

**中国人民共和国工业和信息化部 发布**

20xx-xx-xx实施

20xx-xx-xx发布

铝合金固态测氢仪校准规范

（讨论稿）

Calibration Specification for

Aluminum alloy solid-state hydrogen analyzer Machines

 JJF（有色金属）XXXX—20XX

中华人民共和国工业和信息化部

有色金属计量技术规范

铝合金固态测氢仪

校准规范

Calibration Specification for Aluminum alloy solid-state hydrogen analyzer Machines



**JJF（有色金属）XXXX—20xx**

归 口 单 位：中国有色金属工业协会

主要起草单位：A公司

参加起草单位：XXXXX公司

XXXX

XXXXX

XXXX

XXXX

本规范委托有色金属行业计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

XXX（A公司）

XXX（XXX公司）

XXX（XXX公司）

XXX（XXXX公司）

XXX（XXX公司）

XXX（XXX）

X X（XXXX）

XXX（XXX公司）

XXX（XXX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 （2）

4.1 测氢仪示值误差和重复性 （2）

4.2 天平示值误差和重复性 （2）

5 校准条件 （2）

5.1 环境条件 （2）

5.2 测量标准 （2）

6 校准项目和校准方法 （2）

6.1 校准项目 （2）

6.2 校准方法 （2）

7 校准结果表达 （4）

8 复校时间间隔 （5）

附录A XXXX校准记录参考格式 （6）

附录B XXXX校准证书内页参考格式 （7）

附录C XXX示值误差的测量不确定度评定示例 （8）

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》共同构成支撑校准规范制修订工作的基础性系列规范。

本规范参考了GB/T 20975.30 《铝及铝合金化学分析方法 第30部分：氢含量的测定 加热提取热导法》、JJF 1321 《元素分析仪校准规范》的技术内容。

本规范为首次发布。

铝合金固态测氢仪校准规范

1 范围

本规范适用于采用热导法对铝及铝合金固态材料中氢（H）元素为0.01*μ*g/g~50*μ*g/g范围进行测量的固态测氢仪（以下简称测氢仪）的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1847 电子天平校准规范

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

测氢仪是采用热导法原理测试固态铝及铝合金材料氢（H）元素含量的自动分析仪器，适用于金属中氢、特别是超低含量的氢（＜2μg/g）的分析。测氢仪测量原理是将试样加入一次性石墨坩埚中，并在流动的载气气氛下熔化；试样中存在的氢以分子氢的形式释放到流动的气流中；在氦气或氩气流中用分子筛将氢气与氮气分离，并通过热导率（TC）池进行测量。或者使用氮气作为载气，通过热导池直接测量氢气。测氢仪校准可用标样和标气两种校准方式，本标准选择标样校准即有证标准物质校准。

测氢仪通常由主机、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）、气源、高纯度石墨坩埚等设备，结构示意图如图1所示。

载气

分析天平

动力气

主机及控制系统

被测系统及制样

数据处理系统

打印

图1 测氢仪结构示意图

4 计量特性

4.1 测氢仪示值误差

测氢仪示值误差：不大于所选用标准物质扩展不确定度的３倍。

4.2 测氢仪重复性

重复性：≤10%。

4.3 天平示值误差

天平示值误差：天平任意单次测量的示值与试验载荷之差。

4.4 天平称量重复性

天平称量重复性：同一载荷多次测量结果之间的差值，应小于天平最小分度值的3倍。

5 校准条件

5.1 环境条件

测氢仪应在（25±5）℃、温度波动不宜超过±3℃/h，相对湿度不大于80%的条件下校准。校准环境周围无明显机械振动、无电磁干扰、无易燃易爆和腐蚀性气体。

5.2 测量标准

测量标准见表1。

表1 校准项目和测量标准

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 校准项目 | 测量标准 | 技术要求 |
| 1 | 测氢仪示值误差 | 有证标准物质 | 铝或铝合金中氢成分分析标准物质，至少3种规格标准物质 |
| 2 | 测氢仪重复性 |
| 3 | 天平示值误差 | 标准砝码 | 标准砝码的最大允许误差不得超过相应载荷最大允许误差的1/3，标准砝码依据天平测量范围和实际分度值按照JJF1847-2020中表3要求选择 |
| 4 | 天平重复性 |

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

测氢仪示值误差、测氢仪重复性、天平示值误差、天平重复性。

6.2 校准方法

6.2.1 校准前准备工作

6.2.1.1测氢仪使用前按照使用说明连接好电源、气源、更换过滤棉、清洁过滤网等，测氢仪主机和分析天平需进行2小时充分预热，待仪器稳定后方可操作。

6.2.1.2根据被校测氢仪的测量范围，至少选用3种不同氢含量的标准物质校准测氢仪，依次测量低、中、高含量标准物质。标准物质用精密车床进行加工，去除表面氧化膜，加工后标准样品的尺寸和质量应符合被校测氢仪内石墨坩埚的规格，每种标准物质制作3个标准样品。标准样品需在校准测氢仪前2h内制作避免产生氧化膜等影响校准结果。

6.2.2校准前使用同一石墨坩埚做3个以上空白试验。将坩埚置于下电极，选择1 g为样品重量，输入“空白”作为样品代码并分析。要求空白试验测量值稳定情况下校准，空白试验测量值的平均值应在-0.01μg/g~0.01μg/g之间。

6.2.3测氢仪安装调试、搬迁或使用过程中波动较大时需进行气标校准。使用已知浓度的高纯度氢气（≥99.96%，气体纯度要求参考测氢仪制造商要求）作为标准气体，定量通入到测氢仪。重复进行2-3次，确认线性误差≤±1% FS。

6.2.4测氢仪示值误差的测量

按照标准样品的质量在测氢仪检测系统中输入质量进入样品登录。按照测氢仪的操作程序将标准样品放入空白试验用的坩埚内，再将坩埚放置在电极底座上，分析顺序将自动启动和结束。

根据测氢仪优化分析条件，测定标准样品中的氢含量，测氢仪自动显示体积氢测量值。每种标准物质测量3次，按照公式（1）计算示值误差。

 $∆H=\frac{\overbar{\overbar{H}}−H\_{s}}{H}×100\%$ (1)

式中：Δ*H*——测氢仪示值误差，%；

$ \overline{H}$——3次测量实测值平均值，*μ*g/g；

*Hs*——标准物质的标准值，*μ*g/g。

6.2.5测氢仪重复性的测量

在6.2.4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。（来自JJF 1321-2011 元素分析仪校准规范）

$R\_{H}=\frac{1}{\overbar{H}}\sqrt{\frac{\sum\_{i=1}^{n}（H\_{i}−\overbar{H}）^{2}}{n−1}}×100\%$ (2)

式中：*RH*——测氢仪重复性，%；

*Hi*——每次测量实测值，*μ*g/g；

$ \overline{H}$——7次测量平均值，*μ*g/g；

*n*——测量次数。

6.2.6 天平示值误差的测量

天平应保持水平状态，根据被校测氢仪的坩埚规格选取测量点，测量点不少于3个，其中需包括零点、坩埚内标准样品最大称量点或接近最大称量点。例如RHEN 602型测氢仪坩埚型号为764-330，坩埚内标样质量最大不超过5g，天平测量点可选择0g、3g、5g。在测量前将天平示值设置为零，测量从零载荷顺序增加至最大测量点，载荷放置在天平盘中心，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，尽量采用单个砝码。

对于每一个试验载荷，用公式（3）计算示值误差。

 $H\_{E}=I−m\_{N}$ (3)

式中：*HE*——天平示值误差，g；

*I*——3次测量平均值，g；

*mN*——试验载荷的标称质量，g。

6.2.7 天平重复性的测量

测量前，将天平调零，试验载荷选择接近50%最大称量点到接近100%最大称量点之间。同一载荷放于天平盘中心，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。

根据测量点试验载荷的重复性示值计算标准偏差，用公式（4）计算天平重复性。

$H\_{s}=\sqrt{\frac{\sum\_{i=1}^{n}（I\_{i}−\overbar{I}）^{2}}{n−1}}×100\%$ (4)

式中：*Hs*——天平重复性，%；

*Ii*——每次测量实测值，g；

$ \overline{I}$——7次测量平均值，g；

*n*——测量次数。

7 校准结果表达

经校准的测氢仪出具校准证书，校准结果应在校准证书上反映，校准证书至少应包括以下信息：

a）标题：“校准证书”；

b）实验室的名称和地址；

c）实施校准活动的地点，包括客户设施、实验室固定设施以外的地点；

d）证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；

e）客户的名称和联络信息；

f）被校对象的描述和明确标识；

g）进行校准活动的日期，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和证书发布日期；

h）校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；

i）本次校准所用的测量标准和溯源性及有效性说明；

j）校准环境的描述；

k）校准结果及其测量不确定度的说明（给出整个测量范围校准结果测量不确定度的最大值）；

l）对校准规范偏离的说明；

m）校准证书签发人的签名、职务或等效标识，以及签发日期；

n）校准人和核验人签名；

o）校准结果仅对被校对象有效的声明；

p）未经校准实验室书面批准，不得部分复制校准证书的声明。

校准原始记录参考格式见附录A，校准证书内页参考格式见附录B。

8 复校时间间隔

复校时间间隔的长短取决于其使用情况，使用单位可根据实际使用情况自主决定复校的时间，建议复校时间间隔为1年。附录A

测氢仪校准记录参考格式

证书编号： 接收日期： 校准日期： 发布日期：

委托单位： 校准依据：

|  |
| --- |
| 被校设备信息 |
| 器具名称 |  | 出厂编号 |  |
| 型号*/*规格 |  | 设备编号 |  |
| 制造厂 |  | 环境条件 |  ℃ %RH |
| 校准地点 |  |
| 测量标准信息 |
| 名称 | 型号 | 设备编号 | 证书编号 | 准确度等级/最大允许误差/不确定度 | 有效期 |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
| 校准结果 |
| 1 测氢仪示值误差 |
| 标准物质标准值*Hs*（*μ*g/g） | 实测值*Hi*（*μ*g/g） | 平均值$ \overline{H}$（*μ*g/g） | 示值误差Δ*H* (*μ*g/g) |
| 1 | 2 | 3 |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
| 扩展不确定度： |
| 2 测氢仪重复性 |
| 标准物质标准值*Hs*（*μ*g/g） | 实测值*Hi*（*μ*g/g） | 平均值$ \overline{H}$（*μ*g/g） | 重复性RH（%） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 天平示值误差 |
| 标称质量*mN*（g） | 实测值（g） | 平均值$ \overline{X}$（g） | 示值误差*E* (g) |
| 1 | 2 | 3 |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
| 扩展不确定度： |
| 4天平重复性 |
| 标称质量（g） | 实测值*Ii*（g） | 平均值$ \overline{I}$（g） | 重复性*Hs*（%） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

附录B

测氢仪校准证书内页参考格式

|  |
| --- |
| 1 测氢仪示值误差 |
| 标准物质标准值（*μ*g/g） | 实测平均值（*μ*g/g） | 示值误差*Δm*（*μ*g/g） |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
| 扩展不确定度 |  |
| 2 测氢仪重复性 |
| 标准物质标准值（*μ*g/g） | 实测平均值（*μ*g/g） | 重复性 |
|  |  |  |
| 3 天平示值误差 |
| 标称质量（g） | 实测平均值$ $（g） | 示值误差(g) |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
| 扩展不确定度 |  |
| 4天平重复性 |
| 标称质量*Hs*（g） | 实测平均值（g） | 重复性 |
|  |  |  |

附录C

测氢仪示值误差的测量不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 校准依据

本规范。

C.1.2 测量标准

标准物质：标准物质编号GBW（E）020030a；牌号7B04；氢含量0.24*μ*g/g；不确定度0.06*μ*g/g；

计量特性：测氢仪示值误差。

C.1.3 被校对象

RHEN602型固态测氢仪，（具体参数）。

C.1.4 校准方法

按照标准样品的质量在测氢仪检测软件中输入质量进入样品登录。按照测氢仪的操作程序将装有标准样品的坩埚放置在电极底座上，分析顺序将自动启动和结束。（与规范相关内容完全一致）。

C.2 测量模型

测氢仪示值误差的测量模型见公式（C.1）。

Δ$H=\overbar{H}−H\_{s}$ （C.1）

式中：

*ΔH*——测氢仪示值误差，%；

$ \overline{H}$——测量实测值平均值，*%*；

*Hs*——标准物质的标准值，*%*。

灵敏系数：

 $c\_{1}=\frac{∂∆H}{∂\overbar{H}}=1$ ， $c\_{2}=\frac{∂∆H}{∂H\_{s}}=−1$

C.3 测量不确定度的来源分析

测氢仪示值校准过程中，在保证环境温湿度满足规范要求，并保证动力气和载气浓度、气路密封完好、压力稳定等条件下，气体流量控制准确性、周围环境等对测氢仪示值校准不确定度影响量可不考虑。那么，测量不确定度的来源主要有：

1. 由测量过程引入的不确定度分量*u*1；
	1. 由测量重复性引入的不确定度分量*u*11；
	2. 由测氢仪分辨力引入的不确定度分量*u*12；

2) 由标准物质引入的不确定度分量*u*2。

C.4 测量不确定度评定

C.4.1 由测量过程引入的不确定度分量*u*1

C.4.1.1由测量重复性引入的不确定度分量*u*11

用测氢仪对标准物质氢含量重复测量10次，测量数据见表C.1。

表C.1 氢含量重复性测量数据

|  |  |
| --- | --- |
| 氢含量 | 测量值（*μ*g/g） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 0.220 | 0.247 | 0.232 | 0.362 | 0.134 |
| 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 0.263 | 0.258 | 0.284 | 0.195 | 0.206 |
| 平均值（*μ*g/g） | 0.2401 |
| 标准偏差*s*(*μ*g/g) | 0.1806 |

实际测量以3次测量的平均值作为测量结果，则*n*=3，所以由测量重复性引入的不确定度分量*u*1为：



C.4.1.2 由测氢仪分辨力引入的不确定度分量*u1*2

测氢仪实际分度值为*r*=0.001 *μ*g/g，区间半宽*a*=*r*/2=0.0005*μ*g/g，满足均匀分布，取，则由测氢仪分辨力引入的不确定度分量*u*2为：



C.4.2 由标准物质定值不准引入的不确定度分量*u*2

标准物质氢含量的不确定度，通过标准物质证书获得，u=0.06*μ*g/g，满足均匀分布，取，则由标准物质引入的不确定度分量*u*2为：



C.5 合成标准不确定度计算

合成不确定度计算公式为：

****

C.6 扩展不确定度计算

取包含因子**，扩展不确定度为：

 (*k*=2)

—————————