

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2022.04.08

氚气标准源的研制

罗瑞, 徐利军, 林敏, 毛娜请, 陈克胜, 夏文

(中国原子能科学研究院 计量与校准技术重点实验室, 北京 102413)

摘 要: 氚是涉氚场所中辐射防护监测的重点核素, 对涉氚场所中的气态氚浓度进行有效监测具有重要的意义。根据 GB/T 7165. 5-2008 第 5 部分要求, 氚活度监测校准应使用与被测对象成分一致的参考源, 即标准氚气。解决该难题需要研究并建立标准氚气的制备方法和定值方法, 确保氚气活度量值源头的有效性。基于稀释法研制了气载氚标准源, 通过长度补偿法进行氚活度浓度定值, 并进行了不确定度的分析和评定。氚气标准源的研制填补了国内该领域的空白, 为氚监测仪的量值溯源提供了重要支撑。

关键词: 氚气标准源; 活度浓度; 不确定度; 量值溯源

中图分类号: TB99

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795(2022)04-0057-06

Development of tritium reference gas

LUO Rui, XU Lijun, LIN Min, MAO Naqing, CHEN Kesheng, XIA Wen

(National Key Laboratory for Metrology and Calibration Techniques, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: Tritium is a key nuclide for radiation protection monitoring in tritium related sites. It is of great significance to effectively monitor the concentration of gaseous tritium. According to the requirements in Part 5 of GB/T7165.5-2008, the reference tritium gas consistent in composition with the object to be tested should be used in the tritium activity monitoring and calibration. To solve this problem, we need to study and establish the preparation method and certification method of reference tritium gas to ensure the effectiveness of the source of tritium gas activity measurement. Tritium reference gas is prepared based on dilution method, the tritium activity concentration is measured based on length compensation method, and the measurement uncertainty is analyzed. The development of tritium gas standard source fills the gap in this field in China and provides an important support for the traceability of tritium monitoring instrument.

Key words: tritium reference gas; activity concentration; uncertainty; measurement traceability

0 引言

随着国际热核实验堆 ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) 项目以及国内东方超环 EAST (Experimental Advanced Superconducting Tokamak) 项目的推进, 使得以氘氚作为燃料的第一代聚变堆商用供电在未来成为可能。一座 1000 MW 的磁约束聚变堆每年用氘量达数百千克, 由此带来氚材料的大规模生产需求。此外, 核动力反应堆在运行过程中, 核燃料元件裂变核的三

裂变和裂变中子在控制棒、冷却剂和相关结构材料中的活化反应都会产生一定数量的、并不希望要的氚。氚在各种材料中具有较高的扩散性, 在氚处理或处置等涉氚场所中, 有潜在的氚污染及扩散辐射危害^[2]。根据相关辐射防护要求^[10]: 一切伴有辐射的实践或设施, 都应根据具体情况, 按辐射防护最优化原则制定出相应的辐射监测计划, 开展辐射监测工作。因此, 涉氚场所中在线监测各装置操作过程中的氚浓度以及场所的氚浓度, 对实验人员、工作环境以及公众的辐射安全

收稿日期: 2022-02-18; 修回日期: 2022-05-12

引用格式: 罗瑞, 徐利军, 林敏, 等. 氚气标准源的研制[J]. 计测技术, 2022, 42 (4): 57-62.

Citation: LUO R, XU Lijun, LIN Min, et al. Development of tritium reference gas[J]. Metrology and measurement technology, 2022, 42 (4) :57-62.



具有重要的意义^[8-9]。

氚是氢的放射性同位素, 纯 β 放射体, 半衰期为12.35 a^[1]。氚辐射 β 粒子的平均能量只有5.67 keV, 质量厚度为 7×10^{-3} kg/m²的物质可完全吸收, 即使在空气中的最大射程只有5 mm。因此, 氚在探测器中的自吸收会严重影响监测的准确性。此外, 环境 γ 射线的影响、氚对电离室表面吸附造成的记忆效应、气体的成分和压强、电离室壁引起离子数丢失的壁效应、不同壁材料的能量沉积, 都将影响电离室测氚的灵敏度、准确度、应用范围等, 也给氚监测仪活度量值的准确校准带来困难。

综上所述, 解决氚活度校准难题的途径是建立氚监测仪活度量值溯源体系, 形成气态氚活度量值传递能力, 而建立溯源体系的基础是研究建立标准氚气的制备装置和活度绝对测量装置^[5-6]。

选择易实现活度准确定值的氚气作为标准源的主要原因是: 第一, 氚化水蒸气的相态变化接近常温常压^[3], 所形成的饱和气态受外界(工作环境)温度压力的影响较大, 一方面易形成冷凝态而产生滞留效应, 另一方面饱和气态不易控制, 导致比活度值难以准确测量; 第二, 涉氚场所主要为氚(气)材料生产场所, 其监测对象以氚气(HT)为主^[4], 且一般涉氚场所中对氚化水(HTO)的监测采用收集后用液闪测量的方法。因此, 为确保校准源与拟测对象尽量一致, 作为氚监测校准的主要参考是标准氚气^[7]。

1 实验装置

1.1 氚气标准源制备装置

由于氚气的吸附性较强, 且为放射性物质, 因此其制备方法较一般的标准气体的制备方法更加复杂, 与一般的混合气不同的是还需添加同位素气体—氢气作为载体。由于原始的氚气源活度较高, 达到GBq量级, 拟建的制备装置如图1所示。图中的虚线部分放置原始氚气源, 该氚气源一般密封在一个小型容器中。当配气装置经过清洗并达到气态平衡时, 通过外力将该容器粉碎, 使高比活度的氚气可被稀释气混合, 最后压缩到标准气体钢瓶中。实际应用的标准氚气源比活度较小, 因此需将高浓度的氚气源进一步稀释制备。第二步采用的制备装置建立在图1所示装置的基础

上, 将图中的虚线部分换成上一次制备的高浓度氚气即可。考虑到量传的终端用户使用的便携性, 还需进行第三步制备, 将氚气的比活度降低至 $10^3 \sim 10^6$ Bq/L (标况下), 体积控制在1 L以内。为减少放射性气体的接口操作, 将上述三个步骤集成在一套管路系统中如图2所示。整个系统密封在手套箱中, 可尾气接入到专门设计的处理装置中, 从而保证系统的稳定和操作人员的安全。

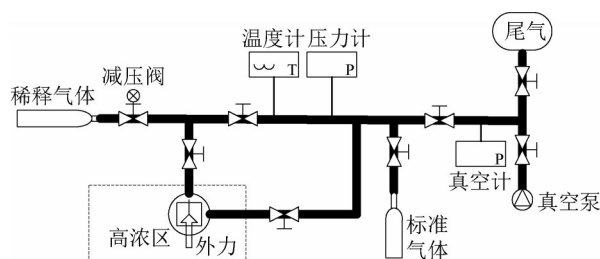


图1 标准氚气的制备原理

Fig.1 Principle of standard tritium gas preparation

标准气体的稀释多采用氮气等物化性质较为稳定的气体介质, 为了减少后续测量的不确定度, 将测量工作气体P10 (90%Ar, 10%CH₄) 作为介质气体。通常选为正比计数器工作气体的氩-甲烷、甲烷钢瓶充气压力为2 MPa, 为考察制备装置的密闭性能, 选该压力进行测试, 结果如表1所示。将气压统一修正至0 °C时的压力值, 计算实验过程中的气体泄露率, 结果为25.7 Pa/h。而氚气标准源的制备通常耗时10 min, 因此制备过程中氚气的泄露忽略不计。

表1 氚气标准源制备装置气密性数据
Tab.1 Air tightness data of preparation device of tritium gas standard source

日期	时间	管路气压/ kPa	室温/°C	修正至0°C 气压/kPa
9.2	14:09	2289	21.5	2122.0
9.3	13:51	2286	21.4	2119.9
9.7	13:20	2274	20.1	2118.1
9.8	8:38	2271	19.8	2117.5
9.9	9:02	2273	20.1	2117.2
9.10	8:30	2268	19.5	2116.9
9.13	8:53	2264	19.2	2115.3

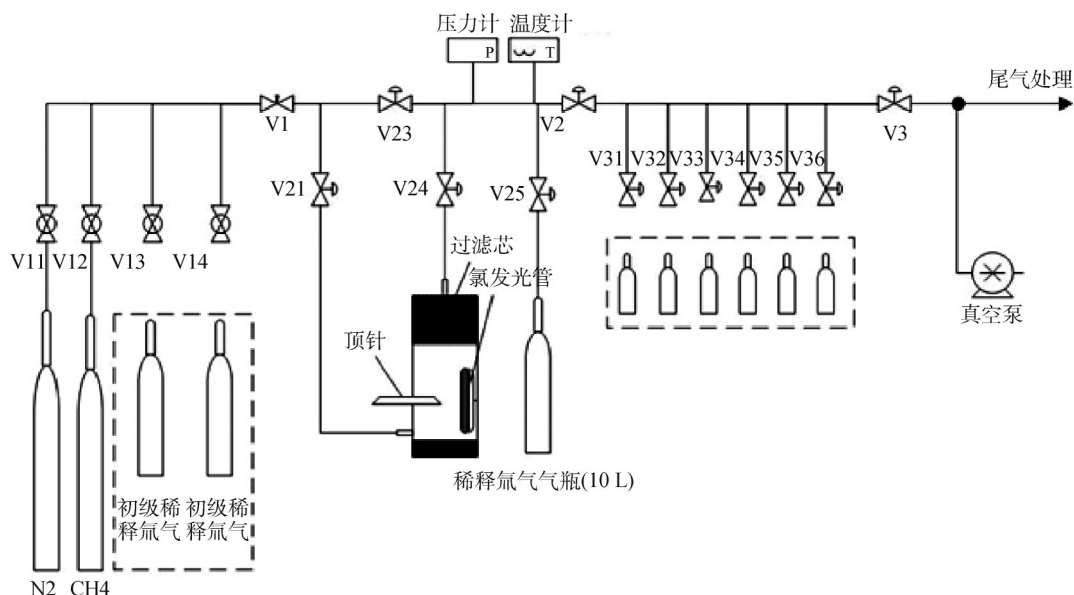


图2 标准氙气制备装置设计图

Fig.2 Design diagram of preparation device of standard tritium gas

1.2 氙气活度绝对测量装置

氙为纯 β 核素且 β 能量极低，因此氙气活度测量的最佳方法是内充气正比计数法。一般正比计数管的中心区域，沿阳极丝的电场分布比较均匀，而且具有较高的探测效率；在两端区域电场发生畸变，场强较弱，探测效率较低，称之为端效应，可采用长度补偿法消除端效应的影响。此外还需考虑工作气与待测气的混合以及氙气的滞留效应等影响测量的因素，建立的氙气活度绝对测量装置如图3所示。

2 测量结果

2.1 氙气标准源的制备

将储存约50~200 GBq高浓度氙气的玻璃容器放入制备装置，接入空的气瓶，抽真空后将玻璃容器破碎释放出氙气，充入一定量的氙甲烷气体，经过制备装置的气管路到达气瓶，即可得到一级氙气。

通过稀释法可得到其他活度的氙气，流程为：将较高浓度氙气瓶和空的气瓶接入制备装置，抽

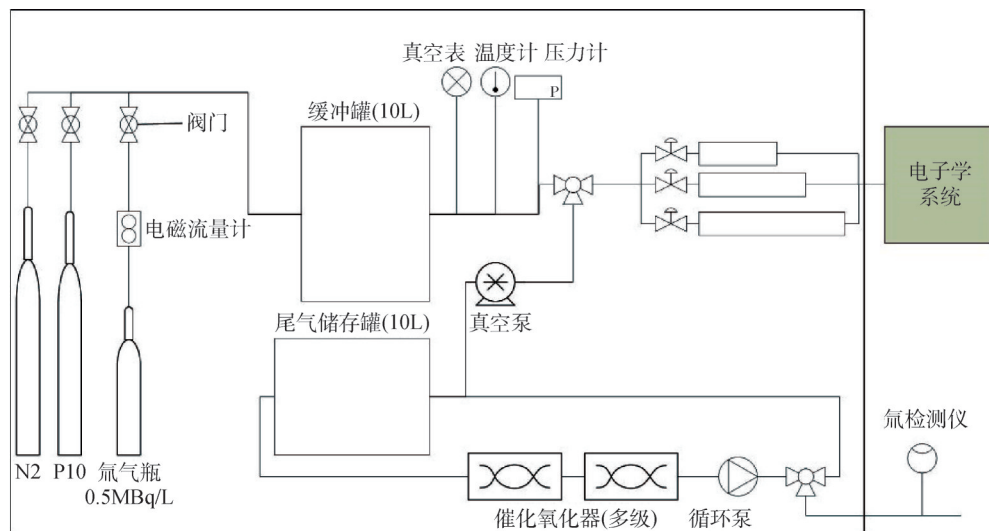


图3 氙气活度绝对测量装置

Fig.3 Absolute measurement device of tritium gas activity

真空后,分别称量两个气瓶的质量,记为 m_1 , M_1 。然后释放少量氟气至管路,再充入一定量的氩甲烷气体经过气体管路至空的气瓶中,分别称量稀释后的气瓶质量,记为 m_2 , M_2 ,即可得到稀释氟气。

用称量法计算稀释过程中的稀释因子,通过高量程天平给出量值,得到的不确定度较小,是公认的制备基准气体的主要方法,其原理见式(1)。采用高量程高精度的天平和称重的方法确定分装标准氟气的质量,天平的量程为20 kg,最小分量为1 mg。

$$\frac{A_1}{A_2} = k = \frac{M_2 - M_1}{m_1 - m_2} \quad (1)$$

式中: A_1 , A_2 分别为稀释前后氟气源的活度浓度,Bq/L; k 为稀释因子; M_1 , M_2 分别为稀释氟气源稀释前后气瓶质量,g; m_1 , m_2 分别为原始氟气源稀释前后气瓶质量,g。

表2为通过称量法得到的每级稀释过程的稀释因子的值,氟气制备过程中可以调整每级稀释过程氟气源和稀释气体的质量得到不同量级的稀释因子,进而得到不同活度浓度范围的氟气标准源。

通过上述方法,使用50~200 GBq的原始氟气源制备氟气标准源,可以得到活度浓度为 $10^7 \sim 10^9$ Bq/L的一级氟气源、活度浓度为 $10^4 \sim 10^6$ Bq/L的二级氟气源以及活度浓度为 $10^2 \sim 10^3$ Bq/L的三级氟气源。

2.1.1 测量方法

氟气的测量采用长度补偿内充气正比计数器法,该方法是气体活度测量的经典方法,也是一种绝对测量方法。探测器由三根同样结构仅长度不同的正比计数管组成,氟气活度浓度经过对死

时间、本底、甄别阈、端效应、壁效应等数值进行修正。

单根正比计数管探测器的计数率为

$$N = \left(\frac{N'}{1 - N't_d} - N_b \right) \cdot \mu / (1 - \eta) \quad (2)$$

式中: N 为探测器修正后计数率, s^{-1} ; N' 为探测器表观计数率, s^{-1} ; t_d 为装置死时间, μs ; N_b 为本底, s^{-1} ; μ 为壁效应修正因子; η 为小能量损失修正系数。

通过三管符合法测量的氟气比活度为

$$A' = \left[\left(\frac{N_L - N_M}{V_L - V_M} \right) + \left(\frac{N_L - N_S}{V_L - V_S} \right) + \left(\frac{N_M - N_S}{V_M - V_S} \right) \right] / 3 \quad (3)$$

式中: A' 为正比计数管内氟气比活度,Bq/L;为最长正比计数管修正后计数率, s^{-1} ; V_L 为最长正比计数管体积,L; N_M 为中等长度正比计数管修正后计数率, s^{-1} ; V_M 为中等长度正比计数管体积,L; N_S 为最短正比计数管修正后计数率, s^{-1} ; V_S 为最短正比计数管体积,L。

所测量的氟气标准源的比活度为

$$A = A' \cdot \frac{V_0 \cdot P \cdot T_0}{V_H \cdot P_0 \cdot T} \quad (4)$$

式中: V_0 为测量系统总体积,包括正比计数管、稀释腔室及连接管路,L; V_H 为充入测量系统的氟气体积,由流量计给出,L; P 为测量时环境压力,kPa; T 为测量时环境温度, $^{\circ}C$; P_0 为标况下的压力,kPa; T_0 为标况下的温度, $^{\circ}C$ 。

2.1.2 测量结果

使用活度测量装置测得的各氟气活度测量结果见表3。

从活度浓度测量结果可知,通过称量法计算的活度浓度与长度补偿法测量出的活度浓度的结果相对偏差小于4%,由此验证了使用稀释法制备

表2 稀释过程的稀释因子
Tab.2 Dilution factor of dilution process

制备过程	氟气瓶编号	氟气与气瓶总质量/g		稀释前后质量差/g	稀释因子
		稀释前	稀释后		
初级稀释	P10-H3-20201228	9112.688	9107.487	5.201	106.8
	P10-H3-20210729	7709.158	8264.669	555.511	
次级稀释	P10-H3-20210729	8251.667	8247.156	4.511	102.3
	P10-H3-20210901	7719.954	8181.665	461.711	

表3 氚气标准源活度测量

Tab.3 Measurement of tritium standard gas activity

制备过程	氚气瓶编号	活度浓度/Bq·L ⁻¹	活度浓度比	稀释因子	相对偏差
初级稀释	P10-H3-20201228	7.4110 ⁷	103.6	106.8	3.1%
	P10-H3-20210729	7.1510 ⁵			
次级稀释	P10-H3-20210729	7.1510 ⁵	102.4	102.3	-0.1%
	P10-H3-20210901	6.9810 ³			

各活度浓度的氚气源并通过稀释因子给出氚气源活度浓度的方法是可行的。

2.2 测量结果不确定度的分析与评定

对测量结果进行不确定度分析与评定, 计数率、本底、死时间的不确定度分量为A类评定, 采取相对标准标准偏差进行评定, 壁效应修正因子、小能量修正因子采取最小二乘法进行评定, 测量系统体积、氚气体积、实验温度、压力等不确定度分量为B类评定, 由检定/校准证书给出。各分量互相影响很小, 可以认为是相互独立, 因此测量结果相对标准不确定度 u_c 为

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^{15} u_i^2} \quad (5)$$

式中: u_i 为各影响因素带来的不确定度分量。

氚气标准源活度浓度测量结果的不确定度评定如表4所示。

3 结论

以氚甲烷气体为载气的高压氚气标准源的研制, 突破了放射性气体标准物质研制关键技术, 建立了不同活度的氚气标准源的自主制备方法, 为氚监测仪活度量值的溯源以及现场校准提供技术保障, 取得的主要研究成果如下:

- 1) 通过称量法确定稀释因子, 利用等压稀释的方法可制备不同规格(体积、压力)、活度浓度范围为 $10^2 \sim 10^9$ Bq/L的氚气标准源;
- 2) 通过长度补偿法对氚气标准源的活度浓度进行测量, 可对活度浓度范围为 $10^3 \sim 10^7$ Bq/L的氚气标准源进行定值;
- 3) 对氚气标准源活度浓度的测量进行了不确定度的分析和评定, 其扩展不确定度为3.2%($k=2$)。

表4 不确定度评定

Tab.4 Uncertainty evaluation

不确定度分量	不确定度/%		合成标准不确定度/%
	A类	B类	
计数 u_1	0.15	/	0.15
本底 u_2	0.30	/	0.30
死时间 u_3	0.87	/	0.87
壁效应修正系数 u_4	0.52	/	0.52
小能量修正系数 u_5	0.28	/	0.28
端效应修正 u_6	0.40	/	0.40
系统体积 u_7	/	0.20	0.20
氚气体积 u_8	/	0.38	0.38
温度 u_9	/	0.10	0.10
压力 u_{10}	/	0.10	0.10
稀释因子 u_{11}	/	0.10	0.10
计数时间 u_{12}	/	0.10	0.10
重复性 u_{13}	0.88	/	0.88
稳定性 u_{14}	0.40	/	0.40
半衰期 u_{15}	/	0.10	0.10
合成标准不确定度			1.6%
扩展不确定度($k=2$)			3.2%

参考文献

- [1] GALLIC Y L, GOENVEG H. Gaseous standards: Tritium gas flow[J]. Environment international, 1978, 1(1-2): 31-34.
- [2] CADWALLADER L C, DENNY B J. Tritium room air monitor operating experience review[J]. Fusion Science and Technology, 2009, 56(1): 239-244.
- [3] PHILLIPS H, PRIVAS E, DEAN J. Evaluation of the response of tritium-in-air instrumentation to HT in dry and humid conditions and to HTO vapor[J]. Fusion science and technology, 2015, 67(3): 523-526.
- [4] UNTERWEGER M P. Primary radioactive gas standards

- (excluding radon) [J]. *Metrologia*, 2007, 44 (4): 79–82.
- [5] WILLIAMS R M, AALSETH C E, ELY J H. Development of an absolute gas-counting capability for low to medium activities[J]. *Applied radiation and isotopes*, Elsevier, 2013, 81: 179–183.
- [6] MACE E, AALSETH C, ALEXANDER T, et al. Simultaneous measurement of tritium and radiocarbon by ultra-low-background proportional counting[J]. *Applied radiation and isotopes*, 2017, 126(1): 171–174.
- [7] BJORK C W, AIKIN D J, HOULTON T W. Tritium monitor calibration at los alamos national laboratory[R]. 1997.
- [8] 赵亚民, 杨怀元, 梁安和. 用氟化水蒸汽刻度流气式测氚电离室[J]. *辐射防护*, 1982(1): 75–80.
ZHAO Y M, YANG H Y, LIANG A H. Radiation Protection, 1982(1): 75–80. (in Chinese)
- [9] 洪永侠, 程瑛, 漆明森, 等. 气载氚监测仪现场校准技术[J]. *核化学与放射化学*, 2016, 38(1): 38–42.
HONG Y X, CHENG Y, QI M S, et al. Field calibration technique of gas tritium monitor[J]. *Journal of nuclear and radiochemistry*, 2016, 38(1): 38–42. (in Chinese)
- [10] 全国核仪器仪表标准化技术委员会. 气态排出流(放射性)活度连续监测设备. 第5部分: 氚监测仪的特殊要求: GB/T 7615.5–2008 [S]. 中国标准出版社, 2008.
National Technical Committee on Nuclear Instrument of Standardization. Equipment for continuous monitoring of radioactivity in gaseous effluents. Part 5: Specific requirements for tritium monitors: GB/T 7615.5–2008 [S]. Standards Press of China, 2008. (in Chinese)

(本文编辑:郑燕)