

天津市地方计量技术规范

JJF(津)81-2022

灰熔融性测定仪校准规范

Calibration Specification for Ash Fusibility Testers

2022-10-30 发布

2023-01-30 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

JJF(津) 81-2022

灰熔融性测定仪校准规范

Calibration Specification for Ash

Fusibility Testers

JJF(津) 81-2022

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

本规范委托天津市计量监督检测科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

江宁川（天津市计量监督检测科学研究院）

杨 佳（天津市计量监督检测科学研究院）

王振国（天津市计量监督检测科学研究院）

参加起草人：

王晓明（天津市计量监督检测科学研究院）

李红亮（天津市计量监督检测科学研究院）

目 录

引 言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语和计量单位	(1)
3.1 术语	(1)
4 概述	(2)
5 计量特性	(2)
6 校准条件	(3)
6.1 环境条件	(3)
6.2 测量标准及其他设备	(3)
7 校准项目和校准方法	(3)
7.1 校准前检查	(3)
7.2 升温速率	(3)
7.3 控温误差和稳定度	(4)
7.4 特征温度示值误差和重复性	(4)
8 校准结果表达	(5)
9 复校时间间隔	(6)
附录 A 校准原始记录格式	(7)
附录 B 校准证书(内页)格式	(9)
附录 C 校准结果的测量不确定度评定示例	(10)

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》和 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文件。

本规范的制定参考了 JJG 1140-2017《工业分析仪》、JJF(新) 05-2017《煤灰熔融性测定仪校准规范》、GB/T 219-2008《煤灰熔融性的测定方法》、GB/T 31427-2015《煤灰熔融性测定仪技术条件》和 GB/T 37769-2019《煤灰熔融性测定仪性能验收导则》。

本规范为首次制定。



灰熔融性测定仪校准规范

1 范围

本规范适用于灰熔融性测定仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 1140-2017 工业分析仪

JJF(新) 05-2017 煤灰熔融性测定仪校准规范

GB/T 219-2008 煤灰熔融性的测定方法

GB/T 31427-2015 煤灰熔融性测定仪技术条件

GB/T 37769-2019 煤灰熔融性测定仪性能验收导则

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范。

3 术语和计量单位

3.1 术语

以下术语和定义适用于本规范。

3.1.1 变形温度（deformation temperature，简称 DT）

灰锥尖端或棱开始变圆或弯曲时的温度（如图 1 中 DT），单位℃。

注：如灰锥尖保持原形则锥体收缩和倾斜不算变形温度。

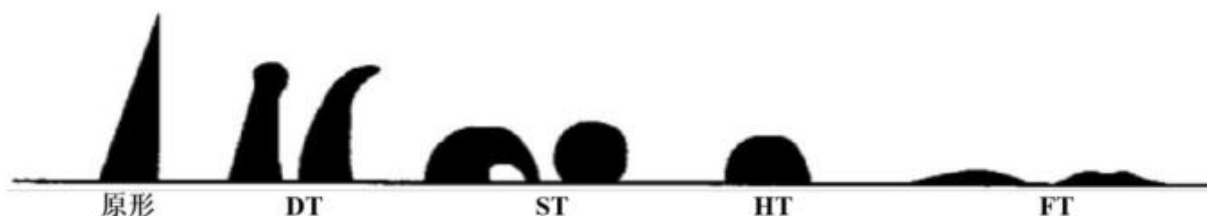


图 1 灰锥熔融特征示意图

3.1.2 软化温度（sphere temperature，简称 ST）

灰锥弯曲至锥尖触及托板或灰锥变成球形时的温度（如图 1 中 ST），单位℃。

3.1.3 半球温度 (hemisphere temperature, 简称 HT)

灰锥形变至近似半球形, 即高约等于底长的一半时的温度 (如图 1 中 HT), 单位 $^{\circ}\text{C}$ 。

3.1.4 流动温度 (flow temperature, 简称 FT)

灰锥熔化展开成高度在 1.5 mm 以下的薄层时的温度 (如图 1 中 FT), 单位 $^{\circ}\text{C}$ 。

4 概述

灰熔融性测定仪 (以下简称测定仪) 用于测定煤灰的熔融特性, 广泛应用于电力、煤炭、冶金等行业。其工作原理是在特定的气体介质中以一定的升温速率对煤灰灰锥进行加热, 使其逐渐变形、软化直至熔化, 通过实时监控系統, 根据灰锥高度和形状的变化, 判断并记录煤灰的四个特征熔融温度: 变形温度、软化温度、半球温度和流动温度。其主要结构组成包括主机、高温炉、控制仪和记录仪等。

5 计量特性

5.1 升温速率

室温至 900°C , 升温速率为 $(15\sim 20)^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

900°C 至 1500°C , 升温速率为 $(4\sim 6)^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

5.2 控温误差和稳定度

控温误差应不超过 $\pm 5^{\circ}\text{C}$, 其稳定度应不超过 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。

5.3 特征温度示值误差和重复性

特征温度示值的最大允许误差和重复性要求见表 1。

表 1 特征温度示值的最大允许误差和重复性要求

特征温度	最大允许误差/ $^{\circ}\text{C}$	重复性/ $^{\circ}\text{C}$
变形温度 (DT)	± 60	30
软化温度 (ST)	± 60	30
半球温度 (HT)	± 60	30
流动温度 (FT)	± 60	30

注: 以上指标不适用于合格性判别, 仅供参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：(15~35) °C。

6.1.2 环境湿度：不大于 80%RH。

6.1.3 电源电压：交流电压(220±22) V，电源频率为(50±0.5) Hz，无影响仪器正常工作的机械振动和电磁干扰。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 煤灰熔融性标准物质：国家有证标准物质，熔融特征温度的扩展不确定度应不大于 20°C（弱还原性气氛）；

6.2.2 热工仪表校验仪，0.05 级；

6.2.3 贵金属热电偶，2 级；

6.2.4 电子秒表，最小分度值 0.01s。

7 校准项目和校准方法

7.1 校准前检查

采用目视的方法，按如下要求进行校准前检查：

测定仪应有下列标志：仪器名称、型号、制造日期和仪器编号、制造厂名等。外观不应有影响仪器正常工作的机械损伤。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。

7.2 升温速率

将炉温测定装置（热工仪表校验仪和贵金属热电偶）的测量端放入到炉膛中，使其与被校仪器控温热电偶的测量端处在同一截面，从室温开始升温至 1500°C，每隔 10min 记录一次炉温测定装置的电势值，并转换为温度值。（当炉温达到 900°C 时，记录一次电势值及相应的时间间隔，之后再按照 10min 的间隔继续记录。）

按照公式（1）计算升温速率。

$$\delta_i = \frac{\Delta T_i}{10} \quad (1)$$

式中： δ_i ——升温速率，°C/min；

ΔT_i ——相应时间间隔的温度变化，℃。

分别计算室温至 900℃、900℃至 1500℃各升温速率的平均值，作为各温度段的升温速率。

7.3 控温误差和稳定度

将炉温测定装置（热工仪表校验仪和贵金属热电偶）的测量端放入到炉膛中，使其与被校仪器控温热电偶的测量端处在同一截面，依次将被校仪器的炉温设定为 1100℃、1300℃、1500℃，当炉温达到设定值并稳定后，在 30min 内，每隔 3min 分别记录一次炉温测定装置的电势值（查表换算至温度值）和被校仪器的显示温度，连续记录 10 次，按公式（2）计算控温误差，按公式（3）、公式（4）计算稳定度。

$$\Delta t = \bar{t} - \bar{t} \quad (2)$$

式中： Δt ——控温误差，℃；

\bar{t} ——被校仪器显示温度的算数平均值，℃；

\bar{t} ——炉温测定装置温度读数的算数平均值，℃。

$$\delta_+ = t_{max} - \bar{t} \quad (3)$$

$$\delta_- = t_{min} - \bar{t} \quad (4)$$

式中： δ_+ 、 δ_- ——稳定度，℃；

t_{max} ——炉温测定装置温度读数的最大值，℃；

t_{min} ——炉温测定装置温度读数的最小值，℃。

7.4 特征温度示值误差和重复性

取适量煤灰熔融性标准物质，按照仪器要求，制成一定尺寸的灰锥，在弱还原性气氛下重复测量 2 次，记录每次测量的四个特征温度，计算两次测量的平均值并取整，作为该样品的特征温度值，按照公式（5）计算各个特征温度的示值误差，按照公式（6）计算各个特征温度的重复性。

$$\Delta T = T_d - T_s \quad (5)$$

式中： ΔT ——特征温度示值误差，℃；

T_d ——特征温度两次测量的平均值，℃；

T_s ——特征温度标准物质认定值，℃。

$$s = \frac{|T_{d1} - T_{d2}|}{C} \quad (6)$$

式中： s ——特征温度重复性， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_{d1} ——特征温度第一次测量值， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_{d2} ——特征温度第二次测量值， $^{\circ}\text{C}$ ；

C ——极差系数， $C = 1.13$ 。

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映，校准证书至少包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校对象的描述和明确标识；
- g) 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- k) 校准环境的描述；
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范的偏离的说明；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- p) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

9 复校时间间隔

复校时间间隔由使用者根据仪器使用情况、仪器本身性能等因素决定，推荐复校时间间隔不超过 1 年。仪器如经修理或发现测量结果有疑问时，应及时进行校准。

附录 A

校准原始记录格式

证书编号: _____

委托单位: _____

仪器名称: _____ 仪器型号: _____

生产厂家: _____ 仪器编号: _____

校准日期: _____ 校准地点: _____

校准环境: 温度 _____ °C 湿度 _____ %RH

计量标准信息:

标准器名称型号: _____ 标准器测量范围: _____

标准器证书编号: _____ 标准器证书有效期: _____

标准器不确定度/准确度等级/最大允许误差: _____

1. 校准前检查:

2. 升温速率:

时间 (min)								
温度 (°C)								
升温速率 (°C/min)	/							
时间 (min)								
温度 (°C)								
升温速率 (°C/min)								
温度 (°C)								
升温速率 (°C/min)								
升温速率 (室温至 900°C) (°C/min)				升温速率 (900°C至 1500°C) (°C/min)				

3. 控温误差和稳定度：(°C)

设定炉温	1100		1300		1500	
次数	显示温度	实测温度	显示温度	实测温度	显示温度	实测温度
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
平均值						
控温误差						
稳定度	δ_+	δ_-	δ_+	δ_-	δ_+	δ_-

4. 特征温度示值误差和重复性：(°C)

特征温度标准值	实测值				
	灰锥 1	灰锥 2	平均值	示值误差	重复性
变形温度 (DT)					
软化温度 (ST)					
半球温度 (HT)					
流动温度 (FT)					

校准：_____ 核验：_____

附录 B

校准证书(内页)格式

证书编号: _____

1. 校准前检查:

2. 升温速率: (°C/min)

室温至 900°C:

900°C至 1500°C:

3. 控温误差和稳定度: (°C)

1100°C: 控温误差:

稳定度 δ_{+} :

δ_{-} :

1300°C: 控温误差:

稳定度 δ_{+} :

δ_{-} :

1500°C: 控温误差:

稳定度 δ_{+} :

δ_{-} :

4. 特征温度示值误差和重复性: (°C)

变形温度 DT: 示值误差:

重复性:

软化温度 ST: 示值误差:

重复性:

半球温度 HT: 示值误差:

重复性:

流动温度 FT: 示值误差:

重复性:

5. 校准结果的测量不确定度:

1100°C:

1300°C:

1500°C:

变形温度 DT:

软化温度 ST:

半球温度 HT:

流动温度 FT:

附录 C

校准结果的测量不确定度评定示例

灰熔融性测定仪测量过程中涉及的参数是控温误差和特征温度示值误差,这两个参数分别使用标准热电偶和煤灰熔融性标准物质进行测量,且测量结果受温度、湿度、气压等环境因素的影响可以忽略。因此,主要分析测量过程中对测量结果影响较大的不确定度分量来源,对其进行测量不确定度评定。

C.1 控温误差测量结果的不确定度评定

C.1.1 测量方法

将炉温测定装置(热工仪表校验仪和贵金属热电偶)的测量端放入到炉膛中,使其与被校仪器控温热电偶的测量端处在同一截面,依次将被校仪器的炉温设定为 1100℃、1300℃、1500℃,当炉温达到设定值并稳定后,在 30min 内,每隔 3min 分别记录一次炉温测定装置的电势值和被校仪器的显示温度,连续记录 10 次。

C.1.2 测量模型

控温误差可由公式 (C.1) 计算得出:

$$\Delta t = \bar{t} - \bar{\tau} \quad (\text{C.1})$$

式中: Δt ——控温误差, °C;

\bar{t} ——被校仪器显示温度的算数平均值, °C;

$\bar{\tau}$ ——炉温测定装置温度读数的算数平均值, °C。

C.1.3 不确定度来源

根据上述测量模型以及测量方法,其不确定度来源主要包括以下 2 个方面:

- 1) 测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{t})$;
- 2) 标准器具引入的标准不确定度 $u_2(\bar{\tau})$ 。

C.1.4 测量不确定度评定

C.1.4.1 灵敏系数

按公式 (C.2)、公式 (C.3) 计算灵敏系数:

$$c_1(\bar{t}) = 1 \quad (\text{C.2})$$

$$c_2(\bar{t}) = -1 \quad (\text{C. 3})$$

C.1.4.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{t})$

使用炉温测定装置对炉温进行测量，连续测量 20 次，对重复测量结果进行分析，测量结果见表 C.1。

表 C.1 炉温重复测量结果 (°C)

设定炉温	1100		1300		1500	
	显示温度	实测温度	显示温度	实测温度	显示温度	实测温度
1	1100	1096.7	1300	1295.7	1500	1493.5
2	1100	1095.4	1300	1294.3	1500	1492.1
3	1100	1096.0	1300	1294.7	1500	1492.5
4	1100	1096.2	1300	1294.9	1500	1493.3
5	1100	1097.0	1300	1295.3	1500	1493.8
6	1100	1095.9	1300	1294.7	1500	1492.1
7	1100	1095.8	1300	1295.3	1500	1493.9
8	1100	1096.1	1300	1295.0	1500	1492.8
9	1100	1096.3	1300	1295.2	1500	1493.1
10	1100	1095.8	1300	1294.5	1500	1492.5
11	1100	1096.9	1300	1295.7	1500	1493.5
12	1100	1095.3	1300	1294.0	1500	1491.9
13	1100	1096.0	1300	1294.7	1500	1492.5
14	1100	1097.1	1300	1295.1	1500	1493.1
15	1100	1097.0	1300	1295.5	1500	1493.3
16	1100	1095.8	1300	1294.5	1500	1492.0
17	1100	1096.0	1300	1295.4	1500	1493.1
18	1100	1096.3	1300	1295.0	1500	1492.8
19	1100	1096.4	1300	1295.1	1500	1493.1
20	1100	1095.9	1300	1294.7	1500	1492.6

实验标准偏差 s 按公式 (C.4) 计算：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}} \quad (\text{C. 4})$$

式中： n ——测量次数；

t_i ——第 i 次的测量值，°C；

\bar{t} ——测量的算数平均值，°C。

通过公式 (C.4) 计算出实验标准偏差如下：

$$s_{1100} = 0.52^{\circ}\text{C}$$

$$s_{1300} = 0.46^{\circ}\text{C}$$

$$s_{1500} = 0.59^{\circ}\text{C}$$

由于每个测量点实际测 10 次 ($n=10$), 因此测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{t})$ 为:

$$u_1(\bar{t})_{1100} = \frac{s_{1100}}{\sqrt{10}} = \frac{0.52^{\circ}\text{C}}{\sqrt{10}} = 0.16^{\circ}\text{C}$$

$$u_1(\bar{t})_{1300} = \frac{s_{1300}}{\sqrt{10}} = \frac{0.46^{\circ}\text{C}}{\sqrt{10}} = 0.15^{\circ}\text{C}$$

$$u_1(\bar{t})_{1500} = \frac{s_{1500}}{\sqrt{10}} = \frac{0.59^{\circ}\text{C}}{\sqrt{10}} = 0.19^{\circ}\text{C}$$

C. 1. 4. 3 标准器具引入的标准不确定度 $u_2(\bar{t})$

所选用的标准热电偶的最大允许误差为 $\pm 0.8^{\circ}\text{C}$, 按均匀分布计算, 则

$$u_2(\bar{t}) = \frac{0.8^{\circ}\text{C}}{\sqrt{3}} = 0.46^{\circ}\text{C}$$

C. 1. 4. 4 标准不确定度分量一览表

详见表 C. 2。

表 C. 2 控温误差测量结果不确定度一览表

控制温度 ($^{\circ}\text{C}$)	$c_1(\bar{t})$	$u_1(\bar{t})$ ($^{\circ}\text{C}$)	$c_2(\bar{t})$	$u_2(\bar{t})$ ($^{\circ}\text{C}$)	u_c ($^{\circ}\text{C}$)	U ($k=2$) ($^{\circ}\text{C}$)
1100	1	0.16	-1	0.46	0.49	1.0
1300	1	0.15	-1	0.46	0.48	1.0
1500	1	0.19	-1	0.46	0.50	1.0

C. 1. 4. 5 合成标准不确定度 u_c

由于标准不确定度分量 $u_1(\bar{t})$ 和 $u_2(\bar{t})$ 之间相互独立, 则

$$u_c = \sqrt{c_1(\bar{t})^2 u_1(\bar{t})^2 + c_2(\bar{t})^2 u_2(\bar{t})^2}$$

计算结果详见表 C. 2。

C. 1. 4. 6 扩展不确定度 U

取 $k=2$, 则

$$U = k \times u_c$$

计算结果详见表 C. 2。

C. 2 特征温度示值误差测量结果的不确定度评定

C.2.1 测量方法

取适量煤灰熔融性标准物质，按照仪器要求，制成一定尺寸的灰锥，在弱还原性气氛下重复测量 2 次，记录每次测量的四个特征温度，计算两次测量的平均值并取整，作为该样品的特征温度值。

C.2.2 测量模型

特征温度示值误差可由公式 (C.5) 计算得出：

$$\Delta T = T_d - T_s \quad (\text{C.5})$$

式中： ΔT ——特征温度示值误差， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_d ——特征温度两次测量的平均值， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_s ——特征温度标准值， $^{\circ}\text{C}$ 。

C.2.3 不确定度来源

根据上述测量模型以及测量方法，其不确定度来源主要包括以下 2 个方面：

- 1) 测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(T_d)$ ；
- 2) 标准物质引入的标准不确定度 $u_2(T_s)$ 。

C.2.4 测量不确定度评定

C.2.4.1 灵敏系数

按公式 (C.6)、公式 (C.7) 计算灵敏系数：

$$c_1(T_d) = 1 \quad (\text{C.6})$$

$$c_2(T_s) = -1 \quad (\text{C.7})$$

C.2.4.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(T_d)$

使用灰熔融性测定仪，对煤灰熔融性标准物质进行 2 次重复性测量，记录每次测量的四个特征温度，测量结果见表 C.3。

表 C.3 特征温度重复测量结果 ($^{\circ}\text{C}$)

	变形温度 DT	软化温度 ST	半球温度 HT	流动温度 FT
1	1165	1239	1282	1365
2	1160	1245	1288	1372

实验标准偏差 s 按公式 (C.8) 计算：

$$s = \frac{|T_{d1} - T_{d2}|}{C} \quad (\text{C.8})$$

式中： s ——特征温度重复性， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_{d1} ——特征温度第一次测量值， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_{d2} ——特征温度第二次测量值， $^{\circ}\text{C}$ ；

C ——极差系数， $C = 1.13$ 。

通过公式 (C.8) 计算出实验标准偏差如下：

$$s_{DT} = 4.4^{\circ}\text{C}$$

$$s_{ST} = 5.3^{\circ}\text{C}$$

$$s_{HT} = 5.3^{\circ}\text{C}$$

$$s_{FT} = 6.2^{\circ}\text{C}$$

由于每个样品实际测量 2 次 ($n=2$)，因此测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(T_d)$ 为：

$$u_1(T_d)_{DT} = \frac{s_{DT}}{\sqrt{2}} = \frac{4.4^{\circ}\text{C}}{\sqrt{2}} = 3.1^{\circ}\text{C}$$

$$u_1(T_d)_{ST} = \frac{s_{ST}}{\sqrt{2}} = \frac{5.3^{\circ}\text{C}}{\sqrt{2}} = 3.7^{\circ}\text{C}$$

$$u_1(T_d)_{HT} = \frac{s_{HT}}{\sqrt{2}} = \frac{5.3^{\circ}\text{C}}{\sqrt{2}} = 3.7^{\circ}\text{C}$$

$$u_1(T_d)_{FT} = \frac{s_{FT}}{\sqrt{2}} = \frac{6.2^{\circ}\text{C}}{\sqrt{2}} = 4.4^{\circ}\text{C}$$

C.2.4.3 标准物质引入的标准不确定度 $u_2(T_s)$

选用的煤灰熔融性标准物质编号为 GBW11124g，其技术指标见表 C.4：

表 C.4 标准物质技术指标 (弱还原性气氛)

特征温度	标准值 ($^{\circ}\text{C}$)	不确定度
变形温度 DT	1161	$U=17^{\circ}\text{C}$, $k=2$
软化温度 ST	1235	$U=18^{\circ}\text{C}$, $k=2$
半球温度 HT	1278	$U=14^{\circ}\text{C}$, $k=2$
流动温度 FT	1357	$U=16^{\circ}\text{C}$, $k=2$

则标准物质引入的标准不确定度 $u_2(T_s)$ 为：

$$u_2(T_s)_{DT} = \frac{17^{\circ}\text{C}}{2} = 8.5^{\circ}\text{C}$$

$$u_2(T_s)_{ST} = \frac{18^\circ\text{C}}{2} = 9.0^\circ\text{C}$$

$$u_2(T_s)_{HT} = \frac{14^\circ\text{C}}{2} = 7.0^\circ\text{C}$$

$$u_2(T_s)_{FT} = \frac{16^\circ\text{C}}{2} = 8.0^\circ\text{C}$$

C.2.4.4 标准不确定度分量一览表

详见表 C.5。

表 C.5 特征温度示值误差测量结果不确定度一览表

特征温度 (°C)	$c_1(T_d)$	$u_1(T_d)$ (°C)	$c_2(T_s)$	$u_2(T_s)$ (°C)	u_c (°C)	$U(k=2)$ (°C)
变形温度 DT	1	3.1	-1	8.5	9.0	18
软化温度 ST	1	3.7	-1	9.0	9.7	20
半球温度 HT	1	3.7	-1	7.0	7.9	16
流动温度 FT	1	4.4	-1	8.0	9.1	19

C.2.4.5 合成标准不确定度 u_c

由于标准不确定度分量 $u_1(T_d)$ 和 $u_2(T_s)$ 之间相互独立，则

$$u_c = \sqrt{c_1(T_d)^2 u_1(T_d)^2 + c_2(T_s)^2 u_2(T_s)^2}$$

计算结果详见表 C.5。

C.2.4.6 扩展不确定度 U

取 $k=2$ ，则

$$U = k \times u_c$$

计算结果详见表 C.5。

