

ICS 27.100

F 24

备案号: 37348-2012



中华人民共和国电力行业标准

DL/T 1151.19 — 2012

代替 SD 202 — 1986

火力发电厂垢和腐蚀产物分析方法 第 19 部分: 水溶性垢样中 其他成分的测定

Analytical methods of scale and corrosion products in power plants
Part 19: determination of other components
in deposit-forming impurities in steam

2012-08-23 发布

2012-12-01 实施

国家能源局 发布

目 次

前言 115

1 范围 116

2 规范性引用文件 116

3 方法概要 116

4 离子色谱法测定水溶性垢样中的阴离子 116

5 原子吸收光谱法测定水溶性垢样中的阳离子 118

6 安全事项 120

7 分析报告 120

前 言

DL/T 1151—2012《火力发电厂垢和腐蚀产物分析方法》分为 22 个部分：

- 第 1 部分：通则
- 第 2 部分：试样的采集与处理
- 第 3 部分：水分的测定
- 第 4 部分：灼烧减（增）量的测定
- 第 5 部分：三氧化二铁的测定
- 第 6 部分：三氧化二铝的测定
- 第 7 部分：铜的测定——分光光度法
- 第 8 部分：铜的测定——碘量法
- 第 9 部分：氧化钙和氧化镁的测定
- 第 10 部分：二氧化硅的测定
- 第 11 部分：氧化锌的测定
- 第 12 部分：磷酸酐的测定
- 第 13 部分：硫酸酐的测定——硫酸钡光度法
- 第 14 部分：硫酸酐的测定——铬酸钡光度法
- 第 15 部分：水溶性垢待测试液的制备
- 第 16 部分：水溶性垢中碱、碳酸盐及重碳酸盐的测定
- 第 17 部分：水溶性垢样中氯化物的测定
- 第 18 部分：水溶性垢样中氧化钠的测定
- 第 19 部分：水溶性垢样中其他成分的测定
- 第 20 部分：碳酸盐垢中二氧化碳的测定
- 第 21 部分：金属元素的测定——等离子发射光谱法
- 第 22 部分：X—射线荧光光谱和 X—射线衍射分析

本部分为 DL/T 1151—2012 的第 19 部分。

本部分根据 GB/T 1.1 的要求进行编写，与 SD 202—1986 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 增加了离子色谱法测定水溶性垢样中阴离子含量；
- 增加了原子吸收光度法测定水溶性垢样中阳离子含量。

本部分由中国电力企业联合会提出。

本部分由电力行业电厂化学标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：华北电力科学研究院有限责任公司、山东电力研究院。

本部分主要起草人：王应高、李永立、星成霞、周少玲、孙丽燕、顾融融。

本部分自实施之日起代替 SD 202—1986《火力发电厂垢和腐蚀产物分析方法》。

本部分在执行过程中的意见或建议反馈至中国电力企业联合会标准化管理中心（北京市白广路二条一号，100761）。

火力发电厂垢和腐蚀产物分析方法

第 19 部分：水溶性垢样中其他成分的测定

1 范围

本部分规定了火力发电厂垢和腐蚀产物水溶性垢样中其他成分的测定方法。

本部分适用于热力系统内沉积的水溶性垢样中其他成分的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本部分的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本部分。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本部分。

GB/T 11904 水质 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法

GB/T 11911 水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法

GB/T 14636 工业循环冷却水中钙、镁含量的测定 原子吸收光谱法

GB/T 14637 工业循环水及水垢中铜、锌的测定 原子吸收光谱法

GB/T 14642 工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定 离子色谱法

DL/T 502.12 火力发电厂水汽分析方法 第 12 部分：硫酸盐的测定（容量法）

DL/T 1151.1 火电厂垢和腐蚀产物分析方法 第 1 部分：通则

DL/T 1151.15 火电厂垢和腐蚀产物分析方法 第 15 部分：水溶性垢待测试液的制备

3 方法概要

本标准采用离子色谱法测定水溶性垢样中的阴离子，包括氟离子、氯离子、磷酸根、硝酸根、磷酸根和硫酸根；采用原子吸收光谱法测定水溶性垢样中的阳离子（主要是钾、钠）。

4 离子色谱法测定水溶性垢样中的阴离子

4.1 试剂

4.1.1 试剂水：应符合 DL/T 1151.1 的要求，并参见 GB/T 14642 进行脱气处理。

4.1.2 淋洗液：根据所用分析柱的特性，参考分析柱使用说明书，选择合适的淋洗液。

4.1.3 再生液：根据所用抑制器及其使用方式，参考抑制器使用说明书，选择适合的再生液。

4.1.4 标准储备液。

4.1.4.1 氯离子 (Cl^-) 标准储备液：1000mg/L。称取 1.648g 氯化钠（105℃烘干 2h）溶于水中，转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。储于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4℃冷藏存放。

4.1.4.2 磷酸根离子 (PO_4^{3-}) 标准储备液：1000mg/L。称取 1.433g 磷酸二氢钾溶于水中，转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。储于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4℃冷藏存放。

4.1.4.3 硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 标准储备液：1000mg/L。称取 1.479g 无水磷酸钠（105℃烘干 1h）溶于水中，转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。储于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4℃冷藏存放。

4.1.4.4 硝酸根离子 (NO_3^-) 标准储备液：1000mg/L。称取 1.371g 硝酸钠（105℃烘干 2h）溶于水中，转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。储于棕色玻璃磨口瓶中，4℃冷藏存放。

其他阴离子如氟离子 (F^-)、亚硝酸根离子 (NO_2^-) 储备液的配制，根据实际测定的需要，参照 GB/T

14642 中的相关方法进行配制。

4.1.5 离子色谱测定用标准工作溶液。F⁻、Cl⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻等阴离子混合标准工作溶液，根据实际测定的离子浓度范围，各取离子标准储备液分别注入一组容量瓶中，用水稀释至刻度，配制成混合标准工作溶液。准备至少三个浓度水平的混合标准溶液。

4.2 仪器和设备

4.2.1 离子色谱仪：该仪器的组成及技术指标要求应符合 GB/T 14642 中相关的规定。

4.2.2 0.45μm 一次性针筒微膜过滤器（水相）。

4.3 试样的制备

4.3.1 按照 DL/T 1151.15 制备水溶性垢样溶液。

4.3.2 以 0.45μm 一次性针筒微膜过滤器进行过滤。为防止膜对试样的污染，可用少量样品润洗膜，弃去过滤液的前面部分。

4.3.3 处理后的试样体积应以测试所需要的体积数量为宜。如试样中阴离子的含量偏高，可量取一定量处理后的水样，选择合适的比例稀释。

4.3.4 水溶性垢中钠盐成分主要为氧化钠、氯化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸三钠等，因此水溶性垢溶液有时呈碱性，当按照 DL/T 1151.15 步骤溶样后溶液 pH 值大于 8 时，使用离子色谱测定阴离子应经过预处理，处理步骤如下：

- a) 参照 DL/T 502.12 规定的方法制备阳离子交换柱。
- b) 将阳离子交换柱的液面调至与树脂层面齐平，向交换柱内注满水溶性垢样溶液（本部分 4.3.1），以最快的速度流出，使液面与树脂层面齐平，重复此操作三次。
- c) 再次向交换柱内注满本部分 4.3.1 的溶液，并将液面调至滴定管“0”刻度处，用 50mL 洗净并干燥的取样瓶以每秒 2 滴～3 滴的速度收集流出溶液 5mL。
- d) 用 pH 试纸检验流出液的 pH 值，如果溶液显酸性，用移液管移取本部分 4.3.1 的溶液滴入，调节溶液 pH 值接近 7。

4.4 分析步骤

4.4.1 仪器的准备

4.4.1.1 按照仪器使用说明书调试、准备仪器，平衡系统至基线平稳。选择合适的分析柱、抑制器及相应的工作条件。

4.4.1.2 根据样品离子的浓度正确选择量程范围。

4.4.1.3 选用样品定量环 25μL。

4.4.2 混合标准溶液的配制

根据实际工作需要按照本部分 4.1.5 的规定配制。

4.4.3 标准工作曲线的绘制

分析混合标准工作溶液，记录色谱图上的出峰时间，确定阴离子的保留时间；以阴离子浓度为横坐标，以峰高或峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线或计算出回归方程，线性相关系数应大于 0.999 以上。

4.4.4 试样分析

在与标准工作溶液相同的测试条件下，按照 GB/T 14642 的规定对试样进行分析测定。根据被测阴离子的峰高或峰面积，由相应的标准工作曲线确定各阴离子浓度（mg/L）。

4.5 结果计算

4.5.1 应按式（1）计算垢样中阴离子含量 X_b （%），即

$$X_b = \frac{C_1 \times V}{m} 100\% \quad (1)$$

式中：

b ——垢样中阴离子符号，如 F⁻、Cl⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻；

C_1 ——从工作曲线上查出的离子浓度, mg/L;

V ——可溶性垢样溶解时定容体积, L;

m ——称取垢样的质量, mg。

4.5.2 垢样中氯含量应以氯化钠 (NaCl) 形式表示, 质量分数为 Y_1 , 单位为%, 按式 (2) 计算, 即

$$Y_1 = 1.65 \times X_{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

4.5.3 垢样中硫酸根含量应以硫酸酐 (SO_3) 形式表示, 质量分数为 Y_2 , 单位为%, 按式 (3) 计算, 即

$$Y_2 = 1.20 \times X_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (3)$$

4.5.4 垢样中磷酸根含量应以磷酸酐 (P_2O_5) 形式表示, 质量分数为 Y_3 , 单位为%, 按式 (4) 计算, 即

$$Y_3 = 1.49 \times X_{\text{PO}_4^{3-}} \quad (4)$$

4.5.5 其他离子应按垢样中可能的存在形式进行转换计算。

4.6 精密度

相对标准偏差应小于 3.0%。

5 原子吸收光谱法测定水溶性垢样中的阳离子

5.1 试剂水

应符合 DL/T 1151.1 的要求。

5.2 试剂

5.2.1 硝酸溶液: 1+1。

5.2.2 镧溶液: 称取 31.2g 硝酸镧 ($\text{LaNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 放入烧杯中, 加入适量水溶解, 转移至 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

5.2.3 硝酸铯溶液: 称取 1.0g 固体硝酸铯, 放入烧杯中, 加入适量水溶解, 转移至 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

5.2.4 标准储备液: 1.000g/L。

5.2.5 应按 GB/T 11904、GB/T 14636、GB/T 14637、GB/T 11911 的规定, 配制钾、钠元素的标准储备液, 浓度为 1.000g/L。

5.2.6 钾、钠标准工作溶液: 10mg/L。取钾标准储备液 0.5mL 于 50mL 容量瓶中, 用水稀释到标线, 摇匀备用。用同样的方法配制钠的标准工作溶液。

5.3 仪器和设备

原子吸收光谱仪: 仪器的组成及技术指标要求应符合 GB/T 11904、GB/T 14636、GB/T 14637、GB/T 11911 的规定。

5.4 工作条件的选择

应按照仪器使用说明书所提供的最佳条件分别调节钾、钠的波长 (分别为 766.5nm 和 589.0nm), 调试灯电流、通带、积分时间、火焰条件, 仪器开机点火后应稳定 5min~10min 后进行测定。

5.5 试样的制备

5.5.1 应按照 DL/T 1151.15 制备水溶性垢样溶液。

5.5.2 采用偏硼酸锂熔融法或酸溶法溶解后的垢样溶液, 也可按照 GB/T 14636、GB/T 14637 和 GB 11911 的规定用原子吸收光谱法测定钾、钠、钙、镁、铁、铜、锌等阳离子的含量。

5.6 分析步骤

5.6.1 校准曲线的绘制步骤如下:

a) 分别准确移取钾标准工作溶液和钠标准工作溶液 0.00, 2.50, 5.00, 7.50, 10.00mL, 置于 50mL

容量瓶中。两个标准系列浓度为 0.00, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0mg/L。

- b) 分别加入 2.5mL 硝酸铯溶液和 2.5mL 硝酸 (1+1) 溶液, 用水定容至刻度, 摇匀。
- c) 在仪器最佳工作条件下, 依次调仪器的波长至钾、钠的波长处, 以试剂空白调零测定各校准液的吸光度。
- d) 以测定的吸光度为纵坐标, 相对应的钾和钠含量 (mg/L) 为横坐标, 分别绘制出钾和钠校准曲线。

5.6.2 试样测定步骤如下:

- a) 依次准确移取两份分析试样 V_1 mL 于 50mL 容量瓶中。若试样溶液中钾、钠含量超过标准曲线范围, 可稀释后测定。
- b) 分别加入 2.5mL 硝酸铯溶液和 2.5mL 硝酸 (1+1) 溶液, 用水定容至刻度, 摇匀。
- c) 按校准曲线制作的仪器条件, 以空白调零, 测定其吸光度, 从标准曲线中求得相应的钾和钠的含量 (mg/L)。

5.6.3 测定钙、镁、铁、铜、锌等阳离子含量时, 应按 GB/T 14636、GB/T 14637 和 GB 11911 的规定绘制标准曲线并进行测试。

5.7 结果计算

5.7.1 分析试液中钾、钠含量 (mg/L) 应按式 (5) 计算, 即

$$C_2 = \frac{C_1 \times 50}{V_1} \quad (5)$$

式中:

C_1 ——从校准曲线上查得的测试液中钾、钠的含量, mg/L;

V_1 ——测定时移取的分析试液的体积, mL;

C_2 ——分析试液中钾、钠、钙、镁的含量, mg/L。

5.7.2 垢样中钾含量应以钾的氧化物 (K_2O) 形式表示, 质量分数为 Z_1 , 单位为%, 按式 (6) 计算, 即

$$Z_1 = 1.205 \times \frac{C_2 \times V_2}{m} \times 100\% \quad (6)$$

5.7.3 垢样中钠含量应以钠的氧化物 (Na_2O) 形式表示, 质量分数为 Z_2 , 单位为%, 按式 (7) 计算, 即

$$Z_2 = 1.348 \times \frac{C_2 \times V_2}{m} \times 100\% \quad (7)$$

5.7.4 垢样中钙含量应以钙的氧化物 (CaO) 形式表示, 质量分数为 Z_3 , 单位为%, 按式 (8) 计算, 即

$$Z_3 = 1.40 \times \frac{C_2 \times V_2}{m} \times 100\% \quad (8)$$

5.7.5 垢样中镁含量应以镁的氧化物 (MgO) 形式表示, 质量分数为 Z_4 , 单位为%, 按式 (9) 计算, 即

$$Z_4 = 1.667 \times \frac{C_2 \times V_2}{m} \times 100\% \quad (9)$$

式中:

V_2 ——可溶性垢样溶解时定容体积, L;

m ——垢样质量, mg。

5.8 精密度和准确度

钾和钠含量测定偏差为:

- a) 单个实验室内，进行六次测定，相对标准偏差为：钾 0.50%；钠 1.52%。
- b) 五个实验室内，各进行了六次测定，取得 30 个分析结果，相对标准偏差为：钾 2.27%；钠 0.90%。

6 安全事项

- 6.1 仪器的燃烧器上方要安装排风装置。
- 6.2 两种气源离仪器适当距离。
- 6.3 经常检查管道防止气体泄漏，严格遵守有关操作规程。
- 6.4 使用乙炔气为燃料时，钢瓶内含有丙酮和硅藻土等填料，当压力低于 0.5MPa 时应更换乙炔钢瓶，防止瓶内丙酮等物会沿着管道流进火焰，造成火焰燃烧不稳定，噪声增大。
- 6.5 按照本标准规定进行分析测试时，应符合 GB/T 11904、GB/T 14636、GB/T 14637、GB/T 11911 中规定的安全要求。

7 分析报告

分析报告应包括下列各项：

- a) 注明引用本部分；
 - b) 受检垢样的完整标识，包括垢样名称、采样地点、采样日期、取样人、厂名等；
 - c) 垢样中所测组分含量，%；
 - d) 分析人员和分析日期。
-