



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

煤炭测硫仪性能验收导则

Guide for performance acceptance of determinator of total sulfur in coal

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前 言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 库仑测硫仪 1

 4.1 概述1

 4.2 性能要求 2

 4.3 验收方法 3

5 红外测硫仪 5

 5.1 概述5

 5.2 性能要求 6

 5.3 验收方法 6

6 验收报告 7

前 言

本文件按照GB/T 1.1—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》的规定起草。

本文件由中国煤炭工业协会提出。

本文件由全国煤炭标准化技术委员会（SAC/TC 42）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

煤炭测硫仪性能验收导则

1 范围

本文件规定了煤炭测硫仪的性能要求、验收方法和验收报告。
本文件适用于库仑测硫仪和红外测硫仪。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 212 煤的工业分析方法
- GB/T 214 煤中全硫的测定方法
- GB/T 18510 煤和焦炭试验可替代方法确认准则
- 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的测定方法

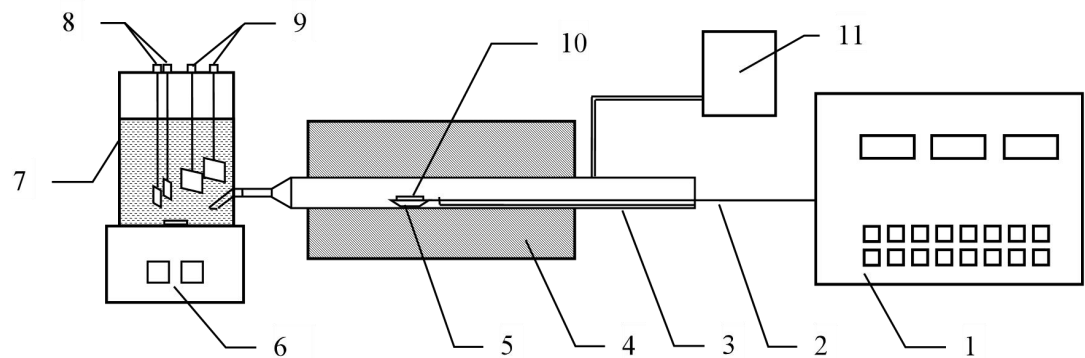
3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 库仑测硫仪

4.1 概述

库仑测硫仪的工作原理为：煤样在催化剂作用下，于空气流中燃烧分解，煤中硫生成硫氧化物，其中二氧化硫被碘化钾溶液吸收，以电解碘化钾溶液所产生的碘进行滴定，根据电解所消耗的电量计算煤中全硫的含量。库仑测硫仪主要由管式高温炉、电解池和电磁搅拌器、空气供应及净化装置、库仑积分器、送样程序控制器等部分构成，图1为库仑测硫仪的基本结构。



说明：

- 1——控制仪；
- 2——推棒；
- 3——异径燃烧管；
- 4——管式高温炉；
- 5——石英托盘；
- 6——电磁搅拌器；
- 7——电解池；
- 8——指示电极；
- 9——电解电极；
- 10——燃烧舟；
- 11——空气供应及净化装置。

图 1 库仑测硫仪基本结构图

4.2 性能要求

4.2.1 外观与通电检查

- 4.2.1.1 应有下列标志：仪器名称、型号、制造日期、仪器编号和制造商名称。
- 4.2.1.2 外观不应有影响仪器正常工作的机械损伤。
- 4.2.1.3 各紧固件和电缆接插件均应紧固，插接良好；各运动件运行平稳自如；各功能键应完好，工作正常。
- 4.2.1.4 指示数字清晰完整。

4.2.2 管式高温炉

- 4.2.2.1 升温速度：1h 内恒温带温度应能从室温升至 1150℃。
- 4.2.2.2 恒温带：(1150±10)℃恒温带长度应不小于 70mm。

4.2.3 电解池和电磁搅拌器

- 4.2.3.1 电解池：高(120~180)mm，容量不少于 400mL，电解池密封不漏气，且易于清洗。
- 4.2.3.2 电极：电极片材料为纯度不低于 99.99%的铂，电解电极的面积约 150 mm²，指示电极的面积约 15 mm²。电极片引线焊接可靠，极片与电极杆的熔接应严密。
- 4.2.3.3 指示电极响应时间：小于 1s。
- 4.2.3.4 电磁搅拌器：当转速为 500r/min 时，搅拌器转动平稳，无异常噪声。

4.2.4 库仑积分器（适用时）

电解电流(0~350) mA 范围内库仑积分器线性误差小于±0.1%。

4.2.5 送样程序控制器

可按 GB/T 214 或 GB/T 28732 规定的程序灵活前进、后退，预分解位置与停留时间可调，分解时间可调或能自动控制。

4.2.6 空气供应

主要由电磁泵、净化管等组成，结构合理。电磁泵空气抽气流量不低于 1000mL/min，供气流量不低于 1500mL/min，异径燃烧管出口端、活塞与电解池之间连接时口对口紧接，接口部分密封不漏气，且易于清洗。

4.2.7 精密度

4.2.7.1 单个样品多次测定

对 1 个有证标准物质进行 n 次测定（通常为 7 次~15 次），仪器测量精密度与 GB/T 214 规定的方法精密度应无显著性差异。

4.2.7.2 多个样品 2 次测定

至少测定 7 个有证标准物质，每个样品 2 次重复测定值之差应符合表 1 的规定。

表 1 库仑测硫仪重复性限

全硫质量分数 $S_{t,ad}/\%$	重复性限 $S_{t,ad}/\%$
$S_{t,ad} \leq 1.50$	0.05
$1.50 < S_{t,ad} \leq 4.00$	0.10
$S_{t,ad} > 4.00$	0.20

4.2.8 准确度

4.2.8.1 有证标准物质测定

至少测定 7 个有证标准物质，每个样品 2 次重复测定值的平均值应在其认定值与测定结果的合成不确定度 U_c 范围内。该不确定度 U_c 按公式（1）计算：

$$U_c = \sqrt{U^2 + \frac{r^2}{2n}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：
U——认定值的不确定度；
r——测定方法的重复性限；
n——重复测定的次数。

注：若 n=2， U_c 可以使用标准物质证书给出的用户使用参考不确定度的值。

4.2.8.2 实验室煤样测定

至少测定 15 个覆盖主要测量范围并已有可靠结果的实验室煤样，每个样品测定值与原结果之间没有显著性差异。

4.3 验收方法

4.3.1 验收用标准物质

有证标准物质：国家计量行政部门批准的煤物理特性和化学成分分析标准物质，能够覆盖实验室主要测量范围。

4.3.2 外观与通电检查

开机前,采用目测和感官触摸的方式检查。开机后,按测定程序进行一次测定,检查或观察仪器的各项功能是否能正常运行和实现,应符合4.2.1的要求。

4.3.3 管式高温炉

4.3.3.1 升温速度:高温炉按升温程序升温,观察其显示达到 1150℃的时间,升温速度应符合 4.2.2.1 的要求。

4.3.3.2 恒温带:检查仪器附带的检定或检验合格证书,应符合 4.2.2.2 的要求。如具备条件,恒温带应实际测定。

注:如需(恒温带)测定,可参考GB/T 31425规定的方法。

4.3.4 电解池和电磁搅拌器

4.3.4.1 电解池:电解池容量采用相应工具检测,应符合 4.2.3.1 的要求。开动抽气泵,调节抽气流量至 1000 mL/min,然后关闭电解池和燃烧管间的活塞,若抽气量降到 300 mL/min 以下,则证明电解池气密性为合格。

4.3.4.2 电极:电极面积采用相应工具检测,应符合 4.2.3.2 的要求。

4.3.4.3 指示电极响应时间:检查仪器附带的检定或检验合格证书,应符合 4.2.3.3 的要求。

4.3.4.4 电磁搅拌器:在转速为 500r/min 时,观察转动是否平稳,有无异常噪声,应符合 4.2.3.4 的要求。

4.3.5 库仑积分器(适用时)

检查仪器附带的检定或检验合格证书,应符合 4.2.4 的要求。

4.3.6 送样程序控制器

设定预分解和高温区分解时间,若为自动控制终点,可不设定高温区分解时间。启动进样装置,测定样品于预分解和高温分解区的停留时间和停留位置,且前进和后退动作灵活无卡顿,符合4.2.5的要求。

4.3.7 空气供应

检查流量计空气流量,应符合4.2.6的要求。

4.3.8 精密度

4.3.8.1 单个样品多次测定

选取1个有证标准物质,按照GB/T 214规定的方法进行n次测定(通常为7次~15次),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} 和按照GB/T 214规定计算的重复测定标准差 $S_{r,GB}$,应符合4.7.1的要求。计算公式如下:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \dots\dots\dots (1)$$

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

$$S_{r,GB} = \frac{r}{2\sqrt{2}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X_i ——仪器对标准物质的单次测量值；
 n ——重复测定次数；
 r ——国家标准中规定的重复性限。

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。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。

4.3.8.2 多个样品 2 次测定

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，每个样品重复测定结果之差均应符合4.2.7.2的要求。

4.3.9 准确度

4.3.9.1 有证标准物质测定

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，符合4.2.8.1的要求。

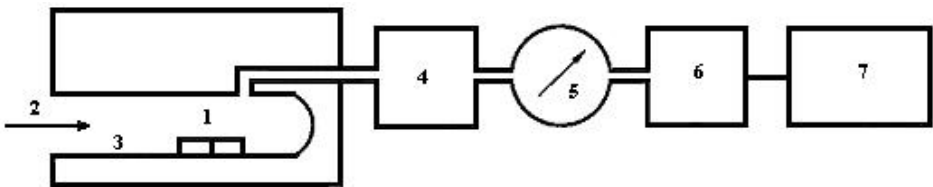
4.3.9.2 实验室煤样测定

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4.2.8.2的要求。

5 红外测硫仪

5.1 概述

红外测硫仪的工作原理为：煤样在1300℃高温下，于氧气流中燃烧分解。气流中的颗粒和水蒸气分别被玻璃棉和高氯酸盐吸附滤除后通过红外检测池，其中的二氧化硫由红外检测系统测定。仪器使用前需用标准物质标定，煤样中全硫的含量根据预先的标定由微型计算机计算。红外测硫仪主要由管式高温炉、气体净化系统、微机控制处理系统和红外检测系统等部分构成。图2为红外测硫仪的基本结构。



说明：
1——氧气流；
2——管式高温燃烧管；
3——样品燃烧舟；
4——气体净化系统；

- 5——流量调节系统;
- 6——红外检测系统;
- 7——微机控制处理系统。

图 2 红外测硫仪基本结构图

5.2 性能要求

5.2.1 外观与通电检查

- 5.2.1.1 应有下列标志：仪器名称、型号、制造日期、仪器编号和制造商名称。
- 5.2.1.2 外观不应有影响仪器正常工作的机械损伤。
- 5.2.1.3 各紧固件和电缆接插件均应紧固，插接良好；各运动件运行平稳自如；各功能键应完好，工作正常。
- 5.2.1.4 指示数字清晰完整。

5.2.2 管式高温炉

- 5.2.2.1 升温速度：1h 内恒温带温度应能从室温升至 1300℃。
- 5.2.2.2 恒温带：(1300±10)℃恒温带长度应与燃烧舟长度相适应。

5.2.3 精密度

除按GB/T 25214规定的方法进行测定外，其余同4.2.7。

5.2.4 准确度

除按GB/T 25214规定的方法进行测定外，其余同4.2.8。

5.2.5 稳定性

- 5.2.5.1 短期稳定性：至少测定 3 个有证标准物质，每个样品在同一工作日内每间隔约 2h 重复测定 2 次，仪器重复测定标准差应小于 GB/T 25214 规定的重复测定标准差，仪器测量精密度与 GB/T 25214 规定的方法精密度应无显著性差异。
- 5.2.5.2 长期稳定性（适用时）：至少测定 3 个有证标准物质，每个样品在 1d、7d、15d、1m、2m 和 3m 时分别重复测定 2 次，仪器重复测定标准差应小于 GB/T 25214 规定的重复测定标准差，仪器测量精密度与 GB/T25214 规定的方法精密度应无显著性差异。

注：长期稳定性试验周期可根据实验室实际情况适当延长。

5.3 验收方法

5.3.1 验收用标准物质及其它设备

有证标准物质：国家计量行政部门批准的煤物理特性和化学成分分析标准物质，能够覆盖实验室主要测量范围。

5.3.2 外观与通电检查

开机前，采用目测和感官触摸的方式检查。开机后，按测定程序进行一次测定，检查或观察仪器的各项功能是否能正常运行和实现，应符合5.2.1的要求。

5.3.3 管式高温炉

5.3.3.1 升温速度：高温炉按升温程序升温，观察其显示达到 1300℃的时间，升温速度应符合 5.2.2.1 的要求。

5.3.3.2 恒温带：检查仪器附带的检定或检验合格证书，应符合 5.2.2.2 的要求。

5.3.4 精密度

除按GB/T 25214规定的方法进行测定外，其余同4.3.8。

5.3.5 准确度

除按GB/T 25214规定的方法进行测定外，其余同4.3.9。

5.3.6 稳定性

5.3.6.1 短期稳定性：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 组重复测定，按 4.3.8.1 给出的方法计算不少于 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 $S_{\text{r,GB}}$ ，若 $S_{\text{rep}} \leq S_{\text{r,GB}}$ ，则仪器短期稳定性符合 5.2.5.1 的要求。若 $S_{\text{rep}} > S_{\text{r,GB}}$ ，则按照 GB/T 18510 给出的方法进行进一步统计进行判断。

5.3.6.2 长期稳定性（适用时）：至少选取 3 个有证标准物质，每个样品至少在 1d、7d、15d、1m、2m 和 3m 时分别重复测定 2 次，共进行不少于 6 组重复测定，按 4.3.8.1 给出的方法计算不少于 12 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 $S_{\text{r,GB}}$ ，若 $S_{\text{rep}} \leq S_{\text{r,GB}}$ ，则仪器短期稳定性符合 5.2.5.2 的要求。若 $S_{\text{rep}} > S_{\text{r,GB}}$ ，则按照 GB/T 18510 给出的方法进行进一步统计进行判断。

6 验收报告

验收报告至少应包括以下信息：

- 仪器相关信息；
- 仪器结构和功能；
- 精密度、准确度，以及稳定性（适用时）；
- 验收结论；
- 试验中观察到的现象描述；
- 试验日期；
- 试验人员、审核人员、批准人员签名。