

中华人民共和国工业和信息化部

石油和化工计量技术规范

JJF（石化）××××-202×

气体中微量硫色谱分析仪（火焰光度法检测器）校准规范

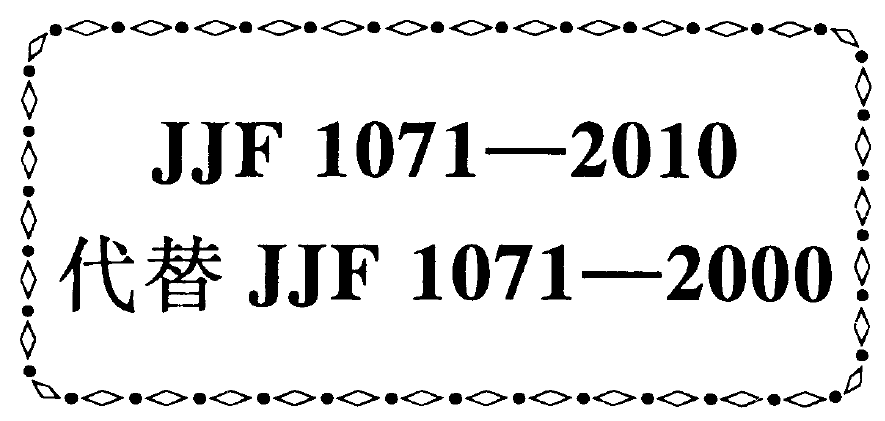
Calibration Specification for Chromatographs (Flame Photometric Detectors) for Micro-sulfur in Gas

（报批稿）

202×-××-××发布 202×-××-××实施

**中华人民共和国工业和信息化部**发布

气体中微量硫色谱分析仪



**JJF（石化）××××-202×**

(火焰光度法检测器)校准规范

Calibration Specification for Chromatographs

(Flame Photometric Detectors) for

Micro-sulfur in Gas

归口单位：中国石油和化学工业联合会

主要起草单位：山东恒量测试科技有限公司

济宁市计量测试所

济南市计量检定测试院

内蒙古乌兰察布市产品质量计量检测所

参加起草单位： 青岛华通检测评价有限公司

本规范委托全国石油和化工行业计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人： 岳宗龙（山东恒量测试科技有限公司）

李昌兴（济宁市计量测试所）

陈 霈（济南市计量检定测试院）

张 浩（内蒙古乌兰察布市产品质量计量检测所）

参加起草人： 赵建军（青岛华通检测评价有限公司）

郭景春（济宁市计量测试所）

叶 颖（济宁市计量测试所）

目录

引言…………………………………………………………………………………………（Ⅱ）

1范围………………………………………………………………………………………（1）

2引用文件…………………………………………………………………………………（1）

3概述………………………………………………………………………………………（1）

4计量特性…………………………………………………………………………………（2）

5校准条件…………………………………………………………………………………（2）

5.1环境条件………………………………………………………………………………（2）

5.2测量标准及其他设备…………………………………………………………………（3）

5.3检测器校准条件………………………………………………………………………（3）

6校准项目和校准方法……………………………………………………………………（3）

6.1校准项目………………………………………………………………………………（3）

6.2校准方法………………………………………………………………………………（3）

7校准结果表达……………………………………………………………………………（6）

7.1校准记录 ………………………………………………………………………………（6）

7.2校准证书 ………………………………………………………………………………（6）

7.3不确定度 ………………………………………………………………………………（6）

8复校时间间隔 ……………………………………………………………………………（6）

附录A 校准记录格式………………………………………………………………………（7）

附录B 校准证书内容……………………………………………………………………（8）

附录 C 柱箱温度示值误差测量结果不确定度评定示例…………………………………（9）

附录 D 检测限测量结果不确定度评定示例………………………………………………（11）

引言

本规范依据JJF1071—2010 《国家计量校准规范编写规则》、JJF1001—2011

《通用计量术语及定义》和JJF1059.1—2012 《测量不确定度评定及表示》等基础性系列规范进行制定。

本规范主要参考GB/T 28727—2012 《气体分析硫化物的测定火焰光度气相色谱法》、GB/T 30431—2020 《实验室气相色谱仪》和JJG700—2016《气相色谱仪》检定规程编制而成。

本规范为首次发布。

气体中微量硫色谱分析仪（火焰光度法检测器）校准规范

1 范围

本规范适用于检测氢、氧、氮、二氧化碳、甲醇合成气、氨合成气、干性天然气、焦炉煤气等气体中微量硫色谱分析仪（火焰光度法检测器）的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF1071—2010 国家计量校准规范编写规则

GB/T 28727—2012 气体分析硫化物的测定火焰光度气相色谱法

JJG700—2016气相色谱仪

GB/T 30431—2020 实验室气相色谱仪

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

微量硫分析仪是一种基于硫化物在富氢火焰中燃烧裂解生成一定数量的硫分子，并且能在该火焰条件下发出350 nm~450 nm的特征光谱，在394 nm处有最大峰值，经干涉滤光片除去其它波长的光线后，用光电倍增管把光信号转化成电信号并加以放大，然后经工作站进行计算处理，直接显示实际含量值，从而精确完成对微量硫的定性及定量分析。

微量硫分析仪由气路系统、进样系统、温控系统、检测系统和数据处理系统组成。微量硫分析仪流程示意图见图1。

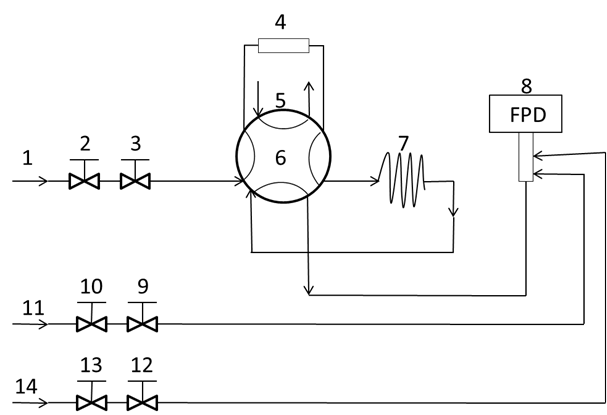


图 1 微量硫分析仪流程示意图

1—载气（高纯氮）；2—载气稳压阀；3—载气稳流阀；4—定体积管；5—样品口；

6—八通阀；7—色谱柱；8—火焰光度检测器；9—燃气稳流阀；10—燃气稳压阀；

11—燃气（纯氢）；12—助燃气稳流阀；13—助燃气稳压阀；14—助燃气（工业氧）

4计量特性

微量硫分析仪计量性能的参考指标见表1。

表 1 微量硫分析仪计量性能参考指标

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | 性能要求 |
| 柱箱温度稳定性 | ≤0.5% |
| 基线噪声 | ≤0.5 mV |
| 基线漂移 | ≤0.5 mV/30 min |
| 检测限 | ≤0.5 ng/s |
| 定性重复性 | ≤1% |
| 定量重复性 | ≤3% |

5校准条件

5.1环境条件

5.1.1环境温度：（5~35）℃。

5.1.2相对湿度：（20~85）%。

5.1.3工作环境应无影响仪器正常工作的电磁场及干扰气体，校准现场应保持通风和采取安全措施。

5.2测量标准及其他设备

测量标准及其他设备见表2

表 2 微量硫分析仪校准项目和校准设备

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 校准项目 | 设备名称及计量特性 |
| 1 | 柱箱温度稳定性 | 铂电阻温度计：测量范围不小于（0～300）℃，准确度等级：A等  秒表：最小分度值不小于0.01 s |
| 2 | 基线噪声、基线漂移 | / |
| 3 | 检测限 | 氮中硫化氢气体标准物质：摩尔分数为10μmol/mol，相对扩展不确定度≤3%，*k*=2 |
| 4 | 定性、定量重复性 | 氮中硫化氢气体标准物质：摩尔分数为10μmol/mol，相对扩展不确定度≤3%，*k*=2 |

5.3检测器校准条件

检测器校准条件参见表3。

表 3微量硫分析仪校准参考条件

|  |  |
| --- | --- |
| 柱箱温度 | （60 ~ 90）℃ |
| 检测室温度 | （90 ~ 120）℃ |

6校准项目和校准方法

6.1校准项目

微量硫分析仪校准项目见表2。

6.2校准方法

6.2.1校准前检查

6.2.1.1仪器和设备

空盒气压表：测量范围（800～1060）hPa，最大允许误差±2.0hPa。

上述所有仪器和设备应通过检定或校准符合要求。

6.2.1.2外观检查

微量硫分析仪应无影响其正常工作的损伤，各开关、旋钮或按键应能正常操作和控制，指示灯显示清晰正确。仪器上应标明制造单位名称、型号、编号和制造日期。

6.2.1.3气路系统检查

在正常操作条件下，用试漏液检查气源至微量硫分析仪所有气体通过的接头，应无泄漏。

6.2.2柱箱温度稳定性

将铂电阻温度计探头固定在柱箱内与色谱柱相同位置，设定柱箱温度为80℃，加热升温，待温度稳定后，连续测量10min，每分钟记录一次温度测量值，共计11次，求出平均值。按公式（1）计算柱箱温度稳定性。结果保留到0.01%。

（1）

式中：

*T*max----温度测量的最高值，℃；

*T*min----温度测量的最低值，℃；

----温度测量的平均值，℃。



注：对于采用不能打开的密封式柱箱的仪器不做此项。

6.2.3基线噪声和基线漂移

按表3的校准条件或选择用户仪器常用的最佳条件，待基线稳定后记录基线30min，选取所记录基线中最大峰-峰高对应的信号值为仪器的基线噪声；30min基线偏离起始点最大的响应信号值为仪器的基线漂移。结果保留到0.001 mV及0.001 mV/30 min。

6.2.4检测限

参照6.2.3的工作条件，待基线稳定后，通入摩尔分数为10 μmol/mol氮中硫化氢气体标准物质，连续测量7次，记录硫化氢的色谱峰的峰高及峰高1/4处的峰宽。检测限按公式（2）计算。

（2）



式中：

*D*s----仪器检出限，g/s；

*N*----基线噪声峰高，mV；

*W*----硫化氢的进样量，g；

*h*----硫的峰高，mV；

*W*1/4---硫的峰高1/4处的峰宽，s；

---硫化氢分子中硫原子占的比例。

其中，

（3）



(4)式中：



*C*----硫化氢气体标准物质的摩尔分数，mol/mol；

*M*----硫化氢的摩尔质量，g/mol；

*V*----硫化氢的进样体积，L；

*P*----室温下的大气压，kPa；

*R*----气体常数，8.314L·kPa/（mol·K）；

*T*----室温，K。

6.2.5定性重复性

参照6.2.3 工作条件，通入摩尔分数为 10 μmol/mol氮中硫化氢气体标准物质，连续测量 7 次，按公式（5）计算保留时间的相对标准偏差RSD。以计算结果表示定性重复性。结果保留到0.1%。

（5）

式中：

RSD定性---定性测量重复性相对标准偏差；

*n*---测量次数；

---第i次保留时间的测得值；

---7次保留时间测得值的算术平均值；

*i*---进样序号。

6.2.6定量重复性

参照6.2.3 工作条件，通入摩尔分数为 10 μmol/mol氮中硫化氢气体标准物质，连续测量 7 次，按公式（6）计算峰面积测得值的相对标准偏差RSD。以计算结果表示定量重复性。结果保留到 0.1%。

（6）

式中：

RSD定性---定量测量重复性相对标准偏差；

*n*---测量次数；

---第i次峰面积的测得值；

---7次峰面积测得值的算术平均值；

*i*---进样序号。

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和计算结果。推荐的微量硫色谱仪校准记录格式见附录A。

7.2校准证书

经校准的气体中微量硫色谱分析仪应出具校准证书。校准证书包括的信息应符合JJF1071—2010中5.12的要求，推荐的微量硫分析仪校准结果格式见附录B。

7.3不确定度

校准证书应给出各校准项目的扩展不确定度，评定示例见附录C、附录D。

8复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等因素所决定，因此仪器使用单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录A

气体中微量硫色谱分析仪（火焰光度法检测器）校准记录格式

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 基本信息 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 委托单位 | | |  | | | | | 原始记录号 | | | | | | | |  | | | | | 校准证书号 | | | | | |  | | | |
| 仪器名称 | | |  | | | | | 规格型号 | | | | | | | |  | | | | | 设备编号 | | | | | |  | | | |
| 制造厂商 | | |  | | | | | 环境温度 | | | | | | | | ℃ | | | | | 相对湿度 | | | | | | % | | | |
| 校准前检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1.外观检查：按键正常 是□ 否□  开关正常 是□ 否□  指示灯正常 是□ 否□ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2.气路系统检查：气源至仪器所有气体通过的接头，无泄漏 是□否□ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 校准结果 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 项目 | | | | | 测量结果 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1. 柱箱温度稳定性 | | | | |  | | | |  | | | | |  | | | | |  | | | | |  | | | | |  | |
|  | | | |  | | | | |  | | | | |  | | | | |  | | | | |  | |
| 稳定性 | | | | | |  | | | | | | | | | | | 扩展不确定度 | | | | | |  | | |
| 2 | | 基线噪声 | | |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 基线漂移 | | |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3.检测限 | | | | |  | | | | | | | | | | 相对扩展不确定度 | | | | | | | | | |  | | | | | |
| 4 | 定性重复性 | | | | 1 | 2 | | | | 3 | | 4 | | | | | | 5 | | 6 | | | 7 | | | 平均值 | | | | 重复性 |
|  |  | | | |  | |  | | | | | |  | |  | | |  | | |  | | | |  |
| 定量重复性 | | | | 1 | 2 | | | | 3 | | 4 | | | | | | 5 | | 6 | | | 7 | | | 平均值 | | | | 重复性 |
|  |  | | | |  | |  | | | | | |  | |  | | |  | | |  | | | |  |
| 标准器 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 名称 | | | | 编号 | | | 证书号 | | | | | | 测量范围 | | | | | | | | 有效期 | | | | | | 不确定度或准确度等级或最大允许误差 | | | |
|  | | | |  | | |  | | | | | |  | | | | | | | |  | | | | | |  | | | |
|  | | | |  | | |  | | | | | |  | | | | | | | |  | | | | | |  | | | |
|  | | | |  | | |  | | | | | |  | | | | | | | |  | | | | | |  | | | |
|  | | | |  | | |  | | | | | |  | | | | | | | |  | | | | | |  | | | |
|  | | | |  | | |  | | | | | |  | | | | | | | |  | | | | | |  | | | |
| 校准依据 | | | |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 校准地点 | | | |  | | | | | | | | | | | | | 校准日期年月日 | | | | | | | | | | | | | |
| 备注 | | | |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

校准员： 核验员：

附录B

气体中微量硫色谱分析仪（火焰光度法检测器）校准结果格式

证书编号：

校准结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 校准项目 | 技术要求 | 校准结果 | |
| 柱箱温度稳定性 |  |  | 扩展不确定度： |
| 基线噪声 |  |  | |
| 基线漂移 |  |  | |
| 定性重复性 |  |  | |
| 定量重复性 |  |  | |
| 检测限 |  |  | 相对扩展不确定度： |
| 备注 |  | | |

附录 C

柱箱温度稳定性测量结果不确定度评定示例

C.1 校准方法

将铂电阻温度计探头固定在柱箱内与色谱柱相同位置，设定柱箱温度为80℃，加热升温，待温度稳定后，连续测量10min，每分钟记录一次温度测量值，共计11次，求出平均值，按公式（C.1）计算柱箱温度稳定性，保留到0.01%。

C.2 测量模型

柱箱温度稳定性测量模型如式（C.1）：

 （C.1）

式中：

*T*max----温度测量的最高值，℃；

*T*min----温度测量的最低值，℃；

----温度测量的平均值，℃。



合成方差为：

 （C.2）

其中，；。

C.3 柱箱温度稳定性测量结果不确定度评定

C.3.1 标准不确定度来源

柱箱温度测量结果的不确定度由测量重复性引入的标准不确定度分量和铂电阻温度计最大允许误差引入的标准不确定度分量组成。但根据数学模型，*T*max和*T*min为负相关，铂电阻温度计引入的标准不确定度分量抵消，因此只考虑测量重复性引入的标准不确定度。

C.3.2测量重复性引入的标准不确定度分量

对柱箱温度进行11次测量，测量结果见表C.1。

表 C.1 重复11测量结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 测量值 | 78.10 | 78.09 | 78.02 | 78.29 | 78.03 | 78.22 | 78.13 | 78.04 | 78.13 | 78.25 | 78.31 |

*T*max=78.31 ℃；*T*min= 78.02 ℃；=78.15 ℃。

采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差，*s*=0.11（℃）。

实际测量以11次测量的平均值作为测量结果，故标准不确定度：

（℃） （C.3）

C.3.3标准不确定度分量表

标准不确定度分量表见表C.2。

表C.2 相对标准不确定度分量一览表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准不确定度分量 | 不确定度来源 | 灵敏系数 | 标准不确定度值 |
|  | 测量重复性引入的不确定度 |  | 0.033 |
|  | 测量重复性引入的不确定度 |  | 0.033 |

C.3.4合成标准不确定度

=0.060% （C.4）

C.3.6 扩展不确定度

扩展不确定度，取包含因子*k*=2，柱箱温度稳定性测量结果的扩展不确定度为：

=0.12% （C.5）

附录D

检测限测量结果不确定度评定示例

D.1 校准方法

微量硫色谱分析仪开机，待基线稳定后，记录基线噪声值。通入摩尔分数为10 μmol/mol氮中硫化氢气体标准物质，连续进样测量7次，记录硫化氢的色谱峰高和峰高1/4处的峰宽。

D.2数学模型

（D.1）



式中：

*D*S----仪器检出限，g/s；

*N*----基线噪声峰高，mV；

*W*----硫化氢的进样量，g；

*h*----硫的峰高，mV；

*W*1/4----硫的峰高1/4处的峰宽，s；



由式（D.1）得：

（D.2）



D.3 检测限测量结果不确定度评定

D.3.1标准不确定度来源

有测量方法和测量模型可知，影响检测限测量结果不确定度的因素有：

1. 测量方法的不确定度；
2. 计量标准器的不确定度；
3. 环境条件的影响；
4. 人员操作的影响；
5. 被校准仪器的变动性。

由于采用直接比较法进行测量，测量方法的不确定度可以不予考虑。在该规范规定的环境条件下进行测量，环境条件的影响、人员操作、读数和被测量仪器的变动性影响体现在响应信号的重复性测量中，因此，测量结果的不确定度主要来源是硫化氢气体标准物质量值引入的不确定度、基线噪声测量引入的不确定度和重复测量引入的不确定度。

D.3.2硫化氢气体标准物质进样量引入的相对标准不确定度



硫化氢气体标准物质进样量的相对标准不确定度由气体标准物质浓度值的不确定度和仪器定量管容量的不确定度合成。

硫化氢气体标准物质浓度值的相对扩展不确定度为*Ur*=3%，*k*=2，则硫化氢气体标准物质浓度值引入的相对标准不确定度为：

 （D.3）

硫化氢气体进样体积由仪器定量管控制，查资料其最大允许误差为5%，按均匀分布考虑，则引入的相对标准不确定度为：

（D.4）



因此，硫化氢气体标准物质进样量引入的相对标准不确定度为

 （D.5）

D.3.3基线噪声引入的相对标准不确定度



基线噪声（N）测量引入的不确定度主要来自色谱工作站的读取偏差，其不确定度优于1%，则：

（D.6）



D.3.4硫的峰高1/4处峰宽引入的相对标准不确定度



根据峰面积计算公式，硫1/4峰高处峰宽的相对标准不确定度相当于峰面积测量的相对标准不确定度。

按规范要求，重复测量七次，峰面积（mV\*s）分别为：

1478.937，1466.788，1499.300，1496.330，1514.026，1525.574，1526.423。

按贝塞尔公式计算，RSD=1.5%

重复测量7次，因此，相对标准不确定度为：

（D.7）



D.3.5硫的峰高引入的相对标准不确定度



根据峰面积计算公式，硫的峰高引入的相对标准不确定度相当于峰面积测量的相对标准不确定度，即：

（D.8）



D.3.6相对标准不确定度分量表

相对标准不确定度分量表D.1。

表D.1 检测限相对标准不确定度分量一览表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 标准不确定度分量 | 不确定度来源 | 相对标准不确定度值 |
|  | 峰高测量重复性 | 0.57% |
|  | 1/4峰高宽度测量重复性 | 0.57% |
|  | 标准物质进样量 | 3.26% |
|  | 基线噪声 | 1% |

D.3.7合成相对标准不确定度

各输入量之间相互独立，互不相关，因此：

 （D.9）

D.3.8 相对扩展不确定度*U*rel

相对扩展不确定度，取包含因子*k*=2，检测限测量结果的相对扩展不确定度为：

 （D.10）