

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-20-24

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ С КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

© Владимир Сергеевич Гурский, Елена Юрьевна Харитоновна

Научно-исследовательский технологический институт им. А. П. Александрова, г. Сосновый Бор, Россия; e-mail: gurskyvs@yandex.ru

Статья поступила 13 февраля 2018 г. Поступила после доработки 6 июня 2018 г. Принята к публикации 10 сентября 2018 г.

Описано проточно-инжекционное определение борной кислоты с кондуктометрическим детектированием в технологических средах первого контура атомных электростанций с водо-водяными энергетическими реакторами. Метод заключается в периодическом дозировании фиксированного объема пробы в поток раствора маннита. В результате образования анионного комплекса борной кислоты с маннитом и эквивалентного количества ионов гидроксония электропроводность раствора резко увеличивается, что и регистрирует кондуктометрический детектор. Гидравлическая и измерительная схемы анализатора реализованы с использованием стандартного ионохроматографического оборудования. Установлено, что в диапазоне концентраций аналита 1 – 16 г/л корректирующие добавки гидроксидов аммония и калия не оказывают мешающего влияния на результаты анализа. Для устранения мешающего влияния корректирующих добавок в области малых концентраций борной кислоты (0,2 – 1,0 г/л) предложено использовать доннановский диализ через катионообменную мембрану. Найдены оптимальные условия проведения анализа, определены метрологические характеристики. При концентрации борной кислоты 0,2 г/л стандартное отклонение не превышает 2 %.

Ключевые слова: проточно-инжекционный анализ; борная кислота; теплоноситель; АЭС.

FLOW-INJECTION DETERMINATION OF BORIC ACID CONCENTRATION WITH CONDUCTOMETRIC DETECTION

© Vladimir S. Gursky, Elena Yu. Kharitonova

Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor, Russia; e-mail: gurskyvs@yandex.ru

Received February 13, 2018. Revised June 6, 2018. Accepted September 10, 2018.

The flow-injection determination of boric acid with conductometric detection in technological environments of the primary circuit of WWER-type nuclear power plant is described. The method consists in periodical dosing a fixed sample volume into the flow of the mannitol solution. As a result of the formation of an anionic boric acid complex with mannitol and equivalent amount of hydroxonium ions, results in an abrupt increase in the electrical conductivity, which is recorded by a conductometric detector. The hydraulic and measuring circuits of the analyzer are implemented using standard ionochromatographic equipment. It is shown that in the concentration range of the analyte 1 – 16 g/liter, the correcting additives of ammonium and potassium hydroxides do not interfere with the results of the analysis. To eliminate the interfering effect of correcting additives at low concentrations of boric acid (0.2 – 1.0 g/liter) we propose to use a Donnan dialysis through a cation exchange membrane. Optimal conditions of the analysis are specified and the metrological characteristics are determined. At a concentration of boric acid of 0.2 g/liter, the standard deviation does not exceed 2%.

Keywords: flow-injection analysis; boric acid; heat-transfer fluid; coolant; NPP

На атомных электростанциях (АЭС) с водо-водяными энергетическими реакторами (ВВЭР) для мягкого регулирования реактивности реактора в теплоноситель первого контура вводят борную кислоту. Ее концентрация в течение топливной кампании может изменяться в диапазоне от 0,5 до 16,0 г/дм³. В целях уменьшения коррозионной

активности теплоносителя первого контура в качестве нейтрализующего кислотность агента для корректировки значения pH в отечественных реакторах вводят гидроксид калия, содержание которого определяется концентрацией борной кислоты в текущий период эксплуатации реактора и может достигать 30 мг/дм³. Для подавления ра-

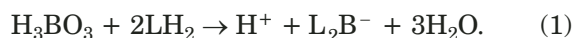
диолиза воды в теплоноситель первого контура на отечественных станциях дополнительно вводят аммиак, концентрацию которого поддерживают на уровне не менее 3 – 5 мг/дм³.

Для определения борной кислоты в период эксплуатации реактора в настоящее время используется методика алкаиметрического титрования в присутствии маннита, в том числе и с потенциометрическим детектированием конечной точки титрования. Помимо необходимости проведения достаточно большого количества манипуляций с радиоактивной пробой, подобную методику крайне сложно реализовать в составе системы автоматизированного химического контроля (АХК), которая предусмотрена в строящихся АЭС нового поколения.

В настоящей работе изучены возможности и выбраны условия определения борной кислоты методом проточно-инжекционного анализа с кондуктометрическим детектированием для использования как в составе лабораторных, так и автоматизированных систем контроля на АЭС.

Оборудование и реактивы. Для реализации схемы анализа использовали элементы ионного хроматографа «Стайер» (ЗАО «Аквилон», Россия): хроматографический насос серии 2, кондуктометрический детектор CD-510, 6-портовый двухходовой кран-дозатор Reodyne 7710. В экспериментах варьировали объем вводимой пробы от 1,0 до 1400 мкл. Длина проточной линии между выходом пробы из крана переключателя и детектором менялась и составляла от 0,2 до 3,5 м. Для сбора и обработки информации, получаемой от кондуктометрического детектора, использовали программное обеспечение «МультиХром». Растворы маннита и борной кислоты готовили из реактивов квалификации хч и деионизованной воды (деионизатор Д-301, ЗАО «Аквилон»).

Обсуждение результатов. Борная кислота является слабой кислотой ($K_a = 6,4 \cdot 10^{-10}$), в результате чего ее прямое титрование щелочью в обычных условиях невозможно. На практике используют способность борной кислоты образовывать в присутствии полиолов (LH₂ — маннит, сорбит и др.) стабильный анионный комплекс в соответствии со схемой:



Реакция борной кислоты с маннитом в растворах протекает количественно с образованием достаточно сильной кислоты. На этом основан метод алкаиметрического титрования, используемый для определения борной кислоты.

Одним из вариантов детектирования образующихся в результате реакции кислот является метод прямой кондуктометрии. Принципиальная

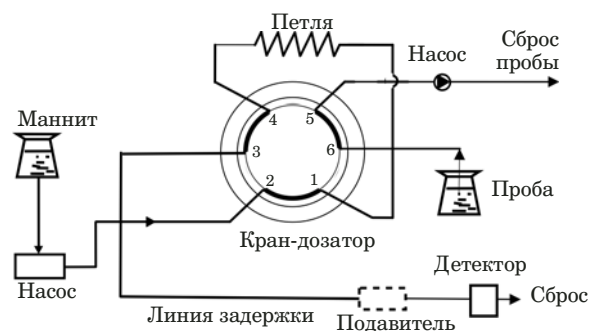


Рис. 1. Гидравлическая схема проточно-инжекционного анализатора

возможность кондуктометрического детектирования в потоке выделяющихся по реакции (1) ионов гидроксония была продемонстрирована в работе [1]. Подобное решение было реализовано для определения микроконцентраций борной кислоты в высокочистых средах электронной промышленности [2, 3]. Учитывая, что на АЭС широко используется ионная хроматография, макет проточно-инжекционного анализатора борной кислоты был изготовлен с использованием стандартных элементов ионного хроматографа (рис. 1). Раствор маннита хроматографическим насосом с постоянной скоростью подавали на кондуктометрический детектор, регистрирующий электропроводность протекающего раствора с использованием программно-аппаратного комплекса «МультиХром». Периодически в поток маннита с помощью хроматографического крана-дозатора вводили фиксированный объем пробы, содержащей борную кислоту. В результате образования анионного комплекса L_2B^- и эквивалентного количества ионов гидроксония электропроводность раствора резко увеличивается, что и регистрирует кондуктометрический детектор. В большинстве случаев организации проточно-инжекционного анализа в поток анализируемой пробы вводят реагент. В данном случае в качестве реагента выступает раствор маннита, в поток которого вводят анализируемую пробу. Поток раствора маннита обеспечивает доставку введенной в него пробы к детектору.

На рис. 2 приведен типичный вид сигналов, регистрируемых кондуктометрическим детектором при введении в поток раствора маннита проб, содержащих борную кислоту. Так, при большом объеме пробы (400 мкл) наблюдается «двойной» пик (см. рис. 1, а), обусловленный протеканием реакции маннита с борной кислотой на границах контакта раствора маннита с пробой. Уменьшение объема (см. рис. 1, б) приводит к исчезновению двойного пика, что свидетельствует о протекании реакции маннита с борной кислотой во всем объеме пробы. Это связано

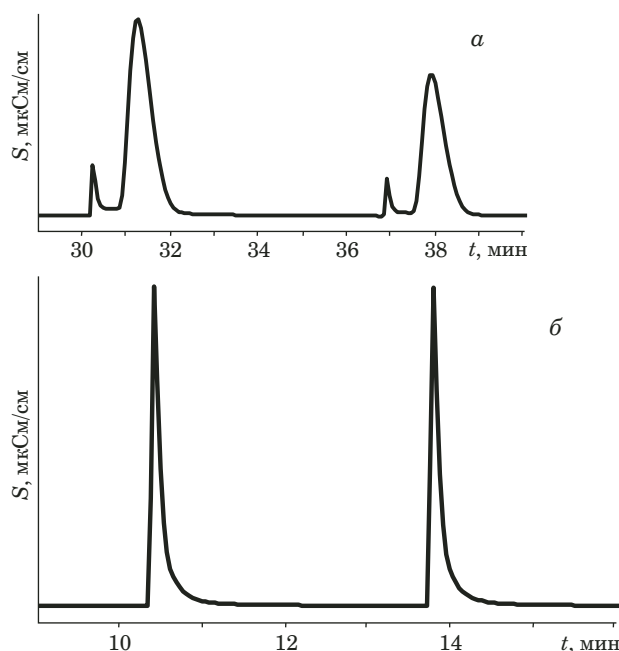


Рис. 2. Вид сигналов, регистрируемых кондуктометрическим детектором при введении в поток раствора маннита проб различного объема, содержащих борную кислоту: *а* — 400 мкл; *б* — 1 мкл

с тем, что взаимодействие маннита с борной кислотой происходит в результате их взаимной диффузии на границах раздела раствор маннита/проба. При использовании для доставки пробы к детектору хроматографического капилляра диаметром 0,5 мм протяженность зоны пробы даже при ее объеме 1 мкл составляет около 12 мм, что в отсутствие перемешивания существенно увеличивает время полного взаимодействия компонентов. Ускорение взаимодействия аналита с раствором маннита может быть обеспечено использованием смесителя потоков, увеличением протяженности или сечения линии задержки (линии между дозирующей петлей и кондуктометрическим детектором). Во всех этих случаях наблюдается уменьшение высот пиков в результате их размывания в смесителе потоков или во время доставки пробы от петли до детектора.

На основании проведенных исследований было установлено, что с учетом требования минимизации объема наносимой радиоактивной пробы приемлемая чувствительность для определения борной кислоты в диапазоне концентраций 0,2 – 16,0 г/дм³, может быть реализована в следующих условиях: концентрация раствора маннита — 0,3 моль/дм³, расход раствора маннита — 1,0 см³/мин, протяженность линии задержки — 50 см (капилляр внутренним диаметром 0,5 мм), объем вводимой пробы — 1,3 мкл. На рис. 3 приведены зависимости высот пиков борной кислоты от ее концентрации при выбранных условиях проведения анализа.

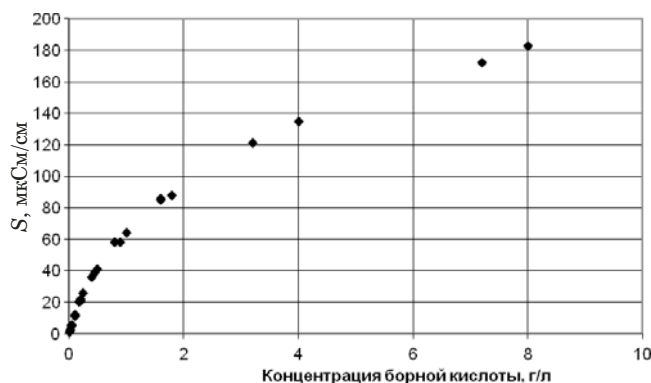


Рис. 3. Зависимость отклика детектора от концентрации борной кислоты

Видно, что зависимость отклика детектора от концентрации борной кислоты в исследованном диапазоне нелинейна. Установлено, что нелинейный характер зависимости аналитического сигнала от концентрации борной кислоты определяется собственными (нелинейными) характеристиками кондуктометрического детектора в области измеряемых значений электропроводности. При проведении экспериментов в настоящей работе использовали возможность программно-аппаратного комплекса «МультиХром» осуществлять обработку данных с применением нелинейной калибровки.

Кроме ионов H^+ , высвобождаемых в поток в результате реакции (1), на величину сигнала детектора могут оказывать влияние ионы калия и аммония, используемые в качестве корректирующих добавок в первом контуре. Для оценки влияния корректирующих добавок на определение борной кислоты были проведены эксперименты с модельными растворами, имитирующими состав теплоносителя первого контура. Для этого в одинаковых условиях были построены концентрационные зависимости отклика детектора для борной кислоты в водном растворе и на фоне 0,165 мг/л NaCl, 28 мг/л КОН и 35 мг/л NH_4OH . Состав фона выбран исходя из допустимых норм ведения водно-химического режима первого контура: содержание хлорид-ионов — не более 0,1 мг/л; суммарное содержание ионов щелочных металлов ($K + Li + Na$) — не более 0,5 ммоль/л, содержание аммиака — от 5 до 100 мг/л. Результаты экспериментов приведены на рис. 4.

Как видно из рисунка, при концентрации борной кислоты менее 1,0 г/л наблюдается существенное влияние корректирующих добавок на величину отклика детектора. При больших концентрациях борной кислоты влияние состава среды становится незначительным.

Традиционный подход к устранению мешающего влияния катионных примесей при про-

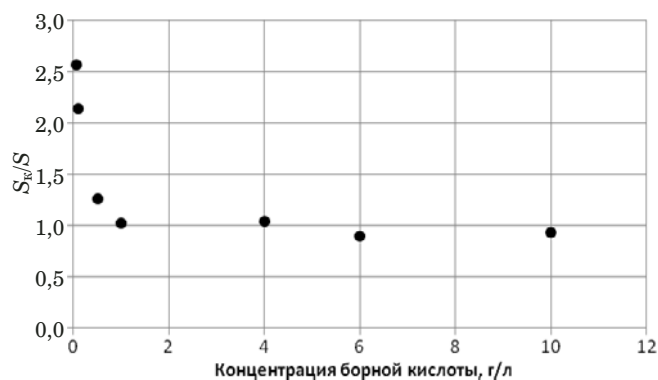


Рис. 4. Зависимость отношения отклика детектора в растворах борной кислоты с корректирующими добавками (S_K) и без добавок (S) от концентрации борной кислоты

точно-инжекционным определении борной кислоты заключается в проведении предварительной пробоподготовки — фильтрации пробы через картридж с катионообменной смолой в H^+ -форме для удаления катионов [4]. В случае анализа радиоактивных проб такой подход имеет существенные недостатки. При проведении лабораторного анализа манипуляции с пробой ведут к увеличению дозовых нагрузок персонала. При работе в режиме on-line возникает необходимость периодической замены картриджей с катионообменной смолой, устанавливаемых перед кондуктометрическим детектором.

Для устранения мешающего влияния катионного состава среды в настоящей работе был использован процесс доннановского диализа — непрерывного ионного обмена в системе раствор аналита/катионообменная мембрана/регенерирующий раствор. В подобных устройствах внутри катионообменного капилляра протекает раствор аналита, а с внешней стороны капилляр контактирует с раствором кислоты — так называемым регенерирующим раствором. В такой системе протекает процесс непрерывного ионного обмена катионов элюата на ионы гидроксония внешнего раствора. Преимущество процесса заключается в возможности его проведения в непрерывном режиме. Для реализации метода использовали устройство подавления АМП-01, описанное в работе [5] и выпускаемое ЗАО «Аквилон» в качестве блока подавления фоновой проводимости элюента при проведении ионохроматографического анионного анализа. Устройство представляет собой капиллярную трубку, выполненную из катионообменного материала, заполненную катионообменной смолой и помещенную в раствор серной кислоты с концентрацией 50 ммоль/л. Это устройство устанавливают в гидравлической линии перед кондуктометрическим детектором. В результате непрерывного ионного обмена в системе анализируемый рас-

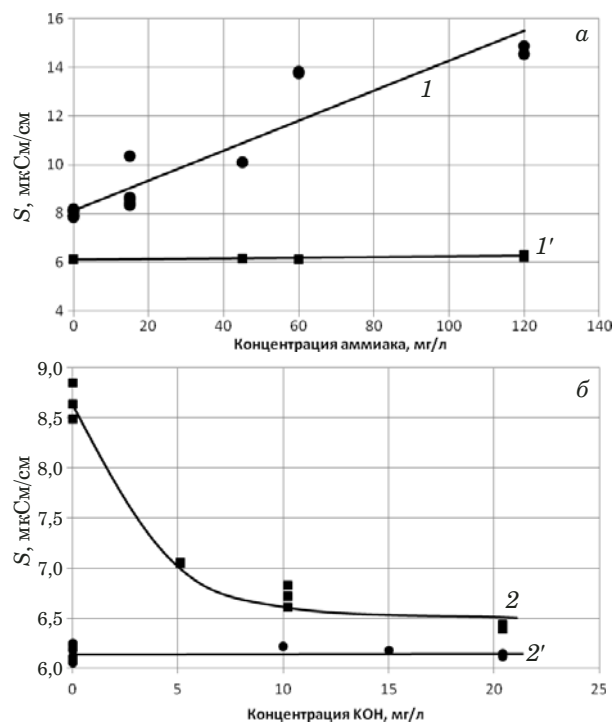


Рис. 5. Зависимость отклика детектора от содержания корректирующих добавок ионов аммония (а) и калия (б) при концентрации борной кислоты 0,200 г/л: кривые 1', 2' — отклик детектора при введении в линию перед детектором системы подавления

твор/мембрана/регенерирующий раствор катионные формы элементов, находящиеся в пробе, обмениваются на эквивалентное количество ионов водорода регенерирующего раствора.

На рис. 5 приведены зависимости высот пиков аналита от содержания в пробе ионов аммония и калия для растворов с концентрацией борной кислоты 0,2 г/дм³.

Видно, что в области малых концентраций борной кислоты с ростом содержания ионов аммония наблюдается увеличение отклика детектора (кривая 1), а рост содержания калия приводит к снижению отклика детектора (кривая 2). Вероятнее всего, это связано с достаточно сложными ионными равновесиями в теплоносителе первого контура [6] из-за больших различий в степени диссоциации корректирующих добавок (гидроксидов калия и аммония). Введение в линию анализа непрерывной системы удаления катионных компонентов устраняет мешающее влияние ионов аммония и калия на определение борной кислоты (кривые 1', 2' соответственно).

Представленные результаты подтверждают, что введение в гидравлическую линию устройства для непрерывного доннановского диализа приводит к полному устранению влияния катионных компонентов, входящих в состав теплоносителя, на кондуктометрическое определение борной кислоты.

Как показали эксперименты, наибольшее влияние корректирующие добавки оказывают на определение борной кислоты на уровне нижней границы ее определяемых концентраций. Статистическая обработка результатов анализа проб с постоянным содержанием борной кислоты 0,200 г/л и изменением количества корректирующих добавок (см. рис. 5) показала, что при включении в гидравлическую линию системы подавления стандартное отклонение не превышает 0,004 г/л.

Для диапазона концентраций борной кислоты 2 – 15 г/л, в котором влияние корректирующих добавок незначимо, получены следующие характеристики погрешности ее определения ($n = 2$; $P = 0,95$): показатель точности — 7 %, показатель повторяемости — 2 %, показатель воспроизводимости — 3 %, предел повторяемости — 5 %.

Таким образом, предложен метод проточно-инжекционного определения борной кислоты в технологических средах АЭС. Достоинством предлагаемого метода является возможность его использования как в лабораторных условиях, так и в автоматизированных системах химического контроля теплоносителя первого контура АЭС с ВВЭР в режиме on-line. При концентрациях борной кислоты в технологических средах менее 1 г/л в гидравлическую линию анализатора следует устанавливать устройство подавления проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крохин О. В., Пирогов А. В., Обрезков О. Н., Шпигун О. А. Проточно-инжекционное определение борной кислоты / Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 5. С. 768 – 770.
2. Sangita D., Kumar B., Malti P. K. Determination of Boron by Flow Injection Analysis Using a Conductivity Detector / Anal. Chem. 1999. Vol. 71. P. 2552 – 2553.
3. Ananthanarayanan R., Sahoo P., Murali N. Digital conductometry for determination of boron in light water and heavy water at trace levels. / Indian J. Chem. Technol. 2012. Vol. 19(4). P. 278 – 288.
4. Тяпков В. Ф., Шарафутдинов Р. Б. Состояние, основные проблемы и направления совершенствования водно-химического режима АЭС / Вест. Госатомнадзора России. 2003. № 4. С. 8 – 19.
5. Гурский В. С., Воронина Н. В., Тимофеев С. В. Применение капиллярного подавителя в двухколоночной анионной хроматографии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1996. Т. 62. № 5. С. 15 – 18.
6. Шарафутдинов Р. Б., Харитонов Н. Л. Расчетная оценка величины удельной электропроводимости охлажденных проб теплоносителя первого контура АЭС с ВВЭР / Ядерная и радиационная безопасность. 2014. № 1(71). С. 1 – 8.
1. Krokhin O. V., Pirogov A. V., Obrezkov O. N., Shpigun O. A. Flow-injection determination of boric acid / Zh. Anal. Khimii. 1992. Vol. 47. N 5. P. 768 – 770 [in Russian].
2. Sangita D., Kumar B., Malti P. K. Determination of Boron by Flow Injection Analysis Using a Conductivity Detector / Anal. Chem. 1999. Vol. 71. P. 2552 – 2553.
3. Ananthanarayanan R., Sahoo P., Murali N. Digital conductometry for determination of boron in light water and heavy water at trace levels. / Indian J. Chem. Technol. 2012. Vol. 19(4). P. 278 – 288.
4. Tyapkov V. F., Sharafutdinov R. B. Current state, main problems and directions of improvement of water-chemical mode of nuclear power plants / Vestn. Gosatomnadz. Rossii. 2003. N 4. P. 8 – 19 [in Russian].
5. Gursky V. S., Voronina N. V., Timofeev S. V. Application of capillary suppressor in a two-column anion chromatography / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 1996. Vol. 62. N 5. P. 15 – 18.
6. Sharafutdinov R. B., Kharitonova N. L. Estimation of specific conductivity of cooled samples of the primary coolant of NPP with WWER / Yadern. Radiats. Bezopasn. 2014. N 1(71). P. 1 – 8 [in Russian].