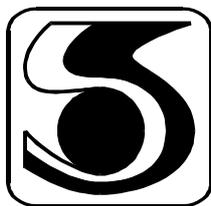


*Научно-технологическая
компания*

СИНТЕКО



М Е Т О Д И К А

**ПО ОБНАРУЖЕНИЮ, ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ
КРЕМНЕЕВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОБАХ ВОДЫ ЭНЕРГНОПРОИЗВОДЯЩИХ
УСТАНОВОК МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.**

ДЗЕРЖИНСК 1998г.

Методика предназначена для определения содержания кремниевой кислоты в пробах технологических вод ТЭС и других водных растворах подобного химического состава.

Диапазон определяемых концентраций составляет от 1 ррв.

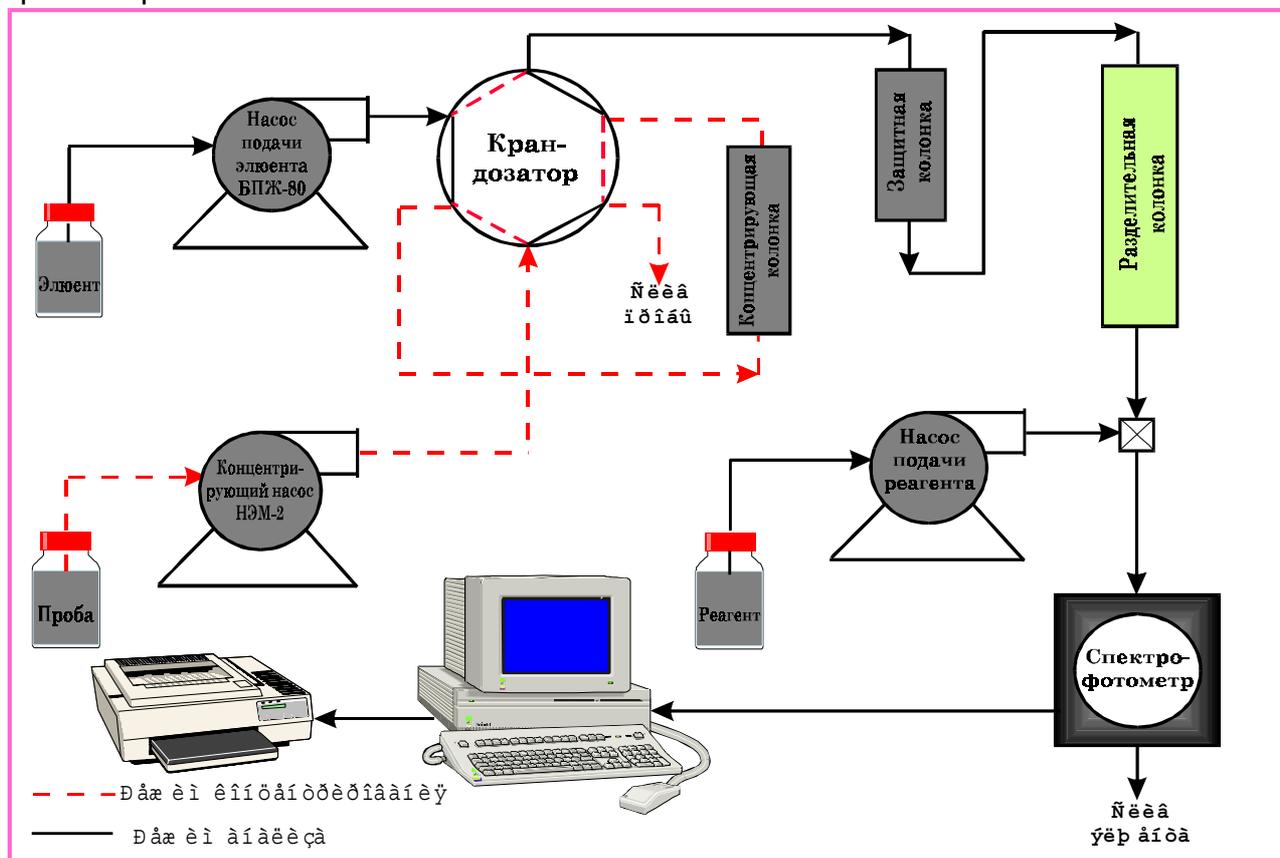
Время, необходимое для выполнения одного определения, составляет 15 мин. При каждом анализе следует выполнять не менее двух параллельных определений.

1. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ

Значение относительного среднего квадратичного отклонения Sr составляет для кремневой 0,12 при концентрации катионов в смеси $> 1 \text{ ppb}$ (мкг/дм^3). Доверительная вероятность $P=0,95$.

2. МЕТОД АНАЛИЗА

Общая схема анализа выглядит следующим образом: на рисунке 1 представлена схема хроматографической установки для анализа кремниевой кислоты с предконцентрированием. Анализируемую пробу, не имеющую механических примесей, в том числе - частиц гидроокисей, пропускают через концентрирующую колонку ионного хроматографа. После этого пропускают поток элюента через концентрирующую и разделяющую колонки хроматографа, элюат смешивается с потоком реагента и окрашенный комплекс аниона кремниевой кислоты проходит через спектрофотометрический детектор. Измерение оптической плотности комплексов проводят при длине волны 410 нм. Сигналы с датчика регистрируются на компьютере 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 (3x20мм) и разделительная (6x20 мм) заполненные анионообменным сорбентом низкой емкости типа ХИКС-1 или КАНК-Аст.

3.1.3. Устройство подачи реагента БПР-01 (НТК «СИНТЕКС» г.Дзержинск.)

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 фильтрования 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. Метасиликат натрия девятиводный, Na₂SiO₃ 9H₂O.

3.3.3. Молибдат натрия двух водный, Na₂MoO₄ 2H₂O

3.3.4. Кислота азотная

3.3.5. Додецилсульфат натрия,

3.3.6. Кислота борная

3.3.7. Гидрооксид натрия

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

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

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 хромато-

графа 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. Приготовление растворов.

7.2.1. Приготовление раствора послеколоночного реагента.

4,84 г $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 900 мл деионизованной воды. Медленно добавляют 12,5 мл концентрированной азотной кислоты (15,9N) и тщательно перемешивают. Медленно добавляют 10мл раствора додецил сульфата (15% г/мл) и окончательно доводят объем до 1000 мл деионизованной водой.

7.2.2. Приготовление раствора элюента.

7.2.3. Приготовление концентрированного стандартного раствора кремневой кислоты.

4,73 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 900 мл деионизованной воды и затем доводят до 1000 мл деионизованной водой.

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, колонки, краны и соединительные капилляры.

7.2.3. Устанавливают на спектрофотометрическом блоке СФ-01 длину волны 410 нм.

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 со скоростью $1,0 \text{ см}^3/\text{мин}$, регистрируя уровень фона и шумы. 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, желательно - новым, и не использоваться для других целей.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Выполнение холостых опытов. Чтобы избежать искажения результатов определения катионов из-за присутствия их в реактивах, необходимо ежедневно перед 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 см^3 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 см^3). В дальнейшем желательно отбирать пробы в одни и те же емкости согласно их первоначальной маркировке.

Раствор пробы не должен содержать механических частиц и мутности.

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 см^3 раствора со скоростью $4 \text{ см}^3/\text{мин}$ для промывки шланга и капилляров от предыдущего раствора. Прокачиваемый объем измеряют мерным цилиндром вместимостью 25 см^3 , который ставят под капилляр «слив пробы». Затем кран-дозатор переводят в положение «отбор пробы» и прокачивают анализируемый раствор (25 см^3) через концентрирующую колонку со скоростью $3,0 \text{ см}^3/\text{мин}$., измеряя прокаченный объем мерной колбой вместимостью 25 см^3 , 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, анион кремневой кислоты разделяется с несорбируемым компонентом и смешиваясь в тройнике и реакторе с раствором реагента, образует окрашенный комплекс. Компьютер записывает сигналы, поступающие со спектрофотометрического детектора. Образец хроматограммы на рис.2. Время удерживания кремневой кислоты ориентировочно составляет 4 мин.

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

8.4. Расчет концентраций катионов в пробе.

Концентрации катионов рассчитывают по формуле:

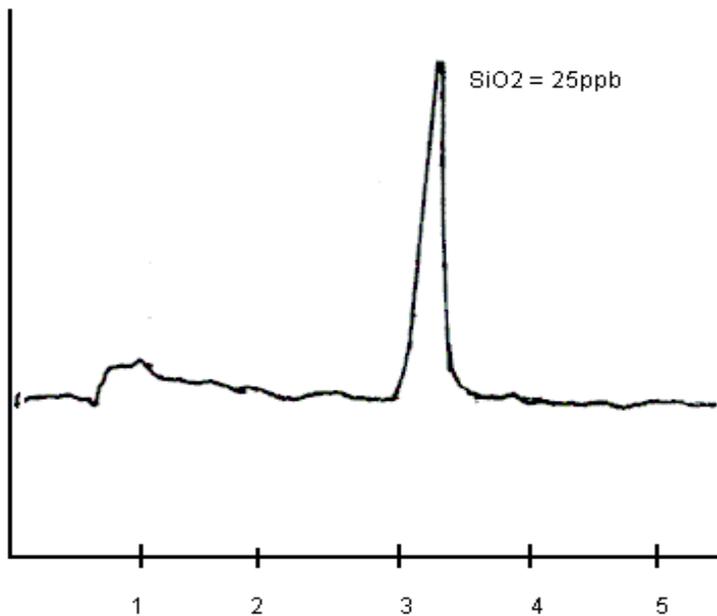
$$C_{кат} = \frac{C_{см} \cdot (A_{кат} - A_{х.о.})}{(A_{см} - A_{х.о.})}$$

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

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

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

$A_{х.о.}$ - 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.