

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1321—2011

元素分析仪校准规范

Calibration Specification for Elemental Analyzers

2011-11-14 发布

2012-02-14 实施

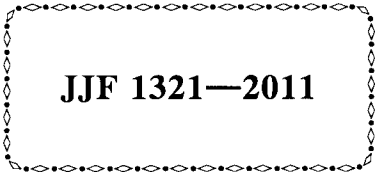


国家质量监督检验检疫总局 发布

元素分析仪校准规范

Calibration Specification for

Elemental Analyzers



JJF 1321—2011

本规范经国家质量监督检验检疫总局于 2011 年 11 月 14 日批准，并自 2012 年 2 月 14 日起施行。

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

参加起草单位：吉林省计量科学研究院

秦皇岛市计量测试研究所

本规范委托全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

何雅娟（中国计量科学研究院）

赵 敏（中国计量科学研究院）

参加起草人：

安卫东（吉林省计量科学研究院）

何海红（中国计量科学研究院）

张 蕊（秦皇岛市计量测试研究所）

目 录

1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量特性	(1)
3.1 示值误差和重复性	(1)
3.2 天平称量重复性	(2)
4 校准条件	(2)
4.1 实验室条件	(2)
4.2 校准设备及标准物质	(2)
5 校准项目和校准方法	(3)
5.1 示值误差	(3)
5.2 测量重复性	(3)
5.3 天平称量重复性	(3)
6 校准结果	(3)
7 复校时间间隔	(4)
附录 A 校准证书(内页)参考格式	(5)
附录 B 元素分析仪校准记录参考格式	(6)
附录 C 元素分析仪校准不确定度评定	(8)

元素分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于采用红外法、热导法、滴定法、吸收法、电量法（也称库仑法）等不同原理对碳（C）、氢（H）、氮（N）、氧（O）、硫（S）等元素进行测量的元素分析仪的校准。本规范不适用于采用红外分析原理的碳硫分析仪和煤中全硫测定仪的校准。

2 概述

测定碳（C）、氢（H）、氮（N）、氧（O）、硫（S）元素的仪器种类很多，其基本测量原理是在有催化剂（氧化剂）存在的（高温）条件下，将试样中的被测元素氧化为相应的气体，根据生成气体的物理化学特性，选择适当的分析方法检测。常用的检测方法有红外法、热导法、滴定法、吸收法、电量法（也称库仑法）等。

凯氏定氮仪是将样品中的蛋白质在催化加热条件下被分解，产生的氨与硫酸结合生成硫酸铵，再经碱化蒸馏使氨游离，用硼酸吸收后以硫酸或盐酸标准滴定溶液滴定，根据酸的消耗量乘以换算系数，即为蛋白质的含量。

碳（C）、氢（H）、氮（N）、氧（O）、硫（S）元素分析仪（以下简称仪器）通常由主机、控制系统、检测系统、数据处理系统等部分组成，此外还配有制样、称量（分析天平）等设备，见图1。

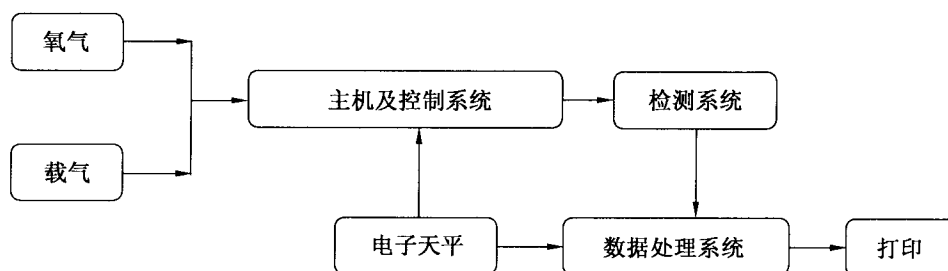


图1 元素分析仪结构示意图

3 计量特性

3.1 示值误差和重复性

仪器示值误差和重复性的技术指标见表1。

表 1 元素分析仪示值误差和重复性的技术指标

序号	仪器名称	主要测量对象	校准方法	校准用标准物质	各元素示值误差	各元素测量重复性
1	碳、氢、氮、硫、元素分析仪	有机化合物、土壤、沉积物、石油产品等	热导法 吸收法	乙酰苯胺、尿素、苯甲酸、对氨基苯磺酸等	C: $\pm 2\%$ H: $\pm 3\%$ N: $\pm 5\%$ S: $\pm 5\%$	C: $\leq 2\%$ H: $\leq 3\%$ N: $\leq 5\%$ S: $\leq 5\%$
2	全(半)自动定氮仪	食品、饲料、土壤等	凯氏法 电量法 杜马斯法	尿素、硫酸铵	N: $\pm 3\%$	N: $\leq 2\%$
3	碳、氢、氮元素分析仪测氢仪	煤、焦炭等	吸收法 电量法	煤标准物质	C: $\pm 2\%$ H: $\pm 5\%$ N: $\pm 10\%$	C: $\leq 2\%$ H: $\leq 3\%$ N: $\leq 5\%$
4	氧、氮、氢测定仪	钢铁、合金	红外法 热导法	钢合金、铜合金、钛合金等中氧、氮、氢标准物质	O、N: 不大于所选用标准物质扩展不确定度的 2 倍; H: 不大于所选用标准物质扩展不确定度的 3 倍	N、O: $\leq 5\%$ H: $\leq 10\%$

3.2 天平称量重复性

配套天平的称量重复性应小于天平最小分度的 3 倍。

注：以上指标不是用于合格性判别，仅供参考。

4 校准条件

4.1 实验室条件

4.1.1 无明显机械振动，无电磁干扰，无易燃易爆和腐蚀性气体。

4.1.2 电源电压 (220 ± 22) V，频率 (50 ± 0.5) Hz，仪器接地良好。

4.1.3 室内温度 $15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度小于 85%。

4.2 校准设备及标准物质

4.2.1 E_2 级标准砝码（毫克组），经检定合格。

4.2.2 标准物质

根据被校准仪器的测量对象，每台仪器需选择适用的、能覆盖测量范围的高、中、低含量的元素分析用有证标准物质 3~4 种。

5 校准项目和校准方法

5.1 示值误差

按照仪器使用说明书的要求开机预热，待仪器稳定后，在选定的量程范围内，选用一种标准物质校准仪器，然后依次测量低、中、高含量标准物质，每种标准物质测量3次，按照式（1）计算示值误差。

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

式中： E ——示值误差；

\bar{X} ——3次测量平均值；

X_s ——标准值。

5.2 测量重复性

在5.1的测量条件下，测量所选测量范围的中间含量的标准物质，重复测量7次，按照式（2）计算测量重复性。

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

式中： X_i ——每次测量平均值；

\bar{X} ——7次测量平均值；

n ——测量次数。

5.3 天平称量重复性

根据仪器测量时的样品用量，选择相应的标准砝码，将天平调零后，重复称量7次，取7次重复称量最大和最小值之差作为称量重复性。

6 校准结果

校准结果应在校准证书或校准报告上反映。校准证书或报告至少包括以下信息：

- a) 标题，如“校准证书”或“校准报告”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果不在实验室内进行校准）；
- d) 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 送校单位的名称和地址；
- 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和应用有关时，应对抽样程序进行说明；
- i) 对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) 校准结果及测量不确定度的说明；
- m) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期；
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- o) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书或报告的声明。

7 复校时间间隔

建议复校时间间隔一般不超过 1 年，如果仪器经维修、更换重要部件或对仪器性能有怀疑时，应随时校准。

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，送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

校准证书（内页）参考格式

（以碳、氢、氮元素分析仪为例）

1. 仪器示值误差：

按仪器说明书操作，将仪器调整到正常工作状态，测量碳、氢、氮含量已知的标准物质，结果如下：

%

标物编号	GBW×××××			GBW×××××			GBW×××××		
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
标准值									
实测值									
示值误差									

2. 测量重复性：

在相同的测量条件下，对同一试样测量 7 次，结果如下：

元 素	平均值	RSD ₇
C		
H		
N		

3. 称量重复性：_____（称量：_____ g）

4. 测量结果的不确定度：

C: $U = \underline{\hspace{2cm}}$, $k=2$ 。H: $U = \underline{\hspace{2cm}}$, $k=2$ 。N: $U = \underline{\hspace{2cm}}$, $k=2$ 。

附录 B

元素分析仪校准记录参考格式

(以碳、氢、氮元素分析仪为例)

送检单位		检测日期	
单位地址		室内温度	
联系电话		相对湿度	
仪器型号		校准员	
生产厂家		核验员	
设备编号		证书编号	

1. 仪器示值误差

%

标物名称	元素	测量结果				标准值	实测值-标准值	示值误差
		1	2	3	平均值			
	C							
	H							
	N							
	C							
	H							
	N							
	C							
	H							
	N							

2. 测量重复性

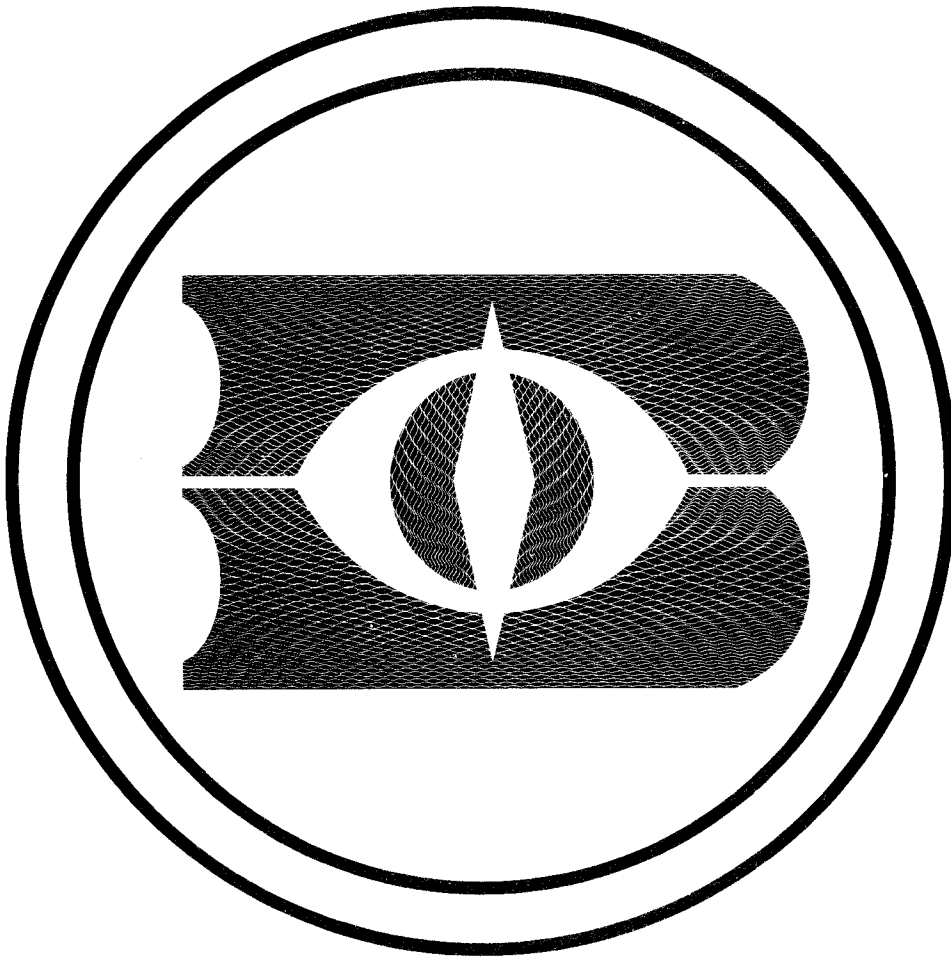
%

标物名称	元素	测量结果								平均值	RSD
		1	2	3	4	5	6	7	8		
	C	1		2		3		4			
		5		6		7		8			
	H	1		2		3		4			
		5		6		7		8			
	N	1		2		3		4			
		5		6		7		8			

3. 称量重复性

砝码值	测 量 结 果							平均值	差值	变动性

4. 测量结果的不确定度



附录 C

元素分析仪校准不确定度评定

C.1 凯氏定氮仪示值误差的校准不确定度

C.1.1 概述

凯氏定氮仪示值误差校准的实验操作如下：取 10 只清洁样品管，称取一定量（准到 0.1 mg）尿素标准物质于 1~8 号管中，9~10 号管不加样品。在 10 只管中各加入适量浓硫酸、消解剂，于专用电炉上缓慢加热至样品溶化后，升温到 400 °C 消解 2 h，至管中液体完全透明变为绿色，取下样品管冷却至室温，在定氮仪上滴定，根据酸的消耗量计算氮含量。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。

C.1.2 数学模型

用标准物质校准凯氏定氮仪的示值误差表示为：

$$E = (\bar{X}_m - X_s) / X_s \quad (\text{C.1})$$

式中：E——示值误差；

\bar{X}_m ——实际测量平均值；

X_s ——标准物质的标准值。

其中： $\bar{X}_m = \frac{Vc \times 14.0}{W}$ ，代入公式 (C.1) 可得：

$$E = \left(\frac{Vc \times 14.0}{W} - X_s \right) / X_s \quad (\text{C.2})$$

式中：V——滴定样品所用酸的体积；

c——滴定样品所用酸的浓度；

W——称样量。

因此，示值误差的相对合成不确定度可计算如下：

$$u_E = \sqrt{u_s^2 + u_r^2 + u_V^2 + u_c^2 + u_W^2} \quad (\text{C.3})$$

C.1.3 不确定度来源与量化分析

根据凯氏定氮仪示值误差的校准过程分析，其不确定度主要有 5 个来源，针对每一个来源具体分析量化如下：

1) 校准用标准物质带来的不确定度 u_s ：由校准所用标准物质证书上获得， $u_s = \frac{U_s}{k}$

(如：尿素氮含量的不确定度为 0.2%， $k=2$ ， $u_s = 0.2\% / 2 = 0.1\%$)。

2) 测量重复性带来的分量 u_r ：由多次测量求得的相对标准偏差估计。

3) 样品称量带来的分量 u_w ：由所用天平检定的不确定度 u_{w1} 和天平的变动性 u_{w2} 合成而得，即

$$u_w = \frac{\sqrt{u_{w1}^2 + u_{w2}^2}}{W}$$

4) 滴定样品所用酸的体积带来的分量 u_V ：由仪器滴定管检定的不确定度而得，若

滴定管检定的不确定度为 U_V , $k=2$, 则

$$u_v = \frac{U_V}{kV}$$

5) 滴定样品所用酸的浓度带来的分量 u_c : 由滴定用盐酸的不确定度而得, 若滴定用盐酸的不确定度为 U_c , $k=2$, 则

$$u_c = \frac{U_c}{k}$$

C.1.4 扩展不确定度

将上述分析获得的各分量代入式 (C.3) 计算, 可得凯氏定氮仪示值误差校准的相对合成不确定度, 取包含因子 $k=2$, 即得扩展不确定度:

$$U = ku_E \quad (\text{C.4})$$

C.1.5 计算实例

以尿素标准物质校准凯式定氮仪为例, 评定其示值误差的校准不确定度。

取 10 只清洁样品管, 称取 50 mg 左右 (精确到 0.1 mg) 尿素标准物质于 1~8 号管中, 9~10 号管不加样品。在 10 只管中各加入 10 mL 浓硫酸、消解剂, 于专用电炉上缓慢加热至样品溶化后, 升温到 400 °C 消解 2 h, 至管中液体完全透明变为绿色, 取下样品管冷却至室温, 在定氮仪上滴定, 结果见表 C.1。滴定用盐酸浓度为 0.100 3 mol/L, 不确定度为 0.5%, $k=2$ 。

表 C.1 凯式定氮仪测定尿素结果

序号	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
样品量/mg		50.2	49.9	49.7	50.4	50.0	50.1	50.2	50.0
酸用量/mL	0.05	16.71	16.58	16.55	16.82	16.63	16.64	16.63	16.67
测量值/%		46.60	46.52	46.62	46.72	46.56	46.50	46.38	46.68
测量平均值/%		46.57							
s		0.108%							
RSD ₈		0.3%							
回收率		100%							

各不确定度分量计算如下:

1) 校准用标准物质带来的不确定度 u_s : 尿素氮含量的不确定度为 0.2%, $k=2$, 所以:

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

2) 测量重复性带来的分量 u_r : 多次测量结果的相对标准偏差 $RSD_8 = 0.3\%$, 所以:

$$u_r = 0.3\%$$

3) 样品称量带来的分量 u_w : 用分度为 0.1 mg 的分析天平称量 50 mg 样品, 天平检定的不确定度为 0.2 mg, $k=2$, 天平的变动性为 0.2 mg, 所以:

$$u_w = \frac{\sqrt{u_{w1}^2 + u_{w2}^2}}{W} = \frac{\sqrt{(0.2/2)^2 + 0.2^2}}{50} = 0.6\%$$

4) 滴定样品所用酸的体积带来的分量 u_V : 滴定样品所用酸的体积为 16 mL 左右, 仪器滴定管检定的不确定度为 0.002 mL, $k=2$, 因此 $u_V = \frac{U_V}{k \cdot V} = 0.002 / (2 \times 16) = 6.25 \times 10^{-5}$, 此项很小, 可忽略不计。

5) 滴定样品所用酸的浓度带来的分量 u_c : 滴定用盐酸的不确定度为 0.5%, $k=2$, 则

$$u_c = 0.5\% / 2 = 0.25\%$$

凯氏定氮仪示值误差的标准不确定度

$$u_E = \sqrt{0.1\%^2 + 0.3\%^2 + 0.6\%^2 + 0.25\%^2} = 0.7\%$$

扩展不确定度:

$$U = ku_E = 2 \times 0.7\% = 1.4\%, k=2。$$

C.2 氧、氮、氢分析仪示值误差的校准不确定度

C.2.1 概述

用钢铁标准物质校准氧、氮、氢分析仪时, 通常称取 7 份样品进行测量, 计算测量结果的平均值 \bar{X} 和标准偏差 s , 平均值与标准物质标准值的相对误差为示值误差。

C.2.2 数学模型

氧、氮、氢分析仪示值误差可表示为:

$$E = (\bar{X}_m - X_s) / X_s \quad (C.5)$$

式中: E ——示值误差;

\bar{X}_m ——实际测量平均值;

X_s ——标准物质的标准值。

因此, 示值误差的标准不确定度可计算如下:

$$u_E = \sqrt{u_s^2 + u_r^2 + u_w^2} \quad (C.6)$$

C.2.3 不确定度来源与量化分析

根据氧、氮、氢分析仪示值误差的校准过程分析, 其不确定度主要有 3 个来源, 针对每一个来源具体分析量化如下:

1) 校准用标准物质带来的不确定度 u_s : 由校准所用标准物质证书上获得, 即

$$u_s = \frac{U_s}{k}$$

2) 测量重复性带来的分量 u_r : 由多次测量求得的相对标准偏差估计。

3) 样品称量带来的分量 u_w : 由所用天平检定的不确定度 u_{w1} 和天平的变动性 u_{w2} 合成而得, 即

$$u_w = \frac{\sqrt{u_{w1}^2 + u_{w2}^2}}{W}$$

C.2.4 扩展不确定度

将上述分析获得的各分量代入式 (C.6) 计算, 可得氧、氮、氢分析仪示值误差校准的相对合成不确定度, 取包含因子 $k=2$, 即得扩展不确定度:

$$U = ku_E \quad (C.7)$$

C.2.5 计算实例

用标准物质：GBW02607，标准值为 $(4.4 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ （质量分数）， $k=2$ ，校准 RH-600 型氢元素测定仪校准为例，评定示值误差校准不确定度。

由标准物质证书获得：

$$u_s = 0.1 / (2 \times 4.4) = 1.1\%$$

重复测量 7 次，测量结果 ($\times 10^{-6}$)：4.4, 4.6, 4.2, 4.4, 4.5, 4.5, 4.6，平均值 $= 4.46 \times 10^{-6}$ ， $s=0.14$ ，则

$$u_r = \text{RSD}_7 = 3.1\%$$

氢元素标准物质是钢球，每个 1 g 左右，用分度为 1 mg 的天平称量，天平的检定不确定度为 2 mg，变动性小于 1 mg，称量不确定度为：

$$u_w = \sqrt{(2/2)^2 + 1^2} / 1\ 000 = 1.4 / 1\ 000 \approx 0.2\%$$

$$\text{所以：} u_E = \sqrt{1.1\%^2 + 3.1\%^2 + 0.2\%^2} = 3.3\%$$

$$\text{扩展不确定度：} U = k u_E = 2 \times 3.3\% = 7\%， k=2$$

用 GBW02607 钢中氢含量标准物质校准氢测定仪的扩展不确定度为 7%， $k=2$ 。