

钚量热计的研制

罗学建, 蒋国强, 蒙大桥, 史伟, 唐洪全, 罗文华

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要:设计研制了1台结构简单、操作方便、样品池内径185 mm和高200 mm用于钚热功率测量的量热计。性能测试表明:钚量热计的样品热功率测量下限为4 mW、测量上限高于9 W,灵敏度约为 $202 \text{ mV} \cdot \text{W}^{-1}$,线性范围为4 mW~9 W。使用该量热计测量了钚样品的热功率,并与用分析化学和称量法测得的样品热功率进行了比较,结果表明:该量热计测量钚样品热功率具有较高的测量精度,当样品热功率不小于200 mW时,精密度优于0.5%。

关键词:量热计;钚;比对

中图分类号:O551.1

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2003)S0-0161-05

Development of Plutonium Calorimeter

LUO Xue-Jian, JIANG Guo-qiang, MENG Da-qiao,

SHI Wei, TANG Hong-quan, LUO Wen-hua

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: A simple-structure plutonium calorimeter was developed and the size of sample cell is $\phi 185 \text{ mm}$ and high 200 mm. The performance tests show that the sensitivity of calorimeter is about $202 \text{ mV} \cdot \text{W}^{-1}$ and the linear scope of the measuring thermal power is from 4 mW to 9 W. The thermal power of plutonium was measured by the calorimeter. And it was compared with that from chemical analysis and weighting method. The results show that a good precision could be expected to measure thermal power of plutonium sample by this apparatus. The precision of the calorimeter is better than 0.5%, when the thermal power of sample is not lower than 200 mW.

Key words: calorimeter; plutonium; comparison

量热法^[1~4]是测量样品产生热功率的一种方法,它广泛用于化学能、生物能、放射性衰变半衰期、平均衰变能以及放射性活度测量。钚同位素及其某些衰变产物是放射性物质,这些物质因 α 或 β 衰变释放出能量,在量热计测量其功率后,配合其它分析方法,可以计算出样品

中钚的含量。

钚含量的量热分析法^[5](PCMT)由量热计测钚样品热功率和 γ 能谱测量包括 ^{241}Am 在内的钚同位素丰度两部分组成。钚材料熔炼、铸造、加工过程中产生的炉渣或废料具有不同的形状、形态、氧化程度、非放射性杂质含量及其

收稿日期:2003-01-22;修回日期:2003-03-10

作者简介:罗学建(1965—),男,四川遂宁市人,高级工程师,核材料分析专业

分布,采用化学分析法准确测量其中的钷含量非常困难。在 PCMT 法中,量热计测量与样品的形状、形态、氧化程度、非放射性杂质含量及其分布等无关,该测量方法简便,测量准确度高,美国已将其作为钷无损测量的标准方法。量热计是 PCMT 中的关键仪器,是以后进行钷的无损分析和闭合衡算工作的基础,为此,本工作进行钷量热计的研制,并对钷样品热功率测量进行比对。

1 钷量热计研制

1.1 工作原理

量热计测得的样品热功率由下式表达:

$$W_u = W_k + (\epsilon_u - \epsilon_k)/S_k \quad (1)$$

式中: W_k ——电标定功率(mW); ϵ_k ——标定功率下热电堆的输出电压(mV); ϵ_u ——未知功率下(样品)热电堆的输出电压(mV); S_k ——热平衡温度条件下量热计的灵敏度(V/W)。

S_k 的值可以从刻度曲线上查得,也可根据下式获得:

$$S_k = (\epsilon_k - \epsilon_0)/W_k \quad (2)$$

式中: ϵ_0 是在样品测量和电标定测量时的平衡温度下量热计零点信号值。

如果样品中只有一种放射性核素,且该核素衰变产物无放射性或产生的热功率与母核相比可忽略不计,则此核素产生的 W_u 由下式决

定:

$$W_u = 2\,119.3\, QmT_{1/2}^{-1}A_r^{-1} \quad (3)$$

式中: W_u ——样品中放射性核素衰变产生的热功率(W); Q —— α 或 β 粒子平均衰变能(MeV); m ——该种放射性核素的质量(g); A_r ——该种放射性核素的相对原子质量。

在实际应用中,式(3)可简化为:

$$W_u = mP \quad (4)$$

式中: P ——每克放射性核素产生的热功率(W)。

钷材料中含有几种同位素,热功率是各核素衰变产生热功率的总和,有:

$$W_u = \sum W_i = \sum m_i P_i \quad (5)$$

当钷中同位素丰度 R_i 已知,并以 MR_i 代替 m_i 时,则式(5)化为:

$$W_u = M \sum R_i P_i = MP_{\text{eff}} \quad (6)$$

式中: M ——样品中钷钷总量; R_i ——包括 ^{241}Am 在内的钷同位素丰度; P_{eff} ——样品材料的有效比功率。

由式(6)可知,只要知道样品中钷钷总量 M 和有效比功率 P_{eff} ,就能计算出样品产生的热功率。要求得样品的有效比功率,需要知道钷同位素丰度和 $^{241}\text{Am}/^{239}\text{Pu}$ 原子比和钷钷的各种放射性核素的比功率。

表 1 列出了计算钷有效比功率所需的数据。

表 1 计算钷有效比功率数据

Table 1 Data of calculating effective rate power

放射性核素	A_r	衰变方式	γ 射线占总发射能量的百分比/%	$T_{1/2}/a$	比功率/(mW·g ⁻¹)
^{238}Pu	238.049 6	α	0.000 5	87.74	567.57
^{239}Pu	239.052 2	α	0.000 3	24 119	1.928 8
^{240}Pu	240.053 8	α	0.000 5	6 564	7.082 4
^{241}Pu	241.056 8	β	0.004 5	14.348	3.412
^{242}Pu	242.058 7	α		376 300	0.115 9
^{241}Am	241.056 8	α	0.38	433.6	114.2

1.2 钷量热计结构

设计研制的用于钷热功率测量的大型量热计主要由外恒温体、内恒温体、热惰体、热电堆、热均体等构件以及测量记录系统构成。其中,样品池内径为 185 mm、高 200 mm,其结构示

于图 1。测量记录系统主要包括用于热电堆输出信号测量的 hp3457 数字电压表和打印机。为获得量热计在不同平衡温度下的热功率与热电堆输出电压间的函数关系,需对量热计进行电标定。电标定装置由电标定模拟容器和直流

稳压电源 YJ-44 组成, 电标定模拟容器的结构示于图 2。

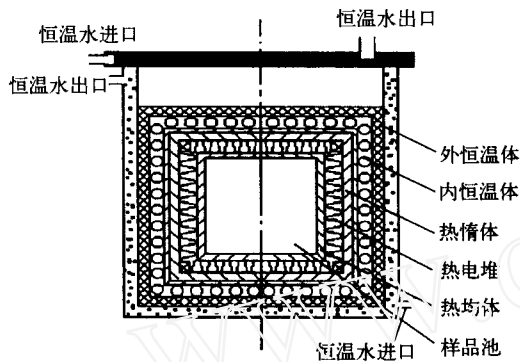


图 1 量热计的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the calorimeter

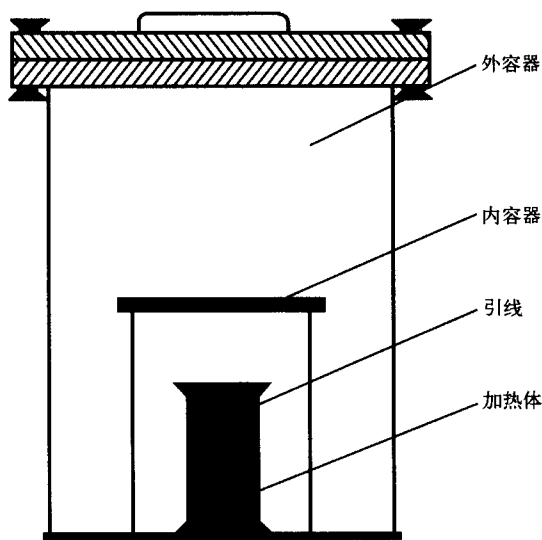


图 2 电标定模拟容器结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of simulation vessel for electric power calibration

1.3 钷量热计性能测试

1.3.1 平衡时间 在实验室和量热计的初始温度为 25 °C 条件下, 将实验室、内恒温体和外恒温体温度分别控制为 $t_e = (21 \pm 2)^\circ\text{C}$, $t_i = 27.9^\circ\text{C}$, $t_o = 23.7^\circ\text{C}$ 。在此实验条件下, 测得的侧面(s)、顶面(u)和底面热电堆(b)串联时的热电堆输出电压信号 $\epsilon_{(b+s+u)}$ 随时间的变化曲线, 即量热计的热平衡曲线示于图 3。由图 3 可见: 热电堆的输出电压信号按指数规律变化, 最终达到热平衡时间远低于 20 h。量热计模

拟电标定的热平衡曲线示于图 4。在图 4 中, 曲线 A、C 表示量热计预先处于零点平衡时不打开量热计直接给预先放置于样品池中的电标定模拟容器提供 1.519 4 W 的电功率后顶面热电堆(u)、底面与侧面热电堆串联(b+s)后热电堆输出电压随时间的变化曲线(热平衡曲线), B 表示打开量热计后迅速将热功率 1.002 8 W 的钷样品置于样品池后热电堆串联(b+s+u)的热平衡曲线。由曲线 A、C 知, 在不打开量热计的条件下, u 与 b+s 热电堆达到热平衡的时间基本相同, 约为 12 h; 由曲线 B 知, 若能较快速地放置样品, 约需 13 h 即可达到热平衡。

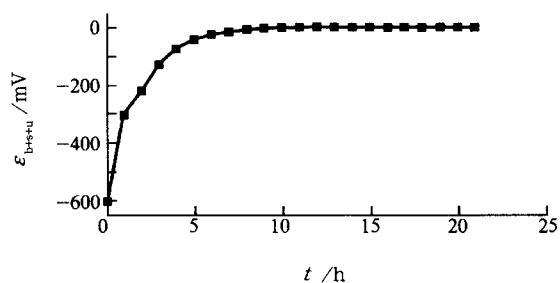


图 3 量热计零点平衡曲线

Fig. 3 Zero power thermal balance curve

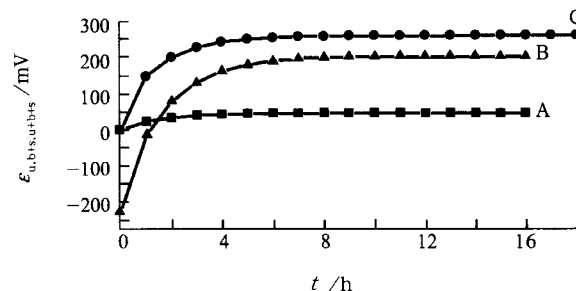


图 4 样品分析热平衡曲线

Fig. 4 Specimen analysis thermal balance curve

1.3.2 精密度 当达到热平衡后, 在一次样品测量中, 间隔 0.5 h 测量 b+s+u 热电堆的输出电压(mV), 将连续测取的 20 个测量值的相对标准偏差 s_r 定义为该样品的测量精密度。表 2 列出了不同恒温条件下的精密度。在内恒温体温度为 27.9、32 °C 时, b+s+u 热电堆输出电压的标准偏差 s 和相对标准偏差 s_r 分别为 0.13、0.16 mV 和 0.06%、0.08%。这一数据表明: 在相同加热功率不同恒温条件下, b+s+

u 热电堆输出电压的精密度有所差异,内外温差增大,精密度降低,噪声增大。这一现象是由热电堆和空气介质的总体热传导随温度升高而降低所引起的。因此,在不影响分析精度的条件下,适当提高内外恒温体温度,有望提高测量灵敏度。

表2 不同恒温条件下的精密度
Table 2 Precision of the calorimeter under different balance temperature

恒温温度/ ℃	加热功率/ W	$\epsilon_{(b+s+u)}$ / mV	s_r / mV	s_r / %
27.9	1.003 5	203.91	0.13	0.06
32	0.999 0	204.46	0.16	0.08

1.3.3 灵敏度 灵敏度定义为:在一定平衡温度条件下,b+s+u 热电堆的平衡输出电压的平均值 ϵ_{b+s+u} 与加热功率 P 之比。表3列出了在不同零点平衡温度和电标定功率条件下灵敏度的变化情况。从表3可以看出:灵敏度与平衡温度有关。平衡温度在32℃下的灵敏度高于27.9℃的灵敏度,但精密度约有降低。在加热功率0.2~4.0 W 范围内,平衡温度引起的灵敏度变化小于0.5%。

表3 不同平衡温度条件下的灵敏度
Table 3 S_k of calorimeter under different balance temperature

$t/^\circ\text{C}$	P/W	$\epsilon_{(b+s+u)}$ / mV	$\epsilon_{(b+s+u)} \cdot P^{-1}$ / (mV · W ⁻¹)	s_r /%
27.9	4.000 0	812.07	202.94	0.04
27.9	3.005 3	610.42	203.01	0.03
27.9	1.999 7	405.92	202.84	0.03
27.9	1.003 5	203.90	202.89	0.07
27.9	0.400 3	81.57	203.01	0.18
27.9	0.199 8	41.101	204.19	0.31
32.0	4.008 0	816.77	203.66	0.04
32.0	3.005 3	613.89	204.10	0.06
32.0	2.000 0	408.49	203.99	0.05
32.0	0.999 9	204.47	203.99	0.08
32.0	0.395 7	81.353	204.32	0.24
32.0	0.200 0	41.262	203.83	0.48

1.4 量热计刻度

为求得热功率与热电堆输出电压值的函数关系以及该函数随平衡温度的变化,用精密直流稳压电源对量热计进行刻度。选 $t_i = 27.9^\circ\text{C}$ 、 $t_0 = 23.7^\circ\text{C}$ 和 $t_i = 32^\circ\text{C}$ 、 $t_0 = 24.3^\circ\text{C}$ 两种恒温条件进行刻度,加热功率范围为0.2~4.0 W。在每一加热功率下重复测得20个b+s+u热电堆输出电压,并计算其平均值 ϵ_{b+s+u} (mV),将 ϵ_{b+s+u} 对加热功率 P (W) 进行线性拟合,求得 $t_i = 27.9$ 和 32°C 时的线性方程分别为:

$$\epsilon_{b+s+u} = 202.96 P + 0.30 \quad (7)$$

$$\epsilon_{b+s+u} = 204.4 P + 0.50 \quad (8)$$

在 $P = 0.2 \sim 0.4$ W 范围内,上述两线性方程的相关系数好于0.999 9。由式(7)和式(8)可以看出:内外恒温体的温差增大,线性方程的斜率增加,截距增大,即信噪比减少,噪声增大。此外,量热计零点波动和基线漂移受环境温度、湿度和气压变化的影响。对本量热计,在样品功率大于200 mW 条件下,基线漂移引入的误差小于0.2%。

1.5 样品位置效应

样品放置位置的改变可能引起热电堆输出出现差异,从而引起系统误差。表4列出了改变电标定模拟容器在样品池中的位置而测得的热电堆输出电压变化。由表4可知:电标定模拟容器的法兰和样品池侧面接触与电标定模拟容器放置在样品池中心位置的输出电压相比, ϵ_{b+s} 大5.036 mV,输出电压 ϵ_u 小5.461 mV, ϵ_{b+s+u} 小0.427 mV,位置序号2与序号1的 ϵ_{b+s+u} 的相对偏差为-0.21%;电标定模拟容器的底部放置80 mm厚的不锈钢板的输出电压 ϵ_u 、 ϵ_{b+s} 、 ϵ_{b+s+u} 与位置序号1的比较则为 ϵ_u 增加, ϵ_{b+s} 减小,但 ϵ_{b+s+u} 的相对偏差为0.07%;当样品容器最大限度地倾斜置于样品池中时, ϵ_{b+s+u} 降低明显,与容器放置在中心位置相比,相对偏差升到0.32%。

以上实验结果表明:放置样品时,不能将样品容器的法兰与样品池侧面接触,也不能将样品容器倾斜放置在样品池内;样品的位置高度不会引起热电堆输出电压的明显变化。

表 4 不同置样位置下量热计的输出电压
Table 4 Output voltage of thermopile on different location

序号	样品放置方式	P/W	u 热电堆		b+s 热电堆		b+s+u 热电堆	
			ϵ_u/mV	s/mV	ϵ_{b+s}/mV	s/mV	ϵ_{b+s+u}/mV	s/mV
1	样品容器置 样品池中心位置	1.000 4	31.967	0.017	171.514	0.095	203.481	0.100
2	样品容器法兰与 样品池侧面接触	1.000 4	26.506	0.028	176.550	0.152	203.054	0.154
3	样品容器底部 放置 80 mm 厚不锈钢	1.000 5	32.136	0.073	170.494	0.233	203.624	0.304
4	样品容器倾斜 置于样品池中	0.999 5	30.592	0.024	171.104	0.131	201.796	0.149

2 钪样品热功率的测量比对

为了了解研制的钪量热计测量热功率的准确度, 制作了 3 个钪样品进行热功率测量比对。表 5 列出了样品和电标定时各 20 个 b+s+u 热电堆输出电压的平均值 $\epsilon_{(u,b+s,u+b+s)}$ (mV) 及其相对偏差 s_r , 并按式(1)计算出了样品的热功率。式(1)中的 S_k 取与式(7)恒温条件相同的斜率值(202.96 mV · W⁻¹)。

表 6 列出了采用称重法得出样品总质量、阳离子交换络合滴定法测定和化学光谱法测定样品中杂质的百分含量、MAT260 质谱法测量钪同位素丰度、 α 谱仪测量 ²⁴¹Am/²³⁹Pu 原子比的组合方法得到的热功率与量热法测量的样品功率的比较。由于钪样品中氧等其它杂质的含量未测量, 在组合方法中, 它们的贡献未扣除, 使得两种方法测得的热功率差异偏大。

表 5 量热计样品分析数据
Table 5 Specimen analyse data by calorimetry

样品号	样品测量			电标定		
	$\epsilon_{(u+b+s)}/mV$	s_r/mV	P_u/mW	P_k/mW	$\epsilon_{(u+b+s)}/mV$	$s_r/\%$
1	5.011	1.57	23.03	21.523	4.705	1.50
2	57.673	0.11	283.20	280.87	57.20	0.12
3	203.40	0.04	1 002.78	988.2	200.44	0.04

表 6 不同方法测得的热功率比较
Table 6 Comparison of thermal power measured using different methods

样品号	量热法/mW	组合方法/mW	相对偏差/%
1	23.03	21.43	7.47
2	283.20	283.36	-0.06
3	1 002.78	1 008.62	-0.58

较低时, 零点漂移可能引入较大的测量误差, 在进行较高准确度的样品测量时, 适宜采用 b+s+u 热电堆输出电压作为计算样品热功率的依据, 而采用 u 或 b+s 热电堆输出电压则可能引起较大误差。

3 结论

1) 当样品热功率不低于 200 mW 时, 所研制的量热计测量精密度优于 0.5%。

2) 样品热功率大于 200 mW 时, 量热计的零点漂移引入的误差小于 0.2%。样品热功率

3) 量热计测量样品热功率的下限值为 4 mW, 测量上限值大于 9 000 mW。样品热功率在 20~4 000 mW 范围内, 在 $t_1=27.9\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_0=23.7\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $t_1=32\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_0=24.3\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, b+s+u 热电堆输出电压 $\epsilon_{(b+s+u)}$ 与加热功率 P 之间的线性相关系数大于 0.999 9。

(下转第 172 页, Continued on p. 172)

表3 实际样品的分析结果

Table 3 Analytical results of actual sample

样品	测量时间	$\bar{w}(n=6)/\%$		$s_r(w)/\%$	
		Nb	Zr	Nb	Zr
1#	2001-05-25	7.62	2.02	1.1	0.58
	2001-05-25	7.77 ¹⁾	2.06 ¹⁾	0.88	0.72
	2001-11-28	7.57	2.06	1.0	1.4
2#	2001-11-30	2.42	0.63	1.9	2.4
	2001-11-30	2.38 ¹⁾	0.67 ¹⁾	1.1	1.2
3#	2001-12-02	1.06	0.59	3.2	2.1

注:1) 大样分取小样的分析结果

2.7 样品比对测量结果

用1#、2#、3#3个实际样品,同时采用相同的样品处理方法,分别采用ICP-AES法和XRF法(X荧光光谱法)进行测定。两种方法的分析结果列于表4。

从表4所列数据可看出,两种方法的分析结果相互符合较好。

表4 分析结果比较

Table 4 Comparison of the analytical results

样品	成分含量 $w/\%$			
	ICP-AES法		XRF法	
	Nb	Zr	Nb	Zr
1#	7.62	2.07	7.81	1.91
2#	2.97	0.71	2.69	0.74
3#	1.06	0.59	1.06	0.62

注:比对分析中, $n=4\sim6$

3 结论

采用ICP-AES内标同步稀释法,不经铀分离直接测定了铀铌锆中铌和锆的含量,测定范围内铌的相对标准偏差(RSD)优于3.2%,锆的RSD优于2.5%。本方法与XRF法的测定结果符合较好。

在测量过程中,应注意保持仪器处于稳定状态。若出现数据异常,则应检查仪器条件,并重新测量标准溶液和试样溶液。

(上接第165页, From p. 165)

4) 恒温条件影响量热计的灵敏度,内外恒温体温差升高,灵敏度有所升高,但噪声水平相应增加,信噪比减小。

参考文献:

- [1] Kapulla H, Heine R. Experimental Results and Experience With the KfK-Tritium Calorimeter [J]. Fusion Technol, 1992, 28: 1 020~1 025.
- [2] Mason JA, Vassallo G. Tritium Measurement by Isothermal Calorimetry [J]. Fusion Technol, 1992, 21: 425~429.
- [3] Thornton MI, Vassallo G, Miller J, et al. Design and Performance Testing of a Tritium Calorimeter [J]. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A, 1995, 363: 598~603.
- [4] Hans A, Reinhard K, Rolf H. Tritium Inventory Measurement Using Calorimetry [J]. Fusion Technol, 1992, 21: 412~418.
- [5] ANSI N15.22-1987, Plutonium-bearing Solids Calibration Techniques for Calorimetric Assay [S].