

	中国石油化工股份有限公司天津分公司化验计量部				
	紫外荧光法测定硫含量的测量过程不确定度评估				
	文件编号	TJSH-T4.HJLY.14.005.2021	版本/修改	A/1	第 1 页 共 4 页

1 目的

评估硫含量检测结果的不确定度。

2 依据

SH/T 0689-2000《轻质烃及发动机燃料和其他油品的总硫含量测定法（紫外荧光法）》

3 适用范围

硫含量测量过程的不确定度评估。

4 方法概要

将试样直接注入裂解管或进样舟中，由进样器将试样送至高温燃烧管，在富氧条件下，硫被氧化成二氧化硫，试样燃烧生成的气体在除去水后被紫外光照射，二氧化硫吸收紫外光的能量转变为激发态的二氧化硫，当激发态的二氧化硫返回到稳定态的二氧化硫时发射荧光，并由光电倍增管检测，由所得信号值计算出试样的硫含量。

5 测量模型

$$C = 1000 * G / (V * D) \dots\dots\dots \text{式 (1)}$$

式中： G——从标准曲线上读取的样品中硫的质量，μg；

V——注射入仪器的样品体积，μL；

D——样品密度，kg/L；

1000——转换因子，由 μg/mg 转换为 μg/g 时的系数。

需要时注意的是，采取定体积注射测量时，仪器可以直接给出。但在评估不确定度时，应将其测量过程用到的参数全部列出来。

6 不确定度来源识别

根据测量模型和方法概要，不确定度来源有 4：

①测量过程中样品的不均匀性、温度波动带来的进样体积变动、注射器进样定位读数的不确定性、燃烧管温度波动、氧气氩气流量的波动、紫外灯发射能量的不稳定性 因素等均会导致测量结果的不确定度，这些来源通过 A 类不确定度评估。

②制作标准曲线时，标准溶液的不确定度以及和上述样品测量过程同样的影响因素 均会导致计算结果的不确定度，这些来源通过最小二乘法拟合计算，并作为 B 类分量传递给最终结果；

③注射器的允许偏差作为 B 类分量传递给最终结果；

④密度的不确定度单独评定，作为 B 类分量传递给最终结果。

编制人	王 璐	审核人		批准人	
-----	-----	-----	---	-----	---

7 不确定度分量的计算

样品密度按 SH/T 0604-2000 测得。样品中硫含量结果为 6.29 mg/L，7.6 mg/kg，见表一：

表一 样品硫含量测定结果

	1	2	平均值
结果 C' mg/L	6.31	6.26	6.29
密度 kg/L	0.831	0.829	0.830
结果 C mg/kg	7.60	7.55	7.6

7.1 重复性测量引入的不确定度分量

通常，氧气，加热炉温度，均会影响试验结果，这些因素可通过重复性试验进行统计评估。因此将各重复性分量进行量化合并为一个重复性分量。在重复性条件下，对同一试样从取样开始独立重复测量 10 次，测量结果见表 2。

表 2 10 次平行测定硫含量结果及平均值

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
7.30mg/kg 的 标样测定结果	7.36	7.45	7.53	7.48	7.49	7.42	7.52	7.45	7.46	7.44	7.46

采用贝塞尔公式计算，求出单次测量的标准偏差：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.05 \text{ mg/kg}$$

本例报告的硫实际测量为 2 次测量值，则样品重复性测量引起的 A 类标准不确定度为：

$$u_a = S_x = \frac{S}{\sqrt{2}} = 0.04 \text{ mg/kg}$$

7.2 标准不确定度的 B 类评估

7.2.1 线性最小二乘法校准引入的不确定度分量

校准溶液是购买的标样，线性良好，故最小二乘法校准引入的不确定度只要考虑校准曲线引入的不确定度 $u_A(C)$ ，其中建立校准曲线用标准溶液浓度的不确定度也是引起校准曲线变动的来源之一。

最小二乘法回归校准曲线，通过信号积分值（Y 轴）计算浓度（X 轴）。

测量四个校准标样，每个点各测量三次，结果见表 3。

表 3 校准结果

浓度(mg/L)	信号积分值（重复测试）			
	1	2	3	平均值
1.00	3166250	3166271	3166277	3166266
3.00	7553318	7553360	7553471	7553383
5.00	10771299	10771350	10771434	10771361
10.00	20685286	20685399	20685569	20685418

校准曲线为： $A_i = B_1 C_i + B_0$

其中： A_i ——第 i 次测量所得硫含量积分信号值；

C_i ——对应于第 i 次测量所得硫标样浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

C_0 ——样品中硫含量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

B_1 ——斜率；

B_0 ——截距。

线性最小二乘法拟合结果见表 4：

表 4 线性最小二乘法拟合结果

	值	标准偏差
B_1	1926243	22861
B_0	1394452	132814

线性最小二乘法拟合曲线的相关系数 r 为 0.9986，残余标准偏差为 S 为 264889.26mg/L。

工作曲线浓度差的平方和 S_{XX} ：

$$S_{XX} = \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 = 134.25(\text{mg} / \text{L})^2$$

测量样品中硫含量两次得到浓度 C_0 为 6.29 mg/L，则由标准曲线变动性引起的标准不确定度分量为：

$$u_A(C) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{S_{XX}}} = \frac{264889.26}{1926243} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{12} + \frac{(6.29 - 4.8)^2}{134.25}} = 0.105 \text{ mg} / \text{L}$$

式中：

C_0 ——样品中硫含量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

B_1 ——斜率；

i ——下标，指第几个工作曲线溶液；

n ——工作曲线的校准点测量次数，本例中工作曲线有 4 个校准点，每点测 3 次，则 $n=12$ ；

\bar{C} ——不同工作曲线溶液浓度的平均值；

P——被测样品的测量次数，此例中样品重复测量 3 次，P=3；

S_{XX} ——工作曲线浓度差的平方和。

$$u_{rel}(C) = \frac{0.105}{7.6} = 0.014$$

7.2.2 进样体积引入的相对标准不确定度分量

测量试验中所用的注射器的规格为 25ul，最小分度为 0.5 ul，进样量 $V=10 \mu L$ 。按照三角分布计算，由注射器引入的不确定度为：

$$u_{rel}(V_{inj}) = 0.5 / (10 \times \sqrt{3}) = 0.029$$

7.2.3 密度引入的相对标准不确定度分量

样品的密度采用方法 SH/T 0604-2000 《原油和石油产品密度测定法（U 形振动管法）》进行测量，由于仪器校准、温度控制均有仪器自动完成，实验室无法调取数据进行逐样评估不确定度，因此密度的不确定度采用标准方法的重复性数据估算。

SH/T 0604-2000 规定的重复性限为 0.0002kg/L，密度为两次测量的平均值，标准不确定度为：

$$u(D) = \frac{0.0002}{2.8 \times \sqrt{3}} = 0.000051 \text{ kg / L}$$

$$u_{rel}(D) = \frac{0.000051}{0.830} = 0.000061$$

7.3 合成 B 类标准不确定度

由于各分量均不相关，将以上 B 类不确定度合成得：

$$u_b = 7.6 \times \sqrt{u_{rel}^2(C) + u_{rel}^2(V_{inj}) + u_{rel}^2(D)} = 0.25 \text{ mg / kg}$$

7.4 计算合成标准不确定度

合成标准不确定度 A 类和 B 类标准不确定度无关，则合成标准不确定度

$$u_c = \sqrt{u_a^2 + u_b^2} = \sqrt{0.04^2 + 0.25^2} = 0.25 \text{ mg / kg}$$

7.5 扩展不确定度的计算

将合成标准不确定度乘以包含因子 $k=2$ ，得到扩展不确定度 U ：

$$U = k \times u_c = 2 \times 0.25 = 0.50 \text{ mg/kg } (k=2)$$

7.6 报告结果

硫的测定结果为： $C(S) = (7.6 \pm 0.5) \text{ mg/kg}$ ， $k=2$

王璐