

某电厂国产阴离子色谱低浓度测量准确性改善研究

刘子涛, 余豪奇

中广核苍南核电有限公司, 浙江 温州

收稿日期: 2026年7月3日; 录用日期: 2026年7月25日; 发布日期: 2026年8月4日

摘 要

离子色谱作为核电水质分析中最常用的仪器之一, 可以准确、灵敏的测定水中阴、阳离子。某电厂采用某国产离子色谱, 但在核电应用场景下存在标准曲线负截距过大, 导致低浓度样品测量偏差较大, 曲线引入的相对不确定度较大, 准确性较差。本研究通过采用低浓度范围标准曲线及对低浓度电导响应值校正后的校正曲线重新对样品进行测量, 结果表明采用低浓度范围标准曲线、校正曲线测量偏差较小, 引入的相对不确定较小, 准确性较修改前有明显改善。

关键词

国产离子色谱, 负截距, 不确定度

Improvement of the Accuracy of Low Concentration Measurement by Domestic Anion Chromatography in a Power Plant

Zitao Liu, Haoqi Yu

CGN Cangnan Nuclear Power Co., Ltd., Wenzhou Zhejiang

Received: July 3, 2026; accepted: July 25, 2026; published: August 4, 2026

Abstract

Ion chromatography, as one of the most commonly used instruments in nuclear power water quality analysis, can accurately and sensitively determine anions and cations in water. A power plant uses a domestically produced ion chromatography, but the negative intercept of the standard curve is

too large in nuclear power application scenarios, which leads to a large measurement bias for low concentration samples, a large relative uncertainty introduced by the curve, and poor accuracy. In this study, the samples were re-measured by using a low concentration range standard curve and a calibration curve corrected for the low concentration conductivity response value, and the results showed that the measurement deviation using the low concentration range standard curve and the calibration curve was smaller, the relative uncertainty introduced was smaller, and the accuracy was significantly improved compared with that before modification.

Keywords

Domestic Ion Chromatography, Negative Intercept, Uncertainty

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

核能作为我国能源结构的重要组成部分,以其持久、经济、安全和清洁等优势被人们认为是当前最具开发价值和发展潜力的能源,其持续发展不仅能保证国民经济的平稳发展,对国家安全还具有重要的战略意义[1]-[4]。核电技术的自主知识产权是国家核电产业自主创新的重要标志,也是提升国际竞争力的关键因素,“华龙一号”作为我国自主研发的三代核电技术,国产化率达到了 88%至 90%,关键设备如反应堆压力容器、蒸汽发生器、泵等均实现了国产化,化学分析仪器作为核电站水质运行不可或缺的一部分,其国产化有助于降低进口依赖,提高设备的可靠性和安全性[5]-[7]。

氟、氯离子在高温环境下与氧共同作用易对一、二回路管道设备金属材料产生局部腐蚀,包括点蚀、应力腐蚀破裂,而国产三代核电“华龙一号”一回路主要结构材料中奥氏体不锈钢受其腐蚀影响更加严重[8]-[10]。电厂中监督硫酸盐的含量可以反映其他硫化物含量,硫酸根离子的存在可以成为无法直接分析的其他硫化物污染的示踪剂。而硫酸根离子和硫化物可促进各种腐蚀,如不锈钢的应力腐蚀,硫化物存在于较低氧化状态(即还原)环境中,硫化物就会表现出特种异性行为,产生更有害的影响,还原性硫化物干扰镍金属表面钝化膜的形成,并促使这些膜击穿[11][12];它还会引起高镍合金(如 600 合金)、奥氏体不锈钢的晶间腐蚀、应力腐蚀破裂、和点蚀。离子色谱在阴离子分析中表现出快速、高灵敏度、选择性强、操作简便以及多组分同时测定等显著优势,被广泛应用于电厂阴阳离子分析[13]。

色谱分析中,标准曲线是通过测量一系列已知浓度的标准溶液的响应值来绘制的,标准曲线可用数学表达式 $y = kx + b$ 表示,其中截距 b 实际上是反映峰面积或峰高不为零时的最小浓度值,这是因为在实际的实验操作中,即使在未添加任何样品的情况下,仪器也会检测到一定的响应值,这是由于仪器本身的误差或噪声引起的,因此,在标准曲线中引入截距可以更准确地表达实验结果。某电厂国产离子色谱分析待测水样时,采用国产离子色谱进行标准工作曲线的建立时,长期验证发现曲线在纵坐标上的负截距较大,调研其他电厂同品牌色谱,发现存在相同问题,标准曲线负截距过大将严重影响低浓度样品的结果。对于线性截距的控制方式,通常涉及到实验设计和仪器的校准和维护,以减小仪器误差对截距的影响,本文通过降低标准工作曲线范围和对低浓度电导响应值进行校正两种方法,有效降低标准工作曲线测量样品引入的相对不确定度,提高低浓度测量的可靠性与准确性,为后续国产离子色谱电厂分析领域中,提供方法与思路。

2. 试验部分

2.1. 试剂与主要仪器、设备

五元阴离子标准工作曲线母液(国家有色金属及电子材料分析测试中心, 各离子浓度分别为: $C(F^-) = 20 \mu\text{g/mL}$; $C(Cl^-) = 30 \mu\text{g/mL}$, F^- 、 Cl^- 相对扩展不确定 $U = 2 \mu\text{g/mL}$ ($k = 2$); $C(NO_3^-) = 100 \mu\text{g/mL}$; $C(SO_4^{2-}) = 150 \mu\text{g/mL}$; $C(PO_4^{3-}) = 150 \mu\text{g/mL}$, $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 相对扩展不确定 $U = 1.4 \mu\text{g/mL}$ ($k = 2$)), 五元阴离子标准质控母液(国家有色金属及电子材料分析测试中心)采用相同浓度, 不同批次。

某国产单通道离子色谱、分析天平(天津市德安特传感技术有限公司)、高纯水仪、1 mL 移液枪、5 mL 移液枪, 所有计量器具均通过温州市计量院检定合格。

2.2. 试验方法

参照《测量不确定度评定与表示》标准进行不确定度计算。外标定量分析法适用于分析操作步骤较少的待测样品, 结合分析样品的情况, 本试验采用外标定量分析法, 并采用指数稀释法配置五元阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-})标准工作曲线, 设置浓度 $C(Cl^-) = 1$ 、2、5、10 $\mu\text{g/kg}$ 及小范围浓度曲线 $C(Cl^-) = 1$ 、2、4、5 $\mu\text{g/kg}$ 进行试验对比, 依次从低浓度到高浓度吸取相同的进样量以减少曲线中样品转移带来的偏差。同时为验证分析方法的准确性, 在分析待测样品的同时, 采用相同厂家不同批次的母液配置质量控制标准品(以下简称质控溶液), 质控浓度($C(Cl^-) = 3 \mu\text{g/kg}$)设置在工作曲线范围内, 且要求质控溶液测量浓度值与理论配置浓度相对误差控制在 10% 以内以确保样品分析的准确性。

2.3. 标准使用溶液的配制方法较其它电厂的改善

将母液准确稀释到目标浓度是确保化学分析准确的关键前提, 为减小溶液稀释过程中引入的误差, 限制单次稀释溶液的最大倍数不超过 100 倍, 考虑不同母液密度的影响, 在配置五元阴离子中间溶液时($C(Cl^-) = 300 \text{ mg/kg}$), 准确移取 1 mL 五元阴离子标准工作曲线母液, 至分析天平中加高纯水(18.2 M Ω)稀释到 100 g。

大多数化学标准药品的浓度单位为 $\mu\text{g/mL}$, 而电厂化学分析常用浓度单位为 mg/kg 、 $\mu\text{g/kg}$ 。调研其他电厂同行发现, 大多数电厂采取重量稀释法, 称量一定质量的母液稀释到目标倍数的质量, 而大多数标准母液浓度单位一般为 $\mu\text{g/mL}$, 重量稀释法忽略了相同温度下, 母液密度与纯水密度不同带来的体积影响, 因此采用重量稀释法时, 应当考虑母液浓度单位与稀释溶液浓度单位是否一致。

2.4. 标准曲线不确定度数学模型

标准曲线拟合线性方程为 $A = B_1C + B_0$, 式中 A 为积分峰面积($(\mu\text{s/cm}) \cdot \text{min}$), C 为离子浓度($\mu\text{g/kg}$), B_1 为标准曲线斜率, B_0 为标准曲线截距:

$$B_1 = \frac{\sum_{j=1}^n [(x_j - \bar{x})(A_j - \bar{y})]}{\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2} \quad (1)$$

等式(1)中 x_j 代表标准曲线设定理论浓度值($\mu\text{g/kg}$), $\bar{x}$ 代表标准曲线理论平均值浓度值($\mu\text{g/kg}$), $\bar{y}$ 代表实测峰面积平均值($(\mu\text{s/cm}) \cdot \text{min}$), A_j 代表实测峰面积($(\mu\text{s/cm}) \cdot \text{min}$)。

标准曲线峰面积残差的标准偏差计算公式如下所示:

$$S_{\text{拟合}} = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1c_j)]^2} \quad (2)$$

等式(2)中 A_j ——第 j 个标准点对应离子的峰面积, c_j ——第 j 个标准点对应离子浓度, n ——测量次数($n = 4 \times 2 = 8$)。

最小二乘法拟合标准曲线引入的不确定度 $\mu_{\text{拟合}}$ 计算公式为:

$$\mu_{\text{拟合}} = \frac{S_{\text{拟合}}}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{c}_{\text{样}} - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^n (c_j - \bar{x})^2}} \quad (3)$$

等式(3)中 $S_{\text{拟合}}$ 代表标准曲线残余标准偏差, P 代表样品测定的重复次数($P = 10$), n 代表标准曲线点数(标准曲线 4 个浓度, 每个浓度测量 2 次, $n = 2 \times 4 = 8$), $\bar{c}_{\text{样}}$ 代表待测样品浓度平均值, 各离子标准曲线拟合引入的不确定度 $\mu_{\text{拟合}}$ 代入下式(4)中得标准曲线拟合引入的相对标准不确定度:

$$\mu_{\text{relA2}} = \frac{\mu_{\text{拟合}}}{c_{\text{样}}} \quad (4)$$

3. 问题与结果讨论

3.1. 工作曲线负载距及原因阐述

对于离子色谱的定量分析, 检测器的响应必须和分析物的量成比例关系, 以响应值 y 和分析物的浓度 x 作图, 最简单、可靠的关系式是一元一次线性方程 $y = kx + b$, 其中斜率 k 为常数, 表示单位浓度下的响应值变化。国内某电厂国产离子单通道阴离子色谱标准工作曲线如下图所示:

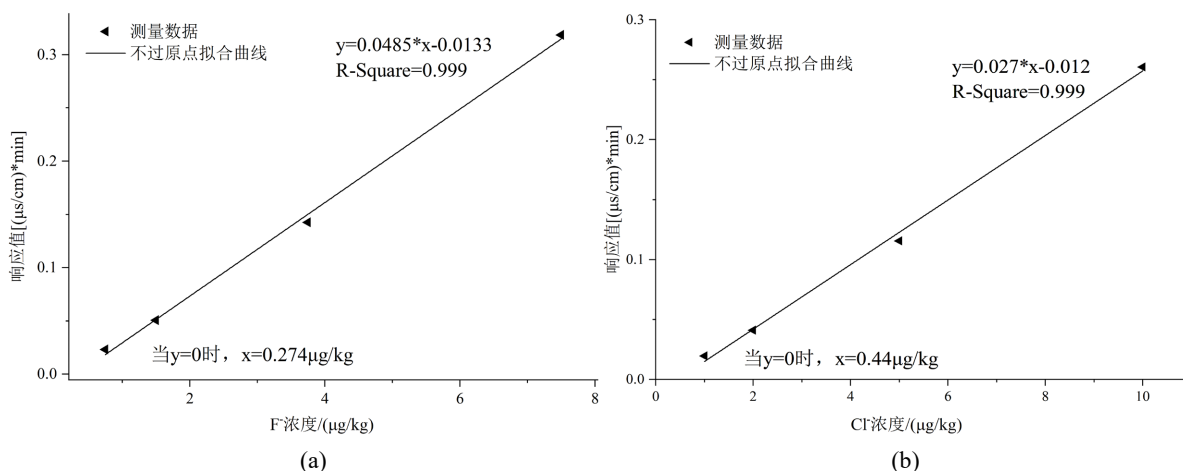


Figure 1. Non-compulsory origin-passing standard working curves for F^- and Cl^- ions

图 1. 非强制过原点 F^- 、 Cl^- 离子标准工作曲线

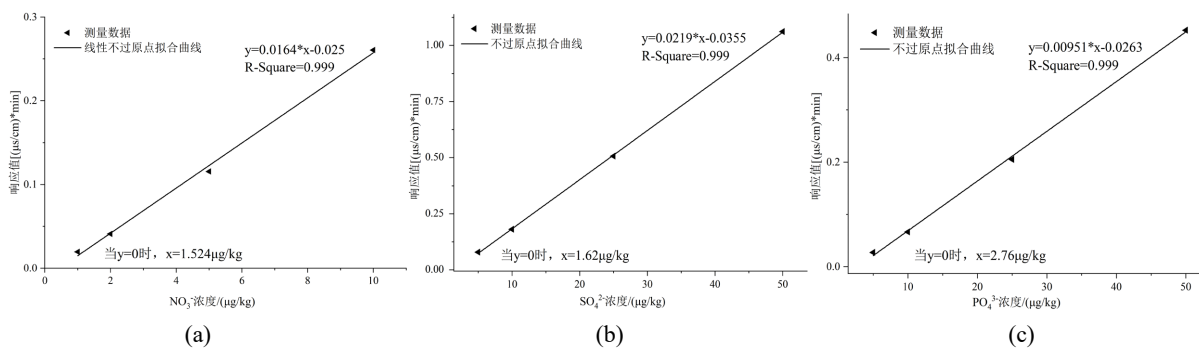


Figure 2. Non-compulsory origin-passing standard working curves for NO_3^- , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} ions

图 2. 非强制过原点 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 离子工作曲线

对于 F、Cl 等阴离子的工作曲线线性拟合, 如果采取工作曲线强制过坐标原点的拟合方式, 虽然 y 轴截距为零满足 y 轴截距小于 < 信号/噪声比, 但曲线线性较差, 不满足回归统计要求的(R-Square < 0.995), 考虑仪器本身误差和噪声及待测溶液的本底背景值, 在标准曲线中引入截距可以更准确地表达实验结果。

采用非强制过原点的拟合方式建立 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 PO₄³⁻ 阴离子工作曲线, 如上图 1、图 2 示, F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 PO₄³⁻ 工作曲线均在 y 轴上存在不同大小的负截距, 这表示在该条工作曲线下, 当响应值为 0 时, 其对应浓度值依次为 0.27、0.45、1.52、1.62、2.76 μg/kg, 对比相近浓度下进口戴安 IC5000 离子色谱标准工作曲线, 如下表 1 所示:

Table 1. Comparison of standard calibration curves for imported and domestic ion chromatography

表 1. 进口、国产离子色谱标准工作曲线对比

仪器型号	离子种类	工作曲线浓度(μg/kg)	线性方程	线性相关性	灵敏度	X 轴截距
国产 IC	F ⁻	0.667, 1.333, 3.333, 6.667	Y = 0.0485*X - 0.0133	0.999	0.0485	0.274
	Cl ⁻	1, 2, 5, 10	Y = 0.0269*X - 0.0121	0.999	0.0269	0.450
	NO ₃ ⁻	3.333, 6.667, 16.667, 33.333	Y = 0.0164*X - 0.0250	0.999	0.0164	1.524
	SO ₄ ²⁻	5, 10, 25, 50	Y = 0.0219*X - 0.0355	0.999	0.0219	1.621
	PO ₄ ³⁻	5, 10, 25, 50	Y = 0.0095*X - 0.0263	0.999	0.0095	2.768
戴安 IC5000	F ⁻	0.67, 1.34, 2.68, 3.36, 4.05	Y = 0.0535*X	0.999	0.0535	0
	Cl ⁻	1.02, 2.04, 4.07, 5.11, 6.15	Y = 0.0338*X	0.999	0.0338	0
	NO ₃ ⁻	3.41, 6.84, 13.65, 17.15, 20.63	Y = 0.0183*X	1	0.0183	0
	SO ₄ ²⁻	5.05, 10.13, 20.21, 25.4, 30.55	Y = 0.0251*X	1	0.0251	0
	PO ₄ ³⁻	5.08, 10.2, 20.35, 25.56, 30.75	Y = 0.0096*X	0.999	0.0096	0

如上表 1 所示, 在两种离子色谱仪器下的标准工作曲线浓度设置相差较小时, 可以发现戴安 IC5000 标准工作曲线强制过原点时, 其线性相关系数均满足要求(R-Square>0.995), 而国产离子色谱强制过原点时, 其线性相关系数并不能满足质量控制要求(R-Square > 0.995), 而非强制过原点时, F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 PO₄³⁻ 工作曲线中积分面积为 0 时, 其对应浓度值依次为 0.27、0.45、1.52、1.62、2.76 μg/kg, 这远远超出了仪器的定量限, 同时当分析样品中, 待测离子的峰积分面积即使很小时, 其浓度值也大于工作曲线与 x 轴的截距, 因此将造成低浓度样品测量准确性较差。

Table 2. Comparison of sensitivity between imported and domestic ion chromatography standard curves

表 2. 进口、国产离子色谱标准工作曲线灵敏度对比

离子种类		国产色谱 IC(C(Cl ⁻) = 1,2,5,10)	国产色谱 IC(C(Cl ⁻) = 0.5,1,2,3)	IC5000(C(Cl ⁻) = 1.0,2.0,4.1,5.1,6.2)
曲线 灵敏度	F ⁻	0.0485	0.0420	0.0535
	Cl ⁻	0.0269	0.0226	0.0338
	NO ₃ ⁻	0.0164	0.0142	0.0183
	SO ₄ ²⁻	0.0219	0.0207	0.0251
	PO ₄ ³⁻	0.0095	0.0086	0.0096

通常标准曲线灵敏度与标准曲线浓度范围正相关, 而如上表 2 所示。国产 IC 下, 标准曲线灵敏度随着曲线浓度范围的降低而减小, 但是相较于进口戴安 IC5000 而言, 工作曲线浓度范围相近时, 国产 IC

灵敏度显著低于 IC5000。这表明进口戴安 IC5000 较国产仪器在低浓度下, 仪器的灵敏度更好。如果不同浓度下所对应的积分峰面积之间比例一致, 相较戴安 IC5000 型而言, 标准曲线斜率应整体下降, 而不会造成负载据过大问题。因此, 国产 IC 在低浓度范围时, 浓度与峰面积并不严格成线性, 标准曲线浓度范围越大, 负载据问题越显著, 标准曲线浓度范围越小, 负载据应当越小。同时, 还可以通过提高国产 IC 在低浓度下的响应值, 提高仪器灵敏度, 以消除负载据带来的影响。

3.2. 结果与讨论

3.2.1. 标准曲线低范围下对曲线截距的影响

标准工作曲线负载据过大, 如表 2 中所示, 除盐水样品氯离子、硫酸根离子浓度计算结果受标准工作曲线截距影响过大。软件拟合会在数学上寻求最佳线性, 并不会考虑线性拟合结果的合理性, 当氯离子标准工作曲线浓度值设置为 1、2、5、10 $\mu\text{g/kg}$ 时, 工作曲线在最大浓度点“10 $\mu\text{g/kg}$ ”的上下偏移对整个曲线的截距影响远远大于“1、2、5 $\mu\text{g/kg}$ ”, 在不改变仪器性能和软件拟合方法前提下, 可以通过线性稀释法缩小工作曲线的浓度测量范围, 将标准工作曲线氯离子浓度设置为“0.5、1、2、3 $\mu\text{g/kg}$ ”以减少工作曲线截距对样品低浓度下测量的影响。其结果如下表 3 所示:

Table 3. Standard curve at low concentrations

表 3. 低浓度下标准曲线

仪器型号	离子种类	工作曲线浓度($\mu\text{g/kg}$)	线性方程	线性相关性	灵敏度	X 轴截距
国产 IC	F^-	0.333, 0.666, 1.333, 2	$Y = 0.0420 * X - 0.0042$	0.999	0.0420	0.100
	Cl^-	0.5, 1, 2, 3	$Y = 0.0226 * X - 0.0010$	0.998	0.0226	0.045
	NO_3^-	1.666, 3.333, 6.666, 10	$Y = 0.0142 * X - 0.0070$	0.999	0.0142	0.493
	SO_4^{2-}	2.5, 5, 10, 15	$Y = 0.0207 * X - 0.0150$	0.999	0.0207	0.725
	PO_4^{3-}	2.5, 5, 10, 15	$Y = 0.0086 * X - 0.0102$	0.998	0.0086	1.188

如上表 3 所示, 标准工作浓度点如上表所示时, 其 X 轴截距依次为 0.1、0.045、0.493、0.725、1.188, 较浓度范围修改前时 X 轴截距 0.274、0.450、1.524、1.621、2.768 同比下降 63%、90%、67%、55%和 57%。可以发现在不改变仪器性能及软件线性拟合方法的前提下, 通过适当的降低、缩小工作曲线的测量范围可以有效的减小工作曲线截距。

3.2.2. 低浓度下仪器灵敏度提升对负载据的影响

在不改变标准工作曲线范围的前提下, 通过提升低浓度下仪器的灵敏度, 可有效减小曲线负载据, 结果如下表 4 所示:

Table 4. Comparison of standard curves before and after modification at the same concentration

表 4. 标准曲线浓度相同时, 修改前后标准曲线对比

仪器型号	离子种类	工作曲线浓度($\mu\text{g/kg}$)	线性方程	线性相关性	灵敏度	X 轴截距
修改前	F^-	0.667, 1.333, 3.333, 6.667	$Y = 0.0485 * X - 0.0133$	0.999	0.0485	0.274
	Cl^-	1, 2, 5, 10	$Y = 0.0269 * X - 0.0121$	0.999	0.0269	0.450
	NO_3^-	3.333, 6.667, 16.667, 33.333	$Y = 0.0164 * X - 0.0250$	0.999	0.0164	1.524
	SO_4^{2-}	5, 10, 25, 50	$Y = 0.0219 * X - 0.0355$	0.999	0.0219	1.621
	PO_4^{3-}	5, 10, 25, 50	$Y = 0.0095 * X - 0.0263$	0.999	0.0095	2.768

续表

	F ⁻	0.667, 1.333, 3.333, 6.667	Y = 0.0676*X - 0.0060	0.999	0.0676	0.089
	Cl ⁻	1, 2, 5, 10	Y = 0.0364*X+0.0016	0.999	0.0364	0
校正曲线	NO ₃ ⁻	3.333, 6.667, 16.667, 33.333	Y = 0.0203*X+0.0014	0.999	0.0203	0
	SO ₄ ²⁻	5, 10, 25, 50	Y = 0.0242*X+0.0098	0.999	0.0242	0
	PO ₄ ³⁻	5, 10, 25, 50	Y = 0.0121*X - 0.0040	0.999	0.0121	0.331

如上表所示, 通过提高低浓度下的仪器响应值以增加标准曲线的灵敏度效果显著。相同曲线浓度范围内, 曲线灵敏度由原来的 0.0485、0.0269、0.0164、0.0219 及 0.0095 (分别对应 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 PO₄³⁻) 显著增加至 0.0676、0.0364、0.0203、0.0203、0.0242 及 0.0121 (分别对应 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 PO₄³⁻), 每种离子标准曲线灵敏度均增加, 导致 F 离子 x 轴截距由原来的 0.274 显著减小至 0.089, 同比降低 67.5%, PO₄³⁻ 离子 x 轴截距由原来的 2.768 显著减小至 0.331, 同比降低 88%。考虑到溶液中存在痕量本底, 使得标准曲线截距由 y 轴负截距转变为正截距, 依次为 0.0016、0.0014 及 0.0098。

3.2.3. 修改前、低浓度曲线及校正曲线拟合引入的不确定分析

将修改前、低浓度范围曲线及校正曲线带入到不确定度数学模型中, 结果如下表所示;

Table 5. Analysis of fluoride ion uncertainty before modification, at low concentration, and using the calibration curve
表 5. 修改前、低浓度及校正曲线下氟离子不确定度分析

离子浓度 $x_j(\mu\text{g/kg})$	实测峰面积 $A_j (\mu\text{S/cm}\cdot\text{min})$			拟合峰面积($\mu\text{S/cm}\cdot\text{min})$
	1	2	平均值	
0.667	0.02318	0.02294	0.02306	0.01906
1.333	0.05066	0.05065	0.05065	0.05136
3.333	0.14241	0.14214	0.14227	0.14836
6.667	0.3126	0.31304	0.31282	0.31005
修改前标准曲线	理论浓度平均值 3			实测峰面积平均值 0.1322
$B_1(F^-) = \frac{\sum_{j=1}^n [(x_j - \bar{x})(A_j - \bar{y})]}{\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2} = 0.0485$				
$B_0(F^-) = -0.013287$				$U_{\text{相对}} = 0.0173$
0.333	0.01052	0.1066	0.010586	0.009792
0.666	0.02319	0.02326	0.023224	0.023792
1.333	0.05103	0.05112	0.051073	0.051836
2	0.08029	0.08063	0.080461	0.079879
低浓度标准曲线	理论浓度平均值 1.083			实测峰面积平均值 1.01236
$B_1(F^-) = \frac{\sum_{j=1}^n [(x_j - \bar{x})(A_j - \bar{y})]}{\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2} = 0.0420$				
$B_0(F^-) = -0.0042$				$U_{\text{相对}} = 0.0063$

续表

	0.667	0.037139	0.037292	0.037215	0.039052
	1.333	0.084475	0.084604	0.084539	0.084082
	3.333	0.222285	0.221832	0.222058	0.21931
	6.667	0.443347	0.443789	0.443568	0.444736
校正曲线	理论浓度平均值 3			实测峰面积平均值 0.19684	
$B_1(F^-)=\frac{\sum_{i=1}^n\left[\left(x_j-\bar{x}\right)\left(A_j-\bar{y}\right)\right]}{\sum_{i=1}^n\left(x_j-\bar{x}\right)^2}=0.0676$					
$B_0(F^-)=-0.006$				$U_{\text{相对}}=0.0058$	

如上表所示, 修改前、低浓度及校正 F^- 离子标准拟合曲线引入的相对不确定度依次为 0.0173、0.0063 和 0.0058, 相对不确定度越小, 准确性越高。

Table 6. Analysis of chloride ion uncertainty before modification, at low concentration, and using the calibration curve
表 6. 修改前、低浓度及校正曲线下氯离子不确定度分析

离子浓度 $x_j(\mu\text{g/kg})$		实测峰面积 $A_j(\mu\text{S/cm}\cdot\text{min})$			拟合峰面积 ($\mu\text{S/cm}\cdot\text{min}$)
		1	2	平均值	
修改前标准曲线	1	0.019717	0.019356	0.0195365	0.0148
	2	0.040863	0.0411	0.0409815	0.0417
	5	0.11532	0.115649	0.1154845	0.1224
	10	0.259901	0.261285	0.260593	0.2569
	理论浓度平均值 4.5			实测峰面积平均值 0.109149	
$B_1(\text{Cl}^-) = 0.0269$					
$B_0(\text{Cl}^-) = -0.0121$					
$U_{\text{相对}} = 0.0256$					
低浓度标准曲线	0.5	0.013105	0.01413	0.013617	0.0103
	1	0.022479	0.022434	0.022456	0.0216
	2	0.045361	0.045978	0.045669	0.0442
	3	0.06925	0.070024	0.069637	0.0668
	理论浓度平均值 1.625			实测峰面积平均值 0.037845	
$B_1(\text{Cl}^-) = 0.0226$					
$B_0(\text{Cl}^-) = -0.001$					
$U_{\text{相对}} = 0.0111$					
校正曲线	1	0.036671	0.03671	0.036690	0.038007
	2	0.075893	0.075907	0.0759	0.07437
	5	0.183485	0.183477	0.183481	0.183459
	10	0.365382	0.365075	0.365228	0.365274
	理论浓度平均值 4.5			实测峰面积平均值 0.1653	
$B_1(\text{Cl}^-) = 0.03637$					
$B_0(\text{Cl}^-) = 0.001644$					
$U_{\text{相对}} = 0.0041$					

如上表 6 所示, 修改前、低浓度及校正 Cl^- 离子标准拟合曲线引入的相对不确定度依次为 0.0256、0.0111 和 0.0041, 相对不确定度越小, 准确性越高。

Table 7. Analysis of nitrate uncertainty before modification, at low concentration, and under the calibration curve
表 7. 修改前、低浓度及校正曲线下硝酸根不确定度分析

	离子浓度 x_j ($\mu\text{g/kg}$)	实测峰面积 A_j ($\mu\text{S/cm}\cdot\text{min}$)			拟合峰面积 ($\mu\text{S/cm}\cdot\text{min}$)
		1	2	平均值	
修改前标准曲线	3.333	0.035416	0.036093	0.035754	0.029543211
	6.667	0.081432	0.081672	0.081552	0.084110789
	16.667	0.240801	0.240583	0.240692	0.247780789
	33.333	0.525479	0.522492	0.523985	0.520553211
	理论浓度平均值 15			实测峰面积平均值 0.220496	
$B_1(\text{NO}_3^-) = 0.0269$					
$B_0(\text{NO}_3^-) = -0.025008$					
$U_{\text{相对}} = 0.0152$					
低浓度标准曲线	1.666	0.018599	0.019232	0.018915	0.016682182
	3.333	0.038888	0.038796	0.038842	0.040398591
	6.666	0.085323	0.085453	0.085388	0.087817182
	10	0.137128	0.136912	0.13702	0.13525
	理论浓度平均值 5.41625			实测峰面积平均值 0.0700413	
$B_1(\text{NO}_3^-) = 0.0142$					
$B_0(\text{NO}_3^-) = -0.00702$					
$U_{\text{相对}} = 0.0116$					
校正曲线	3.333	0.064883	0.064895	0.064889	0.069088559
	6.667	0.138666	0.1387	0.138683	0.136845441
	16.667	0.344424	0.345337	0.344885	0.340075441
	33.333	0.677558	0.675771	0.676664	0.678778559
	理论浓度平均值 15			实测峰面积平均值 0.30628	
$B_1(\text{NO}_3^-) = 0.02033$					
$B_0(\text{NO}_3^-) = 0.00135$					
$U_{\text{相对}} = 0.0072$					

如上表 7 所示, 修改前、低浓度及校正硝酸根离子标准拟合曲线引入的相对不确定度依次为 0.0152、0.0116 和 0.0072, 相对不确定度越小, 准确性越高。

Table 8. Analysis of phosphate uncertainty before modification, at low concentration, and under the calibration curve
表 8. 修改前、低浓度及校正曲线下磷酸根不确定度分析

	离子浓度 x_j (μg/kg)	实测峰面积 A_j (μS/cm·min)			拟合峰面积 (μS/cm·min)
		1	2	平均值	
修改前标准曲线	5	0.026542	0.027552	0.027047	0.021252
	10	0.065409	0.067147	0.066278	0.068807
	25	0.202089	0.208114	0.205101	0.211472
	50	0.451489	0.453263	0.452376	0.449247
	理论浓度平均值 22.5			实测峰面积平均值 0.1877	
$B_1(\text{PO}_4^{3-}) = 0.0095$					
$B_0(\text{PO}_4^{3-}) = -0.025$					
$U_{\text{相对}}=0.0168$					

续表

低浓度标准曲线	2.5	0.01324	0.013404	0.013322	0.011277
	5	0.031242	0.03215	0.031696	0.032767
	10	0.072017	0.073554	0.072785	0.075747
	15	0.119996	0.121455	0.120725	0.118727
	理论浓度平均值 8.125			实测峰面积平均值 0.05963	
$B_1(\text{PO}_4^{3-}) = 0.0086$					
$B_0(\text{PO}_4^{3-}) = -0.0102$					
$U_{\text{相对}}=0.0139$					
校正曲线	5	0.052956	0.052424	0.05269	0.056592
	10	0.118541	0.118793	0.118667	0.117217
	25	0.304283	0.303637	0.30396	0.299092
	50	0.600391	0.599808	0.600099	0.602217
	理论浓度平均值 22.5			实测峰面积平均值 0.26885	
$B_1(\text{PO}_4^{3-}) = 0.0086$					
$B_0(\text{PO}_4^{3-}) = -0.00403$					
$U_{\text{相对}}=0.0080$					

如上表 8 所示, 修改前、低浓度及校正磷酸根离子标准拟合曲线引入的相对不确定度依次为 0.0168、0.0139 和 0.0080, 相对不确定度越小, 准确性越高。

对未修改前、低浓度小曲线及校正曲线三种不同条件下得到的各离子标准曲线进行标准曲线拟合引入的不确定度分析, 结果如下表 9 所示:

Table 9. Comparison of relative uncertainty before modification, at low concentration, and with calibration curve
表 9. 修改前、低浓度及校正曲线引入的相对不确定度对比表

离子种类	离子种类	待测样品 10 次测量平均值($\mu\text{g/kg}$)	$S_{\text{拟合}}$	$U_{\text{拟合}}$	$U_{\text{相对}}$
F^-	未修改前	1.99	0.0032	0.0344	0.0173
	低浓度曲线	1.01	0.0006	0.0064	0.0063
	校正曲线	1.94	0.0014	0.0112	0.0058
Cl^-	未修改前	2.87	0.0038	0.0735	0.0256
	低浓度曲线	1.54	0.0008	0.0171	0.0111
	校正曲线	2.91	0.0008	0.0119	0.0041
NO_3^-	未修改前	9.12	0.0042	0.1387	0.0152
	低浓度曲线	4.83	0.0017	0.0562	0.0116
	校正曲线	10.07	0.0028	0.0727	0.0072
PO_4^{3-}	未修改前	13.19	0.0039	0.2219	0.0168
	低浓度曲线	7.07	0.0017	0.0983	0.0139
	校正曲线	14.89	0.0028	0.1185	0.0080

如上表 5 示为未修改前、低浓度小曲线及校正曲线下 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 离子工作曲线引入的不确定分析结果表, 三种工作曲线对测量结果引入的不确定度 $U_{\text{相对}}$ 中, 提高低浓度下曲线灵敏度后

校正曲线条件下引入的相对不确定度最小，低浓度曲线引入的相对不确定度其次，未修改前曲线对测量结果引入的不确定度最大，换言之，校正曲线测量结果准确性最高，低浓度曲线其次，未修改前准确性最差。

3.2.4. 工作曲线负载距对低浓度测量的影响

如下表 10 所示为除盐水测量结果，相同样品连续测量两次，其中氯离子保留时间基本不变，峰面积依次为 0.0049 和 0.0078，修改前、低浓度及校正曲线下其对应浓度依次为 0.63、0.739，0.261、0.390，0.091、0.170 $\mu\text{g/kg}$ 。硫酸根离子峰面积为 0.0019、0.0028 时，修改前、低浓度及校正曲线下其对应浓度依次为 1.701、1.751，0.816、0.860，0。由上述结果可以发现，同一积分峰面积下，不同标准曲线下，其对应浓度相差较大。通过计算各拟合曲线引入的相对不确定度可以发现，在相同浓度下，曲线灵敏度越大，负载距越小，其引入的相对不确定度越小，说明测量结果的准确性越高。

Table 10. Desalinated water measurement results
表 10. 除盐水测量结果

样品名称	离子种类	保留时间 (min)	峰面积 ($\mu\text{s/cm}$)*min	半峰宽 (min)	修改前曲线下浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	低浓度标准曲线下浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	校正曲线下浓度 ($\mu\text{g/kg}$)
除盐水	Cl^-	9.36	0.0049	0.081	0.630	0.261	0.091
		9.35	0.0078	0.073	0.739	0.390	0.170
	SO_4^{2-}	14.21	0.0019	0.0998	1.710	0.816	0
		14.20	0.0028	0.1017	1.751	0.860	0

4. 总结

针对某电厂国产离子色谱标准工作曲线相对戴安 IC5000 标准工作曲线对比发现，国产离子色谱 x 轴截距过大，曲线灵敏度较低，对低浓度样品测量影响较大，本文通过降低标准曲线的范围和提高低浓度下仪器灵敏度。结果表明，降低标准曲线范围可较为明显的减小曲线截距，而提高低浓度下仪器灵敏度，标准曲线截距减小更加显著，负载距越小，标准曲线引入的相对不确定度越小，测量结果准确性越高。同时两种方法均可以减小标准曲线引入的相对不确定度，缩小曲线范围的同时待测样品的浓度测量范围也随之减小，而提高低浓度下仪器的灵敏度不仅可测量的待测样品的浓度范围无变化，测量结果准确性也优于低浓度曲线。

参考文献

[1] 顾忠茂, 刘长欣, 傅满昌. 加快开发我国核能产业实现能源结构多样化[J]. 中国能源, 2003(12): 8-13, 30.
[2] 冯建平. 严要求、守底线, 推动核安全监管高质量发展[J]. 核安全, 2025, 24(2): 1-5.
[3] 杨勇, 周培德, 叶国安, 等. 先进核能发展情景研究[J]. 原子能科学技术, 2025, 59(S1): 27-33.
[4] 卢铁忠. 推进我国核能事业高质量发展[J]. 能源, 2025(1): 20-22.
[5] 鲍莹莹. 中国“智”造赋能“华龙一号” [J]. 中国核工业, 2022(3): 17-19.
[6] 严岩, 许文超, 王吉庆. 中广核华龙一号样机的国产化研制[J]. 通用机械, 2017(2): 56-58.
[7] 马娜. 创新文化引领国产三代核电技术创新[J]. 现代国企研究, 2018(18): 286, 277.
[8] 胡建军, 张永芳. 浅谈氯离子对奥氏体不锈钢的腐蚀[J]. 化工装备技术, 2017, 38(6): 35-37.
[9] 陈林海. 奥氏体不锈钢管道水压试验中氯离子腐蚀的原因分析[J]. 低碳世界, 2017(24): 25-26
[10] 王瑞岩. 奥氏体不锈钢在氯离子溶液中的应力腐蚀开裂研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2016.
[11] 唐娴, 张雷, 王竹, 张子如, 薛俊鹏, 路民旭. SO_4^{2-} 对含 Cl^- 溶液中 316L 奥氏体不锈钢钝化行为及点蚀行为的影

- 响[J]. 工程科学学报, 2018, 40(3): 366-372.
- [12] 宋东东, 贾玉杰, 涂小慧, 李卫. Cl⁻对冷变形 316L 奥氏体不锈钢在 H₂S 环境下应力腐蚀的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 23-27.
- [13] 杜维莎, 景博文, 付菲, 李华, 夏寅, 周萍. 离子色谱法快速测定秦陵土遗址中无机阴、阳离子含量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(10): 1097-1103.