計数効率(^{60}Co β 線に対して90%以上)を考慮すると、コンプトンスペクトル部分は β 線とのサンプルスから形成されており、 γ 線だけによる寄与は少ない。

5. 放射能決定

すでに述べたように、液体シンチレーション測定では、測定試料が同じ放射能を持つ場合でもクエンチングの違いにより異なるスペクトルが得られる。スペクトルの面積が計数値を表すので、試料の放射能を決定するためには、クエンチングの補正を行う必要がある。

このため、種々の放射能決定法が提案されているが、現在、最も広く用いられているのは外部線源法および外挿法である。

5.1 外部線源法

測定試料の外部から γ 線(^{226}Ra 等、 $\sim 1\text{ MBq}$)を当てると、試料中の溶媒と γ 線との相互作用によりコンプトン電子が発生する。本法は、このコンプトン電子によるシンチレーションスペクトルがクエンチングにより変位することを利用する^{14),15)}(図7)。すなわち、あらかじめ、測定試料と同一核種で、クエンチングの異なる数本のクエンチング標準試料を用いて計数効率とコンプトン電子によるシンチレーションスペクトルの変位(クエンチング指標)との関係を作成しておく(図9)。つぎに、未知試料についても標準試料と同一条件にて測定を行い、計数率および γ 線を当ててクエンチング指標を求める。そこで、補正曲線からクエンチング指標に従って計数効率を読み取ることにより、計数率から放射能値が決定できる。クエンチング指標としては、コンプトン電子によるシンチレーション・パルス波高分布の二つの測定領域の計数比(ESCR)、コンプトン電子・パルス波高分布の重心位置(SIE)、コンプトン電子・パルス波高値の変化量(Hナンバー)等が用いられている。本法は測定のさい、試料自身の計数率および γ 線を当ててクエンチング指標を求めるという2回の測定が必要であるが、これらの操作およびデータ処理はほとんど自動化されている。

図9 外部線源法による放射能決定のためのクエンチング補正曲線

図10 効率トレーサ法による放射能決定法
計数効率100%への外挿値が各核種の放射能(dpm)となる

5.2 外挿法

β 線は連続エネルギーを持ち、また、すでに述べたように出力パルスが発生させるために必要な β 線の最小エネルギーが存在する。したがって、実測により計数効率100%の値、すなわち放射能を得ることは不可能であり、積分計数値を零エネルギー(計数効率100%)の位置まで外挿して放射能を決定する。

たとえば、標準試料および未知試料の液体シンチレーション・パルス波高分布を求め、適当な積分領域を

定めて、その領域における標準試料の計数効率と未知試料の積分計数値の関係をプロットすると効率-トレーサ曲線が得られる。この曲線において計数効率100%への補外値が未知試料の放射能を与える¹⁶⁾⁻¹⁹⁾(効率トレーサ法)(図10)。

また、未知試料の積分計数値をパルス波高分析器の0バイアスレベルに補外して放射能を決定する方法²⁰⁾⁻²²⁾(積分バイアス法)も用いられている。

6. 内部転換電子およびオージェ電子の測定

内部転換電子およびオージェ電子のシンチレーションスペクトルはピーク状となる。したがって、妨害放射線の影響を補正または無視できる条件では、ピーク面積がそれぞれの放射線に対して100%の計数効率を与える²³⁾⁻²⁶⁾。

たとえば、図11は¹⁰⁹Cdのスペクトルを示しており、高エネルギー側のピークが内部転換電子によるピークである。内部転換電子のエネルギーはK, L, M-内部転換電子について、それぞれ、0.061, 0.084, 0.087 MeVであるが、液体シンチレーション測定のエネギー分解能が低いいため3本の内部転換電子は分離できない。

なお、内部転換に伴って、X線またはオージェ電子が放出されるが、これらの現象は測定系の分解時間内に起こるため、同時現象として観測される。したがっ

図11 内部転換電子およびオージェ電子(X線)のシンチレーションスペクトル(¹⁰⁹Cdの測定例)

なお、破線はX線およびγ線の寄与を示しており、線源をキャピラリーに入れて測定した。

て、内部転換に伴うX線、オージェ電子はサンプルスとして内部転換電子のピークに含まれる。

一方、低エネルギー側のピークはEC崩壊に伴うオージェ電子およびX線によるものである。この場合、X線の寄与はシンチレータ容量に強く依存する。そこで、たとえば極微量(0.1 ml)のシンチレータを用いて測定すると、X線とシンチレータとの相互作用が無視できるのでオージェ電子だけによるピークスペクトルを得ることができる²⁶⁾。

ただし、本法が適用できるのは、EC崩壊後の励起状態の寿命が測定系の分解時間に比較して長い核種に限られており、¹⁰⁹Cd、¹¹³Snなどが対象となる。これらの測定法を用いることにより基礎的な物理常数である蛍光収率が測定されている²⁵⁾。

7. β線減弱スペクトルの測定

β線が一定の厚さの物質を透過した後の減弱スペクトルを測定する手段として、液体シンチレーションによるスペクトロメトリが有効である。たとえば、³²Pの点線源を作製し、この線源を一定の厚さの物質で囲

図12 物質透過後の³²P β線のシンチレーションスペクトル
縦軸は任意目盛

み線源からの β 線が直接に液体シンチレータに入らないようにする。このような系を液体シンチレータに入れて測定すると、物質を透過した β 線が液体シンチレータと作用し、物質透過後のスペクトルが測定できる²⁷⁾。図12はこのようにして得られたもので、それぞれ、0, 135 (ガラス), 472 (ガラス+Al)mg/cm²の厚さを、³²Pの β 線が透過したときのスペクトルである。この報告では測定したスペクトルとフェルミの理論式から求めたスペクトルと比較しており、両者はよい一致を示している。

この種の情報は、体内に分布している β 核種による組織の吸収線量を求める時、また、固体物質中に均質に分布している放射性物質を分析する場合などに必要となる。

8. 低エネルギー電子によるスペクトル

これまでの説明は、対象となる放射線により、最終的に光電面において発生する光電子数が比較的多く、得られるパルス波高が単一光電子によるパルス波高に比べてかなり大きい核種について述べてきた。

一方、たとえば⁵⁵Fe、⁵⁴Mn等から放出される低エネルギーのオーグジュ電子(X線)では最終的に数個しか光電子が生じない。このような微弱なシンチレーション現象のスペクトルを高利得第一ダイノードを有する光電子増倍管で測定すると、1, 2, 3...個の光電子に対応するスペクトルピークが識別できるようになる^{51), 28)}(図13)。観測されるスペクトルについては、単一エネルギー放射線により発生する光電子数にポアソン分布を仮定することにより理論的に解析することができ、 i チャンネルにおける計数 S_i は、

$$S_i = \sum_{n=1}^{\infty} P_n(M) \cdot y_i^{(n)}$$

図13 高利得第一ダイノードを持つ光電子増倍管による⁵⁵Feのシンチレーションスペクトル

で表すことができる。ここで、 $P_n(M)$ は単一エネルギー放射線により発生する光電子数の平均値が M の場合 n 個の光電子が生ずる確率で、ポアソン分布によって表される。 $Y_i^{(n)}$ は光電子が n 個生じた場合に得られるスペクトルの i チャンネルの計数値である。

この方法を用いることにより、単一エネルギー放射線の測定により得られる平均光電子数を決定することができ、さらには、計数効率の導出にも応用されている。

9. チェレンコフ効果による β 線スペクトル

液体シンチレーション測定装置はきわめて微弱な光子を検出するように設計されている。この特長を生かすことにより、液体シンチレータを用いることなく、通常の水を媒体として、チェレンコフ効果を利用した β 線測定が行われている^{29), 30)}。すなわち、荷電粒子が媒体中で、その媒体中の光速度(c/n , c : 真空中での光速度, n : 媒体の屈折率)よりも大きい速度を持つと、一種の衝撃波が生じ光子を発生する。荷電粒子の媒体中での速度を v とすると、チェレンコフ光が発生するためのしきいエネルギーは、 $nv/c=1$, で与えられる。したがって、媒体として水($n=1.33$)を用いた場合、電子のしきいエネルギーは0.26 MeVとなる。

種々の β 放出体のチェレンコフスペクトルを図14に示す。チェレンコフ効果により発生する光子数はかな

図14 純 β 放出体のチェレンコフスペクトルと³Hシンチレーションスペクトルの比較

り少なく、³²Pのチェレンコフ測定のパルス波高は液体シンチレータによる³Hのパルス波高に匹敵する程度である。なお、チェレンコフ光発生機構は液体シンチレーションのそれと異なるので化学クエンチングが存在しない。このため、測定試料が着色していなければ、常に一定のチェレンコフスペクトルが得られる。

文 献

- 1) Horrocks, D.L.: "Application of Liquid Scintillation Counting, Academic Press, London (1984)
- 2) L'Annunziata, M.F.: "Radionuclide Tracers, Their Detection and Measurement", pp.177-240, Academic Press, London (1987)
- 3) 石河寛昭: "液体シンチレーション測定法", 南山堂, 東京 (1981)
- 4) Birks, J.B.: "The Current Status of Liquid Scintillation Counting", (Bransome, E.D.Jr. ed.) pp.3-12, Grune & Stratton (1970)
- 5) Houtermans, H.: *Nucl. Instrum. Methods*, **112**, 121-130 (1973)
- 6) Horrocks, D.L.: *ibid.*, **30**, 157-160 (1964)
- 7) Mantel, J.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **23**, 407-413 (1972)
- 8) Seliger, H.H.: *ibid.*, **8**, 29-34 (1960)
- 9) Horrocks, D.L. and Studier, M.H.: *Anal. Chem.*, **36**, 2077-2079 (1964)
- 10) 油井多丸, 滝上 誠, 石河寛昭: *Radioisotopes*, **30**, 579-583 (1981)
- 11) McDowell, W.J.: "Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting", (Horrocks, D.L. and Peng, C.T. eds.), pp.937-950, Academic Press, London (1971)
- 12) Chen, C., Lockwood, J.A. and Hsieh, L.: *Nucl. Instrum. Methods*, **138**, 363-369 (1976)
- 13) Ishikawa, H. and Takiue, M.: *ibid.*, **112**, 437-442 (1973)
- 14) Higashimura, T., Yamada, O., Nohara, N. and Shidei, T.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **13**, 308-309 (1962)
- 15) Horrocks, D.L.: "Advances in Scintillation Counting", (McQuarrie, S.A., Ediss, C. and Wiebe, L.I. eds.), pp.71-89, Univ. of Alberta (1983)
- 16) Yura, O.: *Radioisotopes*, **20**, 493-497 (1971)
- 17) Ishikawa, H., Takiue, M. and Aburai, T.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **35**, 463-466 (1984)
- 18) Coursey, B.M., Mann, W.B., Grau Malonda, A., Garcia-Toran, E., Los Arcos, J.M. and Gibson, J.A.B.: *Appl. Radiat. Isot.*, **37**, 403-408 (1986)
- 19) Steyn, J.: *Nucl. Instrum. Methods*, **112**, 157-163 (1973)
- 20) Vaninbrouckx, R. and Stanef, I.: *Nucl. Instrum. Methods*, **112**, 111-116 (1973)
- 21) Lowenthal, G.C.: "Liquid Scintillation Counting, Recent Developments", (Stanley, P.E. and Scoggins, B.A. eds.), pp.349-362, Academic Press, London (1974)
- 22) Homma, Y., Murase, Y. and Sonehara, K.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, **105**, 241-248 (1986)
- 23) Ballaux, C., Coursey, B.M. and Hoppes, D.D.: *Appl. Radiat. Isot.*, **39**, 1131-1139 (1988)
- 24) Takiue, M. and Ishikawa, H.: *Nucl. Instrum. Methods*, **164**, 343-347 (1979)
- 25) Takiue, M. and Ishikawa, H.: *ibid.*, **173**, 391-394 (1980)
- 26) Ishikawa, H., Takiue, M. and Takata, S.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **31**, 703-706 (1980)
- 27) Mishra, A.C. and Parks, N.J.: *Appl. Radiat. Isot.*, **38**, 455-461 (1987)
- 28) Knoll, G.F. (木村逸郎, 阪井英次, 訳): "放射線計測ハンドブック", pp. 225-230, 日刊工業新聞社, 東京 (1982)
- 29) L'Annunziata, M.F.: "Radionuclide Tracers, Their Detection and Measurement", pp.241-264, Academic Press, London (1987)
- 30) Fujii, H. and Takiue, M.: *Nucl. Instrum. Methods*, **A 273**, 377-380 (1988)