РОССИЙСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ЭНЕРГЕТИКИ
И ЭЛЕКТРИФИКАЦИИ "ЕЭС РОССИИ"

ДЕПАРТАМЕНТ НАУКИ И ТЕХНИКИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ НАТРИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДАХ ТЭС ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПОМОЩЬЮ ЛАБОРАТОРНЫХ ИОНОМЕРОВ

РД 34.37.528-94

СПО
ОРГРЭС
Москва 1995

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАНО Акционерным обществом "Фирма по наладке, совершенствованию технологии и эксплуатации электростанций и сетей ОРГРЭС"

ИСПОЛНИТЕЛИ Р.Л. МЕДВЕДЕВА, И.В. НИКИТИНА (ВХЦ); А.Г. АЖИКИН, В.И. ЧУБАТЫЙ, Л.В. СОЛОВЬЕВА, С.А. СПОРЫХИН, В.И. ОСИПОВА (ЦИТМ)

УТВЕРЖДЕНО Департаментом науки и техники РАО "ЕЭС России" 14.04.94 г.
Первый заместитель начальника А.П. БЕРСЕНЕВ

© СПО ОРГРЭС, 1995.

УДК 628.034:543.257.3

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ НАТРИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДАХ ТЭС ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПОМОЩЬЮ ЛАБОРАТОРНЫХ МОНОМЕРОВ	РД 34.37.528-94

Срок действия установлен
с 01.01.94 г.
до 01.01.99 г.

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Методика устанавливает порядок определения содержания натрия в технологических водах ТЭС (далее по тексту — в водах), требования к методу и средствам измерений, алгоритмы подготовки, проведения измерении и обработки результатов определения.

1.2. Методика обеспечивает получение достоверных характеристик погрешности определения содержания натрия при принятой доверительной вероятности и способы их выражения.

1.3. Результаты определения содержания натрия используются Для контроля за качеством технологических вод тепловых электростанций, которое регламентируется "Правилами технической эксплуатации электрических станций и сетей" (М: Энергоатомиздат, 1989).

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

2.1. Иономер лабораторный И-130

Диапазон измерений в режиме измерении электродвижущей силы (ЭДС) от минус 2000 до плюс 2000 мВ.

Пределы допустимых значений основной абсолютной погрешности

$$\Delta = \begin{cases} 1 \text{ при } |x| \le 1000 \\ 0{,}001x \text{ при } 1000 \ |x| \le 2000 \end{cases},$$

где x - значение измеряемой величины, мВ.

Возможно использование другого прибора, метрологические характеристики которого не хуже, чем у указанного иономера.

2.2. Весы лабораторные аналитические ВЛР-200.

Диапазон измерения 0÷200 г.

Класс точности 2. Цена деления 1 мг.

2.3. Термометр, лабораторный ТЛ-2. Цена деления 1°С.

2.4. Натрий-селективный электрод ЭС-10-07 (ТУ-25-0519.072-86). Электрод предназначен для измерения активной концентрации

ионов натрия в водных растворах. Потенциал электрода в растворе хлористого натрия с массовой долей натрия 0,1 моль/дм^3 при температуре 25^{0}С *относительно хлор серебряно го электрода равен (90±20) мВ.*

Присутствие ионов кальция и магния не мешает определению натрия, если массовая доля их не превышает массовой доли ионов натрия соответственно в 10 и 500 раз.

Ионы водорода мешают работе Na-селективного электрода. Для нормальной работы электрода концентрация ионов натрия должны превышать

концентрацию ионов водорода в 10^3—10^4 раз, поэтому при изменении малых количеств ионов Na необходимо поддерживать pH контролируемой воды в пределах 10,3±0,5, что осуществляется насыщением анализируемой воды парами аммиака.

Для приведения в рабочее состояние новый электрод следует замочить в 0,1 моль/дм^3 растворе хлористого натрия в течение 2 мес. Нельзя допускать высыхания электрода. Между анализами его следует оставлять, в ячейке или полиэтиленовом стакане с обессоленной водой, а на длительный срок — в 0,1 моль/дм^3 растворе хлористого натрия.

2.5. Вспомогательный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1, М3 (ТУ 25.05.2181-77).

2.6. Проточная ячейка, изготовленная из органического стекла.

2.7. Устройство для подщелачивания пробы аммиачным паром, состоящее из полиэтиленовой банки вместимостью 0,5 л с плотно закрытой крышкой и силиконового шланга, средняя часть которого находится внутри сосуда, а концы выведены наружу через отверстия в пробке. Банка заполнена 25%-ным раствором аммиака.

2.8. Колбы мерные:

тип 2-1900-2 (ГОСТ 1770-74); тип 2-500-2 (ГОСТ 1770-74).

Пипетки:

тип 6-2-50 (ГОСТ 1770-74).

2.9. Вода обессоленная (ОСТ 34-70-953.2-88) с удельной электрической проводимостью не более 0,1 мкСм/см.

2.10. Для приготовления стандартного раствора используется фиксанал 0,1 и NaCl ОСЧ МРТУ 6-09-292-70. Массовая концентрация натрия в этом растворе составляет 2,3 г/дм^3, (При отсутствии фиксанала используется хлорид натрия ХЧ ГОСТ 4233-77). Навеска 5,85 г хлористого натрия, предварительно высушенного в течение 1-2 ч при температуре 110°С, растворяется в обессоленной воде, переносится в мерную колбу вместимостью 1 л и доводится до метки. Этот раствор содержит 2,3 г/дм^3 натрия. Из основного раствора последующим разбавлением готовятся растворы меньших концентраций. Все растворы готовятся на обессоленной воде.

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Метод основан на измерении ЭДС электрохимической ячейки, в которую помещается дистиллированная вода или анализируемый раствор и электродная система, состоящая из измерительного (Na-селективного) электрода и электрода сравнения. Электродвижущая сила, развиваемая электродной системой, прямо пропорциональна определяемой величине pNa.

Зависимость потенциала электрода от активности потеншал-образующих ионов в растворе может быть выражена уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln a, \quad \textbf{(1)}$$

где a — активная концентрация потенциал образующих ионов, г-ион/дм^3;

E^0 — нормальный или стандартный электродный потенциал, численно равный E при $a = 1$;

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(град·моль);

T абсолютная температура, К;

n — число электронов, переносимых в процессе реакции, или заряд потенциалобразующего иона;

F — число Фарадея, равное 96500 Кл.

В сильно разбавленных водных растворах, т.е. в водах типа конденсата, активность ионов практически равна их концентрации. В этом случае, приняв температуру анализируемого раствора (25±1)°С и выразив постоянные R и F через их численные значения, а натуральные логарифмы через десятичные, можно получить упрощенное выражение уравнения Нернста

$$E_x = E^0 + 0{,}059 \lg C, \qquad (2)$$

где C — концентрация потенциалобразующих ионов, т.е. натрия.

Таким образом, ЭДС электродной системы в анализируемом растворе связана с концентрацией ионов натрия логарифмической зависимостью. Для удобства используется величина

$$pNa = -\lg C_{Na}, \qquad (3)$$

где C_{Na} — концентрация ионов натрия, моль/дм^3.

3.2. Метод позволяет контролировать содержание ионов натрия в воде в диапазоне концентраций от 0,7 до 2,3·10^6 мкг/дм^3.

3.3. Продолжительность определения в единичной пробе при готовых калибровочных растворах и настроенной аппаратуре составляет 3-5 мин.

Температура контролируемого раствора в ячейке (25±1)°С.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1. Работа с иономером должна проводиться в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

4.2. При приготовлении и использовании растворов стандартных образцов следует выполнять требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.005-76 и ГОСТ 12.1.007-76.

4.3. При заполнении сосуда с концентрированным аммиаком следует соблюдать требования техники безопасности в соответствии с "Правилами техники безопасности при эксплуатации тепломеханического оборудования электростанций и тепловых сетей" (М.: Энергоатомиздат, 1985).

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА

К выполнению определений допускаются лица, имеющие среднее образование и практический опыт работы в химической лаборатории не менее 3 мес.

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

6.1. Проба воды отбирается непосредственно перед определением в плотно закрытые полиэтиленовые банки, предварительно промытые анализируемой водой, вместимостью не менее 0,5 л. Температура пробы при определении концентрации натрия должна быть (25±1)°С.

6.2. Подготовить к работе иономер в соответствии с заводской инструкцией, включить шкалу — мВ. Следует помнить, что потенциал электрода имеет как положительное, так и отрицательное значение в зависимости от концентрации ионов натрия.

6.3, Проверка работоспособности электрода осуществляется следующим образом.

Определение рабочих характеристик электроде (потенциала и крутизны электродной функции), а также работу с растворами с массовой концентрацией натрия более 2·10^3 мкг/дм^3 можно проводить а статических условиях. Ионселективный и вспомогательный электроды помещаются в полиэтиленовый

стакан, заполненный 0,1 М раствором хлористого натрия, определяется потенциал ион-селективностью электрода, который, согласно паспортным данным, должен составлять (90±20) мВ.

Для определения крутизны электродной функции данного электрода K_e определяются потенциалы электрода в растворах хлористого натрия концентраций 0,01 М, 0,001 М и 0,0001 М. Из предыдущих значений потенциалов вычитаются последующие:

$$E_{0,1M} - E_{0,01M} = K_1;$$

$$E_{0,01M} - E_{0,001M} = K_2;$$

$$E_{0,001M} - E_{0,0001M} = K_3;$$

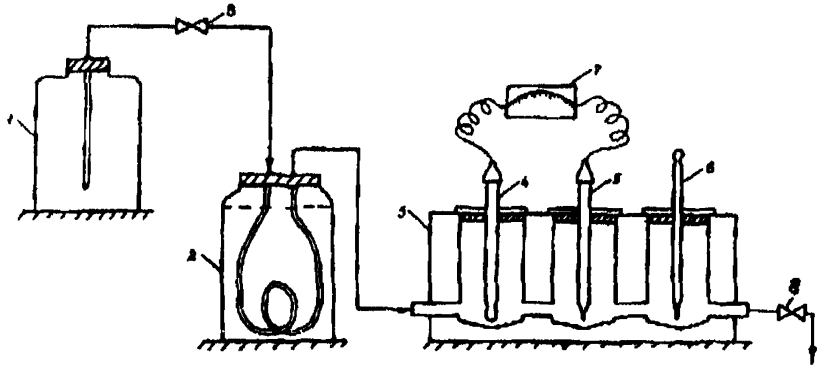
За K_e принимается среднее значение из трех полученных данных:

$$K_e = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3} \qquad (4)$$

Согласно уравнению (2), разность этих потенциалов при изменении значения pNa на 1 должна составлять 0,59 мВ. Реально это значение может отличаться от теоретического на 3-7 мВ, но оно должно быть постоянным на всех" диапазонах. Затем диапазоны разбиваются на отрезки, например 0,05pNa, эти значения рассчитываются, логарифмируются и сводятся в таблицу. Эта таблица может быть продлена до значений pNa = 7,5, поскольку крутизна электродной функции данной электродной системы остается постоянной на всех диапазонах pNa, а приготовление сильно разбавленных растворов с концентрацией 10^{-6}-10^{-5} г/дм^3 может привести к значительной ошибке разбавления.

7. ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

7.1. Собирается установка в соответствии с рисунком (соединяется устройство для подготовки пробы с проточной ячейкой), и вся система заполняется обессоленной водой. Электроды промываются обессоленной водой и помещаются в проточную ячейку. Первым на пути движения пробы ставится ионселективный электрод.



Установка для определения содержания натрия потенциометрическим методом:

1 — сосуд с обессоленной водой или анализируемой пробой; 2 — сосуд для подщелачивания пробы парами аммиака; 3 — проточная ячейка; 4 — измерительный электрод; 5 — электрод сравнения; 6 — термометр; 7 — иономер; 8 — зажим

7.2. Устанавливается скорость протока обессоленной воды 40-50 мл/мин. Проверяется на Выходе значение pH и при необходимости регулируется до 10,3±0,5 длиной погружения в аммиак силиконовой трубки или скоростью пропуска пробы.

Пропускается обессоленная вода, насыщенная аммиаком, через проточную ячейку до тех пор, пока ячейка и электроды не отмоются от следов натрия и стрелка гальванометра не остановится на 250—270 мВ.

7.3. Отсоединяется сосуд с обессоленной водой и присоединяется сосуд с анализируемой пробой. Температура пробы должна быть (25±1)°С.

Время установления показаний иономера при малых концентрациях иона натрия 0,5—1 мин. Отсчет производится через 20-30 с после остановки стрелки гальванометра.

8. РАСЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ НАТРИЯ В ПРОБЕ

8.1. Определяется величина pNa анализируемого раствора по формуле

$$pNa = -\frac{-E_1 - (E + K_e)}{K_e} \qquad (5)$$

где E — потенциал электрода в растворе 0,1 М NaCl, мВ;

E_1 — потенциал электрода в анализируемом растворе, мВ;

K_e — крутизна электродной функции данного электрода, мВ.

8.2. После получения значения pNa по табл. 2 находится содержание натрия в мкг/дм^3.

8.3. Можно определить концентрацию ионов натрия по калибровочной **кривой.** Для этого необходимо определить потенциалы электрода в стандартных растворах с известной концентрацией натрия. По данным измерений строится калибровочный график Е (мВ) — pNa, затем измеряется потенциал электрода в контролируемом растворе и графически определяется значение pNa неизвестного раствора.

9. АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАТРИЯ

9.1. Доверительная вероятность P при проведении эксперимента принимается равной 0,95.

9.2. Количество наблюдений содержания натрия для каждой концентрации определяется по формуле

$$n \geq \frac{2}{1-P} \qquad (6)$$

При $P = 0{,}95$ $n = 40$.

Результаты наблюдении помещены в табл. 1.

9.3. Оценивается погрешность определений.

9.3.1. Определяется систематическая составляющая погрешности

$$\Delta_c = \frac{1}{40}\sum_{i=1}^{40}(C_i - C_д) \text{ мкг/дм}^3 \qquad (7)$$

где C_i — i-й результат определения содержания натрия (i = 1, ..., 40);

$C_д$ - действительное содержание натрия.

9.3.2. Определяется среднеквадратическое отклонение случайной составляющей погрешности

$$\sigma_{(\Delta)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{40}(C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \text{ мкг/дм}^3 \qquad (8)$$

9.3.3. Определяются границы, в которых с вероятностью $P = 0,95$ находится погрешность измерений

$$\Delta_{l(h)} = \Delta, \pm t_p \sigma_{(\Delta)} \qquad (9)$$

где $\Delta_{l(h)}$ — нижняя (верхняя) граница погрешности измерений;

t_p - коэффициент, зависящий от заданной вероятности и числа наблюдений. При $P = 0,95$ и n - 40 $t_p = 1,96$.

9.3.4. Определяются границы, в которых с вероятностью $P = 0,95$ находится результат измерения:

$$\left.\begin{aligned} C_l &= C + \Delta_l \text{ - нижняя граница результата измерений;} \\ C_h &= C + \Delta_h \text{ - верхняя граница результата измерений;} \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Таблица 1

Результат измерения содержании натрия в стандартных растворах

Диапазон измерений. мкг/дм^3	Нижняя граница (наименьшее значение), мкг/дм^3	Верхняя граница (наибольшее значение). мкг/дм^3
0,7-10	$C_l = 0,36+0,983C$	$C_h = 0,46+1,26C$
$10 \div 2,3 \cdot 10^4$	$C_l = 0,76+0,943C$	$C_h = 0,18+1,29C$
$2,3 \cdot 10^4 \div 2,3 \cdot 10^7$	$C_l = 2150+0,85C$	$C_h = 4697+1.085C$

Примечание. C — значение концентрации натрия, определенное по табл. 2.

Таблица 2

Пересчет pNa в массовую концентрацию Na

pNa	мкг/дм^3	pNa	мкг/дм^3	pNa	мкг/дм^3
7,50	0,73	5,95	25,81	4,40	915,65
7,45	0,82	5,90	28,96	4,35	1027,37
7,40	0,92	5,85	32,49	4,30	1152,73
7,35	1,03	5,80	36,45	4,25	1293,39
7,30	1,15	5,75	40,90	4,20	1451,20
7,25	1,29	5,70	45,89	4,15	1628,28
7,20	1,45	5,65	51,49	4,10	1826,95
7,15	1,63	5,60	57,77	4,05	2049,88
7,10	1,83	5,55	64,82	4,00	2300,00
7,05	2,05	5,50	72,73	3,95	2580,64
7,00	2,30	5,45	81,61	3,90	2895,53
6,95	2,58	5,40	91,56	3,85	3248,84
6,90	2,90	5,35	102,74	3,80	3645,25
6,85	3,25	5,30	115,27	3,75	4090,04
6,80	3,65	5,25	129,34	3,70	4589,10
6,75	4,09	5,20	145,12	3,65	5149,06
6,70	4,59	5,15	162,83	3,60	5777,34
6,65	5,15	5,10	182,70	3,55	6482,28
6,60	5,78	5,05	204,99	3,50	7273,24
6,55	6,48	5,00	230,00	3,45	8160,71
6,50	7,27	4,95	258,06	3,40	9156,46
6,45	8,16	4,90	289,55	3,35	10273,72
6,40	9,16	4,85	324,88	3,30	11527,31
6,35	10,27	4,80	364,53	3,25	12933,85
6,30	11,53	4,75	409,00	3,20	14512,02
6,25	12,93	4,70	458,91	,3,15	16282,75
6,20	14,51	4,65	514,91	3,10	18269,55
6,15	16,28	4,60	577,73	3,05	20498,77
6,10	18,27	4,55	648,23	3,00	23000,00
6,05	20,50	4,50	727,32	2,95	25806,42
6,00	23,00	4,45	816,07	2,90	28955,28

Окончание таблицы 2

pNa	мкг/дм^3	pNa	мкг/дм^3	pNa	мкг/дм^3
2,85	32488,36	2,20	145120,19	1,55	648228,07
2,80	36452,54	2,15	162827,53	1,50	727323,86
2,75	40900,43	2,10	182695,49	1,45	816070,80
2,70	45891,03	2,05	204987,72	1,40	915646,49
2,65	51490,59	2,00	230000,00	1,35	1027372,26
2,60	57773,39	1,95	258064,24	1,30	1152730,64
2,55	64822,81	1,90	289552,84	1,25	1293385,05
2,50	72732,39	1,85	324883,64	1,20	1451201,89
2,45	81607,08	1,80	364525,43	1,15	1628275,30
2,40	91564,65	1,75	409004,26	1,10	1826954,94
2,35	102737,23	1,70	458910,33	1,05	2049877,16
2,30	115273,06	1,65	514905,86	1,00	2300000,00
2,25	129338,50	1,60	577733,88		

10. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ, ФОРМЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ НАТРИЯ

10.1. Нормы погрешности измерений содержания натрия в водах в нормативно-технических документах не установлены.

10.2. Результат измерения, согласно МИ 1317-86, представляется в следующей форме:

$$C_l \text{ до } C_h; P$$

где C_l, C_h — нижняя и верхняя границы, в пределах которых находится результат измерения с заданной доверительной вероятностью, мкг/дм^3;

P — доверительная вероятность, с которой результат измерения находится в пределах нижней и верхней границ, принимается равной 0,95.

10.3. Результат измерения содержания натрия для различных концентраций определяется по табл. 1 с доверительной вероятностью 0,95.

Оглавление

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ 3

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ 3

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ 4

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ 5

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА 5

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ 5

7. ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ 6

8. РАСЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ НАТРИЯ В ПРОБЕ 7

9. АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАТРИЯ 7

10. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ, ФОРМЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ НАТРИЯ 10

gost.e-ecolog.ru