УДК 628.1.084:546.72.06

СТАНДАРТ ОТРАСЛИ

ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ.
Методы определения железа

ОКСТУ 0109 ЛИ9

Дата введения И988.10.01

Настоящий стандарт распространяется на воды производствен-ные тепловых электростанций и устанавливает методы определения железа в исходной воде, питательной воде и составляющих ее кон-денсатах, в котловых, циркулирующих в системе охлаждения и теплофикационных водах.

I. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб - по ОСТ 34-70-953.1

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Фотоколориметр типа КФК-2 или аналогичного типа с набором кювет, толщиной колориметрируемого слоя до 100 мм и набором светофильтров или спектрофотометр;

Издание официальное © ВТИ, И988 г.

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения ВТИ.
ОСТ 34-70-953.4-88

весы лабораторные общего назначения II класса точности с
наибольшим пределом взвешивания 200 г;
стаканы В-1-250 ТХС;
колбы мерные вместимостью 50, 250, 500 и 1000 см³;
колбы конические с пришлифованными пробками и без пробок
вместимостью 200-250 и 500 см³;
буравки для титрования вместимостью 25 см³;
склянки с пришлифованными пробками и без пробок вмести-
мостью 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 дм³;
пипетки измерительные градуированные и без промежуточных
dелений на 1, 2, 5, 10, 25, 50 и 100 см³;
палочки и бусинки стеклянные разных размеров;
кислота соляная х.ч.;
kислота серная х.ч.;
кислота сульфоацилиловая ч.д.а.;
соль двойная сернокислого железа и сернокислого аммония
(соль Мора) х.ч.;
аммоний персульфат, аммоний надсернокислый, х.ч.;
ортофенантролин основание или солянокислая соль;
аммиак водный х.ч.;
гидроксидамин сернокислый;
гидроксидамин солянокислый;
калий азотнокислый х.ч.
аммоний азотнокислый х.ч.;
натрий азотнокислый х.ч.
трилон Б фиксанал — по ТУ 6-09-2540;
бумага индикаторная "конго";

36
вода дистиллированная - по ГОСТ 6709 или конденсат отборного пара и конденсат турбин;
вода очищенная - по ОСТ 34-70-953.2.
Воду очищенную следует применять в случаях, специально оговоренных в разделах 3,4,5.
Допускается применение средств измерения с метрологическими характеристиками и оборудование с техническими характеристиками, а также реактивов по качеству не ниже указанных в настоящем стандарте.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Новые отаканы, в которых должны выпариваться пробы, необходимо предварительно проверять на чистоту. Для этого в каждом таком отакане проводят выпаривание 25 см³ очищенной воды, к которым добавлена соляная кислота в количестве 2 см³. Выпаривание ведут до остаточного содержания жидкости 5-7 см³ (не до сушки). Затем определяют содержание железа по п.4.5.
Если определенное количество железа не превышает результаты контрольной пробы (п.4.4), то отакан считают пригодным для анализа.

3.2. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ

3.2.1. Пробы отбираются в отаканы, в которых затем проводится и выпаривание; в них вливают по 2 см³ концентрированной соляной кислоты и выпаривают пробы, не допуская кипения, до конечного объема 5-7 см³. Остаток пробы должен покрывать только дно отакана. При выпаривании пробы следует предохранять от загрязнений.
3.2.2. Пробы воды, которые могут содержать комплексообразователи - трilon, ОЭДФ и другие органические вещества, образующие с ионами железа прочные соединения, обрабатывают для разрушения этих соединений. Для этого при подготовке пробы применяют концентрированную серную кислоту вместо соляной в количестве 5 см³. Выпаривание пробы ведут до отделения густых белых паров серной кислоты. Затем, не прекращая нагревания, вносят в жидкость 0,2%-ного водного раствора кристаллического азотнокислого натрия или калия. При этом темноокрашенный раствор должен осветлиться. Если осветление не произошло, следует добавить такую же новую порцию азотнокислого натрия или калия. Осветленный раствор охлаждают до комнатной температуры, осторожно вливают 10-15 см³ очищенной воды и кипятят 5-10 минут для удаления окислов азота. Остывшую пробу переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³.

Стенки стакана обмывают очищенной водой, сливают обмывочную воду в ту же колбу. Общий объем жидкости в колбе не должен превышать 30 см³.

4. СУЛЬФОСАЛИЦИЛАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

4.1. Сущность метода состоит в взаимодействии растворенного железа с сульфосалициловой кислотой и измерении оптической плотности образующихся при этом окрашенных растворов. Чувствительность метода – 0,5 мкг в пробе.
4.2. Приготовление рабочих растворов

4.2.1. Растров сульфосалициловой кислоты с массовой долей 30% Растровают 30 г реактива в 70 см³ очищенной воды.
Растров хранят в склянке с приплюснутой стеклянной пробкой. Срок хранения не ограничен.

4.2.2. Растров аммиака с массовой долей 10%. Разбавляют 450 см³ раствора аммиака с массовой долей 25% очищенной водой до 1 л. Если раствор, хранившийся в стеклянном сосуде, имеет осадок, то перед разбавлением его следует профильтровать через быстroredущий бумажный низкомолекулярный фильтр "белая лента".
Растров хранят в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде.
Срок хранения не ограничен.

4.3. Приготовление основного и стандартных растворов

4.3.1. Основной раствор, содержащий 0,1 г/дм³ железа, готовят из соли Мора или железо-аммонийных квасцов. Для этого в мерную колбу вместимостью 1 дм³ вносят 0,7 г соли Мора или 0,36 г квасцов, вливая 3-5 см³ концентрированной соляной кислоты, 200-250 см³ дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения; затем добавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

4.3.1.1. Для точного определения концентрации основного раствора железа отбирают 2-3 пробы по 100 см³ в конические колбы, нагревают до 80-85°C, вовлекая в каждую по 0,2 г персульфата аммония, перемешивают до полного растворения кристаллов и при-
дивают по 0,5 см³ раствора сульфосалициловой кислоты. Окрашенную в темно-красный цвет горячую жидкость титруют 0,05 м раствором трилона Б, приготовленным из фиксанала. Титрование горячей жидкости ведут медленно, тщательно ее перемешивая до изменения цвета в светло-желтый.

4.3.1.2. Содержание железа (Fe), определенное объемным методом в миллиграммах на кубический десиметр, вычисляют по формуле

\[ (Fe) = \frac{a \cdot M \cdot \kappa \cdot 55,85}{100} \cdot \frac{1000}{1000} \]  \hspace{1cm} (1)

gде

\[ a \] — расход титранта, см³;
\[ M \] — номинальная молярность раствора титранта \((M = 0,05)\);
\[ \kappa \] — поправочный коэффициент к номинальной молярности (в случае приготовления раствора трилона из фиксанала \(\kappa = 1\));

55,85 — атомная масса железа.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух определений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 2%.

4.3.1.3. Допустимо применить весовое определение титра приготовленного раствора железа. Отбирают 2-3 пробы по 200 см³ в химические стаканы, нагревают до кипения, вносят в каждую пробу примерно по 0,2 г персульфата аммония и добавлением раствора аммиака с массовой долей 10% до слабого запаха осаждают железо в виде гидроксида железа III Fe(ОН)₃. Осадок отфильтровывают на безвоздушный быстрогофильтрующий фильтр "белая лента", количественно переносят осадок на фильтр, промывают горячей
дистиллированной водой. Затем промытый фильтр с осадком переносят во взвешенный прокаленный фарфоровый тигель, высушивают, прокаливают при 700-800°C и взвешивают.

Содержание железа (Fe), определенное весовым методом, в миллиграммах на кубический дециметр вычисляют по формуле

\[
(Fe) = \frac{b \cdot 0.6994 \cdot 1000}{200} \cdot 1000
\]

где

\( b \) — масса осадка оксида железа в фарфоровом тигле, г;

0,6994 — пересчетный коэффициент \( Fe_2O_3 \) на Fe.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух определений, расхождения между которыми не должно превышать 2%.

Основной раствор устойчив; должен храниться в склянке с плотно пригнанной пробкой. Срок хранения не ограничен.

4.3.2. Для приготовления стандартного раствора, содержащего \( 1 \) мг/дм³ железа, в мерную колбу вместимостью \( 1 \) дм³ отбирают объем основного раствора железа, равный \( 1000/(Fe) \), где \( (Fe) \) — содержание железа в основном растворе, мг/дм³. Затем вливают \( 10 \) см³ раствора серной кислоты концентрации с \( (I/2 H_2SO_4) = 0,1 \) моль/дм³, доливают до метки очищенной водой и тщательно перемешивают.

Раствор неустойчив и должен быть использован в день приготовления.
4.4. Построение градиуровочного графика

4.4.1. Построение градиуровочного графика для проб, приготовленных по п.3.2.1. В шесть мерных колб вместимостью по 50 см³ вводят пипеткой 1,3,5,10,15,20 см³ стандартного раствора, содержащего 1 мг/дм³ (1 мкг/см³) железа, что соответствует 1,3,5,10,15 и 20 мкг железа, добавляют по 2 см³ концентрированной соляной кислоты и очищенной водой доливают до 30 см³. Затем в каждую колбу вливают по 0,5 см³ раствора сульфосалициловой кислоты, тщательно перемешивают, добавляют по 15 см³ раствора аммиака с массовой долей 10%, доводят очищенной водой до метки и вновь перемешивают. Получается серия окрашенных в желто-коричневый цвет растворов.

Одновременно готовят 3-4 контрольных раствора тех же реактивов, но без стандартного раствора железа. Измеряют оптическую плотность контрольных растворов ($A_K$) на фотоколориметре со светофильтром с областью светопропускания 440 нм в кюветах 50 или 100 мм в сравнении с дистиллированной водой. Из полученных результатов вычисляют среднее арифметическое значение ($A_K$)

Также измеряют оптическую плотность ($A$) каждого окрашенного стандартного раствора в сравнении с дистиллированной водой.

4.4.2. Построение градиуровочного графика для проб, приготовленных по п.3.2.2. В шесть мерных колб вместимостью по 50 см³ вводят пипеткой 1,3,5,10,15,20 см³ стандартного раствора, содержащего 1 мг/дм³ (1 мкг/см³) железа, что соответствует 1,3,5,10,15,20 мкг железа, добавляют по 5 см³ концентрированной серной
кислоты, очищенной водой объем жидкости доводят до примерно 30 см³, добавляют по 0,5 см³ раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают и осторожно, малыми порциями, по стенке колбы вливают 15 см³ концентрированного раствора аммиака. Жидкости дают остить, доводят очищенной водой до метки и перемешивают. Получается серия окрашенных в желто-коричневый цвет растворов.

Одновременно готовят 3-4 контрольных раствора тех же реактивов, но без раствора железа. Измеряют их оптическую плотность со светофильтрами областью светопропускания 440 нм в кюветах 50 или 100 мм на фотоколориметре. Из полученных данных вычисляют среднее арифметическое значение (Aк'), так же измеряют оптическую плотность каждого окрашенного стандартного раствора в сравнении с дистиллированной водой.

4.4.3. По экспериментальным данным, полученными по п.4.4.1 и п.4.4.2, строят два графика, которыми пользуются при анализе проб, полученных соответственно по п.3.2.1 и п.3.2.2. На оси абсцисс откладывают количества введенного железа (мкг), а по оси ординат соответствующие этим количествам железа значения оптической плотности (A) минус контрольные значения (Aк'), т.е. величины (A - Aк') и (A - Aк'). По точкам проводят прямую методом наименьших квадратов (приложение A ОСТ 34.70.953.3-83). Допускается вычисление результатов с помощью множителей, которые являются средними арифметическими значениями из величин, определенных по формулам

\[
\frac{C}{A - A_k} \quad \text{и} \quad \frac{C}{A - A'_k} \quad (3.4)
\]

где \(C\) — количество железа, мкг в пробе;
4.5. Проведение анализа

4.5.1. В пробу, приготовленную по п.3.2.1, приливают 0,5 см³ раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают, вливают 15 см³ раствора аммиака с массовой долей 10%, доливают очищенной водой до метки и вновь тщательно перемешивают.

Оptическую плотность раствора (Aₐ) измеряют на фотоколориметре со светодиодным светочувствительным элементом с областью светопропускания 440 нм в сравнении с дистиллированной водой.

4.5.2. В пробу, приготовленную по п.3.2.2, добавляют 0,5 см³ раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают и осторожно, медленно, в концентрированном виде, вливают 15 см³ концентрированного раствора аммиака с массовой долей 25%. После этого дают жидкости охладиться, доливают очищенной водой до метки и тщательно перемешивают.

Оptическую плотность (A'ₐ) измеряют на фотоколориметре со светодиодным светочувствительным элементом с областью светопропускания 440 нм в сравнении с дистиллированной водой.
4.6. Обработка результатов анализа

4.6.1. Пользуясь соответствующим градуировочным графиком, получают содержание железа в колориметрируемой пробе. Для этого из оптических плотностей растворов пробы \( A_x \) и \( A'_x \) вычитают оптические плотности контрольных растворов \( A_k \) или \( A'_k \). Полученные разности, т.е. \( (A_x - A_k) \) или \( (A'_x - A'_k) \) находят по оси ординат соответствующего градуировочного графика и по ним содержание железа \( C_p \) в пробе.

Концентрацию железа \( (Fe) \) в микрограммах на кубический дециметр вычисляют по формуле

\[
(Fe) = \frac{C_p \times 1000}{V}
\]

где \( C_p \) — содержание железа в пробе, мкг, получаемое по градуировочному графику;

\( V \) — объем пробы воды, отобранной для анализа, см³.

4.6.2. Допустимые погрешности результата определения железа сульфосалицилатным методом с доверительной вероятностью \( p = 0,95 \) указаны в таблице I.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Таблица I</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Содержание железа в пробе, мкг</td>
</tr>
<tr>
<td>0,2-0,5</td>
</tr>
<tr>
<td>Погрешность определения, %</td>
</tr>
<tr>
<td>20-10</td>
</tr>
</tbody>
</table>
4.6.3. Результаты определений округляют до десятых долей числа.

4.6.4. Форма журнала записи результатов анализа приведена в приложении Б ОСТ 34-70-953.3-88.

5. ОРТОФЕНАНТРОЛИНОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

5.1. Сущность метода состоит в взаимодействии растворенного железа с ортофенантролином и измерении оптической плотности образующихся при этом окрашенных в розовый цвет растворов. Чувствительность метода - 0,2 мкг в пробе.

5.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ

5.2.1. Раствор ортофенантролина с массовой долей 0,1%.
Растворяют 0,1 г соли ортофенантролина или его основания в 100 см³ очищенной воды, подкисленной 1 см³ концентрированной соляной кислоты.
Раствор хранят в склянке темного стекла с пришлифованной пробкой. Срок хранения - не более 30 суток.

5.2.2. Раствор гидроксиламина с массовой долей 10%.
Растворяют 10 г сернокислого гидроксиламина (или 9 г солянокислого гидроксиламина) в 90 см³ очищенной воды. Если раствор содержит взвешенные вещества, его фильтруют.
Раствор хранят в склянке темного стекла с пришлифованной пробкой. Срок хранения - не более 14 суток.
5.3. Построение градуировочного графика

5.3.1. Построение градуировочного графика для проб, приготовленных по п.3.2.1. В шесть мерных колб вместимостью по 50 см³ вводят пипеткой 1,2,4,6,8 и 10 см³ стандартного раствора, содержащего 1 мг/дм³ (1 мкг/см³) железа, что соответствует 1,2,4,6,8 и 10 мкг железа, добавляют 2 см³ концентрированной соляной кислоты и охлажденной водой доливают примерно до 30 см³. Затем последовательно приливают по 1 см³ раствора гидроксиамина и 2,5 см³ раствора ортофенантролина, перемешивая растворы после добавления каждого реактива. Затем раствором аммиака, в соответствии с п.4.2.2, нейтрализуют жидкость до изменения цвета индикаторной бумаги в чисто розовый. Контролируют процесс нейтрализации, наносят чистой стеклянной палочкой каплю жидкости на полоску индикаторной бумаги "конго". После этого доливают каждую колбу очищенной водой до метки и тщательно перемешивают.

Одновременно готовят 3-4 контрольных раствора тех же реактивов, без стандартного раствора железа.

5.3.2. Построение градуировочного графика для проб, приготовленных по п.3.2.2. В шесть мерных колб вместимостью по 50 см³ вводят пипеткой 1,2,4,6,8 и 10 см³ стандартного раствора, содержащего 1 мг/дм³ (1 мкг/см³) железа, что соответствует 1,2,4,6,8 и 10 мкг железа, добавляют по 5 см³ концентрированной серной кислоты и охлажденной водой объем жидкости доводят примерно до 30 см³; добавляют последовательно по 1 см³ раствора гидроксиамина и 2,5 см³ раствора ортофенантролина, перемешивая жидкости после введения каждого реактива. Затем концентрирован-
ным раствором аммиака осторожно нейтрализуют жидкость до изменения цвета индикаторной бумаги в чисто розовый. Контролируют процесс нейтрализации, наносят чистой стеклянной падочкой каплю жидкости на полоску индикаторной бумаги "конго". После этого доливают каждую колбу очищенной водой до метки и тщательно перемешивают.

Одновременно готовят 3-4 контрольных раствора тех же реактивов, но без стандартного раствора железа. Оптическую плотность каждого окрашенного раствора измеряют на фотоколориметре со светофильтром с областью светопропускания 490 нм в сравнении с дистиллированной водой. Из полученных для контрольных растворов данных вычисляют среднее арифметическое. Градуировочные графики строят по правилам, установленным в п.4.4.

5.4. Проведение анализа

5.4.1. В пробу, приготовленную по п.3.2.1, приливают последовательно 1 см³ раствора гидроксоцамина, тщательно перемешивают и 2,5 см³ ортофенантролина. После перемешивания раствором аммиака, в соответствии с п.4.2.2 нейтрализуют раствор до изменения цвета индикаторной бумаги "конго" в чисто розовый в соответствии с п.5.3.1. Очищенной водой доливают жидкость в колбе до метки, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре со светофильтрами с областью светопропускания 490 нм. В качестве раствора сравнения применяют дистиллированную воду.

5.4.2. В пробу, приготовленную по п.5.2.2, приливают последовательно 1 см³ раствора гидроксоцамина, тщательно перемешивают, затем 2,5 см³ ортофенантролина. После перемешивания
нейтрализуют концентрированным раствором аммиака. Нейтрализацию проводят осторожно, приливая аммиак по стенке колбы малыми порциями. Процесс нейтрализации контролируют по индикаторной бумаге "конго", доводя ее окраску до чисто розовой в соответствии с п. 5.3.1.

После нейтрализации очищенной водой доводят объем жидкости в колбе до метки, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора \( A_x \) на фотоколориметре со светофильтрами с областью светопропускания 490 нм. В качестве раствора сравнения применяют дистиллированную воду.

5.5. Обработка результатов

Обработку результатов ведут по п. 4.6.

6. Точность методов

6.1. Сходимость

Два результаты определений, полученные в одной лаборатории, одним исполнителем, на одном оборудовании, на одной пробе признаются достоверными (с доверительной вероятностью \( \rho = 0,95 \)), если расхождения между ними не превышают 0,005 показаний шкалы оптической плотности прибора.

6.2. Воспроизводимость

Средние результаты двух испытаний, полученные в разных лабораториях на одной пробе, признаются достоверными (с доверительной вероятностью \( \rho = 0,95 \)), если расхождение между ними не превышает 0,01 показаний шкалы оптической плотности прибора.
ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ ПРИКАЗОМ Министерства энергетики и электрификации СССР от 15.02.88 № 42а
2. РАЗРАБОТАН Всесоюзным теплотехническим институтом
3. ИСПОЛНИТЕЛИ: [О.М. Кострикин, докт. техн. наук; Н.М. Калинина; О.М. Штерн; С.Ю. Петрова; В.В. Шведова; Г.К. Корицкий; Л.Н. Федорова]
4. ЗАРЕГИСТРИРОВАН В Центральном государственном фонде стандартов и технических условий за № 8414809 от 28.03.88
5. СРОК Первой проверки - 1993 г. Периодичность - 5 лет.
6. ВЗАМЕН Инструкции по эксплуатационному анализу воды и пара на тепловых электростанциях (М.: Союзэнерго, 1979) в части методов определения железа (разделы II и I2).
7. ССЫЛКИ НА НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

<table>
<thead>
<tr>
<th>Обозначение НПД, на который дана ссылка</th>
<th>Номер раздела, пункта, подпункта, перечисления, предложения</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>ГОСТ 6709-72</td>
<td>2</td>
</tr>
<tr>
<td>ОСТ 34-70-953.1-88</td>
<td>1</td>
</tr>
<tr>
<td>ОСТ 34-70-953.2-88</td>
<td>2</td>
</tr>
<tr>
<td>ОСТ 34-70-953.3-88</td>
<td>4.4.3; 4.6.4</td>
</tr>
<tr>
<td>ТУ 6-09-2540-72</td>
<td>2</td>
</tr>
</tbody>
</table>

8. ПЕРЕИЗДАНИЕ 1994 г. с Изменением № 1