



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）00X—202X

铝合金固态测氢仪校准规范

Calibration Specification for
Aluminum Alloy Solid-state Hydrogen Analyzers

（报批稿）

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
Analyzers

JJF（有色金属）00X—202X

归口单位：中国有色金属工业协会

主要起草单位：东北轻合金有限责任公司

有色金属技术经济研究院有限责任公司

国合通用（青岛）测试评价有限公司

国标（北京）检测认证有限公司

西南铝业（集团）有限责任公司

中国船舶集团有限公司第七二五研究所

西安汉唐分析检测有限公司

广东省科学院工业分析检测中心

中国运载火箭技术研究院物资中心

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：

罗海军（东北轻合金有限责任公司）

杜鸿运（东北轻合金有限责任公司）

马 月（东北轻合金有限责任公司）

闫雁楠（有色金属技术经济研究院有限责任公司）

李铸铁（国合通用（青岛）测试评价有限公司）

牛国民（国标（北京）检测认证有限公司）

马金萍（东北轻合金有限责任公司）

曹袁明（东北轻合金有限责任公司）

张国栋（西南铝业（集团）有限责任公司）

黄 剑（中国船舶集团有限公司第七二五研究所）

贾梦琳（西安汉唐分析检测有限公司）

伍超群（广东省科学院工业分析检测中心）

李 煦（中国运载火箭技术研究院物资中心）

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 测量重复性	(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 校准原始记录参考格式	(6)
附录 B 校准证书内页参考格式	(8)
附录 C 铝合金固态测氢仪示值误差的测量不确定度评定示例	(9)

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》、GB/T 10858《铝及铝合金焊丝》、JJF 1321《元素分析仪校准规范》、SN/T 5351《铝和铝合金中氢的测定 惰性气体熔融-红外吸收法》、YB/T 4908.4《钒铝合金 氢含量的测定 惰性气体熔融红外吸收法或热导法》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

1 范围

本规范适用于采用热导法或红外吸收法对固态铝合金中氢元素含量范围为（0.01~30） $\mu\text{g/g}$ 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

本规范没有引用文件。

3 概述

铝合金固态测氢仪是采用热导法或红外吸收法测量铝合金固态材料中氢（H）元素含量的自动分析仪器。热导法是基于氢气与载气（如高纯氦气）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含量；红外吸收法是基于水分子对特定波长红外光选择性吸收的特性，依据朗伯-比尔定律，通过测量铝合金对红外光的吸收程度，计算出铝合金中氢元素的含量。

测氢仪通常由控制系统、数据处理系统、称量系统（分析天平）、载气系统、动力气系统、高温加热炉（炉内容器为坩埚）、分析气流杂质去除装置、检测系统（热导池检测系统或红外吸收检测系统）等部分组成，结构示意图见图 1。

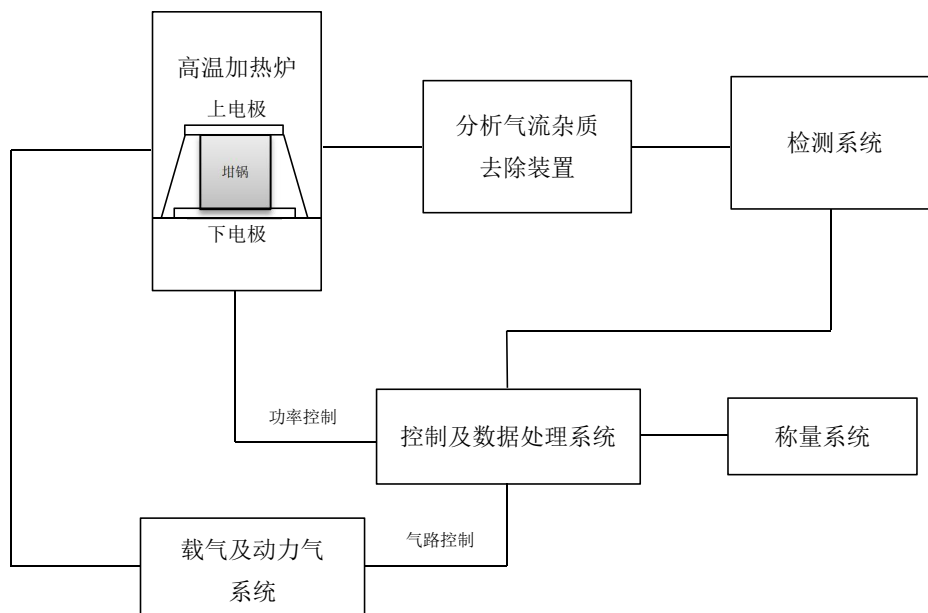


图1 测氢仪结构示意图

4 计量特性

4.1 示值误差

示值误差应不大于所选用标准物质扩展不确定度的3倍。

4.2 测量重复性

测量重复性应不大于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：≤50%，温度波动宜在±1℃/h范围内。

5.1.2 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。

5.1.3 载气与动力气的配备应符合测氢仪使用说明的技术要求。其中载气可采用高纯氮气，动力气可选用高纯氮气或压缩空气。

5.2 测量标准

校准用测量标准的技术要求见表1。

表1 测量标准的技术要求

序号	测量标准	技术要求	用途	备注
1	铝合金中氢成分分析标准物质	已知氢含量的有证标准物质，应具有均匀性、可靠性和准确性，提供量值的扩展不确定度评定结果	校准示值误差和测量重复性	至少2种以上的标准物质，其中1种标准物质的氢含量应接近或略大于测氢仪常用最大的氢含量

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

示值误差和测量重复性。

6.2 校准方法

6.2.1 校准前准备

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，测氢仪主机需充分预热4h，待仪器稳定后方可操作。

6.2.1.2 标准物质需经机械加工（如车削、铣削），并用有机溶剂（如分析纯乙醚或丙酮溶液等）清洗去除表面氧化膜；加工后样品无毛刺、划痕、气孔；尺寸和质量宜尽可能接近坩埚的最大装样量。

6.2.1.3 示值误差校准时, 至少应选用2种标准物质, 每种标准物质制备3个平行样品。重复性校准时, 应选用氢含量接近或略大于测氢仪常用测量范围上限的标准物质, 每种标准物质制备7个平行样品, 重复性校准可与示值误差校准同步进行。样品制备后应在3 min内完成校准, 以防止表面氧化; 若无法及时校准, 应将样品置于密闭干燥容器中保存, 且总保存时间应不超过4 h。

6.2.2 空白试验

用未使用的坩埚进行空白试验。取坩埚置于高温加热炉内, 测氢仪进入空白试验模式, 按照测氢仪使用说明书的样品重量要求设定参数, 测氢仪启动自动运行程序, 对坩埚及高温加热炉炉体进行脱气处理, 以去除坩埚和高温加热炉炉体本身含有的微量氢、水分等干扰物质, 重复脱气直至测氢仪自动优化分析的测量值稳定。记录最后连续3次氢含量的测量值并计算平均值, 该平均值为空白试验的空白值, 空白值的数值范围应在 $(-0.01 \sim 0.01)$ $\mu\text{g/g}$ 的范围内。

在进行每次示值误差和测量重复性的校准前均应进行空白试验, 待空白值符合要求后方可开展校准。

6.2.3 示值误差的校准

6.2.3.1 按照测氢仪的操作程序将一定量标准物质放入空白试验所用坩埚中, 再将坩埚放置于高温加热炉内, 测氢仪分析程序将自动启动并完成分析流程。每个坩埚仅用于一次样品测量(采用未使用的坩埚做空白试验后, 放入1个样品开展单次测量, 该坩埚使用后不能重复使用)。测氢仪经自动优化分析后, 显示氢含量测量值。

6.2.3.2 每种标准物质完成3次平行测量后, 按照公式(1)计算示值误差。

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

式中:

ΔH ——示值误差, $\mu\text{g/g}$;

$\bar{H}$ ——3次测量氢含量的测量平均值, $\mu\text{g/g}$;

H_s ——标准物质氢含量的标准值, $\mu\text{g/g}$ 。

6.2.4 测量重复性的校准

选取氢含量接近或略大于测氢仪常用最大的氢含量的标准物质, 按照6.2.3.1进行校准, 重复测量7次, 按照公式(2)计算测量重复性。测量重复性的部分数据可采用该标准物质在示值误差校准中获得的测量数据。

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

式中:

R_H ——测量重复性;

H_i ——第 i 次测量氢含量的测量值, $\mu\text{g/g}$;

$\overline{H_R}$ —— n 次测量氢含量的测量平均值, $\mu\text{g/g}$;

n ——测量次数, $n=7$ 。

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

建议复校时间间隔一般不超过12个月。送校单位可根据使用情况自主决定复校时间间隔。

测量重复性									
标准物质氢 含量标准值 H_s (μg/g)	测量值 (μg/g)							平均值 (μg/g)	重复性 (%)
	1	2	3	4	5	6	7		

附录 B

校准证书内页参考格式

校准结果			
1 示值误差			
标准物质氢含量标准值 ($\mu\text{g/g}$)	氢含量 测量平均值 ($\mu\text{g/g}$)	示值误差 ($\mu\text{g/g}$)	扩展不确定度 U ($\mu\text{g/g}$)
2 测量重复性			
标准物质氢含量标准值 ($\mu\text{g/g}$)	氢含量测量平均值 ($\mu\text{g/g}$)	重复性 (%)	

附录 C

铝合金固态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

铝及铝锂合金中氢成分分析标准物质，标准物质编号为：GBW（E）020030a，牌号 7B04，氢含量 $0.24\mu\text{g/g}$ ，扩展不确定度 $U=0.06\mu\text{g/g}$ ， $k=2$ 。

C.1.3 被校对象

RHEN602 型固态测氢仪，常用氢（H）元素含量的测量范围为（0.01~0.20） $\mu\text{g/g}$ ，分辨力为 $0.001\mu\text{g/g}$ 。

C.1.4 校准方法

见本规范 6.2.3。本示例仅以 1 种标准物质为例进行评定，实际校准过程应选择 2 种不同含量的标准物质作为测量标准。

C.2 测量模型

固态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 ——示值误差， $\mu\text{g/g}$ ；

$\bar{H}$ ——3 次测量氢含量的测量平均值， $\mu\text{g/g}$ ；

H_s ——标准物质氢含量的标准值， $\mu\text{g/g}$ 。

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta H}{\partial \bar{H}} = 1$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta H}{\partial H_s} = -1$$

C.3 测量不确定度的来源分析

固态测氢仪示值误差测量结果的不确定度来源主要有：

- 1) 测量重复性引入的不确定度 u_1 ;
- 2) 仪器分辨力引入的不确定度 u_2 ;
- 3) 标准物质引入的不确定度 u_3 。

C.4 测量不确定度评定

C.4.1 测量重复性引入的不确定度 u_1

用固态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，取 $n=3$ ，则测量重复性引入的不确定度 u_1 为：

$$u_1 = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.0301}{\sqrt{3}} = 0.0174\mu\text{g/g}$$

C.4.2 仪器分辨力引入的不确定度 u_2

测氢仪的分辨力为 $0.001\mu\text{g/g}$ ，则其区间半宽为 $a=0.0005\mu\text{g/g}$ ，假设服从均匀分布，取 $k=\sqrt{3}$ ，则分辨力引入的不确定度 u_2 为：

$$u_2 = \frac{a}{k} = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00029\mu\text{g/g}$$

由于仪器分辨力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不确定度。

C.4.3 标准物质引入的不确定度 u_3

通过查阅铝及铝锂合金中氢成分分析标准物质的证书，可知 $U=0.06\mu\text{g/g}$ ， $k=2$ ，则由标准物质引入的不确定度 u_3 为：

$$u_3 = \frac{U}{k} = \frac{0.06}{2} = 0.03 \mu\text{g/g}$$

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 u_c 的计算公式见(C.2)：

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

代入数据计算可得，

$$u_c = 0.035 \mu\text{g/g}$$

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：

$$U = k \cdot u_c = 2 \times 0.035 = 0.07 \mu\text{g/g}$$
