

技術報告

液体シンチレーションカウンターの計数特性とクエンチング校正

原 正憲¹, 中澤 良太², 岡部 俊夫², 松山 政夫¹

¹富山大学 水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福3190

²富山大学 理学部

〒930-8555 富山市五福3190

Determination of Quench Curve and Evaluation of Accuracy of Counting on Liquid Scintillation Counter

Masanori Hara¹, Ryota Nakazawa², Toshio Okabe² and Masao Matsuyama¹

¹Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

²Faculty of Science, University of Toyama

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

(Received January 30, 2006; accepted March 30, 2006)

Abstract

Liquid scintillation process is conversion of the energy of radioactive decay into photons. The conversion efficiency depends on the sample conditions such as existence of a quencher and color of the sample. To determine the activity of an unknown sample by using a liquid scintillation counter, the conversion efficiency must be accurately determined. The conversion efficiency for two liquid scintillation counters, which is called a quench curve, was measured using two series of tritium standard samples. Accurate quench curves for both counters were obtained. The quench curves differed from each other because the energy window of tritium on multi-channel analyzers differed. The characteristics of the quench curves were essentially similar to each counter systems. The quench curves indicated that the accuracy of counting decreased

with strengthening of quenching for both liquid scintillation counters. On the other hand, the quench curves were independent of the activity of tritium.

1. 緒言

液体シンチレーションカウンターは低濃度のトリチウムを定量するのに広く使われている。この測定原理は β 線を受けて発光する液体のシンチレーターにトリチウムを含む試料を溶かし、シンチレーターの発光（シンチレーション発光）を光電子増倍管で計数し、トリチウム量を定量するものである。しかし、 β 線によるシンチレーション発光の過程は複雑であり、同量のトリチウムを含む種々の試料においても試料毎に光電子増倍管での計数が異なるのが普通である。これは試料に含まれる発光を吸収するクエンチャーの存在量が試料毎に異なることに由来する。このため、液体シンチレーションカウンターを用いた放射性物質の定量には、予めクエンチングの強さと計数効率について検量線（クエンチカーブ）を作成しておく必要がある。実際、未知試料の測定には放射線からの計数とクエンチングの強さをあわせて測定し、クエンチカーブを用いて計数効率を求め計数を崩壊数に換算する必要がある。

試料を含む液体シンチレーターカクテルのクエンチングの強さの測定には幾つかの手法があるが、外部標準線源を用いた方法¹が広く用いられている。この原理は全てのシンチレーション発光に及ぼすクエンチングの影響は同じであるという仮定に基づいている。これは、トリチウムの β 線に誘起されたシンチレーション発光に及ぼすクエンチングの影響は、 γ 線に誘起されたシンチレーター内のコンプトン電子のシンチレーション発光も同じ強さのクエンチングの影響を受けることを意味している。このため、外部から γ 線をカクテルに照射することによりクエンチングの強さをトリチウム計測とは独立して求めることができる。カクテルの外部から γ 線を照射し誘起されたコンプトン電子によるシンチレーションスペクトルは、カクテルのクエンチングの強さに応じ低エネルギーに変位する。この変位量からクエンチングの強さを定量できる。即ち、トリチウム量が既知でクエンチングの強さが違う試料を多数測定することにより、計数効率とクエンチングの強さの関係であるクエンチカーブが得られる。例えば、外部標準線源チャンネル比法では、エネルギー幅の広いチャンネルと狭いチャンネルの二つの測定チャンネルを用いてコンプトンスペクトル

を測定し、それぞれのチャンネルで得られた計数の比を用いてクエンチングの強さを定量している。以上のことより、トリチウムの測定値と外部から試料に γ 線を照射した際の測定値が得られるならば、予め作製したクエンチカーブにより試料中のトリチウム量を定量できることとなる。

今回、濃度の異なる二つのクエンチング標準試料セットを用いて、2台のシンチレーションカウンターのクエンチカーブの作成を行った。併せてそれぞれの装置の計数特性とその不確かさについても検討し、クエンチングに対する試料調製時の指針も得た。

2. 装置と試料

2.1 液体シンチレーションカウンター

校正を行った液体シンチレーションカウンターはPackard (現 Parkin-Elmer) 社製のTri-Carb 2100TR (以下, TRI-Carbとする) とアロカ社製のLSC-LB5 (以下, LB5とする) である。それぞれの装置の測定パラメーターは納入時に設定されたまま使用し、測定前に測定チャンネル、高電圧の最適化は行っていない。このため、測定結果は装置の最高性能を表すものではない。装置の詳細を表1にまとめる。

Table 1. Specification of Liquid Scintillation Counter

	Tri-Carb 2100TR	LSC-LB5
Photo multiplier (PMT) for counting	2 tubes	3 tubes
High tension for PMT	HVR:3171,HVL2976	1533 V
Energy range	0-2000keV	0-2000keV
Energy resolution	0.5 keV/ch	0.5 keV/ch, >200 keV 0.05 keV/ch, <200 keV
Tritium channel (Single nuclide)	0-18.6 keV (39 channel)	20-99 channel (1-4.95 keV)
Quench indicating parameter (QIP)	Transformed Spectral Index of the External Standard	External Standard Channels Ration
External standard source	^{133}Ba	^{137}Cs
Sample Temperature	ambient	287K

TRI-Carbでは、2本の光電子増倍管を用いてシンチレーター中の放射性物質による発光を同時計数しているのに対し、LB5では3本の光電子増倍管を用いて同時計測を行っている。

マルチチャンネル波高分析器は何れの装置も4000ch相当の波高分析器を備えており、その測定範囲は0から2000keVである。ここでLB5では測定範囲のエネルギーの最大値が200keV以下である場合、波高分析の範囲を0から200keVとしてチャンネルあたりのエネルギー幅を小さくし、スペクトルの解像度を向上させる方法がとられている。即ち、トリチウムの測定ではLB5の波高分析器の測定範囲は0から200keVとなっている。さらに、TRI-CarbとLB5ではトリチウムの計測チャンネルの設定に違いがある。TRI-Carbではトリチウムの β 線のエネルギー範囲が全て網羅されるように0-18.6keVで設定されているのに対し、LB5では20-99Ch(1-4.95keV)の設定で有り、スペクトルの一部のみを計数する設定になっている。

光電子増倍管に印加する電圧の設定は、LB5では単一の電圧であるが、TRI-Carbでは光電子増倍管ごとに異なっている。なお、TRI-Carbの高電圧の指示は電圧を表しているのではなく電圧に対応した任意の指示である。

クエンチングの校正に用いる外部標準線源法に使用する外部線源としてTRI-Carbでは ^{133}Ba 、LB5では ^{137}Cs を装備している。また、クエンチングの指標の計算方法及び表現方法は両装置で異なっており、TRI-CarbではTransformed Spectral Index of the External standardになっており略称はtSIE、LB5ではExternal Standard Channels Rationでその略称はESCRである。なお、tSIE、ESCRとも数値が大きいほどクエンチングが小さくなる。

具体的な、TRI-CarbにおけるtSIEの計算原理は以下の通りである。外部線源である ^{133}Ba を照射しながら全領域のスペクトルを測定する。なお、 ^{133}Ba のコンプトンスペクトルは単一の明瞭なピークを持ち、 ^{137}Cs のものとは形状が異なる。測定されたスペクトルからトリチウムのシンチレーションスペクトルは除き、単一ピークを持つ ^{133}Ba のコンプトンスペクトルを抽出する。即ち、縦軸はチャンネルあたりのカウント数、横軸はチャンネルとしたコンプトンスペクトルを作製する。次に、高エネルギー側から全積分ピーク面積の10%及び20%の面積となる二つのチャンネル数を求め、この2点を通る直線を引き、カウント数がゼロとなるチャンネルを求める。求められたチャンネルを、クエンチングの影響のない ^{133}Ba のコンプトンスペクトルの最大チャンネルを1000として規格化する。規格化された値をtSIEとする。即ち、クエンチングが強くなるに従いコンプトンスペクトルは低エネルギー

側に変位するので、クエンチングに従いtSIEの値は小さくなっていく。

また、LB5のESCRの計算原理は以下の通りである。LB5には¹³⁷Csの外部線源が装備されており、¹³⁷Csのコンプトンスペクトルからクエンチングの強さを求めるている。波高分析器の最低エネルギーチャンネルから最大エネルギーチャンネルまでのスペクトルの積分面積を低エネルギー側から3対1に分割するチャンネル(R_γ)を求め、このチャンネルにある定数を乗ずることによりESCRを求めている。即ち、クエンチングが強くなるに従い、R_γチャンネルも低エネルギー側に変位し、ESCRを小さくする。

tSIE及びESCRともにクエンチングの指標を求めるのに外部線源のコンプトンスペクトルを利用しているが、その利用方法は異なっている。

2.2 クエンチング校正用標準試料

クエンチング校正用標準試料として二組の試料を使用した。一組目はPackard社のクエンチング試料（以下、試料A）、二組目はAloka社のクエンチング試料（以下、試料B）である。いずれのクエンチング試料もトルエン系のシンチレーター用のものである。それぞれの試料の詳細を表2にまとめる。試料Aは作製から7年、試料Bは25年が経過しており検定値から大きく減衰している。半減期を12.43年²として現在の放射能を求めると、試料Aで184.0 kDPM/vial、試料Bで75.9 kDPM/vialであり、試料Aは試料Bの約2.5倍の放射能を持っている。

Table 2. Specification of Tritium Standard Sample

	Sample A	Sample B
Distributor	Packard	Aloka
Vial	Size: 20 ml 10 vial /set	Size: 20 ml 10 vial /set
Activity	271.9 kDPM/vial	302 kDPM/vial
Assay date	24, July, 1998	5, Nov, 1980
Uncertainty	1.6%	---
Current activity (half-life; 12.43y)	184.0 kDPM 30, May, 2005	75.9 kDPM 30, May, 2005
Traceability	NIST SRM 4947C	---

なお、トリチウムの半減期は12.33年³との最近の報告もあるが、トリチウムの半減期としてNISTにより示されている12.43年を計算に用いた。試料AについてはNISTのSRM4947Cとのトレサビリティが確保されており、検定時で放射能の不確かさは99%の信頼度で±1.6%である。

2.3 測定操作

TRI-Carbには約400本の試料が一度に装荷でき、バックグラウンド試料の2本を含め試料A（10本）と試料B（10本）の計22本のバイアルを一度に装荷し測定を行った。一方、LB5の試料ステージは一度に20本であることから、試料A及び試料Bから一本ずつ抜き出し、それぞれの試料を9本とした。バックグラウンドの2本を含め計20本のバイアルを装荷し測定を行った。なお、LB5での測定には20mlバイアル用のアダプターを利用した。

測定はそれぞれの装置で各試料について順次、連続して5回の10分間計測を行った。これを1サイクルとし、2サイクルの測定を行い、全ての試料について10回の計数値を得た。また、クエンチングの指標となる外部線源の照射は、TRI-Carbでは160000カウントに達するまで行い、LB5では計数に関わり無く1分間の照射を行った。TRI-Carbでは外部線源の照射時間をカウント数を基に決めているのは、クエンチングの補正精度を

$$\frac{2\sigma}{\text{Counts}} = \frac{2\sqrt{160000}}{160000} = 0.005$$

と常に一定にし、クエンチングの指標であるtSIEの不確かさを常に一定にするためである。

3. 結果と考察

3.1 試料調製の指針の検討

図1, 2に計数とtSIEあるいはESCRの関係を示す。図1はTRI-Carbの結果、図2はLB5の結果を示す。それぞれの測定点の値は計数、クエンチングの指標であるtSIE及びESCRともに10回の測定の平均値を表す。TRI-CarbではtSIEの値が大きくなるに従い、計数も増加している。これは試料A、試料Bとも同様である。一方、LB5ではESCRが大きくなるに従い計数は増加するがESCRが約5で極大になった。両者の違いはトリチウムの測定チャンネルの設定が反映しているためである。液体シンチレーションカウンターで観測されるトリチウムのβ線

スペクトルは、クエンチングが大きくなるに従い、低エネルギー側に変位していく。このため、トリチウムのシンチレーションスペクトルのピークとなるチャンネルがクエンチングに伴い低エネルギー側にシフトする。TRI-Carbでは、測定ウィンドウは0から18.5keVまでであり、トリチウムのβ線の全エネルギー範囲を測定ウィンドウとしているため、トリチウム測定チャンネル中のカウント数はクエンチングが大きくなるに従い低エネルギーのβ粒子は計数されなくなり、クエンチングに応じて計数が少なくなる。一方、LB5では1-4.95keVに測定ウィンドウが設定されており、スペクトルの一部を測定しているので、山形のクエンチングと計数の関係が得られた。

次にクエンチングの指標のばらつきについて検討した。それぞれの試料に対して10回ずつの測定を行って

いるので、試料ごとにクエンチングの指標の標準偏差を求め、平均値で除算することにより変動の大きさを求めた。測定回数が各試料につき10回であることから推定標準偏差を標準偏差とした。その結果を図3, 4に示す。TRI-Carbではクエンチングの大きい領域で、試料間のtSIEのばらつきは大きく、tSIEが大きくなるに従いばらつきは小さくなり、tSIEが500程度でばらつきは0.005程度となり、変動係数は0.5%となる。TRI-CarbにおいてはtSIEを求めるにあたり、外部線源の照射により誘起された計数が160000となるまで計数し求め

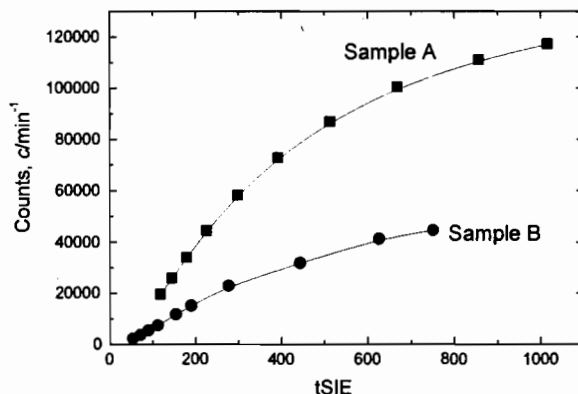


Fig. 1. Relationship between counting rate and tSIE on TRI-Carb.

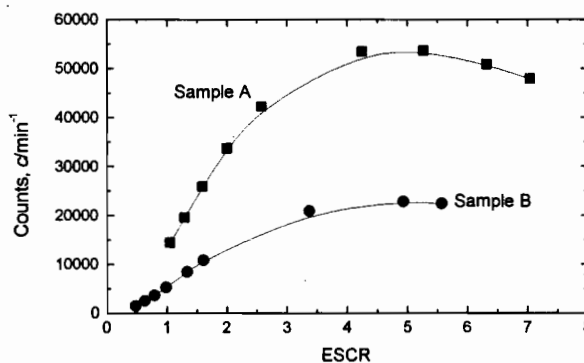


Fig. 2. Relationship between counting rate and ESCR on LB5.

ており、理論上の計数の不確かさは95%の信頼度で0.5%であり、その変動係数は0.25%と見積もられる。しかし、実際の値は僅かに大きくなっている。

LB5においてもTRI-Carbと同様な結果が得られ、クエンチングが小さくなるに従えばつきは小さくなっている。ESCRが3以上の領域では変動は0.007程度で一定となる。

即ち、クエンチング指標の変動の観点から、精度の高い測定をするにはTRI-CarbではtSIEが400以上、LB5ではESCRが3以上の試料調製をするのが望ましいと考えられる。

次に、計数の変動を検討した。その結果を図5, 6に示す。縦軸は試料ごとの計数値に対する標準偏差を平均値で除したもので、横軸はクエンチングの指標である。ここでも図3, 4と同様に推定標準偏差を標準偏差とした。また、1回の測定は10分間の計数値を1分間の計数値であるCPMとして、

10回測定の平均値と標準偏差を算出した。この場合のCPMの不確かさは標準偏差の $(1/(10 \times 10))^{0.5}$ 倍となるが、全ての試料の測定時間と回数が同じであるのでこの点は考慮に入れなかった。図5にはTRI-Carb, 図6にはLB5の結果を示す。通常、放射能計測における計数の標準偏差は

$$\sigma = (N)^{0.5} \quad (1)$$

で表れ、平均値に対する変動は

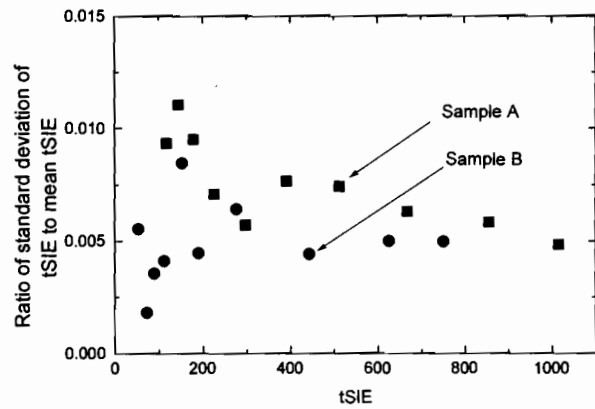


Fig. 3. Relationship between coefficient of variation for tSIE and tSIE.

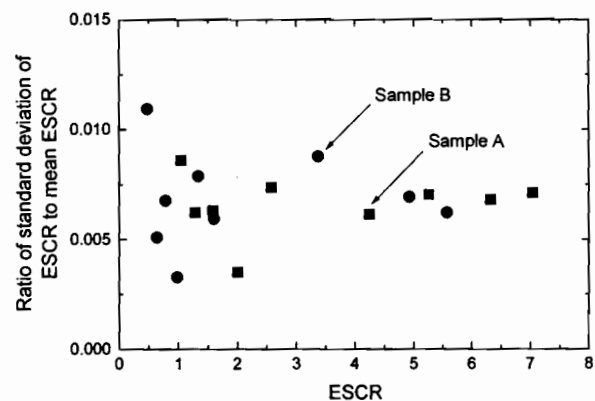


Fig. 4. Relationship between coefficient of variation for ESCR and ESCR.

$$dv=(1/N)^{0.5} \quad (2)$$

となる。(2)式より求められた変動を白四角と白丸により示す。黒四角と黒丸はそれぞれの試料を10回測定し得られた平均値と標準偏差より求めた値である。図5よりクエンチングが小さくなるに従い変動も小さくなった。その傾向は試料A、Bともに同様で有り、計数率の違いによるものではないことが分かった。さらに、クエンチングが小さくなるに従い(2)式より求めた変動と実測の変動の差が小さくなり、tSIEが200以上では実測と(2)式より求めた値はほぼ一致した。つまり、クエンチングが小さい領域では、測定装置による計数の偏りはないが、クエンチングが大きい領域では計数の不確かさが大きくなることを示している。しかし、tSIEが100以上では変動は測定された計数の値の1%以内に収まり、tSIEが300以上では0.3%程度でほぼ一定になることが明らかとなっており、tSIEが100以上の試料であれば、放射能計測の変動幅とほぼ同じになり測定装置の影響は小さい。

LB5もTRI-Carbと同様な傾向が見られクエンチングの大きい領域においてESCRの変動が大きくなっている。(2)式より求められた値より実測の変動は全ての領域で小さくなっている。これは、LB5ではトリチウムの測定チャンネルが低エネルギー側の一部を使用しているため変動が小さくなったものと思われる。変動の幅は全ての領域でTRI-Carbより小さく、

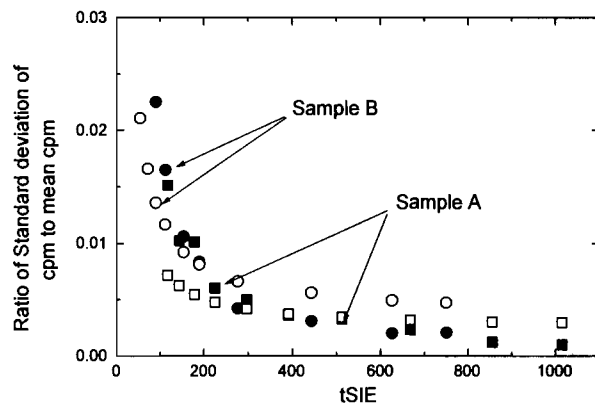


Fig. 5. Relationship between coefficient of variation for CPM and tSIE.

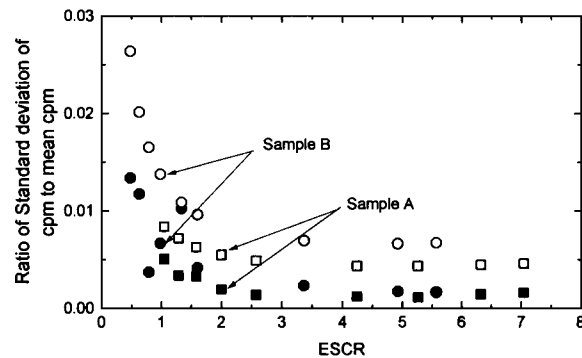


Fig. 6. Relationship between coefficient of variation for CPM and ESCR.

2%以下となっている。しかし、クエンチングが小さくなるESCRが2より大きな領域ではTRI-Carbの変動幅とほぼ同程度となり、変動係数は0.2%程度である。

即ち、計数の変動の観点から、精度の高い測定にはTRI-CarbではtSIEが300以上、LB5ではESCRが2以上となる試料を調製するのが望ましい。

クエンチングの指標の変動、及び計数の変動の観点から、精度の良い測定を行う際にはTRI-CarbではtSIEが400以上、LB5ではESCRが3以上の試料を調製するのが望ましい。

3.2 校正曲線

図1, 2の計数を計数効率に変換し、計数効率とクエンチングの指標の関係を検討する。計数効率に変換した結果を図7, 8に示す。図7にTRI-Carb, 図8にLB5の結果を示す。図7より、試料A, 試料Bの計数効率とtSIEは一つの曲線に乗っており、濃度依存性はほとんど無いことが分かる。しかし、詳細に検討するため、それぞれの試料について三次関数でデータを回帰しその差分を求めた。その結果、tSIEが100から700の間で計数効率の差は両試料で1%以内であることが分かった。LB5も同様の結果で有り、計数効率とESCRの関係は試料中の放射能の違いに関係なく一つの曲線状に分布している。TRI-Carbの結果と同様に試料ごとに三次関数により回帰し、

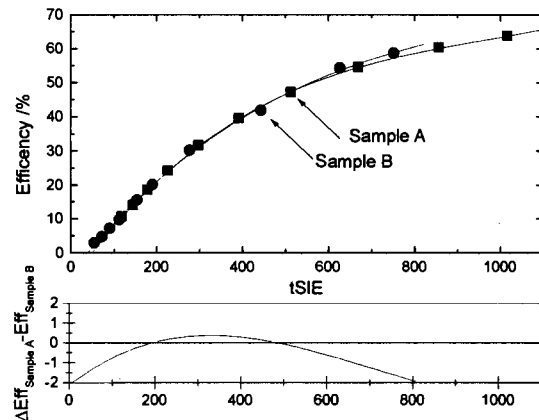


Fig. 7. Dependence of quench curve on activity for TRI-Carb.

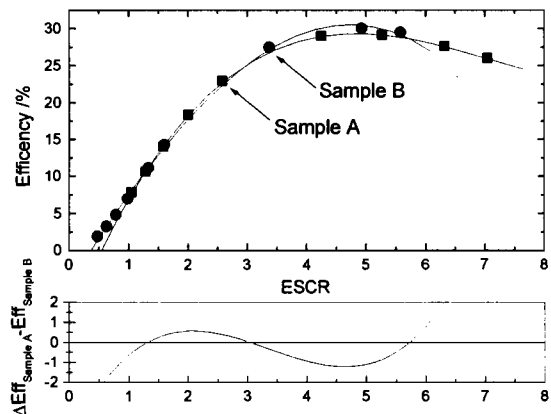


Fig. 8. Dependence of quench curve on activity for LB5.

その差分を求めた。その結果、ESCRが0.8から6までの間で計数効率の差はほぼ1%以内に収まっており、TRI-Carbの結果と同様に計数効率とクエンチングの関係に大きな濃度依存性は認められなかった。

以上の結果より、計数効率とクエンチングの指標の間に放射能の強さの影響が小さいことが明らかとなったので、試料A, B両方の測定結果を基に計数効率とクエンチングの指標の関係を求めた。得られた三次の回帰関数は、TRI-Carbで

$$Efficiency = -6.03 + 1.59 \times 10^{-1} X + 1.23 \times 10^{-4} X^2 + 3.40 \times 10^{-8} X^3$$

であり、その相関係数(r)は0.999であった。また、LB5では

$$Efficiency = -6.37 + 16.1X - 2.10X^2 + 6.52 \times 10^{-2} X^3$$

であり、その相関係数(r)は0.998であった。両回帰曲線の相関係数は極めて1に近く、回帰関数が実測を満足していることが分かった。

4. まとめ

Packard社製のTRI-Carb2100TRとAloka社製LSC-LB5をトリチウム濃度の違う2種類のクエンチングスタンダードを用いて校正した。あわせて不確かさに及ぼすクエンチングの影響も評価した。

クエンチングの強い試料では、クエンチングの指標 (tSIE, ESCR) の不確かさも大きくなるが、クエンチングが弱くなるに従い不確かさも次第に小さくなり、TRI-Carb2100TRではtSIEが400以上、LSC-LB5ではESCRが3以上で不確かさは一定となる事がわかった。

クエンチングが強い領域では、計数の不確かさも通常の放射線計測の不確かさに比べ大きくなった。この影響はTRI-Carb2100TRではtSIEが100以下で現れた。LSC-LB5では全ての領域で計数の不確かさは放射線計測の不確かさに比べ大きくは無かったが、クエンチングの強いESCRが2以下の領域では計数の不確かさが大きくなった。

計数及びクエンチングの指標の不確かさへのクエンチングの影響から、測定用試料はtSIEが400以上あるいはESCRが3以上の試料の調製が望ましい。

TRI-Carb2100TR及びLSC-LB5において計数効率とクエンチングの関係にはトリチウム濃度依存性は見られなかった。このことから濃度の違う二つのクエンチングスタンダードの結果を用いて、計数効率とクエンチングの指標の関係を導くことができた。

参考文献

1. TRI-Carb liquid Scintillation Analyzers, Operation Manual, Publication No. 169-4140, 1995.
2. M. P. Unterweger, B. M. Coursey, F. J. Schima, W. B. Mann, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 31(1980)611.
3. M. P. Unterweger, L. L. Lucas, Appl. Radiat. Isot., 52(2000)527.