

全国物理化学计量技术委员会（MTC17）

单波长色散 X 射线荧光测氯仪校准规范
编制说明

2026 年 8 月

一、任务来源

为了保障单波长色散 X 射线荧光测氯仪的量值溯源及仪器性能计量评价、满足各实验室对单波长色散 X 射线荧光测氯仪的计量需求以及政府管理和监督需要，急需制定该类仪器的计量校准规范。单波长色散 X 射线荧光测氯仪校准规范起草任务由国家市场监督管理总局 2025 年下达（市监计量发[2025]45 号文，计划项目编号为 MTC17—2025—05），归口单位为全国物理化学计量技术委员会。起草单位为钢研纳克检测技术股份有限公司等。

二、目的和意义

氯元素是石油及其产品炼化和使用过程中的有害元素，会造成设备腐蚀、催化剂中毒、管路堵塞、影响二次加工及成品油质量等危害，因此准确测量石油及产品中氯元素含量十分重要，尤其是低氯含量，测量的手段并不是很多。单波长色散 X 射线荧光测氯仪是近十几年来新开发的主要用于石油及产品中氯元素分析的设备，具备检出限低、准确度高、基质影响小、制样简单、工作曲线稳定、配套简单（只需电源而不需消耗任何惰性气体）、无损分析等优点，在石油及其产品如原油、催化剂、汽油、润滑油、聚乙烯等检测领域得到广泛应用。

目前已颁布多个单波长色散 X 射线荧光测氯元素含量的方法标准，如 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、ASTM D7536-2020 用单色波长色散 X 射线荧光光谱法测定芳族化合物中氯的试验方法、ASTM D4929-2022 原油中有机氯含量测定的标准试验方法等，但是国内外尚无适合的计量技术规范作为技术依据对仪器进行校准。X 射线荧光类的规范，已有 JJG 810-1993 波长色散 X 射线荧光光谱仪检定规程、JJF 2024-2023 能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范，单波长色散 X 射线荧光测氯仪作为氯元素分析专用设备，原理和仪器构造均与上述两种设备不同，规范不适用。JJF 1952-2021 X 射线荧光测硫仪校准规范，只适合测定硫元素，JJF 2365-2026 微库仑法硫氯分析仪校准规范适合微库仑原理的设备，不适合单波长色散 X 射线荧光原理的设备。

由于没有单波长色散 X 射线荧光测氯仪适用的国家计量技术规范，实验室无法对设备的运行状态和计量特性进行评价，计量机构也无法开展校准工作，仪

器测量结果的准确性和溯源性无法保证。经查询目前已有地方计量技术规范 JJF（浙）1237-2026《X 射线荧光测氯仪校准规范》、JJF（京）3021-2022《石油产品荧光定氯仪校准规范》发布，开始探索单波长荧光的溯源技术方法。

本规范《单波长色散 X 射线荧光测氯仪校准规范》的制定，将在全国范围内统一该类仪器的校准项目、技术要求和校准方法，解决不同机构、不同设备校准口径不一的问题，指导实验室和计量相关单位开展工作，实现石油及相关产品氯元素分析高质量提升。

三、编制过程

3.1 仪器原理分析与发展现状

单波长色散 X 射线荧光测氯仪（简称测氯仪）按不同的色散原理可分为单色激发能量色散 X 射线荧光测氯仪（MEDXRF）和单色激发波长色散 X 射线荧光测氯仪（MWDXRF）。测量原理是由 X 射线源发出的初级 X 射线经入射光单色器后形成一束单色光，其辐照在样品后激发氯原子并产生氯的特征 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 射线荧光测氯仪则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，实现对氯的定量分析。

单色激发能量色散 X 射线荧光测氯仪（MEDXRF）主要由 X 射线源、入射光单色器、样品室、能量探测器等组成，结构示意图见图 1。

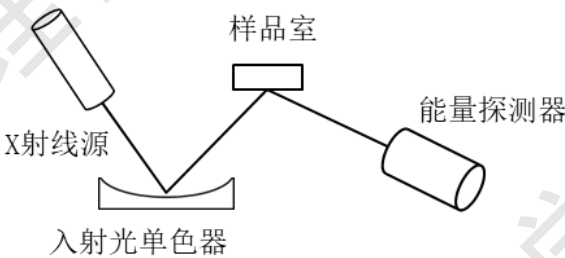


图 1 MEDXRF 结构示意图

单色激发能量色散 X 射线荧光测氯仪（MWDXRF）主要由 X 射线源、入射光单色器、样品室、固定道单色器及探测器等组成，结构示意图见图 2。

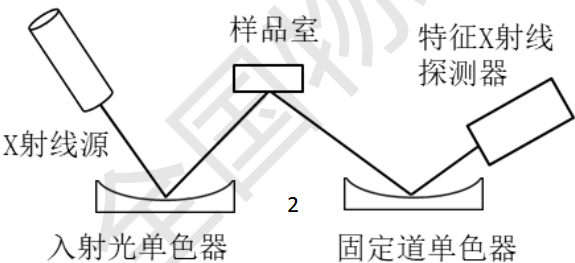


图 2 MWDXRF 结构示意图

单波长荧光相对于较成熟的 X 射线荧光，结构上主要区别是入射光单色器，该部件形状为弯晶，一般为布拉格分光晶体或二次靶，通过调整角度和衍射间距，将入射 X 射线聚集并选定特定能量范围的光束作为激发样品的单波长荧光。鉴于单波长荧光在低氯含量快速分析领域优越，国内外均有厂商布局此类产品，比如美国 XOS 公司、苏州佳谱科技有限公司、上海爱思特电子有限公司、北京安科慧生科技有限公司、江苏天瑞仪器股份有限公司等。

3.2 主要编制过程

- (1) 2024 年 12 月，仪器调研，提出规范立项计划及方案，并提交立项材料；
- (2) 2025 年 1 月至 2025 年 4 月，成立规范编制小组，撰写校准规范草案；
- (3) 2025 年 5 月 20 日，规范正式立项；
- (4) 2025 年 5 月-12 月，完善试验方案，组织试验比对等；
- (5) 2025 年 12 月 30 日，规范编制组及相关专家研讨；
- (6) 2026 年 1 月-08 月，比对试验等
- (7) 2026 年 08 月，形成征求意见稿及相关材料等

四、规范制定的主要技术依据及原则

- 1、JJF 1071—2010 国家校准规范编写规则
- 2、JJF 1001—2011 通用计量术语及定义
- 3、JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示
- 4、JJF 2024—2023 能量色散X射线荧光光谱仪校准规范
- 5、JJF 1952—2021 X射线荧光测硫仪校准规范
- 6、JJF 2365—2026 微库仑法硫氯分析仪
- 6、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
- 7、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
- 8、ASTM D7536—24 芳烃中氯含量的测定 单波长色散X射线荧光光谱法的测试方法
- 9、ASTM D4929—24 原油中氯含量的测定标准试验方法中方法 C 的测试方

法。

五、主要技术内容的说明

起草组综合考虑了仪器技术水平、主要应用场景及用户需求等，对规范适用范围、概述、计量特性、计量器具、校准项目及校准方法、不确定度评定示例进行了规范，通过对不同品牌的多台仪器进行了实验验证，保证了技术要求的合理。

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。

1) 应用场景分析：石油及相关化工产品中的氯元素分析是单波长荧光的主要分析场景，也出台了多个行业检测标准，也有广泛的实际溯源需求，标准和应用均较为成熟。单波长荧光也有用于其他领域的报到，如测量水中氯含量、催化剂中氯含量、水泥中氯含量等，本规范并未涉及，一方面这些领域还处在研究探索阶段，没有发布相关的国家或行业标准，另一方面就是不同应用场景仪器的特殊性，正如能量色散 X 射线荧光光谱仪，有通用的校准规范，也有专门的校准规范，如 X 射线荧光测硫仪、食品重金属分析仪、手持式合金分析仪、土壤重金属分析仪等，这些仪器均基于能量色散 X 射线荧光光谱法，但是针对于有特殊的应用场景，需要考虑基体干扰、背景强度等影响，在仪器结构设计，数据处理等方面均有特殊性，单波长荧光亦是如此，考虑到石油基体的特殊性，需配置专用的曲线及修正方式，单波长荧光是专用测氯的设备，并不能具有通用性，因此范围限定于石油及化工产品领域。

2) 测量原理分析：规范限定了“单波长色散 X 射线荧光”，实际包括两种类型的设备，分别是“单波长激发-能量色散 X 射线荧光”（又称单色激发能量色散 X 射线荧光，MEDXRF）和“单波长激发-波长色散 X 射线荧光”（MWDXRF），两类设备在样品激发前基本相同，都是通过增加入射光单色器，使得只有特定能量范围的单色 X 荧光激发氯元素，照射样品后，MEDXRF 直接测量氯元素能量，而 MWDXRF 又增加了固定道单色器，再测量氯元素的荧光强度。两种设备只是探测荧光强度/能量的不同，核心均是单波长荧光的激发，以及不同的色散方式，两类设备行业内一般统称为“单波长荧光”，基于完整表达的考虑，本规范限定为“单波长色散 X 射线荧光”，在概述中详细描述了这两种不同原理的设备及结

构示意图。另外这也是行业惯用的表达方式，名称采用行业惯例，在概述中明确原理及对应仪器，如 JJF 1952-2021 《X 射线荧光测硫仪校准规范》，包括了能量色散型和波长色散型两种不同色散原理的设备；JJF 2365-2026《微库仑法硫氯分析仪校准规范》，包括了微库仑法硫分析仪和微库仑法氯分析仪两类专用设备，并非同一台设备即可测硫又可测氯。

3) 测量元素分析：正如前文应用场景的分析，仪器分析应考虑应用场景基体的影响、配置工作曲线、修正方式等，规范准确的限定了氯含量分析。对于 MWDXRF，由于其在样品室增加了固定道单色器，因此从硬件上仪器只能分析氯元素，是氯元素的专用分析设备。当然有的设备同时增加了硫的固定道单色器，设备可同时分析硫和氯元素，但是也需要分别配置硫和氯的工作曲线，对于测硫和测氯的场景分别校准，也是符合实际溯源的要求，并不能互相替代。这一点与光谱类如电感耦合等离子体发射光谱仪校准并不相同，后者理论上可分析多种元素，而规范根据波长及元素特点，筛选出典型元素进行校准，进而作为评价整机计量特性的技术依据，但是如果考察未涉及元素如 P，也需要参考规范进行，并不能用其他元素进行替代。由于 MWDXRF 相对分析元素较少，可对分析的元素全部考虑。分析硫元素时可参考 JJF 1952-2021 《X 射线荧光测硫仪校准规范》，尽管该规范并未提及单波长荧光，但建议对规范进行修订，增加低含量分析时所采用的单波长荧光。另外部分厂家并没有增加固定道单色器，理论上也同时分析多种元素，如 Si、P、S、Cl、Pb 等，这类设备的校准也可参考本规范，等同于光谱类设备选定的典型元素，或者 JJF 2024-2023 《能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范》指定的 Cd 典型元素，Cl 元素即作为典型的元素，其他元素可参考校准，另一方面需考虑计量器具，目前石油化工有限公司只有 S 和 Cl 的国家标准物质发布，而其他 P、Pb、Si 等并没有国家标准物质，参考本规范或 JJF 1952-2021 《X 射线荧光测硫仪校准规范》校准该类设备具备现实意义和可操作性。

MEDXRF 可同时分析的元素相对较多，比较典型的为 Si、P、S、Cl、Pb 等，本规范也并未涉及全部元素，主要考虑到目前只有 S 和 Cl 的石油类国家标准物质，Cl 作为典型元素较为适合，其他元素可参考进行，也与其他规范保持了一致，如 JJF 2024-2023，同时规范名称也进行了限定。

4) 后续修订分析：后续 Si、P、Pb 等标准物质完善了，或者应用场景如水、

催化剂等成熟了，是否可修订为“单波长荧光光谱分析仪校准规范”，这有一定的可能性，当然现制定的测氯仪规范可满足大多数场景的需要，专用测氯仪必然满足，可以测多种元素时，氯元素也可作为典型的元素，作为评价仪器计量特性的重要参考，其他场景和其他多元素均可参照执行。计量特性要求如有进一步的提升也可作为后续修订的参考。无论多场景多元素分析，还是计量特性提高，本规范都将作为单波长仪器校准的重要参考，代表了当下的先进性，也必将保持多年的适用性。

2、概述

概述明确了两种色散原理，单色激发能量色散 X 射线荧光法（MEDXRF）和单色激发波长色散 X 射线荧光法（MWDXRF）。对于仪器的名称有多个表述方法，MEDXRF 又称为单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法，MWDXRF 又称为单波长激发-波长色散 X 射线荧光光谱法，或单波长色散 X 射线荧光光谱法。行业内习惯通称为单波长色散 X 射线荧光光谱法，包括了两种原理，因此规范的名称采用行业行业惯用名称，在概述中对两种原理分别进行描述，以帮助使用者理解。

3、测量标准及其他设备

示值误差和重复性采用轻质油品中氯含量国家有证标准物质，在国家标准物质资源共享平台查询到的标准物质见表 1，按照当下标准物质的研制水平及实际校准结果，对于氯含量 $<10\text{mg/kg}$ ，和氯含量 $\geq 10\text{mg/kg}$ 的扩展不确定度要求分别进行了规定，另外这也借鉴了同类规范，如 JJF 2365-2026 微库仑法硫氯分析仪校准规范中以 10mg/L 作为分界点的不确定度要求，JJF 1685-2018《紫外荧光测硫仪校准规范》以 10mg/L 和 100mg/L 作为分界点。

特别说明，中国计量科学研究院研制的 NIM 标准物质已经试行 5 年以上，已经向国家标准物质管理委员会申请国家二级标准物质，预计本年度内即可鉴定发布。石油化工科学研究院研制的标准物质在石油化工行业具有广泛的认可性，其标准物质单位为 mg/L ，即可用于微库仑法也可用于单波长荧光法，但是无论行标还是实际测试过程，采用 mg/kg 单位较多，因此使用时如果设置单位为 mg/L ，可直接使用该标准物质，但是如果设置单位为 mg/kg ，需要测试标准物质密度将 mg/L 换算为 mg/kg 进行计算，如果采用中国计量科学研究院的标准物质，可直

接使用。规范中的计量特性采用 mg/kg ，与方法标准规定一致。另外，如采用中科院的标准物质，由于其单瓶规格为 1mL/瓶 ，因此每次测试需要至少 3 瓶以上，中国计量科学研究院单瓶即可满足 1 次测试要求。

检出限采用异辛烷溶液，规范中异辛烷是作为空白溶液参与检出限校准的。之所以采用异辛烷，是由于没有氯含量空白的国家标准物质，而且基于现有的定值水平，较长时间内也不会有相关标准物质。现有的轻质油品标准物质均是由异辛烷作为溶剂的，在由异辛烷打底的多点标准物质制备工作曲线后，再测试空白的异辛烷溶液，显然是合适的，也有同类规范作为参考，如 JJF 1685-2018《紫外荧光测硫仪校准规范》的检出限也是将优级纯的异辛烷作为空白溶液测量 11 次，用低含量硫的标准物质（3 点）制备工作曲线计算斜率，这也是考虑了没有定值准确且不确定度较小的硫标准溶液。规范没有采用 JJF 2292-2025《化学发光定氮仪校准规范》用异辛烷自行配制 0.2mg/L 空白的方法，这是由于化学发光定氮仪直接测试异辛烷，可能没有信号，需要具有一定含量水平的空白溶液，才有空白的信号；也没有采用 JJF 1952-2021《X 射线荧光测硫仪校准规范》中测试 20mg/kg 的标准物质，一是该规范的检出限较高，达到 15mg/kg ，采用 20mg/kg 是适合的，二是国内已研制了 20mg/kg 的标准物质，且不确定度满足要求。JJF 2024-2023《能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范》规定使用空白有证标准物质，并未规定具体的不确定度，这也是考虑了空白的不确定度并不能传递到检出限中，有些较成熟的领域具备了空白标准物质，如钢铁行业的纯铁标准物质，而有些行业很难确定空白的标准物质，如石油化工行业的元素空白标准物质、水质的空白标准物质，一般采用其溶剂作为空白溶液使用，并不必须规定使用标准物质，量值的传递由其低含量段的工作曲线实现。

行业内经常用白油作为空白溶液，本规范并未提及，一是轻质油品标准物质多为异辛烷基体，可避免基体干扰，二是白油的相关标准如 SH/T 0006-2002《工业白油》、NB/SH/T 0913《轻质白油》（II）等规定的氯含量为不大于 1mg/kg ，对于计算检出限的溶液氯含量稍高，也没有白油国家标准物质。

综上：本规范采用异辛烷作为空白溶液，主要考虑①空白溶液始终有荧光的信号，不需要配制一定含量的标准物质；②同种基质（溶剂）制备工作曲线，实现了量值的溯源（计算斜率）；③现有轻质溶液标准物质大多采用异辛烷，且异

辛烷较容易获取。

表 1 轻质油品中氯含量国家标准物质

序号	编号	研制单位	标准值	扩展不确定度, $k=2$	相对扩展不确定度, $k=2$
1	GBW (E) 062534	石油化工科学研究院	1.0mg/L	0.11mg/L	11%
2	GBW (E) 062535		3.0mg/L	0.15mg/L	5%
3	GBW (E) 062536		5.0mg/L	0.15mg/L	3%
4	GBW (E) 062537		10mg/L	0.25mg/L	2.5%
5	GBW (E) 062538		30mg/L	0.7mg/L	2.3%
6	GBW (E) 062539		50mg/L	1.0mg/L	2.0%
7	GBW (E) 062540		100mg/L	1.5mg/L	1.5%
8	GBW (E) 062541		300mg/L	5mg/L	1.7%
9	GBW (E) 062542		500mg/L	7mg/L	1.4%
10	GBW (E) 062543		1000mg/L	12mg/L	1.2%
11	NIM-RM2120	中国计量科学研究院	0.08mg/kg	0.04mg/kg	50%
12	NIM-RM2121		1.00mg/kg	0.10mg/kg	10%
13	NIM-RM2122		3.00mg/kg	0.15mg/kg	5%
14	NIM-RM2123		5.00mg/kg	0.15mg/kg	3%
15	NIM-RM2124		10.00mg/kg	0.20mg/kg	2.0%
16	NIM-RM2125		30.0mg/kg	0.60mg/kg	2.0%
17	NIM-RM2126		50.0mg/kg	1.0mg/kg	2.0%
18	NIM-RM2127		100.0mg/kg	1.5mg/kg	1.5%
19	NIM-RM2128		300.0mg/kg	4.5mg/kg	1.5%
20	NIM-RM2129		500.0mg/kg	5.0mg/kg	1.0%
21	NIM-RM2130		1000mg/kg	10mg/kg	1.0%

4、计量特性

4.1 计量特性的选择

规范规定了示值误差、测量重复性和检出限三个关键计量特性，示值误差和测量重复性是常规重要的校准项目，检出限是单波长荧光重要的评价项目，因为单波长荧光主要是测试低含量的，方法标准或方法研究中比较关注方法检出限，仪器厂家也将低检出限作为宣传和验收的重要项目。

技术指标设置时考虑了实际校准结果、标准物质的扩展不确定度以及检测中的习惯表达方式等，采取了以10mg/kg浓度点分段的方式，示值误差分别用绝对和相对方法表示，重复性也采用标准偏差和相对标准偏差表示。按照10mg/kg作为分段点在不确定度评估方面也具有一定的合理性，如表2，测量点<10mg/kg时，扩展不确定度用绝对表示为(0.18~2) mg/kg，相对扩展不确定度为18%~4%，显然用绝对表达更为合理，数据区间较小；同理，测量点≥10mg/kg时，扩

展不确定度用绝对表示为(0.22~16) mg/kg, 相对扩展不确定度为2.2%~1.6%, 显然用相对方式表达更为合理, 数据区间跨度也较为集中, 而绝对方式跨度则较大。另外, 这也符合石油化工领域元素分析类设备的分段习惯, 如JJF 2365—2026 微库仑法硫氯分析仪、JJF 1952—2021 X射线荧光测硫仪校准规范、JJF 1685-2018 紫外荧光测硫仪校准规范等石油分析测试规范。

表2 示值误差扩展不确定度评估结果 ($k=2$)

测量点 /mg/kg	扩展不确定 度mg/kg	相对扩展不 确定度%	测量点 /mg/kg	扩展不确定 度mg/kg	相对扩展不 确定度%
1	0.18	18	50	1.05	2.1
3	0.2	10	100	1.8	1.8
5	0.2	4.0	300	5.4	1.8
10	0.22	2.2	500	8	1.6
30	0.63	2.1	1000	16	1.6

4.2 其他计量特性不适用的说明

稳定性: 对于单波长荧光, 由于 X 射线光管较为稳定, 经过入射光单色器后, 能量带宽限制在某个特定区间内, 无疑更加稳定, 按照日常检测经验, 一条工作曲线半年都不须重新校正, 校准时设备 2h 或 4h 的测试意义不大。另外样品本身的变化如溶剂挥发、膜的影响等都比仪器影响更大, 即便增加稳定性校准反映的也不是仪器本身的变化, 因此征询仪器厂家和实验室意见, 经起草组研判, 不考察稳定性。

线性(相关系数): 示值误差校准前需要将仪器调整至正常工作状态, 包括了调取仪器工作曲线、验证或重新绘制等, 一般不需要校准人员另行划线及验证线性相关系数。另外由于标准物质的种类较少, 如果用自带标准物质绘制工作曲线, 示值误差校准时的标准物质选择会更少。

噪声(漂移): 仪器较为稳定, 测试时间也较短, 且仪器无法连续的长时间输出荧光信号, 荧光计数符合泊松分布, 因此也无法考虑噪声(漂移)。

灵敏度: 仪器校准了检出限, 且在计算检出限过程中使用了仪器的斜率(可作为灵敏度), 因此不再单独考察灵敏度。

5、校准项目及校准方法

5.1 校准前准备

包括开机、预热，调取工作曲线及其验证，或绘制工作曲线，准备样品盒、膜等，仪器调整至可直接测试的正常工作状态。

5.2 示值误差

单波长荧光主要用来测试低含量氯元素，经常测试范围不大于 10mg/kg，也有少部分会测试大于 10mg/kg，因此并没有要求覆盖全部量程范围选择 3 种标准物质，而是根据实际测试要求，选择 3 种标准物质，也更符合客户低含量的测试要求，而不是必须测试极高含量的标准物质，因为有些极高含量的标准物质可通过用适合的溶剂稀释来实现。每个测量点测试 3 次，计算其算术平均值作为测量值，当含量小于 10mg/kg 时，示值误差用绝对方式表示，当含量大于 10mg/kg 时，示值误差用相对方式表示，这是基于标准物质的不确定度和预评的校准结果不确定度来确定的，当大于 10mg/kg 时，不确定度结果趋于一致，适合用相对的方式表示，见表 2。

5.3 重复性

规定选择实际测量范围的中间浓度含量的标准物质来测试，实际测试范围可能大于 10mg/kg，也有可能小于 10mg/kg，因此采用标准偏差和相对标准偏差的方式表示重复性，与示值误差及测量范围进行对应。

一次测量时间一般为 180s~300s，规定重复测量 7 次，可获得更可靠的统计结果，综合了时间与成本的考虑，且与其他石油中元素测量的校准规范一致。如果测量 10 次，溶剂挥发的影响可能较大，测试时间也较长。

5.4 检出限

对于 X 荧光类设备的检出限，较常见的检出限计算方式有两种，方法 1：基于 X 荧光计数值符合泊松分布，荧光计数只能取整数，离散的分布，且每个计数值都是相互独立的，非对称的偏态分布，核心的特征是均值等于方差，因此 JJF 2024-2023《能量色散 X 射线荧光光谱仪校准规范》中检出限的计算方式为：

$$LOD = \frac{3\sqrt{\bar{I}_B}}{m\sqrt{t}}$$
$$m = \frac{(\bar{I}_P - \bar{I}_B)}{\omega_1}$$

式中：

LOD——检出限（质量分数），%或 mg/kg；

m ——分析元素的灵敏度；

t ——测试时间，s；

$\bar{I}_P$ ——标准样品中待测元素特征峰强度平均值，s-1；

$\bar{I}_B$ ——空白样品中待测元素特征峰位背景强度平均值，s-1；

ω_i ——待测元素的浓度（质量分数），%或 mg/kg。

实际测试过程中荧光计数的分布并不是理想的，因各种物理和实验因素而偏离变得更为复杂，当计数值较大或数据较多时，泊松分布会变得对称，并趋于正态分布，因此对于荧光类设备，另外一种常见的计算方式，方法 2：采用国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）推荐的方法，对空白样品进行连续测定不少于 10 次，计算空白的标准偏差 s_0 ，按以下方式计算，类似的 JJF 1952-2021《X 射线荧光测硫仪校准规范》、JJF 1685-2018《紫外荧光测硫仪校准规范》等，这也是仪器厂家常用的计算方式。方法标准中未做检出限计算方法的规定。

本规范分别用两种方法进行检出限计算，结果见表 2，由表 3，方法 1 计算的检出限低于方法 2 的检出限，这也与相关同类文献得到的结果一致。经起草组商定，决定采用方法 2 作为检出限的方法较为稳妥，既遵从行业习惯，又不会过度提高检出限的要求。

表 3 两种检出限计算方式对比

数据	方法	时间/s	斜率/灵敏度	空白强度	11 次空白标准偏差 cps	检出限 mg/kg
1#	方法 1	300	105.2	118.5	/	0.018
	方法 2	300	114.21	/	11.139	0.293
2#	方法 1	300	5.6	0.60	/	0.024
	方法 2	300	6.27	/	0.253	0.121

	2					
3#	方法 1	300	29.35	13.45	/	0.0216
	方法 2	300	20.67	/	1.063	0.154

$$Y = a + bx$$

$$D_L = \frac{3s_0}{b}$$

式中：

s_0 ——11 次异辛烷测量值响应值的标准偏差；

$c_{0,i}$ ——异辛烷单次测量响应值；

$\bar{c}_0$ ——11 次异辛烷测量响应值的算术平均值；

n ——测量次数， $n=11$ ；

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 。

5.5 计量特性技术指标的说明

计量特性的技术要求综合了比对试验结果（见试验报告）、标准规定（见表 3）、厂家出厂指标（见表 4）以及经起草组综合考虑得出。除此外，起草组还对试验结果进行了统计分析，结果基本符合正态分布，在 95%置信概率下，可认为技术指标合理（见试验报告 2.4 的分析）。

表 4 相关标准适用范围要求

标准	适合方法	氯含量测定范围	检 出 限 (LOD)	最低测定浓 度 (LQD)
NB/SH/T 0977	MWDXRF	1.0 mg/kg~430mg/kg	0.3 (推导)	1.0
NB/SH/T 6097	MEDXRF	0.4mg/kg~100 mg/kg	0.13 (推导)	0.4
ASTM D7536	MWDXRF	适合 10mg/kg，大于 10mg/kg 稀释	0.2 mg/kg	0.7mg/kg

表 5 部分仪器厂家说明书给出的要求

仪器厂家	型号	检出限/mg/kg	重复性
XOS	Clora	0.1	/
安科慧生	MERAK –SC1	0.1	0.2mg/kg (2.0ppm) 0.5mg/kg (10ppm)
	MERAK –MiNi (便携式)	0.3	0.6mg/kg (10ppm)
	DUBHE-1710	0.3	0.6mg/kg (10ppm)
上海爱斯特	DM2400	0.15/0.08	/
	DM2402 (便携式)	0.3	/
苏州佳谱	E-Lite500	0.25 (试验结果)	1.4% (实验结果)
江苏天瑞	WDX 3300	0.3	5%(10ppm)

六、 征求意见及预审、终审情况

本校准规范相关资料完成后，按照委员会相关要求进行了意见的征求。

本规范于 XXXX 年 XX 月中旬完成了征求意见稿、编制说明、试验报告及不确定度评定的编写工作。XXXX 年 XX 月上旬共发出征求意见稿 XX 份。截止至 XX 月中旬，回收意见 XX 份，共提出意见和建议 XX 条。规范起草小组认真研讨了每条意见和建议，并对规范进行了修改。现将所有意见、建议及其处理结果和理由总结至征求意见汇总表中。

七、 规范水平

《单波长色散 X 射线荧光测氯仪校准规范》是在充分调研国内主要生产企业和用户需求的基础上，经过多方研究和验证后制定的。规范不仅体现了国内先进的质量水平，还兼顾了生产企业和用户的实际需求，具有广泛的适用性和指导意义。

拟制定/修订 XXX 指标。校准方法经过试验方法的研究和积累实验数据后制定而成，计量特性及技术指标也根据目前的仪器设备的情况，综合考量制订而成，总体水平达到国际/国内先进水平，对评价设备质量和规范市场具有重大意义。同时也有助于促进本行业的技术进步，以增强国际市场竞争力。