



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

Calibration Specification for Spark Discharge Atomic Emission
Spectrometers of Non-ferrous Metal Materials

（报批稿）

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 Spectrometers
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

中铝洛阳铜加工有限公司

酒泉钢铁（集团）有限责任公司

有色金属技术经济研究院有限责任公司

聊城市技师学院

中铝材料应用研究院有限公司

国合通用（重庆）测试评价认证有限公司

西南铝业（集团）有限责任公司

国合通用（青岛）测试评价认证有限公司

上海有色金属工业技术监测中心有限公司

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：

纪 红（国标（北京）检验认证有限公司）
刘光辉（中铝洛阳铜加工有限公司）
张 明（酒泉钢铁（集团）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）
樊志罡（国标（北京）检验认证有限公司）
侯文茹（聊城市技师学院）
孙 喆（中铝材料应用研究院有限公司）
曲 翔（国合通用(重庆)测试评价认证有限公司）
王瑞雪（西南铝业(集团)有限责任公司）
栾剑乔（国合通用(青岛)测试评价认证有限公司）
郭晓华（上海有色金属工业技术监测中心有限公司）
黄 菊（酒泉钢铁（集团）有限责任公司）
韩跃伟（中铝洛阳铜加工有限公司）
贺铭兰（中铝材料应用研究院有限公司）

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..... (2)

6 校准项目和校准方法..... (3)

6.1 校准项目..... (3)

6.2 校准方法..... (3)

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 有色金属材料分析用火花放电原子发射光谱仪示值相对误差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JJG 768《发射光谱仪》、JJF 2024《能量色散 X射线荧光光谱仪校准规范》和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、铅、锌、镍、钴、钛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，主要用于测定铝、铜、铅、锌、镍、钴、钛等有色金属材料的化学成分。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。光谱仪由激发系统、分光系统、测光系统和控制系统组成，其结构示意图见图1。

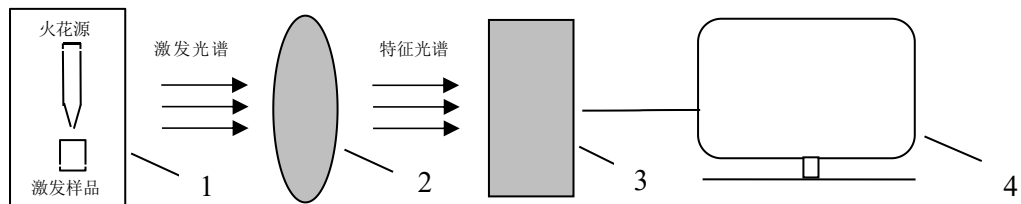


图1 火花放电原子发射光谱仪结构示意图

1—激发系统；2—分光系统；3—测光系统；4—控制系统

4 计量特性

光谱仪的计量特性见表1。

表1 计量特性

项目	技术指标
检出限	质量分数应不大于0.006%
示值相对误差	最大允许误差：±15%
重复性	≤5%
稳定性	≤5%

5 校准条件

5.1 环境条件

环境温度为（15~30）℃，相对湿度不超过80%。校准环境周围不应有腐蚀性介质与机械振动。

5.2 测量标准

5.2.1 校准示值相对误差、重复性和稳定性应采用光谱分析用有证标准物质/标准样品，应与光谱仪日常测试样品具有相同或相近基体，所含校准元素应包含光谱仪日常测试元素，且元素含量应覆盖光谱仪日常测试范围的高、中、低三种水平。

5.2.2 校准检出限采用空白标准物质/标准样品，其应与光谱仪日常测试样品具有相同或相近基体，且所含校准元素含量小于 0.001%。

5.2.3 校准推荐用标准物质/标准样品见表 2，当表 2 中的标准物质/标准样品不能覆盖所校准光谱仪日常测试样品的基体、日常测试元素或元素含量范围时，可采用其他有色金属光谱分析用有证标准物质/标准样品。

表 2 校准用标准物质/标准样品

标准物质/标准样品名称	编号	测量基体	用途
铝及铝合金光谱分析标准物质	GBW(E)020063	Al	检出限
铝及铝合金光谱分析标准物质	GBW(E)020057- GBW(E)020063	Al	示值相对误差、重复性、 稳定性
纯铜光谱分析物质	GBW(E)020330	Cu	检出限
铜及铜合金光谱分析标准物质	GBW(E)020153- GBW(E)020177	Cu	示值相对误差、重复性、 稳定性
铅锭光谱与化学标准样品	GSB 04-3287-2016	Pb	检出限
铅锑合金成分系列标准样品（块状）	GSB 04-2706-2011	Pb	示值相对误差、重复性、 稳定性
纯锌光谱分析标准物质	GBW(E)020286	Zn	检出限
锌合金光谱分析标准物质	GBW(E)020182	Zn	示值相对误差、重复性、 稳定性
镍基高温合金 GH4169 光谱分析用标准样品	YSBS 41503-2012	Ni	检出限、示值相对误差、 重复性、稳定性
镍基铸造高温合金光谱分析表标准物质	GBW(E)010075- GBW(E)010079	Ni	检出限、示值相对误差、 重复性、稳定性
钛合金光谱成分分析标准物质	GBW(E)020178- GBW(E)020179	Ti	检出限、示值相对误差、 重复性、稳定性

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

检出限、示值相对误差、重复性和稳定性。

6.2 校准方法

6.2.1 校准前准备

接通电源并检查设备（含附件）、测试软件、压力表等运行是否正常，气路密闭性是否良好，在确定无影响计量特性的因素，且光谱仪预热稳定后，再进行校准。

6.2.2 检出限

按照光谱仪的日常测试基体，使用空白标准物质/标准样品，连续测量10次，以10次测量值标准偏差3倍对应的元素含量为检出限。按公式（1）和公式（2）计算测量元素的标准偏差与检出限。

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

式中：

s ——标准偏差；

x_i ——单次测量值（质量分数）；

$\bar{x}$ ——测量平均值（质量分数）；

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 示值相对误差

按照光谱仪的日常测试基体和元素含量测试范围，使用高、中、低含量的3种光谱分析用有证标准物质/标准样品，对每种标准物质/标准样品重复测量3次，分别求其平均值，按公式（3）计算各元素不同含量的示值相对误差，取 Δx_c 绝对值最大者为光谱仪对应测试基体该测量元素的示值相对误差。

$$\Delta x_c = \frac{\bar{X}_c - X_s}{X_s} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

Δx_c ——各元素不同含量的示值相对误差；

$\bar{x}_c$ ——3次测量平均值（质量分数）；

x_s ——标准物质/标准样品的认定值/标准值（质量分数）。

6.2.4 重复性

按照光谱仪的日常测试基体和元素含量测试范围,使用中间含量的光谱分析用有证标准物质/标准样品,重复测量10次,按公式(4)计算各元素的相对标准偏差(RSD),以 RSD 作为光谱仪对应测试基体该测量元素的重复性。

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

式中:

RSD ——相对标准偏差;

x_i ——单次测量值（质量分数）;

$\bar{x}$ ——测量平均值（质量分数）;

n ——测量次数, $n=10$ 。

6.2.5 稳定性

使用6.2.4相同的光谱分析用有证标准物质/标准样品,在不少于2h内,间隔相同时间,重复测量6次,按公式(4)计算各元素的相对标准偏差(RSD),以 RSD 作为光谱仪对应测试基体该测量元素的稳定性, $n=6$ 。

7 校准结果表达

经校准的有色金属材料分析用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 12 个月，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

校准原始记录参考格式

证书编号				校准日期		
委托单位				校准依据		
被校设备信息						
设备名称				出厂编号		
型号/规格				设备编号		
制造厂				环境条件	℃	%RH
校准地点						
标准物质/标准样品信息						
名称	型号	出厂编号	证书编号	不确定度	有效期	
校准结果						
1 检出限						
元素	标准偏差 s	检出限/%	元素	标准偏差 s	检出限/%	
2 示值相对误差						
元素	标准值/%	测量值/%			平均值/%	示值相对误差/%

扩展不确定度		$U=$ %, $k=2$										
3 重复性												
元素	测量值/%										平均值 /%	重复性 /%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
4 稳定性												
元素	测量值/%						平均值 /%	稳定性 /%				
	1	2	3	4	5	6						

附录 B

校准证书内页参考格式

校准项目	元素	校准结果
1、检出限		
2、示值相对误差		
3、重复性		
4、稳定性		
示值相对误差的扩展不确定度 $U(k=2)$		

附录 C

有色金属材料分析用火花放电原子发射光谱仪示值相对误差

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 2A12 光谱分析标准物质 GBW(E)020044, Zn 质量分数认定值为 0.507%, 不确定度 $U(\text{Zn})=0.002\%$, $k=2$ 。

C.1.3 被校对象

有色金属材料分析用火花放电原子发射光谱仪, 型号为 SPECTROLAB S。以测定标准物质的 Zn 质量分数为例, 评定示值相对误差的测量不确定度。

C.1.4 校准方法

见本规范 6.2.3。

C.2 测量模型

C.2.1 测量模型

示值相对误差的测量模型见公式 (C.1)。

$$\Delta x_c = \frac{\bar{X}_c - X_s}{X_s} \times 100\% \quad (\text{C.1})$$

式中:

Δx_c ——各元素不同含量的示值相对误差;

$\bar{x}_c$ ——3 次测量平均值 (质量分数);

x_s ——标准物质/标准样品的认定值/标准值 (质量分数)。

C.2.2 灵敏系数

灵敏系数为:

$$c_1 = \frac{\partial \Delta x_c}{\partial \bar{x}_c} = \frac{1}{x_s}$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta x_c}{\partial x_s} = -\frac{\bar{x}_c}{x_s^2}$$

合成标准不确定度为：

$$u_c = \sqrt{c_1^2 u_1^2 + c_2^2 u_2^2}$$

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 u_1 ；
- 2) 由标准物质定值引入的不确定度 u_2 ；

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 u_1

选择标准物质GBW(E)020044(Zn:0.507%), 用有色金属材料分析用火花放电原子发射光谱仪对其Zn含量连续重复测量10次, 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 /%	0.534	0.537	0.533	0.540	0.534	0.533	0.533	0.537	0.533	0.537
平均值 /%	$\bar{x}_c = 0.535\%$									
标准偏差 /%	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_c - \bar{x}_c)^2}{n-1}} = 0.0025\%$									

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

$$u_1 = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.0025\%}{\sqrt{3}} = 0.0014\%$$

C.4.2 由标准物质定值引入的不确定度 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中Zn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 u_2 为：

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

C.5 合成标准不确定度计算

由前文数据可知, $x_s=0.507\%$, $\bar{x}_c=0.535\%$, 代入数据, 得灵敏度系数 c_1 、 c_2 为:

$$c_1 = \frac{\partial \Delta x_c}{\partial \bar{x}_c} = \frac{1}{x_s} = \frac{1}{0.507\%} = 197$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta x_c}{\partial x_s} = -\frac{\bar{x}_c}{x_s^2} = -\frac{0.535\%}{(0.507\%)^2} = 208$$

合成不确定度为:

$$u_c = \sqrt{c_1^2 u_1^2 + c_2^2 u_2^2} = 0.35\%$$

C.6 扩展不确定度计算

取包含因子 $k=2$, 扩展不确定度为:

$$U = k \cdot u_c = 2 \times 0.35\% = 0.7\% \quad (k=2)$$
