



河北省地方计量技术规范

JJF(冀) 202—2022

紫外分光光度法测油仪校准规范

Calibration Specification for Oil Content Analyzers of
Ultraviolet Spectrophotometric Method

2022-06-27 发布

2022-09-01 实施

河北省市场监督管理局 发布

紫外分光光度法测油仪 校准规范

Calibration Specification for Oil

Content Analyzers of Ultraviolet

Spectrophotometric Method

JJF(冀) 202-2022

归口单位：河北省市场监督管理局

主要起草单位：河北省计量监督检测研究院

参加起草单位：河北省产品质量监督检验研究院

本规范委托河北省计量监督检测研究院负责解释

本规范主要起草人：

王 龙（河北省计量监督检测研究院）

张江宾（河北省计量监督检测研究院）

李云龙（河北省计量监督检测研究院）

本规范参加起草人：

王园园（河北省计量监督检测研究院）

尚圆圆（河北省产品质量监督检验研究院）

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 校准前准备.....	3
6.2 波长示值误差及重复性.....	3
6.3 浓度示值误差.....	4
6.4 浓度重复性.....	4
6.5 最小检出浓度.....	4
6.6 漂移.....	5
7 校准结果的表达.....	6
8 复校时间间隔.....	7
附录 A 校准原始记录参考格式.....	8
附录 B 校准证书（内页）参考格式.....	9
附录 C 示值误差测量结果不确定度评定示例.....	10

引 言

本规范是以 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》和 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》为基础性系列规范进行编写。

在编制过程中，参考了 JJG 950-2012《水中油分浓度分析仪》、JJG 178-2007《紫外、可见、近红外分光光度计》、HJ 970-2018《水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）》等文件中的部分内容。

本规范为首次发布。

紫外分光光度法测油仪校准规范

1 范围

本规范适用于紫外分光光度法原理的测油仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 178-2007 紫外、可见、近红外分光光度计

JJG 950-2012 水中油分浓度分析仪

HJ 970-2018 水质 石油类的测定 紫外分光光度法（试行）

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范。

3 概述

紫外分光光度法测油仪（以下简称仪器）是依据物质分子在紫外区域的特征吸收光谱及朗伯-比尔定律，测量经萃取后的石油类中油分的仪器。仪器测量的样品中油分经过正己烷萃取后，在波长 225 nm 处进行检测，通过计算特征谱带处的吸光度大小，来确定石油类物质的含量，其主要用于环境中石油类的检测。

仪器由光路系统、样品仓、信号处理系统和数据显示系统组成，其结构如图 1 所示。

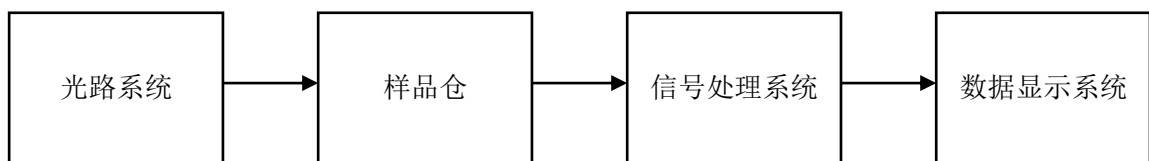


图 1 测油仪结构框图

4 计量特性

仪器的主要计量性能指标见表 1。

表 1 主要计量性能指标

计量特性	性能指标
波长最大允许误差 ^a	± 2.0 nm
波长重复性 ^a	≤ 1.0 nm
浓度最大允许误差	$\pm 10\%$
浓度重复性	$\leq 2\%$
最小检出浓度	≤ 0.05 mg/L
漂移	30 min内, 零点漂移不超过 ± 0.2 mg/L, 示值漂移不超过 $\pm 5\%$
注a: 波长可调的仪器, 校准此项目。	

注: 以上计量特性要求仅供参考, 不作为判定依据。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度: $(10 \sim 35)$ °C;

5.1.2 相对湿度: $\leq 85\%$;

5.1.3 供电电源: 交流电压 (220 ± 22) V, (50 ± 0.5) Hz;

5.1.4 实验室应通风良好、无阳光直射、无明显机械振动、无强电磁场干扰, 应避免其他冷、热源影响。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 标准物质

应使用国家有证标准物质。

紫外分光光度法测油仪用溶液标准物质, 相对扩展不确定度应不大于 3% ($k=2$)。

氧化钬标准滤光片, 附有 2 nm 光谱带宽下的波长标准值, 其不确定度应不大于 0.6 nm ($k=2$)。

5.2.2 分度吸量管、单标线容量瓶: A 级。

5.2.3 秒表: 分度值不大于 0.1 s。

5.2.4 稀释用溶剂

分析纯正己烷, 应符合以下要求: 在波长 225 nm 处, 以纯水做参比测定透射比, 透射比大于 90% 。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备

仪器开机预热稳定后，用正己烷和相应浓度的溶液标准物质，按说明书中规定的操作方法对仪器进行校正，并将校准过程中使用的比色皿（石英、4 cm）用正己烷冲洗干净备用。

6.2 波长示值误差及重复性

a) 自动扫描仪器：采用波长扫描模式，慢速扫描，采样间隔不大于0.5 nm（或不大于仪器最小步进波长），采用透射比测量方式，在波长（200~300）nm范围内用空气做空白进行仪器基线校正，对氧化钬标准滤光片进行光谱扫描，记录241 nm左右特征峰对应的波长。连续测量3次，按照公式（1），以3次测量值的算术平均值与标准值之差作为仪器波长示值误差。按照公式（2），以极差值作为波长示值重复性。

b) 非自动扫描仪器：采用透射比测量方式，在氧化钬滤光片波长特征峰（241 nm左右）单侧3 nm处用空气做空白进行透射比100%校正，插入挡光板调整透射比为0%，对氧化钬标准滤光片进行透射比测量。以不大于0.5 nm（或不大于仪器最小步进波长）的间隔单向移动，重复以上步骤，在波长校准点测出氧化钬滤光片的透射比，找出相应的透射比谷值波长，连续测量3次，计算方式同a）。

$$\Delta\lambda = \bar{\lambda} - \lambda_s \quad (1)$$

式中：

$\Delta\lambda$ ——波长示值误差，nm；

$\bar{\lambda}$ ——3次测量的平均值，nm；

λ_s ——波长标准值，nm。

$$\delta_\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min} \quad (2)$$

式中：

δ_λ ——波长示值重复性，nm；

λ_{\max} ——3次测量的最大值，nm；

λ_{\min} ——3次测量的最小值，nm。

6.3 浓度示值误差

在比色皿中分别加入标称浓度约为1 mg/L, 8 mg/L和16 mg/L的标准溶液, 重复测量3次, 取算术平均值作为仪器的测量值, 按公式(3)计算示值误差:

$$\Delta\rho_{\text{rel}} = \frac{\bar{\rho} - \rho_s}{\rho_s} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

$\Delta\rho_{\text{rel}}$ ——浓度示值误差, %;

$\bar{\rho}$ ——3次测量的平均值, mg/L;

ρ_s ——标准溶液浓度值, mg/L。

6.4 浓度重复性

在比色皿中加入标称浓度约为8 mg/L的标准溶液, 重复测量6次, 按公式(4)和公式(5)计算相对标准偏差:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}{n-1}} \quad (4)$$

$$s_r = \frac{s}{\bar{\rho}} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

s ——标准偏差, mg/L ;

s_r ——相对标准偏差, %;

n ——测量次数, $n=6$;

ρ_i ——第*i*次测量值, mg/L;

$\bar{\rho}$ ——6次测量的平均值, mg/L。

6.5 最小检出浓度

在比色皿中加入标称浓度约为 0.1 mg/L 的标准溶液，重复测量 6 次，按公式（4）和（6）计算最小检出浓度。

$$\rho_L = 3s \quad (6)$$

式中：

ρ_L ——最小检出浓度，mg/L；

s ——标准偏差，mg/L。

6.6 漂移

6.6.1 零点漂移

在比色皿加入标称浓度约为 1 mg/L 的标准溶液，测定仪器的零点漂移。

仪器稳定后读取初始示值，连续运行 30min，每隔 5min 读取 1 次示值，共 6 次。单次测量结束，比色皿应从仪器中取出，下次测量重新将比色皿放入仪器。

零点漂移按公式（7）计算。

$$D_z = \pm \max |\rho_i - \rho_0| \quad (7)$$

式中：

D_z ——零点漂移，mg/L；

ρ_i ——第 i 次测量值，mg/L；

ρ_0 ——仪器初始示值，mg/L。

当 $\rho_i \geq \rho_0$ 时，取正值；当 $\rho_i < \rho_0$ 时，取负值。

6.6.2 示值漂移

在比色皿加入标称浓度约为 16 mg/L 的标准溶液，测定仪器的示值漂移。方法同零点漂移，按公式（8）计算。

$$D_{S,rel} = \frac{\pm \max |\rho_i - \rho_0|}{\rho_s} \times 100\% \quad (8)$$

式中：

$D_{S,rel}$ ——示值漂移，%；

ρ_i ——第*i*次测量值，mg/L；

ρ_0 ——仪器初始示值，mg/L；

ρ_s ——标准溶液浓度值，mg/L。

当 $\rho_i \geq \rho_0$ 时，取正值；当 $\rho_i < \rho_0$ 时，取负值。

7 校准结果表达

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：“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) 本次校准所用的测量标准的溯源性和有效性说明；
- k) 校准环境的描述；
- l) 校准结果及测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范的偏离的说明；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；
- 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为1年。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

校准原始记录参考格式

客户名称				证书编号	
仪器名称		仪器型号		温度	℃
生产厂家		仪器编号		湿度	%RH
客户地址				校准地点	
校准依据					

标准器名称	型号规格	出厂编号	测量范围	不确定度/准确度等级最大允许误差	证书编号	有效期至	上级溯源机构名称	备注

1. 波长示值误差和重复性

标准值	测量值 (nm)		平均值	示值误差	重复性

2. 浓度示值误差

标准浓度 (mg/L)	实测值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	示值误差	测量结果不确定度
	1	2	3			

3. 浓度重复性

标准浓度 (mg/L)	实测值 (mg/L)						相对标准偏差(%)	
	1	2	3	4	5	6		平均值

4. 最小检出浓度

标准浓度 (mg/L)	实测值 (mg/L)						标准偏差	最小检出浓度 (mg/L)
	1	2	3	4	5	6		

5. 漂移

时间(min)	0	5	10	15	20	25	30	漂移
零点漂移(mg/L)								
示值漂移(mg/L)								

校准员：_____ 核验员：_____ 校准日期：_____

附录 B

校准证书（内页）参考格式

证书编号：XXXX-XXXX

环境温度： ℃； 相对湿度： %； 其他：

校准结果

1.波长示值误差

2.波长重复性

3.浓度示值误差

4.浓度重复性

5.最小检出浓度

6.漂移

浓度示值误差测量结果的不确定度

以下空白

第×页 共×页

附录 C

浓度示值误差测量结果不确定度评定示例

1 概述

1.1 环境条件：温度：（10~35）℃；相对湿度：不大于 85%。

1.2 测量标准：GBW（E）080913 海洋环境监测石油标准物质，标称值为 1000 mg/L， $U=22$ mg/L, $k=2$ 。

1.3 被测对象：紫外分光光度法测油仪，浓度示值误差不超过±10%。

1.4 测量过程：将测油仪用溶液标准物质 GBW（E）080913 稀释制成工作用溶液，绘制工作曲线，将一定浓度的标准溶液分别加入仪器的比色皿中，仪器测量出溶液的浓度值，重复测量三次，其读数的算术平均值与配制的标准溶液的理论值作差，即为被检仪器的示值误差。

1.5 评定结果的使用：在符合上述条件下的测量结果，一般可直接使用本不确定度的评定结果。

2. 数学模型

$$\Delta\rho_{\text{rel}} = \frac{\bar{\rho} - \rho_s}{\rho_s} \times 100\%$$

式中：

$\Delta\rho_{\text{rel}}$ ——示值误差，%；

$\bar{\rho}$ ——3次测量的平均值，mg/L；

ρ_s ——标准溶液浓度，mg/L。

不确定度传播率

$$u_c^2(\Delta\rho_{\text{rel}}) = c_1^2 u^2(\bar{\rho}) + c_2^2 u^2(\rho_s)$$

$$\text{式中： } c_1 = \partial\Delta\rho_{\text{rel}} / \partial x \bar{\rho} = \frac{1}{\rho_s}, \quad c_2 = \partial\Delta\rho_{\text{rel}} / \partial \rho_s = -\frac{\bar{\rho}}{\rho_s^2}$$

3 标准不确定度的评定

3.1 仪器重复性引入的不确定度 $u(\bar{\rho})$

当标准溶液浓度为 1 mg/L 时, 重复测量 10 次, 数据如下(单位 mg/L):

1.05、1.03、1.05、1.06、1.05、1.07、1.05、1.06、1.04、1.05

平均值 $\bar{\rho}=1.05$ mg/L

按照贝塞尔公式, 单次测量标准偏差为:

$$s(\bar{\rho}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.011 \text{ mg/L}$$

实际校准时重复测量 3 次, 取平均值作为测量值, 则:

$$u(\bar{\rho}) = \frac{s(\bar{\rho})}{\sqrt{3}} = \frac{0.011}{\sqrt{3}} = 0.007 \text{ mg/L}$$

当标准溶液浓度为 8 mg/L 时, 重复测量 10 次, 数据如下(单位 mg/L):

8.15、8.12、8.09、8.19、8.15、8.14、8.08、8.09、8.05、8.10

平均值 $\bar{\rho}=8.12$ mg/L

按照贝塞尔公式, 单次测量标准偏差为:

$$s(\bar{\rho}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.042 \text{ mg/L}$$

实际校准时重复测量 3 次, 取平均值作为测量值, 则:

$$u(\bar{\rho}) = \frac{s(\bar{\rho})}{\sqrt{3}} = \frac{0.042}{\sqrt{3}} = 0.024 \text{ mg/L}$$

当标准溶液浓度为 16 mg/L 时, 重复测量 10 次, 数据如下(单位 mg/L):

16.55、16.42、16.59、16.55、16.58、16.48、16.55、16.57、16.43、16.49

平均值 $\bar{\rho}=16.52$ mg/L

按照贝塞尔公式, 单次测量标准偏差为:

$$s(\bar{\rho}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.062 \text{ mg/L}$$

实际校准时重复测量 3 次，取平均值作为测量值，则：

$$u(\bar{\rho}) = \frac{s(\bar{\rho})}{\sqrt{3}} = \frac{0.062}{\sqrt{3}} = 0.036 \text{ mg/L}$$

3.2 仪器分辨率引入的不确定度

测油仪的分辨率 0.01mg/L，引入的不确定度为：

$$u = \frac{0.01}{2\sqrt{3}} = 0.003 \text{ mg/L (舍)}$$

3.3 标准溶液引入不确定度 $u(\rho_s)$ 的评定

将标准物质由 1000 mg/L 稀释到 1 mg/L，由此引入的不确定度为：

a)标准溶液相对扩展不确定度为： $U_{\text{rel}}=2.2\%$ ， $k=2$ ，则有：

$$u_{1a}(\rho_s) = \frac{2.2\%}{2} = 1.1\%$$

b)稀释使用的 1 mL 分度吸量管引入的不确定度：

A 级 1 mL 分度吸量管最大允许误差为 ± 0.008 mL，为均匀分布，取 $k=\sqrt{3}$ ，则有：

$$u_{1b}(\rho_s) = \frac{0.008}{\sqrt{3} \times 1} \times 100\% = 0.46\%$$

c)稀释使用的 1000 mL 单标线容量瓶引入的不确定度：

A 级 1000 mL 单标线容量瓶最大允许误差为 ± 0.40 mL，为均匀分布，取 $k=\sqrt{3}$ ，则有：

$$u_{1c}(\rho_s) = \frac{0.40}{\sqrt{3} \times 1000} \times 100\% = 0.023\%$$

合成标准不确定度， $u_1 = \sqrt{u_{1a}^2 + u_{1b}^2 + u_{1c}^2} = \sqrt{1.1\%^2 + 0.46\%^2 + 0.023\%^2} = 1.20\%$

则有 $u(\rho_s) = u_{\text{rel}}(\rho_s) \times 1 = 1.20\% \times 1 = 0.012 \text{ mg/L}$

将标准物质由 1000 mg/L 稀释到 8 mg/L，由此引入的不确定度为：

a)标准溶液相对扩展不确定度为： $U_{\text{rel}}=2.2\%$ ， $k=2$

$$\text{则有 } u_{1a}(\rho_s) = \frac{2.2\%}{2} = 1.1\%$$

b)稀释到 8 mg/L 使用的 2 mL 单标线移液管引入的不确定度：

A 级 2 mL 单标线吸量管最大允许误差为 ± 0.012 mL, 为均匀分布, 取 $k = \sqrt{3}$, 则有:

$$u_{1b}(\rho_s) = \frac{0.012}{\sqrt{3} \times 2} \times 100\% = 0.35\%$$

c) 稀释到 8 mg/L 使用的 250 mL 单标线容量瓶引入的不确定度:

A 级 250 mL 单标线容量瓶最大允许误差为 ± 0.15 mL, 为均匀分布, 取 $k = \sqrt{3}$, 则有:

$$u_{1c}(\rho_s) = \frac{0.15}{\sqrt{3} \times 250} \times 100\% = 0.035\%$$

合成标准不确定度:

$$u_1 = \sqrt{u_{1a}^2 + u_{1b}^2 + u_{1c}^2} = \sqrt{1.1\%^2 + 0.35\%^2 + 0.035\%^2} = 1.16\%$$

$$\text{则有 } u(\rho_s) = u_{\text{rel}}(\rho_s) \times 8 = 1.16\% \times 8 = 0.093 \text{ mg/L}$$

将标准物质由 1000 mg/L 稀释到 16 mg/L, 由此引入的不确定度为:

a) 标准溶液相对扩展不确定度为: $U_{\text{rel}} = 2.2\%$, $k = 2$

$$\text{则有 } u_{1a}(\rho_s) = \frac{2.2\%}{2} = 1.1\%$$

b) 稀释到 16 mg/L 使用的 5 mL 单标线移液管引入的不确定度:

A 级 5 mL 单标线吸量管最大允许误差为 ± 0.025 mL, 为均匀分布, 取 $k = \sqrt{3}$, 则有:

$$u_{1b}(\rho_s) = \frac{0.025}{\sqrt{3} \times 5} \times 100\% = 0.29\%$$

c) 稀释到 16 mg/L 使用的 250 mL 单标线容量瓶引入的不确定度:

A 级 250 mL 单标线容量瓶最大允许误差为 ± 0.15 mL, 为均匀分布, 取 $k = \sqrt{3}$, 则有:

$$u_{1c}(\rho_s) = \frac{0.15}{\sqrt{3} \times 250} \times 100\% = 0.035\%$$

合成标准不确定度:

$$u_1 = \sqrt{u_{1a}^2 + u_{1b}^2 + u_{1c}^2} = \sqrt{1.1\%^2 + 0.29\%^2 + 0.035\%^2} = 1.14\%$$

$$\text{则有 } u(\rho_s) = u_{\text{rel}}(\rho_s) \times 16 = 1.14\% \times 16 = 0.183 \text{ mg/L}$$

4 合成标准不确定度及扩展不确定度

4.1 主要标准不确定度汇总表

当标准溶液浓度为 1 mg/L 时

不确定度来源	$u(\rho_i)$
仪器重复性引入的不确定度 $u(\bar{\rho})$	0.007 mg/L
标准溶液引入不确定度 $u(\rho_s)$	0.012 mg/L

合成标准不确定度:

$$u_c(\Delta\rho_{rel}) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{\rho}) + c_2^2 u^2(\rho_s)} = \sqrt{\left(\frac{1}{\rho_s}\right)^2 u^2(\bar{\rho}) + \left(-\frac{\rho}{\rho_s^2}\right)^2 u^2(\rho_s)}$$

$$= \sqrt{0.007^2 + (-1.05)^2 \times (0.012)^2} = 0.015 = 1.5\%$$

当标准溶液浓度为 8 mg/L 时

不确定度来源	$u(\rho_i)$
仪器重复性引入的不确定度 $u(\bar{\rho})$	0.024 mg/L
标准溶液引入不确定度 $u(\rho_s)$	0.093 mg/L

合成标准不确定度:

$$u_c(\Delta\rho_{rel}) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{\rho}) + c_2^2 u^2(\rho_s)} = \sqrt{\left(\frac{1}{\rho_s}\right)^2 u^2(\bar{\rho}) + \left(-\frac{\rho}{\rho_s^2}\right)^2 u^2(\rho_s)}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{8}\right)^2 \times 0.024^2 + \left(-\frac{8.12}{8^2}\right)^2 \times 0.093^2} = 0.013 = 1.3\%$$

当标准溶液为 16 mg/L 时

不确定度来源	$u(\rho_i)$
仪器重复性引入的不确定度 $u(\bar{\rho})$	0.036 mg/L
标准溶液引入不确定度 $u(\rho_s)$	0.183 mg/L

合成标准不确定度:

$$\begin{aligned}
 u_c(\Delta\rho_{rel}) &= \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{\rho}) + c_2^2 u^2(\rho_s)} = \sqrt{\left(\frac{1}{\rho_s}\right)^2 u^2(\bar{\rho}) + \left(-\frac{\bar{\rho}}{\rho_s^2}\right)^2 u^2(\rho_s)} \\
 &= \sqrt{\left(\frac{1}{16}\right)^2 \times 0.036^2 + \left(-\frac{16.52}{16^2}\right)^2 \times 0.183^2} = 0.013 = 1.3\%
 \end{aligned}$$

4.2 扩展标准不确定度计算:

取扩展因子 $k=2$, 当溶液浓度为 1 mg/L 时, 扩展不确定度为:

$$U_{rel}=k \times u_c(\Delta\rho_{rel})=2 \times 1.5\%=3.0\%$$

取扩展因子 $k=2$, 当溶液浓度为 8 mg/L 时, 扩展不确定度为:

$$U_{rel}=k \times u_c(\Delta\rho_{rel})=2 \times 1.3\%=2.6\%$$

取扩展因子 $k=2$, 当溶液浓度为 16 mg/L 时, 扩展不确定度为:

$$U_{rel}=k \times u_c(\Delta\rho_{rel})=2 \times 1.3\%=2.6\%$$

JJF (冀) 202-2022