

中华人民共和国电力行业标准

DL/T 954 — 2005

火力发电厂水汽试验方法 痕量氟离子、乙酸根离子、甲酸根离子、 氯离子、亚硝酸根离子、硝酸根离子、 磷酸根离子和硫酸根离子的测定 ——离子色谱法

Analysis of water and steam in fossil fuel power plant
Determination of fluoride, acetate, formate, chloride, nitrite, nitrate,
phosphate and sulfate by ion chromatography

2005-02-14 发布

2005-06-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

目 次

前言.....	II
1 范围.....	I
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 原理.....	2
5 干扰.....	3
6 试剂.....	3
7 仪器.....	4
8 取样.....	4
9 分析步骤.....	4
10 精密度.....	5
11 试验报告.....	5
附录 A (资料性附录) 色谱工作条件.....	6
附录 B (资料性附录) 阴离子测试相对标准偏差表.....	7

前 言

本标准是根据原国家经济贸易委员会《关于下达 2002 年度电力行业标准制、修订计划项目的通知》（电力〔2002〕973 号文）的安排制订的。

本标准主要参照美国 ASTM D 5542—1994《标准测试方法：高纯水中痕量阴离子的测定——离子色谱法》，结合离子色谱分析技术发展的现状和电厂高纯水测试的特点编写、制订。

本标准与 ASTM D 5542—1994 的区别为：

- 选择适当的分析柱，一次完成多种阴离子的测试；
- 使用大容积样品定量环直接进样方式完成测试；
- 建议使用淋洗液在线发生器；
- 在阴离子测试种类中增加了硝酸根离子和亚硝酸根离子。

本标准附录 A、附录 B 是资料性附录。

本标准由中国电力企业联合会提出。

本标准由电力行业电厂化学标准化技术委员会归口并解释。

本标准主要负责起草单位：西安热工研究院有限公司。

本标准主要起草人：常旭红、柯于进、陈颖、章翱。

火力发电厂水汽试验方法

痕量氟离子、乙酸根离子、甲酸根离子、氯离子、亚硝酸根离子、硝酸根离子、磷酸根离子和硫酸根离子的测定——离子色谱法

1 范围

本标准规定了离子色谱法测定火力发电厂水、汽中痕量阴离子——氟离子(F^-)、乙酸根离子(CH_3COO^-)、甲酸根离子($HCOO^-$)、氯离子(Cl^-)、亚硝酸根离子(NO_2^-)、硝酸根离子(NO_3^-)、磷酸根离子(PO_4^{3-})和硫酸根离子(SO_4^{2-})的方法。

使用大容积样品定量环(如 1mL)直接进样或浓缩柱预浓缩水样测定水、汽中痕量($\mu g/L$)级上述阴离子。

使用小容积样品定量环(如 10 μL)或对水样进行稀释的进样方式,可用于水中微量(mg/L)级上述阴离子的测定。

本标准适用于锅炉给水、凝结水、蒸汽和炉水等水样中阴离子的测定。

核电站水、汽中阴离子的测定可参照本标准。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6903 锅炉用水和冷却水分析方法 通则

GB/T 6907 锅炉用水和冷却水分析方法 水样的采集方法

ASTM D 5542 标准测试方法 高纯水中痕量阴离子的测定——离子色谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

离子色谱法 ion chromatography

通过离子交换分离离子组分,然后用适当的检测器检测,是高效液相色谱法的一个分支。

3.2

分离柱 separator column

根据待测离子保留特性,在检测前将被检测离子分离的交换柱。

3.3

保护柱 guard column

置于分离柱之前,用于保护分离柱免受颗粒物或不可逆保留物等杂质的污染。

3.4

分析柱 analytical columns

在保护柱后连接一支或多支分离柱组成一系列用以分离待测离子的分析系统。系列中所有柱子对分析柱的总柱容量均有贡献。

3.5

抑制器 suppressor device

安装在分析柱和检测器之间，用来降低淋洗液中离子组分的检测响应，增加被测离子的检测响应，进而提高信噪比的一种专用装置。

3.6

阴离子捕捉柱 anion trap column

用于捕捉淋洗液和试剂水中的痕量阴离子杂质，阻止其到达分析柱的一种高容量离子交换柱。

3.7

浓缩柱 concentrator column

用于浓缩待测离子进而提高灵敏度的离子交换柱。

3.8

淋洗液 eluant

离子流动相，样品通过分析柱的载体。

4 原理

离子色谱流程图如图1所示（图中虚线框为可选部件）。样品阀处于装样位置时，一定体积的样品溶液（如 1mL）被注入样品定量环或浓缩柱，当样品阀切换到进样位置时，淋洗液将样品定量环中的样品溶液（或将富集于浓缩柱上的被测阴离子洗脱下来）带入分析柱，被测阴离子根据其在分析柱上的保留特性不同实现分离。淋洗液通过抑制器时，所有阳离子被交换为氢离子，氢氧根型淋洗液转化为水，碳酸根型淋洗液转化为碳酸，背景电导率降低；与此同时，被测阴离子被转化为相应的酸，电导率升高。由电导检测器检测响应信号，数据处理系统记录并显示离子色谱图。以保留时间对被测阴离子定性，以峰高或峰面积对被测阴离子定量。

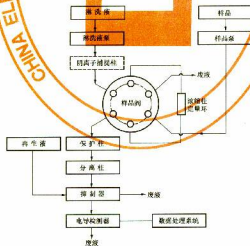


图1 离子色谱流程图

5 干扰

5.1 进行微克/升级或更低浓度的分析时,污染是严重的问题,在测试的所有环节(采样、存储和分析)都必须非常小心,避免污染。

5.2 与其他色谱法一样,当样品中某组分浓度非常高时,谱图中会对应产生很大峰,掩盖其他物质的峰并造成干扰,这种干扰通常可根据其他阴离子浓度,适当稀释样品而减小。

5.3 对于用浓缩柱进样时,某些高浓度的强保留阴离子会起淋洗液的作用,可将弱保留被测阴离子洗脱下来,这种情况下适宜用大容积样品定量环直接进样。

6 试剂

6.1 试剂与试剂水

本标准所用试剂均应符合国家标准的优级纯试剂。试剂水为符合 GB/T 6903 规定的一级试剂水。试剂水的纯度可用本方法检测,一级水中各阴离子含量应小于 $0.2\mu\text{g/L}$ 。

注:试剂水和试剂的纯度影响方法检测限,建议使用高纯水器,用新制备的水配制低含量标准溶液。

6.2 淋洗液

根据所用分析柱的特性,选择适合的淋洗液,参考分析柱使用说明书。

6.3 再生液

根据所用抑制器及其使用方式,选择试剂水或适当浓度的硫酸溶液为再生液,参考抑制器使用说明书。

6.4 标准储备液

6.4.1 氟离子标准储备液 (1000mg/L)

称取 2.2100g 氟化钠(优级纯, 105°C 烘干 2h) 溶于水中,转移至 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线,贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中, 4°C 冷藏存放。

6.4.2 氯离子标准储备液 (1000mg/L)

称取 1.6484g 氯化钠(优级纯, 105°C 烘干 2h) 溶于水中,转移至 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线,贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中, 4°C 冷藏存放。

6.4.3 硫酸根离子标准储备液 (1000mg/L)

称取 1.4787g 无水硫酸钠(优级纯, 105°C 烘干 2h) 溶于水中,转移至 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线,贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中, 4°C 冷藏存放。

6.4.4 磷酸根离子标准储备液 (1000mg/L)

称取 1.4324g 磷酸二氢钾(优级纯, 105°C 烘干 2h) 溶于水中,转移至 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线,贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中, 4°C 冷藏存放。

6.4.5 硝酸根离子标准储备液 (1000mg/L)

称取 1.3708g 硝酸钠(优级纯, 105°C 烘干 2h) 溶于水中,转移至 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线,贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中, 4°C 冷藏存放。

6.4.6 亚硝酸根离子标准储备液 (1000mg/L)

称取 1.4997g 亚硝酸钠(优级纯, 干燥器中干燥 24h) 溶于水中,转移至 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线,贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中, 4°C 冷藏存放,稳定期不少于一个月。

6.4.7 甲酸根离子标准储备液 (1000mg/L)

称取 1.5107g 无水甲酸钠(优级纯, 105°C 烘干 2h) 溶于水中,转移至 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线,贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中, 4°C 冷藏存放,稳定期不少于一个月。

6.4.8 乙酸根离子标准储备液 (1000mg/L)

称取 1.3894g 无水乙酸钠(优级纯, 105°C 烘干 2h) 溶于水中,转移至 1000mL 容量瓶中,用水稀

释至基线，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4℃冷藏存放，稳定期不少于一个月。

7 仪器

7.1 离子色谱仪

7.1.1 淋洗液泵，泵接触流动相的部件应为非金属材料，这样不会对分析柱造成金属污染。

7.1.2 淋洗液发生器，以在线方式提供高纯度的淋洗液，非必备部件，建议使用。

7.1.3 分析柱，对氯离子、硫酸根离子和磷酸根离子等待测阴离子应达基线分离。

7.1.4 抑制器，电解自动再生微膜抑制器或其他抑制器。

7.1.5 电导检测器，可以进行温度补偿和自动调整量程。

7.1.6 样品定量环，浓缩柱和浓缩泵（选择使用），阴离子捕捉柱。

7.1.7 数据处理系统，色谱工作站，用于数据的记录、处理和存储等。

7.2 特殊器皿

7.2.1 容量瓶，聚丙烯材质，各种规格。

7.2.2 样品瓶，聚丙烯或高密度聚乙烯材质，各种规格。

8 取样

8.1 水样的采集方法应符合 GB/T 6907 的规定。

8.2 用聚丙烯或高密度聚乙烯瓶取样，让水样溢流，赶出空气，盖上瓶盖。不应使用玻璃瓶取样，因为玻璃瓶会导致离子污染。

8.3 水样采集后应在 48h 内分析，需要分析甲酸根离子、乙酸根离子、亚硝酸根离子和磷酸根离子时，水样应于 4℃ 冷藏存放。

8.4 为防止引入离子污染，不要对水样进行防腐或过滤处理。对有杂质的水样，进样时可用一次性针筒过滤器过滤水样。

9 分析步骤

9.1 仪器的准备

9.1.1 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，参见附录 A。

9.1.2 根据分析柱的性能、待测水样中阴离子含量等因素，选择使用大容积样品定量环或浓缩柱进样方式，确定进样体积。

9.2 混合标准工作溶液

9.2.1 中间混合标准溶液的配制：根据待测阴离子种类和各种阴离子的检测灵敏度，准确移取适量所需的阴离子标准贮备液，用水稀释定容，制备成低毫克/升级（如：1.0mg/L Cl^- ，2.0mg/L SO_4^{2-} ）混合标准溶液，贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4℃ 冷藏存放，此中间混合标准溶液可存放一周，若含有亚硝酸根离子，则应当天配制。

9.2.2 混合标准工作溶液的配制：混合标准工作溶液应当天配制，混合标准工作溶液的浓度范围应包括被测样品中阴离子的浓度。准确移取适量的中间混合标准溶液，用水稀释定容，配制混合标准工作溶液，准备一个空白溶液、至少五个浓度水平的混合标准工作溶液。以试剂水为空白溶液，混合标准工作溶液中各阴离子的浓度水平通常分别为 5，10，15，20，25 $\mu\text{g/L}$ 或更高。

9.3 标准工作曲线的绘制

9.3.1 分析空白溶液、混合标准工作溶液，记录谱图上的出峰时间，确定各阴离子的保留时间；以峰高或峰面积为纵坐标，以阴离子浓度为横坐标，绘制标准工作曲线或求出回归方程，线性相关系数应大于 0.995。

9.3.2 如果空白溶液谱图中有与某被测阴离子保留时间相同的可测峰，外推该阴离子标准工作曲线至横坐标，在横坐标上的截距代表空白溶液中该阴离子的浓度。将空白溶液中所含该阴离子的浓度加入各浓度水平标准工作溶液中该阴离子的浓度中，例如：标准工作溶液中氯离子浓度为 $10.0\mu\text{g/L}$ ，空白溶液中氯离子浓度为 $0.2\mu\text{g/L}$ ，则该标准工作溶液氯离子浓度修正为 $10.2\mu\text{g/L}$ 。以修正后的该阴离子浓度对峰高或峰面积重新做标准工作曲线。

9.3.3 标准工作溶液和水样的进样体积应保持一致。

9.4 水样分析

在与分析标准工作溶液相同的测试条件下，对水样进行分析测定，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。

10 精密度

由三个实验室对本标准方法做了验证试验，精密度数据参见附录 B。

11 试验报告

试验报告应固定格式，且至少包含下列信息：

- a) 注明引用本标准；
- b) 受检水样的完整标识包括水样名称、水样编号、采样日期、采样人、采样地点、厂名等；
- c) 水样中各阴离子含量， $\mu\text{g/L}$ ；
- d) 试验人员和试验日期。

附录 A
(资料性附录)
色谱工作条件

分析柱: IonPac AG15, AS15, 2mm。

捕捉柱: ACT-HC 9mm×75mm, 置于泵后。

淋洗液: 0~7min, 8mmol/L KOH; 7min~20min, 梯度增至 55mmol/L KOH; 20min~30min, 55mmol/L KOH。

淋洗液来源: EG40 淋洗液发生器。

抑制器: ASRS-ULTRA 2mm, 自动控制外接水形式。

再生液: 试剂水。

柱箱温度: 30℃。

淋洗液流速: 0.45mL/min。

进样量: 1mL。

阳离子色谱图见附录 A.1。

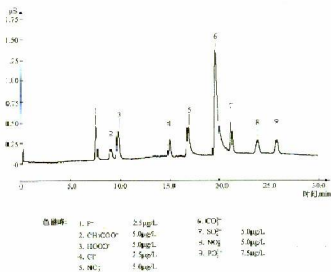


图 A.1 阴离子色谱图

附录 B

(资料性附录)

阴离子测试相对标准偏差表

阴离子测试相对标准偏差表见表 B.1。

表 B.1 阴离子测试相对标准偏差表

项 目	浓度 μg/L	测定值 μg/L	相对标准偏差 %	项 目	浓度 μg/L	测定值 μg/L	相对标准偏差 %
氟离子	0.00	0.00	无	亚硝酸根离子	0.00	0.00	无
	0.50	0.44	12.3		1.00	0.99	9.5
	2.50	2.44	5.1		5.00	5.08	4.9
	5.00	4.89	5.7		10.00	10.17	3.3
	10.00	9.73	3.3		20.00	19.94	2.0
氯离子	0.00	0.00	无	硝酸根离子	0.00	0.00	无
	0.50	0.55	18.0		1.00	1.02	5.7
	2.50	2.48	3.1		5.00	4.91	2.9
	5.00	5.01	2.5		10.00	9.82	3.8
	10.00	9.96	2.8		20.00	19.80	2.3
硫酸根离子	0.00	0.00	无	甲酸根离子	0.00	0.00	无
	1.00	0.96	9.5		1.00	1.01	12.9
	5.00	4.92	4.5		5.00	4.97	3.2
	10.00	9.91	3.3		10.00	9.88	3.4
	20.00	19.84	1.7		20.00	19.80	2.7
磷酸根离子	0.00	0.00	无	乙酸根离子	0.00	0.00	无
	1.50	1.61	6.9		1.00	1.00	13.8
	7.50	7.60	2.3		5.00	5.11	6.8
	15.00	15.29	4.5		10.00	10.01	6.0
	30.00	29.39	4.0		20.00	19.74	4.4