

CNIC-00759

IAE-0119

CN9400201

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

真空抽取法测定金属钠中氢

THE DETERMINATION OF HYDROGEN IN SODIUM
BY VACUUM EXTRACTION

(In Chinese)

贈閱



原子能出版社

中國核情報中心

China Nuclear Information Centre



祁林坤：中国原子能科学研究院副研究员，
1965年毕业于南京大学。

Qi Linkun: Associate professor of China Insti-
tute of Atomic Energy. Graduated from Nanjing
University in 1965.

CNIC-30759

IAE-0119

真空抽取法测定金属钠中氢



祁林坤 万钢 文希孟
孙世平 贾云腾

(中国原子能科学研究院,北京)

摘 要

叙述了测定钠中氢的方法。取少于7g金属钠样品于特制的样品盒内,经电子束焊封后,装入与超高真空系统相连接的样品管内,在预先抽至 10^{-5} Pa以上的高真空后,将样品逐渐加热到700℃,由此测出钠中释放出的氢。该方法可测氢的范围为20~150 μ g。偏差系数约为20%。该方法用真空下的电子束焊封代替氩弧焊,并将离线取样和在线动态测量结合起来,是一种较为方便的离线测氢方法。

THE DETERMINATION OF HYDROGEN IN SODIUM BY VACUUM EXTRACTION

(In Chinese)

Qi Linkun Wan Gang Wen Ximeng
Sun Shiping Jia Yunteng

(CHINA INSTITUTE OF ATOMIC ENERGY, BEIJING)

ABSTRACT

A method to determine the hydrogen in sodium is introduced. The sodium sample, which is less than 7 g, is put into a thin iron capsule in argon atmosphere, the capsule is sealed by electron beam welding and heated to 700°C in a vacuum system with pressure less than 10^{-3} Pa, then the hydrogen released from the vacuum system can be determined. The determined limit by this method is 20~150 μ g and the standard deviation is 20%. This method uses electron beam welding to replace the argon arc welding and combines the off-line sampling with on-line measuring. It is an easier off-line measurement to determine hydrogen in sodium.

引言

在钠冷快堆中,氢是钠中主要的非金属杂质之一,它主要来源于钠与水或水蒸气的反应以及漏油事故,并主要以溶解氢、氢化物或氢氧化物的形式存在于钠中,它对反应堆安全、结构材料的抗腐蚀等特性具有重要的影响,因此,有必要测定钠中氢的含量。

钠中氢的离线测定方法有真空抽取法,汞齐回流法和同位素稀释法,常用的是真空抽取法(又称扩散法),它是基于高温下氢对铁或镍具有较高渗透率的特性。1949年,Peckowitz和Pround^[1]将钠样用氢弧焊密封在铁盒中,在真空中加热到700℃,此时钠中的氢以气体形式透过铁盒进入真空系统,并根据气体通过高温氧化铜氧化后系统气压的变化对氢进行测定,这种方法测得了钠中50 ppm左右的氢,Walker和Seed^[2]在此基础上进行了改进,用钼作吸氢剂,检测限达到了1 ppm(相对8g钠而言),D. D. Utina和L. Simpson^[3]用专门测氢的气体色层法代替压力计,检测限达到了5g钠中的1 ppm氢含量的水平。另外,采用真空抽取法的在线氢计已有很大发展。这种氢计测量快速、方便、准确,已广泛用于快堆钠回路中,特别是对二回路中蒸气发生器水泄漏的探测^[4],具有很高的应用价值。清华大学已对在线氢计进行一系列的研究。^[5]

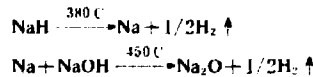
在线氢计必须固定于钠回路上,灵活性很小,由于费用的昂贵而不能在每一钠回路上安装在线氢计。因此,为满足各种钠回路钠中氢分析和漏油事故检测等要求,我们研制出了一套离线的测氢装置。

1 理论分析与估算

1.1 测量原理

本实验装置测量原理类似于在线氢计的动态测量,即先将系统抽至超高真空,随后在不停止离子泵抽气的情况下加热样品管,钠中的氢进入真空系统并连续被抽走,同时真空系统的压力和离子泵电流将随加热时间和温度的变化而发生变化。

加热样品管,钠中氯化钠和氢氧化钠将发生下列反应:



生成的氢及溶解于钠中的氢便透过铁膜进入真空系统,产生一定的压力。

在 t 时刻,系统氢压力与离子泵对真空系统抽速等符合下述关系:

$$V dp/dt = -S_i p + q + \Sigma q_0 \quad (1)$$

式中: V ——真空系统容积;

p ——真空系统压力;

S_i ——离子泵对真空系统有效抽速;

q —— t 时刻氢的扩散流量;

Σq_0 ——真空系统的泄漏气量、系统管道内壁放气量之和。

积分上式,并忽略 Σq_0 的影响,可得下述关系式:

$$S_i \left(\int_0^t p dt + \int_0^t p' dt \right) = \int_0^t q dt \quad (2)$$

P, P' 分别为样品及本底的压力, $\int_0^t q dt$ 为进入真空系统的氢含量, 即样品中氢含量, 它和样品与本底压力对时间积分之差成正比, 由于离子泵电流与真空系统压力在一定范围内成正比, 则样品与本底离子泵电流对时间的积分之差亦与钠中氢含量成正比。

1.2 氢渗透通过铁盒的时间估算

由于铁盒内外侧氢的浓度不同(即氢分压不同), 氢便由高浓度侧(铁盒内)向低浓度侧(铁盒外真空系统)扩散, 并遵从 Fick 定律:

$$q = -DS \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

式中: q —— 氢的扩散流量;

D —— 氢对铁的扩散系数;

S —— 铁盒渗透面积;

c —— 铁膜中氢的浓度;

x —— 铁膜厚度座标。

由于上述方程变量很多, 很难准确求解, 经过一系列简化处理, 可得到如下关系式

$$\ln(c'/c_0') = -\frac{\phi S l}{M K' t} \quad (4)$$

式中: c' —— t 时刻钠中氢浓度;

c_0' —— 初始钠中氢浓度;

ϕ —— 氢在铁盒中渗透系数;

K' —— 氢在钠中溶解系数;

M —— 钠的质量;

l —— 铁膜厚度。

由上式算出在 700°C, 99% 的氢被抽走所用时间为 36 min。考虑到实际测量时, 从室温到 700°C 加热过程中氢已有部分逸出, 需时约 25 min, 因此估计 99% 氢被抽走所用时间 60 min 已足够。

2 实验及结果

2.1 测量装置

测量装置如图 1 所示

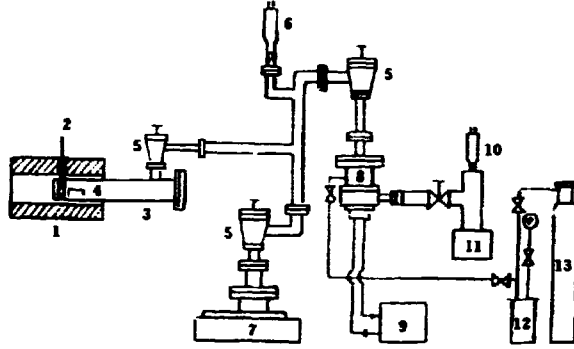


图1 钠中氢的测量装置

1—管式炉;2—热电偶(接精密温度控制仪);3—抽提管;4—样品盒;5—超高真空阀;6—超高真空规管;7—离子泵;8—分子泵;9—水冷控制系统;10—低真空规管;11—机械泵;12—低压氮气瓶;13—高压氮气瓶。

2.2 取样铁盒

铁盒尺寸见图2:

2.3 主要试剂 盐酸、硝酸、丙酮、无水乙醇及蔗糖,均为二级试剂。

2.4 实验方法

经过一系列条件实验,确认以下测量步骤:

- (1)在氩气保护下将钠取入预先清洗并经高温脱气的铁盒,用不锈钢密封套筒转移至电子束焊机上进行电子束焊接密封、检漏后,转移到样品管中。
- (2)对真空系统不同部位以不同温度烘烤除气,达到 10^{-4} Pa以下的高真空。
- (3)以一定的加热速率加热样品管直到700℃恒定,同时用超高真空计测定系统压力,记录离子泵电流,以进行数据处理。
- (4)计算压力或离子泵电流对时间的积分面积,求出氢含量。

2.5 氢的标定

在前面的理论分析中,近似得到了钠中氢含量与真空系统压力或离子泵电流的关系,但不能直接从所测得的压力与离子泵电流准确计算出氢含量,因此,需要通过向钠中定量加入氩来标定。

实验选用蔗糖作为标准物,将蔗糖水溶液定量滴加镍片上烘干后转入样品盒,并在氩气循环净化手套箱中定量取钠进行测量^[1]。在实验中以同样条件下同等量高纯钠作本底予以扣除,图3、4分别为一个标样的测量记录结果及最后得到的标准曲线。

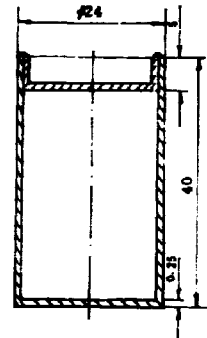


图2 取样铁盒

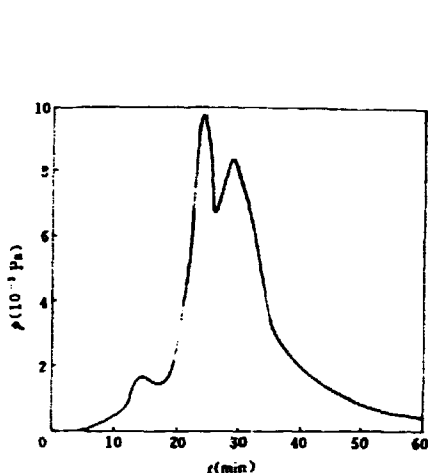


图3 氢压力随时间的变化(5gNa, 10.gH)

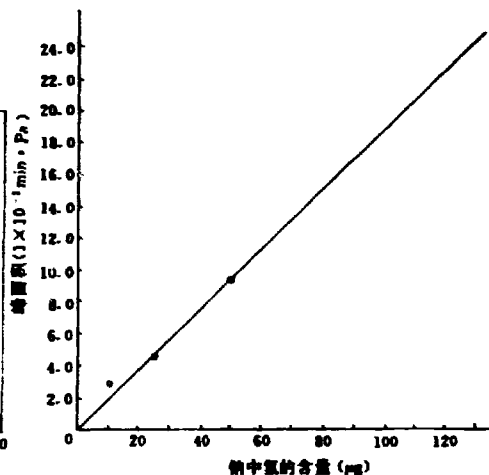


图4 峰面积与氢含量的关系

2.6 样品的测定

对于回路中的钠,可将预处理好的样品盒在手套箱中转移到取样器中^[4],进行回路取样,再进行测量。但到目前为止,由于条件所限,未能进行该项实验。

我们对工业钠样进行了测量,由于工业钠中氢含量较高,故在手套箱中切取不超过1g的样品放入铁盒中进行分析。

表1列出了对工业钠中氢的分析结果

表1 工业钠中的氢含量测定结果

No	工业钠量(g)	测得的净峰面积 ($1 \times 10^{-5} \text{min} \cdot \text{Pa}$)	氢含量(ppm)	单次测量 偏差(%)
1	0.97	25539	141.2	+13
2	0.45	7950	95.6	-23
3	0.21	5383	138.1	+10

平均值: 125ppm

同时,根据盛有5g高纯钠的样品盒的测量结果,扣除空样品盒的本底,由标准曲线求得高纯钠中的氢含量,结果见表2。

表2 高纯钠中氢含量测定结果

No	高纯钠量(g)	测得的净峰面积 ($1 \times 10^{-5} \text{min} \cdot \text{Pa}$)	氢含量(μg)	ppm	单次测量 偏差(%)
1	4.94	3789	20.5	4.1	-8.9
2	5.19	3790	20.5	4.1	-8.9
3	4.65	4338	26.0	5.2	+16
4	4.40	4153	24.0	4.8	+6.7

平均值: 4.5 ppm

3 讨论

3.1 氢压力和离子电流随时间变化的分析

图3是氢压力随时间变化的图形,从图中可以看出,压力随时间的变化呈现与理论分析时同样的趋势,大概要过60 min后,压力和离子流降到700℃时空盒本底的水平,与理论计算一致,因此在进行峰面积计算时取 $t=0$ 到60 min之间即可。从图中还可以看出,压力随时间的变化曲线有三个峰,其中第一个峰不太明显,后两个峰比较清楚,第一个峰大概在150℃左右出现,这时铁盒表面吸附气体的脱气速率达至极大值;第二个峰出现在升温开始后的大约22 min左右,此时温度约为580℃,这主要是NaH分解后氢气的渗透量达到最大的时候;第三个峰为钠中的NaOH或加入的蔗糖与钠反应激烈,再次使氢的渗透率到达极大值。需要说明的是,由于氢渗透过铁膜进入真空系统后到测量仪表对其响应需要一定的时间,另外热传导也需要一定的时间,因此,对应峰值的温度比实际应出现峰高的温度要高,上述三个峰出现的时间都应当比实际测到的时间要提前,文献报道的NaH的分解温度为380℃,NaOH与Na反应的温度为450℃。

3.2 误差的来源及分析

本实验测定的误差主要来源于以下两方面:

(1)由于样品盒本身吸附一定气体,不同的样品盒具有不同的吸附量,为减少这个误差,要尽可能减少盒中气体的吸附量,因此,必须保证样品盒表面很好的光洁度及保证样品盒的干净和高温下的脱气处理,并尽量减少在大气中的暴露时间,这样处理后,上述因素带来的误差对结果影响不大。

(2)在样品盒进行电子束焊接前的转移过程中,有瞬间的大气暴露,虽然此时盒中有氢气,但盖与盒体间的缝隙会使大气有一定漏入,漏入的水气与钠反应带来一定的氢本底,而这个本底随空气湿度增加而增加,因此,要减少这个误差,必须操作迅速,并且避免在潮湿天气焊接。

当然上述两方面的误差在进行相同条件下的本底扣除时会得到减少,但是仍不可避免的,这也是本方法不能测定更微量氢的局限性所在。

4. 结论

(1)本文建立了一个简便地测定钠回路中氢的方法,可测氢的范围在20~150 μg之间,变差系数为20%,如要测得更为微量的钠中氢应加以改进。

(2)该方法将前人的离线取样和当今发展较快的氢计的动态测量有机地结合在一起,其用途灵活,实验装置简单紧凑。

(3)密封样品盒时,采用电子束焊代替传统的氩弧焊,密封的盒内为真空,因此在加热升温过程中,不会因为内压升高很多使铁盒破裂而引起大量漏钠及有关的安全问题。

本工作得到了张品源、张艳荣、张忠等人大力帮助,在此一并致谢。

参考文献

- [1] Pepkowitz I. P., Proudt, E. R., Anal. Chem., 1949(21), 1000
- [2] Walker J. A., Seel, H., Analyst 1965 (90), 19

- [3] Dittma D, Sampson J L. (SAEC Report GEAP-4833, 1965
- [4] Ganesan V, Gnanakaran T, et al. *Liquid metal engineering and technology* INES, London, 1984, 369~374
- [5] 傅献勇、王润. 微量氢探测系统的研究和实验. 微量氢探测技术的研究.《研究报告7,清华大学, 1992: 5
- [6] 真空设计手册编辑组. 真空设计手册(下). 国防工业出版社, 1981
- [7] Vixers D R. et al. *Nucl Techno* 1974(21):235
- [8] 陈宗璋, 吴耀章, 文希孟等. 金属钠. 1990(12):136~139

C

真空抽取法测定金属钠中氢

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

中国核情报中心激光照排排版

核科学技术情报研究所印刷

☆

开本 787×1092 1/16·印张 1/4·字数 10 千字

1993 年 5 月北京第一版·1993 年 5 月北京第一次印刷

ISBN 7-5022-0960-3

TL·609

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT



This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-0960-3
TL · 609

China Nuclear Information Centre