

ICS
F
备案号

DL

中华人民共和国电力行业标准

DL/T 677—2008

代替DL/T 677—1999

发电厂在线化学仪表检验规程

Checking and calibration code for on-line chemical monitoring

instrument of power plant

(报批稿)

(本稿完成日期：2007年12月)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

中华人民共和国发展和改革委员会 发布

前言

本标准的制定是按照国家发展和改革委员会办公厅文件(发改办工业[2005]739号)“2005年行业标准项目计划”中的第63项任务进行的。

本标准主要参考国内相关标准及ASTM、ISO、IEC标准体系中有关纯水流动在线测量相关标准,并结合当前国内电力行业在线化学仪表的实际应用情况,对DL/T677-1999《火力发电厂在线工业化学仪表检验规程》进行了修订。

本标准主要修订如下内容:

- 将原标准名称修改为“发电厂在线化学仪表检验规程”;
- 增加了对在线因素和纯水因素造成的仪表误差的检验方法;
- 增加了工作误差、示值误差、示值、流路泄漏附加误差、真值、约定真值、引用误差、量程范围内最大值、零点误差等名词术语;修改了标准物质等名词术语。
- 增加了电导率表整机误差检验原则;
- 增加了电导率表工作误差的检验方法;
- 修改了电导率表二次仪表引用误差检验方法,采用ASTM标准推荐的模拟电路取代标准交流电阻箱;
- 增加了交换柱附加误差检验;
- 增加了电导率表二次仪表非线性温度补偿附加误差检验;
- 增加了电导率表温度测量误差的检验;
- 修改了电导率表二次仪表重复性计算公式;
- 增加了pH表整机误差检验原则;
- 增加了pH表工作误差的检验方法;
- 增加了pH表温度补偿附加误差检验原则和水样流动检验法;
- 增加了钠表整机误差检验原则;
- 增加了钠表整机误差动态检验方法;
- 修正了钠表二次仪表输入阻抗检验计算公式;
- 增加了溶解氧表整机误差的动态检验方法;
- 增加了溶解氧表零点误差检验方法;
- 增加了溶解氧表温度影响附加误差的检验方法;
- 按ASTM标准修改了溶解氧表流路泄漏附加误差检验方法;

本标准的附录A、附录D、附录F、附录J都是规范性附录;本标准的附录B、附录C、附录E、附录G、附录H、附录I、附录K、附录L都是资料性附录。

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。

本标准起草单位:西安热工研究院有限公司、河北电力研究院。

本标准主要起草人:曹杰玉、王二福、宋敬霞、刘玮、石秋生

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中心(北京市白广路二条一号,100761)。

目次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件.....	1
3 名词术语	1
4 化学仪表的质量验收.....	3
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.....	4
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	7
5.7 交换柱附加误差检验.....	8
5.8 温度测量误差的检验.....	8
6 在线 PH 表.....	8
6.1 技术要求	8
6.2 检验条件	9
6.3 检验设备与标准溶液.....	9
6.4 整机误差检验	10
6.5 整机示值重复性检验.....	10
6.6 温度补偿附加误差检验.....	11
6.7 二次仪表示值误差检验.....	11
6.8 输入阻抗引起的示值误差检验.....	12
6.9 电极性能检验	12
7 在线钠表	13
7.1 技术要求	13
7.2 检验条件	14
7.3 检验设备与标准溶液.....	14
7.4 整机引用误差检验	14
7.5 整机示值重复性检验.....	15
7.6 温度补偿附加误差检验.....	15
7.7 二次仪表示值误差检验.....	15
7.8 二次仪表输入阻抗检验.....	16
8 在线溶解氧表	16
8.1 技术要求	16
8.2 检验条件	16
8.3 检验设备与标准溶液.....	17

8.4 整机引用误差检验	17
8.5 零点误差检验	17
8.6 温度影响附加误差的检验	17
8.7 整机示值重复性检验	18
8.8 流路泄漏附加误差检验	18
9 在线硅表	19
9.1 技术要求	19
9.2 检验条件	19
9.3 标准溶液	19
9.4 整机引用误差检验	19
9.5 整机重复性检验	20
9.6 抗磷酸盐干扰性能检验	20
10 检验报告	21
附录 A (规范性附录) 电导率标准溶液的制备方法	22
附录 B (资料性附录) 在线电导率表检验结果记录格式	23
附录 C (资料性附录) 低电导率标准水样制备装置	26
附录 D (规范性附录) PH 标准缓冲溶液的制备方法	27
附录 E (资料性附录) 在线 PH 表检验结果记录格式	29
附录 F (规范性附录) 钠标准溶液的配制与保存	32
附录 G (资料性附录) 在线钠表检验结果记录格式	34
附录 H (资料性附录) 低浓度溶解氧标准水样制备装置	36
附录 I (资料性附录) 在线溶解氧表检验结果记录格式	37
附录 J (规范性附录) 二氧化硅标准溶液的配制方法	39
附录 K (资料性附录) 在线硅表检验结果记录格式	40
附录 L (资料性附录) 检验报告格式	41

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的电导率、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。实验室仪表可参照本标准。

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。

GB/T 6903	锅炉用水和冷却水分析方法	通则
GB/T 11076	pH测量用缓冲溶液制备方法	
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 12156	锅炉用水和冷却水分析方法	钠的测定 静态法
GB/T13966	分析仪器术语	
DL/T913	火电厂水质分析仪表质量验收导则	
DL/T1029	火电厂水质分析仪器实验室质量管理导则	
JJG119	实验室pH（酸度）计检定规程	
JJG291	覆膜电极溶解氧测定仪检定规程	
JJG376	电导仪（试行）检定规程	
JJG822	钠离子计检定规程	

3 名词术语

本标准名词术语引用国标GB/T13966，下列名词和术语适用于本标准。

3.1

示值误差 error of indication
仪表的示值与被测量的[约定]真值之差。

3.2

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。

3.3

量程范围内最大值M

指比仪表所监测水样的标准值高一数量级的最小值。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 $1.00\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

3.4

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。

3.5

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。

3.6

稳定性 stability

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

3.7

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。

3.8

示值 indication [of a measuring instrument]

测量仪表所显示的被测量的值。

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

约定真值 conventional true value [of q quantity]

为了给定的目的,可以替代真值的量值。

注:一般说来,约定真值被认为是非常接近真值的,就给定目的而言,其差值可以忽略不计。

3.11

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。

3.12

化学仪表 chemical instrument

用于火力发电厂生产过程中化学监督专用的在线工业流程式成份分析仪表,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化学分析仪表,简称化学仪表。

3.13

工作误差 operating error

在正常工作条件内任意一点上测定的误差。

3.14

真值 true value [of q quantity]

表征在研究某量时所处条件下严密定义的量的值。

注:量的真值是理想的概念,一般说来是不可能准确知道的。

3.15

零点误差 zero error

仪表在约定真值为零时,测量的示值误差。

4 化学仪表的质量验收

4.1 化学仪表应按 DL/T913 和本标准的要求，经电力行业电厂化学仪表计量确认实验室（以下简称确认实验室）验收。具体检测项目与技术要求见表 1、表 3、表 4、表 6、表 8 和表 10，根据检测结果进行验收。

4.2 化学仪表实验室应按 DL/T1029 的要求进行确认和管理。

4.3 本标准规定的标准设备（标准电阻箱、电位差计）应具有国家技术监督部门批准的计量器具制造许可证。用于检验纯水系统在线测量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）应经过确认实验室的溯源并达到合格。

5 在线电导率表

5.1 技术要求

在线电导率表检验项目、性能指标和检验周期应符合表 1 的规定。

表 1 检验项目与技术要求

项目		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), %FS	± 1	1次/12个月		
	工作误差(δ_G), %FS	± 1	1次/1个月		
	温度测量误差(Δt),	± 0.5	1次/12个月	—	
二次仪表	温度补偿附加误差(δ_t), $\times 10^{-2}/10$	± 0.25	1次/12个月		
	引用误差(δ_Y), %FS	± 0.25	1次/12个月	—	
	重复性(δ_C), %FS	< 0.25	根据需要 ¹	—	
	稳定性(δ_W), $\times 10^{-2}/24h$	< 0.25	根据需要 ¹	—	
电极常数误差(δ_D), %		± 1	根据需要 ²	—	
交换柱附加误差(δ_J), %		± 5	1次/12个月	—	
注 1：当发现仪表读数不稳定时，进行该项目的检验。					
注 2：当整机工作误差检验不合格时，进行该项目的检验。					

5.2 检验条件

检验条件应符合表 2 的规定。

表 2 检验条件

项 目		规范与要求
工作条件	电源要求	AC220V \pm 22V, 50Hz \pm 1Hz
	环境温度	10 ~ 40
	环境相对湿度	30%RH ~ 85%RH
介质条件	压力	0.098MPa ~ 0.200MPa
	温度	5 ~ 40
	流量	仪表制造厂要求的流量
注：如果厂家有特殊要求时，可按照仪表制造厂的技术条件掌握。		

5.3 检验设备与标准溶液

5.3.1 标准电导率表应满足以下要求：

- a) 引用误差不超过 $\pm 0.5\%FS$ ；
- b) 能够测量流动水样；
- c) 具有分别对混床出水水样和氢型阳离子交换柱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) 具备量值传递条件，并定期检定。

5.3.2 精度优于 0.1 级的标准交流电阻箱、直流电阻箱。

5.3.3 0 ~50 精密温度计，最小分度值为 0.1 。

5.3.4 精密度 ± 2 ，范围 0 ~50 可调恒温水浴。

5.3.5 标准氢交换柱应满足以下要求：

- 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) 经过确认实验室检验交换柱附加误差小于 2%。

5.3.6 氯化钾标准溶液。

注：可按照附录 A（规范性附录）中 A.1、A.2 的规定进行电导率标准溶液的制备。

5.3.7 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 $0.30\mu S/cm$ 的电导率表不能采用标准溶液法，应采用水样流动法进行整机工作误差的检验；对于测量电导率值大于 $0.30\mu S/cm$ 的电导率表，也可采用标准溶液法进行整机引用误差的检验。

5.4.2 水样流动检验法

对于测量电导率的仪表，按图1将标准仪表的电导池就近与被检仪表的电导池并联连接，水样仍为被检表正常测量时的水样¹，水样电导率应小于 $0.20\mu S/cm$ ；对于测量氢电导率的仪表，按图2将标准仪表的电导池和被检仪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¹，水样氢电导率应小于 $0.20\mu S/cm$ 。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。被检仪表通电预热并冲洗流路15min以上，将被检仪表的温度补偿设定为自动温度补偿。精确读取被检仪表示值(κ_J)与标准仪表示值(κ_b)，并记录标准仪表的温度示值。检验数据的记录格式见附录B中的表B.1。

整机工作误差计算方法见式(1)。

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

式中： δ_G ——整机工作误差，%FS；

κ_J ——被检表电导率示值， $\mu S/cm$ ；

κ_b ——标准表示值， $\mu S/cm$ ；

M ——量程范围内最大值， $\mu S/cm$ 。

注1：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。

5.4.3 标准溶液检验法

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 $100\mu S/cm$ 、并且在被检仪表量程范围内的标准溶液。将标准溶液恒温至 25 ± 2 ，将被检仪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)，精确读取被检仪表的示值(κ_J)及溶液的温度值。

检验数据的记录格式见附录B中的表B.2。

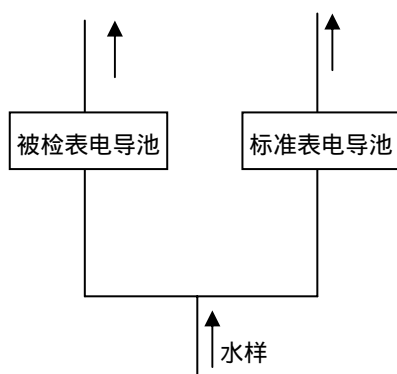


图 1：电导率仪表工作误差检验示意图

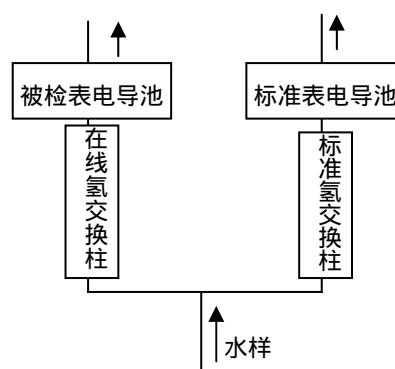


图 2：氢电导率仪表工作误差检验示意图

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，%FS；

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

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

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

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，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 $0.30\mu\text{S}/\text{cm}$ 的电导率表，应采用模拟电路（见图4）作为电导率标准输入信号进行检验。

5.5.1.2 检验方法

用精度优于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℃。将被检仪表的电导池常数设为0.01（或0.1）。被检仪表和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 $0.30\mu\text{S}/\text{cm}$ 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。

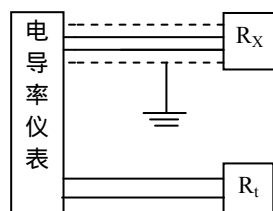


图 3：被检仪表与标准电阻箱之间的连接

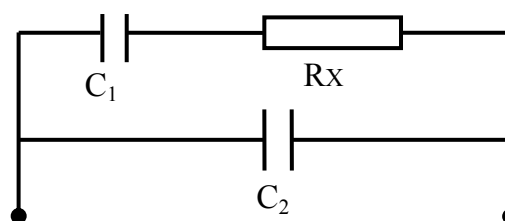


图 4：纯水电导率表二次仪表检验模拟电路
 C_1 — $5\mu\text{F}$ ； C_2 — 330pF ； R_x — 100k

被检仪表通电预热15min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。

$$R_x = \frac{J \times 10^6}{\kappa_L} \quad (3)$$

式中： R_x ——等效电阻值， Ω ；
 J ——被检仪表设定的电导池常数， cm^{-1} ；
 κ_L ——理论电导率值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；

记录被检仪表示值 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B中的表B.3。

$$\delta_Y = \frac{\kappa_S - \kappa_L}{M} \times 100\% \quad (4)$$

式中： δ_Y ——二次仪表引用误差，%FS；
 κ_S ——被检仪表电导率示值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；
 κ_L ——理论电导率值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；
 M ——量程范围内最大值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

5.5.2 二次仪表稳定性检验

按图3连接被检表，按照本标准5.5.1的方法向被检仪表输入一个电导率所对应的等效电阻值并记录操作的时间和仪表的示值 κ_{S1} ；被检仪表连续通电12h、24h再分别重复上述工作，记录仪表示值 κ_{S2} 、 κ_{S3} 。二次仪表稳定性检验的计算方法见式(5)、式(6)。二次仪表稳定性检验的记录格式见附录B中的表B.3。

$$\delta_{w1} = \frac{|\kappa_{S1} - \kappa_{S2}|}{M} \times 100\% \quad (5)$$

$$\delta_{w2} = \frac{|\kappa_{S1} - \kappa_{S3}|}{M} \times 100\% \quad (6)$$

式中： δ_w ——稳定性，取 δ_{w1} 和 δ_{w2} 中的最大值， $\times 10^{-2} / 24h$ 。

5.5.3 重复性检验

按图3连接被检表，按照本标准5.5.1的方法向被检仪表输入一个电导率所对应的等效电阻值，记录被检仪表的示值(κ_S)，按照停止、再输入上述电阻值的操作方法，重复测量6次，计算方法见式(7)。记录格式见附录B中的表B.3。

$$\delta_C = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\kappa_{Si} - \bar{\kappa}_S)^2}{5M^2}} \quad (7)$$

式中： δ_C ——重复性，%FS；
 κ_{Si} ——第*i*次测量的仪表示值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；
 $\bar{\kappa}_S$ ——6次测量的平均值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；
 M ——量程范围内最大值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

5.5.4 二次仪表温度补偿附加误差检验

用精度优于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。

将被检仪表的电极常数设为被检电极的标称电极常数 J 。

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 ，使仪表显

示电导率为被检水样电导率中间值。记录仪表示值 K_{t1} 与模拟量输入值。

调节模拟温度电阻 R_t ，使仪表显示的温度为 35°C ，按式(8)调节溶液等效电阻为 R_x ，记录仪表示值 K_{t2} 与模拟量输入值。

$$R_x = \frac{J \times 10^6}{\kappa[1 + \beta(t - 25)]} \quad (8)$$

式中： J —被检仪表设定的电极常数；

β —溶液的温度系数。对于测量水样电导率值大于 $0.30\mu\text{S}/\text{cm}$ 的被检表，取仪表正常测量时给定的温度补偿系数；对于测量电导率值不大于 $0.30\mu\text{S}/\text{cm}$ 的中性水样的被检表，取中性水样该电导率、该温度下的非线性温度补偿系数；对于测量电导率值不大于 $0.30\mu\text{S}/\text{cm}$ 的氢交换柱出水的被检表，取酸性水样该电导率、该温度下的非线性温度补偿系数。

κ —给定的电导率， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；

t —仪表显示的温度（可取 35°C ）。

二次仪表的温度补偿附加误差的计算方法见式(9)。检验的记录格式见附录B中的表B.4。

$$\delta_t = \frac{K_{t2} - K_{t1}}{M} \times 100\% \quad (9)$$

式中： δ_t ——二次仪表温度补偿附加误差， $\times 10^{-2}/10$ ；

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

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

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

对于电极常数不小于0.1的电极，采用标准溶液法或标准电极法进行检验。对于电极常数小于0.1的电极，应采用标准电极法进行检验。

5.6.2 标准溶液法

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 ± 2 ）。将被检电极连接至标准电导率表（标准表的电极常数设为1），测量溶液的电导 G 。

电极常数的计算方法见式(10)。记录格式见附录B中的表B.5。

$$J_x = \frac{K_b}{G} \quad (10)$$

式中： J_x ——被检电极常数， cm^{-1} ；

K_b ——标准溶液的电导率值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；

G ——被检电极连接至标准电导率表时，标准电导率表测量的电导， μS 。

5.6.3 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，保持水样温度和水样的电导率在检验期间不变（如果水样电导率不稳定，则使用连续产生一定电导率水样的装置产生稳定电导率的水样），将标准电导率表（电极常数设定为 J_B ）与标准电导池连接，测量水样电导率为 κ_b 。

将标准电导率表（电极常数设定为 J_B ）与被检电导池的电导测量引线连接，测量水样电导率为 κ_x 。被检电极常数的计算方法见式(11)。

$$J_x = \frac{J_B \kappa_b}{\kappa_x} \quad (11)$$

J_X ——被检电极常数， cm^{-1} ；

κ_b ——标准表连接标准电极测量的水样电导率值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；

κ_X ——标准表连接被检电极测量的水样电导率值， $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；

J_B ——标准电极的电极常数， cm^{-1} 。

5.6.4 电极常数误差计算方法

计算方法见式(12)。记录格式见附录B中的表B.5。

$$\delta_D = \frac{J_X - J_g}{J_g} \times 100\% \quad (12)$$

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）的电极常数值， cm^{-1} 。

5.7 交换柱附加误差检验

5.7.1 检验方法

按图5将标准电导池分别连接在标准氢交换柱出水和被检在线氢交换柱出水中，保持水样温度和电导率在检验期间不变，用标准电导率表分别测量标准氢交换柱出水电导率 κ_b 和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(13)。记录格式见附录B中的表B.6。

$$\delta_J = \frac{\kappa_z - \kappa_b}{\kappa_b} \times 100\% \quad (13)$$

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， $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

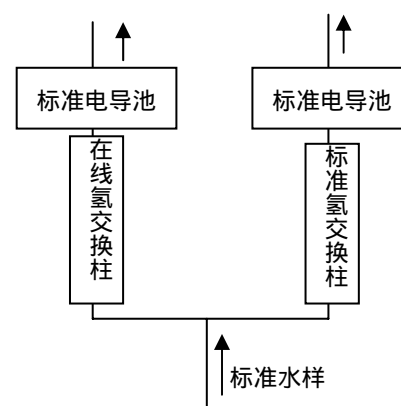


图5：交换柱附加误差检验示意图

5.8 温度测量误差的检验

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(14)计算。记录格式见附录B中的表B.6。

$$\Delta t = t_X - t_B \quad (14)$$

Δt ——温度测量误差，；

6 在线 pH 表

6.1 技术要求

在线pH表检验项目、性能指标和检验周期应符合表3的规定，电极的检验项目与技术要求应符合表4的规定。

进行整机示值误差项目检验时，水样的选择应在pH3 ~ pH10范围内进行。

表3 检验项目与技术要求

项目		要求	检验周期		
			运行中	检修后	新购置
整机配套 检验	整机示值误差(δ_s), pH	± 0.05	1次/1个月		
	工作误差(δ_G), pH	± 0.05	1次/1个月		
	示值重复性(S)	< 0.03	根据需要 ¹	—	
	温度补偿附加误差(pH_t), pH/	± 0.01	根据需要 ²	—	
	温度测量误差(Δt),	± 0.5	1次/12个月	—	
二次仪表	示值误差(pH), pH	± 0.03	1次/12个月	—	
	输入阻抗引起的示值误差, pH_R	± 0.01	1次/12个月	—	
	温度补偿附加误差(pH_t), pH/	± 0.01	根据需要 ²	—	

注1：当发现仪表读数不稳定时进行检验。
注2：当发现仪表示值误差或工作误差超标时，随时进行检验。

表4 电极的检验项目与技术要求

检 验 项 目	技 术 要 求
参比电极内阻	10k
电极电位稳定性	在 $\pm 2mV/8h$ 之内
液络部位渗透速度	可检出/5min
玻璃电极内阻 $R_N(M\Omega)$	5 ~ 20(低阻); 100 ~ 250(高阻)
百分理论斜率PTS	90%
注：电极检验时间至少为1次/3个月	

6.2 检验条件

6.2.1 检验条件应符合表5的规定。

表5 检验工作条件

室温	相对湿度 %RH	标准溶液和电极系统 的温度恒定,	干扰因素
10~40	30~85	25 \pm 2	无强烈的机械振动和电磁场干扰

6.2.2 被检仪表基本要求

仪表状态应良好，无明显故障，且具备可以正常投入运行的条件。

玻璃电极无裂纹，内参比电极应浸入内充溶液之中，电极的接插件应清洁、干燥，绝缘良好。

电极在有效期内，参比电极内部应充满溶液，内参比电极应浸入内充溶液之中，盐桥孔隙内无吸附的固体杂质，电解质溶液应可以缓慢渗出。固体参比电极的性能应良好可用。

6.3 检验设备与标准溶液

6.3.1 移动式低电导率 pH 标准水样制备装置（参见附录 C 中的 C.1）。

6.3.2 精度优于0.01级，输出电压不小于1V的高电势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。

6.3.3 绝缘优于 $1 \times 10^{12} \Omega$ 的高阻开关。

6.3.4 精度优于 0.1 级的标准电阻箱。

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 D）。

6.3.6 精密度±2℃，范围0℃～50℃可调整恒温水浴。

6.3.7 测量范围为0℃～100℃温度计，最小分度值为0.1℃。

6.3.8 标准pH表应满足以下要求：

- 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100μS/cm的在线pH表，应优先选择水样流动检验法进行整机工作误差的在线检验，也可采用标准溶液检验法进行离线整机示值误差检验。

6.4.2 水样流动检验法

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，出口接入被检仪表的传感器。待仪表示值稳定后（每分钟pH值变化不大于0.02），记录标准仪表和被检仪表的示值，整机工作误差的计算可按式(15)进行。记录格式见附录E中的表E.1。

$$\delta_G = S_i - B_z \quad (15)$$

δ_G ——整机工作误差；

S_i ——被检仪表示值；

B_z ——标准仪表示值。

进行水样流动检验时的注意事项如下：

- a) 水样的电导率和pH值应在被检仪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 标准溶液检验法

将被检仪表的电极分别置于pH6.864(25℃)和pH9.182(25℃)的标准溶液中进行两点定值，然后再把传感器冲洗干净，将电极置入pH4.003(25℃)的标准溶液中，并精确记录被检仪表的示值(S_i)，重复测量三次。整机示值误差的计算方法见式(16)。检验结果取 δ_S 的最大值。记录格式见附录E中的表E.2。

$$\delta_S = S_i - B_z \quad (16)$$

式中： δ_S ——整机示值误差；

S_i ——第*i*次测量的仪表示值；

B_z ——pH标准缓冲溶液pH值。

6.5 整机示值重复性检验

先将被检仪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，同时记录被检仪表的示值(pH_i)，重复“测量”操作6次，以单次测量的标准偏差表示重复性。计算方法见式(17)。记录格式见附录E中的表E.3。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (pH_i - p\bar{H})^2}{5}} \quad (17)$$

式中： S ——单次测量的标准偏差；

pH_i ——第*i*次测量的示值，

$p\bar{H}$ ——6次测量的平均值。

6.6 温度补偿附加误差检验

6.6.1 检验原则

对于测量水样电导率不大于100 μ S/cm的在线pH表,应采用水样流动法进行温度补偿附加误差的在线检验;对于其它pH表,可采用二次仪表温度补偿误差检验法进行检验。

6.6.2 水样流动检验法

将标准水样依次接入标准仪表的测量池和被检仪表的测量池,标准水样由流动标准水样制备装置产生,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。待仪表示值稳定后,记录标准仪表的pH示值和温度 t_1 ,精确记录被检仪表示值 pH_J ;调整水样冷却器,使标准水样温度变化5~10,待仪表示值稳定后,标准仪表的pH示值应保持不变,记录标准仪表的温度 t_2 ,记录被检仪表示值 pH_I 。计算方法见式(18)。记录格式见附录E中的表E.4。

$$pH_t = \frac{pH_I - pH_J}{t_2 - t_1} \quad (18)$$

式中： pH_t ——温度补偿附加误差，pH/；

pH_J ——温度变化前被检仪表示值；

pH_I ——温度变化后被检仪表示值；

t_1 ——温度变化前标准仪表温度示值，；

t_2 ——温度变化后标准仪表温度示值，。

6.6.3 二次仪表温度补偿误差检验方法

按照图6连接检验组件。

参照被检表说明书,调整电阻箱使仪表温度显示为25。通过调电位差计向被检表输入标准pH信号,按说明书对被检仪表进行两点定值(电位差计的输可根据附录D中的D.3)。

调电位差计的输出为-118.31mV(为25理论斜率下pH值为9时的电位差),记录仪表示值 pH_J 。调整电阻箱使仪表温度显示为35,调电位差计的输出为-122.28mV(为35时理论斜率下pH值为9时的电位差),记录仪表示值 pH_I 。二次仪表温度补偿附加误差的计算方法见式(18)。记录格式见附录E中的表E.5。

6.6.4 温度测量误差的检验

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(14)计算。记录格式见附录E中的表E.4。

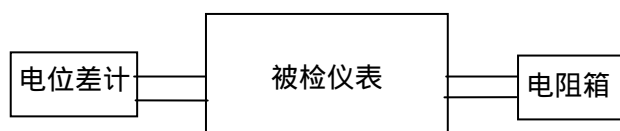


图6 二次仪表检验接线

6.7 二次仪表示值误差检验

6.7.1 按照图6所示接好线路,调整电阻箱使仪表温度显示为25,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(19)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)。具备条件的被检仪表也可以将斜率直接设置在100%的位置。

6.7.2 按照输入电位的实际值与标称理论pH值的关系式(19),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计,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(20)。记录格式见附录E中的表E.5。

$$E_S = K(pH_D - pH_B) \quad (19)$$

式中： E_S ——输入二次仪表的实际电位值，mV；

K ——测量电极的理论斜率，mV/pH，见附录D.3；

pH_B ——二次仪表的标称理论pH值；

pH_D ——被检仪表的等电位pH值。

$$\Delta pH = pH_i - pH_B \quad (20)$$

式中： 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 pH值。

6.8 输入阻抗引起的示值误差检验

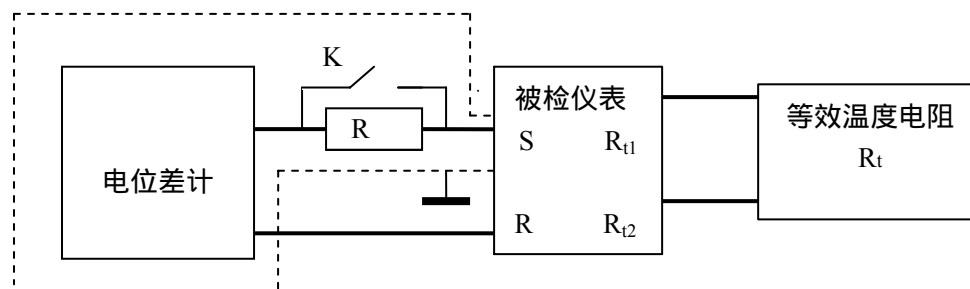


图7 输入阻抗引起的示值误差检验示意图

按照图7接好线路。

将高阻开关接通(R短路)，调整电阻箱使仪表温度显示为25℃。按6.7.1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R)。再输入354.942mV的电位值并记录被检仪表示值 pH_2 ，重复操作三次，取其平均值，计算方法见式(21)。记录格式见附录E中的表E.5。

$$pH_R = \frac{pH_1 - \overline{pH_2}}{2} \quad (21)$$

式中： pH_R ——输入阻抗引起的二次仪表示值误差；

pH_1 ——低阻输入时测量的二次仪表示值；

$\overline{pH_2}$ ——高阻输入时三次测量的二次仪表示值的平均值。

检验中的注意事项如下：

- R取值为1GΩ。
- 图7中的K必须采用高阻开关，其绝缘电阻大于等于 $1 \times 10^{12} \Omega$ 。
- 电位差计至被检仪表的输出信号线必须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。

6.9 电极性能检验

6.9.1 参比电极主要性能检验

6.9.1.1 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E中的表E.6。

6.9.1.2 参比电极电位稳定性性能检验

将被检参比电极和标准参比电极同时浸入25 ± 2℃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性能，记录格式见附录E中的表E.6。

6.9.1.3 液络部位内充溶液渗透性能检验

取下参比电极的保护罩，将电极内部充满氯化钾溶液，再将被检电极垂直悬空，观察液络部位溶液的渗透情况。方法是先用滤纸吸去液络部位的表面溶液，等待5min左右，再用滤纸做擦拭检查，如果

滤纸上有湿痕，则可认为被检电极液络部位渗透速度是正常的。记录格式见附录E中的表E.6。

注：对于复合电极和固体电极，可以不检验该项指标。

6.9.2 玻璃电极性能检验

6.9.2.1 玻璃电极内阻检验

6.9.2.1.1 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4的规定。记录格式见附录E中的表E.7。

6.9.2.1.2 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℃±2℃的一个pH标准溶液之中，用高输入阻抗电位差计(或带mV测量的酸度计)测量其电位差为 E_1 ，再用一支300MΩ~500MΩ(误差在±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值 E_2 。玻璃电极内阻的计算方法见式(22)。记录格式见附录E中的表E.7。

$$R_N = \frac{E_1 - E_2}{E_2} \times R \quad (22)$$

式中： R_N ——被检玻璃电极内阻，MΩ；

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，MΩ。

6.9.2.2 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℃，pH=4.003)与四硼酸钠pH标准溶液(25℃，pH=9.182)中，用高输入阻抗电位差计分别测得两个电动势 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(23)。记录格式见附录E中的表E.7。

$$PTS = \frac{E_2 - E_1}{59.157 \times (pH_2 - pH_1)} \times \frac{298.15}{273.15 + t} \times 100\% \quad (23)$$

式中： PTS ——玻璃电极的百分理论斜率，%；

pH_1, E_1 ——分别为在邻苯二甲酸氢钾pH标准溶液中水样温度条件下的标准pH值和所测量的电动势，mV；

pH_2, E_2 ——分别为在四硼酸钠pH标准溶液中水样温度条件下的标准pH值和所测量的电动势，mV；

t ——水样温度，℃。

7 在线钠表

7.1 技术要求

在线钠表检验项目、性能指标和检验周期应符合表6的规定。

表6 检验项目与技术要求

项目	要求	检验周期		
		运行中	检修后	新购置
整机检验	整机引用误差 (δ_z), %FS	<10	1次/3个月 ¹	
	温度补偿附加误差 (δ_t), pNa/10℃	±0.05	根据需要 ²	—
	示值重复性 (S)	<0.05	根据需要 ³	—

二次仪表	示值误差 (ΔpNa), pNa	± 0.05	1次/12个月	—	
	输入阻抗 (pNa_R), Ω	$\geq 1 \times 10^{12}$	1次/12个月	—	
	温度补偿附加误差 (pNa_t), pNa/10 $^{\circ}C$	± 0.05	根据需要 ²	—	
注1: 当发现仪表结果可疑时, 随时进行检验					
注2: 当发现仪表整机引用误差超标时, 随时进行检验					
注3: 当发现仪表读数不稳定时进行检验					

7.2 检验条件

检验条件应符合表7的规定。

电极性能检验方法可参照第6条的规定。

表7 检验工作条件

室温,	相对湿度, %RH	干扰因素
10~40	30~85	检验现场无强烈的机械振动和电磁场干扰

7.3 检验设备与标准溶液

7.3.1 精度优于0.01级, 输出电压不小于1V的高电势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 误差在 $\pm 10\%$ 之内的1G Ω ~10G Ω 电阻。

7.3.3 精度优于0.1级的标准电阻箱。

7.3.4 绝缘优于 $1 \times 10^{12} \Omega$ 的高阻开关。

7.3.5 精度为 $\pm 2^{\circ}C$ 、范围为 $0^{\circ}C$ ~ $50^{\circ}C$ 可调恒温水浴。

7.3.6 $60^{\circ}C$ ~ $100^{\circ}C$ 、最小分度值为 $0.1^{\circ}C$ 的温度计。

7.3.7 pNa标准溶液, 配制方法见附录F中的F.1。

7.3.8 低浓度钠标准溶液连续制备装置(见附录C中的C.2)。

7.4 整机引用误差检验

7.4.1 检验原则

测量浓度不大于 $100 \mu g/L$ 的钠表的整机引用误差应采用动态法进行在线检验。测量钠离子浓度大于 $100 \mu g/L$ 水样的在线仪表, 可以采用动态法或静态法进行整机引用误差检验。

7.4.2 动态法

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8), 其电导率应在被检水样的电导率范围内; 标准水样的钠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的钠浓度保持不变。

待水样的钠浓度稳定后30min, 记录被检表的示值 C_x 。整机引用误差(δ_z)的计算方法见式(24)。记录格式见附录G中的表G.1。

$$\delta_z = \frac{|C_x - C_B|}{M} \times 100\% \quad (24)$$

式中: δ_z ——整机引用误差, %FS;

C_x ——被检钠表示值, $\mu g/L$;

C_B ——钠标准溶液浓度, $\mu g/L$;

M ——量程范围内最大值, $\mu g/L$ 。

注: 当被检表引用误差超过允许值时, 可参照钠标准溶液浓度对被检表进行在线校准。

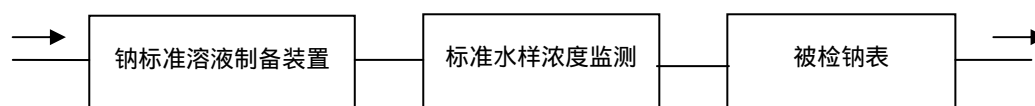


图8: 钠表整机引用误差流动法检验测量回路示意图

7.4.3 静态法

将被检在线钠表与配套电极安装好，通电预热10min以上，在pNa4(1×10^{-4} mol/L)和pNa5(1×10^{-5} mol/L)标准溶液（按照附录F中的F.1配制）进行仪表的两点定值。

将电极用无钠水冲洗干净，再放入Na标准溶液中（Na标准溶液的浓度应接近被监测水样浓度范围的上限），当示值稳定后，记录被检表的示值 C_x 。整机引用误差（ δ_z ）的计算方法见式（24）。记录格式见附录G中的表G.1。

7.5 整机示值重复性检验

按照7.4.3方法重复测量6次（每次测量完后，将电极取出，然后再放入标准液中），以单次测量标准偏差S表示示值重复性误差。计算方法见式(25)。记录格式见附录G中的表G.1。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (pNa_i - \overline{pNa})^2}{5}} \quad (25)$$

式中：S——单次测量的标准偏差；

pNa_i ——第*i*次测量的被检仪表示值；

\overline{pNa} ——6次测量的平均值。

7.6 温度补偿附加误差检验

7.6.1 整机检验的方法

将被检仪表进行两点定值。取一适当容量的塑料烧杯并充入pNa5标准溶液，将被检仪表的传感器电极与温度计置入溶液中，将水样温度恒定在 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ，记录被检仪表示值为pNa₁。调整恒温水浴的温度，使水样温度在 $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ，待仪表示值稳定后，记录水样温度与被检仪表示值pNa₂。计算方法见式(26)。记录格式见附录G中的表G.1。

$$\delta_t = pNa_1 - pNa_2 \quad (26)$$

7.6.2 二次仪表温度补偿附加误差检验方法

参照图6连接检验组件。

调节电阻箱输出使仪表显示温度为 25°C ，通过调电位差计向被检表输入标准pNa信号，按说明书对被检仪表应进行两点定值(例如等电位为pNa0的仪表，输入0mV模拟信号，调整“定位”旋钮使仪表示值为pNa0；调节输入-354.94mV。调节斜率使仪表示值为pNa6)。然后调节电位差计向被检仪表输入pNa6(例如等电位为pNa0的仪表，输入-354.94mV)模拟信号，记录二次仪表示值pNa_{t0}。调节电阻箱输出使仪表显示温度为 15°C ，调节电位差计，输出 15°C 的pNa6模拟信号(例如等电位为pNa0的仪表，输入-343.04mV)，记录二次仪表的示值pNa_{ti}；调节电阻箱输出使仪表显示温度为 35°C ，调节电位差计，输出 35°C 的pNa6模拟信号(例如等电位为pNa0的仪表，输入-366.84mV)，记录二次仪表的示值pNa_{ti}。计算方法见式(27)。取计算结果中绝对值最大值为二次仪表温度补偿附加误差。记录格式见附录G中的表G.2。

$$pNa_t = (pNa_{ti} - pNa_{t0}) / 2 \quad (27)$$

式中：pNa_t——相当于3个pNa的二次仪表温度补偿附加误差。

7.7 二次仪表示值误差检验

按照图6连接检验组件。

首先将被检仪表通电预热10min，调整电阻箱使仪表显示温度为 25°C 。按7.6.2对被检仪表进行两点定值。

调节电位差计，分别向被检仪表输入pNa3和pNa7所对应的电位，记录二次仪表的示值 pNa_s 。二次仪表示值误差计算方法见式（28）。取计算结果中 pNa的绝对值最大值为二次仪表示值误差。记录格式见附录G中的表G.2。

$$\Delta pNa = pNa_s - pNa_B \quad (28)$$

式中： ΔpNa ——二次仪表示值误差；

pNa_B ——pNa标称值；

pNa_s ——仪表示值。

7.8 二次仪表输入阻抗检验

按图7接线，接通开关K，调整电阻箱输出使被检仪表温度显示为25℃。按7.6.2对被检仪表进行两点定值（如果仪表已经进行两点定值，可省略该步骤）。调整电位差计向被检仪表输出354.94mV，记录二次仪表示值 pNa_1 。断开开关K，接通高阻，再次记录仪表示值 pNa_2 。二次仪表输入阻抗计算方法见式(29)。记录格式见附录G中的表G.3。

$$pNa_R = \left| \frac{pNa_2}{pNa_1 - pNa_2} \right| \cdot R \quad (29)$$

式中： pNa_R ——二次仪表输入阻抗， Ω ；

pNa_1 ——低阻模拟输入时的二次仪表示值；

pNa_2 ——高阻模拟输入时的二次仪表示值；

R——1G Ω ~10G Ω 的电阻。

8 在线溶解氧表

8.1 技术要求

在线溶解氧表检验项目、性能指标和检验周期应符合表8的规定。

表8 检验项目与技术要求

项目	要求	检 验 周 期		
		运行中	检修后	新购置
整机引用误差(δ_Z), %FS	±10	1次/1个月	√	√
零点误差(δ_0), $\mu\text{g/L}$	<1.0	1次/12个月 ¹	√	√
温度影响附加误差(δ_T), 10 ⁻² /	±1%	1次/12个月 ¹	—	√
流路泄漏附加误差(δ_L), %	<1.0	1次/1个月	√	√
整机示值重复性(S), mg/L	<0.2	根据需要 ²	—	√

注1：当发现仪表引用误差超标时，随时进行检验
注2：当发现仪表读数不稳定时进行检验

8.2 检验条件

检验条件应符合表9的规定。

表9 检验条件

项 目	规范与要求	
工作条件	电源要求	AC220V±22V, 50Hz±1Hz
	环境温度	10 ~ 40
	环境相对湿度	30%RH ~ 85%RH
	无强烈震动，无其它能引起被检仪表性能改变的电磁场存在。	
介质条件	压力	0.01MPa ~ 0.02MPa
	温度	5 ~ 40
	流量	仪表制造厂要求的流量
	水样无油污、无过量悬浮物质并符合采样的基本要求。	
被检仪表条件	整机接线连接正确可靠，各紧固件应无松动，取样流路严密无漏泄现象。	

	传感器内部有符合要求的支持电解质溶液，覆膜应完好无损。 直观检查被检仪表已具备正常运行的基本条件。
注：如果厂家有特殊要求时，可按照仪表制造厂的技术条件掌握	

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H）。

8.3.2 标准溶解氧表应满足以下要求：

- a) 整机引用误差不超过±5%FS；
- 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(Na_2SO_3)+10mg/L CoCl_2 溶液1L。

8.4 整机引用误差检验

将标准溶解氧表的传感器和被检氧表的传感器按图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），检查确认测量回路无空气漏入。将水样流量严格控制在仪表厂家要求的流速范围内。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} ；用标准溶解氧水样制备装置向水样中加氧增量 $10\mu\text{g/L}$ 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(30)和式(31)。记录格式见附录I中的表I.1。

$$\Delta C = (C_{X1} - C_{X0}) - (C_{B1} - C_{B0}) \quad (30)$$

$$\delta_Z = \frac{\Delta C}{M} \times 100\% \quad (31)$$

δ_Z ——整机引用误差，%FS；

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， $\mu\text{g/L}$ 。

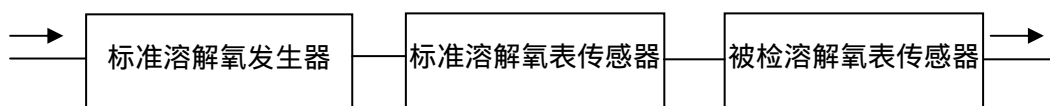


图9：溶解氧表整机引用误差检验示意图

8.5 零点误差检验

被检仪表通电完成电极极化，调整仪表的电气零点，仪表进入运行状态。

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。

待被检仪表示值稳定以后记录被检仪表的读数，每隔5min记录一次仪表的示值，记录仪表示值三次。误差(δ_0)计算方法见式(32)。记录格式见附录I中的表I.2。

$$\delta_0 = | C_M | \quad (32)$$

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 温度影响附加误差的检验

按图9，将标准溶解氧表传感器和被检表传感器串接在低氧浓度的水样中（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 $10\mu\text{g/L}$ 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 $5\sim 10$ ，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(33)。记录格式见附录I中的表I.3。

$$\delta_T = \frac{C_{X1} - C_{X0}}{C_{X0} \times (T_1 - T_0)} \times 100\% \quad (33)$$

δ_T ——温度影响附加误差， $10^{-2}/$ ；

C_{X0} ——温度变化前被检表溶解氧读数， $\mu\text{g/L}$ ；

C_{X1} ——温度变化后被检表溶解氧读数， $\mu\text{g/L}$ ；

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 整机示值重复性检验

仪表的重复性检验在恒温水浴温度与室温基本一致的饱和溶氧水中进行，并恒定搅拌速度。

仪表在正常测氧工作状态下，电极自新配的无氧水中取出，迅速用清水冲洗，然后放入恒温水浴内，待示值稳定读取示值。

连续重复测量6次，分别记录仪表示值，按式(34)计算仪表的重复性。记录格式见附录I中的表I.4。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\rho_i - \bar{\rho})^2}{5}} \quad (34)$$

式中： S ——单次测量的标准偏差， mg/L ；

ρ_i ——第*i*次测量的氧增量仪表示值， mg/L ；

$\bar{\rho}$ ——6次测量的氧增量平均示值， mg/L 。

8.8 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，保持水中溶解氧浓度和温度不变。待被检表读数稳定后，记录被检表溶解氧读数 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，记录被检表溶解氧读数 C_{X1} 。流路泄漏附加误差的计算方法见式(35)。记录格式见附录I中的表I.5。

$$\delta_L = \frac{C_{X0} - C_{X1}}{C_{X0}} \times 100\% \quad (35)$$

δ_L ——流路泄漏附加误差，%；

C_{X0} ——低流速时被检表溶解氧读数， $\mu\text{g/L}$ ；

C_{X1} ——高流速时被检表溶解氧读数， $\mu\text{g/L}$ 。

9 在线硅表

9.1 技术要求

在线硅表检验项目、性能指标和检验周期应符合表10的规定。

表10 检验项目与技术要求

项目		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), %FS	< 1.0	1次/1个月		
	重复性(δ_c), %FS	< 0.5	1次/12个月 ¹	—	
抗磷酸盐干扰性能 ²		在磷酸盐含量为 5mg/L 时产生的正向误差 2 μ g/L；在 30mg/L 时，误差 4 μ g/L。			
注1：当发现仪表读数不稳定时进行检验					
注2：测量炉水的硅表检验抗磷酸盐干扰性能。					

9.2 检验条件

检验条件应符合表 11 的规定。

表 11 检验条件

项 目		规范与要求
工作条件	电源要求	AC220V \pm 22V, 50Hz \pm 1Hz
	环境温度	10 ~ 40
	环境相对湿度	30%RH ~ 85%RH
	无腐蚀性气体，无强烈震动，无其它能引起被检仪表性能改变的电磁场存在。	
介质条件	压力	0.098MPa ~ 0.2MPa
	温度	5 ~ 40
	流量	20mL/min ~ 200mL/min
	水样应澄清透明，最大固体颗粒粒径不能超过 5 μ m。	
被检仪表条件	整机接线连接正确可靠，各紧固件应无松动，流路管道应选用高分子惰性材料。 具有数量充足的预先配制合格的所需各种试剂溶液。 直观检查被检仪表已具备正常运行的基本条件。	
注：如果厂家有特殊要求时，可按照仪表制造厂的技术条件掌握。		

9.3 标准溶液

二氧化硅标准液（配置方法参见附录J）。

被检仪表其它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 整机引用误差检验

把被检仪表的试剂管顶端装好沉头，插入预先配制好的试剂桶中，沉头应置于桶的底部，被检仪表通电运行20min后，检查所有试剂应能进入仪表的加药系统中。

将被检仪表的量程置于常用范围，定值仪表的零点与满度。

向被检仪表通入满量程40%的硅标准溶液，直到显示读数稳定以后，再进行仪表的定值。

用无硅水将仪表流路冲洗干净。向被检仪表通入满量程20%的硅标准溶液(B_1)1h，待稳定运行后记录仪表示值(S_1)，按式(36)计算示值误差 δ_1 。

$$\delta_1 = |S_1 - B_1| \quad (36)$$

式中：

δ_1 ——向被检仪表通入满量程20%的硅标准溶液时，被检表的示值误差， $\mu\text{g/L}$ ；

B_1 ——被检仪表满量程20%的硅标准溶液的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

S_1 ——向被检仪表通入满量程20%的硅标准溶液时，被检表的示值， $\mu\text{g/L}$ 。

向被检仪表通入满量程80%的硅标准溶液(B_2)1h，待稳定运行后记录仪表示值(S_2)，按式(37)计算示值误差 δ_2 。

$$\delta_2 = |S_2 - B_2| \quad (37)$$

式中： δ_2 ——向被检仪表通入满量程80%的硅标准溶液时，被检表的示值误差， $\mu\text{g/L}$ ；

B_2 ——被检仪表满量程80%的硅标准溶液的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

S_2 ——向被检仪表通入满量程80%的硅标准溶液时，被检表的示值， $\mu\text{g/L}$ 。

整机引用误差计算方法见式(38)。记录格式见附录K中的表K.1。

$$\delta_z = \frac{(\delta_1 + \delta_2)}{2M} \times 100\% \quad (38)$$

式中： δ_z ——整机引用误差，%FS；

M ——量程范围内最大值， $\mu\text{g/L}$ 。

9.5 整机重复性检验

用硅标准溶液对被检仪表进行定值操作。

用无硅水冲洗系统。采用满量程40%硅标准溶液重复测量6次，记录被检仪表的示值。整机重复性计算方法见式(39)。检验结果应符合表9的规定。记录格式见附录K中的表K.2。

$$\delta_c = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (S_i - \bar{S}_i)^2}{5M^2}} \quad (39)$$

式中： δ_c ——整机重复性，%FS；

S_i ——第*i*次测量时的仪表示值， $\mu\text{g/L}$ ；

\bar{S}_i ——6次测量的平均示值， $\mu\text{g/L}$ ；

M ——量程范围内最大值， $\mu\text{g/L}$ 。

9.6 抗磷酸盐干扰性能检验

把500mL80%FS的硅标准溶液放在清洗干净并标有刻度的塑料桶中，把被检仪表的采样管插入此桶底部，开机10min~15min，待示值稳定后，记录被检仪表示值 C_1 。

当上述溶液降至400mL时，将2mL浓度为1000mg/L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，记录被检仪表示值 C_2 。

当上述溶液降至200mL时，再将5mL浓度为1000mg/L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，记录被检仪表示值 C_3 。

抗磷酸盐干扰性能检验的计算方法见式(40)、式(41)。记录格式见附录K中的表K.3。

$$K_{L1} = C_2 - C_1 \quad (40)$$

$$K_{L2} = C_3 - C_1 \quad (41)$$

式中： K_{L1} —溶液中的磷酸盐含量在5mg/L时被检仪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。

10 检验报告

每种在线化学仪表的检验报告的格式参见附录L。

检验报告的结论：当所有检测项目合格时，检验结论为合格。当有某项或几项检验不合格时，检验结论写明检验不合格项。

附录 A
(规范性附录)

电导率标准溶液的制备方法

A.1 一级试剂水的制备

按 GB/T6903 的规定制备一级试剂水。

A.2 标准溶液的制备方法

标准溶液的制备方法见表 A.1。

表 A.1 标准溶液的制备方法

标准溶液	制备方法	温度, °C	电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$
A	精确称取在 105°C 条件下干燥处理 2h 后的优级纯 KCl 0.7440g, 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 $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 温度条件下进行。
- 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。
- 3 标准溶液应在 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 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。
- 4 标准溶液最好是现用现配制, 不必重复使用, 以免交叉污染。

附录 B

(资料性附录)

在线电导率表检验结果记录格式

表 B.1 在线电导率表整机工作误差检验记录

被检仪表		型号		测量范围		机组编号	
制造厂家		编号		配套电极		电极常数	
标准仪器		编号		测量精度		备注	
水样温度,		水样流量, L/h		标准表示值 _b	被检表示值 _j	量程范围内的最大值 _M	工作误差 _c
被检表	标准表	被检表	标准表	$\mu\text{S/cm}$	$\mu\text{S/cm}$	$\mu\text{S/cm}$	%FS
检验结果	_G %FS						
检验条件	室温: 湿度: %RH						

单位主管: 审核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 B.2 在线电导率表整机引用误差检验记录

被检仪表		型号		测量范围		机组编号	
制造厂家		编号		配套电极		电极常数	
标准溶液温度	标准溶液 _b	被检表示值 _j		量程范围内的最大值 _M		整机引用误差 _z	
	$\mu\text{S/cm}$	$\mu\text{S/cm}$		$\mu\text{S/cm}$		%FS	
检验结果	_z %FS						
检验条件	室温: 湿度: %RH 电源: AC V Hz						

单位主管: 审核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 B.3 在线电导率表二次仪表检验记录

被检仪表		型号		测量范围		机组编号		
制造厂家		编号		出厂日期		电极常数		
标准设备		型号		编 号		准确度		
标准设备		型号		编 号		准确度		
二次仪表引用误差检验								
输入电阻 R_x	25	R_t	理论电导率 L	电极常数 J 设置	二次仪表示值 s	引用误差 y		
			$\mu\text{S/cm}$	cm^{-1}	$\mu\text{S/cm}$	%FS		
二次仪表重复性检验								
输入电阻 R_x	理论电导率 L	被检表示值 s_i					K_s	重复性 c
	$\mu\text{S/cm}$	1	2	3	4	5		
二次仪表稳定性检验								
次数	时 间 h	等效电阻 R_x	被检表示值			稳定性 $w \cdot \text{MAX}$		
			$\mu\text{S/cm}$			w_1	w_2	
			s_1	s_2	s_3	$\times 10^{-2}/12\text{h}$	$\times 10^{-2}/24\text{h}$	
1	0			-	-			
2	12		-		-			
3	24		-	-				
检验结果	二次仪表引用误差 y : %FS							
	二次仪表重复性 c :							
	二次仪表稳定性 w : $\times 10^{-2}/24\text{h}$							
检验条件	室温 : 湿度 : %RH 电源 : AC V Hz							

单位主管 : 审核 : 检验 : 检验日期 : 年 月 日

表 B.4 在线电导率表二次仪表温度补偿附加误差检验记录

被检仪表		型号		测量范围		机组编号	
制造厂家		编号		配套电极		电极常数	
模拟温度	温度变化前 (25) 被检表示值 t_1 , $\mu\text{S/cm}$		温度变化后 (35) 被检表示值 t_2 , $\mu\text{S/cm}$		量程范围内的最大值 M $\mu\text{S/cm}$		
检验结果	温度补偿附加误差 t_t : $\times 10^{-2}/10$						
标准仪器		规格型号		编号		测量精度	
检验条件	室温 : 湿度 : %RH 电源 : AC V Hz						

单位主管 : 审核 : 检验 : 检验日期 : 年 月 日

表 B.5 在线电导率表传感器电极常数检验记录

被检传感器名称		规格型号		电极常数	
制造厂家		编 号		出厂日期	
标准设备名称		规格型号		精 度	
标准电极		规格型号		电极常数	
标准电导率溶液		产品编号		生产单位	
标准溶液法					
标准溶液电导率 $\mu\text{S/cm}$	标准表测量值		电极常数 J_x cm^{-1}		
	$x, \mu\text{S/cm}$				
标准电极法					
标准电极常数 J_B cm^{-1}	标准表测量值			电极常数 J_x cm^{-1}	
	标准电极测量值 $\kappa_b, \mu\text{S/cm}$	被检电极测量值 $\kappa_x, \mu\text{S/cm}$			
检验结果	电极常数 J_x : cm^{-1} 电极常数误差 δ_D : %				
检验条件	室温 : 湿度 : %RH 电源 : AC V Hz				

单位主管 : 审核 : 检验 : 检验日期 : 年 月 日

表 B.6 在线电导率表交换柱附加误差和温度测量误差检验记录

被检仪表		型号		测量范围		机组编号	
制造厂家		编号		配套电极		电极常数	
交换柱附加误差检验							
水样流量 L/h	水样温度		标准氢交换柱出水电导率 $\mu\text{S/cm}$		在线氢交换柱出水电导率 $\mu\text{S/cm}$		
检验结果	交换柱附加误差 δ_J : %						
温度测量误差检验							
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 :						
检验条件	室温 : 湿度 : %RH						

单位主管 : 审核 : 检验 : 检验日期 : 年 月 日

附录 C

(资料性附录)

低电导率标准水样制备装置

C.1 低电导率 pH 标准水样制备装置

低电导率 pH 标准水样制备装置示意图如图 C 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床交换柱，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 pH 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。

C.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示意图如图 C 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，进入被检钠表。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。

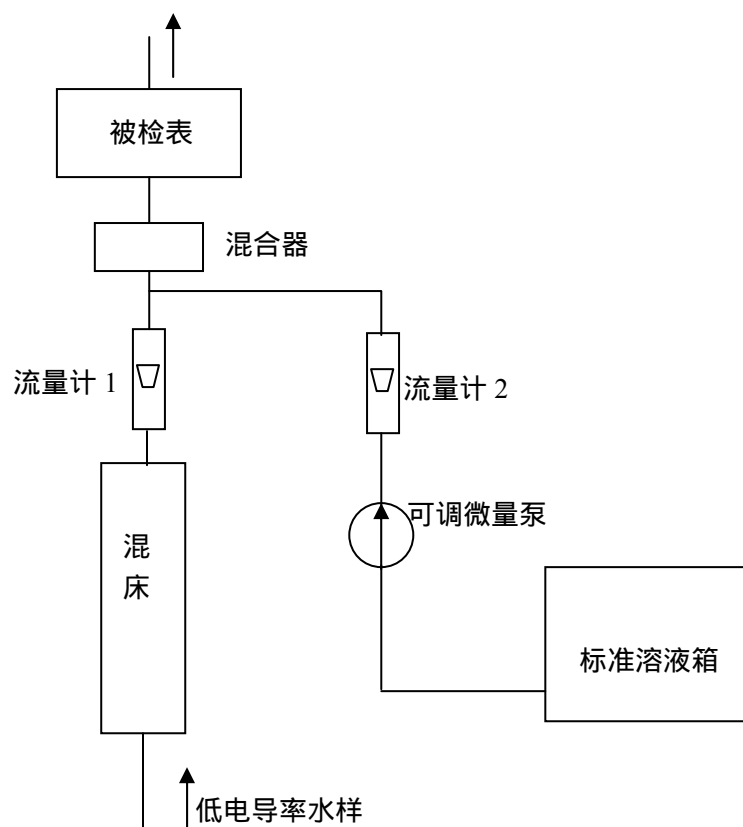


图 C：低电导率标准水样制备装置示意图

附录 D

(规范性附录)

pH 标准缓冲溶液的制备方法

D.1 pH 标准缓冲溶液

D.1.1 pH 标准缓冲溶液的制备方法

由原国家计量局发布的 pH 标准缓冲溶液有七种，配制标准缓冲溶液时必须使用优级纯以上的标准物质配制，稀释用水为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。

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

温度，	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	—	—	4.02	6.84	—	9.11	—

D.2 pH 标准缓冲溶液的保存

a) D.1.1 f)、g) 系碱性溶液应装在聚乙烯瓶中密封保存。

b) 为防止发霉，D.1.1b) 可以加入百里酚，用量 1g/L。

c) pH 标准缓冲溶液的保存期为 3 个月，但发现浑浊、发霉或沉淀等现象时，不能继续使用。

D.3 0 ~ 60 温度条件下的 K 值 (见表 D.2)

$$K = \ln 10 \times 8.31433 \times (t + 273.15) \times 10^3 / 96487 \quad (\text{D1})$$

K —斜率, mV/pH;

t —温度, 。

表 D.2 0 ~ 60 温度条件下的 K 值

温度,	斜率 K, mV/pH	温度,	斜率 K, mV/pH
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 E

(资料性附录)

在线 pH 表检验结果记录格式

表 E.1 在线 pH 表整机工作误差检验记录

被检仪表名称		型号		测量范围		机组编号	
制造厂家		编号		出厂日期		分辨率	
玻璃电极型号		编号		参比电极型号		编号	
标准 pH 表		型号		测量范围		仪表级别	
水样温度,		水样流量, L/h		标准表 pH 示值 B_z	被检表示值 S_i pH	工作误差 δ_G pH	
标准表	被检表	标准表	被检表				
检验结果		整机工作误差 G :					

单位主管： 审核： 检验： 检验日期： 年 月 日

表 E.2 在线 pH 表整机示值误差检验记录

被检仪表名称		型号		测量范围		机组编号	
制造厂家		编号		出厂日期		分辨率	
玻璃电极型号		编号		参比电极型号		编号	
标准 pH 缓冲液		产品编号		生产单位			
次数	标准溶液 pH, B_z		标准溶液温度		被检表示值 S_i pH		整机示值误差 s pH
1							
2							
3							
检验结果		整机示值误差 S_{max} :					

单位主管： 审核： 检验： 检验日期： 年 月 日

表 E.3 在线 pH 表整机示值重复性检验记录

被检仪表名称		型号		测量范围		机组编号		
制造厂家		编号		出厂日期		分辨率		
玻璃电极型号		编号		参比电极型号		编号		
标准 pH 缓冲液		产品编号		生产单位				
标准溶液 B_z pH	水样温度	被检表示值 pH_i , pH						\overline{pH}
		1	2	3	4	5	6	
检验结果		整机示值重复性 S :						
检验条件		室温： 湿度： %RH		电源：AC V Hz				

单位主管： 审核： 检验： 检验日期： 年 月 日

表 E.4 在线 pH 表整机温度补偿附加误差和温度测量误差检验记录

被检仪表名称		型号		测量范围		机组编号	
制造厂家		编号		出厂日期		分辨率	
标准 pH 缓冲液		产品编号				生产单位	
整机温度补偿附加误差检验							
温度变化前温度示值 t_1	温度变化前被检表 pH 示值 pH_j		温度变化后温度示值 t_2		温度变化后被检表 pH 示值 pH_i		
检验结果	温度补偿附加误差 pH_t : pH/						
整机温度测量误差的检验							
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 :						
检验条件	室温 : 湿度 : %RH 电源 : AC V Hz						

单位主管 : 审核 : 检验 : 检验日期 : 年 月 日

表 E.5 在线 pH 表二次仪表检验记录

仪表名称		型号		测量范围		机组编号	
制造厂家		编号		出厂日期		分辨率	
标准设备		型号		编 号		精度	
二次仪表示值误差检验记录							
次数	等电位 pH 值 pH_D	理论斜率 K mV/pH	输入电位 E_S mV	标称 pH 值 pH_B	二次仪表示值 pH_i		pH
					增加	减少	
1		59.157					
2							
检验结果	pH_{max} :						
二次仪表温度补偿附加误差检验							
模拟温度	温度电阻 R_t	理论斜率 K mV/pH	输入电位 E_S mV	二次仪表示值			pH
				pH_j	pH_i		
25		59.157					
35		61.141					
检验结果	pH_t : pH/						
输入阻抗引起的示值误差检验							
电阻 R $M\Omega$	输入电位 mV	短路电阻 R 后仪表示值 pH_1	串入电阻 R 后仪表示值, pH_2			$\overline{pH_2}$	
			1	2	3		
检验结果	pH_R : pH						
检验条件	室温 : 湿度 : %RH 电源 : AC V Hz						

单位主管 : 审核 : 检验 : 检验日期 : 年 月 日

表 E.6 参比电极性能检验记录

被检电极型号		生产厂家		出厂日期	
测量对象		电极编号		KCl 溶液浓度 mol/L	
标准电极型号		生产厂家		出厂日期	
电极内阻	kΩ				
电极电位稳定性	mV/8h				
液络部渗透速度	min 可检出				
检验结果					

单位主管： 审核： 检验： 检验日期： 年 月 日

表 E.7 玻璃电极性能检验记录

电极型号		生产厂家		出厂日期	
测量对象		电极编号		运行时间	
玻璃电极内阻检验					
短路电阻 R , MΩ	(短路电阻开路) E_1 , mV	(短路电阻接通) E_2 , mV	电极内阻 R_N , MΩ		
玻璃电极百分理论斜率检验					
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	PTS %
理论 pH 值	E_1 , mV	理论 pH 值	E_2 , mV		
检验结果	R_N : MΩ PTS: %				
检验条件	室温: 湿度: %RH 电源: AC V HZ				

单位主管： 审核： 检验： 检验日期： 年 月 日

附录 F

(规范性附录)

钠标准溶液的配制与保存

F.1 钠标准溶液的配制与保存

F.1.1 配制钠标准溶液必须用经 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，再用电导率小于 0.1μS/cm、钠离子含量小于 0.2μg/L 的新鲜一级试剂水进行稀释。

F.1.2 制备一级试剂水所用的容器必须采用聚乙烯或聚丙烯制品。

F.1.3 标准溶液配制如下：

F.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。

F.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。

F.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。

F.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。

F.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。

F.1.4 标准溶液的保存方法如下：

1.0mol/L、0.1mol/L、0.01mol/L、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} mol/L、 1×10^{-5} mol/L、 1×10^{-6} mol/L 等标准溶液应随用随配。

F.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。

F.1.6 标准溶液钠离子含量与其相对应的 pNa 值见表 F.1。

表 F.1 钠离子含量与 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}

F.2 钠离子含量与其相对应的 pNa 值

pNa4 ~ pNa7 钠离子含量计算公式见 (F1) 式：

$$C_{Na} = 10^{-pNa} \times 22.99 \times 10^6 \quad (F1)$$

C_{Na} —Na⁺浓度，μg/L

F.3 pNa 值与电位对应关系 (见表 F.2 和表 F.3)

表 F.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 F.3 不同温度下对应于 pNa6 的电位值对照表

温度补偿器 Rt 位置,	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 位置,	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 位置,	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 位置,	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 G

(资料性附录)

在线钠表检验结果记录格式

表 G.1 在线钠表整机检验记录

仪表名称		型号		测量范围		机组编号		
制造厂家		编号		出厂日期		分辨率		
Na ⁺ 电极型号		编号		参比电极型号		编号		
整机引用误差检验								
标准溶液浓度, μg/L	溶液温度,		被检表钠浓度示值, μg/L			整机引用误差 z , %		
检验结果	整机引用误差 z : %							
整机示值重复性检验								
标准溶液浓度 μg/L	溶液温度	仪表示值 pNa _i ,						S
		1	2	3	4	5	6	
检验结果	整机示值重复性 S:							
整机温度补偿附加误差检验								
初始温度,	pNa ₁		升温后温度,			pNa ₂		
检验结果	t : /10							
检验条件	室温: 湿度: %RH 电源: AC V HZ							

单位主管: 审核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 G.2 在线钠表二次仪表检验记录

仪表名称		型号		测量范围				
制造厂家		编号		出厂日期				
二次仪表示值误差检验								
等效温度	等效电阻 Ω	输入电势 mV	标称值 pNa _B	仪表示值 pNa _s (pNa 或 μg/L)				
25				pNa pNa μg/L				
二次仪表温度补偿附加误差								
模拟温度	等效电阻 Ω	输入电势 mV	标称值 pNa _B	仪表示值			pNa _t	
			pNa	pNa _{t0}		pNa _{ti}		pNa
				pNa	μg/L	pNa	μg/L	
25				—	—	—	—	—
15				—	—			
35				—	—			
检验结果	pNa : pNa _{t, MAX} : /10							
检验条件	室温: 湿度: %RH 电源: AC V Hz							

单位主管: 审核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 G.3 在线钠表二次仪表输入阻抗检验记录

温度等效电阻 (25)	输入电势 mV	串联电阻 R M	仪表示值		pNa _R M
			低阻输入时仪表示值	高阻输入时仪表示值	
			pNa ₁	pNa ₂	
检验结果	pNa _R : M				
检验条件	室温 : 湿度 : %RH 电源 : AC V Hz				

单位主管 : 审核 : 检验 : 检验日期 : 年 月 日

附录 H

(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 H 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 $3\mu\text{g/L}$ 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，可以产生在被检测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 $C_D(\mu\text{g/L})$ ，流量为 $Q_D(\text{ml/min})$ ；设流量计 2 测量的流量为 $Q_W(\text{ml/min})$ ，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 $C_B(\mu\text{g/L})$ ，当 Q_D 远大于 Q_W 时，标准水样溶解氧增量 C 按下式计算：

$$\Delta C = C_{DB} - C_D = \frac{Q_W}{Q_D} C_B$$

其中：

ΔC —标准水样溶解氧增量， $\mu\text{g/L}$ ；

C_D —加入饱和溶解氧水样前低浓度水样溶解氧浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

C_{DB} —加入饱和溶解氧水样后低浓度标准水样溶解氧浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

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， $\mu\text{g/L}$ 。

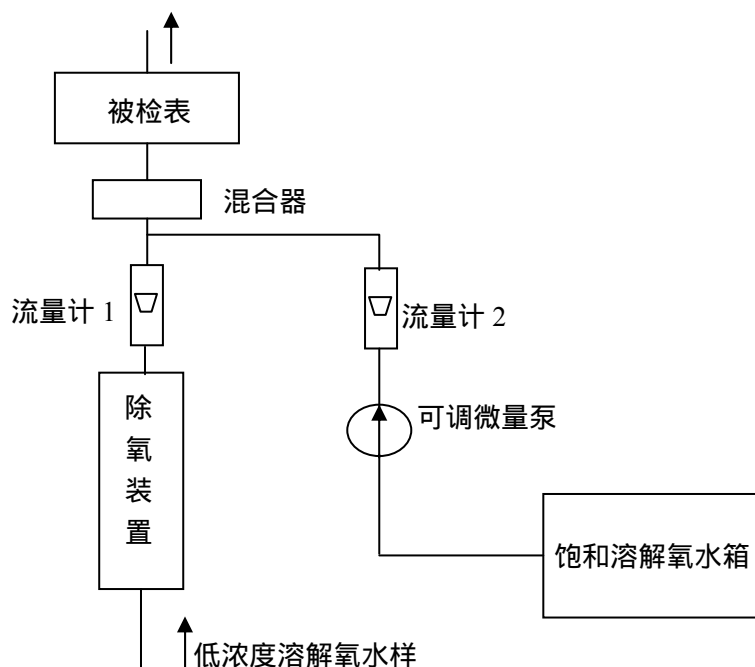


图 H：低浓度溶解氧标准水样制备装置示意图

附录 I

(资料性附录)

在线溶解氧表检验结果记录格式

表 I.1 在线溶解氧表整机引用误差检验记录

被检仪表			型号			机组编号		
制造厂家			编号			出厂日期		
流量 mL/min	加标样前仪表示值 (μg/L)		加标样后仪表示值 (μg/L)		测量段量程 M μg/L	Z %FS		
	标准表 C_{B0}	被检表 C_{X0}	标准表 C_{B1}	被检表 C_{X1}				
检验结果	Z : %FS							
检验条件	室温 : 湿度 : %RH 电源 : AC V Hz							

单位主管 : 审核 : 检验 : 检验日期 : 年 月 日

表 I.2 在线溶解氧表零点误差检验记录

被检仪表			型号			机组编号		
制造厂家			编号			出厂日期		
时间, min								
被检表示值, μg/L								
检验结果	δ_0 : μg/L							

单位主管 : 审核 : 检验 : 检验日期 : 年 月 日

表 I.3 在线溶解氧表温度影响附加误差检验记录

被检仪表			型号			机组编号		
制造厂家			编号			出厂日期		
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	δ_T : $10^{-2}/$							
检验条件	室温 : 湿度 : %RH 电源 : AC V Hz							

单位主管 : 审核 : 检验 : 检验日期 : 年 月 日

表 I.4 在线溶解氧表整机示值重复性检验记录

时间	本底氧 mg/L	溶液温度	仪表示值 ρ_i mg/L	示值平均值 $\bar{\rho}$ mg/L
检验结果	S : mg/L			
检验条件	室温 : 湿度 : %RH 电源 : AC V Hz			

单位主管： 审核： 检验： 检验日期： 年 月 日

表 I.5 在线溶解氧表流路泄漏附加误差检验记录

低流量测量结果		高流量测量结果	
流量, mL/min	被检表示值, $\mu\text{g/L}$	流量, mL/min	被检表示值, $\mu\text{g/L}$
检验结果	δ_L : %		

单位主管： 审核： 检验： 检验日期： 年 月 日

附录 J

(规范性附录)

二氧化硅标准溶液的配制方法

J.1 贮备液 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 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贮存。配制好的溶液应完全透明, 如有浑浊须重新配制。

J.2 工作溶液的配制

J.2.1 50mg/L (1mL 含 0.05mgSiO₂)工作液: 取 100mg/LSiO₂ 贮备液 50mL, 用一级试剂水准确稀释至 100mL。

J.2.2 1mg/L (1mL 含 1μgSiO₂)工作液(此溶液应在使用时配制): 取 1mL 50mg/LSiO₂ 工作液, 用一级试剂水准确稀释至 50mL。

J.3 含量小于 100μg/L 硅标准溶液的配制

按照表 J.1 的规定, 取二氧化硅工作溶液 1mg/L (1mL 含 1μgSiO₂), 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 J.1 每升含 0μg~100μgSiO₂ 标准溶液的配制

取工作溶液体积, mL	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
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	0.0	20.0	40.0	60.0	80.0	100.0

J.4 浓度为 0μg/L~500μg/LSiO₂ 标准溶液的配制

J.4.1 先配制 100mL 10mg/LSiO₂ 工作溶液, 方法是将贮备液 10mL (100mg/LSiO₂)用一级试剂水稀释至 100mL。

J.4.2 按表 J.2 的规定, 取二氧化硅工作溶液(10mg/LSiO₂) 1mL, 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 J.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	0.00	100.00	200.00	300.00	400.00	500.00
注: 0.00 为试剂空白试验						

J.5 注意事项

J.5.1 在配制硅标准溶液过程中必须严防污染, 所用的塑料器皿在使用前都必须用 (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时, 应弃去不用。

J.5.2 对微量硅标准溶液的配制应现用现配, 不能长期保存。

附录 K

(资料性附录)

在线硅表检验结果记录格式

表 K.1 在线硅表整机引用误差检验记录

被检仪表		型号		测量范围		
制造厂家		编号		机组编号		
标准溶液浓度 B, $\mu\text{g/L}$		仪表示值 S, $\mu\text{g/L}$		1 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	测量段量程 M $\mu\text{g/L}$
B ₁	B ₂	S ₁	S ₂			
—	—	—	—	—	—	
检验结果	z: %FS					
检验条件	室温: 湿度: %RH 电源: AC V Hz					

单位主管: 审核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 K.2 在线硅表整机重复性检验记录

被检仪表		型号		测量范围	
制造厂家		编号		测点名称	
日期, D/M	时间, h : min	标准溶液, $\mu\text{g/L}$	量程 M, $\mu\text{g/L}$	仪表示值 S _i $\mu\text{g/L}$	仪表示值平均值 $\mu\text{g/L}$
检验结果	δ_C :				
检验条件	室温: 湿度: %RH 电源: AC V Hz				

单位主管: 审核: 检验: 检验日期: 年 月 日

表 K.3 在线硅表抗磷酸盐干扰性能检验记录

被检仪表		型号		测量范围		
制造厂家		编号		出厂日期		
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 C1	5mg/L 磷酸盐 C2	30mg/L 磷酸盐 C3		
500	0		—	—		
400	2	—		—		
200	5	—	—			
检验结果	K _{L1} : $\mu\text{g/L}$ K _{L2} : $\mu\text{g/L}$					
检验条件	室温: 湿度: %RH 电源: AC V Hz					

单位主管: 审核: 检验: 检验日期: 年 月 日

附录 L
(资料性附录)
检验报告格式

表 L.1 电导率表检验报告格式

检验单位：

检验报告

_____ 电化检字第_____号

仪器名称：_____

型号规格：_____

制造厂家：_____

出厂编号：_____

送检单位：_____

主管_____审核_____检验_____

检验日期：_____年____月____日

(检验盖章)

有效日期：至_____年____月____日

1. 在线电导率表检验依据

DL/T 677 发电厂在线化学仪表检验规程

JJG 376 电导仪（试行）检定规程

2. 被检仪表编号：_____

3. 测试结果（测试数据见附表）

序号	检 验 项 目	技 术 要 求		计 量 单 位	实 测 结 果	单 项 结 果
		DL 规定	厂家要求			
1	整机引用误差（ z ）			%FS		
2	工作误差（ δ_G ）			%FS		
3	温度测量误差（ t ）					
4	二次表温度补偿附加误差（ t ）			$10^{-2}/10$		
5	二次仪表引用误差（ γ ）			%FS		
6	二次仪表重复性（ c ）			%FS		
7	二次仪表稳定性（ w ）			$\times 10^{-2}/24h$		
8	电极常数误差（ d ）			%		
9	交换柱附加误差（ δ_j ）			%		

4. 测试条件

环境温度：_____ 环境湿度：_____ %RH

5. 检验结论

表 L.2 pH 表检验报告格式

检验单位：

检验报告

_____ 电化检字第_____号

仪器名称：_____

型号规格：_____

制造厂家：_____

出厂编号：_____

送检单位：_____

主管_____ 审核_____ 检验_____

检验日期：_____年____月____日

(检验盖章)

有效日期：至_____年____月____日

1. 在线 pH 表检验依据

GB/T 11076 pH 测量用缓冲溶液制备方法

DL/T 677 发电厂在线化学仪表检验规程

JJG 119 实验室用 pH (酸度) 计检定规程

2. 被检仪表编号：_____

3. 测试结果

序号	检 验 项 目		技 术 要 求		计量单位	实测结果	单项结果
			DL 规定	厂家要求			
1	整机示值误差 (s)				pH		
2	工作误差 (δ_G)				pH		
3	示值重复性 (S)						
4	整机温度补偿附加误差 (pH_t)				pH/		
5	温度测量误差 (t)						
6	二次仪表示值误差 (pH)				pH		
7	输入阻抗引起的示值误差 pH_R				pH		
8	二次仪表温度补偿附加误差 (pH_t)				pH/		
9	玻璃电极性能	电极内阻 R_N					
		电极斜率 PTS			%		
10	参比电极性能	参比电极内阻			M Ω		
		电位稳定性			mV/8h		
		液络部位渗透速度			5min		

4. 测试条件

环境温度：_____ 环境湿度：_____ %RH

5. 检验结论

表 L.3 钠表检验报告格式

检验单位：

检验报告

_____ 电化检字第_____号

仪器名称：_____

型号规格：_____

制造厂家：_____

出厂编号：_____

送检单位：_____

主管_____ 审核_____ 检验_____

检验日期：_____年____月____日

(检验盖章)

有效日期：至_____年____月____日

1. 在线钠表检验依据

GB/T 12156 锅炉用水和冷却水分析方法 钠的测定（静态法）

DL/T 677 发电厂在线化学仪表检验规程

JJG 822 实验室用钠离子计检定规程

2. 被检仪表编号：_____

3. 测试结果（测试数据见附表）

序号	检 验 项 目	技 术 要 求		计量单位	实测结果	单项结果
		DL 规定	厂家要求			
1	整机引用误差（ Z ）			%FS		
2	整机温度补偿附加误差（ δ_t ）			pNa/10		
3	整机示值重复性（ S ）					
4	二次仪表示值误差（ pNa ）					
5	二次仪表输入阻抗（ pNa_R ）			Ω		
6	二次仪表温度补偿附加误差（ pNa_t ）			pNa/10		

4. 测试条件

环境温度：_____ 环境湿度：_____ %RH

5. 检验结论

表 L.4 溶解氧表检验报告格式

检验单位：

检验报告

_____ 电化检字第_____号

仪器名称：_____

型号规格：_____

制造厂家：_____

出厂编号：_____

送检单位：_____

主管_____ 审核_____ 检验_____

检验日期：_____年____月____日

(检验盖章)

有效日期：至_____年____月____日

1. 在线溶解氧表检验依据

DL/T 677 发电厂在线化学仪表检验规程

JJG 291 覆膜电极溶解氧测定仪检定规程

2. 被检仪表编号：_____

3. 测试结果

序号	检 验 项 目	技 术 要 求		计 量 单 位	实 测 结 果	单 项 结 果
		DL 规定	厂 家 要 求			
1	整机引用误差 (z)			%FS		
2	整机零点误差 (o)			$\mu\text{g/L}$		
3	温度影响附加误差 (t)			$\times 10^{-2}/$		
4	整机重复性 (S)			mg/L		
5	流路泄漏附加误差 (L)		—	%		

4. 测试条件

环境温度：_____ 环境湿度：_____ %RH

5. 检验结论

表 L.5 硅表检验报告格式

检验单位：

检验报告

_____ 电化检字第_____号

仪器名称：_____

型号规格：_____

制造厂家：_____

出厂编号：_____

送检单位：_____

主管_____ 审核_____ 检验_____

检验日期：_____年____月____日

(检验盖章)

有效日期：至_____年____月____日

1. 硅表检验依据

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

GB/T 12149 锅炉用水和冷却水分析方法 硅的测定（钼蓝比色法）

DL/T 677 发电厂在线化学仪表检验规程

2. 被检仪表编号：_____

3. 测试结果

序号	检 验 项 目	技 术 要 求		计量单位	实测结果	单项结果
		DL 规定	厂家要求			
1	整机引用误差（ z ）			%FS		
2	整机重复性（ c ）			%FS		
3	抗磷酸盐干扰性能			$\mu\text{g/L}$		

4. 测试条件

环境温度：_____ 环境湿度：_____ %RH

5. 检验结论
