

文章编号:0253-9950(2009)01-0057-04

## 储钠罐氩气中 $N_2$ 的分析

马时申,文希孟,王 密

中国原子能科学研究院 中国实验快堆工程部,北京 102413

**摘要:**通过比较不同取样方法对于分析中国实验快堆储钠罐覆盖气体氩气中杂质  $N_2$  的影响,建立了气体回路氩气中杂质  $N_2$  的分析方法。 $N_2$  体积分数( $\varphi(N_2)$ )的分析下限为  $1.6 \times 10^{-5}$ ,对  $\varphi(N_2) = (33.6 \sim 307) \times 10^{-6}$  的  $N_2/Ar$ ,精密度好于 3.4%,其检测限满足中国实验快堆规定的氩气中杂质  $N_2$  的分析要求。

**关键词:**氩气;气相色谱;氮气;分析

中图分类号:TQ075 文献标志码:A

## Analysis of Nitrogen Impurity in Argon of Sodium Storage Tank

MA Shi-shen, WEN Xi-meng, WANG Mi

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(92), Beijing 102413, China

**Abstract:** The report compares different sampling methods and their effects on the analysis of nitrogen impurity in cover gas argon of sodium storage tank in China experimental fast reactor (CEFR). The report develops also a method to analyze nitrogen impurity in the argon gas loop. Its analytic lower limit is  $1.6 \times 10^{-5}$ . Precision is better than 3.4% for  $\varphi(N_2) = (33.6 \sim 307) \times 10^{-6} N_2/Ar$ . Its detection limit can meet the demand for analyzing nitrogen impurity in argon for CEFR.

**Key words:** argon; gas chromatograph; nitrogen; analysis

快中子反应堆采用氩气作为覆盖气体来保护冷却剂金属钠的质量,以此保证快堆的安全运行。监测氩气中氮含量的增加<sup>[1-2]</sup>,可以监测是否有空气泄漏,通过控制氩气中氮的含量来控制氩气中氧的含量。日本的三次岳志<sup>[3]</sup>指出,在“常阳”快堆 MK-III 冷却系统改造中,通过控制金属钠上方保护气体氩气中氮的体积分数小于 0.12%,即氧的体积分数小于 0.03%,即可将向边界开放的一回路钠中氧体积分数的增加量控制在  $1.6 \times 10^{-6}$  以下,保证了放射性钠管道的切割、除钠和焊接的有效性。所以监测氩气中的杂质含量是判断设备

和系统是否有空气泄漏,是否需要检修、氩气净化或工艺操作的重要依据。法国超凤凰快堆一次钠回路覆盖气体系统中循环泵的隔膜曾发生破裂,540 L/h 空气进入到氩气系统中,由于没有及时发现,冷却剂金属钠被污染,产生了 120 kg 氧化物,使净化钠的冷阱饱和,造成反应堆停堆长达 1 年多。教训之一就是缺乏一次氩气系统的在线分析和监测<sup>[4]</sup>。

2006 年快堆已将 250 吨金属钠输入储钠罐。通过定期分析储钠罐内氩气中杂质氧和水含量的变化情况,可监测储钠罐及其系统的密封状况、

收稿日期:2007-11-07;修订日期:2008-01-04

基金项目:国家 863 高技术资助项目(CEFR01-30308001)

作者简介:马时申(1942—),男,上海人,研究员,分析化学专业

储钠罐内金属钠的质量。在分析储钠罐内金属钠上方氩气中的杂质氧和水时,由于开始时氧和水与金属钠发生化学反应,所得到的分析值远远低于储钠罐进钠以前氧和水的分析值。只有在金属钠的表面被钠的氧化层覆盖以后,金属钠的氧化速度才能降低,这个时候氩气中杂质氧和水的含量随时间而发生变化。而杂质氮气一般在高温情况下才与金属钠发生化学反应,监测氩气中的氮气含量,可以监测储钠罐及其附属设备是否有空气泄漏,从而更清楚地监测储钠罐的密封状况。本工作拟通过取样器将储钠罐内氩气取出,再采用气相色谱仪<sup>[5-8]</sup>分析氩气中杂质氮的含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器装置

带热导检测器的 4890 型气相色谱仪,美国安捷伦公司;T2PV/L-050 L 型双直杆开关阀气体采样袋,5 L,大连德霖气体包装有限公司;不锈钢采样装置,8 L,自制。

### 1.2 气体

载气:高纯氩气( $\varphi(\text{Ar}) \geq 99.9993\%$ ,  $\varphi(\text{N}_2) \leq 4 \times 10^{-6}$ ),北京普莱克斯公司;标准气体: $\text{N}_2/\text{Ar}$  ( $\varphi(\text{Ar}) \geq 99.9993\%$ ,  $\varphi(\text{N}_2) = 33.6 \times 10^{-6}$ ,  $49.5 \times 10^{-6}$ ,  $274 \times 10^{-6}$ ,  $307 \times 10^{-6}$ ),国家标准物质中心;样品气:纯氩气( $\varphi(\text{Ar}) \geq 99.99\%$ ,  $\varphi(\text{N}_2) \leq 50 \times 10^{-6}$ )。

## 2 结果和讨论

### 2.1 方法的线性范围

对于  $\varphi(\text{N}_2)$  为  $33.6 \times 10^{-6}$ ,  $49.5 \times 10^{-6}$ ,  $274 \times 10^{-6}$ ,  $307 \times 10^{-6}$  的  $\text{N}_2/\text{Ar}$  标准气体,在此范围内做了  $\varphi(\text{N}_2)$  与峰面积  $S$  的关系实验,结果示于图 1。由图 1 可知,氩气中的  $\varphi(\text{N}_2)$  与  $S$  呈线性关系,线性方程为  $y = 0.1506x - 0.1074$ ,  $r^2 = 0.9943$ 。只要有一个  $\text{N}_2/\text{Ar}$  标准气体,就可以分析此范围内氩气中杂质  $\text{N}_2$  的体积分数。当  $\text{N}_2/\text{Ar}$  的体积分数超出此范围,应采用超出范围的标准气体进行校正。

### 2.2 方法的精密度

氩气中  $\text{N}_2$  的标准气体在相同条件下平行 6 次获得的  $\eta(\varphi(\text{N}_2)/S)$  值分别为 6.396%, 7.026%, 6.680%, 6.524%, 6.799%, 6.846%;  $\bar{\eta}(\varphi(\text{N}_2)/S) = 6.712\%$ ,  $s_r = 3.4\%$ 。

### 2.3 方法的分析下限

$\varphi(\text{N}_2) = 49.5 \times 10^{-6}$  的标准氩气的气相色谱

图示于图 2,氩气中  $\varphi(\text{N}_2)$  与  $S$  的关系列入表 1。由图 2 和表 1 可知,用氩气做载气时,氩气中  $\text{N}_2$  的最小检测限可达  $1.6 \times 10^{-5}$ 。由图 2 还可看出,色谱基线很稳定,若是  $\varphi(\text{N}_2) = 33.6 \times 10^{-6}$  的氩气,也能在很好的信噪比下被检测出,此结果与美国 ASTM 标准<sup>[6]</sup>基本相同。超过了国家标准 GB/T 4842-1995 分析氩气中  $\varphi(\text{N}_2) \leq 50 \times 10^{-6}$  的要求。

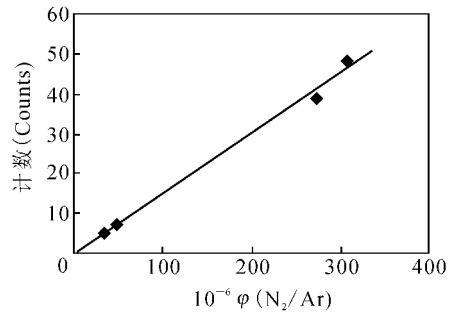


图 1 标准气体氩气中  $\varphi(\text{N}_2)$  与  $S$  的关系  
Fig. 1 Relationship between  $\varphi(\text{N}_2)$  and peak area in standard argon

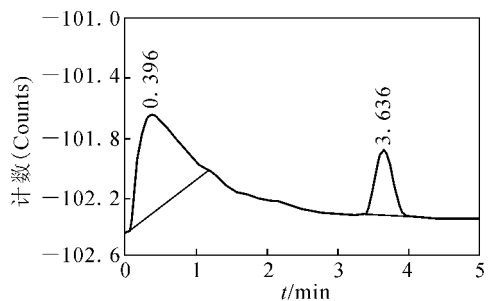


图 2 标准氩气的气相色谱图

Fig. 2 Typical chromatograph in argon  
 $\varphi(\text{N}_2) = 49.5 \times 10^{-6}$

表 1 氩气中  $\varphi(\text{N}_2)$  与峰面积的关系  
Table 1 Relationship between peak area and  $\varphi(\text{N}_2)$  in argon

$10^6 \varphi(\text{N}_2)$	$t/\text{min}$	$S$
33.6	3.652	5.15
49.5	3.652	7.41

### 2.4 气体采样袋

$\text{N}_2$  在空气中的体积分数约为 80%, 取样器的好坏在于取样时空气中的  $\text{N}_2$  泄漏进入取样器的量的多少。

2.4.1 本底的测定 气体采样袋具有优良的抗化学性、抗溶解性和抗污染性,耐强酸强碱。常温

下,薄膜不受常规溶剂的影响。使用温度为  $-30\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ , 充气压力可达  $3\text{ kPa}$ 。它具有极低的渗透率,无样品损失,是橡胶球胆的理想替代品。在试验时,先用高纯氩气反复冲洗气体采样袋 5 次,将采样袋内的氮气冲洗干净,再充进高纯氩气直至采样袋压力小于  $3\text{ kPa}$ 。将气体采样袋连接到气相色谱仪的进样口,作氩气中  $N_2$  的体积分数与峰面积的关系试验,本底的 6 次测定结果为  $92.7\times 10^{-6}$ ,  $89.5\times 10^{-6}$ ,  $118.3\times 10^{-6}$ ,  $106.8\times 10^{-6}$ ,  $104.3\times 10^{-6}$ ,  $122.8\times 10^{-6}$ ;  $\bar{\varphi}(N_2)=105.7\times 10^{-6}$ ,  $s_r=12.6\%$ 。标准气体的  $\varphi(N_2)=307\times 10^{-6}$ ,  $S=48$ (下同)。在分析设备内氩气中存在杂质氮时,由于气体采样袋的泄漏和高纯氩气不能将采样袋内的氮气冲洗干净,气体采样袋的本底值达  $1\times 10^{-4}$ ,所以只能分析设备内  $\varphi(N_2)>10^{-3}$  的氩气。考虑到气体采样袋的小巧和灵活,对于高空中一些采样点仍可采用。

#### 2.4.2 蒸汽发生器的过热器氩气中 $N_2$ 的分析

过热器 B05E/1 和 B05E/2 氩气中  $N_2$  的分析结果列入表 2。由表 2 可知,  $N_2$  的体积分数平均值分别为  $122.0\times 10^{-6}$  和  $120.2\times 10^{-6}$ , 比气体采样袋的本底值  $105.7\times 10^{-6}$  稍高,可以半定量地认为过热器氩气中杂质  $N_2$  的体积分数小于  $1\times 10^{-4}$ 。从过热器氩气中氧和水的分析可知,  $\varphi(O_2)$  分别为  $3.0\times 10^{-6}$  和  $0.6\times 10^{-6}$ ,  $\varphi(H_2O)$  分别为  $18.0\times 10^{-6}$  和  $15.0\times 10^{-6}$ , 也可以推断氩气中  $\varphi(N_2)<1\times 10^{-4}$  的结果是正确的。

对于蒸汽发生器的过热器和蒸发器来说,它们被安装在房子的高层,气体采样装置较难使用,气体采样袋就比较方便,但只能半定量地分析设备中氩气杂质  $N_2$  的体积分数。

表 2 过热器 B05E/1 和 B05E/2 氩气中  $N_2$  的分析

Table 2 Analysis of  $N_2$  in gas in super-heater of B05E/1 and B05E/2

No.	B05E/1			B05E/2		
	S	$10^6\varphi(N_2)$	$10^6\bar{\varphi}(N_2)$	S	$10^6\varphi(N_2)$	$10^6\bar{\varphi}(N_2)$
1	22.8	145.8	122.0	18.3	117.0	120.2
2	19.7	126.0		16.5	105.5	
3	17.8	113.8		21.6	138.2	
4	16.0	102.3				

## 2.5 不锈钢气体采样装置

### 2.5.1 本底的测定

不锈钢气体采样装置的优点是可被抽真空,使装置内的氮气尽可能地排出,再充入样气进行分析,这样能减少测量的本底值。

不锈钢气体采样装置分析高纯氩气中  $N_2$  的 6 次本底测量结果  $\varphi(N_2)$  分别为  $24.8\times 10^{-6}$ ,  $25.4\times 10^{-6}$ ,  $24.2\times 10^{-6}$ ,  $25.8\times 10^{-6}$ ,  $24.5\times 10^{-6}$ ,  $24.8\times 10^{-6}$ ;  $\bar{\varphi}(N_2)=24.9\times 10^{-6}$ ,  $s_r=2.4\%$ 。纯氩气中( $\varphi(N_2)\leq 50\times 10^{-6}$ )  $N_2$  的 6 次测量结果  $\varphi(N_2)$  分别为  $17.6\times 10^{-6}$ ,  $19.8\times 10^{-6}$ ,  $16.1\times 10^{-6}$ ,  $18.5\times 10^{-6}$ ,  $15.2\times 10^{-6}$ ,  $19.7\times 10^{-6}$ ;  $\bar{\varphi}(N_2)=17.8\times 10^{-6}$ ,  $s_r=10.6\%$ 。由 2 个平均值之差可知气体采样装置带来  $\varphi(N_2)$  的误差仅为  $7\times 10^{-6}$ 。对于分析  $\varphi(N_2)=10^{-4}\sim 10^{-2}$  的氩气中  $N_2$  的体积分数<sup>[2]</sup>来说,不锈钢气体采样装置带来的误差可以忽略。

### 2.5.2 堆内一、二回路储钠罐氩气中 $N_2$ 的分析

001/3 储钠罐、017/1 储钠罐和 017/2 储钠罐充钠以后氩气中氮的体积分数测定结果列入表 3—5。由表 3—5 结果可知,3 个储钠罐氩气中氮的体积分数都在允许水平以内<sup>[2]</sup>。相对来说,二回路 017/1 储钠罐氩气中  $N_2$  的体积分数稍高,重新充入纯氩以后,017/1 储钠罐氩气中  $\bar{\varphi}(N_2)$  值从  $215.4\times 10^{-6}$  降至  $90.3\times 10^{-6}$ 。从一、二回路储钠罐中覆盖氩气的分析结果比较,二回路钠罐氩气中氮的含量高于一回路储钠罐氩气中氮,可能由于二回路取样时压力仅为  $0.02\text{ MPa}$  和  $0.06\text{ MPa}$ , 空气的泄漏量大于一回路钠罐(取样压力  $0.18\text{ MPa}$ )所致。

表 3 一回路 001/3 储钠罐氩气中  $N_2$  的分析

Table 3 Analysis of  $N_2$  in argon in sodium storage tank of the first loop 001/3

No.	S	$10^6\varphi(N_2)$	$10^6\bar{\varphi}(N_2)$	$s_r/\%$
1	11.1	71.0	74.0	4.6
2	11.7	74.8		
3	11.3	72.3		
4	11.9	76.1		
5	11.0	70.4		
6	12.4	79.3		

一回路 001/3 储钠罐的氩气转移到不锈钢气体采样装置以后,氩气经过长  $51\text{ m}$  的工程取样管线,分析得到的  $N_2$  体积分数结果列入表 6。由表 6 可知,  $\bar{\varphi}(N_2)=79.0\times 10^{-6}$ , 与表 3 的  $\bar{\varphi}(N_2)=74.0\times 10^{-6}$  相比,两者之差为  $5.0\times 10^{-6}$ , 相对误差是  $6.3\%$ 。该结果表明,色谱直接进样与工程取样管线进样,分析结果很接近,在工程要求的误差范围内,可直接用于堆内设备的氩气在线分析。

表 4 二回路 017/1 储钠罐氩气中  $N_2$  的分析Table 4 Analysis of  $N_2$  in argon in sodium storage tank of the second loop 017/1

No.	$10^6 \varphi(N_2)$	$10^6 \bar{\varphi}(N_2)$	$s_r/\%$	$10^6 \varphi'(N_2)$	$10^6 \bar{\varphi}'(N_2)$	$s_r/\%$
1	211.1	215.4	3.8	91.5	90.3	2.1
2	216.8			92.1		
3	225.8			87.6		
4	223.9			90.8		
5	209.1			98.3		
6	205.9			91.5		

注(Note):  $\varphi'(N_2)$  是重新充入纯氩以后储钠罐氩气中氮的体积分数( $\varphi'(N_2)$  is the volume fraction of  $N_2$  after filling in argon again)

表 5 二回路 017/2 储钠罐氩气中  $N_2$  的分析Table 5 Analysis of  $N_2$  in argon in sodium storage tank of the second loop 017/2

No.	S	$10^6 \varphi(N_2)$	$10^6 \bar{\varphi}(N_2)$	$s_r/\%$
1	24.0	153.5	152.7	2.4
2	24.4	156.1		
3	24.4	156.1		
4	23.4	149.7		
5	23.0	147.1		
6	24.0	153.5		

表 6 经工程取样管线一回路 001/3 储钠罐氩气中  $N_2$  的分析Table 6 Analysis of  $N_2$  in argon in sodium storage tank of the first loop 001/3

No.	S	$10^6 \varphi(N_2)$	$10^6 \bar{\varphi}(N_2)$	$s_r/\%$
1	12.3	78.7	79.0	3.1
2	11.8	75.5		
3	12.5	79.9		
4	12.1	77.3		
5	12.5	79.9		
6	12.9	82.5		

注(Note):  $L=51$  m

用氩气作为载气,二回路 017/2 储钠罐中氩气的气相色谱图示于图 3。由图 3 可知,氩气中的  $H_2$ ,  $O_2$  和  $N_2$  都很清楚,保留时间分别为 1.195, 2.038, 3.316 min。由图 1 可得出  $\varphi(N_2)$  为  $152.7 \times 10^{-6}$ 。

### 3 结论

(1) 从中国实验快堆现场储钠罐氩气中杂质  $N_2$  的分析实验可见,不锈钢气体采样装置由于气密性比较好,可抽真空赶走存在于装置内的氮气,  $\varphi(N_2)$  产生的绝对误差仅为  $7 \times 10^{-6}$ , 可以忽略。

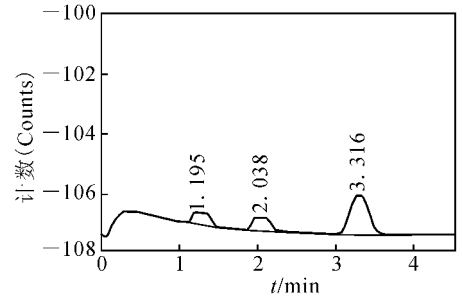


图 3 017/2 储钠罐中氩气的气相色谱图

Fig. 3 Typical chromatograph for nitrogen in 017/2 sodium storage tank

(2) 气体采样袋阀门的泄漏和采样袋内的氩气不能冲洗干净,所以仅能分析设备内杂质  $\varphi(N_2) > 10^{-3}$  的氩气;由于气体采样袋小巧、灵活,一些高空采样点也可采用本方法。

(3) 本法可以分析快堆储钠罐进钠以后覆盖气体氩气中的  $N_2$  杂质,分析下限为  $\varphi(N_2) = 1.6 \times 10^{-5}$ , 对于  $\varphi(N_2) = (33.6 \sim 307) \times 10^{-6}$  的  $N_2/Ar$ , 精密度好于 3.4%。满足了中国实验快堆对需要监测的氩气中  $N_2$  杂质的分析要求。

### 参考文献:

- [1] 马时申,文希孟.放射性氩气中杂质氮的分析方法研究,CNIC-01849, IAE-0215[R]. 中国核科技报告,2006, 1: 33-41.
- [2] Richard H, State K Ch. Cover Gas Purification Experience at KNK[C] // Specialist' Meeting on Fast Reactor Cover Gas Purification. USA: Richland, Washington, 1986: 78.
- [3] 三次岳志. “常陽”の輝かしい成果: “常陽”がぞもんじゅへ[J]. 原子力 eye, 2003, 49(9): 66-73.
- [4] Rahmanil Technical Committee Meeting on Unusual Occurrence During LMEFR Operation Vienna[C]. Austria, 1998: 9-13.
- [5] 许国旺. 现代实用气相色谱法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [6] Standards Methods for Chemical and Instrumental Analysis of Nuclear-Grade Sodium and Cover Gas, C 997-83[C] // 1992 Annual Book of ASTM Standard, USA: ASTM, 1992, 12.01: 512.
- [7] Bechtold R A. Reactor Cover Gas Monitoring at the Fast Flux Test Facility in the USA[C] // Specialist' Meeting on Fast Reactor Cover Gas Purification. USA: Richland, Washington, 1986: 229.
- [8] 颜伯举, 吴家兴. 氩中氢、氮热导分析灵敏度考察[J]. 特种气体, 1984, 1: 54.