



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108896629 A

(43)申请公布日 2018. 11. 27

(21)申请号 201810239557.9

(22)申请日 2018.03.22

(71)申请人 吉林光大电力设备股份有限公司
地址 132013 吉林省吉林市高新区大庆路
1279号

(72)发明人 韩东岐 范建军 承海东 何志力
韩国臣

(74)专利代理机构 吉林市达利专利事务所
22102

代理人 陈传林

(51)Int.Cl.
G01N 27/26(2006.01)

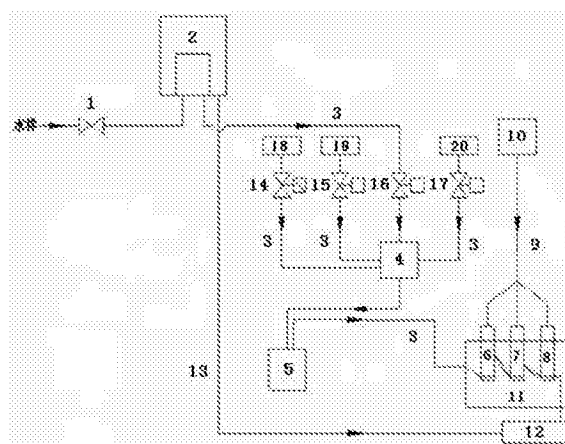
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种钠离子浓度计三点流动式标定装置及其标定方法

(57)摘要

一种钠离子浓度计三点流动式标定装置及其标定方法,其特点是,根据钠离子浓度计标定原理,引入三点流动式标定标准水样,分别检测并应用能斯特方程联合计算,做到了标定时标准溶液和测量时被测水样流动状态、流速的一致性,保证标定数据准确性,解决了整个过程由于各种原因带入的钠离子,解决了两点流动式标定不准确问题;同时开发、设计一种钠离子浓度计三点流动式标定装置,适合标定方法要求,最佳发挥标定方法,在线、连续监测生产流程中水样钠离子浓度更加精准,满足了电力、石化等领域需求。



1. 一种钠离子浓度计三点流动式标定装置,包括被测水样入口阀(1)、定压溢流杯(2)、水样管路(3)、碱化装置(5)、温度电极(6)、离子选择电极(7)、参比电极(8)、电极引线(9)、智能高阻毫伏计(10)、流通式测量杯(11)、废水收集器(12)和溢流管(13),所述的被测水样入口阀(1)设置在水样管路(3)上,所述的定压溢流杯(2)入口端与测水样入口阀(1)出口端通过水样管路(3)连接,所述的定压溢流杯(2)出口端与碱化装置(5)入口端通过水样管路(3)连接,所述的碱化装置(5)出口端与温度电极(6)通过水样管路(3)连接,所述的温度电极(6)与离子选择电极(7)通过水样管路(3)连接,所述的离子选择电极(7)与参比电极(8)通过水样管路(3)连接,所述的温度电极(6)、离子选择电极(7)和参比电极(8)置于流通式测量杯(11)内,所述的温度电极(6)、离子选择电极(7)和参比电极(8)分别与智能高阻毫伏计(10)通过电极引线(9)电联接,所述的定压溢流杯(2)的溢流口与废水收集器(12)通过溢流管(13)连接,其特征是,还包括分配器(4)、基样电磁阀(14)、标样一电磁阀(15)、被测水样电磁阀(16)、标样二电磁阀(17)、基样试剂桶(18)、标样一试剂桶(19)、标样二试剂桶(20),所述的分配器(4)设置在连接定压溢流杯(2)与碱化装置(5)间的水样管路(3)上,所述的被测水样电磁阀(16)设置在连接定压溢流杯(2)与分配器(4)间的水样管路(3)上,所述的基样电磁阀(14)设置在基样试剂桶(18)与分配器(4)间的水样管路(3)上,所述的标样一电磁阀(15)设置在标样一试剂桶(19)与分配器(4)间的水样管路(3)上,所述的标样二电磁阀(17)设置在标样二试剂桶(20)与分配器(4)间的水样管路(3)上,所述的参比电极(8)与废水收集器(12)通过水样管路(3)连接,且水样管路(3)设置在流通式测量杯(11)底部。

2. 根据权利要求1所述的一种钠离子浓度计三点流动式标定装置,特征是:它的标定方法为以下步骤:

1) 配制三点流动式标定标准水样:

在试验室用试剂水配制钠离子浓度为 $10\text{--}20\mu\text{g/L}$ 的基准水样,不考虑试剂水钠离子浓度,简称基样,取钠离子浓度为 $1000\mu\text{g/L}$ 的储备液,用基样稀释5倍,不考虑基样钠离子浓度,配制成标准溶液一,简称标样一,取钠离子浓度为 10mg/L 的储备液,用基样5倍稀释,配制成标准溶液二,不考虑基样钠离子浓度,简称标样二;

2) 基样加入到仪表的基样试剂桶(18),标样一加入到标样一试剂桶(19),标样二加入到仪表标样二试剂桶(20)中;

3) 仪表进入标定状态,自动关断被测水样电磁阀(16),标样一输入 $200\mu\text{g/L}$;标样二输入 $2000\mu\text{g/L}$;

4) 基样电磁阀(14)打开,标样一电磁阀(15)、被测水样电磁阀(16)、标样二电磁阀(17)和被测水样入口阀(1)关闭,基样进入并冲洗分配器(4)、水样管路(3)、碱化装置(5),对基样进行碱化,进入流通式测量池(11),智能高阻毫伏计(10)开始检测并显示基样温度 T_1 和电动势 E_s ,时间到25分钟 E_s 稳定,智能高阻毫伏计(10)存储稳定的 E_s ;

5) 标样一电磁阀(15)打开,基样电磁阀(14)、被测水样电磁阀(16)、标样二电磁阀(17)和被测水样入口阀(1)关闭,标样一进入并冲洗分配器(4)、水样管路(3)、碱化装置(5),同时对标样一进行碱化,进入流通式测量池(11),智能高阻毫伏计(10)检测并显示标样一电动势 E_1 ,时间到20分钟 E_1 稳定,智能高阻毫伏计(10)存储稳定的 E_1 ;

6) 标样二电磁阀(17)打开,基样电磁阀(14)、标样一电磁阀(15)、被测水样电磁阀(16)和被测水样入口阀(1)关闭,标样二进入并冲洗分配器(4)、水样管路(3)、碱化装置(5),同

时对标样二进行碱化,进入流通式测量池(11),智能高阻毫伏计(10)检测并显示标样二电动势 E_2 ,时间到15分钟 E_2 稳定,智能高阻毫伏计(10)存储稳定的 E_2 ;

7) 根据能斯特方程,建立方程组:

$$E_s = E_0 + S(T/298.15) \log [C_s / C_{iso}]$$

$$E_1 = E_0 + S(T/298.15) \log [(C_s + 200) / C_{iso}]$$

$$E_2 = E_0 + S(T/298.15) \log [(C_s + 2000) / C_{iso}]$$

式中 E_s ——基样测量电池电动势

E_1 ——标样一测量电池电动势

E_2 ——标样二测量电池电动势

E_0 ——等电势点的电位

C_s ——基样实际钠离子浓度,要求 $C_s > 40 \mu\text{g/L}$

C_{iso} ——等电势点的钠离子浓度(对于确定的电极是确定的值)

S ——转换斜率,该值与钠离子选择电极、参比电极的性能和水样温度有对应关系,标定后 S 是确定的数值

T ——水样温度

智能高阻毫伏计解出这三个方程,得到 C_s 、 S 和 E_0 ,

将标定结果带入斯特方程

$$E = E_0 + S(T/298.15) \lg C / C_{iso}$$

储在智能高阻毫伏计中,用于水样在线测量,计算出相应的浓度值 C 。

一种钠离子浓度计三点流动式标定装置及其标定方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钠离子浓度计,特别是涉及一种钠离子浓度计三点流动式标定装置及其标定方法。

背景技术

[0002] 钠离子浓度计是一种在线化学分析仪表,应用在电力、石化等领域,主要监测发电厂锅炉给水、凝结水、饱和蒸汽和过热蒸汽等的钠离子浓度。它可以连续监测生产过程中水样的钠离子含量,适合工业现场的使用环境,满足维护人员的实际需求。钠离子浓度计在测量钠离子浓度前必须进行标定,钠离子浓度计标定准确,钠离子浓度的测量就准确。

[0003] 钠离子浓度计由传感器、智能高阻毫伏计、控制板和化学流路系统等组成。钠离子浓度计的传感器由钠离子选择电极、参比电极、温度电极和在测量池中的水样组成,又称为测量电池,测量电池的电动势与水样中的钠离子浓度之间的关系符合能斯特方程:

$$[0004] \quad E = E_0 + S(T/298.15) \lg C/C_{iso}$$

[0005] 式中E——测量电池电动势;

[0006] E_0 ——等电势点的电位,该值不随温度变化,标定后 E_0 是确定的数值;

[0007] C——水样的钠离子浓度;

[0008] C_{iso} ——等电势点的钠离子浓度,对于确定的电极是确定的值;

[0009] S——转换斜率,该值与钠离子选择电极、参比电极的性能有对应关系,标定后S是确定的数值;

[0010] T——水样温度。

[0011] 1、钠离子浓度测量:根据能斯特方程,在已知 E_0 、S、 C_{iso} 的条件下,钠离子浓度计测量出被测水样的电位值E和水样温度T,用能斯特方程, $E = E_0 + S(T/298.15) \lg C/C_{iso}$,求解C的过程。

[0012] 2、钠离子浓度计的标定:根据能斯特方程,在已知C的条件下,钠离子浓度计测量出标准水样的电位值E,用能斯特方程: $E = E_0 + S(T/298.15) \lg C/C_{iso}$ 求解 E_0 、S的过程。

[0013] 标定时要配制出两个(或以上)已知钠离子浓度的标准溶液(如 C_1 、 C_2 、 C_i),并分别测出他们的电位值(如 E_1 、 E_2 、 E_i)和标准溶液温度T,建立方程:

$$[0014] \quad E_1 = E_0 + S(T/298.15) \lg(C_1/C_{iso})$$

$$[0015] \quad E_2 = E_0 + S(T/298.15) \lg(C_2/C_{iso})$$

[0016] 求解以上方程组得到 E_0 、S,即标定后 E_0 、S及 C_{iso} ,由此构建能斯特方程 $E = E_0 + S(T/298.15) \lg C/C_{iso}$,应用此能斯特方程,钠离子浓度计测量钠离子浓度。

[0017] 目前钠离子浓度计标定装置及其标定方法主要有钠离子浓度计动态两点标定装置及其标定方法和钠离子浓度计二次标准添加法标定装置及其标定方法。

[0018] 钠离子浓度计动态两点标定装置如图1所示,钠离子浓度计动态两点标定装置及其标定方法存在的技术问题主要体现在以下问题:

[0019] 要求用新鲜的一级试剂水稀释更高浓度的氯化钠标准溶液,配制钠离子浓度为 C_1

和 C_2 的两种标准溶液,电力部规范:新鲜的一级试剂水电导率小于 $0.1\mu\text{s}/\text{cm}$ 、钠离子含量小于 $0.2\mu\text{g}/\text{L}$ 。在实际操作中,新鲜的一级试剂水在现场生产和保存后不易达到电导率小于 $0.1\mu\text{s}/\text{cm}$ 、钠离子含量小于 $0.2\mu\text{g}/\text{L}$ 这个标准;另一方面由于钠离子的广泛存在,在移动试剂水和配制标准溶液的过程中,空气、容器、实验器材、手法等都可能对试剂水和标准溶液造成污染,两方面结合使得在使用时的标准溶液的钠离子真实浓度值是 (C_1+C_s) 和 (C_2+C_s) , C_s 是试剂水、配制标准溶液过程引入正误差,在每次标定中是不确定的。

[0020] 钠离子浓度计二次标准添加法标定装置如图2所示,钠离子浓度计二次标准添加法标定装置及其标定方法存在的技术问题主要体现在以下几个方面:

[0021] 1、操作规定必须在钠离子选择电极进行活化处理后的2-3小时内进行,而钠离子选择电极活化处理是使用腐蚀性物质去掉一层陈旧的钠离子选择电极敏感膜,露出一层新敏感膜的操作,这带来以下问题:

[0022] A、标定和测量过程中钠离子选择电极性能不一致,与仪器的标定和测量条件的一致性原则有偏离;

[0023] B、电极活化处理降低了钠离子选择电极的使用寿命,增加了维护费用;

[0024] C、在电极活化处理中使用腐蚀性极强物质,操作时必须佩戴防护眼镜和手套,增加了操作人员的危险;

[0025] 2、标定时标准溶液(体积 190ml)在空气搅拌下在测量杯内循环;测量时被测水样(体积 23ml)在测量杯内流过,两个过程液体的状态、流速不一致,与仪器的标定和测量条件的一致性原则有偏离;

[0026] 3、标定时溶液在测量杯中搅拌,参比电极渗出的钾离子(或锂离子)也在测量杯内循环,而钠离子选择电极对钾离子(或锂离子)等一价离子都有响应,增加的这部分响应不是来自标准溶液的钠离子,对标定形成干扰;

[0027] 4、二次标准添加法标定在仪表使用现场操作,受现场环境、条件和操作人员水平的限制,标定时测量杯注入水样体积 V_0 、1号标准溶液 C_1 的体积 V_1 、2号标准溶液 C_1 的体积 V_2 不易做到精准,根据:

$$[0028] \quad dc_1 = C_1 \times V_1 / (V_1 + V_c)$$

$$[0029] \quad dc_2 = C_2 \times V_2 / (V_1 + V_2 + V_c)$$

[0030] 保证 dc_1 、 dc_2 的准确有一定难度;

[0031] 5、标定时水样的钠离子浓度不得大于某一范围(微钠表 $1\mu\text{g}/\text{L}$,低钠表 $19\mu\text{g}/\text{L}$)限制了标定的应用,如在某时段内被测水样钠离子浓度大于上述范围,在这个时段内不可以对钠离子浓度计进行标定;

[0032] 6、标定操作限制条件多,标定操作步骤多。如标定前对离子选择性电极进行活化处理;检查水样的钠离子浓度不得大于某一范围(微钠表 $1\mu\text{g}/\text{L}$,低钠表 $19\mu\text{g}/\text{L}$);切换测量杯操作;检查测量杯内各种部件安装是否到位、测量杯切换阀是否有微漏,确定测量杯内液体的体积,如体积有变化要输入新的体积;精准添加 C_1 、 C_2 ,按仪表的提示多次的确认操作等。

发明内容

[0033] 本发明的目的是克服和解决现有钠离子浓度计标定技术的不足,根据钠离子浓度

计标定原理,设计一种结构合理,使用方便,标定准确的钠离子浓度计三点流动式标定装置,并创造性地提出一种科学合理,适用性强,效果佳的钠离子浓度计三点流动式标定方法。

[0034] 为实现本发明目的采用的技术方案之一是:一种钠离子浓度计三点流动式标定装置,包括被测水样入口阀1、定压溢流杯2、水样管路3、碱化装置5、温度电极6、离子选择电极7、参比电极8、电极引线9、智能高阻毫伏计10、流通式测量杯11、废水收集器12和溢流管13,所述的被测水样入口阀1设置在水样管路3上,所述的定压溢流杯2入口端与测水样入口阀1出口端通过水样管路3连接,所述的定压溢流杯2出口端与碱化装置5入口端通过水样管路3连接,所述的碱化装置5出口端与温度电极6通过水样管路3连接,所述的温度电极6与离子选择电极7通过水样管路3连接,所述的离子选择电极7与参比电极8通过水样管路3连接,所述的温度电极6、离子选择电极7和参比电极8置于流通式测量杯11内,所述的温度电极6、离子选择电极7和参比电极8分别与智能高阻毫伏计10通过电极引线9电联接,所述的定压溢流杯2的溢流口与废水收集器12通过溢流管13连接,其特征是,还包括分配器4、基样电磁阀14、标样一电磁阀15、被测水样电磁阀16、标样二电磁阀17、基样试剂桶18、标样一试剂桶19、标样二试剂桶20,所述的分配器4设置在连接定压溢流杯2与碱化装置5间的水样管路3上,所述的被测水样电磁阀16设置在连接定压溢流杯2与分配器4间的水样管路3上,所述的基样电磁阀14设置在基样试剂桶18与分配器4间的水样管路3上,所述的标样一电磁阀15设置在标样一试剂桶19与分配器4间的水样管路3上,所述的标样二电磁阀17设置在标样二试剂桶20与分配器4间的水样管路3上,所述的参比电极8与废水收集器12通过水样管路3连接,且水样管路3设置在流通式测量杯11底部。

[0035] 为实现本发明目的采用的技术方案之二是:一种钠离子浓度计三点流动式标定装置,特征是:它的标定方法为以下步骤:

[0036] 1) 配制三点流动式标定标准水样:

[0037] 在试验室用试剂水配制钠离子浓度为10-20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的基准水样,不考虑试剂水钠离子浓度,简称基样,取钠离子浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的储备液,用基样稀释5倍,不考虑基样钠离子浓度,配制成标准溶液一,简称标样一,取钠离子浓度为10 mg/L 的储备液,用基样5倍稀释,配制成标准溶液二,不考虑基样钠离子浓度,简称标样二;

[0038] 2) 基样加入到仪表的基样试剂桶18,标样一加入到标样一试剂桶19,标样二加入到仪表标样二试剂桶20中;

[0039] 3) 仪表进入标定状态,自动关断被测水样电磁阀16,标样一输入200 $\mu\text{g}/\text{L}$;标样二输入2000 $\mu\text{g}/\text{L}$;

[0040] 4) 基样电磁阀14打开,标样一电磁阀15、被测水样电磁阀16、标样二电磁阀17和被测水样入口阀1关闭,基样进入并冲洗分配器4、水样管路3、碱化装置5,对基样进行碱化,进入流通式测量池11,智能高阻毫伏计10开始检测并显示基样温度 T_1 和电动势 E_s ,时间到25分钟 E_s 稳定,智能高阻毫伏计10存储稳定的 E_s ;

[0041] 5) 标样一电磁阀15打开,基样电磁阀14、被测水样电磁阀16、标样二电磁阀17和被测水样入口阀1关闭,标样一进入并冲洗分配器4、水样管路3、碱化装置5,同时对标样一进行碱化,进入流通式测量池11,智能高阻毫伏计10检测并显示标样一电动势 E_1 ,时间到20分钟 E_1 稳定,智能高阻毫伏计10存储稳定的 E_1 ;

[0042] 6) 标样二电磁阀17打开,基样电磁阀14、标样一电磁阀15、被测水样电磁阀16和被测水样入口阀1关闭,标样二进入并冲洗分配器4、水样管路3、碱化装置5,同时对标样二进行碱化,进入流通式测量池11,智能高阻毫伏计10检测并显示标样二电动势 E_2 ,时间到15分钟 E_2 稳定,智能高阻毫伏计10存储稳定的 E_2 ;

[0043] 7) 根据能斯特方程,建立方程组:

$$[0044] \quad E_s = E_0 + S (T/298.15) \log [C_s / C_{iso}]$$

$$[0045] \quad E_1 = E_0 + S (T/298.15) \log [(C_s + 200) / C_{iso}]$$

$$[0046] \quad E_2 = E_0 + S (T/298.15) \log [(C_s + 2000) / C_{iso}]$$

[0047] 式中 E_s ——基样测量电池电动势

[0048] E_1 ——标样一测量电池电动势

[0049] E_2 ——标样二测量电池电动势

[0050] E_0 ——等电势点的电位

[0051] C_s ——基样实际钠离子浓度,要求 $C_s > 40 \mu\text{g/L}$

[0052] C_{iso} ——等电势点的钠离子浓度(对于确定的电极是确定的值)

[0053] S ——转换斜率,该值与钠离子选择电极、参比电极的性能和水样温度有对应关系,标定

[0054] 后 S 是确定的数值

[0055] T ——水样温度

[0056] 智能高阻毫伏计解出这三个方程,得到 C_s 、 S 和 E_0 ,

[0057] 将标定结果带入斯特方程

$$[0058] \quad E = E_0 + S (T/298.15) \lg C / C_{iso}$$

[0059] 储在智能高阻毫伏计中,用于水样在线测量,计算出相应的浓度值 C 。

[0060] 本发明一种钠离子浓度计三点流动式标定装置及其标定方法的有益效果体现在:

[0061] 1、只要按照三点流动式标定方法配制标准溶液(基样、标样一、标样二),试剂水的实际钠离子浓度在一定范围就行,无需像两点标定技术配制标准溶液那么严格。如基样实际钠离子浓度,要求 $C_s > 40 \mu\text{g/L}$;

[0062] 2、一种钠离子浓度计三点流动式标定方法算式是:

$$[0063] \quad E_s = E_0 + S (T/298.15) \log [C_s / C_{iso}]$$

$$[0064] \quad E_1 = E_0 + S (T/298.15) \log [(C_s + 200) / C_{iso}]$$

$$[0065] \quad E_2 = E_0 + S (T/298.15) \log [(C_s + 2000) / C_{iso}]$$

[0066] 标定计算包含了试剂水生产和使用、标准溶液配制、存储的整个过程由于各种原因带入的钠离子,解决了两点流动式标定不准确问题;

[0067] 3、三种标准溶液在试验室配制,优于现场二次标准添加法配制标准溶液条件,使配制标准溶液易于操作,配制的标准溶液浓度相对准确;

[0068] 4、所述的装置结构简单,现场操作简单,只要将各标准溶液加装到钠离子浓度计试剂桶中,钠离子浓度计进入标定界面后,标一输入 $200 \mu\text{g/L}$,标二输入 $2000 \mu\text{g/L}$,确定后仪表自动完成标定操作;

[0069] 5、无需对钠离子选择电极活化处理即可对钠离子浓度计进行标定,钠离子选择电极在测量和标定时性能一致;

[0070] 6、引入基准水样技术,人为的给试剂水添加一定量的钠离子浓度,测量池 E_s 的建立快速而稳定;

[0071] 7、钠离子浓度计的测量池也采用特殊的流通式设计,溶液(标准溶液或被测水样)先流过温度电极和钠离子选择电极,再流过参比电极,参比电极渗出的钾离子被溶液带出测量池,不能扩散到上游的钠离子选择电极,防止了钾离子对标定、测量的干扰;

[0072] 8、做到了标定时标准溶液和测量时被测水样流动状态、流速的一致性,保证标定数据准确性。

附图说明

[0073] 图1为钠离子浓度计动态两点标定装置示意图;

[0074] 图2为钠离子浓度计二次标准添加法标定装置示意图;

[0075] 图3为一种钠离子浓度计三点流动式标定装置示意图;

[0076] 图4为一种钠离子浓度计三点流动式标定方法标定流程图。

[0077] 图中:1、被测水样入口阀,2、定压溢流杯,3、水样管路,4分配器,5、碱化装置,6、温度电极,7、离子选择电极,8、参比电极,9、电极引线,10,智能高阻毫伏计,11、流通式测量杯,12、废水收集器,13、溢流管,14、基样电磁阀,15、标样一电磁阀,16、被测水样电磁阀,17、标样二电磁阀,18、基样试剂桶,19、标样一试剂桶,20、标样二试剂桶,21、空气泵,22、测量杯高位溢流阀,23测量杯低位溢流阀,24、计量杯排净阀。

具体实施方式

[0078] 以下结合图3、图4和具体实施方式对本发明作进一步详细说明,此处所描述的具体实施方式仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。如图3,水样管路3连接定压溢流杯2入口,水样管路3上设有被测水样入口阀1,定压溢流杯2出口与分配器4入口通过水样管路3连接,水样管路3上设有被测水样电磁阀16,分配器4出口与碱化装置5入口通过水样管路3连接,碱化装置5出口与温度电极6底部通过水样管路3连接,温度电极6中部与离子选择电极7底部通过水样管路3连接,离子选择电极7中部与参比电极8底部通过水样管路3连接,温度电极6、离子选择电极7和参比电极8设置于流通式测量杯11中,温度电极6、离子选择电极7和参比电极8分别与智能高阻毫伏计10,通过电极引线连接,参比电极8底部连接水样管路3通过流通式测量杯11底部,同废水收集器12连接,定压溢流杯2溢流口与废水收集器12通过水样管路3连接,基样试剂桶18与分配器4入口通过水样管路3连接,水样管路3上设有基样电磁阀14,标样一试剂桶19与分配器4入口通过水样管路3连接,水样管路3上设有标样一电磁阀15,标样二试剂桶20分配器4入口通过水样管路3连接,水样管路3上设有标样二电磁阀17。

[0079] 如图4:

[0080] 1) 配制三点流动式标定标准水样:

[0081] 在试验室用试剂水配制钠离子浓度为 $10\text{--}20\mu\text{g/L}$ 的基准水样,不考虑试剂水钠离子浓度,简称基样,取钠离子浓度为 $1000\mu\text{g/L}$ 的储备液,用基样稀释5倍,不考虑基样钠离子浓度,配制成标准溶液一,简称标样一,取钠离子浓度为 10mg/L 的储备液,用基样5倍稀释,配制成标准溶液二,不考虑基样钠离子浓度,简称标样二;

[0082] 2) 基样、标样一、标样二分别加入到仪表的基样试剂桶18、标样一试剂桶19、标样二试剂桶20中；

[0083] 3) 仪表进入标定状态，自动关断被测水样电磁阀16，标样一输入200 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；标样二输入2000 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

[0084] 4) 打开基样电磁阀14，标样一电磁阀(15)、被测水样电磁阀(16)、标样二电磁阀(17)和被测水样入口阀(1)关闭；

[0085] 5) 基样进入并冲洗分配器4、水样管路3、碱化装置5，对基样进行碱化，进入流通式测量池11，智能高阻毫伏计10开始检测并显示基样温度 T_1 和电动势 E_s ，时间到25分钟 E_s 稳定，智能高阻毫伏计10存储稳定的 E_s ；

[0086] 6) 关断基样电磁阀14；

[0087] 7) 打开标样一电磁阀15，基样电磁阀(14)、被测水样电磁阀(16)、标样二电磁阀(17)和被测水样入口阀(1)关闭；

[0088] 8) 标样一进入并冲洗分配器4、水样管路3、碱化装置5，同时对标样一进行碱化，进入流通式测量池11，智能高阻毫伏计10检测并显示标样一电动势 E_1 ，时间到20分钟 E_1 稳定，智能高阻毫伏计10存储稳定的 E_1 ；

[0089] 9) 关闭标样一电磁阀15；

[0090] 10) 打开标样二电磁阀17，基样电磁阀(14)、标样一电磁阀(15)、被测水样电磁阀(16)和被测水样入口阀(1)关闭；

[0091] 11) 标样二进入并冲洗分配器4、水样管路3、碱化装置5，同时对标样二进行碱化，进入流通式测量池11，智能高阻毫伏计10检测并显示标样二电动势 E_2 ，时间到15分钟 E_2 稳定，智能高阻毫伏计10存储稳定的 E_2 ；

[0092] 12) 关闭标样二电磁阀17；

[0093] 13) 根据能斯特方程，建立方程组：

$$[0094] \quad E_s = E_0 + S(T/298.15) \log [C_s / C_{iso}]$$

$$[0095] \quad E_1 = E_0 + S(T/298.15) \log [(C_s + 200) / C_{iso}]$$

$$[0096] \quad E_2 = E_0 + S(T/298.15) \log [(C_s + 2000) / C_{iso}]$$

[0097] 式中 E_s ——基样测量电池电动势

[0098] E_1 ——标样一测量电池电动势

[0099] E_2 ——标样二测量电池电动势

[0100] E_0 ——等电势点的电位

[0101] C_s ——基样实际钠离子浓度，要求 $C_s \geq 40 \mu\text{g}/\text{L}$

[0102] C_{iso} ——等电势点的钠离子浓度(对于确定的电极是确定的值)

[0103] S ——转换斜率，该值与钠离子选择电极、参比电极的性能和水样温度有对应关系，标定后 S 是确定的数值

[0104] T ——水样温度

[0105] 智能高阻毫伏计解出这三个方程，得到 C_s 、 S 和 E_0 ，

[0106] 将标定结果带入斯特方程

$$[0107] \quad E = E_0 + S(T/298.15) \lg C / C_{iso}$$

[0108] 储在智能高阻毫伏计中，判断 S 是否符合要求；

[0109] 14) 如果S不符合要求,重新标定;

[0110] 15) 如果S符合要求,标定成功,储在智能高阻毫伏计中,退出标定程序,标定结果带入斯特方程用于水样在线测量,计算出相应的浓度值C。

[0111] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出的是,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应该视为本发明的保护范围。

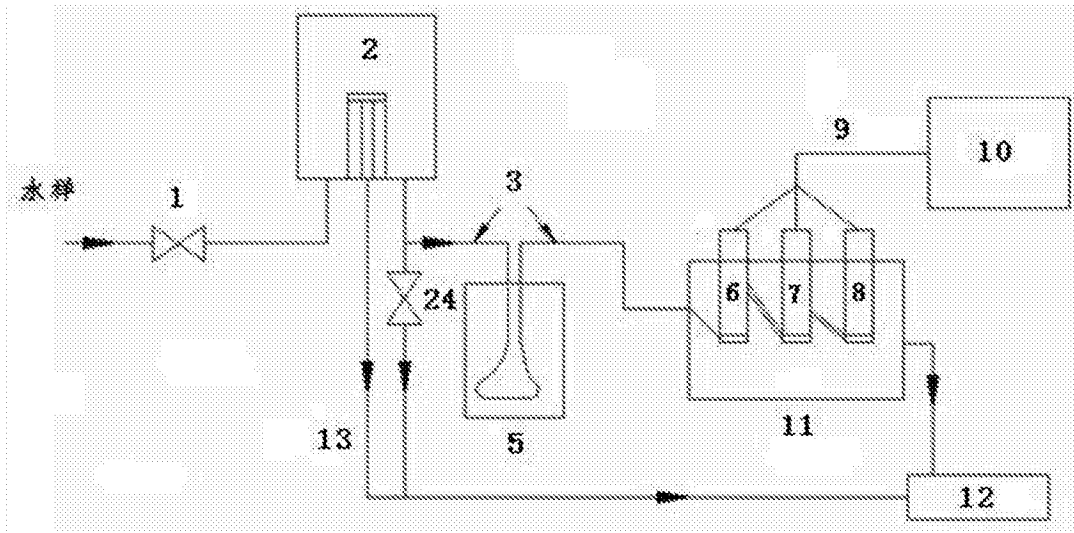


图1

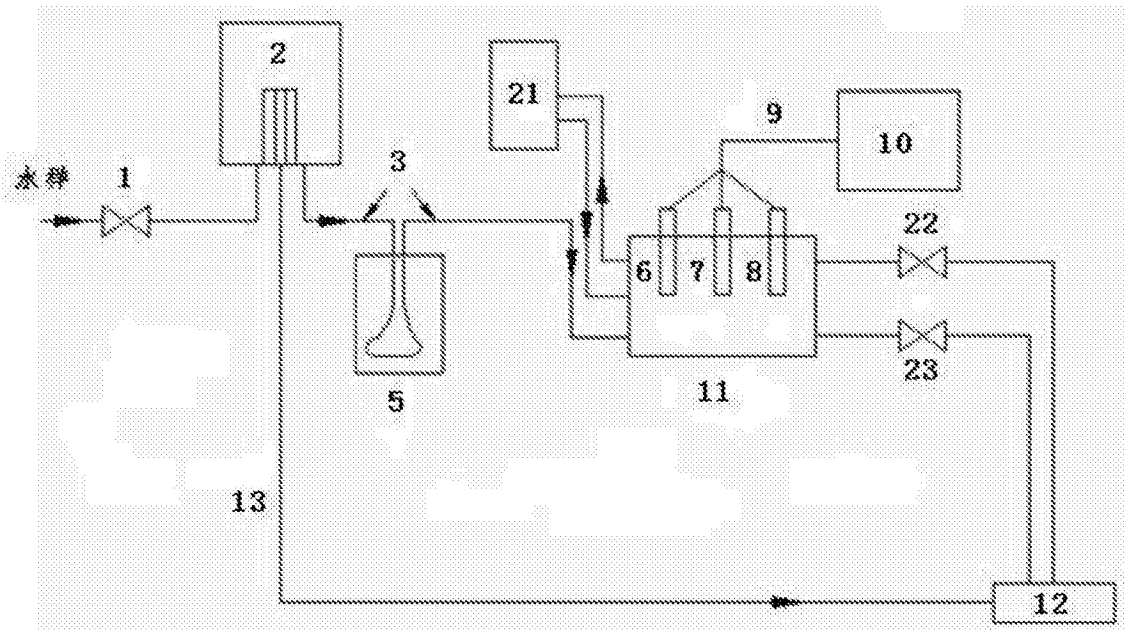


图2

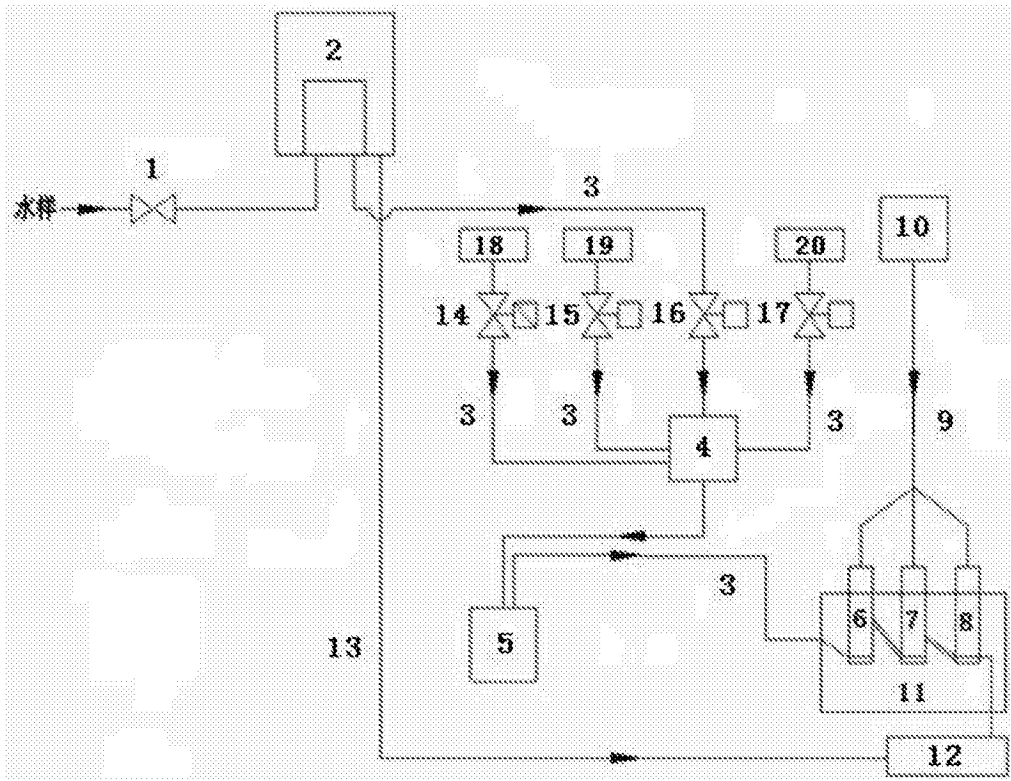


图3

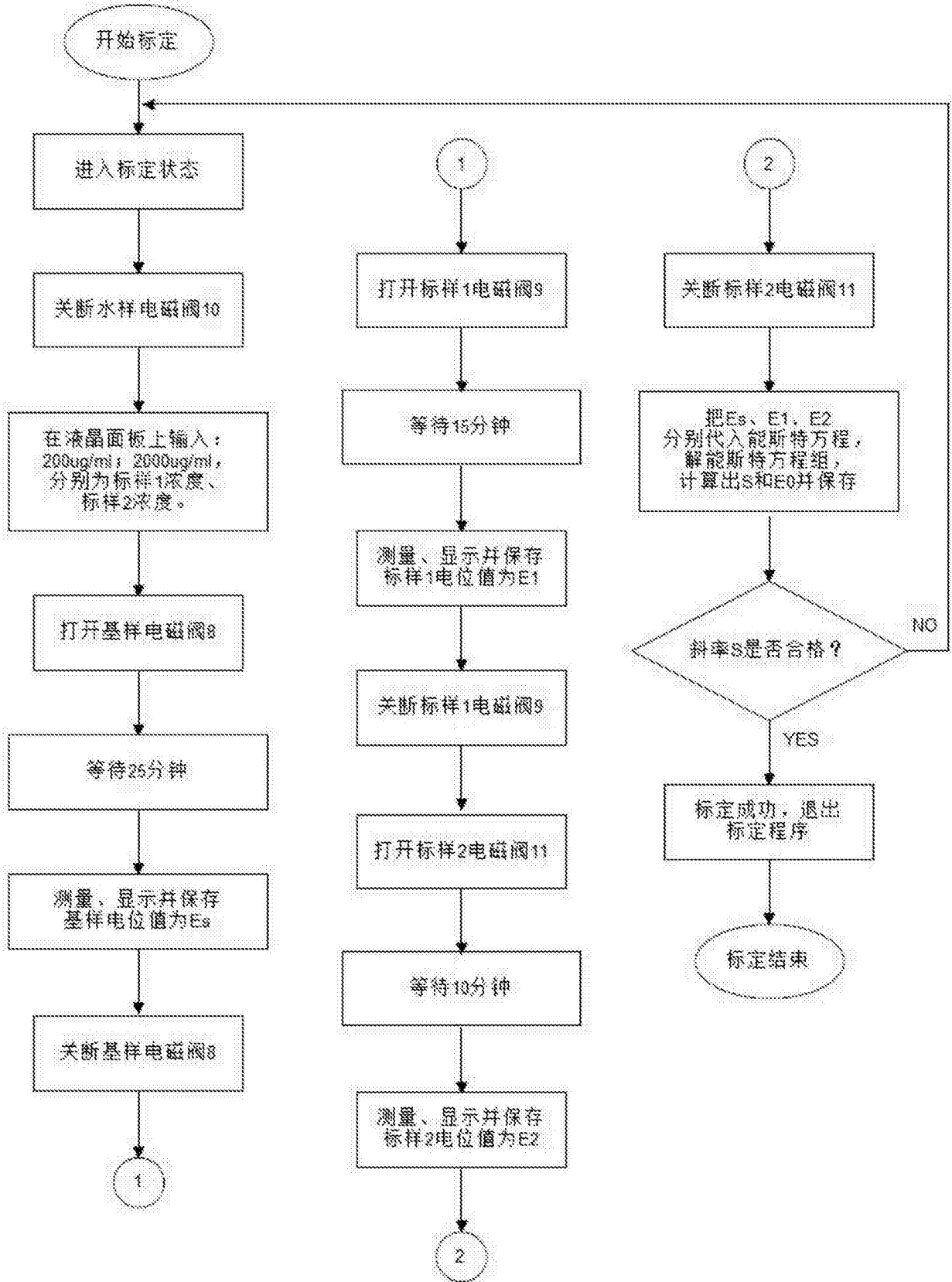


图4