

团 体 标 准

T/NJ 1423—202X/T/CAAMM XXX—202X

农业设备 土壤硝态氮 测定用复合柔性电极

Agricultural equipment—Combined flexible electrodes
for determination of nitrate nitrogen in soil

(公示稿)

2023-XX-XX 发布

2023-XX-XX 实施

中国农业机械学会 发布
中国农业机械工业协会

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国农业机械学会和中国农业机械工业协会联合提出。

本文件由全国农业机械标准化技术委员会（SAC/TC 201）归口。

本文件起草单位：中国农业大学、北京信息科技大学。

本文件主要起草人：张淼、杨立伟、张俊宁、刘刚、王禹贺、路逍、王丽茹、姚冲、王茜茜、刘子雯、冯晋茹。

农业设备 土壤硝态氮测定用复合柔性电极

1 范围

本文件规定了土壤硝态氮测定用复合柔性电极的分类、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输与贮存等要求。

本文件适用于测定土壤浸提液中硝态氮值的复合柔性电极，包括试验室型和在线型（以下简称“电极”）。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 191 包装储运图示标志

GB/T 11606—2007 分析仪器环境试验方法

GB/T 13306 标牌

GB/T 26812 离子选择电极校准溶液制备方法

3 电极的分类

电极的分类按使用场所分为实验室型和在线型。

4 技术要求

4.1 电极工作条件

电极在下列条件下应能正常工作：

- a) 环境温度 5℃～40℃；
- b) 相对湿度不大于 90%；
- c) 被测溶液浓度： 10^{-1} mol/L～ 10^{-5} mol/L；
- d) 被测溶液温度：5℃～45℃。

4.2 性能指标

4.2.1 电极的斜率

电极的斜率不应小于 $57\text{ mV} \pm 2\text{ mV}$ 。

4.2.2 电极的使用响应时间

电极的使用响应时间不应大于 2 min。

4.2.3 电极的适用 pH 范围

电极的适用 pH 范围应在 4~10 之间。

4.2.4 电极的内阻

电极的内阻不应大于 10 M Ω 。

4.2.5 电极的重复性

电极的重复性不应大于 3 mV。

4.2.6 电极的稳定性

在线型电极的稳定性不应大于 ± 8 mV/24 h。

4.2.7 电极的绝缘电阻

电极的绝缘内阻不小于 10¹¹ Ω 。

4.3 电极的外观

电极的外观应符合下列要求：

- a) 电极应粘结牢固，完整光洁，无气泡、裂纹；
- b) 电极的导线不应有烫伤；芯线、屏蔽线与电极插头应接触良好、无松动现象。

4.4 电极运输贮存基本环境适应性

电极经包装后，应符合以下要求：

- a) 低温贮存：(-15 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ ；
- b) 高温贮存：(55 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ ；
- c) 交变湿热：温度 55 $^{\circ}\text{C}$ ；相对湿度 95 %；
- d) 碰撞：加速度 (100 \pm 10) m/s²，脉冲持续时间 (16 \pm 2) ms，碰撞次数 (1000 \pm 100) 次，碰撞频率 (60~100) 次/min；
- e) 跌落：自由跌落高度 250 mm。

电极经上述试验后，应满足 4.2（适用 pH 范围除外）和 4.3 的要求。

5 试验方法

5.1 试验条件

5.1.1 试验条件与设备

电极的试验条件与设备、溶液应符合下列要求：

- a) 溶液温度应满足电极正常工作条件；
- b) 制备溶液或清洗电极用的纯水：实验室一级水或电导率不大于 0.2 $\times 10^{-6}$ S/cm 的蒸馏水（去离子水）；
- c) 离子计：输入阻抗大于 1 $\times 10^{12}$ Ω ，分辨率为 0.1 mV；
- d) pH 计和 pH 电极：仪器分辨率不低于 0.01 pH；
- e) 高阻计：量程不小于 1 $\times 10^{14}$ Ω ，准确度不低于 20 %；
- f) 恒温槽：温度波动度为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ；
- g) 分析天平：最大称量不大于 200 g，检定分度值为 0.1 mg；

- h) 溶液搅拌器;
- i) 容量瓶、移液管, 均为 A 级;
- j) 与电极内阻阻值相当, 其误差不超过 $\pm 2\%$ 的电阻 (如 1、10、100) Ω 。

5.1.2 校准溶液

校准溶液应按 GB/T 26812 规定的方法制备。

5.1.3 电极的预处理

电极的预处理按制造厂规定或按下列方法进行:

电极应在 10^{-3} mol/L 的硝酸钠溶液中浸泡 2 h 以上, 再用纯水清洗到稳定的空白电位。

5.1.4 测试要求

电极的测试要求: 除特殊试验另有规定, 仪器示值变化均不超过 1 mV/min。

5.2 电极性能试验

5.2.1 斜率

将电极清洗后由稀到浓依次插入 10^{-5} mol/L ~ 10^{-1} mol/L 不同浓度的校准溶液中, 读取稳定电位值, 经活度系数校准后, 按公式 (1) 计算电极对应两种相邻溶液的电极斜率。

$$K = \left| \frac{E_2 - E_1}{pX_2 - pX_1} \right| \dots\dots\dots (1)$$

式中:

K ——斜率;

E_1 、 E_2 ——电极在两种相邻校准溶液中的电位值, 单位为毫伏 (mV);

pX_1 、 pX_2 ——电极在两种相邻校准溶液中的离子活度标称值。

5.2.2 响应时间

将电极插入浓度为 10^{-3} mol/L 的校准溶液中, 在搅拌或流动状态下测定。电极进入待测液开始计时, 直至示数波动每分钟不超过 1 mV, 计时结束。该时间长度即为电极响应时间。

5.2.3 适用 pH 范围

将电极浸入浓度为 10^{-3} mol/L 的校准溶液, 调节待测液 pH 范围 4~10。在搅拌或流动状态下, 先后测定不同 pH 值校准溶液下电极的稳定电位值 E 。绘制 E-pH 曲线, 如图 1 所示。曲线平坦部分 (数据波动在 ± 2 mV 内) 为电极的适用 pH 值范围。

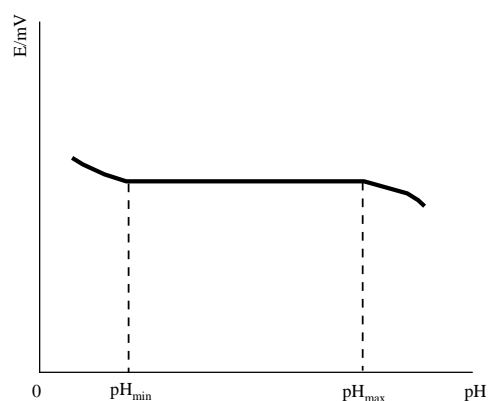


图1 E-pH 曲线

5.2.4 内阻

将电极浸入浓度为 10^{-3} mol/L 的校准溶液中，测得电极电位 E_{R1} ，然后用与被测电极的内阻相当的电阻 R_S 与待测电池并联（如图 3 所示）。测得电位 E_{R2} 。用公式（2）计算电极的内阻 $R_{内}$ 。

$$R_{内} = \frac{E_{R1} - E_{R2}}{E_{R2}} R_S \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

E_{R1} ——电极在校准溶液中的电位，单位为毫伏（mV）；

E_{R2} ——与 R_S 并联后测得的电位，单位为毫伏（mV）。

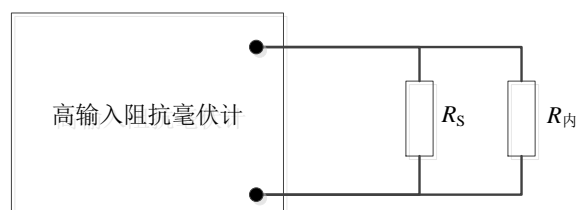


图2 电极内阻试验接线图

5.2.5 重复性

将电极浸入浓度为 10^{-3} mol/L 的校准溶液中至规定的实用响应时间读数，取出电极。每次间隔 5 min，重复测试六次，将每次测得的值按公式（3）计算。用标准偏差作为重复性。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{5}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

S ——标准偏差，单位为毫伏（mV）；

x_i ——第 i 次测量值，单位为毫伏（mV）；

\bar{x} ——六次测量的平均值，单位为毫伏（mV）。

5.2.6 稳定性

将电极插入浓度为 10^{-3} mol/L 的校准溶液中测量电位，1 h 起读取电位值 E_0 ，每隔 1 h 记录一次电位值 E_i ，连续运行 24 h，按公式（4）计算。其最大偏差为电极的稳定性。

$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ΔE ——电极的稳定性；

E_{\max} ——每次测定的最大电位值；

E_{\min} ——每次测定的最小电位值。

5.2.7 绝缘内阻

将高阻计接在电极插头的两端进行测量，测量前允许对电极插头、外壳进行清洁干燥处理。

5.2.8 外观

用目测和手感进行检验。

5.2.9 运输贮存基本环境适应性

将电极按照 7.3 要求包装后，进行下列运输、贮存的环境适应性试验：

- a) 低温贮存试验按 GB/T 11606—2007 中第 15 章规定的方法进行；
- b) 高温贮存试验按 GB/T 11606—2007 中第 16 章规定的方法进行；
- c) 交变湿热试验按 GB/T 11606—2007 中第 8 章规定的方法进行；
- d) 碰撞试验按 GB/T 11606—2007 中第 18 章规定的方法进行；
- e) 自由跌落试验按 GB/T 11606—2007 中第 17 章规定的方法进行。

6 检验规则

6.1 出厂检验

6.1.1 合格要求

每台电极应经制造厂质量检验部门检查合格，并附有产品质量合格证方准入成品库和出厂。

6.1.2 复检要求

每台电极出厂前应进行出厂检验，检验项目见表 2，全部检验项目均应合格。如有不合格项目允许修复、调整，并重新提交复检，复检仍不合格则判定该产品不合格。

6.2 型式检验

6.2.1 检验条件

有下列情况之一时，需要进行型式检验：

- a) 新产品定型鉴定和老产品转厂生产；

- b) 正式生产后，结构、材料、工艺有较大改变，可能影响产品性能；
- c) 工装、模具的磨损可能影响产品性能；
- d) 长期停产后，恢复生产；
- e) 批量生产，周期性检验（一般每 2 年进行一次）；
- f) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异；
- g) 国家质量监督机构提出进行型式检验的要求。

6.2.2 检验分类

检验项目及分类按表 2 规定，按其对产品的影响程度，分为 A 类和 B 类。

表 2 检验项目分类

| 项目分类 | | 检验项目 | 对应条款 | 出厂检验 | 型式检验 |
|--------------------------|---|----------------|-------|-------|------|
| 类 | 项 | | | | |
| A | 1 | 斜率 | 4.2.1 | √ | √ |
| | 2 | 响应时间 | 4.2.2 | √（抽检） | √ |
| | 3 | 重复性 | 4.2.5 | √（抽检） | √ |
| | 4 | 稳定性 | 4.2.6 | √（抽检） | √ |
| B | 1 | 适用pH范围 | 4.2.3 | — | √ |
| | 2 | 内阻 | 4.2.4 | √ | √ |
| | 3 | 绝缘内阻 | 4.2.7 | √（抽检） | √ |
| | 4 | 外观 | 4.3 | √ | √ |
| | 5 | 运输、运输贮存基本环境适应性 | 4.4 | — | √ |
| | 6 | 标牌 | 7.1 | √ | √ |
| 注：“√”表示应检验项目，“—”表示不检验项目。 | | | | | |

6.2.3 抽样方法

采取随机抽样，在工厂抽样时，应在制造厂近 6 个月内生产的合格产品中随机抽取，检查批量不应少于 10 台，在用户和经销部门抽样不受此限，抽取样本为 2 台。样机抽取封存后至检验工作结束期间，除按使用说明书规定进行保养和调整外，不应再进行其他调整、修理和更换。

6.2.4 判定方法

抽样判定方案按表4的规定进行。表中出场检验接收数Ac（即合格项数）、型式检验拒收数Re（即不合格项数）考核：若各类合格项次不小于接收数Ac时，判定该产品出场检验合格；若不合格项次大于或等于拒收数Re时，判定该批产品型式检验不合格。

表 4 抽样判定方案

| 检验项目类别 | A | B |
|--------|---|---|
| Ac | 1 | 2 |
| Re | 1 | 2 |

7 标志、包装、运输与贮存

7.1 产品标牌

每台电极上应安装牢固的产品标牌。标牌应符合 GB/T 13306 的规定，内容至少应包括：

- a) 制造商名称及地址：如果相同识别标志（型号）的电极是在一个以上的生产地点制造的，则对每一个生产地点制造的电极，其标志应能识别出其生产地点；
- b) 产品型号与名称；
- c) 主要技术参数：检测通道数、量程及分辨率、检测项目、电源参数；
- d) 出厂编号；
- e) 制造日期；
- f) 执行标准编号。

7.2 商标要求

每台电极上的明显位置应标注制造厂商标或标志。

7.3 包装要求

电极应包装在具有防震措施的包装盒内，盒内附有使用说明书、产品合格证，且应装入具有防震、防潮的外包装箱内。

7.4 配件要求

出厂的电极应按照产品技术文件的规定配齐全套备件、附品，并随同出厂的每台电极至少应提供下列文件：

- a) 使用说明书；
- b) 电极配置；
- c) 合格证；
- d) 备件、附品清单；
- e) 装箱单。

7.5 运输条件

产品的运输应符合公路、铁路、水路运输的规定。电极在运输时，应防止雨、雪淋袭，暴晒，腐蚀性物质侵袭和强烈的冲击震动。电极的包装标志应至少包括以下内容：

- a) 电极型号及名称、制造标准编号、商标；
- b) 制造厂或供应商的名称及详细地址；
- c) 易碎物品、怕雨、温度极限、堆码质量极限、堆码层数极限等包装、储运的图示标志的尺寸和颜色应符合 GB/T 191 的规定；
- d) 收、发货方名称及详细地址。

7.6 贮存条件

电极应贮存在环境温度 0℃~45℃，相对湿度不大于 85% 的库房中，库房中不应有腐蚀性气体。