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$\overbar{T\_{i}}$。按式（1）计算温度示值误差（$ΔT\_{i}$）。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$ΔT\_{i}$为分析仪的温度偏差。

$ΔT\_{i}=T\_{0}-\overbar{T}\_{i}$ （1）

式中：

 $ΔT\_{i}$——第i孔的温度偏差，℃；

 $T\_{0}$——消解器的设定温度，℃；

 $\overbar{T}\_{i}$——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（$Δt$）。

$Δt=t\_{0}-t$ （2）

式中：

 $∆t$——消解时间计时误差，s；

 $t\_{0}$——消解时间设定值，s；

 $t$——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（$∆c\_{r}$）。

$Δc=\overbar{c}-c\_{s}$ (3)

$∆c\_{r}=\frac{Δc}{c\_{s}}×100\%$ (4)

式中：

 $Δc$——示值绝对误差，g/kg；

 $∆c\_{r}$——示值相对误差；

 $\overbar{c}$——3次测量结果的算术平均值，g/kg；

 $c\_{s}$——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（$s\_{r}$）。

$s\_{r}=\sqrt{\frac{\sum\_{i=1}^{n}\left(c\_{i}-\overbar{c}\right)^{2}}{n-1}}×\frac{1}{\overbar{c}}×100\%$ （5）

式中：

 $s\_{r}$——重复性；

 $c\_{i}$——第i次测量值，g/kg；

 $\overbar{c}$——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：

 $Δc=\overbar{c}-c\_{s}$ （1）

式中：$Δc$——示值绝对误差，g/kg；

$\overbar{c}$——3次测量值的平均值，g/kg；

$c\_{s}$——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$\overbar{c}$的标准不确定度$u(\overbar{c})$的评定

输入量$\overbar{c}$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$u\left(\overbar{c}\right)=\frac{s}{\sqrt{3}}$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$u\left(\overbar{c}\right)$/( 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$c\_{s}$的不确定度$u(c\_{s})$的评定

输入量$c\_{s}$的不确定度主要来源于标准物质特性值的不确定度。

$$u\left(c\_{s}\right)=0.08g/kg$$

C.4合成标准不确定度

$$u\_{c}^{2}\left(∆c\right)=c\_{1}^{2}u^{2}\left(\overbar{c}\right)+c\_{2}^{2}u^{2}(c\_{s})$$

根据求导公式得出灵敏系数$c\_{1}$和$c\_{2}$，各不确定度分量彼此不相关。

$c\_{1}=1$；

$c\_{2}=-1$。

故：
$$u\_{c}^{2}\left(∆c\right)=u^{2}\left(\overbar{c}\right)+u^{2}(c\_{s})$$

表C.4示值误差的合成标准不确定度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准值$c\_{s}$/(g/kg) | 1.176 | 2.940 | 4.704 |
| 灵敏系数$c\_{1}$/( g/kg) | 1 | 1 | 1 |
| 标准不确定度$u\left(\overbar{c}\right)$/( g/kg) | 0.0022 | 0.0032 | 0.0036 |
| 灵敏系数$c\_{2}$/( g/kg) | -1 | -1 | -1 |
| 标准不确定度$u\left(c\_{s}\right)$/( g/kg) | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
| 示值误差的合成标准不确定度$u\_{c}\left(∆c\right)$/( 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：

$$U=k∙u\left(c\right)$$

表C.5 示值误差的扩展不确定度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测量点 | 1 | 2 | 3 |
| 标准值$c\_{s}$/(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\*\*\*-\*\*\*\*