СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА АТОМНА ФИЗИКА

Красимир Крумов Митев

Свойства и приложения на органични сцинтилатори за измерване на радон

ДИСЕРТАЦИЯ

за получаване на научната степен
„доктор на науките“

Професионално направление 4.1 „Физически науки“
Научна специалност: „Ядрена физика“

София,
2026 г.

С обич на Виктория, Александрина и Крум

На майка ми Гергана и в памет на обичания ми баща
Крумчо К. Митев

"All models are wrong, but some are useful"

George E.P. Box

Съдържание

Въведение **1**

I Радон-222 - свойства, опасности и приложения **9**

I.1 Свойства на радона и краткоживеещите му продукти на разпадане . 9

I.2 Еманация и ексхалация на радона. Формиране на радиоактивни аерозоли във въздуха 11

I.3 Оценка на облъчването от вдишване на радон и неговите КПР 14

I.4 Оценка на риска от облъчване от радон и неговите КПР 19

I.5 Методи за измерване на радон в жилища и работна среда 25

I.6 Състояние на радоновите изследвания и радоновия проблем в България 32

I.7 Приложение на радоновите измервания в изследвания на околната среда 38

II Органични сцинтилатори - свойства и приложения **45**

II.1 Структура на възбудените състояния на органични сцинтилатори, съдържащи пи-електронни системи 46

II.2 Флуоресценция, забавена флуоресценция и фосфоресценция от органични молекули 48

II.3 Бърза и бавна компонента на флуоресценцията. Форма на сцинтилационния импулс 50

II.4 Разделяне по форма на импулса 55

II.5 Йонизационно гасене и нелинейност на светлинния отклик на органични сцинтилатори 57

II.6 Дву- и трикомпонентни органични сцинтилатори. Практически аспекти 61

III Абсорбция на радиоактивни благородни газове в полимери **69**

III.1 Количествено описание на абсорбцията на радиоактивни благородни газове в полимери 69

III.2 Методи за определяне на K, L_D и P на РБГ в полимерни образци . . 77

III.3 Приложение на абсорбцията в полимери за измерване на концентрацията на РБГ в околната среда 86

IV Експериментални методи **91**

IV.1 Създаване на TDCR-брояч във ФзФ на СУ 91

IV.2 Течно-сцинтилационни анализатори, използвани в изследванията . . . 98

IV.3 Експериментални системи за алфа- бета разделяне по форма на импулса 100

IV.4 Монте Карло моделиране 106

V Изследване на полимери за сцинтилационни измервания на РБГ **109**

V.1 Определяне на абсорбционните свойства на поликарбонатни фолиа . 109

V.2 Абсорбционни и сцинтилационни свойства на EJ-212 и BC-400 117

V.3 Изследване на свойствата за измерване на радон на пластмасови сцинтилиращи микросфери . . . 123
V.4 В търсене на пластмасови сцинтилатори на поликарбонатна основа . 131
VI Разделяне по форма на импулса. Приложение за измерване на радон 141
VI.1 Разделяне по форма на импулса при пластмасови сцинтилатори . . . 141
VI.2 Пластмасов сцинтилатор за алфа-/бета- разделяне по форма на импулса . . . 148
VII Приложения за измерване на радон 163
VII.1 Измерване на радон чрез сцинтилационни измервания на поликарбонати . . . 163
VII.2 Измерване на радон чрез директно измерване на поликарбонати . . . 173
VII.3 Сцинтилационни измервания на поликарбонатен прах . . . 179
VII.4 Измерване на дълбочинния профил на ^{222}Rn в почвен газ . . . 184
VII.5 Разработване на монитор за непрекъснато измерване на радон в почвен газ . . . 193
VII.6 Пробници за контрол на хомогенността при торонови калибрирания . 202
VIII Заключение 209
Приноси 213
Публикации във връзка с дисертацията 217
В реферирани списания с импакт фактор . . . 217
В глави от монографии, патенти и др. . . . 219
В сборници с доклади от конференции . . . 219
Библиография 221
Благодарности 253

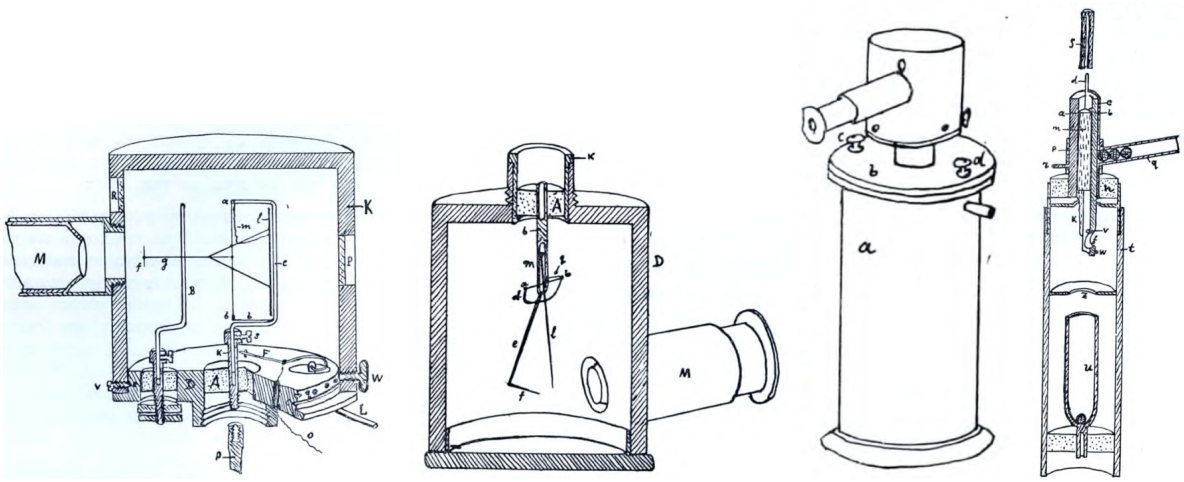
Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté.

Marie Curie

Въведение

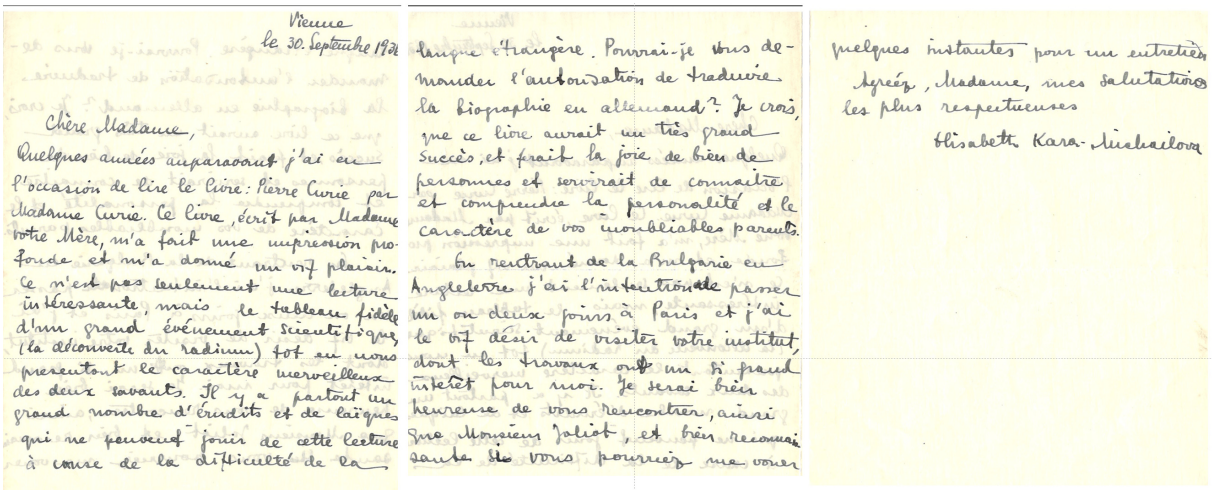
ЩЕ когато се докоснах за пръв път до експерименталната ядрена физика, аз бях силно заинтригуван от методите за детектиране на йонизиращи лъчения и измерването на радиоактивност. Това вероятно се дължи до известна степен на факта, че човек няма сетива за йонизиращите лъчения, което в моите очи им придаваше тайнствен и интригуващ ореол. Това усещане впрочем продължава и до ден днешен. Първоначалният ми интерес се засили още повече, когато открих, че в тази област се пресичат и се използват редица методи и теории, към които вече имах изграден интерес от следването ми във Физическия факултет (ФзФ) на Софийския университет "Св. Климент Охридски" като математични методи на физиката, квантова механика, атомна и ядрена физика. Впоследствие, когато работех във Френската първична метрологична лаборатория (Laboratoire National Henri Becquerel, LNHB) и Университета Пол Сабатие (Université Paul Sabatier – Toulouse III, UPS) върху докторската си дисертация, която е посветена на числено моделиране на детектори за абсолютно измерване на активност на β-радиоактивни благородни газове, аз бях удивен от това колко много знаем за детекторите, които използваме, и същевременно колко много още има да научим за тях. В този период у мен се затвърди убеждението, че за всяко изследване и за всяко приложение е необходимо да се положат усилия, за да се разработят или да се подберат възможно най-подходящите методи и детектори.

Това впрочем съвсем не е мое откритие. Още най-ранните работи на Пиер Кюри и Ърнест Ръдърфорд (вж. например Curie 1912 или Rutherford 1900) се отличават с изключително голямо внимание, прецизност и взискателност към използваните детектори и методи. Тук без съмнение трябва да отбележим и пионерската за България работа на проф. Петър Пенчев, който в зората на този вид изследвания разработва уреди за прецизно измерване на радиоактивност (Фиг. 1). Особено интересен е "дозаторът на електричество" (Фиг. 1г), с чиято помощ са проведени обширни измервания на концентрацията на радон (тогава "еманация") в минерални води в цялата страна [Пенчев 1914]. Показателен пример за стремеж към систематично усъвършенстване на методите за измерване е и работата на проф. Елисавета Карамихайлова. Тя последователно изследва и подобрява качествата на сцинтилационния метод за регистриране на ядрени лъчения, изяснявайки границите и надеждността му отвъд простото



(а) *(б)* *(в)* *(г)*

Фигура 1: **Уреди за измерване на радиоактивност, конструирани от П. Пенчев. а - електрометър с микроскоп и сребърна нишка; б - електрометър с микроскоп и графитна нишка; в - йонизационна камера; г - "дозатор на електричество". Чертежите са от Пенчев 1914.**



Фигура 2: **Копие на писмо от Елисавета Карамихайлова до Ирен Жолио-Кюри от 30-те години на XX в.**

му приложение. Според мен именно тази взискателност към метода и инструмента за измерване я отвежда, заедно с Мариета Блау, до едно от ранните наблюдения на проникващото лъчение от полоний [Karamichailova и др. 1931]. Малко по-късно Дж. Чадуик показва, че това лъчение се дължи на нов тип частици — неутрони. Отношението на проф. Карамихайлова към научната работа проличава и от личната ѝ кореспонденция — например в писмо до Ирен Жолио-Кюри[1] (Фиг. 2) тя изразява желание да посети Радиевия институт в Париж (Institut du Radium, сега Institut Curie) и проявява голям интерес към работата, която се извършва в него.

[1]Изказвам благодарност на Musée Curie за положителния отговор и предоставеното копие и на Philippe Cassette за контакта с музея.

Според мен мотивацията да развиваме прецизни методи и да правим точни измервания има по-дълбоки корени от очевидното, но и вярно твърдение, че „колкото по-точно мерим, толкова по-добре ще охарактеризираме интересуващата ни величина или явление". Аз споделям идеята на Ервин Шрьодингер, че *"механизмът, чрез който организмите се поддържат в стационарно състояние при високо ниво на ред (и ниско ниво на ентропия), се състои в постоянното "всмукване" , извличане на ред от околната среда"* [Schrödinger 1944; Шрьодингер 2018]. Тази способност на живите системи да черпят "отрицателна ентропия" от средата — тоест да превръщат неопределеността в ред — Шрьодингер разглежда като фундаментална за самото съществуване на живота. Смятам, че науката, разбирана не просто като сбор от факти, а като динамичен процес на подреждане на познанието ни за света, функционира по аналогичен начин: тя непрекъснато извлича ред от заобикалящата ни неопределеност и я превръща в структурирано, предаваемо знание. В този смисъл прецизната експериментална работа играе една от водещите роли в целия процес.

Иля Пригожин[2] доразвива и задълбочава подобна представа за спонтанното възникване на ред, като предлага конкретен физически механизъм за него [Prigogine и др. 1984]. Според неговата теория за дисипативните структури, системи, намиращи се далеч от термодинамично равновесие — например химични реакции, но в по-широк смисъл и самите живи организми — могат при определени условия спонтанно да преминат през т.нар. точка на бифуркация, в която системата "избира" между няколко нови възможни стабилни състояния, водещи до по-висока степен на подреденост. По този начин Пригожин показва, че нарастването на сложност и ред не противоречи на втория закон на термодинамиката, а е присъщо именно на отворени, неравновесни системи, каквато е и самата наука като процес на постоянно натрупване на структурирано знание. Според мен големите научни открития във физиката могат да се разглеждат по аналогичен начин — като моменти на бифуркация, до които науката достига благодарение на постоянния приток на качествена експериментална информация, изпълняваща в познавателния процес роля, сходна с притока на енергия в термодинамичните системи на Пригожин[3].

Именно в този приток на прецизна експериментална информация — аналогичен на притока на енергия, който тласка физическите системи към нов ред — виждам движещата сила зад научния напредък. Мисля, че трудно би могла да се надцени

[2]Изказвам дълбока благодарност на Pierre Ségur, мой ръководител в UPS, ментор и приятел, за това, че ми обърна внимание на идеите на Иля Пригожин и тяхната приложимост.

[3]Считам също, че любопитна съвременна илюстрация на подобна динамика е феноменът "грокване" (grokking) при дълбоките невронни мрежи — рязък преход от механично запаметяване към истинско обобщение, настъпващ едва след продължително натрупване на тренировъчни данни, далеч отвъд точката, в която моделът вече показва перфектна точност върху тренировъчното множество [Power и др. 2022]. Макар механизмът зад това явление да остава обект на активно изследване, приликата с модела на Пригожин е показателна: рязкото, непредвидимо по време възникване на нов, по-подреден режим на функциониране — тук: способност за обобщение — след продължителен приток на информация, вместо постепенна, линейна еволюция към него.

ролята, която играят прецизните експериментални резултати в общия ход на науката. За мен е невярно схващането, че измерванията са просто "занаятчийска работа" и че значение имат единствено получените от тях резултати. Точно обратното — считам, че усъвършенстването на експерименталните методи, повишаването на точността на измерванията, включително научната метрология, са неразделна част от самото развитие на науката. По-точните резултати водят до нови детектори и методи, а те на свой ред разкриват нужда от още по-висока точност — затваряйки кръг, който непрекъснато тласка науката напред.

Това е накратко мотивацията, която стои зад изследванията, описани в тази дисертация. Водещата идея е да се изследват свойствата на органичните сцинтилатори, като способността за разделяне по форма на импулса и високата им абсорбционна способност спрямо радон, и да се направи опит тези свойства да бъдат използвани за приложения в специфични области като радонова и торонова метрология и измерване на радон в жилища и околна среда. Макар измерванията на радон да намират приложение в много широк кръг от области (радиационна защита, геология и геофизика, климатология и атмосферна физика, метрология и еталониране, и дори изследвания на обекти от Слънчевата система като Луната и Марс, вж. например Girault и др. 2025 и референциите там), акцентът в настоящото изследване е върху разработването на нови методи и върху това какво може да бъде получено като възможност за приложение на органичните сцинтилатори.

Глави I, II и III имат обзорен характер. В тях са разгледани радонът като радиологичен фактор и обект на изследване, сцинтилационните свойства на органичните сцинтилатори и абсорбцията на радиоактивни благородни газове в полимери. Изложението е целенасочено структурирано така, че да въведе читателя в тези области и да изгради разбиране за тях, с надеждата тези глави, а и дисертацията като цяло, да послужат като уводно четиво за любопитни студенти и докторанти, имащи интереси в тази област. В Глава IV са представени експерименталните методи и техники, използвани в изследванията, с акцент върху тези, които са разработени във ФзФ на СУ и са използвани за целите на дисертацията. Глави IV, V VI и VII съдържат оригиналните резултати.

В Глава I са представени радон-222 и краткоживеещите му продукти на разпадане (КПР), които формират основната част от дозата при вдишване. Разгледани са механизмите на еманация, ексхалация и формиране на радиоактивни аерозоли. Представени са основните дозиметрични величини, като е обърнато внимание на прехода от дозовия модел в ICRP 65 към съвременния биокинетичен модел в ICRP 137. Публикациите, разгледани в направения обзор на епидемиологичните данни, потвърждават линейната зависимост доза–ефект без прагова концентрация и определят радона като втора по значимост причина за рак на белия дроб след тютюнопушенето. Направени са някои оценки, които показват, че мащабът на радоновия проблем в

България е сравним със смъртността от пътнотранспортни произшествия. Представен е обзор на основните методи за измерване — трекови детектори, компактдискови метод, електронни детектори и адсорбционни методи, както и някои моменти от историята на българските радонови изследвания от проф. Пенчев до наши дни. Накрая е очертано приложението на радона като природен трейсър в хидрогеологията, геофизиката и атмосферните науки, което мотивира част от изследователските цели на дисертацията.

Глава II разглежда физичните свойства на органичните сцинтилатори с акцент върху процесите, определящи възможността за разделяне по форма на импулса. Представена е електронната структура на π-електронните системи и произтичащата от нея схема на синглетни и триплетни възбудени състояния. На тази основа са обяснени механизмите на излъчване на светлина — флуоресценция, забавена флуоресценция и фосфоресценция. Проследен е и произходът на бързата и бавната компонента на сцинтилационния импулс чрез модела за структурата на следата на частицата. Представено е разделянето по форма на импулса (pulse shape discrimination, PSD) — развитието му и приложенията му за дискриминация на неутрони и гама-лъчение. Разгледано е йонизационното гасене като причина за нелинейност на светлинния отклик, заедно с основните модели за неговото описание. Накрая е представена структурата на реалните дву- и трикомпонентни сцинтилатори — ролята на основното вещество, първичния и вторичния сцинтилатор и практическите аспекти на работата с течно-сцинтилационни коктейли. Главата подготвя основата за изследването на приложимостта на PSD за измерване на ^{222}Rn и неговите продукти на разпадане.

В Глава III е разгледана абсорбцията на радиоактивни благородни газове в полимери, която е в основата на изследваните в дисертацията методи за измерване. Обсъдени са физичната природа на процеса и ролята на свободния обем в полимерите. Представен е дифузионният модел, в който сорбцията и десорбцията се описват с два параметъра на материала — разтворимост и дължина на дифузия. Дадени са решенията му за различни режими на облъчване и за образци с плоско-паралелна, цилиндрична и сферична геометрия. След това са разгледани методите за определяне на абсорбционните свойства на полимерите — класическият метод на преминаването и подходите, основани на проследяване на сорбцията и десорбцията в образци с известна геометрия. В последната част е обсъдено приложението на абсорбцията в полимери за измерване на радиоактивни благородни газове в околната среда и техниките, които са в основата на оригиналните изследвания в дисертацията.

В Глава IV са представени основните експериментални методи и системи, използвани в изследванията в дисертацията. Главата започва с описание на разработената във Физическия факултет на СУ система TDCR-SU за абсолютно измерване на активност на течно-сцинтилационни проби по метода на отношението на тройните към двойните съвпадения. Разгледани са конструкцията на системата, използваната

електроника за събиране на данни и подходът за нейното валидиране чрез сравнение с утвърдени еталони. Показано е как създаването на TDCR-SU осигурява възможност за първична стандартизация на радионуклиди и за проследимо калибриране на останалите измервателни системи в лабораторията. След това са описани принципът на действие и възможностите на течно-сцинтилационните анализатори, използвани в работата. Специално внимание е отделено на методите за α/β разделяне по форма на импулса: разгледани са класическите аналогови подходи и някои техни ограничения, както и създадените цифрови системи, позволяващи анализ на импулсите в реално време. Представени са специализираните детекторни системи, разработени за изследване на свойствата на течни и пластмасови сцинтилатори. Главата завършва с описание на подхода за определяне на ефективността на регистрация чрез Монте-Карло моделиране в случаите, когато не са налични подходящи еталонни източници.

В Глава V са представени изследванията на полимери и пластмасови сцинтилатори с оглед на приложението им за измерване на радиоактивни благородни газове. Първо са разгледани поликарбонатните фолиа и е показано как разтварянето им в течно-сцинтилационен коктейл позволява абсорбционните им свойства да бъдат определени с първични методи за измерване на активност. Представени са получените дифузионни параметри за радон, криптон и ксенон и е обсъдено какво те показват за механизма на абсорбция в полимерите. След това са изследвани търговски пластмасови сцинтилатори и е оценено доколко те могат едновременно да концентрират радон и да служат като детектор, включително чрез разделяне по форма на импулса. Разгледани са и пластмасовите сцинтилиращи микросфери и особеностите на измерванията с тях. Главата завършва с опитите за синтезиране на нови сцинтилиращи материали на поликарбонатна основа и с изводите за това как начинът на получаване на полимера влияе върху абсорбционните му свойства.

В Глава VI са представени изследванията на разделянето по форма на импулса в пластмасови сцинтилатори и приложението му за измерване на радон. Първо са изследвани възможностите на стандартни пластмасови сцинтилатори да абсорбират радон и едновременно с това да разделят импулсите от α- и β-частици, като е проведен и пилотен тест за измерване на радон в почвен газ. След това е представен разработеният в LCAE (CEA, Франция) пластмасов сцинтилатор PSDplastic, чиито свойства за α/β разделяне са изследвани от нас и е показано, че са сравними с тези на специализиран за тази цел течен сцинтилатор. Изследвани са също неговата стабилност във времето и абсорбционните му свойства. Разгледан е подходът за анализ на алфа-спектрите на радон, абсорбиран в сцинтилатора, и възможностите, които той открива. Главата завършва с първите стъпки към проточен монитор за радон във въздух, базиран на новия тип сцинтилатор.

Глава VII представя нови практически приложения на методите и моделите, разработени в предходните глави. Общата им цел е да се предложат нови или усъвър-

шенствани подходи за измерване на радон и торон в лабораторни условия и околна среда. Голяма част от изследванията съчетават абсорбцията на радиоактивни благородни газове в поликарбонати с течносцинтилационното измерване. Разгледани са различни форми на поликарбонатния материал и са показани приложения за измерване на радон във въздух, в помещения и в почвен газ, както и за калибриране. Представен е и метод за определяне на дълбочинния профил на радона в почвата, чиито резултати са интерпретирани с модел на транспорта на радон в нея. Друга част от главата е посветена на нов детектор за радон в почвен газ, основан на разделяне по форма на импулсите, както и на пробници за контрол на хомогенността на тороновите концентрации при калибриране.

The National Radon Action Plan 2021–2025 sets a goal for the nation to find, fix and prevent high indoor radon levels in 8 million buildings by 2025 and prevent 3,500 lung cancer deaths per year.

The 2021-2025 United States National Radon Action Plan (NRAP)

Глава I

Радон-222 - свойства, опасности и приложения

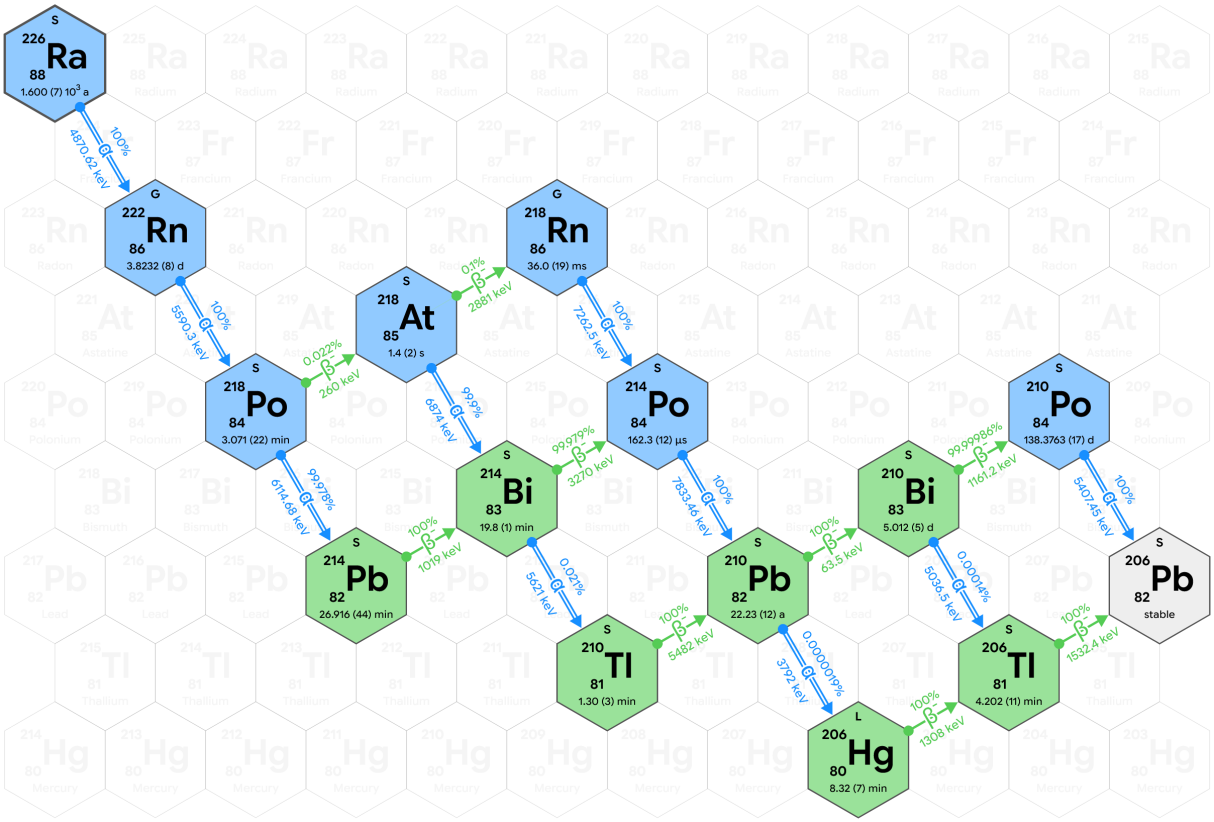
РАДОНЪТ е радиоактивен благороден газ без цвят, мирис и вкус с атомен номер 86. В природата във всяко от радиоактивните семейства съществуват изотопи на радона: в уран-радиевото семейство това е радон (^{222}Rn, $T_{1/2}$ =3.8232(8) d[1]), в ториевото семейство е торон (^{220}Rn, $T_{1/2}$ =55.8(3) s) и в актиниевото семейство е актинон (^{219}Rn, $T_{1/2}$ =3.98(3) s). Подробно описание на историята на откриване на радона, физико-химичните му свойства и разпространението му е дадено в Cothern и др. 1987 и в Wikipedia [Wikipedia contributors 2026]. От радиологична гледна точка от всички изотопи на радона с най-голяма тежест е ^{222}Rn поради относително дългия му период на полуразпадане. Той се получава при алфа-разпадането на ^{226}Ra и от своя страна се разпада с α-разпадане до ^{218}Po, като след себе си формира верига от кратко- и дълготрайни радиоактивни изотопи (вж. Фиг. I.1).

I.1 Свойства на радона и краткоживеещите му продукти на разпадане

Краткоживеещите продукти на разпадане (КПР) на ^{222}Rn са (Фиг. I.1): ^{218}Po, ^{214}Pb, ^{214}Bi, ^{214}Po, ^{218}At, ^{218}Rn, ^{210}Tl. Тъй като ^{210}Pb има голям период на полуразпадане ($T_{1/2}$ =22.23(12) y), той и следващите го не се включват в КПР, но имат практическо значение, защото натрупването им води до повишаване на фона на уредите за измерване на радон в течение на тяхната експлоатация. Изотопите ^{218}At, ^{218}Rn и ^{210}Tl от КПР на ^{222}Rn имат малко практическо значение поради относително ниските им добиви (Фиг. I.1). Така от радиологична гледна точка важните радионуклиди, когато става дума за радон и КПР, са три $\alpha-$лъчителя (^{222}Rn, ^{218}Po и ^{214}Po) и два β-лъчителя (^{214}Pb, ^{214}Bi). В Таблица I.1 са дадени някои характеристики на тези радионуклиди. Двата β-лъчителя ^{214}Pb и ^{214}Bi имат β-спектри със съществено

[1]Използваните атомни и ядрени данни като периоди на полуразпадане, вероятности за преходи, квантови добиви и т.н. са от Bé и др. 2016, които са достъпни онлайн на сайта на Френската първична метрологична лаборатория LNHB. http://www.lnhb.fr/home/nuclear-data/

различни форми, които са показани на Фиг. I.2.

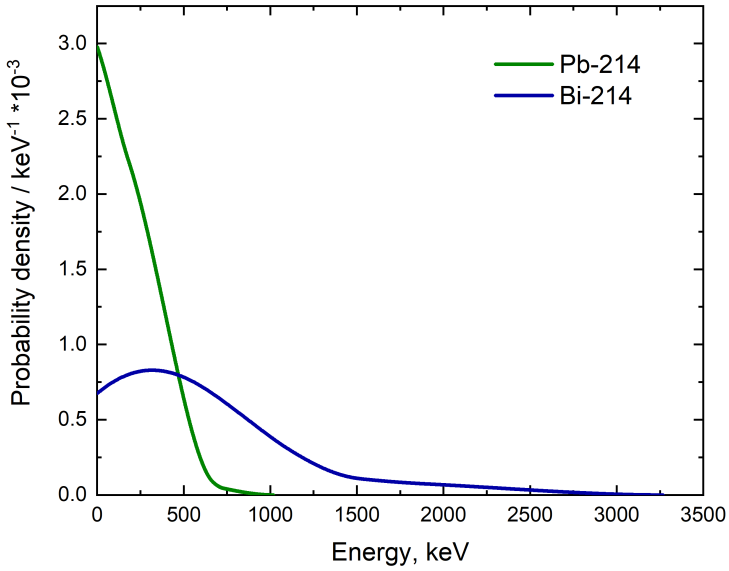


Фигура I.1: **Схема на радионуклидите и ядрените превръщания в уран-радиевото семейство от ^{226}Ra до ^{206}Pb. Схемата е генерирана с приложението Lara на LNHB.**

Таблица I.1: **Някои характеристики на ^{222}Rn, неговите КПР и техните лъчения. Вероятностите за излъчване в последната колона са на разпадане [от Bé и др. 2016].**

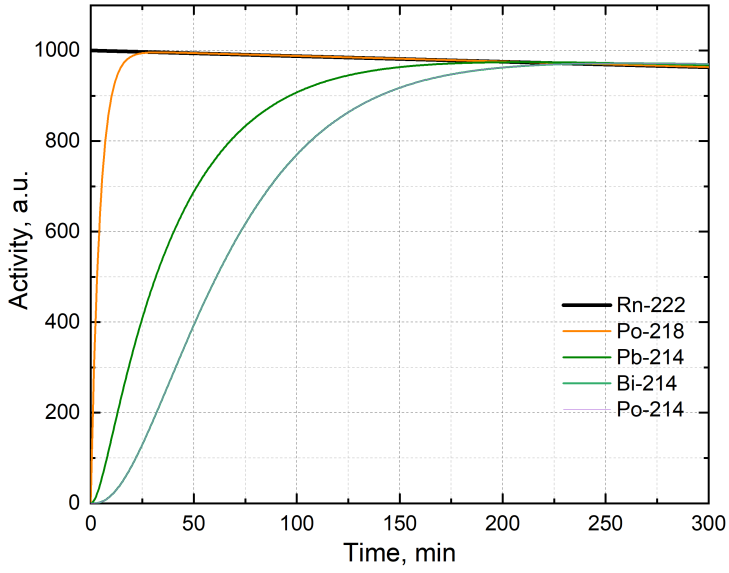
Радионуклид	Вид лъчение	Период на полуразпадане	Енергия на лъчението, keV	Вероятност за изл. (×100)
^{222}Rn	α	3.8232(8) d	E_α =5489.48(30)	99.92(1)
^{218}Po	α	3.071(22) min	E_α =6002.35(9)	99.9769(32)
Pb-214	β, γ	26.916(44) min	$E_{\beta,\max}$ = 1019(11) E_γ = 241.997(3) E_γ = 295.224(2) E_γ = 351.932(2)	- 7.268(22) 18.414(36) 35.60(7)
Bi-214	β, γ	19.8(1) min	$E_{\beta,\max}$ = 3270(11) E_γ = 609.312(7) E_γ = 1120.287(10) E_γ = 1764.494(14)	- 45.49(19) 14.91(3) 15.31(5)
Po-214	α	162.3(12) μs	E_α =7833.46(6)	99.9895(7)

В затворена система съотношенията между активностите на ^{222}Rn и КПР се описват с уравненията на Bateman 1910. Елегантно извеждане на тези уравнения е



Фигура I.2: **Бета- спектри на ^{214}Pb и ^{214}Bi, пресметнати с програмата BetaShape [Mougeot 2017].**

направено от D. S. Pressyanov 2002. На Фиг. I.3 е показан типичен пример за еволюция на активностите на ^{222}Rn и КПР, пресметнати с уравненията на Bateman.



Фигура I.3: **Еволюция с времето на активностите на ^{222}Rn и КПР в затворена система, в която в началото е имало само ^{222}Rn. От фигурата се вижда, че при тези условия вековно равновесие между ^{222}Rn и КПР се достига след повече от три часа (в зависимост от изискваната точност може да са необходими дори 5h).**

I.2 Еманация и ексхалация на радона. Формиране на радиоактивни аерозоли във въздуха

Като естествен радионуклид и член на уран-радиевото семейство (с родоначалник ^{238}U), ^{226}Ra се среща естествено в околната среда. Концентрациите му в почви и скали варират в широк диапазон - от няколко до няколко хиляди Bq/kg (вж. съответно Таблица I.2 или I.3). Редица индустриални дейности също произвеждат отпадъци, съдържащи радионуклиди от урановото и/или ториевото семейство, включително ^{226}Ra. Към тях се отнасят добивът и преработката на уран, на други метални и неметални руди; производството на въглища, нефт и природен газ; извличането и пречистването на вода; както и производството на индустриални минерали като

фосфати. Съдържащите се в отпадъците от тези индустрии радионуклиди включват изотопи на U, Th, Ra, Rn, Pb и Po, които се обозначават като NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials). Сред тях радият е от особено значение поради относително дългите периоди на полуразпадане на два от изотопите (^{226}Ra и ^{228}Ra) и техните КПР, високата подвижност на Ra в околната среда и склонността му да се натрупва в костите след постъпване в организма.

Таблица I.2: **Типични специфични активности на ^{226}Ra в почви по света [от IAEA 2014].**

Region	Country	Mean (Bq/kg)	Range (Bq/kg)
Africa	Algeria	50	5–180
	Egypt	17	5–64
North America	Costa Rica	46	11–130
	United States of America	40	8–160
East Asia	Bangladesh	34	21–43
	China	32	2–440
	India	29	7–81
	Japan	33	6–98
	Kazakhstan	35	12–120
	Malaysia	67	38–94
	Thailand	48	11–78
West Asia	Armenia	51	32–77
	Islamic Republic of Iran	28	8–55
	Syrian Arab Republic	23	10–40
North Europe	Denmark	17	9–29
	Estonia	35	6–310
	Norway	50	—
	Sweden	42	12–170
West Europe	Belgium	26	5–50
	Germany	—	5–200
	Ireland	60	10–200
	Luxembourg	35	6–52
	Netherlands	23	6–63
	Switzerland	40	10–900
	United Kingdom	37	—
East Europe	Bulgaria	45	12–210
	Czech Republic	—	3.7–141
	Hungary	33	14–76
	Poland	26	5–120
	Romania	32	8–60
	Russian Federation	27	1–76
	Serbia	22.5	10–41
	Slovakia	32	12–120
South Europe	Croatia	54	21–77
	Cyprus	17	0–120
	Greece	25	1–240
	Portugal	44	8–65
	Slovenia	41	2–210
	Spain	32	6–250

В почви, скали, строителни материали и др. атомите на ^{226}Ra са свързани в химична връзка и обикновено се намират в зърна в твърдите материали. Когато ядро на ^{226}Ra се разпадне и се превърне в ^{222}Rn, радонът може да напусне мястото, на което е образуван, като това в голяма степен се дължи на откатната енергия на радоновия атом. Най-често това става, когато атомите на радия са разположени близо до повърхността на минералните зърна или порите и съответно радоновите атоми могат да навлязат в пространството между зърната на твърдата матрица. Този процес се нарича еманация и се характеризира с коефициент на еманация, който показва каква част от образувания ^{222}Rn е навлязла във въздуха (пространството)

Таблица I.3: **Типични концентрации на ^{226}Ra в различни видове скали [IAEA 2014].**

Група скали	Тип скала	Концентрация на ^{226}Ra (Bq/kg)
Магматити	Вулканични скали	48–137
	Базична лава	33
	Гранити	0.037–185
	Базалт	11–48
Магматични скали	Кисели	111
	Средни	96
	Базични	11–48
Седиментни скали	Шисти (стипцови шисти)	14.8–2220
	Битуминозни шисти	629–1040
	Седиментни скали	9.2–15
	Варовици	5–18
	Пясъчници	7–55
	Фосфатни скали	148–1480
	Карбонатни скали	26–30
	Глинести скали	55

между зърната на твърдата матрица. Коефициентът на еманация варира обикновено между 1% и 30% за почви и скали, като по-порестите или напукани материали имат по-висока еманация. Еманацията зависи също от съдържанието на влага [Felthauser и др. 1981] и размера на зърната. Резултати от изследвания на еманация на ^{222}Rn са публикувани в редица публикации, като например Sakoda и др. 2011; Markkanen и др. 1992; Schumann и др. 1997.

Веднъж навлязъл във въздуха в пространството между зърната на твърдата матрица (пори на почви, скали или строителни материали), радонът може чрез дифузия или конвекция да мигрира и да напусне тези материали. Процесът на напускане се нарича ексхалация и е обект на интензивни изследвания от много години, вж. например Colle и др. 1981 или Cothern и др. 1987. Разработени са редица методи за измерване на ексхалацията на радон от почви или строителни материали, като тези, описани в Rogers и др. 1991; Shoqwara и др. 2013; Mayya 2004; Stoulos и др. 2003 и др.

Радонът може да навлезе във въздуха в жилищната среда на човека (в закрити помещения в сгради, работни места и пр.) по няколко начина: от почвата под сградите (т.е. от почвен газ) чрез дифузия и конвекция през пукнатини; от строителните материали; от използваната в жилищата вода (ако съдържа разтворен ^{222}Rn); от материали, използвани в жилището (гранитни покрития и пр.) и др. [вж. например Nazaroff и J. Nero A. V. 1988]. Основният източник на радон в закрити помещения са почвата и земята под сградите. Счита се, че това е доминиращият източник с около 50%–90% принос към радона на закрито. Механизмите за транспорт са два: дифузионен- радонът се движи от висока концентрация в почвата към по-ниска концентрация в помещението; адвективен- често сградите имат по-ниско налягане на

въздуха от това почвата, особено в мазета. Радонът „се засмуква“ през пукнатини и отвори в основите, подовете и стените. Типични входни точки са пукнатини в бетонни подове и стени, съединителни фуги и пролуки около тръби, отвори около помпени ями, канали или подземни пространства. Изчерпателни обзори на механизмите за проникване на ^{222}Rn в закрити помещения и тяхното моделиране са дадени в A. Nero и др. 1984; Gadgil 1992; Eaton и др. 1984 и др. Строителните материали (бетон, тухли, гранит или естествен камък) имат малък, но понякога значим принос (около 5%–30%) [Colle и др. 1981; C. J. Chen и др. 1993]. По тази причина в Европейския съюз са формулирани принципи за радиологична защита, отнасящи се до естествената радиоактивност на строителните материали [European Commission 2000], които отчитат и приноса на строителните материали към концентрацията на ^{222}Rn на закрито. Водоснабдяването по правило има малък принос, но понякога подземните води (особено от кладенци) могат да съдържат много разтворен радон, който при използване на вода в бита се отделя във въздуха [Bruno 1983; Shapiro и др. 1988]. Много високи радонови концентрации, респективно високо професионално облъчване на работници, могат да се получат във водоснабдителните дейности (вж. например Stietka, M. и др. 2017) или в балнеолечението и радоновите минерални бани [Uzunov и др. 1981].

Обемната активност на ^{222}Rn в сгради и помещения се определя основно от силата на източника (количеството радон, което навлиза във въздуха в стаята за единица време, най-често от пода и стените) и от вентилацията на помещенията. Разпадането на атомите на ^{222}Rn във въздуха в помещенията води до образуване на радиоактивни аерозоли, за които е прието, че се формират на две стъпки. Следвайки Porstendorfer 1994, процесът може да се опише със следната последователност: след разпадането на ^{222}Rn (или ^{220}Rn) образуваните радионуклиди реагират много бързо (< 1 s) с микрокомпонентите на газовете и въздушните пари и се превръщат в малки частици, наречени клъстери или несвързани радионуклиди (unattached fraction) с типични диаметри от 0.5 до 5 nm. Освен образуването на клъстери, тези радионуклиди могат да се прикрепят към съществуващите аерозолни частици в атмосферата (в рамките на 1–100 s), образувайки радиоактивни аерозоли на КПР на радона (или торона). Наличието на бимодално разпределение по размери на радиоактивните аерозоли с продукти на КПР е показано от Tu и др. 1988, като модата с по-малки размери съответства на клъстерите или несвързаните радионуклиди, а другата на радиоактивните аерозоли. Porstendorfer 1994 предлага концепцията за бимодално, логаритмично нормално разпределение на радиоактивните аерозоли по размери.

I.3 Оценка на облъчването от вдишване на радон и неговите КПР

Преди всичко, когато говорим за облъчването от ^{222}Rn и неговите КПР, трябва да се отбележи, че облъчването (дозата) в белия дроб се дължи основно на облъч-

ването от алфа-излъчващите КПР на ^{222}Rn, защото те се задържат (филтрират, натрупват) в белия дроб, докато самият ^{222}Rn не се натрупва в белия дроб. Същото важи и за торона (^{220}Rn). Подробно описание на подхода за оценката на дозата от облъчване от радон и КПР е дадено в ICRP 2017. За да се оцени тази доза е необходимо да се знаят количеството и мястото на отлагане в белите дробове на вдишаните КПР на радона (или торона). За тези оценки са важни три характеристики на КПР във въздуха [Porstendorfer 1994]: 1) Концентрация на КПР; 2) Концентрация на несвързаната фракция на КПР; 3) Разпределение на активността на радиоактивните аерозоли по размери.

Тези характеристики обаче се влияят от редица процеси, които протичат във въздуха в затворени помещения и на открито. Между тях са [Porstendorfer 1994]: Еманацията на радон и торон и техният транспорт в почвата и строителните материали и ексхалацията от тях; Формирането на радиоактивни аерозоли от КПР чрез прикрепване към аерозолни частици; отлагането на дъщерните продукти на радона и торона върху земната повърхност и повърхностите в помещенията; Турбулентното движение в свободната атмосфера и въздухообмен (вентилация) в помещенията и др.

За оценка на облъчването от радон се използват някои специфични величини и единици, една от които е „потенциалната алфа-енергия“ (наричана още "скрита енергия"). За атом от дъщерния продукт j, потенциалната алфа-енергия $E_{p,j}$ е сумата от енергиите на α-частиците, излъчени при разпадането на този атом до ^{210}Pb или ^{208}Pb. Например потенциалната алфа-енергия е 19.2 MeV за радон и 20.9 MeV за торон. Съответно потенциалната алфа-енергия на всички атоми от радионуклида j с константа на разпад λ_j и активност A_j е $A_j E_{p,j}/\lambda_j$. Концентрацията на потенциалната алфа-енергия на всяка смес от КПР на радон или торон във въздуха (C_p) е сумата от потенциалната алфа-енергия на всички дъщерни атоми, присъстващи в единица обем въздух.

$$C_p = \sum_j C_{p,j} = \sum_j \frac{C_j E_{p,j}}{\lambda_j} \tag{I.1}$$

За C_p се използват единицата по SI ($J \cdot m^{-3}$) или старата единица WL (working level – работно ниво). 1 WL=$2.08 \cdot 10^{-5}$ J/m^3, което съответства на концентрация на потенциалната алфа-енергия на КПР, които са в равновесие с ^{222}Rn с обемна активност 3700 Bq/m^3, или

$$C_{p,Rn}(WL) = \frac{C_{eq,Rn}(Bq\ m^{-3})}{3700} \tag{I.2}$$

За торона 1 WL съответства на равновесна концентрация от 275 $Bq\ m^{-3}$:

$$C_{p,Tn}(WL) = \frac{C_{eq,Tn}(Bq\ m^{-3})}{275} \tag{I.3}$$

Концентрацията на потенциалната алфа-енергия C_p на всяка смес от дъщерни

продукти във въздуха може също да бъде изразена чрез т.нар. равновесно-еквивалентна концентрация C_{eq} на техния майчин нуклид, съответно радон или торон, известна още като EERC – Equilibrium Equivalent Radon Concentration. C_{eq} на неравновесна смес от краткоживеещи дъщерни продукти на радона във въздуха е обемната активност на радона или торона в радиоактивно равновесие със своите краткоживеещи дъщерни продукти, която има същата концентрация на потенциална алфа-енергия C_p, както действителната неравновесна смес. От тази дефиниция следва, че:

$$C_{eq} = \sum_j k_{pj} C_j \quad \text{с} \quad k_{pj} = \frac{E_{pj}}{\lambda_j} \Big/ \sum_j \frac{E_{pj}}{\lambda_j} \tag{I.4}$$

За радона с неговите КПР може да се запише, че [Porstendorfer 1994]:

$$C_{eq,Rn}(Bq\ m^{-3}) = 0.105\, C_1 + 0.516\, C_2 + 0.379\, C_3 + 6 \times 10^{-8} C_4 \tag{I.5}$$

Съответно за торона имаме Porstendorfer 1994:

$$C_{eq,Tn}(Bq\ m^{-3}) = 7 \times 10^{-6} C_1 + 0,913\, C_2 + 0,087\, C_3 + 8 \times 10^{-12} C_4 \tag{I.6}$$

където C_j е обемната активност на КПР в единици Bq m^{-3}. Връзката между концентрацията на дъщерните продукти C_j и концентрацията на радона или торона може да бъде изразена чрез въвеждане на степента на равновесие на нуклида j:

$$k_j = C_j / C_0 \tag{I.7}$$

Равновесният фактор F се дефинира като отношението на равновесно-еквивалентната концентрация C_{eq} към действителната обемна активност C_0 на майчиния нуклид радон или торон:

$$F = C_{eq} / C_0 \tag{I.8}$$

Този фактор характеризира степента на равновесие между сместа от КПР и техния майчин нуклид по отношение на потенциалната алфа-енергия във въздуха. В идеална затворена система след повече от 3 часа се установява вековно равновесие, при което активността на КПР става равна на тази на радона и съответно F=1. В реални условия обаче F е по-малък от 1 поради различни механизми на отстраняване на КПР от въздуха. Факторите, които влияят на стойността на равновесния фактор, са: 1. Вентилация (ventilation rate) - това е основният фактор. Повишеният въздухообмен на закрито извежда КПР по-бързо, отколкото те се натрупват, което води до ниско F; 2. Отлагане върху повърхности (surface deposition/plate-out): КПР са силно реактивни. Те се прикрепят към прахови частици (аерозоли) или директно към стени, мебели и подове; 3. Концентрация на аерозоли: При висока запрашеност (напр. тютюнев дим) КПР се прикрепят към частиците и остават във въздуха по-дълго,

което повишава стойността на F. При жилищни сгради като стандартна стойност на F се приема F=0.4 [ICRP 2017; UNSCEAR 2009] с типичен диапазон [0.2, 0.6]. За мини и подземни съоръжения с принудителна вентилация $F \approx$0.2, с типичен диапазон [0.1, 0.4], тъй като вентилацията отстранява дъщерните продукти.

Много важна величина за радоновата дозиметрия е несвързаната фракция f_p, която показва частта от неприкрепените към аерозоли КПР спрямо общото им количество, дефинирана като частта от скритата енергия, дължаща се на КПР, които не са прикрепени към аерозоли [ICRP 2017]:

$$f_p = C_p^f / C_p \quad , \tag{I.9}$$

където C_p^f концентрацията на потенциалната алфа-енергия на КПР, които не са прикрепени към аерозоли (т. нар. несвързана фракция). Несвързаната фракция на КПР на радона има влияние върху формирането на дозата заради механизма ѝ на отлагане в белите дробове. Поради изключително малкия си размер, частиците на несвързаната фракция се държат като газови молекули, притежават висок коефициент на дифузия, което води до масивно отлагане още в горните и средните дихателни пътища (бронхиалната област). Коефициентът на отлагане за несвързаната фракция е близо 100% при преминаване през дихателните канали, докато при свързаната фракция (частици над 100 nm, които са тежки и се движат бавно) голяма част от активността се издишва или се отлага по-дълбоко в алвеолите. От биологична гледна точка, клетките на бронхите са най-критични за възникване на карцином и несвързаните КПР се отлагат именно там и облъчват с α-частици директно базалните и секреторните клетки.

За оценка на облъчването от радон и неговите КПР се използва ефективната доза, която се дефинира като:

$$E = C_{\mathrm{Rn}} \cdot t \cdot F \cdot DCF \quad , \tag{I.10}$$

където C_{Rn} е средната обемна активност на радона (Bq/m^3), F е равновесният фактор (Ф-ла I.8), t е продължителността на експозицията, а DCF е дозовият коефициент (dose conversion factor).

Исторически оценката на риска от облъчване с радон и неговите КПР се базира на епидемиологични изследвания, включващи предимно проследяване на миньори в подземни уранови рудници. Чрез този подход се оценява относителният риск за дадено ниво на облъчване. В Публикация 65 на Международната комисия по радиационна защита (International Commission on Radiological Protection, ICRP) [ICRP 1993a] се прави връзка между облъчването от радон и от други източници на йонизиращи лъчения, която се основава на пряко сравнение между вредата от единица облъчване с радон и неговите КПР и общата вреда на единица ефективна доза. Първата

е определена въз основа на епидемиологията при миньорите, а втората — главно от епидемиологични изследвания на оцелели от атомните бомбардировки в Япония, изложени предимно на облъчване с гама-лъчи. Това сравнение позволява изчисляването на ефективната доза на единица облъчване, изразена в mSv на WLM или mSv на Bq·h·m^{-3}, както и извеждането на нива на действие (action levels), изразени в Bq·m^{-3}. За всички останали радионуклиди ефективната доза се изчислява чрез референтни биокинетични и дозиметрични модели със специфични тегловни коефициенти за лъчение и тъкани. Понастоящем с ICRP 2017 за изчисляването на ефективните дози при вдишване на радон и неговите КПР се въвежда подходът, базиран на биокинетични и дозиметрични модели, като се показва, че оценките за ефективната доза, получени чрез него, се съгласуват с тези от епидемиологичните изследвания. За облъчване от радон и КПР в подземни мини и в сгради в повечето случаи ICRP 2017 препоръчва дозов коефициент DCF=3 mSv/mJ·h·m^{-3} (приблизително 10 mSv/WLM). Според препоръките на ICRP този дозов коефициент е приложим за по-голямата част от случаите без необходимост от корекция за характеристиките на аерозолния състав на въздуха. В Таблица I.4 са показани препоръчаните от ICRP дозови коефициенти за стандартен работник, за който се приема, че прекарва 2/3 от работното си време във физическа активност.

Таблица I.4: **Дозови коефициенти (DCF) за вдишване на радон или торон (+ КПР) на работни места от референтен работник със скорост на вдишване** $1.2\,\mathrm{m^3\,h^{-1}}$**.** f_p **е несвързаната фракция (изразена чрез скрита енергия) и** F **е равновесният фактор. Детайлна информация за оценката на дозовите коефициенти е дадена в ICRP 2017.**

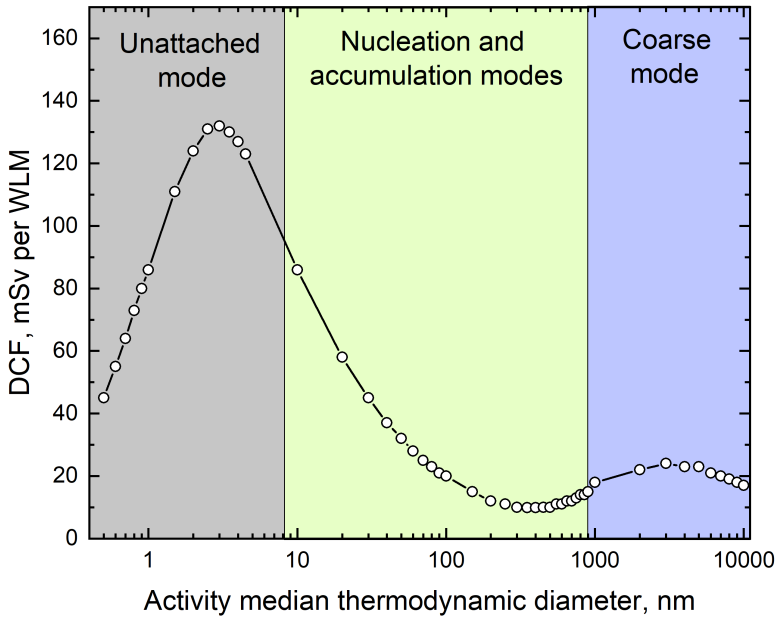
Exposure/place	f_p	F	Effective dose (mSv per WLM)	mSv per mJ h m^{-3}	mSv per Bq h m^{-3}
Radon (^{222}Rn) gas + progeny					
Indoor workplace	0.08	0.4	20	5.7	1.3×10^{-5}
Mine	0.01	0.2	12	3.3	–
Tourist cave	0.15	0.4	24	6.7	1.5×10^{-5}
Thoron (^{220}Rn) progeny					
Indoor workplace	0.02	–	5.6	1.6	1.2×10^{-4}
Mine	0.005	–	4.8	1.4	1.0×10^{-4}

В по-детайлно разглеждане на дозовите коефициенти следва да се има предвид, че DCF зависи пряко от несвързаната фракция на КПР (f_p), като връзката може да бъде описана с [ICRP 2017]:

$$DCF = f_p DCF_{\mathrm{un}} + (1 - f_p) DCF_{\mathrm{at}} \quad , \tag{I.11}$$

където DCF_{un} и DCF_{at} са съответно дозовите коефициенти за несвързаната и свързаната фракция, които се пресмятат поотделно. Съществено тук е, че резултатите от физичното и биологичното моделиране показват, че DCF_{un} е няколко пъти по-голям от DCF_{at}, което води до силна зависимост на оценката на дозата от нес-

вързаната фракция на КПР (f_p). За илюстрация на Фиг. I.4 е показана една оценка на ICRP за зависимостта на DCF от термодинамичния диаметър на аерозолите.



Фигура I.4: **Дозови коефициенти (DCF) за облъчване от КПР на ^{222}Rn за едномодално логаритмично нормално разпределение на активността по размери на аерозолите. Оценките са за референтен работник с капацитет на вдишване $1.2\,\mathrm{m^3\,h^{-1}}$. 1 WLM= 3.54 mJ h $\mathrm{m^{-3}}$. По данни от Таблица A13 от ICRP 2017. Unattached mode е несвързаната фракция.**

Трябва да се отбележи, че преходът от стария дозов модел в ICRP 65 [ICRP 1993b] към съвременния модел в ICRP 137 [ICRP 2017] представлява радикална промяна в оценката на дозовите коефициенти, като фокусът се измества от директни статистически наблюдения върху миньори към прецизно физично и биологично моделиране. В дозовия модел на ICRP 137 се прилага пълно дозиметрично моделиране на дихателния тракт, при което ефективната доза се изчислява чрез сумиране на специфичните приноси на различните форми на КПР, което отчита влиянието на несвързаната фракция във формирането на ефективната доза.

I.4 Оценка на риска от облъчване от радон и неговите КПР

Съвременна оценка на риска от облъчването от радон и неговите КПР е обобщена в публикацията на Световната здравна организация (СЗО, WHO) „Handbook on Indoor Radon“ WHO 2009. Водещите изводи на СЗО са, че епидемиологичните проучвания потвърждават, че облъчването от радон в домовете повишава риска от рак на белия дроб сред населението. Други ефекти на облъчването от радон върху здравето не са доказани. Делът на всички случаи на рак на белия дроб, свързани с облъчването от радон и КПР, се оценява между 3% и 14%. Радонът е втората по важност причина за рак на белия дроб след тютюнопушенето и вероятността радонът да причини рак на белия дроб е значително по-голяма при хора, които пушат или са пушили в миналото, отколкото при непушачи. Радонът е основната причина за рак на белия дроб сред хората, които никога не са пушили. Не съществува прагова концентрация, под която облъчването от радон да не представлява риск. В доклада на ICRP 2010 относно риска от рак на белия дроб, свързан с облъчването от радон

и КПР, също е направен преглед и анализ на епидемиологичните изследвания сред работещите (главно подземни миньори) и за населението. Основните заключения от кохортни проучвания на подземни миньори и от проучвания тип случай–контрол са, че са налице убедителни доказателства, че облъчването от радон и неговите КПР може да причини рак на белия дроб. По отношение на други злокачествени заболявания, различни от рак на белия дроб и левкемия, до момента няма убедителни доказателства за какъвто и да е прекомерен риск, свързан с облъчването от радон и неговите КПР. По същество основните заключения на ICRP 2010 се съгласуват с тези на WHO 2009.

За количествено определяне на здравното въздействие от облъчването с радон се използват стандартизирани показатели за риск. В Таблица I.5 са дадени част от тях, които се използват често в епидемиологията и радиационната защита. Относителният риск (RR) се дефинира като съотношение между честотата на заболеваемост в експонираната и неекспонираната група. На негова база се изчислява превишеният относителен риск ($ERR = RR - 1$), който позволява оценка на нарастването на вероятността за рак, дължащ се на изследвания фактор (в случая нарастването на вероятността за рак на белия дроб от облъчването с радон и КПР). Социално-икономическата значимост на проблема, дължащ се на даден рисков фактор, се определя чрез атрибутивната фракция (AF), показваща дела от общата заболеваемост, дължащ се пряко на рисковия фактор. Номиналният риск представлява усреднена за населението вероятност за възникване на стохастични ефекти (рак на белия дроб) на единица ефективна доза, която се използва в радиационната защита за количествена оценка на риска и за дефиниране на референтни нива.

***Таблица I.5:* Някои основни термини и дефиниции от епидемиологията и радиационната защита**

Понятие	Дефиниция	Физически смисъл	Използва се за:
Абсолютен риск (Absolute Risk, AR)	$AR = \frac{\text{Брой случаи}}{\text{Брой лица в групата}}$	Вероятността дадено събитие да настъпи в определена група за даден период.	Оценка на вероятността за индивидуално здравно събитие
Относителен риск (Relative Risk, RR)	$RR = \frac{AR_{\text{Изложени}}}{AR_{\text{Неизложени}}}$	Отношението на риска при изложени към риска при неизложени.	За идентифициране на рискови фактори
Превишен относителен риск (Excess Relative Risk, ERR)	$ERR = RR - 1$	Стойността, с която рискът надвишава базовия (референтния) риск.	Радиационна епидемиология
Атрибутивна фракция (Attributable Fraction, AF)	$AF = \frac{RR-1}{RR} \times 100\%$	Делът от риска при изложените, който се дължи на експозицията.	Оценка на ефекта върху общественото здраве
Номинален риск (Nominal Risk, NR)	$NR = \text{Dose} \cdot \text{NRC}$, където $NRC =$ Nominal Risk Coefficient	Стандартизирана оценка за регулаторна защита.	Определяне на нива за целите на радиационната защита

Съществен принос към разбирането ни за риска от облъчване от радон и КПР в жилища имат резултатите от Европейското обединено проучване в жилищни условия, публикувани от Darby и др. 2005. Резултатите в тази публикация утвърждават,

че:

- След детайлно отделяне на други влияещи фактори (тютюнопушене) са установени убедителни доказателства за връзка между концентрацията на радон в жилища и рака на белия дроб.
- Зависимостта доза-ефект за облъчване от радон и КПР в жилища изглежда линейна, без доказателства за прагова доза, като се наблюдава значима зависимост доза-ефект дори под настоящите препоръчителни нива за действие.
- Абсолютният риск за пушачи и наскоро отказали се пушачи е много по-висок в сравнение с този при хора, които никога не са пушили.
- Облъчването от радон и КПР в жилища е причина за около 9% от смъртните случаи от рак на белия дроб и около 2% от всички смъртни случаи от рак в Европа.

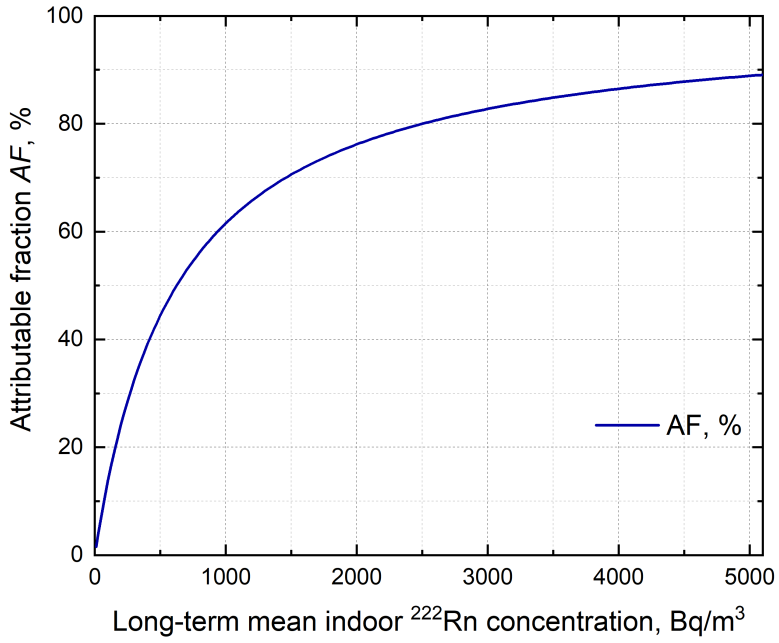
В изследването е установено още, че зависимостта на относителния риск от средната (дълговременна) концентрация C на радон в жилища (в Bq/m^3) може да се опише добре с функция от вида [Darby и др. 2005]:

$$RR = 1 + w\frac{C}{100} \quad , \tag{I.12}$$

където $w = 0.16$. Тоест европейското обединено проучване в жилищни условия отчита превишен относителен риск от 16% (95% доверителен интервал: 5–32%) на всеки 100 Bq/m^3. Тази стойност може да се счита за адекватна оценка за целите на управлението на риска при относително ниски и продължителни облъчвания от радон и КПР в домовете, като се има предвид, че този риск е свързан с период на облъчване от най-малко 25 години. На Фиг. I.5 е показана зависимостта на атрибутивната фракция AF от концентрацията на радон в жилища, получена с използване на модела от Ф-ла I.12.

Заслужава да се отбележи още, че изследването показва, че кумулативният риск от рак на белия дроб до 75-годишна възраст при непушачи през целия живот се оценява съответно на 0.4%, 0.5% и 0.7% при обемни активности на радона от 0, 100 и 400 Bq/m^3. Кумулативният риск от рак на белия дроб до 75-годишна възраст при активни пушачи през целия живот е близък съответно до 10%, 12% и 16% при обемни активности на радона от 0, 100 и 400 Bq/m^3 [Darby и др. 2005]. Пушенето на цигари остава най-значимата причина за появата на рак на белия дроб.

Номиналният риск (NR, вж. Таблица I.5) се използва за целите на радиационната защита за разработване на нормативни ограничения и референтни нива и подпомага вземането на решения за ограничаване на облъчването на населението. Водещо значение при това има оценката на номиналния рисков коефициент (NRC),



Фигура I.5: **Зависимост на атрибутивната фракция (AF) от средната концентрация на радон в жилища за дълговременни облъчвания. По данни от Darby и др. 2005**

която позволява превръщането на оценената ефективна доза от облъчване от радон и КПР в очаквана вероятност за здравни ефекти. В ICRP 2010, посветена на риска от рак на белия дроб вследствие на облъчване от радон и неговите КПР, се приема номинален коефициент на риска, коригиран спрямо увреждането (detriment-adjusted nominal risk coefficient), със стойност $5 \cdot 10^{-4}$ за WLM (0.14 за J·h·m^{-3}). Тук под "увреждане"(health detriment) се разбира общата вреда за здравето от стохастични ефекти, дължащи се на облъчването от йонизиращи лъчения, която комбинира вероятността за възникване на ефекти (главно рак и наследствени увреждания) с тяхната тежест, включително леталност, загуба на продължителност на живота и влошаване на качеството на живот. Тази стойност е изведена от съвременни проучвания, разглеждащи облъчването на възрастни, и е близо два пъти по-висока от стойността, препоръчана в Публикация 65 на ICRP 1993b. ICRP препоръчва номинален рисков коефициент, коригиран спрямо увреждането (detriment-adjusted nominal risk coefficient), за население (смесено пълнолетно население от непушачи и пушачи) със стойност $NRC = 8 \cdot 10^{-10}$ за Bq·h·m^{-3} при облъчване от ^{222}Rn в равновесие с неговите КПР.

За контрол и ограничаване на облъчването от радон в сгради е целесъобразно да се определят производни (референтни) нива за радона, изразени чрез концентрация му във въздуха (Bq/m^3), която е практически измеряемата величина. Понастоящем в Публикация 115 ICRP 2010 се препоръчва референтното ниво за жилища да е 300 Bq/m^3. Концентрация на радон от 300 Bq/m^3 в жилищни сгради съответства на годишна ефективна доза от приблизително 10 mSv [ICRP 2010]. В изявлението за радона на ICRP 2010 също така се посочва ниво от 1000 Bq/m^3 като начална концентрация за прилагане на изискванията за радиационна защита при професионално облъчване. За практическото прилагане на стратегия за защита от радон на нацио-

нално ниво ICRP поддържа препоръката за горна граница на производното референтно ниво от 300 Bq/m^3 за ^{222}Rn в жилища. Комисията препоръчва на националните органи да определят национални референтни нива, които да са толкова ниски, колкото е разумно постижимо (ALARA), в диапазона 100–300 Bq/m^3, като се вземат предвид социални и икономически фактори. При това за оценка на съответствието с производното референтно ниво измерванията трябва да бъдат представителни за средногодишната концентрация на радон в дадена сграда или жилище.

В Република България мерките за защита на здравето на професионално облъчвани лица и лица от населението и за предпазване от опасностите, произтичащи от въздействието на йонизиращи лъчения, са регламентирани в Наредба за радиационна защита, приета с ПМС No 20 от 14.02.2018 г., обн., ДВ, бр. 16 от 20.02.2018 г., в сила от 20.02.2018 г. изм. и доп., бр. 110 от 29.12.2020 г., [АЯР 2020]. В Наредбата са дефинирани и мерките за ограничаване на облъчването от радон, както следва:

- **Професионално облъчване на работни места:** За работни места, където средната годишна активност на радон във въздуха надвишава 300 Bq.m^{-3} и когато индивидуалната ефективна доза на работници е възможно да надвиши 6 mSv за период от една година, се подхожда като към ситуация на планирано облъчване и се прилагат подходящи за конкретния случай изисквания за радиационна защита. За работните места, където средната годишна активност на радон във въздуха не надвишава 300 Bq.m^{-3} и когато индивидуалната ефективна доза на работниците не надвишава 6 mSv за период от една година, облъчването от радон подлежи на преглед и оценка (чл. 47.).

- **Облъчване на населението:** Референтното ниво за средногодишната обемна активност на радон във въздуха на жилищни и обществени сгради е 300 Bq.m^{-3}. При идентифициране на жилищни и обществени сгради, където референтното ниво 300 Bq.m^{-3} е надвишено, се предприемат мерки за: 1. намаляване на обемната активност на радон (ОАР) във въздуха на сгради в съответствие с принципа за оптимизация; 2. информиране на населението за облъчването от радон в закрити помещения и свързаните с това рискове за здравето, за значението на това да се извършват измервания във връзка с радона и за съществуващите технически мерки за намаляване на ОАР (чрез подобряване на вентилацията, ограничаване на постъплението на радон и др.); 3. системен контрол на ОАР в сгради с повишено съдържание на радон във въздуха (Чл. 115).

При ситуации на съществуващо облъчване от радон в закрити помещения референтните нива за лица от населението и за работници се определят като средногодишна обемна активност на радон във въздуха. В Таблица I.6 са представени конверсионните коефициенти за оценка на дозата от ^{222}Rn и КПР, съгласно действащото в момента законодателство в Р. България.

Таблица I.6: **Конверсионни коефициенти за пресмятане на облъчването от ^{222}Rn и неговите КПР съгласно Наредба за радиационна защита [АЯР 2020].**

Величина	Стойност
Ефективна доза от облъчване от продукти на разпадане при фактор на равновесие 0.4	6.7×10^{-6} $(\mathrm{mSv \cdot h^{-1}})/(\mathrm{Bq \cdot m^{-3}})$
Годишно облъчване от продукти на разпадане за средногодишна обемна активност на радон 300 $\mathrm{Bq \cdot m^{-3}}$ при фактор на равновесие 0.4:	
– в жилища при 7000 часа годишно	14 mSv
– на работни места при 2000 часа годишно	4 mSv

Таблица I.7: **Обобщени глобални данни за средногодишна ефективна доза на лице от населението от естествени източници на радиация. Данните са индикативни и служат за оценки на облъчването. Таблицата е адаптирана от Таблица 15 в UNSCEAR 2024.**

Източник и път на облъчване	**Средногодишна ефективна доза[a] (mSv)**	**Диапазон на ефективната доза (mSv)**
ОБЛЪЧВАНЕ ОТ ИНХАЛИРАНЕ		
Радон (^{222}Rn) и КПР	1.4	0.3–7.5
Радон (^{222}Rn) и КПР (вътрешно)	1.3	0.3–7[b]
Радон (^{222}Rn) и КПР (външно)	0.10	0.01–0.5[c]
Торон (^{220}Rn) и КПР	0.36	0.15–3.2
Торон (^{220}Rn) и КПР (вътрешно)	0.34	0.15–3[c]
Торон (^{220}Rn) и КПР (външно)	0.02	0.01–0.15[c]
Радионуклиди от Земята	0.006	–
Общо облъчване от инхалирани радионуклиди	**1.8**	**0.3–11 (0.2–10)**
КОСМИЧНО ОБЛЪЧВАНЕ		
Вътрешно	0.23	–
Външно	0.07	–
Общо космично облъчване	**0.3**	**0.2–0.8[b] (0.3–1.0)**
ВЪНШНО ОБЛЪЧВАНЕ ОТ РАДИОНУКЛИДИ НА ЗЕМЯТА		
Вътрешно	0.34	–
Външно	0.06	–
Общо външно облъчване от радионуклиди на Земята	**0.4**	**0.1–0.7[b] (0.3–1.0)**
ОБЛЪЧВАНЕ ЧРЕЗ ПОГЛЪЩАНЕ		
^{40}K	0.17	–
Уранова и ториева серия в храната	0.25	–
Питейна вода (радон)	0.003	0.001–0.03[b]
Питейна вода (други радионуклиди)[d]	0.02	–
Космогенни радионуклиди	0.01	–
Общо облъчване чрез поглъщане	**0.5**	**0.2–1.0 (0.2–1.0)**
ОБЩО		
Общо облъчване	**3.0**	**1–14 (1–13)**

[a] В зависимост от време на престой, екраниране, равновесни фактори, честота на вдишване, прием на храна и вода, дозови коефициенти и др. [b] Диапазон на средни стойности за държави. [c] Диапазон на регионални средни стойности. [d] Естествени радионуклиди, различни от радон и КПР.

Тук трябва да се подчертае, че оценената годишна ефективна доза на лица от населението от 14 mSv при облъчване в жилища със средногодишна ОАР от 300 $\mathrm{Bq/m^3}$ съвсем не е пренебрежима доза. За сравнение, тя е 4.7 пъти по-голяма от глобалната средногодишна ефективна доза за лице от населението (3 mSv, вж. Таб. I.7), на порядък по-голяма от ефективната доза от техногенни източници и медицинско облъчване (вж. Таб. I.9) и многократно по-голяма от оценките за средногодишните ефективни дози в региони, в които има големи тех-

***Таблица I.8:* Диапазон на средногодишната ефективна доза на лица от населението, дължаща се на големи глобални или локални техногенни източници на облъчване. Данните са актуални за началото на 20-те години на XX в. Таблицата е адаптирана от Фиг. XXIX в UNSCEAR 2024.**

Област	Средногодишна ефективна доза (mSv)	Диапазон
Област около Чернобил в Беларус	0.25	0.13–1.8 mSv
Префектура Фукушима, Япония	–	0.004–0.31 mSv
Област около комплекс Маяк, Русия	–	$3{\cdot}10^{-6}$–$6{\cdot}10^{-3}$ mSv
Глобално от атмосферни отлагания (фолаут)	–	0.0006–0.005

***Таблица I.9:* Годишни ефективни дози на лице от населението от естествени и техногенни източници. Оценките са актуални към 2000 г. и са от UNSCEAR 2000.**

Източник	Средногодишна ефективна доза (mSv)	Диапазон или тенденция в облъчването
Естествен радиационен фон	2.4	Включва облъчване от радон. Варира между 1–10 mSv в зависимост от условията в конкретни местоположения, като значителна част от населението е изложена на 10–20 mSv.
Диагностични медицински изследвания	0.4	Варира между 0.04–1.0 mSv при най-ниските и най-високите нива на здравно обслужване.
Атмосферни ядрени опити	0.005	Намалява от макс. 0.15 mSv през 1963 г. По-високи стойности в Северното полукълбо и по-ниски в Южното.
Аварията в Чернобил	0.002	Намалява от макс. 0.04 mSv през 1986 г. (средно за Северното полукълбо). По-високи стойности в райони близо до мястото на аварията.
Производство на ядрена енергия	0.0002	Увеличава се с разширяване на програмата, но намалява поради подобрени практики.

нологични аварии (вж. Таб. I.8). Също за сравнение, тази доза е сравнима с годишната граница за облъчване на професионално облъчвани лица (20 mSv/y, съгласно АЯР 2020) и е по-голяма от 12 mSv, което е административното ограничение на АЕЦ „Козлодуй" за годишната ефективна доза за персонал г. (определя се ежегодно със заповед на изпълнителния директор). **В този смисъл, по мнение на автора, при средногодишни ОАР в жилища от порядъка на 300 Bq/m^3 е редно да се разглеждат варианти за прилагане на мерки за снижаване на радоновите концентрации в съответствие с принципа ALARA**.

I.5 Методи за измерване на радон в жилища и работна среда

Методите за измерване на ^{222}Rn се разделят основно на пасивни и активни, като всяка от тези групи се характеризира със специфични методи на измерване, технически особености и области на приложение.

Пасивните методи (наричани още кумулативни) се основават на интегрално натрупване на информация за концентрацията на ^{222}Rn за определен период от време [Fleischer, Price, Walker и Hubbard 1964; Fleischer, Price и Walker 1975; Fleischer 1988; Durrani и др. 1987]. По правило при кумулативните методи се определя средната

стойност $\overline{C(T)}$ на радоновата концентрация за определен период от време T:

$$\overline{C(T)} = \frac{1}{T}\int_0^T C(t)\mathrm{d}t \tag{I.13}$$

Сред най-често използваните методи за измерване на ^{222}Rn са:

- **Измерване на ^{222}Rn с твърдотелни диелектрични детектори на следи (трекови детектори)**: Твърдотелните диелектрични детектори на следи (solid state nuclear track detectors, SSNTDs) представляват твърдотелни диелектрични материали, най-често под формата на пластини или листове, при преминаването през които алфа-частиците формират устойчив във времето дефект (дупка или трек) [вж. например Nikolaev и др. 1999 и референциите там]. Материалите, от които най-често се правят трекови детектори, са целулозен нитрат (LR-115 или Kodak Pathe^{TM}), поликарбонат (Makrofol®) и полиалил дигликол карбонат (PADC или CR-39^{TM}). Механизмът на формиране на тековете се обяснява с образуване на йонен клин по протежение на траекторията на алфа-частицата, поради голямата ѝ плътност на йонизацията и възможността за избиване на електрони встрани от трека [Nikezic и др. 2004; Vancraeynest и др. 1997]. Размерът на формираните трекове е от няколко до няколко десетки нанометра и за да се уголемят до степен да станат видими с микроскоп, детекторите се подлагат на химическо или електрохимично ецване [вж. например Somogyi 1977; L. Tommasino, Zapparoli и Griffith 1981; L. Tommasino, Zapparoli, Griffith и Mattei 1981; Vanmarcke и др. 1986]. След процеса на ецване чрез броене (под микроскоп или автоматично) се определя плътността на тековете на единица площ, от която се определя интегрираната по времето обемна активност на радона. Разработени са редица техники за автоматично броене на тековете, вж. например Steele и др. 1999; Patiris и др. 2006; Amgarou и др. 2001; Azimi-Garakani 1984; Boukhair и др. 2000; Chambaudet и др. 1988; Chou и др. 1981; Cross и др. 1970; Dolleiser и др. 2002; Espinosa 1993; Gammage и др. 1997; Khan и др. 1972; Kokkas и др. 1996; Monnin 1980. В практиката широко се използват дифузионни камери с трекови детектори от CR-39 [Harvey и др. 1986; Majborn 1986; J. M. Wasikiewicz 2020], които се ецват електрохимично и се броят със специализирани системи [вж. например Tsankov и др. 2005; Popov и др. 1997; Steele и др. 1999; Patiris и др. 2006; Birkholz и др. 1988]. Прилагат се също и трекови детектори под формата на филм тип LR-115, които се ецват химически [Arias и др. 2005] и могат да се броят с оптичен микроскоп или автоматично с компютърен скенер [Popov и др. 1997; Tsankov и др. 2005]. Трекови детектори се правят също и от поликарбонати, при тях ецването е електрохимично [L. Tommasino, Zapparoli и Griffith 1981; L. Tommasino, Zapparoli, Griffith и Mattei 1981] и броенето по правило е автоматично с компютърен скенер [вж. например

K. Mitev, Madzhunkov и др. 2010].

Твърдотелните диелектрични детектори на следи са работният кон на радоновите измервания. Това са най-широко използваните детектори за измерване на радон в жилища и работна среда (до този момент) и се считат за златен стандарт в радоновата дозиметрия. Те осигуряват висока надеждност при дългосрочни измервания и са се доказали в проверки през годините [вж. например Miles и др. 1984; Ibrahimi и др. 2009 и референциите там.].

В края на миналия век в работата на Möre и др. 1997 е наблюдавана и отбелязана висока абсорбционна способност на някои поликарбонатни материали към радон. Непосредствено след това Пресиянов и съавтори предлагат метод за измерване на обемната активност на радон във въздух, в който се комбинират високата абсорбционна способност на поликарбонатите заедно с трековите им свойства [D. Pressyanov, Deynse и др. 1999; D. Pressyanov, Buysse, Poffijn, Meesen и Van Deynse 2000]. Това води до предложение от Пресиянов и съавтори на т.нар. компактдисков метод, който се базира на абсорбцията на радон в компактдискове (CD или DVD) и трековите свойства на поликарбонатния материал, от който те са направени [D. Pressyanov, Buysse, Van Deynse и др. 2001; D. Pressyanov, Buysse, Poffijn, Meesen и Deynse 2003]. Понастоящем това е най-точният ретроспективен метод за измерване на ^{222}Rn в света [вж. D. Pressyanov, Dimitrova, K. Mitev и Georgiev 2012 и референциите там]. Трековите свойства на поликарбонатите и високата им абсорбционна способност за ^{222}Rn могат да се използват и за измерване на концентрацията на ^{226}Ra и ^{222}Rn във вода [Dimitrova, K. Mitev, D. Pressyanov и др. 2011].

- **Измерване на ^{222}Rn с електронни детектори:** В последните две десетилетия беше постигнат голям прогрес в измерването на радон с електронни радонови детектори. Благодарение на бурното развитие на електрониката на пазара се появиха електронни радонови детектори, чиято цена (доста от тях с цена под 500 евро) позволява те да бъдат използвани за масови измервания на радон в жилища и на работни места. Като пазарна ориентация тези детектори са насочени към индивидуални потребители като собственици на жилища и работодатели. Макар първоначалната цена на такива детектори да надвишава тази на еднократно измерване със SSNTD, тяхната многократна употреба предлага предимства. От една страна потребителите получават възможност за визуализация на данни в реално време, което елиминира необходимостта от изчакване на лабораторни резултати, както е при пасивните устройства. От друга страна, много електронни детектори сега предлагат и мрежова свързаност, съответстваща на съвременните концепции за интелигентни сгради [European Union 2018] и мониторинг на замърсяването на въздуха чрез индивидуални електронни сензори [Snyder и др. 2013]. Освен това данните от електронните детектори за

динамиката на радона разкриват нови приложения като например възможност за оценка на професионалното облъчване от радон чрез отчитане на времевите вариации и реалното работно време [Turtiainen, Kojo и др. 2021; Dimitrova, Todorov и др. 2025]. Тези детектори позволяват също така да се определят сезонни корекционни фактори, които се използват в много страни за оценка на годишната средна концентрация на радон чрез измервания с продължителност от няколко месеца [Dicu и др. 2021]. Електронни детектори за радон могат да бъдат прилагани и за изследване на преноса на радон в големи, многоетажни сгради [Soldati и др. 2022]. Разработени са и съществуват електронни детектори на различни принципи - базирани на импулсни йонизационни камери (като RadonEye+2, AranetRn+, Airthings Corentium Home, Airthings View, и др.), на p-i-n диоди (AlphaE, SunRadon Luft) и др. Все повече и по-разнообразни електронни радонови детектори се появяват на пазара. Те имат много различни характеристики и могат да се прилагат в практиката с различен успех. Едно задълбочено изследване на стабилността и качествата на интегриращи радонови детектори при дълговременни измервания е публикувано от Daraktchieva и др. 2024. В помощ на неопитните потребители специалистите от Канадската радонова програма тестват и поддържат списък на типове детектори, които са или не са одобрени като подходящи за измерване на ^{222}Rn в жилища [C-NRPP 2026].

Въпреки значителния им потенциал, качеството на измерванията на радон с потребителски електронни детектори, изобщо казано, все още е под въпрос. Тези достъпни устройства обикновено не преминават индивидуално калибриране или метрологично осигуряване преди пускане на пазара. Скорошни лабораторни изследвания установяват различия в представянето на различните модели [Carmona и др. 2019; Warkentin и др. 2020; K. Mitev, Georgiev, Dimitrova, Todorov и др. 2022; Radulescu и др. 2022; Dimitrova, Georgiev, K. Mitev, Todorov и др. 2023; Lalau и др. 2023; Rey и др. 2024; Rábago и др. 2024; Dimitrova, Georgiev, Todorov и др. 2024], както и дори между устройства от един и същ тип [Dimitrova, Georgiev, K. Mitev, Todorov и др. 2023; Dimitrova, Georgiev, Todorov и др. 2024]. Ключът към успешно използване на такива детектори е да бъдат тествани техните метрологични характеристики (чувствителност, време на отклик, линейност, обхват) и да бъдат индивидуално калибрирани. Тук трябва да се отбележи, че колективът на лаб. "Метрология на йонизиращите лъчения"(МЙЛ) има пионерски опит в областта на използването на електронни радонови детектори, започнал с проекта SPIRAD[2]. В лаб. МЙЛ е разработена система за набор и съхранение на данни, позволяваща онлайн мониторинг на радон в жилища и околна среда с електронни детектори в реално време, като

[2]Проект "Проучване и анализ на динамиката на радон в сгради (SPIRAD) 2020-2024 г, финансиран от ФНИ, р-л И. Димитрова

данни се получават на всеки 10 мин [K. Mitev, Georgiev, Dimitrova, Todorov и др. 2022]; за тези детектори са изследвани времето за отклик [Dimitrova, Georgiev, K. Mitev, Todorov и др. 2023] и метрологичните характеристики [Dimitrova, Georgiev, Todorov и др. 2024], интерференцията при наличие на торон (^{220}Rn) [Turtiainen, K. Mitev и др. 2022] и др. Разработват се и специализирани подходи за калибриране на електронни радонови детектори [K. Mitev, Sabot, Todorov и др. 2025].

Опитът ни показва, че с подходящо метрологично осигуряване някои видове електронни детектори имат потенциал за широко приложение за надеждни и дълговременни радонови измервания. Предвид развитието на технологиите, свързаността и най-вече наличието на резултати в реално време, може да се очаква нарастване на дела на тези детектори в измерванията на радон в бъдеще.

- **Измервания, базирани на адсорбционни детектори:** Това са пасивни измервания, при които се използва вещество, което да захване в обема си радона от околната среда. Един пример са адсорбционни детектори с активен въглен, при които радонът се улавя в микропорестата структура на въглена и след облъчването се определя активността на КПР на радона в активния въглен чрез гама-спектрометричен анализ. Методът е подходящ за краткосрочни измервания, но проявява чувствителност към фактори като влажност и температура, което може да въведе допълнителна неопределеност. Друг метод е чрез абсорбция в поликарбонати, чиито особености са разгледани в Глава III. Изследванията в настоящата дисертация са насочени към разработване на абсорбционни методи за измерване на радон, в които като абсорбери да се използват органични сцинтилатори.

- **Други методи: Измервания, базирани на камери на Лукас и на електретни детектори.** Камерите на Лукас са сцинтилационни детектори за измерване на радон във въздух. Представляват затворен обем с вътрешна повърхност, покрита с неорганичен сцинтилатор, обикновено цинков сулфид, активиран със сребро – ZnS(Ag) [Lucas 1957]. При навлизане на радон и неговите КПР в камерата излъчените алфа-частици взаимодействат със сцинтилатора и предизвикват светлинни импулси. Тези импулси се регистрират от фотоумножител, разположен на едната страна на камерата. Камерите на Лукас са били широко използвани в миналото [вж. например Strong и др. 1994; Abbady и др. 2004], но детектори на тяхна база се развиват и тестват и сега [Terziyski и др. 2026]. Към пасивните методи се отнасят и електретните йонизационни камери, които се състоят от електрет (постоянно зареден тефлонов диск) и йонизационна камера. При тях радонът дифундира в затворен обем и предизвиква йонизация на въздуха, което води до намаляване на повърхностния заряд на елек-

третния диск, респективно до намаляване на напрежението върху електрета [вж. например Kotrappa и др. 1988]. Промяната на напрежението на електрета е пропорционална на интегрираната концентрация на радона за времето на облъчване. В миналото електретните детектори са намирали широко приложение [вж. например George 1990], но в наши дни те губят популярност.

- **Референтни радонови детектори.** Референтните радонови детектори са прецизни, скъпи устройства, които най-често се използват в лабораторни условия за осигуряване на проследимост на измерванията на радон. По правило тези детектори са спектрометрични и позволяват разделянето на сигналите на радона и от неговите КПР. Основните методи за детектиране, които се използват в референтните радонови детектори, са два: импулсни йонизационни камери или алфа-спектроскопия с планарни силициеви детектори. AlphaGuard RnTn pro е референтен детектор с импулсна йонизационна камера, който може да прави прецизни измервания на радон, торон и едновременно на радон и торон [Saphymo 2014]. ATMOS е друг референтен радонов детектор, базиран на йонизационна камера, който се отличава с висока чувствителност и дълговременна стабилност [Radonova 2026]. RAD7 е електронен радонов детектор, който работи на принципа на алфа-спектрометрия със силициев полупроводников детектор. Въздухът, съдържащ радон, се въвежда в измервателната камера, където чрез електростатично поле положително заредените дъщерни ядра на КПР (най-вече Po-218 и Po-214) се събират върху повърхността на силициевия детектор. При алфа-разпадане детекторът регистрира енергията на отделните алфа-частици, което позволява спектрално разграничаване на КПР. Броят и енергията на импулсите се използват за изчисляване на концентрацията на радон. Методът се отличава с висока чувствителност и възможност за измерване в кратки интервали [Durridge 2011]. По този начин работи и новата версия на детектора RAD8.На същия принцип работи и създаденият в LNHB детектор за първични (абсолютни) измервания на концентрацията на торон във въздух [Sabot, Pierre и др. 2016].

- **Измерване на концентрациите на ^{222}Rn във води**. Радонът е разтворим във вода с коефициенти на разтворимост 0.507 при 0°C, 0.250 при 20°C и 0.167 при 37°C [Cothern и др. 1987]. Когато използваната за домакински нужди в бита вода е с високи радонови концентрации, това може да доведе до еманация на радона във въздуха в помещенията и съответно до облъчване на лица от населението. По тази причина в Директива 2013/51/ЕВРАТОМ на Съвета на Европейския съюз от 22 октомври 2013 година е определена параметрична стойност на концентрацията на ^{222}Rn във води за битови нужди от 100 Bq/L, като действия за намаляване на концентрацията се смятат за обосновани от съображения за радиологична защита и не подлежат на допълнително разглеждане,

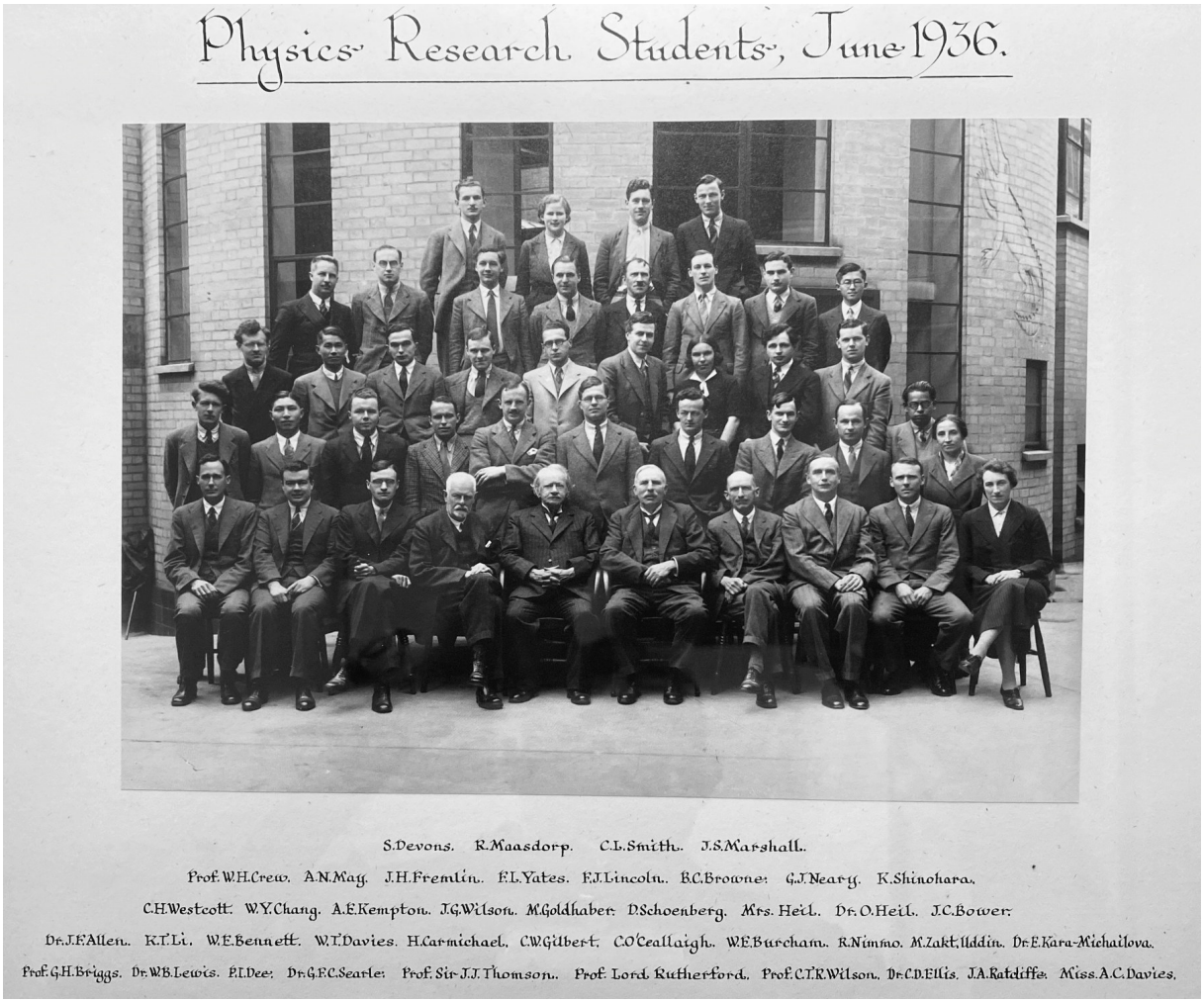
когато концентрацията на радон надвишава 1 000 Bq/L [European Union 2013].

В Hou и др. 2020; Jobbágy и др. 2017 са направени обзори на методите за измерване на концентрациите на радон във води. Три са основните методи, които се използват най-често за тази цел. Това са еманационният метод, течносцинтилационните измервания и гама-спектрометричният анализ. При еманационния метод водата, в която е необходимо да се измери разтвореният радон, се продухва с въздух в затворена система, при което (част от) радонът дееманира във въздуха. Измерва се концентрацията на радон във въздуха след достигане на динамично равновесие с подходящ детектор за измерване на радон във въздух (напр. йонизационни камери и/или референтни детектори като AlphaGuard, RAD7 и др.). Недостатък на еманационния метод е, че той изисква специфична апаратура за дееманация на ^{222}Rn и по правило е доста времеемък в сравнение с другите методи. Гама-спектрометричният анализ е относително бърз метод за измерване на радон във води, при който се измерват активностите на гама-излъчващите КПР ^{214}Pb и ^{214}Bi и активността на ^{222}Rn се определя при предположение за вековно равновесие между него и КПР. Съществен проблем при този тип измервания е, че няма никаква гаранция, че КПР са хомогенно разпределени в измервания обем. Тъй като те имат склонност да се отлагат по стените на съдовете, при гама-спектрометричния анализ това може да доведе до разлика в условията на калибриране и измерване и съответно до груби грешки. Показано е [K. Mitev, Sabot, Pierre и др. 2023; Sabot, P. Cassette и др. 2025], че в близки геометрии на измерване това може да доведе до грешки в оценката на активността, по-големи от 10%. Течно-сцинтилационните измервания, с еднофазни или двуфазни течно-сцинтилационни коктейли, са надежден и много продуктивен метод за измерване на концентрациите на радон във води. При тях основният недостатък е, че след измерването пробите представляват опасен химически отпадък (заради използвания течно-сцинтилационен коктейл) и изискват специално съхранение и утилизиране. Пробовземането и подготовката на пробите и при трите метода трябва да се прави много внимателно, с цел да се минимизират загуби на радон при тези процеси. Приложението на методите е стандартизирано в [ISO13164-1 2013], където има отделни части за еманометрия, гама-спектрометрия и течно-сцинтилационна спектрометрия. За поддържане на качеството периодично се организират международни междулабораторни сравнения за измерване на концентрацията на радон във води [вж. например Kitto и др. 2009; Jobbagy и др. 2019]. Тъй като всеки от трите основни метода има предимства и недостатъци, понастоящем не може да се каже, че има универсален (идеален) метод и изследванията в тази посока продължават с тестване на алтернативни техники като например Черенковско броене [вж. Hou и др. 2020 и референциите там], преконцентриране в органични масла [Georgiev, Todorov и др. 2025] или абсорбция в поликарбонати [D. Pressyanov, Dimitrova,

Georgiev и др. 2007; Dimitrova, K. Mitev, D. Pressyanov и др. 2011].

I.6 Състояние на радоновите изследвания и радоновия проблем в България

България е една от страните с най-дълга (около 120 години) история на измерванията на радиоактивност и радон в околната среда. По-долу, без претенция за изчерпателност, са изложени някои изследвания, резултати и личности, които по мнение на автора следва да бъдат отбелязани, когато става дума за измервания на ^{222}Rn в България.



Фигура I.6: **Снимка на изследователите в Кавендишката лаборатория през 1936 г. Проф. Елисавета Карамихайлова е на втория ред вдясно.**

- **Проф. Петър Пенчев** през 1905-1906 г. специализира един семестър в Сорбоната при Пиер Кюри. Там се запознава с новите за времето си изследвания на радиоактивността, което определя трайно неговите изследователски интереси. Поставя началото на измерванията на радиоактивност в България. Чете лекции по радиоактивност и радиоактивни явления в газовете. Създава апаратура

за измерване на радий и радон (тогава еманация), вкл. йонизационни камери с необходимите за тях електрометри [Пенчев 1914; Симова 1981]. Изследва радиоактивността и температурата на много минерални извори у нас, като част от резултатите са публикувани в Пенчев 1914.

- През 1939 г. **проф. Елисавета Карамихайлова**, след дългогодишна изследователска работа във водещи лаборатории за ядрени изследвания в Европа (вж. например Фиг. I.6), е назначена за доцент по "Опитна атомистика с радиоактивност" в Катедрата по опитна физика и метеорология на СУ [Лазарова и др. 2013]. Едно от основните ѝ изследователски направления е изследването на радиоактивността на природни обекти: питейни и минерални води, почви и др. В това отношение тя продължава изследванията, започнати от проф. Пенчев [вж. например Симова 1981]. Изследванията ѝ в това направление продължават и след като през 1955 г. постъпва на работа като ръководител на новосъздадената секция "Радиоактивност и ядрена спектроскопия" при Физическия институт на БАН. Под нейно ръководство започва контролът на радиационната обстановка в района на гр. Бухово и идентифицирането на съществен радиологичен проблем, свързан с липсата по това време на хвостохранилище към тогавашното предприятие "Редки метали". Провежда измервания на концентрациите на радон във води в Софийското поле, като отбелязва високото съдържание на радон в подпочвените води в с. Долни Богров и предлага построяването на алтернативно водоснабдяване за региона с водоизточник от района на селата Горни и Долни Лозен [Лазарова и др. 2013]. Под ръководството на проф. Карамихайлова се разгръща широка за времето си дейност в България по определяне на радиоактивни елементи в проби от околната среда [Лазарова и др. 2013; Симова 1981].

- През 1966 г. **проф. Иван Узунов** е назначен за ръководител на новосъздадената Лаборатория "Дозиметрия и Лъчезащита" при Катедра Атомна физика на ФзФ на СУ. Трябва да се отбележи, че проф. Узунов е бил сътрудник на проф. Карамихайлова по изследвания, свързани с радиоактивното замърсяване на Софийското поле [Карамихайлова и др. 1957]. Една от главните изследователски задачи, които той поставя пред лабораторията, е провеждане на изследвания върху "проблемите на лъчезащитата от краткоживеещите дъщерни продукти на радона" [Узунов 1972]. Със сътрудници предлагат прецизен метод за определяне на концентрациите на КПР на ^{222}Rn [Kritidis и др. 1977] и разгръщат широка, за времето си, изследователска и измервателна дейност по отношение на оценка на облъчването на персонала в мини (уранови и др.), тунели на хидростроителството и радонови минерални бани [Узунов 1972]. Проф. Узунов и сътрудници поставят въпросите за нерешени лъчезащитни проблеми, свързани с повишения карциногенен риск в радоновите минерални бани [Uzunov и др.

1981] и с облъчването на населението от естествени източници и в медицината [Steinhausler и др. 1985]. Радоновата тематика остава централна изследователска тематика на лаб. Дозиметрия и Лъчезащита до ден днешен.

- **Проф. Добромир Пресиянов** поставя началото на систематичните измервания на радон в жилища с трекови детектори в началото на 90-те години на XX век [D. Pressyanov, Guelev и др. 1995; Пресиянов 2013]. Предлага, в сътрудничество, компактдисковия метод [D. Pressyanov, Deynse и др. 1999; D. Pressyanov, Buysse, Poffijn, Meesen и Van Deynse 2000], който понастоящем е най-точният ретроспективен метод за измерване на радон в света [D. Pressyanov, Dimitrova, K. Mitev и Georgiev 2012]. Предлага и със сътрудници развива методи за измерване на концентрация на радиоактивни благородни газове, базирани на абсорбция в поликарбонати [D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009; D. Pressyanov, K. Mitev, Dimitrova и др. 2011a]. Със сътрудници от лаб. Дозиметрия и Лъчезащита извършват изследвания (вкл. ретроспективни) на радон в жилища и работни места [вж. например D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2010; D. Pressyanov, Dimitrova, K. Mitev, Georgiev и Dimitrov 2019; D. Pressyanov, Dimitrova, K. Mitev и Georgiev 2012 и референциите там].

- Във връзка с изискванията на Директива 2013/59/EURATOM от 5 декември 2013 на Съвета на Европейския съюз, в периода 2013 – 2017 г. в България се изпълнява "Национална програма за намаляване на въздействието на радон в сгради върху здравето на българското население". Програмата е последвана от "Национален план за действие за намаляване на риска от облъчване от радон"(2018 – 2022) и "Национален план за действие за намаляване риска от облъчване от радон"(2023 – 2027). В рамките на тези програми, на Националния център по радиобиология и радиационна защита (НЦРРЗ) се осигурява ресурс за действие за намаляване на облъчването от радон. Специалисти от НЦРРЗ провеждат информационни дейности за комуникация на риска от облъчване с радон и дейности за измервания на радон в детски градини [Angelova и др. 2023], училища [Ivanova, Chobanova и др. 2022], рехабилитационни заведения [Ivanova, Dzhunakova и др. 2022], национално проучване [Ivanova, Stojanovska и др. 2019] и др. Информация за дейностите, извършвани в рамките на националните планове и програми, се публикува на сайта www.radon.bg.

- В последното десетилетие специалисти от лаб. МЙЛ при кат. Атомна физика на ФзФ на СУ провеждат активни научни изследвания върху приложението на електронни детектори за мониторинг на радоновите концентрации. Част от тези изследвания, свързани с използването на органични сцинтилатори, са описани тук. Паралелно, съществен напредък беше отбелязан в приложението на йонизационни камери за мониторинг в реално време на динамиката на радоно-

вите концентрации в жилища и работна среда [K. Mitev, Georgiev, Dimitrova, Todorov и др. 2022]. Беше показано, че с подходящо метрологично и софтуерно осигуряване електронните радонови детектори не само дават информация за концентрацията на радон в реално време, но могат да служат и за оценка на средните радонови концентрации за дълги периоди от време, като в това отношение по нищо не отстъпват на твърдотелните диелектрични детектори на следи [Dimitrova, J. Wasikiewicz и др. 2025]. Наскоро беше показано, че чрез анализ на времеви редове, получени от измервания с електронни радонови детектори с висока времева разделителна способност, при определени условия може да се определи силата на радоновия източник и силата на вентилацията в стаи в жилища и на работни места [K. Mitev, Todorov и др. 2026].

Таблица I.10: **Оценка на броя новооткрити случаи на рак на белия дроб в България, които се дължат на облъчване от ^{222}Rn и КПР.**

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
Година	Брой нови случаи на 100k души*	Население**	Брой ново-открити случаи	Атрибутивна фракция*** (AF)	Брой случаи, дължащи се на ^{222}Rn	Брой загинали при ПТП*****
2013	52.4	7245677	3797	0.151	573	601
2014	49.9	7202198	3594	0.151	543	660
2015	45.0	7153784	3219	0.151	486	708
2016	43.7	7101859	3104	0.151	469	708
2017	40.5	7050034	2855	0.151	431	682
2018	38.3	7000039	2681	0.151	405	611
2019	44.3	6951482	3080	0.151	465	628
2020	40.7	6916548	2815	0.151	425	463
2021	36.7	6838937	2510	0.151	379	561
2022	34.5	6447710	2224	0.151	336	531

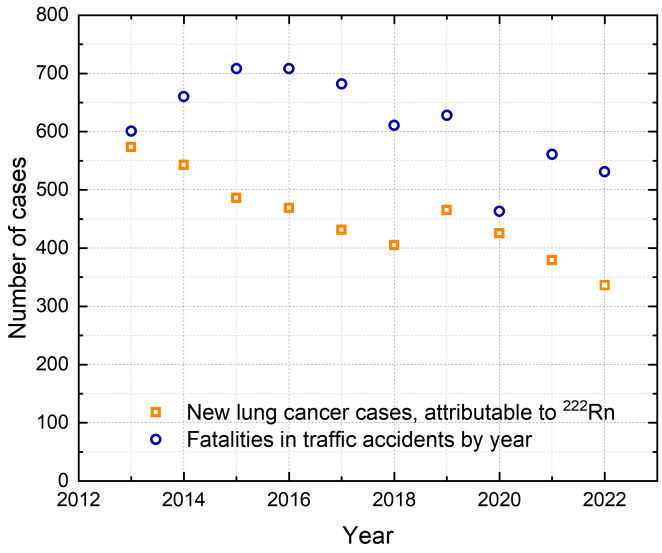
* По данни от Todorova 2025; ** По данни от НСИ; ***** По данни от МВР.
*** пресметнато по Ф-ла (I.12) с $w = 0.16$ и за средногодишната концентрация на радон в жилища за България е използвана стойността C= 111.2 Bq/m^3 от UNSCEAR 2024.

Състояние на радоновия проблем в България

Актуални данни за заболеваемостта от рак на белия дроб в България и оценки за приноса на облъчването от радон са публикувани от Todorova 2025. Използвайки данните за честотата на новооткритите случаи на рак на белия дроб от тази статия и данните за относителния риск от Darby и др. 2005, в колона # 6 в Таблица I.10 е оценен годишният брой новооткрити случаи на рак на белия дроб, дължащи се на облъчване от ^{222}Rn. В колона # 7 е дадена и статистика за смъртността от пътнотранспортни произшествия (ПТП) в България за съответните години. За илюстрация на Фиг. I.7 е показано сравнение между оценените новооткрити случаи на рак на белия дроб, дължащи се на облъчване от радон, и смъртността от ПТП за периода

2013 – 2022 г.

Резултатите в Таблица I.10 и на Фиг. I.7 показват, че оценението брой новооткритите случаи на рак на белия дроб в България на година е по-нисък, но сравним с броя на смъртните случаи от ПТП. Трябва да се има предвид, че преживяемостта сред пациентите с белодробен карцином е сред най-ниските от всички злокачествени заболявания. Например 5-годишната преживяемост в Европа е около 15%, а в България тя е едва 8%, главно поради късното диагностициране, а средната продължителност на заболяването е около 3.4 г. [Todorova 2025]. **Като се имат предвид тези данни, може да се заключи, че тежестта на радоновия проблем в България е значителна и, общо взето, сравнима с тежестта на смъртността от ПТП.**

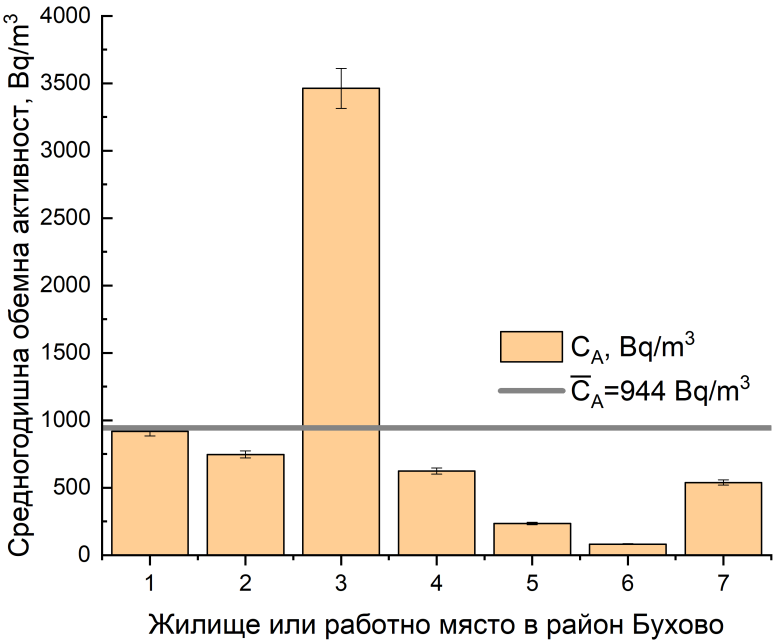


Фигура I.7: **Сравнение по години на оценения брой новооткрити случаи на рак на белия дроб, дължащи се на облъчване от радон, и броя смъртни случаи от ПТП в България. Данните са от Таблица I.10.**

Нещо повече, трябва да се има предвид, че в България има региони, в които се наблюдават повишени радонови концентрации на закрито и където средногодишните концентрации могат да бъдат много по-високи. За илюстрация на Фиг. I.8 са показани резултати от изследване на радон в жилища и работна среда в района на гр. Бухово. Средногодишната радонова концентрация, усреднена по 7-те обекта, е 944 $\mathrm{Bq/m^3}$, което според статията на Darby и др. 2005 съответства на атрибутивна фракция AF =60%. В такива региони е абсолютно необходимо да се вземат активни мерки за снижаване на радоновите концентрации.

За да се намали тежестта на радоновия проблем в България, е необходимо да се продължат прилаганите досега мерки и да се приложат някои нови. Важно е да се обърне внимание на следните неща:

✓ Да се продължат скрининговите измервания на радон в обществени и частни сгради в цялата страна;



Фигура I.8: **Средногодишни обемни активности на закрито в 7 жилища или работни места в регион Бухово. В жилище # 6 е инсталирана противорадонова инсталация преди началото на измерванията. Оценките са направени по измервания с електронни и трекови детектори с продължителност над една година [Dimitrova, J. Wasikiewicz и др. 2025].**

✓ Да се продължат и дори интензифицират кампаниите за информиране на населението относно риска от облъчване от радон и КПР, вкл. за наличието на райони с повишени концентрации на радон в жилища;

✓ Да се обърне специално внимание на развитието на индустрията за снижаване на радоновите концентрации. Целта трябва да бъде на строителния пазар да има достатъчно компании, които да имат знания и умения да изграждат активни противорадонови системи. Да се разработят протоколи за наблюдение на радоновите концентрации преди и след изграждане на противорадонови инсталации. Добри примери в това отношение са страни като САЩ, Финландия и др.

✓ Много полезни за намаляване на облъчването от радон биха били информационни кампании на пазара на недвижими имоти, в които да се насърчават купувачите при закупуване на постройка (или жилище) да изискват информация за концентрациите на радон в нея и/или да се извърши радоново измерване. Това е много бърз и ефективен механизъм за откриване на сгради с радонови проблеми и е особено подходящ за райони с повишени концентрации на радон в жилища. Опитът в САЩ показва, че в комбинация с наличие на фирми за изграждане на противорадонови системи, това би могло да доведе до бързо и трайно ограничаване на радоновия проблем в България;

✓ Необходимо е да се продължат научните изследвания по приложение на електронни радонови детектори за оценка и контрол на радоновата концентрация на закрито, вкл. чрез интегриране на радоновите детектори в интелигентни системи за контрол на качеството на въздуха. Тук новите методи, позволяващи мониторинг на радона в реално време, оценка на силата на радоновия източник и др., съчетани с методи за машинно обучение и др., могат в близко бъдеще да доведат

до това, че концентрацията на радон да бъде част от контролираните показатели за качеството на въздуха в помещения.

✓ Предвид факта, че тютюнопушенето е водещият рисков фактор за развитие на рак на белия дроб, и предвид ясно установения синергизъм между тютюнопушенето и облъчването от радон по отношение на риска от рак на белия дроб, необходимо е да се интензифицират и мерките и законодателството за намаляване на тютюнопушенето в страната.

Горните мерки изискват усилия на национално ниво. Важно е да се продължи действието на националните радонови планове и програми (www.radon.bg), като в близко бъдеще се обърне сериозно внимание на развитието на индустрия за прилагане на активни мерки за снижаване на радоновите концентрации в жилища. Тези действия трябва да се планират, като се използват традицията, потенциалът и опитът на водещите образователни институции в тази област в България.

I.7 Приложение на радоновите измервания в изследвания на околната среда

Радонът представлява ценен инструмент в науките за околната среда поради своите физични свойства и чувствителността на концентрацията му към промените в околната среда [вж. например Cothern и др. 1987 и референциите там]. От една страна това е благороден моноатомен газ, който не влиза в химични взаимодействия. От друга страна, земната кора представлява голям естествен източник на ^{222}Rn, който може да бъде доста добре охарактеризиран. Това обуславя широкото приложение на ^{222}Rn като естествен индикатор при изследване на хидроложки, атмосферни и геофизични процеси.

Поради своя произход от разпада на ^{226}Ra в почвите и скалите и сравнително краткия си период на полуразпадане, ^{222}Rn е особено подходящ за проследяване на динамични процеси в природните системи. Едно от важните му приложения е в изследването на взаимодействията между подземни и повърхностни води. Тъй като подземните води обикновено съдържат по-високи концентрации на радон в сравнение с повърхностните, повишени стойности в реки, езера или крайбрежни зони могат да служат като индикатор за подземен приток и да позволят количествена оценка на тези потоци.

Изследвания на концентрациите на ^{222}Rn като индикатор за състоянието на водния поток се провеждат още от 50-те години на XX век [вж. Adyasari и др. 2023 и референциите там]. Проучва се как разпределението на ^{222}Rn в повърхностните води може да се използва за идентифициране на зони с преимуществено просмукване на подземни води в потоци. Също така се обсъжда приложението на ^{222}Rn като трейсър за количествено определяне на скоростите на смесване в близост до дъното на водни

басейни, както и за оценка на скоростите на газообмен между атмосферата и морето. По-късно ^{222}Rn е използван като трейсър за количествено определяне на смесването между подземни и повърхностни води, например за оценка на турбулентната дифузия в езера, както и за инфилтрацията на повърхностни води към водоносни хоризонти. Радонът остава един от най-широко използваните естествени трейсъри за оценка на вливането на подземни води в хидрогеоложки изследвания по света. От публикуването на първите изследвания за приложението на ^{222}Rn като трейсър на вливането на подземни в повърхностни води досега има над 300 изследвания, в които се прилага тази методология. Изчерпателен обзор на хидроложките приложения на ^{222}Rn е направен от Adyasari и др. 2023. Обзор на методите за измерване на радон във води за целите на хидрогеологията е направен от Sukanya и др. 2022. Интерес представляват и лабораторните изследвания на тези процеси, свързани с произхода на радона, разтварянето във водата и миграцията [вж. например Hoehn и др. 1992].

Вариациите на концентрациите на радон в почвен газ и в подпочвени води се изследват в геофизиката като възможен индикатор за тектонична активност. Една от първите публикации по темата е на Ulomov и др. 1967, където се посочва повишена концентрация на радон в подпочвени води (т. нар. радонова аномалия) преди земетресението в Ташкент през 1966 г. Впоследствие се предприемат много изследвания за търсене на радонови аномалии като прекурсори на земетресения. C.-Y. King 1978 отбелязва, че подповърхностната концентрация на радон, наблюдавана в плитки сухи сондажи по активен сегмент на разлома Сан Андреас в централна Калифорния, показва пространствено съгласувани големи времеви вариации, които изглежда са свързани с локалната сеизмичност. Наблюдения на радонови аномалии са отбелязани и в последващи публикации на автора [C.-Y. King 1980; C.-Y. King 1984]. Връзката между сеизмичната активност и радоновите аномалии може накратко да бъде обяснена със следните процеси: сеизмичните промени водят до изменения в налягането в скалите и оттам в конвективните потоци на флуидите. Преди земетресение натрупването на напрежение предизвиква и промяна в деформационното поле. Преместването на скалните маси под действието на това тектонично напрежение отваря различни пътища за мигриране на радона. Това води до промени в транспорта на газовете и до издигане на летливи вещества от дълбочина към повърхността в разломите. В резултат на това необичайни количества радон излизат от порите и пукнатините на скалите на повърхността в областта на разломите. Така, поради сеизмичната активност, промените в подземния поток на флуидите могат да обяснят аномалните изменения в радоновите концентрации, като това важи както за концентрациите на радон в почвен газ в областта на разломите, така също и за концентрациите му в подпочвени води [вж. например Thomas 1988; Fleischer 1997; Steinitz и др. 2003]. Връзката между радоновите аномалии и сеизмичната активност е обект на голям брой изследвания, вж. например обзорите на Ghosh и др. 2009 или Riggio и др. 2015 и референциите там. От същите съображения се изследва също

и възможността чрез радонови аномалии да се охарактеризира и/или предсказва вулканична активност [вж. например Cigolini, Laiolo и Coppola 2007; Cigolini, Laiolo, Coppola и Ulivieri 2013].

Макар че има много научни изследвания по темата, предсказването на земетресения чрез наблюдение на радонови аномалии е предмет на сериозни дискусии. Основната причина се състои в това, че за да се предскаже земетресение, е необходимо да се каже къде, кога и с какъв магнитуд ще бъде земетресението. Точни отговори на тези въпроси не могат да се дадат само по резултати от изследване на радоновите аномалии. На този етап резултатите не позволяват да се установи категорично причинно-следствена връзка между радоновите аномалии и земетресенията или да се изведе емпирично уравнение, което да свързва амплитудата, продължителността и пространствения обхват на радоновата аномалия с магнитуда и местоположението на съответното земетресение или земетресения. Причините за това са: концентрациите на радон в почвен газ зависят значително и от атмосферните условия, а в подпочвените води и от валежната обстановка. Това води до много фалшиви радонови аномалии, т.е. такива, които не са свързани със сеизмична активност, а оттам и до проблеми при точното определяне на времето на земетресението, мястото (земетресение може да възникне навсякъде в или близо до дълга аномална разломна зона) и магнитуда. Също така не е ясно защо някои места (по и около разломите) изглеждат по-благоприятни от други за регистриране на радонови аномалии.

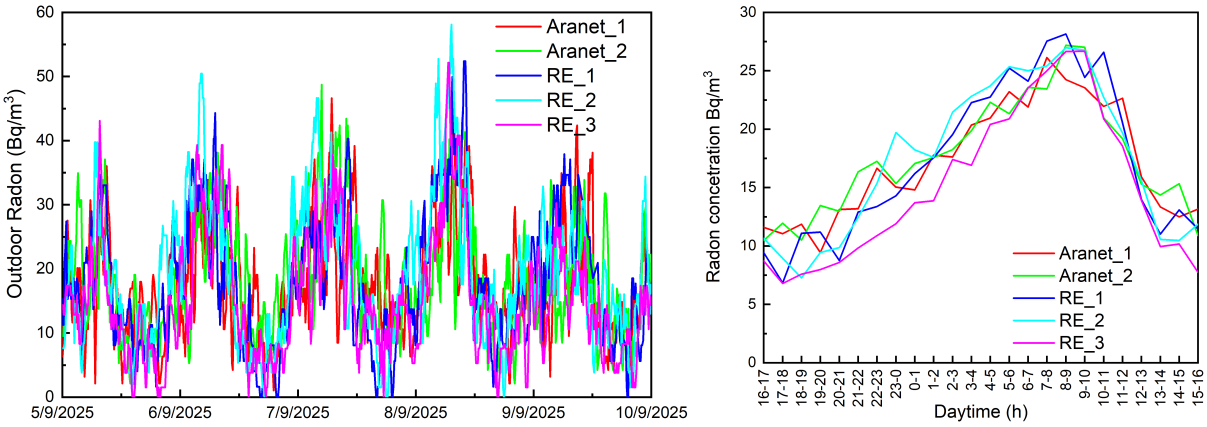
От друга страна, не може да се отрече и че са наблюдавани радонови аномалии преди големи земетресения. Заслужава да се отбележи случаят със земетресението в Аквила, Италия, където Джампаоло Джулиани (Giampaolo Giuliani), техник в близката подземна национална лаборатория в Гран Сасо (Gran Sasso National Laboratory) наблюдава със свои радонови детектори радонови аномалии и публикува онлайн публично предупреждение за предстоящо земетресение. С намеса на италианските власти публикациите са премахнати, но около седмица след това наистина настъпва голямото земетресение в Аквила (на 6.4.2009 в 1:32 (UTC), с магнитуд M_W=6.3, което води до около 300 смъртни случая). Впоследствие възниква публичен скандал, който води и до съдебни обвинения срещу италиански геофизици във връзка с отмяната на предупрежденията (вж. например дискусията в AAAS). Въпросът по същество опира до това, че само по радонови аномалии не може да се предскаже къде, кога и колко силно ще бъде земетресението, така че от научна гледна точка поведението на италианските геофизици е напълно разбираемо, но такъв тип въпроси могат да предизвикват силна обществена реакция.

Обективният подход към проблема показва, че концентрациите на радон в почвен газ и в подпочвени води (а също и в приземния въздух) биха могли да се разглеждат като индикатори в мултипараметрични модели, заедно с други параметри като CO_2, CH_4, He, H_2, N_2, H_2S, O_2 и др. За да бъдат максимално ефективни такива

модели обаче, е необходимо да се разработят експериментални системи за постоянно наблюдение на концентрациите на радон в почвен газ (и във води), чрез които по възможност да се получава информация в реално време за динамиката на радона. Част от изследванията в тази дисертация са насочени именно към опити за разработване на такива системи на базата на органични сцинтилатори.

В областта на атмосферните изследвания ^{222}Rn служи като естествен трейсър за изучаване на процесите на смесване в граничния (приземния) слой на атмосферата [вж. например Zahorowski и др. 2004 и референциите там]. Този слой представлява най-ниската част на тропосферата и се влияе пряко от земната повърхност, с която е в директен контакт. Дебелината на приземния слой на атмосферата е между 1 и 3 километра и има големи денонощни колебания. През деня, когато слънчевото греене нагрява земната повърхност, се създават силни вертикални турбулентни движения, които увеличават дебелината на приземния (граничния) слой. През нощта земната повърхност изстива бързо, конвективните движения на въздуха отслабват, образува се стабилен слой с ниска турбуленция и граничният слой се свива. Имайки предвид, че земната повърхност представлява източник на радон в приземния слой (посредством ексхалация), то в условията на липса на слънчево греене през нощта (т.е. липса на конвективни възходящи потоци и липса на синоптични явления като преминаване на фронтове и др.) концентрацията на ^{222}Rn в приземния слой започва да се покачва. S. Chambers, Williams и др. 2015 предлагат критерий за стабилността на атмосферата, базиран на покачването на радона в частта от денонощието без слънчево греене. Те дефинират нощен интервал на стабилност (nocturnal stability window), в който измерват покачването на концентрацията на ^{222}Rn и предлагат да се използва амплитудата на покачването като критерий за стабилност на атмосферата. Така предложеният критерий е сравнен с метеорологични критерии за стабилността на атмосферата като скорост на вятъра на височина 10 m, дисперсия на скоростта на вятъра на височина 10 m и температура на въздуха на височина 5 m. Сравнението на тази схема за охарактеризиране на стабилността на нощната атмосфера с други широко използвани тестове (например Pasquill-Gifford тест за стабилност на атмосферата) показва чувствителност и приложимост на тази методология [S. Chambers, Williams и др. 2015].

За илюстрация на метода за охарактеризиране на стабилността на атмосферата, предлаган от S. Chambers, Williams и др. 2015, на Фиг. I.9а са показани осцилациите на радоновите концентрации, измерени в двора на ФзФ на СУ в пет последователни денонощия със стабилна атмосфера. На Фиг. I.9б е показан профилът на нарастване на ^{222}Rn в атмосферата, измерен с всеки детектор поотделно, усреднени по измервания в 10 денонощия със стабилна атмосфера. На Фиг. I.10а са показани същите профили, измерени с различни детектори и на Фиг. I.10б е показан денонощният профил, усреднен по всички дни и по всички детектори.

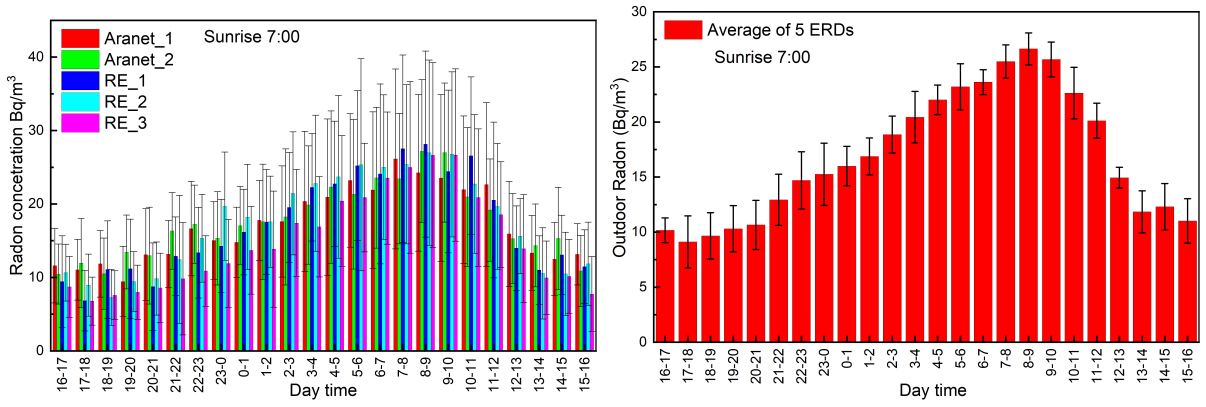


Фигура I.9: **(а) Пример за времеви редове получени при измерване на денонощния ход на концентрациите на ^{222}Rn на височина 2 m в двора на ФзФ на СУ. Използвани са пет електронни радонови детектори - 3 бр. RadonEye+2 и 2 бр. Aranet. (б) - Профил на денонощния ход на радоновите концентрации, получен с всеки от детекторите, като стойностите за всеки часови интервал са осреденени по 10 измервания в денонощия със стабилна атмосфера.**

Наблюдаваните на Фиг. I.9 и I.10 денонощни профили на радоновата концентрация с електронни радонови детектори подкрепят предложението на S. Chambers, Williams и др. 2015 нощният интервал за изследване на стабилността на атмосферата да се дефинира от 18:00 до 6:00. Тук трябва да се отбележи, че в изследването на S. Chambers, Williams и др. 2015 е използван високочувствителен радонов детектор, разработен специално за измерване на ниски радонови концентрации в атмосферата S. Chambers, Griffiths и др. 2022. В изследванията на вариациите на атмосферните концентрации на радон във ФзФ на СУ сме възприели друг подход: използваме голям брой чувствителни и евтини малки електронни детектори, като се усредняват резултатите по отделните детектори. Този подход също позволява да се оцени динамиката на радоновите концентрации в околната среда, включително и нейните сезонни различия. Резултати от такива изследвания са представени в Генов 2025[3]. Пример за наблюдавани сезонни разлики в денонощната динамика на радоновите концентрации е показан на Фиг. I.11. Вижда се, че максимумът на радоновата концентрация в нощния интервал на стабилност е най-слабо изразен през пролетта, когато нестабилността на атмосферата е най-значителна. През лятото и есента се наблюдава значително по-ясно изразено нарастване на концентрацията на ^{222}Rn в нощния интервал на стабилност.

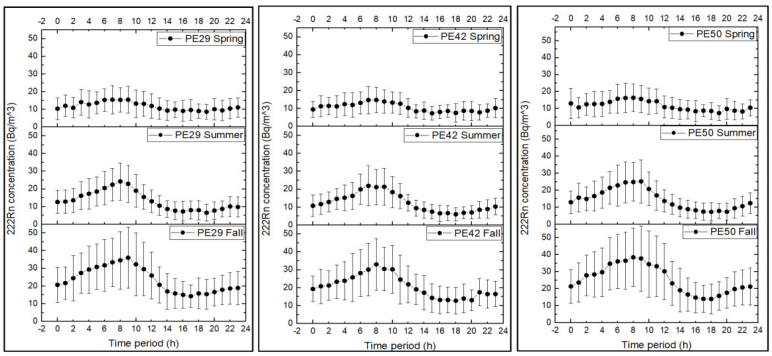
Възможността концентрациите на ^{222}Rn да се използват за охарактеризиране на стабилността на атмосферата е много интересна от гледна точка на изследванията на градската среда. Предвид факта, че стабилността на атмосферата в градовете

[3]В. Генов, “Пилотно наблюдение на динамиката на радон в околната среда с електронни радонови детектори”. Дипломна работа за придобиване на ОКС Магистър. Софийски Университет "Св. Климент Охридски". 2025. Ръководител: К. Митев



(а) *(б)*

Фигура I.10: **(а)Денонощен профил на радоновата концентрация, оценен с всеки от използваните детектори. Данните за всеки детектор са осредeнени по 10 денонощия със стабилна атмосфера. (б) - Профил на денонощния ход на радоновите концентрации, осредeнен по 10 измервания в денонощия със стабилна атмосфера и по 5-те използвани детектора. Отсечките показват оценените статистически неопределености на ниво 1σ.**



Фигура I.11: **Изследване на сезонните вариации на денонощната динамика на радоновите концентрации в приземния въздух. Измерванията са направени с три различни електронни детектора от тип RadonEye^{+2} на височина 2 m в двора на ФзФ на СУ. Точките показват средната за сезона радонова концентрация в съответния часови интервал. Отсечките показват оценените статистически неопределености на ниво 1σ.**

има отношение към чистотата на въздуха [S. Chambers, Podstawczyńska и др. 2019], такъв тип изследвания имат отношение към оценката на замърсяването на въздуха от трафика в градовете [Williams и др. 2016].

Друго приложение на измерването на концентрациите на ^{222}Rn във въздух е като трейсър за оценка на емисиите на парникови газове (ПГ) (т. нар. Radon Tracer Method for Greenhouse gases emission estimates) [Levin и др. 2003]. Тъй като ексхалацията на ^{222}Rn от почвата е сравнително равномерна, той е подходящ референтен газ и чрез сравняване на измерените концентрации или потоците на радон и на даден парников газ (например CO_2 или CH_4) в приземния атмосферен слой може да се оцени интензитетът на емисиите на ПГ независимо от сложните атмосферни транспортни процеси. Методът е особено полезен за регионални оценки на емисии и за проверка на оценките за глобалното количество отделени парникови газове. Обзор на приложението на метода е публикуван в S. D. Chambers, Karstens и др. 2025;

развитието му е обект на изследвания на метрологични проекти като TraceRadon.

^{222}Rn се използва широко и за класификация на въздушните маси, тъй като неговата концентрация зависи силно от скорошния контакт на въздушната маса с континенталната повърхност [S. D. Chambers, Williams и др. 2016]. Поради непрекъснатото отделяне на радон от почвите над сушата чрез ексхалация и значително по-слабите емисии над водни повърхности, континенталните въздушни маси обикновено се характеризират с високи концентрации на радон, докато морските или добре смесените свободно-тропосферни въздушни маси показват ниски стойности. Това позволява радонът да се използва като ефективен индикатор за произхода и транспортната история на въздушните маси.

В атмосферните изследвания измерванията на радон често се комбинират с метеорологични параметри като посока и скорост на вятъра, температурни инверсии и височина на граничния слой, за да се разграничат различните режими на атмосферния транспорт. Както беше показано по-горе, високите концентрации на радон обикновено се свързват със стационарни атмосферни условия, плитък нощен граничен слой и локално повлияни континентални въздушни маси. Обратно, ниските концентрации на радон показват интензивно атмосферно смесване, морско влияние или проникване на въздух от свободната тропосфера [X. Chen и др. 2016].

Класификацията на въздушните маси, базирана на радон, е особено полезна при изследвания на замърсяването на въздуха и парниковите газове, тъй като позволява разграничаване между локално акумулирани емисии и сигнали, пренесени на големи разстояния. Например замърсени континентални въздушни маси, съдържащи антропогенен CO_2, CH_4 или аерозоли, често съвпадат с повишени концентрации на радон, докато по-чистите фонови въздушни маси се характеризират с ниски стойности. Това подпомага по-точното определяне на източниците и намалява неопределеностите при оценките на емисиите.

Освен това радонът често се използва за идентифициране на фонови атмосферни условия в измервателни станции за атмосферни газове. Чрез избор на периоди с ниски концентрации на радон на станциите може да се изолира фонов въздух, представителен за глобалния атмосферен състав, като по този начин се минимизира влиянието на локалните емисии. Поради това радонът се е утвърдил като важен елемент в регионалните климатични изследвания [вж. например Zhang и др. 2008] и валидирането на химико-транспортни модели [Jacob и др. 1990].

Както се вижда от изложеното, измерването на ^{222}Rn е важно за широк кръг от проблеми, което изисква усъвършенстване на методите за измерването му. Настоящата дисертация изследва възможностите за такова усъвършенстване чрез сцинтилационни измервания с органични сцинтилатори и абсорбция в полимери.

There is a crack, a crack in everything
That's how the light gets in

Leonard Cohen

Глава II

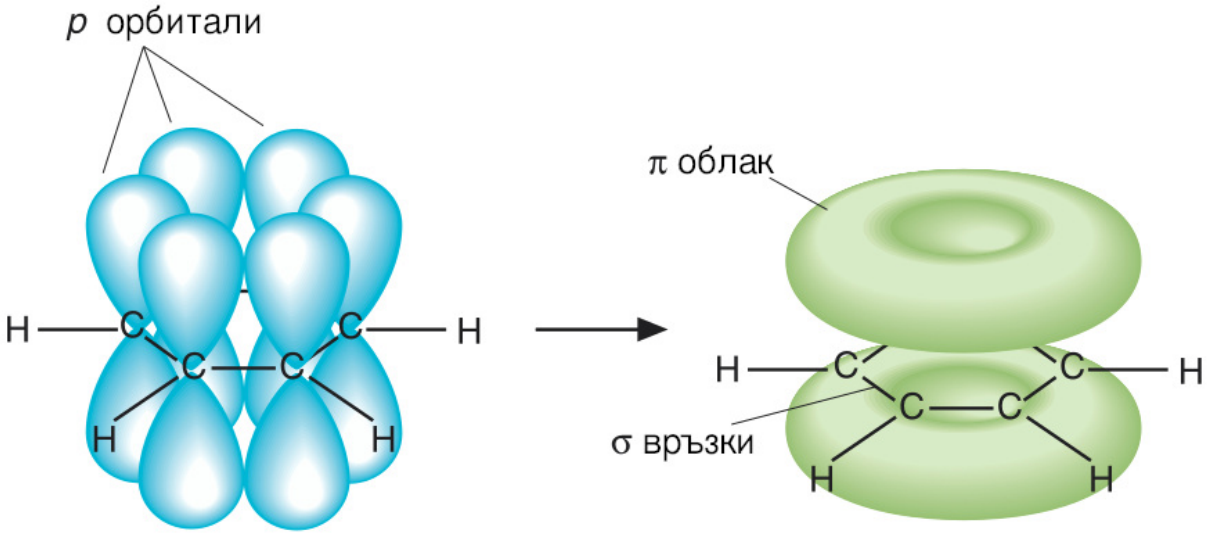
Органични сцинтилатори - свойства и приложения

ПРЕДЕЛЯНЕТО на обемната активност на ^{222}Rn и неговите краткоживеещи продукти на разпадане по правило е по-лесно и по-точно чрез методи, способни надеждно да разграничават алфа-частиците, излъчени при тяхното разпадане, от съпътстващия бета- и гама-фон. Органичните сцинтилатори предоставят точно такава възможност благодарение на характерната зависимост на формата на сцинтилационния им импулс от вида на йонизиращата частица. Поради това, в настоящата глава са разгледани техните сцинтилационни механизми, преди да преминем към изследване на приложението им за измерване на радон.

Сцинтилационните свойства на органичните сцинтилатори в голяма степен се определят от електронната структура на въглеродния атом. В основно състояние електронната конфигурация на въглеродния атом (C, $Z = 6$) е $1s^2\,2s^2\,2p^2$. При възбуждане единият от $2s$-електроните преминава на $2p$-ниво и конфигурацията става $1s^2\,2s\,2p^3$. Четирите валентни електрона (един $2s$ и три $2p$) могат да образуват три типа хибридни конфигурации, които се наблюдават във въглеводородните съединения: sp^3-хибридизация с четири σ-връзки (например в метана, CH_4), sp^2-хибридизация с три σ-връзки (например в бензена и в полицикличните ароматни въглеводороди) и sp-хибридизация с две σ-връзки (например в ацетилена, H–C≡C–H). При sp^2- и sp-хибридизацията нехибридизираните p-орбитали на съседните въглеродни атоми се припокриват и образуват π-връзки [Birks 1964]. Типичен пример за такъв тип π-връзки се наблюдава в молекулата на бензена (вж. Фиг. II.1), където хибридните sp^2-орбитали образуват локализирани C–H и C–C σ-връзки, а шестте нехибридизирани p-орбитали се припокриват, така че шестте π-електрона са напълно делокализирани и образуват т. нар. π-електронен облак. Възбудените състояния на σ-връзките изискват по-голяма енергия, не водят до излъчване на светлина и няма да бъдат разглеждани тук.

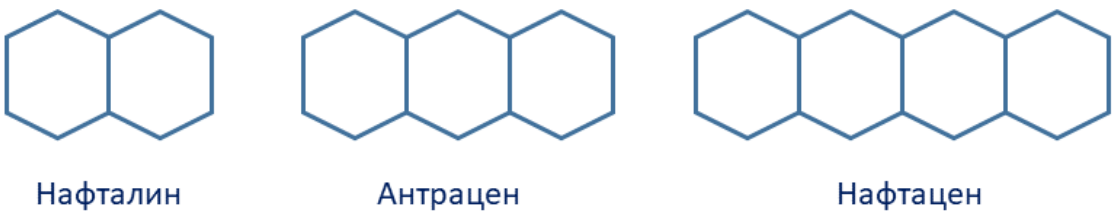
II.1 Структура на възбудените състояния на органични сцинтилатори, съдържащи пи-електронни системи

Свойството на органичните молекули да излъчват светлина (луминесценция) се дължи на структурата на възбудените състояния на техните π-електронни системи. От гледна точка на сцинтилационните измервания особен интерес представляват



Фигура II.1: **Структура на органичната молекула на бензена и формирането на π-електронния облак.**

ката-кондензираните съединения [Birks 1964]. Общата формула на тези съединения е $C_{4n+2}H_{2n+4}$ и те се характеризират с това, че всеки въглероден атом е в периферията на даден ароматен пръстен и нито един въглероден атом не принадлежи на повече от два ароматни пръстена (Фиг. II.2). Сцинтилационните свойства на ката-



Фигура II.2: **Примери за ката-кондензирани органични молекули - нафталин, антрацен и нафтацен.**

кондензираните ароматни молекули, дължащи се на π-електронните им системи, могат да бъдат обяснени в първо приближение чрез елегантния модел, предложен от Platt 1949. В този модел се постулира, че класификацията на π–орбиталите в ката-кондензираните системи е подобна на класификацията на орбиталите на свободен

електрон, движещ се в едномерна затворена верига с постоянен потенциал по протежение на периметъра. (вж. Фиг. II.1, дясно). Следователно π-електронните орбитали могат да се разглеждат като едномерни кръгови ротори и вълновата им функция трябва да удовлетворява периодични гранични условия:

$$\psi(x) = \psi(x + l) \ , \tag{II.1}$$

където x е разстоянието по обиколката на веригата и l е нейният периметър. При периодични гранични условия за свободна частица енергията на частицата се квантува и съответните решения на уравнението на Шрьодингер са [Birks 1964]:

$$\psi_0 = \left(\frac{1}{l}\right)^{1/2}, \quad \psi_{q_1} = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \cos\left(\frac{2\pi q x}{l}\right), \quad \psi_{q_2} = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{2\pi q x}{l}\right) \ . \tag{II.2}$$

Възможните енергийни нива на π-електроните в рамките на този модел се дават с [Birks 1964]:

$$E_q = \frac{q^2 h^2}{2 m_0 l^2} \ , \tag{II.3}$$

където q е кръговото орбитално квантово число и показва броя на възлите (нодовете) на вълновата функция. Моделът на Platt 1949 дава идея за структурата на нивата на π-електроните, но в действителност тази структура е доста по-сложна.

За илюстрация на енергийните нива на π-електроните в органичните молекули е удобно да се използва диаграмата на Яблонски, представена схематично на Фиг. II.3. По правило се наблюдава серия от синглетни състояния на π-електроните S_0, S_1, S_2, S_3 ... до йонизационната енергия на π-електроните I_π. Синглетни възбудени състояния (синглетни възбуждания или синглети, S) са тези състояния, при които при възбуждането няма промяна на спина на възбудения електрон, съответно в синглетните състояния π-електроните са със сдвоени спинове. Съответно триплетни възбудени състояния (триплетни възбуждания или триплети, T) са такива състояния, при които има промяна на спина на електрона спрямо този в основното му състояние S_0. Поради наличието на вибрационни състояния, всяко от състоянията S_i се разцепва на вибрационни поднива, съответно $S_{i,0}$, $S_{i,1}$, $S_{i,2}$, $S_{i,3}$ ... и т.н. Обикновено над нивата S_3 се появяват и възбудени състояния на електроните, участващи в σ-връзките. Съществуват също и серия от триплетни възбудени състояния на π-електроните T_1, T_2, T_3 ..., всяко от които е с по-ниска енергия от съответното синглетно състояние. Директните преходи $S_0 \to T_1$ и $T_1 \to S_0$ са забранени от съображения за запазване на спина. Въпреки тази забрана триплетните състояния могат да бъдат запълнени чрез интерсистемен преход (inter-system crossing) от типа $S_1 \to T_1$, които са възможни заради спин-орбиталното взаимодействие. Друг механизъм за създаване на триплетни състояния, характерен за преминаването на йонизиращи лъчения през органичните сцинтилатори, е чрез рекомбинация на йони и/или директно формиране на триплети

от забавени електрони.

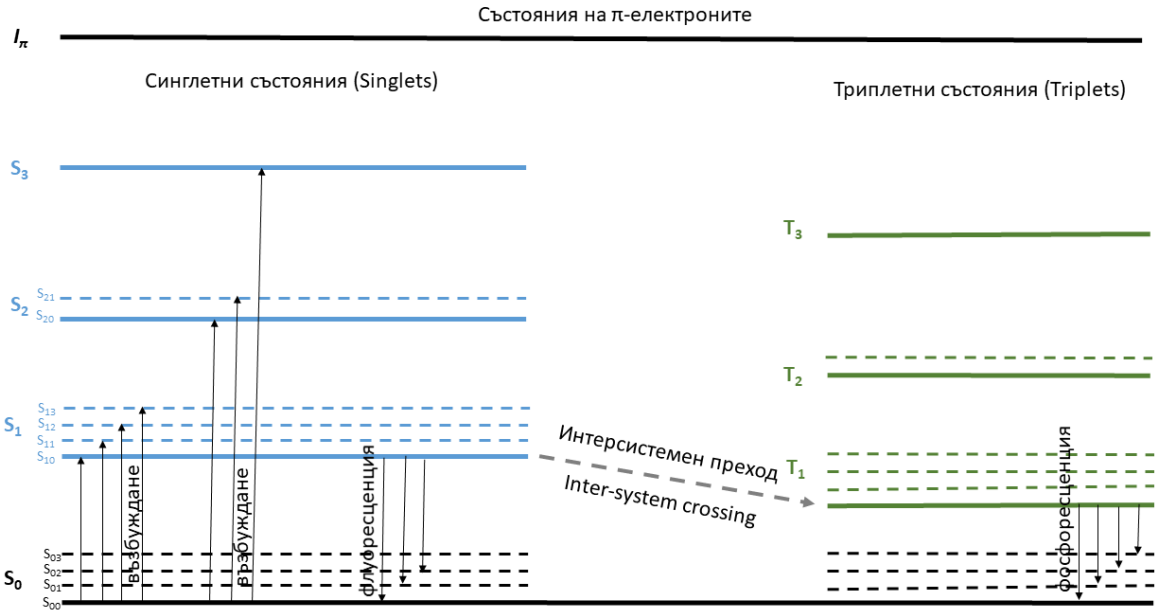
Преходите от вида $T_1 \rightarrow S_0$ са забранени, но могат да се случат при спонтанна промяна на спина на електрона в T_1 състоянието. Това е процес, който се характеризира с много по-малка вероятност и съответно е много по-бавен от релаксацията на S_1 състоянията. Този процес е в основата на явлението фосфоресценция.

II.2 Флуоресценция, забавена флуоресценция и фосфоресценция от органични молекули

От гледна точка на механизма на излъчване на светлина от органичните молекули различаваме три основни процеса: флуоресценция, забавена флуоресценция и фосфоресценция.

Флуоресценцията (fluorescence) е излъчване на светлина при преход от състояние S_1 към S_0. При възбуждане на органичната молекула π-електроните от основното състояние се възбуждат и заемат високовъзбудените състояния S_i. Тъй като характерните периоди на молекулните вибрации (от порядъка на пикосекунди) са много по-малки от времето на живот на първото възбудено състояние S_1 (от порядъка на наносекунди), високостоящите нива S_i релаксират бързо и безрадиационно до първото възбудено състояние $S_i \rightarrow S_1$ (вж. Фиг. II.3). Следва радиационният преход $S_1 \rightarrow S_{0,i}$, при който се излъчва сцинтилационната светлина. Типични времена на живот на S_1 състоянията са $\tau =$ 1-10 ns.

Забавената флуоресценция (delayed fluorescence) е процес, който се дъл-



Фигура II.3: **Схематично описание на структурата на енергийните нива на π-електрони в органични молекули. I_π е йонизационният потенциал на π-електроните.**

жи на триплетните състояния на π-електроните. След възбуждане на органичната молекула и заселване на S_1 състоянията е възможно чрез спонтанна промяна на ориентацията на спина да се получи преходът $S_1 \rightarrow T_1$ (inter-system crossing). Поради това, че преходът $T_1 \rightarrow S_0$ е забранен, времето на живот на T_1 състоянията е много по-дълго от това на S_1 състоянията, обикновено от порядъка на 10^{-4}-10^0 s. По време на живота на триплетното състояние условно са възможни два процеса: T_1 състоянието да получи енергия от околната среда и да се превърне отново в S_1 състояние ($T_1 \rightarrow S_1$, процес, известен като reverse inter-system crossing), или две възбудени молекули в T_1 състояния да си взаимодействат, в резултат на което да се получи една молекула в S_1 състояние и една молекула в основно състояние (S_0). Този процес се нарича триплет-триплетна анихилация и в една от формите си може да доведе до S_1 състояние (вж. по-долу Ф-ла II.6): $T_1+T_1 \rightarrow S_1+S_0$. По правило след образуването на S_1 състоянието следва радиационния преход $S_1 \rightarrow S_{0,i}$ при който се излъчва сцинтилационната светлина. От тези разглеждания могат да се направят две заключения: 1. Спектърът на забавената флуоресценция е същият като този на флуоресценцията, тъй като по същество светлината се излъчва от идентични преходи ($S_1 \rightarrow S_{0i}$); 2. Продължителността и разпределението на интензитета на светлината от забавената флуоресценция зависи от кинетиката и честотата на триплет-триплетната анихилация и може да достигне до микросекунди [Parker и др. 1961]. Забавената флуоресценция е в основата на експерименталния метод за разделяне по форма на импулса, чиито приложения са изследвани в рамките на настоящата дисертация.

Фосфоресценцията (phosphorescence) е процес, който се дължи на спонтанен преход от T_1 към S_{0i} състоянията: $T_1 \rightarrow S_{0i}$. Той е изявен в твърди вещества и при ниски температури, когато е силно потиснат конкурентния процес на безрадиационна дисипация на енергията от T_1 към S_0. Тъй като процесът е забранен, вероятността за него е много малка и съответно характерните за фосфоресценцията времена на живот са дълги и варират от 10^{-4}-10^0s.

Наред с основните механизми за генериране на сцинтилационна светлина съществуват и някои по-екзотични примери, като ексимерите (excimer, excited dimer). Ексимерът представлява краткоживеещ комплекс, образуван между молекула в електронно възбудено състояние и друга идентична молекула в основно състояние. Пиренът (pyrene, $C_{16}H_{10}$) е един от най-изследваните ароматни въглеводороди, способен лесно да образува ексимери поради голямата си π-електронна система. Ако в близост до възбудена молекула на пирен се намира друга, невъзбудена молекула на пирен, между двете може да се образува ексимерен комплекс. Този комплекс е стабилен само във възбудено състояние и след излъчване на енергия под формата на флуоресценция се разпада обратно до две отделни молекули. Интензитетът на ексимерното излъчване зависи от концентрацията на пирена, разстоянието между молекулите и свойствата на средата. Това е така, защото при пирена има два различни пътя на излъчване: мономерна емисия от изолирани молекули и ексимерна емисия от възбу-

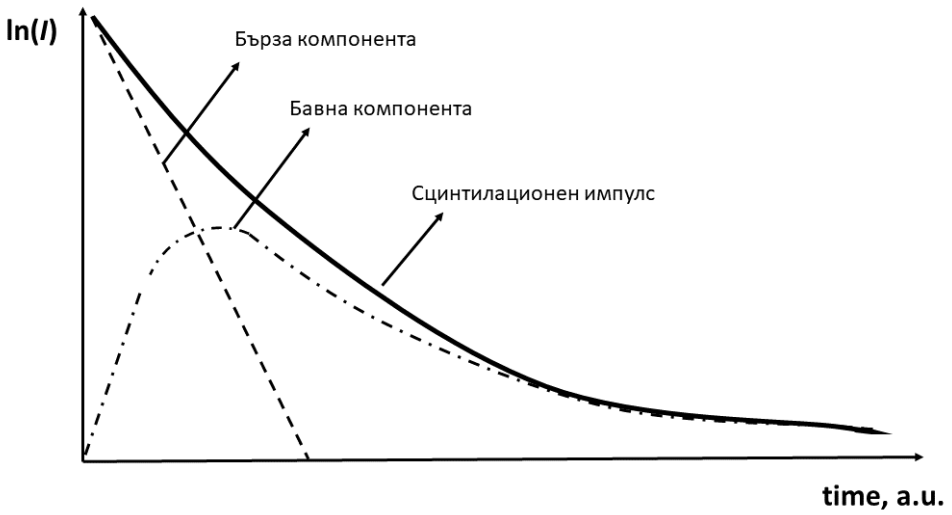
дени двойки молекули. Балансът между тези две състояния зависи силно от концентрацията на пирена, вискозитета на матрицата и температурата. При мономерното излъчване се възбужда единична молекула пирен в нейното синглетно възбудено състояние S_1. Ако тя премине в основно състояние самостоятелно, тя претърпява мономерна сцинтилация. При формирането на ексимер, ако възбуден мономер P^* се сблъска с молекула пирен в основно състояние P в рамките на времето на живот на възбуденото състояние, те се свързват, за да образуват възбуден димер (ексимер): $P^*+P \rightarrow (PP)^*$. Ексимерът е стабилен само във възбудено състояние. При излъчване на сцинтилационен фотон той се разпада обратно на два отблъскващи се мономера в основно състояние.

Фотофизиката на органичните молекули е изключително сложна област, в която съществуват и много други явления, които няма да бъдат разгледани тук. Примери за такива са фотореакциите като фотоизомеризация, вътрешномолекулен пренос на протон във възбудено състояние, радиационната деградация и фотоокисление и др.

II.3 Бърза и бавна компонента на флуоресценцията. Форма на сцинтилационния импулс

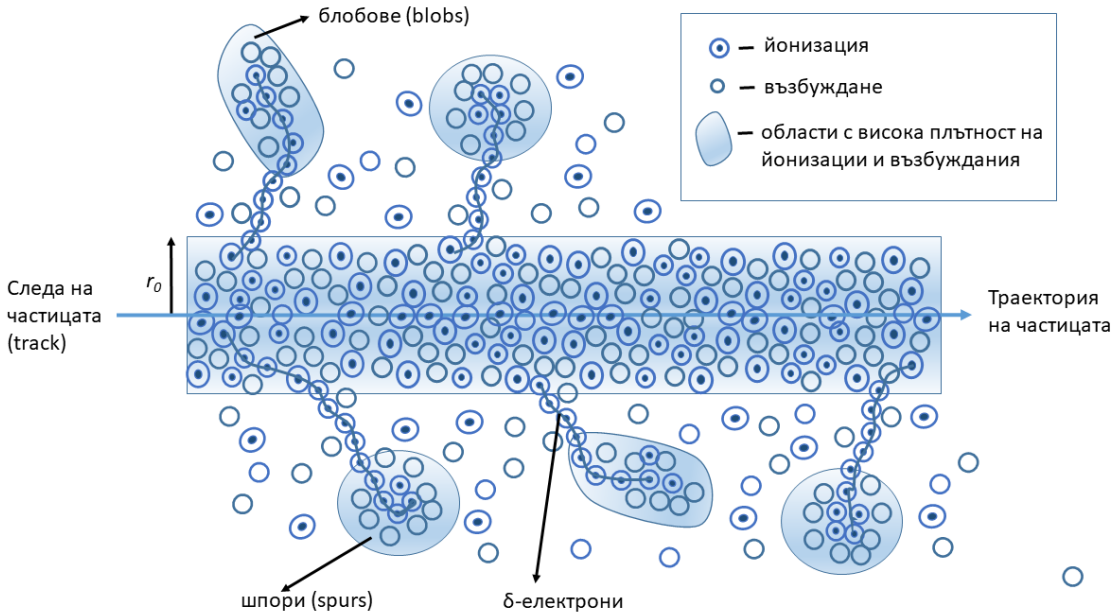
Под форма на сцинтилационния импулс тук ще разбираме разпределението във времето на броя фотони, излъчени от органичен сцинтилатор при спиране на заредена частица в него. Това разпределение има бърза и бавна компонента, както е показано на Фиг. II.4. Ще обърнем внимание на процесите, които формират двете компоненти, тъй като те имат основно значение както за разбиране на сложния процес на излъчване на светлина от органичните сцинтилатори, така и за неговите приложения.

За обяснение на формата и продължителността на сцинтилационния импулс T. A. King и др. 1966 предлагат модел, базиран на анализ на структурата на следата на заредените частици в органичните молекули (track-structure interpretation). В този модел се обръща основно внимание на пространственото разпределение на възбужданията и йонизациите и на неговата кинетика. Следвайки описанието на Laustriat 1968, на Фиг. II.5 са показани схематично основните структури в средата, които се появяват при преминаване на силно йонизираща частица (например α-частица с енергия 5 MeV). По протежение на траекторията на частицата се наблюдава област с висока плътност на йонизации и възбуждания, които формират нейната следа (track). Тази област се формира преимуществено от преки кулонови взаимодействия; нейният начален радиус (r_0) е типично от порядъка на няколко молекулни размера и се променя с времето след преминаване на частицата. Високоенергетични δ-електрони, образувани в следата на частицата, могат да отнесат енергия от тази област и при своето спиране да образуват отдалечени и локализирани области (blobs



Фигура II.4: **Опростено представяне на формата на сцинтилационния импулс от органични сцинтилатори. Общият сцинтилационен импулс се формира от фотоните от бързата (fluorescence или prompt fluorescence) и бавната компонента (delayed fluorescence) на сцинтилационната светлина.**

and spurs, вж. Фиг. II.5), които също имат висока плътност на йонизациите и възбужданията. Останалата част от пространството около следата на частицата е със съществено по-ниска плътност на йонизациите и възбужданията.



Фигура II.5: **Схематично представяне на структурата на следата на силно йонизираща частица, преминаваща през органичен сцинтилатор.**

Високовъзбудени синглетни молекулни състояния S_i могат да се образуват в средата в резултат на възбуждане от йонизиращата частица или рекомбинация на електрони и йони. Високовъзбудени триплетни състояния T_i се населяват чрез три

основни механизма: рекомбинация на електрон-йонни двойки (доминиращ), директно възбуждане от йонизиращата частица и интерсистемен преход от синглетни към триплетни състояния. Когато говорим за формирането на триплетните състояния, трябва да се отбележи, че освен директното възбуждане на S_i и T_i състояния, при йонизацията се създават и голям брой свободни електрони и положителни йони. При последващата рекомбинация се образуват нови възбудени молекули, като поради статистическото разпределение на спиновете при рекомбинацията (spin statistical recombination) значителна част от тези възбуждания имат триплетен характер. Това е така, защото след рекомбинацията е възможно едно крайно синглетно състояние (с пълно спиново квантово число S и проекция на спина M_S съответно $S = 0$ и M_S=0) и три триплетни състояния (с квантови числа съответно (S=1, M_S=1), (S=1, M_S=0) и (S=1, M_S=-1). Ако спиновете на рекомбиниращите електрон и йон са напълно случайни и некорелирани, и четирите крайни спинови конфигурации са еднакво вероятни. Затова често се приема, че при рекомбинационни процеси приблизително 25% от получените възбудени състояния са синглетни, а около 75% са триплетни. Реалното съотношение обаче може да зависи от конкретния материал и механизма на възбуждане. Допълнителен източник на триплетни състояния, макар и с по-малка тежест от рекомбинацията, когато става дума за преминаване на заредени частици, е процесът на интерсистемен преход (inter-system crossing, Фиг. II.3).

Какво ще стане с високовъзбудените синглетни и триплетни състояния S_i и T_i, в голяма степен се определя от това, в област с каква плътност на възбужданията се намират те. Ако тези състояния са в област с малка плътност на възбужданията (вж. Фиг. II.5) те с голяма вероятност могат да релаксират вибрационно до първите възбудени нива S_1 и T_1. Ако състоянията са в област с голяма плътност на възбужданията, там стават вероятни допълнителни реакции между самите възбудени състояния, като:

- **Йонизационно гасене на синглетни състояния**: Ако възбудените синглетни състояния са в трека, шпорите или блобовете, там има висока концентрация на други молекули, които са йонизирани (I^+) или във възбудени състояния. Тогава стават вероятни реакции от типа [Laustriat 1968]:

$$S_n + S_m \rightarrow S_0 + [I^+ + e^-] \tag{II.4}$$

$$S_n \xrightarrow{\mathbf{E}} I^+ + e^- \tag{II.5}$$

  където $\mathbf{E}$ е електрично поле, създадено от близки йони. И в двата случая по-горе енергията на възбудените състояния S_n се губи за йонизация на средата, вместо да се трансформира до S_1 състояние и да се излъчи като светлина. Този процес се нарича *йонизационно гасене*; той води до намаляване на ефективността на органичните сцинтилатори и до нелинейност на техния светлинен отклик

(вж. раздел II.5 по-долу). Ще отбележим още, че при рекомбинация на йонизираните молекули (I^+) се образуват преимуществено триплетни състояния по описания по-горе механизъм на разпределение на спиновете.

- **Повишена триплетна анихилация**: От казаното дотук става ясно, че в областите с висока концентрация на йонизации и възбуждания може да се очаква много по-висока концентрация на най-нисколежащите триплетни състояния T_1 в сравнение с останалата част на пространството. Тогава в тези области стават вероятни реакции от типа [Laustriat 1968]:

$$T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0 \tag{II.6}$$

$$T_1 + T_1 \rightarrow T_1 + S_0 \tag{II.7}$$

$$T_1 + T_1 \rightarrow 2S_0 \tag{II.8}$$

Първата от тези реакции (Ф-ла II.6) е споменатата по-горе триплетна анихилация, която води до образуване на S_1 състояние. Тя е в основата на забавената флуоресценция и формира бавната компонента на сцинтилационния импулс.

Бързата компонента на сцинтилационния импулс се формира от синглетните състояния. След бърза вибрационна релаксация с продължителност от порядъка на пикосекунди част от състоянията S_i релаксират до първото възбудено състояние S_1, което снема възбуждането си чрез флуоресценция. За описание на формата на импулса на бързата компонента T. A. King и др. 1966 предлагат кинетично-дифузионно моделиране на пространствено-времевата еволюция на синглетните възбуждания. Нека $N_S(0)$ е общият брой възбудени S_1 състояния от първичната и вторичните йонизиращи частици. Ако приемем, че тези състояния са формирани в цилиндрична област около траекторията на частицата и ако с $c_S(r,t)$ означим пространствената плътност на S_1 състоянията на разстояние r от траекторията на частицата в момент t, то еволюцията на $c_S(r,t)$ може да се опише с уравнението [T. A. King и др. 1966]:

$$\frac{\partial c_S(r,t)}{\partial t} = D_S \, \nabla_r^2 c_S(r,t) - \frac{1}{\tau_S} \, c_S(r,t) \quad , \tag{II.9}$$

където D_S е коефициентът на дифузия на S_1 състоянията в сцинтилатора и τ_S времето на живот на тези състояния. Първият член в дясната страна на равенството отчита дифузията на S_1 в матрицата на сцинтилатора, а вторият член тяхното разпадане. Общият брой синглетни възбуждания $N_S(t)$, образувани от една йонизираща частица, се получава чрез интегриране на уравнение II.9 по цялото пространство и за целия интервал (0,t) [T. A. King и др. 1966]:

$$N_S(t) = N_S(0) \; e^{-\frac{t}{\tau_S}} \quad . \tag{II.10}$$

Съответно интензитетът на бързата сцинтилационна компонента $I_p(t)$, дефиниран като брой фотони, излъчени в момент t при спиране на дадена заредена частица, се дава с [T. A. King и др. 1966]:

$$I_p(t) = I_{p,0} e^{-\frac{t}{\tau_S}} \quad . \tag{II.11}$$

Следователно интензитетът на бързата компонента на сцинтилационния импулс намалява експоненциално с времеконстанта, равна на времето на живот на флуоресцентните състояния. Типични времена на живот на S_1 състоянията са от порядъка на τ= 1-10 ns [Birks 1964].

Бавната компонента на сцинтилационния импулс се дължи основно на забавената флуоресценция, съответно на триплет-триплетната анихилация: $T_1+T_1 \rightarrow S_1+S_0$ (Ф-ла II.6). T. A. King и др. 1966 показват, че тя също може да се опише с кинетично-дифузионното уравнение, написано този път за функцията на разпределение на забавените синглетни състояния $c'_S(r,t)$, формирани чрез триплет-триплетна анихилация:

$$\frac{\partial c'_S(r,t)}{\partial t} = D_S \nabla_r^2 c'_S(r,t) - \frac{1}{\tau_S} c'_S(r,t) + k_{tt}\, c_T^2(r,t) \quad , \tag{II.12}$$

където членът $k_{tt}\, c_T^2(r,t)$ описва честотата на производство (source term) на 'забавени' S_1 състояния, т.е. такива, получени чрез $T_1 - T_1$ анихилация. Другите членове в уравнението са както във Ф-ла II.9. Уравнението се решава с начално условие $c'_S(r,0) = 0$, което отчита, че веднага след йонизацията не са налични синглетни състояния, получени чрез $T_1 - T_1$ анихилация [T. A. King и др. 1966].

Уравнение II.12 е частно диференциално уравнение, което в общия случай се решава числено. В някои частни случаи, при специфични предположения за размера и формата на следите и за източника ($k_{tt}\, c_T^2(r,t)$), са получени аналитични изрази за формата на бавната компонента (вж. например T. A. King и др. 1966; Laustriat 1968; Daniel Blanc и др. 1964). Сравнения с експериментални данни показват, че тези решения успяват да възпроизведат формата на бавната компонента на сцинтилационния импулс [T. A. King и др. 1966]. Например в работата на Laustriat 1968 е изведен аналитичен израз за формата на бавната компонента на сцинтилационния импулс $I'_d(t)$ за еднокомпонентен сцинтилатор, валиден за времена, много по-дълги от времето за изсветване на бързата компонента (τ_s):

$$I'_d(t) \simeq \eta_S \frac{N}{\left[1 + A \ln\left(1 + t/t_a\right)\right]^2 \left(1 + t/t_a\right)} \quad , \tag{II.13}$$

където η_S е константа, а параметрите N и A се получават при решението на уравнение II.12 и представляват характеристики на отделния сцинтилатор. По смисъл N задава времевата скала за продължителността на бавната компонента, а A характеризира ефективността на $T_1 - T_1$ анихилацията по време на пространственото

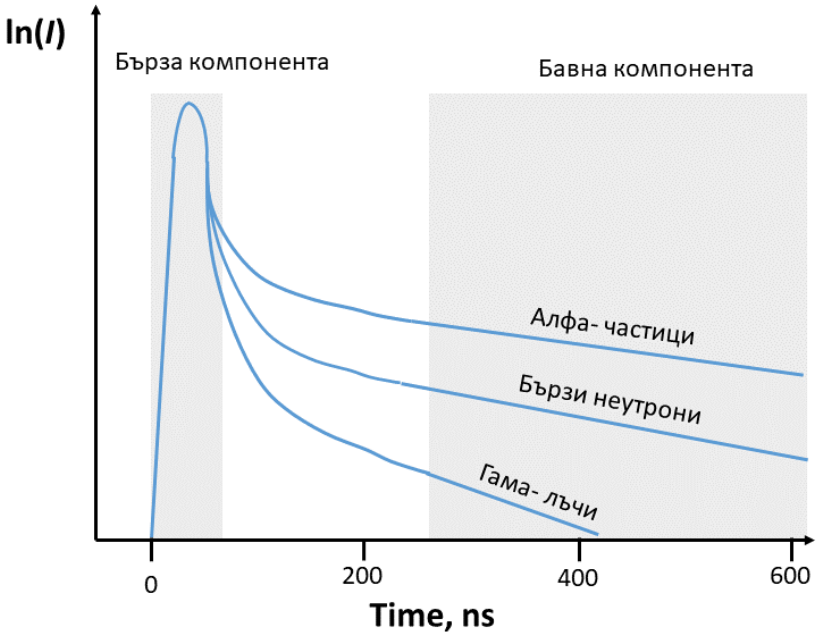
и времевото развитие на трека на частицата [Laustriat 1968]. В същата работа се обръща внимание от теоретична гледна точка на това, че формата и продължителността на бавната компонента зависят от наличието на кислород в сцинтилатора. Този ефект е наблюдаван експериментално преди това и е отбелязан специално в изследването на F. D. Brooks и др. 1960. Поради своята електроотрицателност и поради това, че основното състояние на молекулата му е триплетно, кислородът осигурява допълнителни канали за много ефективно разреждане на всички възбудени състояния. Например в течни сцинтилатори, в които има разтворен кислород, бавната компонента е много по-малка, отколкото в същите сцинтилатори без разтворен кислород [Laustriat 1968].

От казаното дотук става ясно, че макар времената на живот на възбудените синглетни и триплетни състояния да не зависят от вида на възбуждащата частица, продължителността и формата на сцинтилационния импулс зависят силно от нея. Тази зависимост се обуславя от спирачната способност на частицата, която определя плътността на възбудените състояния по протежение на нейната траектория. При сцинтилациите, предизвикани от частици с голяма спирачна способност, йонизационното гасене и $T_1 - T_1$ анихилацията играят много голяма роля. Обратно, при сцинтилации от частици с малка спирачна способност тези ефекти са съществено по-слаби. Така например при високоенергетични β-частици в сцинтилатор може напълно да отсъства областта с висока плътност на йонизациите и възбужданията по протежение на голяма част на трека (вж. Фиг. II.5) и да се образуват само блобове и шпори.

II.4 Разделяне по форма на импулса

Разделянето по форма на импулса (pulse-shape discrimination, PSD) представлява набор от експериментални похвати, които целят да се идентифицира типът на заредената частица по предизвиканата от нея сцинтилация в органичен сцинтилатор. Тези похвати претърпяват бурно развитие веднага след като Wright 1956 наблюдава експериментално, че има съществена разлика във формата на импулсите, получени при облъчване на антрацен с α- и β-частици, и подчертава, че импулсите от α-частиците са с по-голяма продължителност от тези на β-частиците. Впоследствие F. Brooks 1959 предлага това свойство да се използва за разделяне на импулсите от неутрони и гама- кванти с цел дискриминиране на последните и създава специализирана за това детекторна система. F. D. Brooks и др. 1960 провеждат изследвания върху синтеза на пластмасови сцинтилатори, които да имат изявени PSD свойства и получават такъв на поливинилтолуенова основа (т. нар. plastic 77, предлаган на пазара по-късно като NE 150 от Nuclear Enterprises). След това Bollinger и др. 1961 разработват специална експериментална система и провеждат изследвания, с които показват, че импулсите, предизвикани от α-частици, бързи неутрони и γ-кванти в стилбен се различават съществено по своята продължителност. Резултатите от тези

изследвания са илюстрирани на Фиг. II.6 и показват ясно, че докато бързите компоненти на импулсите са относително еднакви, бавните компоненти са различни и съответно имат различна тежест в общия сцинтилационнен импулс.



Фигура II.6: **Форма на сцинтилационните импулси от α-частици, бързи неутрони и γ-кванти в стилбен. Адаптирано от Bollinger и др. 1961.**

Voltz, Silva и др. 1966 предлагат теоретичен модел за описание на зависимостта на специфичната луминесценция $\frac{dL}{dx}$ (количеството светлина, излъчена на единица пробег) от спирачната способност $\frac{dE}{dx}$ и заряда на спиращата се частица. Те показват, че наблюдаваните на Фиг. II.6 разлики в бавната компонента на импулсите могат да бъдат обяснени, като се отчете различната плътност на възбужданията и йонизациите по протежение на траекторията на частицата. Този анализ се съгласува със съвременното разбиране за този процес: колкото по-голяма енергия отдава локално частицата (т.е. колкото по-голяма е спирачната ѝ способност), толкова по-голяма е плътността на йонизациите и възбужданията по траекторията на частицата (вж. Фиг. II.5). Оттам нараства вероятността за T_1-T_1 анихилация (Ф-ла II.6) и съответно се увеличава бавната компонента на сцинтилационния импулс. Това се вижда ясно на Фиг. II.6: бавната компонента е най-голяма за $\alpha-$частиците, по-малка за откатните протони, образувани чрез n-p разсейване от бързите неутрони, и най-малка за γ-квантите. В практиката за определяне на типа на йонизиращата частица се използват отношенията R_{PSD} на частта от импулсите, принадлежащи на бавната и бързата компонента (I_d и I_p, съответно) или техни производни:

$$R_{\mathrm{PSD}} = \frac{I_d}{I_p} \quad . \tag{II.14}$$

Първите пластмасови сцинтилатори, разработени за измервания с разделяне по форма на импулса, имат редица недостатъци, като: относително нисък принос

на бавната компонента (I_d) към общото количество светлина в сцинтилационния импулс, нестабилност и промяна (загуба) на характеристиките във времето и др. Тези проблеми до голяма степен са решени в съвременните им аналози, което се дължи на големия обем изследователска работа в тази област на органичната химия.

Обзор на съвременните постижения в областта на синтеза на качествени пластмасови сцинтилатори с добри PSD свойства е публикуван в Zaitseva и др. 2021. Тези сцинтилатори намират широко приложение за детектиране на бързи неутрони. Използва се n-p разсейване на бързите неутрони върху ядрата на водородните атоми, които се съдържат в пластмасовия сцинтилатор. При тази реакция се образуват откатни протони директно в обема на пластмасовия сцинтилатор, което води до висока ефективност за тяхното регистриране. PSD свойствата се използват в случая за дискриминация на импулси от гама-кванти, които могат да са излъчени от неутронния източник и/или от естествени γ-източници. По този начин се осигурява нисък фон и висока чувствителност за регистрация на бързи неутрони. За детектиране на бавни неутрони с пластмасови сцинтилатори се използва (n,α) реакция върху ядра на ^{10}B или ^{6}Li:

$$^{10}\mathrm{B} + n \rightarrow ^{7}\mathrm{Li} + \alpha + 2.79\ \mathrm{MeV} \tag{II.15}$$

$$^{10}\mathrm{B} + n \rightarrow ^{7}\mathrm{Li}^{*} + \alpha + 2.31\ \mathrm{MeV};\quad ^{7}\mathrm{Li}^{*} \rightarrow ^{7}\mathrm{Li} + \gamma\ (0.48\ \mathrm{MeV}) \tag{II.16}$$

$$^{6}\mathrm{Li} + n \rightarrow ^{3}\mathrm{H} + \alpha + 4.78\ \mathrm{MeV} \tag{II.17}$$

В пластмасовите сцинтилатори се добавят ^{10}B или ^{6}Li, като в този случай се използва α/γ PSD за постигане на нисък фон и висока чувствителност. Систематично изложение на методите за синтезиране на такива сцинтилатори и техните свойства е публикувано от Zaitseva и др. 2021.

Голяма част от изследванията, описани в тази работа, са насочени към разработване на методи за приложение на PSD свойствата на органични сцинтилатори (пластмасови или течни) за измерване на ^{222}Rn и неговите продукти на разпадане. В Глава IV.3 е направен обзор на експерименталните методи за PSD измервания, които са използвани в тези изследвания.

II.5 Йонизационно гасене и нелинейност на светлинния отклик на органични сцинтилатори

Както беше споменато по-горе, йонизационното гасене е процес, при който не цялата енергия на възбудените състояния, депозирана от йонизиращата частица, се превръща в сцинтилационна светлина (вж. Ф-ли II.4 и II.5 и текста към тях). То възниква при висока локална концентрация на възбудените и йонизираните молекули по траекторията на частицата, и в блобовете и шпорите (вж. Фиг. II.5), където стават вероятни взаимодействия между възбудените молекули, които водят до загуба на енергия на възбудените състояния по нерадиационни пътища. В резултат

полученият светлинен сигнал е по-малък от очаквания въз основа на депозираната енергия. Ефектът се наблюдава при всички органични сцинтилатори и е особено значим при високойонизиращи частици и нискоенергийни електрони. Например поради йонизационното гасене светлинните отклици L (общото количество сцинтилационна светлина) получен при спирането на електрони, протони и α-частици, всеки с енергия 5 MeV, ще се отнасят като L_e:L_P:L_α= 10:5:1. В контекста на измерванията на ^{222}Rn и неговите КПР това например означава, че α-частица с енергия 5 MeV и β-частица с енергия 500 keV ще дадат сцинтилационни сигнали с приблизително еднакви амплитуди. Това прави на практика невъзможна α/β дискриминацията по амплитуда на импулсите при този тип измервания, въпреки големите разлики в депозираните енергии.

Йонизационното гасене е много важно за сцинтилационните измервания с органични сцинтилатори. За слабо йонизираща частица (например електрон с енергия 1 MeV) възбужданията и йонизациите на молекулите са типично през няколко молекули и вероятността за взаимодействие между тях е пренебрежима [Birks 1964]. При тези условия светлинният добив L е пропорционален на отдадената в сцинтилатора енергия E [Birks 1964]:

$$L = SE \quad , \tag{II.18}$$

където S е т. нар. абсолютна сцинтилационна ефективност (absolute scintillation efficiency). В диференциална форма горното уравнение има вида:

$$\frac{dL}{dx} = S\frac{dE}{dx} \quad , \tag{II.19}$$

където $\frac{dL}{dx}$ е количеството светлина, излъчена на единица дължина от пробега на частицата, а $\frac{dE}{dx}$ е спирачната ѝ способност в тази част от трека ѝ. Когато спирачната способност, отдадената енергия и плътността на йонизациите и възбужданията на средата се увеличат, се нарушава линейността на светлинния отклик и количеството излъчена светлина L престава да бъде (линейна) функция само на депозираната енергия. По-конкретно, може да се запише, че:

$$L = L\left(E, \frac{dE}{dx}\right) \quad , \tag{II.20}$$

т.е. L е функция на отдадената енергия в сцинтилатора E и на спирачната способност $\frac{dE}{dx}$ на частицата.

Разглеждайки процеси на гасене, свързани с възбужданията на единична молекула, Birks 1964 предлага полуемпиричен модел за описание на нелинейността на

светлинния отклик, според който:

$$\frac{dL}{dx} = S\frac{\frac{dE}{dx}}{1 + k\mathrm{B}\frac{dE}{dx}} \quad , \tag{II.21}$$

където kB е т. нар. константа на Birks. Интегралната формула на Birks има вида:

$$L(E) = S\int_0^E \frac{dE'}{1 + k\mathrm{B}\left(\frac{dE'}{dx}\right)} \quad . \tag{II.22}$$

Това е най-често използваният модел за описание на нелинейността на светлинния отклик на органични сцинтилатори. В него константата kB теоретично се приема за характеристика на съответния сцинтилатор (или на съответната проба при течно-сцинтилационни измервания) и може да бъде определена чрез техниката за вариране на ефективността в TDCR измерванията [Broda и др. 2007]. Параметрите S и kB на дадена течно-сцинтилационна проба могат да бъдат определени и с помощта на Compton-TDCR измервания [Péron и др. 1994; P. Cassette и Do 2008; Sabot, C. Dutsov, P. Cassette, K. Mitev и др. 2024; Todorov, P. Cassette, V. Jordanov и др. 2025]. Общоприето е схващането, че йонизационното гасене се отразява преимуществено на бързата компонента на сцинтилационния импулс и съществено по-слабо на бавната компонента.

Wright 1953 включва в разглежданията на йонизационното гасене и процеси между две възбудени състояния (вж. например Ф-ли II.4 и II.5). Той предлага следния израз за специфичния светлинен отклик:

$$\frac{dL}{dx} = \frac{p}{a}\ln\left[1 + \frac{a}{p+k}\left(\frac{dE}{dx}\right)\right] \quad , \tag{II.23}$$

където p, k, a са константи, отчитащи съответно относителните вероятности за едно- и двумолекулна анихилация.

Voltz, Silva и др. 1966 предлагат модел за оценка на светлинния отклик, в който се моделират поотделно процесите на йонизационно гасене на бързата и бавната компонента на сцинтилационната светлина. Те получават отделни изрази за светлинния отклик при регистрация на бързи електрони и на други частици. За бързи електрони изразът е:

$$\frac{dL}{dx} = S\left\{\frac{1}{W_s}\left(\frac{dE}{dx}\right)\exp\left[-B_s\frac{dE}{dx}\right] + \alpha\frac{\Phi_t}{W_t}\left(\frac{dE}{dx}\right)\exp\left[-B_t\Phi_t\frac{dE}{dx}\right]\right\} \tag{II.24}$$

и за тежки частици:

$$\frac{dL}{dx} = S\left\{\frac{1-F_s}{W_s}\left(\frac{dE}{dx}\right)\exp\left[-B_s(1-F_s)\frac{dE}{dx}\right]+\frac{F_s}{W_s}\left(\frac{dE}{dx}\right)+\alpha\frac{\Phi_t}{W_t}\left(\frac{dE}{dx}\right)\exp\left[-B_t\Phi_t\frac{dE}{dx}\right]\right\} \tag{II.25}$$

В горните уравнения S, W_s, B_s, F_s, α, W_t, B_t и Φ_t са константи, специфични за съответния сцинтилатор и съответния тип частица. Следва да отбележим, че наличието на толкова много параметри, които трябва да бъдат определени експериментално, затруднява приложението на този модел.

D. Blanc и др. 1962 формулират обща теория на йонизационното гасене на базата на кинетичното уравнение. Съгласно този подход йонизиращата частица създава възбуждания в средата, за които се приема, че дифундират радиално спрямо трека ѝ и водят до флуоресценция или дисипират чрез йонизационно гасене. Общото уравнение, описващо плътността на възбудените състояния $n(r,t)$ в точка M на разстояние r от трека на частицата в момент t, се дава с [D. Blanc и др. 1962]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n - f(r,t)n - g(r,t)n^2 - \sum_{j=3}^{\infty} h_j(r,t)n^j + R(r,t) \quad , \tag{II.26}$$

където D е коефициентът на дифузия на възбудените състояния S_1, f, g, n и $h_j(r,t)$ са вероятностите за едномолекулно, двумолекулно и j-молекулно йонизационно гасене и $R(r,t)$ е броят флуоресцентни фотони, абсорбирани за единица време в единица обем около т. M. D. Blanc и др. 1962 получават решения на горното уравнение, като пренебрегват само j-молекулното гасене, което представлява най-общия от всички разгледани по-горе модели. Birks 1964 подчертава, че решенията на D. Blanc и др. 1962 могат да се сведат до посочените по-горе емпирични модели и в частност до Ф-ла II.21 при определени приближения. Това показва, че процесът на йонизационно гасене е много сложен и включва много компоненти и реакции и означава, че на предложените емпирични формули за неговото описание трябва да се гледа в по-голяма или по-малка степен като на приближения. Допълнително затруднение за експерименталното изучаване на процеса на йонизационно гасене е фактът, че лазерната спектроскопия (например pump-probe laser spectroscopy) не е директно приложима в този случай. Това се дължи на обстоятелството, че при възбуждане с лазер средата се възбужда относително хомогенно и липсват характерните за йонизиращите частици области с голяма концентрация на йонизации и възбуждания, показани на Фиг. II.5. Въпреки отбелязаните недостатъци на емпиричните модели, те се използват широко, тъй като отчитането на йонизационното гасене е важно за практиката, например в абсолютното измерване на активност по TDCR метода [Broda и др. 2007].

Следва да отбележим още, че йонизационното гасене е важно за сравняването на светлинния отклик на сцинтилаторите при преминаване на различни типове час-

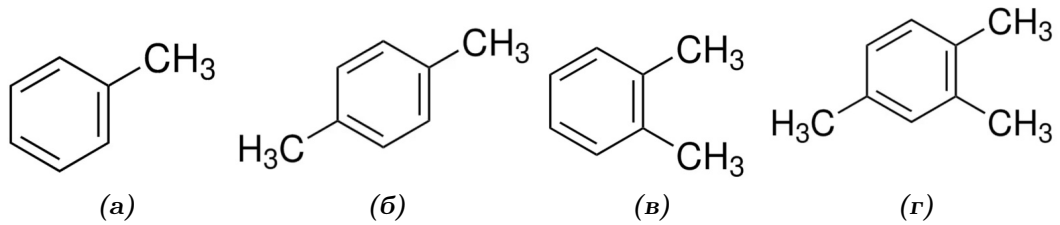
тици през тях, но е важно също и за описание на процеса на детектиране на даден тип частица, която се забавя в сцинтилатора. Така например, при TDCR измервания на нискоенергийни β-източници като ^{3}H, когато енергията на β-частиците намалее, например под 10 keV, спирачната им способност нараства силно и ефектът на йонизационно гасене се проявява много по-силно, отколкото при по-високи енергии. За да бъде отчетен този ефект, се налага да се използва някой от горните модели; най-често това е формулата на Birks (Ф-ла II.22). Тук възниква допълнително затруднение, тъй като моделите за пресмятане на спирачната способност по теорията на Бете-Блох не дават задоволителна точност за енергия на електроните под 10 keV. Например, програмата ESTAR на NIST за пресмятане на спирачна способност и пробег на електрони не прави пресмятания за енергии, по-ниски от 1 keV [Berger и др. 2005]. В тези случаи за целите на течно-сцинтилационните измервания се използват специализирани пресмятания на спирачната способност за ниски енергии, като например тези на Tan и др. 2012.

II.6 Дву- и трикомпонентни органични сцинтилатори. Практически аспекти

Дотук разглежданията ни неявно предполагаха органичен сцинтилатор, съставен от един компонент. Такива сцинтилатори са органични кристали (антрацен, транс-стилбен), течности (ксилен) или пластмасови сцинтилатори (например полистирен, макар и с не особено изявени сцинтилационни свойства). В практиката обаче повечето използвани сцинтилатори са дву- или трикомпонентни. Тези сцинтилатори са се наложили поради отличните си свойства и поради възможността да се подбира дължината на вълната на излъчената светлина съобразно чувствителността на фотокатода на използваното ФЕУ. Състоят се от основно вещество (разтворител, solvent), първичен сцинтилатор (scintillator, primary fluor или primary dye) и (понякога) вторичен сцинтилатор (преобразовател на дължината на вълната, secondary fluor или wavelength shifter). Ролята на основното вещество е да разтвори хомогенно първичния и вторичния сцинтилатор, да приеме енергията, отдадена от йонизиращата частица и ефективно да предаде възможно най-голяма част от нея на първичния сцинтилатор. Ролята на първичния сцинтилатор е да приеме енергията от основното вещество и да излъчи възможно най-голяма част от нея под формата на светлинни фотони. Обикновено неговата концентрация е много по-малка от тази на основното вещество, което прави малко вероятно директното му възбуждане от йонизиращата частица и също така прави целия сцинтилатор прозрачен за собственото му лъчение. Ролята на вторичния сцинтилатор е да погълне излъчените от първичния сцинтилатор фотони и да преизлъчи погълнатата енергия под формата на фотони с по-ниска енергия, чиято дължина на вълната е в областта на максималната чувствителност на използваните ФЕУ. Концентрацията на вторичния сцинтилатор типично е мно-

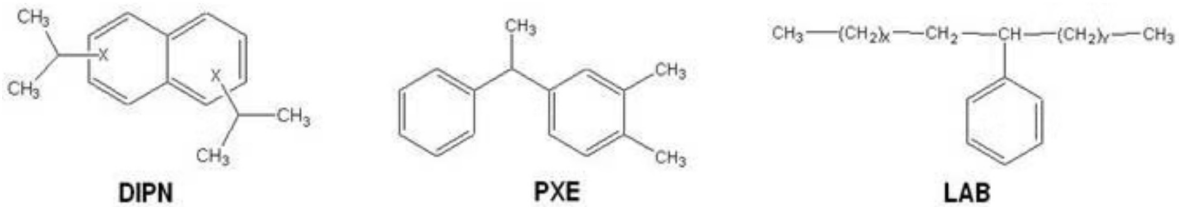
го по-малка от тази на първичния. Спектърът на излъчване на сцинтилатори с две компоненти е много близък до спектъра на първичния сцинтилатор. Спектърът на излъчване на сцинтилатори с три компоненти е много близък до спектъра на вторичния сцинтилатор.

Агрегатното състояние на сцинтилатора се определя от избора на основното вещество. Съществуват течни, пластмасови и кристални сцинтилатори. Под течносцинтилационен коктейл ще разбираме дву- или повече компонентен органичен сцинтилатор, в който основното вещество (разтворител) е в течна фаза. Често използвани като разтворители в коктейлите са: толуен (Фиг. II.7а), пара- и орто-ксилен (Фиг. II.7б и II.7в) и псевдокумен (Фиг. II.7г). Тези разтворители са опасни при вдиш-



Фигура II.7: **Органични съединения, които се използват често за основни вещества в течни сцинтилатори. а- Толуен (Toluol, Toluene); б - Пара-ксилен (Para-xylene, 1,4-dimethylbenzene), в - Орто-ксилен (Ortho-xylene, 1,2-dimethylbenzene), г- псевдокумен (Pseudocumene, 1,2,4-trimethylbenzene).**

ване и при абсорбиране през кожата. Те имат високо налягане на наситените пари и са силно запалими с температура на възпламеняване от 5 до 50 ^{O}C. Съхранението им в лаборатории по правило е ограничено и при работа с тях трябва да се използват химически камини. В съвременната практика класическите коктейли се използват по-рядко, но въпреки това псевдокуменът се среща често, включително в популярни търговски коктейли, като FilterCount^{TM}, Insta-Gel^{TM} и др. По-новото поколение



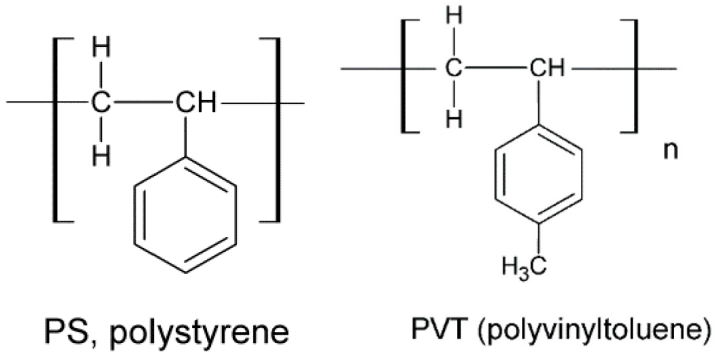
Фигура II.8: **Основни вещества, които са по-безопасни и се използват в съвременните течно-сцинтилационни коктейли. a - DIPN (diisopropylnaphthalene); b- PXE (phenyl-ortho-xylylethane); c - LAB (linear alkylbenzene). Структурните формули и наименованията на съединенията са съгласно каталога на производителя Revvity.**

.

основни вещества от типа на DIPN, PXE, LAB (Фиг. II.8) се отличава със съществено

по-ниско налягане на наситените пари и с по-висока температура на възпламеняване (над 140 ^{O}C). Затова те се използват широко в съвременните комерсиални течно-сцинтилационни коктейли. Например основното вещество в коктейлите от серията Ultima Gold е DIPN.

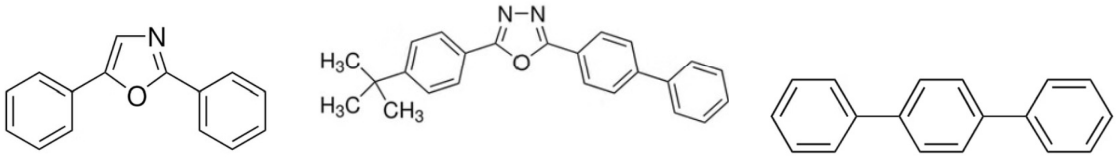
Като основно вещество в пластмасовите сцинтилатори обикновено се използва полистирен (Фиг. II.9а) или поливинилтолуен (Фиг. II.9б). За основно вещество в сцинтилатори с кристална структура се използват транс-стилбен, антрацен или нафталин (Фиг. II.2).



(а) *(б)*

Фигура II.9: **Органични съединения, които се използват за основни вещества в пластмасови сцинтилатори. а- Полистирен (полистирол, polystyrene, PS, Poly(1-phenylethylene)); б - Поливинилтолуен (Polyvinyltoluene, PVT).**

Като първични сцинтилатори се използват органични съединения като PPO (Фиг. II.10а), Butyl-PBD (Фиг. II.10б) или пара-терфенил (Фиг. II.10в). Тези съединения се използват и в течни, и в пластмасови сцинтилатори. Има обаче съществена разлика в концентрациите им, когато се използват за разделяне по форма на импулса. Съгласно Zaitseva и др. 2021 и цитираната там литература, при масова част на



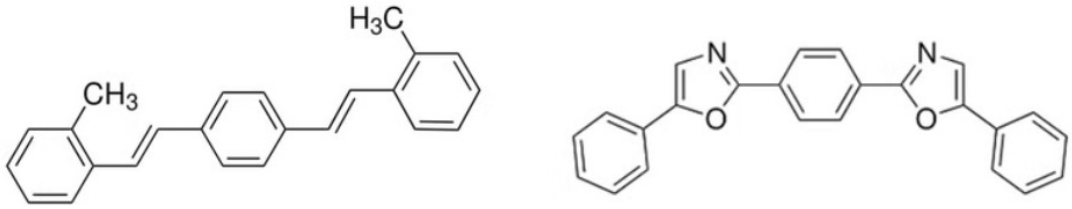
(а) *(б)* *(в)*

Фигура II.10: **Органични съединения, които се използват като първични сцинтилатори. а- PPO (2,5-Diphenyloxazole); б - Butyl-PBD (2-(4-tert-butylphenyl)-5-(4-phenylphenyl)-1,3,4-oxadiazole, b-PBD); в - p-Terphenyl (1,4-Diphenylbenzene). Структурните формули и наименованията на съединенията са съгласно каталога на прозиводителите им Revvity (преди PerkinElmer) и Sigma-Aldrich.**

първичния сцинтилатор от порядъка на 1-2% в традиционните полимерни сцинтилатори се наблюдава много слаба забавена компонента. Оценките показват, че при такива концентрации молекулите на p-терфенил или PPO в пластмасите са разделени от средни разстояния ≈30-40 Å. Тези разстояния са достатъчно малки, за да

позволят радиативен пренос (излъчване и повторно поглъщане на фотон), както и определена част от нерадиативния пренос на енергия чрез механизма на Фьорстеровия дипол–диполен трансфер (Förster process), който протича на междумолекулни разстояния ≈20-60 Å [Вж. Zaitseva и др. 2021 и референциите там]. Що се отнася до триплетните състояния обаче, е установено теоретично и експериментално, че T_1-T_1 взаимодействията и триплетният пренос на енергия стават възможни едва при по-малки разстояния, от порядъка на 6-15 Å, при които има свързване на молекулните орбитали и електронен обмен по механизма на Декстър (Dexter process). В течностите такива разстояния могат да бъдат постигнати благодарение на високата молекулна подвижност и миграцията, което позволява пренос на енергия при относително ниски концентрации на първичния сцинтилатор — под 1–2%.

Ситуацията е различна при смесените твърди системи, които се състоят от излъчващи молекули на първичен сцинтилатор, пространствено ограничени в твърда матрица. Начинът за намаляване на междумолекулните разстояния в тези системи е увеличаването на концентрацията на първичния сцинтилатор. Първите пластмасови сцинтилатори с PSD свойства, при които е използвана висока концентрация на багрила, са получени като твърди разтвори на PPO и 9,10-дифенилантрацен (DPA) в полимерна матрица от поливинилтолуен (PVT). Високата разтворимост на PPO в ароматни разтворители позволява лесното получаване на течни и пластмасови разтвори, съдържащи високи концентрации на първичния сцинтилатор — до 30% масова част [Zaitseva и др. 2021]. Този подход е използван и в синтеза на пластмасовите сцинтилатори, изследвани в настоящата дисертация. Като вторични сцинтилатори



(а) *(б)*

Фигура II.11: **Органични съединения, които се използват като вторични сцинтилатори. а- Bis-MSB (1,4-bis[2-(2-methylphenyl)ethenyl]benzene); б - POPOP (1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzene). Структурните формули и наименованията на съединенията са съгласно каталога на производителя Revvity.**

най-често се използват Bis-MSB (Фиг. II.11а), POPOP (Фиг. II.11б) и други подобни. Те поглъщат фотоните, излъчени от първичния сцинтилатор, и преизлъчват фотони с по-ниска енергия и съответно по-голяма дължина на вълната. С помощта на подходящи вторични сцинтилатори може да се преобразува дължината на вълната на пластмасов сцинтилатор от λ_{max}= 380 nm (полимер + първичен сцинтилатор) до λ_{max}= 640 nm (полимер + първичен сцинтилатор + вторичен сцинтилатор

violanthrone) [Hamel 2021].

В ролята на референтен течносцинтилационен коктейл в лаб. МЙЛ на ФзФ на СУ се използва "класически" коктейл със съставки [P. Cassette 2015]: 7 g PPO, 0.7 g Bis-MSB (или butyl-PBD), 200 g нафталин (за по-добра PSD) и толуен до 1 L. Всички използвани вещества трябва да бъдат с висока чистота (scintillation grade).

Повечето радиоактивни проби, които се измерват чрез течно-сцинтилационни измервания, се намират в течна форма, обикновено разтворени във вода. Поради това, че водата не се смесва с ароматни органични разтворители, е необходимо към течносцитилационните коктейли да се добавят емулгатори (детергенти или повърхностно активни вещества, surfactants). Те позволяват водната проба да влезе в непосредствен контакт с ароматния разтворител чрез образуване на стабилна, прозрачна микроемулсия (micelle formation), която осигурява стабилни условия по време на течносцинтилационното измерване. Благодарение на повърхностно активните вещества коктейлите за водни проби могат да поемат голямо количество вода. Например коктейлът Ultima Gold LLT със съдържащите се в него повърхностно активни вещества може да приеме до 54% вода, според производителя Revvity. Трябва да се отбележи обаче, че наличието на повърхностно активни вещества променя формата и продължителността на сцинтилационния импулс на коктейла.

От всичко казано дотук можем да заключим, че преминаването на йонизираща частица през органичен сцинтилатор поставя началото на сложна последователност от най-разнообразни процеси. В случая на дву- или трикомпонентни сцинтилатори, енергията на частицата се предава на основното вещество на сцинтилатора, като формира високовъзбудени състояния S_N, T_N. Тези състояния релаксират до най-ниските възбудени състояния S_1 и T_1, които могат да достигнат до молекулите на първичния сцинтилатор чрез Förster resonance energy transfer (FRET) или Dexter electron-exchange transfer. Следвайки Voltz и Laustriat 1968 и Ch. Dutsov и др. 2021, можем да разгледаме следната приближена картина на тези процеси:

Процес	**Описание**
1. $S_1 \to S_0$ или $S_1 + S_0 \to S_0 + S_0$	безрадиационна релаксация на синглети;
2. $S_1 + S_0 \to S_0 + S_1$	пренос на енергия в основното вещество;
3. $T_1 \to S_0$	безрадиационна релаксация на триплети;
4. $S_1 + Q \to S_0 + Q$	химическо гасене на синглети;
5. $T_1 + Q \to S_0 + Q$	химическо гасене на триплети;
6. $T_1 + T_1 \to S_1 + S_0$	триплет-триплетна анихилация с интерсистемен преход;
7. $T_1 + T_1 \to T_1 + S_0$	триплет-триплетна анихилация, водеща до молекули в триплетно и основно състояние;

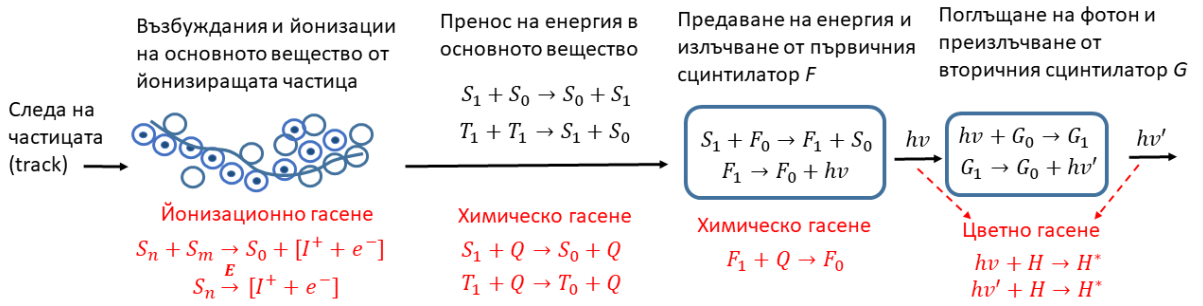
8. $S_1 + F_0 \rightarrow F_1 + S_0$ възбуждане на молекула на първичния сцинтилатор Förster process;

9. $F_1 \rightarrow F_0 + h\nu$ флуоресценция на първичния сцинтилатор с излъчване на фотон;

10. $F_1 \rightarrow F_0$ безрадиационна релаксация на първичния сцинтилатор;

11. $F_1 + Q \rightarrow F_0 + Q$ химическо гасене на първичния сцинтилатор.

На Фиг. II.12 е показана последователността от процесите в органичните сцинтилатори, които имат най-голямо отношение към излъчването на сцинтилационната светлина в трикомпонентен коктейл. Йонизиращата частица възбужда и йонизира предимно молекулите на основното вещество. Получените високовъзбудени състояния релаксират бързо до S_1, като могат да реагират и помежду си, което по същество води до йонизационното гасене (вж. също Ф-ли II.4 и II.5). Следва пренос на енергията в основното вещество и предаването ѝ на първичния сцинтилатор. Тук полезните реакции, които водят до излъчване на сцинтилационни фотони, са: т. 2, т. 8 и т. 9. Триплет-триплетната анихилация (т. 6), последвана от трансфер на енергия (т. 2) и процес на Фьорстер (т. 8 и т. 9), води до излъчване на забавени фотони (т.е. формира бавната компонента на сцинтилационния импулс). При трансфера на енергия



Фигура II.12: **Схематично представяне на последователността от процеси, съпътстваща излъчването на светлина от органичните сцинтилатори.**

към първичния сцинтилатор и неговото изсветване може да се получи химическо гасене (chemical quenching). Под химическо гасене се разбира процес, в който дадена молекула Q отнема енергията на възбуждането на основното вещество или първичния сцинтилатор и по този начин конкурира (и възпрепятства) отдаването на тази енергия под формата на светлина. Реакциите, свързани с химическо гасене, са отбелязани в т. 4, 5 и 11 и на Фиг. II.12. След излъчване на сцинтилационната светлина от първичния сцинтилатор ($h\nu$) е възможно тя да бъде погълната от вторичния сцинтилатор и да го възбуди. Той ще снеме възбуждането си с излъчване на фотони с по-малка честота ($h\nu'$). При тези процеси е възможно фотоните да се погълнат от някоя молекула H, намираща се вътре в сцинтилатора (Фиг. II.12). Това се нарича

цветно гасене (colour quenching) и се проявява най-често при оцветяване или потъмняване на сцинтилационния коктейл или пластмасовия сцинтилатор. Всички процеси на гасене водят до намаляване на ефективността на сцинтилационните измервания. Стареенето на органичните сцинтилатори често се свързва с един или няколко от следните процеси: повишено цветно гасене (потъмняване, оцветяване), повишено химическо гасене (дифузия на кислород в сцинтилатора) или намалена сцинтилационна ефективност (дифузия на първичния и/или вторичния сцинтилатор извън обема на основното вещество).

Трябва да се отбележи още, че при дву- и повече компонентните сцинтилатори се променят формата и продължителността на сцинтилационния импулс. Например в двукомпонентен сцинтилатор бързата компонента на сцинтилационния импулс не се описва непременно с една експоненциална функция, както във Ф-ла II.11, тъй като възбуждането първоначално възниква в основното вещество, а след това се прехвърля към първичния сцинтилатор, като процесът е с крайна продължителност. Този допълнителен етап на пренос променя времевия профил на бързата компонента и може да доведе до време на нарастване и/или сума от експоненциални членове в зависимост от относителните тежести на времето за пренос и времето на флуоресценция. За двукомпонентна система интензитетът на бързата сцинтилационна компонента $I_p''(t)$ може да бъде записан като [Birks 1964]:

$$I_p''(t) = n_{0S}\frac{a_{SF}/\tau_{fS} + 1/\tau_{tSF}}{1/\tau_S - 1/\tau_F}\left(e^{-t/\tau_F} - e^{-t/\tau_S}\right) \quad , \tag{II.27}$$

където n_{0S} е броят на молекулите на основното вещество, които първоначално са възбудени в момента $t = 0$, a_{SF} е частта от енергията на възбуждане на основното вещество, която се прехвърля към първичния сцинтилатор, τ_{fS} е времето на живот на възбудените състояния на основното вещество, τ_{tSF} е характерното време за безрадиационен пренос на енергия от основното вещество към първичния сцинтилатор, τ_F е времето на живот на възбудените състояния на първичния сцинтилатор, а τ_S е средното време на живот на синглетното състояние на разтворителя.

Една от основните цели на изследванията, описани в тази дисертация, е да се установи до каква степен възможността за разделяне по форма на импулса, присъща на органичните сцинтилатори, може да се използва за измерване на радон и неговите краткоживеещи продукти на разпадане.

Insight must precede application.

Max Planck

Глава III

Абсорбция на радиоактивни благородни газове в полимери

Една характерна черта на пластмасовите сцинтилатори от Глава II, както и на поликарбонатите, използвани в редица методи за измерване на радон, е, че те са полимерни материали, способни да абсорбират радиоактивни благородни газове от околната среда. Настоящата глава разглежда физичния модел на този процес и методите за характеризиране на абсорбционните свойства на полимерите. При формирането на полимера между молекулите му могат да останат свободни пространства, т.нар. свободен обем (free volume). В зависимост от свойствата и механизма на формиране на полимерния материал тези пространства могат да са достатъчно големи, че да позволят навлизане на газови молекули от околната среда в обема на полимера. Това свойство е в основата на редица приложения на полимерите като полимерни мембрани за разделяне на газове, опаковка на продукти и др. То има приложения и за радиоактивни благородни газове (РБГ), част от които са разгледани тук.

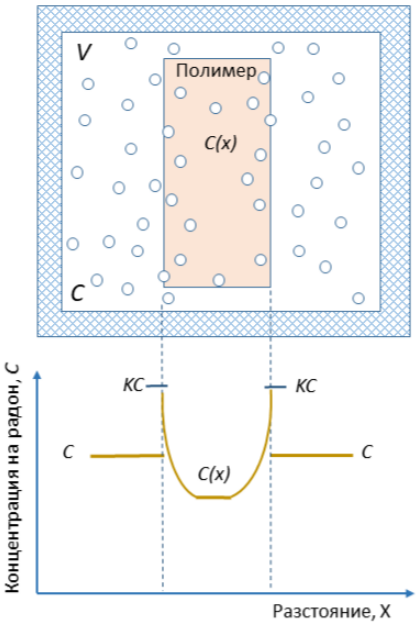
III.1 Количествено описание на абсорбцията на радиоактивни благородни газове в полимери

Качествено процесът на абсорбция на РБГ в полимерни материали може да бъде разделен на следните етапи:

- ⊙ Адсорбция на молекулите на газа на повърхността на полимера;
- ⊙ Разтваряне на газа в полимера;
- ⊙ Дифузия на газа в обема на полимера;
- ⊙ Напускане на молекулите на газа от повърхността на полимера.

Процесът е илюстриран схематично на Фиг. III.1.

Модел за количествено описание на процесите на сорбция и десорбция на радиоактивни благородни газове в полимери е предложен от D. Pressyanov, K. Mitev,



Фигура III.1: **Схематично представяне на абсорбцията на газ в полимерна матрица. Горе: при поставяне на полимера в среда, съдържаща РБГ, атомите на РБГ се захващат на повърхността на полимера и след това дифундират в неговия обем. Долу: Пример за един възможен профил на концентрацията на РБГ в полимера при разтворимост $K > 1$.**

Georgiev и Dimitrova 2009. В модела се приема, че когато полимерен образец е поставен в среда, която съдържа РБГ, атомите на газа достигат от околната среда до повърхността на полимера и могат да се захванат на нея. След това чрез Фикова дифузия атомите на РБГ проникват навътре в обема на полимера. Дифузията на благородния газ в обема на полимера се описва с уравнението на дифузията с отчитане на разпадането на РБГ [D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right) - \lambda n \quad , \tag{III.1}$$

където $n = n(x, y, z, t)$ е атомната концентрация на РБГ в полимера (т.е. брой атоми на РБГ в единица обем), λ е константата на разпадане на РБГ и D е коефициентът на дифузия на РБГ в материала на полимера. В практиката освен с коефициента на дифузия е удобно да се работи още с дължината на дифузия, която се дефинира като:

$$L_D = \sqrt{\frac{D}{\lambda}} \quad . \tag{III.2}$$

Физическият смисъл на дължината на дифузия е, че тя представлява характерното разстояние, на което атомите на РБГ проникват в полимера за време от порядъка на средното им време на живот $\frac{1}{\lambda}$.

За описание на захващането на РБГ за повърхността на полимера се използва величината коефициент на разтворимост (по-нататък само разтворимост), която се дефинира като:

$$K = \frac{n_0^+}{n_{\text{out}}} \quad , \tag{III.3}$$

където n_{0^+} е атомната концентрация на РБГ от вътрешната страна на повърхността на полимера и n_{out} е атомната концентрация на РБГ от външната страна на повърхността на полимера (т.е. в околната среда). При работа с радиоактивни благородни газове е удобно да се използва величината обемна активност или концентрация на активност (С), която се дефинира като:

$$C = \frac{A}{V} \quad , \tag{III.4}$$

където A е активността на газа, а V е заеманият от него обем. Връзката между обемна активност и атомна концентрация се дава с:

$$C = \lambda n \quad . \tag{III.5}$$

Уравнение III.3 може да се запише чрез обемна активност:

$$K = \frac{C_0^+}{C_{\text{out}}} \quad , \tag{III.6}$$

където по аналогия C_{0^+} е обемната активност на РБГ от вътрешната страна на повърхността на полимера и C_{out} е обемната активност на РБГ от външната страна на повърхността на полимера. Трябва да се отбележи, че за някои полимери може да се получи $K > 1$ или дори $K >> 1$. Такива полимери са в състояние да концентрират РБГ от околната среда в обема си (в близост до повърхността, вж. Фиг. III.1). Възможно обяснение на този процес е, че междумолекулните разстояния в тези полимери (които формират т.нар. свободен обем в полимерите) са сравними с размерите на атомите на РБГ. Атомите на РБГ се захващат в тези свободни обеми (дупки) като в капани (surface traps) и остават свързани в полимера, след което дифундират навътре в неговия обем.

Извън контекста на радиоактивните благородни газове, транспортът на малки и стабилни газови молекули в стъкловидни полимери (glassy polymers) е изследван подробно в миналото поради практическото му приложение за полимерни мембрани за селективно разделяне на газове. Стъкловидните полимери са аморфни полимери под температурата си на стъкловиден преход (T_g), при която материалът преминава от гъвкаво в твърдо и крехко, подобно на стъкло, състояние. Примери за стъкловидни полимери са поликарбонатите, полистиренът, плексигласът, поливинилхлоридът и др. Тези материали притежават висока селективност към газове, което ги прави подходящи за приложения в процеси на газоразделяне. Мембрани от такива полимери намират приложение в изработката на защитни покрития, опаковането на храни, петролната и др. [Baker и др. 2014, Malykh и др. 2011, Renkin 1954].

За описание на поглъщането на газовете в полимерите обикновено се използва разтворително-дифузионният механизъм, при който разтварянето на газа на повър-

хността на полимера се характеризира с разтворимостта K, а дифузията в полимерната матрица се характеризира с коефициента на дифузия D. Същата концепция е възприета и в горния модел (Ф-ла III.1), но с отчитане на разпадането на РБГ. Предложени са теории за описание на разтворимостта [Michaels, W.. Vieth и др. 1963b] и дифузията [Michaels, W. Vieth и др. 1963a] на газове в полимери. Теориите за описание на разтворимостта са доразвити в модел, известен като теория на двойната сорбция, обобщен в обзора на W.R. Vieth и др. 1976. В този модел се постулира, че съществуват два режима на сорбция на инертни газове в полимери, които протичат едновременно: нормално разтваряне, което се описва от закона на Хенри (Henry's law), и захващане на газови молекули в микрокухини, които могат да съществуват на повърхността и в обема на полимерите. Захващането се описва от модела на адсорбция на Ленгмюр (Langmuir adsorption model). И двата режима на сорбция се комбинират, за да се охарактеризира адсорбцията на газа на повърхността на полимера. По смисъл имаме два алтернативни процеса: захващането на проникващия газ в микрокухините, които се интерпретират като обездвижващи "капани" и нормалните процеси на разтваряне в полимерната матрица. Теорията на двойната сорбция, предложена от W.R. Vieth и др. 1976, изисква наличието на микрокухини или, по-общо, свободен обем в полимера, в който може да настъпи захващането. Според Laot и др. 2003 свободният обем може да се представи като динамични кухини или дупки с разпределение по форми и размери (типични размери от порядъка на няколко ангстрьома), които са разпръснати в полимерната матрица. В работата на Laot и др. 2003 са изследвани влиянието на скоростта на охлаждане при формиране на поликарбонатни образци върху образувания свободен обем в материала, както и влиянието на стареенето на поликарбонатите върху свободния обем в тях.

В работата на Cohen и др. 1959 е показано, че свободният обем в полимера може да бъде свързан с дифузионния коефициент чрез проста експоненциална зависимост – подход, който е широко използван в последващите проучвания. За целите на теоретичното описание са предложени още концепциите за общ свободен обем, излишен свободен обем [White и др. 2016] и наличен свободен обем [Putta и др. 2001]. Чрез тях в работата на Hu и др. 2003 са направени опити за описание на транспорта на газовете в полимерите. Обширно проучване на разтворимостта на шест стабилни газа в 105 полимера [Park и др. 1997] показва, че ефективният свободен обем в даден полимер не е един и същ за различни газове, т.е. зависи от вида на проникващия газ. Тази вариабилност на оценките, която се наблюдава както по отношение на проникващия газ, така и на полимерната матрица показва, че би било трудно да се търси оценка на K и D за радиоактивни благородни газове на база известни данни за стабилни молекулярни газове. От практическа гледна точка по-рационалният подход е да се предложат методи и да се измерят тези параметри за изотопите на всеки от интересуващите ни радиоактивни благородни газове (Xe, Kr и Rn).

За описание на преминаването на газове през полимери е удобно да се въведе

и величината пропускливост (permeability, P), която се дефинира като:

$$P = KD \quad . \tag{III.7}$$

Дължината на дифузия и разтворимостта са двата параметъра, които напълно определят сорбцията и десорбцията на изотопи на РБГ в полимери при зададени геометрия и условия на облъчване. С тяхна помощ чрез дифузионния модел могат да бъдат решавани редица задачи от практически интерес, вж. например [D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009]:

- ✓ Колко РБГ ще се погълне в даден полимерен материал, когато той е изложен на външна среда, съдържаща РБГ;
- ✓ Каква е кинетиката на процесите, т.е. колко бързо РБГ прониква в полимера или колко бързо десорбира от него;
- ✓ Какво е пространственото разпределение на РБГ в матрицата на полимера (особено интересно за РБГ с малък период на полуразпадане) и др.

От друга страна, дифузионният модел дава още една много важна възможност - при известни условия на сорбция и десорбция (т.е. известни гранични условия) и по измерената абсорбирана активност на РБГ в полимерите да се определят дължината на дифузия и разтворимостта на РБГ в полимерите. От практическа гледна точка за определяне на L_D и K е удачно да се използват подходящи условия на сорбция и десорбция, които по-нататък ще наричаме условия на облъчване и които са [D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009]:

- ⊙ **Облъчване в Режим А:** облъчване на полимерни образци във външна среда с постоянна обемна активност на РБГ: $C_{\text{out}} = \text{const}$.
- ⊙ **Облъчване в Режим В:** облъчване на полимерни образци във външна среда с експоненциално намаляваща обемна активност на РБГ: $C_{\text{out}} = C_{\text{out},0}e^{-\lambda t}$.
- ⊙ **Десорбция в чист въздух:** Десорбция на полимерни образци, съдържащи абсорбиран в тях РБГ, във външна среда с нулева обемна активност на РБГ: $C_{\text{out}} = 0$.

Трябва да се отбележи още, че разтворимостта и коефициентът на дифузия зависят от температурата, т.е. $K = K(T)$ и $D = D(T)$. Същото важи и за дължината на дифузия и пропускливостта: $L_D = L_D(T)$ и $P = P(T)$.

III.1.1 Сорбция и десорбция в тънки плоскопаралелни образци

Под тънки плоскопаралелни образци ще разбираме полимерни образци, на които дебелината е много по-малка от другите им размери. При това положение преминаването на РБГ в тях през страничната им повърхност може да се пренебрегне и сорбцията и десорбцията в тях да се опишат с едномерното уравнение на дифузията [D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \lambda n \tag{III.8}$$

Пълните решения на уравнение III.8 за $n(x,t)$ за облъчване в Режими A или B и последваща десорбция в чист въздух са дадени в D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009. Тук ще представим само решенията за активността на РБГ в полимерните образци, както са получени в статията:

⊙ **Облъчване в Режим A за време T и последваща десорбция в чист въздух за време t:**

$$A(T,t) = \frac{8\lambda SKC_{\text{out}}L_D^2}{L}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1-e^{-\lambda_{2k+1}T}}{\lambda_{2k+1}}e^{-\lambda_{2k+1}t} \quad ; \tag{III.9}$$

⊙ **Облъчване в Режим B за време T и последваща десорбция в чист въздух за време t:**

$$A(T,t) = \frac{8\lambda SKC_{\text{out},0}L_D^2}{L}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{e^{-\lambda T}-e^{-\lambda_{2k+1}T}}{\lambda_{2k+1}-\lambda}e^{-\lambda_{2k+1}t} \quad , \tag{III.10}$$

където S и L са съответно площта и дебелината на образеца и λ_{2k+1} се дава с:

$$\lambda_{2k+1} = \lambda + \left(\frac{(2k+1)\pi}{L}\right)^2 D = \lambda\left[1+\left(\frac{(2k+1)\pi L_D}{L}\right)^2\right] \quad . \tag{III.11}$$

Тук трябва да се отбележи, че K и L_D са единствените величини във ф-ли III.9 и III.10, които характеризират материала на полимера. Ако те са известни, то абсорбираната в полимера активност се определя еднозначно от режима и продължителността на облъчването, размерите на полимера и външната обемна активност (C_{out} или $C_{\text{out},0}$). Обратно, ако са известни C_{out} или $C_{\text{out},0}$ и се проследи във времето $A(T,t)$, получената зависимост може да се фитира и оттам да се определят K и L_D. Този подход е предложен в D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009 и впоследствие развит и широко използван за определяне на дифузионните свойства на полимерите (вж. Глава VI).

Редица практически случаи се свеждат естествено до решение на задачата за плоскопаралелни образци. Такива са например изследванията на полимерни фолиа и тънки полимерни пластинки. В много от изследванията на пластмасови сцинтилатори, описани в тази работа, е използвано именно решението на тази задача. Когато е налице възможност за избор на формата на полимера, на който искаме да определим K и L_D, най-удачният избор е плоскопаралелната геометрия. Това е така, защото решенията на дифузионната задача в тази геометрия са по-прости от разгледаните по-долу решения за цилиндрични или сферични образци.

III.1.2 Сорбция и десорбция в цилиндрични образци

Когато образците имат цилиндрична форма и не могат да се разглеждат като тънки, може да се използва решението на задачата за цилиндрични образци, също представено в D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009. Уравнение III.1 в цилиндрични координати има вида:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial n}{\partial r}\right) + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right) - \lambda n \tag{III.12}$$

От практическа гледна точка е важно да се разгледа случаят на кръгъл цилиндър с радиус R и височина H центриран в равнината xy, с $z_{\min} = 0$ и $z_{\max} = H$. Решенията за пространственото разпределение на активността на РБГ в обема на цилиндъра са изведени в D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009, тук ще дадем само получените решения за абсорбираната в цилиндъра активност:

⊙ **Облъчване в Режим А за време T и последваща десорбция в чист въздух за време t:**

$$A(T,t) = 32\lambda K C_{\text{out}} V \sum_{k=0}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{L_D^2}{H^2 k_m^2} + \frac{L_D^2}{\pi^2 R^2 (2k+1)^2}\right)\frac{1-e^{-\lambda_{2k+1,m}T}}{\lambda_{2k+1,m}} e^{-\lambda_{2k+1,m}t} \tag{III.13}$$

⊙ **Облъчване в Режим В за време T и последваща десорбция в чист въздух за време t:**

$$A(T,t) = 32\lambda K C_{\text{out},0} V \sum_{k=0}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{L_D^2}{H^2 k_m^2} + \frac{L_D^2}{\pi^2 R^2 (2k+1)^2}\right)\frac{e^{-\lambda T}-e^{-\lambda_{2k+1,m}T}}{\lambda_{2k+1,m}-\lambda} e^{-\lambda_{2k+1,m}t} \quad , \tag{III.14}$$

където k_m е m-тата нула на функцията на Бесел от нулев ред и първи род (J_0) и

$$\lambda_{n,m} = \lambda\left(1 + \left(\frac{k_m L_D}{R}\right)^2 + \left(\frac{n\pi L_D}{H}\right)^2\right) \quad . \tag{III.15}$$

Както и в случая на тънки плоскопаралелни образци, абсорбираната активност в обема на цилиндричния полимер (и нейното пространствено разпределение) се определя еднозначно при известни K, L_D и режим на облъчване.

От практическа гледна точка решението на задачата за цилиндрични образци е важно за описанието на абсорбцията на РБГ в поликарбонатни гранули. Те се използват като изходен материал за производството на компактдискове (CD) или DVD дискове и имат стандартизирана форма на елиптичен цилиндър с $H = 2.65$ mm и полуоси $a = 1.78$ mm и $b = 1.17$ mm. За целите на теоретичния модел елиптичният цилиндър се апроксимира с кръгъл цилиндър с радиус R=1.49 mm и височина H=2.65 mm, като обиколките на основите на кръглия и на елиптичния цилиндър са едни и същи. В индустрията поликарбонатните гранули се доставят в чували, които се изсипват в машините за производство на компактдискове или DVD. Там те се стопяват и стопилката се пресова във форма на CD или DVD. Предвид високата абсорбционна способност на поликарбонатния материал за РБГ, в нашата лаборатория се поддържа запас от поликарбонатни гранули, които се съхраняват запечатани при ниски радонови концентрации.

III.1.3 Сорбция и десорбция в сферични образци

Решението на задачата за сорбция и десорбция на РБГ в сферични образци е изведено от Пресиянов 2016 и публикувано в K. Mitev, Dimitrova, A. Tarancón и др. 2016. Поради сферичната симетрия е удобно да се работи в сферични координати, където радиалното уравнение на дифузията има вида:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial n}{\partial r}\right) - \lambda n \quad . \tag{III.16}$$

Пълните решения за пространственото разпределение на РБГ в обема на сферата и активността на РБГ в нея са представени в K. Mitev, Dimitrova, A. Tarancón и др. 2016, тук ще дадем само решенията за абсорбираната в сферите активност:

⊙ **Облъчване в Режим А за време T и последваща десорбция в чист въздух за време t:**

$$A(T,t) = 8\pi\lambda K C_{\text{out}} L_D^2 R \sum_{j=1}^{\infty}\left(\frac{1-e^{-\lambda_j T}}{\lambda_j}\right)e^{-\lambda_j t} \quad ; \tag{III.17}$$

⊙ **Облъчване в Режим В за време T и последваща десорбция в чист въздух за време t:**

$$A(T,t) = 8\pi\lambda K C_{\text{out},0} L_D^2 R \sum_{j=1}^{\infty}\left(\frac{e^{-\lambda T}-e^{-\lambda_j T}}{\lambda_j-\lambda}\right)e^{-\lambda_j t} \quad , \tag{III.18}$$

където R е радиусът на сферата и

$$\lambda_j = \lambda + \left(\frac{j\pi}{R}\right)^2 D = \lambda \left[1 + \left(\frac{j\pi L_D}{R}\right)^2\right] \quad . \tag{III.19}$$

Задачата за абсорбция на РБГ в сферични образци е интересна в контекста на изследване и характеризиране на абсорбционните свойства на сцинтилационни микросфери, които са представени в раздел V.3.

III.2 Методи за определяне на K, L_D и P на РБГ в полимерни образци

III.2.1 Метод на преминаването за определяне на пропускливост на полимерни мембрани

Преминаването на радон през полимерни мембрани има редица приложения в практиката. От една страна то е свързано с възможността за селективно извличане на радона от течна фаза (вода, петрол и др.) или за извличане от смес с други газове (почвен газ, индустриални атмосфери и др.), което отваря възможност за пробовземане и последващо измерване. От друга страна, полимерни мембрани, които не пропускат (или пропускат много малко) радон представляват съществен интерес в строителството за изграждане на антирадонови бариери. Тези и други приложения на преминаването на радон през полимерни мембрани са причина за провеждането на голям брой изследвания на пропускливостта на полимерите за радон. Най-често това се прави по метода на преминаването, който е илюстриран на Фиг. III.2.

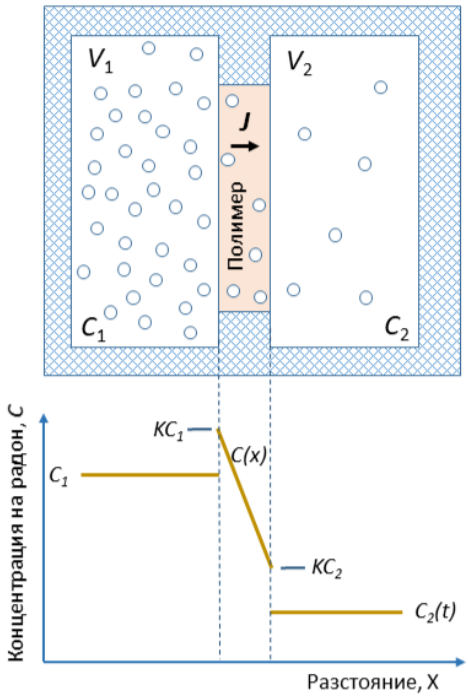
Ако в обема V_1 се поддържа постоянна концентрация на РБГ C_1 и приемем, че коефициентът на дифузия и разтворимостта на РБГ в полимера са съответно D и K), то дифузията на газа през полимерната мембрана на Фиг. III.2 може да се опише с първия закон на Фик (вж. Labed и др. 1997 и референциите там):

$$J = -D\left(\frac{dC(x)}{dx}\right) \quad . \tag{III.20}$$

където J е плътността на потока на РБГ [$\mathrm{cm^{-2}s^{-1}}$] в полимера, D е коефициентът на дифузия [$\mathrm{cm^2s^{-1}}$] и $C(x)$ е концентрацията на РБГ в полимера. Пространственото и временното изменение на $C(x)$ се описват с втория закон на Фик:

$$\frac{\partial C(x)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} \quad . \tag{III.21}$$

В метода на преминаването горното уравнение обикновено се решава за стабилни газове (затова разпадането в него е пренебрегнато) и с начални и гранични условия,



Фигура III.2: **Схематично представяне на експеримент за определяне на пропускливостта на полимерна мембрана за радон. Горе: В обема V_1 се осигурява концентрация на радон C_1. Полимерната мембрана разделя обемите V_1 и V_2, като радонът дифундира през мембраната от V_1 към V_2 (първоначално във V_2 няма радон). Измерва се акумулирането на радон в обема V_2 ($C_2(t)$), от което се определя пропускливостта на мембраната P. Долу: Поведение на концентрацията на радон в различните части на системата при разтворимост на радон в полимера $K > 1$.**

които по правило зависят от експерименталната постановка. Например, ако в обема V_1 се поддържа постоянна концентрация на РБГ C_1, то граничните и началните условия са: $C(0,t) = KC_1$, където K е разтворимостта на РБГ в полимера (вж. Ф-ла III.6) и $C(x,0) = 0$. Зависимостта на концентрацията на РБГ в обема V_2 от времето ($C_2(t)$) се описва с различни функции в зависимост от избраните експериментални условия (например интегрални (статични) и диференциални (динамични) режими на измерване) на $C_2(t)$ (вж. например Бекман и Бровко 1981; Бекман 1981a; Бекман 1981b; Бекман и Бунцева 1981). Общото при всички тези измервания е, че концентрацията на РБГ в обема V_2 е известна функция на пропускливостта P [Labed и др. 1997], т.е.:

$$C_2(t) = F(P,t) \tag{III.22}$$

P се определя чрез фитиране на експериментално измерената зависимост $C_2(t)$ с функцията $F(P,t)$.

Hammon и др. 1977 определят по метода на преминаването пропускливостта на полимерни мембрани за хелий, аргон, криптон, ксенон, неон и радон и на полимерни покрития за аргон, криптон и ксенон. Jha и др. 1982 определят пропускливостта за радон (и коефициента на намаляване на торон) за мембрани от естествен каучук, майлар, поливинилхлорид, целулозонитрат, полиестер и поликарбонат. Fleischer 1988 систематизира пропускливостите за радон на 13 материала като отбелязва, че голямата зависимост на пропускливостта от температурата трябва да се има предвид при практически приложения на метода на преминаването. Fleischer 1992 използва метода на преминаването с трекови детектори за определяне на C_1 и C_2 и оценява

пропускливостта за радон на уплътняващи материали използвани в строителството, от типа на силикон, акрилни уплътнители и др. Методът на преминаването е използван също за охарактеризиране на транспортните свойства на радон (т.е. определяне на пропускливост, разтворимост и дължина на дифузия) за мембрани, които да се използват като бариери за радон в експерименти за измерване на потока слънчеви неутрина като експериментът Borexino. Предвид спецификата на приложенията на мембраните в тези експерименти (като антирадонови бариери, които целят да спрат нахлуването на радона от околния въздух в обема, съдържащ течен сцинтилатор), е изследвано преминаването на радон от въздух и от органични сцинтилатори на основата на псевдокумен [Wójcik и др. 2000].

В работата на Ward и др. 1977 се предлага да се използва преминаването през мембрани за разделяне на радон от торон, като се разчита на това, че торонът, имайки значително по-малък период на полуразпадане, ще се разпадне преди да премине през мембраната. Labed и др. 1997 изследват преминаването на радон през полимерни мембрани като предлагат метод за непрекъснато измерване на радон във води чрез отделяне на радона от водата посредством преминаване през полимерни мембрани.

Трябва да се отбележи, че докато определянето на пропускливостта P на полимерни мембрани за радон може да бъде направено наглед относително лесно по метода на преминаването (при стационарен поток директно се получава P), същото не може да се каже за определянето поотделно на коефициента на дифузия D и разтворимостта K. Причината е, че нарастването на концентрацията във V_2 се определя от пропускливостта (т.е. произведението на D и K, вж. ф-ла III.7). Необходим е допълнителен анализ, за да може от такъв тип експерименти да се определят поотделно D и K. Пример за такъв подход е представен в работата на Wojcik 1991, където за определяне на D се използва фитиране с права на зависимостта $C_2(t)$ при големи времена t и екстраполация към $t = 0$. Друг пример за специализиран подход за определяне на D и K поотделно е даден в A. Maier и др. 2018, където е разработена специална експериментална система, която позволява изследване на кинетиката на натрупване на радон във V_2 и уравнението на дифузията в този случай се решава числено за съответните гранични условия.

Трябва да се отбележи също, че публикации, в които не се указва в явен вид как се отчита разтворимостта в полимера при определяне на коефициента на дифузия от експерименти по метода на преминаването, следва да се интерпретират с особено внимание. Това се отнася както за методичните работи (вж. например M. Jiránek 2000; Jiránek и др. 2008), така и за публикуваните с такива методи резултати [J. Chen и др. 2009]. Нещо повече, в опит за оценка на D в някои изследвания по метода на преминаването [Durcik и др. 1996] се постулира директно, че разтворимостта на газове като радон и торон в полимери е близка до 1. Това противоречи на из-

вестните към момента експериментални факти (например в изследването на Wojcik 1991 получените разтворимости на радон в 6 полимерни материала са съществено по-големи от 1 и варират от K=3.4 до K=10). Като цяло, макар експериментите по метода на преминаването да са широко използвани в миналото, те са трудни и са предразположени към допускане на систематични грешки. Трудностите идват не само от това, че при преминаването ефективно се оценява пропускливостта P, но и от това, че евентуални микропукнатини в мембраната или нехерметичности при закрепването ѝ биха могли да компрометират резултатите.

От друга страна, от изложеното в Глава III.1 става ясно, че при абсорбция в полимери при всички разглеждани случаи абсорбираната в полимерните образци активност на РБГ може да се запише като функция F на времената на сорбция и десорбция, дължината на дифузия, разтворимостта и външната активност:

$$A(T,t) = F(T,t;K,L_D,C_{out,0},LRH) \tag{III.23}$$

където аргументите T и t са съответно времената на сорбция и десорбция, параметрите L_D и K са съответно дължината на дифузия и разтворимостта, $C_{out,0}$ е външната активност в началото на облъчването и LHR са параметри, характеризиращи физическите размери на полимерния образец. Явният вид на функцията за различните геометрии е изведен в съответните публикации и е даден по-горе в Глава III.1.

Като алтернатива на метода на преминаването от Пресиянов и съавтори беше предложен подход за определяне на K и L_D в рамките на дифузионния модел. По същество този подход се основава на идеята да се проведат експерименти с контролирани (т.е. известни) $C_{out,0}$ и LRH, и да се измери активността в полимерните образци в различни моменти от сорбцията и/или десорбцията. След това получените експериментални точки се фитират с $F(T,t;K,L_D,C_{out,0},LRH)$ и от фитирането се определят K и L_D. В тази обща рамка бяха предложени няколко подхода, които ще разгледаме поотделно.

III.2.2 Метод за определяне на дължината на дифузия чрез проследяване на десорбцията

Когато е необходимо да се определи само дължината на дифузия на даден полимерен материал, това може да стане в плоскопаралелна геометрия по относително прост подход, предложен в D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009. Ако разгледаме уравнението на десорбцията от плоскопаралелни образци при облъчване в режим A (Ф-ла III.9) или режим B (Ф-ла III.10) прави впечатление, че зависимостта на активността $A(T,t)$ от времето на десорбция t се определя от експоненциалните

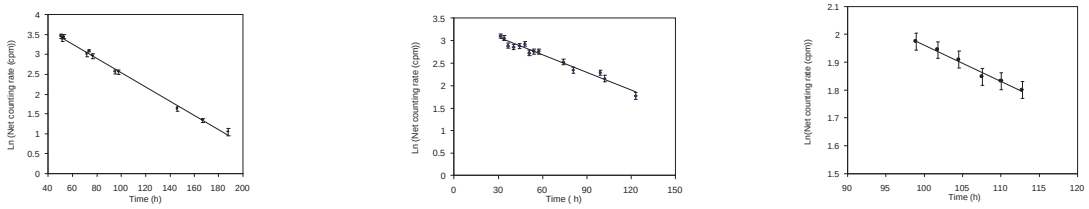
членове $e^{-\lambda_{2k+1}t}$ в безкрайната сума. От Ф-ла III.11, имаме

$$\lambda_{2k+1} = \lambda\left[1 + \left(\frac{(2k+1)\pi L_D}{L}\right)^2\right]$$

и може да се направи наблюдението, че: $\lambda_1 < \lambda_3 < \cdots < \lambda_{2k+1}$. Достатъчно дълго време след началото на десорбцията всички членове освен първия стават пренебрежимо малки спрямо него, така че функцията $\ln F(T,t;K,L_D,C_{out,0},LRH)$ да се линеаризира до вида $\ln(F(t)) = a - \lambda_1 t$, където $a = \text{const}$ и $\lambda_1 = \lambda\left[1 + \left(\frac{\pi L_D}{L}\right)^2\right]$. Ако $\ln(F(t))$ се апроксимира с линейна функция в тази област, то от фитирането може да се определи λ_1 а оттам и L_D:

$$L_D = \frac{L}{\pi}\sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda} - 1} \tag{III.24}$$

Този метод е приложен в D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009 за определяне на L_D на ^{85}Kr, ^{133}Xe и ^{222}Rn в Makrofol® поликарбонатен материал. Примери за линейната апроксимация на $F(T,t)$ за определяне на λ_1 от тази работа са показани на Фиг. III.3.



(а) ***(б)*** ***(в)***

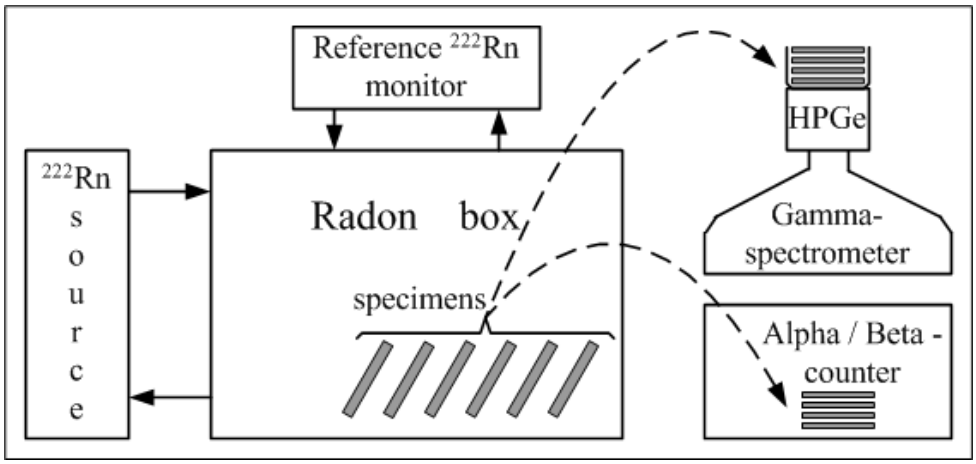
Фигура III.3: **Примери за определяне на дължина на дифузия на ^{85}Kr (а), ^{222}Rn (б) и ^{133}Xe (в) в поликарбонатни образци чрез проследяване на десорбцията. Примерите са от D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009.**

При този подход за определяне на L_D е налице предимството, че не е необходимо детекторите, използвани за проследяване на $F(T,t)$ при десорбцията, да са калибрирани по ефективност. Това е така, тъй като в зависимостта

$$\ln(F(t)) = a - \lambda_1 t \tag{III.25}$$

в константата a са скрити външната обемна активност, разтворимостта и ефективността на детекторната система, а λ_1 зависи само от членовете, определящи кинетиката на процесите (λ, L_D и L). Това на практика позволява за определяне на L_D да се използват системи за радиометрични измервания като например детектори за общо алфа-/бета- броене, нискофонови бета-броячи и др. Разбира се, могат да се използват също и детекторни системи, калибрирани за измерване на активност като например системи за гама-спектрометричен анализ, както е илюстрирано на Фиг. III.4. Ще

отбележим още, че при гама-спектрометричното измерване на ^{222}Rn се регистрират неговите КПР (^{214}Pb/^{214}Bi). Те не десорбират, затова при бърза десорбция изостават от радона и нарушават пропорционалността между скоростта на броене и активността на радон в образеца. Затова е удобно по този метод да се работи достатъчно дълго време след началото на десорбцията.



Фигура III.4: **Илюстрация на експерименталната постановка за определяне на L_D. Полимерните образци се облъчват при известна радонова концентрация, измерена с референтен монитор, и след това десорбцията на радон от тях се проследява с радиометрични измервания. В случая за такива измервания могат да се използват алфа-/бета-броячи или германиеви детектори.**

Трябва да се отбележи, обаче, че при проследяването на $F(T,t)$ при десорбцията чрез радиометрични или гама-спектрометрични измервания процесът на десорбцията продължава по време на измерването. Това прави тези методи трудни за прилагане, когато активността на РБГ в полимера е относително ниска и спада сравнително бързо (т.е. при бърза десорбция). Както ще бъде показано по-нататък, този тип проблеми могат да бъдат избегнати с използване на течно-сцинтилационни измервания, защото при проследяването РБГ е затворен в обема на пробата и не може да го напусне.

III.2.3 Метод за определяне на разтворимостта при известна дължина на дифузия

Този метод за измерване на разтворимостта K е предложен в D. Pressyanov, K. Mitev, Dimitrova и др. 2011a. Методът се основава на това, че при измерване на полимерен образец с калибрирана по ефективност детекторна система, на практика се определя средната активност в образеца $\bar{A}(t_1,t_2)$, усредена по времето на измерване:

$$\bar{A}(t_1,t_2) = \frac{1}{(t_2-t_1)}\int_{t_1}^{t_2} A(T,t)dt = \frac{C_{out,0}VK}{(t_2-t_1)}\int_{t_1}^{t_2}\tilde{F}(T,t)dt \quad , \tag{III.26}$$

където t_1 и t_2 са съответно началото и краят на измерването и V е обемът на образеца. Тогава ако дължината на дифузия L_D на РБГ в образеца е известна, то е известна и функцията $F'(T,t)$. Ако са известни също и $C_{out,0}$ и V, то разтворимостта K може да се получи от:

$$K = \frac{\bar{A}.(t_2 - t_1)}{C_{out,0} V \int_{t_1}^{t_2} \tilde{F}(t,T)dt} \quad . \tag{III.27}$$

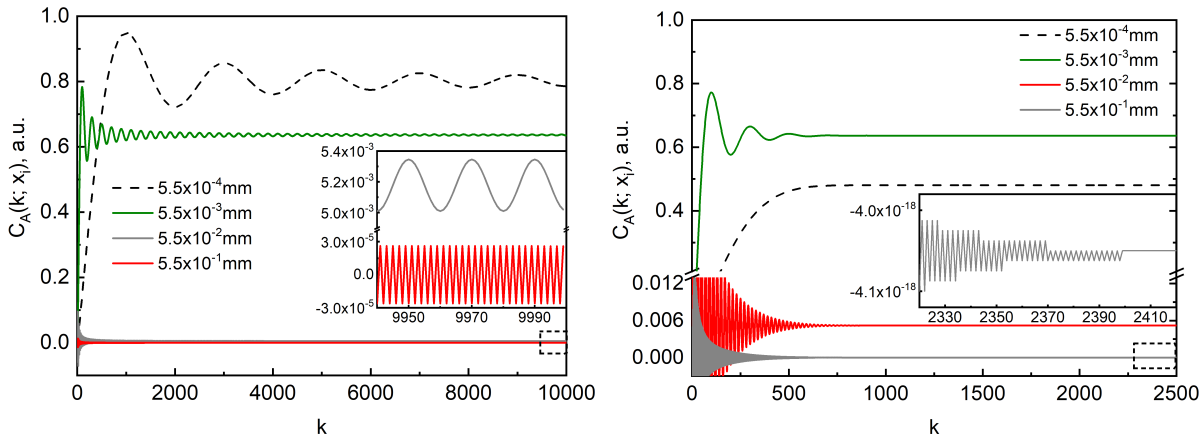
Съществото в този случай е, че за разлика от метода в III.2.2, тук е необходимо да се определи абсолютната активност в образците, т.е. детекторната система трябва да е калибрирана по ефективност. За тази цел най-често в миналото се използваха гама-спектрометрични системи. По този метод в работата D. Pressyanov, K. Mitev, Dimitrova и др. 2011a са определени разтворимостта на ^{85}Kr, ^{133}Xe и ^{222}Rn от въздух в Makrolon® при 25°C и разтворимостта на ^{85}Kr и ^{222}Rn от вода в Makrolon® при 25°C.

III.2.4 Метод за едновременно определяне на разтворимостта и дължината на дифузия

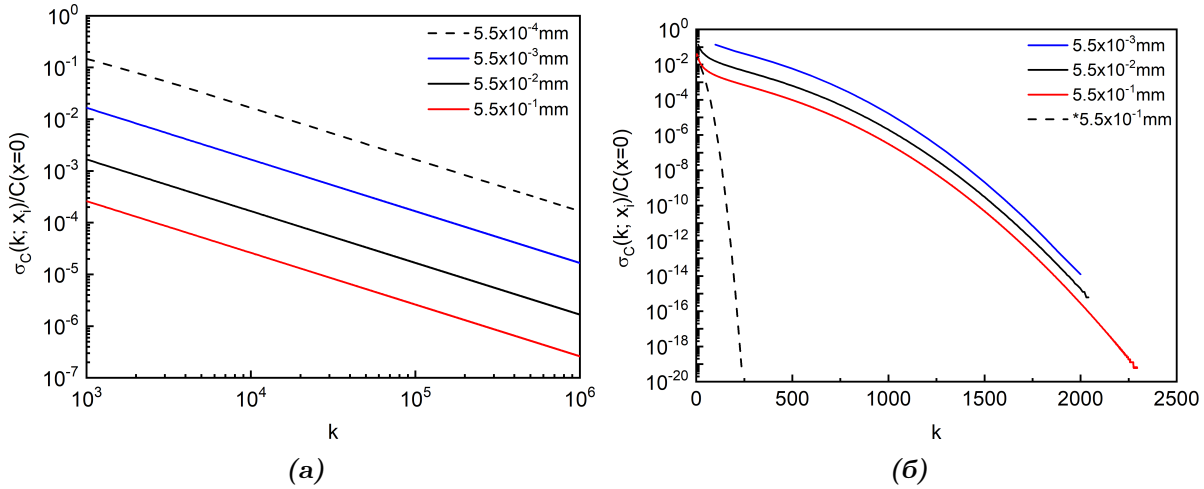
В работата D. Pressyanov, Georgiev и др. 2011 е предложен подход за едновременно определяне на K и L_D, отново чрез провеждане на експерименти с контролирани (т.е. известни) $C_{out,0}$ и LRH, и измерване на активността в полимерните образци в различни моменти от сорбцията и/или десорбцията. Тук отново трябва да се използва детектор, който е калибриран по активност. Получените експериментални точки отново се фитират с $F_j(\lambda_j, T, t; K, L_D, C_{out,0}, LRH)$ и от фитирането се определят K и L_D, но в този случай трябва да се отчете, че функцията F не може a priori да се ограничи до първия член. В частност, ако разгледаме Ф-ла III.23 и отчетем вида на функциите F за всяка една от разгледаните геометрии, то трябва да се отбележи, че тя представлява безкрайна сума от вида (условно записано):

$$A(T,t) = \sum_{j=0}^{\infty} F_j(\lambda_j, T, t; K, L_D, C_{out,0}, LRH) \quad , \tag{III.28}$$

където аргументите на функцията са същите като във Ф-ла III.23 и λ_j се определят от формата на полимерните образци: Ф-ла III.11 за плоскопаралелни образци, Ф-ла III.15 за цилиндрични образци и Ф-ла III.19 за сферични образци. Необходимо е да се изследва сходимостта на реда и възможностите за ограничаване на сумата до краен брой членове с цел постигане на достатъчно точна числена оценка за K и L_D. Това изследване е проведено със специално разработен компютърен код, както е описано в Georgiev, K. Mitev, D. Pressyanov, Gerganov и др. 2011. Резултатите от него показват [Georgiev, K. Mitev, D. Pressyanov, Gerganov и др. 2011], че числените оценки за абсорбираната активност и за пространственото ѝ разпределение в обема



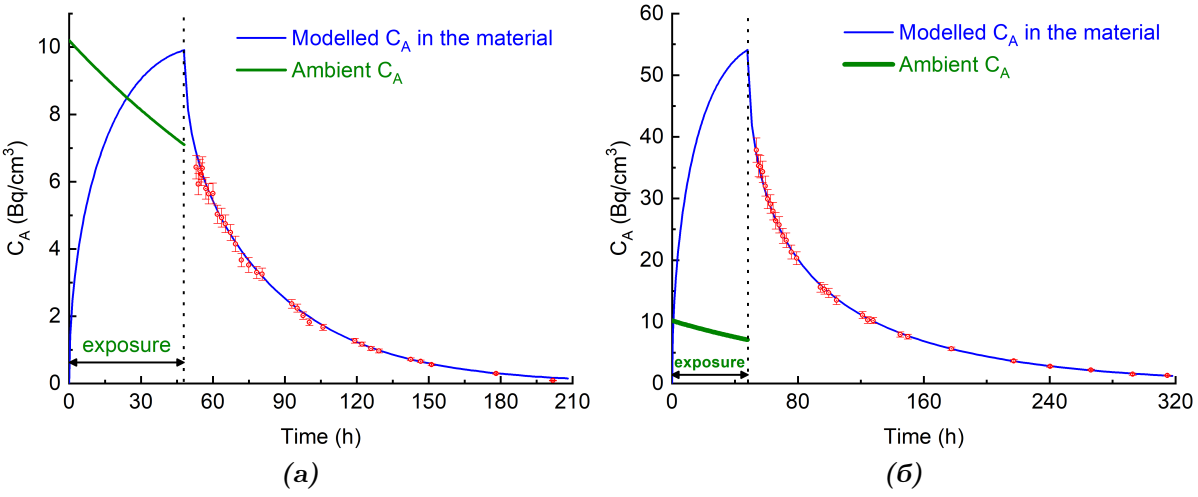
Фигура III.5: **Илюстрация на зависимостта на дълбочинното разпределение на концентрацията $C(k; x_i, T_s, T_d)$ от сумационния индекс k. Профилите са пресметнати за поликарбонатна пластинка с дебелина 1.1 mm, облъчена с ^{222}Rn за различни дълбочини (x_i) при сорбция (III.5а) T_s =10 h и при десорбция (III.5б) $T_s = 10$ h, $T_d = 30$ s. Фигурата е от Georgiev, K. Mitev, D. Pressyanov, Gerganov и др. 2011.**



Фигура III.6: **Зависимост на относителната грешка ($\sigma_{C(k;x,T_s,T_d)/C(x=0))}$) от сумационния индекс k за поликарбонатна пластинка с дебелина 1.1 mm, облъчена с ^{222}Rn. Пресмятанията са за различни дълбочини (x_i) при сорбция (III.6а) $T_s = 1000$ h и при десорбция (III.6б) $T_s = 1000$ h, $T_d = 30$ s и (*)$T_d = 1$ h. Стойностите на x_i са дадени на графиките и $C(x = 0)$ е концентрацията на РБГ на повърхността на пластинката. Фигурата е от Georgiev, K. Mitev, D. Pressyanov, Gerganov и др. 2011.**

на образците зависят от максималната стойност на сумационния индекс (броя на членовете, за които се пресмята сумата). Примери за резултати от тези изследвания са показани на Фиг. III.5а, където се вижда, че пресметнатият профил на концентрацията в дълбочина $C(k; x_i, Ts, Td)$ осцилира около истинската стойност с амплитуда, която намалява с увеличаване на k и зависи от дълбочината x_i. Амплитудата на тези осцилации дава оценка за грешката $\sigma_{C(k;x_i,Ts,Td)}$ при пресмятане на $C(k; x_i, T_s, T_d)$. Въз основа на изследвания на грешката (вж. Фиг. III.6) в Georgiev, K. Mitev, D. Pressyanov, Gerganov и др. 2011 са предложени методи за нейната оценка и намаляване при ограничаване на броя на членовете в сумите, като на практика е показано, че функцията от Ф-ла III.28 може да се пресметне приближено и с висока точност [Georgiev, K. Mitev, D. Pressyanov, Gerganov и др. 2011; Georgiev 2012].

При подхода за едновременно определяне на K и L_D полимерни образци с добре определена геометрия се облъчват в радонова среда при фиксиран режим и температура, като обемната активност на радона се контролира с референтен уред (вж. Фиг. III.4). След края на облъчването образците се оставят да десорбират във въздух без радон, и спадането на активността в тях се проследява с подходящ детектор. Експериментално полученият профил на десорбция се апроксимира с функцията от Ф-ла III.28, в която безкрайната сума е ограничена до краен брой членове. Фитирането на функцията в тези изследвания се прави със софтуера TableCurve 2D v5.01, където за подходящ оптимизационен алгоритъм е избран алгоритъмът на Levenberg–Marquardt. Пример за едновременно определяне на K и L_D в два полимерни материала е показан на Фиг. III.7.



Фигура III.7: **Илюстрация на приложението на метода за едновременно определяне на K и L_D за два полимерни материала - Материал А (Fig. III.7а) и Материал В (Fig. III.7б). В зелено е показана концентрацията на радон в обема по време на облъчването. Експерименталните точки (в червено) са фитирани с функцията от Ф-ла III.28, като свободни параметри при фитирането са само K и L_D. От фигурите се вижда, че теоретичният модел описва отлично експерименталните резултати. Фигурата е от D. Pressyanov, Georgiev и др. 2011.**

Този метод е приложен успешно за определяне на K и L_D в три полимерни материала (A, B и C) в рамките на първото международно сравнение за определяне на D в полимерни материали [K. Rovenská и др. 2011; Rovenská и др. 2012]. В Таблица III.1 са показани получените резултати за K и L_D и са сравнени с тези за Bisphenol-A поликарбонат. Сравнените материали са предназначени за антирадонови бариери в строителството. Резултатите от сравнението показват, че тези материали имат поне порядък по-голяма дължина на дифузия от поликарбоната и поне един порядък по-малка разтворимост.

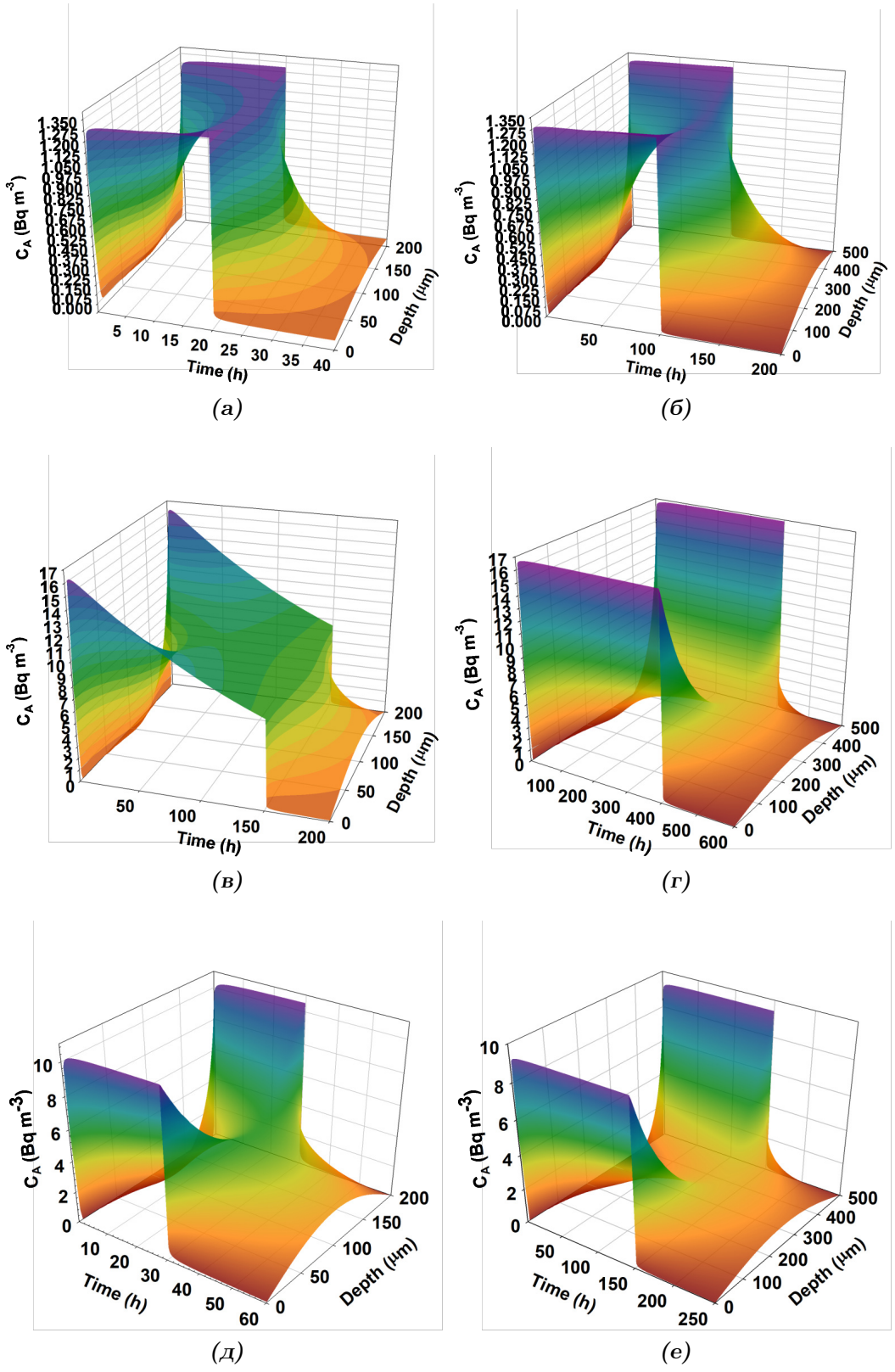
***Таблица III.1:* Примери за едновременно определяне на K и L_D в полимерни материали. Таблицата е от D. Pressyanov, Georgiev и др. 2011**

материал	L_D **[μm]**	D **[m^2 s^{-1}]**	K	$P = KD$ [m^2 s^{-1}]
A	721 ± 9	1.09×10^{-12}	2.21 ± 0.13	2.4×10^{-12}
B	1463 ± 33	4.48×10^{-12}	2.17 ± 0.14	9.72×10^{-12}
C	1437 ± 94	4.32×10^{-12}	2.40 ± 0.22	1.04×10^{-11}
Bisphenol-A	50.8 ± 1.0	5.4×10^{-15}	27.6 ± 1.6	1.49×10^{-13}

III.3 Приложение на абсорбцията в полимери за измерване на концентрацията на РБГ в околната среда

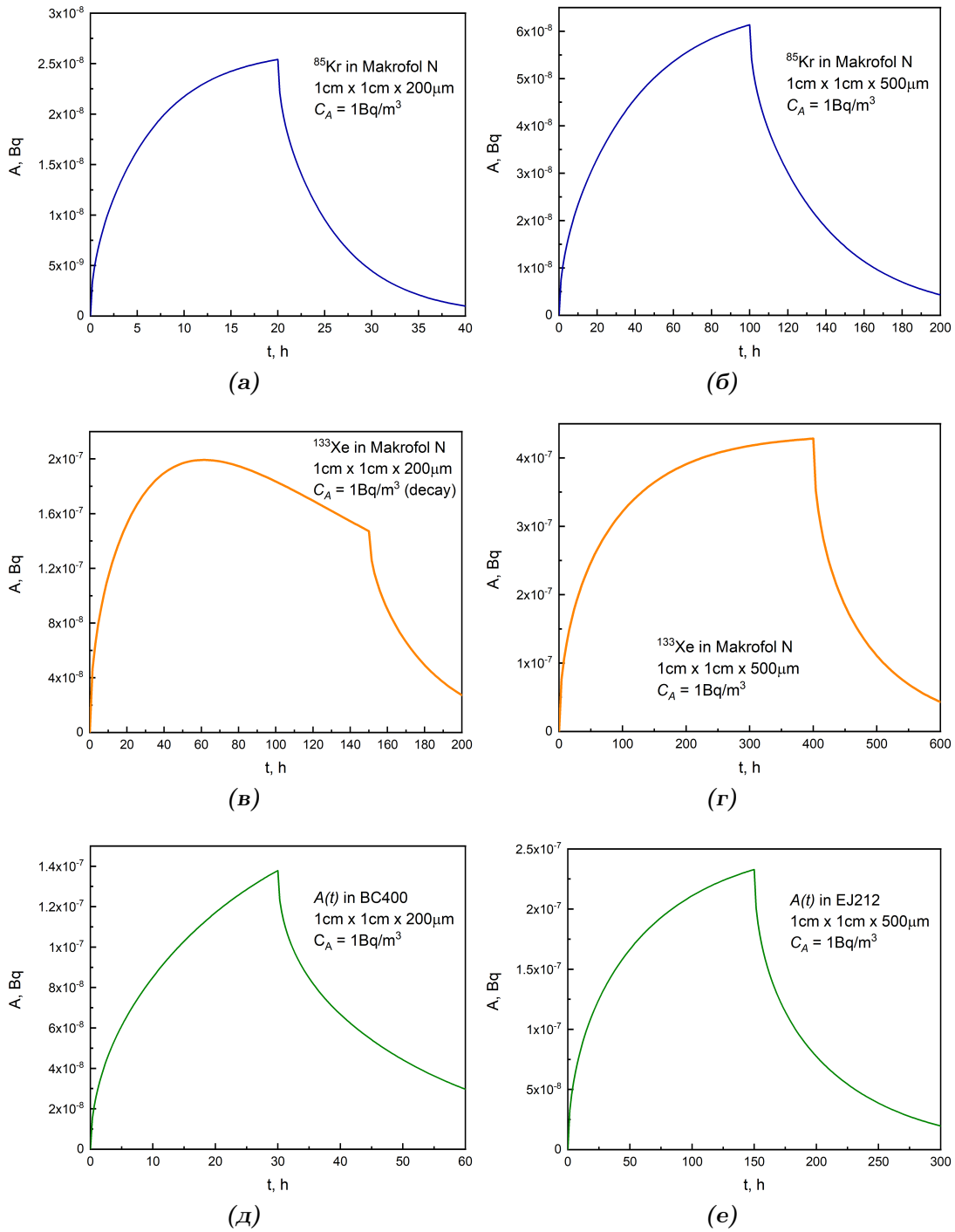
След като в статията Möre и др. 1997 е забелязана високата абсорбционна способност на някои поликарбонатни материали към радон, Пресиянов и съавтори предлагат компактдисковия метод за измерване на обемната активност на радон във въздух, в който се комбинират високата абсорбционна способност на поликарбонатите заедно с трековите им свойства [D. Pressyanov, Deynse и др. 1999; D. Pressyanov, Buysse, Poffijn, Meesen и Van Deynse 2000]. Съответно възниква необходимостта от количествено охарактеризиране на процеса на абсорбция в поликарбонатите.

Освен трековите измервания на компактдискове, в рамките на поликарбонатния метод са развити и подходи с директно измерване на абсорбираната активност. Ако разгледаме поликарбонатен материал, поставен в околна среда, съдържаща РБГ, то от казаното дотук е ясно, че благородният газ ще проникне в обема на полимера, и количествено това проникване се описва с апарата, изложен по-горе в Глава III.1. За илюстрация на възможностите на теоретичния модел, на Фиг. III.8 са представени профилите на дълбочинно разпределение на РБГ в няколко избрани вида полимерни образци. На Фиг. III.8а и III.8б са показани дълбочинните профили на разпределението на ^{85}Kr в Makrofol N поликарбонатен материал с дебелина съответно 200 μm и 500 μm при облъчване в режим A във въздух съдържащ ^{85}Kr за времена на сорбция и десорбция съответно $T = 20$ h, $t = 20$ h (Фиг. III.8а) и $T = 100$ h, $t = 100$ h (Фиг. III.8б). На Фиг. III.8в и Фиг. III.8г са показани дълбочинните профили на разпределението на ^{133}Xe в Makrofol N поликарбонатен материал с дебелина съответно 200 μm и 500 μm при облъчване във въздух съдържащ ^{133}Xe в режим B за времена



Фигура III.8: **Примери за пространствено-времево разпределение на РБГ в обема на полимерни образци за различни режими на сорбция и десорбция.**

на сорбция и десорбция $T = 150$ h и $t = 50$ h (Фиг. III.8в) и в режим А за времена на сорбция и десорбция $T = 400$ h и $t = 200$ h (Фиг. III.9г). На Фиг. III.8д е пока-



Фигура III.9: **Илюстрация на времевите профили на абсорбираната в полимерите активност за случаите, показани на Фиг. III.8.**

зан дълбочинен профил на разпределението на ^{222}Rn в плоскопаралелна пластина от пластмасов сцинтилатор BC-400 с дебелина 200 μm при облъчване в режим А във въздух съдържащ ^{222}Rn за времена на сорбция и десорбция съответно T = 30 h, t = 30 h. На Фиг. III.8е е илюстриран дълбочинният профил на разпределението на ^{222}Rn в плоскопаралелна пластина от пластмасов сцинтилатор EJ-212 с дебелина 500 μm при облъчване в режим А във въздух съдържащ ^{222}Rn за времена на сорб-

ция и десорбция съответно $T = 150$ h, $t = 100$ h. Освен пространствено-времевото дълбочинно разпределение на РБГ в полимерите, дифузионният модел, изложен в Глава III.1, позволява да се пресметне и времевият профил на абсорбираната в полимерите активност $A(T, t)$. За илюстрация на Фиг. III.9 е показана времевата зависимост на абсорбираната в полимерите активност за същите случаи, като тези на Фиг. III.8.

При измервания на РБГ чрез абсорбция в полимери е удачно да се дефинира величината ефективност за пробовземане (sampling efficiency, ϵ_s), която се дава с [K. Mitev, Dimitrova, Zhivkova и др. 2012]:

$$\epsilon_s = \frac{A_{PC}}{A_{env}} \quad , \tag{III.29}$$

където A_{PC} е активността на РБГ, абсорбирана в поликарбоната и A_{env} е активността на РБГ, която се съдържа в околния въздух в обем, равен на обема на поликарбоната. Ефективността за пробовземане характеризира способността на поликарбонатите да поглъщат РБГ от околната среда в обема си. За дадени условия на облъчване и известни разтворимост K и дължина на дифузия L_D в поликарбонатния материал, ϵ_s може да бъде оценена по модела, представен в Глава III.1. Тук трябва да се отбележи, че тъй като разтворимостта K и коефициентът на дифузия D зависят от температурата, то и ефективността за пробовземане ϵ_s също ще зависи от температурата. За целите на практическото приложение на поликарбонатния метод, тези зависимости са изследвани в диапазона 5-31 ^{o}C за следните материали: поликарбонати Makrofol N и Makrofol DE, полипропилен, полиетилен с ниска и висока плътност [Georgiev, K. Mitev, Ch. Dutsov и др. 2019].

При директни измервания на активността на РБГ, абсорбирана в полимери (т.е. измервания, базирани на активни детектори, а не на трекови такива), е удачно да се дефинира и величината ефективност за детектиране (counting or detection efficiency, ϵ_c), която се дефинира като [K. Mitev, Dimitrova, Zhivkova и др. 2012]:

$$\epsilon_c = \frac{n_0}{A_{PC}} \quad , \tag{III.30}$$

където n_0 е чистата (коригирана за фон) скорост на броене при измерването на полимера, A_{PC} е абсорбираната в полимера (пробата) активност на радон ^{222}Rn. Тук трябва да се отбележи, че при равновесие между ^{222}Rn и неговите дъщерни продукти, всяко разпадане на ^{222}Rn е свързано с излъчването на пет частици в пробата (три α-частици, излъчени от ^{222}Rn, ^{218}Po и ^{214}Po, и две β-частици, излъчени от ^{214}Pb и ^{214}Bi). Така ефективността за детектиране може да се разглежда като среден брой детектирани частици на разпадане на атом на ^{222}Rn в пробата. Имайки предвид, че:

$$A_{env} = V A_{V,env} \quad , \tag{III.31}$$

където V е обемът на използвания полимер, а $A_{V,env}$ е обемната активност на радона в околния въздух, на който е бил изложен полимерът, то комбинирайки уравнения III.29, III.30 и III.31 се получава:

$$A_{V,env} = \frac{n_0}{V\epsilon_s\epsilon_c} \quad . \tag{III.32}$$

От Ф-ла III.32 се вижда, че при известни ϵ_s и ϵ_c, от измерената с даден тип детектор чиста скорост на броене n_0 може да се определи концентрацията на РБГ в околната среда ($A_{V,env}$). Тук трябва да се отбележи, че при известен режим на облъчване ефективността за пробовземане ϵ_s може да се пресметне по теоретичния модел (Глава III.1), когато са известни още температурата на облъчването и K и L_D на материала. Що се отнася до ефективността за регистриране ϵ_c, то тя може да бъде определена експериментално чрез калибриране или чрез числено моделиране по метода Монте-Карло (МК). Например, в Georgiev, K. Mitev, D. Pressyanov, Dimitrova и др. 2012 е показано как чрез МК симулации може да бъде определена ϵ_c при общо бета- броене с камбановиден Гайгер-Мюлеров брояч с тънък входящ прозорец. В K. Mitev и Boshkova 2009 е показано как чрез МК симулации може да се определи ефективността на гама-спектрометрична система за измерване на активност на обемни източници.

Като подходящи техники за измерване на n_0 са предложени общо бета-броене, приложимо например за измерване на ^{85}Kr или ^{133}Xe във въздух [D. Pressyanov, K. Mitev и Stefanov 2004] и ^{85}Kr във въздух или вода [K. Mitev, D. Pressyanov, Dimitrova и др. 2009; K. Mitev, D. Pressyanov и Zhivkova 2009] и гама-спектрометричен анализ за измерване на ^{133}Xe или ^{222}Rn във въздух или вода [D. Pressyanov, Dimitrova, Georgiev и др. 2007]. Впоследствие беше предложено и течно-сцинтилационното броене (LSC) като чувствителен измервателен метод в рамките на поликарбонатния метод за измерване на алфа- или бета-лъчението, напускащо поликарбонатите [K. Mitev, D. Pressyanov и Zhivkova 2009; Dimitrova, K. Mitev, Zhivkova и др. 2011; K. Mitev, Dimitrova, Zhivkova и др. 2012]. Първите проучвания показаха, че измерванията на РБГ чрез LSC на поликарбонати са по-чувствителни от други традиционни методи като общо бета-броене или гама-спектрометричен анализ [K. Mitev, Dimitrova, Zhivkova и др. 2012]. Очевидното предимство на такъв тип измерване е, че алфа- и бета-частиците, напускащи поликарбонатния материал, навлизат директно в течно-сцинтилационния коктейл, което води до висока ефективност за тяхното детектиране. Тези първи опити за приложение на сцинтилационни измервания в рамките на поликарбонатния метод, които в голяма степен се оказаха успешни, стимулираха провеждането на допълнителни изследвания, които са описани по-нататък в частта с оригиналните резултати в тази дисертация.

We haven't got the money,
so we'll have to think.

Ernest Rutherford

Глава IV

Експериментални методи

Количественото охарактеризиране на абсорбцията на радиоактивни благородни газове в полимери и сцинтилатори, разгледано в Глава III, изисква надеждни и точни измервания на абсорбираната в образците активност. Това от своя страна предполага детекторни системи с добре известна ефективност, възможност за разделяне на сигналите от α- и β-частици, както и проследимост на калибрирането до първичен еталон за активност.

В тази глава са представени експерименталните методи и системи, използвани в изследванията в дисертацията. Описана е разработената във ФзФ на СУ система TDCR-SU за абсолютно измерване на активност и нейното валидиране чрез сравнения с LNHB и участие в ключово сравнение на BIPM. Разгледани са течно-сцинтилационните анализатори, използвани в работата, и създадените системи за α/β разделяне по форма на импулса, включително цифровият анализатор nanoPSD и специализираните детектори за изследване на пластмасови сцинтилатори. Накрая е представен подходът за определяне на ефективността чрез Монте Карло моделиране в случаите, когато не са налични подходящи еталонни източници.

IV.1 Създаване на TDCR-брояч във ФзФ на СУ

В рамките на проекта POLYRAD[1] в сътрудничество между изследователи от СУ, LNHB и компанията labZY (впоследствие Yantel) във ФзФ на СУ беше разработена TDCR система, предназначена за абсолютни измервания на активност на течно-сцинтилационни проби чрез прилагане на метода на отношението на тройните към двойните съвпадения (Triple-to-Double Coincidence Ratio, TDCR). Системата, наричана по-нататък TDCR-SU, е компактна и преносима и се състои от оптична камера, три фотоелектронни умножителя от тип Hamamatsu R7600U-200 и преброителен модул nanoTDCR. Общ вид на системата е представен на Фиг. IV.1. Подробно описание на разработената система TDCR-SU е дадено в K. Mitev, P. Cassette, V.

[1]Проект "Изследване на нови полимерни материали и технологии за измерване на радон" (POLYRAD) 2014-2018 г., финансиран от ФНИ, р-л К. Митев

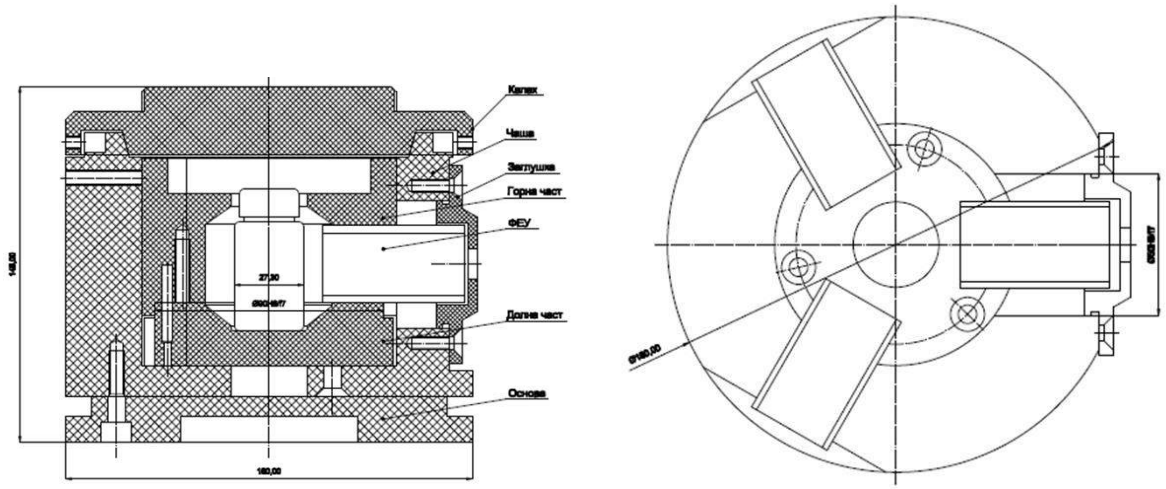
Jordanov и др. 2017 и Митев и др. 2019, тук ще представим само някои от общите и най-важните характеристики на системата. Дизайнът на оптичната камера и



Фигура IV.1: **Общ вид на разработената TDCR-SU система. През цялото време на разработката и валидирането на TDCR-SU сме ползвали съвети и напътствия от Philippe Cassette, без чиято безценна помощ тази работа нямаше да достигне до успешен край и на когото авторът изказва дълбока благодарност за приятното и ползотворно сътрудничество.**

на целия брояч е направен от К. Митев, като е използван опитът на колегите от ENEA-INMRI при разработката на миниатюрен преносим TDCR брояч [Capogni и др. 2014]. Фотоелектронните умножители са разположени симетрично около пробата на 120° един от друг. За разлика от дизайна на детектора на ENEA, в дизайна на TDCR-SU има някои характерни особености, най-съществената от които е, че фотоелектронните умножители са отдалечени от пробата (вж. Фиг. IV.2б). По замисъл позиционирането на ФЕУ е такова, че всеки от тях вижда целия обем на пробата, когато тя е поставена в оптичната камера на детектора. Също така, осигуряването на по-голямо разстояние между пробата и ФЕУ води до по-малко нагряване на пробите от топлината, излъчвана от ФЕУ, което има значение за стабилността при дълги измервания. На фигура IV.3 са показани снимки на отделните елементи на брояча и тяхното свързване в единна система. Конструкцията на детектора е на модулен принцип и позволява смяна на отделните елементи.

Системата за набор на данни на TDCR-SU е преброителният модул nanoTDCR, който е разработен от В. Йорданов (Yantel LLC). При разработването на nanoTDCR е използван опитът от създаването на френския модул за набор на данни от TDCR измервания MAC3, разработен в LNHB [Bouchard и др. 2000], който де факто представлява референтния модул за набор на данни от TDCR измервания. Тук трябва да се отбележи, че nanoTDCR притежава пълната функционалност на MAC3,

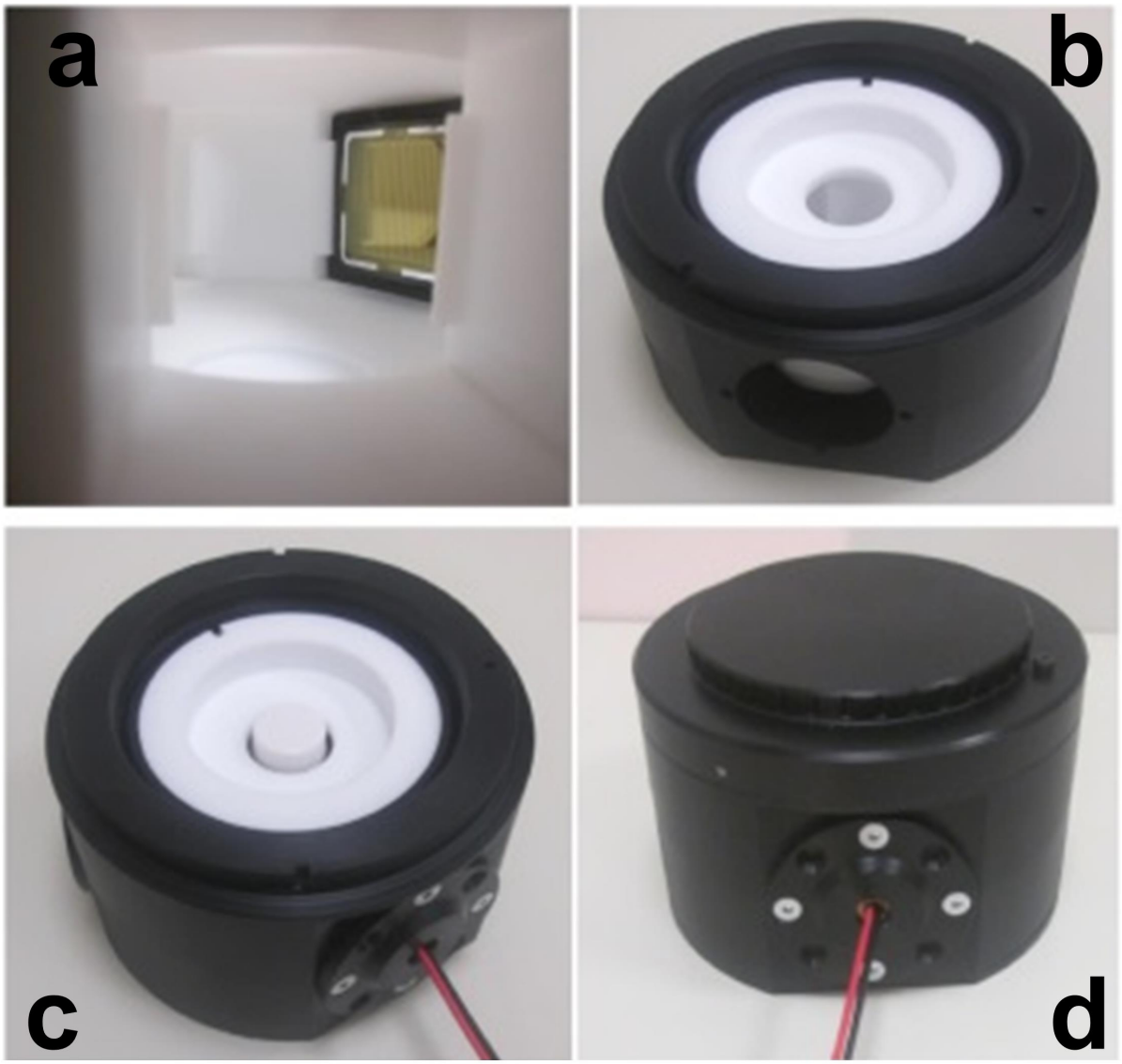


(а) *(б)*

Фигура IV.2: **Технически чертежи на конструкцията на TDCR-SU показващи надлъжен (а) и напречен (б) централни срезове. Чертежи и изработка на механичната конструкция: инж. Николай Марков и инж. Тодор Тодоров.**

както и значителна допълнителна функционалност. Например, както MAC3, така и nanoTDCR могат да провеждат измервания с удължаващо се мъртво време, което е общо за трите канала (използването на системи с удължаващо се мъртво време е задължително в абсолютните измервания на активност). В допълнение, nanoTDCR може да провежда измервания и с удължаващо се мъртво време, индивидуално за всеки канал. Също така, nanoTDCR може да провежда 4 едновременни измервания с две основни мъртви времена и два прозореца на съвпадения. Метрологичната функционалност на nanoTDCR е описана в Yantel 2019 и изследвана и валидирана в Ch Dutsov и др. 2019. Трябва да се отбележи още, че nanoTDCR е физически малък модул (побира се в джоб на риза, вж. Фиг. IV.4), което прави цялата система преносима (за сравнение MAC3 е двоен NIM модул).

За илюстрация на функционалността на nanoTDCR на Фиг. IV.5 е показан пример за информацията, налична на графичния интерфейс на устройството. Обособени са няколко прозореца: TDCR, TDCRcounters, Acquisition, Amplifier, Spectrum и др. Прозорецът TDCR показва основните зададени параметри и резултати от TDCR измерването. Зададени параметри са: прагове на дискриминация на ФЕУ(A, B, C), мъртво време (2 бр.), прозорец на съвпадения (2 бр.) и др. Показаните резултати са скорости на броене в различните канали (AB, BC, AC, D, ABC), живо време на всеки канал и др. Прозорецът TDCRcounters показва измерения брой импулси във всеки канал. Особено полезен за настройката на праговете при TDCR измерванията е прозорецът Spectrum, в който се визуализира амплитудният спектър на импулсите на изхода на всеки от фотоумножителите. Като цяло графичният интерфейс на nanoTDCR дава възможност за пълен контрол на настройките и процеса на набора на данни при TDCR измерванията. Резултатите от TDCR измерванията се записват

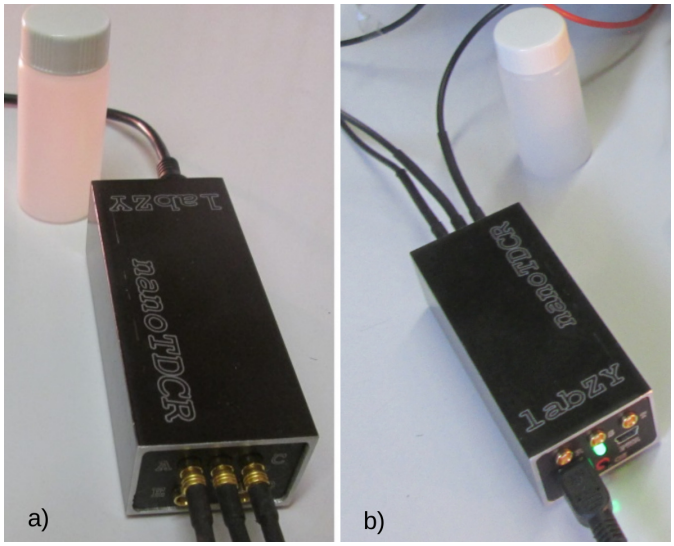


Фигура IV.3: **Снимки на конструкцията на брояча: a- Оптична камера, b- Оптичната камера, монтирана във външното тяло, c- с монтирано ФЕУ и проба в камерата, d- в завършен вид.**

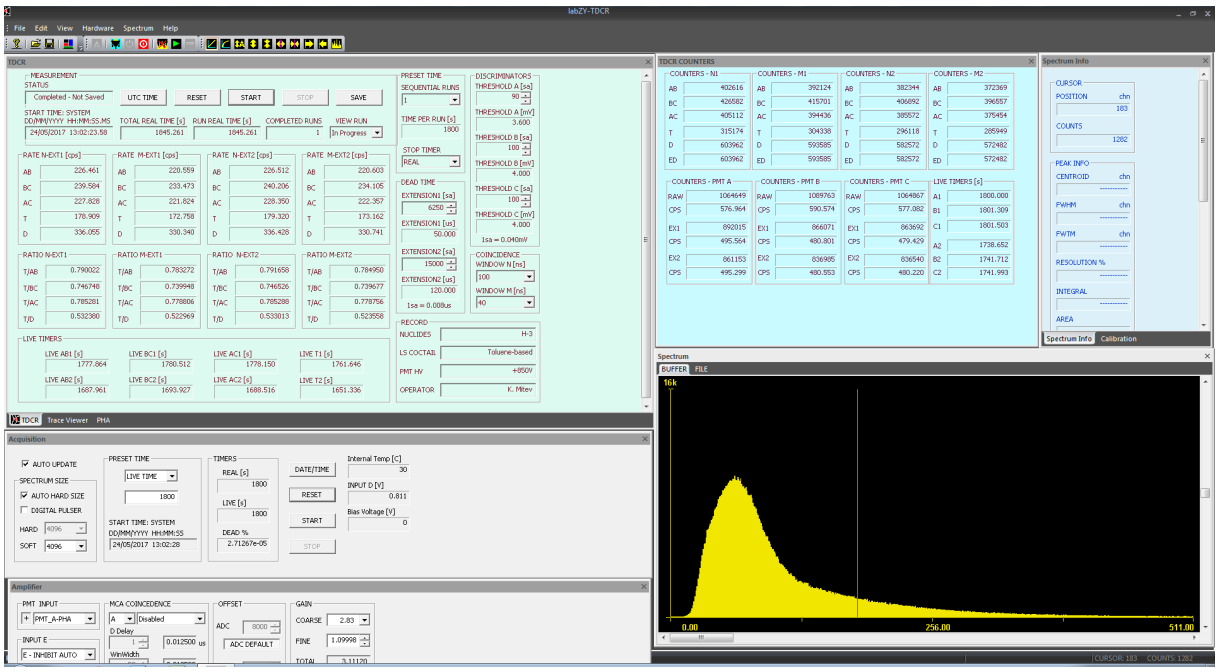
в специални файлове (*.tdc за TDCR резултати и *.lzy за спектрите). В магистърската си теза Ч. Дуцов[2] разработи база данни и уеб система за анализ на резултатите от TDCR измерванията [C. Dutsov 2018]. Те позволяват систематично съхранение на tdc файловете в базата данни и до голяма степен автоматизиране на анализа на експерименталните данни посредством уеб приложението и компютърния код TDCR07c [P. Cassette 2017]. Също в рамките на тази работа от Ч. Дуцов бяха охарактеризирани филтри за промяна на ефективността, необходими за приложението на TDCR метода [C. Dutsov 2018; C. Dutsov, K. Mitev и др. 2018].

Експерименталното изследване и валидиране на работата на системата TDCR-

[2]Ch. Dutsov, Study on the applications of the Triple-to-Double Coincidences Ratio method, Дипломна работа за придобиване на ОКС Магистър, 2018, Ръководител: К. Митев



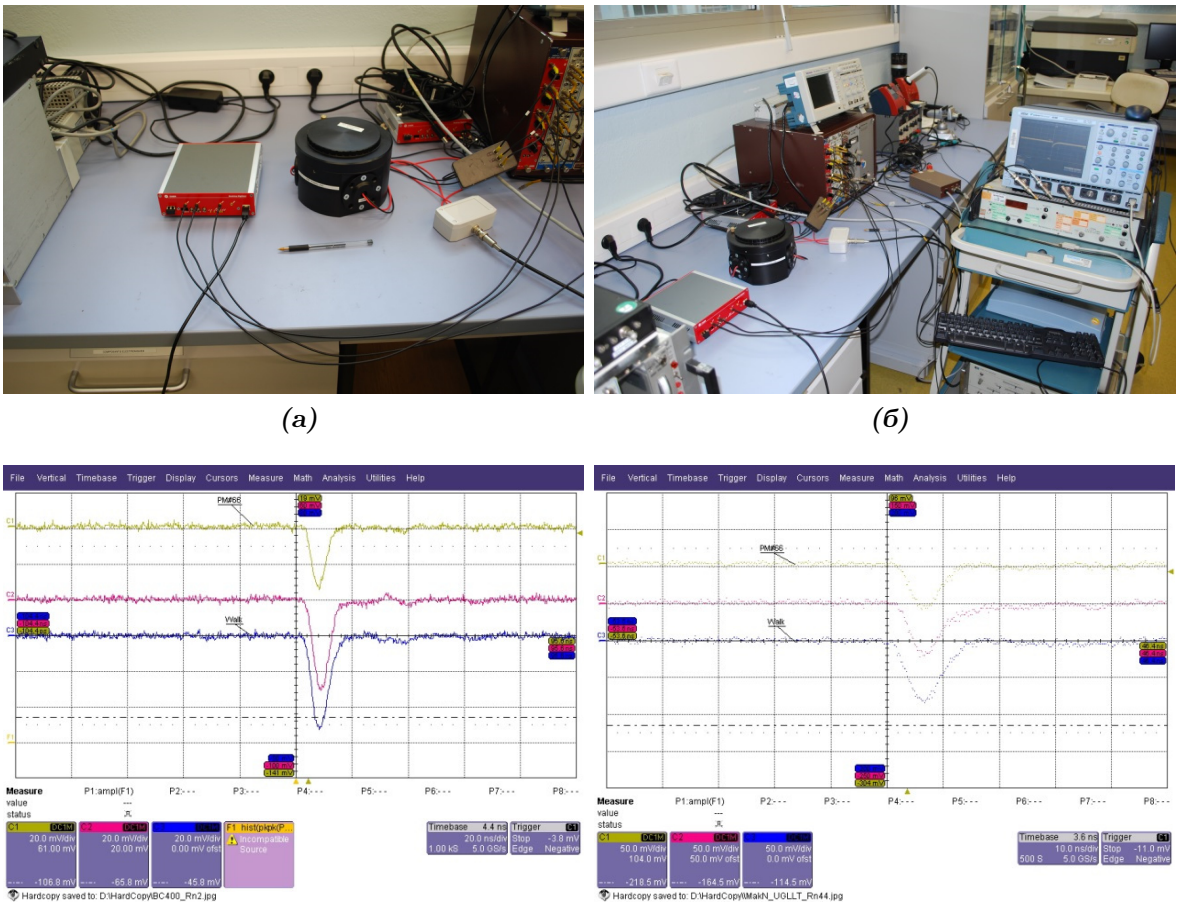
Фигура IV.4: **Външен вид на nanoTDCR модул. (а) входна част с трите входа от анодите на ФЕУ; (б) цифров изход към компютъра. За мащаб е показано стандартно шише от 20 ml.**



Фигура IV.5: **Общ вид на графичния интерфейс на софтуера на nanoTDCR**

SU беше осъществено чрез сравнение с еталонния детектор RCTD1 на френската първична метрологична лаборатория Laboratoire National Henri Becquerel (LNHB). Системата RCTD1 представлява утвърден и дългогодишно използван еталон за TDCR измервания, прилаган за абсолютни измервания на активност и при стандартизацията на радионуклиди [P. Cassette и Vatin 1992]. С цел реализиране на сравнително изследване, системата TDCR-SU беше транспортирана и инсталирана в LNHB. На Фиг. IV.6 са показани експериментални тестове на TDCR-SU в LNHB.

Първа стъпка от валидирането на новата система е валидирането на работата на анализатора nanoTDCR. За тази цел nanoTDCR и MAC3 са свързани към RCTD1 така, че да обработват паралелно импулсите от детектора, както е показано на Фиг. IV.7. Измерени са 4 проби, съдържащи ^{241}Am с различни активности. Използ-



(а) *(б)*

(в) *(г)*

Фигура IV.6: **Снимки на първоначалните тестове на TDCR-SU в LNHB (а,б). Примери на регистрация на тройни съвпадения с TDCR-SU, наблюдавани с осцилоскоп (в,г).**

зван е ^{241}Am, защото при α-частици ефективността за регистрация е практически 1 и съответно TDCR ≈ 1, съответно сравнението проверява основно логиката на броене и мъртвото време. Резултатите от сравнението са показани в Таблица IV.1 и показват, че максималните отклонения на измерените скорости на броене с nanoTDCR от тези на MAC3 не надхвърлят 0.30%. Това по същество означава, че новоразработеният модул nanoTDCR е приложим за TDCR измервания.



Фигура IV.7: **Схема на експеримента за сравнение между модулите MAC3 и nanoTDCR при измерване на алфа-източници. Сигналите от анодите на трите ФЕУ на RCTD1 са подадени на входа на MAC3 и са репликирани на неговия изход, откъдето се подават на nanoTDCR. По този начин двата анализатора обработват една и съща последователност на импулси.**

Таблица IV.1: **Сравнение между MAC3 и nanoTDCR при измерване с RCTD1 на четири източника ^{241}Am с различна активност. Показаните скорости на броене са чистите скорости на броене след изваждане на фоново измерване**

Проба	Логическа сума на двойни съвпадения (D), s^{-1}			Тройни съвпадения (T), s^{-1}			TDCR		
	MAC3	nanoTDCR	Δ, %	MAC3	nanoTDCR	Δ, %	MAC3	nanoTDCR	Δ, %
No. 1	487	486.4	0.12	487	486.1	0.18	1.000	0.9994	0.06
No. 2	1513	1515.2	-0.15	1513	1514.1	-0.07	1.000	0.9993	0.07
No. 3	2553	2559.5	-0.25	2554	2557.6	-0.14	1.004	0.9992	0.11
No. 4	4600	4591.2	0.19	4601	4588.0	0.28	1.002	0.9993	0.09

За цялостно сравнение на RCTD1 и TDCR-SU с всяка от двете системи бяха проведени абсолютни измервания на течно-сцинтилационни източници с нискоенергийни чисти бета-лъчители (^{3}H, ^{14}C и ^{63}Ni). Използвани са бета-лъчители, защото за тях TDCR методът е основен метрологичен метод за стандартизация по активност. В Таблица IV.2 е показано сравнението между получените с RCTD1 и TDCR-SU резултати. За определяне на активността по TDCR метода върху експерименталните резултати е приложен компютърният код TDCR07c [P. Cassette 2017]. Сравнението показва, че наблюдаваните разлики между двете системи са в рамките на оценените неопределености на активностите (k=2). Резултатите в Таблици IV.1 и IV.2 са индикация, че разработената система TDCR-SU има потенциал да се превърне в първичен еталон за стандартизация по активност.

Таблица IV.2: **Сравнение на оценените активности на проби чисти бета-лъчители, измерени със системите RCTD1 и TDCR-SU. Посочените неопределености са за k=1.**

Source	Activity measured by RCTD1, LNHB, Bq	Activity measured by TDCR-SU, Bq	$\Delta = \frac{A_{\mathrm{RCTD1}} - A_{\mathrm{SU}}}{A_{\mathrm{RCTD1}}}$
H-3 in toluene based LS cocktail	1010.7(2.1) [0.21%]	1010.9(5.1) [0.50%]	-0.02%
C-14 in toluene based LS cocktail	1728.2(2.4) [0.14%]	1731.3(4.7) [0.27%]	-0.18%
Ni-63 in Ultima Gold AB LS cocktail	1325.9(4.1) [0.31%]	1313.9(4.9) [0.37%]	0.91%

Същинската проверка на възможностите на екипа на СУ да прави абсолютни измервания на активност беше участието ни в ключовото сравнение по абсолютно измерване на ^{3}H във вода (CCRI(II)-K2.H-3), организирано под егидата на CCRI(II) към Международното бюро за мерки и теглилки (BIPM) [BIPM 2018]. В рамките на това сравнение, ампули, изготвени от една и съща тритиева вода, се изпращат на участниците, без да се съобщава специфичната активност на пробите. В сравнението участват само институции, които използват първични методи за определяне на активността (типично национални метрологични институти или национални лаборатории, притежаващи първични еталони). Резултатите от сравнението са публикувани в Cassette и др. 2020 и показват, че докладваният от нас резултат е напълно съвместим с референтната стойност в рамките на докладваната неопределеност (0.7%, k=1). Това успешно участие в международно сравнение от най-висок ранг[3] на практика ни даде увереност, че сме разработили надеждна абсолютна система в лицето на

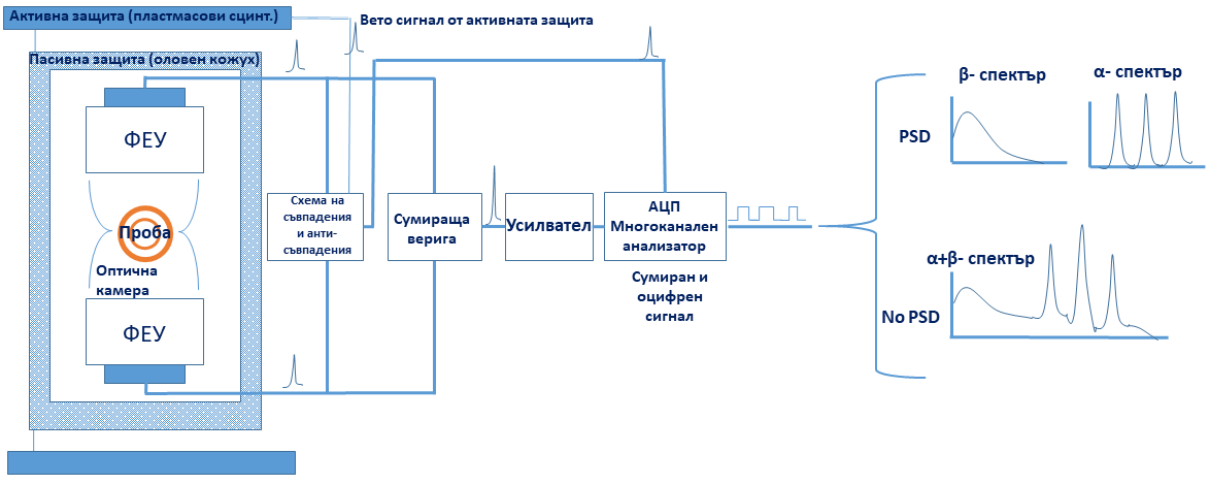
[3] Доколкото ни е известно, това е първото успешно участие на българска лаборатория в ключово сравнение на BIPM по абсолютно измерване на активност.

TDCR-SU и че сме усвоили приложението на TDCR метода за абсолютно измерване на активност. Впоследствие участвахме успешно и в двустранни сравнения с LNHB, където затвърдихме уменията за стандартизация на други радионуклиди като ^{222}Rn, ^{14}C и др.

От гледна точка на изследванията, описани по-нататък в тази дисертация, най-значимата роля на създадената TDCR-SU система е, че в лабораторията е наличен еталон за активност на ^{222}Rn. Това улеснява калибрирането на средствата за измерване и повишава точността на гама-спектрометричните и сцинтилационните измервания на ^{222}Rn.

IV.2 Течно-сцинтилационни анализатори, използвани в изследванията

Схема на принципа на действие на съвременен течно-сцинтилационен анализатор е показана на Фиг. IV.8. Течно-сцинтилационната проба се състои от течно-сцинтилационен коктейл, в който е разтворено веществото, чиято активност искаме да измерим. Пробата е поставена в центъра на оптичната камера, която е предназначен да събере излъчената сцинтилационна светлина върху фотокатодите на два еднакви фотоелектронни умножителя (ФЕУ). Сигналите от анодите на ФЕУ се анализират от схема на съвпадения. За успешни (истински) събития се считат такива, които са регистрирани едновременно (в рамките на предварително зададено разделително време) и от двете ФЕУ. По този начин много ефективно се елиминират



Фигура IV.8: **Принцип на действие на течно-сцинтилационен анализатор**

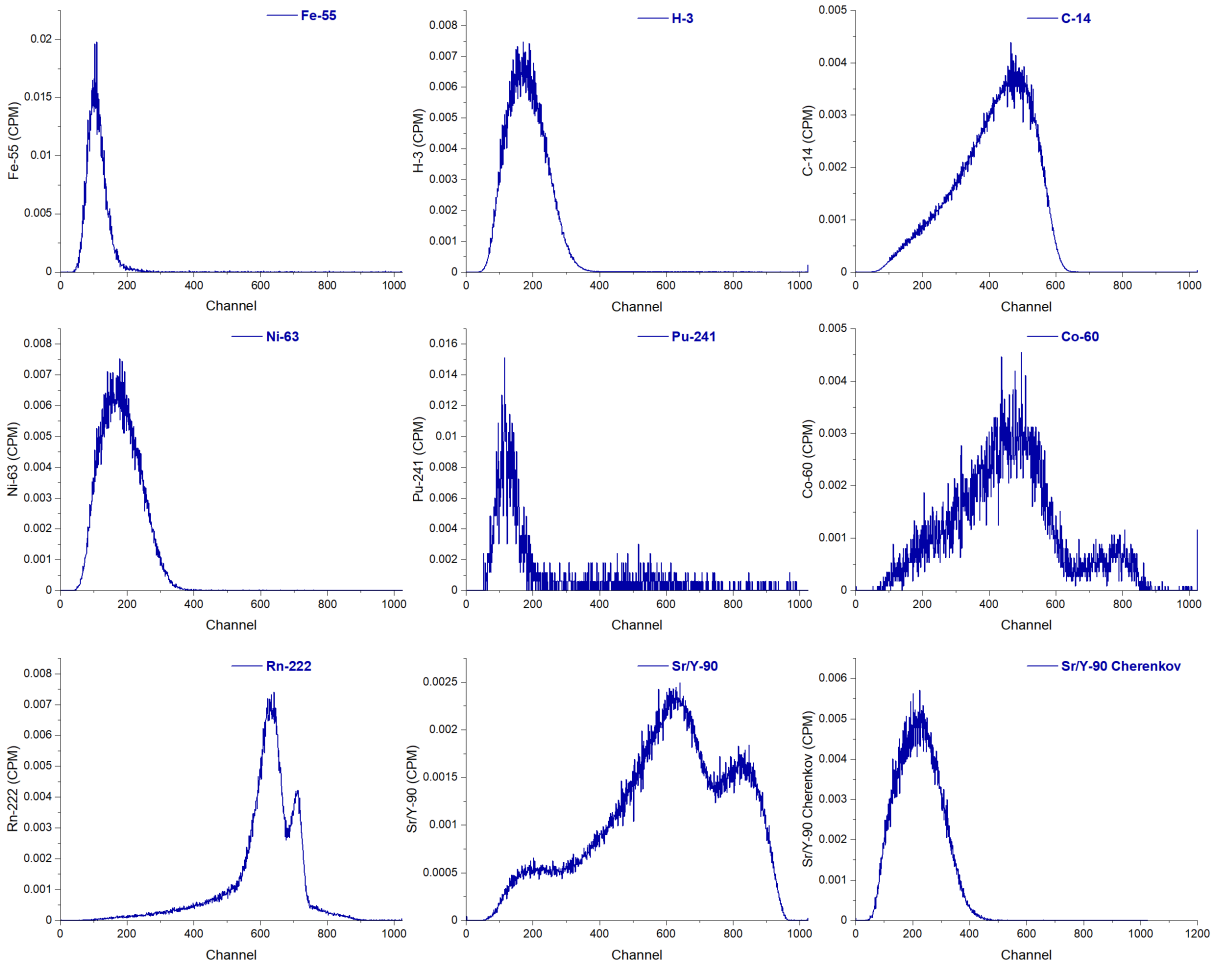
шумовете от ФЕУ, дължащи се на едноелектронна емисия от фотокатодите на ФЕУ, както и еднофотонни събития в коктейла (най-често дължащи се на хемилуминесценция). Трябва да се отбележи, че в течно-сцинтилационните анализатори се използват ФЕУ, които работят в режим на регистрация на единични фотони. За намаляване на фона на брояча оптичната камера и ФЕУ са поставени в оловна защита. Допълни-

телно за намаляване на фона от събития с космически произход някои анализатори са оборудвани с активна защита, която изработва вето сигнал при регистриране на йонизиращи лъчения, взаимодействали с нея. Сигналите от ФЕУ, които са в съвпадение помежду си и не съвпадат със сигнал от активната защита, се сумират и се анализират. Ако анализаторът разполага с функция за разделяне по форма на импулса, това се прави на този етап, след което сигналите се подават на АЦП и се анализират в многоканален амплитуден анализатор. В резултат, ако детекторът има функционалност за разделяне по форма на импулса се получават два спектъра, дължащи се на (условно) къси (β) и дълги (α, n) импулси (вж. Фиг. IV.8, дясно горе). Ако анализаторът няма функционалност за разделяне по форма на импулса се получава един общ спектър (вж. Фиг. IV.8, дясно долу). В много от съвременните течно-сцинтилационни анализатори е налична функционалност за PSD и различните импулси се натрупват съответно в α- или β-спектър [L'Annunziata и др. 2020].



Фигура IV.9: **Снимка на течно-сцинтилационния анализатор RackBeta Spectral 1219 във ФзФ в процес на измерване на източник ^{14}C. Този анализатор няма активна защита (което е предимство при измерване на ^{222}Rn и ДПР) и не може да прави разделяне по форма на импулса. Анализаторът е оборудван с хладилна част, което позволява в него да се поддържа температура в интервала 14-18°C, което подобрява стабилността на измерванията. Анализаторът разполага и с автоматична пробосменителна система с капацитет 300 проби.**

Течно-сцинтилационните анализатори са нискофонови и много чувствителни детектори. Те намират приложение за измерване на активността на много радионуклиди, като обикновено за използването им е необходима подходяща радиохимична подготовка на пробите. Използват се успешно за определяне на активност на α-лъчители (естествени изотопи на U, Pa, Ra, Rn и изотопи на трансурановите елементи Np, Pu, Am, много често с използване на разделяне по форма на импулса), β-лъчители (^{3}H, ^{14}C, ^{36}Cl, ^{63}Ni, ^{89}Sr, ^{90}Sr/Y, ^{99}Tc, ^{129}I, ^{241}Pu и др.) и нуклиди, разпадащи се чрез електронно захващане (^{55}Fe, ^{41}Ca). От гледна точка на приложенията, течно-сцинтилационни анализатори се използват за измерване на радионуклиди в околната среда, радиовъглеродно датиране, в ядрената енергетика, фармацевтиката и др. Могат да се използват в режим на течно-сцинтилационни измервания както и в режим на черенковско броене. Детайлно изложение на методите за радиохимична подготовка и измерване е дадено в Hou и др. 2020 и референциите там.



Фигура IV.10: **Течно-сцинтилационни спектри на различни нуклиди, измерени във ФзФ с течно-сцинтилационен анализатор RackBeta Spectral 1219.**

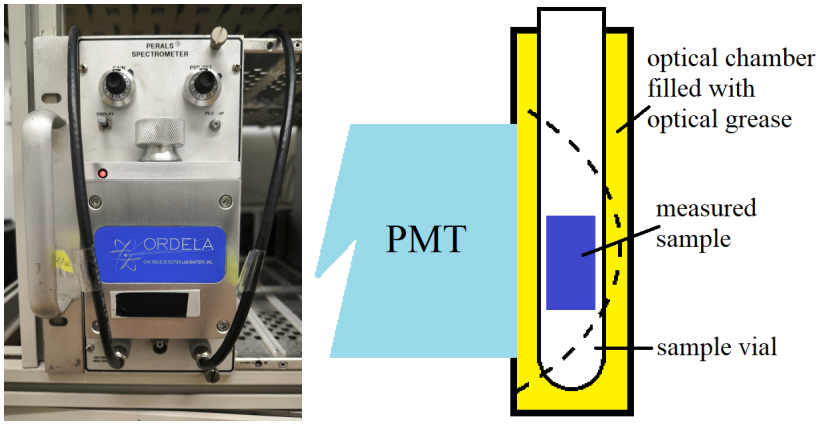
В изследванията в настоящата работа е използван течно-сцинтилационен спектрометър RackBeta Spectral 1219 (Фиг. IV.9). За покриване на голям брой радионуклиди в широк енергиен спектър, многоканалните анализатори на течно-сцинтилационните системи типично са логаритмични и в това отношение RackBeta 1219 не е изключение. На Фиг. IV.10 са показани спектри на радионуклиди, измерени с този анализатор. За калибриране на RackBeta Spectral 1219 за измерване на активност се използват течно-сцинтилационни проби, които са стандартизирани по активност с TDCR-SU.

IV.3 Експериментални системи за алфа- бета разделяне по форма на импулса

Под експериментални методи за разделяне по форма на импулса (PSD) ще разбираме съвкупност от експериментални техники, при които се анализира формата на импулса от детектора с цел да се определи какъв е типът на взаимодействалата частица, т.е. с какво линейно предаване на енергия (LET) е тя. Техниките се основават на PSD свойствата на органичните сцинтилатори, които се заключават в различния относителен дял на бавната компонента на светлинния импулс при детектиране на

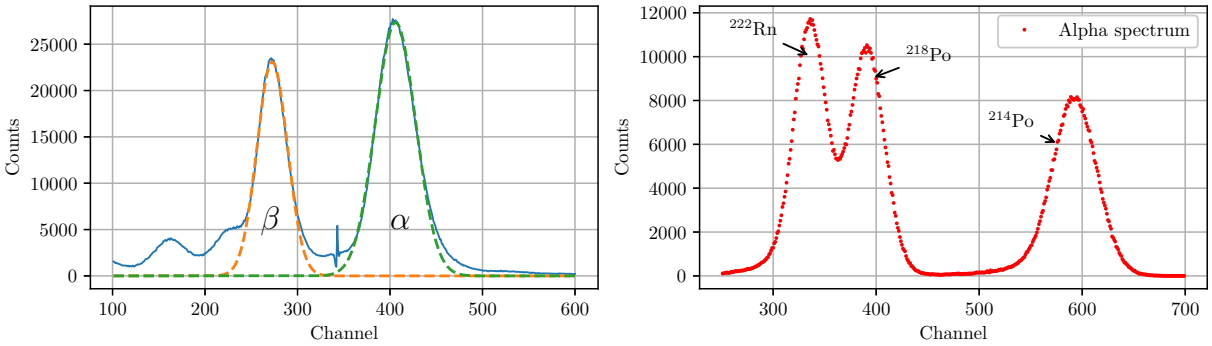
частици с различно линейно отдаване на енергията (вж. Раздел II.4). Разделянето по форма на импулса се прилага основно в две области: n-γ разделяне при измерване на неутрони и α-β разделяне при измервания на активност на α- излъчващи радионуклиди. От основно значение за метода е наличието на подходяща електроника, която да може да направи анализ на продължителността на импулсите. В исторически план има разработени аналогови системи за PSD [ORDELA Inc. 2017], като в последните две десетилетия се разработват интензивно системи с цифров набор на данни за PSD, които са базирани основно на цифровизатори (digitizers) [L'Annunziata и др. 2020].

Една от първите системи за разделяне по форма на импулса е PERALS (Photon Electron-Rejecting Alpha Liquid Scintillation), която е разработена за α-β разделяне по форма на импулса при течно-сцинтилационни измервания на природни проби [ORDELA Inc. 2017]. Тази система се състои от оптична камера, оптимизирана за бързо и пълно събиране на сцинтилационната светлина върху ФЕУ, както е показано на схемата вляво на Фиг. IV.11. Пробата се поставя в стъклена кювета, която се пота-



Фигура IV.11: **Ляво: Снимка на течно-сцинтилационен анализатор PERALS в работно положение. Дясно: Схема на напречен разрез на PERALS.**

пя в камера, съдържаща оптична грес за минимизиране на пълното вътрешно отражение на светлината, напускаща кюветата. Оптичната камера е с отражателни стени, които насочват светлината към ФЕУ и минимизират нейното разсейване. Електрониката на PERALS измерва разпределението на импулсите по продължителност чрез преобразуване на продължителността на импулса от анода на ФЕУ в амплитуда на електрически сигнал (т.нар. Time to Amplitude Conversion, TAC). Получените спектри, които по-нататък ще наричаме TAC спектри, показват разпределението на импулсите по тяхната продължителност и в PERALS служат за дискриминация на импулсите от β-частици. На Фиг. IV.12 вляво е показан TAC спектър на PERALS, получен при измерване на ^{222}Rn, абсорбиран в пластмасов сцинтилатор PSDplastic. Ясно се наблюдават двете разпределения на къси импулси (от β-частици) и на дълги импулси (от α-частици). Прагът на дискриминация е поставен около канал 350 на TAC спектъра (Фиг. IV.12 вляво). Вдясно е показан полученият амплитуден спектър с така поставения праг на дискриминация. Виждат се пиковете на α-частиците на ^{222}Rn, ^{218}Po и ^{214}Po и на практика не се виждат импулси от β-частици. По прави-



Фигура IV.12: **Измервания с PERALS на ^{222}Rn, абсорбиран в PSDplastic (в равновесие с ДПР). Ляво: TAC-спектър с указана позиция на прага на дискриминация. Дясно: амплитуден α-спектър получен с избрания праг на дискриминация.**

ло качеството на разделянето по форма на импулса се определя от свойствата на сцинтилатора. В практиката PERALS се използва с течно-сцинтилационен коктейл RADONS® (ETRAC, USA), който е разработен специално за алфа-/бета-разделяне по форма на импулса за приложение в течно-сцинтилационния анализ на природни проби (за измерване на ^{226}Ra и др. радионуклиди (вж. Фиг. IV.12).

Системата PERALS има един съществен недостатък: с нея се получава само спектър от импулсите, които са с продължителност по-голяма от избрания праг на дискриминация (т.е. от α-частици или неутрони), а другите импулси се игнорират. Този недостатък възпрепятства охарактеризирането на PSD свойствата на сцинтилаторите, защото не позволява да се оцени колко импулси от α-частици се регистрират като β-частици (т.нар. прехвърляне от α в β канала или α-to-β cross-talk).

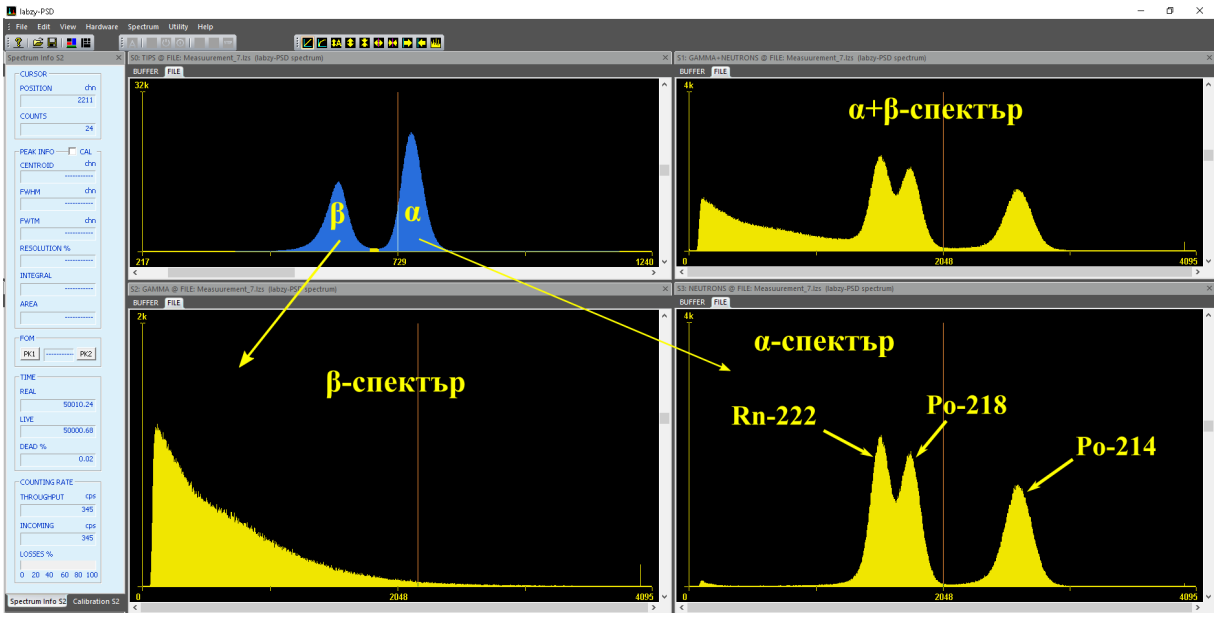


Фигура IV.13: **Снимки на цифров анализатор nanoPSD със стандартно течно-сцинтилационно шише с обем 20 ml.**

За да се преодолее този недостатък, както и за да се създадат преносими системи, които да позволяват *in situ* измервания с PSD в рамките на проектите POLYRAD и TDCX[4] във ФзФ на СУ бяха създадени специализирани системи за течно-сцинтилационни измервания с разделяне по форма на импулса. На първо място трябва да се отбележи, че от В. Йорданов беше създаден миниатюрен цифров анализатор nanoPSD [Yantel 2025], който анализира сигнала директно от анода на ФЕУ в

[4]Проект "Корелационни и взаимно-корелационни измервания на бързо цифровизирани импулси – свойства и перспективи за нови подходи за измерване на радиоактивност"(TDCX), 2019-2023 г., финансиран от ФНИ, р-л К. Митев

реално време и позволява едновременно натрупване на четири спектъра: спектър на времево-инвариантните сигнатури на формата на импулса (Time-Invariant Pulse-shape Signatures, TIPS), входния спектър на амплитудата на импулсите, както и отделни амплитудни спектри на импулсите от алфа- и бета-частиците съгласно зададени области на интерес в TIPS спектъра (вж. Фиг IV.14). Алгоритъмът за дис-

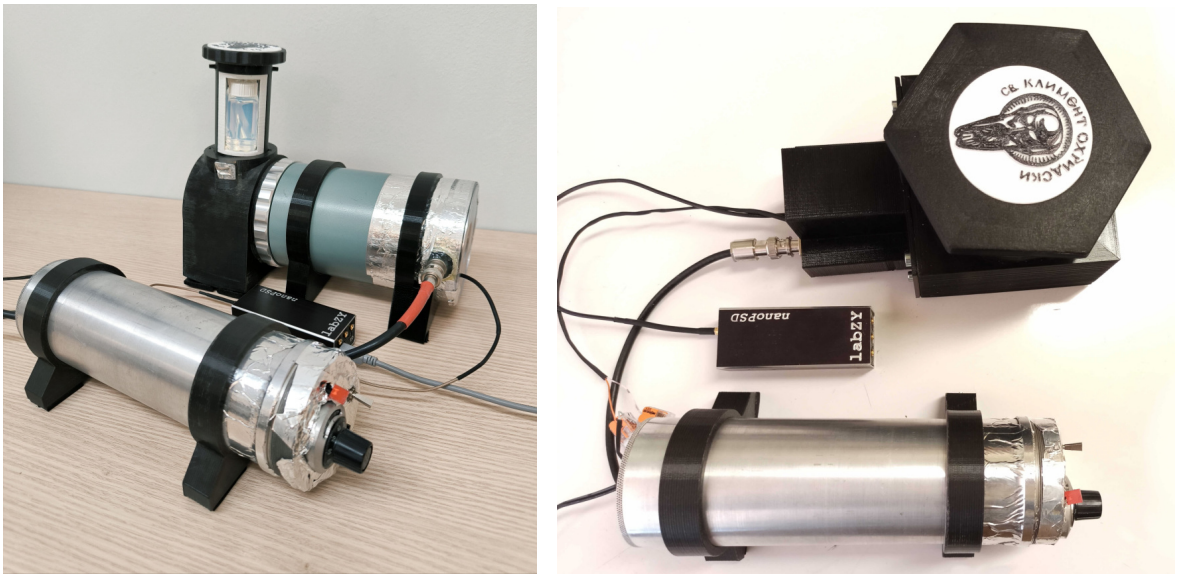


Фигура IV.14: **Функционалност на nanoPSD илюстрирана при измерване на ^{222}Rn, абсорбиран в PSDplastic (в равновесие с ДПР). Горе: TIPS спектър (ляво) и входен амплитуден спектър (дясно). Долу: амплитудни спектри след PSD.**

криминация по форма на импулса, реализиран в nanoPSD, използва концепция за измерване, предложена в V. T. Jordanov 2018, която се базира на балистичния дефицит на импулсите. Тя прави цифровото формиране на импулса времево-инвариантно и позволява обработка в реално време. Цифровият анализатор nanoPSD дава широки експериментални възможности: от една страна позволява разработването на лабораторни детекторни системи за изследване на PSD свойства на органични сцинтилатори, както е показано по-долу; от друга страна, поради малкия си размер (вж. Фиг. IV.13) и ниската енергийна консумация позволява да се направят и преносими системи за измерване *in situ* с разделяне по форма на импулса (вж. Глава VII.5).

За изследване на PSD свойствата на органични сцинтилатори във ФзФ на СУ бяха направени няколко специализирани детекторни системи (Фиг. IV.15). Те бяха разработени основно в рамките на дипломната работа на Владислав Тодоров[5] [Тодоров 2021]. Едната детекторна система е разработена специално за PSD измервания на течни сцинтилатори с оптична камера, оптимизирана за измерване на стандартно 20 ml течно-сцинтилационно шише (вж. Фиг. IV.15a). Детекторът използва ФЕУ Hamamatsu, който има бързодействие и свойства, позволяващи качествени PSD из-

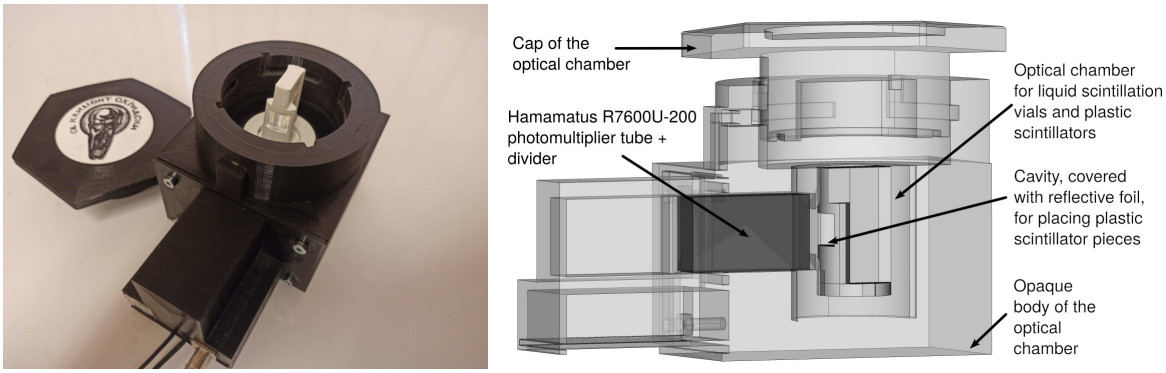
[5]В. Тодоров, Изследване на пластмасови сцинтилатори за измерване на ^{222}Rn, Дипломна работа за придобиване на ОКС Бакалавър, 2021, Ръководител: К. Митев



(а) *(б)*

***Фигура IV.15:* Специализирани лабораторни детекторни системи за изследване на PSD свойствата на течни (а) и пластмасови (б) сцинтилатори.**

мервания. Другата детекторна система (Фиг. IV.15б) е разработена специално за изследване на PSD свойства на пластмасови сцинтилатори. Детекторът е оборудван с бързо ФЕУ (Hamamatsu R7600U-200, модификация със заземен фотокатод за по-нисък шум), който е много подходящ за PSD измервания. Цялата детекторна система е много компактна и позволява адаптиране на формата на оптичната камера спрямо геометрията на измервания образец и разположението ѝ пред ФЕУ за оптимално събиране на светлината (вж. Фиг. IV.16).

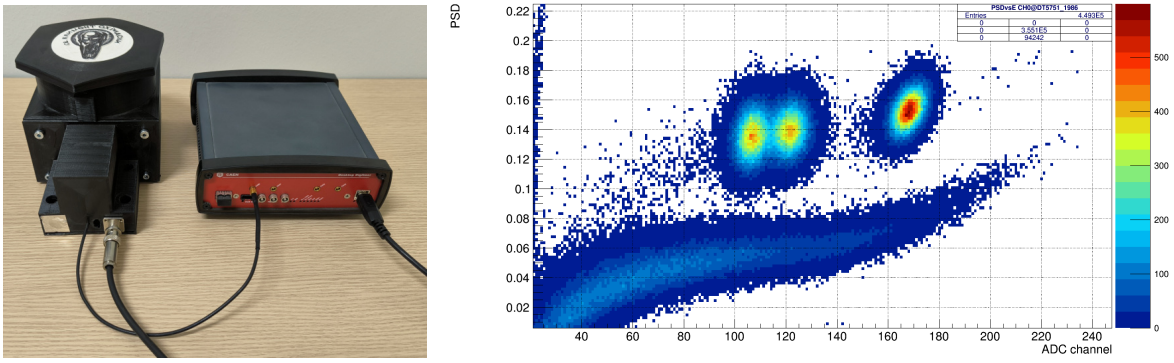


(а) *(б)*

***Фигура IV.16:* (а) - Снимка на детектора за изследване на PSD свойства на пластмасови сцинтилатори с извадена вложка в оптичната камера. (б) - Напречен разрез на детектора, показващ позиционирането на оптичната камера пред фотокатода на ФЕУ.**

Съществуват различни подходи за анализ на продължителността на импулсите при измервания с разделяне по форма на импулса. Съвременните системи са базирани на цифрова обработка на сигналите, при която аналоговият сигнал от изхода на

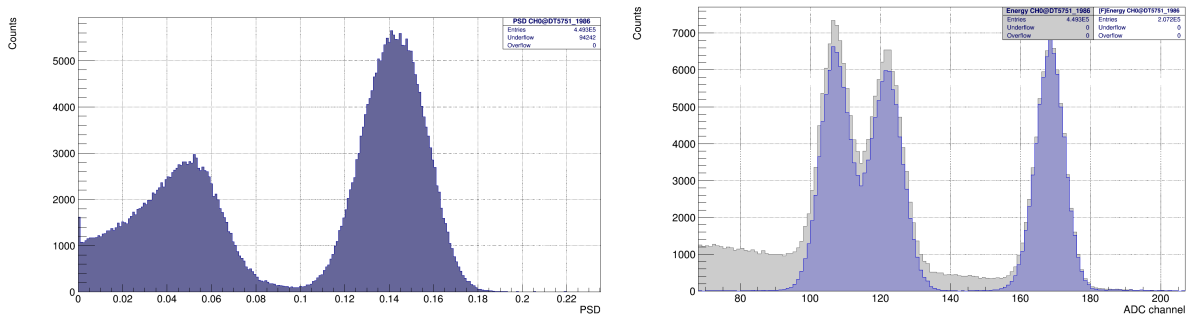
ФЕУ се семплира с висока честота (напр. 250 MS/s или повече) и се анализира. Възможно е да се анализира интегрираният импулс [V.T. Jordanov и др. 1995], балистичният дефицит [V. T. Jordanov 2018] или отношението между бързата и бавната компонента на импулса. Последното се постига чрез интегриране на заряда в опашката на импулса от ФЕУ Q_{tail} (интегрирането започва определено време след началото на импулса) и интегриране на заряда в целия импулс Q_{total}. Съотношението Q_{tail}/Q_{total} се използва като индикатор за продължителността на импулса. Този подход също позволява разделяне по форма на импулса в реално време и се използва в цифровизаторите на компанията CAEN (фамилии x720, x730, x751). Разработените във ФзФ на СУ детекторни системи за PSD изследвания бяха тествани и с цифровизатор CAEN DT5751 (Фиг. IV.17а). Алгоритъмът на DT5751 също позволява разделяне по форма на импулса (Фиг. IV.17б), като наблюдаваните разпределения на продължителността на импулсите показват ясно бимодално разпределение (Фиг. IV.18а) и амплитудните спектри показват ясно разделяне на α- пиковете (Фиг. IV.18б). При проведените изследвания на различните детекторни системи и сцинтилатори беше наблюдавано, че алгоритъмът, базиран на времево-инвариантните сигнатури на формата на импулса (TIPS) на nanoPSD, се държи по-стабилно и дава по-добри резултати. По тази причина nanoPSD с TIPS беше използван най-широко при охарактеризиране на пластмасовите сцинтилатори.



(а) *(б)*

Фигура IV.17: **(а)- Детектор за изследване на PSD на пластмасови сцинтилатори, свързан към цифровизатор CAEN DT5751; (б) - PSD измерване на ^{222}Rn, абсорбиран в пластмасов сцинтилатор PSDplastic (в равновесие с ДПР). На фигурата се виждат обособените области на α- пиковете на ^{222}Rn, ^{218}Po и ^{214}Po и континуума, формиран от β-частиците на ^{214}Pb и ^{214}Bi.**

С разработените детекторни системи за изследване на разделянето по форма на импулса беше установено, че нехомогенността на отклика на фотокатода на ФЕУ се отразява негативно върху качеството на измерванията с пластмасовите сцинтилатори [Todorov, C. Dutsov и др. 2022]. Задълбочените изследвания установиха намаляване на ефективността на броене и изместване на пиковете към по-ниски амплитуди, когато сцинтилационната светлина попада в краищата на фотокатода, където енер-



(а) *(б)*

Фигура IV.18: **(а)- разпределение на импулсите по продължителност, измерено с цифровизатор CAEN DT5751. (б) - Амплитудни спектри на ^{222}Rn (в равновесие с ДПР), абсорбиран в пластмасов сцинтилатор PSDplastic, получени с и без разделяне по форма на импулса.**

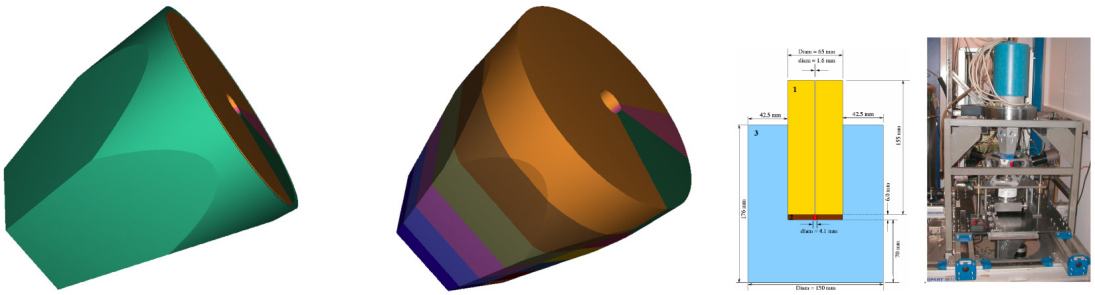
гийната разделителна способност е значително по-лоша в сравнение с централната област на ФЕУ [Todorov, P. Cassette, Ch. Dutsov и др. 2023]. Беше установено също, че нехомогенността на отклика на фотокатода на ФЕУ се отразява негативно и на качеството на TDCR измерванията [P. Cassette, Todorov и др. 2023].

IV.4 Монте Карло моделиране

Калибрирането по ефективност на експерименталните системи, използвани в изследванията в тази дисертация, е от ключово значение за коректното определяне на абсорбционните свойства на изследваните образци. То най-често се прави с помощта на сертифицирани еталонни източници или източници, които са стандартизирани по активност чрез абсолютно измерване с TDCR-SU. Съществуват обаче случаи, когато това не е възможно. Такива са например случаите, в които изследваните образци са с нестандартна форма или радионуклидно съдържание, за които не са налични еталонни калибровъчни източници. В тези случаи сме използвали Монте Карло моделиране (симулации) за определяне на ефективността.

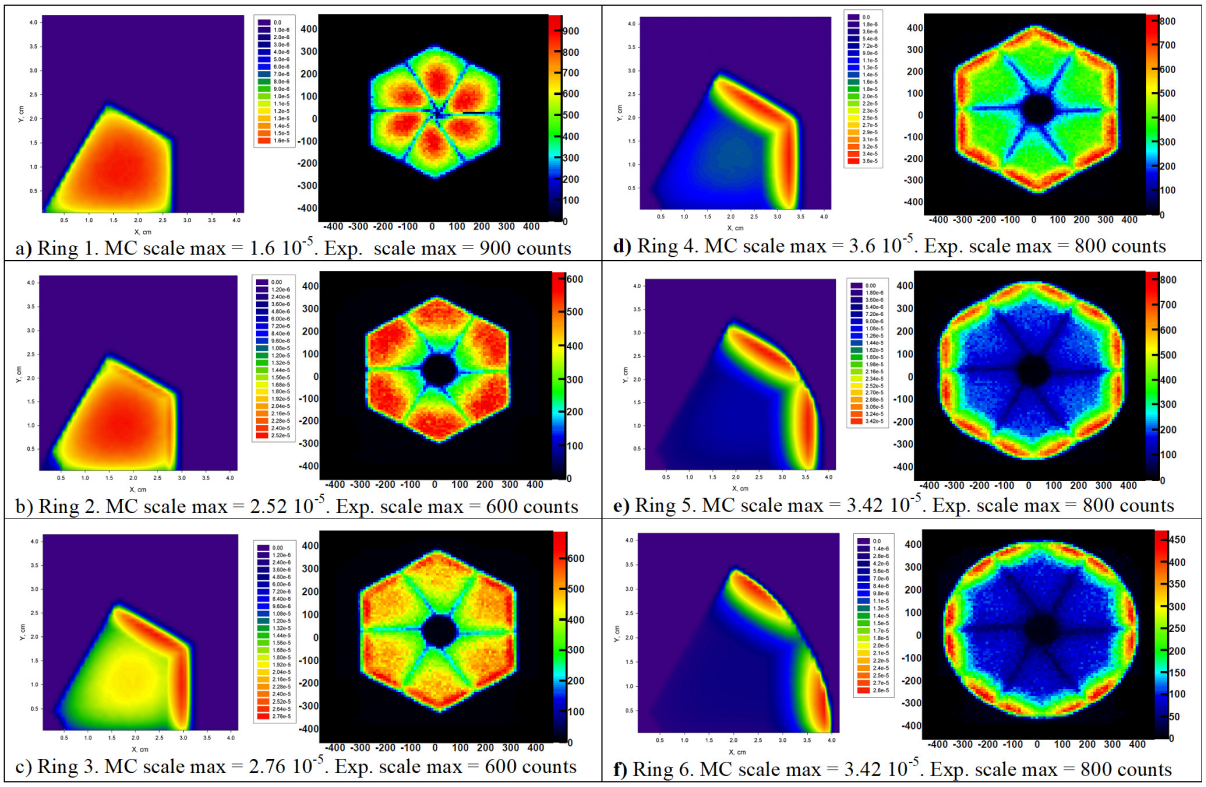
При използването на Монте Карло (МК) моделиране за определяне на ефективността при измерване на активност се опирахме на опита ни в разработване на МК кодове за симулиране на транспорт на йонизиращи лъчения [K. Mitev 2005; Alkaa и др. 2007] и в приложението им за моделиране на отклика на детекторни системи [K. Mitev, Segur и др. 2005; K. Mitev 2005; Georgiev, K. Mitev, D. Pressyanov, Dimitrova и др. 2012]. Използвали сме също и опита ни по валидиране и използване на МК кода PENELOPE за моделиране на отклика на детекторни системи [K. Mitev, Segur и др. 2005].

PENELOPE (Penetration and Energy Loss of Positrons and Electrons) е МК код, написан на Fortran за симулиране на транспорт на електрони, позитрони и гама-кванти в сложни геометрии [Salvat, Fernández-Varea и Sempau 2008]. Това е код за обща употреба, който е известен с това, че е един от най-точните кодове за моделира-



(а) *(б)* *(в)*

Фигура IV.19: **Геометрия на прототипа на симетричен германиев детектор за AGATA. а)- с алуминиевата му капачка, б)- само германиевия кристал, с очертан един сегмент. в) Снимка на експерименталната система за охарактеризиране на детекторите за AGATA в CSNSM Orsay, France [от K. Mitev, Korichi и др. 2011]**

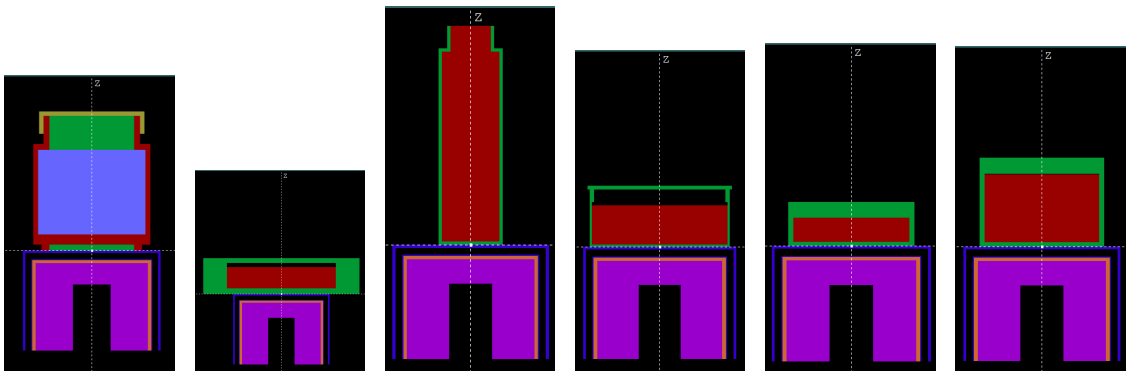


Фигура IV.20: **МК моделиране на ефективността на сегментите на симетричен германиев детектор за AGATA при охарактеризирането му с експерименталната система в CSNSM Orsay, France [от K. Mitev, Korichi и др. 2011].**

не на транспорта на нискоенергийни електрони и фотони във веществото и намира широко приложение в метрологията на йонизиращи лъчения и медицинската физика [Salvat и Fernández-Varea 2009]. Кодът е валидиран в [Sempau и др. 2003; K. Mitev 2005] за моделиране на транспорт на електрони и фотони в различни материали. Кодът PENELOPE е използван също за моделиране на експериментите по охарактеризиране [K. Mitev, Korichi и др. 2011] на един от прототипите на детекторите от свръхчист германий за детекторната система AGATA [Akkoyun и др. 2012].

Моделирана е системата за сканиране на детекторите (Фиг. IV.19), като е получен откликът на всеки от сегментите на детектора при условията в системата на моделиране (Фиг. IV.20).

Натрупаният опит в областта на МК моделирането е използван в рамките на изследванията в настоящата работа главно за определяне на ефективността на използваната γ-спектрометрична система за измерване на активност на γ-излъчващи радионуклиди. Разработен е подход за числено и експериментално охарактеризиране на германиевия детектор на HPGe системата в лаборатория "Дозиметрия и лъчезащита" [K. Mitev и Boshkova 2009]. Резултатите от охарактеризирането са използвани за МК определяне на ефективността на детекторната система за различни геометрии на измерване (вж. Фиг. IV.21).



Фигура IV.21: **Визуализация с PENELOPE на геометрии на измерване на активност с детектора от свръхчист германий във ФзФ на СУ. Геометриите са: бурканче (а), ловушка (б), 100 ml шише за водни проби (в), TB 50 ml (г), STK10 - стек от 10 въздушни филтъра (д) и STK30 - стек от 30 въздушни филтъра (е).**

All knowledge about reality begins
with experience and terminates in it.

Albert Einstein

Глава V

Изследване на полимери за приложение в сцинтилационни измервания на РБГ

От казаното дотук става ясно, че органичните сцинтилатори имат редица свойства, които ги превръщат в подходящи кандидати за разработване на детектори за РБГ. От една страна това са спектрометричните им възможности и способността за разделяне по форма на импулса. От друга страна, пластмасовите органични сцинтилатори, бидейки полимери, би следвало да имат повишена абсорбционна способност за РБГ. Съответно стоят въпросите как и до каква степен тези свойства могат да се комбинират и може ли това комбиниране да послужи за разработване на нови методи за детектиране и измерване на РБГ.

За да се отговори на тези въпроси бяха проведени изследвания на полимери и органични сцинтилатори, които са описани в тази глава. Тези изследвания включват определяне на абсорбционните и сцинтилационните свойства на полимери и пластмасови сцинтилатори за РБГ и опити за синтезиране на пластмасови сцинтилатори с висока абсорбционна способност за РБГ.

V.1 Прецизно определяне на абсорбционните свойства на поликарбонатни фолиа за РБГ чрез течно-сцинтилационни измервания

След като Möre и др. 1997 докладват за забележително висока способност за абсорбция на радон на поликарбонатни материали, базирани на бисфенол А, това свойство става основа за разработването на техники за измерване на ^{222}Rn. То е в основата на метода за ретроспективни измервания на радон чрез CD и DVD дискове (вж. D. Pressyanov, Dimitrova, K. Mitev и Georgiev 2012 и цитираната там литература). Впоследствие L. Tommasino, M. Tommasino и др. 2009 предлагат нов тип пасивен монитор за радон, наричан „радонов филмов дозиметър“ (radon film badge), при който трекови детектори се опаковат между тънки поликарбонатни фолиа, които играят роля на радонови радиатори. Идеята е поликарбонатите да концентрират радона от

околната среда в близост до трековия детектор, което води до повишена чувствителност и много компактен детектор. Ефективността им до голяма степен се определя от абсорбционните свойства на фолиото за радон, като тънкото поликарбонатно фолио от тип Makrofol® N (Bayer AG, Германия) е идентифицирано като особено подходящо [L. Tommasino, M. Tommasino и др. 2009; L. Tommasino и Tokonami 2011]. Установената висока абсорбционна способност на фолиата, която предполага възможност за голямо концентриране на РБГ от околната среда, е предпоставка за разработване на методи, които да позволят прецизно количествено характеризиране на абсорбционните им свойства[1].

Първите експериментални изследвания на поликарбонатните фолиа от тип Makrofol® N и Makrofol® DE за сравнително определяне на K и L_D бяха проведени в СУ чрез гама-спектрометричен анализ, като беше използван моделът изложен в Глава III.2.4. Получените резултати (вж. Таблица V.1) показват забележително висока разтворимост на ^{222}Rn в материала Makrofol® N. С така получените разтворимости

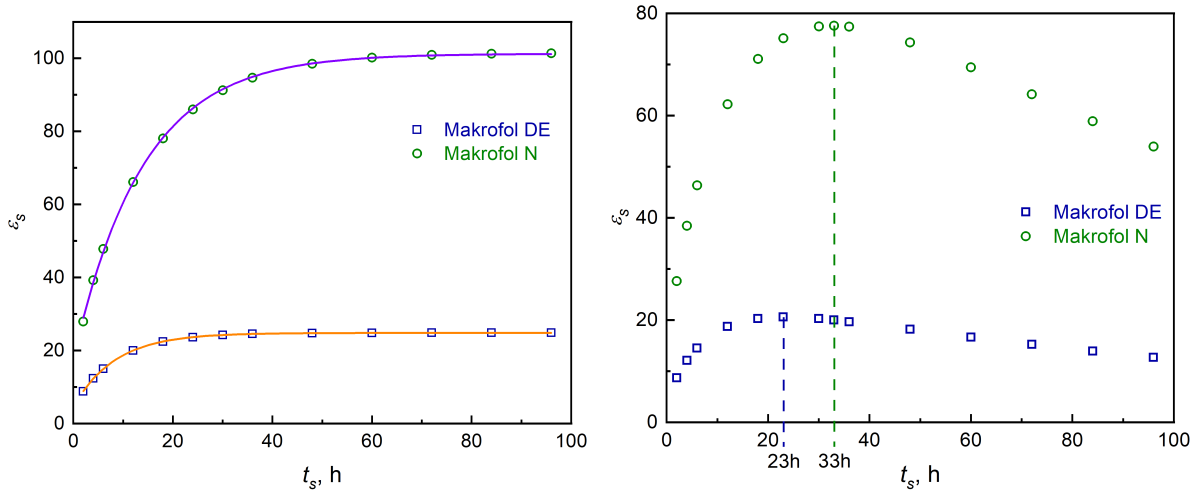
***Таблица V.1:* Дължина на дифузия (L_D) и коефициент на разтворимост (K) от въздух за поликарбонати от типове Makrofol® N и DE при 20 °C.**

Материал	L_D **(µm)**	K
Makrofol® N	38.9 ± 1.3	112 ± 12
Makrofol® DE	52.1 ± 1.0	26.2 ± 2.5

и дължини на дифузия и с помощта на теоретичния модел изложен в Глава III.1.1 беше оценена ефективността на пробовземане (ϵ_s, вж. Ф-ла III.29) от въздух в режими на облъчване A и B на поликарбонатни фолиа от тип Makrofol® N и Makrofol® DE (Фиг. V.1) с дебелина 43 μm. Сравнителният анализ на Фиг. V.1 показва изключително високата абсорбционна способност на фолиото Makrofol®N, която е почти 4 пъти по-висока от тази на Makrofol®DE и в абсолютни стойности достига почти до $\epsilon_s = 100$ в режим A на облъчване.

Трябва да се отбележи, че макар широко приложим, гама-спектрометричният метод не е оптимален за определяне на активността на РБГ в тънките полимерни фолиа. Това се дължи най-вече на факта, че десорбцията от тънки фолиа е бърза и това води до намаляване на активността във фолиото по време на измерването му. От друга страна, ефективността на регистрация ϵ_c също не е максимална, тъй като източникът е извън детектора. Не на последно място, гама-спектрометричният анализ не е първичен метод за измерване на активност и по тази причина с него не може да се получи оценка на активността с толкова ниска неопределеност, каквато е при абсолютните методи. Това наложи да се потърсят други методи, по възможност първични (т.е. абсолютни) за определяне на абсорбираната във фолиата активност.

[1]Изследваните и използвани от нас поликарбонатни фолиа от тип Makrofol® N ни бяха предоставени от д-р Luigi Tommasino, на когото изказваме голяма благодарност за тази помощ и за ползотворните дискусии.



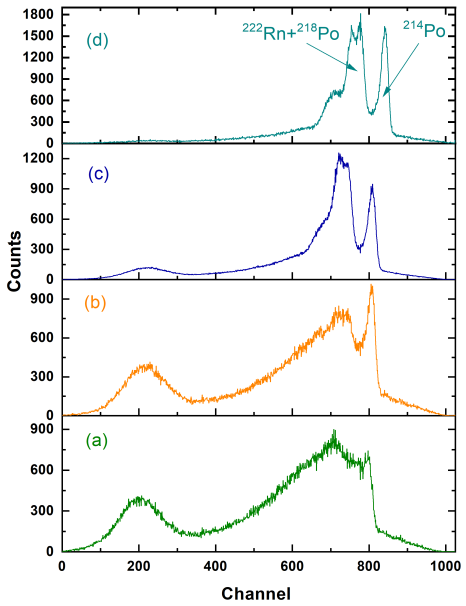
Фигура V.1: **Ефективност за пробовземане (ϵ_s) на поликарбонатни фолиа от типове Makrofol® N и Makrofol® DE като функция на времето на експозиция. (а) - Облъчване тип А при постоянна концентрация на радон. (б) - Облъчване тип В при експоненциално намаляваща радонова концентрация.**

В сътрудничество между колективи от Френската първична метрологична лаборатория LNHB и СУ бяха проведени изследвания в търсене на подход за абсолютно измерване на абсорбираната във фолиата активност на РБГ. Ключово при тези изследвания се оказа наблюдението, че поликарбонатните фолиа от тип Makrofol N са напълно разтворими в толуен (метилбензен) и съответно в течно-сцинтилационен коктейл на толуенова основа. Това е илюстрирано на Фиг. V.2, където на втората снимка отляво надясно се вижда, че фолиото практически веднага се разтваря в коктейла. Това не е така в комерсиалния коктейл UltimaGold (UG), както се вижда на последната снимка на фигурата. Този коктейл е на основата на псевдокумен (1,2,4-триметилбензен) и фолиото остава цяло в него. Пълното разтваряне на фолиото от



Фигура V.2: **Подготовка на Makrofol N поликарбонатни фолиа за течно-сцинтилационни измервания. Отляво надясно: Makrofol N фолио в течно-сцинтилационно шише; Makrofol N фолио потопено наполовина в LSC коктейл на толуенова основа; Течно-сцинтилационни коктейли Ultima Gold (UG) без и с фолио от Makrofol N в тях.**

Makrofol N в коктейл на толуенова основа се потвърждава и от резултатите от течно-сцинтилационните измервания. На Фиг. V.3 са показани течно-сцинтилационните спектри на показаните на Фиг. V.2 проби. Съществото тук е, че спектрите на фолиото в UG коктейл съдържат пика между канали 100 и 300, който се дължи на (черенковска или сцинтилационна) светлина излъчена от поликарбоната в резултат на преминаването на частиците през него. Този пик напълно изчезва в спектъра на



Фигура V.3: **Спектри на ^{222}Rn получени с течно-сцинтилационен спектрометър Wallac при различни експериментални условия. (a) - типичен спектър на ^{222}Rn, абсорбиран във фолио Makrofol N, когато фолиото е потопено в Ultima Gold LS коктейл в стъклено шише. Пикът в спектрите между канали 100 и 300 се дължи основно на светене на частиците, преминаващи през полимерния материал (черенковско или сцинтилационно излъчване). (b) - спектър на ^{222}Rn в същото фолио и коктейл, но външната повърхност на шишето е матова. (c) - спектър, снет като (b), но 18 часа по-късно. (d) - спектър на ^{222}Rn абсорбиран във фолио Makrofol N, което е разтворено в LS коктейл на толуенова основа в стъклено шише с матови стени. Не се наблюдава пикът между канали 100 и 300.**

фолио в толуенов коктейл (Фиг. V.3 d), което показва, че поликарбонатът заедно с абсорбирания в него радон са напълно разтворени в коктейла. Трябва да се отбележи също и значителното подобряване на разделителната способност, наблюдавана в този случай (Фиг. V.3 d), в сравнение с тази при неразтвореното фолио (Фиг. V.3 a, b и c).

Наблюдението, че поликарбонатното фолио от тип Makrofol® N може да се разтвори в течно-сцинтилационен коктейл има важни (далечни) последици. На първо място това позволява активността във фолиото да се измери с вече известни и много точни течно-сцинтилационни методи за първично (абсолютно) измерване на активност (вж. Broda и др. 2007 и референциите там). Оказа се, че TDCR методът във варианта му за измерване на активност на радон в течен сцинтилатор [P. Cassette, Sahagia и др. 2006; Sahagia и др. 2010] е директно приложим в този случай. Първите изследвания по приложението на този подход показаха [K. Mitev, P. Cassette, Georgiev и др. 2016], че активността на ^{222}Rn абсорбиран във фолио Makrofol N може да бъде измерена по TDCR метода с комбинирана стандартна неопределеност, по-малка от 0.5 %. Беше наблюдавана също така и отлична линейност на отклика на метода по отношение на количеството разтворен поликарбонатен материал. Използвайки течно-сцинтилационни измервания бяха проведени експерименти и беше оценена разтворимостта от вода и дължината на дифузия в Makrofol® N при 21 °C, съответно K_{Water}=272(17) и L_D =37.2(45) μm [K. Mitev, P. Cassette, Georgiev и др. 2016]. Тук трябва да се отбележи, че разтворимост от порядъка на 270 е индикация за голямо концентриране на ^{222}Rn от водата в полимера.

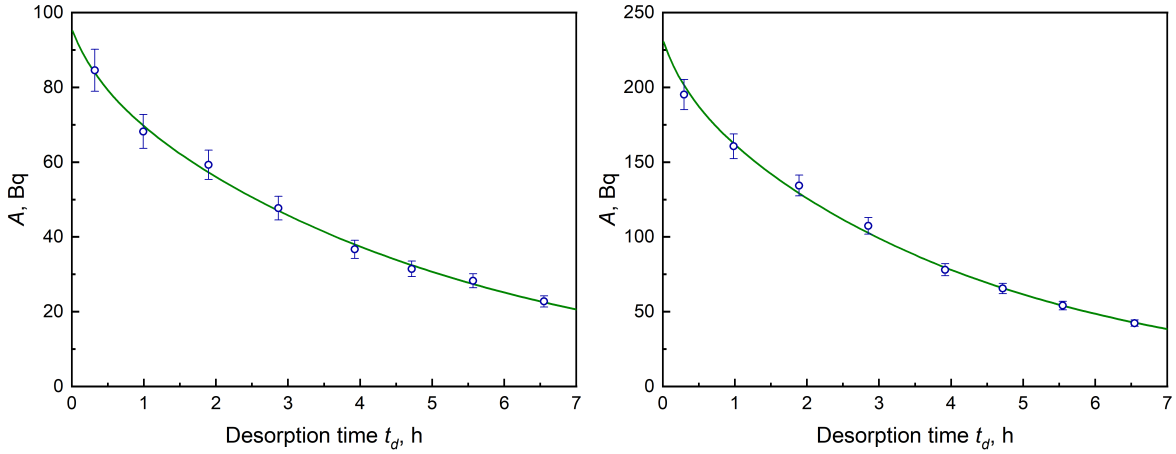
Освен висока точност и възпроизводимост, течно-сцинтилационните измервания посредством разтваряне на фолио от Makrofol® N в коктейл на толуенова основа дават и някои други предимства. На първо място трябва да се има предвид, че при

поставяне на фолиото в коктейла, разтвореният във фолиото радон преминава и се задържа в коктейла. Тъй като при приложението на метода течно-сцинтилационните шишета са пълни догоре с коктейл, това означава, че целият радон директно и без загуби се разтваря в коктейла. След затваряне с капачка с гумирана вътрешна повърхност, покрита с алуминиево фолио, стъклените течно-сцинтилационни шишета са херметични за радон. Това на практика означава, че измерената по течно-сцинтилационния метод активност може еднозначно да се отнесе към момента на разтваряне на фолиото в сцинтилатора, което е много полезно и удобно при проследяване на десорбцията.

След като беше потвърдена количествено високата абсорбционна способност за ^{222}Rn на фолиото Makrofol®N, на дневен ред възникна въпросът да се изясни каква е тя за други РБГ като криптон и ксенон. В сътрудничество с колектив от френската метрологична лаборатория LNHB бяха проведени експериментални изследвания по определяне на коефициент на дифузия и разтворимост от въздух и вода на тези РБГ в поликарбонатните материали. Характерна особеност на тези изследвания е, че за измерване както на активността в средата при облъчването, така и на абсорбираната в образците активност бяха използвани най-точните измервателни методи, налични в LNHB. Например за определяне на концентрациите на ^{85}Kr във въздух беше използван първичният еталон за определяне на активност на ^{85}Kr, базиран на пропорционални броячи с вътрешно газово напълване [вж. например Stanga и др. 2002 и референциите там]. Определянето на активността на ^{85}Kr във вода е извършено чрез TDCR измервания с френската първична TDCR система RCTD1, а измерванията на активностите на ^{131m}Xe бяха проведени с наличните в LNHB гама-спектрометрични системи, които се отличават с изключително добра точност на калибровката по ефективност в много широк енергиен диапазон [вж. например Boyer и др. 2025 и референциите там]. Проведените експериментални изследвания на абсорбционните свойства на поликарбонатите за ^{131m}Xe и ^{85}Kr са представени в детайли в K. Mitev, P. Cassette, Tartès и др. 2018, тук ще дадем само основните положения и получените резултати.

Експерименталното определяне на дължината на дифузия и разтворимостта следва стриктно теоретичния модел, изложен в Глава III.2.4. Плоско-паралелни поликарбонатни образци са облъчени в среда, съдържаща РБГ (въздух или вода), след което чрез проследяване на десорбцията от тях са определени K и L_D с помощта на теоретичния модел (вж. Раздел III.1.1). Примери от определянето на K и L_D чрез фитиране на кривата на десорбция са показани на Фиг. V.4. В Таблица V.2 са представени получените резултати за дължината на дифузия и коефициента на дифузия. Стойностите за коефициента на дифузия са дадени, за да дадат представа за дифузионния пренос, без да се разглежда радиоактивното разпадане.

В Таблица V.3 са представени получените резултати за разтворимостите на РБГ от въздух и вода в поликарбонатите. Трябва да се отбележи, че възможност-



Фигура V.4: **Определяне на дължина на дифузия и разтворимост на ^{131m}Xe от въздух в Makrofol DE (а) и Makrofol N (б) поликарбонатни фолиа чрез проследяване на десорбцията. Кривата представлява най-доброто фитиране на теоретичния модел (Глава III.1.1) към експерименталните точки.**

Таблица V.2: **Дължина на дифузия и коефициенти на дифузия на ^{85}Kr, ^{131m}Xe и ^{222}Rn в Makrofol® N и DE поликарбонати. Ако не е указано друго, данните са за 22°C.**

Isotope	Van der Waals radius*, Å	Diffusion length L_D, μm		Diffusion coefficient D, 10^{-10} cm^2/s	
		Makrofol N	Makrofol DE	Makrofol N	Makrofol DE
^{85}Kr	2.07	9140(910)	9180(920)	17.1(34)	17.2(35)
^{131m}Xe	2.28	132.4(32)	145.1(37)	1.176(57)	1.412(72)
^{222}Rn**	2.40	38.9(13)	52.1(10)	0.318(21)	0.569(21)

* Данните за Ван дер Валсовите радиуси са от Vogt и др. 2014;
** Данните за ^{222}Rn са за 20°C от K. Mitev, P. Cassette, Georgiev и др. 2016;

та да се използват първичните еталони и системите за измерване на активност на LNHB води до висока точност на измерванията и съответно до ниски неопределености на оценените величини. За илюстрация в Таблица V.4 е представен бюджетът на неопределеностите при определянето на разтворимостта на ^{85}Kr от въздух и вода в поликарбонатните материали. Прави впечатление, че измерванията на активностите на ^{85}Kr в средата или в поликарбонатните материали са с неопределености не по-големи от 1 %.

Таблица V.3: **Коефициенти на разтворимост на ^{85}Kr, ^{131m}Xe и ^{222}Rn в Makrofol® N и DE поликарбонати. Ако не е указано друго, данните са за 22°C.**

Isotope	Van der Waals radius*, Å	Partition coefficient K from air		Partition coefficient K from water	
		Makrofol N	Makrofol DE	Makrofol N	Makrofol DE
^{85}Kr	2.07	1.322(65)	0.81(5)****	26.8(27)	12.2(13)
^{131m}Xe	2.28	17.2(13)	5.93(45)	-	-
^{222}Rn**	2.40	112(12)	26.2(25)	272(17)***	100(15)****

* Данните за Ван дер Валсовите радиуси са от Vogt и др. 2014;
** Данните за ^{222}Rn са за 20°C от K. Mitev, P. Cassette, Georgiev и др. 2016;
*** Данните за ^{222}Rn са за 21°C от K. Mitev, P. Cassette, Georgiev и др. 2016;
**** Данните за ^{85}Kr са за 25°C от D. Pressyanov, K. Mitev, Dimitrova и др. 2011b.

От Таблици V.2 и V.3 могат да бъдат направени следните непосредствени наблюдения:

- Коефициентът на разтворимост K от въздух е значително по-висок за Makrofol® N в сравнение с Makrofol® DE за всички три изследвани изотопа;
- Коефициентът на дифузия на ^{131m}Xe и ^{222}Rn в Makrofol® N е по-нисък в сравнение с този в Makrofol® DE;
- Коефициентът на разтворимост K от въздух показва ясно изразено нарастване с увеличаване на атомната маса на дифундиращия изотоп на РБГ, както за Makrofol® N, така и за Makrofol® DE;
- Коефициентът на дифузия D показва ясно изразено намаляване с увеличаване на атомната маса на дифундиращия РБГ изотоп както за Makrofol® N, така и за Makrofol® DE.

***Таблица V.4:* Бюджет на неопределеностите при определянето на разтворимостта K на ^{85}Kr в поликарбонатни образци.**

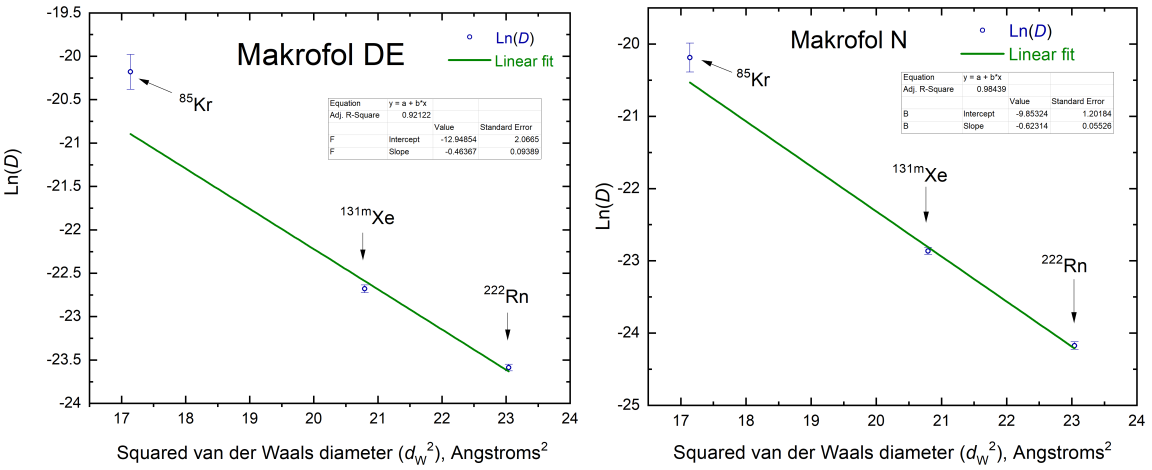
Компонент на неопределеността	Относителна стандартна неопределеност (%)		
	K от въздух Makrofol® N	K от вода Makrofol® N	K от вода Makrofol® DE
Обемна активност на ^{85}Kr (във въздух или вода)	0.9	0.8	0.8
Активност на ^{85}Kr в образеца	0.5	1.0	1.0
Претегляне на масите	0.4	0.5	0.5
Плътност на фолиата	4.8	4.2	4.3
Фитиране на експерименталните данни	–	9.0	9.0
Комбинирана относителна стандартна неопределеност	4.9	10	10

В контекста на теорията за свободния обем (вж. Глава III.1), резултатите, получени в настоящата работа, показват, че количеството и разпределението по размери на свободния обем в Makrofol® N са по-благоприятни за абсорбция на РБГ в сравнение с тези на поликарбоната Makrofol® DE. Резултатите за коефициентите на дифузия на ^{85}Kr, ^{131m}Xe и ^{222}Rn, представени в Таблица V.2, подкрепят хипотезата на Park и др. 1997, че ефективният свободен обем в даден полимер не е еднакъв за различни газове. Нещо повече, резултатите в Таблица V.3 ясно показват, че това предположение е валидно не само за коефициента на дифузия D, но и за коефициента на разтворимост K. Следователно, в рамките на теорията за свободния обем, нашата хипотеза е, че както D, така и K зависят от свободния обем в поликарбоната, като свободният обем е различен за РБГ с различни атомни радиуси. По-конкретно, предполагаме, че задържането на РБГ атоми в обемните капани, налични в поликарбоната, е от ключово значение за тяхната абсорбция и транспорт в материала. Тази хипотеза предполага голяма роля на Ленгмюровия тип адсорбция и обяснява как е възможно да се получи $K > 1$. Освен това, хипотезата обяснява защо определените в настоящата работа коефициенти на дифузия на РБГ (Таблица V.2) са значително по-малки от коефициентите на дифузия на други газове в поликарбоната.

Следва да се отбележи, че ако сравним, например, коефициентите на дифузия на Makrofol® DE за ^{85}Kr ($D = 17.2 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s), ^{131m}Xe ($D = 1.412 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s) и ^{222}Rn ($D = 0.569 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s), определени в настоящата работа, с коефициентите на дифузия за поликарбонат, публикувани от Thran и др. 1999 за He ($D = 67300 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s), H_2 ($D = 6400 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s), O_2 ($D = 411 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s), N_2 ($D = 159 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s), CO_2 ($D = 219 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s) и CH_4 ($D = 53 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s), се наблюдават коефициенти на дифузия за ^{131m}Xe и ^{222}Rn с един или два порядъка по-малки. Очевидно съществува фактор, който възпрепятства дифузията на РБГ в матрицата на поликарбоната, като предполагаемата причина е задържането на атомите на РБГ в обемните капани. Получените тук резултати като цяло подкрепят (или не противоречат на) хипотезата предложена от Michaels, W. Vieth и др. 1963a, че коефициентът на дифузия D и молекулният диаметър на газа d могат да бъдат свързани чрез следното уравнение:

$$\ln D = A - b\, d^2 \tag{V.1}$$

където A и b са параметри. Това е илюстрирано на Фиг. V.5 с резултатите получени за трите газа и двата изследвани поликарбонатни материала.



(а) *(б)*

***Фигура V.5:* Зависимост на коефициента на дифузия от диаметъра на дифундиращия благороден газ в поликарбонатни материали от тип Makrofol DE (а) и Makrofol N (б).**

За съжаление, сложният характер на транспорта на газове в стъкловидни полимери затруднява предсказването на това как техните характеристики влияят върху абсорбционните свойства на РБГ. Очевидно, различните полимерни състави водят до различна химична структура на полимера и съответно до различни абсорбционни свойства на газовете. Освен това, абсорбционните свойства на даден полимер зависят също така от начина на неговото производство. Както показват Minelli и др. 2017, абсорбционните свойства на газове в стъклоподобен полимер могат да се променят

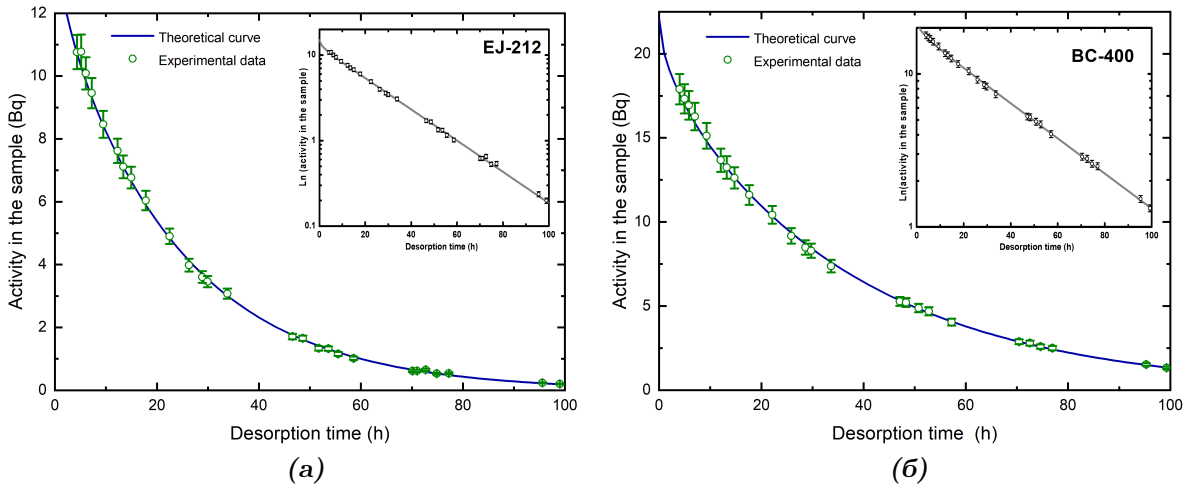
значително в зависимост от скоростта на охлаждане от неговото разтопено състояние и могат да бъдат силно повлияни от последващата процедура на формиране, като се наблюдават значителни разлики за образци, подготвени чрез екструзия на стопилка и формиране чрез изпарение на разтворител. Освен това, различните разтворители могат да произведат полимерни филми с различни свойства, в зависимост основно от летливостта на разтворителя (Minelli и др. 2017). Анализът на разтворимостта на различни газове в стъклоподобни полимери, извършен от Minelli и др. 2017 чрез подхода на неравновесната термодинамика, показва, че различните предходни истории на полимера, като отгряване, кондициониране или предварително формиране, често водят до значителни разлики в получената разтворимост на газа в поликарбоната. Експерименталните изследвания на Laot и др. 2003 показват, че скоростта на охлаждане и физическото стареене влияят върху транспорта на газовете в поликарбонати. Следователно, като се има предвид сложността на проблема и големият брой влияещи параметри, както и липсата на информация за подробностите при производството на полимерните материали, в момента не е възможно да се идентифицира еднозначно какво причинява по-високата абсорбционна способност на Makrofol® N в сравнение с Makrofol® DE. Въпреки това, тази висока абсорбционна способност представлява интерес за използване при измерване на РБГ.

Представените в този раздел резултати са публикувани в K. Mitev, P. Cassette, Georgiev и др. 2016; K. Mitev, P. Cassette, Tartès и др. 2018 и K. Mitev и P. Cassette 2021.

V.2 Определяне на абсорбционните и сцинтилационните свойства за измерване на радон на пластмасови сцинтилатори за обща употреба EJ-212 и BC-400

След като беше установено експериментално, че абсорбцията на радон в пластмасови сцинтилатори може да се използва за измерването му в околната среда [K. Mitev 2016], на дневен ред естествено възникна необходимостта да се изследват техните абсорбционни и сцинтилационни свойства за измерване на този газ. Беше осъществен контакт с водещите индустриални производители на пластмасови сцинтилатори (ELJEN Technology и Saint-Gobain Crystals), които ни предоставиха за охарактеризиране образци от тяхната продуктова гама - пластмасовите им сцинтилатори за обща употреба EJ-212 (ELJEN Technology) и BC-400 (Saint-Gobain Crystals). Това са пластмасови сцинтилатори на поливинилтолуенова основа, които имат широко практическо приложение в различни детекторни системи. Целите на охарактеризирането са двояки – 1. Да се изследват абсорбционните свойства на пластмасовите сцинтилатори и да се сравнят с тези на поликарбонатните материали; 2. Да се определят сцинтилационни характеристики за измерване на радон, и по-специално възможностите за разделяне по форма на импулса. Мотивацията на това изследване е очевидна

– да се провери дали пластмасовите сцинтилатори биха могли да бъдат едновременно концентрираща (като полимери) и детектираща (като сцинтилатори) среда за измерване на радон. Проведените изследвания са представени в детайли в K. Mitev, C. Dutsov, Georgiev и др. 2017, тук ще бъдат дадени основните резултати.



Фигура V.6: **Фитиране на десорбционния профил за определяне на L_D и K в пластмасови сцинтилатори EJ-212 (V.6а) и BC-400 (V.6б).**

Определянето на дължината на дифузия и разтворимостта на ^{222}Rn в пластмасовите сцинтилатори беше извършено по методологията, описана в Глава III.2.4. Плоско-паралелни образци бяха облъчени в среда с известна радонова концентрация, след което беше проследена десорбцията от тях във въздух без радон. Проследяването беше направено с течно-сцинтилационен спектрометър RackBeta 1219. Данните от десорбцията на сцинтилаторите са фитирани с теоретичния модел (Фиг. V.6) и от фита са определени K и L_D. Получените резултати са дадени в Таблица V.5.

Таблица V.5: **Дължина на дифузия и разтворимост от въздух на радон в EJ-212 и BC-400. Стойностите са определени при 21 °C и неопределеностите са за 1σ.**

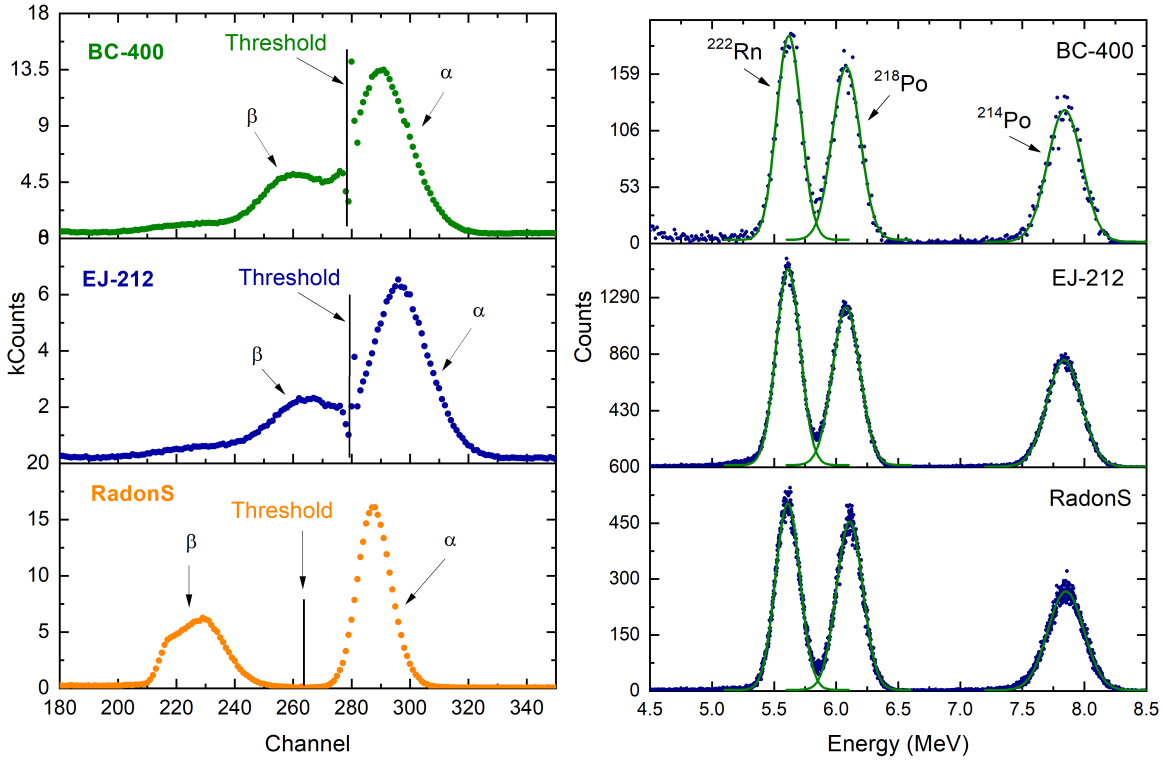
Пластмасов сцинтилатор	Дължина на дифузия $L_D \pm \sigma_{L_D}$, µm	Разтворимост от въздух $K \pm \sigma_K$
EJ-212	141.0 ± 5.5	9.6 ± 1.2
BC-400	131.5 ± 3.8	10.7 ± 1.3

Резултатите показват, че пластмасовите сцинтилатори също могат да концентрират ^{222}Rn в обема си, но наблюдаваните разтворимости ($K \approx 10$) са значително по-малки от тези на поликарбонатите (K=112(12) за Makrofol® N и K=26.2(25) за Makrofol® DE, съгласно резултатите в Таблица V.3). Получените дължини на дифузия ($L_D \approx$ 130-140 μm) са значително по-големи от тези за Makrofol® DE (L_D=52.1(10) μm) и Makrofol® N (L_D=38.9(13) μm , вж. Таблица V.2). Тези резултати са индикация за по-голям междумолекулен обем в пластмасовите сцинтилатори на поливинилтолуе-

нова основа спрямо поликарбонатните материали. Оттук следва по-малка вероятност за захващане в смисъла на Ленгмюровата адсорбция (и оттам по-малка разтворимост), както и по-голяма подвижност на дифундиращите атоми (т.е. по-голяма дължина на дифузия).

Изследването на сцинтилационните свойства на пластмасовите сцинтилатори беше проведено със спектрометъра PERALS. Сцинтилаторите са облъчени в радонова среда до достигане на равновесно разпределение на ^{222}Rn в тях. За сравнение ^{222}Rn е разтворен също в течно-сцинтилационен коктейл RADONS® (ETRAC, USA), който е разработен специално за алфа-/бета- разделяне по форма на импулса. При измерванията ^{222}Rn е във вековo равновесие с ДПР в обема на сцинтилаторите. Получените спектри на разпределението на импулсите по продължителност (т.нар. TAC спектри) са показани на Фиг. V.7а. Прави впечатление, че пиковете, дължащи се на различните продължителности на импулсите от α- и β- частиците в пластмасовите сцинтилатори са ясно видими, но частично се припокриват. В течно-сцинтилационния коктейл RADONS® тези пикове са напълно разделени, което дава възможност за практически пълно разделяне по формата на импулса. Въпреки частичното припокриване на разпределенията на продължителността на импулсите от α- и β- частиците в TAC спектрите, все пак е възможно да се избере праг на дискриминация, с който да се игнорират в голяма степен импулсите от β- частиците. Получените амплитудни спектри с тези прагове на дискриминация са показани на Фиг. V.7б откъдето се вижда, че това по същество са α- спектри практически без континиум от β- частици. Оценката на енергийната разделителна способност показва (вж. Таблица V.6), че разделителната способност на пластмасовите сцинтилатори съвпада в рамките на неопределеностите с тази на течния сцинтлатор. Това на практика означава, че отдадената от алфа- частиците енергия в полимерната матрица се доставя ефективно до сцинтилационните центрове и че пластмасовите сцинтилатори могат да се използват ефективно за измерване на ^{222}Rn и неговите ДПР. Важна е ролята на разделянето по форма на импулса, което много ефективно елиминира подложката дължаща се на непрекъснатото разпределение на отдадената от β- частиците енергия в сцинтилатора. Това е показано на Фиг. V.8, където са сравнени спектри на ^{222}Rn получени с пластмасовите сцинтилатори с и без разделяне по форма на импулса. Разделянето по форма на импулса улеснява анализа на α- спектрите и намалява фоновата скорост на броене при измерванията.

Особен практически интерес представлява ситуацията, при която образец от пластмасов сцинтилатор е изложен на въздух с постоянна активност на ^{222}Rn за достатъчно дълго време. В такава ситуация след определен преходен процес в обема на образеца се достига стационарна концентрация на ^{222}Rn. Профилът на дълбочинното разпределение на ^{222}Rn в стационарното състояние $c(x)$ може да бъде получен от решението на стационарното уравнение на дифузията. В плоскопаралелна геометрия



Фигура V.7: **Спектри на разпределението по форма на импулса на сцинтилаторите. На Фиг. V.7а) е указана позицията на избрания праг на дискриминация. на Фиг. V.7б - са амплитудните спектри, получени след дискриминация по форма на импулса.**

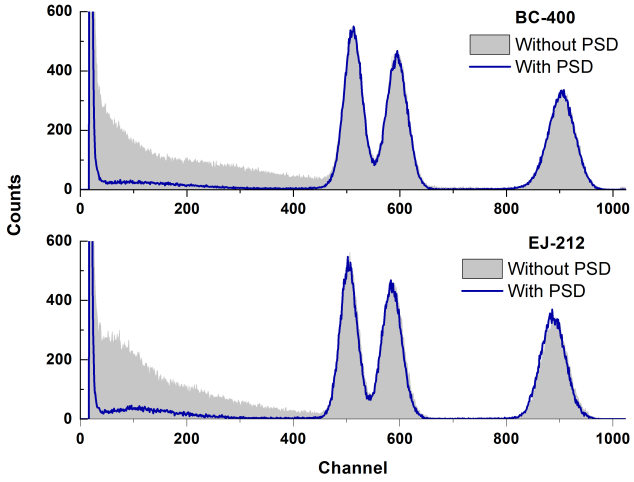
Таблица V.6: **Разделителна способност на BC-400, EJ-212 и RADONS® за пиковете на спектрите показани на Фиг. V.7б. Неопределеностите са дадени на ниво 1σ.**

Изследван сцинтилатор	Радионуклид	E_α, MeV	FWHM, MeV	Разделителна способност, %
BC-400	^{222}Rn	5.489	0.234	4.16 ± 0.24
BC-400	^{218}Po	6.002	0.265	4.35 ± 0.26
BC-400	^{214}Po	7.686	0.326	4.15 ± 0.25
EJ-212	^{222}Rn	5.489	0.230	4.09 ± 0.16
EJ-212	^{218}Po	6.002	0.260	4.28 ± 0.17
EJ-212	^{214}Po	7.686	0.326	4.16 ± 0.17
RADONS®	^{222}Rn	5.489	0.232	4.13 ± 0.20
RADONS®	^{218}Po	6.002	0.250	4.09 ± 0.20
RADONS®	^{214}Po	7.686	0.343	4.37 ± 0.26

решението е [Dimitrova, K. Mitev, D. Pressyanov и др. 2011]:

$$c(x) = K c_{out} \frac{\cosh\left(\frac{2x-L}{2L_D}\right)}{\cosh\left(\frac{L}{2L_D}\right)}, \tag{V.2}$$

където $c(x)$ и c_{out} са съответно концентрацията в образеца и външната радонова кон-

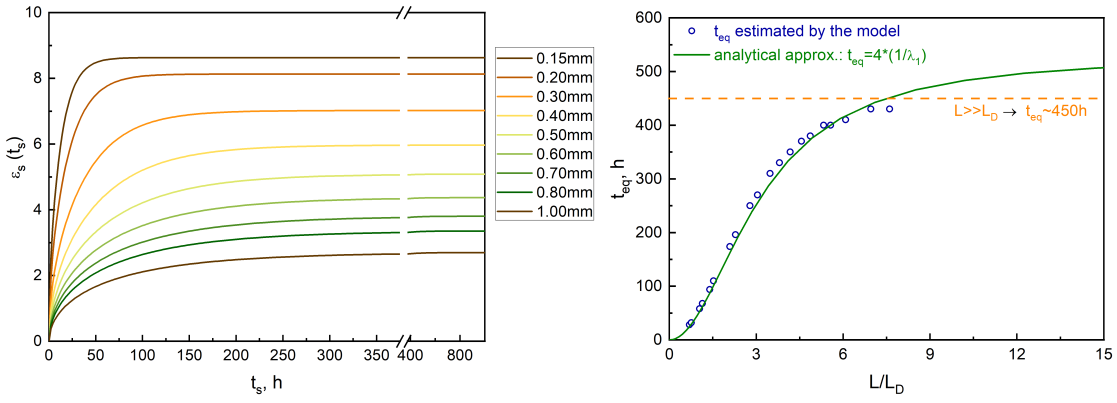


Фигура V.8: **Амплитудни спектри на радон абсорбиран в BC-400 и EJ-212 сцинтилатори, получени с и без разделяне по форма на импулса. По време на измерванията ^{222}Rn е в равновесие с ДПР. Голямата подложка в нискоенергийната част на спектъра на практика изчезва с прилагането на разделяне по форма на импулса.**

центрация. Абсорбираната в образеца равновесна активност на ^{222}Rn (A) се получава съответно чрез интегриране на Ф-ла V.2 по обема на образеца:

$$A = 2KA_V V \frac{L_D}{L} \tanh\left(\frac{L}{2L_D}\right) \tag{V.3}$$

Тази ситуация е илюстрирана на Фиг. V.9а, където зависимостта на ефективността на пробовземане от времето на сорбция е изчислена по модела представен в Глава III.1, като за оценка на абсорбираната в обема активност A (Ф-ла V.3) са използвани стойностите на L_D и K за EJ-212 от Таблица V.5. Когато се достигне стационарното състояние, ефективността на пробовземане ϵ_s не зависи от времето на експозиция и това е максималната ϵ_s, която може да бъде получена с образец с дадена дебелина.



(а) ***(б)***

Фигура V.9: **Зависимост $\epsilon_s(t_s)$ за EJ-212 пластмасов сцинтилатор с различни дебелини (Фиг. V.9а). Фиг. V.9б - Зависимост на времето за достигане на стационарно състояние (t_{eq}) от отношението $\frac{L}{L_D}$ за EJ-212.**

Резултатите на Фиг. V.9а показват, че времето, необходимо за достигане на стационарно състояние (по-нататък t_{eq}), зависи от дебелината на образеца или, по-точно, от отношението L/L_D. Поради това е практично да се направи оценка на

зависимостта $t_{eq}(L/L_D)$ за различни стойности на L/L_D. Емпирично беше установено, че за $L/L_D < 7$ зависимостта $t_{eq} = 4/\lambda_1$ е в добро съгласие с числените оценки за t_{eq} от модела. За $L/L_D \geq 7$ е установено, че $t_{eq} \approx 450$h. Сравнение между резултатите от модела и емпиричното уравнение за оценка на t_{eq} е представено на Фиг. V.9б.

Съществуват два гранични случая от практически интерес – тънки пластмасови образци (за които $L << L_D$) и дебели образци (за които $L >> L_D$). В тези два гранични случая абсорбираната в обема активност A и ϵ_s са [K. Mitev, C. Dutsov, Georgiev и др. 2017]:

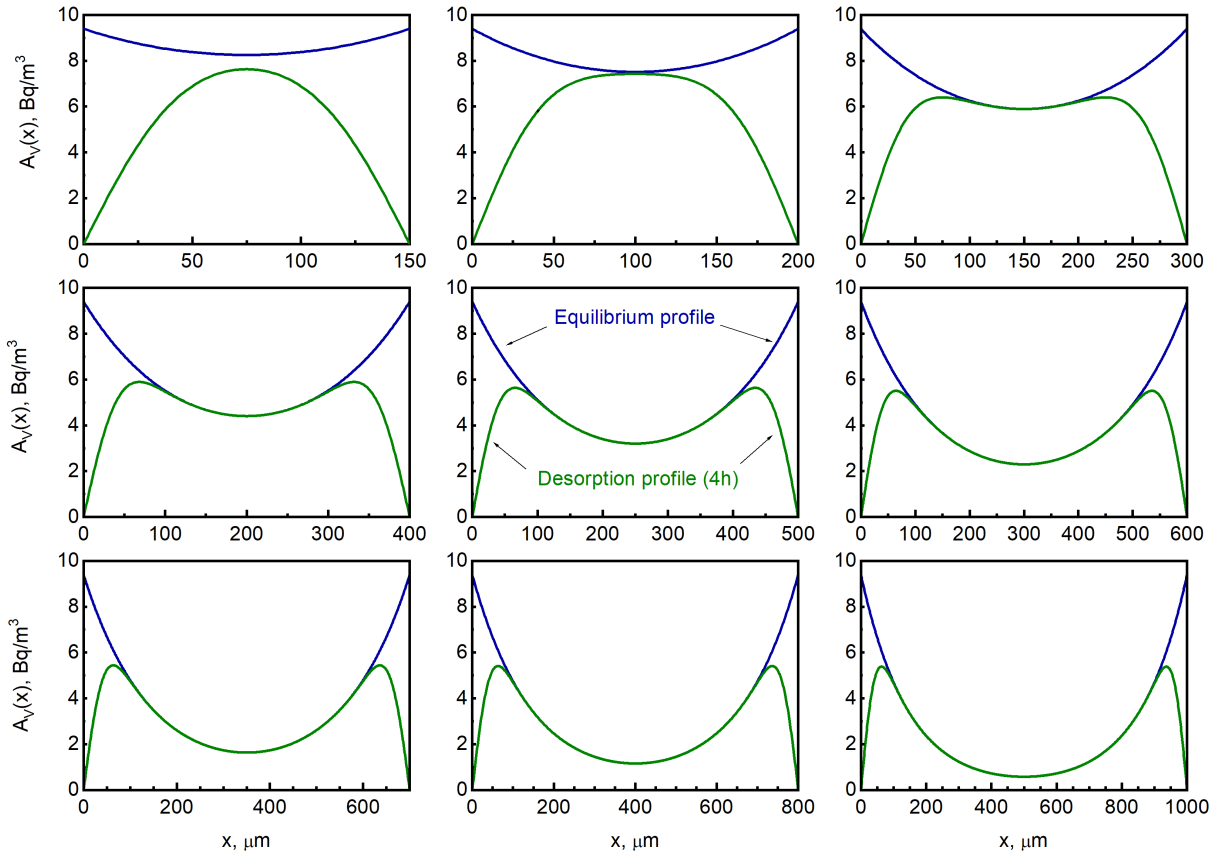
$$L << L_D \Rightarrow \begin{cases} A = KA_VV \\ \epsilon_s = K \end{cases} \qquad (V.4)$$

$$L >> L_D \Rightarrow \begin{cases} A = 2KL_DA_VS \\ \epsilon_s = 2KL_D(1/L) \end{cases}$$

Ф-ли V.4 показват, че абсорбираната активност в тънък плоско-паралелен образец от пластмасов сцинтилатор на единица обем е K пъти по-висока от тази в околната среда, докато за дебел образец ефективността за пробовземане намалява с увеличаване на дебелината му като $\epsilon_s \sim 1/L$. Това се дължи на факта, че в стационарно състояние активността в тънките образци е почти хомогенно разпределена в целия обем на образеца, докато при дебелите образци активността е концентрирана в близост до повърхността им. Това е показано на Фиг. V.10, където са дадени стационарните профили на концентрацията на активността на ^{222}Rn в образци EJ-212 с различни дебелини, изложени на ^{222}Rn във въздух с $A_V = 1$ Bq/m^3.

Трябва да се отбележи, че профилът на концентрацията на активността на ^{222}Rn в пластмасовите сцинтилатори се изменя съществено по време на процеса на десорбция. За илюстрация, на Фиг. V.10 са показани също профилите на ^{222}Rn в образците в случая, когато непосредствено след равновесната експозиция образците са оставени да десорбират във въздух без радон за 4 h. Профилите показват, че при 4 h десорбция атомите на ^{222}Rn, намиращи се в близост до повърхността, напускат образеца, а останалите атоми на ^{222}Rn се намират във вътрешността на обема на образеца. По този начин α- и β-частиците, излъчени при разпадането на тези атоми (и техните дъщерни продукти), се излъчват в обема на пластмасовите сцинтилатори далеч от повърхността и следователно имат много висока вероятност да бъдат детектирани. Това обяснява защо ефективността на детектиране е близка до 100% след повече от 4 h време на десорбция и защо алфа-пиковете на PERALS на Фиг. V.7б имат правилна Гаусова форма без големи леви опашки.

Представените в тази глава резултати са публикувани в K. Mitev, C. Dutsov, Georgiev и др. 2017. Тези резултати показват, че има смисъл да се провеждат изследвания в посока разработване на пластмасови сцинтилатори с по-добри свойства



Фигура V.10: **Равновесни профили и профили след 4 h десорбция на концентрацията на активността на ^{222}Rn при T=21 °C в образци EJ-212 с дебелини 150, 200, 300, 400, 500, 600, 650, 800 и 1000 μm. Сините линии представят равновесните профили. Зелените линии представят профилите на концентрацията на активността на ^{222}Rn след 4 h десорбция във въздух без радон.**

за разделяне по форма на импулса и по-висока разтворимост на ^{222}Rn. Получените резултати имат приложение не само в контекста на измервания на ^{222}Rn чрез абсорбция в пластмасови сцинтилатори. Те имат отношение също и към случаите, когато е необходимо да се направи оценка за приноса на абсорбцията на ^{222}Rn към фона на пластмасовите сцинтилатори в индустриални приложения като детектори на портални монитори (арки), монитори за повърхностни замърсявания и др.

V.3 Изследване на свойствата за измерване на радон на пластмасови сцинтилиращи микросфери

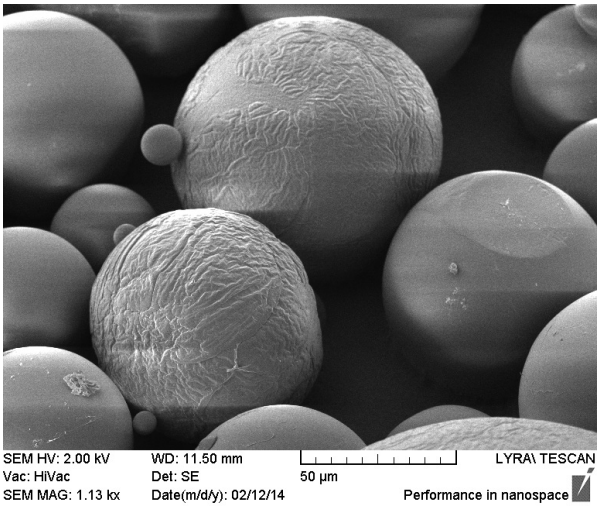
Пластмасовите сцинтилатори с нанометрични или микрометрични размери проявяват специфични свойства при измерването на алфа- и бета-частици или неутрони [Knoll и др. 1988; Zhu и др. 2007; L. Santiago и др. 2013]. Под формата на микросфери (Plastic Scintillation microspheres, PSm) те могат да се използват като алтернатива на сцинтилационните коктейли за измерване на алфа- и бета-лъчители, благодарение на сходните си характеристики по отношение на детектирането на лъченията [Tarancón и др. 2002]. Освен това, PSm могат да се използват многократно, като по

този начин се намалява количеството на смесени отпадъци (химически опасни и радиоактивни). Обикновено PSm, свободни или покрити със селективен екстрагент, се смесват с водната проба, която подлежи на анализ. Показано е, че PSm са приложими за селективни измервания на радионуклиди [Grogan и др. 2011; Bagán и др. 2011], за измерване на радионуклиди в среди с високо съдържание на соли [H. Bagán, Hartvig и др. 2009], в сцинтилационни анализи от тип 'scintillation proximity assay' [Bosworth и др. 1989], както и като сцинтилационен компонент в проточни системи за непрекъснато наблюдение на радионуклиди във флуидни среди [Roane и др. 2002; A. Tarancón, Padró и др. 2005].

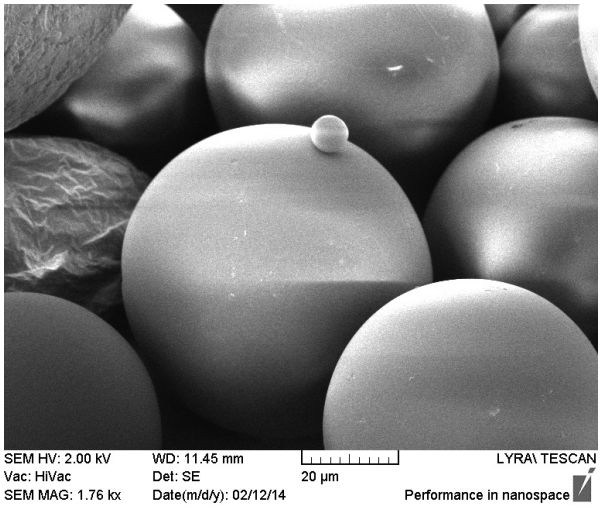
Интересът към изследване на възможностите за използване на полимерни сцинтилиращи микросфери за измерване на РБГ и в частност ^{222}Rn идва от няколко посоки. От една страна, бидейки изработени от полимер микросферите потенциално биха могли да концентрират РБГ от околната среда в техния обем подобно на разгледаните по-горе полимерни материали. От друга страна, пластмасовите сцинтилиращи микросфери приличат на едри прашинки (вж. Фиг. V.11) и имат много голямо съотношение площ/обем. Не на последно място, PSm са разработени и се използват за проточни измервания в течни или газообразни среди, което ги прави естествен кандидат за детектиране и наблюдение на РБГ във въздух. Трябва да се отбележи, обаче, че подходите, използвани за измерване на други радионуклиди с PSm, не могат да бъдат директно пренесени към РБГ, тъй като благородните газове са с висока подвижност и трудно се улавят в химически капани. Възможността за разработване на метод за детектиране на радон чрез PSm, който да е с висока чувствителност, зависи от способността на PSm да концентрират радон в своя обем и от сцинтилационните им свойства. Това мотивира изследванията, представени в този раздел.

За провеждане на тези изследвания в рамките на проекта POLYRAD беше започнато сътрудничество с изследователи от катедрата по химично инженерство и аналитична химия на Университета на Барселона (Department of Chemical Engineering and Analytical Chemistry, University of Barcelona, Spain). Тези колеги имат задълбочен опит в производство и приложение на полистиренови микросфери за измерване на радиоактивност [вж. A. Tarancón, H. Bagán и др. 2021 и препратките там]. В рамките на сътрудничеството ни пластмасовите микросфери бяха синтезирани и охарактеризирани по отношение на химичните свойства в Университета на Барселона. Изследването на свойствата на микросферите свързани с измерванията на ^{222}Rn беше проведено от колектив на ФзФ на СУ. То е обект на дипломна работа на Р. Секалова[2] [Секалова 2014] и резултатите от него са публикувани в K. Mitev, Dimitrova, A. Tarancón и др. 2016.

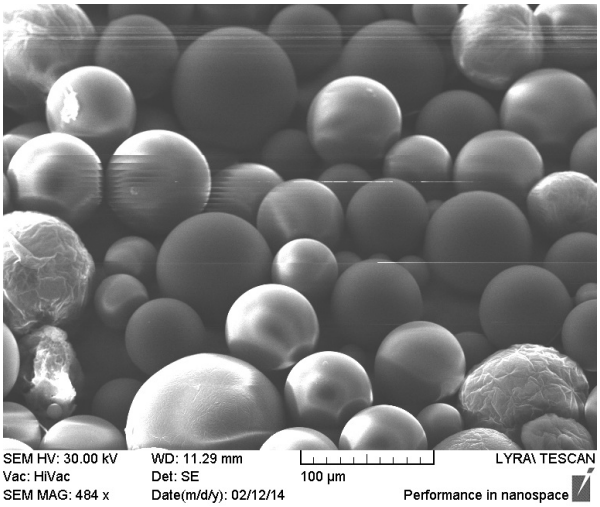
[2] Р. Секалова, Свойства и приложимост на полистиренови микросфери за измерване на концентрацията на ^{222}Rn. Дипломна работа за придобиване на ОКС Бакалавър, 2014, Ръководител: К. Митев



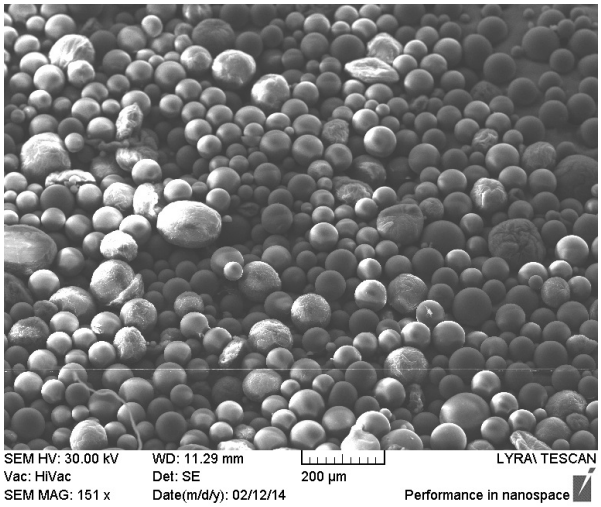
(а)



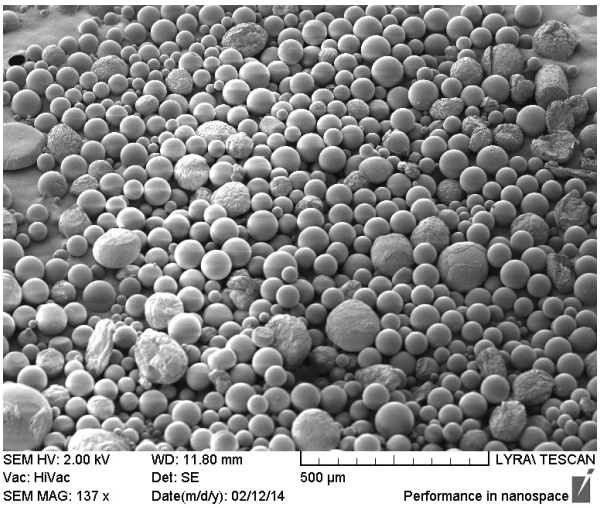
(б)



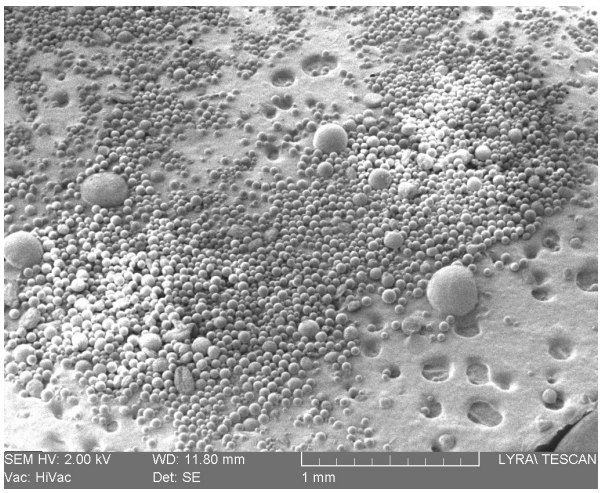
(в)



(г)



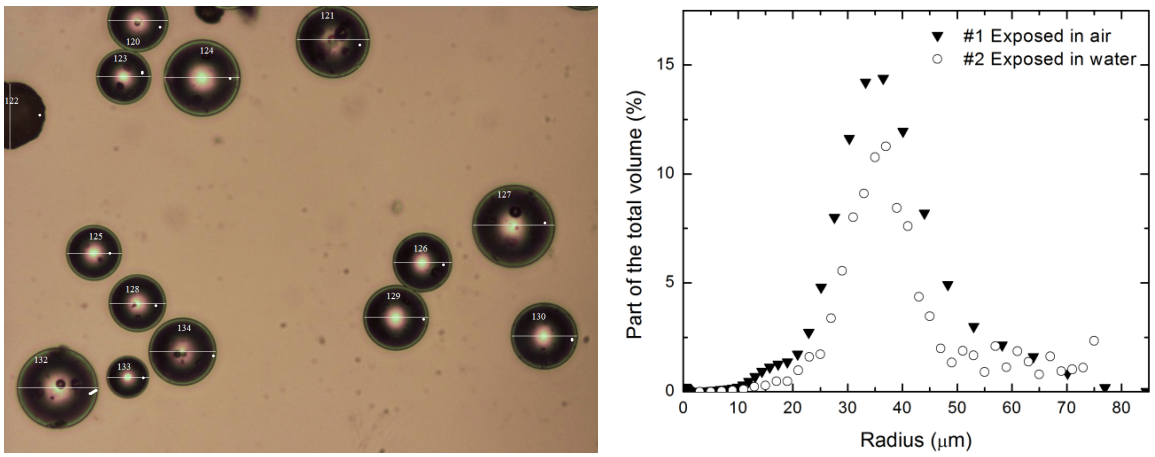
(д)



(е)

Фигура V.11: **Снимки на сцинтилационни микросфери със сканиращ електронен микроскоп.**

Полистиреновите микросфери, използвани в настоящото изследване, са синтезирани в Катедрата по аналитична химия на Университета в Барселона чрез метода на изпарение/екстракция [L. M. Santiago и др. 2013]. Разтвор, съдържащ полистирен, 2,5-дифенилоксазол (PPO), 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензен (POPOP) и 2,6-диизопропилнафтален (DIN) в дихлорметан, е смесен с разтвор на напълно хидролизиран поливинилов алкохол в дестилирана вода. Получената емулсия тип масло/вода (O/W) се разбърква в продължение на 20 h при стайна температура до образуването на микросфери. След това микросферите се филтрират и изсушават в сушилня при 40 °C. Съдържанието на PPO, POPOP и DIN в микросферите е съответно 0.2 %, 0.05 % и 20 %. Микросферите имат сферична форма, като радиусите им обикновено варират от десетки до стотици микрометри. Разпределението по размери на получените партиди PSm е изследвано в Университета на Барселона и в СУ. След пристигането им във ФзФ на СУ, PSm са снимани със сканиращ електронен микроскоп[3] (вж. Фиг. V.11).



(а) *(б)*

Фигура V.12: **Определяне на размерите на полистиренови микросфери от снимка с оптичен микроскоп куплиран към CCD камера (V.12а). Разпределение по размери на полистиренови микросфери, облъчени във въздух и вода (V.12б). Разпределението по размери на PSm облъчени във въздух е измерено чрез лазерна дифракция с анализатор LS 13 320 Coulter в Научно-технологичния център на Университета в Барселона. Разпределението по размери на PSm облъчени във вода е определено с оптичен микроскоп куплиран към CCD камера [Секалова 2014].**

Оцененото разпределение по размери на PSm е показано на Фиг. V.12б. То се характеризира с широк пик обхващащ интервала от 20 до 60 μm. Това затруднява приложението на теоретичния модел, разработен от Пресиянов 2016 и представен в Глава III.1.3, тъй като налага разпределението по размери (със съответните неопределености при определянето му) да бъде отчетено в модела за оценка на абсорбираната

[3]Всички микроскопски снимки в СУ са направени от Гичка Цуцуманова в лабораторията по Елипсометрия при ФзФ. За мен е приятно задължение да ѝ изкажа голяма благодарност за съдействието.

в пробата активност. Анализ на влиянието на разпределението на PSm по размери е направен от Цанков 2016 и представен в K. Mitev, Dimitrova, A. Tarancón и др. 2016. Съгласно този анализ, ако разгледаме проба от PSm, в която всички са с еднакви радиуси R и са облъчени в радонова среда при постоянна външна активност $C_{A,\text{env}}$, то времевата зависимост на активността в единица обем на сферите се дава с:

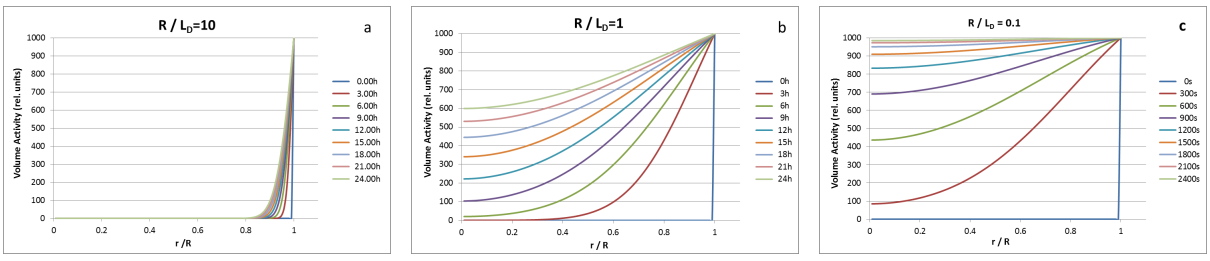
$$\frac{A(t)}{V} = 6KC_{A,\text{env}} \left(\frac{L_D}{R}\right)^2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1 - e^{-\lambda_j t}}{1 + \left(\frac{j\pi L_D}{R}\right)^2} \quad . \tag{V.5}$$

При големи времена на облъчване, в сферите се достига стационарно разпределение на активността, което се дава с:

$$\frac{A(t)}{V} = 3KC_{A,\text{env}} \left(\frac{L_D}{R}\right)^2 \left[\frac{R}{L_D} \coth\left(\frac{R}{L_D}\right) - 1\right] \tag{V.6}$$

С оглед вникване в особеностите на пространственото разпределение на ^{222}Rn в микросферите, интерес представляват двата гранични случая, съответно когато радиусът на микросферите е много по-голям или много по-малък от дължината на дифузия на радон в тях:

$$\begin{aligned} \text{Големи сфери } (R >> L_D) \quad &\Rightarrow \quad \frac{A_{\text{eq}}}{V} \xrightarrow[L_D/R \to 0]{} 3KC_{A,\text{env}} \frac{L_D}{R} \\ \text{Малки сфери } (L_D >> R) \quad &\Rightarrow \quad \frac{A_{\text{eq}}}{V} \xrightarrow[R/L_D \to 0]{} KC_{A,\text{env}} \end{aligned} \tag{V.7}$$

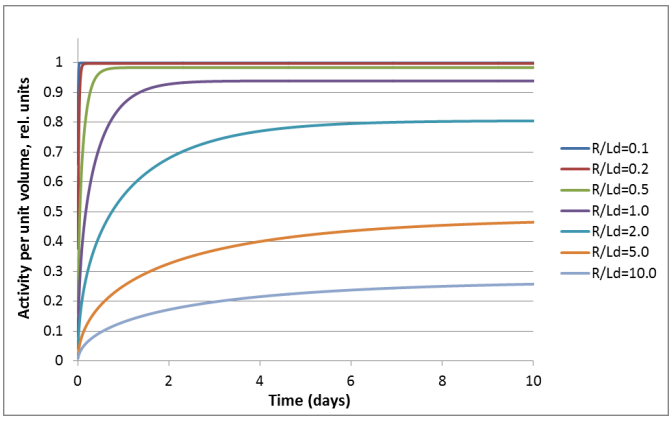


(а) ***(б)*** ***(в)***

Фигура V.13: **Профил на пространственото разпределение на ^{222}Rn в микросфери с различно съотношение R/L_D и при различни времена на експониране.**

От Ф-ли V.7 става ясно, че както при пластмасовите сцинтилатори (Ф-ли V.4), за малки сфери равновесното разпределение на активността в сферите е хомогенно (Фиг. V.13в), докато за големи сфери разпределението е силно нехомогенно с концентрация на радон близо до повърхността на сферите (Фиг. V.13а). В междинния случай (Фиг. V.13б) разпределението на ^{222}Rn в обема на сферите има сложен и променящ се с времето на експониране характер. Това естествено води и до различна кинетика на процеса на абсорбция на ^{222}Rn микросферите, в зависимост от съотно-

шението R/L_D, както е показано на Фиг. V.14.



Фигура V.14: **Зависимост на абсорбираната в микросферите активност от времето на експониране за микросфери с различни съотношения R/L_D.**

Показано е, че при експониране на PSm с радиус R в режим A при постоянна външна радонова активност ($C_{A,\text{env}} = \text{const}$) ефективността за пробовземане ϵ_s е:

$$\epsilon_S = 6K \left(\frac{L_D}{R}\right)^2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1 - e^{-\lambda_j t}}{1 + \left(\frac{j\pi L_D}{R}\right)^2} \quad , \tag{V.8}$$

където $\lambda_j = \lambda \left[1 + \left(\frac{j\pi L_D}{R}\right)^2\right]$. Съответно при експониране в режим B при намаляваща външна активност ($C_{A,\text{env}}(t) = C_{A_0,\text{env}} e^{-\lambda t}$) ефективността за пробовземане ϵ_s е:

$$\epsilon_S = 6K \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1 - e^{-\lambda\left(\frac{j\pi L_D}{R}\right)^2 t}}{(j\pi)^2} \tag{V.9}$$

Както показват Ф-ли V.8 и V.9, ефективността на пробовземане зависи от размера на PSm и от конкретните условия на експониране (температура, продължителност, промени в концентрацията на околната среда). За малки сфери, при които активността на радона е хомогенна, ϵ_s се доближава до разтворимостта K. За по-големи сфери ϵ_s е по-малка от K. Трябва да се отбележи още, че горните формули не вземат под внимание взаимодействията между микросферите. Следователно потенциално възможните ефекти на екраниране, при които микросфери са заобиколени от други микросфери не се отчитат в модела. Зависимостта на ϵ_s от размера на микросферите затруднява точното определяне на K и L_D при експерименти с микросфери с (широко) разпределение по размери, като основната трудност тук се състои в точната оценка на разпределението по размери.

По тази причина и за да се получи поне ориентировъчна оценка на абсорбционната способност на PSm бяха проведени експерименти по определяне на ϵ_s от въздух и вода при две фиксирани условия на облъчване. Експериментите са проведени с лабораторната система на СУ, която позволява облъчване при контролирана температура и известна обемна активност [D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev, Dimitrova и

J. Kolev 2017]. Подробности за проведените експерименти са представени в Таблица V.7. Получените резултати показват, че PSm имат ефективност за пробовземане ϵ_S сравнима с тази на EJ-212 и BC-400 (вж. Фиг. V.9а) и много по-малка от тази на поликарбонатите (вж. Таблица V.3).

***Таблица V.7:* Експерименти по определяне на ϵ_s на PSm от въздух и вода**

Облъчване във	Режим на облъчване	Време на експониране t_s, h	T, °C	Маса на PSm	Метод на измерване на		Ефективност на пробовземане ϵ_s
					$A_{V,\text{out}}$	A PSm	
Въздух	Режим B	40	24 (2)	13.324	AlphaGuard	HPGe	4.95(54)
Вода	Режим B	94	20 (1)	8.515	HPGe	HPGe	37.2(19)

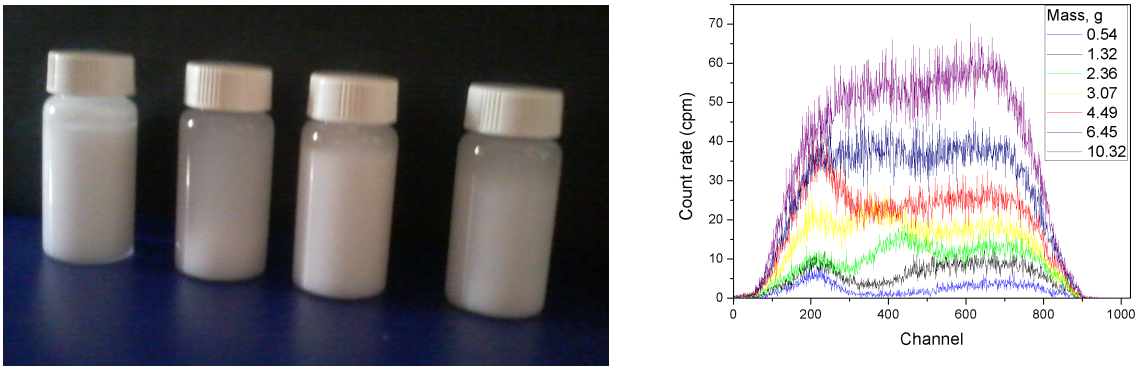
Ефективността на детектиране ϵ_c на PSm е оценена за два вида течно-сцинтилационни спектрометри – RackBeta 1219 и Quantulus 1220. В експерименте PSm са облъчени с ^{222}Rn във въздух и непосредствено след облъчването микросферите са затворени в стъклени течно-сцинтилационни шишета като едното е пълно почти догоре (PSm1), а другото е запълнено до гърлото (PSm2). В шишетата не се добавя течен сцинтилационен коктейл и активността на ^{222}Rn в тях е измерена с HPGe детектор. Пробите са измерени на течно-сцинтилационния спектрометър RackBeta 1219 в СУ и след това бяха изпратени в Университета на Барселона (UB), където бяха измерени на Quantulus 1220. Резултатите от определянето на ефективността на детектиране ϵ_c са дадени в Таблица V.8.

***Таблица V.8:* Резултати от експерименти по определяне на ϵ_c на PSm**

Проба	Маса на PSm в пробата, g	Ефективност на детектиране ϵ_c на RackBeta 1219 (СУ)	Ефективност на детектиране ϵ_c на Quantulus 1220 (UB)
PSm1	12.775	2.71(30)	3.11(31)
PSm2	10.96	3.31(36)	3.41(36)

Получените резултати показват, че има индикация, че ефективността на детектиране е по-висока за пробите с по-малка маса. За да се изследва този феномен в друг експеримент бяха облъчени PSm в радонова среда във въздух, които след това бяха поставени в еднакви шишета (Фиг. V.15а) и измерени на RackBeta 1219. На Фиг. V.15б са показани спектрите, получени от тези измервания. Прави впечатление, че тези спектри са с много лоша разделителна способност, на практика не се виждат алфа- пиковете на ^{222}Rn, ^{218}Po и ^{214}Po. Също така при проби с маса над 3 g ефективността на детектиране показва тенденция към намаляване с увеличаването на масата на PSm пробата.

От Фиг. V.15б се вижда, че спектърът, получен при измерването на ^{222}Rn и неговите дъщерни продукти с 0.54 г PSm, съдържа пик при ниски енергии, вероятно причинен от бета-частици с ниска енергия, както и широка област във високите енергии, получена от алфа- и бета- частици с висока енергия. При увеличаване на



(а) *(б)*

Фигура V.15: **а - Снимка на проби за течно-сцинтилационни измервания състоящи се от различни количества пластмасови микросфери. б - Течно-сцинтилационни спектри на пробите съдържащи различно количество полистиренови микросфери.**

количеството PSm се появява пик при средни енергии (спектърът за маса 2.36 g). При по-големи количества PSm спектърът вече няма ясно изразена структура.

Загубата на разделителна способност при измерванията с PSm може да бъде обяснена с два процеса. От една страна е процесът на оптично гасене (optical quenching), който се дължи на това, че фотоните, които са излъчени в сцинтилационния процес трябва да преминат голям брой гранични повърхности на микросферите преди да достигнат до ФЕУ и да бъдат детектирани. При тези преминавания фотоните се разсейват и се увеличава вероятността значителна част от тях да бъдат погълнати преди да напуснат пробата. От друга страна, предвид разпределението по размери на микросферите, енергията на алфа-частиците не се отдава изцяло в тях, а частично се губи и в материала намиращ се между сферите. Оптичното гасене води и до това, че ефективността на детектиране намалява след като се премине дадено количество на PSm в пробата. На практика проби с голяма дебелина или голям обем стават в голяма степен непрозрачни за собственото си лъчение. Всичко това означава, че при използването на PSm за измерване на ^{222}Rn трябва да се оптимизира геометрията на измерване по отношение на количеството и разположението на използваните PSm.

Представените тук изследвания са публикувани в K. Mitev, Dimitrova, A. Tarancón и др. 2016. Те показват, че полистиреновите микросфери концентрират радон в своя обем, като определените ефективности на пробовземане в два отделни експеримента са около 5 от въздух и 37 от вода, следователно PSm могат да се използват за пробоотбор на ^{222}Rn от тези среди. Трябва да се отбележи също, че сцинтилационното измерване на PSm осигурява висока ефективност на детектиране за абсорбирания радон: около 60% от алфа- и бета-частиците, излъчвани от радона и неговите ДПР се детектират. Фактът, че PSm концентрират радон, следва също да се отчита при

измервания на други радионуклиди в среди, които биха могли да съдържат радон. Там този ефект ще повишава собствения фон на измерването на микросферите.

V.4 В търсене на пластмасови сцинтилатори на поликарбонатна основа

След като бяха установени абсорбционните и сцинтилационните свойства на сцинтилиращите микросфери на полистиренова основа, естествено възникна въпросът може ли да се синтезират микросфери с абсорбционна способност за радон сравнима с тази на поликарбонатните фолиа от тип Makrofol® N или Makrofol® DE. За да се отговори на този въпрос първо беше изследвана идеята да се създадат (синтезират) сцинтилационни микросфери и фолиа на поликарбонатна или смесена поликарбонатна/полистиренова основа. Отново работата по синтеза и охарактеризирането на химическите и сцинтилационните свойства на новите материали беше извършена от изследователите от катедрата по аналитична химия в Университета на Барселона. Работата по охарактеризирането на абсорбционните свойства и свойствата за измерване на ^{222}Rn беше извършена от колектива на СУ.

Синтезът на PSm със състав, в който основното вещество е смес от полистирен и поликарбонат в различни пропорции, беше извършен от групата в UB по метода на изпарение–екстракция, описан подробно в L. M. Santiago и др. 2013. Органичен разтвор, състоящ се от 25 g полимер, 0,5 g PPO, 0,013 g POPOP и 5 g DIN в 200 mL дихлорметан, се добавя към 2 L 1% разтвор на PVA във вода при 25 °C и се разбърква с бъркалка с честота 10 Hz. Сместа се разбърква в продължение на 20 h, след което образуваните микросфери се филтрират, измиват се с етанол и вода и се сушат в сушилна пещ при 40 °C. Таблица V.9 показва осем типа микросфери с различен полимерен състав, които са приготвени от изходни разтвори с различно съотношение полистирен/поликарбонат. За всеки тип PSm са извършени едновременно три паралелни синтеза, като е получено максимално количество от 90 g PSm. Синетза и химичното охарактеризиране са описани подробно в Pelay и др. 2017.

Таблица V.9: **Полимерен състав на изходния материал за синтезиране на PSm**

Име на PSm	**Състав**	Снимка на фигура
PS_SA	25 g полистирен Acros	V.17а
PS_HIPS	25 g полистирен с висока плътност (high impact polystyrene)	V.17б
PS_Ind	25 g кристален полистирен	V.17в
PC_MAKD	25 g поликарбонат Makrofol DE	V.17г
PC_Ind	25 g индустриален поликарбонат	V.17д
PS/PC 75:25	18.75 g полистирен и 6.25 g поликарбонат	V.17е
PS/PC 50:50	12.5 g полистирен и 12.5 g поликарбонат	V.17ж
PS/PC 25:75	6.25 g полистирен и 18.75 g поликарбонат	V.17з

Получените след синтеза сцинтилиращи полимери имат различен вид (Фиг. V.16). Синтезираното вещество от PS_SA, PC_MAKD и PS/PC 50:50 има форма на фин прах, което е очаквано при този тип синтез. Материалът PS/PC 75:25 е форми-

ран във вид на блокчета, а този от PS/PC 25:75 е формиран във вид на агломерати.

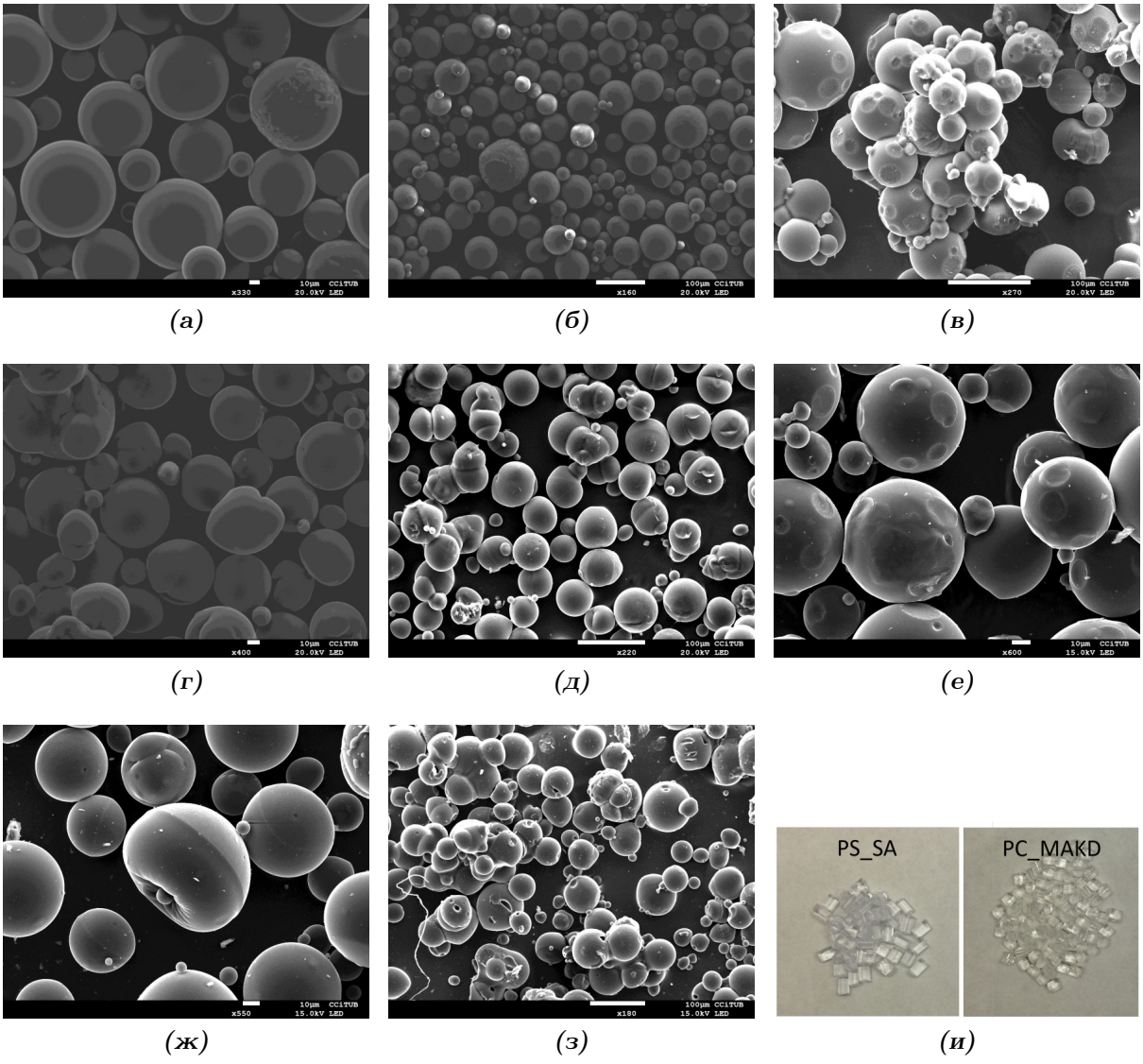


(а) *(б)* *(в)*

Фигура V.16: **Външен вид на синтезираните микросфери. а- PS_SA, PC_MAKD и PS/PC 50:50 са формирани във вид на фин прах; б - PS/PC 75:25 е формиран във вид на блокчета; в- PS/PC 25:75 е формиран във вид на агломерати.**

Морфологичното охарактеризиране е направено чрез сканираща електронна микроскопия (SEM), с електронен микроскоп JSM-7100F Field Emission Scanning electron microscope в Technologic and Scientific Centres of the University of Barcelona (CCiTUB). На Фиг. V.17 са представени SEM изображенията на различните синтезирани материали. Частиците PSm_PS_SA и PSm_PS_HIPS (Фиг. V.17а и V.17б) показват сферична морфология, като повърхността на PSm_PS_SA е гладка, докато при PSm_PS_HIPS се наблюдава изразена грапавост. PSm, получени от индустриалния полистирен (PS_Ind), също са със сферична форма, но по повърхността им се наблюдават ясно изразени равнинни участъци (Фиг. V.17в). Повечето частици са свързани помежду си чрез тези равнини, като образуват големи агломерати, което води до крайна структура, наподобяваща компактен блок. Това явление вероятно се дължи на сблъсъци между микрокапките по време на формирането на полимерната обвивка в процеса на изпаряване/екстракция на разтворителя. В случаите, когато като изходен материал е използван чист поликарбонат, получените частици не са сферични и по повърхността им се наблюдават малки пори (Фиг. V.17г, V.17д). Тази структура може да бъде обяснена с образуването на несферични микрокапки при смесването на водната и органичната фаза. Морфологията на частиците, съставени от смеси на полистирен и поликарбонат, се изменя в зависимост от съотношението между двата полимера. При съотношение 50/50 (Фиг. V.17ж) частиците притежават две ясно разграничени области с приблизително равен обем. Едната област е почти сферична и с гладка повърхност, подобна на тази на PSm_PS_SA, докато другата е несферична и съдържа малки пори, характерни за PSm_PC_MAKD. Това наблюдение предполага, че полистиренът и поликарбонатът не се смесват, поради което при образуването на микрокапките всеки от полимерите се разделя в рамките на органичната фаза [Ghorbel и др. 2014]. След пълното отстраняване на разтворителя се формира единична частица, съставена от две различни полимерни области. Въп-

реки това разделяне по материали, при съотношение 50/50 се получават предимно единични частици. При различни съотношения на полимерите (75/25 и 25/75) се наблюдава по-неблагоприятна структура. В тези случаи микрокапките имат склонност да се свързват помежду си по време на образуването си, било поради сблъсъци при разбъркване (Фиг. V.17е), или вследствие на формиране на несферични частици (Фиг. V.17з). В резултат се получават полимерни структури под формата на блокове или агломерати.



(а) *(б)* *(в)*

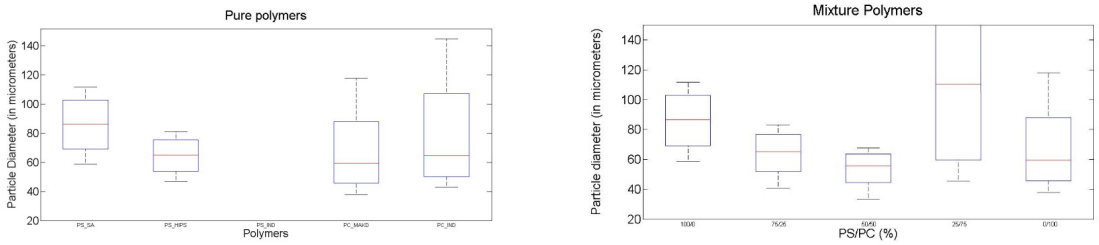
(г) *(д)* *(е)*

(ж) *(з)* *(и)*

***Фигура V.17:* Снимки със сканиращ електронен микроскоп на синтезираните микросфери: а- PS_SA; б- PS_HIPS; в- PS_Ind; г- PC_MAKD; д- PC_Ind; е- PS/PC 75:25; ж- PS/PC 50:50; з- PS/PC 25:75; и- Снимки на гранули от изходните материали от които са синтезирани микросферите - полистирен Acros (PS_SA) и поликарбонат Makrofol® DE (PC_MAKD).**

Морфологичният анализ е допълнен с анализ на размера на частиците с цел определяне на разпределението по размер на частиците (Фиг. V.18). При получаване на ясно разделени частици (PSm_SA, PSm_HIPS, PSm_MAKD, PSm_PC_IND,

PSm_50/50) разпределението по размер се определя без затруднения. В тези случаи средните диаметри варират от 55 μm (50/50) до 80 μm (SA). Частиците, съдържащи поликарбонат (MAKD и PC_Ind), се характеризират с по-широко разпределение по размер. Тъй като разпределението на размер на частиците зависи основно от размера на образуваните микрокапки, който корелира с полярността на компонентите и стабилизиращото действие на PVA, може да се предположи, че системите на основата на поликарбонат са по-малко стабилни от тези на полистирен, което води до образуване на частици с по-широко разпределение по размер и с различни форми. Химичното охарактеризиране и охарактеризирането на сцинтилационните свойства за измерване на ^{3}H, ^{36}Cl и ^{241}Am направено в UB и е представено в подробности в Pelay и др. 2017.



(а) *(б)*

Фигура V.18: **Разпределение по размери на PSm от един (а) и смесени материали (б).**

За по-детайлно изследване на свойствата на синтезираните микросфери при измерване на ^{222}Rn беше разработена специална геометрия за измерване. При тази геометрия[4] в центъра на течно-сцинтилационното шише е фиксирана тънка тръбичка, в която се поставят микросферите, както е показано на Фиг. V.19. По този начин пробата става тънка и се намалява оптичният път, който изминават повечето фотони, преди да я напуснат. Получените спектри в тази геометрия са показани на Фиг. V.20

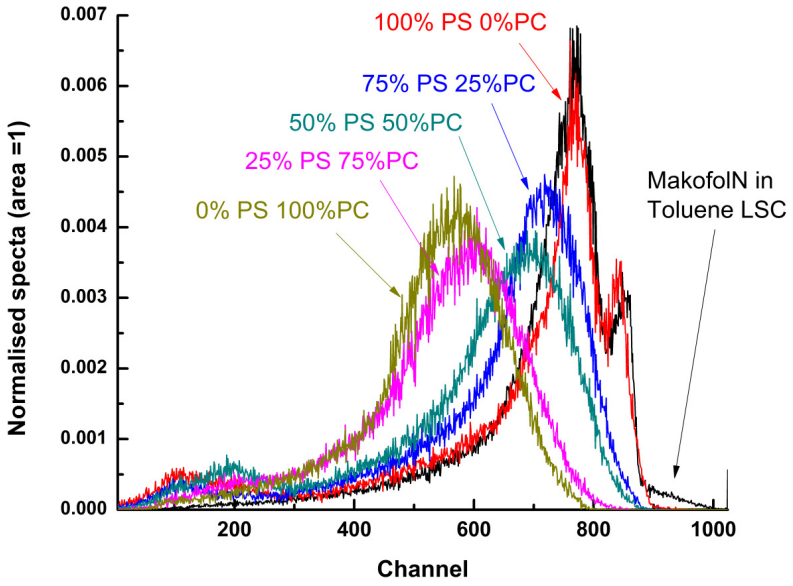


Фигура V.19: **Оптимизирана геометрия на измерване на сцинтилационните микросфери, в която те се намират в тънка тръбичка в центъра на пробата.**

и показват значително подобрение на разделителната способност (вж. за сравнение

[4]Идеята за такава геометия на измерване е на Philippe Cassette.

спектрите на PSm в стандартно 20 ml шише на Фиг. V.15б). Трябва да се отбележи, че спектърът на PSm съставени от 100% полистирен на практика почти съвпада с този на течно-сцинтилационния коктейл. Това означава, че в тази геометрия на измерване на практика е минимизиран ефектът на оптичното гасене. Изводът е, че при измервания на PSm е подходящо да се използват тънки слоеве от материала.



Фигура V.20: **Амплитудни спектри на ^{222}Rn, абсорбиран в PSm, които са синтезирани от полистирен и поликарбонат в различни съотношения. Спектърът на ^{222}Rn абсорбиран в Makrofol N и разтворен в коктейл на толуенова основа е даден за сравнение. Прави впечатление, че увеличаването на поликарбонатното съдържание влошава спектрите.**

Изследването на амплитудните спектри на PSm, които са показани на Фиг. V.20, показва, че колкото по-високо е съдържанието на поликарбонат, толкова по-силно угасени са спектрите. Прави впечатление също, че спектрите на PSm, които са под формата на агломерати (PS/PC 75:25, PS/PC 25:75) са по-угасени от тези, които са под формата на фин прах (PS_SA, PC_MAKD и PS/PC 50:50).

Определянето на дължината на дифузия и разтворимостта на ^{222}Rn в синтезираните PSm е направено по същия метод като в Раздел V.3. Получените разтворимости K и дължини на дифузия L_D за различните PSm, са представени в Таблица V.10.

Резултатите показват, че очакваното нарастване на разтворимостта с увеличаване на съдържанието на поликарбонат в микросферите не се наблюдава. Всички изследвани материали проявяват сходни стойности на разтворимостта ($K \approx 6$) в рамките на оценените неопределености, независимо от съдържанието им на поликарбонат. Трябва да се отбележи, че коефициентът на разпределение на поликарбоната Makrofol DE е 26.2(25) (вж. Таб. V.3), докато стойността на K, определена за PSm, изработени от 100% поликарбонат Makrofol DE, е 5.2(13). Този резултат показва, че абсорбционните свойства по отношение на ^{222}Rn не се определят единствено от състава на полимерния материал, но също така и от начина на получаване и физическите характеристики на крайния полимер (порьозност, кристалинност, степен на омрежване, добавки и др.). Очевидно техниката на екстракция/изпаряване променя коефициента на разпределение в сравнение с този на изходния материал. Тези резултати показват, че са необходими още теоретични и експериментални изследвания за

да се разкрие механизма, който обуславя и контролира способността на полимерните материали да абсорбират радон.

***Таблица V.10:* Абсорбционни и сцинтилационни свойства за измерване на радон на PSm.**

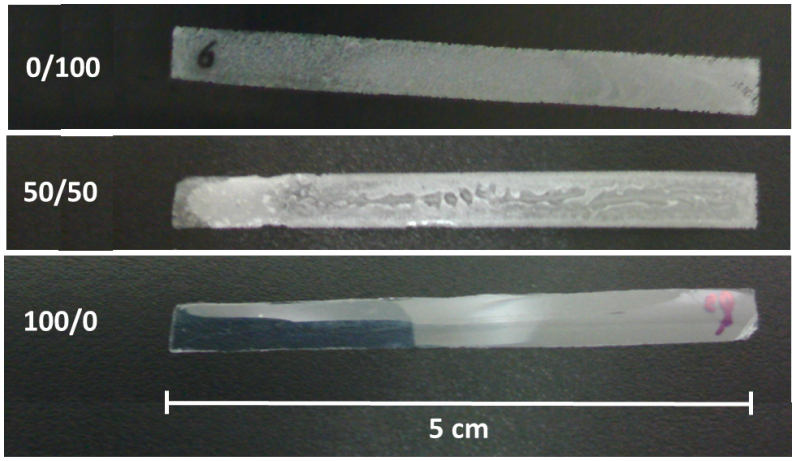
Полимер	SQP(E), RackBeta 1219	SQP(E) Quantulus 1220	ϵ_c	ϵ_s	L_D	K
PS_SA	458.69(48)	806	4.42(43)	6.0(21)	97.0(23)	5.8(15)
PS_HIPS	449.15(65)	816	3.78(38)	4.9(17)	–	–
PS_Ind	453.99(48)	840	4.73(47)	4.9(17)	–	–
PS:PC 75/25	425.14(66)	799	2.87(29)	6.6(23)	69.4(18)	6.6(17)
PS:PC 50/50	408.03(80)	765	2.30(23)	6.1(22)	49(14)	6.8(17)
PS:PC 25/75	379.56(90)	745	1.70(17)	5.5(19)	1125(45)	5.5(14)
PC_Makd	359.35(90)	712	1.20(12)	5.0(18)	112.9(46)	5.2(13)
PC_Ind	262.2(19)	712	1.67(17)	5.2(18)	–	–

Резултатите за дължината на дифузия в Таблица V.10 не показват систематична зависимост от съдържанието на поликарбонат в PSm. Освен това дължината на дифузия на PSm, изработени от 100% поликарбонат Makrofol DE L_D =112.9(46) μm е повече от два пъти по-голяма от тази на изходния материал: L_D =52.1(10) μm. Както и при разтворимостта, това показва, че L_D се влияе от начина на получаване на полимера. Наблюдаваната стойност на L_D за PSm, съставени от 25% полистирен и 75% поликарбонат, е грубо отклонение спрямо останалите стойности. Предполага се, че това отклонение се дължи на остатъчен PVA или вода, останали в обема на тези PSm след тяхното получаване и/или на тяхното формиране под формата на агломерат. Оценката на ефективността за детектиране ϵ_c показва високи ефективности за пробите от полистирен и намаляване на ϵ_c с увеличение на поликарбонатното съдържание. Това наблюдение е индикация, че преносът на енергията към сцинтилационните (луминесцентните) центрове в поликарбонатния материал е по-слаб от това при полистирена.

От друга страна, пластмасови сцинтилатори могат да бъдат синтезирани и под формата на фолиа. Съществуват няколко метода като: полимеризация, изрязване на тънки фолиа от обемни PS и разтваряне на изходните материали и последващо изпаряване на разтворителя [Das и др. 2010; Chavan и др. 2016]. Опитът в производството на PSm на групата от UB показа, че методът на изпаряване на разтворителя е прост и евтин начин за получаване на PS материали, който може да бъде разширен и за получаването на полимерни сцинтилиращи фолиа. Полимерни фолиа се използват в практиката директно или като основа за разработване на методи за избирателно пробовземане (selective sampling), както при полимерните сцинтилационни смоли [Barrera и др. 2016], за получаване на селективни сцинтилационни „dip-stick“ сензори за бърз анализ на течни разтвори; или като сцинтилационни намазки за скринингов анализ на твърди замърсени повърхности [Warwick и др. 2017]. Когато става дума за измерване на ^{222}Rn в полеви или лабораторни условия, стои въпросът дали биха могли да се разработят полимерни фолиа с по-висока разтворимост за ^{222}Rn спрямо тези на основата на полистирен, които да имат голяма ефектив-

ност на пробовземане ϵ_s и голяма ефективност на детектиране ϵ_c. Предвид голямата разтворимост на ^{222}Rn в поликарбонатните материали, бяха проведени изследвания по разработване на сцинтилиращи фолиа на поликарбонатна и смесена поликарбонатна/полистиренова основа. Целта на изследванията е да се установи процедура за синтез на сцинтилационни полимерни фолиа и да се оцени влиянието на всяка променлива върху тяхната морфология, което бе проведено от групата на UB, и да се установят абсорбционните и сцинтилационните свойства на синтезираните фолиа, което бе извършено от групата на СУ.

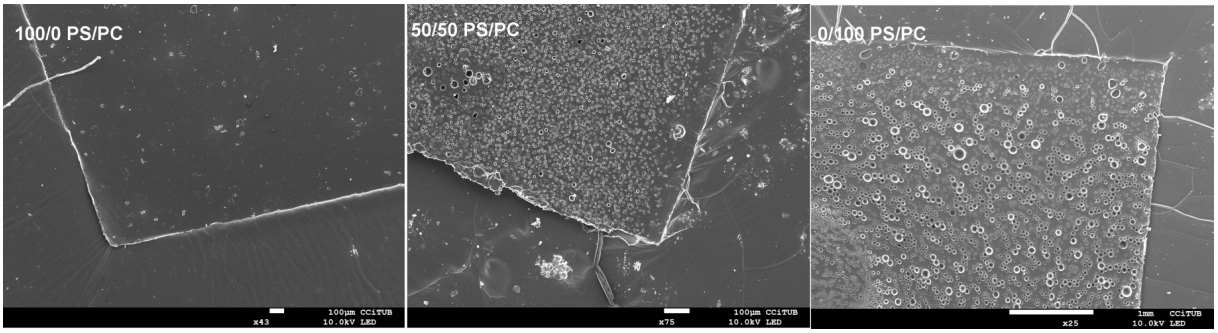
Сцинтилиращи фолиа с пет различни масови съотношения полистирен/поликарбонат (масови % съответно 100/0; 75/25; 50/50; 25/75 и 0/100) са синтезирани чрез метода на изпаряване/отлагане върху стъклена подложка. Подробно описание на процеса на синтез и влияещите му фактори като състава на изходния разтвор, количеството на полимера за получаване на фолио с определена дебелина, влиянието на разтворител и др. са представени в Merin и др. 2019. Тук ще дадем само основните резултати. Примери за синтезираните фолиа са представени на Фиг. V.21.



Фигура V.21: **Примери за синтезирани полимерни фолиа от 100% поликарбонат (горе), 50/50 поликарбонат/полистирен и 100% полистирен (долу). Само полистиреновото фолио е прозрачно и с хомогенна структура. При другите се наблюдават нехомогенности и мехурчета.**

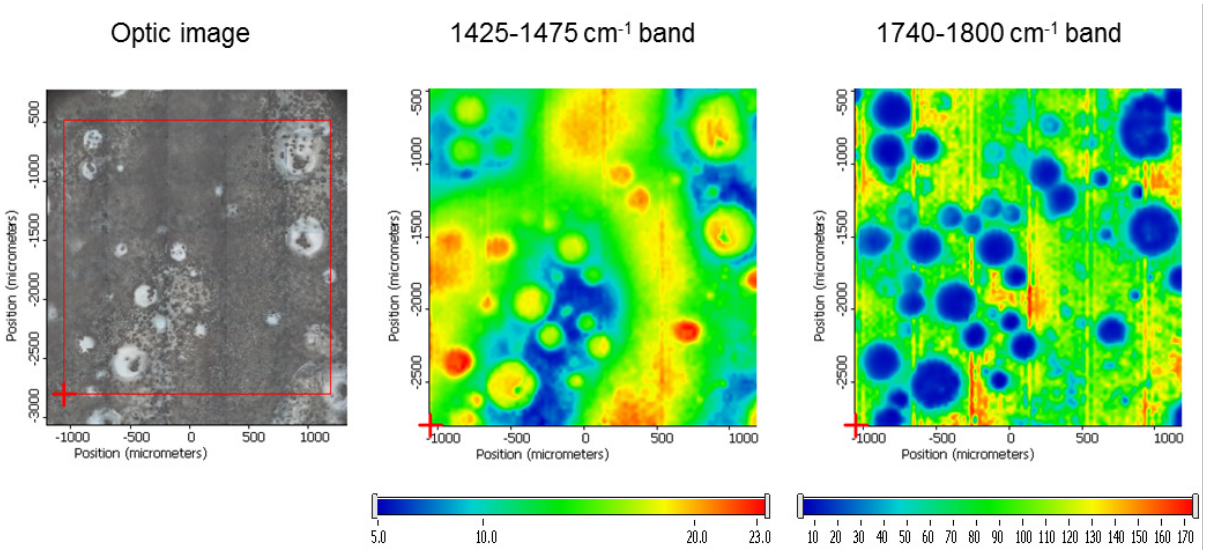
Фолиата, изработени само от полистирен, се получават прозрачни, без видими разлики между страната на фолиото, която е била в контакт с въздуха, и страната в контакт със стъклото (Фиг. V.22). За разлика от тях, PS фолиата, съставени от поликарбонат или от смес на полистирен и поликарбонат, са в различна степен непрозрачни, но и при тях не се наблюдава видима разлика между страната в контакт с въздуха и страната в контакт със стъклото.

Снимките с електронен микроскоп показват повече. На Фиг. V.22 се вижда, че само PS фолиото със състав 100/0 PS/PC има гладка повърхност от страната, която е била в контакт с въздуха. Всички останали фолиа показват кухини и мехурчета в по-голяма (при съотношение 75/25) или по-малка (при съотношение 50/50) степен. Във всички случаи страната на PS фолиата, която е била в контакт със стъклените плочи, има гладка повърхност, въпреки че при фолиата със състав 75/25 и 0/100 се наблюдават някои дупки и мехурчета. Може да се заключи, че непрозрачността



Фигура V.22: **Снимки със сканиращ електронен микроскоп (SEM, JSM-7100F Field Emission Scanning) на PS фолиа със съотношение 100/0, 50/50 и 0/100 полистирен/поликарбонат. Горната повърхност е формирана в контакт с въздуха, долната е откъм стъклото. Снимките са направени в Technologic and Scientific Centres of the University of Barcelona (CCiTUB).**

или прозрачността е свързана с наличието на пори на повърхността на фолиата. Образуването на пори може да се обясни с кондензацията на микрокапки вода по време на изпаряването на разтворителя и с несмесването на компонентите. Когато разтворителят се изпарява, настъпва понижаване на температурата на границата течност/въздух, което може да предизвика кондензация на водни пари под формата на много малки капчици. Когато полимерът все още е мек, наличието на такива микрокапки може да промени крайната структура на твърдата повърхност. Това поведение се засилва от околната влажност и също така от полярността на полимера, както е в случая с поликарбоната. При чист полистирен пори се образуват само при условия на много висока влажност.



Фигура V.23: **Инфрачервено картографиране на PS-фолиа със състав 50/50 полистирен/поликарбонат. Оптично изображение (ляво) и спектрални ивици, характерни за полистирен (в средата) и поликарбонат (дясно). Снимките са направени със спектроскоп за инфрачервен анализ FT-IR Nicolet IN10 MX with (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) в CCiTUB.**

По отношение на изследването на смесването на поликарбоната и полистирена

в синтезирания материал, на Фиг. V.23 са показани: снимка на фолио, съдържащо 50/50% полистирен и поликарбонат (а), инфрачервени снимки на същото фолио в две характеристични области: 1425–1475 cm^{-1} ивица на ароматните C–C връзки в полистирена (б) и 1740–1800 cm^{-1} ивица на карбонилните C=O връзките в поликарбоната (в). Наблюдава се, че PS-фолиата всъщност представляват хетерогенна смес от двата полимера, при която полистиренът се намира под формата на сферични агломерати. Промяната на пропорцията PS/PC води до различни равновесни състояния, които вероятно също оказват влияние върху формирането на пори с различен размер по повърхността на фолиото.

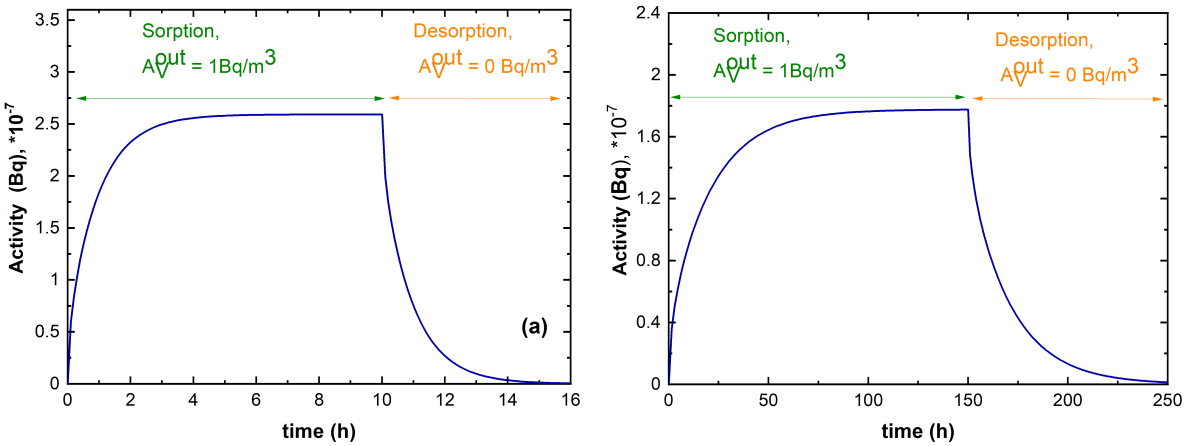
Определените разтворимости (K) на ^{222}Rn в PS-фолиа с различен състав PS/PC са представени в Таблица V.11. Резултатите показват, че няма съществена разлика между коефициентите на разпределение на PS-фолиа, съставени от 100% полистирен и 100% поликарбонат. Сравнявайки коефициента на разпределение за PS-фолиа от 100% поликарбонат Makrofol DE, определен в това изследване $K = 11.7(28)$, с коефициента на разпределение на гранулите Makrofol DE, от които са произведени фолиата $K = 26.2(25)$ (Таблица V.3), се наблюдава повече от двукратно намаляване на разтворимостта. Както и при микросферите, това показва, че коефициентът на разпределение зависи не само от състава на материала, но и от метода на производство и формиране на крайния полимер. Коефициентите на разпределение за фолиа със смесен състав PS/PC изглеждат по-ниски, но както беше отбелязано по-горе, тези образци съдържат газови мехурчета във вътрешността си, които могат да предизвикат отклонения при определяне на стойностите на K.

***Таблица V.11:* Дължини на дифузия (L_D) и разтворимости (K) на ^{222}Rn от въздух в PS-фолиа с различен състав полистирен/поликарбонат. Стойностите са определени при 21 °C.**

Състав на PS-фолио полистирен/поликарбонат, %	Дължина на дифузия L_D, μm	Разтворимост от въздух K
100/0	259(61)	14.9(30)
75/25		5.0(11)
50/50		4.1(13)
25/75		7.3(17)
0/100	51(17)	11.7(28)

Нехомогенността на фолиата със смесен PS/PC състав възпрепятства определянето на дължините на дифузия на ^{222}Rn в тях. При определяне на L_D чрез метода на проследяване на сорбцията и десорбцията, изложен в Глава III.2.4, се предполага, че материалът е хомогенен. Това условие не е изпълнено за фолиата със смесен състав (вж. Фиг. V.22), поради което методът не може да се приложи. По тази причина L_D е определена само за PS-фолиа, съставени от 100% PS или 100% PC. Определената тук дължина на дифузия на ^{222}Rn в поликарбонатното фолио съответства на тази за поликарбонати Makrofol DE (52.1(10) μm), в рамките на оценените неопределености. Това е индикация, че L_D (и съответно коефициента на дифузия D) зависи предимно от състава на материала и е значително по-малко чувствителна към технологичния

процес на формиране на полимера в сравнение с разтворимостта K.



Фигура V.24: **Сорбция на ^{222}Rn в полистиренови и поликарбонатни PS-фолиа с размери 5 cm × 0.5 cm × 70 μm,при облъчване с постоянна концентрация на ^{222}Rn във въздух (1 Bq/m^3) и десорбирция във въздух без радон.**

Полимерните фолиа, синтезирани в тези изследвания показват няколко предимства за измерване на ^{222}Rn. Малката дебелина (от порядъка на няколко десетки μm) и различните дължини на дифузия в зависимост от материала (PS или PC) водят до значително различен времеви отклик при промяна на външната концентрация на ^{222}Rn. Това позволява разработването на PS-фолиа с предварително определен времеви отклик. За илюстрация на Фиг. V.24 е показана динамиката на сорбцията и десорбцията на ^{222}Rn в полистиренови и поликарбонатни PS-фолиа с размери 5 cm × 0.5 cm × 70 μm, когато те са облъчени при постоянна концентрация на ^{222}Rn във въздух (1 Bq/m^3), и оставени да десорбират във въздух без радон. Активността във фолиата е изчислена с дифузионния модел, използвайки данните в Таблица V.11. Резултатите на Фиг. V.24 показват, че полистиреновите фолиа реагират значително по-бързо на промяната на външната концентрация на ^{222}Rn в сравнение с поликарбонатните фолиа. Полистиреновите фолиа достигат равновесие с околната концентрация за приблизително 4 часа, докато PC-фолиата изискват над 100 часа. Десорбционният процес също се различава съществено: полистиреновите фолиа освобождават погълнатия радон за около 2.5 часа, докато поликарбонатните фолиа се нуждаят от около 100 часа. Тези наблюдения показват, че с полистиреновите фолиа може да се търси пробовземане на радон с бърз времеви отклик.

Scientific progress is measured in
units of courage, not intelligence.

Paul Dirac

Глава VI

Разделяне по форма на импулса. Приложение за измерване на радон

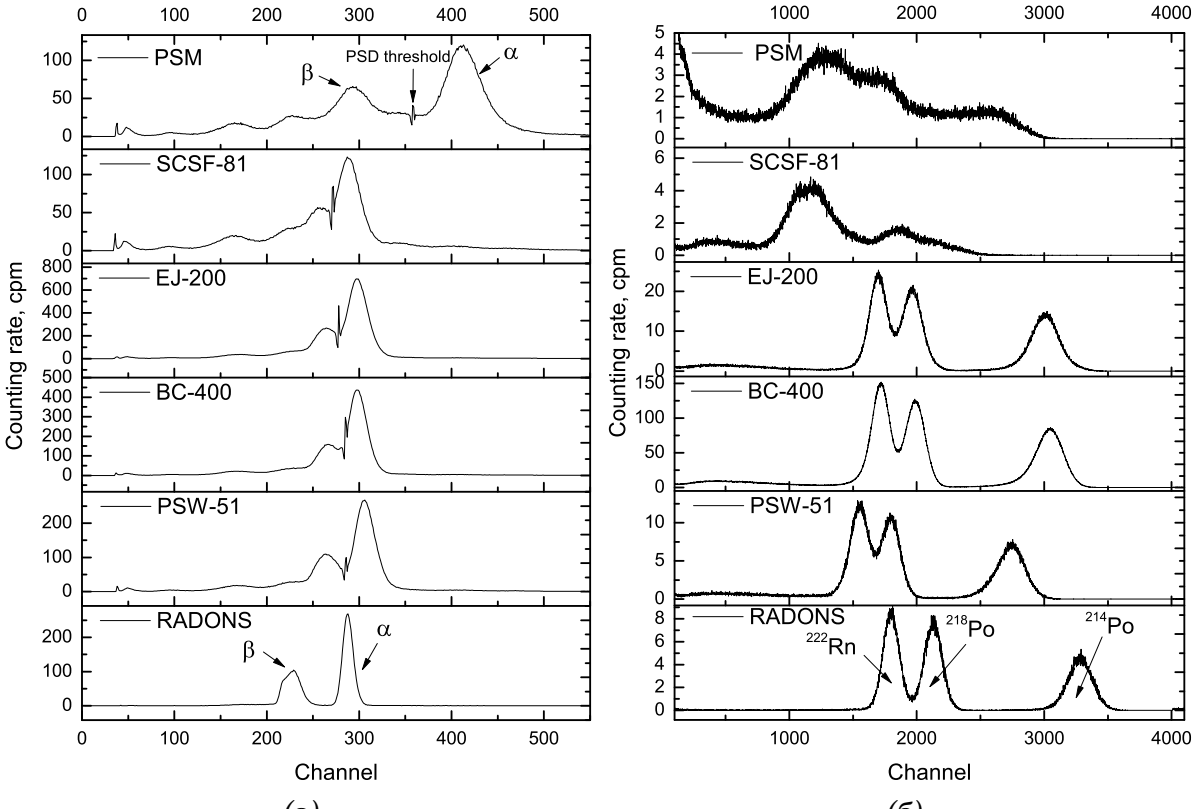
В тази глава са представени изследванията на възможностите за разделяне по форма на импулса в пластмасови сцинтилатори и приложението им за измерване на радон. Изложението следва две свързани направления. Първото е оценката на стандартни пластмасови сцинтилатори като едновременно концентрираща и детектираща среда за радон и разработването на пластмасов сцинтилатор с α/β разделяне, сравнимо с това на специализирани течни сцинтилатори. Второто е използването на получените чисти α-спектри и новите материали за създаване на методи и прототипи на монитори за измерване на радон.

VI.1 Разделяне по форма на импулса при пластмасови сцинтилатори

Целта на описаните по-долу изследвания е да се проучат и развият възможностите, които предоставят пластмасовите сцинтилатори за измерването на радон, като идеята е да се комбинира високата абсорбционна способност на полимерите и възможностите за α/β разделяне на пластмасовите сцинтилатори. Изследвани са пет пластмасови сцинтилатора с различен произход: търговските сцинтилатори на поливинилтолуенова основа BC-400 (Saint-Gobain Crystals) и EJ-200 (Eljen Technology); сцинтилаторът PSW-51, произвеждан в миналото от компанията TESLA; полистиреновите сцинтилационни влакна SCSF-81 (Kuraray); и сцинтилационни микросфери (PSm), синтезирани в катедрата по аналитична химия на Университета в Барселона. За сравнение е използван течносцинтилационният коктейл RADONS (ETRAC, USA), разработен специално за α/β разделяне по форма на импулса за приложение в течносцинтилационния анализ на природни проби (за измерване на ^{226}Ra и др. радионуклиди). Образците от материалите BC-400, EJ-200 и PSm бяха предоставени от производителите специално за целите на това изследване.

Образци от сцинтилаторите са облъчени при високи обемни активности на ра-

дона във въздух. След облъчването сцинтилаторите са измерени на спектрометъра PERALS, след като беше изчакано достатъчно време за достигане на равновесие между абсорбирания в тях радон и краткоживеещите му продукти на разпадане. Подготовката на пробите, режимите на облъчването и измерването са представени в детайли в [K. Mitev 2016]. На Фиг. VI.1а са показани измерените разпределения на продължителността на импулсите от различните сцинтилатори (TAC-спектри от Time to Amplitude Conversion). Всички спектри ясно показват бимодални разпределения, които съответстват на различни продължителности на импулсите от α- и β-частиците. Пиковете са напълно разделени в спектъра на течносцинтилационния коктейл RADONS®. Спектърът на PSm също показва два отделни пика, което потвърждава предишните резултати на [H. Bagán, A. Tarancón и др. 2010], че PSm осигуряват възможности за разделяне на α- и β-частици чрез дискриминация по форма на импулса. Въпреки това, трябва да се отбележи, че в изследването на [H. Bagán, A. Tarancón и др. 2010] радиоактивното вещество е разтворено в течна фаза и смесено с PSm, което води до загуба на енергия на α- и β-частиците, преди да достигнат сцинтилатора. Това не е така в нашите изследвания, тъй като ^{222}Rn се абсорбира в обема на PSm. По този начин α- и β-частиците на ^{222}Rn и неговите дъщерни продукти се излъчват директно в обема на пластмасовия сцинтилатор.



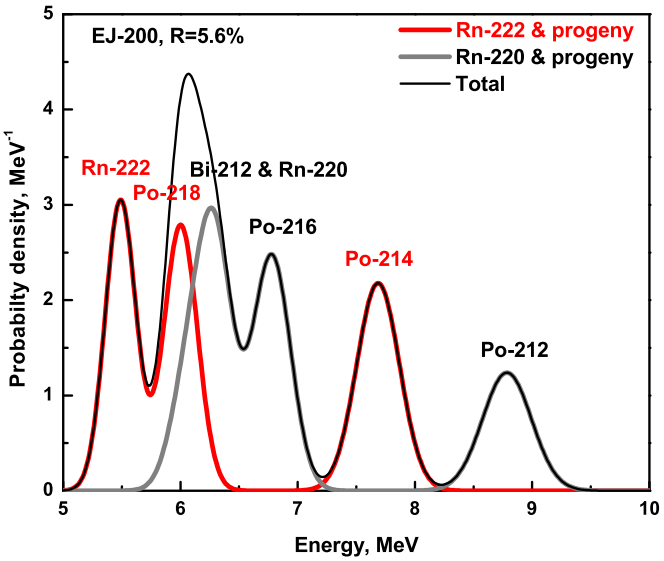
(а) *(б)*

Фигура VI.1: **Експериментални резултати получени с PERALS. На Фиг. VI.1а са представени времевите спектри, а на Фиг. VI.1б амплитудните спектри на импулсите**

Спектрите на формата на импулса за PSW-51, BC-400, EJ-200 и SCSF-81 са сходни: пиковете, дължащи се на различните продължителности на α- и β-импулсите са ясно видими, но частично се припокриват. Въпреки че α- и β-частиците се излъчват директно в обема на пластмасовите сцинтилатори (както в случая с течния сцинтилатор), тяхната способност за разделяне по форма на импулса е по-лоша в сравнение с течния сцинтилатор. Това се дължи на факта, че тези сцинтилатори не са разработени специално за тази цел. Припокриването на α- и β-импулсите ще доведе до смесване между α- и β-каналите - някои импулси, дължащи се на α-частици ще се регистрират като β-частици и обратно. Независимо от това, резултатите демонстрират, че е възможно да се извърши разделяне по форма на импулса и до голяма степен да се отделят импулсите от α- частиците на ^{222}Rn, ^{218}Po и ^{214}Po от импулсите на β-частиците на ^{214}Pb и ^{214}Bi. Оптималните прагове за разделянето по форма на импулса (праг на дискриминация, PSD threshold) на различните сцинтилатори са показани на Фиг. VI.1а и се проявяват като прекъсване в спектрите на формата на импулса.

Фигура VI.1б показва амплитудните спектри, получени с PERALS с настройките за PSD, посочени на Фиг. VI.1а. Спектрите са получени в равновесие между ^{222}Rn и неговите дъщерни продукти и съдържат предимно импулси от α-частици, тъй като импулсите от бета-частици са до голяма степен дискриминирани от избрания праг на дискриминация (PSD threshold). Оценената енергийна разделителна способност (R=FWHM/E) на α-пика на ^{214}Po с енергия 7.686 MeV е както следва: 4.3% за RADONS, 6.0% за PSW-51, 5.1% за BC-400 и 5.6% за EJ-200. Разделителната способност на течносцинтилационния коктейл е по-добра от тази на пластмасовите сцинтилатори, но разделителната способност на BC-400, EJ-200 и PSW-51 е достатъчна, за да позволи последващо (числено) разделяне на α-пика на ^{218}Po (6.002 MeV) от α-пика на ^{222}Rn (5.489 MeV). Освен това, оценките показват, че разделителната способност на BC-400, EJ-200 и PSW-51 е достатъчна за разделяне на α-пиковете на ^{214}Po и ^{212}Po. Например, приемайки Гаусова форма на пиковете и разделителна способност от 5.6% за всички пикове, на Фиг. VI.2 е представен симулиран α-спектър от EJ-200, в който са абсорбирани радон и торон. Пиковете са както следва (отляво надясно): ^{222}Rn (E_α=5.489 MeV), ^{218}Po (E_α=6.002 MeV), ^{212}Bi & ^{220}Rn (E_α=6.051 MeV и E_α=6.288 MeV), ^{216}Po (E_α=6.778 MeV), ^{214}Po (E_α=7.686 MeV) и ^{212}Po (E_α=8.785 MeV). Спектърът показва, че разделителната способност на тези пластмасови сцинтилатори би позволила независимо откриване на радон и торон чрез α-пиковете на ^{214}Po и ^{212}Po, макар и с известни трудности свързани с евентуално наличие на леви опашки в разпадните продукти на торона.

Разделителната способност на SCSF-81 и PSm е по-лоша от тези на останалите проби. В случая на SCSF-81 това се дължи на задържане на голяма част от сцинтилационните фотони във влакната, което в крайна сметка води до разсейване и поглъщане на светлината и загуба на разделителна способност. При PSm разделителната

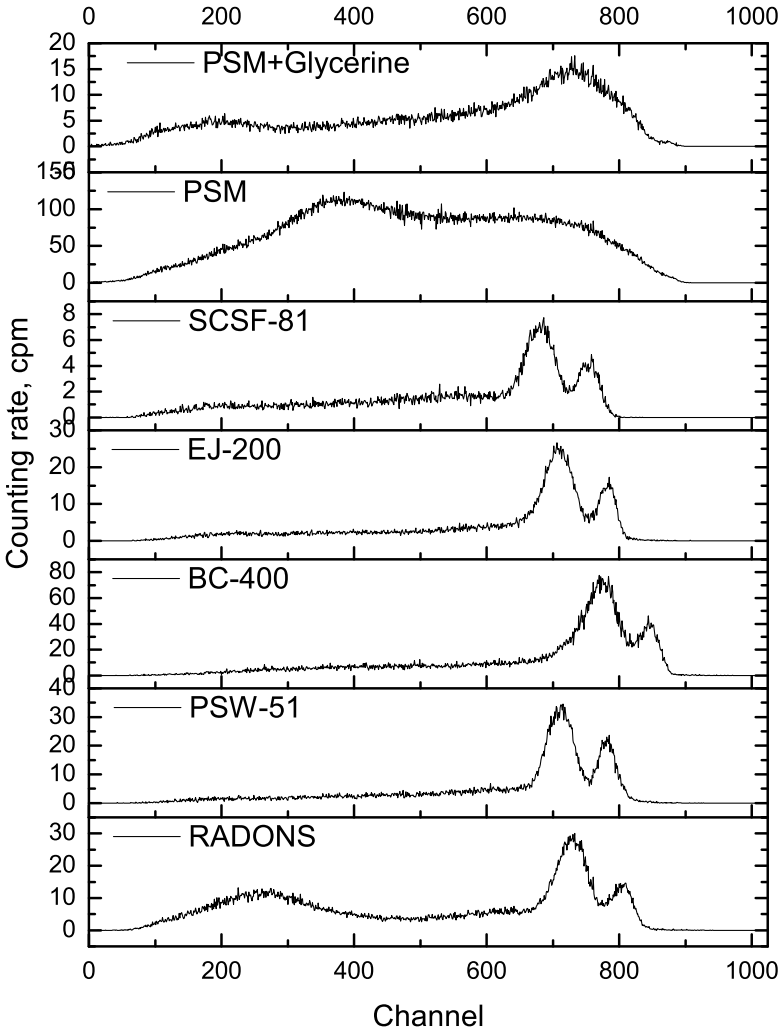


Фигура VI.2: **Симулиран α-спектър на EJ-200 с абсорбирани в него радон и торон в равновесие с техните дъщерни продукти. Пиковете са както следва (отляво надясно): ^{222}Rn (E_α=5.489 MeV), ^{218}Po (E_α=6.002 MeV), ^{212}Bi & ^{220}Rn (E_α=6.051 & E_α=6.288), ^{214}Po (E_α=7.686 MeV) и ^{212}Po (E_α=8.785 MeV).**

способност се влошава от два фактора: първо, сцинтилационната светлина, излъчена от микросферите, трябва да премине през голям брой повърхности на микросфери, преди да достигне до ФЕУ; второ, диаметърът на микросферите е съпоставим с пробега на α-частиците, поради което α-частица, излъчена в микросфера, може да излезе от нея и да загуби енергия във въздуха, преди да влезе в друга микросфера.

На Фиг. VI.3 са показани амплитудни спектри на сцинтилаторите, които са измерени с комерсиалния течносцинтилационен спектрометър RackBeta Spectral 1219. Такъв тип спектрометри са широко използвани за течносцинтилационни измервания на активност в практиката, като много често, вкл. в този случай, инструментите са с логаритмична енергийна скала. От спектъра се вижда, че α-пиковете се наслагват върху непрекъснатото разпределение от бета-частиците, което означава, че йонизационното гасене в пластмасовите сцинтилатори е подобно на това в течносцинтилационните коктейли. Пиковете на ^{222}Rn и ^{218}Po не са разделени в тези спектри. Пикът на ^{214}Po се вижда ясно във всички спектри на PS, с изключение на случая с PSm. Ако обаче сравним спектрите на PSm с и без глицерин (вж. двата спектъра в горната част на фиг. VI.3), ще видим, че ^{222}Rn, ^{218}Po и ^{214}Po се появяват като общ пик между канали 600 и 800, когато се добави глицерин. По този начин се вижда, че добавянето на глицерин подобрява разделителната способност на PSm спектрите. Това е силен аргумент в подкрепа на хипотезата, че наблюдаваната по-лоша енергийна разделителна способност при PSm се дължи на лоши оптични условия в този случай (т.е. загуба на светлина поради големия брой повърхности, които пресича светлината преди да напусне пробата). Добавянето на глицерин, който има по-близък показател на пречупване до PSm, отколкото този на въздуха, видимо подобрява оптичните свойства на образеца и води до подобряване на събирането на сцинтилационната светлина.

Спектрите на Фиг. VI.3 показват, че пластмасовите сцинтилатори могат да се



Фигура VI.3: **Амплитудни спектри на радон абсорбиран в различни образци пластмасови сцинтилатори, измерени с течносцинтилационен спектрометър RackBeta Spectral 1219.**

използват за пробовземане на радон чрез абсорбция в тях и едновременно с това за детектираща среда при измерване със стандартни течносцинтилационни спектрометри. За да изследваме потенциала за практически приложения на пластмасовите сцинтилатори като пробовземаща и детектираща среда, образци от PS и поликарбонатни гранули бяха заровени в почвата в двора на ФзФ на СУ за измерване на радон в почвен газ. Преди заравянето образците бяха измерени на спектрометрите RackBeta 1219 и/или PERALS, за да се определи тяхната фонова скорост на броене. След това образците бяха опаковани в полиетиленови фолиа и поставени в метални камери, които обикновено използваме за измерване на радон в почвен газ с трекови детектори. Металните камери и полиетиленовото фолио пропускат радона, но предпазват образците от замърсяване за сцинтилационното броене. Дълбочината на заравяне е 60 cm, времето за експозиция е 12.5 дни, а температурата в края на експеримента беше 4 ^{o}C. По време на експеримента почвата беше покрита с 5 cm сняг. Средната концентрация на радон в почвения газ беше 19 $\pm$ 4 kBq/m^3 (1 σ). Тя бе оценена след облъчването чрез измерване на поликарбонатни гранули в режим на черенковско броене, като е използван подходът, предложен от K. Mitev 2013. Експресните (5

min) измервания на експонираните PS бяха извършени на спектрометъра RackBeta 4 часа след края на експозицията. След това образците бяха поставени във флакони, напълнени с глицерин, и измерени на спектрометрите RackBeta 1219 и PERALS за 50000 s. При измерването на PERALS беше избрано оптимално PSD за α/β разделяне и скоростта на броене беше определена за област на интерес, която обхваща само α-пиковете.

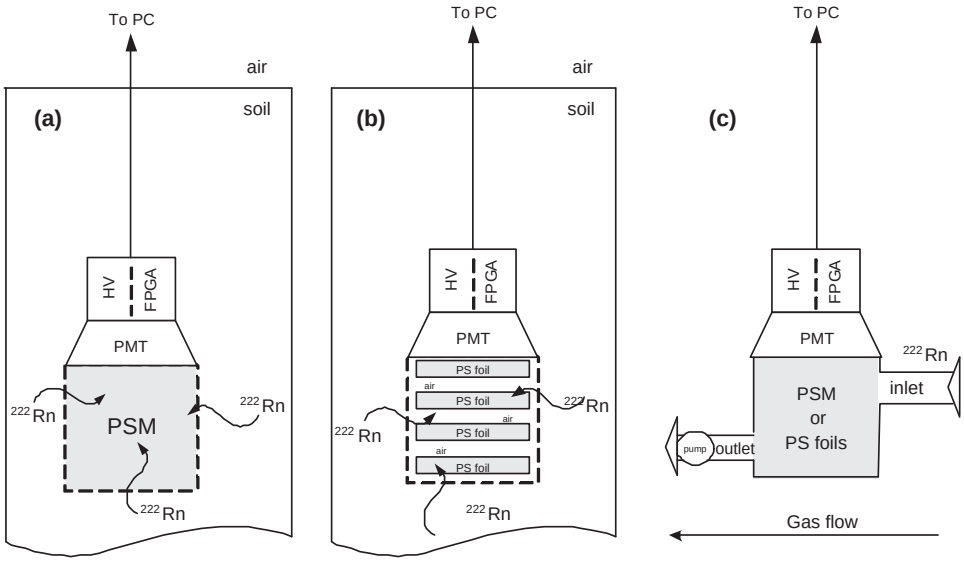
Резултатите от пилотните измервания на радон в почвен газ са показани в Таблица VI.1. Статистически значим сигнал се наблюдава при експресните измервания на PSm, EJ-200 и поликарбонатни гранули. Поликарбонатните гранули са използвани като референтен метод за определяне на активността на ^{222}Rn в почвения газ по време на експозицията. Трябва да се отбележи, че 3.73 g PSm са достатъчни за получаване на сигнал, който е 27.3 пъти по-висок от изчисленото критично ниво. Това се дължи на голямото съотношение между повърхността и обема на PSm и на свойствата на полистирена да поглъща радон. Интересно е също така, че времето за измерване и масата на образците са сравнително малки и че спектрометърът RackBeta не разполага с активна защита и α/β разделяне, т.е. има висок фон за този тип измервания. Когато времето на измерване беше увеличено на 50000 s, на практика всички образци дават статистически значима скорост на броене на спектрометъра RackBeta. Нещо повече, образец със същата маса, измерен на спектрометъра PERALS дава скорост на броене, която е 32 пъти по-голяма от критичното ниво. От това следва, че е възможно да се извършват измервания на радон в почвен газ чрез абсорбция в PS.

***Таблица VI.1:* Резултати от пилотно изследване на ^{222}Rn в почвен газ чрез абсорбция в пластмасови сцинтилатори. Критичното ниво L_c е оценено съгласно подхода изложен в [Currie 1968], за еднакви времена на измерване на пробата и фона.**

Сцинтилатор ID	Детектор	Маса g	Време на изм., t_s, s	Чиста скорост на броене, n_0, cps	Критично ниво, L_c, cps	$\frac{n_0}{L_c}$
PSW-51	RackBeta	1.429	300	0.086	0.090	$n_0 < L_c$
BC-400	RackBeta	2.504	300	0.080	0.106	$n_0 < L_c$
EJ-200	RackBeta	0.467	3600	0.182	0.083	2.2
SCSF-81	RackBeta	0.134	300	-0.0145	0.079	$n_0 < L_c$
PSm	RackBeta	3.730	300	2.704	0.099	27.3
PC pellets	RackBeta	15.00	300	0.588	0.086	6.8
BC-400	RackBeta	0.196	50000	0.0092	0.0080	1.15
BC-400	PERALS	0.196	50000	0.0096	0.0003	32
EJ-200	RackBeta	0.467	50000	0.179	0.0078	21.7
EJ-200	PERALS	0.248	50000	0.00554	0.00065	8.6

Резултатите от това проучване показаха, че е възможно да се разработят монитори за радон, основани на абсорбция на радон в пластмасови сцинтилатори, анализ на формата на импулса и анализ на α-спектъра на сцинтилаторите. На база на натрупания в това изследване опит бяха формулирани идеи за три типа такива монитори

(вж. Фиг. VI.4). Първите два типа използват пасивно вземане на проби от ^{222}Rn в PSm (Фиг. VI.4a) или пластмасови сцинтилиращи фолиа (Фиг. VI.4b). Такъв тип монитори могат да намерят приложение в изследванията на радон в почвен газ за целите на радиационната защита, сеизмологията и геологията. Третият дизайн е на проточен детектор, който е подходящ за непрекъснат мониторинг на радон във въздух или радон във вода (Фиг. VI.4c). Такива монитори могат да намерят приложение в онлайн мониторинга на радон в уранови мини или други промишлени места, където е вероятно да се появят високи концентрации на радон.



Фигура VI.4: **Концептуален дизайн на пасивни (a,b) и активни (c) радонови монитори базирани на абсорбция на ^{222}Rn в пластмасови сцинтилатори.**

Мониторите за радон, базирани на абсорбция в PS, могат да имат няколко предимства:

- Нисък фон за измервания на място поради α/β разделянето по форма на импулса. По същата причина измерванията до голяма степен не се влияят от външни гама полета;
- Откриване на радон и торон в околната среда. Определяне на концентрацията на радон, с относително ниска интерференция от наличието на торон;
- Със съвременната FPGA електроника мониторите могат да бъдат направени много компактни и подходящи за полеви, подземни или подводни измервания на място;
- Мониторите, които разчитат на пасивно вземане на проби чрез дифузия, не се нуждаят от изпомпване на въздух (Фиг. VI.4a,b), като по този начин те могат да имат ниска консумация на енергия за полева употреба;
- Решението на уравнението на дифузията (вж. D. Pressyanov, Georgiev и др. 2011) показва, че колкото по-тънък е пластмасовият образец, толкова по-бързо

абсорбира радон. Зависимостта е илюстрирана в [K. Mitev, Dimitrova, Zhivkova и др. 2012] за облъчване с ^{222}Rn на поликарбонатни фолиа с дебелини 0.05, 0.1, 0.15, 0.25 и 0.50 mm. По този начин може да се постигне различно бързодействие (времеви отклик) на мониторите към промяната на концентрацията на ^{222}Rn в околната среда, като се използват PS фолиа с различна дебелина, като потънките фолиа осигуряват по-голямо бързодействие.

Пластмасови сцинтилатори се използват и в приложения за детектиране на радиоактивни благородни газове, различни от радон, включително и в детектори, които са част от мониторинговата мрежа на Организацията по Договора за всеобхватна забрана на ядрените опити (Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty Organization, CTBTO). Детекторни системи на CTBTO, които използват пластмасови сцинтилатори са ARSA, ARIX и SAUNA (вж. [K. Mitev и P. Cassette 2021] и референциите там). Във всички такива приложения е налице необходимост от високо съотношение сигнал/шум и ниски минимални детектируеми активности на използваните методи. В този контекст след като бяха идентифицирани макар и неидеалните възможности за α/β разделяне по форма на импулса на стандартните пластмасови сцинтилатори, на дневен ред дойде въпросът: Може ли да се идентифицират или да се синтезират пластмасови сцинтилатори, които да имат оптимално α/β разделяне? Изследванията, описани по-нататък в тази глава, целяха да се даде отговор на този въпрос.

VI.2 Пластмасов сцинтилатор за алфа-/бета- разделяне по форма на импулса

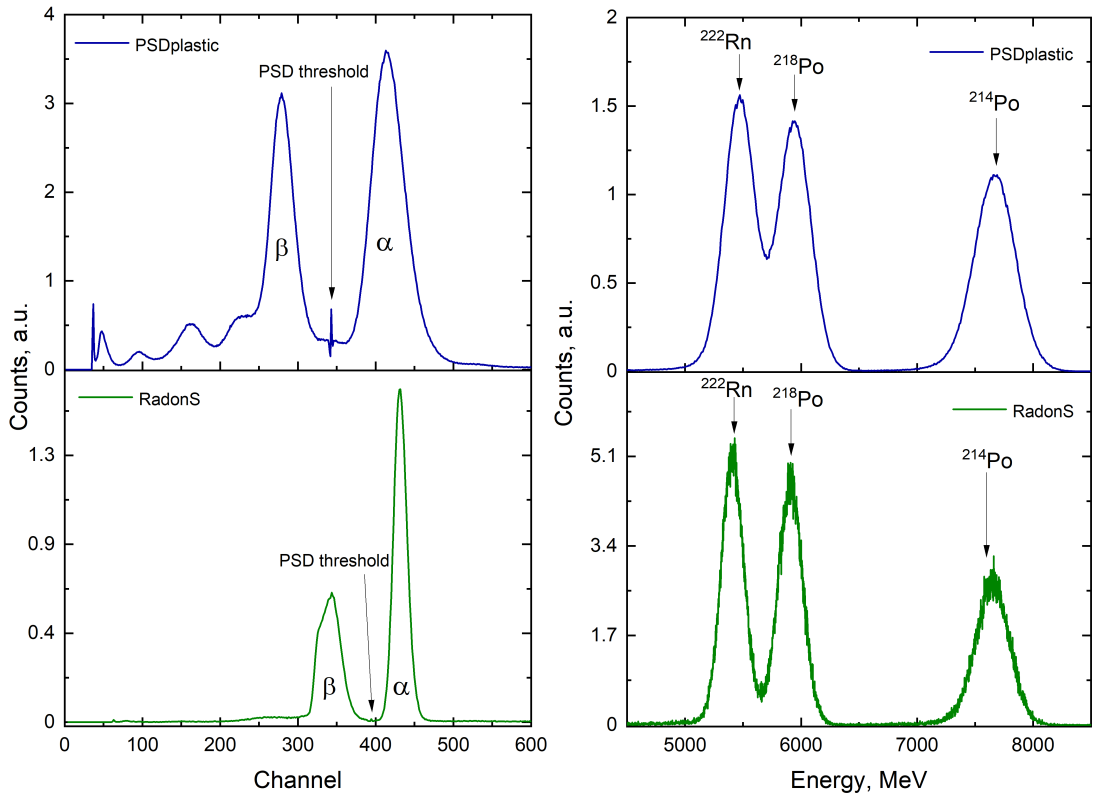
Създаването на пластмасови сцинтилатори с подходящи сцинтилационни свойства може да бъде скъп, времеемък и труден процес. От друга страна, от гледна точка на фундаменталния механизъм, има много големи прилики между α/β и n/γ разделянето по форма на импулса. И двете се основават на това, че плътността на възбудените триплетни състояния в следата на частиците нараства с нарастване на спирачната им способност. По този начин в следата на частици, които имат голяма спирачна способност, като α-частици или откатни протони, получени от взаимодействието на неутрони, е налице по-интензивна анихилация на триплетните състояния $T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$, което води съответно до излъчване на забавени фотони (вж. раздел II.3). Това удължава светлинния импулс и способства PSD. Затова потърсихме сътрудничество с някои от водещите специалисти по разработване на пластмасови сцинтилатори за n/γ разделяне по форма на импулса [Hamel 2021]. В рамките на проект TDCX [K. Mitev, C. Dutsov, Dimitrova и др. 2023] беше осъществено сътрудничество със специалисти от френската лаборатория Laboratoire Capteurs et Architectures Électroniques (LCAE, Université Paris-Saclay, CEA, List, France) с цел разработване на α/β разделящи пластмасови сцинтилатори. В рамките на това сътрудничество бяха изследвани възможностите за влияние върху забавената сцинтилационна компонента

в течни сцинтилатори [Hamel, Sabot и др. 2021] и бяха разработени и охарактеризирани серия от пластмасови сцинтилатори. Разработването и охарактеризирането на фотофизичните свойства на сцинтилаторите беше извършвано от специалистите от LCAE, а охарактеризирането на техните свойства за разделяне на импулсите от α- и β-частици беше проведено от екипа на СУ. От синтезираните и изследвани образци най-добри α/β PSD свойства от всички показа сцинтилаторът PSDplastic (лабораторен код MHA-F200A). Той е получен по метода на висококонцентрирания основен флуорофор [Bertrand и др. 2015], като основният флуорофор е бифенил, а матрицата е омрежена с диметакрилат. Този процес на омрежване е от първостепенно значение за гарантиране на висока издръжливост във времето и намаляване на радиационното стареене [Montbarbon и др. 2017]. Съставът на сцинтилатора е: стирен 67%, 1,4-бутандиол диметакрилат 16.8%, бифенил 14.3%, p-терфенил 1.7%, 1,4-бис(5-фенил-2-оксазолил)бензен (POPOP) 0.1% [Todorov, Georgiev и др. 2024]. При синтеза на сцинтилатора всички химикали са смесени и течният разтвор е наситен с аргон, като преди полимеризацията са извършени пет цикъла замразяване-изпомпване-размразяване. Термично инициираната, радикална полимеризация е проведена чрез нагряване на течния мономерен разтвор с флуорофори под неутрална атмосфера. Температурата е повишавана бавно от 60 до 140 °C, за да се постигне баланс между висока скорост на полимеризация и избягване на образуването на мехурчета. Пълната полимеризация е постигната за около два месеца. След приключване на полимеризацията, сцинтилаторът беше доставен в СУ, където бе нарязан и полиран до окончателната форма, подходяща за изследванията на свойствата му за регистриране на радон [Todorov, Georgiev и др. 2024].

VI.2.1 PSD свойства на сцинтилатора PSDplastic

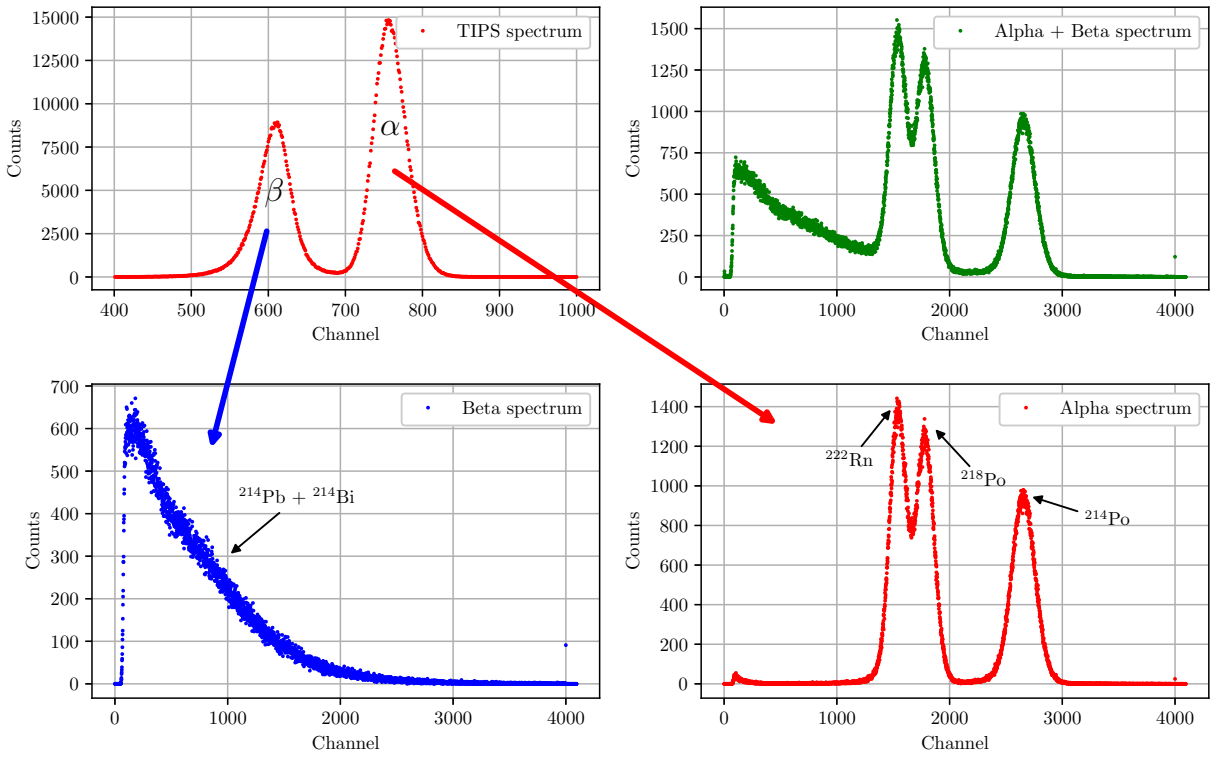
Новоразработеният сцинтилатор PSDplastic беше изследван първо със спектрометъра PERALS в сравнение с течния сцинтилатор RadonS. За целите на сравнението PSDplastic беше облъчен в радонова среда, а в коктейла RadonS беше разтворен директно радон. Тъй като и в двата случая в сцинтилаторите няма друго външно вещество освен ^{222}Rn, то в тях няма предизвикано гасене от външни фактори и в този смисъл това са по същество най-добрите спектри, които биха могли да бъдат получени с тях. Трябва да отбележим, че течният сцинтилатор RadonS е създаден специално за измерване на радон с PERALS, и има отлични PSD свойства [ORDELA Inc. 2017]. Резултатите от сравнението са показани на Фиг. VI.5. От нея се вижда, че пластмасовият сцинтилатор притежава отлични PSD свойства, като пиковете на α- и β-частиците са почти напълно разделени в TAC спектъра, както това се наблюдава и при RadonS. Амплитудните спектри (Фиг. VI.5б), получени след дискриминация на β-частиците с указания праг, показват наличието на чисти α-пикове, без никакви подложки, което свидетелства за правилно и почти съвършено игнориране на импул-

сите от β-частиците. Енергийните разделителни способности са сравними, като тази на течния сцинтилатор е малко по-добра. Това го отдаваме на по-ефективен трансфер на енергията в течния сцинтилатор и малко по-добрите условия за събиране на светлината при измерване на течно-сцинтилационния коктейл. Като цяло резултатите показват отлични PSD свойства на новоразработения пластмасов сцинтилатор.



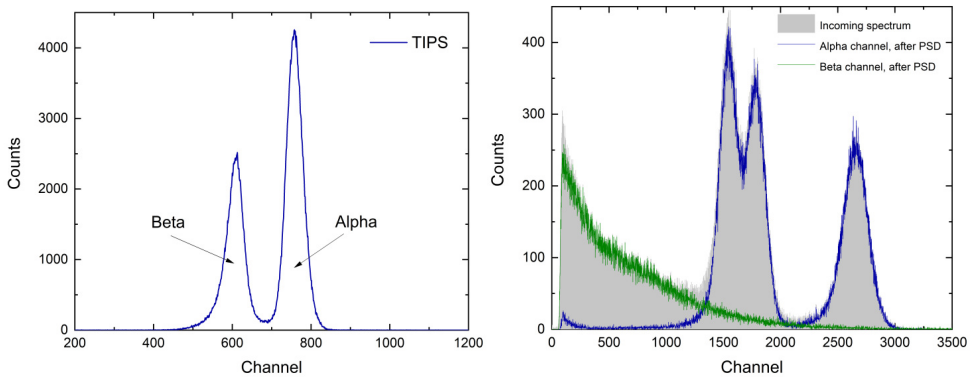
Фигура VI.5: **PERALS спектри на ^{222}Rn в пластмасов сцинтилатор PSDplastic и течно-сцинтилационен коктейл RadonS. Показани са TAC (а) и амплитудни (б) спектри на двата сцинтилатора.**

След това PSDplastic беше изследван с детектора Polyphemus 1. Отново сцинтилаторът е облъчен в радонова среда и е измерен на детектора при равновесие на ^{222}Rn с неговите КПР. Резултатите са показани на Фиг. VI.6 и показват, че PSDplastic притежава отлични PSD свойства и, както и при детектора PERALS (Фиг. VI.5б), не се прехвърлят грешно импулси от β-частици в α-канала, тъй като пиковете в α-канала нямат подложки (вж. Фиг. VI.6 долу дясно). Нещо повече, тези резултати показват, че няма грешно прехвърляне на импулси от α-частици в β-канала. Това е илюстрирано на Фиг. VI.7б, където α- и β-спектрите са дадени в обща графика. От фигурата се вижда, че в непрекъснатия β-спектър не се наблюдават пикове, което означава, че няма прехвърляне на импулси от α-частици в β-канала. Така, използвайки функционалността на детектора Polyphemus 1, се показва, че с PSDplastic



Фигура VI.6: **Измервания с Polyphemus 1 на ^{222}Rn абсорбиран в PSDplastic. Горе вдясно: входящ амплитуден спектър. Горе вляво: TIPS спектър (т.е. разпределение на входящите импулси по продължителност). В случая прагът на дискриминация е избран в канал No 700 на TIPS спектъра. Долу вляво: Амплитуден спектър на импулсите с TIPS по-малък от избрания праг (β-канал). Долу вдясно: Амплитуден спектър на импулсите с TIPS по-голям от избрания праг (α-канал).**

може да се прави почти идеално α/β разделяне по форма на импулса.



(а) *(б)*

Фигура VI.7: **Спектри на ^{222}Rn в пластмасов сцинтилатор PSDplastic, измерени с Polyphemus 1. Показани са TIPS спектъра (а) и амплитудните спектри в алфа- и бета-канала(б).**

Предвид отличните PSD свойства на PSDplastic, той беше внедрен в различни детекторни системи, и беше изследвана неговата разделителна способност за α-пиковете на ^{222}Rn и КПР. Важно е, че при пластмасовите сцинтилатори е редно

***Таблица VI.2:* Енергийна разделителна способност на α-пиковете на PSDplastic измерени с PERALS и Polyphemus 1 в продължение на 6 години.**

Дата на измерване	Детектор	^{222}Rn R, %	^{218}Po R, %	^{214}Po R, %
Януари 2019	PERALS	5.80(8)	5.83(7)	5.76(6)
Ноември 2020	PERALS	5.71(15)	5.66(8)	5.55(13)
Ноември 2023	PERALS	5.80(10)	5.75(10)	5.60(10)
Декември 2017	Polyphemus 1	6.41(8)	6.44(7)	6.50(6)
Юни 2021	Polyphemus 1	5.59(23)	5.90(20)	5.82(33)

да се следи и тяхното стареене. Има примери с отлични пластмасови сцинтилатори, които поради дифузия (миграция) на първичния сцинтилатор към повърхността деградират бързо (седмици) и губят свойствата си. Понякога това се вижда като потъмняване (или пожълтяване) на сцинтилатора, но във всички случаи се отразява на неговата енергийна разделителна способност. За да проверим стареенето на PSDplastic, неговите PSD свойства и разделителна способност за ^{222}Rn и КПР бяха проследени във времето за период от 6 години. Резултатите са показани в Таблица VI.2 и не показват систематичен ход на разделителната способност с времето. Не се наблюдава и пожълтяване или други външни признаци на стареене на сцинтилатора.

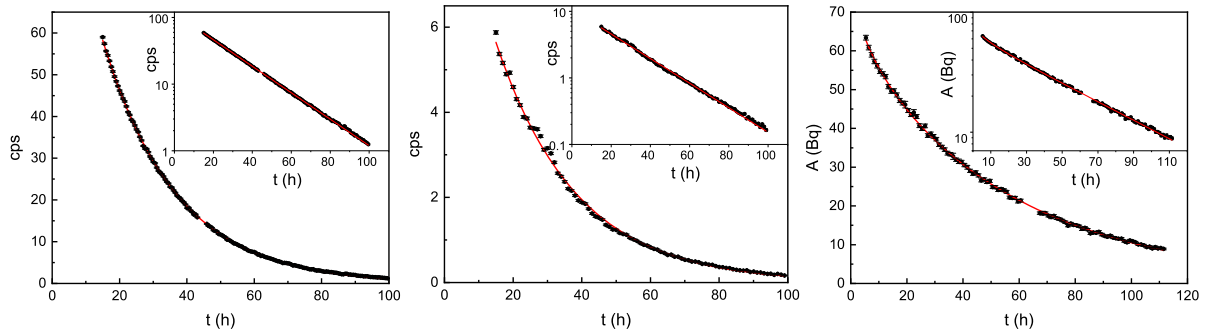
VI.2.2 Разтворимост и дължина на дифузия на ^{222}Rn в PSDplastic

Предвид обещаващото представяне на PSDplastic, бяха проведени експерименти за определяне на дължината на дифузия и разтворимостта на радон в него. При експериментите беше използвана утвърдената методология (вж. Раздел III.2.4), като спадането на активността беше проследено с три независими детекторни системи (Фиг. VI.8). Получените резултати са дадени в Таблица VI.3 и показват сравними

***Таблица VI.3:* Коефициенти на разтворимост (K) и дължини на дифузия (L_D) на ^{222}Rn в PSDplastic при T=20(1)^{o}C.**

Дата на измерване	Детектор	L (μm)	K	L_D (μm)
Октомври 2020	HPGe	526(5)	11.4(15)	195(20)
Октомври 2020	TDCR	371(3)	9.7(9)	—
Октомври 2020	Polyphemus 1	368(6)	—	245(25)
Октомври 2020	RackBeta	302(5)	—	216(22)
Ноември 2023	TDCR	321(13)	10.18(92)	—
Ноември 2023	RackBeta	283(9)	11.9(10)	239(24)
Средно			10.6(11)	224(23)

стойности на K с тези на стандартните комерсиални сцинтилатори и по-голяма (около 1.6 пъти) дължина на дифузия L_D (вж. Таблица V.5). Резултатите не показват статистически значима промяна в дифузионните параметри за времето на проследяване (3 години).



Фигура VI.8: **Експериментално проследяване на десорбцията от PSDplastic с цел определяне на дължината на дифузия в материала. Използвани са три различни детекторни системи: Течно-сцинтилационен спектрометър RackBeta 1219 (а), сцинтилационен детектор Polyphemus 1 (б) и германиев детектор (в). Линиите представляват теоретичната функция, фитирана към експерименталните данни (вж. Ф-ла III.28). Вложените графики показват същите данни в полулогаритмичен мащаб.**

VI.2.3 Анализ на алфа-спектрите на PSDplastic

Разделянето по форма на импулса с PSDplastic даде възможност за получаване на чисти α-спектри като тези на Фиг. VI.5б с добре дефинирани линии на ^{222}Rn, ^{218}Po и ^{214}Po. Това от своя страна постави въпроса до каква степен α-линиите в тези спектри могат да бъдат анализирани за извличане на допълнителна информация. За описание на α-спектрите на PSDplastic се обърнахме към методите, използвани в класическата α-спектроскопия с полупроводникови детектори, където има натрупан много голям теоретичен и експериментален опит [L'Annunziata 2012, Garcia-Toraño 2006]. Ако към формирането на даден пик допринасят много процеси, всеки от които има малка дисперсия, то от общи съображения може да се очаква пиковете да имат форма на Гаусово разпределение:

$$G(x; A, \mu, \sigma) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad , \tag{VI.1}$$

където μ и σ са съответно центроидът и стандартното отклонение на Гаусовото разпределение. Константата A има смисъл на площта на пика. В α-спектроскопията, обаче, се наблюдават асиметрични пикове с леви опашки, които се дължат на фактори като: загуба на енергия на α-частиците в източника преди достигане на детектора; загуба на енергия в мъртвия слой на детектора (ако има такъв), непълно събиране на носителите и др. За описание на такива асиметрични пикове с леви опашки L'Hoir 1984 предлага модел на експоненциално модифицирано Гаусово разпределение (EMG), получено чрез конволюция ($*$) на Гаусово разпределение с ляв експоненциален фактор от типа:

$$f_L = \lambda e^{\lambda x} \Theta(-x) \quad , \tag{VI.2}$$

където $\lambda > 0$ е параметър на експоненциалното разпределение и $\Theta(x)$ е функцията на Хевисайд. Експоненциално модифицираното разпределение съответно добива вида:

$$\mathrm{EMG}_L = (G * f_L) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} * \lambda e^{\lambda x}\Theta(-x) \quad , \tag{VI.3}$$

След пресмятане на конволюцията, експоненциално модифицираното Гаусово разпределение с лява опашка (EMG_L) има вида [L'Hoir 1984]:

$$\mathrm{EMG}_L(x; A, \mu, \sigma, \lambda) = A\frac{\lambda}{2} \exp\left[\lambda\left(x - \mu + \frac{\lambda\sigma^2}{2}\right)\right] \mathrm{erfc}\left(\frac{x - \mu + \lambda\sigma^2}{\sqrt{2}\sigma}\right), \tag{VI.4}$$

Аналогично може да се въведе и експоненциално модифицирано Гаусово разпределение с дясна опашка (EMG_R):

$$\mathrm{EMG}_R(x; A, \mu, \sigma, \lambda) = A\frac{\lambda}{2} \exp\left[\lambda\left(\mu - x + \frac{\lambda\sigma^2}{2}\right)\right] \mathrm{erfc}\left(\frac{\mu - x + \lambda\sigma^2}{\sqrt{2}\sigma}\right) \quad . \tag{VI.5}$$

Също така може да се направи и конволюция на Гаусово разпределение с претеглена сума на ляв и десен експоненциален фактор:

$$\mathrm{EMG}_{L,R} = G * (f_L + f_R) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} * (w_1\lambda_1 e^{\lambda_1 x}\Theta(-x) + w_2\lambda_2 e^{-\lambda_2 x}\Theta(x)) \ , \tag{VI.6}$$

където теглата w_1 и w_2 удовлетворяват нормировъчното условие $w_1 + w_2 = 1$. С такава функция може да се апроксимира експериментален α-пик, който има лява и дясна опашка. От това, че конволюцията е линеен оператор и от Ф-ли VI.4, VI.5, VI.6 следва, че:

$$\mathrm{EMG}_{L,R} = w_1\mathrm{EMG}_L(x; A, \mu, \sigma, \lambda_1) + w_2\mathrm{EMG}_R(x; A, \mu, \sigma, \lambda_2) \quad . \tag{VI.7}$$

В най-общ план можем да дефинираме апроксимираща функция F^{**} получена от Гаусово разпределение, конволюирано със сума от M леви и N десни експоненциални фактори:

$$F^{**} = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} * \left[\sum_{i=1}^{M} w_i\lambda_i e^{\lambda_i x}\Theta(-x) + \sum_{j=-N+1}^{0} w_j\lambda_j e^{-\lambda_j x}\Theta(x)\right] \quad , \tag{VI.8}$$

където $N, M \geq 0$ и теглата w_i са положително дефинирани ($w_i > 0$) и удовлетворяват нормировъчното условие:

$$\sum_{i=-N+1}^{M} w_i = 1 \quad . \tag{VI.9}$$

Формула VI.8 дава възможност да се търси и физически смисъл на параметрите λ_i, които могат да се интерпретират като отчитащи приноса на отделни процеси за

формиране на дадена опашка. Използвайки отново линейността на конволюцията, Ф-ла VI.8 може да се запише като:

$$F^{**}(x;M,N,A,\mu,\sigma,\boldsymbol{w},\boldsymbol{\lambda}) = A\sum_{i=1}^{M}\frac{\lambda_i}{2}\exp\left[\lambda_i\left(x-\mu+\frac{\lambda_i\sigma^2}{2}\right)\right]\operatorname{erfc}\left(\frac{x-\mu+\lambda_i\sigma^2}{\sqrt{2}\sigma}\right)+ \\ +A\sum_{j=-N+1}^{0}\frac{\lambda_j}{2}\exp\left[\lambda_j\left(\mu-x+\frac{\lambda_j\sigma^2}{2}\right)\right]\operatorname{erfc}\left(\frac{\mu-x+\lambda_j\sigma^2}{\sqrt{2}\sigma}\right) \tag{VI.10}$$

Функцията от Ф-ла VI.10 е използвана в най-различни варианти за описание на единични α-пикове получени с полупроводникови детектори (вж. например [Pommé и Caro Marroyo 2015] и референциите там). Bortels и др. 1987 предлагат обработка на спектрите с цел премахване на много дълги опашки и последващо фитиране с експоненциално модифицирано Гаусово разпределение с две леви експоненти, т.е. $F^{**} = F^{**}(x; M = 2, N = 0, A, \mu, \sigma, \boldsymbol{w}, \boldsymbol{\lambda})$. Pommé и Sibbens 2008 модифицират модела на Bortels и др. 1987, като се отказват от обработката на спектрите и вместо това добавят трета експонента в конволюцията, т.е. $F^{**} = F^{**}(x; M = 3, N = 0, A, \mu, \sigma, \boldsymbol{w}, \boldsymbol{\lambda})$. Впоследствие Pommé и Caro Marroyo 2015 предлагат т.нар. алгоритъм "BEST" , в който се използват до десет леви и до четири десни експоненти, т.е. $F^{**} = F^{**}(x; M = 10, N = 4, A, \mu, \sigma, \boldsymbol{w}, \boldsymbol{\lambda})$. Особеното в този алгоритъм е, че на теглата w_i се позволява да заемат отрицателни стойности, стига да е изпълнено нормировъчното условие от Ф-ла VI.9.

Ако в спектъра има n α-пика, то фитиращата функция става сума от фитиращите функции за отделните пикове:

$$F^{*}(x) = \sum_{k=1}^{n} F^{**}(x; M, N, A_k, \mu_k, \sigma_k, \boldsymbol{w}, \boldsymbol{\lambda}) \quad , \tag{VI.11}$$

където A_k, μ_k и σ_k са съответно площта, центроидът и стандартното отклонение на $k^{\text{-тия}}$ пик. Например, ако искаме да фитираме спектър, съдържащ n α-пика с функцията предложена в 'BEST' алгоритъма, то явният вид на фитиращата функция $F^{*}(x; M, N, A_k, \mu_k, \sigma_k, \boldsymbol{w}, \boldsymbol{\lambda})$ е:

$$F^{*}(x) = \sum_{k=1}^{n} A_k\left(\sum_{i=1}^{10}\eta_i\frac{\lambda_i}{2}\exp\left[\lambda_i\left(x-\mu_k+\frac{\lambda_i\sigma_k^2}{2}\right)\right]\operatorname{erfc}\left(\frac{x+\lambda_i\sigma_k^2-\mu_k}{\sqrt{2}\sigma_k}\right)+ \right. \\ \left. \sum_{i=-3}^{0}\eta_i\frac{\lambda_i}{2}\exp\left[\lambda_i\left(\mu_k-x+\frac{\lambda_i\sigma_k^2}{2}\right)\right]\operatorname{erfc}\left(\frac{\mu_k+\lambda_i\sigma_k^2-x}{\sqrt{2}\sigma_k}\right)\right) . \tag{VI.12}$$

В контекста на измерванията на ^{222}Rn с пластмасови сцинтилатори трябва да се има предвид, че са налице допълнителни фактори, които влияят на широчината

на пиковете и техните опашки. От една страна, ^{222}Rn или неговите дъщерни продукти могат да бъдат извън или на повърхността на пластмасовия сцинтилатор (α-източник извън детектора) или ^{222}Rn може да бъде абсорбиран в обема на пластмасовия сцинтилатор (α-източник в активния обем на детектора). Тези две ситуации водят до различни по форма пикове. От друга страна, цветното и химическото гасене при сцинтилаторите също допринася за образуването на опашки в пиковете. От трета страна, при производството на пластмасови сцинтилатори с определена форма чрез леене на стопилка (melt casting) и формиране под натиск в преса, е възможно в краищата на сцинтилатора да се появят дефекти (нещо подобно на мъртъв обем), което също способства за образуването на леви опашки. Не на последно място, нехомогенността на отклика на ФЕУ също може да допринесе за формирането на опашки, както е показано от Todorov, C. Dutsov и др. 2022. От казаното дотук става ясно, че при α-спектрометрията с разделяне по форма на импулса с пластмасови сцинтилатори има много повече влияещи фактори, които водят до по-голяма дисперсия и по-дълги опашки в сравнение с α-спектрометрията с полупроводникови детектори. Въпреки това се оказва, че функциите описващи полупроводниковите спектри могат да се използват и за описание на сцинтилационни спектри.

В нашите изследвания на пластмасови сцинтилатори първите анализирани α-спектри бяха получени с източник ^{239}Pu (тип П9) и сцинтилатор EJ-212. В анализите на S. Kolev 2017 бе установено, че експоненциално модифицирано Гаусово разпределение с две леви и две десни експоненти апроксимира добре измерените сцинтилационни пикове на ^{239}Pu. В работата на S. Kolev 2017 са представени също процедура и критерии за избор на броя използвани експоненти и някои технически детайли свързани с фитирането. Впоследствие в рамките на дипломната работа на М. Ениманев[1] [Ениманев 2019], бяха направени опити да се апроксимира целия спектър на радон абсорбиран в пластмасови сцинтилатори с функция съдържаща пиковете на ^{222}Rn, ^{218}Po и ^{214}Po. Използваната функция е от типа на Ф-ла VI.11, съответно с $n = 3$ и две леви и две десни експоненти за всеки пик ($N = 2$, $M = 2$). Получените резултати не показаха убедително апроксимиране на всички изследвани спектри, които бяха получени от различни сцинтилатори и детектори.

Съществен напредък в описанието на α- спектрите от ^{222}Rn абсорбиран в PSDplastic беше постигнат в изследванията в дипломната работа на Тодоров 2021. За описанието на спектъра с трите пика се утвърди като удачна функцията от Ф-ла VI.11 с $n = 3$

[1] М. Ениманев, Изследване на α/β разделяне по форма на импулса. Приложения за измерване на ^{222}Rn, Дипломна работа за придобиване на ОКС Магистър, Ръководител К. Митев

и три леви и една дясна експонента ($M = 3$, $N = 1$), в явен вид:

$$
\begin{aligned}
&F^*(x) = \tilde{F}_{^{222}\mathrm{Rn}}(x) + \tilde{F}_{^{218}\mathrm{Po}}(x) + \tilde{F}_{^{214}\mathrm{Po}}(x) = \\
&A_{^{222}\mathrm{Rn}}\left(\eta_0\frac{\lambda_0}{2}\exp\left[\lambda_0\left(\mu_{^{222}\mathrm{Rn}} - x + \frac{\lambda_0\sigma^2_{^{222}\mathrm{Rn}}}{2}\right)\right]\mathrm{erfc}\left(\frac{\mu_{^{222}\mathrm{Rn}} + \lambda_0\sigma^2_{^{222}\mathrm{Rn}} - x}{\sqrt{2}\sigma_{^{222}\mathrm{Rn}}}\right) + \right. \\
&\left.\sum_{i=1}^{3}\eta_i\frac{\lambda_i}{2}\exp\left[\lambda_i\left(x - \mu_{^{222}\mathrm{Rn}} + \frac{\lambda_i\sigma^2_{^{222}\mathrm{Rn}}}{2}\right)\right]\mathrm{erfc}\left(\frac{x + \lambda_i\sigma^2_{^{222}\mathrm{Rn}} - \mu_{^{222}\mathrm{Rn}}}{\sqrt{2}\sigma_{^{222}\mathrm{Rn}}}\right)\right) + \\
&A_{^{218}\mathrm{Po}}\left(\eta_4\frac{\lambda_4}{2}\exp\left[\lambda_4\left(\mu_{^{218}\mathrm{Po}} - x + \frac{\lambda_4\sigma^2_{^{218}\mathrm{Po}}}{2}\right)\right]\mathrm{erfc}\left(\frac{\mu_{^{218}\mathrm{Po}} + \lambda_4\sigma^2_{^{218}\mathrm{Po}} - x}{\sqrt{2}\sigma_{^{218}\mathrm{Po}}}\right) + \right. \\
&\left.\sum_{i=5}^{7}\eta_i\frac{\lambda_i}{2}\exp\left[\lambda_i\left(x - \mu_{^{218}\mathrm{Po}} + \frac{\lambda_i\sigma^2_{^{218}\mathrm{Po}}}{2}\right)\right]\mathrm{erfc}\left(\frac{x + \lambda_i\sigma^2_{^{218}\mathrm{Po}} - \mu_{^{218}\mathrm{Po}}}{\sqrt{2}\sigma_{^{218}\mathrm{Po}}}\right)\right) + \\
&A_{^{214}\mathrm{Po}}\left(\eta_8\frac{\lambda_8}{2}\exp\left[\lambda_8\left(\mu_{^{214}\mathrm{Po}} - x + \frac{\lambda_8\sigma^2_{^{214}\mathrm{Po}}}{2}\right)\right]\mathrm{erfc}\left(\frac{\mu_{^{214}\mathrm{Po}} + \lambda_8\sigma^2_{^{214}\mathrm{Po}} - x}{\sqrt{2}\sigma_{^{214}\mathrm{Po}}}\right) + \right. \\
&\left.\sum_{i=9}^{11}\eta_i\frac{\lambda_i}{2}\exp\left[\lambda_i\left(x - \mu_{^{214}\mathrm{Po}} + \frac{\lambda_i\sigma^2_{^{214}\mathrm{Po}}}{2}\right)\right]\mathrm{erfc}\left(\frac{x + \lambda_i\sigma^2_{^{214}\mathrm{Po}} - \mu_{^{214}\mathrm{Po}}}{\sqrt{2}\sigma_{^{214}\mathrm{Po}}}\right)\right) \quad ,
\end{aligned}
\tag{VI.13}
$$

където $A_{^{222}\mathrm{Rn}}, A_{^{218}\mathrm{Po}}, A_{^{214}\mathrm{Po}}$ са съответните площи на пиковете и в нормировката на η_i (Ф-ла VI.9) параметрите са ограничени да заемат само положителни стойности. Тази функция съдържа общо 12 експоненциални параметъра λ_i, по 4 за всеки α-пик. Спектри, апроксимирани с тази функция са представени на Фиг. VI.9a (измерване с PERALS) и VI.10a (измерване с Polyphemus 1). На фигурите се вижда, че в областите на спектъра където се намират α-пиковете нормираните остатъци не показват систематични отклонения и са в интервала $[-2, 2]$, което показва отлична апроксимация.

В работата на Тодоров 2021 се изказва още хипотезата, че тъй като процесите водещи до формиране на α-пиковете на ^{222}Rn, ^{218}Po и ^{214}Po са едни и същи, то може да се предполага, че тяхното описание може да се направи с едни и същи експоненциални фактори във Ф-ла VI.8. В явен вид хипотезата предлага, вместо да се използват 12 експоненциални параметъра като във функцията:

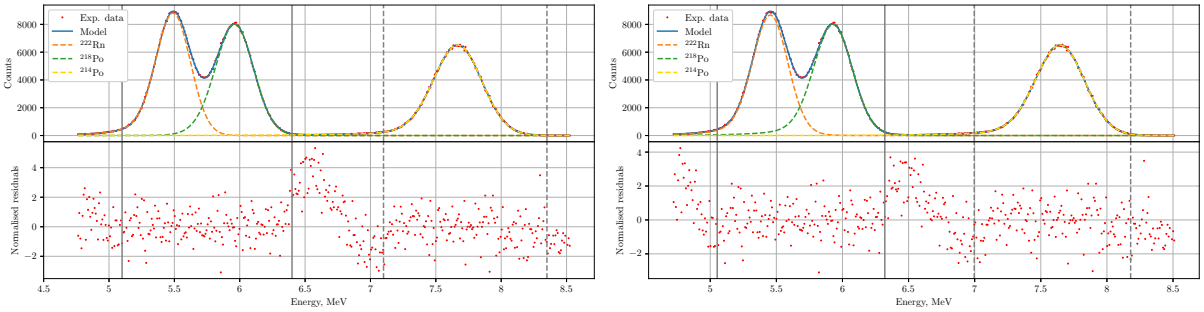
$$
\begin{aligned}
F^{+}_{12exp} = &\tilde{F}_{^{222}\mathrm{Rn}}(x; A_{^{222}\mathrm{Rn}}, \mu_1, \sigma_1, \eta_i, \lambda_i) + \\
&+ \tilde{F}_{^{218}\mathrm{Po}}(x; A_{^{218}\mathrm{Po}}, \mu_2, \sigma_2, \eta_i, \lambda_i) + \\
&+ \tilde{F}_{^{214}\mathrm{Po}}(x; A_{^{214}\mathrm{Po}}, \mu_3, \sigma_3, \eta_i, \lambda_i), \quad i = 0, \ldots, 11 \quad ,
\end{aligned}
\tag{VI.14}
$$

да се използват само 4 експоненциални параметъра. При това апроксимиращата фун-

кция добива вида:

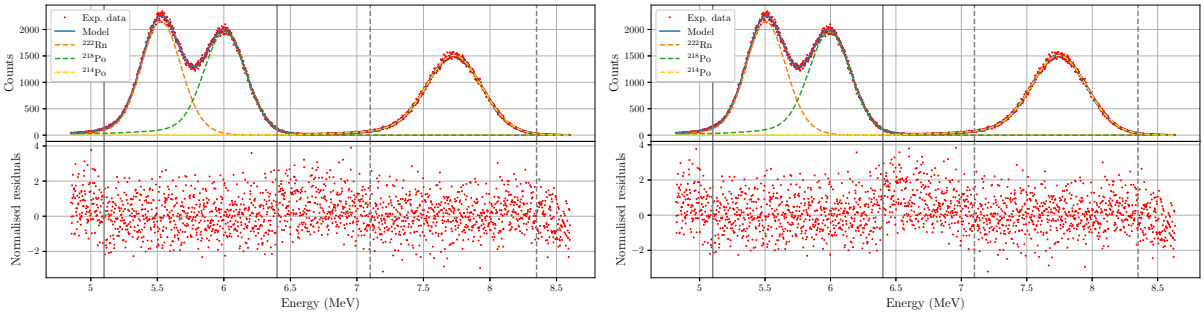
$$\begin{aligned} F^{+}_{4exp} &= \tilde{F}_{^{222}\mathrm{Rn}}(x; A_{^{222}\mathrm{Rn}}, \mu_1, \sigma_1, \eta_i, \lambda_j) + \\ &+ \tilde{F}_{^{218}\mathrm{Po}}(x; A_{^{218}\mathrm{Po}}, \mu_2, \sigma_2, \eta_i, \lambda_j) + \\ &+ \tilde{F}_{^{214}\mathrm{Po}}(x; A_{^{214}\mathrm{Po}}, \mu_3, \sigma_3, \eta_i, \lambda_j), \quad i = 0, \ldots, 11,\ j = 0, \ldots, 3 \quad . \end{aligned} \tag{VI.15}$$

Експерименталните тестове с тази функция показаха (вж. Фиг. VI.9б и VI.10б), че тя по нищо не отстъпва на функцията с 12 експоненциални параметъра. За анализ на качеството на апроксимацията бяха използвани критериите: редуциран χ^2, AIC (Akaike Information Criterion) и BIC (Bayesian Information Criterion)[2]. Критериите AIC и BIC отчитат не само качеството на апроксимацията, но също и броя на параметрите използвани за постигането ѝ [Burnham и др. 2007; Rossi и др. 2020]. При едно и също качество на апроксимацията, AIC и BIC дават предимство на функциите, в които се използват по-малко свободни параметри [Burnham и др. 2007]. Резултатите



(а) *(б)*

Фигура VI.9: **Алфа-спектри, измерени с PERALS през 2019 г. (а)- фит с Ф-ла VI.14 с 12 експоненциални коефициента. (б)- фит с Ф-ла VI.15 с 4 експоненциални коефициента.**



(а) *(б)*

Фигура VI.10: **Алфа-спектри, измерени с Polyphemus 1 през 2019 г. Фитове с 12 (а) и 4 (б) експоненциални коефициента.**

показаха (вж. Тодоров 2021, Todorov, C. Dutsov и др. 2022 и Todorov, Georgiev и др.

[2]Използването на критериите AIC и BIC беше предложено от Ч. Дуцов

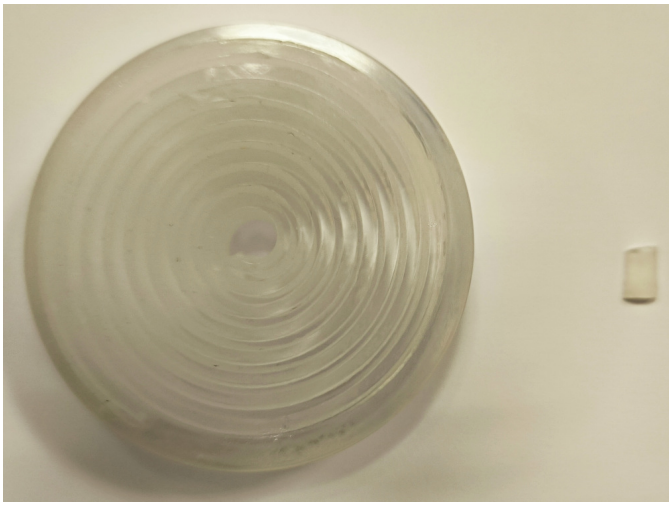
2024), че двете функции дават на практика еднакво (и отлично) качество на апроксимацията, като критериите AIC и BIC фаворизират категорично функцията с 4 експоненциални параметъра. След проведените статистически анализи и сравнения (като сравненията на Фигури VI.9 и VI.10) се наложи заключението, че най-удачна за описание на спектрите на PSDplastic е предложената от Тодоров 2021 функция от Ф-ла VI.15.

Търсенето на апроксимираща функция за α-спектъра на ^{222}Rn получен с PSDplastic не бива да се приема за самоцелно, защото има съществено практическо значение. На първо място добрата апроксимация на пиковете в спектъра дава възможност да се разделят приносите на ^{222}Rn и ^{218}Po, които не са добре разделени поради недостатъчната разделителна способност на метода. Това би позволило по съотношенията $A_{^{218}\mathrm{Po}}/A_{^{222}\mathrm{Rn}}$ или $A_{^{214}\mathrm{Po}}/A_{^{218}\mathrm{Po}}$ да се съди за равновесието между ^{222}Rn и КПР, което е индикативно за наличие на "нов" или "стар" радон. Такъв тип анализи биха дали възможност за използване на сцинтилационните детектори в проточен режим за непрекъснат мониторинг на ^{222}Rn или идентификация на силни радонови източници. Възможността за анализ на пиковете в спектъра може потенциално да намали и влиянието на ефекта на паметта (memory effect), дължащ се на абсорбирания в сцинтилатора радон, при разработване на проточни детектори за непрекъснат мониторинг на ^{222}Rn във въздух с пластмасови сцинтилатори.

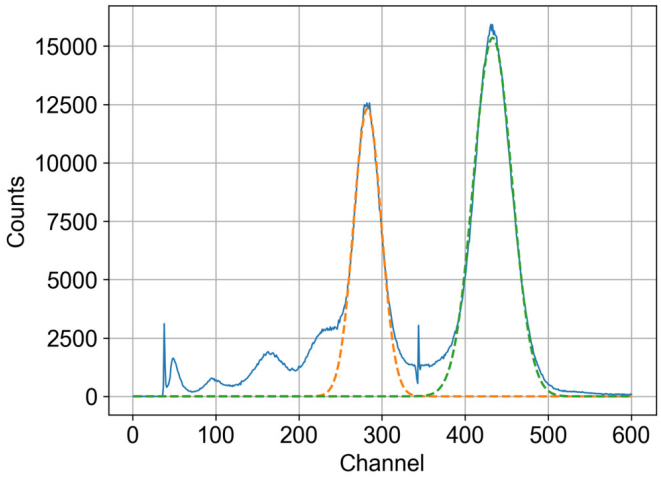
VI.2.4 Пилотни тестове на пластмасов сцинтилатор за непрекъснат мониторинг на въздух

След успешните тестове на PSDplastic, нашите колеги и сътрудници от LCAE, CEA, France разработиха пилотен пластмасов сцинтилатор за приложение за непрекъснат мониторинг на въздух. Синтезиран е пластмасов сцинтилатор подобен на PSDplastic, който ще наричаме по-долу SpiralScint поради това, че беше оформен във формата на спирала (Фиг. VI.11). Идеята е през сцинтилатора да се прекарва въздух в проточен режим, и разпадането на наличните радиоактивни елементи във въздуха да се детектира от сцинтилатора. Спиралният дизайн цели да се увеличи отношението на контактната площ със сцинтилатора спрямо обема на газа, който може да се наблюдава от сцинтилатора. Синтезът и оформянето на сцинтилатора бяха направени в LCAE, а в нашата лаборатория бяха извършени тестовете на PSD свойствата на сцинтилатора. Първоначално от сцинтилатора беше отрязано малко парче (вж. Фиг. VI.11), което беше облъчено в радонова среда и впоследствие измерено на PERALS.

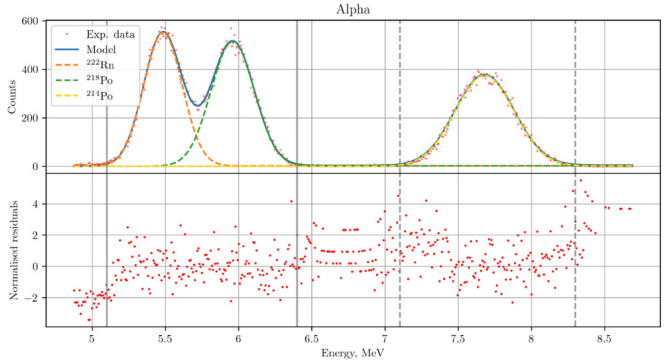
На Фиг. VI.12 е показан TAC спектърът на сцинтилатора, който показва отличните му PSD свойства. Полученият амплитуден спектър със SpiralScint след PSD (с праг на дискриминация около канал 350, вж. на Фиг. VI.12) е показан на Фиг.



Фигура VI.11: **Снимка на синтезирания в LCAE, Франция спирален пластмасов сцинтилатор. В дясната част на снимката е изрязаното парче от него, което бе използвано за изследване на свойствата му за разделяне по форма на импулса.**



Фигура VI.12: **TAC спектър на парче от SpiralScint, измерен с PERALS. Импулсите от α-частиците са групирани в пика между канали 350 и 500, докато импулсите от β-частиците са групирани между канали 200 и 350.**



Фигура VI.13: **Амплитуден спектър на парче от SpiralScint, измерен с PERALS. Спектърът е апроксимиран с функцията от Ф-ла VI.15.**

VI.13. Наблюдава се чист α-спектър без β-подложка, който се апроксимира отлично с функцията от Ф-ла VI.15.

Изследванията с този сцинтилатор в посока мониторинг на активността на ^{222}Rn във въздух не са приключили. В процес на оптимизиране е оптична камера, с която да се извлече максимума от сцинтилационната светлина на сцинтилатора в режим на проточни измервания (вж. Фиг. VI.14).

Представените изследвания показват, че стандартните пластмасови сцинтилатори могат едновременно да концентрират радон и да служат като детектор, но



Фигура VI.14: **Дизайн на оптична камера за приложение на спиралния сцинтилатор за измерване на въздух в проточен режим.**

възможностите им за α/β разделяне са ограничени. Разработеният пластмасов сцинтилатор PSDplastic преодолява това ограничение и осигурява разделяне по форма на импулса, сравнимо с това на специализирани течни сцинтилатори, като свойствата му остават стабилни в продължение на години. Получените чисти α-спектри позволяват по-подробен анализ на приносите на отделните радионуклиди, а създаденият на тази основа спирален сцинтилатор е първа стъпка към проточни монитори за непрекъснато измерване на радон във въздуха.

Резултатите от изследванията, представени в тази глава, са публикувани в Hamel, Sabot и др. 2021, Todorov, Georgiev и др. 2024 и K. Mitev и P. Cassette 2021. За сцинтилатора SpiralScint е направен патент, който е регистриран във Франция [Hamel, Woo и др. 2022] и в международната организация за интелектуална собственост WIPO [Hamel, Woo и др. 2023]. Авторът е един от четиримата изобретатели; 25% от правата принадлежат на СУ „Св. Климент Охридски“.

The more physics you have
the less engineering you need.

Ernest Rutherford

Глава VII

Приложения за измерване на радон

В тази глава са представени практически приложения на разработените в предходните глави методи за измерване на радон и торон в околната среда. Първата група използва абсорбционната способност на поликарбонатите: течно-сцинтилационно измерване на поликарбонатни гранули и прах, калибриране при компактдисковия метод и измерване на ^{222}Rn във въздух и почвен газ. Към нея спада и методът за определяне на дълбочинния профил на ^{222}Rn в почвата с поликарбонатни фолиа. Втората група е свързана с разделянето по форма на импулсите: детекторът „Полифем“ за радон в почвен газ и неговите полеви тестове. Накрая са описани пробници за ^{220}Rn със силициев аерогел за контрол на хомогенността на неговото разпределение в калибровъчни камери.

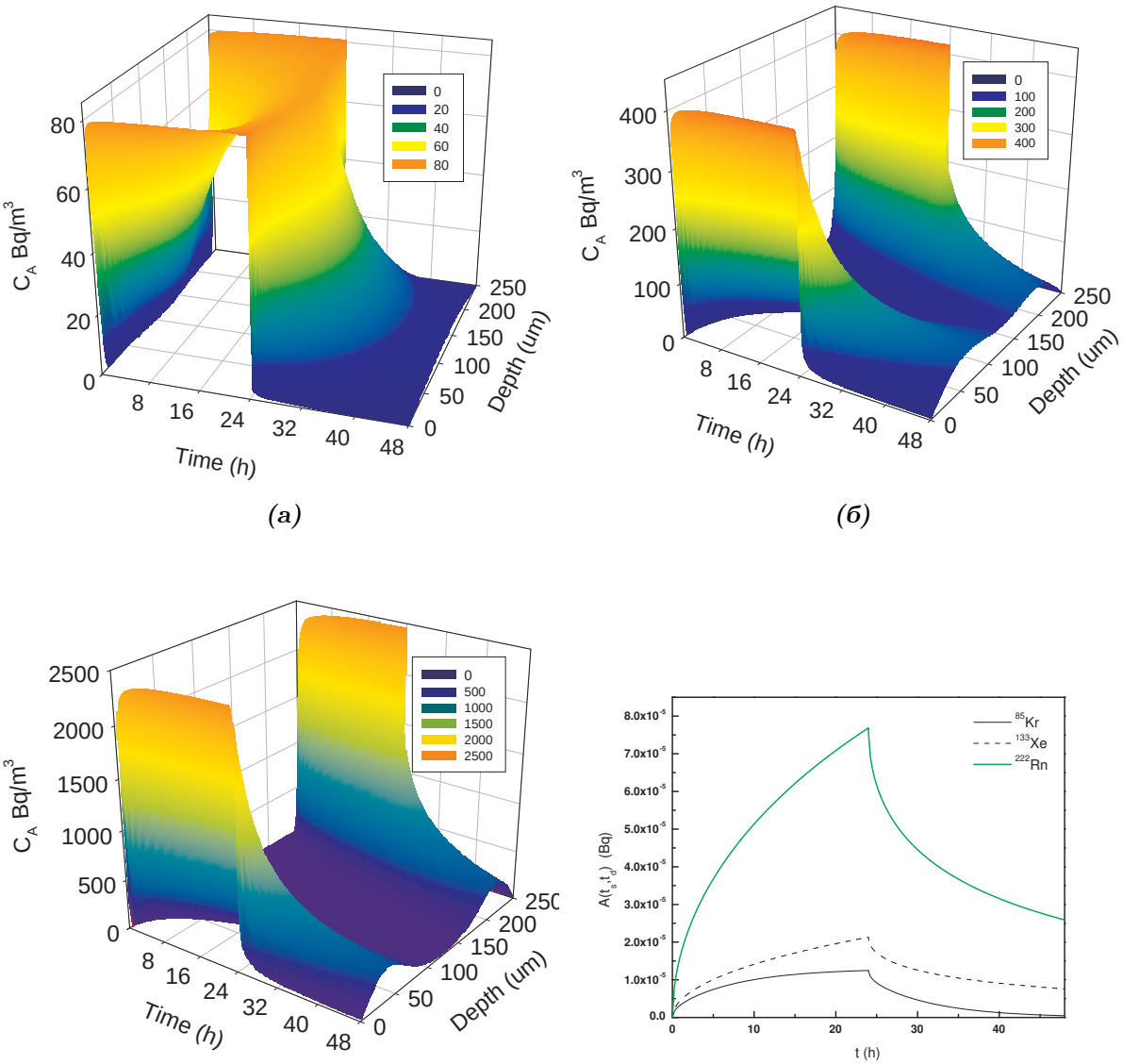
VII.1 Измерване на радон чрез сцинтилационни измервания на поликарбонати

Целта на представените в този раздел изследвания е да се провери доколко предимствата на поликарбонатния метод, в комбинация със сцинтилационни измервания, могат да се използват за практически приложения.

VII.1.1 Особености на сцинтилационните измервания на поликарбонати

Абсорбционната способност на поликарбонатите (Makrofol® DE) за РБГ е илюстрирана на Фигура VII.1. Тя показва профила на пространственото и временното разпределение на концентрацията на благородните газове в поликарбонатна пластина с размери 1.6×4 cm и дебелина 0.25 mm. Размерите са избрани така, че тя да се побере лесно в течносцинтилационно шише.

Идеята на предложения тук метод се състои в това, да се използва течносцинтилационния метод за детектиране на алфа- или бета- частиците, излъчени при

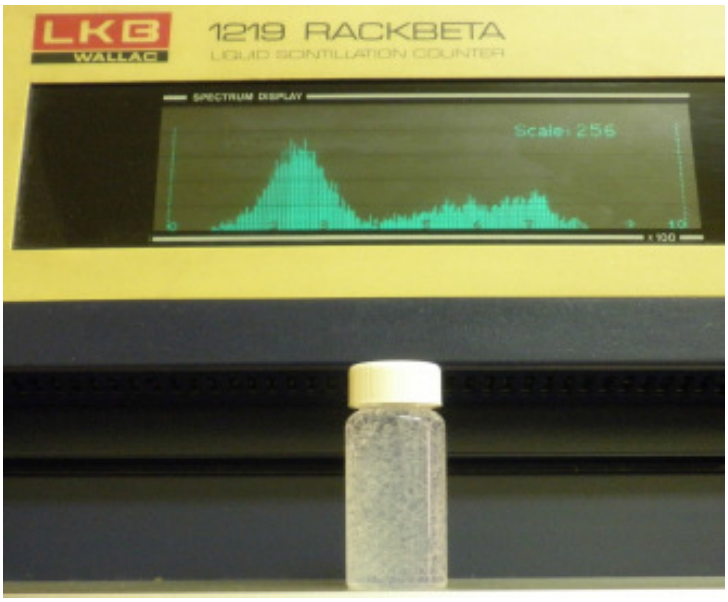


(а) *(б)*

(в) *(г)*

Фигура VII.1: **Пример за пространствено и временно разпределение на ^{85}Kr (VII.1а), ^{133}Xe (VII.1б) и ^{222}Rn (VII.1в) в поликарбонатна пластина, експонирана за време t_s=24 h във въздух с обемна активност A_V =100 Bq/m^3 и оставена да десорбира в чист въздух след края на експонирането. На Фиг. VII.1г е представена зависимостта от времето на абсорбираната в поликарбоната активност на РБГ.**

разпадането на абсорбирания в поликарбонатите радон и неговите КПР. За измерванията се използват стандартни (комерсиални) течно-сцинтилационни спектрометри като поликарбонатите се поставят в стандартни шишета за течно-сцинтилационно броене, които се допълват с подходящ течно-сцинтилационен коктейл. Снимка на използвания в нашата лаборатория спектрометър RackBeta 1219 и течно-сцинтилационно шише пълно с поликарбонатни гранули и течно-сцинтилационен коктейл е показана на Фиг. VII.2.



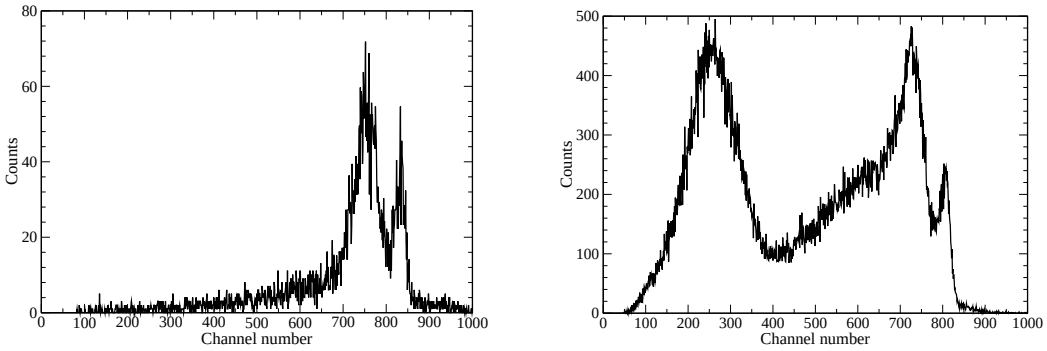
Фигура VII.2: **Снимка на стандартно 20 ml течно-сцинтилационно шише напълнено с поликарбонатни гранули и допълнено с течно-сцинтилационен коктейл. На заден план е екранът на спектрометъра RackBeta 1219, на който се вижда спектърът от течно-сцинтилационно измерване на радон абсорбиран в поликарбонатни гранули..**

Формула III.32 показва, че обемната активност на РБГ в околната среда ($A_{V,env}$) може да бъде определена чрез течно-сцинтилационно измерване на поликарбонати, при условие че:

- Ефективността на пробовземане (ϵ_s) е известна;
- Течносцинтилационният спектрометър е калибриран и вероятността за детектиране (ϵ_c) е известна.

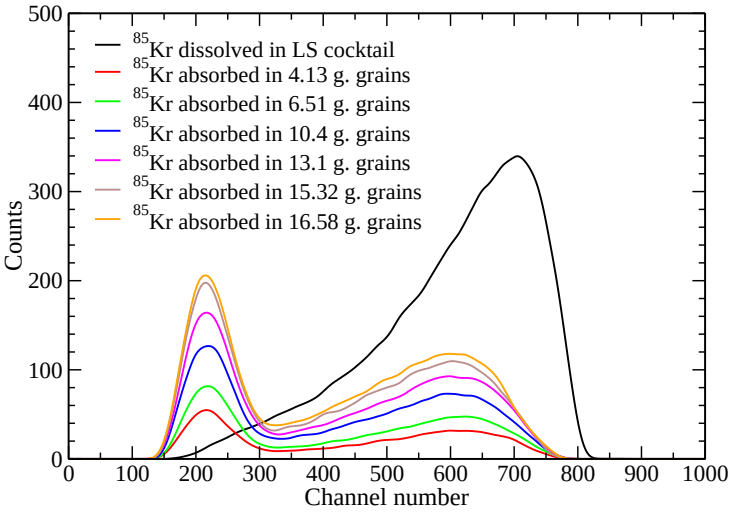
Обаче, преди да се премине към такова приложение на метода, е необходимо да се изследват в лабораторни условия неговите свойства. Това включва да се изследват течно-сцинтилационните спектри, получени при измерването на поликарбонати, да се калибрира спектрометъра, да се изследва линейността на отклика му по отношение на абсорбираната в поликарбонатите активност, и да се определи доколко поликарбонатният материал е прозрачен за светлината, излъчена от течносцинтилационния коктейл. Резултатите от тези изследвания са показателни за практическата приложимост на метода.

Типични спектри, получени със спектрометъра RackBeta 1219, на ^{222}Rn, разтворен в течно-сцинтилационен коктейл и ^{222}Rn абсорбиран в поликарбонати, са показани на Фиг. VII.3. Спектрите са набрани, когато ^{222}Rn е в равновесие с КПР. Типични спектри на RackBeta 1219 LS на ^{85}Kr, абсорбиран в поликарбонати и ^{85}Kr, разтворен в течно-сцинтилационен коктейл, са показани на Фиг. VII.4.



(а) *(б)*

Фигура VII.3: **Течносцинтилационни спектри на радон разтворен в течен сцинтилатор (а) и радон абсорбиран в поликарбонатни гранули (б).**



Фигура VII.4: **Течно-сцинтилационни спектри, получени при измерване на ^{85}Kr в течен сцинтилатор или при измерване на ^{85}Kr абсорбиран в поликарбонатни гранули.**

Спектърът на ^{222}Rn абсорбиран в течно-сцинтилационен коктейл (вж. Фиг. VII.3а) е много подобен на типичните спектри на ^{222}Rn (вж., например, L'Annunziata 2012), като се има предвид, че RackBeta 1219 не разполага с функция за анализ на формата на импулса и не може да разграничава импулси от α- и β-частици. Фигури VII.3б и VII.4 показват течно-сцинтилационни спектри на ^{222}Rn и ^{85}Kr абсорбирани в поликарбонатни гранули. При тези спектри се наблюдава голям пик в интервала между канали 100 и 300. Нашата интерпретация е, че този пик може да се дължи на два процеса: 1. Черенковско излъчване на бета- частици, които се генерират в обема на поликарбонатните гранули и при преминаването си през поликарбонатния материал генерират черенковско лъчение и/или 2. сцинтилиране на самия поликарбонатен материал.

VII.1.2 Калибриране и линейност на отклика при течносцинтилационно измерване на гранули

Калибрирането на RackBeta 1219 за измерване на ^{222}Rn, абсорбиран в поликарбонати е направено чрез измерване на активността в течно-сцинтилационните шишета чрез гама-спектрометричен анализ. Получената типична ефективност за детектиране при този метод на измерване е ϵ_c=4.56(18) (k=1). Това е изключително висока ефективност, повече от два пъти по-голяма от постижимата с общо бета-броене и почти два порядъка по-голяма от тази на гама-спектрометричния анализ. Тази висока ефективност предопределя и високата чувствителност на метода.

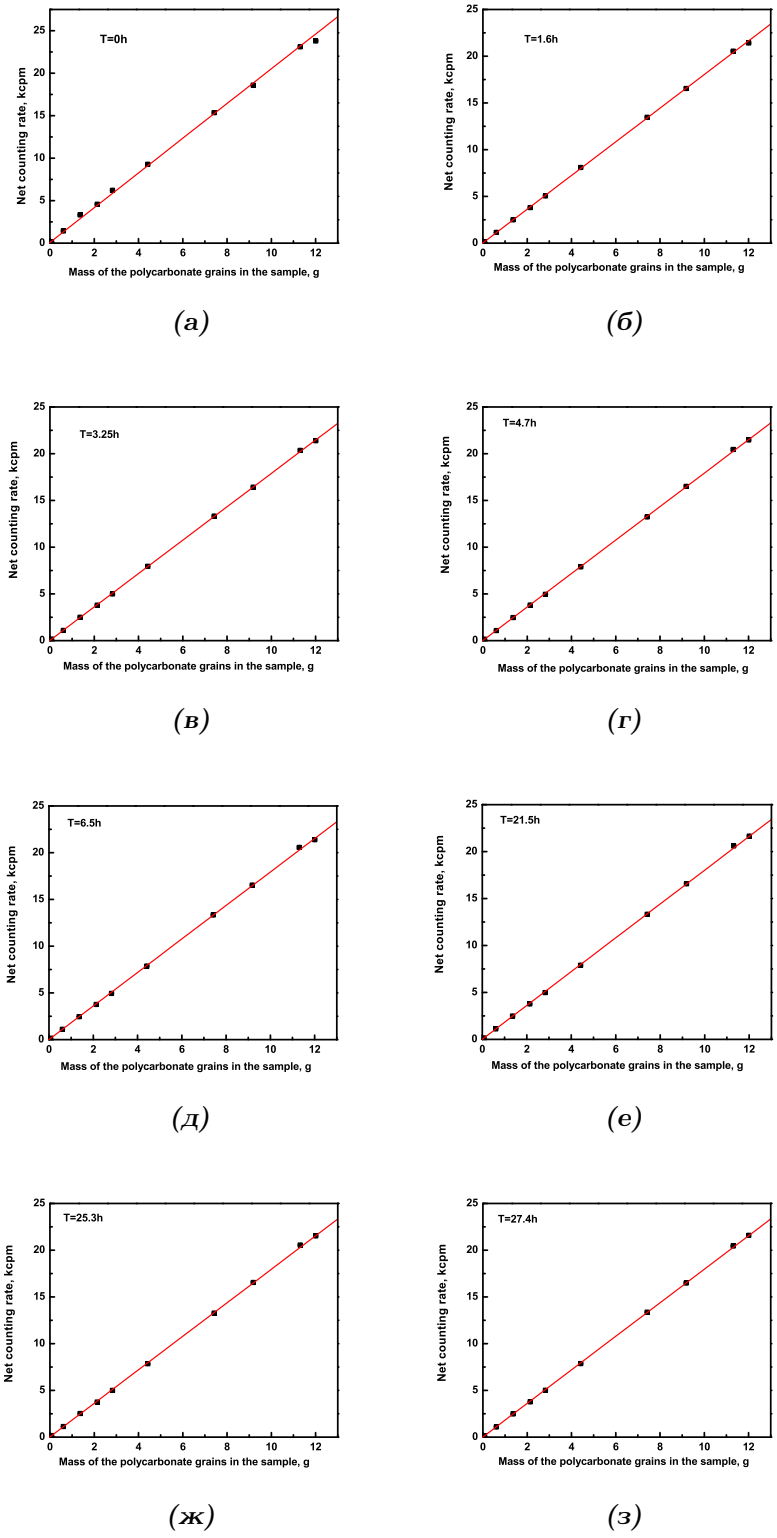
За да се изследва дали е налице линейност на отклика на течно-сцинтилационния спектрометър по отношение на количеството използвани поликарбонатни гранули, беше проведен следният експеримент: Поликарбонатни гранули бяха експонирани във въздух с висока концентрация на ^{222}Rn. Веднага след края на експонирането, различни количества поликарбонатни гранули бяха поставени в десет шишета и след това шишетата бяха допълнени с течен сцинтилатор. Тук е важно, че бързото поставяне на поликарбонатите, напълването със сцинтилационен коктейл и затварянето на шишетата значително намалява скоростта на десорбция по време на 4-часовия период, необходим за постигане на равновесие между ^{222}Rn и неговите дъщерни продукти. Всички шишета са измерени последователно многократно, за да се проследи поведението на ефективността на регистрация във времето. Десетте проби с различно количество поликарбонатни гранули са измерени (проследени) в осем серии, покриващи общ период от 27.4 часа след първото измерване. Резултатите от изследването на линейността са показани на Фиг. VII.5.

Зависимостта на чистата скорост на броене на спектрометъра от масата на гранулите в пробата е апроксимирана с права линия за всяка серия. Параметрите на линейната апроксимация и оценените им неопределености са показани в Таблица VII.1. Резултатите в Таблица VII.1 показват много добра линейна корелация меж-

Таблица VII.1: **Параметри на линейните апроксимации от Фиг. VII.5.**

	Зависимост: n_0=a*m+b					
No	Време след началото, [h]	Параметър a [cpm/g]	Неопределеност на a [cpm/g]	Параметър b [cpm]	Uncertainty of b [cpm]	Adj. R-square
1	0	2044	30	81	61	0.9981
2	1.6	1801.4	6.8	28	14	0.99987
3	3.25	1786.3	4.8	31	10	0.99994
4	4.7	1791.4	5.5	11	11	0.99992
5	6.5	1792.4	7.6	13	16	0.9984
6	21.5	1800.7	6.9	15	15	0.9987
7	25.3	1792.6	7.8	32	17	0.9983
8	27.4	1794.2	5.1	19	10	0.99993

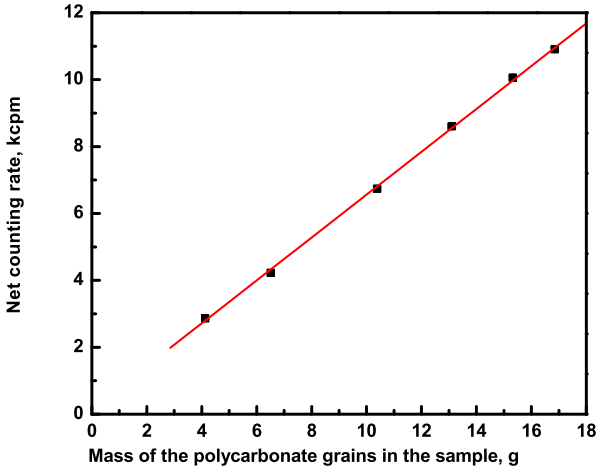
ду измерената нетна скорост на броене и количеството поликарбонатни гранули в пробата за всички серии. Наклоните на линейната зависимост (a) за серии от 2 до 8 са много близки и еднакви в рамките на оценените неопределености (σ_a). Средни-



Фигура VII.5: **Корелации между коригираната за разпадане чиста скорост на броене на RackBeta 1219 и масата на гранулите във всяка проба (съответно 0.074, 0.6, 1.36, 2.13, 2.83, 4.42, 7.42, 9.18, 11.3 и 12.0 g). Проведени са осем серии последователни измервания, всяка проба е мерена по 4 минути. Времето между началото на текущата и първата серия е отбелязано в горния ляв ъгъл на фигурите.**

ят параметър $\bar{a}$ и неговото стандартно отклонение σ_a (осреднени за измервания от 2 до 8) са $\bar{a}$=1794 cpm/g и σ_a =5.3 cpm/g. Отместването (b) е малко и сравнимо с оценената му неопределеност (σ_b). Тъй като активността на ^{222}Rn във всяко шише е строго пропорционална на масата на гранулите, равенството на наклоните a показва, че ефективността на броене (ϵ_c) не се променя между измерванията. Наклонът на първата зависимост се отличава от следващите, защото по време на това измерване ^{222}Rn не е в равновесие с неговите дъщерни продукти. Първото измерване е започнало 2 часа и 13 минути след края на експозицията, което не е достатъчно време за разпадане на отложените по повърхността КПР и за достигане на равновесие между ^{222}Rn и неговите КПР.

Подобна добра линейна зависимост между чистата скорост на броене и масата на гранулите в пробата е получена при измервания на гранули, облъчени в среда на ^{85}Kr. Резултатите са показани на Фиг. VII.6.

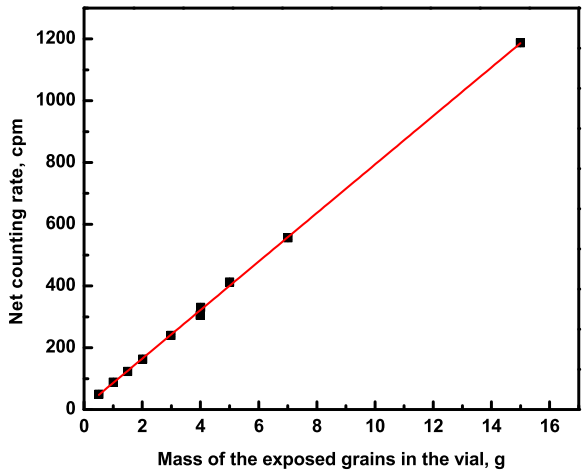


Фигура VII.6: **Измервания на спектрометър Quantulus 1220 на поликарбонатни гранули, експонирани във въздух, съдържащ ^{85}Kr. Наблюдава се отлична линейна зависимост на чистата скорост на броене в бета- канала и масата на поликарбонатните гранули в пробата.**

VII.1.3 Изследване на прозрачността на поликарбонатния материал за светлината, излъчвана от течно-сцинтилационния коктейл

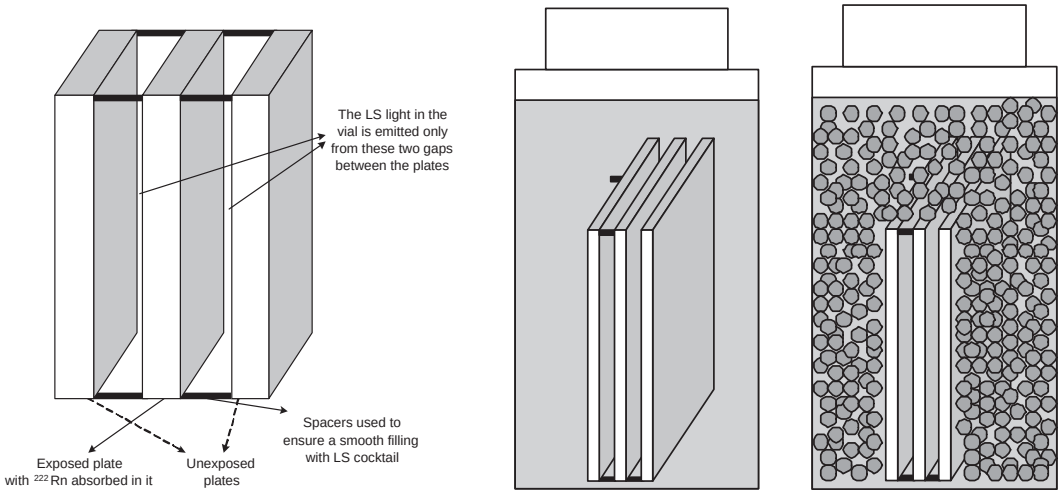
За практическото приложение на предлагания метод е важно да се установи доколко поликарбонатният материал е прозрачен за лъченето на течния сцинтилатор. В случай, че е налице съществено поглъщане на сцинтилационната светлина от поликарбонатите, то това би било източник на гасене на пробите, който неминуемо би се отразил негативно на качеството на измерванията. Прозрачността на сместа от поликарбонатни гранули и сцинтилационен коктейл (Ultima Gold LLT) е изследвана в два експеримента. В първия експеримент поликарбонатни гранули, облъчени с радон във въздух, са смесени с необлъчени гранули в десет различни съотношения.

След поставянето им в стандартни сцинтилационни шишета (по 15 g гранули във всяко шише) и запълване със сцинтилационен коктейл, десетте проби са измерени на RackBeta 1219. Необлъчените гранули не съдържат активност, но потенциално биха могли да действат като поглътители на светлина. Затова в експеримента се изследва зависимостта на чистата скорост на броене от масата на облъчените гранули в пробата. Резултатите са показани на Фиг. VII.7 и показват отлична линейна зависимост между измерената чиста скорост на броене и масата на облъчените гранули. Този резултат показва, че наличието на неактивен поликарбонатен материал в пробата не променя линейността на метода.



Фигура VII.7: **Зависимост на чистата скорост на броене на RackBeta 1219 от масата на облъчените гранули в пробата. Всяка проба е пълна с 15 g поликарбонатни гранули и 10 ml коктейл. Десет различни пропорции облъчени/необлъчени гранули са изследвани.**

Във втория експеримент поликарбонатни пластини с дебелина 0.25, 0.5 и 0.7 mm са облъчени с ^{222}Rn във въздух. След облъчването, пластините са опаковани между необлъчени пластини, като по този начин се образува сандвич (вж. Фиг. VII.8a). Основната идея на тази структура е, че само течният сцинтилатор между пластините може да взаимодейства с β- и α-частиците, излъчени от радона, абсорбиран в експонираната пластина (която е в средата на сандвича). По този начин структурата създава добре дефиниран източник на светлина в течно-сцинтилационното шише. Направени са три двойки сандвичи. Първият сандвич е поставен в шише с течен сцинтилатор, което след това е запълнено с коктейл. Вторият сандвич е поставен в шише с течен сцинтилатор, след което шишето е запълнено с поликарбонатни гранули и накрая е допълнено с коктейл (вж. Фиг. VII.8). Тъй като активността в облъчените пластини е еднаква, източникът на светлина, образуван във вътрешната част на сандвича, трябва да е един и същ за всяка двойка. По този начин, сравнението между скоростите на броене, получени със и без поликарбонатни гранули, ще покаже доколко гранулите са прозрачни за светлината на коктейла. Резултатите са представени в Таблица VII.2 и показват, че добавянето на поликарбонатни гранули в шишето не променя ефективността на детектиране. Това означава, че сместа от поликарбонатни гранули и течен сцинтилатор е прозрачна за светлината на течно-



Фигура VII.8: **Илюстрация към експеримента за проверка на прозрачността на поликарбонатните гранули за светлината на течно-сцинтилационния коктейл. Ляво – схема на сандвич, който се състои от облъчена поликарбонатна пластина, фиксирана между две необлъчени пластини. Всички пластини са с еднаква дебелина. Идеята на сандвича е, че алфа- и бета-частиците, напускащи експонираната пластина (в средата), могат да взаимодействат само с коктейла между пластините. По този начин се създава добре ограничен геометрично източник на светлина в шишето. По средата – сандвичът е центриран и шишето е напълнено с коктейл. Дясно – сандвичът е центриран и шишето е напълнено с поликарбонатни гранули и допълнено със сцинтилационен коктейл.**

Таблица VII.2: **Сравнение на скоростите на броене за трите геометрии на измерване на сандвичи от поликарбонатни пластини, показани на Фиг. VII.8.**

Описание	Сандвичи + коктейл		Сандвичи + коктейл + поликарбонатни гранули	
	Чиста скорост на броене n_0, cpm	Неопределеност ($k = 1$) σ_{n_0}, cpm	Чиста скорост на броене, cpm n_0, cpm	Неопределеност ($k = 1$) σ_{n_0}, cpm
Пластина с дебелина 0.25 mm	1460	17	1454	17
Пластина с дебелина 0.5 mm	1589	18	1590	18
Пластина с дебелина 0.7 mm	1620	18	1574	18

сцинтилационния коктейл.

VII.1.4 Чувствителност на метода и минимални детектируеми активности за ^{222}Rn и ^{85}Kr

Минималната детектируема активност (MDA) за измерване на ^{222}Rn чрез абсорбция в 15 g поликарбонатни гранули е оценена чрез подхода на Currie [Currie 1968]. Фоновата скорост на броене на RackBeta 1219, осреднена за 20 измервания, е $n_b = 80.7$ cpm със стандартно отклонение $\sigma_{n_b} = 0.61$ cpm. Приемайки 8 часа време за измерване, оценените критично ниво и граница на откриване са: $L_c = 1.026$ cpm и $L_d = 2.055$ cpm. При тези условия и използвайки средната ефективност за детектиране ϵ_c, оценената MDA в поликарбонатните гранули е: $\mathrm{MDA_{PC}} = 0.0075$ Bq.

Таблица VII.3: **Зависимост на ϵ_s и минимално детектируемата обемна активност на радон във въздуха (MDAC) от времето на облъчване**

Време за облъчване [h]	Обл. във въздух при 20 °C Ефективност ϵ_s	Обл. във въздух при 20 °C Външна MDAC [Bq/m^3]	Обл. във въздух при 10 °C Ефективност ϵ_s	Обл. във въздух при 10 °C Външна MDAC [Bq/m^3]	Обл. във вода при 10 °C Ефективност ϵ_s	Обл. във вода при 10 °C Външна MDAC [Bq/m^3]
6	0.78	840	0.59	1100	2.59	250
12	1.09	600	0.83	790	3.62	180
18	1.32	500	1.00	660	4.36	150
24	1.50	440	1.14	580	4.96	130
36	1.78	370	1.35	490	5.90	110
48	1.99	330	1.52	430	6.62	99
72	2.31	290	1.76	370	7.66	86
96	2.52	260	1.92	340	8.39	78
120	2.68	250	2.05	320	8.92	74
144	2.80	240	2.14	310	9.32	70
168	2.89	230	2.21	300	9.62	68
Равновесие	3.23	200	2.47	270	10.76	61

Таблица VII.4: **Минимално детектируеми обемни активности (MDAC) на ^{85}Kr във въздух или вода, достижими чрез сцинтилационно измерване на 10 g поликарбонатни гранули.**

Облъчване с ^{85}Kr в:	Продължителност h	Време за измерване min	MDAC
Въздух	596	100	8300 Bq/m^3
Вода	330	100	970 Bq/m^3

Таблица VII.3 показва концентрацията на ^{222}Rn в околната среда, която съответства на $MDA_{PC} = 0.0075$ Bq за различни условия на облъчване (различни времена на облъчване и две температури). Показани са и ефективностите на пробовземане ϵ_s, определени от Ф-ла. III.29. Минималните детектируеми концентрации (MDAC) в околната среда A_V^{env} са изчислени като: $A_V^{env} = \frac{MDA_{PC}}{V\epsilon_s}$. Резултатите в Таблица VII.3 показват, че с постижимата MDAC методът може да се прилага за краткосрочни измервания на ^{222}Rn в почвен газ и за измерване на ^{222}Rn във вода.

Оценки на MDAC за ^{85}Kr във въздух или вода, постижими чрез течносцинтилационно измерване на поликарбонатни гранули със спектрометър Quantulus 1220, са показани в Таблица VII.4. Времето за фоново измерване, използвано в оценките, е $t_b = 979$ min. Тези MDAC предполагат, че методът има добра чувствителност за приложение при технологичен мониторинг на ^{85}Kr в ядрени инсталации.

Проведените изследвания показват, че течно-сцинтилационното измерване на поликарбонатни гранули е чувствителен метод за измерване на обемни активности на ^{222}Rn и ^{85}Kr във въздух или вода. При добавяне към течно-сцинтилационен коктейл, поликарбонатните гранули не поглъщат сцинтилационната светлина, откликът на брояча е линеен спрямо количеството използвани поликарбонати и ефективността за регистрация не се променя през първите около 27 часа след изготвяне на пробите.

Проведеното калибриране и оценените минимално детектируеми обемни активности показват, че така предлагания метод има достатъчно чувствителност за приложение за измервания на ^{222}Rn във вода и почвен газ. Методът е приложим също и за технологичен мониторинг на обемните активности на ^{85}Kr в ядрени съоръжения.

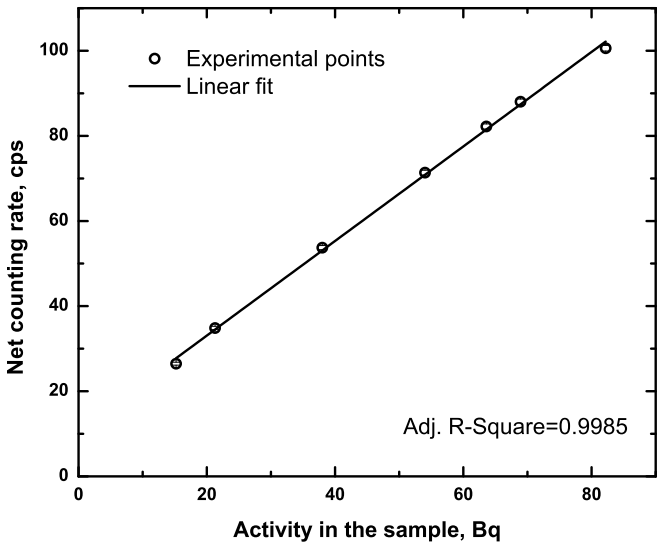
VII.2 Измерване на радон чрез директно измерване на поликарбонати

Предложеният в предходния раздел VII.1 метод за измерване на радон чрез течно-сцинтилационни измервания на поликарбонати предлага много висока чувствителност за регистрация на частиците, напускащи поликарбонатния материал, но има и някои недостатъци. Те са свързани най-вече с това, че, от една страна течносцинтилационният коктейл представлява опасен органичен отпадък, а от друга страна той е и доста скъп. При мащабни кампании за измерване на радон в почвен газ, например, това води до оскъпяване на измерванията и генериране на голям по обем опасен отпадък, който е труден за съхранение и обезвреждане (погребване). Това наложи да се потърсят по-безопасни и евтини алтернативи на горния подход.

Една алтернатива на течно-сцинтилационното измерване се оказа директното измерване на поликарбонатни гранули в течно-сцинтилационни спектрометри. Под термина "директно измерване"ще разбираме измерване с течно-сцинтилационен спектрометър на поликарбонатни образци, поставени в затворено шише без добавяне на течно-сцинтилационен коктейл. Директното измерване на поликарбонати е възможно тъй като частиците, излъчени от разпада на абсорбирания в поликарбоната ^{222}Rn и неговите дъщерни продукти, карат поликарбоната да излъчва светлина [K. Mitev 2013]. Това първоначално е обяснено като черенковско излъчване, причинено от бета-частиците на ^{214}Pb и ^{214}Bi [K. Mitev 2013]. Друга хипотеза е, че поради наличие на бензенови пръстени в поликарбонатите, те биха могли да сцинтилират при възбуждане от директно йонизиращи частици [P. Cassette 2015]. Въпреки че точният произход на тази светлина понастоящем не е еднозначно определен (черенковско излъчване, сцинтилационна светлина, а най-вероятно и двете), светенето на поликарбонатите е достатъчно, за да позволи измерване на абсорбираната активност на ^{222}Rn в поликарбонатни образци чрез тяхното измерване с течно-сцинтилационен спектрометър.

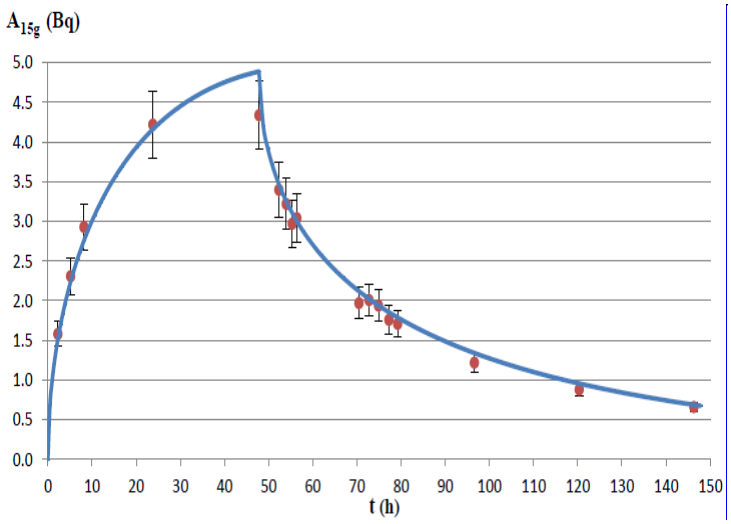
Идеята за тест на такъв тип измервания е поликарбонатни гранули да бъдат експонирани при високи концентрации на ^{222}Rn (режим на облъчване A или B, вж. раздел III.1.2) и след облъчването да се измери сигналът от абсорбираната в тях активност чрез течно-сцинтилационен спектрометър. Така, знаейки условията на експониране, може да се оцени ϵ_s от теоретичния модел (Ф-ла III.29) и оттам да се определи ефективността за детектиране ϵ_c. За пресмятане на ϵ_s се използва специализиран числен код Georgiev 2012, който прилага теоретичния модел за дадения

режим на облъчване (A или B). Температурната зависимост на ϵ_s е отчетена с помощта на публикувани данни за зависимостите $K(T)$ и $L_D(T)$ [D. Pressyanov 2009; Dimitrova, Georgiev, K. Mitev и D. Pressyanov 2012]. При този тип измерване е важно да се покаже, че е налице линейност между измерената чиста скорост на броене n_0 от сцинтилационния спектрометър и активността в поликарбонатните гранули A_{PC}. Тази линейност е демонстрирана на Фиг. VII.9 в експеримент с поликарбонатни гранули.



***Фигура VII.9:* Линейност на зависимостта на чистата скорост на броене при директно измерване на поликарбонатни гранули (n_0) от активността на радон в гранулите (A_{PC}), като последната е определена чрез гама-спектрометричен анализ.**

Тук трябва да се подчертае, че съгласно теоретичния модел (вж. раздел III.3), за даден режим на облъчване съществува едно към едно съответствие между обемната активност на ^{222}Rn в околната среда и абсорбираната в гранулите активност на ^{222}Rn. Това съответствие се дава от Ф-ла III.29 и е демонстрирано експериментално тук. В експеримента е проведено облъчване в режим B на ^{222}Rn във въздух на няколко комплекта от 15 g поликарбонатни гранули за 47.8 часа при T=25 °C. След края на облъчването радонът е евакуиран от системата и останалите гранули са оставени да десорбират във въздух без радон. Обемната активност на ^{222}Rn в системата е измерена в началото на облъчването с референтен монитор RAD 7. Периодично по време и след облъчването е взет по един комплект от 15 g поликарбонатни гранули от системата и абсорбираната активност в гранулите е измерена чрез сцинтилационен спектрометър RackBeta 1219. На Фиг. VII.10 е показано съответствието между измерената активност в гранулите и оценката, която е направена по теоретичния модел (Ф-ла III.14), използвайки данните за A_V от референтното измерване с RAD 7. Фигурата показва, че е налице отлично съответствие между двете оценки. Разликата между измерените и оценените активности в гранулите е по-малка от 10% за всички точки и е в рамките на оценените неопределености.



Фигура VII.10: **Сравнение на активността на ^{222}Rn в поликарбонатни гранули оценена чрез директни измервания (експерименталните точки) и по теоретичния модел (плътната линия).**

Експериментално беше оценено, че ефективността на броене при директно измерване на 15 g поликарбонатни гранули е ϵ_c=1.18(12). Тази ефективност е почти 4 пъти по-ниска от постигнатата с течно-сцинтилационно измерване на поликарбонатни гранули (ϵ_c=4.56(18)). Това предопределя и по-ниска чувствителност на този метод а оттам и приложимост където е необходимо измерване на високи обемни активности на радон. Такива случаи са:

- Измерване на високи радонови концентрации в лабораторни експерименти (например при *a posteriori* калибриране на компактдискове за измерване на радон);
- Измерване на радон в почвен газ.

VII.2.1 Приложение на директното измерване на поликарбонатни гранули в a posteriori калибриране при компактдисковия метод

Компактдисковият метод (CD метод) за ретроспективни измервания на ^{222}Rn е предложен от D. Pressyanov, Buysse, Poffijn, Meesen и Van Deynse 2000; D. Pressyanov, Buysse, Van Deynse и др. 2001 и оттогава се прилага интензивно за измервания на ^{222}Rn в жилищни и работни помещения [D. Pressyanov, Dimitrova, K. Mitev и Georgiev 2012]. Методът се основава на високата абсорбционна способност за радон на поликарбонатите, от които са направени компактдисковете (CD) и на това, че поликарбонатният материал е твърдотелен диелектричен детектор на следи. По този начин плътността на следите на дълбочини, по-големи от 80 μm под повърхността на компактдиска, е пропорционална на интегрираната концентрация на ^{222}Rn, на която е бил изложен компактдискът [D. Pressyanov, Buysse, Poffijn, Meesen и Deynse 2003; D. Pressyanov, Buysse, Poffijn, Deynse и др. 2004; D. Pressyanov 2010]. В момента CD методът е най-точният метод за ретроспективно измерване на ^{222}Rn [D. Pressyanov,

***Таблица VII.5:* Сравнение на паралелни оценки на високи обемни активности по измервания с RAD 7 и директно измерване на поликарбонатни гранули. Неопределеностите са на ниво 1σ.**

Тип облъчване	Измервания с RAD7		Директно измерване на гранули		Отн. разлика, %
	A_V^{RAD7}, kBq/m^3	σA_V^{RAD7}, kBq/m^3	A_V^{PC}, kBq/m^3	σA_V^{PC}, kBq/m^3	$\frac{A_V^{\text{RAD7}} - A_V^{\text{PC}}}{A_V^{\text{RAD7}}} 100$
Режим B, t_s=24 h	223	16	227	23	-1.8
Режим B, t_s=91 h	319	35	294	30	7.8

Dimitrova, K. Mitev и Georgiev 2012]. Точността на метода се дължи главно на две причини: първо, сигналът (плътността на следите) на дълбочини, по-големи от 80 μm, не зависи от концентрациите на дъщерните продукти на радона във въздуха и, второ, методът позволява определяне на индивидуалната чувствителност към ^{222}Rn на всеки компактдиск. Последното се нарича апостериорно калибриране на компактдисковете и улеснява установяването на верига на проследимост на измерванията на ^{222}Rn с компактдискове до първични еталони [D. Pressyanov, Foerster и др. 2013].

За да се завърши *a posteriori* калибриране в разумен срок (от порядъка на няколко дни), компактдисковете трябва да бъдат изложени на високи обемни активности на ^{222}Rn, от порядъка на 1-2 MBq/m^3 или по-високи. Такива концентрации на ^{222}Rn са на (или над) горната граница на обхвата на измерване на референтните радонови монитори. Например, горната граница на детектора RAD7 е 0.75 MBq/m^3 [Durridge 2011], а тази на AlphaGuard е 2 MBq/m^3 [Saphymo 2014]. По този начин, когато са необходими концентрации на ^{222}Rn по-високи от 2 MBq/m^3 за *a posteriori* калибриране на компактдискове, те не могат да бъдат измерени с референтен уред. Нещо повече, редовната употреба на референтни инструменти като RAD7 и AlphaGuard при *a posteriori* калибриране води до увеличаване на фона им заради натрупване на ^{210}Pb/^{210}Po, което не може да бъде компенсирано. По тези причини беше необходима алтернативна техника за измерване на високи концентрации на ^{222}Rn, за да се направи рутинното *апостериорно* калибриране на компактдискове ефективно по отношение на време и разходи.

Такава техника се оказа именно директното измерване на поликарбонатни гранули. Приложението ѝ при апостериорното калибриране на компактдискове е доста лесно. Поликарбонатните гранули се облъчват заедно с компактдисковете при апостериорното калибриране и след облъчването се прави директно измерване на гранулите на сцинтилационен спектрометър (в случая RackBeta 1219). Обемната активност на ^{222}Rn по време на облъчването се оценява от директното измерване на гранулите по теоретичния модел. Примери за приложението на този подход са дадени в Таблица VII.5 за две облъчвания, при които обемната активност на ^{222}Rn се измерва с референтен инструмент (RAD 7). Сравнението показва много добро съвпадение между двете оценки в рамките на оценените неопределености.



(а) *(б)*

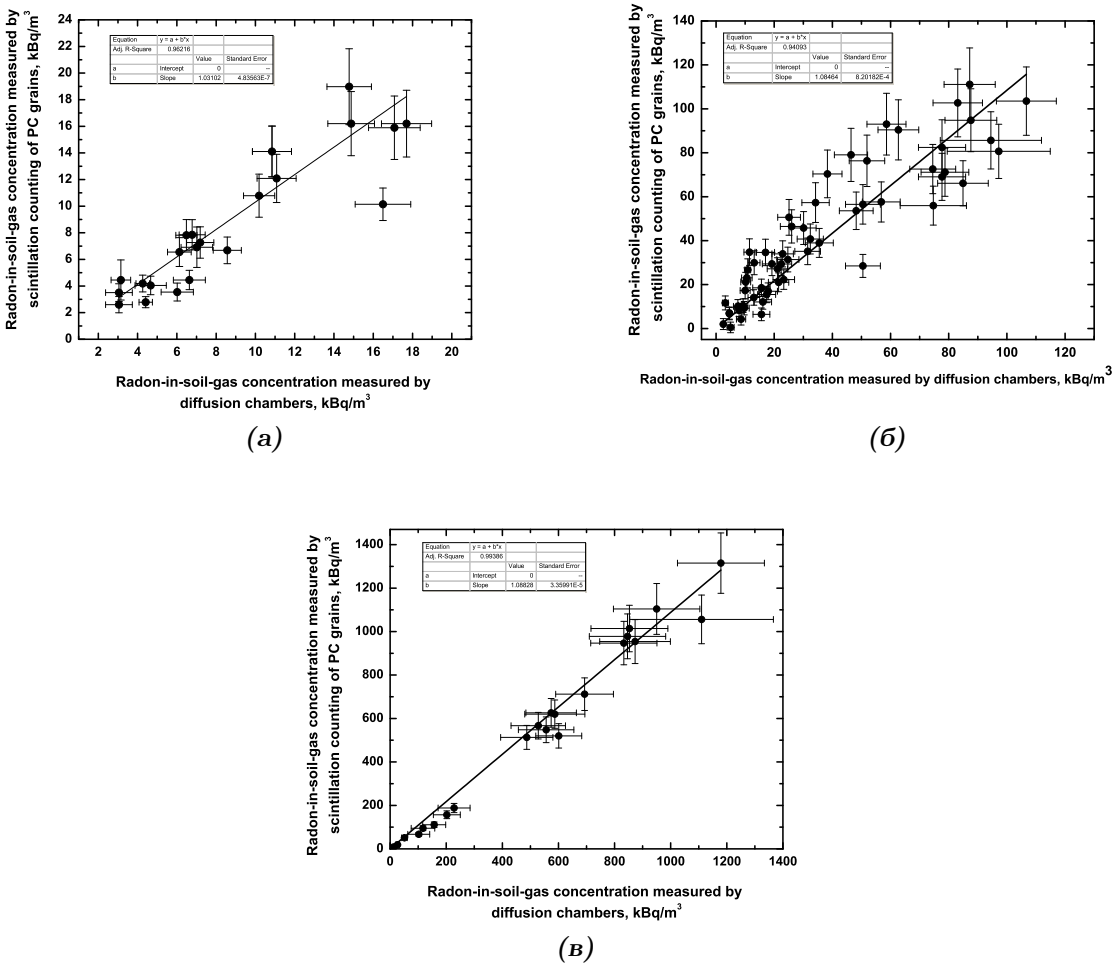
Фигура VII.11: **а). Подготовка на поликарбонатни гранули за измерване в почвен газ. Гранули с маса 15 g се опаковат в полиетиленов плик и се поставят в метална дифузионна камера. След облъчването гранулите се изсипват от плика в показаното стандартно пластмасово течносцинтилационно шише. б). Илюстрация на провеждане на паралелни измервания на радон в почвен газ. Във всяка дупка се поставят: компактдиск, метална дифузионна камера с поликарбонатни гранули (Gr1) и дифузионна камера с твърдотелен диелектричен детектор на следи. Температурата в почвата се измерва в дупката, близо до металните камери.**

VII.2.2 Приложение на директно измерване на поликарбонатни гранули за измерване на радон в почвен газ

Обемните активности на радон в почвен газ започват типично от няколко kBq/m^3. Това са относително високи обемни активности, които са в обхвата на директното измерване на поликарбонатни гранули. За проверка на приложимостта на метода бяха подготвени поликарбонатни гранули за измерване в почвен газ (вж. Фиг. VII.11а). Полиетиленовият плик пропуска ^{222}Rn, но предпазва гранулите от прах и други замърсявания. Снимка на постановка за паралелни измервания на радон в почвен газ с компакт-дискове и гранули е показана на Фиг. VII.11б. Веднага след приключване на облъчването в почвения газ, гранулите се прехвърлят в стандартно пластмасово шише за течна сцинтилация, то се затваря и се измерва температурата на почвата в отвора, където е била камерата. Шишето се измерва на течносцинтилационен брояч след 5 (или повече) часа, за да се постигне равновесие между ^{222}Rn и неговите дъщерни продукти. При този тип измерване има две основни допускания:

- Облъчването на поликарбонатите в почвата може да се счита за тип А облъчване, т.е. приема се постоянна обемна активност на ^{222}Rn по време на облъчването;
- Измерването на температурата на почвата в края на облъчването се счита за представително за температурата по време на цялото облъчване.

За да се тества приложимостта на директните измервания на поликарбонати за измерване на радон в почвен газ, бяха извършени над 110 измервания на радон в почвен газ на 6 различни терена в България, обхващащи обемни активности на радон в почвен газ от 3 до 1200 kBq/m^3. Изследвана е корелацията между резултатите от директното измерване на поликарбонатни гранули и измерванията с дифузионни камери съдържащи трекови детектори. Изследвани са терени с ниски, средни и високи концентрации на ^{222}Rn в почвения газ. Тези корелации са показани на Фиг. VII.12а (терен с ниски концентрации), Фиг. VII.12б (терен със средни концентрации) и Фиг. VII.12в (терен с висока концентрация на ^{222}Rn в почвен газ).



Фигура VII.12: **Корелации между оценките на концентрациите на радон в почвен газ получени по директни измервания на гранули и дифузионни камери. а) Терени с ниски обемни активности на радон в почвен газ в Казанлък, Созопол и Хасково. б). Терени със средни обемни активности на радон в районите на кв. Кремиковци и с. Сеславци. в). Терени с високи обемни активности на радон в почвен газ в района на с. Яна.**

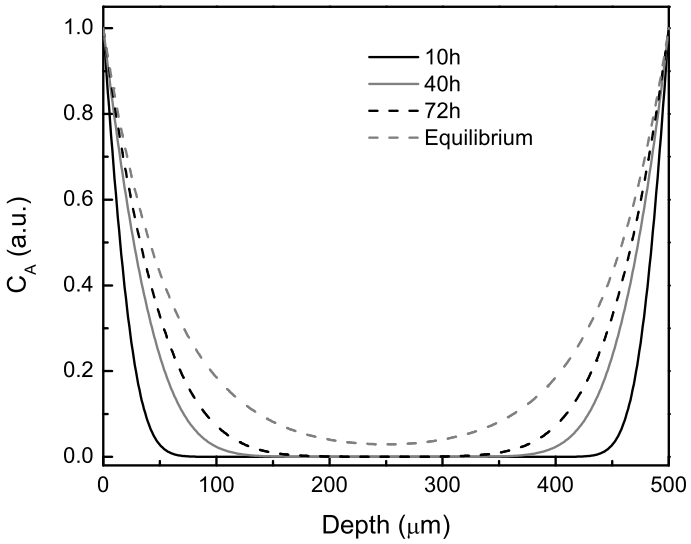
Плътните линии на фигурите представляват линейни фитове, а неопределеностите са дадени на ниво 1σ. Както може да се види, налице е добра линейна корелация между двата вида измервания, като наклонът на линиите е близък до 1 (1.088 на

Фиг. VII.12в, 1.085 на Фиг. VII.12б и 1.03 на Фиг. VII.12а). Тези резултати показват, че директното измерване на поликарбонатни гранули е приложимо за измервания на ^{222}Rn в почвен газ. Тук следва да се отбележи, че този метод е много лесен за прилагане и на практика не изисква лабораторна работа, освен сцинтилационното измерване. Например, лабораторният анализ на 30 проби почвен газ със съвременен течносцинтилационен детектор отнема по-малко от 24 часа за завършване с 2 часа операторско време. По този начин методът е много подходящ, когато са необходими експресни измервания в голям брой точки, което се случва при проучвания за намаляване на радона в сгради или при геоложки проучвания на активни разломи. В допълнение, измерването не генерира радиоактивни или химически опасни отпадъци, тъй като не се използва течен сцинтилатор и след измерването активността на ^{222}Rn в PC гранулите спада до фонови нива, а гранулите могат да бъдат използвани отново. Представените тук резултати са публикувани в [K. Mitev, Georgiev, Dimitrova и D. Pressyanov 2016].

VII.3 Сцинтилационни измервания на поликарбонатен прах

Изследванията, представени в предходния раздел VII.1, показват, че течносцинтилационните измервания на поликарбонатни гранули дават възможност за повишаване на чувствителността на поликарбонатния метод. Съществува, обаче, възможност за постигане на още по-висока чувствителност. Тази възможност се разкрива ако се вгледаме в разпределението на абсорбирания в поликарбонатните материали радон. На Фиг. VII.13 са показани профили на дълбочинното разпределение на ^{222}Rn в поликарбонатна пластина за различни времена на облъчване. Фигурата показва, че активността на радона е концентрирана в първите 100 μm в близост до повърхността на пластината. Подобно поведение се наблюдава и при поликарбонатни гранули. От това следва, че когато поликарбонатът, който се използва като пробовземаща среда, се постави в течно- сцинтилационен коктейл, само част от поликарбонатния материал съдържа ^{222}Rn. Вътрешната част на поликарбоната, на дълбочини по-големи от 100 μm, е един вид мъртъв обем, в който няма радон и който съответно намалява ефективността на пробовземане (вж. Ф-ла III.29).

Това наблюдение предполага, че ефективността за пробовземане на поликарбонатите ϵ_s може да бъде увеличена чрез използване на поликарбонатен материал с по-малки размери (дебелини), в идеалния случай под 100 микрона. За съжаление не открихме комерсиално наличен поликарбонат с такива размери. Комерсиално наличните поликарбонатни гранули, които са използвани в предишния раздел и се използват като основен материал при производството на компакт дискове (CD), имат формата на елиптичен цилиндър с височина 2.65 mm и полуоси 1.78 и 1.17 mm. Нещо повече, поликарбонатните гранули са твърди и са много трудни за смилане на прах. Затова разработихме собствена техника за производство на поликарбонатен



Фигура VII.13: **Дълбочинно разпределение на активността на ^{222}Rn, абсорбиран в поликарбонатна пластинка с дебелина 500 μm. Профилите са пресметнати за различни времена на експониране като равновесния профил съответства на безкрайно облъчване при постоянна външна радонова концентрация. Профилите са пресметнати съгласно Фла III.9 с помощта на компютърния код разработен в Georgiev, K. Mitev, D. Pressyanov, Gerganov и др. 2011. Повърхностите на пластинката са съответно на дълбочини d=0 и 500 μm. Вижда се, че активността на ^{222}Rn е концентрирана близо до повърхностите на пластинката, тъй като дифузията на радона в поликарбоната е относително бавна спрямо периода му на полуразпадане, и съответно повечето от атомите на ^{222}Rn се разпадат преди да достигнат дълбочини по-големи от 150 μm.**

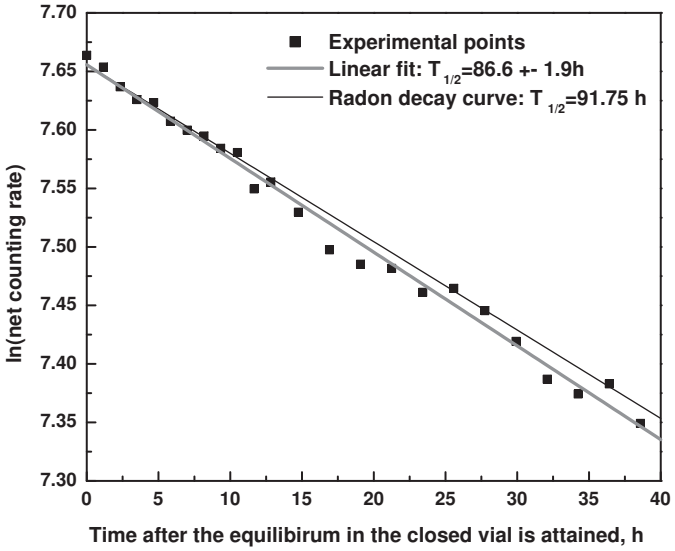
прах от компактдискове[1]. Техниката се състои в струговане на непокритата повърхност на компактдиск, за да се получат поликарбонатни люспи с дебелина около и под 100 μm. След това люспите се смилат в стандартна електрическа кафемелачка, за да се получат поликарбонатни прашинки с типични размери около и под 100 микрона.

VII.3.1 Калибриране на течно-сцинтилационния спектрометър за измерване на радон в поликарбонатен прах

За да се определят ефективността на пробовземане и детектиране (ϵ_s и ϵ_c, съответно), тънък слой поликарбонатен прах е изложен в херметичен съд на ^{222}Rn във въздух. Концентрацията на ^{222}Rn в съда ($A_{V,env}$) е измерена в началото и в края на експонирането с референтен радонов детектор RAD 7. Намаляването на активността в съда се дължи само на разпадането на ^{222}Rn. След края на експозицията, 7.447 g поликарбонатен прах са поставени в течносцинтилационно шише и шишето е допълнено с 15 ml течносцинтилационен коктейл. Шишетата са затворени с капачки с алуминиево фолио от вътрешната страна и са тествани за херметичност за ^{222}Rn.

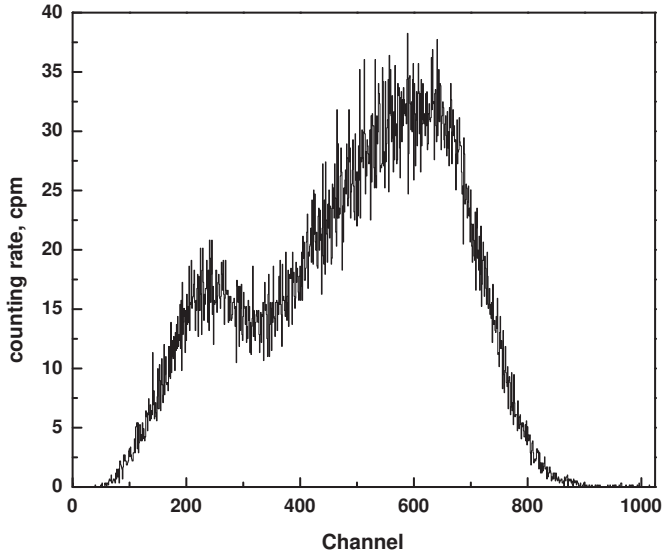
Пример за такъв тест е показан на Фиг. VII.14. Той показва, че затвореното

[1]Тук изказвам големи благодарности на Страхил Георгиев за работата по производството на поликарбонатния прах



Фигура VII.14: **Зависимост на чистата скорост на броене от времето след края на облъчването. Сигналът намалява по-бързо от разпадането на радона, като разликата между очаквано по разпадане на радон и измерено на края на първите 24 h е по-малка от 1.1%.**

шише с поликарбонатен прах и течно сцинтилационен коктейл може да се счита за херметично за ^{222}Rn през първите 24 часа с грешка по-малка от 1.1 %. Четири часа след запечатването, шишетата са измерени на RackBeta 1219, определена е чистата скорост на броене и е снет енергийният спектър на пробата (виж Фиг. VII.15).



Фигура VII.15: **Енергиен спектър на RackBeta 1219 при измерване на 7.447 g поликарбонатен прах потопен в 15 ml течно-сцинтилационен коктейл. Абсорбираният ^{222}Rn в поликарбонатния прах е в равновесие с КПР. Измерването е проведено в стандартно полиетиленово течно-сцинтилационно шише.**

Веднага след течно-сцинтилационното измерване, активността на ^{222}Rn в пробата (която по същество е активността, абсорбирана в поликарбонатния прах, т.е. A_{PC} във Ф-ла III.29) е измерена на полупроводников детектор от свръхчист германий (HPGe, ORTEC, относителна ефективност 24.9% и разделителна способност 1.9

keV за линията 1332 keV на ^{60}Co), използвайки гама линиите с енергии 295 и 352 keV на ^{214}Pb. Ефективността на пробовземане ϵ_S (Ф-ла III.29) е оценена като са използвани резултатите от измерванията с RAD 7 и HPGe. Ефективността за детектиране ϵ_c (Ф-ла III.30) е определена като са използвани резултатите от RackBeta 1219 и HPGe. Резултатите са показани в Таблица VII.6.

***Таблица VII.6:* Ефективности за пробовземане (ϵ_s) и детектиране (ϵ_c) при течно-сцинтилационно измерване на поликарбонатен прах, изложен на ^{222}Rn във въздух.**

Материал на пробата	Маса, g	Продължителност на облъчването, h	Температура на облъчването, C	ϵ_s	ϵ_c RackBeta
Поликарбонатна прах	7.447	40	24 ± 1	22.7 ± 2.6	4.2 ± 0.5

Определената тук ефективност за детектиране на RackBeta 1219 при измерване на поликарбонатен прах потопен в течен сцинтилатор (ϵ_c =4.2±0.5), е близка до ефективността за детектиране при течно-сцинтилационно измерване на 15 g поликарбонатни гранули при същите условия ϵ_c =4.56±0.18. Въпреки че двете ефективности са еднакви в рамките на оценените неопределености, може да се предположи, че по-малката ϵ_c при измерване на поликарбонатния прах в сравнение с тази на гранули се дължи на по-малката прозрачност на пробата. При измерване на прах сцинтилационната светлина трябва да премине през съществено по-голям брой граници течен сцинтилатор – поликарбонат докато напусне обема на пробата. Това води известна "замъгленост"на пробата, но ефектът върху ϵ_c е сравнително малък и се компенсира напълно от знчителното увеличение на ефективността на пробовземане ϵ_s.

Ефективността на пробовземане при използване на поликарбонатен прах е 13.6 пъти по-голяма от ефективността на пробовземане на проби при използване на поликарбонатни гранули (ϵ_s=22.7 срещу ϵ_s=1.67, при същите условия на експозиция като в Таблица VII.6). Тази висока ефективност на пробовземане прави предложения подход много чувствителен и значително намалява постижимите минимални детектируеми активности.

Трябва да се отбележи, обаче, че абсорбцията на ^{222}Rn в поликарбонати (а по този начин ефективността на пробовземане) зависи от температурата [D. Pressyanov, Buysse, Poffijn, Deynse и др. 2004]. Вариацията на абсорбционната способност с температурата е изследвана в [D. Pressyanov 2009] и може да бъде отчетена с представения там модел. При умерени условия на околната среда вариацията с температурата се очаква да бъде в рамките на 30% [D. Pressyanov, Buysse, Poffijn, Deynse и др. 2004]. Ефектът от други фактори като влажност и дългосрочно излагане на плътен цигарен дим е малко вероятно да надхвърли 10%, а пък фактори като атмосферното налягане и отлагането на прах върху поликарбонатите не показват значителен ефект [D. Pressyanov, Buysse, Poffijn, Deynse и др. 2004].

VII.3.2 Чувствителност на метода, обхват на измерване и минимални детектируеми концентрации

Обхватът на измерване при този подход се определя основно от абсорбционната способност на поликарбонатите към ^{222}Rn и фона на използвания течносцинтилационен спектрометър. Долната граница се задава от минимално детектируемата концентрация на активност (MDAC), оценена тук по подхода на Currie [Currie 1968]. Приемайки условията на облъчване от Табл. VII.6, 24 часа продължителност на фоновото измерване и време за измерване на пробата от 8 часа, изчислената MDAC за ^{222}Rn във въздух за RackBeta 1219 е 62 Bq/m^3. По-ниска MDAC може да бъде постигната с ултра нискофонови системи. Например, при същите условия и използване на спектрометър Quantulus 1220 може да се достигне MDAC около 20 Bq/m^3 (оценките на MDAC са за 99% доверителен интервал).

Горната граница на възможностите на метода се очаква да настъпи, когато се достигне насищане на абсорбционната способност на поликарбоната към ^{222}Rn. Такъв ефект би трябвало да наруши линейността между абсорбираната активност и концентрацията на радон в околната среда. Нашите оценки (на база облъчвания във вода [K. Mitev, Dimitrova, Zhivkova и др. 2012]) показват, че насищане при облъчване във въздух няма да бъде достигнато за концентрации на радон под 10 MBq/m^3. По този начин, обемната активност в околната среда, която може да насити абсорбцията в поликарбонатите от въздуха, трябва да бъде по-висока от 10 MBq/m^3, но такава не е достигната в нашите експерименти и не представлява практически интерес.

Минимално детектрируемите концентрации (MDAC), постижими с този подход, показват, че той може да се използва ефективно за измерване на ^{222}Rn във въздух и почвен газ. Той е подходящ дори за измервания на ^{222}Rn в помещения, например за проверка на съответствието с референтното ниво от 300 Bq/m^3 [АЯР 2020]. Тази техника комбинира предимствата на поликарбонатния метод (напр. поликарбонатни образци под формата на прах могат да бъдат поставени в голям брой точки, което позволява едновременно определяне на ^{222}Rn) с предимствата на течната сцинтилация (висока ефективност на броене, възможност за автоматично анализиране на голям брой проби, нисък фон и др.). Използването на поликарбонатен прах вместо гранули значително подобрява границите на откриване. Например, за 8-часово време на броене на пробата и 24-часово време на фоново броене, MDAC на RackBeta 1219 с поликарбонатен прах е 62 Bq/m^3, докато MDAC на RackBeta 1219 с поликарбонатни гранули е около 405 Bq/m^3 (при същите условия на облъчване). Въпреки че увеличението на ефективността на пробовземане е 13.6 пъти, MDAC е понижена 6.5 пъти. Това се дължи на различното количество поликарбонати, използвани в двете измервания. В случая с гранулите, ние използваме 15 g гранули и 10 ml LS коктейл. В случая с поликарбонатния прах, използваме 7.5 g прах и 15 ml LS коктейл. Причината е, че установихме, че е много трудно да се поставят повече от 7.5 g

прах и да се смеси добре с коктейла в стандартно 20 ml течносцинтилационно шише. Така че с праха използваме два пъти по-малко поликарбонатен материал и имаме малко по-ниска ефективност на броене, но все пак можем да достигнем повече от 6 пъти по-ниска MDAC в сравнение с измерването на гранули. С ултра-нискофонови LS броячи като Quantulus могат да бъдат постигнати по-ниски MDAC. Представените тук резултати са публикувани в [K. Mitev, Georgiev, D. Pressyanov и др. 2014].

VII.4 Измерване на дълбочинния профил на ^{222}Rn в почвен газ

Радонът в почвен газ е основен източник на радон в жилищата и от там има основна роля за облъчването на хората от естествени източници. От друга страна, има изследвания, които показват наличие на корелация между кратковременни пикове на радон в почвения газ (т.нар. радонови аномалии) и последващи земетресения или изригвания на вулкани. По тази причина измерванията на ^{222}Rn в почвен газ са важни за много научни области: геология, сеизмология, радиационна защита и дори климатичните изследвания.

Описанието на транспорта на ^{222}Rn в почвата и профила на неговата концентрация е област на активни изследвания (вж. [Nazaroff 1992] и цитираната там литература). Изследванията включват както разработване на методи за измерване на радон в почвен газ (вж. например [Papastefanou 2002; Papastefanou 2007]), така и теоретични подходи за моделиране на поведението му [M. Maier и др. 2014]. В идеалния случай, измерванията на ^{222}Rn в почвен газ трябва да осигуряват обективни оценки на концентрацията на ^{222}Rn в почвата, заедно с информация за дълбочинното му разпределение. Значението на високата пространствена и времева разделителна способност на измерванията на ^{222}Rn в почвен газ е подчертано в статията на Huxtable и др. 2017, където е предложен метод за измерване на профила на концентрацията на ^{222}Rn в почвата, целящ минимизиране на всяко смущение на почвените газове *in situ*. Всъщност, основното затруднение при измерването на радон в почвен газ е именно това – да се гарантира, че процесът на измерване не променя измерваната величина. Това затруднение води до редица предизвикателства пред използваните методи за измерване тъй като, доколкото ни е известно, универсално приложим и идеален метод все още не е разработен. Избягването на смущение на концентрациите на почвения газ при измерването е основна предпоставка за точно измерване на дълбочинния профил на ^{222}Rn и налага ограничения върху пространствената разделителна способност, която може да бъде достигната.

Специфичните особености на поликарбонатния метод позволяват да се разработи подходящ метод за измерване на дълбочинни профили на разпределение на ^{222}Rn в почвения газ, който предлага висока пространствена разделителна способност и не нарушава дълбочинното разпределение на ^{222}Rn. Методът се основава на про-

бовземане на ^{222}Rn от почвения газ чрез абсорбция в поликарбонатни фолиа от тип Makrofol N, разположени на различни дълбочини под повърхността, и последващо броене чрез течна сцинтилация на активността на ^{222}Rn, абсорбирана във фолиата. Тъй като методът не изисква никакво движение или пробовземане на почвения газ, дълбочинните концентрации на ^{222}Rn не се нарушават от процедурата по пробовземане. Приложението на този подход е изследвано чрез *in situ* измервания на дълбочинни профили в два терена с високи концентрации на ^{222}Rn.

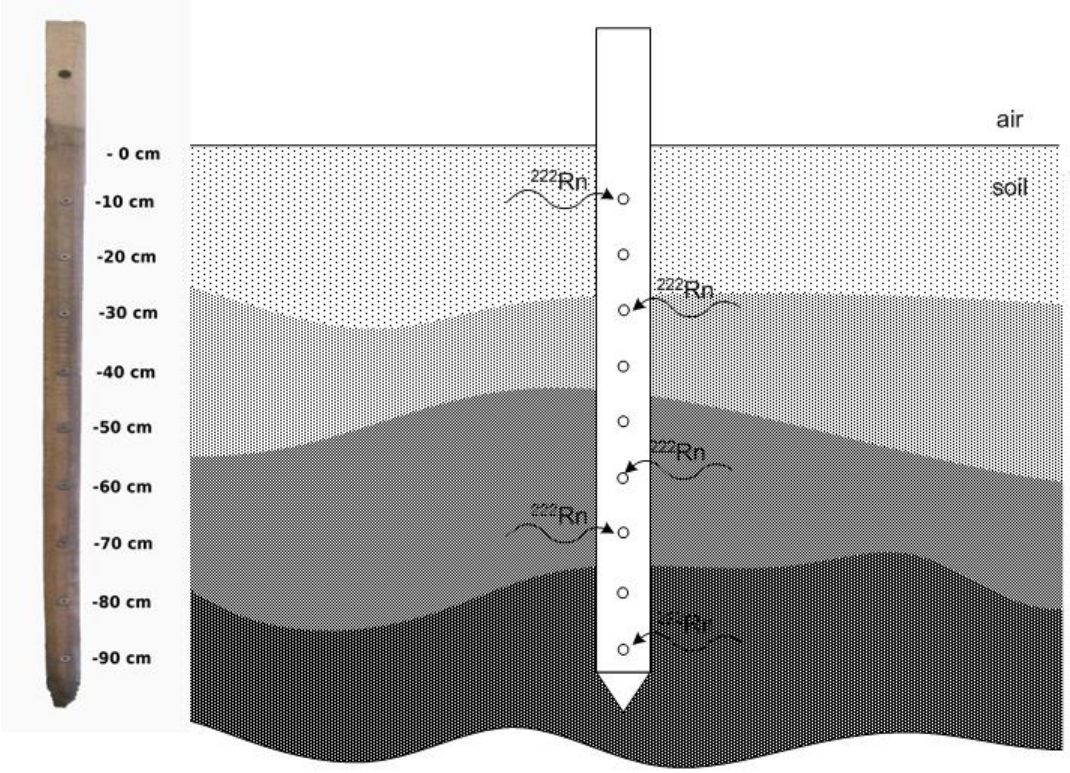
VII.4.1 Същност на предлагания метод

Методът се основава на способността на поликарбонатите да абсорбират и концентрират ^{222}Rn, както и на възможността за извършване на чувствителни измервания на ^{222}Rn, абсорбиран в поликарбонатите, чрез течна сцинтилация (LSC). Методът работи по следния начин: пробиват се цилиндрични отвори по метален (или дървен) прът и във всеки отвор се поставят поликарбонатни фолиа от тип Makrofol® N. Прътът се забива в почвата и се оставя за определено време. Докато прътът е в почвата, поликарбонатните фолиа са изложени на концентрацията на ^{222}Rn на съответната дълбочина. В края на експозицията прътът се изважда и фолиата се прехвърлят в шишета за течна сцинтилация (LS), пълни с течен сцинтилатор. След това абсорбирания във фолиата ^{222}Rn се измерва на течно-сцинтилационен спектрометър. Наредените в прътa поликарбонатни фолиа действат като пасивна сонда, която улавя концентрацията на ^{222}Rn на различни дълбочини под земната повърхност (Фиг. VII.16). Пространственото разпределение и максималната дълбочина на измерване се определят от разстоянието между отворите и дълбочината, до която прътът може да бъде забит в земята. Този тип пасивно пробовземане чрез полимери, е подобен на метода с топките за пинг-понг, използван в [Sheppard и др. 1995] за измерване на концентрации на Не на различни дълбочини в почвата.

Предпочитаният материал за използване в този метод са тънки фолиа от поликарбонат тип Makrofol® N. Причините за този избор са: Тези фолиа имат изключително висока абсорбционна способност за радон [L. Tommasino, M. Tommasino и др. 2009] и са много добре изучени от нас (вж. раздел V.1). Също така фолиата са разтворими в течно-сцинтилационен коктейл на толуенова основа, което много улеснява течно-сцинтилационните измервания (вж. раздел V.1). От разглежданията в Глава III е ясно, че активността на ^{222}Rn, абсорбирана в поликарбонатното фолио се дава с:

$$A_{PC} = C_{A,env} \cdot f(K, L_D, V, L, t_i) \quad , \tag{VII.1}$$

където A_{PC} е активността на ^{222}Rn, абсорбирана в образеца, $C_{A,env}$ е обемната активност на ^{222}Rn в почвения газ по време на експозицията, L_D и K са съответно дължината на дифузия и разтворимостта на ^{222}Rn в поликарбонатния материал,

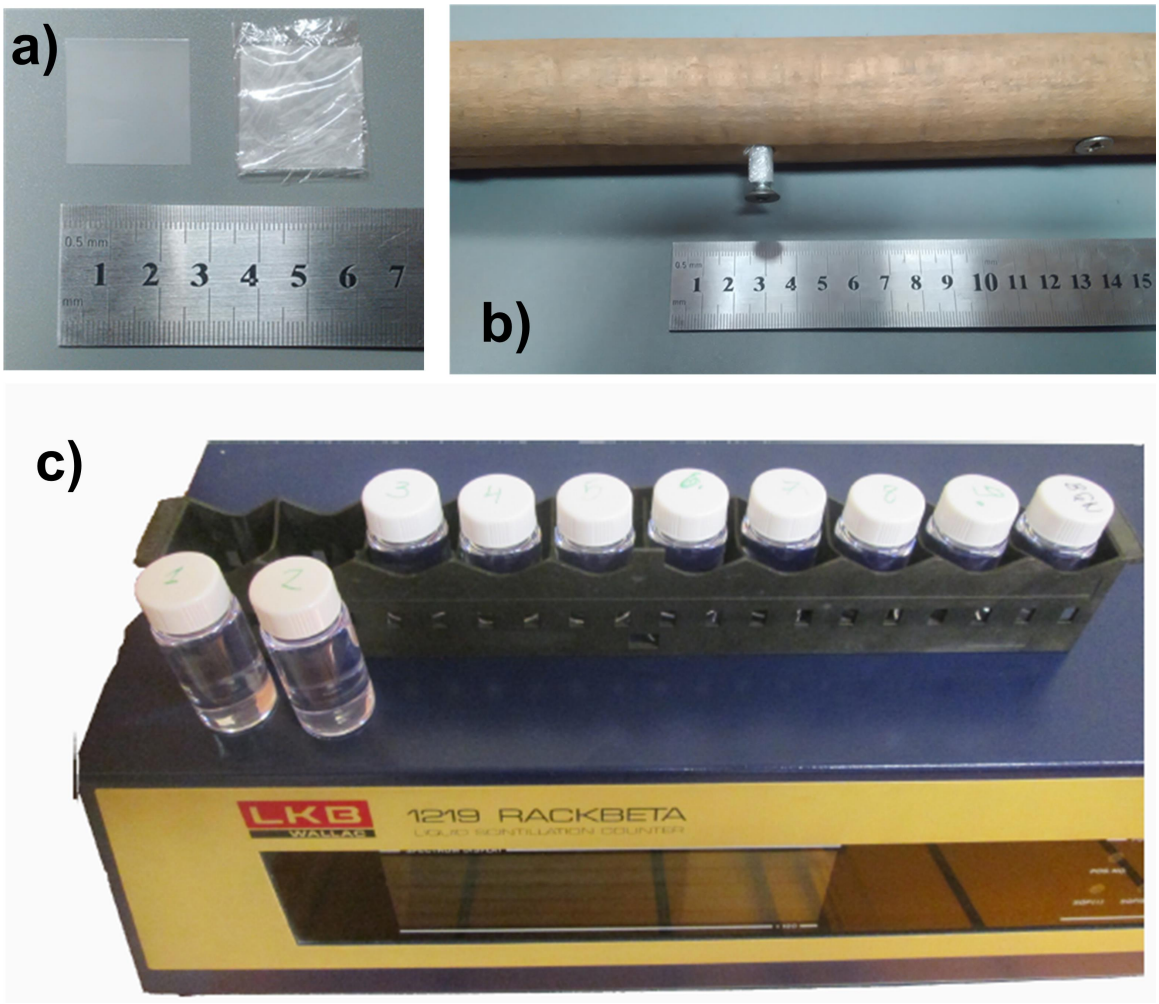


Фигура VII.16: **Илюстрация на концепцията на метода. Вляво: прът с отвори, разположени на равни интервали от 10 cm. Всеки отвор съдържа поликарбонатно фолио, което действа като пробовземащо устройство (пасивен абсорбатор) на радон. Вдясно: Илюстрация на идеята за пасивно пробовземане на ^{222}Rn на различни дълбочини чрез абсорбция в поликарбонати.**

$f(L_D, V, L, t_i)$ е известна функция (вж. Глава III), V и L са обемът и дебелината на фолиото, а t_i са времеви променливи, които описват времето на експониране.

Ефективността на пробовземане (ϵ_s) на фолиа от тип Makrofol® N се изчислява по теоретичния модел, използвайки предварително определените стойности на L_D и K (вж. раздел V.1). Например, при облъчване на фолио с дебелина 43 μm при постоянна външна концентрация за 67.5 часа при 20 °C, ефективността на пробовземане е $\epsilon_s = 101$. Това означава, че фолиото концентрира 100 пъти активността на ^{222}Rn от околния въздух. Ефективността на детектиране (ϵ_c) в този случай е много близка до максималната, тъй като всички α- и β-частици се излъчват директно в течносцинтилационни коктейл. При равновесие на радона с дъщерните му продукти (т.е. до ^{214}Po), в коктейла има основно три $\alpha-$ лъчители (^{222}Rn, ^{218}Po и ^{214}Po) и два $\beta-$ лъчители (^{214}Pb, ^{214}Bi). По този начин, максималната ефективност на детектиране е $\epsilon_c = 5.0242$, което съответства на 100% ефективност на детектиране на всички излъчени в коктейла частици (за повече детайли за определяне на ϵ_c вж. раздел V.1). Съгласно Ф-ла III.32 обемната активност на ^{222}Rn по време на експозицията може да бъде оценена от измерената чиста скорост на броене n_0, при условие че ϵ_s и ϵ_c са известни:

$$C_{A,env} = \frac{n_0}{\epsilon_s \cdot \epsilon_c \cdot V}$$



Фигура VII.17: **Етапи на приложение на метода. а) Пакетиране на фолиата в полиетилен и подготовка за облъчване, б) Поставяне на фолиата, в) Подготовка за измерване на течносцинтилационните проби с разтворени фолиа в толуеновия коктейл**

Използваните фолиа Makrofol® N са с размери 2.5 cm x 2.5 cm и дебелина 43 μm, произведени от Bayer AG (Германия). Фолиата са опаковани в полиетиленови пликове с дебелина 30 μm, за да се предпазят от прах, замърсявания и дъщерни продукти на ^{222}Rn и ^{220}Rn по време на облъчването в почвата (вж. Фиг. VII.17а). Полиетиленовият плик пропуска ^{222}Rn, но действа като дифузионна бариера и до голяма степен спира ^{220}Rn, ако той присъства в почвения газ. Например, коефициентът на дифузия на радоновите изотопи в полиетилен е от порядъка на 2×10^{-11} m^{2}s^{-1} [M. Jiránek и Kotrbatá 2011]. Това води до дължини на дифузия от около 3 mm за ^{222}Rn и 40 μm за ^{220}Rn, което прави полиетиленовия плик прозрачен за ^{222}Rn и намалява проникващия ^{220}Rn около два пъти. Освен това, наличието на ^{220}Rn в пробите може да бъде проверено чрез проследяване на намаляването на скоростта на броене и ако трябва да бъде допълнително намалено, може да се избере по-дебел полиетиленов плик. Опакованите фолиа са фиксирани в отвори на пръта (Фиг. VII.17). Отворите не са херметически затворени и позволяват на ^{222}Rn свободно да дифундира в тях.

В края на облъчването пръстът се изважда от почвата. Веднага след това всяко

фолио се изважда от пръта и се поставя в стъклено течно-сцинтилационно шише, което предварително е напълнено с коктейл на толуенова основа (вж. раздел V.1). Ако по някаква причина фолиата не могат да бъдат прехвърлени веднага от пръта в коктейла, загубата на активност на ^{222}Rn поради десорбция от фолиата може да бъде отчетена, като се приложи моделът, изложен в Глава III. Ако тази корекция е необходима, тя обикновено е от порядъка на няколко процента и никога не е била по-голяма от 10% в нашите експерименти. Фолиата се разтварят в коктейла и измерването започва 5 часа след поставянето им в шишетата, за да се достигне равновесие между ^{222}Rn и неговите КПР. Пробите се измерват на RackBeta 1219, като се проследяват многократно във времето, за да се провери тяхната херметичност и да се уверим, че в тях няма ^{220}Rn (вж. също [K. Mitev, Ch. Dutsov, Georgiev и др. 2019]).

Оценката на обемната активност на радона на всяка дълбочина се прави при две основни допускания:

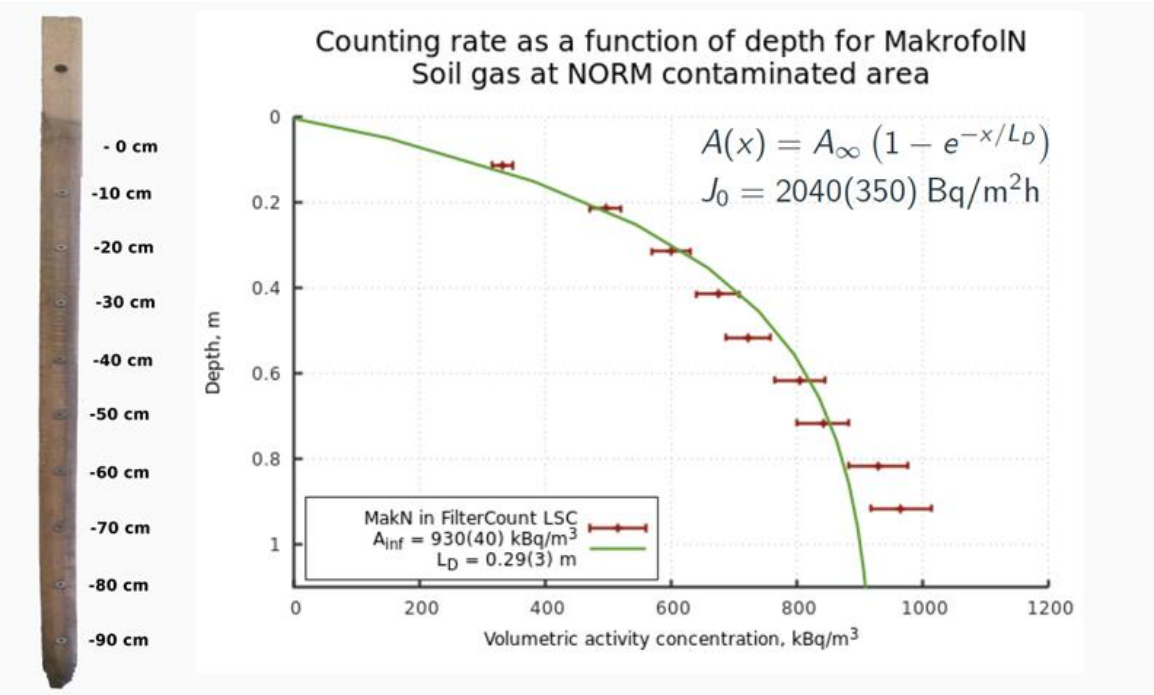
- Приема се, че обемната активност на ^{222}Rn на всяка дълбочина ($C_{A,env}$) е постоянна по време на експозицията.

- Приема се, че температурата в почвата варира с дълбочината и във времето между 15 и 22 °C по време на експозицията. Това допускане е необходимо, тъй като сорбционните свойства (т.е. ϵ_s) на фолиото зависят от температурата чрез K и L_D. Ефектът върху ϵ_s от различната температура в дълбочина е оценен на по-малко от 10% в нашите експерименти.

VII.4.2 Полеви тестове

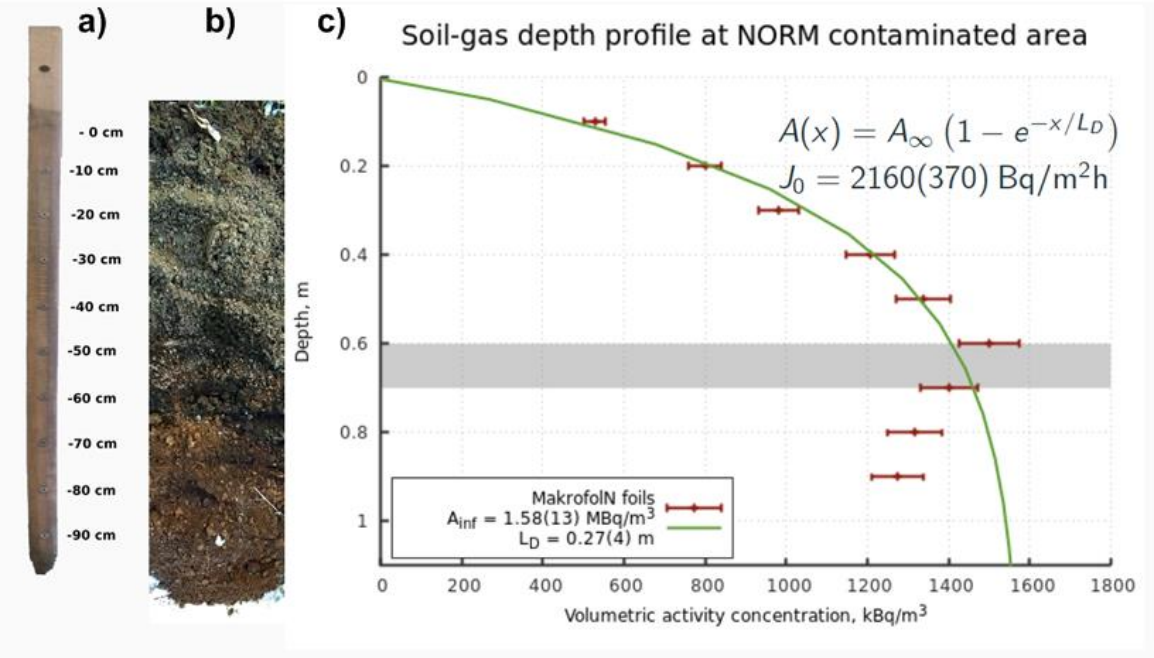
За изследване на възможностите на метода са проведени три пилотни теста на две места, замърсени с естествено срещащи се радиоактивни материали (NORM), които имат високи концентрации на ^{222}Rn в почвения газ. Първото място за измерване (Обект 1) се намира близо до хвостохранилището на бившата уранодобивна фабрика до град Бухово. Второто и третото място (Обекти 2 и 3) са разположени на неизползван терен в покрайнините на село Яна. Теренът е замърсен от гореспоменатата уранодобивна фабрика в ранните години на нейната експлоатация, когато фабриката е работила без хвостохранилища и по-късно е рекултивиран чрез полагане на слой чиста почва върху замърсената.

Резултатите от измерванията на Обект 1 са показани на Фиг. VII.18. Пръстът е поставен в почвата за 76 часа. Резултатите показват, че с предложения метод може да се измерва дълбочинния профил на разпределението на ^{222}Rn с пространствена разделителна способност от порядъка на 10 cm. Експерименталните данни са апроксимирани с решението на едномерното дифузионно уравнение, за да се тества



Фигура VII.18: **Профил на концентрацията на ^{222}Rn в дълбочина, измерен на Обект 1.**

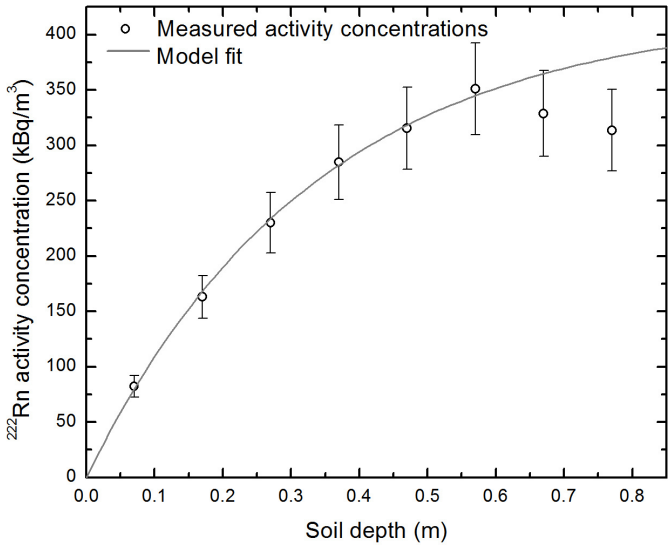
приложимостта на градиентния метод за определяне на потока на ^{222}Rn в почвения газ (вж. по-долу Ф-ли VII.2 и VII.3).



Фигура VII.19: **Експерименти на Обект 2. а) - Пръстът, който е използван за измерванията. б) - Снимка на почвените проби, извадени от мястото на измерване и подредени така, както е била почвата в терена. в) - Дълбочинен профил на радоновата концентрация в почвения газ. Неопределеностите показват общите оценени неопределености на обемната активност на ^{222}Rn (k=1).**

Дълбочинното разпределение на концентрацията на ^{222}Rn на Обект 2 показ-

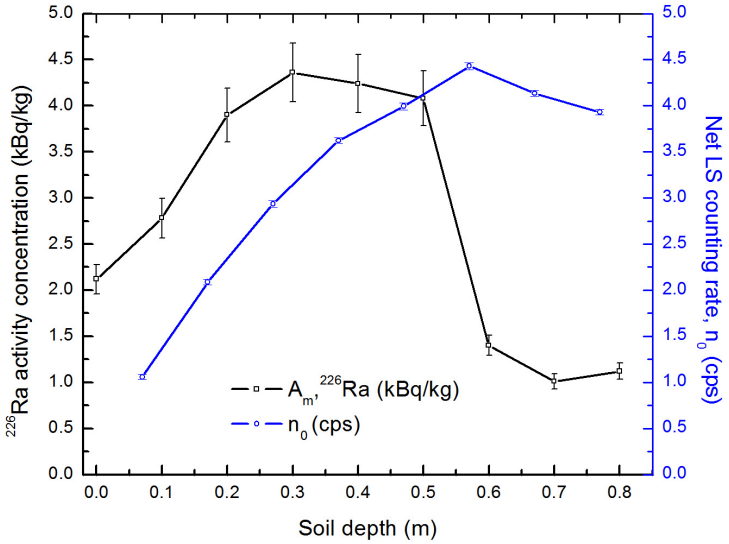
ва увеличение от повърхността, достигайки максимум на дълбочина около 60 cm, последвано от рязко намаление до 90 cm (вж. Фиг. VII.19в). Направихме сондаж за изследване на почвата, който разкри нехомогенна текстура, с преход от песъчлива почва към песъчлива глина на дълбочина 60 cm (вж. Фиг. VII.19б), придружено от значително намаление на порьозността на почвата от по-малки към по-големи дълбочини (над 60 cm). Тази промяна в състава и порьозността на почвата на 60 cm дълбочина може да повлияе на разпределението на ^{222}Rn, тъй като ефективният коефициент на дифузия не е постоянен в дълбочина. Това съответно прави аналитичното решение на едномерното уравнение на дифузия (Ф-ла VII.3) неподходящо за описание на профила на ^{222}Rn в такива случаи [Huxtable и др. 2017]. Въпреки резултатите от сондажа, изглежда малко вероятно наблюдаваното рязко намаление на концентрацията на ^{222}Rn на дълбочини по-големи от 60 cm да бъде обяснено само с промяната в текстурата на почвата. За по-нататъшно изследване на тази аномалия бе проведен допълнителен експеримент на Обект 3.



Фигура VII.20: **Дълбочинен профил на разпределение на ^{222}Rn в почвения газ, измерен на Обект 3. Неопределеностите са дадени за k=1. Плътната линия представлява фит на експерименталните данни за дълбочини от 0 до 57 cm с решението на едномерното дифузионно уравнение (Ф-ла VII.3).**

Третият експеримент беше проведен на Обект 3, който е близо до Обект 2 и е на същия терен. С него целим да изследваме наблюдавната аномалия на 60 cm и да проверим приложимостта на градиентния метод към данните, получени от измерванията с нашия метод. За да се изясни ситуацията, в този експеримент бяха измерени: 1) профилът на активността на ^{222}Rn в дълбочина с метода, предложен в настоящата работа; 2) дълбочинното разпределение на активността на ^{226}Ra в почвата чрез гама-спектрометричен анализ и 3) ексхалация на ^{222}Rn от повърхността на почвата в точка, разположена на 1 м от точката на измерване на ^{222}Rn в дълбочина. Експозицията продължи 67.5 часа, като в края ѝ фолиата Makrofol® N бяха прехвърлени в течно-сцинтилационни шишета за по-малко от 5 минути и беше приложена допълнителна корекция за десорбция на ^{222}Rn от фолиата по време на прехвърлянето. Измерването на пробите започна 5 часа след края на експозицията и пробите бяха броени многократно за 120 часа (10 минути живо време за измерване на всяка про-

ба). Измереното разпределение на ^{222}Rn в дълбочина в този експеримент е показано



Фигура VII.21: **Дълбочинен профил на специфичната активност на ^{226}Ra и измерените чисти скорости на броене на течната сцинтилация на различни дълбочини.**

на Фиг. VII.20. Резултатите потвърждават наблюдаваната в предишния експеримент аномалия, показвайки същото намаление на концентрацията на ^{222}Rn на дълбочини по-големи от 60 cm. Направеният на мястото сондаж показа подобна промяна в текстурата на почвата както в предишния експеримент. На Фиг. VII.21 са показани измерените концентрации на ^{226}Ra заедно с чистите скорости на броене на течно-сцинтилационните проби за различните дълбочини. Тези резултати ясно показват, че освен аномалии в разпределението на ^{222}Rn, се наблюдава и ясно изразена нехомогенност на концентрацията на ^{226}Ra. Много е вероятно именно нехомогенното разпределение на ^{226}Ra да е причина за радоновата аномалия. Този експеримент недвусмислено показа, че с предлагания от нас метод може да се изследва профила на радоновата концентрация в дълбочина и дори да се детектират аномалии причинени от нехомогенност на ^{226}Ra.

VII.4.3 Бележки върху приложението на градиентния метод

Градиентният метод (ГМ) е мощен подход за изследване и количествено определяне на дифузията в почвен газ [M. Maier и др. 2014]. В него се използват измервания на концентрацията на газа в почвата и транспортните свойства на почвата. Методът не отчита адвекцията и разчита на предположението, че молекулната дифузия е доминиращият механизъм за пренос на газ в почвите. Чрез използване на градиентния метод, газовите потоци могат да бъдат изчислени от градиента на концентрацията на почвения газ и ефективната газова дифузионна способност на порестата среда [M. Maier и др. 2014]. ГМ може да бъде приложен към проблема с транспорта на ^{222}Rn от почвата във въздуха (вж. [Nazaroff 1992] и цитираните там източници). Следвайки [Ryzhakova 2014], ще разгледаме дифузионното уравнение за транспорта на радон в

почвата в една от най-простите му форми:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \lambda C_A + \frac{K_{em} A_{Ra} \rho_d}{\eta} \quad , \tag{VII.2}$$

където C_A е обемната активност на ^{222}Rn в почвения газ, D_e е коефициентът на дифузия, λ е константата на разпадане на ^{222}Rn, η е порьозността на средата, K_{em} е коефициентът на ексхалация, A_{Ra} е масовата специфична активност на ^{226}Ra и ρ_d е плътността на сухата почва. Записано в тази форма, ф-ла VII.2 предполага, че: 1) молекулната дифузия е доминиращият механизъм за пренос на ^{222}Rn в почвата; 2) порьозността и коефициентът на дифузия са пространствено постоянни в почвата и 3) концентрацията на ^{226}Ra е пространствено постоянна в почвата.

Приемайки хомогенна почва и пренебрежимо малка концентрация на ^{222}Rn на границата почва-въздух ($C_A(x = +0) = 0$), решението на ф-ла VII.2 е [Ryzhakova 2014]:

$$C_A(x) = C_{A,\infty} \left(1 - e^{-x/L_D}\right) \tag{VII.3}$$

където $C_{A,\infty} = \frac{K_{em} A_{Ra} \rho_d}{\eta}$ е обемната активност на ^{222}Rn на голяма (безкрайна) дълбочина и $L_D = \sqrt{\frac{D_e}{\lambda}}$ е дължината на дифузия на ^{222}Rn. Имайки предвид закона на Фик, веднага можем да получим от ф-ла VII.3 скоростта на ексхалация на ^{222}Rn (J_0) от повърхността на почвата:

$$J_0 = D_e \frac{\partial C_A}{\partial x}\Big|_{x=0} = D_e \frac{C_{A,\infty}}{L_D} = C_{A,\infty} \sqrt{D_e \lambda} \tag{VII.4}$$

Поддържайки горните предположения, е интересно да се фитират измерените разпределения на активността на ^{222}Rn в дълбочина с Ф-ла VII.3) и от фита да се определят L_D и $C_{A,\infty}$, като по този начин се получи и оценка на скоростта на ексхалация на радон от повърхността (J_0).

Докато измерванията на Обект 1 се фитират добре от модела (вж. Фиг. VII.18), тези на Обекти 2 и 3 не се фитират добре. Въпреки това, интересно е да се отбележи, че ако пренебрегнем последните две точки при третото измерване, тъй като те са силно повлияни от рязката промяна в концентрацията на ^{226}Ra на тези дълбочини, точките между 0 и 57 cm се фитират много добре с модела с $R^2 = 0.99761$ (вж. Фиг. VII.20). Оценената скорост на ексхалация на ^{222}Rn по Ф-ла VII.3 е $J_0 = 1.16 \pm 0.17$ kBq/(m^{2}h). За да се провери съгласуваността на тази оценка, измерихме скоростта на ексхалация на ^{222}Rn на същото място (Обект 3), на 1 m от измерванията на дълбочинния профил. Експерименталната установка за това измерване се състои от монитор AlphaGuard RnTn Pro, работещ в проточен режим в 50-литров контейнер, поставен на повърхността на почвата. Измерено е нарастването на активността на ^{222}Rn вътре в контейнера през първите 3 часа и наклонът на линейното нарастване за първите 2 часа е използван за оценка на скоростта на ексхалация от повърхността.

Изчислената скорост на ексхалация от повърхността е $J_0 = 8.5 \pm 1.3$ kBq/(m^{2}h).

Ако сравним скоростта на ексхалация на ^{222}Rn, изчислена от измерванията с AlphaGuard ($J_0 = 8.5 \pm 1.3$ kBq/(m^{2}h)), с тази, оценена с модела (1.16 ± 0.17 kBq/(m^{2}h)), наблюдаваме разлика от 7.3 пъти. Очевидно, моделът не успява да предскаже правилно скоростта на ексхалация от повърхността от това място. Това най-вероятно се дължи на това, че две от основните предположения на Ф-ла VII.3 не са удовлетворени в този случай: нито η и D_e са пространствено постоянни, нито съдържанието на ^{226}Ra е хомогенно разпределено (припомняме, че пренебрегнахме точките на дълбочини по-големи от 60 cm).

Докато първият проблем може да бъде решен в рамките на градиентния метод, като се приемат различни стойности на D_e за различните слоеве в почвата (виж например Huxtable и др. 2017), нехомогенното разпределение на ^{226}Ra може да остане неоткрито, ако профилът на обемната активност ^{222}Rn в дълбочина не е измерен с достатъчна пространствена разделителна способност. Този пример подчертава полезността на измерванията на дълбочинния профил на ^{222}Rn с предложения от нас метод. Представените тук резултати са публикувани в [K. Mitev, Ch. Dutsov, Georgiev и др. 2019].

VII.5 Разработване на монитор за непрекъснато измерване на радон в почвен газ

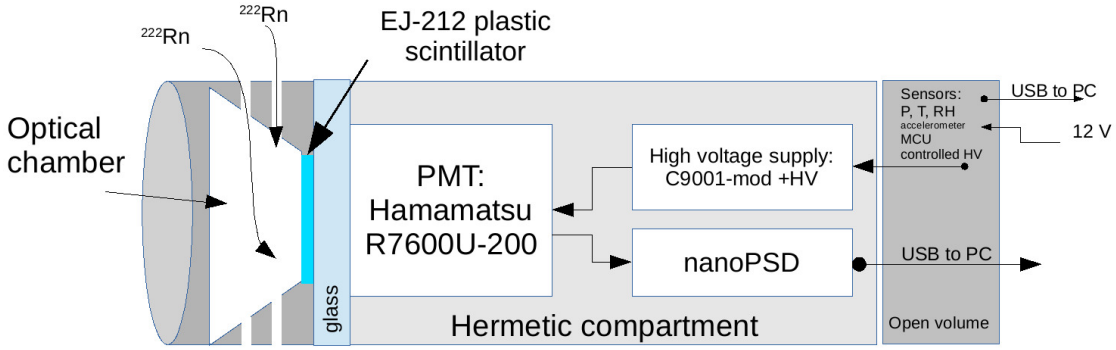
Измерванията на концентрацията на ^{222}Rn в почвен газ са важни за радиационната защита [Stranden и др. 1985], геологията и сеизмологията [Cicerone и др. 2009], вулканичните изследвания [Immè и др. 2006] и дейностите с естествено срещащи се радиоактивни материали (NORM) [Altic 2014]. Понастоящем повечето от тези изследвания се извършват с твърдотелни диелектрични детектори на следи (SSNTDs) чрез които се измерва интегрираната по времето на експониране концентрация на ^{222}Rn. При измерванията с активни детектори като AlphaGuard или RAD7, се използват техните специализирани сонди за почвен газ, като по този начин се определя концентрацията на ^{222}Rn в почвения газ в определен момент. Но при тези измервания е налице смущение на почвения газ при пробовземането и тези детектори не са подходящи за мониторинг на радон в почвен газ. Има много малко детектори, които могат непрекъснато да измерват концентрацията на ^{222}Rn в почвения газ без да я смущават. Един от малкото подобни детектори е детекторът BARASOL, в който се използва силициев детектор за алфа- частици [Papastefanou 2007]. Но поради относително лошата разделителна способност детекторът често се използва в броячен режим, не в спектрометричен.

Целта на настоящите изследвания е да се изпита нова концепция на детектор за непрекъснати измервания на ^{222}Rn в почвения газ, базирана на сцинтилационна спектрометрия с пластмасови сцинтилатори.

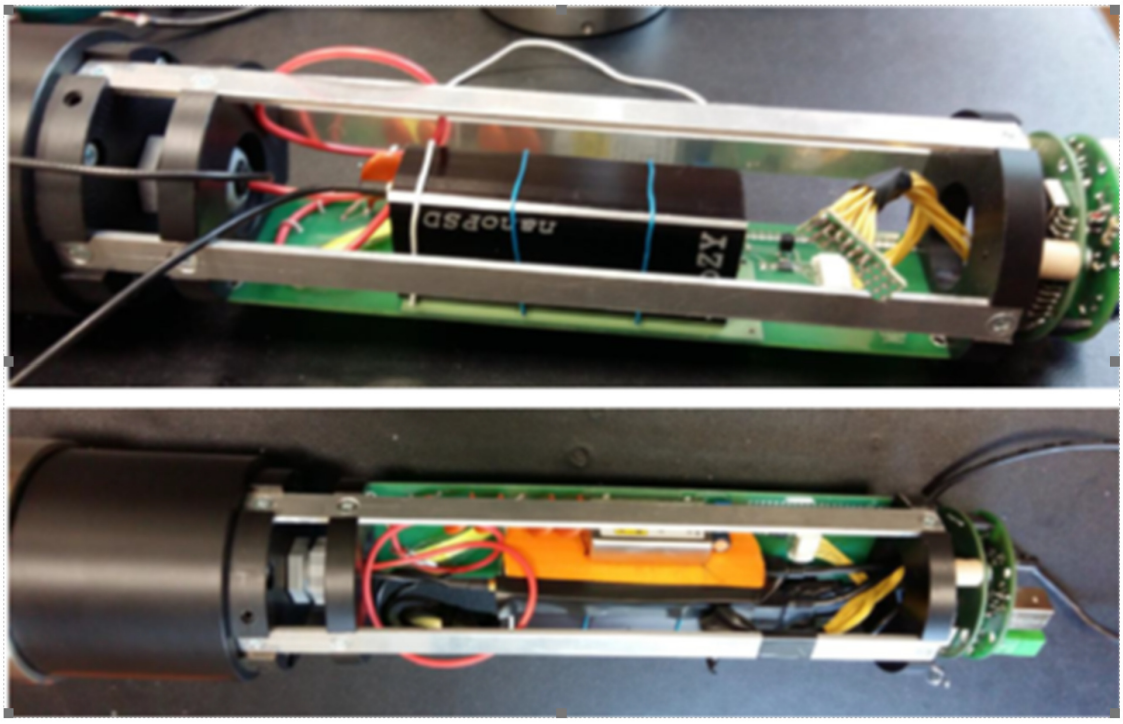
VII.5.1 Детектор за измерване на радон в почвен газ

Детекторът (наричан по-нататък Полифем) е разработен в рамките на проекта POLYRAD от членове на колектива на проекта [K. Mitev, D. Pressyanov, Boshkova и др. 2018]. Той се състои от оптична камера, която е оптично свързана с херметичен обем (вж. Фиг. VII.22). Този обем съдържа ФЕУ, захранване с високо напрежение (ВН) и анализатор nanoPSD (вж. Фиг. VII.22а). Извън херметичния обем се намира външна платка с чип-контролирани сензори за налягане, температура, влажност и акселерометър. Идеята на дизайна (Фиг. VII.22а) е в оптичната камера да се поставят и да могат да се тестват *in situ* в почвен газ изследваните от нас пластмасови сцинтилатори [K. Mitev, C. Dutsov, Georgiev и др. 2017] или пластмасови сцинтилационни микросфери [K. Mitev, Dimitrova, Tarancon и др. 2016] (вж. също Глава V). Останалите елементи на детектора са разположени в херметично отделение зад оптичната камера (Фиг. VII.22б). Фотоелектронният умножител използван в Полифем е Hamamatsu R7600U-200 със заземен катод и положително високоволтово захранване. Това ФЕУ е избрано заради компактните си размери (30x30 mm), широка спектрална чувствителност (300-600 nm), висока квантова ефективност и сравнително ниско захранващо напрежение (+900 V макс.). Заземеният катод и положителното високо напрежение са избрани за намаляване на шума на ФЕУ. Също така, тези ФЕУ са избрани защото имат голямо усилване ($\approx 5.10^6$ при +900 V), отлично бързодействие (време на нарастване = 1.6 ns и време на спадане на импулса = 2.7 ns при +800 V) и малка дисперсия на времето на прелитане (transit time spread) 0.35 ns (FWHM). Това ги прави много подходящи за употреба при измервания с разделяне по форма на импулса. Снимка на закрепването на ФЕУ под стъклото отделящо оптичната камера е показана на Фиг. VII.23б. Високоволтовото захранване е Hamamatsu C4900-51, което е компактно (46 mm x 12 mm x 29 mm) и подходящо за преносими уреди. Анализаторът на Полифем е nanoPSD [Yantel 2025], произведен от компанията Yantel. Той е избран, защото е разработен за спектрометрия с разделяне по форма на импулса и е с много малък размер (92 x 38 x 25 mm). Сигналът от анода на ФЕУ е директно свързан към входа на предусилвателя на nanoPSD. Анализаторът nanoPSD позволява набиране на спектри с размер 16k канала и преобразуване без изкривявания в спектри с по-малък брой канали за целите на обработката на данни.

Дизайнът и изработката на платката захранваща и управляваща модула за високо напрежение и чип-контролираните сензори за налягане, температура, влажност и акселерометър са описани в [C. Dutsov, M. Mitev и др. 2017]. С тази платка се измерват условията в почвата и затова тя се намира извън херметичната част, в горния край на детектора (виж Фиг. VII.22а). Цялата система се побира в тръба от неръждаема стомана с външен диаметър 70 mm и дължина 600 mm (Фиг. VII.22в). Детекторът Полифем е проектиран да бъде поставян в сондажи и да извършва непрекъснати, пасивни, спектрометрични измервания на концентрацията на ^{222}Rn в почвен газ.



(а)



(б)

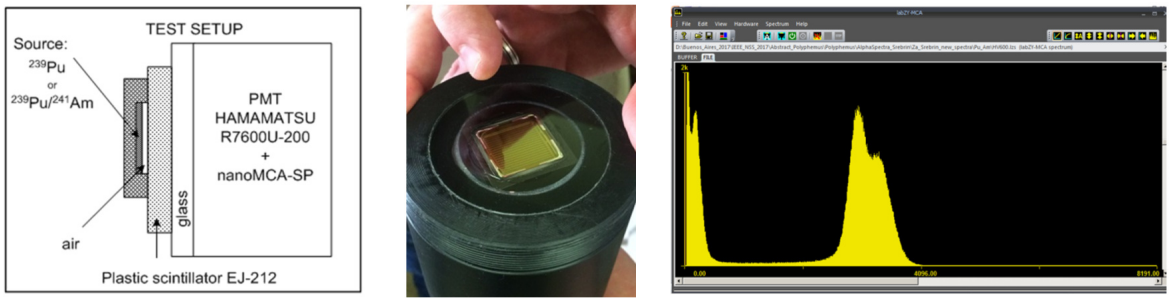


(в)

Фигура VII.22: **а) Схема на детектора Полифем. б) Снимки на херметичното отделение. в) Общ вид на детектора преди затварянето му във външната тръба.**

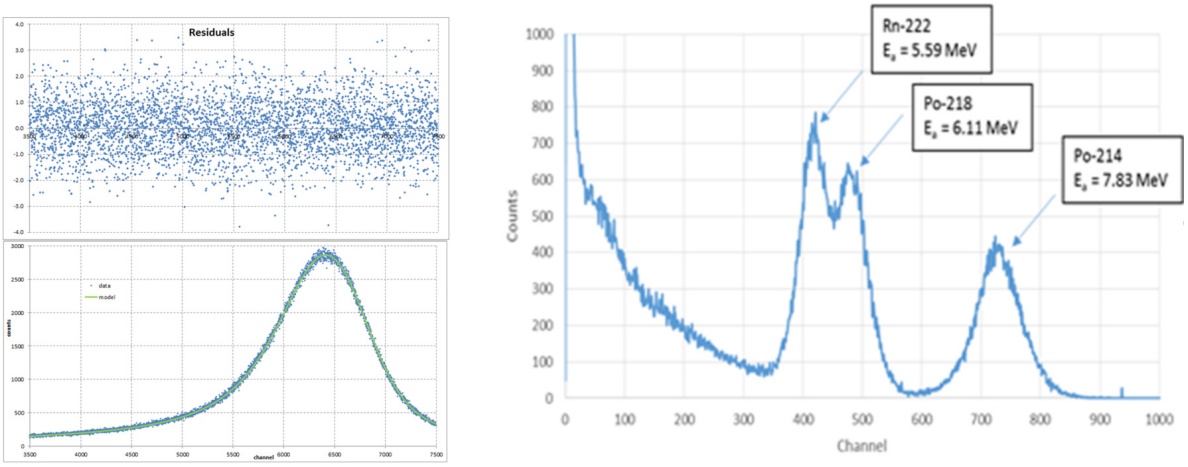
VII.5.2 Лабораторни тестове на Полифем

Първите тестове на Полифем целяха да се изследват спектрометричните му характеристики и бяха проведени с източници ^{239}Pu и ^{239}Pu/^{241}Am (тип П9), поставени пред пластмасов сцинтилатор EJ-212 с дебелина 200 μm (виж Фиг. VII.23). Както



(а) *(б)* *(в)*

Фигура VII.23: **а). Схема на опитната постановка за тестване на Полифем с Am/Pu източник. б) Снимка на челото на херметичната камера, гледащо към оптичната камера. в) Спектър на Am/Pu източник получен с Полифем.**



(а) *(б)*

Фигура VII.24: **а). Алфа- пик на ^{239}Pu измерен с Полифем с EJ-212 и фитиран с експоненциално модифицирано Гаусово разпределение с три леви и една дясна експонента. Нормираните остатъци (residuals) показват добро качество на апроксимацията без систематични отклонения. б) Спектър на Полифем, получен с пластмасов сцинтилатор EJ-212, който е бил изложен на ^{222}Rn (от K. Mitev, Tsankov и др. 2017).**

беше показано в Глава VI.2, за описание на формата на линиите в алфа- спектъра на Полифем е удачно да се използва моделът на експоненциално модифицираното Гаусово разпределение. При първите анализи на алфа- спектрите на Полифем беше установено, че пиковете се описват добре с функция с две леви и две десни експоненти [S. Kolev 2017]. Впоследствие беше идентифицирано като по-удачно експоненциално модифицирано Гаусово разпределение с три леви и една дясна експонента (вж.

Ф-ла VI.15 в раздел VI.2). На Фиг. VII.24а е показан пример за апроксимиране на алфа- спектър на Полифем с EMG с три леви и една дясна експонента (Ф-ла VI.2). Алфа-спектърът е получен с конфигурацията показана на Фиг. VII.23а. Спектър на Полифем, снет при измерване на ^{222}Rn абсорбиран в пластмасов сцинтилатор EJ-212 е показан на Фиг. VII.24б. От спектъра ясно се вижда, че разделителната способност е достатъчна за да се отдели α- пика на ^{214}Po от пиковете на ^{222}Rn и ^{218}Po, но не е достатъчна да се разделят пиковете на ^{222}Rn и ^{218}Po.

VII.5.3 Полеви тестове на Полифем

Първите полеви тестове на Полифем бяха проведени в двора на ФзФ на СУ като детекторът беше поставен в сондаж с дълбочина 1 m (Фиг. VII.25).

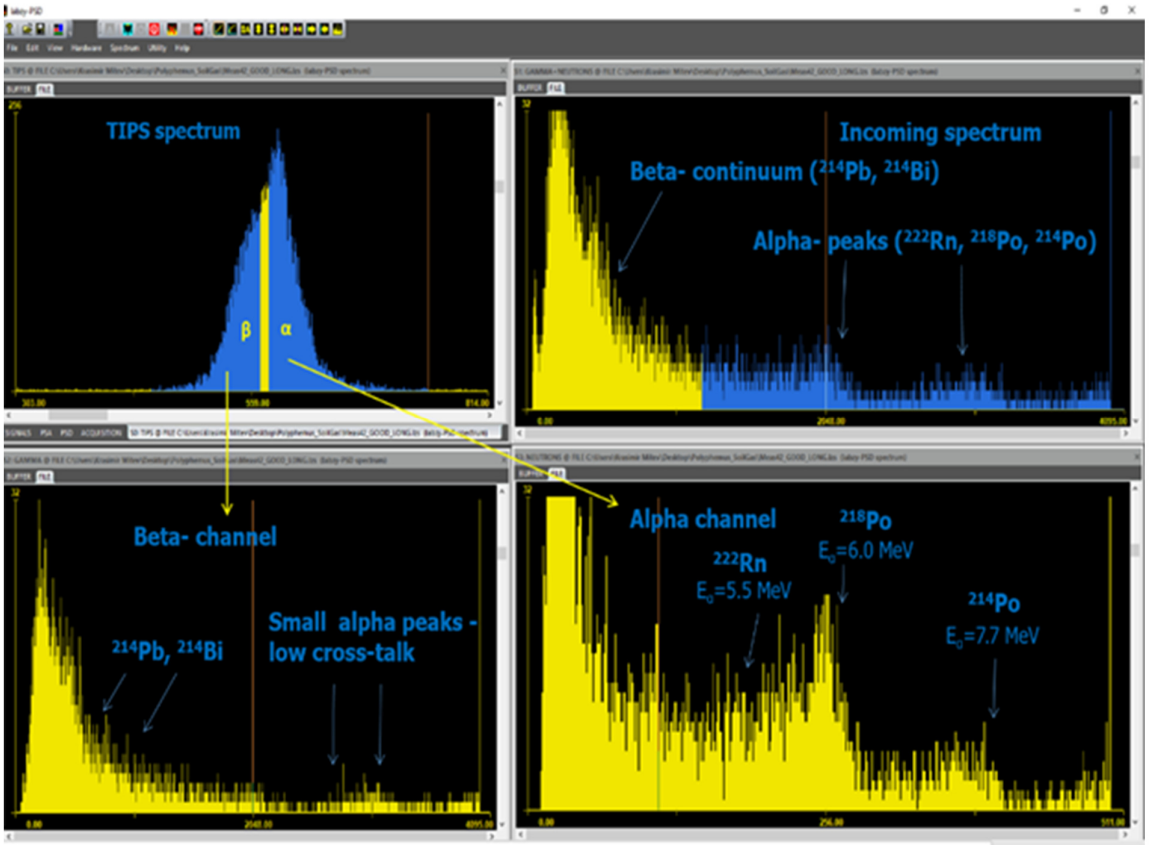


Фигура VII.25: **Етапи от първите полеви тестове на Полифем. Ляво: снимка на сглобения детектор. Среда: вкарване в почвен сондаж. Дясно: в готово положение за измерване на радон в почвен газ.**

Оптичната камера на детектора има отвори, които позволяват на радона свободно да дифундира в нея. По този начин не се прилага изпомпване на въздух или друго смущение на почвения газ. При тези тестове в оптичната камера на детектора беше поставен пластмасов сцинтилатор EJ-212 с дебелина 200 μm.

При измерванията с nanoPSD, от входящия амплитуден спектър (Фиг. VII.26, горе вдясно) импулсите се набират в така наречения TIPS (time-invariant pulse signature) спектър (Фиг. VII.26, горе ляво). От този спектър с помощта на алгоритъма TIPS се прави разпределението по продължителност на входящите импулси [V. Jordanov 2017]. След PSD разделянето, късите импулси се записват в β-спектъра (Фиг. VII.26,

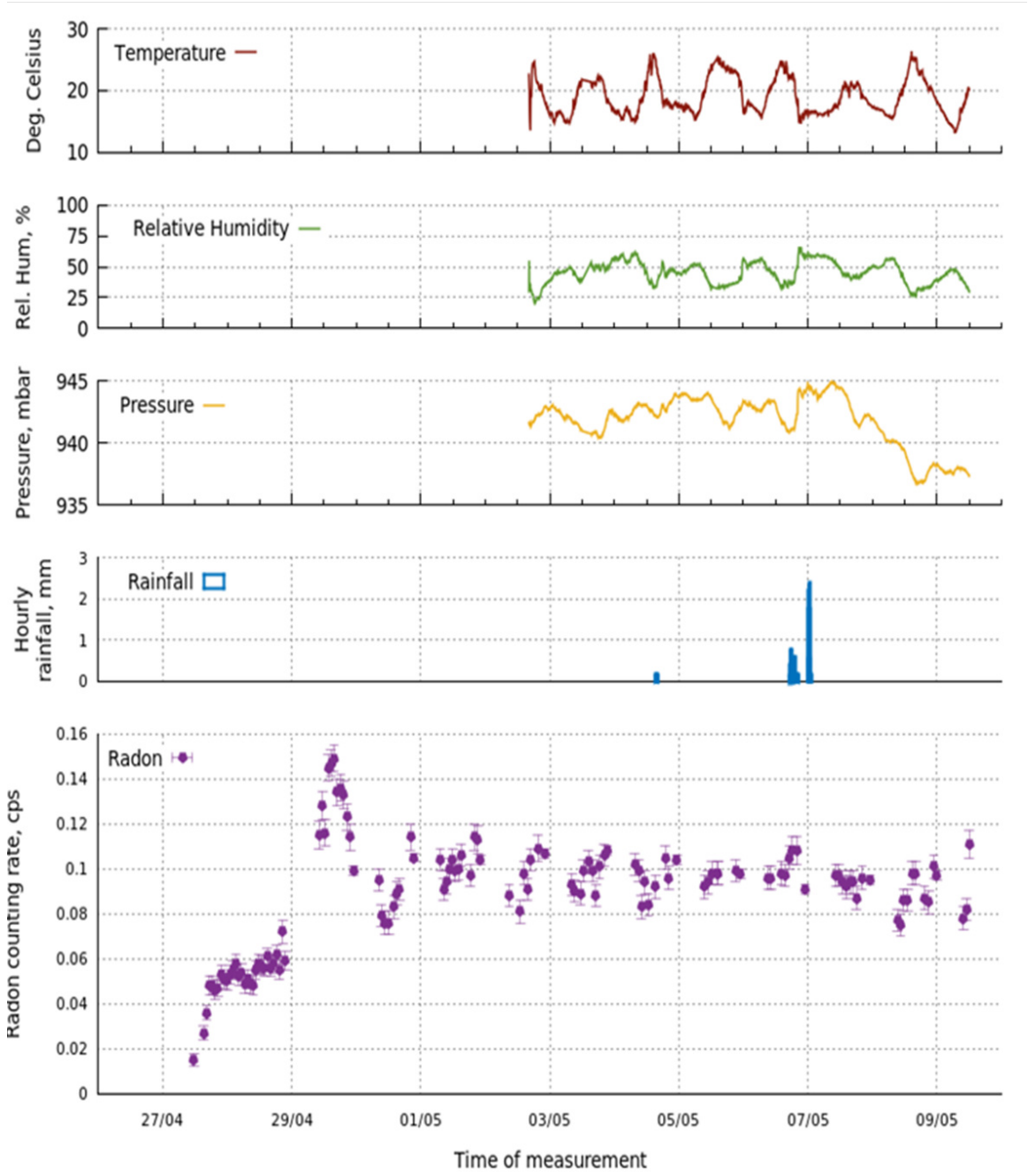
долу ляво), а дългите в α-спектъра (Фиг. VII.26, долу дясно), като разделянето става по дефинирани от потребителя области на интерес в TIPS спектъра [Yantel 2025]. Недостатъците на EJ-212 по отношение на PSD се потвърдиха и тук. Налице е прехвърляне на импулси от α- в β-канала и обратно. Въпреки това, α-спектрите на Фиг. VII.26 позволяват определяне на области на интерес и измерване на скоростта на броене дължаща се на ^{222}Rn и неговите алфа- излъчващи КПР.



Фигура VII.26: **Снимка на екрана на анализаторния софтуер на nanoPSD. Горе вдясно: амплитуден спектър на входящите импулси. Горе вляво: TIPS спектър. Долу вляво: Амплитуден β-спектър. Долу вдясно: Амплитуден α-спектър.**

При проведените пилотни полеви тестове, детекторът беше настроен да прави последователни измервания с продължителност по 1 h [K. Mitev, Ch. Dutsov, Tsankov и др. 2018]. Във всяко измерване се набират спектрите в алфа- и бета- каналите, които се дължат на влезлия в оптичната камера ^{222}Rn и неговите КПР. Анализира се скоростта на броене в областите на интерес на пиковете на ^{222}Rn, ^{218}Po и ^{214}Po (показана на Фиг. VII.27). Пет дни след началото на измерванията, цифров термохигробарометър беше поставен над повърхността на терена на същото място, за да се съберат данни за температурата, влажността и налягането на въздуха над сондата. Чувствителността на Полифем позволи достигане на 10% относителна неопределеност на скоростта на броене за 1-часови измервания. Резултатите от пилотните измервания са дадени на Фиг. VII.27 и показват, че дневните осцилации на ^{222}Rn в почвения газ могат да бъдат наблюдавани с нашия детектор. Стана ясно, обаче, че

за подобряване на работата на детектора са необходими пластмасови сцинтилатори, които осигуряват по-добро разделяне по форма на импулса.

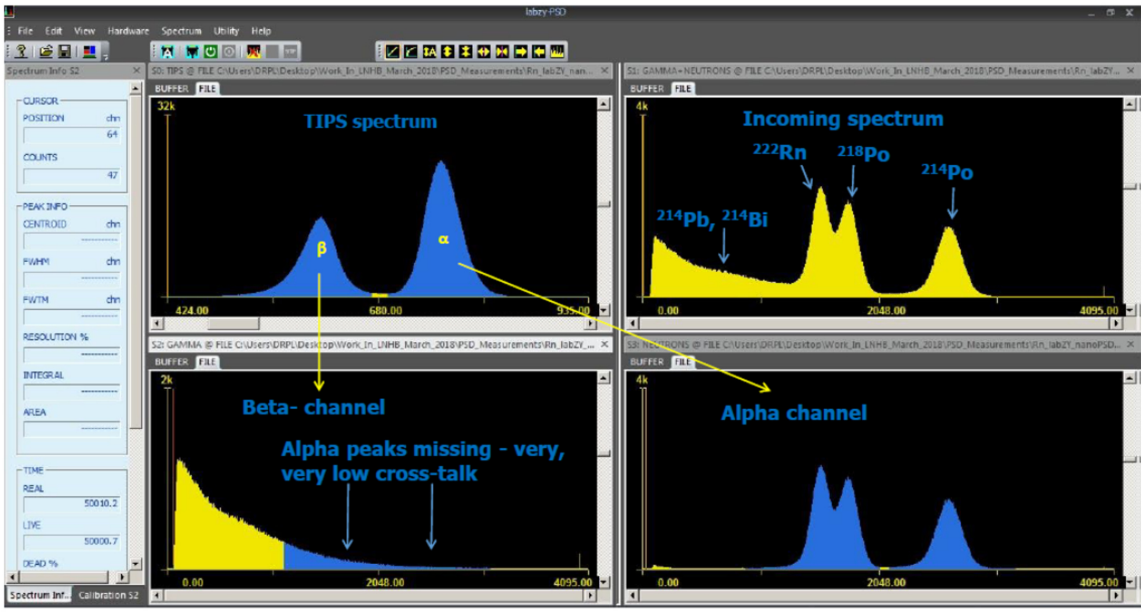


Фигура VII.27: **Пилотно наблюдение на атмосферните параметри и на концентрациите ^{222}Rn в почвен газ.**

VII.5.4 Тестове на пластмасови сцинтилатори, разработени за разделяне по форма на импулса

След като първите тестове на Полифем потвърдиха неговата функционалност, на преден план остана въпросът какво най-добро разделяне по форма на импулса

може да се постигне с този преносим детектор. От гледна точка на хардуера (ФЕУ, анализатор, компоненти, настройки) системата е оптимална и на практика няма голям резерв за подобрение. Най-много възможности за подобрение има в областта на PSD свойствата на пластмасовите сцинтилатори. Затова директно пристъпихме към тестване възможностите за разграничаване на алфа- от бета-частици (PSD) на Полифем със сцинтилатора PSDplastic, чието изследване е описано в раздел VI.2. Пластмасовият сцинтилатор е облъчен във въздух с ^{222}Rn в продължение на 4 дни, при което радонът е дифундирал във вътрешността на сцинтилатора. След облъчването сцинтилаторът е монтиран в оптичната камера на Полифем, като при измерването радонът е в равновесие с неговите КПР. Входящият амплитуден спектър (вж. Фиг. VII.28 горе дясно) ясно показва алфа-пиковете на ^{222}Rn, ^{218}Po и ^{214}Po, които са насложени върху континуум от бета- частиците на ^{214}Pb и ^{214}Bi. TIPS спектърът (Фиг. VII.28) ясно показва две популации импулси: една с малък балистичен дефицит (по-къси импулси, причинени от бета-частиците) и една с по-голям балистичен дефицит (по-дълги импулси, причинени от алфа-частиците). Импулсите с малък TIPS се регистрират в бета-канала, а тези с голям TIPS – в алфа-канала. Спектрите на Фиг. VII.28 (долу) показват, че няма алфа-пикове в бета- спектъра, нито бета- плато в алфа- спектъра. Това показва отлично PSD между алфа- и бета-импулсите и много ниско смущение (crosstalk) между алфа- и бета-канала. Полученото тук разделяне по форма на импулса с този пластмасов сцинтилатор е сравнимо с най-добрите PSD резултати, получени с течни сцинтилатори в наши предишни проучвания.

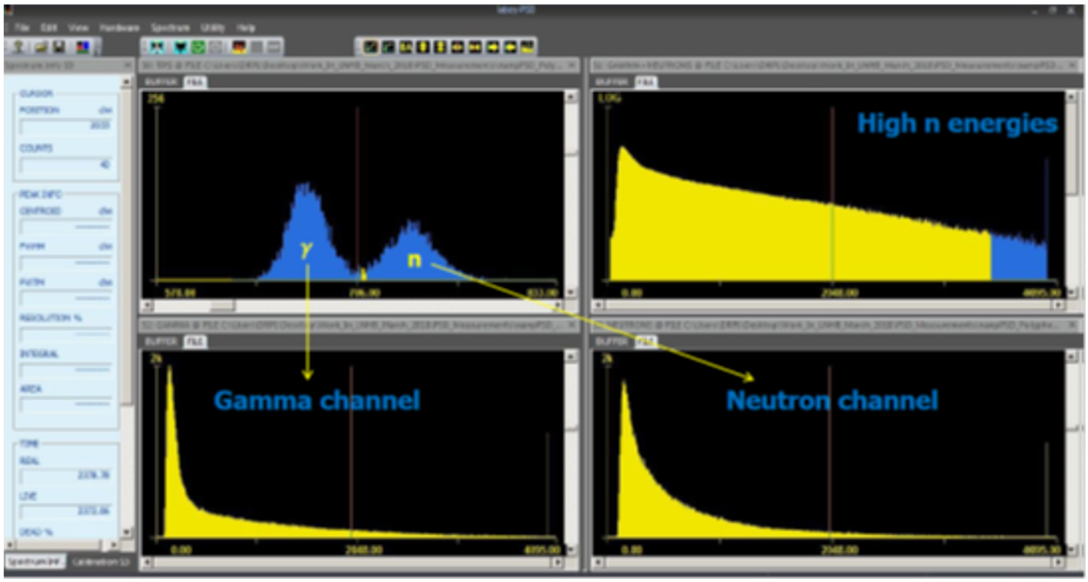


Фигура VII.28: **Измервания с разделяне по форма на импулса с пластмасов сцинтилатор PSDplastic, облъчен в радонова среда във въздух. Наблюдава се отлично PSD разделяне на импулсите от α- и β- частици.**

Изследването за разделяне по форма на импулси от неутрони/гама-лъчи е извършено с Pu/Be източник, който, от съображения за безопасност, е поставен в 1 m^3

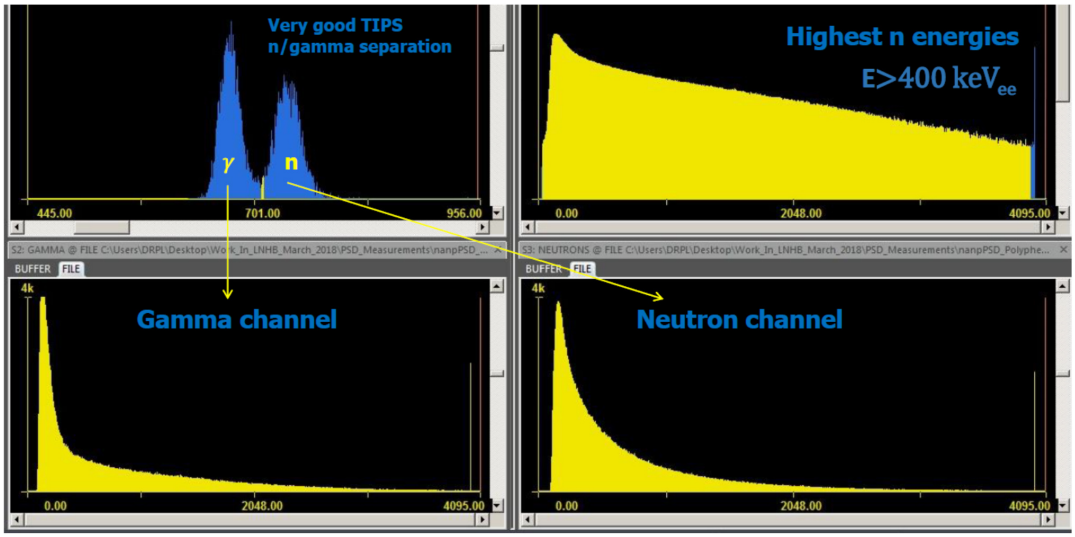
кутия от парафин. Полифем е разположен на разстояние 10 cm от източника като между източника и детектора няма парафин. При тази експериментална постановка, обемът на детектора може да бъде достигнат както от бързи неутрони, така също и от разсеяните и забавени в парафина неутрони (вж. входящите спектри Фиг. VII.29 и иг. VII.30).

TIPS спектърът на Фиг. VII.29 е получен от високоенергийни неутрони, които са взаимодействали с пластмасовия сцинтилатор. Наблюдава се много добро n-γ разделяне с минимално застъпване на TIPS разпределенията от двата вида частици. На Фиг. VII.30 са показани спектри, съответстващи на най-бързите неутрони, взаимодействащи с детектора. При тези предадени енергии от неутроните ($E_n > 400$ keVee) се наблюдава отлично n-γ разделяне. Фигури VII.29 и VII.30 показват, че възможностите за разделяне на формата на импулса между неутрони и гама-лъчи се подобряват с увеличаване на енергията на неутроните. TIPS спектрите показват ясно бимодално разпределение, с добре дефинирани пикове, съответстващи на импулси от неутрони и гама- кванти.



***Фигура VII.29:* Измервания на PSD от Pu/Be източник. Областта на интерес, чието TIPS разпределение се анализира, е маркирана в синьо във входящия спектър. Тя се състои от неутрони с високи енергии.**

Постигнатото отлично разделяне на импулсите от алфа- и бета- частици с Полифем и сцинтилатора PSDplastic е важно от практическо значение в няколко аспекта. От една страна, доброто разделяне на импулсите от α- и β- частици позволява да се анализира само α- спектъра. Тъй като импулсите там са само от α- частици, това означава, че фонът в алфа- канала ще бъде много нисък и съответно води до ниски минимално детектируеми активности. Нещо повече, ефективното α/β разделяне прави детектора нечувствителен към околния γ-фон, тъй като γ-квантите при взаимодействие със сцинтилатора генерират вторични електрони, и съответно събитията



Фигура VII.30: **Измервания на PSD от Pu/Be източник. Областта на интерес, чието разпределение на TIPS се състои от най-бързите неутрони, които създават импулси съответстващи на енергии по-големи от 400 keVee.**

предизвикани от тяхното взаимодействие с детектора ще се запишат в β- спектъра. Слабата чувствителност към околния гама- фон е важно предимство за всеки детектор за измерване in situ в почвен газ.

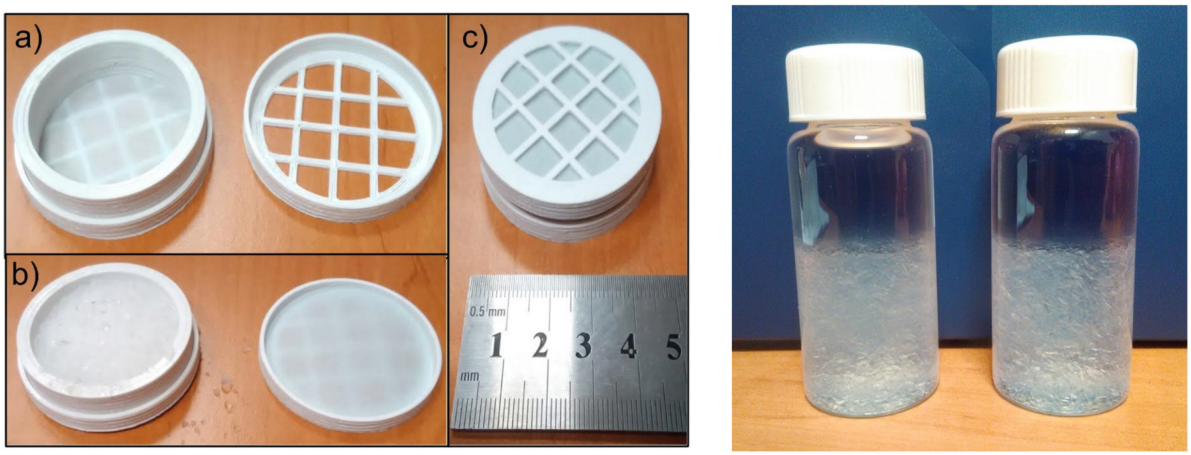
VII.6 Пробници за контрол на хомогенността при торонови калибрирания

Торонът (^{220}Rn) е изотоп на радона с период на полуразпадане 55.8(3) s [Bé и др. 2016]. Проучвания от последните 10 –15 г. показаха, че облъчването от торон и неговите дъщерни продукти не винаги може да се счита за пренебрежимо и е необходимо развитие на методите за измерване на торон, дъщерните му продукти и свързаното с тях метрологично осигуряване [McLaughlin 2010, Hosoda и др. 2017]. От друга страна, наличието на торон във въздуха може да доведе до отместване (грешка) в показанията на уредите за измерване на радон. По тези причини през последното десетилетие се извършват интензивни изследвания в областта на метрологичното осигуряване на измерванията на торон и изследването на влиянието на ^{220}Rn върху устройствата за измерване на радон [Sabot, Pierre и др. 2016; Röttger, Honig, Dersch и др. 2010; Röttger, Honig и Linzmaier 2014; He и др. 2017; Michielsen и др. 2015; Turtiainen, K. Mitev и др. 2022 и др.].

Краткият период на полуразпадане на ^{220}Rn, обаче, води до някои експериментални усложнения при метрологично осигуряване на детектори за торон. На първо място е необходимо да се гарантира, че в камерите (обемите), в които се провеждат тороновите облъчвания, торонът е хомогенно разпределен. Докато за ^{222}Rn (период на полуразападане 3.8232(8) d) това се постига лесно, то за ^{220}Rn са необходими

специални мерки и хомогенността следва да бъде доказана.

В рамките на нашите изследвания беше реализиран метод за измерване на хомогенността на торон при торонови облъчвания, базиран на сцинтилационни измервания на силициев аерогел. Този метод използва специално проектирани пробници за торон, които улавят дъщерните продукти на торона в силициев аерогел. Снимка на пробник за торон е показана на Фиг. VII.31a. Той се състои от цилиндрично тяло и две крайни капачки, които служат за фиксиране и поддържане на въздушни филтри в двата края на цилиндъра (вж. Фиг. VII.31a). Силициевият аерогел се поставя в цилиндъра (Фиг. VII.31a-b) и пробника се затваря плътно (Фиг. VII.31a-c).



(а) *(б)*

Фигура VII.31: **а). Фотография на пробник за торон. а-а)– Празен пробник, с филтър отдолу, готов за пълнене със силициев аерогел и монтирана горна капачка с горен въздушен филтър; а-b) пробникът, напълнен със силициев аерогел; а-c) затворен пробник, готов за поставяне в камера за торон. б) Стъклени течно-сцинтилационни шишета (20 ml), напълнени със силициев аерогел и коктейл Ultima Gold LLT. Снимката е направена, след като шишетата са били за 10 минути в ултразвукова вана. Когато се напълни добре с течно-сцинтилационен коктейл, аерогелът става полупрозрачен.**

Идеята на пробника е да позволи на ^{220}Rn да навлиза свободно от околния въздух в цилиндричния обем през филтрите и да задържа генерираните от торона в обема дъщерни продукти върху аерогела. В същото време, филтрите в двата края на пробника не позволяват на дъщерните продукти на торона от околния въздух да влязат в пробника. По този начин, когато ^{220}Rn се разпадне вътре в пробника, неговите дъщерни продукти (^{216}Po, ^{212}Pb, ^{212}Bi, ^{212}Po, ^{208}Tl) се прикрепят към силициевия аерогел и тяхната активност в аерогела става пропорционална на навлезлия в пробника ^{220}Rn. Последната от своя страна е пропорционална на тороновата концентрация във въздуха около пробника.

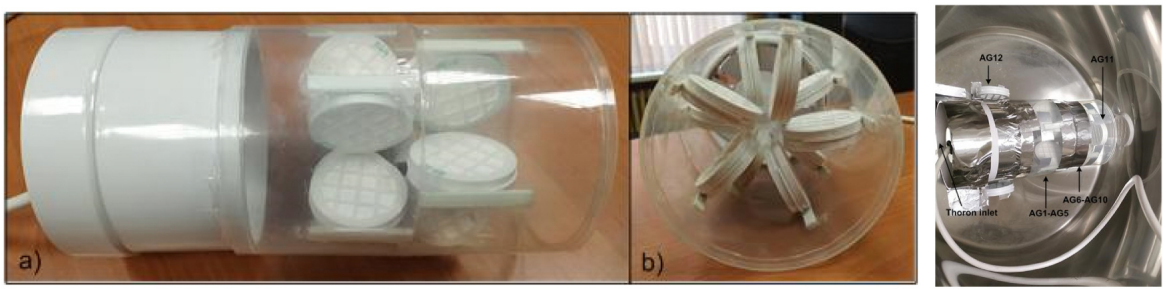
Използването на аерогел[2] осигурява достатъчно количество свободно пространство в пробника, за да може торонът да дифундира, и в същото време позволява

[2]Предложено от Philippe Cassette в частно съобщение

ефективното улавяне на неговите дъщерни продукти. Тествани са различни типове филтри (стъклено-влакнести, мембранни и целулозни), различни размери на пробниците и различни количества аерогел. Най-добри резултати са получени с мембранни филтри и размери на пробниците като тези на Фиг. VII.31а-с [вж. K. Mitev, P. Cassette, D. Pressyanov и др. 2020].

За да се оцени хомогенността на ^{220}Rn при торонови калибрирания, пробниците за торон могат да бъдат позиционирани във всяка точка на калибровъчния обем. След края на тороновото облъчване, силициевият аерогел от всеки пробник внимателно се прехвърля в течно-сцинтилационно шише и се измерва неговата маса. След това шишетата се пълнят с течно-сцинтилационен коктейл и се поставят за 10 минути в ултразвукова вана, за да се постигне пълно проникване на сцинтилационния коктейл в аерогела и да се отстранят въздушните мехурчета от него (Фиг. VII.31б). По този начин аерогелът става полупрозрачен и позволява на сцинтилационната светлина да напусне пробата.

Най-важната характеристика на предложения метод, от гледна точка на практическите приложения, е неговата повтаряемост. Дефинираме я като степента на съгласуване на резултатите от различни пробници, които са изложени на една и съща обемна активност на торон. Изследването на повтаряемостта на метода е проведено с експерименталната постановка, показана схематично на снимката на Фиг. VII.32а. Постановката се състои от мощен вентилатор (дебит на газа 2.5 m^3/min), монтиран към тръба. Вътре в тръбата има 10 пробника за торон, разделени на две групи (AG1 до AG5, монтирани по-близо до вентилатора, и AG6 до AG10, точно зад тях). Пробниците са позиционирани с филтърните си страни успоредно на въздушния поток. Цялата система е поставена в калибровъчен контейнер с обем 50 L (вж. Фиг. VII.32б), като един пробник е поставен на изхода на тръбата перпендикулярно на газовия поток (AG11) и още един пробник е поставен отвън до тръбата (AG12) (вж. Фиг. VII.32б). Дебитът на вентилатора (2.5 m^3/min) е избран достатъчно голям, за да гарантира, че всички пробници в тръбата (AG1-AG10) са изложени на една и съща торонова концентрация, а скоростта на обновяване на обема (50 пъти в минута) се приема за достатъчна, за да допуснем, че AG11 и AG12 са изложени на същата концентрация. Продължителността на тестовото тороново облъчване е 66 h, обемната активност на торон в контейнера е 474(47) kBq/m^3. След облъчването силициевият аерогел от всеки пробник е прехвърлен и измерен на течно-сцинтилационен анализатор RackBeta 1219. Чистата скорост на броене на всяка от пробите е проследена в продължение на 60 часа и са оценени чистите скорости на броене към момента на края на облъчването. Резултатите са дадени в Таблица VII.7 и показват, че чистите скорости на броене на пробниците в тръбата (AG1-AG10) съвпадат със средната стойност в рамките на ±2.3%, като техните вариации са изцяло в рамките на оценените неопределености. Освен това, пробникът AG11, който е пред тръбата и е перпендикулярен на въздушния поток, също съвпада добре със средната стой-



(а) *(б)*

Фигура VII.32: **а). Експериментална установка, използвана за оценка на повтаряемостта на резултатите на пробниците. б) Позициониране на вентилатора и тръбата с пробниците в калибровъчния обем. Допълнителни пробници са поставени пред и в близост до тръбата.**

Таблица VII.7: **Изследване на повтаряемостта на показанията на торонови пробници. Числата в скобите указват оценената неопределеност на ниво 1σ.**

Пробник	**Маса на аерогела,** g	**Чиста скорост на броене на единица маса аерогел към края на облъчването,** $s^{-1}g^{-1}$	**Разлика от средното,** %
AG 1	5.014(5)	6.44(26)	1.3%
AG 2	5.064(5)	6.24(22)	-1.9%
AG 3	5.054(5)	6.40(14)	0.6%
AG 4	4.914(5)	6.31(16)	-0.8%
AG 5	5.055(5)	6.43(16)	1.0%
AG 6	5.050(5)	6.51(18)	2.3%
AG 7	5.040(5)	6.21(21)	-2.3%
AG 8	5.042(5)	6.26(12)	-1.6%
AG 9	5.043(5)	6.37(19)	0.1%
AG 10	5.021(5)	6.44(20)	1.3%
AG 11	5.062(5)	6.48(25)	1.8%
AG 12	4.884(5)	6.22(14)	-2.2%
Средно по AG1-AG10:	**5.030**	**6.36**	
Стандартно отклонение:	**0.059**	**0.10**	
Отн. стандартно отклонение: (%)	**1.2 %**	**1.6 %**	

ност в рамките на оценената си неопределеност. Същото важи и за пробник AG12, който е зад тръбата. Тези резултати показват повтаряемост на метода от порядъка на $\pm 2.3\%$, което е отлична повтаряемост за оценка на хомогенността на ^{220}Rn при торонови калибрирания.

През май 2018 г., в рамките на европейския проект MetroRADON беше проведено калибриране по торон във френската референтна радонова камера BACCARA в IRSN, France [MetroRADON 2020]. Камерата BACCARA е цилиндър от неръждаема стомана с обем 1 m^3, към който е наличен референтен уред за първични измервания на торон [Sabot, Pierre и др. 2016]. Тя се използва за създаване на референтни условия с цел калибриране на измервателни устройства за радон и торон. По време на калибрирането по торон, четири уреда AlphaGuard и три уреда RAD7 бяха поставени в камерата и тяхната калибровка по торон беше проверена чрез сравнение с референтния уред.

За да се провери хомогенността на ^{220}Rn в BACCARA по време на калибрирането бяха използвани 12 пробника за торон със силициев аерогел (Фиг. VII.33а). Про-

дължителността на калибрирането е 48 h при обемна активност на ^{220}Rn в камерата от 46 kBq/m^3. За да се намали ефектът от евентуална нехомогенност на торонова-та концентрация по време на калибрирането, входовете през маркучите, през които уредите засмукват въздух бяха поставени възможно най-близо един до друг, до сте-пен да образуват точка за вземане на проби в камерата (Фиг. VII.33б). Пробници от силициев аерогел бяха поставени във всички части на камерата, опитвайки се да покрием горната част на камерата, пространството около точката за пробовземане на уредите и около и между детекторите.

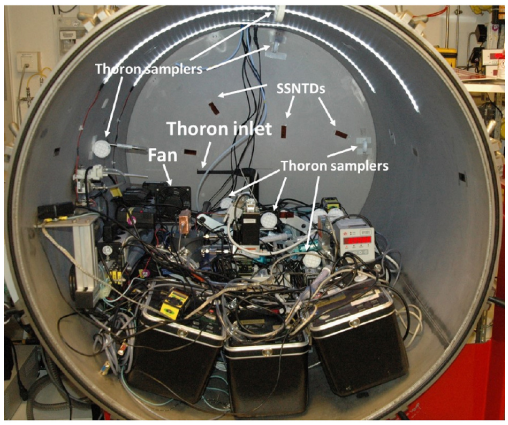
След края на облъчването, пробите от силициев аерогел бяха обработени, и ак-тивността в тях беше измерена с течно-сцинтилационен спектрометър Wallac Guardian LS в LNHB. Резултатите са показани в Таблица VII.8, като са нормирани спрямо референтната точка AT1 (Фиг. VII.33).

***Таблица VII.8:* Изследване на хомогенността с торонови пробници при калибриране в камерата BACCARA. Числата в скобите указват оценените неопределености (1 σ).**

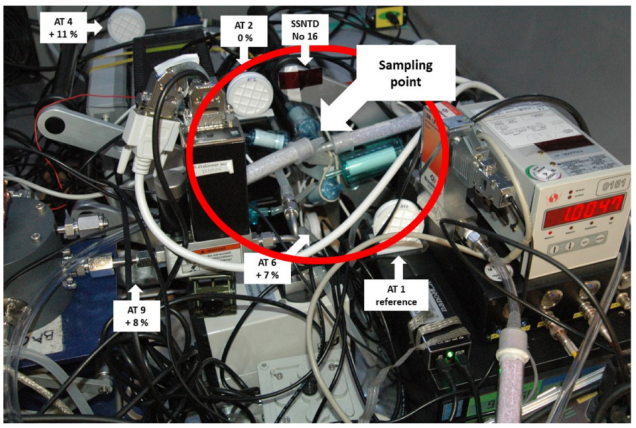
Пробник	Чиста скорост на броене, s^{-1}	Маса на аерогела в пробата, g	Масова скорост на броене, s^{-1}g^{-1}	Център (C)/ Стена (W)	Нормирано към AT1
AT1	108.2(17)	5.346(5)	20.24(32)	C	1.00
AT2	111.9(18)	5.546(5)	20.17(33)	C	1.00
AT3	139.1(20)	5.444(5)	25.56(37)	W	1.26
AT4	122.6(20)	5.471(5)	22.41(37)	C	1.11
AT5	169.6(24)	5.402(5)	31.39(44)	W	1.55
AT6	116.2(22)	5.361(5)	21.68(41)	C	1.07
AT7	179.2(26)	5.503(5)	32.57(48)	W	1.61
AT8	119.6(24)	5.550(5)	21.54(44)	W	1.06
AT9	119.5(26)	5.454(5)	21.91(47)	C	1.08
AT10	127.7(27)	5.550(5)	23.00(50)	C	1.14
AT11	125.8(29)	5.598(5)	22.47(51)	W	1.11

Резултатите в Таблица VII.8 показват, че разликите между концентрациите на ^{220}Rn на позиции „C“, които са групирани в центъра на камерата и са близо до точките на пробовземане на инструментите, не надвишават 14%. Наблюдават се, обаче, по-големи разлики за позиции „W“, далеч от центъра на камерата. Например, концентрациите на ^{220}Rn близо до горната стена на камерата (AT7) са до 61% по-високи от тези в центъра. Също така концентрацията на торон близо до стените на камерата е по-висока от тази в референтната точка (вж. например, AT4, AT5, AT11 и AT7 на Фиг. VII.33в). Концентрацията на ^{220}Rn под инструментите (AT8) също е по-висока от тази в референтната точка. Като цяло, изглежда, че концентрацията на ^{220}Rn близо до точката за вземане на проби на инструментите е хомогенна, но има обеми в камерата близо до стените, входната точка на торона и пред вентилатора, където се наблюдават много по-високи концентрации на ^{220}Rn.

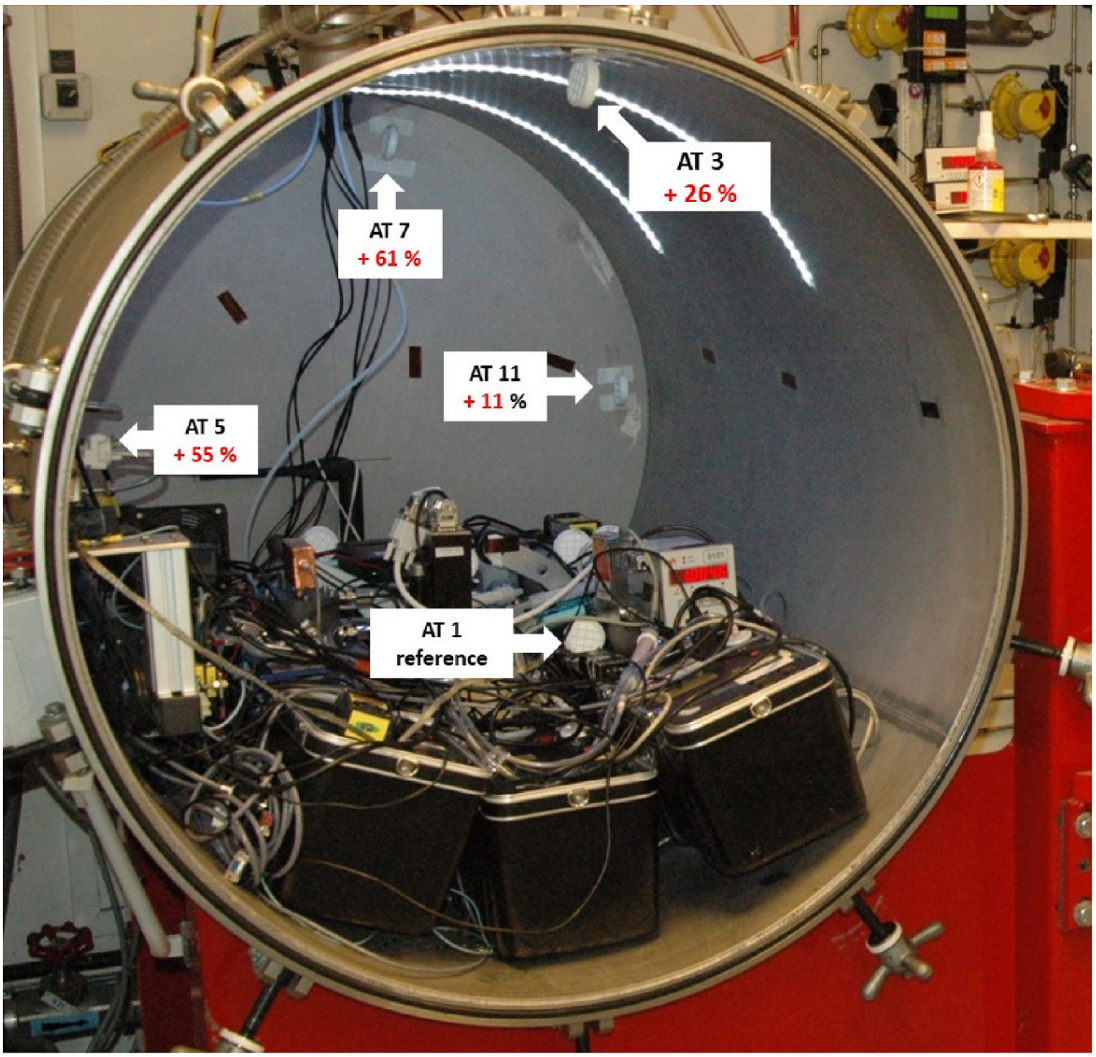
Резултатите от това изследване показаха, че предложеният метод за контрол на хомогенността на торон е много удачен. Освен в нашата лаборатория в СУ, методът беше възприет и приложен и в Агенцията за радиационна и ядрена безопасност на Финландия (STUK) [Turtiainen и Dehqanzada 2020]. Подробно описание на метода е публикувано в [K. Mitev, P. Cassette, D. Pressyanov и др. 2020].



(а)



(б)



(в)

Фигура VII.33: **а). Разположение на уредите и тороновите пробници при калибрирането в BACCARA. Тръбата през която се вкарва въздух с ^{220}Rn е насочена директно към вентилатор вляво на камерата. б) Точката на пробовземане, в която се събират всички смукателни входове на изследваните инструменти. в) Резултати от контрол на хомогенността с тороновите пробници.**

There are no solved problems; there are only problems that are more or less solved.

Henri Poincaré

Глава VIII

Заключение

Изследванията в настоящата дисертация са посветени на развитието на сцинтилационни методи за измерване на радиоактивни благородни газове (РБГ), преди всичко радон и торон. Водещата идея е да се използват специфичните свойства на органичните сцинтилатори и полимерите: способността на първите да позволяват разделяне на частиците по формата на импулса и способността на вторите да абсорбират и концентрират РБГ. Основните въпроси бяха дали тези свойства могат да бъдат използвани поотделно и в комбинация и дали откриват нови възможности за сцинтилационни измервания. Отговорът на тези въпроси изискваше и солидна метрологична основа, поради което част от работата е посветена на абсолютното измерване на активност и на проследимостта на резултатите. Получените резултати дават основание за положителен отговор, с относително ясно очертани граници на приложимост. Изследвани са поликарбонати, търговски и новосинтезирани пластмасови сцинтилатори и сцинтилиращи микросфери, както и абсорбцията на РБГ в тях. Предложените методи са проверени в лабораторни условия, а когато това представляваше интерес, и на терени с повишени концентрации на радон.

В изследванията, свързани с измерването на радон чрез разделяне по форма на импулса, стандартните пластмасови сцинтилатори показаха, че принципът „една среда, която едновременно концентрира и детектира радона“ работи, но и че възможностите им са ограничени. Разработването и охарактеризирането, в международно сътрудничество с изследователи от LCAE, на пластмасов сцинтилатор със свойства, сравними с тези на най-добрите течни сцинтилатори, преодоляват това ограничение. Те отварят пътя към компактни спектрометрични детектори с нисък фон, които слабо се влияят от околното гама-лъчение. С новия сцинтилатор PSDplastic практически не се наблюдава прехвърляне на импулси между α- и β-канала, а енергийната му разделителна способност остава непроменена в продължение на шест години. Разработеният на негова основа спирален сцинтилатор е защитен с патент във Франция и чрез WIPO. Отново в международно сътрудничество бяха проведени и пилотни експерименти с други сцинтилиращи материали за измерване на радон, например на

основата на метал-органични скелетни структури (Metal-Organic Frameworks, MOFs) и неорганични кристали. Резултатите не бяха еднозначни и затова не са включени в дисертацията.

По отношение на абсорбцията на РБГ в полимери изследванията потвърдиха, че предложеният по-рано от D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009 абсорбционен модел с два параметъра, характеризиращи дължината на дифузия и разтворимостта в материала, описва добре поведението на РБГ в полимерите. Затова той може да служи като надеждна основа за проектиране на методи за пробовземане и измерване, особено в съчетание с течносцинтилационни измервания. Последните предлагат редица предимства: висока ефективност за детектиране, възможност десорбцията да се проследява, без газът да напуска пробата по време на измерването, и др. Резултатите показаха също, че абсорбционните свойства се различават силно между материалите. Например разтворимостта на ^{222}Rn от въздух в поликарбоната Makrofol® N надхвърля 100, докато в пластмасовите сцинтилатори тя е около 10. Същевременно тези свойства не се определят само от химичния състав на полимера, а зависят съществено от неговата структура и начина на получаване. Така например новосинтезираните сцинтилатори на поликарбонатна основа не показаха очакваното повишаване на абсорбционната способност. Това е урок, който има значение при всеки опит да се създават нови материали с предварително зададени абсорбционни свойства.

В практически план комбинирането на поликарбонатния метод със сцинтилационни измервания доведе до набор от методи с различна чувствителност и предназначение. Те обхващат измервания във вода и в почвен газ, както и приложения за калибриране на компактдискове и за несмутено определяне на дълбочинния профил на радона в почвата. Общото между тях е, че са сравнително евтини, позволяват едновременни измервания в много точки и са прости и бързи за прилагане със сцинтилационни анализатори. Създадени са също преносим детектор за непрекъснат мониторинг на радон в почвен газ и метод за контрол на хомогенността при калибриране по торон. Част от предложените методи вече се използват и от други лаборатории. Например методът за контрол на хомогенността на торона при калибриране е приложен и от финландския регулаторен орган STUK.

Създаването на система за абсолютно измерване на активност и нейното международно валидиране направи възможно много от останалите изследвания да се провеждат с проследими и количествено обосновани резултати. В методичен план това е важна предпоставка не само за описаните тук изследвания, но и за настоящата и бъдещата работа в тази област у нас. Резултатите на системата TDCR-SU съвпаднаха с тези на първичния еталон на LNHB в рамките на неопределеностите, а резултатът ни за активност на ^{3}H в ключовото сравнение (CCRI(II)-K2.H-3), организирано под егидата на CCRI(II) към Международното бюро за мерки и теглилки

(BIPM), е съвместим с референтната стойност.

Като цяло изследванията показват, че органичните сцинтилатори и полимерите са не просто среда за детектиране, а градивен елемент, около който може да се изгради цял клас методи за сцинтилационни измервания на РБГ. Предизвикателство остават предимно технологичните задачи, като създаването на проточни монитори за РБГ и разработването на алгоритми за анализ на данните от сцинтилационните детектори в реално време (включително с методи на изкуствения интелект). Методичната основа за тяхното решаване обаче в голяма степен вече е налице.

Съвременните експериментални изследвания по правило изискват колективни усилия и тази дисертация не прави изключение. Щастлив съм и съм много благодарен, че в рамките на тези изследвания имах късмета и възможността да работя с колеги от ФзФ на СУ, LNHB и LCAE (CEA, Université Paris-Saclay, Франция), Yantel LLC (САЩ), Университета в Барселона (Испания) и STUK (Финландия). Без тези сътрудничества тази работа нямаше да бъде възможна. Радвам се също, че описаните тук изследвания бяха предмет на 10 дипломни работи на студенти от ФзФ на СУ и положиха основите за бъдещи изследвания в 2 докторски дисертации. Резултатите от изследванията са публикувани в 15 статии в реферирани списания с импакт фактор, в глава от монография на издателство Springer и в 3 доклада от международни конференции.

Развитие след изследванията, описани в тази дисертация

Впоследствие изследванията в областта на абсолютните измервания на активност се разшириха допълнително, с акцент върху увеличаването на броя на радионуклидите, които можем да стандартизираме, и върху повишаването на точността на TDCR метода [Chavdar Dutsov 2021; C. Dutsov, P. Cassette и др. 2020; Sabot, C. Dutsov, P. Cassette, K. Mitev и др. 2024; Todorov, P. Cassette, V. Jordanov и др. 2025]. Създаването на действаща TDCR система за абсолютно измерване на активност във ФзФ на СУ се отрази положително на редица направления в изследователската ни дейност, като си заслужава да се отбележи, че:

- ⊙ TDCR-SU даде възможност за абсолютно измерване на активност на ^{3}H, ^{14}C и ^{222}Rn, чрез което се създаде верига на проследимост на измерванията на активност. На практика всички течносцинтилационни и гама-спектрометрични измервания на активност на ^{222}Rn във ФзФ на СУ понастоящем са проследими до еталонен източник, стандартизиран с TDCR-SU [Chavdar Dutsov 2021]. В сътрудничество с колеги от LNHB TDCR измерванията бяха включени като основен елемент в новосъздадения първичен еталон за активност на радон във води [K. Mitev, Sabot, Pierre и др. 2023; Sabot, P. Cassette и др. 2025];

- ⊙ Впоследствие в LNHB и във ФзФ на СУ бяха разработени и въведени в употреба още TDCR-броячи, с което се разшири обхватът и качеството на измерванията

[Sabot, C. Dutsov, P. Cassette и K. Mitev 2022]. В последните години бяха създадени и Комптънови-TDCR броячи, чрез които освен абсолютни измервания може да се изследва и светлинният отклик на органичните сцинтилатори [Sabot, C. Dutsov, P. Cassette, K. Mitev и др. 2024; Todorov, P. Cassette, V. Jordanov и др. 2025];

- ⊙ Бяха предложени методи за оценка на случайните съвпадения в TDCR измерванията [C. Dutsov, P. Cassette и др. 2020], каквито са необходими [C. Dutsov, Sabot и др. 2022], а до този момент не бяха налични. Тези методи се оказаха важни за коректното определяне на активността и периода на полуразпадане чрез TDCR измервания и се препоръчват за използване от първичните метрологични лаборатории [Kossert и др. 2025];

- ⊙ Бяха предложени нови техники в рамките на течносцинтилационните измервания, като взаимно-корелационните измервания и тяхното приложение за измерване на активност [K. Mitev, C. Dutsov, P. Cassette и др. 2021]. Беше изследвано приложението на nanoTDCR в практически задачи като стандартизацията на изотопи за медицината и др. [V. Jordanov и др. 2020].

Паралелно на изследвания на полимерите в последното десетилетие бе постигнат голям напредък в ядрената електроника, което доведе до поява на пазара на евтини и чувствителни електронни детектори за радон във въздух, базирани главно на импулсни йонизационни камери. Този тип измервания и възможностите, които те предоставят, също бяха обект на обстойни експериментални изследвания [вж. например: K. Mitev, Georgiev, Dimitrova, Todorov и др. 2022; Dimitrova, Georgiev, K. Mitev, Todorov и др. 2023; Dimitrova, Georgiev, Todorov и др. 2024; Dimitrova, J. Wasikiewicz и др. 2025; K. Mitev, Todorov и др. 2026], но не са включени в настоящата дисертация.

> The scientist does not study nature because it is useful; he studies it because he delights in it, and he delights in it because it is beautiful.
>
> Henri Poincaré

Приноси

Дисертацията е резултат от изследвания върху съчетаването на сцинтилационните свойства на органичните сцинтилатори с високата абсорбционна способност на някои полимери за разработване на методи за сцинтилационно измерване на радон и други радиоактивни благородни газове (РБГ). Идеята да се опита такова съчетаване е предложена от мен и голяма част от изследванията в това направление бяха проведени с водещо мое участие. Част от експерименталните изследвания бяха проведени от студенти във ФзФ под мое ръководство, в рамките на техните дипломни работи. Тъй като съчетаването на PSD и абсорбционните свойства бе относително нов подход, наложи се да се разработят и подходящи експериментални системи, които да осигурят необходимата за такъв тип изследвания точност. Приносите могат да бъдат обособени в четири направления: метрология на течносцинтилационните измервания, охарактеризиране на сцинтилационните и абсорбционните свойства на материалите, нови методи за измерване и приложения и устройства.

Метрология на течносцинтилационните измервания

1. Разработена е TDCR-SU — система за абсолютни измервания на радиоактивност чрез течносцинтилационни измервания по метода на отношението на тройните към двойните съвпадения (TDCR). Работата ѝ е валидирана чрез билатерално сравнение с френския първичен еталон RCTD1 в LNHB и чрез успешно участие в ключово сравнение по абсолютно измерване на ^{3}H във вода (CCRI(II)-K2.H-3), организирано под егидата на CCRI(II) към Международното бюро за мерки и теглилки (BIPM). С това на практика е установена верига на проследимост при течносцинтилационните измервания на радиоактивност.

2. Разработени са детекторни системи за изследване на свойствата за разделяне по форма на импулса (PSD) на органични сцинтилатори и са предложени формули за описание на формата на пиковете в α-спектрите на пластмасови сцинтилатори при PSD измервания на абсорбиран в тях ^{222}Rn в равновесие с КПР.

3. Установено е, че тънки фолиа от поликарбонат Makrofol® N се разтварят на-

пълно в течносцинтилационен коктейл на толуенова основа. Показано е, че това позволява да се определи по TDCR метода активността на ^{222}Rn, абсорбирана във фолиото, с относителна стандартна неопределеност по-малка от 0.5 %. По този начин е демонстрирана приложимост на TDCR метода за изследване на абсорбционните свойства за ^{222}Rn на такъв тип материали.

Охарактеризиране на абсорбционните и сцинтилационните свойства на материалите

1. Охарактеризирани са нови пластмасови сцинтилатори, разработени специално за α/β разделяне по форма на импулса в лабораторията LCAE (CEA, Université Paris-Saclay, Франция). Оценени са PSD свойствата им и са измерени разтворимостта и дължината на дифузия на радон в тях. Показано е, че с новия сцинтилатор практически не се наблюдава прехвърляне на импулси между α- и β-канала и енергийната му разделителна способност остава непроменена в продължение на шест години. Изследвани са и PSD свойствата на нов спираловиден пластмасов сцинтилатор за мониторинг на активността във въздух в проточен режим, който е патентован във Франция и чрез WIPO.

2. Проведено е систематично изследване на сцинтилационните (PSD) и абсорбционните свойства за ^{222}Rn на пластмасови сцинтилатори за обща употреба EJ-212 и BC-400. Установено е, че PSD свойствата им са умерени, а енергийната им разделителна способност за α-частици е сравнима с тази на течните сцинтилатори. Определени са дължините на дифузия и разтворимостта на ^{222}Rn в тях и е показано, че те концентрират ^{222}Rn от въздуха като поликарбонатите, но с по-малка разтворимост ($K \approx 10$).

3. Определени са дължините на дифузия и разтворимостите на ^{85}Kr, ^{131m}Xe и ^{222}Rn в поликарбонати Makrofol® N и Makrofol® DE и предложеният по-рано от D. Pressyanov, K. Mitev, Georgiev и Dimitrova 2009 модел за описание на дифузията на РБГ в полимерни образци е потвърден с точни течносцинтилационни измервания. Анализирана е зависимостта им от размера на атома на дифундиращия РБГ.

4. Определени са абсорбционните и сцинтилационните свойства на полистиренови сцинтилиращи микросфери за измерване на радон. Показано е, че те концентрират радон в обема си и могат да се използват за пробовземане на ^{222}Rn от въздух и вода. Идентифицирана е необходимостта от оптимизиране на геометрията на измерване с оглед минимизиране на оптичното гасене и е показано как това може да се направи.

5. Охарактеризирани са полимерни сцинтилатори на поликарбонатна и смесена (полистирен/поликарбонат) основа, синтезирани в Университета на Барселона, Испания. Показано е, че въпреки че поликарбонатни микросфери и фолиа могат да бъдат синтезирани, то микросферите не са сферични, а фолиата имат мехурчета и нехомогенности и теоретично очакваното увеличение на абсорбционния капацитет за ^{222}Rn при поликарбонатните сцинтилатори не се потвърждава експериментално. Този резултат показва, че абсорбцията зависи не само от състава на полимера, но и от начина на получаването му и от физичните му характеристики (порьозност, кристалинност, степен на омрежване, добавки).

Нови методи за измерване на радон и други РБГ

1. Предложен е метод за измерване на радон, основан на абсорбция в пластмасови сцинтилатори. Показано е, че широко използвани сцинтилатори (BC-400, EJ-200 и др.) абсорбират ^{222}Rn в обема си и позволяват частично α/β разделяне по форма на импулса, което съществено увеличава съотношението сигнал/шум и чувствително намалява минималните детектируеми активности. Предложени са концепции за пасивни и активни радонови детектори, работещи на този принцип.

2. Предложен е метод за измерване на концентрации на ^{222}Rn чрез директно сцинтилационно измерване на поликарбонатни гранули. Методът е приложим при големи обемни активности на ^{222}Rn, например при *a posteriori* калибриране на компакт дискове за ретроспективни измервания на радон и при измервания на радон в почвен газ. Позволява едновременни измервания в много точки с бързо получаване на резултати, евтин е и практически не генерира отпадък.

3. Предложен е чувствителен метод за измерване на активността на РБГ, абсорбирани в поликарбонатни гранули, чрез течносцинтилационни измервания. Показано е, че поликарбонатните материали не поглъщат сцинтилационната светлина, че откликът на спектрометрите е линеен спрямо количеството поликарбонат и че ефективността на регистрация е постоянна през първите 30 часа след приготвянето на пробите. Оценените минимално детектируеми обемни активности са достатъчни за измервания на ^{222}Rn във вода и почвен газ, а методът е приложим и за технологичен мониторинг на РБГ в ядрени съоръжения. Предложен е също и подход базиран на сцинтилационни измервания на поликарбонатен прах за измерване на ^{222}Rn от околната среда. Чувствителността е над 13 пъти по-добра от директното сцинтилационно измерване на поликарбонатни гранули, което позволява минимално детектируеми концентрации на радон във въздух от порядъка на 60 Bq/m^3.

Приложения и устройства

1. Предложен е метод за измерване на дълбочинния профил на концентрацията на ^{222}Rn в почвен газ с висока пространствена разделителна способност, който се основава на абсорбция в поликарбонатни фолиа Makrofol® N и не изисква вземане на проби от почвения газ и затова не нарушава разпределението на радона в дълбочина. Приложимостта му е демонстрирана в пилотни експерименти в райони с високи концентрации на радон в почвения газ.

2. Разработен е преносим детектор за мониторинг на радон в почвен газ, основан на PSD измервания с пластмасови сцинтилатори, с оптимизирани хардуерни параметри, сцинтилационна и анализаторна част за най-добро α/β разделяне. Функционалността му е демонстрирана в пилотни експерименти.

3. Предложен е експериментален метод за оценка на хомогенността на ^{220}Rn при калибриране, основан на течносцинтилационно измерване на дъщерните продукти на ^{220}Rn, уловени в силициев аерогел. Възпроизводимостта на метода е по-добра от 2 %, а той е приложен успешно за тестване на тороновата хомогенност в три калибровъчни камери в Европа. Резултатите подчертават значението на контрола на хомогенността при калибриране по ^{220}Rn.

Публикации във връзка с дисертацията

В реферирани списания с импакт фактор

1. Mitev, Krasimir (2016). "*Measurement of ^{222}Rn by absorption in plastic scintillators and alpha/beta pulse shape discrimination*". Applied Radiation and Isotopes 110, pp. 236–243. DOI: 10.1016/j.apradiso.2016.01.027.

2. Mitev, K., Cassette, P., Jordanov, V., Liu, H.R., Dutsov, C., (2017). "*Design and performance of a miniature TDCR counting system*". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 314(2), pp. 583–589. DOI: 10.1007/s10967-017-5451-3.

3. Mitev, K., Dutsov, C., Georgiev, S., Tsankov, L., Boshkova, T., (2017). "*Study of ^{222}Rn Absorption and Detection Properties of EJ-212 and BC-400 Plastic Scintillators*", IEEE Transactions on Nuclear Science 64 (6), pp. 1592–1598. DOI: 10.1109/TNS.2017.2699041.

4. Mitev, K., Cassette, P., Georgiev, S., Dimitrova, I., Sabot, B., Boshkova, T., Tartès, I., Pressyanov, D., (2016). "*Determination of ^{222}Rn absorption properties of polycarbonate foils by liquid scintillation counting. Application to ^{222}Rn measurements*", Applied Radiation and Isotopes 109, pp. 270–275. DOI: 10.1016/j.apradiso.2015.11.047.

5. Mitev, K., Cassette, P., Tartès, I., Georgiev, S., Dimitrova, I., Pressyanov, D. (2018). "*Diffusion lengths and partition coefficients of ^{131m}Xe and ^{85}Kr in Makrofol N and Makrofol DE polycarbonates*", Applied Radiation and Isotopes 134, pp. 269-274. DOI: 10.1016/j.apradiso.2017.07.023.

6. Mitev, K., Dimitrova, I., Tarancón, A., Pressyanov, D., Tsankov, L., Boshkova, T., Georgiev, S., Sekalova, R., García, J.F., (2016). "*Pilot Study of the Application of Plastic Scintillation Microspheres to Rn-222 Detection and Measurement*", IEEE Transactions on Nuclear Science 63(2), pp. 1209–1217. DOI: 10.1109/TNS.2016.2530857.

7. Pelay, E., Tarancón, A., Mitev, K., Dutsov, C., Georgiev, S., Tsankov, L., García, J.F., (2017). "*Synthesis and characterisation of scintillating microspheres made of polystyrene/polycarbonate for ^{222}Rn measurements", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 314(2), pp. 637–649.*
DOI: 10.1007/s10967-017-5488-3.

8. Merin, R., Tarancon, A., Mitev, K., Georgiev, S., Dutsov, C., Bagan, H., Garcia, J. F., (2019). "*Evaluation of synthesis conditions for plastic scintillation foils used to measure alpha- and beta- emitting radionuclides", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 319(1), pp. 135–145.*
DOI: 10.1007/s10967-018-6341-z.

9. Mitev, K., Zhivkova, V., Pressyanov, D., Georgiev, S., Dimitrova, I., Gerganov, G., Boshkova, T., (2014). "*Liquid scintillation counting of polycarbonates: A sensitive technique for measurement of activity concentration of some radioactive noble gases*", Applied Radiation and Isotopes 93, pp. 87-95. DOI: 10.1016/j.apradiso.2014.01.021.

10. Mitev, K., Georgiev, S., Dimitrova, I., Pressyanov, D., (2016). "*Application of scintillation counting using polycarbonates to radon measurements*", Radiation Measurements 92, pp. 32-38 DOI: 10.1016/j.radmeas.2016.06.005.

11. Mitev, K., Georgiev, S., Pressyanov, D., Dimitrova, I., Zhivkova, V., Boshkova, T., (2014). "*A high-sensitivity method for the measurement of ^{222}Rn based on liquid scintillation counting of polycarbonate powder*", Radiation Protection Dosimetry 160, pp. 188-191 DOI: 10.1093/rpd/ncu075.

12. Mitev, K., Dutsov, Ch., Georgiev, S., Boshkova, T., Pressyanov, D., (2019). "*Unperturbed, high spatial resolution measurement of Radon-222 in soil-gas depth profile*", Journal of Environmental Radioactivity 196, pp. 253-258
DOI: 10.1016/j.jenvrad.2018.01.019.

13. Mitev, K., Cassette, P., Pressyanov. D., Georgiev, S., Dutsov, Ch., Michielsen, N., Sabot, B., (2020). "*Methods for the experimental study of ^{220}Rn homogeneity in calibration chambers*", Applied Radiation and Isotopes 165, p. 109259
DOI: 10.1016/j.apradiso.2020.109259.

14. Todorov, V., Georgiev, S., Hamel, M., Dutsov, C., Sabot, B., Dimitrova, I., Mitev, K. (2024). "*Evaluation of radon absorption and detection properties of a plastic scintillator developed for PSD measurements*", Measurement 231, p. 114554
DOI: 10.1016/j.measurement.2024.114554.

15. Hamel, M., Sabot, B., Dutsov, C., Bertrand, G.H.V., Mitev, K. (2021). "*Tuning the decay time of liquid scintillators*", Journal of Luminescence 235, p. 118021
DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118021.

В глави от монографии, патенти и др.

1. Mitev, K., Cassette, P. *Radioactive Noble Gas Detection and Measurement with Plastic Scintillators*. In: Hamel, M. (ed), *Plastic Scintillators*. Topics in Applied Physics, vol 140. Springer, 2021. DOI: 10.1007/978-3-030-73488-6_11.

2. Hamel, M., Woo, R., Sabot, B., Mitev, K. *French Patent FR3133238: Scintillateurs plastiques discriminant les rayons alpha des rayons bêta émis par un milieu radioactif et procédé pour discriminer les rayons alpha des rayons bêta utilisant ces scintillateurs*. March 2022. https://data.inpi.fr/brevets/FR3133238.

3. Hamel, M., Woo, R., Sabot, B., Mitev, K. *WIPO Patent WO2023166261: Plastic scintillators discriminating between alpha radiation and beta radiation emitted by a radioactive medium and method for discriminating between alpha radiation and beta radiation using said scintillators*. February 2023. https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2023166261

В сборници с доклади от конференции

1. Mitev, K., Tsankov, L., Mitev M., Dutsov, C., Georgiev, S., Kolev, T., Markov, N., Todorov, T. (2017). *"Design and Tests of a Detector for ^{222}Rn in Soil-gas Measurements based on ^{222}Rn Absorbing Scintillating Polymers"*, Proceedings of the 2017 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC) DOI: 10.1109/NSSMIC.2017.8532818.

2. Mitev, K., Dutsov, C., Tsankov, L., Georgiev, S., Mitev, M., Markov, N., Todorov, T., (2018). *"Design and Field Tests of Scintillation Spectrometer for Continuous Radon in Soil-gas Monitoring"*, Proceedings of the 2018 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC) DOI: 10.1109/nssmic.2018.8824288.

3. Mitev, K., Jordanov, V., Hamel, M., Dutsov, C., Georgiev, S., Cassette, P. (2018). *"Development of a portable scintillation spectrometer with alpha-/beta- and neutron-/gamma- pulse-shape discrimination capabilities"*, Proceedings of the 2018 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC) DOI: 10.1109/NSSMIC.2018.8824692.

Библиография

Abbady, A. G. E., M. A. M. Uosif и A. El-Taher (2004). "Indoor radon measurement with the Lucas cell technique". В: *Applied Radiation and Isotopes* 60.6, с. 971—975. DOI: 10.1016/j.apradiso.2004.01.004.

Adyasari, D., N. Dimova, H. Dulai, B. Gilfedder, I. Cartwright, T. McKenzie и P. Fuleky (2023). "Radon-222 as a groundwater discharge tracer to surface waters". В: *Earth-Science Reviews* 238, с. 104321. DOI: https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104321.

Akkoyun, S. и et al (2012). "AGATA—Advanced GAmma Tracking Array". В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* 668, с. 26—58. ISSN: 0168-9002. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.11.081.

Alkaa, A., K. Mitev и P. Segur (2007). "A fast technique for Monte Carlo simulation of the process of gas multiplication in cylindrical proportional counters". В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* 580.1, с. 161—164. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.05.074.

Altic, N. A. (апр. 2014). *Pilot study report for radon exhalation measurements*. Final report. Oxford, UK: Oak Ridge Associated Universities.

Amgarou, K., L. Font, D. Albarracín, C. Domingo, F. Fernańdes и C. Baixeras (2001). "Semi-automatic Evaluation System for Nuclear Track Detectors Applied to Radon Measurements." В: *Rad. Meas.* 33, с. 203—209.

Angelova, A., N. Chobanova, B. Kunovska, D. Djunakova, K. Ivanova и Z. Stojanovska (2023). "Radon exposure in kindergartens in one Bulgarian district". В: *Nukleonika* 68.2, с. 51—56. DOI: 10.2478/nuka-2023-0007.

Arias, H., D. Palacois, L. Sajó-Bohus и T. Viloria (2005). "Alternative Procedure for LR-115 Chemical Etching and Alpha Tracks Counting." В: *Rad. Meas.* 40, с. 357—362.

Azimi-Garakani, D. (1984). "Intercomparison of Automatic Fission Track Counting Systems." В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 225, с. 101—103.

Bagán, H, A Tarancón, G Rauret и J F García (февр. 2011). "Radiostrontium separation and measurement in a single step using plastic scintillators plus selective extractants. Application to aqueous sample analysis". en. В: *Anal. Chim. Acta* 686.1-2, с. 50—56.

Bagán, H., S. Hartvig, A. Tarancón, G. Rauret и J.F. García (2009). “Plastic vs. Liquid Scintillation for 14C radiotracers determination in high salt matrices”. В: *Analytica Chimica Acta* 631.2, с. 229—236. ISSN: 0003-2670. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.10.036.

Bagán, H., A. Tarancón, G. Rauret и J. F. García (2010). “Alpha/beta pulse shape discrimination in plastic scintillation using commercial scintillation detectors”. В: *Anal. Chim. Acta* 670, с. 11—17. DOI: 10.1016/j.aca.2010.04.055.

Baker, R. и B.T. Low (2014). “Gas Separation Membrane Materials: A Perspective”. В: *Macromolecules* 47.20, с. 6999—7013. DOI: 10.1021/ma501488s.

Barrera, J., A. Tarancon, H. Bagan и J.F. Garcia (2016). “A new plastic scintillation resin for single-step separation, concentration and measurement of technetium-99”. В: *Analytica Chimica Acta* 936, с. 259—266. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.07.008.

Bateman, Harry (1910). “The solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations”. В: *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 15, с. 423—427.

Bé, M.-M., V. Chisté, C. Dulieu, M.A. Kellett, X. Mougeot, A. Arinc, V.P. Chechev, N.K. Kuzmenko, T. Kibédi, A. Luca и A.L. Nichols (2016). *Monographie BIPM-5: Table of Radionucleides*. Т. 8. ISBN-13: 978-92-822-2264-5. France: Bureau International des Poids et Mesures. URL: https://www.bipm.org/en/publications/monographies.

Berger, M. J., J. S. Coursey, M. A. Zucker и J. Chang (2005). *ESTAR, PSTAR, and ASTAR: Computer Programs for Calculating Stopping-Power and Range Tables for Electrons, Protons, and Helium Ions (version 1.2.3)*. Online database, accessed August 20, 2026. Gaithersburg, MD. DOI: 10.18434/T4NC7P.

Bertrand, G., M. Hamel, S. Normand и F. Sguerra (2015). “Pulse shape discrimination between (fast or thermal) neutrons and gamma rays with plastic scintillators: State of the art”. В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 776, с. 114—128. ISSN: 0168-9002. DOI: 10.1016/j.nima.2014.12.024.

BIPM (2018). *BIPM key compariosn CCRI(II)-K2.H-3.2018. Measurement of activity concentration of the same solution of tritiated water*. https://www.bipm.org/kcdb/comparison?id=1638.

Birkholz, W., M. Steinert, P. Stöbe, S. Stetsenko и V. Perelygin (1988). “Computer-aided Evaluation of SSNTD.” В: *Nucl. Tracks Rad. Meas.* 15, с. 281—285.

Birks, J. B. (1964). *The Theory and Practice of Scintillation Counting*. Oxford: Pergamon Press.

Blanc, D., F. Cambou и Y. G. de Lafond (1962). “Kinetics of the fast component of scintillation in a pure organic medium. Application to anthracene”. В: *Comptes rendus de l’Académie des sciences* 254, с. 3187—3189.

Blanc, Daniel, Francis Cambou и Yann Gervais de Lafond (1964). “Étude cinétique de la scintillation dans les cristaux organiques purs”. В: *Journal de Physique* 25.3, с. 319—325. DOI: 10.1051/jphys:01964002503031900.

Bollinger, L. M. и G. E. Thomas (септ. 1961). “Measurement of the Time Dependence of Scintillation Intensity by a Delayed-Coincidence Method”. В: *Review of Scientific Instruments* 32.9, с. 1044—1050. DOI: 10.1063/1.1717610.

Bortels, G. и P. Collaers (1987). “Analytical function for fitting peaks in alpha-particle spectra from Si detectors”. В: *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes* 38.10, с. 831—837. ISSN: 0883-2889. DOI: https://doi.org/10.1016/0883-2889(87)90180-8.

Bosworth, N. и P. Towers (септ. 1989). “Scintillation proximity assay”. В: *Nature* 341.6238, с. 167—168.

Bouchard, J. и P. Cassette (2000). “MAC3: an electronic module for the processing of pulses delivered by a three photomultiplier liquid scintillation counting system”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 52.3, с. 669—672. DOI: https://doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00228-6.

Boukhair, A., A. Haessler, J. C. Adloff и A. Nourreddine (2000). “New Code for Digital Imaging System for Track Measurements.” В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 160, с. 550—555.

Boyer, B. и M.C. Lépy (2025). “ACORES, a software for fitting efficiency calibration curves including correlations”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 226, с. 112198. ISSN: 0969-8043. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2025.112198.

Broda, R., P. Cassette и K. Kossert (авг. 2007). “Radionuclide metrology using liquid scintillation counting”. В: *Metrologia* 44.4, S36. DOI: 10.1088/0026-1394/44/4/S06.

Brooks, F. D., R. W. Pringle и B. L. Funt (юни 1960). “Pulse Shape Discrimination in a Plastic Scintillator”. В: *IRE Transactions on Nuclear Science* 7.2/3, с. 35—38. DOI: 10.1109/tns2.1960.4315733.

Brooks, F.D. (1959). “A scintillation counter with neutron and gamma-ray discriminators”. В: *Nuclear Instruments and Methods* 4.3, с. 151—163. DOI: https://doi.org/10.1016/0029-554X(59)90067-9.

Bruno, R. C. (1983). “Sources of Indoor Radon in Houses: A Review”. В: *Journal of the Air Pollution Control Association* 33.2, с. 105—109. DOI: 10.1080/00022470.1983.10465550. URL: https://doi.org/10.1080/00022470.1983.10465550.

Burnham, K. P. и D. R. Anderson (2007). *Model Selection and Multimodel Inference: A Practical Information-Theoretic Approach*. 2-е изд. Springer. ISBN: 0387953647.

C-NRPP (2026). *Canadian National Radon Proficiency Program: Consumer-Grade Electronic Radon Monitors*. URL: https://c-nrpp.ca/consumer-grade-electronic-radon-monitors/.

Capogni, Marco и Pierino De Felice (ноем. 2014). “A prototype of a portable TDCR system at ENEA”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 93, с. 45—51. DOI: 10.1016/j.apradiso.2014.03.021.

Carmona, Marco A и Kimberlee J Kearfott (2019). “Intercomparison of Commercially Available Active Radon Measurement Devices in a Discovered Radon Chamber.” В: *Health Phys.* 116.6, с. 852—861. DOI: 10.1097/HP.0000000000001047.

Cassette, P, A Arinc, M Capogni, P De Felice, C Dutsov, R Galea, E Garcia-Toraño, K Kossert, J Liang, K Mitev, O Nähle, Y Nedjadi, P Oropesa Verdecia, M Takács и T Ziemek (ян. 2020). “Results of the CCRI(II)-K2. H-3 key comparison 2018: measurement of the activity concentration of a tritiated-water source”. В: *Metrologia* 57.1A, с. 06004. DOI: 10.1088/0026-1394/57/1A/06004.

Cassette, P. (2015). *Private communication.*

— (2017). *Detection efficiency calculation for pure-beta radionuclides, program with short tutorial.* http://www.nucleide.org/ICRM_LSCWG/icrmsoftware.htm. LNHB.

Cassette, P. и P. Do (2008). “The Compton source efficiency tracing method in liquid scintillation counting: A new standardization method using a TDCR counter with a Compton spectrometer”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 66.6-7, с. 1026—1032. DOI: 10.1016/j.apradiso.2008.02.062.

Cassette, P., M. Sahagia, L. Grigorescu, M. C. Lépy и J. L. Picolo (окт. 2006). “Standardization of ^{222}Rn by LSC and comparison with α- and γ-spectrometry”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 64.10-11, с. 1465—1470. DOI: 10.1016/j.apradiso.2006.02.068.

Cassette, P., V. Todorov, B. Sabot, S. Georgiev и K. Mitev (2023). “Uncertainties in TDCR measurement revisited: Contribution of optical effects”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 201, с. 110992. ISSN: 0969-8043. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.110992.

Cassette, P. и R. Vatin (1992). “Experimental evaluation of TDCR models for the 3 PM liquid scintillation counter”. В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 312.1, с. 95—99. DOI: https://doi.org/10.1016/0168-9002(92)90135-Q.

Chambaudet, A., D. Fellmann, M. Fromm и D. Klein (1988). “Counting in Plastic Track Detectors During Routine Work.” В: *Nucl. Tracks Rad. Meas.* 15.1-4, с. 287—290.

Chambers, S., A. Griffiths, A. Williams, O. Sisoutham, V. Morosh, S. Röttger, F. Mertes и A. Röttger (2022). “Portable two-filter dual-flow-loop ^{222}Rn detector: stand-alone monitor and calibration transfer device”. В: *Advances in Geosciences* 57, с. 63—80. DOI: 10.5194/adgeo-57-63-2022. URL: https://adgeo.copernicus.org/articles/57/63/2022/.

Chambers, S., A. Podstawczyńska, W. Pawlak, K. Fortuniak, A. Williams и A. Griffiths (2019). “Characterizing the State of the Urban Surface Layer Using Radon-222”.

B: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 124.2, с. 770—788. DOI: https://doi.org/10.1029/2018JD029507.

Chambers, S., A. Williams, J. Crawford и A. Griffiths (2015). "On the use of radon for quantifying the effects of atmospheric stability on urban emissions". B: *Atmospheric Chemistry and Physics* 15.3, с. 1175—1190. DOI: 10.5194/acp-15-1175-2015. URL: https://acp.copernicus.org/articles/15/1175/2015/.

Chambers, S. D., U. Karstens, A. D. Griffiths, S. Röttger, A. Frumau, C. T. Roulston, P. Sperlich, F. Vogel, A. Podstawczyńska, D. Kikaj, M. Gachkivskyi, M. Ramonet, B. Mitrevski, J. Vaupotič, X. Chen и A. Röttger (2025). "Review of the Radon Tracer Method for GHG emission estimates: development, application guidelines, improvements, and caveats". B: *EGUsphere* 2025, с. 1—48. DOI: 10.5194/egusphere-2025-5042.

Chambers, S. D., A. Williams, F. Conen, A. Griffiths, S. Reimann, M. Steinbacher, P. Krummel, P. Steele, M. van der Schoot, I. Galbally, S. Molloy и J. Barnes (2016). "Towards a Universal "Baseline" Characterisation of Air Masses for High- and Low-Altitude Observing Stations Using Radon-222". B: *Aerosol and Air Quality Research* 16.3, с. 885—899. DOI: 10.4209/aaqr.2015.06.0391.

Chavan, V., C. Agarwal и A. K. Pandey (2016). "Pore-Filled Scintillating Membrane as Sensing Matrix for α-Emitting Actinides". B: *Analytical Chemistry* 88.7, с. 3796—3803. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b04827.

Chen, C. J., P. S. Weng и T. C. Chu (1993). "Radon Exhalation Rate from Various Building Materials". B: *Health Physics* 64.6, с. 613—619. DOI: 10.1097/00004032-199306000-00006.

Chen, J., J. Ly, E. Schroth, S. Hnatiuk, E. Frenette и M-F. Blain (апр. 2009). "Radon diffusion coefficients of vapour barrier membranes used in Canadian building construction". B: *Radiation and Environmental Biophysics* 48.2, с. 153—158. DOI: https://doi.org/10.1007/s00411-009-0212-5.

Chen, X., J. Paatero, V.-M. Kerminen, L. Riuttanen, J. Hatakka, V. Hiltunen, P. Paasonen, A. Hirsikko, A. Franchin, H. Manninen, T. Petäjä, Y. Viisanen и M. Kulmala (2016). "Responses of the atmospheric concentration of radon-222 to the vertical mixing and spatial transportation". B: *Boreal Environment Research* 21.3–4, с. 299—318. DOI: 10.3402/borealenvres.v21.299.

Chou, H. P., R. H. Johnson и F. M. Clikeman (1981). "An Automatic Fission Track Scanner." B: *Nuclear Instruments and Methods* 185, с. 359—371.

Cicerone, Robert D., John E. Ebel и James Britton (2009). "A systematic compilation of earthquake precursors". B: *Tectonophysics* 476.3-4, с. 371—396. ISSN: 0040-1951.

Cigolini, C., M. Laiolo и D. Coppola (2007). "Earthquake−Volcano Interactions Detected from Radon Degassing at Stromboli (Italy)." B: *Earth Planet. Sci. Lett.* 257, с. 511—525.

Cigolini, C., M. Laiolo, D. Coppola и G. Ulivieri (2013). “Preliminary radon measurements at Villarrica volcano, Chile”. В: *Journal of South American Earth Sciences* 46, с. 1—8.

Cohen, M. и D. Turnbull (ноем. 1959). “Molecular Transport in Liquids and Glasses”. В: *The Journal of Chemical Physics* 31.5, с. 1164—1169. DOI: 10.1063/1.1730566.

Colle, R., R. J. Rubin, L. I. Knab и J. M. R. Hutchinson (1981). *Radon Transport Through and Exhalation from Building Materials: A Review and Assessment*. Техн. докл. NBS Technical Note 1139. Washington, DC, USA: National Bureau of Standards. DOI: 10.6028/NBS.TN.1139.

Cothern, C.R. и J.E. Smith Jr., ред. (1987). *Environmental Radon. Environmental Science Research, Vol. 35*. Part of the *Environmental Science Research* series. New York, NY, USA: Springer Science+Business Media. DOI: 10.1007/978-1-4899-0473-7.

Cross, W. G. и L. Tommasino (1970). “A Rapid Reading Technique for Nuclear Particle Damage Tracks in Thin Foils.” В: *Rad. Eff. Def. Solids* 5, с. 85—89.

Curie, M. (1912). “Les mesures en radioactivité et l’étalon du radium”. В: *J. Phys. Theor. Appl.* 2.1, с. 795—826. DOI: 10.1051/jphystap:019120020079500.

Currie, L. A. (1968). “Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination: Application to Radiochemistry.” В: *Anal. Chem.* 40, с. 586—593.

Daraktchieva, Z., C.B. Howarth, J. M. Wasikiewicz, C.A. Miller и D.A. Wright (авг. 2024). “Long-term comparison and performance study of consumer grade electronic radon integrating monitors”. В: *Journal of Radiological Protection* 44.3, с. 031508. DOI: 10.1088/1361-6498/ad66db.

Darby, S., D. Hill, A. Auvinen, J.M. Barros-Dios, H. Baysson, F. Bochicchio, H. Deo, R. Falk, F. Forastiere, M. Hakama, I. Heid, L. Kreienbrock, M. Kreuzer, F. Lagarde, I. Mäkeläinen, C. Muirhead, W. Oberaigner, G. Pershagen, A. Ruano-Ravina, E. Ruosteenoja, A. Schaffrath Rosario, M. Tirmarche, L. Tomásek, E. Whitley, H-E Wichmann и R. Doll (2005). “Radon in homes and risk of lung cancer: collaborative analysis of individual data from 13 European case-control studies”. В: *BMJ* 330.7485, с. 223. ISSN: 0959-8138. DOI: 10.1136/bmj.38308.477650.63.

Das, S., S. Chakraborty, S. Sodaye, A. Pandey и A. V. R. Reddy (2010). “Scintillating adsorptive membrane for preconcentration and determination of anionic radionuclides in aqueous samples”. В: *Anal. Methods* 2 (6), с. 728—733. DOI: 10.1039/B9AY00269C.

Dicu, T., B. D. Burghele, M. Botos, A. Cucos, G. Dobrei, S. Florică, S. Grecu, A. Lupulescu, I. Pap, K. Szacsvai, A. Tenter и C. Sainz (2021). “A new approach to radon temporal correction factor based on active environmental monitoring devices.” В: *Sci. Rep.* 11, с. 9925. DOI: 10.1038/s41598-021-88904-2.

Dimitrova, I., S. Georgiev, K. Mitev и D. Pressyanov (окт. 2012). “Influence of the Water Tempertaure on Measurements of Rn-222 in Water by Liquid Scintillation Counting of Polycarbonates.” В: *IEEE NSS/MIC Conference record*. N39-5. Anaheim, USA, с. 1941—1944.

Dimitrova, I., S. Georgiev, K. Mitev, V. Todorov, C. Dutsov и B. Sabot (2023). “Study of the performance and time response of the RadonEye Plus2 continuous radon monitor”. В: *Measurement* 207, с. 112409. ISSN: 0263-2241. DOI: 10.1016/j.measurement.2022.112409.

Dimitrova, I., S. Georgiev, V. Todorov, Z. Daraktchieva, C.B. Howarth, J.M. Wasikiewicz, B. Sabot и K. Mitev (2024). “Calibration and metrological test of the RadonEye Plus2 electronic monitor”. В: *Radiation Measurements* 175, с. 107169. DOI: https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2024.107169.

Dimitrova, I., K. Mitev, D. Pressyanov, S. Georgiev и T. Boshkova (2011). “Measurement of ^{222}Rn and ^{226}Ra in water by absorption of radon in polycarbonates and etching alpha-tracks”. В: *Radiation Measurements* 46.1, с. 119—126. ISSN: 1350-4487. DOI: https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2010.08.014.

Dimitrova, I., K. Mitev, V. Zhivkova, S. Georgiev, G. Gerganov и D. Pressyanov (окт. 2011). “Measurement of Rn-222 in water by liquid scintillation counting of polycarbonates.” В: *IEEE NSS/MIC Conference record*. NP1.M-3. Valencia, Spain, с. 183—187.

Dimitrova, I., V. Todorov, S. Georgiev и K. Mitev (2025). “Real time monitoring of Rn-222 in workplaces and estimation of working time correction factor”. В: *Radiation Measurements* 181, с. 107359. ISSN: 1350-4487. DOI: https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2024.107359. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135044872400307X.

Dimitrova, I., J.M. Wasikiewicz, V. Todorov, S. Georgiev, Z. Daraktchieva, C.B. Howarth, D.A. Wright, B. Sabot и K. Mitev (2025). “Coherent long-term average indoor radon concentration estimates obtained by electronic and solid state nuclear track detectors”. В: *Radiation Physics and Chemistry* 226, с. 112212. ISSN: 0969-806X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.112212.

Dolleiser, M. и S. R. Hashemi-Nezhad (2002). “A Fully Automated Optical Microscope for Analysis of Particle Tracks in Solids.” В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 198, с. 98—107.

Durcik, M. и F. Havlik (окт. 1996). “Experimental study of radon and thoron diffusion through barriers”. В: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 209.2, с. 307—313. DOI: https://doi.org/10.1007/BF02040465.

Durrani, S. A. и R. K. Bull (1987). *Solid State Nuclear Track Detection Principles, Methods and Applications*. Oxford, UK: Pergamon Books Ltd.

Durridge (2011). *DURRIDGE Company Inc., RAD7 Radon Detector, User Manual*.

Dutsov, C. (2018). “Study on the applications of the Triple-to-Double Coincidences Ratio method”. Дипломна работа за придобиване на ОКС магистър. Софийски Университет "Св. Климент Охридски". Ръководител: К. Митев.

Dutsov, C., P. Cassette, B. Sabot и K. Mitev (окт. 2020). “Evaluation of the accidental coincidence counting rates in TDCR counting”. В: *Nuclear Instruments and Methods*

in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 977, с. 164292. DOI: 10.1016/j.nima.2020.164292.

Dutsov, C., K. Mitev и P. Cassette (2018). "Characterization of filters for efficiency variation in TDCR". В: *2018 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Proceedings (NSS/MIC)*, с. 1—3. DOI: 10.1109/NSSMIC.2018.8824752.

Dutsov, C., M. Mitev, L. Tsankov и K. Mitev (2017). "Electronic circuits for the high voltage supply and additional sensors for the Polyphemus ^{222}Rn in soil-gas scintillation detector". В: *2017 XXVI International Scientific Conference Electronics (ET)*, с. 1—4. DOI: 10.1109/ET.2017.8124396.

Dutsov, C., B. Sabot, P. Cassette и K. Mitev (2022). "Significance of the Corrections for Accidental Coincidences in Liquid Scintillation Counting Measurements". В: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 331.8, с. 3303—3311. DOI: 10.1007/s10967-022-08316-y.

Dutsov, Ch, K. Mitev, P. Cassette и V. Jordanov (дек. 2019). "Study of two different coincidence counting algorithms in TDCR measurements". В: *Applied Radiation and Isotopes* 154, с. 108895. DOI: 10.1016/j.apradiso.2019.108895.

Dutsov, Ch., P. Cassette, K. Mitev и B. Sabot (2021). "In quest of the optimal coincidence resolving time in TDCR LSC". В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 987, с. 164846. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164846.

Dutsov, Chavdar (2021). "Studies on the applications of the Triple-to-Double Coincidences Ratio Method for Primary Activity Standardization Using Liquid Scintillation Counting". Supervisor K. Mitev. Докт. ... дис. Sofia University 'St. Kliment Ohridski'. URL: https://physica.dev/cv/.

Eaton, R.S. и A.G. Scott (ян. 1984). "Understanding Radon Transport into Houses". В: *Radiation Protection Dosimetry* 7.1-4, с. 251—253. DOI: 10.1093/oxfordjournals.rpd.a083003.

Espinosa, G. (1993). "Development in the Instrumentation for Counting and Analysis of Particle Tracks in Solids." В: *Nucl. Tracks Rad. Meas.* 22, с. 113—116.

European Commission (2000). *Radiological Protection Principles Concerning the Natural Radioactivity of Building Materials*. Техн. докл. Radiation Protection 112. Brussels, Belgium: European Commission. URL: https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/988f3243-5259-43a5-b621-fbff662deeb0.

European Union, The Council of the (2013). "Council directive 2013/51/EURATOM of 22 October 2013 laying down requirements for the protection of the health of the general public with regard to radioactive substances in water intended for human consumption". В.

— (2018). *Directive (EU) 2018/844 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 2010/31/EU on the energy performance of*

buildings and Directive 2012/27/EU on energy efficiency. URL: http://data.europa.eu/eli/dir/2018/844/oj.

Felthauser, K., K. K. Nielson и B. J. Thamer (1981). *Effects of Moisture on Radon Emanation Including the Effects on Diffusion.* Technical Report PB-83-136358. Salt Lake City, UT, USA: Ford, Bacon и Davis Utah, Inc.

Fleischer, R. L. (1988). "Radon in the environment—Opportunities and hazards". В: *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements* 14.4, с. 421—435. ISSN: 1359-0189. DOI: https://doi.org/10.1016/1359-0189(88)90001-5.

— (ян. 1992). "Permeability of caulking compounds to ^{222}Rn". В: *Health Phys* 62.1, с. 91—95. DOI: https://doi.org/10.1097/00004032-199201000-00013.

— (1997). "Radon and Earthquake Prediction". В: *Radon Measurements by Etched Track Detectors*, с. 285—299. DOI: 10.1142/9789812830197_0015.

Fleischer, R. L., P. B. Price и R. M. Walker (1975). *Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications.* Berkeley, CA, USA: University of California Press.

Fleischer, R. L., P. B. Price, R. M. Walker и E. L. Hubbard (1964). "Track Registration in Various Solid-State Nuclear Track Detectors." В: *Phys. Rev.* 133.5A, A1443—A1449.

Gadgil, A.J. (дек. 1992). "Models of Radon Entry". В: *Radiation Protection Dosimetry* 45.1-4, с. 373—379. ISSN: 0144-8420. DOI: 10.1093/rpd/45.1-4.373.

Gammage, R. B. и G. Espinosa (1997). "Digital Imaging System for Track Measurements." В: *Rad. Meas.* 28.1-6, с. 835—838.

Garcia-Toraño, Eduardo (2006). "Current status of alpha-particle spectrometry". В: *Applied Radiation and Isotopes* 64.10. Proceedings of the 15th International Conference on Radionuclide Metrology and its Applications, с. 1273—1280. ISSN: 0969-8043. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.02.034.

George, A. C. (1990). "Passive, integrated radon monitoring using electret ion chambers". В: *Radiation Protection Dosimetry* 32.3, с. 149—156.

Georgiev, S. (2012). "Nuclear methods for studies of the migration of radioactive noble gases." Докт. ... дис. Sofia: Sofia University "St. Kliment Ohridski", *in Bulgarian.*

Georgiev, S., K. Mitev, Ch. Dutsov, T. Boshkova и I. Dimitrova (2019). "Partition Coefficients and Diffusion Lengths of ^{222}Rn in Some Polymers at Different Temperatures". В: *International Journal of Environmental Research and Public Health* 16.22. ISSN: 1660-4601. DOI: 10.3390/ijerph16224523.

Georgiev, S., K. Mitev, D. Pressyanov, I. Dimitrova и T. Boshkova (2012). "Numerical modelling of the activity concentration measurements of beta-radioactive noble gases by absorption in polycarbonates and external beta-counting". В: *Radiation Measurements* 47.4, с. 303—310. ISSN: 1350-4487. DOI: https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.01.011.

Georgiev, S., K. Mitev, D. Pressyanov, G. Gerganov и I. Dimitrova (2011). "Computer code for precise calculations of the activity and the depth distribution of radioactive

noble gases absorbed in polycarbonates". В: *Proceedings of the 21-th National Scientific Symposium with international participation "Metrology and Metrology Assurance 2011, September 10-14, 2011, Sozopol, Bulgaria*. ISSN 1313-9126, с. 278—283.

Georgiev, S., V. Todorov, H. Stoycheva и K. Mitev (2025). "Radon in water measurements by sampling with sunflower oil". В: *Applied Radiation and Isotopes* 220, с. 111752. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2025.111752.

Ghorbel, E., I. Hadriche, G. Casalino и N. Masmoudi (2014). "Characterization of Thermo-Mechanical and Fracture Behaviors of Thermoplastic Polymers". В: *Materials* 7.1, с. 375—398. DOI: 10.3390/ma7010375.

Ghosh, D., A. Deb и R. Sengupta (2009). "Anomalous radon emission as precursor of earthquake". В: *Journal of Applied Geophysics* 69.2, с. 67—81. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2009.06.001.

Girault, F., L. Ferrière, C. Sadaka, I. Chacartegui Rojo, R. Losno, F. Moynier, F. Perrier и P-Y. Meslin (2025). "Radon on Mars and the Moon derived from Martian and lunar meteorites". В: *Scientific Reports* 15.1, с. 3517. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-025-86842-x. URL: https://doi.org/10.1038/s41598-025-86842-x.

Grogan, K. и T. DeVol (2011). "Online Detection of Radioactive Iodine in Aqueous Systems through the Use of Scintillating Anion Exchange Resin". В: *Analytical Chemistry* 83.7. PMID: 21366321, с. 2582—2588. DOI: 10.1021/ac102880c.

Hamel, M., ред. (2021). *Plastic Scintillators: Chemistry and Applications. Topics in Applied Physics, vol 140. Springer*. Cham: Springer International Publishing, с. XXIII, 638. ISBN: 978-3-030-73488-6. DOI: 10.1007/978-3-030-73488-6. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-030-73488-6.

Hamel, M., B. Sabot, C. Dutsov, G.H.V. Bertrand и K. Mitev (2021). "Tuning the decay time of liquid scintillators". В: *Journal of Luminescence* 235, с. 118021. ISSN: 0022-2313. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118021.

Hamel, M., R. Woo, B. Sabot и K. Mitev (март 2022). *PATENT FR3133238: Scintillateurs plastiques discriminant les rayons alpha des rayons bêta émis par un milieu radioactif et procédé pour discriminer les rayons alpha des rayons bêta utilisant ces scintillateurs*. French patent. URL: https://data.inpi.fr/brevets/FR3133238?q=#FR3133238.

— (февр. 2023). *Patent WO2023166261: Plastic scintillators discriminating between alpha radiation and beta radiation emitted by a radioactive medium and method for discriminating between alpha radiation and beta radiation using said scintillators*. World Intellectual Property Organization (WIPO) patent. URL: https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2023166261.

Hammon, H., K. Ernst и J. Newton (1977). "Noble gas permeability of polymer films and coatings". В: *Journal of Applied Polymer Science* 21.7, с. 1989—1997. DOI: https://doi.org/10.1002/app.1977.070210725.

Harvey, J. R. и A. R. Weeks (1986). “A Neutron Dosimetry System Based on the Chemical Etch of CR-39.” В: *Int. J. Rad. Appl. Instr., Sec. D: Nucl.Tracks Rad. Meas.* 12.1-6, с. 629—632.

He, Z., D. Xiao, L. Lv, Q. Zhou, X. Wu и J. Shan (2017). “Stable control of thoron progeny concentration in a thoron chamber for calibration of active sampling monitors”. В: *Radiation Measurements* 102, с. 27—33. DOI: https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.02.013.

Hoehn, E., H. Von Gunten, F. Stauffer и T. Dracos (1992). “Radon-222 as a groundwater tracer. A laboratory study”. В: *Environmental Science & Technology* 26.4, с. 734—738. DOI: 10.1021/es00028a010.

Hosoda, M., H. Kudo, K. Iwaoka, R. Yamada, T. Suzuki, Y. Tamakuma и S. Tokonami (2017). “Characteristic of thoron (220Rn) in environment”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 120, с. 7—10. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.11.014.

Hou, Xiaolin и Xiongxin Dai (2020). “Chapter 2 - Environmental liquid scintillation analysis”. В: *Handbook of Radioactivity Analysis: Volume 2 (Fourth Edition)*. Под ред. на Michael F. L’Annunziata. Fourth Edition. Academic Press, с. 41—136. ISBN: 978-0-12-814395-7. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814395-7.00002-7. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128143957000027.

Hu, C-C, C-S Chang, R-C Ruaan и J-Y Lai (2003). “Effect of free volume and sorption on membrane gas transport”. В: *Journal of Membrane Science* 226.1, с. 51—61. ISSN: 0376-7388. DOI: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.010.

Huxtable, Darren, David Read и George Shaw (2017). “Measuring radon-222 in soil gas with high spatial and temporal resolution”. В: *Journal of Environmental Radioactivity* 167, с. 36—42. ISSN: 0265-931X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.11.003.

IAEA (2014). *The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition*. Technical Reports Series, No. 476. Technical Reports Series No. 476. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency. ISBN: 978-92-0-143310-7.

Ibrahimi, Z.-F., C.B. Howarth и J.C.H. Miles (2009). “Sources of error in etched-track radon measurements and a review of passive detectors using results from a series of radon intercomparisons”. В: *Radiation Measurements* 44.9. Proceedings of the 24th International Conferenceon Nuclear Tracks in Solids, с. 750—754. ISSN: 1350-4487. DOI: https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.10.009.

ICRP (1993a). *International Commission on Radiological Protection, Protection Against Radon-222 at Home and at Work*. ICRP Publication 65. Annals of the ICRP 23 (2).

— (1993b). *Protection against Radon-222 at Home and at Work. ICRP Publication 65*. Radon protection recommendations and dose conversion convention. Oxford, UK: Pergamon Press / Elsevier. ISBN: 9780080424750.

ICRP (2010). *Lung Cancer Risk from Radon and Progeny and Statement on Radon*. Т. 40. ICRP Publication 115 1. Elsevier. DOI: 10.1016/j.icrp.2011.08.011.

— (2017). "International Commission on Radiological Protection Publication 137: Occupational Intakes of Radionuclides: Part 3". В: *Annals of the ICRP* 46.3-4, с. 1—486. DOI: 10.1177/0146645317734963.

Immè, G., S. La Delfa, S. Lo Nigro, D. Morelli и G. Patanè (2006). "Soil radon concentration and volcanic activity of Mt. Etna before and after the 2002 eruption". В: *Radiation Measurements* 41.2, с. 241—245. ISSN: 1350-4487. DOI: https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2005.06.008.

ISO13164-1 (2013). *Water quality — Radon-222 — Part 1: General principles*. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization. URL: https://www.iso.org/standard/53405.html.

Ivanova, K., N. Chobanova, B. Kunovska, J. Djounova и Z. Stojanovska (2022). "Exposure Due to Indoor Radon in Bulgarian Schools". В: *Aerosol and Air Quality Research* 22.12, с. 220279. ISSN: 2071-1409. DOI: 10.4209/aaqr.220279. URL: http://dx.doi.org/10.4209/aaqr.220279.

Ivanova, K., D. Dzhunakova, Z. Stojanovska, J. Djounova, B. Kunovska и N. Chobanova (2022). "Analysis of exposure to radon in Bulgarian rehabilitation hospitals". В: *Environmental Science and Pollution Research* 29.13, с. 19098—19108. DOI: 10.1007/s11356-021-17143-9.

Ivanova, K., Z. Stojanovska, B. Kunovska, N. Chobanova, V. Badulin и A. Benderev (2019). "Analysis of the spatial variation of indoor radon concentrations (national survey in Bulgaria)". В: *Environmental Science and Pollution Research* 26.7, с. 6971—6979. DOI: 10.1007/s11356-019-04163-9.

Jacob, D. и M. Prather (1990). "Radon-222 as a test of convective transport in a general circulation model". В: *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 42.1, с. 118—134. DOI: 10.3402/tellusb.v42i1.15196.

Jha, G, M Raghavayya и N Padmanabhan (май 1982). "Radon permeability of some membranes". В: *Health Phys* 42.5, с. 723—725.

Jiránek, M и A Fronka (апр. 2008). "New technique for the determination of radon diffusion coefficient in radon-proof membranes". В: *Radiat Prot Dosimetry* 130.1, с. 22—25. DOI: https://10.1093/rpd/ncn121.

Jiránek, M. (2000). "Radon Diffusion Coefficient in Radon-Poof Membranes Determination and Applicability for the Design of Radon Barriers". В: URL: https://www.researchgate.net/publication/267935574_Radon_diffusion_coefficient_in_radon-proof_membranes_-_determination_and_applicability_for_the_design_of_radon_barriers.

Jiránek, M. и M Kotrbatá (2011). "Radon diffusion coefficients in 360 waterproof materials of different chemical composition". В: *Radiat Prot Dosimetry* 145.2-3. DOI: 10.1093/rpd/ncr0430.

Jobbagy, V., H. Stroh, G. Marissens, V. Gruber, D. Roth, S. Willnauer, M. Bernreiter, H. von Philipsborn и M. Hult (2019). “Evaluation of a radon-in-water pilot-proficiency test”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 153, с. 108836. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.108836.

Jobbágy, V., T. Altzitzoglou, P. Malo, V. Tanner и M. Hult (2017). “A brief overview on radon measurements in drinking water”. В: *Journal of Environmental Radioactivity* 173, с. 18—24. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.09.019.

Jordanov, V. (2017). *Advanced Scintillation Detector Electronics – from PMT and SiPM Readout to Pulse Shaping and Pulse-Shape Discrimination*. https://www.yantel.com/resources/. Accessed: 28-Jun-2025.

Jordanov, V., P. Cassette, Ch. Dutsov и K. Mitev (февр. 2020). “Development and applications of a miniature TDCR acquisition system for in-situ radionuclide metrology”. В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 954, с. 161202. DOI: 10.1016/j.nima.2018.09.037.

Jordanov, V.T. и G.F. Knoll (1995). “Digital pulse-shape analyzer based on fast sampling of an integrated charge pulse”. В: *IEEE Transactions on Nuclear Science* 42.4, с. 683—687. DOI: 10.1109/23.467893.

Jordanov, Valentin T. (ноем. 2018). “Pile-up Real Time Pulse-Shape Discrimination Based on Ballistic Deficit Measurement and Digital Time-Invariant Pulse Shaping”. В: *2018 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Proceedings (NSS/MIC)*. IEEE. DOI: 10.1109/nssmic.2018.8824502.

Karamichailova, E. и M. Blau (1931). “Uber die durchdringende Strahlung von Polonium”. В: *Mitteilungen des Instituts fur Radiumforschung* 283. Also published in Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse (IIa).

Khan, H. A. и S. A. Durrani (1972). “Electronic Counting and Projection of Etched Tracks in Solid State Nuclear Track Detectors (SSNTD)”. В: *Nuclear Instruments and Methods* 101, с. 583—587.

King, Chi-Yu (1978). “Radon emanation on San Andreas Fault”. В: *Nature* 271.5645, с. 516—519. DOI: 10.1038/271516a0.

— (1980). “Episodic radon changes in subsurface soil gas along active faults and possible relation to earthquakes”. В: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 85.B6, с. 3065—3078. DOI: https://doi.org/10.1029/JB085iB06p03065.

— (1984). “Impulsive radon emanation on a creeping segment of the San Andreas fault, California”. В: *Pure and Applied Geophysics* 122.2, с. 340—352. DOI: 10.1007/BF00874603.

King, T. A. и R. Voltz (ян. 1966). “The time dependence of scintillation intensity in aromatic materials”. В: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 289.1418, с. 424—439. DOI: 10.1098/rspa.1966.0021.

Kitto, M. E., A. Bari, D. K. Haines, T. A. Menia и E. M. Fielman (2009). “Laboratory Intercomparison of Radon-in-Water Standards.” В: *Proceedings of the 2009 International Radon Symposium*. AARST. St. Louis, MO, USA, с. 90—96.

Knoll, G.F., T.F. Knoll и T.M. Henderson (1988). “Light collection in scintillation detector composites for neutron detection”. В: *IEEE Transactions on Nuclear Science* 35.1, с. 872—875. DOI: 10.1109/23.12850.

Kokkas, P., P. Kokkinidis, P. Pavlopoulos и S. Vlachos (1996). “An Image Processing System for Track-etch Detectors.” В: *Rad. Meas.* 26.2, с. 187—191.

Kolev, S. (2017). “Application of the exponentially modified gauss distribution for peak shape modeling of alpha- peaks in alpha- spectra (in Bulgarian)”. В: *Annual of Sofia University „St. Kliment Ohridski”* 110, с. 33—38. URL: http://www.phys.uni-sofia.bg/annual/archive/110/full/GSU-Fizika-110_09.pdf.

Kossert, K. и M. Takács (2025). “Study of a method to correct for accidental coincidences in TDCR measurements”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 226, с. 112176. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2025.112176.

Kotrappa, P., J. C. Dempsey, J. R. Hickey и L. R. Stieff (1988). “An electret passive environmental radon monitor based on ionization measurement”. В: *Health Physics* 54.1, с. 47—56.

Kritidis, P., I. Uzunov и L. Minev (1977). “Precision alpha-counting methods for determination of radon daughters in air”. В: *Nuclear Instruments and Methods* 143.2, с. 299—305. DOI: https://doi.org/10.1016/0029-554X(77)90610-3.

L’Annunziata, M. F. (2012). *Editor, Handbook of Radioactivity Analysis*. Third. Amsterdam, The Netherlands: Academic Press, Elsevier.

L’Annunziata, M. F., A. Tarancon, H. Bagan и J.F. Garcia (2020). “Chapter 6 - Liquid scintillation analysis: principles and practice”. В: *Handbook of Radioactivity Analysis (Fourth Edition)*. Под ред. на Michael F. L’Annunziata. Fourth Edition. Academic Press, с. 575—801. ISBN: 978-0-12-814397-1. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814397-1.00006-6.

L’Hoir, A. (1984). “Study of the asymmetrical response of silicon surface barrier detectors to MeV light ions. Application to the precise analysis of light ions energy spectra I. Helium ions”. В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 223.2, с. 336—345. ISSN: 0167-5087. DOI: https://doi.org/10.1016/0167-5087(84)90671-9.

Labed, V, M C Robé и G Tymen (май 1997). “Study of ^{222}Rn permeation through polymer membranes II: calibration curves of a new device equipped with a polyethylene membrane, for continuous measurement of ^{222}Rn in water-saturated soils”. В: *Health Phys* 72.5, с. 762—765. DOI: https://10.1097/00004032-199705000-00013.

Lalau, Ioana, Mastaneh Zadehrafi, Constantin Teodorescu, Mihail-Razvan Ioan, Andrei Antohe и Aurelian Luca (2023). “Performance evaluation of radon monitors at IFIN-

HH, Romania". В: *Applied Radiation and Isotopes* 201, с. 111030. ISSN: 0969-8043. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.111030.

Laot, C., E. Marand, B. Schmittmann и R. K. P. Zia (2003). "Effects of Cooling Rate and Physical Aging on the Gas Transport Properties in Polycarbonate". В: *Macromolecules* 36.23, с. 8673—8684. DOI: 10.1021/ma021720o.

Laustriat, G. (юни 1968). "The luminescence decay of organic scintillators". В: *Molecular Crystals* 4.1-4, с. 127—145. DOI: 10.1080/15421406808082905.

Levin, I., B. Kromer, M. Schmidt и H. Sartorius (2003). "A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO2 over Europe by 14CO2 observations". В: *Geophysical Research Letters* 30.23. DOI: https://doi.org/10.1029/2003GL018477.

Lucas, H. F. (1957). "Improved low-level alpha-scintillation counter for radon". В: *Review of Scientific Instruments* 28.9, с. 680—683. DOI: 10.1063/1.1715997.

Maier, A., U. Weber, J. Dickmann, J. Breckow, P. van Beek, D. Schardt, G. Kraft и C. Fournier (2018). "Method for measurement of radon diffusion and solubility in solid materials". В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 416, с. 119—127. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.12.008.

Maier, M. и H. Schack-Kirchner (2014). "Using the gradient method to determine soil gas flux: A review". В: *Agricultural and Forest Meteorology* 192-193, с. 78—95. ISSN: 0168-1923. DOI: https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2014.03.006.

Majborn, B. (1986). "Measurements of radon in dwelling with CR-39 track detectors". В: *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements* 12.1. Special Volume Solid State Nuclear Track Detectors, с. 763—766. ISSN: 1359-0189. DOI: https://doi.org/10.1016/1359-0189(86)90698-9.

Malykh, O.V., A.Yu. Golub и V.V. Teplyakov (2011). "Polymeric membrane materials: New aspects of empirical approaches to prediction of gas permeability parameters in relation to permanent gases, linear lower hydrocarbons and some toxic gases". В: *Advances in Colloid and Interface Science* 164.1. Membrane Separation and Colloid Science, с. 89—99. ISSN: 0001-8686. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.10.004.

Markkanen, M. и H. Arvela (1992). "Radon Emanation from Soils". В: *Radiation Protection Dosimetry* 45.1–4, с. 269—272.

Mayya, Y. S. (2004). "Theory of radon exhalation into accumulators placed at the soil–atmosphere interface". В: *Radiation Protection Dosimetry* 111.3, с. 305—318. DOI: 10.1093/rpd/nch346.

McLaughlin, J. (септ. 2010). "An overview of thoron and its progeny in the indoor environment". В: *Radiation Protection Dosimetry* 141.4, с. 316—321. DOI: 10.1093/rpd/ncq234.

Merin, R., A. Tarancon, K. Mitev, S. Georgiev, Ch. Dutsov, H. Bagan и J. F. Garcia (2019). “Evaluation of synthesis conditions for plastic scintillation foils used to measure alpha- and beta-emitting radionuclides”. В: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 319.1, с. 135—145. DOI: 10.1007/s10967-018-6341-z.

MetroRADON (2020). *Metrology for Radon Monitoring (EMPIR 16ENV10)*. URL: http://metroradon.eu/.

Michaels, A., W. Vieth и J. Barrie (ян. 1963a). “Diffusion of Gases in Polyethylene Terephthalate”. В: *Journal of Applied Physics* 34.1, с. 13—20. DOI: 10.1063/1.1729054.

— (ян. 1963b). “Solution of Gases in Polyethylene Terephthalate”. В: *Journal of Applied Physics* 34.1, с. 1—12. DOI: 10.1063/1.1729066.

Michielsen, N. и S. Bondiguel (май 2015). “The influence of thoron on instruments measuring radon activity concentration”. В: *Radiation Protection Dosimetry* 167.1-3, с. 289—292. ISSN: 0144-8420. DOI: 10.1093/rpd/ncv264.

Miles, J.C., E.J. Stares, K.D Cliff и J. Sinnaeve (INVITED) (ян. 1984). “Results from an International Intercomparison of Techniques for Measuring Radon and Radon Decay Products”. В: *Radiation Protection Dosimetry* 7.1-4, с. 169—173. DOI: 10.1093/oxfordjournals.rpd.a082985.

Minelli, M. и F. Doghieri (2017). “Predictive model for gas and vapor sorption and swelling in glassy polymers: II. Effect of sample previous history”. В: *Fluid Phase Equilibria* 444, с. 47—55. ISSN: 0378-3812. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.04.012.

Mitev, K. (2005). “Numerical modeling of the processes in proportional counters used for absolute measurement of activity concentration of Krypton-85.” Докт. ... дис. Toulouse, France: University Toulouse III ”Paul Sabatier”.

— (окт. 2013). “On the possibility to detect some radioactive noble gases by Cherenkov counting of polycarbonates”. В: *Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC), 2013 IEEE, Seoul, Korea*, с. 1—4. DOI: 10.1109/NSSMIC.2013.6829495.

— (2016). “Measurement of ^{222}Rn by absorption in plastic scintillators and alpha/beta pulse shape discrimination”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 110, с. 236—243. DOI: 10.1016/j.apradiso.2016.01.027.

Mitev, K. и T. Boshkova (2009). “Monte Carlo calculation and experimental validation of HPGe detector efficiencies for measurement of bulk sources in close geometries”. В: *Proceedings of the 19-th National Scientific Symposium with international participation “Metrology and Metrology Assurance 2009, September 10-14, 2009, Sozopol, Bulgaria*. ISSN 1313-9126, с. 371—379.

Mitev, K. и P. Cassette (2021). “Radioactive Noble Gas Detection and Measurement with Plastic Scintillators, In: Hamel, M. (ed) Plastic Scintillators. Topics in Applied Physics, vol 140. Springer”. В: *Plastic Scintillators: Chemistry and Applications*.

Под ред. на M. Hamel. Cham: Springer International Publishing, с. 385—423. ISBN: 978-3-030-73488-6. DOI: 10.1007/978-3-030-73488-6_11. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-030-73488-6_11.

Mitev, K., P. Cassette, S. Georgiev, I. Dimitrova, B. Sabot, T. Boshkova, I. Tartès и D. Pressyanov (2016). "Determination of ^{222}Rn absorption properties of polycarbonate foils by liquid scintillation counting. Application to ^{222}Rn measurements". В: *Applied Radiation and Isotopes* 109, с. 270—275. DOI: 10.1016/j.apradiso.2015.11.047.

Mitev, K., P. Cassette, V. Jordanov, H. R. Liu и Ch. Dutsov (септ. 2017). "Design and performance of a miniature TDCR counting system". В: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 314.2, с. 583—589. DOI: 10.1007/s10967-017-5451-3.

Mitev, K., P. Cassette, D. Pressyanov, S. Georgiev, Ch. Dutsov, N. Michielsen и B. Sabot (2020). "Methods for the experimental study of ^{220}Rn homogeneity in calibration chambers". В: *Applied Radiation and Isotopes* 165, с. 109259. ISSN: 0969-8043. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109259.

Mitev, K., P. Cassette, I. Tartès, S. Georgiev, I. Dimitrova и D. Pressyanov (2018). "Diffusion lengths and partition coefficients of ^{131m}Xe and ^{85}Kr in Makrofol N and Makrofol DE polycarbonates". В: *Applied Radiation and Isotopes* 134, с. 269—274. DOI: 10.1016/j.apradiso.2017.07.023.

Mitev, K., I. Dimitrova, A. Tarancon, D. Pressyanov, L. Tsankov, T. Boshkova, S. Georgiev, R. Sekalova и J.F. Garcia (апр. 2016). "Pilot Study of the Application of Plastic Scintillation Microspheres to Rn-222 Detection and Measurement". В: *IEEE Transactions on Nuclear Science* 63.2, с. 1209—1217. DOI: 10.1109/tns.2016.2530857.

Mitev, K., I. Dimitrova, A. Tarancón, D. Pressyanov, L. Tsankov, T. Boshkova, S. Georgiev, R. Sekalova и J.F. García (2016). "Pilot Study of the Application of Plastic Scintillation Microspheres to Rn-222 Detection and Measurement". В: *IEEE Transactions on Nuclear Science* 63.2, с. 1209—1217. DOI: 10.1109/TNS.2016.2530857.

Mitev, K., I. Dimitrova, V. Zhivkova, S. Georgiev, G. Gerganov, D. Pressyanov и T. Boshkova (2012). "Measurement of Rn-222 in water by absorption in poly-carbonates and liquid scintillation counting." В: *Nuclear Instruments and Me-thods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 677, с. 31—40.

Mitev, K., C. Dutsov, P. Cassette и B. Sabot (2021). "Time-Domain Based Evaluation of Detection Efficiency in Liquid Scintillation Counting". В: *Scientific Reports* 11.1, с. 12424. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-021-91873-1.

Mitev, K., C. Dutsov, I. Dimitrova, S. Georgiev, V. Todorov, P. Cassette, M. Hamel и B. Sabot (2023). *PROJECT: Novel radioactivity measurement techniques based on fast timing, digitization, coincidence and cross-correlation measurements (TDCX)*. Final report (in Bulgarian). Project funded by the Bulgarian National Science Fund, 2019-2023, contract No КП-06-Н38/9 from 06.12.2019. Project leader: K. Mitev. Sofia, Bulgaria.

Mitev, K., C. Dutsov, S. Georgiev, L. Tsankov и T. Boshkova (2017). “Study of ^{222}Rn Absorption and Detection Properties of EJ-212 and BC-400 Plastic Scintillators”. В: *IEEE Transactions on Nuclear Science* 64.6, с. 1592—1598. DOI: 10.1109/TNS.2017.2699041.

Mitev, K., Ch. Dutsov, S. Georgiev, T. Boshkova и D. Pressyanov (2019). “Unperturbed, high spatial resolution measurement of Radon-222 in soil-gas depth profile”. В: *Journal of Environmental Radioactivity* 196, с. 253—258. ISSN: 0265-931X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.01.019.

Mitev, K., Ch. Dutsov, L. Tsankov, S. Georgiev, M. Mitev, N. Markov и T. Todorov (ноем. 2018). “Design and Field Tests of Scintillation Spectrometer for Continuous Radon in Soil-gas Monitoring”. В: *2018 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Proceedings (NSS/MIC)*. IEEE. DOI: 10.1109/nssmic.2018.8824288.

Mitev, K., S. Georgiev, I. Dimitrova и D. Pressyanov (2016). “Application of scintillation counting using polycarbonates to radon measurements”. В: *Radiation Measurements* 92, с. 32—38. ISSN: 1350-4487. DOI: https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2016.06.005.

Mitev, K., S. Georgiev, I. Dimitrova, V. Todorov, A. Popova, Ch. Dutsov и B. Sabot (2022). “Recent work with electronic radon detectors for continuous Radon-222 monitoring”. В: *Journal of the European Radon Association* 3. DOI: https://doi.org/10.35815/radon.v3.8844.

Mitev, K., S. Georgiev, D. Pressyanov, I. Dimitrova, V. Zhivkova и T. Boshkova (апр. 2014). “A high-sensitivity method for the measurement of ^{222}Rn based on liquid scintillation counting of polycarbonate powder”. В: *Radiation Protection Dosimetry* 160.1-3, с. 188—191. ISSN: 0144-8420. DOI: 10.1093/rpd/ncu075.

Mitev, K., A. Korichi, T. M. Ha и A. Minkova (2011). “Monte Carlo simulations and experimental study of a symmetric AGATA prototype detector”. В: *2011 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, с. 1156—1158. DOI: 10.1109/NSSMIC.2011.6154593.

Mitev, K., Y. Madzhunkov, G. Gerganov, I. Dimitrova, S. Georgiev и D. Pressyanov (2010). “Automatic Counting of Electrochemically Etched Tracks in Compact Discs. Application to Retrospective Measurements of Rn-222”. В: *IEEE Transactions on Nuclear Science* 57.1, с. 300—308. DOI: 10.1109/TNS.2009.2036436.

Mitev, K., D. Pressyanov, T. Boshkova, L. Tsankov, S. Georgiev, I. Dimitrova, C. Dutsov, P. Cassette, A. Tarancon, J-F Garcia и V. Jordanov (2018). *PROJECT: Advanced Polymer Materials and New Radon Measurement Techniques (POLYRAD)*. Final report (in Bulgarian). Project funded by the Bulgarian National Science Fund, 2014-2018, contract No DFNI T02/13 from 12.12.2014. Project leader: K. Mitev. Sofia, Bulgaria.

Mitev, K., D. Pressyanov, I. Dimitrova, S. Georgiev, T. Boshkova и V. Zhivkova (2009). "Measurement of Krypton-85 in Water by Absorbtion in Polycarbonates." В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 603, с. 491—494.

Mitev, K., D. Pressyanov и V. Zhivkova (окт. 2009). "New Sensitive Technique for Measurement of Krypton-85 Based on Absorption in Polycarbonates and Liquid Scintillation Counting." В: *IEEE NSS/MIC Conference record*. Orlando, USA, с. 1363—1367.

Mitev, K., B. Sabot, S. Pierre, M-C. Lépy и P. Cassette (2023). "Towards a radon-in-water primary standard at LNHB". В: *Applied Radiation and Isotopes* 201, с. 111013. ISSN: 0969-8043. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.111013.

Mitev, K., B. Sabot, V. Todorov, S. Georgiev, S. Pierre, S. Röttger, B. Krastev и I. Dimitrova (2025). "On the techniques for primary calibration of electronic radon detectors". В: *Applied Radiation and Isotopes* 226, с. 112209. ISSN: 0969-8043. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2025.112209.

Mitev, K., P. Segur, A. Alkaa, M.C. Bordage, C. Furstoss, C. Khamphan, L. de Nardo, V. Conte и P. Colautti (2005). "Study of non-equilibrium electron avalanches, application to proportional counters". В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* 538.1, с. 672—685. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.09.025.

Mitev, K., V. Todorov, S. Georgiev, P. Cassette, B. Sabot, Z. Daraktchieva, S. Roettger и I. Dimitrova (2026). "Radon-222 entry rate in homes and workplaces determined with modern electronic radon detectors". В: *Building and Environment* 290, с. 114190. ISSN: 0360-1323. DOI: https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2025.114190.

Mitev, K., L. Tsankov, Mitev M., C. Dutsov, S. Georgiev, T. Kolev, N. Markov и T. Todorov (2017). "Design and Tests of a Detector for ^{222}Rn in Soil-gas Measurements based on ^{222}Rn Absorbing Scintillating Polymers". В: *2017 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC)*, с. 1—4. DOI: 10.1109/NSSMIC.2017.8532818.

Monnin, M. M. (1980). "Methods of Automatic Scanning of SSNTDs." В: *Nuclear Instruments and Methods* 173, с. 63—72.

Montbarbon, E., M-N Amiot, D. Tromson, S. Gaillard, C. Frangville, R. Woo, G.H.V. Bertrand, R. Pansu, J-L Renaud и M. Hamel (2017). "Large irradiation doses can improve the fast neutron/gamma discriminating capability of plastic scintillators". В: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19.41, с. 28105—28115. DOI: 10.1039/c7cp04034b.

Möre, H. и L.M. Hubbard (окт. 1997). "^{222}Rn Absorption in Plastic Holders for Alpha Track Detectors: A Source of Error". В: *Radiation Protection Dosimetry* 74.1-2, с. 85—91. DOI: 10.1093/oxfordjournals.rpd.a032185.

Mougeot, X. (2017). "BetaShape: A new code for improved analytical calculations of beta spectra". В: *EPJ Web Conf.* 146, с. 12015. DOI: 10.1051/epjconf/201714612015. URL: https://doi.org/10.1051/epjconf/201714612015.

Nazaroff, William W. (1992). “Radon transport from soil to air”. В: *Reviews of Geophysics* 30.2, с. 137—160. DOI: https://doi.org/10.1029/92RG00055.

Nazaroff, William W. и Jr. Nero Anthony V., ред. (1988). *Radon and Its Decay Products in Indoor Air*. Environmental Science and Technology. New York, NY, USA: John Wiley & Sons. ISBN: 0-471-62810-7.

Nero, A.V. и W.W. Nazaroff (INVITED) (ян. 1984). “Characterising the Source of Radon Indoors”. В: *Radiation Protection Dosimetry* 7.1-4, с. 23—39. DOI: 10.1093/oxfordjournals.rpd.a082958.

Nikezic, D. и K. N. Yu (2004). “Formation and Growth of Tracks in Nuclear Track Materials.” В: *Math. Sci. Eng. R* 46, с. 51—123.

Nikolaev, V. A. и R. Ilić (1999). “Etched Track Radiometers in Radon Measurements: A Review.” В: *Rad. Meas.* 30, с. 1—13.

ORDELA Inc. (2017). *PERALS® Simplified Environmental Alpha Spectrometry*. Online; accessed 01-Aug-2022. URL: https://ordelacom.files.wordpress.com/2017/01/peralsc2ae-color-brochure-revised.pdf.

Papastefanou, C. (2002). “An Overview of Instrumentantion for Measuring Radon in Soil Gas and Groundwaters.” В: *Journal of Environmental Radioactivity* 63, с. 271—283.

— (2007). “Measuring radon in soil gas and groundwaters: a review”. В: *Annals of Geophysics* 50.4. DOI: https://doi.org/10.4401/ag-3070.

Park, J.Y. и D.R. Paul (1997). “Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method”. В: *Journal of Membrane Science* 125.1, с. 23—39. ISSN: 0376-7388. DOI: https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00061-0.

Parker, C. A. и C. G. Hatchard (1961). “Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin”. В: *Trans. Faraday Soc.* 57, с. 1894—1904. DOI: 10.1039/TF9615701894.

Patiris, D. L., K. Blekas и K. G. Ioannides (2006). “TRIAC: A Code for Track Measurements Using Image Analysis Tools.” В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 244, с. 392—396.

Pelay, E., A. Tarancón, K. Mitev, C. Dutsov, S. Georgiev, L. Tsankov и J.F. García (2017). “Synthesis and characterisation of scintillating microspheres made of polystyrene/polycarbonate for ^{222}Rn measurements”. В: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 314.2, с. 637—649. DOI: 10.1007/s10967-017-5488-3.

Péron, M. и P. Cassette (1994). “COCO, a Compton coincidence experiment to study liquid scintillator response in the 1–20 keV energy range”. В: *Nuclear Instruments Meth. Phys. Res. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 353.1-3, с. 41—45. DOI: 10.1016/0168-9002(94)91598-9.

Platt, John R. (май 1949). “Classification of Spectra of Cata-Condensed Hydrocarbons”. В: *The Journal of Chemical Physics* 17.5, с. 484—495. DOI: 10.1063/1.1747293.

Pommé, S. и B. Caro Marroyo (2015). “Improved peak shape fitting in alpha spectra”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 96, с. 148—153. ISSN: 0969-8043. DOI: https://doi.

org/10.1016/j.apradiso.2014.11.023. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804314004175.

Pommé, S. и G. Sibbens (ян. 2008). “Alpha-particle Counting and Spectrometry in a Primary Standardisation Laboratory”. В: *Acta Chimica Slovenica* 55.1, с. 111—119.

Popov, P. C. и D. S. Pressyanov (1997). “Track Density Assessment by Obstructed Total Internal Reflection of a Laser Beam.” В: *Rad. Meas.* 27, с. 27—30.

Porstendorfer, J. (1994). “Properties and behaviour of radon and thoron and their decay products in the air”. В: *Journal of Aerosol Science* 25.2, с. 219—263. DOI: https://doi.org/10.1016/0021-8502(94)90077-9.

Power, A., Y. Burda, H. Edwards, I. Babuschkin и V. Misra (2022). “Grokking: Generalization Beyond Overfitting on Small Algorithmic Datasets”. В: *arXiv preprint arXiv:2201.02177*. DOI: 10.48550/arXiv.2201.02177. arXiv: 2201.02177 [cs.LG].

Pressyanov, D. (2009). “Modeling a ^{222}Rn measurement technique based on absorption in polycarbonates and track-etch counting.” В: *Health Phys.* 6.97, с. 604—612.

— (2010). “Nuclear track detectors: Design, methods and applications.” В: Hauppauge, NY, USA: Nova Science Publishers, Inc. Гл. Nuclear Tracks in Polycarbonates with High Radon Absorption Ability: Opportunities for Measuring ^{222}Rn.

Pressyanov, D., J. Buysse, A. Poffijn, A. Van Deynse и G. Meesen (2004). “Integrated Measurements of ^{222}Rn by Absorption in Makrofol.” В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 516, с. 203—208.

Pressyanov, D., J. Buysse, A. Poffijn, G. Meesen и A. Van Deynse (2003). “The Compact Disk as Radon Detector – A Laboratory Study of the Method.” В: *Health Phys.* 84, с. 642—651. DOI: https://doi.org/10.1097/00004032-200305000-00011.

Pressyanov, D., J. Buysse, A. Poffijn, G. Meesen и A. Van Deynse (2000). “Polycarbonates: a long-term highly sensitive radon monitor”. В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 447.3, с. 619—621. ISSN: 0168-9002. DOI: https://doi.org/10.1016/S0168-9002(99)01291-7.

Pressyanov, D., J. Buysse, A. Van Deynse, A. Poffijn и G. Meesen (2001). “Indoor radon detected by compact discs”. В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 457.3, с. 665—666. ISSN: 0168-9002. DOI: https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00794-4.

Pressyanov, D., A. Van Deynse, J. Buysse, A. Poffijn и G. Meesen (1999). “Polycarbonates: A New Retrospective Radon Monitor.” В: *Proceedings of IRPA Regional Congress on Radiation Protection in Central Europe*. International Radiation Protection Association. Cedex, France, с. 716—722.

Pressyanov, D., I. Dimitrova, S. Georgiev, E. Hristova и K. Mitev (2007). “Measurement of Radon-222 in Water by Absorption in Makrofol.” В: *Nuclear Instruments and*

Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 574, с. 202—204.

Pressyanov, D., I. Dimitrova, K. Mitev и S. Georgiev (2012). *Retrospective Radon Measurements: Techniques and Perspectives. Chapter 4 in: Handbook of Radon: Pro-perties, Applications and Health, editors: Zachary Le and Christopher Fang.* Nova Science Publishers.

Pressyanov, D., I. Dimitrova, K. Mitev, S. Georgiev и D. Dimitrov (2019). "Identifying radon priority areas and dwellings with radon exceedances in Bulgaria using stored CD/DVDs". В: *Journal of Environmental Radioactivity* 196, с. 274—280. ISSN: 0265-931X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.11.022.

Pressyanov, D., E. Foerster, S. Georgiev, I. Dimitrova и K. Mitev (2013). "Traceability of CDs/DVDs used as retrospective ^{222}Rn detectors to reference STAR laboratory". В: *Radiation Measurements* 59, с. 165—171. ISSN: 1350-4487. DOI: https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.06.002.

Pressyanov, D., S. Georgiev, I. Dimitrova, K. Mitev и T. Boshkova (2011). "Determination of the Diffusion Coefficient and Solubility of Radon in Plastics." В: *Radiation Protection Dosimetry* 145.2–3, с. 123—126. DOI: https://doi.org/10.1093/rpd/ncr069.

Pressyanov, D., M. Guelev и B. Sharkov (1995). "Radon and radon progeny outdoors in a valley of enhanced natural radioactivity". В: *Atmospheric Environment* 29.23, с. 3433—3439. DOI: https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00204-C.

Pressyanov, D., K. Mitev, I. Dimitrova и S. Georgiev (2011a). "Solubility of krypton, xenon and radon in polycarbonates. Application for measurement of their radioactive isotopes". В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 629.1, с. 323—328. ISSN: 0168-9002. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.11.112.

— (2011b). "Solubility of krypton, xenon and radon in polycarbonates. Application for measurement of their radioactive isotopes". В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 629, с. 323—328. DOI: 10.1016/j.nima.2010.11.112.

Pressyanov, D., K. Mitev, S. Georgiev и I. Dimitrova (2009). "Sorption and desorption of radioactive noble gases in polycarbonates". В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 598.2, с. 620—627. ISSN: 0168-9002. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.09.044.

— (2010). "Radon mapping by retrospective measurements – an approach based on CDs/DVDs". В: *Journal of Environmental Radioactivity* 101.10. Advances in radon mapping, с. 821—825. ISSN: 0265-931X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.02.009.

Pressyanov, D., K. Mitev, S. Georgiev, I. Dimitrova и J. Kolev (2017). “Laboratory facility to create reference radon+thoron atmosphere under dynamic exposure conditions”. В: *Journal of Environmental Radioactivity* 166, с. 181—187. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.03.018.

Pressyanov, D., K. Mitev и V. Stefanov (2004). “Measurement of ^{85}Kr and ^{133}Xe in Air by Absorption in Makrofol.” В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 527, с. 657—659.

Pressyanov, Dobromir S. (апр. 2002). “Short solution of the radioactive decay chain equations”. В: *American Journal of Physics* 70.4, с. 444—445. DOI: 10.1119/1.1427084.

Prigogine, Ilya и Isabelle Stengers (1984). *Order Out of Chaos: Man’s New Dialogue with Nature*. New York: Bantam Books. ISBN: 0553340824.

Putta, S. и S. Nemat-Nasser (2001). “Molecularly-based numerical evaluation of free volume in amorphous polymers”. В: *Materials Science and Engineering: A* 317.1, с. 70—76. ISSN: 0921-5093. DOI: https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01181-9.

Rábago, Daniel, Enrique Fernández, Santiago Celaya, Ismael Fuente, Alicia Fernández, Jorge Quindós, Raúl Rodriguez, Luis Quindós и Carlos Sainz (2024). “Investigation of the Performance of Various Low-Cost Radon Monitors under Variable Environmental Conditions”. В: *Sensors* 24.6. ISSN: 1424-8220. DOI: 10.3390/s24061836.

Radonova (2026). *ATMOS: The World’s Most Sensitive Radon Instrument*. URL: https://radonova.com/product/atmos.

Radulescu, I., M.R. Calin, A. Luca, A. Röttger, C. Grossi, L. Done и M.R. Ioan (2022). “Inter-comparison of commercial continuous radon monitors responses”. В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 1021, с. 165927. ISSN: 0168-9002. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165927.

Renkin, E. (ноем. 1954). “Filtration, diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes”. В: *J Gen Physiol* 38.2, с. 225—243.

Rey, Joan F., Nicolas Meisser, Dusan Licina и Joëlle Goyette Pernot (2024). “Performance evaluation of radon active sensors and passive dosimeters at low and high radon concentrations”. В: *Building and Environment* 250, с. 111154. ISSN: 0360-1323. DOI: https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2023.111154.

Riggio, A. и M. Santulin (2015). “Earthquake forecasting: a review of radon as seismic precursor”. В: *Bollettino di Geofisica Teorica ed Applicata* 56.2, с. 95—114. DOI: 10.4430/bgta0148.

Roane, J. и T. DeVol (2002). “Simultaneous Separation and Detection of Actinides in Acidic Solutions Using an Extractive Scintillating Resin”. В: *Analytical Chemistry* 74.21, с. 5629—5634. DOI: 10.1021/ac026050z.

Rogers, V. C. и K. K. Nielson (1991). “Multiphase Radon Generation and Transport in Porous Materials”. В: *Health Physics* 60.6, с. 807—815.

Rossi, Riccardo, Andrea Murari, Pasquale Gaudio и Michela Gelfusa (2020). “Upgrading Model Selection Criteria with Goodness of Fit Tests for Practical Applications”. В: *Entropy* 22.4. DOI: 10.3390/e22040447.

Röttger, A., A. Honig, R. Dersch, O. Ott и D. Arnold (2010). “A primary standard for activity concentration of ^{220}Rn (thoron) in air”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 68.7, с. 1292—1296. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.01.004.

Röttger, A., A. Honig и D. Linzmaier (2014). “Calibration of commercial radon and thoron monitors at stable activtiy concentrations”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 87, с. 44—47. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.11.111.

Rovenská, K и M Jiránek (2012). “Radon diffusion coefficient measurement in waterproofings – A review of methods and an analysis of differences in results”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 70.4, с. 802—807. ISSN: 0969-8043. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.01.002.

— (апр. 2011). “1st International comparison measurement on assessing the diffusion coefficient of radon”. В: *Radiation Protection Dosimetry* 145.2-3, с. 127—132. ISSN: 0144-8420. DOI: https://doi.org/10.1093/rpd/ncr079.

Rutherford, E. (1900). “I. A radio-active substance emitted from thorium compounds”. В: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 49.296, с. 1—14. DOI: 10.1080/14786440009463821.

Ryzhakova, Nadezhda K. (2014). “A new method for estimating the coefficients of diffusion and emanation of radon in the soil”. В: *Journal of Environmental Radioactivity* 135, с. 63—66. ISSN: 0265-931X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.04.002.

Sabot, B., P. Cassette, M-C. Lépy, S. Pierre, R. Martin и K. Mitev (юни 2025). “Development of a radon-in-water primary standard”. В: *Metrologia* 62.3, с. 035010. DOI: 10.1088/1681-7575/addf52.

Sabot, B., C. Dutsov, P. Cassette и K. Mitev (2022). “Performance of portable TDCR systems developed at LNE-LNHB”. В: *NIM A* 1034, с. 166721. ISSN: 0168-9002. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.166721.

Sabot, B., C. Dutsov, P. Cassette, K. Mitev, M. Hamel, G.H.V. Bertrand, K. Lebbou и C. Dujardin (2024). “A Compact Detector System for Simultaneous Measurements of the Light Yield Non-Linearity and Timing Properties of Scintillators”. В: *Scientific Reports* 14.1, с. 6960. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-024-57186-9.

Sabot, B., S. Pierre, N. Michielsen, S. Bondiguel и P. Cassette (2016). “A new thoron atmosphere reference measurement system”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 109, с. 205—209. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.11.055.

Sahagia, M., D. Stanga, A.C. Wätjen, A. Luca, P. Cassette, C. Ivan и A. Antohe (2010). “The ^{222}Rn standard system established at IFIN-HH, Romania”. В: *Applied Radiation*

and Isotopes 68.7, с. 1503—1506. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.11.060.

Sakoda, A., Y. Ishimori и K. Yamaoka (2011). "A comprehensive review of radon emanation measurements for mineral, rock, soil, mill tailing and fly ash". В: *Applied Radiation and Isotopes* 69.10, с. 1422—1435. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.06.009.

Salvat, F. и J. M. Fernández-Varea (2009). "Overview of physical interaction models for photon and electron transport used in Monte Carlo codes." В: *Metrologia* 46, S112—S138.

Salvat, F., J. M. Fernández-Varea и J. Sempau (2008). "PENELOPE-2008: A code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport." В: *Issy-les-Moulineaux, France: OECD/NEA Data Bank*. http://www.nea.fr/lists/penelope.html.

Santiago, L. M., H. Bagán, A. Tarancón и J. F. García (2013). "Synthesis of Plastic Scintillation Microspheres: Evaluation of Scintillators". В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 698, с. 106—116. ISSN: 0168-9002. DOI: 10.1016/j.nima.2012.09.028. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900212010832.

Santiago, L.M., H. Bagán, A. Tarancón, G. Rauret и J.F. Garcia (2013). "Systematic study of particle quenching in organic scintillators". В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 698, с. 26—36. ISSN: 0168-9002. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nima.2012.09.041.

Saphymo (2014). *Saphymo Gmbh, AlphaGUARD Portable Radon Monitor, User Manual, 03/2014*.

Schrödinger, Erwin (1944). *What Is Life? The Physical Aspect of the Living Cell*. Cambridge: Cambridge University Press.

Schumann, R. R. и L. C. S. Gundersen (1997). "Geologic and Climatic Controls on the Radon Emanation Coefficient". В: *Environmental Geology* 32, с. 114—122. DOI: 10.1016/S0160-4120(96)00144-4.

Sempau, J., J. M. Fernandez-Varea, E. Acosta и F. Salvat (2003). "Experimental Benchmarks of Monte Carlo Code PENELOPE." В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 207, с. 107—123. DOI: 10.1016/S0168-583X(03)00453-1.

Shapiro, P. S. и T. J. Sorg (1988). "Reduction of Radon from Household Water Supplies". В: *Radiation Protection Dosimetry* 24.1–4, с. 523—525. DOI: 10.1093/oxfordjournals.rpd.a081589.

Sheppard, Marsha I., Malcolm. Stephenson, David A. Thomas, J. A. Keith. Reid, Denis H. Thibault, Melanie. Lacroix и Stephen. Ford (юли 1995). "Aquatic-Terrestrial Partitioning of Deep Groundwater Discharge Using Measured Helium Fluxes". В:

Environmental Science & Technology 29.7, с. 1713—1721. ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/es00007a004.

Shoqwara, F., N. Dwaikat и G. Saffarini (2013). "Measurement of Radon Exhalation Rate from Building Materials". В: *Research & Reviews: Journal of Physics* 2.1. DOI: 10.37591/rrjophy.v2i1.837.

Snyder, E. G., T. H. Watkins, P. A. Solomon, E. D. Thoma, R. W. Williams, G. S. W. Hagler, D. Shelow, D. A. Hindin, V. J. Kilaru и P. W. Preuss (2013). "The Changing Paradigm of Air Pollution Monitoring." В: *Environ. Sci. Technol.* 47.20, с. 11369—11377. DOI: 10.1021/es4022602.

Soldati, Gaia, Gianfranco Galli, Antonio Piersanti и Valentina Cannelli (2022). "Multi-level continuous monitoring of indoor radon activity". В: *Journal of Environmental Radioactivity* 250, с. 106919. ISSN: 0265-931X. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.106919.

Somogyi, G. (1977). "Processing of Plastic Track Detectors." В: *Nuclear Track Detectors* 1.1, с. 3—18.

Stanga, D., J.L. Picolo, N. Coursol, K. Mitev и I. Moreau (2002). "Analytical calculations of counting losses in internal gas proportional counting". В: *Applied Radiation and Isotopes* 56.1. Proceedings of the Conference on Radionuclide Metrology and its A pplications, ICRM'01, с. 231—236. ISSN: 0969-8043. DOI: https://doi.org/10.1016/S0969-8043(01)00193-2.

Steele, J. D., J. R. Bhakta, R. J. Tanner и D. T. Bartlet (1999). "Development of a Reader for Track Etch Detectors Based on a Commercially Available Slide Scanner." В: *Rad. Meas.* 31, с. 179—184.

Steinhausler, F., I. Uzunov и E. Pohl (1985). "The Main Inconsequences in the Present Radiological Protection Concept for the General Population". В: *Health Physics* 49.6. URL: https://journals.lww.com/health-physics/fulltext/1985/12000/the_main_inconsequences_in_the_present.19.aspx.

Steinitz, Gideon, Zvi Ben-Avraham Begin и Naomi Gazit-Yaari (2003). "Statistically significant relation between radon flux and weak earthquakes in the Dead Sea rift valley". В: *Geology* 31.6, с. 505—508. DOI: 10.1130/0091-7613(2003)031<0505:SSRBRF>2.0.CO;2.

Stietka, M., Baumgartner, A., Kabrt, F. и Maringer, F.J. (2017). "Measurement strategies for radon in indoor air of waterworks - a review". В: *Radioprotection* 52.2, с. 101—107. DOI: 10.1051/radiopro/2017004. URL: https://doi.org/10.1051/radiopro/2017004.

Stoulos, S., M. Manolopoulou и C. Papastefanou (2003). "Assessment of Natural Radiation Exposure and Radon Exhalation from Building Materials in Greece". В: *Journal of Environmental Radioactivity* 69.3, с. 225—240. DOI: 10.1016/S0265-931X(03)00081-X.

Stranden, E., K. Ulbak, H. Ehdwall и N. Jonassen (юли 1985). “Measurements of Radon Exhalation from the Ground: A Usable Tool for Classification of the Radon Risk of Building Ground?” В: *Radiation Protection Dosimetry* 12.1, с. 33—38. DOI: 10.1093/oxfordjournals.rpd.a079483.

Strong, K. P. и D. M. Levins (1994). “Efficiency of the Lucas Scintillation Cell”. В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* 353.1-3, с. 189—193. DOI: 10.1016/0168-9002(94)91712-4.

Sukanya, S., Jacob Noble и Sabu Joseph (2022). “Application of radon (222Rn) as an environmental tracer in hydrogeological and geological investigations: An overview”. В: *Chemosphere* 303, с. 135141. ISSN: 0045-6535. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135141.

Tan, Zhenyu и Yueyuan Xia (ян. 2012). “Stopping power and mean free path for low-energy electrons in ten scintillators over energy range of 20–20, 000eV”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 70.1, с. 296—300. DOI: 10.1016/j.apradiso.2011.08.012.

Tarancón, A, E Alonso, J.F García и G Rauret (2002). “Comparative study of quenching correction procedures for 90Sr/90Y determination by Cerenkov, liquid scintillation and plastic scintillation techniques”. В: *Analytica Chimica Acta* 471.1, с. 135—143. DOI: https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00710-9.

Tarancón, A., H. Bagán и J. García (2021). “Plastic Scintillators in Environmental Analysis”. В: *Plastic Scintillators: Chemistry and Applications*. Под ред. на M. Hamel. Cham: Springer International Publishing, с. 461—508. ISBN: 978-3-030-73488-6. DOI: 10.1007/978-3-030-73488-6_13.

Tarancón, A., A. Padró, J.F. García и G. Rauret (2005). “Development of a radiochemical sensor, Part 2: Application to liquid effluents”. В: *Analytica Chimica Acta* 538.1, с. 241—249. ISSN: 0003-2670. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.01.038.

Terziyski, A., L. Tsankov и S. Tenev (2026). “Performance Evaluation of AlphaSensor Radon Modules Under Real-World Conditions”. В: *Sensors* 26.5. DOI: 10.3390/s26051432.

Thomas, D. (1988). “Geochemical precursors to seismic activity”. В: *Pure and Applied Geophysics* 126.2, с. 241—266. DOI: 10.1007/BF00878998.

Thran, A., G. Kroll и F. Faupel (1999). “Correlation between fractional free volume and diffusivity of gas molecules in glassy polymers”. В: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 37.23, с. 3344—3358. DOI: https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19991201)37:23<3344::AID-POLB10>3.0.CO;2-A.

Todorov, V., P. Cassette, Ch. Dutsov, B. Sabot, S. Georgiev и K. Mitev (2023). “A study of the non-uniformity of the PMT photocathode response and its influence on the results obtained in different scintillation counting experiments”. В: *NIM A* 1046, с. 167719. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.167719.

Todorov, V., P. Cassette, V. Jordanov, S. Ivanov, H. Stoycheva, S. Georgiev, B. Sabot и K. Mitev (2025). “Design of a new Compton-TDCR spectrometer at Sofia University for the characterization of Liquid Scintillation cocktails”. В: *Applied Radiation and Isotopes* 226, с. 112194. ISSN: 0969-8043. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2025.112194.

Todorov, V., C. Dutsov, P. Cassette и K. Mitev (авг. 2022). “Effects of the photocathode non-uniformity on radon measurements by plastic scintillation spectrometry”. В: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 331.8, с. 3249—3258. DOI: 10.1007/s10967-022-08362-6.

Todorov, V., S. Georgiev, M. Hamel, C. Dutsov, B. Sabot, I. Dimitrova и K. Mitev (2024). “Evaluation of radon absorption and detection properties of a plastic scintillator developed for PSD measurements”. В: *Measurement* 231, с. 114554. ISSN: 0263-2241. DOI: https://doi.org/10.1016/j.measurement.2024.114554.

Todorova, Evgenia (2025). “The Prevalence of Lung Carcinoma Among the Population in Bulgaria and Its Association with Radon Exposure in Residential Buildings”. В: *International Journal of Environmental Research and Public Health* 22.12. DOI: 10.3390/ijerph22121841.

Tommasino, L. и S. Tokonami (апр. 2011). “Four passive sampling elements (quatrefoil)—II. Film badges for monitoring radon and its progeny”. В: *Radiation Protection Dosimetry* 145.2-3, с. 284—287. URL: https://doi.org/10.1093/rpd/ncr050.

Tommasino, L., M.C. Tommasino и P. Viola (2009). “Radon-film-badges by solid radiators to complement track detector-based radon monitors”. В: *Radiation Measurements* 44.9. Proceedings of the 24th International Conference on Nuclear Tracks in Solids, с. 719—723. ISSN: 1350-4487. DOI: https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.10.013.

Tommasino, L., G. Zapparoli и R. V. Griffith (1981). “Electrochemical Etching – I: Mechanisms.” В: *Nuclear Tracks* 4, с. 191—196.

Tommasino, L., G. Zapparoli, R. V. Griffith и A. Mattei (1981). “Electrochemical Etching – II: Methods, Apparatus and Results.” В: *Nuclear Tracks* 4, с. 197—201.

Tsankov, L., D. Pressyanov, K. Mitev, S. Georgiev и I. Dimitrova (2005). “Automatic Counting of Chemically Etched Tracks by Means of a Computer Scanner.” В: *Rad. Meas.* 39, с. 557—559.

Tu, K.W. и E.O. Knutson (авг. 1988). “Indoor Radon Progeny Particle Size Distribution Measurements Made with Two Different Methods”. В: *Radiation Protection Dosimetry* 24.1-4, с. 251—255. DOI: 10.1093/oxfordjournals.rpd.a080280.

Turtiainen, T. и R. Dehqanzada (2020). *Homogeneity testing of Tn-220 atmosphere at STUK, Annex II to 16ENV10 MetroRADON Deliverable D2 Report*. http://metroradon.eu/index.php/documents/. Accessed: 29-Jun-2025.

Turtiainen, T., K. Kojo, J-P Laine, O. Holmgren и P. Kurttio (авг. 2021). “IMPROVING THE ASSESSMENT OF OCCUPATIONAL EXPOSURE TO RADON IN ABOVE-

GROUND WORKPLACES". В: *Radiation Protection Dosimetry* 196.1-2, с. 44—52. DOI: 10.1093/rpd/ncab127.

Turtiainen, T., K. Mitev, R. Dehqanzada, O. Holmgren и S. Georgiev (2022). "Testing of thoron cross-interference of continuous radon measuring instruments". В: *Journal of the European Radon Association* 3. DOI: 10.35815/radon.v3.7694.

Ulomov, V. I. и B. Z. Mavashev (1967). "A precursor of a strong tectonic earthquake". В: *Doklady Akademii Nauk SSSR, Earth Science Section* 176. Reports radon anomalies in groundwater prior to the 1966 Tashkent earthquake, с. 9—11.

UNSCEAR (2000). *Sources and Effects of Ionizing Radiation. UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes*. Volume I: Sources. New York: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.

— (2009). *Effects of Ionizing Radiation: UNSCEAR 2006 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes, Volume II*. New York, NY, USA: United Nations. ISBN: 978-92-1-142270-2. URL: https://www.unscear.org/unscear/en/publications/2006_2.html.

— (2024). *Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation. Evaluation of public exposure to ionizing radiation*. New York: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. URL: https://www.unscear.org/unscear/en/publications/2024_1.html.

Uzunov, I., F. Steinhausler и E. Pohl (1981). "Carcinogenic Risk of Exposure to Radon Daughters Associated With Radon Spas". В: *Health Physics* 41.6, с. 793—802. URL: https://journals.lww.com/health-physics/fulltext/1981/12000/carcinogenic_risk_of_exposure_to_radon_daughters.1.aspx.

Vancraeynest, G., S. Franchoo, M. Huyse и R. Moons (1997). "Optimisation and Modelling of Electrochemically Etched Polycarbonate Track Detectors." В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 129, с. 65—72.

Vanmarcke, H. и A. Janssens (1986). "Study of the Properties of Electrochemically Etched Alpha-tracks in a Polycarbonate Foil Used in a Radon Diffusion Chamber." В: *Nuclear Tracks* 12, с. 689—692.

Vieth, W.R., J.M. Howell и J.H. Hsieh (1976). "Dual sorption theory". В: *Journal of Membrane Science* 1, с. 177—220. ISSN: 0376-7388. DOI: https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82267-X.

Vogt, J. и S. Alvarez (2014). "van der Waals Radii of Noble Gases". В: *Inorganic Chemistry* 53.17, с. 9260—9266. DOI: 10.1021/ic501364h.

Voltz, R. и G. Laustriat (1968). "Radioluminescence des milieux organiques I. Étude cinétique". В: *Journal de Physique* 29.2-3, с. 159—166. DOI: 10.1051/jphys:01968002902-3015900.

Voltz, R., J. Lopes da Silva, G. Laustriat и A. Coche (ноем. 1966). “Influence of the Nature of Ionizing Particles on the Specific Luminescence of Organic Scintillators”. В: *The Journal of Chemical Physics* 45.9, с. 3306—3311. DOI: 10.1063/1.1728106.

Ward W. J., III, R. L. Fleischer и A. Mogro-Campero (ноем. 1977). “Barrier technique for separate measurement of radon isotopes”. В: *Review of Scientific Instruments* 48.11, с. 1440—1441. ISSN: 0034-6748. URL: https://doi.org/10.1063/1.1134915.

Warkentin, Pam, Erin Curry, Oghenekome Michael и Brian Bjorndal (окт. 2020). “A comparison of consumer-grade electronic radon monitors”. В: *Journal of Radiological Protection* 40.4, с. 1258. DOI: 10.1088/1361-6498/ab96d6.

Warwick, P. и I. Croudace (2017). “Rapid on-site radionuclide screening of aqueous waste streams using dip-stick technologies and liquid scintillation counting”. В: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 314.2, с. 761—766. DOI: 10.1007/s10967-017-5413-9.

Wasikiewicz, J. M. (2020). “Quality assurance in radon SSNTD measurements – PHE experience.” В: *Nukleonika* 65.2, с. 105—110. DOI: 10.2478/nuka-2020-0016.

White, R. и J. Lipson (2016). “Polymer Free Volume and Its Connection to the Glass Transition”. В: *Macromolecules* 49.11, с. 3987—4007. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00215.

WHO (2009). *World Health Organization Handbook on Indoor Radon - A Public Health Perspective*. URL: https://www.who.int/publications/i/item/9789241547673.

Wikipedia contributors (2026). *Radon — Wikipedia, The Free Encyclopedia*. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Radon&oldid=1341080049. [Online; accessed 7-March-2026].

Williams, A., S. Chambers, F. Conen, S. Reimann, M. Hill, A. Griffiths и J. Crawford (ян. 2016). “Radon as a tracer of atmospheric influences on traffic-related air pollution in a small inland city”. В: *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*. DOI: 10.3402/tellusb.v68.30967.

Wojcik, M. (1991). “Measurement of radon diffusion and solubility constants in membranes”. В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 61.1, с. 8—11. ISSN: 0168-583X. DOI: https://doi.org/10.1016/0168-583X(91)95553-P.

Wójcik, M., W. Wlazło, G. Zuzel и G. Heusser (2000). “Radon diffusion through polymer membranes used in the solar neutrino experiment Borexino”. В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 449.1, с. 158—171. ISSN: 0168-9002. DOI: https://doi.org/10.1016/S0168-9002(99)01450-3.

Wright, G. T. (сент. 1953). “Scintillation Response of Organic Phosphors”. В: *Phys. Rev.* 91.5, с. 1282—1283. DOI: 10.1103/physrev.91.1282.2.

— (1956). “Scintillation Decay Times of Organic Crystals”. В: *Proceedings of the Physical Society. Section B* 69.3, с. 358—372. DOI: 10.1088/0370-1301/69/3/311.

Yantel (2019). *nanoTDCR Triple-to-double coincidence ratio liquid scintillation counting system (TDCR) and MCA manual*. https://www.yantel.com/products/nanotdcr/.

— (2025). *nanoPSD, product information*. https://www.yantel.com/products/nanopsd/. Accessed: 28-Jun-2025.

Zahorowski, W., S.D. Chambers и A. Henderson-Sellers (2004). "Ground based radon-222 observations and their application to atmospheric studies". В: *Journal of Environmental Radioactivity* 76.1, с. 3—33. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.03.033.

Zaitseva, N., L. Carman, A. Glenn и A. Mabe (2021). "Neutron/Gamma Pulse Shape Discrimination in Plastics Scintillators: From Development to Commercialization". В: *Plastic Scintillators: Chemistry and Applications*. Под ред. на M. Hamel. Cham: Springer International Publishing, с. 35—89. DOI: 10.1007/978-3-030-73488-6_2.

Zhang, K., H. Wan, M. Zhang и B. Wang (2008). "Evaluation of the atmospheric transport in a GCM using radon measurements: sensitivity to cumulus convection parameterization". В: *Atmospheric Chemistry and Physics* 8.10, с. 2811—2832. DOI: 10.5194/acp-8-2811-2008.

Zhu, D. и M. Jay (май 2007). "Aqueous polystyrene-fluor nanosuspensions for quantifying alpha- and beta- radiation". В: *Nanotechnology* 18.22, с. 225502. DOI: 10.1088/0957-4484/18/22/225502.

АЯР (2020). *Агенция за Ядрено Регулиране, Наредба за радиационна защита*. URL: https://www.bnra.bg/wp-content/uploads/2021/05/naredba-za-radiacionna-zashtita.pdf.

Бекман, И. (1981a). "Експериемнтальнье методьі изучения диффузии радиоактивньіх газов в твердьіх телах". В: *Радиохимия* 2, с. 273—280.

— (1981b). "Експериемнтальнье методьі изучения диффузии радиоактивньіх газов в твердьіх телах". В: *Радиохимия* 3, с. 425—433.

Бекман, И. и А. Бровко (1981). "Експериемнтальнье методьі изучения диффузии радиоактивньіх газов в твердьіх телах". В: *Радиохимия* 2, с. 267—272.

Бекман, И. и И. Бунцева (1981). "Експериемнтальнье методьі изучения диффузии радиоактивньіх газов в твердьіх телах". В: *Радиохимия* 3, с. 434—441.

Генов, В. (2025). "Пилотно наблюдение на динамиката на радон в околната среда с електронни радонови детектори". Дипломна работа за придобиване на ОКС Магистър. Софийски Университет "Св. Климент Охридски". Ръководител: К. Митев.

Ениманев, М. (2019). "Изследване на α/β разделяне по форма на импулса. Приложения за измерване на ^{222}Rn". Дипломна работа за придобиване на ОКС Магистър. Софийски Университет "Св. Климент Охридски". Ръководител: К. Митев.

Карамихайлова, Е. и И. Узунов (1957). *Относно радиоактивното замърсяване на района около Долни Богров и Гара Яна*. София: Доклад до ФИБАН и МНЗ.

Лазарова, П. и Н. Балабанов (2013). *Професор д-р Елисавета Карамихайлова - пъръвият български ядрен физик*. София, България: Тип-топ Прес ООД.

Митев, К. и Ч. Дуцов (2019). “Създаване на TDCR система за абсолютно измерване на активност във физическия факултет на Софийския Университет "Св. Климент Охридски"”. В: *Годишник на Софийския Университет „Св. Климент Охридски“, Юбилейно издание*, с. 73—84. URL: https://www.phys.uni-sofia.bg/annual/archive/JubEdit2/full/GSU-Fizika-JubEdit2_06.pdf.

Пенчев, П. (1914). *Принос към методите за количествено определяне на Радия; Радиоактивност на някои изворни води в България*. София: Списание на Българската Академия на Науките. Кн. 9. Клон природо-математичен Но 4, стр. 1-47.

Пресиянов, Д. (2013). “Радиологични проблеми свързани с радона и нови методи за тяхното изследване”. Дисертация. София, България: Софийски Университет Св. Климент Охридски.

— (2016). *Частно съобщение*.

Секалова, Р. (2014). “Свойства и приложимост на полистиренови микросфери за измерване на концентрацията на ^{222}Rn”. Дипломна работа за придобиване на ОКС Бакалавър. Софийски Университет "Св. Климент Охридски". Ръководител: К. Митев.

Симова, П. (1981). *Бележити български физици*. София: Народна просвета.

Тодоров, В. (2021). “Изследване на пластмасови сцинтилатори за измерване на ^{222}Rn”. Дипломна работа за придобиване на ОКС Бакалавър. Софийски Университет "Св. Климент Охридски". Ръководител: К. Митев.

Узунов, И. (1972). “Измерване на краткоживеещите продукти на разпадане на ^{222}Rn и проблемите на максимално-допустимото облъчване при тяхното инхалиране”. Дисертация. София, България: Софийски Университет Климент Охридски.

Цанков, Л. (2016). *Частно съобщение*.

Шрьодингер, Е. (2018). *Какво е животът? Физическият аспект на живата клетка. Ум и материя. Автобиографични скици*. Прев. Милена Илиева. Първо издание. София: Бард. ISBN: 978-954-655-880-0.

Усилията винаги си струват,
дори когато раждат нова жажда.
Колхида може би не съществува,
но тихо, да не чуе екипажа.

Добромир Тонев

Благодарности

Благодаря на Philippe Cassette за нашето дългогодишно сътрудничество, което винаги ми е доставяло голямо удоволствие и без което тази работа нямаше да бъде възможна. Philippe ме въведе в света на сцинтилационните измервания, радионуклидната метрология и TDCR метода и през всичките тези години беше безценен партньор, съветник и критик в научните изследвания и истински приятел извън тях.

Дълбоко съм благодарен на Валентин Йорданов за съвместната ни научна работа и за искреното приятелство, които допринесоха неимоверно за научните ми изследвания. Трудно ми е да опиша усещането да споделиш с колега какъв експеримент искаш да направиш и каква електроника ти трябва за него, а след известно време той да ти се обади, че е решил проблема, и решението да се окаже, по мое мнение, най-доброто в света. Без превъзходната електроника, разработена от Валентин, тази дисертация нямаше да бъде възможна. Много съм му благодарен и за дискусиите ни, за критичния му поглед и взискателното му отношение към качеството на научната работа, които задълбочиха разбиранията ми за радиационните измервания.

Не мога да си представя тези изследвания и без моите по-млади колеги, приятели, съучастници-изследователи и професионалисти Ивелина Димитрова и Страхил Георгиев, с които от повече от 20 години работим заедно в областта на радоновите измервания. Те имат голямо участие и принос в експерименталните изследвания в тази дисертация и през всичките тези години ми дадоха подкрепата, основата и помощта, от които всеки се нуждае, когато се впусне в изследвания от такъв тип. С такъв екипаж човек би се качил на всеки кораб.

Изказвам голяма благодарност на моите талантливи докторанти Чавдар Дуцов и Владислав Тодоров за съвместната ни работа в областта на сцинтилационните измервания. Преди години на една лекция Glenn Knoll каза, че обикновено човек научава повече от докторантите си, отколкото те от него, и в моя случай това е точно така. Чувствам се невероятен късметлия, че имах възможност да работя с тях, и съм им дълбоко благодарен за приноса им към тези изследвания.

Много съм задължен на колегите химици Matthieu Hamel (CEA, Франция) и Alex Tarancón (Университет на Барселона, Испания) за ентусиазма, с който се включиха в тези изследвания, за вниманието, с което синтезираха пластмасови сцинтилатори за PSD (Matthieu) и микросфери и фолиа (Alex), и за активния им изследова-

телски интерес по същество. Без тяхната виртуозна работа по синтеза на пластмасови сцинтилатори много от резултатите в тази работа нямаше да бъдат получени.

Благодаря на Добромир Пресиянов за съвместната ни работа през годините. Той предложи теоретичния модел за описание на сорбцията и десорбцията в поликарбонати, който валидирахме експериментално съвместно с него, Ивелина и Страхил, и който представлява теоретичната основа на представените тук изследвания на сорбционните свойства на сцинтилаторите.

Благодаря на Татяна Бошкова, Людмил Цанков и Митьо Митев за ползотворното ни сътрудничество, за участието им в редица експерименти по темата на дисертацията и за професионалното им отношение към работата.

За мен е приятно задължение да изкажа благодарност на инженерите Николай Марков и Тодор Тодоров, които с вдъхновение и прецизност изработиха чертежите и механичните конструкции на TDCR-SU и „Полифем“. Ники ни напусна твърде рано, но никога няма да забравя хубавите моменти, които споделихме, докато разработвахме тези системи.

Благодаря на моите дипломанти Росица Секалова, Виктор Арсов, Михаил Ениманев и Божидар Кръстев, които в рамките на дипломните си работи работиха всеотдайно и ентусиазирано по задачи, свързани с тематиката на тази дисертация, и имат принос към получените резултати.

Благодаря на колегите от катедра „Атомна физика“ за творческата атмосфера и приятната работна среда, които без съмнение допринесоха много за спокойното изпълнение на изследователските задачи. Много съм благодарен на Румен Ценов, Георги Райновски и Антонина Алексиева, без чиито приятелски побутвания тази дисертация сигурно още нямаше да бъде завършена.

Благодаря също на моята учителка по физика в МГ „Гео Милев“ – Плевен, Ирена Борисова, която за пръв път ми показа колко важни са идеите във физиката.

Благодаря на майка ми Гергана и на сестра ми Надежда за топлото отношение и за вниманието, което ми отделят, докато се занимавам с любимите ми неща.

Накрая, но не на последно място, искам да благодаря на обичното ми семейство, на Виктория, Александрина и Крум, за тяхното търпение и безрезервна подкрепа, без които нищо от изложеното тук нямаше да бъде възможно. Надявам се да приемат тази дисертация като извинение за времето, през което физически или интелектуално съм отсъствал от вкъщи!