



# 北京市地方计量技术规范

JJF (京) xxx- xxxx

## 红外吸收法低含量碳硫分析仪校准规范

Calibration Specification of Low Content Carbon and Sulfur Analyzers

Using Infrared Absorption Method

(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

# 红外吸收法低含量碳硫 分析仪校准规范

Calibration Specification of Low Content

Carbon and Sulfur Analyzers Using Infrared Absorption Method

---



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

本规范委托XXXX有限公司负责解释

# 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 灵敏度 .....	( 2 )
6.3 检出限 .....	( 2 )
6.4 示值误差 .....	( 2 )
6.5 测量重复性 .....	( 2 )
6.6 稳定性 .....	( 2 )
6.7 分析时间 .....	( 2 )
7 校准结果表达 .....	( 3 )
8 复校时间间隔 .....	( 4 )
附录 A 线性回归参数计算方法 .....	( 6 )
附录 B 校准原始记录格式 .....	( 6 )
附录 C 校准证书内页格式 .....	( 8 )
附录 D 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 JJG 395—2016 《定碳定硫分析仪检定规程》的校准项目和校准方法、GB/T 14265—2017 《金属材料中氢、氧、氮、碳和硫分析方法通则中的相关术语和定义》、GB/T 20126—2006 《非合金钢 低碳含量的测定 第 2 部分 感应炉（经预加热）内燃烧后红外吸收法》、GB/T 20123—2006《钢铁 总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧后红外吸收法（常规方法）》 和 ASTM E1019—2024 钢、铁、镍和钴合金中碳、硫、氧和氮的测定 燃烧和惰性气体法 Standard Test Method Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Combustion and Inert Gas Fusion Techniques 的测试方法和测试范围等。

本规范为首次发布。

# 红外吸收法低含量碳硫分析仪校准规范

## 1 范围

本规范适用于基于红外吸收法原理的 C≤0.01%、S≤0.01% 碳硫分析仪的校准。

## 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 395—2016 定碳定硫分析仪检定规程

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

红外吸收法低含量碳硫分析仪（简称碳硫仪）主要用于非合金钢、钢铁及合金、铁合金（如磷铁、锰铁）、镍合金及硬质合金等低含量碳硫元素含量的分析。测量原理是试样于高频感应炉的氧气流中高温加热燃烧，碳转化为二氧化碳和/或一氧化碳，硫转化为二氧化硫，通过测量二氧化碳和二氧化硫分别在 4260nm 及 7400nm 的特征红外吸收光谱的强度，实现碳硫元素的定量分析。

碳硫仪主要由高频感应炉、气体净化系统、催化系统、辅助净化系统、红外吸收检测系统等组成。

## 4 计量特性

碳硫仪的计量特性见表 1。

表 1 碳硫仪计量性能

计量特性	技术要求	
	碳	硫
示值误差	不超过±30%	不超过±30%
重复性	≤15%	≤10%
稳定性	≤20%	≤15%

灵敏度	-	-
检出限	$\leq 0.0003\%$	$\leq 0.0002\%$
分析时间	$< 3\text{min}$	

注：以上指标仅供参考，不作为判定依据。由于各仪器厂家测量峰面积计算方式不同，灵敏度技术要求不做推荐。

## 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60%；

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 测量标准及其他设备

5.2.1 钢铁中碳、硫成分含量标准物质，具体见表2。

表2 碳和硫标准物质要求

元素	范围	扩展不确定度， $k=2$
C、S	$\leq 0.001\%$	不大于 0.0002%
C、S	0.001~0.01%	不大于 20%

5.2.2 载气、助燃气、助熔剂、专用坩埚（预烧）、电子秒表。

## 6 校准项目和校准方法

### 6.1 校准前准备

按碳硫仪说明书要求开机预热，调整仪器至正常工作状态。

### 6.2 示值误差

根据碳硫仪实际使用范围，调取合适的工作曲线，选择低含量碳、硫成分标准物质进行测量，每个标准物质重复测量3次，计算测量平均值，按式(1)计算相对示值误差。

$$\Delta x = \frac{\bar{x} - x_s}{x_s} \leftrightarrow 100\% \quad (1)$$

式中：

$\Delta x$  —— 示值误差, %;

$\bar{x}$  —— 测量平均值, %;

$x_s$  —— 标准物质标准值, %。

### 6.3 测量重复性

在与 6.2 完全相同的工作条件下, 根据仪器实际使用范围, 选择一种低含量碳、硫成分标准物质进行测量, 重复测量 7 次, 按式 (2) 计算重复性。

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

式中：

$RSD$  —— 相对标准偏差, %;

$x_i$  —— 第  $i$  次测量值, %;

$\bar{x}$  —— 测量平均值, %;

$n$  —— 测量次数,  $n=7$ 。

### 6.4 灵敏度

在进行 6.3 重复性校准的同时, 记录标准物质每次的称样量和测量峰面积(吸光度或电压信号等), 分别计算平均值, 按式 (3) 计算灵敏度。

$$S = \frac{A}{m \notin x_s} \quad (3)$$

式中：

$S$  —— 灵敏度,  $\text{mg}^{-1}$ ;

$A$  —— 7 次峰面积测量平均值;

$m$  —— 7 次标准物质质量平均值, mg;

$x_s$  —— 标准物质标准值, %。

### 6.5 检出限

在与 6.2 完全相同的工作条件下，连续测量空白 11 次（空坩埚和助熔剂），记录吸光度（或峰面积）或测量值。

当计算吸光度（或峰面积时），按式（4）计算标准偏差，按式（5）计算检出限。

$$s_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \quad (4)$$

式中：

$s_A$  —— 吸光度（或峰面积）测量值标准偏差；

$I_i$  —— 吸光度（或峰面积）单次测量值；

$\bar{I}$  —— 吸光度（或峰面积）的测量平均值；

$n$  —— 测量次数， $n=11$ 。

$$D_L = \frac{3s_A}{b} \quad (5)$$

式中：

$D_L$  —— 检出限，%；

$b$  —— 灵敏度， $\text{mg}^{-1}$ 。

当记录空白含量测量值时，按式（6）计算检出限。

$$D_L = 3s \quad (6)$$

式中：

$D_L$  —— 检出限，%；

$s$  —— 空白 11 次测量值标准偏差，%。

## 6.6 稳定性

在与 6.2 完全相同的工作条件下，根据仪器实际使用范围，选择合适的低含量碳、硫成分标准物质进行测量，在不少于 2h 内，每次间隔时间 15min 以上，共进行 7 次测量，按式（2）计算稳定性。

## 6.7 分析时间

在进行 6.3 重复性校准的同时，从样品进样后用秒表计时至 7 次测量结束停止计时，以测量总时长的 1/7 表示为分析时间。

## 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 2 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

## 线性回归参数计算方法

(1) 直线方程:  $I = a + bx$ (2) 斜率  $b$ :  $b = \frac{S_{xI}}{S_{xx}}$ (3) 截距  $a$ :  $a = \bar{I} - b \bar{x}$ (4) 相关系数:  $r = \frac{S_{cI}}{\sqrt{S_{cc}S_{II}}}$ 

其中:

$$S_{xx} = TM_X^2 - \frac{(TM_X)^2}{n}$$

$$S_{II} = TM_I^2 - \frac{(TM_I)^2}{n}$$

$$S_{xI} = TM_X I - \frac{TM_X TM_I}{n}$$

上述式中:  $I$  — 响应值; $b$  — 斜率; $a$  — 截距; $x$  — 标准物质中碳、硫含量; $r$  — 线性相关系数; $n$  — 标准工作曲线点数。

**附录 B****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 灵敏度**

标准物质					
标准值					
吸光度(峰面积)					
灵敏度					

**三 检出限**

测量值						标准偏差	检出限%

**四 示值误差**

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


**五 重复性**

标准值%	测量值%					平均值%	重复性%
		—	—	—			

**六 稳定性**

测量次数	1	2	3	4	5	6	7
测量值							
稳定性							

**七 分析时间**

起始时间	停止时间	总时长	分析时间

附录 C

校准证书内页格式

证书编号：××××—×××

校准结果

- 一 外观
- 二 灵敏度
- 三 检出限
- 四 示值误差及不确定度
- 五 测量重复性
- 六 稳定性
- 七 分析时间

附录 D

## 示值误差测量不确定度评定示例

D. 1 概述

D.1.1 环境条件：温度（15~30）℃，相对湿度≤80%；

D.1.2 计量标准：碳硫成分标准物质 C: (0.0030 ± 0.0004)%、S: (0.0019 ± 0.0002)%；

D.1.3 测量方法：按本规范 6.4 进行示值误差的校准。

## D. 2 测量模型及不确定度计算公式

### D.2.1 建立测量模型

示值误差测量模型见 (D.1)

式中：

$\Delta x_r$  — 示值误差, %;

$\bar{x}$  —— 3 次标准物质测量值平均值, %;

$x_s$  —— 标准物质标准值, %。

### D.2.2 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 (D.2) :

灵敏系数为:

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

### D.2.3 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(D.2)得出不确定

度计算公式(D.3):

$$u_c(\Delta x_r) = \sqrt{\frac{u^2(\bar{x})}{\sum_{s=1}^n u^2(x_s)}} \quad (D.3)$$

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。

### D.3 不确定度评定

#### D.3.1 测量重复性引入的标准不确定度

采用 A 类方法评定, 碳硫仪重复测量标准物质 7 次, 得到测量结果见表 D.1:

表 D.1 碳硫成分标准物质重复性测量数据

单位%

元素	1	2	3	4	5	6	7
C	0.0030	0.0031	0.0030	0.0029	0.0030	0.0031	0.0030
S	0.0019	0.0019	0.0018	0.0019	0.0018	0.0019	0.0019

计算得到碳元素 7 次测量的平均值为 0.0030%, 采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差为 0.000069%, 校准时取 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:

$$u(\bar{x}) = \frac{0.000069}{\sqrt{3}} = 0.000040\%$$

同理, 硫元素测量平均值为 0.00187%, 单次测量的实验标准偏差 0.000049%, 测量重复性引入的不确定度为 0.000028%。

#### D.3.2 标准物质引入的标准不确定度

标准物质引入的标准不确定度由标准值的不确定度和称量引入。

碳元素标准物质的扩展不确定度为 0.0004% ( $k=2$ ), 因此标准值的标准不确定度

为 0.0002%，相对标准不确定度为 6.67%；同理硫元素标准物质的扩展不确定度为 0.0002% ( $k=2$ )，标准不确定度为 0.0001%，相对标准不确定度为 5.26%。

称量时所用电子天平最大允许误差  $\pm 0.5\text{mg}$ ，按均匀分布，单次称量引入的标准不确定度为  $0.289\text{mg}$ ，读取两次称量结果，因此称量引入的标准不确定度为  $0.409\text{mg}$ 。每次称量样品  $1\text{g}$ ，因此称量引入的相对标准不确定度为 0.0409%。

由此：碳元素标准物质引入的相对标准不确定度为

$$u_r(x_s) = \sqrt{6.67^2 + 0.0409^2} = 6.67\%$$

同理硫元素标准物质引入的相对标准不确定度为 5.26%

碳和硫元素标准物质引入的标准不确定度分别为 0.0002% 和 0.0001%。

#### D.4 不确定度分量汇总

碳和硫元素标准不确定度分量见表 D.2

表 D.2 标准不确定度汇总表

元素	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)$
C	$u(\bar{x})$	测量重复性引入的不确定度	0.000040	$\frac{1}{x_s} = 333.$ 33	0.0133
	$u(x_s)$	标准物质引入的不确定度	0.0002	$-\frac{\bar{x}}{x_s^2} = -333.$ .33	0.0667
S	$u(\bar{x})$	测量重复性引入的不确定度	0.000028	$\frac{1}{x_s} = 526.32$	0.0147
	$u(x_s)$	标准物质引入的不确定度	0.0001	$-\frac{\bar{x}}{x_s^2} = -526.$ .32	0.0526

#### D.5 合成标准不确定度

碳元素示值误差的合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{0.0133^2 + 0.0667^2} \leftrightarrow 100\% = 6.8\%$$

同理，硫元素示值误差的合成标准不确定度为：5.46%

#### D.6 扩展不确定度

取包含因子  $k=2$ ，碳元素测量的扩展不确定度为： $U(C) = 2 \times 6.8\% \approx 14\%$

硫元素测量的扩展不确定度为： $U(S) = 2 \times 5.46\% \approx 11\%$