

微库仑分析仪校准方法的探讨

卢怡心 丁萍

宁夏计量质量检验检测研究院, 宁夏银川, 750200;

摘要: 微库仑分析仪作为石油化工行业常见仪器, 其校准结果的准确性涉及到石油产品的可靠性。现并未提出统一的溯源方法, 本文主要针对微库仑分析仪的示值误差和重复性两项主要参数的校准方法提出参考。

关键词: 微库仑分析仪; 校准; 总硫; 总氯

DOI:10.69979/3041-0673.24.5.030

引言

微库仑分析仪在我国广泛用于原子能、冶金、石化、医药、煤质化验等多种行业。特别是用微库仑分析仪测定石油中的硫、氯元素已被列入国际方法^[1]。然而对于微库仑分析仪的计量工作一直未推出统一的方法。作者参考了 GB/T 18612—2011 《原油有机氯含量的测定》和 GB/T 3208—2009 《苯类产品总硫含量的微库仑测定方法》等文献, 并结合实践对不同型号的微库仑分析仪连续两年进行校准后, 提出微库仑分析仪的校准方法, 并对校准结果进行了测量不确定度评定。

1 校准使用的标准

参照 GB/T 18612—2011 《原油有机氯含量的测定》中要求, 标准溶液是一定量的氯苯移入容量瓶中用异辛烷稀释定容^[2], GB/T 3208—2009 《苯类产品总硫含量的微库仑测定方法》中要求的标准溶液可为市售的符合国家标准 (GBW 系列) 的全硫标准物质^[3]。而国家标物轻油硫含量标准物质和轻油氯含量标准物质为经过准确定值的硫/氯溶质及异辛烷溶剂, 使用重量容量法进行配制。因此可使用轻质油品中硫/氯含量测定用标准物质为校准微库仑分析仪的标准。

2 校准方法

首先是仪器运行的准备工作。先进行外观检查, 微库仑分析仪应表面清洁, 仪器铭牌标识应清晰、完整。管路内光洁无残留、气路无漏气、电解液处无漏液等情况。开气开机预热的同时, 配备需要的电解液, 且将电极头清洗干净。后用新鲜的电解液冲洗滴定池数次, 然后将滴定池连接至仪器上, 仪器稳定后, 采用常用浓度的标准溶液进行标定, 转换率满足实验要求后开始计量。

校准方法分为对示值误差的校准和对重复性校准两部分。示值误差校准方法: 由于不同企业需要测定的样品浓度不一样, 因此在校准示值误差时采用一机一定值的方式, 不做统一要求。根据企业的需求决定应该用的标准物质浓度, 选择三个不同浓度的标准物质进行测定。原则上选用的标准物质浓度不高于仪器的常用浓度, 且选择的三种标准物质浓度不

可相差过大, 建议按照现有的符合要求的国家标物中按序列顺序选择。选好标准物质后, 每个浓度的标准物质测量三次取其平均值, 然后用平均值与标准值计算出示值误差。重复性校准方法: 从上述中选取的三种浓度的标准物质中选择一个合适的浓度, 连续测量六次, 根据公式计算重复性。计算重复性时标准物质的选用原则, 建议选择测定示值误差时所用浓度序列的中间浓度或者仪器常用的浓度。

3 校准结果及数据

根据不同型号的微库仑分析仪的厂家说明书可以看出, 微库仑分析仪的测量范围可达到 (0.1~5000) mg/L, 是一款测量范围很广的仪器。根据校准宁夏区内的设备可发现, 该仪器在不同的企业中实际测定样品的浓度也尽不相同, 因此在进行校准结果计算的时候也要分情况考虑计算方式。根据实践计算可以发现, 如果仅采用绝对误差时, 当浓度不低于 10.0mg/L 时可容纳的误差范围过小, 尤其浓度越高, 测量结果越容易超差。同样, 如果仅采用相对误差计算时, 当浓度低于 10.0mg/L 时误差容纳的范围也不合理。因此本次校准方法决定以 10mg/L 的浓度点作为分界点, 采用绝对误差和相对误差两种计算方式来计算示值误差。当样品浓度小于 10mg/L 时, 采用绝对误差计算方式计算示值误差, 当样品浓度大于等于 10mg/L 时, 采用相对误差计算方式计算示值误差。同理, 当样品浓度小于 10mg/L 时, 采用贝塞尔公式的计算结果作为重复性, 当样品浓度大于等于 10mg/L 时, 采用重复性公式计算结果作为重复性。

4 本地区微库仑分析仪校准结果及其他参考技术指标

由于国家并未颁布微库仑分析仪的相关校准方式, 因此在制定计量技术指标时参考了山东地方校准规范和新疆地方校准规范以及 GB/T 18612—2011 《原油有机氯含量的测定》和 GB/T 3208—2009 《苯类产品总硫含量的微库仑测定方法》中的重复性要求和厂家的说明书。表 1 为部分地区的校准规范技术指标统计表, 可以看出在示值误差中, 当样品浓度小

于 10mg/L 时,示值误差最大为±0.6mg/L,重复性为 0.3mg/L;当样品浓度不小于 10mg/L 时,示值误差为±8%,重复性基本为 3%。表 2 为宁夏地区近两年来微库仑分析仪校准结果,根据表中显示,上述计量技术指标并不能满足本地区的需求。

根据实践可知,微库仑分析仪的测量原理是电极检测到的离子浓度变化后将信号输送,然后仪器根据法拉第电解定律计算出样品含量^[4],因此电极的好坏直接影响到测量结果。但考虑到企业成本原因,虽然电极属于耗材,却不能时刻保持常换常新的状态,因此电极在使用过程中允许存在一定的损耗,造成其测量结果的状态。因此本次提出的校准方法根据地域情况给出可参考的校准结果技术指标。作者在本次校准方法中提出:当样品浓度小于 10mg/L 时,示值误差为 0.5mg/L,总硫的重复性为 0.2mg/L,总氯的重复性为 0.4mg/L;当样品浓度大于等于 10mg/L 时,示值误差为 8%,总氯重复性为 5%,总硫重复性为 3%。。可以更好的适应本地区微库仑分析仪的使用状态。

表格 1.1 部分地方规范总氯技术指标参考

参考标准	总氯技术指标			
	示值误差		重复性	
	c< 10.0mg/L	c≥ 10.0mg/L	c< 10.0mg/L	c≥ 10.0mg/L
JJF (鲁) 116—2021 [5]	±0.6mg/L	±8%	0.3mg/L	3%
JJF (新) 115—2023 [6]	±0.5mg/L	10.0<c≤ 100.0 mg/L: ±8% c>100 mg/L: ±6%	0.3mg/L	3%

表格 1.2 部分地方规范总硫技术指标参考

参考标准	总硫技术指标			
	示值误差		重复性	
	c< 10.0mg/L	c≥ 10.0mg/L	c< 10.0mg/L	c≥ 10.0mg/L
JJF (鲁) 115—2021 [7]	±0.6mg/L	±8%	0.3mg/L	3%
JJF (新) 114—2023 [8]	±0.5mg/L	10.0 mg/L <c≤ 100.0 mg/L: ±8% c>100 mg/L: ±6%	0.3mg/L	10.0 mg/L <c≤100.0 mg/L: 4% c>100 mg/L: 3%

表格 2.1 宁夏地区不同企业微库仑分析仪总氯校准结果

企业标识	总氯测量结果			
	示值误差		重复性	
	2023 年	2024 年	2023 年	2024 年
企业 A	c< 10.0mg/L:-0.1 0mg/L c≥ 10.0mg/L:-4.1 %	c< 10.0mg/L:-0.1 4mg/L c≥ 10.0mg/L:+4.4 %	c< 10.0mg/L:0.0 2mg/L c≥ 10.0mg/L:5.0 %	c< 10.0mg/L: 0.02mg/L c≥ 10.0mg/L: 4.0%
企业 B	c< 10.0mg/L:+0.4 5mg/L c≥ 10.0mg/L:-4.7 %	c< 10.0mg/L:-0.3 9mg/L c≥ 10.0mg/L:-5.5 %	c< 10.0mg/L:0.2 3mg/L c≥10.0mg/L: 4.9%	c< 10.0mg/L: 0.16mg/L c≥ 10.0mg/L: 2.7%
企业 C	c< 10.0mg/L:-0.5 0mg/L c≥ 10.0mg/L:+7.8 %	c< 10.0mg/L:+0.1 7mg/L c≥ 10.0mg/L:+3.2 %	c< 10.0mg/L:0.3 1mg/L c≥ 10.0mg/L:4.2 %	c< 10.0mg/L: 0.19mg/L c≥ 10.0mg/L: 0.7%

表格 2.2 本地区不同企业微库仑分析仪总硫校准结果

企业标识	总硫测量结果			
	示值误差		重复性	
	2023 年	2024 年	2023 年	2024 年
企业 A	c< 10.0mg/L:-0.2 2mg/L c≥ 10.0mg/L:+1.1 %	c< 10.0mg/L:+0.0 6mg/L c≥ 10.0mg/L:-1.7 %	c< 10.0mg/L:0.0 2 mg/L c≥ 10.0mg/L:0.4 %	c< 10.0mg/L:0 .09mg/L c≥ 10.0mg/L:0 .5%
企业 B	c< 10.0mg/L:-0.1 2mg/L c≥ 10.0mg/L:-1.3 %	c< 10.0mg/L:+0.2 3mg/L c≥ 10.0mg/L:+2.1 %	c< 10.0mg/L:0.0 4mg/L c≥ 10.0mg/L:0.3 %	c< 10.0mg/L:0 .06mg/L c≥ 10.0mg/L:0 .4%
企业 C	c< 10.0mg/L:+0.1 6mg/L	c< 10.0mg/L:+0.0 6mg/L	c< 10.0mg/L:0.1 mg/L	c< 10.0mg/L:0 .14mg/L

$c \geq$	$c \geq$	$c \geq$	$c \geq$
10.0mg/L:-0.6	10.0mg/L:+1.6	10.0mg/L:1.5	10.0mg/L:1
%	%	%	.0%

5 关于其他校准内容的探讨

根据仪器运行状态，我们可以看出来可能影响到仪器测量结果的还有炉温、进样针等因素。而在计量校准的过程中是否需要这两项进行校准呢？首先规定炉温为（700~900）℃，过低或过高的炉温均会影响样品汽化程度，从而影响进入到滴定池中的样品量，差生示值误差。但是校准炉温需要将标准热电偶放置进燃烧炉的腔体中，操作存在一定难度，容易对仪器造成损害。且在标准热电偶放入后，无法将温度探头很好的悬空，贴壁测量炉膛温度也容易产生温度上的测量误差。因此在对微库仑分析仪的校准方法中不单独校准炉温部分，仅将炉温引起的误差和示值误差结合考虑。其次是进样针对进样量的影响，进样针是否准确直接影响到进样量。而进样针作为校准过程中的配套设备，因此需单独控制误差，不可与设备的示值误差结合考虑。国家没有进样针相关的计量规范，所以在本次校准方法中选用的进样针应满足宁夏区内相关地方规范的要求，并且将进样针对结果的影响体现在测量结果的不确定度评定中。

7 结束语

本文对微库仑分析仪进行了校准方法研究，实现了对示值误差、重复性等主要技术参数的校准并通过实例验证了该校准方法的科学合理，可以为这类仪器提供有效的校准参考依据。

参考文献

[1] 李文鹏. 微库仑分析仪计量管理现状亟待规范[J]. 中国计量, 2000, (51): 37.

[2] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 18612-2011, 原油有机氯含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

[3] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 3208-2009, 《苯类产品总硫含量的微库仑测定方法》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[4] 牟福辉, 李建华, 孙琪, 王国光. 对库伦法测定石油产品氯含量探讨[J]. 广东化工, 2014, 41 (276): 135-136.

[5] 山东省计量科学研究院. JJF (鲁) 116—2021, 石油产品库仑氯分析仪校准规范[S]. 山东: 山东省市场监督管理局, 2021.

[6] 新疆维吾尔自治区计量测试研究院. JJF (新) 115—2023, 石油产品库仑氯分析仪校准规范[S]. 新疆: 新疆维吾尔自治区市场监督管理局, 2023.

[7] 山东省计量科学研究院. JJF (鲁) 115—2021, 石油产品库仑硫分析仪校准规范[S]. 山东: 山东省市场监督管理局, 2021.

[6] 新疆维吾尔自治区计量测试研究院. JJF (新) 114—2023, 石油产品库仑硫分析仪校准规范[S]. 新疆: 新疆维吾尔自治区市场监督管理局, 2023.

卢怡心, 1993 年, 女, 汉族, 河南, 学士, 检定员, 工程师, 研究方向: 校准方法

课题名称及编号: 微库仑分析仪地方校准规范制定 KY (2023) 09Y