JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF xxxx－202x

全自动灰分分析仪校准规范

Calibration Specification of Automatic Ash Determination Equipment

(征求意见稿）

202x－xx－xx 发布　　202x－xx－xx 实施

国家市场监督管理总局发布

全自动灰分分析仪校准规范

JJF xxxx—202x

Calibration Specification of Automatic Ash Determination Equipment

归 口 单 位：全国质量密度计量技术委员会

主要起草单位：

参加起草单位：

本规范委托全国质量密度计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

参加起草人：

目　　录

引言 ..... （II）
1 范围 ..... （1）
2 引用文件 ..... （1）
3 术语 ..... （1）
3.1 灰分 ..... （1）
3.2 全自动灰分分析仪 ..... （1）
4 概述 ..... （1）
5 计量特性 ..... （2）
6 校准条件 ..... （3）
6.1 环境条件 ..... （3）
6.2 校准所用设备 ..... （3）
6.3 标准物质 ..... （4）
6.4 其它有关测量用计量器具 ..... （4）
7 校准项目和校准方法 ..... （4）
7.1 校准前准备工作 ..... （4）
7.2 衡量仪器示值误差及重复性 ..... （5）
7.3 灰分示值误差及重复性 ..... （6）
8 校准结果表达 ..... （6）
8.1 校准结果处理 ..... （6）
8.2 校准结果的测量不确定度 ..... （6）
9 复校时间间隔 ..... （7）
附录 A 校准原始记录格式 ..... （8）
附录 B 校准证书（内页）格式 ..... （9）
附录 C 灰分测量不确定度评定示例 ..... （10）
附录 D 衡量仪器测量不确定度评定示例 ..... （13）
附录 E 参考文献 ..... （16）

引　　言

JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。校准方法及计量特性等主要参考了 JJG 1036《电子天平检定规程》、JJF 1847《电子天平校准规范》JJG 1140《工业分析仪检定规程》、GB 5009.4 食品安全国家标准-食品中灰分的测定、ISO 3451-1《塑料灰分的测定第 1 部分一般方法》（Plastics—Determination of ash）。

本规范为首次发布。

全自动灰分分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于食品、医药、农产品、环化及建材等领域的全自动灰分分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1181　　衡器计量名词术语及定义

JJG 99　　砝码

JJG 1036　　电子天平

JJF1847　　电子天平

JJG 1140　　工业分析仪

GB 5009.4-2016食品安全国家标准-食品中灰分的测定

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 术语

JJF 1181 衡器计量名词术语及定义中界定的及以下术语和定义适用于本规范。

3.1 灰分

样品经灼烧后所残留的无机物质。灰分数值系用灼烧、称重后计算得出。

3.2 全自动灰分分析仪 automatic ash determination equipment

将高温加热单元（高温炉）、衡量仪器（称重单元）以及数据处理系统集成于一体，基于热重分析法实时测量样品在程序升温与恒温过程中质量变化，并以此计算试样中的灰分含量的具有全自动运行、多样品同时检测功能的仪器。

3.3 实际分度值 actual scale interval（*d*）

以质量单位表示的两个相邻示值的差。

实际分度值应以1×10^{k}，　2×10^{k} 或 5×10^{k} 形式表示，k为正整数、负整数或零。

4 概述

全自动灰分分析仪（以下简称灰分仪）将高温加热单元与称重单元，以及数据处理系统集成在一体，结构和工作原理如图 1 和图 2：

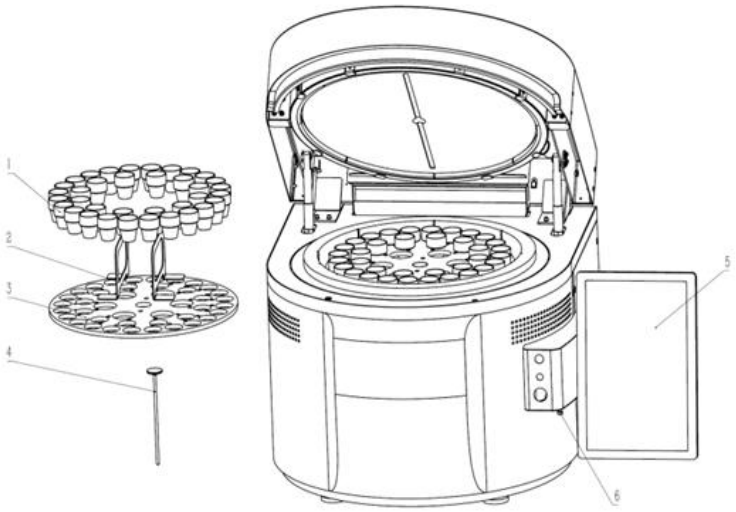

图 1 灰分仪机械结构示意图

1—坩埚，2—转盘夹钳，3—样品转盘，4—承载器，5—显示屏，6—气体流量控制阀

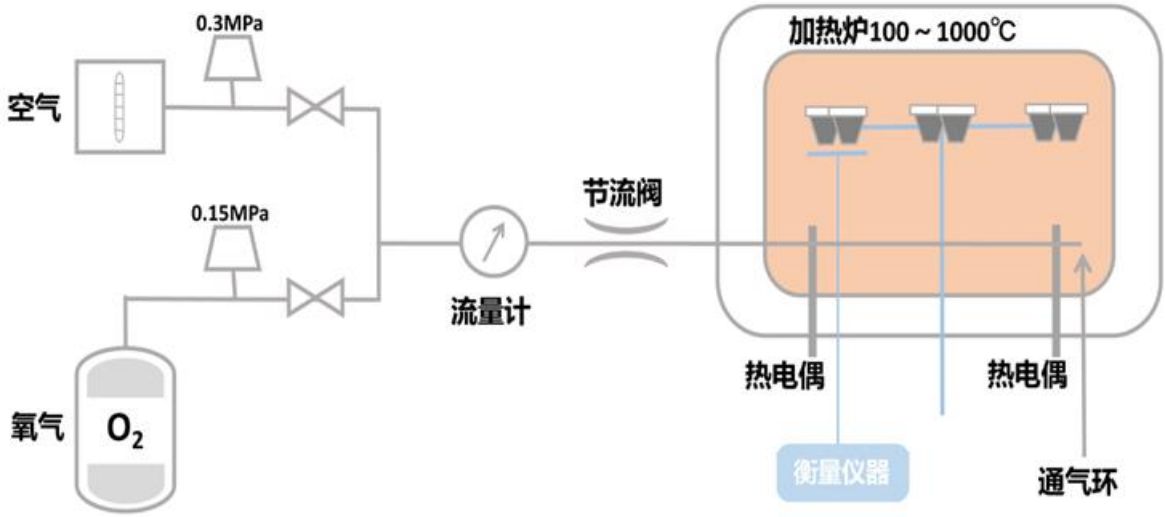

图 2 灰分仪原理结构图

灰分仪用于样品经灼烧后所残留的无机物质的测量，广泛应用于商品评价、食品安全、科学研究及国家检验检疫等领域，也可以用于确定与水分、挥发分相关的其它量值、参数或特性。

5 计量特性

（1）衡量仪器示值误差及重复性：

任何单次测量的示值与对应输入砝码的参考量值之差。

在重复性条件下，以实际一致的方法将同一载荷多次地放置在衡量仪器的承载器上，衡量仪器提供相互一致结果的能力，用标准偏差来表示。

（2）灰分示值误差及重复性

灰分示值误差应不超过±5.0%，灰分重复性应不大于2.0%。同时应符合表1规定。

表1 灰分范围及最小测试样品重量

项目	灰分范围（%）	最小测试样品重量（g）	预计获得灰分重量（mg）	示值误差（%）	重复性（%）
灰分	＞ 0.01～0.05	100	10～50	5.0%	2.0%
	＞ 0.05～0.1	50	25～50		
	＞ 0.1～0.2	25	25～50		
	＞ 0.2～1	10	20～100		
	＞ 1～10	5	50～500		
	＞ 10～25	2	200～500		
	＞ 25	1	＞ 250		

注：以上技术指标不用于合格判别，仅供参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

环境温度：（5~35）℃；

相对湿度：≤85%。

灰分仪应安装在远离门窗、热源、避免阳光直射的地基上，并用冷光灯照明；地基应平整、坚固、具有良好的刚度及防震。

灰分仪实验室内应避免有侵蚀性气体。

注：上述条件与制造商的产品规定不一致时，温、湿度条件应符合灰分仪使用说明书要求。以产品规定为准。

6.2 校准所用设备

6.2.1 砝码

（1）经校准且具有包含不确定度的校准证书的砝码，其不确定度为$u = U / k$；

（2）经检定合格且具有检定证书的砝码：

a）对于检定证书中只给出标称质量值的砝码，其不确定度为$u = |MPE| / \sqrt{3}$；

b）对于检定证书中给出折算质量值的砝码，其不确定度为$u = |MPE| / 6$。

6.2.2 砝码的选择

砝码的选择见**表 2**。

表2 砝码的选择

*M*ax/*d*	砝码的选择
1 000 000＜*M*ax/*d*	选择 E_2 等级砝码，或不低于 E_2 等级不确定度的砝码
150 000＜*M*ax/*d*≤1 000 000	对于检定证书中只给出标称质量值得砝码，选择 F_1 等级及以上砝码； 对于检定证书中只给出折算质量值得砝码，选择 F_2 等级及以上砝码

6.3 标准物质：

采用有证标准物质“煤物理特性和化学成分分析标准物质”，灰分标准物质应符合表 3 的要求。或可以根据用户使用要求，采用有证标准物质，如“豆粕中粗蛋白、粗脂肪、粗灰分和氨基酸成分分析标准物质”等。

表 3 煤物理特性和化学成分分析标准物质中灰分的要求%

标准物质名称	含量范围	扩展不确定度（*k*=2）
灰分	＜15.00	≤0.15
	15.00～30.00	≤0.20
	＞30.00	≤0.25

6.4 其它有关测量用计量器具

a) 温度计：最大允许误差不超过±0.2℃；

b) 湿度计：相对准确度不低于 5%的干湿度计。

7 校准项目和校准方法

灰分仪在正常工作条件下按常规测试程序先行自校准。

7.1 校准前准备工作

7.1.1 检查灰分仪是否有铭牌或产品标识，是否标明型号、编号、制造厂等信息。

7.1.2 正常使用条件（气流、振动、称量场所的稳定性等）是否适用于待校准的灰分仪。

7.1.3 灰分仪在校准之前应经过适当时间的通电，如灰分仪说明书规定的预热时间，或用户设定的时间。若无上述规定，则灰分仪预热时间不少于 30 分钟。

7.1.4 灰分仪保持水平状态(灰分仪应放置在水平台面上并保持内部的衡量仪器水平泡处于中央位置)。

7.2 衡量仪器的示值误差及重复性

应在需校准的称量范围内均匀选取试验载荷测量点，至少有 5 个不同的试验载荷，其中必须包括零点、接近 50%最大秤量、最大秤量或接近最大秤量。或根据用户的需求可增加试验载荷测量点。

在测量之前，应将示值设置为零，从零载荷顺序增加至最大秤量，在测量过程中的每一步都可以卸载载荷，卸载后需检查零点，如果零点示值不为零，应将示值设置为零。

对于任何试验载荷，包括无载荷，衡量仪器示值只有在被认为稳定的情况下才读取和记录。如果衡量仪器的性能、校准现场的环境条件使得示值不稳定，则不应读取和记录测量数据。

对于每一个试验载荷，按公式（1）计算示值误差：

$$E = I - m_{ref} \quad (1)$$

式中：

E——示值误差；

I——显示值；

m_{ref}——砝码的参考质量值。

注：参考质量值可以是标称值；也可以是约定质量值。

在重复性条件下，以实际一致的方法将同一载荷多次地放置在衡量仪器承载器上，选择载荷时，通常测试载荷在接近 50%最大秤量，试验载荷应尽可能选择单个砝码。如用户有特除需求，可调整试验载荷测试点。

在测量之前，将衡量仪器示值置零。加载试验载荷至少 6 次。每次加载载荷时，记

录示值。测量中每次卸载后，应检查示值，如果显示不为零，可以置零。根据重复性测量点试验载荷，用公式（2）计算相对实验标准偏差 *s* 作为重复性的表征。

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(I_i - \bar{I}\right)^2} \quad (2)$$

式中：

s——实验标准偏差；

I_i ——第 *i* 个载荷显示值；

$\bar{I}$ ——*n* 个显示值的平均值。

7.3 灰分的示值误差及重复性

(1) 根据燃烧盘大小调整灰分仪流量计，使其达到说明书要求的氧气流量。

(2) 将坩埚放于灰分仪试样盘上，在 800℃温度下灼烧 60min。

(3) 待坩埚冷却至室温后，选取符合 6.3 中要求的标准物质，按照仪器给定的灰分程序分别对同一种标准物质重复测定至少 6 次。

注：（1）若坩埚以经马弗炉灼烧后可不必进行第一步操作。

（2）设定灰分仪温度和时间，可根据不同标准物质要求确定。

灰分仪对标准物质连续测定 6 次，按公式（3）计算相对示值误差。

$$B = (M - T)/T \times 100\% \quad (3)$$

式中：

B——相对示值误差，%；

M——标准物质 6 次测量结果的平均值；

T——标准物质标准值。

用灰分仪对标准物质重复测量 6 次，并根据公式（4）计算相对实验标准偏差 *RSD* 作为重复性的表征。

$$RSD = \frac{1}{\bar{x}}\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \bar{x}\right)^2} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

RSD——相对标准偏差，%；

x_i——第 *i* 次标准物质的测量值；

$\overline{x}$——n 次测量平均值；

n——测量次数，n = 6。

8 校准结果表达

8.1 校准结果处理

经校准后的灰分仪应核发校准证书，校准证书应符合 JJF 1071 中 5.12 的要求，并给出各校准项目名称和测量结果以及扩展不确定度。校准原始记录格式（推荐性表格）见附录 A，校准证书内页格式（推荐性表格）见附录 B。

8.2 校准结果的测量不确定度

校准结果的测量不确定度按 JJF 1059.1 的要求评定，校准结果测量不确定度评定示例见附录 C 和附录 D。

9 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由灰分仪的使用情况、使用者、灰分仪本身质量等诸因素所决定的，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔，复校时间间隔建议不超过1年。

附录 A

校准原始记录格式

（推荐性表格）

灰分仪名称		型号规格	
最大秤量		实际分度值	
制造厂商		出厂编号	
委托单位		地址	
温度		湿度	
证书编号		校准日期	
校准员		核验员	

一、衡量仪器示值误差

序号	**试验载荷**	显示值	**示值误差**	$U(k=2)$
1				
2				
3				
4				
5				

二、衡量仪器测量重复性

试验载荷	显示值						重复性

三、灰分的示值误差及重复性

灰分标物名称及标准值	测量值	平均值	相对示值误差	相对标准偏差	$U(k=2)$

附录 B：

校准证书（内页）格式

（推荐性表格）

校准环境条件：　　温度　　℃；　湿度　　%RH

校准项目	校准结果	扩展不确定度 $U(k=2)$
最大秤量		/
实际分度值 d		/
衡量仪器示值误差		
灰分示值误差		
校准说明：		

（以下空白）

附录 C

灰分测量不确定度评定示例

C.1 测量方法

灰分仪在正常工作条件下按常规测量程序优先进行调整，然后用灰分仪对标准物质连续测量 6 次，记录测量结果，按照公式(C.1)计算测量结果平均值和标准值之差作为示值误差。

C.2 测量模型

$$B=(M-T)/T\times 100\% \qquad (C.1)$$

式中：

B——相对示值误差，%；

M——标准物质 6 次测量结果的平均值；

T——标准物质标准值。

C.3 合成标准不确定度计算公式

依据不确定度传播律，当各不确定度间不相关时，$u_c^2=\sum_i^n c^2(x_i)u^2(x_i)$，则

$$u_c=\sqrt{c_M^2u_M^2+c_T^2u_T^2} \qquad (C.2)$$

由公式（C.2）得

$$c_M=\frac{\partial B}{\partial M}=\frac{1}{T}$$

$$c_T=\frac{\partial B}{\partial T}=-\frac{M}{T^2}$$

C.4 不确定度来源

a）输入量 M 引入的标准不确定度 u_M，包括测量重复性引入的标准不确定度 u_{M_1} 和分辨力引入的标准不确定度 u_{M_2}；

b）输入量 T 引入的标准不确定度 u_T，主要是标准物质引入的标准不确定度。

C.5 标准不确定度分量评定

C.5.1 输入量 M 引入的标准不确定度分量 u_M 评定

C.5.1.1 测量重复性引入的标准不确定度分量 u_{M_1}

校准的具体条件见表 C.1

表 C.1 校准的具体条件

项目	说明
GBW11126 煤物理特性和化学成分分析标准物质	T=17.58%，U=0.16% (k=2)
灰分仪分辨率	0.01%
校准前进行的调整	（1）调节仪器地脚保持仪器水平 （2）调节衡量仪器的水平泡保持衡量仪器水平
校准期间的温度	在校准开始时测量为 21℃，校准过程中温度变化不大于 1℃；相对湿度为 55%，校准过程中相对湿度变化不大于 10%
标物的质量值	一般称取 5 g

选定一台全自动灰分分析仪，使用煤物理特性和化学成分分析标准物质对灰分参数连续测量 6 次，测量结果见表 C.2。

表 C.2 灰分测量结果

测量项目	测量值 (%)									
灰分	17.63	17.58	17.51	17.50	17.44	17.42	--	--	--	--

则单次测量结果的标准差 s_M 和如下：

$$s_M = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_i^n (M_i - M)^2} \approx 0.080\%$$

以 6 次测量的算术平均值作为结果，则由测量重复性引入的标准不确定度分量为：

$$u_{M_1} = s_M / \sqrt{6} \approx 0.033\%$$

C.5.1.2 分辨力引入的标准不确定度分量 u_{M_2}

全自动灰分分析仪的煤物理和化学的灰分项目的最小分辨力为 0.01%，区间半宽 a=0.005%，按均匀分布，包含因子取 $k=\sqrt{3}$，由此引起的标准不确定度为：

$$u_{M_2} = \frac{0.005}{\sqrt{3}} \approx 0.0029\%$$

C.5.2 输入量 T 引入的标准不确定度分量 u_T 评定

由校准灰分引入的不确定度分量 u_T 可以根据校准灰分证书提供的扩展不确定度 U 和包含因子 k 计算，煤物理和化学的灰分项目其不确定度为 0.16% (k=2)，则由标准灰分引入的标准不确定度分量：

$$u_T = \frac{0.16\%}{2} = 0.080\%$$

C.5.3 灵敏度系数的计算

通过表C.2进行计算和查看标准物质证书可知，M：17.51%，T：17.58%，通过代入对应的平均值和标准值，则灵敏度系数的计算结果如下：

$$c_M = \frac{\partial B}{\partial M} = \frac{1}{T} = \frac{1}{17.58\%} \approx 5.688$$

$$c_T = \frac{\partial B}{\partial T} = -\frac{M}{T^2} = \frac{17.51\%}{(17.58\%)^2} \approx -5.666$$

C.6 标准不确定度一览表

标准不确定度一览表见表 C.3。

表 C.3 灰分标准不确定度一览表

被测量	不确定度来源		标准不确定分量	灵敏系数	输出量的标准不确定度分量
灰分	输入量 M	测量重复性	0.033%	5.688	0.00188
		分辨力	0.0029%		0.00016
	输入量 T	标准物质	0.080%	-5.666	0.00453

C.7 合成标准不确定度 u_c

测量重复性、分辨力引入的不确定度分量取其大者，由于 u_{M_1}、u_T 互不相关，则由公式（C.2）可得合成标准不确定度为 u_c：

$$u_c = \sqrt{c_M^2 u_{M_1}^2 + c_T^2 u_T^2} \times 100\% = 0.49\%$$

C.8 扩展不确定度 U

取包含因子 k=2，则扩展不确定度 U 为：

$$U = k \times u_c = 1.0\%$$

附录 D

衡量仪器校准测量不确定度

D.1 测量方法

衡量仪器在正常工作条件下按常规程序先行校准，然后在需称量范围内均匀选取试验载荷测量点，按公式（D.1）计算示值误差。

D.2 测量模型

$$E = I - m_{ref} \tag{D.1}$$

式中：

E——示值误差；

I——显示值；

m_{ref}——参考质量值。

参考质量值可以是标称值；也可以是约定质量值。

D.3 合成标准不确定度计算公式

$$u_c = \sqrt{u_I^{\,2} + u_{m_{ref}}^2} \tag{D.2}$$

D.4 不确定度来源

$$I = I_{\mathrm{L}} + \delta I_{\mathrm{L}} + \delta I_{\mathrm{rep}} - \delta I_0 - I_0 \tag{D.3}$$

不确定度来源包括：

a）空载示值的化整误差引起的标准不确定度 $u_{\delta I_0}$

b）加载示值的化整误差引起的标准不确定度 $u_{\delta I_L}$

c）重复性引起的标准不确定度 $u_{\delta I_{\mathrm{rep}}}$

d）砝码标准不确定度 $u_{\delta m_c}$

D.5 标准不确定度分量评定

D.5.1 空载示值的化整误差引起的标准不确定度 $u_{\delta I_0}$

校准的具体条件见**表 D.1**

表 D.1 校准的具体条件

项目	说明
衡量仪器最大秤量	200 g
衡量仪器实际分度值(d)	0.1 mg
校准前进行的调整	（1）外置校准：根据说明书，选取所需砝码进行调整。 （2）内置校准：根据说明书，进行自动调整校正（无需砝码）。
校准期间的温度	在校准开始时测量为 21℃，校准过程中温度变化不大于 1℃；相对湿度为 55%，校准过程中相对湿度变化不大于 10%
试验载荷	有校准证书的 E_2 级标准砝码，与室内等温。

δ_{I_0} 表示空载示值的化整误差。其区间半宽度为 $\pm d_0/2$；服从矩形分布：

$$u_{\delta_{I_0}} = d_0 / 2\sqrt{3} = 0.1\times10^{3} / 2\sqrt{3} = 0.000029\,g$$

D.5.2 加载示值的化整误差引起的标准不确定度 $u_{\delta I_L}$

δ_{I_L} 表示加载时的示值误差。其区间半宽度为 $\pm d_L/2$，服从矩形分布。因此：

$$u_{\delta_{I_L}} = d_L / 2\sqrt{3} = 0.1\times10^{3} / 2\sqrt{3} = 0.000029\,g$$

D.5.3 重复性引起的标准不确定度 $u_{\delta I_{\mathrm{rep}}}$

用标准砝码对衡量仪器连续测量 6 次，测量结果见表 **E.2**。

表 E.2 测量结果

次数	1	2	3	4	5	6
实测值(g)	200.0002	200.0002	200.0003	200.0001	200.0002	200.0001

$$u_{\delta_{I_{\mathrm{rep}}}} = s/\sqrt{6} = 0.000075\,g$$

D.5.4 砝码的标准不确定度 $u_{\delta m_c}$

砝码校准证书中给出了砝码的约定质量以及校准不确定度 U 和覆盖因子 k，其标准不确定度为：

$$u_{\delta_{m_c}} = U/k = 0.040\times10^{-3}\,g/2 = 0.000020\,g$$

D.6 合成标准不确定度 u

$$u_c = \sqrt{u_{\delta I_0}^2 + u_{\delta I_L}^2 + u_{\delta I_{\mathrm{rep}}}^2 + u_{\delta m_c}^2} = \sqrt{0.000029^2 + 0.000029^2 + 0.000075^2 + 0.000020^2}\,g = 0.000088\,\mathrm{g}$$

D.7　扩展不确定度

取包含因子 k=2，则扩展不确定度 U 为：

$$U = ku = 2 \times 0.000088\ \text{g} = 0.00018\text{g}$$

由于衡量仪器实际分度值为 d=0.1mg，因此：

$$U = 0.0002\text{g}\ （k=2）$$

附录 F

参考文献

[1] ISO 3451-1 塑料灰分的测定第 1 部分一般方法 （Plastics—Determination of ash—Part 1:General methods）

[2] OIML R76-1 非自动衡器第一部分:计量和技术要求 测试(Non-automatic weighing instruments Part 1：Metrologcai and technical requical—Tests)

[3] 聂小林 , 孙伟 , 徐春祥 . 食品安全国家标准食品中灰分的测定[J]. 食品安全质量检测学报. 2014,3(2): 66-71.

[4] 黄昊 ,马莉 ,刘超群 .不同检测条件对豆粕粗灰分的影响研究 [J]. 检验医学与临床, 2021, 8:24-27.