

## ОЦЕНКА НА СПЕЦИФИЧНАТА АКТИВНОСТ НА $^{14}\text{C}$ В СЪТКЛОВЪГЛЕРОДНИ ПОКРИТИЯ СЛЕД ПРОДЪЛЖИТЕЛЕН ПРЕСТОЙ НА МЕЖДУНАРОДНАТА КОСМИЧЕСКА СТАНЦИЯ

Димитър Теодосиев<sup>1</sup>, Анна Бузекова-Пенкова<sup>1</sup>, Димитър Тонев<sup>2</sup>,  
Елена Гелева<sup>2</sup>, Божидар Славчев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт за космически изследвания и технологии – Българска академия на науките

<sup>2</sup>Институт за ядрени изследвания и ядрена енергетика - Българска академия на науките

e-mail: dteod@space.bas.bg; a\_bouzekova@space.bas.bg; dimitar.tonev@inrne.bas.bg; elenag@inrne.bas.bg;  
bobislavchev@inrne.bas.bg

**Ключови думи:** Графит, стъкловъглеродни покрития, космическа радиация, спътникови експерименти и специфична активност  $^{14}\text{C}$ .

**Резюме:** Оценена е специфичната активност на космогенния радионуклид  $^{14}\text{C}$  в два типа образци от спектрално чист графит, пресован и покрит със стъкловъглерод. "Космическите" образци са престояли в открития космос на повърхността на МКС за 28 месеца. Резултатите получени за "космическите" образци са сравнени с "референтни", направени от същия материал, съхранявани на Земята за същия период. Измерванията са извършени с течносцинтилационен спектрометър Packard Tri-Carb 2770 TR/SL. Установено е, че космическата радиация води до леко повишаване на съдържанието на  $^{14}\text{C}$  в „космическите“ образци. Това повишаване на съдържанието на  $^{14}\text{C}$  не влияе върху характеристиките на стъкловъглеродните покрития, съответно върху вариациите на отделителната работа за електрона по техните повърхности и съответно върху точността на измерванията на електричните полета, с използване на такива сензори.

## ASSESSMENT OF $^{14}\text{C}$ SPECIFIC ACTIVITY OF GLASS-CARBON COATINGS AFTER AN EXTENDED STAY ON THE INTERNATIONAL SPACE STATION

Dimitar Teodosiev<sup>1</sup>, Anna Bouzekova-Penkova<sup>1</sup>, Dimitar Tonev<sup>2</sup>,  
Elena Geleva<sup>2</sup>, Bozhidar Slavchev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Space Research and Technology Institute – Bulgarian Academy of Sciences

<sup>2</sup>Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy - Bulgarian Academy of Sciences

e-mail: dteod@space.bas.bg; a\_bouzekova@space.bas.bg; dimitar.tonev@inrne.bas.bg; elenag@inrne.bas.bg;  
bobislavchev@inrne.bas.bg

**Keywords:** Graphite, glassy carbon coatings, cosmic radiation, satellite experiments and specific activity  $^{14}\text{C}$ .

**Abstract:** The specific activity of the cosmogenic radionuclide  $^{14}\text{C}$  was evaluated in two types of samples of spectrally pure graphite, pressed and coated with glassy carbon. The "space" samples have been in open space on the surface of the ISS for 28 months. The results obtained for the "space" samples are compared with "reference" ones made of the same material, stored on Earth for the same period. Measurements were performed with a Packard Tri-Carb 2770 TR/SL liquid scintillation spectrometer. Space radiation has been found to slightly increase the  $^{14}\text{C}$  content of "space" samples. This increase in the  $^{14}\text{C}$  content does not affect the characteristics of the glassy carbon coatings, respectively the variations of the separation work for the electron on their surfaces and, accordingly, the accuracy of the electric field measurements using such sensors.

### Въведение

Съвременните спътникови космически системи, за изследване процесите в околоземната плазма и техните взаимовръзки, включват обикновено няколко спътника, които работят едновременно на различни орбити [1–3]. За контрол на един от основните физични

параметри, необходим при характеризиране на явленията, свързани с преноса на енергия в системата слънчев вятър – магнитосфера – йоносфера – атмосфера на Земята, се измерват електричните полета. При измерването на квазипостоянни и променливи електрични полета от борда на спътници, се прилага основно методът на двойната сонда, с използване на сферични сензори [4–5].

С развитието на техниките и методите за измерване на електрични полета са използвани различни материали (сребро, злато, аквадаг, монолитен стъкловъглерод и др.) за изработка на сензорите, т. к. точността и чувствителността на измерванията зависи от материала [6]. В Институт за космически изследвания и технологии при Българска академия на науките (ИКИТ-БАН) е разработена технология за уплътняване и покриване на тънкостенни сферични графитни сензори със стъкловъглеродно покритие на работните им повърхности [7]. Такъв тип сферични сензори, успешно са реализирани в девет научни прибора за експерименти от борда на ИК-България 1300, ИК-24 Активен, ИК-25 АПЕКС, ИНТЕРБОЛ-2, субспътниците Магион-2, Магион-3, Магион-4, Магион-5, както и на Международната космическа станция (МКС), за периода от 1981 г. до днес [8–10].

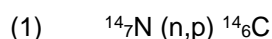
Стъкловъглеродните материали (СВ), в това число и стъкловъглеродните покрития, превъзхождат останалите известни за момента материали, тъй като осигуряват минимални вариации на големината на отделителната работа за електроните по повърхностите на сензори със стъкловъглеродни покрития, от точка в точка [6, 11]. Използваните сферични сензори, трябва да работят в среда, характеризираща се с: резки промени в температурата; концентрацията на околната плазма; потоци електрони и йони с висока енергия; галактични космични лъчи; високоенергийна компонента на слънчевите космични лъчи; слънчево електромагнитно излъчване; бомбандиране на работните повърхности на сензорите от микрометеорити; висок вакуум и др.

В резултат на тези фактори, върху стъкловъглеродните покрития възникват различни физико-химични процеси, водещи до промени в работните им параметри. Някои от факторите, като: параметрите на околземната плазма, слънчевата и ултравиолетовата (UV) радиация, засягат повърхностните слоеве от СВ покрития.

Целта е да се изследва влиянието на йонизиращите лъчения, в частност да се оцени специфичната активност на  $^{14}\text{C}$  в материали със СВ покрития, след продължителното им пребиваване в условията на открития космос.

Въглерод-14 ( $^{14}\text{C}$ ) е  $\beta$ -излъчващ радиоактивен изотоп на въглерода с период на полуразпадане 5730 г. ( $T_{1/2} = 5.73 \cdot 10^3$  у) и максимална енергия на  $\beta$ -частиците 156 keV ( $E_{\text{max}} = 156$  keV). Среща се в околната среда като продукт на естествени и техногенни източници.

В природата се получава при взаимодействие на неутрони с ядра на азота в стратосферата или горните слоеве на тропосферата по реакцията:



Той е с най-голяма активност от космогенните радионуклиди.

## Материали и методи

### 1. Материали

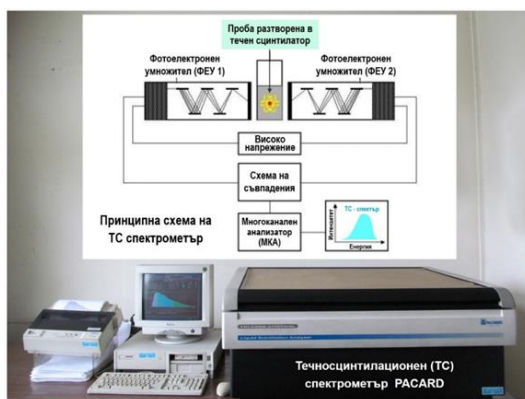
Изследвани и анализирани са образци от спектрално чист графит, уплътнен и покрит със стъкловъглерод, които са съхранявани в две различни среди. Едните образци са били в открития космос, монтирани на руския модул на Международната космическа станция за период от 28 месеца [10]. Условно наричани „космически“ образци. За постигане на висока надеждност (точност) при анализа на получените данни за „космическите“ образци, те бяха сравнени с „референтни“ образци, изработени от същия материал, но съхранявани на Земята за същия период.

### 2. Измервателна апаратура

За измерване на съдържанието на  $^{14}\text{C}$  в пробите от графит със СВ покритие е използван течносцинтилационен спектрометър Packard 2770 TR/SL, разработен и програмно осигурен с възможности за едновременно определяне на два или три  $\beta$ -емитери или два  $\beta$ - и един  $\alpha$ -емитер в една проба ( $\alpha/\beta$  - разделяне) (Фиг.1).

Packard 2770 TR/SL притежава специфичен нискофонов режим на измерване. Този режим (LLCM = High Sensitivity Count Mode) понижава фона в областта на  $^3\text{H}$  около 5 пъти и от

10 до 30 пъти в областта на  $^{14}\text{C}$ . Ефективността на нискофоновия режим силно зависи от вида на използвания течен сцинтилатор, обема на пробата, tSIE и вида на използваните кювети.



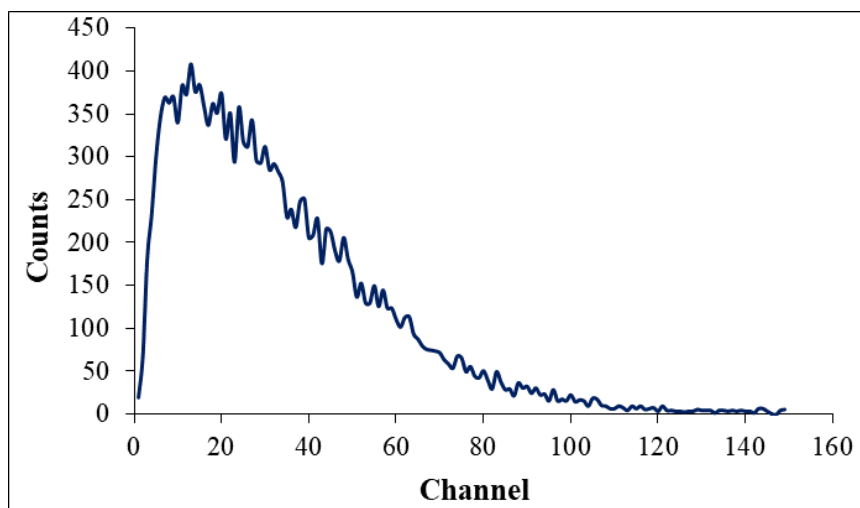
Фиг. 1. Общ вид и принципна схема на течносцинтилационен спектрометър Packard 2770 TR/SL

Спектрометърът има вградени детектори за регистрация на хемилуминисценция, електростатични заряди по кюветите, оцветени проби и разслояване (хетерогенност) на пробите. Степента на гасене в пробата се отчита по време на измерването чрез трансформиран индекс на спектъра, (tSIE), получен при облъчване на пробата с външен точков 133 Ва източник и е патент на Packard.

Калибровката на спектрометъра по ефективност се извършва автоматично по време на процедурата по нормализация с вътрешни незагасени стандарти на фирма Packard – тритий, радиовъглерод, "празна" и "фонова" кювета. За осигуряване на качеството на анализа се използват сертифицирани стандарти.

Чрез оптимизиране на ширината на енергийния прозорец за измерване (определяне на спектрометричната област на интерес (ROI) са установени оптималните условия на анализ.

За определяне на спектрометричната област на интерес (ROI) и ефективността на регистрация на спектрометричната апаратура е използван стандартен разтвор на  $^{14}\text{C}$  (Фиг. 2). Определянето на ROI се извършва, чрез параметъра FOM (Figure of Merit) - отношението на квадрата на ефективността на регистрация на съответния прибор за  $^{14}\text{C}$  към инструменталния фон на прибора ( $E^2/B$ ). Въз основа на стойностите за FOM (максимална ефективност при минимален апаратурен фон), бета прозорецът за броене бе фиксиран между канали от 1 до 100. Ефективността на регистрация на спектрометъра е 55 %.



Фиг. 2.  $\beta$ -спектър на  $^{14}\text{C}$

### 3. Методика за анализ

#### *Предварителна подготовка на пробите за анализ*

Общите изисквания за предварителна подготовка на пробите включват пълно извличане на определяемия компонент от определено количество изходна проба в разтвор,

рационален избор на реагенти, приложимост към различни матрици, използване на минимален брой и количество реагенти и стабилност на получените разтвори при съхранение.

На радиохимичен анализ са подложени проби („космически“ образци) с маса от 190 до 400 mg, взети чрез остъргване на прахообразна проба от повърхността на СВ покрития – „лице и гръб“. За разтваряне на пробата е използвана смес от  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  в съотношение 4:1:1, а за уловител на  $^{14}\text{C}$  – 3M NaOH.

Системата за анализ на  $^{14}\text{C}$  се състои от нагревател, тригърла колба, магнитна бъркалка, делителна фуния, 4 броя абсорбери и вакуум помпа (Фиг. 3).



Фиг. 3. Експериментална установка за определяне на съдържанието на  $^{14}\text{C}$

На аналитична везна се претегля определено количество от прахообразната проба, която се прехвърля в тригърла колба. Към пробата се добавя 30 ml дестилирана вода, предварително преварена, поставя се магнитна бъркалка и системата се затваря.

В абсорберите се добавят по 25 ml 3 M NaOH, а в делителната фуния ~150 ml смес от  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  (4:1:1). Включва се вакуум-помпа и на капки през делителната фуния се прибавя сместа от киселини. Колбата се нагрява при 100 °C в продължение на 120 мин. Вакуум-помпата се изключва и системата се разгерметизира през абсорберите. Разтворът от абсорберите се прехвърля в бехерова чаша, а абсорберите се промиват с 2 x 5 – 10 ml дестилирана вода като промивните разтвори се прехвърлят в същата чаша. Съдържащият се в пробата  $^{14}\text{C}$  се утаява като бариев карбонат с разтвор на  $\text{BaCl}_2$ . Разтворът с утайката се оставя за едно денонощие, след което се филтрува през предварително претеглен мембранен филтър (0.45  $\mu\text{m}$ ). Утайката върху филтъра се промива с дестилирана вода до достигане на pH 7 на изтичащия разтвор.

Получената утайка се изсушава при 90 – 100°C до постоянно тегло, стрива се до фин прах и се прехвърля количествено в ексикатор. На аналитична везна, директно в предварително маркирано сцинтилационно шишенце се претегля аликвота от стритата карбонатна утайка, след което се добавят 7 ml дестилирана вода. Пробата се диспергира в ултразвукова вана и към нея се добавят 13 ml сцинтилационен коктейл Insta Gel Plus. След разклащане до образуване на гелообразна маса, тя се измерва с помощта на LSC [12]. За фонова проба е използван химически чист  $\text{BaCO}_3$  с маса аналогична на тази на пробите. Фоновата проба представлява свежо приготвен коктейл с: обемно отношение проба/сцинтилатор, тип на сцинтилатора, тип на сцинтилационната кювета, наподобяващи тези на реалната проба.

Ефективността на регистрацията е определена, чрез вторичен стандарт на  $^{14}\text{C}$ , проследим към „референтен“ материал (образец).

### Резултати и дискусия

В таблица 1 са представени получените средни резултати от проведените изследвания на специфичната активност на  $^{14}\text{C}$  за „космически“ и „референтни“ образци.

Данните за изследваните проби от „космически“ образци – лице и гръб варират в тесни граници от 0.23 до 0.25  $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  със средна стойност 0.24  $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ .

От резултатите в таблицата се вижда, че специфичната активност на  $^{14}\text{C}$  за „космически“ образци – лице е малко по-висока от специфичната активност на радионуклида в „космически“ образци - гръб. Лицевата страна на „космическите“ образци е в директен контакт с открития космос и е подложена на влиянието на йонизиращата радиацията.

Точното определяне на локалните погълнати дози е важно за да се вземе предвид генерираната вторична радиация в материалите, по-специално неутроните.

Специфичната активност на  $^{14}\text{C}$  в „референтни“ образци е под границата на регистриране на използваната апаратура [13].

Таблица 1. Специфична активност [ $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ] на  $^{14}\text{C}$  в „референтни“ и „космически“ образци

Образци	„Космически“		„Референтни“
	„лице“	„гръб“	„лице“
$^{14}\text{C}$ [ $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ] Mean $\pm$ SD	$0.25 \pm 0.03$	$0.23 \pm 0.03$	$\leq 0.15^*$

\* минимална детектируема активност

### Заклучение

За първи път е проведено изследване на специфичната активност на  $^{14}\text{C}$  в графитни образци, покрити със СВ, съхранявани в открития космос и в земни условия за период от 28 месеца за установяване влиянието на космическата радиация върху материалите. Получените резултати позволяват да се направят следните изводи:

- Наблюдават се различия между съдържанието на изследвания космогенен радионуклид  $^{14}\text{C}$  в „космически“ образци - лице и „космически“ образци - гръб.
- Установяват се малки различия между съдържанието на  $^{14}\text{C}$  в „космически“ и „референтни“ образци. При „референтните“ образци стойността на  $^{14}\text{C}$  е под минималната детектируема активност.

Въз основа на проведеното изследване на съдържанието на  $^{14}\text{C}$  в „референтни“ и „космически“ проби може да се заключи, че продължителният престой в околоземната орбита и влиянието на космическата радиация води до образуване на  $^{14}\text{C}$  със средна специфична активност  $\sim 0.24 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Тези резултати са първоначални и са необходими допълнителни изследвания за да се потвърди влиянието на йонизиращите лъчения (космическата радиация) върху СВ покрития на графитни образци, след престой от 28 месеца в открития космос.

**Благодарност:** Това изследване е извършено с финансовата подкрепа на Фонд научни изследвания, договор No. КП-06-Н77/1, 28.11.2023.

### Литература:

1. Bonnell, J.W., F.S. Mozer, G.T. Delory, A.J. Hull et al. The Electric Field Instrument (EFI) for THEMIS, Space Sci Rev, 2008, 141, 303–341, DOI 10.1007/s11214-008-9469-2.
2. Harvey, P., Mozer, F. S., Pankow, D., Wygant et al. The electric field instrument on the Polar satellite, Space Sci. Rev., 1995, 71, 583–596.
3. Torkar, K., Riedler, W., Escoubet, C. P., Fehringer et al. Active spacecraft potential control for Cluster – implementation and first results, Ann. Geophys., 2001, 19, 1289–1302, SRef-ID: 1432-0576/ag/2001-19-1289.
4. Pedersen, A., F. Mozer, G. Gustafsson. Electric field measurements in a tenuous plasma with spherical double probes, in Measurement Techniques in Space Plasmas: Fields. Geophysical. Monograph, 1998, 103.
5. Mozer, F. S. Analyses of techniques for measuring DC and AC electric fields in the magnetosphere, Space Sci. Rev., 1973, 14, 272–313.
6. Teodosiev, D. K., N. V. Isaev. Physicochemical properties of probes for measuring electric fields in the near- earth plasma, Chem. Phys. Reports, 2001, 19 (6), 1165–1175.
7. Теодосиев Д., И. Печеняков, Й. Георгиев, П. Петров и др. Метод за импрегниране и покриване на порьозни огнеупорни материали със стъкловъглерод, Авторско свидетелство №31847, 11 май 1982.

8. Stanev G., M. Petrunova, D. Teodosiev, I. Kutiev et al. An instrument for DC electric and AC electric and magnetic field measurements aboard "Intercosmos-Bulgaria-1300" satellite, *Adv. Space Res.*, 1983, 2(7), 43.
9. Teodosiev, D., G. Stanev, G. Galev, S. Neichev et al. Probes for Measurements of Electric Fields on the INTERBALL-2 Satellite (IESP-2M Instrument), *Space Research*, 2000, 38(6), 614–618.
10. Bouzekova-Penkova A., S. Klimov, V. Grushin, O. Lapshinova et al. Space experiment "Obstanovka (1-stage)", block DPPM of the Russian segment of the International Space Station (ISS), *Aerospace Res. in Bulgaria*, 2023, 35, 156–164.
11. Ritty D., F. Wachtel, R. Manquenoille, F. Ott, B. Donnet. Conditions necessary to get meaningful measurements from the Kelvin method, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1982, 15, 310–317.
12. Hou X., Rapid analysis of  $^{14}\text{C}$  and  $^3\text{H}$  in graphite and concrete for decommissioning of nuclear reactor, *Applied Radiation and Isotopes*, 2005, 62, 871–882.
13. Teodosiev D., A. Bouzekova-Penkova, R. Koleva, D. Tonev et al. Investigation of the influence of ionization radiation on glassy carbon coatings, after long stay in the outer space on the International Space Station (ISS), *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, 2023, 76(10), 1495–1504.