

**ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ  
ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ.  
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФАТОВ**

**РД 34.37.523.9-88**

1. РАЗРАБОТАН Всесоюзным дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехническим научно-исследовательским институтом им. Ф.Э.Дзержинского (ВТИ им.Ф.Э.Дзержинского)
2. ИСПОЛНИТЕЛИ Ю.М.Кострикин докт.техн.наук; Н.М.Калинина; Ш.М.Штерн; С.Ю.Петрова; Г.К.Корицкий; Л.Н.Федотова
3. УТВЕРЖДЕН Главным научно-техническим управлением энергетики и электрификации Минэнерго СССР 15.12.88

Заместитель начальника

А.П.Берсанов

4. Срок первой проверки - 1994 г., периодичность проверки -  
- 5 лет

5. ВЗАМЕН Инструкции по эксплуатационному анализу воды и пара на тепловых электростанциях (М., СПО Союзтехэнерго, 1979 г.) в части определения фосфатов (раздел I9)

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: энергетика, тепловые электростанции, воды производственные, анализ, фосфаты

## РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

УДК 621.311.25-543.3

---

ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ

ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ.

РД 34.37.523.9-88

Методы определения

фосфатов

---

Срок действия

с 01.10.89

до 01.10.99

Настоящий стандарт распространяется на производственные воды тепловых электростанций и устанавливает методы определения фосфатов в котловых водах.

## 1. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб — по ОСТ 34-70-953.1-88.

## 2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

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

весы лабораторные общего назначения I и II классов точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и погрешностью не более 0,2 мг или другие весы аналогичной точности;

ареометры общего назначения — по ГОСТ 18481-81;

колбы мерные первой или второй категории вместимостью 50, 250, 500 и 1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74;

---

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

бюретка для титрования вместимостью 25 см<sup>3</sup> по ГОСТ 20292-74;

пипетки измерительные градуированные и без промежуточных делений первой или второй категории на 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50, 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 20292-72;

колбы конические с притрифованными пробками и без пробок вместимостью 200-300 и 500 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82;

стаканы химические - по ГОСТ 25336-82;

окиянки с притрифованными пробками и без пробок вместимостью 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 дм<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82;

воронки простые конусообразные с коротким стеблем - по ГОСТ 23932-79;

капельницы для однократной дозировки (по Стрешену) - по ГОСТ 25336-82;

кислота соляная  $\text{HCl}$ , факсанал - по ТУ 6-09-2540-72;

олово металлическое гранулированное ч.д.а. - по ТУ 6-09-2704-78;

олово двухлористое ч.д.а. - по ГОСТ 36-78;

аммоний молибденово-кислый х.ч. - по ГОСТ 3765-78;

глицерин ч.д.а. - по ГОСТ 6259-75;

медь серно-кислая х.ч. - по ГОСТ 4165-78;

кислота серная х.ч. - по ГОСТ 4204-77;

кислота соляная х.ч. - по ГОСТ 3118-77;

калий фосфорно-кислый однозамещенный х.ч. - по ГОСТ 4198-75;

фенолфталеин (индикатор) - по ГОСТ 5850-72;

индикатор метиловый оранжевый - по ТУ 6-09-4530-77;

метод марки "А" - по ГОСТ 25664-83;

- натрий сернисто-кислый (сульфит) х.ч. - по ГОСТ 4166-76;  
 кислота лимонная одноводная - по ГОСТ 3652-69;  
 натрий фосфорно-кислый однозамещенный ч.д.в. - по  
 ГОСТ 245-76;  
 натрий гидроксид х.ч. - по ГОСТ 4328-77;  
 натрий фосфорно-кислый двузамещенный ч.д.в. - по  
 ГОСТ 11773-76;  
 хлороформ - по ТУ 6-09-06-800-76;  
 вода дистиллированная - по ГОСТ 6709-72.

### 3. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФАТОВ РЕГУЛИРОВАНИЕМ КИСЛОТНОСТИ

3.1. Сущность метода состоит во взаимодействии фосфатов с молибденово-кислым аммонием, при определенной кислотности среды с образованием комплексной фосфорно-молибденовой гетерополикислоты, окрашенной в желтый цвет, которая может быть восстановлена до соединения, имеющего синюю окраску, и в измерении оптической плотности полученных растворов.

Минимальное определяемое содержание - 0,1 мг/дм<sup>3</sup> PO<sub>4</sub>

Продолжительность выполнения анализа 10-15 минут.

#### 3.2. Приготовление рабочих растворов

3.2.1. Раствор хлористого олова. В 100 см<sup>3</sup> глицерина растирают стеклянной палочкой 2,5 г хлористого олова. Смесь подогревают на кипящей водяной бане, растирая оловянную соль до полного растворения.

Полученный глицериновый раствор устойчив против окисления, его хранят в обычной капельнице, из которой осуществляют

дозировку.

3.2.2. Раствор для восстановления. Растворяют 20 г метола марки "А" в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Отдельно в 250-300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды растворяют 100 г сульфита натрия.

Смешивают оба раствора. Если получилась мутноватая жидкость, ее фильтруют, фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, после чего доливают жидкость до метки дистиллированной водой. Раствор для восстановления чувствителен к действию прямого света; его следует хранить в хорошо закрывающемся полиэтиленовом сосуде.

3.2.3. Раствор серной кислоты. Осторожно приливают 180 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты к 830 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Перемешивают и дают полностью остыть. Раствор устойчив. Хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

3.2.4. Раствор молибденово-кислого аммония. Растворяют 50 г молибденово-кислого аммония в дистиллированной воде, к которому добавлено 10 см<sup>3</sup> 25%-ного аммиака и доливают до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой, перемешивают. Хранят в хорошо закрывающемся полиэтиленовом сосуде.

3.2.5. Титрованные растворы кислоты и щелочи. Растворы соляной кислоты ( $HCl$ ) и гидроксид натрия ( $NaOH$ ) 0,1 н концентрации готовят из фиксаналов. Раствор щелочи можно также готовить, растворяя в дистиллированной воде реактивную химически чистую гидроксид натрия до насыщения. Жидкость при этом разогревается, а при ее остывании часть растворившейся гидроксид натрия вместе с содой выделяется в твердом виде. Насыщенному раствору  $NaOH$  дают осветлиться в течение нескольких суток. Затем ареометром измеряют плотность полученного раствора и опре-

деляют его концентрацию по табл. I.

Таблица I

Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	Содержание <i>NaOH</i> г в 100 г раствора, весовой %	Концентрация, моль/дм <sup>3</sup>
1,515	48,90	18,52
1,520	49,44	18,78
1,525	46,67	19,05
1,530	50,50	19,31
1,535	51,02	19,56

Соответствующим разбавлением, применяя дистиллированную воду, свободную от  $CO_2$ , готовят 0,1 н раствор *NaOH*, после чего проводят его концентрацию по 0,1 н раствору кислоты. Готовый раствор щелочи переливают и хранят в склянке, соединенной с бюреткой для титрования. Склянка и бюретка должны иметь хлоркальциевые трубки для защиты от проникновения  $CO_2$ .

### 3.3. Приготовление стандартных растворов

3.3.1. Стандартный раствор, содержащий 10 мг/дм<sup>3</sup>  $PO_4$  может быть приготовлен из однозамещенного калия фосфорно-кислого ( $KH_2PO_4$ ) или при его отсутствии из однозамещенного или двузамещенного фосфатов натрия ( $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ) или ( $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ).

3.3.1.1. Точную навеску 0,1433 г однозамещенного калия фосфорно-кислого, выдержанного сутки в эксикаторе над концентрированной серной кислотой, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, после полного растворения соли доливают жидкость до метки

дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор устойчив, но против биологических образований целесообразно ввести в него 3–5 капель хлороформа. Раствор хранят в хорошо закрывающейся склянке.

3.3.1.2. Навеску около 1,8 г ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) или 4,1 г ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) растворяют в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды и анализом устанавливают точное содержание  $\text{PO}_4$  в приготовленных растворах. Для этого отбирают пипеткой несколько (3–4) проб приготовленного раствора по 50 см<sup>3</sup>, помещая эти количества в конические колбы, вводят по 3 капли индикатора метилового оранжевого в 0,1 н раствором кислоты (обычно применяют соляную кислоту) создают явно кислую реакцию раствора. Затем кипячением удаляют углекислоту (в реактивах, даже высшей квалификации, иногда присутствуют карбонаты вследствие поглощения солью углекислоты из воздуха) и, охладив жидкость, доводят 0,1 н раствором щелочи точно до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. После этого прибавляют несколько капель индикатора фенолфталеина и титруют раствор до исчезающей слабой розовой окраски фенолфталеина.

Количество 0,1 н раствора щелочи, израсходованное на титрование проб, не должно отличаться более чем на 0,1 см<sup>3</sup>. Если расхождения превышают 0,1 см<sup>3</sup>, проводят еще несколько определений, а затем вычисляют среднее арифметическое значение.

Содержание ( $\text{PO}_4$ ) в приготовленных растворах вычисляют в миллиграммах на кубический дециметр по формуле

$$(\text{PO}_4) = \frac{a \cdot K \cdot 0,1 \cdot 94,98}{50} \cdot 1000, \quad (1)$$



где  $A$  - среднее арифметическое результатов титрования,  
 $\text{см}^3$ ;

$0,1$  - нормальность раствора щелочи;

$K$  - поправочный коэффициент к номинальной нормальности;

94,98 - молекулярная масса

50 и 1000 - пересчет к  $1 \text{ дм}^3$ .

3.3.2. Для приготовления стандартного раствора, содержащего  $10 \text{ мг/дм}^3$  фосфатов в пересчете на  $\text{PO}_4$ , отбирают пипеткой  $100 \text{ см}^3$  раствора, приготовленного по п.3.3.1.1, в мерную колбу вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ , доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Для стабилизации к раствору добавляют 2-3 капли хлороформа. Раствор устойчив, хранят его в хорошо закрывающейся склянке.

3.3.3. Если для приготовления стандартного раствора пользуются растворами, приготовленными по п.3.3.1.2, то отмеривают объем  $X$  ( $\text{см}^3$ ), вносят в мерную колбу вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ , доливают до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Для стабилизации вводят 2-3 капли хлороформа. Объем  $X$  ( $\text{см}^3$ ) получают по формуле

$$X = \frac{(\text{PO}_4) \cdot 10}{1000} = 0,01 (\text{PO}_4), \quad (2)$$

#### 3.4. Построение расчетного графика

3.4.1. В несколько мерных колб вместимостью по  $50 \text{ см}^3$  вводят различные количества 2,3,5,10 и  $20 \text{ см}^3$  стандартного раствора, содержащего  $10 \text{ мг/дм}^3$  фосфатов, приготовленного по п.3.3.2

или п.3.3.3. Эти количества соответствуют 20, 30, 50, 100 и 200 мкг  $PO_4$  в пробе. Дистиллированной водой доливает жидкость в каждой колбе примерно до 40 см<sup>3</sup>, вводят 5 см<sup>3</sup> серной кислоты (п.3.2.3), 2 см<sup>3</sup> молибденово-кислого аммония (п.3.2.4) и хорошо перемешивают. Спустя 2–3 мин в каждую колбу вводят восстановитель, т.е. по несколько капель (10–15) раствора хлористого олова, приготовленного по (п.3.2.1) или 2 см<sup>3</sup> метолсульфатного раствора, приготовленного по (п.3.2.2), перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой, после чего еще раз хорошо перемешивают.

Получается серия окрашенных в синий цвет растворов.

Одновременно готовят 3–4 контрольных раствора тех же реактивов, но без стандартного раствора фосфата. Через 5–7 мин измеряют оптическую плотность ( $A_K$ ) на фотоколориметре со светофильтрами областью светопропускания 750 нм в соответствующих кюветах, сравнивая с дистиллированной водой. Из полученных результатов вычисляют среднее арифметическое.

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

Значение величины ( $A_K$ ) зависит от чистоты дистиллированной воды и применяемых реактивов. При их смене значение ( $A_K$ ) должно проверяться.

3.4.2. По экспериментальным данным, полученным по п.3.4.1, строят график, которым пользуются при анализе проб.

По оси абсцисс откладывают количества введенных фосфатов (мкг), а по оси ординат – соответствующие им значения оптической плотности ( $A$ ) минус контрольные значения ( $A_K$ ), т.е. ( $A - A_K$ ).

По точкам проводят прямую методом наименьших квадратов.

Допускается вычисление результатов с помощью множителя, который является средним арифметическим значением величин, определенных по формуле

$$\frac{C}{A - A_K}, \quad (3)$$

где  $C$  - количество фосфатов в пробе, мкг;

$A$  - соответствующая этому количеству оптическая плотность;

$A_K$  - среднearифметическое значение оптической плотности контрольных растворов.

### 3.5. Проведение анализа

3.5.1. В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> вводят отмеренное количество анализируемой воды с таким расчетом, чтобы введенное количество  $PO_4$  не превышало 200 мкг, затем дистиллированной водой доливают жидкость примерно до 40 см<sup>3</sup>, вводят 5 см<sup>3</sup> оверной кислоты (п.3.2.3), 2 см<sup>3</sup> раствора молибденово-кислого аммония (п.3.2.4), перемешивают и через 2 мин вводят восстановитель, т.е. 10-15 капель раствора хлористого олова (п.3.2.1) или 2 см<sup>3</sup> метолсульфитного раствора (п.3.2.2). Перемешивают, доливают до метки дистиллированной водой и снова хорошо перемешивают. Спустя 5 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора ( $A_x$ ) на фотоколориметре со светофильтрами областью светопропускания 750 нм.

### 3.6. Обработка результатов

Пользуясь расчетным графиком (п.3.4), получают содержание фосфатов в колориметрируемой пробе. Для этого из оптической плотности раствора пробы ( $A_x$ ) вычитают оптическую плотность контрольной пробы ( $A_k$ ). Полученную разность ( $A_x - A_k$ ) находят на оси ординат расчетного графика; далее находят соответствующее этой разности содержание фосфатов ( $C_p$ ) в пробе по оси абсцисс.

Содержание фосфатов ( $PO_4$ ) в миллиграммах на кубический дециметр вычисляют по формуле

$$(PO_4) = \frac{C_p}{V} \quad , \quad (4)$$

где  $C_p$  - содержание фосфатов в пробе, мкг, полученное по расчетному графику;

$V$  - объем пробы воды, отобранной для анализа, см<sup>3</sup>.

Допустимые погрешности результата определения фосфатов этим методом с доверительной вероятностью  $P = 0,95$  и указаны в табл.2.

Таблица 2

Содержание фосфатов в пробе, мкг	20	50	100	200
Погрешность определения, %	10	5	5-3	3

#### 4. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ (ДЛЯ УСТРАНЕНИЯ ПОМЕХ ОТ СИЛИКАТОВ)

4.1. Сущность метода основана на измерении оптической плотности окрашенных растворов, получающихся при взаимодействии фосфатов с аммонием молибденово-кислым и восстановлении образующегося желтоокрашенного соединения метолсульфитным реактивом или хлористым оловом до синего соединения.

Определению фосфатов мешают силикаты, которые взаимодействуют с аммонием молибденово-кислым и с восстановителями с образованием также окрашенных в синий цвет соединений, влияние которых может быть устранено введением лимонной кислоты. Минимально определяемое содержание  $PO_4 - 0,1 \text{ мг/дм}^3$ .

Продолжительность проведения анализа - 10-15 минут.

#### 4.2. Приготовление рабочих растворов

4.2.1. Раствор лимонной кислоты. Растворяют 10 г лимонной кислоты в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Готовить большие объемы этого раствора не следует, так как он быстро плесневеет. Некоторую стабилизацию раствора достигают введением 2-3 капель хлороформа. Раствор хранят в полиэтиленовом хорошо закрывающемся сосуде.

4.2.2. Раствор молибденово-кислого аммония. Растворяют 50 г хорошо измельченного аммония молибденово-кислого в 500 см<sup>3</sup> серной кислоты (п.5.2.3). Добиваются полного растворения соли, после чего доливают жидкость до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой.

Раствор следует готовить на неделю, так как при более длительном хранении возможно выпадение осадка и реактив становится не пригоден. Раствор хранят в полиэтиленовом хорошо закрывающемся сосуде.

#### 4.3. Построение расчетного графика

4.3.1. В несколько мерных колб вместимостью по 50 см<sup>3</sup> вводят различные количества (2, 3, 5, 10, 20 см<sup>3</sup>) стандартного раствора, содержащего 10 мг/дм<sup>3</sup> фосфатов (п.3.3.2 или п.3.3.3). Эти количества соответствуют 20, 30, 50, 100, 200 мкг PO<sub>4</sub>. Дистиллированной водой доливают жидкость в этих колбах примерно до 40 см<sup>3</sup>, приливают 0,5 см<sup>3</sup> раствора лимонной кислоты (п.4.2.1), нагревают на водяной бане до 40–55°C, приливают по 2 см<sup>3</sup> метолсульфитного раствора для восстановления (п.3.2.2) или 10–15 капель хлористого олова (п.3.2.1), перемешивают, добавляют 2 см<sup>3</sup> молибденово-кислого аммония (п.4.2.2), доливают дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают. Получаются серия окрашенных в синий цвет растворов.

Одновременно готовят 3–4 контрольных раствора тех же реактивов, но без стандартного раствора фосфата. Через 5–7 мин измеряют оптическую плотность ( $A_K$ ) на фотоколориметре со светофильтрами областью светопропускания 750 нм в соответствующих кюветах, сравнивая с дистиллированной водой. Из полученных результатов вычисляют среднее арифметическое

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

4.3.2. По экспериментальным данным, полученным по п.4.3.1, строят расчетный график, как описано в п.3.4.2.

#### 4.4. Проведение анализа

4.4.1. В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> вводят отмеренное количество анализируемой воды, но с таким расчетом, чтобы содержание  $PO_4$  не превышало 200 мкг. Долив жидкость в колбе дистиллированной водой до 40-45 см<sup>3</sup>, приливают 0,5 см<sup>3</sup> лимонной кислоты (п.4.2.1), нагревают до 40-55<sup>0</sup>С на водяной бане, приливают 2 см<sup>3</sup> метолсульфитного раствора для восстановления (п.3.2.2) или 10-15 капель хлористого олова (п.3.2.1) и перемешивают. Приливают 2 см<sup>3</sup> молибденово-кислого аммония (п.4.2.2), снова перемешивают, доливают дистиллированной водой до метки и еще раз хорошо перемешивают. Спустя 5 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора ( $A_x$ ) на фотоколориметре со светофильтром областью светопропускания 750 нм. Сравнение ведут с дистиллированной водой.

#### 4.5. Обработка результатов

Обработка результатов проводится по п.3.6.

## ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначения НТД, на которые дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения
ГОСТ 36-78	2
ГОСТ 245-76	2
ГОСТ 1770-74	2
ГОСТ 3118-77	2
ГОСТ 3652-69	2
ГОСТ 3765-78	2
ГОСТ 4165-78	2
ГОСТ 4166-76	2
ГОСТ 4198-75	2
ГОСТ 4204-77	2
ГОСТ 4328-77	2
ГОСТ 5850-72	2
ГОСТ 6259-75	2
ГОСТ 6709-72	2
ГОСТ 9337-60	2
ГОСТ 11773-76	2
ГОСТ 18481-81	2
ГОСТ 20292-74	2
ГОСТ 25336-82	2
ГОСТ 25664-83	2
ОСТ 34-70-953.1-83	1
ТУ 6-09-2540-72	2
ТУ 6-09-2704-78	2
ТУ 6-09-4530-77	2
ТУ 6-09-06-800-76	2