

**JJF**（兵工民品） 0013－2022

中华人民共和国工业和信息化部

兵工民品计量技术规范

20XX－XX－XX实施

自动气体化学吸附仪校准规范

Calibration Specification for Automatic Gas Chemisorption Analyzer

（报批稿）

布

发

中华人民共和国工业和信息化部

20XX－XX－XX发布

自动气体化学吸附仪

校准规范

**Calibration Specification for**

**Automatic Gas Chemisorption Analyzer**

**JJF**（兵工民品） 0013－2022

归 口 单 位：中国兵器工业标准化研究所

主要起草单位：西安近代化学研究所

参加起草单位：国防科技工业火炸药一级计量站

本规范技术条文委托起草单位负责解释

本规范主要起草人：

陈 曼（西安近代化学研究所）

王婧娜（西安近代化学研究所）

谯 娟（国防科技工业火炸药一级计量站）

参与起草人：

郭 锐（西安近代化学研究所）

刘志伟（国防科技工业火炸药一级计量站）

杨彩宁（国防科技工业火炸药一级计量站）

目 录

引言 ……………………………………………………………………………………（Ⅱ）

1 范围…………………………………………………………………………………（1）

2 引用文件……………………………………………………………………………（1）

3 术语和计量单位……………………………………………………………………（1）

4 概述…………………………………………………………………………………（1）

5 计量特性……………………………………………………………………………（2）

5.1 外观和工作正常性………………………………………………………………（2）

5.2 高温炉温度示值误差……………………………………………………………（2）

5.3 高温炉温度稳定性………………………………………………………………（2）

5.4 高温炉程序升温测量重复性……………………………………………………（2）

5.5 耗氢量示值误差…………………………………………………………………（2）

5.6 耗氢量测量重复性………………………………………………………………（3）

6 校准条件……………………………………………………………………………（3）

6.1 环境条件…………………………………………………………………………（3）

6.2 测量标准及其他设备……………………………………………………………（3）

7 校准项目和校准方法………………………………………………………………（3）

7.1 校准项目…………………………………………………………………………（3）

7.2 校准方法…………………………………………………………………………（3）

8 校准结果表达………………………………………………………………………（5）

9 复校时间间隔………………………………………………………………………（6）

附录A 原始记录格式…………………………………………………………………（7）

附录B 校准证书内页格式……………………………………………………………（9）

附录C 测量不确定度评定示例……………………………………………………（10）

引 言

本规范依据JJF 1071－2010《国家计量校准规范编写规则》和JJF 1059.1－2012《测量不确定度评定与表示》的要求进行编写。

本规范为首次发布。

自动气体化学吸附仪校准规范

1 范围

1. 本规范适用于以热导池为检测器、具有程序升温功能的自动气体化学吸附仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

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 术语和计量单位

下列术语和定义适用于本规范。

3.1 耗氢量 hydrogen consumption

单位质量试样在化学反应过程中消耗的氢气体积。

4 概述

4.1 原理

自动气体化学吸附仪（以下简称仪器）是在特定温度或一定速率线性升温（以下简称程序升温）条件下，对化学反应活性物质的表面结构、反应活性等进行动态分析的仪器。样品管中的试样在设定温度变化条件下，与通入其中的负载气发生反应，引起气体导热系数改变，利用热导检测器（Thermal Conductivity Detector，以下简称TCD）的热导池热丝测定流过样品的气体与参比气体的导热性差异，获得导热信号随时间/温度的变化曲线，从而对试样发生反应的温度和程度进行动态表征。

4.2 结构

仪器由气源（包括处理气、负载气、脉冲气）、样品反应系统（包含高温炉、样品管、冷阱等）、TCD检测器（包含参比池、测量池等）和数据处理系统组成。自动气体化学吸附仪示意图如图1所示。

图1 自动气体化学吸附仪示意图

脉冲气

负载气

处理气

TCD

测量池

样品管

冷阱

高温炉

参比池

数据处理系统

4.3 用途

仪器可提供多浓度蒸汽吸脱附、程序升温还原（Temperature-programmed Reduction，简称TPR）、程序升温脱附（Temperature-programmed Desorption，简称TPD）、程序升温氧化（Temperature-programmed Oxidation，简称TPO）等分析试验，获得材料在一定温度、压力、气体氛围下的化学反应情况，研究材料的氧化、还原特性，确定酸性中心及吸脱附性能，研究材料的金属分散度、活性金属表面积、活性金属氧化物含量等。

5 计量特性

5.1 外观和工作正常性

5.1.1 仪器外观应完好，无影响正常工作的机械损伤，仪器名称、型号、制造厂名和编号等标志齐全。

5.1.2 在通气条件下，用试漏液检查气源至仪器所有气体通过的接头，应无泄露。

5.1.3 仪器的开关、指示灯正常，可通过软件对仪器内部管路及阀门进行切换。

5.2 高温炉温度示值误差

高温炉温度示值误差不大于15%。

5.3 高温炉温度稳定性

高温炉温度稳定性不大于5%。

5.4 高温炉程序升温测量重复性

高温炉程序升温测量重复性不大于10%。

5.5 耗氢量示值误差

耗氢量示值误差不大于10%。

5.6 耗氢量测量重复性

耗氢量测量重复性不大于5%。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：（20±5）℃。

6.1.2 相对湿度：≤85%。

6.1.3 电源要求：电压（220±2）V，频率（50±1）Hz，接地良好。

6.1.4 无强烈的机械震动、强磁场及电磁波干扰源。

6.2 测量标准及其它设备

6.2.1 数字铂电阻测温仪：测量范围（0~500）℃，分度值优于0.1℃，最大允许误差±0.3℃。

6.2.2 秒表：最小分度值不大于0.1s，日差不超过±0.5s。

6.2.3 电子天平：测量范围（0~220）g，分度值优于0.1mg，级。

6.2.4 标准物质：氧化银耗氢量标准物质，不确定度优于5 mL/g（*k*=2）；氩中氢气体标准物质，量分数10 %，不确定度优于1.5%（*k*=2）。

6.2.5 高压气源：高纯氦气、高纯氩气等高压惰性气体，气体纯度大于99.995%。

6.2.6 石英棉：（2~5）μm。

7 校准项目和校准方法

7.1 校准项目

自动气体化学吸附仪校准项目见表1。

表1 自动气体化学吸附仪校准项目

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 校准项目 |
| 1 | 外观及工作正常性检查 |
| 2 | 高温炉温度示值误差 |
| 3 | 高温炉温度稳定性 |
| 4 | 高温炉程序升温测量重复性 |
| 5 | 耗氢量示值误差 |
| 6 | 耗氢量测量重复性 |

7.2 校准方法

7.2.1 外观和工作正常性

用目测及手动法对仪器外观和工作正常性进行检查，符合5.1.1、5.1.2和5.1.3要求。

7.2.2 高温炉温度示值误差

把数字铂电阻测温仪的温度探头固定在高温炉的中部，设定高温炉温度为300℃，加热升温，待温度稳定后，连续测量10min，每分钟记录一次数据。示值相对误差按公式（1）计算。

% （1）

式中：

——高温炉温度示值误差；

——温度测量的平均值，℃；

——温度设定值，℃。

7.2.3 高温炉温度稳定性

根据7.2.2测量得到的数据，高温炉温度稳定性按公式（2）计算。

 （2）

式中：

——高温炉温度稳定性；

——温度测量的最高值，℃；

——温度测量的最低值，℃。

7.2.4 高温炉程序升温测量重复性

按7.2.2的方法固定数字铂电阻测温仪的温度探头于高温炉内，设定初温为50℃，终温为350℃，升温速率为10℃/min。待初温稳定后，开始程序升温，每两分钟记录一次数据，直至达到终温。此实验重复3次，每一个温度记录点得到3个温度数据，按公式（3）计算出相应点的相对偏差，取最大值为程序升温测量重复性。

% （3）

式中：

——相应点的程序升温测量重复性；

——相应点的最高温度，℃；

——相应点的最低温度，℃；

——相应点的平均温度，℃。

7.2.5 耗氢量示值误差

7.2.5.1 仪器开机，预热3h。

7.2.5.2 将空样品管安装于高温炉内，关闭炉门。打开高压气体阀门，调节减压阀使分压在0.4 MPa左右。软件设置为脉冲吸附模式，TCD温度为175℃，气体流量为50mL/min。运行程序，测试氩中氢气体标准物质在TCD上的响应峰面积，输入气体标准物质浓度值，通过软件进行气体浓度校正计算，保存校正结果。

7.2.5.3 高温炉温度低于40℃后，打开炉门，取下样品管。样品管充分冷却至室温后，将一小撮石英棉填充至样品管底部并压实，目视或测量石英棉上方距离样品管底部不超过20mm。称取（0.03~0.04）g氧化银耗氢量标准物质，精确至0.2mg，将样品全部转移至石英棉上方。

7.2.5.4 将样品管安装在高温炉内，关闭炉门。软件设置为程序升温还原模式，输入氧化银耗氢量标准物质质量，以氩中氢标准气体作为负载气，设置流量为50mL/min，升温速率为10℃/min，终温为350℃。运行程序，程序运行结束后通过软件计算单位质量氧化银耗氢量标准物质还原所消耗的氢气量。

7.2.5.5 重复7.2.5.3、7.2.5.4步骤3次，耗氢量的示值误差按公式（4）计算。

% （4）

式中：

——耗氢量示值误差；

——3次测量的耗氢量平均值，mL/g；

——标准物质的标准值，mL/g。

7.2.6 耗氢量测量重复性

根据7.2.5重复测量三次得到的数据，耗氢量测量重复性按公式（5）计算。

 （5）

式中：

——耗氢量测量重复性；

——3次测量的耗氢量最大值，mL/g；

——3次测量的耗氢量最小值，mL/g。

8 校准结果表达

校准结束后出具校准证书，推荐原始记录格式见附录A，校准证书内页格式见附录B。校准证书应准确、客观的报告校准结果。校准结果用校准数据的形式给出，并给出测量不确定度评定示例见附录C。校准证书应至少包括以下信息：

a) 标题：“校准证书”；

b) 实验室名称和地址；

c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；

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应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；

i) 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) 校准结果及其测量不确定度的说明；

m)对校准规范的偏离的说明；

n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；

o) 校准结果仅对被校对象有效的声明；

p) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

9 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等因素所决定，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，建议不超过两年。如果对仪器的检测数据有怀疑，应对仪器重新校准。

附录**A**

自动气体化学吸附仪校准原始记录格式

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 仪器名称 |  | | 出厂编号 |  |
| 型号/规格 |  | | 校准依据 |  |
| 送检单位 |  | | 单位地址 |  |
| 温度 |  | | 相对湿度 |  |
| 送校日期 |  | | 校准日期 |  |
| 标准器名称 | 测量范围 | 准确度等级/  最大允许误差或不确定度 | | 证书编号及有效期 |
|  |  |  | |  |
|  |  |  | |  |
|  |  |  | |  |

1 外观及工作正常性检查

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | 检查结果 |
| 外观检查 |  |
| 工作正常性检查 |  |

2 高温炉温度示值误差及稳定性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 设定值/℃ | 时间/min | 示值/℃ | 平均值/℃ | 稳定性 | 示值误差  及测量不确定度 |
| 300 | 1 |  |  |  |  |
| 2 |  |
| 3 |  |
| 4 |  |
| 5 |  |
| 6 |  |
| 7 |  |
| 8 |  |
| 9 |  |
| 10 |  |

3 高温炉程序升温测量重复性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间/min | 温度点/℃ | 测量结果/℃ | | | 平均值/℃ | 最大相对偏差 /% | 重复性 |
| 1 | 2 | 3 |
| 0 | 50 |  |  |  |  |  |  |
| 2 | 70 |  |  |  |  |  |
| 4 | 90 |  |  |  |  |  |
| 6 | 110 |  |  |  |  |  |
| 8 | 130 |  |  |  |  |  |
| 10 | 150 |  |  |  |  |  |
| 12 | 170 |  |  |  |  |  |
| 14 | 190 |  |  |  |  |  |
| 16 | 210 |  |  |  |  |  |
| 18 | 230 |  |  |  |  |  |
| 20 | 250 |  |  |  |  |  |
| 22 | 270 |  |  |  |  |  |
| 24 | 290 |  |  |  |  |  |
| 26 | 310 |  |  |  |  |  |
| 28 | 330 |  |  |  |  |  |
| 30 | 350 |  |  |  |  |  |

4 耗氢量示值误差及测量重复性

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准值/  mL/g | 示值/  mL/g | 平均值/  mL/g | 示值误差  及测量不确定度 | 重复性 |
|  |  |  |  |  |
|  |
|  |

校准人： 核验人：

附录**B**

校准证书内页格式

1 外观及工作正常性检查

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | 检查结果 |
| 外观检查 |  |
| 工作正常性检查 |  |

2 高温炉温度示值误差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 设定值/℃ | 示值平均值/℃ | 示值误差/% | *U* |
|  |  |  |  |

3 高温炉温度稳定性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 温度最大值/℃ | 温度最小值/℃ | 示值平均值/℃ | 稳定性/% |
|  |  |  |  |

4 高温炉程序升温测量重复性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 温度点/℃ | 测量结果/℃ | | | 平均值/℃ | 重复性/% |
| 1 | 2 | 3 |
|  |  |  |  |  |  |

5 耗氢量示值误差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准值/mL/g | 平均值/mL/g | 示值误差/% | *U* |
|  |  |  |  |

6 耗氢量测量重复性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 最大值/ mL/g | 最小值/ mL/g | 示值平均值/ mL/g | 稳定性/% |
|  |  |  |  |

附录**C**

测量不确定度评定示例

C.1 高温炉温度示值误差的不确定度评定

C.1.1 数学模型

数学模型按式（C.1）计算。

 （C.1）

式中：

——温度示值误差；

——温度测量算术平均值，℃；

——温度设定值，℃。

C.1.2 不确定度来源

按照JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》分析不确定度的来源。输入量的主要不确定度来源有测量重复性引入的不确定度、数字铂电阻测温仪修正值引入的不确定度、数字铂电阻测温仪分辨力引入的不确定度；输入量为仪器设定值可视为常数。

C.1.3 不确定度分量评定

C.1.3.1 测量重复性引入的标准不确定度分量

使用数字铂电阻测温仪进行测量，测量10次，根据贝塞尔公式计算实验标准偏差：



实际测量时以10次测量的平均值为测得值，则测量重复性引入的标准不确定度为：



C.1.3.2 数字铂电阻测温仪修正值引入的标准不确定度分量

300℃时数字铂电阻测温仪修正值的最大允许误差为±0.3℃，则数字铂电阻测温仪修正值引入的不确定度为：



C.1.3.3 数字铂电阻测温仪分辨力引入的标准不确定度分量

数字铂电阻测温仪的分辨力为0.1℃，取区间半宽度为0.05℃，按均匀分布处理，则数字铂电阻测温仪分辨力引入的标准不确定度为：



C.1.4 合成标准不确定度

高温炉温度示值误差的合成标准不确定度为:

=0.5℃

C.1.5 扩展不确定度及相对扩展不确定度

扩展不确定度及相对扩展不确定度为:

（*k* =2）



C.2 耗氢量示值误差的不确定度评定

C.2.1 数学模型根据式（C.2）计算。

 （C.2）

式中：

——耗氢量示值误差；

——耗氢量测量算术平均值，mL/g；

——氧化银耗氢量标准物质的标准值，mL/g。

C.2.2 不确定度来源

按照JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》分析不确定度的来源。输入量的主要不确定度来源有测量重复性引入的不确定度、气体标准物质引入的不确定度、天平称量引入的不确定度，输入量的主要不确定度来源为标准物质标准值引入的不确定度。

C.2.3 不确定度分量评定

C.2.3.1 测量重复性引入的标准不确定度分量

对氧化银耗氢量标准物质测量3次，根据极差法计算测量重复性引入标准不确定度分量为：



C.2.3.2 气体标准物质引入的标准不确定度分量

从气体标准物质证书可查到，气体标准物质的扩展不确定度为1%（*k*=2），则气体标准物质引入的标准不确定度分量为：



C.2.3.3 天平引入的标准不确定度分量

天平校准的最大允许误差为±0.0005g(检定证书给出)，按矩形分布，则天平引入的标准不确定度分量为：

=5.8×10-4 g

C.2.3.4 氧化银耗氢量标准物质引入的标准不确定度分量

从氧化银耗氢量标准物质证书可查到，耗氢量的扩展不确定度为3mL/g（*k*=2），则：



2.15mL/g



C.2.4 合成标准不确定度

耗氢量示值误差的合成标准不确定度为:

=2.8%

C.2.5 扩展不确定度

耗氢量示值误差的扩展不确定度为:

（*k* =2）

说明: endline

**JJF （**兵工民品**）** 0013－2022

中华人民共和国工业和信息化部

兵工民品计量技术规范

自动气体化学吸附仪校准规范

JJF（兵工民品）0013－2022

版权所有 不得翻印