

**В.Б. Москаленко, С.Н. Данильченко,  
А.А. Дрозденко, В.Е. Сторижко, В.Д. Чиванов, И.Г. Чижов**

Институт прикладной физики НАН Украины, Сумы

## **СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЦЕНТРА УСКОРИТЕЛЬНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ИНСТИТУТА ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ НАН УКРАИНЫ**



*Рассмотрены вопросы развития Центра коллективного пользования «Ускорительная масс-спектрометрия» Института прикладной физики НАН Украины. Приведены результаты первых экспериментов по датированию археологических образцов. Сформулированы основные задачи, направленные на дальнейшее развитие Центра коллективного пользования.*

*Ключевые слова: ускорительная масс-спектрометрия, Центр коллективного пользования, изотоп углерода  $^{14}\text{C}$ , археология, радиохимия.*

В рамках Центра коллективного пользования (ЦКП) Института прикладной физики (ИПФ) НАНУ определены следующие важнейшие направления исследований:

- ✦ ядерная энергетика и ядерная безопасность (мониторинг окружающей среды —  $^{14}\text{C}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{236}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ );
- ✦ археология, геология, артефакты культурного наследия (датирование объектов —  $^{14}\text{C}$ );
- ✦ радиационная экология (Чернобыльская авария — выявление поздних радиационных эффектов в живых организмах, циркуляция воды —  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{129}\text{I}$ );
- ✦ биомедицина и фармакология (мониторинг состояния организма по распределению и кинетике привнесенного радиоизотопа, метаболизм фармакопрепаратов —  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{14}\text{C}$ );
- ✦ регистрация долгоживущих изотопов в природе, в широком диапазоне применений (тех-

носфера, биосфера, атмосфера, гидросфера, космосфера) [1–4].

В процессе исследований используется ряд методов, один из них — ускорительная масс-спектрометрия (УМС) — современный, сверхчувствительный метод изотопного анализа веществ.

Масс-спектрометрический анализ вещества основан на разделении и регистрации ионизированных атомов или молекул по отношению их массы к заряду ( $m/q$ ). Несмотря на применение этого метода при решении широкого круга аналитических задач, некоторые вызовы остаются недоступными для традиционной масс-спектрометрии даже с рекордной на сегодня чувствительностью ( $10^{-10}$ ). Сопряженной к проблеме чувствительности есть и ограниченность в разрешающей способности. Раздельная количественная регистрация изобар и молекулярных ионов, совпадающих по массе с измеряемым изотопом, принципиально недоступима при использовании обычных схем масс-спектрометрической сепарации ионов.

К специфическим задачам, требующим от масс-спектрометрии высокого разрешения и чувствительности, следует отнести измерения содержания чрезвычайно редких изотопов, составляющих  $10^{-12}$ – $10^{-15}$  от концентрации основных (напр., долгоживущих космогенных) радионуклидов [5–7]. Космогенные нуклиды – это продукты ядерных реакций космических лучей с земным веществом. Космические лучи, приходящие на Землю, обладают достаточной энергией, чтобы вызывать ядерные реакции. Поток космических лучей, попадающий на поверхность Земли, сравнительно мал и составляет примерно половину естественного радиационного фона. Однако вблизи границы тропосферы и стратосферы их интенсивность достигает максимума [3]. Из космогенных радионуклидов основной вклад в естественную радиоактивность вносят  $^3\text{H}$  и  $^{14}\text{C}$ . Наиболее интересными для изучения представляются образующиеся в атмосфере долгоживущие космогенные нуклиды  $^3\text{H}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{129}\text{I}$  (табл. 1).

Замечательной особенностью космогенных радиоактивных нуклидов является независимость их концентрации от начального содержания в веществе Земли. Они используются для датировки, в частности в археологии, геологии и науках о Земле. Разумеется, этим не ограничивается интерес к методам точного измерения отношения основного и «редкого» изотопа указанных элементов.

Такие измерения становятся возможными в результате комбинации в одной аналитической установке ускорителя ионов и масс-спектрометра. К настоящему времени в мире существует около ста действующих центров ускорительной масс-спектрометрии. Большинство из них заняты анализом изотопного состава углерода (определение  $^{14}\text{C}$ ) для самых различных задач, включая и археологические.

#### УСКОРИТЕЛЬНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР ИПФ НАНУ

Центр коллективного пользования «Ускорительная масс-спектрометрия» ИПФ НАНУ (единственный на территории Украины) на-



Рис. 1. Ускорительный масс-спектрометр Tandetron 1.0 MV модель 4110Bo-AMS

чал функционировать в 2010 г. На протяжении трех лет в ИПФ был поэтапно и успешно проведен монтаж и пусконаладочные испытания ускорительного масс-спектрометра Tandetron 1.0 MV модель 4110Bo-AMS (HVEE Europa B.V. (Нидерланды)).

Ускорительный масс-спектрометр Tandetron 1.0 MV представляет собой модель нового поколения (рис. 1, 2), отличающуюся компактностью, универсальностью, способностью к введению дополнительных опций. В этом приборе реализован ряд новых оригинальных технических решений, чем он выгодно отличается от предшествующих. Например, устранение молекулярных помех (в случае  $^{14}\text{C}$  это  $^{12}\text{CH}_2$  и  $^{13}\text{CH}$ ) достигается не за счет высокого зарядового состояния ионов и ускоряющего потенциала, а

Таблица 1  
Космогенные радионуклиды [5, 7]

| Изотоп           | Период полураспада     | Продукт распада  |
|------------------|------------------------|------------------|
| $^3\text{H}$     | 12,33 лет              | $\beta$ -частицы |
| $^{10}\text{Be}$ | $1,51 \times 10^6$ лет | $\beta$ -частицы |
| $^{26}\text{Al}$ | $7,2 \times 10^5$ лет  | $\beta$ -частицы |
| $^{14}\text{C}$  | 5730 лет               | $\beta$ -частицы |
| $^{36}\text{Cl}$ | $3,01 \times 10^5$ лет | $\beta$ -частицы |
| $^{129}\text{I}$ | $1,57 \times 10^7$ лет | $\beta$ -частицы |

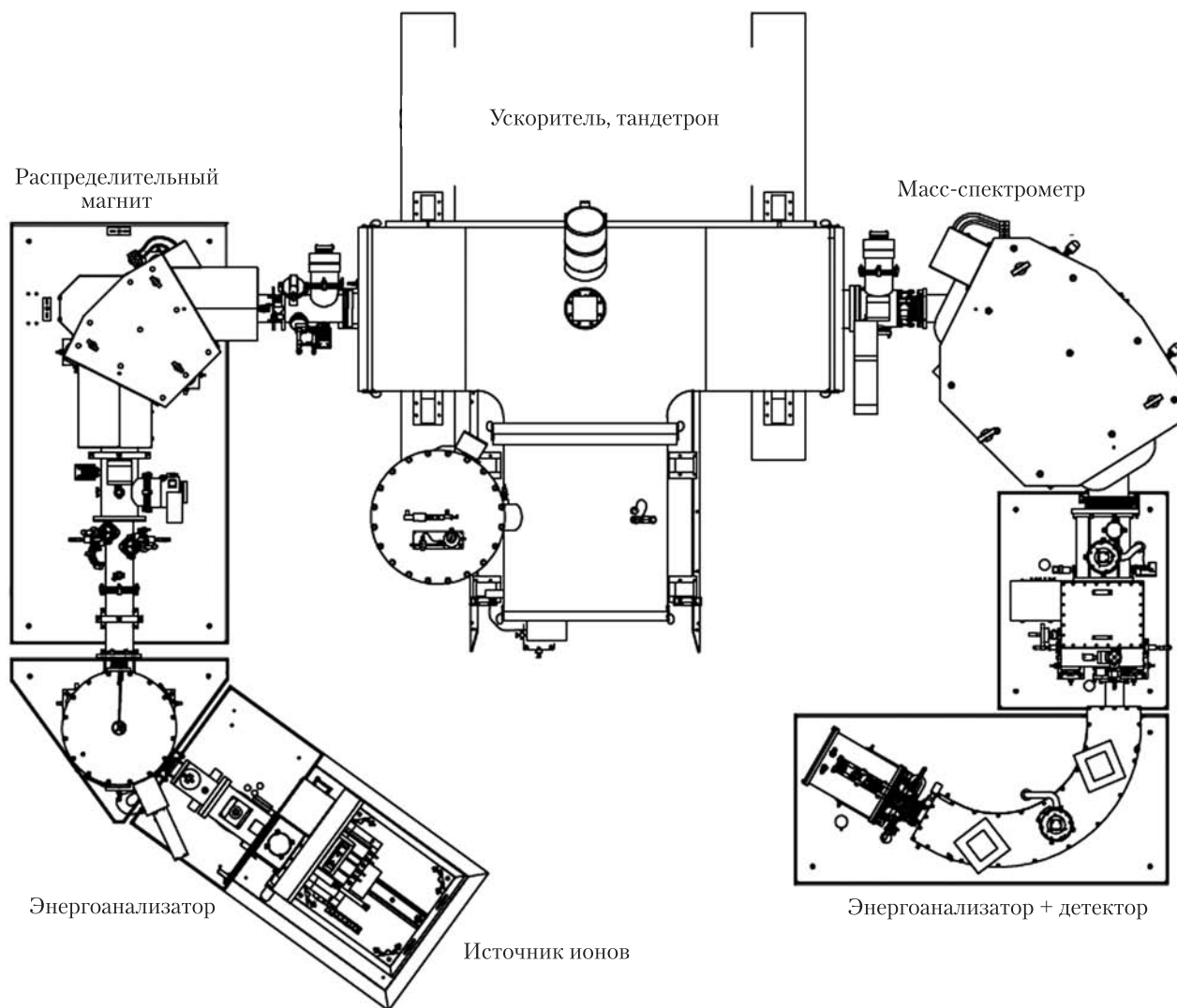


Рис. 2. Схема ускорительного масс-спектрометра Tandatron 1.0 MV модель 4110Bo-AMS

конструкцией камеры перезарядки ионов и повышенной плотностью «обдирочного» газа. Разделение изобар и молекулярных ионов происходит в источнике ионов, в камере перезарядки ускорителя и в детекторной камере системы регистрации. «Гибридный» источник ионов (модель SO-110) позволяет анализировать пробу как в твердом, так и в газообразном состоянии.

Конструктивно спектрометр Tandatron 1.0 MV модели 4110Bo-AMS может быть условно разделен на три составные части: *низкоэнергетический*

*масс-спектрометр, ускоритель ионов и высокоэнергетический масс-спектрометр* (рис. 2). В первую группу устройств входят ионный источник и начальный электромагнитный анализатор. Они обеспечивают высокоэффективный ввод в режим ускорения исследуемого нуклида. В ионном источнике под действием потока ионов  $Cs^+$  с поверхности исследуемого образца происходит испарение и ионизация вещества. Выбитые из твердого образца атомы ионизованы частично, среди них присутству-

ют и отрицательные ионы определяемого изотопа. Положительно заряженные ионы цезия относительно легко десорбируются с металлической поверхности при ее нагревании, обеспечивая достаточную плотность ионизирующего пучка. Кроме того, они фокусируются на мишень электрическим полем той же полярности, которая обеспечивает эмиссию отрицательных ионов из исследуемого образца. Поскольку мешающие примеси часто не образуют устойчивых отрицательных ионов (например,  $^{14}\text{N}$  в случае  $^{14}\text{C}$  или  $^{26}\text{Mg}$  для  $^{26}\text{Al}$ ), входной источник играет роль первого устройства отбора. Затем производится второй этап селекции по критерию  $m/q$ . Прошедшие этот фильтр ионы фокусируются и направляются на вход ускорителя.

Тандемный ускоритель принадлежит к классу электростатических ускорителей, в которых заряженные частицы получают энергию от постоянного электрического поля, ускоряясь разностью потенциалов в несколько миллионов вольт. Для повышения электрической прочности тело ускорителя помещают в сосуд, наполненный изолирующим газом ( $\text{SF}_6$  при давлении 4–6 бар). Отрицательные ионы, подающиеся после масс-спектрометра низкой энергии, проходят через первую секцию тандема и ускоряются в положительном потенциале. Затем, приобретя энергию в несколько МэВ, они проходят ячейку перезарядки, где теряют несколько электронов. Образовавшиеся положительные многозарядные ионы повторно ускоряются во второй секции тандема от высокого потенциала к нулевому. Результирующая энергия обычно составляет несколько миллионов эВ. После ускорения вновь производится селекция частиц по  $m/q$ . Радиус кривой, по которой ионы движутся в магнитном поле, зависит от массы иона, его заряда и кинетической энергии. Следовательно, ионы, которые проходят через щель, установленную за магнитом, распределены по массе, заряду и кинетической энергии. Высокая энергия, приобретенная ионами, прошедшими весь цикл ускорения, позволяет произвести последнюю ста-

дию отбора с помощью  $\Delta E$ – $E$ -детектора, предусматривающего независимое определение удельных энергетических потерь и энергии частицы. После прохождения через специальное окно ускоренно движущиеся ионы попадают в газоразрядную камеру, где порождают следы вторичных ионов. Так как поступающие в детектор ионы имеют одинаковую скорость и заряд, то скорость взаимодействия между ионами и молекулами газа зависит в основном от заряда ядра иона. Следы вторичных ионов перемещаются под действием электрического поля к пластинам коллектора, где измеряется их средняя длина. По результатам этих измерений находится число анализируемых ионов (например,  $^{14}\text{C}$ ). Ускорительный масс-спектрометр Tandetron 1.0 MV модель 4110Bo-AMS, первоначально разработанный для измерения изотопов  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$  и  $^{26}\text{Al}$ , дополнительно может обеспечить (после небольших доработок и настроек) и анализ таких тяжелых изотопов, как  $^{129}\text{I}$  и даже  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  [8, 9]. В табл. 2 приведены основные характеристики прибора.

Для функционирования ускорительного масс-спектрометра в заданном режиме определяющим фактором является поддержание соответствующих параметров микроклимата в лабораторном помещении. Особые требования предъявляются к инфраструктуре (газоснабжение, система водяного охлаждения прибора и т.д.), в силу чего специалистами ИПФ разработано и изготовлено устройство для осушки

Таблица 2

**Характеристики ускорительного  
масс-спектрометра Tandetron 1.0 MV  
модель 4110Bo-AMS**

| Изотопное соотношение           | Чувствительность    | Погрешность   |
|---------------------------------|---------------------|---------------|
| $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$   | $3 \times 10^{-15}$ | $\leq 0,5 \%$ |
| $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$   | $1 \times 10^{-14}$ | $\leq 0,3 \%$ |
| $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$    | $3 \times 10^{-14}$ | $\leq 3,0 \%$ |
| $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ | $5 \times 10^{-14}$ | $\leq 3,0 \%$ |
| $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ | $1 \times 10^{-12}$ | $\leq 5,0 \%$ |

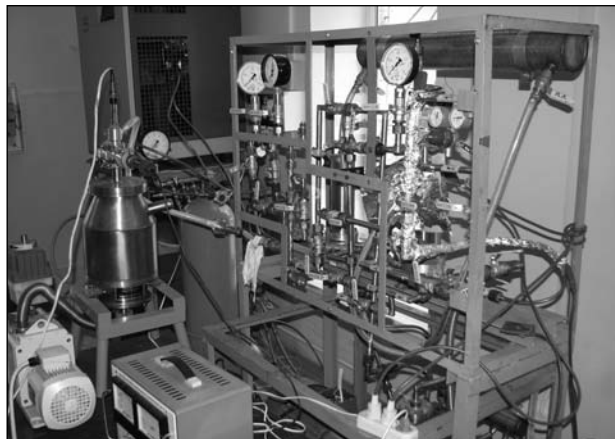


Рис. 3. Устройство для осушки и восстановления элегаза ( $\text{SF}_6$ )

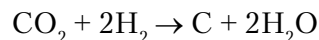
и восстановления элегаза ( $\text{SF}_6$ ), применяемого в качестве изолирующего агента (рис. 3), а также система водоохлаждения.

### ПОДГОТОВКА ПРОБ ДЛЯ АНАЛИЗА

В ускорительной масс-спектрометрии подготовка проб для анализа — достаточно сложная и дорогостоящая процедура. *Во-первых*, коммерчески доступных приборов или комплектов лабораторий для такой подготовки на мировом рынке нет — каждая лаборатория конструирует и производит необходимые установки собственными силами, причем общая стоимость установок варьирует от 0,2 до 1 млн. евро, что превышает стоимость самого прибора. *Во-вторых*, размещение оборудования для проведения подготовки образцов предполагает наличие базовой химико-аналитической лаборатории, удовлетворяющей достаточно жестким требованиям GLP (Good Laboratory Practice) [10]. В настоящее время такая лаборатория должна удовлетворять целому комплексу требований, а именно стандартам НПАОП 0.00-1.27-09, ДСН 3.3.6.042-99, ГОСТ 12.1.005-88, ГОСТ 12.1.005-88, НАПБ А.01.001-2004, НПАОП 0.00-1.27-09, НПАОП 40.1-1.21-98, ГОСТ 12.1.004-91, ГОСТ 12.1.005-88, ГОСТ 12.1.007-76, ГОСТ 12.1.010-76, ДСТУ ГОСТ 12.2.061:2009, ГОСТ 12.3.002-75, постановле-

ний КМУ 13.04.2011 № 469 и 26.05.2004 № 687, приказу 11.09.2012 № 1192 [11].

В основе метода подготовки образцов в ускорительной масс-спектрометрии лежит технология извлечения суммарной фракции углерода из образца в виде газообразного диоксида углерода  $\text{CO}_2$ . Сначала необходимо провести предварительную очистку образца, последовательно отделяя макро- и микропримеси механическим путем и проводя химическую предобработку кислотами и щелочами. Далее, в зависимости от вида образца — органического или карбонатного (минерального), проводят или сжигание (в случае органических образцов) или разложение образца кислотами (в случае карбонатных образцов). Сжигание органических материалов производится в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии  $\text{CuO}$  как источника кислорода или в соответствующих блоках сжигания органики стандартных элементных анализаторов, широко используемых в органической химии. Полученный  $\text{CO}_2$  очищают от примесных газов (в частности от окислов азота, галогенов, кислорода) с помощью системы фильтров, поглотителей (серебряная проволока,  $\text{PbCrO}_4$  и т.п.) и криогенной технологии с использованием вымораживания  $\text{CO}_2$  жидким азотом и удалением остаточных количеств газов «сухими» турбомолекулярными насосами и безмасляными форвакуумными. После очистки  $\text{CO}_2$  либо подвергается графитизации по реакции Боша с получением твердофазных «мишеней» для масс-спектрометрического анализа, либо непосредственно подается в источник ионизации масс-спектрометра. В основе реакции лежит восстановление диоксида углерода с образованием твердофазного элементного углерода (графита) на поверхности катализатора из мелкодисперсного высокоочищенного железа («Alfa Aesar» iron powder, -325 mesh, reduced, 98 %) при 400–650 °C на протяжении 0,5–6 час:



(550–650 °C; катализатор — Fe).

В большинстве лабораторий используется технология графитизации, достаточно сложная в реализации, поскольку установка изготовлена из тугоплавкого стекла, содержит прецизионные вакуумные краны из кварца «J. Young» или металла «Swagelok», цифровых мановакууметров и вакуумметров «Pfeiffer Vacuum», датчиков температуры, трубчатых печей «Watlow», обеспечивающих нагревание до 400 и 600 °С, элементов Пельтье. Кроме того, установка должна выдерживать остаточное давление до  $5 \times 10^{-2}$  Па, обеспечиваемое безмасляным форвакуумным насосом в комплексе с «сухим» турбомолекулярным насосом, напр. «Adixen Alcatel Drytel». Обязательным компонентом системы графитизации является элементный анализатор для высокотемпературного сжигания органических образцов в атмосфере кислорода «Vario Micro Cube».

В отличие от технологии графитизации газовый ввод не предусматривает получения твердофазного углерода, и очищенный  $\text{CO}_2$  подается непосредственно в источник ионизации, что существенно удешевляет и снижает трудоемкость процесса, хотя и ухудшает до некоторой степени точность анализа. Тем не менее многие лаборатории УМС в настоящее время совершенствуют этот подход и добиваются впечатляющих результатов. Отметим, что в области датирования и хронологии преимущественно используется технология графитизации, в то время как в биологических приложениях УМС находит все более широкое применение газовый ввод. На протяжении последнего десятилетия общепринятым принципиальным недостатком измерений  $^{14}\text{C}$  непосредственно в газовой фазе является относительно низкий ток отрицательных ионов, что в свою очередь обуславливает большую длительность и меньшую точность измерений по сравнению с твердофазными графитными образцами. В последние 4–5 лет в технологии газового ввода достигнут значительный прогресс, обеспечивающий снижение массы образца, необходимого для получения воспроизводимых результатов.

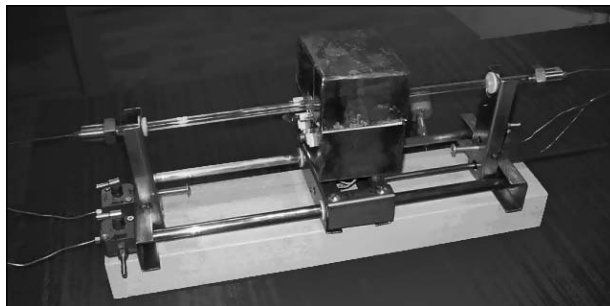


Рис. 4. Печь для сжигания органических образцов в комплексной установке подготовки образцов для УМС

Хотя время анализа на установке УМС любого типа в случае использования техники газового ввода несколько больше по сравнению с анализом графитных образцов, но само приготовление указанных образцов «классической графитизацией» занимает часы по сравнению с десятками минут, требуемых для высокотемпературного сжигания органики с получением газофазного диоксида углерода. Например, в Швейцарской высшей технической школе (ETH) в Цюрихе на установке MICADAS (MIniCArbon System) достигнуты параметры, позволившие практически ликвидировать разрыв между технологиями графитизации и газового ввода при анализе газообразных образцов массой 1–50 мкг (ионный ток при этом достигает 12–15 мкА и точность измерений достигает 5 ‰), что позволяет уверенно определять количество  $^{14}\text{C}$  в таких образцах на уровне десятков нанogramмов [12, 13]. Для анализа микрообразцов перспективным оказалось сжигание их в кварцевых трубках. В качестве источника кислорода (поставщика кислорода) использовался оксид меди. [14]. Дальнейшее развитие метода газового напуска привело к конструированию комплексных установок, позволяющих получать  $\text{CO}_2$  из образцов с применением лазерной абляции карбонатных ( $\text{CaCO}_3$ ) образцов сталагмитов и кораллов [15]. Еще более простой методикой получения  $\text{CO}_2$  из карбонатов является обработка таких образцов фосфорной кислотой с последующей очисткой газа и его подачей в источник [16].

Группой британских ученых было установлено, что при использовании технологии газового ввода устойчивые и воспроизводимые ионные токи величиной до 12 мкА могут быть достигнуты при величинах подачи  $\text{CO}_2$  в источник, варьирующих в пределах  $1,5 \pm 0,5$  мкл  $\times$   $\text{мин}^{-1}$  [17]. Однако общее правило для технологий газового ввода независимо от методики сжигания и очистки образца (лазерная абляция, газожидкостная хроматография, гидролиз, высокотемпературное сжигание) заключается в следующем: скорость натекания диоксида углерода в газовый источник не должна превышать  $3$  мкл  $\cdot$   $\text{с}^{-1}$ . Большие или меньшие величины потока (без учета вклада газа-носителя) могут приводить к нарушению вакуума или функционирования ионизатора. Постоянство потока анализируемого газа в  $3$  мкл  $\cdot$   $\text{с}^{-1}$  (при 1 атм) обеспечивается подбором длины входного капилляра [18].

Впечатляющим достижением использования технологии газового ввода в УМС в приложении к проблемам протеомики, состоящим в необходимости разработки сверхчувствительных методов отслеживания белков и продуктов их метаболизма или посттрансляционной модификации *in vivo*, является работа группы исследователей из Центра ускорительной масс-спектрометрии Ливерморской национальной лаборатории (США). Ими показано, что воз-

можности установки LS-AMS позволяют измерять зептомольные (*zeptomol*;  $10^{-21}$ ) количества  $^{14}\text{C}$  в субмикrogramмовых количествах конкретного белка, выделенного посредством высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) из сложной белковой смеси. Отметим, что в данной установке белок сразу же по разделению подвергается сжиганию и диоксид углерода подается непосредственно в источник ионизации. Сравнение технологий классической графитизации и газового ввода показало практически полное совпадение результатов анализа (табл. 3). Однако производительность технологии газового ввода на порядок превышает классическую графитизацию [19].

В ИПФ НАНУ с учетом вышеизложенных требований впервые разработана комплексная установка подготовки образцов для УМС.

Задачей данного проекта является создание системы, в которой предусмотрено сочетание двух технологий подготовки образцов в одной установке посредством объединения блока высокотемпературного сжигания органики (рис. 4) с блоком тонкой очистки  $\text{CO}_2$ , базовой составляющей которого служит газовый хроматограф («Сэлмихром-1», ВАР SELMI, Сумы) (рис. 5). Следующий этап подготовки образца состоит в подаче газофазного диоксида углерода в ионизатор ускорительного масс-спектрометра посредством мобильной системы накопления  $\text{CO}_2$  *off-line* типа (рис. 6) и в перспективе с использованием капиллярной системы *on-line* типа *u/или* в разработанную в ИПФ НАНУ оригинальную систему графитизации  $\text{CO}_2$  для получения твердофазных «образцов-мишеней» (рис. 7).

Следующим шагом развития аналитической химии изотопов углерода в приложении к УМС является оборудование лаборатории биохимического анализа, поскольку перед превращением углерода, содержащегося в образце, в графит он должен быть очищен от «постороннего» и «современного» углерода. Обработка образца химическими веществами, избирательно взаимодействующими с определен-

Таблица 3

Количество изотопа  $^{14}\text{C}$  в образцах бычьего сывороточного альбумина (БСА), модифицированного  $^{14}\text{C}$ -йодацетамидом [19]

| Образец   | Аттомоль, $^{14}\text{C}$ / мг БСА |                |
|---|------------------------------------|----------------|
|   | Графитизация                       | LS-AMS         |
| БСА (контроль)  | $57,2 \pm 0,8$                     | $57,2 \pm 1,1$ |
| БСА, нативный, модифицированный $^{14}\text{C}$ -йодацетамидом        | $3074 \pm 35$                      | $2900 \pm 130$ |
| БСА, восстановленный, модифицированный $^{14}\text{C}$ -йодацетамидом | $2342 \pm 21$                      | $2313 \pm 59$  |

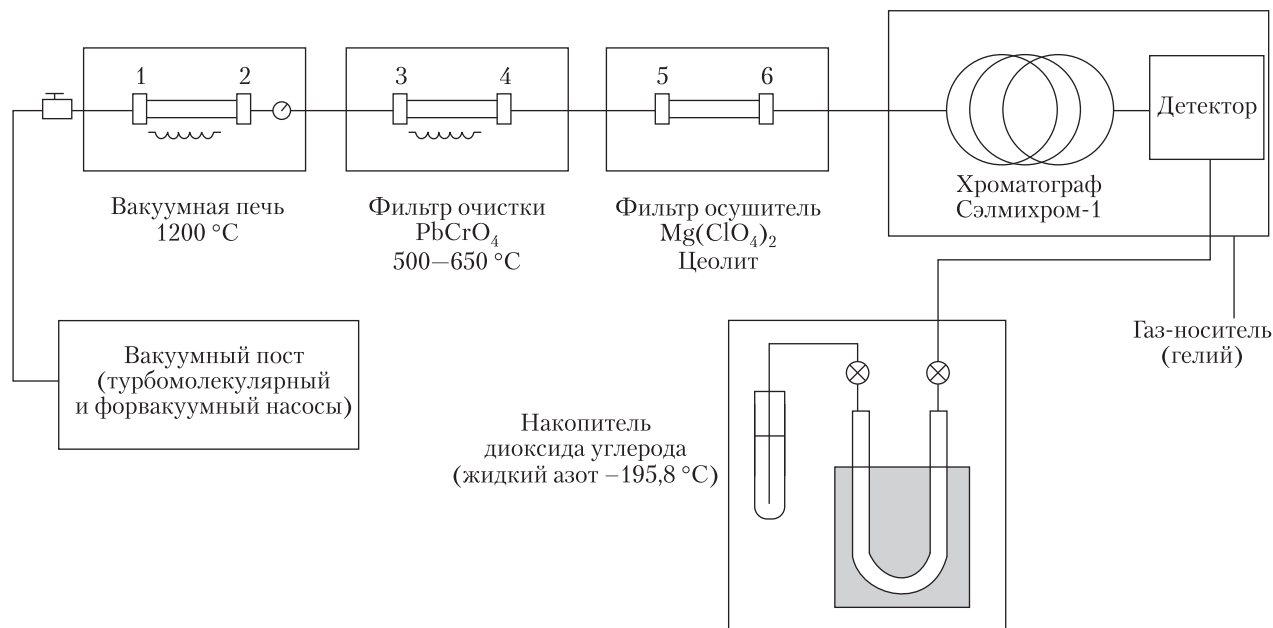


Рис. 5. Принципиальная схема системы газового ввода в УМС (ИПФ НАНУ)

ными типами углеродных соединений, можно выделить «подлинный» углеродный компонент данного образца, по которому и определяется его возраст. Например, кости могли абсорбировать органические соединения или подвергнуться химическому воздействию грибов и бактерий. Эти процессы являются источниками «постороннего» углерода в костях, затрудняющего точное определение исходного количества  $^{14}C$ , особенно если возраст образца очень велик. Основным органическим материалом костей является коллаген. Одна из аминокислот, образующих коллаген, — оксипролин — может быть обнаружена главным образом в костях. Поэтому можно с уверенностью сказать, что в подготовленной пробе образца с оксипролином углерод был включен в его структуру во время образования кости, а не впоследствии. Для проведения такого рода анализов необходимо использовать современные методы биохимического анализа, в частности высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ).

Таким образом, при введении в эксплуата-

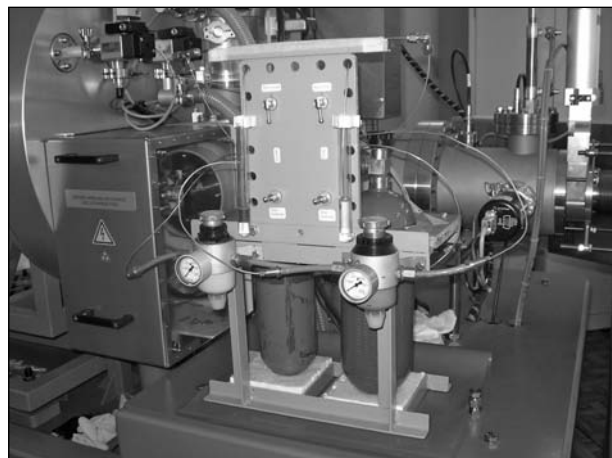


Рис. 6. Система накопления диоксида углерода  $CO_2$

цию ускорительного масс-спектрометра был выполнен комплекс пусконаладочных работ, включающий испытания и проверку функциональных характеристик всех узлов УМС, проведение серии тестовых измерений изотопных соотношений углерода на стандартных образцах, оптимизацию ионно-оптических систем УМС. Созданы основные элемен-



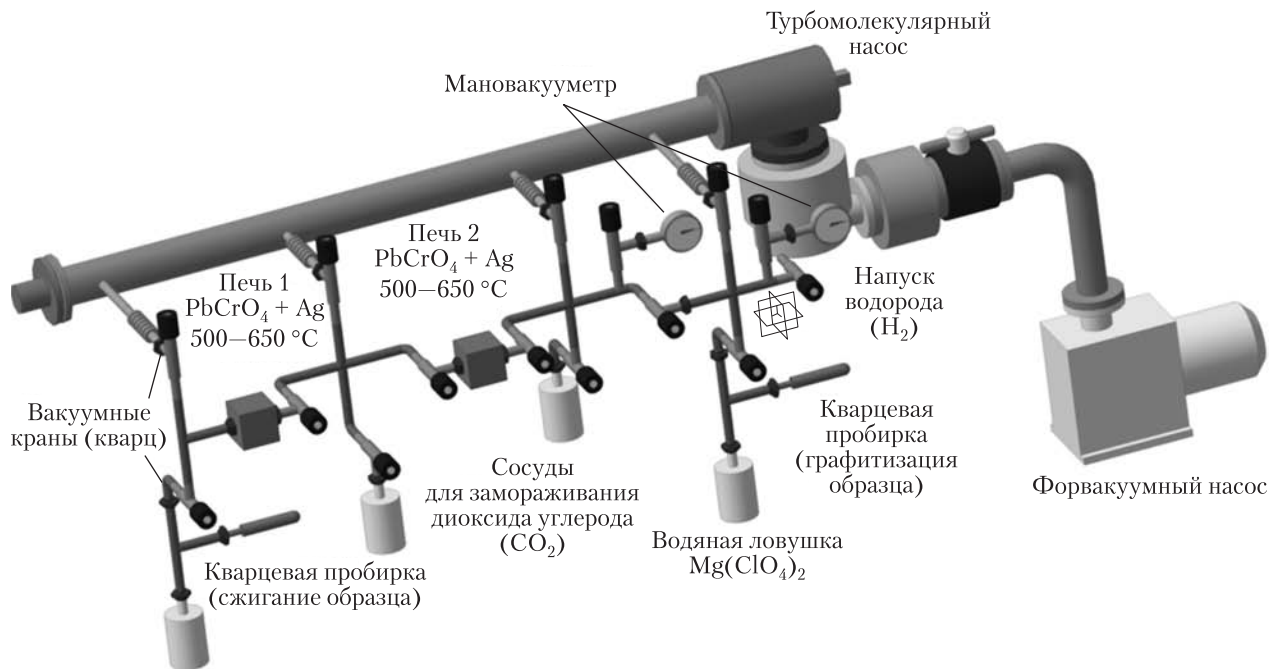


Рис. 7. Схема установки сжигания-графитизации органических образцов для УМС

ты инфраструктуры установки, а именно: система восстановления элегаза, система замкнутого водоохлаждения, средства обеспечения работы пневматических систем прибора и вентиляции. Проведена отработка и оптимизация методик изотопного анализа углерода с использованием наборов стандартных образцов. Создано и проведено испытание оборудования для аналитического сжигания материала и газового ввода пробы в ионный источник масс-спектрометра, что представляет особый интерес для потребителей биомедицинского профиля (в частности, молекулярной биологии, онкологии, биохимии, фармакологии).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ПЕРВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Совместно со специалистами Института археологии и этнографии Сибирского отделения РАН в ИПФ НАНУ начаты работы по отработке методов получения твердых образцов (аналитическое сжигание и графитизация) для УМС-анализа и создания базы данных для построения калибровочных графиков вычисления

радиоуглеродного возраста. Выполнен совместный анализ серии археологических образцов (50 шт.).

Успешно развивается сотрудничество ИПФ НАНУ с МАГАТЭ в рамках регионального проекта технического сотрудничества МАГАТЭ RER/0/034 «Совершенствование характеристики, сохранения и защиты объектов культурного наследия».

Сотрудниками ИПФ проведен анализ образцов древесного угля, найденных археологами Института археологии НАН Украины вблизи села Ходосивки (урочище Диброва, 1988) и предварительно датированных специалистами как имеющие возраст около  $3,4\text{--}3,5 \times 10^3$  лет (бронзовый век). Нашими исследованиями показано практически полное совпадение результатов датирования, что особенно важно, если принять во внимание весьма малую массу образца (0,34 г.). Преимущество УМС в сравнении с другими методами датирования в археологии, дающее возможность изучать крайне малые массы органических образцов, наи-

более ярко проиллюстрировано результатами анализа древесного угля из кургана Буковая (2010) массой всего 0,07 г, датированного  $3,4-3,6 \times 10^3$  лет (бронзовый век).

В процессе настройки прибора нами использована технология прямого УМС-анализа твердофазных пиролитически и химически окисленных образцов сверхчистой сахарозы и древесного угля.

Основными проблемами, требующими разрешения, являются следующие:

- ✦ дооснащение ЦКП современным дополнительным аналитическим оборудованием, обеспечивающим возможность решения многочисленных междисциплинарных задач;
- ✦ обеспечение комплекса мероприятий по метрологической аттестации, сертификации и аккредитации оборудования ЦКП, в том числе создание новых научно-технических специальностей, востребованных в ЦКП;
- ✦ проработка административно-хозяйственного и финансового статуса ЦКП, который обеспечил бы в наибольшей степени решение проблем эффективного взаимодействия Центра с пользователями в рамках бюджетного, налогового и гражданского кодексов Украины.

*В заключение авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам ИПФ НАНУ: А.А. Вальтеру, А.И. Шкурату, С.В. Новикову, А.Г. Рябышеву, Н.В. Козину, В.Н. Ковальчуку за содействие в работе. Особая благодарность сотруднику Института археологии СО РАН В.С. Панову за ценные советы и любезно предоставленные образцы.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Libby W.F., Anderson E.C., Arnold J.R.* Age determination by radiocarbon content: world-wide assay of natural radiocarbon // *Science*. — 1949. — V. 109, № 2827. — P. 227–228.
2. *Kutschera W.* Progress in isotope analysis at ultra-trace level by AMS // *International Journal of Mass Spectrometry*. — 2005. — V. 242. — P. 145–160.
3. *Kutschera W.* Applications of accelerator mass spectrometry // *Intern. J. of Mass Spectrometry*. — 2013. — V. 349–350. — P. 203–218.
4. *Близов А.В.* Ускорительная масс-спектрометрия космогенных нуклидов // *Соросовский образовательный журнал*. — 1999. — № 8. — С. 71–75.
5. *Laeter J.R., de.* Mass spectrometry and geochronology // *Mass Spectrometry Reviews*. — 1988. — V. 17, № 2. — P. 97–125.
6. *Суходуб Л.Ф.* Применение ускорительной масс-спектрометрии в экологических и медико-биологических исследованиях // *Наука та інновації*. — 2010. — Т. 6. — С. 17–36.
7. *Kuzmin Y.V.* Radiocarbon and Old World archaeology: shaping a chronological framework // *Radiocarbon*. — 2009. — V. 51, № 1. — P. 149–172.
8. *Chamizo E., Lopez-Gutierrez J.M., Ruiz-Gomez A. et al.* Status of the compact 1 MV AMS facility at the Centro Nacional de Aceleradores (Spain) // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. — 2008. — V. 266. — P. 2217–2220.
9. *Chamizo E., Enamorado S.M., Garcia-Leon M. et al.* Plutonium measurements on the 1 MV AMS system at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA) // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. — 2008. — V. 266. — P. 4948–4954.
10. *OECD Series on Principles of Good Laboratory Practice and Compliance Monitoring, No 1* // *OECD Principles on Good Laboratory Practice*. — ENV/MC/CHEM(98)17. OECD: Paris, 1997.
11. *Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях* Наказ МНС України 11.09.2012 №1192. Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z1648-12>.
12. *Fahrni S.M., Wacker L., Synal H.-A., Szidat S.* Improving a gas ion source for  $^{14}\text{C}$  AMS // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2013. — V. 294. — P. 320–327.
13. *Ruff M., Szidat S., Gaggeler H.W. M. et al.* Gaseous radiocarbon measurements of small samples // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2010. — V. 268, Issues 7–8. — P. 790–794.
14. *Fahrni S.M., Gaggeler H.W., Hajdas I. et al.* Direct measurements of small  $^{14}\text{C}$  samples after oxidation in quartz tubes // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2010. — V. 268, Issues 7–8. — P. 787–789.
15. *Wacker L., Münsterer C., Hattendorf B. et al.* Direct coupling of a laser ablation cell to an AMS // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2013. — V. 294. — P. 287–290.
16. *Wacker L., Fahrni S.M., Hajdas I. et al.* A versatile gas interface for routine radiocarbon analysis with a gas ion

- source // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2013. — V. 294. — P. 315–319.
17. *Sheng Xia, Dougans A., Freeman Stewart P.H.T. et al.* A gas ion source for radiocarbon measurement at SUERC // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2007. — V. 259, Issue 1. — P. 76–82.
18. *Von Reden K.F., Roberts M.L., Jenkins W.J. et al.* Software development for continuous-gas-flow AMS // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2008. — V. 266, Issue 10. — P. 2233–2237.
19. *Thomas A.T., Stewart B.J., Ognibene T. et al.* Directly coupled HPLC-AMS measurement of chemically-modified protein and peptides // Anal. Chem. — 2013. — V. 85, № 7. — P. 3644–3650.

*В.Б. Москаленко, С.М. Данильченко,  
О.О. Дрозденко, В.Ю. Сторіжко,  
В.Д. Чіванов, І.Г. Чижов*

#### СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ЦЕНТРУ ПРИСКОРЮВАЛЬНОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ ІНСТИТУТУ ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ НАН УКРАЇНИ

Розглядаються питання розвитку Центру колективного користування «Прискорювальна мас-спектрометрія»

при Інституті прикладної фізики НАН України. Наведені результати перших експериментів з датування археологічних зразків. Сформульовані базові завдання подальшого розвитку Центру колективного користування.

*Ключові слова:* прискорювальна мас-спектрометрія, Центр колективного користування, ізотоп вуглецю  $^{14}\text{C}$ , археологія, радіохімія.

*V.B. Moskalenko, S.N. Danilchenko,  
A.A. Drozdenko, V.Yu. Storizhko,  
V.D. Chivanov, I.G. Chizhov*

#### STATE AND PERSPECTIVES OF THE CENTER FOR COLLECTIVE USE «ACCELERATED MASS SPECTROMETRY» OF THE INSTITUTE OF APPLIED PHYSICS

The paper discusses the development of the Center for collective use device «Accelerated Mass Spectrometry» IAP NASU. The results of the first experiments on the dating of some archaeological samples is presented. The main tasks aimed at further development of the Center are given.

*Key words:* accelerated mass spectrometry, center for collective use, carbon isotope  $^{14}\text{C}$ , archeology, radiochemistry.

Стаття надійшла до редакції 16.12.13