

# 煤中全硫含量测定(库伦法)的不确定度评定与表示

肖 华, 邵鲁军

(甘肃煤田地质研究所, 甘肃 兰州 730000)

**摘 要:**根据 JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》, 分析了 GB/T214-2007《煤中全硫测定方法》中全硫测定不确定度结果的来源, 并给出了相应的评定结果和不确定度的表示。

**关键词:**煤; 全硫; 不确定度

**中图分类号:** TQ533.1

煤中硫是一种有害元素, 在燃烧、气化或炼焦时会带来很大的危害, 因此, 在煤质分析中, 硫含量的测定就具有重要意义<sup>[1]</sup>, 并且, 《检测和校准实验室认证准则》要求, 当不确定度与测定结果的有效性和应运有关时, 要在检测报告中给出测量不确定度, 因此, 根据 JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》, 分析了全硫测定结果的不确定来源, 并给出了相应的评定结果和不确定度的表示。

## 1 试验部分<sup>[2,3]</sup>

### 1.1 试验用仪器及试剂

仪器: SDS601 型智能定硫仪, METTLER AE260 分析天平试剂: 三氧化二钨(HG 10-1129); 碘化钾(GB/T 1272); 溴化钾(GB/T 649); 冰乙酸(GB/T 676)。

### 1.2 试验原理和数学模型

1) 煤样在催化剂作用下, 与空气流中燃烧分解, 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。

2) 当库仑积分器最终显示数为硫的毫克数时, 全硫质量分数按下式计算:

$$S_{t, \text{硫}} = \frac{m_1}{m} \times 100$$

式中:  $S_{t, \text{硫}}$ ——分析煤样中全硫质量分数, %;

$m_1$ ——库仑积分器显示值, mg;

$m$ ——煤样质量, mg。

### 1.3 试验步骤

将管式高温炉升温控制在  $(1150 \pm 10)^\circ\text{C}$ , 开动气泵调节气流量至 1000 mL/min, 并开动电磁搅拌器。在瓷舟中称取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥煤样  $(0.05 \pm 0.005)\text{g}$  (称准至 0.0002g), 并煤样上盖

一薄层三氧化二钨, 将瓷舟放在石英托盘上, 开始进样程序自动进样, 测定结束后, 显示该煤样全硫的质量分数。为保证实验数据的溯源, 在测定试验样品之前, 对煤标样进行了测定, 以确定仪器的规范性, 所测结果符合标样的不确定度测定<sup>[4]</sup>。

### 1.4 试验结果

对某个检测样品的各个输入量和所测结果如下:  $m_1 = 0.5225\text{mg}$ ,  $m = 55.0\text{mg}$ ,  $S_{t, \text{硫}} = 0.95\%$ 。

## 2 测定不确定度来源及分析<sup>[5,6]</sup>

### 2.1 称量重复性引入的不确定度

由于煤样的随机性和均匀性的影响, 测定结果会存在一定程度上的分散度, 为使测定结果真实、可靠, 测定结果的表达一般由符合一定规则的多个数据的算术平均值表示, 这个重复性的随机效应会引入不确定度。

### 2.2 分析天平引入的不确定度

作为称量结果的直接来源, 天平本身受环境条件的影响, 对所称煤样能引入数据误差, 最终表现在测定结果的不确定度上。

### 2.3 修正系数引入的不确定度

煤样在高温下燃烧生成  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$ , 间存在一个可逆平衡,  $\text{SO}_3$  的生成率由燃烧分解温度和氧气量决定, 在  $1150^\circ\text{C}$  和利用空气燃烧煤样时,  $\text{SO}_3$  的生成率为 3% 左右, 而  $\text{SO}_3$  不与  $\text{I}_3^-$  发生氧化还原反应, 素以不能被库伦法测得。另外, 由于部分  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  与水生成了亚硫酸和硫酸, 吸附在电解池前的玻璃管上, 等因素会使测定结果偏低, 大量统计证明, 库伦法的结果比艾氏发的结果相对偏低 6% 左右, 所以库伦法的结果需要乘以 1.06 的系数。但是, 该修正系数本身具有不确定度, 补偿是不完全的, 因此会给最终硫含量的结果引入不确定度。

## 2.4 库伦积分器引入的不确定度

库伦积分器的分辨力决定了分析结果的精确度,如同分析天平一样,会引入不确定度。

## 3 测定不确定评估<sup>[7]</sup>

表 1  $S_{t,ad}$  合并样品标准差的计算结果

| 序号 | 第 1 次结果 (%) | 第 2 次结果 (%) | 平均值 (%) | 试验标准差 (%) |       | 试验标准差的平方 (%) <sup>2</sup> |                       |
|----|-------------|-------------|---------|-----------|-------|---------------------------|-----------------------|
|    |             |             |         | $s_1$     | $s_2$ | $s_1^2$                   | $s_2^2$               |
| 1  | 0.64        | 0.62        | 0.63    | 0.01      | -0.01 | $0.50 \times 10^{-4}$     | $0.50 \times 10^{-4}$ |
| 2  | 0.66        | 0.63        | 0.64    | 0.02      | -0.01 | $2.00 \times 10^{-4}$     | $0.50 \times 10^{-4}$ |
| 3  | 0.79        | 0.82        | 0.80    | -0.01     | 0.02  | $0.50 \times 10^{-4}$     | $2.00 \times 10^{-4}$ |
| 4  | 0.63        | 0.66        | 0.64    | -0.01     | 0.02  | $0.50 \times 10^{-4}$     | $0.50 \times 10^{-4}$ |
| 5  | 0.75        | 0.73        | 0.74    | 0.01      | -0.01 | $0.50 \times 10^{-4}$     | $0.05 \times 10^{-4}$ |
| 6  | 0.99        | 0.96        | 0.98    | 0.01      | -0.01 | $0.50 \times 10^{-4}$     | $2.00 \times 10^{-4}$ |
| 7  | 0.72        | 0.70        | 0.71    | 0.01      | -0.01 | $0.50 \times 10^{-4}$     | $0.50 \times 10^{-4}$ |
| 8  | 0.76        | 0.72        | 0.74    | 0.02      | -0.02 | $2.00 \times 10^{-4}$     | $2.00 \times 10^{-4}$ |
| 9  | 0.63        | 0.59        | 0.62    | 0.02      | -0.02 | $2.00 \times 10^{-4}$     | $4.50 \times 10^{-4}$ |
| 10 | 0.64        | 0.60        | 0.62    | 0.02      | -0.02 | $2.00 \times 10^{-4}$     | $2.00 \times 10^{-4}$ |
| 11 | 0.87        | 0.87        | 0.87    | 0.00      | 0.00  | 0.00                      | 0.00                  |
| 12 | 0.61        | 0.60        | 0.60    | 0.01      | -0.01 | $0.50 \times 10^{-4}$     | $0.50 \times 10^{-4}$ |
| 13 | 0.60        | 0.58        | 0.59    | 0.01      | -0.01 | $0.50 \times 10^{-4}$     | $0.50 \times 10^{-4}$ |
| 14 | 0.73        | 0.70        | 0.72    | 0.01      | -0.02 | $0.50 \times 10^{-4}$     | $2.00 \times 10^{-4}$ |
| 15 | 0.93        | 0.92        | 0.92    | 0.01      | 0.00  | $0.50 \times 10^{-4}$     | 0.00                  |
| 16 | 0.75        | 0.74        | 0.74    | 0.01      | 0.00  | $0.50 \times 10^{-4}$     | 0.00                  |
| 17 | 0.96        | 0.92        | 0.94    | 0.02      | -0.02 | $2.00 \times 10^{-4}$     | $2.00 \times 10^{-4}$ |
| 18 | 0.78        | 0.75        | 0.76    | 0.02      | -0.01 | $2.00 \times 10^{-4}$     | $0.50 \times 10^{-4}$ |
| 19 | 0.70        | 0.66        | 0.68    | 0.02      | -0.02 | $2.00 \times 10^{-4}$     | $2.00 \times 10^{-4}$ |
| 20 | 0.74        | 0.70        | 0.72    | 0.02      | -0.02 | $2.00 \times 10^{-4}$     | $2.00 \times 10^{-4}$ |

$$\sum s^2 = 0.00455 (\text{mg})^2$$

$$Sp(\%) = \sqrt{\frac{1}{m} \sum s_i^2} = 0.015 (\text{mg})$$

$$\text{则: } u_A = Sp/\sqrt{n} = 0.015/\sqrt{2} = 0.011 (\%) (\text{mg})$$

自由度  $\mu_A = 20$ 。

### 3.2 B 类标准不确定度评定

天平引入的不确定度:  $u_1 = 2 \times 10^{-3} \text{mg}$  (鉴定证书给出)。

修正因子引入的不确定度:  $u_2 = 0.29 \times \delta x = 0.29 \times 0.01 = 2.9 \times 10^{-3} \text{mg}$  (根据 JJF1059 - 1999 中 5.9 节, 取修约间隔  $\delta x = 0.01$ )。

库伦积分器引入的不确定度:  $u_3 = 0.29 \times \delta x = 0.29 \times 0.001 = 2.9 \times 10^{-4}$  (根据 JJF1059 - 1999 中 5.9 节, 取修约分辨率  $\delta x = 0.001$ )。

因此, B 类标准不确定度为  $u_B = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} = 3.53 \times 10^{-3} (\%)$ , 自由度  $\mu_B = \infty$

### 3.3 合成标准不确定度

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = 0.012 (\%)$$

### 3.1 A 类标准不确定度评定

A 类标准不确定度由重复测量引入, 从以前的原始记录中取出 20 份含量小于 1.00% 的记录, 具体数据见表 1。

$$\text{有效自由度 } \mu_{\text{eff}} = \frac{u_c^4}{\frac{u_A^4}{\mu_A} + \frac{u_B^4}{\mu_B}} = \infty$$

### 3.4 扩展不确定度

按  $P = 0.95, \mu_{\text{eff}} = \infty$ , 查  $t$  分布值得得  $k = 1.96$ ,

故:

$$U = k u_c = 1.96 \times 0.012 = 0.024 (\%)$$

## 4 报告与表示

取包含因子  $k = 1.96$ , 置信水平为 95%, 则  $U = 0.024 (\%)$ , 自由度  $\mu = \infty$ , 所测煤样品中全硫含量  $S_{t,ad} = (0.95 \pm 0.024) \%$ 。

### 参考文献:

- [1] 李英华. 最新煤质分析应用技术指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

(上接第 80 页)

- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会发布, 中华人民共和国国家标准. GB/T 214 - 2007, 煤中全硫的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [3] 煤炭科学研究院北京煤炭研究所. 煤炭化验手册[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1976.
- [4] 全浩. 标准物质机器应用技术[M]. 中国标准出版社, 2003.
- [5] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2005.
- [6] 李慎安. 测量不确定度表达百问[M]. 北京: 中国计量出版社, 2001.
- [7] 国家质量技术监督局. JJF1059 - 1999, 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.