

北京市地方计量技术规范

JJF (京) xxx- xxxx

单波长色散 X 射线荧光测硫仪校准规范

Calibration Specification of Single Wavelength X-ray Fluorescence
Sulfur Analyzers
(征求意见稿)

20xx-xx-xx发布

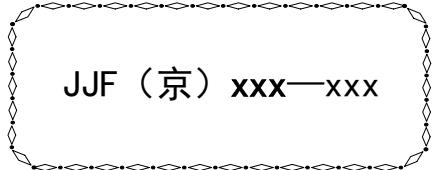
20xx-xx-xx实施

北京市市场监督管理局 发布

单波长色散X射线荧光 测硫仪校准规范

Calibration Specification of Single

Wavelength X-ray Fluorescence Sulfur Analyzers



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

中石化石油化工科学研究院有限公司

北京市计量检测科学研究院

参加起草单位：

北京动力机械研究所

苏州佳谱科技有限公司

上海爱思特电子有限公司

本规范委托XXXX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)
5.1 环境条件	(2)
5.2 测量标准及其他设备	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 校准前准备	(2)
6.2 示值误差	(2)
6.3 测量重复性	(2)
6.4 检出限	(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 1952—2021《X 射线荧光测硫仪校准规范》和 JJF 2024—2023《能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范》的校准项目、NB/SH/T 0842—2017《轻质液体燃料中硫含量的测定 单波长色散 X 射线荧光光谱法》 和 ASTM D7039—2024 汽油、柴油、喷气燃料、煤油、生物柴油、生物柴油混合物和汽油-乙醇混合物中硫含量的测定 单波长色散 X 线荧光光谱法 Standard Test Method for Sulfur in Gasoline, Diesel Fuel, Jet Fuel, Kerosine, Biodiesel, Biodiesel Blends, and Gasoline-Ethanol Blends by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry)的测试方法和测试范围等。

本规范为首次发布。

单波长色散 X 射线荧光测硫仪校准规范

1 范围

本规范适用于单波长色散 X 射线荧光法测硫仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1952—2021 X 射线荧光测硫仪校准规范

NB/SH/T 0842—2017 轻质液体燃料中硫含量的测定 单波长色散 X 射线荧光光谱法

凡是注日期的引用文件，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（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

单波长色散 X 射线荧光测硫仪（以下简称测硫仪）主要用于汽油、柴油、喷气燃料、煤油、生物柴油、生物柴油混合物和汽油-乙醇混合物等轻质液体燃料中硫元素含量的测定，测量原理由 X 射线源发出的 X 射线经入射光单色器后形成一束单色光，辐照到被测样品后激发硫元素，并发射出波长为 0.5373nm 的 $K\alpha$ 特征 X 射线荧光，通过能量探测器直接测量硫元素 X 射线荧光的计数率或者由单一固定单色器收集并由探测器测量硫的特征 X 射线荧光强度，从而实现硫元素含量的定量分析。

测硫仪主要由 X 射线源、入射光单色器（弯晶）、样品室、探测器系统（分光晶体和 X 射线探测器组合或能量探测器）、控制及信号分析系统等组成，其结构示意图见图 1。

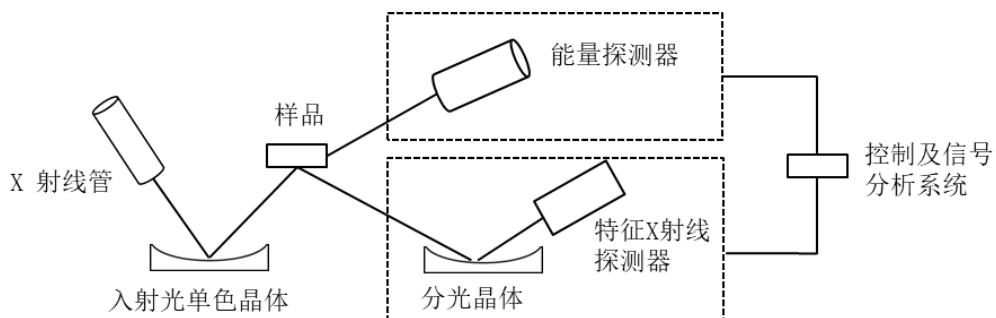


图 1 测硫仪结构示意图

4 计量特性

测硫仪的计量性能见表 1。

表 1 测硫仪计量性能

计量特性	技术要求	
	$\leq 10\text{mg/L}$	$> 10\text{mg/L}$
示值误差	$\pm 1.0\text{mg/L}$	$\pm 5.0\%$
重复性	0.5mg/L	3%
检出限	$\leq 0.5\text{mg/L}$	

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) °C；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，配有通风柜以确保制样安全。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 轻质油品中硫元素含量国家有证标准物质，硫含量 $\leq 10\text{mg/L}$ 时，扩展不确定度不大于 0.15mg/L (k=2)；硫含量 $> 10\text{mg/L}$ 时，扩展不确定度不大于 3% (k=2)。

5.2.2 白油（如轻质矿物油或异辛烷溶液）。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备

按测硫仪要求说明书开机预热，清理样品装载台避免污染，进行漂移校正，调整仪器至正常工作状态。

6.2 示值误差

根据测硫仪实际使用范围，选择合适浓度的硫元素含量标准溶液进行测量，每个标准物质测量 3 次，记录测量值。当测量点浓度 $\leq 10\text{mg/L}$ 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/L;

\bar{x} —— 测量平均值, mg/L;

x_s —— 标准物质标准值, mg/L。

当测量点浓度 $> 10\text{mg/L}$ 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

依据测硫仪实际使用范围, 选择中间含量的标准溶液重复测量 7 次, 当测量点含量 $\leq 10\text{mg/L}$ 时, 按式 (3) 计算重复性; 当测量点含量 $> 10\text{mg/L}$ 时, 按式 (4) 计算重复性。

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

$$RSD = \frac{1}{x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

s —— 标准偏差, mg/L;

RSD —— 相对标准偏差, %;

x_i —— 第 i 次测量值, mg/L;

\bar{x} —— 测量平均值, mg/L;

n —— 测量次数, $n=7$ 。

6.4 检出限

选择白油, 重复测量 11 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/L;

s —— 空白溶液 10 次测量值的标准偏差, mg/L。

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

三 重复性

标 准 值 , mg/L	测量值 mg/L					平 均 值 mg/L	重 复 性
			—	—	—		

四 检出限

测量值 mg/L					标准偏差 , mg/L	检出限 , mg/L

附录 B

校准证书内页格式

证书编号：××××—××××

校准结果

一、示值误差

标准物质	标准值 (mg/L)	测量值 (mg/L)	示值误差	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（15~30）℃，相对湿度≤80%。

C.1.2 计量标准: 轻油中硫元素含量标准物质含量: $(10 \pm 0.20) \text{ mg/L}$ 、
含量: $(50 \pm 1.0) \text{ mg/L}$

C.1.3 测量方法：按本规范 6.2 进行示值误差的校准。

C. 2 50mg/L 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)

式中：

Δx_r — 仪器示值误差, %;

\bar{x} ——3 次测量值平均值, mg/L;

x_s — 硫含量标准值, mg/L。

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) :

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{f\Delta X_r}{fX} = \frac{1}{X_s} \quad c_2 = \frac{f\Delta X_r}{fX_s} = -\frac{\bar{X}}{X_s^2}$$

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):

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, 用硫含量分析仪对标准值 50.0mg/L 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/L 测量点重复性数据

次数	1	2	3	4	5	6	7
测量值/mg/L	50.5	50.2	50.1	49.8	50.1	50.6	50.0

计算得到 7 次测量的平均值为 50.2mg/L，采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差为 0.279mg/L，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：

$$u(\bar{x}) = \frac{0.279}{\sqrt{3}} = 0.16 \text{ mg/L}$$

C.2.2.2 标准物质的不确定度

硫含量标准物质的扩展不确定度为 $U=1.0\text{mg/L}$, $k=2$, 因此标准物质引入的不确定度为:

$$u(x_s) = \frac{1.0}{2} = 0.50 \text{mg/L}$$

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)$
$u(\bar{x})$	测量重复性引入的不确定度	0.16mg/L	0.0200mg/L	0.0032
$u(x_s)$	标准物质引入的不确定度	0.50mg/L	-0.0201 mg/L	0.01005

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：

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{0.0032^2 + 0.01005^2} \Leftrightarrow 100\% = 1.09\%$$

C.2.5 扩展不确定度

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

$$U = 2 \Leftrightarrow 1.09\% = 2.2\%$$

C.3 10mg/L 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)

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

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 —— 硫含量标准值, 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)：

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

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{f\Delta x}{f\bar{x}} = 1, \quad c_2 = \frac{f\Delta x}{fx_s} = -1$$

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)：

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

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，用硫含量分析仪对标准值 10.0mg/L 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/L 测量点重复性数据

次数	1	2	3	4	5	6	7
测量值/mg/L	10.2	9.9	10.1	10.0	10.1	9.9	9.8

计算得到 7 次测量的平均值为 10.0mg/L，采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差为 0.14mg/L，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：

$$u(\bar{x}) = \frac{0.14}{\sqrt{3}} = 0.0808 \text{ mg/L}$$

C.3.2.2 标准物质引入的不确定度

硫含量标准物质的扩展不确定度为 $U=0.2\text{mg/L}$, $k=2$, 因此标准物质引入的不确定度为：

$$u(x_s) = 0.10 \text{ mg/L}$$

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	0.0808 mg/L	1	0.0808 mg/L
$u(x_s)$	标准物质引入的不确定度	0.10 mg/L	-1	0.10 mg/L

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：

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} = \sqrt{0.0808^2 + 0.10^2} = 0.13 \text{ mg/L}$$

C.3.5 扩展不确定度

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

$$U = 2 \leftrightarrow 0.13 = 0.3 \text{ mg/L}$$