

文章编号:0253-9950(2006)02-0090-04

放射性氩气中一氧化碳和甲烷的分析

马时申,文希孟

中国原子能科学研究院 中国实验快堆工程部,北京 102413

摘要:以 1:1 模拟了正在建造的中国实验快堆的气体回路,建立了一个放射性氩气取样系统以及氩气中杂质 CO 和 CH₄ 的间断性在线分析方法。通过热导检测器使出口气体可以排放入通风系统,避免了使用氩火焰离子化检测器以后,放射性氩气扩散排放到气体分析实验室产生工作环境的放射性污染问题。分析下限(ϕ)为 5×10^{-6} ,精密度好于 3%,与标准值相差 $\pm 5\%$ 。方法能满足中国实验快堆规定的氩气中杂质 CO 和 CH₄ 的分析要求。

关键词: 氩气; 一氧化碳; 甲烷; 气相色谱

中图分类号: TQ075 文献标识码: A

Analysis of Carbon Monoxide and Methane in Radioactive Argon

MA Shi-shen, WEN Xi-meng

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

Abstract: A gas loop that is being constructed in the Chinese Experimental Fast Reactor (CEFR) is simulated in a full scale. A sampling system and a feasible method are developed to realize a discontinuous on-line analysis for carbon monoxide and methane in argon cover gas system. By using a thermal conductivity detector in stead of a conventional hydrogen flame ionization detector, the exhaust gas from the outlet is directly discharged to a fume hood, thus eliminating the risk of contamination of the analytical laboratory by radioactivity that would be released in the latter case. The experimental results show that the adopted analytical procedure can meet the requirement of CEFR for routine analysis of CO and CH₄: its precision is better than 3%, its accuracy is better than $\pm 5\%$ as evidenced by analyzing a set of CO and CH₄ references, and its lower limit of measurement is 5×10^{-6} .

Key words: argon; carbon monoxide; methane; gas chromatograph

中国实验快堆(CEFR)是中国第一座正在建造的快中子反应堆。CEFR 使用金属钠作传热剂。金属钠的化学性质非常活泼,需要利用惰性气体氩气作覆盖气体以保护钠的质量,保证 CEFR 的安全运行。氩气经过 CEFR 辐照以后含

有 ⁴¹Ar 等放射性同位素,它的比活度高。所以 CEFR 氩气^{[1]78,123}中 CO 和 CH₄ 杂质的分析有它的特殊性。国际、国内的同行和国家标准^[2-4]一般采用甲烷化转化器使 CO 转化为甲烷,再用氩火焰离子化检测器进行分析。该分析方法的灵敏度

收稿日期:2005-11-07; 修订日期:2006-03-02

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,化学分析专业。

比较高。其缺点是用此法分析放射性氩气中杂质的时候,放射性气体氩气会排放到气体分析实验室内,造成工作环境的放射性污染,给工作人员造成辐射损伤。目前国际和国内尚无厂家可以解决此问题。

CEFR 规定氩气中 CO 、 CO_2 和 CH_4 杂质的总量不能超过 5.0×10^{-5} 。美国试验和材料协会 (ASTM) 在 CEFR 覆盖气体杂质的标准中提出利用气相色谱仪的热导检测器分析氩气中 CO 、 CO_2 和 CH_4 杂质,其检测限^{[1]229,[5]}分别为 5×10^{-6} 、 10×10^{-6} 、 5×10^{-6} 。

然而,ASTM 标准在氩气中 CO 分析时,需要用冷阱收集 100 mL 的样品,解析以后再用热导检测器分析,检测下限才能够达到 5×10^{-6} 。由于系统和操作比较复杂,气体样品又有放射性,吸附较大量气体样品会提高室内放射性的停留时间,具有一定的局限性。

本工作的目的是建立一个工程上可行的氩气中杂质 CO 和 CH_4 含量的间断性在线分析方法,以监测 CEFR 正常运行情况下气体管路系统中油、气泄漏和氩气质量状况,为 CEFR 安全运行提供参数。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

带热导检测器的气相色谱仪和微机控制系统。

1.2 气体

(1) 载气:高纯氩气($\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$),北京普莱克斯公司产品;

(2) 标准气体: CH_4/Ar ($\varphi(\text{Ar}) \geq 99.999\%$, $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 20.3×10^{-6} , 51.8×10^{-6} , 100×10^{-6}),国家标准物质中心产品; CH_4/Ar ($\varphi(\text{Ar}) \geq 99.999\%$, $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 49.0×10^{-6}),北京氩普北分气体公司产品; CO/Ar ($\varphi(\text{Ar}) \geq 99.999\%$, $\varphi(\text{CO})$ 分别为 19×10^{-6} , 53.8×10^{-6} , 205×10^{-6}),国家标准物质中心产品; CO/Ar ($\varphi(\text{Ar}) \geq 99.999\%$, $\varphi(\text{CO})$ 为 43.5×10^{-6}),北京氩普北分气体公司产品。

1.3 装置

本实验以 1:1 模拟了需要建造的 CEFR 气体回路的工程条件,建立相应的实验台架(图 1)。所有管线使用 $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的 304# 不锈钢管,管线长 50 m,阀门采用隔膜阀,用氩弧焊连接以后进行密封检漏试验。

2 结果和讨论

2.1 方法的线性范围

对于体积分数(φ)为(19, 43.5, 53.8, 205) $\times 10^{-6}$ 的 CO/Ar 标准气体和 φ 为(20.3, 49.0, 51.8, 100) $\times 10^{-6}$ 的 CH_4/Ar 标准气体,在此范围内作了 φ 与峰面积的关系实验,结果示于图 2, 3。从图 2 和图 3 可见,在此范围内,氩气中 CO 和 CH_4 的 φ 与峰面积 S 呈线性关系。 CO/Ar 的线

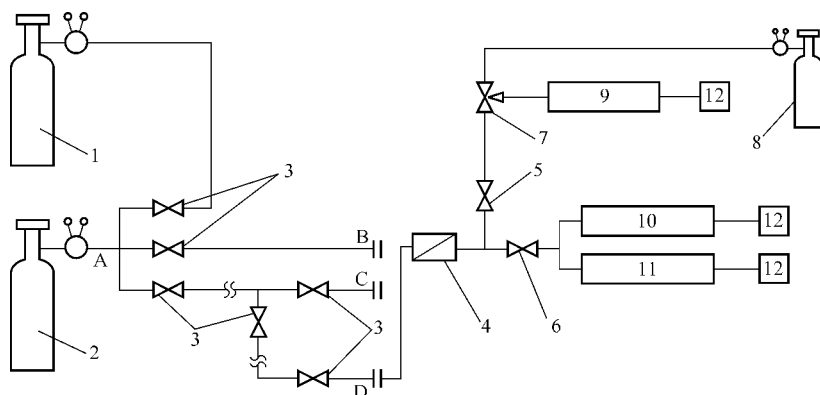


图 1 气体分析实验台架示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up used for gas analysis

- 1——氩气瓶(Argon flask), 2——样气瓶(Sample gas flask), 3——真空隔膜阀(Vacuum membrane valve),
4——过滤器(Filter), 5——针型阀(Needle valve), 6——截止阀(Cut-off valve), 7——三通阀(Three-way valve),
8——标气瓶(Reference gas flask), 9——气相色谱仪(Gas Chromatograph), 10——水分析仪探头(Probe of water-analyzer),
11——氧分析仪探头(Probe of oxygen-analyzer), 12——通风柜(Fume hood);

$$l_{A \rightarrow B} = 2 \text{ m}, l_{A \rightarrow C} = 27 \text{ m}, l_{A \rightarrow D} = 52 \text{ m}$$

性误差小于 3%，CH₄/Ar 的线性误差小于 2.5%。只要有一个 CO 或 CH₄ 标准气体，就可以分析此范围内氩气中 CO 或 CH₄ 杂质的 φ。在实验中当 φ 超出此范围时，应采用 φ 超出范围的标准气体进行校正。

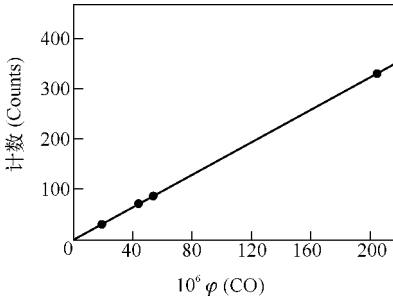


图 2 氩气中 φ(CO)与峰面积的关系

Fig. 2 Relationship between peak area and φ(CO)

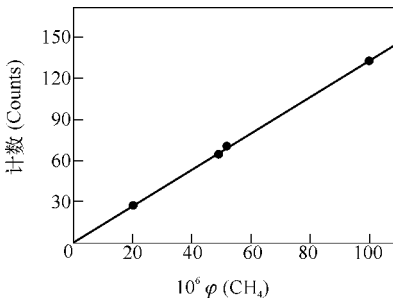


图 3 氩气中 φ(CH₄)与峰面积的关系

Fig. 3 Relationship between peak area and φ(CH₄)

2.2 方法的精密度

氩气中 CO 和 CH₄ 的标准气体在相同条件下不同时间内重复 6 次获得的方法精密度列入表 1。表 1 表明，本方法分析 CO/Ar 的精密度为 2.7%，分析 CH₄/Ar 的精密度为 1.8%。

2.3 方法的分析下限

CO/Ar 和 CH₄/Ar 标准气体的分析色谱图示于图 4 和图 5。从图 4,5 可见，Ar 与 CO 和 CH₄ 能够很好地分开。根据仪器参数和实验结果计算，氩气中 CO 和 CH₄ 分析的检测限 φ 可以达到 1×10⁻⁶。从表 2 可见，φ 分别约为 20×10⁻⁶ 的 CO/Ar 和 CH₄/Ar 标准气体的峰面积(计数)为 30.9 和 27.7。所以氩气中 CO 和 CH₄ 的分析下限(φ)达到 5×10⁻⁶ 完全可能。

2.4 气堵对色谱峰面积的影响

在用标准气体作实验时，在标准气体的出口加一个小体积的气堵来增加标准气体出口的

表 1 氩气中 CO 和 CH₄ 气相色谱分析方法的精密度

Table 1 Precision of measurement of CO and CH₄ in argon by gas chromatography

No.	η(φ(CO)/S)	η(φ(CH ₄)/S)
1	0.593	0.738
2	0.606	0.760
3	0.608	0.753
4	0.631	0.721
5	0.630	0.742
6	0.631	0.744
	0.617±2.7	0.743±1.8

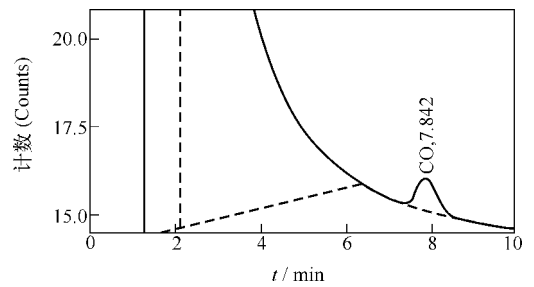


图 4 氩气中 19.0×10⁻⁶ CO 标准气体分析色谱图

Fig. 4 Typical chromatogram for 19.0×10⁻⁶ CO in argon

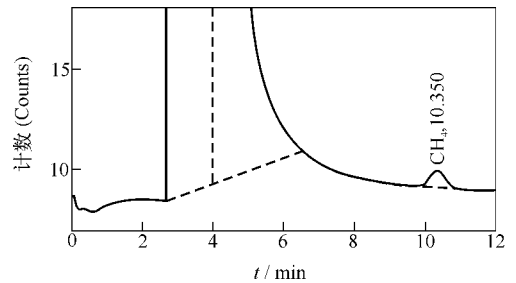


图 5 氩气中 20.3×10⁻⁶ CH₄ 标准气体分析色谱图

Fig. 5 Typical chromatogram for 20.3×10⁻⁶ CH₄ in argon

表 2 气堵与峰面积的关系

Table 2 Relationship between gas-jamming and peak area

气堵 (Gas-jamming)	19.0×10 ⁻⁶ CO		20.3×10 ⁻⁶ CH ₄	
	S	ΔS/%	S	ΔS/%
无(No)	30.9		27.7	
有(Have)	41.4	34.0	42.2	52.3

压力，试验气堵对色谱峰面积的影响结果列入表 2。表 2 表明，在上述条件下，氩气中 CO 和 CH₄ 标准气体的 φ 分别为 19.0×10⁻⁶ 和 20.3×10⁻⁶

时,加了气堵以后,色谱峰面积增加了34%和52.3%。说明加了气堵以后,由于标准气体回路中标准气体的浓度增加,色谱峰的峰面积也相应增加,从而就提高了分析的灵敏度。

在标准气体出口加一个储气罐^[6]和一个针形阀可以增加标准气体回路中标准气体的浓度,从而提高分析的灵敏度。在本试验中发现,单加一个针形阀容易造成标准气体回路中标准气体的浓度不稳,增加分析误差;而加一个储气罐作为平衡罐,增加了实验室的放射性,在分析放射性气体时也不合适。

通过本试验可知,在用热导检测器分析氩气中的CO和CH₄杂质时,如果灵敏度不够,可以在标准气体或样气的出口加一个体积很小的气堵,氩气中即使是 5×10^{-6} 水平的CO和CH₄,也能在很好的信噪比下被检测出。但应注意样气的出口压力与标准气体完全相同。此结果与ASTM标准基本相同。优点是避免了使用冷阱收集样品和解析样品的操作,使分析更加实用和方便。

2.5 与设计条件的比对实验

将标准气体1($\varphi(\text{CO})$ 为 43.5×10^{-6} , $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 49.0×10^{-6}) 在离气相色谱仪51 m处作了体积分数与峰面积的关系实验,并与标准气体2($\varphi(\text{CO})$ 为 53.8×10^{-6} , $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 49.0×10^{-6}) 在离气相色谱仪1 m处的测量值作比较,以试验50 m管线的长度对分析的影响,结果列入表3。从表3可见,经过50 m管线、相关阀门及过滤器以后,对于标值为 43.5×10^{-6} 的CO/Ar,分析结果为 45.4×10^{-6} ,相差4.4%。对于标值为 49.0×10^{-6} 的CH₄/Ar,分析结果为 49.7×10^{-6} ,相差为1.4%。说明此分析方法满足CEFR对氩气中CO和CH₄的分析要求。

表3 氩气中CO和CH₄的分析结果

Table 3 Analytical results of carbon monoxide and methane in argon

标准气体(Standard gas)	l/m	$10^6 \varphi_{\text{rat}}$	$10^6 \varphi_{\text{mes}}$	s
CO	1	43.5		
	2(n=4)	51	43.5	45.4 4.4
CH ₄	1	49.0		
	2(n=4)	51	49.0	49.7 1.4

3 结论

以1:1模拟的50 m长的CEFR气体回路的分析结果表明,本研究工作建立了一个工程上可行的、远距离的、多条固定管线阀门、间断性在线分析方法和取样系统,具有好的选择性和好的灵敏度,对于氩气中的CO和CH₄的分析,分析下限(φ)为 5×10^{-6} ,精密度好于3%,与标准值相差 $\pm 5\%$ 。可以集中进行CEFR覆盖气体放射性氩气中杂质CO和CH₄的间断性在线分析。它可以监测CEFR正常运行情况下气体管路系统中油气泄漏和氩气质量状况,为CEFR安全运行提供参数。

其检测限达到了美国试验和材料协会(ASTM)有关氩气中杂质CO和CH₄的分析标准。与ASTM标准相比,在分析氩气中的CO时,省略了使用冷阱收集样品和解析样品的操作,使分析更加实用和方便。对于CEFR规定测定氩气中杂质CO,CO₂和CH₄的总量不超过 50×10^{-6} 的分析测试要求,它以 5×10^{-6} 的分析下限满足了分析测试要求。它为CEFR覆盖气体系统在线分析所需要的仪器、仪表、设备和管路的最终设计提供了实验数据和设计依据。

参考文献:

- [1] Richard H, State K Ch. Cover Gas Purification Experience at KNK[C]// Specialist' Meeting on Fast Reactor Cover Gas Purification, Richland, Washington USA, Sep 24-26, 1986.
- [2] 戴培述. GB/T 8984. 2-1997 气体中一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 1997.
- [3] 潘旭. 大气中有机物的分析[C]// 第十五次全国色谱学术报告会, 郑州. 2005-4-21.
- [4] 许国旺. 现代实用气相色谱法[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:6.
- [5] 佚名. Standards Methods for Chemical and Instrumental Analysis of Nuclear-Grade Sodium and Cover Gas, C997-83 [G]//1992 Annual Book of ASTM Standard, V 12.01. USA:ASTM. 1992:512.
- [6] 颜伯举,吴家兴. 氩中氦、氮热导分析灵敏度考察[J]. 特种气体, 1984, (1):54.