

核电水压用水中悬浮铁测定方法的优化

Optimization of the Method for Measuring Suspended Iron in Water Used for Nuclear Power Water Pressure

供稿|王楠, 魏占超 / WANG Nan, WEI Zhanchao

内容导读

核电设备水压试验后,排水中的悬浮铁含量若超标,会加速金属腐蚀,严重威胁设备安全与运行寿命。因此,准确测定水中悬浮铁的含量至关重要。本文针对现有检测方法操作繁琐、成本高或间接测定误差大等问题,提出并优化了一种直接定量检测方法。该方法包括样品前处理和光谱分析2步:先采用0.45 μm 滤膜过滤水样,再将滤膜用碳酸钠-盐酸体系消解,最后使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测定铁含量。通过系统优化碳酸钠用量、盐酸体积、加热方式、时间、温度及清洗条件,确定了最佳实验参数。在优化条件下,方法检出限低至0.004 mg/L,重复性相对标准偏差(RSD)为0.82%,稳定性RSD为1.1%,加标回收率达91%。该法操作简便、结果准确可靠,适用于核电水压用水中悬浮铁的日常检测,也可为其他工业水质监测提供参考。

核电水压用水需要检测悬浮铁含量。悬浮铁超标会引起腐蚀,严重影响设备安全和运行寿命。国内外对水中悬浮铁的测定进行了大量研究。核电水压用水中悬浮铁的检测技术主要有在线检测和离线检测2种。在线检测方法检测的是水中总铁的含量,而非直接检测悬浮铁含量,悬浮铁的含量需要用总铁含量减去可溶性铁含量得到。检测水中总铁含量主要采用在线高压锅消解连续流动分析法检测^[1]和采用专业在线检测装置^[2],在线检测设备的成本较高,而且需要检测可溶性铁后才能得出悬浮铁,过程较繁琐。离线检测主要有间接测定和直接测定

2种方式。间接测定,即检测总铁含量减去过滤后滤液中的铁含量得到悬浮铁含量。总铁含量的测定方法有蒸发浓缩分光光度法^[3]、全自动间断化学法^[4]、分光光度法^[5-6]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP)光谱法^[7]。采用上述方法测出总铁含量后,再用滤膜过滤样品,将滤液酸化,测出滤液中的可溶性铁含量,用总铁含量减去滤液中可溶性铁的含量即为悬浮铁含量^[5]。直接测定法比间接测定法更高效快速,直接测定法主要有计算机比色分析法^[8]、滤膜悬浮铁测定法。计算机比色分析法虽然检测速度快,但需要配备一套专业检测设备。滤膜悬浮铁测

作者单位:哈电集团(秦皇岛)重型装备有限公司,河北 秦皇岛 066206

定法可使用王水溶解法、微波消解滤膜法、双氧水消解滤膜法、X 射线荧光光谱分析 (XRF) 直接测量法、盐酸和碳酸钠溶解法^[9-10]。本文使用直接测定法, 在盐酸和碳酸钠溶解方法的基础上对该方法进行优化, 使用碳酸钠-盐酸消解样品的方式, 省去了最后加入碳酸钠的步骤, 用 ICP 光谱代替手工分析进行检测, 提高了效率, 并讨论了不同的消解条件对结果的影响, 优化了前处理条件, 通过 ICP 检测出悬浮铁的含量, 检出限可达到 0.004 mg/L, 实现了对核电设备水中悬浮铁的准确测定。

实验部分

主要仪器

采用 5800 型 ICP 光谱仪 (美国安捷伦公司), 具体实验参数如下: Fe 波长为 234.350 nm, 雾化气流量: 0.7 L/min, 等离子体气流量: 12.0 L/min, 辅助气流量: 1.00 L/min, 稳定时间: 15 s, 射频功率 (RF): 1.20 kW。

主要试剂

质量浓度为 1000 mg/L 的 Fe 标准溶液 (编号: GSBG62020-90)、Si 标准溶液 (编号: NCS148156), 标准溶液均由国家钢铁材料测试中心提供; 采用 Fe、Si 标准溶液混合制备标准中间溶液, 分别移取 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释后定容。制得中间溶液的各离子质量浓度均为 10 mg/L, 实验采用的 Fe 标准物质 (编号: GBW07405a), 总铁 (TFe₂O₃) 质量分数为: 9.80%±0.21%。

浓盐酸、碳酸钠均为优级纯; 实验用水为超纯去离子水^[11], 水质要求如下: $\rho(\text{F}^-) \leq 0.05 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Cl}^-) \leq 0.05 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{SO}_4^{2-}) \leq 0.05 \text{ mg/L}$, 电导率 $\leq 1.0 \mu\text{S/cm}$, pH 值为 6.0~8.0, $\rho(\text{SiO}_2) \leq 0.02 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{悬浮固体}) \leq 0.1 \text{ mg/L}$, 目视无混浊、油或沉淀物。

实验方法

样品前处理

取 2 L 待测水样, 使用真空过滤器, 0.45 μm 醋酸纤维素微孔过滤膜过滤^[10] (如果过滤过程不在实验室进行, 过滤膜需要送往实验室检测, 需要将滤膜分别保存在含 50~100 mg/L 联氨溶液 (用氨水调节 pH>9) 的试管中, 用胶塞塞好送检。)。然后

将滤膜置于 300 mL 锥形瓶中, 加入 2 g 固体无水碳酸钠, 再加入 30 mL 浓盐酸, 在锥形瓶上盖上一个 100 mL 烧杯后, 立即放在 180~220 °C 的沙浴上, 煮沸 15~20 min。自沙浴上取下锥形瓶, 冷却至室温。将溶液转移至 100 mL 容量瓶中 (不溶滤膜任其留在锥形瓶中), 锥形瓶及瓶中残留滤膜使用 5 mL 离子水清洗 2~3 次, 总清洗用水量控制在 10~15 mL。清晰完成后洗液一并移入容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 过滤^[10]。

样品的测定

用 ICP 光谱仪进行测定。取 1.00 mL 质量浓度为 1000 mg/L 的 Si 标准溶液, 于 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 得到 Si 标准溶液的质量浓度为 10 mg/L。分别取 10 mg/L 的 Si 标准溶液 0、1、3、5、10 和 30 mL, 于 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容, 得到 0、0.10、0.30、0.50、1.00 和 3.00 mg/L 的 Si 标准溶液。采用相同的方法制备质量浓度为 10 mg/L 的铁标准溶液。分别取 10 mg/L 的 Fe 标准溶液 0、1、5、10、30 和 50 mL, 于 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容, 得到 0、0.10、0.50、1.00、3.00 和 5.00 mg/L 的 Fe 标准溶液。用上述质量浓度的溶液制作标准曲线, 曲线相关系数 0.999。测定样品中 Fe 的质量浓度为 0.6 mg/L, 通过式 (1) 计算出样品中悬浮铁的质量浓度为 0.03 mg/L:

$$\rho_{\text{FFe}} = 0.1\rho_{\text{Fe}} \cdot V \quad (1)$$

式中, ρ_{FFe} 为样品中悬浮铁的质量浓度, mg/L; ρ_{Fe} 为样品中 Fe 质量浓度的测定值, mg/L; V 为待测水样的体积, L。

结果与讨论

样品前处理

加入无水碳酸钠的量

加入无水碳酸钠的作用主要是与浓盐酸反应产生 CO₂ 气泡, 形成微沸腾和搅拌效应, 帮助样品分散, 增大样品和酸的接触面积^[10,12]。部分悬浮物可能是含铁有机颗粒, 碳酸钠与浓盐酸反应, 体系中氯离子浓度高, 被氧化成氯气, 帮助氧化有机质, 释放铁^[12-13]。碳酸钠与悬浮物中可能存在的磷酸盐等反应, 避免磷酸根在酸溶时与铁生成磷酸铁沉淀从

而减少铁的损失^[12,14]。如果悬浮物中的铁被包裹在硅酸盐中,碳酸钠能起到侵蚀和松动作用,使其结构疏松,从而让包裹在内的铁质更容易与酸接触并溶解出来^[12-13]。预处理 10 份相同水样,其中 5 份溶液中加入不同质量(0.5, 1, 2, 3 和 4 g)的碳酸钠,用 ICP 光谱仪检测 Fe 含量,结果见表 1 中未加标样品测定值。另外 5 份溶液分别加入相同质量浓度(0.6 mg/L)的 Fe 标准溶液,进行加标回收试验,用 ICP 光谱仪测定样品,结果见表 1 中加标样品测定值,计算 Fe 回收率。从表 1 中可以看出,加入量不足,导致溶解不完全,部分铁无法释放,导致结果偏低。加入量过多,会与后面加入的盐酸反应,使大量盐酸被中和,盐酸浓度降低,溶解效率降低,导致铁溶解不完全。加入量为 2 g 时回收率最高。

表 1 不同碳酸钠加入量对 Fe 测定结果的影响

碳酸钠量/g	Fe测定值/(mg/L)		Fe回收率/%
	未加标	加标后	
0.5	0.551	1.101	91.6
1	0.602	1.162	93.3
2	0.621	1.201	96.7
3	0.610	1.181	95.2
4	0.542	1.081	89.8

注:表格中测定样品浓度为2次测定的平均值。

加入浓盐酸的体积

预处理 5 份相同样品,用钇标液做内标^[15],分别加入 15、20、30、40 和 50 mL 浓盐酸溶解样品,沙浴煮沸 20 min,冷却后过滤。制作 Si 和 Fe 的标准曲线。用 ICP 光谱仪测定 Fe、Si 以及内标回收率,结果见表 2 中的未加标 Fe 测定值、Si 测定值及 ICP 内标回收率。再预处理 5 份相同样品,加 0.50 mg/L 的 Fe 标液,分别加入 15、20、30、40 和 50 mL 浓盐酸溶解样品,沙浴煮沸 20 min,冷却后过滤,用 ICP 光谱仪测定 Fe 的含量,结果见表 2 中的加标后 Fe 测定值,计算铁回收率。评估盐酸的量对结果的影响。加入盐酸的量对结果的影响见表 2。可以看出,当盐酸加入量为 15 mL 时,由于盐酸体积不足,反应不完全,溶液中硅含量较高,硅酸沉淀不完全,残留可溶性硅胶容易堵塞 ICP 雾化器,导致 Fe 回收率较低;当盐酸加入量为 20 mL 时,溶液中硅含量降低,但仍没有沉淀完全,说明当前盐酸加入量对于高硅样品而言稍显不足;当盐酸加入量为 30 mL 时,硅的质量浓度已降到 0.11 mg/L,说明此时沉淀完全,铁的回收率和 ICP 内标回收率最高;当盐酸加入量为 40 mL 时,由于反应生成的可溶性盐分增加,内标回收率降低;50 mL 时,基体干扰严重。内标回收率显著下降。

表 2 不同盐酸加入量对 Fe 和 Si 测定结果的影响

盐酸加入量/mL	未加标Fe测定值/(mg/L)	未加标Si测定值/(mg/L)	加标后Fe测定值/(mg/L)	Fe回收率/%	ICP内标回收率/%
15	0.531	1.010	0.952	84.2	93.1
20	0.653	0.802	1.104	90.2	96.2
30	0.711	0.111	1.202	98.2	99.0
40	0.552	<0.100	1.041	97.8	92.1
50	0.501	<0.100	0.982	96.2	85.3

注:表格中测定样品浓度为2次测定的平均值。

加热方式

样品前处理采用的加热方式主要有沙浴加热、电热板加热和微波消解 3 种方式。预处理 6 份相同样品,分别采用 3 种加热方式对样品进行加热,每种方式处理 2 个样品,煮沸时间为 20 min,用 ICP 光谱仪检测其中采用不同加热方式的 3 份样品中的 Fe 含量,结果见表 3 中的未加标 Fe 测定值。向另外 3 份样品中加入 Fe 标液,用 ICP 光谱仪进行检

测,结果见表 3 中的加标后 Fe 测定值,计算回收率。从表 3 中看出,采用 3 种方式的检测值和回收率接近。电热板加热过程中锥形瓶口盖住的烧杯会回流蒸发的液体,液体会回滴到电热板上,造成液滴飞溅引发危险。使用沙浴加热,可以缓冲并均匀分散热量,使锥形瓶整体受热均匀,降低暴沸的风险,同时液体回滴到沙子上被沙子吸收,不会飞溅伤人。使用微波消解仪消解,对于消解时间较长或

者多个样品效率高,对于加热时间较短的试验,直接加热更高效,因此优选沙浴加热的方式。

表3 不同加热方式对 Fe 测定结果的影响

加热方式	Fe测定值/(mg/L)		回收率/%
	未加标	加标后	
电热板	0.641	1.212	95.2
沙浴	0.652	1.232	96.7
微波消解	0.663	1.251	98.0

注:表格中测定样品浓度为2次测定的平均值。

➤ 加热时间

预处理 8 份相同样品,在不同的煮沸时间下,做 Fe 的加标回收试验。4 份样品直接采用 ICP 光谱仪进行检测,4 份样品加 Fe 的标准溶液后采用 ICP 光谱仪进行分析,试验结果见表 4,同时计算回收率。从表中看出,加热时间对结果有很大影响,时间短样品溶解不完全,结果偏低,时间过长样品中含有的硅酸可能包裹微量铁,造成铁回收率下降。同时,长时间加热盐酸挥发,盐酸浓度降低,可能导致铁水解生成沉淀。通过加标回收试验,比较不同煮沸时间后的回收率。当煮沸时间为 15~20 min 时回收率最高。

表4 不同煮沸时间对 Fe 测定结果的影响

煮沸时间/min	Fe测定值/(mg/L)		回收率/%
	未加标	加标后	
10	0.702	1.403	87.6
15	0.791	1.561	96.2
20	0.803	1.583	97.5
30	0.762	1.511	93.6

注:表格中测定样品浓度为2次测定的平均值。

➤ 加热温度

消解过程中采用沙浴加热,加热温度控制在 180~220℃,使溶液保持微沸状态。消解温度是影响水中悬浮铁溶出效果的重要因素,温度过低会导致含铁悬浮物、有机结合态铁及硅酸盐包裹铁消解不完全,造成测定结果偏低;温度过高易引起溶液暴沸、样品溅失,影响测定精密性。实验通过控制适宜的沙浴温度,保证碳酸钠-盐酸消解体系充分反应,使悬浮铁完全溶出,确保检测结果准确可靠。

➤ 清洗次数

预处理 5 个相同样品,每次使用少量去离子水

(约 5 mL)对锥形瓶及滤膜进行冲洗,测量不同清洗次数时样品中 Fe 的含量,试验结果见图 1。从图中看出,清洗次数不足 Fe 残留量高,导致测定结果偏低。清洗次数 2 次以上,铁的含量基本没有变化,清洗次数过多,会使最终体积超过 100 mL,需要再次蒸干和定容,引入操作误差,增加工作量。所以选取最佳清洗次数为 2~3 次。

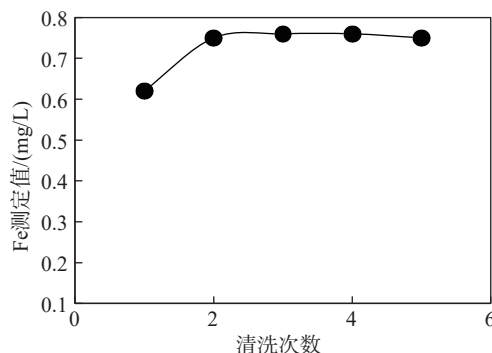


图1 清洗次数对 Fe 测定值的影响

➤ 清洗水量

每次使用少量去离子水约 5 mL 对锥形瓶及滤膜进行冲洗,总清洗用水量控制在 10~15 mL 范围内。用水量过小会导致清洗不完全,铁残留造成结果偏低;用水量过大会使后续定容体积偏大、稀释倍数偏高,降低测定精度。

➤ 正交试验

基于上述试验结果,选取碳酸钠用量、浓盐酸用量、加热时间、加热温度、清洗水量,5 个主要影响因素,3 水平进行正交试验,选出最优试验条件。试验设计和结果见表 5。极差分析结果表明,最优试验条件为:碳酸钠用量 2 g,盐酸用量 30 mL,加热时间、加热温度和清洗水量的极差较小,对检测结果影响不显著,因此在实际应用中,可选取加热时间 15~20 min、加热温度 180~220℃、10~15 mL 作为操作范围,以降低操作难度。

校准曲线和检出限

参考 JJG 768—2005 标准^[16],使用 ICP 光谱仪对样品进行分析检测,用 Fe 的标准曲线进行测定,连续 10 次测量空白溶液,以 10 次空白值标准偏差 3 倍对应的浓度为检出限,得到铁的检出限 0.004 mg/L,相关系数 0.999,线性范围 0.1~

表5 正交试验及结果

试验号	碳酸钠用量/g	浓盐酸用量/mL	加热时间/min	加热温度/℃	清洗水量/mL	Fe测量值/(mg/L)
1	1	20	15	180	10	0.581
2	1	30	20	200	15	0.627
3	1	40	30	220	20	0.611
4	2	20	15	200	15	0.582
5	2	30	20	220	20	0.645
6	2	40	30	180	10	0.622
7	3	20	20	180	20	0.581
8	3	30	30	200	10	0.613
9	3	40	15	220	15	0.627
10	1	20	30	220	15	0.572
11	1	30	15	180	20	0.611
12	1	40	20	200	10	0.602
13	2	20	20	220	10	0.623
14	2	30	30	180	15	0.638
15	2	40	15	200	20	0.624
16	3	20	30	200	20	0.632
17	3	30	15	220	10	0.638
18	3	40	20	180	15	0.635
K_1	3.604	3.517	3.663	3.668	3.679	
K_2	3.734	3.772	3.713	3.680	3.681	
K_3	3.726	3.748	3.688	3.716	3.704	
k_1	0.601	0.586	0.610	0.611	0.613	
k_2	0.622	0.629	0.619	0.613	0.614	
k_3	0.621	0.625	0.615	0.619	0.617	
R	0.021	0.043	0.009	0.008	0.004	

注： R 为极差， K 值为某因素水平对应的所有试验结果的总和， k 值为某因素水平对应的试验结果平均值。

5.00 mg/L，线性方程 $y=3291.1691x-16.4891$ 。

精密度和加标回收试验

预处理 2 个相同样品，每个样品 2 L，对其中一个样品定容，得到 100 mL 样品溶液。用 ICP 光谱仪对其进行平行测定 6 次，计算得到 Fe 测定结果的重复性和稳定性的相对标准偏差（RSD）和样品中 Fe 的含量^[16]，取 Fe 含量测量的结果的平均值见表 6 中的为加标 Fe 测定值，未加标 Fe 测定值为 6 次测定值（重复性）的平均值。同时向另外一个预处理后

的滤膜和样品中加入 0.01 g Fe 标准物质进行加标回收试验，计算出 Fe 的质量分数为 6.85%。前处理后，定容到 100 mL，用 ICP 光谱仪对其进行检测，结果见表 6 中的加标后 Fe 测定值，回收率为 91%^[17]，见表 6。

结束语

研究了一种定量检测核电水压用水中悬浮铁含量的方法，并对试验方法进行了系统优化。最佳试验条件如下：前处理时采用固体无水碳酸钠 2 g，浓盐酸 30 mL，加热方式为沙浴，加热温度为 180~220 ℃，加热时间 15~20 min。将溶液转移至 100 ml 容量瓶后，锥形瓶及滤膜用水清洗次数为 2~3 次，每次使用去离子水约 5 mL，总清洗用水量控制在 10~

表6 Fe 的测定结果

元素	RSD/%		Fe测定值/(mg/L)		回收率/%
	重复性	稳定性	未加标	加标后	
Fe	0.82	1.1	7.004	13.222	90.8

15 mL。在采用该优化的试验条件下,方法检出限为 0.004 mg/L。重复性 RSD 为 0.82% ($n=6$),稳定性 RSD 为 1.1% ($n=6$),加标回收率约为 91%。该方法准确可靠,适用于核电水压用水中悬浮铁的日常检测。

参考文献

- [1] 徐步. 在线高压锅消解连续流动分析法测定锅炉水中总铁研究. 模型世界, 2024(19): 17
- [2] 孟龙, 李俊菀. 一种水中全范围铁含量在线检测装置及方法: 中国专利, 114689574. 2022-7-1
- [3] 王子闯, 于信波, 曹红梅, 等. 蒸发浓缩分光光度法测量水中全铁的装置: 中国专利, 220912972. 2024-5-7
- [4] 童婷, 王义壮, 曹现福, 等. 全自动间断化学法测定工业锅炉水中的铁. 特种设备安全技术, 2025(4): 8
- [5] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T14427—2017 锅炉用水和冷却水分析方法 铁的测定. 北京: 中国标准出版社, 2020
- [6] 王贵, 李位. 分光光度法测定水中总铁含量的探讨. 山东化工, 2017, 46(4): 80
- [7] 聂枫. 电感耦合等离子体发射光谱法测定循环水中的总铁含量. 山东化工, 2021, 50(4): 112
- [8] 薛来, 丁恒如, 郑坚, 等. 机组启动时水中悬浮态铁的快速定量方法//上海市电机工程学会上海市电工技术学会 2006 年学术年会论文集. 上海, 2006: 76
- [9] 孙秀武, 陈健, 黄志勇, 等. 滤膜悬浮铁测量方法在核电站的研究与应用. 中国化工贸易, 2017(15): 105
- [10] 国家发展和改革委员会. DL/T502.27—2006 火力发电厂水汽分析方法 第二十七部分 悬浮状铁的组分分析. 北京: 中国标准出版社, 2006
- [11] ASTM international. ASTM D1193—24 Standard Specification for Reagent Water. America: ASTM international, 2024
- [12] 汪德良, 田利, 王广珠, 等. 火力发电厂水汽试验方法标准汇编. 3 版. 北京: 中国标准出版社, 2016
- [13] Davison W, Rigg E. Performance characteristics for the spectrophotometric determination of total iron in freshwater using hydrochloric acid. *Analyst*, 1976, 101(1204): 634
- [14] 魏复盛. 水和废水监测分析方法. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [15] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T20125—2006 低合金钢 多元素含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法. 北京: 中国标准出版社, 2006
- [16] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 768—2005 发射光谱仪. 北京: 中国质检出版社, 2005
- [17] 环境保护部. HJ 776—2015 水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法. 北京: 中国环境科学出版社, 2015

作者简介: 王楠(1982—), 女, 辽宁省鞍山人, 理化技术员。2008年毕业于辽宁工业大学材料物理与化学专业, 主要研究方向: 核电设备及压力容器材料化学分析。通信地址: 秦皇岛经济技术开发区(东区)动力路 5 号; E-mail: 48695554@qq.com。