

УДК 543.544.5.068.7

Совершенствование ионохроматографического анализа технологических сред ЯЭУ

Л. Н. Москвин^{1,2}, В. С. Гурский¹

¹ ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова»,
г. Сосновый Бор Ленинградской области, Россия

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии»,
Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

В сообщении представлен краткий обзор развития в НИТИ метода ионной хроматографии применительно к анализу технологических водных сред ядерных энергетических установок, в том числе атомных электростанций.

Ключевые слова: анализ водных сред, ионная хроматография, ядерные энергетические установки.

UDC 543.544.5.068.7

Development of ion chromatography method for analysis of coolant water in nuclear power facilities

L. N. Moskvina^{1,2}, V. S. Gursky¹

¹ FSUE Alexandrov NITI, Sosnovy Bor, Leningrad region, Russia¹

² Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
“St. Petersburg University, Institute of Chemistry”, Saint-Petersburg, Russia

Abstract

This report briefly describes how NITI researchers have developed an ion chromatography method for analyzing coolant water of nuclear power facilities including nuclear power plants.

Key words: coolant water analysis, ion chromatography, nuclear power facilities.

Ионная хроматография, как метод аналитического контроля ионных компонентов в растворах, появилась сравнительно недавно. В 1975 году вышла в свет пионерская статья Хеммиша Смолла [1]. В своей работе авторам удалось объединить высокую эффективность разделения ионных компонентов на ионообменных смолах с высокой чувствительностью их кондуктометрического детектирования. Результаты этой работы фактически произвели революцию в анионном анализе водных растворов — появилась возможность за один цикл анализа осуществлять определение всех присутствующих анионных компонентов. Этот новый метод анализа авторы назвали ионной хроматографией. В этом же году в США только что созданная компания Dionex стала выпускать ионные хроматографы серийно. В 1978 году, когда доходы от продаж нового аналитического прибора превысили 1 млн. долларов, в компании было создано подразделение ионной хроматографии, которое переросло в основное направление деятельности компании. В декабре 2010 года компания Thermo Fisher Scientific объявила о приобретении Dionex за 2.1 млрд. долларов. В настоящее время Dionex — ведущий мировой производитель ионных хроматографов, контролирующий более 70 % мирового производства оборудования для ионной хроматографии.

Первые сообщения о применении ионной хроматографии для анализа на тепловых электростанциях относятся к 1979 году. В это время Southern California Edison Company приобрела одну из первых моделей ионного хроматографа, который успешно использовался для идентификации и количественного определения примесей, присутствующих в системах парового цикла на всех установках компании в рамках проекта EPRI «Чистота пара». С 1983 года ионная хроматография применяется в атомной энергетике и в 90-х годах все АЭС США и Западной Европы были оснащены ионохроматографическим оборудованием.

Огромная заслуга в развитии ионной хроматографии в нашей стране принадлежит академику Юрию Александровичу Золотову. По его инициативе в начале 80-х годов была принята межотраслевая программа по созданию отечественных ионных хроматографов с привлечением ведущих специалистов кафедры аналитической химии МГУ (Шпигун Олег Алексеевич), ГЕОХИ им. Вернадского (Долгонос Анатолій Михайлович), Дзержинского ОКБА «Цвет» (Яшин Яков Иванович, Орлов Владимир Иванович). В результате уже в 1985 году были выпущены первые отечественные хроматографы «Цвет-3006». В 1991 году группе специалистов во главе с Золотовым Ю. А. была присуждена Государственная премия Российской Федерации «За развитие ионной хроматографии». История развития ионной хроматографии в России увлекательно описана в воспоминаниях Ю. А. Золотова [2], в историческом очерке Рыбаковой Е. [3].

В конце 80-х годов хроматографы «Цвет-3006» были установлены на Кольской, Нововоронежской и Балаковской АЭС. Специалистами ВНИИНМ им. А. А. Бочвара был разработан ряд методик для обеспечения ионохроматографического контроля на АЭС, в том числе для определения хлорид- и сульфат-ионов в технологических средах первого и второго контуров АЭС с ВВЭР [4]. Недостаточно высокая надежность работы этих хроматографов, связанная с техническим несовершенством их элементов (насосы высокого давления, аналитические колонки, подавительные колонки и т. д.) требовали высококвалифицированного обслуживающего персонала и вызвали определенный скептицизм среди персонала станций относительно возможности эффективного использования ионной хроматографии на АЭС. Первое время на отечественных АЭС к ионной хроматографии относились как к методу анализа, использование которого в производственных условиях крайне затруднительно.

В ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова» первый ионный хроматограф «Biorad» появился в 1986 году по инициативе Леонида Николаевича Москвина, возглавлявшего отдел химико-технологических и материаловедческих исследований. С этого момента в НИТИ началась планомерная исследовательская работа по оценке возможностей ионной хроматографии для аналитического контроля высокочистых технологических сред ядерных энергетических установок. Опыт работ отдела в области электромембранных методов разделения и концентрирования [5] способствовал появлению ряда идей, которые позволили найти пути совершенствования техники анализа. Это касается применения новых методов концентрирования в ионной хроматографии [6], вспомогательных систем для обеспечения ионохроматографического анализа [7, 8], а также новых методических подходов к проведению ионохроматографического анализа в области микроконцентраций [9].

Полученные результаты позволили предложить современное методическое обеспечение анализа с применением новых отечественных разработок, в частности, с применением современных разделительных колонок, мембранных систем подавления фоновой проводимости, программного обеспечения сбора и обработки хроматографической информации. В начале 90-х годов в НИТИ появились ионные хроматографы отечественного производства — «Цвет 3006М». Оснащение аналитической лаборатории ионными хроматографами позволило обеспечить ионохроматографический контроль технологических водных сред стендовых уста-

новок института.

Так как в этот период интенсивно велся поиск направлений использования потенциала оборонных предприятий в гражданской тематике, естественным было попробовать применить накопленный НИТИ опыт аналитического контроля в атомной энергетике. На первом этапе работ нами было предложено дооснастить ионные хроматографы «Цвет-3006» современным программным обеспечением, мембранными системами подавления фоновой проводимости и высокоэффективными аналитическими колонками. Эти планы были одобрены концерном «Росэнергоатом», и в результате их реализации в НИТИ сотрудниками отдела были модернизированы ионные хроматографы «Цвет-3006» на Калининской, Кольской, Курской, Балаковской и Нововоронежской АЭС.

Для популяризации ионной хроматографии по инициативе НИТИ в июне 1995 года в Сосновом Бору был проведен семинар «Применение ионной хроматографии в атомной энергетике» для специалистов АЭС с приглашением специалистов ведущей ионохроматографической фирмы Dionex.

В 1997 году по техническому заданию НИТИ фирмой «Аквилон» (Москва) был изготовлен специализированный ионный хроматограф «Стайер А» для анализа высокочистых сред АЭС. Разработка этой модели хроматографа проводилась с учетом анализа имевшегося к этому моменту опыта эксплуатации на АЭС ионных хроматографов «Цвет-3006», а также с учетом собственных разработок НИТИ и фирмы «Аквилон».

Проведенные в НИТИ испытания нового хроматографа подтвердили его высокую надежность и, после внесения в Госреестр средств измерений Российской Федерации, хроматограф был рекомендован для использования на атомных электростанциях. Первые ионные хроматографы «Стайер А» были установлены на Ленинградской АЭС. В дальнейшем ими были оснащены все российские АЭС, а также ряд АЭС Украины (Южно-Украинская, Ровенская, Хмельницкая). Успех внедрения отечественного ионохроматографического оборудования на АЭС во многом определялся наличием их технического сопровождения со стороны специалистов НИТИ. Ввод в эксплуатацию первых ионных хроматографов «Стайер А» на каждой АЭС проводился сотрудниками НИТИ, прекрасно понимающими особенности анализа высокочистых технологических сред. Внедрение первых ионных хроматографов «Стайер А» на АЭС сопровождалось обязательной стажировкой в НИТИ обслуживающего персонала АЭС. Это позволяло оперативно решать все вопросы, возникавшие на начальном этапе эксплуатации новой техники.

Важнейшей частью работ по внедрению ионохроматографического анализа на объектах ядерной энергетики является разработка методического обеспечения ионохроматографического анализа. В 2001–2002 годах по заданию концерна «Росэнергоатом» в НИТИ был разработан и аттестован Сборник методик химического анализа на АЭС с ВВЭР. В этот сборник впервые вошли методики ионохроматографического анализа, разработанные специалистами отдела. Впоследствии работы по актуализации сборника были переданы ВНИИАЭС. Работы по совершенствованию методик ионохроматографического анализа и разработке новых методик по-прежнему проводились в НИТИ [10–12].

Особенностью аналитического контроля технологических сред на АЭС является необходимость, во многих случаях, проводить анализ радиоактивных сред. При этом одной из важнейших задач, стоящих перед разработчиками аналитических средств контроля, является снижение дозовых нагрузок на персонал при проведении анализа. В этом плане перспективным представлялось использование ионохроматографического метода анализа в режиме on line. Основным преимуществом анализа в режиме on line является повышение надежно-

сти результатов анализа микроконцентраций ионов за счет полного устранения трудоемких ручных операций пробоотбора и пробоподготовки. В случае анализа радиоактивных сред этот режим анализа дополнительно приводит к существенному снижению времени контакта персонала с радиоактивной пробой, и, соответственно, к снижению дозовых нагрузок.

Ионные хроматографы для анализа на пробоотборных линиях высокочистых водных сред в режиме *on line* в настоящее время выпускают фирмы Dionex и Metrohm. При существенных различиях составных элементов таких хроматографов, они имеют схожую структуру, в состав которой, помимо стандартных ионохроматографических модулей, входят два дополнительных блока — блок отбора проб и блок пробоподготовки. Использование таких систем в атомной энергетике решает, в первую очередь, задачи аналитического контроля высокочистых нерадиоактивных сред, в том числе контроля технологических сред второго контура АЭС с ВВЭР, контроля систем водоподготовки и подпитки контуров.

Для оперативного контроля параметров водно-химического режима наземных стендовых комплексов транспортных ЯЭУ совместными усилиями НИТИ и фирмы «Аквилон» был разработан и изготовлен экспериментальный измерительный канал на базе ионного хроматографа «Стайер А», обеспечивающий анионный и катионный анализ радиоактивных водных сред в условиях защитной камеры в *on line* режиме. В этом измерительном канале реализован принципиально иной подход к организации структуры анализатора [13]. Все элементы жидкостного тракта хроматографа, контактирующие с радиоактивной средой, сконструированы в едином модуле и установлены в помещении ограниченного доступа (защитной камере). К этим элементам относятся кондуктометрические детекторы, аналитические колонки, автоматические краны-переключатели потоков, системы подавления фоновой проводимости элюента. Остальные элементы — хроматографические насосы, блоки питания, емкости с растворами, компьютер — расположены в обычном лабораторном помещении.

Такой подход к реализации автоматизированной схемы анализа радиоактивных сред является наиболее адекватным решаемой задаче. При проведении анализов снимаются проблемы радиационного облучения персонала, при этом сохраняется безопасный доступ оператора ко многим элементам ионохроматографического анализатора, что существенно повышает надежность функционирования оборудования в целом.

Результаты многолетней эксплуатации показали, что разработанная ионохроматографическая система может быть использована для анализа радиоактивных проб на предприятиях ядерной энергетике, в том числе и для контроля нормируемых показателей качества теплоносителя первого контура АЭС с ВВЭР. В отличие от ионохроматографических анализаторов, предлагаемых зарубежными фирмами, значительная часть элементов разработанного ионного хроматографа находится в свободном доступе и может обслуживаться без дополнительного облучения персонала.

К сожалению, в настоящее время, в концерне «Росэнергоатом» наметилась, на наш взгляд, негативная тенденция в области аналитического обеспечения вводимых в эксплуатацию АЭС. Введенный в эксплуатацию в 2018 году блок Ленинградской АЭС и строящийся второй блок оснащены импортным ионохроматографическим оборудованием. Аналогичная ситуация складывается и на строящейся Нововоронежской АЭС. И если применение импортных ионных хроматографов для анализа нерадиоактивных сред в какой-то степени может быть оправдано, то включение в автоматизированную систему химического контроля (АСХК) первого контура хроматографов «Integral» (Dionex, USA), не предназначенных для контроля радиоактивных сред, вызывает недоумение. Особенно с учетом крайне высокой их стоимости и возникающей негативной зависимости от поставки импортных расходных материалов.

Опыт успешной эксплуатации в НИТИ отечественного специализированного ионного хроматографа для анализа радиоактивных сред, а также разработка и испытание ряда новых научно-технических решений, позволили подготовить в 2017 году техническое задание на изготовление модернизированного ионохроматографического анализатора, в котором учтены все выявленные в ходе эксплуатации замечания, а также предложены новые технические решения, позволяющие обеспечить более надежную и комфортную эксплуатацию прибора. Предложенные решения позволяют:

- обеспечить генерацию щелочного элюента непосредственно в линии хроматографа, решая проблему влияния на анионный анализ атмосферного углекислого газа [14];
- упростить процедуру градуировки прибора в области микроконцентраций, используя, в соответствии с ГОСТ Р ИСО 11095–2007, одноточечную градуировку анализатора [15];
- реализовать проверку правильности результатов анализа в режиме on-line методом стандартных добавок (последнее решает проблему периодической поверки хроматографа в соответствии с действующим законодательством в области метрологии непосредственно на линии без демонтажа прибора или изменения схемы анализа [15]);
- упростить и минимизировать отбор радиоактивных проб (до 20–30 мл) для проведения анализа;
- ввести измерительный канал для on line определения борной кислоты — нормируемый параметр в системе АСХК АЭС с ВВЭР нового поколения [16].

Отмеченные достоинства разрабатываемой в НИТИ автоматизированной ионохроматографической системы контроля on-line при внедрении их на вновь строящихся АЭС сделают эти системы дополнительным конкурентным преимуществом отечественных АЭС.

Литература

1. Small H. T. Novel ion-exchange chromatographic method using conductometric detection / H. T. Small, S. Stevens, W. C. Bauman // *Anal. Chem.* 1975. V. 47, N. 11. P. 1801–1809.
2. Золотов Ю. А. Записки научного работника. Академия, университет и многое другое. М: URSS - Ленанд, 2015. 512 с.
3. Рыбакова Е. История ионной хроматографии в СССР // *Аналитика.* 2017. № 2(33). С. 114–122.
4. Состояние и перспективы использования ионной хроматографии для контроля водных теплоносителей АЭС / А. Д. Карпюк А. Д. [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 1993. Т. 59, № 5. С. 11–15.
5. Москвин Л. Н. Мембранные методы разделения в аналитической химии / Л. Н. Москвин, В. С. Гурский // *Журнал аналитической химии.* 1988. Т. 43, № 4. С. 581–591.
6. Москвин Л. Н. Электроосмотическое концентрирование катионов и анионов для анализа воды высокой чистоты / Л. Н. Москвин, Л. В. Епимахова, В. С. Гурский // *Журнал аналитической химии.* 1992. Т. 47, № 7. С. 1265–1269.
7. Воронина Н. В. Применение капиллярного подавателя в двухколоночной анионной хроматографии / Н. В. Воронина, В. С. Гурский, С. В. Тимофеев // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 1996. Т. 62, № 5. С. 15–18.

8. Годон Л. А. Генератор гидроксидного элюента для ионохроматографического определения анионов / Л. А. Годон, В. С. Гурский, С. В. Тимофеев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1997. Т. 63, № 12. С. 11–13.
9. Харитоновна Е. Ю. Ионохроматографическое определение следовых количеств анионов с прямым вводом проб / Е. Ю. Харитоновна, В. С. Гурский // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, № 10. С. 1086–1090.
10. СТО 1.1.1.07.003.0727–2014. Лабораторный химический анализ водных сред атомных электростанций с водо-водяным энергетическим реактором: методики выполненных измерений. 2014.
11. Воробьева И. С. Определение анионов в теплоносителе первого контура атомных электростанций с борным регулированием методом ионной хроматографии / И. С. Воробьева, Е. Ю. Харитоновна, В. С. Гурский // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 6. С. 21–24.
12. Харитоновна Е. Ю. Ионохроматографическое определение моноэтаноламина и морфолина в водных средах атомных электростанций / Е. Ю. Харитоновна, В. С. Гурский // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 9. С. 15–16.
13. Ионохроматографическая система контроля ионного состава радиоактивных водных сред / В. С. Гурский, Е. Ю. Харитоновна, Ю. В. Цапко, А. А. Приданцев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 11. С. 19–23.
14. Гурский В. С. Генерация гидроксидного элюента в ионной хроматографии / В. С. Гурский, О. Ю. Куртова // Аналитика и контроль. 2013. № 1. С. 76–80.
15. Харитоновна Е. Ю. Методические и метрологические аспекты обеспечения ионохроматографического определения микроконцентраций аналитов / Е. Ю. Харитоновна, В. С. Гурский // Технологии обеспечения жизненного цикла ЯЭУ. 2017. № 2(8). С. 40–48.
16. Харитоновна Е. Ю. Проточно-инжекционное определение борной кислоты с кондуктометрическим детектированием / Е. Ю. Харитоновна, В. С. Гурский // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84, № 12. С. 20–24.