

Jacek PAWLYTA, Brian F. MILLER, Mieczysław F. PAZDUR,
Anna PAZDUR, Andrzej Z. RAKOWSKI

KALIBRACJA SPEKTROMETRU SCYNTYLACYJNEGO PROMIENIOWANIA β QUANTULUS 1220 DO DATOWANIA METODĄ ^{14}C

Streszczenie. W artykule przedstawiono metody przygotowania spektrometru scyntylacyjnego promieniowania β Quantulus 1220 do pomiarów aktywności radiowęglą w celu datowania metodą ^{14}C . Naszkicowano metody optymalizacji parametrów pomiarowych, które nie będą zmieniane podczas rutynowych pomiarów aktywności ^{14}C .

CALIBRATION PROCEDURE FOR THE LIQUID SCINTILLATION BETA SPECTROMETER QUANTULUS 1220 FOR THE RADIOCARBON DATING

Summary. There are shown how set up and optimize measurement parameters for liquid scintillation beta spectrometer Quantulus 1220 for routine ^{14}C measurement for radiocarbon dating.

1. Wstęp

Aktualnie na świecie stosowane są 3 różne techniki datowania metodą radiowęglową (Theodórsson, 1991), dwie z nich (technika gazowych liczników proporcjonalnych oraz technika ciekłoscyntylacyjna) wykorzystują metody detekcji promieniowania jądowego powstałego na skutek rozpadu niestabilnego jądra izotopu ^{14}C , trzecia natomiast posługuje się metodologią spektrometrii masowej (AMS). Spektrometr scyntylacyjny promieniowania β Quantulus 1220 jest bez wątpienia najlepszym tego typu urządzeniem na świecie (Cook 1990; Kalin, Long 1989; Kalin 1989). Dlatego też jest on chętnie używany we

wszystkich laboratoriach radiowęglowych stosujących technikę ciekłoscyntylacyjną (Polach 1987, Polach 1989, Mestres et al. 1991). Pod koniec 1994 roku Laboratorium Radiowęglowe Zakładu Zastosowań Radioizotopów Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej stało się posiadaczem takiego urządzenia. Ponieważ technika ciekłoscyntylacyjna detekcji promieniowania beta jak i sam spektrometr stanowiły nowość w Laboratorium Radiowęglowym w Gliwicach, dlatego do testów kalibracyjnych spektrometru dla celów datowania ^{14}C przystąpiono w ścisłej współpracy z Laboratorium Radiowęglowym, NERC w East Kilbride. Przedstawiany materiał obrazuje testy kalibracyjne samego tylko spektrometru i nie uwzględnia testów innych elementów wchodzących w skład metody ciekłoscyntylacyjnej (np. aparatury chemicznej do syntezy benzenu).

2. Budowa spektrometru

Spektrometr scyntylacyjny promieniowania β Quantulus 1220 wykorzystuje technikę wieloparametrycznej, wielokanałowej detekcji promieniowania β i α (Polach et al. 1984, Kajola et al. 1984, Kajola et al. 1985). Niskie tło spektrometru uzyskano poprzez zastosowanie 3 czynników jego redukcji: osłony materiałowej, aktywnej osłony antykoincydencyjnej oraz elektronicznej redukcji szumów i impulsów powstających w ściankach fotopowielaczy. Aktywną osłonę antykoincydencyjną stanowi licznik ciekłoscyntylacyjny z dwoma przeciwnie umieszczonymi fotopowielaczami. Źródłem impulsów powstających w ściankach fotopowielaczy pomiarowych jest promieniowanie Czerenkowa. Detekcja promieniowania β pochodzącego z rozpadu jądra izotopu ^{14}C , zawartego w badanej próbce, przebiega w następujący sposób: rozpad β zachodzący w próbce powoduje powstanie scyntylacji wewnątrz naczynia pomiarowego, scyntylacja obserwowana przez dwa naprzeciwległe fotopowielacze pomiarowe zostaje przez nie zamieniona na impulsy elektryczne, które poddane zostają konwersji analogowo-cyfrowej i zapisane w odpowiedniej części pamięci mikrokomputera stanowiącej integralną część spektrometru. Pamięć przydzielona impulsom rejestrowanym przez fotopowielacze podzielona jest na dwie części zawierające 1024 komórki każda. W jednej części zapisane zostają impulsy odrzucone przez układ antykoincydencji z impulsami osłony aktywnej oraz układ PAC (Pulse Amplitude Comparator), porównujący amplitudy impulsów pojawiających się jednocześnie na lewym i prawym fotopowielaczu pomiarowym i odrzucający te impulsy, dla których wartość bezwzględna różnicy ich amplitud nie mieści się w zadanym przedziale (PAC level). W drugiej części zapisane zostają impulsy nie odrzucone przez wyżej opisane układy oraz przez układ antykoincydencji z zakłóceniami elektromagnetycznymi o częstotliwości radiowej. Zawartość pamięci można co pewien czas zapisywać na dysk mikrokomputera klasy PC zarządzając kolejkami pomiarowymi. Istnieje także możliwość rejestracji widm amplitud im-

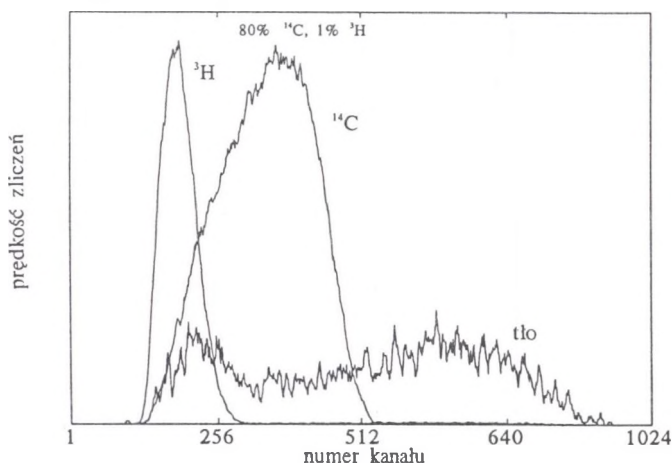
pulsów rejestrowanych przez osłonę aktywną oraz oddzielnie widm tych impulsów osłony, które wystąpiły w koincydencji z impulsami na fotopowielaczach pomiarowych. Ważnym parametrem kontrolnym stosowanym podczas pomiaru jest wartość SQP (Spectrum Quenching Parameter). Parametr ten jest numerem kanału, powyżej którego znajduje się 1% widma elektronów Comptonowskich, powstałych na skutek rozpraszania promieniowania γ zewnętrznego źródła ^{226}Ra . Źródło dostarczane jest pneumatycznie na czas wyznaczenia SQP w pobliżu naczynia pomiarowego. Wartość parametru SQP jest wskaźnikiem czystości próbki (McCormac 1992).

3. Kalibracja

Kalibracja spektrometru Quantulus do pomiarów aktywności ^{14}C w celu datowania wymaga następujących czynności:

1. Wybór naczynia pomiarowego (Kaihola et al. 1992). Rozważano stosowanie miedziano-teflonowych naczynek pomiarowych wielokrotnego użytku firmy Wallac o bardzo niskim tle (dla naczynek o pojemności 3ml dla odpowiedniego okna pomiarowego tło wynosiło 0.245 cpm), lecz skomplikowanej i kłopotliwej procedurze mycia i przygotowania do pomiaru. Ostatecznie do rutynowych pomiarów w celach datowania zdecydowano się używać szklanych naczynek pomiarowych PICO firmy Packard o niskiej zawartości potasu i pojemności 7 ml. Naczynka te wypełniane są do objętości 3ml i umieszczane na czas pomiaru w pojemnikach pomiarowych firmy Packard, maskowanych do połowy czarną taśmą w celu zmniejszenia przesłuchów pomiędzy fotopowielaczami (tło dla takiego naczynka w odpowiednim oknie pomiarowym wynosiło 0.365 cpm).
2. Wybór geometrii pomiarowej. Ze względu na parametry najczęściej datowanych próbek zdecydowano się wybrać objętość próbki wynoszącą 3 ml, co odpowiada masie około 2.5 g czystego węgla.
3. Test jednolitości naczynek pomiarowych. Wyznaczono średnie wartości parametru SQP oraz masę każdego pustego naczynka pomiarowego firmy Wallac i nie stwierdzono, aby występowały istotne różnice pomiędzy nimi. Wyznaczono także średnie wartości parametru SQP dla pustych pojemników pomiarowych Packard oraz próbki tła w jednym naczynku umieszczanym kolejno w każdym pojemniku pomiarowym. Test ten potwierdził ich jednolitość. Kontrola jakości szklanych naczynek pomiarowych odbywa się w sposób wzrokowy przed umieszczeniem próbki w naczynku.

4. Wybór wzorców. Podczas testów jako wzorzec tła stosowano zarówno komercyjnie dostępny benzen „czysty”, jak i próbkę benzenu przygotowaną z węgla kamiennego. Jako wzorzec aktywności współczesnej biosfery zdecydowano się stosować „ANU Sucrose” ze względu na łatwość przygotowania benzenu z tego materiału. Docelowo jednak zamierza się używać powszechnie stosowany wzorzec „NBS Oxalic Acid”.
5. Wyznaczenie okna pomiarowego (Rys. 1). W celu wyznaczenia okna pomiarowego zebrano widma wzorców ^{14}C , ^3H oraz tła umieszczonych w naczyniach PICO firmy Packard o pojemności 7 ml. Objętość próbek wzorców wynosiła 3 ml. Lewa granica okna pomiarowego powinna być ustalona w takim kanale, aby prędkość zliczeń pochodzących od ^3H powyżej tego kanału wynosiła 1% całkowitej prędkości zliczeń dla trytu. Prawa krawędź okna pomiarowego powinna obejmować cały pik ^{14}C . Okno pomiarowe dla opisaney geometrii pomiarowej zawiera się pomiędzy kanałami 271 i 540
6. Wyznaczenie optymalnej wartości parametru PAC dla ustalonego wcześniej okna pomiarowego. Dla wyznaczenia optymalnej wartości okna pomiarowego należy:
 - wyznaczyć zależność względnej wydajności detekcji od wartości parametru PAC (Pulse Amplitude Comparator level). Parametr PAC określa dopuszczalną różnicę pomiędzy amplitudami impulsów rejestrowanych jednocześnie na lewym i prawym fotopowielaczu pomiarowym). Wartość parametru jest liczbą ośmiobitową i może się zmieniać w zakresie 1–255. Przy czym wartości 1 odpowiada największa dopuszczalna różnica amplitud (stosunek amplitudy mniejszej do większej równy 0), a wartości 255 odpowiada najmniej-



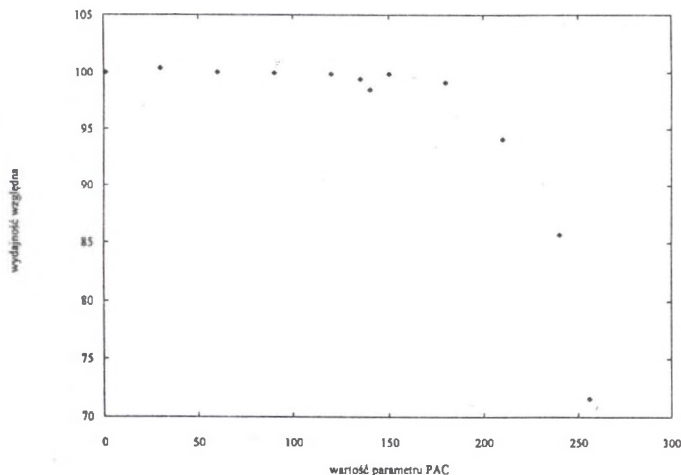
Rys. 1. Ustalanie okna pomiarowego dla ^{14}C

Fig. 1. Counting window setting for ^{14}C measurements

szej dopuszczalnej różnicy amplitud (stosunek amplitudy mniejszej do większej równy 0.8). Za wydajność równą 100% przyjęto maksymalną prędkość zliczeń dla aktywnego wzorca ^{14}C o objętości 3 ml umieszczonego w naczynku PICO o pojemności 7 ml (Rys. 2),

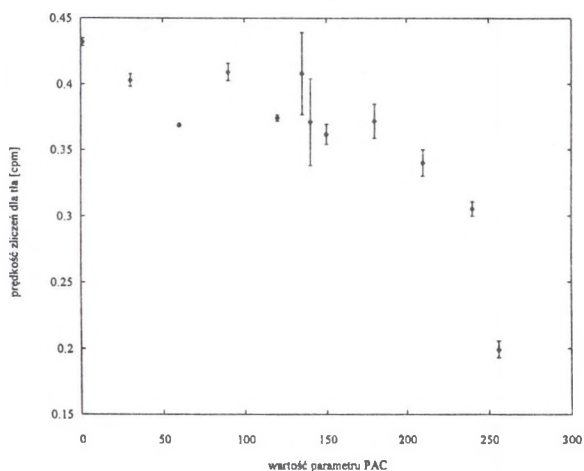
- wyznaczyć zależność prędkości zliczeń tła od wartości parametru PAC (rys. 3),
- optymalną wartość parametru PAC można znaleźć szukając minimum funkcji $\frac{\text{prędkość zliczeń tła}}{(\text{wydajność względna})^2}$. Dla wybranych wcześniej parametrów pomiarowych optymalna wartość PAC wynosi 152 (rys. 4).

7. Wyznaczenie zależności wydajności względnej od parametru SQP. Wpływ zanieczyszczeń na kształt widma, i co za tym idzie wydajność detekcji przedstawione zostały na rysunkach 5 i 6. Próbką benzenu o objętości 3 ml i aktywności pięciokrotnie przewyższającej aktywność współczesnej biosfery podlegała procedurze kolejnego zanieczyszczania 5% roztworem acetonu cz.d.a. w benzenie cz.d.a. Wydajność 100% przyjęto dla nie zabrudzonej próbki wzorca.



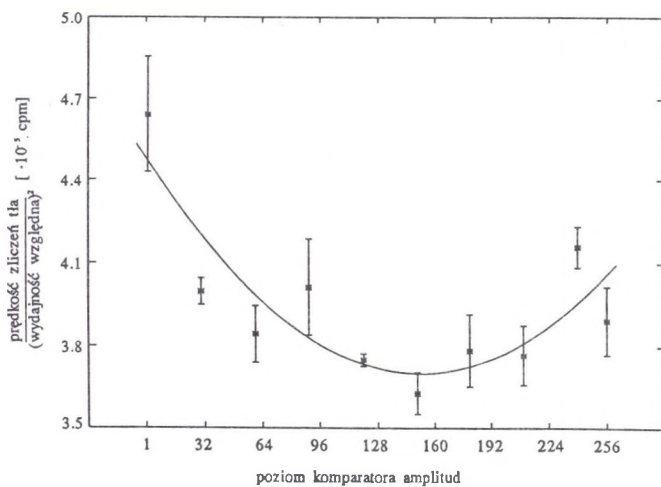
Rys. 2. Zależność względnej wydajności detekcji od wartości parametru PAC (Pulse Amplitude Comparator level)

Fig. 2. Relative efficiency as a function of the PAC parameter



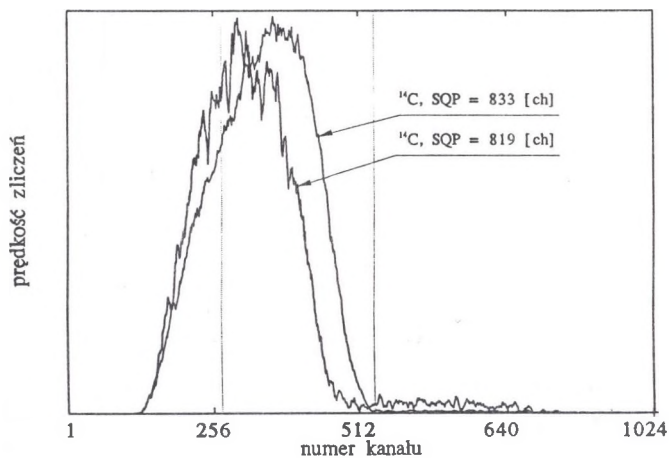
Rys. 3. Zależność prędkości zliczeń tła od wartości parametru PAC

Fig. 3. Background counting rate as a function of the PAC parameter



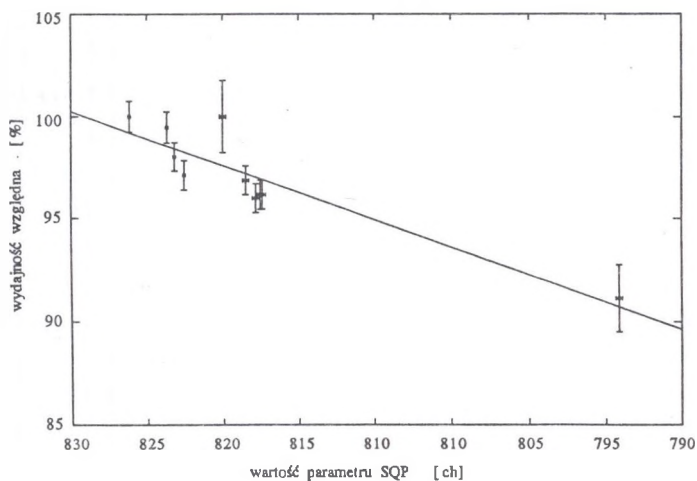
Rys. 4. Wyznaczanie optymalnej wartości parametru PAC

Fig. 4. Finding of the optimum PAC value



Rys. 5. Wpływ wartości parametru SQP próbki na kształt widma

Fig. 5. Changes in spectra shape at different SQP value



Rys. 6. Wyznaczanie zależności względnej wydajności detekcji od wartości parametru SQP

Fig. 6. Relative efficiency as a function of the SQP value

8. Test stabilności tła (Cook at al. 1992).

9. Pomiary wzorców.

Tabela 1

Prędkości zliczeń wzorców dla optymalnych parametrów pomiarowych spektrometru.
Geometria 3ml

Wzorzec	Próbka	Prędkość zliczeń [cpm]
tło	benzen cz.d.a.	0.365 ± 0.007
¹⁴ C Modern	ANU Sucrose	20.44 ± 0.05

10. Wyznaczenie zasięgu datowania dla ustalonych parametrów pomiarowych. Zasięg obliczono korzystając ze wzoru (Mestres et al. 1991):

$$t_{\max} = 8033 \cdot \ln\left(\frac{A}{\sqrt{\frac{A}{8B}}}\right),$$

gdzie: A – prędkość zliczeń dla wzorca modern(cpm), B – prędkość zliczeń dla tła [cpm], T – czas pomiaru [min]. Dla rozważanej geometrii pomiarowej i zoptymalizowanych parametrów pracy spektrometru oraz T=1000 min, $t_{\max} = 47700$ lat. Parametr „factor of merit” definiowany wzorem:

$$fM = \frac{A}{\sqrt{B}}$$

wynosi fM=34.07.

11. Ustalenie procedury pomiarowej. Spektrometr Quantulus posiada możliwość naprzemiennego pomiaru 60 próbek w dowolnej kolejności z odrębnymi ustawionymi niektórymi parametrami pomiarowymi, co pozwala przy właściwym ustaleniu protokołu pomiarowego na precyzyjną kontrolę stabilności pracy całego systemu podczas wielotygodniowego pomiaru.

Ze względu na bardzo niski poziom radioaktywności wzorców stosowanych podczas wymienionych testów czas trwania powyższych czynności wynosi kilka miesięcy. I tyle właśnie trwa przygotowanie samego spektrometru do rutynowych pomiarów (dla jednej, niezmienniej geometrii pomiarowej) służących datowaniu metodą radiowęglową.

4. Pierwsze pomiary

Jedną z pierwszych serii pomiarowych była seria Augustów, którą stanowiły cztery próbki słoï rocznych przyrostów sosny pobranej z rejonu Augustowa w celu wyznaczenia koncentracji radiowęgla w atmosferze w rejonach „czystych ekologicznie”. Wyniki zebrano w tabeli 2.

Tabela 2

Wyniki pierwszych oznaczeń aktywności radiowęgla w próbkach współczesnych (seria Augustów)

Gd-	Nazwa próbki	Wiek radio- węglowy [BP]	Aktywność [PM]	Wiek kalen- darszowy
	A 1/5	169±62	97.9 ± 0.8	1854
	A 2/6		101.5 ± 0.8	1855
	A 3/7		100.4 ± 0.8	1856
	A 4/8		101.1 ± 0.8	1857

Literatura

Cook G.T., Hold A.G., Naysmith P., Anderson R., 1990, Applicability of "New Technology" Scintillation Counters (Packard 2000 CA/LL and 2260 XL) for ^{14}C dating, Radiocarbon Vol. 32, s. 233-235

Cook G.T., Scott E.M., Wright E.M., Anderson R., 1992, The Statistics of Low Level Counting Using New Generation of Packard Liquid Scintillation Counters, Radiocarbon Vol.34, s. 360-365

Kaiholo L., Kojola H., Heinonen A., 1992, A Minivial For Small Sample ^{14}C dating, Radiocarbon Vol.34, s. 402-405

Kalin R.M., Long A., 1989, Radiocarbon Dating With the Quantulus in a Underground Counting Laboratory: Performance and Background Sources, Radiocarbon Vol. 31, s. 359-367

Kalin R.M., 1989, A Beta Test Comparison Between the New Packard 2260 XL and the LKB Quantulus and 1219 SM: Low Level Radiocarbon and Tritium Determination, Radiocarbon Vol. 31, s. 368-373

Kojola H., Polach H., Nurmi J., Oikari T., Soini E., 1984, High Resolution Low Level Liquid Scintillation β -Spectrometer, Int. J. Appl. Radiat., Isot., Vol. 35, No. 10, s. 949-952

Kojola H., Polach H., Nurmi J., Heinonen H., Oikari T., Soini E., 1985, Low Level Liquid Scintillation Spectrometer For β -Counting, 3rd Nordic Conf. on the Appl. of Sci. Methods in Archeometry, preprint

McCormac F.G., 1992, Benzene Purity Correction in High-Precision Radiocarbon Dating, Radiocarbon Vol. 34, s. 37-46

Mestres J.S., Garcia J.F., Rauret G., 1991, The Radiocarbon Laboratory at the University of Barcelona, Radiocarbon Vol. 33, s. 23-35

Polach H., Kojola H., Nurmi J., Soini E., 1984, Multiparameter Liquid Scintillation Spectrometry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B5, s. 439-442

Polach H., 1987, Evaluation and Status of Liquid Scintillation Counting For Radiocarbon Dating, Radiocarbon Vol. 29, s. 1-12

Polach H., 1989, Liquid Scintillation ^{14}C Spectrometry: Errors and Assurances, Radiocarbon Vol. 31, s. 327-331

Theodórsson P., 1991, Gas Proportional Versus Liquid Scintillation Counting, Radiometric versus AMS dating, Radiocarbon Vol. 33, s. 9-15

Abstract

Ultra low level liquid scintillation beta spectrometer Quantulus uses multiparameter multichannel counting techniques. Low level background of the Quantulus spectrometer was obtained due to the passive - material shield, active - anticoincidence shield, radio frequency noise discriminator and pulse amplitude comparator (PAC). Setting spectrometer for routinely ^{14}C activity measurements for radiocarbon dating require:

- Definition of counting geometry. Samples we routinely date contain about 2.5g of carbon, so we decided to use 3ml volume of benzene. Because of the easy of use we choosed low potassium 7ml PICO glass vials from Packard. Vials are filled at less than 1/2 of the volume and inserted in Packard vial holders which was first masked in upper part using black tape.
- Choosing standard and background samples. We decide to use ANU Sucrose and NBS Oxalic Acid as modern activity standarts. Polish comercial analitic grade benzene, samples made from coal and graphite are used as backgroud samples.
- Setting of counting window for radiocarbon measuremnts. Spectra of modern standard, tritium and background was collected. Window was set to contain 1% of total tritium spectrum and about 80% of total ^{14}C spectrum.
- Setting optimum PAC level. To obtain optimum PAC value we obtained relative efficiency (100counting rates versus PAC parameter value. And the optimum value was estimated as a minimum of the function $\frac{B}{EJ^2}(\text{PAC})$, where B is the background counting rate and Eff is the relative efficiency.
- Determining a quench correction factor. Quench correction factor was determined using hight activity ^{14}C ($5 \times$ modern standard) which was quenched by sequently adding of 5% acetone in C_6H_6 . For determination we used last squer line fitting for relative efficiency vs SQP value plot.
- Testing stability of couting. The stability of the machine was checked using background sample and after standard measurements t_{max} and fM was calculated.