

基于流动注射法的核电厂锅炉用水和冷却水中磷酸盐测定

时 超¹, 张进超², 许运涛², 聂伟元³, 丁海云⁴, 张夕虎⁴, 陈士恒⁴

(1. 北京吉天仪器有限公司, 北京 100020;

2. 福建福清核电有限公司, 福建 福清 350300;

3. 中核国电漳州能源有限公司, 福建 漳州 363000;

4. 核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘要:针对核电厂锅炉用水与冷却水中磷酸盐检测效率低、自动化程度不足及放射性样品操作风险高等技术难题,研究了采用流动注射法测定其中的磷酸盐浓度。该方法基于酸性介质中磷酸盐与偏钒酸盐、钼酸盐生成黄色磷钒钼酸络合物的反应,在 420 nm 波长下进行检测。结果表明:磷酸盐质量浓度在 0~500 mg/L 范围内线性良好(相关系数 $R=0.999$),方法检出限为 2.28 mg/L;低、中、高 3 个浓度水平的相对标准偏差(RSD)分别为 2.41%、1.61%、1.33%,与传统分光光度法比较,相对误差仅在 -0.81%~1.27% 范围内,可满足核电厂锅炉用水与冷却水中磷酸盐检测要求。该方法实现了样品检测的全自动化,单个样品分析周期仅 100 s,可显著提高磷酸盐的检测效率和自动化水平,大大降低操作人员的放射性暴露风险,为核电化学领域磷酸盐的快速精准检测提供了一种高效、准确、安全的自动化分析技术,具有重要的工程应用价值。

关键词:流动注射法;磷酸盐;核电厂;锅炉用水;冷却水;测定

中图分类号:O657.32 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2026)04-0607-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.04.018

核电厂设备冷却水回路采用磷酸三钠作为系统缓蚀剂,通过调控冷却水 pH 在规定区间实现腐蚀抑制。各子系统磷酸盐浓度执行差异化控制标准,如设备冷却水系统依据 pH=10.8~11.5 的控制要求,将磷酸盐质量浓度控制在 100~500 mg/L;空调水系统按 pH=10.8~11.7 的控制要求,将磷酸盐质量浓度控制在 100~1 000 mg/L。当磷酸盐浓度偏离设定区间时,易导致 pH 超差,依据技术规范需在 7 天内完成限值恢复,因此对磷酸盐检测的精准度提出了严苛的要求。

核电厂一回路冷却剂在反应堆运行过程中直接接触燃料组件而具有放射性活度,其水质特性相较于常规火电厂用水存在显著差异。依据《核

电厂安全重要仪表和控制系统应对共因故障的要求》(GB/T 42141—2022)^[1]的技术规范要求,亟需针对核电各回路水质的磷酸盐检测方法制定专项技术规程,以确保水质化学分析的准确性与可靠性。

当前,核电厂各系统在磷酸盐的检测方面存在一些技术难点:一是样品分析量较大,月均检测频次不低于 30 个;二是大修期间需实现磷酸盐浓度的快速响应与精准测定,以保障检修流程高效推进;三是现有检测标准《锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定》(GB/T 6913—2023)^[2]的量程范围为 $(2\sim30)\times10^{-6}$,核电样品需进行单独稀释处理,人工操作易导致额外误差;四是样品集中分析及前处理环节

收稿日期:2026-03-20;修订日期:2026-04-30

第一作者简介:时超(1985—),男,本科,中级工程师,主要研究方向为光谱检测技术与应用。

通信作者简介:陈士恒(1982—),男,博士,正高级工程师,主要研究方向为光谱、色谱检测技术和应用。

E-mail:18911036157@cnmstc.com。

存在人因失误风险;五是鉴于样品的放射性特性,尚无具备自动稀释、自动进样及结果自动输出功能的自动化分析设备与方法纳入现有标准体系。

现有的核电厂用水中磷酸盐分析方法主要采用《火力发电厂水汽分析方法 第 13 部分:磷酸盐的测定(分光光度法)》(DL/T 502.13—2006)^[3]、《锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定》(GB/T 6913—2023)^[2]等标准。这些方法大多依赖传统人工操作的钼酸铵-分光光度法,需加入多种试剂,并经一定时间显色后才能读取吸光度值以测定浓度,耗时较长。其中《锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定》标准新增了连续流动-钼酸铵分光光度法,在仪器自动化方面进行了有益探索。但目前,在实际应用中,操作人员仍多以人工操作为主,样品需手动稀释;此外,由于连续流动分析法是依赖稳定的气泡将样品按一定的规律间隔开^[4],其稳定性和耐用性较低。

流动注射(Flow Injection Analysis, FIA)作为一种成熟检测技术,已在水质、土壤、食品等样品的理化指标检测中得到日益广泛的应用^[5]。目前该技术在环境监测及生活饮用水等行业已有明确标准化方法,国内有《水质 磷酸盐和总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法》(HJ 671—2013)^[6],国外则有《Water quality—Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) —Part 1: Method by flow injection analysis (FIA)》(ISO 15681-1:2004)等标准作为技术支撑。但流动注射法在核电行业应用仍极为稀少,这与核电厂对锅炉用水和冷却水磷酸盐检测的特殊需求形成明显反差。因此,试验将流动注射技术应用于核电厂特定场景,针对核电厂锅炉用水和冷却水中磷酸盐进行测定研究,以期弥补现有人工检测方法效率低、误差大的不足,提升检测的自动化水平与数据可靠性,并为核电厂水化学工况的精准调控提供有力技术支撑,从而保障核电机组安全、稳定的运行。

1 试验部分

1.1 仪器与设备

流动注射分析仪, FI-7A 型, 北京吉天仪

器有限公司,包括自动进样装置、化学反应模块(由蠕动泵、注入阀、反应管路、恒温装置等部件)、检测单元(检测波长包括 420 nm)及数据处理单元;天平,精度为 0.000 1 g;超声波机,频率 40 kHz。一般实验室常用仪器和设备。

1.2 试验原理

在酸性介质中,磷酸盐与钼酸盐、偏钒酸盐发生显色反应,生成黄色磷钒钼酸配合物。该配合物的显色深度与磷酸盐浓度遵循朗伯-比尔定律,最大吸光度在 420 nm 处,该波长下吸光度信号变换为峰面积,峰面积与磷酸盐浓度呈线性关系。

1.3 试剂与材料

浓硫酸,优级纯;磷酸二氢钾(KH_2PO_4),优级纯, $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥至恒重,保存在干燥器中;磷酸盐标准储备液(1 000 mg/L,以 PO_4^{3-} 计),按《化学试剂 标准滴定溶液的制备》(GB/T 602—2002)^[7]配制;钼酸铵储备液:称取 46 g 钼酸铵,溶于约 300 mL 超纯水中,如有必要可超声加速溶解;偏钒酸铵储备液:称取 2.5 g 偏钒酸铵,溶于约 200 mL 超纯水中,在搅拌条件下缓慢沿器壁加入 30 mL 浓硫酸;稀硫酸溶液(R_1):量取 165 mL 浓硫酸,缓慢沿器壁加入到适量超纯水中,待冷却后用超纯水稀释至 300 mL 并转移至 1 L 容量瓶内,用超纯水稀释至刻度;钼酸铵和偏钒酸铵显色剂(R_2):在持续搅拌条件下,将钼酸铵储备液缓慢倾入偏钒酸铵储备液中,待体系完全溶解均匀后,转移至 1 L 容量瓶内,用超纯水稀释至刻度;载流液(C)、空白及稀释液,超纯水^[8]。

1.4 样品的采集与保存

按照《锅炉用水和冷却水分析方法 总则》(GB/T 6907—2022)^[9]采集和保存样品。采样前,先用纯水冲洗接触样品的玻璃瓶,再采集样品至瓶中。若水样浑浊,须预先用 0.45 μm 滤膜进行过滤,弃去初始的 100 mL 滤液,然后取过滤后的水样进行测定。

1.5 分析步骤

1.5.1 设定参数

流动注射法测定磷酸盐所用仪器设定参数见表 1。

表 1 流动注射法测定磷酸盐所用仪器设定参数
Table 1 Instrument settings for determining phosphate by flow injection method

参数	值
检测波长/nm	420
蠕动泵泵速/(r·min ⁻¹)	35
积分方式	峰面积
进样针清洗时间/s	10
进样时间/s	50
清洗时间/s	30
到达阀时间/s	75
注射时间/s	60
出峰时间/s	55
峰宽/s	80
样品周期/s	100

1.5.2 干扰的去除

当样品中含悬浮物、颗粒物时,须适当过滤、沉淀或离心处理。为减小基线噪音,试剂应保持澄清。封闭的化学反应系统若有气泡会干扰测定,采用真空抽滤、负压超声或在线膜分离等方式除去溶液中的气泡。

1.5.3 标准曲线的绘制

量取适量磷酸盐储备液,注入到固定样品瓶并录入目标浓度,将其置于进样器上。仪器将自动完成后续稀释定容与系列浓度制备,生成包含 0、100、200、300、400 和 500 mg/L 的 6 个质量浓度点标准溶液系列。

仪器自动对上述标准溶液系列完成分析测定后,以测定信号值(峰面积)为纵坐标、对应的磷酸盐浓度(以 PO₄³⁻ 计,mg/L)为横坐标,绘制标准曲线。

1.5.4 样品的测定

将待测样品摇匀,待气泡消失后,注入进样瓶中。按照 1.5.3 中与标准曲线相同的条件,对样品进行自动测定。超出标准曲线范围的高浓度样品应稀释后测定。

1.5.5 计算方法

样品中所测物质浓度按照公式(1)进行计算。
$$\rho = (\rho_i - \rho_0) \times D \quad (1)$$
式中: ρ —样品中物质质量浓度,mg/L; ρ_i —从标准曲线中查得试样中待测物质质量浓度,mg/L; ρ_0 —从标准曲线中查得的空白试样中待测物质质

量浓度,mg/L; D —样品的稀释倍数。磷酸盐的测定结果以 mg/L 表示,并保留至小数点后一位。

2 试验结果与讨论

2.1 标准曲线

表 2 为标准溶液校准系列。

表 2 标准溶液校准系列
Table 2 Standard solution calibration series

序号	已知质量浓度/(mg·L ⁻¹)	峰面积	回算质量浓度/(mg·L ⁻¹)	相关系数
1	0	0.068 3	0	0.999
2	100	60.6	99.0	
3	200	122.9	202.6	
4	300	182.6	301.7	
5	400	241.7	399.7	
6	500	301.1	498.5	

以测定信号值(峰面积)为纵坐标、对应的磷酸盐质量浓度(以 PO₄³⁻ 计,mg/L)为横坐标,按照表 1 校准系列绘制标准曲线(图 1),得到回归方程:

$$y=0.603\ 5x+0.457\ 8 \quad (2)$$

可知,曲线斜率 $k=0.603\ 5$,截距 $b=0.457\ 8$,相关系数 $R=0.999$ 。说明曲线线性关系良好。

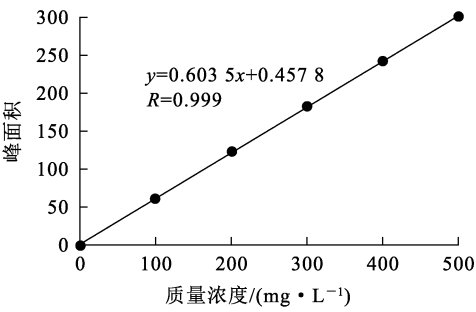


图 1 标准曲线
Fig. 1 Standard curve

2.2 空白试验

用纯水代替样品,按照 1.5.3 步骤进行空白试验,记录信号值(峰面积),当空白试验结果低于方法检出限时,即可进行样品的分析测定。

2.3 方法检出限和测定下限

依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020)^[10]中方法检出限的一般确

定方法,对 10 mg/L 样品进行 7 次($n=7$)平行测定,计算标准偏差。按照式(3)计算方法检出限,

$$\text{MDL}=t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (3)$$

式中:MDL—方法检出限; t —自由度为 $n-1$,置信度为 99%时的 t 分布值(单侧); n —样品的平行测定次数; S — n 次平行测定的标准偏差。

当 $n=7$ 、置信度为 99%时, $t=3.143$ 。计算得 MDL 为 2.28 mg/L,表明仪器可有效识别质

量浓度高于 2.28 mg/L 的磷酸盐组分。测定下限以 4 倍检出限计算,为 9.13 mg/L,具体结果见表 3。

同时,仪器测定上限为 500 mg/L,结合检出限与测定下限可知,FI-7A 的分析质量浓度范围为 9.13~500 mg/L,可覆盖核电锅炉冷却水磷酸盐的常见含量区间,满足不同工况下的监测需求。

表 3 方法检出限和测定下限试验数据

Table 3 Experimental data on detection limit and lower limit of determination

测定值/(mg · L ⁻¹)($n=7$)							平均测定值/ (mg · L ⁻¹)	S/(mg · L ⁻¹)	RSD/%	MDL/(mg · L ⁻¹)
1	2	3	4	5	6	7				
9.700	9.566	8.983	10.471	9.353	8.737	10.705	9.645	0.726	7.50	2.28

2.4 精密度

按照 2.1 的试验条件,选取低、中、高 3 个质量浓度梯度的磷酸盐试样,分别对应 0.1 ρ 、0.5 ρ 、0.9 ρ 质量浓度点(ρ 为仪器分析线性范围内的最高质量浓度)。每个质量浓度水平下,按照相同的试验条件进行平行测定,重复测定 6 次。具体结果见表 4。可以看出:随试样质量浓度升高(0.1 ρ →0.5 ρ →0.9 ρ),RSD 逐步降低,分别为 2.41%、1.61%、1.33%,表明高质量浓度试样信号响应更强,受随机误差影响相对更小,测定重复

性更优,说明 FI-7A 的浓度适应性良好,在宽浓度范围内均能保持稳定的分析性能。

核电厂实验室对锅炉冷却水磷酸盐含量分析的精密度的要求严格,通常要求 RSD 不超过 3%。FI-7A 在低、中、高 3 个浓度级别的 RSD 均低于 3%,其中低浓度试样的 RSD 仅为 2.41%,高浓度试样的 RSD 低至 1.33%,完全能满足实验室对分析结果重复性的技术指标要求,为后续锅炉冷却水磷酸盐含量的精准监测提供可靠的仪器性能保障。

表 4 精密度试验结果

Table 4 Results of precision test

质量浓度点	测定值/(mg · L ⁻¹)($n=6$)						平均测定值/(mg · L ⁻¹)	S/(mg · L ⁻¹)	RSD/%
	1	2	3	4	5	6			
0.1 ρ	53.4	51.1	52.7	54.1	51.7	54.2	52.9	1.27	2.41
0.5 ρ	254.2	264.5	264.8	262.3	264.8	264.9	262.6	4.22	1.61
0.9 ρ	471.3	469.2	461.1	462.6	461.1	454.3	463.3	6.16	1.33

2.5 方法对比

为验证 FI-7A 的检测性能,以传统手工分析法《火力发电厂水汽分析方法 第 13 部分:磷酸盐的测定(分光光度法)》(DL/T 502.13—2006)为参比,与流动注射-分光光度法进行对比试验,结果见表 5。可以看出:流动注射-分光光度法测定值与传统手工分析法检测值的相对误差在 -0.81%~1.27% 范围内,最大相对误差仅为 1.27%,误差分布无系统性偏差且离散度小,表明 2 种方法的相关性较好。

表 5 本法与传统手工分析法的对比结果

Table 5 Comparison results between proposed method and traditional manual analysis method

样品 序号	测定值/(mg · L ⁻¹)		相对误差/ %
	流动注射- 分光光度法	传统手工 分析法/	
1	218.4	216.1	1.06
2	200.0	197.4	1.27
3	207.8	209.5	-0.81
4	214.9	213.2	0.80

3 结论

采用流动注射法可精确测定核电厂锅炉用水和冷却水中磷酸盐浓度。磷酸盐质量浓度在 0~500 mg/L 范围内,线性良好($R=0.999$),检出限为 2.28 mg/L;低、中、高三个浓度水平下的相对标准偏差(RSD)均小于 3%,能完全覆盖核电设备冷却水及空调水系统的常规控制区间。与传统手工方法相比,该方法检测结果的相对误差范围仅为 $-0.81\% \sim 1.27\%$,无系统性偏差且离散度小。

该法可实现样品自动稀释、自动进样与检测,在显著提升检测效率的同时,有效降低了人员操作风险,为核电化学领域磷酸盐的自动化检测提供了新方案,可有效解决核电领域磷酸盐检测的核心痛点。后续可进一步开展该方法在核电高盐度、高浊度水样中的适用性研究,以拓展其应用范围,从而为核电机组的安全稳定运行提供更全面的技术支撑。

参考文献:

[1] GB/T 42141—2022 压水堆核电厂事故工况核岛厂房辐

射防护设计准则[S/OL]. <https://openstd.samr.gov.cn/>.

[2] GB/T 6913—2023 锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定[S].

[3] DL/T 502.13—2006 火力发电厂水汽分析方法 第 13 部分:磷酸盐的测定(分光光度法)[S].

[4] 梁先芑. 连续流动注射分析仪(AA3HR)测定水中总磷[J]. 科技创新与应用,2019(12):138-139.

Liang Xianpeng. Determination of total phosphorus in water by continuous flow injection analyzer (AA3HR)[J]. Technology Innovation and Application,2019(12):138-139.

[5] 郭少维,姜鑫. 流动注射法测定水中总磷的研究[J]. 环境卫生工程,2011,19(6):58-59.

Guo Shaowei,Jiang Xin. Determination of total phosphorus in water by flow injection analysis[J]. Environmental Sanitation Engineering,2011,19(6):58-59.

[6] HJ 671—2013 水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法[S].

[7] GB/T 602—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备[S].

[8] GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法[S].

[9] GB/T 6907—2022 锅炉用水和冷却水分析方法 总则[S].

[10] HJ 168—2020 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].

Determination of Phosphate in Boiler Water and Cooling Water in Nuclear Power Plant by Flow Injection Method

SHI Chao¹,ZHANG Jinchao²,XU Yuntao²,NIE Weiyuan³,DING Haiyun⁴,
ZHANG Xihu⁴,CHEN Shiheng⁴

(1. Beijing Jitian Instrument Co.,Ltd.,Beijing 100020,China;

2. Fujian Fuqing Nuclear Power Co.,Ltd.,Fuqing 350300,China;

3. China National Nuclear Corporation Guodian Zhangzhou Energy Co.,Ltd.,
Zhangzhou 363000,China;

4. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy,CNNC,
Beijing 101149,China)

Abstract: In order to solve the problems of low detection efficiency of phosphate in boiler water and cooling water of nuclear power plant, the automation operation has not been realized, and the operation risk of radioactive samples is high, a flow injection method for the determination of phosphate was investigated. The method is based on the reaction of phosphate with molybdate and metavanadate to form yellow phosphovanadium molybdic acid complex in acid medium, and the detection is carried out at the wavelength of 420 nm. The results show that the method exhibits good linearity in the phosphate mass concentration range of 0-500 mg/L (correlation coefficient $R=0.999$), with a method detection limit of 2.28 mg/L. The relative standard deviations at low, medium, and high concentration levels are 2.41%, 1.61%, and 1.33%, respectively. Compared with the conventional spectrophotometric

method, the relative error ranges from -0.81% to 1.27% . This method meets the requirements for phosphate determination in nuclear power plant boiler feed water and cooling water. The method enables fully automated sample analysis, with an analysis cycle of only 100 seconds per sample, significantly improving detection efficiency and automation level while greatly reducing the risk of radioactive exposure to operators. It provides an efficient, accurate, and safe automated analytical technique for rapid and precise phosphate detection in the field of nuclear power chemistry, demonstrating important engineering application value.

Key words: flow injection method; phosphate; nuclear power plant; boiler water; cooling water; determination