

β 線測定用蛍光素材の開発



古田 悦子

Furuta Etsuko

(お茶の水女子大学 基幹研究院 自然科学系 物理科学コース)

β 線計測に有効な、液体シンチレータ（以下、LSと記す）に代わる新蛍光素材を開発したので、目的、使用法、新素材の特徴等をここに報告する。

1 蛍光素材開発の目的

β 線測定には、シンチレータを用いる方法が一般的である。シンチレータは、無機、有機に分けることができ、多種類が目的に応じ作成されている。一般に、有機シンチレータの作成は容易であり、無機シンチレータでは困難である大型化も可能である。非密封の β 線放出核種の測定に主に使われている液体シンチレーションカウンター（以下、LSCと記す）用のLSは、有機シンチレータの1種類である。機能が異なる多種類が製造販売されているが、LS使用の問題点として、①測定後に試料よりも容量が増加した放射性有機廃液が発生し、法律に則った処分が必要である。②複数の光電子増倍管（以下、PMTと記す）を搭載したLSCは、スペクトルの取得が可能であるが、必ずクエンチング（消光現象）が起こり、 β 線核種の同定は不可能である。更に、③LSの多くは、若干の毒性があり、人体及び環境に負荷となる。例えば、②では、 ^{14}C と ^{35}S の最大エネルギーの差が11 keVであり、LSを用いた場合には、クエンチングの程度が試料毎に異なり、スペクトルがシフトし、核種の同定は不可能である。一方、固体の「プラスチックシンチレータ」（以下、PSと記す）を用いた場合は、スペクトルのエンドポイント

による同定が可能であった^{1,2)}。

PSの歴史は古く、 α 線（ZnSを塗布）や、 β 線、中性子線、近年ではミューオンの測定に利用されている。しかし、PSをLSCでの測定に用いてきた例は少なく、かつ、低エネルギーの β 線測定に高い計数効率を示した例はほとんど無かった。その理由は、PSの使用方法が適切ではなく高計数効率が得られないことに加え、PSが、①輸入品であるため少量の輸入が不可能であり、輸送費も加算され高価である、②随意の大きさ、形状の作成が可能であるが、海外企業との詳細な協議は容易でない、③特殊な形状への加工の場合、加工費が高い等の難点があった。しかし、筆者はLSC測定にPSを用いる「プラスチックシンチレータ使用法」（以下、PS法と記す）を開発した。PS法は、放射性有機廃液が発生せず、しかも、計数効率はLSを用いた場合と遜色が無く、使用法も簡便であり、多くの場合再使用が可能であり、その洗浄も容易である等、利点が多い。バルセロナ大学においてもほぼ同時期に、PSを用いる方法を開発してきているが、用いるPSが微粒子であるため、水溶液試料の感度が低く、再使用には多くの化学操作が必要等、PS法と比べ、日常測定には難点が多い。そこで、放射性有機廃液を発生させずに β 線を高効率で測定する方法推進のためには、国産のPSの開発が必須と考え、企業との共同研究により「ルミネード™」を開発した。

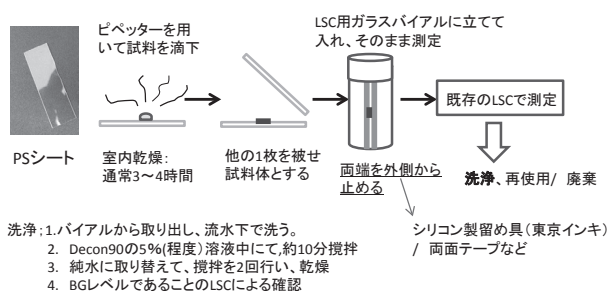


図1 PSシートの使用法と再使用法

2 プラスチックシンチレータの適切な使用法

既存のLSC測定に用いるPS法を、以下に示す²⁻⁶⁾。化合物の特性により、PSの種類を変えて、使用する。すなわち、最適な組み合わせは、「不揮発性化合物」にPSシートを用い、「揮発性化合物」にPSペレットを用いる(後述)。一般にライフサイエンスで用いられる化合物や環境試料の多くは、不揮発性化合物である。この組み合わせを逆にして測定した際の計数効率は、適切な組み合わせに比べ低くなるが、測定は可能である。また、本稿では、最も低エネルギーのトリチウム測定の場合を示すが、どの核種であっても測定可能であり、LSを用いた場合と同等の計数効率が得られている。

図1に示したPSシート法の場合、20 mLのガラスバイアルに用いるシートの寸法は、板厚0.5 mm、幅13 mm、長さ50 mmであり、低エネルギーβ核種(最大エネルギー167 keVまで)に対応可能である(中エネルギーのβ核種には、板厚1 mmが有効であった)¹⁾。シート上に滴下した試料は、実験室内で乾燥させる。PSシート法では、1枚でも測定可能であるが、2枚で試料を挟み込む試料体を作成した方が、計数効率は高くなる³⁾。2枚のPSシートを密着させるためのツールとしては、シリコン製留め具²⁾もあるが、外側をテープの小片で止めた程度でも測定可能である¹⁾。

PSシートの使用では、PS表面が疎水性であるため、図2-2a)のように、接触角は大きくなる。トリチウムの測定では、トリチウム元素が重なり合った状態になり、一部のエネルギーが蛍光発光に寄与できずに、計数効率が低くなる。そこで、PSの疎水面を親水化し、接触面積を広げた。親水化のために、酸化膜を作ったのでは、遮蔽膜の働きをして、トリ

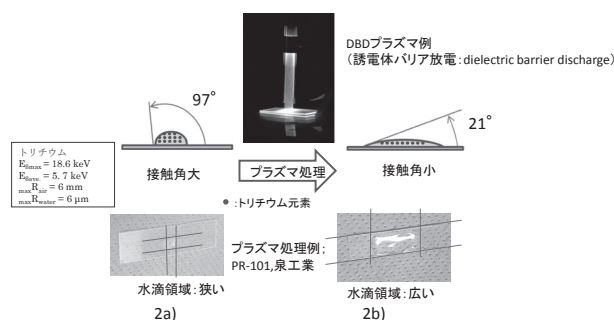


図2 PSシートの親水化処理効果

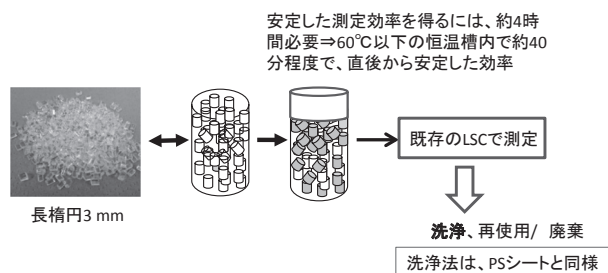


図3 PSペレット使用法

チウムのエネルギーは蛍光に変換されないことになる。そこで、表面にプラズマ処理、もしくはフッ素ガス処理⁴⁾を施し、カルボニル基(>C=O)を付与した結果、図2-2b)の如く親水化し、接触角は小さくなり、計数効率は高くなった^{2,3)}。トリチウム測定の際に、特に有効である(図5参照)。プラズマによる親水化処理後は、冷蔵庫内の保存により1週間程度は効果が持続するが、長期間の保存は難しい。一方、フッ素ガスによる親水化は、冷凍庫保存により、7か月間は有効であった²⁾。プラズマ処理装置は、自作も可能である⁷⁾が、多くの特徴を持つ装置が商品化されており、結果に大差は無い⁸⁾。

PSペレットを使用した揮発性物質測定法を、図3に示す⁶⁾。PSペレットは、ガラスバイアルの肩口まで詰める。この方法では、試料はバイアル内で気化しており、従来のコルク製の蓋では試料のリーク(計数の低下)が起こるが、インナーガムキャップuGV2であれば、20日間以上、リークすることはなかった。また、半分までペレットを入れる等、明らかな空間をバイアル内に残すと、気化したトリチウム水がその空間内に漂い、計数効率は極めて低くなる。開発したPSペレットは、直径、長さ共に約3 mmである。当初にEJ-200を用いてPSペレットの大きさの違いによる、計数効率を求めた^{6,8)}。表

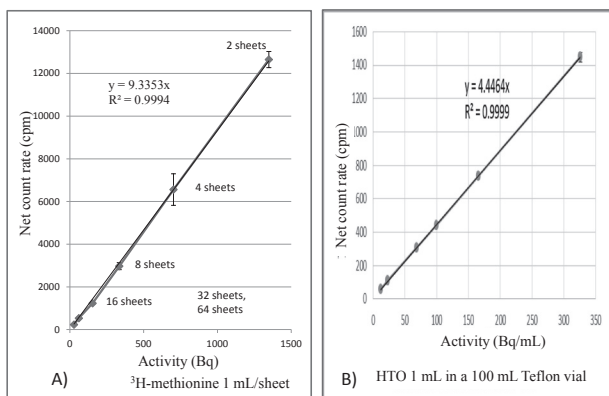


図4 PSを用いた定量性

A)は、PSシートを複数枚用いた場合、B)はPSペレットを用いた場合であり、いずれも100 mLテフロンバイアルを使用

面積が増えた場合に計数効率が上がる可能性を検討したが、3 mmと比較して小型の2 mmでは効率が60%に減少し、一方、4 mmは変わらぬ効率を示した。PSペレット法は、試料であるトリチウム水がバイアル内で気化し、飛程が水溶液中(最大約6 μ m)から空气中(同6 mm)に延びることで、より多くの発光が起こる。すなわち、3 mm、4 mmのペレットの充填では空間率が変わらず、2 mmでは空間率が低くなり、気化している水分(H₂O)に邪魔をされて、トリチウム(HTO)エネルギーが発光に寄与できていないことを示している。この、気化にかかる時間は、20 mLバイアルを用いた場合の自然気化で(液量による差はほとんど無く)4時間程度であり、その後安定する。液量が多い場合であっても、飽和蒸気圧に近くなれば、その後新たな気化はほとんど起こらない。4時間をただ待つのではなく、LSと同様に蓄光を避ける意味で、LSCでの複数のサイクル測定を行えば、安定した計数効率が得られる。時間を短縮したい場合は、恒温槽等での加温が有効であり、40度~60度、30分~1時間程度で、測定開始直後から、LS同様の安定した測定効率が得られる。なお、PSペレットに親水化処理を行っても、計数効率は高くならなかった⁸⁾。

これらPSシートとPSペレットを用いた定量性を、図4に示す。100 mLテフロンバイアルを用いた場合を示したが、20 mLガラスバイアルの場合も良い直線性が得られており、定量に問題は無い。また、図4-A)は、複数の異なる枚数のPSシートを用いた場合を示しているが、同一の枚数でも良い直線性が得られている。一方、PSペレットを用いる方

表1 開発PSの自然計数と検出限界値

測定機器	PSシート: 0.5 mm厚、プラズマ未処理		PSペレット: 直径、長さ 3 mm	
	Tri-Carb3110TR	LSC-LB7	Tri-Carb3110TR	LSC-LB7
バイアル	20 mL ガラス	100 mL テフロン	20 mL ガラス	100 mL テフロン
PS	50 mm × 13 mm	70 mm × 20 mm	15 g/バイアル	115 g/バイアル
大きさ/ 重さ	最大4枚/2組	最大128枚/64組		
自然計数率	10.5 cpm/1組	3.33 cpm/1組	9.0 cpm/ full	5.4 cpm/ full
計数効率/ 試料容量	26.7%/ 5 μ L	25.7%/ 8 mL	25%/ 50 μ L	1.66%/ 7 mL
検出限界値 24時間測定	3.0 kBq/L	1.1 Bq/L	300 Bq/L	25.0 Bq/L

法では、試料の液量により気化率が変わるため、試料の液量を一定にする必要がある。

PSを用いた際の検出限界値⁸⁾を、表1に示した。PSの自然計数は、LSを用いた場合より低い。しかし、PSシート法では、滴下可能な試料容量に制限があり、計数効率はLSと遜色無いものの(図5参照)、検出限界値を単位リッター当たりのベクレル値で示した場合、20 mLバイアルでは高い値を示した。一方、100 mLバイアルを用いた測定(LSC-LB7)では、プラズマ処理を行った複数枚の試料体を一度に測定することで、表1の検出限界値が半分以下となり、環境放射能の値に近づけた。また、PSペレットでは、気化できる容量に制限があるため(気化しない部分も、発光に寄与しているものの、その発光効率は低い⁸⁾)、検出限界値は、環境放射能が測定できるまでには至っていない。

PSを用いた測定では、前述のように化学クエンチングは発生せず、核種同定が可能であったが、色クエンチングは起こり、計数値が減少した^{9,10)}。したがって、試料の脱色が必要な場合もあるが、酸・アルカリ・海水程度の塩濃度・バッファー溶液の測定には問題無い。

3 開発PSの特徴

図5に、本開発の「ルミネード™」と他社製品との計数効率の比較を示す。シート状にカットした各々に、³Hメチオニンを滴下乾燥し、同一条件で測定した。本開発以前は汎用型のBC-400を用いてきたため、BC-400と比較した。更に国内販売されているシンチレックスを比較したが、開発使用目的が異なり、LSC用PMTに高感度な領域の波長の蛍光を放出していないため、LSCでの測定効率は極端に低かった。図5から、ルミネード™が高い効率を示していること、トリチウム測定の際にPSシー

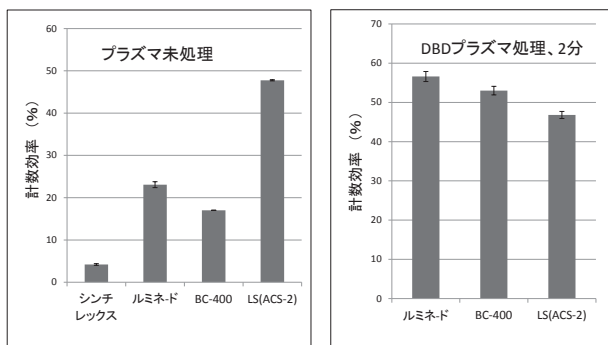


図5 トリチウムのPSシートを用いた計数効率

³H-methionine (Moravek) 6.3 Bq/5 μL
測定 LSC : Tri-Carb3110TR

トに対するプラズマ処理が効果的であることが分かる。なお、プラズマ処理により誤差が大きくなる傾向はあるが、誤差率は2%程度であり、問題無い。

蛍光強度の測定では、シンチレックスのみ波形が異なった。UV スペクトルから、使用している蛍光剤の種類と量に違いがあると推定され、IR スペクトルより、どのメーカーも基本材質は異なっていることが分かった。また、従来用いていたPSペレットのEJ-200は、IR、UVスペクトルが他と大きく異なった。この相違が、不揮発性化合物をPSペレットで測定した場合に、計数効率が高くない原因の1つと考えられた。

4 PSを用いた実測と問題点

今回紹介した蛍光素材PSは、LSの代替として開発を行った。従来のライフサイエンス等の非密封放射性同位元素の研究すべてに代えることが可能である。特に、医学薬学系の微量試料への使用に向いている。LSの購入、廃棄物の処理費用を考えた場合、PS使用により、安価に研究を行うことが可能である。国内メーカーの特性を活かし、中性子測定等では、種々の形状を試していただき、新たな研究に繋がれたらと思う。今現在、当研究室では、非密封同位元素を含む不溶性試料の測定、β線スペクトロメータの作成とその実用^{11,12)}、呼気測定装置の作成と実測¹³⁾、汚染検査器具¹⁴⁾、ガス・排水モニタの開発等に種々の形状のPSを用いている。モニタ類に関しては、現場で簡易に測定可能で廃液を発生させない方法として、多くの企業から期待を寄せていただいている。

一方、問題点として、計数から放射能を求める標

準試料の作成と、変換式の確定がある¹⁰⁾。現在は、検量線を作成しての変換にならざるを得ない。

5 おわりに

開発した蛍光素材は、既存のPSと遜色無く、優れた性能を示している。従来慣れ親しんできた「液体シンチレータ」に試料を溶解する測定法を、PSを用いた方法に切り替えることは、若干の煩わしさを感じるかと思う。しかし、「あの液体シンチレータ」を知る人であれば、使用しないで済み、廃液処理が不要な方法があることを歓迎していただけることと確信している。是非、試していただきたい。

参考

「ルミネード™」：東京インキ(株)
uGV2：Meridian Biotechnologies Ltd.
フッ素ガス処理：高松帝酸(株)
EJ-200：G-tech社
BC-400：サンゴバン
シンチレックス：帝人(株)
LSC-LB7：(株)日立製作所
Tri-Carb 3110TR：PerkinElmer

参考文献

- 1) E. Furuta, *et al.*, Radiocarbon 2008, 19-26 (2009)
- 2) 古田悦子, 他, 保険物理学会誌, **50**, 119-127 (2015)
- 3) E. Furuta, *et al.*, *J Applied Radiation and Isotopes*, **93**, 13-17 (2014)
- 4) E. Furuta, *et al.*, *J Radioanal Nucl Chemis*, **299**, 471-476 (2014)
- 5) Y. Yoshihara, *et al.*, *Fusion Science and Technology*, **67** (3), 654-657 (2015)
- 6) E. Furuta, *et al.*, *Isotopes in Environmental & Health Studies*, **52** (4), 560-566 (2016)
- 7) R. Ohyama, *et al.*, *J. Phys.D: Appl.* **42**, 105203 (2009)
- 8) E. Furuta, *et al.*, *J Radioanal Nucl Chem*, **314** (7), 701-708 (2017)
- 9) Y. Tomozoe, *et.al.*, JSSX, 19-23 Oct 2014, San Francisco, USA
- 10) Y. Kato and E. Furuta, LSC-2017, ID:177, 3 may 2017.
- 11) 星野萌生, 他, 第15回日本放射線安全管理学会, 1B2-3, 岡山
- 12) 古田悦子, 第78回応用物理学会, 5a-S43-9 福岡
- 13) E. Furuta and T. Ito, *J Applied Radiation and Isotopes*, accepted
- 14) 古田悦子, 第49回保健物理学会, 5A-1, 弘前