

**新疆维吾尔自治区地方计量技术规范**

**JJF（新）xx－xxxx**

**石油产品库仑硫分析仪校准规范**

**Calibration Specification for Petroleum Products**

**Coulomb Sulfur Analyzers**

**xxxx-xx-xx 发布 xxxx-xx-xx 实施**

**新 疆 维 吾 尔 自 治 区 市 场 监 督 管 理 局 发 布**

**石油产品库仑硫分析仪校准规范**

**JJF（新）xx—xxxx**

**Calibration Specification for Petroleum Products**

**Coulomb Sulfur Analyzers**

**归 口 单 位：**新疆维吾尔自治区市场监督管理局

**主要起草单位：**新疆维吾尔自治区计量测试研究院

**参加起草单位：**塔城地区质量与计量检测所

中国石油独山子石化公司

 乌鲁木齐市检验检测中心（乌鲁木齐市粮油质量监测站）

阿克苏地区计量检定所

本规范委托新疆维吾尔自治区物理化学计量技术委员会负责解释

**本规范主要起草人：**

黄翠萍（新疆维吾尔自治区计量测试研究院）

孟 伟（新疆维吾尔自治区计量测试研究院）

曹永锋（新疆维吾尔自治区计量测试研究院）

**参加起草人：**

李 东（塔城地区质量与计量检测所）

李 俊（中国石油独山子石化公司）

安绍辉（乌鲁木齐市检验检测中心（乌鲁木齐市粮油质量监测站））

周 洁（阿克苏地区计量检定所）

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………………………………………………………………（2）

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

6.1 示值误差……………………………………………………………………………（3）

6.2 重复性………………………………………………………………………………（3）

6.3 检出限………………………………………………………………………………（4）

7 校准结果表达…………………………………………………………………………（4）

8 复校时间间隔…………………………………………………………………………（5）

附录A 石油产品库仑硫分析仪校准记录参考格式……………………………………（6）

附录B 校准证书内页格式………………………………………………………………（7）

附录C 示值误差的不确定度评定示例…………………………………………………（9）

**引 言**

本规范依据JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》和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。

在编制过程中，本规范主要参考了NB/SH/T 0253-2021《轻质石油产品中总硫含量的测定 电量法》的技术要求和试验方法。

本规范为首次发布。

**石油产品库仑硫分析仪校准规范**

**1 范围**

###### 本规范适用于基于电量法测定轻质石油产品中总硫含量的石油产品库仑硫分析仪的校准。

**2 引用文件**

###### 本规范引用了下列文件：

NB/SH/T 0253-2021《轻质石油产品中总硫含量的测定 电量法》

凡是注明日期的引用文件，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**

石油产品库仑硫分析仪（以下简称仪器）适用于石油产品中硫含量的测量，其工作原理为：将样品送入（900～1200）℃的高温裂解管中，氧气作为反应气，载气为惰性气体（如氩气、氦气等），样品在氧气和惰性气体的混合气流中裂解氧化，其中的硫转化为二氧化硫，随载气进入滴定池，与电解液中三碘离子（I3-）发生如下反应：



电解液中三碘离子被消耗后浓度降低，指示-参比电极对间电位差发生变化，并将该信号输入微库仑仪放大器，经放大后输出电压信号并将其加到电解电极对上，在电解阳极表面发生如下反应：



被消耗的三碘离子得到补充，消耗的电量就是电解电流对时间的积分，根据法拉第电解定律即可计算出试样中的硫含量。

石油产品库仑硫分析仪的结构如图1所示。



图1.石油产品库仑硫分析仪结构示意图

**4 计量特性**

仪器的计量特性见表1。

表1计量特性

|  |  |
| --- | --- |
| 校准项目 | 技术指标 |
| *c*s＜10.0 mg/L | 10.0 mg/L≤*c*s＜100 mg/L | *c*s≥100 mg/L |
| 示值误差 | 不超过±0.5 mg/L | 不超过±8% | 不超过±6% |
| 重复性 | ≤0.3 mg/L | ≤4% | ≤3% |
| 检出限 | ≤0.2 mg/L | --- | --- |
| 注：以上所有指标不是用于合格性判别，仅供参考。 |

**5 校准条件**

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度（10～35）℃；相对湿度不大于80%。

5.1.2 电源电压及频率：电压（220±22）V，频率（50±1）Hz，仪器接地良好。

5.1.5 仪器的工作台面应平整、牢固，无明显机械振动，周围无灰尘、腐蚀性气体、强电场和强磁场的干扰，避免温度急剧变化及阳光直射。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 测量标准

校准应使用经国家计量行政部门批准的有证标准物质。

表2 有证标准物质

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 标准物质量值范围 | 扩展不确定度 |
| 1 | 硫含量＜10.0 mg/L | *U*≤0.2 mg/L，*k*=2。 |
| 2 | 10.0 mg/L≤硫含量＜100 mg/L | *U*≤1 mg/L，*k*=2。 |
| 3 | 硫含量≥100 mg/L | *U*rel≤5%，*k*=2 |

5.2.2 其它设备

5.2.2.1 微量进样器：量程 10 mL，最大允许误差±8.0%；

**6 校准项目和校准方法**

6.1 示值误差

开机预热30 min以上，设置好偏压、载气流速、气化段和燃烧段温度等条件，待仪器稳定后，根据仪器说明书要求校准仪器，使其进入正常工作状态。依次在硫含量*c*s*＜*10 mg/L,10.0 mg/L≤*c*s＜100 mg/L,*c*s≥100 mg/L三个范围内分别选择一种标准物质进行测量，每种标准物质重复测量3次，记录仪器测得的各标准物质的测量值。

当标准物质浓度*c*s＜10.0 mg/L时，按公式（1）计算示值误差；当标准物质浓度*c*s≥10.0 mg/L时，按公式（2）计算示值误差。

 （1）

 (2)

式中：

——3次测量值的算术平均值，mg/L；

*c*s——标准物质的认定值，mg/L。

6.2 重复性

在 6.1的测量条件下，根据使用需求选取使用范围中间浓度的一种硫含量标准物质进行重复测量7次，记录仪器的测量值。标准物质浓度*c*s＜10.0 mg/L时，按公式（3）计算仪器的重复性*s*；标准物质浓度*c*s≥10.0 mg/L时，按公式（4）计算仪器的重复性*s*r。

  (3)

 (4)

式中：

*ci*——第*i*次测量值，mg/L；

——7次测量值的算术平均值，mg/L；

*n*——测量次数，*n*=7。

6.3 检出限

在6.1的测量条件下，取0.5 mg/L硫含量标准物质进样，重复测量11次，记录仪器的测量值，按公式（5）和（6）仪器的检出限DL。

 (5)

 (6)

式中：

*s*0——11次测量值的标准偏差，mg/L；

*c*0*i*——第*i*次测量值，mg/L；

——11次测量值的算术平均值，mg/L；

*n*——测量次数，*n*=11。

**7 校准结果表达**

校准结果应在校准证书或校准报告上反映。校准证书应至少包含以下信息：

1. 标题：“校准证书”或校准报告；
2. 实验室名称和地址；
3. 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
4. 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
5. 送校单位的名称和地址；
6. 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号；
7. 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；
8. 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；
9. 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
10. 校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
11. 校准环境的描述；
12. 校准结果及其测量不确定度的说明；
13. 对校准规范偏离的说明（若有）；
14. 校准证书或校准报告签发人的签字、职务或等效标识；
15. 校准结果仅对被校对象有效的声明；
16. 未经实验室书面批准，部分复制校准证书或校准报告无效的声明。

**8 复校时间间隔**

建议复校时间间隔一般不超过1年。当对仪器进行了维修、更换重要部件或对性能有怀疑时，应重新校准。

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，送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

**附录A**

**石油产品库仑硫分析仪校准记录参考格式**

 证书编号： 原始记录编号：

|  |  |
| --- | --- |
| 送校单位 |  |
| 仪器名称 |  | 型号/规格 |  |
| 制造厂 |  | 出厂编号 |  |
| 环境温度 |  | 相对湿度 |  |
| 校准地点 |  |
| 校准依据 |  |
| 校准用主要计量标准器和有证标准物质 |
| 标准器名称 | 型号规格 | 证书号/出厂编号 | 测量范围 | 不确定度 | 有效期 |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

|  |
| --- |
| 1.示值误差 |
| 标准值（mg/L） | 测量值 （mg/L） | 平均值（mg/L） | 示值误差 |
| 1 | 2 | 3 |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
| 2.重复性 |
| 标准值 （mg/L） | 测量值（mg/L） | 平均值（mg/L） | 重复性 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3.检出限 |
| 11次测量值（mg/L） |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  | —— |
| 标准偏差（mg/L） |  | 检出限DL（mg/L） |  |
| 本次校准示值误差的不确定度为： |

校准员： 核验员： 校准日期：

**附录B**

**校准证书内页格式**

B.1 校准证书第二页式样

证书编号：xxxx-xxxx

|  |
| --- |
| 校准机构授权说明 |
| 校准所依据的技术文件（代号、名称）：JJF(新)xx-xxxx石油产品库仑硫分析仪校准规范 |
| 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和有证标准物质 |
| 名称 | 测量范围 | 不确定度/准确度等级/最大允许误差 | 证书编号 | 有效期 |
|  |  |  |  |  |

第x页，共x页

B.2 校准证书第三页式样

证书编号：xxxx-xxxx

校准结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 项 目 | 参考指标 | 校准结果 |
| 1 | 示值误差 | 硫含量＜10.0mg/L | 不超过±0.5 mg/L |  |
| 10.0mg/L≤硫含量＜100mg/L | 不超过±8% |  |
| 硫含量≥100mg/L | 不超过±6% |  |
| 2 | 重复性 | 硫含量＜10.0mg/L | ≤0.3 mg/L |  |
| 10.0mg/L≤硫含量＜100mg/L | ≤4% |
| 硫含量≥100mg/L | ≤3% |
| 3 | 检出限 | ≤0.2 mg/L |  |
| 本次校准示值误差的不确定度为： |
| 备注： |

（校准内容结束）

以下空白

第x页，共x页

**附录C**

**示值误差的不确定度评定示例**

C.1概述

C.1.1测量依据：JJF（新）xx－xxxx《石油产品库仑硫分析仪校准规范》。

C.1.2环境条件：环境温度（10～35）℃；相对湿度不大于80%。

C.1.3测量标准：采用标准值为1.0 mg/L的轻油硫含量标准物质，标准物质编号为GBW(E)060108，扩展不确定度为0.11 mg/L（*k*=2）；标准值为10.0 mg/L的轻油硫含量标准物质，标准物质编号为GBW(E)060109，扩展不确定度为0.2 mg/L（*k*=2）；标准值为100 mg/L的轻油硫含量标准物质，标准物质编号为GBW(E)060110，扩展不确定度为1 mg/L（*k*=2）；微量进样器，量程 10 mL，最大允许误差±8.0%。

C.1.4 被测对象：石油产品库仑硫分析仪。

C.1.5 测量方法：按本规范6.1进行示值误差的校准。

C.2测量模型

硫含量＜10.0mg/L，示值误差的测量模型见式（C.1）：

  

硫含量 ≥10.0 mg/L 时，示值误差的测量模型见式（C.2）

 

式中：

——3次测量值的算术平均值，mg/L；

*c*s——标准物质的认定值，mg/L。

C.2.1 不确定度传播率

测量量与彼此不相关，有

 

 

灵敏系数为：

 

 

C.3不确定度的来源分析及计算

石油产品库仑硫分析仪示值误差的不确定度来源主要有测量平均值引入的标准不确定度、标准值引入的标准不确定度组成。

C.3.1测量平均值引入的标准不确定度

测量平均值引入的标准不确定度来源有两个，一个是测量重复性引入的不确定度，二是读数分辨力引入的不确定度 。

C.3.1.1 测量重复性引入的不确定度采用A类方法进行评定。

选择一台性能稳定的石油产品库仑硫分析仪，依次采用认定值为1.0 mg/L、 10.0 mg/L,100 mg/L的轻油硫含量标准物质进行测量，分别连续测量10次。分别得到测量数据如表C.1。

表C.1各校准点的测量数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 标准值（mg/L） | 测量值（mg/L） | 测量平均值（mg/L） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1.00 | 1.025 | 1.012 | 1.020 | 1.028 | 1.017 | 1.010 | 1.023 | 1.028 | 1.031 | 1.015 | 1.027 |
| 10.0 | 10.38 | 10.45 | 10.66 | 10.27 | 10.56 | 10.19 | 10.45 | 10.62 | 10.39 | 10.53 | 10.45 |
| 100 | 105.6 | 104.8 | 103.2 | 103.1 | 104.5 | 103.6 | 102.2 | 104.3 | 105.9 | 103.0 | 104.0 |

故，各校准点的单次测量的实验标准偏差可按式(C.5)计算。

 

其中*n*=10；

在示值误差校准时，校准结果采用3次重复测量的算数平均值，因此由测量重复性引入不确定度分量可按式(C.6)计算：

  

各校准点的标准偏差与标准不确定度的计算结果见表C.2。

表C.2各校准点测量重复性引入不确定度

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 标准物质认定值 |  |  |
| 1.00 mg/L | 0.014 mg/L | 0.008 mg/L |
| 10.0 mg/L | 0.15 mg/L | 0.09 mg/L |
| 100 mg/L | 1.20 mg/L | 0.69 mg/L |

由于仪器分辨力引入的不确定度远小于仪器测量重复性引入的不确定度，因

此本例忽略未考虑。

C.3.2 标准值引入的标准不确定度

标准值引入的标准不确定度来源有两个，一个是标准物质定值引入的相对标准不确定度 ，二是微量进样器引入的相对标准不确定度。

C.3.2.1 标准物质定值引入的相对标准不确定度

根据标准物质证书，认定值为1.0 mg/L的轻油硫含量标准物质，*U*=0.11 mg/L，*k*=2。认定值为10.0 mg/L的轻油硫含量标准物质，*U*=0.2 mg/L，*k*=2；认定值为100 mg/L的轻油硫含量标准物质，*U*=1 mg/L，*k*=2。则由标准物质定值引入的相对标准不确定度见表C.3,

表C.3标准物质定值引入不确定度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准物质认定值 | *U*(*k*=2) |  |  |
| 1.00 mg/L | 0.11 mg/L | 0.055 mg/L | 5.5% |
| 10.0 mg/L | 0.2 mg/L | 0.1 mg/L | 1% |
| 100 mg/L | 1 mg/L | 0.5 mg/L | 0.5% |

C.3.2.2微量进样器引入的相对标准不确定度

由微量进样器证书得到10 mL微量进样器的最大允许误差为±8%，该微量进样器经检定合格，故微量进样器示值误差的不确定度≤ ，故





标准物质引入的相对标准不确定度和由微量进样器引起的相对不确定度彼此不相关，灵敏系数为1，因此标准物质标准值引入的相对标准不确定度按式（C.7）计算：

  

标准溶液标称值的标准不确定度按式（C.8）计算：

  

由此可得各校准点标准物质标准值引入的标准不确定度见表C.4，

表C.4各校准点标准值引入的标准不确定度

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 标准物质认定值 |  |  |
| 1.00 mg/L | 5.7% | 0.057 mg/L |
| 10.0 mg/L | 1.7% | 0.17 mg/L |
| 100 mg/L | 1.5% | 1.5 mg/L |

C.4标准不确定度汇总表（见表C.5）

 表C.5 标准不确定度汇总表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 校准点（mg/L） | 标准不确定度分量 | 不确定来源 | 标准不确定度（mg/L） |
| 1.00  |  | 测量平均值引入的标准不确定度 | 0.008 |
|  | 标准物质标准值引入的标准不确定度 | 0.057 |
| 10.0  |  | 测量平均值引入的标准不确定度 | 0.09 |
|  | 标准物质标准值引入的标准不确定度 | 0.17 |
| 100  |  | 测量平均值引入的标准不确定度 | 0.69 |
|  | 标准物质标准值引入的标准不确定度 | 1.5 |

C.5合成标准不确定度的评定

硫含量＜10.0mg/L，合成标准不确定度按（C.3）计算,则：



*c*s=1.0 mg/L时，



硫含量 ≥10.0 mg/L，合成标准不确定度按（C.4）计算，则：



*c*s=10.0 mg/L时，



*c*s=100 mg/L时，



C.6扩展不确定度的评定

扩展不确定度，取包含因子*k*=2，则示值误差的扩展不确定度为：

则*c*s=1.0 mg/L，*U*=0.12 mg/L，*k*=2；

*c*s=10.0 mg/L时，*U=*4.0%，*k*=2。

*c*s=100 mg/L时，*U=*3.4%，*k*=2。

 \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**JJF（新）xx－xxxx**

**新疆维吾尔自治区**

**地方计量校准规范**

**石油产品库仑硫分析仪校准规范**

**JJF(新)xx－xxxx**

**新疆维吾尔自治区市场监督管理局发布**

\*

**版权所有 不得翻印**

\*

**880mm×1230mm 16开本**

**202x年xx月第x版 202x年xx月第x次印刷**

**印数 1-100**