

УДК 543.544.5.068.7

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ ИОННОГО СОСТАВА РАДИОАКТИВНЫХ ВОДНЫХ СРЕД

© В. С. Гурский¹, А. А. Приданцев², Е. Ю. Харитонов¹, Ю. В. Цапко¹

Статья поступила 31 марта 2015 г.

Приведены результаты опытно-промышленной эксплуатации измерительного канала, изготовленного на базе отечественного ионного хроматографа «Стайер» и предназначенного для контроля радиоактивных технологических сред ядерной энергетики в режиме on-line. Описаны особенности структуры хроматографа, отличающие его от существующих аналогов. Установлены метрологические характеристики методик определения катионного и анионного состава радиоактивных водных технологических сред, предложены области применения разработанного ионного хроматографа.

Ключевые слова: ионная хроматография; радиоактивные среды; катионный и анионный анализ on-line.

Особенностью аналитического контроля на АЭС является необходимость проведения анализа радиоактивных сред. При этом одна из важнейших задач, стоящих перед разработчиками аналитических средств контроля, — снижение дозовых нагрузок на персонал при проведении анализа. В этом плане достаточно интересным представляется использование

ионохроматографического метода анализа в режиме on-line. Основной целью, достигаемой в этом случае, является повышение надежности результатов определения микроконцентраций ионов за счет полного устранения трудоемких ручных операций пробоотбора и пробоподготовки [1]. Фактически это приводит к снижению времени контакта персонала с радиоактивной пробой и, следовательно, к снижению дозовых нагрузок.

На российских АЭС ионохроматографический анализ в настоящее время в основном осуществля-

¹ Научно-исследовательский технологический институт им. А. П. Александрова, г. Сосновый Бор, Россия; e-mail: foton@niti.ru

² ЗАО «Аквилон», Москва, Россия; e-mail: akvilon@akvilon.su

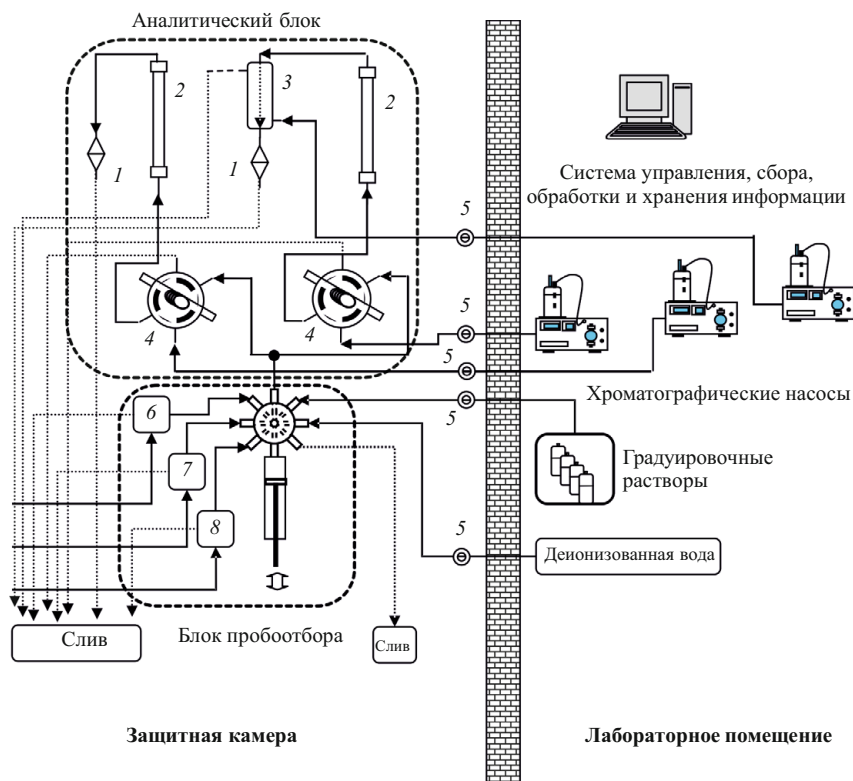


Рис. 1. Структурная и гидравлическая схема ионохроматографической системы дистанционного контроля радиоактивных водных сред

ют пробоотборным методом с использованием лабораторных приборов. Основная причина — отсутствие соответствующего отечественного on-line оборудования и крайне высокая стоимость как самих импортных ионохроматографических анализаторов (15 – 25 млн руб.), так и их обслуживания. Еще одной немаловажной причиной повсеместного использования лабораторного контроля является неподготовленность большинства отечественных АЭС ранних проектов для использования ионных хроматографов в режиме on-line. Для такого использования необходима коммутация всех требуемых пробоотборных линий в одном помещении, что во многих случаях не было предусмотрено на стадии проектирования.

Ионные хроматографы для анализа на пробоотборных линиях высокочистых водных сред в настоящее время выпускают компании Dionex [2] и Metrohm [3]. При существенных различиях составных элементов таких хроматографов они имеют схожую моноблочную структуру, в состав которой, помимо стандартных ионохроматографических модулей, входят системы отбора проб и пробоподготовки.

Предлагаемые решения успешно используют для анализа высокочистых сред в электронной промышленности, атомной и тепловой энергетике. Применение таких систем в атомной энергетике решает в первую очередь задачи аналитического контроля высокочистых нерадиоактивных сред, в том числе технологических сред второго контура АЭС с водо-водяными

энергетическими реакторами (ВВЭР), а также контроля систем водоподготовки и подпитки контуров. При работе с радиоактивными средами предлагается снабжать существующие on-line анализаторы системами обеспечения локализации радиоактивных загрязнений, в том числе специальными поддонами для сбора возможных протечек радиоактивных сред, дополнительной защиты гидравлических линий хроматографа и т.д. При этом в предлагаемых стандартных on-line анализаторах не учитывается одно из основных на сегодняшний день требований химического анализа радиоактивных сред — снижение дозовых нагрузок на персонал как при проведении анализа, так и в процессе технического обслуживания оборудования.

Для оперативного контроля параметров водно-химического режима наземного стендового комплекса транспортной ядерной энергетической установки был разработан и изготовлен экспериментальный измерительный канал на базе ионного хроматографа «Стайер А», обеспечивающий анализ радиоактивных водных сред на катионы и анионы в условиях защитной камеры в on-line режиме.

В этом измерительном канале реализован принципиально иной подход к организации структуры анализатора (рис. 1).

Все элементы жидкостного тракта хроматографа, контактирующие с радиоактивной средой, сконструированы в едином герметичном боксе из нержавеющей стали (аналитический модуль) и установлены в помещении ограниченного доступа (защитной камере). К этим элементам относятся кондуктометрические детекторы 1, аналитические колонки 2, автоматические краны-переключатели потоков 3, система подавления фоновой проводимости элюента 4. Корпус аналитического модуля с внутренней стороны дополнительно защищен свинцовой оболочкой для защиты электронных компонентов от возможного воздействия источников ионизирующего излучения.

Остальные элементы — хроматографические насосы, блоки питания, емкости с растворами, компьютер — расположены в обычном лабораторном помещении. Гидравлические линии, соединяющие элементы ионного хроматографа, находящиеся в разных помещениях (расстояние до 20 м), выполнены из трубок с внутренним диаметром 0,5 мм (материалы — ПEEK, тефлон). На трубках установлены шаровые клапаны 5, предотвращающие возможность попадания радиоактивных сред из защитной камеры в лабораторное помещение. Использование подводных трубок с внутренним диаметром 0,5 мм приводило к незначитель-

ному (не более 5 атм. изб.) увеличению давления в гидравлических линиях хроматографа.

Такой подход к реализации автоматизированной схемы анализа радиоактивных сред является наиболее адекватным решаемой задаче. При проведении анализа устраняется опасность радиационного облучения персонала, при этом сохраняется постоянный безопасный доступ оператора ко многим элементам ионохроматографической системы, что существенно повышает надежность функционирования оборудования в целом.

Блок пробоотбора, как и аналитический модуль, размещен в защитной камере и разработан с использованием шприцевого модуля типа PSD 8 (Hamilton). Последний представляет собой высокоточный шприцевой насос, скомпонованный с 8-портовым автоматическим краном-переключателем потоков, что обеспечивает возможность коммутации потоков нескольких гидравлических линий 6–8. Такая система позволяет осуществлять ионохроматографический анализ в автоматизированном режиме в полном объеме — промывку линий водой, ввод в хроматограф градуировочных растворов, анализ трех независимых потоков. Использование кранов-переключателей с большим числом портов позволяет увеличить число анализируемых потоков.

При выборе методического обеспечения ионохроматографического анализа одним из основных критериев являлось максимальное уменьшение числа элементов, входящих в аналитический модуль с ограниченным доступом. Так, были выбраны схемы анализа на катионы и анионы с прямым вводом проб большого объема. В результате удалось исключить из аналитического модуля концентрирующие колонки и насосы для концентрирования. Для анализа на катионы была принята схема без подавления фоновой проводимости элюента. Отсутствие системы подавления при сохранении требуемых показателей точности определения катионов позволило уменьшить число элементов ионохроматографического тракта, контактирующих

Таблица 1. Условия выполнения анализа

Параметр	Анионы	Катионы
Аналитическая колонка	ICSepAN2, 250 × 4,6 мм (Transgenomic, USA)	IC YS-50 125 × 4,6 мм (Shodex, USA)
Элюент	15 мМ NaOH	4 мМ метансульфо- новая кислота
Скорость потока, см ³ /мин	1,2	1,2
Объем нанесения, мкл	1000	400
Подавление	АМП-01 (15 мМ H ₂ SO ₄)	—
Аналиты, ppb	фторид — 40 хлорид — 6 нитрат — 480 сульфат — 32	натрий — 21 аммоний — 6900 калий — 105 магний — 19 кальций — 39

с радиоактивными средами. Выбранные условия хроматографического разделения приведены в табл. 1.

Данные комплексных испытаний, в рамках которых предусматривалось сравнение результатов определения несколькими независимыми методами, приведены в табл. 2: представлены результаты определения катионного и анионного состава технологических водных сред ядерных энергетических установок (ЯЭУ), полученные с использованием on-line измерительного ионохроматографического канала в защитной камере (ИХ ЗК) и стандартных лабораторных инструментальных методов анализа — ионной хроматографии (ИХ), фотоколориметрии (ФМ), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). В табл. 2 приведены также результаты определения анионов и катионов в контрольных образцах, используемых для внешнего контроля качества измерений (в скобках указаны заданные значения концентрации аналитов в контрольных образцах). Видно, что наблюдается удовлетворительная сходимость результатов анализа, полученных различными методами.

Таблица 2. Результаты определения состава технологических водных сред ЯЭУ и образцов внешнего контроля качества измерений с использованием ионохроматографической системы в защитной камере и различными лабораторными методами ($n = 3$; $P = 0,95$)

Проба	Метод анализа	Концентрация определяемого компонента, мкг/дм ³							
		F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Контрольные образцы:									
анионов	ИХ ЗК	20 ± 2 (20)	19 ± 1 (20)	7 ± 2 (8)	7 ± 1 (8)	30 ± 2 (30)	900 ± 200 (2000)	16 ± 2 (18)	19 ± 2 (18)
катионов		—	—	—	—	—		—	
Технологическая среда ЯЭУ	ИХ ЗК	9,0 ± 1	5,0 ± 1,5	9,0 ± 2	38 ± 4	9,0 ± 2	4800 ± 120	64 ± 9	6 ± 3
	ИХ	8,0 ± 1,5	5,5 ± 2	7,0 ± 2	39 ± 3	9,0 ± 2	—	—	—
	ФМ	—	—	—	—	—	4700 ± 50	—	—
	ИСП-АЭС	—	—	—	—	—	—	54 ± 4	5 ± 2
Вода первичного заполнения	ИХ ЗК	20 ± 2	3 ± 1,5	< 0,5	10 ± 1	45 ± 1	45 ± 1,5	95 ± 5	13 ± 2
	ИХ	19 ± 1,5	4 ± 1	< 0,5	11 ± 2	50 ± 2	—	—	—
	ФМ	—	—	—	—	—	< 100	—	—
	ИСП-АЭС	—	—	—	—	—	—	104 ± 6	16 ± 1

Таблица 3. Диапазон определяемых концентраций и показатели точности методики on-line анализа высоко радиоактивных проб с использованием ионохроматографической системы

Ион	Диапазон измерения, ppb	Показатель точности $\pm \delta, \%$
Фториды, хлориды, нитраты, нитриты, сульфаты, оксалаты	от 0,5 до 2 вкл.	49
	св. 2 до 100 вкл.	35
	св. 100 до 500 вкл.	25
Натрий, калий, кальций, магний	от 5 до 20 вкл.	50
	св. 20 до 100 вкл.	40
Аммоний	от 100 до 1000 вкл.	25
	св. 1000 до 5000 вкл.	15

Хроматограммы анализа пробы водной технологической среды на анионы и катионы приведены на рис. 2.

По итогам опытно-промышленных испытаний были аттестованы методики измерений, обеспечивающие определение аналитов в анионных и катионных формах в диапазоне их концентраций и с погрешностями, приведенными в табл. 3. Показатели точности

удовлетворяют требованиям, предъявляемым при проведении испытаний стендовой установки.

Результаты эксплуатации показали, что разработанная ионохроматографическая система может быть использована для анализа радиоактивных проб на предприятиях ядерной энергетики, в том числе и для контроля нормируемых показателей качества теплоносителя первого контура АЭС с ВВЭР. Актуальным также оказывается использование измерительной системы для контроля жидких радиоактивных отходов на специализированных предприятиях атомной отрасли, где при переработке отходов требуется количественная информация об ионном составе технологических водных сред. В отличие от традиционных анализаторов, предлагаемых зарубежными фирмами, значительная часть оборудования разработанного ионного хроматографа находится в свободном доступе и может обслуживаться без дополнительного облучения персонала.

Очевидно, что с учетом современного уровня развития высокоселективных сорбентов для ионохрома-

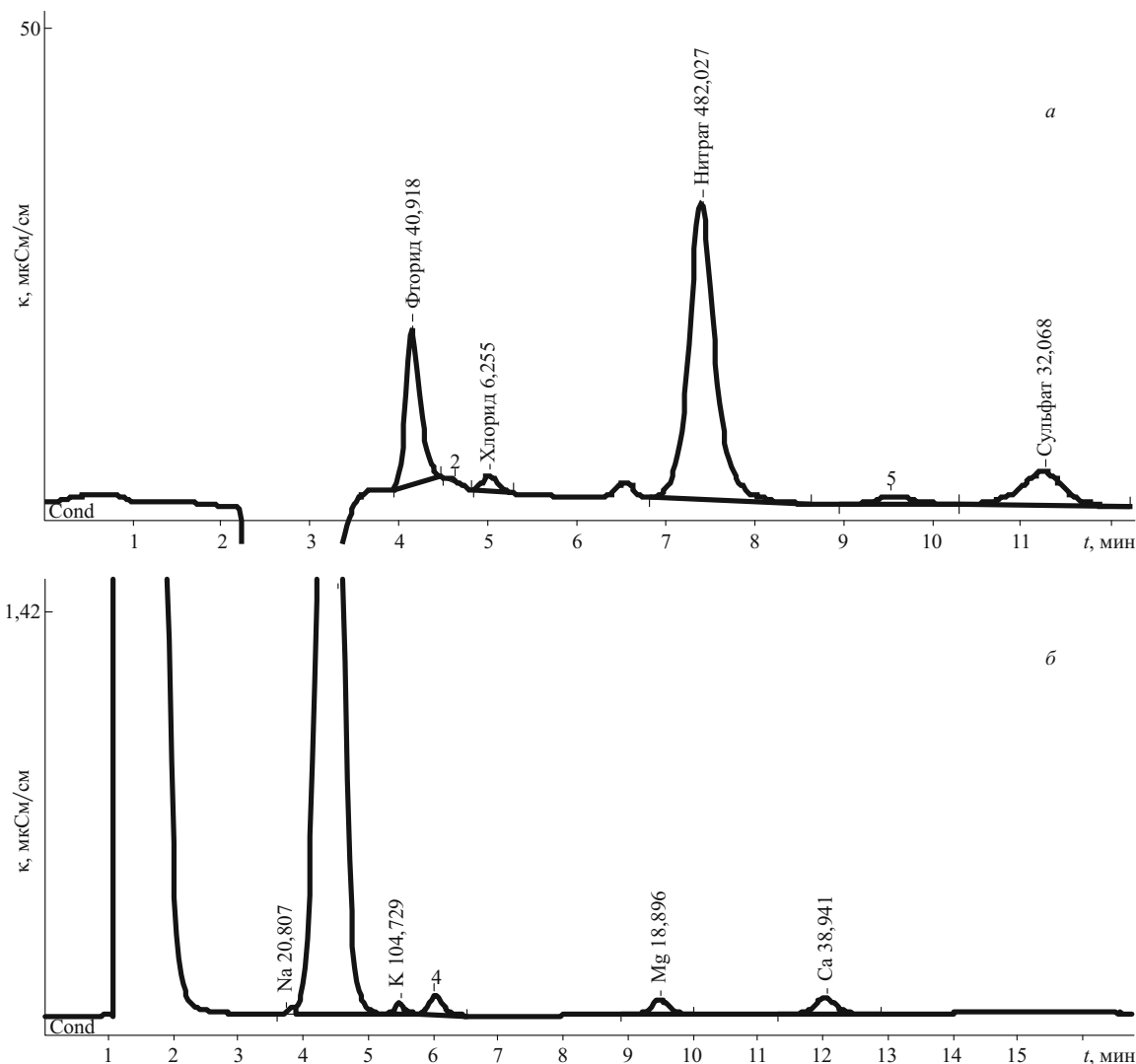


Рис. 2. Хроматограммы анализа водной технологической среды на анионы (*а*) и катионы (*б*) в режиме on-line

тографического разделения и высокочувствительных средств детектирования возможно решение практически любой задачи контроля радиоактивных сред, который в настоящее время осуществляется на АЭС альтернативными методами (путем определения продуктов коррозии, борной кислоты, гидразина).

Несомненным достоинством разработанной системы является и то, что она может быть использована для проведения анализа радиоактивных проб непосредственно в лаборатории. При этом аналитический блок может располагаться на значительном удалении (до 20 м) от рабочего места оператора анализа, например, в отдельном боксе (вытяжном шкафу) спецвентиляции. Оператору достаточно разместить анализируемые пробы непосредственно у аналитического блока. Все остальные операции осуществляются дистанционно, в результате чего до минимума снижается время контакта персонала с радиоактивными пробами.

Таким образом, предложена оригинальная схема ионохроматографического определения ионного состава радиоактивных технологических водных сред в режиме on-line, разработана специализированная система анализа водных сред на катионы и анионы. С целью обеспечения химико-технологического контроля разработаны и аттестованы методики определения анионного и катионного состава водных технологических сред стендовой ядерной энергетической

установки. Опытные-промышленные испытания анализатора показали правильность заложенных технических решений и широкие возможности предложенного подхода при проведении автоматизированного анализа высокорadioактивных сред на АЭС и других объектах атомной энергетики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олиферова Л. А., Статкус М. А., Цизин Г. И., Ван Д., Золотов Ю. А. Проточные сорбционно-жидкостно-хроматографические методы анализа / Журн. аналит. химии. 2006. Т. 60. № 5. С. 454 – 480.
2. Integral Process Analyzers for IC. Online IC solutions for process monitoring. URL: <http://www.dionex.com/en-us/products/process-analytical/integral-ic/lp-72887.html> (дата обращения 30.03.2015).
3. 940 Professional IC Vario system. Modular high-performance system for ion chromatography. URL: <http://www.metrohm.com/en/products/ion-chromatography/940-professional-ic-vario> (дата обращения 30.03.2015).

REFERENCES

1. Olyferova L. A., Statkus M. A., Tsizin G. I., Van D., Zolotov Yu. A. Protochnye sorbtsionno-zhidkostno-khromatograficheskie metody analiza [On-line Sorption-Liquid-Chromatographic Methods of Analysis] / Zh. Anal. Khimii. 2006. V. 60. N 5. P. 454 – 480 [in Russian].
2. Integral Process Analyzers for IC. Online IC solutions for process monitoring. URL: <http://www.dionex.com/en-us/products/process-analytical/integral-ic/lp-72887.html> (30.03.2015).
3. 940 Professional IC Vario system. Modular high-performance system for ion chromatography. URL: <http://www.metrohm.com/en/products/ion-chromatography/940-professional-ic-vario> (30.03.2015).