

УДК 543.51,621.384.65,621.384.8

## УСКОРИТЕЛЬНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР ЦКП СО РАН

© 2011 г. В. В. Пархомчук, С. А. Растигеев

*Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 16.02.2011г.

В ЦКП “Геохронология кайнозоя” установлен ускорительный масс-спектрометр, созданный в ИЯФ СО РАН для датировки образцов на основе изотопа  $^{14}\text{C}$ . В настоящее время ведется освоение методик измерений и подготовки образцов, обеспечивающих необходимую точность и чувствительность. Достигнута устойчивая работа ускорительного комплекса на 1 МВ с током ионов  $^{12}\text{C}^{+3}$  более 1 мкА на выходе анализатора, что обеспечивает поток ионов  $^{14}\text{C}^{+3}$  на уровне  $10^4$  ион/ч из современного образца ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} \sim 1.2 \times 10^{-12}$ ). Уровень счета из “мертвого” образца (графит МПГ) менее 100 ион/ч. Система достаточно универсальна и может быть адаптирована для работы с изотопами алюминия и бериллия. Представлены описание установки и первые экспериментальные измерения концентрации радиоуглерода в тестовых образцах.

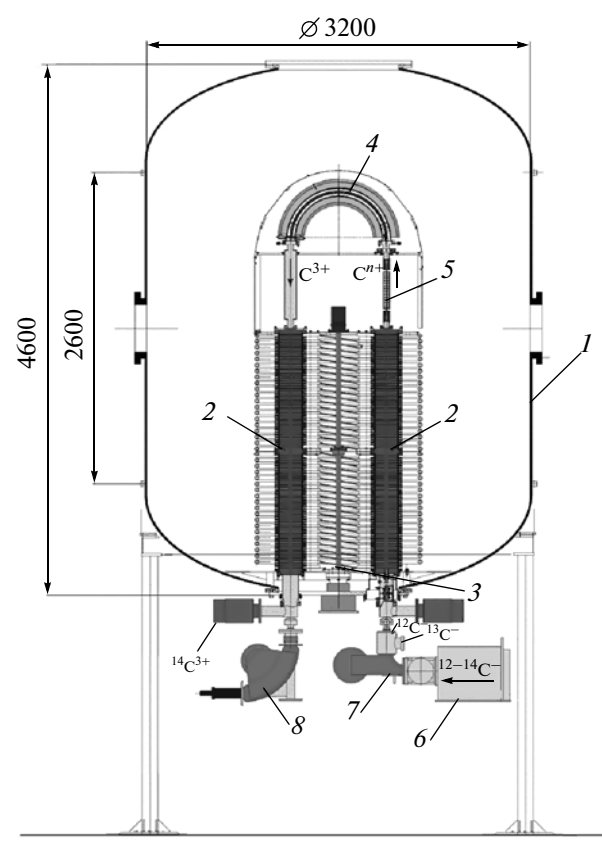
### ВВЕДЕНИЕ

В ИЯФ СО РАН создается комплекс ускорительной масс-спектрометрии (УМС) [1]. Метод УМС основан на выбивании ионами цезия с поверхности исследуемого образца ионов с последующим их анализом. Исследование поверхностей методом вторично-ионной масс-спектрометрией (ВИМС) – широко применяемый на практике способ определения состава твердых тел [2]. Метод УМС, в отличие от ВИМС, обладает более высокой чувствительностью при анализе малых примесей в веществе ( $10^{-12}$ – $10^{-15}$  в сравнении с основным элементом). Столь высокая чувствительность достигается благодаря многоступенчатой фильтрации состава ионного пучка в электрических и магнитных полях, разбиением молекулярного фона при прохождении ионов в специальной перезарядной мишени, а также благодаря возможности поштучного подсчета интересующих ионов. При исследовании образцов неизвестного состава обычно сначала проводится ВИМС-анализ [3] для определения основных компонентов вещества, и лишь затем применяется УМС-анализ для выявления интересующего элемента низкой концентрации. Данное обстоятельство связано с опасностью повреждения сверхчувствительных составляющих комплекса УМС, а также сложностью быстрой синхронной перестройкой фильтров для прохождения других ионов.

Сверхчувствительный анализ ионов, выбиваемых с поверхности образцов, находит широкое применение в таких областях науки, как геология, археология, материаловедение, в биомедицинских приложениях и так далее. Однако наиболее часто УМС-анализаторы применяются для радиоуглеродного датирования образцов.

### РАДИОУГЛЕРОДНОЕ ДАТИРОВАНИЕ ПО АНАЛИЗУ ИОНОВ, ВЫБИВАЕМЫХ С ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦА

Метод радиоуглеродного датирования основывается на изотопном анализе вещества, при этом измеряется концентрация следующих изотопов углерода:  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ . Изотоп  $^{12}\text{C}$  является основным элементом углеродного вещества. Природная распространенность изотопа  $^{13}\text{C}$  составляет примерно 1% от  $^{12}\text{C}$ . Доля космогенного, радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$  незначительна и находится на уровне  $10^{-12}$  и ниже. В основном радиоуглерод образуется в верхних слоях атмосферы из азота под воздействием нейтронов, высвобождаемых космическим излучением. Такое состояние нестабильно, и радиоуглерод вновь преобразуется в азот с испусканием электрона с периодом полураспада 5730 лет. В результате данных процессов в атмосфере образуется баланс содержания изотопа  $^{14}\text{C}$ . Однако концентрация радиоуглерода в атмосфере не является константной, а изменяется во времени. Это определяется как изменением интенсивности космического излучения, так и изменением условий обмена углеродом с мировым океаном – основным резервуаром углерода. Кроме того, последние столетия концентрация радиоуглерода изменяется за счет деятельности человека – вырубка леса, сжигание каменного угля, испытания ядерного вооружения и так далее. Многочисленные научные исследования концентрации радиоуглерода в кольцах деревьев и кораллов (возраст которых хорошо известен) привели к появлению “калибровочной кривой” [4], описывающей концентрацию радиоуглерода в атмосфере за последние 25 тысяч лет. Изотопный углеродный состав элементов биосферы отличается от атмосферного (“эффект фракционирования”). Так, например, только приблизительно 98 из 100 атомов изотопа  $^{13}\text{C}$  (100% для  $^{12}\text{C}$ )



**Рис. 1.** Ускорительный масс-спектрометр: 1 – бак для изолирующего газа; 2 – ускорительная трубка; 3 – каскадный выпрямитель; 4 – электростатический фильтр (поворот); 5 – мишень из паров магния; 6 – ионный источник; 7 и 8 – магнитные фильтры.

переходят в состав дерева при фотосинтезе, доля перешедшего радиоуглерода меньше доли  $^{13}\text{C}$  в таком же соотношении.

Пока биологический объект “жив”, концентрация радиоуглерода определяется взаимодействием с биосферой. Когда объект отмирает, количество радиоуглерода уменьшается в два раза за каждые 5730 лет. Под термином “мертвый” образец подразумевается образец, содержащий малое количество радиоуглерода. При датировании на ускорительном масс-спектрометре необходимо измерять ток пучка ионов  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  и производить поштучный подсчет ионов  $^{14}\text{C}$ . По соотношению токов изотопов  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  производится корректировка концентрации радиоуглерода на «эффект фракционирования». Далее по “калибровочной кривой” определяется возраст объекта.

#### ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ УМС-АНАЛИЗАТОРА

Чувствительность масс-спектрометрии ограничена фоном изобар и молекул с близкими к измеряемому изотопу массами. Так, при измерениях

концентрации радиоуглерода количество молекулярных ионов  $^{13}\text{CH}^-$  или  $^{12}\text{CH}_2^-$ , выбиваемых с поверхности образца, на 8–10 порядков превосходит количество ионов  $^{14}\text{C}^-$ . Фоновые частицы могут преодолевать фильтры за счет процессов взаимодействия частиц с остаточным газом и стенками оборудования. К таким процессам можно отнести рассеяние, перезарядку, потерю энергии, развал молекул. В методе УМС-анализа производится ускорение ионов  $^{14}\text{C}^-$  до энергии порядка 1 МэВ с последующей “обдиркой” ионов до зарядового состояния 3+. Поскольку молекулярные ионы в этом зарядовом состоянии 3+ более нестабильны и сразу разваливаются, удается отсеивать ионы близких масс. Оставшиеся осколки фоновых молекул имеют отличие в массе от радиоуглерода в 1 а.е.м. и более. Высокая энергия ионов на выходе УМС и малое количество фоновых примесей позволяют применять детекторы ядерной физики для поштучного подсчета и идентификации ионов на конечной стадии анализа.

Комплекс УМС схематично показан на рис. 1. Анализируемые ионы образуются в результате бомбардировки поверхности образца ионами цезия. Пары цезия формируются нагревом цезия до температуры примерно  $200^\circ\text{C}$ . Пары цезия через трубку достигают танталового ионизатора, нагретого до температуры  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . На поверхности горячего ионизатора образуются положительные ионы цезия, которые укоряются и фокусируются на катоде с исследуемым образцом. Выбитые с поверхности образца отрицательные ионы ускоряются к ионизатору тем же потенциалом и, пройдя отверстие в ионизаторе, ускоряются к потенциалу земли до энергии инжекции (25 кВ). Далее ионы поворачиваются на  $90^\circ$  в магнитном поле и ускоряются вертикально вверх в первой ускорительной трубке к положительному потенциалу высоковольтного терминала (1 МВ). Ионы “обдираются” до положительного заряда в мишени на парах магния, поворачиваются на  $180^\circ$  в электрическом поле, далее ускоряются вниз во второй ускорительной трубке к потенциалу земли. Ускоренные ионы поворачиваются на  $90^\circ$  в магнитном поле и горизонтально поступают во время-пролетный детектор частиц.

#### ОСОБЕННОСТИ СОЗДАВАЕМОГО УМС-АНАЛИЗАТОРА

Как и большинство существующих в мире УМС-анализаторов, комплекс ИЯФ основан на электростатическом ускорителе тандемного типа. Исследуемый образец находится под низким потенциалом, вне бака ускорителя, что позволяет легко менять образцы. Кроме того, использование отрицательных ионов на первой стадии селекции позволяет в ряде случаев существенно уменьшить изобарный фон. Например, известно, что отрицательные ионы азота  $^{14}\text{N}$  нестабильны. Тем не менее, азот попадает в систему в виде фрагмента молекул, которые могут об-

ладать отрицательным зарядом и быть затянутыми в режим ускорения к высоковольтному терминалу. Однако в нашем проекте акцентируется внимание на том, что поток фоновых частиц можно существенно снизить, используя фильтр по энергии в высоковольтном терминале (электростатический поворот на  $180^\circ$ ). При этом фон ионов  $^{14}\text{N}$  (масса которых слабо отличается от  $^{14}\text{C}$ ) может быть полностью подавлен данным фильтром, так как азот образуется из осколков молекул, развалившихся перед электростатическим поворотом при перезарядке, т.е. обладает меньшей энергией, чем ионы радиоуглерода. Если ионы азота не отфильтровывать после первой стадии ускорения, то на второй стадии ускорения их энергия может сравняться с энергией ионов радиоуглерода [5], что сделает практически невозможным их разделение в электромагнитных полях.

Другой существенной особенностью нашего проекта является использование мишени на парах магния для перезарядки ионов [6]. Область перезарядки ионов четко локализована, поскольку пары магния могут отражаться только от горячей поверхности. В случае использования газовых мишеней часть газа неизбежно попадает в область электрического поля тандемного ускорителя, что приводит к перезарядке части ионов в электрическом поле и, как следствие, внесению энергетического разброса в ионные пучки, позволяющего ионному фону преодолевать фильтры. Холодные (комнатной температуры) поверхности вакуумной камеры обладают высокой поглощающей способностью молекул магния, сравнимой с криогенными насосами. Например, вакуумная труба диаметром 50 мм и длиной 300 мм будет иметь скорость откачки паров магния 10000 л/с, чего трудно добиться турбомолекулярными насосами для газовых мишеней.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

С поверхности образца выбиваются как атомарные, так и молекулярные ионы. На рис. 2 представлен типичный масс-спектр ионов графита в диапазоне масс изотопов углерода, снятый на выходе магнита, следующего за ионным источником. Как видно из рисунка, содержание ионов массы 13 а.е.м. чуть более 2%. Поскольку доля природного содержания изотопа  $^{13}\text{C}$  составляет примерно 1%, ясно, что вклад молекулярных ионов  $^{12}\text{CH}^-$  в измеряемый пик интенсивности масс 13 а.е.м. соизмерим с ионами  $^{13}\text{C}^-$ . Отличие в массе  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{CH}$  составляет примерно  $10^{-3}$ . Поскольку вклад атомарных и молекулярных ионов в измеряемый пик массы 13 а.е.м. соизмерим, их можно разделить и померить методами обычной масс-спектрометрии с приемлемым разрешением по массе. Однако если молекулярный пик много больше атомарного, разделение возможно лишь методами УМС-анализа, использующего полное разбиение молекул. Из рис. 2 видно, что пик массы 14 а.е.м. практически полностью представлен

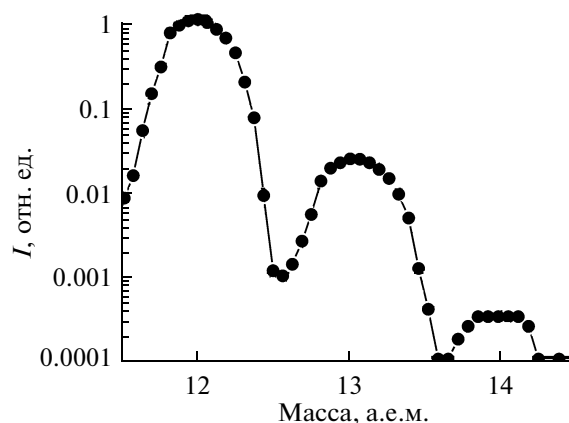


Рис. 2. Масс-спектр отрицательных ионов, выбиваемых с поверхности графита.

молекулярным фоном, так как природное содержание изотопа  $^{14}\text{C}$  в современном образце находится на уровне  $10^{-12}$ .

При прохождении пучка ионов через мишень образуются ионы различных зарядовых состояний. Если мишень достаточно толстая, то распределение по зарядам не зависит от начального заряда ионов, а определяется их энергией. Чем больше энергия, тем выше средний заряд ионов на выходе мишени. Для обеспечения достаточного количества ионов с зарядом  $3+$  напряжение электростатического ускорителя было поднято до 1 МВ. Доля ионов с зарядом  $3+$ , измеряемых на выходе УМС-анализатора, составила примерно 10% от выбиваемых с поверхности образца отрицательных ионов. Измерение интенсивности пучка ионов  $^{12}\text{C}$  проводилось цилиндром Фарадея. Поштучный подсчет ионов  $^{14}\text{C}^{3+}$  осуществлялся времяпролетным детектором. Используемый детектор позволяет не только подсчитывать количество попавших ионов, но и производить измерение времен пролета каждой частицей двух прямолинейных промежутков [7]. Таким образом производится дополнительный отбор частиц по скорости движения, позволяющий отбраковывать частицы космического излучения, попадающие на детектор. Детектор состоит из трех последовательно расположенных датчиков, фиксирующих момент пролета частицы. Используемые в дальнейшем обозначения ToF 1-2 и ToF 1-3 соответствуют времени пролета ионов между первым-вторым и между первым-третьим датчиками соответственно. Время пролета частиц приводится в каналах оцифровывающей электроники, каждый канал равен  $7 \times 10^{-11}$  с. На рис. 3 приведен двумерный времяпролетный спектр для “живого” (а) и “мертвого” (б) углерода. Первый образец получен прессованием углеродных нитей, второй – графит МПГ. На рис. 3а четко виден пик радиоуглерода, на прохождение которого настроен УМС-анализатор. Кроме того, виден небольшой пик фоновых ионов  $^{13}\text{C}$  (центр пика 508 и 820 каналов по осям ToF 1-2 и ToF 1-3 соответствен-

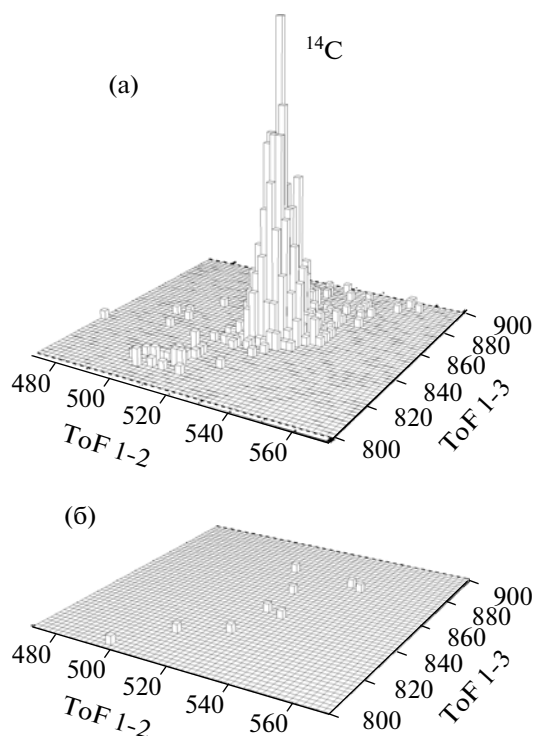


Рис. 3. Времяпролетный спектр ионов на выходе УМС-анализатора для образцов из углеродной ткани (а) и графита (б).

но), прошедших до конечного детектора. Интересно отметить, что для графита (рис. 3б) количество фоновых ионов  $^{13}\text{C}$  существенно меньше. Это, вероятно, связано с тем, что содержание водорода в графите значительно меньше, чем в прессованных на воздухе углеродных нитях, а прошедшие фоновые ионы  $^{13}\text{C}$  являются осколками молекул  $^{13}\text{CH}^-$ . Однако в любом случае видно хорошее разделение между пиком радиоуглерода и ближайшим по массе элементом.

На комплекс УМС установлен многопозиционный (на 23 образца) источник отрицательных ионов. Дистанционная смена образцов осуществляется шаговым двигателем, позволяющим прокручивать барабан с образцами с дискретностью 1/51200 оборота барабана. Система компьютерной автоматизации устанавливает выбранные образцы по заданному циклу. Для каждого образца производится поштучный подсчет ионов  $^{14}\text{C}$  и измерение тока ионов  $^{12}\text{C}$ . На рис. 4 приведен результат измерений всех образцов, установленных в барабан. По оси ординат отложено количество регистрируемых ионов  $^{14}\text{C}$  за один ч измерений, нормированное на 1 мкА ионов  $^{14}\text{C}^{3+}$ . Регистрация радиоуглерода производилась в течение 800 с для каждого образца, среднеквадратичная статистическая погрешность набора также приведена на рисунке. Образцы с номерами 1, 3, 10 изготавливались из углеродной ткани, производимой из современной целлюлозы, 2, 4 – графит марки МПГ.

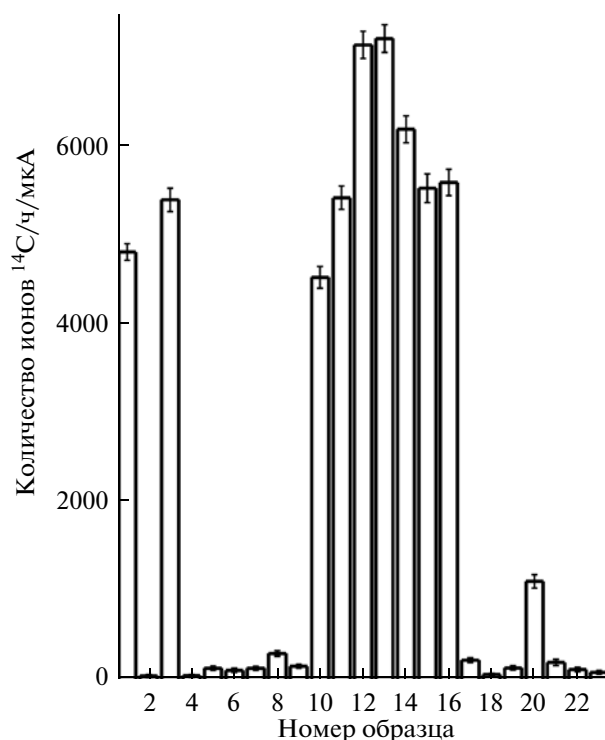


Рис. 4. Концентрация радиоуглерода в тестируемых образцах.

Остальные образцы прошли процедуру пробоподготовки: производилось сжигание образца в вакууме с добавлением кислорода, образованный углекислый газ осаждался на катализаторе при добавлении водорода, полученная смесь утранбовывалась прессом. Данная процедура позволяет получать образцы с высокой концентрацией углерода из веществ с малым содержанием углерода. Образцы 5–9, 17–23 получены из графита или “мертвого”  $\text{CO}_2$ . На них отработывалась технология подготовки образцов с минимальным загрязнением современным углеродом. Образец 20 изготавливался из окаменевшей древесины, возраст которой оценивался в 30000 лет по измерениям на установке, определяющей содержание радиоуглерода по распадам. Образец 11 изготавливался из современной лимонной кислоты, а образцы 12–16 – из щавелевой кислоты 1977 г. по различной технологии. Видно, что современный уровень содержания углерода по образцам 1, 3, 10, 11 неплохо согласуется друг с другом, а превышение сигнала по образцам 12–16 соответствует повышению общего содержания  $^{14}\text{C}$  из-за ядерных испытаний. Содержание  $^{14}\text{C}$  составляет менее 1% от современного образца, а добавление  $^{14}\text{C}$  в фоновые образцы минимально для номера 18. Это образец изготавливался с использованием импортных препаратов для очистки и графитизации  $\text{CO}_2$ . Использование особочистых препаратов, видимо, неизбежно для таких работ, несмотря на их высокую стоимость. Содержание ра-

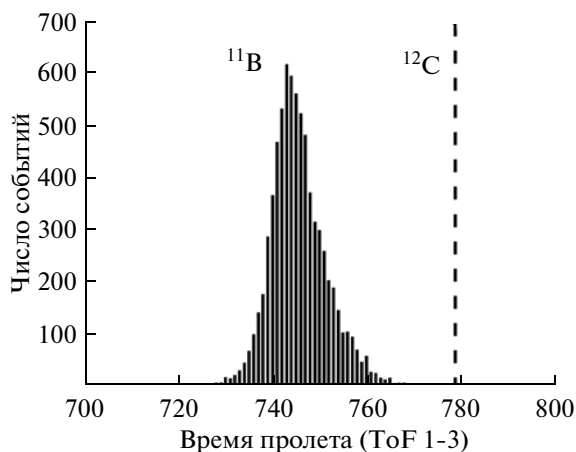


Рис. 5. Времяпролетный спектр ионов на выходе УМС-анализатора, настроенного на прохождение ионов  $^{11}\text{B}$  для измерения малых примесей бора в графите.

диоксида углерода в образце 20 составляет примерно 22% от современных образцов, что соответствует возрасту  $14200 \pm 700$  лет. Измеренный возраст графита составляет 42000 лет (концентрация  $^{14}\text{C}$  – 1% от современных образцов) и приближается к пределу достоверных данных современных УМС.

Графит, состоящий в основном из углерода, содержит небольшие примеси других элементов. На рис. 5 приведен времяпролетный спектр на выходе УМС-анализатора после перенастройки системы на прохождение ионов  $^{11}\text{B}$ . Содержание бора в графите находится на уровне  $10^{-6}$  в сравнении с углеродом. Данная концентрация на много порядков превышает предельные концентрации, регистрируемые УМС-анализатором, поэтому в спектре отсутствуют ионы массы 12 а.е.м., соответствующие основному компоненту графита.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрированы возможности описанного УМС-анализатора по измерению сверхнизких концентраций изотопов. Измеренное содержание радиоксида углерода в графите составляет  $10^{-14}$  в сравнении

с углеродом массы 12 а.е.м. (1% от концентрации  $^{14}\text{C}$  в атмосфере). Проведенный анализ партии графитизированных образцов показывает, что получение малого фона, приближающегося к фону графита, требует высококачественных материалов и особых условий по чистоте подготовки образцов. Проверено содержание  $^{14}\text{C}$  в углеродных тканях и показано, что оно близко к ожидаемому количеству для современного углерода в целлюлозе. Такие препараты могут служить хорошими маркерами для калибровки образцов в дополнение к стандартам, требующим графитизации. Высокая стойкость и отсутствие химической обработки (способной менять содержание  $^{14}\text{C}$ ) позволит надежно контролировать прохождение через УМС-анализатор и повторяемость анализов.

Проект УМС возник и развивался по инициативе Президиума СО РАН и авторы благодарны академикам А.Л. Асееву, А.П. Деревянко, Н.Л. Добрецову, Г.Н. Кулипанову, А.Н. Скринскому за поддержку этой работы. Работы по созданию и запуску УМС-анализатора проведены благодаря команде ИЯФ (Н. Алиновский, Н. Запяткин, В. Исаченко, В. Клюев, Е. Константинов, С. Константинов, А. Крючков, А. Ломакин, М. Петриченко, А. Петровичевский, В. Рева, С. Фролов) и команде ЦКП “Геохронология кайнозоя” (Е. Гольдберг, Л. Кутнякова, В. Лазаренко, С. Павлов).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиновский Н.И., Гончаров А.Д., Клюев В.Ф. и др. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 9. С. 107.
2. Пустовит А.В. // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2010. № 5. С. 50.
3. Tuniz C., Bird J.R., Fink D. et al. // Accelerator Mass Spectrometry: Ultrasensitive Analysis for Global Science. NY: CRC Press, 1998. P. 18.
4. Reimer P.R., Baillie M.G., Bard E. et al. // Radiocarbon. 2004. V. 46. № 3. P. 1029.
5. Пархомчук В.В., Растигеев С.А. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 10. С. 129.
6. Клюев В.Ф., Пархомчук В.В., Растигеев С.А. // ПТЭ. 2009. № 2. С. 101.
7. Алиновский Н.И., Константинов Е.С., Пархомчук В.В. и др. // ПТЭ. 2009. № 2. С. 90.

## Accelerator Mass Spectrometer of the CCU SB RAS

V. V. Parkhomchuk, S. A. Rastigeev

The accelerator mass spectrometer created at BINP SB RAS is installed at CCU “Geochronology of the cenozoic era” for sample dating by the  $^{14}\text{C}$  isotope. At present, the methods of the sample preparation and measurements providing high sensitivity and precision are developing. The accelerator complex has demonstrated the stable performance under 1 MV running,  $1 \mu\text{A}$   $^{12}\text{C}^{+3}$  ion current at the exit of the analyzer that provide  $10^4$  ion/h count rate of the  $^{14}\text{C}^{+3}$  ions from modern sample ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} \sim 1.2 \times 10^{-12}$ ). The count rate is less than 100 ion/h for “dead” sample (graphite). The system is flexible enough to be adapted for operation with aluminum and beryllium isotopes. The first radiocarbon concentration measurements in the test samples and device description are presented.