



北京市地方计量技术规范

JJF (京) XXXX-XXXX

单波长 X 射线荧光硅含量分析仪校准规范

Calibration Specification of Single Wavelength X-ray Fluorescence

Silicon Analyzers

(征求意见稿)

20xx-xx-xx发布

20xx-xx-xx实施

北京市市场监督管理局 发布

单波长X射线荧光硅含量 分析仪校准规范

Calibration Specification of Single

Wavelength X-ray Fluorescence Silicon Analyzers

JJF (京) xxx—xxx

归口单位：北京市市场监督管理局

主要起草单位：钢研纳克检测技术股份有限公司

北京市计量检测科学研究院

中石化石油化工科学研究院有限公司

参加起草单位：中国石油化工集团有限公司燕山石化分公司

中石化（大连）石油化工研究院有限公司

苏州佳谱科技有限公司

本规范委托 XXXXXXXX 负责解释

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(1)
5 校准条件	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
7 校准结果表达	(3)
8 复校时间间隔	(4)
附录 A 校准原始记录格式	(6)
附录 B 校准证书内页格式	(8)
附录 C 示值误差校准结果不确定度评定示例	(9)

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》共同构成本规范制定的基础性系列规范。

本规范参考了 JJF 2024—2023《能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范》、NB/SH/T 0993—2019《汽油及相关产品中硅含量的测定 单波长色散 X 射线荧光光谱法》、ASTM D7757—2022《用单色波长色散 X 线荧光光谱法仪在汽油和相关产品测定硅的试验方法 (Standard Test Method for Silicon in Gasoline and Related Products by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry)》的相关内容。

本规范为首次发布。

单波长 X 射线荧光硅含量分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于单波长 X 射线荧光光谱法测量石油及相关产品中硅含量分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 2024—2023 能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范

NB/SH/T 0993—2019 汽油及相关产品中硅含量的测定 单波长色散 X 射线荧光光谱法

ASTM D7757—2022 用单色波长色散 X 射线荧光光谱法仪在汽油和相关产品测定硅的试验方法

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范。

3 概述

单波长 X 射线荧光硅含量分析仪（简称硅含量分析仪）主要用于石油产品如石脑油、汽油、乙醇及甲苯等硅含量的测定。测量原理是由 X 射线源发出 X 射线经入射光单色器后形成一束能够只激发硅元素 K 层电子的单色激发光源，其照射到样品后可以激发硅元素，并发射出波长为 0.713nm 的 $SiK\alpha$ 特征 X 射线荧光，由 X 射线探测器直接测量 Si 元素 X 射线荧光的计数率，实现对样品中硅含量的分析，或由单一固定单色器收集 Si 的特征 X 射线荧光并聚焦到检测器上，测量 X 射线荧光强度，根据强度，实现对样品定量分析。

硅含量分析仪主要由 X 射线源（放射源等）、入射光单色器、样品室、固定通道单色器（或双曲面弯晶）、探测器及信号分析系统等组成。

4 计量特性

硅含量分析仪的计量性能见表 1。

表 1 硅含量分析仪计量性能

计量特性	技术要求	
	硅含量 $\leq 10\text{mg/kg}$	硅含量 $> 10\text{mg/kg}$

示值误差	±2mg/kg	±5%
重复性	±1mg/kg	±2%
检出限	2mg/kg	

注：以上指标仅供参考，不作为判定依据。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（15~30）℃；相对湿度：不大于 80%；

5.1.2 电源电压：（220±22）V；频率：（50±0.5）Hz；

5.1.3 仪器周围无影响正常工作的机械振动和电磁干扰，无易燃易爆和强腐蚀性气体、气流或试剂等干扰因素。

5.2 测量标准

5.2.1 汽油中硅元素或其他轻质油中硅元素含量有证标准物质，扩展不确定度范围（0.1~2）mg/kg（ $k=2$ ）。

5.2.2 其他：硅含量空白溶液（如轻质白油或异辛烷溶液）。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备

按仪器要求说明书开机预热，进行漂移校正，清理样品装载台避免污染。

6.2 示值误差

根据仪器实际使用范围，选择合适的硅含量标准物质进行测量，每个含量测量 3 次，记录测量值。当测量点含量≤10mg/kg 时，按式（1）计算示值误差。

$$\Delta x = \bar{x} - x_s \quad (1)$$

式中：

Δx ——示值误差，mg/kg；

\bar{x} ——测量平均值，mg/kg；

x_s ——标准物质标准值，mg/kg。

当测量点含量>10mg/kg 时，按式（2）计算相对示值误差。

$$\Delta x_r = \frac{\bar{x} - x_s}{x_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

Δx_r —— 相对示值误差, %;

6.3 测量重复性

依据仪器实际使用范围, 选择中间含量的标准物质重复测量 7 次, 当测量点含量 $\leq 10\text{mg/kg}$ 时, 按式 (3) 计算重复性; 当测量点含量 $> 10\text{mg/kg}$ 时, 按式 (4) 计算重复性。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$RSD = \frac{1}{x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

式中:

s —— 标准偏差, mg/kg ;

RSD —— 相对标准偏差, %;

x_i —— 第 i 次测量值, mg/kg ;

\bar{x} —— 测量平均值, mg/kg ;

n —— 测量次数, $n=7$ 。

6.4 检出限

选择硅含量空白溶液, 重复测量 10 次, 按式 (3) 计算标准偏差, 检出限按式 (5) 计算。

$$D_L = 3s \quad (5)$$

式中:

D_L —— 检出限, mg/kg ;

7. 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息:

- 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) 客户名称和地址;
- f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号;
- 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 (如有);
- 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。

8. 复校时间间隔

仪器复校时间间隔建议为 1 年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的, 因此, 送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

校准原始记录格式

证书编号:

原始记录编号:

送校单位:		校准地点:		
制造厂商:	仪器型号:		仪器编号:	
环境温度:	环境湿度:		校准依据:	
校准日期:	校准员:		核验员:	
计量器具/标准物质	型号/编号	不确定度/准确度/最大允许误差	有效期	溯源单位/生产厂家

一 外观检查

二 示值误差

标准值, mg/kg	测量值, mg/kg			平均值, mg/kg	示值误差	扩展不确定度, $k=2$
	1	2	3			

三 重复性

标准值, mg/kg	测量值, mg/kg					平均值, mg/kg	重复性
			—	—	—		

四 检出限

测量值, mg/kg					标准偏差, mg/kg	检出限, mg/kg

附录 B

校准证书内页格式

证书编号: ××××—××××

校准结果

一、示值误差

示值误差校准结果扩展不确定度 ($k=2$):

二、重复性

三、检出限

附录 C

示值误差测量不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 环境条件：温度（5~30）℃，相对湿度≤80%。

C.1.2 计量标准：硅含量标准物质

C.1.3 测量方法：按本标准 6.2 进行示值误差的校准。

C.2 50mg/kg 测量点不确定度评定示例

C.2.1 测量模型及不确定度计算公式

C.2.1.1 建立测量模型

示值误差测量模型见（C.1）

$$\Delta x_r = \frac{\bar{x} - x_s}{x_s} \times 100\% \dots\dots\dots(C.1)$$

式中：

Δx_r ——仪器示值误差，%；

\bar{x} ——3 次测量值平均值，mg/kg；

x_s ——硅含量标准值，mg/kg。

C.2.1.2 不确定度传播率

测量值 \bar{x} 与 x_s 彼此不相关，则不确定度传播率公式见（C.2）：

$$u_c^2(\Delta x_r) = c_1^2 u(\bar{x})^2 + c_2^2 u(x_s)^2 \dots\dots\dots(C.2)$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta x_r}{\partial \bar{x}} = \frac{1}{x_s} \quad c_2 = \frac{\partial \Delta x_r}{\partial x_s} = -\frac{\bar{x}}{x_s^2}$$

C.2.1.3 不确定度计算公式

仪器示值误差测量不确定度来源于测量结果平均值引入的不确定度和测量点的标准值引入的不确定度分量，因各输入量彼此独立不相关，则由公式(C.2)得出不确定度计算公式(C.3)：

$$u_c(\Delta x_r) = \sqrt{\left[\frac{1}{x_s}\right]^2 u^2(\bar{x}) + \left[-\frac{\bar{x}}{x_s^2}\right]^2 u^2(x_s) \dots \dots \dots (C.3)}$$

式中， $u(\Delta x)$ 是示值误差的不确定度； $u(\bar{x})$ 和 $u(x_s)$ 分别为测量重复性及标准物质标准值输入量引入的不确定度分量。

C.2.2 不确定度评定

C.2.2.1 测量重复性引入的不确定度

采用 A 类方法评定，用硅含量分析仪对标准值 50.0mg/kg 的标准物质进行 7 次测量，得到测量结果见表 C.1：

表 C.1 50mg/kg 测量点重复性数据

次数	1	2	3	4	5	6	7
测量值/mg/kg	50.5	51.2	50.4	49.8	50.7	51.6	51.0

计算得到 7 次测量的平均值为 50.7mg/kg，采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差为 0.588mg/kg，按规范校准时示值误差取 3 次重复测量的平均值，由此测量重复性引入的不确定度为：

$$u(\bar{x}) = \frac{0.588}{\sqrt{3}} = 0.34 \text{ mg/kg}$$

C.2.2.2 标准物质的不确定度

硅含量标准物质的扩展不确定度为 $U=1.5\text{mg/kg}$ ， $k=2$ ，因此标准物质引入的不确定度为：

$$u(x_s) = \frac{1.5}{2} = 0.75 \text{ mg/kg}$$

C.2.3 不确定度分量汇总

各标准不确定度分量见表 C. 2

表 C.2 标准不确定度汇总表

不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度	灵敏系数 c_i	$ c_i u(x_i)$
$\bar{u}(\bar{x})$	测量重复性引入的不确定度	0.34mg/kg	0.020kg/mg	0.0068
$u(x_s)$	标准物质引入的不确定度	0.75mg/kg	-0.021 kg/mg	0.01575

C.2.4 合成标准不确定度

示值误差的合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{0.0068^2 + 0.01575^2} \times 100\% = 1.7\%$$

C.2.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则50mg/kg测量点示值误差校准结果扩展不确定度为：

$$U = 2 \times 1.7\% = 3.4\%$$

C.3 10mg/kg 测量点不确定度评定示例

C.3.1 测量模型及不确定度计算公式

C.3.1.1 测量模型

示值误差测量模型见 (C.4)

$$\Delta x = \bar{x} - x_s \quad (\text{C.4})$$

式中：

Δx —— 仪器示值误差，mg/L；

\bar{x} —— 3次测量值的算术平均值，mg/L；

x_s —— 硅含量标准值，mg/L。

C.3.1.2 不确定度传播律

测量量 \bar{x} 与 x_s 彼此不相关，则不确定度传播率公式见 (C.5)：

$$u_c^2(\Delta x) = c_1^2 u(\bar{x})^2 + c_2^2 u(x_s)^2 \quad (\text{C.5})$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta x}{\partial \bar{x}} = 1, \quad c_2 = \frac{\partial \Delta x}{\partial x_s} = -1$$

C.3.1.3 不确定度计算公式

仪器示值误差测量不确定度来源于测量结果平均值引入的不确定度和测量点的标准值引入的不确定度,因各输入量彼此独立不相关,则由式(C.5)得出不确定度计算式(C.6):

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} \quad (\text{C.6})$$

式中: $u_c(\Delta x)$ 、 $u(\bar{x})$ 和 $u(x_s)$ 分别是示值误差的合成标准不确定度以及测量平均值、测量点的标准值引入的标准不确定度。

C.3.2 不确定度评定

C.3.2.1 测量重复性引入的不确定度

采用 A 类方法评定,用硅含量分析仪对标准值 10.0mg/kg 的标准物质进行 7 次测量,得到测量结果见表 C.3:

表 C.3 10mg/kg 测量点重复性数据

次数	1	2	3	4	5	6	7
测量值/mg/kg	10.5	9.8	10.9	10.0	11.0	9.5	99.5

计算得到 7 次测量的平均值为 10.2mg/kg,采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差为 0.63mg/kg,按规范校准时示值误差取 3 次重复测量的平均值,由此测量重复性引入的不确定度为:

$$u(\bar{x}) = \frac{0.63}{\sqrt{3}} = 0.36 \text{ mg/kg}$$

C.3.2.2 标准物质引入的不确定度

硅含量标准物质的扩展不确定度为 $U=0.3\text{mg/kg}$, $k=2$,因此标准物质引入的不确定度为:

$$u(x_s)=0.15\text{mg/L}$$

C.3.3 不确定度分量汇总

各标准不确定度分量见表 C.4

表 C.4 标准不确定度汇总表

不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度	灵敏系数 c_i	$ c_i u(x_i)$
$u(\bar{x})$	测量重复性引入的不确定度	0.36mg/kg	1	0.36 mg/kg
$u(x_s)$	标准物质引入的不确定度	0.15mg/kg	-1	0.15 mg/kg

C.3.4 合成标准不确定度

按式 (C.6) 计算合成标准不确定度:

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} = \sqrt{0.36^2 + 0.15^2} = 0.39 \text{ mg/kg}$$

C.3.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则10mg/kg测量点示值误差校准结果扩展不确定度为:

$$U = 2 \times 0.39 = 0.8 \text{ mg/kg}$$
