

ICS 27.100

F 24

备案号: 47931-2015

DL

中华人民共和国电力行业标准

DL/T 1358 — 2014

火力发电厂水汽分析方法 总有机碳的测定

Analytical methods of steam and water in power plants
determination of total organic carbon

2014-10-15 发布

2015-03-01 实施

国家能源局 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法提要	1
5 试剂	1
6 仪器	2
7 分析步骤	2
8 精密度	2
9 分析报告	3
附录 A（资料性附录） 水中有机物的分解产物及潜在危害	4

前 言

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。

本标准起草单位：西安热工研究院有限公司、陕西省电力科学研究所、江苏国华陈家港发电有限公司。

本标准主要起草人：田利、闫爱军、沈肖湘、戴鑫、沈建兰、安雪松、郑敏聪、姜丹。

本标准为首次制定。

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管理中心（北京市白广路二条一号，100761）。

火力发电厂水汽分析方法 总有机碳的测定

1 范围

本标准规定了火力发电厂水汽中总有机碳的测定方法。

本标准适用于水汽中 TOC 和 TOC_i 含量在 $10\mu\text{g/L}$ ~ $1000\mu\text{g/L}$ 水样的测定。

2 规范性引用文件

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

GB/T 6903 锅炉用水和冷却水分析方法 通则

3 术语和定义

3.1

总有机碳 (TOC) total organic carbon

有机物中总的碳含量。

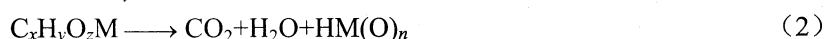
3.2

总有机碳离子 (TOC_i) total organic carbon ion

有机物中总的碳含量及氧化后产生阴离子的其他杂原子含量之和。

4 方法提要

水中有机物完全氧化后将发生下列反应：



注：M 表示有机物中除碳外氧化后可能产生阴离子的杂原子。

当有机物仅含有碳、氢、氧，不含其他杂原子时 [见式 (1)]，氧化后产生的二氧化碳与水中总有机碳含量成正比关系，通过测定氧化器进出口二氧化碳的变化就可计算出有机物中的碳 (TOC) 含量，此时测量的 TOC 含量与 TOC_i 含量一致。当有机物中除碳外还含有其他杂原子时 [见式 (2)]，氧化后除产生二氧化碳还会产生氯离子、硫酸根、硝酸根等阴离子 (详见附录 A)，这时通过测量有机物中所有可能产生阴离子的原子 (包括碳) 氧化前后电导率的变化，折算为二氧化碳含量 (以碳计) 的总和即为 TOC_i 含量，而仅测定产生的二氧化碳含量计算得到的是 TOC 含量，这种情况下测得的 TOC_i 含量大于 TOC 含量， TOC_i 含量能更准确地反映出水中有机物腐蚀性的大小。

5 试剂

5.1 试剂水：应符合 GB/T 6903 规定的一级试剂水的要求，且总有机碳含量应小于 $50\mu\text{g/L}$ 。

5.2 试剂纯度：应符合 GB/T 6903 要求。

5.3 TOC 储备溶液 (1000mg/L)：准确称取 2.3770g 在 100°C 烘干 2h 的优级纯蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)，用试剂水溶解后定量转移至 1000mL 容量瓶，用试剂水稀释至刻度。此溶液应保存在冰箱的冷藏室，有效期三个月。

5.4 TOC 标准溶液 (10mg/L)：准确移取 TOC 储备液 1.00mL 放入 100mL 容量瓶，用试剂水稀释至刻

度。此溶液应现用现配。

5.5 氨缓冲液 1（氨含量大约 1200mg/L）：移取 1.0mL 优级纯的氨水至 200mL 容量瓶中，用试剂水稀释至刻度。此溶液应保存在冰箱的冷藏室，有效期三个月。

5.6 氨缓冲液 2（氨含量大约 120mg/L）：移取 10mL 氨缓冲液 1 至 100mL 容量瓶中，用试剂水稀释至刻度。此溶液应现用现配。

6 仪器

6.1 仪器的选型：测量 TOC 可选用膜电导法为测量原理或使用非色散红外检测器的仪器。测量 TOC_i 宜使用直接电导法为检测器的仪器，但仪器应具备克服氨、乙醇胺等碱化剂对测量干扰的功能。

6.2 最低检测限不应大于 $10\mu\text{g/L}$ 。

6.3 分析天平：感量 0.1mg 。

7 分析步骤

7.1 仪器测试条件的选择：仪器接通，预热后选择工作参数，使 TOC 测定仪处于稳定的工作状态。

7.2 工作曲线的绘制。

7.2.1 按表 1 的要求，用移液管分别移取 TOC 标准溶液（见 5.4 节）至一组 100mL 容量瓶中，向每个容量瓶中加入 1.00mL 氨缓冲液 2，定容至 100.0mL。

表 1 TOC 工作液的配制^a

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
加入 TOC 标准溶液体积 mL	0	0.50	1.00	1.50	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
氨缓冲液 2 体积 ^b mL	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
相当水样加入的 TOC 含量 $\mu\text{g/L}$	0	50	100	150	200	400	600	800	1000

^a 也可采用称量法配制总有机碳标准溶液。称取 $0.5\text{g}\sim 10.0\text{g}$ TOC 标准溶液（见 5.4 节）和 1.0g 氨缓冲液 2 至 100mL 塑料瓶，加入试剂水直至称量质量达到 100.0g ，盖上瓶盖，摇匀后进行测定；测量不同含量 TOC 的样品时，可根据测量要求选择至少 4 点制作标准曲线，标准曲线的线性相关系数应达到或高于 0.999。

^b 加入氨缓冲液是为了模拟水汽系统的水质条件，如测量结果表明加入氨缓冲液与不加氨缓冲液测量结果一致，TOC 工作液配制时也可不加氨缓冲液进行测量。

7.2.2 按照仪器的操作要求测量配制好的标准系列溶液的 TOC 或 TOC_i 含量，同时应进行空白水样的测量。

7.2.3 绘制 TOC 或 TOC_i 含量和响应值（宜为二氧化碳含量， $\mu\text{g/L}$ ）的工作曲线或计算回归方程。

注：有机物含量为零的纯水很难制得，因此在进行工作曲线绘制时，标样的值应减掉空白值才是加入标样的响应值。

7.3 水样中 TOC 或 TOC_i 的测定。

7.3.1 取样瓶宜采用聚酯、聚乙烯或聚丙烯材质，取样后应迅速密封并尽快测量。

7.3.2 取样后应按照仪器的操作要求进行测量。

7.3.3 根据测得的响应值，查工作曲线或由回归方程计算得出水样中 TOC 或 TOC_i 含量。

8 精密度

TOC 或 TOC_i 含量小于 $200\mu\text{g/L}$ 时，两次测量结果的允许差应小于 $10\mu\text{g/L}$ 。

TOC 或 TOC_i 含量在 $200\mu\text{g/L}\sim 1000\mu\text{g/L}$ 时，两次测量结果的允许差应小于 $20\mu\text{g/L}$ 。

9 分析报告

分析报告至少应包括下列内容：

- a) 注明引用本标准。
- b) 受检水样的完整标识：包括水样名称、采样地点、采样日期、采样人、厂名等。
- c) 水样中 TOC 或 TOC_i 含量， $\mu\text{g/L}$ 。
- d) 分析人员和分析日期。

附录 A (资料性附录)

水中有机物的分解产物及潜在危害

A.1 热力系统有机物来源及潜在危害

有机物中不含卤素、硫等杂原子时，其在热力系统分解产物为甲酸、乙酸等低分子有机酸及二氧化碳；有机物中含氯、硫等杂原子时，其在热力系统分解产物除上述阴离子外还会有氯离子、硫酸根等阴离子。研究证明，水汽中有机物的含量超标会导致汽轮机低压缸叶片的腐蚀，由于低分子有机酸的腐蚀性远小于氯离子、硫酸根等强酸性阴离子，因此有机物对设备腐蚀与有机物中所含氯、硫等杂原子含量有密切关联。如污染严重的冷却水漏入凝结水、系统中添加药品质量不合格、补给水水源污染严重、除盐系统除有机物效率不高及树脂的溶出物较大时，均有可能在水汽系统中引进含卤素、硫等杂原子的有机物。许多电厂的案例表明，水中总有机碳（TOC）含量并未超标但 TOC_i 含量已严重超标，此时已伴随出现蒸汽氢电导率超标及汽轮机低压缸叶片严重腐蚀的情况。因此要防止汽轮机低压缸叶片的腐蚀，应该监测和控制水汽中 TOC_i 含量。

A.2 TOC 与 TOC_i 测量指标的区别

A.2.1 TOC 测量指标的含义

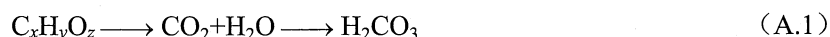
有机物中总的碳含量。其测量原理是通过检测有机物完全氧化前后二氧化碳的含量变化，折算为碳含量来计算有机物中总的碳含量，可使用以膜电导法为测量原理或使用非色散红外检测器的仪器进行测量。不管有机物成分如何变化，水汽中 TOC 含量仅表述有机物中总的碳含量，杂原子的含量不被反映。

A.2.2 TOC_i 测量指标的含义

有机物中总的碳含量及氧化后产生阴离子的其他杂原子含量之和。测量 TOC_i 的原理为去除电厂水汽中的碱化剂及阳离子的干扰后，检测有机物完全氧化前后电导率的变化，折算为二氧化碳含量变化（以碳计）来表述有机物中碳含量及氧化后会产生阴离子的其他杂原子含量之和。测量 TOC_i 应使用直接电导法为检测器的仪器，但仪器应具备克服氨、乙醇胺等碱化剂对测量干扰的功能。水汽中 TOC_i 含量除表述有机物中总的碳含量外，卤素、硫等杂原子的含量也被反映出来，它表述的是 TOC 含量与有机物中杂原子含量之和。

A.3 几种典型有机物的分解产物

A.3.1 由碳氢化合物组成的有机物的分解产物



此时有机物的分解产物仅有二氧化碳，通过测量产生的二氧化碳即可测得总有机碳。如用蔗糖配置 200 $\mu\text{g/L}$ 的总有机碳溶液，测出的 TOC 及 TOC_i 含量一致，均能用于表征有机物含量。

A.3.2 三氯甲烷的分解产物



此时一个三氯甲烷分子的分解产物除一个二氧化碳外，还有三个 HCl，通过测量产生的二氧化碳仅可测得三氯甲烷中的碳，而三个氯离子均未被反应出来；如测量 TOC_i 含量，氯离子产生的电导率可通过二氧化碳的量折算出来，因此可相对准确反应出有机物中杂原子的总量。如配制 200 $\mu\text{g/L}$ 的三氯甲烷溶液，测得其中 TOC 含量仅为 20 $\mu\text{g/L}$ ， TOC_i 含量为 196 $\mu\text{g/L}$ ，此时 TOC_i 含量能更准确地反应出有机物中杂原子含量。

A.3.3 阳树脂溶出苯磺酸的分解产物



此时一个苯磺酸分子的分解产物除六个二氧化碳外还有一个 H_2SO_4 ，通过测量产生的二氧化碳仅可测得有机物中六个碳，而硫离子未被反应出来。如果测量 TOC_i 含量，硫酸根离子产生的电导可通过二氧化碳的量折算出来，因此可以相对准确反应出有机物中杂原子的总量。如 $200\mu\text{g/L}$ 的苯磺酸溶液，测得其中 TOC 含量为 $91\mu\text{g/L}$ ，测得的 TOC_i 含量为 $145\mu\text{g/L}$ ，此时 TOC_i 含量能更准确地反应出有机物中杂原子含量。

A.4 有机物分解产生的常见离子的极限摩尔电导率值

有机物分解产生的常见离子的极限摩尔电导率值见表 A.1。

表 A.1 常见离子在水中的极限摩尔电导率 (25°C)

离子	$\Lambda_+^\infty \times 10^4$ $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	离子	$\Lambda_-^\infty \times 10^4$ $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
H^+	349.82	NH_4^+	73.5
OH^-	198.6	CO_3^{2-}	144
Cl^-	76.35	HCOO^-	54.5
HCO_3^-	170	NO_3^-	71.4
F^-	54.4	SO_4^{2-}	160
CH_3COO^-	40.9	PO_4^{3-}	207

中 华 人 民 共 和 国
电 力 行 业 标 准
火力发电厂水汽分析方法
总有机碳的测定

DL/T 1358 — 2014

*

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>)

北京九天众诚印刷有限公司印刷

*

2015 年 3 月第一版 2015 年 3 月北京第一次印刷

880 毫米×1230 毫米 16 开本 0.5 印张 12 千字

印数 0001—3000 册

*

统一书号 155123·2357 定价 9.00 元

敬 告 读 者

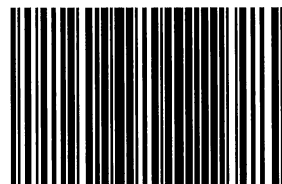
本书封底贴有防伪标签，刮开涂层可查询真伪

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



关注我,关注更多好书



155123.2357