

ICS 17. 180. 99

CCS H 10/19

团 体 标 准

T/CNEA 079—2023

核电厂含硼水中锌和镍浓度的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

Determination of zinc and nickel concentration in boron water of nuclear power plant-Inductively coupled plasma optical emission spectrometry method

2023-06-25 发布

2023-08-01 实施

中国核能行业协会 发布

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 测量原理	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	2
9 结果计算	3
10 精密度	3
11 质量保证和控制	4
12 试验报告	4
13 安全注意事项	4
附录 A (资料性) 仪器参考工作参数	5
附录 B (规范性) 元素分析的推荐波长	6
附录 C (资料性) 本方法使用仪器检测限及方法定量限	7

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国核能行业协会提出并归口管理，技术支持单位为上海核工程研究设计院有限公司、核工业标准化研究所、苏州热工研究院有限公司、华能核能技术研究院有限公司。

本文件起草单位：三门核电有限公司。

本文件主要起草人：侯涛、陈奕峥、刘高勇、潘宗鹏、谭东斌、刘志强、向旭。

本文件首次发布。



引 言

压水堆核电站向一回路冷却剂中加锌，在使用合金 690 作为蒸发器传热管材料的电厂中能够有效降低堆芯外辐射场，压水堆的加锌技术已在海外众多核电站得到广泛应用并取得良好成效。美国电力研究院（以下简称“EPRI”）发布的《压水堆一回路锌应用手册》（以下简称“加锌导则”）指出：用于降低堆芯外辐射场的冷却剂锌浓度为 $10 \pm 5 \mu\text{g/L}$ 。

镍基合金是压水堆核电站一回路主要结构材料，主要用于制造蒸汽发生器传热管。核电站通过监测一回路冷却剂中镍含量，判断系统腐蚀情况。对于采用加锌技术的压水堆机组而言，为避免锌-镍置换可能导致的燃料包壳积垢以及进而引发的轴向功率迁移（即 AOA），需要更加密切地监测一回路冷却剂中的镍浓度。EPRI 发布的《压水堆一回路锌应用手册》（以下简称“加锌导则”）要求，如果系统中镍的含量超过 $6 \mu\text{g/L}$ 时禁止加锌，且监测频率要求为 1 次/周。

压水堆核电站使用硼酸作为可溶中子吸收剂，因此一回路冷却剂为硼酸基体溶液。硼酸的存在（通常浓度为 mg/L 级）给水中微量锌、镍含量的测定带来干扰，影响锌、镍浓度的监督与判断。核电站通常使用石墨炉原子吸收光谱法（以下简称“AAS”）测定硼体系中微量金属离子，应用实践表明，AAS 通常存在工作曲线线性不佳、结果精密度不理想、分析用时长、石墨炉易被硼酸结晶污染等问题，影响了分析效率，增加了分析成本。

基于以上，三门核电有限公司自主开发了电感耦合等离子体原子发射光谱法（以下简称“ICP-OES”）测定硼酸基体中微量锌、镍的方法，经 1, 2 号机组调试验证表明，ICP-OES 在最低检测限满足化学监督要求的前提下，可显著提高分析效率，对于采用加锌技术的压水堆机组而言，更具有实用价值。对于硼酸结晶的问题，使用 ICP-OES 只需清洗炬管，避免了使用 AAS 需频繁更换石墨管的操作，大大降低了分析成本。因此，将 ICP-OES 作为测定硼酸基体中微量锌、镍的标准测定方法值得推广，对于采用加锌技术的压水堆核电站具有显著意义。

核电厂含硼水中锌和镍浓度的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

1 范围

本文件规定了核电厂电感耦合等离子体发射光谱法测定核电厂含硼水中锌和镍浓度的测量原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、测试步骤、结果计算、精密度、质量保证和控制、实验报告和安全注意事项的技术要求。

本文件适用于核电厂含硼水中锌和镍浓度的测定，测定范围 2.00 $\mu\text{g/L}$ ~50.00 $\mu\text{g/L}$ 。

本文件使用仪器检测限及方法定量限见附录 C。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

JJG 646 移液器检定规程

HG/T 5555—2019 高纯工业品硝酸

GB/T 538—2018 工业硼酸

GB/T 23942 化学试剂 电感耦合等离子体发射光谱法通则

GB/T 5099 钢制无缝气瓶

JJG 768 发射光谱仪

3 术语和定义

GB/T 23942 确立的术语和定义及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

含硼水 boron water

核电厂一回路冷却剂及安注箱、稳压器、堆芯补水箱、容控箱等设备内的含硼酸溶液。

4 测量原理

含硼基体试样溶液中的锌和镍在电感耦合等离子体（ICP）中原子化并激发至高能态，处于高能态的原子跃迁至基态时产生具有特征波长的光，光强与原子浓度成正比，通过与其基体匹配的校准曲

线计算出锌和镍的浓度。

5 试剂和材料

- 5.1 水，GB/T 6682，三级及以上。
- 5.2 高纯工业品硝酸 ($\rho=1.42\text{ g/mL}$, 65%)，满足 HG/T 5555—2019 的要求。
- 5.3 高纯硼酸 (纯度 $\geq 99.99\%$)，满足 GB/T 538—2018 II 类硼酸的要求。
- 5.4 硝酸溶液 (2+98)：2 体积的浓硝酸溶解于 98 体积的水中。
- 5.5 硼溶液 (硼浓度： 5.00 g/L)：通过称取 28.61 g 高纯硼酸 (5.3) 溶解于 1 L 水中的方式获得。
- 5.6 锌、镍标准溶液 ($1\ 000\text{ mg/L}$)，市售有证标准溶液。
- 5.7 锌、镍混合标准储备液 (锌 1.00 mg/L ，镍 1.00 mg/L)：移取锌、镍标准溶液 (5.6) 各 1.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (2+98) (5.4) 定容至刻度，混匀。
- 5.8 液氩 (纯度 $\geq 99.999\%$)，满足 GB/T 4842—2017 高纯氩的要求。

6 仪器和设备

- 6.1 电感耦合等离子体发射光谱仪，符合 JJG 768 规定。
- 6.2 分析天平，感量 0.01 g 。
- 6.3 移液管和单标线容量瓶，符合 GB/T 12806、GB/T 12807、GB/T 12808 规定。
- 6.4 移液枪， $1\ 000\ \mu\text{L}$ ， $5\ 000\ \mu\text{L}$ ，符合 JJG 646 规定。
- 6.5 液氩钢瓶，符合 GB/T 5099 规定。
- 6.6 聚乙烯瓶。

7 样品

应在已建立连续取样流足够时长的取样点使用聚乙烯瓶采集含硼水样。一回路冷却剂取样时宜采取缩短取样时长、建立辐射屏蔽、使用专用屏蔽容器等辐射防护措施。样品取样至完成分析的时长不宜超过 24 h。

8 分析步骤

8.1 仪器准备和确认

- 8.1.1 仪器的工作环境和电源要求应根据仪器说明书规定执行。
- 8.1.2 操作人员应按照仪器操作规程开启 ICP 光谱仪及其附属设备，直至仪器稳定运行。
- 8.1.3 操作人员应选择适合的仪器工作参数 (参见附录 A) 及锌和镍的特征波长 (参见附录 B)。
- 8.1.4 操作人员应确认炬管上无硼酸结晶，否则应清洗炬管。
- 8.1.5 操作人员分析一回路样品前应确保仪器上方排风罩正常工作，避免放射性气溶胶污染实验室。

8.2 校准溶液配制

移取符合本文件中 5.7 所要求的锌、镍混合标准储备液 0.00、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶中，根据样品中的硼浓度，移取适量硼溶液 (5.5)，用水定容至刻度，混匀。校准溶液的硼浓度应与样品硼浓度偏差在 100 mg/L 以内，锌、镍校准溶液的浓度分别为 0.00，

5.00 μg/L, 10.00 μg/L, 25.00 μg/L, 50.00 μg/L。

8.3 绘制校准曲线

用等离子体发射光谱仪按浓度由低至高依次测定系列校准溶液（8.2），绘制校准曲线，各元素校准曲线的线性相关系数应 ≥ 0.995 。

8.4 样品测定

在与绘制校准曲线相同的仪器参数及实验室条件下测量样品溶液。根据样品溶液的谱线强度和校准曲线，仪器计算出样品溶液中待测元素的浓度 C_i 。

若样品中待测元素浓度高于校准曲线上限，则应使用水稀释样品至校准曲线范围，重新按照8.2~8.4执行。

9 结果计算

各样品元素 i 的含量，按式（1）计算：

$$X_i = C_i \times F \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_i ——样品中元素 i 的含量，单位为微克每升（μg/L）；

C_i ——进样样品中被测元素 i 的浓度，单位为微克每升（μg/L）；

F ——进样样品稀释倍数。

10 精密度

3家实验室在重复性条件和再现性条件下，对统一配制的不同浓度含硼基体的锌、镍样品进行测试，方法精密度测量结果如表1所示。

表1 方法精密度测量结果

样品	项目	测量浓度/ (μg/L)	重复性相对标准 偏差/%	再现性相对标准 偏差/%	重复性限	再现性限
样品1	Zn	5.47	1.96	2.01	0.30	0.31
	Ni	5.04	7.34	9.13	1.04	1.29
样品2	Zn	20.72	0.69	3.86	0.39	2.24
	Ni	20.45	1.42	5.62	0.81	3.22
样品3	Zn	41.80	0.44	4.02	0.50	4.70
	Ni	41.50	0.72	6.51	0.84	7.56

在重复性条件下，同一含硼水样品的锌的重复性相对标准偏差为2%，镍的重复性相对标准偏差为8%。

在再现性条件下，同一含硼水样品的锌的再现性相对标准偏差为5%，镍的重复性相对标准偏差为10%。

11 质量保证和控制

每分析 10 个样品，应分析 10.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的校准溶液，若测量结果与校准溶液浓度值偏差 $>10\%$ ，则应重新绘制校准曲线。若测量结果标准偏差 $>5\%$ ，则应根据仪器提示实施光路校准后重新绘制校准曲线。

12 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 试验日期；
- 试验结果；
- 观察到的异常现象。

13 安全注意事项

按本文件执行分析时的安全注意事项应包括但不限于：

- 13.1 应按高压钢瓶安全操作规定使用液氩钢瓶。
- 13.2 为了避免高频辐射伤害身体，点燃等离子体后，不打开炬室门。
- 13.3 完成分析后，样品排放应满足放射性废液排放管理要求。

附 录 A
(资料性)
仪器参考工作参数

电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作参数见表 A.1。

表 A.1 仪器的参考工作条件

仪器参数	设定值
入射功率/W	1 400
样品流量/ (mL/min)	1.5
辅助气流量/ (L/min)	0.2
雾化气流量/ (L/min)	0.55
冷却气流量/ (L/min)	15
积分时间/s	15
冲洗时间/s	30
积分次数	3
等离子体观测位置	轴向
背景校正方式	2点校正
标准曲线拟合方式	线性截距

附录 B
(规范性)
元素分析的推荐波长

元素分析的推荐波长见表 B.1。

表 B.1 元素分析的推荐波长

元素	推荐波长/nm
镍 (Ni)	231.604
锌 (Zn)	213.857

附录 C

(资料性)

本方法使用仪器检测限及方法定量限

本方法使用仪器检测限及方法定量限见表 C.1。

表 C.1 本方法使用仪器检测限及方法定量限

元素	仪器检出限/ ($\mu\text{g/L}$)	方法定量限/ ($\mu\text{g/L}$)
镍 (Ni)	0.60	2.0
锌 (Zn)	0.35	2.0



全国团体标准信息平台

中国核能行业协会
团体标准
核电厂含硼水中锌和镍浓度的测定
电感耦合等离子体发射光谱法
T/CNEA 079—2023

*

中国原子能出版社发行
北京市海淀区阜成路43号(100048)
开本 880 mm×1230 mm 1/16 印张 0.75 字数 23.2 千字
2023年5月第1版 2023年5月第1次印刷

*

统一书号: 15175·1066 定价: 17.00 元

如有印装差错由本社负责调换
版权专有 侵权必究



T/CNEA 079-2023