

氖中微量组分气相色谱测量分析方法与验证

杨丽玲, 占勤, 杨洪广

中国原子能科学研究院 反应堆工程技术研究所, 北京 102413

摘要:为测量聚变堆固态氚增殖剂堆内辐照氚增殖剂的产氚速率,除用常规电离室之外,本研究建立了Ne载气的高精度气相色谱在线检测分析方法,通过测量产氚回路中的氦产生量,验证系统中产生的氚量,从而为聚变堆固态包层产氚包层增殖剂材料辐照产氚性能提供一种新的产氚速率测量验证方法。本工作通过研制含有三个检测器、五个色谱柱的气相色谱分析系统,建立了Ne中微量 ^4He 、 H_2 及杂质组分的色谱检测分析方法,并完成了实时在线检测的验证实验。结果表明,研发的色谱分析系统可实现高纯Ne中 ^4He 、 H_2 及杂质组分的检测分析, H_2 、 ^4He 检测限可分别达到 1.0×10^{-6} 、 5.9×10^{-6} ,各组分含量及峰面积的相对标准偏差(s_r)均小于5.0% ($n=6$),线性相关系数(r^2)均大于0.99,说明检测方法重复性好。根据Ne中多组分气体的在线检测验证实验可知,单时段和多时段内的测量重复性均较好,可为辐照产氚考核系统中的产氚速率验证提供分析手段,进而为正式入堆得到辐照数据和氚衡算提供技术支持。

关键词:聚变堆; 产氚速率; 气相色谱; 氦分析

中图分类号: TL99 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2022)02-0221-07

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2021073

Measurement and Verification of Trace Components in Neon by Gas Chromatography

YANG Li-ling, ZHAN Qin, YANG Hong-guang

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(55), Beijing 102413, China

Abstract: In order to complete the tritium production of irradiated tritium breeder in the solid tritium breeder reactor of fusion reactor, in addition to the conventional ionization chamber, a high-precision gas chromatography on-line detection and analysis method of neon carrier gas was established in this work. The tritium production in the system was verified by measuring the helium production in the tritium production circuit. Thus, a new tritium production rate measurement and verification method was provided for the irradiation tritium production performance of tritium producing cladding solid breeder materials in fusion reactor. It's necessary to establish the method of analyzing trace ^4He , H_2 and impurity components in Ne, in order to complete the test of real-time online detection of the system, developing three detectors and five chromatographic columns. The results show that the developed chromatographic analysis system can realize the detection and analysis of ^4He , H_2 and impurity components in high-purity Ne, the detection limits of H_2 and ^4He can reach 1.0×10^{-6}

and 5.9×10^{-6} respectively, the relative standard deviation (s_r) of each component content and peak area are less than 5.0% ($n=6$), and the linear correlation coefficient r^2 is greater than 0.99, indicating that the detection method has good repeatability. According to the on-line test of multicomponent gas in Ne, the measurement repeatability in single period and multi period is good, which can provide an analytical means for the verification of tritium production rate in the irradiation tritium production assessment system, and then provide technical support for the formal entry into the reactor to obtain irradiation data and tritium balance.

Key words: fusion reactor; tritium production rate; gas chromatography; He analysis

聚变能是未来能源的重要选择之一。目前正在实施国际热核聚变实验堆计划 (ITER 计划)^[1-2], 其目标是建造一个可自持燃烧的托卡马克 (Tokamak) 核聚变实验堆, 通过积累实验数据、建立等离子体的物理模型, 为未来聚变示范堆 (DEMO) 及商用聚变堆的物理和工程问题进行前期探索。要保证聚变堆正常运行必须实现氦的增殖自持, 其有效手段就是设置产氦包层进行在线提取。在中国确定的氦冷固态增殖剂产氦包层 (HCSB)^[3] 中, 需针对固态氦增殖剂小球、阻氦涂层等完成堆内辐照实验, 进而得到产氦速率、氦居留、氦渗透性能、辐照肿胀稳定性、热物理性能等重要实验数据, 以便为包层模块的设计、材料性能的考核评价及安全分析的评审, 提供重要依据和可靠保证。

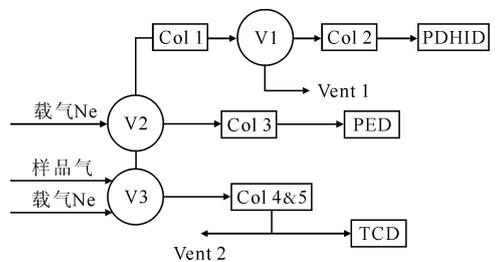
传统的氦测量方法有电离室、正比计数管等, 由于放射性元素“氦”具有强烈的吸附与记忆效应, 故堆内辐照在线提氦系统与渗透系统中的氦含量测试结果仍需进行进一步验证。而 ^4He 作为惰性元素, 基本不会被吸附, 且无记忆效应, 根据核反应方程 $n + ^6\text{Li} \rightarrow ^3\text{T} + ^4\text{He}$ 可知, 通过 ^4He 的含量推算或验证系统中的氦量, 也能作为一种测氦的手段。为完成聚变堆固态氦增殖剂堆内辐照 Ne 载气系统中微量含氦气体组分的测试, 需建立高精度的气相色谱在线检测分析方法来测试 ^4He 的含量, 再通过推算或验证得到氦量。国内有学者通过测试高纯 N_2 中的 He 含量, 进而换算得出 Ne 中的 He 含量^[4-6], 这种间接测氦的方法数据误差较大, 不能作为直接测量 Ne 中 He 含量的准确依据。结合提取载气的流速及提取回路体积, 分析得到产氦回路中稳态产氦 (氦) 含量 (体积分数, 下同) 为 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ 。因此, 本研究拟通过自行设计研制色谱分析系统, 建立色谱分析方法, 实现 Ne

载气中 ^4He 、 H_2 和杂质组分的直接测量, 减小数据处理环节的换算误差, 比文献[5]中的测量方法更具优越性, 可为准确验证氦含量提供可靠的技术保证。

1 实验部分

1.1 色谱分析系统的研制

针对辐照平台氦测量与分析系统 (TAMS) 中样品气低浓度、多组分的特点, 本工作研制了如图 1 所示的气相色谱分析系统, 包括两路载气、三个检测器、三个多通阀 (V1—V3)、五个色谱柱 (Col 1—Col 5)。脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID) 用于测试 Ne 中 H_2 组分, 等离子发射检测器 (PED) 用于检测 Ne 中 O_2 、 N_2 、 CH_4 、CO 组分, 热导检测器 (TCD) 用于测试 Ne 中 ^4He 和 H_2 组分。载气的入口处配置了双级纯化器, 纯化后的载气中杂质体积分数可以小于 1×10^{-9} , 可为色谱准确分析提氦 Ne 载气中微量气体成分提供高纯载气条件。多通阀主要由十通阀和六通阀组成, 分别用于样品气的进样和气路的切换等。



PDHID——脉冲放电氦离子化检测器,
PED——等离子发射检测器, TCD——热导检测器,
Col 1—Col 5——色谱柱, V1—V3——多通阀, Vent 1, 2——排空口

图 1 气相色谱分析系统示意图
Fig. 1 Schematic diagram
of gas chromatography analysis system

色谱柱 Col 1 是分子筛毛细管柱($\phi 0.53 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$),用于预分离 Ne 中 H_2 组分,并通过分子筛填充柱 Col 2($\phi 3 \text{ mm} \times 2 \text{ m}$)将 H_2 组分进一步分离之后,送入 PDHID 进行检测;Col 3 是分子筛毛细管柱($\phi 0.53 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$),用于继续分离 Ne 中的 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 组分,并经过 PED 进行检测;Col 4 是分子筛毛细管柱($\phi 0.53 \text{ mm} \times 15 \text{ m}$),用于预分离 Ne 中 ^4He 和 H_2 组分,而 Col 5 为分子筛填充柱($\phi 3 \text{ mm} \times 2 \text{ m}$),用于进一步分离 Ne 中

^4He 和 H_2 组分,并经过 TCD 进行检测。

1.2 标准样品气体及检测条件

为了顺利开展 Ne 载气系统中微量含氦气体组分的测试实验,按系统内气体组分的种类和含量测量范围,分别订制了四种浓度的标准样品气体,在实验室阶段,氦由 H_2 组分来替代,其余组分分别为可能出现的杂质组分,包括 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 。Ne 载气中标准气体各组分体积分数列入表 1。

表 1 Ne 载气中标准气体各组分体积分数
Table 1 Volume fraction of standard gas components in Ne carrier gas

样品编号	^4He	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO
1#	0.01%	0.01%	0.005%	0.005%	0.005%	0.005%
2#	0.05%	0.05%	0.008%	0.008%	0.008%	0.008%
3#	0.1%	0.1%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%
4#	0.3%	0.3%	0.03%	0.03%	0.03%	0.03%

高纯 Ne 载气,纯度为 99.999%。实验所用气体均购置于北京氦普北分气体公司。柱温为 45~80 °C;样品气流速为 25 mL/min;取样压力约为 69 kPa(测量时负压取样是为了有效防止氦向外泄露)。

2 分析方法的建立

选用 Ne 中微量 ^4He 、 H_2 及杂质标准气体分别进行测试,对每种浓度的标准气体测试多次后求平均值,可分别计算得到响应值的相对标准偏差(s_r),以表明测试方法的重复性。检测限是检测到的最小样品量或浓度,其可通过式(1)计算。

$$\text{DL} = \frac{3Nc}{h} \quad (1)$$

式中:DL,检测限; N ,基线噪声; c ,气体浓度(以体积分计数); h ,相应峰高。

2.1 色谱图谱及测试重复性

在上述检测条件下,Ne 中不同浓度 ^4He 、 H_2 及杂质气体组分的色谱图示于图 2。由图 2 可知:在分别完成进样后,耗时最长的 ^4He 组分的出峰时间为 450 s。连续进行 6 次测量,可计算得到各组分响应值的相对标准偏差(s_r)数据列入表 2。由表 2 可知:除了 1# 气体中 ^4He 组分因接近 TCD 的检测限,导致其峰面积的 s_r 稍大于 5.0%,其它组分含量和峰面积的 s_r 值均低于 5.0%;Ne 中 ^4He 、 H_2 组分峰面积的 s_r 值分别低至

0.01% 和 0.16%,远优于文献[5]中的检测结果,说明该检测方法的重复性较好,检测结果可靠。

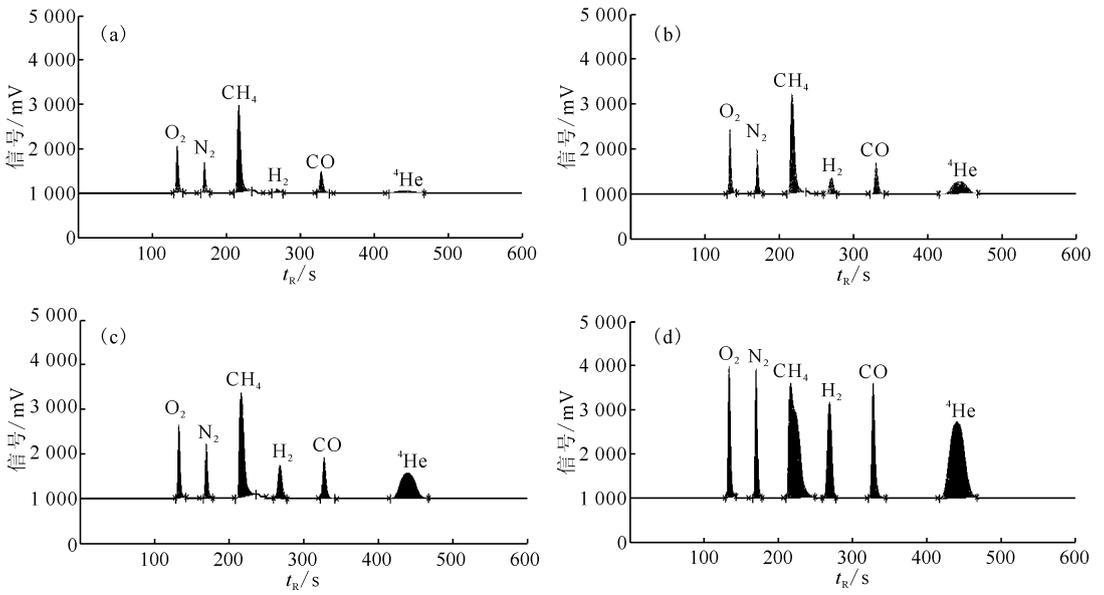
2.2 检测限(DL)

通过上述方法检测分析 Ne 中 ^4He 、 H_2 及 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 组分时,TCD、PDHID 及 PED 检测器的基线噪声分别为 20、8、0.2 mV。根据式(1)计算得到各组分的检测限结果列入表 3。由表 3 可知:杂质组分的体积分数的检测限均在 1×10^{-9} (ppb 量级, $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$),与 PED 检测器相比,PDHID 和 TCD 的基线噪声较高,所以检测得到的 ^4He 、 H_2 组分的体积分数的检测限在 1×10^{-6} (ppm 量级, $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$)。

2.3 各组分浓度与响应值的关系

Ne 中不同组分体积分数和响应值的关系示于图 3。由图 3 可知:在本实验浓度范围内,各组分的 r^2 值均大于 0.99,可认为它们的浓度和响应值之间呈线性关系,而文献[6]中 He 、 H_2 组分的相关系数分别仅为 0.986 6 和 0.990 8。

综上所述,Ne 中不同浓度组分的标准气,在 600 s 的时间内各组分均可顺利出峰,且其浓度和响应值的 s_r 值基本小于 5.0%,说明测试重复性较好,测试结果准确可靠,满足技术要求。在本实验浓度范围内,除 O_2 、 N_2 组分外,其它组分含量与响应值的线性相关系数 r^2 值均大于 0.999,线性关系较好,说明建立的这种分析方法有效。



(a)——1#气体,(b)——2#气体,(c)——3#气体,(d)——4#气体

图2 Ne中不同浓度的⁴He、H₂及O₂、N₂、CH₄、CO组分的色谱图Fig. 2 Typical chromatogram of ⁴He, H₂ and O₂, N₂, CH₄, CO in Ne with different concentrations

表2 Ne中不同组分的重复性检测数据

Table 2 Repetition experiment of various concentrations in Ne

组分	1#气体		2#气体		3#气体		4#气体	
	体积分数 <i>s_r</i> /%	峰面积 <i>s_r</i> /%						
O ₂	0.24	0.16	0.64	0.49	0.92	0.45	0.04	0.03
N ₂	0.34	0.31	3.48	3.19	2.14	1.49	0.33	0.29
CH ₄	0.33	0.16	0.21	0.15	0.36	0.23	0.33	0.27
CO	0.69	0.54	0.07	0.08	0.37	0.35	0.33	0.33
⁴ He	4.56	5.03	0.18	0.18	0.41	0.45	0.01	0.01
H ₂	0.45	0.41	0.19	0.20	0.15	0.16	0.17	0.18

注:*n*=6

表3 Ne中不同组分的检测限

Table 3 Detection limit of various components in Ne

组分	10 ⁻⁹ DL	组分	10 ⁻⁶ DL
O ₂	14	H ₂	1.0
N ₂	18	⁴ He	5.9
CH ₄	10		
CO	41		

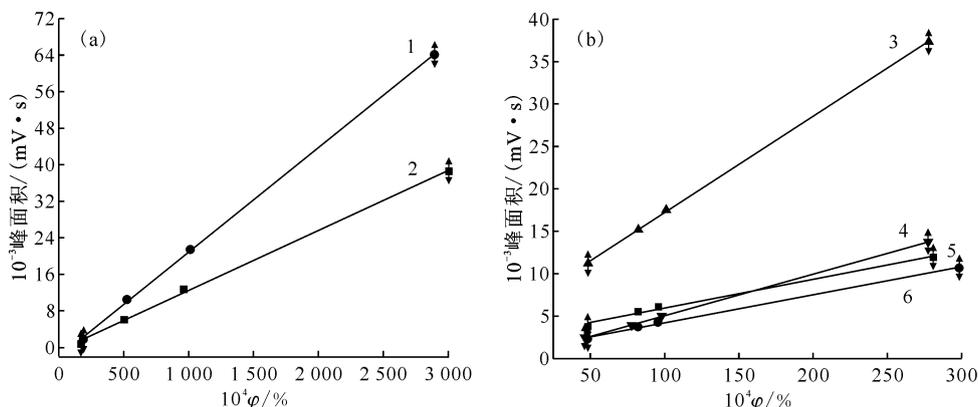
3 在线检测验证实验与分析

在实验室阶段,将该色谱分析系统连接在模拟堆内辐照产氚系统的集成气路上,开展工艺气体的循环测试实验,为实现主工艺系统中气体组分的在线测量开展堆外冷调试测试,示意图示于

图4。集成系统在有恒定流量的条件下,通过循环泵可使整个系统中的气体进行循环流动,在此过程中,需要测量某一时间点工艺气中各组分的浓度时,可打开色谱分析系统的样气进口和出口的阀门进行测试,待测试完毕之后,再将其关闭。

3.1 单时段内在线检测验证实验与分析

经高纯Ne载气吹洗系统、样品气稳定进气后,针对测试气路中的气体在单时段内进行多次测量,结果列入表4。由表4可知:各组分含量的*s_r*均不高于1.3%(*n*=6),满足项目的技术要求,说明集成系统能够完成稳定测量,且检测方法准确可靠。第2个测试点(单时段系统集成测试)的色谱谱图示于图5。



(a): 1—H₂, $y=5.026x-72.61, r^2=0.9998$; 2—He, $y=13.66x-410.7, r^2=0.9998$;
 (b): 3—CH₄, $y=113.2x+5918, r^2=0.9997$; 4—CO, $y=48.83x+208.3, r^2=0.9998$;
 5—O₂, $y=33.47x+2638, r^2=0.9910$; 6—N₂, $y=32.82x+988.6, r^2=0.9970$

图3 Ne载气中不同组分体积分数和响应值的关系

Fig. 3 Relationship of volume fraction of different components and response values in Ne carrier gas

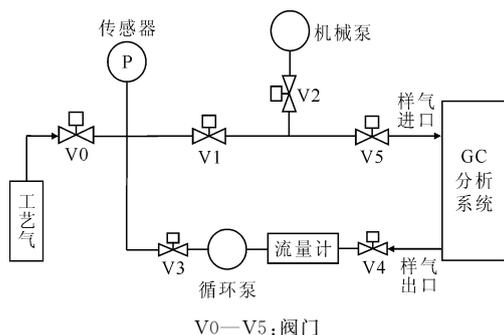


图4 集成气路示意图

Fig. 4 Diagram of integrated gas path

3.2 多时段内在线检测验证实验与分析

经高纯 Ne 载气吹洗系统、样品气稳定进气后,针对气路系统中的样品气体,在历时 7 个小时的测试过程中,任意选取三个时段进行分析,每时

段至少选取六组数据,其⁴He、H₂ 组分含量、峰面积、峰高及其相对标准偏差(s_r)的数据分别列入表 5、表 6。由表 5 可知,任意时段内的⁴He 组分含量、峰面积和峰高的相对标准偏差均小于等于 2.56%。同时由表 6 可知,H₂ 组分含量、峰面积和峰高的相对标准偏差均小于等于 1.11%。以上说明在长时间的测试过程中,检测数据的重复性满足技术要求,同时也说明该检测方法可靠。

3.3 模拟实际工况的在线检测与验证

经高纯 Ne 载气吹洗系统、样品气稳定进气后,得到如图 6 所示的色谱图,其中各组分分离效果明显。将样品气引入安装了除杂床和汲氢床(床体可分别并联接入图 4 的阀门 V2 和 V5 之间,可根据需要拆装)的集成气路系统后,检测得到的色谱图示于图 7。经过除杂床和汲氢床后色

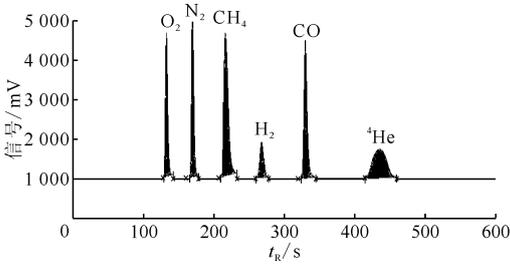
表 4 集成系统单时段测量的各组分含量

Table 4 Concentrations of various components in integrated test of single time

测量次数	$10^4 \varphi / \%$					
	O ₂	N ₂	CH ₄	H ₂	CO	⁴ He
1	105.56	150.52	131.26	1 334.52	122.82	1 198.77
2	104.33	144.51	130.67	1 332.15	122.39	1 197.14
3	104.53	147.49	129.93	1 347.15	121.98	1 196.93
4	104.90	147.16	129.04	1 324.17	121.64	1 193.61
5	105.28	146.78	132.66	1 325.12	121.27	1 192.68
6	105.57	147.93	127.36	1 343.09	120.91	1 188.53
	(0.48%)	(1.20%)	(1.29%)	(0.62%)	(0.53%)	(0.29%)

注:括号内数据为 s_r

谱检测数据列入表7。由表7可知,除杂后气路中的 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 组分基本检测不到,除杂效率高达99%,同时汲氢后气路中的 H_2 组分也检测不到,汲氢效率高达94%。这种模拟实际工况的在线验证实验结果,能为正式的堆内辐照系统中的除杂效率、汲氢效率达到预期要求提供技术保证。



第2个测试点

图5 单时段系统集成测试色谱图

Fig. 5 Chromatogram of integrated test in single time

表5 集成系统多时段测量 4He 组分的数据Table 5 Data of 4He in integrated test of multi period

取样时段编号	$10^4 \varphi / \%$		峰面积/($mV \cdot s$)		峰高/ mV	
	平均值	$s_r / \%$	平均值	$s_r / \%$	平均值	$s_r / \%$
1	1 202	0.14	1 600	1.16	15 946	0.14
2	1 195	0.29	1 540	0.77	15 849	0.29
3	1 132	2.56	1 452	0.69	15 013	2.56

注: $n=6$ 表6 集成系统多时段测量 H_2 组分的数据Table 6 Data of H_2 in integrated test of multi period

取样时段编号	$10^4 \varphi / \%$		峰面积/($mV \cdot s$)		峰高/ mV	
	平均值	$s_r / \%$	平均值	$s_r / \%$	平均值	$s_r / \%$
1	853	1.08	1 671	1.01	18 968	1.08
2	831	0.45	1 605	0.86	18 476	0.45
3	810	1.11	1 507	0.97	18 010	1.11

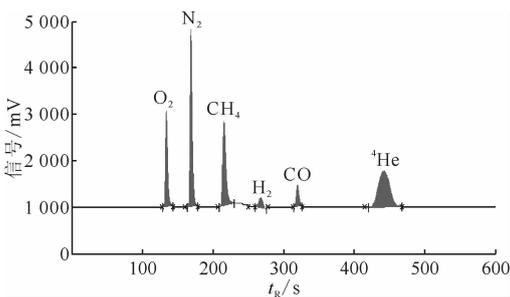
注: $n=18$ 

图6 原始气体浓度色谱图

Fig. 6 Chromatogram of original gas concentration

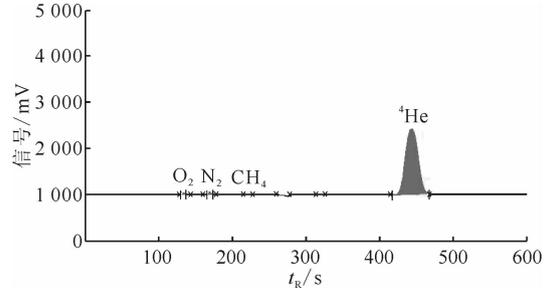


图7 除杂汲氢后的气体浓度色谱图

Fig. 7 Chromatogram of gas concentration after removing impurity and absorbing hydrogen

表7 原始气体和除杂汲氢后的气体体积分数

Table 7 Concentration of original gas and gas after removing impurity and absorbing hydrogen

样品	$10^4 \varphi / \%$				
	O_2	N_2	CH_4	H_2	CO
原始气体	150.74	413.37	44.67	301.15	46.77
除杂汲氢后气体	0	0	0	<DL	<DL

4 结论

(1) 研制了应用于固态氚增殖剂堆内辐照产氚特性的气相色谱分析系统,主要包含三个检测器 PED、PDHID、TCD,五个不同参数的色谱柱,三个多通阀等,可实现高纯 Ne 中多组分气体检测分析,尤其可实现 Ne 中 4He 组分的直接测量。

(2) 建立了固态氚增殖剂堆内辐照产氚特性的气相色谱在线分析方法,可实现高纯 Ne 中 4He 、 H_2 及杂质组分的检测分析, H_2 、 4He 组分检测限分别可以达到 1.0×10^{-6} 、 5.9×10^{-6} ,各组分含量及峰面积的相对标准偏差均小于5.0%,线性相关系数 r^2 均大于0.99,满足预期设计指标,说明检测方法的重复性高,线性良好。

(3) 验证了 Ne 中多组分气体的在线集成测试实验,任意时段内的 4He 、 H_2 组分含量、峰面积和峰高的相对标准偏差均小于2.56%,表明该分析系统和研究方法准确可靠。

(4) 模拟实际工况的在线验证实验,说明该分析系统和研究方法能够准确应用在实际工况中,除杂效率、汲氢效率分别高达99%和94%,能为后续产氚提氚系统的顺利开展提供预期要求的技术保证,进而可为正式入堆得到辐照中子学产氚速率数据提供技术支持。

辐照产氚系统实时在线检测的验证实验结果

表明,该研究可应用于辐照平台氦测量与分析系统(TAMS)中各类组分的实时在线检测。同时本技术研究成果经过参数优化及规模放大,可以直接推广应用于我国自主研发的聚变工程实验堆(CFETR)的在线产氦系统中,为我国 ITER-产氦包层模块(TBM)及涉氦系统关键技术的自主研发及现场辐照产氦试验提供重要数据和技术支撑,具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 曹小华. 聚变裂变混合堆的氦工艺和氦增殖剂研究[J]. 核物理动态,1995,12(4):33-36.
- [2] 李国清,王敏,吴妹琴,等. ITER 中国采购包标准化现状与策略[J]. 核聚变与等离子体物理,2014,36(3):362-367.
- [3] 罗德礼,陈长安,黄志勇,等. 中国 ITER 氦冷固态实验包层模块氦工艺系统设计[J]. 核聚变与等离子体物理,2006,26(3):217-221.
- [4] 路家兵,曹尚峰,熊万红,等. 高纯氦中杂质含量的测定[J]. 低温与特气,2011,29(5):32-34.
- [5] 姜东,薛文平,曲庆,等. 高纯氦气中微量氦分析的影响因素[J]. 大连工业大学学报,2013,32(4):275-278.
- [6] 李吉鹏,王国建,汤玉平,等. 一种痕量氦氖氢的检测方法及其化探效果[J]. 物探与化探,2013,37(2):251-254.