

**МЕТОДИКА
ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МИКРОКОЛИЧЕСТВ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ
КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

РД 34.37.309-91



**О Р Г Р Э С
МОСКВА 1993**

РАЗРАБОТАНО фирмой по наладке, совершенствованию и эксплуатации электростанций и сетей ОРГЭС

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

УТВЕРЖДЕНО бывшим Главным научно-техническим управлением энергетики и электрификации Минэнерго СССР 20.12.91 г.

Заместитель начальника А.П.БЕРСЕНЕВ

© СПО ОРГЭС, 1993.

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 см³:

(0,5 - 5,0) мкг - 10,0%; или (10 - 100) мкг/дм³ - 10,0%;
(5,0 - 10,0) мкг - 3,0% (100 - 200) мкг/дм³ - 3,0%.

В диапазоне измеряемых концентраций (0,005 - 0,5) мкг в пробе или (0,1 - 10) мкг/дм³ 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.1.

Т а б л и ц а 1

Соединения Cu (II), мкг/дм ³	1	2	3	5	8	10
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.

Т а б л и ц а 2

Наименование	Тип	Диапазон измерения	Класс точности	Погрешность измерения	Цена деления
Колориметр фотоэлектрический концентрационный	КФЖ-2	0 до 1,3 единиц оптической плотности (315-980) нм	-	1,0%	-
Весы лабораторные аналитические	ВЛР-200	(0-200) г	2	±1,0 мг	1 мг
Секундомер		(0-30) мин	-	-	0,2

Т а б л и ц а 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.

Т а б л и ц а 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 рН = 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

1. Гидрохинон марки "А", 0,2 М раствор (1,1 г реактива растворяют в 50 см³ 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 фиксаналя растворяется в 500 см³ обессоленной воды.
4. Хлорид аммония чда или х.ч., 1% раствор, устойчив неограниченно долго.
5. Запасной раствор меди, 100 мг/дм³ Cu (II). На аналитических весах отвешивают 100 мг электролитической меди, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и растворяют в 20 см³ азотной кислоты 1:1. 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 1 мг/дм³ и 10 мг/дм³ меди (последний в день определения).
6. Концентрированная азотная кислота марки х.ч.
7. Все растворы готовят на деионизированной воде.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

4.1. 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 $\lambda = 490$ 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 0,1 мг/дм³.

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/дм³ Си (П). 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 см³ вводят 0,1, 2, 3, 5, 8, 10 см³ рабочего раствора, содержащего 10 мкг/дм³ меди (что соответствует 0,1, 2, 3, 5, 8, 10 мкг/дм³ меди) и доводят объем до 10 см³ деионизированной водой. Далее последовательно вводят 2 см³ буферного раствора и 2 см³ хлорида аммония. Затем в первый стаканчик вводят 1 см³ раствора гидроксидона и 1 см³ перекиси водорода. В момент добавления перекиси водорода включают секундомер и вводят с интервалом в 1-2 мин, растворы гидроксидона 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 см³ рабочего раствора).

7.2. В стаканчики вместимостью 50-100 см³ вводят по 10 см³ 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 ополоснуть 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°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 представления. 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_n , 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.

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

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

9. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИИ 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:

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

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:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}{n(n-1)}} \quad (3)$$

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

$$D = \bar{D} \pm S \cdot \sigma \quad (4)$$

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

9.4. Суммарная погрешность определения микроколичеств соединений меди выразится формулой:

$$\delta_x = \pm \sqrt{\delta_c^2 + \delta_k^2} \quad (5)$$

где δ_c - погрешность определения микроколичеств соединений меди, %;

δ_k - 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 фотовольтамперного концентрационного КФХ-2. Диапазон измерения $0 + 1,3$ единиц оптической плотности $315+960$ нм, погрешность измерения - 1% . Дополнительных погрешностей не возникает, так как измерения проводятся в нормальных условиях.

Согласно настоящей Методике (разд.7), готовят растворы, концентрации меди в которых соответствуют: 1,2,3,5,8,10 мкг/дм³.

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

$$n \geq \frac{2}{1-P}$$

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

2. Оценка погрешности определения

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

$$1 \text{ мкг/дм}^3 - \delta_{\sigma 1} = \pm 7,2\%;$$

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

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

$$5 \text{ мкг/дм}^3 - \delta_{\sigma 4} = \pm 2,8\%;$$

$$8 \text{ мкг/дм}^3 - \delta_{\sigma 5} = \pm 2,7\%;$$

$$10 \text{ мкг/дм}^3 - \delta_{\sigma 6} = \pm 2,6\%.$$

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:

- 1 мкг/дм³ - $\delta_{\Sigma 1} = \pm 7,3\%$;
2 мкг/дм³ - $\delta_{\Sigma 2} = \pm 4,6\%$;
3 мкг/дм³ - $\delta_{\Sigma 3} = \pm 3,4\%$;
5 мкг/дм³ - $\delta_{\Sigma 4} = \pm 3,0\%$;
8 мкг/дм³ - $\delta_{\Sigma 5} = \pm 2,9\%$;
10 мкг/дм³ - $\delta_{\Sigma 6} = \pm 2,8\%$.

Подписано к печати 18.03.93

Формат 60x84 1/16

Печать офсетная Усл.печ.л.0,7 Уч.-изд.л.0,7

Тираж 240 экз.

Заказ #39/93

Издат. # 92122

Производственная служба передового опыта эксплуатации
энергопредприятий ОРГРЭС
105023, Москва, Семеновский пер., д. 15

Участок оперативной полиграфии СЮ ОРГРЭС
109432, Москва, 2-й Кожуховский проезд, д.29, строение 6