

《煤炭测硫仪性能验收导则》

国家标准制定说明

煤炭科学技术研究院有限公司煤炭检测中心
(国家煤炭质量检验检测中心)

2022 年 9 月

1 工作任务来源和主要工作过程

1.1 工作任务来源

煤中全硫对炼焦、气化、燃烧特别是对自然环境均有害，煤中全硫含量是评价煤质的重要指标之一。煤炭测硫仪的性能直接关系到结果的准确程度。因煤炭测硫仪结构复杂，很多检定、检查等试验工作需由专业人员和机构开展，一般分析实验室不具备试验条件。本标准的制定明确规定了实验室在购置设备时，可以或必需开展的试验项目，以及若不具备条件时，需核查的技术指标项目、方法和要求，更适用于实验室实际的日常运行管理。

2018年国家标准化管理委员会下达了《煤炭测硫仪性能验收导则》国家标准制定计划，计划号：20181667-T-603，由煤炭科学技术研究院有限公司负责起草。项目组主要按照GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》要求进行编写。

1.2 主要工作过程

煤炭科学技术研究院有限公司煤炭检测中心组织有关研究人员成立标准制定工作组，本标准的制定工作于2019年启动。

工作过程与起草人的主要工作内容如下：

(1) 标准编制工作组的成立

2019年，成立标准制定工作组，工作组通过讨论和研究，制定出相应的工作计划。

(2) 标准修订的前期调研

查阅相关标准及资料，确定了标准制定的总体思路。同时开展必要的试验验证工作。

(3) 标准草案的编制

工作组范围内讨论，确定标准的编制方案及主要技术内容，完成了标准草案和编制说明。

(4) 完成征求意见稿并广泛征求意见

至2022年9月，标准编制工作组完成标准草案的修改，完成本标准的征求意见稿，并将征求意见稿下发至煤炭、电力、地质矿产、质检、检验检疫、科研院所、冶金、化工和仪器制造等行业共计89个单位的委员和专家广泛征求意见。

2 标准制定原则和主要内容的确定

2.1 标准制定原则和依据

目前市场上国内外多家仪器生产厂商研制生产的煤炭测硫仪原理大致相同，近年来，煤炭测硫仪仪器技术水平不断发展，仪器的自动化程度不断提高，在规范测硫仪生产的技术要

求、使测硫仪的性能符合国家相应方法标准的要求的同时，有必要针对测硫仪的使用者，对其购置的测硫仪的性能验收进行指导，特制定《煤炭测硫仪性能验收导则》国家标准。

本标准依据 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》规定的要求并参考 GB/T 214《煤中全硫的测定方法》、GB/T 25214《煤中全硫测定 红外光谱法》、GB/T 28732《固体生物质燃料全硫测定方法》以及 GB/T 31425《库仑测硫仪技术条件》进行编写。

2.2 主要内容的确定

本次制定在购置煤炭测硫仪所涉及的性能要求、验收方法和验收报告上进行了规范。

2.2.1 适用范围

目前测定煤中全硫和固体生物质燃料全硫采用的均是库仑测硫仪，测定煤中全硫另有红外测硫仪，因此本标准适用于煤炭测硫仪实际上分别包含了煤炭和固体生物质燃料、库仑法和红外法两部分内容。作为测硫仪的性能验收试验，考虑其样品代表性，通常覆盖煤物理特性和化学成分分析标准物质及实验室一般分析试验煤样。

2.2.2 性能要求

不同类型的测硫仪均包含最关键的2个部件，一是高温部分，一是控温部分，部分自动化仪器还包括计算部分等，本标准对上述部分的内容分别作出了性能技术规定，尤其是温度，炉温是煤中全硫测定的关键条件，因此本标准对控温性能和控温精度等提出了明确要求。

此外，还对仪器的精密度、准确度提出了计量性能要求。

2.2.3 验收方法

针对上述性能要求逐一对验收方法作出规定，核查证书，或者开展试验，方便用户使用，以使验收工作规范可靠。

2.2.4 验收报告

对分析设备的性能验收报告提出基本要求。

3 标准编制的条文说明

3.1 “4.2.1 外观与通电检查”

测硫仪的性能要求包括通用要求也包括计量要求，不仅软件设计、测温程序等需满足要求，对仪器的基本硬件也需有明确的规定，使用者可通过目测或触摸的方式检查。

3.2 “4.2.2 管式高温炉”

高温炉是测硫仪的最关键部件。根据 GB/T 214 的规定，本标准对高温炉所能加热的最高温度、恒温带等，作相应条款规定。升温速度可间隔记录计算外，恒温区等需由检定完成。

本标准规定的性能要求部分可以通过核查证书完成，旨在指导用户全面的验收仪器。另控温及燃烧管的要求因不具备可操作性，不纳入本标准规定的范畴。

3.3 “4.2.3 电解池和电磁搅拌器”

试验过程中，电解池尤其是其气密性以及电极片的工作状态，直接影响试验仪器的正常工作。若电极片发生污染、电极对的平行位置以及滤网的定期维护清洗等均需使用人员密切关注，本标准对电极相应时间等作出的规定不需要使用者实际测试，但仍需通过核查出厂检验证书或合格证书等形式检查。

3.4 “4.2.4 库仑积分器（适用时）”

目前部分测硫仪可直观的观察库仑积分器的工作状态，故本条款的规定针对部分适用的设备，部分设备仅体现积分曲线，库仑积分器的稳定性并不能够直观的观察，多以结果的有效性作为判断依据。

3.5 “4.2.5 送样程序控制器”

固体生物质燃料全硫测定方法中规定测硫仪与煤的方法除送样程序外基本一致，故采用煤炭测硫仪进行试验。因此本标准也将固体生物质燃料考虑在内。其他要求如炉温、精密度、准确度等二者一致，虽然固体生物质燃料中全硫含量相对较低，基本仅涉及煤炭的低含量部分精密度，本标准仍以 GB/T 214 为基础进行规范，不再单独提到固体生物质燃料。

3.6 “4.2.6 空气供应”

燃烧管出口端与电解池间距过短容易造成玻璃熔板堵塞等问题，过长容易造成结果偏低，故此处要求“口对口紧接”；而对于净化装置中净化管内装试剂亦非常重要，如氢氧化钠能够净化空气中的酸性气体，对于周围大气污染严重的试验室尤其重要，但本部分内容作为仪器的常规维护操作不纳入本标准的范畴作为验收要求。

3.7 “4.2.7 精密度”

测硫仪的精密度可通过多个样品多次测定法和多个样品 2 次测定法进行确认。考虑试验的稳定性及可靠性，本标准仅选取煤物理特性和化学成分分析标准物质进行测定。其中多个样品 2 次测定法相对较易执行，至少选取 7 个标准物质，每个样品 2 次重复测定值之差应符合方法标准中重复性限的规定。同样的数据亦可用于下文中准确度的判断，其重复测定值的平均值应在认定值的用户使用不确定度范围内。

单个样品多次测定法，需对 1 个标准物质进行不少于 7 次的测定，样品选择更丰富，判定结果通常更具代表性。对于选定的标准物质，计算重复测定平均值 \bar{x} 和标准差 S_{rep} ，比较

仪器测量标准差 S_{rep} 和 GB/T 214 规定的重复测定标准差 $S_{r,GB}$ ，若 $S_{rep} \leq S_{r,GB}$ ，则仪器测量精密度与 GB/T 214 规定的方法精密度无显著性差异，仪器精密度符合验收要求。若 $S_{rep} > S_{r,GB}$ ，则按照 GB/T 18510 给出的方法进一步进行 F 检验统计，通过 F 值与临界值的比较，判断仪器精密度是否符合验收要求。若精密度不符合验收要求，需查找原因后重新进行测定统计，并重复上述统计分析。

其中，计算公式如下：

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i ; \quad S_{rep} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} ; \quad S_{r,GB} = \frac{r}{2\sqrt{2}}$$

示例 1：单个样品多次测定法判断仪器精密度

表 1 测硫仪精密度试验部分结果表 /%

样号	测定值					规定标准差 /S _{GB}
	M _{ad}	S _{t,d}	平均值	极差	标准差/S _{ALT}	
1 号	1.54	0.45, 0.44, 0.45, 0.43, 0.44, 0.44, 0.45	0.44	0.02	0.006	0.018
2 号	1.46	1.28, 1.29, 1.28, 1.29, 1.29, 1.30, 1.27	1.29	0.03	0.010	0.018
3 号	2.17	1.67, 1.68, 1.68, 1.65, 1.68, 1.66, 1.67,	1.67	0.03	0.012	0.035
4 号	1.52	2.07, 2.08, 2.10, 2.09, 2.11, 2.09, 2.09	2.09	0.04	0.012	0.035
5 号	2.51	3.00, 2.98, 3.04, 3.00, 3.01, 2.98, 3.01	3.00	0.06	0.019	0.035
6 号	1.49	4.33, 4.32, 4.22, 4.21, 4.22, 4.22, 4.20	4.24	0.13	0.055	0.071

由表中数据分析可知，SALT 均小于 SGB，说明该仪器的测量精密度与国家标准方法的精密度无显著性差异。

3.8 “4.2.8 准确度”

因全硫测定试验周期约为 3~10min，用时相对较短，本标准规定采用标准物质和实验室一般分析试样核查仪器的准确度，操作亦相对简便。需要注意的是，验收时或采用有证标准物质，或采用实验室样品，或二者兼顾，判断结果将更有代表性，要求该实验室样品需已有可靠结果。

其中，有证标准物质的测定可与多个样品2次测定法的精密度试验同时开展，至少选取7个有证标准物质，按照GB/T 214规定的方法分别对每个样品进行2次重复测定，同时按GB/T 212规定测定其空干基水分 M_{ad} ，在不超差的情况下计算每个样品的重复测定平均值，并将各平均值换算为干燥基结果，均应在认定值的用户使用参考不确定度范围内，则符合验收要求。

实验室煤样的测定，至少选取15个覆盖主要测量范围并已有可靠结果的实验室煤样，按照GB/T 214规定的方法分别对每个样品进行2次重复测定，同时按GB/T 212规定测定其空干基水分 M_{ad} ，在不超差的情况下计算每个样品的重复测定平均值，并将各平均值换算为干燥基结果，构成一组数据，与原测定结果构成的一组数据比较，按照GB/T 18510给出的方法，用统计量t检验仪器测定值（2次重复测定平均值）与已确认可靠的原测定值的差值的差异显著性，并计算差值的95%概率置信区间。若t检验没有显著性差异，且差值的95%概率置信区间端值不大于GB/T 214规定的方法再现性限，则两组测定结果没有显著性差异，即符合验收要求。

示例2：标准物质测定法判断仪器准确度

表 2 测硫仪准确度试验部分结果表 /%

样号	测定值			认定值及用户参考不确定度	与认定值之差
	M_{ad}	$S_{t,d}$	平均值		
1号	1.54	0.44	0.44	0.41±0.04	0.03
		0.45			
2号	1.52	2.08	2.08	2.11±0.08	-0.03
		2.09			
3号	1.49	4.30	4.29	4.31±0.12	-0.02
		4.28			
4号	1.46	1.27	1.28	1.29±0.03	-0.01
		1.28			

5号	2.51	3.00	3.00	3.05±0.06	-0.05
		2.99			
6号	2.17	1.65	1.66	1.66±0.06	0.00
		1.66			

由表中数据分析可知，标准物质测定值均在认定值的用户参考不确定度范围内，测量准确度符合要求。

示例3：实验室煤样测定法判断仪器准确度

表3 测硫仪准确度试验部分结果表 /%

分析序号	仪器测定结果 $S_{t,d}$				原测定结果 $S_{t,d}$				两方法结果之差 d $\bar{X}_{ALT} - \bar{X}$
	X_1	X_2	\bar{X}_{ALT}	重复测定之差 W_i	X_1	X_2	\bar{X}	重复测定之差 W_i	
1	0.54	0.56	0.55	-0.02	0.51	0.53	0.52	-0.02	0.03
2	0.46	0.46	0.46	0.00	0.40	0.44	0.42	-0.04	0.04
3	0.44	0.43	0.43	0.01	0.36	0.38	0.37	-0.02	0.07
4	0.64	0.64	0.64	0.00	0.57	0.61	0.59	-0.03	0.05
5	3.95	4.06	4.00	-0.12	4.17	4.05	4.11	0.12	-0.11
6	4.26	4.26	4.26	0.00	4.28	4.35	4.32	-0.06	-0.05
7	1.60	1.59	1.60	0.00	1.59	1.56	1.58	0.03	0.01
8	1.80	1.83	1.82	-0.03	1.80	1.80	1.80	0.00	0.02
9	1.66	1.67	1.66	-0.01	1.67	1.62	1.64	0.05	0.02
10	0.79	0.79	0.79	0.00	0.80	0.78	0.79	0.02	0.00
11	1.03	1.03	1.03	0.00	1.01	0.98	1.00	0.03	0.03
12	0.72	0.71	0.72	0.02	0.66	0.70	0.68	-0.03	0.04
13	1.29	1.28	1.28	0.00	1.18	1.20	1.9	-0.02	0.09
14	0.30	0.29	0.30	0.01	0.24	0.25	0.24	-0.01	0.06
15	0.65	0.64	0.64	0.01	0.58	0.61	0.60	-0.03	0.04

由表中数据分析可知， $t_c=1.778$ ， $t_{0.05,14} = 2.145$ ， $t < t_{0.05,14}$ ，该仪器的全硫测定结果与标准方法的测定结果间无显著性差异，且差值 \bar{d} 的 95% 概率置信区间为 0.00%~0.05%，低于规定的最小重复性限 0.05%，测量准确度符合要求。

3.9 “5 红外测硫仪”

红外测硫仪因其集成性，技术要求相对较简，关于精密度与准确度的验收方法与库仑测硫仪一致。需要注意的是，红外测硫仪随试验时间的延长可能发生分析数据的漂移，故通常针对仪器法测定煤中元素进行稳定性的验证。

3.10 “5.2 性能要求”

方法标准中规定了管式高温炉、气体净化系统、微机控制处理系统和红外检测系统的基本要求。其中气体净化系统规定了所选的净化试剂，属日常操作和维护的常规要求，故不纳入本标准的要求范畴；微机控制处理系统和红外检测系统的检查对于实验人员而言不具备可操作性，亦不纳入本标准的要求范畴。本部分仅规定了管式高温炉的要求，以及精密度、准确度和稳定性等计量性能的要求。

3.11 “5.2.5 稳定性”

相对于库仑测硫仪的稳定性，红外方法通常会考虑稳定性的影响。可以单日工作为核查对象，若条件允许，亦可开展长期稳定性跟踪试验。

对于短期稳定性，通用的做法一般至少选取 3 个有证标准物质，每个样品在同一工作日内按照 GB/T 25214 规定的方法每间隔约 2h 重复测定 2 次，共进行不少于 5 组 10 单次重复测定，按 4.3.8.1 给出的方法计算 10 次重复测定平均值 \bar{x} 和标准差 S_{rep} ，比较仪器测量标准差 S_{rep} 和 GB/T 25214 规定的重复测定标准差 $S_{r,GB}$ ，若 $S_{rep} \leq S_{r,GB}$ ，则仪器稳定性符合 5.2.8 的要求。若 $S_{rep} > S_{r,GB}$ ，则按照 GB/T 18510 给出的方法进一步统计进行判断。即以间隔测量的精密度情况判断其稳定性是否符合验收要求，统计分析方法与单个样品多次测定判断精密度的方法一致。

对于长期稳定性，至少选择 3 个月的试验周期，亦可根据实验室实际情况适当延长。分别于第一天、第七天、第 15 天、第一个月、第二个月、第三个月的节点进行重复测定，共进行不少于 6 组 12 单次重复测定，同样按 4.3.8.1 给出的方法计算 10 次重复测定平均值 \bar{x} 和标准差 S_{rep} ，比较仪器测量标准差 S_{rep} 和 GB/T 25214 规定的重复测定标准差 $S_{r,GB}$ ，若 $S_{rep} \leq S_{r,GB}$ ，则仪器稳定性符合 5.2.8 的要求。若 $S_{rep} > S_{r,GB}$ ，则按照 GB/T 18510 给出的方法进一步统计进行判断。即以间隔测量的精密度情况判断其稳定性是否符合验收要求，统计分析方法与单个样品多次测定判断精密度的方法一致。

3.10 “6 验收报告”

本标准区别于技术条件和检定规程，使用者在仪器验收时，精密度、准确度需通过试验验证，部分温度、电极相应时间等测量工作可通过检查仪器附带的检定或检验合格证书完成。验收报告中至少应该体现如下信息：

- (1) 仪器的基本信息，如型号、编号等；
- (2) 仪器的结构和功能，本部分多指需要通过合格证书核查的部分，是否存在偏离；
- (3) 精密度、准确度和稳定性（适用时），需体现试验部分的工作情况描述；
- (4) 验收结论，综合前述验收工作，给出的全面的结论；
- (5) 试验中观察到的现象描述，指仪器试验过程中出现的异常情况；
- (6) 试验日期或周期；
- (7) 试验人员、审核人员以及批准人员的确认。

4 与国际、国外同类标准水平的对比情况

目前尚无相关国际标准和国家标准。

5 与现行法律、法规和强制性标准的关系

至标准编制之日尚未发现与计划编制标准相冲突的现行法律、法规和强制性国家标准。

6 重大分歧意见的处理

无。

7 作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议本标准为推荐性国家标准。

8 贯彻标准的措施建议

为了贯彻好本标准，使其有效发挥作用，建议在标准发布后，在全国能源、电力、仪器仪表等行业进行宣传与贯彻，并组织有关部门进行学习和培训。

9 废止现行有关标准的建议

无。

10 其他应予以说明的事项

无。