



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 1006—2005

煤中全硫测定仪

Determinators for Total Sulfur in Coal

2005 - 10 - 09 发布

2006 - 01 - 09 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

煤中全硫测定仪检定规程

Verification Regulation of
Determinators for Total Sulfur in Coal

JJG 1006—2005

本规程经国家质量监督检验检疫总局于 2005 年 10 月 9 日批准，并自 2006 年 1 月 9 日起施行。

归口单位：全国环境化学计量技术委员会

起草单位：煤炭科学研究总院测试中心

(国家煤炭质量监督检验中心)

本规程委托全国环境化学计量技术委员会负责解释

本规程主要起草人：

李英华 （煤炭科学研究总院测试中心）

韩立亭 （煤炭科学研究总院测试中心）

参加起草人：

杨 力 （煤炭科学研究总院测试中心）

郑凤轩 （煤炭科学研究总院测试中心）

目 录

| | |
|-----------------------------|-----|
| 1 范围 | (1) |
| 2 概述 | (1) |
| 3 计量性能要求 | (1) |
| 3.1 重复性 | (1) |
| 3.2 示值误差 | (2) |
| 4 通用技术要求 | (3) |
| 4.1 外观与通电检查 | (3) |
| 4.2 控温性能 | (3) |
| 4.3 恒温带 | (3) |
| 4.4 绝缘电阻和绝缘强度 | (3) |
| 5 计量器具控制 | (3) |
| 5.1 检定条件 | (4) |
| 5.2 检定项目 | (4) |
| 5.3 检定方法 | (4) |
| 5.4 检定结果的处理 | (7) |
| 5.5 检定周期 | (7) |
| 附录 A 检定证书和检定结果通知书内页格式 | (8) |
| 附录 B 检定记录格式 | (9) |

煤中全硫测定仪检定规程

1 范围

本规程适用于煤中全硫测定仪的首次检定、后续检定和使用中检验。

2 概述

目前主要有三种类型的煤中全硫测定仪（以下简称测硫仪）用于煤和焦炭中全硫的分析。它们的基本工作原理如下：

煤样在高温下在空气流或氧气流中燃烧，其中各种形态硫都氧化或分解为二氧化硫和少量三氧化硫。

1) 在高温燃烧库仑测硫仪中，生成的二氧化硫进入含有碘化钾和溴化钾溶液的电解池中，被电解生成的碘或溴滴定；根据滴定所消耗的电量，并对由少量三氧化硫不被滴定而导致的系统误差进行校正后，计算出煤中全硫的含量。

2) 在高温燃烧红外测硫仪中，生成的二氧化硫通过红外检测池，吸收其特征波长下的辐射能，根据吸收能的大小，计算煤中全硫的含量；由少量三氧化硫不产生吸收导致的系统误差用煤的标准物质进行标定而校正。

3) 在高温燃烧中和法测硫仪中，生成的二氧化硫和少量三氧化硫被过氧化氢溶液吸收形成硫酸，用氢氧化钠标准溶液进行滴定，根据氢氧化钠标准溶液的消耗量计算煤中全硫含量。

三种类型测硫仪的基本工作原理结构如图 1，图 2 和图 3 所示。

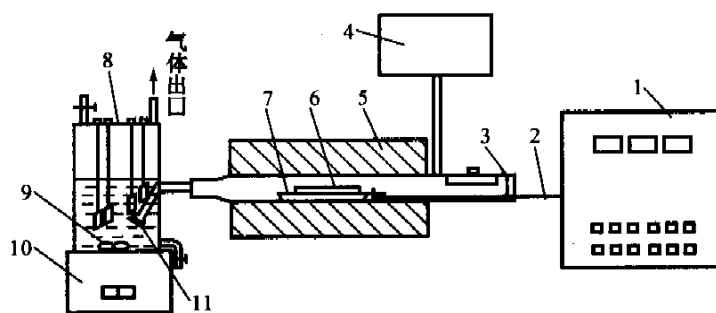


图 1 高温燃烧库仑测硫仪基本结构图

1—控制仪；2—推拉棒；3—石英燃烧管；4—气体净化系统；5—燃烧炉；6—瓷舟；
7—石英托盘；8—电解池；9—搅拌棒；10—磁力搅拌器；11—气体过滤器

3 计量性能要求

3.1 重复性

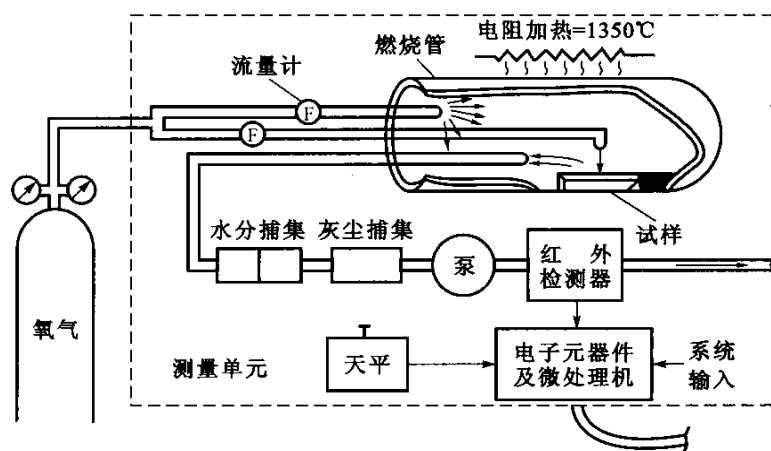


图2 高温燃烧红外吸收法测硫仪基本结构图

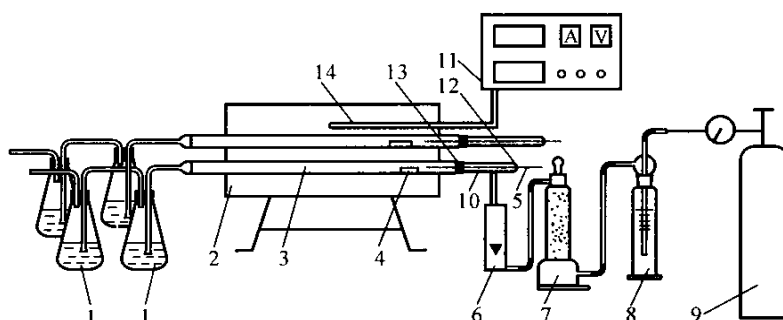


图3 高温燃烧中和法测硫仪基本结构图

- 1—吸收瓶；2—燃烧炉；3—燃烧管；4—瓷舟；5—推棒；6—流量计；7—干燥塔；8—洗气瓶；
9—氧气钢瓶；10—T形管；11—温度控制器；12—翻胶帽；13—橡皮塞；14—探测棒

对不同测量范围，测硫仪的重复性应不大于表1的规定。

表1 全硫含量及重复性

| 全硫含量 ($S_{t,ad}$) / % | 标准差 (全硫 $S_{t,ad}$) / % |
|-------------------------|--------------------------|
| < 1.00 | 0.03 |
| 1.00 ~ 4.00 | 0.08 |
| > 4.00 ~ 6.00 | 0.12 |

3.2 示值误差

对不同测量范围，测硫仪的示值误差应不超过表2的规定。

表 2 全硫含量及最大允许误差

| 全硫含量 ($S_{t,ad}$) / % | 最大允许误差 (全硫 $S_{t,ad}$) / % |
|-------------------------|-----------------------------|
| < 1.00 | ± 0.15 |
| 1.00 ~ 4.00 | ± 0.25 |
| > 4.00 ~ 6.00 | ± 0.35 |

4 通用技术要求

4.1 外观与通电检查

4.1.1 测硫仪应有下列标志：仪器名称、型号、制造日期和仪器编号、制造厂名、国产测硫仪还应有制造计量器具许可证标志及编号。

4.1.2 测硫仪外观不应有影响仪器正常工作的机械损伤。

4.1.3 测硫仪的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。

4.1.4 测硫仪的指示刻度和/或数字清晰，数字显示完整。

4.2 控温性能

4.2.1 控温误差

燃烧炉的规定工作温度应在下述范围内：

- 1) 高燃烧库仑测硫仪：1 150 ℃ ~ 1 200 ℃；
- 2) 高温燃烧红外测硫仪：1 300 ℃ ~ 1 350 ℃；
- 3) 高温燃烧中和法测硫仪：1 200 ℃ ~ 1 250 ℃。

燃烧炉显示温度达到设定值并稳定后，实际炉温与规定工作温度相差不应超过 ± 10 ℃。

注：规定工作温度可根据被测对象在上述范围选定。

4.2.2 控温精度

燃烧炉显示温度达到设定值并稳定后，其温度波动在 20 min 内不应超过 10 ℃。

4.3 恒温带

燃烧炉显示温度达到设定值并稳定后，其温度变化 20℃ 的恒温带长度不应小于 60 mm。

4.4 绝缘电阻和绝缘强度

4.4.1 绝缘电阻

测硫仪电源各端子与机壳间的绝缘电阻不应低于 20 M Ω 。

4.4.2 绝缘强度

在测硫仪电源进线和机壳之间施加 1 500 V/50 Hz 的交流电，漏电流设定为 5 mA 的条件下，历时 1 min，无飞弧和击穿现象出现。

5 计量器具控制

计量器具控制包括首次检定、后续检定和使用中检验。

5.1 检定条件

5.1.1 环境条件

- 1) 环境温度: $15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 2) 相对湿度: $\leq 80\%$;
- 3) 供电电源: AC $(220 \pm 10)\text{V}$, 50 Hz。
- 4) 周围无强烈振动, 无强电和磁场干扰, 无腐蚀性气体存在。

5.1.2 检定用标准器及其他设备

5.1.2.1 煤标准物质

采用国家计量行政部门批准的有证标准物质“煤物理特性和化学成份分析标准物质”系列中硫含量在 0.5%, 0.8%, 2.3%, 3.2% 和 4.5% 左右, 其扩展不确定度 (% 全硫, $k=2$) 分别不大于 0.05, 0.05, 0.06, 0.07 和 0.12 的标准物质。

5.1.2.2 直流标准数字电压表

0.05 级 $5\frac{1}{2}$ 数字电压表, 或同等准确度等级的其他电测设备。

5.1.2.3 二等铂铑 10-铂标准热电偶

5.1.2.4 绝缘电阻表

直流电压 500 V; 准确度等级 10 级。

5.1.2.5 交流耐压试验仪 (或耐压绝缘试验装置)

功率不小于 0.5 kW, 电压不低于 2 000 V, 电压误差不超过 $\pm 5\%$ 。

5.1.2.6 电压表

5.1.2.7 分析天平

感量 0.1 mg, 准确度等级 I 级。

5.1.2.8 鼓风干燥箱

可控温在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。

5.1.2.9 玻璃称量瓶

直径 40 mm, 高 25 mm, 带有严密的磨口盖。

5.1.2.10 干燥器

内装变色硅胶或粒状无水氯化钙。

5.1.2.11 秒表

分辨力 0.1 s。

5.2 检定项目

测硫仪首次检定、后续检定和使用中检定的项目如表 3 所示。

5.3 检定方法

5.3.1 检定前准备

- 1) 按说明书要求连接和预热仪器;
- 2) 按说明书要求进行仪器的条件化 (烧废样), 并选用 0.8% 和 3.2% 左右的煤标准物质校准仪器。

5.3.2 外观和通电检查

表 3 煤中全硫测定仪检定项目

| 序号 | 检定项目 | 首次检定 | 后续检定 | 使用中检验 |
|----|-----------|------|------|-------|
| 1 | 外观与通电检查 | + | + | + |
| 2 | 控温性能 | + | + | - |
| 3 | 恒温带 | + | - | - |
| 4 | 重复性 | + | + | - |
| 5 | 示值误差 | + | + | + |
| 6 | 绝缘电阻和绝缘强度 | + | - | - |

注：1. “+”为需要检定的项目，“-”为不需要检定的项目。
2. 经安装和维修后对仪器计量性能有重大影响时，其“后续检定”应按“首次检定”处理。

凭目察和手感，按 4.1.1~4.1.4 要求进行检查。

5.3.3 控温性能检定

设定炉温为规定的工作温度（4.2.1），当炉温显示值达到设定值并稳定后，将与直流标准数字电压表（5.1.2.2）联接的标准热电偶（5.1.2.3）从仪器的进样端插入到炉膛中，并使其热端与仪器控温热电偶的热端外在同一截面处，使其冷端置于冰水混合物中或室温下。至少稳定 30 min 后，每隔 2 min 记录一次标准数字电压表上的电势值和测硫仪显示温度，连续记录 10 次。查表，将每次记录的电势值转换为温度值（℃）。以 10 次测量温度值的平均值为实际炉温，该温度与规定温度之差为控温误差；以 10 次测量温度值的极差为控温精度（温度波动范围）；以 10 次测硫仪显示温度的平均值为温度显示值。

注：当冷端置于室温下时，应进行冷端校正。方法是：在最接近冷端处挂一支温度计，在每次读取热端电势值的同时读取冷端温度，查分度表将冷端温度转化为电势值；根据冷端电势值与热端电势值之和查分度表求得冷端校正后的温度值。

当控温误差超过 ± 10 ℃ 时，调整实际炉温到规定工作温度（按仪器说明书方法或通过改变炉温显示值）后按上述步骤再检定一次。

计算温度显示值与实际炉温之差（温度显示误差），给出与实际炉温相对应的温度显示值和温度显示校正值。

5.3.4 恒温带检定

使炉温升至设定的温度，至少稳定 30 min 后，将与直流标准数字电压表联接的标准热电偶从进样口插入至距离控温热电偶热端约 60 mm 处，记录插入位置，停留 5 min 后每隔 10 s 读取一次数字电压表上的电势值，以连续 4 次读取数值的平均值为该位置上的电势值。将热电偶向前推进 10 mm，重复上述操作；直至推进到距控温热电偶热端另一方向约 60 mm 位置。然后将标准热电偶逐步拉出，每拉出 10 mm，重复上述的测量。将所有记录的电势值换算为温度值（℃），绘制炉膛位置与温度的关系图，以温度变化不超过 20 ℃ 的区域为恒温区，求出恒温带的长度。

5.3.5 重复性检定

选取全硫含量 0.8% 左右和 3.2% 左右的煤标准物质（以下简称煤样），按照仪器说明书给出的方法分别对每个煤样进行 7 次全硫重复测量，分别按式（1）计算重复测量标准差 s ：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (1)$$

式中： s ——重复测量标准差（ $S_{t,ad}$ ）；

n ——重复测量次数（ $n = 7$ ）；

X_i ——第 i 次煤中全硫测量值（ $S_{t,ad}$ ）；

\bar{X} —— n 次重复测量结果的平均值（ $S_{t,ad}$ ）。

5.3.6 示值误差检定

5.3.6.1 煤标准物质全硫含量测定

选取全硫含量 0.5% 左右，2.3% 左右和 4.5% 左右的煤标准物质，按照仪器说明书给出的方法分别对每个煤标准物质重复测定 2 次，以 2 次测定结果的平均值作为该煤样的仪器全硫测量值 $S_{t,ad}$ 。

注：若测硫仪显示或打印的结果是硫的毫克数（mg），则应按下式计算全硫的百分含量（%）：

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

式中： $S_{t,ad}$ ——仪器示值以空气干燥基表示的全硫含量，%；

m_1 ——测硫仪的全硫显示值，mg；

m ——称取的煤样质量，mg。

5.3.6.2 煤标准物质水分测定

用下述方法测定 5.3.6.1 中所用的煤标准物质的水分：

于预先干燥并已称量过的称量瓶内称取 (1 ± 0.1) g 煤样，称准至 0.000 2 g，平摊在称量瓶中。打开称量瓶盖，放入预先鼓风并已升温至 105℃ ~ 110℃ 的干燥箱中。在一直鼓风的条件下，烟煤干燥 1 h，无烟煤干燥 1 h ~ 1.5 h。取出称量瓶，立即盖上盖，放入干燥器中继续冷却至室温后称量。按式（2）计算煤样的水分含量。

$$M_{ad} = \frac{m_0 - m_1}{m} \times 100 \quad (2)$$

式中： M_{ad} ——煤样的空气干燥基水分，%；

m_1 ——干燥后煤样和称量瓶的质量，g；

m_0 ——干燥前煤样和称量瓶的质量，g；

m ——干燥前称取的分析煤样的质量，g。

若水分值 $\geq 2.00\%$ ，需进行检查性干燥。方法是：打开称量瓶盖，放入鼓风并已升温至 105℃ ~ 110℃ 的干燥箱中干燥 30 min，取出称量瓶，立即盖上盖，放入干燥器中冷却至室温后称量。计算两次干燥后质量之差。若该差值超过 0.001 0 g，继续进行检查性干燥，直到连续两次干燥煤样的质量减少不超过 0.001 0 g 或质量增加时为止。在后

一种情况下，采用质量增加前一次的质量为计算依据。

以两次重复测定结果（相差不超过 0.20%）的平均值作为该煤样的空气干燥基水分值 M_{ad} 。

5.3.6.3 全硫标准值换算为空气干燥基数值

由于煤标准物质的全硫含量标准值都是以干燥基表示的数值（ $S_{0t,d}$ ），而测量值（仪器示值）均是以空气干燥基表示的全硫含量值（ $S_{t,ad}$ ），在计算示值误差前，需将煤标准物质的标准值换算为以空气干燥基表示的数值。

按式（3）将被测煤标准物质的全硫含量标准值转换为以空气干燥基表示的数值：

$$S_{0t,ad} = S_{0t,d} \times \frac{100 - M_{ad}}{100} \quad (3)$$

式中： $S_{0t,ad}$ ——煤标准物质以空气干燥基表示的全硫含量，%；

$S_{0t,d}$ ——煤标准物质以干燥基表示的全硫含量，%；

M_{ad} ——煤标准物质的空气干燥基水分，%。

5.3.6.4 示值误差计算

按式（4）计算煤标准物质全硫测量值与标准值之差，即为该范围内仪器的示值误差

$$\Delta = S_{t,ad} - S_{0t,ad} \quad (4)$$

式中： Δ ——示值误差；

$S_{t,ad}$ ——仪器示值以空气干燥基表示的全硫含量，%；

$S_{0t,ad}$ ——煤标准物质以空气干燥基表示的全硫含量，%。

5.3.7 绝缘电阻和绝缘强度检定

5.3.7.1 绝缘电阻

断开外接电源。仪器电源开关处于接通位置，将各电源端子短路。用兆欧表（或绝缘电阻表）（5.1.2.4）按 4.4.1 规定的部位进行测量。测量时，应稳定 10 s 后读取绝缘电阻值。

5.3.7.2 绝缘强度

断开外接电源。仪器电源开关处于接通位置，将各电源端子短路。用交流耐压试验仪（或耐压绝缘测试装置）（5.1.2.6）按 4.4.2 规定的部位与机壳之间（或与地之间）逐步施加与主电源频率相同的试验电压至 1 500 V/50 Hz，在此电压下保持 1 min，记录有否击穿和飞弧现象。

5.4 检定结果的处理

按本规程检定合格的发给检定证书，不合格的发给检定结果通知书，并注明不合格项目。

检定证书和检定结果通知书内页格式见附录 A。

5.5 检定周期

检定周期一般不超过 2 年。仪器如经修理或发现测量结果有疑问时，应及时进行检定。

附录 A

检定证书和检定结果通知书内页格式

A.1 检定证书内页格式

检 定 结 果

| 序号 | 项 目 | 技术要求 | 检定结果 |
|----|---------|-----------|------|
| | 外观和通电检查 | | |
| | 控温误差 | | |
| | 控温精度 | | |
| | 恒温带 | | |
| | 重复性 | | |
| | 示值误差 | | |
| | 绝缘电阻 | | |
| | 绝缘强度 | | |
| 备注 | 温度校准 | 实际炉温/℃ | |
| | | 温度显示值/℃ | |
| | | 温度显示修正值/℃ | |

A.2 检定结果通知书内页格式

检 定 结 果

| 序号 | 项 目 | 技术要求 | 检定结果 |
|-------|---------|-----------|------|
| | 外观和通电检查 | | |
| | 控温误差 | | |
| | 控温精度 | | |
| | 恒温带 | | |
| | 重复性 | | |
| | 示值误差 | | |
| | 绝缘电阻 | | |
| | 绝缘强度 | | |
| 备注 | 温度校准 | 实际炉温/℃ | |
| | | 温度显示值/℃ | |
| | | 温度显示修正值/℃ | |
| 不合格项: | | | |

附录 B

检定记录格式

仪器名称、型号 _____ 送检单位 _____
 制造厂名 _____ 仪器编号 _____
 检定环境： 温度 _____ 相对湿度 _____

编号 _____

| 序号 | 检定项目 | 试验记录 | | | | | | |
|----------|---------|---------------|------------|--------|-------|-------------|--------|--|
| | | 仪器显示温度/℃ | 标准器读数电势/mV | 标准电偶冷端 | | 冷端校正后总电势/mV | 实际炉温/℃ | |
| | | | | 温度/℃ | 电势/mV | | | |
| 1 | 外观和通电检查 | | | | | | | |
| 2 | 控温性能 | 1 | | | | | | |
| | | 2 | | | | | | |
| | | 3 | | | | | | |
| | | 4 | | | | | | |
| | | 5 | | | | | | |
| | | 6 | | | | | | |
| | | 7 | | | | | | |
| | | 8 | | | | | | |
| | | 9 | | | | | | |
| | | 10 | | | | | | |
| | | 平均 | | | | | 平均 | |
| | | 规定工作温度/℃ | | | | | | |
| | | 实际炉温与规定温度之差/℃ | | | | | | |
| | | 显示温度与实际炉温之差/℃ | | | | | | |
| 温度波动范围/℃ | | | | | | | | |

表 (续)

| 序号 | 检定项目 | 试验记录 | | | | | | | |
|----|-------|--------------------|--------|--------------------------|------|--------|---------------|---------|--------|
| | | 热电偶进入深度/cm | 进 | | 出 | | 冷端校正 | | 冷端校正后 |
| | 电势/mV | | 冷端/℃ | 电势/mV | 冷端/℃ | 平均/℃ | mV | 平均电势/mV | 平均温度/℃ |
| 3 | 恒温带 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | 恒温带长度/mm | | | | | | | |
| 4 | 重复性 | 样品编号 | | | | | | | |
| | | 序号 | 称样量/mg | 结果 $S_{t,ad}$ | | 称样量/mg | 结果 $S_{t,ad}$ | | |
| | | | | mg | % | | mg | % | |
| | | 1 | | | | | | | |
| | | 2 | | | | | | | |
| | | 3 | | | | | | | |
| | | 4 | | | | | | | |
| | | 5 | | | | | | | |
| | | 6 | | | | | | | |
| | | 7 | | | | | | | |
| | | | | 平均值 $\bar{X} (S_{t,ad})$ | | | | | |
| | | 标准差 $s (S_{t,ad})$ | | | | | | | |
| 5 | 示值误差 | 水分 | | | | | | | |
| | | 样品编号 | | | | | | | |

表 (续)

| 序号 | 检定项目 | 试验记录 | | | | | | | | | | |
|----|-----------------------------|-----------------|--------------------|---------------|---|--------|---------------|---|--------|---------------|---|--|
| 5 | 示值 误差 | 称量瓶质量/g | | | | | | | | | | |
| | | 煤样质量/g | | | | | | | | | | |
| | | (称量瓶 + 煤样) 质量/g | | | | | | | | | | |
| | | 第一次干燥后称量/g | | | | | | | | | | |
| | | 第二次干燥后称量/g | | | | | | | | | | |
| | | 第三次干燥后称量/g | | | | | | | | | | |
| | | 干燥后质量损失/g | | | | | | | | | | |
| | | 水分 $M_{ad}/\%$ | | | | | | | | | | |
| | | 平均 $M_{ad}/\%$ | | | | | | | | | | |
| | | 全硫 | | | | | | | | | | |
| | | 样品编号 | | | | | | | | | | |
| | | | 称样量/mg | 结果 $S_{t,ad}$ | | 称样量/mg | 结果 $S_{t,ad}$ | | 称样量/mg | 结果 $S_{t,ad}$ | | |
| | | | | mg | % | | mg | % | | mg | % | |
| | | | 1 | | | | | | | | | |
| | | | 2 | | | | | | | | | |
| | | | 平均 $S_{t,ad}$ | | | | | | | | | |
| | | | 标准值 $S_{0t,ad}/\%$ | | | | | | | | | |
| | 标准值 $S_{0t,ad}/\%$ | | | | | | | | | | | |
| | 示值误差 $\Delta (S_{t,ad})/\%$ | | | | | | | | | | | |
| 6 | 绝缘电阻 | | | | | | | | | | | |
| 7 | 绝缘强度 | | | | | | | | | | | |

检定员 _____ 核验员 _____ 检定日期 _____