

Министерство атомной энергии РФ

Концерн Росэнергоатом

Научно-исследовательский технологический институт им. А.П.Александрова

НПКФ АКВИЛОН

МЕТОДИКА

**выполнения измерений содержаний анионов
(фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов)
в пробах высокочистых водных технологических сред атомных и тепловых
электростанций
методом ионной хроматографии**

[\(Св-во № 224.01.10.184/2002 УНИИМ\)](#)

2002

Вводная часть

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений содержаний анионов (фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов) в пробах высокочистых водных технологических сред атомных и тепловых электростанций методом ионной хроматографии в диапазоне массовых концентраций от 0,5 до 200 мкг/л.

Объем пробы, необходимый для проведения анализа - не более 100 мл. Объем пробы, необходимый для проведения одного измерения, включая промывку гидравлических линий не более 50 мл. Время, необходимое для подготовки к проведению анализа с момента включения хроматографа в сеть - 1 час.

Продолжительность выполнения одного определения без учета отбора пробы, подготовки прибора, проведения калибровки и расчета результата анализа составляет 18 мин.

1 Характеристики погрешности измерений

Диапазон измерений, значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности 0,95 приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измеряемых содержаний, мкг/л	Характеристика погрешности (границы интервала, в котором погрешность находится с заданной вероятностью), $\pm \delta$, %	Характеристика случайной составляющей погрешности (среднеквадратическое отклонение случайной составляющей погрешности), $\sigma(\delta)$, %	Характеристика систематической составляющей погрешности (границы интервала, в котором систематической составляющей погрешности находится с заданной вероятностью), $\pm \delta_c$, %
Нитраты От 2,0 до 20,0 вкл. Св.20,0 до 200 вкл.	50 23	18 9	35 14
Нитриты От 2,0 до 20,0 вкл. Св.20,0 до 200 вкл.	50 24	20 10	31 13
Сульфаты От 2,0 до 20,0 вкл. Св.20,0 до 200 вкл.	50 26	23 12	22 11
Фосфаты От 2,0 до 20,0 вкл. Св.20,0 до 200 вкл.	50 25	18 10	35 15
Фториды От 2,0 до 20,0 вкл. Св.20,0 до 200 вкл.	50 23	18 9	35 14
Хлориды От 2,0 до 20,0 вкл. Св.20,0 до 200 вкл.	50 29	20 14	31 10

2 Средства измерения, вспомогательные устройства, материалы

2.1 Средства измерения.

2.1.1 Хроматограф ионный «СТАЙЕР» (сертификат об утверждении типа средства измерений N 2997 от 10.10.97, регистрационный N 16547-97), или хроматограф ионный «Цвет-3006М», ТУ 5Е1.550.186.

2.1.2 Весы лабораторные 2-го класса точности, типа ВЛР-200, ГОСТ 24104-80.

2.1.4 Колбы мерные наливные 2 –го класса точности, ГОСТ 1770-74, вместимостью 1000 мл -10 шт.; 500 мл - 5 шт.; 250 мл - 1 шт.

2.1.5 Пипетки автоматические переменного объема (0,02- 0,2 мл) – 1 шт., (0,2 –1,0 мл) – 1 шт.

2.1.6 Цилиндр мерный ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 мл - 1 шт.; 1000 мл - 1 шт.

2.1.7 Система сбора и обработки хроматографической информации "МультиХром", а/о АМПЕРСЕНД, г. Москва, (сертификат об утверждении типа средства измерений RU.C.004A N 5831 от 21.12.98, регистрационный N 13473-98).

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 2.1.

2.2 Вспомогательные устройства

2.2.1 Емкости из полиэтилена с крышками объемом 250 мл -5 шт.

2.2.2 Емкости из полиэтилена с плотными крышками объемом 500 мл -10 шт.

2.3 Реактивы и материалы.

2.3.1 Натрий углекислый кислый, ГОСТ 4201-79, х.ч.

2.3.2 Натрий углекислый, ГОСТ 83-79, х.ч.

2.3.3 Спирт этиловый ректификационный технический, ГОСТ 18300-72.

2.3.4 Вода деионизованная с удельной электропроводностью не выше 0.1 мкСм/см (20⁰С) - ОСТ 95.976-83.

2.3.5 Кислота серная, ГОСТ 4204-77, х.ч.

2.3.6 Колонка разделительная "Аквилан IC A1" (4,6*150 мм) , НПКФ "АКВИЛОН", г. Москва.

2.3.7 Колонка защитная " Аквилан IC A1" (3*8 мм) , НПКФ "АКВИЛОН", г. Москва.

2.3.8 Колонка концентрирующая " Аквилан IC A1" (3*8 мм) , НПКФ "АКВИЛОН", г. Москва.

2.3.9 Анионный мембранный подавитель АМП-01, НПКФ "АКВИЛОН", г. Москва.

2.3.10 Предколонка очистки пробы от аммиака и гидразина, (6*50 мм), заполненная катионитом «Dowex 4*50», 50-100 меш.

2.3.11 Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов ионов:

фторида (с концентрацией 1,00 мг/мл);

хлорида (с концентрацией 10,0 мг/мл);

нитрата (с концентрацией 1,00 мг/мл);

нитрита (с концентрацией 1,00 мг/л);

фосфата (с концентрацией 0,50 мг/мл);

сульфата (с концентрацией 10,0 мг/мл).

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 2.3.

3 Метод измерения

Измерение концентрации анионов выполняют методом ионной хроматографии с предварительным концентрированием. Детектирование хроматографических пиков осуществляется кондуктометрически с мембранным подавлением фоновой проводимости.

В основу метода положено ионообменное концентрирование анионов на концентрирующей колонке и их ионообменное разделение на разделительной колонке с последующим детектированием анионов по электропроводности после ионообменного снижения проводимости элюента на мембранном подавителе.

4 Требования техники безопасности

При выполнении измерений по данной методике следует руководствоваться требованиями безопасности в соответствии с "Основными правилами безопасной работы в химических лабораториях" и правилами по технике безопасности, указанными в инструкции, прилагаемой к прибору.

5 Требования к квалификации оператора

К выполнению анализа допускаются лица, имеющие высшее или средне-техническое образование, опыт работы в химической лаборатории и освоившие работу на хроматографе в соответствии с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации, прилагаемыми к прибору.

6 Условия измерений

6.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

температура окружающего воздуха – (20 ± 5) °С;

относительная влажность воздуха - 30 - 80 %;

напряжение переменного тока – (220 ± 22) В;

содержание агрессивных веществ в воздухе не должно превышать санитарных норм; механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работоспособность приборов, должны быть исключены.

6.2 Хроматографические условия анализа:

Температура колонок – (35 ± 1) °С.

Состав и концентрация элюента: $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л Na_2CO_3 и $1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaHCO_3 .

Объем пробы, наносимой на колонку – $(10 \pm 0,5)$ мл.

Скорость элюирования – $(1,5 \pm 0,1)$ мл/мин.

7 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы.

7.1 Приготовление растворов элюента.

Последовательность операций при приготовлении раствора элюента для подготовки и проведения анализа приведены в Приложении А.

7.2 Приготовление регенерирующего раствора.

Приготовление регенерирующего раствора приведено в приложении Б.

7.3 Приготовление градуировочных растворов.

Градуировочные растворы готовят в соответствии с Приложением В после выполнения пп. 8.1-8.3 настоящей методики.

7.4 Подготовка лабораторной посуды и емкостей для отбора проб. Для того, чтобы не происходило загрязнение пробы определяемыми ионами в процессе пробоподготовки, необходимо соблюдать следующие требования, предъявляемые к лабораторной посуде (ОСТ 95.976-83):

7.4.1 Все мерные колбы, пипетки, емкости для отбора проб, а также крышки, прокладки и пробки должны быть новыми, т.е. не бывшими в контакте с кислотами, щелочами и другими концентрированными растворами.

7.4.2 Лабораторная посуда, используемая непосредственно для приготовления градуировочных растворов, перед использованием должна вымачиваться в деионизованной воде не менее 3-х суток. Рекомендуется для каждого градуировочного раствора использовать одну и ту же посуду.

7.4.3 Отбор проб осуществляется в емкости из полиэтилена высокого давления с плотными крышками объемом 250 - 500 мл. Емкости предварительно маркируют соответственно каждой точке пробоотбора и наполняют пробой, не допуская свободного объема. Для получения достоверных результатов анализа емкости перед наполнением необходимо промыть трехкратным объемом пробы. Рекомендуется для каждой точки пробоотбора использовать одну и ту же емкость.

7.5 Подготовка хроматографа.

7.5.1 Установку, включение и подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации, прилагаемой к прибору. Собирают гидравлическую схему соединений элементов хроматографа в соответствии с Приложением Г. При наличии в пробах аммиака или гидразина устанавливают предколонку очистки пробы. Периодичность замены и условия регенерации предколонки установлены в Приложении Д. Установку, включение и подготовку программного обеспечения системы сбора и обработки информации "МультиХром" осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации и руководством пользователя.

8 Выполнение измерений

При выполнении измерений концентрации анионов выполняют следующие операции.

8.1 Промывают гидравлическую линию концентрирования деионизованной водой в течение 5 минут со скоростью 1,5 мл/мин.

8.2 Поворачивают кран "КОНЦЕНТРИРУЮЩАЯ КОЛОНКА" в положение "НАНЕСЕНИЕ" и одновременно устанавливают мерный цилиндр емкостью 25 мл под штуцер "СБРОС ПРОБЫ". После набора 10 мл поворачивают кран "КОНЦЕНТРИРУЮЩАЯ КОЛОНКА" в положение "ВВОД" и одновременно запускают программу сбора и обработки информации "МультиХром".

8.3 По окончании хроматограммы обрабатывают ее в соответствии с руководством пользователя программным обеспечением «МультиХром». Наличие значимых пиков на хроматограмме свидетельствует о недостаточно высоком качестве деионизованной воды. Выясняют и устраняют причины появления в воде остаточного содержания ионов и повторяют пп.8.1-8.3.

8.4 При отсутствии значимых пиков на хроматограмме деионизованной воды готовят градуировочные растворы 1-3 (с применением проанализированной воды) в соответствии с п. 7.3.

8.5 Промывают гидравлическую линию концентрирования градуировочным раствором 1 в течение 5 минут со скоростью 1,5 мл/мин.

8.6 Поворачивают кран "КОНЦЕНТРИРУЮЩАЯ КОЛОНКА" в положение "НАНЕСЕНИЕ" и одновременно устанавливают мерный цилиндр емкостью 25 мл под штуцер "СБРОС ПРОБЫ". После набора 10 мл поворачивают кран "КОНЦЕНТРИРУЮЩАЯ

КОЛОНКА" в положение "ВВОД" и одновременно запускают программу сбора и обработки информации "МультиХром".

8.7 По окончании хроматограммы обрабатывают ее в соответствии с руководством пользователя программным обеспечением «МультиХром».

8.8 Повторяют процедуры 8.5 - 8.7 для градуировочных растворов 2 и 3.

8.9 Повторяют процедуры 8.5 - 8.7 для анализируемых проб, проводя по два параллельных определения.

8.10 После обработки хроматограмм выводят на монитор или принтер результаты параллельных определений.

8.11 Если полученные значения находятся в диапазоне (2-40) мкг/л, переходят к п. 9. Если полученные значения результата анализа находятся в диапазоне (40-80) мкг/л, готовят градуировочный раствор 4, в диапазоне (80- 200) мкг/л - градуировочный раствор 5. Повторяют процедуры 8.5 - 8.7 для градуировочных растворов 4 или 5. В соответствии с руководством пользователя "МультиХром" проводят переградуировку и вновь выводят результаты анализов на монитор или принтер.

9 Вычисление результатов анализа

9.1 Результаты анализов вычисляют по формуле:

$$C_i = (X_1 + X_2)/2, \quad (1)$$

где C_i - концентрация определяемого аниона, мкг/л;

X_1, X_2 - концентрации определяемого аниона, найденные для двух параллельных измерений, мкг/л.

9.2 Результаты измерений представляют в виде:

$$C_i \pm \Delta, \text{ мкг/л}, \quad (2)$$

где Δ - граница погрешности измерений - рассчитывается по формуле:

$$\Delta = \Delta(\%) * C_i / 100, \quad (3)$$

где $\Delta(\%)$ - граница относительной погрешности измерений для соответствующего диапазона концентраций.

10 Контроль точности результатов измерений

10.1 Контроль сходимости проводят при анализе каждой пробы по размаху результатов параллельных определений.

Решение об удовлетворительной сходимости принимают при выполнении условия

$$| X_1 - X_2 | \leq d \quad (4)$$

где X_1, X_2 - значения результатов параллельных определений, d - норматив контроля сходимости. Значения норматива контроля сходимости приведены в приложении Е.

Если условие (4) не выполняется, повторяют анализ пробы, делая два параллельных определения. При повторном превышении норматива контроля сходимости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

10.2 Оперативный контроль погрешности МВИ с использованием метода добавок. Образцами для контроля являются рабочие пробы и пробы с добавкой. Объем контрольной пробы должен быть равен удвоенному объему, необходимому для проведения измерений по методике.

Контрольную пробу делят на две равные части. Часть пробы анализируют в точном соответствии с прописью методики. В другую часть пробы вводят добавку определяемого компонента (величина добавки C должна составлять 40-60% от содержания компонента в исходной пробе) и анализируют пробу с добавкой в точном соответствии с прописью методики.

Все результаты получают в одних и тех же условиях с использованием одного и того же набора мерной посуды и одинаковых партий реактивов.

X_1 - массовая концентрация компонента в исходной пробе, мкг/л;
 X_2 - массовая концентрация компонента в пробе с добавкой, мкг/л.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$|X_2 - X_1 - C| \leq K_d, \quad (5)$$

где

$$K_d = \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \quad (\text{мкг/л}); \quad (6)$$

(при проведении внешнего контроля ($P=0,95$) и

$$K_d = 0,84\sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \quad (\text{мкг/л}); \quad (7)$$

(при проведении внутреннего контроля ($P= 0,90$))

$\Delta_{x'}$, Δ_x (мкг/л) - значения характеристики погрешности определения компонента (без учета знака) в контрольной пробе без добавки и в пробе с добавкой в соответствующем диапазоне измеряемых содержаний.

Перевод значений из относительных единиц (%) в абсолютные (мкг/л) осуществляют по формулам:

$$\Delta_x = 0,01 * \delta_x * X \quad (X\text{-содержание определяемого компонента в пробе});$$

$$\Delta_{x'} = 0,01 * \delta_{x'} * X' \quad (X'\text{-содержание определяемого компонента в пробе с добавкой});$$

Значения δ_x ($\delta_{x'}$) приведены в таблице 1.

Оперативный контроль погрешности МВИ с использованием метода добавок обязательно проводится при смене партий реактивов и материалов, при замене средств измерения.

Если условия проведения измерений неизменны, то оперативный контроль погрешности МВИ с использованием метода добавок проводится не реже 1 раза в квартал.

При превышении значений норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют.

При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

11 Оформление результатов измерений

Полученные результаты анализа регистрируются в протоколах, в которых указывают:
обозначение настоящей методики;
порядковый номер пробы;
дату отбора пробы и анализа;
результат измерения с указанием погрешности;
отклонения при проведении определения, если таковые имелись, и факторы, отрицательно влияющие на их результаты;
фамилию исполнителя.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(Обязательное)

Приготовление раствора элюента.

1 Концентрированный элюент - раствор с концентрациями 0,18 моль/л натрия углекислого кислого и 0,17 моль/л натрия углекислого готовят растворением навесок 19,078 г безводного натрия углекислого кислого и 14,282 г безводного натрия углекислого в колбе вместимостью 1000 мл . Объем доводят до метки деионизованной водой.

2 Элюент - раствор с концентрациями $1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л натрия углекислого кислого и $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л натрия углекислого готовят разбавлением концентрированного элюента. Для этого 10 мл концентрированного элюента вносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят объем до метки деионизованной водой. Перед применением раствор элюента дегазируют, подключая емкость с элюентом к водоструйному насосу на 15 мин. При использовании колонок "AQUILINE IC A1" рекомендуется перед использованием выдержать элюент в контакте с воздухом в течение суток.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(Обязательное)

Приготовление регенерирующего раствора.

Регенерирующий раствор для заполнения анионного мембранного подавителя готовят следующим образом.

1 Концентрат регенерирующего раствора.

Мерным цилиндром вместимостью 25 мл отбирают 11 мл концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/см³, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят до метки деионизованной водой.

2 Регенерирующий раствор.

100 мл концентрата регенерирующего раствора переносят в мерный цилиндр вместимостью 1000 мл и добавляют деионизованную воду до объема 800 мл.

ПРИЛОЖЕНИЕ В (Обязательное)

Приготовление градуировочных растворов.

Градуировочные растворы смесей ионов готовят из государственных стандартных образцов (ГСО) состава растворов ионов: фтора (с концентрацией 1,00 мг/мл); хлора (с концентрацией 10,0 мг/мл); нитрата (с концентрацией 1,00 мг/мл); нитрита (с концентрацией 1,00 мг/мл); фосфата (с концентрацией 0,50 мг/мл); сульфата (с концентрацией 10,0 мг/мл).

1 Приготовление рабочего раствора

Рабочий раствор смеси фторид-, хлорид-, нитрат-, нитрит-, фосфат- и сульфат-ионов готовят из ГСО состава водных растворов ионов в соответствии с инструкцией по применению ГСО. Для этого в мерную колбу вместимостью 250 мл последовательно вносят соответственно 1,0 мл; 0,10 мл; 1,0 мл; 2,0 мл; 0,1 мл соответственно растворов ГСО фторид-, хлорид-, нитрат-, фосфат- и сульфат-ионов. Объем доводят до метки деионизованной водой. Рабочий раствор содержит анионы в следующих концентрациях:

фторид-ионы	-	4.0	мг/л;
хлорид-ионы	-	4.0	мг/л;
нитрат-ионы	-	4.0	мг/л;
нитрит-ионы	-	4.0	мг/л;
фосфат-ионы	-	4.0	мг/л;
сульфат-ионы	-	4.0	мг/л.

Рабочий раствор хранят в полиэтиленовой емкости. Срок хранения раствора - 3 месяца.

2 Приготовление градуировочных растворов.

Градуировочные растворы N 1, 2, 3, 4 и 5 готовят разбавлением рабочего раствора смеси ионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов.

2.1 Для приготовления градуировочного раствора N 1 в мерную колбу вместимостью 500 мл вносят 0,5 мл рабочего раствора смеси ионов и объем доводят до метки. Градуировочный раствор N 1 содержит анионы в следующих концентрациях:

фторид-ионы	-	4,0	мкг/л;
хлорид-ионы	-	4,0	мкг/л;
нитрат-ионы	-	4,0	мкг/л;
нитрит-ионы	-	4,0	мкг/л;
фосфат-ионы	-	4,0	мкг/л;
сульфат-ионы	-	4,0	мкг/л.

2.2 Для приготовления градуировочного раствора N 2 в мерную колбу вместимостью 500 мл вносят 1 мл рабочего раствора и объем доводят до метки. Градуировочный раствор N 2 содержит анионы в следующих концентрациях:

фторид-ионы	-	8,0	мкг/л;
хлорид-ионы	-	8,0	мкг/л;
нитрат-ионы	-	8,0	мкг/л;
нитрит-ионы	-	8,0	мкг/л;
фосфат-ионы	-	8,0	мкг/л;
сульфат-ионы	-	8,0	мкг/л.

2.3 Для приготовления градуировочного раствора N 3 в мерную колбу вместимостью 500 мл вносят 5 мл рабочего раствора и объем доводят до метки. Градуировочный раствор N 3 содержит анионы в следующих концентрациях:

фторид-ионы	-	40 мкг/л;
хлорид-ионы	-	40 мкг/л;
нитрит-ионы	-	40 мкг/л;
нитрат-ионы	-	40 мкг/л;
фосфат-ионы	-	40 мкг/л;
сульфат-ионы	-	40 мкг/л.

2.4 Для приготовления градуировочного раствора N 4 в мерную колбу вместимостью 250 мл вносят 5 мл рабочего раствора и объем доводят до метки. Градуировочный раствор N 4 содержит анионы в следующих концентрациях:

фторид-ионы	-	80 мкг/л;
хлорид-ионы	-	80 мкг/л;
нитрат-ионы	-	80 мкг/л;
нитрит-ионы	-	80 мкг/л;
фосфат-ионы	-	80 мкг/л;
сульфат-ионы	-	80 мкг/л.

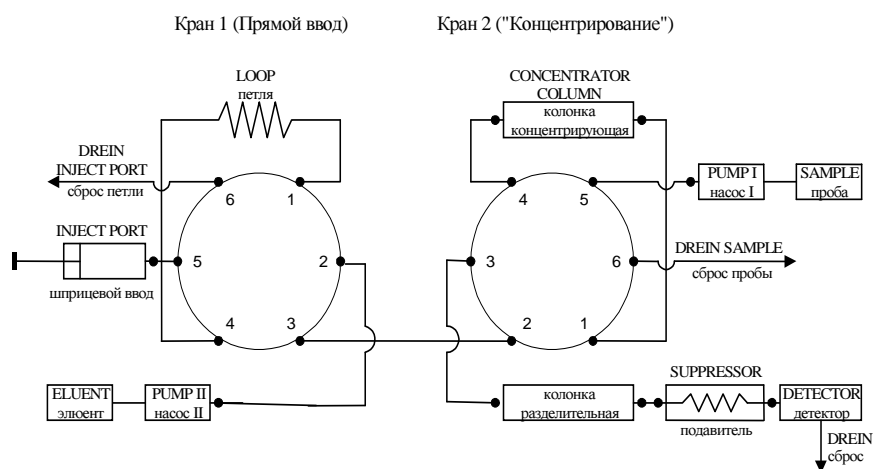
2.5 Для приготовления градуировочного раствора N 5 в мерную колбу вместимостью 250 мл вносят 10 мл рабочего раствора и объем доводят до метки. Градуировочный раствор N 5 содержит анионы в следующих концентрациях:

фторид-ионы	-	160 мкг/л;
хлорид-ионы	-	160 мкг/л;
нитрат-ионы	-	160 мкг/л;
нитрит-ионы	-	160 мкг/л;
фосфат-ионы	-	160 мкг/л;
сульфат-ионы	-	160 мкг/л.

Градуировочные растворы готовят в день применения после выполнения процедур 8.1 - 8.3 и хранят в полиэтиленовых емкостях.

Приложение Г (Обязательное)

Гидравлическая схема хроматографа



Приложение Д (Обязательное)

Порядок регенерации и периодичность замены предколонки очистки пробы.

При наличии в анализируемой пробе аммиака или гидразина с концентрациями более 0,5 мг/л в линию концентрирования устанавливается предколонка очистки пробы, заполняемая сильнокислотным катионитом Dowex. Периодичность регенерации колонки определяется концентрацией аммиака (гидразина) в пробах. При концентрации аммиака 50 мг/л колонку необходимо регенерировать после анализа 20-25 проб. Визуальным показателем необходимости регенерации предколонки является увеличение водяной ямы на хроматограмме пробы.

Для регенерации предколонки через нее со скоростью 2 мл/мин последовательно пропускают 100 мл 0,5 М раствора азотной кислоты и 200 мл деионизованной воды.

Приложение Е
(Обязательное)
Значения нормативов оперативного контроля сходимости d

