

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1685—2018

紫外荧光测硫仪校准规范

Calibration Specification for Ultraviolet
Fluorescence Sulfur Analyzers

2018-02-27 发布

2018-05-27 实施



国家质量监督检验检疫总局 发布

中华人民共和国
国家计量技术规范
紫外荧光测硫仪校准规范

JJF 1685—2018

国家质量监督检验检疫总局发布

*

中国质检出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 19 千字
2018年5月第一版 2018年5月第一次印刷

*

书号: 155026·J-3264 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

紫外荧光测硫仪校准规范
Calibration Specification for
Ultraviolet Fluorescence Sulfur Analyzers

JJF 1685—2018

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

主要起草单位：新疆维吾尔自治区计量测试研究院

黑龙江省计量检定测试院

参加起草单位：陕西省计量科学研究院

中国石油独山子石化公司

本规范主要起草人：

王锦荣（新疆维吾尔自治区计量测试研究院）

塔依尔·斯拉甫力（新疆维吾尔自治区计量测试研究院）

丁海铭（黑龙江省计量检定测试院）

参加起草人：

郭 丽（新疆维吾尔自治区计量测试研究院）

孙喜荣（陕西省计量科学研究院）

傅裕珍（中国石油独山子石化公司）

王 琨（中国石油独山子石化公司）

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 校准用标准器	(2)
5.3 其他设备	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 示值误差	(2)
6.2 检出限	(3)
6.3 测量重复性	(3)
7 校准结果表达	(4)
8 复校时间间隔	(4)
附录 A 紫外荧光测硫仪校准原始记录格式	(5)
附录 B 校准证书内页格式	(6)
附录 C 示值误差测量不确定度评定示例	(8)

引 言

本规范依据 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》、JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》进行编制。在编制过程中，参考了 SH/T 0689—2000《轻质烃及发动机燃料和其他油品的总硫含量测定法（紫外荧光法）》和 ASTM D5453—2016《用紫外荧光法测定轻质烃、火花点火发动机燃料、柴油发动机燃料和发动机油中总硫含量的试验方法（Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence）》等文件中的技术要求和检验方法。

本规范为首次发布。

紫外荧光测硫仪校准规范

1 范围

本规范适用于测定轻质烃、发动机燃料和其他油品中总硫含量的紫外荧光测硫仪（以下简称仪器）的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

SH/T 0689—2000 轻质烃、发动机燃料和其他油品的总硫含量测定法（紫外荧光法）

ASTM D5453—2016 用紫外荧光法测定轻质烃、火花点火发动机燃料、柴油发动机燃料和发动机油中总硫含量的试验方法（Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence）

凡是注明日期的引用文件，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

仪器广泛应用于测定成品油、原油、馏分油、石油气等石油化工产品的总硫含量。测量原理为：将烃类试样直接注入裂解管或者进样器中，由进样器将试样送至高温燃烧管。在富氧条件下，样品中的硫被氧化生成二氧化硫气体，除水后被紫外光照射转变成成为激发态。当二氧化硫由激发态返回到基态时发射荧光，经光电倍增管检测，测得试样的硫含量。仪器由进样单元、高温裂解单元、干燥单元、紫外光源、反应室、检测单元和显示单元组成，见图 1。

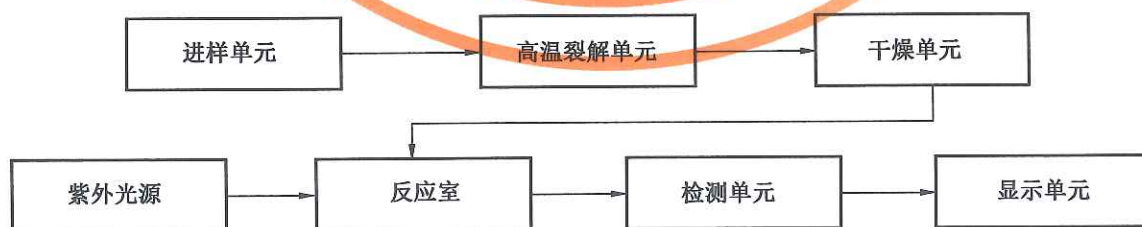


图 1 紫外荧光测硫仪的结构图

4 计量特性

仪器的计量性能见表 1。

表 1 仪器的计量性能

校准项目	计量性能		
	$x < 10.0 \text{ mg/L}$	$10.0 \text{ mg/L} \leq x < 100 \text{ mg/L}$	$x \geq 100 \text{ mg/L}$
示值误差	$\pm 0.5 \text{ mg/L}$	$\pm 8\%$	$\pm 6\%$
测量重复性	$\leq 0.3 \text{ mg/L}$	$\leq 4\%$	$\leq 3\%$
检出限	$\leq 0.2 \text{ mg/L}$	—	—

注 1：以上指标不是用于合格性判别，仅供参考。
注 2：根据被校准仪器的预期用途选择相应的校准项目。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度（10~35）℃，相对湿度不大于 80%。

5.1.2 电源电压及频率：电压（220±22）V，频率（50±0.5）Hz。

5.1.3 仪器应置于平稳无振动的工作台上，周围无灰尘、腐蚀性气体、强电场或强磁场干扰，仪器接地良好，且避免光线直射。

5.2 校准用标准器

5.2.1 有证标准物质

根据被校准仪器的测量对象，选择适用的硫含量国家有证标准物质。

硫含量在 $x < 10 \text{ mg/L}$ ，不确定度不大于 0.11 mg/L ($k=2$)；

硫含量在 $10.0 \text{ mg/L} \leq x < 100 \text{ mg/L}$ ，不确定度不大于 0.2 mg/L ($k=2$)；

硫含量在 $x \geq 100 \text{ mg/L}$ ，不确定度范围（1~5）mg/L ($k=2$)。

5.2.2 微量进样器：（5~100） μL ，不确定度 $U_{\text{rel}}=2\%$ ($k=2$)。

5.3 其他设备

气源应满足仪器使用要求，异辛烷为优级纯。

6 校准项目和校准方法

6.1 示值误差

仪器开机预热，待仪器稳定工作后，按说明书校准仪器曲线，使其进入正常工作状态。待仪器稳定后，根据仪器的使用范围及仪器说明书要求进样测量，依次测量低、中、高 3 种浓度硫含量标准物质，每个浓度点重复测量 3 次，记录仪器所测量标准物质的浓度值。当仪器使用范围在 $x < 10.0 \text{ mg/L}$ ，按照式（1）计算示值误差；当仪器使用范围在 $x \geq 10.0 \text{ mg/L}$ ，按式（2）计算仪器示值误差。

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

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

式中：

Δx ——仪器的示值误差，mg/L；

- Δx_r ——仪器的相对示值误差，%；
 \bar{x} ——3次测量值的算术平均值，mg/L；
 x_s ——标准物质的认定值，mg/L。

6.2 检出限

6.2.1 在6.1的测量条件下，取作为空白的异辛烷溶液进样，重复测量11次，记录仪器测量响应值，按式(3)计算标准偏差 s_0 。

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

式中：

- s_0 ——11次空白溶液测量响应值的标准偏差；
 $x_{0,i}$ ——空白溶液单次测量的响应值；
 \bar{x}_0 ——11次空白溶液测量响应值的算术平均值；
 n ——测量次数， $n=11$ 。

6.2.2 在6.1的测量条件下，分别对约为2 mg/L、5 mg/L、7 mg/L硫含量标准物质进行3次重复测量，每种浓度的进样体积相同。取其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硫含量的线性回归方程，见式(4)，求出线性回归方程的斜率 b 。

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

式中：

- a ——线性回归方程的截距，响应值；
 b ——线性回归方程的斜率，响应值，L/mg；
 Y ——仪器测量响应值；
 x ——硫含量，mg/L。

6.2.3 按式(5)计算仪器的检出限

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

式中：

- D_L ——仪器的检出限，mg/L。

6.3 测量重复性

在6.1的测量条件下，根据仪器的使用范围，选取仪器使用范围中间浓度的硫含量标准物质重复测量7次，记录仪器所测量标准物质的浓度值。当仪器使用范围在 $x < 10.0$ mg/L，按照式(6)计算仪器测量重复性；当仪器使用范围 $x \geq 10.0$ mg/L，按式(7)计算仪器测量重复性。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6)$$

$$s_r = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (7)$$

式中：

s ——测量重复性，mg/L；

s_r ——测量重复性，%；

x_i ——单次测量值，mg/L；

\bar{x} ——7次测量的算术平均值，mg/L；

n ——测量次数， $n=7$ 。

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和应用有关时，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) 校准时的环境温度、相对湿度；
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范偏离的说明（若有）；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签字、职务或等效标识；
- o) 校准结果仅对被校仪器有效的声明；
- p) 未经实验室书面批准，部分复制证书或报告无效的声明。

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受仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素影响，因此，使用单位可根据实际情况自主决定复校时间间隔。当更换重要部件或对仪器性能有怀疑时，应随时校准。

附录 A

紫外荧光测硫仪校准原始记录格式

证书编号

原始记录编号

送校单位：				
制造厂：		仪器型号：		仪器编号：
环境温度：	℃	环境湿度：	%RH	校准日期：
校准依据：		校准员：		核验员：
校准用主要计量标准器和有证标准物质：				
硫含量测定 用标准物质	标准物质编号	认定值/ (mg/L)	不确定度	有效期

一、示值误差

标准物质认定值 mg/L	测量值/ (mg/L)			平均值	示值误差
	1	2	3		

二、测量重复性

标准物质认定值 mg/L	测量值/ (mg/L)						重复性

三、检出限

序号	标准物质认定值 mg/L	测量值 (响应值)		
		1	2	3
1				
2				
3				
空白溶液 11 次测量值				/
11 次空白溶液测量响应值的标准偏差				
斜率为：				
检出限：				

附录 B

校准证书内页格式

B.1 校准证书第 2 页式样

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）： JJF 1685—2018 紫外荧光测硫仪校准规范				
校准环境条件及地点：				
温度：	℃	地点：		
湿度：	%RH	其他：		
校准使用的主要标准器和有证标准物质				
名称	测量范围	不确定度/ 准确度等级/ 最大允许误差	证书编号	有效期至
第×页共×页				

B.2 校准证书第3页式样

证书编号：××××—××××

校准结果

一、示值误差

标准物质 认定值	仪器测量 平均值	示值误差	扩展不确定度 ($k=2$)

二、测量重复性

三、检出限

以下空白
第×页共×页

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 $(10\sim 35)^\circ\text{C}$ ，相对湿度 $\leq 80\%$ 。

C.1.2 计量标准：采用标准物质认定值为 10.0 mg/L 的硫含量国家有证标准物质，不确定度为 0.2 mg/L ($k=2$)。

C.1.3 测量方法

按本规范 6.1 进行示值误差的校准。

C.1.4 评定结果的使用：在符合上述条件下的测量结果，一般可直接使用本不确定度的评定结果。

C.2 测量模型及不确定度计算公式

C.2.1 建立测量模型

按照式 (C.1) 计算示值误差。

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

式中：

Δx_r ——仪器的示值误差，%；

\bar{x} ——测量点 3 次测量结果的算术平均值， mg/L ；

x_s ——测量点的标准值， mg/L 。

C.2.2 不确定度传播率

测量量 \bar{x} 与 x_s 彼此不相关，有：

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

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.2.3 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，则由式 (C.2) 得出不确定度计算式 (C.3)：

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

式中， $u(\Delta x_r)$ 、 $u(\bar{x})$ 、 $u(x_s)$ 分别是示值误差的不确定度，以及测量平均值、测量点的标准值输入量引入的不确定度分量。

由于仪器测量平均值 \bar{x} 和标准物质认定值 x_s 量值相近，可近似认为： $\frac{\bar{x}}{x_s} \approx 1$ 。那么，式 (C.3) 可简化为式 (C.4)：

$$u_c(\Delta x_r) = \sqrt{[u_r(\bar{x})]^2 + [u_r(x_s)]^2} \quad (\text{C.4})$$

式中, $u_r(\bar{x})$ 、 $u_r(x_s)$ 分别是仪器测量平均值、测量点的标准值输入量引入的相对标准不确定度分量。

C.3 全部输入量的标准不确定度分析与评定

C.3.1 标准不确定度分量来源及其描述

各标准不确定度分量来源及其描述见表 C.1。

表 C.1 标准不确定度分量来源及其描述

标准不确定度分量	不确定度来源	分量描述
$u_r(\bar{x})$	测量结果平均值引入的相对不确定度	测量重复性引入的相对不确定度分量 $u_{1r}(\bar{x})$
		读数分辨力引入的相对不确定度 $u_{2r}(\bar{x})$
$u_r(x_s)$	测量点的标准值引入的相对不确定度	标准物质的认定值引入的相对不确定度分量 $u_{1r}(x_s)$
		微量进样器引入的相对不确定度 $u_{2r}(x_s)$

C.3.2 输入量 \bar{x} 的标准不确定度 $u_r(\bar{x})$ 的评定

输入量 \bar{x} 的标准不确定度分量 $u_r(\bar{x})$ 的来源有两个, 一是测量重复性引入的不确定度分量 $u_{1r}(\bar{x})$; 二是读数分辨力引入的不确定度 $u_{2r}(\bar{x})$ 。

C.3.2.1 测量重复性引入的不确定度分量 $u_{1r}(\bar{x})$

测量重复性引入的不确定度分量 $u_{1r}(\bar{x})$, 可以通过连续测量得到测量列, 重复性引入的标准不确定度采用 A 类方法进行评定。

选择一台性能稳定、工作正常的仪器, 用标准值为 10.0 mg/L 硫含量标准物质, 对仪器连续进行 10 次测量, 所得测量数据如下 (mg/L): 9.78、10.01、9.85、10.02、9.77、9.79、10.06、10.06、10.03、9.86。计算得到平均值为 9.92 mg/L; 单次测量的实验标准差为 0.123 mg/L。

在示值误差的校准时, 校准结果采用重复测量 3 次的算术平均值, 由测量重复性引入的相对标准不确定度为:

$$u_{1r}(\bar{x}) = \frac{0.123}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{9.92} \times 100\% = 0.72\%$$

由于仪器读数分辨力引入的不确定度远小于仪器测量重复性引入的不确定度, 因此本例忽略未考虑。

$$\text{则 } u_r(\bar{x}) = \sqrt{u_{1r}^2(\bar{x}) + u_{2r}^2(\bar{x})} = u_{1r}(\bar{x}) = 0.72\%。$$

C.3.3 输入量 x_s 的标准不确定度 $u_r(x_s)$ 的评定

输入量 x_s 的标准不确定度分量 $u_r(x_s)$ 的来源有两个, 一是标准物质的认定值引入的标准不确定度分量 $u_{1r}(x_s)$, 二是微量进样器引入的标准不确定度 $u_{2r}(x_s)$ 。

C.3.3.1 标准物质认定值引入的标准不确定度分量 $u_{1r}(x_s)$

本不确定度分量来源于硫含量标准物质认定值的不确定度, 采用标准物质证书中给

出的不确定度 0.2 mg/L ($k=2$), 按 B 类方法进行评定。则:

$$u_{1r}(x_s) = \frac{0.2}{2} \times \frac{1}{10.0} \times 100\% = 1\%$$

C.3.3.2 微量进样器进样时引入的标准不确定度 $u_{2r}(x_s)$

由微量进样器校准证书得到的不确定度 $U_{rel} = 2\%$ ($k=2$), 则: $u_{2r}(x_s) = \frac{2\%}{2} = 1\%$

$u_{1r}(x_s)$ 和 $u_{2r}(x_s)$ 彼此独立不相关, 则:

$$u_r(x_s) = \sqrt{u_{1r}^2(x_s) + u_{2r}^2(x_s)} = 1.41\%$$

C.4 标准不确定度分量汇总 (见表 C.2)

表 C.2 标准不确定度分量汇总表

标准不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度	c_i	$ c_i u(x_i)$
$u_r(\bar{x})$	测量结果平均值引入的不确定度	0.071 mg/L	0.101 L/mg	0.72 %
$u_r(x_s)$	测量点的标准值引入的标准不确定度	0.14 mg/L	-0.100 L/mg	1.41 %

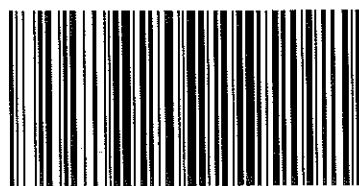
C.5 合成标准不确定度

按式 (C.4) 计算合成标准不确定度:

$$u_c(\Delta x_r) = \sqrt{[u_r(\bar{x})]^2 + [u_r(x_s)]^2} = \sqrt{[0.72]^2 + [1.41]^2} \approx 1.6\%$$

C.6 扩展不确定度

取 $k=2$, $U = k \cdot u_c(\Delta x_r) = 3.2\%$, 则该浓度点硫含量测量示值误差的扩展不确定度为: $U = 3.2\%$, $k=2$ 。



JJF 1685-2018

版权专有 侵权必究

*

书号: 155026 · J-3264

定价: 18.00 元