

微量热计测量低活度氚

何长水, 陈细林, 杨洪广

中国原子能科学研究院 反应堆工程设计研究所, 北京 102413

摘要: 针对国际热核聚变实验堆氚增殖系统(ITER-TBS)中微量氚活度的绝对测量需求, 设计研制了微量热计。采用固体含氚样品对微量热计的输出热电势(E_{out})-输入热功率(P)进行标定, E_{out} - P 关系式具有很好的线性关系, 灵敏度系数达到 0.13 V/W。研制的微量热计最低检测限低于 0.2 μ W, 量热杯体积大于 500 mL, 该性能指标预期可定量测量 ITER-TBS 系统中各种复杂形态的微量氚活度, 具有很好的应用前景。

关键词: 微量热计; 氚; 性能测试

中图分类号: TL84 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)01-0047-05

doi: 10.7538/hhx.2016.38.01.0047

Absolute Measurement of Micro-Calorimeter for Low Activity Tritium

HE Chang-shui, CHEN Xi-lin, YANG Hong-guang

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(55), Beijing 102413, China

Abstract: For the absolute measurement requirement of trace tritium activity in ITER-TBS system, a micro-calorimeter was designed. The solid tritiated samples were used to demarcate the output thermal potential(E_{out}) and the input thermal power(P). The results show a good linear relationship between E_{out} and P , and the sensitivity coefficient reaching 0.13 V/W. The minimum detection limit of micro thermal meter is below 0.2 μ W, and the calorimetric cup volume is more than 500 mL. The performance is expected to have a good application prospect for quantitative measurement of the trace tritium activity under various complicated situation in ITER-TBS system.

Key words: micro-calorimeter; tritium; performance test

国际热核聚变实验堆(ITER)涉氚系统中, 氚的测量是一项重要内容, 通过测量可掌握氚的生产、消耗和损失。从放射性剂量防护的角度, 也必须要知道氚的去向以及活度大小。

氚的测量有多种方式, 主要包括量热计的直接定量测量、电离室或正比计数管对气态氚比活度的测量、气相色谱或拉曼光谱对气态氚化学成分的测量与浓度的测量、液闪法液体氚活度测量

等^[1]。受氚的存在形态、活度大小等因素的影响, 每种测量方法都有自身的局限性。

量热计是最直接的氚活度测量方法, 也是一种无损测量氚的重要方法, 适合于多种物理形态氚化合物的测量, 目前 ITER 各参与方也都在重点研发氚量热计^[2-3]。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、氟化水活度等方面

具有重要的应用价值。微量热计技术的开发,对聚变堆涉氚系统中氚的计量具有重要的科学意义。本工作拟研制的微量热计,采用真空恒温技术、固体氚源进行测量灵敏度系数标定,以获得线性关系良好的输入输出关系式,该微量热计的研发,将为低活度氚的无损定量分析提供技术支撑。

1 测量原理

氚和其它放射性核素一样,通过测量其在一段时间(t)内的衰变能(E),即可计算出核素的活度(A)^[4](式(1))。

$$A = E/(\bar{E}t) \quad (1)$$

式中, \bar{E} 是射线的平均能量。放射性核素量热计即是通过核素的热功率(P)来确定核素的活度。其关系如式(2)。

$$A = P/\bar{E} \quad (2)$$

量热计根据测量关系由四个元素组成:量热室(T_c)、良好确定的热阻、温度传感器(一般给出电压信号 V_s)、环境(T_e)。当热源(功率 P)放在量热室中,量热室温升(dT_c/dt)与量热室的热容(C)和由热阻确定的热导(k)之间的关系如式(3)^[5]。

$$dT_c/dt = (P - k(T_c - T_e))/C \quad (3)$$

基于等微量热计的测量方法(也称作热流量热计或者稳态量热计),也就是保持量热计 T_c 不变(或 $\Delta T_c = 0$),此时的量热计即为等微量热计。对式(3)积分,得到式(4)。

$$P = k(T_c - T_e)/(1 - e^{-kt/C}) \quad (4)$$

式中, C/k 为时间常数,当 t 足够大,即 $t \rightarrow \infty$ 时,得到式(5)。

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

选用热电线性关系良好的热电偶来测量热源和冷源之间的温差 $T_{c,\infty} - T_e$,热功率 P 与热电偶的温差电势之间具有线性关系。

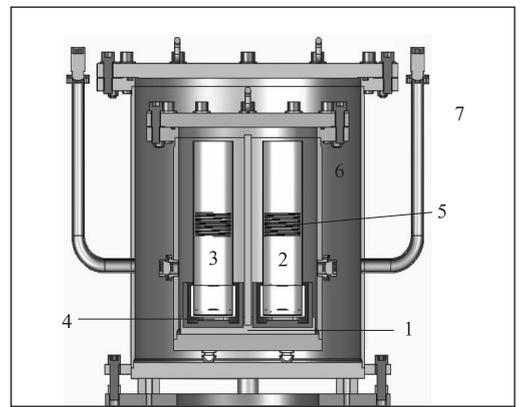
2 微量热计的结构

2.1 总体结构

量热计在设计上主要考虑探测限、样品室体积、测量灵敏度与测量稳定性。与通常的放射性量热计相比,低活度氚测量微量热计的特殊要求是:(1)探测下限低,要求低于 $5 \mu\text{W}$,即能够测量 10^4 Bq 量级的氚活度;(2)较大的量热杯体积,要求大于 0.5 L ,以适合不同尺寸的测量部件。要实现上述技术指标,微量热计必须满足以下设计原则:(1)必须采用等温双杯量热单元,以有效地

抵消基线信号的干扰;(2)选择的热电堆要具有较高的热电系数,并且量热杯与热电堆接触良好,尽量减少热量传导的热阻,提高灵敏度系数;(3)环境温度可控,以降低测量室随环境温度变化产生的热传导或漂移。

设计的微量热计结构示意图示于图1。其结构可分为量热单元和环境温度控制单元两部分。量热单元又包括量热杯及其固定台、热电堆、测量室、信号测量部件等部分。环境温度控制单元主要是指恒温体部分,以及稳定恒温体温度的外围部分。



1——量热杯支架,2——量热杯,3——参比杯,4——热电堆,5——电加热丝,6——真空腔室,7——恒温水箱

图1 微量热计结构示意图

Fig. 1 Structures of micro-calorimeter

2.2 量热单元结构

量热单元是微量热计的主体部分,由量热室外壳、量热杯及支架、热电堆等部件组成。

半导体 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ 热电偶由于较高的Seebeck系数(约有 $200 \mu\text{V/K}$),是目前较灵敏和经济的热电材料。每个热电堆为127对PN结,总热电系数达到 29 mV/K 。热电堆安装在量热杯与冷源接触良好的活动台上,活动台用于固定量热杯热电堆。量热杯、热电堆和活动台之间采用导热胶粘合,减小热阻。

量热杯是量热计中接收热源的部分。样品的热能通过量热杯产生温升,与恒定冷源进行比较,热电堆根据冷热温度关系给出电势信号,信号大小与量热杯的整体热容有关。铝材质由于其热阻小、比热容大,是量热杯的最佳材料。设计的纯铝量热杯内部尺寸为 $\phi 55 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$,体积 522 mL 。量热杯固定台选用纯铝加工,主要用于

预先组装量热杯、热电偶、加热电阻丝和控制连接线等在一起,组成量热杯组件。两个量热杯结构完全相同,一个作为测量杯,另一个作为参比杯。

量热杯组件置于量热室内,量热室外壳本身就是个恒温体,材质为不锈钢。恒温体设计的原则是假设量热杯的温升是恒温体温升的 1 000 倍,根据量热杯的质量 m_1 就可以确定恒温体质量 m_2 。

2.3 环境温度控制单元

针对氚微量热计对环境条件的苛刻要求,为精确稳定恒温体温度在微小范围内波动或者极缓慢漂移,设计采用真空隔热的方式来控制温度。并且真空箱体浸泡在恒温水箱内,以降低真空箱外壁随

室温变化产生的热传导、引起的惯性波动或漂移,恒温水箱温度可以控制在 $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内。微量热计整机放置在具有空调房间内,由空控制室内温度,湿度保持在 60% 以内。采用室内空调恒温的条件下,真空室温度可稳定在 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.4 测控线路

微量热计的测控线路分为热电势信号测量和电功率输出控制两部分。热电势信号测量主要是指热电堆输出信号直接被数字多功能表测量。电功率测量是指量热杯加热电阻通过专用的数字电源供电,加热功率采用数字多功能表测量。设计测控线路示于图 2。

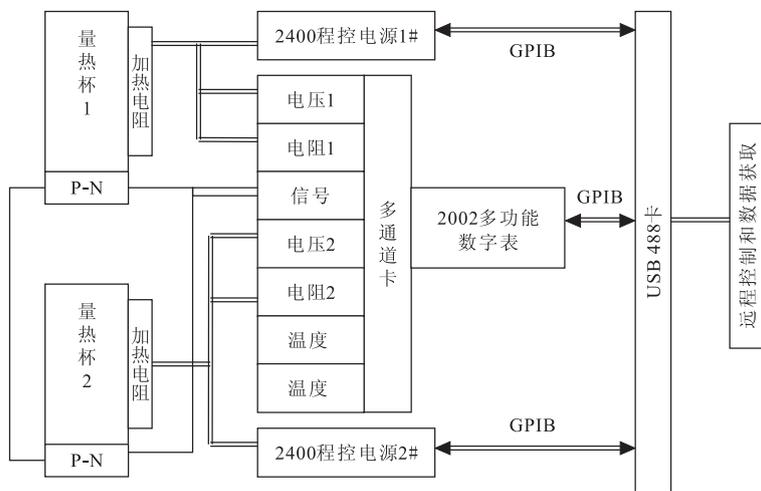


图 2 微量热计测控单元示意图

Fig. 2 Diagram of micro-calorimeter temperature control and measurement unit

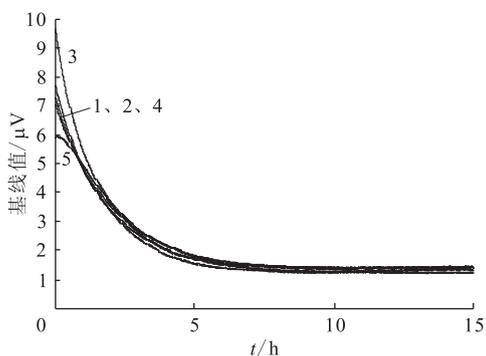
3 微量热计的标定与性能测试

3.1 基线及其稳定性测试

对于低活度氚的量热测量,微量热计的基线稳定性将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。5 次基线测量的数据曲线汇总示于图 3。由图 3 可知,微量热计的基线稳定时间均在 7~8 h 左右。取基线稳定后第 10—15 h 的测量平均值作为基线值,结果列入表 1。由表 1 可知,5 次测量的基线平均值为 $(1.341 \pm 0.072)\text{ }\mu\text{V}$,多次测量具有较好的重复性与稳定性。

在基线平衡后的 5 h 内,基线噪声变化示于图 4。由图 4 可知,基线噪声低于 $0.01\text{ }\mu\text{V}$ 。按 3 倍

噪声计算,微量热计的最低可检热电势为 $0.03\text{ }\mu\text{V}$,根据固体氚源标定得到的灵敏度系数 0.13 V/W 计算,微量热计的检测限可达到 $0.2\text{ }\mu\text{W}$ 。



1—5——基线测量 1—5

图 3 微量热计基线测量变化曲线

Fig. 3 Curves graph of background level

表 1 基线测量数据表

Table 1 Tested results of background level

No.	基线值/ μV
1	1.410 ± 0.007
2	1.239 ± 0.014
3	1.412 ± 0.022
4	1.323 ± 0.056
5	1.319 ± 0.020
	(1.341 ± 0.072)

注:括号内数据为平均值

3.2 热功率输入-热电势输出线性关系的标定

电功率标定是量热计最常用的灵敏度系数测量方法,该方法的优点是快速简便,但由于可能存在热损等因素,电功率标定得到的灵敏度系数往往与实际 β 源标定得到的灵敏度系数可能不一致。因此,氚微量热计直接采用氚源标定。固体

氚标样采用吸氚 Zr 合金来制备,由 PVT 法计算每个样品的吸氚量。测量的 9 个氚活度标样对应的净输出热电势列入表 2。由表 2 可知,每次测量净输出热电势达到平衡的时间为 7~8 h,与基线平衡时间一致,取净输出热电势平衡后第 10—15 h 内的平均值作为该氚标样的输出热电势值。

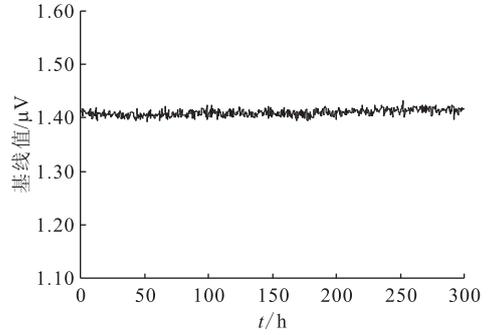


图 4 微量热计基线噪声曲线

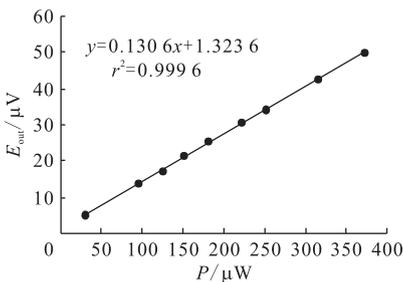
Fig. 4 Curve graph of background level noise

表 2 Zr 合金吸氚标样及其净输出热电势(E_{out})汇总表Table 2 E_{out} tested results of tritium absorbed materials

样品编号	PVT 法计算值		净输出热电势/ μV
	吸氚量(已扣除衰变)/Bq	衰变热功率/ μW	
ZrT x3	3.3×10^{10}	29.96	5.10
ZrT x1	1.1×10^{11}	94.83	13.65
ZrT x1+ZrT x3	1.4×10^{11}	124.59	17.15
ZrT x2	1.7×10^{11}	151.12	21.28
ZrT x2+ZrT x3	2.0×10^{11}	180.77	25.42
ZrT x4	2.5×10^{11}	221.83	30.58
ZrT x3+ZrT x4	2.8×10^{11}	251.55	34.22
ZrT x1+ZrT x4	3.5×10^{11}	316.43	42.31
ZrT x2+ZrT x4	4.1×10^{11}	372.62	49.92

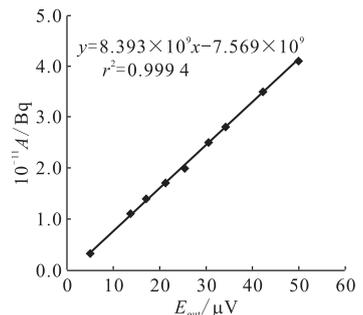
由净输出热电势(E_{out})-氚衰变热功率(P)进行线性拟合,结果示于图 5。由图 5 可得到 $E_{\text{out}}-P$ 线性关系式:

$$E_{\text{out}} = 0.1306P + 1.3236 \quad (6)$$

图 5 微量热计 $E_{\text{out}}-P$ 线性关系Fig. 5 Linear relation of $E_{\text{out}}-P$

由此可得出微量热计的测量灵敏度系数为 0.13 V/W。

由氚活度(A)-净输出热电势进行线性拟合,结果示于图 6。由图 6 得到 $A-E_{\text{out}}$ 线性关系式:

图 6 微量热计 $A-E_{\text{out}}$ 线性关系Fig. 6 Linear relation of $A-E_{\text{out}}$

$$A = 8.393 \times 10^9 E_{\text{out}} - 7.569 \times 10^9 \quad (7)$$

$r^2 = 0.9994$, 该关系式可作为该微量热计测量活度计算的标准公式。

3.3 ^{241}Am 标准 β 源活度验证测量

采用已知活度的 β 核素标准源, 由微量热计测量其衰变热功率, 并根据固体氚标样标定的 $E_{\text{out}}-P$ 线性关系式计算其 β 衰变热功率与放射性活度, 验证固体氚标样标定的 $E_{\text{out}}-P$ 线性关系式的准确性。

标准 β 源为 ^{241}Am 源, 4π 电离室测量其活度值为 $3.54 \times 10^7 \text{ Bq}$, 不确定度为 2%。微量热计测量该 ^{241}Am 源净输出热电势变化曲线示于图 7。由图 7 可知, 约 7 h 热电势变化达到平衡。在 10~15 h 内的净输出热电势平均值为 $(5.46 \pm 0.03) \mu\text{V}$, 按微量热计氚标定得出的 $E_{\text{out}}-P$ 线性关系式计算, 该 ^{241}Am 源的衰变热功率为 $31.74 \mu\text{W}$ 。 ^{241}Am 源的 β 衰变热为 $9.02 \times 10^{-7} \mu\text{W/Bq}$, 因此, 可得到活度为 $3.52 \times 10^7 \text{ Bq}$ 。与 4π 电离室测量值相比, 二者偏差为 0.73%, 验证了微量热计具有较好的测量准确性。

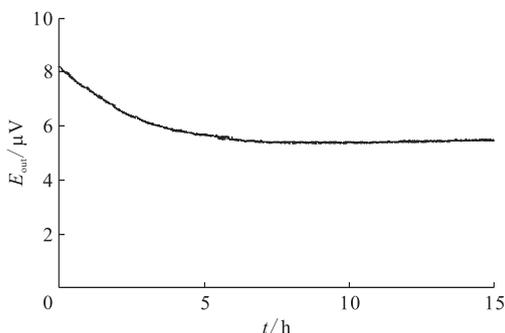


图 7 ^{241}Am 源净输出热电势变化曲线

Fig. 7 E_{out} curve graph of ^{241}Am

3.4 辐照锂陶瓷氚居留量的测量

采用辐照后的锂陶瓷氚增殖剂, 用微量热计测量其氚居留量, 验证微量热计对不同固体材料氚活度测量应用的可行性。锂陶瓷材料为 LiAlO_2 , 在反应堆内经中子辐照。液闪法测量得出的陶瓷固体平均氚居留量为 $(6.01 \times 10^{11}) \text{ Bq/g}$ 。

三个不同质量辐照 LiAlO_2 样品的微量热计测量结果列入表 3。由表 3 可知, 计算得到辐照 LiAlO_2 陶瓷的平均氚居留量为 $5.37 \times 10^{11} \text{ Bq/g}$, 与液闪法测量得到的平均氚居留量相比, 相差 10.7%。分析其原因, 一是液闪法氚活度测量本身就具有较大的误差, 二是 LiAlO_2 陶瓷个体之

间由于密度、孔隙率等特性的差异, 其氚居留量也不完全相同。由此可见, 采用微量热计测量辐照锂陶瓷的氚居留量可行。

表 3 微量热计测量辐照 LiAlO_2 陶瓷氚居留量的结果
Table 3 Tritium inventory tested results of irradiated LiAlO_2

样品编号	m/g	$E_{\text{out}}/\mu\text{V}$	$A^{(1)}/\text{Bq}$	氚居留量/ ($\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$)
LiAlO_2 -1	0.050 8	4.94	3.07×10^{10}	6.07×10^{11}
LiAlO_2 -2	0.115 6	7.64	5.37×10^{10}	4.65×10^{11}
LiAlO_2 -3	0.204 0	14.26	1.10×10^{11}	5.39×10^{11}
				$5.37 \times 10^{11(2)}$

注: (1) 按固体氚源标定的 $A-E_{\text{out}}$ 线性关系式计算的氚活度
(2) 辐照 LiAlO_2 陶瓷的平均氚居留量

4 结 论

通过半导体热电偶的合理选型、量热杯结构优化设计、热源和冷源的结合处理、真空恒温等一系列措施, 解决了微量热计热控制关键技术, 基线噪声低于 $0.01 \mu\text{V}$, 探测限达到 $0.2 \mu\text{W}$ 。通过基线测量、固体氚源标定, 获得了微量热计输出热电势与输入热功率之间的关系式, $r^2 = 0.9996$, 标定的灵敏度系数为 0.13 V/W 。采用标准 β 源和辐照后的锂陶瓷氚增殖剂, 验证了微量热计的测量准确性。低活度氚微量热计的成功研制, 可为 ITER 涉氚系统的氚分析研究提供技术支撑。

参考文献:

- [1] Nishi M, Yamanishi T, Hayashi T. Study on tritium accountancy in fusion DEMO plant at JAERI[J]. Fusion Eng Des, 2006, 81: 745-751.
- [2] Lässer R, Caldwell-Nichols C. Analytic of tritium-containing gaseous species at the Tritium Laboratory Karlsruhe[J]. Fusion Eng Des, 2001, 58-59: 411-415.
- [3] Matsuyama M. Absolute measurement of tritium by high-sensitivity calorimeter (1) construction of calorimetric system and its performance tests[M] // Annual Report of Hydrogen Isotope Research Center. Toyama: Toyama University, 2005, 25: 71-83.
- [4] 刘红明, 贾伟江, 张延生, 等. 低能 β 核素微量热计研制[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(3): 258-261.
- [5] 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.