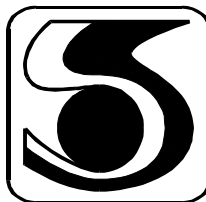


**Научно-технологическая  
компания**

***СИНТЕКО***



**МЕТОДИКА**

**КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ:  
ХЛОРИДОВ, НИТРИТОВ, НИТРАТОВ И СУЛЬФАТОВ  
В КОНДЕНСАТЕ ЭНЕРГОПРОИЗВОДЯЩИХ УСТАНОВОК.**

1995г.

## МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

вод энергопроизводящих установок на содержание неорганических анионов: хлоридов, нитритов, нитратов, сульфатов, методом ионной хроматографии.

Дата введения

Настоящая МКХА распространяется на количественный химический анализ вод энергопроизводящих установок на содержание неорганических анионов: хлоридов, нитритов, нитратов, сульфатов в диапазоне концентраций:

$\text{Cl}^-$  - 10-200 мкг/л;

$\text{NO}_2^-$  - 2-50 мкг/л;

$\text{NO}_3^-$  - 2-50 мкг/л;

$\text{SO}_4^{2-}$  - 10-200 мкг/л

и устанавливает порядок их количественного определения методом ионной хроматографии.

МКХА предназначена для лабораторий, контролирующих качество котловых, питательных вод, конденсата пара и других технологических вод ТЭЦ, АЭС.

### 1. НОРМЫ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

1.1. Предел допускаемой относительной погрешности результата измерения концентрации хлоридов, фторидов, нитратов, сульфатов и фосфатов при доверительной вероятности 0.95 составляет  $\pm 10\%$  во всех диапазонах измеряемых концентраций. Нормы точности измерений настоящей МКХА соответствуют ГОСТ 27.384-87.

### 2. СУЩНОСТЬ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЙ

Выполнение измерений содержания анионов хлоридов, нитритов, нитратов, сульфатов - проводят методом ионной хроматографии.

Метод объединяет ионообменную хроматографию, включающую последовательное подключение двух колонок, с кондуктометрическим детектированием.

В основу ионной хроматографии положено концентрирование анализируемых анионов на ионообменной (концентрирующей) колонке, затем ионообменное разделение ионов на разделительной колонке с последующим подавлением фонового сигнала элюента на подавительной ионообменной колонке. Ионообменные колонки заполняют неподвижными фазами с высокой проницаемостью, содержащими в своей структуре ионогенные группы, способные к реакции обмена (Рис. 1.)

Рисунок 1.а

Схема хроматографической установки для анализа анионов (режим концентрирования).

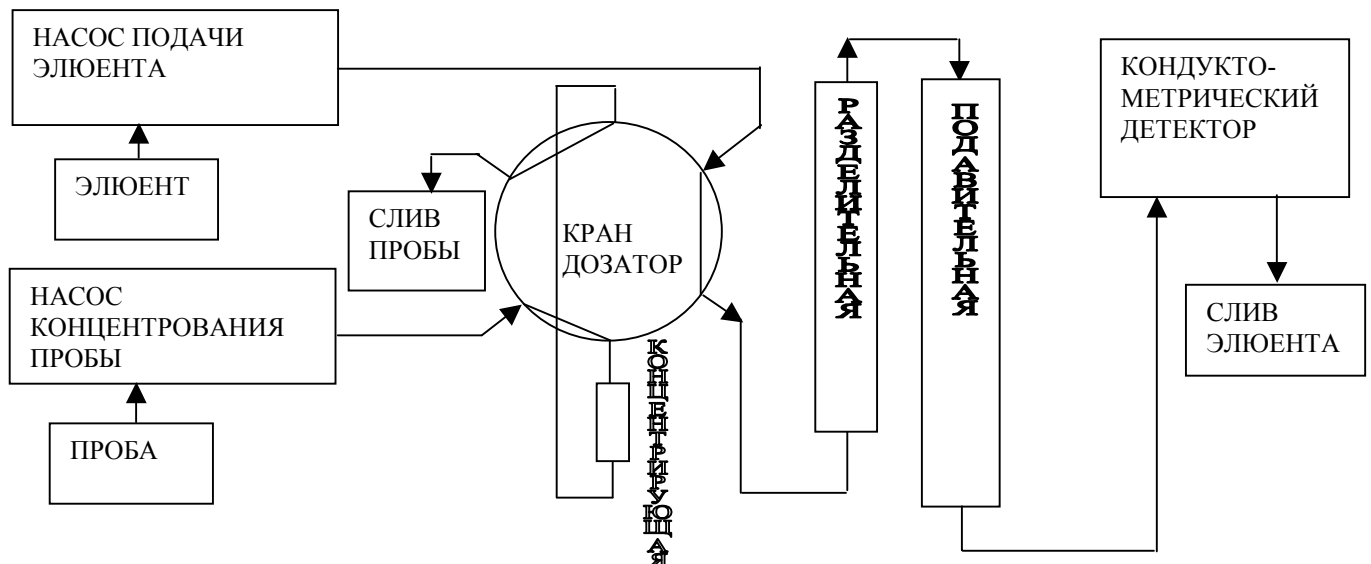
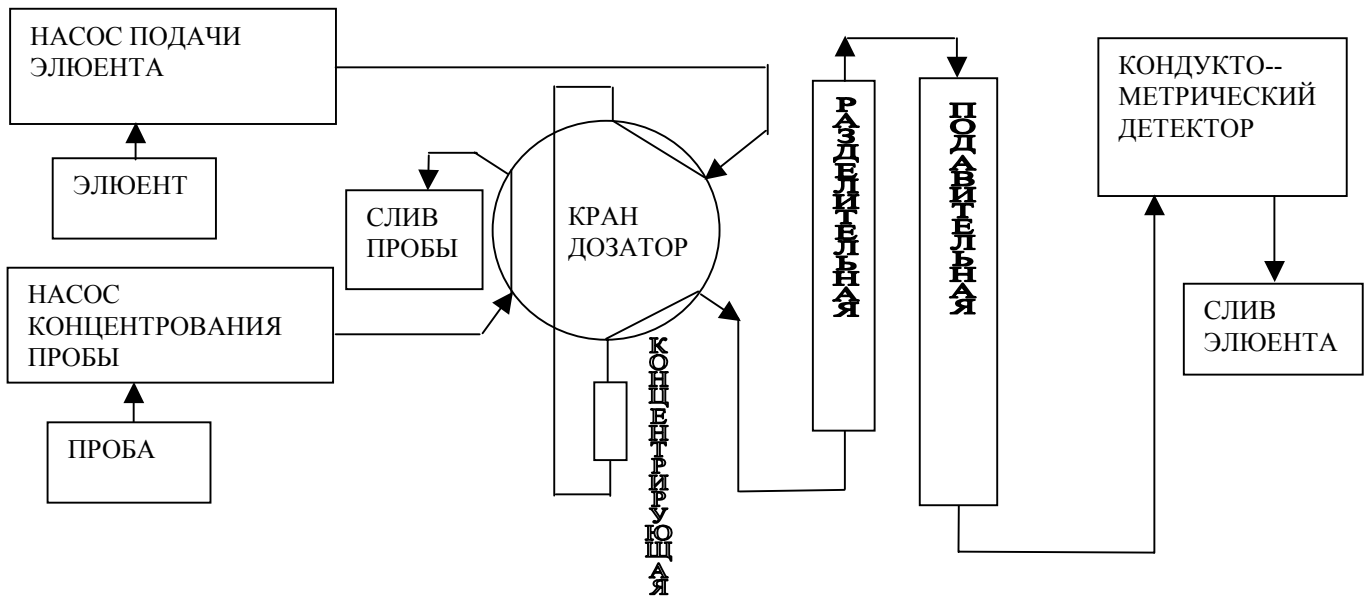


Рис 1.6

Схема хроматографической установки для анализа анионов (режим анализа).



На рисунке 1а изображена схема гидравлических линий во время концентрирования пробы. Проба с помощью насоса проба прокачивается через концентрирующую колонку, при этом все анионы из пробы адсорбируются на ионообменном сорбенте концентрирующей колонки.

Для дозирования пробы в хроматограф поворачивают кран дозатор в положение анализ (рис. 1б). Анионы пробы вымываются из концентрирующей колонки на разделительную потоком элюента. Анионы проходят через разделительную колонку с разными скоростями в зависимости от своей природы, и в результате выходят из колонки в разное время.

Подавительная колонка необходима для снижения электропроводности элюента и увеличения чувствительности детектора. В подавительной колонке происходит ионный обмен – ионы натрия из подвижной фазы адсорбируются на поверхности катионообменной смолы, вытесняя в раствор ионы водорода. Ионы водорода соединяются с карбонатными остатками элюента и в результате образуется угольная кислота. За счет этих реакций электропроводность подвижной фазы значительно понижается. Подавительная колонка отравляется ионами натрия в процессе работы и поэтому периодически регенерируется раствором азотной кислоты.

### 3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

#### 3.1. Средства измерений

- 3.1.1. Жидкостный ионный хроматограф Цвет-3006М, ТУ 5Е1.550.186, либо любой другой ионный хроматограф с аналогичными метрологическими характеристиками.
- 3.1.2. Весы лабораторные ВЛР-200 г, второго класса точности, ТУ 25-06.1315-80.
- 3.1.3. Термометр, тип ТМ-6 по ГОСТ 112.
- 3.1.4. Барометр aneroid, тип БАММ1, цена деления 0.1 кПа, ТУ 25-11.1513-79.

#### 3.2. Вспомогательные устройства

- 3.2.1. Насос вакуумный типа ВМ-461М.
- 3.2.2. Шкаф сушильный лабораторный типа СМОЛ = 3,5.3,51 3113 по ТУ 16-531.639.
- 3.2.3. Колбы мерные исполнения 2, вместимостью 100 и 1000 мл, 2 класса точности по ГОСТ 1770-74.
- 3.2.4. Пипетки исполнения 3, 2 класса точности вместимостью 2, 5, 10, 25, 50, 100 мл по ГОСТ 20.292-74.
- 3.2.5. Воронка стеклянная В-36-50 по ГОСТ 2.3932-90Е.
- 3.2.6. Воронка фильтрующая исполнения ВФ-1-32 ПОР-40-ТХС по ГОСТ 25336-82.

### 3.3. Реактивы и материалы.

- 3.3.1. Калий хлористый, хч, по ГОСТ 4234-77.
- 3.3.2. Натрий азотистокислый, хч, по ГОСТ 4463-76.
- 3.3.3. Натрий азотнокислый, хч, по ГОСТ 4168-79.
- 3.3.4. Натрий сернокислый, хч, по ГОСТ 4166-76.
- 3.3.5. Натрий углекислый кислый, хч, по ГОСТ 4201-79.
- 3.3.6. Натрий углекислый, хч, по ГОСТ 83-79.
- 3.3.7. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-75.
- 3.3.8. Колонка концентрирующая, 6х20 мм, заполненная сорбентом ХИКС-1, ТУ 15116 ЭССР 485.
- 3.3.9. Колонка разделительная, 6х50 мм, заполненная сорбентом КанК-Аст ВТУ 881202-89.
- 3.3.10. Колонка подавительная, заполненная сорбентом КРС-8п ТУ 6-09-10-151-79.
- 3.3.11. Кислота азотная, хч, по ГОСТ 4461-77.

## 4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении методики необходимо соблюдать правила техники безопасности, указанные в ТО на хроматограф, а также правила безопасной работы с вакуум-насосами и “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 средне-техническое специальное образование и опыт работы в химической лаборатории с ионными хроматографами.

Оператор должен быть знаком с устройством хроматографа, операциями, проводимыми при выполнении измерений и обработке результатов.

## 6. УСЛОВИЯ АНАЛИЗА ПРОБ

6.1. При выполнении анализа проб должны быть соблюдены следующие условия:

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

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

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

6.2. Режим проведения анализа проб

Элюирующая система в двухколоночном варианте (с компенсацией электропроводящего фона элюента).

Температура колонок - комнатная.

Расход элюента - 1-2 см<sup>3</sup>/мин.

Концентрация элюента - 1,8-2,5 мМ/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 2,2-3,0 мМ/л NaHCO<sub>3</sub>.

Множитель шкалы на БИЭ-03 -х32, х16.

Объем вводимой пробы – 10-20 мл.

Время выполнения анализа - 30 мин.

Ориентировочные времена удерживания:

хлорид - 7 мин;

нитрит - 12 мин;

сульфат - 25 мин;

нитрат - 18мин;

Отклонения времен удерживания от перечисленных при конкретной реализации могут составлять 20 %.

## 7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

### 7.1. Подготовка пробы.

Пробы воды не должны содержать видимых глазом взвешенных частиц. Если в пробе наблюдается взвесь, пробу необходимо профильтровать через бумажный фильтр “синяя лента”.

Проба воды, анализируемая на содержание анионов, сначала вводится неразбавленной. Если пики зашкаливают (множитель шкалы  $\times 32$ ), пробу разбавляют в 10 раз. Для этого воду в количестве 10 мл отбирают пипеткой на 10 мл и переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и вновь анализируют. Соответственно результаты измерений должны быть разделены умножены на 10.

Если амплитуда анализируемых пиков менее 5 % шкалы при множителе шкалы  $\times 16$ , то отбирают 100 мл анализируемой воды и упаривают в стакане до 10 мл. Результаты измерений должны быть разделены на 10.

7.2. Приготовление растворов реактивов необходимых концентраций, используемых в анализе.

#### 7.2.1. Приготовление раствора элюента гидрокарбонат/карбонат натрия.

Приготовление растворов гидрокарбонат/карбонат натрия проводят объемно-весовым методом. Для приготовления раствора элюента концентрацией 0.0024 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 0.003 М  $\text{NaHCO}_3$  на лабораторных весах готовят навески 1 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 1г  $\text{NaHCO}_3$ , растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 мл. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой.

Перед работой полученный элюент разбавляют в 4 раза дистиллированной водой.

#### 7.2.2. Приготовление раствора для регенерации подавительной колонки.

Регенерацию подавительных колонок проводят 0.2 М раствором  $\text{HNO}_3$ . Для приготовления регенерирующего раствора необходимо 16 мл концентрированной кислоты ( $d=1.42 \text{ г/см}^3$ ) разбавить до 1 л дистиллированной водой.

Перед началом работы все растворы обязательно фильтруют через фильтрующую воронку.

Для обеспечения нормальной работы прибора все используемые растворы должны быть дегазированы при помощи вакуумного насоса. С этой целью каждый приготовленный раствор помещают в толстостенную посуду с узким горлом (например, тара из-под реактивов), закрывают резиновой пробкой с вставленной в нее металлической трубкой и подсоединяют к вакуум-насосу. Дегазирование считают достаточным, когда прекращается выделение из раствора мелких пузырьков и начинается выделение крупных (примерно 5-10 мин). Следить за пузырьками нужно, осторожно приоткрывая плотную ткань, в которую обязательно должна быть обернута откачиваемая емкость.

### 7.3. Подготовка средств измерений к анализу.

#### 7.3.1. Подготовка измерительной аппаратуры.

Установку и включение хроматографа осуществляют в соответствии со схемой рисунка 1 и инструкциями по эксплуатации хроматографа.

#### 7.3.1. Регенерация подавительной колонок.

Регенерацию подавительной колонки производят следующим образом. Через колонку прокачивают 50 мл раствора 0.2 н  $\text{HNO}_3$  с расходом 2 мл/мин. Затем колонку промывают 100 мл дистиллированной воды с расходом 3 мл/мин. Регенерация производится через 6-8 часов непрерывной работы насоса.

#### 7.3.3. Приготовление градуировочных растворов.

Условия приготовления градуировочных растворов:

температура окружающего воздуха

$20 \pm 5^\circ\text{C}$

атмосферное давление

86-106 кПа

Относительная влажность воздуха 36-60%.

Для приготовления градуировочных растворов используют стандартные образцы хлоридов, нитритов, сульфатов, нитратов с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>. Для приготовления запасных растворов индивидуальных анионов с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup> берут 5 мл каждого стандартного образца и разводят в колбе на 50 мл деионизованной водой.

Для приготовления стандартной смеси №1 четырех анионов с концентрацией хлорида и сульфата – 200 мкг/дм<sup>3</sup> и нитрита и нитрата – 40 мкг/дм<sup>3</sup> берут по 1 мл хлорида и сульфата и по 0.2 мл нитрита и нитрата, вводят в колбу на 500 мл и доводят до метки деионизованной водой.

Для приготовления стандартной смеси №2 с концентрацией хлорида и сульфата – 100 мкг/дм<sup>3</sup>, нитрита и нитрата – 20 мкг/дм<sup>3</sup> берут 250 мл смеси №1, вносят в колбу на 500 мл и доводят до метки деионизованной водой.

Для приготовления стандартной смеси №3 с концентрацией хлорида и сульфата – 50 мкг/дм<sup>3</sup>, нитрита и нитрата – 10 мкг/дм<sup>3</sup> берут 250 мл смеси №2, вносят в колбу на 500 мл и доводят до метки деионизованной водой.

На каждой колбе должны быть указаны: номер градуировочного раствора, концентрация анионов и дата приготовления.

## 8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ.

8.1. Устанавливают режимные параметры по п.6.2., включают хроматограф, задают параметры обработки хроматограмм на компьютере. После выхода хроматографа на режим (стабильная нулевая линия) переводят кран-дозатор в положение отбор пробы и прокачивают через концентрирующую колонку 10-20 мл градуировочного раствора (объем пробы измеряют мерным цилиндром). Сконцентрированные на колонке анионы дозируют в хроматограф поворотом крана-дозатора в положение анализ одновременно запускают компьютерную обработку хроматограмм. После выхода на хроматограмме последнего пика (сульфат-ион) анализ заканчивают. Значения времен удерживания, высот и площадей для каждого определяемого компонента автоматически запоминаются в памяти компьютера.

Градуировочный раствор анализируют в начале рабочего дня. По двум параллельным анализам градуировочного раствора рассчитывают коэффициент К по формуле 1 (расчет производится автоматически с помощью компьютера). После расчета градуировочного коэффициента К для каждого анализируемого аниона вводят в хроматограф анализируемую пробу.

Для сокращения общего времени анализа рекомендуется сразу после дозирования первой пробы промыть коммуникации концентрирующего насоса следующей пробой (15мл на максимальном расходе). После этого кран дозатор переводят в положение «отбор пробы» и начинают концентрирование пробы со скоростью потока 2-3 мл/мин (для максимальной сходимости результатов анализов рекомендуется проводить концентрирование проб всегда с одной и той же скоростью).

### 8.2. Обработка результатов измерений.

Расчет градуировочного коэффициента К для каждого анализируемого аниона проводят по формуле

$$K = Y_3/X_3 \quad (1)$$

$Y_3$  -высота анализируемого аниона в градуировочном растворе (средняя из двух параллельных значений);

$X_3$  - концентрация анализируемого аниона в градуировочном растворе, мкг/л.

Для расчета концентрации анионов в анализируемой пробе в формулу (2) подставляют значения высот пиков соответствующего аниона в анализируемой пробе

$$X = Y/K \quad (2)$$

где  $Y$  - высота пика соответствующего аниона в анализируемой пробе;

$K$  - градуировочный коэффициент из формулы 1.

Все расчеты концентраций и градуировочных коэффициентов рассчитываются автоматически компьютерной программой по описанным выше формулам (метод абсолютной градуировки). Результаты анализов хранятся в компьютерной базе данных.

### 9. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ

Настоящая МКХА предусматривает проведение периодического контроля случайной погрешности анализов, стабильности колонки и контроля правильности градуировки.

9.1. Для периодического контроля случайной погрешности анализов ежедневно обрабатывают результаты двух параллельных анализов контрольной смеси №3. Для расчета используют значения выходных сигналов, найденные для определения градуировочного коэффициента.

Относительное максимальное расхождение двух найденных значений сигналов

$$2 \cdot \frac{Y_2 - Y_1}{Y_1 + Y_2} \quad (3)$$

не должно превышать 0.1 ни для одного из пяти определяемых компонентов. Результаты оформляют в виде табл.3.

Если полученное относительное расхождение значений больше 0.1, следует проверить правильность заданных параметров эксперимента и исправность хроматографа.

9.2. Контроль правильности.

Периодичность контроля - не реже одного раза в неделю.

Контроль правильности проводят методом “введено-найденно” путем сравнения результатов измерений введенных известных концентраций с градуировочными значениями.

Указанное сравнение проводят для каждого определяемого компонента. Для этого выполняют анализ градуировочной смеси №2. Анализ выполняют дважды, значения сигналов усредняют и по найденным средним значениям сигналов, используя градуировочный коэффициент определяют найденное значение концентрации  $C_{\text{найд}}$ . при отсутствии систематической погрешности найденные значения ( $C_{\text{найд}}$ ) должны быть равны введенным ( $C_{\text{атт}}$ ), т.е. выполняется неравенство:

$$(C_{\text{найд}} - C_{\text{атт}})/C_{\text{атт}} < 0.19 \quad (4)$$

Выполнение неравенства для всех пяти анионов подтверждает правильность анализа.

9.3. Контроль стабильности проводится 1 раз в 2 недели. Для контроля стабильности разделительной колонки по данным эксперимента проведенного в п.9.1., по любому из двух параллельных анализов, рассчитывают степень разделения R для каждой пары соседних компонентов по формуле

$$R_{S_{1,2}} = \frac{t_2 - t_1}{\mu_1 + \mu_2} \quad (5)$$

где  $t_1, t_2$  - времена удерживания компонентов 1 и 2;

$\mu_1, \mu_2$  - полуширина пиков 1 и 2, определяемая по формулам:

$$\mu_1 = 0,939 \frac{S_1}{h_1} \quad \mu_2 = 0,939 \frac{S_2}{h_2}$$

где  $h_1, h_2, S_1, S_2$  - высоты и площади пиков компонентов 1 и 2.

Найденные значения степени разделения должны быть не меньше 1,5.

Запись результатов оформляют в виде таблицы 5.

Таблица 5

Дата:

Проверка стабильности разделительной колонки

Анион	Время выхода, сек	Высота	Площадь	Полуширина	Степень разделения
хлорид					
нитрит					
нитрат					
сульфат					

Вывод: \_\_\_\_\_