

Выделение и газохроматографический анализ газов, растворенных в воде первого контура реактора ВВР-М

В. Д. ТРЕНИН

УДК 621.039.532.44

Радиолиз теплоносителя (воды первого контура реактора) приводит к образованию ряда газообразных продуктов, в частности водорода, накопление которого может вызвать образование взрывоопасной гремучей смеси. Для удаления водорода, растворенного в воде первого контура реактора, предусмотрена система деаэрации, позволяющая удалять в атмосферу водород и другие продукты радиолиза, а также радиоактивные газы. С целью уменьшения радиоактивного выброса в атмосферу и одновременного удаления водорода на реакторе создан замкнутый контур деаэрации и сжигания гремучей смеси.

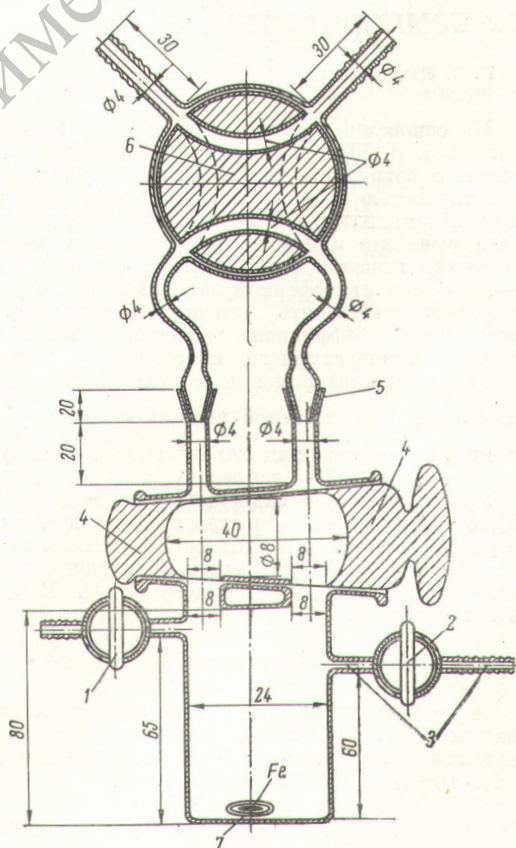
В связи с этим интересно было провести количественное изучение процессов газовой выделение в реакторе, в особенности изучить образование водорода и распределение его в различных зонах реактора, а также оценить эффективность работы системы замкнутого контура деаэрации и сжигания гремучей смеси [1]. Исходя из этого, необходимо было измерить концентрацию водорода как в газовой (в деаэраторе, воздушном пространстве над водной поверхностью бака реактора), так и в жидкой (в воде первого контура реактора) фазах. Для этого был использован метод газовой хроматографии, который широко применяется в настоящее время для быстрого качественного и количественного анализа многокомпонентных газовых смесей. Чтобы определить концентрацию водорода в газовой фазе реактора, пробы анализируемого газа отбирались либо с помощью шприца, либо с помощью системы кранов, позволяющих переключать поток анализируемого газа через калиброванный объем или минуя его. Отобранная проба объемом 2 мл впускалась в газохроматографическую колонку, где разделялась на чистые компоненты. На выходе из колонки чистые компоненты пробы детектировались катарометром. Время анализа водорода ~1 мин, чувствительность определения водорода 0,001 об.%, точность определения $\pm 3\%$.

В последнее время опубликованы методики анализа радиолитических газов, растворенных в воде, с применением газохроматографического метода для выделения и анализа выделенной из воды газовой фазы. Однако для выполнения нашей работы ни одна из этих методик не могла быть применена или из-за большого количества воды, требуемой для анализа, и длительного времени анализа (1-2 ч) [3], или из-за сложности и неудобства прибора, используемого для отбора пробы воды [4, 5].

Нами была разработана методика анализа газовых компонентов, растворенных в воде первого контура реактора, свободная от указанных выше недостатков. Для отбора пробы воды и создания равновесной газовой фазы был изготовлен специальный стеклянный прибор (см. рисунок). Прибор выполнен в виде калиброванного цилиндра объемом около 40 см³ с двумя боковыми кранами 1, 2 на капиллярах 3, служащими для создания разрежения в приборе, отбора пробы воды и удаления ее из прибора. Сверху цилиндра имеется кран 4 объемом около 2 см³ с полкой пробкой. Прибор присоединяется на шлифах 5 к четырехходовому крану 6, который позволяет переключать поток носителя в положение «на прибор» или, минуя его, в положение

«на газохроматографическую колонку», когда прибор отсоединен. Для ускорения установления равновесия и доведения температуры пробы воды до температуры опыта (~20° С) проба воды в приборе энергично перемешивается магнитной мешалкой 7 (остеклованное железо).

Анализ проводится следующим образом. Прибор вакуумируется, в него отбирается проба воды первого контура объемом ~20 мл, и затем прибор присоединяется к четырехходовому крану. После поворота крана 4 воздух потоком газа-носителя вытесняется из полости крана 2. Затем четырехходовый кран переключается «на колонку», а полость крана 4 поворотом его на 180° соединяется с газовым объемом цилиндра. После установления равновесия (через 5-10 мин) кран 4 поворачивают на 180°, а при повороте четырехходового крана в положение «на прибор» газ-носитель вытесняет газовую пробу из полости крана 4 на колонку, где происходит разделение и анализ газовых компо-



Прибор для отбора пробы воды, выделения из воды газовой фазы и подачи выделенной из воды газовой фазы на анализ.

нентов. Проанализировав газовую фазу, можно по закону Генри рассчитать количество газовых компонентов, находящихся в момент равновесия в воде, и таким образом определить их концентрацию во всей пробе воды. Содержание каждого компонента на выходе из колонки определяли по высоте или площади пика на хроматограмме, которые соответствовали весовому количеству каждого компонента в пробе. Предварительно была проведена калибровка путем ввода в колонку определенных количеств чистых компонентов и построена калибровочная кривая зависимости площади (высоты) пика от количества введенного компонента.

В качестве газа-носителя использовали аргон, для увеличения чувствительности при определении кислорода, азота использовали гелий. Разделение проводили на колонке с молекулярными ситами типа 5А отечественного производства. Полное время определения водорода (от момента отбора пробы до появления пика на хроматограмме) составило 10 мин. Ошибку определяли путем проверки методики. Для этого готовили насыщенные растворы газов в воде и отобранную пробу анализировали на содержание в ней растворенного газа. Ошибка абсолютных измерений соста-

вила $\pm 10\%$. Минимальная концентрация, которая может быть определена по этой методике в пробе воды 20 мл, для водорода равна $5 \cdot 10^{-5}$ молей H_2 /кг H_2O .

Автор выражает благодарность К. А. Коноплеву за обсуждение методики и Ю. П. Григорьеву за помощь при проведении работы.

Поступило в Редакцию 12/IV 1965 г.

В окончательной редакции 19/VI 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. М. Каминкер и др. «Атомная энергия», 19, 517 (1965).
2. J. Swinnerton, V. Linnebohm, C. Check. Anal. Chem., 34, 483 (1962).
3. Газовая хроматография. Сборник докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме и конференции по анализу смесей летучих веществ в Нью-Йорке. М., Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 288.
4. Z. Keskci, H. Wincel. Nukleonika, 7, 169 (1962).
5. Lj. Petkovic, M. Kosanic, J. Draganic. Nucl. Sci., 15, 9 (1964).

Эмпирическое уравнение зависимости плотности тяжелой воды от температуры

В. С. КРАВЧЕНКО

УДК 621.039.534.46

На основании критического анализа литературных данных А. И. Шатенштейном [1], а затем В. А. Кириллиным с сотрудниками [2] были составлены с большой точностью таблицы значений плотности тяжелой воды от температуры. По этим табличным данным нами было выведено эмпирическое уравнение зависимости плотности тяжелой воды от температуры в интервале 0—90° С при атмосферном давлении. Такое уравнение позволяет определять плотность, молярный объем, термический коэффициент расширения в любой точке данного температурного интервала и может быть использовано при решении некоторых термодинамических задач для тяжелой воды, поскольку $\frac{dV}{dT}$ входит во многие соотношения характеристических функций, где V — объем; T — температура.

Уравнение такой зависимости приведено в работе [3], однако точность его относительно невелика и оно не учитывает того, что плотность D_2O имеет максимум. Предлагаемое нами уравнение аналогично уравнению для обычной воды, выведенному Д. И. Менделеевым [4], и имеет вид

$$\rho_{D_2O} = 1,106 - \frac{(t - 11,2)^2}{86500 + 1460t - 5t^2}.$$

Это уравнение было получено методом наименьших квадратов. Максимальное отклонение от табличных значений составляет $5,5 \cdot 10^{-3}\%$ в интервале 0—50° С и $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ в интервале 50—90° С.

Пересчитанное нами уравнение для обычной воды имеет вид

$$\rho_{H_2O} = 1 - \frac{(t - 4)^2}{119000 + 1365t - 4t^2}.$$

Поступило в Редакцию 14/VIII 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн и др. Изотопный анализ воды. М., Изд-во АН СССР, 1957.
2. Я. Э. Казавчинский и др. Тяжелая вода. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963.
3. J. Costello, S. Bowden. Research, 10, 329 (1957).
4. Д. И. Менделеев. Основы химии. Т. 1. М.—Л., Госхимиздат, 1947, стр. 372.