

氚微量热计标定及含氚样品量热验证

欧阳慧平,袁晓明,何长水,李卓希,张培旭,杨洪广

(中国原子能科学研究院,北京 102413)

摘要:放射性同位素衰变放出热量,衰变热是计算放射性同位素活度的重要依据。为了测量氚的衰变热,本研究对一种 μW 级别的低检测限微量热计进行检测限测试、工作曲线标定以及含氚样品量热验证。测量结果表明,微量热计的检测限为 $1.28 \mu\text{W}$,即 38 mCi 氚。在 $165 \sim 5\,063 \mu\text{W}$ ($5 \sim 150 \text{ Ci}$ 氚) 范围内对微量热计的输出热电势 U -输入热功率 P 进行标定,获得的标定关系式为 $U(\mu\text{V}) = 0.141 P(\mu\text{W})$,对应氚活度与输出热电势关系式为 $A(\text{Ci}) = 0.213 U(\mu\text{V})$,线性相关系数 $R^2 > 0.999$ 。含氚样品的重复测量标准偏差为 1.14% ,与 PVT 法测量偏差为 2.45% 。本研究使用的量热计通过水浴与真空环境减小测量环境的波动,保证测量的一致性。标定后的量热计在不破坏氚样品完整性的条件下测量其活度,相比其他氚测量方法更适用于固态氚样品的测量,具有工程应用价值。

关键词:微量热计;氚活度;检测限;标定

中图分类号:TL816+.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-7512(2023)04-0440-06

doi:10.7538/tws.2022.youxian.023

Calibration of Tritium Microcalorimeter and Calorimetric Verification of Tritium Samples

OUYANG Huiping, YUAN Xiaoming, HE Changshui, LI Zhuoxi,

ZHANG Peixu, YANG Hongguang

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: Radioactive isotope decay gives off heat, which is an important basis for calculating the activity of radioactive isotope. In order to measure the heat emitted by tritium decay, the detection limit test, working curve calibration and tritium sample measurement verification of a low detection limit microcalorimeter of μW grade were carried out. The measurement results show that the detection limit of microcalorimeter is $1.28 \mu\text{W}$, i. e. 38 mCi tritium. In this paper, the output thermoelectric potential U -input thermal power P of microcalorimeter was calibrated in the range of $165 \sim 5\,063 \mu\text{W}$ ($5 \sim 150 \text{ Ci}$ tritium), and the calibration relationship obtained is $U(\mu\text{V}) = 0.141 P(\mu\text{W})$, corresponding to the relation between tritium activity and output thermoelectric potential $A(\text{Ci}) = 0.213 U(\mu\text{V})$, and the liner correlation coefficient is greater than 0.999 . The standard deviation of repeated measurement of tritium samples was

1.14%, and the deviation from PVT method was 2.45%. In order to ensure the consistency of measurement, the calorimeter used in this paper reduces the fluctuation of measurement environment through water bath and vacuum environment. The calibrated calorimeter can measure the activity of tritium samples without damaging their integrity. Compared with other tritium measurement methods, calorimetry is more suitable for the measurement of solid tritium samples and has great engineering application value.

Key words: microcalorimeter; tritium activity; detection limit; calibration

氚作为一种低能 β 放射性核素,随着近年核聚变的发展等而受到日益密切的关注。为了监控氚向环境的排放,以保障公众辐射防护安全,对氚放射性活度进行测量是一项必要的工作,通过测量可掌握氚的生产、消耗和损失。氚的测量方法有多种,主要包括量热法、电离室法和正比计数管法、气相色谱法和拉曼光谱法、液闪法等。受氚的存在形态、活度大小等因素的影响,每种测量方法基本都有自身的局限性,其中量热法适用于固态氚样品的测量,电离室法、正比计数管法及气相色谱与拉曼光谱法适用于气态氚样品的测量,液闪法适用于液态氚样品的测量^[1-4]。

量热法通过测量样品产生热的功率计算样品放射性活度,是最直接的放射性同位素定量测量方法,其无需额外制备样品,不会因制样产生损失,以及其他方法中可能产生的放射性废物和化学废物,是一种无损检测的计量方式,广泛用于放射性半衰期、平均衰变能以及放射性活度测量等场景^[5-7]。其中,用于低比活度氚测量的微量热计,在研究锂陶瓷增殖剂氚居留、结构材料氚活度、放射性废物氚含量、氚化水活度等方面具有重要的应用价值^[8-9]。本研究对一种 μW 级别的低检测限微量热计进行检测限测试、工作曲线标定以及含氚样品量热验证,可用于后续氚测量,在工程应用上具有重要价值。

1 氚量热原理

放射性同位素衰变放出热量,使周边物体接受热量温度提升,放射性核素量热计通过核素的衰变热功率 P 来确定核素的活度。氚量热通过测量氚衰变的热功率 P ,结合氚的衰变比热功率($\bar{P}$),即可计算出氚的活度 A :

$$A = \frac{P}{\bar{P}} \quad (1)$$

式中, A 氚的活度, Ci; P 为氚的衰变热功率, μW ; $\bar{P}$ 为氚的衰变比热功率, $33.3 \mu\text{W/Ci}$ 。

量热计主要由四个元素组成:量热室(T_c)、良好确定的热阻、热电堆(电压信号 V_s)、环境(T_e)。当功率为 P 的热源放在量热室中,量热室升温 dT_c/dt 与量热室的热容 C 和由热阻确定的热导 k 之间的关系为:

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{[P - k(T_c - T_e)]}{C} \quad (2)$$

保持量热计 T_e 不变,此时的量热计即为等温量热计。对上式积分,得到:

$$T_c - T_e = \frac{P}{k} \cdot [1 - e^{-\frac{k}{C}t}] \quad (3)$$

即:

$$P = \frac{k(T_c - T_e)}{[1 - e^{-\frac{k}{C}t}]} \quad (4)$$

式中, C/k 为时间常数,当 $t \rightarrow \infty$ 时有关系式(5):

$$P = k(T_{\infty} - T_e) \quad (5)$$

热源和冷源之间的温差 $T_{\infty} - T_e$,与二者之间的温差电势具有线性关系,故热源功率 P 与热电偶的温差电势之间具有线性关系^[10-11]。

2 实验装置与方法

2.1 实验装置

等温双杯微量热计结构示意图示于图1,分为量热单元和环境温度控制单元。量热单元由量热杯及其固定台、热电堆、测量室、信号测量部件等部分组成。

为了保持测量环境的稳定性,测量室选取不锈钢作为结构材料,通过测量室外水浴保持温度,测量室尺寸为 $\phi 280 \text{ mm} \times 350 \text{ mm}$ 。铝材质由于其热阻小、比热容大,选取作为内部量热杯材质。量热杯外部尺寸为 $\phi 56.4 \text{ mm} \times$

220.7 mm,内部尺寸为 $\phi 55\text{ mm}\times 220\text{ mm}$,体积为 522.4 mL。量热计通过实验室空调控制环境温度,通过水浴与真空维持量热杯内温度稳定。实验时室内温度在 $22\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间波动,恒温水箱可控制在 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,使用真空泵将量热腔室内的真空度抽取至 10^{-2} Pa 。

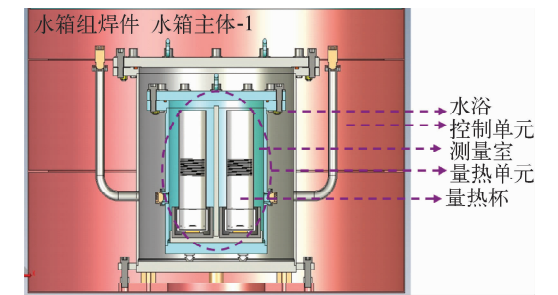


图 1 微量热计结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of the two-cup calorimeter

两个量热杯之间的温差电势 U 通过 Agilent34420A 纳伏表测量,标定工作曲线时采用 KeysightB2961A 电源表对 1# 量热杯输入电加热功率 P ,二者参数列于表 1,可精确测量 μV 级别的热电势与 μW 级别电功率。

表 1 电表参数

Table 1 Parameters of electric meters

型号	量程	分辨率
Agilent 34420A	$1\text{ }\mu\text{V}\sim 100\text{ V}$	100 pV
		100 nV
Keysight B2961A	$100\text{ nV}\sim 210\text{ V}$	100 nV
	$10\text{ fA}\sim \text{直流 } 3.5\text{ A}$	
	脉冲 10.5 A	10 fA
	31.8 W	

等温双杯量热计测量可有效抵消噪声对测量的困扰,双杯均无热源时测得的电势差为基线值。基线值波动小,检测限也小,适合低热功率的测量对象。

2.2 实验方法

2.2.1 检测限测量 对于低活度氚的量热测量,微量热计的基线稳定性决定检测限的大小,直接影响氚活度测量结果的准确性。等温双杯量热计在两个量热杯内均没有热源的情况下,

两个量热杯的输出电压信号差值即为该量热计的基线值。基线检测原理示于图 2。

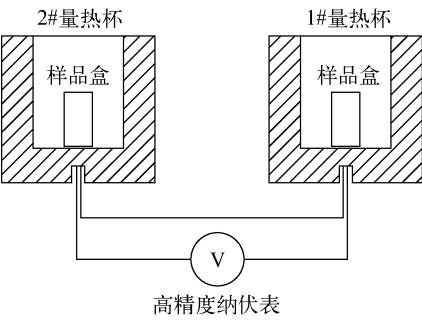


图 2 基线检测原理图

Fig. 2 Schematic diagram of baseline detection

2.2.2 电加热功率量热标定 量热计采用电加热功率标定方法^[12]。采用电源表对 1# 量热杯输入一定的热功率 P ,纳伏表测量两个量热杯之间的温差热电势 U ,对量热计的输入电功率 $P(\mu\text{W})$ -输出热电势 $U(\mu\text{V})$ 关系进行标定,标定示意图示于图 3。

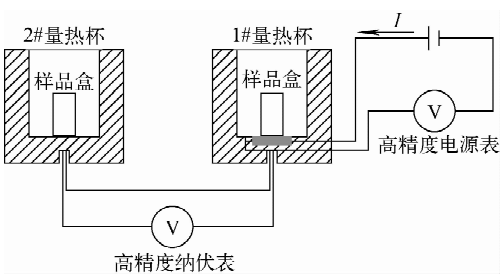


图 3 双杯量热计原理图

Fig. 3 Schematic diagram of the two-cup calorimeter

2.2.3 含氚样品量热验证 为了保证氚活度测量的稳定性与准确性,需对含氚样品重复测量,确认相对标准偏差在 2% 以内^[13-14],并与其他测量方法所得活度值对比,验证测量准确度。

采用固态氚样品 ZrTx1 进行多次重复测量其氚活度 A ,此样品充气后经 PVT 法测量为 2.85 Ci (量热计测量时已扣除衰减)。含氚样品测量示意图示于图 4。按照公式(6)计算多次测量的相对标准偏差(RSD)。

$$\text{RSD} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}}}{\bar{A}} \times 100\%$$

(6)

式中, A_i 为第 i 次测量得到的氚活度, C_i ; n 为测量次数; $\bar{A}$ 为 n 次测量得到的氚活度平均值, C_i 。

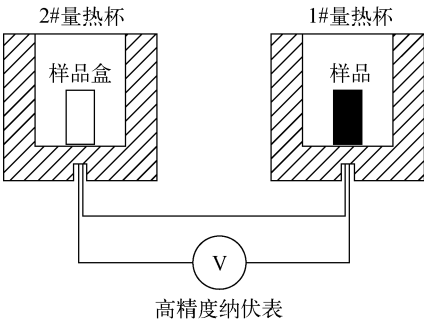


图 4 含氚样品量热原理图
Fig. 4 Calorimetric diagram of sample containing tritium

将吸氚样品密封在铜样品盒内,放入量热计的 1#量热杯内,同时在 2#量热杯内放入同质量的空白铜样品盒,开始测量直至输出热电势平衡时间 5~10 h。根据平衡后的输出热电势值,根据标定的 $P(\mu\text{W})$ - $U(\mu\text{V})$ 关系曲线以及氚衰变比热功率($\bar{P}$),计算得出该吸氚样品的氚活度(A_i)。

3 结果与讨论

3.1 检测限测试

对量热计进行 4 次基线测量,测量的第 10~15 h(图 5 中 0~5 h)的基线波动情况示于图 5,此时已充分稳定,取这 5 h 的平均值作为基线值,结果汇总列于表 2。

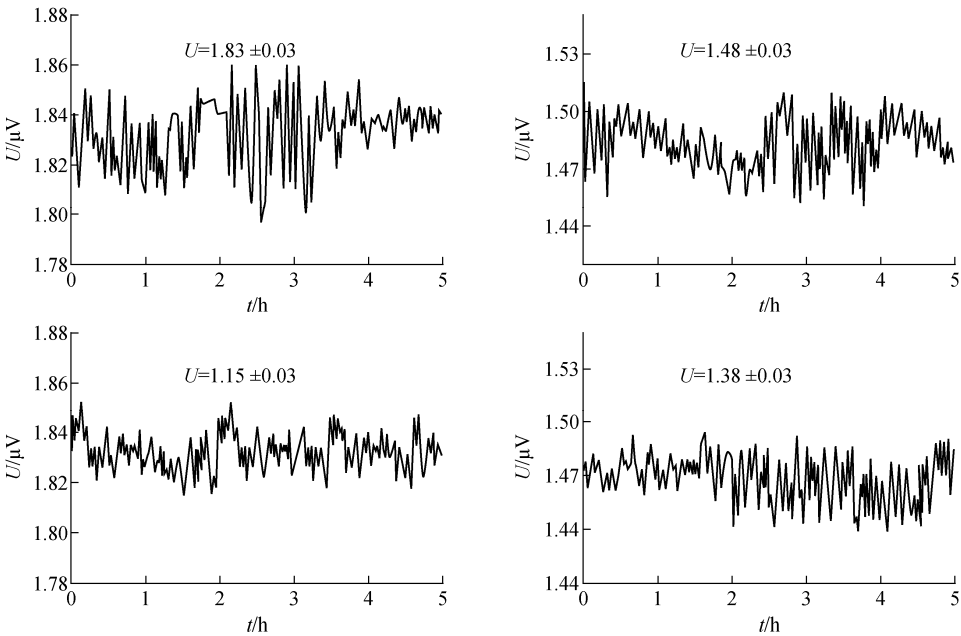


图 5 量热计基线输出曲线
Fig. 5 Baseline output curve of calorimeter

表 2 量热计基线及噪声数据

Table 2 Baseline and noise data of calorimeter

4 次基线测量值/ μV				平均值	标准差
1	2	3	4		
1.83±0.03	1.48±0.03	1.38±0.03	1.15±0.03	1.46	0.28

由图 5 及表 2 测量结果可见,由于每次测量打开量热杯暴露于空气中时,破坏了温度稳定性,导致每次基线测量值不完全一致,但均在

2 μV 以下,平均值为 1.46 μV ,标准差为 0.28 μV ,当测量值在 20 μV 以上时,测量偏差小于 1.5%。基线噪声为 0.06 μV ,按照 3 倍噪声值计算,量

热计的净输出热电势最低检测限为 0.18 μV 。

3.2 电加热功率量热标定

在 165~5 063 μW 范围内进行标定,重复三次。对标定所得的输入电功率 P —输出热电势 U 进行线性拟合,线性关系示于图 6。

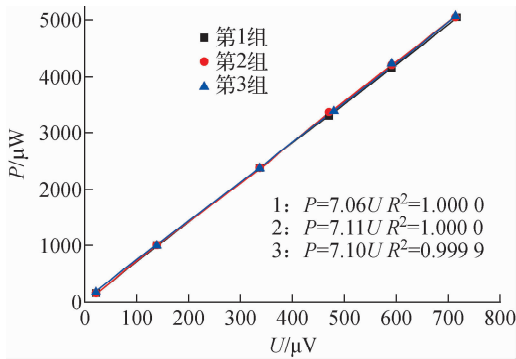


图 6 三组标定的 P - U 线性关系
Fig. 6 The P - U linear relationship of three groups of calibration

由图 6 可看出,三组 P - U 线性关系式基本一致,且线性关系良好。拟合所得最大系数为 7.11,最小系数为 7.06,二者仅相差 0.71%,说明标定重复性良好。

为了减少拟合计算所得的偏差、更准确地得到工作曲线,对所有数据进行线性拟合,结果示于图 7。拟合得到电功率 P 与热电势 U 的线性关系为: $P(\mu\text{W}) = 7.09U(\mu\text{V})$,即 $U(\mu\text{V}) = 0.141P(\mu\text{W})$,灵敏度系数为 0.141 $\mu\text{V}/\mu\text{W}$,二者线性关系较好,相关系数 $R^2 > 0.999$,对应氚活度与热电势关系为 $A(\text{Ci}) = 0.213U(\mu\text{V})$ 。

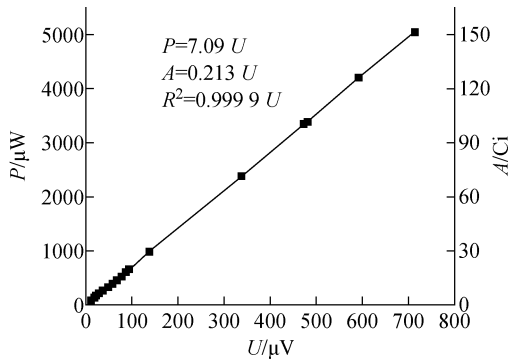


图 7 量热计电功率标定 P - U 线性关系
Fig. 7 Calibration of calorimeter power P - U linear relationship

结合 3.1 节中检测限测试的最低电势为 0.18 μV ,计算得出最低检测限的热功率为 1.28 μW ,对应氚活度 0.038 Ci,即 38 mCi。

3.3 含氚样品量热验证

含氚样品的 5 次量热计测量热电势变化曲线示于图 8。由热电势计算获得的氚活度汇总列于表 3。

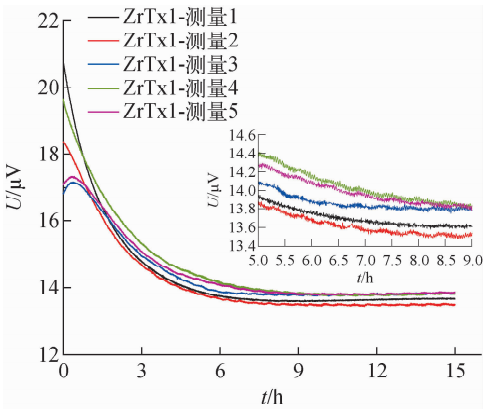


图 8 吸氚锆片样品重复性测量热电势曲线
Fig. 8 Repeatable thermoelectric potential curves of zirconium samples with tritium absorption

表 3 吸氚锆片样品重复性测量数据汇总

Table 3 Summary of repeatability measurement data of tritiated zirconium sheet samples

测量次序	热电势/ μV	氚活度/Ci
1	13.65	2.91
2	13.50	2.87
3	13.81	2.94
4	13.81	2.94
5	13.82	2.94
平均值	13.74	2.92
标准偏差 S	0.16	0.03
相对标准偏差 RSD/%	1.14	1.14

通过公式(6)计算得出该量热计 5 次测量的相对标准偏差为 1.14%,重复性良好。量热法测量平均值 2.92 Ci 与 PVT 法测量所得值 2.85 Ci 相比,偏差为 2.45%,准确度较好。

4 结论

通过微量热计的检测限测量、电加热功率标定及含氚样品量热验证,得到以下结论。

(1) 微量热计的样品功率最低检测限为 $0.18 \mu\text{W}$, 对应 38 mCi 活度的氚。

(2) 双杯量热计的输入电加热功率 P 与输出热电势 U 的线性关系式为: $P(\mu\text{W}) = 7.09U(\mu\text{V})$, 灵敏度系数为 $0.141 \mu\text{V}/\mu\text{W}$, 相关系数 $R^2 > 0.999$, 对应氚活度与热电势关系为 $A(\text{Ci}) = 0.213U(\mu\text{V})$ 。

(3) 5 次吸氚铅片样品的测量相对标准偏差为 1.14% , 与 PVT 法测试所得偏差为 2.45% , 验证了微量热计具有较好的测量稳定性与准确性, 证明此微量热计适用于 $165 \sim 5\,063 \mu\text{W}$ 范围内热功率测量。

参考文献:

- [1] Moran J, Alexander T, Aalseth C, et al. Improvements to sample processing and measurement to enable more widespread environmental application of tritium[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2017, 126: 61-65.
- [2] Song K, Chen Z, Chen Z, et al. Design of a solid scintillation counter for tritium water measurement based on $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ sheet using Monte Carlo simulation[J]. Fusion Engineering and Design, 2021, 170: 112701.
- [3] Chen Z, Lai C, Li Y, et al. A planar-type ionization chamber for tritium surface contamination measurements in fusion facility[J]. Fusion Engineering and Design, 2021, 165: 112258.
- [4] Chen Z, Peng S, Chen P, et al. Improvement of ionization chamber for tritium measurements in in-pile tritium extraction experiments[J]. Fusion Engineering and Design, 2019, 147: 111222.
- [5] 刘丽飞, 武超, 胡石林, 等. 放射性核素量热计研制[J]. 核技术, 2022, 45(2): 8.
Liu Lifei, Wu Chao, Hu Shilin, et al. Development of radionuclide calorimeter[J]. Nuclear Techniques, 2022, 45(2): 8(in Chinese).
- [6] Genka T, Imahashi T. Radioactivity measurements of ^{153}Gd pellet sources by calorimetric methods[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1992, 312(1): 193-197.
- [7] 罗学建, 罗文华, 蒋国强, 等. 量热法测量氚容器中的氚[J]. 原子能科学技术, 2004, 38(2): 174-178.

Luo Xue jian, Luo Wen hua, Jiang Guo qiang, et al. Measurement of tritium in the tritium storied vessel with calorimetry[J]. Atomic Energy Science And Technology, 2004, 38(2): 174-178(in Chinese).

- [8] West D S, Frame K J, Thompson J, et al. Evaluation of a newly developed tritium calorimeter at los alamos national laboratory[J]. Fusion Science & Technology, 2008, 54(1): 178-181.
- [9] Thornton M I, Vassallo G, Miller J, et al. Design and performance testing of a tritium calorimeter[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 1995, 363(3): 598-603.
- [10] 罗老永, 漆明森, 张劲松, 等. 医用同位素微量热计性能研究[J]. 同位素, 2022, 34(4): 266-273.
Luo Laoyong, Qi Mingsen, Zhang Jinsong, et al. The performance of medical isotope microcalorimeter[J]. Journal of Isotopes, 2022, 34(4): 266-273(in Chinese).
- [11] 李玮, 陈细林, 袁大庆, 等. 低能 β 活度微量热计性能研究[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(2): 107-111.
Li Wei, Chen Xilin, Yuan Daqing, et al. Research on performance of microcalorimeter for radioactivity measurement of low-energy beta emitters[J]. Atomic Energy Science And Technology, 2008, 42(2): 107-111(in Chinese).
- [12] 刘红明, 贾伟江, 张廷生, 等. 低能 β 核素微热量热计研制[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(3): 258-261.
Liu Hongming, Jia Weijiang, Zhang Tingsheng, et al. Development of low-energy B microcalorimeter[J]. Atomic Energy Science And Technology, 2008, 42(3): 258-261(in Chinese).
- [13] 董传江, 蒲显恩, 刘莎莎, 等. 水中氚活度浓度测量不确定度评定[J]. 核电子学与探测技术, 2021, 41(5): 741-746.
Dong Chuanjiang, Pu Xianen, Liu Shasha, et al. Evaluation of uncertainty in measurement of tritium activity concentration in water[J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2021, 41(5): 741-746(in Chinese).
- [14] Lee E S, Cho S, Ahn M Y, et al. Accuracy assessment of the in-bed calorimetry employed in ITER SDS[J]. Fusion Engineering And Design, 2008, 83(10-12): 1424-1428.