

УДК 543.544.5.068.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ В ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ ПЕРВОГО КОНТУРА АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ С БОРНЫМ РЕГУЛИРОВАНИЕМ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© И. С. Воробьева, В. С. Гурский, Е. Ю. Харитонов¹

Статья поступила 20 ноября 2012 г.

Описано определение микрограммовых количеств неорганических анионов — фторидов, хлоридов, нитритов, нитратов, сульфатов методом ионной хроматографии в технологических средах первого контура атомных электростанций (АЭС) с высоким содержанием борной кислоты, предложены способы устранения ее мешающего влияния. Выбраны оптимальные условия проведения анализа с использованием имеющегося на АЭС хроматографического оборудования. Определены метрологические характеристики методик.

Ключевые слова: ионная хроматография; ионообменное концентрирование; борная кислота; фторид; хлорид; нитрит; нитрат; сульфат; гидроксидный и боратно-гидроксидный элюенты.

В настоящее время на атомных электростанциях с водо-водяными энергетическими реакторами (ВВЭР) в первом контуре их мощность регулируют путем ввода борной кислоты в теплоноситель. Ее концентрация в течение топливной кампании может изменяться в диапазоне 2 – 16 г/дм³. При этом к теплоносителю первого контура предъявляются жесткие требования по содержанию коррозионно-активных анионов (фто-

ридов, хлоридов, сульфатов), что обуславливает необходимость его контроля на уровне единиц и десятков единиц мкг/дм³. В данном случае речь идет о решении классической задачи аналитической химии — определении микрокомпонентов на фоне матричного влияния макрокомпонента. В настоящей работе исследованы возможные способы решения этой задачи с использованием ионной хроматографии.

Для проведения исследований использовали ионный хроматограф «Стайер А» производства ЗАО «Аквилон» (Москва). В состав хроматографа вхо-

¹ ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт им. А. П. Александрова», г. Сосновый бор, Россия; e-mail: gurskyvs@yandex.ru

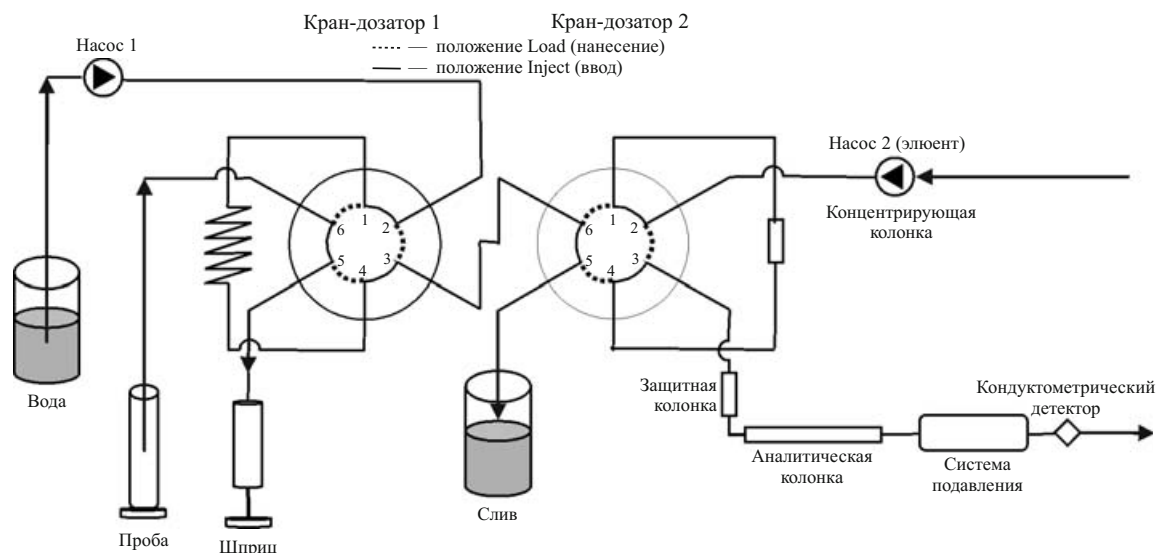


Рис. 1. Гидравлическая схема анализа с предварительным концентрированием и промывкой концентрирующей колонки

двух насосов высокого давления, кондуктометрический детектор, аналитический модуль. Управление хроматографом, сбор и обработку хроматографической информации осуществляли с помощью программно-аппаратного комплекса «МультиХром». В качестве аналитической колонки использовали колонку IC Sep AN2 250 × 4,6 мм (Transgenomic, США), применяемую на отечественных АЭС для определения микроконцентраций анионов в высокочистых водных средах.

Ранее [1] для решения этой задачи предлагалось проводить предварительное электроосмотическое концентрирование. Достоинством этого метода является отсутствие мешающего влияния на процесс концентрирования анионов недиссоциированных и малодиссоциированных соединений, в том числе и борной кислоты. Прием замены ввода анализируемой пробы на ввод высокочистой воды в конце ионообменного концентрирования (промывка камеры) позволяет удалить с электроосмотическим потоком остаточное количество борной кислоты из мертвого объема концентрирующей колонки. Позже аналогичный прием был использован в рекомендациях фирмы Dionex (США) [2]. Проведение предварительного концентрирования приводит к ряду негативных последствий и прежде всего к увеличению времени анализа. Реализация электроосмотического концентрирования требует нестандартного лабораторного оборудования. С практической точки зрения недостатком методики анализа с предварительным ионообменным концентрированием является отсутствие однозначных критериев стабильности работы концентрирующей колонки. В результате возможных загрязнений процент удерживания определяемых ионов концентрирующей колонкой в процессе ее эксплуатации может снижаться, что приводит к искажению результатов анализа. Эти искажения могут быть выявлены путем периодически проводимого контроля качества результатов измерений.

Однако однозначно связать неудовлетворительные результаты контрольной процедуры с работой концентрирующей колонки не представляется возможным.

Для сравнительной оценки вариантов выполнения анализа использовали методику ионообменного концентрирования с последующей промывкой концентрирующей колонки высокочистой водой. Гидравлическая схема анализа приведена на рис. 1 и включает два стандартных 6-портовых крана-дозатора потоков с петлей для анализируемой пробы (кран 1) и концентрирующей колонкой (кран 2). После заполнения петли анализируемым раствором (шприцевой ввод) и промывки концентрирующей колонки элюентом (насос 2) соответствующим поворотом кранов проба из петли (насос 1) водой переносится в концентрирующую колонку. После прохождения через колонку она промывается ограниченным объемом воды. Далее проба из концентрирующей колонки потоком элюента направляется в аналитическую колонку. Условия проведения анализа: аналитическая колонка — IC Sep AN2 250 × 4,6 мм, концентрирующая колонка — IC Sep AN2 8 × 3 мм, элюент — 15 мМ раствор KOH, расход элюента 1,1 см³/мин, подавление — капиллярный подавитель АМП-01, регенерирующий раствор — серная кислота в концентрации 15 ммоль/дм³, объем нанесения пробы — 1 см³, объем раствора для промывки концентрирующей колонки — 10 см³.

В табл. 1 приведены результаты определения анионов в растворах борной кислоты. Правильность методики проверяли методом «введено – найдено».

На основании экспериментальных данных для исследуемых анионов был установлен показатель точности методики (при вероятности $P = 0,95$), который в диапазонах концентраций анионов 5–10 и 10–100 мкг/дм³ составил 42 и 35 % соответственно.

Следует отметить существенный недостаток апробированной методики. При проведении анализа на колонке концентрируются аналиты как из пробы, так и содержащиеся в высокочистой воде. В результате предъявляются крайне высокие требования к качеству промывочной воды, и при сравнимых содержаниях искомых аналитов в пробе и промывочной воде анализ становится некорректным.

Наиболее продуктивным подходом при контроле анионов с концентрациями на уровне единиц мкг/дм³ в водных средах считается проведение ионохроматографического анализа с прямым вводом проб большого объема [3, 4]. В присутствии большого содержания борной кислоты для реализации такого подхода естественным было бы использование тетраборатного элюента. В этом случае сорбент в аналитической колонке в равновесии с элюентом находится в смешанной боратно-гидроксидной форме, и присутствие в пробе борной кислоты не должно существенно изменять это равновесие. Для выбора условий разделения были установлены зависимости времен удерживания анионов от концентрации тетраборатного элюента (колонка — IC Sep AN2 250 × 4,6 мм, расход элюента — 1,1 мл/мин), приведенные на рис. 2.

Уменьшение времени выхода сульфат-ионов до приемлемого с точки зрения экспрессности анализа (до 20 мин) возможно при увеличении концентрации тетрабората натрия в элюенте до 14 ммоль/дм³. С этим элюентом были получены хроматограммы раствора борной кислоты квалификации хс с концентрацией 4 г/дм³, а также хроматограммы этого же раствора с добавкой фторид-, хлорид-, нитрат-, нитрит- и сульфат-ионов по 10 мкг/дм³ каждого. Результаты анализа этих проб приведены в табл. 2.

Повышение концентрации тетраборатного элюента до 14 ммоль/л приводит к существенному увеличению уровня фонового сигнала после подавления и соответственно снижению предела определения анионов. Это связано с тем, что в элюенте после подавления остается достаточно большое количество борной кислоты, определяющей его повышенную фоновую электропроводность.

При ионохроматографическом определении микроконцентраций в последнее время часто используют гидроксидный элюент. Существенное снижение фоновой проводимости щелочного элюента после подавления по сравнению с проводимостью стандартного кар-

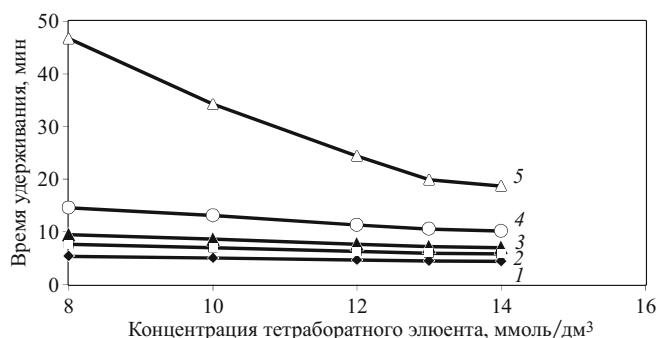


Рис. 2. Зависимость времен удерживания анионов от концентрации элюента: 1 — фторид; 2 — хлорид; 3 — нитрит; 4 — нитрат; 5 — сульфат

бонат-бикарбонатного или тетраборатного элюентов приводит к существенному увеличению отношения сигнал/шум и, как следствие, к снижению предела определения.

На рис. 3, а приведена хроматограмма модельного раствора анионов в присутствии борной кислоты (4 г/дм³) с использованием гидроксидного элюента (15 мМ раствора NaOH). Условия: аналитическая колонка — IC Sep AN2 250 × 4,6 мм; расход элюента — 1,2 см³/мин; объем нанесения — 1000 мкл; давление — АМП-01 (15 ммоль/дм³ H₂SO₄). Как видно из рисунка, присутствие в растворе борной кислоты приводит к появлению на хроматограмме в районе выхода хлорид-ионов нарушений, связанных, вероятнее всего, с вымыванием в это время анионных форм борной кислоты. Для устранения мешающего влияния матричного компонента был применен традиционный метод — ввод борной кислоты в состав гидроксидного элюента [5] и использование для элюирования фактически смешанного боратно-гидроксидного элюента

Таблица 2. Результаты ионохроматографического определения концентрации анионов, мкг/дм³, в растворе борной кислоты (4 г/дм³)

Анион	Раствор без добавки	С добавкой 10 мкг/дм ³ аниона	Найденная добавка аниона
	Фторид	1,2	13,3
Хлорид	8,3	19,6	11,3
Нитрит	—	10,2	10,2
Нитрат	17,4	28,3	10,9
Сульфат	74,7	85,6	10,9

Таблица 1. Результаты определения концентрации анионов, мкг/дм³, в растворах борной кислоты с ионообменным концентрированием

Концентрация борной кислоты, г/дм ³	Введено аниона	Найдено аниона				
		фторид	хлорид	нитрит	нитрат	сульфат
4,0	20	16	24	23	24	18
	10	11,8	11,5	9,7	8,9	9,4
8,0	27	28,3	27,2	22,8	26	25,7
	40	37	43,1	40,2	36	39,6

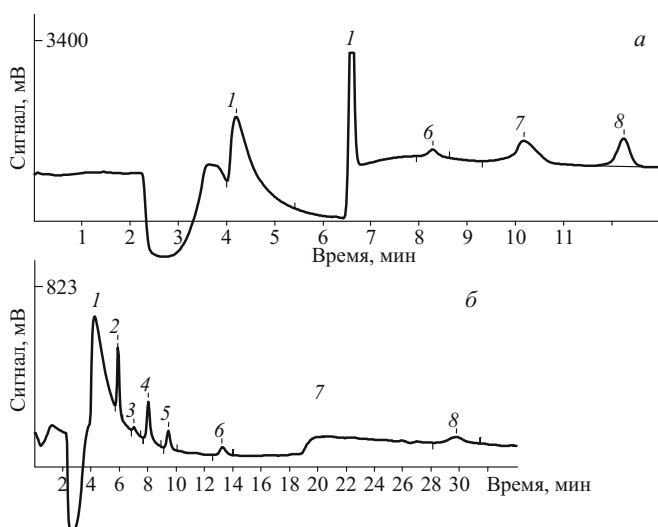


Рис. 3. Хроматограммы раствора борной кислоты с добавкой анионов с гидроксидным (а) и боратно-гидроксидным (б) элюентами: 1 — борная кислота; 2 — фторид; 3 — ацетат; 4 — хлорид; 5 — нитрит; 6 — нитрат; 7 — карбонат; 8 — сульфат

(11 мМ раствор NaOH + 3,6 мМ раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (рис. 3, б).

Установлено, что увеличение концентрации борат-ионов в гидроксидном элюенте приводит к улучшению разрешения пиков легко удерживаемых анионов, но при этом увеличивается время выхода сульфат-ионов. При соответствующем подборе состава элюента легкоудерживаемые фторид- и хлорид-ионы выходят на склоне боратного пика, и возможно их уверенное определение. Следует отметить, что использование смешанного боратно-гидроксидного элюента приводит к сильному искажению формы карбонатного пика, что связано, по-видимому, с замедленностью ионного обмена карбонат-/бикарбонат-ионов на колонке, находящейся в смешанной боратно-гидроксидной форме.

Оптимальным по разрешению и длительности хроматограммы оказался элюент, содержащий 3,6 ммоль/дм³ тетрабората натрия и 11 ммоль/дм³ гидроксида натрия. При этом содержание борной кислоты в пробе в исследованном диапазоне (до 8 г/дм³) не влияет на результаты анализа. Метрологические характеристики разработанной методики приведены в табл. 3.

Следует отметить, что метрологические характеристики всех вышеприведенных методик получены при градуировке хроматографа по стандартным растворам анионов, не содержащим борной кислоты. Это

Таблица 3. Характеристики погрешности измерения концентрации анионов в диапазоне от 10 до 50 мкг/дм³ ($n = 3$; $P = 0,95$)

Анион	Показатель повторяемости $\sigma_p, \%$	Показатель воспроизводимости $\sigma_R, \%$	Показатель точности $\pm\delta, \%$
Фторид	14	17	35
Хлорид	8	11	22
Нитрат	7	10	21
Нитрит	14	17	35
Сульфат	7	10	21

достаточно важно, так как ее введение в стандарты привело бы к неконтролируемому вводу в градуировочные растворы примесей анионов, содержащихся в исходной борной кислоте.

Таким образом, для определения содержания анионов на уровне до 5 мкг/дм³ в технологических средах АЭС, содержащих борную кислоту, наиболее приемлемой является методика анализа с предварительным концентрированием и промывкой. Для контроля содержания анионов на уровне 10 мкг/дм³ и выше (нормируемое содержание анионов в теплоносителе первого контура) возможно использование более простых методик — с боратным или смешанным боратно-гидроксидным элюентами. Показатели точности разработанных методик удовлетворяют нормам ведения водно-химического режима I контура АЭС с ВВЭР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Москвин Л. Н., Гурский В. С., Епимахова Л. В. Электроосмотическое концентрирование катионов и анионов для анализа воды высокой чистоты / Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 7. С. 1265 – 1268.
2. Determination of Trace Organic Acids and Inorganic Anions in Boric Acid-Treated Power Plant Waters Using an Automated Reagent-Free Ion Chromatography System. Application Notes 185. DIONEX. URL: http://www.dionex.com/en-us/webdocs/66349-AN185_IC_Anions_BoratedWater_02Apr2008_LPN1996-R2.pdf (дата обращения 29.03.2013).
3. Гурский В. С., Харитонов Е. Ю. Ионохроматографическое определение следовых количеств анионов с прямым вводом проб / Журн. аналит. химии, 2000. Т. 55. № 10. С. 1086 – 1090.
4. Determination of Trace Anions in High-Purity Waters by High Volume/Direct Injection IC. Application Notes 113. DIONEX. URL: http://www.dionex.com/en-us/webdocs/4072-AN113_LPN0736.pdf (дата обращения 29.03.2013).
5. Карюк А. Д., Вахрушева Н. В., Губачев А. Ю. и др. Состояние и перспективы использования ионной хроматографии для контроля водных теплоносителей АЭС / Заводская лаборатория. 1993. Т. 59. № 5. С. 11 – 15.