

 JJF(有色金属) XXXX─—XXXX

20××-××-××发布 20××-××-××实施

发 布

中华人民共和国工业和信息化部

直流电弧-原子发射光谱仪校准规范

Calibration Specification for Direct Current Arc Atomic Emission Spectrometries

（审定稿）

直流电弧原子发射光谱仪校准规范

Calibration Specification for Direct Current Arc Atomic Emission Spectrometries



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：西安汉唐分析检测有限公司

参加起草单位：有色金属技术经济研究院有限责任公司

中煤科工西安研究院（集团）有限公司

宁夏东方钽业股份有限公司

宝钛集团有限公司

国标（北京）检验认证有限公司

西安建筑科技大学

中国石油集团工程材料研究院有限公司

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：

1. 杨平平（西安汉唐分析检测有限公司）
2. 柴琴琴（西安汉唐分析检测有限公司）
3. 贾梦琳（西安汉唐分析检测有限公司）
4. 闫雁楠（有色金属技术经济研究院有限责任公司）
5. 田新娟（中煤科工西安研究院（集团）有限公司）
6. 张俊峰（宁夏东方钽业股份有限公司）
7. 赵 洁（宝钛集团有限公司）
8. 王 华（宝钛集团有限公司）
9. 樊志罡（国标（北京）检验认证有限公司）

胡 平（西安建筑科技大学）

李小龙（中国石油集团工程材料研究院有限公司）

目 录

[引 言 (](#_Toc9228_WPSOffice_Level1)Ⅱ)

[1 范围](#_Toc23837_WPSOffice_Level1) [(1](#_Toc23837_WPSOffice_Level1))

[2 引用文件](#_Toc7848_WPSOffice_Level1) [(1](#_Toc7848_WPSOffice_Level1))

[3 概述](#_Toc13054_WPSOffice_Level1) [(1](#_Toc13054_WPSOffice_Level1))

[3.1 仪器原理和用途 (1](#_Toc13054_WPSOffice_Level1))

[3.2 仪器结构 (1](#_Toc13054_WPSOffice_Level1))

[4 计量特性](#_Toc19851_WPSOffice_Level1) [(1](#_Toc19851_WPSOffice_Level1))

[5 校准条件](#_Toc25829_WPSOffice_Level1) [(](#_Toc25829_WPSOffice_Level1)1)

[5.1 环境条件](#_Toc5126_WPSOffice_Level2) [(](#_Toc5126_WPSOffice_Level2)2)

[5.2 测量标准](#_Toc9866_WPSOffice_Level2) [(2](#_Toc9866_WPSOffice_Level2))

[6 校准项目和校准方法 (2](#_Toc2741_WPSOffice_Level1))

[6.1 校准项目 (2](#_Toc22718_WPSOffice_Level2))

[6.2 校准方法](#_Toc22008_WPSOffice_Level2) [(](#_Toc22008_WPSOffice_Level2)2)

[7 校准结果表达 (](#_Toc25466_WPSOffice_Level1)4)

[8 复校时间间隔](#_Toc14803_WPSOffice_Level1) (5)

附录A 光谱仪校准原始记录参考格式 (6)

[附录B 光谱仪校准证书内页参考格式](#_Toc20191_WPSOffice_Level1) (8)

[附录C 直流电弧-原子发射光谱仪示值误差测量结果不确定度评定示例](#_Toc5266_WPSOffice_Level1) (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。

本规范主要参考了JJF 2024《能量色散 X射线荧光光谱仪校准规范》和JJG 768《发射光谱仪》的技术内容。

本规范为首次发布。

直流电弧-原子发射光谱仪校准规范

1 范围

本规范适用于直流电弧-原子发射光谱仪的校准。

2 引用文件

本规范无引用文件。

3 概述

直流电弧原子发射光谱仪（以下简称光谱仪）是一种基于电弧激发和原子发射光谱技术的分析仪器。光谱仪是将样品中待测元素的原子被激发而产生特征辐射,使用具有一定分辨力的探测器检测所有元素的特征辐射谱线，根据特征辐射谱线不同与强度大小，实现对各元素进行定性和定量分析。光谱仪在固体样品痕量元素分析中具有独特优势，适用于地质、冶金、环境监测、化工、核工业等领域的实验室分析。光谱仪的工作示意图见图1。

2

1

4

5

3

激发光pu

特征谱线

 图1 直流电弧-原子发射光谱仪工作示意图

1—上电极；2—试样；3—分光系统；4—检测器；5—信号处理与输出系统

4计量特性

4.1 示值误差

示值误差不超过±15%。

4.2 测量重复性

测量重复性≤10.0%。

4.3 测量稳定性

测量稳定性≤15.0%。

4.4 检出限

检出限≤0.0005%。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1环境温度（10～30）℃，相对湿度≤80%。

5.1.2仪器室不得有强烈机械振动与电磁干扰，无强烈气流、无粉尘，不得存放与实验室无关的易燃、易爆和强腐蚀性气体或试剂。

5.1.3 电源：电压（220±22）V，频率（50±1）Hz。

5.2 测量标准

5.2.1 纯铜、纯铁、三氧化钨、三氧化钼等光谱分析用有证标准物质或标准样品。标准物质中元素质量分数为0.001%~0.10%，相对扩展不确定度不大于10%（*k*=2）。校准时，应选择与样品基体一致的标准物质开展设备校准工作。

5.2.2 空白标准物质或标准样品。基体含量≥99.99%，单一金属元素含量＜0.001%。校准时，应选择与样品基体一致的空白标准物质或标准样品。

5.2.3 兆欧表。电压：1000V，2.0级，最大允许误差：±5%

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

示值误差、测量重复性、测量稳定性和检出限。

6.2 校准方法

6.2.1 工作准备

采用目视观察法检查仪器外观，接通电源检查设备（含附件）、测试软件、压力表、气路密闭性等运行是否正常，将光谱仪调整至正常工作状态，在确定无影响计量特性的因素后，再进行校准。

6.2.2 安全性能检查

在未接通电源时，打开仪器开关，用兆欧表测量电源进线端（相线或中线）与机壳间的绝缘电阻，绝缘电阻应不小于20MΩ。

6.2.3 示值误差

仪器开机预热后，使用适合的标准物质建立校准曲线，在光谱仪常用的使用范围内，按照高、中、低含量的3种标准物质，对每种标准物质中重复测量3次，分别求其平均值，按式（1）分别计算各点示值误差，取*ΔXi* 绝对值最大者为光谱仪的示值误差。本规范以纯铜标准物质为例开展示值误差计算，见表1。

 （1）

式中：

*ΔXi* ——各点示值误差；

$\overbar{X\_{i}}$——各点实测平均值；

*Xs* ——各点标准物质认定值。

表1 示值误差校准用标准物质信息

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 波长nm | GBW02113% | GBW02114% | GBW02115% |
| Pb | 238.307 | 0.0083 | 0.0047 | 0.0031 |
| Ni | 305.082 | 0.0173 | 0.0050 | 0.0031 |
| Zn | 334.502 | 0.0021 | 0.0046 | 0.0083 |

6.2.4 测量重复性

在6.2.3相同条件下，选取中间含量的标准物质（如表1中GBW02114），重复测量7次，按公式（2）计算最大相对标准偏差，即为重复性（*RSD*）。

  （2）

式中：

*RSD*——重复性标准偏差；

*Xi*——单次测量值，%；

$\overbar{X}$ ——测量平均值，%；

*n* ——测量次数，*n*=7。

6.2.5 测量稳定性

在6.2.3相同条件下，选取中间含量的标准物质（如表1中GBW02114）。每20 min测量1次，连续重复测量6次。按公式（3）计算的相对偏差，即$δ\_{X}$为光谱仪的稳定性。

 （3）

式中：

$δ\_{X}$ ——稳定性；

$X\_{max}$——最大测量值，%；

$X\_{min}$——最小测量值，%；

$\overbar{X}$ ——测量平均值，%。

6.2.6 检出限

在光谱仪正常工作条件下，选择5.2.2空白试样连续10次激发空白光谱分析标准物质，以10次空白值标准偏差3倍对应的含量为检出限。按式（4）、式（5）分别计算测量元素标准偏差与检出限。

  （4）

式中：

*s*——标准偏差；

*X*i——单次测量值；

$\overbar{X}$——测量平均值；

*N* —— 测量次数，*n*=10。

 *DL*=3*s* （5）

式中：

*DL*——检出限；

*s* ——标准偏差。

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：

1. 标题：“校准证书”；
2. 实验室名称和地址；
3. 进行校准的地点（如与实验室的地址不同）；
4. 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
5. 客户的名称和地址；
6. 被校对象的描述和明确标识；
7. 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；
8. 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；
9. 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
10. 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
11. 校准环境的描述；
12. 校准结果及测量不确定度的说明；
13. 对校准规范的偏离的说明；
14. 校准证书签发人的签名或等效标识；
15. 校准结果仅对被校对象有效的声明；
16. 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

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24个月。送校单位可根据使用情况自主决定复校时间间隔。

附录A

校准原始记录参考格式

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 原始记录编号 |  | 证书编号 |  |
| 委托单位 |  | 校准依据 |  |
| 接收日期 |  | 校准日期 |  |
| 测量标准信息 |
| 测量标准名称 | 型号 | 编号 | 不确定度/ 准确度等级/最大允许误差 | 证书编号 | 有效期至 |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
| 被校设备信息 |
| 设备名称 |  | 出厂编号 |  |
| 型号/规格 |  | 制造单位 |  |
| 校准地点 |  | 环境温湿度 |  ℃； RH% |

校准结果

1绝缘电阻：

2示值误差

|  |
| --- |
| 标准物质编号： |
| 元素 | 波长/nm | 认定值/% | 测量值/% | 平均值/% | 示值误差/% |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |

3测量重复性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 波长/nm | 认定值/% | 校准结果/% | 平均值/% | 重复性/% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

4测量稳定性

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 波长/nm | 校准结果/% | 平均值/% | 稳定性/% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

5检出限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 测量值/% | 标准偏差(%) | 检出限/% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

附录B

校准证书内页参考格式

校准证书编号：××××

|  |
| --- |
| 校准数据/结果 |
| 校准依据 |  |
| 校准条件 |  |
| 元素 | 示值误差% | 测量重复性% | 测量稳定性% | 检出限% | 扩展不确定度 |
|  |  |  |  |  | *U*= %，*k*=2 |
|  |  |  |  |  | *U*= %，*k*=2 |
|  |  |  |  |  | *U*= %，*k*=2 |

附录C

直流电弧-原子发射光谱仪示值误差测量结果不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 校准依据

本规范。

C.1.2 测量标准

GBW02114纯铜标准物质，Ni元素0.0050%，*s*Ni=0.0003%。

C.1.3 被测对象

选用直流电弧-原子发射光谱仪为被测对象，对示值误差进行校准。

C.1.4 校准过程

将光谱仪调整至最佳工作状态，根据本规范6.2.3中规定，选用C.1.2纯铜标准物质，连续测量3次。

C.2 测量模型与灵敏系数

C.2.1 测量模型

光谱仪的示值误差测量模型见公式（C.1）、（C.2）：

 （C.1）

 （C.2）

式中：

*ΔXi* ——示值误差；

$\overbar{X\_{i}}$——实测平均值；

*ΔXri* ——相对示值误差；

*X*s ——标准物质认定值。

C.2.2 灵敏系数

灵敏系数为：





C.3 测量不确定度的主要来源分析

测量结果不确定度的主要来源有：

1）测量重复性引入的标准不确定度*u*1；

2）标准物质引入的标准不确定度*u*2。

C.4 标准不确定度的计算

C.4.1 测量重复性引入的标准不确定度*u*1

选择国家标准物质GBW02114（Ni：0.0050%），直流电弧光谱仪对连续重复测量10次，得到测量数据见表C.1。

表C.1 测量值及计算结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 组数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 测量值（%） | 0.0051 | 0.0053 | 0.0049 | 0.0048 | 0.0053 | 0.0047 | 0.0052 | 0.0053 | 0.0048 | 0.0049 |
| 平均值（%） | $\overbar{X\_{i}}=$0.0050 |
| 标准偏差（%） |  |

实际校准时，重复测量3次，取3次平均值作为校准结果，则：



C.4.2 标准物质引入的不确定度*u*2

查阅GBW02114标准物质定值证书可知，依据JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》与JJF 1343《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》相关要求，Ni（0.0050%）的标准偏差0.0003%作为不确定度的估计值*u*2，则：



C.4.3 合成标准不确定度

合成标准不确定度为：



C.4.4 扩展不确定度

 取包含因子*k* =2，则扩展不确定度：

