

ICS 27.100

K 20

备案号: 63123-2018

DL

中华人民共和国电力行业标准

DL/T 677 — 2018

代替 DL/T 677 — 2009

发电厂在线化学仪表检验规程

Inspection code of on-line chemical instruments for power plant

2018-04-03 发布

2018-07-01 实施

国家能源局 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 在线化学仪表的质量验收	2
5 在线电导率表	3
5.1 技术要求	3
5.2 检验条件	3
5.3 检验设备与标准溶液	3
5.4 整机误差检验	4
5.5 二次仪表检验	5
5.6 电极常数检验	8
5.7 交换柱附加误差检验	9
5.8 温度测量误差检验	9
6 在线 pH 表	9
6.1 技术要求	9
6.2 检验条件	10
6.3 检验设备与标准溶液	10
6.4 整机误差检验	10
6.5 二次仪表检验	12
6.6 温度测量误差检验	13
6.7 电极性能检验	13
7 在线钠表	15
7.1 技术要求	15
7.2 检验条件	15
7.3 检验设备与标准溶液	15
7.4 整机误差检验	16
7.5 二次仪表示值误差检验	17
8 在线溶解氧表	17
8.1 技术要求	17
8.2 检验条件	18
8.3 检验设备与标准溶液	18
8.4 整机误差检验	18
8.5 零点误差检验	19
8.6 温度影响附加误差检验	20
8.7 流路泄漏附加误差检验	20
9 在线硅表	20
9.1 技术要求	20

9.2 检验条件.....21

9.3 标准溶液.....21

9.4 整机误差检验.....21

9.5 整机重复性检验.....21

9.6 抗磷酸盐干扰性能检验.....22

附录 A（规范性附录） 量程范围内最大值 M23

附录 B（规范性附录） 电导率标准溶液的制备方法.....25

附录 C（资料性附录） 在线电导率表检验结果记录格式.....26

附录 D（资料性附录） 低电导率标准水样制备装置.....29

附录 E（规范性附录） pH 标准缓冲溶液的制备方法.....30

附录 F（资料性附录） 在线 pH 表检验结果记录格式.....32

附录 G（规范性附录） 钠标准溶液的配制与保存.....35

附录 H（资料性附录） 在线钠表检验结果记录格式.....37

附录 I（资料性附录） 低浓度溶解氧标准水样制备装置.....39

附录 J（资料性附录） 在线溶解氧表检验结果记录格式.....40

附录 K（规范性附录） 二氧化硅标准溶液的配制方法.....42

附录 L（资料性附录） 在线硅表检验结果记录格式.....44

前 言

本标准按照 GB/T1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的规则起草。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准对 DL/T 677—2009 修订的主要技术内容包括：

——增加了水样流动检验法的定义。

——修改了各类在线化学仪表的技术要求。

——修改了各类在线化学仪表整机误差检验原则、整机误差计算公式和技术要求。

——删除了部分在线化学仪表的检验项目。

——根据修订内容对相关附录和表格进行修改。

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（DL/TC13）归口。

本标准起草单位：西安热工研究院有限公司、大唐陕西发电有限公司、国家电投集团河南电力有限公司技术信息中心。

本标准主要起草人：曹杰玉、刘玮、张维科、李俊苑、潘珺、晁小梅、张志国。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——DL/T 677—1999、DL/T 677—2009。

本标准在执行过程中的意见或建议反馈至中国电力企业联合会标准化管理中心（北京市白广路二条一号，100761）。

发电厂在线化学仪表检验规程

1 范围

本标准规定了发电厂在线电导率、pH、钠离子、溶解氧和硅酸根仪表的技术要求、检验条件及检验方法等内容。

本标准适用于发电厂上述在线化学仪表新购置时的验收检验和运行期间的测量检验。实验室化学仪表可参照本标准。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 6903 锅炉用水和冷却水分析方法 通则

GB/T 12148 锅炉用水和冷却水分析方法 全硅的测定 低含量硅氢氟酸转化法

GB/T 12149 锅炉用水和冷却水分析方法 硅的测定 钼蓝比色法

GB/T 13966 分析仪器术语

GB/T 27501 pH 测定用缓冲溶液制备方法

DL/T 913 火电厂水质分析仪表质量验收导则

JJG 119 实验室 pH（酸度）计检定规程

JJG 291 覆膜电极溶解氧测定仪检定规程

JJG 376 电导仪检定规程

JJG 757 离子计检定规程

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

在线化学仪表 on-line chemical instruments

用于发电厂生产过程中化学监督专用的在线工业流程式成分分析仪表，即为在线工业化学分析仪表。在电力行业中，为了区别电测仪表和热工仪表而称为在线化学分析仪表，简称在线化学仪表。

3.2

水样流动检验法 on-line checking

对在线化学仪表进行就地在线检验，或模拟在线化学仪表正常测量状态，向在线化学仪表连续通入与测量水样水质接近的标准水样进行准确性检验的方法。

3.3

工作误差 operating error

在正常工作条件内任意一点上测定的误差。

3.4

示值误差 error of indication

仪表的示值与被测量的〔约定〕真值之差。

3.5

引用误差 fiducial error

仪表的示值误差与引用值之比。

注：本标准引用值采用量程范围内最大值。

3.6

量程范围内最大值 M maximum value in measuring range— M

比仪表所监测水样的标准值高一数量级的最小值。

注：不同水样的 M 值见附录 A。

3.7

二次仪表引用误差 display devices fiducial error

二次仪表的示值误差与二次仪表量程范围内最大值之比。

3.8

温度补偿附加误差 temperature compensation additional error

仪表在非标准条件下使用时所产生的误差称为附加误差，为了检验在不同温度条件下仪表自动温度补偿性能，该项指标定义为温度补偿附加误差。

3.9

流路泄漏附加误差 sample line leakage additional error

测量系统泄漏造成的仪表示值的相对误差。

3.10

零点误差 zero error

仪表在约定真值为零时，测量的示值误差。

3.11

稳定性 stability

在规定条件下，计量仪表保持其计量特性恒定不变，并在一定时间内（24h）连续运行中仪表保持恒定不变的能力。

3.12

重复性 repeatability

用相同的方法、相同的试样，在相同的条件下测得的一系列结果的一致程度。相同的条件是指同一操作者、同一仪器、同一实验室和短暂的时间间隔。

注：重复性表征仪表随机误差的大小，不包括漂移和回差等。

3.13

示值 indication of a measuring instrument

测量仪表所显示的被测量的值。

3.14

标准物质 standard material

具有足够的准确度，可用以校准或检定仪表、评定测量方法或给其他物质赋值的物质。

4 在线化学仪表的质量验收

4.1 在线化学仪表应按本标准的要求进行验收，具体检测项目与技术要求见表 1、表 2、表 4、表 5、表 7、表 8、表 10、表 11 和表 13。

4.2 用于检验纯水系统在线化学仪表的标准仪表和装置（标准电导率表、标准氢交换柱、标准 pH 表，流动 pH、钠、溶解氧标准水样制备装置）应经过电厂化学仪表一级实验室的溯源并达到合格。

5 在线电导率表

5.1 技术要求

5.1.1 在线电导率表整机检验项目、技术要求和检验周期应符合表 1 的规定。

表 1 在线电导率表整机检验项目、技术要求和检验周期

项目		要求	检验周期		
			运行中	机组检修后	新购置
整机检验 ^a	工作误差 δ_G %	$-10 < \delta_G < 10$	1 次/1 个月 ^b	√	√
	引用误差 δ_Z %	$-1 < \delta_Z < 1$	1 次/1 个月 ^b	√	√
^a 根据 5.4.1 整机检验原则进行工作误差或引用误差的检验。					
^b 对于连续 3 个检验周期检验合格的在线电导率表, 检验周期可放宽到 3 个月。					

5.1.2 当整机检验结果不合格时, 再进行表 2 项目的检验。

表 2 在线电导率表二次仪表及其他检验项目、技术要求和检验周期

项目		要求	检验周期		
			运行中	机组检修后	新购置
二次仪表检验	引用误差 δ_Y %	$-0.3 < \delta_Y < 0.3$	根据需要 ^a	—	√
	温度补偿附加误差 δ_t $\times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$-0.3 < \delta_t < 0.3$	根据需要 ^a	—	√
电极常数误差 δ_D %		$-1 < \delta_D < 1$	根据需要 ^a	—	√
交换柱附加误差 δ_J %		$-3 < \delta_J < 3$	根据需要 ^a	—	√
温度测量误差 Δt $^\circ\text{C}$		$-0.5 < \Delta t < 0.5$	根据需要 ^a	—	√
^a 当整机检验不合格时, 进行该项目的检验。					

5.2 检验条件

在线电导率表检验条件应符合表 3 的规定。

表 3 在线电导率表检验条件

检验条件	规范与要求
水样温度 $^\circ\text{C}$	5~50
水样流量	仪表制造厂要求的流量

5.3 检验设备与标准溶液

5.3.1 标准电导率表应同时满足以下要求:

- a) 整机引用误差不大于±0.5%。
- b) 能够测量流动水样。
- c) 至少具有分别对混床出水水样、含氨水样、氢型阳离子交换柱出水或其他形式的阳离子交换设备出水水样进行非线性温度补偿的功能。
- d) 能够消除电极表面微分电容和导线分布电容的影响。
- e) 定期检定，具备量值传递条件。

5.3.2 准确度等级优于 0.1 级的标准交流电阻箱、直流电阻箱。

5.3.3 精密温度计，测量范围为 0℃～50℃，最小分度值为 0.1℃。

5.3.4 精度为±2℃，范围为室温至 50℃可调恒温水浴。

5.3.5 标准氢交换柱应同时满足以下要求：

- a) 装有再生度大于 98%的氢型阳离子交换树脂。
- b) 树脂裂纹小于 1%。
- c) 交换柱附加误差不超过±2%。

注：标准氢交换柱可采用满足上述条件的其他形式阳离子交换设备。

5.3.6 氯化钾标准溶液。

注：可按照附录 B 中 B.1、B.2 的规定进行电导率标准溶液的制备。

5.3.7 具有能够连续产生稳定低电导率水样的装置。

5.4 整机误差检验

5.4.1 检验原则

对于测量水样电导率值不大于 0.30μS/cm 的电导率表，应采用水样流动法检验整机工作误差；对于测量电导率值大于 0.30μS/cm 的电导率表，宜采用水样流动检验法检验整机工作误差，也可采用静态标准溶液离线检验法检验整机引用误差。

5.4.2 整机工作误差检验（水样流动检验法）

对于测量直接电导率的仪表，按图 1 将标准表的电导池就近与被检表的电导池并联（或串联）连接，水样为被检表正常测量时的水样；对于测量氢电导率的仪表，按图 2 将标准表的电导池和被检表的电导池分别连接在标准氢交换柱和在线氢交换柱后，水样为被检表正常测量时的水样。水样的流速按照要求调整至符合表 2 的规定条件，并保持相对稳定。被检表和标准表测量值稳定后，精确读取被检表电导率示值（ κ_j ）与标准表电导率示值（ κ_{bb} ），并记录标准表的温度示值。检验数据的记录格式见附录 C 中的表 C.1。

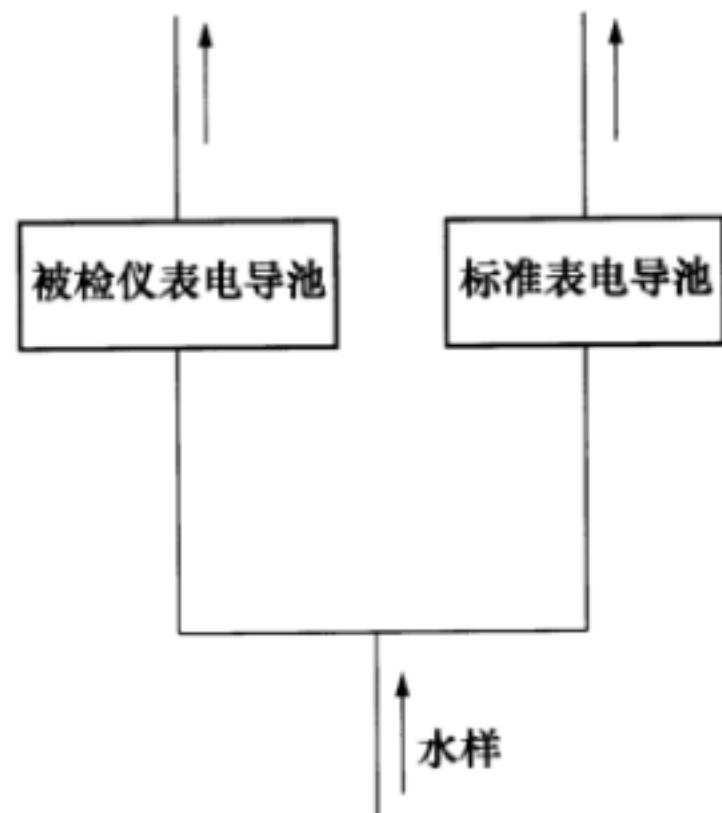


图 1 电导率表整机工作误差检验示意图

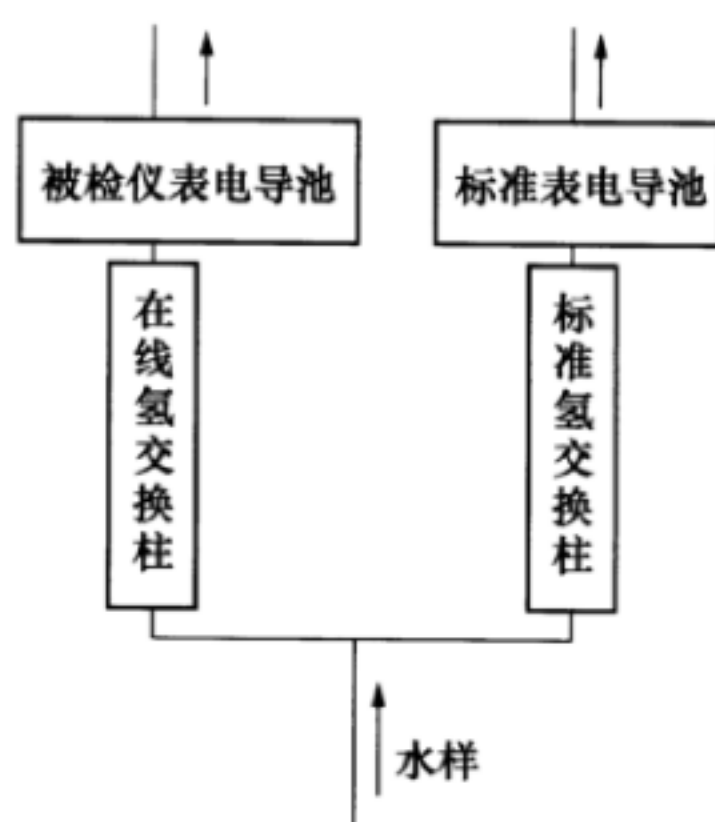


图2 氢电导率表整机工作误差检验示意图

整机工作误差计算方法见式 (1)。

$$\delta_G = \frac{\kappa_J - \kappa_{bB}}{\kappa_{bB}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

δ_G ——整机工作误差，%；

κ_J ——被检表电导率示值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；

κ_{bB} ——标准表电导率示值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

注：如果水样电导率不稳定，则使用能够连续产生稳定低电导率水样的装置产生稳定电导率的水样，水样电导率应小于 $0.30\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

5.4.3 整机引用误差检验（静态标准溶液离线检验法）

首先设定被检表的电极常数与仪表配套电极的电极常数一致，选择电导率大于 $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 并且在被检表量程范围内的标准溶液。将标准溶液恒温至 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ，将被检表的电导电极置入标准溶液之中，待温度稳定后记录标准溶液的电导率值 (κ_b)，精确读取被检表的示值 (κ_J) 及溶液的温度值。检验数据的记录格式见附录 C 中的表 C.2。

整机引用误差计算方法见式 (2)。

$$\delta_z = \frac{\kappa_J - \kappa_b}{M} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

δ_z ——整机引用误差，%；

κ_J ——被检表电导率示值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；

κ_b ——标准溶液电导率， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，标准溶液在基准温度 (25°C) 时的电导率值可根据所配制的氯化钾标准溶液由附录 B 中的表 B.1 查出；

M ——量程范围内最大值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

注：电极常数等于或小于 0.1cm^{-1} 级别的电极应根据 5.4.2 检验整机工作误差。

5.5 二次仪表检验

5.5.1 引用误差检验

5.5.1.1 检验原则

对于测量电导率值大于 $0.30\mu\text{S}/\text{cm}$ 的电导率表，应采用标准交流电阻箱（见图 3）作为电导率标准

输入信号进行检验。对于测量电导率值不大于 0.3μS/cm 的电导率表，应采用模拟电路（见图 4）作为电导率标准信号进行检验。

5.5.1.2 检验方法

用准确度等级优于 0.1 级的标准交流电阻箱和标准直流电阻箱，分别模拟溶液等效电阻 R_X 和温度电阻 R_t ，作为检验的模拟信号。调节模拟温度电阻 R_t ，使仪表显示的温度为 25℃。将被检表的电导池常数设为 0.01（或 0.1）。被检表与标准交流电阻之间连接如图 3 所示，对于测量电导率值不大于 0.30μS/cm 的电导率表，用图 4 的模拟电路取代图 3 中的交流电阻箱 R_X ，其中 R_X 为标准交流电阻箱。

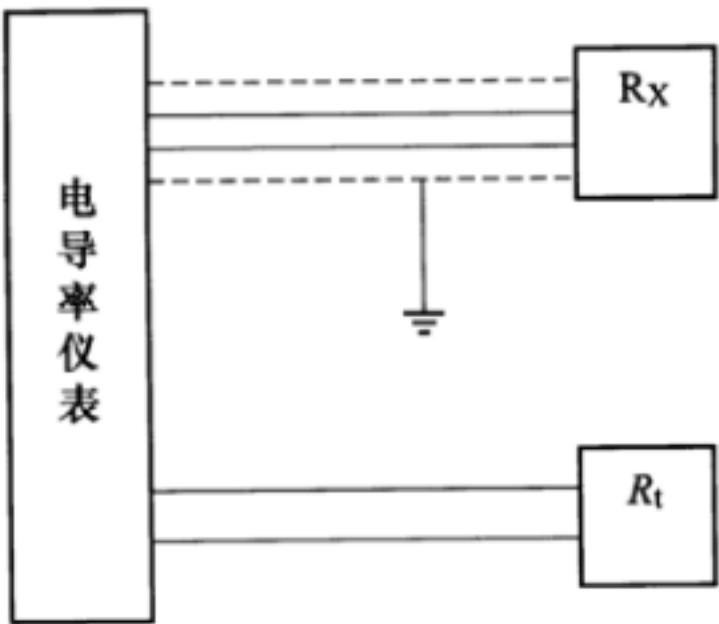


图 3 被检表与标准电阻箱之间的连接

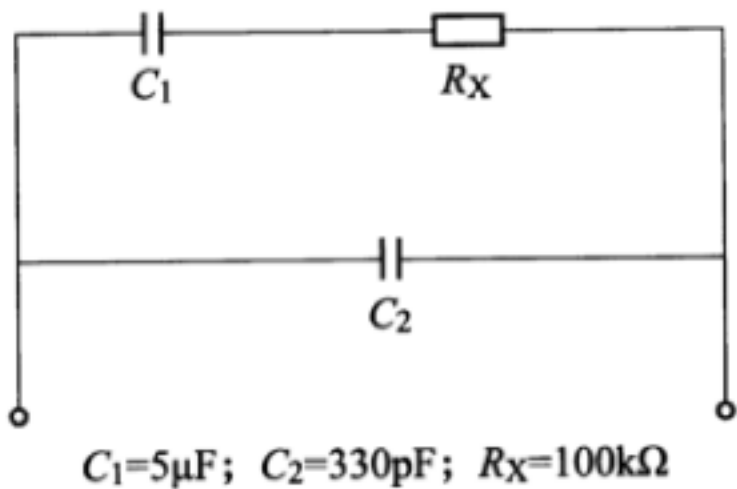


图 4 纯水电导率表二次仪表检验模拟电路

被检表测量值稳定后，再根据式（3）的计算结果向二次仪表输入模拟等效电阻信号。

$$R_X = \frac{J \times 10^6}{\kappa_L} \tag{3}$$

式中：

- R_X ——等效电阻，Ω；
- J ——被检表设定的电导池常数，cm⁻¹；
- κ_L ——理论电导率，μS/cm。

记录被检表电导率示值 κ_s ，二次仪表引用误差的计算方法见式（4）。检验数据的记录格式见附录 C 中的表 C.3。

$$\delta_Y = \frac{\kappa_s - \kappa_L}{M} \times 100\% \tag{4}$$

式中：

- δ_Y ——二次仪表引用误差，%；
- κ_s ——被检表电导率示值，μS/cm；
- κ_L ——理论电导率，μS/cm；
- M ——量程范围内最大值，μS/cm。

5.5.2 二次仪表温度补偿附加误差检验

用准确度等级优于 0.1 级的标准交流电阻箱和标准直流电阻箱，分别模拟溶液等效电阻 R_X 和温度电阻 R_t ，作为检验的模拟信号，按图 3 连接。

根据被检表说明书，对仪表温度补偿进行正确设置。例如，测量混床出水（除盐水等）水样直接电导率选择纯水或超纯水非线性补偿方式，测量氢型阳离子交换柱出水水样氢电导率选择针对酸性水样的非线性补偿方式，测量加氨水样直接电导率选择针对加氨水样的非线性补偿方式，测量普通水样电导率选择线性补偿 2%。测量不同类型水样的在线电导率表二次仪表温度补偿附加误差检验按如下步骤进行：

- 测量混床出水水样。将被检表的电极常数设为 0.01cm^{-1} 。调节模拟温度电阻 R_t ，使仪表显示的温度为 25°C ，然后按式 (3) 调节溶液等效电阻 R_X 为 100000Ω ，使仪表显示电导率为 $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ ，记录仪表示值 κ_{t1} 。调节模拟温度电阻 R_t ，使仪表显示的温度为 35°C ，按式 (5) 计算出溶液等效电阻 R_X 为 69930Ω ，调节 R_X 为 69930Ω ，记录仪表示值 κ_{t2} 值。
- 测量氢型阳离子交换柱出水水样。将被检表的电极常数设为 0.01cm^{-1} 。调节模拟温度电阻 R_t ，使仪表显示的温度为 25°C ，然后按式 (3) 调节溶液等效电阻 R_X 为 100000Ω ，使仪表显示电导率为 $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ ，记录仪表示值 κ_{t1} 。调节模拟温度电阻 R_t ，使仪表显示的温度为 35°C ，按式 (5) 计算出溶液等效电阻 R_X 为 72464Ω ，调节 R_X 为 72464Ω ，记录仪表示值 κ_{t2} 值。
- 测量加氨水样。将被检表的电极常数设为 0.1cm^{-1} 。调节模拟温度电阻 R_t ，使仪表显示的温度为 25°C ，然后按式 (3) 调节溶液等效电阻 R_X 为 33333Ω ，使仪表显示电导率为 $3\mu\text{S}/\text{cm}$ ，记录仪表示值 κ_{t1} 。调节模拟温度电阻 R_t ，使仪表显示的温度为 35°C ，按式 (5) 计算出溶液等效电阻 R_X 为 28490Ω ，调节 R_X 为 28490Ω ，记录仪表示值 κ_{t2} 值。
- 测量普通水样。将被检表的电极常数设为 1cm^{-1} 。调节模拟温度电阻 R_t ，使仪表显示的温度为 25°C ，然后按式 (3) 调节溶液等效电阻 R_X 为 2000Ω ，使仪表显示电导率为 $500\mu\text{S}/\text{cm}$ ，记录仪表示值 κ_{t1} 值。调节模拟温度电阻 R_t ，使仪表显示的温度为 35°C ，按式 (5) 计算出溶液等效电阻 R_X 为 1667Ω ，调节 R_X 为 1667Ω ，记录仪表示值 κ_{t2} 值。

$$R_X = \frac{J \times 10^6}{\kappa[1 + \beta(t - 25)]} \quad (5)$$

式中：

R_X ——温度为 t 时的溶液等效电阻值， Ω ；

J ——被检表设定的电极常数， cm^{-1} ；

κ —— 25°C 时的理论电导率值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；

β ——溶液的温度系数。

注：不同水样的温度系数按照以下方式取值：测量混床出水水样在线电导率表， 25°C 的电导率值为 $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ ，在 35°C 时， β 取 0.043；测量氢型阳离子交换柱出水水样在线氢电导率表， 25°C 的电导率值为 $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ ，在 35°C 时， β 取 0.038；测量加氨水样在线电导率表， 25°C 的电导率值为 $3\mu\text{S}/\text{cm}$ ，在 35°C 时， β 取 0.017；测量普通水样在线电导率表， 25°C 的电导率值为 $500\mu\text{S}/\text{cm}$ ，在 35°C 时， β 取 0.02。

二次仪表的温度补偿附加误差的计算方法见式 (6)。检验的记录格式见附录 C 中的表 C.4。

$$\delta_t = \frac{\kappa_{t2} - \kappa_{t1}}{M} \times 100\% \quad (6)$$

式中：

δ_t ——二次仪表温度补偿附加误差， $\times 10^{-3}^\circ\text{C}^{-1}$ ；

κ_{t1} —— 25°C 时被检表电导率示值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；

κ_{t2} —— 35°C 时被检表电导率示值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；

M ——量程范围内最大值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

5.6 电极常数检验

5.6.1 检验原则

对于电极常数小于 0.1cm^{-1} 的电极, 应采用标准电极法进行检验。对于电极常数大于或等于 0.1cm^{-1} 的电极, 宜采用标准电极法进行检验, 也可采用静态标准溶液离线检验法检验。

5.6.2 标准电极法

按图 1 将标准电导池 (电极常数为 J_B) 就近与被检电导池并联或串联连接, 水样的电导率在被检电导池正常测量水样的电导率范围内, 保持水样的电导率在检验期间不变 (如果水样电导率不稳定, 则使用 5.3.7 要求的装置产生电导率稳定的水样)。设置标准电导率表和被检电导率表的温度补偿方式为不补偿, 待仪表测量值稳定后, 记录标准电导率表测量值 κ_b 和被检电导率表测量值 κ_x 。被检电极常数的计算方法见式 (7)。记录格式见附录 C 中的表 C.5。

$$J_x = \frac{J_B \kappa_x}{\kappa_b} \quad (7)$$

式中:

J_x ——被检电极常数, cm^{-1} ;

κ_b ——标准电导率表测量值, $\mu\text{S}/\text{cm}$;

κ_x ——被检电导率表测量值, $\mu\text{S}/\text{cm}$;

J_B ——标准电极的电极常数, cm^{-1} 。

5.6.3 静态标准溶液离线检验法

选用电导率大于 $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 的标准溶液, 所选用的标准溶液应当在溶液的等效电阻为 $5 \times 10^2 \Omega \sim 1 \times 10^4 \Omega$ 之间选择。

将被检电极置入已知标准电导率值的标准溶液中 (恒温 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)。将被检电导率表的电极常数设为 1, 测量溶液的电导 G 。

电极常数的计算方法见式 (8)。记录格式见附录 C 中的表 C.5。

$$J_x = \frac{\kappa_b}{G} \quad (8)$$

式中:

J_x ——被检电极常数, cm^{-1} ;

κ_b ——标准溶液电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$;

G ——被检电导率表测量的电导, μS 。

5.6.4 电极常数误差计算方法

计算方法见式 (9)。记录格式见附录 C 中的表 C.5。

$$\delta_D = \frac{J_x - J_g}{J_g} \times 100\% \quad (9)$$

式中:

δ_D ——电极常数误差, %;

J_x ——被检电极常数, cm^{-1} ;

J_g ——厂家给定 (或本次标定前) 的电极常数, cm^{-1} 。

5.7 交换柱附加误差检验

5.7.1 检验方法

将标准电导池连接在标准氢交换柱出水中，用标准电导率表测量标准氢交换柱出水电导率 κ_b ；然后将标准电导池连接在被检在线氢交换柱出水中，用标准电导率表测量被检在线氢交换柱出水电导率 κ_z 。

5.7.2 交换柱附加误差计算方法

计算方法见式 (10)。记录格式见附录 C 中的表 C.6。

$$\delta_j = \frac{\kappa_z - \kappa_b}{\kappa_b} \times 100\% \quad (10)$$

式中：

δ_j —— 交换柱附加误差，%；

κ_z —— 在线氢交换柱出水电导率， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；

κ_b —— 标准氢交换柱出水电导率， $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

注 1：交换柱附加误差检验时标准氢交换柱和在线氢交换柱应测量同一水样，并在检验期间保持稳定不变。

注 2：在线氢电导率表采用的氢交换柱可采用其他形式的阳离子交换设备。

5.8 温度测量误差检验

将被检电导率表测量电极和标准温度计放入同一杯水溶液中，待被检表读数稳定后，同时读取被检表温度示值 t_x 和标准温度计示值 t_b 。温度测量误差按式 (11) 计算。记录格式见附录 C 中的表 C.7。

$$\Delta t = t_x - t_b \quad (11)$$

式中：

Δt —— 温度测量误差， $^{\circ}\text{C}$ ；

t_x —— 被检表温度示值， $^{\circ}\text{C}$ ；

t_b —— 标准温度计示值， $^{\circ}\text{C}$ 。

6 在线 pH 表

6.1 技术要求

6.1.1 在线 pH 表整机检验项目、技术要求和检验周期应符合表 4 的规定。

表 4 在线 pH 表整机检验项目、技术要求和检验周期

项目		要求	检验周期		
			运行中	机组检修后	新购置
整机检验 ^a	工作误差 δ_G	$-0.05 < \delta_G < 0.05$	1 次/1 个月	√	√
	示值误差 δ_S	$-0.05 < \delta_S < 0.05$	1 次/1 个月	√	√
	示值重复性 S	$S < 0.03$	根据需要 ^b	—	√
	温度补偿附加误差 pH_t $^{\circ}\text{C}^{-1}$	$-0.01 < \text{pH}_t < 0.01$	根据需要 ^c	—	√
^a 根据 6.4.1 整机检验原则进行工作误差或示值误差的检验。 ^b 当发现仪表读数不稳定时进行检验。 ^c 当发现仪表整机工作误差或整机示值误差超标时进行检验。					

6.1.2 当整机检验结果不合格时，再进行表 5 项目的检验。

表 5 在线 pH 表二次仪表及电极检验项目、技术要求与检验周期

项目		技术要求	检验周期		
			运行中	机组检修后	新购置
示值误差 ΔpH		$-0.03 < \Delta pH < 0.03$	根据需要 ^a	—	√
输入阻抗引起的示值误差 pH_R		$-0.01 < pH_R < 0.01$	根据需要 ^a	—	√
温度测量误差 Δt ℃		$-0.5 < \Delta t < 0.5$	根据需要 ^a	—	√
参比电极检验	参比电极内阻 kΩ	≤10	根据需要 ^a	—	—
	电极电位稳定性	在±2mV/8h 之内	根据需要 ^a	—	—
玻璃电极检验	玻璃电极内阻 R_N MΩ	5~20（低阻）； 100~250（高阻）	根据需要 ^a	—	—
	百分理论斜率 PTS %	≥90	根据需要 ^a	—	—
^a 当发现仪表整机工作误差或整机示值误差超标时进行检验。					

6.2 检验条件

在线 pH 表检验条件应符合表 6 的规定。

表 6 在线 pH 表检验条件

检验条件	规范与要求
水样温度 ℃	5~50
水样流量	仪表制造厂要求的流量

6.3 检验设备与标准溶液

- 6.3.1 低电导率 pH 标准水样制备装置（参见附录 D 中的 D.1）。
- 6.3.2 pH 表检定仪，准确度等级不低于 0.01 级。
- 6.3.3 高阻开关，绝缘电阻优于 $1 \times 10^{12} \Omega$ 。
- 6.3.4 直流电阻箱，准确度等级优于 0.1 级。
- 6.3.5 pH 标准缓冲溶液，优先选用国家计量标准物（配制 pH 标准溶液的方法见附录 E）。
- 6.3.6 精度为±2℃、范围为室温至 50℃的可调整恒温水浴。
- 6.3.7 精密温度计，测量范围为 0℃~50℃，最小分度值为 0.1℃。
- 6.3.8 标准 pH 表应同时满足以下要求：
 - a) pH 测量示值误差小于 0.02。
 - b) 在线测量纯水 pH 值时不受静电荷、液接电位和地回路的影响。
 - c) 具有消除温度变化引起的能斯特方程中的斜率变化、参比电极电位变化和溶液离子平衡常数变化引起的附加误差的性能。

6.4 整机误差检验

6.4.1 检验原则

对于测量水样电导率值不大于 100μS/cm 的在线 pH 表，应采用水样流动检验法进行整机工作误差

的在线检验。对于测量水样电导率值大于 $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 的在线 pH 表，采用静态标准溶液离线检验法进行整机示值误差检验。

6.4.2 整机工作误差检验（水样流动检验法）

整机工作误差检验（水样流动检验法）可分为方法 1 和方法 2，方法 1 用于检验测量给水、凝结水和蒸汽水样的 pH 表；方法 2 用于检验测量炉水、内冷水的 pH 表。

方法 1：将在线表测量水样分别引入标准表传感器入口和在线表传感器入口，水样的流速按照要求调整至符合表 5 的规定条件，并保持相对稳定。待仪表示值稳定后，记录标准表示值 B_Z 和被检表的示值 S_i 。

方法 2：利用流动标准水样制备装置产生标准水样，其电导率应在被检表运行期间所监测水样的电导率范围内。将标准水样接到标准 pH 表传感器入口，标准 pH 表传感器出口接入被检表的传感器。待仪表示值稳定后，记录标准表示值 B_Z 和被检表的示值 S_i 。

整机工作误差的计算按式 (12) 进行。记录格式见附录 F 中的表 F.1。

$$\delta_G = S_i - B_Z \quad (12)$$

式中：

δ_G ——整机工作误差；

S_i ——被检表示值；

B_Z ——标准表示值。

进行水样流动检验法时的注意事项如下：

- a) 水样的电导率和 pH 值应在被检表正常运行监测的范围内。
- b) 调整水样流量在仪表制造厂家要求的流量范围内，水样压力保持稳定。

6.4.3 整机示值误差检验（静态标准溶液离线检验法）

将被检表的电极分别置于 $\text{pH}=6.864$ (25°C) 和 $\text{pH}=9.182$ (25°C) 的标准溶液中进行两点定值 [两点定值也可以根据仪表说明书选择 $\text{pH}=7$ (25°C) 和 $\text{pH}=10$ (25°C) 的标准溶液]，然后把电极洗干净，将电极置入 $\text{pH}=4.003$ (25°C) 的标准溶液中，并精确记录被检表的示值 (S_i)，重复测量三次。整机示值误差的计算方法见式 (13)。检验结果取 δ_s 的最大值。记录格式见附录 F 中的表 F.2。

$$\delta_s = S_i - B_h \quad (13)$$

式中：

δ_s ——整机示值误差；

S_i ——第 i 次测量的仪表示值；

B_h ——标准缓冲溶液 pH 值。

6.4.4 整机示值重复性检验

先将被检表整机用标准溶液进行两点定值后，再去测量另外一种标准溶液，同时记录被检表的示值 (pH_i)，重复“测量”操作 6 次，以单次测量结果的标准偏差表示重复性。计算方法见式 (14)。记录格式见附录 F 中的表 F.3。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\text{pH}_i - \overline{\text{pH}})^2}{5}} \quad (14)$$

式中：

S ——单次测量结果的标准偏差；

pH_i ——第 i 次测量的示值；

$\overline{\text{pH}}$ ——6 次测量的平均值。

6.4.5 整机温度补偿附加误差检验

将在线表测量水样依次接入标准表的测量池和被检表的测量池。待仪表示值稳定后，记录标准表的 pH 示值和温度 t_1 ，精确记录被检表示值 pH_j ；调整水样冷却器，使标准水样温度变化 $5^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ ，待仪表示值稳定后，标准表的 pH 示值应保持不变，记录标准表的温度 t_2 ，记录被检表示值 pH_i 。计算方法见式 (15)。记录格式见附录 F 中的表 F.4。

$$\text{pH}_t = \frac{\text{pH}_i - \text{pH}_j}{t_2 - t_1} \quad (15)$$

式中：

pH_t ——整机温度补偿附加误差， $^\circ\text{C}^{-1}$ ；

pH_j ——温度变化前被检表示值；

pH_i ——温度变化后被检表示值；

t_1 ——温度变化前标准表的温度， $^\circ\text{C}$ ；

t_2 ——温度变化后标准表的温度， $^\circ\text{C}$ 。

6.5 二次仪表检验

6.5.1 二次仪表示值误差检验

6.5.1.1 按照图 5 所示接好线路，调整电阻箱使仪表温度显示为 25°C ，调节电位差计使其输出为零。对具有等电位（或定位）调整器的仪表，可调整等电位（或定位）调整器到其等电位的 pH 值（例如，等电位为 7 的仪表，调整至仪表显示 pH 值为 7）。对于具有斜率（或灵敏度）补偿的仪表，可用电位差计向二次仪表输入测量上限 pH 值的等效电位值 [此值可按式 (16) 计算]，调节斜率（或灵敏度）电位器，使二次仪表示值为测量上限 pH 值（例如，等电位为 7 的仪表，电位差计输出 -177.471mV ，调节斜率（或灵敏度）电位器，使二次仪表示值为 10）。具备条件的被检表也可以将斜率直接设置在 100% 的位置。

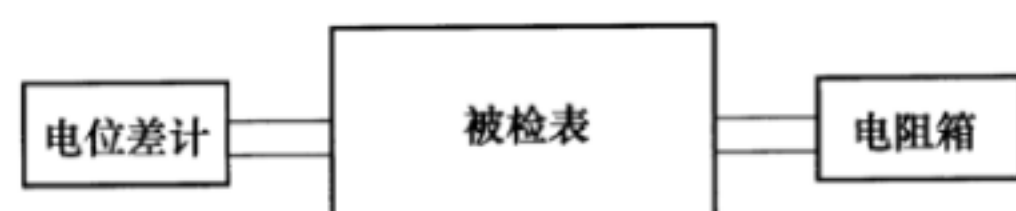


图 5 二次仪表检验接线

6.5.1.2 按照输入电位的实际值与标称理论 pH 值的关系式 (16)，调节电位差计的输出，用被检表输入增加和减少的方式各做一次，分别记录二次仪表的示值 pH_i （例如，对于等电位 pH 值为 7 的 pH 表，使电位差计的输出分别为 118.31mV 和 -118.31mV ，对应的二次仪表的标称理论 pH 值分别为 5.00 和 9.00）。二次仪表示值误差的计算方法见式 (17)。记录格式见附录 F 中的表 F.5。

$$E_s = K(\text{pH}_D - \text{pH}_B) \quad (16)$$

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_B \quad (17)$$

式中：

E_s ——输入二次仪表的电位值， mV ；

K ——理论斜率， mV ，见附录 E 中的 E.3；

pH_B ——二次仪表的标称理论 pH 值；

pH_D ——被检表的等电位 pH 值。

ΔpH ——第 i 次检验时二次仪表示值误差;

pH_i ——第 i 次测量的仪表示值。

二次仪表示值误差取绝对值最大的 ΔpH 值。

6.5.2 二次仪表输入阻抗引起的示值误差检验

按照图 6 接好线路, 将高阻开关 K 接通 (电阻 R 短路), 调整电阻箱使仪表温度显示为 25°C 。按 6.5.1.1 对被检表进行两点定值。调节电位差计向二次仪表输入 354.942mV (相当于 6 个 pH) 的电位值, 记录二次仪表示值 pH_1 。断开开关 K (接通电阻 R)。再输入 354.942mV 的电位值并记录被检表示值 pH_2 , 重复操作三次, 取其平均值, 计算方法见式 (18)。记录格式见附录 F 中的表 F.6。

$$\text{pH}_R = \frac{\text{pH}_1 - \overline{\text{pH}_2}}{2} \quad (18)$$

式中:

pH_R ——二次仪表输入阻抗引起的示值误差;

pH_1 ——低阻输入时测量的二次仪表示值;

$\overline{\text{pH}_2}$ ——高阻输入时三次测量的二次仪表示值的平均值。

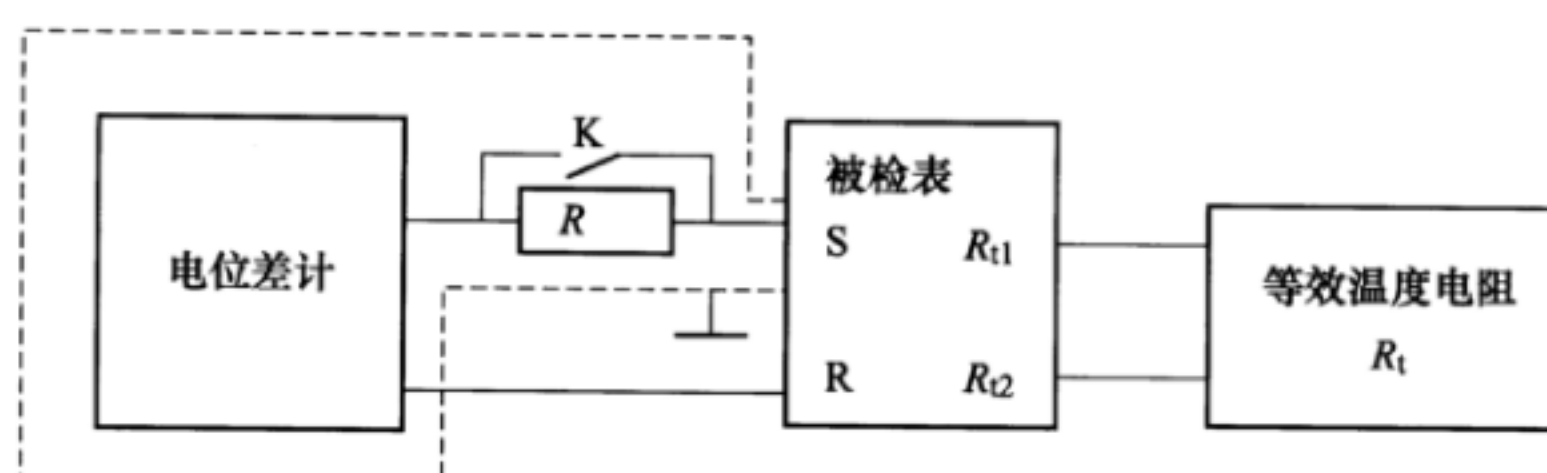


图 6 二次仪表输入阻抗引起的示值误差检验示意图

检验中的注意事项如下:

- 电阻 R 的取值为 $1\text{G}\Omega$ 。
- 图 6 中的 K 应采用高阻开关, 其绝缘电阻应大于或等于 $1 \times 10^{12}\Omega$ 。
- 电位差计至被检表的输出信号线应采取有效的屏蔽措施。

注: 对于传感器电缆有内嵌式前置放大器或采用离子敏感场效应晶体管 (ISFET) 技术测量的 pH 表, 不检测该项目。

6.6 温度测量误差检验

将被检表温度测量传感器和标准温度计放入同一杯水溶液中, 待被检表读数稳定后, 同时读取被检表温度示值 t_x 和标准温度计示值 t_b 。温度测量误差按式 (11) 计算。记录格式见附录 F 中的表 F.7。

6.7 电极性能检验

6.7.1 参比电极主要性能检验

6.7.1.1 参比电极内阻检验

将被检参比电极和一个导电良好的金属棒置入同一饱和氯化钾溶液中, 用专用电桥或高阻抗电阻表的两支表笔分别接在参比电极和金属棒上, 测量的电阻值即为参比电极内阻, 记录格式见附录 F 中的表 F.8。

6.7.1.2 参比电极电位稳定性能检验

将被检参比电极和标准参比电极同时浸入 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的饱和氯化钾溶液中，用高阻电压表测量其电位差，每 2h 记录一次，观察 8h，电位差波动的最大值表示被检电极电位稳定性能，记录格式见附录 F 中的表 F.8。

6.7.2 玻璃电极性能检验

6.7.2.1 玻璃电极内阻检验

6.7.2.1.1 直接测量法

将被检玻璃电极置入饱和氯化钾溶液中，用专用高阻测量仪器的一支表笔接在电极导线上，另一支表笔插入上述氯化钾溶液中，其测量结果应符合表 5 的规定。记录格式见附录 F 中的表 F.9。

6.7.2.1.2 间接测量法

将一支经过 24h 浸泡处理后的被检玻璃电极与一支检验合格的甘汞电极，同时浸入 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的一个 pH 标准溶液之中，用高输入阻抗电位差计（或带电位测量的酸度计）测量其电位差为 E_1 ，再用一支 $300\text{M}\Omega \sim 500\text{M}\Omega$ （误差在 $\pm 5\%$ 之内）的电阻去短路上述由玻璃电极和甘汞电极所构成的原电池组，这样就得到了短路后的测量电位差 E_2 。玻璃电极内阻的计算方法见式（19）。记录格式见附录 F 中的表 F.9。

$$R_N = \frac{E_1 - E_2}{E_2} \times R \quad (19)$$

式中：

R_N ——玻璃电极内阻， $\text{M}\Omega$ ；

E_1 ——高阻条件下测量的电位差，mV；

E_2 ——用电阻短路后测量的电位差，mV；

R ——短路用电阻值， $\text{M}\Omega$ 。

6.7.2.2 玻璃电极百分理论斜率检验

将一支检验合格的参比电极和一支被检玻璃电极分别置入恒温的邻苯二甲酸氢钾 pH 标准溶液（ 25°C ， $\text{pH}=4.003$ ）与四硼酸钠 pH 标准溶液（ 25°C ， $\text{pH}=9.182$ ）中，用高输入阻抗电位差计分别测得两个电位差 E_1 与 E_2 ，并记录溶液温度 t 。玻璃电极的百分理论斜率的计算方法见式（20）。记录格式见附录 F 中的表 F.9。

$$\text{PTS} = \frac{E_2 - E_1}{59.157 \times (\text{pH}_2 - \text{pH}_1)} \times \frac{298.15}{273.15 + t} \times 100\% \quad (20)$$

式中：

PTS ——玻璃电极的理论百分比斜率，%；

pH_1 ——在邻苯二甲酸氢钾 pH 标准溶液中水样温度条件下的标准 pH 值；

E_1 ——在邻苯二甲酸氢钾 pH 标准溶液中水样温度条件下测量的电位差，mV；

pH_2 ——在四硼酸钠 pH 标准溶液中水样温度条件下的标准 pH 值；

E_2 ——在四硼酸钠 pH 标准溶液中水样温度条件下测量的电位差，mV；

t ——水样温度， $^{\circ}\text{C}$ 。

7 在线钠表

7.1 技术要求

7.1.1 在线钠表整机检验项目、技术要求和检验周期应符合表 7 的规定。

表 7 在线钠表整机检验项目、技术要求和检验周期

项目		要求	检验周期		
			运行中	机组检修后	新购置
整机检验 ^a	工作误差 δ_G %	$-10 < \delta_G < 10$	1 次/3 个月 ^b	√	√
	引用误差 δ_Y %	$\delta_Y < 10$	1 次/3 个月 ^b	√	√
	示值重复性 S	$S < 0.05$	根据需要 ^c	—	√
^a 根据 7.4.1 整机检验原则进行工作误差或引用误差的检验。 ^b 当发现仪表结果可疑时, 随时进行检验。 ^c 当发现仪表读数不稳定时进行检验。					

7.1.2 当整机检验结果不合格时, 再进行表 8 所示二次仪表项目的检验。

表 8 在线钠表二次仪表检验项目、技术要求与检验周期

项目	要求	检验周期		
		运行中	机组检修后	新购置
二次仪表示值误差 ΔC $\mu\text{g/L}$	$-1 < \Delta C < 1$	根据需要 ^a	—	√
^a 当发现仪表整机检验误差超标时, 随时进行检验。				

7.2 检验条件

在线钠表检验条件应符合表 9 的规定。

表 9 在线钠表检验条件

检验条件	规范与要求
水样温度 ℃	5~50
水样流量	仪表制造厂要求的流量

7.3 检验设备与标准溶液

- 7.3.1 准确度等级优于 0.01 级, 输出电压不小于 1V 的高电阻电位差计或具备同等条件和功能的标准信号发生器。
- 7.3.2 电阻, 阻值为 1GΩ~10GΩ, 误差在±10%之内。
- 7.3.3 直流电阻箱, 准确度等级优于 0.1 级。
- 7.3.4 高阻开关, 绝缘电阻优于 1×10¹²Ω。
- 7.3.5 精度为±2℃、范围为室温至 50℃的可调恒温水浴。
- 7.3.6 精密温度计, 测量范围为 0℃~50℃, 最小分度值为 0.1℃。

7.3.7 钠标准溶液，采购国家标准物质或按照附录 G 中 G1 的方法配制。

7.3.8 低浓度钠标准溶液连续制备装置（见附录 D 中 D.2）。

7.4 整机误差检验

7.4.1 检验原则

对于测量水样钠离子浓度不大于 $10\mu\text{g/L}$ 的在线钠表，应采用水样流动检验法进行整机工作误差的检验；对于测量水样钠离子浓度大于 $10\mu\text{g/L}$ 的在线仪表，宜采用水样流动检验法进行整机工作误差的检验，可采用静态标准溶液离线检验法进行整机引用误差检验。

7.4.2 整机工作误差检验（水样流动检验法）

将被检表的测量水样切换为由低浓度钠标准溶液连续制备装置产生的钠标准水样（见图 7）；标准水样钠离子浓度应接近被检水样控制范围的上限，并且检验期间标准水样钠离子浓度保持不变。

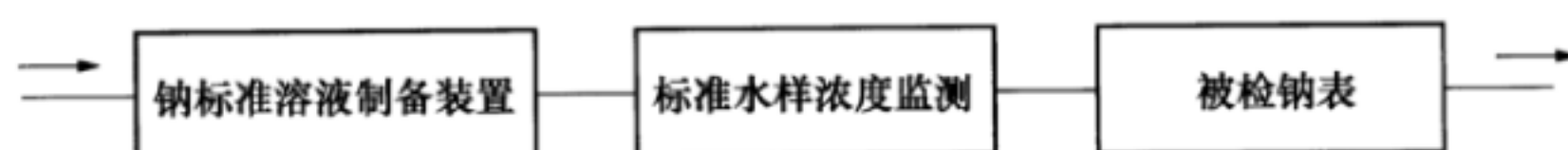


图 7 钠表整机工作误差水样流动检验法检验流路示意图

水样的流速按照要求调整至符合表 7 的规定条件，并保持相对稳定。待水样钠离子浓度稳定后 30min，记录被检表浓度示值 C_x 。整机工作误差（ δ_G ）的计算方法见式（21）。记录格式见附录 H 中的表 H.1。

$$\delta_G = \frac{C_x - C_B}{C_B} \times 100\% \quad (21)$$

式中：

δ_G ——整机工作误差，%；

C_x ——被检钠表的示值， $\mu\text{g/L}$ ；

C_B ——钠标准溶液浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

注：当被检表整机工作误差超过允许值时，可参照钠标准溶液浓度对被检表进行在线校准。

7.4.3 整机引用误差检验（静态标准溶液离线检验法）

将被检在线钠表根据说明书进行两点标定。将电极用无钠水冲洗干净，测量 $100\mu\text{g/L}$ 的钠标准溶液（钠标准溶液已加足量碱化剂），当示值稳定后，记录被检表浓度示值 C_x 。整机引用误差（ δ_z ）的计算方法见式（22）。记录格式见附录 H 中的表 H.2。

$$\delta_z = \frac{|C_x - C_B|}{M} \times 100\% \quad (22)$$

式中：

δ_z ——整机引用误差，%；

C_x ——被检钠表的示值， $\mu\text{g/L}$ ；

C_B ——钠标准溶液浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

M ——量程范围内最大值， $\mu\text{g/L}$ 。

7.4.4 整机示值重复性检验

按照 7.4.3 重复测量 6 次（每次测量完后，将电极取出，然后再放入钠标准溶液中），以单次测量结果标准偏差 S 表示示值重复性误差。计算方法见式（23）。记录格式见附录 H 中的表 H.3。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (C_i - \bar{C})^2}{5}}$$

(23)

式中：

S —— 单次测量结果的标准偏差， $\mu\text{g/L}$ ；

C_i —— 第 i 次测量的被检表示值， $\mu\text{g/L}$ ；

\bar{C} —— 6 次测量的平均值， $\mu\text{g/L}$ 。

7.5 二次仪表示值误差检验

按照图 5 连接检验组件。调节电阻箱输出使仪表显示温度为 25°C ，对被检表进行两点定值，即通过调节电位差计向被检表输入标准钠浓度信号，按说明书对被检表应进行两点定值，例如，等电位为 23g/L ($\text{pNa}=0$) 的仪表，输入 0mV 模拟信号，调整“定位”旋钮使仪表示值为 23g/L ($\text{pNa}=0$)；调节输入 -354.94mV ，调节斜率使仪表示值为 $23\mu\text{g/L}$ ($\text{pNa}=6$)。

调节电位差计，向被检表输入钠离子浓度为 $2.3\mu\text{g/L}$ ($\text{pNa}=7$) 所对应的电位（即 414.1mV ，记录二次仪表的示值 C_s 。二次仪表示值误差计算方法见式（24）。记录格式见附录 H 中的表 H.4。

$$\Delta C_R = C_s - C_B$$

(24)

式中：

ΔC_R —— 二次仪表示值误差， $\mu\text{g/L}$ ；

C_B —— 理论钠离子浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

C_s —— 被检表示值， $\mu\text{g/L}$ 。

8 在线溶解氧表

8.1 技术要求

8.1.1 在线溶解氧表整机检验项目、技术要求和检验周期应符合表 10 的规定。

表 10 在线溶解氧表整机检验项目、技术要求和检验周期

项目			要求	检验周期		
				运行中	机组检修后	新购置
整机检验 ^a	工作误差 δ_G $\mu\text{g/L}$	被检表测量水样氧浓度大于 $10\mu\text{g/L}$	$-3<\delta_G<3$	1 次/1 个月 ^b	√	√
		被检表测量水样氧浓度不大于 $10\mu\text{g/L}$	$-1<\delta_G<1$	1 次/1 个月 ^b	√	√
	引用误差 δ_Z %		$-10<\delta_G<10$	1 次/1 个月 ^b	√	√
^a 根据 8.4.1 整机检验原则进行工作误差或引用误差的检验。						
^b 对于连续 3 个检验周期检验合格的在线溶解氧表，检验周期可放宽到 3 个月。						

8.1.2 当整机检验结果不合格时，再进行表 11 所示项目的检验。

表 11 在线溶解氧表其他检验项目、技术要求与检验周期

项目	要求	检验周期		
		运行中	机组检修后	新购置
零点误差 δ_0 $\mu\text{g/L}$	$\delta_0 < 1.0$	根据需要 ^a	—	√

表 11（续）

项目	要求	检验周期		
		运行中	机组检修后	新购置
温度影响附加误差 δ_T $\times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$-1 < \delta_T < 1$	根据需要 ^a	—	√
流路泄漏附加误差 δ_L %	$\delta_L < 1.0$	根据需要 ^a	—	√
^a 当发现仪表工作误差或引用误差超标时，随时进行检验。				

8.2 检验条件

在线溶解氧表检验条件应符合表 12 的规定。

表 12 在线溶解氧表检验条件

检验条件	规范与要求
水样温度 ℃	5～50
水样流量	仪表制造厂要求的流量

8.3 检验设备与标准溶液

8.3.1 低浓度溶解氧标准水样制备装置（见附录 I）。

8.3.2 标准溶解氧表应同时满足以下要求：

- a) 整机引用误差不超过±5%。
- b) 具备温度补偿功能；温度影响附加误差不超过±0.5%。

8.3.3 2g/L 亚硫酸钠（Na₂SO₃）+10mg/LCoCl₂ 溶液 1L。

8.4 整机误差检验

8.4.1 检验原则

对于测量水样溶解氧浓度大于 10μg/L 的溶解氧表，宜进行整机工作误差检验，当测量水样溶解氧浓度波动较大时，可采用整机引用误差检验。对于测量水样溶解氧浓度不大于 10μg/L 的溶解氧表，可进行整机工作误差检验或整机引用误差检验。

8.4.2 整机工作误差检验

按图 8 将标准溶解氧表就近与被检表并联连接，水样仍为被检表正常测量时的水样。水样的流速调整至仪表制造厂要求的流量，并保持相对稳定。被检表测量值稳定后，精确读取被检表示值（C_x）与标准表示值（C_B），并记录标准表的温度示值。检验数据的记录格式见附录 J 中的表 J.1。

整机工作误差计算方法见式（25）。

$$\delta_G = C_x - C_B \tag{25}$$

式中：

- δ_G ——整机工作误差，μg/L；
- C_x ——被检表示值，μg/L；
- C_B ——标准表示值，μg/L。

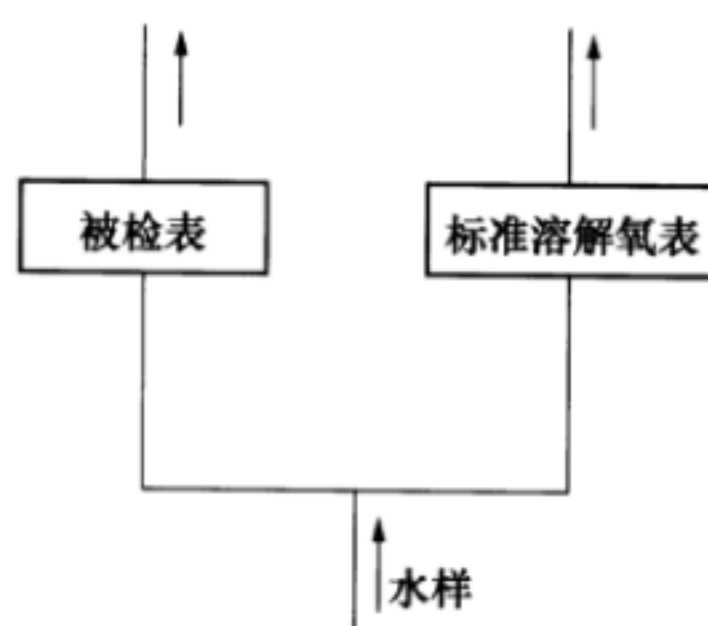


图 8 溶解氧表整机工作误差检验示意图

8.4.3 整机引用误差检验

将标准表传感器和被检氧表传感器按图 9 所示串接在低氧浓度的水样中（如除氧器出口或炉水水样），按照 8.7 检查确认测量回路无空气漏入。将水样流量严格控制在被检表厂家要求的流量范围内。待标准表和被检表读数稳定后，分别记录标准表读数 C_{B0} 和被检表读数 C_{X0} ；用标准水样制备装置向水样中加氧，使溶解氧增量 $10\mu\text{g/L}$ 以上，待标准表和被检表读数稳定后，分别记录标准表读数 C_{B1} 和被检表读数 C_{X1} 。整机引用误差的计算方法见式（26）和式（27）。记录格式见附录 J 中的表 J.2。

$$\Delta C = (C_{X1} - C_{X0}) - (C_{B1} - C_{B0}) \quad (26)$$

$$\delta_z = \frac{\Delta C}{M} \times 100\% \quad (27)$$

式中：

- δ_z —— 整机引用误差，%；
- C_{X0} —— 加氧前被检表读数， $\mu\text{g/L}$ ；
- C_{X1} —— 加氧后被检表读数， $\mu\text{g/L}$ ；
- C_{B0} —— 加氧前标准表读数， $\mu\text{g/L}$ ；
- C_{B1} —— 加氧后标准表读数， $\mu\text{g/L}$ ；
- M —— 量程范围内最大值， $\mu\text{g/L}$ 。

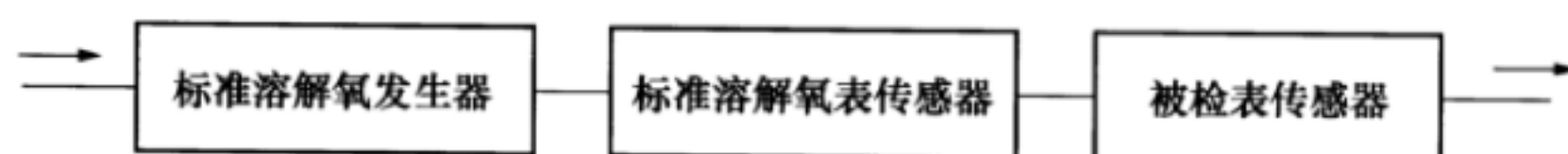


图 9 溶解氧表整机引用误差检验示意图

8.5 零点误差检验

将新配制的 2g/L 亚硫酸钠 (Na_2SO_3) + 10mg/L CoCl_2 溶液置于玻璃瓶中，玻璃瓶的开口应稍大于氧电极的外径。将氧电极放入玻璃瓶中，使溶液溢出，用塑料薄膜密封瓶口。

待被检表示值稳定以后记录被检表的读数，每隔 5min 记录一次溶解氧表的示值，记录溶解氧表示值三次。零点误差 (δ_0) 计算方法见式（28）。记录格式见附录 J 中的表 J.3。

$$\delta_0 = |C_M| \quad (28)$$

式中：

- δ_0 —— 零点误差， $\mu\text{g/L}$ ；
- C_M —— 稳定后仪表最大示值， $\mu\text{g/L}$ 。

8.6 温度影响附加误差检验

按图 9，将标准溶解氧表传感器和被检表传感器串接在低浓度氧的水样中（如除氧器出口或炉水取样），检查确认测量回路无空气漏入。用标准溶解氧制备装置向水样中加入 10μg/L 以上的氧增量，待标准表和被检表读数稳定后，分别记录标准表温度读数 t_0 、标准表溶解氧读数和被检表读数 C_{x0} 。调整水样冷却系统，使水样温度变化 5℃~10℃，待标准表和被检表读数稳定后，分别记录标准表温度读数 t_1 、标准表溶解氧读数（应基本不变化）和被检表读数 C_{x1} 。温度影响附加误差的计算方法见式（29）。记录格式见附录 J 中的表 J.4。

$$\delta_T = \frac{C_{x1} - C_{x0}}{C_{x0} \times (t_1 - t_0)} \times 100\% \tag{29}$$

式中：

- δ_T ——温度影响附加误差， $\times 10^{-2} \text{℃}^{-1}$ ；
- C_{x0} ——温度变化前被检表溶解氧读数，μg/L；
- C_{x1} ——温度变化后被检表溶解氧读数，μg/L；
- t_0 ——温度变化前标准表温度读数，℃；
- t_1 ——温度变化后标准表温度读数，℃。

8.7 流路泄漏附加误差检验

调整在线溶解氧表水样流量稳定在厂家推荐的流量范围的下限值，待被检表读数稳定后，记录其溶解氧读数 C_{x0} 。调整在线溶解氧表水样流量增加 50%（小于厂家推荐的流量范围的上限值），待被检表读数稳定后，记录其溶解氧读数 C_{x1} 。流路泄漏附加误差的计算方法见式（30）。记录格式见附录 J 中的表 J.5。

$$\delta_L = \frac{C_{x0} - C_{x1}}{C_{x0}} \times 100\% \tag{30}$$

式中：

- δ_L ——流路泄漏附加误差，%；
- C_{x0} ——低流速时被检表溶解氧读数，μg/L；
- C_{x1} ——高流速时被检表溶解氧读数，μg/L。

9 在线硅表

9.1 技术要求

在线硅表检验项目、技术要求和检验周期应符合表 13 的规定。

表 13 在线硅表检验项目、技术要求和检验周期

检验项目		技术要求	检 验 周 期		
			运行中	检修后	新购置
整机 配套 检验	整机引用误差（ δ_z ） %	<1.0	1 次/1 个月	√	√
	重复性（ δ_c ） %	<0.5	1 次/12 个月 ^a	—	√
抗磷酸盐干扰性能 ^b		在磷酸盐含量为 5mg/L 时产生的正向误差≤2μg/L；在 30mg/L 时，误差≤4μg/L			
^a 当发现仪表读数不稳定时进行检验。					
^b 测量炉水的硅表检验抗磷酸盐干扰性能。					

9.2 检验条件

在线硅表检验条件应符合表 14 的规定。

表 14 在线硅表检验条件

检验条件	规范与要求
水样温度 ℃	5~50
水样流量	仪表制造厂要求的流量

9.3 标准溶液

- 9.3.1 二氧化硅标准液，其配制方法参见附录 K。
- 9.3.2 被检表其他必需的试剂溶液可根据仪表厂家的具体要求进行制备。

9.4 整机误差检验

9.4.1 检验原则

对于测量浓度不大于 20μg/L 的在线硅表，应采用 20μg/L 硅标准溶液进行整机引用误差检验；对于测量浓度大于 20μg/L 的在线硅表，应采用 100μg/L 硅标准溶液进行整机引用误差检验。

9.4.2 整机引用误差检验

用无硅水将仪表流路冲洗干净。向被检表测量杯加入 9.4.1 规定浓度的硅标准溶液，待稳定运行后记录仪表示值 S_i 。连续重复加硅标准溶液三次，按式 (31) 计算整机引用误差 δ_z ，检验结果取绝对值最大的误差。记录格式见附录 L 中的表 L.1。

$$\delta_z = \frac{S_i - B}{M} \times 100\% \tag{31}$$

式中：

- S_i ——被检表示值，μg/L；
- B ——硅标准溶液浓度，μg/L；
- M ——量程范围内最大值，μg/L。

9.5 整机重复性检验

用无硅水冲洗系统。采用规定浓度硅标准溶液重复测量 6 次，记录被检表的示值。整机重复性计算方法见式 (32)。检验结果应符合表 13 的规定。记录格式见附录 L 中的表 L.2。

$$\delta_c = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (S_i - \bar{S}_i)^2}{5M^2}} \tag{32}$$

式中：

- δ_c ——整机重复性，%；
- S_i ——第 i 次测量时的仪表示值，μg/L；
- \bar{S}_i ——6 次测量的平均示值，μg/L；
- M ——量程范围内最大值，μg/L。

9.6 抗磷酸盐干扰性能检验

把 500mL 浓度为水样标准值的 80%的硅标准溶液放在清洗干净并标有刻度的塑料桶中，把被检表的采样管插入此桶底部，开机 10min~15min，待示值稳定后，记录被检表示值 C_1 。

当上述溶液降至 400mL 时，将 2mL 浓度为 1000mg/L 的预先配制好的磷酸盐溶液注入上述硅标准溶液之中，并充分搅拌均匀，运行 10min~15min，待示值稳定后，记录被检表示值 C_2 。

当上述溶液降至 200mL 时，再将 5mL 浓度为 1000mg/L 的磷酸盐溶液注入上述溶液中并搅拌均匀，运行 10min~15min，待示值稳定后，记录被检表示值 C_3 。

抗磷酸盐干扰性能检验的计算方法见式 (33)、式 (34)。记录格式见附录 L 中的表 L.3。

$$K_{L1} = C_2 - C_1 \tag{33}$$

$$K_{L2} = C_3 - C_1 \tag{34}$$

式中：

K_{L1} ——溶液中的磷酸盐含量在 5mg/L 时被检表的抗磷酸盐干扰性能；

K_{L2} ——溶液中的磷酸盐含量在 30mg/L 时被检表的抗磷酸盐干扰性能。

附 录 A
(规范性附录)
量程范围内最大值 M

A.1 在线电导率表、氢电导率表测量量程范围内最大值 M

电导率表、氢电导率表测量量程范围内最大值按照表 A.1 所示取值。例如，测量给水氢电导率，标准值为 $0.20\mu\text{S}/\text{cm}$ ，量程范围内最大值 M 为 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

表 A.1 在线电导率表、氢电导率表测量量程范围内最大值 M

序号	标准值范围 $\mu\text{S}/\text{cm}$	量程范围内最大值 M $\mu\text{S}/\text{cm}$
1	0.055~0.999	1
2	1.00~9.99	10
3	10.0~99.9	100

A.2 在线钠表测量量程范围内最大值 M

在线钠表测量量程范围内最大值按照表 A.2 所示取值。例如，测量过热蒸汽钠，标准值为 $3\mu\text{g}/\text{L}$ ，量程范围内最大值 M 为 $10\mu\text{g}/\text{L}$ 。

表 A.2 在线钠表测量量程范围内最大值 M

序号	标准值范围 $\mu\text{g}/\text{L}$	量程范围内最大值 M $\mu\text{g}/\text{L}$
1	1.00~9.99	10
2	10.0~99.9	100

A.3 在线溶解氧表测量量程范围内最大值 M

在线溶解氧表测量量程范围内最大值按照表 A.3 所示取值。例如，测量除氧器出口溶解氧，标准值为 $7.0\mu\text{g}/\text{L}$ ，量程范围内最大值 M 为 $10.0\mu\text{g}/\text{L}$ 。

表 A.3 在线溶解氧表测量量程范围内最大值 M

序号	标准值范围 $\mu\text{g}/\text{L}$	量程范围内最大值 M $\mu\text{g}/\text{L}$
1	1.00~9.99	10
2	10.0~99.9	100

A.4 在线硅表测量量程范围内最大值 M

在线硅表测量量程范围内最大值按照表 A.4 所示取值。例如，测量过热蒸汽硅，标准值为 $20\mu\text{g}/\text{L}$ ，量程范围内最大值 M 为 $100\mu\text{g}/\text{L}$ 。

表 A.4 在线硅表测量量程范围内最大值 M

序号	标准值范围 $\mu\text{g/L}$	量程范围内最大值 M $\mu\text{g/L}$
1	1.00~9.99	10
2	10.0~99.9	100
3	100~999	1000

附 录 B
(规范性附录)
电导率标准溶液的制备方法

B.1 一级试剂水的制备

按 GB/T 6903 的规定制备一级试剂水。

B.2 标准溶液的制备方法

标准溶液的制备方法见表 B.1。

表 B.1 标准溶液的制备方法

标准溶液	制备方法	温度 ℃	电导率 μS/cm
A	精确称取在 105℃条件下干燥处理 2h 后的优级纯 KCl0.7440g, 用一级试剂水稀释至 1L	25	1408.8
B	量取 100mL 标准溶液 A, 用一级试剂水稀释至 1L	25	146.93
注 1: 标准溶液的制备必须在 20℃±2℃温度条件下进行。 注 2: 配制好的标准溶液用聚乙烯或煮过的硬质玻璃容器隔绝空气低温保存。 注 3: 标准溶液应在 25℃±2℃恒温条件下使用, 溶液的电导率值=本表中的值+一级试剂水的电导率值。 注 4: 标准溶液宜现用现配制, 不应重复使用, 以免交叉污染。			

附 录 C
(资料性附录)

在线电导率表检验结果记录格式

在线电导率表检验结果记录格式见表 C.1～表 C.7。

表 C.1 在线电导率表整机工作误差检验记录

被检表测量水样名称			型号/编号		机组编号	
制造厂家			配套电极		电极常数	
标准仪器			型号/编号		准确度	
检验依据						
水样温度 ℃		水样流量 L/h		标准表电导率示值 κ_{BB} $\mu\text{S/cm}$	被检表电导率示值 κ_{J} $\mu\text{S/cm}$	
被检表	标准表	被检表	标准表			
检验结果		整机工作误差 δ_{G} : %				

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 C.2 在线电导率表整机引用误差检验记录

被检表测量水样名称		型号/编号		机组编号	
制造厂家		配套电极		电极常数	
标准仪器		型号/编号		准确度	
检验依据					
标准溶液温度 ℃	标准溶液电导率 κ_{b} μS/cm		被检表电导率示值 κ_{j} μS/cm		量程范围内最大值 M μS/cm
检验结果	整机引用误差 δ_{Z} : %				

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 C.3 在线电导率表二次仪表引用误差检验记录

被检表测量水样名称			型号/编号		机组编号	
制造厂家			配套电极		电极常数	
标准设备			型号/编号		准确度	
检验依据						
输入电阻 R_X Ω	25℃电阻 R_t Ω	理论电导率 κ_L $\mu\text{S/cm}$	电极常数设定值 J cm^{-1}	二次仪表电导率 示值 κ_S $\mu\text{S/cm}$	量程范围内最大值 M $\mu\text{S/cm}$	
检验结果		二次仪表引用误差 δ_Y : %				

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 C.4 在线电导率表二次仪表温度补偿附加误差检验记录

被检表测量水样名称		型号/编号		机组编号	
制造厂家		配套电极		电极常数	
标准设备 1		型号/编号		准确度	
标准设备 2		型号/编号		准确度	
检验依据					
温度变化前 (25℃) 被检表电导率示值 κ_1 $\mu\text{S/cm}$		温度变化后 (35℃) 被检表电导率示值 κ_2 $\mu\text{S/cm}$		量程范围内最大值 M $\mu\text{S/cm}$	
检验结果	二次仪表温度补偿附加误差 δ_t : $\times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$				

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 C.5 在线电导率表电极常数检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号	
配套电极		型号/编号		电极常数	
标准设备		型号/编号		准确度	
标准电极		型号/编号		电极常数	
标准电导率溶液		编号		生产单位	
检验依据					
标准电极法					
标准电极的电极常数 J_B cm^{-1}	标准电导率表测量值 κ_b $\mu\text{S/cm}$		被检电导率表测量值 κ_x $\mu\text{S/cm}$		被检电极常数 J_X cm^{-1}
标准溶液法					
标准溶液电导率 κ_b $\mu\text{S/cm}$	被检电导率表测量的电导 G $\mu\text{S/cm}$			被检电极常数 J_X cm^{-1}	
检验结果	被检电极常数 J_X : cm^{-1} ; 电极常数误差 δ_D : %				

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 C.6 在线电导率表交换柱附加误差检验记录

被检表测量水样名称			型号/编号		机组编号	
制造厂家			配套电极		电极常数	
标准设备			型号/编号		准确度	
检验依据						
水样流量 L/h	水样温度 ℃	标准氢交换柱出水电导率 κ_s $\mu\text{S/cm}$			在线氢交换柱出水电导率 κ_x $\mu\text{S/cm}$	
检验结果	交换柱附加误差 δ_J : %					

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 C.7 在线电导率表温度测量误差检验记录

被检表测量水样名称		型号/编号		机组编号	
制造厂家		配套电极		电极常数	
标准设备		型号/编号		准确度	
检验依据					
标准温度计示值 t_B ℃		被检表温度示值 t_X ℃			
检验结果	温度测量误差 Δt : ℃				

校核:

检验:

检验日期: 年 月 日

附录 D (资料性附录)

低电导率标准水样制备装置

D.1 低电导率 pH 标准水样制备装置

低电导率 pH 标准水样制备装置如图 D.1 所示。低电导率 pH 标准水样制备过程如下：低电导率水样经过混合离子交换柱，产生电导率小于 $0.10\mu\text{S}/\text{cm}$ 的水样，经过流量计 1，与经过流量计 2 的标准 pH 水样混合，在混合器中充分混合后，进入被检表。调节流量计 1 和流量计 2 的流量比，可以产生在被检表测量水样电导率范围内和 pH 范围内的低电导率 pH 标准水样。

D.2 低浓度钠标准溶液连续制备装置

低浓度钠标准水样的制备装置如图 D.1 所示。低浓度钠标准水样的制备过程如下：低浓度钠（钠浓度小于 $10\mu\text{g}/\text{L}$ ）的水样经过混合床交换柱，产生钠浓度小于 $0.5\mu\text{g}/\text{L}$ 的水样，经过流量计 1，与经过流量计 2 的钠标准水样混合，在混合器中充分混合后，进入被检表。调节流量计 1 和流量计 2 的流量比，可以产生在被检表测量水样电导率范围内和钠浓度范围内的低浓度钠标准水样。

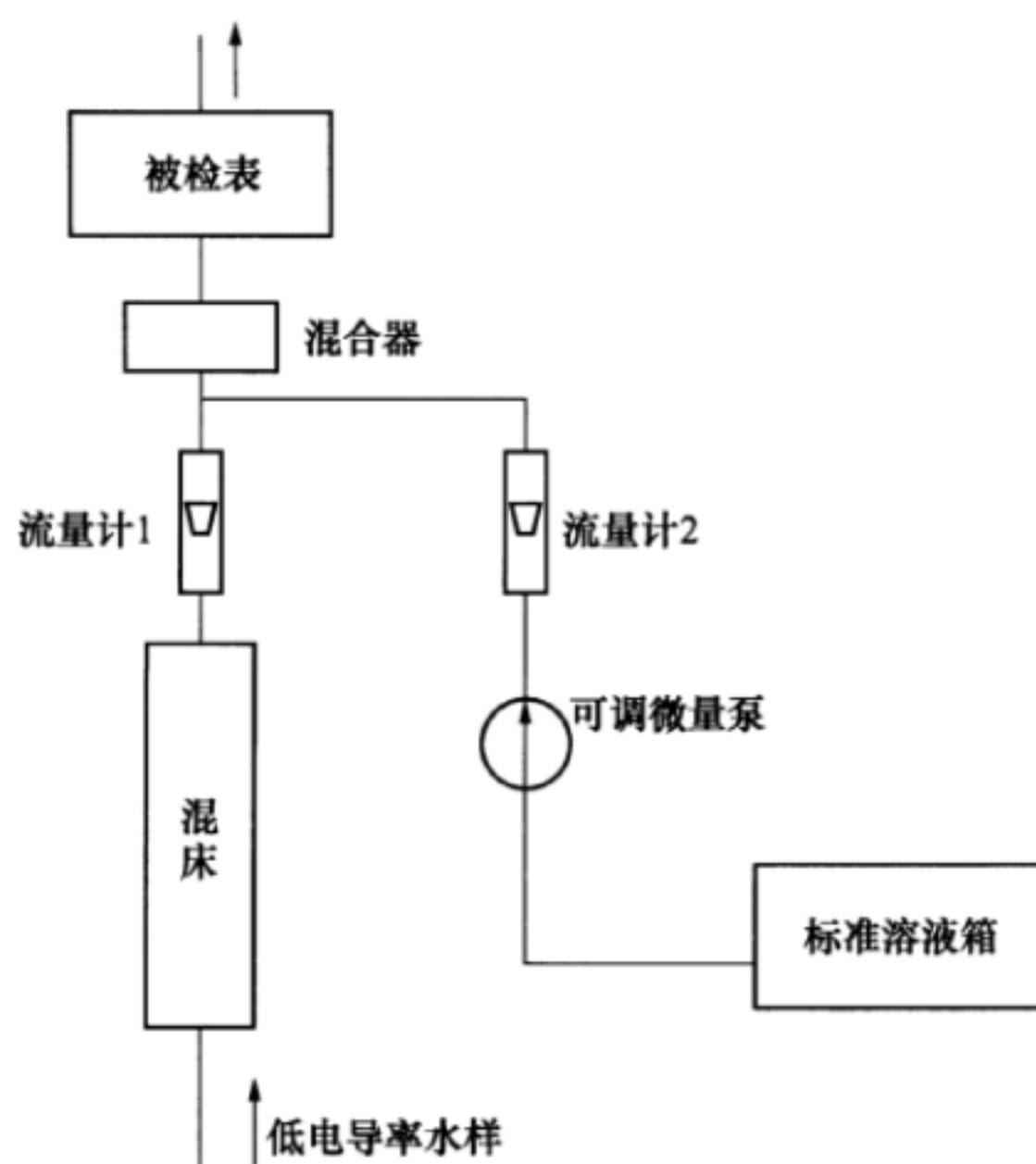


图 D.1 低电导率标准水样制备装置示意图

附 录 E
(规范性附录)
pH 标准缓冲溶液的制备方法

E.1 pH 标准缓冲溶液

E.1.1 pH 标准缓冲溶液的制备方法

pH 标准缓冲溶液有七种，配制标准缓冲溶液时应使用优级纯以上的标准物质配制，稀释用水应使用二次蒸馏水或去离子水，其电导率应小于 $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 。七种标准缓冲溶液的制备方法如下：

- a) 0.05mol/L 四草酸氢钾溶液。称取在 $54^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 下烘干 4h~5h 的四草酸氢钾 12.61g 溶于蒸馏水中，于 25°C 下在容量瓶中稀释至 1L。
- b) 25°C 饱和酒石酸氢钾溶液。在磨口瓶中装入蒸馏水和过量酒石酸氢钾粉末 7g/L，温度控制在 $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ，剧烈摇晃 20min~30min，溶液澄清后，用倾泻法取清液备用。
- c) 0.05mol/L 邻苯二甲酸氢钾溶液。称取在 $115^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下烘干 2h~3h 的邻苯二甲酸氢钾 10.12g 溶于蒸馏水中，于 25°C 下在容量瓶中稀释至 1L。
- d) 混合磷酸盐 I 溶液。0.025mol/L 磷酸氢二钠和 0.025mol/L 磷酸二氢钾混合液，分别称取在 $115^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下烘干 2h~3h 的磷酸氢二钠 3.533g 和磷酸二氢钾 3.338g 溶于蒸馏水中，于 25°C 下在容量瓶中稀释至 1L。
- e) 混合磷酸盐 II 溶液。0.03043mol/L 磷酸氢二钠和 0.008695mol/L 磷酸二氢钾混合液，分别称取在 $115^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下烘干 2h~3h 的磷酸氢二钠 4.303g 和磷酸二氢钾 1.179g 溶于蒸馏水中，于 25°C 下在容量瓶中稀释至 1L。
- f) 0.01mol/L 硼砂溶液。称取硼砂 3.8g（不能烘干），于 25°C 下在容量瓶中稀释至 1L。
- g) 25°C 饱和氢氧化钙溶液。在磨口瓶中装入蒸馏水和过量氢氧化钙粉末（约 2g/L），温度控制在 $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ，剧烈摇晃 20min~30min，迅速抽滤，取清液备用。

E.1.2 七种 pH 标准缓冲溶液在不同温度下的 pH_s 值（见表 E.1）

表 E.1 七种 pH 标准缓冲溶液在不同温度下的 pH_s 值

温度 $^{\circ}\text{C}$	pH_s						
	a	b	c	d	e	f	g
15	1.673	—	3.996	6.898	7.445	9.276	12.820
20	1.676	—	3.998	6.879	7.426	9.226	12.637
25	1.680	3.559	4.003	6.864	7.409	9.182	12.460
30	1.684	3.551	4.010	6.852	7.395	9.142	12.292
35	1.688	3.547	4.019	6.844	7.386	9.105	12.130

E.2 pH 标准缓冲溶液的保存

- a) E.1.1 中 f)、g) 是碱性溶液，应装在聚乙烯瓶中密封保存。
- b) 为防止发霉，E.1.1 中 b) 可以加入百里酚，用量为 1g/L。
- c) pH 标准缓冲溶液宜放置于冰箱中，保存期为 2 个~3 个月，但发现浑浊、发霉或沉淀等现象时，不应继续使用。

E.3 0℃~60℃温度条件下的 K 值 (见表 E.2)

$$K = \ln 10 \times 8.31433 \times (t + 273.15) \times 103 / 96487 \quad (\text{E.1})$$

式中:

K ——斜率, mV;

t ——温度, ℃。

表 E.2 0℃~60℃温度条件下的 K 值

温度 ℃	斜率 K mV	温度 ℃	斜率 K mV
0	54.197	35	61.141
5	55.189	38	61.737
10	56.181	40	62.133
15	57.173	45	63.126
20	58.165	50	64.118
25	59.157	55	65.110
30	60.149	60	66.102

附 录 F
(资料性附录)
在线 pH 表检验结果记录格式

在线 pH 表检验结果记录格式见表 F.1～表 F.9。

表 F.1 在线 pH 表整机工作误差检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
标准设备		型号		编号		准确度	
检验依据							
水样温度 ℃		水样流量 L/h		标准表示值 B_Z		被检表示值 S_i	
标准表	被检表	标准表	被检表				
检验结果	整机工作误差 δ_G :						

校核： 检验： 检验日期： 年 月 日

表 F.2 在线 pH 表整机示值误差检验记录

被检表测量水样名称			制造厂家			型号/编号			机组编号		
标准设备			型号			编号			准确度		
pH 标准 缓冲液				产品编号				生产 单位			
检验依据											
次数		标准缓冲溶液 pH 值 B_h			标准溶液温度 ℃		被检表示值 S_i		整机示值误差 δ_s		
检验结果		整机示值误差 $\delta_{s, \max}$:									

校核： 检验： 检验日期： 年 月 日

表 F.3 在线 pH 表整机示值重复性检验记录

被检表测量水样名称			制造厂家				型号/编号				机组编号			
pH 标准 缓冲液				产品编号					生产 单位					
检验依据														
标准缓冲溶液 pH 值	水样温度 ℃	被检表示值 pH_i								\overline{pH}				
		1	2	3	4	5	6							
检验结果	整机示值重复性 S :													

校核： 检验： 检验日期： 年 月 日

表 F.4 在线 pH 表整机温度补偿附加误差检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
标准设备		型号		编号		准确度	
检验依据							
温度变化前标准表的温度 t_1 ℃	温度变化前被检表示值 pH_j		温度变化后标准表的温度 t_2 ℃		温度变化后被检表示值 pH_i		
检验结果	整机温度补偿附加误差 pH_t : $^{\circ}\text{C}^{-1}$						

校核:

检验:

检验日期: 年 月 日

表 F.5 在线 pH 表二次仪表示值误差检验记录

被检表测量水样名称			制造厂家		型号/编号		机组编号	
标准设备 1			型号		编号		准确度	
标准设备 2			型号		编号		准确度	
检验依据								
次数	被检表的等电位 pH 值 pH_D	理论斜率 K mV	输入二次仪表的电位值 E_s mV	二次仪表的标称理论 pH 值 pH_B	二次仪表示值 pH_i		ΔpH	
					增加	减少		
1		59.157						
2								
检验结果		二次仪表示值误差 ΔpH_{\max} :						

校核:

检验:

检验日期: 年 月 日

表 F.6 在线 pH 表二次仪表输入阻抗引起的示值误差检验记录

被检表测量水样名称			制造厂家		型号/编号		机组编号	
标准设备 1			型号		编号		准确度	
标准设备 2			型号		编号		准确度	
检验依据								
电阻 R $\text{M}\Omega$	输入电位 mV	短路电阻 R 后的仪表示值 pH_1	串入电阻 R 后的仪表示值 pH_2			$\overline{\text{pH}_2}$		
			1	2	3			
检验结果	二次仪表输入阻抗引起的示值误差 pH_R :							

校核:

检验:

检验日期: 年 月 日

表 F.7 在线 pH 表温度测量误差检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
标准设备		型号		编号		准确度	
检验依据							
标准温度计示值 t_B ℃				被检表温度示值 t_x ℃			
检验结果	温度测量误差 Δt : ℃						

校核:

检验:

检验日期: 年 月 日

表 F.8 参比电极性能检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
配套电极		制造厂家		型号		编号	
标准电极		型号		编号		准确度	
检验依据							
检验结果	电极内阻: $\text{k}\Omega$						
	电极电位稳定性: mV						

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 F.9 玻璃电极性能检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
配套电极		制造厂家		型号/编号		运行时间	
检验依据							
玻璃电极内阻检验							
短路电阻 R $M\Omega$		(短路电阻开路) E_1 mV			(短路电阻接通) E_2 mV		
玻璃电极理论百分比斜率检验							
测量 pH_1 标准缓冲液时		测量 pH_2 标准缓冲液时			水样温度 t $^{\circ}C$		
理论 pH 值	E_1 mV	理论 pH 值	E_2 mV				
检验结果	玻璃电极内阻 R_N : $M\Omega$						
	玻璃电极的理论百分比斜率 PTS : %						

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

附录 G
(规范性附录)
钠标准溶液的配制与保存

G.1 钠标准溶液的配制与保存

- G.1.1 配制钠标准溶液应使用经 450℃灼烧过的氯化钠（基准试剂），配制前应将试剂在 110℃下进行干燥处理，然后用电导率小于 0.1μS/cm、钠离子含量小于 0.2μg/L 的一级试剂水进行稀释。
- G.1.2 制备一级试剂水所用的容器应采用聚乙烯或聚丙烯制品。
- G.1.3 标准溶液配制如下：
- G.1.3.1 1.0mol/L 标准溶液。准确称取 58.443g 氯化钠并置入 1L 容量瓶中，在 25℃条件下用一级试剂水稀释至刻度。
- G.1.3.2 0.1mol/L 标准溶液。准确称取 5.844g 氯化钠并置入 1L 容量瓶中，在 25℃条件下用一级试剂水稀释至刻度。
- G.1.3.3 0.01mol/L 标准溶液。准确称取 0.584g 氯化钠并置入 1L 容量瓶中，在 25℃条件下用一级试剂水稀释至刻度。
- G.1.3.4 0.001mol/L 标准溶液。精确吸取 100mL 0.01mol/L 标准溶液，移入 1L 容量瓶中，在 25℃条件下用一级试剂水稀释至刻度。
- G.1.3.5 1×10^{-4} 、 1×10^{-5} 、 1×10^{-6} mol/L 等标准溶液采用逐级稀释的方法制备，操作同上。
- G.1.4 标准溶液的保存方法如下：1.0、0.1、0.01、0.001mol/L 标准溶液配制后，应马上置入聚乙烯或聚丙烯瓶中，并于室温下洁净处或冰箱中保存。保存期不能超过 1 年。 1×10^{-4} 、 1×10^{-5} 、 1×10^{-6} mol/L 等标准溶液应随用随配。
- G.1.5 为了消除氢离子对测量的干扰，标准溶液必须用二异丙胺或氢氧化钡调节其 pH 值，使 H^{+} 浓度比钠标准溶液浓度低三个数量级以上。
- G.1.6 标准溶液钠离子浓度与其相对应的 pNa 值见表 G.1。

表 G.1 钠离子含量浓度与 pNa 值对照表

pNa 值		0.157	1.106	2.044	3.015
Na ⁺ 浓度	mol/L	1.0	0.1	0.01	0.001
	g/L	22.99	2.30	0.23	2.299×10^{-2}
pNa 值		4.005	5.00	6.00	7.00
Na ⁺ 浓度	mol/L	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}	1×10^{-7}
	g/L	2.299×10^{-3}	2.299×10^{-4}	2.299×10^{-5}	2.299×10^{-6}

G.2 钠离子浓度与其对应的 pNa 值

pNa=4~pNa=7 钠离子浓度计算公式见式（G.1）：

$$C_{Na}=10^{-pNa}\times 22.99\times 10^6 \tag{G.1}$$

式中：

C_{Na} ——Na⁺浓度，μg/L。

G.3 pNa 值与电位对应关系

pNa 值与电位对应关系见表 G.2 和表 G.3。

表 G.2 25℃时 pNa 值与电位对应关系对照表

pNa	1.00	2.00	3.00	3.20	3.40	3.60
对应电位 mV	59.16	118.31	177.47	189.30	201.13	212.96
pNa	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00
对应电位 mV	236.63	295.78	354.94	414.10	473.26	532.41

表 G.3 不同温度下对应于 pNa=6 的电位值对照表

温度补偿器 Rt 设置温度 ℃	5	10	15	20	25
标准器输出电压 mV	331.13	337.09	343.04	348.99	354.94
温度补偿器 Rt 设置温度 ℃	30	35	40	45	50
标准器输出电压 mV	360.89	366.85	372.80	378.76	384.71
温度补偿器 Rt 设置温度 ℃	55	60	65	70	75
标准器输出电压 mV	390.66	396.61	402.56	408.52	414.47
温度补偿器 Rt 设置温度 ℃	80	85	90	95	100
标准器输出电压 mV	420.42	426.37	432.32	438.28	444.23

附 录 H
(资料性附录)
在线钠表检验结果记录格式

表 H.1 在线钠表整机工作误差检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
标准设备		型号		编号		准确度	
检验依据							
钠标准溶液浓度 C_B $\mu\text{g/L}$		溶液温度 $^{\circ}\text{C}$			被检钠表的示值 C_X $\mu\text{g/L}$		
检验结果	整机工作误差 δ_G : %						

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 H.2 在线钠表整机引用误差检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
标准溶液				编号			
检验依据							
钠标准溶液浓度 C_B $\mu\text{g/L}$		溶液温度 $^{\circ}\text{C}$		被检钠表的示值 C_X $\mu\text{g/L}$		量程范围内最大值 M $\mu\text{g/L}$	
检验结果	整机引用误差 δ_Z : %						

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 H.3 在线钠表整机示值重复性检验记录

被检表测量水样名称			制造厂家		型号/编号			机组编号		
标准溶液					编号					
检验依据										
标准溶液浓度 μg/L		溶液温度 ℃		仪表示值 C_i						
				1	2	3	4	5	6	\bar{C}
检验结果	整机示值重复性 S :									

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 H.4 在线钠表二次仪表示值误差检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
标准设备 1		型号		编号		准确度	
标准设备 2		型号		编号		准确度	
检验依据							

表 H.4（续）

等效温度 ℃	等效电阻 Ω	输入电势 mV	理论钠离子浓度 C_B μg/L	被检表示值 C_S μg/L
25				
检验结果	二次仪表示值误差 ΔC_R : μg/L			

校核：

检验：

检验日期： 年 月 日

附录 I
(资料性附录)

低浓度溶解氧标准水样制备装置

低浓度溶解氧标准水样制备装置如图 I.1 所示。低浓度溶解氧标准水样制备过程如下：低浓度溶解氧水样经过除氧装置，产生溶解氧浓度小于 3μg/L 的水样，经过流量计 1，与经过流量计 2 的饱和溶解氧水样混合，在混合器中充分混合后，进入被检溶解氧表。调节流量计 1 和流量计 2 的流量比，可以产生在被检溶解氧表测量水样溶解氧浓度范围内的低浓度溶解氧标准水样。

设经过流量计 1 的低浓度水样的溶解氧浓度为 C_D (μg/L)，流量为 q_D (mL/min)；设流量计 2 测量的流量为 q_w (mL/min)，根据气体氧分压和水样的温度查得被气体饱和水样的溶解氧浓度为 C_B (μg/L)，当 q_D 远大于 q_w 时，标准水样溶解氧增量 ΔC 按式 (I.1) 计算：

$$\Delta C = C_{DB} - C_D = \frac{q_w}{q_D} C_B \tag{I.1}$$

- 式中：
- ΔC ——标准水样溶解氧增量，μg/L；
 - C_D ——加入饱和溶解氧水样前低浓度水样溶解氧浓度，μg/L；
 - C_{DB} ——加入饱和溶解氧水样后低浓度标准水样溶解氧浓度，μg/L；
 - q_w ——流量计 2 测量的流量，mL/min；
 - q_D ——流量计 1 测量的流量，mL/min；
 - C_B ——饱和水样的溶解氧浓度，μg/L。

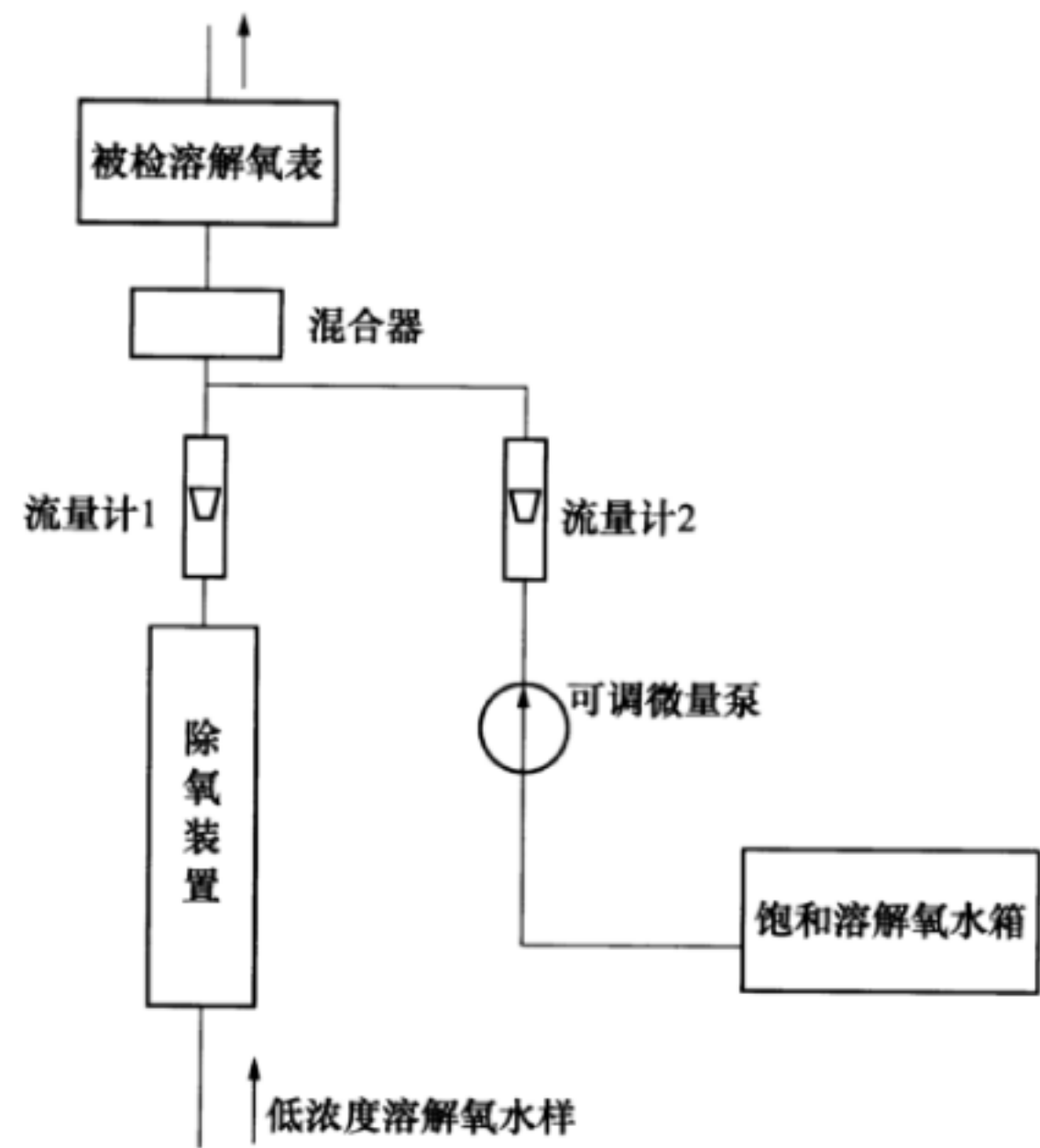


图 I.1 低浓度溶解氧标准水样制备装置示意图

附 录 J

(资料性附录)

在线溶解氧表检验结果记录格式

在线溶解氧表检验结果记录格式见表 J.1～表 J.5。

表 J.1 在线溶解氧表整机工作误差检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
配套电极		制造厂家		型号		编号	
标准设备		型号		编号		准确度	
检验依据							
标准表示值 C_B $\mu\text{g/L}$				被检表示值 C_x $\mu\text{g/L}$			
检验结果	整机工作误差 δ_G : $\mu\text{g/L}$						

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 J.2 在线溶解氧表整机引用误差检验记录

被检表测量水样名称			制造厂家			型号/编号			机组编号		
配套电极			制造厂家			型号			编号		
标准设备			型号			编号			准确度		
检验依据											
流量 mL/min	加标准水样前仪表示值 μg/L			加标准水样后仪表示值 μg/L				量程范围内最大值 M μg/L			
	标准表 C_{B0}		被检表 C_{X0}	标准表 C_{B1}		被检表 C_{X1}					
检验结果		整机引用误差 δ_Z : %									

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 J.3 在线溶解氧表零点误差检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
配套电极		制造厂家		型号		编号	
检验依据							
测量次数	1		2		3		
被检表示值 μg/L							
检验结果	零点误差 δ_0 : μg/L						

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 J.4 在线溶解氧表温度影响附加误差检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
配套电极		制造厂家		型号		编号	
检验依据							
流量 mL/min	温度变化前仪表示值			温度变化后仪表示值			
	温度 t_0 ℃	溶解氧浓度 C_{x0} μg/L		温度 t_1 ℃		溶解氧浓度 C_{x1} μg/L	
检验结果	温度影响附加误差 δ_t : 10^{-2}℃^{-1}						

校核： 检验： 检验日期： 年 月 日

表 J.5 在线溶解氧表流路泄漏附加误差检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
配套电极		制造厂家		型号		编号	
检验依据							
低流量测量结果				高流量测量结果			
流量 mL/min	被检表示值 μg/L			流量 mL/min	被检表示值 μg/L		
检验结果	流路泄漏附加误差 δ_L : %						

校核： 检验： 检验日期： 年 月 日

附 录 K

(规范性附录)

二氧化硅标准溶液的配制方法

K.1 储备液 100mg/L (1mL 含 0.1mgSiO₂) SiO₂ 溶液的配制

准备称取 0.1000g 经 700℃~800℃灼烧过, 已经磨细的二氧化硅 (优级纯), 与 1.0g~1.5g 已于 270℃~300℃灼烧过的粉状无水碳酸钠 (优级纯) 置于铂坩埚内混匀, 在上面加一层碳酸钠, 在冷炉状态放入高温炉升温至 900℃~950℃下熔融 30min。冷却后, 将铂坩埚放入硬质烧杯中, 用热的一级试剂水溶解熔融物, 待熔融物全部溶解后取出坩埚, 用一级试剂水仔细清洗坩埚的内外壁, 待溶液冷却至室温后, 移入 1L 容量瓶之中, 再用一级试剂水稀释至刻度, 混匀后移入塑料瓶中储存。配制好的溶液应完全透明, 如有浑浊应重新配制。

K.2 工作溶液的配制

K.2.1 10mg/L (1mL 含 10μg SiO₂) 工作液。取 100mg/L SiO₂ 储备液 10mL, 用一级试剂水准确稀释至 100mL。

K.2.2 1mg/L (1mL 含 1μg SiO₂) 工作液 (此溶液应在使用时配制)。取 10mL 10mg/L SiO₂ 工作液, 用一级试剂水准确稀释至 100mL。

K.3 0μg/L~100μg/LSiO₂ 标准溶液的配制

按照表 K.1 的规定, 取 1mg/L (1mL 含 1μg SiO₂) 二氧化硅工作溶液, 注入聚乙烯瓶中, 并用滴定管添加一级试剂水使其体积为 50.0mL, 控制温度在 25℃±5℃。

表 K.1 每升含 0μg~100μgSiO₂ 标准溶液的配制

取工作溶液体积 mL	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
添加一级试剂水体积 mL	50.0	49.0	48.0	47.0	46.0	45.0
SiO ₂ 浓度 μg/L	0	20	40	60	80	100
注: “0” 为试剂空白试样。						

K.4 0μg/L~500μg/LSiO₂ 标准溶液的配制

按表 K.2 的规定, 取二氧化硅工作溶液 (10mg/L SiO₂), 注入聚乙烯瓶中并用滴定管添加一级试剂水, 使其体积为 50.0mL, 控制温度在 25℃±5℃。

表 K.2 每升含 0μg~500μgSiO₂ 标准溶液的配制

取工作溶液体积 mL	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
添加一级试剂水体积 mL	50.0	49.5	49.0	48.5	48.0	47.5
SiO ₂ 浓度 μg/L	0	100	200	300	400	500
注: “0” 为试剂空白试样。						

K.5 注意事项

K.5.1 在配制硅标准溶液过程中应严防污染，所用的塑料器皿在使用前须用（1+1）盐酸溶液与（1+1）氢氟酸溶液混合溶液浸泡一段时间，再用一级试剂水充分冲洗后备用。在配制过程中如发现工作溶液有异常，应弃去不用。

K.5.2 对微量硅标准溶液的配制应现用现配，不宜长期保存。

附 录 L
(资料性附录)
在线硅表检验结果记录格式

在线硅表检验结果记录格式见表 L.1～表 L.3。

表 L.1 在线硅表整机引用误差检验记录

被检表测量水样名称			制造厂家		型号/编号		机组编号	
检验依据								
硅标准溶液浓度 B $\mu\text{g/L}$		被检表示值 S_i $\mu\text{g/L}$		量程范围内最大值 M $\mu\text{g/L}$		整机引用误差 δ_z $\mu\text{g/L}$		
检验结果	整机引用误差 $\delta_{Z,\max}$: %							

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 L.2 在线硅表整机示值重复性检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
检验依据							
标准溶液浓度 B $\mu\text{g/L}$	第 i 次测量时的仪表示值 S_i $\mu\text{g/L}$					6 次测量的平均值 \bar{S}_i $\mu\text{g/L}$	量程范围内最大值 M $\mu\text{g/L}$
	1	2	3	4	5	6	
检验结果	整机重复性 δ_c : %						

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 L.3 在线硅表抗磷酸盐干扰性能检验记录

被检表测量水样名称		制造厂家		型号/编号		机组编号	
检验依据							
标样容量 mL	加入磷酸盐溶液量 mL	仪表示值 $\mu\text{g/L}$			K_{L1} $\mu\text{g/L}$	K_{L2} $\mu\text{g/L}$	
		未加磷酸盐 C_1	5mg/L 磷酸盐 C_2	30mg/L 磷酸盐 C_3			
500	0		—	—			
400	2	—		—			
200	5	—	—				
检验结果	K_{L1} : $\mu\text{g/L}$; K_{L2} : $\mu\text{g/L}$						

校核: 检验: 检验日期: 年 月 日