

УДК 543.544.5.068.7

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОЭТАНОЛАМИНА И МОРФОЛИНА В ВОДНЫХ СРЕДАХ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

© В. С. Гурский, Е. Ю. Харитонова¹

Статья поступила 20 ноября 2012 г.

Описаны методики определения моноэтаноламина и морфолина методом ионной хроматографии. Эти амины используются в атомной энергетике в качестве корректирующих добавок для поддержания pH теплоносителя второго контура в диапазоне, обеспечивающем минимальную коррозию оборудования. Разработанные методики аттестованы и внедрены в практику аналитического контроля на атомных электростанциях.

Ключевые слова: ионная хроматография; морфолин; моноэталамин; второй контур АЭС.

С введением на отечественных атомных электростанциях (АЭС) водно-химических режимов вторых контуров с корректирующими добавками морфолина (МФ) или моноэтаноламина (МЭА) возникла задача определения их содержания в водных технологических средах, представляющих собой воду высокой степени чистоты, содержащую ионы аммония в концентрации до 6 мг/дм³. Содержание морфолина или моноэтаноламина нормируется в диапазоне 0,2 – 5,0 мг/дм³.

Для определения аминов в водных средах традиционно используют фотометрию и газовую хроматографию [1, 2]. Индивидуальные методы определения разработаны для ограниченного числа аминов, поэтому часто используют групповые методы анализа. При этом в большинстве случаев необходимо проводить достаточно сложную пробоподготовку — переводить амины в паровую фазу (газовая хроматография), отгоняя их из пробы для последующего фотометрического определения и т.д.

В атомной энергетике широко используется ионная хроматография как универсальный метод аналитического контроля анионов и катионов в технологических водных средах. Достаточно высокая степень диссоциации аминов в водных средах позволяет использовать для их регистрации после ионохроматографического разделения кондуктометрическое детектирование [3]. Цель настоящей работы — разработка методического обеспечения определения моноэтаноламина и морфолина с применением стандартного ионохроматографического оборудования, имеющегося на АЭС.

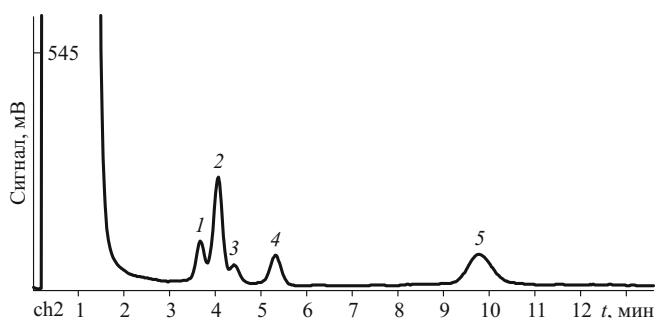
Для исследований использовали ионный хроматограф «Стайер А» производства ЗАО «Аквилон» (Россия). В состав хроматографа входят два насоса высокого давления, кондуктометрический детектор, анали-

тический модуль. Управление хроматографом, сбор и обработку хроматографической информации осуществляли с помощью программно-аппаратного комплекса «МультиХром».

Сложный механизм сорбции аминов на катионообменниках с малой обменной емкостью (сорбенты, используемые для разделения в ионной хроматографии) не позволяет уверенно прогнозировать характер их разделения для того или иного сорбента. На АЭС с ВВЭР для определения катионов щелочных металлов в первом контуре используют аналитическую колонку Аквилайн С1Р 150 × 4,6 мм (Аквилон, Россия). Возможность применения данной колонки для решения поставленной задачи была исследована в первую очередь. Как было установлено, в стандартных условиях определения щелочных элементов (прямое кондуктометрическое детектирование без подавления, элюент — 4 мМ раствор азотной кислоты, расход элюента 1,5 мл/мин) время выхода моноэтаноламина на этой колонке составляет более 40 мин, что неприемлемо с точки зрения экспрессности анализа. Кроме того, столь большое время удерживания МЭА приводит к существенному размыванию пика и, как следствие, ухудшению предела обнаружения. Исследования показали, что изменение состава элюента (метансульфоновая кислота) или увеличение его концентрации не приводят к существенному уменьшению времени выхода МЭА. Для оптимизации условий определения МЭА использовали колонки Аквилайн С1Р уменьшенной длины — 30 × 4,6 мм. На рисунке приведена полученная хроматограмма (элюент — $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ HNO₃, расход элюента — 1,0 см³/мин; объем нанесения — 400 мкл). Как видно из хроматограммы, время выхода МЭА составляет 9 – 10 мин, при этом реализуется неполное, но вполне приемлемое разделение пиков ионов щелочных металлов.

Для снижения предела обнаружения МЭА изучали влияние объема ввода пробы в диапазоне 50 –

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



Хроматограмма стандартной смеси ионов: 1 — натрий; 2 — литий; 3 — калий; 4 — аммоний (по 40 мкг/дм³); 5 — моноэтаноламин (300 мкг/дм³)

Таблица 1. Характеристики погрешности (%) определения моноэтаноламина ($n = 2$; $P = 0,95$)

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости σ_r	Показатель воспроизводимости σ_R	Показатель точности $\pm\delta$
От 0,03 до 0,15 вкл.	11	14	30
От 0,15 до 1,50 вкл.	7	9	20
От 1,5 до 3,0 вкл.	4	5	10

Таблица 2. Характеристики погрешности (%) определения морфолина и ионов аммония ($n = 2$; $P = 0,95$)

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости σ_r	Показатель воспроизводимости σ_R	Показатель точности $\pm\delta$
Морфолин:			
от 0,20 до 1,0 вкл.	11	14	30
от 1,0 до 10,0 вкл.	8	10	20
Аммоний:			
от 0,020 до 0,10 вкл.	14	17	40
от 0,10 до 2,0 вкл.	9	12	25

1000 мкл на аналитический сигнал. Установлено, что для реализации методики определения МЭА в требуемом диапазоне концентраций от 0,03 до 3,0 мг/дм³ оптимальным является объем ввода пробы 400 мкл.

На основании исследований была разработана методика определения моноэтаноламина. В табл. 1 приведены значения характеристик погрешности измерения массовой концентрации моноэтаноламина.

Не менее важным является определение МЭА в водных средах после регенерации ионитовых фильтров. Эти воды подлежат утилизации с целью удаления МЭА, для которого существуют жесткие требования по его содержанию в сбросных водах. В этом случае речь идет об определении микроконцентраций МЭА в растворах с высоким содержанием ионов, в частности сульфат-ионов, ионов натрия и аммония. В предварительных экспериментах было показано, что разрабо-

танная методика может быть использована в случае, если соотношение концентраций ионов натрия (аммония) и моноэтаноламина не превышает $(6 - 8) \cdot 10^3$. Для определения МЭА при большем соотношении концентраций необходимо использовать колонку С1Р большей длины (до 100 мм) с соответствующим увеличением времени выхода МЭА.

Попытка использовать колонку Аквилан С1Р для разработки методики определения морфолина не увенчалась успехом. Как и в случае ионов щелочноземельных металлов (кальций, магний), морфолин, вероятнее всего, специфически взаимодействует сорбентом этой колонки, что приводит к невозможности его определения.

Для определения морфолина использовали колонку Shodex IC YS-50 125 × 4,6 мм, применяющуюся на АЭС для одновременного определения ионов щелочных и щелочноземельных металлов (Shodex, США). На основании проведенных исследований были выбраны оптимальные условия одновременного определения морфолина и ионов аммония: элюент — 4 мМ раствор метансульфоновой кислоты, объем нанесения — 1000 мкл, детектирование — кондуктометрическое без подавления. Время выхода морфолина — 7 мин. Диапазон определяемых концентраций 0,2 – 10,0 мг/дм³.

В табл. 2 приведены значения характеристик погрешности измерения массовой концентрации морфолина и ионов аммония при $P = 0,95$.

Следует отметить, что реализовать на этой колонке методику определения моноэтаноламина не удалось из-за отсутствия разделения на ней в приемлемых условиях моноэтаноламина и ионов аммония.

Разработанные методики аттестованы и внедрены в практику аналитического контроля на Балаковской, Калининской и Ростовской атомных электростанциях. Показатели точности разработанных методик удовлетворяют требованиям нормативной документации, используемой при ведении водно-химического режима на АЭС. Примененные в настоящей работе методические подходы могут быть использованы для разработки методик определения в водных средах содержания достаточно широкого спектра соединений, содержащих аминогруппы.

ЛИТЕРАТУРА

- Новиков Ю. В., Ласточкина К. О., Болдина З. Н. Методы исследования качества воды водоемов. — М.: Медицина, 1990. — 400 с.
- Другов Ю. С., Родин А. А. Пробоподготовка в экологическом анализе. — СПб.: Бином, 2009. — 856 с.
- Weiss J. Handbook of Ion Chromatography. Ed. 3. — Weinheim: Wiley-VCH, 2005. — 931 p.