

15

Оценка вклада ^{14}C , содержащегося на поверхности детекторов, в фон в низкофоновых экспериментах методом окситермографии

© М.Ю. Воробьева^{1–3}, Б.К. Зуев^{2,3}, Д.В. Философов¹, Д.В. Пономарев¹, Н.А. Мирзаев^{1,4},
Д.В. Караиванов^{1,5}

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

³ Государственный университет „Дубна“, Дубна, Московская обл., Россия

⁴ Институт радиационных проблем Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

⁵ Институт ядерных исследований и ядерной энергетики Болгарской академии наук, София, Болгария

E-mail: vmu.chemist@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 5 июня 2025 г.

Принято к публикации 5 июня 2025 г.

Предложен новый способ оценки содержания ^{14}C на поверхности материалов, используемых в низкофоновых экспериментах. В основе способа окситермографическое определение количества углеродсодержащих веществ на поверхности исследуемого материала. Метод позволяет оценивать долю ^{14}C на поверхности исходя из его процентного содержания в общем углероде. Апробация способа проходила в двух различных лабораторных помещениях ОИЯИ и Университета „Дубна“.

Ключевые слова: окситермография, оценка радиоуглерода на поверхности твердых тел, низкофоновые эксперименты.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.16.60933.20240

Наличие радиоактивных загрязнений на поверхности материалов представляет проблему для низкофоновых экспериментов. В ряде случаев особенно сложно оценить малые активности ^{14}C на поверхности.

Накопление радионуклида обусловлено как естественными, так и искусственными процессами. Радиоуглерод (^{14}C) постоянно образуется в верхних слоях атмосферы (на высоте 8–18 km) при взаимодействии нейтронов космического происхождения с ядрами азота по реакции $^{14}\text{N} (n, p)^{14}\text{C}$. Большое количество ^{14}C образовалось при испытаниях ядерного оружия в 1945–1980 гг. (в общей сложности $2.2 \cdot 10^8 \text{ GBq } ^{14}\text{C}$), что привело к значительному повышению концентрации его в атмосфере (это в 1.6 раза больше равновесной активности) [1]. Однако сейчас уровень ^{14}C практически вернулся к значению до 1945 г. [2] за счет самоочистки атмосферы, интенсивного массообмена с мировым океаном, а также разбавления CO_2 , содержащегося в атмосфере, углекислым газом, образующимся при сжигании ископаемого топлива (уголь, нефть, газ и др.), в котором радиоактивный ^{14}C почти полностью распался.

Подобно обычному углероду радиоуглерод окисляется в воздухе, при этом образуется радиоактивный диоксид (углекислый газ). Под воздействием ветра атмосфера постоянно перемешивается, и в конечном итоге радиоактивный углекислый газ, образовавшийся под воздействием космических лучей, равномерно распределяется в атмосферном углекислом газе. Однако относительное содержание ^{14}C в атмосфере остается чрезвычайно малым: около 10^{-12} g на 1 g обычного углерода (^{12}C), что соответствует 230 Bq/kg [2]. В нефти это отношение на

четыре-шесть порядков меньше [3]. В живом организме за счет обмена веществ концентрация ^{14}C постоянно поддерживается на уровне природной концентрации в атмосфере.

Присутствие на поверхностях даже тонкого слоя (1.5–4 nm) органических соединений может вносить существенный вклад в фоновые условия эксперимента по поиску редких событий [4]. Известно, что наиболее вероятная форма существования этого радионуклида на поверхности — органические вещества. В связи с этим единственным способом определить концентрацию ^{14}C может оказаться определение органического вещества на поверхности. С учетом значений средних величин содержания ^{14}C в органическом веществе и общего содержания органического вещества на исследуемых поверхностях проводится оценка вклада ^{14}C на основе природного соотношения $[^{14}\text{C}]/[^{12}\text{C}] = 230 \text{ mBq/g} = 10^{-12} \text{ g/g}$ [2].

В настоящее время насчитывается более сотни различных методов анализа загрязненности поверхности, которые отличаются способами воздействия и регистрации вторичного сигнала. К наиболее распространенным можно отнести различные виды масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и низкоэнергетической электронной спектроскопии с радиоактивными источниками, которые позволяют получить локальную информацию об анализируемых веществах, находящихся на поверхности исследуемых материалов. Как правило, эти методы и подходы трудоемки, не позволяют получать информацию об интегральной загрязненности исследуемого объекта, требу-

Содержание ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) адсорбированного углерода на поверхности твердых тел в лабораторных помещениях Университета „Дубна“ и Объединенного института ядерных исследований (курсив), полученное методом окситермографии

Образец	Время адсорбции									
	10 min	1 h	3 h	1 day	2 days	3 days	5 days	7 days	14 days	34 days
Кварц	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1
Платина	< ПО	19 ± 2	20 ± 2	55 ± 8	79 ± 9	100 ± 9		272 ± 14	516 ± 16	517 ± 17
Палладий	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО		14 ± 1	35 ± 3	78 ± 8
	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	9 ± 1	13 ± 2	28 ± 3	80 ± 7
	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО		< ПО	< ПО	24 ± 3

Примечание. ПО — предел обнаружения.

ют сравнительно больших площадей для размещения аппаратуры, специально обученного высококвалифицированного персонала и соответственно существенных капиталовложений. Кроме того, анализ поверхности проводится в вакууме, что приводит к существенной разнице с поверхностной концентрацией органических веществ на воздухе исследовательской среды.

Обозначенные проблемы ставят перед исследователями новые задачи по разработке и усовершенствованию методов и подходов к оценке ^{14}C на поверхности при проведении низкофоновых экспериментов.

В настоящей работе предложен новый подход к оценке содержания ^{14}C на поверхности материалов, применяемых в низкофоновых экспериментах, с использованием метода окситермографии. Классический метод окситермографии был создан для определения органического вещества в водных объектах [5]. Сущность метода заключается в определении концентрации кислорода и других газов в потоке бинарной смеси (инертный газ–кислород) или атмосфере воздуха после термокамеры с анализируемым образцом. Дальнейшее развитие метода окситермографии отражено в работах [6–8]. На примере пассивной адсорбции углеродсодержащих соединений на поверхности кварца, платины и палладия показана возможность применения данного метода к оценке ^{14}C . Площадь поверхности образцов составляла 2 cm^2 , толщина — 0.23 mm . Реализация предлагаемого подхода осуществлялась в двух различных лабораторных помещениях. Апробация проходила следующим образом: анализируемый образец перед экспозицией в помещениях отжигается в печи (750°C). После нахождения на воздухе исследовательской среды в течение определенного времени (от нескольких минут до нескольких суток) он подается в высокотемпературный реактор, через который прокачивается смесь газа с заранее заданным парциальным давлением кислорода (в данном случае чистый атмосферный воздух от генератора чистого воздуха). При вводе образца в выбранную высокотемпературную зону реактора в потоке кислорода происходит окисление органических соединений, содержащихся на поверхности образца. Высокочувствительные сенсоры кислорода (диффузионно-потенциометрический датчик O_2 (Bosh) с диапазоном чувствительности от 0 до 1000 ppm и точностью $\pm 10\text{ ppm}$) и диоксида углерода (Carbon dioxide

CO_2 (Smartgas) с диапазоном чувствительности от 0 до 5000 ppm и точностью $\pm 50\text{ ppm}$), находящиеся на выходе из реактора, непрерывно контролируют содержание кислорода и диоксида углерода в потоке газа, выходящего из реактора. Благодаря наличию такого тандема двух датчиков существует возможность определять не только органический углерод, но и углерод в составе карбонатов. Аналитическим сигналом служит величина положительного пика образовавшегося диоксида углерода и отрицательного пика потребления кислорода вследствие протекающих реакций. Результаты анализа получаются в виде кинетических кривых (окситермограммы) — зависимости образования диоксида углерода и потребления кислорода от времени температурно-программируемого процесса. По величине пика выделения диоксида углерода и соответствующей ей величине пика потребления кислорода с использованием градуировочной зависимости судят о количестве органического вещества. Градуировочная зависимость характеризует связь между площадью пика в условных единицах и количеством углерода/кислорода в миллиграммах. Зная площадь поверхности твердого тела, можно определить поверхностную концентрацию адсорбированного органического вещества. На основании полученного значения количества органического вещества можно провести пересчет на углерод, адсорбированный на поверхности анализируемого твердого материала.

Применение 3σ -критерия и наклона градуировочного графика позволило определить минимальную массу углерода, которую можно зарегистрировать за время, соответствующее протяженности пика. Она составила $3 \cdot 10^{-6}\text{ g}$.

Результаты выполненных экспериментов представлены в таблице.

Методом сканирующей электронной микроскопии (Mira 3 с энергодисперсионным микроанализатором, Tescan, Чехия) проведен анализ поверхности платиновой и палладиевой пластин. Выявлено, что платиновая пластина имела многодоменную поверхностную структуру и отдельные островки пористости, палладиевая пластина, напротив, обладала гомогенной поверхностной структурой без существенных дефектов поверхности. Более того, платина обладает сильными каталитическими свойствами, и с учетом различий в строении кристал-

лических решеток активных центров у платины намного больше, чем у палладия. Выявленные эффекты будут подробно исследованы и описаны в других работах.

С помощью окситермографического подхода установлено, что структура и состояние поверхности оказывают существенное влияние на процессы сорбции. Использование кислорода воздуха исследовательского помещения в качестве окислительной среды предоставляет возможность проводить анализ поверхности материалов в режиме *in situ*, без потери части сорбированных органических веществ, загрязнения пробы новыми соединениями.

Количество органических соединений, которое можно определить на 1 cm^2 поверхности материалов, составляет порядка 60–70 монослоев, что соответствует толщине органического слоя 6–8 nm (на основании среднего значения размера органической молекулы и длин связей C–C и C–H). На основе природного соотношения $[^{14}\text{C}]/[^{12}\text{C}] = 230\text{ mBq/g} = 10^{-12}\text{ g/1 g}$ и верхней границы определения общего содержания органического вещества методом окситермографии количество ^{14}C , которое можно оценить, составляет $2 \cdot 10^{-6}\text{ Bq/cm}^2$.

Финансирование работы

Работа финансировалась за счет средств бюджета Объединенного института ядерных исследований и Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.A.G. Schuur, E.R.M. Druffel, S.E. Trumbore, *Radiocarbon and climate change* (Springer International Publ., Switzerland, 2016), p. 83–279.
- [2] Q. Hua, M. Barbetti, M. Worbes, J. Head, V.A. Levchenko, *IAWA J.*, **20** (3), 261 (1999). DOI: 10.1163/22941932-90000690
- [3] E.C. Anderson, W.F. Libby, S. Weinhouse, A.F. Reid, A.D. Kirshenbaum, A.V. Gross, *Phys. Rev.*, **72** (10), 931 (1947). DOI: 10.1126/science.105.2735.576
- [4] A.S. Fiorucci, A. Benoit, L. Berge, J. Blumer, A. Broniatowski, B. Censier, A. Chantelauze, M. Chapellier, G. Chardin, S. Collin, X. Defay, M.D. Jesus, H. Deschamps, P.D. Stefano, Y. Dolgorouky, L. Dumoulin, K. Eitel, M. Fesquet, J. Gascon, G. Gerbier, C. Goldbach, M. Gros, M. Horn, A. Juillard, R. Lemrani, A. de Lesquen, A. Lubashevskiy, M. Luca, S. Marnieros, L. Mosca, X.-F. Navick, G. Nollez, E. Olivieri, P. Pari, V. Sanglard, L. Schoeffel, F. Schwamm, M. Stern, E. Yakushev, *Astropart. Phys.*, **28**, 143 (2007). DOI: 10.1016/j.astropartphys.2007.05.003
- [5] Б.К. Зуев, *Способ окситермографии*, патент РФ № 2411509 (заявл. 15.01.2010, опубл. 10.02.2011).
- [6] Б.К. Зуев, С.В. Моржухина, Н.А. Полотнянко, М.Ю. Воробьева, А.Е. Сараева, И.В. Роговая, А.Ю. Оленин, А.С. Коротков, В.В. Ягов, В.Г. Филоненко, *Сорбционные и хроматографические процессы*, **16** (1), 52 (2016).
- [7] А.А. Круглова, Б.К. Зуев, И.В. Роговая, В.Г. Филоненко, *Хим. физика и мезоскопия*, **14** (3), 457 (2012).
- [8] Б.К. Зуев, П.Д. Поликарпова, В.Г. Филоненко, А.С. Коротков, А.Е. Сараева, *Журн. аналит. химии*, **74** (4), 315 (2019). DOI: 10.1134/S0044450219030137 [B.K. Zuev, P.D. Polikarpova, V.G. Filonenko, A.S. Korotkov, A.E. Saraeva, *J. Anal. Chem.*, **74**, 410 (2019). DOI: 10.1134/S1061934819030134].