

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2017.04.14

氟氯测定仪计量校准方法探讨

杨佳, 江宁川, 王振国, 韩瑞国

(天津市计量监督检测科学研究院, 天津 300192)

摘要: 氟氯测定仪是用于煤炭或其它可燃物质中氟元素、氯元素指标的仪器, 测试结果是火电厂、煤矿、钢厂、石化等行业必须的参数指标。氟氯测定仪目前并没有可依据的检定规程或校准规范等技术性文件。本文根据其仪器结构特点和工作原理提出了容易操作且可靠的校准方法, 分别对其控温性能和测量性能等指标进行计量校准, 校准结果具有较好的溯源性和可比性。

关键词: 氟氯测定仪; 计量校准; 高温燃烧水解法

中图分类号: TB99

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795(2017)04-0057-04

Measurement and Calibration Methods of the Instrument for Determination of Fluorine and Chlorine in Coal

YANG Jia, JIANG Ningchuan, WANG Zhenguo, HAN Ruiguo

(Tianjin Institute of Metrological Supervision and Testing, Tianjin 300192, China)

Abstract: The instrument for determination of fluorine and chlorine in coal and other combustible matter is used for heat-engine plants, coal mine, steel mills and petroleum and chemical industry. Until now the instrument for determination of fluorine and chlorine has not had relevant verification regulations or calibration specifications. This paper proposed easy and reliable calibration methods according to the apparatus structure and operational principle, calibrating the temperature control performance and measurement performance. And the calibration results have favorable traceability and comparability.

Key words: instrument for determination of fluorine and chlorine; calibration; combustion-hydrolysis method

0 引言

煤炭在燃烧过程中除了会产生热量以外, 还会带来一定的污染物质, 给环境、人类健康、动植物生长及工业生产带来严重影响^[1]。氟元素和氯元素是煤炭中存在的两种微量有害元素。氟元素化学性质十分活泼, 煤炭燃烧过程中氟元素绝大部分转化为挥发性化合物排放到大气中, 然后通过雨水降落到土壤和水源中, 人类和牲畜会因为食用高氟食物或引用高氟水而中毒^[2]。氯元素对工业生产和环境的破坏作用也十分严重, 当煤炭中含氯量大于0.3%时, 燃烧时就会破坏腐蚀锅炉、设备的碳化室壁和各种管道; 在煤的各种加工过程如气化或者液化过程中, 也会导致加工设备内部结垢或者腐蚀设备内壁, 长期使用低氯煤也会给设备带来破坏^[3]。无论从环境保护、人类健康角度还是工业生产角度考虑, 准确测定煤炭中氟元素和氯元

素的含量都具有重要的现实意义。

氟氯元素测定仪是依据国标 GB/T 4663-2014《煤中氟的测定方法》和 GB/T 3558-2014《煤中氯的测定方法》设计制造的, 用于测定煤中氟元素和氯元素含量。目前国产的氟氯测定仪型号主要有 5E-FT2300/5E-CLT2310 自动测氟仪/自动测氯仪、ZCFL-1A 氟氯离子测定仪和 XKCF-II/XKCL-II 氟离子测定仪/氯离子测定仪等。这些都是采用硅碳管为加热器件, 通过电子控温实时控制升温电流, 并通过人机界面配合达到高度的自动化, 放入样品便可以得到结果, 无需人工干预中间测试过程。同时设备兼顾测试效率高, 安全性能高, 仪器场所适应性好等特点, 普遍用于各行各业的煤炭实验室。但由于目前尚未有相应的检定规程或校准规范, 不能对仪器进行有效溯源, 因此建立氟氯测定仪计量校准方法是非常必要的。

1 计量校准现状

随着国家对环境污染的日益重视, 各行业煤炭实验室包括煤炭检测机构的氟氯测定仪日益增多。在日

收稿日期: 2017-03-01; 修回日期: 2017-05-17

作者简介: 杨佳(1987-), 女, 助理工程师, 硕士, 研究方向为能源相关设备计量校准。

常的检定校准工作中，缺少氟氯测定仪相关的检定规程和校准规范等技术性文件，只能依据国家标准 GB/T 4663 - 2014《煤中氟的测定方法》和 GB/T 3558 - 2014《煤中氯的测定方法》，使用标煤对仪器的测量性能进行测试，出具测试报告。这在一定程度上保证了测量结果的准确性，但不能对仪器的特性参数进行校准，从而影响氟氯测定仪参数的溯源性，使其计量特性技术指标处于失控状态。由于仪器测试方法过于简单，无法全面满足仪器的计量校准要求，也就无法全面反映仪器设备的状态和准确性。

2 通用技术要求

参考现有煤炭分析仪器如电脑测硫仪和元素分析仪，相应的检定规程 JJG 1006 - 2005《煤中全硫测定仪检定规程》和校准规范 JJF 1321 - 2011《元素分析仪校准规范》，本文提出了氟氯元素测定仪的通用技术要求。

2.1 外观及配件

氟氯元素测定仪机壳外表面应有清晰的铭牌标志，标明仪器名称、仪器型号、出厂编号；油漆件表面和金属镀层应光泽均匀，无露底、起皮和显见的擦伤、划痕等缺陷；外购配件应有产品合格证，并且各种紧固件和电缆接插件均应紧固，接触良好；同时高温水解燃烧炉外壳温度小于 110℃，并标有明显的高温警示标志。

2.2 绝缘电阻和绝缘强度

氟氯元素测定仪的独立供电电源接线端与机壳之间的绝缘电阻大于等于 20 MΩ。氟氯元素测定仪应该能够承受交流电(1500 V，50 Hz)，经历时间 1 min 无飞弧或击穿^[4]。

2.3 控温性能

反映氟氯测定仪控温性能的参数主要有：工作温度设定、升温时间、控温精度和恒温带长度等。对这些参数进行检定校准时，升温时间要求 20 min 内恒温区温度能升至工作温度 1100℃，到达工作温度并稳定后，实际温度与规定工作温度相差不应超过 ± 10℃，要求控温准确度为 20 min 内小于 10℃；恒温带长度为 80 ~ 100 mm^[4]。

2.4 测量性能

氟氯测定仪测定煤中氟和氯的工作原理是高温燃烧水解 - 氟离子选择电极法和高温水解法 - 电位滴定法。煤炭分析样品在水蒸气和氧气的混合气流中燃烧水解，煤中氟元素全部转化为挥发性氟化物并溶于水中，用标准滴定法测定样品溶液中氟离子浓度，进一

步计算出煤炭分析样品中氟元素含量，测量结果应符合表 1 的规定^[5]；煤中氯元素全部转化为氯化物并定量地溶于水中，用硝酸银电位法直接滴定溶于水中的氯离子，并依据硝酸银标准溶液滴定量计算出煤炭分析样品中的氯含量，测量结果应符合表 2 的规定^[6]。

表 1 氟氯测定仪测定煤中氟含量的性能要求(以 Fad 表示)

氟含量范围 /(μg · g ⁻¹)	重复性限	重复性
≤150	15 μg · g ⁻¹ (绝对)	5.3 μg · g ⁻¹ (绝对)
> 150	10% (相对)	3.5% (相对)

表 2 氟氯测定仪测定煤中氯含量的性能要求(以 Clad 表示)

重复性限	重复性
0.010	3.5 × 10 ⁻³

表 1 和表 2 中的重复性限(*r*)是指重复性条件下两次测量结果之差以 95% 的概率所存在的区间，即两次测量结果之差落在这个区间内或小于等于该限值的概率为 95%。假定多次测量所得结果呈正态分布，而且自由度充分大，则 *r* = 2. 83Sr(即重复性)。

3 校准用标准器及设备

氟氯测定仪的通用技术要求主要涉及到控温性能和测量性能两大方面，所选用的标准器及设备应该能够满足以上需求。标准器及设备主要包括：二等铂铑 10 - 铂标准热电偶、直流标准数字电压表、交流耐压试验仪、绝缘电阻、秒表和煤中氟成份标准物质、煤中氯成份标准物质等。

4 校准方法

按照 JJF 1033 - 2008《计量标准考核规范》、JJF 1001 - 2011《通用计量术语及定义》等规范中的要求，同时参照国标 GB/T 4663 - 2014《煤中氟的测定方法》和 GB/T 3558 - 2014《煤中氯的测定方法》，结合现有煤炭分析仪器检定规程和校准规范(煤中全硫测定仪和元素分析仪等)以及日常试验方法和工作中的积累的校准经验，本文总结归纳得出氟氯测定仪的校准方法，主要包括以下几个方面。

4.1 控温性能校准

4.1.1 升温时间测定

将仪器设定为正常工作程序，观察并记录恒温区

从室温开始升温至工作温度 1100 ℃所需要的时间，整个升温过程要在 20 min 以内。

4.1.2 燃烧管内温度及恒温区长度测定

1) 燃烧管内温度

设定仪器正常工作程序，当燃烧管内温度显示值到达工作温度 1100℃并稳定一段时间后，将连接有标准数字电压表的标准热电偶从燃烧管入口插入，标准热电偶的热端与仪器配套热电偶的热端外位于同一平面，冷端放置在冰水混合物中或室温环境。至少稳定 30 min，隔 2 min 分别记录一次数字电压表读数、氟氯测定仪显示温度，连续记录 10 组读数。将标准数字电压表读数转化成对应测量温度值，以 10 次测量温度值的平均值为实际温度，实际温度值减去规定温度值为控温误差，10 次测量温度值的极差为控温误差，10 次氟氯测定仪显示温度值的平均值为温度显示值。

2) 恒温区长度

燃烧管温度到达工作温度 1100℃并稳定 30 min 后，将标准热电偶从燃烧入口插入并记录该位置，稳定 5 min 后每隔 10 s 读数一次，连续读数 4 次，进行换算后以这 4 次温度值的平均值作为该点温度值。每次将标准热电偶从当前位置向前推进 10 mm，重复上述测量过程。推进到距控温热电偶热端另一方向约 100 mm 的位置停止向里推进。此时将标准热电偶朝反方向拉出，每拉出 10 mm，重复上述测量，记录温度值。用坐标纸制作温度(℃)－推进距离(mm)的炉温分布图。(1100±20)℃的温度段即为恒温带。

4.1.3 氟氯测定仪的控温性能

本文对三种型号的氟氯测定仪进行升温速度测定和燃烧管内温度及恒温区长度测定，结果汇总如表 3 所示，均符合技术指标要求。

表 3 氟氯测定仪控温性能实验结果

仪器型号	控温性能			
	升温 时间/min	控温 误差/℃	控温 精度/℃	恒温带 长度/mm
5E－FT2300/ 5E－CLT2310	18.2/17.9	2.1/1.8	1.3/2.0	90/87
ZCFL－1A	19.3	－2.9	2.6	85
XKCF－II/ XKCL－II	18.7/19.2	3.0/－1.6	3.1/2.9	88/82

4.2 测量性能校准

4.2.1 测量重复性

选取两种氟(氯)含量不同的煤中氟(氯)成分标准

物质，在 3 种型号仪器中分别对每个标样进行 10 次重复性测量，记录每次测量的数据，分别按式(1)计算重复测量标准差 s 。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

(1)

式中： n 为重复测量次数($n = 10$)； x_i 为第 i 次测量煤样的特征温度值； $\bar{x}$ 为 n 次重复测量结果的平均值。

4.2.2 示值误差

选取 3 种氟(氯)含量不同的煤中氟(氯)成分标准物质，在 3 种型号仪器中分别对每个样品重复测量两次，取其平均值作为测量结果^[7]，则示值误差(相对)可表示为

$$E = \frac{\bar{x} - x_s}{x_s} \times 100\%$$

式中： E 为示值误差； $\bar{x}$ 为测量平均值； x_s 为标准值。

4.2.3 示值误差的不确定度分析

根据元素分析仪示值误差的校准过程分析，其不确定度主要有 3 个来源。

1) 校准用标准物质引入的不确定度分量 u_s

由校准所用标准物质证书上获得，即

$$u_s = \frac{U_s}{k}$$

2) 测量重复性引入的不确定度分量 u_r

由 10 次重复性测量求得的相对标准偏差估计，即

$$u_r = RSD_{10} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

3) 天平称量引入的不确定度分量 u_w

由所用天平检定的不确定度 u_{w1} 和天平的变动性 u_{w2} 合成而得，即

$$u_w = \frac{\sqrt{u_{w1}^2 + u_{w2}^2}}{W}$$

因此，示值误差的标准不确定度为

$$u_E = \sqrt{u_s^2 + u_r^2 + u_w^2}$$

取包含因子 $k = 2$ ，即得扩展不确定度为

$$U = k u_E$$

4.2.4 氟氯测定仪的测量性能

分别选取 3 种煤中氟成分标准物质(样品编号为 GBW11121, GBW11122, GBW11123)，3 种煤中氯成分标准物质(样品编号为 GBW11118, GBW11119, GBW11120)，对 3 种氟氯测定仪的测量性能开展校准工作，并分别进行了不确定度评定，如表 4 所示。

表 4 氟氯测定仪测量性能实验结果 %

仪器型号	样品编号	重复性	示值误差	$U, k=2$
5E – FT2300/ 5E – CLT2310	GBW11121	1. 1	1. 2	1. 6
	GBW11122	1. 5	1. 6	2. 2
	GBW11123	2. 2	1. 9	3. 0
	GBW11118	$1. 2 \times 10^{-3}$	1. 6	$1. 7 \times 10^{-3}$
	GBW11119	$1. 8 \times 10^{-3}$	2. 2	$2. 2 \times 10^{-3}$
	GBW11120	$2. 5 \times 10^{-3}$	2. 5	$2. 9 \times 10^{-3}$
ZCFL – 1A	GBW11121	2. 1	1. 5	2. 6
	GBW11122	3. 2	2. 2	3. 9
	GBW11123	3. 4	2. 6	4. 2
	GBW11118	$2. 9 \times 10^{-3}$	2. 1	$3. 4 \times 10^{-3}$
	GBW11119	$3. 3 \times 10^{-3}$	3. 2	$3. 9 \times 10^{-3}$
	GBW11120	$3. 5 \times 10^{-3}$	2. 8	$4. 2 \times 10^{-3}$
XKCF – II/ XKCL – II	GBW11121	1. 5	1. 3	1. 9
	GBW11122	2. 2	1. 5	2. 9
	GBW11123	2. 8	1. 8	3. 7
	GBW11118	$2. 5 \times 10^{-3}$	2. 2	$3. 1 \times 10^{-3}$
	GBW11119	$3. 1 \times 10^{-3}$	2. 9	$3. 9 \times 10^{-3}$
	GBW11120	$3. 4 \times 10^{-3}$	2. 8	$4. 2 \times 10^{-3}$

5 总结

氟氯测定仪的仪器结构和工作原理有一定的特殊性，目前国家还没有发布相应的检定规程或者校准规范。当前的计量校准过程是依据国家标准使用煤标准物质对其进行测试，这样无法全面反映氟氯测定仪的性能指标，影响仪器特征参数的溯源性。本文对氟氯测定仪的控温性能和测量性能中相应的指标进行了校准研究。通过实验表明本文提出的校准方法切实可行，能够较好的反映氟氯测定仪的计量性能。

参 考 文 献

[1] 孙超. 对煤中氟元素含量测定方法的研究[J]. 黑龙江科学, 2014(5): 30 – 31.

[2] 林玲, 肖晓峰. 煤中氟检测的不确定度研究[J]. 中州煤炭, 2016(11): 164 – 168

[3] 赵莹, 刘晓明, 李敏, 等. 煤中氯在燃烧和热解中释放特性及脱除方法研究进展[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2004(23): 108 – 111.

[4] 国家发展和改革委员会. MT/T 940 – 2005 煤中氟、氯测定仪通用技术条件[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

[5] 全国煤炭标准化技术委员会. GB/T 4663 – 2014 煤中氟的测定方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

[6] 全国煤炭标准化技术委员会. GB/T 3558 – 2014 煤中氯的测定方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

[7] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 1006 – 2005 煤中全硫测定仪检定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 2005.



光子被光子散射证据首次找到

据报道，欧洲核子中心(CERN)的 ATLAS 探测器中，发现了高能量下光子被光子散射的首个直接证据。这一过程极为罕见，两个光子相互作用并改变了方向，这证实了量子电动力学的最早预测之一。

ATLAS 探测器项目物理协调员丹·托沃里说：“这是里程碑式的成果，是光在高能量下自身相互作用的第一个直接证据。这种现象在电磁学经典理论中是不可能的，因此这一成果有助于我们进一步理解量子电动力学理论。”

几十年来，科学家一直难以获得高能光子间散射的直接证据，直到 2015 年大型强子对撞机第二次运行才为此带来希望。由于加速器以前所未有的碰撞速度撞击铅离子，使获得光子间散射的证据成为可能。

来自美国布鲁克黑文国家实验室的 ATLAS 项目重离子物理组召集人彼得·斯坦博格表示，这次测量对于重离子课题组和高能量物理组颇有吸引力，各自的计算结果表明，可以通过研究铅离子碰撞来获得重要信号。

重离子碰撞能提供独一无二的环境来研究光子间散射。随着大型强子对撞机发出铅离子束，其周围产生大量光子，当铅离子到达 ATLAS 探测器并在其中心相遇时，极少的光子可能会发生相互作用和散射。这些相互作用被称为“超外围碰撞”。

在 2015 年进行的超过 40 亿次实验中，ATLAS 探测器发现了 13 个光子间散射候选目标。统计结果显示，标准偏差为 4.4，可以作为报告高能现象下光子间散射的第一个直接证据。

据了解，ATLAS 项目物理学家将在 2018 年大型强子对撞机的重离子运行程序中，继续研究光散射，更多的数据将进一步提高研究精度。

(摘自 计量测控)