



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) XXXX—20XX

有色金属材料分析用火花放电原子发射光
谱仪校准规范
(预审稿)

Calibration Specification for
Spark discharge atomic emission spectrometer of non-ferrous metal
materials

20××-××-××发布

20××-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

有色金属材料分析用火花放电原子发射光谱仪校准规范

Calibration Specification for Spark

discharge atomic emission spectrometer

of non-ferrous metal materials

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：国标（北京）检验认证有限公司

参加起草单位：XXXXX 公司

XXXX

XXXXX

XXXX

XXXX

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：

XXX (国标(北京)检验认证有限公司)

XXX

XXX

XXX

参加起草人：

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 校准用标准物质.....	(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	(4)
附录 A 有色金属材料用火花放电原子发射光谱仪校准记录参考格式.....	(5)
附录 B 有色金属材料用火花放电原子发射光谱仪校准证书内页参考格式.....	(7)
附录 C 有色金属材料用火花放电原子发射光谱仪示值误差的测量不确定度评定示例.....	(8)

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JJG 768《发射光谱仪》、GB/T 14203《火花放电原子发射光谱分析法通则》的技术内容。

本规范为首次发布。

有色金属材料分析用火花放电原子发射光谱仪校准规范

1 范围

本规范适用于铝、铜、锡、镁、铅、锌、镍、钴、钛、铋、锑、镉等有色金属材料分析用火花放电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

有色金属材料分析用火花放电原子发射光谱仪(以下简称光谱仪)是测试有色金属材料中元素成分的试验仪器,主要用于铝、铜、锌等材料中多种元素的含量测定。光谱仪通过高压火花放电激发样品产生特征光谱,经光学系统分光后检测特征谱线的波长和强度,实现各元素的定性和定量分析。仪器结构包括激发系统、光学系统、测光系统和控制系统组成,示意图如图1所示。

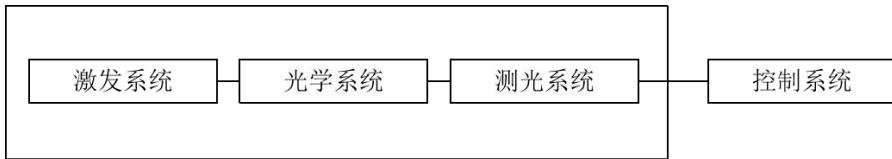


图1 火花放电原子发射光谱仪结构示意图

4 计量特性

有色金属材料分析用火花放电原子发射光谱仪计量特性要求见表1。

表1 计量特性要求

计量参数	计量技术要求
检出限	$\leq 0.006\%$
示值误差	$\pm 15\%$
重复性	$\leq 5\%$
稳定性	$\leq 5\%$

5 校准条件

5.1 环境条件

仪器应在(15~30)℃、相对湿度不大于80%的条件下校准。校准环境周围无腐蚀性介质,附近无影响实验结果的振源。

5.2 测量标准

5.2.1 纯铝、纯铜、纯锡、纯镁、纯铅、纯锌、纯镍、纯钴、纯钛、纯铋、纯锑、纯镉等有色金属光谱分析用有证标准物质或标准样品;

5.2.2 铝合金、铜合金、锡合金、镁合金、铅合金、锌合金、镍合金、钴合金、钛合金、铋合金、锑合金、镉合金等有色金属光谱分析用有证标准物质或标准样品。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

校准项目包含检出限、示值误差、重复性、稳定性。

6.2 校准方法

6.2.1 外观及通用要求的检查

采用目视观察法检查仪器外观和铭牌内容,应有仪器名称、型号、制造公司、出厂编号与出厂日期;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,在确定无影响计量特性的因素后,再进行校准。

6.2.2 检出限

仪器开机后一般应保证足够的通电时间,使测光系统工作稳定。在光谱仪正常工作条件下,连续10次激发空白或高纯光谱分析标准物质,读取代表元素含量,根据公式(1)和公式(2),以10次空白值标准偏差3倍对应的含量为检出限。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1)$$

式中:

s —标准偏差;

x_i —单次测量值;

\bar{x} —测量平均值;

n —测量次数, $n=10$ 。

$$DL = 3s \quad (2)$$

式中:

DL —检出限;

s —标准偏差。

6.2.3 示值误差

按照光谱仪常用使用范围,选用5.2.2中的覆盖使用范围含量的标准物质,重复测量3次,求平均值,按公式(3)分别计算各点示值误差。

$$\Delta = \frac{\bar{x}_i - \bar{x}_s}{\bar{x}_s} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

Δ ——示值误差;

\bar{x}_i ——3次测量平均值, %;

\bar{x}_s ——标准值, %。

6.2.4 重复性

在仪器正常工作条件下,连续激发10次测量某个光谱仪常用使用范围中间含量光谱分析标准物质中代表元素的含量,根据公式(4)计算10次测量值的相对标准偏差(RSD)为重复性。

$$RSD = \frac{1}{x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

RSD——相对标准偏差;

x_i ——单次测量值;

\bar{x} ——测量平均值;

n ——测量次数, $n=10$ 。

6.2.5 稳定性

仪器开机稳定后,选用6.2.4相同的标准物质,对代表性元素进行测量。在不少于2h内,间隔20 min,重复6次测量。计算6次测量值的相对标准偏差(RSD)为稳定性。计算同公式(4), $n=6$ 。

7 校准结果表达

经校准的火花放电原子发射光谱仪出具校准证书,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

建议复校时间间隔最长不超过1年，使用单位也可根据实际使用情况选择复校的时间间隔。

附录 A

有色金属材料用火花放电原子发射光谱仪校准记录参考格式

证书编号:

校准日期:

委托单位:

校准依据:

被校设备信息						
器具名称			出厂编号			
型号/规格			设备编号			
制造厂			环境条件	°C	%RH	
校准地点						
测量标准信息						
名称	型号	编号	证书编号	准确度等级/最大允许误差/不确定度	有效期	

校准结果

1 外观及通用技术要求: _____

2 检出限

元素	标准偏差 s	检出限/%	元素	标准偏差 s	检出限/%

3 示值误差

元素	标准值	测量值/%			平均值/%	示值误差/%
		1	2	3		

4 重复性

元素\次数	测量值/%										平均值/ %	重复性/ %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		

5 稳定性

元素\次数	测量值/%						平均值/%	稳定性/%
	1	2	3	4	5	6		

附录 B

有色金属材料用火花放电原子发射光谱仪校准证书内页参考格式

证书编号:XXXXXX

校准结果		
校准依据		
校准条件		
序号	校准项目	校准结果
1	外观及通用要求	
2	检出限	
3	示值误差	
4	重复性	
5	稳定性	
校准结果的不确定度 $U(k=2)$		

附录 C

有色金属材料用火花放电原子发射光谱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

铝合金 2Al2 光谱分析标准物质 GBW(E)020044, 以 Zn 元素为例, 不确定度 $U(\text{Zn})=0.002\%, k=2$ 。

C.1.3 被校对象

有色金属材料用火花放电原子发射光谱仪, 生产厂家: SPECTRO, 型号: SPECTROLAB S, 编号: 21005054。

C.1.4 校准方法

按照光谱仪常用使用范围, 选用合适的光谱标准物质, 对每种标准物质重复测量3次, 求平均值, 按公式(3)分别计算各点示值误差, 取绝对值最大者为光谱仪的示值误差。

C.2 测量模型

被校设备的示值误差测量模型见公式 (C.1)。

$$\Delta = \frac{\bar{x}_i - x_s}{x_s} \times 100\% \quad (\text{C.1})$$

式中:

Δ —示值误差;

\bar{x}_i —3次测量平均值, %;

x_s —标准值, %。

C.3 测量不确定度的来源分析

测量不确定度的来源有:

- 1) 由测量重复性引入的不确定度分量 u_1 ;
- 2) 由标准物质定值引入的不确定度分量 u_2 ;
- 3) 由仪器分辨力引入的不确定度分量 u_3 。

C.4 测量不确定度评定

C.4.1 由测量重复性引入的不确定度分量 u_1

采用A类评定方法, 选择标准物质GBW(E)020044(Zn:0.507%), 有色金属材料用火花放电原子发射光谱仪对其连续重复测量10次, 测量数据见表C.1。

表C.1 有色金属材料用火花放电原子发射光谱仪重复性测量数据

	测量值 (g)				
	1	2	3	4	5
	0.534	0.537	0.533	0.540	0.534
	6	7	8	9	10
	0.533	0.533	0.537	0.533	0.537
	平均值(%)		0.535		
标准偏差 s (%)			0.003		

实际测量以3次测量的平均值作为测量结果, 则 $n=3$, 所以由测量重复性引入的不确定度分量 u_1 为:

$$u_1 = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.003\%}{\sqrt{3}} = 0.002\%$$

C.4.2 由标准物质定值引入的不确定度分量 u_2

标准物质定值的不确定度可以通过相应标准物质证书获得。标准物质GBW(E)020044的Zn元素的扩展不确定度为 $U=0.002\%, k=2$ 。则由标准物质引入的不确定度分量 u_2 为:

$$u_2 = \frac{a}{k} = \frac{0.002\%}{2} = 0.001\%$$

C.4.3 由仪器分辨力引入的不确定度分量 u_3

有色金属材料用火花放电原子发射光谱仪的分辨力为0.001%, 由此引入的测量不确定度为 $0.001/2=0.0005\%$, 按均匀分布, 则由仪器分辨力引入的不确定度分量 u_3 为:

$$u_3 = \frac{a}{k} = \frac{0.0005\%}{\sqrt{3}} = 0.0003\%$$

C.5 合成标准不确定度计算

合成不确定度计算公式为:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} = \sqrt{0.002^2 + 0.001^2 + 0.0003^2} = 0.003\%$$

C.6 扩展不确定度计算

取包含因子 $k=2$, 扩展不确定度为:

$$U = k \cdot u_c = 2 \times 0.003\% = 0.006\% \quad (k=2)$$