

## РАДИОУГЛЕРОДНЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ НА 1-МВ УМС-СПЕКТРОМЕТРЕ ПРИ ЗАРЯДОВОМ СОСТОЯНИИ ИОНОВ 3+

*С. А. Растигеев<sup>а, б, 1</sup>, А. Д. Гончаров<sup>а</sup>, В. Ф. Клюев<sup>а</sup>, Е. С. Константинов<sup>а</sup>,  
В. В. Пархомчук<sup>а, б</sup>, А. В. Петрожицкий<sup>а</sup>, А. Р. Фролов<sup>а</sup>*

<sup>а</sup> Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>б</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Зарядовые состояния 1+ и 2+ обычно используются в 1-МВ УМС-комплексах для селекции ионов. Зарядовое состояние 3+ применяется в комплексе УМС ИЯФ для улучшения селекции ионов. Представлено краткое описание комплекса УМС ИЯФ, экспериментальные результаты по разделению ионов на разных этапах селекции и примеры радиоуглеродного анализа образцов.

The charge states 1+ and 2+ are usually used for ion selection in 1 MV AMS complexes. The charge state 3+ is used in BINP AMS complex for improved ion selection. The brief description of the BINP AMS complex, experimental results on the separation of ions at different stages of selection and examples of radiocarbon analysis of samples are presented.

PACS: 07.75.+h

### ВВЕДЕНИЕ

Ускорительная масс-спектрометрия (УМС) — современный сверхчувствительный метод изотопного анализа вещества. Комплекс УМС ИЯФ предназначен для проведения радиоуглеродного анализа образцов для археологии, геологии, биомедицины и других областей науки [1, 2]. При проведении УМС-анализов выделяются и поштучно подсчитываются редкие изотопы. Выбор зарядового состояния ионов при селекции значительно влияет на степень отсеивания фоновых ионов и, как следствие, на чувствительность и достоверность УМС-анализов.

### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ КОМПЛЕКСА УМС ИЯФ

Комплекс УМС ИЯФ основан на электростатическом тандемном ускорителе с 1-МВ напряжением терминала [3]. Исследуемые образцы распыляются пучком цезия в распылительном ионном источнике с образованием пучка отрицательных ионов. Отрицательные ионы проходят 90-градусный магнитный поворот, ускоряются к высоковольтному терминалу ускорителя до энергии примерно 1 МэВ, перезаряжаются в зарядность 3+ в мишени

---

<sup>1</sup>E-mail: S.A.Rastigeev@npi.nsk.ru

на парах магния [4], проходят 180-градусный электростатический поворот, ускоряются до энергии примерно 4 МэВ к потенциалу Земли, проходят 90-градусный магнитный поворот и поштучно регистрируются в оконечном ТОF-детекторе [5, 6]. При радиоуглеродном анализе проводится измерение концентрации радиоуглерода в 20 образцах барабана ионного источника посредством поочередного прохождения через тракт спектрометра УМС ИЯФ изотопов  $^{14}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  [7].

## ВЛИЯНИЕ ВЫБРАННОЙ ЗАРЯДНОСТИ ИОНОВ НА НАДЕЖНОСТЬ УМС-АНАЛИЗА ОБРАЗЦОВ

При прохождении пучка низкоэнергетичных ионов через вещество заряд каждого иона меняет свое значение за счет процессов захвата и потери электронов атомным ядром. После прохождения достаточно большой толщины мишени устанавливается равновесный заряд ионов в пучке, т. е. состояние, когда вероятности захватить и потерять электроны пучком ионов сравниваются. Равновесный заряд ионов в пучке в первую очередь определяется зарядом ядра иона и его скоростью и не зависит от начального заряда ионов, поскольку при многочисленных перезарядках данная информация «стирается». При 1-МэВ энергии пучка атомарных ионов углерода после прохождения перезарядной мишени в основном образуются ионы трех зарядов: 1+, 2+ и 3+ в соотношении примерно 30, 50 и 20 % соответственно. При прохождении через вещество молекулярных ионов возможен процесс частичного или полного разрушения молекул. При этом доля молекулярных ионов с зарядом 2+ и менее при прохождении вещества уменьшается экспоненциально толщине мишени, а молекулярные ионы с зарядом 3+ и более разрушаются полностью. Таким образом, если заряд иона 2+ либо меньше, то ион может быть как атомарным, так и молекулярным, если заряд иона 3+ и более, то только атомарным.

При выделении ионов углерода с зарядом 1+ возникают сложности с отсеиванием изобарных молекулярных ионов. Ионы  $^{14}\text{C}^{1+}$ ,  $(^{12}\text{CH}_2)^{1+}$  и  $(^{13}\text{CH})^{1+}$  практически неразделимы в электромагнитных полях, так как их массы очень близки. Однако, если молекулярные фоновые ионы будут разрушены, то их можно отфильтровать при движении в электромагнитных полях. Эффективность разрушения молекулярных ионов увеличивается при увеличении толщины перезарядной мишени. Однако увеличение толщины мишени ограничено рядом эффектов, ухудшающих эффективность селекции, такими как рассеяние и потери энергии ионов на толстой мишени или ухудшение вакуума в ускорительных трубках, приводящее к паразитной перезарядке и рассеиванию ионов в области ускоряющего поля. Остаточный фон можно уменьшить лишь применением оконечного детектора частиц с высоким разрешением по разнице ионизационных потерь энергии от заряда ядра иона. Изначальное количество фоновых ионов определяется содержанием водорода в природных образцах и степенью их очистки. Поскольку природные образцы отличаются многообразием, достоверность УМС-анализа снижается, так как нет гарантии, что при выбранной толщине перезарядной мишени молекулярный ионный фон будет разрушен до приемлемого уровня для каждого конкретного образца.

Наибольшая эффективность перезарядки для 1-МэВ углеродного пучка достигается при использовании ионов с зарядом 2+. Проблема разделения ионов  $^{14}\text{C}^{2+}$ ,  $(^{12}\text{CH}_2)^{2+}$  и  $(^{13}\text{CH})^{2+}$  и методы решения близки к описанным для случая зарядности 1+. Однако при выделении четных зарядов ионов радикально уменьшается эффективность отсеивания фо-

новых ионов лития при регистрации ионов радиоуглерода. После прохождения перезарядной мишени молекулами лития образуется «опасный» тип фоновых ионов:  $2(^7\text{Li}^{1+})$  (два двигающихся вместе атомарных осколка молекулы лития, с энергией каждого 1/2 МэВ). Траектории ионов  $^{14}\text{C}^{2+}$  и  $2(^7\text{Li}^{1+})$  практически эквивалентны и неразделимы при движении в электромагнитных полях. Увеличение толщины перезарядной мишени не уменьшает такой фон, так как ионы лития уже находятся в атомарном состоянии. Такой фон можно уменьшить лишь окончательным детектором по разности ионизационных потерь. Однако в практических случаях производится УМС-анализ природных образцов, поэтому содержание лития в них может быть любым, что значительно снижает достоверность анализа при выделении ионов с зарядом  $2+$ .

При выделении ионов углерода с зарядом  $3+$  эффективность перезарядки 1-МэВ ионов невысока, однако отсутствие молекулярных изобар позволяет достигать полной селективности даже за счет разности траекторий ионов в электромагнитных полях. При надежном отсеивании осколков ионов селекция достигается для любых природных образцов.

В целом можно заключить, что 1-МВ УМС-спектрометры с выбором ионов с зарядом  $3+$  отличаются повышенной надежностью УМС-анализа, но более низкой производительностью анализа (пропорциональной эффективности перезарядки ионов в выбранную зарядность).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Естественное содержание радиоуглерода в современных природных объектах находится на уровне  $10^{-12}$  в сравнении с основным изотопом углерода. Принципы отсеивания изобарного фона на комплексе УМС ИЯФ и экспериментальные результаты были представлены ранее [8, 9]. Однако при регистрации ионов радиоуглерода возможно непосредственное прохождение ионов с «хвостов» соседних интенсивных пиков. Для изучения влияния таких эффектов на измерение концентрации радиоуглерода было проведено экспериментальное исследование. Во всех случаях спектрометр УМС ИЯФ был настроен на оптимальное прохождение ионов  $^{14}\text{C}^{3+}$ .

На рис. 1 приводится зависимость счета ионов окончательным детектором от тока питания выпускного магнита. При уменьшении тока питания магнита магнитное поле приближается к оптимальному для прохождения ионов  $^{13}\text{C}^{3+}$ , что сопровождается появлением ионов массы 13 а. е. м. в счете событий окончательным детектором. Однако из рис. 1 видно достаточно хорошее разделение пиков разных масс.

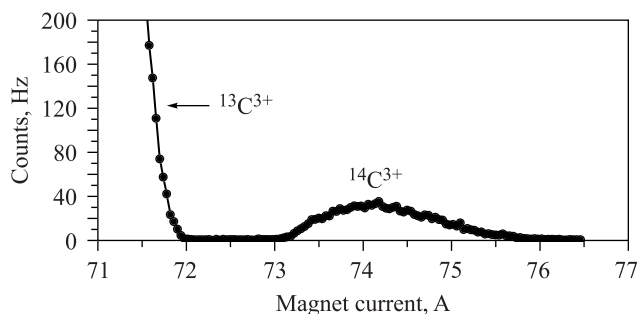


Рис. 1. Скорость счета ионов TOF-детектором в зависимости от тока магнита, расположенного непосредственно перед детектором

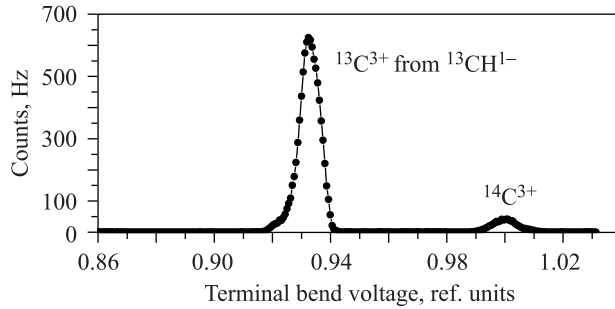


Рис. 2. Скорость счета ионов TOF-детектором в зависимости от напряжения 180-градусного электростатического поворота в высоковольтном терминале ускорителя

На рис. 2 приводится зависимость счета ионов окончательным детектором от силы электростатического поворота в высоковольтном терминале тандемного ускорителя. При уменьшении силы электростатического поворота производится пропускание ионов меньших энергий и, соответственно, возможно прохождение осколков молекулярных ионов. При разрушении молекулярных ионов на перезарядной мишени энергия осколка молекулы пропорциональна массе осколка. Таким образом, энергия ионов  $^{13}\text{C}^{3+}$ , образованных из молекул  $^{13}\text{CH}$ , близка к 13/14 от энергии молекулы. Из рис. 2 видно, что при силе электростатического поворота примерно 13/14 наблюдается пик прохождения ионов осколков молекул. Однако наблюдается полное разделение пиков электростатическим поворотом.

На рис. 3 приводится зависимость счета ионов окончательным детектором от напряжения ионного источника, формирующего энергию ионов. При увеличении напряжения ионного

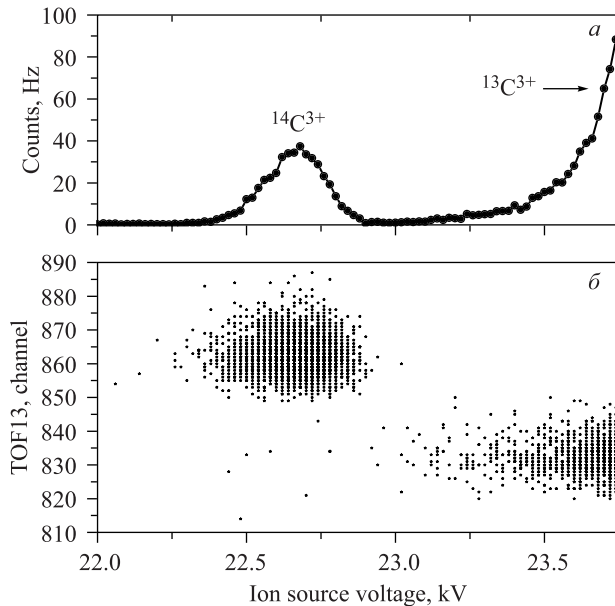


Рис. 3. Скорость счета ионов (а) и время пролета ионов (б), регистрируемые TOF-детектором, в зависимости от напряжения ионного источника

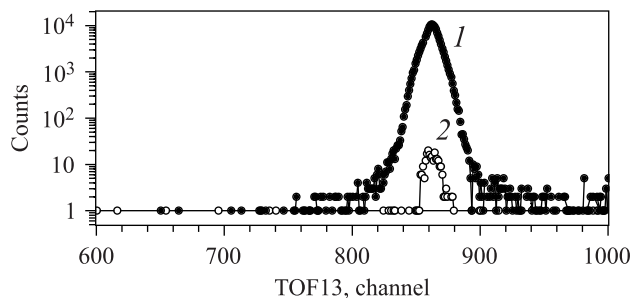


Рис. 4. Количество ионов, регистрируемых TOF-детектором, в зависимости от времени пролета для образца с естественным содержанием радиоуглерода (1) и графита МПГ (2)

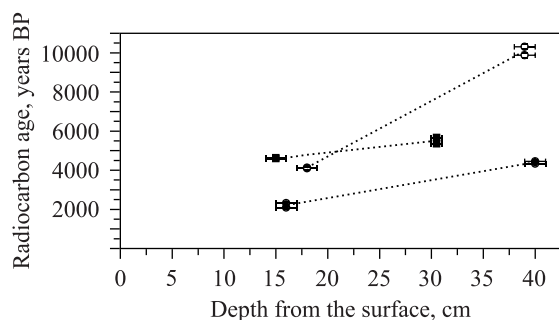


Рис. 5. Пример радиоуглеродного датирования донных осадков озер. Каждое значение продублировано повторной пробоподготовкой и УМС-анализом образцов

источника происходит приближение к оптимальному прохождению более легких ионов через магнит низкоэнергетичной части УМС-спектрометра. На рис. 3, *a* виден «хвост» пика ионов  $^{13}\text{C}$ , и возможно небольшое прохождение ионов  $^{13}\text{C}$  даже при оптимальном для прохождения  $^{14}\text{C}$  напряжении ионного источника. Данный эффект может оказаться значимым при УМС-анализе образцов с малым содержанием радиоуглерода. Однако на комплексе УМС ИЯФ возможно разделение пиков по времени пролета ионов в окончательном детекторе. На рис. 3, *б* приводится время пролета ионов в зависимости от энергии ионного источника. Видно разделение ионов  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{C}$  (среднее время пролета ионов:  $^{14}\text{C}$  — 865 каналов,  $^{13}\text{C}$  — 835 каналов, каждый канал равен 0,07 нс). Следует отметить, что «хвосты» пика  $^{13}\text{C}$  образуются из-за энергетического разброса ионов в распылительном ионном источнике. И в случае применения фильтра по энергии (электростатического поворота) на выходе ионного источника возможно хорошее разделение ионов  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{C}$  еще до ускорения.

Времяпролетные спектры окончательного детектора при регистрации радиоуглерода с современного природного образца (кривая 1) и графита МПГ с малым содержанием радиоуглерода (кривая 2) приведены на рис. 4. Видна хорошая идентификация ионов  $^{14}\text{C}^{3+}$  даже при малой концентрации радиоуглерода в образце ( $2 \cdot 10^{-15}$  в сравнении с основным изотопом углерода).

В качестве примера радиоуглеродного анализа пользовательских образцов на рис. 5 приводится радиоуглеродный возраст донных отложений озер в зависимости от глубины

залегания от поверхности дна для трех разных кернов. Каждое значение дублируется независимой пробоподготовкой и УМС-анализом исходного материала. Из рис. 5 видно хорошее совпадение результатов дублирования, что повышает достоверность радиоуглеродного анализа. Разный наклон кривых возраст–глубина характеризует разную скорость накопления отложений в зависимости от места отбора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При проведении радиоуглеродного анализа образцов на 1-МВ УМС-спектрометре с выделением зарядового состояния  $3+$  значительно уменьшается влияние изобарного фона в исходных природных образцах на результаты датировок, но эффективность счета ионов радиоуглерода снижается примерно в два раза. Показано, что на комплексе УМС ИЯФ производится надежное разделение ионов радиоуглерода и сопутствующего ионного фона. Ежегодно производится радиоуглеродный анализ примерно 1000 пользовательских образцов.

Работа выполнена с использованием УНУ «УМС ИЯФ СО РАН» и частично поддержана в рамках комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН «Междисциплинарные интеграционные исследования» на 2018–2020 гг.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parkhomchuk V. V., Rastigeev S. A.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2011. V. 5, No. 6. P. 1068–1072; doi: 10.1134/S1027451011110140.
2. *Alinovsky N. I., Goncharov A. D., Klyuev V. F., Konstantinov S. G., Konstantinov E. S., Kryuchkov A. M., Parkhomchuk V. V., Petrichenkov M. V., Rastigeev S. A., Reva V. B.* // Tech. Phys. 2009. V. 54, No. 9. P. 1350–1354; doi: 10.1134/S1063784209090151.
3. *Rastigeev S. A., Frolov A. R., Goncharov A. D., Klyuev V. F., Konstantinov E. S., Kutnyakova L. A., Parkhomchuk V. V., Petrozhitskii A. V.* // Phys. Part. Nucl. Lett. 2014. V. 11, No. 5. P. 642–646; doi: 10.1134/S1547477114050240.
4. *Klyuev V. F., Parkhomchuk V. V., Rastigeev S. A.* // Instr. Exp. Tech. 2009. V. 52, No. 2. P. 245–248; doi: 10.1134/S0020441209020225.
5. *Alinovskii N. I., Konstantinov E. S., Parkhomchuk V. V., Petrozhitskii A. V., Rastigeev S. A., Reva V. B.* // Instr. Exp. Tech. 2009. V. 52, No. 2. P. 234–237. doi: 10.1134/S0020441209020195.
6. *Parkhomchuk V. V., Petrozhitskii A. V., Rastigeev S. A.* // Phys. Part. Nucl. Lett. 2012. V. 9, No. 4–5. P. 448–451; doi: 10.1134/S1547477112040267.
7. *Rastigeev S. A., Goncharov A. D., Klyuev V. F., Konstantinov E. S., Kutnyakova L. A., Parkhomchuk V. V., Petrozhitskii A. V., Frolov A. R.* // Phys. Part. Nucl. Lett. 2016. V. 13, No. 7. P. 923–926; doi: 10.1134/S1547477116070438.
8. *Parkhomchuk V. V., Rastigeev S. A.* // Tech. Phys. 2009. V. 54, No. 10. P. 1529–1533; doi: 10.1134/S1063784209100181.
9. *Parkhomchuk V. V., Rastigeev S. A.* // Phys. Part. Nucl. Lett. 2012. V. 9, No. 4–5. P. 406–409; doi: 10.1134/S1547477112040279.