

JJF (皖)

安徽省地方计量技术规范

JJF (皖) 127—2022

全自动凯氏定氮仪校准规范

Calibration specification for automatic Kjeldahl analyzer

2022—01—04 发布

2022—02—15 实施

安徽省市场监督管理局 发布

全自动凯氏定氮仪校准规范

Calibration specification for

automatic Kjeldahl analyzer

JJF (皖) 127—2022

归口单位：安徽省市场监督管理局

主要起草单位：宣城市标准计量所

参加起草单位：蒙城县市场监督检验所

宣城市产品质量监督检验所

本规范委托宣城市标准计量所负责解释

本规范主要起草人：

殷春前（宣城市标准计量所）

孙 旭（宣城市产品质量监督检验所）

王 磊（蒙城县市场监督检验所）

参加起草人：

郭 钧（宣城市标准计量所）

赵绣绫（蒙城县市场监督检验所）

王茂军（宣城市标准计量所）

崔永超（蒙城县市场监督检验所）

目 录

引言.....	II
1 范围.....	1
2 引用文件.....	1
3 概述.....	1
4 计量特性.....	1
4.1 示值误差.....	1
4.2 重复性.....	1
5 校准条件.....	2
5.1 环境条件.....	2
5.2 校准用计量器具及配套设备.....	2
6 校准项目和校准方法.....	2
6.1 校准前外观检查.....	2
6.2 仪器示值误差.....	2
6.3 仪器重复性.....	3
7 校准结果表达.....	3
8 复校时间间隔.....	4
附录 A 校准用试剂和标准溶液配制方法.....	5
附录 B 全自动凯氏定氮仪校准原始记录.....	7
附录 C 校准证书(内页)参考格式.....	8
附录 D 全自动凯氏定氮仪示值误差测量不确定度评定.....	9

引 言

本规范以 JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》为基础性系列规范进行制定。

本规范主要参考 GB/T 2440-2017《尿素》、GB/T 22923-2008《肥料中氮、磷、钾的自动分析仪测定法》和 GB/T 33862-2017《全(半)自动凯氏定氮仪》编制而成。

本规范为首次发布。

全自动凯氏定氮仪校准规范

1 范围

本规范适用于采用凯氏定氮法进行消解、蒸馏、吸收、滴定来测量样品中含氮质量的全自动凯氏定氮仪(以下简称仪器)的校准,仪器测量氮元素范围 0.1mg~210mg。

2 引用文件

本规范引用下列文件:

JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

JJF 1321-2011 元素分析仪校准规范

GB/T 2440 尿素

GB/T 22923-2008 肥料中氮、磷、钾的自动分析仪测定法

GB/T 33862-2017 全(半)自动凯氏定氮仪

凡是注日期的引用文件,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

全自动凯氏定氮仪是基于经典的凯氏定氮法而设计的全自动蒸馏、滴定测氮系统。仪器原理为在催化剂条件下,通过运用浓硫酸消解样品,能够将化合物或混合物中氮转化为无机铵盐,消解溶液经碱化、蒸馏出游离氨,被硼酸所吸收,之后以盐酸或硫酸标准溶液完成滴定,通过酸的消耗量计算出样品中的含氮质量。仪器主要由消解、蒸馏、吸收、滴定等装置组成。广泛地应用于食品加工、饲料生产、地质矿产、化工、畜牧、土肥、环境监测、医药、农业、科研、教学、质量监督等领域中氮或蛋白质测定。

4 计量特性

4.1 示值误差

示值误差不超过 $\pm 1\%$ 。

4.2 重复性

仪器重复性不大于 0.5%。

注:

1 对计量特性另有要求的仪器，按有关技术文件规定的要求进行校准。

2 以上指标要求不用于合格性判断，仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 无易燃易爆和腐蚀性气体。

5.1.2 环境温度：(10~35)℃；相对湿度：不大于 85%。

5.1.3 电源电压：额定交流电压 (220±22) V，频率 (50±1) Hz，仪器接地良好。

5.1.4 设备周围应无强烈振动及影响仪器正常工作的外磁场，应避免其它冷、热源影响。

5.2 校准用计量器具及配套设备

5.2.1 标准物质

选择有证尿素或硫酸铵标准物质（以下简称有证标准物质）。其配制后的标准溶液含氮质量和不确定度列于表 1。

5.2.2 天平：实际分度值不大于 0.1mg。

5.2.3 玻璃量器：A 级。

5.2.4 二次蒸馏水或去离子水。

表 1 标准溶液的含氮质量及其不确定度

溶液名称	含氮质量 (mg)	不确定度
尿素或硫酸铵标准溶液	7	0.2% ($k=2$)
	14	
	28	
	140	
	210	

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前外观检查

仪器外观应整洁，不应有刻痕和脱漆，主机箱体、连接线、玻璃部件等应无划痕或破损，各控制调整开关和旋钮等应操作灵活，零件表面不得锈蚀，产品铭牌及标志应耐久和清楚。

6.2 仪器示值误差

待仪器稳定运行后，从含氮质量为 7mg、14mg、28mg、140mg、210mg 的标准溶液

中，按照覆盖仪器设定量程低、中、高范围或者客户要求的原则选择标准溶液，加入消化管中，再依次加入 0.5g 硫酸钾-硫酸铜混合催化剂，10mL 浓硫酸进行消化，同时取相同体积二次蒸馏水或去离子水做空白对照。消化完全后，按照仪器要求流程对仪器进行操作，完成实验。每个浓度标准物质分别重复测量 3 次进行实验，按照式 (1) 计算仪器示值误差。

$$E = \frac{\bar{X} - X_s}{X_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

E —仪器示值误差，%；

\bar{X} —3 次测量标准溶液含氮质量平均值，单位为毫克 (mg)；

X_s —标准溶液含氮质量标称值，单位为毫克 (mg)。

6.3 仪器重复性

在 6.2 的测量条件下，选用含氮质量为 140mg 的标准溶液，重复测量 6 次，按照式 (2) 计算仪器重复性。

$$RSD = \frac{1}{\bar{X}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

RSD—相对标准偏差，%；

X_i —第 i 次测量值，单位为毫克 (mg)；

\bar{X} —6 次测量平均值，单位为毫克 (mg)；

n —测量次数， $n=6$ 。

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：

- 标题：如“校准证书”；
- 实验室的名称和地址；
- 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- 校准证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识，证书结束标识；

- e) 客户的名称和地址;
- f) 被校准对象的描述和明确的标识;
- g) 校准实施日期和发布日期, 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 应说明被校准对象的接收日期;
- h) 如果与校准结果的有效性或应用相关时, 应对被校准对象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及有效性说明;
- k) 校准环境的描述;
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明;
- m) 对校准规范的偏离 (如适用);
- n) 校准证书批准人的签名、职务或等效标识, 以及签发日期;
- o) 校准结果仅对被校准对象有效的声明;
- p) 未经实验室书面批准, 不得部分复制证书的声明;
- q) 相关时, 与要求或规范的符合性声明。

8 复校时间间隔

仪器的复校时间间隔建议为 1 年。如对仪器的监测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后, 需对仪器重新进行校准。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, 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

校准用试剂和标准溶液配制方法

A. 1 标准溶液的配制

A. 1.1 尿素标准物质、硫酸铵标准物质。

A. 1.2 尿素溶液

A 溶液 (0.140gN/10mL)：用天平称取 3.0030g 尿素标准物质，用二次蒸馏水或去离子水溶解定容至 100mL 容量瓶，摇匀备用。

B 溶液 (0.014gN/10mL)：取 10mL 的 A 溶液用二次蒸馏水或去离子水定容至 100mL 容量瓶，摇匀备用。

A. 1.3 硫酸铵溶液

A 溶液 (0.140gN/10mL)：用天平称取 6.6065g 硫酸铵标准物质，用二次蒸馏水或去离子水溶解定容至 100mL 容量瓶，摇匀备用。

B 溶液 (0.014gN/10mL)：取 10mL 的 A 溶液用二次蒸馏水或去离子水定容至 100mL 容量瓶，摇匀备用。

A. 2 滴定溶液

A. 2.1 硫酸标准溶液 $C(1/2H_2SO_4) = 0.1\text{mol/L}$,

$C(1/2H_2SO_4) = 0.5\text{mmol/L}$ (标准物质)。

A. 2.2 盐酸标准溶液 $C(HCl) = 0.1\text{mol/L}$,

$C(HCl) = 0.5\text{mmol/L}$ (标准物质)。

A. 3 指示剂溶液

A. 3.1 甲基红指示剂 ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) 分析纯、溴甲酚绿指示剂 ($C_{12}H_{14}Br_4O_5S$) 分析纯、乙醇 (C_2H_5OH) 分析纯。

A. 3.2 甲基红乙醇溶液 (1g/L)：称取 0.1g 甲基红，溶于 95%乙醇，用 95%乙醇稀释至 100mL。溴甲酚绿乙醇溶液 (1g/L)：称取 0.1g 溴甲酚绿，溶于 95%乙醇，用 95%乙醇稀释至 100mL。

A. 3.3 混合指示剂：1 份甲基红乙醇溶液与 5 份溴甲酚绿乙醇溶液临使用时混合。

A. 4 其他试剂

A. 4.1 硼酸 (H_3BO_3) 分析纯、氢氧化钠 (NaOH) 分析纯、二次蒸馏水或去离子水。

A. 4.2 氢氧化钠溶液：称取 400g 氢氧化钠，于 500mL 烧杯中，用二次蒸馏水或去离子水溶解，冷却至室温，转移至 1000mL 容量瓶，定容至刻度，摇匀备用。

A. 4.3 硼酸溶液：称取 20.00g 硼酸，用二次蒸馏水或去离子水溶解并定容至 1000mL 容量瓶，摇匀转移至试剂瓶备用，按体积比 100:1 比例加入甲基红-溴甲酚绿混合指示剂，混匀。

A. 4.4 消化用硫酸：硫酸 (H_2SO_4) 分析纯。

A. 4.5 消化用硫酸钾-硫酸铜混合催化剂：硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 分析纯、硫酸钾 (K_2SO_4) 分析纯，将 1000g 硫酸钾和 50g 硫酸铜充分混合并仔细研磨。

A. 5 校准用标准溶液使用浓度及其参数：见表 A. 1。

表 A. 1 校准用标准溶液使用浓度及其参数

序号	尿素/硫酸铵标准溶液取样体积 (mL)		含氮质量 (mg)	硫酸标准溶液 ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$)浓度 (mol/L)	滴定消耗标液体 积 (mL)
1	B 溶液	5	7	0.1	5
2	B 溶液	10	14	0.1	10
3	B 溶液	20	28	0.1	20
4	A 溶液	10	140	0.5	20
5	A 溶液	15	210	0.5	30

附录 B

全自动凯氏定氮仪校准原始记录

原始记录编号：

委托单位		证书编号						
仪器名称		制造厂商						
出厂编号		技术依据						
仪器型号		校准地点						
环境温度	℃	相对湿度	%					
主要测量设备 (标准物质)								
名称	证书编号	不确定度/准确度等级/ 最大允许误差	证书编号/有效期					
1. 外观检查：								
2. 仪器示值误差								
标样含氮 质量 (mg)	仪器示值 (mg)			平均值 (mg)	示值误差 (%)	示值误差的不确定度 ($k=2$)		
	1	2	3					
3. 重复性								
标样含氮 质量 (mg)	测量结果 (mg)						平均值 (mg)	重复性 (%)
	1	2	3	4	5	6		

校准员_____ 核验员_____ 校准日期_____年_____月_____日

附录 C

校准证书 (内页) 参考格式

1、 外观检查:

2、 仪器示值误差:

标准物质编号及名称	标样含氮质量 (mg)	示值误差 (%)	测量结果的不确定度 ($k=2$)

3、 仪器重复性:

(以下空白)

附录 D

全自动凯氏定氮仪示值误差测量不确定度评定

D.1 概述

D.1.1 测量方法: 使用凯氏定氮法测量有证标准物质, 测量结果的平均值与所用标准物质的标准值的相对误差为示值误差。

D.1.2 测量对象: 全自动凯氏定氮仪。

D.1.3 测量环境: 温度 23℃; 湿度 60%RH。

D.1.4 测量标准: 尿素标准物质。

D.1.5 测量过程: 准备 10 支样品管, 分别吸取 A 溶液 10mL (含氮质量 140mg) 于 1~10 号管, 对 10 支管分别进行消化, 同时做空白对照。最后在仪器上操作完成实验。滴定用盐酸浓度为 0.5009mol/L, 不确定度为 0.1%, $k=2$ 。

表D.1 全自动凯氏定氮仪测量结果

测量次数	1	2	3	4	5
测量值(mg)	141.586	141.204	141.142	141.033	141.068
测量次数	6	7	8	9	10
测量值(mg)	141.002	141.206	141.202	141.168	141.354
平均值(mg)	141.197		单次测量 实验标准差 (mg)	0.170	

D.2 测量模型

用有证标准物质, 校准全自动凯氏定氮仪的示值误差表示为:

$$E = \frac{\bar{X} - X_s}{X_s} \times 100\% \quad (D1)$$

式中:

E — 仪器示值误差, %;

\bar{X} — 测量标准溶液含氮质量平均值, 单位为毫克 (mg);

X_s — 标准溶液含氮质量标称值, 单位为毫克 (mg)。

$$\text{其中: } \bar{X} = V \times c \times 14.01 \quad (\text{D2})$$

式中:

V 一滴定所用酸的体积, 单位为毫升 (mL);

c 一滴定所用酸的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

14.01 一氮元素的摩尔质量, 单位为克每摩尔 (g/mol)。

D.3 不确定度来源及分析

根据全自动凯氏定氮仪示值误差的校准过程以及计算的数学模型分析, 其不确定度主要有 4 个来源, 分析如下:

D.3.1 标注物质引入的不确定度 u_s :

根据标准物质证书, 尿素标准物质含氮质量的不确定度为 0.2%, $k=2$, 所以:

$$u_s = 0.2\% / 2 = 0.1\%$$

D.3.2 测量重复性引入的不确定度 u_r :

在相同条件下, 使用有证标准物质配制溶液对全自动凯氏定氮仪进行校准, 共测量 10 次, 测量结果的相对标准偏差 RSD=0.12%, 实际测量取 3 次测量平均值, 所以

$$u_r = 0.07\%$$

D.3.3 硫酸标准溶液所用体积带来的分量 u_v : 仪器滴定管的不确定度为 0.002mL, $k=2$,

因此, $u_v = \frac{U_v}{k V} = 0.002 / (2 \times 17.8) = 5.6 \times 10^{-5}$, 可忽略不计。

D.3.4 硫酸标准溶液带来的分量 u_c : 滴定用硫酸标准溶液的不确定度为 0.1%, $k=2$,

则:

$$u_c = 0.1\% / 2 = 0.05\%$$

D.4 标准不确定度分量汇总表

标准不确定度分量如表 C.2 所示。

表D.2 标准不确定度分量汇总表

序号	来源	符号	u_i (%)
1	标准物质	u_s	0.1
2	测量重复性	u_r	0.07
3	硫酸标准溶液体积	u_v	0.0056
4	硫酸标准溶液浓度	u_c	0.05

D.5 合成不确定度:

$$u_E = \sqrt{0.1\%^2 + 0.07\%^2 + 0.05\%^2} = 0.13\%$$

D.6 相对扩展不确定度:

$$U_r = ku_E = 0.3\% \quad (k=2)$$
