



京津冀地方计量技术规范

JJF (津) 3021—2022

石油产品荧光定氯仪校准规范

Calibration Specification for Fluorescence Chlorine Detectors of Petroleum
Products

2022-03-29发布

2022-04-29实施

天津市市场监督管理委员会 发布

石油产品荧光定氯仪校准规范

Calibration Specification for Fluorescence
Chlorine Detectors of Petroleum Products

JJF (津) 3021—2022

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

参加起草单位：北京市计量检测科学研究院

河北省计量监督检测研究院

中国石油化工股份有限公司天津分公司化验计量部

本规范主要起草人：

王志鹏（天津市计量监督检测科学研究院）

郭知明（天津市计量监督检测科学研究院）

张宜文（北京市计量检测科学研究院）

郭 硕（河北省计量监督检测研究院）

参加起草人：

魏文学（中国石油化工股份有限公司天津分公司化验计量部）

杨 佳（天津市计量监督检测科学研究院）

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 校准用标准物质及配套设备.....	(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 重复性.....	(2)
6.4 检出限.....	(3)
7 校准结果表达.....	(4)
7.1 校准记录.....	(4)
7.2 校准证书.....	(4)
8 复校时间间隔.....	(5)
附录 A 石油产品荧光定氯仪校准原始记录 (推荐).....	(6)
附录 B 石油产品荧光定氯仪校准证书内页格式 (推荐).....	(8)
附录 C 示值误差的测量不确定度评定示例.....	(9)
附录 D 检出限的测量不确定度评定示例.....	(12)

引 言

本规范依据 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》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》编写。

本规范的制定参考了 NB/SH/T 0977-2019《轻质油品中氯含量的测定 单波长色散 X 射线荧光光谱法》、ASTM D7536-09《芳烃中氯含量的测定 单波长色散 X 射线荧光光谱法》(Standard Test Method for Chlorine in Aromatics by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry) 等技术标准。

本规范为京津冀共建计量技术规范。

本规范为首次发布。



石油产品荧光定氯仪校准规范

1 范围

本规范适用于单波长色散原理且测量上限不超过 1000 mg/kg 的石油产品荧光定氯仪的校准。其他量程的仪器可参照本规范进行校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

NB/SH/T 0977-2019 轻质油品中氯含量的测定 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，其最近版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

石油产品荧光定氯仪（以下简称仪器）主要用于测定原油、成品油、馏分油中总氯含量。仪器的原理是：仪器 X 射线源发射的 X 射线，经入射光单色器衍射形成一束能够激发氯元素 K 层电子的单色激发光束，对样品进行照射，激发样品的 K 层电子逃逸，样品的 P 层电子跃迁至能量较低的 K 轨道，发出特征荧光，由一固定通道单色器收集并聚集到探测器上，根据荧光强度即可以确定样品中的氯含量。仪器主要由 X 射线源、入射光单色器、固定通道单色器、探测器等组成。

4 计量特性

仪器的计量特性技术指标见表 1。

表 1 仪器的计量特性技术指标

序号	项目	技术要求
1	示值误差	±10%
2	重复性	不大于 3%
3	检出限	不大于 0.1mg/kg

注：以上指标不用于合格性判别，仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：(25±10)℃。

5.1.2 相对湿度：≤85%。

5.1.3 仪器应置于平稳无振动的工作台上，周围无强电场或强磁场干扰，避免阳光直射。

5.2 校准用标准物质及配套设备

5.2.1 标准物质

轻质油品中氯含量标准物质：浓度范围（1.00~1000）mg/kg，扩展不确定度范围（0.10~10）mg/kg（ $k=2$ ）。

5.2.2 异辛烷：分析纯。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备

检查仪器外观，不应有影响校准结果的缺陷。仪器各调节部件应能正常工作，各紧固件无松动。仪器通电后，应能正常工作。仪器预热稳定后，按照仪器使用说明书的要求对仪器进行校正。按仪器的预期用途选择校准量程。

6.2 示值误差

在仪器常用量程范围内，选用低、中、高3种浓度的氯含量标准物质进行测量，每种浓度进行3次测量，取算术平均值作为仪器示值，按式（1）计算示值误差。

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

Δc_r ——仪器相对示值误差，%；

\bar{c} ——3次测量结果的算术平均值，mg/kg；

c_s ——标准物质浓度值，mg/kg。

6.3 重复性

在仪器常用量程范围内，选用中浓度的氯含量标准物质进行测量，重复进行6次测量，

重复性以单次测量的相对标准偏差表示，按式（2）计算仪器的重复性。

$$s_r = \frac{1}{c} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

s_r ——仪器重复性，%；

\bar{c} ——6次测量结果的算术平均值，mg/kg；

c_i ——第*i*次测量值，mg/kg；

n ——测量次数， $n=6$ 。

6.4 检出限

取异辛烷溶液重复进行11次测量，记录仪器的示值，按式（3）计算标准偏差。分别对浓度约为1 mg/kg，3 mg/kg，5 mg/kg的氯含量标准物质进行3次重复测量，取仪器测量响应值的算术平均值，用最小二乘法，得到仪器测量响应值与氯含量的线性回归方程，见式（4）。求出线性回归方程的斜率*b*，按式（5）计算仪器的检出限。

$$s_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_{0,i} - \bar{c}_0)^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$Y = a + bx \quad (4)$$

$$D_L = \frac{3s_0}{b} \quad (5)$$

式中：

s_0 ——11次异辛烷溶液测量响应值的标准偏差；

$c_{0,i}$ ——异辛烷溶液单次测量响应值；

\bar{c}_0 ——11次异辛烷溶液测量响应值的算术平均值；

n ——测量次数， $n=11$ ；

a ——线性回归方程的截距，响应值；

b ——线性回归方程的斜率，kg/mg；

x ——氯含量, mg/kg;

D_L ——仪器的检出限, mg/kg。

7 校准结果表达

7.1 校准记录

校准记录应详尽记录测量数据与计算结果。推荐的校准原始记录格式见附录 A。

7.2 校准证书

经校准的石油产品荧光定氯仪应出具校准证书, 校准结果应在校准证书上反映。推荐的校准证书内页格式见附录 B。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) 客户的名称和地址;
- f) 被校对象的描述和明确标识;
- 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;
- 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

复校时间间隔的长短由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定，送校单位可根据使用情况自主决定复校时间间隔，建议不超过 1 年。如果对仪器的测量数据有怀疑，或仪器更换主要部件及维修后，应对仪器重新校准。

附录 A

石油产品荧光定氮仪校准原始记录 (推荐)

委托单位: _____ 证书编号: _____

仪器名称: _____ 仪器型号: _____

生产厂家: _____ 出厂编号: _____

校准日期: _____ 校准地点: _____

校准环境温度: _____ 相对湿度: _____

校准依据: _____

校准用计量器具及配套设备:

名称	出厂编号	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	有效期至

A.1 示值误差

标准值 (mg/kg)	仪器测量值 (mg/kg)			平均值 (mg/kg)	示值误差 (%)	校准结果的 不确定度
	1	2	3			

A.2 重复性

标准值 (mg/kg)	仪器测量值 (mg/kg)						平均值 (mg/kg)	重复性 (%)
	1	2	3	4	5	6		

A.3 检出限

序号	标准值 (mg/kg)	测量值 (响应值)			测量 (响应值) 平均值
		1	2	3	
1					
2					
3					
异辛烷溶液 11 次测量值					
					/
异辛烷溶液 11 次测量值的标准偏差					
线性回归方程斜率 (kg/mg)					
检出限 (mg/kg)					

校准员: _____

核验员: _____

附录 B

石油产品荧光定氮仪校准证书内页格式 (推荐)

证书编号××××—××××				
校准机构授权说明				
校准所依据的技术文件 (代号、名称)				
校准环境条件及地点:				
温度	℃	地点		
相对湿度	%	其他		
校准使用的主要标准器/主要仪器				
名称	测量范围	不确定度/准确度 等级/最大允许误差	检定/校准证书编号	有效期至
校准结果				
1. 示值误差				
标准值 (mg/kg)	测量值 (mg/kg)	示值误差 (%)	校准结果的不确定度	
2. 重复性: _____				
3. 检出限: _____				
以下空白				
第×页共×页				

附录 C

示值误差的测量不确定度评定示例

C.1 概述

被校对象：石油产品荧光定氯仪，校准量程（1.00~600）mg/kg。

校准用标准物质如表 C.1 所示。

表 C.1 校准用标准物质

标准物质名称	标准物质号	标准值	不确定度 (k=2)
轻质油品中氯含量标准物质	NIM-RM2127	100mg/kg	1.5mg/kg
轻质油品中氯含量标准物质	NIM-RM2128	300mg/kg	4.5mg/kg
轻质油品中氯含量标准物质	NIM-RM2129	500mg/kg	5.0mg/kg

测量方法：仪器预热稳定后，将仪器调整至正常工作状态。用上述 3 种标准物质分别进行 3 次测量并计算仪器的示值误差。

C.2 测量模型

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (\text{C.1})$$

式中：

Δc_r ——仪器相对示值误差，%；

\bar{c} ——3 次测量结果的算术平均值，mg/kg；

c_s ——标准物质的浓度值，mg/kg。

根据测量模型，合成标准不确定度的计算公式为： $u_c(\Delta c_r) = \sqrt{m_1^2 u^2(\bar{c}) + m_2^2 u^2(c_s)}$ (C.2)

$$\text{式中，灵敏系数：} m_1 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{c_s} \quad m_2 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial c_s} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2}$$

C.3 标准不确定度

C.3.1 输入量 \bar{c} 的标准不确定度 $u(\bar{c})$ 的评定

选用浓度为 100 mg/kg、300 mg/kg、500 mg/kg 的标准物质进行测量，连续测量 10 次，测量结果见表 C.2，由式 (C.3) 计算标准偏差。实际测量时，在重复条件下连续测量 3 次，以 3 次测量的算术平均值作为测量结果，因此由式 (C.4) 计算重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$ 。计算结果见表 C.3。

表 C.2 测量结果

单位: mg/kg

标准值	测量值									
100	98.17	97.98	97.86	98.24	98.11	97.64	97.55	97.68	98.36	98.71
300	314.56	315.61	314.89	315.24	315.71	315.02	314.99	314.87	314.25	313.98
500	509.63	510.11	510.36	509.22	509.94	511.01	510.87	511.12	511.34	511.26

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \quad (\text{C.3})$$

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad (\text{C.4})$$

式中:

s ——标准偏差, mg/kg;

\bar{c} ——3 次测量结果的算术平均值, mg/kg;

c_i ——第 i 次测量值, mg/kg;

n ——测量次数, $n=10$ 。

表 C.3 标准不确定度计算结果

标准值 c_s / (mg/kg)	测量平均值 \bar{c} / (mg/kg)	标准偏差 s / (mg/kg)	不确定 $u(\bar{c})$ / (mg/kg)
100	98.03	0.36	0.21
300	314.91	0.55	0.32
500	510.49	0.74	0.43

C.3.2 输入量 c_s 的标准不确定度 $u(c_s)$ 的评定

输入量 c_s 的标准不确定度见表 C.4。

表 C.4 输入量 c_s 的标准不确定度

标准物质名称	标准值	扩展不确定度 ($k=2$)	标准不确定度
轻质油品中氯含量标准物质	100mg/kg	1.5mg/kg	0.866mg/kg
轻质油品中氯含量标准物质	300mg/kg	4.5mg/kg	2.598mg/kg
轻质油品中氯含量标准物质	500mg/kg	5.0mg/kg	2.887mg/kg

C.4 合成标准不确定度及扩展不确定度

合成标准不确定度及扩展不确定度计算结果见表 C.5。

表 C.5 合成标准不确定度及扩展不确定度

标准值 $c_s / (\text{mg/kg})$	100	300	500
灵敏系数 $m_1 / (\text{kg/mg})$	0.01	0.00333	0.002
灵敏系数 $m_2 / (\text{kg/mg})$	0.0098	0.0035	0.002
示值误差合成标准不确定度 $u_c(\Delta c_r)$	0.87%	0.92%	0.59%
示值误差扩展不确定度 U	1.8% ($k=2$)	1.9% ($k=2$)	1.2% ($k=2$)

附录 D

检出限的测量不确定度评定示例

D.1 概述

被校对象：石油产品荧光定氯仪。

校准用标准物质如表 D.1 所示。

表 D.1 校准用标准物质

标准物质名称	标准物质号	标准值	不确定度 ($k=2$)
轻质油品中氯含量标准物质	NIM-RM2121	1.00mg/kg	0.10mg/kg
轻质油品中氯含量标准物质	NIM-RM2122	3.00mg/kg	0.15mg/kg
轻质油品中氯含量标准物质	NIM-RM2123	5.00mg/kg	0.15mg/kg

测量方法：仪器预热稳定后，将仪器调整至正常工作状态。按本规范 6.4 的方法进行测量并计算仪器的检出限。

D.2 测量模型

$$D_L = \frac{3s_0}{b} \quad (\text{D.1})$$

式中：

s_0 ——11 次异辛烷溶液测量响应值的标准偏差；

b ——线性回归方程的斜率，kg/mg；

D_L ——仪器的检出限，mg/kg。

根据测量模型，合成标准不确定度的计算公式为： $u_c(D_L) = \sqrt{m_1^2 u^2(s_0) + m_2^2 u^2(b)}$ (D.2)

式中，灵敏系数： $m_1 = \frac{\partial D_L}{\partial s_0} = \frac{3}{b}$ $m_2 = \frac{\partial D_L}{\partial b} = -\frac{3s_0}{b^2}$

D.3 标准不确定度

D.3.1 输入量 b 的标准不确定度 $u(b)$ 的评定

按本规范 6.4 的方法进行测量，测量结果见表 D.2，数据计算见表 D.3，输入量 b 的标准不确定度的计算公式见式 D.3。

表 D.2 检出限测量原始数据表

序号	标准值 (mg/kg)	测量值 (响应值)			测量 (响应值) 平均值
		1	2	3	
1	1.00	126	122	121	123
2	3.00	344	347	348	346.33
3	5.00	577	581	576	578
异辛烷溶液 11 次测量值		32	31	32	30
		31	31	32	31
		32	32	30	/
异辛烷溶液 11 次测量值的标准偏差			0.79		
线性回归方程			$y = 113.75x + 7.86 \quad R^2 = 0.9999$		
线性回归方程斜率 (kg/mg)		113.75			
检出限 (mg/kg)		0.02			

表 D.3 数据计算表

浓度值 (mg/kg)	1.00	3.00	5.00
$x_i - \bar{x}$ (mg/kg)	-2.0	0.0	2.0
y_i	123	346.33	578
y_0	121.61	349.11	576.61

$$u(b) = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y_0)^2}{N - 2} \frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{D.3})$$

式中：

y_i ——响应值测量平均值；

y_0 ——响应值计算值；

x_i ——标准物质浓度值，mg/kg；

\bar{x} ——标准物质浓度值的平均值，mg/kg；

N ——回归直线的测量点数， $N=3$ 。

由式 D.3 计算可知，输入量 b 的标准不确定度 $u(b)=0.66$

D.3.2 输入量 s_0 的标准不确定度 $u(s_0)$ 的评定

由表 D.2 可知，异辛烷溶液 11 次测量值的标准偏差为 0.79，则标准不确定度为：

$$u(s_0) = \frac{s_0}{\sqrt{2(n-1)}} = 0.177$$

式中：

s_0 ——异辛烷溶液 11 次测量值的标准偏差；

n ——测量次数， $n=11$ 。

D.4 合成标准不确定度及扩展不确定度

合成标准不确定度及扩展不确定度计算结果见表 D.4。

表 D.4 合成标准不确定度及扩展不确定度

检出限 $D_L / (\text{mg/kg})$	0.02
灵敏系数 m_1	0.02637
灵敏系数 m_2	0.00018
检出限合成标准不确定度 $u_c(D_L)$	0.005
检出限扩展不确定度 $U / (\text{mg/kg})$	0.01 ($k=2$)

