

ICS 27.100

F 24

备案号: 17688-2006

DL

中华人民共和国电力行业标准

DL/T 1002 — 2006

微量溶解氧仪标定方法 ——标准气体标定法

Calibration for low-level dissolved oxygen meter — standard gases calibration

2006-05-06 发布

2006-10-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

目 次

前言	· II
1 范围	· 1
2 规范性引用文件	· 1
3 方法概要	· 1
4 仪器和标定装置要求	· 1
5 标定	· 2
6 标准值的换算	· 3
7 误差范围	· 4
8 标定微量氧仪报告	· 4
附录 A（资料性附录） 标定试验装置示例	· 5

前 言

本标准是根据《国家发展改革委办公厅关于下达 2003 年行业标准项目补充计划的通知》（发改办工业〔2003〕873 号文）的安排进行的。标准气体标定法是利用标准气体标定低浓度溶解氧仪的方法。本标准是在总结国内各有关单位的试验研究成果和实际运行经验的基础上制定的，可满足国内火力发电厂在线和便携式微量溶解氧仪标定的需要。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中国电力企业联合会提出。

本标准由电力行业电厂化学标准化技术委员会归口并解释。

本标准主要起草单位：西安热工研究院有限公司、上海美西智能电子仪器有限公司。

本标准主要起草人：李志刚、冯强生。

微量溶解氧仪标定方法——标准气体标定法

1 范围

本标准规定了火力发电厂微量溶解氧仪采用标准气体标定的方法。

本标准适用于火力发电厂在线式和便携式微量溶解氧仪的标定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

JJG 291 覆膜电极溶解氧测定仪

ISO5814 水质 溶解氧的测定 电化学探头法

3 方法概要

3.1 原理

在温度和压力一定的条件下，气体在液体中的溶解度和气相中该气体的分压成正比（亨利定律），氧气的分压与溶解于水中的氧气的含量有唯一确定的对应关系。因此可以用标准氧气在水中的溶解度值作为标准值标定溶解氧仪。

3.2 标准气体

采用国家二级气体标准物质——氮中氧气体作为仪器仪表校准用的标准气体。标准气体的指标要求见表1。

表1 标准气体的指标

标准号	名称	含量 %	不确定度 %
GBW(E)060040	高纯氮	99.999	0.001
GBW(E)060099	氮中氧	$5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$	3
		$1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$	1.5
GBW(E)060137	氮中氧	$50 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$	3
GBW(E)060280	氮中氧	$5 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$	3
GBW(E)080054	氮中氧	$10 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-1}$	1.5

注：市售标准气体是在上述含量范围内的任意一个浓度值

4 仪器和标定装置要求

4.1 氧电极

对溶解氧浓度的响应在 $1 \mu\text{g/L} \sim 1000 \mu\text{g/L}$ 。

4.2 溶解氧数值显示仪

采用溶解氧数值显示仪，精度应达到0.5%。

4.3 大气压力表

采用数字式压力计，精度应达到 0.1%。

4.4 标定装置

4.4.1 标定装置组成（示例见附录 A）

标定装置应由气体系统、液体系统、气液平衡系统以及测量系统组成。该装置应严密隔绝气体和水的内外泄漏，严密性检验方法按 JJG 291-1999 规定的方法执行。

标定或校准系统示意图见图 1。

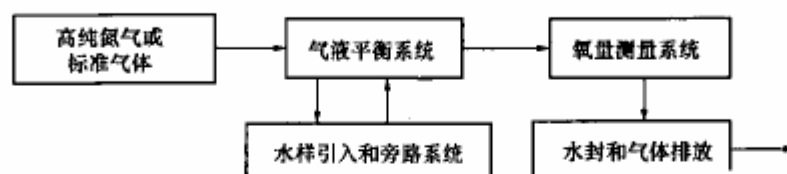


图 1 标定或校准系统测量回路方框图

4.4.2 气体系统

气体系统应由气瓶、流量计、气体回路、水封和连接气液体回路的管路组成。该系统应具备方便引入高纯氮气和各种浓度的标准气体冲洗整个标定和校准系统的功能。

4.4.3 液体系统

液体系统由水样引入和排出系统、气液平衡器和连接气液体回路的管路组成。该系统应方便引入和排出液体，并使引入气体能够快速均匀混合和置换。

4.4.4 气液平衡系统

气液平衡系统由气体回路和液体回路连接组成。测量系统气液两相达到平衡的时间，取决于气液平衡系统中水与气体的接触面积、水容积和通入气体的量。通常，在平衡器设置多孔玻璃或陶瓷来加大气体和液体接触的表面积，以便缩短气液平衡的时间。系统气液两相达到平衡时间应该通过具体试验确定。

4.4.5 测量系统

测量系统由氧电极和显示仪表构成。要求氧电极对溶解氧浓度的响应为 $1\mu\text{g/L} \sim 1000\mu\text{g/L}$ 。显示仪表的精度应达到 0.5%。测量电极通过管路与气液回路连通。要求样品溶液流经电极的流速稳定在 $15\text{mL/min} \sim 20\text{mL/min}$ 范围内。

4.4.6 电磁阀

测量系统的电磁阀在标定过程中用来切换气体回路或液体回路，切换阀门时不应对测量系统产生电磁干扰。

4.4.7 水样

在实验室标定溶解氧仪时，水样指的是除盐水。在电厂标定在线溶氧仪时，水样指的是与在线溶氧仪所监测的同一水样品。

4.4.8 温度要求

要求测量环境的温度保持稳定，测量期间水温变化应小于 0.1°C 。

5 标定

5.1 校正仪器

应对标定系统的溶解氧测量仪表进行校正，确定系统稳定和准确后置测量仪器为备用状态。

5.2 清洗系统

根据试验装置说明书清洗系统（参阅附录 A）。

5.3 标定流程

5.3.1 旁路水样

当系统清洗干净后，旁路进水水样。

5.3.2 校正空白值

开启氮气瓶，调节流量计，以 50mL/min 的通气量向系统通入高纯氮气，其纯度为 99.999%。通入高纯氮气直至系统氧电极读数稳定，除盐水中的氧含量接近于零（空白值）。如果系统严密，用通入高纯氮气方法可以在较短的时间内使系统的氧含量小于 1μg/L。

5.3.3 输入标准值

在测量时，以 50mL/min 的通气量向系统通入某一浓度的标准气，系统稳定后，读取氧电极的溶解氧数值。

5.4 标定方法

标准气体可以根据所需标定氧表的测量范围选择。一般在 1.5%、0.15% 和 0.015% 三个浓度附近范围选择。标准气体在水中的溶解氧含量可以通过表 2 数据和公式（1）计算。用标准气体进行标定时，将三个浓度的标准气体由低向高依次进行标定。每一浓度的标定过程重复三次，最后取平均值，每一个浓度的测量的相对误差应不大于 10%。

注：在进行标准气体标定时，应记录环境的大气压值和水温。

6 标准值的换算

市售的标准气体用氮气和氧气以不同比例配制而成（V/V），可以借助表 2 的数据换算，得到其在纯水中溶解氧含量值。常压下经纯净空气饱和的水溶解氧含量值如表 2 所示。

表 2 在常压（101.3kPa）不同温度的水中氧的饱和含量

温度 ℃	溶解氧 mg/L	温度 ℃	溶解氧 mg/L	温度 ℃	溶解氧 mg/L
0	14.64	14	10.30	28	7.82
1	14.22	15	10.08	29	7.69
2	13.82	16	9.86	30	7.56
3	13.44	17	9.66	31	7.43
4	13.09	18	9.46	32	7.30
5	12.74	19	9.27	33	7.18
6	12.42	20	9.08	34	7.07
7	12.11	21	8.09	35	6.95
8	11.81	22	8.73	36	6.84
9	11.53	23	8.57	37	6.73
10	11.26	24	8.41	38	6.63
11	11.01	25	8.25	39	6.53
12	10.77	26	8.62		
13	10.53	27	7.91		

注：本表摘自 ISO5814—1984，表中的氧含量值为含有 20.94%（V/V）氧的空气在纯水水中的氧含量值

用表 2 的数据按式（1）换算，可以得到某温度、压力下不同浓度的标准气体在水中的氧含量，即

$$C_s = \frac{C_b C_q p}{20.94 \times 101325} \quad (1)$$

式中：

C_s ——某一浓度的氧标准气体在某温度、压力的纯水水中的溶解氧含量，mg/L；

DL/T 1002—2006

C_b ——表 2 中列出的某温度下氧含量值, mg/L;

C_q ——市售任意浓度的氧标准气体中氧的百分含量, %;

p ——实测大气压力, Pa;

20.94——空气中氧的百分含量, %;

101325——标准大气压力值, Pa。

示例: 0.160%浓度的纯氧(其余为高纯氮气, 压力与表 2 相同) 23℃时在纯水中溶解氧含量值计算如下:

$$C_s = \frac{C_b C_q p}{20.94 \times 101325} = \frac{8.57 \times 0.160 \times 101325}{20.94 \times 101325} = 0.0655(\text{mg/L})$$

因此, 0.160%的氮中氧在纯水中的溶解氧含量值为 0.0653mg/L, 可用其作为工作标准标定微量溶解氧仪。

7 误差范围

按本方法标定结果的每一点的相对误差应不大于 10%。相对误差的计算公式为

$$C_r = \frac{C_i - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

C_r ——相对误差;

C_s ——根据表 2 和式 (1) 计算得出的水中溶解氧含量, mg/L;

C_i ——实测溶解氧含量平均值, mg/L。

8 标定微量氧仪报告

根据与标准气体校正系统进行比对和标定的测量结果, 出具检测报告。

a) 注明引用本标准。

b) 受标定仪器的完整标识, 包括仪器名称、型号、生产厂名等。

c) 标定人员和标定日期。

附录 A
(资料性附录)
标定试验装置示例

A.1 标定试验装置

标定试验装置示意如图 A.1 所示。

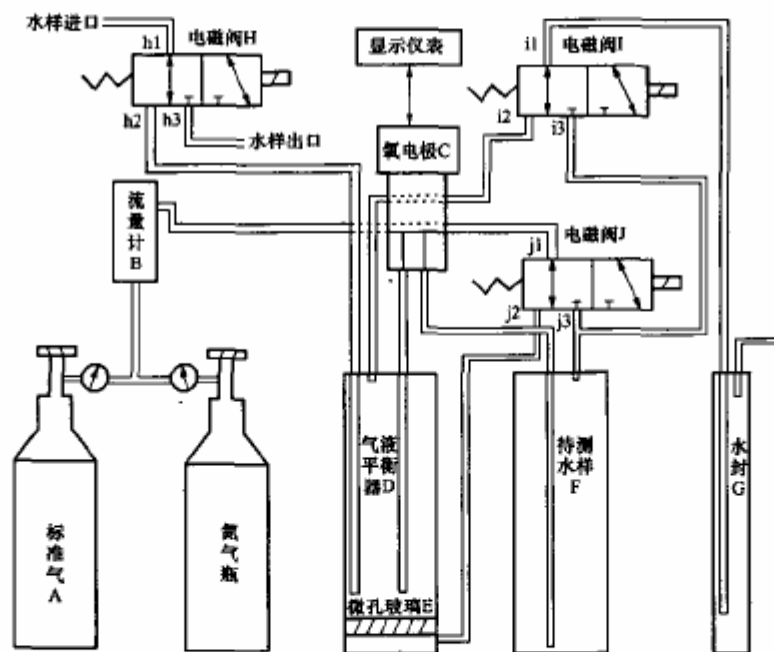


图 A.1 标定系统测量回路图例

A.2 仪器校正

应对标定系统进行校正, 确定系统稳定和准确后置测量仪器为备用状态。

A.3 清洗系统

A.3.1 清洗液体回路 I

清洗用水为除盐水或待测水样。清洗液体回路 I 的流程为：开启电磁阀 H、I 和 J，h1 与 h2 连通，i1 和 i2 连通，j1 和 j2 连通；除盐水经过电磁阀 H、气液平衡器 D（容积为 60mL）、电磁阀 I 和水封 G（容积为 30mL），排出系统。

A.3.2 冲洗液体回路 II

清洗用水为除盐水或待测水样。清洗液体回路 II 的流程为：开启电磁阀 H、I 和 J，h1 与 h2 连通，i1 和 i3 连通，j1 和 j3 连通；冲洗水经过电磁阀 H、气液平衡器 D、氧电极 C、待测水样瓶 F（容积为 60mL）、电磁阀 I 和水封 G，排出系统，直至显示仪表读数稳定，读取和记录水样中氧含量值。

该过程既可作为在线仪表测量使用,也可用作标准设备比对电厂安装的在线仪表时使用。

A.4 标定流程

A.4.1 旁路水样

当系统清洗干净后, 气液平衡器 D、待测水样瓶 F 中均已经装满水样。转换电磁阀 H、I 和 J, 使

h1 和 h3 连通, i1 和 i2 连通, j1 和 j2 连通, 旁路进水水样。

A.4.2 校正空白值

- a) 开启氮气瓶, 调节流量计, 以 50mL/min 的通气量向系统通入高纯氮气, 其纯度为 99.999%。气体经电磁阀 J (j1 和 j2)、微孔玻璃 E、气液平衡器 D、电磁阀 I (i1 和 i2) 和水封 G 后排出系统。
- b) 转换电磁阀 I 和 J, 使 j1 和 j2 连通, i1 和 i3 连通。气液平衡器 D 的水样以 15mL/min 的流速经氧电极 C 被压入待测水样瓶 F, 在五分之三的水样通过氧电极后观察氧电极的溶解氧数值。
- c) 待气液平衡器的水样全部压入待测水样瓶后, 转换电磁阀 I 和 J, 使 j1 和 j3 连通, i1 和 i2 连通。待测水样瓶 F 的水样又经氧电极 C 以 15mL/min 的流速被压回气液平衡器 D, 在五分之三的水样通过氧电极后观察氧电极的溶解氧数值。

通入高纯氮气直至系统除盐水中的氧含量接近于零, 氧电极 C 读数应小于 $1\mu\text{g/L}$ (空白值)。如果系统严密, 用通入高纯氮气方法可以在较短的时间内使系统的氧含量小于 $1\mu\text{g/L}$ 。

A.4.3 输入标准值

- a) 关闭氮气瓶, 开启某一浓度的标准气瓶, 以 50mL/min 的通气量向系统通入标准气。气体经电磁阀 J (j1 和 j2)、微孔玻璃 E、气液平衡器 D、电磁阀 I (i1 和 i2) 和水封 G 后排出系统。通气时间 30min 后转入下一步骤。
 - b) 转换电磁阀 I 和 J, 使 j1 和 j2 连通, i1 和 i3 连通。气液平衡器 D 的水样以 15mL/min 的流速经氧电极 C 被压入待测水样瓶 F, 在五分之三的水样通过氧电极后观察氧电极的溶解氧数值。
 - c) 待气液平衡器的水样全部压入待测水样瓶后, 转换电磁阀 I 和 J, 使 j1 和 j3 连通, i1 和 i2 连通。待测水样瓶 F 的水样又经氧电极 C 以 15mL/min 的流速被压回气液平衡器 D, 在五分之三的水样通过氧电极后观察氧电极的溶解氧数值。
 - d) 反复 b)、c) 过程三次, 直到溶解氧数值不变为止, 并记录水样从 F 流向 D 时溶解氧数值, 即完成了一次标定。
-