

**新疆维吾尔自治区地方计量技术规范**

**JJF（新） －2023**

**锅炉燃烧火焰中碱金属**

**检测规范**

**Detection Specification for Alkali Metals in Boiler Flame**

**2023- - 发布 2023- - 实施**

**新 疆 维 吾 尔 自 治 区 市 场 监 督 管 理 局 发 布**

**锅炉燃烧火焰中碱金属**

**JJF（新）xx—xxxx**

**检测规范**

**Detection Specification for Alkali Metals**

**in Boiler Flame**

**归 口 单 位：**新疆维吾尔自治区市场监督管理局

**起 草 单 位：**新疆维吾尔自治区计量测试研究院

本规范委托新疆维吾尔自治区煤电产业计量技术委员会负责解释

**本规范主要起草人：**

郭 丽（新疆维吾尔自治区计量测试研究院）

娄 春（华中科技大学）

马晓春（新疆维吾尔自治区计量测试研究院）

**参加起草人：**

姚 斌 （华中科技大学）

王浩帆 （煤燃烧国家重点实验室）

蒲 旸 （煤燃烧国家重点实验室）

王建江 （新疆大学）

目 录

引言·····························································( II)

1 范围························································( 1 )

2 引用文献····················································( 1 )

3 术语························································( 1 )

4 概述························································( 1 )

5 计量特性····················································( 3 )

6 检测条件····················································( 3 )

6.1 环境条件····················································( 2 )

6.2 测量标准设备··················································( 2 )

7 检测项目和过程················································( 3 )

7.1 检测前准备····················································( 3 )

7.2 检测步骤······················································( 3 )

7.3 检测数据处理··············································( 3 )

8 检测结果的表达···············································( 5 )

附录A 火焰气相钠和钾的标定方法·······················( 6 )附录B 光谱基线提取与拟合方法·······························( 10 )

附录C 检测记录参考格式（参考）························( 11 )

附录D 检测示值不确定度评定示例······················· ( 12 )

附录E 测试报告格式（参考）··························( 15 )

**引 言**

本规范的编写以JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF 1071-2010《国家计量校 准规范编写规则》为基础和依据。

检测方法及计量特性等主要参考了GB/T 4470-1998 《火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析法术语(Analytical spectroscopic methods--Flame emission，atomic absorption and atomic fluorescence--Vocabulary)》、GB/T 27415-2013 《分析方法检出限和定量限的评估（Estimate of detection and quantitation limit for analytical method）》、GB/T 30725-2014 《固体生物质燃料灰分测定方法（Determination of ash composition in solid biofuels）》、MT/T 1074-2008 《煤中碱金属（钾、钠）含量分级（Classification for alkali metal (potassium,sodium) content in coal）》、NY/T 2909-2016 《生物质固体成型燃料质量分级（Classes and specification for densified biofuel）》、CJ/T 105-1999《 城市生活垃圾 全钾的测定 火焰光度法（Municipal domestic refuse--Determination of totalpotassium--Flame spectrophotometric method）》的内容，结合实际检校验工作现状制订。

本检测规范为首次发布。

**锅炉燃烧火焰中碱金属检测规范**

**1 范围**

本规范适用于利用发射光谱法在线定量测量锅炉燃烧火焰中气相钠和钾的浓度。锅炉燃烧过程中其它碱金属浓度的检测可参照此规范。

**2 引用文件**

本规范引用以下文件：

GB/T 4470-1998 火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析法术语

GB/T 27415-2013 分析方法检出限和定量限的评估

GB/T 30725-2014 固体生物质燃料灰分测定方法

MT/T 1074-2008 煤中碱金属（钾、钠）含量分级

NY/T 2909-2016 生物质固体成型燃料质量分级

CJ/T 105-1999 城市生活垃圾 全钾的测定 火焰光度法

凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有修改单）适用于本规范。

**3 术语**

3.1 高碱煤 High alkali coals

高碱煤为在干燥基基准下，钾及钠的含量大于0.5%的煤。

3.2 火焰发射光谱法 flame emission spectrometry (FES)

基于测量火焰中原子或分子所发射的特征电磁辐射强度，测定化学元素浓度的方法。

3.3 谱线 spectral line

经历一次电磁跃迁的原子所发射或吸收的电磁辐射，其频带非常狭窄。此辐射形成为一个峰，用峰值波长来表征谱线，并对应于发射或吸收的最大值。

3.4 特征线 characteristic line

用火焰原子发射、原子吸收或原子荧光光谱法测定气相中待测元素浓度时所用的谱线。

**4 概述**

生物质、高碱煤、城市固体废弃物等火电厂锅炉燃烧过程中产生的气相钠、钾是造成受热面严重沾污、积灰、结渣及腐蚀的关键因素。根据燃烧火焰自发辐射理论，钠、钾等碱金属在较高的燃烧温度下会产生原子发射谱线，其发射谱线的强度与火焰中气相钠、钾浓度及燃烧温度直接相关。通过对原子发射光谱处理，采用多波长法从连续光谱中计算火焰温度，再从钠特征谱线与钾特征谱线中计算得到气相钠、钾浓度。利用发射光谱法在线定量测量火电厂锅炉燃烧过程中的气相钠和钾浓度，可为燃烧设备设计优化、燃烧在线调整提供必需的定量信息，预防缓解上述问题。

发射光谱测量系统及被测对象，见图1：

测量系统主要由准直透镜、光纤、光谱仪、计算机组成

被测对象：通常指生物质、高碱煤、城市固体废弃物等火电厂锅炉燃烧过程中的火焰。



图1发射光谱测量系统及被测对象

**5 计量性能**

火焰发射光谱辐射强度：应在Li（670.766 nm、670.791 nm）或Na（588.995 nm、589.592 nm）或K（766.490 nm、769.896 nm）或Rb（780.027 nm、794.760 nm）处观测到发射光谱辐射强度的峰值应该明显与噪声区分。

**6 检测条件**

6.1 检测条件：佩戴安全防护面罩，与火焰检测口保持1米以上距离，避开与火焰检测口正面相对，保持身体在火焰检测口的侧方检测。

6.2 测量标准及其它设备

6.2.1光谱仪： 光谱仪的波长范围：（360-800） nm（或能够覆盖碱金属的特征波长）；最小采样时间：≤1.0s；光学分辨率：<0.8nm；波长准确度：±1.0nm；

6.2.2光纤： 衰减系数<0.8dB/km；每条光纤熔接接头不超过2个；

6.2.3碱金属浓度标定系统：由火焰光度计（经有资质第三方检定合格）、雾化器、碱金属标准溶液（*U*=2%，*k*=2）、燃烧器组成。

**7 检测项目和过程**

7.1　检测前准备

7.1.1通过附录A.2中的标定系统进行标定，建立钠和钾特征谱线的辐射强度与钠和钾气相浓度之间准确的定量关系，存储于计算机内。

7.1.2连接仪器线路，确定光纤探头位置，使其对准燃烧火焰并在实验过程中保持稳定。

7.1.3启动光谱仪与计算机，设置光谱仪的相关参数，如积分时间、测量时间等，对燃烧火焰进行检测测试，确保测试的光谱强度不过曝，确定合适的光谱仪相关参数，完成光谱仪调试。

7.2检测步骤

7.2.1控制光谱仪开始采集燃烧火焰自发射光谱数据，并保存在计算机中，利用计算机软件计算火焰温度、气相钠浓度与其它碱金属浓度的实时变化。

7.2.2试验获得的火焰发射光谱辐射强度随时间的变化数据被储存在计算机中，可绘制某一时间点的光谱强度随波长变化曲线。

7.3检测数据处理

7.3.1选取特征谱线

元素由最低激发态返回到基态所发射的谱线称为第一共振线。根据NIST Atomic Spectra Database数据，每种碱金属都有自己的原子特征谱线，其第一共振线中强度较强的特征谱线分别为：Li（670.766 nm、670.791 nm），Na（588.995 nm、589.592 nm），K（766.490 nm、769.896 nm），Rb（780.027 nm、794.760 nm），在燃烧领域中，主要关注Na（589.592 nm）与K（766.490 nm、769.896 nm）。实际测量时，由于光谱仪的分辨率不同，认为Na与K的发射特征谱线带宽分别为：585-597 nm和760-785 nm。

7.3.2火焰基线光谱的提取与拟合

对试验中实时获得光谱数据，去除钠与钾的发射特征谱线宽度内的光谱强度。对于剩下的光谱强度，使用n次多项式拟合，拟合结果如(1)式。具体过程如附录B中B.1，此结果可以视作火焰光谱基线。



式中：

——基线拟合多项式的系数；

——多项式次数；（波长个数）

i——波长，单位为纳米（nm）；

——基线辐射强度，是波长的函数，单位为瓦每立方米每球面度（W/m3/sr）。

7.3.3火焰温度计算

火焰温度使用多波长法计算，如式。



式中：

——测量的火焰温度，单位为开尔文（K）；

——为普朗克第二常数，数值为1.4388×10-16，单位为瓦每平方米（W/m2）；

——波长，取值为500 nm；

——波长的增加量，单位为纳米（nm），取值为550 nm。

7.3.4钠与钾的特征谱线辐射强度计算

根据实际测量的光谱仪不同，选择距离钠的第一共振线特征谱线（589.592 nm）最接近、强度最高的谱线为测量的钠特征谱线，记为；选择钾的第一共振线特征谱线（766.490 nm）最接近、强度最高的谱线为测量的钾特征谱线，记为。钠与钾的特征谱线辐射强度分别按(3)式与(4)式计算。





式中：

——气相钠特征谱线的辐射强度，单位为瓦每立方米每球面度（W/m3/sr）；

——气相钾特征谱线的辐射强度，单位为瓦每立方米每球面度（W/m3/sr）；

——未扣除基线辐射强度测量到气相钠的辐射强度，单位为瓦每立方米每球面度（W/m3/sr）；

——未扣除基线辐射强度测量到的气相钾辐射强度，单位为瓦每立方米每球面度（W/m3/sr）。

7.3.5气相钠与气相钾浓度计算

标定获得的气相钠与气相钾的关系分别如式（5）与式（6）。



=/

式中：

——钠标定系数(标定定值过程详见附录A)；

——钾标定系数(标定定值过程详见附录A)；

——在钠特征谱线与温度下的黑体辐射强度，可根据普朗克定律计算（具体计算过程如附录A），单位为瓦每立方米每球面度（W/m3/sr）；

——在钾特征谱线与温度下的黑体辐射强度，可根据普朗克定律计算（具体计算过程如附录A），单位为瓦每立方米每球面度（W/m3/sr）；

——工况下气相钠浓度，单位为毫克每立方米（mg/m3）；

——工况下气相钾浓度，单位为毫克每立方米（mg/m3）；

**8 检测结果**

8.1 检测记录

检测记录应尽可能详尽地记载测量数据和计算结果，记录格式见附录C。

8.2 不确定度评定

不确定度评定过程见附录D.

8.3 检测报告

测试报告由封面和检测数据组成，测试报告应包括的信息及推荐的正文格式见附录E。

**附录****A 火焰气相钠和钾的标定方法**

* 1. 试剂与材料
     1. 符合GB/T 6682规定的二级水。
     2. 钠储备溶液，浓度为10000ppm。
     3. 吸取0.01ml的钠储备溶液于100ml容量瓶中，用二级水稀释至刻度，摇匀即可获得1ppm的钠标准溶液。同理，可制取浓度分别为2ppm、4ppm、6ppm、8ppm、10ppm、15ppm、20ppm、30ppm、50ppm等一系列钠标准溶液。
     4. 钾储备溶液，浓度为10000ppm。
     5. 吸取0.01ml的钾储备溶液于100ml容量瓶中，用二级水稀释至刻度，摇匀即可获得1ppm的钾标准溶液。同理，可制取浓度分别为2ppm、4ppm、6ppm、8ppm、10ppm、15ppm、20ppm、30ppm、50ppm等一系列钾标准溶液。
  2. 标定系统
     1. 标定系统组成见图A.1。进行标定的目的是建立钠和钾特征谱线的辐射强度与钠和钾气相浓度之间准确的定量关系。



图A.1 标定系统示意图

* + 1. 标定火焰由火焰光度计产生，雾化器负责雾化钠和钾标准溶液，形成气溶胶；混合室将气溶胶与燃料混合，送入燃烧器。
  1. 气相钠与气相钾浓度标定

气相钠与气相钾浓度的标定方法是：根据采用的火焰光度计的燃料乙烯与空气流量范围确定多组燃烧工况，并将工况输入表格（如表1所示的燃烧工况）。首先进行工况1，将制备的不同浓度钠标准溶液通入雾化器，随着载气送入燃烧器中燃烧，使火焰中出现均匀的焰色反应，根据工况1计算气相钠的浓度，使用公式计算出火焰温度，使用光谱仪获得火焰的光谱强度。

随后调整为其他的燃烧工况，使火焰温度发生变化，重复以上过程，获得多组温度、拟合出钠特征谱线辐射强度与气相钠浓度、火焰温度间的定量关系。

表1 燃烧工况

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 工况 | 乙烯流量(L/min) | 雾化速率(ml/min) | 空气流量(L/min) |
| 1 | 0.4 | 1.5 | 28 |
| 2 | 0.6 | 1.5 | 28 |
| 3 | 0.8 | 1.5 | 28 |

* + 1. 标定过程气相钠与气相钾浓度计算。

火焰中气相钠浓度按公式（C.1）计算。

 (C.1)

式中：

——标定条件下气相钠浓度，单位为毫克每立方米（mg/m3）；

——钠标准溶液的消耗速率，单位为升每分钟（L/min）；

——钠标准溶液的碱金属浓度，单位为 ppm；

——理想气体常数，数值为8.31，单位为焦每摩尔每开（J/（mol•K））；

——室温，单位为开尔文（K）；

——燃料的体积流量，单位为升每分钟（L/min）；

——伴流空气的体积流量，单位为升每分钟（L/min）；

——当前大气气压，单位为标准大气压（Pa）；

——气体摩尔体积，在25℃、1atm下数值为24.45，单位为摩尔每升（mol/L）。

火焰中气相钾浓度按公式（C.2）计算。

 (C.2)

式中：

——标定条件下气相钾浓度，单位为毫克每立方米（mg/m3）；

——钾标准溶液的消耗速率，单位为升每分钟（L/min）；

——钾标准溶液的碱金属浓度，单位为 ppm；

——理想气体常数，数值为8.31，单位为焦每摩尔每开（J/（mol•K））；

——室温，单位为开尔文（K）；

——燃料的体积流量，单位为升每分钟（L/min）；

——伴流空气的体积流量，单位为升每分钟（L/min）；

——当前大气气压，单位为标准大气压（Pa）；

——气体摩尔体积，在25℃、1atm下数值为24.45，单位为摩尔每升（mol/L）。

* + 1. 温度与钠与钾的特征谱线下黑体辐射计算

标定下的火焰温度可由公式(2)计算，在钠与钾特征谱线与温度下的黑体辐射强度可将钠特征谱线（589.592 nm）与钾的第一共振线特征谱线（766.490 nm）与火焰温度代入普朗克黑体辐射公式计算得来。

*C1*——为普朗克第一常数；

——为普朗克第二常数；

T——火焰温度，单位为开尔文（K）。

* + 1. 气相钠与气相钾标定系数计算。

燃烧过程中钠标定系数按公式（C.3）计算。

 (C.3)

式中：

——钠标定系数；

——在钠特征谱线与温度下的黑体辐射强度，可根据普朗克定律计算，单位为瓦每立方米每球面度（W/m3/sr）；

——标定条件下气相钠浓度，由式(C.1)计算，单位为毫克每立方米（mg/m3）。

(Na) ——在标定条件下钠特征谱线下测量到的辐射强度，单位为瓦每立方米每球面度（W/m3/sr）；

燃烧过程中钾标定系数按公式（C.4）计算。

 (C.4)

式中：

——钾标定系数；

——在钾特征谱线与温度下的黑体辐射强度，可根据普朗克定律计算，单位为瓦每立方米每球面度（W/m3/sr）；

——标定条件下气相钾浓度，由式(C.2)计算，单位为毫克每立方米（mg/m3）。

(K)——在标定条件下钾特征谱线下测量到的辐射强度，单位为瓦每立方米每球面度（W/m3/sr）.

**附录B 光谱基线提取与拟合方法**

B.1光谱基线提取与拟合

对于光谱仪获得的全波段光谱，剔除Na与K的发射特征谱线带宽（585-597 nm和760-785 nm）内的光谱。对剔除后的其他波段的光谱数据以及其对应波长，以波长为自变量，光谱数据为因变量，建立多项式拟合，拟合的结果适用于全波段。初次拟合的多项式次数为3次，完成拟合后，进行拟合检验，如检验结果为不合格，则将多项式拟合的次数增加一次，再重复上述过程，直到拟合检验的结果为合格为止。获得的多项式拟合系数与基线辐射强度的关系如公式(1)

B.2拟合效果检验

通过公式(B.1)与进行拟合效果检验：

 (B.1)

式中：

——拟合优度，无量纲量。

若拟合优度小于0.999，认为该拟合不合格；若拟合优度大于0.999，认为本次拟合合格。

**附录C 锅炉燃烧火焰中碱金属检测记录参考格式**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 委托方名称 |  | | | | | 记录编号 | | | |  | | | |
| 委托方地址 |  | | | | | 检测日期 | | | |  | | | |
| 锅炉型号规格 |  | | | | | 检测负责人、参加人员 | | | |  | | | |
| 锅炉制造单位 |  | | | | | 核验人 | | | |  | | | |
| 技术依据：  ℃  湿度： %RH  技术依据 | | | | | | | | | | | | | |
| 主要测量设备: |  | | | | | | | | | | | | |
| 锅炉重要运行工况参数记录：（选做） | | | | | | | | | | | | | |
|  | | | | | | | | | | | | | |
|  | | | | | | | | | | | | | |
| 标定实验获得的钠特征谱线辐射强度、火焰温度与气相钠浓度之间的关系式(1)： | | | | | | | | | | | | | |
|  | | | | | | | | | | | | | |
| 标定实验获得的钾特征谱线辐射强度、火焰温度与气相钾浓度之间的关系式(2)： | | | | | | | | | | | | | |
|  | | | | | | | | | | | | | |
| 现场测量数据： | | | | | | | | | | | | | |
| 锅炉测量位置描述  数据  测量次数 | | 测量1 | | 测量2 | | | 测量3 | | 平均值 | | | 将前列数据带入关系式（1）与（2）计算钠与钾浓度 | |
| / | 火焰温度 | / | 火焰温度 | | / | 火焰温度 | / | | 火焰温度 | CNa | CK |
| 位置1： | |  |  |  |  | |  |  |  | |  |  |  |
| 位置2： | |  |  |  |  | |  |  |  | |  |  |  |
| 位置3： | |  |  |  |  | |  |  |  | |  |  |  |
| 位置4： | |  |  |  |  | |  |  |  | |  |  |  |
| ...... | |  |  |  |  | |  |  |  | |  |  |  |
|  | |  |  |  |  | |  |  |  | |  |  |  |

**附录D**

锅炉燃烧火焰中碱金属浓度检测示值不确定度评定示例

D.1 概述

##### D.1.1 检测用设备：光谱仪。

D.1.2 检测方法

按本规范正文7.1-7.2条进行示值误差的校准（以钠元素为例）。

D.2 测量模型及不确定度计算公式

D.2.1建立测量模型

按照公式（D.1）建立测量模型。

 （D.1）

式中：

——钠标定系数(标定定值过程详见附录A)；

——在钠特征谱线与温度下的黑体辐射强度，可根据普朗克定律计算（具体计算过程如附录A），单位为瓦每立方米每球面度（W/m3/sr）；

——工况下气相钠浓度，单位为毫克每立方米（mg/m3）；

D.2.2不确定度传播率：

灵敏系数为  

测量量与彼此不相关，有：

 （D.2）

D.3　输入量的标准不确定度分析与评定

仪器示值测量不确定度来源于测量结果平均值引入的不确定度、测量设备自身准确度等引入的不确定度。

D.3.1不确定度分量来源及其描述

各不确定度分量来源及其描述见表D.1。

表D.1 不确定度分量来源及其描述

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 标准不确定度 | 不确定度分量来源 | 不确定度来源描述 |
|  | 测量结果平均值引入的不确定度 | 测量重复性引入的标准不确定度 |
|  | 设备引入的不确定度 | 设备自身准确度引入的不确定度(黑体炉标定) |

D.3.2 输入量的标准不确定度的评定

测量重复性引入的标准不确定度，可以通过连续测量测量列得到，用A类方法进行评定。本次测量选择工况稳定，工况参数在检测时间段基本保持一致的锅炉火焰进行测量，重复测量10次， 测量结果:9.5,9.2,10.8,11.0,9.0,8.6,10.5,11.5,8.3,10.2,单位为mg/m3,标准偏差按（D.3）计算

 （D.3）

实际测量结果采用3次测量的算术平均值，则由测量重复性引入的不确定度为：

 （D.4）

由于仪器读数分辨力引入的不确定度远小于仪器测量重复性引入的不确定度，因此本例忽略未考虑。

D.3.4输入量的标准不确定度的评定

输入量的标准不确定度,按公式（D.4）计算：

 （D.5）

D.4 标准不确定度分量汇总（见表D.2）

表D.2 标准不确定度分量汇总表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 标准不确定度分量 | 不确定度来源 | 标准不确定度 |
|  | 测量结果平均值引入的不确定度分量 | 6.4% |
|  | 测量设备引入的不确定度分量 | 0.5% |

D.5 合成标准不确定度

按公式（D.2）计算合成标准不确定度：



D.6 扩展不确定度

取包含因子*k*=2，=6.5%，则该点仪器测量示值的扩展不确定度为：

*U* =6.5% ，*k*=2。

**附录****E 检测报告**

检试报告封面应至少包括下列内容：

a) 测试锅炉型号；

b) 锅炉制造单位；

c) 测试委托单位；

d) 测试地点；

e) 测试日期；

f) 测试单位；

g) 测试报告编号。

测试报告正文应至少包括下列内容：

a) 测试目的和要求；

b) 锅炉制造单位；

c) 测试负责人、参加人员；

d) 测试项目及测试用仪器仪表说明；

e) 测试工况说明和结果分析；

f) 测试结果汇总表。

**新疆维吾尔自治区**

**地方计量校准规范**

**火电厂锅炉燃烧系统中碱金属检测规范**

**JJF(新)-**

**新疆维吾尔自治区市场监督管理局发布**

\*

**版权所有 不得翻印**

\*

**880mm×1230mm 16开本**

**2023年12月第1版 2023年12月第1次印刷**

**印数 1-100**

**JJF（新） －2023**