



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115774046 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 10

(21) 申请号 202211584268.5

(22) 申请日 2022.12.09

(71) 申请人 华能景泰热电有限公司

地址 730408 甘肃省白银市景泰县草窝滩镇电厂路1号

申请人 浙江西热利华智能传感技术有限公司

(72) 发明人 贾金等 王鹏林 戴鑫 刘建清 田利 陈爆 蒋旭兴 焦志新

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

专利代理师 李红霖

(51) Int.Cl.

G01N 27/333 (2006.01)

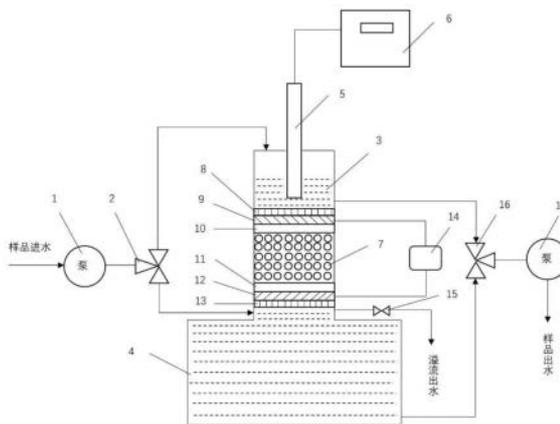
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种电离子迁移式的痕量氯离子测量系统及方法

(57) 摘要

本发明公开了一种电离子迁移式的痕量氯离子测量系统及方法,壳体内自上到下依次设置有待测溶液腔室、正极支撑板、正极阴离子交换膜、阴离子交换树脂腔、负极阴离子交换膜、负极电极板以及富集原液腔室,其中,所述阴离子交换树脂腔内填充有阴离子交换树脂;氯离子选择性电极插入于所述待测溶液腔室内,氯离子选择性电极与氯离子显示仪表相连接;样品进水管经进样泵与待测溶液腔室的入口及富集原液腔室的入口相连通;待测溶液腔室的出口及富集原液腔室的出口经排放泵与样品出水管相连通;恒流电源的正极与正极电极板,恒流电源的负极与负极电极板相连接,该系统及方法能够将传统电极法检测氯离子下限降低达到0.5 μg/L。



1. 一种电离子迁移式的痕量氯离子测量系统,其特征在于,包括壳体、氯离子选择性电极(5)、氯离子显示仪表(6)、样品进水管、进样泵(1)、排放泵(17)、样品出水管及恒流电源(14);

壳体内自上到下依次设置有待测溶液腔室(3)、正极支撑板(8)、正极阴离子交换膜(10)、阴离子交换树脂腔(7)、负极阴离子交换膜(11)、负极电极板(12)以及富集原液腔室(4),其中,所述阴离子交换树脂腔(7)内填充有阴离子交换树脂;

氯离子选择性电极(5)插入于所述待测溶液腔室(3)内,氯离子选择性电极(5)与氯离子显示仪表(6)相连接;样品进水管经进样泵(1)与待测溶液腔室(3)的入口及富集原液腔室(4)的入口相通;待测溶液腔室(3)的出口及富集原液腔室(4)的出口经排放泵(17)与样品出水管相通;恒流电源(14)的正极与正极电极板(9),恒流电源(14)的负极与负极电极板(12)相连接。

2. 根据权利要求1所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量系统,其特征在于,还包括进样三通阀(2),样品进水管经进样泵(1)与进样三通阀(2)的第一个开口相通,进样三通阀(2)的第二个开口与待测溶液腔室(3)的入口相通,进样三通阀(2)的第三个开口与富集原液腔室(4)的入口相通。

3. 根据权利要求1所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量系统,其特征在于,还包括排放三通阀(16),待测溶液腔室(3)的出口与排放三通阀(16)的第一个开口相通,富集原液腔室(4)的出口与排放三通阀(16)的第二个开口相通,排放三通阀(16)的第三个开口经排放泵(17)与样品出水管相通。

4. 根据权利要求1所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量系统,其特征在于,壳体内自上到下依次设置有待测溶液腔室(3)、正极支撑板(8)、正极电极板(9)、正极阴离子交换膜(10)、阴离子交换树脂腔(7)、负极阴离子交换膜(11)、负极电极板(12)、负极支撑板(13)以及富集原液腔室(4),其中,所述阴离子交换树脂腔(7)内填充有阴离子交换树脂。

5. 根据权利要求4所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量系统,其特征在于,正极电极板(9)、负极电极板(12)、正极支撑板(8)及负极支撑板(13)上均设置有布水圆孔。

6. 根据权利要求1所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量系统,其特征在于,还包括溢流阀(15)及溢流出水管,富集原液腔室(4)顶部侧面的溢流口经溢流阀(15)与溢流出水管相通。

7. 根据权利要求1所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量系统,其特征在于,所述壳体为倒T型结构。

8. 根据权利要求1所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量系统,其特征在于,富集原液腔室(4)的出口设置于富集原液腔室(4)底部的侧面上,待测溶液腔室(3)的出口设置于待测溶液腔室(3)底部的侧面上。

9. 根据权利要求1所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量系统,其特征在于,所述进样泵(1)使用蠕动泵;

排放泵(17)使用真空泵。

10. 一种电离子迁移式的痕量氯离子测量方法,其特征在于,基于权利要求1所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量系统,包括以下步骤:

样品水样通过进样泵(1)进入待测溶液腔室(3)及富集原液腔室(4),同时打开溢流阀

(15) 中;

启动恒流电源(14),通过恒流电源(14)为正极电极板(9)和负极电极板(12)提供恒定电流,在电场作用下,富集原液中的氯离子迁移至待测溶液中完成富集氯离子工作;

当富集原液中的氯离子全部迁移至待测溶液中后,通过氯离子选择性电极(5)测量待测溶液中的氯离子含量,并将检测信号输送至氯离子显示仪表(6),根据待测溶液和富集原液的体积比例计算待测溶液中的氯离子含量与原样品水中氯离子含量的比例,再将氯离子显示仪表(6)所得氯离子选择性电极(5)的检测值除以所述比例后,得到样品水的氯离子含量。

一种电离子迁移式的痕量氯离子测量系统及方法

技术领域

[0001] 本发明属于分析检测技术领域,涉及一种电离子迁移式的痕量氯离子测量系统及方法。

背景技术

[0002] 随着电力工业的迅速发展,大容量高参数超临界、超超临界机组不断出现,电厂对水汽质量提出了更高的要求。氯离子是水汽系统中危害最大的活性阴离子,水汽系统含有痕量级的氯离子就足以破坏金属表面氧化物保护膜完整性。因此,痕量氯离子的在线测量对及时发现水汽品质变化、调整运行工况、保证热力系统的安全运行十分关键。GB/T12145-2016《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量》标准对汽包压力大于15.8MPa的机组精处理系统出水要求氯离子质量浓度小于 $1\mu\text{g/L}$,随着GB/T 12145-2016的推广和实施,氯离子已经成为电厂水汽监督的重要控制指标,水汽系统的痕量氯离子在线测量对于电厂实时监测氯离子质量浓度具有重要的意义。

[0003] 目前,氯离子的测定方法主要有滴定法、分光光度法、离子色谱法、电极法等。滴定法检测氯离子的测量范围是 $5\sim 150\text{mg/L}$,不适合痕量级氯离子的分析检测。分光光度法需要对样品加药显色处理后进行测量,由于药剂中含有汞这种重金属剧毒物质,该测量方法一直未得到全面推广。国内外公认检测痕量氯离子较准确、方便的方法目前仅离子色谱法。但离子色谱分析仪价格昂贵,维护费用高,维护工作量大,且不易实现在线测量。

[0004] 电极法即使用氯离子选择性电极直接测量水中的氯离子,该电极只对水中的氯离子有响应值,但目前氯离子选择性电极受制造工艺所限其检测下限只有 $5\mu\text{g/L}$ 。电力行业规范要求一些氯离子测点控制指标为 $1\mu\text{g/L}$ 以内,因此符合这种测量要求的测量方法其检测下限应该达到 $0.5\mu\text{g/L}$,目前传统的电极法用来测量痕量氯离子还不能满足这种测量要求。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服上述现有技术的缺点,提供了一种电离子迁移式的痕量氯离子测量系统及方法,该系统及方法能够将传统电极法检测氯离子下限达到 $0.5\mu\text{g/L}$,以满足目前电力行业痕量级氯离子检测的要求。

[0006] 为达到上述目的,本发明所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量系统包括壳体、氯离子选择性电极、氯离子显示仪表、样品进水管、进样泵、排放泵、样品出水管及恒流电源;

[0007] 壳体内自上到下依次设置有待测溶液腔室、正极支撑板、正极阴离子交换膜、阴离子交换树脂腔、负极阴离子交换膜、负极电极板以及富集原液腔室,其中,所述阴离子交换树脂腔内填充有阴离子交换树脂;

[0008] 氯离子选择性电极插入于所述待测溶液腔室内,氯离子选择性电极与氯离子显示仪表相连接;样品进水管经进样泵与待测溶液腔室的入口及富集原液腔室的入口相连通;待测溶液腔室的出口及富集原液腔室的出口经排放泵与样品出水管相连通;恒流电

源的正极与正极电极板,恒流电源的负极与负极电极板相连接。

[0009] 还包括进样三通阀,样品进水管经进样泵与进样三通阀的第一个开口相连通,进样三通阀的第二个开口与待测溶液腔室的入口相连通,进样三通阀的第三个开口与富集原液腔室的入口相连通;

[0010] 还包括排放三通阀,待测溶液腔室的出口与排放三通阀的第一个开口相连通,富集原液腔室的出口与排放三通阀的第二个开口相连通,排放三通阀的第三个开口经排放泵与样品出水管道相连通。

[0011] 壳体内自上到下依次设置有待测溶液腔室、正极支撑板、正极电极板、正极阴离子交换膜、阴离子交换树脂腔、负极阴离子交换膜、负极电极板、负极支撑板以及富集原液腔室,其中,所述阴离子交换树脂腔内填充有阴离子交换树脂。

[0012] 还包括溢流阀及溢流出水管道,富集原液腔室顶部侧面的溢流口经溢流阀与溢流出水管道相连通。

[0013] 所述壳体为倒T型结构。

[0014] 富集原液腔室的出口设置于富集原液腔室底部的侧面上,待测溶液腔室的出口设置于待测溶液腔室底部的侧面上。

[0015] 正极电极板、负极电极板、正极支撑板及负极支撑板上均设置有布水圆孔。

[0016] 所述进样泵使用蠕动泵;

[0017] 排放泵使用真空泵。

[0018] 本发明所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量方法包括以下步骤:

[0019] 样品水样通过进样泵进入待测溶液腔室及富集原液腔室,同时打开溢流阀中;

[0020] 启动恒流电源,通过恒流电源为正极电极板和负极电极板提供恒定电流,在电场作用下,富集原液中的氯离子迁移至待测溶液中完成富集氯离子工作;

[0021] 当富集原液中的氯离子全部迁移至待测溶液中后,通过氯离子选择性电极测量待测溶液中的氯离子含量,并将检测信号输送至氯离子显示仪表,根据待测溶液和富集原液的体积比例计算待测溶液中的氯离子含量与原样品水中氯离子含量的比例,再将氯离子显示仪表所得氯离子选择性电极的检测值除以所述比例后,得到样品水的氯离子含量。

[0022] 本发明具有以下有益效果:

[0023] 本发明所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量系统及方法在具体操作时,利用电离子迁移的原理将氯离子富集至待测样品中,成倍的提高待测样品中氯离子的浓度,有效提高传统氯离子电极法的检测灵敏度,将传统电极法检测氯离子下限达到 $0.5\mu\text{g}/\text{L}$,使电极法可以用于原来无法满足检测要求的水质测点,并且本发明无需消耗任何试剂,仅消耗少量电能即可实现,测量完毕后的废液可以直接排放,符合电力行业废液排放要求,绿色,环保,操作简单,易于维护,进一步降低了氯离子检测的测试成本。

附图说明

[0024] 图1为本发明的结构示意图。

[0025] 其中,1为进样泵、2为进样三通阀、3为待测溶液腔室、4为富集原液腔室、5为氯离子选择性电极、6为氯离子显示仪表、7为阴离子交换树脂腔、8为正极支撑板、9为正极电极板、10为正极阴离子交换膜、11为负极阴离子交换膜、12为负极电极板、13为负极支撑板、14

为恒流电源、15为溢流阀、16为排放三通阀、17为排放泵。

具体实施方式

[0026] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例,不是全部的实施例,而并非要限制本发明公开的范围。此外,在以下说明中,省略了对公知结构和技术的描述,以避免不必要的混淆本发明公开的概念。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范围。

[0027] 在附图中示出了根据本发明公开实施例的结构示意图。这些图并非是按比例绘制的,其中为了清楚表达的目的,放大了某些细节,并且可能省略了某些细节。图中所示出的各种区域、层的形状及它们之间的相对大小、位置关系仅是示例性的,实际中可能由于制造公差或技术限制而有所偏差,并且本领域技术人员根据实际所需可以另外设计具有不同形状、大小、相对位置的区域/层。

[0028] 参考图1,本发明所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量系统包括壳体、氯离子选择性电极5、氯离子显示仪表6、样品进水管、进样泵1、排放泵17、样品出水管及恒流电源14;

[0029] 壳体内自上到下依次设置有待测溶液腔室3、正极支撑板8、正极电极板9、正极阴离子交换膜10、阴离子交换树脂腔7、负极阴离子交换膜11、负极电极板12、负极支撑板13以及富集原液腔室4,其中,所述阴离子交换树脂腔7内填充有阴离子交换树脂。

[0030] 氯离子选择性电极5插入于所述待测溶液腔室3内,氯离子选择性电极5与氯离子显示仪表6相连接。

[0031] 样品进水管经进样泵1与进样三通阀2的第一个开口相连通,进样三通阀2的第二个开口与待测溶液腔室3的入口相连通,进样三通阀2的第三个开口与富集原液腔室4的入口相连通。

[0032] 待测溶液腔室3的出口与排放三通阀16的第一个开口相连通,富集原液腔室4的出口与排放三通阀16的第二个开口相连通,排放三通阀16的第三个开口经排放泵17与样品出水管相连通。

[0033] 恒流电源14的正极与正极电极板9,恒流电源14的负极与负极电极板12相连接;富集原液腔室4顶部侧面的溢流口经溢流阀15与溢流出水管相连通;所述壳体为倒T型结构。

[0034] 需要说明的是,正极支撑板8、正极电极板9、正极阴离子交换膜10共同组成电离子迁移正极;负极支撑板13、负极电极板12、负极阴离子交换膜11共同组成电离子迁移负极。阴离子交换树脂置于电离子迁移正极和电离子迁移负极之间作为阴离子交换树脂腔7内。恒流电源14连接正极电极板9和负极电极板12,提供恒定电流作为电离子迁移过程的动力源。

[0035] 具体的,所述进样泵1使用蠕动泵,流量要求100mL/min,流量误差1%以内。

[0036] 排放泵17使用真空泵,流量要求250mL/min。

[0037] 进样三通阀2、溢流阀15及排放三通阀16可以电动控制,供电电压为直流24V,通电

后三通阀可以在两个流路之间切换,溢流阀15可以控制流路打开及关闭。富集原液腔室4的出口设置于富集原液腔室4底部的侧面上,待测溶液腔室3的出口设置于待测溶液腔室3底部的侧面上,确保待测溶液腔室3及富集原液腔室4能够完全排放残余溶液。

[0038] 待测溶液腔室3及富集原液腔室4使用有机玻璃材料加工,待测溶液腔室3的体积为100mL,当待测溶液的流入体积达到50mL时占待测溶液腔室3的2/3高度;富集原液腔室4的体积为450mL。

[0039] 正极支撑板8和负极支撑板13采用聚四氟乙烯材料加工,厚度为5mm,正极支撑板8及负极支撑板13上均匀分布直径为1mm的布水圆孔,用于均匀的分布正极电极板9及负极电极板12上的溶液,使溶液可以与正极电极板9及负极电极板12充分接触。

[0040] 正极电极板9及负极电极板12采用铂金材料加工,厚度为0.2mm,正极电极板9及负极电极板12上均匀分布直径1mm的布水圆孔,使溶液可以与阴离子交换树脂7膜充分接触。

[0041] 正极阴离子交换膜10及负极阴离子交换膜11为阴离子选择透过膜,该膜不允许水溶液透过,只允许阴离子透过,膜的型号为:EDI-3364。

[0042] 阴离子交换树脂的型号为:201×7,树脂状态为氢氧型,树脂保持湿润状态装满阴离子交换树脂腔7内,装填的体积为50mL。

[0043] 恒流电源14可以提供24V直流电压,200mA恒定电流。

[0044] 氯离子选择性电极5的型号为:CL-100025,检测下限5μg/L,测量范围(5-10000)μg/L。

[0045] 本发明所述的电离子迁移式的痕量氯离子测量方法包括以下步骤:

[0046] 样品水样通过进样泵1流动至进样三通阀2,再经进样三通阀2进入到待测溶液腔室3,根据运行时间及进样泵1的流量控制待测溶液体积为50mL。然后切换进样三通阀2,使得样品水样进入到富集原液腔室4,同时打开溢流阀15,根据运行时间及进样泵1的流量控制进样泵1启动,将富集原液腔室4充满富集原液并溢流,然后关闭进样泵1及溢流阀15,进样品步骤完成。

[0047] 待测溶液体积为50mL,富集原液的体积为450mL,待测溶液及富集原液中的氯离子含量在进样品步骤完成时浓度相同。

[0048] 启动恒流电源14,通过恒流电源14为正极电极板9和负极电极板12提供200mA恒定电流5分钟,在电场作用下,富集原液中的氯离子迁移至待测溶液中完成富集氯离子工作。根据待测溶液和富集原液的体积比计算得到待测溶液中的氯离子含量为富集前含量的10倍,其中,氯离子在电场作用下的迁移原理为:

[0049] 根据电离子迁移的基本原理,给水中两个电极板通上直流电,水中的阴离子会向正极电极板9迁移运动,水中的阳离子会向负极电极板12迁移运动。氯离子为阴离子,因此氯离子在电场作用下向正极电极板9做迁移运动。富集原液侧的电极板为负极电极板12,待测原液侧的电极板为正极电极板9,通电状态下,氯离子将从富集原液侧往待测溶液侧迁移。富集原液侧的氯离子先经过负极支撑板13及负极电极板12迁移至负极阴离子交换膜11的一侧,其中,负极支撑板13和负极电极板12上都有均匀的布水圆孔,含有氯离子的水溶液可以在负极支撑板13和负极电极板12上流动,当含有氯离子到达负极阴离子交换膜11时,从负极阴离子交换膜11的一侧穿过到达负极阴离子交换膜11的另外一侧,其中,水溶液被负极阴离子交换膜11阻挡住无法穿透,同时正极电极板9和负极电极板12在通电状态下表

面会发生如下电极反应：



[0052] 根据以上电极反应，负极电极板12上同时产生氢氧根离子，该氢氧根离子带有负电荷，和氯离子的性质相同，氢氧根离子和氯离子一起在电场作用下向正极电极板9迁移。阴离子交换树脂为携带氢氧根离子基团的树脂，氯离子可以替换阴离子交换树脂上的氢氧根基团，然后和氯离子一起到达阴离子交换树脂7表面的氢氧根离子将阴离子交换树脂上的氯离子置换下来，所述氯离子和氢氧根离子反复置换的过程实际上就是氯离子迁移的过程。在电场的作用下，氯离子不断往正极电极板9移动，当氯离子到达正极阴离子交换膜10时，从正极阴离子交换膜10的一侧进入正极阴离子交换膜10另外一侧，并最终溶入待测溶液中。

[0053] 为便于理解，需要说明的是，实际上负极电极板12、负极阴离子交换膜11、阴离子交换树脂7、正极阴离子交换膜10及正极电极板9构成了一个小型的电阻元件。给该电阻元件的两侧通上直流电，显负电性的氯离子就会从负极电极板12测往正极电极板9测做电离子迁移运动，即正极电极板9和负极电极板12提供了氯离子电离子迁移的动力源，阴离子交换树脂7、正极阴离子交换膜10及负极阴离子交换膜11实现氯离子电离子迁移传输通道的作用。

[0054] 当富集原液中的氯离子全部迁移至待测溶液中后，通过氯离子选择性电极5测量待测溶液中的氯离子含量，并将检测信号输送至氯离子显示仪表6，根据待测溶液和富集原液的体积比例计算此时待测溶液中的氯离子含量为原样品水中氯离子含量的10倍，因此最后氯离子显示仪表6将电极的检测信号除以10后，即可得到样品水的氯离子含量，该氯离子选择性电极5的检测下限为 $5\mu\text{g}/\text{L}$ ，除以10以后检测下限可以达到 $0.5\mu\text{g}/\text{L}$ ，检测下限减少了10倍。

[0055] 测量完成后，先关闭恒流电源14，然后切换排放三通阀16，将待测溶液腔室3内的待测溶液排空，再切换排放三通阀16，将富集原液腔室4内的富集原液排空，完成整个排放溶液过程。

[0056] 最后应当说明的是：以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对其限制，尽管参照上述实施例对本发明进行了详细的说明，所属领域的普通技术人员应当理解：依然可以对本发明的具体实施方式进行修改或者等同替换，而未脱离本发明精神和范围的任何修改或者等同替换，其均应涵盖在本发明的权利要求保护范围之内。

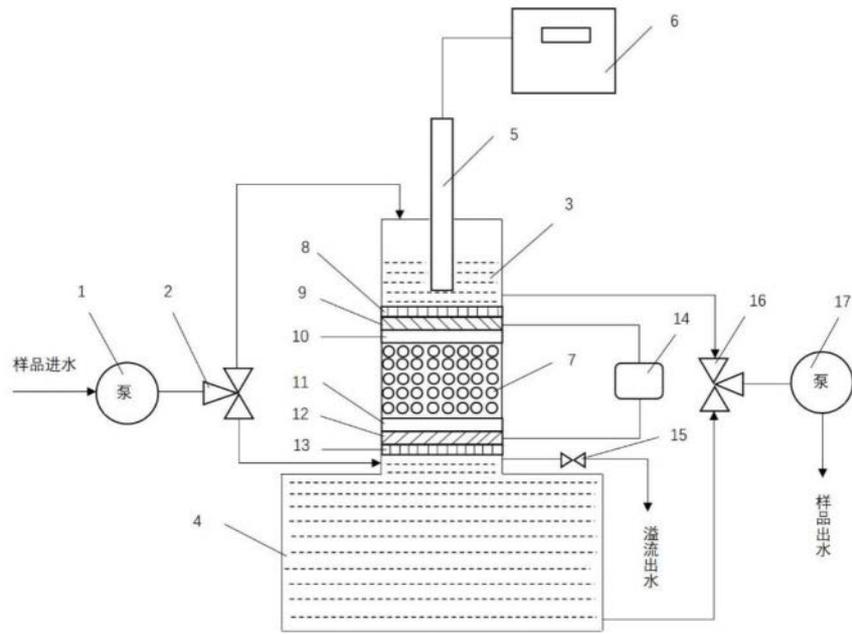


图1