

ICS 13.060
J 98
备案号: 33096-2011

DL

中华人民共和国电力行业标准

DL/T 301 — 2011

发电厂水汽中痕量阳离子的测定 离子色谱法

Analytical method of steam and water in power plant-
Determination of trace cations by ion chromatography

2011-07-28 发布

2011-11-01 实施

国家能源局 发布

目 次

前言	II
引言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	2
5 试剂	2
6 仪器	3
7 取样	3
8 分析步骤	3
9 精密度	4
10 试验报告	4
附录 A (资料性附录) 阳离子测试示例	5

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、戴安公司技术中心。

本标准主要起草人：常旭红、李瑛、曹松彦、黄万启、刘肖。

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）。

引 言

本标准是根据国家能源局《关于下达 2009 年第一批能源领域行业标准制（修）订计划的通知》（国能科技〔2009〕163 号文）安排制订的。

火电厂锅炉和核电站蒸发器化学补给水都经过完善的补给水除盐处理，凝结水也经过精处理，但给水中仍然会带入一些痕量杂质。其中，痕量阳离子如钠离子、钾离子、钙离子和镁离子等，被认为是造成锅炉、蒸发器、汽轮机及相关热交换器结垢、腐蚀的重要原因，因此，监测水汽中存在的痕量阳离子具有重要意义。本标准参考美国 ASTM D 6919-03 《标准测试方法：水和废水中碱和碱土金属以及氨的测定——离子色谱法》（ASTM D 6919-03 Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography），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。

发电厂水汽中痕量阳离子的测定

离子色谱法

1 范围

本标准规定了离子色谱法测定发电厂水、汽样品中的阳离子——钠离子 (Na^+)、钾离子 (K^+)、镁离子 (Mg^{2+})、钙离子 (Ca^{2+}) 和铵离子 (NH_4^+) 的方法。

本标准适用于发电厂给水、凝结水、蒸汽和炉水等水样中上述阳离子的测定。

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

GB/T 6907 锅炉用水和冷却水分析方法 水样的采集方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

离子色谱法 ion chromatography

是高效液相色谱法的一个分支，通过离子交换分离离子组分，用适当的检测器检测。

3.2

保护柱 guard column

用于保护分离柱免受颗粒物或不可逆保留物等杂质污染的离子交换柱。

3.3

分离柱 separation column

用于分离待测离子的高效离子交换柱。

3.4

抑制器 suppressor device

用于降低淋洗液中离子组分的电导响应，增加被测离子的检测响应，提高信噪比的装置。

3.5

阳离子捕获柱 cation trap column

用于去除淋洗液和试剂溶液中痕量阳离子杂质，阻止其到达分离柱的一种高容量阳离子交换柱。

3.6

浓缩柱 concentrator column

用于浓缩待测离子，提高检测灵敏度的一种离子交换柱。

3.7

淋洗液 eluent

离子色谱流动相。

3.8

淋洗液发生器 eluent generator

以在线方式提供高纯度淋洗液的装置。

4 原理

离子色谱流路图如图 1 所示（图中虚线框为可选用部件）。进样阀处于装样位置时（进样阀中虚线），一定体积的样品溶液（如 500 μ L）被注入样品定量环。当进样阀切换到进样位置时（进样阀中实线），淋洗液将样品定量环中的样品溶液带入分离柱，被测阳离子根据其在分离柱上保留特性的不同实现分离。淋洗液通过抑制器时，所有阴离子被交换为氢氧根离子，酸性淋洗液转化为水，背景电导率降低。与此同时，被测阳离子转化为相应的碱（氢氧化物），待测离子的电导率响应升高，信噪比提高。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。以保留时间对被测阳离子定性，采用外标法，以峰高或峰面积对被测阳离子定量。

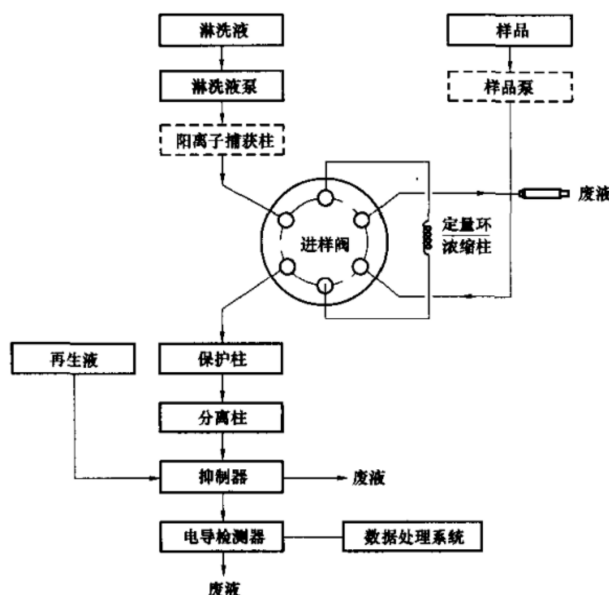


图 1 离子色谱流路图

5 试剂

5.1 试剂与试剂水

本标准所用试剂应为优级纯试剂。试剂水应符合 GB/T 6903 规定的一级试剂水。

5.2 淋洗液

应根据所用分离柱的特性配制适合的淋洗液，或采用淋洗液发生器。

5.3 再生液

应根据所用抑制器及其使用方式选择再生液。

5.4 标准储备液

5.4.1 应使用标准物质溶液作为标准储备液。无法购置到标准物质溶液时，可采用 5.4.2 所述方法配制标准储备液。

5.4.2 标准储备液的配制方法。

5.4.2.1 钠离子标准储备液（1000mg/L）

称取 2.542g 氯化钠（优级纯 NaCl，500℃～600℃灼烧至恒重），溶于水中，转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，储于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4℃冷藏存放。

5.4.2.2 钾离子标准储备液（1000mg/L）

称取 1.907g 氯化钾（优级纯 KCl，500℃～600℃灼烧至恒重），溶于水中，转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，储于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4℃冷藏存放。

5.4.2.3 镁离子标准储备液（1000mg/L）

称取 1.657g 氧化镁（优级纯 MgO，800℃灼烧至恒重）于 100mL 烧杯中，用水润湿，滴加盐酸（优级纯）至溶解，再过量加入 2.5mL 盐酸，转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，储于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4℃冷藏存放。

5.4.2.4 钙离子标准储备液（1000mg/L）

称取 2.497g 碳酸钙（优级纯 CaCO₃，105℃～110℃灼烧至恒重）于 100mL 烧杯中，用水润湿，滴加盐酸（优级纯）至溶解，再过量加入 2.5mL 盐酸，转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，储于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4℃冷藏存放。

5.4.2.5 铵离子标准储备液（1000mg/L）

称取 2.965g 氯化铵（优级纯 NH₄Cl，105℃～110℃干燥至恒重），溶于水中，转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，储于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，4℃冷藏存放。

6 仪器

6.1 离子色谱仪

离子色谱仪应包括淋洗液泵、进样阀、分离柱、抑制器、电导检测器、数据处理系统（色谱工作站）等部件。淋洗液泵接触流动相的部件应为非金属材料，分离柱应使钠离子、钾离子、镁离子、钙离子和铵离子达到基线分离。

6.2 特殊器皿

6.2.1 容量瓶，聚丙烯材质，100，500，1000mL。

6.2.2 样品瓶，聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

7 取样

7.1 水样的采集方法应符合 GB/T 6907 的规定。

7.2 用聚丙烯或高密度聚乙烯瓶取样，使水样溢流赶出空气，盖上瓶盖。

8 分析步骤

8.1 仪器的准备

8.1.1 应按照仪器使用说明书调试、准备仪器。选择合适的分离柱、抑制器及相应的色谱条件，系统平衡至基线平稳，参见附录 A。

8.1.2 应根据分离柱的性能和待测水样中的阳离子含量，选择直接进样或浓缩柱进样方式。对水样中微克/升级阳离子的测定，应使用大容积样品定量环（如 500μL）直接进样，对水样中毫克/升级阳离子的测定，应使用小容积样品定量环（如 25μL）直接进样。

8.2 混合标准工作溶液

8.2.1 中间混合标准溶液的配制：应根据待测阳离子种类和各种阳离子的检测灵敏度，准确移取适量所需阳离子标准储备液，用水稀释定容，制备成毫克/升级（如 1.0mg/L Na⁺、1.0mg/L NH₄⁺、1.0mg/L Mg²⁺、2.0mg/L K⁺、2.0mg/L Ca²⁺）混合标准溶液，储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。

8.2.2 混合标准工作溶液的配制：混合标准工作溶液应当天配制，浓度范围应包含被测样品中阳离子

的浓度。准确移取适量中间混合标准溶液，用水稀释定容。配制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阳离子的浓度水平，通常分别为 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 $\mu\text{g/L}$ 或更高。

8.3 标准工作曲线的绘制

8.3.1 应先分析空白溶液和系列混合标准工作溶液，记录谱图上的出峰时间，确定各阳离子的保留时间；以峰高或峰面积为纵坐标，以阳离子浓度为横坐标，由仪器数据处理系统得出标准工作曲线，铵离子应采用非线性回归方式，其他离子宜采用线性回归方式，相关系数应大于 0.995。

注：铵是弱碱，在抑制电导检测方式下，铵离子的响应为非线性状态。

8.3.2 如需同时测定发电厂加氨后的汽、水中痕量钠离子和高含量铵离子，应增加铵离子系列标准工作溶液，如 125, 250, 500, 750, 1000 $\mu\text{g/L}$ 或更高。宜先完成痕量浓度水平的标准工作溶液测试后，再对高浓度水平铵标准工作溶液进行测试。对铵离子工作曲线可采用点到点回归方式，参见附录 A。

8.3.3 标准工作溶液和水样的进样体积应保持一致。

8.4 水样分析

8.4.1 按标准工作溶液的测试条件，对水样进行两次平行测定，根据被测阳离子的峰高或峰面积，由相应的标准工作曲线确定各阳离子的浓度。

8.4.2 若怀疑样品中有颗粒物，进样时应采用 0.45 μm 一次性针筒过滤器过滤水样。

8.5 干扰及消除

8.5.1 应避免在采样、存储和分析环节中的污染。

8.5.2 当样品中某种离子浓度过高，影响待测阳离子定量时，可适当稀释样品，或采用梯度淋洗的方法减少干扰。

8.6 结果表述

由仪器数据处理系统得出样品测定值，取两次平行测定的算术平均值作为测定结果。

9 精密度

本方法精密度是由三个实验室协同试验结果得出的。待测离子浓度在 0.5 $\mu\text{g/L}$ ~1 $\mu\text{g/L}$ 范围时，相对标准偏差小于 15%；待测离子浓度在 1 $\mu\text{g/L}$ ~20 $\mu\text{g/L}$ 范围时，相对标准偏差小于 5%。

10 试验报告

试验报告至少应包含下列信息：

- 注明引用本标准；
- 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；
- 水样中各阳离子含量；
- 试验人员和试验日期。

附录 A
(资料性附录)
阳离子测试示例

A.1 色谱工作条件

色谱工作条件见表 A.1，阳离子色谱分离图见图 A.1。

表 A.1 色谱工作条件

	A	B
色谱柱	IonPac CG12A, CS12A (2mm)	IonPac CG16, CS16 (3mm)
淋洗液	20mmol/L 甲磺酸	32mmol/L 甲磺酸
淋洗液来源	甲磺酸淋洗液发生器	甲磺酸淋洗液发生器
抑制器	CSRS300 (2mm), 自动抑制外接水模式	CSRS300 (2mm), 自动抑制外接水模式
再生液	试剂水	试剂水
柱箱温度	30℃	40℃
淋洗液流速	0.25mL/min	0.36mL/min
进样量	500μL	1000μL

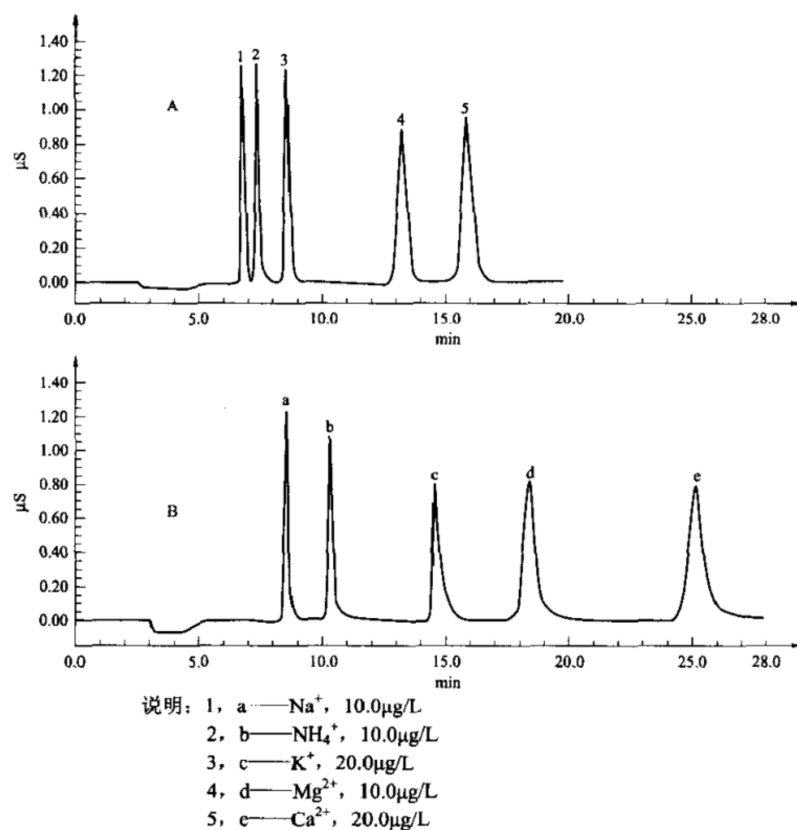


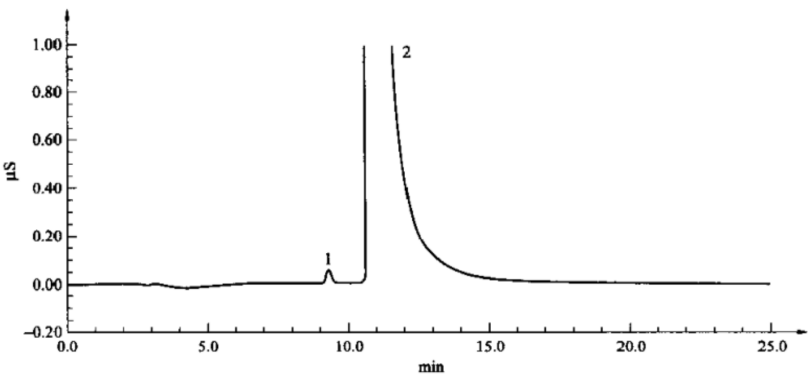
图 A.1 阳离子色谱分离图

A.2 实际水样测试条件示例

标准工作溶液系列见表 A.2，某发电厂给水阳离子色谱分离图见图 A.2。

表 A.2 标准工作溶液系列

项目	标准工作溶液系列浓度水平 μg/L											回归方式
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
钠离子	空白	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0	—	—	—	—	—	线性
铵离子	空白	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0	125	250	500	750	1000	点到点



说明：色谱柱：IonPac CG16，CS16（3mm）
淋洗液：32.0mmol/L 甲磺酸
淋洗液来源：甲磺酸淋洗液发生器
流速：0.36mL/min
抑制器：CSRS 300（2mm），自动抑制外接水模式
进样量：1000μL
抑制器电流：34mA
色谱峰：1. Na⁺，0.60μg/L
 2. NH₄⁺，0.98mg/L

图 A.2 某发电厂给水阳离子色谱分离图