

中华人民共和国电力行业标准

DL/T 1141 — 2009

火电厂除氧器运行性能试验规程

Performance test code on deaerators operation in power plant
(ASME 12.3-1997 performance test code on deaerators, IDT)



2009-07-22 发布

2009-12-01 实施

中华人民共和国国家能源局 发布

目 次

前言	II
1 目的和范围	1
2 符号、单位和定义	1
3 总则	2
4 测量仪器和测量方法	5
5 结果计算	14
6 试验报告	18
7 溶解氧量不确定度分析	21
附录 A (资料性附录) 在线分析法	22
附录 B (资料性附录) 比色分析法	23
附录 C (资料性附录) 淀粉滴定法	24
附录 D (资料性附录) 典型除氧器测点布置	27
附录 E (资料性附录) 计算实例	28
参考文献	33

前 言

本标准是根据《国家发展和改革委员会关于印发 2007 年行业标准修订、制定计划的通知》（发改办工业〔2007〕1415 号）的要求制定的。

本标准等同采用 ASME PTC12.3: 1997《除氧器性能试验规程》。

本标准等同翻译 ASME PTC12.3: 1997。

在起草过程中，对 ASME PTC12.3: 1997 原文中的几处错误做了以下修改：

a) ASME PTC12.3: 1997 原文 3.3.4.2 中传给凝结水的热量计算公式为：

$$q = (W_w + W_{d1} + \varphi + W_{dn})h_2 - (W_w h_1 + W_{d1} h_{d1} + \varphi + W_{dn} h_{dn})$$

式中：

φ ——进入除氧器的附加热负荷。

正确的表达式应为：

$$q = (W_w + W_{d1} + W_{dn})h_2 - (W_w h_1 + W_{d1} h_{d1} + \varphi + W_{dn} h_{dn})$$

b) ASME PTC12.3: 1997 原文表 4.1 中，CH₃Cl 的分子量为 119.39，正确的表示应该是 50.48。

为便于使用，本标准做了下列编辑性修改：

- 1) 删除 ASME PTC12.3: 1997 原文的“前言”和“引言”部分。
- 2) 本标准中图、表的排序与 ASME PTC12.3: 1997 原文有所不同。
- 3) 本标准采用国际单位代替原文中的英制单位。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E 为资料性附录。

本标准由中国电力企业联合会提出。

本标准由电力行业电站汽轮机标准化委员会归口并解释。

本标准起草单位：西安热工研究院有限公司。

本标准主要起草人：于新颖、赵毅、杨寿敏、居文平、马汀山。

本标准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中心（北京市白广路二条 1 号，100761）。

火电厂除氧器运行性能试验规程

1 目的和范围

1.1 目的

本标准的目的是提供试验规则和程序，用于测定除氧器的以下性能：

- (a) 除氧器水中剩余溶解氧含量；
- (b) 端差，指除氧水的温度与除氧水表面的蒸汽压力下相应的饱和温度之差。

1.2 范围

1.2.1 本标准适用于除氧加热器和具有表面式排气凝结装置或者装备有混合式排气凝结装置的除氧器。

1.2.2 本标准说明了除氧器中水的溶解氧量在 $75\mu\text{g/L}$ 以内的试验方法和程序。本标准也说明了测定端差的方法。

测定溶解氧的其他方法列于附录 A～附录 C 中，可作为参考性资料。

1.3 不确定度

提供了测定除氧水中的溶解氧量和端差试验方法的不确定度分析。当使用本标准时，该不确定度程序作为试验前、后误差计算的指导。

PTC 19.1 规定了溶解氧试验要求的不确定度为 $\pm 2.6\mu\text{g/L}$ 、端差试验要求的不确定度为 $\pm 0.6^\circ\text{C}$ 。

2 符号、单位和定义

2.1 符号和单位

性能参数的符号及定义见表 1。

表 1 符号、单位及说明

名 称	符号	单位	备 注
热负荷	q	W	传给给水的热量
进入除氧器的实际蒸汽流量	W_s	kg/s	实际供给除氧、加热和排气的蒸汽流量（包括损失）
进入除氧器的理想蒸汽流量	W_s'	kg/s	假设端差为零计算需要的蒸汽总流量
除氧器进口蒸汽压力	p_s	kPa	
除氧器进口蒸汽温度	t_s	$^\circ\text{C}$	
除氧器进口蒸汽品质	x_s	%干度	借助仪器测量
除氧器进口蒸汽焓	h_s	J/kg	由 p_s 和 T_s 或 x_s 查水蒸气表
除氧器内蒸汽压力	p_h	kPa	
除氧器内蒸汽饱和温度	t_h	$^\circ\text{C}$	对应于 p_h 查水蒸气表
除氧器内饱和状态下流体焓	h_h	J/kg	由 p_h 或 t_h 查水蒸气表
进入除氧器的凝结水流量	W_w	kg/s	
除氧器进口水压力	p_w	kPa	
除氧器进口水温度	t_1	$^\circ\text{C}$	
除氧器进口水焓	h_1	J/kg	由 t_1 和 p_w 查水蒸气表
除氧器出口水温度	t_2	$^\circ\text{C}$	

表 1 (续)

名 称	符号	单位	备 注
除氧器出口水焓	h_2	J/kg	由 t_2 和 p_h 查水蒸气表
水的焓增	h_w	J/kg	$h_2 - h_1$
端差	TTD	℃	等于 $t_h - t_2$
各种进入除氧区和储水箱疏水流量	W_{d1}, W_{d2} 至 W_{dn}	kg/s	由设备热平衡计算或测量
各种进入除氧区的和/ 或储水箱内疏水的焓	h_{d1}, h_{d2} 至 h_{dn}	J/kg	由设备热平衡计算或测量
净出口流量	W_o	kg/s	离开除氧器储水箱的水, 不包括锅炉给水泵再循环
总出口流量	W'_o	kg/s	离开除氧器储水箱的水
溶解氧	DO	μg/L	除 1430 换算为 mL/L

2.2 术语

2.2.1

试验工况 test conditions

试验开始之前, 除氧器必须在试验各方认可的工况下最少运行 24h。如果运行参数在试验各方同意的限值内保持 1h 的时间或者除氧器储水箱 10 次容积置换的时间, 取两者中的较大值者, 则可建立验收试验工况。

2.2.2

液体的气体饱和度 das saturation of a liquid

稳定工况下, 通过液—气交界面的流体传递差为零, 含有气体的液体就处于饱和状态。这也称作“溶解度极限”或“饱和浓度”。

空气在水中的溶解度通常遵循亨利定律, 它可表述为“在恒定温度下, 气体在液体中的溶解度正比于同液体接触的该气体的分压力”。

3 总则

3.1 试验约定

3.1.1 应达成协议的条款。试验各方应对试验达成明确的协议。当除氧器合同包括本标准未涵盖的泵或其他辅助设备的性能保证值时, 这类设备的检测和试验应按照相关的标准实施。如果没有适用的规程, 试验双方应事先就测量和计算方法达成书面协议, 并在试验报告中详细说明。如果偏离试验规程规定的程序, 应在试验报告中详细说明。

3.1.2 本标准中的公式基于: 假设除氧器是由来自高压加热器的疏水、其他排汽或者疏水与加热蒸汽联合加热, 根据双方协议, 试验时可引出高压加热器疏水。

3.1.3 应在试验前就试验时除氧器的运行方法, 特别是安全稳定的蒸汽参数和除氧器进口水流量, 达成协议。也应在试验之前就允许使用代用仪表和校验及检查仪表的方法达成协议。

3.2 试验准备

3.2.1 人员选用。实施试验的技术因素可极大地影响计算数据的精确。考虑这些因素需要熟悉试验方法和程序并具有专业知识。为了获得可靠的数据, 取样和化学分析人员应熟悉试验程序并有相应资质。事先应就试验人员或者试验机构取得一致意见。

3.2.2 化学药品搬运和处理的预防说明。本标准叙述的程序可能涉及危险的材料、操作和设备, 但没有详细说明与使用相关的安全要求。建立安全健康的工作习惯和满足搬运、储藏与处理化学药品的所有规定的要求, 这是使用者的责任。

3.2.3 试验准备。试验之前, 试验各方代表应有机会去检验和熟悉与除氧器相关的所有设备及相关的管道系统。各方应证明除氧设备处于适合试验的良好状态。这是极为重要的, 一旦试验开始, 可避免无谓的延误。

3.2.4 试验时除氧器应处于设计规定的运行工况, 除由于使用各种试验仪表而需要临时调整外, 不应为做每次试验而对任一设备进行特殊调整, 这会妨碍除氧器在全部试验结束后立即恢复的连续商业运行。试验前应停止向除氧水中加入除氧剂, 允许有足够的时间将除氧剂排出整个系统。

3.2.5 预备性试验的目的:

- a) 检查全部仪表;
- b) 培训人员;
- c) 必要的调整;
- d) 检查试验程序和建立稳定的状态参数。

如果双方同意而且满足其他试验要求, 则预备试验数据可作为验收试验的一部分。

3.3 试验条件

3.3.1 影响到试验结果的任何运行参数的变化, 应尽可能在试验之前消除, 并在试验期间保持稳定。在机组达到验收试验工况后, 在试验正式开始之前, 对全部读数观察和记录一段时间。

3.3.2 试验前应就排气率达成协议, 试验过程中排气率保持不变 (如 3.1.1 约定)。为了保证试验结果的有效性, 应监测以下参数:

- a) 水进口流量;
- b) 加热蒸汽流量;
- c) 除氧器压力;
- d) 水进口温度;
- e) 加热蒸汽进口温度和压力;
- f) 储水箱运行水位;
- g) 储水出口温度;
- h) 除氧器进口水的溶解氧。

3.3.3 进入除氧器的各种疏水, 如果试验时没有被隔离, 应处在饱和温度下或者规定的设计参数。应在试验时尽可能地隔离锅炉给水再循环和其他回流, 因为这些是潜在的污染源。试验各方应就规定参数的允许偏差达成一致。

3.3.4 热量和质量平衡检查。热量和质量平衡宜用于确定所有的进出除氧器的流量都已经在计算之内。确定这些流量以保证达到所进行试验的参数。一般热量和质量平衡方程为: 蒸汽凝结释放的热量等于水吸收的热量。疏水会增加或减少蒸汽量, 这与疏水的热焓有关。对于理想的混合式除氧器, 除氧水是处于饱和温度的, 其热量和质量平衡方程为

$$W'_s(h_s - h_{fs}) + W_w(h_1 - h_{fs}) + W_{d1}(h_{d1} - h_{fs}) + \varphi + W_{dn}(h_{dn} - h_{fs}) = 0 \quad (1)$$

对于实际运行的除氧器, 水被加热到 t_2 。因此, 热量和质量平衡方程为

$$W_s(h_s - h_2) + W_w(h_1 - h_2) + W_{d1}(h_{d1} - h_2) + \varphi + W_{dn}(h_{dn} - h_2) = 0 \quad (2)$$

式中:

φ ——进入除氧器的附加热负荷。

3.3.4.1 水蒸气表。只要水蒸气表遵守 1967 蒸汽性质国际会议所采纳的骨架表, 该水蒸气表就可以用于计算。在报告中应注明所用蒸汽表的名称及其发布日期。

3.3.4.2 热负荷。传给给水的的热量计算式为

$$q = (W_w + W_{d1} + W_{dn})h_2 - (W_w h_1 + W_{d1} h_{d1} + \varphi + W_{dn} h_{dn}) \quad (3)$$

辐射和排气的热损失未包含在内。

3.3.5 蒸汽压力。除非除氧器设计成负压运行, 否则每次试验工况蒸汽都必须保持正压。如果允许蒸汽压力下降到大气压力以下, 即使是短时间的, 除氧器性能将降低并且需要相当多的时间去排出除氧器中

的空气。应避免明显的蒸汽压力突变，因为压力的突降会导致储水箱中水的内蒸。进水流量快速变化、压力传感装置存在缺陷、热凝结水回流的中断或者调节控制滞后，均会出现压力读数波动。

3.3.6 水流量。试验开始之前，必须确定除氧器是在额定出力之内运行，不能过载。突然过载可能起因于设备的异常工况，或者是水进口控制阀选用不当，或者功能控制不正确。

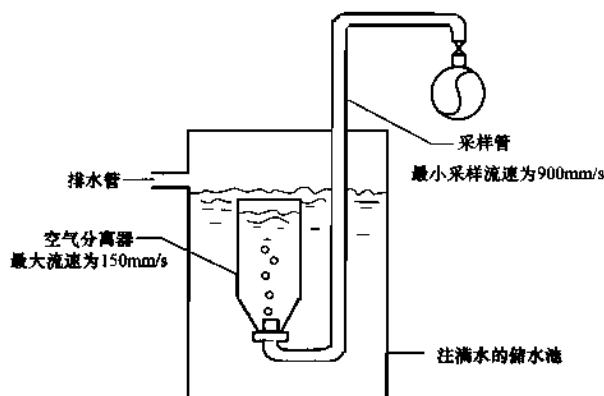
3.3.7 适当排气。根据端差 ($t_h - t_2$) 可以判断除氧器的运行状况，如果除氧器处于良好的工作状态并且不凝结气体能充分排出，端差应在 1°C 以内。除氧器向大气的排气应具有稳定的羽状蒸汽流，注意确保排气管路没有阻碍不凝结气体排出的急转弯或存水弯管，排向大气的羽状蒸汽流或者不规则（爆破式）的羽状蒸汽流中夹带水说明除氧器运行不正常。如果除氧器装备外置式排气凝汽器，离开凝汽器的冷却水温度应高于进入凝汽器的冷却水温度。

3.3.8 游离空气。游离空气是由水或蒸汽携带、并未溶解在流体中的空气。除氧器是用于除去溶解在水中的氧气或其他不凝结气体的，补充水或回流到除氧器的各种疏水均不应含有游离空气。游离空气通常来源于泵的吸入侧连接管松动处、泵的不良密封处或者地表水源提供的补充水，尤其是水温较低并且在进入除氧器前受到加热。游离空气也存在于蒸汽中，如果游离空气存在于除氧器进水或蒸汽中，须借助捕气器或其他合适的设备除去。

3.3.9 游离空气测定。

3.3.9.1 检测水中游离空气的方法与设备如图 1 所示。

3.3.9.2 游离空气对除氧器性能的影响。除氧器是用来除去不凝结气体的，这些气体溶解在除氧器进水中直到饱和状态，除氧器排气装置的大小适用于排放可溶解的气体量。当游离空气存在时，除氧器排气系统可能过载并且不能排去所有存在的气体。



- 注1：在管道系统的高点和管道的顶部抽出样品。
 注2：试验前，储水池、空气分离器和采样管必须用水注满。
 注3：应该在加热装置下游水速较低处采集样品。

图 1 检测游离空气的方法与设备

3.4 试验大纲

3.4.1 试验持续时间和读数频率。每一试验工况应稳定持续足够长的时间以保证结果可靠。

试验中，除氧器进口和出口水温及加热蒸汽压力每 10min 记录一次。每次试验至少需要 6 个有效的溶解氧测定值。

3.4.2 试验进行或计算时，如果检查到记录的数据前后不一致，则该次试验数据应部分或全部作废。如果需要，试验应重复。

3.5 试验程序的定义

本标准中所用的术语“程序”是为了专门叙述操作步骤以及在试验中的顺序。只有严格按照这些程序，才能达到该方法的不确定度。本标准没有给出关于在工业性溶解氧连续分析仪使用的程序，这是由

于缺少不同制造厂的分析仪精度和可靠性的工业研究。

3.6 化学药品干扰

3.6.1 大多数水中含有溶解的和悬浮的固体杂质。但许多杂质不与试剂发生反应，不影响试验的准确度和精度。然而，一些常见于水中的杂质，当大量存在时，就会干扰试验的准确度，也能降低精度。

3.6.2 除了氧的清除剂外，一些比较常见的杂质如三价铁离子、亚硫酸盐、亚硝酸盐和硝酸盐等，都会降低试验的准确度。一般情况这些盐在低含氧量水中的影响较高含氧量水中的影响要小得多，因此不会有严重问题，除非这些盐大量存在，使得试验准确度超出了本标准的范围。这种情况是因为精确度下降的程度和干扰测定的等级难以确定，这时，完整的水分析报告可以作为含盐量较大水中氧量测定试验可靠性的参考。

3.6.3 某些物质与溶解氧作用一样，被称作正向干扰。另外一些物质一般起减少试剂的作用，被称为是负向干扰。

3.6.4 在滴定试验中，正向干扰通常在试验试样和空白试样中都作为附加氧量，相反，负向干扰将减少在试验试样和空白试样中实测的氧量，由于干扰物的存在，正向干扰的正向误差或负向干扰的负向误差是无法保证的。因为这个方法包含着微分型分析，理论上完全干扰修正在正向或者负向上应是相同的。实验显示的完全干扰修正不能全部实现，可能因为在两个试样中化学反应不彻底，或者是因为至少未在同一速率下进行。由于这些因素，干扰物的类型不能作为衡量误差方向和误差量的可靠指标。

3.6.5 水中存在干扰物的量或混合方式不同可产生复杂的化学反应，由于缺乏足够的数据库，无法全面评价此种试验的准确度。

4 测量仪器和测量方法

4.1 总则

以下各节提及的仪表是除氧器性能试验所必需的，这些仪表应满足试验的精度要求和技术条件，并得到试验各方同意认可。

4.1.1 压力。测量加热蒸汽和除氧器的压力。应在试验前采用经过检验的静重式、活塞式表计或者其他适用的标准，对弹簧型、试验型压力表和压力变送器进行校验。这些压力表具有满刻度下 0.25% 的不确定度。

4.1.2 温度。使用正确范围和合适等级的温度测量装置来测定给水和蒸汽的温度。应将测量仪表安装在套管中，如果可能，套管深入流体空间 76mm 或更深，必须仔细安排套管位置。不宜将套管设置在空气集聚、滞止流动或靠近冷水源区域。如果不得不靠近冷水源区，则必须装设热屏蔽。温度测量仪表必须满足在满量程范围内 $\pm 0.6^\circ\text{C}$ 的不确定度，并且应在试验前、后进行校验。

4.1.3 流量。应使用满足工作条件并经校验的流量计测量给水流量，如果可能，应用相同方法测量疏水流量，可用热平衡方法计算凝结蒸汽流量以确定最终给水流量，见式 (2)，也可用热平衡方法计算疏水流量。流量测量的技术要求见 PTC19.5，流量测量装置的不确定度在满量程范围内为 $\pm 1.6\%$ 。

4.1.4 疏水焓。依据测定的疏水温度计算饱和水焓是最准确的确定疏水焓的方法。不能测量疏水温度时，可用热平衡方法计算疏水焓，见 3.3.4。

4.1.5 蒸汽品质。需要掌握蒸汽品质以检查热量和质量平衡，可用与实际湿度及压力适用的热量计确定蒸汽品质。

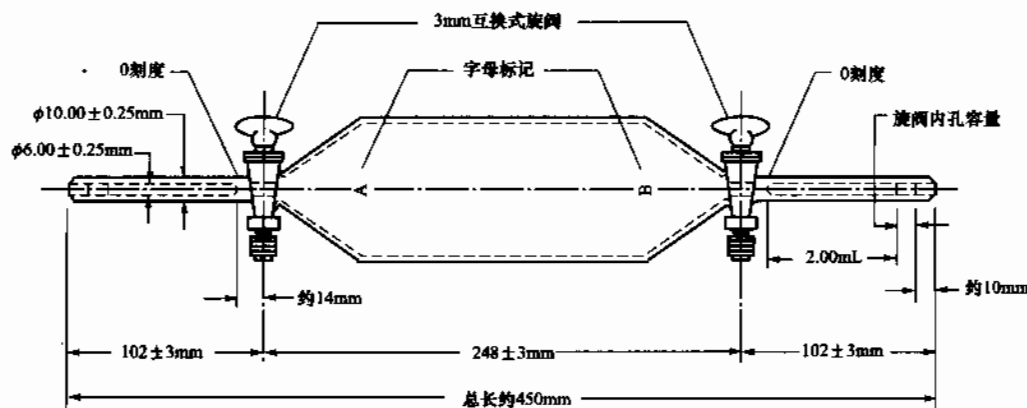
4.2 溶解氧试验方法

试验方法实质上是维克勒试验的改进，除按要求进行加标试验外，必要时还与试验试样平行进行试验。该方法除了向试验与空白试样中加入试剂的顺序不同外，基本类似于维克勒试验中 Schwartz—Gurney “A” 改进型。试验中使用的碱性碘化钾溶液改为已知浓度的游离碘溶液，而其他所用的全部试剂与维克勒方法通常所用的一样。水试样中的溶解氧是试验试样中得到的溶解氧减去在空白试样中得到的干扰物空白值和随化学试剂加入的试剂空白值。

4.3 滴定试验设备

进行滴定试验所使用的设备如下：

4.3.1 取样瓶。如图 2 所示的玻璃取样瓶，每个名义容量 500mL。用于平行取样的两个取样瓶容量相互差别不大于 10mL。每个取样瓶容量应精确到毫升。参照相关标准程序校验取样瓶的容量。



注意：旋阀应由四氟乙烯—氟塑料制成。

图 2 溶解氧测定用 500mL 取样瓶

4.3.2 自动滴定管。三个 50mL 自动滴定管，旋阀孔不超过 2mm 的和尖端直径不大于 3mm 的。滴定管用于向取样瓶添加固定剂。

4.3.3 滴定管架。一个滴定管架并配有三个可固定自动滴定管的滴定管夹。

4.3.4 微量滴定管。需要 2 个 1mL 容量的微量滴定管，分度 0.01mL，如图 3 所示。一个滴定管应标上用于氧化苯肼 (PAO — phenylarsine oxide) 的记号，用于氧化苯肼滴定；另一个滴定管标上用于碘酸氢钾 (potassium bi-iodate) 溶液的记号，用于标定氧化苯肼。滴定用的容量玻璃器皿必须满足 A 级精度要求。

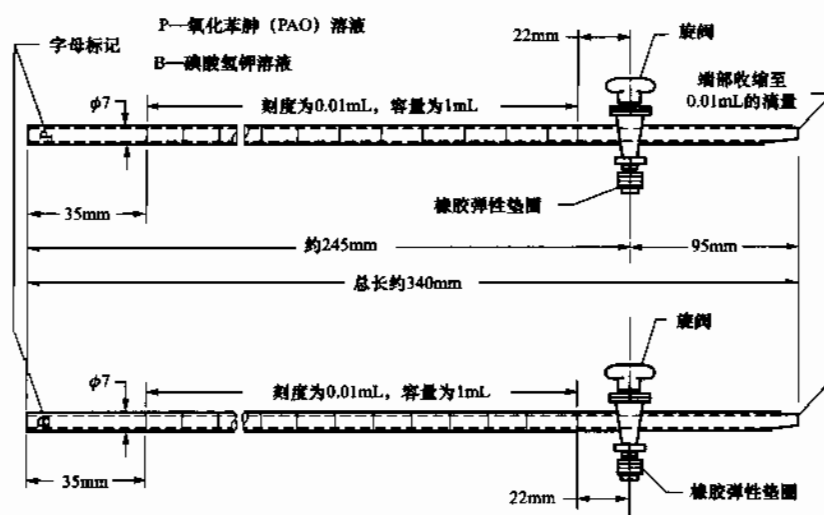


图 3 微量滴定管

4.3.5 移液管。制备标准溶液需要 1, 2, 5, 25 和 100mL 的经过校验的移液管。

4.3.6 容量瓶。制备标准溶液需要 250, 500 和 1000mL 规格的容量瓶。

4.3.7 量杯。一个实验室用刻有 1mL 分度的 25mL 量杯。它用于测量废弃的部分试样，以避免试验试样和空白试样中的试剂污染。一个分度为 5mL 的实验室用 500mL 量杯，用于测量经过每个取样瓶的试

样流速。

4.3.8 烧杯。一个 800mL 浅口烧杯，滴定用。

4.3.9 搅拌器。一个可调速的搅拌器，带有玻璃搅拌竿的电动搅拌器或者带有聚四氟乙烯搅拌棒的电磁搅拌器，用于滴定时搅拌试样。

4.3.10 滴定试验支架，一个合适的滴定试验支架，用于支撑搅拌器和电极，并可方便地移动盛有试样的烧杯，可以方便电极和搅拌器清洗。

4.3.11 甘汞电极。用于电位滴定。

4.3.12 铂电极。用于电位滴定。

4.3.13 电位滴定过程中的电位变化可以用多种仪器进行测量。但应注意仪器的测量误差为 $\pm 3\text{mV}$ 。

这里用到的仪器均应屏蔽，仪器与电极之间的导线也要屏蔽并且接地。

4.3.14 取样冷却器。取样冷却器可由奥氏体不锈钢、镍或镍—铜合金管（不可用铜管，铜管可影响试验结果的准确性）制成，需安装球阀控制冷却水流量，冷却水与试样流向相反，冷却盘管出口处的不锈钢球阀或针形阀控制试样流量。这些阀门应具有仪表的等级和质量以防止空气渗入试样。

试样出口联接管尺寸应以内径 6mm 管为宜，冷却器和辅助控制阀及配件用于采集冷却水样。取样冷却器必须满足 4.5.3.1 的运行要求。

4.3.15 连接管，三根长约 15cm、内径 6mm 的管子。用于连接取样瓶到容量瓶和取样管线的“Y”型连接器，管子必须是清洁的并且具有低的氧气透气性。商用管材透气性的变化范围很宽，为避免氧气通过管壁渗入试样造成试样污染，对于标准壁厚 3mm 管子，透气性小于或等于未增塑的聚氯乙烯（unplasticized polyvinyl chloride）时才可使用。

4.3.16 弹簧夹。两个可用于内径为 6mm 管的可调节弹簧夹，用于平衡两个取样瓶之间的流速。

4.3.17 洗瓶。一个 500mL 洗瓶，或者用一根 6mm 管子连接到试剂水，滴定后清洗电极和滴定烧杯。

4.3.18 取样瓶延长管洗涤器。一个 20cm 长外径 4mm 金属管或硬塑料管，将其一端与一根内径 6mm 的管子胀接。

4.3.19 其他设备。规定的设备对试验的可靠性极其重要并有助于试验顺利进行，还可根据分析人员的意见和要求选用一些附加设备。

4.4 化学试剂的要求

表 2 中所列的化学试剂是溶解氧试验方法所必需的。在进行试验前，分析人员应清楚每种化学试剂的安全数据。

表 2 溶解氧分析所需试剂

化 学 名 称	化 学 式	分 子 量	大约需要量
氢氧化钾	KOH	56.11	750g
碘化钾	KI	166.00	250g
碘	I ₂	253.80	10g
硫酸锰	MnSO ₄	151.01	400g
硫酸（浓）	H ₂ SO ₄	98.09	800mL
碘酸氢钾	KH(IO ₃) ₂	389.91	10g
氧化苯肼	C ₆ H ₅ N ₂ O	168.02	10g
氢氧化钠	NaOH	40.00	150mL
盐酸	HCl	36.46	20mL
一氯甲烷	CH ₃ Cl	50.48	10mL
硫代硫酸钠	Na ₂ S ₂ O ₃	158.12	50g
可溶性淀粉	无	无	10g
醋酸	CH ₃ COOH	60.34	10mL

4.5 滴定试验程序

如果能够维持稳态的测试条件、除氧器操作正常,则可以使用在线溶解氧分析仪辅助测定样品中的溶解氧,使用在线分析仪参见附录 A。

用于测定水中溶解氧的比色分析仪也可用作稳态工况时除氧器的性能指示器。这些设备的使用应严格依照制造厂的说明,并参见附录 B。

在空白值基本不变或变化的情况下,电位滴定法通常适用于溶解氧在 $75\mu\text{g/L}$ 以内。为了获得尽可能好的准确度,每个试样都要进行空白试验。试验不确定度见 5.3。

4.5.1 试验试剂

除非另有规定,所有试剂均为分析纯。配制试剂的水应为蒸馏水或去离子水(试剂水)。

4.5.1.1 碱性碘化钾溶液。将 700g 氢氧化钾溶于试剂水,转移入 1L 的容量瓶中并控制总体积约为 700mL,冷却至室温。可以使用冰水浴进行冷却。用 200mL 的试剂水溶解 150g 不含碘酸盐的 KI (iodate free KI),并与容量瓶中的 KOH 溶液混合。用试剂水稀释至 1L,储存于棕色瓶中。

4.5.1.2 碘溶液 [$c(1/2\text{I}_2)=0.1\text{mol/L}$]。称取 6.345g 升华碘溶解于 60mL 含有 75gKI 的试剂水中,转移入 500mL 容量瓶中,以试剂水稀释至刻度,储存于暗色瓶中。该溶液必须以碘酸氢钾或者其他的公认标准进行标定。

4.5.1.3 碘处理的碱性 KI 溶液。通常被称为 2 号试剂,在 250mL 容量瓶中加入约 125mL 的碱性 KI 溶液(见 4.5.1.1),准确加入足量能够和水中含有的还原性杂质反应的碘溶液(见 4.5.1.2),用碱性 KI 溶液(见 4.5.1.1)稀释至刻度。按照下述的步骤进行分析。

由于碘处理的碱性 KI 溶液在准确的测定中要使用,而测定结果的精确度会由于碘浓度的增加而下降。应采用常规的方法对测定所需要的最少的碘溶液(见 4.5.1.2)的量进行确定。例如,可以先使用 10mL 的碘(见 4.5.1.2)处理后进行预备实验。如果有必要,可以根据预备实验的结果调整碘(见 4.5.1.2)的用量以制备溶液。

4.5.1.4 硫酸锰溶液。通常被称为 1 号试剂。称取 364g 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 于 1L 的烧杯内,加 700mL 的试剂水,搅拌溶解,转移入 1L 的容量瓶,以试剂水稀释至刻度。

4.5.1.5 硫酸溶液。通常被称为 3 号试剂。缓慢地将 750mL 的 H_2SO_4 ($\rho=1.84$) 倒入盛有 250mL 试剂水的烧杯中。冷却至室温(可使用冰水浴进行冷却)。然后转移入 1L 的容量瓶中,并以试剂水缓慢地稀释至刻度。

4.5.1.6 碘酸氢钾溶液 [$c[1/12 \text{KH}(\text{IO}_3)_2]=0.2000\text{mol/L}$]。称量 6.4985g 的 $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 溶解在试剂水中,转移入 1L 容量瓶中稀释至刻度。

4.5.1.7 碘酸氢钾溶液 [$c[1/12 \text{KH}(\text{IO}_3)_2]=0.0050\text{mol/L}$]。用移液管移取 25mL $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ (见 4.5.1.6) 至 1L 容量瓶中,以试剂水稀释至刻度。要仔细制备该溶液,它用来标定测定氧化苯肼溶液的浓度。

4.5.1.8 氧化苯肼标准滴定溶液 [$c(1/2\text{C}_6\text{H}_5\text{A}_2\text{O})=0.025\text{mol/L}$]。将 2.6005g 氧化苯肼溶解于 110mL 浓度为 12g/L 的 NaOH 溶液中。加入 800mL 试剂水,用 $\text{HCl}(1+1)$ 调节 pH 值至 9(约需要 2mL 的 HCl)。继续用 $\text{HCl}(1+1)$ 酸化,直到用 pH 计测量的溶液 pH 值为 6~7,然后稀释到 1L,为便于储存,加入 1mL 一氯甲烷。以碘酸氢钾溶液或其他公认的方法进行标定。

氧化苯肼标准滴定溶液比硫代硫酸钠标准滴定溶液稳定。也可以使用硫代硫酸钠标准滴定溶液。分析人员应说明使用的何种滴定液。煮沸并冷却的试剂水中溶解 24.82g 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,稀释到 1L 得到储备溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.1\text{mol/L}$],加入 5mL 一氯甲烷来保存。以 25mL 吸管移取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 储备溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.1\text{mol/L}$] 至 500mL 容量瓶中,以试剂水稀释至刻度,得到标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.0050\text{mol/L}$]。此试剂使用前配制,用碘酸氢钾或其他公认的方法进行标定。

4.5.1.9 氧化苯肼标准滴定溶液 [$c(1/2\text{C}_6\text{H}_5\text{A}_2\text{O})=0.005\text{mol/L}$]。移取 100mL 氧化苯肼标准滴定溶液(见 4.5.1.8) 至 500mL 的容量瓶中。以试剂水稀释至刻度。

4.5.1.10 氧化苯肼标准滴定溶液 [$c(1/2\text{C}_6\text{H}_5\text{A}_2\text{O})=0.01\text{mol/L}$]。移取 100mL 氧化苯肼标准滴定溶液

(见 4.5.1.8) 至 250mL 的容量瓶中。以试剂水稀释至刻度。

4.5.1.11 淀粉溶液。6g 可溶性淀粉用冷水搅拌成糊状溶液，加入到 1L 煮沸的试剂水中，然后缓慢地加入 20g 氢氧化钾，充分混合，煮沸 2h。加入 6mL 冰醋酸(99.5%浓度)，充分混合，然后加入 HCl($\rho=1.19$) 调整溶液的 pH 值到用 pH 计测量的溶液 pH 值为 4.0。此淀粉溶液可稳定一年。

4.5.2 试剂标定程序

4.5.2.1 氧化苯肼标准滴定溶液。测定结果的准确性通过对 4.5.1.8~4.5.1.10 配制的氧化苯肼标准滴定溶液用公认的方法进行标定来保证。在实际使用中，4.5.1.7 中提到的碘酸氢钾作为溶液标定的标准是足够准确的。

- a) 程序。将 500mL 试剂水加入 800mL 烧杯中。加 2mL 2 号试剂(见 4.5.1.3)，即碘处理的碱性碘化钾溶液，以玻璃棒或电搅拌器搅拌 2min~3min 使彻底混匀。加 2mL 3 号试剂(见 4.5.1.5)，即硫酸溶液，搅拌 2min~3min 使彻底混匀。最后，加 2mL 1 号试剂(见 4.5.1.4) 硫酸锰溶液，搅拌 2min~3min 使彻底混匀。

如果操作正确，试剂溶液、蒸馏水中的溶解氧或周围空气中的游离氧在反应中不敏感。

加 2mL 淀粉溶液(见 4.5.1.11)，出现蓝色，表明 2 号试剂加入的碘存在。

电位滴定法或以淀粉指示终点滴定(参见附录 C)时使用不同的氧化苯肼标准滴定溶液进行滴定。不同方法确定的终点不能混淆。准确的滴定至终点可以确定 500mL 溶液的“零”点。

然后准确加入 2mL 碘酸氢钾溶液(见 4.5.1.7)，蓝色重新出现。用氧化苯肼标准滴定溶液(见 4.5.1.9) 滴定至终点，重复此过程至两次终点之间消耗的氧化苯肼量符合精密度要求。

两个正确的终点之间消耗的氧化苯肼标准滴定溶液与加入的碘酸氢钾符合化学计量。

- b) 浓度计算。氧化苯肼标准滴定溶液浓度可由以下等式计算，即

$$c_{\text{pao}} = \frac{c_{\text{bi}} V_{\text{bi}}}{V_{\text{pao}}} \quad (4)$$

式中：

c_{pao} ——氧化苯肼 [$c(1/2\text{C}_6\text{H}_5\text{A}_9\text{O})=0.025\text{mol/L}$] 标准滴定溶液浓度，mol/L；

c_{bi} ——碘酸氢钾 [$c(1/12\text{KH}(\text{IO}_3)_2)=0.0050\text{mol/L}$] 基准的浓度，mol/L；

V_{pao} ——滴定过程两次终点之间消耗的氧化苯肼标准滴定溶液体积，mL；

V_{bi} ——滴定过程两次终点之间加入的碘酸氢钾溶液体积，mL。

取多次测定读数的平均值作为 c_{pao} 的值。

4.5.2.2 碘溶液的标定程序。按 4.5.2.1a) 制备混合试剂。

加 1mL 碘溶液(见 4.5.1.2) 并彻底混匀。加 2mL 淀粉溶液(见 4.5.1.11)，出现蓝色。

电位滴定或用淀粉指示终点滴定，以已标定的氧化苯肼标准滴定溶液(见 4.5.1.8) 滴定。不同方法确定的终点不能混淆。准确的滴定至终点可以确定 500mL 溶液的“零”点。

准确加入 1mL 碘溶液(见 4.5.1.2)，蓝色出现。以氧化苯肼标准滴定溶液(见 4.5.1.8) 滴定至终点，重复此过程至两次终点之间消耗的氧化苯肼量符合精密度要求。

两个正确的终点之间消耗的氧化苯肼与加入的碘溶液符合化学计量。

- a) 浓度计算，碘溶液浓度可由下式计算，即

$$c_{\text{io}} = \frac{c_{\text{pao}} V_{\text{pao}}}{V_{\text{io}}} \quad (5)$$

式中：

c_{io} ——碘溶液浓度，mol/L；

c_{pao} ——氧化苯肼标准滴定溶液的浓度，0.025mol/L；

V_{io} ——两次终点之间使用的碘溶液体积，mL；

V_{pao} ——两次终点之间使用的氧化苯肼标准滴定溶液体积, mL。

取多次测定读数的平均值作为 c_{pao} 的值。

b) 2 号试剂中碘的浓度。用碘处理的碱性碘溶液中碘的浓度的计算式为

$$c_{\text{io}} = \frac{c_{\text{id}} V_{\text{id}}}{V_{\text{io}}} \quad (6)$$

式中:

c_{io} ——2 号试剂中碘的浓度, mol/L;

c_{id} ——标定的碘溶液中碘的浓度, mol/L;

V_{id} ——消耗的碘溶液体积, mL;

V_{io} ——用碘处理的碱性碘溶液, 即与碱性碘化钾溶液混合溶液的体积, mL。

4.5.3 试验试样采集

参加试验各方共同协商除氧水取样位置, 由于设备的形式和结构不同, 取样点接近于除氧器出口或除氧器储水箱出口。取样点位置应能使样品可以代表除氧器出口水流 (的成分), 并没有其他可能污染的污染源。参见附录 D 中各种典型结构除氧器的取样点位置。

取样冷却器应使用外径 9mm 的不锈钢管连接到除氧器取样点, 管道按实际要求尽可能短, 管路上最好不设置多余的阀门和附件。所有的接头、阀门填料和连接都是严格密封的 (红丹、铅基漆和管道涂料应避免使用) 在安装后, 管路应进行带压检漏并对发现的泄漏点进行维修 (见图 4)。

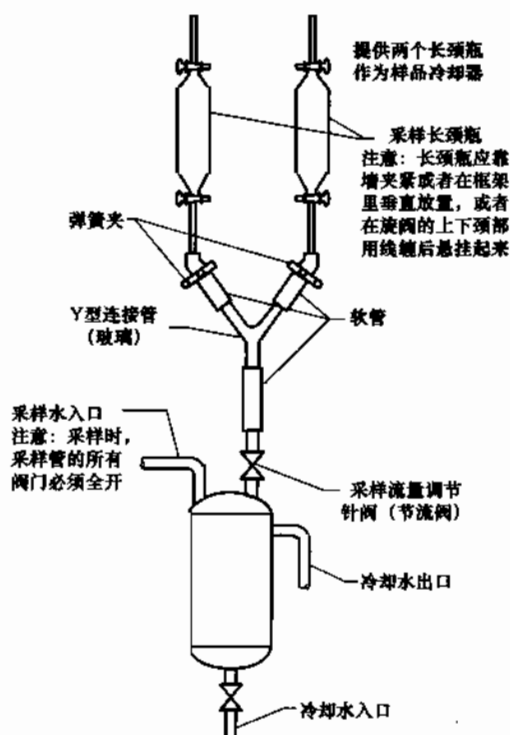


图 4 取样设备的总体布置

4.5.3.1 冷却水应以约 2L/min 的流速将试样冷却到低于环境温度 5℃~21℃。必要的过冷可防止取样或样品处理前在取样瓶内形成局部真空。当试样温度高于室温时, 空气就会漏入取样瓶而产生污染。如果试样比周围空气温度低, 那么样品的膨胀就会停滞, 而试剂的热反应将产生膨胀。因此, 取样瓶应尽量保持正压, 从而防止了空气渗入带来污染。

4.5.3.2 清洗取样瓶和润滑玻璃旋阀 (如果是聚四氟乙烯旋阀更好)。旋阀润滑不当会使操作困难而导

致空气泄漏，空气泡会紧贴脏污表面，且难以去除。铬酸溶液能够有效地清洗实验室玻璃器皿。

4.5.3.3 最好将取样瓶垂直地安装在试样冷却器上方的架子上，以避免取样瓶中存留空气。

4.5.3.4 用 6mm 内径的软管，以连结冷却盘管和“Y”型连接管，连接端要牢固夹紧。短管节也用于“Y”型连接管与两个取样瓶之间的连接。

4.5.3.5 排水软管是用于排出取样瓶中的水，其出口端要高于取样瓶，否则由于虹吸效应，会使取样瓶产生部分真空，导致空气泄漏产生试样污染。

4.5.3.6 通过冷却器出口和取样瓶之间的节流件控制除氧水的流量，保持取样管线和冷却器的大部分处于正压状态，减少空气渗入造成试样污染的机会。

4.5.3.7 当取样瓶装满水时，轻拍取样瓶并摇晃试管以排出空气泡。调节流量至每个取样瓶充满时间大致在 45s~60s。过快的流速可能在旋阀处形成喷射作用导致空气漏入。除氧水流宜流过取样设备至少 0.5h 以排出系统中的空气。在此期间要将旋阀全部旋转 180°，以排出附着于其表面的空气泡。

4.5.3.8 不要用取样瓶上的小旋阀控制总流量。如果两个取样瓶的流速不等，可用取样瓶连接软管上的节流弹簧夹调整。

4.5.3.9 为使通过每个取样瓶的流量相等，可以将排放软管由取样管道插到一个 500mL 刻度的量杯中，以秒表测定体积变化来确定流量。流量调整完毕后，让样品继续流出 30min。

4.5.3.10 待测样品流出取样瓶 30min 后，关闭节流阀停止向取样瓶进水。迅速关闭取样瓶下部旋阀，关闭其上部旋阀，取下取样瓶。

4.5.3.11 检查试样中是否有气泡，如果没有，可以进行试样制备。

4.5.3.12 待测试样和空白试样必须正确标识，并按要求作试验记录。

4.5.4 滴定试验试样制备

4.5.4.1 为使试样在不稳定状态的时间尽可能短，应首先处理试验试样。要尽可能防止空气污染。

4.5.4.2 取下取样瓶后，将取样瓶延长管洗涤器插入到冷却器试样出口的一个软管上，关闭另一软管上弹簧夹。调节除氧水流量，使其从洗涤器出口快速喷出。

4.5.4.3 轻轻振荡，抖去取样瓶延长管中的水。要注意防止取样瓶两端的旋阀松动。

4.5.4.4 通过自动滴定管将 2 号试剂（碘处理的碱性 KI 溶液）加入到取样瓶“A”端的延长管中，使液面和上部的刻度平齐。溶液的弯月面底部要和延长管上的刻度平齐，上、下两条刻度之间的体积即为加入到取样瓶和旋阀中的试剂的量。下部的刻度可保证在试剂加入取样瓶后还有适宜的量以形成密封。要小心操作，避免气泡滞留在取样瓶延长管中。如果取样瓶延长管中有气泡，可以用一根干净的铜丝将其清除。

4.5.4.5 开启上部旋阀，小心开启下旋阀使试剂流入取样瓶，至（取样瓶延长管中的试剂）液面和下部刻度平齐。旋阀刚开启时，取样瓶延长管中的液面有可能升到上部浸蚀标记以上，这是由于取样瓶内部压力释放所致。如上所述操作至延长管中的液面与下部刻度平齐。先关闭下部旋阀，然后关上部旋阀。用下旋阀控制试剂流出可以保持取样瓶在加入试剂时其内部处于正压。2 号试剂要求准确加入。

4.5.4.6 抖去取样瓶两端的多余液体，如 4.5.4.3 所述。

4.5.4.7 用冷除氧水喷入每个取样瓶延长管 10s~15s，清洗掉残留的试剂和试样。

4.5.4.8 抖去取样瓶两端的多余液体，如 4.5.4.3 所述。

4.5.4.9 通过自动滴定管把 1 号试剂（硫酸锰溶液）加入取样瓶“B”端的延长管中至 2mL 刻度处。1 号试剂的加入端必须与 2 号试剂的加入端相反，以避免这些试剂在空气中接触。在空气中混合这些化学物质会析出碘，如果碘进入试样，会引起严重的误差。

4.5.4.10 将试剂加入取样瓶，如 4.5.4.5 所述。

4.5.4.11 抖去取样瓶两端的多余液体，如 4.5.4.3 所述。

4.5.4.12 冲洗取样瓶的端部，如 4.5.4.7 所述。

4.5.4.13 抖去取样瓶两端多余液体，如 4.5.4.3 所述，连续抖动至少 30s 使沉淀物混合。反应 2min~3min，

抖动取样瓶再次混合。沉淀物充分混合后,尽可能如 4.5.4.14 和 4.5.4.15 所述迅速地加入 3 号试剂,以避免沉积。

4.5.4.14 用自动滴定管加 3 号试剂(硫酸)于取样瓶“B”端的延长管至与上部刻度平齐。

4.5.4.15 将试剂加入取样瓶,如 4.5.4.5 所述。

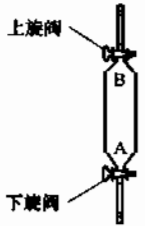
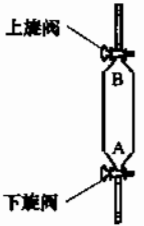
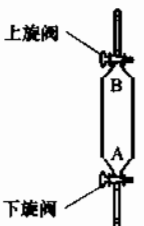
4.5.4.16 抖去取样瓶两端多余液体,如 4.5.4.3 所述。

4.5.4.17 冲洗取样瓶的端部,如 4.5.4.7 所述。

4.5.4.18 抖去取样瓶两端多余液体,如 4.5.4.3 所述,至此试验试样已制备完成,等到空白试样处理好以后即可分析。

4.5.4.19 下一步准备空白试样(见表 3),加试剂顺序不同于试验试样。

表 3 滴定用试样制备程序

试 验 试 样		空 白 试 样	
	加 2 号试剂 1. 抖去取样瓶两端的水。 2. 加试剂到上部刻度。 3. 打开上部旋阀。 4. 节流下部旋阀。 5. 试剂加入取样瓶至与液位下部刻度平齐。 6. 关下旋阀。 7. 关上旋阀		加 2 号试剂 1. 抖去取样瓶两端的水。 2. 加试剂到上部刻度。 3. 打开上部旋阀。 4. 节流下部旋阀。 5. 试剂加入取样瓶至液位与下部刻度平齐。 6. 关下旋阀。 7. 关上旋阀
	加 1 号试剂 1. 抖去取样瓶“A”端的试剂。 2. 冲洗取样瓶端部。 3. 抖去取样瓶两端的水。 4. 加试剂到 2.0mL 标记处。 5. 打开上旋阀。 6. 使下旋阀节流。 7. 试剂加入取样瓶至与液位下部刻度平齐。 8. 关下旋阀。 9. 关上旋阀		加 3 号试剂 1. 抖去取样瓶“A”端的试剂。 2. 冲洗取样瓶端部。 3. 抖去取样瓶两端的水。 4. 加试剂到 2.0mL 标记处。 5. 打开上旋阀。 6. 使下旋阀节流。 7. 试剂加入取样瓶至与液位下部刻度平齐。 8. 关下旋阀。 9. 关上旋阀
	加 3 号试剂 1. 抖去取样瓶“B”端的试剂。 2. 冲洗取样瓶端部。 3. 抖去取样瓶两端的水。 4. 加试剂到与上部刻度平齐。 5. 打开上旋阀。 6. 使下旋阀节流。 7. 试剂加入取样瓶至与液位下部刻度平齐。 8. 关下旋阀。 9. 关上旋阀		加 1 号试剂 1. 抖去取样瓶“B”端的试剂。 2. 冲洗取样瓶端部。 3. 抖去取样瓶两端的水。 4. 加试剂到与上部刻度平齐。 5. 打开上旋阀。 6. 使下旋阀节流。 7. 试剂加入取样瓶至与液位下部刻度平齐。 8. 关下旋阀。 9. 关上旋阀
1. 抖去取样瓶“B”端试剂。 2. 冲洗取样瓶两个端部。 3. 抖去取样瓶两端的水。 4. 由取样瓶“A”端放出 10mL 试样,并废弃。 5. 滴定试样		1. 抖去取样瓶“B”端试剂。 2. 冲洗取样瓶两个端部。 3. 抖去取样瓶两端的水。 4. 由取样瓶“A”端放出 10mL 试样,并废弃。 5. 滴定试样	

4.5.4.20 抖去取样瓶延长管的水,如 4.5.4.3 所述。

- 4.5.4.21 用自动滴定管将 2 号试剂（用碘处理的碱性碘溶液）取样瓶“A”端的延长管中，如 4.5.4.4 所述。
- 4.5.4.22 将试剂加入试样，如 4.5.4.5 所述。反应 2min~3min。
- 4.5.4.23 抖去取样瓶两端多余液体，如 4.5.4.3 所述。
- 4.5.4.24 冲洗取样瓶的端部，如 4.5.4.7 所述。
- 4.5.4.25 抖去取样瓶两端多余液体，如 4.5.4.3 所述。
- 4.5.4.26 用自动滴定管将 3 号试剂“硫酸”加到取样瓶“B”端的延长管中，如 4.5.4.9 所述，与将 1 号试剂加到 2.0mL 刻度处的方式相同。
- 4.5.4.27 将试剂加入试样中，如 4.5.4.5 所述。
- 4.5.4.28 抖去取样瓶两端多余液体，如 4.5.4.3 所述。
- 4.5.4.29 冲洗取样瓶的两个端部，如 4.5.4.7 所述。
- 4.5.4.30 抖去取样瓶两端多余液体，如 4.5.4.3 所述。
- 4.5.4.31 用自动滴定管将 1 号试剂（硫酸锰溶液）加入取样瓶“B”端的延长管中至与上部刻度平齐，如 4.5.4.4 所述，与 2 号试剂加入方式相同。
- 4.5.4.32 将试剂加入试样，如 4.5.4.5 所述。
- 4.5.4.33 抖去取样瓶两端多余液体，如 4.5.4.3 所述。
- 4.5.4.34 冲洗取样瓶的两个端部，如 4.5.4.7 所述。
- 4.5.4.35 抖去取样瓶两端多余液体，如 4.5.4.3 所述。至此空白试样制备完成，准备进行分析。
- 4.5.4.36 制备试样的有效性。在制备时必须仔细并不断的检查试样，发现有气泡的试样必须作废。在取样瓶延长管或旋阀中，试样有碘析出现象（显示棕色），则表明试样已严重污染，不能使用。加入 2 号试剂（用碘处理碱性 KI）的量不准确，试样就不能正确地制备，必须作废。加含有游离碘的 2 号试剂必须仔细测量并加入两个试样中，读出取样瓶两端刻度线必须保持一致，以使试验试样和空白试样两者加入的溶液总量准确相同。

4.5.5 电位滴定终点

搅拌器就位，组装好电极并连接到电位计或者伏特计，放置好浅口烧杯，并以试剂水清洗电极和烧杯。首先滴定试验试样。

试验试样的取样瓶“A”端旋阀孔中有未被 3 号试剂酸化的 1 号和 2 号试剂混合物，与空气接触时会有碘沉淀，如果和试样混合将导致误差。为了减少由此产生误差的可能性，先从取样瓶“A”端放出约 10mL 试样到 25mL 的量杯中，记录体积，予以作废。从取样瓶“B”端放出试样的剩余部分到烧杯中用于滴定。启动搅拌器，并调节其转速，直至搅拌充分而无气穴或飞溅。

向试样中加入 2mL 淀粉溶液（见 4.5.1.11），将出现明显的蓝色。样品温度应在 21℃ 以下。如果淀粉没有变蓝，则表明 2 号试剂中的游离碘不足，必须增加其浓度（见 4.5.1.3）。

读取电位计读数，并作记录。

将经标定的 0.005mol/L 氧化苯肼标准滴定溶液（见 4.5.1.9）吸入 1mL 微量滴定管，清洗滴定管后将废液排出。重新注满微量滴定管，并调整其至“零”点。

以 0.01mL 的增量加 0.005mol/L 氧化苯肼标准滴定溶液（见 4.5.1.9）逐步接近淀粉终点，小心不要超过终点，每次加液结束，微量滴定管的端部应浸入试样。记录使用的溶液总量。

经过约 1min，读数。过 10s~15s，再次读数，如果读数基本不变，记下毫伏数值。

以 0.01mL 的增量，重复加氧化苯肼标准滴定溶液的程序，直至滴定过终点，记录数据。当每添加 0.01mL 滴定液毫伏变化开始下降时，即到达滴定终点。

试验试样滴定结束后，用洗瓶的试剂水清洗电极和搅拌器。换干净烧杯滴定空白试样。

从取样瓶标有“A”的一端，将约 10mL 的空白试样放入 25mL 的量杯中。记录体积量并作废。从取样瓶“B”端排出试样的剩余部分到烧杯中用于滴定。启动搅拌器，并调节转速直至搅拌充分而无气

穴或飞溅。

向试样中加 2mL 淀粉溶液（见 4.5.1.11），同试样方法进行滴定。

如果用 0.005mol/L 氧化苯肼标准滴定溶液（见 4.5.1.9）滴定消耗溶液过多，则可改用 0.01mol/L 氧化苯肼标准滴定溶液（见 4.5.1.10）。

电位滴定终点与待测样品有关，有些样品的终点可能很不明显从而无法确定终点。在此情况下，可用 0.005mol/L 磷酸氢钾溶液（见 4.5.1.7）进行返滴定。

进行返滴定，先用 0.005mol/L 氧化苯肼标准滴定溶液（见 4.5.1.9）滴定试样到淀粉终点，然后加 0.5mL 的 0.005mol/L 氧化苯肼标准滴定溶液（见 4.5.1.9），记录使用的总体积，然后用 0.005mol/L 磷酸氢钾（见 4.5.1.7）作电位滴定，以 0.01mL 增量添加。记录两者加入的量和相应的毫伏读数，每 0.01mL 增量的毫伏读数变化的最大值，即为终点。消耗氧化苯肼的总量减去消耗的磷酸氢钾按氧化苯肼换算的量，差值为达到滴定终点需要的氧化苯肼量。

返滴定的过程和氧化苯肼滴定完全相同。

分析人员应注意，采用返滴定方法可能引入附加误差。如果担心使用氧化苯肼直接滴定会影响电位终点的清晰度，可使用返滴定法。

5 结果计算

5.1 溶解氧测定与计算

5.1.1 通用关系式

为了理解试验方法的理论，有必要对试验试样和空白试样的测量予以说明。

5.1.1.1 试样测量内容。

- a) 水中溶解氧， DO ；
- b) 水中干扰物的空白值， DO_i ；
- c) 随试剂加入的空白值， DO_r ；
- d) 随 2 号试剂加入碘的试剂空白值， DO_{io} ；

滴定时在试验试样中测得的总的溶解氧的值为以上四个部分之和，即 DO_{is} ，其算术表示式为

$$DO_{is} = DO + DO_i + DO_r + DO_{io} \quad (7)$$

5.1.1.2 空白试样测量。

- a) 水中干扰物的空白值， DO_i ；
- b) 随 2 号试剂加入碘的试剂空白值， DO_{io} 。

5.1.1.3 滴定时空白试验的值是上述之和，其算术表示式为

$$DO_{is} = DO_i + DO_{io} \quad (8)$$

由式（7）减式（8）得

$$DO_{is} - DO_{is} = DO + DO_r \quad (9)$$

DO_r ，随试剂加入的溶解氧是已知的，可由滴定的数值中减去。即式（9）可改写成适合于通常使用的公式，即

$$DO = DO_{is} - (DO_{is} + DO_r) \quad (10)$$

为了简化计算，如果以 mL 计的氧化苯肼代替氧，则等式中的各项将更为容易处理。

5.1.2 符号及说明

- V_{is} ——滴定试验试样用氧化苯肼标准滴定溶液体积，mL；
 V_{is} ——滴定空白试样用氧化苯肼标准滴定溶液体积，mL；
 V ——相当于试验试样中溶解氧的氧化苯肼标准滴定溶液体积，mL；
 V_i ——相当于两者中任一试样干扰物空白值相当的氧化苯肼标准滴定溶液体积，mL；

V_r ——相当于随试剂加入试验试样中溶解氧的氧化苯肼标准滴定溶液体积, mL;

V_{io} ——相当于随 2 号试剂加入两个试样任一个中的游离碘的氧化苯肼标准滴定溶液体积, mL;

c_{pao} ——氧化苯肼标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_{io} ——2 号试剂中碘的浓度, mol/L;

$V_{j,ts}$ ——用于试验试样的净体积, 毛体积减去废弃的, mL;

$V_{j,i}$ ——用于空白试样的净体积, 毛体积减去废弃的, mL。

5.1.3 试剂修正

用于准备对试样滴定的试剂含有溶解氧, 在试剂中的氧会参加反应, 并同水中的溶解氧一起被测量。这些试剂中的氧的质量可单独测定, 这些数值是基于在 500mL 试样中加入各 2mL 的试剂。

可用二氧化锰溶液作为 1 号试剂代替 ASTM 和美国传热学会曾使用的锰, 采用两种试剂所得结果的平均值, 推荐试剂的修正值为 0.007 27mL/L 或 10.4 μ g/L。

5.1.4 试验过程平衡方程

计算试验试样水中溶解氧与试验试样中干扰物空白值的和相当的氧化苯肼标准滴定溶液的量, 可使用下面的方程:

$$V + V_i = V_{ts} - (V_r + V_{io}) \quad (11)$$

$$V_r = \frac{6.52 \times 10^{-4}}{c_{pao}} \quad (12)$$

常数 6.52×10^{-4} 是基于 500mL 试样中加入 2mL 溶解氧浓度为 10.4 μ g/L 的试剂得出的。

$$V_{io} = \frac{2 c_{io}}{c_{pao}} \quad (13)$$

$$V + V_i = V_{ts} - \left(\frac{6.52 \times 10^{-4} + 2 c_{io}}{c_{pao}} \right) \quad (14)$$

计算试验试样中溶解氧和干扰物的空白值相当的溶解氧, 使用下面方程:

$$DO_{ts} = \frac{8 \times 10^6 c_{pao} (V + V_i)}{V_{j,ts}} \quad (15)$$

常数 8×10^6 是氧的摩尔质量与 $1 \times 10^6 \mu$ g/g 之乘积。

计算空白试样中的干扰物空白值相当的氧化苯肼标准滴定溶液的量可用下式:

$$V_i = V_{is} - \frac{2 c_{io}}{c_{pao}} \quad (16)$$

计算空白试样中干扰物的空白值相当的溶解氧, 使用下式:

$$DO_i = \frac{8 \times 10^6 c_{pao} V_i}{V_{j,i}} \quad (17)$$

式 (15) 的结果减去式 (17) 的结果, 得到水中净溶解氧 (μ g/L), 即:

$$DO = DO_{ts} - DO_i \quad (18)$$

下面的等式也可计算净溶解氧:

$$DO = 8 \times 10^6 \times c_{pao} \left(\frac{V + V_i}{V_{j,ts}} - \frac{V_i}{V_{j,i}} \right) \quad (19)$$

5.2 端差计算

在大多数工业流程中, 除氧器也作为给水加热器运行。给水加热器的一个重要性能参数是端差。端

差等于除氧器中对应工作压力下的蒸汽饱和温度 t_h 减去出口给水温度 t_2 ，即：

$$TTD = t_h - t_2 \quad (20)$$

5.3 试验不确定度

根据 1.3，试验计算中应包括试验结果对整个试验的不确定度的分析。不确定度分析应按照下述程序进行。本节提供灵敏系数方程，用于将单独的试验测量不确定度计入试验结果的不确定度之中。

5.3.1 符号及说明

U_{DO} ——95%置信度下溶解氧试验总不确定度；

U_{TTD} ——95%置信度下端差的试验总不确定度；

B_{ij} ——参数 j 的误差范围；

S_{ij} ——参数 j 的精度指数；

$t_{v,95\%}$ ——在自由度 v 和 95%置信度下，学生氏分布的参数，见表 E.4；

v_j ——参数 j 的自由度，用于计算精度指数；

θ_j ——参数 j 的灵敏系数。

5.3.2 溶解氧试验不确定度

把式 (14) 和式 (16) 代入式 (19)，得

$$DO = 8 \times 10^6 \times c_{pao} \left[\frac{V_{ts} - \left(\frac{6.52 \times 10^{-4} + 2 c_{io}}{c_{pao}} \right)}{V_{j,ts}} - \frac{V_{is} - \frac{2 c_{io}}{c_{pao}}}{V_{j,i}} \right] \quad (21)$$

溶解氧 DO 试验中，试验的总不确定度 U_{DO} 计算式为

$$U_{DO} = \sqrt{B_{DO}^2 + (t_v S_{DO})^2}$$

$$B_{DO}^2 = (\theta_{c_{pao}} B_{c_{pao}})^2 + (\theta_{V_{ts}} B_{V_{ts}})^2 + (\theta_{c_{io}} B_{c_{io}})^2 + (\theta_{V_{j,ts}} B_{V_{j,ts}})^2 + (\theta_{V_{is}} B_{V_{is}})^2 + (\theta_{V_{j,i}} B_{V_{j,i}})^2$$

$$S_{DO}^2 = (\theta_{c_{pao}} S_{c_{pao}})^2 + (\theta_{V_{ts}} S_{V_{ts}})^2 + (\theta_{c_{io}} S_{c_{io}})^2 + (\theta_{V_{j,ts}} S_{V_{j,ts}})^2 + (\theta_{V_{is}} S_{V_{is}})^2 + (\theta_{V_{j,i}} S_{V_{j,i}})^2$$

式中：

t_v ——95%置信度下学生氏分布值。

计算独立测量参数的误差范围和精度指数的方法和程序参见 PIC19.1。下面是计算各个灵敏系数的计算方程。这些方程的推导见第 7 章。

氧化苯肼浓度 (c_{pao}) 的灵敏系数为

$$\theta_{N_{pao}} = 8 \times 10^6 \times \left(\frac{V_{ts}}{V_{j,ts}} - \frac{V_{is}}{V_{j,i}} \right)$$

用于滴定试验试样 (V_{ts}) 的 PAO 灵敏系数为

$$\theta_{V_{ts}} = \frac{8 \times 10^6}{V_{j,ts}}$$

2 号试剂中碘浓度 (c_{io}) 灵敏系数为

$$\theta_{c_{io}} = 8 \times 10^6 \times \left(\frac{2}{V_{j,i}} - \frac{2}{V_{j,ts}} \right)$$

试验试样净体积 ($V_{j,ts}$) 灵敏系数为

$$\theta_{V_{j,ts}} = \frac{8 \times 10^6 \times c_{pao} \left[V_{ts} - \left(\frac{6.52 \times 10^{-4} + 2 c_{io}}{c_{pao}} \right) \right]}{V_{j,ts}^2}$$

在滴定空白试样 (V_{is}) 中 PAO 体积灵敏系数为

$$\theta_{V_{is}} = -8 \times 10^6 \times \left(\frac{c_{pao}}{V_{j,i}} \right)$$

空白试样净体积 ($V_{j,i}$) 的灵敏系数为

$$\theta_{V_{j,i}} = \frac{8 \times 10^6 \times (c_{pao} V_{is} - 2 c_{io})}{V_{j,i}^2}$$

干扰复合物及其对误差范围和精度指数的影响。使用含有少量的铁、硝酸盐、亚硝酸盐、氨及有机物的天然水时，应对滴定试验方法和程序的误差范围和精度指数进行评价。存在少量杂质时，使用标准要求的仪表并遵循试验程序实施，根据滴定试验方法的误差范围和精度指数可得到如 1.3 所要求的不确定度。

如果水中含有大量污染物时，需要进行试验，污染物可不同程度地影响试验误差范围和精度指数。由于水中杂质、成分和组合复杂，还没有正确的方法测定这些量对试验的影响。但是，表 4 提供了由热交换研究所进行的氧试验评估项目的试验数据，当已知主要污染物的性质和量时，这些数据可作为重污染水对试验结果准确度影响的参考。

对于每种干扰物的误差范围可由存在的复合物得到，这些误差范围应计入测定溶解氧的总的误差范围之中。

表 4 各种干扰复合物对总误差范围的影响

干扰物	复合物总量 mg/L	对误差范围的修正 μg/L 氧
二价铁	0~2	0~±0.0
亚硫酸盐	0~1.5	0~±1.9
硝酸盐	0~2	0~±2.0
亚硝酸盐	0~2	0~-5.7
三价铁	0~2	0~-7.2
鞣酸		0~+0.2M

注 1：此处 M 为有效试验的中值 (μg/L)。
注 2：这些修正只是近似值。当这些干扰物的任一复合物大量存于试验水中时，目前还没有资料可用于计算恶化的误差范围

5.3.3 不一致性的处理

应用电位滴定法时，要求至少 6 次在给定试验点的试验以确定重要数值。附加试验增加试验结果的精度指数，实际上试验可能会超过 6 次。不确定度分析的 Thompson 改进法可用于离散数据处理以便进一步检查。

5.3.4 数据说明

5.3.4.1 用 5.3.3 的精确度指数检验最少 6 次试验，如果有多于两次试验被认为与其他不一致，试验结果的变化视为不正常。如果试验中的试验结果普遍不正常，那么这些结果是不可靠的。在良好的条件下，增加试验次数会增加精度，但仍然不正常，则应考虑其他因素。

5.3.4.2 为除水中溶氧而设计的大部分设备，或者以除氧为主要目的的设备，在稳定负荷和规定的运行工况下，一般会有稳定的除氧水流。完全除氧设备的水流稳定性一般好于部分除氧设备的水流稳定性。设备中水箱的除氧水中溶解氧量会趋向更低。

5.3.4.3 如果试验结果表明精度不正常，除了增加试验次数和重新检查除氧设备的正确调整及运行工况外，还建议进行以下程序。

- a) 检查取样管路和取样冷却器是否泄漏或者冷却是否足够。

- b) 仔细检查取样方法。
- c) 检查滴定技术和终点清晰度。
- d) 确定所有用过的玻璃器皿维护良好和完全干净。
- e) 检查用过的化学溶液。
- f) 检查空白试样中的干扰物的变化。

5.3.4.4 如果 5.3.4.3 中 a) ~f) 被认为是满意的, 并且干扰物量很小和/或干扰水平如溶解氧一样低, 则试验结果的变化与除氧设备有关。由于除氧水在储水箱时间过长导致试验结果不正常的情况可能会有出现。

5.3.4.5 如果干扰严重和/或干扰量级波动较大, 并且连续试验结果有不正常变化, 表 4 中的数据和水的分析结果有助于评价试验结果平均值的有效性。

5.3.5 端差的不确定度

式 (20) 给出了评价端差试验不确定度所需要的测量参数。不确定度评价如下式计算:

$$U_{\text{TTD}} = \sqrt{B_{\text{TTD}}^2 + (t_v S_{\text{TTD}})^2}$$

$$B_{\text{TTD}}^2 = (\theta_{t_h} B_{t_h})^2 + (\theta_{t_2} B_{t_2})^2$$

$$S_{\text{TTD}}^2 = (\theta_{t_h} S_{t_h})^2 + (\theta_{t_2} S_{t_2})^2$$

对于端差试验的每一个测量参数, 由式 (20) 得到的灵敏系数为

$$\theta_{t_h} = \frac{\partial \text{TTD}}{\partial t_h} = 1 \text{ 和 } \theta_{t_2} = \frac{\partial \text{TTD}}{\partial t_2} = -1$$

6 试验报告

本章的目的是为报告试验结果提供方便的表格, 表 5~表 7 可作为试验记录的参考, 对评价设备不很重要但对计算有用的一些参数可能未列入此表, 如果需要, 可酌情添加。这些规范化格式对报告编写非常方便, 因此, 建议尽可能不作修改。

表 5 概况和设备情况

一般信息		设备概况	
试验日期		除氧器型式	
用户		出口水总流量 kg/s	
地址		含氧量保证 μg/L	
试验指导		排气凝汽器 (内置、外置)	
参试人员		配水器 (型式)	
试验目的		溅水盘数	
制造厂		雾化喷嘴数	
制造厂型号		水箱容积 m ³	
备注		备注	

排 气		取 样	
除氧器排气口数		取样点位置	
排气管排列		取样位置	
控制型式 (阀、节流孔)		取样管长度 m	
节流孔面积 m ²		备 注	
备 注			

表6 试验运行工况

试验次序、日期、时间					
入口水 A 流量 kg/s					
入口水 A 温度 ℃					
入口水 A 溶解氧量 μg/L					
计算的入口蒸汽流量 kg/s					
入口蒸汽压力 kPa					
入口蒸汽温度 ℃					
辅助蒸汽流量 kg/s					
辅助蒸汽压力 kPa					
除氧器运行压力 kPa					
出口水流量 kg/s					
出口水温度 ℃					
出口水溶解氧 μg/L					
除氧水箱运行水位 cm					
端差 ℃					
锅炉负荷 kg/s					
入口 B 水流量 kg/s					
入口 B 水温度 ℃					
入口 B 水溶解氧量 μg/L					
入口 C 水流量 kg/s					
入口 C 水温度 ℃					
入口 C 水溶解氧量 μg/L					
入口 D 水流量 kg/s					
入口 D 水温度 ℃					
入口 D 水溶解氧量 μg/L					

表 7 分 析 数 据

滴定试验试样用 PAO 标准滴定溶液体积 V_{ts}	
滴定空白试样用 PAO 标准滴定溶液体积 V_{is}	
PAO 浓度 c_{pao}	
2 号试剂中碘浓度 c_{in}	

日期: _____

时间: _____

分析: _____

试验试样	
试样温度 ℃	
取样瓶体积 mL	
废弃体积 mL	
净体积 $V_{j,ts}$	

空白试样	
试样温度 ℃	
取样瓶体积 mL	
废弃体积 mL	
净体积 $V_{j,i}$	

序号	PAO 标准滴定溶液 mL	读数 mV	变化 mV
1	0.000		0
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			

序号	PAO 标准滴定溶液 mL	读数 mV	变化 mV
1	0.000		0
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			

注: 需要加入的标准滴定溶液次数因试验而异。

计算实例见附录 E。

7 溶解氧量不确定度分析

7.1 溶解氧量计算

由式(14)~式(18)合并得出等式(21),这个等式中的溶解氧用实测参数表示。

将式(17)和式(15)代入式(18)得

$$DO = \frac{8 \times 10^6 \times c_{\text{pao}} (V + V_i)}{V_{j,ts}} - \frac{8 \times 10^6 \times c_{\text{pao}} V_i}{V_{j,i}} \quad (22)$$

将式(14)和式(16)代入式(22)得

$$\begin{aligned} DO &= 8 \times 10^6 \times c_{\text{pao}} \left\{ \frac{\left[V_{ts} - \left(\frac{6.52 \times 10^{-4} + 2 c_{io}}{c_{\text{pao}}} \right) \right]}{V_{j,ts}} - \frac{\left(V_{is} - \frac{2 c_{io}}{c_{\text{pao}}} \right)}{V_{j,i}} \right\} \\ DO &= 8 \times 10^6 \times c_{\text{pao}} \left\{ \frac{V_{ts}}{V_{j,ts}} - \left(\frac{6.52 \times 10^{-4} + 2 c_{io}}{c_{\text{pao}} V_{j,ts}} \right) - \frac{V_{is}}{V_{j,i}} + \frac{2 c_{io}}{c_{\text{pao}} V_{j,i}} \right\} \\ DO &= 8 \times 10^6 \times \left\{ \frac{c_{\text{pao}} V_{ts}}{V_{j,ts}} - \left(\frac{6.52 \times 10^{-4} + 2 c_{io}}{V_{j,ts}} \right) - \frac{c_{\text{pao}} V_{is}}{V_{j,i}} + \frac{2 c_{io}}{V_{j,i}} \right\} \end{aligned} \quad (23)$$

式(23)等效于式(21)。

7.2 灵敏系数计算

式(23)等效于式(21),但测量参数可能不同。

$$\begin{aligned} \theta_{N_{\text{pao}}} &= \frac{\partial DO}{\partial c_{\text{pao}}} = 8 \times 10^6 \times \left(\frac{V_{ts}}{V_{j,ts}} - \frac{V_{is}}{V_{j,i}} \right) \\ \theta_{T_u} &= \frac{\partial DO}{\partial V_{ts}} = \frac{8 \times 10^6 \times c_{\text{pao}}}{V_{j,ts}} \\ \theta_{V_u} &= \frac{\partial DO}{\partial V_{j,ts}} = - \frac{8 \times 10^6 \times c_{\text{pao}} \left[V_{ts} - \left(\frac{6.52 \times 10^{-4} + 2 c_{io}}{c_{\text{pao}}} \right) \right]}{V_{j,ts}^2} \\ \theta_{N_{io}} &= \frac{\partial DO}{\partial c_{io}} = 8 \times 10^6 \times \left(\frac{2}{V_{j,i}} - \frac{2}{V_{j,ts}} \right) \\ \theta_{T_s} &= \frac{\partial DO}{\partial V_{is}} = 8 \times 10^6 \times \left(\frac{c_{\text{pao}}}{V_{j,i}} \right) \\ \theta_{V_i} &= \frac{\partial DO}{\partial V_{j,i}} = \frac{8 \times 10^6 \times (c_{\text{pao}} V_{is} - 2 c_{io})}{V_{j,i}^2} \end{aligned}$$

附录 A (资料性附录) 在线分析法

由于一般可接受的在线分析仪在工业领域已得到广泛的应用,所以水中低含量溶解氧在线测量标准试验方法 ASTM D 5462 可作为参考,他的主要特征是使用简单、精确,但是这个方法不能满足 ASME 验收试验方法要求的指标。适用于这个方法的各种装备及数据目前还无法用于试验不确定度分析,还存在一些未知因素,这涉及确定的装备形式和需要进一步改进样品之间的不协调、标定技术和工艺的差别。

电子在线分析仪对常规和连续监督是有用的,它们也可以在实施 ASME 规程试验准备中使用,依据它提供的信息以确认稳态的运行工况。这个简便的试验前评估有助于试验准备,它既增加了获得正确数据的概率,又可能减少完成性能试验所需的时间。当在线分析仪被用于连续监督或作为一个规程试验的附属品时,在试验之前必须按照制造厂说明书对它们进行校正。

附 录 B
(资料性附录)
比 色 分 析 法

有一些简单的比色分析法可用于做溶解氧的重复测量，由于它们已被工业界全面接受，故列入附录作为参考，详细的信息可参考 ASTM D 5543。这个分析法不能进行误差分析，也不满足 ASME 验收试验方法要求的指标。使用该方法时应遵守制造厂规程。

比色分析法是由与氧进行反应以致颜色变化的化学试剂组成，这个颜色变化比例于水试样中氧存在的浓度。

溶解氧试验的最基本问题是确保试样有代表性，取样液流完全避免同大气接触是关键。如果需要，3.3.9 所提到的游离空气试验应在比色分析之前进行。

取样管线应尽可能地短，管线和取样管应在试验前数小时清洗干净。试样液流应冷却到环境温度，试样液流由底部进入取样管，由顶部流出。

附录 C

(资料性附录)

淀粉滴定法

C.1 溶解氧测定程序

淀粉滴定法可遵循电位滴定法所述的滴定程序。淀粉滴定法与电位滴定法相比,操作简单、省时,但精确度较低。

为在使用淀粉滴定程序时获得可靠的结果,选用和准备分析人员判别比色分析终点的仪表和设备是很重要的,它需要充足的照明,白色自然光、白色荧光符合要求,但是能提供蓝天景象的自然光以及提供蓝光的普通荧光灯管不适宜。完成淀粉滴定时代替 Griffin 矮型烧杯的瓷质器皿应被检查,确保不存在蓝色色泽,白色或浅灰色本底是合乎要求的,蓝色本底或其他能呈现蓝色或导致蓝光的反射都是不适用的。

装配搅拌棒、温度计等,并将瓷质器皿置于合适位置。用试剂水洗净一切装备,如果没有适用的试剂水,也可用试验原水,但首先应做试验试样滴定。

盛放试验试样的取样瓶“A”端旋阀孔内存有未被 3 号试剂酸化的 1 号试剂和 2 号试剂的混合物,暴露于空气中的这些试剂将释放出游离碘,一旦和试样混合将形成误差。为了降低来自这方面误差的可能,由取样瓶“A”端向 25mL 量杯排放 10mL 试样,并将其废弃,由取样瓶“B”端向器皿排放出试样的其余部分用于滴定。在每次氧化苯肼增量加入后用搅拌棒或温度计搅拌试样,如果使用温度计,则在整个滴定过程都应有溶液温度指示。

加约 2mL 淀粉溶液到待滴定试样,应显现出清楚的蓝色。在淀粉滴定过程中保持试样温度低于 21℃ 是很重要的,如果淀粉指示剂缺失蓝色,则表示试样中游离碘不足,是由于添加的用碘处理的碱性碘溶液,即 2 号试剂中的碘容量不足,在这个试剂中游离碘的浓度必须按 4.5.1.3 给出的说明增加。

将已标定的氧化苯肼标准滴定溶液(见 4.5.1.10)充入 1mL 微量滴定管并借助重力排掉。再次装满微量滴定管,并调整到“零”位。

缓慢地添加足量的氧化苯肼标准滴定溶液至淀粉分析点。氧化苯肼应以小增量加入,大致每次加入 0.01mL 氧化苯肼标准滴定溶液。每次添加氧化苯肼标准滴定溶液后,用搅拌棒或温度计搅拌试样直至完成颜色的变化,0.01mL 的氧化苯肼标准滴定溶液从试样中去除最后的蓝色痕迹的那一点是淀粉终点,将盛有无色被试验水的器皿置于盛有被滴定试样的器皿旁对判明这个终点是有帮助的,器皿品种应类似。

记录试样温度和达到淀粉终点所用的氧化苯肼标准滴定溶液体积量。

完成滴定后,排空滴定器皿,以试剂水清洗用过的装备。如果没有适用的试剂水,也可用试验原水。接下来进行空白试样滴定。

正如试验试样一样,从取样瓶标有“A”标记一端向 25mL 量杯放出一部分空白试样。

由取样瓶“B”端往器皿放出试样的其余部分用作滴定。在每次加入氧化苯肼标准滴定溶液增量后,用搅拌棒或温度计搅拌试样,如果使用温度计,则整个滴定过程都应有溶液温度指示。

加 2mL 淀粉溶液于试样,完全如前面试验试样滴定程序,继续进行空白试样的滴定。

试验试样和空白试样的滴定应在大致相同温度下进行,这样可使与温度相关的淀粉敏感度的变化影响微不足道,可略去对净溶解氧的影响的全部计算。

如果试验试样滴定温度和相应的空白试样滴定温度相差大于 1℃,则必须校正淀粉的敏感度。

虽然淀粉溶液像碘指示剂一样非常敏感,但有少量碘遗留在溶液中时,其对滴定终点有漂白作用。淀粉的敏感度即为实际的碘量和淀粉溶液指示的量之间的差。

在滴定温度大致为 20℃ 时, 高质量淀粉溶液的敏感度通常为 10 μg/L~20 μg/L。

C.2 淀粉敏感度测定程序

将温度为 16℃~18℃ 的试剂水 500mL 倒入 800mL 的烧杯, 加 2mL 碱性碘化钾溶液, 如 4.5.1.1 所提及的使其充分混合, 给予 2min~3min 时间使其完全扩散。然后加 2mL 硫酸溶液, 如标准 4.5.1.5 提及的 3 号试剂, 使其充分混合, 再给予 2min~3min 时间以使其完全扩散。最后, 加 2mL 硫酸锰溶液, 如标准正文 4.5.1.4 节所提及的 1 号试剂, 使充分混合, 并给予 2min~3min 时间以使其完全扩散。

如果是正常制备, 这种试剂溶液与在试剂水中的溶解氧或周围空气中的游离氧的反应是相当迟钝的。

加 2mL 淀粉溶液 (4.5.1.11 提及), 如果准备的试剂未被污染, 则加到蒸馏水中不会显现蓝色。如果出现蓝色, 则试剂和水均需要核查; 如果发生试剂污染, 应该废弃。

精确地加入 2mL 碘酸氢钾溶液 (见 4.5.1.7), 应显现蓝色。如果没有, 则淀粉溶液敏感度达不到要求, 应予丢弃。

用氧化苯肼标准滴定溶液 (见 4.5.1.10) 滴定淀粉终点。滴定必须在 15℃~20℃ 水温下进行, 在整个滴定过程中, 温度变化不得超过 1℃。重复滴定全过程直至数据达到要求, 并用作修正的平均值。

C.3 符号及定义

$$V_{\text{pao}} = V'_{\text{pao1}} - V'_{\text{pao2}} \quad (\text{C.1})$$

式中:

V_{pao} ——对试验试样和空白试样滴定温度差引起的淀粉敏感度不同所进行的氧化苯肼标准滴定溶液体积 (应为同一浓度) 补偿;

V'_{pao1} ——试验试样滴定温度下淀粉敏感度所需的氧化苯肼体积补偿, mL;

V'_{pao2} ——空白试样滴定温度下淀粉敏感度所需的氧化苯肼体积补偿, mL。

C.4 淀粉敏感度计算

淀粉敏感度可定义为: 等值于加入的碘酸氢钾中氧化苯肼标准滴定溶液的计算体积, 减去滴定中实际使用氧化苯肼标准滴定溶液体积。

这可由下式计算:

$$V'_{\text{pao}} = \frac{c_{\text{bi}} V_{\text{bi}} - c_{\text{pao}} V_{\text{pao}}}{c_{\text{pao}}} \quad (\text{C.2})$$

式中:

V'_{pao} ——等值于滴定温度下淀粉敏感度在同一浓度下氧化苯肼标准滴定溶液的体积, mL;

V_{pao} ——滴定中使用的氧化苯肼标准滴定溶液体积, mL;

V_{bi} ——使用的碘酸氢钾溶液体积, mL;

c_{pao} ——氧化苯肼标准滴定溶液的浓度;

c_{bi} ——碘酸氢钾溶液的浓度。

在应用淀粉敏感度修正溶解氧试验时, V'_{pao} 必须修正到溶解氧试样滴定中氧化苯肼标准滴定溶液的浓度。为了获得到达终点所需的滴定溶液的真实体积, 其修正体积必须加到溶解氧滴定中使用的氧化苯肼标准滴定溶液体积中。在此用 μg/L 修正溶解氧可能是比较方便的。

这种情况下, 等效于淀粉敏感度的溶氧由下式计算:

$$\text{DO}'_s = 1.6 \times 10^4 \times c_{\text{pao}} V'_{\text{pao}} \quad (\text{C.3})$$

式中:

DO'_s ——等效于淀粉敏感度的溶氧, $\mu\text{g/L}$;

c_{pao} ——用于测定淀粉敏感度的氧化苯肼溶液的浓度;

V'_{pao} ——等值于滴定温度下淀粉敏感度在一个 N_{pao} 浓度下氧化苯肼溶液的体积, mL 。

滴定温度升高时淀粉敏感度降低。如果要进行大量的试验,而且是以同样的淀粉完成该计划中的全部试验,希望在不同温度下测定淀粉的敏感度,以免将试样温度控制在严格的范围内。虽然滴定温度有变化,但是试验程序相同。作出 V'_{pao} 与滴定温度的关系曲线,编制一个用于试验结果修正曲线图。

C.5 淀粉滴定计算式

$V_{j,\text{ts}}$ 是氧化苯肼标准滴定溶液的体积,即为滴定温度下试验试样和空白试样对于淀粉敏感度的氧化苯肼标准滴定溶液体积之差。

计算 $V_{j,\text{ts}}$, 即计算等值于试验试样和空白试样在不同温度下由于滴定导致淀粉敏感度差别的氧化苯肼标准滴定溶液净体积。如果滴定是在温度差不大于 1°C 时完成,则 $V_{j,\text{ts}}=0$ 。如果温度差大于 1°C , 则用下面等式计算 $V_{j,\text{ts}}$, 即为 c_{pao} 浓度的氧化苯肼标准滴定溶液毫升数。

$$V_{j,\text{ts}} = V'_{\text{pao1}} - V'_{\text{pao2}} \quad (\text{C.4})$$

计算试验试样的水中溶解氧及干扰物空白值之和所相当的氧化苯肼的量可用下式求得:

$$V + V_i = V_{\text{ts}} - \left(\frac{6.52 \times 10^{-4} + 2c_{\text{io}}}{c_{\text{pao}}} \right) + V_{j,\text{ts}} \quad (\text{C.5})$$

试验试样中的溶解氧和与干扰物空白值相当的溶解氧的和,根据式 (C.5) 转换为下式求得 (单位 $\mu\text{g/L}$):

$$DO_{\text{ts}} = \frac{8 \times 10^6 \times c_{\text{pao}} (V + V_i)}{V_{j,\text{ts}}} \quad (\text{C.6})$$

空白试样中干扰物的空白值相当于氧化苯肼标准滴定溶液的量可由下式求得:

$$V_i = V_{\text{ts}} - \left(\frac{2c_{\text{io}}}{c_{\text{pao}}} + V_{j,\text{ts}} \right) \quad (\text{C.7})$$

空白试样中干扰物的空白值相当的溶解氧,根据式 (C.7) 转换为下式求得 (单位 $\mu\text{g/L}$) 为:

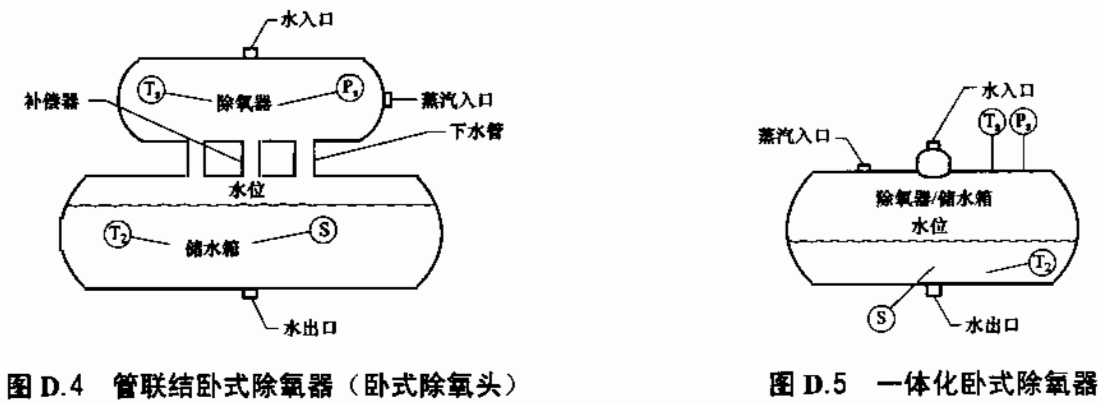
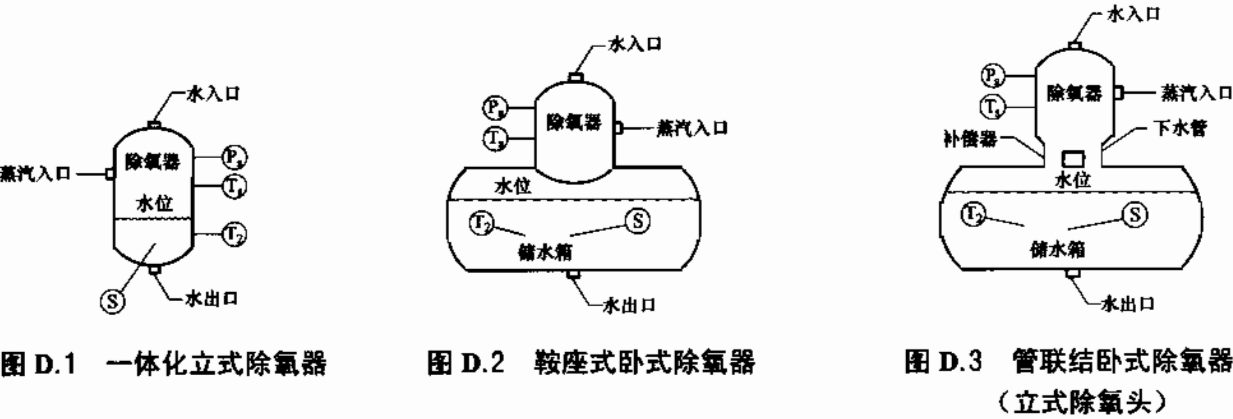
$$DO_i = \frac{8 \times 10^6 \times c_{\text{pao}} V_i}{V_{j,i}} \quad (\text{C.8})$$

由式 (C.6) 减去式 (C.8), 即得到水中的净溶解氧 (单位 $\mu\text{g/L}$):

$$DO = DO_{\text{ts}} - DO_i = 8 \times 10^6 \times c_{\text{pao}} \left(\frac{V + V_i}{V_{j,\text{ts}}} - \frac{V_i}{V_{j,i}} \right) \quad (\text{C.9})$$

附录 D
(资料性附录)
典型除氧器测点布置

典型除氧器测点布置见图 D.1~图 D.5。在下图中，⑤为取样点；①₂为除氧器出口水温；②₁为除氧器入口蒸汽压力；①₁为除氧器入口蒸汽温度。



附录 E
(资料性附录)
计算实例

下面的例子用以说明除氧器溶解氧试验结果,表 E.1 总结了试验不确定度算例的相关数据,本算例按照 5.1 的计算程序进行。计算结果及参数的不确定度分析参照 ASME PTC 19.1《Measurement Uncertainty》进行。

表 E.1 含氧量试验结果图表

参数	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6	平均值	标准差
c_{pao}	0.007 78	0.007 78	0.007 78	0.007 78	0.007 78	0.007 78	0.007 78	0
V_{ts} mL	0.605	0.635	0.630	0.580	0.600	0.615	0.611	0.020 4
c_{io}	0.001 92	0.001 92	0.001 92	0.001 92	0.001 92	0.001 92	0.001 92	0
$V_{\text{j,ts}}$ mL	506.6	513.4	513.4	514.2	527.4	525.2	516.7	7.9
V_{is} mL	0.485	0.515	0.510	0.460	0.480	0.495	0.491	0.020 4
$V_{\text{j,i}}$ mL	511.3	510.3	510.1	510.3	512.2	509.3	510.6	1.0
DO $\mu\text{g/L}$	4.43	4.37	4.38	4.41	4.31	4.28	4.36	0.057 9

E.1 基本溶氧量计算

溶氧量由下式计算:

$$\text{DO} = 8 \times 10^6 \times c_{\text{pao}} \left(\frac{V + V_{\text{i}}}{V_{\text{j,ts}}} - \frac{V_{\text{i}}}{V_{\text{j,i}}} \right) \quad (\text{E.1})$$

式中:

$$V + V_{\text{i}} = V_{\text{ts}} - \left(\frac{6.52 \times 10^{-4} + 2 c_{\text{io}}}{c_{\text{pao}}} \right)$$

$$V_{\text{i}} = V_{\text{is}} - \left(\frac{2 c_{\text{io}}}{c_{\text{pao}}} \right)$$

因此

$$\text{DO} = 8 \times 10^6 \times c_{\text{pao}} \left[\frac{V_{\text{ts}} - \left(\frac{6.52 \times 10^{-4} + 2 c_{\text{io}}}{c_{\text{pao}}} \right)}{V_{\text{j,ts}}} - \frac{V_{\text{is}} - \left(\frac{2 c_{\text{io}}}{c_{\text{pao}}} \right)}{V_{\text{j,i}}} \right] = 4.36 (\mu\text{g/L}) \quad (\text{E.2})$$

E.2 溶氧量的不确定度

将试验数值带入 5.3 给出的公式中,计算灵敏度系数,即:

$$\theta_{c_{\text{pao}}} = 8 \times 10^6 \times \left(\frac{V_{\text{ts}}}{V_{\text{j,ts}}} - \frac{V_{\text{is}}}{V_{\text{j,i}}} \right) = 1767.12 (\mu\text{g/L})$$

$$\theta_{V_{js}} = \frac{8 \times 10^6 \times c_{pao}}{V_{j,ts}} = 120.5 [\mu\text{g}/(\text{L}/\text{mL})]$$

$$\theta_{c_{io}} = 8 \times 10^6 \left(\frac{2}{V_{j,i}} - \frac{2}{V_{j,ts}} \right) = 369.9 (\mu\text{g}/\text{L})$$

$$\theta_{V_{js}} = - \frac{8 \times 10^6 c_{pao} \left[V_{ts} - \left(\frac{6.52 \times 10^{-4} + 2 c_{io}}{c_{pao}} \right) \right]}{V_{j,ts}^2} = -0.0078 [\mu\text{g}/(\text{L}/\text{mL})]$$

$$\theta_{V_{js}} = -8 \times 10^6 \left(\frac{c_{pao}}{V_{j,i}} \right) = -121.9 [\mu\text{g}/(\text{L}/\text{mL})]$$

$$\theta_{V_i} = \frac{8 \times 10^6 (c_{pao} V_{is} - 2 c_{io})}{V_{j,i}^2} = -0.00061 [\mu\text{g}/(\text{L}/\text{mL})]$$

E.2.1 误差范围与精度指数

对于每个测量参数，其误差范围与精度指数依照 ASME PTC19.1 的有关规定确定，其中的数值仅用于算例。对于根据本试验规程实施的试验，这些数值具有典型性，但实际值一定要通过规定试验确定，并且与取样系统、使用的仪表以及试验人员的经验有关。在处理各参数误差范围时，按照 ASME PTC19.1 中给出的公式计算。共有 7 个组分误差，这些组分的分类见表 E.2。对于本例，表 E.3 给出了误差范围与精度指数。

表 E.2 测量因素误差分析

项 目	参 数	误 差 来 源	系统误差	参数误差范围
0.2mol/L 磷酸氢钾	质量 (g)	分析天平	0.000 1	0.000 36
	分子质量 (mg)		0.1	
	体积 (mL)	1L 的量瓶	0.30	
0.005mol/L 磷酸氢钾 c_{io}	体积 (mL)	25mL 的吸管	0.03	
	体积 (mL)	1L 的量瓶	0.30	
			→	
0.01 mol/L 苯肼氧化物 c_{pao}	标准状态	0.005mol/L 磷酸氢钾 c_{io}	0.000 36	0.000 72
	容积 (mL)	2mL 的吸管	0.006	
	容积 (mL)	1mL 的微量滴定管	0.002	
			→	
试验样品滴定液, V_{is}	体积 (mL)	1mL 的微量滴定管	0.002	0.009 43
	分界点 (mV/mL)	伏特计读数	0.002	
	读数误差 (mL)	分析者的经验	0.001	
			→	
样品滴定液的相互干扰, V_{is}	体积 (mL)	1 mL 的微量滴定管	0.002	0.011 9
	分界点 (mV/mL)	伏特计读数	0.002	
	读数误差 (mL)	分析者的经验	0.001	
			→	
试验样品的净体积, $V_{j,ts}$	体积 (mL)	量瓶净体积	1.0 →	0.001 94
干涉样品的净体积, $V_{j,i}$	体积 (mL)	量瓶净体积	1.0 →	0.001 96
含氧量的参考量, K	浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	试验	0.000 09 →	0.013 6

表 E.3 误差范围与精度指数

测量参数	灵敏系数	误差范围	精度指数
PAO 标准滴定溶液的浓度, c_{pao}	1767.12 $\mu\text{g/L}$	$\pm 0.000\ 05$	$\pm 0.000\ 1$
试验样品滴定液的体积, V_{ts}	120.5 $\mu\text{g/L/mL}$	$\pm 0.01\text{mL}$	$\pm 0.01\text{mL}$
2 号试剂中碘的浓度 c_{io}	369.9 $\mu\text{g/L}$	$\pm 9.02 \times 10^{-8}$	$\pm 3.3 \times 10^{-10}$
实验样品的净体积, V_{jts}	-0.007 8 $\mu\text{g/L/mL}$	$\pm 1.0\text{mL}$	$\pm 1.0\text{mL}$
干涉样品的 PAO 滴定液体积, V_{is}	-121.9 $\mu\text{g/L/mL}$	$\pm 0.01\text{mL}$	$\pm 0.01\text{mL}$
干涉样品净体积, V_{ji}	-0.000 61 $\mu\text{g/L/mL}$	$\pm 1.0\text{mL}$	$\pm 1.0\text{mL}$

注: 不确定度相关术语的中英文对照为误差范围—Bias limit; 精度指数—Precision index; 系统误差—Bias error

E.2.2 试验结果的总不确定度

溶氧量 DO 总不确定度评价的计算公式。

误差范围:

$$B_{\text{DO}}^2 = (\theta_{c_{\text{pao}}} B_{c_{\text{pao}}})^2 + (\theta_{V_{\text{ts}}} B_{V_{\text{ts}}})^2 + (\theta_{c_{\text{io}}} B_{c_{\text{io}}})^2 + (\theta_{V_{\text{jts}}} B_{V_{\text{jts}}})^2 + (\theta_{V_{\text{is}}} B_{V_{\text{is}}})^2 + (\theta_{V_{\text{ji}}} B_{V_{\text{ji}}})^2 \quad (\text{E.3})$$

$$B_{\text{DO}}^2 = 2.9 (\mu\text{g/L})^2$$

$$B_{\text{DO}} = \pm 1.7 (\mu\text{g/L})$$

精度指数:

$$S_{\text{DO}}^2 = (\theta_{c_{\text{pao}}} S_{c_{\text{pao}}})^2 + (\theta_{V_{\text{ts}}} S_{V_{\text{ts}}})^2 + (\theta_{c_{\text{io}}} S_{c_{\text{io}}})^2 + (\theta_{V_{\text{jts}}} S_{V_{\text{jts}}})^2 + (\theta_{V_{\text{is}}} S_{V_{\text{is}}})^2 + (\theta_{V_{\text{ji}}} S_{V_{\text{ji}}})^2 \quad (\text{E.4})$$

$$S_{\text{DO}}^2 = 3.0 (\mu\text{g/L})^2$$

$$S_{\text{DO}} = \pm 1.7 (\mu\text{g/L})$$

总不确定度:

试验结果取六组样品或 6 次试验的平均值, 多次试验结果的平均精度指数为:

$$S_{\bar{r}} = \frac{S_r}{\sqrt{M}} \quad \text{且自由度 } \nu_{\bar{r}} = M - 1$$

式中:

$S_{\bar{r}}$ ——平均精度指数;

S_r ——绝对精度指数;

M ——试验次数;

$\nu_{\bar{r}}$ ——计算结果的自由度。

因此

$$S_{\text{DO}\bar{r}} = \frac{S_{\text{DO}}}{\sqrt{M}} = \pm 0.69 (\mu\text{g/L}) \quad (\text{E.5})$$

$$\nu_{\text{DO}\bar{r}} = M - 1 = 5$$

总不确定度可由下式确定:

$$U_{\text{DO}} = \sqrt{B_{\text{DO}}^2 + (t_{\nu} S_{\text{DO}})^2} \quad (\text{E.6})$$

从学生氏分布 t 表格中, 即表 E.4 中将 $t_{\nu_{\bar{r}}} = 2.571$ 带入上式, 得:

$$U_{\text{DO}} = \pm 2.5 (\mu\text{g/L})$$

在这个算例中, 计算得到的总不确定度 $\pm 2.5 \mu\text{g/L}$ 小于规程要求的不确定度 $\pm 2.6 \mu\text{g/L}$ 。

表 E.4 95%可信度的学生氏分布 t 值

自由度	t	自由度	t	自由度	t
1	12.706	11	2.201	21	2.080
2	4.303	12	2.179	22	2.074
3	3.182	13	2.160	23	2.069
4	2.776	14	2.145	24	2.064
5	2.571	15	2.131	25	2.060
6	2.447	16	2.120	26	2.056
7	2.365	17	2.110	27	2.052
8	2.306	18	2.101	28	2.048
9	2.262	19	2.093	29	2.045
10	2.228	20	2.086	30 及以上	2.000

注：表中给出了 t 值，95%置信度下的置信区间是 $[-t, +t]$ 。

E.2.3 处理偏离点的实例（汤普森 τ 修正技术）

为了进行偏离点处理，假定 6 次试验按表 E.5 进行。

表 E.5 偏离点判断实例

试 验 序 号	溶氧量 $\mu\text{g/L}$	试 验 序 号	溶氧量 $\mu\text{g/L}$
A	1.6	D	2.4
B	9.4	E	5.1
C	5.7	F	3.9
平均值 (\bar{X})	4.7		
准确值 (S)	2.8		

通过检查，试验点 B(9.4) 被怀疑是一个偏离点，试验点 B 与平均值之间的绝对差值为 $\delta = |9.4 - 4.7| = 4.7$ 。应用表 E.6 中的 6 次试验的 τ 值 (1.656)， $\tau S = 1.656 \times 2.8 = 4.6$ 。由于 δ (4.7) 大于 τS (4.6)，这样一组新的平均值与准确值就可计算得到，在这个实例中将不会再有其他的偏离点出现。因此，按照改进的汤普森 τ 法，试验 B 号 (9.4) 就是一个偏离点。每次只删除一个偏离点，直到没有偏离点。对每一次被舍弃的偏离点进行标记，以减少样品的试验，从剩余的试验样品就会获得一个新的平均值和精度。在这个例子中没有其他的偏离点。

表 E.6 汤普森 τ 的修正 (5%精度)

试样量 N	τ	试样量 N	τ	试样量 N	τ
3	1.150	16	1.865	29	1.910
4	1.393	17	1.871	30	1.911
5	1.572	18	1.876	31	1.913
6	1.656	19	1.881	32	1.914
7	1.711	20	1.885	33	1.916
8	1.749	21	1.889	34	1.917
9	1.777	22	1.893	35	1.919
10	1.798	23	1.896	36	1.920
11	1.815	24	1.899	37	1.921
12	1.829	25	1.902	38	1.922
13	1.840	26	1.904	39	1.923
14	1.849	27	1.904	40	1.924
15	1.858	28	1.908		

E.3 端差的不确定度

端差公式为:

$$TTD = t_h - t_2 \quad (E.7)$$

灵敏度为:

$$\theta_{t_h} = 1$$

$$\theta_{t_2} = -1$$

E.3.1 误差范围与精度指数

t_h 与 t_2 的误差范围和精度指数依照 PTC19.1 规定的方法确定, 表 E.7 给出的数值仅作算例用。

表 E.7 端差的不确定度分析

测量参数	敏感度	误差范围	精度指数
t_h	1	$\pm 0.11^\circ\text{C}$	$\pm 0.11^\circ\text{C}$
t_2	1	$\pm 0.28^\circ\text{C}$	$\pm 0.22^\circ\text{C}$

E.3.2 端差的总不确定度

误差范围:

$$B_{TTD}^2 = (\theta_{t_h} B_{t_h})^2 + (\theta_{t_2} B_{t_2})^2 \quad (E.8)$$

$$B_{TTD}^2 = 0.09 \text{ (}^\circ\text{C)}^2$$

$$B_{TTD} = \pm 0.3 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

精度指数:

$$S_{TTD}^2 = (\theta_{t_h} S_{t_h})^2 + (\theta_{t_2} S_{t_2})^2 \quad (E.9)$$

$$S_{TTD}^2 = 0.06 \text{ (}^\circ\text{C)}^2$$

$$S_{TTD} = \pm 0.25 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

总不确定度:

依据每个测量参数的读数个数 (每次试验, P_h 有 30 个读数和 t_2 有 40 个读数), 总自由度大于 30。因此, 学生氏分布的 t 值为 2.0。

$$U_{TTD} = \sqrt{B_{TTD}^2 + (t_v S_{TTD})^2} \quad (E.10)$$

$$U_{TTD} = \sqrt{0.3^2 + (2 \times 0.25)^2}$$

$$U_{TTD} = \pm 0.58 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

在本实例中, 计算得到的总不确定度 $\pm 0.58^\circ\text{C}$ 满足规程要求的不确定度 $\pm 0.6^\circ\text{C}$ 。

参 考 文 献

- [1] White, A.H., C.H.和 Button, D.W., “锅炉给水中溶解氧的确定”, ASTM 论文, 36 卷, 第 II 部分, 1996, 697 页.
 - [2] ASTM 要求 RR: D 19-1070.
 - [3] 美国传热学会, 溶解氧确定的方法和程序, 1963, 第二版.
-

中 华 人 民 共 和 国
电 力 行 业 标 准
火电厂除氧器运行性能试验规程
DL/T 1141—2009

*

中国电力出版社出版、发行
(北京三里河路6号 100044 <http://www.cepp.com.cn>)
北京博图彩色印刷有限公司印刷

*

2009年12月第一版 2009年12月北京第一次印刷
880毫米×1230毫米 16开本 2.25印张 66千字
印数 0001—3000册

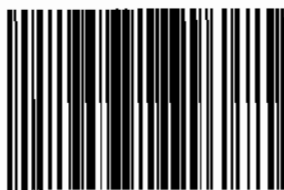
*

统一书号 155083·2264 定价 10.00元

敬告读者

本书封面贴有防伪标签，加热后中心图案消失
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



155083.2264

销售分类建议：规程规范/
电力工程·火力发电