

电力系统水处理和水分析人员
资格考核用书

电力系统水分析

事故案例分析

火电厂水处理和水分析人员资格考核委员会 编著

全国电力系统水分析专业**权威培训教材**

- ★ 持证上岗、培训考核必备读物
- ★ 案例分析深入、透彻
- ★ 内容紧贴工作实际，突出岗位技能



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

电力系统水处理和水分析人员
资格考核用书



电力系统水分析

事故案例分析

火电厂水处理和水分析人员资格考核委员会 编著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

火电厂水处理和水分析人员资格考核委员会自 2004 年成立以来,先后编写了《电力系统水处理培训教材》和《电力系统水分析培训教材》,为全国从事火电厂水处理和水分析岗前培训、考核发证、持证上岗起到了规范化管理。为了进一步提升从业人员的技术水平,在火电厂水处理和水分析人员资格考核委员会的统一安排下,征集了全国各省有关案例,组织编写了《电力系统水处理事故案例分析》和《电力系统水分析事故案例分析》,作为火电厂水处理和水分析从业人员继续教育的培训教材。

本书为《电力系统水分析事故案例分析》分册,书中收集了近十年来 40 多个与火电厂水分析有关的案例。从现场分析测试不准确造成的危害性入手,讲述化学分析的重要性。本书通过案例分析,提出了提高检测准确性的方法,包括取样与储存,分析中空白值,检测铁、铜、硅应注意的事项和检测技巧,探讨现场分析检测中常见的问题以及如何对检测结果进行分析判断。同时还介绍了新的检测方法和有关标准。

本书为已经取得火电厂水分析岗位资格证的人员复证使用的教材,其他有关人员也可参照使用,对提高水分析人员的检测水平和分析判断能力具有较大帮助。

图书在版编目 (CIP) 数据

电力系统水分析事故案例分析/火电厂水处理和水分析人员
资格考核委员会编著. —北京:中国电力出版社, 2012. 10
电力系统水处理和水分析人员资格考核用书
ISBN 978-7-5123-3593-6

I. ①电… II. ①火… III. ①火电厂-电力系统-水质分析-事故-案
例-资格考试-自学参考资料 IV. ①TM621.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 237013 号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街 19 号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

航远印刷有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2013 年 4 月第一版 2013 年 4 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 8.5 印张 202 千字

印数 0001—3000 册 定价 60.00 元

敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版权专有 翻印必究

编写人员

主 编 孙本达

参 编 （按提供素材多少排序）

郑敏聪 田 利 彭泉光 宋丽莎

张新宇 杨 胜 徐 锐 郭军科

周少玲 张维科 宋敬霞 赵瑞菊

刘 明 刘世念 马东伟 郭锦龙

郝树宏 张莉蔷 张 欣 李善风

徐 洪 赵 炜 张达光 张 强

吴芳芳



火电厂水处理和水分析人员资格考核委员会自 2004 年成立以来，先后编写了《电力系统水处理培训教材》和《电力系统水分析培训教材》，为全国从事火电厂水处理和水分析岗前培训、考核发证、持证上岗起到了规范化管理。为了进一步提升从业人员的技术水平，在火电厂水处理和水分析人员资格考核委员会的统一安排下，征集了全国各省有关案例，组织编写了《电力系统水处理事故案例分析》和《电力系统水分析事故案例分析》，作为火电厂水处理和水分析从业人员继续教育的培训教材。

《电力系统水分析事故案例分析》收集了近十年来 40 多个与火电厂水分析有关的案例。通过深入分析，找出了水分析结果不准确的原因，提出了解决方法。

在火电厂中，化学分析是化学技术监督的基础，是保障机组安全、经济运行的重要手段之一。要做好化学技术监督工作，首先要有可靠的检测数据。否则可能会给机组运行造成巨大的经济损失。例如，某电厂两台 600MW 亚临界机组 2004 年底相继投产，由于汽包汽水分离装置缺陷，使饱和蒸汽中大量带水。由于在线钠表和电导率表测量不可靠，一直未能及时发现该问题，导致汽轮机高压缸严重积盐，汽轮机效率降低。机组满负荷运行时的蒸汽流量从投产初期的 1790t/h（额定蒸发量），增加到 1900t/h 以上，两台机组每年多烧煤 14 万 t，按每吨 400 元计算，每年损失 5600 万元。

化学技术监督的任务是保证电力设备长期稳定运行和提高设备健康水平；化学技术监督工作的方针是“安全第一，预防为主”；化学技术监督的目的是及时发现问题，消除隐患，防止电力设备在基建、启动、运行和停（备）用期间，由于水、气、汽、油、燃料品质不良而引起的事故，延长设备的使用寿命，保证机组安全、可靠运行。这些都离不开正确的化学分析。

我们知道，火电机组一旦安装就位并投入运行，锅炉、汽轮机、发电机、凝汽器等大型设备均已成定局，想随意更换几乎不可能，但供给机炉的水、汽、煤和油等的质量则可以通过化学工作人员的努力进一步提高。机组建成后要吃东西——水、煤和油，这些东西必须“清洁卫生”，而且还要合“胃口”，只有这样，才能为机组的安全、经济运行提供化学方面的保证。倘若水汽品质不好，机组也会像人一样生病，即结垢、积盐、腐蚀等。假如我们将热力系统中流动的水、汽看作是人体中流动的血液，那么血液中如果有癌细胞，它流到哪里，就烂到哪里。我们的化学分析师就是分析诊断的医生，不但

要学会化验，还要知道化验数据是否合理，离标准的期望值的差距有多大，及时提醒和指导运行人员进行调整和控制。

长期以来，大家都认为化学问题是慢性病，不会直接威胁机组的安全，特别是当许多问题一起出现时，化学问题往往被主设备出现的问题所掩盖，而得不到关注，其实随着机组容量的增大和参数的提高，水汽品质要求越来越高，化学分析显得更加重要。因为检测数据不准确而耽误了处理良机的案例很多。有时候化学因素引起的设备事故体现出突发性、快速性等特点，而且只要是化学原因引起的腐蚀破坏往往遍布于整个系统；有时候化学因素又像温柔的杀手，就像癌症前期，当积聚到某一水平时会突然爆发，而这时往往涉及面广，影响程度深，已经无法挽回。所以重视水质分析技术的提高，正确地使用化学分析方法，洞察化学检测数据的微量变化，是防止热力设备发生突发性损坏事故的有力保证。

鉴于水平和时间所限，书中难免有疏漏、不妥或错误之处，恳请广大读者批评指正。

编者

2013年2月

目 录

电力系统水分析事故案例分析



前言

第一章 化学分析的重要性	1
第一节 现场分析测试不准确造成的危害	1
【案例 1-1】 现场分析测试不准确	1
第二节 分析测试的准确性	2
【案例 1-2】 汽水品质合格率虚高	2
第二章 提高分析测试准确性	5
第一节 取样与储存	5
【案例 2-1】 取样瓶污染导致水汽中阴离子检测异常情况分析	5
【案例 2-2】 水汽取样的有关规定	5
【案例 2-3】 水汽样品运输存放污染分析	6
【案例 2-4】 一次离子色谱盲样考核中出现的问题	8
【案例 2-5】 取样瓶污染	11
【案例 2-6】 取样过滤器污染	11
第二节 化学分析中空白值	13
【案例 2-7】 空白值的处理原则	13
【案例 2-8】 如何制作标准曲线	14
第三节 提高检测铁、铜准确性	16
【案例 2-9】 提高邻菲罗啉分光光度法测铁灵敏度的方法	16
【案例 2-10】 盐酸羟胺质量不好导致的铁测定偏高	18
【案例 2-11】 邻菲罗啉分光光度法测定水样含铁量出现负值的处理	18
【案例 2-12】 石墨炉原子吸收光谱仪测铁应注意的事项	19
【案例 2-13】 提高铜检测的准确性	20
【案例 2-14】 取样时加酸的质量有问题导致水汽铁含量异常	20
第四节 提高检测二氧化硅准确性	21
【案例 2-15】 分析微量二氧化硅应注意的事项	21
【案例 2-16】 提高微量二氧化硅检测准确性	22
【案例 2-17】 氢氟酸转化法测全硅引入较大误差	22
【案例 2-18】 提高氢氟酸转化分光光度法测硅准确性	23

【案例 2-19】 氢氟酸转化法测全硅常遇到的问题及解决	23
第五节 提高化学耗氧量的测定准确性	24
【案例 2-20】 提高重铬酸钾快速法测定准确性	24
第三章 新分析方法的探讨	25
第一节 提高硫酸根含量测定的准确性探讨	25
【案例 3-1】 硫酸根检测方法的研究	25
第二节 提高全硅、活性硅检测准确性的研究	30
【案例 3-2】 消除全硅、活性硅检测的离子干扰的探讨	30
第三节 测量氯离子含量准确性探讨	35
【案例 3-3】 不同氯离子含量测定方法的适用性及新方法	35
第四节 EDTA 清洗液中全铁离子含量的测定	37
【案例 3-4】 EDTA 清洗液中全铁离子含量的测定	37
第五节 钾离子的测试及其与经验计算值的比较	38
【案例 3-5】 钾离子的测试及其与经验计算值的比较	38
第六节 提高铝离子含量测定准确性	40
【案例 3-6】 石墨炉原子吸收光谱法测水中铝离子方法的改进	40
第四章 现场问题探讨	41
第一节 阻垢缓蚀剂中磷含量测不出原因分析	41
【案例 4-1】 循环水总磷的测定方法	41
【案例 4-2】 阻垢缓蚀剂中磷含量测不出原因分析	43
【案例 4-3】 循环冷却水中总磷和总无机磷含量测定影响因素	44
第二节 在线 pH 表测量不准确原因分析	46
【案例 4-4】 在线 pH 表测量不准确	46
第三节 硬度检测分析	46
【案例 4-5】 凝结水硬度与凝汽器泄漏的关系	46
【案例 4-6】 锅炉给水硬度分析空白值的处理	47
第四节 总有机碳(TOC)的测定	47
【案例 4-7】 总有机碳(TOC)分析仪测定	47
第五章 垢样分析	53
【案例 5-1】 垢样熔融过程中常见误差与处理	53
【案例 5-2】 反渗透系统沉积物分析与判断	54
【案例 5-3】 采用不当溶解垢样的方法	55

【案例 5-4】 汽轮机垢样分析方法的研究	56
附录一 GB/T 6907—2005 锅炉用水和冷却水分析方法 水样的采集方法	60
附录二 DL/T 1151 火力发电厂垢和腐蚀产物分析方法	63
第 1 部分：通则	63
第 2 部分：试样的采集与处理	66
第 3 部分：水分的测定	69
第 4 部分：灼烧减(增)量的测定	71
第 5 部分：三氧化二铁的测定	72
第 6 部分：三氧化二铝的测定	74
第 7 部分：铜的测定——分光光度法	77
第 8 部分：铜的测定——碘量法	79
第 9 部分：氧化钙和氧化镁的测定	82
第 10 部分：二氧化硅的测定	84
第 11 部分：氧化锌的测定	88
第 12 部分：磷酸酐的测定	90
第 13 部分：硫酸酐的测定——硫酸钡光度法	92
第 14 部分：硫酸酐的测定——铬酸钡光度法	94
第 15 部分：水溶性垢待测试液的制备	97
第 16 部分：水溶性垢中碱、碳酸盐及重碳酸盐的测定	97
第 17 部分：水溶性垢样中氯化物的测定	99
第 18 部分：水溶性垢样中氧化钠的测定	101
第 19 部分：水溶性垢样中其他成分的测定	104
第 20 部分：碳酸盐垢中二氧化碳的测定	109
第 21 部分：金属元素的测定——等离子发射光谱法	112
第 22 部分：X—射线荧光光谱和 X—射线衍射分析	117
复习思考题	124

第一章 化学分析的重要性

第一节 现场分析测试不准确造成的危害

【案例 1-1】 现场分析测试不准确

1. 氢交换柱再生不彻底或完全失效

某电厂超超临界直流锅炉机组的主蒸汽、再热器出、入口，凝结水泵出口，锅炉启动分离器等水样氢电导率监测所用氢交换柱完全失效，造成无法真实监测水汽品质。具体测量结果见表 1-1。采用再生彻底并冲洗干净的氢交换柱监测主蒸汽、再热蒸汽的氢电导率已超过 GB/T 12145—2008《火力发电机组及蒸汽动力设备的水汽质量》规定的 $0.15\mu\text{S}/\text{cm}$ 要求，说明蒸汽品质较差，含有一定量的杂质阴离子，特别是该机组凝结水精处理混床采用铵型运行，容易发生漏氯离子现象，所以对各水样氢电导率的监测就更为关键和必要。

表 1-1 在线工业氢电导率仪测量准确性检验结果

仪表测点	被检在线表示值 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (水温 $^{\circ}\text{C}$)	标准表示值 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (水温 $^{\circ}\text{C}$)
主蒸汽	11.97/24.9	0.173/27.36
再热器入口	12.44/24.1	0.159/18.52
再热器出口	11.80/24.5	0.167/18.01
凝结水泵出口	11.69/23.1	0.197/18.01
锅炉启动分离器	12.10/24.9	0.271/20.45

现场对氢电导率的监测，有的电厂使用了再生不彻底的阳树脂交换柱，不能及时发现氢电导率超标、漏氯离子情况，就会造成热力设备腐蚀、结垢和积盐的隐患。大修检查结果表明，汽轮机低压缸叶片出现了明显的酸性腐蚀坑点，这就是由于现场日常分析监测不到位，造成长期汽水品质超标，使运行人员未及时发现并进一步采取有效措施造成的严重后果。

2. 在线 pH 表不准

某电厂给水在线 pH 表测量值偏高 0.5 以上。表面上看，仪表测量给水 pH 值在 8.8~9.3 的合格范围内，实际上给水 pH 值经常低于 8.5，导致给水系统发生腐蚀，给水铁含量增加，加速了水冷壁的沉积速度和高压加热器的腐蚀损坏。

又例如，某电厂凝汽器管为黄铜管，给水 pH 值控制指标为 8.8~9.3。由于在线 pH 表测量的 pH 值偏低未得到及时发现，仪表显示的给水 pH 值在合格范围内，而实际给水 pH 值超过 9.5，导致凝汽器铜管汽侧发生严重的氨腐蚀穿孔，不仅造成更换凝汽器管的直接损失，还会造成水质恶化，汽轮机高压缸积盐，降低了汽轮机效率，造成巨大损失。

再例如，国内某电厂炉水 pH 值低于 8.3，但在线 pH 表测量值偏高，测量显示 pH 值始终大于 9.0，结果水冷壁管发生酸性腐蚀，造成重大损失。

3. 在线钠表不准

某电厂两台 600MW 亚临界机组 2004 年底相继投产，由于汽包汽水分离装置缺陷，使饱和蒸汽中大量带水。由于在线钠表和电导率表测量不可靠，一直未能及时发现该问题，导致汽轮机高压缸严重积盐，汽轮机效率降低。机组满负荷运行时的蒸汽流量从投产初期的 1790t/h（额定蒸发量），增加到 1900t/h 以上，两台机组每年多烧煤 140 万 t，按每吨 400 元计算，每年损失 5600 万元。

第二节 分析测试的准确性

【案例 1-2】汽水品质合格率虚高

全国各省每年都进行化学监督检查，对发现的问题，依靠科研部门的力量进行分析诊断，指导电厂有关人员采取相应的措施，或督促电厂有关领导重视化学指标的异常，这些都起到了积极的作用。但是检查发现，有些电厂出现汽水品质合格率“高”，但机组的结垢、腐蚀速率也高的现象。有的是人为篡改了数据，使合格率虚高；有的是技术水平不够，检测数据不准确，误打误闯，使检测数据进入了合格范围。例如：①测量氢电导率，使用了再生不彻底（静态再生）的阳树脂交换柱，没有使所有的阳离子全部转化为氢离子。一般的，氢离子的摩尔电导率远高于其他阳离子，导致检测数据偏低。本来不合格的数据有可能误判成合格。②有的电厂用实验室测定水样的 pH 值的数据校对在线 pH 表，而实验室检测 pH 的过程中系统会溶入二氧化碳，导致检测结果偏低。③水汽系统在线 pH 表用标准缓冲溶液法校验（非纯水条件），产生较大误差。

水质分析包括实验室分析和现场在线分析，其检测数据的准确性都非常重要。在实验室中，有些化学检测仪器的校准使用标准溶液，与现场实际测试的纯水工况相差很远，检测结果可能产生较大偏差。如果采用移动式动态校验台，与现场实际测试的纯水工况相近或一致的情况下对现场在线仪表进行校验，则可使其检测数据的可靠性大大提高。

由于以前国内标准（DL/T 677—1999、JJG 标准、GB 标准及 JB 标准）只能检验仪表在标准溶液中的基本误差和二次仪表的性能，这些检验对于普通化学仪表的出厂合格检验、生产许可证的发放是必要的。但是，在线测量纯水时，（氢）电导率表、pH 表、钠表和溶解氧表会受到许多特殊环境的干扰，并且测量回路的许多因素也会影响测量结果的准确性。国内现有的各种标准方法不能检验纯水系统大多数在线化学仪表常见的误差。由于上述原因，国内火电厂水汽系统在线化学仪表普遍面临的问题是用标准方法检验仪表的基本误差和二次仪表的性能均合格，但实际的测量误差（即工作误差）却很大，满足不了化学监督和控制的要求，导致水汽系统汽水品质的控制出现较大偏差。这也是许多电厂水汽品质合格率很“高”，却仍然出现严重的腐蚀、结垢和积盐等问题的主要原因。因此，必须对在线化学仪表进行整机在线检验和校准，以确保在线测量时的准确性。

以下分析在线化学仪表产生误差的来源及解决方法。

1. 影响在线（氢）电导率表测量准确性的因素

水汽系统在线（氢）电导率表常见的误差来源有氢交换柱阳树脂性能、再生度、系统漏气和电极污染等在线干扰因素产生的误差，以及二次仪表的测量频率、电极常数、温度补偿等纯水因素产生的误差，参见图 1-1。国内原有的电导率表检验标准和检验装置只能进行离

线检验和标准溶液法检验（非纯水条件），不能检验上述常见误差。因此，按常规检验方法检验准确的仪表，在电厂纯水条件下实际测量时，仍然会出现很大的工作误差。

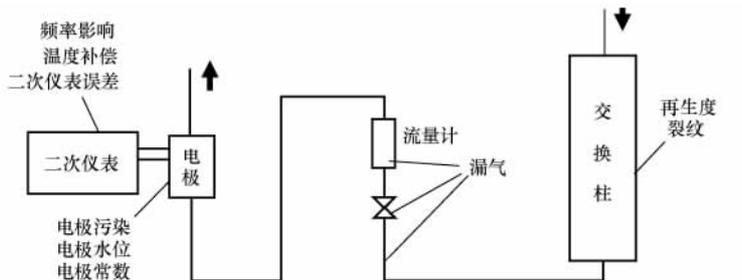


图 1-1 电厂纯水电导率测量常见误差来源示意

2. 影响在线 pH 表测量准确性的因素

水汽系统在线 pH 表常见的误差来源有静电荷和地回路等在线干扰因素产生的误差，以及液接电位和温度补偿等纯水因素产生的误差，见图 1-2。国内原有的 pH 表检验标准和检验装置只能进行离线检验和标准缓冲溶液法检验（非纯水条件），不能检验上述常见误差。因此，按常规检验方法检验标定准确的 pH 表，在电厂纯水条件下实际测量时，仍然会出现很大的工作误差。

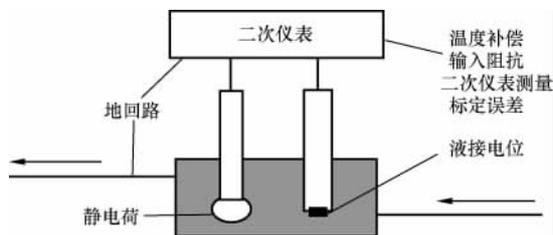


图 1-2 纯水系统在线 pH 表测量常见误差来源示意

3. 影响在线钠表测量准确性的因素

水汽系统在线钠表常见的误差来源有静电荷、地回路等在线干扰因素产生的误差，以及液接电位、电极选择性等纯水因素产生的误差，参见图 1-3，国内原有的钠表检验标准和检验装置只能进行离线检验和高浓度标准溶液检验，不能检验上述常见误差。因此，按常规检验方法检验标定准确的钠表，在电厂纯水条件下实际测量时，仍然会出现很大的工作误差。

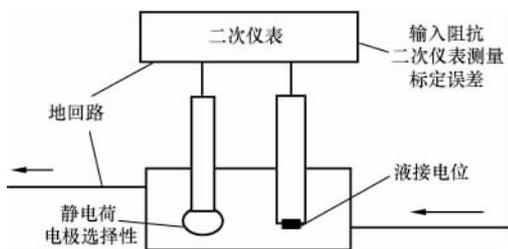


图 1-3 纯水系统在线钠表测量常见误差来源示意

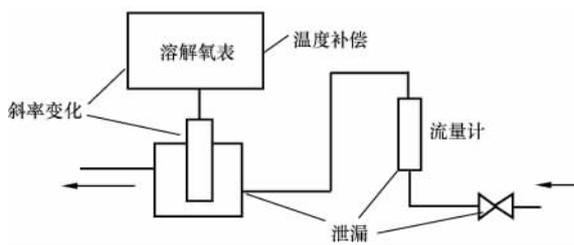


图 1-4 溶解氧表在线测量常见误差来源示意

4. 影响在线溶解氧表准确性的因素

水汽系统在线溶解氧表常见的误差来源有测量管路泄漏等在线干扰因素产生的误差和斜率变化、温度补偿等因素产生的误差，参见图 1-4。国内原有的溶解氧表检验标准和检验装置只能进行离线检验和空气校准（非低浓度的无氧水），不能检验上述常见误差。因此，按常规检验方法检验准确的溶解氧表，在测量电厂低浓度的无氧水时，仍然会出现很大的工作

误差。

综上所述，以前国内标准检验方法和检验装置只能检验仪表在标准溶液中的基本误差和二次仪表的性能。但是水汽系统中，在线测量因素和纯水因素造成的误差更大、出现的概率更高，国内原有的标准检验方法却不能检验在线因素和纯水因素造成的误差。因此，电厂负责化学在线仪表的人员即使严格按照有关标准校准在线化学仪表，也可能存在较大误差，而相关人员没有手段发现这些误差。

5. 手工分析方法对测量准确性的影响

手工分析方法由于存在以下问题，也无法准确测量纯水的氢电导率与直接电导率、pH值、钠含量及溶解氧：

(1) 手工取样测量（氢）电导率。取样过程中水样会迅速吸收空气中的二氧化碳，使水样的电导率增加 $0.2\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上，而水汽系统汽水品质的（氢）电导率一般在 $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右，因此手工取样无法准确测量纯水的（氢）电导率。

(2) 手工取样测量纯水 pH 值。取样过程中水样会迅速吸收空气中的二氧化碳，使水样的 pH 值降低 0.2 以上；取样测量还受液接电位、纯水温度补偿等影响，因此手工取样无法准确测量纯水（凝结水、给水、炉水等）的 pH 值。

(3) 手工取样测量纯水 Na 含量。取样过程中水样会受空气中灰尘的污染、取样瓶的污染，测量过程还受液接电位、参比电极污染以及玻璃电极溶解 Na 等影响，因此手工取样无法准确测量除盐水、凝结水、给水、蒸汽等低含 Na 量（ $\mu\text{g}/\text{L}$ 级）的水样。

(4) 手工取样测量低浓度溶解氧，其测量精度远远低于在线溶解氧表的测量精度，也无法标定在线溶解氧表的准确性。

(5) 手工取样测量是间断性的，不能及时发现随机出现的水质异常情况。如蒸汽间断性带水、精处理系统间断释放阴离子、水汽系统间断性污染等。

总之，对纯水（凝结水、给水、蒸汽等）水样而言，手工取样测量方法的准确性和精度都较低，更不能依此判断在线纯水（氢）电导率表、pH 计、钠表和溶解氧表的测量准确性，而上述在线仪表是水汽系统化学监督最重要的仪表。

6. 解决措施

YHJ-V 型移动式在线化学仪表检验装置取得了国家计量局的认证，可以实现对现场在线化学仪表的动态在线检验。

对于实验室化学仪表，要注意测量的水质条件，要选择相应的测量仪表（输入阻抗高）和测量电极（特别是纯度较高的水样）。此外，还要正确选用测量方法。

第二章 提高分析测试准确性

第一节 取样与储存

为了使取得水样具有代表性，水样在存放至检测前具有有效性，取样与储存方法按 GB/T 6907—2005《锅炉用水和冷却水分析方法》执行，详见附录一。

【案例 2-1】 取样瓶污染导致水汽中阴离子检测异常情况分析

1. 情况描述

在水汽样品的采集和送检分析过程中，经常发生的问题是样品不能真实反映热力系统水汽品质的实际情况，即样品不具备代表性。

2006 年 2 月 27 日～3 月 12 日，安徽某电厂连续两次送样至安徽省电力科学研究院检测水汽样品中的阴离子。分析结果如表 2-1 所示。

表 2-1

氯离子检测结果

$\mu\text{g}/\text{kg}$

测试时间	取样瓶材质	1 号凝结水	2 号凝结水	1 号过热蒸汽	2 号过热蒸汽
2006 年 2 月 27 日	聚氯乙烯	156.9	1093.4	610.8	193.8
2006 年 3 月 12 日	高压聚乙烯	0.2	0.1	0.1	0

从表 2-1 中可以看出：

(1) 2006 年 2 月 27 日，该公司两台机组水汽系统氯离子含量异常偏高。

(2) 3 月 12 日，该公司两台机组水汽系统氯离子含量非常低。

对比两次送样，各相同样品在线检测的氢电导率和钠离子等指标比较接近，其中凝结水氢电导率为 $0.14\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右，钠含量为 $1.8\mu\text{g}/\text{L}$ 左右，过热蒸汽氢电导率为 $0.08\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右，钠含量为 $0.90\mu\text{g}/\text{kg}$ ，但样品中氯离子浓度相差非常大。

2. 原因分析

两次测量氯离子的结果相差很大，导致这种分析结果的主要原因是采样瓶材质不同，聚氯乙烯采样瓶在存储样品期间，发生了显著的放氯现象，而高密度聚乙烯采样瓶在存储样品期间，性能稳定，没有释放氯离子。

【案例 2-2】 水汽取样的有关规定

为保证能取到有代表性的水样，并能使水样处于稳定的状态，以便能真实的反映热力系统水汽品质，对水汽样品的采集、储存等作了明确要求。

1. 加强取样管道冲洗

取样管道需要经常排污冲洗，在排污过程中可采用脉冲的方式开关排污阀，排污时间约 5~10min，关闭排污阀 15min 后方可取样检测除铁、铜以外的指标。取样分析铁、铜时，水样应保持长流状态，若取样阀关闭，则需要把管道积水放尽，冲洗干净并稳定 8h 后方可取样，水样流量控制在 $500\sim 700\text{ mL}/\text{min}$ 。

2. 水汽系统进行阴离子、钠、二氧化硅测定的样品

(1) 容器材质。检测阴离子时，推荐使用聚丙烯（PP）、高密度聚乙烯（HDPE）（窄口、旋塞）材质的容器，严禁使用诸如聚氯乙烯（PVC）、氯化聚乙烯（CPE）、玻璃等材质的容器，使用的容器必须能够密封并且专用。

(2) 容器处理方法。取样瓶应用除盐水反复浸泡冲洗，然后用待采集样品冲洗。切忌用酸碱处理。取样之前必须用除盐水浸泡 24h 以上，用二级除盐水清洗干净。

(3) 取样要求。采集水样体积在 250~500mL。取样时应用样水冲洗至少三次，让水样溢流，赶出空气，取样容器内必须充满，冲洗干净内盖后立即密封。

3. 水汽系统铜、铁样品

(1) 材质规格。推荐使用能够密封（窄口、旋塞）的硬质玻璃瓶、聚丙烯或高密度聚乙烯塑料瓶（窄口、旋塞）。严禁使用广口玻璃瓶。

(2) 容器处理方法。取样瓶必须用 1+1 盐酸浸泡 24h 以上，用二级除盐水冲洗干净。

(3) 取样要求。取样瓶必须专用。用高纯水冲洗后加酸直接取样。常规分析法取样时加优级纯的盐酸，每 250mL 水样加入 1.0mL 浓盐酸；原子吸收光谱法取样时加优级纯的浓硝酸，每 100mL 水样加入 0.5mL 浓硝酸。水样应充满取样瓶，冲洗干净内盖后立即密封。

4. 水汽系统 TOC 样品

推荐使用硬质玻璃瓶（窄口、旋塞）、聚丙烯（PP）、高密度聚乙烯（HDPE）（窄口、旋塞）材质的容器取样，不能使用广口玻璃瓶。取样瓶清洗干净后用 1:1 的盐酸浸泡半天，然后用除盐水浸泡清洗干净后，测试基底空白合格后才能使用。取样时水样应充满取样瓶，冲洗干净内盖后立即密封。

【案例 2-3】水汽样品运输存放污染分析

1. 情况描述

安徽某电厂安装有 2 台 600MW 超临界机组，该厂 2009 年度和 2010 年度一月份送检水汽样品至省电科院进行铁含量的分析。电科院使用石墨炉原子吸收光谱仪进行分析，参考方法是 DL/T 955—2005《火力发电厂水、汽试验方法 铜、铁的测定 石墨炉原子吸收法》，分析结果见表 2-2。该电厂日常分析采用的是分光光度法，分析结果见表 2-3。

表 2-2 送检样品检测结果

样品名称	铁 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	2009. 10. 15	2009. 11. 24	2010. 01. 18
1 号凝补水箱	29. 81	157. 33	30. 82
1 号凝水	67. 68	88. 16	75. 66
1 号高混 A	67. 98	64. 84	164. 25
1 号高混 B	66. 39	34. 57	0
1 号给水	124. 94	101. 91	144. 74
1 号主蒸汽	61. 29	41. 18	55. 66
1 号再热蒸汽	56. 68	272. 73	20. 69

表 2-3

电厂实验室检测结果

样品名称	铁 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	2009. 10. 15	2009. 11. 24	2010. 01. 18
1号凝补水箱	5.08	4.59	4.59
1号凝水	6.55	5.08	5.08
1号高混 A	5.57	3.61	—
1号高混 B	—	—	4.10
1号高混 C	6.55	3.61	4.59
1号给水	6.06	2.14	5.08
1号主蒸汽	7.04	4.10	3.61
1号再热蒸汽	6.55	4.59	3.61

由表 2-2 和表 2-3 比较可以看出, 电厂采用分光光度法的测量结果大部分处于国标和行业标准的要求值 (小于 $5\mu\text{g}/\text{L}$) 以内, 而送至电科院检测的样品测量结果则远远大于标准值和电厂使用分光光度法的测量值。由于电厂定期测量的结果基本稳定, 说明送检的样品可能受到了污染。

2. 原因分析

根据表 2-2 和表 2-3 的比较可以得出结论, 热力系统水汽中铁的实际测量值远远低于送至电科院测量值, 推断有下面几种可能原因:

(1) 在取样时, 未对取样管道进行冲洗和排污或者冲洗和排污不充分就进行取样, 导致管道中的沉积物随样品水一起流入到样品瓶中, 致使分析结果异常。

(2) 取样瓶未清洗干净, 导致样品受到污染。

(3) 取样过程中加入至样品瓶中酸的质量不符合要求, 酸中杂质铁的含量大。

(4) 取样瓶密封不严, 在运输过程中样品受到污染。

通过与电厂联系进行沟通交流, (1)、(2)、(3) 可能原因被排除; 由于该厂使用的是广口玻璃瓶盛装样品, 推断有可能是样品瓶密封不严, 在运输的过程中样品受到污染。建议电厂使用密封的样品瓶进行送样, 电厂立即着手购置密封瓶, 并于 2010 年 4 月份送检样品, 使用石墨炉原子吸收光谱仪的检测结果显示见表 2-4。

表 2-4

原子吸收光谱仪测铁结果

样品名称	铁 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	样品名称	铁 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1号凝补水箱	1.72	1号除氧器入口	3.83
1号凝水	3.63	1号省煤器入口	5.78
1号高混 A	0.11	1号过热器入口	0.48
1号高混 B	3.81	1号主蒸汽	0.57

通过表 2-4 可以看出, 用密封瓶盛装样品的测量结果大部分处于标准值以内。

3. 结论与建议

根据 DL/T 502—2006《火力发电厂水汽分析方法》的规定, 采集测定铜、铁的水汽样品, 使用硬质玻璃瓶。电厂通常采用的是广口硬质玻璃瓶, 在电厂内检测可能污染较轻, 但由于其密封性不好, 在长途送检样品时, 容易造成样品污染, 致使测试结果异常。

为防止样品在运输途中受到污染, 进行铜铁离子测定的样品必须要采用密封瓶盛装, 密

封瓶可以是硬质玻璃瓶密封（窄口、旋塞）、聚乙烯（PE、HDPE）材质的塑料瓶或聚丙烯（PP）材质的塑料瓶。

【案例 2-4】一次离子色谱盲样考核中出现的问题

某水分析试验室在一次离子色谱盲样考核中，考核方要求用离子色谱对水中的离子进行定性、定量分析。试验结束后结果被判定为不合格，经过对整个试验过程的分析，查明了原因，并提出了离子色谱分析中的注意事项。

1. 试验过程

(1) 主要仪器与试剂。

ICS-2000 型离子色谱仪（美国戴安公司生产）

AS 15 分离柱（美国戴安公司生产）

Chromeion6 色谱工作站（美国戴安公司提供）

各组分标准（中国计量科学研究院提供，用时根据需要稀释成标准中间液及标准使用液）

超纯水由 Aquapro 超纯水机新鲜制备，电阻率 18.2 MΩ

(2) 色谱条件。

淋洗液：30mLKOH

淋洗液来源：ICS-2000，CR-TC

流速：0.6mL/min

进样体积：25μL

抑制器：ASRS 4 mm

柱温：30℃

(3) 试验过程。

1) 离子类型判断。先取少量盲样用超纯水稀释 2 倍后直接进样，大致判断盲样中的离子类型和浓度。进样后见 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 五种常规离子均有出峰，离子浓度均不高。

2) 标准曲线绘制。分别取 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 标准溶液，配制不同浓度梯度的混合标准溶液，以超纯水定容。按不同浓度分别进样，以峰面积—浓度分别绘制各组分的标准曲线。各标准线性相关系数见表 2-5。

3) 色谱分离情况。未做任何处理直接注入盲样，盲样的色谱分离情况见图 2-1。盲样的分析结果见表 2-6。

2. 试验结果

将以上试验结果上报后，考核组给出的结论是试验结果有误，该盲样定性结果应该只有氯离子而不应该出现其他离子，定量结果为 0.5mg/L，最终判定为定量准确，定性失误，试验结果不予通过。

表 2-5 离子色谱法 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 标准曲线

序号	出峰时间 (min)	被检测离子	截距	斜率	相关系数 (%)
1	2.06	F^-	0.012	0.501	99.99
2	3.16	Cl^-	0.054	2.322	99.99