**兵工民品行业计量技术规范项目建议书**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 建议项目名称 | | 微库仑法氯含量测定仪校准规范 | | | | | | | | |
| 制定或修订 | | ■制定 □修订 | | | | 被修订计量技术规范号 | | |  | |
| 计量技术规范性质 | | □检定规程  ■校准规范 | | | | 计量技术规范类别 | | | □重点  ■基础 | |
| 主要起草单位 | | 黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司 | | | | | | | | |
| 联系人 | | 王文英 | | | 联系电话 | | | 0451-82935156 | | |
| 任务年限 | | 2021.01-2021.12 | | | 申请经费 | | | 2万元 | | |
| 参加单位 | | / | | | | | | | | |
| 目的、意义和必要性 | | 微库仑法氯含量测定仪主要用于测定柴油、汽油、煤油、润滑油、燃料油、石蜡油及原油等物质中总氯的含量。  油田在开发过程中使用各种助剂，使原油中氯含量增加，氯含量增多会造成炼油装置腐蚀加重及催化剂中毒。因此氯含量的测定对石油化工生产有着很重要的意义。原油中含氯化合物结构复杂、极性范围宽，对石油化工产品加工及柴油、汽油的使用性能有很大的影响。研究表明，原油中的氯元素会在装置中与其他物质组成原电池，腐蚀装置管路或器壁，造成生产成本增加，并对生产安全埋下隐患；在催化重整工艺过程中，若油中的氯含量偏高，能使催化剂中毒，活性下降，导致轻质油品的产率降低，造成经济损失，同时也影响油品的安定性和使用性能等；另一方面，油品中的氯化物在油品使用过程中会变成氯氧化物，造成环境污染，危害人类健康，石油产品氯含量是石油产品的一项重要控制指标，随着人们环保意识的增强，提高燃油质量，减少大气污染已成为不可逆转的发展趋势。另外对于抗燃油等人工合成油中的氯含量也要严格控制。合成油是通过化学合成或精炼加工的方法获得的，其工艺复杂，炼制成本高昂，拥有矿物油不可比拟的优势，但在合成过程中加入的添加剂，会增加其氯的含量，在使用过程中会有一些不良反应。如磷酸酯抗燃油中氯含量过高，会对伺服阀等油系统部件产生腐蚀，并可能损坏某些密封材料，从而影响仪器的使用寿命，增加生产成本。因此需要控制合成油中的氯含量  因此准确测量燃料油、汽油、原油等物质中的氯含量关乎到生产工艺的调整，油品的产出率，与节约能源相联系；严格监控油品中的氯含量也是环保监测的一部分，若油品中的氯含量偏高，污染空气，长期下去，对人类的影响是巨大的。  目前氯含量的测量方法主要有氧弹燃烧法、X射线荧光光谱法、微库仑法、联苯基钠还原法和分光光度法等。它们根据各自的特点应用于不同的领域。前三种方法只适用于氯含量较高的油品的测量，联苯基钠法操作过程复杂，使用的试剂毒性较大，分析速度慢，所以现在已经较少采用这种方法了，分光光度法仅适用于水基中氯的测量。目前石油产品中的氯测定几乎被微库仑法氯含量测定仪所替代。微库仑法测氯可以进行气态、液态、固态油品及化工产品中总氯含量的测定，其测定的氯含量范围广，性能稳定，反应灵敏度高，准确度高，重复性好，且可以利用软件自动提高准确度，目前是应用最为广泛的一类仪器。该方法是样品经高温发生氧化还原反应，使样品中的有机氯转化为氯离子，由载气带入滴定池中与Ag+发生反应，生产沉淀AgCl，致使Ag+浓度降低，测量参考电极对指示出Ag+浓度降低的变化，并将此信号输送到微库仑放大器，微库仑放大器输出相应的电流给电解电极对，在电解阳极生成Ag+，使滴定池中Ag+浓度复原。测定补充Ag+所消耗的电量，依据法拉第定律，即可计算出样品中的氯含量。  目前采用分光光度法的余氯测定仪国家已经颁布了相应的校准规范，JJF1609-2017余氯测定仪校准规范。该校准规范无论从原理还是校准方法上都不适用于微库仑法氯含量测定仪的校准，余氯测定仪校准所用标准物质的基体为水，与微库仑法氯含量测定仪所用标准物质的基体不一致。所以目前微库仑法氯含量测定仪没有相应的检定规程或校准规范，导致其量值无法溯源，无法保证其量值的准确性。但我区域内有多台微库仑法氯含量测定仪需要校准，如兵器工业集团民用车辆674厂的试车车间，兵器工业集团624厂民用油品检测实验室，122厂的滑油检测实验室，120厂的试车台等都用到微库仑法氯含量测定仪测量油品的氯含量。本项目根据微库仑法氯含量测定仪的计量需求，调研适合微库仑法氯含量测定仪校准用的标准物质，为校准微库仑法氯含量测定仪提供计量标准；编写微库仑法氯含量测定仪的校准方法，实现对其的校准，保障微库仑法氯含量测定仪测量数据的准确可靠，为国防军工重点武器型号科研生产及民品中大量使用的微库仑法氯含量测定仪提供计量技术支持和保障。  经查新，国家及各行业没有关于微库仑法氯含量测定仪的检定规程或校准规范。 | | | | | | | | |
| 范围和主要  计量特性 | | 1适用范围  本规范适用新制造、使用中和修理后的微库仑法氯含量测定仪的校准。  2主要技术指标  2.1示值误差： *x*<10mg/L：±10%  10mg/L≤*x*<1000mg/L：±5%  2.2 测量重复性：*x*<10mg/L：≤10%  10mg/L≤*x*<1000 mg/L：≤5%  3 用到的主要计量标准器具  3.1 根据被校准仪器的测量对象，选择合适的油品中氯含量国家有证标准物质。  3.2氯含量标准物质扩展不确定度应符合下表要求。   |  |  |  | | --- | --- | --- | | 标准物质编号 | 标称值/(mg/L) | 扩展不确定度优于*U*/(mg/L)(*k*=2) | | GBW(E)062534 | 1 | 0.11 | | GBW(E)062535 | 3 | 0.15 | | GBW(E)062536 | 5 | 0.15 | | GBW(E)062537 | 10 | 0.25 | | GBW(E)062538 | 30 | 0.7 | | GBW(E)062539 | 50 | 1.0 | | GBW(E)062540 | 100 | 1.5 | | GBW(E)062541 | 300 | 5 | | GBW(E)062542 | 500 | 7 | | GBW(E)062543 | 1000 | 12 |   4校准点的选择  推荐校准点为仪器使用范围的上下限和中间值，也可以根据客户需求选择校准点。  5 测量方法  校准时，采用直接测量法。示值误差校准时，将样品注入被校准仪器中进行测量，重复测量3次，取3次测量平均值与标准值进行比较；测量重复性校准时，将样品注入被校准仪器中进行测量，重复测量6次，计算6次测量的相对标准偏差。  6计量项目  6.1通用技术要求  6.2示值误差  6.3测量重复性 | | | | | | | | |
| 水平 | | □国际先进 ■国内先进 | | | | | | | | |
| 国内外情况  简要说明 | | 1、在氯元素计量中，国家计量校准规范有JJF1609-2017余氯测定仪校准规范，适用于分析水中氯含量的仪器的校准，而微库仑法氯含量测定仪主要用于分析油基样品，不适用于微库仑法氯含量测定仪，所使用的标准物质的基体物质不同。因此目前国内没有微库仑法氯含量测定仪的检定校准方法；国外标准ASTM D 5808是关于原油和相关化学品中氯的标准检测方法，其中规定了方法的适用范围，所用到的仪器和试剂，测试方法，计算过程等，其侧重点不在于与仪器准确度相关的校准的方法和过程，而是在测试样品过程中怎样处理样品等，仅是一个仪器分析的过程，与仪器的计量校准无关。  2、经查新，目前没有关于微库仑法氯含量测定仪校准方法方面的知识产权及专利。 | | | | | | | | |
| 主要  起草  单位 | （签字、盖公章）  月 日 | | 技术委员会 | （签字、盖公章）  月 日 | | | 部委托支撑  单位 | | | （签字、盖公章）  月 日 |