

doi: 10.12452/j.fxcxb.26032603

压水堆核电站二回路聚丙烯酸分散剂的测定方法

刘佳露^{1*}, 但体纯¹, 操容¹, 高路杨¹, 侯涛², 王骏³,
杨顺龙¹, 肖调兵¹

(1. 中核武汉核电运行技术股份有限公司, 湖北 武汉 430205; 2. 三门核电有限公司, 浙江 三门 317112;
3. 福建福清核电有限公司, 福建 福清 350300)

摘要: 采用离子色谱-体积排阻法, 开发了一种聚丙烯酸(PAA)含量的测定方法, 并讨论分析了压水堆核电站二回路水化学背景下PAA测试方法与阴离子测试方法的相互影响。结果表明: 在联氨、乙醇胺和氨水等常规二回路添加剂共存条件下, 所建方法可准确测定27.25~1 090 $\mu\text{g/L}$ 范围内的PAA溶液, 检出限为1.368 $\mu\text{g/L}$, 定量下限为4.561 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率满足分析要求; 其他共存物如 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等阴离子和甲酸、乙酸等小分子有机酸对PAA含量测定几乎无影响; PAA的存在也不影响上述5种阴离子测试结果的准确性。该PAA测试方法准确、实用性强, 是压水堆核电站二回路水化学系统中PAA含量测定的有效方法。

关键词: 聚丙烯酸分散剂; 测试方法; 体积排阻色谱; 压水堆核电站

中图分类号: O657.7; TM623 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)09-2066-05

Determination of Polyacrylic Acid Dispersant in Secondary Circuit Water of Pressurized Water Reactor Nuclear Power Plant

LIU Jia-lu^{1*}, DAN Ti-chun¹, CAO Rong¹, GAO Lu-yang¹, HOU Tao², WANG Jun³,
YANG Shun-long¹, XIAO Diao-bing¹

(1. China Nuclear Power Operation Technology Corporation, Ltd., Wuhan 430205, China; 2. Sanmen Nuclear Power Co., Ltd., Sanmen 317112, China; 3. Fujian Fuqing Nuclear Power Co., Ltd., Fuqing 350300, China)

Abstract: A size exclusion chromatography (SEC) analysis method was developed for determination of polyacrylic acid (PAA) concentrations in aqueous solutions containing ethanolamine (ETA) and hydrazine. Furthermore, we discussed the interaction between PAA and anions test method in the secondary water chemistry system of pressurized water reactor nuclear power plant. The results showed that under the coexistence of conventional additives such as hydrazine, ethanolamine and ammonia, the PAA concentration in the range of 27.25~1 090 $\mu\text{g/L}$ were accurately determined with limits of detection (LOD) of 1.368 $\mu\text{g/L}$ and limits of quantification (LOQ) of 4.561 $\mu\text{g/L}$, while spiked recoveries fully met analytical requirements. Other coexisting substances such as F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} and other anions and small organic acids such as formic acid and acetic acid had almost no effect on the determination of PAA content. The presence of PAA also did not affect the accuracy of test results of above five anions. The PAA test method in this paper was accurate and useful, and it was an effective method for determining PAA content in the secondary water chemistry system of pressurized water reactor nuclear power plant.

Key words: polyacrylic acid dispersant; test method; size exclusion chromatography; pressurized water reactor nuclear power plant

压水堆核电站(PWR)蒸气发生器(SG)上游腐蚀产物在SG二次侧的沉积会引发诸如液位波动不稳定、管材腐蚀失效、传热管换热效率损失、蒸汽压力下降等问题^[1-4]。近年来的研究显示, 分散剂积污控制技术可以有效解决SG二次侧污垢沉积的问题^[5-9]。国内外核电机组的分散剂(主要指聚丙烯酸, 简

收稿日期: 2026-03-26; 修回日期: 2026-04-29

基金项目: 中核集团集中研发项目(B190536); 湖北省青年科技人才晨光托举工程(K230512)

* 通讯作者: 刘佳露, 博士, 高级工程师, 研究方向: 电厂化学防腐技术, E-mail: liujialusmile@163.com

网络首发日期: 2026-05-25

称PAA)应用结果表明,在满功率运行期间PAA分散剂的在线持续添加可以明显提高铁氧化物(被输送到SG的主要腐蚀产物)的排污去除效率^[10-13],从而降低SG服役寿期内腐蚀产物在SG二次侧的积累速率。

PAA分散剂在核电机组功率运行期间被持续添加至SG主给水中,面临着严苛的SG二次侧高温、高压、高流速应用环境。因此,在PAA分散剂应用前需严格审查其对SG结构材料及内构件的相容性及对二回路水化学指标(如SG给水铁含量、SG排污水电导率和pH值等)的影响,以保证SG正常、安全地运行。在核电机组满功率运行期间,分散剂的在线添加量直接影响上述结果。此外,核电领域控制PAA分散剂在线持续添加的SG最终给水浓度极小(达到 $\mu\text{g/L}$ 级别),且需实时监测SG排污水中PAA的浓度值,以确保其控制在限值1 mg/L以下。目前,国内公开的PAA含量测定方法如比浊法^[14],其测量范围和最低检测浓度较高(分别为0~50 mg/L和0.5 mg/L),而且最低检测浓度的允许误差较大(为0.14 mg/L)。

基于此,本文开发了一种核电站用PAA分散剂的低浓度($\mu\text{g/L}$ 级别)定量检测方法,并分析其对二回路背景下常规阴离子(如 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等)测试系统的影响程度,以期为核电行业分散剂的应用提供基础理论指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

一水合肼(分析纯,85%)、氨水(分析纯,35%)、乙醇胺(分析纯,98%)、甲酸标准溶液(1 000 mg/kg)、乙酸标准溶液(1 000 mg/kg)、聚丙烯酸标准品(M_p 130 500)、超纯水($\geq 18 \text{ M}\Omega$)、 $\text{F}^-/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}/\text{SO}_4^{2-}$ 五元阴离子混合标准溶液(100 mg/kg)、碳酸氢钠(分析纯,99.5%)、无水碳酸钠(99.8%)、浓硫酸(98%)等。

万分之一天平、pH计、配有电导检测器和紫外检测器的离子色谱仪(瑞士万通9300)。

1.2 分析方法

$\text{F}^-/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}/\text{SO}_4^{2-}$ 等阴离子参考国家标准^[15]进行测试,借助带有电导检测器和离子交换色谱柱的离子色谱测试系统进行;分别采用硫酸和碳酸氢钠/碳酸钠溶液为再生液和淋洗液。运行参数如下:柱温 35°C ,淋洗液流速 0.7 mL/min ,进样量 $200 \mu\text{L}$ 。

PAA测试采用离子色谱-体积排阻法,借助带有紫外检测器和体积排阻色谱柱(Thermo Scientific™ Acclaim™ SEC-1000)的离子色谱测试系统进行;采用超纯水为淋洗液。运行参数如下:柱温 30°C ,淋洗液流速 1 mL/min ,进样量 $500 \mu\text{L}$,检测波长 200 nm 。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线绘制及方法建立

准确配制含有 $100 \mu\text{g/L}$ 联氨(肼)和 3 mg/L 乙醇胺的混合溶液,并用氨水调节pH值至10.0,以此模拟压水堆核电站二回路水化学溶液。用以上模拟溶液作为稀释液,准确配制终浓度分别为27.25、54.5、109、545、1 090 $\mu\text{g/L}$ 的一系列PAA标准溶液。将上述PAA标准溶液进样离子色谱测试系统,得到的图谱如图1A所示,以 $\sim 3.45 \text{ min}$ 处峰面积对质量浓度进行拟合得到标准曲线,如图1B所示。从图中可以看出,采用上述模拟溶液进样的空白测试样品不出峰,说明模拟溶液中联氨、乙醇胺和氨水不干扰PAA出峰;进样一系列PAA溶液,均在固定位置($\sim 3.45 \text{ min}$)处呈现单一特征峰,以峰面积对PAA质量浓度进行线性回归,结果表明PAA在 $27.25\sim 1\,090 \mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内

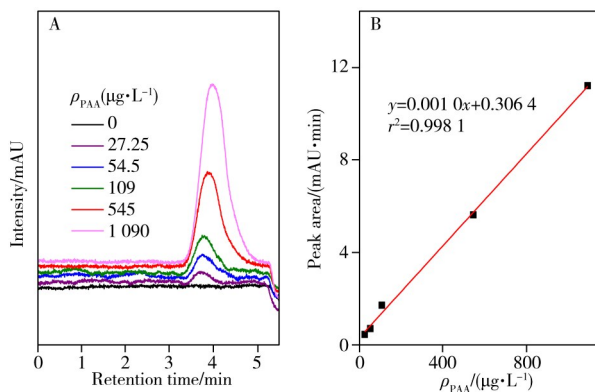


图1 PAA标准样品的出峰图谱(A)及标准曲线(B)
Fig. 1 Peak pattern(A) and standard curve(B) of PAA standard samples

呈现良好的线性关系, 相关系数(r^2)为 0.998 1。以信噪比(S/N)=3 对应的质量浓度为方法检出限(LOD), 以 $S/N=10$ 对应的质量浓度为定量下限(LOQ), 得到本方法的 LOD 为 1.368 $\mu\text{g/L}$, LOQ 为 4.561 $\mu\text{g/L}$ 。

用上述模拟溶液(组分为联氨、乙醇胺和氨水等溶剂)准确配制 50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的 PAA 溶液, 以其为待测样, 采用与上述 PAA 标准样品相同的色谱条件进样测试, 将出峰面积带入上述标准曲线计算, 得到待测样的 PAA 质量浓度。重复测试结果显示, 理论值 100 $\mu\text{g/L}$ 的 PAA 溶液, 重复测试 3 次所得测试值范围为 99.525~99.891 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 99.77 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差(RSD)为 0.21%; 理论值 50 $\mu\text{g/L}$ 的 PAA 溶液, 重复测试 7 次所得测试值范围为 48.316~50.933 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 49.66 $\mu\text{g/L}$, RSD 为 1.7%。采用该方法测试模拟 PWR 二回路水化学溶液条件下 PAA 溶液的含量, 其 RSD 极小, 说明该方法测定的精确度高。

2.2 方法验证

压水堆核电站二回路水化学溶液中, 除了常规添加剂如联氨、乙醇胺和氨水外, 也存在一些其他物质, 如常规阴离子(如 Cl^-)和小分子有机酸(如乙酸), 因此有必要考察常规阴离子及小分子有机酸的影响。将 20 $\mu\text{g/L}$ 的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 五元阴离子混合标准溶液、100 $\mu\text{g/L}$ 甲酸和乙酸混合标准溶液按照“2.1”所述测试方法进样色谱系统, 所得图谱如图 2 所示。100 $\mu\text{g/L}$ PAA 溶液在 ~3.4 min 位置正常出峰, 20 $\mu\text{g/L}$ 五元阴离子混合标准溶液、100 $\mu\text{g/L}$ 甲酸/乙酸混合标准溶液和空白超纯水均不出峰, 说明 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 5 种阴离子和甲酸、乙酸两种小分子有机酸对 PAA 物质的出峰无影响, 其存在不干扰 PAA 含量的测定。

为了进一步分析 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 5 种阴离子和甲酸、乙酸两种小分子有机酸对 PAA 测定的影响, 分别进行了 3 组 PAA 溶液的加标回收测试, 结果见表 1。第 1 组(1#)含有 20 $\mu\text{g/L}$ 五元阴离子和 100 $\mu\text{g/L}$ 甲酸/乙酸, 第 2 组(2#)不含上述阴离子和甲酸/乙酸, 第 3 组(3#)为 PAA 溶于某电站蒸气发生器二次侧排污水所得溶液。结果表明, 样品#1~#3 的 5 次重复测试平均值分别为 100.948、100.332、100.540 $\mu\text{g/L}$, 均接近理论值 100 $\mu\text{g/L}$, 3 组测试样品的加标回收率均较高, 分别为 101%、100%、101%。

2.3 干扰试验

在将 PAA 作为二回路系统中常规添加剂进行测试之前, 有必要考察 PAA 的存在对常规阴离子(如 Cl^- 、 SO_4^{2-})测试结果的干扰。

采用阴离子色谱测试系统分别进样超纯水、1 mg/L PAA 标准溶液、20 $\mu\text{g/L}$ 五元阴离子混合标准溶液、“1 mg/L PAA 和 20 $\mu\text{g/L}$ 五元阴离子”混合溶液; 其谱图见图 3。从图中可以看出, 单独进样阴离子混合标样, F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 5 种阴离子分别在 ~5.62、~8.27、~14.67、~20.57、~23.67 min 处呈现单一特征峰; PAA 溶液在阴离子测试系统中无特征峰; “1 mg/L PAA 和 20 $\mu\text{g/L}$ 五元阴离子”混合溶液仍表现出 5 种特征峰, 分别对应上述 5 种阴

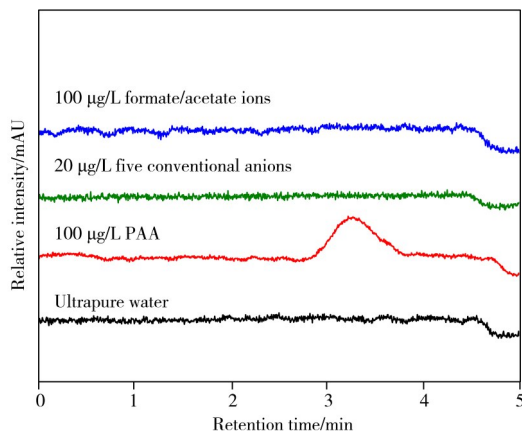


图 2 其他共存阴离子及小分子有机酸对 PAA 测试的影响
Fig. 2 Effect of other coexisting anions and small organic acids on PAA test method

表 1 PAA 测试方法的回收率及相对标准偏差

Table 1 Recoveries and RSDs of the PAA test method

Sample No.	Added/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Found/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery/%	RSD/%
#1	100	100.948	101	1.4
#2	100	100.332	100	0.74
#3	100	100.540	101	1.2

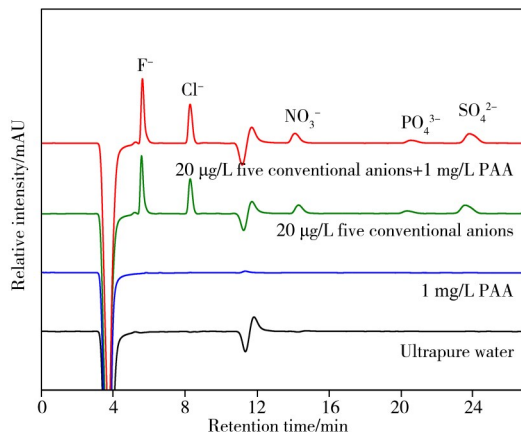


图 3 PAA 的存在对阴离子测试的影响
Fig. 3 Effect of coexisting PAA on anion test method

离子；这表明1 mg/L含量的PAA溶液不影响 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 5种阴离子含量的测定。

为了进一步分析PAA的存在对阴离子测试结果的影响，采用阴离子色谱测试系统进行了4组样品（#1~#4）的加标回收测试，4组样品分别为“1 mg/L PAA和20 $\mu g/L$ 五元阴离子”混合溶液、20 $\mu g/L$ 五元阴离子溶液、“1 mg/L PAA和50 $\mu g/L$ 五元阴离子”混合溶液、50 $\mu g/L$ 五元阴离子溶液。4组样品的3次重复测试结果见表2，结果表明：对于20或50 $\mu g/L$ 五元阴离子溶液样品，3次测试的平均值均接近理论值，加标回收率为95.9%~104%；1 mg/L PAA的存在对阴离子测定结果几乎无影响。

表2 阴离子测试样品的回收率及相对标准偏差

Table 2 Recoveries and RSDs of the anion sample test

Sample No.	Anion	Added/ $(\mu g \cdot L^{-1})$	Found/ $(\mu g \cdot L^{-1})$	Recovery/%	RSD/%
#1	F^-	20	20.092	100	0.71
	Cl^-	20	19.799	99.0	1.8
	NO_3^-	20	19.853	99.3	3.3
	PO_4^{3-}	20	20.061	100	2.7
	SO_4^{2-}	20	20.573	103	0.19
#2	F^-	20	19.971	99.9	1.0
	Cl^-	20	19.177	95.9	1.8
	NO_3^-	20	20.057	100	4.5
	PO_4^{3-}	20	20.287	101	4.5
	SO_4^{2-}	20	19.890	99.5	1.3
#3	F^-	50	50.119	100	0.085
	Cl^-	50	49.838	99.7	0.53
	NO_3^-	50	49.791	99.6	1.5
	PO_4^{3-}	50	51.088	102	3.1
	SO_4^{2-}	50	50.658	101	0.54
#4	F^-	50	50.367	101	0.18
	Cl^-	50	49.597	99.2	0.47
	NO_3^-	50	50.213	100	1.4
	PO_4^{3-}	50	52.101	104	2.7
	SO_4^{2-}	50	51.463	103	0.54

3 结 论

本文建立了一种有效、可行的压水堆核电站二回路水化学背景条件下低浓度范围内聚丙烯酸的离子色谱体积排阻测定方法。在常规二回路添加剂（如联氨、乙醇胺、氨水等）以及共存物（如 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等阴离子和甲酸、乙酸等小分子有机酸）的条件下，此方法可准确测定27.25~1 090 $\mu g/L$ 范围内的PAA溶液。PAA的存在不影响 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等阴离子测试结果的准确性。

参考文献：

- [1] Xia X J, Wen J H, Ma W G, Xie Y Y, Hu Z H. *Nucl. Power Eng.* (夏小娇, 温菊花, 马韦刚, 谢银燕, 胡志辉. 核动力工程), **2013**, 34(3): 156-158.
- [2] Liu Y B, Cheng T, Cheng H, He X M. *Clean. World* (刘一博, 程檀, 程辉, 贺小明. 清洗世界), **2017**, 33(12): 10-12.
- [3] Mei J N, Han Y L, Chu P P, Xue F, Peng Q J. *Corros. Sci. Prot. Technol.* (梅金娜, 韩姚磊, 储平平, 薛飞, 彭静家. 腐蚀科学与防护技术), **2018**, 30(4): 435-440.
- [4] Dai B, Liao C B, Gui C, Liu Y L, Wang X Y. *Clean. World* (戴兵, 廖昌斌, 桂春, 刘于珑, 王先元. 清洗世界), **2005**, 21(11): 15-18.
- [5] Liu J L, Hou T, Dan T C, Yang S L, Chen Y Q, Gui C. *Corros. Prot.* (刘佳露, 侯涛, 但体纯, 杨顺龙, 陈银强, 桂春. 腐蚀与防护), **2022**, 43(10): 117-120.
- [6] Cao L Y, Wang H, Xin C S. *Corros. Prot.* (曹林园, 王辉, 辛长胜. 腐蚀与防护), **2016**, 37(7): 554-557, 601.
- [7] Shi M C, Lin M G, Liu Z K, Chi L S. *Nucl. Sci. Eng.* (施墨操, 林明贵, 刘志坤, 池利生. 核科学与工程), **2022**, 42(2): 280-287.
- [8] Han W T, Liang Y C, Liu H, Li F P, Liu H, Li J L. *Clean. World* (韩文涛, 梁义才, 刘衡, 李付平, 刘辉, 李静林. 清洗世界), **2020**, 36(9): 99-100.
- [9] Yang S L, Dan T C, Liu J L, Hou T, Chen Y Q, Chi L S. *Corros. Prot.* (杨顺龙, 但体纯, 刘佳露, 侯涛, 陈银强, 池利生. 腐蚀与防护), **2025**, 46(9): 88-93.

- [10] Liu J L, Wang J, Dan T C, Yang S L, Lai H Y, Deng Q Q, Wu S A, Cao R, Xiao D B, Chen Y Q, Gui C. *Corros. Prot.* (刘佳露, 王骏, 但体纯, 杨顺龙, 赖宏宇, 邓清泉, 吴申奥, 操容, 肖调兵, 陈银强, 桂春. 腐蚀与防护), **2024**, 45(9): 80–84.
- [11] Huang C, Cao R, Wang J, Dan T C, Yang S L, Liu J L, Wu S A, Li X D, Chen Y Q. *Corros. Prot.* (黄成, 操容, 王骏, 但体纯, 杨顺龙, 刘佳露, 吴申奥, 李序东, 陈银强. 腐蚀与防护), **2025**, 46(1): 41–45.
- [12] Dispersants for Tube Fouling Control, Volume 3: Qualification for a Long-term Trial in a Replacement Steam Generator Tubed with Alloy 690 TT, EPRI, Palo Alto, CA: 2002. 1002774.
- [13] Dispersants for Tube Fouling Control, Volume 2: Short-Term Trial at ANO-2, EPRI, Palo Alto, CA and Entergy Operations, Russellville, AR: 2001. 1003144.
- [14] GB/T 14421–1993. Analysis of Water Used in Boiler and Cooling System–Determination of Polyacrylic Acid–Turbidimetric Method. National Standards of the People’s Republic of China(锅炉用水和冷却水分析方法–聚丙烯酸的测定–比浊法. 中华人民共和国国家标准).
- [15] GB/T 11446.7–2013. Test Method for Trace Anion in Electronic Grade Water by Ion Chromatography. National Standards of the People’s Republic of China(电子级水中痕量阴离子的离子色谱测试方法. 中华人民共和国国家标准).

(责任编辑: 盛文彦)

(上接第 2065 页)

- [15] Tan J L. *Influences of Oxygenates Contained in F–T Oil on Oligomerization of α -Olefins and the Adsorption Removal*. Shanghai: East China University of Science and Technology(谭家伦. 费托合成油中含氧化合物对 α -烯烃聚合反应的影响及其吸附脱除研究. 上海: 华东理工大学), **2023**.
- [16] Tian K G. *Dissertation Preparation and Performance Evaluation of High Temperature Fischer–Tropsch Synthetic Oil Deoxidation Catalyst*. Beijing: China University of Petroleum, Beijing(田凯歌. 高温费托合成油脱氧催化剂的制备与性能评价. 北京: 中国石油大学(北京)), **2023**.
- [17] Hertkorn N, Benner R, Frommberger M, Schmitt–Kopplin P, Witt M, Kaiser K, Kettrup A, Hedges J I. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2006**, 70(12): 2990–3010.
- [18] Kim S, Simpson A J, Kujawinski E B, Freitas M A, Hatcher P G. *Org. Geochem.*, **2003**, 34(9): 1325–1335.
- [19] Zhan Z P, Li H, Li J G, Chen D W. *J. Instrum. Anal.* (詹志鹏, 李红, 李敬光, 陈达炜. 分析测试学报), **2026**, 45(1): 105–112.
- [20] Shi Q, Zhang Y, Chung K H, Zhao S, Xu C. *Energy & Fuels*, **2021**, 35(22): 18019–18055.
- [21] Barrow M P, Headley J V, Peru K M, Derrick P J. *Energy & Fuels*, **2009**, 23(5): 2592–2599.
- [22] Qian K, Robbins W K, Hughey C A, Cooper H J, Rodgers R P, Marshall A G. *Energy & Fuels*, **2001**, 15(6): 1505–1511.
- [23] Jin C, Viidanoja J, Li M, Zhang Y, Ikonen E, Root A, Romanczyk M, Manheim J, Dziekonski E, Kenttämä H I. *Anal. Chem.*, **2016**, 88(21): 10592–10598.
- [24] Tose L V, Silva S R C, Barros E V, Souza L M, Pinto F E, Palomino D K, Freitas J C C, Thompson C J, Vaz B G, Lacerda V, Romão W. *J. Brazilian Chem. Soc.*, **2019**, 30: 997–1009.
- [25] Krueve A, Kaupmees K, Liigand J, Oss M, Leito I. *J. Mass Spectrom.*, **2013**, 48(6): 695–702.
- [26] Tkachenko N V, Sun Z M, Boldyrev A I. *ChemPhysChem*, **2019**, 20(16): 2060–2062.

(责任编辑: 丁 岩)