

基于硅基气凝胶的气体模拟源制备方法初步研究

来居翰, 夏文, 姚顺和, 徐利军, 刘蕴韬, 孟令泽, 张俊博, 李元桥

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要: 为制备可以替代 ^{13}N ($T_{1/2}=9.97\text{ min}$) 气体进行 ^{13}N 监测仪校准的模拟源, 采用两步法湿凝胶制备技术和 CO_2 超临界干燥技术开展硅基气凝胶制备工艺研究, 先以正硅酸四乙酯 (TEOS) 为原料制备前驱体溶液, 使用体积为前驱体溶液 45 倍的丙酮对其进行稀释, 在 $\text{pH}=8$ 的条件下凝胶, 经超临界干燥后, 得到满足低密度要求的气凝胶基质。基于该工艺, 以长寿命核素 ^{22}Na ($T_{1/2}=2.60\text{ a}$) 作为替代核素, 研制 ^{13}N 监测仪校准用气体模拟源, 密度为 4.6 mg/cm^3 (4 倍空气密度), 批内均匀性为 5%, 批间均匀性为 8%。采用气体模拟源对某型号 ^{13}N 监测仪原型机开展效率校准, 与模拟结果有 25% 相对偏差。

关键词: 气体模拟源; 硅基气凝胶; ^{13}N 监测仪; 效率校准

中图分类号: TL99

文献标志码: A

文章编号: 1000-7512(2025)01-0075-06

doi: 10.7538/tws.2024.youxian.062

Preliminary Study on Preparation Method of Gas Simulation Source Based on Silicon Aerogel

LAI Juhuan, XIA Wen, YAO Shunhe, XU Lijun, LIU Yuntao, MENG Lingze,

ZHANG Junbo, LI Yuanqiao

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

Abstract: In order to prepare a simulation source that can replace ^{13}N ($T_{1/2}=9.97\text{ min}$) gas for direct calibration of ^{13}N monitor, this paper adopts two-step wet gel preparation technology and CO_2 supercritical drying technology to carry out research on the preparation process of silicon-based aerogel. TEOS is used as raw material to prepare precursor solution. After the precursor system was prepared, add acetone 45 times of the precursor raw material to dilute it, and the gel was gelled at $\text{pH}=8$. After supercritical drying, the preparation of the aerogel matrix meeting the requirement is finished. Based on this process, a ^{22}Na ($T_{1/2}=2.60\text{ a}$) gas simulation source was developed for calibration of a ^{13}N monitor with a density of 4.6 mg/cm^3 (4 times the air density), the intra-batch uniformity was 5%, and the inter-batch uniformity was 8%. A gas simulation source was used to calibrate the efficiency of a ^{13}N monitor prototype, and there was a 25% relative deviation from the simulation results.

Key words: gas simulation source; silicon-based aerogel; ^{13}N monitor; efficiency calibration

放射性气体测量仪器一般直接采用被测气体标准源开展效率校准, 而对于一些短半衰期核素气体, 直接制备气体标准源进行校准, 在

操作上存在困难。在核电厂运行中, 反应堆压力容器顶盖由于机械接口、材料的应力松弛等原因, 容易形成裂缝, 从而发生放射性水的泄

漏^[1]。¹³N 监测仪是用于堆本体、控制棒驱动机构以及一回路水泄露的检测仪器,通过测量 0.511 MeV γ 射线全能峰计数率,可以计算得到一回路边界的泄漏率^[2]。由于¹³N 半衰期仅为 9.97 min,在实际校准中难以预先制备¹³N 气体标准源,同时由于放射性气体操作的不便性,本研究拟采用“双替代”技术来实现气体模拟源的制备,即采用长寿命核素²²Na 替代¹³N,²²Na 与¹³N 同为正电子衰变核素,且²²Na 是半衰期最长的正电子衰变核素,易于测量,同时衰变纲图简洁,活度测量不确定度小;采用低密度固体材料气凝胶模拟¹³N 气体状态。(本研究中,将 10 倍空气密度以下称为低密度)。

美国 Kistler 教授于 1931 年以水玻璃为硅源首次制备了 SiO₂ 气凝胶,标志着气凝胶研究的开端^[3]。目前气凝胶根据基质的不同可以分为硅基气凝胶和石墨烯基气凝胶。在实际生产应用中,虽然石墨烯基气凝胶的密度更低^[4],但其制备方法尚不成熟且所需设备条件较为苛刻;硅基气凝胶发展时间更长,研究更为成熟^[5-6]。使用化学方法可以大量制备硅基气凝胶,且制备出的气凝胶性质稳定,复现性极高,密度与空气接近,因此选择开展基于硅基气凝胶的气体模拟源研究。

1 仪器与材料

1.1 主要仪器

超临界干燥仪:适安佳(北京)生物科技有限公司;电加热套、反康高纯锗 γ 能谱仪均为自行搭建。

1.2 主要材料

正硅酸四乙酯 (TEOS, AR, 98.0%)、丙酮 (AR, 99.5%)、无水乙醇 (CP, 99.5%)、²²NaCl 标准溶液 (89 Bq/mg)、盐酸 (AR, 36.05%~38.0%)、氨水 (GR, 25%~28%):上海国药试剂有限公司;99.99%CO₂ 气体:10 L 钢瓶装,4 kg,北京北氧联合气体有限公司。

2 实验方法

2.1 气凝胶制备

气凝胶的制备流程示于图 1。使用两步法制备湿凝胶:(1)将正硅酸四乙酯、无水乙醇、去离子水、HCl 按 1:2.4:1.3:10⁻⁵ 摩尔比配置,

加热回流,制得前驱体溶液 (C.S.)。(2)取前驱体溶液于培养皿中,并补加去离子水至 $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:4$,在容器中混合均匀后滴加 89 Bq/mg 的 ²²NaCl 标准溶液(参考¹³N 监测仪测量范围,需要对可能泄露的少量¹³N 气体响应,根据差重法计算加入 10² Bq 量级)。加入丙酮将体积稀释 45 倍,通过 4 mol/L 氨水调整 pH=8,等待凝胶。凝胶完成后将湿凝胶转移至丙酮中浸泡老化 24 h,使刚形成的脆弱湿凝胶内部及表面相互交联,增强凝胶支撑结构,老化后的湿凝胶结构更强。

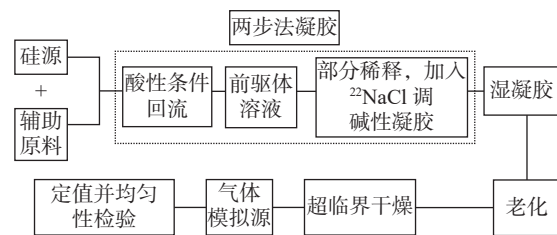


图 1 气凝胶制备流程

Fig.1 Aerogel drying process

2.2 凝胶密度的影响因素

2.2.1 稀释剂 由于丙酮在 SiO₂ 气凝胶制备过程中具有显著作用,其机理为丙酮在水解-缩聚反应中与自由的硅羟基能产生极强的相互作用,硅羟基与丙酮中的氢键吸引,加速了凝胶网络的形成,可以实现低密度气凝胶的制备^[7-8]。加入不同量的丙酮作为稀释剂,用稀释剂与最开始使用的前驱体溶液体积之比表示引入体积,研究丙酮加入量与气凝胶密度关系。

2.2.2 Na⁺浓度 研究不同的 Na⁺浓度 (0wt%、0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%、2.5wt%、3.0wt%) 对凝胶密度的影响。

2.3 超临界干燥

使用 CO₂ 超临界干燥,条件为 31.1 °C, 7.29 MPa。在干燥器内通入液态 CO₂,使其充满凝胶内部并取代原本溶剂,之后升温加压至超临界状态,保持在临界温度之上,在 35 °C 下缓慢释放压力,直至常压,得到气体模拟源产物。研究参数 CO₂ 交换时间以及 CO₂ 排气速率对最终产物的状态影响。

2.4 气体模拟源均匀性检验

气体模拟源的均匀性不仅是考核放射源的一项重要指标,均匀性好坏直接影响校准不确

定度。成功制备气体模拟源产物后对其进行批内均匀性检验与批内均匀性检验。将整块气凝胶分割为小块, 测量每一小块的质量与活度, 计算其比活度并计算相对标准偏差。选用 40 mm×40 mm×5 mm 的正方形模具制备 4 组气体模拟源, 每组均分为 2 份, 共 8 份。采用 γ 能谱仪测量 1 份活度, 计算比活度值作为批内比活度。同时测量另一份 4 组的气凝胶均匀性, 其比活度作为批间比活度。

2.5 气体模拟源实际应用检验

最后对 ^{13}N 监测仪使用实际制备的气体模拟源进行校准, 将同一气体模拟源置于带校准监测仪的测量腔室不同位置, 分别给出探测效率校准结果。同时使用 Geant4 对上述各位置进行模拟计算。

3 结果与讨论

3.1 凝胶密度的影响因素

3.1.1 稀释剂 丙酮加入量与气凝胶密度关系列于表 1。由表 1 可知, 当加入丙酮量逐渐增加时, 最终干燥所得凝胶的密度越来越小, 处于湿凝胶状态时的物理性质也越来越脆弱。实验发现, 当加入量之比为 45 以上时无法凝胶, 轻微扰动便可以使湿凝胶开裂, 给后续操作带来难度, 故比例约为 45 时, 达到最佳。

表 1 丙酮加入量与气凝胶密度关系

样品	丙酮/C.S.	气凝胶密度/($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$)
1	15	51
2	20	30
3	25	24
4	30	20
5	35	15
6	40	6.8
7	45	3.7
8	>45	无法凝胶

3.1.2 Na^+ 浓度 Na^+ 浓度与凝胶密度关系示于图 2。体系中 Na^+ 的含量越高, 得到成品气凝胶的密度越大, 对于本研究引入的 10^2 Bq 量级 ^{22}Na , Na^+ 浓度可以忽略不计, 仅需要考虑 $^{22}\text{NaCl}$ 标准溶液中载体 Na^+ 的浓度, 所以应选用低载体 ($<0.5\text{wt}\%$) $^{22}\text{NaCl}$ 标准溶液, 制备所得的气体

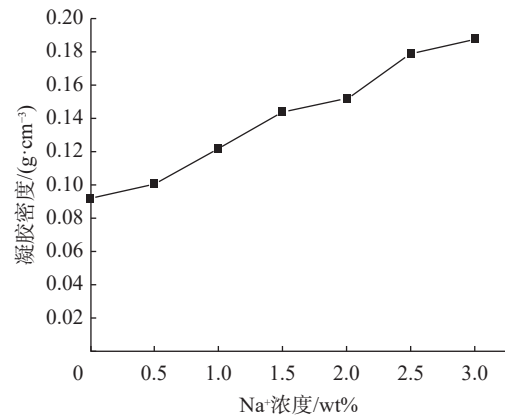


图 2 Na^+ 含量与密度关系

Fig.2 Relationship between Na^+ content and density

模拟源密度仅与丙酮的加入量有关。

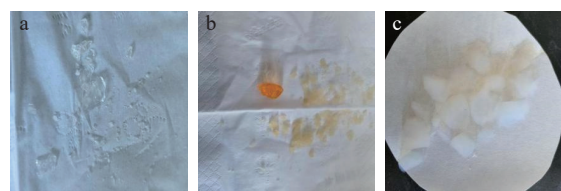
3.2 超临界干燥

对超临界干燥仪的操作参数进行实验探究, CO_2 交换时间以及 CO_2 排气速率对最终产物状态的影响结果列于表 2, 产物状态示于图 3, 图 3 中均以丙酮为稀释剂进行实验。由表 2 可以看出, CO_2 交换时间在 3 h 时, 产物均没有干燥; 在 CO_2 交换时间 4 h, CO_2 交换速率 2 L/min, 总排气量达到 480 L 时, 产物已能达到完全干燥, 形成气凝胶产物; 在 CO_2 交换时间为 5 h, CO_2

表 2 超临界干燥条件结果

Table 2 The results of the experiment of supercritical drying conditions

组别	CO_2 交换时间/h	CO_2 排气速率/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	产物状态
1	3	1	全部湿润
2	3	1.5	全部湿润
3	3	2	部分湿润
4	4	1	全部湿润
5	4	1.5	部分湿润
6	4	2	干燥
7	5	1	部分湿润
8	5	1.5	小部分湿润
9	5	2	干燥



a——全部湿润; b——部分湿润; c——干燥

图 3 产物状态示意图

Fig.3 Drying results diagram

排气速率为 1.5 L/min 时为小部分湿润。故最终选择 CO₂ 交换时间 4 h, CO₂ 交换速率 2 L/min 为超临界干燥条件。

另外, CO₂ 交换温度主要影响往容器内通入 CO₂ 的液化条件, 温度越低, 液化所需压强越低, 到达液化时间越快, 而温度过低时, 可能会导致内部部分溶剂凝结, 使得后续交换效率下降, 此参数为经验参数, 一般选择 CO₂ 交换温度为 5 °C 最为合适。

3.3 气体模拟源均匀性检验

气凝胶比活度值列于表 3, 批间气凝胶比活度列于表 4。由表 3、表 4 数据可知, 批内比活度相对标准偏差为 5%, 批间比活度的相对标准偏差为 8%, 在可接受的误差范围内, 所制得的气体模拟源均匀。应用于 ¹³N 监测仪时, 可以将小体积的立方体气凝胶堆叠在一起模拟气体, 认为组成的整体在密度以及放射性方面都均匀, 对最终的测量校准产生影响较小。

表 3 气凝胶比活度值

Table 3 Specific activity of aerogel in different parts

编号	质量/g	峰面积	活时间/s	计数率/s ⁻¹	比活度/(Bq·g ⁻¹)	相对标准偏差
1	0.0197	21 101±412	1 688	12.5	3 007	5%
2	0.0104	16 700±550	2 537	6.6	2 999	
3	0.0213	24 069±519	1 693	14.2	3 163	
4	0.0116	10 741±351	1 530	7.0	2 868	
5	0.0234	10 530±263	744	14.2	2 866	
6	0.0154	14 704±349	1 417	10.4	3 193	
7	0.0210	10 081±263	753	13.4	3 021	
8	0.0119	15 915±412	2 001	8.0	3 167	

表 4 批间气凝胶比活度值

Table 4 Specific activity of aerogel in different identity

批号	质量/g	峰面积	活时间/s	计数率/s ⁻¹	比活度/(Bq·g ⁻¹)	相对标准偏差
1	0.0301	39 670±504	2 113	18.77	2 956	8%
2	0.0329	29 687±456	1 612	18.42	2 653	
3	0.0388	28 746±324	1 081	26.60	3 249	
4	0.0329	29 647±347	1 377	21.53	3 101	

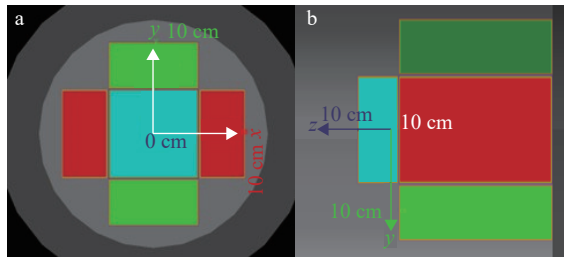
3.4 气体模拟源实际应用检验

图 4 为 Geant4 模拟设置的探测器俯视以及侧视图, 俯视图中正方形探测器为 Z 轴向, 正方形左右两侧为 X 轴向, 上下两侧为 Y 轴向, ZX 或 ZY 符合为顶侧符合, XX 或 YY 符合为对面符合, XY 符合为相邻符合。采用 Geant4 模拟

了不同密度气凝胶标准源与 ¹³N 气体开展校准时的测量效率, 结果列于表 5。

考虑总效率的同时还需要考虑到不同符合效率的差异, 即综合考虑在总效率中顶侧符合、相邻符合、对面符合的贡献值, 由表 6 可见, 随着气体模拟源密度减小, 每部分贡献与 ¹³N-空气偏差逐渐变小, 对于 ¹³N 气体模拟效果越好, 结合 3.1 节研究结果, 综合考虑气凝胶强度以及后续操作方便度, 密度选择 4 mg/cm³ (4 倍空气密度) 左右为宜。

为了检验气体模拟源在实际低活度情况下的适用性, 制备了活度为 403 Bq 的气体模拟源, 并使用制得的气体模拟源对某单位生产的 ¹³N 监测仪原型机进行了校准, 如图 5 所示, 对比结果列于表 7。



a——探测器俯视图; b——探测器侧视图

图 4 模拟探测器结构示意图

Fig.4 Simulated probe top view

表 5 在 Geant4 模拟下¹³N 气体与模拟源效率对比Table 5 Comparison between ¹³N gas and simulated source technology under Geant4 simulation

源名称	10倍空气密度/%	8倍空气密度/%	6倍空气密度/%	4倍空气密度/%	¹³ N-空气/%
总效率	5.93	5.94	5.96	5.96	7.91
顶侧符合	0.27	0.27	0.28	0.28	0.45
相邻符合	0.49	0.50	0.53	0.56	0.99
对面符合	1.48	1.45	1.40	1.31	1.07

表 6 在 Geant4 模拟下¹³N 气体与模拟源效率贡献对比Table 6 Comparison of efficiency contribution of ¹³N gas and simulated source under Geant4 simulation

源名称	10倍空气密度/%	8倍空气密度/%	6倍空气密度/%	4倍空气密度/%	¹³ N-空气/%
顶边符合	4.5	4.5	4.7	4.7	5.7
邻边符合	8.3	8.4	8.9	9.4	12.5
对边符合	24.9	24.4	23.5	22.0	13.5

图 5 ¹³N 监测仪测量装置及显示界面Fig.5 ¹³N monitor measuring device and display interface表 7 ¹³N 监测仪实际效率与模拟效率对比Table 7 Comparison of actual efficiency and simulated efficiency of ¹³N monitor

编号	实测效率/%	模拟效率/%	相对偏差/%
1	8.42	6.33	24.8
2	8.01	5.94	25.8
3	8.16	6.14	24.7
4	7.80	5.75	26.2

在 4 个不同位置处的校准结果相对标准偏差为 3.2%, 但与模拟计算结果存在约 25% 的相对偏差, 原因可能来自下述方面: 仪器的 γ 窗展宽为 ± 300 keV, 对于 511 keV 湮灭峰的分辨率达到 60%, 同时由于使用了泡沫塑料进行外包装, 特征峰展宽以及康普顿坪计数都会增加, 导致测量结果与模拟误差较大。后续可以通过调整仪器的 γ 窗展宽, 改善气体模拟源包装形式等措施进行改进。

4 小结

本研究基于¹³N 监测仪直接校准困难的问

题, 开展了低密度气体模拟源制备初步研究, 采用“双替代”技术, 利用长寿命核素²²Na 替代¹³N, 同时将放射性添加到低密度的气凝胶中, 成功制备了接近空气密度的低密度气体模拟源 (4.6 mg/cm^3), 对其均匀性进行了检验, 批内比活度相对标准偏差为 5%, 批间比活度的相对标准偏差为 8%, 制备的气体模拟源均匀性良好。制备了活度为 403 Bq 的气体模拟源, 并对原型机进行校准, 存在较大的系统误差, 分析原因与仪器 γ 窗展宽以及气体模拟源外包装有关, 后续可通过改进外包装以及调整 γ 窗展宽减少系统误差。

参考文献:

- [1] 郭兰英, 赵修良, 赵立宏, 等. 测量压水堆核电站一回路水泄漏的¹³N 监测系统[J]. 核电子学与探测技术, 1998, 18(4): 282-284.
Guo Lanying, Zhao Xiuliang, Zhao Lihong, et al. ¹³N monitoring system for measuring primary water leakage in pressurized water reactor nuclear power plants[J]. Nuclear Electronics and Detection Technology, 1998, 18(4): 282-284 (in Chinese).
- [2] 曹雷, 凌球, 郭兰英, 等. 对 MB 形气态 β^+ 衰变源的效率刻度[J]. 核电子学与探测技术, 2003, 23(6): 541-543.
Cao Lei, Ling Qiu, Guo Lanying, et al. Efficiency scale of gaseous β^+ decay source with MB shape[J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2003, 23(6): 541-543 (in Chinese).
- [3] Kistler S S. Coherent expanded aerogels and jellies[J]. Nature, 1931, 127(3211): 741-741.
- [4] Mecklenburg M, Schuchardt A, Mishra Y K, et al.

- Aerographite: ultra lightweight, flexible nanowall, carbon microtube material with outstanding mechanical performance[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(26): 3486-3490.
- [5] Hüsing N, Schubert U. Aerogels-airy materials: chemistry, structure, and properties[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1998, 37(1-2): 22-45.
- [6] Ziegler C, Wolf A, Liu W, et al. Modern inorganic aerogels[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(43): 13200-13221.
- [7] Scokart P O, Rouxhet P G. Comparison of the acid-base properties of various oxides and chemically treated oxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1982, 86(1): 96-104.
- [8] 徐超, 周斌, 吴广明, 等. 超低密度 SiO₂ 气凝胶的制备及成型研究[J]. *强激光与粒子束*, 2005, 17(11): 1674-1678.
- Xu Chao, Zhou Bin, Wu Guangming, et al. Preparation and molding of ultralow-density silica aerogels[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, 17(11): 1674-1678 (in Chinese).