

锅炉水硬度检验误差来源分析与不确定度评定方法研究

杨静颖 木秋莹

丽江市检验检测认证院

DOI:10.12238/jsse.v3i3.14933

[摘要] 本论文聚焦锅炉水硬度检验,分析了检验过程中误差来源,深入研究不确定度评定方法。通过对仪器设备、试剂、人员操作及环境因素等方面的误差剖析,结合不确定度评定理论,采用A类和B类评定方法量化各误差分量,计算合成不确定度与扩展不确定度。

[关键词] 锅炉水硬度; 误差来源; 不确定度评定; 检验准确性

中图分类号: TK223 文献标识码: A

Analysis of Error Sources and Uncertainty Evaluation Method for Boiler Water Hardness Testing

Jingying Yang Qiuying Mu

Lijiang Inspection, Testing and Certification Institute

[Abstract] This paper focuses on the hardness testing of boiler water, analyzes the sources of errors in the testing process, and conducts in-depth research on uncertainty evaluation methods. By analyzing the errors in instrument equipment, reagents, personnel operation, and environmental factors, combined with uncertainty assessment theory, using Class A and Class B assessment methods to quantify each error component, calculate the composite uncertainty and expanded uncertainty.

[Key words] boiler water hardness; Sources of error; Uncertainty assessment; Verify accuracy

引言

锅炉作为工业生产和生活供热的重要设备,其安全稳定运行至关重要。锅炉水硬度是影响锅炉运行状况的关键指标之一,若锅炉水硬度过高,水中的钙、镁等离子会在锅炉内壁形成水垢,降低热传递效率,增加能耗,甚至可能引发爆管等严重安全事故。因此,准确检验锅炉水硬度,及时采取软化处理措施,对保障锅炉正常运行具有重要意义。

1 锅炉水硬度检验基本原理与方法

1.1 锅炉水硬度概念及危害

锅炉水硬度通常是指水中钙、镁离子的总浓度,可分为暂时硬度和永久硬度。暂时硬度主要由水中的碳酸氢钙和碳酸氢镁引起,加热时会分解沉淀;永久硬度则由硫酸钙、硫酸镁等盐类导致,加热不易去除。当锅炉水硬度过高时,钙、镁离子会在锅炉受热面上形成坚硬的水垢。水垢的导热系数极低,仅为钢材的 $1/50\sim1/100$,这会导致锅炉热效率大幅下降,燃料消耗增加。同时,水垢还会使受热面局部温度过高,引起金属材料过热变形,甚至造成爆管事故,严重威胁锅炉安全运行和人员生命财产安全。

1.2 常用检验方法

目前,锅炉水硬度常用的检验方法主要有EDTA滴定法和原子吸收光谱法。EDTA滴定法是利用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)与

水中钙、镁离子形成稳定络合物的原理,以铬黑T为指示剂,在pH值为10的氨-氯化铵缓冲溶液中,用EDTA标准溶液滴定水样,根据消耗的EDTA标准溶液体积计算水的硬度。该方法操作相对简便,成本较低,适用于硬度范围较宽的水样检测,但受人为因素影响较大,如滴定终点判断的准确性。原子吸收光谱法则是利用钙、镁元素的原子蒸气对特定波长光的吸收程度来测定其含量,从而确定水的硬度。该方法灵敏度高、准确性好,可实现自动化检测,但仪器设备昂贵,维护成本较高,适用于对检测精度要求较高的场合。

2 锅炉水硬度检验误差来源分析

2.1 仪器设备误差

2.1.1 玻璃仪器误差

滴定管、移液管、容量瓶等玻璃仪器是EDTA滴定法中常用的器具。其校准误差会直接影响溶液体积的准确性。例如,滴定管在使用前若未进行校准,其实际容积与标称容积存在偏差,导致滴定过程中消耗的标准溶液体积不准确。读数误差也是玻璃仪器误差的重要来源,由于人眼观察刻度的角度和清晰度存在差异,在读数时可能产生 $\pm 0.01\sim\pm 0.02mL$ 的误差,多次读数累计后对检验结果影响显著。

2.1.2 精密仪器误差

分析天平用于称量标准物质和样品,其灵敏度和稳定性对

结果影响重大。若天平未定期校准,或在称量过程中受环境气流、振动等因素干扰,会导致称量结果不准确。分光光度计在使用过程中,光源的稳定性、比色皿的透光率差异等因素会引起系统误差和随机误差,影响原子吸收光谱法中对钙、镁离子含量的准确测定。

2. 2试剂误差

2. 2. 1标准溶液误差

标准溶液是硬度检验的关键试剂。在配制标准溶液时,溶质称量误差不可忽视。例如,使用分析天平称量EDTA二钠时,若天平精度不足或操作不当,会导致溶质质量偏差,进而影响标准溶液浓度。溶剂纯度同样重要,若溶剂中含有微量钙、镁离子或其他杂质,会稀释或改变标准溶液的实际浓度。

2. 2. 2指示剂误差

以铬黑T指示剂为例,其纯度和变色范围对滴定终点判断至关重要。若指示剂纯度不高,含有杂质,会导致指示剂变色不灵敏或不准确。此外,指示剂的变色范围会受溶液pH值、温度等因素影响,若这些条件控制不当,会使滴定终点提前或滞后,造成检验误差。

2. 3人员操作误差

2. 3. 1操作规范性误差

在滴定过程中,操作人员对滴定终点的判断依赖于自身经验和观察能力。不同操作人员对指示剂颜色变化的敏感程度不同,可能导致滴定终点不一致,产生误差。移液操作不规范,如移液枪吸液和放液速度过快、移液管未垂直放置等,会使移取的溶液体积不准确。样品处理过程中,若水样未充分摇匀、稀释比例不准确,也会影响检验结果。

2. 3. 2经验差异误差

操作人员的熟练程度和经验对检验结果有显著影响。新手操作人员由于缺乏实践经验,在操作过程中可能出现动作不熟练、步骤遗漏等问题,导致误差产生。而经验丰富的操作人员在长期工作中形成的操作习惯,若存在不规范之处,也可能影响检验结果的准确性。

2. 4环境因素误差

2. 4. 1温湿度与气压影响

温度变化会影响化学反应速率和溶液体积。在EDTA滴定法中,温度升高会使化学反应速率加快,可能导致滴定终点提前;同时,温度变化会引起玻璃仪器的热胀冷缩,影响溶液体积测量的准确性。湿度对某些易潮解的试剂有影响,如分析天平称量的溶质受潮,会导致称量质量不准确。气压变化会影响原子吸收光谱仪等精密仪器的性能,导致检测结果波动。

2. 4. 2交叉污染影响

实验室环境中的粉尘、化学试剂挥发等因素可能导致样品交叉污染。例如,在水样放置过程中,空气中的钙、镁颗粒可能落入水样中,使检测结果偏高。此外,不同实验项目同时进行时,若通风条件不佳,试剂挥发物相互干扰,也会影响检验结果的准确性。

3 锅炉水硬度检验不确定度评定方法

3. 1不确定度评定理论基础

不确定度是指根据所用到的信息,表征赋予被测量值分散性的非负参数。其评定流程主要包括识别不确定度来源、量化各不确定度分量、合成不确定度以及计算扩展不确定度。评定方法分为A类评定和B类评定。A类评定是通过对观测列进行统计分析来评定不确定度,适用于可以多次重复测量的情况;B类评定是基于经验、资料或其他信息进行评定,如仪器校准证书、标准物质证书等提供的信息。

3. 2不确定度分量识别与量化

根据前文对误差来源的分析,影响锅炉水硬度检验结果的不确定度分量主要包括:标准溶液浓度的不确定度、样品体积测量的不确定度、滴定体积测量的不确定度、指示剂变色判断的不确定度、仪器测量的不确定度以及环境因素引入的不确定度等。

对于标准溶液浓度的不确定度,若已知标准物质的纯度、称量误差以及溶液配制过程中的体积误差等信息,可采用B类评定方法进行量化。对于样品体积和滴定体积测量的不确定度,可通过多次重复测量,采用A类评定方法计算其标准偏差。指示剂变色判断的不确定度可结合操作人员的经验和多次实验结果,采用B类评定方法进行估计。仪器测量的不确定度可根据仪器校准证书提供的信息进行B类评定,环境因素引入的不确定度则可通过分析环境条件变化对检验结果的影响程度,采用B类评定方法量化。

3. 3合成不确定度与扩展不确定度计算

根据不确定度传播定律,合成不确定度是各不确定度分量的平方和的正平方根。设各不确定度分量为 u_1, u_2, \dots, u_n ,则合成不确定度 u_c 的计算公式为:

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2}$$

在得到合成不确定度后,根据给定的包含因子 k (通常取2或3,对应95%或99%的置信概率),计算扩展不确定度 U :

$$U = k \times u_c$$

扩展不确定度明确了检验结果的置信区间,为评估检验结果的可靠性提供了依据。

4 案例分析

4. 1实验设计与数据采集

选取某工厂锅炉水样,采用EDTA滴定法进行硬度检验。实验过程中,严格按照国家标准操作规范进行。准确移取50.00mL水样于锥形瓶中,加入5mL氨-氯化铵缓冲溶液和3滴铬黑T指示剂,用0.01mol/L的EDTA标准溶液进行滴定,记录消耗的EDTA标准溶液体积。重复测定6次,实验数据如表1所示:

4. 2误差来源分析与不确定度评定

表1 实验数据表

测定次数	消耗EDTA体积(mL)
1	12.35
2	12.38
3	12.32
4	12.36
5	12.34
6	12.37

4.2.1 标准溶液浓度的不确定度

已知EDTA标准溶液是通过基准物质氧化锌标定得到,根据基准物质纯度证书、称量过程的天平误差以及溶液配制体积误差等信息,采用B类评定方法,计算得到标准溶液浓度的相对不确定度为:

$$u_{rel1} = 0.5\%$$

4.2.2 样品体积测量的不确定度

移取样品使用50mL移液管,其允许误差为±0.05mL,按照均匀分布考虑,采用B类评定方法,计算得到样品体积测量的相对不确定度为:

$$u_{rel2} = \frac{0.05}{\sqrt{3} \times 50} = 0.058\%$$

4.2.3 滴定体积测量的不确定度

对6次滴定体积测量数据进行统计分析,采用A类评定方法,计算得到滴定体积的标准偏差s=0.025mL,平均值 $\bar{V} = 12.35mL$,则滴定体积测量的相对不确定度为:

$$u_{rel3} = \frac{s}{\bar{V}} = \frac{0.025}{12.35} = 0.2\%$$

4.2.4 合成不确定度与扩展不确定度

根据各不确定度分量,计算合成相对不确定度:

$$u_{crel} = \sqrt{u_{rel1}^2 + u_{rel2}^2 + u_{rel3}^2} = \sqrt{0.5^2 + 0.058^2 + 0.2^2\%} = 0.54\%$$

取包含因子k=2,计算扩展相对不确定度:

$$U_{rel} = k \times u_{crel} = 2 \times 0.54\% = 1.08\%$$

4.3 结果讨论

从案例分析结果可以看出,标准溶液浓度的不确定度对检验结果影响较大,这主要是由于基准物质称量和溶液配制过程中的误差导致。滴定体积测量的不确定度也占有一定比例,说明滴定操作的准确性对结果有重要影响。通过不确定度评定,明确了各误差来源对检验结果的影响程度,同时给出了检验结果的置信区间,为评估检验结果的可靠性提供了科学依据。在实际检验工作中,可针对这些主要误差来源采取相应的控制措施,如加强标准溶液配制管理、规范滴定操作等,以提高检验结果的准确性。

5 结语

本文分析了锅炉水硬度检验过程中的误差来源,涵盖仪器设备、试剂、人员操作和环境因素等方面,并深入研究了不确定度评定方法。通过案例验证了不确定度评定方法的有效性和可靠性,明确了各误差来源对检验结果的影响程度。研究结果表明,标准溶液浓度和滴定体积测量是影响锅炉水硬度检验准确性的主要因素。在实际检验工作中,应加强对仪器设备的校准和维护,规范试剂配制和使用,提高操作人员的技能水平,控制环境条件,以降低误差,提高检验结果的准确性和可靠性。

[参考文献]

- [1]郭晓丽.锅炉水质检测方法及其影响因素分析[J].科技创新导报,2020,17(03):51+53.
- [2]亓海峰.锅炉水质安全检测误差因素及预防措施[J].劳动保护,2019,(12):85-87.
- [3]李盼盼.锅炉水硬度自动检测装置的研究与设计[D].河北大学,2011.
- [4]谢厚钱.探讨锅炉水质检测方法及其影响因素[J].化工管理,2017,(25):50-51.
- [5]刘嘉庆.工业锅炉水质检测问题及处理方法分析[J].技术与市场,2021,28(05):107-108.

作者简介:

杨静颖(1988--),女,白族,云南大理人,本科,工程师,研究方向:食品质量与安全。