

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-XXXX

单波长色散 X 射线荧光测氯仪校准规范

Calibration Specification of Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray
Fluorescence Chloride Analyzers

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局 发布

单波长色散 X 射线荧光 测氯仪校准规范

JJF XXXX-XXXX

Calibration Specification of Monochromatic Wavelength Dispersive

X-ray Fluorescence Chloride Analyzers

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

主要起草单位：

参加起草单位：

本规范委托全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

参加起草人：

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	2
6 校准项目和校准方法	2
6.1 校准前准备	3
6.2 示值误差	3
6.3 测量重复性	3
6.4 检出限	3
7 校准结果的表达	4
8 复校时间间隔	5
附录 A 单波长色散 X 射线荧光测氯仪校准原始记录参考格式	6
附录 B 单波长色散 X 射线荧光测氯仪校准证书内页参考格式	7
附录 C 示值误差测量不确定度评定示例	8

引 言

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》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成本规范制定的基础性系列规范。

本规范参考了 JJF 2024—2023 《能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范》的校准项目、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》的和 NB/SH/T 6097—2026 《轻质油品中硅、磷、硫、氯含量的测定 单色激发能量色散 X 射线荧光光谱法》的测试方法。

本规范为首次发布。

单波长色散 X 射线荧光测氯仪校准规范

1 范围

本规范适用于石油及石油化工产品检测用单波长色散 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 2024—2023 能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范

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

NB/SH/T 6097—2026 轻质油品中硅、磷、硫、氯含量的测定 单色激发能量色散 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，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

单波长色散 X 射线荧光测氯仪（简称测氯仪）主要用于石油及石油化工产品中氯含量的测定，按不同的激发和色散原理可分为单色激发能量色散 X 射线荧光光谱法（MEDXRF）和单色激发波长色散 X 射线荧光光谱法（MWDXRF）。测量原理：由 X 射线源出射的初级 X 射线经入射光单色器后形成一束单色光，其辐照在样品上激发元素氯并产生特征 X 射线谱线，单色激发能量色散 X 射线荧光测氯仪通过能量探测器测量能量为 2.622 keV 的氯特征 $K\alpha$ 谱线能量，单色激发波长色散 X 射线荧光测氯仪通过固定单色器聚焦氯的特征谱线，由探测器测量波长为 0.4729 nm 的氯特征 $K\alpha$ 谱线荧光强度，从而实现氯的定性和定量分析。

测氯仪主要由 X 射线源、入射光单色器、样品室、探测器系统（固定道单色器和特征 X 射线探测器组合，或能量探测器）等组成，两种不同色散原理的仪器结构示意图分别见图 1 和图 2。

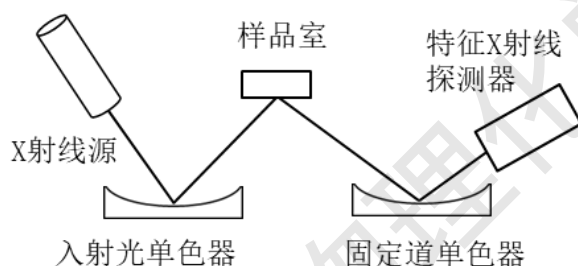


图 1 单色激发波长色散 X 射线荧光测氯仪（MWDXRF）结构示意图

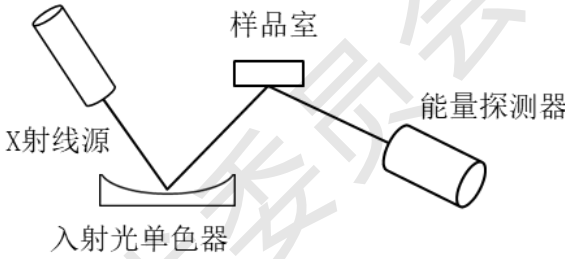


图 2 单色激发能量色散 X 射线荧光测氯仪（MEDXRF）结构示意图

4 计量特性

测氯仪计量特性见表 1。

表 1 计量特性

计量特性	技术指标	
	$<10\text{mg/kg}$	$\geq 10\text{mg/kg}$
示值误差	不超过 $\pm 0.5\text{mg/kg}$	不超过 $\pm 5\%$
测量重复性	$\leq 0.2\text{ mg/kg}$	$\leq 4\%$
检出限	$\leq 0.3\text{mg/kg}$	—

注：以上指标仅供参考，不做符合性判定。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 实验室温度：(20~30) °C；相对湿度：不大于 80%；

5.1.2 电源电压：(220 $\pm$ 22) V；频率：(50 $\pm$ 0.5) Hz；

5.1.3 仪器周围无影响正常工作的机械振动和电磁干扰，无易燃易爆和强腐蚀性气体、气流或试剂等干扰因素，配有通风柜以确保制样安全。

5.2 测量标准和其他设备

5.2.1 轻质油品中氯含量国家有证标准物质，氯含量 $<10\text{mg/kg}$ 时，扩展不确定度不大于 0.20mg/kg ($k=2$)；氯含量 $\geq 10\text{mg/kg}$ 时，扩展不确定度不大于 3% ($k=2$)。

5.2.2 异辛烷溶液（分析纯以上）。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备

按测氯仪说明书的要求开机预热，调整仪器至正常工作状态。

6.2 示值误差

仪器稳定后，选择覆盖实际使用范围的 3 种浓度的氯含量标准物质进行测量，每个浓度点重复测量 3 次，记录测量值。当测量点浓度 $<10\text{mg/kg}$ 时，按式（1）计算示值

误差。

$$\Delta X = \bar{X} - X_s \quad (1)$$

式中：

ΔX ——示值误差，mg/kg；

$\bar{X}$ ——测量平均值，mg/kg；

X_s ——标准物质标称值，mg/kg。

当测量点浓度 $\geq 10\text{mg/kg}$ 时，按式（2）计算示值误差。

$$\Delta X_r = \frac{\bar{X} - X_s}{X_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

ΔX_r ——示值误差，%；

6.3 测量重复性

在 6.2 的测试条件下，依据仪器实际使用范围，选取中间浓度的氯含量标准物质重复测量 7 次，当测量点浓度 $< 10\text{mg/kg}$ 时，按式（3）计算重复性；

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

式中：

s —— 测量重复性，mg/kg；

X_i —— 第 i 次测量值，mg/kg；

$\bar{X}$ —— 测量平均值，mg/kg；

n —— 测量次数， $n=7$ 。

当测量点浓度 $\geq 10\text{mg/kg}$ 时，按式（4）计算重复性。

$$RSD = \frac{1}{\bar{X}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (4)$$

式中：

RSD —— 测量重复性，%；

6.4 检出限

在 6.2 的测量条件下，分别对 1 mg/kg、3 mg/kg 和 5 mg/kg 或其他不少于 3 点的低浓度水平的氯含量标准物质进行 3 次重复测量，记录仪器响应值的算术平均值。用最小二乘法，计算得到仪器测量响应值与氯含量标准值的线性回归方程，见式（5），求出线性回归方程的斜率 b 。

$$I = a + bx \quad (5)$$

式中：

I ——仪器测量响应值，cps；

x ——氯含量，mg/kg；

a ——线性回归方程的截距，cps；

b ——线性回归方程的斜率，cps·(mg/kg)⁻¹。

选择 5.2.2 异辛烷，重复测量 11 次，记录仪器测量响应值，按贝塞尔公式计算空白溶液测量响应值的标准偏差，检出限按式（6）计算。

$$D_L = \frac{3s_0}{b} \quad (6)$$

式中：

D_L ——检出限，mg/kg；

s_0 ——异辛烷 11 次测量响应值的标准偏差，cps。

7 校准结果的表达

校准结果应在校准证书上反映，校准证书应至少包括以下信息：

- a) 标题，如“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) 证书或报告的唯一性标识（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) 对校准规范偏离的说明 (若有);
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识、以及签发日期;
- 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

仪器复校时间间隔建议不超过 12 个月。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的, 因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

单波长色散 X 射线荧光测氯仪校准原始记录参考格式

证书编号：

原始记录编号：

送校单位：	校准地点：		仪器原理：	
制造厂商：	仪器型号：		仪器编号：	
环境温度：	环境湿度：		校准依据：	
校准日期：	校准员：		核验员：	
计量器具/标准物质	型号/编号	标准值及扩展不确定度	有效期	溯源单位/生产厂家

一 示值误差

标准值 mg/kg	测量值 mg/kg			平均值 mg/kg	示值误差	扩展不确定度 $U(k=2)$
	1	2	3			

二 重复性

标准值 mg/kg	测量值 mg/kg						重复性

三 检出限

序号	标准物质标准值 mg/kg	测量响应值 cps			响应值平均值/cps	斜率 $\text{cps} \cdot (\text{mg/kg})^{-1}$
1						
2						
3						
异辛烷 11 次测量响应值/cps						/

异辛烷 11 次测量响应值的标准偏差/cps		检出限 mg/kg	
------------------------	--	--------------	--

附录 B

单波长色散 X 射线荧光测氯仪校准证书内页参考格式

证书编号: ××××——××××

校准结果

一、示值误差

标准值 (mg/kg)	示值误差	扩展不确定度($k=2$)

二、测量重复性

三、检出限

附录C

示值误差测量不确定度评定示例

C.1 校准条件及测量方法

C.1.1 环境条件：温度 20.5℃，相对湿度 46%。

C.1.2 校准用标准物质：轻质油品中氯含量国家有证标准物质，标准值分别为（50.0±1.0）mg/kg（ $k=2$ ）和（5.00±0.15）mg/kg（ $k=2$ ）。

C.1.3 测量方法：

开机预热，按测氯仪说明书调整仪器至正常工作状态。将标准物质倒入样品杯，膜封后放入样品室进行测试，重复测量 3 次，记录测量值。测氯仪示值误差由氯浓度测量结果与标准物质的标准值进行对比确定，下面分别以氯浓度点 50.0 mg/kg 和 5.00 mg/kg 为例，对示值误差的不确定度进行评定。

C.2 50.0 mg/kg 测量点不确定度评定示例

C.2.1 测量模型及不确定度计算公式

C.2.1.1 建立测量模型

示值误差测量模型见（C.1）

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

式中：

Δx_r ——仪器示值误差，%；

$\bar{x}$ ——3 次测量值的算术平均值，mg/kg；

x_s —— 标准物质标准值，mg/kg。

C.2.1.2 不确定度传播率

测量值 $\bar{x}$ 与 x_s 彼此不相关，则不确定度传播率公式见（C.2）：

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

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.2.1.3 不确定度计算公式

测氯仪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标准物质标准值引入的不确定度分量,因各输入量彼此独立不相关,则由公式(C.2)得出不确定度计算公式(C.3):

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

式中, $u_c(\Delta x_r)$ 是示值误差的不确定度; $u(\bar{x})$ 和 $u(x_s)$ 分别为测量重复性及标准物质标准值引入的不确定度分量。

C.2.2 不确定度评定

C.2.2.1 测量重复性引入的不确定度

采用 A 类方法评定,用测氯仪对标准值 50.0 mg/kg 的标准物质进行 10 次测量,得到测量结果见表 C.1:

表 C.1 50.0 mg/kg 测量点重复性数据

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测量值 mg/kg	50.5	50.2	50.1	49.8	50.1	50.6	50.0	50.1	50.2	50.2

计算得到 10 次测量的平均值为 50.2 mg/kg, 采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差为 0.230 mg/kg, 依据规范校准时, 示值误差取 3 次重复测量的平均值, 因此测量重复性引入的不确定度为:

$$u(\bar{x}) = \frac{0.230}{\sqrt{3}} = 0.133 \text{ mg/kg}$$

C.2.2.2 标准物质的不确定度

氯标准物质的扩展不确定度为 $U=1.0 \text{ mg/kg}$ ($k=2$), 因此标准物质引入的不确定度

为：

$$u(x_s) = \frac{1.0}{2} = 0.50 \text{ mg/kg}$$

C.2.3 不确定度分量汇总

仪器分辨力的不确定度可忽略不计，因此各标准不确定度分量见表 C. 2

表 C.2 标准不确定度汇总表

不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度	灵敏系数 c_i	$ c_i u(x_i)$
$u(\bar{x})$	测量重复性引入的不确定度	0.133 mg/kg	0.0200 kg/mg	0.0027
$u(x_s)$	标准物质引入的不确定度	0.50 mg/kg	-0.0201 kg/mg	0.0101

C.2.4 合成标准不确定度

示值误差的合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta x_r) = \sqrt{0.0027^2 + 0.0101^2} \times 100\% = 1.05\%$$

C.2.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则50.0 mg/kg测量点示值误差校准结果扩展不确定度为：

$$U = 2 \times 1.05\% \approx 2.1\%$$

C. 3 5.00 mg/kg 测量点不确定度评定示例

C. 3. 1 测量模型及不确定度计算公式

C.3.1.1 测量模型

示值误差测量模型见（C.4）

$$\Delta x = \bar{x} - x_s \tag{C.4}$$

式中：

- Δx —— 仪器示值误差，mg/kg；
- $\bar{x}$ —— 3 次测量值的算术平均值，mg/kg；
- x_s —— 标准物质标准值，mg/kg。

C.3.1.2 不确定度传播律

测量量 $\bar{x}$ 与 x_s 彼此不相关，则不确定度传播率公式见 (C.5)：

$$u_c^2(\Delta x) = c_1^2 u(\bar{x})^2 + c_2^2 u(x_s)^2 \quad (\text{C.5})$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta x}{\partial \bar{x}} = 1, \quad c_2 = \frac{\partial \Delta x}{\partial x_s} = -1$$

C.3.1.3 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标准物质标准值引入的不确定度，因各输入量彼此独立不相关，则由式 (C.5) 得出不确定度计算公式 (C.6)：

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} \quad (\text{C.6})$$

式中： $u_c(\Delta x)$ 、 $u(\bar{x})$ 和 $u(x_s)$ 分别是示值误差的合成标准不确定度以及测量平均值、标准物质标准值引入的标准不确定度。

C.3.2 不确定度评定

C.3.2.1 测量重复性引入的不确定度

采用 A 类方法评定，用氯含量分析仪对标准值 5.00 mg/kg 的标准物质进行 10 次测量，得到测量结果见表 C.3：

表 C.3 5.00 mg/kg 测量点重复性数据

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测量值 mg/kg	5.2	4.9	5.1	5.0	5.1	4.9	5.0	5.0	4.8	5.1

计算得到 10 次测量的平均值为 5.0 mg/kg，采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差为 0.119mg/kg，按规范校准时示值误差取 3 次重复测量的平均值，由此测量重复性引入的不确定度为：

$$u(\bar{x}) = \frac{0.119}{\sqrt{3}} = 0.0687 \text{ mg/kg}$$

C.3.2.2 标准物质引入的不确定度

氯标准物质的扩展不确定度为 $U=0.15 \text{ mg/kg}$ ($k=2$), 因此标准物质引入的不确定度为:

$$u(x_s) = \frac{0.15}{2} = 0.075 \text{ mg/kg}$$

C.3.3 不确定度分量汇总

仪器分辨力的不确定度可忽略不计, 因此各标准不确定度分量见表 C. 4

表 C.4 标准不确定度汇总表

不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度	灵敏系数 c_i	$ c_i u(x_i)$
$u(\bar{x})$	测量重复性引入的不确定度	0.0687 mg/kg	1	0.0687 mg/kg
$u(x_s)$	标准物质引入的不确定度	0.075 mg/kg	-1	0.075 mg/kg

C.3.4 合成标准不确定度

按式 (C.6) 计算合成标准不确定度:

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} = \sqrt{0.0687^2 + 0.075^2} = 0.10 \text{ mg/kg}$$

C.3.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则 5.00 mg/kg 测量点示值误差校准结果扩展不确定度为:

$$U = 2 \times 0.10 = 0.2 \text{ mg/kg}$$

中华人民共和国

国家计量技术规范

XXXXXXXXXX 校准规范

JJFXXXX—XXXX

国家市场监督管理总局发布