JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

**JJF ××××-××××**

土壤有机质分析仪校准规范

**Calibration Specification of Soil Organic Matter Index Analyzers**

**(征求意见稿)**

\*\*\*\*-\*\*-\*\* 发布 \*\*\*\*-\*\*-\*\* 实施

国家市场监督管理总局 **发 布**

**土壤有机质分析仪校准规范**

JJF \*\*\*-\*\*\*\*

**Calibration Specification of**

**Soil Organic Matter Index Analyzers**

归口单位：全国环境化学计量技术委员会

主要起草单位：上海市计量测试技术研究院

参加起草单位：上海仪乐智能仪器有限公司

本规范委托全国环境化学计量技术委员会负责解释

**本规范主要起草人：**

罗 明 (上海市计量测试技术研究院)

黄 薇 (上海市计量测试技术研究院)

**参加起草人：**

刘 君 (上海仪乐智能仪器有限公司)

#### 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 校准环境条件 ……………………………………………………………………（2）

5.2 校准用计量器具及其他设备 ……………………………………………………（2）

6 校准项目和校准方法 ………………………………………………………………（2）

6.1 温度偏差 ………………………………………………………………………（2）

6.2 消解时间计时误差 ……………………………………………………………（3）

6.3 示值误差 ………………………………………………………………………（3）

6.4 重复性 …………………………………………………………………………（3）

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

8 复校时间间隔 ………………………………………………………………………（4）

附录A土壤有机质分析仪校准记录参考格式………………………………………（5）

附录B校准证书（内页）参考格式 …………………………………………………（6）

附录C土壤有机质分析仪校准不确定度评定………………………………………（7）

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》的规定编写，参考NY/T1121.6-2006《土壤检测 第6部分：土壤有机质的测定》、LY/T1237-1999《森林土壤有机质的测定》相关技术文件。

本规范为首次发布。

土壤有机质分析仪校准规范

1范围

本规范适用于重铬酸钾滴定原理土壤有机质分析仪的校准。

1. 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB/T6682分析实验室用水规格和试验方法

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本使用于本规范；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

土壤有机质是在一定条件下，加入已知量的重铬酸钾氧化土壤中有机质，通过硫酸亚铁溶液来滴定过量重铬酸钾。由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量，是反映土壤中有机质含量的常用指标。

土壤有机质分析仪（以下简称分析仪）主要应用于环境保护、地质勘探等领域的科学监测和研究。该分析仪的测量方法是在待测水样中加入已知量的重铬酸钾和硫酸，加热消解，使得样品中部分有机物和无机还原性物质氧化，加入过量重铬酸钾，通过硫酸亚铁溶液回滴过量重铬酸钾。通过计算得到样品中土壤有机质。分析仪可以通过电位信号突跃或测量颜色的变化判断滴定终点，对样品进行定量分析。

土壤有机质分析仪主要由加液系统、消解系统、滴定系统、检测系统和数据处理系统五部分组成。

加液系统

消解系统

滴定系统

检测系统

数据处理系统

图1 土壤有机质分析仪组成示意图

4 计量特性

土壤有机质分析仪的计量特性如表1所列：

表1 计量特性技术要求

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | 技术要求 |
| 温度偏差（℃） | ±2.0 |
| 消解时间计时误差（s） | ±5 |
| 示值误差（%） | ±10 |
| 重复性（%） | ≤3 |
| 注：以上计量特性仅供参考。不作为判定依据。 | |

5 校准条件

5.1校准环境条件

5.1.1 环境温度：（15～35）℃。

5.1.2 相对湿度：不大于85%。

5.1.3 电源：交流(220±22)V，(50±0.5)Hz。

5.2 校准用计量器具及其他设备

5.2.1土壤有机质有证标准物质，相对扩展不确定度应不大于10%（*k*=2）。

5.2.2纯水：满足GB/T6682-2008 分析实验室二级用水要求。

5.2.3数字温度计：测量范围（50～300）℃，最大允许误差不超过±0.5 ℃。

5.2.4电子秒表：分辨力≤0.1 s，最大允许误差不超过±0.10 s/h。

6 校准项目和校准方法

6.1温度偏差

设定消解器温度，待达到设定温度后，稳定10 min，油浴加热的分析仪，将数字温度计插入油浴中；电加热的分析仪，将数字温度计插入消解器中第1孔位的空白样品，读取1个读数，之后每间隔1 min读取一次，共读取3次，求其算术平均值。按式（1）计算温度示值误差（）。重复上述方法依次测量计算每一个孔位，取其中温度偏差最大的为分析仪的温度偏差。

（1）

式中：

——第i孔的温度偏差，℃；

——消解器的设定温度，℃；

——第i孔的平均值，℃。

6.2消解时间计时误差

待分析仪稳定后，样品放入消解器，同时开始计时。5 min后取出样品时，停止计时，记下秒表时间。按式（2）求出消解时间计时误差（）。

（2）

式中：

——消解时间计时误差，s；

——消解时间设定值，s；

——消解时间测量值，s。

6.3示值误差

待仪器稳定后，按照仪器使用说明书要求调试。依次加入浓度约为量程20%、50%、80%的标准物质中土壤有机质含量，进行测量，重复测量各浓度点3次，求得算术平均值。按公式（3）、（4）计算示值误差（）。

(3)

(4)

式中：

——示值绝对误差，g/kg；

——示值相对误差；

——3次测量结果的算术平均值，g/kg；

——标准物质的含量，g/kg；

6.4重复性

在6.3条件下，加入浓度约为量程50%的标准物质中土壤有机质含量，进行测量，重复7次，按公式（5）计算重复性（）。

（5）

式中：

——重复性；

——第i次测量值，g/kg；

——测量值的算术平均值，g/kg；

*n*——测量次数，*n*=7。

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：

1. 标题：“校准证书” ；
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. 客户的名称和地址；
6. 被校对象的描述和明确标识；
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. 本次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；
14. 校准证书签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期；
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，不得部分复制证书或报告的声明。

8 复校时间间隔

土壤有机质分析仪的复校时间间隔建议为1年。如果对分析仪的检测数据有怀疑或分析仪更换主要部件及修理后，应对分析仪重新校准 。

由于复校时间间隔的长短是由分析仪的使用情况、使用者、分析仪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

土壤有机质分析仪校准记录参考格式

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 委托单位 |  | | | 温度 |  | | |
| 单位地址 |  | | | 相对湿度 |  | | |
| 仪器名称 |  | | | 校准员 |  | | |
| 型号 |  | | | 核验员 |  | | |
| 制造厂 |  | | | 校准日期 |  | | |
| 出厂编号 |  | | | 校准地点 |  | | |
| 记录编号 |  | | | 证书编号 |  | | |
| 主要测量设备 | | | | | | | |
| 计量标准器名称 | 型号规格 | 编号 | 测量范围 | 不确定度或准确度或最大允许误差 | | 溯源机构  名称 | 证书编号/  有效期限 |
|  |  |  |  |  | |  |  |

1.温度偏差：

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 孔号 | 测量值（℃） | | | 平均值（℃） | 温度偏差（℃） |
| 1 | 2 | 3 |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

2. 消解时间计时误差

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 测量值（s） | 设定值（s） | 消解时间计时误差（s） |
|  |  |  |

3. 示值误差 量程：

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准物质中土壤 有机质含量（g/kg） | | 测量值  /（g/kg） | | | 平均值  /（g/kg） | 示值误差  /（%） | 扩展不确定度  /(*k*=2) |
| 20% |  |  |  |  |  |  |  |
| 50% |  |  |  |  |  |  |  |
| 80% |  |  |  |  |  |  |  |

4. 重复性 量程：

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准物质中土壤 有机质含量（g/kg） | | 测量值  /（g/kg） | | | | 平均值  /（g/kg） | 重复性  /% |
| 50% |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |

附录B

校准证书（内页）参考格式

1. 示值误差：

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准物质中土壤 有机质含量（g/kg） | 测量值  （g/kg） | 示值误差  （%） | 示值误差的扩展不确定度  （*k*=2） |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

1. 重复性：
2. 温度偏差：
3. 消解时间计时误差：

以下空白

附录C

土壤有机质示值误差测量不确定度评定示例

C.1 土壤有机质分析仪的校准

C.1.1 测量方法：

用ASA-1b-CZ土壤有效态成分标准物质校准土壤有机质分析仪时，依次加入约为量程20%、50%、80%的土壤有效态成分标准物质，连续10次进样进行测量，计算测量结果的平均值和标准偏差，计算测量结果平均值与标准值之差，为示值误差。

C.1.2 环境条件：环境温度：（15～35）℃，相对湿度：≤85%。

C.1.3 标准物质：ASA-1b-CZ土壤有效态成分标准物质，标称值5.88 g/kg，相对扩展不确定度0.06 g/kg，*k*=2。

C.1.4 被测对象：本次测量以对测量范围（0.1～10.0）g/kg的土壤有机质分析仪进行校准的过程为例 。

C.1.5测量过程：

使用ASA-1b-CZ土壤有效态成分标准物质，标称值5.88 g/kg，相对扩展不确定度0.06 g/kg，*k*=2。准确称取通过0.25mm孔径筛风干标准物质分别称取0.1g、0.25g和0.4g精确到0.0001g，放入硬质试管中，加入10mL二级水至刻度，摇匀，分别得到1.176g/kg、2.940g/kg和4.704g/kg 土壤有机质标准溶液。

C.1.6 评定结果的使用：满足上述条件的测量，可参照本方法进行不确定度评定。

C.2 测量模型

土壤有机质分析仪示值绝对误差可表示为：

（1）

式中：——示值绝对误差，g/kg；

——3次测量值的平均值，g/kg；

——标准物质的含量，g/kg。

C.3输入量的标准不确定度评定

C.3.1 输入量的标准不确定度的评定

输入量的标准不确定度主要为重复测定结果的离散性引入的不确定度。

被校土壤有机质分析仪正常工作条件下，选取标称值5.88 g/kg约20%、50%和80%浓度，即1.176g/kg、2.940g/kg和4.704g/kg标准溶液进行分析，测量其浓度，重复测量10次，测量结果见表C.1。

表C.1 土壤有机质标准溶液测量结果重复性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准值/(g/kg) | 测量值  /(g/kg) | | | | | 平均值/(g/kg) | 标准偏差s  /(g/kg) |
| 1.176 | 1.179 | 1.181 | 1.178 | 1.183 | 1.176 | 1.179 | 0.0022 |
| 1.179 | 1.182 | 1.177 | 1.178 | 1.179 |
| 2.940 | 2.942 | 2.945 | 2.946 | 2.948 | 2.940 | 2.942 | 0.0032 |
| 2.941 | 2.941 | 2.943 | 2.939 | 2.938 |
| 4.704 | 4.708 | 4.708 | 4.703 | 4.709 | 4.710 | 4.708 | 0.0036 |
| 4.711 | 4.705 | 4.709 | 4.704 | 4.715 |

由于实际测量在重复条件下连续测量3次，以3次测量的算术平均值作为测量结果，依据公式计算测量重复性引入的标准不确定度：

表C.2 土壤有机质标准溶液重复性引入的标准不确定度

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 标准值/( g/kg) | 测量平均值/( g/kg) | 标准不确定度/( g/kg) |
| 1.176 | 1.179 | 0.0022 |
| 2.940 | 2.942 | 0.0032 |
| 4.704 | 4.708 | 0.0036 |

C.3.2 输入量的不确定度的评定

输入量的不确定度主要来源于标准物质特性值的不确定度。

C.4合成标准不确定度

根据求导公式得出灵敏系数和，各不确定度分量彼此不相关。

；

。

故：

表C.4示值误差的合成标准不确定度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准值/(g/kg) | 1.176 | 2.940 | 4.704 |
| 灵敏系数/( g/kg) | 1 | 1 | 1 |
| 标准不确定度/( g/kg) | 0.0022 | 0.0032 | 0.0036 |
| 灵敏系数/( g/kg) | -1 | -1 | -1 |
| 标准不确定度/( g/kg) | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
| 示值误差的合成标准不确定度/( g/kg) | 0.060 | 0.060 | 0.060 |

C.5 扩展不确定度

取*k*=2，各测量点示值误差的扩展不确定度：

表C.5 示值误差的扩展不确定度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测量点 | 1 | 2 | 3 |
| 标准值/(g/kg) | 1.176 | 2.940 | 4.704 |
| 示值误差的扩展不确定度*U*，(*k*=2) /(g/kg) | 0.060 | 0.060 | 0.060 |

━━━━━━━━━━━

JJF\*\*\*-\*\*\*\*