

称样量对红外-热导联合法测量结果的影响

李 婷^{1,2}

(1. 国家煤炭质量监督检验中心, 北京 100013;

2. 煤炭科学研究总院 煤炭分析实验室, 北京 100013)

摘要: 为了将红外-热导联合法更有效地应用于煤质检测, 通过试验及对数据精密度和准确度的统计分析, 深入研究了煤样称样量对红外-热导联合法测量结果的影响。结果表明, C, H 测量值随称样量的增加而降低, N 测量值基本不随称样量变化, 当称样量为 70~90 mg 时, C, H, N 元素测量结果的准确度和精密密度均符合要求。

关键词: 红外-热导联合法; C, H, N; 称样量; 标定; 漂移校正

中图分类号: TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)05-0085-05

煤中 C, H, N 测定的经典方法早已在全球范围内实现了标准化, 被许多煤炭实验室采用。其测定结果准确可靠、精密密度好, 但操作步骤复杂, 测定速度慢^[1-2]。新兴技术红外-热导联合法则可以同时测定 3 个元素, 且测定速度快, 操作简便^[3-4], 近年来在中国实验室的应用也逐年增加^[5-10]。但因至今还未建立起一个稳定的、准确可靠的标准试验方法, 影响了该项先进技术在我国的推广应用。

笔者针对红外-热导联合法应用于煤中 C, H, N 含量测定时出现的称样量不确定的问题, 通过对大量试验数据的统计分析, 探寻其对测定结果有何影响, 如何影响, 如何控制, 从而能获得稳定、准确、可靠的测量结果。并以此作为技术依据, 为今后制订、修订红外-热导联合法相关国家标准奠定基础。

1 试验部分

1.1 仪器与工作参数

5E-CHN2000 元素分析仪; 主燃烧炉 950 ℃; 次燃烧炉 900 ℃; O₂ 流量 2.0 L/min。试验选择 EDTA 对 C, H 进行标定和漂移校正, 选用煤标准样品 GBW11107L 对 N 进行标定和漂移校正^[11]。

1.2 样品处理

试验用煤样依照 GB 475—2008 制备成粒度小于 0.2 mm 的空气干燥煤样。

1.3 试验方法

称取一系列煤样, 质量为 30~130 mg, 并对能满足测量要求的称量范围进行准确度和精密密度讨论, 确定最适宜的称样量。

测量结果数据均为经过水分校正的干燥基结果。标准煤样以标准物质证书给出的标值及其不确定度范围作为参考值, 实验室内部煤样以经典的三节炉法和开氏法或蒸汽定氮法测得的数据及国标给出的重复性限作为参考值。

2 试验数据统计分析与讨论

首先确定全部称样量范围为 30~130 mg, 小于 30 mg 的称样量缺乏代表性, 大于 130 mg 时, 部分煤样由于密度较小, 试验时煤样由专用锡纸杯包裹, 样品体积较大, 难以包裹成型或无法正常落入燃烧系统。

其次从各煤种中选取有代表性的样品各一个, 烟煤为 GBW11101n, 无烟煤为 GBW11103g, 褐煤为

收稿日期: 2011-06-07 责任编辑: 孙淑君

基金项目: 煤炭科学研究总院检验检测基金资助项目(2009JC03)

作者简介: 李 婷(1981—), 女, 吉林省吉林市人, 助理工程师, 硕士, 研究方向为煤质分析技术。

实验室内样品,在全部称样量范围内,每间隔 10 mg 进行试验,针对以上数据作图分析,找出测定结果在参考数据不确定度范围内,趋势比较平缓稳定的称样量范围。再对合适范围内的称样量条件进行准确度和精密度比较,探寻适当的称样量范围。代表煤样称样量试验结果见表 1。

表 1 代表煤样称样量与 C,H,N 含量关系 %

烟煤				无烟煤				褐煤			
称样量/g	H _d	C _d	N _d	称样量/g	H _d	C _d	N _d	称样量/g	H _d	C _d	N _d
0.0302	3.77	53.93	1.00	0.0305	1.37	72.73	0.36	0.0298	3.87	56.34	0.80
0.0403	3.55	53.11	0.96	0.0397	1.03	71.70	0.29	0.0404	3.62	55.42	0.61
0.0500	3.48	52.88	0.98	0.0503	0.90	71.21	0.29	0.0495	3.58	55.05	0.66
0.0600	3.45	52.74	1.01	0.0600	0.84	70.80	0.32	0.0604	3.51	54.51	0.68
0.0704	3.40	52.32	1.02	0.0699	0.82	70.76	0.30	0.0705	3.43	54.38	0.60
0.0797	3.40	52.42	0.96	0.0794	0.79	70.66	0.27	0.0804	3.41	54.03	0.64
0.0905	3.37	52.33	1.01	0.0906	0.79	70.55	0.29	0.0896	3.38	53.75	0.68
0.0998	3.39	52.51	0.96	0.1006	0.79	70.30	0.32	0.1002	3.34	53.74	0.64
0.1104	3.36	52.25	0.99	0.1104	0.76	70.13	0.32	0.1095	3.30	53.61	0.66
0.1203	3.36	52.34	0.95	0.1199	0.76	69.98	0.28	0.1200	3.30	53.72	0.64
0.1298	3.37	52.31	1.01	0.1296	0.77	69.53	0.31	0.1294	3.28	53.37	0.65
参考值 3.36~3.54 52.25~52.97 0.96~1.04				0.62~0.90 70.53~71.37 0.26~0.34				3.14~3.43 53.52~54.52 0.56~0.72			

表 1 中有底纹的数据均符合参考数据不确定度范围。其中,称样量为 70~90 mg 时,各煤种的元素测定结果全部合格。

根据以上数据分别作出 C,H,N 测量结果随称样量变化曲线,如图 1 所示。

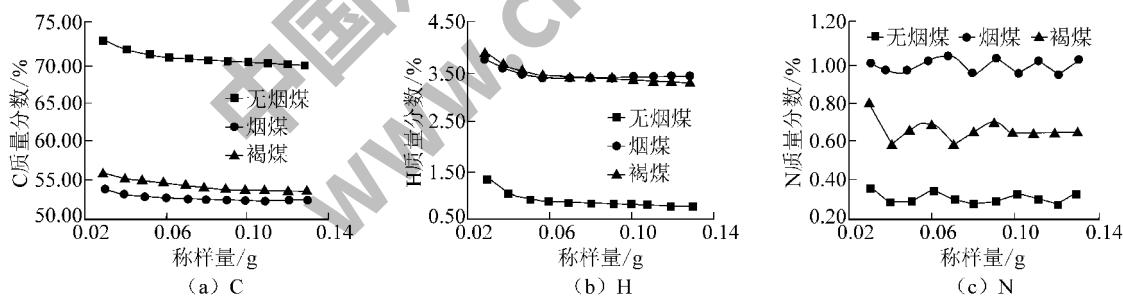


图 1 称样量与 C,H,N 含量测定的关系

从图 1 可看出,各曲线均在称样量为 70~90 mg 有较为平缓的趋势,C 和 H 的测定结果均随称样量的增加而降低,且称样量越高,影响越显著。N 测定结果则在全称样量范围内波动,称样量对其影响不显著。

分析其原因,C,H 由红外法测定,此现象为红外光谱法原理导致,N 由热导法测定,对称样量变化不敏感。

根据上述结果,大致确定适当的称样量范围为 70~90 mg。再对 70,80,90 mg 3 个称样量进行对比试验,统计分析其准确度和精密度。

共选取 12 个煤样,其中褐煤 3 个,为实验室内部煤样,实验室编号分别为 101975,101977,102486; 烟煤 5 个,为煤标准样品,样品编号分别为 GBW11101n, GBW11102j, GBW11107k, GBW11110f, GBW11111d; 无烟煤 4 个,为煤标准样品,样品编号分别为 GBW11103f,GBW11103g,GBW11105d,GBW111126a。每个样品在不同称样量下进行重复测定。以上煤样以标准物质证书给出的标值或三节炉法测定结果作为参考值,测定结果与参考值相比较得出结论。不同称样量下 C,H 和 N 重复测定结果见表 2~表 4。

表2 不同称样量下C重复测定结果

%

样品	参考值	70 mg		80 mg		90 mg	
		测值 1	测值 2	测值 1	测值 2	测值 1	测值 2
101975	54.02	54.27	53.83	54.38	54.27	53.83	53.75
101977	42.55	42.76	42.46	42.88	42.76	42.46	42.63
102486	64.35	64.33	64.33	64.71	64.33	64.33	64.08
GBW11101n	52.61	52.80	52.71	52.72	52.80	52.71	52.73
GBW11102j	59.95	60.21	60.30	60.34	60.21	60.30	60.28
GBW11107k	68.35	68.64	68.22	68.39	68.64	68.22	68.09
GBW11110f	61.55	61.59	61.42	61.15	61.59	61.42	61.21
GBW11111d	70.45	70.37	70.86	70.33	70.37	70.86	70.11
GBW11103f	78.10	78.42	78.19	78.49	78.42	78.19	77.72
GBW11103g	70.95	70.92	70.85	70.96	70.92	70.85	70.76
GBW11105d	80.21	79.96	80.09	79.92	79.96	80.09	79.89
GBW111126a	80.04	80.20	79.88	80.43	80.20	79.88	79.70

表3 不同称样量下H重复测定结果

%

样品	参考值	70 mg		80 mg		90 mg	
		测值 1	测值 2	测值 1	测值 2	测值 1	测值 2
101975	3.24	3.23	3.29	3.23	3.26	3.18	3.29
101977	2.77	2.68	2.74	2.76	2.78	2.64	2.75
102486	3.46	3.54	3.52	3.41	3.52	3.45	3.46
GBW11101n	3.45	3.40	3.48	3.43	3.44	3.37	3.38
GBW11102j	3.63	3.76	3.75	3.63	3.63	3.65	3.64
GBW11107k	4.17	4.20	4.20	4.23	4.21	4.17	4.23
GBW11110f	3.35	3.46	3.41	3.42	3.40	3.36	3.35
GBW11111d	3.40	3.38	3.40	3.45	3.43	3.41	3.38
GBW11103f	0.93	0.96	0.89	1.00	0.96	0.85	0.84
GBW11103g	0.76	0.82	0.87	0.83	0.80	0.79	0.80
GBW11105d	3.24	3.28	3.28	3.16	3.20	3.15	3.19
GBW111126a	0.97	1.10	1.04	1.08	1.01	0.89	0.84

表4 不同称样量下N重复测定结果

%

样品	参考值	70 mg		80 mg		90 mg	
		测值 1	测值 2	测值 1	测值 2	测值 1	测值 2
101975	0.58	0.60	0.59	0.62	0.69	0.68	0.62
101977	0.64	0.59	0.58	0.66	0.69	0.72	0.66
102486	0.74	0.76	0.81	0.75	0.74	0.75	0.74
GBW11101n	1.00	1.02	1.02	1.00	1.03	1.01	1.05
GBW11102j	1.06	1.08	1.06	1.09	1.09	1.05	1.03
GBW11107k	1.23	1.26	1.23	1.30	1.26	1.19	1.20
GBW11110f	1.06	1.04	1.02	1.09	1.05	1.05	1.08
GBW11111d	1.15	1.18	1.11	1.19	1.15	1.11	1.10
GBW11103f	0.23	0.24	0.24	0.25	0.25	0.26	0.23
GBW11103g	0.30	0.30	0.32	0.34	0.31	0.29	0.26
GBW11105d	1.06	1.05	1.03	1.12	1.11	1.09	1.06
GBW111126a	0.24	0.23	0.30	0.24	0.26	0.25	0.27

数据统计分析方式如下^[2]：

$$\text{算术平均偏差 } \delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|$$

$$\text{误差的平均值 } \bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i$$

$$\text{误差的标准差 } S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1}}$$

误差的 95% 置信区间 $\bar{d} \pm t_{0.05, n-1} \cdot S_d$

式中 d_i ——测定值与标准值之差(误差);

n ——对比试验的次数;

$\bar{d}$ ——误差的平均值;

$$S_d \text{——误差的标准差, } S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1}};$$

$t_{0.05, n-1}$ ——由 t 值表中查得的 95% 概率下的置信因子。

其中,算术平均偏差代表了各方法测定值离参考值的平均距离,算术平均偏差越小代表该条件下测定结果越准确;误差的 95% 置信区间表示了 95% 的测定误差都落在这一范围内,置信区间越窄表明测定准确度越高,若遇到相差不大的情况,则比较大的一端,大的一端越小表明测定准确度越高。最大误差一般作为参考指标。以上对比结果较好者为测定准确度高的试验条件。称样量试验准确度和精密度统计分析见表 5 和表 6。

表 5 称样量试验准确度统计分析

%

项目	称样量/mg	算术平均偏差 δ	误差的平均值 $\bar{d}$	误差的标准差 S_d	误差的 95% 置信区间	最大误差
C_d	70	0.21	0.12	0.21	-0.34 ~ 0.59	0.36
	80	0.14	0.01	0.19	-0.41 ~ 0.43	0.36
	90	0.25	-0.22	0.19	-0.64 ~ 0.20	-0.46
H_d	70	0.05	0.04	0.05	-0.08 ~ 0.16	0.12
	80	0.03	0.02	0.04	-0.07 ~ 0.11	0.08
	90	0.04	-0.03	0.05	-0.14 ~ 0.08	-0.10
N_d	70	0.02	0	0.03	-0.06 ~ 0.06	-0.06
	80	0.03	0.03	0.02	-0.02 ~ 0.08	0.08
	90	0.03	0.01	0.03	-0.07 ~ 0.08	0.07

表 6 称样量试验精密度统计分析

项目	70 mg 方差	80 mg 方差	90 mg 方差	F_{70-90}	F_{70-80}	F_{80-90}
C	0.0211	0.0220	0.0298	1.4127	1.0407	1.3574
H	0.0012	0.0009	0.0014	1.2557	1.2261	1.5397
N	0.0006	0.0005	0.0006	1.0756	1.1401	1.0600

$F_{0.05, 11, 11} = 2.8179$

从以上统计数据得出,在 70, 80, 90 mg 称样量条件下, C, H, N 3 个元素测定结果的准确度评估指标均相差不大, 只有 90 mg 称样量时, C 测定结果的误差 95% 置信区间的下限略大, 超过重复性限范围; F 检验的结果均小于 $F_{0.05, 11, 11} = 2.8179$, 3 种条件下的精密度没有显著性差异。但是 C, H 的准确度分析结果显示, 称样量逐渐减小时, 测定结果有偏高趋势, 称样量逐渐增大时, 测定结果有偏低趋势, 但均在参考值不确定度允许范围内。由于与 C, H 的测定原理不同, N 的统计分析结果与图 1(c) 呈相同趋势, 不同称样量对测量结果无明显影响, 准确度评估指标也基本接近。

3 结 论

红外-热导联合法是近年逐渐发展起来的一种

新的检测方法, 为将其引入煤质分析, 笔者深入研究了称样量对该方法测量精密度和准确度的影响。

通过数据统计和作图确定准确度和精密度都能符合要求的称样量范围为 70 ~ 90 mg。另外需要注意的是, C, H 的测定结果随着称样量的增加而减小, N 无明显趋势, 因此为得到精密度好的测定结果, 应使重复测定的称样量尽量接近, 为使测定结果更接近真值, 应使称样量接近 80 mg。

参考文献:

- [1] GB/T 476—2008, 煤中碳和氢的测定方法 [J].
- [2] GB/T 19227—2008, 煤中氮的测定方法 [J].
- [3] ISO/TS 12902: 2001, Solid Mineral Fuels—Determination of Total Carbon, Hydrogen and Nitrogen—Instrumental Methods [J].

- [4] ASTM D 5373-02, Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke [5].
- [5] 曲刚莲, 马果花, 刘国宏, 等. 元素分析在鉴定尼泊金酯类化合物中的应用 [J]. 分析实验室, 2008, 27(S1): 406-407.
- [6] 崔杰华, 祁彪, 王颜红. 植物样品中稳定碳同位素的 EA-IRMS 系统分析方法 [J]. 质谱学报, 2008, 29(1): 24-29.
- [7] 李志鹏, 潘根兴, 李恋卿, 等. 水稻土和湿地土壤有机碳测定的 CNS 元素分析仪法与湿消化容量法之比较 [J]. 土壤, 2008, 40(4): 580-585.
- [8] 王爱军, 陈坚, 李东义, 等. 泉州湾海岸湿地沉积物 C、N 的空间变化 [J]. 环境科学, 2007, 28(10): 2361-2368.
- [9] 杨培秀, 林木松. CHN-2000 元素分析仪在实验中出现的問題与对策 [J]. 煤质技术, 2001(5): 31-32.
- [10] 胡雄, 李洋冰, 来建宾, 等. 用 Vario micro cube 元素分析仪测定干酪根样品中的氧元素 [J]. 化工时刊, 2010, 24(4): 42-45.
- [11] 5E CHN2000 元素分析仪说明书 [Z].
- [12] 李英华. 煤质分析应用技术指南 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1999: 329-348.

Influence of sample weight on measurement results by infrared-thermoconductive method

LI Ting^{1,2}

(1. China National Center for Quality Supervision and Test of Coal, Beijing 100013, China;
2. Coal Analysis Laboratory, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to get more accurate results of coal quality which is tested by infrared-thermoconductive method, statistically analyze the precision and accuracy of the results, find that sample weight greatly influences the measurement results. The results show that the measured values of C and H decline with the increasing of sample weight, while the measured values of N has no obvious trend. While the sample weight are 70~90 mg, the precision and accuracy of C, H, N measured values all meet the demand.

Key words: infrared-thermoconductive method; C, H, N; sample weight; demarcate; drift correction

(上接第 58 页)

Research on copper-based catalyst of methanol synthesis

ZHANG Shun-li, JIA Yi-man, WANG Peng, QI Tao, TAN Xiao-ting,
GUO Zhan-ying, WANG Xian-gui, DONG Ling, SHU Xin-qian

(Collge of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and
Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The copper-based catalysts which are widely used for methanol synthesis were studied. Introduce the preparation method of those catalysts, precipitation method. Emphasize points for attention during preparation preventing catalysts deactivation. Investigate three kind of active center models of copper-based catalysts, which are Cu^0 , Cu^+ , $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+$ models. Introduce in detail methanol synthesis reaction mechanism, which are CO mechanism, CO_2 mechanism, CO mixing CO_2 mechanism. At last, provide improvement suggestions for catalysts preparation.

Key words: synthesis gas; copper-based catalyst; methanol