黑龙江省地方计量技术规范

JJF（黑）XXX—2024

煤中碳氢氮分析仪校准规范

Calibration Specification for Analyzers of

Carbon，Hydrogen and Nitrogen Content in Coal

（审定稿）

2024-XX-XX发布 2024-XX-XX实施

黑龙江省市场监督管理局发布

煤中碳氢氮分析仪

校准规范

JJF（黑）XXX—2024

Calibration Specification for Analyzers of Carbon，

Hydrogen and Nitrogen Content in Coal

归口单位：黑龙江省市场监督管理局

 主要起草单位：黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司

本规范委托黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司负责解释

本规范主要起草人：

段长生（黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司）

王文英（黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司）

吴珊珊（黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司）

景 磊（中核北方核燃料元件有限公司）

侯 晶（哈尔滨市计量检定测试院）

吴 迪（黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司）

汪亚伦（黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司）

参加起草人：

张建国（哈尔滨飞机工业集团有限责任公司）

目 录

[引言 （Ⅱ](#_Toc11422)）

[1 范围 （1](#_Toc4281)）

[2 引用文件 （1](#_Toc2106)）

[3 术语 （1](#_Toc25645)）

[3.1 空气干燥基 （1](#_Toc16158)）

[3.2 干燥基 （1](#_Toc32609)）

[4 概述 （1](#_Toc19815)）

[5 计量特性 （1](#_Toc4604)）

[5.1 元素含量测量重复性 （1](#_Toc11049)）

[5.2 元素含量示值误差 （1](#_Toc11049)）

[6 校准条件 （2](#_Toc13667)）

[6.1 环境条件 （2](#_Toc15617)）

[6.2 测量标准及其他设备 （2](#_Toc32744)）

[7 校准项目和校准方法 （2](#_Toc22170)）

[7.1 元素含量测量重复性 （2](#_Toc11844)）

[7.2 元素含量示值误差 （3](#_Toc9784)）

[8 校准结果表达 （3](#_Toc1672)）

9 复校时间间隔 [（3](#_Toc13030)）

[附录A 煤中碳氢氮分析仪校准记录格式（推荐性） （4](#_Toc6845)）

[附录B 煤中碳氢氮分析仪校准证书内页格式（推荐性） （6](#_Toc26385)）

[附录C 煤中碳氢氮分析仪碳元素示值误差测量结果不确定度评定示例 （7](#_Toc22142)）

[附录D 煤标准物质干燥基量值和空气干燥基量值的转换 （10](#_Toc22142)）

# 引言

JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。

本规范为首次发布。

煤中碳氢氮分析仪校准规范

# 1 范围

 本规范适用于煤中碳氢氮分析仪（以下简称分析仪）的校准。

# 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 1006 煤中全硫测定仪

JJF 1321 元素分析仪

GB/T 476 煤中碳和氢的测定方法

GB/T 483 煤炭分析试验方法一般规定

GB/T 30733 煤中碳氢氮的测定 仪器法

MT/T 1195 煤中碳氢测定仪检定规程

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

# 3 术语

3.1 空气干燥基air dried basis

 以与空气湿度达到平衡状态的煤为基准。

3.2 干燥基dry basis

 以假想无水状态的煤为基准。

# 4 概述

分析仪测量原理是在有催化剂(氧化剂)存在的高温条件下，将试样中的被测元素氧化为相应的气体，根据生成气体的物理化学特性，按相应的方法进行检测。分析仪主要由燃烧系统、处理系统、检测系统、控制系统等组成。分析仪主要应用于煤炭、冶金、煤化工行业及相关科研领域，用于检测煤中碳、氢、氮元素的含量。

# 5 计量特性

5.1 元素含量测量重复性

5.2 元素含量示值误差

# 6 校准条件

## 6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：（15～35）℃。

6.1.2 相对湿度：不大于80％。

6.1.3 供电电源：交流电压（220±10）V；频率（50±1）Hz。

6.1.4 周围无强烈振动，无强电和磁场干扰，无腐蚀性气体存在。

## 6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 煤标准物质

 采用国家有证标准物质“煤物理特性和化学成分分析标准物质”。

6.2.2 其他设备

 电子天平：测量范围（0～200）g，分辨力0.1mg，准确度等级 级 。

 鼓风干燥箱：可控温在（105～110）℃。在可控温范围内温度偏差不大于±4℃，波动性不大于±1℃/30min，均匀度不大于2℃。

 电子秒表：分辨力优于0.1s。

 玻璃称量瓶：带有严密的磨口盖。

 干燥器：内装变色硅胶或粒状无水氯化钙。

# 7 校准项目和校准方法

7.1 元素含量测量重复性

 根据表1要求选取适合的煤标准物质(以下简称煤样)，按照仪器说明书规定，用电子天平称取一定质量的煤样，分别对每种煤样进行7次重复测量，按公式（1）计算元素含量测量重复性。

  （1）

 式中：

 **——元素含量测量重复性，%；

 ——第*i*次测量值，%；

 ——7次测得值的算术平均值，%；

——测量次数。

表1 元素含量测量重复性校准元素及元素含量

|  |  |
| --- | --- |
| 校准元素 | 校准元素含量 |
| 碳 | ＞75%和＜60%各1种 |
| 氢 | ＞4%和＜2%各1种 |
| 氮 | 1%左右1种 |

7.2元素含量示值误差

根据表2要求选取适合的煤样，根据附录D计算空气干燥基量值。按照仪器说明书规定，用电子天平称取一定质量的煤样，分别对每种煤样重复测定2次，以2次测得值的算术平均值作为该煤样的空气干燥基元素含量的仪器示值，按公式（2）计算煤样仪器示值与标准值之差，取其绝对值大者即为该范围内仪器的元素含量示值误差。

  （2）

 式中：

 ——元素含量示值误差，%；

 ——仪器示值以空气干燥基表示的元素含量，%；

——煤样标准值以空气干燥基表示的元素含量，%。

表2 元素含量示值误差校准元素及元素含量

|  |  |
| --- | --- |
| 校准元素 | 校准元素含量 |
| 碳 | ＞75%、75%～60%和＜60%各1种 |
| 氢 | ＞4%、4%～2%和＜2%各1种 |
| 氮 | 1%左右1种 |

# 8 校准结果表达

经校准的煤中碳氢氮分析仪出具校准证书，给出校准结果以及校准不确定度。校准原始记录格式见附录A（推荐性），校准证书内页格式见附录B（推荐性）。

# 9 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由煤中碳氢氮分析仪的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定，因此使用单位可根据实际使用情况决定复校时间间隔，建议复校时间间隔一般不超过1年。

附录A

 煤中碳氢氮分析仪校准记录格式（推荐性）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 委托单位 |  | 证书编号 |  |
| 制 造 厂 |  | 器具名称 |  |
| 型号规格 |  | 校准地点 |  |
| 出厂编号 |  | 温 度 |  |
| 技术依据 |  | 相对湿度 |  |
| 校准人员 |  | 核验人员 |  |
| 校准日期 |  | 备 注 |  |
| 校准使用的计量标准器 |
| 标准器名称 | 测量范围 | 不确定度/准确度等级/最大允许误差 | 证书编号及有效期 |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

 校准结果

1、碳元素含量测量重复性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准值/% | 测量值/% | 平均值/% | 重复性/% |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  | —— |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  | —— |

2、氢元素含量测量重复性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准值/% | 测量值/% | 平均值/% | 重复性/% |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  | —— |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  | —— |

3、氮元素含量测量重复性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准值/% | 测量值/% | 平均值/% | 重复性/% |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  | —— |

5、碳元素含量示值误差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准物质的标准值/% | 标准物质空气干燥基的量值/% | 仪器示值/% | 平均值/% |
| 1 | 2 |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 示值误差/% |  | 扩展不确定度*U*/%(*k*=2) |  |

6、氢元素含量示值误差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准物质的标准值/% | 标准物质空气干燥基的量值/% | 仪器示值/% | 平均值/% |
| 1 | 2 |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 示值误差/% |  | 扩展不确定度*U*/%(*k*=2) |  |

7、氮元素含量示值误差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准物质的标准值/% | 标准物质空气干燥基的量值/% | 仪器示值/% | 平均值/% |
| 1 | 2 |
|  |  |  |  |  |
| 示值误差/% |  | 扩展不确定度*U*/%(*k*=2) |  |

附录B

 煤中碳氢氮分析仪校准证书内页格式（推荐性）

校准结果

1、元素含量测量重复性

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 校准项目 | 标准物质的标准值/% | 重复性/% |
| 碳元素含量测量重复性 |  |  |
|  |  |
| 氢元素含量测量重复性 |  |  |
|  |  |
| 氮元素含量测量重复性 |  |  |

2、元素含量示值误差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 校准项目 | 标准物质的标准值/% | 标准物质空气干燥基的量值/% | 测量值/% | 示值误差/% | 扩展不确定度*U*/% (*k*=2) |
| 碳元素含量示值误差 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
| 氢元素含量示值误差 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
| 氮元素含量示值误差 |  |  |  |  |  |

附录C

 煤中碳氢氮分析仪碳元素含量示值误差测量结果不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 被校仪器：煤中碳氢氮分析仪。

C.1.2 测量标准：煤物理特性和化学成分分析标准物质。

C.1.3 环境条件：环境温度：21℃；相对湿度：60％。

C.1.4 测量方法：依据本规范中的规定。

C.2 测量模型

 

 式中：

 ——碳元素含量示值误差，%；

——仪器示值以空气干燥基表示的碳元素含量，%；

——煤样标准值以空气干燥基表示的碳元素含量，% 。

C.3 不确定度传播律和灵敏系数

 各输入量彼此独立不相关，因此：

 

 式中：

 ——合成标准不确定度；

 ——测得值引入的标准不确定度；

 ——标准物质引入的标准不确定度。

 灵敏系数： 

 

C.4 标准不确定度分量评定

C.4.1由测得值引入的标准不确定度

C.4.1.1 由测量重复性引入的标准不确定度

 以77.74%测量点为例，在被校煤中碳氢氮分析仪正常工作条件下，使用标准物质重复测量7次，读取相应示值，重复性数据见表C.1。

 表C.1 重复性数据表

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测量次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 测量值/% | 77.65 | 77.81 | 77.44 | 77.65 | 77.59 | 77.58 | 77.69 |

根据贝塞尔公式计算：



实际校准时，在重复性条件下连续测量2次，以2次测得值的算术平均值作为测量结果，则：



C.4.1.2 由分辨力引入的标准不确定度

煤中碳氢氮分析仪中碳元素的分辨力为0.01%，按矩形分布考虑，则：



C.4.2 由标准物质引入的标准不确定度

C.4.2.1 由标准物质的认定值引入的标准不确定度

标准物质的认定值的不确定度为*U*=0.41%，*k*=2，则由标准物质的认定值引入的标准不确定度：



C.4.2.2 由标准物质干燥基量值转化为空气干燥基量值引入的标准不确定度

 煤中碳氢氮分析仪校准过程中，称量用的电子天平准确度等级为 级，准确度较高，对测量结果的影响可以忽略不计。

则：

=0.205%

C.5 不确定度分量汇总表

 表C.2 不确定度分量汇总表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 不确定度分量 | 不确定度来源 | 标准不确定度 | 灵敏系数*ci* |  |
|  | 测量重复性 |  |  | 0.080 |
|  | 分辨力 |  |  | 0.0029 |
|  | 标准物质 |  |  | 0.205 |

C.6 合成标准不确定度

为了避免重复计算，重复性引入的标准不确定度和分辨力引入的标准不确定度取较大值作为合成不确定度的分量。



 

C.7 扩展不确定度

 取包含因子*k*=2，则碳元素示值误差扩展不确定度为：



附录D

煤标准物质干燥基量值与空气干燥基量值的转换

D.1煤样中水分的测定

用下述方法测定所用煤样的水分，用预先干燥并已称量过的称量瓶称取(1±0.1)g煤样，称准至0.0002g，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1h，无烟煤干燥1h～1.5h。取出称量瓶，立即盖上盖，放入干燥器中冷却至室温后称量。按下式计算煤样水分含量。

 

 式中：

 ——煤样的空气干燥基水分，%；

 ——干燥后煤样和称量瓶的质量，g；

 ——干燥前煤样和称量瓶的质量，g；

 ——干燥前称取的煤样的质量，g。

若水分值≥2.00%，需进行检查性干燥。打开称量瓶盖，放入鼓风并已升温至105℃～110℃的干燥箱中干燥30min，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0.0010g，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0.0010g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。

D.2 煤样中元素标准值换算为空气干燥基量值

 由于煤样中的元素含量标准值都是以干燥基表示的量值，而测量值（仪器示值）均是以空气干燥基表示的量值，在计算示值误差前，需将煤样的标准值换算为以空气干燥基表示的量值。按下式将被测煤样的元素含量标准值转换为以空气干燥基表示的量值：

 

 式中：

 ——煤样标准值以空气干燥基表示的元素含量，%；

 ——煤样标准值以干燥基表示的元素含量，%。

JJF（黑）xxx—2024