



MT

中华人民共和国煤炭行业标准

MT/T 935—2005

库仑测硫仪通用技术条件

General specifications for determinator of sulfur
by coulometric titration

2005-02-14 发布

2005-06-01 实施

国家发展和改革委员会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 技术要求	1
4 试验方法	2
5 检验规则	4
6 标志、包装、运输和贮存	5

前 言

库仑测硫仪在煤炭试验室广泛应用。生产库仑测硫仪的仪器厂家很多,所用的原理相同,但仪器的技术要求和性能设置不尽相同。为规范库仑测硫仪的技术条件,使该仪器的性能符合国家标准 GB/T 214 的要求,特制定本技术条件。

本标准由中国煤炭工业协会科技发展部提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:煤炭科学研究总院煤炭分析实验室,江苏江分电分析仪器有限公司、长沙三德实业有限公司。

本标准主要起草人:施玉英、李月清、姜学国、吴汉炯。

本标准为首次制定。

库仑测硫仪通用技术条件

1 范围

本标准规定了库仑测硫仪的技术要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存。
本标准适用于库仑测硫仪。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 191 包装储运图示标志

GB/T 214 煤中全硫的测定方法

GB/T 2828 逐批检查计数抽样程序及抽样表（适用于连续批的检查）

GB/T 15464 仪器仪表包装运输技术条件

GB/T 15479 工业自动化仪表绝缘电阻、绝缘强度技术要求和试验方法

GB/T 18153 机械安全 可接触表面温度确定热表面温度限值的工效学数据

3 技术要求

3.1 仪器基本结构：如图 1。

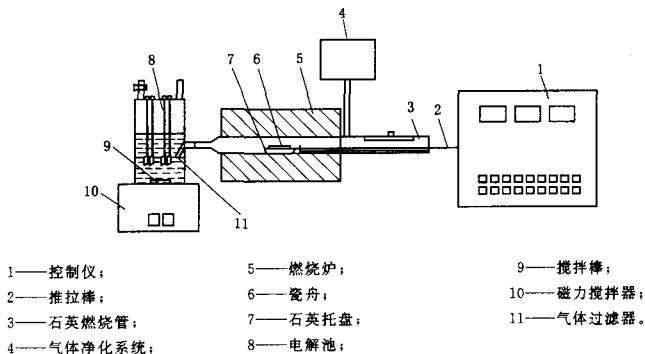


图 1 库仑测硫仪装置

3.2 工作环境条件：

温度： $5\sim 40^{\circ}\text{C}$ ；

相对湿度： $\leq 85\%$ ；

电源： $\text{AC}(220\pm 22)\text{V}$ ， $(50\pm 1)\text{Hz}$ 。

3.3 外购件、外协件应有合格证；所有零、部件经检验合格后方能组装。

3.4 高温炉：

- 3.4.1 恒温带:有足够的长度。对于卧式炉的长度应不小于 90 mm。
- 3.4.2 升温速度:1 h 内炉膛温度应能达到 1 150℃。
- 3.4.3 控温精度:(1 150±5)℃。
- 3.4.4 燃烧管:刚玉或石英等材料制造,应能耐温 1 300℃以上,气密性良好。
- 3.4.5 高温炉外壳温度:在工作温度 1 150℃时,≤80℃,并有高温警示标志。
- 3.4.6 绝缘电阻和绝缘强度:测定仪独立供电部分的电源接线端与机壳间的绝缘电阻不小于 20 MΩ。应能承受 1 500 V,50 Hz 交流电,历时 1 min 无飞弧和击穿。

3.5 库仑积分仪:

- 3.5.1 积分单元稳定性:在开机 30 min 后测 10 min 内漂移不超过 30 个字。

- 3.5.2 积分单元线性度:±0.5%。

- 3.6 最大电解电流:≥350 mA。

- 3.7 电解电流效率:≥99%。

- 3.8 分解时间:程序推进预分解,分解时间可调,一般预分解调至(45±5)s,分解时间约调至 315 s 或计算机自动判断。

3.9 电解池:

- 3.9.1 容量不少于 400 mL,内有面积约为 150 mm² 的铂电解电极对和面积约为 15 mm² 的指示电极对。指示电极响应时间应小于 1 s。电极的纯度应达 99.99%,电极片引线焊接可靠,极片与电极杆的熔接应严密。

- 3.9.2 结构合理,燃烧管出口端与电解池间距离合适,接口部分密封不漏气,且易于清洗。

- 3.9.3 搅拌器转动平稳,无异常噪声,转速约为 500 r/min,最高转速不低于 1 000 r/min,连续可调。

- 3.10 空气抽气流量达到 1 000 mL/min,供气流量达到 1 500 mL/min。

3.11 外观要求:

结构合理,金属镀层及化学处理表面应色泽均匀,不得有露底、起皮、起泡、斑痕或有擦伤和划痕,具有较好的防腐、防锈性能。

3.12 温度程控单元:

- 3.12.1 升温控制:满足 3.4.2 条要求。

- 3.12.2 程序控制:满足 3.8 程序推进。

- 3.12.3 自动送样:满足 GB/T 214 中准确无误将样品送至所需温度段。

3.13 精密度和准确度:

- 3.13.1 精密度:精密度应符合以下两条要求。

- a) 同一样品两次重复测定之差应符合 GB/T 214 中重复性的规定;
- b) 同一样品 10 次重复测定的方差应不显著大于 GB/T 214 中规定的重复性方差。

- 3.13.2 准确度:同一标准煤样的重复测定值的平均值落在标准值的不确定度范围内。

4 试验方法

4.1 高温炉:

4.1.1 恒温带长度测定:

将炉温升至设定工作温度后,稳定 15 min,将一标准测湿热电偶的测量端从进样口处插入,至距炉膛中央约 100 mm 处;记录插入深度,停留 5~10 min 后,每隔 10 s 读取一次数字电压表上的电势值,共读 4 次取其平均值,将热电偶推进 10 mm;重复上述操作,直至将测量端推到炉膛的另一端温度为(工作温度-5)℃处后,把热电偶慢慢往回拉出,拉出距离和间隔时间及读数等操作同推进测量。取推进和拉出共 2 次值的平均值,找出温度在(工作温度±5)℃的区间即为高温炉的恒温带,其长度应符合 3.4.1 要求。

4.1.2 绝缘电阻和绝缘强度:按 GB/T 15479 有关规定测定,其结果符合 3.4.6 条要求。

4.1.3 仪器或高温炉外壳温度测定:将炉温升至 1150℃,按 GB/T 18153 测定,应符合 3.4.5 条要求。

4.2 分解时间测定:启动进样装置,用秒表测定样品于预分解和分解区的停留时间,应能满足 3.8 条要求。

4.3 电解池气密性检查:用乳胶管联接电解池出气口与电磁泵抽气端,调节抽气流量至 1 000 mL/min,然后关闭直三通阀及其他出气口,观察流量计浮子下降速度,如 2 min 内流量由 1 000 mL/min 下降到 200 mL/min 以下则为合格。

4.4 最大电解电流测定:

4.4.1 试验设备:模拟电解池线路板一块。

4.4.2 测定方法:

拆除电解池,接入模拟电解池,调线路板上的电位器旋钮,或利用计算机程序调节,观察积分单元电解电流指示仪表;或用精度 1 mV,输出范围不小于 100 mV 的电压校验仪接入指示电极或其输入端之间,用分辨率 1 mA 的电流表接入电解电极或其输出端之间,调节其变化,测量其电流,测量结果应符合 3.6 条要求。

4.5 积分线性度测定:

4.5.1 试验设备:

- a) 电流表 1 块,0.5 级,500 mA。
- b) 0.01 级数字电压表 1 块。
- c) 0~100 kΩ 的电阻箱 1 台,精度 0.01 Ω。

4.5.2 试验步骤:

- a) 断开电解池连接线,将交直流电流表和电阻箱串接入电解电极电路;
- b) 开启主机电源,启动试验,调节电阻箱阻值,将回路电流分别调节至 50 mA、100 mA、150 mA、200 mA、250 mA,启动计时器计时 2 min,同时记录显示器的显示值,重复测试 2 次。按公式 (1) 计算积分线性度 P_i ,应符合 3.5.2 的规定。

$$P_i = \frac{\bar{w}_i - w_{t,i}}{w_{\max,i}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\bar{w}_i$ ——2 次测量值的算术平均值,mg;

$w_{t,i}$ ——某一相应电流下的硫的理论值(厂家设计时设定),mg;

$w_{\max,i}$ ——单次测量显示的最大值,mg。

4.6 精密度和准确度检验:

4.6.1 精密度检验:

- a) 取 6 个不同硫含量的煤样,各进行 2 次重复测定,2 次测定值之差都应落在 GB/T 214 规定的重复性限内;
- b) 对同一煤样进行 10 次重复测定,重复测定值(x)的方差与由 GB/T 214 规定的重复性限计算的方差应无显著性差异。比较方法如下:

按公式(2)计算 10 次重复测定的方差:

$$S^2 = \frac{\sum x^2 - (\sum x)^2/n}{n-1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

按公式(3)式计算 GB/T 214 中的重复性限(r):

$$S_r^2 = \frac{r^2}{8} \quad \dots\dots\dots (3)$$

若 $S^2 \leq S_r^2$,则方差判定合格;

若 $S^2 > S_r^2$,则按公式(4)计算统计量 F :

$$F = \frac{S^2}{S_i^2} \dots\dots\dots (4)$$

查表得临界值 $F_{0.05,9,\infty} = 2.41$, 若 $F \leq 2.41$, 则 S^2 与 S_i^2 无显著性差异; 否则 S^2 显著大于 S_i^2 。

4.6.2 准确度检验:

对 6 个不同含硫量的标准煤样(含硫量分别为高、中、低)进行重复测定, 计算每个煤样的重复测定平均值, 各平均值都应落在标准值的不确定度范围内。

4.7 外观检查:

用目测法, 符合 3.11 条要求。

5 检验规则

测定仪应进行出厂检验和型式检验, 检验项目见表 1。

表 1 检验项目

序号	检验项目	技术要求条文号	出厂检验	型式检验
1	恒温带	3.4.1		△
2	升温速度	3.4.2	△	△
3	控温精度	3.4.3		△
4	燃烧管	3.4.4	△	△
5	高温炉外壳温度	3.4.5		△
6	绝缘电阻	3.4.6		△
7	绝缘强度	3.4.6	△	
8	积分单元稳定性	3.5.1	△	△
9	积分单元线性度	3.5.2		△
10	最大电解电流	3.5	△	△
11	电解电流效率	3.7		△
12	分解时间	3.8	△	△
13	外观	3.10	△	△
14	精密度	3.12.1		△
15	准确度	3.12.2		△

注: 表中“△”表示应检项目。

5.1 出厂检验

每台测定仪必须经制造厂质量检验部门按表 1 规定的出厂检验项目逐台检验, 检验合格并发给合格证方可出厂。

5.2 型式检验

5.2.1 产品有下列情况之一时, 应进行型式检验:

- 新产品投产或老产品转厂生产的定型鉴定;
- 正式生产后, 如结构、材料、工艺有较大改变, 可能影响产品性能时;
- 停产 2 年以上, 再恢复生产时;
- 批量生产时, 每 2 年进行 1 次;
- 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时;
- 国家质量监督机构提出进行型式检验的要求时。

5.2.2 抽样规则:

抽样按 GB/T 2828 进行。

- a) 批量不超过 25 台时,抽样 2 台;
- b) 批量在 26~90 台之间时,抽样 3 台。

5.2.3 判定规则:

- a) 当批量不超过 25 台时:

根据抽检的样品(第一样本)检查的结果,若品数(检验项目)全部合格,则该批产品判为合格。若不合格品数大于等于 2,则该批产品判为不合格。

如果第一样本不合格样品数等于 1,则再按 5.2.2 随机抽取 2 台作为第二样本,进行重复检查。两次样本中不合格品数总和等于 1,则判为合格,否则为不合格。

- b) 当批量在 26~90 台之间时:

根据抽检的样品(第一样本)检查的结果,若品数(检验项目)全部合格,则该批产品判为合格。若不合格品数大于等于 3,则该批产品判为不合格。

如果第一样本不合格数大于 0 小于 3,则按 5.2.2 随机抽取 3 台作为第二样本,进行重复检查。两次样本中不合格品数总和小于等于 3,则判该批产品为合格,否则为不合格。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 标志

应在产品适当、明显的位置上固定产品铭牌,并标明下列内容:

- a) 制造单位名称;
- b) 产品名称、商标和型号;
- c) 制造日期及编号;
- d) 产品主要参数。

6.2 包装

6.2.1 产品包装应符合 GB/T 15464 规定。易碎品应有专用小包装,并用纸条、泡沫塑料等物填充。

6.2.2 包装箱内应附有下列文件:

- a) 产品合格证;
- b) 产品使用说明书;
- c) 产品维修服务卡;
- d) 装箱单。

6.2.3 包装箱外表面的标志应清晰、整齐,并包括:

- a) 产品名称、商标和型号;
- b) 制造单位名称和发货站名称;
- c) 收货单位名称和收(或到)站名称;
- d) 包装箱外形尺寸,毛重,出厂日期;
- e) “小心轻放”、“向上”、“怕湿”等图示标志应符合 GB/T 191 的规定。

6.3 运输

包装好的产品能够在能够避免雨雪直接影响的条件下,可用任何运输工具运送。运输过程中应小心轻放,不准倒置,严禁摔压,防止损坏。

6.4 贮存

产品应贮存于通风、干燥、周围无酸性或碱性等有害气体的库房中。