РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ
ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ
И КОТЕЛЬНЫХ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННЫХ И ЭМУЛЬГИРОВАННЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДНЫХ ПОТОКАХ ТЭС ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

РД 34.37.310–97

Москва 1998

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАН Всероссийским теплотехническим институтом (АООТ "ВТИ");
Научно-производственной фирмой (НПФ) "Люмэкс"

ИСПОЛНИТЕЛИ *Живилова Л.М.*, *Синицын В.П.*, *Полуева Н.А.* (АООТ "ВТИ");
Крашенинников А.А., *Строганов А.А.*, *Гладилович Д.Б.*, *Клиндухов В.П.*, *Виноградский А.Г.*, *Прокофьева Т.П.*, *Попов А.П.*, *Катрузов А.Н.* (НПФ "Люмэкс")

УТВЕРЖДЕН Департаментом стратегии развития и научно-технической политики РАО "ЕЭС России" 2 декабря 1997 г.

Директор по научно-технической политике *А.П. Берсенев*

Ключевые слова: энергетика, тепловые электростанции, измерение, нефтепродукты, погрешность, расчет, флуориметрия, анализатор, сигнализатор, проба

© АООТ "ВТИ", 1998

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННЫХ И ЭМУЛЬГИРОВАННЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДНЫХ ПОТОКАХ ТЭС ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

РД 34.37.310—97

Срок действия установлен
с 1998-07-01
до 2008-07-01

Настоящий руководящий документ устанавливает единый метод выполнения измерений массовой концентрации растворенных и эмульгированных нефтепродуктов в технологических водных потоках тепловых электростанций (ТЭС) флуориметрическим методом

Методика устанавливает организацию и порядок отбора проб в контрольных точках (ТК)

- в питательной воде котлов с естественной циркуляцией (ТК1),
- в питательной воде прямоточных котлов до конденсатоочистки (ТК2),
- в возвратном конденсате с производства (ТК3),
- за установкой очистки воды от нефтепродуктов (ТК4),
- за осветлителем химводоочистки (ТК5);
- в добавочной воде для подпитки теплосети (ТК6),
- в сетевой воде открытых и закрытых систем теплоснабжения (ТК7)

Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенных и эмульгированных нефтепродуктов (далее нефтепродуктов) в технологических водных потоках ТЭС обеспечивает измерения массовой концентрации нефтепродуктов в контролируемом диапазоне от 0,01 до 2 мг/дм^3.

При выполнении лабораторного анализа относительная погрешность измерения составляет:

- в диапазоне концентраций 0,01--0,05 мг/дм^3 ±50 %,
- в диапазоне концентраций 0,05—2,0 мг/дм^3 ±25 %

Издание официальное

Настоящий руководящий документ не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения РАО "ЕЭС России" или ВТИ

В том случае, если при градуировке анализатора используется нефтепродукт, составляющий основу загрязнения проб, погрешности составляют в указанных диапазонах ±25 % и ±15 % соответственно.

При использовании проточно-экстракционного метода погрешность измерения не превышает ±20 % в контролируемом диапазоне концентраций от 0,01 до 2 мг/дм^3.

При использовании сигнализатора — индикатора текущего значения нефтесодержания порог его срабатывания устанавливается от 0,4 до 25 мг/дм^3. Предел основной погрешности, выраженной в процентах от порога срабатывания, не превышает ±20 %.

Определению нефтепродуктов не мешают жиры, поверхностно-активные вещества (в случае сигнализатора не содержащие ароматических составляющих), фенолы (кроме сигнализатора). Методика не позволяет проводить совместного раздельного определения различных нефтепродуктов, а также определять индивидуальные соединения и отдельные классы соединений, входящие в состав нефтепродуктов.

Методика обязательна для применения на ТЭС, в проектных и монтажно-наладочных организациях.

Термины и определения, используемые в МВИ, приведены в Приложении Б.

1 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Измерения массовой концентрации нефтепродуктов в технологических водах ТЭС в диапазоне от 0,01 до 2 мг/дм^3 выполняют флуориметрическим методом, основанным на том, что непрерывно или периодически производятся измерения интенсивности флуоресценции нефтепродуктов, содержащихся в контролируемой среде. Измеренная интенсивность флуоресценции преобразуется в значения массовой концентрации нефтепродуктов путем сравнения со стандартным образцом. Текущие значения массовой концентрации нефтепродуктов отображаются на цифровом табло анализатора (сигнализатора) и могут регистрироваться на устройствах печати или на диаграммной ленте вторичного регистрирующего прибора. Дополнительные возможности вывода информации описаны в п. 10.

2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Анализатор жидкости флуоресцентно-фотометрический, например типа "Флюорат-02" по ТУ 4321-20506233 с приставкой для автоматической экстракции АЕ-1.

Сигнализатор нефтепродуктов в нефтесодержащих технологических водах предприятий типа "Флюорат-411" по ТУ 4321-005-20506233.

Весы аналитические 2-го класса точности по ГОСТ 24104 (например ВЛР-200, ВЛА-200).

Меры массы по ГОСТ 7328.

Пипетки мерные типа 2-2-5, 2-2-10, 2-2-20 по ГОСТ 29169.

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 $см^3$ по ГОСТ 29227.

Дозатор пипеточный П1-0.50 по ТУ 64-1-3329.

Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 1770.

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 1770.

Стандартный образец (аттестованная смесь) состава раствора нефтепродуктов в гексане (массовая концентрация 1 $мг/см^3$).

Примечание — Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками. При использовании вновь разрабатываемых модификаций упомянутых приборов, а также иных флуоресцентно-фотометрических анализаторов и сигнализаторов порядок их градуировки и выполнения измерений устанавливается соответствующей нормативно-технической документацией.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Гексан, х.ч. по ТУ 6-09-3375.

Нефтепродукт, составляющий основу загрязнения.

2.1 Вспомогательное оборудование

Стаканы стеклянные лабораторные вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Делительная воронка вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Колбы конические типа КН-1 по ГОСТ 25336.

Тубус для проведения измерений (входит в комплект дополнительной поставки сигнализатора).

Способ подготовки посуды описан в Приложении А.

3 ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1 Проверка чистоты гексана

Использованный для экстракции нефтепродуктов гексан обычно содержит примеси люминесцирующих соединений. Для контроля за их содержанием используют лабораторный анализатор типа "Флюорат-02". Прибор включают в сеть и приводят в рабочее состояние в соответствии с Инструкцией по эксплуатации. В канал возбуждения помещают светофильтр № 1, в канал регистрации — № 3.

В кюветное отделение прибора устанавливают кювету с гексаном и нажимают клавишу "Ф". Полученное значение ($Ф_г$) заносят в журнал. Затем устанавливают в кюветное отделение кювету с раствором нефтепродукта с концентрацией $c_{нп}$ = 10 мг/дм^3 в гексане и нажимают клавишу "Ф". Записывают полученное значение ($Ф_{нп}$) в журнал и рассчитывают минимальную концентрацию нефтепродуктов в гексане (c_{min}) в мг/ дм^3 по формуле

$$c_{min} = 0,1 \cdot \frac{Ф_г \cdot c_{нп}}{Ф_{нп} - Ф_г}. \quad (1)$$

Если для данного экземпляра прибора известно значение градуировочного множителя "А", то оценить (c_{min}) в мг/ дм^3 можно при помощи соотношения

$$c_{min} = 0,1 \cdot Ф_г \cdot А. \quad (2)$$

Минимально определяемая концентрация нефтепродуктов в воде с учетом концентрирования в 10 раз ниже, чем c_{min}.

Гексан пригоден для выполнения определения, если полученное значение минимальной концентрации нефтепродуктов в воде не превосходит ранее заданного. В противном случае растворитель необходимо заменить или очистить.

3.2 Приготовление растворов

3.2.1 Раствор нефтепродуктов в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм^3

При использовании стандартного образца (аттестованной смеси) состава раствора нефтепродуктов в гексане отбирают при помощи пипетки 5 см^3 исходного образца, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 с пришлифованной пробкой, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают.

При использовании в качестве исходного образца нефтепродукта, составляющего основу загрязнения, первоначально приготавливают исходный раствор нефтепродуктов в гексане. Высушенную мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью V_0=50 см^3 взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,2 мг и при помощи пипетки с оттянутым концом вводят приблизительно 100 мг нефтепродукта и снова взвешивают. Содержимое колбы разбавляют до метки гексаном и перемешивают. Массовую концентрацию нефтепродуктов в полученном растворе (c) в мг/см^3 вычисляют по формуле

$$c = 1000(M_1 - M_0)/V_0, \quad (3)$$

где M_0 — исходная масса мерной колбы, г;

M_1 — масса мерной колбы с навеской, г.

Допускается взвешивание навески нефтепродукта производить в бюксе. В этом случае содержимое бюкса после взвешивания растворяют в

гексане, количественно переносят в мерную колбу и не менее 3 раз промывают бюкс гексаном, который помещают в ту же мерную колбу. После приготовления исходного раствора в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают необходимый объем (V_1, $см^3$) исходного раствора, содержащий 5 мг нефтепродуктов, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Значение (V_1) в $см^3$ вычисляют по формуле

$$V_1 = 5/c, \quad (4)$$

где c — массовая концентрация нефтепродуктов.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нефтепродуктов в гексане 100 $мг/дм^3$.

Растворы устойчивы не менее 6 месяцев при хранении в колбе с пришлифованной пробкой в бытовом холодильнике.

3.2.2 Растворы для градуировки анализаторов и сигнализатора

В мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ отбирают 2,5, 0,5 и 0,25 $см^3$ раствора нефтепродуктов с концентрацией 100 $мг/дм^3$, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Растворы устойчивы не менее 2 месяцев при хранении в колбе с пришлифованной пробкой в бытовом холодильнике.

Концентрация нефтепродуктов в гексане составляет 5; 1 и 0,5 $мг/дм^3$ соответственно. Для приготовления градуировочных растворов используют гексан из той же партии, что и для экстракции нефтепродуктов из проб. При замене партии гексана необходимо проверить его чистоту и при отличии от прежних значений концентрации примесей нефтепродуктов более чем на 10 % необходимо заново приготовить градуировочные растворы.

Посуда для приготовления растворов должна быть вымыта концентрированной серной кислотой, а затем многократно (не менее 5—6 раз) ополоснута дистиллированной водой и высушена.

4 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия (таблицы 1, 2).

Таблица 1 — **Параметры контролируемой пробы**

Наименование параметра	Значение параметра в ТК (нормы ПТЭ)							
	ТК1	ТК2	ТК3	ТК4	ТК5	ТК6	ТК7, система	
							открытая	закрытая
Концентрация НП, $мг/дм^3$, не более	0,3	0,1	0,5	0,3*	0,5*	1	0,3	1
Температура, °С	35±5**		До 80	20—40		130—150		
Давление, МПа	0,15±0,025**		0,6	0,6	0,1	0,6	1,6	

* Значения не нормированы.

** Указанные значения устанавливаются после стационарных устройств подготовки проб.

Таблица 2 — **Параметры окружающей среды**

Наименование параметра	Значение параметра в ТК						
	ТК1	ТК2	ТК3	ТК4	ТК5	ТК6	ТК7
Температура, °С	От 15 до 35						
Влажность воздуха относительная при 25 °С, %	До 80						
Вибрация, Гц	От 25 до 50 с амплитудой до 0,1 мм						
Наличие электрических и магнитных полей, А/м	Не более 400						

4.2 Организация отбора проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в технологических средах ТЭС может производиться непрерывно или периодически в зависимости от потенциальной возможности поступления нефтепродуктов из этих сред в паро-водяной тракт ТЭС.

Отборы проб возвратного конденсата с производства (ТК3) и воды после установки очистки от нефтепродуктов (ТК4) следует производить непрерывно.

Отборы проб питательной воды котлов, осветленной воды за осветлителем химводоочистки, добавочной и сетевой воды, подаваемой ТЭЦ в теплосеть, могут производиться периодически, но не реже 1 раза в сутки.

При выполнении измерений в питательной воде котлов с естественной циркуляцией (ТК1) и в питательной воде прямоточных котлов до конденсатоочистки (ТК2) проба контролируемой среды под давлением до 24 МПа и температуре до 570 °С из основного трубопровода проходит через штатное устройство ТЭС для отбора и подготовки для анализа. Перед подачей на анализатор проба проходит через холодильники для снижения температуры до (35±5) °С и дроссель для снижения давления до (0,150±0,025) МПа.

При выполнении измерений в возвратном конденсате с производства (ТК3), в добавочной воде для подпитки теплосети (ТК6) и в сетевой воде открытых и закрытых систем теплоснабжения (ТК7) проба контролируемой среды отбирается из основного трубопровода при давлении не более 1,6 МПа и температуре до 150 °С с помощью штатного пробоотборника, проходит через холодильник, обеспечивающий снижение температуры до 30—40 °С, и через дроссель, обеспечивающий снижение давления до (0,150±0,025) МПа. При этом проба из ТК3 отбирается непрерывно и подается на автоматический анализ.

При выполнении измерений в точках за установкой очистки воды от нефтепродуктов (ТК4) и за осветлителем химводоочистки (ТК5) проба контролируемой среды с давлением до 0,6 МПа и температурой до 40 °С отбирается из основного трубопровода, подается на дроссель, обеспечивающий снижение давления до (0,150±0,025) МПа, проходит через меха-

нический фильтр, выполненный из инертного материала, и через регулирующий вентиль (клапан) поступает на автоматический анализатор (сигнализатор). Проба из ТК5 может отбираться периодически на лабораторный анализатор.

Измерения возвратного конденсата с производства (ТК3) и воды после установки очистки от нефтепродуктов (ТК4) необходимо производить периодически не реже 1 раза в 30 мин.

4.3 Размещение средств измерений

Лабораторный анализатор нефтепродуктов в ТК1, ТК2, ТК5, ТК6, ТК7 размещается в помещении дневной лаборатории.

При выполнении периодических измерений концентрации нефтепродуктов в ТК1, ТК2, ТК5, ТК6, ТК7 анализатор нефтепродуктов (например, типа " Флюорат-02") размещается на отдельном стенде, к которому подведено напряжение питания.

Средства измерения в ТК4 размещаются в помещении установки очистки конденсата от нефтепродуктов. Средства подготовки пробы и измерения массовой концентрации нефтепродуктов в ТК3 размещаются в помещении экспресс-лаборатории (щит химконтроля). При выполнении непрерывных измерений в ТК3 сигнализатор (например типа "Флюорат-411") размещается в экспресс-лаборатории на любом расстоянии не более 1 м от места отбора пробы.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, "Правила техники безопасности при обслуживании оборудования химических цехов электростанций и сетей" (М.: Энергоатомиздат, 1995), "Правила безопасности при эксплуатации тепломеханического оборудования электростанций и тепловых сетей" (М.: Энергоатомиздат, 1995), требования и рекомендации заводских инструкций на средства измерений и вспомогательные средства, а также требования, изложенные в технической документации на анализаторы.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА

К выполнению измерений допускаются лица, прошедшие специальное обучение и имеющие квалификации:

- при обслуживании средств измерений — электрослесарь не ниже III разряда, знающий структурные, монтажные и электрические схемы кана-

ла измерения, конструкцию и принцип действия используемых средств измерения, размещение пробоотборных устройств и пробоотборных линий;

- к выполнению операций по градуировке анализаторов непрерывного действия, а также к выполнению анализов в лабораторных условиях — инженер, техник или лаборант не ниже VI разряда, имеющие высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории не менее 3 месяцев, прошедшие соответствующий инструктаж и освоившие метод в процессе тренировки;

- при применении результатов измерений — техник или инженер.

7 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб для лабораторного контроля производится при помощи штатных пробоотборных устройств по ОСТ 34-70-953.1 в стеклянные сосуды, подготовленные согласно Приложению А. На сосудах рекомендуется нанести отметку, соответствующую объему 100 $см^3$. Сосуд отбираемой пробой не промывают! Категорически запрещается использовать для отбора проб посуду из синтетических материалов.

Для проведения измерений в местах отбора проб при помощи приборов непрерывного контроля ("Флюорат-411") осуществляется монтаж головки волоконно-оптического кабеля с помощью навинчивания накидной гайки кабеля на штуцер пробоотборного трубопровода. Должна быть предусмотрена возможность промывки чистой водой той части трубопровода, на котором устанавливается оптическая головка волоконно-оптического кабеля, либо ручной очистки оптической головки.

Для проведения измерений в местах отбора проб с помощью анализатора "Флюорат-02" с приставкой АЕ-1 осуществляется стыковка анализатора с системой пробоотбора с помощью гибких шлангов или металлических труб.

8 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение массовой концентрации нефтепродуктов в ТК3 и ТК4 рекомендуется выполнять непрерывно на базе автоматического сигнализатора, либо анализатора с приставкой АЕ-1, измерения в ТК1, ТК2, ТК5, ТК6, ТК7 могут проводиться периодически на лабораторном анализаторе.

8.1 Лабораторные периодические измерения

Лабораторные измерения проводятся с использованием флуоресцентно-фотометрического анализатора жидкости, например "Флюорат-02".

8.1.1 Способы установления и контроля стабильности градуировочной характеристики анализатора "Флюорат-02"

При градуировке прибора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 1, а в канале регистрации — светофильтр № 3.

Градуировку прибора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции раствора нефтепродукта и чистого растворителя — гексана. Настройку режима "Фон" производят при помощи растворителя. Для этого помещают в кюветное отделение кювету с гексаном, который используется для экстракции нефтепродуктов, и нажимают клавишу "Ф".

Для градуировки анализатора используют раствор нефтепродуктов с концентрацией 10 мг/дм^3. Вводят в память прибора значение c = 10,00 и нажимают клавишу "К". Полученное значение градуировочного множителя "А" заносят в журнал.

Для контроля стабильности градуировочной характеристики анализатора приготавливают 1—2 контрольные смеси с концентрацией нефтепродуктов 1—10 мг/дм^3, для чего отбирают $V_к$, см^3, ($0{,}5 < V_к < 5$) раствора нефтепродуктов с концентрацией 100 мг/дм^3 в сухую чистую мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Концентрация нефтепродуктов в полученной смеси ($c_к$, мг/дм^3) составляет $2 \cdot V_к$. Измеряют концентрацию нефтепродуктов в полученных растворах в режиме "Измерение". Градуировка признается стабильной, если измеренное значение концентрации нефтепродуктов в смесях отличается от $c_к$ не более, чем на 10 %. В противном случае градуировку анализатора необходимо повторить.

При ожидаемой концентрации НП в экстракте менее 1 мг/дм^3 (анализ чистых проб) для градуировки анализатора используют раствор с концентрацией 1 мг/дм^3. Вводят в память прибора значение c = 1,000 и нажимают клавишу "К". Значение градуировочного множителя заносят в журнал.

Для контроля стабильности градуировочной характеристики анализатора приготавливают 1—2 контрольные смеси с концентрацией нефтепродуктов 0,1—1 мг/дм^3, для чего отбирают $V_к$, см^3, ($0{,}5 < V_к < 5$) раствора нефтепродуктов с концентрацией 10 мг/дм^3 в сухую чистую мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют до метки гексаном, который используется для экстракции проб, и тщательно перемешивают. Концентрация нефтепродуктов в полученной смеси ($c_к$, мг/дм^3) составляет $0{,}2 \cdot V_к$. Измеряют концентрацию нефтепродуктов в полученных растворах в режиме "Измерение".

Градуировочная характеристика признается стабильной, если измеренное значение отличается от $c_к$ не более, чем на 15 %. В противном случае градуировку анализатора необходимо повторить. В случае отказа при градуировке необходимо заменить гексан на более чистый или проградуировать прибор по раствору более высокой концентрации (10 мг/дм^3)

8.1.2 Измерение массовой концентрации нефтепродуктов в пробе

Пробу воды переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$. При помощи пипетки отбирают 10 $см^3$ гексана и ополаскивают им сосуд, в котором находилась проба. Гексан помещают в делительную воронку. Смесь перемешивают 30 с —1 мин, отстаивают до появления прозрачного верхнего слоя, который отделяют, переносят в кювету и измеряют концентрацию нефтепродуктов в экстракте на приборе "Флюорат-02" в режиме "Измерение". Водный слой сливают в мерный цилиндр и измеряют его объем.

Если концентрация нефтепродуктов в экстракте выше 10 $мг/дм^3$, то в сухую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ отбирают 2—5 $см^3$ экстракта и разбавляют до метки гексаном. Измеряют интенсивность флуоресценции полученного раствора в режиме "Измерение". Если после разбавления концентрация вновь превышает 10 $мг/дм^3$, то производят повторное разбавление экстракта.

8.2 Измерения массовой концентрации нефтепродуктов в режиме непрерывной экстракции

Для измерения массовой концентрации нефтепродуктов в режиме непрерывной экстракции используют анализатор "Флюорат-02" с приставкой АЕ-1. Анализатор "Флюорат-02" с приставкой АЕ-1 может работать как в автоматическом так и в ручном режимах. Первоначально прибор запускают из ручного режима.

8.2.1 Подготовительные операции

8.2.1.1 Собирается гидравлическая схема анализатора согласно руководству по эксплуатации.

8.2.1.2 Производится подключение анализатора к электрической сети 220 В.

8.2.1.3 Подается напряжение включением сетевых кнопок анализатора и блока пробоподготовки.

8.2.1.4 Определяется расход подачи насосов в течение 10 мин (этот временной интервал устанавливается автоматически). Скорость подачи жидкости по водному и гексановому трактам должна быть 0,2—0,3 $см^3/мин$.

8.2.1.5 Производится расчет времени подачи водных растворов и гексана с учетом скоростей подачи жидкостей и ожидаемых концентраций нефтепродуктов (таблица 3).

Таблица 3 — **Выбор объемов прокачиваемой пробы и гексана в зависимости от концентрации нефтепродуктов**

Ожидаемые концентрации нефтепродуктов в воде, мг/дм^3	Объем прокачиваемой пробы, см^3	Объем прокачиваемого гексана, см^3
0,005—0,05	30	2
0,05—1,0	3,0	
1,0—5,0	0,3	

Полученные значения времени вводятся в память анализатора.

8.2.2 Градуировка анализатора

8.2.2.1 Перед началом градуировки вся гидравлическая часть анализатора заполняется гексаном, используемым для анализа, с целью очистки ее от нефтепродуктов. Очистка производится в автоматическом режиме "градуировка", только вместо градуировочного раствора подается чистый гексан. Процедура очистки длится до тех пор, пока получаемые на дисплее результаты не станут близкими к нулю.

8.2.2.2 После отмывания гидравлической системы анализатора прибор градуируется в автоматическом режиме. Градуировочный раствор нефтепродуктов в гексане с концентрацией 1 мг/дм^3 через водный тракт подается в массообменную ячейку в течение 7 мин при скорости подачи 0,3 см^3/мин. Далее прибор переходит в режим измерений. Насос подает гексан из массообменной ячейки в измерительную проточную кювету, в которой происходит измерение интенсивности флуоресценции растворенных в гексане нефтепродуктов. Полученное значение градуировочного коэффициента, устанавливающего связь между заданной массовой концентрацией нефтепродуктов и гексана и интенсивностью их флуоресценции, автоматически вносится в память прибора и в дальнейшем используется для получения результатов измерений в единицах, заданных при градуировке.

8.2.3 Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде способом автоматической экстракции нефтепродуктов в гексан

8.2.3.1 К измерениям массовой концентрации нефтепродуктов можно приступать только после определения расходов насосов по водному и гексановому трактам (п. 8.2.1.4), задания рабочих параметров анализатора (п. 8.2.1.5) и градуировки анализатора (п. 8.2.2).

8.2.3.2 Автоматическое измерение массовой концентрации нефтепродуктов в водных растворах начинается после последовательного включения сетевых кнопок блока пробоподготовки и анализатора "Флюорат-02".

8.2.3.3 На первой стадии цикла измерений через массообменную ячейку, наполненную гексаном, прокачивается анализируемый водный рас-

твор нефтепродуктов. В массообменной ячейке происходит экстракция нефтепродуктов из водной в органическую фазу (гексан).

8.2.3.4 После прокачки необходимого количества нефтесодержащего водного раствора (см. таблицу 3) включается насос подачи гексана. Гексан, подаваемый нагнетательным насосом, вытесняет из массообменной ячейки гексановый раствор нефтепродуктов в измерительную проточную кювету, в которой происходит измерение интенсивности флуоресценции нефтепродуктов, содержащихся в прокачиваемом растворе гексана.

8.2.3.5 Измеренный результат переводится с учетом градуировочного коэффициента в единицы концентраций, используемые при градуировке, и выводится на экран дисплея.

8.2.3.6 После выполнения цикла измерений анализатор запоминает текущее значение. Анализатор запоминает 1000 результатов измерений, которые могут быть считаны вручную или переписаны в память ЭВМ.

8.2.3.7 Очередной цикл измерений начинается сразу же после получения результата.

8.2.3.8 Если полученный результат выше заданного в приборе контрольного значения, загорается индикаторная лампочка "ALARM".

8.3 Стационарные непрерывные измерения массовой концентрации нефтепродуктов с использованием прибора "Флюорат-411"

8.3.1 Подготовительные операции

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: измерение величины "Фон" и градуировку сигнализатора либо по нефтесодержащей воде с известной концентрацией нефтепродуктов, либо по градуировочному раствору нефтепродуктов в гексане.

8.3.2 Градуировка сигнализатора по нефтесодержащей воде с известной концентрацией нефтепродуктов

Если известна истинная концентрация нефтепродуктов в пробе воды, то градуировка сигнализатора сводится к операциям измерения "Фон" чистой воды и градуировки сигнализатора по пробе воды с известной средней концентрацией нефтепродуктов в следующей последовательности.

Устанавливаются параметры OP1 (режим измерения фона) и IF0 (режим индикации). Порог срабатывания L устанавливается ближайшим к значению известной концентрации нефтепродуктов в пробе.

Измеряется величина "Фон" чистой воды. Измерение проводится при заполненном водой не менее чем на 3/4 тубусе, навинчиваемом на головку световода. Желательно использовать ту "чистую" воду, которая является источником для нефтесодержащих вод. Можно использовать любую чис-

тую воду (водопроводную, питьевую). Перед измерением головку световода опускают в сосуд с чистой водой для создания слоя воды на поверхности измерительной головки.

Сигнализатор переводится в режим градуировки (OP2), и производится его градуировка по пробе нефтесодержащей воды с известной концентрацией.

Затем сигнализатор переводится в режим измерения (режим OP0). На табло сигнализатора должны индицироваться значения концентрации нефтепродуктов в пробе.

Следует иметь в виду, что в зависимости от устойчивости эмульсии нефтепродуктов в пробе показания сигнализатора будут изменяться (уменьшаться), поэтому вся процедура градуировки не должна превышать 10 минут.

8.3.3 Градуировка сигнализатора по градуировочному раствору нефтепродуктов в гексане

Производится измерение "Фон" чистого гексана, для чего тубус, навинчиваемый на головку световода, наполняется чистым гексаном, и проводится измерение "Фон" в режиме OP1.

Проводится градуировка сигнализатора по прилагаемому градуировочному раствору нефтепродукта в гексане с известной концентрацией, для чего предварительно устанавливаются параметры L и IF0, и наполняется тубус градуировочным раствором в установленном режиме градуировки (OP2).

Затем сигнализатор переводится в режим измерения (OP0). На табло сигнализатора должны индицироваться показания, соответствующие концентрации нефтепродуктов в градуировочном растворе.

После этого производится отбор двух параллельных проб нефтесодержащей воды объемом около 100 $см^3$ каждая в месте установки сигнализатора.

Первую пробу помещают в делительную воронку и производят экстракцию нефтепродуктов, для чего добавляют мерным цилиндром в делительную воронку 100 $см^3$ чистого гексана, который был использован для измерения величины "Фон", интенсивно встряхивают закрытую пробкой делительную воронку в течение 3 мин, дожидаются полного разделения верхней гексановой и нижней водной фракций и через кран делительной воронки аккуратно сливают гексан в навинченный на головку световода тубус и проводят измерение массовой концентрации нефтепродуктов в пробе.

Определив концентрацию нефтепродуктов в экстракте пробы, переходят к градуировке сигнализатора по второй пробе, как описано в п. 8.3.2.

8.3.4 Проведение стационарных непрерывных измерений

При непрерывных измерениях массовой концентрации растворенных нефтепродуктов проба контролируемой среды в ТКЗ непрерывно поступает на измерительный тракт сигнализатора.

Переключение сигнализатора в режим измерения производится автоматически при подаче питания.

При концентрации нефтепродуктов меньше порога срабатывания L на табло индицируется показание концентрации, и включен зеленый светодиод "НОРМА".

При превышении установленного порога срабатывания сигнализатора L происходит замыкание двух контактов выходного разъема, что рекомендуется использовать для замыкания цепи электропитания звуковой и/или световой сигнализации. При этом включается красный светодиод "ТРЕВОГА".

При трехкратном последовательном превышении порога L происходит замыкание еще двух контактов выходного разъема, что предназначено для замыкания внешней цепи электропитания электромагнитного клапана, управляющего технологическим процессом. При этом светодиод "ТРЕВОГА" светится в мигающем режиме.

Размыкание контактов происходит также при трехкратной последовательной индикации ниже порога L, о чем сигнализирует выключенный светодиод "ТРЕВОГА" и включенный светодиод "НОРМА".

При индикации ошибки на табло сигнализатора контакты выходного разъема замыкаются, и сигнализатор остается в состоянии паузы до прихода обслуживающего персонала.

9 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При использовании анализатора жидкости "Флюорат-02" для лабораторных измерений на индикатор прибора выводится концентрация нефтепродуктов ($X_{изм}$, мг/дм^3) в гексановом экстракте. Концентрацию нефтепродуктов в пробе воды ($X_{пр}$) в мг/дм^3 вычисляют по формуле

$$X_{пр} = X_{изм} \cdot K \cdot K_1, \qquad (5)$$

где $X_{изм}$ — концентрация НП в растворе гексана, измеренная на приборе, мг/дм^3;

K — соотношение объемов гексана, взятого для экстракции, и пробы;

K_1 — разбавление экстракта, т.е. соотношение объемов мерной колбы и аликвотной порции экстракта. Если разбавление не проводили, то $K_1 = 1$.

При автоматическом контроле обработка данных и их вывод с сообщениями об ошибках на цифровой индикатор, а также на аналоговый вы-

ход в режиме измерения, обмен данными по каналу RS-232 с внешними устройствами производится автоматически с помощью микропроцессорного контроллера.

10 КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Контроль погрешности измерений при лабораторном методе измерений

10.1.1 Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются пробы вод ТЭС, отобранные в соответствии с п. 4.2. Одновременно отбирают две пробы, объем которых равен объёму, необходимому для проведения анализа по методике, и анализируют в соответствии с п. 8 настоящего документа, максимально варьируя условия проведения анализа, т.е. получают два результата анализа, используя разные наборы мерной посуды и разные партии реактивов. В работе должны участвовать два аналитика. Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие

$$|X_1 - X_2| < 0{,}01\, X_{ср}\, D, \qquad (6)$$

где X_1 — результат анализа рабочей пробы, мг/дм^3;

X_2 — результат анализа этой же пробы, полученный другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов, в том числе в другой лаборатории, мг/дм^3;

$X_{ср}$ — среднее арифметическое X_1 и X_2, мг/дм^3;

D — допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы, %.

Для диапазона концентраций нефтепродуктов 0,01—0,05 мг/дм^3 норматив D равен 40 %, для диапазона 0,05—2,0 мг/дм^3 — 25 %.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива D выясняют причины, приведшие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

10.1.2 Оперативный контроль погрешности

Образцами для контроля являются представительные пробы вод ТЭС. При контроле погрешности измерений при помощи представительных проб используют метод добавок аттестованной смеси (стандартного образца) состава раствора нефтепродуктов в гексане.

Одновременно отбирают две пробы, объем которых равен объёму, необходимому для проведения анализа по методике. Одну из них анализируют в точном соответствии с прописью методики, т.е. получают результат анализа исходной пробы. Ко второй делают добавку аттестованной

смеси (стандартного образца) состава раствора нефтепродуктов в гексане и анализируют в соответствии с разделом 8 настоящего руководящего документа. Величину и концентрацию растворов нефтепродуктов в гексане выбирают таким образом, чтобы концентрация нефтепродуктов в пробе увеличилась на 50—150 %, а объем добавляемого раствора нефтепродуктов в гексане не превышал 2 $см^3$.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия

$$|Y - X - C| < 0{,}01\, C\, K, \qquad (7)$$

где Y — результат анализа пробы с добавкой, $мг/дм^3$;

X — результат анализа исходной пробы, $мг/дм^3$;

C — добавка нефтепродуктов, $мг/дм^3$;

K — норматив оперативного контроля погрешности ,%.

Для диапазона концентраций нефтепродуктов 0,01—0,05 $мг/дм^3$ норматив K равен 45 %, для диапазона 0,05—2,0 $мг/дм^3$ — 30 %.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

10.2 Контроль погрешности при использовании анализатора с приставкой для автоматической экстракции

10.2.1 Контроль воспроизводимости

Образцами для контроля служат пробы нефтесодержащих вод из контролируемого потока. Пробы отбирают из штатного пробоотборного устройства.

Отбор проб воды производится в стеклянную посуду. Объем отбираемой пробы 300 $см^3$. Сосуд с пробой подключается к блоку пробоподготовки вместо сосуда с градуировочным раствором. Конструкция сосудов допускает быструю замену подводящего микрошланга от тройного клапана блока пробоподготовки. Анализатор переводится в режим градуировки с отсутствием паузы между измерениями.

Производится три последовательных измерения. Первый результат отбрасывается, а два других должны удовлетворять условию

$$|X_1 - X_2| < 0{,}01\, X_{ср}\, D, \qquad (8)$$

где X_1, X_2 — результаты анализа частей рабочей пробы, $мг/дм^3$;

$X_{ср}$ — среднее арифметическое X_1 и X_2, $мг/дм^3$;

D — допускаемые расхождения между результатами анализа, %.

Допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы (D) во всем диапазоне концентраций — 25 %.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива D выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

10.2.2 Контроль погрешности измерений

Образцами для контроля служат пробы вод из контролируемого потока. Отбирают их из штатного пробоотборного устройства в стеклянную посуду. Объем отбираемой пробы 200 $см^3$. При проведении лабораторного анализа должно быть исключено споласкивание сосудов, в которых находилась проба.

Проводят лабораторный анализ пробы, а затем сосуд с пробой подключается к блоку пробоподготовки вместо сосуда с градуировочным раствором. Анализатор переводится в режим градуировки с отсутствием паузы между измерениями. Время прокачки пробы через массообменную ячейку устанавливается в соответствии с таблицей 1.

Проводятся три последовательных измерения. Первый результат отбрасывается. Среднее арифметическое двух других должно удовлетворять условию

$$|X - C| < 0{,}01\ C\ K, \qquad (9)$$

где X — результат, полученный по методике с непрерывной экстракцией, $мг/дм^3$;

C — результат лабораторного анализа, $мг/дм^3$;

K — норматив оперативного контроля погрешности, %.

Норматив оперативного контроля погрешности K во всем диапазоне концентраций свыше 40 %.

При превышении норматива K эксперимент повторяют. При повторном его превышении выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10.3 Контроль погрешности при использовании прибора "Флюорат-411"

10.3.1 Оперативный контроль воспроизводимости.

Производится 10 последовательных измерений массовой концентрации нефтепродуктов в потоке жидкости в точке контроля. Полученные результаты должны удовлетворять условию

$$|X_1 - X_2| < 0{,}01\ X_{ср}\ D, \qquad (10)$$

где X_1, X_2 — соответственно наибольшее и наименьшее значения массовой концентрации нефтепродуктов в пробе, $мг/дм^3$;

X — средний результат анализа, мг/дм^3;

D — допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы, %.

Для диапазона концентраций свыше 0,4 до 1,0 мг/дм^3 D = 40 %, свыше 1,0 до 2,0 мг/дм^3 включительно — 30 %.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива D выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

10.3.2 Оперативный контроль погрешности

Производится 10 последовательных измерений массовой концентрации нефтепродуктов в потоке жидкости в точке контроля и вычисляется среднее арифметическое.

Одновременно с регистрацией массовой концентрации нефтепродуктов в потоке жидкости из него отбирается проба объемом 100 см^3. Отбор производится в стеклянную посуду. Отобранную пробу анализируют в лабораторных условиях по методике, изложенной в п. 8.1.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия

$$|X - C| < 0{,}01\ C\ K, \qquad (11)$$

где X — результат, полученный на приборе "Флюорат-411", мг/дм^3;

C — результат лабораторного анализа, мг/дм^3;

K — норматив оперативного контроля погрешности, %.

Для диапазона концентраций свыше 0,4 до 1,0 мг/дм^3 K = 50 %, свыше 1,0 до 2,0 мг/дм^3 включительно — 40 %.

При превышении норматива эксперимент повторяют. При повторном превышении — выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

ПОДГОТОВКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов необходимо особенно тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

1 Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту или концентрированную азотную кислоту. КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

2 Посуда предварительно отмывается водопроводной водой, а затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема кислоту и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки. После промывания посуды дистиллированной водой (не менее 5 раз) ее окончательно споласкивают бидистиллированной водой (2—3 раза).

3 Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. ЗАПРЕЩАЕТСЯ погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.

4 Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения нефтепродуктов.

5 КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ смазывать шлифы и краны делительной воронки всеми видами смазок.

ПРИЛОЖЕНИЕ Ь
(справочное)

ПЕРЕЧЕНЬ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ДОКУМЕНТОВ, НА КОТОРЫЕ ИМЕЮТСЯ ССЫЛКИ В РД 34. 37.310—97

Обозначение НТД	Наименование НТД	Пункт, на который дана ссылка
ГОСТ 1770—74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки Технические условия	1
ГОСТ 6709—72	Вода дистиллированная. Технические условия	1
ГОСТ 7328—82	Меры массы общего назначения и образцовые Технические условия	1
ГОСТ 16263—70	ГСИ. Метрология. Термины и определения	1
ГОСТ 24104—88	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия	1
ГОСТ 25336—82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры	1
ГОСТ 29227—91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1	1
ОСТ 34-70-953.1—88	Воды производственные тепловых электростанций. Метод отбора проб	1
ТУ 4321-20506233—94	Анализатор жидкости флуоресцентно-фотометрический с приставкой для автоматической экстракции АЕ1	1
ТУ 4321-005-20506233—96	Сигнализатор нефтепродуктов в нефтесодержащих водах судов и технологических водах предприятий	1

Технический редактор *И. Р. Шанто*
Корректор *Н. Н. Клюева*
Компьютерная верстка *Е. В. Беспалова*

Подписано в печать 25.11.98. Печать офсетная. Формат 60×90¹/₁₆ Печ. л. 1,25.
Тираж 55 экз. Заказ № /~.5

ПМБ ВТИ. 109280, Москва, ул. Автозаводская, 14/23.

gost.e-ecolog.ru