РОССИЙСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ЭНЕРГЕТИКИ И ЭЛЕКТРИФИКАЦИИ "ЕЭС РОССИИ"

ДЕПАРТАМЕНТ НАУКИ И ТЕХНИКИ

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АНИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКАХ ТЭС МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

РД 34.43.207-95

СПО

ОРГРЭС
Москва 1997

gost.e-ecolog.ru

РОССИЙСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ЭНЕРГЕТИКИ И ЭЛЕКТРИФИКАЦИИ "ЕЭС РОССИИ"

ДЕПАРТАМЕНТ НАУКИ И ТЕХНИКИ

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АНИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКАХ ТЭС МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

РД 34.43.207-95

СЛУЖБА ПЕРЕДОВОГО ОПЫТА ОРГРЭС
Москва 1997

Разработано АО "Фирма по наладке, совершенствованию технологии и эксплуатации электростанций и сетей "ОРГРЭС" по поручению Департамента науки и техники и является собственностью РАО "ЕЭС России"

Исполнители С.Ю. КОСТИКОВ, Р.Л. МЕДВЕДЕВА (ВХЦ), С.А. СПОРЫХИН, Л.В. СОЛОВЬЕВА, Г.А. БЕЛИКОВА (ЦИТМ)

Утверждено Департаментом науки и техники РАО "ЕЭС России" 22.02.95 г.

Начальник Департамента А.П. БЕРСЕНЕВ

© СПО ОРГРЭС, 19

УДК 621.311

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АНИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКАХ ТЭС МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

РД 34 43.207-95

Срок действия установлен с 01.01.96 г.

Настоящая Методика регламентирует порядок проведения количественного анализа проб технологических вод ТЭС методом высокоэффективной ионной хроматографии (далее ИХ) для определения в них содержания пяти анионов ($H_2PO_4^-$; Cl^-; NO_2^-; NO_3^-;SO_4^{2-}, устанавливает требования к используемым средствам измерений и оборудованию, алгоритму проведения анализа и обработке результатов.

Методика обеспечивает получение достоверных характеристик погрешности определения содержания анионов при принятой доверительной вероятности и способы их выражения.

Результаты анализа используют для правильного ведения водно-химического режима и коррекционной обработки котловой воды, а также в качестве арбитражного анализа.

1. СВЕДЕНИЯ ОБ ОБЪЕКТЕ КОНТРОЛЯ

1.1. При контроле состояния теплоэнергетического оборудования и вспомогательного оборудования ТЭС необходима своевременная и достоверная информация о минеральном составе технологических вод (питательная, обессоленная, котловая, сырая воды, собственные и производственные конденсаты) для принятия оперативного решения по коррекции водно-химического режима. Изменение минерального состава технологических вод оказывает влияние на безаварийную работу оборудования.

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

При определении содержания анионов в водах ТЭС следует применять средства измерений, вспомогательные устройства, посуду, реактивы и растворы, перечень которых приведен в табл. 1, 2, 3.

Таблица 1

Средства измерений и вспомогательные устройства

Наименование	Тип	Диапазон измерений	Класс точности или предел допустимой погрешности	Примечание
1 Весы аналитические	—	0,1-1000 мг	Цена деления 0,1 мг	
2. Жидкостной хроматограф высокого разрешения или ионный хроматограф				
Насосная система постоянного расхода высокого давления		Расход элюента 0,5-5,0 мл/мин, рабочее давление 0-20 МПа (0-200 кгс/см^2)	—	Позволяет использовать элюенты на основе воды с pH 2,5-6,5. При изменяющемся давлении в системе поддерживает постоянный расход (±1,0%)
Устройство ввода пробы	Петлевой дозатор (или концентрирующая колонка-элсикон*)	20-40 мкл; 50-100 мкл	—	Концентрирующая колонка позволяет снизить предел обнаружения в 100-1000 раз
Хроматографическая колонка (анионная)	Элсиан-1*	Размер частиц сорбента 5-10 мкм	—	Колонки заполнены специальным ионообменником на основе силикагельной матрицы

Ультрафиолетовый детектор или кондуктометрический детектор	—	Рабочая длина волны 254 мм	1,0 1,0	Обеспечивает работу с системой
Система обработки сигнала	—	—	—	Система включает самописец, желательно с интегратором или ПЭВМ
3. Вакуумная система или устройство термической дегазации элюента	СНВС-4 5.3.4/3-41	—	—	
4 Устройство фильтрации элюента и пробы	—	—	—	

* Зарегистрированная торговая марка отечественной фирмы по производству колонок и приспособлений для хроматографии "Элсико", рекомендуемая для выполнения анализов по данной методике

Таблица 2

Посуда

Наименование	Тип	ГОСТ
Колбы мерные	2-1000-2	1770
	2-500-2	1770
	2-100-2	1770
Стакан мерный	Н-1-50 ТХС	25336
Пипетки	6-2-10	20292
	6-2-5	20292
	6-2-1	20292
Пипетки мерные на 10, 25, 50 и 100 $см^3$	2 класс	1770
Градуированный стеклянный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 25 и 50 $см^3$	2 класс	1770

Таблица 3

Растворы и реактивы

Наименование	Классификация	ГОСТ или ТУ	Примечание
1. Вода для хроматографии		ГОСТ 6709	Воду следует предохранять от попадания паров кислот из воздуха
2. Калий фталевокислый однозамещенный (калия бифталат)	"х.ч."	ТУ 6-09-4433-77	Используется реактив дважды перекристаллизованный
3. Калий фосфорнокислый однозамещенный (калия дигидрофосфат)	"х.ч."	ГОСТ 4198	
4. Калий хлористый (калия хлорид)	"х.ч."	ГОСТ 4234	
5. Калий азотнокислый (калия нитрат)	"х.ч."	ГОСТ 4217	

Окончание таблицы 2

Наименование	Классификация	ГОСТ или ТУ	Примечание
6. Калий азотистокислый (калия нитрит)	"х.ч."	ГОСТ 4144	
7 Калий сернокислый (калия сульфат)	"х.ч."	ГОСТ 4171	

Примечание. В случае необходимости, все реактивы упомянутые в пп. 3-7 могут быть заменены на аналогичные соли натрия.

3. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

3.1. Метод высокоэффективной ионной хроматографии основан на различии коэффициентов распределения анализируемых ионов между подвижной жидкой фазой (элюентом) и неподвижной фазой (твердым сорбентом — ионообменником).

3.2. Через хроматографическую колонку, заполненную твердым тонкодисперсным (5-10 мкм) сорбентом с анионообменными свойствами, под высоким давлением (до 20 МПа) с постоянным заданным расходом прокачивается элюент определенного состава. Ввод пробы на колонку осуществляется дозирующим микрошприцем или специально сконструированным петлевым дозатором.

Проходя через слой сорбента, смесь анионов ввиду их различного удерживания сорбентом разделяется в колонке на индивидуальные составляющие, покидающие колонку в разное время. Анионы, удерживаемые слабее, покидают колонку раньше. На выходе из колонки установлен специальный детектор, величина ответа которого пропорциональна количеству проходящего через него в данный период времени компонента. Сигнал ответа детектора регистрируется самописцем в виде хроматографического пика, высота и площадь которого пропорциональны соответственно мгновенной концентрации и количеству аниона в пробе.

Пробы воды и конденсата, содержащие значительные загрязнения органическими веществами и имеющие pH менее 2,5 и более 6,5, должны быть предварительно обработаны по методике, приведенной в приложении 1.

3.3. Настоящий метод позволяет определить содержание пяти

анионов в технологических водах ТЭС в диапазоне концентраций 0-100 мкг/дм^3 и 0-100 мг/дм^3.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1. Работа с хроматографом должна проводиться в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

4.2. При работе с растворами и реактивами следует выполнять требования техники безопасности в соответствии с "Правилами техники безопасности при эксплуатации теплотехнического оборудования электростанций и тепловых сетей" (М.: Энергоатомиздат, 1985).

4.3. При приготовлении и использовании стандартных растворов и элюентов следует выполнять требования техники безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 и 12.1.007-76.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА

К выполнению анализа допускаются лица, имеющие высшее или среднее специальное образование и практический опыт работы в химической лаборатории не менее трех месяцев, прошедшие специальное обучение или инструктаж.

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

6.1. Пробы воды и конденсата отбираются и транспортируются в соответствии с требованиями [1-3].

Пробы природных (поверхностных) и сточных вод отбираются и транспортируются в соответствии с требованиями [4-5].

6.2. Пробы должны маркироваться в соответствии с требованиями [6].

Подготовка пробы к анализу

6.3. В случае, если пробы воды (сырой, котловой, производственные конденсаты и т.п.) содержат органические загрязнения или имеют pH менее 2,5 или более 6,5, они должны быть обработаны в соответствии с приложением 1.

Калибровка

6.4. Для калибровки применяются стандартные растворы смеси анионов (табл. 3) в деионизированной воде.

6.5. Для приготовления запасных растворов индивидуальных анионов с концентрацией 200 мг/дм каждого используются навески соответствующих солей калия или натрия.

6.6. Для приготовления стандартной смеси №1 пяти анионов с концентрацией 40 мг/дм каждого равные количества запасных растворов смешиваются в общей емкости.

Для приготовления стандартных смесей с концентрацией 10 мг/дм^3 и 20 мг/дм^3 стандартная смесь №1, разбавляется деионизированной водой в 4 и 2 раза соответственно.

Срок хранения запасных растворов две недели, стандартные смеси готовятся в день определения.

Приготовление элюента

6.7. Для приготовления элюента используется свежеперекристаллизованный и высушенный при 120°С бифталат калия.

Концентрация бифталата калия в элюенте должна находиться в пределах 0,9-1,5 мМ (180-300 мг/дм^3).

Оптимальный состав элюента определяется в каждом конкретном случае по результатам наладочных работ.

После растворения навески бифталата калия в деионизированной воде и доведения до метки элюент должен быть отфильтрован через фильтр с диаметром пор 5-15 мкм и дегазирован.

Для дегазации под вакуумом рекомендуется использовать систему с вакуумным шкафом типа СНВС-4.5.3.4/3-41 или подобную с разрежением порядка 10^3 Па (7,5 мм рт.ст.). Возможна дегазация элюента кипячением с обратным холодильником в течение 5-10 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры в плотно закрытой емкости.

7. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. Подготовить к работе жидкостной или ионный хроматограф в соответствии с инструкциями изготовителя и наладочной организации, установить следующие условия анализа:

элюент — водный раствор бифталата калия с концентрацией 0,9-1,5 мМ (180-300 мг/дм^3);

скорость элюирования — от 1,5 до 3,0 мл/мин.

7.2. Подготовить к работе ультрафиолетовый или кондуктометрический детектор и самописец. Рабочая длина волны УФ детектора 254 нм.

После выхода хроматографа на рабочий режим ввести стандартную смесь и измерить сигнал детектора. Повторить операцию калибровки 4-5 раз с каждой стандартной смесью.

После выхода последнего интересующего пика рассчитать средние значения сигнала детектора и построить калибровочный график в координатах сигнал детектора-концентрация, который при правильном выполнении всех операций должен представлять собой прямую линию, выходящую из точки начала координат.

7.3. После калибровки в таком же установившемся режиме провести анализ исследуемых проб, измерить сигналы детектора и найти концентрации интересующих анионов по калибровочному графику.

Примечание 1. При наличии в комплекте хроматографа электронного интегратора или персональной ЭВМ процесс обработки результатов может быть значительно ускорен и упрощен.

В этом случае действия персонала обуславливаются инструкциями к используемым средствам и программным обеспечением. 2. В ряде случаев при ежедневных рутинных анализах, как показывает практика, достаточно одной калибровочной точки — 40 мкг/дм^3.

Анализ проб с малыми концентрациями анионов

7.4. При проведении анализа проб с малыми (порядка 10-100 мкг/дм^3) концентрациями рекомендуется использовать концентрирующие устройства ионообменного типа, изготовляемые на месте, или, что более предпочтительно, устройства, серийно выпускаемые фирмой ЭЛСИКО (Москва): патроны Диапак и концентрирующие патроны Элсикон.

Патроны Элсикон монтируются в жидкостной хроматограф вместо дозирующей петли и позволяют снизить предел обнаружения анионов в 100-1000 раз. Методика проведения анализа при этом не изменяется, за исключением того, что объем пробы, пропускаемой через концентрирующий патрон, должен составлять 5-20 мл, что учитывают при расчетах.

8. РАСЧЕТЫ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

8.1. После идентификации каждого пика полученной хромотограммы стандартной смеси по его времени удерживания и измерения его сигнала детектирования, рассчитать его характеристический фактор F_i:

$$F_i = \frac{C_i^s}{R_i^s}, \qquad (1)$$

где F_i — фактор ответа детектора для каждого i-го определяемого вещества (характеристический фактор);

R_i^s — ответ детектора для каждого из стандартных растворов (в виде высоты или площади пика);

C_i^s — концентрация i-го компонента стандарта (мг/кг).

8.2. Индентифицировать каждый пик полученной хроматограммы исследуемой пробы, измерить сигнал детектора для каждого пика (по его высоте или площади пика) и рассчитать концентрацию каждого аниона

$$C_i = F_i \cdot R_i, \qquad (2)$$

где R_i — ответ детектора для каждого из детектируемых компонентов;

F_i — фактор ответа детектора для каждого из определяемых веществ (характеристический фактор);

C_i — концентрация i-го анализируемого компонента в пробе.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ АНИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ

9.1. Исследования и расчет погрешности содержания анионных примесей проводят для концентраций 0,2 и 1,0 мМ (приложение 2).

9.2. Доверительную вероятность при проведении экспериментальных исследований принимаем равной 0,9 (P = 0,9) количество наблюдений 6 (n = 6).

Оценка погрешности определения R

9.3. Определяют среднеквадратическое отклонение случайной составляющей погрешности по формуле

$$\sigma(\mathring{\Delta}) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n}(R_{i_k}^s - \overline{R}_i^s)^2}{n-1}}, \qquad (3)$$

где $R_{i_k}^s$ — k-ое значение результата наблюдений (ответ детектора — высота или площадь пика);

$\overline{R}_i^s$ — среднее значение результатов наблюдений определяется по формуле (4)

$$\overline{R}_i^s = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{N} R_{i_k}^s . \qquad (4)$$

9.4. Определяют границы, в которых с вероятностью P = 0,9 находится погрешность определения R_i^s по формуле

$$\Delta_{i_{h(l)}} = \pm t_p \cdot \sigma_{(\mathring{\Delta})}, \qquad (5)$$

где $\Delta_{i_{h(l)}}$ — верхняя (нижняя) граница погрешности;

t_p — коэффициент, зависящий от заданной вероятности и количества наблюдений; при P = 0,9 и n = 6 t_p = 1,943.

9.5. Находят границы, в которых с вероятностью P = 0,9 находится результат определения R_i^s по формулам

$$\begin{aligned} R_{i_l}^s &= \overline{R}_i^s + \Delta_{i_l} \\ R_{i_h}^s &= \overline{R}_i^s + \Delta_{i_h} \end{aligned}, \qquad (6)$$

где $R_{i_l}^s$ — нижняя граница;

$R_{i_h}^s$ — верхняя граница.

9.6. Строят графики кривых зависимости ответа детектора R (нижней и верхней границ) от концентрации стандартного раствора $R_{i_l}^s = f(C_i^s)$, $R_{i_h}^s = f(C_i^s)$. Полученные функции аппроксимируют прямыми вида $y = a + bx$. Затем находят обратные функции

$C^s_{i_l} = f^{-1}(R^s_i)$, $C^s_{i_h} = f^{-1}(R^s_i)$. Полученные уравнения представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результат определения содержания анионных примесей с доверительной вероятностью P = 0,9

Анион	Нижняя граница (наименьшее значение)	Верхняя граница (наибольшее значение)
$H_2PO_4^-$	$C_l = 1836{,}8 + 0{,}76 \cdot R$	$C_h = -1836{,}8 + 1{,}24 \cdot R$
Cl^-	$C_l = 991{,}2 + 0{,}88 \cdot R$	$C_h = -991{,}2 + 1{,}12 \cdot R$
NO_2^-	$C_l = 944{,}5 + 0{,}87 \cdot R$	$C_h = -944{,}5 + 1{,}13 \cdot R$
NO_3^-	$C_l = 596{,}7 + 0{,}89 \cdot R$	$C_h = -596{,}7 + 1{,}11 \cdot R$
SO_4^{2-}	$C_l = 952{,}6 + 0{,}77 \cdot R$	$C_h = -952{,}6 + 1{,}23 \cdot R$

Примечание. R — ответ детектора для стандартного (анализируемого) раствора.

10. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ. ФОРМЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ

10.1. В нормативно-технической документации не установлены нормы погрешности определения содержания ионных примесей в технологических потоках ТЭС методом высокоэффективной ионной хроматографии.

10.2. Результаты согласно МИ 1317-86 представляют в следующей форме:

$$C_{i_l},\ C_{i_h},\ \text{P}.$$

10.3. Результат определения содержания ионных примесей находится по алгоритму, приведенному в приложении 2.

Приложение 1
Обязательное

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ПРОБ, ИМЕЮЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И (ИЛИ) ЗНАЧЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (pH) БОЛЕЕ 6,5

1. Пробы вод (конденсаторов), загрязненных органическими соединениями и (или) имеющих pH более 6,5, должны перед анализом обрабатываться путем пропускания их через колонку, заполненную активированным углем зернением 0,2-0,6 мм и катионитом КУ-2-8 чс в Н-форме. Общий объем загрузки в колонке не должен превышать 1/4 общего объема пробы, отбираемой на анализ. При этом 1/4 общей высоты загрузки в верхней и столько же в нижней части колонки составляет активированный уголь, а 1/2 высоты загрузки в средней части — катионит КУ-2-8 чс в Н-форме.

2. При фильтровании через колонку первая и последняя трети общего объема пробы отбрасываются.

3. Периодичность регенерации катионита определяется исходя из его обменной емкости по результатам наладочных работ. Регенерация и отмывка катионита производится в отдельной емкости.

Одновременно с регенерацией катионита слои активированного угля заменяются на свежие.

Приложение 2
Справочное

АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОГРЕШНОСТИ И ГРАНИЦ ДОВЕРИТЕЛЬНОГО ИНТЕРВАЛА КОНЦЕНТРАЦИИ ИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ

1. Приготавливают растворы стандартных концентраций (для данного случая 0,2 мМ; 1,0 мМ и проводят их анализ согласно разд. 6 и 7.

2. Полученные результаты наблюдений (R_{i_k}) (ответы детектора в виде высоты или площади пика) обрабатывают в соответствии с разд. 9. Результаты наблюдений представлены в табл. 5, а результаты обработки в табл. 4.

3. Подготовку и анализ пробы проводят также в соответствии разд. 6 и 7.

4. Верхнюю (C_h) и нижнюю (C_l) границы концентрации компонента в анализируемой пробе определяют по формуле (2).

Таблица 5

Результаты экспериментальных исследований (ответы детектора R_{i_k}, для стандартных растворов C_i^s)

Концентрации стандартного раствора мМ	Результат наблюдения R_{i_k}				
	$H_2PO_4^-$	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
0,2	8906	9502	9701	8964	19506
	8635	9278	9346	8431	23128
	9002	9419	9521	8902	22807
	8716	9506	9200	8679	22151
	8811	9316	9456	8708	18762
	8749	9422	9516	8915	23562

Окончание таблицы 5

Концентрации стандартного раствора мМ	Результат наблюдения R_{i_k}				
	$H_2PO_4^-$	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
1,0	48828	50442	47455	43544	92216
	43015	46118	46690	45935	117096
	47202	48562	47716	43283	114016
	37709	43521	40752	39327	110904
	39314	45238	43896	44556	93876
	42244	45735	46118	43415	120134

Список использованной литературы

1. Правила техники безопасности при эксплуатации теплотехнического оборудования электростанций и тепловых сетей.— М.: Энергоатомиздат, 1985.
2. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации: РД 34.20.501-95. 15-е издание, переработанное и дополненное.— М.: СПО ОРГРЭС, 1996.
3. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод.— М.: Химия, 1973.
4. Унифицированные методы исследования качества вод.— М.: СЭВ, 1977.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.— М.: Химия, 1984.
6. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод.— М.: Химия, 1987.

gost.e-ecolog.ru