МИНИСТЕРСТВО ТОПЛИВА И ЭНЕРГЕТИКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

РД 34.37.309-91

СПО
ОРГРЭС
МОСКВА 1993

gost.e-ecolog.ru

Р А З Р А Б О Т А Н О фирмой по наладке, совершенствованию и эксплуатации электростанций и сетей ОРГРЭС

И С П О Л Н И Т Е Л И Р.Л.МЕДВЕДЕВА, Н.В.ЗЕНОВА, И.В.НИКИТИНА (ВХЦ); А.Г.АЖИКИН, В.И.ЧУБАТЫЙ, Л.В.СОЛОВЬЕВА, В.И.ОСИПОВА (ЦИТМ)

У Т В Е Р Ж Д Е Н О бывшим Главным научно-техническим управлением энергетики и электрификации Минэнерго СССР 20.I2.9I г.

Заместитель начальника А.П.БЕРСЕНЕВ

© СПО ОРГРЭС, 1993.

УДК 621.187.1/.129.004.58

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

РД 34.37.309-91

Срок действия установлен
с 01.07.93 г.
до 01.07.98 г.

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Методика устанавливает требования к методу и средствам измерений, алгоритмы подготовки, проведения измерений и обработки результатов определения микроколичеств соединений меди в конденсатно-питательном тракте ТЭС. Методика также может быть использована при анализе производственных вод АЭС.

Методика усовершенствована на основании разработок Рычковой В.И. и Долмановой И.Ф. ЖАХ, XXIX, 6, 1974.

1.2. Методика обеспечивает получение достоверных характеристик погрешности определения микроколичеств соединений меди при принятой доверительной вероятности и способы их выражения.

1.3. Результаты определения микроколичеств меди используют для контроля за интенсивностью коррозионных процессов конструкционных материалов для коррекции водно-химического режима с целью замедления процесса коррозии.

2. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1. Нормы погрешности измерений установлены в "Нормах точности измерений технологических параметров тепловых электростанций" РД 34.11.321-88 (М.: ВТИ, 1988) и составляют в диапазонах концентраций в пробе 50 $см^3$:

(0,5 - 5,0) мкг - 10,0%; (5,0 - 10,0) мкг - 3,0% или (10 - 100) мкг/$дм^3$ - 10,0%; (100 - 200) мкг/$дм^3$ - 3,0%.

В диапазоне измеряемых концентраций (0,005 - 0,5) мкг в пробе или (0,I - I0) мкг/дм^3 нормы погрешности не установлены.

2.2. Суммарные погрешности измерений для различных концентраций меди, полученные в результате статистической обработки экспериментальных данных с доверительной вероятностью P = 0,95, указаны в табл.I.

Таблица I

Соединения Cu (II), мкг/дм^3	I	2	3	5	8	I0
Погрешность определения, %	±7,3	±4,6	±3,4	±3,0	±2,9	±2,8

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

При определении содержания микроколичеств соединений меди следует применять средства измерений, посуду, реактивы, перечень которых приведен в табл.2,3,4.

Таблица 2

Наименование	Тип	Диапазон измерения	Класс точности	Погрешность измерения	Цена деления
Колориметр фотоэлектрический концентрационный	КФК-2	0 до I,3 единиц оптической плотности (3I5-980) нм	-	I,0%	-
Весы лабораторные аналитические	ВЛР-200	(0-200) г	2	±I,0 мг	I мг
Секундомер		(0-30) мин	-	-	0,2

Таблица 3

Наименование	Тип	Наименование НТД
Колба мерная	2-1000-2	ГОСТ 1770-74
	2-500-2	ГОСТ 1770-74
	2-200-2	ГОСТ 1770-84
	1-50-2	ГОСТ 1770-74
Цилиндр	3-50	ГОСТ 1770-74
Стакан	Н-1-50 ТХС	ГОСТ 25336-82
Пипетка	6-2-10	ГОСТ 20292-74
	6-2-5	ГОСТ 20292-74
	4-2-2	ГОСТ 20292-74

Применяемые средства измерений могут быть заменены на средства измерений, метрологические характеристики которых не хуже указанных в табл.2,3,4.

Таблица 4

Наименование	Классификация	Наименование НТД
Вода деионизированная		ОСТ 34-70-953.2-88
Кислота азотная	х.ч	ГОСТ 4204-77
Перекись водорода		ГОСТ 10929-76
Гидрохинон	Марка "А", сорт I	ГОСТ 19627-74
Аммоний хлористый	х.ч.	ГОСТ 3773-72
Стандарт-титр фосфатно-буферный pH = 6,86	фиксанал	ГОСТ 8.135-74
Медь металлическая		ГОСТ 546-79
Стандартный образец водного р-ра иона меди (II)		ОСО 34-003-89

Приготовление рабочих и стандартных растворов

I. Гидрохинон марки "А", 0,2 М раствор (I,I г реактива растворяют в 50 $см^3$ деионизированной воды), готовят в день определения.

2. Перекись водорода, осч, 3% раствор, готовится в день определения. Устойчив в течение 3-4 дней.

3. Фосфатно-буферный раствор pH = 6,86, устойчив, содержимое ампулы фиксанала растворяется в 500 $см^3$ обессоленной воды.

4. Хлорид аммония чда или х.ч., I% раствор, устойчив неограниченно долго.

5. Запасной раствор меди, I00 мг/$дм^3$ *Cu* (II). На аналитических весах отвешивают I00 мг электролитической меди, помещают в мерную колбу вместимостью I $дм^3$ и растворяют в 20 $см^3$ азотной кислоты I:I. После окончательного растворения и удаления окислов азота доводят содержимое колбы до метки деионизированной водой и перемешивают. Раствор устойчив при хранении. Из запасного раствора готовят рабочие растворы, содержащие I мг/$дм^3$ и I0 мкг/$дм^3$ меди (последний в день определения).

6. Концентрированная азотная кислота марки х.ч.

7. Все растворы готовят на деионизированной воде.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

4.I. Сущность метода

Сущность кинетического метода состоит в каталитическом действии ионов меди в присутствии ионов аммония на реакцию окисления гидрохинона перекисью водорода в фосфатно-буферном растворе с pH = 6,86. При этом образуются окрашенные в красный цвет продукты реакции окисления. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию меди в пробе, измерение интенсивности окраски производят фотометрически, максимум в спектре поглощения наблюдается при λ = 490 нм. Скорость каталитической реакции измеряется по методу фиксированного времени. Чувствительность реакции очень высока, что позволяет производить прямое определение меди без предварительного концентрирования. Минимально определяемая концентрация составляет 0,I мкг/$дм^3$.

4.2. Мешающие примеси

Определению мешает наличие органических веществ в пробе. Присутствие нефтепродуктов увеличивает погрешность определений. В связи с этим методика предназначена для определения микроколичеств меди только в чистых водах конденсатного типа.

4.3. Диапазон измеряемых концентраций

Диапазон измеряемых концентраций составляет (0,1-10) мкг/дм^3 *Cu* (II). Продолжительность определения в единичной пробе составляет 30 мин, серия из 15-20 проб может быть выполнена за 50-60 мин.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1. Работа с прибором КФК-2 должна проводиться в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

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

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА

К выполнению определений допускаются лица, имеющие среднее образование и практический опыт работы не менее двух лет.

7. ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА И ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

7.1. В стаканчики вместимостью 50-100 см^3 вводят 0,1,2,3,5, 8,10 см^3 рабочего раствора, содержащего 10 мкг/дм^3 меди (что соответствует 0,1,2,3,5,8,10 мкг/дм^3 меди) и доводят объем до 10 см^3 деионизированной водой. Далее последовательно вводят 2 см^3 буферного раствора и 2 см^3 хлорида аммония. Затем в первый стаканчик вводят 1 см^3 раствора гидрохинона и 1 см^3 перекиси водорода. В момент добавления перекиси водорода включают секундомер и вводят с интервалом в 1-2 мин, растворы гидрохинона и перекиси водорода в остальные пробы.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность первой пробы при длине волны 490 нм в кювете длиной 2 см и затем с тем же интервалом остальные. В качестве раствора сравнения применяют деионизированную воду.

Затем строят калибровочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной - соответствующие им значения оптической плотности за вычетом оптической плотности контрольной пробы (0 $см^3$ рабочего раствора).

7.2. В стаканчики вместимостью 50-100 $см^3$ вводят по 10 $см^3$ пробы и добавляют все реактивы в той же последовательности, как описано выше. Из полученной оптической плотности вычитают плотность холостой пробы.

Концентрацию меди в пробе находят с помощью калибровочного графика, который строится одновременно с проведением определения с целью исключения влияния температуры на результат анализа, так как скорость каталитической реакции зависит от ее колебаний.

7.3. Все реактивы должны быть приготовлены на деионизированной воде с одним и тем же значением проводимости. Поэтому при каждом серийном определении необходимо включить в серию стандартные растворы для калибровки, что позволит свести к минимуму ошибки определения.

7.4. Используемую в ходе анализа посуду не следует мыть хромовой смесью, а после обычной очистки ополоснуть 2-3 раза 3-5%-ным раствором азотной кислоты осч и затем деионизированным конденсатом. После определения стаканчики и пипетки также сполоснуть раствором азотной кислоты и конденсатом.

7.5. Важным требованием является поддержание значения pH, которое должно составлять 6,9 $\pm$0,1.

7.6. Все пробы, как используемые, так и пробы стандартных растворов, должны иметь одинаковую температуру 20-22^{o}C.

8. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. В качестве вероятностных характеристик погрешности определений микроколичеств соединений меди из числа предусмотренных документом "Методические указания. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы предоставления. Способы использования

при испытаниях образцов продукции контроле их параметров. МИ 1317-86" (М.: Изд-во стандартов, 1986) применяют границы, в пределах которых погрешность определения находится с заданной вероятностью.

8.2. Применяются следующие обозначения:

C - результат определения микроколичеств соединений меди, мкг/дм^3;

ΔC_ℓ, ΔC_h - нижняя и верхняя границы, в пределах которых погрешность определения находится с заданной доверительной вероятностью, мкг/дм^3;

P - заданная доверительная вероятность, с которой погрешность определения находится в пределах нижней и верхней границ, $P = 0{,}95$.

8.3. Для получения результата определения концентрации меди необходимо провести три наблюдения исследуемой пробы по пунктам 7.1-7.6 настоящей Методики. За результат определения принимается среднее из этих наблюдений, т.е.

$$C = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{3}, \qquad (1)$$

где C_1, C_2, C_3 - результаты каждого наблюдения, мкг/дм^3.

9. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЙ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ

9.1. Выполнив n анализов одной и той же пробы и получив значения оптической плотности D_1, D_2, D_3, . . . , D_n, находят среднее значение:

$$\bar{D} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} D_i, \qquad (2)$$

где n - число наблюдений;

D_i - i -е значение оптической плотности, мкг/дм^3;

i - номер результата наблюдений.

9.2. Определяют среднее квадратическое отклонение результата определений по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (D_i - \overline{D})^2}{n\,(n-1)}} \cdot \qquad (3)$$

9.3. Определяют интервал, в котором с заданной доверительной вероятностью находится результат определения:

$$D = \overline{D} \pm S \cdot \sigma \quad , \qquad (4)$$

где S - коэффициент Стьюдента (для доверительной вероятности $P = 0,95$).

9.4. Суммарная погрешность определения микроколичеств соединений меди выразится формулой:

$$\delta_{\Sigma} = \pm \sqrt{\delta_c^2 + \delta_к^2} \quad , \qquad (5)$$

где δ_c - погрешность определения микроколичеств соединений меди, %;

$\delta_к$ - погрешность колориметра, %.

Пример расчета погрешности определения микроколичеств соединений меди приведен в рекомендуемом приложении.

П р и л о ж е н и е
Рекомендуемое

ПРИМЕР РАСЧЕТА ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ В КОНДЕНСАТНО-ПИТАТЕЛЬНОМ ТРАКТЕ ТЭС

I. Исходные данные

Оптическая плотность определялась при помощи колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2. Диапазон измерения 0+ I,3 единиц оптической плотности 3I5+980 нм, погрешность измерения - I%. Дополнительных погрешностей не возникает, так как измерения проводятся в нормальных условиях.

Согласно настоящей Методике (разд.7), приготавливают растворы, концентрации меди в которых соответствуют: I,2,3,5,8,I0 мкг/дм^3.

Количество наблюдений оптической плотности каждого раствора в зависимости от заданной доверительной вероятности определяется по формуле:

$$n \geqslant \frac{2}{I - P}$$

при заданной доверительной вероятности $P = 0,95$ $n \geqslant 40$.

2. Оценка погрешности определения

Обработав полученные результаты наблюдений по формулам (2), (3), (4), получим соответственно для концентрации:

I мкг/дм^3 - $\delta_{C\,I} = \pm 7,2\%$;

2 мкг/дм^3 - $\delta_{C2} = \pm 4,5\%$;

3 мкг/дм^3 - $\delta_{C3} = \pm 3,3\%$;

5 мкг/дм^3 - $\delta_{C4} = \pm 2,8\%$;

8 мкг/дм^3 - $\delta_{C5} = \pm 2,7\%$;

I0 мкг/дм^3 - $\delta_{C6} = \pm 2,6\%$.

Суммарную погрешность определения микроколичеств соединений меди вычислим по формуле (5):

$$\delta_{\Sigma_1} = \pm\sqrt{(7,2)^2 + I^2} = \pm 7,3\%; \quad \delta_{\Sigma_4} = \pm\sqrt{(2,8)^2 + I^2} = \pm 3,0\%;$$

$$\delta_{\Sigma_2} = \pm\sqrt{(4,5)^2 + I^2} = \pm 4,6\%; \quad \delta_{\Sigma_5} = \pm\sqrt{(2,7)^2 + I^2} = \pm 2,9\%;$$

$$\delta_{\Sigma_3} = \pm\sqrt{(3,3)^2 + I^2} = \pm 3,4\%; \quad \delta_{\Sigma_6} = \pm\sqrt{(2,6)^2 + I^2} = \pm 2,8\%.$$

Следовательно, границы, в которых находится суммарная погрешность определений микроколичеств соединений меди с доверительной вероятностью $P = 0,95$ равны соответственно для концентраций:

I мкг/дм^3 - δ_{Σ_1} = ±7,3%;

2 мкг/дм^3 - δ_{Σ_2} = ±4,6%;

3 мкг/дм^3 - δ_{Σ_3} = ±3,4%;

5 мкг/дм^3 - δ_{Σ_4} = ±3,0%;

8 мкг/дм^3 - δ_{Σ_5} = ±2,9%;

I0 мкг/дм^3 - δ_{Σ_6} = ±2,8%.

Подписано к печати I8.03.93 Формат 60x84 I/I6
Печать офсетная Усл.печ.л.0,7 Уч.-изд.л. 0,7 Тираж 240 экз.
Заказ №39/93 Издат. № 92I22

Производственная служба передового опыта эксплуатации энергопредприятий ОРГРЭС
I05023, Москва, Семеновский пер., д. I5

Участок оперативной полиграфии СПО ОРГРЭС
I09432, Москва, 2-й Кожуховский проезд, д.29, строение 6

gost.e-ecolog.ru