

技術報告

液体シンチレーションカクテルの調製における 液体シンチレータと試料量の最適化

原 正憲¹, 中山 将人¹, 赤丸 悟士¹, 庄司 美樹²,
土屋 勇太郎³, 押見 吉成³, 安松 拓洋³

1 富山大学 研究推進機構 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 研究推進機構 アイソトープ実験施設
〒930-0194 富山市杉谷 2630

3 東京パワーテクノロジー株式会社 福島原子力事業所
〒979-1305 福島県双葉郡大熊町大字熊字錦台 182-1

Optimization of volume ratio of sample to liquid scintillator for preparation of liquid scintillation cocktail

Masanori HARA¹, Masato NAKAYAMA¹, Satoshi AKAMARU¹, Miki SHOJI²,
Yutaro TSUCHIYA³, Yoshinari OSHIMI³, Takuyo YASUAMATSU³

1 Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Research Promotion,
University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama city, Toyama 930-8555, JAPAN

2 Life Science Research Center, Organization for Research Promotion,
University of Toyama
Sugitani 2630, Toyama city, Toyama 930-0194, JAPAN

3 Fukushima Nuclear Power Branch, Tokyo Power Technology Ltd
Nishikidai 182-1 kuma, Okuma-machi, Futaba-gun, Fukushima 979-1305, JAPAN

(Received December 28, 2018 ; accepted October 31, 2019)

Abstract

In liquid scintillation counting, a preparation of adequate scintillation cocktail is an essential to obtain an accurate activity of sample and reproducible data. The adequate scintillation cocktail needs to be a homogeneous and colorless liquid phase. In this study, various cocktails with various volume ratios of sample to liquid scintillator were prepared to examine their homogeneity and color. Both Ultima Gold LLT and Ecoscinti Ultra held water sample above 45 % of cocktail volume with no phase separation and clear liquid. For 1 mol/L sodium hydroxide solution, both scintillators showed the phase separation at sample fraction of less than 15 %. For acid solutions such as hydrochloric acid and nitric acid, the phase separations appeared at less than 26 % of cocktail volume in both scintillators. The quenching index, ESCR, of cocktails were measured to estimate the lower limit of detection. For water and sea water samples, the lower limit of detection was improved with adding sample up to 45 % of cocktail volume.

1. 緒言

液体シンチレーションカウンタ (LSC) による放射能測定において、その測定カクテルの調製は極めて重要である。LSC の測定回路の改良、検出能力の向上を行っても、現時点で入手可能な最高性能を持つ LSC を入手しても、不適切に調製されたカクテルから正確な放射能を得ることはできない。液体シンチレーション計測において精度が高く、再現性の良いデータを得るためには、適切なカクテルの調製を行うことが必要不可欠である。特に、計数率の小さい環境試料においてはカクテルの調製が最も重要な分析工程である[1]。

液体シンチレーション計測では、放射能を含む測定対象の液体試料を液体シンチレータと混合し測定用のカクテルを調製する。このカクテルからの発光を LSC で検出することにより試料中の放射能を測定する。測定においてカクテルは、均一である必要がある。2 層に分離したカクテルは LSC での測定に適合しない。これは、分離した上下の相でクエンチングの強さが異なり、計数効率が違うためである。また、調製したカクテルが白濁する場合、発生したシンチレーション光が光電子増倍管 (PMT) により検出されにくくなる。このため、LSC でのカクテルは、透明でかつ均一なものとする必要がある。さらに、多様な測定試料(水溶性、油性、共存するイオン種、その濃度、pH)にたいして、透明でかつ均一なカクテルを得ることは、単一の液体シンチレータでは対応できない。このために、種々試料に対応する様々な液体シンチレータが販売されている。そして、液体シンチレータ毎に対応できる試料溶液と液体シンチレータの混合割合は異なる[2, 3]。

この報告では、試料溶液と実際に使用している液体シンチレータとの混合の様子を確認し、最適な混合割合を決定することを目的とした。このため、さまざまな模擬試料溶液を液

体シンチレータと混合し、分離の有無を確かめるとともに、予想される計数効率を求めた。併せて、その際の検出限界を評価した。

2. 実験

2.1. 液体シンチレータと模擬試料

液体シンチレータとして Perkin Elmer 社製 Ultima Gold LLT と National diagnostics 社製 Ecoscinti Ultra を使用した。これらの液体シンチレータは、それ自身と同量の水を保持できるほどの保水力を持ち、低濃度のトリチウム水の測定に使用されている。

模擬試料として、①MilliQ 水製造装置による純水、②市販の飲料水、③人工海水（ダイゴ人工海水 SP）、④100 倍希釈の人工海水、⑤1mol/L 硝酸（和光純薬 148-03515）、⑥1mol/L 塩酸（和光純薬 083-01095）、⑦1mol/L 水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬 192-02175）を使用した。人工海水の調製では、MilliQ により製造した 500 ml の純水へ 18 g の人工海水 SP を溶解した。①から④の試料は、実際の環境から採取した試料を濾過後に液体シンチレータへ入れカクテルを調製する場合を想定して選定した。⑤から⑦は測定の妨害となる化学物質を含む測定試料を使用してカクテルを調製する場合を想定した。

液体シンチレーション計測用のバイアルとして Perkin Elmer 社製のハイパフォーマンsgラスバイアルを使用した。このバイアルへ模擬試料を入れた後に液体シンチレータを入れ、測定用カクテルとした。この際、両液体の容量が合わせて 15 ml となるように、様々な割合で分注した。バイアルのキャップを閉めた後、手で振ることにより試料の混合を行った。混合前と 24 時間経過後の試料の 2 層分離及び白濁状況を観察した。

2.2. 検出限界の評価

調製した測定用カクテルのクエンチングの強さを測定し、それぞれの計数効率を求め検出限界の評価を行った。その評価には、Lower Limit of Detection (LLD)の式を使用した[4]。 LLD は

$$LLD = \frac{4.65\sqrt{BT}}{60EV} \quad (1)$$

で表され、95 %の信頼度での検出限界を示している。式中の B はバックグラウンド計数値 (cpm)、 T は計数時間 (min)、 E は計数効率、 V は試料容量 (L) を示す。試料カクテル中の試料の量が増えるに従い、カクテル内に保持される試料中の放射性物質の量が増える。このため、単位時間当たりのカクテル中で起こる放射壊変は増え、計数値の増加が見込まれる。この効果は、式(1)中の V の項としてあらわされる。一方、カクテル中の試料の量が増えるに従い、カクテルのクエンチングは強くなり検出効率は減少する。この効果は E として表される。つまり、カクテル中の試料の量が増えるに従い V は大きくなるが、計数効率 E は減少する。

LLD の評価には日立製作所社製の液体シンチレーションカウンタ (LSC-7200) を使用し

た. この装置は汎用の液体シンチレーションカウンタであり, 測定用の光電子増倍管を 2 本備える. この装置のクエンチング校正には Ultima Gold 用クエンチドスタンダードを使用した. この際, クエンチング指標として外部標準線源を用いる ESCR を利用した.

3. 結果と考察

3.1. 混合状況

調製後のカクテルの混合状況を Fig. 1 及び Fig. 2 に示す. Fig. 1 は Ultima Gold LLT, Fig. 2 は Ecoscinti Ultra を用いたカクテルである. 左の列に混合前, 右の列に攪拌から 24 時間静置後の写真である. それぞれの写真の左端は模擬試料を 1 ml 添加し, 液体シンチレータを 14 ml 添加したカクテルである. 左から右に行くに従い模擬試料の容量は 1 ml ずつ増えている. 一番右のカクテルでは, 7 ml の模擬試料を含んでいる.

Fig. 1 の 24 時間静置後の Ultima Gold LLT のカクテルについて検討する. 先ず, MilliQ 水を混合した試料では, いずれの混合割合でも 2 層分離はみられなかった. しかし, 4 ml の MilliQ 水を添加した試料ではカクテルの粘性が大きくなっておりゲル状となった. 一方, MilliQ 水の含有量が多くなるに従い液体の色は薄く青色に着色した. 飲料水でも MilliQ 水と同様の結果であった. 人工海水では, 7 ml の海水を入れた試料では, 底に透明な液体が

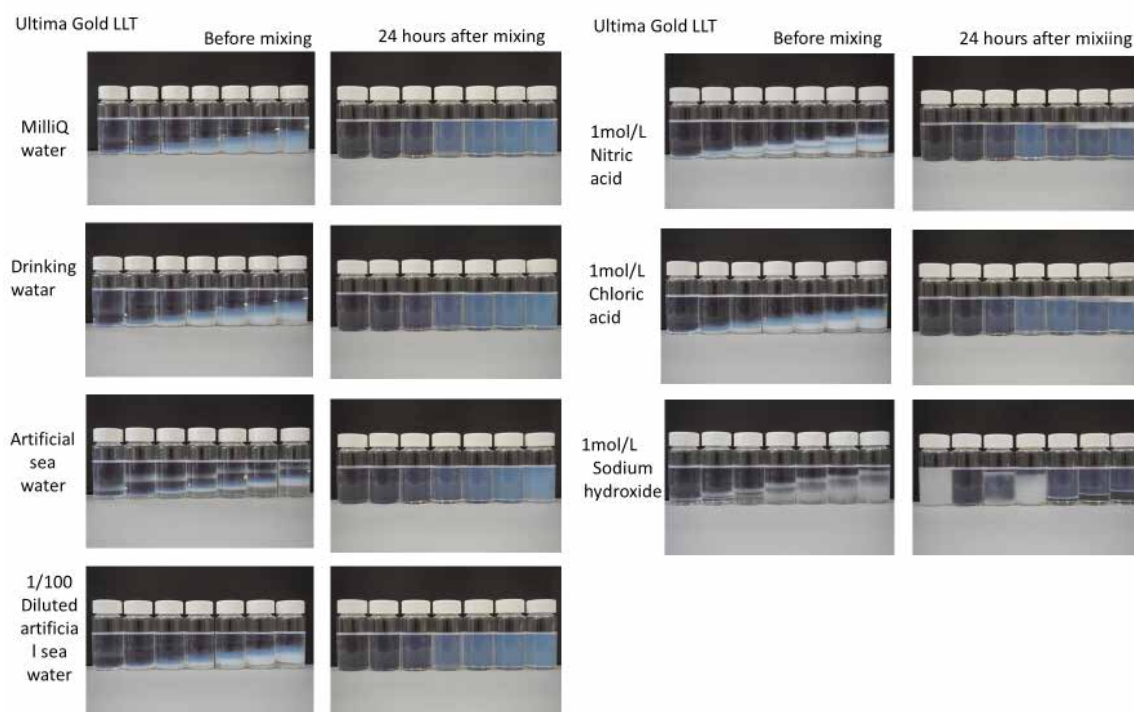


Fig. 1 Appearance of scintillation cocktails using Ultima Gold LLT.

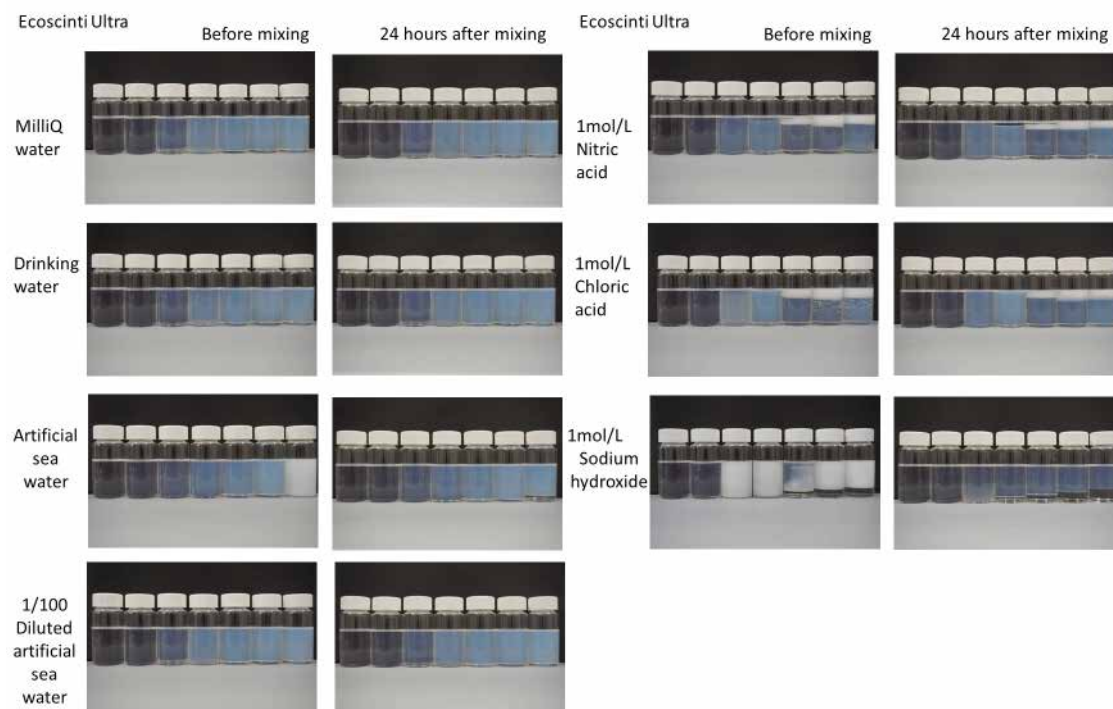


Fig. 2 Appearance of scintillation cocktails using Ecoscinti Ultra.

わずかに残り 2 層分離が起こっていた。1/100 海水では MilliQ 水と同様の結果であり、4 ml の試料を入れた際にはゲル化した。1 mol/L 硝酸では、5 ml 以上の試料の添加で 2 層分離が起こり、上部に白濁層が表れた。1 mol/L 塩酸においても、硝酸を添加した試料と同様に 5 ml 以上の添加で、上層に白濁層が表れた。1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液では、添加量に対して複雑な分離を示した。1 ml の添加では試料が白濁し、2 ml の添加では均一相、3 ml では 2 層分離が起こった。4 ml では 2 層分離するとともに、下層は白濁した。5 ml から 7 ml では下層に透明な液相が現れ、2 層分離を起こした。

Fig. 2 の 24 時間静置後の Ecoscinti Ultra のカクテルについても同様に検討する。MilliQ 水では 3 ml 添加した際には下層にわずかに分離層が見え、2 層分離していた。飲料水も同様であった。人工海水では 7 ml の添加で 2 層分離が観測された。1/100 海水では MilliQ 水、飲料水と同様に 3 ml で 2 層分離が起こった。1 mol/L 硝酸では、4 ml 以上の添加で上層に透明な液相が表れる 2 層分離が起こり、その上層は添加量が多くなるに従い白濁した。1 mol/L 塩酸では、5 ml の添加で 2 層分離が始まり、上層には白濁層が表れた。1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液では Ultima Gold LLT と異なり白濁層はみられなかったが、3 ml 以上の試料添加で 2 層分離が起こっていた。

LSC による測定では、2 層分離しておらず、過度に白濁していない試料を測定試料として用いる必要がある。そこで、目視により、液体シンチレーション計測に使用可能な混合範囲を確認した。その結果を Table 1 にまとめる。表中の青色で示した部分は LSC 測定に使用

Table 1. Mixing ratio between sample and scintillator

Sample	Scintillator	Sample volume/ml						
		1	2	3	4	5	6	7
MilliQ water	Ultima gold							
	Ecoscinti							
Drinking water	Ultima gold							
	Ecoscinti							
Artificial sea water	Ultima gold							
	Ecoscinti							
1/100 diluted artificial sea water	Ultima gold							
	Ecoscinti							
1mol/l HNO ₃	Ultima gold							
	Ecoscinti							
1mol/l HCl	Ultima gold							
	Ecoscinti							
1mol/l NaOH	Ultima gold							
	Ecoscinti							

Red blocks indicate unsuitable mixing ratio

可能なカクテルの調製範囲を示す。Table 1 より、カクテルの調製と試料保持量の観点からは Ultima Gold LLT と Ecoscinti Ultra には明瞭な差はみられなかった。また、いずれの液体シンチレータにおいてもアルカリ性の試料溶液では均一相となる領域は狭く、アルカリ性の試料においてはカクテル調製前に中和する必要があることが示された。

3.2. 検出効率の検討

3.2.1. LSC のクエンチング補正

使用した LSC-7200 のクエンチング補正を Ultima Gold 用クエンチドスタンダードを用いて行った。得られたクエンチング補正曲線を Fig. 3 に示す。縦軸は計数効率、横軸は ESCR である。クエンチングの強さの指標である ESCR と計数効率(EFF)の関係を 3 次関数として回帰計算により求めた。その結果は

$$EFF = -0.08324 + 0.09137 \times ESCR - 0.00422 \times ESCR^2 + 6.64009 \times 10^{-5} \times ESCR^3 \quad (2)$$

であった。この式を用いて、それぞれのカクテルの計数効率を求めた。

3.2.2. 検出限界の計算

LLDの算定には式(1)を使用し, MilliQ 水, 飲料水, 人工海水, 100 倍に希釈した海水のデータを用いて評価を行った. この際, LSC のバックグラウンド計数率を 27 cpm とし, 測定時間を 60 分とした. バックグラウンドの計数率は液体シンチレータのみで実際に計測を行うことで得た. 計数効率(2)を用いて試料ごとの実測の ESCR 値を用いて求めた. Ultima Gold LLT の結果を

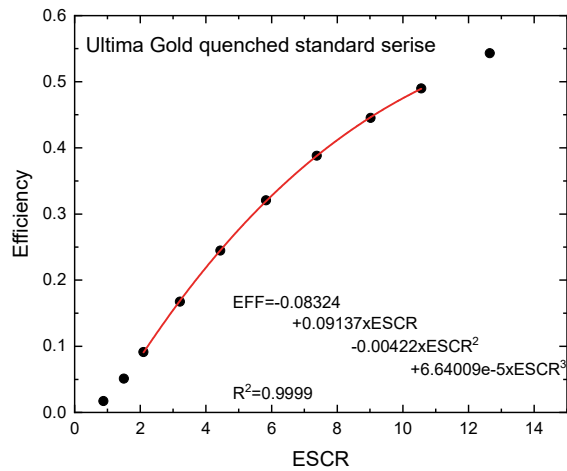


Fig.3 Calibration curve of counting efficiency as a function of ESCR.

Fig. 4, Ecoscinti Ultra の結果を Fig.5 に示す. 縦軸は検出限界 (LLD), 横軸は添加した試料量を示す. いずれのシンチレータにおいても, 添加試料量が増えるに従い LLD は低下した. 即ち, 試料添加に伴う計数効率の低下を, 試料量が増加することによる計数値の増加の効果が上回っていることを示す. MilliQ 水と海水の結果を比較すると, 試料量の増加に伴う LLD の変化に差は見いだせなかった. これは, 通常の天然試料の場合, カクテルが 2 層分離しない状況であれば積極的な脱塩処理の必要が少ないこと示唆している. また, 試料の添加を 4 ml 程度とすることで, 30 Bq/L 程度の検出限界を示す. これ以上の試料の添加を増やしても, 検出限界の改善の効果は小さくなる. しかし, 試料の添加量が多いほど検出下限値は低くなる. これらの結果より, 低濃度トリチウム水の測定においては, カクテルが 2 層分離しない範囲で試料量を増やすことが, 検出下限値を下げる事が明らかとなった. 2 層分離させない最大の試料量が Ultima Gold LLT, Ecoscinti Ultra 両シンチレータにおいて最適な混合割合となる. さらに別の効用として, 試料の添加量を多くすることで液体シンチレータの使用量が少なくなり, 測定コストの削減が期待できる.

次に測定時間を変化させた場合に, どの程度の検出限界の改善が期待できるか式(1)を用いて検討した. 検討には Ultima Gold LLT を使用し, MilliQ 水を添加した試料に着目して行った. 検出下限と測定時間の関係を Fig. 6 に示す. 縦軸は検出下限, 横軸は想定する測定時間である. 測定時間が長くなるにつれ検出下限は低下する. 7 ml の MilliQ 水を入れ 100 分間の計測を行った際に想定される検出下限は 17 Bq/L が期待される. 1000 時間測定では 5.5 Bq/L である. 式(1)から予想される通り, 計測時間を 10 倍長くすると検出下限値は $1/\sqrt{10}$ となる.

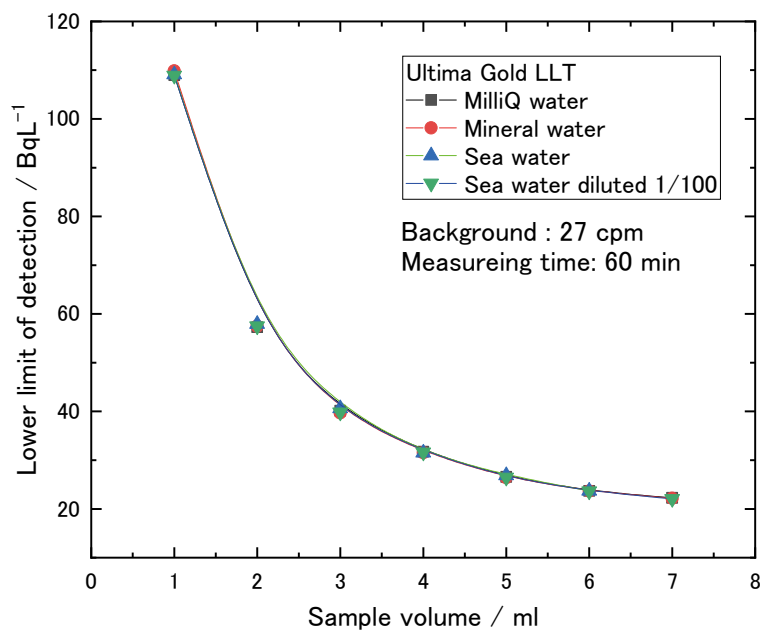


Fig. 4 Correlation between the lower limit of detection and sample volume using Ultima Gold LLT.

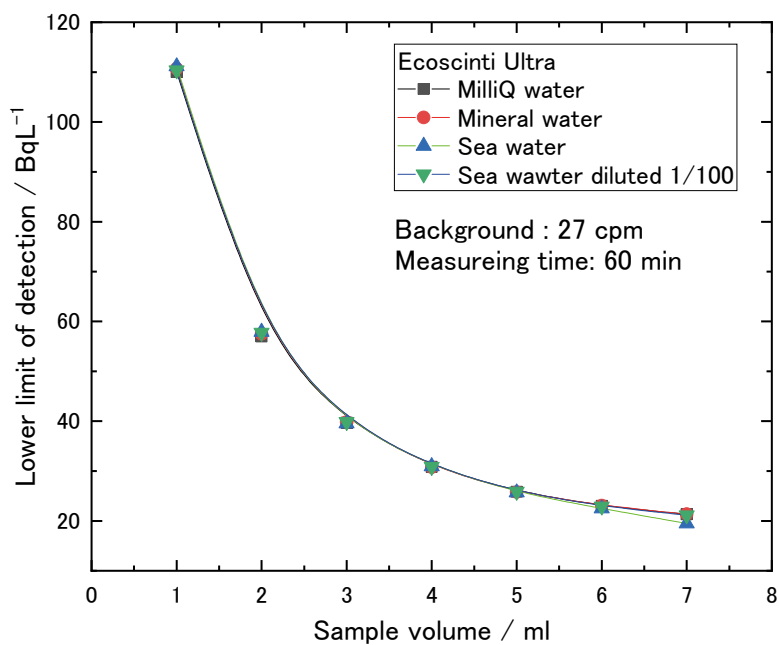


Fig. 5 Correlation between the lower limit of detection and sample volume using Ecoscinti Ultra.

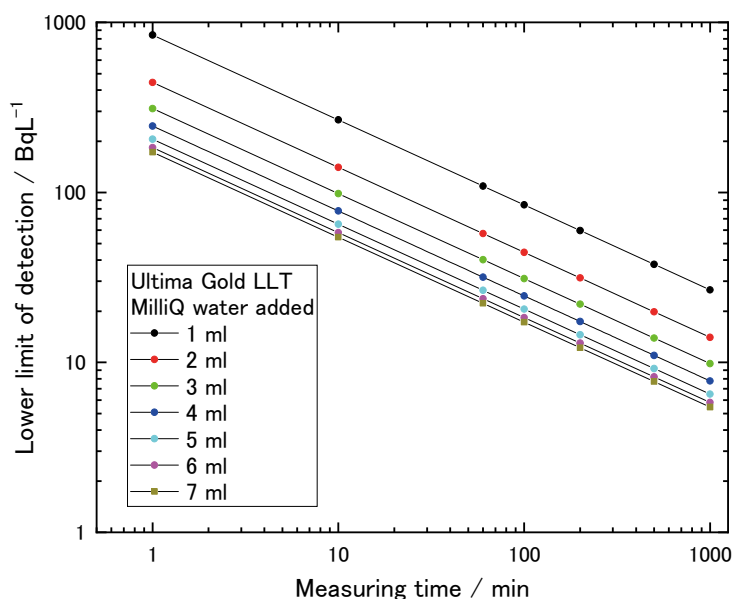


Fig. 6 Improvement of lower limit of detection with increasing measuring time.

4. まとめ

Ultima Gold LLT,あるいはEcoscinti Ultraを用いてLSCでの測定用カクテルを調製する際の最適な混合割合を知るために、実際に様々な混合比でカクテルを調製した。その結果、Ultima Gold LLT, Ecoscinti Ultraのいずれにおいても、純水、飲料水、人工海水を試料とする場合であれば、試料6 mlで液体シンチレータ9 mlの混合では2層分離しないことが分かった。人工海水を7 ml, 液体シンチレータ8 mlでは、わずかに2層分離が起こっていた。

計数効率、バックグラウンドと試料容量より評価した検出下限は、液体シンチレータに添加する試料容量を多くするほど低くなった。均一相を保持できるのであれば、添加する試料容量を多くする方が検出下限を改善できることが分かった。また、試料容量を多くすることは使用する液体シンチレータの削減にもつながる。

参考文献

- [1] J. Thomson, "Sample preparation techniques for liquid scintillation analysis", Chapt. 8, "Hand book of radioactivity analysis, 2nd ed", M. F. L'annunziata Ed., 2003, academic press.
- [2] F. Verrenzen, H. Loots, C. Hurtgen, "A performance comparison of nine selected liquid scintillation cocktails", Appl. Radiat. Isot., 66(2008)1038-1042.
- [3] F. Verrenzen, H. Loots, C. Hurtgen, "A performance comparison of nine selected liquid

scintillation cocktails”, SCK CEN-BLG-1052.

[4] M. F. L'Annunziata and M. J. Kessler, "Liquid scintillation analysis: principles and practice", Chapt. 5, "Hand book of radioactivity analysis, 2nd ed", M. F. L'annunziata Ed., 2003, acadmic press.