

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）XX—2023

石油产品定氮仪（化学发光法）

校准规范

Calibration Specification for Nitrogen Detectors  
(Chemiluminescence Method) of Petroleum Products

（报批稿）

2023-XX-XX发布2023-XX-XX实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布



# 石油产品定氮仪（化学发光法） 校准规范

Calibration Specification for Nitrogen  
Detectors (Chemiluminescence Method) of  
Petroleum Products

JJF(石化)XX—  
2023

归口单位：中国石油和化学工业联合会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

中国计量科学研究院

山东恒量测试科技有限公司

参加起草单位：济南市计量检定测试院

淄博市计量技术研究院

滨化集团股份有限公司

新征程（山东）检验检测科技有限公司

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：**

王志鹏（天津市计量监督检测科学研究院）

张正东（中国计量科学研究院）

岳宗龙（山东恒量测试科技有限公司）

**参加起草人：**

吕 良（济南市计量检定测试院）

于霄鹏（淄博市计量技术研究院）

董 亮（滨化集团股份有限公司）

李琛琛（新征程（山东）检验检测科技有限公司）



# 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 测量标准及其他设备 .....	(2)
6 校准项目和校准方法 .....	(3)
6.1 校准项目 .....	(3)
6.2 校准前准备 .....	(3)
6.3 温度示值误差与温度波动度 .....	(3)
6.4 示值误差 .....	(3)
6.5 重复性 .....	(4)
7 校准结果 .....	(4)
7.1 校准记录 .....	(4)
7.2 校准证书 .....	(4)
7.3 不确定度 .....	(4)
8 复校时间间隔 .....	(5)
附录 A 石油产品定氮仪 (化学发光法) 校准原始记录格式 .....	(6)
附录 B 石油产品定氮仪 (化学发光法) 校准证书内页格式 .....	(8)
附录 C 示值误差测量结果不确定度评定示例 .....	(9)

## 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》等基础性系列规范进行制定。

本规范主要参考 GB/T 17674-2021《原油中氮含量的测定 舟进样化学发光法》、JJF1321—2011《元素分析仪校准规范》制定。

本规范为首次发布。



# 石油产品定氮仪（化学发光法）校准规范

## 1 范围

本规范适用于化学发光法原理的石油产品定氮仪的校准。

## 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则

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

石油产品定氮仪（化学发光法）（以下简称“定氮仪”）主要用于测定原油、成品油、馏分油等油品中的氮含量。定氮仪为液体进样，其原理是：待测样品被送入高温燃烧单元后，样品被完全汽化并发生氧化裂解，其中的氮化物定量地转化为 NO。亚稳态的一氧化氮在反应单元内与来自臭氧发生器的 O<sub>3</sub> 气体发生反应，转化为激发态的 NO<sub>2</sub>。当激发态的 NO<sub>2</sub> 跃迁到基态时发射出光子，光信号由光电倍增管放大，即可转换为与光强度成正比的电信号。在一定条件下，反应中的化学发光强度与 NO 的生成量成正比，而 NO 的量又与样品中的总氮含量成正比，故可以通过测定化学发光的强度来测定样品中的总氮含量。定氮仪组成示意图如图 1 所示。

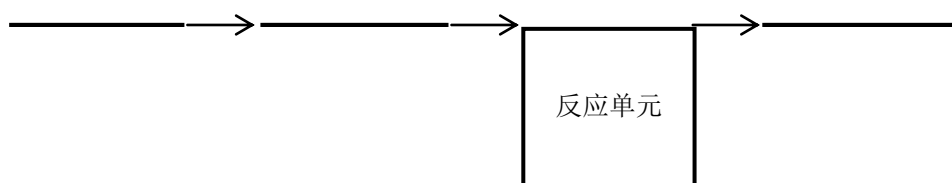


图 1 定氮仪组成示意图

## 4 计量特性

具体计量特性见表 1。

表 1 定氮仪计量特性一览表

序号	项目	技术要求
1	温度示值误差	$\pm 10^{\circ}\text{C}$
1	温度波动度	不超过 $5^{\circ}\text{C}$
2	示值误差	相对误差 $\pm 10\%$
3	重复性	不大于 $3\%$
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 温度条件

环境温度：（ $5\sim 40$ ） $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 5.1.2 湿度条件

相对湿度： $\leq 85\%$ 。

#### 5.1.3 其他条件

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 测量标准及其他设备

测量标准及其他设备见表 2。

表 2 校准项目和测量标准

序号	校准项目	测量标准名称及技术要求
1	温度示值误差	数字温度计：测量范围（ $800\sim 1200$ ） $^{\circ}\text{C}$ ， $U\leq 2^{\circ}\text{C}$ （ $k=2$ ）。
2	温度波动度	
3	示值误差	油品中氮含量标准物质：标称值（ $1.0\sim 2000$ ） $\text{mg/L}$ ，不确定度（ $0.18\sim 20$ ） $\text{mg/L}$ （ $k=2$ ）。
4	重复性	微量进样器：（ $0\sim 10$ ） $\mu\text{L}$ ，经校准的微量进样器。

## 6 校准项目和校准方法

### 6.1 校准项目

定氮仪的校准项目见表 2。

### 6.2 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，仪器通电后，应能正常工作。根据仪器使用说明书设置高温燃烧单元温度，若无明确要求则设置为 1000℃。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。

### 6.3 温度示值误差与温度波动度

仪器升温稳定后，测量高温燃烧单元炉温，记录初始测量值，每间隔 15min 测量 1 次，共进行 3 次测量，按式 (1) 计算温度示值误差，按式 (2) 计算温度波动度。

$$\Delta_T = \bar{T} - T \quad (1)$$

$$\delta_T = T_{\max} - T_{\min} \quad (2)$$

式中：

$\Delta_T$ ——温度示值误差，℃；

$\bar{T}$ ——3 次测量结果的算数平均值，℃；

$T$ ——温度设定值，℃；

$\delta_T$ ——温度波动度，℃；

$T_{\max}$ ——3 次测量结果的最大值，℃；

$T_{\min}$ ——3 次测量结果的最小值，℃。

### 6.4 示值误差

根据仪器的校准量程，选用低、中、高 3 种浓度的氮含量标准物质，按仪器使用说明书要求的进样量进行测量（若无明确要求则每次进样 5μL）。每种浓度测量 3 次，取算术平均值作为仪器示值，按式 (3) 计算示值误差，结果保留两位小数。

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

$\Delta c_r$ ——仪器相对示值误差;

$\bar{c}$ ——3 次测量结果的算术平均值, mg/L;

$c_s$ ——标准物质浓度值, mg/L。

## 6.5 重复性

根据仪器的校准量程, 选用中浓度的氮含量标准物质, 按仪器使用说明书要求的进样量进行测量 (若无明确要求则每次进样 5 $\mu$ L)。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 (4) 计算仪器的重复性。

$$s_r = \frac{1}{c} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

$s_r$ ——仪器重复性;

$\bar{c}$ ——6 次测量结果的算术平均值, mg/L;

$c_i$ ——第  $i$  次测量值, mg/L;

$n$ ——测量次数,  $n=6$ 。

## 7 校准结果

### 7.1 校准记录

校准记录应详尽记录测量数据和计算结果。推荐的校准记录格式见附录 A。

### 7.2 校准证书

经校准的定氮仪应出具校准证书, 校准结果应反映在校准证书上。校准证书包括的信息应符合 JJF1071—2010 中 5.12 的要求, 推荐的校准结果格式见附录 B。

### 7.3 不确定度

校准证书应给出校准项目的扩展不确定度, 评定示例见附录 C。

## 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 12 个月。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

## 石油产品定氮仪（化学发光法）校准原始记录格式

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 温度示值误差与温度波动度

温度设定值 (°C)				
测量次数	1	2	3	平均值 (°C)
测量值 (°C)				
温度示值误差 (°C)				
温度波动度 (°C)				

## A.2 示值误差

标准值 (mg/L)	仪器测量值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	示值误差 (%)	测量不确定 度
	1	2	3			

## A.3 重复性

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

校准员：

核验员：

附录 B

石油产品定氮仪（化学发光法）校准证书内页格式

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

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. 温度示值误差：

2. 温度波动度：

3. 示值误差

标准值（mg/L）	测量值（mg/L）	示值误差（%）	测量不确定度

4. 重复性：

以下空白

第×页共×页

8



## 附录 C

## 示值误差测量结果不确定度评定示例

## C.1 校准方法

校准方法如本规范 6.4。

测量标准：GBW(E)062527 轻油氮含量标准物质，标称值 5.0mg/L，不确定度  $U=0.18\text{mg/L}$  ( $k=2$ )；GBW(E)060112 轻油氮含量标准物质，标称值 10.0mg/L，不确定度  $U=0.2\text{mg/L}$  ( $k=2$ )；GBW(E)062529 轻油氮含量标准物质，标称值 50.0mg/L，不确定度  $U=1\text{mg/L}$  ( $k=2$ )。

## C.2 测量模型

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

式中：

$\Delta c_r$ ——仪器相对示值误差，%；

$\bar{c}$ ——3 次测量结果的算术平均值，mg/L；

$c_s$ ——标准溶液的浓度值，mg/L。

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)

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

## C.3 标准不确定度

## C.3.1 标准不确定度来源

定氮仪示值误差测量结果的不确定度来源主要有测量重复性引入的标准不确定度分量  $u(\bar{c})$ 、轻油氮含量标准物质定值引入的标准不确定度分量  $u(c_s)$ 。

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

选用浓度为 5.0mg/L、10.0mg/L、50.0mg/L 的标准溶液进行测量，连续测量 10 次，测量结果见表 C.1，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.2。

表 C.1 测量结果

单位: mg/L

标准值	测量值									
5.0	4.78	4.79	4.83	4.81	4.77	4.82	4.78	4.76	4.75	4.84
10.0	10.64	10.58	10.69	10.71	10.73	10.63	10.54	10.61	10.76	10.74
50.0	48.91	48.61	48.52	48.84	47.93	48.51	48.65	48.76	48.61	48.72

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

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

式中:

$s$ ——标准偏差, mg/L;

$\bar{c}$ ——测量结果的算术平均值, mg/L;

$c_i$ ——第  $i$  次测量值, mg/L;

$n$ ——测量次数,  $n=10$ 。

表 C.2 标准不确定度计算结果

标准值 $c_s$ / (mg/L)	测量平均值 $\bar{c}$ / (mg/L)	标准偏差 $s$ / (mg/L)	不确定 $u(\bar{c})$ / (mg/L)
5.0	4.79	0.0306	0.0177
10.0	10.66	0.0739	0.0427
50.0	48.61	0.271	0.156

### C.3.3 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.3。

表 C.3 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
氮含量标准物质	5.0mg/L	0.18mg/L	0.09mg/L
氮含量标准物质	10.0mg/L	0.2mg/L	0.1mg/L
氮含量标准物质	50.0mg/L	1mg/L	0.5mg/L

## 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.4。

表 C.4 合成标准不确定度及扩展不确定度

标准值 $c_s$ / (mg/L)	5.0	10.0	50.0
灵敏系数 $m_1$ / (L/mg)	0.2	0.1	0.02
灵敏系数 $m_2$ / (L/mg)	-0.1916	-0.1066	-0.01944
示值误差合成标准不确定度 $u_c(\Delta c_r)$	1.8%	1.2%	1.0%
示值误差扩展不确定度 $U$	3.6% ( $k=2$ )	2.4% ( $k=2$ )	2.0% ( $k=2$ )

