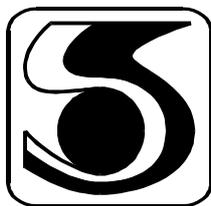


*Научно-технологическая
компания*

СИНТЕКО



М Е Т О Д И К А

**ПО ОБНАРУЖЕНИЮ, ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ
КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ В ПРОБАХ ВОДЫ ЭНЕРГОПРОИЗВОДЯЩИХ
УСТАНОВОК МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.**

ДЗЕРЖИНСК 1998г.

Методика предназначена для одновременного определения содержания катионов двух- и трехвалентного железа и двухвалентной меди в водах II контура АЭС и других водных растворах подобного химического состава.

Диапазоны определяемых концентраций составляют для Fe (III), Cu (II), Fe (II) > 5ppb.

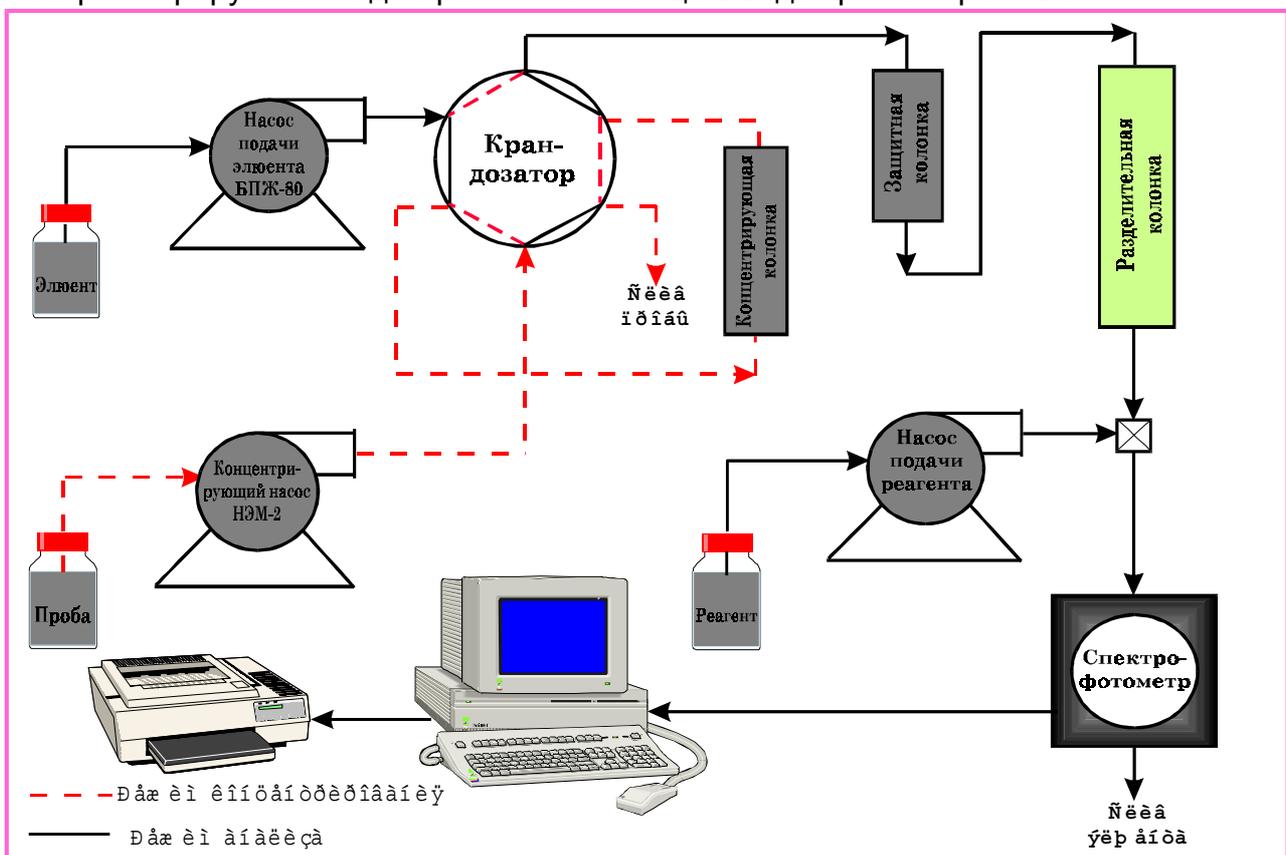
Время, необходимое для выполнения одного определения, составляет 20 мин. При каждом анализе следует выполнять не менее двух параллельных определений.

1. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ

Значение относительного среднего квадратичного отклонения Sr составляет для Fe (III) 0,12, для Cu (II) 0,09, для Fe (II) 0,12 при концентрации катионов в смеси > 5ppb (мкг/дм³). Доверительная вероятность P=0,95.

2. МЕТОД АНАЛИЗА

Общая схема анализа выглядит следующим образом: на рисунке 1 представлена схема хроматографической установки для анализа катионов с предконцентрированием. Анализируемую пробу, не имеющую механических примесей, в том числе - частиц гидроокисей, с рН около 3.5 пропускают через концентрирующую колонку 3 ионного хроматографа. После этого пропускают поток элюента через концентрирующую и разделяющую колонки хроматографа, элюат смешивается с потоком реагента - моносодиевой соли 2-(4-пиридилазо)резорцина и окрашенные комплексы разделенных катионов проходят через спектрофотометрический датчик. Измерение оптической плотности комплексов проводят при длине волны 480 нм. Сигналы с датчика регистрируются на диаграмме самописца в виде хроматограммы.



3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА,

РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерения.

3.1.1. Жидкостный хроматограф Цвет-3006М по ТУ 5Е1.550.186 со спектрофотометрическим детектором СПФ-1, ТУ 5Е2.850.002 или любой другой жидкостный хроматограф со спектрофотометрическим детектором.

3.1.2. Колонки хроматографические: концентрирующая (4x50мм) IonPac CG5 и разделительная (4x250 мм) IonPac CS5.

3.1.3. Весы аналитические ВЛР-200 по ТУ 25-06.1315-80.

3.1.4. рН-метр типа рН-метра милливольтметра «рН-121».

3.1.5. Колбы мерные исполнения 2, 2-го класса точности вместимостью 25 см³, 100 см³, 200 см³, 500 см³ и 1000 см³ по ГОСТ 1770-74.

3.1.6. Колбы кварцевые вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 19908-90 для деионизованной воды.

3.1.7. Цилиндр мерный исполнения 1 вместимостью 25 см³.

3.1.8. Пипетки исполнения 3, 2-го класса точности вместимостью, см³: 0,1; 0,2; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 по ГОСТ 29228-91.

3.2. Вспомогательные устройства.

3.2.1. Насос вакуумный типа ВМ-461М.

3.2.2. Колба для фильтрации под вакуумом СТУ 30-6341-63.

3.2.3. Эксикатор по ГОСТ 6371-52.

3.3. Реактивы и материалы.

3.3.1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-75.

3.3.2. Кислота 2,6-пиридиндикарбоновая.

3.3.3. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, 0,5%-й водный раствор.

3.3.6. 4-(2-пиридилазо)-резорцина моносодиевая соль (ПАР), 0.01%-й раствор в 0.5%-м растворе аммиака (реагент). Раствор пригоден в течение 3-х суток, необходимо следить, чтобы в растворе не появлялись хлопья осадка.

3.3.7. Вода деионизованная с удельной электропроводностью не выше 0,3 мкСм.

3.3.8. Кислота серная, хч, по ГОСТ 4204-77, раствор с массовой долей 16%, растворы с концентрацией 0,001 н и 0,0005 н. Все растворы готовят на деионизованной воде.

3.3.9. Кислота соляная, хч, по ГОСТ 3118-77, раствор 1:1.

3.3.10. Спирт этиловый по ГОСТ 5964-82, 220 см³ в месяц для профилактики хроматографа.

3.3.11. Железо (II) - аммоний сернокислое (соль Мора), хч, по ГОСТ 4208-72. Основной стандартный раствор с массовой концентрацией Fe (II) 1,000±0,003 мг/см³ готовят по ГОСТ 4212-76: 0.7020 г. Соли растворяют в деионизованной воде, содержащей 0,4 см³ раствора серной кислоты с массовой долей 16% и доводят объем раствора деионизованной водой до 100 см³.

Вспомогательный стандартный раствор с массовой концентрацией Fe (II) 1,000 мкг/см³ (1 ppm) готовят разбавлением в 1000 раз основного стандартного раствора 0,001 н раствором серной кислоты.

3.3.12. Квасцы железоаммонийные FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O, чда, по ТУ 6-09-5359-87. Основной стандартный раствор с массовой концентрацией Fe (III) 1,000±0.005 мг/см³ готовят по ГОСТ 4212-76: 8,6350 г соли растворяют в деионизованной воде, содержащей 0,4 см³ раствора серной кислоты с массовой долей 16% и доводят объем раствора деионизованной водой до 100 см³.

Вспомогательный стандартный раствор с массовой концентрацией Fe (III) 1,000 мкг/см³ (1 ppm) готовят разбавлением в 1000 раз основного стандартного раствора 0,001 н раствором серной кислоты.

3.3.13. Медь сернокислая 5-ти водная, х.ч. по ГОСТ 4165-78. Основной стандартный раствор с массовой концентрацией Cu (II) 1,000±0,003 мг/см³ готовят по ГОСТ 4212-76: 3,9290 г соли растворяют в деионизованной воде, содержащей 1 см³ раствора концентрированной серной кислоты с массовой и доводят объем раствора деионизованной водой до 1,0 дм³.

Вспомогательный стандартный раствор с массовой концентрацией Cu (II) 1,000 мкг/см³ (1 ppm) готовят разбавлением в 1000 раз основного стандартного раствора 0,001 н раствором серной кислоты.

3.3.14. Рабочий стандартный раствор с содержанием Fe(III), Cu(II), Fe(II) по 20 мкг/л. В мерную колбу на 200 см³ помещают по 4 см³ вспомогательных стандартных раствора катионов Fe(III), Cu(II), Fe(II) и доводят до метки 0.0005 н раствором серной кислоты. Для анализов используют свежеприготовленный раствор.

Для приготовления вспомогательных стандартных растворов можно использовать государственные стандартные образцы (ГСО).

3.3.15. Элюент состава: 6мМ 2.6-пиридиндикарбоновой кислоты, pH=4,8 готовят растворением 1 г пиридиндикарбоновой кислоты в горячей деионизованной воде и доводят pH 1М раствором NaOH (несколько капель).

3.3.16. раствор реагента концентрацией 0,5 мМ ПАР готовят растворением 127 мг 2,4-пиридиназорезорцина в 1 дм³ деионизованной воды, добавляя 10 мл 25% раствора NH₄OH.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.

При выполнении измерений необходимо соблюдать правила техники безопасности, указанные в ТО на хроматограф, а также “Основные правила безопасной работы в химических лабораториях”.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА.

К выполнению измерений могут быть допущены лица не моложе 18 лет, имеющие высшее или среднетехническое образование, имеющие опыт проведения химико-лабораторных работ. Оператор должен быть знаком с устройством хроматографа и операциями, проводимыми при выполнении измерений и обработке результатов.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

6.1. При выполнении измерений в лаборатории, согласно ГОСТ 15150-69, должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха	20±5 °С
атмосферное давление	от 84.0 до 106.7 кПа
влажность воздуха	не более 80% при 25°С
напряжение переменного тока	220±22В
частота переменного тока	50±1Гц

содержание агрессивных веществ в воздухе помещения не должно превышать санитарных норм;

Механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работоспособность, должны быть исключены.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ.

7.1. Подготовка лабораторной посуды и емкостей для отбора проб. Во избежание загрязнений пробы и растворов реактивов определяемыми ионами необходимо выполнять следующие требования:

7.1.1. Все мерные колбы, пипетки, емкости для отбора проб, крышки, прокладки и пробки должны быть новыми, т.е. не бывшими в контакте с концентрированными растворами реактивов.

7.1.2. Всю используемую в работе посуду моют раствором соляной кислоты (3.3.9.), многократно ополаскивают дистиллированной водой, затем ополаскивают не менее 3-х раз деионизованной водой.

7.1.3. Лабораторную посуду, используемую непосредственно для приготовления стандартных растворов и емкости для отбора проб с крышками не менее 3-х суток.

7.1.4. Все применяемые растворы следует готовить на деионизованной воде.

7.2. Подготовка хроматографа к работе.

7.2.1. Рабочие блоки хроматографа и хроматографические колонки устанавливают в соответствии со схемой на рисунке 1. Концентрирующая колонка устанавливается на месте петли крана-дозатора.

7.2.2. Заполняют гидравлическую систему хроматографа водой согласно инструкции, прилагаемой к прибору. В систему входят шланги и насосы для подачи элюента, пробы и реагента (раствор ПАР), колонки, краны и соединительные капилляры.

7.2.3. Устанавливают на спектрофотометрическом блоке СФ-01 длину волны 520 нм, а на блоке БПО-67 клавишу переключения лампы в положение, соответствующее лампы КГМ (клавиша отжата). Включают все блоки в электросеть.

7.2.4. Выводят хроматограф на режим. Для этого через гидравлическую систему хроматографа прокачивают элюент со скоростью $1,0 \text{ см}^3/\text{мин}$, одновременно прокачивают раствор реагента ПАР со скоростью $1,0 \text{ см}^3/\text{мин}$, регистрируя с помощью самописца уровень фона и шумы. При этом множитель шкалы находится в положение «16». Когда фоновая (нулевая) линия на диаграмме самописца будет ровной горизонтальной линией, хроматограф готов к работе.

7.2.5. Насос предназначенный для подачи пробы на концентрирующую колонку, должен быть чистым от загрязнений, содержащих определяемые катионы, желательного - новым, и не использоваться для других целей. Для проверки чистоты системы после достижения стабильной фоновой линии необходимо выполнить не менее 3-х холостых опытов при рабочей длине 520 нм, используя для концентрирования $25 \text{ см}^3 0,0005 \text{ н}$ раствора серной кислоты. Если результаты 3-х опытов совпадут, то можно считать систему хроматографа чистой. В противном случае исключают из системы концентрирующую колонку и промывают насос для подачи пробы $0,0005 \text{ н}$ раствором серной кислоты в течение 30 мин. После этого подключают в систему концентрирующую колонку и повторяют холостые опыты. Так делают до тех пор, пока результаты 3-х последних холостых опытов не будут совпадать.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Выполнение холостых опытов. Чтобы избежать искажения результатов определения катионов из-за присутствия их в реактивах, необходимо ежедневно пе-

ред началом работы выполнять два холостых опыта, а также – при смене элюента, реагента, колонки и др.

8.2. Отбор проб. Пробы отбирают в емкости из боросиликатного или кварцевого стекла вместимостью не менее 250 см³ с притертыми пробками или с плотно закручивающимися крышками с тефлоновыми прокладками; все это должно быть вымыто соляной кислотой, многократно ополоснуто дистиллированной водой, затем не менее 3-х раз – деионизованной водой. Емкости маркируют соответственно каждой точке отбора. Перед заполнением емкость промывают трехкратным объемом пробы и наполняют теплоносителем (250 см³). В дальнейшем желательно отбирать пробы в одни и те же емкости согласно их первоначальной маркировке.

Раствор пробы не должен содержать механических частиц и мутности.

Пробу подкисляют одной каплей (0,035 см³) концентрированной серной кислоты.

8.3. Ход анализа. Для количественного определения содержания катионов в теплоносителе перед началом работы выполняют анализ рабочего стандартного раствора (2 определения), затем анализируют пробы (по 2 определения). При изменении режима работы хроматографа (замены колонки, реагентов, лампы КГМ, изменение напряжения в электросети и т.п.) стандартный раствор анализируют вторично.

Каждое определение начинают с концентрирования. Для этого всасывающий шланг насоса для пробы (заполненный водой или предыдущим анализируемым раствором) опускают в анализируемый раствор, кран-дозатор ставят в положение «анализ», включают насос и прокачивают 15 см³ раствора со скоростью 4 см³/мин для промывки шланга и капилляров от предыдущего раствора. Прокачиваемый объем измеряют мерным цилиндром вместимостью 25 см³, который ставят под капилляр «слив пробы». Затем кран-дозатор переводят в положение «отбор пробы» и прокачивают анализируемый раствор (25 см³) через концентрирующую колонку со скоростью 3.0 см³/мин., измеряя прокаченный объем мерной колбой вместимостью 25 см³, поставленной под капилляр «слив пробы». После этого насос выключают. Ставят кран-дозатор в положение «анализ», одновременно начиная запись хроматограммы на компьютере. При этом поток элюента проходит через концентрирующую и разделяющую колонки, катионы Fe(III), Fe(II), Cu(II) разделяются и смешиваясь в тройнике и реакторе с раствором реагента, образуют окрашенные комплексы. Компьютер записывает сигналы, поступающие со спектрофотометрического детектора. Образец хроматограммы на рис.2. Время удерживания Fe(III), Fe(II), Cu(II) составляет 4 мин, 6 мин и 11 мин соответственно.

Перед анализом следующей пробы необходимо промыть линии концентрирующего насоса раствором очередной пробы.

8.4. Расчет концентраций катионов в пробе.

Концентрации катионов рассчитывают по формуле:

$$C_{кам} = \frac{C_{см} \cdot (A_{кам} - A_{x.o.})}{(A_{см} - A_{x.o.})}$$

$C_{см}$ – концентрация определяемого катиона в рабочем стандартном растворе, мкг/л;

$A_{см}$ – высота пика определяемого катиона в стандартном растворе (среднее из двух параллельных определений).

$A_{кам}$ – высота пика определяемого катиона, полученная при анализе пробы (среднее из двух параллельных определений).

$A_{x.o.}$ - высота пика определяемого катиона в холостом опыте (среднее из двух параллельных определений).

9. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ АНАЛИЗА

Контроль точности анализа проводят в соответствии с ОСТ 95 10289-87.

