



# 北京市地方计量技术规范

JJF (京) XXX-XXXX

## 热导法扩散氢分析仪校准规范

Calibration Specification for Thermal Conductivity Diffusion Hydrogen

Analyzers

(征求意见稿)

20xx-xx-xx发布

20xx-xx-xx实施

北京市市场监督管理局 发布

# 热导法扩散氢分析仪 校准规范

Calibration Specification of Thermal  
Conductivity Diffusion Hydrogen Analyzers

JJF (京) xxx—xxx

归口单位：北京市市场监督管理局

主要起草单位：钢研纳克检测技术股份有限公司

北京市计量检测科学研究院

本规范委托xxxx负责解释

# 目 录

引言 .....	( II )
1 范围 .....	( 1 )
2 引用文件 .....	( 1 )
3 概述 .....	( 1 )
4 计量特性 .....	( 1 )
5 校准条件 .....	( 2 )
5.1 环境条件 .....	( 2 )
5.2 测量标准及其他设备 .....	( 2 )
6 校准项目和校准方法 .....	( 2 )
6.1 校准前准备 .....	( 2 )
6.2 基线噪声和基线漂移 .....	( 2 )
6.3 温度测量偏差 .....	( 2 )
6.4 灵敏度 .....	( 2 )
6.5 体积测量重复性 .....	( 2 )
6.6 测量线性 .....	( 2 )
6.7 示值误差 .....	( 2 )
7 校准结果表达 .....	( 3 )
8 复校时间间隔 .....	( 4 )
附录 A 线性回归参数计算方法 .....	( 6 )
附录 B 校准原始记录格式 .....	( 6 )
附录 C 校准证书内页格式 .....	( 8 )
附录 D 示值误差校准结果不确定度评定示例 .....	( 9 )

## 引 言

JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成本规范制定的基础性系列规范。

本规范参考了 JJG 663—1990《热导式氢分析器检定规程》和 JJG 700—2016《气相色谱仪检定规程》的检定项目和检定方法、GB/T 3965—2012《熔敷金属中扩散氢测定方法》、ISO 3690—2018 焊接及相关工艺电弧焊金属氢含量的测定 Welding and allied processes -- Determination of hydrogen content in arc weld metal 和 AWS A4.3-2006 马氏体、贝氏体和铁素体钢电弧焊焊缝金属中扩散氢含量测定的标准方法 Standard Methods for Determination of the Diffusible Hydrogen Content of Martensitic, Bainitic, and Ferritic Steel Weld Metal Produced by Arc Welding 的术语定义、测试方法和测试范围等。

本规范为首次发布。

## 热导法扩散氢分析仪校准规范

### 1 范围

本规范适用于热导检测法原理的扩散氢分析仪的校准。

### 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 663—1990 热导式氢分析器

GB/T 3965—2012 熔敷金属中扩散氢测定方法

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

热导法扩散氢分析仪（以下简称扩散氢分析仪）主要用于焊条电弧焊、埋弧焊、实心焊丝气体保护电弧焊及药芯焊丝电弧焊等方法焊接而成的马氏体、贝氏体和铁素体焊缝中扩散氢含量的测定，广泛应用于装备制造、焊材生产、冶金等领域。扩散氢分析仪有两种试样中扩散氢收集方式，分别为载气热提取法和集氢法，其中载气热提取法是将试样加热到不超 400℃（一般在 300℃~400℃），试样中可自由扩散的氢快速释放，惰性载气连同氢一同进入热导检测器，快速测定扩散氢含量；集氢法是将试样加热到不超过 150℃（一般在 45℃~150℃），试样中可自由扩散的氢缓慢释放，待收集完成后送入热导检测器。热导检测器检测扩散氢气体体积基于气相色谱技术，通过测量混合气体的导热率，从而检测出试样中的氢气含量（体积）。

扩散氢分析仪主要由样品室、加热系统、热导检测器、控制及处理系统组成。

### 4 计量特性

扩散氢分析仪的计量性能见表 1。

表 1 扩散氢分析仪计量性能

计量特性	技术要求	
	载气热提取法	集氢法
基线噪声	0.1mV	0.1mV
基线漂移	0.2mV/15min	0.2mV/15min

温度测量偏差	$\pm 30^{\circ}\text{C}$	/
灵敏度	$\geq 200\text{mV/mL}$	$\geq 200\text{mV/mL}$
测量重复性	$\leq 3\%$	$\leq 3\%$
测量线性	$\geq 0.99$	$\geq 0.99$
示值误差	/	不超过 $\pm 10\%$

注：以上指标仅供参考，不作为判定依据。

## 5 校准条件

### 5.1 环境条件

5.1.1 环境温度： $(5 \sim 40)^{\circ}\text{C}$ ；相对湿度：不大于 80%；

5.1.2 电源电压： $(220 \pm 22)\text{V}$ ；频率： $(50 \pm 0.5)\text{Hz}$ ；

5.1.3 仪器周围无影响正常工作的机械振动和电磁干扰，无腐蚀性气体和。

### 5.2 测量标准及其他设备

测量标准及其他设备见表 2。

表 2 推荐测量标准及其他设备

	载气热提取法	集氢法
1	氮中氢气体标准物质，扩展不确定度不大于 3% ( $k=2$ )。或高纯氢气标准物质，扩展不确定度不大于 1% ( $k=2$ )。	高纯氢气标准物质，扩展不确定度不大于 1% ( $k=2$ )。
2	数字温度计，扩展不确定不大于 $0.3^{\circ}\text{C}$ ( $k=2$ )。	微量注射器，分度值不大于 0.01mL，最大范围 (1~2) mL，扩展不确定度不大于 10% ( $k=2$ )
3	载气：高纯氮或氩，纯度不低于 99.999%	载气：高纯氮或氩，纯度不低于 99.999%

## 6 校准项目和校准方法

### 6.1 校准前准备

按扩散氢分析仪要求说明书开机预热，调整仪器至正常工作状态。

### 6.2 基线噪声和基线漂移

仪器稳定后，运行基线 15min，选取基线中噪声最大峰-峰高对应的信号值为仪器的基线噪声，基线偏离起始点最大的响应信号值为仪器的基线漂移。

### 6.3 温度测量偏差

将数字温度计的探头固定在加热管中部，设置温度 400℃或其他适用温度，待仪器稳定后，连续测量 10min，每分钟记录 1 个数据，计算稳定测量算术平均值，按式（1）计算温度测量偏差。

$$\Delta t = t - \bar{t}_s \quad (1)$$

式中：

$\Delta t$  —— 温度测量偏差，%；

$t$  —— 柱箱温度设定值，℃；

$\bar{t}_s$  —— 温度测量平均值，℃。

#### 6.4 灵敏度

待基线稳定后，载气热提取法设备按定量环体积通入在（0.05~2）mL 间的氮中氢标准物质或高纯氢气标准物质，集氢法用气体注射器或定量环注入高纯氢（0.05~2）mL，连续测量 7 次，记录氢峰面积，按式（2）计算灵敏度。

$$S = \frac{\bar{A}}{W} \quad (2)$$

式中：

$S$  —— 灵敏度，mV/mL；

$\bar{A}$  —— 气体峰面积平均值，mV·s；

$W$  —— 气体进样体积，mL（SCC）。

#### 6.5 体积测量重复性

利用 6.4 中的气体峰面积测量数据，按式（3）计算测量重复性。

$$RSD = \frac{1}{\bar{A}} \leftrightarrow \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} \leftrightarrow 100\% \quad (3)$$

式中：

$RSD$  —— 测量重复性，%；

$A_i$  —— 第  $i$  次峰面积测量值；

$\bar{A}$  —— 气体峰面积测量平均值；

$n$ ——测量次数,  $n=7$ 。

## 6.6 测量线性

按仪器说明书要求, 从低到高, 载气热提取法设备在不少于三个体积定量环下通入氮中氢标准物质或者高纯氢气标准物质, 集氢法设备用气体注射器注入 (0.05 ~ 1) mL 间不少于三个点的高纯氢气, 测量氢峰面积, 进样体积与峰面积进行线性回归, 按附录 A 计算测量线性。

## 6.7 示值误差

按仪器实际使用需求, 集氢法扩散氢分析仪用气体注射器注入一定体积的高纯氢气标准物质, 重复测量 3 次, 计算体积平均值, 按式 (4) 计算体积示值误差。

$$\Delta V = \frac{\bar{V} - \bar{V}_c}{\bar{V}_c} \leq \pm 100\% \quad (4)$$

式中:

$\Delta V$  ——示值误差, %;

$\bar{V}$  ——3 次氢气体积测量平均值, mL;

$\bar{V}_c$  ——3 次氢气进样体积平均值, mL。

## 7. 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。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) 客户名称和地址;
- f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号;
- 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和应用有关时, 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(如有);
- 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。

## 8. 复校时间间隔

仪器复校时间间隔建议为 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决定复校时间间隔。

## 附录 A

## 线性回归参数计算方法

(1) 直线方程:  $I = a + bv$

(2) 斜率  $b$ :  $b = \frac{S_{vI}}{S_{vv}}$

(3) 截距  $a$ :  $a = \bar{I} - b \bar{v}$

(4) 相关系数:  $r = \frac{S_{cI}}{\sqrt{S_{cc}S_{II}}}$

其中:

$$S_{vv} = \text{TM}_v^2 - \frac{(\text{TM}_v)^2}{n}$$

$$S_{II} = \text{TM}_I^2 - \frac{(\text{TM}_I)^2}{n}$$

$$S_{vI} = \text{TM}_{vI} - \frac{\text{TM}_v \text{TM}_I}{n}$$

上述式中:  $I$ — 响应值;

$b$ — 斜率;

$a$ — 截距;

$v$ — 进样体积;

$r$ — 线性相关系数;

$n$ — 标准工作曲线点数。

## 附录 B

## 校准原始记录格式

证书编号：

原始记录编号：

送校单位：		校准地点：		
制造厂商：	仪器型号：		仪器编号：	
环境温度：	环境湿度：		校准依据：	
校准日期：	校准员：		核验员：	
计量器具/标准物质	型号/编号	不确定度/准确度/最大允许误差	有效期	溯源单位/生产厂家

## 一 外观检查

## 二 基线噪声和基线漂移

运行时间	起始点	峰最大值	峰最小值	基线噪声	基线漂移
15min					

## 三 温度测量偏差

设置温度/°C										
	测量值									
测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测量结果/°C										
温度测量平均值/°C				温度测量偏差/°C						

#### 四 灵敏度和定量重复性

进样体积选择 (0.05-1) mL 间, 选择 1 点

色谱柱			
柱箱温度/°C		检测器温度/°C	
气化室温度/°C		色谱工作站型号	
标准物质名称及编号		进样量/mL	

测量次数	峰面积测量值						
	1	2	3	4	5	6	7
进样体积							
测量结果							
峰面积平均值		进样体积平均值/mL		灵敏度			
峰面积重复性							

#### 六 测量线性

进样体积选择在 (0.05-1) mL 间, 不少于 3 点

进样体积/mL	测量值									
峰面积										
测量线性										

#### 七 体积示值误差及重复性

测量次数	1	2	3
进样体积			
测量值			
最大测量值		最小测量值	
示值误差		重复性	

附录 C

校准证书内页格式

证书编号：xxxx—xxxx

校准结果

氢提取方式\_\_\_\_\_

一 外观检查

二 基线噪声和基线漂移

三 温度测量偏差

四 灵敏度

五 体积测量重复性

六 测量线性

七 示值误差

## 附录 D

## 灵敏度测量不确定度评定示例

## D. 概述

D.1.1 环境条件：温度（15~30）℃，相对湿度≤80%。

D.1.2 计量标准：高纯氢气标准物质，现对扩展不确定度 0.1%（ $k=2$ ）

D.1.3 测量方法：采用注射器将高纯氢气注入到热导检测器中，测量气体峰面积。

## D.2 概述

## D.2 测量模型及不确定度计算公式

## D.2.1 建立测量模型

示值误差测量模型见（D.1）

$$S = \frac{\bar{A}}{W} \dots\dots\dots(D.1)$$

式中

$S$ ——灵敏度， $\text{mV}\cdot\text{s}\cdot\text{mL}^{-1}$ ；

$\bar{A}$ ——气体峰面积平均值， $\text{mV}\cdot\text{s}$ ；

$W$ ——气体进样体积， $\text{mL}$ （SCC）。

## D.2.2 不确定度传播率

测量值  $\bar{x}$  与  $x_s$  彼此不相关，则不确定度传播率公式见（D.2）：

$$u_c^2(S) = c_1^2 u^2(\bar{A}) + c_2^2 u^2(W) \dots\dots\dots(D.2)$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{f(S)}{f(\bar{A})} = \frac{1}{W} \quad c_2 = \frac{f(S)}{f(W)} = -\frac{\bar{A}}{W^2}$$

## D.2.3 不确定度计算公式

灵敏度的不确定度主要由峰面积测量和进样体积引入，因各输入量彼此独立不相关，则由公式(D.2)得出不确定度计算公式(D.3)：

$$u_c(S) = \sqrt{\frac{1}{W^2} u^2(\bar{A}) + \frac{A^2}{W^2} u^2(W)} \dots\dots\dots(C.3)$$

式中,  $u_c(S)$  是灵敏度合成标准不确定度;  $u(\bar{A})$  和  $u(W)$  分别为测量重复性及进样体积输入量引入的标准不确定度。

### D.3 不确定度评定

#### D.3.1 测量重复性引入的标准不确定度

采用 A 类方法评定, 利用进样针注入 7 次高纯氢标准物质, 峰面积测量结果见表 D.1:

表 D.1 峰面积测量重复性结果

测量次数	1	2	3	4	5	6	7
峰面积 mV.s	280.8	280.8	281.3	280.7	280.6	280.9	280.2

计算得到 7 次峰面积测量的平均值为 280.8, 采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差为 0.331, 校准时取 7 次重复测量的平均值, 由此测量重复性引入的不确定度为:

$$u(\bar{A}) = \frac{0.331}{\sqrt{7}} = 0.125 \text{ mV}\cdot\text{s}$$

#### D.3.2 标准物质进样引入的标准不确定度

标准物质引入的标准不确定度由标准值的不确定度和称量引入。

高纯氢气体标准物质的相对扩展不确定度为 0.1% ( $k=2$ ), 因此标准值的相对标准不确定度为 0.05%。

进样针的相对扩展不确定为 5% ( $k=2$ ), 因此进样针引入的标准不确定度为 2.5%。

由此标准物质进样量引入的相对标准标准不确定度为

$$u_r(W) = \sqrt{0.05^2 + 2.5^2} = 2.5\%$$

进样量 1mL, 因此进样量引入的标准不确定度为 0.025mL

### D.4 不确定度分量汇总

灵敏度标准不确定度分量见表 D.2

表 D.2 标准不确定度汇总表

不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度	灵敏系数 $c_i$	$ c_i u(x_i)$
$u(\bar{A})$	测量重复性引入的不确定度	0.125 mV·s	$\frac{1}{W} = 1\text{mL}^{-1}$	0.125mV·s·mL <sup>-1</sup>
$u(W)$	标准物质进样量引入的不确定度	0.025mL	$-\frac{\bar{A}}{W^2} = -280.8\text{mV}\cdot\text{s}\cdot\text{mL}^{-2}$	7.02 mV·s·mL <sup>-1</sup>

## D.5 合成标准不确定度

碳元素示值误差的合成标准不确定度为：

$$u_c(S) = \sqrt{0.125^2 + 7.02^2} = 7.02 \text{ mV}\cdot\text{s}\cdot\text{mL}^{-1}$$

## D.6 扩展不确定度

含因子  $k=2$ ，灵敏度测量的扩展不确定度为： $U=2\times 7.02\%=14.1 \text{ mV}\cdot\text{s}\cdot\text{mL}^{-1}$

相对扩展不确定度为： $U_r=5.0\%$ 。