

基于半导体制冷的活性炭冷阱设计

关业栋, 李萌, 李志明, 韦冠一*, 方随,

汪伟, 张杨, 李雪松, 徐江

(西北核技术研究所, 陕西西安 710024)

摘要: Xe 气体浓度和同位素比值的分析测试在核工业、核保障监督、前沿科学等领域具有重要意义, 但 Xe 在空气中的含量极低, 特别是在大气颗粒物和大气放射性氙样品中, 极微量 Xe 的高效捕集成为非常大的难点和挑战。本文基于半导体制冷技术设计了一种紧凑型活性炭冷阱装置, 并通过降低冷阱温度吸附混合气体中的 Xe, 再升温至 180 °C 释放 Xe, 纯化后利用 Helix MC Plus 静态气体质谱仪测量 Xe 的浓度和同位素比值。实验结果显示: 利用活性炭冷阱吸附分离的方法, 最低温度可达 -37 °C, 制冷时间只需 180 s, Xe 的回收率达到 81%, Kr、Xe 分离系数为 188。在进样量约 1×10^{-13} mol 条件下, 除 $^{124}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ 、 $^{126}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ 和 $^{128}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ 外, 利用法拉第筒测量 Xe 同位素比值的精密度为 0.06%~0.12%, 与参考值的相对偏差为 -0.14%~0.22%, 其中 $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ 、 $^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ 和 $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ 测量值与参考值的相对偏差为 -0.03%~0.07%。结果表明, 紧凑型活性炭冷阱装置制冷迅速且稳定, 样品处理流程耗时约 0.5 h, 联合静态气体质谱可实现高精度 Xe 同位素比值分析, 可为核保障监督和核环境监测中大气颗粒物和大气放射性氙的监测提供技术支撑。

关键词: 活性炭; Xe 分离; 半导体制冷; 静态质谱

中图分类号: TL99; O657.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2025)05-1145-09

doi: 10.7538/yzk.2024.youxian.0635

Design of Activated Charcoal Trap Based on Semiconductor Refrigeration

GUAN Yedong, LI Meng, LI Zhiming, WEI Guanyi*, FANG Sui,

WANG Wei, ZHANG Yang, LI Xuesong, XU Jiang

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract: Xenon (Xe) concentration and isotope ratios measurements are crucial in the nuclear industry, nuclear safeguards supervision, frontier science and other fields. However, due to its minimal presence in atmospheric composition, especially in atmospheric particulate matter and atmospheric radioactive xenon samples, efficient separation of minuscule xenon presents a significant challenge. One of the most commonly used methods is to separate xenon gases by using the principle of adsorption temperature difference between noble gases on activated charcoal. Activated charcoal can selectively adsorb Xe at low temperatures, making it an efficient adsorbent. Thermoelectric refrigeration

收稿日期: 2024-08-28; 修回日期: 2024-11-13

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFF0700100)

* 通信作者: 韦冠一

technology based on semiconductors has the advantages of low noise, run steadily, low material consumption, and long service life, and is widely used in spaceflight, medical care, and biopharmaceutical industries. A compact activated charcoal trap based on technology of semiconductor refrigeration was designed. The activated charcoal trap device is mainly composed of four parts: adsorption module, heat conduction module, refrigeration module and heat dissipation module. In order to improve the cooling effect of activated charcoal particles, the elasticity of copper mesh was used to support activated charcoal particles on the stainless steel pipe wall. Xe in the mixed gas was adsorbed by reducing the temperature of the trap, subsequently released by heating to 180 °C. After purification, the concentration and isotope ratio of Xe were measured by Helix MC Plus static gas mass spectrometer. Experimental results demonstrate that the lowest achieved temperature of activated charcoal trap is -37 °C with a refrigeration time of just 180 seconds. The recovery of Xe reaches 81% and the separation coefficient of Kr from Xe is above 188. For a sample injection of approximately 1×10^{-13} mol, the relative standard deviation (RSD) of Xe isotope ratio analysis is 0.06%-0.12% by Faraday tube, and the relative deviation between the measured value and certified value is -0.14%-0.22%, excluding $^{124}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$, $^{126}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$, and $^{128}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$. Among them, the relative deviation between the measured value and the reference value of $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$, $^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ and $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ is -0.03%-0.07%. The measured results are stable and accurate, the reproducibility of the test process is good, and no obvious isotopic fractionation is observed during sample processing and measurement. The compact activated charcoal trap designed in this paper can be cooled swiftly and stably, with a processing time of sample preparation about 0.5 hours. Combined with static gas mass spectrometry, it enables high precision analysis of Xe isotope ratios, offering technical support for the monitoring of atmospheric particulate matter and atmospheric radioactive xenon gases in nuclear safeguards and nuclear environmental monitoring.

Key words: activated charcoal; Xe separation; semiconductor refrigeration; static mass spectrometry

惰性气体氙(Xe)的捕集和分离在乏燃料后处理尾气净化、核保障监督、核反应堆安全运行监控、核环境监测以及Xe的工业生产等领域具有重要意义^[1-2]。Xe在空气中的含量极低,其中放射性来源的Xe同位素含量更低,通常的放射性分析和质谱分析均需要将大量气体通过吹扫的方式富集在低温活性炭柱中,去除其他杂质,再通过升温将Xe解吸出来。这会消耗大量的气体样品,不适用于样品量较少的应用场景,例如岩矿、月壤和核尘埃样品中提取的惰性气体^[3-6]。同时,核保障监督和核环境监测需要建设大量的台站,这对Xe低温捕集装置的紧凑性和稳定性提出了更高的要求。

为了能够单独对Xe同位素进行高精度测量,往往需要对提取的混合气体样品进行分离纯化,以避免对质谱仪的干扰。常见的有效分离方法有低温精馏法、溶剂吸收法、固体吸附法、膜

分离法和气相色谱分离法^[7-8]。其中,低温精馏法主要是利用两种惰性气体具有不同的熔点和沸点,在低温下将Xe冷凝下来,但制冷装置需要长时间运转才能提供深冷条件,且结构复杂、造价昂贵。溶剂吸收法是利用气体中不同组分在溶剂中的溶解度不同而进行分离,但溶剂具有腐蚀性且存在泄漏风险,在分离Xe方面效果有限。膜分离法则利用不同气体分子和膜之间的吸附、扩散、渗透速率的差异实现气体分离,但对于空气中微量的Xe,该方法分离效率较低,并且膜较易沾污,这限制了膜的广泛应用。固体吸附法是利用惰性气体在固体吸附材料上的吸附温度不同的原理而进行分离,是最常用的方法之一,固体材料中活性炭和沸石分子筛等广泛用于混合气体中Xe的分离,在低温条件下可以选择性地吸附Xe,并在升温后释放出来,达到分离目的。然而许多研究只关注了Xe被活性炭吸附后

在不同温度下的释放率,而在不同温度下对 Xe 的吸附率有待进一步研究。

由于活性炭具有发达的微孔结构、大比表面积、较大的吸附容量、优异的选择吸附性能,同时具有物理化学性质稳定、价格低廉及易再生等优势,常用作吸附材料^[9]。为活性炭冷阱提供低温吸附条件是关键一步。马浚等^[10]利用低温循环泵为活性炭柱制冷($-35\text{ }^{\circ}\text{C}$)实现了杂质气体的去除和目标气体 Kr、Xe 的回收测量;陈莉云等^[7]利用干冰($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$)冷却活性炭柱从而对 Kr、Xe 富集,然后根据脱附温度的差异实现了 Kr 和 Xe 的分离测量;Wataru 等^[11]分别利用乙醇($-85\text{ }^{\circ}\text{C}$)和液氮($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$)浸泡的方式为活性炭提供低温条件,再通过不同的高温解吸附实现了 Kr 和 Xe 的分离。但低温循环泵价格较高且体型较大,不利于小型化。乙醇和液氮制冷温度比较单一,且在使用中会不断消耗,使得温度控制不够稳定。因此,急需设计一款体积小、造价低、运行稳定的活性炭冷阱装置。

近年来,以热电制冷材料为基础的半导体制冷技术不断发展,因其无噪声、运行稳定、耗材少和使用寿命长等广泛应用于航天、医疗以及生物制药等方面^[12]。半导体制冷技术还应用于 VOCs (挥发性有气体)低温富集^[13-14]。本文基于半导体制冷技术拟设计一种紧凑型活性炭冷阱装置,可将混合气体中微量的 Xe 吸附分离,经纯化后引入静态气体质谱仪,实现 Xe 同位素比值高精度测量。

1 实验

1.1 材料与仪器

Xe 天然丰度标气(XeStd-2021),由 Xe 丰度标准气体 IRMM-PIGS-2000(欧洲测量与标准物质研究院)经高纯 N_2 稀释制备, Xe 体积含量为 6.4×10^{-6} 。混合标气(Std-2021),由本实验室利用天然丰度 Ne、Ar、Kr、Xe 和 N_2 的高纯气体通过称重法制备,体积含量为: Ne, 2.15×10^{-4} ; Ar, 1.10×10^{-2} ; Kr, 1.26×10^{-5} ; Xe, 1.31×10^{-6} 。所需材料及配件:椰壳活性炭, 14~25 目;TECI-19912 型半导体制冷片,额定电压 24 V,尺寸 40 mm×40 mm;TP100 温度传感器;热电偶;电加热棒;24 V 直流电源;PID 温控器;水循环制冷机。

Helix MC Plus 型静态气体质谱仪,美国 Thermo Fisher 公司,配备 Nier 型离子源和磁分析器,接收器由 4 个可移动、1 个固定的法拉第筒以及对应相连的电子倍增器组成。

惰性气体分离纯化系统(自主研制),包含样品容器、已标定的分样体积($V_d, V_1 \sim V_5$)、管道、高精度真空计($P_1 \sim P_3$)、活性炭冷阱、锆钽铁吸气剂、锆铝吸气剂、真空系统(涡轮泵、膜片泵)以及气动阀门($Y_1 \sim Y_{14}$)。惰性气体分离纯化系统示意图如图 1 所示。

1.2 活性炭冷阱装置结构设计

活性炭冷阱装置示意图如图 2 所示,主要由吸附模块、导热模块、制冷模块、散热模块 4 部分组成。其中图 2a 为冷阱整体结构示意图。吸

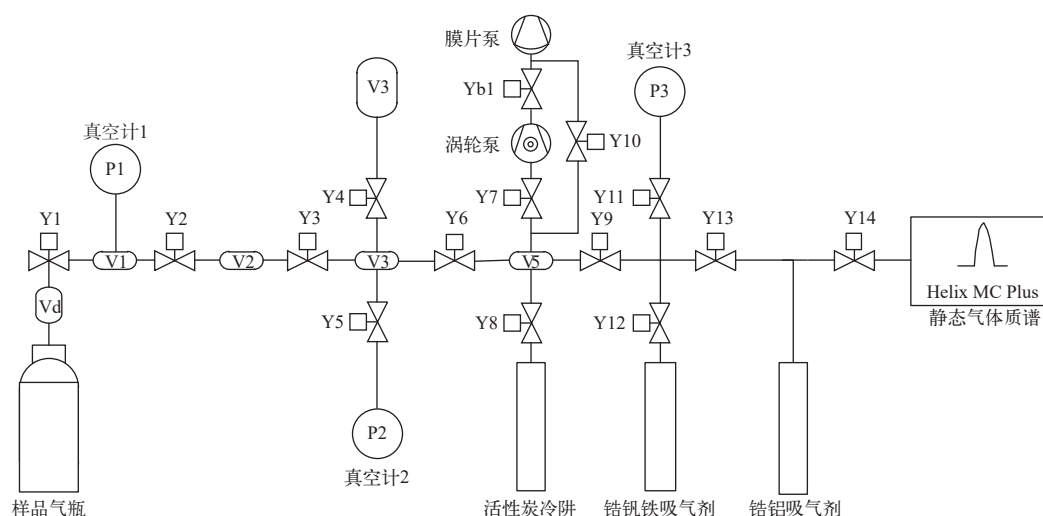


图 1 惰性气体分离纯化系统示意图

Fig. 1 Scheme of noble gas separation and purification system

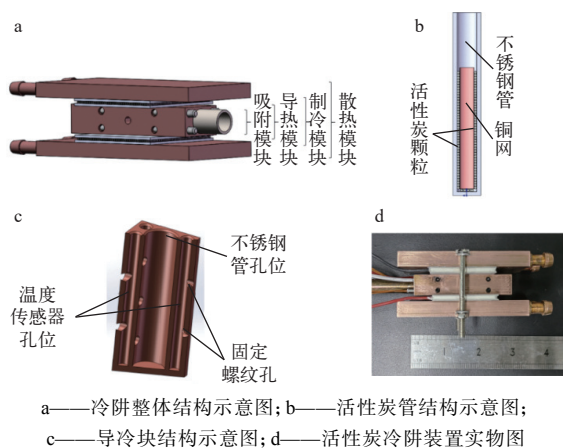


图2 活性炭冷阱装置示意图
Fig. 2 Scheme of activated charcoal trap device

附模块主体为内壁钝化的不锈钢管,内部填充约0.2 g活性炭颗粒,接入系统后升温至250 ℃真空活化。为了提升活性炭颗粒的制冷效果,利用铜网将活性炭颗粒卷在铜网间形成两层圆柱面,再放入不锈钢管底部,利用铜网的弹性将活性炭颗粒支撑在管壁上。相比于常规方式的将活性炭颗粒直接填充于不锈钢管,此设计不仅增大了活性炭颗粒与管壁之间的接触面,提升了热传导效率,还增大了气体与活性炭颗粒的接触面积,提升了吸附效率。不锈钢活性炭管结构示意图如图2b所示。导热模块为导热性能较好的紫铜导热块,其三维剖面图如图2c所示。紫铜导热块为15 mm×20 mm×60 mm的长方体,中间有

内径10 mm的圆孔,深57 mm,可将不锈钢活性炭管沿导热块内壁紧贴插入。中间圆孔周围对称分布4个内径为3 mm的小孔,对称插入PT100温度传感器和热电偶,用于温控器温度反馈。为了实现活性炭冷阱升温,在剩余两个小孔内对称插入两根电加热棒。以上插入的部件均由侧面螺纹孔固定。为了提高装置的热传导系数,活性炭管、导热块、半导体制冷片和冷水头的接触面均涂有适量高导热指数的硅脂。活性炭冷阱装置实物图示于图2d。

1.3 冷阱温度控制流程

活性炭冷阱装置的温度控制流程包括制冷控制和加热控制两部分。温度控制由两片相同的半导体制冷片、PT100温度传感器、热电偶、电加热棒、固态继电器、PID温控器和24 V直流电源组成,其控制流程示意图如图3所示。半导体制冷片由两种不同半导体材料串联成电偶,当直流电通过时,电偶的两端分别吸收和放出热量,热端的散热由水冷头与制冷机相连,通过水循环冷却散热,利用冷端为活性炭冷阱制冷,达到设置的温度。当需要加热时,断开制冷控制的电源,接通加热控制电源,设置PID温控器的目标温度,通过电加热棒升温。冷阱制冷温度最低可达-37 ℃,制冷时间只需180 s,控温精度为±0.5 ℃。由于设备极限温度的稳定性问题,后续实验中最低温度选取-35 ℃。

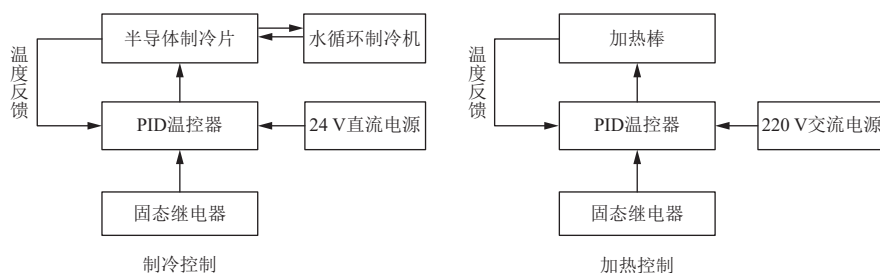


图3 制冷和加热控制流程示意图
Fig. 3 Scheme of refrigeration and heating control process

1.4 样品处理流程

为提高测试精密度和稳定性,在样品引入质谱分析室前需对样品中的Xe分离纯化,去除有机杂质气体和其他惰性气体(Ar、Kr等)的干扰。样品分离纯化流程示于图1。首先从样品气瓶中取

样至Vd,通过已标定的体积和压力规分样,获得所需的样品量。通过阀门控制将样品通入600 ℃的钨钼铁吸气剂进行纯化(120 s),去除有机杂质气体(N₂、O₂、CO₂等)^[15]。再通入活性炭冷阱(300 s)将Xe吸附下来。吸附结束后通过真空系

统抽真空(60 s), 去除其他惰性气体。关闭水冷机, 将冷阱升温至 180 ℃, 释放被吸附的 Xe(600 s)。再经过常温下的铅铝吸气剂, 去除样品中少量的 H₂ 等活性气体杂质(240 s)^[16], 最后引入静态气体质谱仪测量。样品处理流程共耗时 1 800 s。

2 结果与讨论

2.1 Xe 的回收率

在回收率实验中, 取适量 Xe 天然丰度标气(XeStd-2021), 样品中未添加其他惰性气体杂质。首先, 将气体样品经高温和常温纯化后直接引入质谱测量, 获得未分离条件下 ¹³²Xe 离子流; 其次, 在仪器参数和测量时间相同, 但冷阱温度不同的条件下吸附 Xe 气体, 然后经高温和常温纯化后引入质谱测量, 获得分离条件下的 ¹³²Xe 离子流, 结果如表 1 所列。其中, *I* 为经活性炭冷阱分离流程进样的 ¹³²Xe 离子流, *I*₀ 为未经活性炭冷阱分离流程进样的 ¹³²Xe 离子流, 表中仅展示了 20 ℃ 及以下的实验数据, 实验中取样量保持一致。

采用式(1)计算活性炭冷阱流程回收率 *R*:

$$R = \frac{I}{I_0} \times 100\% \tag{1}$$

计算结果显示, 当冷阱温度为-35 ℃ 时, 流程

回收率可达 81%, 达到实验要求, 这说明活性炭冷阱装置对 Xe 具有较高的吸附性能。但气相色谱法中活性炭柱对 Xe 气体回收率通常达到 90% 以上。一方面, 活性炭对 Xe 气体的吸附具有压力依赖性^[17], 气相色谱法利用载气吹扫样品, 增大了气体样品的压强, 并使得气体与活性炭充分接触, 显著提升了 Xe 回收率。而活性炭冷阱在吸附时气体压强在不断下降, 导致一部分 Xe 气体得不到充分吸附。另一方面, 活性炭对 Xe 的吸附性能与微孔尺寸有关^[19]。当微孔尺寸与氙分子直径相当时, 吸附作用最强。当微孔尺寸远大于氙分子直径时, 吸附作用降低。在活性炭冷阱吸附完成后会对其余气体抽真空, 这会导致一部分吸附于较大微孔内的 Xe 气体损失。

为了进一步提升活性炭冷阱对 Xe 气体的回收率, 一方面, 可将取样容器设计成可变体积容器, 在吸附过程中通过压缩容器体积, 增大内部气体压强, 增强 Xe 吸附的压力效应, 从而提升回收率。另一方面, 可通过不断优化活性炭制备工艺, 筛选出孔径分布与氙分子直径相当的优质活性炭, 增强吸附作用, 降低杂质气体抽真空过程中 Xe 气体的损失, 从而提升回收率。此外, 提升冷阱装置的制冷效果, 获得更低的温度也有利于提升回收率。

表 1 不同吸附温度下 ¹³²Xe 的离子流

Table 1 Ion currents of ¹³²Xe at different adsorption temperatures

<i>I</i> ₀ /fA	<i>I</i> /fA											
	20 ℃	15 ℃	10 ℃	5 ℃	0 ℃	-5 ℃	-10 ℃	-15 ℃	-20 ℃	-25 ℃	-30 ℃	-35 ℃
157.31	5.77	10.35	17.24	35.23	38.34	52.54	66.67	81.56	97.11	108.99	118.75	127.41

2.2 Xe 吸附率与温度的关系

研究表明, Xe 在活性炭表面的吸附完全为物理吸附, 吸附过程伴随着热量释放, 所以降低体系温度有利于增强吸附作用^[18]。设置不同的活性炭冷阱温度, 在相同的样品处理流程条件下进行多次进样, 通过质谱仪检测 ¹³²Xe 离子流的变化。以离子流最大值为参考, 对其余离子流测量值进行归一化处理, 获得活性炭对 Xe 气体的吸附率与温度的关系, 如图 4 所示。图 4 表明, 冷阱温度需达到 20 ℃ 及以下才逐渐具有明显的吸附效果(曲线 4), 这是因为体系温度较高时, 活性炭对 Xe 气体的吸附作用较弱, 吸附后对剩余气体抽真空会

破坏这种较弱的吸附作用, 使得吸附率偏低。随着冷阱温度的下降, Xe 的平衡吸附量不断增大, 在-35 ℃ 时达到最大。说明活性炭对 Xe 气体的吸附量具有较强的温度依赖性。孙明良^[19]、李军杰等^[4]和 Zuo 等^[20]分别利用活性炭冷阱吸附 Xe, 并通过升温释放, 利用质谱仪检测离子流, 从而获得 Xe 气体释放率与冷阱温度的关系, 如图 4 中曲线 1~3 所示。曲线 1 表明, 当冷阱升温至-35 ℃ 时, Xe 气体开始释放, 这与曲线 4 中吸附率最大值重合。升温至 110 ℃ 时释放率达到最大。曲线 2 和 3 的释放率最大值均发生在 0 ℃ 左右, 但释放起点分别在-125 ℃ 和-75 ℃。由于所使用的

样品处理系统各有不同,实验条件也存在差异,3条释放曲线展示了不同的释放规律。

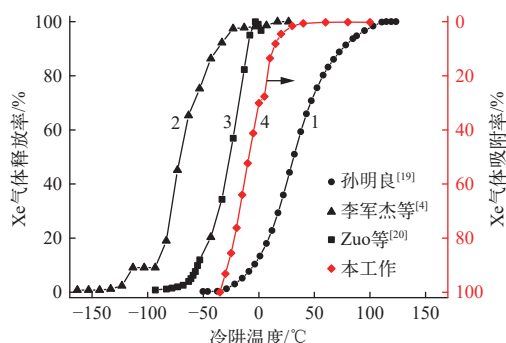


图4 Xe气体吸附率和释放率与冷阱温度的关系
Fig. 4 Relation between trap temperature and percentage of Xe gas adsorption and release

2.3 Kr、Xe 的分离系数

为了对样品中惰性气体元素和同位素比值进行可靠的测量,必须关注惰性气体的分压,在测试前将目标惰性气体分离出来,否则将导致灵敏度降低和同位素分馏^[4,21],即 Kr、Xe 的分离度直接影响 Xe 同位素比值高精度测量。本实验中,取适量的 Kr、Xe 混合标气,分别进行未分离进样、活性炭冷阱-30 °C 吸附 180 °C 释放和不锈钢冷阱-173 °C 吸附-93 °C 释放分离条件实验。样品分离后引入质谱检测¹³²Xe 和⁸⁴Kr 离子流,实验结果列于表2。样品中 Kr、Xe 均为天然丰度,根据丰度参考值与¹³²Xe 和⁸⁴Kr 离子流可计算得到 Xe 和 Kr 的总离子流 I_{Xe} 和 I_{Kr} ,由式(2)计算样品经分离流程处理后 Xe、Kr 原子比的测量值 K :

$$K = \frac{I_{Xe}}{I_{Kr}} \quad (2)$$

分离系数表示样品经过分离流程处理后目标惰性气体与杂质气体的分离程度。设 K_0 为未分离进样后 Xe、Kr 原子比的测量值,忽略两种测试条件下的灵敏度差异,则分离系数 S 由式(3)计算:

$$S = \frac{K}{K_0} \quad (3)$$

由表2数据计算得到:活性炭冷阱实验条件下分离系数为 188,不锈钢冷阱实验条件下分离系数为 126,由此可知,活性炭冷阱实验条件下对 Kr、Xe 的分离效果更佳。此外,未分离进样后¹³²Xe 的离子流小于活性炭冷阱分离后的离子流,这是因为混合标气中存在大量的 Ne、Ar 和 Kr,在未分离条件下进样,这些杂质会稀释 Xe,使得 Xe 的灵敏度降低,导致¹³²Xe 的离子流偏低^[4,21]。混合标气中 Xe、Kr 理论原子比为 0.10,而样品未分离进样后的 Xe、Kr 原子比测量值为 0.14,存在约 30% 的偏差,这是仪器对 Kr、Xe 灵敏度响应差异导致的。

2.4 标准样品 Xe 同位素丰度质谱测量

采用稀释后的 Xe 丰度标准气体(xenon primary isotopic gas standard IRMM-PIGS-2000)作为参考标准,进样量约为 1×10^{-13} mol。将活性炭冷阱温度设置为-30 °C,按照上述分离纯化流程处理后,通过 Helix MC Plus 静态气体质谱仪在相同条件下进行 6 次进样测量,每次测量 12 个循环。¹²⁴Xe 和¹²⁶Xe 的离子流由 CDD(compact discrete dynode)测量,其余同位素的离子流由法拉第筒测量。测量过程为静态模式,取 12 次循环测量结果回归到进样时刻的离子流,Xe 同位素比值由各同位素离子流之比获得,测量结果列于表3。

从表3可以看出,法拉第筒测量的¹²⁹Xe/¹³²Xe、¹³⁰Xe/¹³²Xe、¹³¹Xe/¹³²Xe、¹³⁴Xe/¹³²Xe、¹³⁶Xe/¹³²Xe 结果的相对标准偏差(RSD)为 0.06%~0.12%,与参考值的相对偏差为-0.14%~0.22%,其中对¹²⁹Xe/¹³²Xe、¹³⁰Xe/¹³²Xe 和¹³⁴Xe/¹³²Xe 的测量值与参考值的相对偏差为-0.03%~0.07%。李萌等^[22]采用液氮不锈钢冷阱吸附分离 Xe,并利用静态气体质谱测量 Xe 丰度标准样品。结果显示,其 RSD

表2 Kr、Xe 分离系数实验结果

Table 2 Experimental results of separation coefficient of Kr and Xe

样品处理条件	⁸⁴ Kr 离子流/fA	¹³² Xe 离子流/fA	氙氪原子比 K	分离系数 S
分离前	—	—	0.10	—
未分离进样	3 400	220	0.14	—
活性炭-30 °C 吸附 180 °C 释放	18.5	225.5	25.8	188
不锈钢-173 °C 吸附-93 °C 释放	23.8	193.5	17.22	126

表 3 丰度标准样品 Xe 同位素比值的测量结果
Table 3 Measurement results of Xe isotope ratio in abundance standard samples

编号	不同方法测得的 Xe 同位素比值							
	CDD		法拉第筒					
	¹²⁴ Xe/ ¹³² Xe	¹²⁶ Xe/ ¹³² Xe	¹²⁸ Xe/ ¹³² Xe	¹²⁹ Xe/ ¹³² Xe	¹³⁰ Xe/ ¹³² Xe	¹³¹ Xe/ ¹³² Xe	¹³⁴ Xe/ ¹³² Xe	¹³⁶ Xe/ ¹³² Xe
1	0.003 495	0.003 262	0.072 544	0.982 671	0.151 518	0.788 168	0.387 471	0.329 459
2	0.003 459	0.003 262	0.071 867	0.981 081	0.151 170	0.788 418	0.387 968	0.330 053
3	0.003 473	0.003 270	0.071 425	0.981 124	0.150 950	0.788 318	0.388 261	0.330 074
4	0.003 496	0.003 255	0.071 309	0.981 758	0.151 314	0.787 647	0.388 356	0.330 236
5	0.003 441	0.003 247	0.072 303	0.980 544	0.151 269	0.788 100	0.387 884	0.330 002
6	0.003 510	0.003 286	0.074 718	0.982 429	0.151 251	0.787 185	0.388 585	0.329 531
平均值	0.003 479	0.003 264	0.072 361	0.981 601	0.151 245	0.787 973	0.388 087	0.329 892
RSD, %	0.75	0.41	1.73	0.08	0.12	0.06	0.10	0.10
参考值	0.003 536	0.003 3077	0.070 989	0.981 12	0.151 290	0.789 055	0.387 819	0.329 16
参考值 不确定度, %	0.34	0.22	0.04	0.04	0.03	0.01	0.02	0.05
相对偏差, %	-1.62	-1.33	1.93	0.05	-0.03	-0.14	0.07	0.22

为 0.05%~0.22%, 与参考值的相对偏差为-0.77%~1.01%。本文中 Xe 同位素比值测量结果具有较高的精密度和准确度, 这表明活性炭冷阱装置控温稳定, 对混合样品中 Xe 的吸附分离过程重现性较好, 测试结果稳定且准确, 整个样品处理与测量过程未见明显的同位素分馏现象。

由于仪器存在¹²⁸Xe 残留沾污的问题, 法拉第筒测量的¹²⁸Xe/¹³²Xe 结果相较其他同位素比值测量结果稳定性差, 与参考值偏差较大。使用 CDD 计数法测量的¹²⁴Xe/¹³²Xe、¹²⁶Xe/¹³²Xe 同位素比的相对标准偏差≤0.75%, 与参考值的相对偏差绝对值≤1.62%。这是因为¹²⁴Xe 和¹²⁶Xe 丰度较低, 弱信号测量的波动较大, 且电子倍增器测量存在计数效率问题, 测量过程中未进行增益校正, 导致测量稳定性和准确性较差^[22-23]。

2.5 制冷效果的影响因素及改进

为了能够获得更低的温度, 需要不断改进和完善冷阱装置。活性炭冷阱装置制冷效果的影响因素主要有半导体制冷片的热端冷却、冷阱保温、热传导等^[12-13]。半导体制冷片热端的散热效果直接影响冷端的制冷效果。本实验利用水冷机循环冷却热端, 水温设置为 10 ℃。若能继续降低水温, 可进一步降低冷端的温度。在冷阱保温方面, 采用石棉材料包裹的方式, 但依然存在与空气热交换的问题, 导致冷阱表面出现水蒸气冷凝的

现象。若能使用耐高温且保温性能更好的材料对整个装置进行包覆密封处理, 减少系统与空气的热交换, 可获得更低、更稳定的制冷效果。在热传导方面, 本实验采用了导热性能较好的紫铜材料, 并在各个接触面涂抹导热硅脂, 有效提升了热传导效率。也可更换导热系数更佳的金属或合金材料。

3 结论

基于半导体制冷技术设计的活性炭冷阱装置具有结构紧凑、造价低、制冷速度快、控温精度高(±0.5 ℃)等特点, 最低温度可达-37 ℃, 制冷时间只需 180 s。该冷阱装置可将混合气体中的 Xe 吸附下来, 再通过升温至 180 ℃ 释放, 经纯化后引入静态气体质谱仪测量。实验结果表明: 利用活性炭冷阱吸附分离的方法, Xe 的回收率可达 81%, Kr、Xe 分离度好于 188。在进样量约 1×10⁻¹³ mol 条件下, 除¹²⁴Xe/¹³²Xe、¹²⁶Xe/¹³²Xe 和¹²⁸Xe/¹³²Xe 外, 利用法拉第筒测量 Xe 同位素比值的测量精密密度为 0.06%~0.12%, 与参考值的相对偏差为-0.14%~0.22%, 其中对¹²⁹Xe/¹³²Xe、¹³⁰Xe/¹³²Xe 和¹³⁴Xe/¹³²Xe 的测量值与参考值的相对偏差为-0.03%~0.07%。测试结果稳定且准确, 整个样品处理与测量过程未见明显的同位素分馏现象。紧凑型活性炭冷阱装置制冷迅速且稳定, 样品处理流程耗时约 0.5 h,

流程重现性较好,并且联合静态气体质谱实现高精度 Xe 同位素比值测量,可为核保障监督和核环境监测中大气颗粒物和大气放射性氙的监测提供技术支撑。

参考文献:

- [1] 陈润道,郑芳,郭立东,等.稀有气体 Xe/Kr 吸附分离研究进展[J].化工学报,2021,72(1):14-26.
CHEN Rundao, ZHENG Fang, GUO Lidong, et al. Advancements in adsorption separation of Xe/Kr noble gases[J]. CIESC Journal, 2021, 72(1): 14-26(in Chinese).
- [2] 陈占营,黑东伟,王建龙. CTBT 大气放射性氙监测技术进展[J]. 现代应用物理, 2018, 9(3): 10-20.
CHEN Zhanying, HEI Dongwei, WANG Jianlong. Progress of CTBT atmospheric radioactive xenon monitoring technology[J]. Modern Applied Physics, 2018, 9(3): 10-20(in Chinese).
- [3] 叶先仁,吴茂炳,孙明良.岩矿样品中稀有气体同位素组成的质谱分析[J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 174-178.
YE Xianren, WU Maobing, SUN Mingliang. Determination of the noble gas isotopic composition in rocks and minerals by mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2001, 20(3): 174-178(in Chinese).
- [4] 李军杰,刘汉彬,张佳,等.质谱法测定水中溶解氙的含量及其同位素组成[J]. 分析化学, 2016, 44(11): 1748-1754.
LI Junjie, LIU Hanbin, ZHANG Jia, et al. Determination of dissolved Xe concentration and isotope composition in water by mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(11): 1748-1754(in Chinese).
- [5] CASSATA W S, PRUSSIN S G, KNIGHT K B, et al. When the dust settles: Stable xenon isotope constraints on the formation of nuclear fallout[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2014, 137: 88-95.
- [6] PODOSEK F A, HUNEKE J C, BURNETT D S, et al. Isotopic composition of xenon and krypton in the lunar soil and in the solar wind[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1971, 10(2): 199-216.
- [7] 陈莉云,张昌云,武山,等.低温下活性炭吸附分离 Kr 和 Xe[J]. 原子能科学技术, 2013, 47(3): 334-336.
CHEN Liyun, ZHANG Changyun, WU Shan, et al. Separation of Kr and Xe by active carbon absorption method at low temperature[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2013, 47(3): 334-336(in Chinese).
- [8] 于彩虹,陶平,王昊楠,等.氙气吸附捕集与分离研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(5): 1324-1329.
YU Caihong, TAO Ping, WANG Haonan, et al. Research progress of xenon adsorption, trapping and separation[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(5): 1324-1329(in Chinese).
- [9] 盛毓强,陈占营,刘蜀疆,等.微量氙气高效吸附捕集材料研究进展[J]. 现代应用物理, 2023, 14(1): 13-27, 45.
SHENG Yuqiang, CHEN Zhanying, LIU Shujiang, et al. Research progress of high-performance adsorption and capture materials for trace xenon[J]. Modern Applied Physics, 2023, 14(1): 13-27, 45(in Chinese).
- [10] 马浚,杜卫星,龙兴贵.复杂混合气体组分在低温活性炭表面的吸附特性[J]. 原子能科学技术, 2020, 54(2): 227-234.
MA Jun, DU Weixing, LONG Xingguo. Adsorption characteristics of component in complex mixed gas on activated carbon[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2020, 54(2): 227-234(in Chinese).
- [11] NITTA W, SANADA T, ISOGAI K, et al. Atmospheric ^{85}Kr and ^{133}Xe activity concentrations at locations across Japan following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2014, 51(5): 712-719.
- [12] 黄震,张华.半导体制冷技术的研究现状及发展方向[J]. 有色金属材料与工程, 2017, 38(2): 106-111.
HUANG Zhen, ZHANG Hua. Reviews of semiconductor refrigeration technology[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2017, 38(2): 106-111(in Chinese).
- [13] 李峰居,徐后坤,刘盼,等.低浓度 VOCs 监测设备冷阱的设计及制冷效果的影响因素[J]. 价值工程, 2019, 29: 247-249.
LI Fengju, XU Houkun, LIU Pan, et al. The design of cryotrap of low concentration VOCs monitoring equipment and the factors influencing refrigeration effect[J]. Value Engineering, 2019, 29: 247-249(in Chinese).
- [14] 马继尧,张嘉琪,徐春宇,等.半导体制冷的冷阱系统设计[J]. 传感器与微系统, 2016, 35(11): 84-86.
MA Jiyao, ZHANG Jiaqi, XU Chunyu, et al. Design of cold trap system on semiconductor[J]. Transducer and Microsystem Technology, 2016, 35(11): 84-86(in Chinese).
- [15] 张勤英,唐元明,马浚,等.高灵敏度的脉冲氦离子化检测器分析混合气体中的 Kr、Xe[J]. 分析测试技术与仪器, 2009, 15(1): 39-42.
ZHANG Qinying, TANG Yuanming, MA Jun, et al. Analysis of Kr and Xe in mixed gas by pulse discharge helium ionization detector with high sensitivity[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2006, 15(1): 39-42(in Chinese).

- [16] 陈莉云, 武山, 曹天, 等. 合金吸气剂除杂-气相色谱法测定混合气体中氮、氩的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(4): 424-428.
- CHEN Liyun, WU Shan, CAO Tian, et al. Determination of Kr and Xe in gas mixture by gas chromatography with alloy getter for impurities removal[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2022, 58(4): 424-428(in Chinese).
- [17] BAZAN R E, BASTOS-NETO M, MOELLER A, et al. Adsorption equilibria of O₂, Ar, Kr and Xe on activated carbon and zeolites: Single component and mixture data[J]. *Adsorption*, 2011, 17(2): 371-383.
- [18] 邓继勇, 李华, 邵芸, 等. 活性炭纤维吸附氩气机理的研究[J]. *无机材料学报*, 2004, 19(1): 177-182.
- DENG Jiyong, LI Hua, SHAO Yun, et al. Xenon adsorption mechanism of activated carbon fibers[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, 19(1): 177-182(in Chinese).
- [19] 孙明良. 天然气中稀有气体同位素的分析技术[J]. 沉积学报, 2001, 19(2): 271-275.
- SUN Mingliang. Measurement technology of noble gas isotopes in natural gases[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19(2): 271-275(in Chinese).
- [20] ZUO E, LAPP A, ST-JEAN G, et al. Noble gas isotope analysis (He to Xe) with an iterative trapping method on a split flight tube mass spectrometer[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(7): 1565-1572.
- [21] ZHANG X, HONDA M. Minimisation of pressure dependent mass discrimination in the ion source of the Helix MC Plus noble gas mass spectrometer[J]. *Chemical Geology*, 2017, 473: 50-54.
- [22] 李萌, 韦冠一, 方随, 等. 基于静态气体质谱仪的 Xe 稳定同位素高精度分析[J]. 同位素, 2023, 36(3): 351-357.
- LI Meng, WEI Guanyi, FANG Sui, et al. Highly accurate measurements of xenon stable isotope abundance on static gas mass spectrometer[J]. *Journal of Isotopes*, 2023, 36(3): 351-357(in Chinese).
- [23] 汪伟, 席瑞阳, 郭思琪, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱测定氩同位素比值研究[J]. 分析测试学报, 2023, 42(4): 473-479.
- WANG Wei, XI Ruiyang, GUO Siqi, et al. Determination of xenon isotope ratios by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2023, 42(4): 473-479(in Chinese).