

低能 β 活度微量热计性能研究

李 玮, 陈细林, 袁大庆, 汪建清, 刁立军, 姚顺和

(中国原子能科学研究院 计量测试部, 北京 102413)

摘要: 研制了 $10 \mu\text{W}$ 级放射性活度微量热计绝对测量装置。进行了等温双杯量热计计体设计和最佳半导体热电偶数目的理论计算及热电偶噪声水平估算, 编写了微量热计数据获取和数据处理软件, 进行了电热校准实验。对该装置的校准结果表明, 在输入 $15 \mu\text{W}$ 电功率条件下, 校准不确定度在 2% 以内。

关键词: 等温双杯量热计; 半导体热电偶; 电校准

中图分类号: TL816.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-6931(2008)02-0107-05

Research on Performance of Microcalorimeter for Radioactivity Measurement of Low-Energy Beta Emitters

LI Wei, CHEN Xi-lin, YUAN Da-qing, WANG Jian-qing,
DIAO Li-jun, YAO Shun-he

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-20, Beijing 102413, China)

Abstract: A microcalorimeter used for radioactivity measuring of nuclides with pure β -emission was developed, and the dual-compensated isothermal microcalorimeter was designed. The best number of thermocouples was calculated. The data acquisition and processing software were programmed. The thermal power calibration for the equipment was carried out for designed and developed microcalorimeter. The uncertainty of calibration at $15 \mu\text{W}$ of input thermal power is within 2% for this microcalorimeter.

Key words: microcalorimeter; thermocouple; calibration

反应堆内的靶件经中子照射后可产生氙。根据中子注量、截面等数据可计算氙的产生量。但反应堆中的中子注量是变化的, 很难准确测量, 因此, 氙含量的理论计算误差较大。采用量热法测量氙含量是最好的测量方法之一, 它可克服自吸收、计数损失、稀释过程、测量依赖探测效率等不利因素。目前, 国内尚无 mW 级以下的纯 β 核素放射源量热法计量校准装置, 通

常采用间接方法, 测量过程复杂。早在 20 世纪 80 年代末, 日本 T. Genka 等^[1-2] 研制了热流型微量热计, 使用半导体热电偶 ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Sb}_2\text{Te}_3\text{P}$ 型与 $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Bi}_2\text{Se}_3\text{N}$ 型), 灵敏度为 $1.1 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}/\mu\text{V}$, 测量 $10 \mu\text{W}$ 的功率, 相当于 11 GBq 的氙, 测量不确定度达 2%。为解决国内这一计量领域的困难, 本工作拟建立 1 台 $10 \mu\text{W} \sim 500 \text{ mW}$ 的活度微量热计计量装置。

1 原理

放射源衰变能量被吸收体吸收后转化为热能,从而使吸收物质的温度升高,有:

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

式中: P 为样品实际输出功率; A 为活度; \bar{E} 为放射源1次衰变放出的平均能量; d 为需考虑的修正项。

吸收物质由于吸收了射线能量,同时,按牛顿冷却定律传递热量给周围介质,有:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P}{C} - \frac{K}{C}(T - T_0) \quad (2)$$

式中: C 为吸收物质的总热容; T 、 T_0 分别为吸收体和量热计的环境温度; K 为吸收物质与量热计外套间的总传热系数; t 为时间。

对于等热量计, T_0 不变,积分得:

$$T - T_0 = \frac{P}{K}(1 - e^{-\frac{Kt}{C}}) \quad (3)$$

当 $t \rightarrow \infty$ 时,有:

$$P = K(T - T_0) \quad (4)$$

当参考温度恒定时,热电偶产生的热电势 ϵ 是测量温度的单值函数。因此,绘制 ϵ 与 P 的关系曲线,可方便进行放射源活度校准^[3-4]。

对于有较高 β 能量的核素,因韧致辐射逃逸引起的能量损失必须予以考虑。如果从量热计外测量照射量率 \dot{X} ,逸出的能注量率 ψ 估计为: $\psi \approx 2.89 \times 10^{-6} r^2 \dot{X}$ 。式中: r 为距离,m。

2 量热计计体设计制作

采用双杯型等温热流微量热计设计(图1)。选用半导体热电偶进行温度测量,灵敏度可比金属热电偶高几个数量级;双杯型对称结构可消除寄生电势和微小的温度波动影响,只输出来自样品的信号,可提高仪器的精确度和灵敏度;等热流量热计的杯体温度平衡后,不受测量时间的影响,热平衡时间常数在设计制作过程中可调节。

量热杯外壁加工有0.5 mm宽的螺纹凹槽线,用于绑定加热锰铜电阻丝,绕好的1#杯电阻值为100.019 Ω ,标准偏差为 $3.51 \times 10^{-4} \Omega$,2#杯电阻值为100.048 Ω ,标准偏差为 $2.46 \times 10^{-4} \Omega$ 。用程控直流电源 KEITHLEY2400 提供加热电压,用数字多功能表 KEITHLEY2002

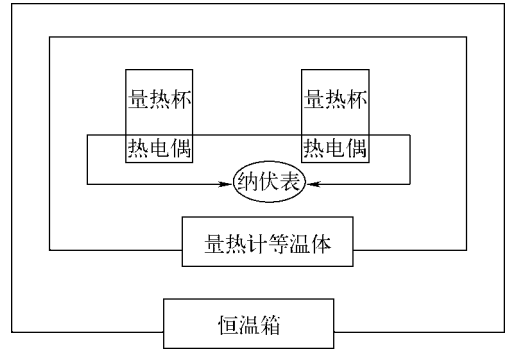


图1 量热计装置简图

Fig. 1 Scheme of microcalorimeter

监测电阻丝两端的加热电压。除测量仪表外,其它部件均置于 WTD-60 高精度恒温箱内。

整个量热计装置可分为量热计体、控温箱以及测量单元3部分。量热杯及其附带的加热电阻和半导体热电偶置于量热计体内,量热计体是由恒温体、绝热密封材料和保护外壳组成的核心测量室,以维持量热计最根本的测量环境。两层绝热密封材料采用发泡剂自然发泡成型,绝热性能优异。

控温箱提供量热计的恒温环境,采用 WTD-60 型高精度恒温箱,它是1种高精度自控式数显温度检定装置,具有温度稳定性好、温场均匀、控温精度高等特点,制冷系统采用进口全封闭制冷机,具有噪声低、可靠性好、寿命长等特点,精密数显温控仪按PID调节规律,实现温度自动恒温控制。控温箱工作原理示于图2。

温度控制系统是控温箱性能指标的的决定性因素。为此,对温度控制器进行了改进和设计,设置了电源电压补偿电路和制冷机非线性补偿电路,并对主要电阻元件的温度漂移有严格要求,从而使恒温箱24 h的波动度优于 $\pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。

本控温系统的最大优点是升温过程中基本无过冲现象,过渡时间短。由铂热电阻温度计 Pt100 感受的温度,经测温电桥变成电信号,再经放大器放大及非线性补偿器,把非线性电信号转变成线性电信号,它和温度设定的电信号同时进入选择开关,再经 A/D 转换器分别在数码显示器上显示测量温度或设定温度值。系统还设有零位校准电路,使显示值精确保持当前信号。进入抗积分饱和器和PID调节器后,再

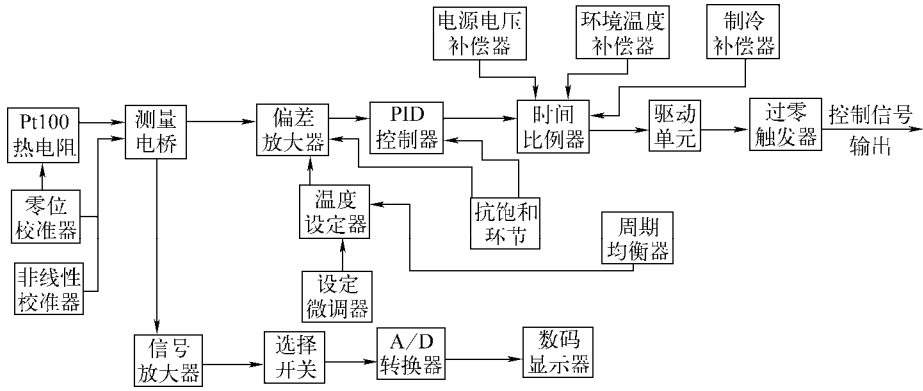


图 2 控温箱工作原理图

Fig. 2 Working principle of temperature controlling

经时间比例控制单位,用单相移向过零触发器电路输出脉冲信号,驱动双向可控硅,最后完成控制电加热器的加热功率,恒定箱温。制冷剂循环流动图示于图 3。

小,测量精度降低^[5]。所以,热电偶的数目不宜过多,也不宜过少,最佳热电偶的数目应由理论分析和实验确定。

3.2 最佳热电偶数目理论计算及其确定

稳态时,量热杯的温升 $\Delta T = W/K$,其中, W 为加热功率, K 为总的传热系数,包括辐射和传导热传输两项。令 $K = K_1 N + K_0$, N 为热电偶数目, K_1 为热电偶相关项, K_0 为其他项,则 $\Delta T = W/(K_1 N + K_0)$ 。

吸收体温升为 ΔT 时, N 对热电偶测得电势 $E = \Delta T N M$, M 为塞贝克系数。量热计灵敏度 $J = E/W = MN/(K_1 N + K_0)$, $1/J = K_0/MN + K_1/M$ 。令 $d(\Delta T J)/dN = 0$, 得最佳热电偶数目 $N = K_0/K_1$ 。

K_0 与 K_1 可由实验确定,最终确定最佳热电偶数目。

K_0 为除半导体热电偶芯以外的所有其它介质的传导热传输系数与辐射热传输系数之和, K_1 为 1 对热电偶的传导热传输系数。

由美国物理学会手册(第 3 版,1972 年)查得 $\lambda_{Al_2O_3} = 40 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, $\lambda_{Bi_2Te_3} = 3.6 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 因 $K = \lambda A/X$, 有 $K_0 = 4.07 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$, $K_1 = 0.05 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$, 因此, $N = K_0/K_1 = 81.4$ 。

由于热电偶实际工艺的原因,在 1 个量热杯上串联了 3 个热电偶片,每个热电偶片上有 15 对热电偶,实际取 90 个热电偶。选定的半导体热电偶尺寸及参数列于表 1。

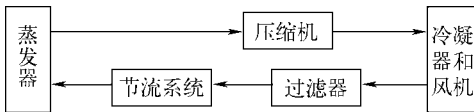


图 3 制冷剂循环流动图

Fig. 3 Cycle of condenser

3 半导体热电偶结构及性能分析

3.1 半导体热电偶结构

半导体热电偶示意图示于图 4。半导体热电偶材料是以碲化铋为基体的三元固溶体合金,其中 P 型为 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, N 型为 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, 采用垂直区熔法提取晶体材料,该材料是目前广泛使用的半导体制冷材料。

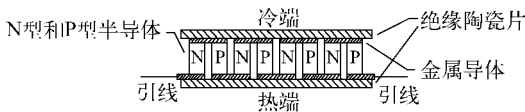


图 4 半导体热电偶示意图

Fig. 4 Scheme of semiconductor thermocouple

在本量热计装置中,半导体热电偶起双重作用,既是探测元件,又是传热元件。作为探测元件,随数目的增多,量热计的灵敏度变高;作为传热元件,随数目的增多,吸收体的温升变

表 1 选用热电偶参数

Table 1 Parameters of selected thermocouple

P-N 对数	数量	平均温差/°C	平均热电势/ μV	粒子尺寸	外形(高 \times 宽 \times 长)	灵敏度/($^{\circ}\text{C} \cdot \mu\text{V}^{-1}$)
31	37	60.3	3.45	1 mm \times 1 mm \times 1.5 mm	3.5 mm \times 15.0 mm \times 15.0 mm	1.74×10^{-5}
15	37	60.9	1.61	1 mm \times 1 mm \times 1.5 mm	3.5 mm \times 15.0 mm \times 8.0 mm	3.79×10^{-5}
11	17	41.0	1.70	1 mm \times 1 mm \times 1.5 mm	3.5 mm \times 15.0 mm \times 8.0 mm	1.14×10^{-4}

3.3 热电偶噪声

温度噪声来自于灵敏面与外界辐射交换的随机性。探测器与外界的热耦合主要有辐射交换和热传导两种形式,其中,辐射交换的热导率最小。如果只考虑辐射交换,不计因支架和引线等引起的热传导,热导率的极限值可根据斯忒藩-波耳兹曼定律来估算。设探测器的灵敏面面积为 A ,发射率为 η ,当探测器与外界达到热平衡时,它所辐射的总通量为 $A\eta\sigma T^4$ (σ 为斯忒藩-波耳兹曼常数, T 为温度)。如果探测器温度有 1 个微小的增量 dT ,则总辐射通量的增量为 $4A\eta\sigma T^3 dT$ 。所以,只由辐射交换所产生的热导 $G=4A\eta\sigma T^3$ 。

根据统计物理,探测器与外界达到热平衡时,探测器的功率起伏均方根 $\Delta W_T = (4k_B T^2 G \Delta f)^{1/2}$,即 $\Delta W_T = (16k_B T^5 A \eta \sigma \cdot \Delta f)^{1/2}$, ΔW_T 即为探测器因温度起伏所产生的噪声; $\sigma=5.67 \times 10^{-12} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$; $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。其中: k_B 为波耳兹曼常数; Δf 为噪声频带宽度。由 $A=7.2 \text{ cm}^2$ 、 $T=290 \text{ K}$ 、 $\Delta f=1 \text{ Hz}$,有 $\Delta W_T=1.34 \times 10^{-10}$ 。

考虑热传导项 $G = \lambda A/X$,且 $\lambda = 40 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, $A=7.2 \text{ cm}^2$, $X=3.5 \text{ mm}$,有: $G=8.29 \text{ WK}^{-1}$, $\Delta W_T=6.18 \times 10^{-9} \text{ W}$ 。

按照预期的量热计功率下限 $15 \mu\text{W}$ 来计算,可确定热电偶噪声的影响很小。

4 数据获取与处理系统

基于 Keithley 公司的 2182 纳伏表、2002 多用表、2400 数字源表,在 TestPoint 编辑平台上,开发了活度量热计数据获取与处理的虚拟仪器测试系统软件。该软件用户界面友好,在 Windows 环境下运行,实现了全自动单杯校准、曲线拟合、双杯补偿测量等功能。

采用 GPIB 总线仪器系统。通过 GPIB 接口电缆将 GPIB 总线的测试仪器 2182 纳伏表、2002 多用表、2400 数字源表与计算机连接起

来,组成微量热计测试系统。

5 量热计电功率校准

1) 校准线路中,根据趋于稳定后的热电势,由数字程控电源输出电功率给空白杯,经一定热平衡时间后,由数字多功能表读出施加到空白杯加热电阻上的电压以及当时的加热电阻,计算电功率。

2) 拟合功率校准曲线。

3) 放射源在样品杯中产生相对于空白杯的温度变化被两组反向对接的半导体热电偶测量,产生的热电势显示在纳伏表上,该热电势趋于稳定后,作为校准线路输出校准功率的指标。通过校准曲线算出相应的电功率。对另一空白杯加入相同的电功率,观察平衡电势与基线电势的相对偏差是否处在预设范围内,若是,则得到放射源功率,否则,再通过校准曲线,由差值电势得到差值功率,将修正过的功率输入空白杯,直至平衡电势与基线电势的相对偏差处在预设范围内。

微量热计功率测量的主要不确定度来源于低电压测量,需考虑低电压测量对功率校准的影响。低电压测量主要不确定度来源于偏置电压和噪声。偏置电压包括热电动势、RFI(射频干扰经整流产生的偏置量)、电压表输入偏置量。尽量使用同种金属材料连接电路并采用电路反接求平均的方法,以减小热电动势和电压表输入偏置的影响。

噪声包括 Johnson 噪声和电磁噪声。采用增加 AD 转换器积分时间的方法来减小频带宽度,降低噪声;在软件设计时,触发了纳伏表的 analog filter 功能,进一步降低了测量系统的噪声信号;采用单杯校准曲线的补偿方法。

6 实验结果

分别给 1# 杯输入功率 $1.49 \times 10^{-5} \text{ W}$,

2# 杯输入功率 1.54×10^{-5} W, 输入功率平均值为 1.515×10^{-5} W, 在此条件下进行双杯补偿校准, 得到的时间电势曲线示于图 5。校准的结果数据列于表 2。

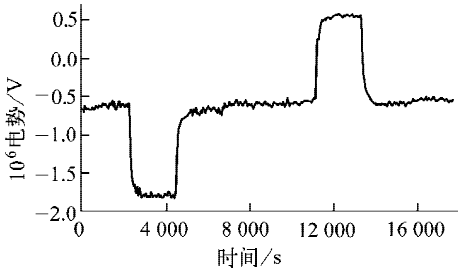


图 5 15 μ W 校准时间-电势曲线

Fig. 5 Curve of calibration in 15 μ W

从表 2 可看出, 当未进行补偿修正时, 2# 杯补偿功率为 1.49×10^{-5} W, 1# 杯补偿功率 1.46×10^{-5} W, 校准结果为 1.475×10^{-5} W, 单次校准偏差为 2.64%。进行补偿校准后, 1# 杯补偿功率为 1.62×10^{-5} W, 2# 杯补偿功率

为 1.39×10^{-5} W, 左右平均校准结果为 1.505×10^{-5} W, 单次校准偏差 0.76%。可见, 双杯补偿的方法在测量精度上有很大提高, 但这种方法在测量高功率时会带来多次补偿问题, 增加了测量时间。如图 5 所示, 整个校准过程历时 18 000 s。为缩短测量时间, 同时有较好的测量精度, 设计了前后基线处理法。该方法不需进行补偿校准, 又能得到较好的测量精度。前后基线法处理的 1 组数据列于表 3。

表 2 15 μ W 时测量数据

Table 2 Data at 15 μ W

工作模式	热电偶	1# 杯	2# 杯
	电势/V	功率/W	功率/W
1# 杯加热	-6.19×10^{-7}	9.16×10^{-10}	3.30×10^{-10}
	-1.80×10^{-6}	1.49×10^{-5}	3.52×10^{-10}
	-7.10×10^{-7}	1.49×10^{-5}	1.49×10^{-5}
2# 杯加热	-6.00×10^{-7}	1.49×10^{-5}	1.62×10^{-5}
	-5.62×10^{-7}	8.83×10^{-10}	3.72×10^{-10}
	5.34×10^{-7}	8.91×10^{-10}	1.54×10^{-5}
	-6.21×10^{-7}	1.46×10^{-5}	1.54×10^{-5}
	-5.77×10^{-7}	1.39×10^{-5}	1.54×10^{-5}

表 3 前后基线法处理的数据

Table 3 Data processing of front and back method

工作模式	热电偶电势/V	1# 杯功率/W	2# 杯功率/W		
1# 杯加热	-9.77×10^{-7}	3.67×10^{-10}	8.26×10^{-10}		
	-2.12×10^{-6}	1.49×10^{-5}	8.35×10^{-10}		
2# 杯加热	-1.01×10^{-6}	3.45×10^{-10}	8.24×10^{-10}		
	1.74×10^{-7}	3.42×10^{-10}	1.47×10^{-5}		
数据处理方法	净电势/V	功率/W	平均功率/W	输入功率/W	偏差/%
单基线	-1.14×10^{-6}	1.44×10^{-5}	1.52×10^{-5}	1.48×10^{-5}	2.77
	1.18×10^{-6}	1.60×10^{-5}			
双基线	-1.13×10^{-6}	1.42×10^{-5}	1.50×10^{-5}	1.48×10^{-5}	1.40
	1.17×10^{-6}	1.58×10^{-5}			

7 结论

采用等温双杯量热计计体设计, 研制了 10μ W 级活度微量热计绝对测量装置。在 15μ W 输入功率下, 采用双杯补偿的校准方法, 得到该装置单次测量的偏差在 1% 以内; 使用前后基线的处理方法, 可减少测量过程, 缩短测量时间, 且单次测量偏差在 2% 以内。

参考文献:

[1] GENKA T, KOBAYASHI K. A calorimeter for the measurement of the activity of tritium and other pure beta emitters[J]. Appl Radiat, 1987, 38: 845-850.

[2] GENKA T, IMAHASHI T. Radioactivity measurements of ^{153}Gd pellet sources by calorimetric methods[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, 1992, 312: 193-197.

[3] MANN W B. Radioactive calorimetry: A review of the work at the National Bureau of Standards [J]. Nucl Instrum Methods, 1973, 112: 273-277.

[4] RAMTHUN H. Recent developments in calorimetric measurements of radioactivity[J]. Nucl Instrum Methods, 1973, 112: 265-272.

[5] 高俊成, 姚林霞. 镭基准测量热计[R]. 北京: 中国计量科学研究院, 1982.