激光诱导击穿光谱仪校准规范编制组

主编单位：国标（北京）检验认证有限公司

2020-10-22

JJF（有色金属）000X—202X

激光诱导击穿光谱仪校准规范

(编制说明)

1. 工作简况

1.1 立项目的

激光诱导击穿光谱仪（LIBS）是光谱分析领域一种前景广阔的分析手段，其基本原理是利用高能量激光光源，在分析材料表面形成高强度激光光斑（等离子体），使样品被激发而产生特征谱线，从而实现对化学元素的定性和定量分析。LIBS具有灵敏度高、分析速度快、可同时分析多种元素等优点。它弥补了传统元素分析方法的不足，可以检测几乎所有的无机元素，且几乎不需要样品制备，在有色金属材料的微区分析和缺陷检测，以及复杂恶劣环境下的分析检测和工业在线检测等应用领域优势明显。

LIBS主要由激光光源系统、激光聚焦系统、等离子体辐射手机系统、光谱仪、控制电路及软件数据处理系统等部件组成。激光光源系统通常包括激光电源和激光器。激光电源驱动激光器，激光器利用受激辐射原理输出激光，激光束通过激光聚焦系统会聚于样品表面，在极短时间内将样品表面微量元素剥离并激发出等离子体。因此激光能量的稳定性对于LIBS仪器光谱信号的状态具有十分重要的影响。光谱仪主要包括分光系统和探测器两个部分，是将受激发样品发出的光进行色散，并进一步将色散后的入射光信号转换为电信号的重要部件。因此，光谱仪性能的好坏（波长示值误差、波长示值重复性、检出限、测量重复性、测量稳定性）直接决定了检测结果的准确度和精密度。因此十分有必要在有色金属行业建立针对LIBS主要计量性能的校准技术规范。科学的校准规范能够有效确保校准操作的规范性和校准结果的可靠性，能够有效确保该仪器运行的可靠性，从而有利于该仪器的推广应用，对于提升产品质量水平、推动有色金属检测技术发展具有十分重要的积极作用。

1.2 任务来源

为保证和提升我国有色金属行业LIBS分析试验数据的准确性和可比性，工业和信息化部办公厅于2019年6月20日下达了《工业和信息化部办公厅关于印发2019年行业计量技术规范制修订计划的通知》（工信厅科函[2019]142号），其中包括《激光诱导击穿光谱仪校准规范》制订计划项目。该项目计划号为JJFZ（有色金属）002-2019，国标（北京）检验认证有限公司为主要起草单位，计划完成年限为2021年。

1.3 项目编制组单位简况

1.3.1 编制组成员单位

本标准的编制组单位为：国标（北京）检验认证有限公司、山东东仪光电仪器有限公司、广州计量检测技术研究院、国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司。编制组成员单位均是我国从事LIBS研发、生产和应用，或者在有色金属行业内主要从事计量、分析检测及科研的权威单位。

1.3.2 主编单位简介

国标（北京）检验认证有限公司（以下简称“国标检验”）是中央企业有研科技集团有限公司（原北京有色金属研究总院）下属国合通用测试评价认证股份公司的全资子公司，注册资本4680.00万元。国标检验是中国有色金属和电子材料方面权威的第三方检验认证服务机构，管理运营着国家有色金属及电子材料分析测试中心、国家有色金属质量监督检验中心和工业（有色金属及半导体材料）产品质量控制和技术评价实验室等6个国家级和省部级中心/实验室，拥有辉光放电质谱仪、电感耦合等离子体串联质谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪、激光剥蚀固体进样系统、原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪等大型化学分析仪器设备20多台套，价值2000多万元，装备水平处于国内行业领先地位。国标检验是我国有色金属行业测试评价技术开发的骨干单位之一，也是我国有色金属分析测试标准主要起草单位之一，先后承担国家科技重大专项、国际科技支撑计划、国家自然科学基金等国家级科研项目41项，获得省部级科技成果奖励110余项，拥有授权中国专利和国际专利100余项，在国内外期刊发表学术论文800多篇，撰写学术著作23部；先后制定国家和行业标准381项，研制了国家标准物质/标准样品162个，为航空航天、国防军工、集成电路、能源电气等国家重大工程领域提供了有力保障和支撑。

1.3.3 成员单位简介

1.3.3.1 山东东仪光电仪器有限公司

公司承担国家国际科技合作“组合式SA-LIBS 光谱分析系统技术的引进开发”专项，组建SA-LIBS 光谱分析系统实验平台，为SA-LIBS 光谱分析仪器开发提供理论支撑；引进俄方粉末样品分析技术和IPDA 检测技术，在此基础之上消化吸收再创新，解决液体和气体样品分析问题，并研制实现固-液-气多相态样品分析装置。通过火花增强激光诱导光谱分析技术、单火花时间分辨光谱分析技术、真空紫外光谱分析分析技术和离子刻蚀光栅技术等多项关键技术突破，获得多项技术成果，申请发明专利4 项，参与国家标准制定两项，发表文献7 篇，完成两套样机开发，并通过第三方技术检测，达到项目技术目标要求，完成离子刻蚀光栅和平场光学系统开发，并成功应用于公司现有产品。

1.3.3.2 广州计量检测技术研究院

广州计量检测技术研究院（GIMT）是广州市政府依法设置的法定计量检定机构，隶属广州市市场监督管理局。GIMT作为国家法定计量检定机构，依据《计量法》开展计量工作，同时承担部分产品的质量监督检验工作，以及为产业和地方经济发展提供优质计量测试服务。GIMT的生物技术与化学计量检测研究部现有员工52人，其中高级工程师8人、硕士及以上学历25人，在理化分析计量及检测方面经验丰富，熟悉仪器测量原理及性能。目前生物技术与化学计量检测研究部已取得的计量校准CNAS资质涵盖质谱仪、色谱仪、光谱仪、气体分析仪、流量测定仪、在线水质类分析设备以及在线气体分析类等多个领域。除计量业务外，本院还开展化学分析类标准物质的研究工作，具有标准气体的配制能力，目前已通过国家计量行政部门批准的标准物质有76种，主持及参与国家计量校准规范5项，广东省地方检定规程8项，行业计量校准规范1项，广东省地方标准5项，团体标准2项。

1.3.3.3 国合通用测试评价认证股份公司

国合通用测试评价认证股份公司于2017年8月17日成立，注册资金5亿元，其实际控制人为有研科技集团有限公司，是我国有色金属行业规模最大的综合性研究开发机构之一。公司自成立以来，承担着“国家新材料测试评价平台-主中心”建设项目，积极整合完善现有测试评价、设计应用、大数据等平台资源，逐步形成立足北京、布点全国、服务全行业的国家新材料测试评价平台。

1.3.3.4 北矿检测技术有限公司

北矿检测技术有限公司2016年10月31日注册成立，由北京矿冶研究总院测试研究所转换而来，源于1956年建立的北京矿冶研究总院分析研究室，同时为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位，在国际上享有一定声誉。依托测试研究所的国家重有色金属质量监督检验中心成立于1985年，国家进出口商品检验有色金属认可实验室成立于1988年，是我国首批获得授权的国家级质检中心及国家商检实验室之一。1995年国家科技部和原国家技术监督局授权国家重有色金属质量监督检验中心为科技成果检测鉴定国家级检测机构。2000年通过中国合格评定国家认可委员会实验室认可，实验室管理与国际接轨，检测结果得到国际互认，具有ISO/IEC17025实验室认可、国家级实验室资质认定、国家质检中心授权“三合一”资质。2007年国家重有色金属质量监督检验中心成为北京材料分析测试服务联盟成员单位；2009年成为中关村开放实验室。

1.4 主要工作过程

1.4.1 任务落实会

2020年9月22日有色金属行业计量技术委员会在北京召开了《激光诱导击穿光谱仪校准规范》的任务落实会。来自中国有色金属工业标准计量质量研究所、国标（北京）检验认证有限公司、广州计量检测技术研究院、广东省科学院工业分析检测中心、西安汉唐分析检测有限公司、中铝材料应用研究院有限公司等企事业单位的20余名代表参会。会上确定《激光诱导击穿光谱仪校准规范》由国标（北京）检验认证有限公司作为主编单位，由山东东仪光电仪器有限公司、广州计量检测技术研究院、国合通用测试评价认证股份公司、北矿检测技术有限公司等4家单位共同参与编制。会上还确定的该规范各制订阶段的工作内容和时间节点。与会代表对该规范现阶段的研究进展及存在的问题进行了认真、细致地讨论，并提出了下一阶段的研究思路。

1. 规程编制原则和确定主要内容

2.1 编制原则

1. 保证有色行业的特殊性和适用性。
2. 保证计量规程的规范性。

2.2 确定主要内容

2.2.1 范围的确定

本规范主要是对应用于有色金属固体样品直接成分分析的LIBS的校准进行规定和指导。

2.2.2 校准项目及计量性能要求的确定

本规范结合LIBS仪器的性能特点和应用领域，参照JJG 768-2005《发射光谱仪检定规程》中关于直读光谱仪的检定项目及计量性能要求，确定了LIBS的的校准项目及计量性能要求，见表1所示。

表1 激光诱导击穿光谱仪的校准项目及计量性能要求

|  |  |
| --- | --- |
| 校准项目 | 计量性能要求 |
| 波长示值误差 | ±0.05 nm |
| 波长重复性 | ≤0.02 nm |
| 检出限/% | C≤0.05，Si≤0.05，Mn≤0.08，Ni≤0.04  Mo≤0.04，Cr≤0.05，Ti≤0.02，V≤0.05 |
| 重复性/% | C，Si，Mn，Ni，Mo，Cr，Ti，V  （质量分数为0.1%~2.0%时）≤10% |
| 稳定性/% | C，Si，Mn，Ni，Mo，Cr，Ti，V  （质量分数为0.1%~2.0%时）≤10% |

2.2.3 校准条件及计量器具的确定

本规范结合LIBS仪器的性能特点，参照JJG 768-2005《发射光谱仪检定规程》中关于直读光谱仪的要求，确定了LIBS校准的环境条件和计量器具，如下：

2.2.3.1 环境条件

a）环境温度：（20±5）oC；

b）相对湿度：≤75%；

c）电源供电电源：（220±10）V；

d）仪器周围不得有强烈的机械振动和电磁干扰，不得存放与实验无关的易燃、易爆和强腐蚀性的气体或试剂；

e）仪器及电源应有良好的接地。

2.2.3.2 计量器具

LIBS采用固体直接进样的方式，因此需采用有证的光谱分析用标准物质进行校准，才能保证计量溯源性。本规范采用低合金钢、铝合金、铜合金等光谱分析用标准物质。在校准仪器检出限时采用有证的纯铁、纯铝、纯铜等光谱分析标准物质。

2.2.4 校准方法的确定

2.2.4.1 校准项目

激光诱导击穿光谱仪校准项目见表2所示。

表2 激光诱导击穿仪的校准项目

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 校准项目 |
| 1 | 外观及通电检查 |
| 2 | 波长示值误差及重复性 |
| 3 | 检出限 |
| 4 | 仪器重复性 |
| 5 | 仪器稳定性 |

2.2.4.2 校准方法

1）外观及通电检查

本规范结合LIBS仪器的性能特点，参照JJG 768-2005《发射光谱仪检定规程》，确定了LIBS外观和通电检查的内容和方法。

2）波长示值误差及重复性的校准

根据GB/T 38257-2019《激光诱导击穿光谱法》中8.2的内容要求，在LIBS开机后，设置参数。待仪器信号稳定后，读取基准波长峰位置的读数。激发有证标准物质（低合金钢、铝合金或铜合金），读取代表元素C（193.090 nm），Si（251.612 nm或288.157 nm），Mn（259.373 nm或293.306 nm），Ni（231.604 nm或341.476 nm），Mo（281.615 nm），Cr（267.716 nm或425.535 nm），Ti（334.941 nm），V（310.230 nm）的谱线强度，按照GB/T 38257-2019中8.5.4找出各元素峰位置的读数，重复测量3次，取其平均值，然后再分别与基准波长的峰位置进行比较，计算示值偏差。按公式（1）计算波长示值误差：

 （1）

式中：——波长示值偏差，单位为纳米（nm）；

——某个元素3次重复测量的波长示值的平均值，单位为纳米（nm）；

——基准波长峰位置读数，单位为纳米（nm）。

元素峰位置3次测量值的极值即为波长重复性。按公式（2）计算波长重复性：

 （2）

式中：——某个元素的波长重复性，单位为纳米（nm）；

——某个元素3次重复测量的波长示值中的最大值，单位为纳米（nm）；

——某个元素3次重复测量的波长示值中的最小值，单位为纳米（nm）。

3）检出限的校准

根据GB/T 38257-2019《激光诱导击穿光谱法》中8.2和8.3的内容要求，在LIBS开机后，设置参数和校准谱线强度。待仪器信号稳定后，连续10次激发纯铁光谱分析标准物质、纯铝光谱分析标准物质或纯铜光谱分析标准物质，以各代表元素10次空白测量值标准偏差的3倍对应的含量即为检出限。按公式（3）和公式（4）计算检出限。

 （3）

式中：——标准偏差；

——单次测量值，单位为百分数（%）；

——10次测量结果的平均值，单位为百分数（%）；

——测量次数，一般n=10。

 （4）

式中：——某个元素的检出限，单位为百分数（%）；

——标准偏差；

——工作曲线斜率。

4）仪器重复性的校准

根据GB/T 38257-2019《激光诱导击穿光谱法》中8.2和8.3的内容要求，在LIBS开机后，设置参数和校准谱线强度。待仪器信号稳定后。连续激发10次测量有证标准物质（低合金钢、铝合金或铜合金）中代表元素的含量，计算10次测量值的相对标准偏差（RSD）即为仪器重复性。按公式（5）计算仪器重复性。

 （5）

式中：——相对标准偏差，单位为百分数（%）；

——单次测量值，单位为百分数（%）；

——10次测量结果的平均值，单位为百分数（%）；

——测量次数，一般n=10。

1. 仪器稳定性的校准

在仪器开机稳定后，激发有证标准物质（低合金钢、铝合金或铜合金）测量代表元素的含量。在不少于2h内，每间隔15 min测量一次，至少测量6次。计算6次测量值的相对标准偏差（RSD）即为仪器稳定性。按公式（5）计算仪器稳定性。

2.2.5 校准结果表达

校准结果应在校准记录和校准证书上反映，校准记录和校准证书应至少包括以下信息：

a）标题，如“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，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受日期；

h）校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；

i）本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；

j）校准环境的描述；

k）校准结果及测量不确定度的说明；

l）对校准规范的偏离的说明；

m）校准证书签发人的签名或等效标识；

n）校准结果仅对被校对象有效的声明；

未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

2.2.6 复校时间间隔的确定

复校时间间隔由用户自定，建议不超过1年。在此期间，仪器更换重要部件、维修、搬运或移动后，必须重新校准。

1. 实践检测情况

（无）

1. 标准水平分析

本规程的制订填补了国内激光诱导击穿光谱仪的校准空白，水平达到国内领先。

1. 与现行相关法律、法规、规章及相关规范，特别是规程的协调性

本规范所引用的规程及规范均为我国现行有效的计量规程及规范，是本标准的一部分，引用这些规程及规范后，使本规范的要求与现行的相关法律、法规、规章及相关规程规范的关系不矛盾、不冲突，其相互关系非常协调。

1. 标准中涉及的专利或知识产权说明

本标准不涉及任何专利或知识产权。

1. 重大分歧意见的处理经过和依据

（无）

1. 贯彻规范的要求和措施建议

本规范发布后，中国有色金属行业协会和有色金属行业计量技术委员会应加强本规范的宣传力度，促进激光诱导击穿光谱仪研发、生产和使用企业按照设备使用情况合理选用校准规程，以促进我国企业的技术进步和产品质量上档次，提高我国产品在国际国内市场的竞争能力。

1. 废止现行有关规程的建议

（无）

1. 产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果

激光诱导击穿光谱法具有固体直接进样、分析速度快、操作简便、适用于复杂环境等优点，目前已在有色金属和冶金行业内得到了应用，例如应用于对钢水和炉渣的在线分析、对矿石成分的分析、对合金夹杂物尺寸及含量的分析等。因此，本规范的制订及推广在有色金属行业内十分必要，具有巨大的应用前景。