

Jerzy GRABCZAK

Tadeusz KUC

Międzyresortowy Instytut Fizyki
i Techniki Jądrowej Akademii
Górnictwo-Hutniczej w Krakowie

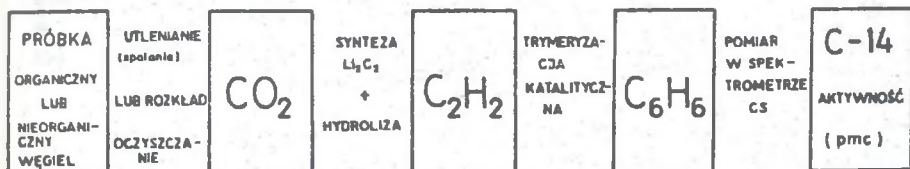
DATOWANIE C-14 METODĄ SCYNTYLACYJNĄ

Streszczenie. Artykuł przedstawia krótki opis technologii preparatyki próbek organicznych datowanych ^{14}C metodą ciekłych scyntylatorów (CS). Zaprezentowano ponadto konstrukcję linii preparacyjnych oraz omówiono optymalizację parametrów pomiarowych komercyjnego spektrometru TRI-CARB (Packard Inc.). Uzyskane rezultaty wskazują na możliwość datowania do około 50000 lat metodą CS.

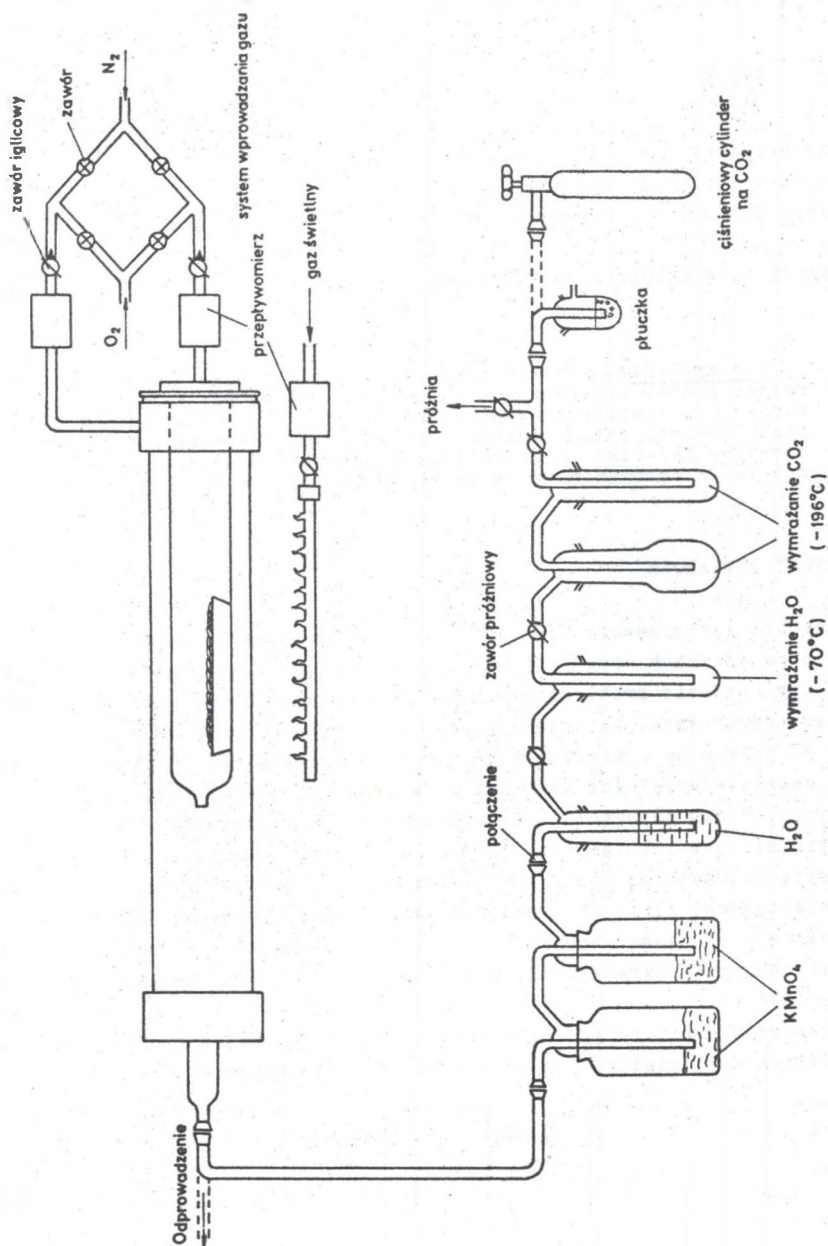
1. METODY POMIAROWE

Szerokie zastosowanie izotopu ^{14}C dla rozwiązywania zagadnień w różnorodnych dziedzinach naukowych takich, jak: archeologia, geologia, hydrologia czy wreszcie problematyka szologiczna spowodowało dobre opanowanie technik pomiarowych. Aktualnie w laboratoriach ^{14}C są stosowane dwie metody: 1) polega na pomiarach w gazowych licznikach proporcjonalnych o szerokim zakresie objętości czynnej; 2) w oparciu o spektrometrię ciekłoscyntylacyjną. Próby datowania przy wykorzystaniu akceleratorów są dokonywane w bardzo nielicznych laboratoriach. W przypadku stosowania ciekłych scyntylatorów najchętniej używa się spektrometry produkowane komercyjnie przez wyspecjalizowane firmy (Packard, Beckman, Intertechnique, LKB - Wallac), chociaż istnieją laboratoria, które skonstruowały własne urządzenia o specjalnie dobranych parametrach (Hartley, Church, 1974; Noakes, Neavy, 1974 Laney, 1974).

Organiczna lub nieorganiczna próbka, która ma podlegać pomiarowi metodą ciekłych scyntylatorów, musi zostać tak przetworzona, aby możliwie ca-



Rys. 1. Schemat preparatyki chemicznej w pomiarach ^{14}C metodą CS



Rys. 2. Linia do spelań w systemie przeplywowym z pierwszym stopniem oczyszczania

ły węgiel w niej zawarty znalazł się w postaci dogodnej dla pomiarów CS. Skrótowy schemat przeważnie stosowanej preparatyki jest pokazany na rys. 1.

2. PREPARATYKA PRÓBEK ORGANICZNYCH

2.1. Przygotowanie próbki

Po fizycznym wyodrębnieniu z pobranej próbki frakcji, która najlepiej nadaje się do oznaczania, dalsze chemiczne przygotowanie opiera się na standardowej procedurze (Tans, Mook, 1980; Olsson, El-Daoushy, 1978) Procedura ta może ulec niewielkim zmianom w zależności od indywidualnych cech oznaczanego materiału.

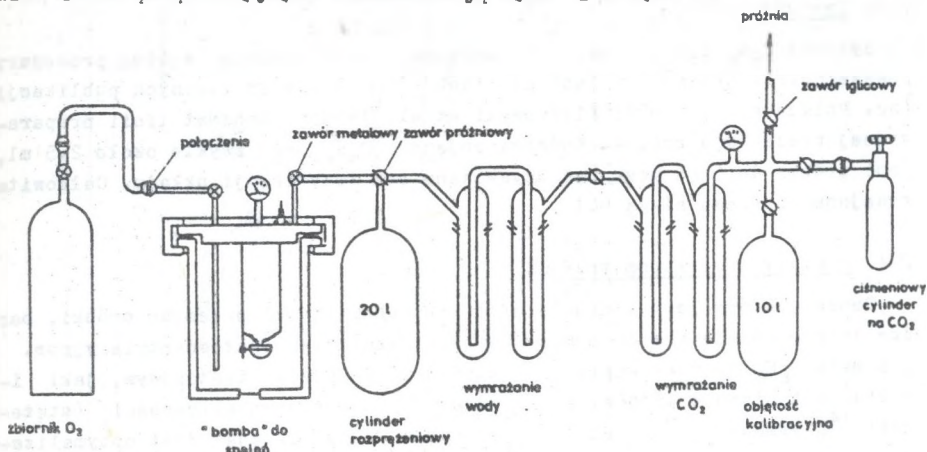
Próbki drewna oraz liści mierzone w laboratorium MIFiTJ AGH po dokładnym rozdrobnieniu były trzykrotnie przemywane w mieszaninie benzen-alkohol (2:1) i suszone. Następnie zastosowano traktowanie KZK (kwas, zasada, kwas) oraz końcowe przemywanie aż do osiągnięcia $\text{pH} = 7.0$.

2.2. Spalanie

W celu przeprowadzenia tzw. suchego spalania stosuje się dwie techniki

- 1) system przepływowy przy ciśnieniu atmosferycznym;
- 2) naczynie ciśnieniowe ("bomba spaleniowa").

Obydwie techniki zostały sprawdzone w laboratorium, a szczegóły odpowiednich linii preparacyjnych uwidaczniają rys. 2 i rys. 3.



Rys. 3. Linia do spalania ciśnieniowego z pierwszym stopniem oczyszczania

System przepływowy, w którym spalanie odbywa się pod ciśnieniem atmosferycznym, wymaga stałej kontroli dopływu gazów jak i zewnętrznego grza-

nia. Pierwszy stopień oczyszczania zaprezentowany na rys. 2 daje końcowo CO_2 na tyle czysty, że może być wprost użyty do syntetyzowania benzenu. Cały proces spalania łącznie z koniecznym czyszczeniem układu wymaga 3-4 godzin/próbkę. Rura kwarcowa może również zostać użyta do przeprowadzenia suchej destylacji próbki w strumieniu N_2 , co sprowadza materiał organiczny do postaci węgla drzewnego. Sporo kłopotu mogą sprawić substancje smołowe, które w dużych ilościach wydzielają się z próbki, osadzając w chłodniejszych miejscach układu.

Technika "bomby spaleniowej" jest znacznie mniej czasochłonna, lecz spalanie w O_2 przy wyższych ciśnieniach jest potencjalnie bardziej niebezpieczne, a w skrajnych przypadkach może doprowadzić do eksplozji. Aktualnie projektowane "bomby" posiadają zabezpieczenie ciśnieniowe w postaci zaworów bezpieczeństwa lub płytek zabezpieczających, pękających przy wyższych ciśnieniach. Stosowana w laboratorium "bomba" posiada wmontowaną w dnie płytkę aluminiową pękającą przy ciśnieniu 20 at. Względnie duża objętość 5 dm^3 pozwala pracować przy niskich ciśnieniach (2-3 at.). Sam proces spalania trwa krótko, około 2 minut, a jedynymi pozostałościami po wywakuowaniu gazów jest woda i ślady popiołu. Praktycznie 100% węgla jest spalane do CO_2 . Przy odpowiednim nadmiarze O_2 tlenek węgla nie jest produkowany. Pierwszy stopień oczyszczania (patrz rys. 3) jest bardzo podobny do stosowanego w systemie przepływowym, z tą różnicą że w całej linii poza "bombą" jest utrzymywane podciśnienie. Czystość uzyskiwanego CO_2 jest wystarczająca dla syntezy benzenu. Dla pomiarów gazowych niezbędny jest dalszy stopień oczyszczania.

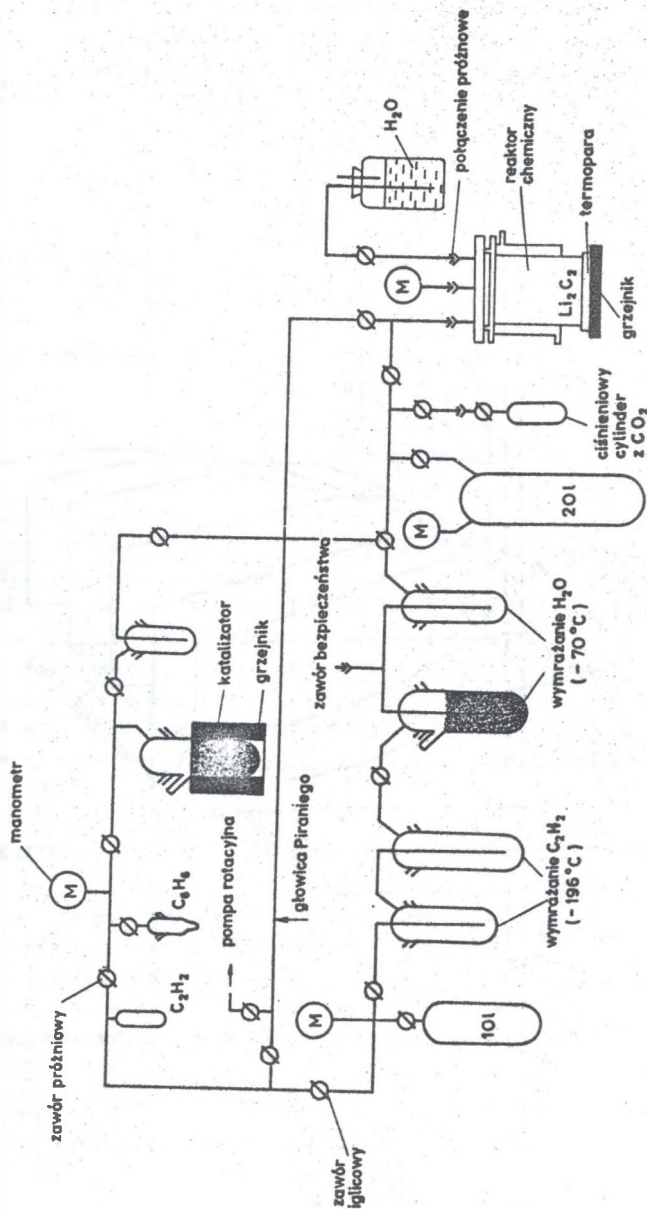
2.3. Synteza benzenu

Synteza C_6H_6 jest rutynowo prowadzona w laboratorium według procedury powszechnie stosowanej w laboratoriach ^{14}C i znanej z licznych publikacji (np. Polach et al, 1972; Florkowski et al, 1975). Schemat linii preparacyjnej prezentuje rys. 4. Końcowa objętość C_6H_6 jest zwykle około 2.5 ml, choć próbki do 6 ml mogą być uzyskiwane bez modyfikacji układu. Całkowita wydajność procesu sięga 90%.

2.4. Pomiary w spektrometrze CS

Benzen, który jest końcowym produktem chemicznych przemian próbki, bardzo dobrze nadaje się do pomiarów w spektrometrze ciekłoscyntylacyjnym. 92% masy C_6H_6 stanowi węgiel o takim samym składzie izotopowym, jaki istniał wyjściowo w próbce. Duża dokładność określenia aktywności (stężenia) ^{14}C wymagana przy datowaniu powoduje, że konieczna jest optymalizacja następujących parametrów pomiarowych:

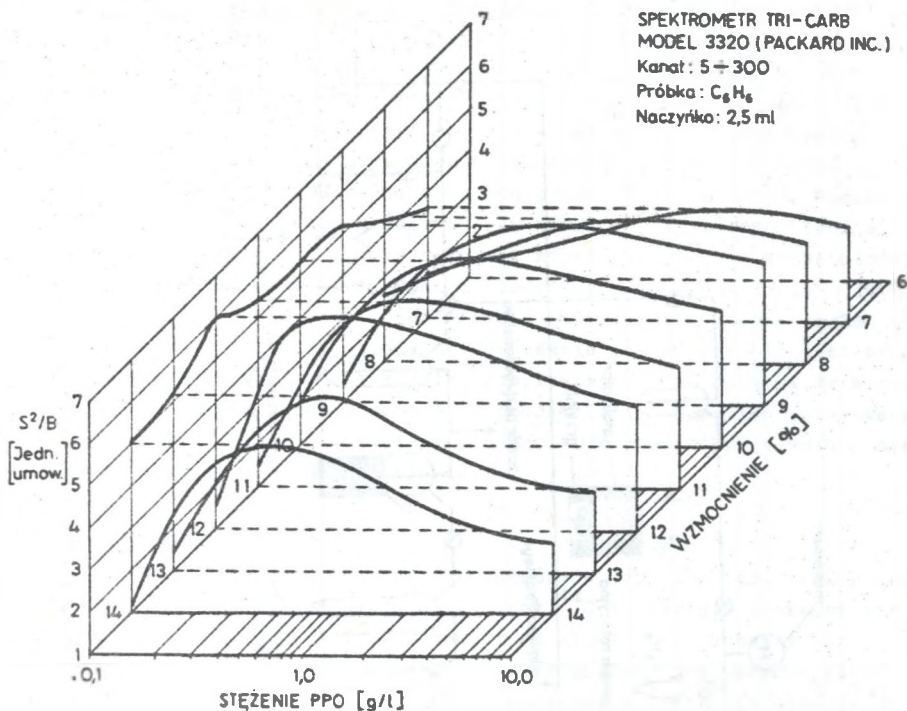
- położenie okna pomiarowego oraz wzmocnienie spektrometru;
- stężenie scyntylatora w naczyniu;
- indywidualne tło i wydajność naczynia.



Rys. 4. Linia do syntezy benzenu

Okno pomiarowe oraz wzmocnienie spektrometru

Optymalizacja położenia okna pomiarowego oraz wzmocnienia spektrometru może być dokonana jedynie doświadczalnie. Przy ustalaniu szerokości okna oraz wartości wzmocnienia zostały wzięte pod uwagę wielkości sygnału i tła (rys. 5).



Rys. 5. S^2/B w zależności od stężenia PPO dla różnych wzmocnień

Stężenie scyntyлятора

Jedną z najpowszechniej używanych mieszanin scyntylicyjnych jest roztwór toluenowy PPO i POPOP. Według Birksa i Poulisa (Birks, Poulis, 1972) względna wysokość impulsu (RPH) jest niższa dla benzenu niż dla toluenu. Pomiar przeprowadzone w laboratorium wskazują, że w zakresie stężeń toluenu 10-30% w naczynku pomiarowym zmiany wydajności liczenia są niezauważalne. Względna wysokość impulsu zmienia się również wraz ze stężeniem PPO i POPOP i jego maksimum było obserwowane dla około 5 g/l PPO i 0,5 g/l POPOP (Birks, Poulis, 1972). Liczne pomiary w spektrometrze TRI-CARB model

3320 przy nastawach odpowiadających minimum tła dały optymalne stężenie PPO 0,5 g/l i stosunek PPO do POPOP jako 100:1^{x)}. Zmiany S^2/B^x (S - użyteczny sygnał, B- tło) dla różnych stężeń PPO przedstawia rys. 5. Względnie długie plateau w zakresie wzmocnień 9-12% przy stężeniu odpowiadającemu maksimum krzywej wydaje się być odpowiednie dla wyboru punktu pracy.

Tło oraz wydajności naczynek pomiarowych

Trzeba stwierdzić, że komercyjnie produkowane naczynka szklane lub polietylenowe o standardowych objętościach nie są odpowiednie dla niskotłowych pomiarów ^{14}C w spektrometrach CS. Rozpoczęte prace nad stworzeniem bardziej przydatnych naczynek zaowocowały różnymi rozwiązaniami konstrukcyjnymi (Calf, Polach, 1974; Noakes, 1977; Kuc, Różański, 1979). Z licznych doświadczeń wynika, że aktualnie najlepszymi są teflonowo-miedziane naczynka o objętości dopasowanej do wielkości mierzonej próbki.

Względnie wysoka wartość S^2/B dla naczynek teflonowych w porównaniu ze szklanymi lub polietylenowymi wynika z niskiego tła a nie dużej wydajności. Krzywa wzmocnienia dla tych naczynek w przeciwieństwie do szklanych i polietylenowych jest znacznie szersza i przesunięta do niższych energii, tak że kanał pomiarowy przypada już w zakresie niskiego tła.

Najistotniejszy wkład do tła pomiarowego wynosi tzw. "cross - talk", którego minimalną wartość można określić poprzez umieszczenie w komorze pomiarowej nieprzeźroczystego materiału. Dla TRI - CARB model 3320 i naczynek 2,5 ml i 6,0 ml minimum "cross - talk" wynosi odpowiednio 50% i 30% tła pomiarowego, zmieniając się silnie wraz z typem spektrometru.

3. PODSUMOWANIE

W oparciu o przedstawione rezultaty można powiedzieć, że decydujący wpływ na pomiar mają trzy podstawowe parametry: naczynko pomiarowe, nastawy spektrometru, stężenie scyntyлятора.

Zacytowane dane w tabeli 1 wskazują, że spektrometry CS mogą zapewnić górną granicę datowania do około 50000 lat przy dużej niezawodności całego zestawu aparaturowego, co jest szczególnie istotne przy większej liczbie datowanych próbek.

^{x)} Wielkości ustalone dla naczynek teflonowo-miedzianych.

Tabela 1

Podstawowe parametry naczynek pomiarowych używanych w spektrometrach CS dla datowania C-14

Naczynko	Tłó B (cpm)	Wydajność detekcji E (%)	F ² /B	Masa węgla w próbce (g)	Pomiarowa granica wieku* (rok)	Uwagi
Polietylen 20 ml	20,5	95	440	15 (18,5 ml C ₆ H ₆)	51 800	TRI - CARB model 3320
Szkło 20 ml	20,1	95	450	15 (18,5 ml C ₆ H ₆)	51 900	"
Teflon-aluminium 5 ml ^x	2,0	59,7	1780	4,1 (5,0 ml C ₆ H ₆)	47 000	Specjalna konstrukcja niskotłowego spektrometru
Teflon-oxów 5 ml ^{xx}	2,28	65	1850	4,1 (5,0 ml C ₆ H ₆)	47 200	"
Teflon-miedź 2,5 ml	2,2	68	2101	2,1 (2,5 ml C ₆ H ₆)	42 300	TRI - CARB model 3320
Teflon-miedź 4,0 ml	2,85	70	17:9	3,25 (4,0 ml C ₆ H ₆)	45 300	"
Teflon-miedź 6,0 ml	3,55	75	1584	4,9 (6,0 ml C ₆ H ₆)	47 900	"

*Obliczenia oparte na kryterium 3 σ i czas pomiaru 4000 min.

^x) (Calf, Polach, 1974)^{xx}) (Woakes, 1977)

LITERATURA

- Birks J.B., Poulis G.C., 1972, Liquid Scintillators; [w:] Crook M.A., Johnson P., Scales B., Liquid Scintillation Counting; vol. 2, Heyden and Son Ltd., London - New York - Rheine, 1-21.
- Calf G.E., Polach H.A., 1974, Teflon Vials for Liquid Scintillation Counting of Carbon-14 Samples; [w:] Stanley P.E., Scoggins B.A., Liquid Scintillation Counting; Academic Press, Inc., New York and London, 223-234.
- Florkowski T., Grabczak J., Kuc T., Rózański K., 1975, Detection of Radiocarbon in Water by Gas or Liquid Scintillation Counting; Nukleonika, 20, 1053-1066.
- Hartley P.E., Church V.E., 1974, A Low Background Liquid Scintillation Counter for ^{14}C ; [w:] Stanley P.E., Scoggins B.A., Liquid Scintillation Counting; Academic Press, Inc., New York and London, 67-76.
- Kuc T., Rózański K., 1979, A Small Volume Teflon-Copper Vial for ^{14}C Low Level Liquid Scintillation Counting; Int. J. Appl. Rad. and Isotopes, 30, 452-454.
- Laney B.M., 1974, A Triple Sample Liquid Scintillation Counter; [w:] Stanley P.E., Scoggins B.A., Liquid Scintillation Counting; Academic Press Inc., New York and London, 39-51.
- Noakes J.E., 1977, Consideration on Achieving Low Level Radioactivity Measurements with Liquid Scintillation Counters; [w:] Crook M.A., Johnson P., Liquid Scintillation Counting; vol. 4, Heyden, London - New York - Rheine, 189-206.
- Noakes J.E., Neary M.P., Spaulding J.D., 1974, A New Liquid Scintillation Counter for Measurement of Trace Amounts of ^3H and ^{14}C ; [w:] Stanley P.E., Scoggins B.A., Liquid Scintillation Counting; Academic Press New York and London, 53-66.
- Olsson I., El-Daoushy M.F., 1978, Uppsala Radiocarbon Measurements XII; Radiocarbon, 20, 469-486.
- Polach H., Gower J., Frazer I., 1972, Synthesis of High Purity Benzene for Radiocarbon Dating, [w:] Rafter T.A., Grant-Taylor T., Proceedings of the Eighth International Radiocarbon Dating Conference; Royal Soc. of New Zealand, Wellington, 145-157.
- Tans P.P., Mook W.G., 1980, Past Atmospheric CO_2 Levels and the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Ratios in Tree Rings, Tellus, 32, 268-283.

РАДИОУГЛЕРОДНОЕ ДАТИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ЖИДКИХ СЦИНТИЛЯТОРОВ

Резюме

В работе описано методику подготовки проб для измерения радиоуглеродного возраста методом жидких сцинтилляторов и построенной для этой цели аппаратуры. Обсуждено выбор оптимальных параметров сцинтилляционного спектрометра TRICARB. Полученные результаты показывают, что метод жидких сцинтилляторов делает возможным датирование органических образцов до 50000 лет назад.

LIQUID SCINTILLATION METHOD FOR ^{14}C DATING

S u m m a r y

The paper contains brief description of the technology of organic sample preparation for ^{14}C dating in LS spectrometers. There are also presented constructions of the suitable preparation lines. Optimization of the measurement parameters (gain and window settings, concentration of the scintillator, selection of the counting vial) of the commercially produced LS spectrometer TRI - CARB (Packard Inc.) is shortly discussed. Summarized results reveal possibility of ^{14}C dating in LS spectrometers up to 50000 years.