

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）XXX-XXXX

单波长能量色散 X 射线荧光测氯仪
校准规范

Calibration Specification for monochromatic energy dispersive X-ray
fluorescence chlorine spectrometers
(报批稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

单波长能量色散X射线荧光 测氯仪校准规范

Calibration Specification for
monochromatic energy dispersive X-ray
fluorescence chlorine spectrometers

JJF（石化）XXX-XXXX

归口单位：中国石油和化学工业联合会

主要起草单位：宁波市计量测试研究院（宁波新材料检验检测中心）

舟山市质量技术监督检测研究院

上海市质量监督检验技术研究院有限公司

参加起草单位：余姚市质量检验检测中心

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：

秦树伟[宁波市计量测试研究院(宁波新材料检验检测中心)]

周梦娜（舟山市质量技术监督检测研究院）

严 静（上海市质量监督检验技术研究院有限公司）

纪洪芝[宁波市计量测试研究院(宁波新材料检验检测中心)]

参加起草人：

刘 欢(舟山市质量技术监督检测研究院)

蒋 航(舟山市质量技术监督检测研究院)

黄旭东(余姚市质量检验检测中心)

劳云云[宁波市计量测试研究院(宁波新材料检验检测中心)]

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 校准方法.....3

7 校准结果.....5

7.1 校准记录.....5

7.2 校准证书.....5

7.3 不确定度.....5

8 复校时间间隔.....5

附录 A 单波长能量色散 X 射线荧光测氯仪校准原始记录参考格式.....7

附录 B 单波长能量色散 X 射线荧光测氯仪校准证书内页格式.....9

附录 C 测氯仪相对示值误差校准结果的不确定度评定示例.....10

附录 D 测氯仪示值误差校准结果的不确定度评定示例.....10

附录 E 测氯仪检出限校准结果的不确定度评定示例.....18

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编制。

本规范为首次发布。

单波长能量色散 X 射线荧光测氯仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量油品氯含量的单波长能量色散 X 射线荧光测氯仪的校准。

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，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

单波长能量色散 X 射线荧光测氯仪（以下简称测氯仪）主要用于测量原油和石油产品中的氯含量。测氯仪工作原理是测氯仪 X 射线源发射的 X 射线，经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，聚焦后对样品进行照射，激发样品中的氯原子产生氯元素 K_{α} 特征 X 射线荧光谱线，通过具有一定能量分辨率的 X 射线探测器测量氯元素 X 射线荧光的强度，确定样品中的氯含量。测氯仪主要由 X 射线源、单色器、样品室、探测器及信号分析系统组成，如图 1 所示。

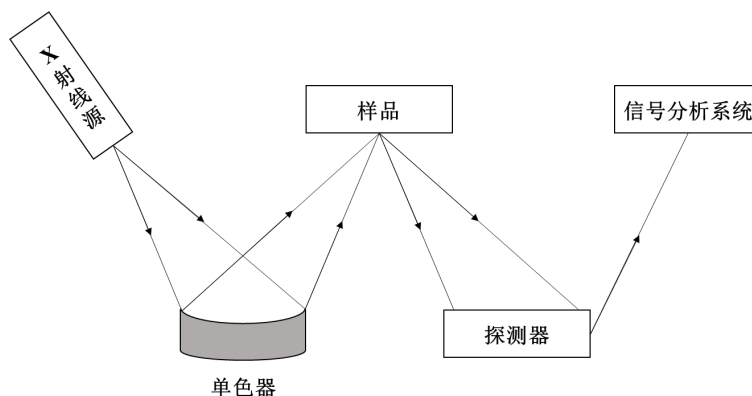


图 1 测氯仪结构示意图

4 计量特性

测氯仪的计量特性见表 1。

表 1 测氯仪的计量特性一览表

序号	项目	技术指标	
		测量浓度值（0~10）mg/kg	测量浓度值>10 mg/kg
1	示值误差	MPE: ±1.0 mg/kg	MPE: ±10%
2	重复性	≤0.5 mg/kg	≤3%
3	稳定性	≤8%	≤6%
4	检出限	≤0.2mg/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 温度条件

环境温度: (10~30) °C。

5.1.2 湿度条件

相对湿度: 不大于 70 %。

5.1.3 供电电源

交流电压 (220 $\pm$ 22) V, 频率 (50 $\pm$ 1) Hz。

5.1.4 其他条件

实验室无明显机械振动、无灰尘、腐蚀性气体、放射性物质、无强电场或强磁场干扰, 无光线直射, 接地良好。

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	示值误差	氯含量国家有证标准物质: 测量范围为 (0~10) mg/kg, $U \leq 0.20$ mg/kg; 测量范围 > 10mg/kg, $U \leq 0.20$ mg/kg, $U_r \leq 2.5\%$ 。
2	重复性	
3	稳定性	
4	检出限	

注：基质可根据实际情况选择异辛烷或其他基质。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

测定仪的校准项目见表 2。

6.2 校准方法

6.2.1 校准前准备

检查测氯仪外观，不应有影响校准结果的缺陷。测氯仪各调节部件应能正常工作，各紧固件无松动。测氯仪通电后，应能正常工作，预热时间不少于 30min，按测氯仪的预期用途选择校准量程，按照测氯仪使用说明书的要求对测氯仪曲线进行校准。

6.2.2 示值误差

在用户实际使用范围内，选用低、中、高至少三种氯含量标准物质进行测量，样品量宜为样品盒的 70% 左右或按测氯仪说明书要求，杯膜和样品之间不应存在气泡，每种浓度进行 3 次测量，计算算术平均值 $\bar{c}$ 。当测氯仪示值（0~10）mg/kg 时，按式（1）计算示值误差；测氯仪示值 > 10 mg/kg 时，按式（2）计算相对示值误差。

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (1)$$

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

Δc ——测氯仪示值误差，mg/kg；

Δc_r ——测氯仪相对示值误差，%；

$\bar{c}$ ——测氯仪 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。

6.2.3 重复性

在用户实际使用范围内，选用中浓度的氯含量标准物质进行测量，重复进行 7 次测量，当测量浓度值（0~10）mg/kg 时，按式（3）计算测量重复性；测量浓度值 > 10 mg/kg 时，按式（4）计算测量重复性。

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

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

式中:

s ——标准偏差, mg/kg;

s_r ——相对标准偏差, %;

c_i ——第 i 次测量值, mg/kg;

$\bar{c}$ ——测氯仪 7 次测量结果的算术平均值, mg/kg;

n ——测量次数, $n=7$ 。

6.2.4 稳定性

在用户实际使用范围内, 选用高浓度的氯含量标准物质, 每隔 15 min 测定 1 次, 共进行 4 次测量, 按式 (5) 计算测氯仪稳定性。

$$\Delta_D = \frac{c_{\max} - c_{\min}}{\bar{c}} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

Δ_D ——稳定性, %;

$c_{\max}$ ——4 次测量结果的最大值, mg/kg;

$c_{\min}$ ——4 次测量结果的最小值, mg/kg;

$\bar{c}$ ——4 次测量结果的算术平均值, mg/kg。

6.2.5 检出限

选用低、中、高 3 种浓度的氯含量标准物质进行 3 次重复测量, 取测氯仪测量响应值的算术平均值, 使用最小二乘法计算得到测氯仪测量响应值与氯含量的线性回归方程, 见式 (6)。根据标准物质选择基质溶液重复进行 11 次测量, 记录测氯仪的响应值, 按式 (7) 计算标准偏差。根据线性回归方程求出斜率 b , 按式 (8) 计算测氯仪的检出限。

$$y=a+bc_i \quad (6)$$

$$s_0=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_{0i}-\overline{c_0})^2}{n-1}} \quad (7)$$

$$D_L=\frac{3s_0}{b} \quad (8)$$

式中:

y ——测氯仪测量响应值;

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;

c_i ——第 i 点氯含量标准物质的标准浓度, mg/kg。

s_0 ——11 次基质溶液测量响应值的标准偏差;

c_{0i} ——单次测量响应值;

$\overline{c_0}$ ——11 次测量响应值的算术平均值;

n ——测量次数, $n=11$;

D_L ——测氯仪的检出限, mg/kg。

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

经校准的测氯仪应出具校准证书, 校准结果应在校准证书上反映。校准证书包括的信息应符合 JJF 1071 中 5.12 的要求, 推荐的校准证书的内页格式见附录 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、附录 E。

8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由测氯仪的使用情况、使用者、测氯仪本身质量等诸

多因素决定的，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校的时间间隔，建议一般不超过 1 年。

附录 A

单波长能量色散 X 射线荧光测氯仪校准原始记录格式

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	°C	相对湿度		%		
校准所用的标准物质								
	名称/型号	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	溯源单位及证书号	有效期至			
校准结果								
1. 示值误差								
标准值 (mg/kg)	仪器测量值(mg/kg)			算术平均值 (mg/kg)	示值误差 (mg/kg)	相对示值 误差(%)	扩展不确定度 (k=2)	
	1	2	3					
2. 重复性								
标准值 (mg/kg)	仪器测量值(mg/kg)						算术平均值 (mg/kg)	重复性 (%)
3. 稳定性								
标准值 (mg/kg)	仪器测量值(mg/kg)					算术平均值 (mg/kg)	稳定性 (%)	
4. 检出限								
标准值(mg/kg)	仪器测量响应值			测量响应值的算术平均值				
	1	2	3					
基质溶液11次 测量响应值								
			/					
基质溶液11次测量响应值的标准偏差								
线性回归方程斜率 (kg/mg)								
检出限(mg/kg)								

检出限校准结果的扩展不确定度（ $k=2$ ）					
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
技术依据					
校准地点			校准日期		
备注					
校准员：			核验员：		

附录 B

单波长能量色散 X 射线荧光测氯仪校准证书内页格式

证书编号 XXXXX-XXXXX					
校准机构授权说明					
校准的技术依据		JJF (石化) XXX-20XX 《单波长能量色散 X 射线荧光测氯仪校准规范》			
校准环境条件及地点					
环境温度	℃	相对湿度	%	其他	
校准使用的计量标准器					
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
校准结果					
序号	项目	标准值	仪器测量值	示值误差	扩展不确定度 ($k=2$)
1	示值误差				
2	重复性				/
3	稳定性				/
4	检出限				
备注:					

附录 C

测氯仪相对示值误差校准结果的不确定度评定示例

C.1 校准方法

在测氯仪常用量程范围内，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，取算术平均值作为测氯仪示值，计算相对示值误差，并对示值误差校准结果的不确定度进行评定。

C.2 测量模型

测氯仪示值误差公式

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

式中：

Δc_r ——测氯仪相对示值误差，%；

$\bar{c}$ ——测氯仪 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。

C.3 合成标准不确定度的计算公式

由式 (C.1) 可以看出测氯仪示值误差测量不确定度来源主要由测氯仪测量结果引入的不确定度分量和标准物质的标准值引入的不确定度分量组成。因各输入量相互独立，则由式 (C.1) 可得到示值误差校准结果的不确定度计算公式 (C.2)。

$$u_c(\Delta c_r) = \sqrt{c_s^2 u^2(\bar{c}) + c_s^2 u^2(c_s)} \quad (C.2)$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial \bar{c}} = \frac{1}{c_s}, \quad c_2 = \frac{\partial \Delta c_r}{\partial c_s} = -\frac{\bar{c}}{c_s^2}$$

C.4 标准不确定度分量的评定

C.4.1 测氯仪测量结果引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$

测氯仪测量结果引入的不确定度来源主要有测量重复性引入的不确定度分量、读数分辨力引入的不确定度分量。测量重复性和分辨力引入的标准不确定度取较大值作为测氯仪测量结果引入的标准不确定度。

C.4.1.1 测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{c})$

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.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, 由式 (C.4) 计算重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{c})$ 。标准不确定度 $u_1(\bar{c})$ 计算结果见表 C.2。

表 C.1 测量数据

校准点 (mg/kg)	测量值 (mg/kg)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100	99.01	97.98	96.86	95.24	98.11	97.64	95.55	97.68	99.36	98.71
300	316.56	315.61	314.89	317.24	315.71	313.02	307.99	310.87	308.25	318.98
500	503.63	512.11	514.36	509.22	506.94	516.01	518.87	521.12	506.34	504.26

采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差:

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

实际测量中, 以 3 次测量的算术平均值作为测量结果, 则:

$$u_1(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad (\text{C.4})$$

表 C.2 标准不确定度 $u_1(\bar{c})$ 计算结果

校准点 (mg/kg)	测量平均值 $\bar{c}$ (mg/kg)	标准偏差 s (mg/kg)	标准不确定度 $u_1(\bar{c})$ (mg/kg)
100	97.61	1.38	0.80
300	313.35	3.53	2.04
500	511.29	6.17	3.57

C.4.1.2 分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{c})$

测氯仪示值分辨力为 0.01mg/kg, 假设其为均匀分布, 取 $k=\sqrt{3}$, 则:

$$u_2(\bar{c}) = \frac{0.01}{2 \times \sqrt{3}} \approx 0.003 \text{ mg/kg} \quad (\text{C.5})$$

由于 $u_1(\bar{c})$ 大于 $u_2(\bar{c})$ ，因此取测量重复性引入的标准不确定度。

C.4.2 标准物质标准值引入的标准不确定度 $u(c_s)$

由标准物质证书可查到，轻油氯含量标准物质，标准值 100 mg/kg，不确定度 $U=1.5$ mg/kg， $k=2$ ；标准值 300 mg/kg， $U=4.5$ mg/kg， $k=2$ ；标准值 500 mg/kg， $U=5.0$ mg/kg， $k=2$ ，则：

表 C.3 标准不确定度 $u(c_s)$ 计算结果

校准点 (mg/kg)	标准不确定度 $u(c_s)$ (mg/kg)
100	0.75
300	2.25
500	2.5

C.5 不确定度分量汇总表

各不确定度分量汇总于表 C.4。

表 C.4 不确定度分量汇总表

校准点	不确定度来源		标准不确定度	灵敏系数	不确定度分量
100 mg/kg	测氯仪测量结果引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$	测量重复性引入的不确定度 $u_1(\bar{c})$	0.80 mg/kg	0.01 kg/mg	0.80%
		读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\bar{c})$	0.003 mg/kg (舍去)	/	/
	标准物质标准值引入的不确定度 $u(c_s)$		0.75mg/kg	-0.01 kg/mg	0.75%
300 mg/kg	测氯仪测量结果引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$	测量重复性引入的不确定度 $u_1(\bar{c})$	2.04mg/kg	0.0034 kg/mg	0.70%
		读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\bar{c})$	0.003 mg/kg (舍去)	/	/
	标准物质标准值引入的不确定度 $u(c_s)$		2.25 mg/kg	-0.0035 kg/mg	0.79%
500 mg/kg	测氯仪测量结果引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$	测量重复性引入的不确定度 $u_1(\bar{c})$	3.57 mg/kg	0.002 kg/mg	0.71%
		读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\bar{c})$	0.003 mg/kg (舍去)	/	/

	标准物质标准值引入的不确定度 $u(c_s)$	2.5 mg/kg	-0.0021 kg/mg	0.53%
--	-------------------------	-----------	---------------	-------

C.6 合成标准不确定度

由式 (C.2) 可以计算合成标准不确定度为:

校准点 100 mg/kg:

$$u_c(\Delta c_r) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)} = \sqrt{(0.80\%)^2 + (0.75\%)^2} \approx 1.10\%$$

校准点 300 mg/kg:

$$u(\Delta c_r) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)} = \sqrt{(0.70\%)^2 + (0.79\%)^2} \approx 1.06\%$$

校准点 500 mg/kg:

$$u(\Delta c_r) = \sqrt{u^2(\bar{c}) + u^2(c_s)} = \sqrt{(0.71\%)^2 + (0.53\%)^2} \approx 0.89\%$$

C.7 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 测氯仪示值误差校准结果的扩展不确定度为:

$$\text{校准点 100 mg/kg: } U = k \times u(\Delta c_r) = 2.2\%$$

$$\text{校准点 300 mg/kg: } U = k \times u(\Delta c_r) = 2.2\%$$

$$\text{校准点 500 mg/kg: } U = k \times u(\Delta c_r) = 1.8\%$$

附录 D

测氯仪示值误差校准结果的不确定度评定示例

D.1 校准方法

在测氯仪常用量程范围内，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，取算术平均值作为测氯仪示值，计算示值误差，并对示值误差校准结果的不确定度进行评定。

D.2 测量模型

测氯仪示值误差公式

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (\text{D.1})$$

式中：

Δc ——测氯仪示值误差，mg/kg；

$\bar{c}$ ——测氯仪 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。

D.3 合成标准不确定度的计算公式

由式 (D.1) 可以看出测氯仪示值误差测量不确定度来源于：测氯仪测量结果引入的不确定度分量和标准物质的标准值引入的不确定度分量。因各输入量相互独立，则由式 (D.1) 可得到示值误差校准结果的不确定度计算公式 (D.2)。

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)} \quad (\text{D.2})$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = 1; \quad c_2 = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -1;$$

D.3 标准不确定度的评定

D.3.1 测氯仪测量结果引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$

测氯仪测量结果引入的标准不确定度来源主要有测量重复性引入的不确定度分量、读数分辨力引入的不确定度分量。测量重复性和分辨力引入的标准不确定度取较大值作为测氯仪测量结果引入的标准不确定度。

D.3.1.1 测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{c})$

选用浓度为 1 mg/kg、3 mg/kg、5 mg/kg 的标准物质进行测量, 连续测量 10 次, 测量结果见表 D.1, 由式 (D.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, 由式 (D.4) 计算重复性引入的标准不确定度 $u_1(\bar{c})$ 。标准不确定度 $u_1(\bar{c})$ 计算结果见表 D.2。

表 D.1 测量数据

校准点 (mg/kg)	测量值 (mg/kg)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1.05	1.28	1.31	1.29	1.47	1.12	1.58	1.61	1.76	1.42
3	3.35	3.46	3.25	3.31	3.26	3.52	3.69	3.17	3.52	3.34
5	5.51	5.37	5.10	5.45	5.19	5.38	5.49	5.57	5.33	5.27

$$\text{实验标准偏差: } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \quad (\text{D.3})$$

实际测量中, 以 3 次测量的算术平均值作为测量结果, 则:

$$u_1(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad (\text{D.4})$$

表 D.2 标准不确定度 $u_1(\bar{c})$ 计算结果

校准点 (mg/kg)	测量平均值 $\bar{c}$ (mg/kg)	标准偏差 s (mg/kg)	标准不确定度 $u_1(\bar{c})$ (mg/kg)
1	1.39	0.223	0.129
3	3.39	0.158	0.092
5	5.37	0.149	0.086

D.3.1.2 分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\bar{c})$

测氯仪示值分辨力为 0.01 mg/kg, 假设其为均匀分布, 取 $k=\sqrt{3}$, 则:

$$u_2(\bar{c}) = \frac{0.01}{2 \times \sqrt{3}} \approx 0.003 \text{ mg/kg} \quad (\text{D.5})$$

由于 $u_1(\bar{c})$ 大于 $u_2(\bar{c})$ ，因此取测量重复性引入的标准不确定度。

D.3.2 标准物质标准值引入的标准不确定度 $u(c_s)$

由标准物质证书可查到，轻油氯含量标准物质，标准值 1.00mg/kg，不确定度 $U=0.10\text{mg/kg}$, $k=2$; 标准值 3.00mg/kg, $U=0.15\text{mg/kg}$, $k=2$; 标准值 5.00mg/kg, $U=0.15\text{mg/kg}$, $k=2$ ，则：

表 D.3 标准不确定度 $u(c_s)$ 计算结果

校准点 (mg/kg)	标准不确定度 $u(c_s)$ (mg/kg)
1	0.05
3	0.075
5	0.075

D.4 不确定度分量汇总表

各不确定度分量汇总于表 D.4。

表 D.4 不确定度分量汇总表

校准点	不确定度来源		标准不确定度	灵敏系数	不确定度分量
1 mg/kg	测氯仪测量结果引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$	测量重复性引入的不确定度 $u_1(\bar{c})$	0.129 mg/kg	1	0.129 mg/kg
		读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\bar{c})$	0.003 mg/kg (舍去)	/	/
	标准物质标准值引入的不确定度 $u(c_s)$		0.05 mg/kg	-1	-0.05 mg/kg
3 mg/kg	测氯仪测量结果引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$	测量重复性引入的不确定度 $u_1(\bar{c})$	0.092 mg/kg	1	0.092 mg/kg
		读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\bar{c})$	0.003 mg/kg (舍去)	/	/
	标准物质标准值引入的不确定度 $u(c_s)$		0.075 mg/kg	-1	-0.075 mg/kg
5 mg/kg	测氯仪测量结果	测量重复性引入	0.086 mg/kg	1	0.086 mg/kg

	引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$	的不确定度 $u_1(\bar{c})$			
		读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\bar{c})$	0.003 mg/kg (舍去)	/	/
	标准物质标准值引入的不确定度 $u(c_s)$		0.075 mg/kg	-1	-0.075 mg/kg

D.5 合成标准不确定度

由式 (D.2) 可以计算合成标准不确定度为:

$$\text{校准点 1 mg/kg: } u_c(\Delta c) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)} = \sqrt{(0.129)^2 + (0.05)^2} \approx 0.14 \text{ mg/kg}$$

$$\text{校准点 3 mg/kg: } u(\Delta c) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)} = \sqrt{(0.092)^2 + (0.075)^2} \approx 0.12 \text{ mg/kg}$$

$$\text{校准点 5 mg/kg: } u(\Delta c) = \sqrt{u^2(\bar{c}) + u^2(c_s)} = \sqrt{(0.086)^2 + (0.075)^2} \approx 0.12 \text{ mg/kg}$$

D.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 测氯仪示值误差校准结果的扩展不确定度为:

$$\text{校准点 1 mg/kg: } U = k \times u(\Delta c) = 0.28 \text{ mg/kg}$$

$$\text{校准点 3 mg/kg: } U = k \times u(\Delta c) = 0.24 \text{ mg/kg}$$

$$\text{校准点 5 mg/kg: } U = k \times u(\Delta c) = 0.24 \text{ mg/kg}$$

附录 E

测氯仪检出限校准结果的不确定度评定示例

E.1 校准方法

取异辛烷溶液重复进行 11 次测量, 记录测氯仪的示值, 计算标准偏差。分别浓度约为 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, 取测氯仪测量响应值的算术平均值, 用最小二乘法, 得到测氯仪测量响应值与氯含量的线性回归方程。求出线性回归方程的斜率, 计算测氯仪的检出限, 并对检出限校准结果的不确定度进行评定。

E.2 测量模型

测氯仪检出限按式 (E.1) 计算。

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

式中:

D_L ——测氯仪的检出限, mg/kg。

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;

E.3 合成标准不确定度的计算公式

由式 (E.1) 可以看出检出限测量不确定度来源于输入量 s_0 引入的不确定度分量和输入量 b 引入的不确定度分量。因各输入量相互独立, 则由式 (E.1) 可得到检出限校准结果的不确定度计算公式 (E.2)。

$$u(D_L) = \sqrt{C_1^2 u^2(s_0) + C_2^2 u^2(b)} \quad (\text{E.2})$$

$$\text{灵敏系数: } c_1 = \frac{\partial D_L}{\partial s_0} = \frac{3}{b}, \quad c_2 = \frac{\partial D_L}{\partial b} = -\frac{3s_0}{b^2}$$

E.4 标准不确定度的评定

E.4.1 输入量 b 引入的标准不确定度 $u(b)$ E.4.1.1 回归曲线斜率引入的标准不确定度 $u_1(b)$

按本规范 7.5 的方法进行测量, 测量结果见表 E.1, 数据计算见表 E.2, 输入量 b

的标准不确定度的计算公式见式 E.3。

表 E.1 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	123.00
2	3.00	344	347	348	346.33
3	5.00	577	581	576	578.00
异辛烷溶液 11 次测量值		32	31	32	31.3
		31	31	32	
		32	32	30	
		30	31	/	
异辛烷溶液 11 次测量值的标准偏差			0.79		
线性回归方程			$y=113.75x+7.86, \quad r=0.9999$		
线性回归方程斜率（kg/mg）		113.75			
检出限（mg/kg）		0.02			

表 E.2 计算结果表

浓度值 (mg/kg)	1.00	3.00	5.00
$x_i - \bar{x}$	-2.0	0.0	2.0
y_i	123.00	346.33	578.00
y_0	121.61	349.11	576.61

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

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 E.3 计算可知, 输入量 b 的标准不确定度 $u(b)=1.21$ 。

E.4.1.2 标准物质引入的不确定度 $u_2(b)$

轻油氯含量标准物质, 标准值为 1mg/kg、3mg/kg、5mg/kg, 不确定度 $U=(0.10\sim0.15)$ mg/kg, $k=2$ 。

$$u_2(b)=\frac{0.15}{1\times 2}=0.075$$

E.4.2 输入量 s_0 引入的标准不确定度 $u(s_0)$

由表 E.1 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:

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

E.5 不确定度分量汇总表

各不确定度分量汇总于表 E.3。

表 E.3 不确定度分量汇总表

不确定度来源		标准不确定度	灵敏系数	不确定度分量
输入量 b 引入的标准不确定度 $u(b)$	回归曲线斜率引入的标准不确定度 $u_1(b)$	1.21	-0.0002	0.0003
	标准物质引入的不确定度 $u_2(b)$	0.075	-0.0002	
输入量 s_0 引入的标准不确定度 $u(s_0)$		0.177	0.0264	0.0047

E.6 合成标准不确定度

由式 (E.2) 可以计算合成标准不确定度为:

$$u(D_L)=\sqrt{C_1^2 u^2(s_0)+C_2^2 u^2(b)}=0.005 \text{ mg/kg}$$

E.7 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 测氯仪检出限校准结果的扩展不确定度为:

$$U=k\times u(D_L)=0.01 \text{ mg/kg}$$