



中华人民共和国工业和信息化部
有色金属计量技术规范

JJF（有色金属）XXXX—20XX

铝合金固态测氢仪校准规范
(预审稿)

Calibration Specification for
Aluminum alloy solid-state hydrogen analyzer Machines

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

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 示值误差	(2)
4.2 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	(4)
附录 A XXXX 校准记录参考格式	(5)
附录 B XXXX 校准证书内页参考格式	(6)
附录 C XXX 示值误差的测量不确定度评定示例	(7)

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》、ASTM E1447《Standard Test Method for Determination of Hydrogen in Reactive Metals and Reactive Metal Alloys by Inert Gas Fusion with Detection by Thermal Conductivity or Infrared Spectrometry》、JJF 1321《元素分析仪校准规范》、SN/T 5351-2021《铝和铝合金中氢的测定 惰性气体熔融-红外吸收法》的技术内容。

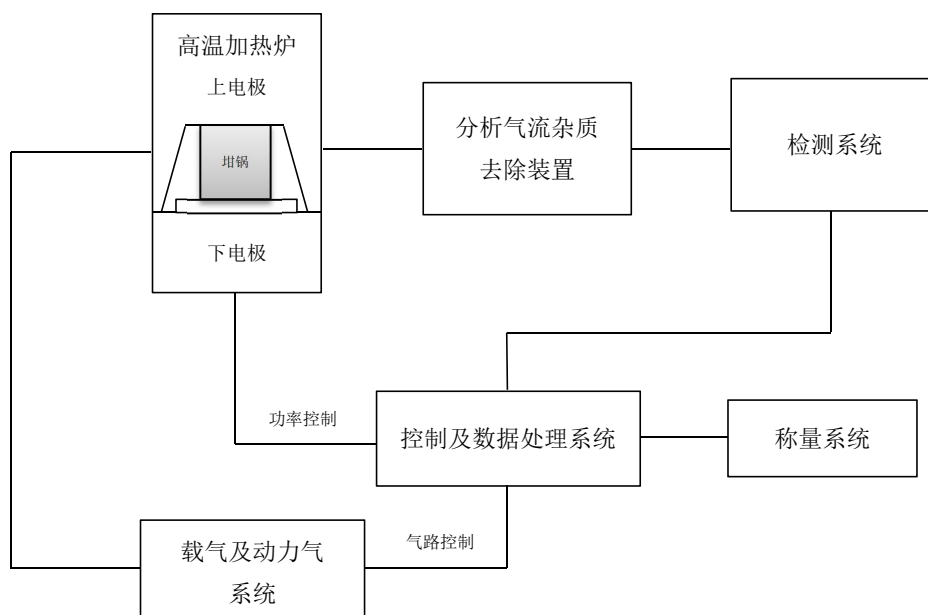
本规范为首次发布。

铝合金固态测氢仪校准规范

本规范适用于采用热导法或红外吸收法对铝及铝合金固态材料中氢(H)元素含量范围为(0.01~50) $\mu\text{g/g}$ 进行测量的固态测氢仪(以下简称测氢仪)的校准。

本规范没有引用文件。

测氢仪是采用热导法或红外吸收法原理测量铝及铝合金固态材料氢（H）元素含量的自动分析仪器。热导法是基于氢气与载气（如氩气）的热导率差异，通过测量混合气体热导率的变化，反推出铝合金中氢的释放量；红外吸收法是基于氢气分子对特定波长红外光的选择性吸收特性，通过测量红外光被吸收的程度，结合郎博-比尔定律计算出铝合金中氢的含量。



4 计量特性

4.1 示值误差

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 重复性

重复性： $\leq 10\%$ 。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（20~25）℃，相对湿度： $\leq 80\%$ ，温度波动不宜超过 $\pm 1^\circ\text{C}/\text{h}$ 。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。

5.1.2 配备符合测氢仪说明书技术要求的载气与动力气。

5.2 测量标准及其他设备

校准用测量标准及其他设备的技术要求见表1。

表1 测量标准及其他设备的技术要求

序号	测量标准	技术要求	用途	备注
1	铝或铝合金中氢成分分析标准物质	有证标准物质。	校准测氢仪的示值误差和重复性	至少3种以上的标准物质，其中1种标准物质的氢含量应接近或高于测氢仪常用最大的氢含量
2	坩埚	采用高纯度石墨制造，需使用与测氢仪型号匹配的专用坩埚	铝或铝合金的高温熔炼	采用热导法的测氢仪选用
		采用石英制造，SiO ₂ 纯度 $\geq 99.998\%$ ，杂质含量 $< 10\text{ppm}$ ，需使用与测氢仪型号匹配的专用坩埚	铝或铝合金的高温熔炼	采用红外吸收法的测氢仪选用

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

校准项目有示值误差、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4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。标准物质用精密车床进行加工，去除表面氧化膜，加工后样品的尺寸和质量应符合被校测氢仪加热炉内加热容器（如石墨坩埚、石英坩埚等）的规格，每种标准物质制备3个样品。为避免产生氧化膜，样品制备后立即进行校准。

6.2.2 校准前使用同一坩埚做3个以上空白试验。将坩埚置于高温加热炉内，选择1g为样品重量，输入“空白”作为样品代码并分析。在空白试验测量值稳定情况下校准，采用热导法的空白试验测量值的平均值应在（-0.01~0.01） $\mu\text{g/g}$ 之间，采用红外吸收法的空白试验测量值的平均值应在（-0.05~0.05） $\mu\text{g/g}$ 之间。

6.2.3 测氢仪示值误差的测量

按照测氢仪的操作程序将样品放入空白试验用的坩埚内，再将坩埚放置在高温加热炉内，分析顺序将自动启动和结束。

根据测氢仪优化分析条件，测定样品中的氢含量，测氢仪自动显示氢含量测量值。每种标准物质的样品测量3次，按照公式（1）计算示值误差。

$$\Delta H = \bar{H} - H_s \quad (1)$$

式中：

ΔH ——测氢仪示值误差， $\mu\text{g/g}$ ；

\bar{H} ——3次测量氢含量的实测值平均值， $\mu\text{g/g}$ ；

H_s ——标准物质氢含量的标准值， $\mu\text{g/g}$ 。

6.2.4 测氢仪测量重复性的测量

在6.2.3的测量条件下，测量所选测量范围氢含量高的标准物质，重复测量7次，按照公式（2）计算测量重复性。

$$R_H = \frac{1}{\bar{H}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i - \bar{H})^2}{(n - 1)}} \times 100 \% \quad (2)$$

式中：

R_H ——测氢仪测量重复性，%；

H_i ——第*i*次的实测值， $\mu\text{g/g}$ ；

\bar{H} ——7次测量平均值， $\mu\text{g/g}$ ；

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

建议复校时间间隔不超过为1年。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，送校单位可根据实际使用情况自主选择复校时间间隔。

附录A

校准记录参考格式

证书编号：
委托单位：

校准日期：
校准依据：

被校设备信息									
设备名称				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									
标准物质氢含量标准值 H_s ($\mu\text{g/g}$)	实测值 H_i ($\mu\text{g/g}$)			平均值 \bar{H} ($\mu\text{g/g}$)		示值误差 ΔH ($\mu\text{g/g}$)			
	1	2	3						
扩展不确定度 U ($\mu\text{g/g}$) , $k=2$:									
2 测氢仪重复性									
标准物质氢含量标准值 H_s ($\mu\text{g/g}$)	实测值 H_i ($\mu\text{g/g}$)							平均值 \bar{H} ($\mu\text{g/g}$)	重复性 R_H (%)
	1	2	3	4	5	6	7		

附录 B

校准证书内页参考格式

1 测氢仪示值误差		
标准物质氢含量 标准值 ($\mu\text{g/g}$)	实测氢含量平均 值 ($\mu\text{g/g}$)	示值误差 ($\mu\text{g/g}$)
扩展不确定度 $U, k=2$ ($\mu\text{g/g}$)		
2 测氢仪重复性		
标准物质氢含量 标准值 ($\mu\text{g/g}$)	实测氢含量平均 值 ($\mu\text{g/g}$)	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

测量标准：铝合金中氢成分分析标准物质，标准物质编号 GBW（E）020030a，牌号 7B04，氢含量 $0.24\mu\text{g/g}$ ，不确定度 $0.06\mu\text{g/g}$ 。

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，测量范围 $(0.05\sim 500)\mu\text{g/g}$ 。

C.1.4 校准方法

见本规范 6.2.3。

本次测氢仪示值误差不确定度以 1 种标准物质为例进行评定，实际校准过程需 2 种标准物质作为测量标准，选取测量不确定度最大值作为测量不确定度结果

C.2 测量模型

测氢仪示值误差的测量模型见公式（C.1）。

$$\Delta H = \bar{H} - H_s \quad (\text{C.1})$$

式中：

ΔH ——测氢仪示值误差， $\mu\text{g/g}$ ；

\bar{H} ——测量实测值平均值， $\mu\text{g/g}$ ；

H_s ——标准物质的标准值， $\mu\text{g/g}$ 。

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta H}{\partial \bar{H}} = 1, \quad c_2 = \frac{\partial \Delta H}{\partial H_s} = -1$$

C.3 测量不确定度的来源分析

测氢仪示值误差测量结果的不确定度来源主要有：

- 1) 由测量重复性引入的不确定度分量 u_1 ；
- 2) 由称量天平引入的不确定度分量 u_2 ；

3) 由标准物质引入的不确定度分量 u_3 ;

C.4 测量不确定度评定

C.4.1 由测量重复性引入的不确定度分量 u_{1c}

用测氢仪对标准物质的样品氢含量重复测量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 ($\mu\text{g/g}$)				
	1	2	3	4	5
	0.220	0.247	0.232	0.262	0.204
	6	7	8	9	10
	0.263	0.258	0.284	0.195	0.206
平均值 ($\mu\text{g/g}$)	0.2371				
标准偏差 $s(\mu\text{g/g})$	0.0301				

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_{1c} 为：

$$u_{1c} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.0301 \mu\text{g/g}}{\sqrt{3}} = 0.0174 \mu\text{g/g}$$

测氢仪实际分度值引入的不确定度小于重复性引入的不确定度，因此不考虑分辨力引入的校准不确定度分类。

C.4.2 由称量天平引入的不确定度分量 u_{1t}

标准物质未铝合金棒，每个称量天平分度值为1 mg，区间半宽 $0.0005\mu\text{g/g}$ ，满足均匀分布，取 $k = \sqrt{3}$ ，则由测氢仪分辨力引入的不确定度分量 u_{1t} 为：

$$u_{1t} = \frac{a}{k} = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.0003 \mu\text{g/g}$$

由于 u_{1c} 和 u_{1t} 互不相关，所以 u_1 为：

$$u_1 = \sqrt{u_{1c}^2 + u_{1t}^2} = \sqrt{0.0174^2 + 0.0003^2} = 0.0174$$

C.4.3 由标准物质定值引入的不确定度分量 u_3

铝合金中氢成分分析标准物质氢含量的不确定度通过证书获得， $u=0.06\mu\text{g/g}$ ，满足均匀分布，取 $k = 2$ ，则由标准物质引入的不确定度分量 u_3 为：

$$u_3 = \frac{a}{k} = \frac{0.06}{2} = 0.0300 \mu\text{g/g}$$

C.5 合成标准不确定度计算

以上两个不确定度分量相互独立，相互关系为0，所以合成不确定度计算公式见C.2为：

$$u_c = \sqrt{c_1^2 u_1^2 + c_2^2 u_3^2} \quad (\text{C.2})$$

表C.2 测量不确定度来源汇总表

符号	不确定度来源	标准不确定度($\mu\text{g/g}$)	灵敏系数
u_l	由测量引入	0.0174	1
u_{lc}	测氢仪示值测量重复性	0.0174	—
u_{lt}	称量天平	0.0003	—
u_2	铝合金中氢成分分析标准物质	0.0300	-1
u_c	合成	0.0388	—

C.6 扩展不确定度计算

取包含因子 $k = 2$ ，则扩展不确定度为：

$$U = k \cdot u_c = 2 \times 0.0347 = 0.07 \mu\text{g/g} \quad k=2$$