

ICS 19.100

CCS J 04



团体标准

T/CSTM 00277.2—2022

分析仪器稳定性评价 第2部分：基于实验室内测定结果精密度的评价

Evaluation of stability for analytical instruments Part 2: Evaluation based on the precision of intra-laboratory determination results

2022-12-09 发布

2023-03-09 实施

中关村材料试验技术联盟

发布

前 言

本文件参照 GB/T 1.1—2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》规定起草。

本部分为 T/CSTM 00277 《分析仪器稳定性评价》的第 2 部分。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国材料与试验标准化委员会科学试验标准化领域委员会（CSTM/FC98）提出。

本文件由中国材料与试验标准化委员会科学试验标准化领域委员会科学试验评价技术标准化委员会（CSTM/FC98/TC04）归口。

全 国 标 准 发 布 使 用 网
CSTM 标准发布使用

引 言

分析仪器的稳定性是保证检测准确性的基础。经一次校准后，任何仪器都不能一直保持准确测量状态，仪器漂移或参数变化可导致检测准确性超出控制范围。分析仪器的稳定性测量或监控，本质是系统监控测量的准确度，保证测量结果的精密度和正确度持续满足测量标准及统计要求。特别对于火花放电原子发射光谱仪、X 射线荧光光谱仪、碳硫分析仪、氧氮氢分析仪、辉光光谱仪、辉光质谱仪等分析仪器方法，由于均使用固体标准样品绘制校准曲线，此类校准曲线可能长期使用，仪器的漂移、老化等因素都可导致测量信号与校准曲线的偏离，因此该类方法必须监测仪器的稳定性。不同于月度质量控制图中统计质控样品成分每天的含量变化趋势，也不同于标准物质稳定性监测半年到一年时间认定值的变化，本标准中所述的稳定性，是指分析仪器经过校准或标准化校正后，不再进行任何校正，在数小时或数十小时内，分析数据是否满足检测标准和统计要求。为保证检测仪器能稳健、系统地满足检测要求，本文件除要求各时间节点所测的数据满足测量标准要求之外，还要求由测量数据计算的几项综合性指标要满足统计要求，这样在获得的稳定测量时间内，分析仪器将能够系统地保证检测方法的持续准确性。

T/CSTM 00277《分析仪器稳定性评价》拟由 2 部分构成：

- 第 1 部分：基于标准方法精密度的评价。目的在于采用标准检测方法中重复性标准差和中间精密度（室内再现性）标准差，来评价分析仪器的稳定性。
- 第 2 部分：基于实验室内测定结果精密度的评价。目的在于在单个实验室内，采用设计实验方案获得模拟重复性限及模拟室内再现性限后，检验时段内重复性及正确度、时段间重复性及精密度、总平均值的正确度的方法，评价分析仪器的稳定性。本文件既可用于非标准方法稳定性评价，也可用于已有检测标准方法的稳定性评价。

分析仪器稳定性评价 第2部分：基于实验室内测定结果精密度的评价

重要提示：使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本部分规定了分析仪器稳定性的评价方法。

本部分用于基于实验室内测定结果精密度评价仪器的稳定性。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 3358.2 统计学词汇及符号 第2部分：应用统计

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第1部分：总则与定义

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

T/CSTM 00277.1 分析仪器稳定性评价 第1部分：基于标准方法精密度的评价

ISO 5725.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性而在现行的基本方法(Accuracy(trueness and precision) of measurement methods and results Part 2:Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method)

3 术语和定义

GB/T 3358.2和GB/T 6379.1界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

精密度 precision

在规定的条件下，所获得的独立测试/测量结果间的一致程度。

注1：精密度仅依赖于随机误差的分布，与真值或规定值无关。

注2：精密度的度量通常以表示“不精密”的术语来表示，其值用测试结果或测量结果的标准差来表示，标准差越大，精密度越低。

[来源：GB/T 3358.2—2009，3.3.4]。

3.2

重复性 repeatability

在重复性条件下的精密度。重复性条件是指在同一实验室，由统一操作员使用相同的设备，按相同的测试方法，在短时间内对同一测试对象相互独立进行的测量条件。

[来源：GB/T 3358.2—2009，3.3.5]

3.3

稳定性 stability

通常指检测仪器的计量特性随时间不变化的能力。本文件指在同一校正条件下，分析仪器在较长时间（数小时或数十小时）能够保持测量准确度的能力。

3.4

稳定性测量 stability test

通常根据标准物质进行定期测试，实验室能够检查结果稳定性，从而得出实验室有能力控制实验室的偏倚和重复性的证据。

[来源：GB/T 6379.1—2004，7.2.1]

3.5

测量时间间隔 time interval of measurements

将计划进行的仪器稳定性测量全程时间 T ，等分为若干时间段，如每半小时或每一小时为一个时间段。每一个时间段内，对一个或几个试样分别测量一组数据。

3.6

时段内重复性 repeatability within time interval

每个时段内一个试样测量的一组数据的重复性。

3.7

时段内正确度 trueness within time interval

每个时段内一个试样测量的一组数据的平均值 \bar{y}_i 与试样认定值之间的差值。测量正确度代表了测量数据与认定值之间的偏倚。

3.8

时段间重复性方差 variance of repeatability between time interval

将一个试样在所有时段内测量的每组数据，进行重复性方差/标准差统计。即将一个试样在每一时段获得的一组数据的方差相加，方差之和除以数据组数，结果即为时段间重复性方差，时段间重复性方差开方即为时段间重复性标准差。与模拟重复性标准差相类似，时段间重复性标准差属于合并样本标准差。

3.9

时段间总精密度方差 variance of general precision between time interval

时段间总精密度，指不同时段节点测得的 m 组均值间的方差（或标准偏差）。

3.10

总平均值的正确度 trueness of general average

一个试样各个时段内测量平均值的总平均值与试样认定值之间的差值（偏倚）代表总平均值正确度。总平均值的正确度检验是看测量数据与认定值之间的偏倚是否受控。

3.11

稳定性时间上限 maximum time limit of stability

对各试样中各元素含量水平，满足各时段内重复性、各时段内正确度、时段间重复性、时段间总精密度、总平均值正确度要求，所能持续的最长时间称为这个试样某个元素的稳定性时间上限，用 T_{MAX}

表示。对多个元素同时测量并有多个浓度水平,可得到多个 T_{MAX} 。此时以最短的 T_{MAX} 时间作为最终 T_{MAX} ,也可以将被测成分分为几个组,每组有不同的稳定性时间上限。

3.12

模拟重复性标准差 standard deviation of simulated repeatability

在实验室内模拟中间精密度条件(时间、校正同时变化),获得的由各时段内标准差构成的合并样本标准差。

3.13

模拟重复性限 simulated repeatability

在实验室内模拟中间精密度条件(时间、校正同时变化)获得合并样本标准差的2.8倍。

3.14

模拟中间精密度(室内再现性)标准差 standard deviation of simulated intermediate precision

在实验室内模拟中间精密度条件(时间、校正同时变化)获得的模拟中间精密度标准差。

3.15

模拟中间精密度(室内再现性)室内再现性限 critical difference of simulated intermediate precision

在实验室内模拟中间精密度条件(时间、校正同时变化)获得的模拟中间精密度标准差的2.8倍为模拟中间精密度(室内再现性)的室内再现性限。

3.16

模拟中间精密度(室内再现性)条件均值间方差 variance between averages under simulated intermediate precision

在实验室内模拟中间精密度条件(时间、校正同时变化)获得的各时段均值的方差。

4 符号和缩略语

附录A中的符号和缩略语适用于本文件。

5 原理

5.1 在一个实验室内,设计一组实验,获得模拟实验室重复性限和模拟实验室再现性限。再进行一次系统测量,按照CSTM 00277.1进行。

5.2 将分析仪器进行校准(如必要也包括标准化),选择两个测量标准样品(均匀性好且不确定度较小)作为稳定性测量样品,一个含量处于校准曲线上部,另一个含量处于校准曲线下部。选择一个时间范围,将其分成若干时间段;从起始时刻起仪器校准后分析一组独立测量数据,到下一时段首先对曲线进行重新校正(或用高/低含量两控制样品分别进行(类型)标准化,两个控制样品与两个分析标准样品不能相同),紧接着分析两个测量标准样品获得第二组独立测量数据;每个时段都先对曲线校正或进行(类型)标准化,随后分析两个测量标准样品,直到最后时段标准样品测量完毕。由于每个时间间隔都对曲线进行了校正或(类型)标准化,相当于实验室内不同时间及校正条件下的中间精密度测量。按GB/T6379.2对实验数据进行科克伦检验和格拉布斯检验,剔除异常值。由每组数据标准偏差构成的合并样本标准差,可计算本实验室测量条件下的模拟重复性限 r_0 。由每一组数据平均值构成的标准偏差,可计算出随时间及校正因素变化的模拟室内再现性限 R_{w0} 。如果实验室采用固定控制样品每天监控数据并定期(例如每月)制作控制图,也可以根据相应数据,依据GB/T6379.2对实验数据进行科克伦检验和格拉布斯检验,剔除异常值后,计算模拟重复性限 r_0 和模拟室内再现性限 R_{w0} 。

5.3 具备了模拟重复性限 r_0 和模拟室内再现性限 R_{w0} ,即可按CSTM 00277.1的稳定性评价流程进行稳定性评价。选择上一步骤中的两个测量标准样品,同样时间范围及时段间隔。将分析仪器进行校准(如必

要也包括标准化)，从起始时刻起每一时段分析一组独立测量数据，中间不做任何校正。每个时段的每组数据获得一个标准偏差和一个平均值，每个平均值可计算总平均值及时段间的标准偏差，每个时段的标准偏差可计算模拟合并样本方差。

5.4 根据后一次的系统测量数据与模拟重复性和模拟室内再现性数据进行统计比较，就能判断仪器分析方法在多长时间能够稳定测量。此时稳定性试验不剔除异常值，因为异常值极可能由仪器长时间漂移引起，是仪器处于不稳定状态的标志，很可能是仪器连续工作的时间上限，相当于 T_{MAX} 。由于不剔除异常值，可能会导致测量数据偏离正态分布而影响统计结果，因此测试完成后首先需要对每一组数据进行精密度和正确度检验。经过系列检验过程得到满足测量标准要求的最长时间内上限 T_{MAX} 。本文件所有的统计都基于 95%置信度。

5.5 稳定性按照以下 5 个指标评价：

- a) 时段内重复性；
- b) 时段内正确度；
- c) 时段间重复性；
- d) 时段间总精密度；
- e) 总平均值正确度。

如果两个时间节点的稳定性满足要求则认为两节点间这一时段的稳定性也满足要求。在各时间节点，考核指标达到临界值要求时，表明仪器处于稳定状态；超出临界值时，说明仪器偏离了稳定状态。如果某时间节点处测量数据重复性和正确度不满足指标要求，此数据及随后数据全部删除，剩余数据可用于下一个指标评价；如果某个连续指标数据不满足指标要求，从最后一个数据开始剔除，每剔除一个数据重新计算指标，直到满足要求。从 5.5 a) 到 5.5 e) 对 5 个指标按照顺序逐项检验。最终通过 5 项指标检验的连续时段作为长期稳定性时间上限。对于多个含量水平，每个含量水平的稳定性时间上限 T_{MAX} 可能不同，以最短的时间上限 T_{MAX} 作为方法所用仪器最终的稳定性时间。

6 评价流程

6.1 “模拟重复性限” r_0 和“模拟室内再现性限” R_{w0} 的测量的实验设计及流程

6.1.1 选择两个标准样品作为测量样品。以稳定性测量时间 T 小时设计试验，将 T 分为 m' 个时间节点【 $(m' - 1)$ 个时段】，每个节点 i ，首先重新校正校准曲线（或用两个控制样品进行类型标准化），紧接着将每个标准样品测量 n 次为一组数据 $(y_{i1}, y_{i2}, \dots, y_{ik}, \dots, y_{in})$ ，得到 m' 组数据。每一组数据标准偏差为 s_{i0} ，每组数据均值为 $\bar{y}_{i0} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_{ik}$ 。

6.1.2 对获得的 m' 组方差进行科克伦检验，根据 GB/T 6379.2 或 ISO 5725.2，按照 99% 置信度，剔除超过 1% 水平的离群值。再对科克伦检验并剔除异常值后的每组的平均值，进行格拉布斯检验，按照 99% 置信度，剔除超过 1% 水平的离群值。剔除数据的比例，不能超过原始数据的 2/9。利用剔除离群值后的 m 组数据，计算模拟重复性限和模拟室内再现性限。

6.1.3 剔除离群值后的 m 组数据方差的合并样本方差为 $s_{r0}^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m s_{i0}^2$ ， $r_0 = 2.8s_{r0}$ 。 m 组数据的总均值为 $\bar{y}_0 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \bar{y}_{i0}$ ， m 组平均值的方差为 s_{y0}^2 ， $s_{y0}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\bar{y}_{i0} - \bar{y})^2$ ，设 $s_{I(TC)}^2$ 为时间及校准变化条件下

包含模拟重复性方差的模拟中间精密度方差，根据定义 $R_{w0} = 2.8s_{I(TC)}$ ， $s_{I(TC)}^2 = s_I^2 + s_{r0}^2$ ，其中 s_I^2 为不含模拟重复性方差的“净中间精密度方差”。对于测量组数 m 应不小于 8，以保证数据的自由度及统计结果

的稳健性。根据测量数据，按公式（1）、公式（2）、公式（3）、公式（4），计算模拟重复性限 r_0 和模拟室内再现性限 R_{w0} 。

$$\bar{y}_{i0} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_{ik} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$s_{r0}^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m s_i^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\bar{y}_0 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \bar{y}_{i0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$s_{y0}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\bar{y}_{i0} - \bar{y}_0)^2 = s_{I(TC)}^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) s_{r0}^2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

6.2 稳定性实验数据测量

6.2.1 实验过程

采用与6.1相同的两个标准样品进行稳定性实验。以稳定性测量时间 T 小时设计试验，将 T 分为 m 个时间节点【 $(m-1)$ 个时段】，每个节点使用标准样品测量 n 次为一组数据 $(y_{i1}, y_{i2}, \dots, y_{ik}, \dots, y_{in})$ ，得到 m 组数据。每一组数据标准偏差为 s_i ，每组数据均值为 $\bar{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_{ik}$ ， m 组数据方差的合并样本方差

为 $s_{rt}^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m s_i^2$ 。 m 组数据的总均值为 $\bar{y} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \bar{y}_i$ ， m 组平均值的方差为 $s_{\bar{y}}^2$ ， $s_{\bar{y}}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\bar{y}_i - \bar{y})^2$ 。

对于节点数（或测量组数） m 与6.1一致。

6.2.2 各时段内数据精密度检验

6.2.2.1 仪器短期重复性满足要求是仪器稳定性的首要条件，而精密度又是评价结果准确度的前提条件，因此稳定性测量应首先保证各时段内精密度符合相关标准要求。通常根据需要设计测量次数，可以规定测量2次、3次或4次；一旦确定重复性评价的测量次数，当重复性检验不合格时，不允许增加测量次数用于再统计。

6.2.2.2 时段内重复性具体检验结果盘踞：例如2次独立测量结果差值不大于标准中给出的对应含量值的重复性限 r_0 ，见公式（5）；三次独立测量极差不大于 $1.2r_0$ ，见公式（6）；四次独立测量极差不大于 $1.3r_0$ ，见公式（7）。

$$|y_{(2)} - y_{(1)}| \leq r_0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$|y_{(3)} - y_{(1)}| \leq 1.2r_0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$|y_{(4)} - y_{(1)}| \leq 1.3r_0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

公式：

$y_{(1)}, y_{(2)}, y_{(3)}, y_{(4)}$ —为一组数据从小到大排列。

6.2.2.3 如果某时间节点数据的重复性不满足检验要求，则从该节点后数据全部开始剔除，余下数据进入下一步6.2.3各时段内数据正确度的检验。

6.2.3 各时段内数据正确度检验

6.2.3.1 时段内数据正确度的检验方法：每组测量均值与标准样品标准值 μ_0 之差 \leq 临界差 $CD_{0.95}(R_{w0})$ ，见公式（8）。 $CD_{0.95}(R_{w0})$ 的计算公式（9）所示：

$$|\bar{y}_i - \mu_0| \leq CD_{0.95}(R_{w0}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$CD_{0.95}(R_{w0}) = 2\sqrt{s_{I(TC)}^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right)s_{r0}^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{R_{w0}^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right)r_0^2} \quad \dots\dots\dots (9)$$

6.2.3.2 如果考虑标准样品的标准不确定度 u_{CRM} ，则有公式（10）和公式（11）：

$$CD'_{0.95}(R_{w0}) = \sqrt{CD_{0.95}^2(R_{w0}) + (2 \cdot u_{CRM})^2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$|\bar{y}_i - \mu_0| \leq CD'_{0.95}(R_{w0}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{R_{w0}^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right)r_0^2 + 8 \cdot u_{CRM}^2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中：

$s_{I(TC)}$ ——模拟室内再现性标准偏差；

R_{w0} ——模拟室内再现性限。

6.2.3.3 如果某一节点的数据的正确度不满足检验要求，该节点及以后数据全部剔除。余下数据进入下一步 6.2.4 时段间重复性检验。

6.2.4 时段间重复性检验

6.2.4.1 稳定性测量是一个实验室内同一操作人员使用同一测量方法，针对同一台仪器、不重新校正仪器，判断长时间精密度与短期精密度之间有无显著性差异，使用 χ^2 统计量检验稳定性时段间重复性，以 s_{rt}^2 表示稳定性的时段间重复性方差，则有公式（12）和公式（13）：

$$s_{rt}^2 = \frac{1}{m \cdot (n-1)} \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^n (y_{ik} - \bar{y}_i)^2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$s_{rt}^2/s_{r0}^2 \leq \chi^2_{(1-\alpha)}(\gamma_1)/\gamma_1 \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中：

$\chi^2_{(1-\alpha)}(\gamma_1)$ —— χ^2 分布的 $(1-\alpha)$ 分位数；

α 显著性水平——通常取 0.05；

自由度—— $\gamma_1 = m \cdot (n - 1)$ 。

6.2.4.2 对经过各时段内精密度及正确度检验合格后的剩余数据，若公式（13）成立，则说明稳定性测量的时段间重复性满足测量要求；反之，说明时段间重复性不能满足测量要求，此时应从最后一组数据开始剔除，每剔除一组数据，按照公式（13）重新计算，直到满足公式（13）。剩余数据用于 6.2.5 时段间总精密度检验。

6.2.5 时段间总精密度检验

6.2.5.1 时段间总精密度，指不同时段测得的 m 组均值间的方差 $s_{\bar{y}}^2$ （或标准偏差 $s_{\bar{y}}$ ）。设 s_{rt}^2 为稳定性试验的“时段间再现性方差”，则有公式（14）：

$$s_{\bar{y}}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2 = s_{rt}^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right)s_{rt}^2 \quad \dots\dots\dots (14)$$

6.2.5.2 稳定性试验条件与室内再现性条件类似，唯一的区别在于，前者是长时间（通常 24 h），

后者是 5.1 中不同时段中每段都经过校正的模拟室内再现性条件, 因此, 可以通过时段间总精密度与时间与校正二因素变化的模拟室内再现性条件下各组均值间的方差 $s_{\bar{y}_0}^2$ 之间有无显著差异来检验时段间总精密度见公式 (15):

$$s_{\bar{y}}^2/s_{\bar{y}_0}^2 \leq \chi^2_{(1-\alpha)}(\gamma_2)/\gamma_2 \quad \dots\dots\dots (15)$$

注: 此时, 自由度 $\gamma_2 = m-1$ 。对经过 6.2.5 时段间总精密度检验合格后的剩余数据, 如果公式 (15) 成立, 则表明 $s_{\bar{y}}^2$ 不显著大于 $s_{\bar{y}_0}^2$, 稳定性测量的时段间总精密度满足统计要求。反之, 时段间总精密度不满足统计要求, 此时应从最后一组数据开始剔除, 每剔除一组数据, 按照公式 (15) 重新计算, 直到满足公式 (15)。剩余数据用于 6.2.6 总平均值正确度检验。

6.2.6 总平均值正确度检验

稳定性测量结果的总平均值 \bar{y} 的正确度的检验方法: 总平均值 \bar{y} 与认定值 μ_0 之差不大于临界差 $CD_{0.95}(R_{w0})/\sqrt{m}$, 计算公式如公式 (16) 和公式 (17) 所示:

$$|\bar{y} - \mu_0| \leq CD_{0.95}(R_{w0})/\sqrt{m} \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$CD_{0.95}(R_{w0})/\sqrt{m} = \frac{2}{\sqrt{m}} \sqrt{s_{I(TC)}^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) s_{r0}^2} = \frac{1}{\sqrt{2m}} \sqrt{R_{w0}^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) r_0^2} \quad \dots\dots\dots (17)$$

若标准样品的标准不确定度 u_{CRM} 不可忽略, 则有公式 (18) 和公式 (19):

$$CD_{0.95}''(R_{w0}) = \sqrt{CD_{0.95}^2(R_{w0})/m + (2 \cdot u_{CRM})^2} \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$|\bar{y} - \mu_0| \leq CD_{0.95}''(R_{w0}) = \frac{1}{\sqrt{2m}} \sqrt{R_{w0}^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) r_0^2 + 8m \cdot u_{CRM}^2} \quad \dots\dots\dots (19)$$

对经过各时段精密度及正确度检验合格后的剩余数据, 若满足临界差 $CD_{0.95}(R_{w0})$ 要求或公式 (16)、(19) 式成立, 则说明稳定性测量的总平均值满足测量要求; u_{CRM} 为标准样品标准值的标准不确定度。反之, 说明测量结果的总平均值不能满足测量要求, 此时应从最后一组数据开始剔除, 每剔除一组数据, 按照公式 (16) 或公式 (19) 重新计算, 直到满足公式 (16) 或公式 (19)。

6.2.7 稳定性时间上限 T_{MAX}

对各元素、各含量水平的稳定性时间上限 T_{MAX} 内的测量数据, 均应满足各时段内精密度、各时段内正确度、时段内重复性、时段间总精密度、总平均值正确度的检验要求。

对多个元素同时测量并有多个浓度水平的稳定性测量, 可得到多个时间上限, 以最短的时间上限 T_{MAX} 作为最终 T_{MAX} 。实际评价案例见附录 B。

6.2.8 稳定性测量的时机

通常仪器在以下几种情况下建议进行稳定性试验: 仪器安装调试合格且可以稳定运行以后; 仪器主要部件经过大修; 仪器使用性能显著下降; 因季节变化导致室内平均温度变化较大的情况。

7 分析仪器稳定性测量及评价的流程图

分析仪器稳定性测量及评价的具体流程如图 1 所示。

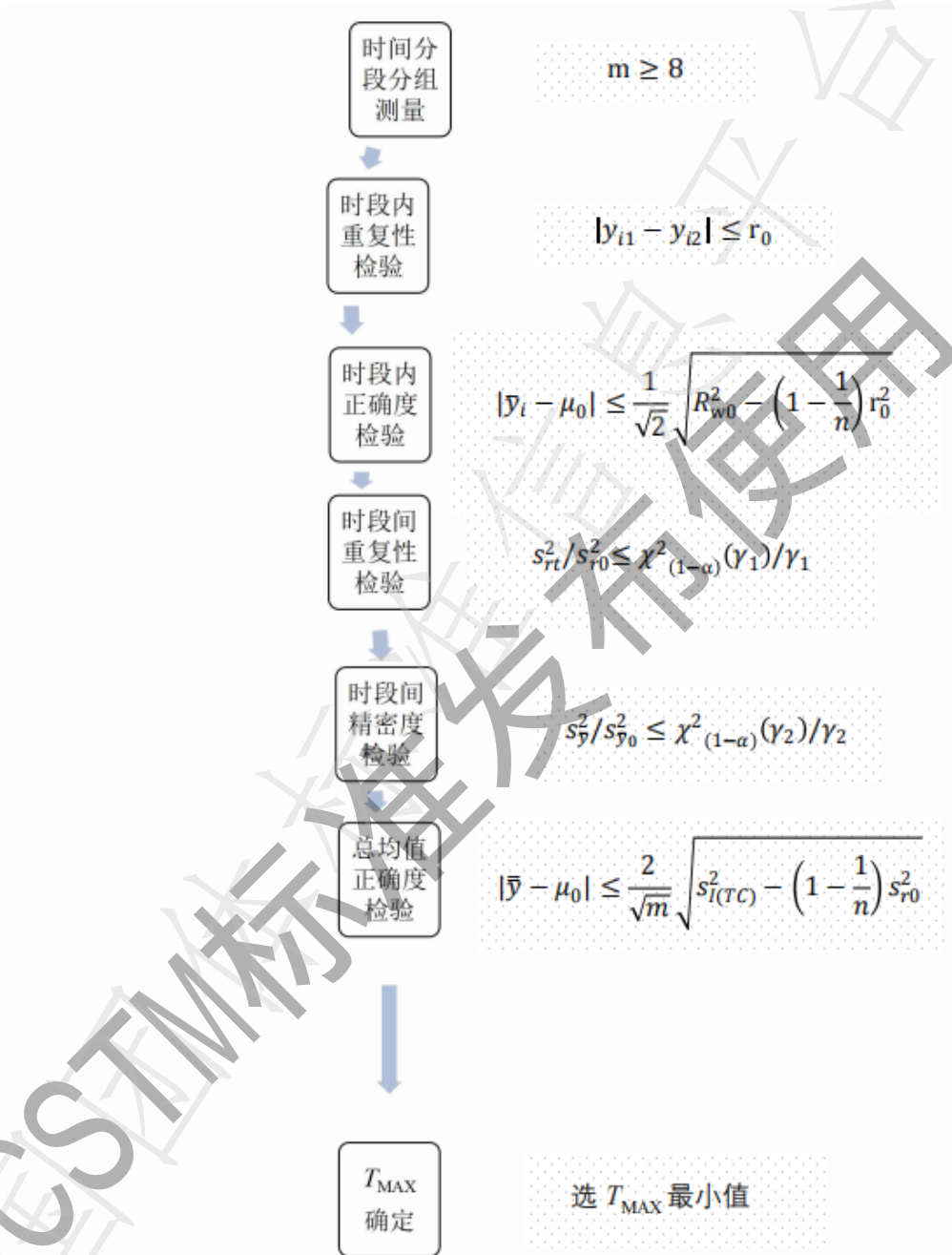


图1. 稳定性评价流程图

8 评价报告

评价报告应当包括下列内容：

- 1) 被评价仪器型号、编号；

- 2) 识别样品、实验室和试验日期所需的全部资料；
- 3) 实验室温度、湿度；
- 4) 引用标准文件号；
- 5) 稳定性评价结果
- 6) 评价中发现的异常现象；
- 7) 对结果可能已产生影响的本文件中未作规定的各种操作或任选的操作。

全 国 工 业 标 准 发 布 使 用

附录 A
(规范性)
符号和缩略语

符号和缩略语见表A.1。

表A.1 符号和缩略语

s_{r0} : 模拟重复性标准差
s_{r0}^2 : 模拟重复性方差
$s_{I(TC)}$: 模拟室内再现性标准差
$s_{I(TC)}^2$: 模拟室内再现性方差
r_0 : 模拟重复性限
R_{w0} : 模拟室内再现性限
\bar{y}_{i0} : 模拟室内时段内均值
\bar{y}_0 : 模拟室内总均值
$s_{\bar{y}_0}^2$: 模拟室内再现性均值间方差
$CD_{0.95}(R_{w0})$: 平均值与标准值之差的临界差
$CD'_{0.95}(R_{w0})$: 平均值与标准值之差的含不确定度临界差
$CD''_{0.95}(R_{w0})$: 总平均值与标准值之差的含不确定度临界差
\bar{y}_i : 时段内均值
\bar{y} : 总均值
$s_{\bar{y}}^2$: 均值间的方差
s_{It}^2 : 室内再现性方差
s_{rt}^2 : 时段内重复性方差
χ^2 : 检验统计量
μ_{CRM} : 标准不确定度
T_{MAX} : 稳定性时间上限
μ_0 : 标准物质/标准样品认定值
U : 扩展不确定度
m : 测量组数
$\chi^2_{(1-\alpha)}(\gamma_1)$: χ^2 分布的 $(1-\alpha)$ 分位数
α : 显著性水平
γ_1 : 自由度为 $m \cdot (n-1)$
γ_2 : 自由度为 $(m-1)$

附录 B (资料性)

辉光质谱分析纯镍中杂质元素的稳定性评价示例

B.1 实验方案设计

B.1.1 实验室模拟重复性限及模拟室内再现性限的测量

参考重复性限及时间与校正双因素变化的中间精密度条件测量要求，在一个实验室内，模拟多个实验室协同实验，得到单个实验室的模拟重复性限及时间与校正双因素变化的模拟室内再现性限。测量过程如图 1 所示。在图 B.1 中，对于一个含量水平，将一个实验室 T1~T9 九个时段所得 9 组独立数据类似 9 个独立实验室所得数据。

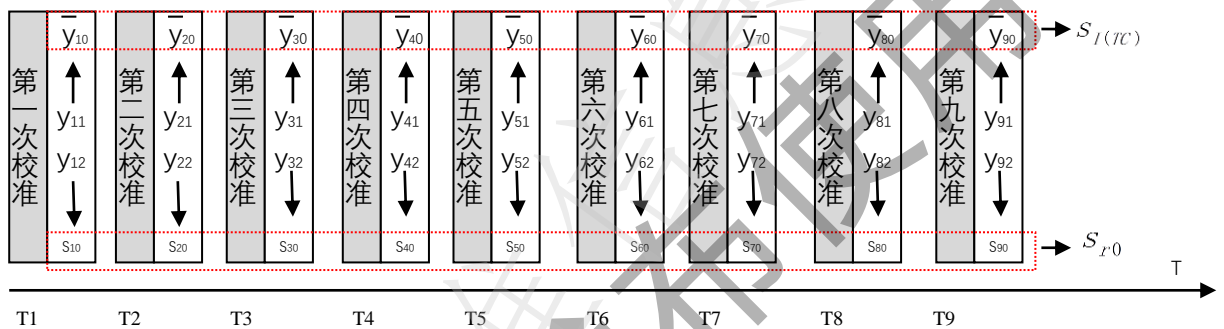


图 B.1 模拟重复性限及模拟再现性限原始数据测量过程示意图

B.1.2 稳定性原始数据的测量

本实验中，仪器校准后测量一组独立数据（每组独立数据测量时间约 1 小时），以后每隔约半小时测量一组独立数据，共得到 9 组测量数据，校准后测量总时长约 13 为小时，测量过程如图 B.2 所示。

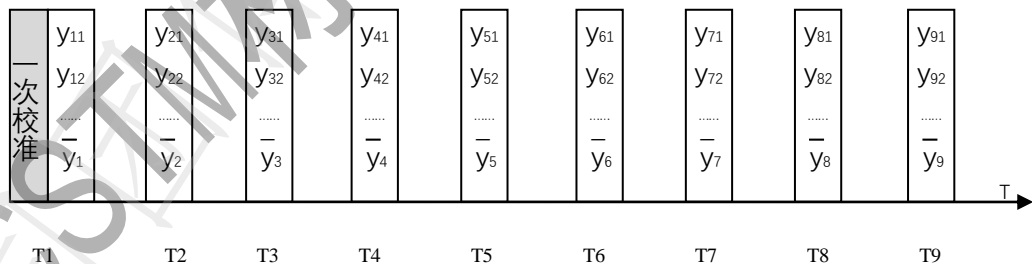


图 B.2 稳定性原始数据测量过程示意图

B.2 实验测量

B.2.1 仪器与试剂

Element GP plus 型辉光放电质谱仪，仪器主要工作参数：放电电压 1100V，放电电流 45mA，载气流速 400mL/min。

无水乙醇。

B.2.2 测试样品及前处理方法

选择某公司生产的编号为 BS200-1，BS200-2 以及 BS200A 的纯镍有证标准物质进行实验。其中，

标准物质 BS200-2 的作为校准样品，标准物质 BS200A 和 BS200-1 作为测试样品，详细信息如表 B.1 所示。 μ_0 为标准物质认证值，U 为标准物质扩展不确定度。

表 B.1 测试样品信息 $w/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Elements	测定相对灵敏度因子		样品 1		样品 2	
	所用标准物质		Sample 1		Sample 2	
	CRM for RSFs					
	BS 200-2		BS 200A		BS 200-1	
	μ_0	U	μ_0	U	μ_0	U
Si	600	30.0	51.0	3.0	370	20.0
Mn	2440	30.0	1510	20.0	1110	20.0
P	20.0	3.0	7.0	1.0	9.0	2.0
S	68.0	4.0	37.0	2.0	11.0	2.0
Cr	94.0	4.0	6.0	2.0	11.0	4.0
Ni	993100	900	995400	800	996000	800
Cu	530	10.0	38.0	2.0	77.0	4.0
Ti	197	6.0	427	8.0	209	5.0
Al	41.0	4.0	281	7.0	48.0	4.0
Zr	3.0	/	4.0	/	2.0	/
Co	1040	10.0	564	9.0	890	10.0
B	31.0	3.0	44.0	3.0	33.0	3.0
V	14.0	2.0	6.0	1.0	8.0	1.0
Mg	368	8.0	131	4.0	307	7.0
Pb	6.0	1.0	0.5	/	10.0	1.0
Sn	2.0	/	1.0	/	1.0	/
Sb	0.4	/	0.2	/	0.2	/
As	12.0	3.0	15.0	7.0	10.0	3.0
Ca	4.0	1.0	3.0	1.0	2.4	0.8

样品用 120 目砂纸打磨后，用无水乙醇将表面清理干净，晾干（每次独立测定前均需要重新打磨和清理样品表面）。经过表面处理后的样品在经过 8min 的预溅射后，在设定的仪器条件下进行测量。

B.2.3 测量数据

B.2.3.1 模拟重复性限及模拟室内再现性限的测量

上午 8:00 开始进行仪器调试，将仪器各项指标优化至正常状态后，10:45 时开始先使用编号为 BS 200-2 的标准物质测定待测元素的相对灵敏度因子，然后依次测量 BS 200A（测试样品 1）和 BS 200-1（测试样品 2）。整个测试过程中，每个样品均先预溅射 8 分钟待信号稳定后开始采集数据，数据采集时间约 5 分钟。自上午 10:45 第 1 个数据采集开始，至次日 0:04 最后一个数据采集结束，数据采集总时间约为 13 小时 20 分钟。元素 As 和 Pb 的测量时间及测量结果如表 B.2 所示。

表 B.2 As 和 Pb 的模拟重复性限及模拟室内再现性原始测量数据 w/ ug·g-1

组数 Set	BS200A-样品 1				BS200-1-样品 2			
	Start Time	End Time	As75(MR)	Pb208(MR)	Start Time	End Time	As75(MR)	Pb208(MR)
1	11:03	11:08	13.323	0.523	11:39	11:44	9.594	8.299
	11:20	11:25	12.571	0.432	11:57	12:02	9.642	8.119
2	12:35	12:40	12.553	0.461	13:10	13:15	9.612	9.410
	12:50	12:55	12.131	0.411	13:28	13:33	9.558	8.835
3	14:03	14:08	13.368	0.497	14:33	14:38	10.338	11.129
	14:18	14:23	13.346	0.555	14:51	14:56	10.494	11.912
4	15:29	15:34	12.181	0.553	16:00	16:05	10.319	10.854
	15:45	15:50	12.057	0.630	16:20	16:25	10.536	11.713
5	17:08	17:13	14.402	0.643	17:47	17:52	11.490	12.723
	17:30	17:35	15.022	0.614	18:05	18:10	11.867	13.407
6	18:36	18:41	14.415	0.596	19:11	19:16	11.258	13.447
	18:50	18:55	14.043	0.668	19:32	19:37	11.602	12.916
7	20:04	20:09	13.390	0.702	20:35	20:40	10.914	12.189
	20:20	20:25	13.053	0.687	20:53	20:58	11.008	12.087
8	21:35	21:40	13.664	0.635	22:07	22:12	10.434	13.903
	21:49	21:54	13.560	0.665	22:26	22:31	10.481	14.358
9	23:05	23:10	13.829	0.679	23:38	23:43	10.959	11.084
	23:19	23:24	13.691	0.636	23:59	0:04	10.737	11.410

对表 B.2 中样品 1BS200A 和样品 2BS200-1 的 As 及 Pb 的 9 组数据分别进行 1%水平的的科克伦检验, 未发现异常值。对数据进行 1%水平的格拉布斯检验, 也未发现异常值。因此全部数据参与模拟重复性限和模拟室内再现性限的计算。

B. 2. 3. 2 稳定性评价原始数据的测量

根据辉光放电质谱仪数据测量及数据处理的特点, 本实验稳定性原始数据通过如下方式获得: 利用第一时段所测定的相对灵敏度因子, 对第一时段以及后续 8 个时段所得的 9 组独立数据进行重新校准, 得到另外 9 组独立测量数据, 作为稳定性评价的原始数据, As 和 Pb 所得结果如表 B.3 所示。

表 B.3 As 和 Pb 的稳定性原始测量数据 w/ ug·g-1

组数	BS200A-样品 1				BS200-1-样品 2			
	Start Time	End Time	As75(MR)	Pb208(MR)	Start Time	End Time	As75(MR)	Pb208(MR)
1	11:03	11:08	13.323	0.523	11:39	11:44	9.594	8.299
	11:20	11:25	12.571	0.432	11:57	12:02	9.642	8.119
2	12:35	12:40	12.720	0.480	13:10	13:15	9.741	9.800
	12:50	12:55	12.292	0.428	13:28	13:33	9.686	9.201
3	14:03	14:08	13.320	0.453	14:33	14:38	10.303	10.150
	14:18	14:23	13.299	0.506	14:51	14:56	10.458	10.864
4	15:29	15:34	11.873	0.468	16:00	16:05	10.059	9.195

	15:45	15:50	11.753	0.533	16:20	16:25	10.271	9.923
5	17:08	17:13	12.931	0.547	17:47	17:52	10.318	10.835
	17:30	17:35	13.488	0.523	18:05	18:10	10.656	11.418
	18:36	18:41	13.695	0.571	19:11	19:16	10.697	12.893
6	18:50	18:55	13.342	0.640	19:32	19:37	11.024	12.384
	20:04	20:09	13.517	0.759	20:35	20:40	11.019	13.192
7	20:20	20:25	13.178	0.743	20:53	20:58	11.114	13.083
	21:35	21:40	13.786	0.700	22:07	22:12	10.528	15.332
8	21:49	21:54	13.681	0.733	22:26	22:31	10.574	15.833
	23:05	23:10	13.854	0.793	23:38	23:43	10.979	12.943
9	23:19	23:24	13.715	0.743	23:59	0:04	10.757	13.323

B.3 测量结果

B.3.1 单个实验室内模拟重复性限及模拟室内再现性限的确定

对表 B.2 中元素 As, Pb 的测定结果以及其余 16 个杂质元素的测定结果进行分析, 得到 18 个元素的模拟重复性限 r_0 及模拟室内再现性限 R_{w0} , 结果如表 B.4 所示。

表 B.4 单个实验室内模拟重复性限及模拟室内再现性限 w/ ug·g⁻¹

元素	室内重复性限		室内再现性限	
	r_{01}	r_{02}	R_{w01}	R_{w02}
B11(MR)	6.113	1.817	12.856	8.003
Mg24(MR)	9.127	18.346	22.373	72.649
Al27(MR)	38.285	1.808	60.386	10.359
Si28(MR)	17.982	40.750	21.758	76.905
P31(MR)	0.468	0.649	0.714	1.414
S32(MR)	3.821	2.034	6.993	2.784
Ca44(MR)	0.427	1.160	0.895	1.160
Ti50(MR)	23.688	8.250	91.248	33.996
V51(MR)	0.086	0.162	0.255	0.889
Cr52(MR)	0.138	0.325	0.249	1.250
Mn55(MR)	83.873	20.082	300.303	181.107
Co59(MR)	11.156	10.690	29.757	38.017
Cu65(MR)	2.161	2.098	4.980	7.084
As75(MR)	0.788	0.416	2.402	2.031
Zr90(MR)	0.758	1.219	1.606	1.354
Sn118(MR)	0.059	0.273	0.111	0.657
Sb123(MR)	0.116	0.127	0.119	0.127
Pb208(MR)	0.113	1.102	0.260	5.404

表 B.4 的模拟重复性限 r_0 及模拟室内再现性限 R_{w0} 数据用于进行稳定性的评价。

B.3.2 稳定性测量结果的处理与评价

对表 B.3 测量结果按参考方法^[1]进行处理与评价, 最终确定辉光放电质谱仪的稳定性时间上限。

B.3.2.1 时段内精密度及正确度检验

时段内数据精密度用模拟重复性限 r_0 检验，当2次独立测量的差值不大于模拟重复性限 r_0 时，数据精密度满足统计要求；时段内每个平均值的正确度由考虑了标准物质认证值 μ_0 扩展不确定度 U 的临界差 $CD_{0.95}(R_{w0})$ 进行检验，其计算及检验过程如公式(B.1)^[1]所示：

$$|\bar{y}_i - \mu_0| \leq \sqrt{CD_{0.95}^2(R_{w0}) + U^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R_{w0}^2 - (1 - \frac{1}{n})r_0^2 + 2 \cdot U^2} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

n —每个样品的平行测量次数；

R_{w0} —模拟室内再现性限。

当公式(B.1)成立时，测量结果满足检验要求，否则不满足检验要求。本文件中，将

$$\sqrt{CD_{0.95}^2(R_{w0}) + U^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R_{w0}^2 - (1 - \frac{1}{n})r_0^2 + 2 \cdot U^2} \text{记为 } CD'_{0.95}(R_{w0})。$$

按上述方法对As和Pb的统计和检验结果如表B.5~表B.8所示。

表 B.5 BS 200A 中 As 时段内数据精密度及正确度计算结果 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

组数 Sets	\bar{y}_i	$ y_{i1} - y_{i2} $	$ \bar{y}_i - \mu_0 $	r_0	R_{w0}	$CD_{0.95}(R_{w0})$	$CD'_{0.95}(R_{w0})$
1	12.947	0.752	2.053	0.788	2.402	1.652	7.192
2	12.506	0.428	2.494	0.788	2.402	1.652	7.192
3	13.310	0.021	1.690	0.788	2.402	1.652	7.192
4	11.813	0.121	3.187	0.788	2.402	1.652	7.192
5	13.210	0.557	1.791	0.788	2.402	1.652	7.192
6	13.518	0.354	1.482	0.788	2.402	1.652	7.192
7	13.348	0.339	1.652	0.788	2.402	1.652	7.192
8	13.733	0.105	1.267	0.788	2.402	1.652	7.192
9	13.784	0.139	1.216	0.788	2.402	1.652	7.192

表 B.6 BS 200-1 中 As 时段内数据精密度及正确度计算结果 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

组数 Sets	\bar{y}_i	$ y_{i1} - y_{i2} $	$ \bar{y}_i - \mu_0 $	r_0	R_{w0}	$CD_{0.95}(R_{w0})$	$CD'_{0.95}(R_{w0})$
1	9.618	0.049	0.382	0.416	2.031	1.421	3.320
2	9.713	0.055	0.287	0.416	2.031	1.421	3.320
3	10.380	0.155	0.380	0.416	2.031	1.421	3.320
4	10.165	0.211	0.165	0.416	2.031	1.421	3.320
5	10.487	0.339	0.487	0.416	2.031	1.421	3.320
6	10.860	0.327	0.860	0.416	2.031	1.421	3.320
7	11.067	0.095	1.067	0.416	2.031	1.421	3.320
8	10.551	0.047	0.551	0.416	2.031	1.421	3.320
9	10.868	0.222	0.868	0.416	2.031	1.421	3.320

表 B.7 BS 200A 中 Pb 时段内数据精密度及正确度计算结果 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

组数 Sets	\bar{y}_i	$ y_{i1} - y_{i2} $	$ \bar{y}_i - \mu_0 $	r_0	R_{w0}	$CD_{0.95}(R_{w0})$	$CD'_{0.95}(R_{w0})$
1	0.477	0.092	0.023	0.113	0.260	0.175	0.175
2	0.454	0.052	0.046	0.113	0.260	0.175	0.175
3	0.479	0.053	0.021	0.113	0.260	0.175	0.175
4	0.501	0.065	0.001	0.113	0.260	0.175	0.175

5	0.535	0.024	0.035	0.113	0.260	0.175	0.175
6	0.606	0.069	0.106	0.113	0.260	0.175	0.175
7	0.751	0.016	0.251	0.113	0.260	0.175	0.175
8	0.717	0.033	0.217	0.113	0.260	0.175	0.175
9	0.768	0.050	0.268	0.113	0.260	0.175	0.175

表 B.8 BS 200-1 中 Pb 时段内数据精密度及正确度计算结果 ug·g⁻¹

组数 Sets	\bar{y}_i	$ y_{i1} - y_{i2} $	$ \bar{y}_i - \mu_0 $	r_0	R_{w0}	$CD_{0.95}(R_{w0})$	$CD'_{0.95}(R_{w0})$
1	8.209	0.180	1.791	1.102	5.404	3.781	3.911
2	9.500	0.599	0.500	1.102	5.404	3.781	3.911
3	10.507	0.714	0.507	1.102	5.404	3.781	3.911
4	9.559	0.728	0.441	1.102	5.404	3.781	3.911
5	11.126	0.583	1.126	1.102	5.404	3.781	3.911
6	12.639	0.508	2.639	1.102	5.404	3.781	3.911
7	13.138	0.110	3.138	1.102	5.404	3.781	3.911
8	15.582	0.501	5.582	1.102	5.404	3.781	3.911
9	13.133	0.380	3.133	1.102	5.404	3.781	3.911

由表 B.5 至表 B.8 可以看出，各组检测数据 $|y_{i1} - y_{i2}|$ 均小于 r_0 值，时段内精密度满足检验要求；BS 200A 中 Pb 元素第 7 至第 9 组数据，BS 200-1 中 Pb 元素第 8 组数据 $|\bar{y}_i - \mu_0|$ 大于 $CD'_{0.95}(R_{w0})$ ，其余各组检测数据均小于 $CD'_{0.95}(R_{w0})$ 即小于 $\sqrt{CD_{0.95}^2(R_{w0}) + U^2}$ ，测量结果满足正确度检验要求。

因此，需要剔除 BS 200A 中，Pb 元素的第(7~9)组数据，以及 BS 200-1 中 Pb 元素第(8~9)组数据。
B.3.2.2 时段间重复性检验

本实验中，时段间重复性方差 s_{rt}^2 以公式 (B.2) 进行计算：

$$s_{rt}^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m s_i^2 \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

将时段间重复性方差 s_{rt}^2 计算值与统计所得重复性方差 s_{r0}^2 进行比较后，使用 χ^2 统计量进行检验，并以公式 (B.3)^[1]进行判断，当公式 (B.3) 成立时，时段间重复性满足统计要求。

$$s_{rt}^2/s_{r0}^2 \leq \chi_{(1-a)}^2(\gamma_1)/\gamma_1 \quad \dots\dots\dots (B.3)$$

式中：

s_i^2 ——为一组数据中两个独立测量值之间的方差；

$\chi_{(1-a)}^2(\gamma_1)$ —— χ^2 分布的 $(1 - a)$ 分位数；

a ——为显著性水平，本实验中取 0.05；

自由度 $\gamma_1 = m \cdot (n - 1)$ ，本实验中每组数据包含两个独立平行数据， $n = 2$ ，因此 $\gamma_1 = m \cdot (n - 1) = m \cdot (2 - 1) = m$ 。

对于上述两个样品剔除对应数据后的其余数据进行时段间重复性检验，结果如表 B.9 所示。可以看出，两个样品的 As 和 Pb 元素的剩余数据时段间重复性均满足公式 (B.3) 要求，此步骤无需再次剔除数据。

表 B.9 时段间重复性检验结果 ug·g⁻¹

样品 Samples	元素 Elements	\bar{y}	s_{r0}^2	s_{rt}^2	s_{rt}^2/s_{r0}^2	γ_1	$\chi_{(0.95)}^2(\gamma_1)/\gamma_1$
---------------	----------------	-----------	------------	------------	---------------------	------------	--------------------------------------

BS200A	As	13.130	0.079	0.075	0.943	9	1.88
	Pb	0.509	0.0016	0.0020	1.211	6	2.10
BS200-1	As	10.412	0.022	0.020	0.897	9	1.88
	Pb	10.668	0.155	0.146	0.942	7	2.01

B.3.2.3 时段间总精密度检验

多时段测得的 m 个平均值间的方差 $s_{\bar{y}}^2$ 以公式 (B.4) 计算。

$$s_{\bar{y}}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\bar{y}_i - \bar{y})^2 \quad \text{..... (B.4)}$$

时段间总精密度可将 $s_{\bar{y}}^2$ 计算值与模拟室内再现性条件下各组平均值之间的方差 $s_{y_0}^2$ 比较后, 使用 χ^2 统计量进行检验, 并以公式 (B.5)^[1] 进行判断, 当公式 (B.5) 成立时, 时段间总精密度满足统计要求。

$$s_{\bar{y}}^2/s_{y_0}^2 \leq \chi^2_{(1-\alpha)}(\gamma_2)/\gamma_2 \quad \text{..... (B.5)}$$

对两个样品剔除对应数据后的其余数据时段间总精密度检验结果如表 B.10 所示。由表 B.10 可以看出, 数据总精密度检验结果均满足公式 (B.5) 的检验要求, 表明时段间总精密度检验合格, 无需再次剔除任何数据。

表 B.10 时段间总精密度检验结果

样品 Samples	元素 Elements	\bar{y}	$s_{y_0}^2$	$s_{R_{w_0}}^2$	$s_{\bar{y}}^2$	$s_{y_0}^2$	$s_{\bar{y}}^2/s_{y_0}^2$	γ_2	$\chi^2_{(0.95)}(\gamma_2)/\gamma_2$
BS200A	As	13.130	0.079	0.731	0.398	0.692	0.576	8	1.938
	Pb	0.509	0.0016	0.0088	0.0030	0.0079	0.377	5	2.214
BS200-1	As	10.412	0.022	0.524	0.255	0.513	0.498	8	1.938
	Pb	10.668	0.155	3.724	3.143	3.647	0.862	6	2.099

B.3.2.4 总平均值正确度检验

总平均值的正确度, 以考虑了标准样品认定值 μ_0 不确定度 U 的临界差 $CD_{0.95}(R_{w_0})$ 进行检验, 其计算及检验过程如公式 (B.6)^[1] 所示:

$$|\bar{y} - \mu_0| \leq CD_{0.95}(R_{w_0}) = \frac{1}{\sqrt{2m}} \sqrt{R_{w_0}^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) r_0^2 + 2m \cdot U^2} \quad \text{..... (B.6)}$$

经过前期检验后剩余的数据满足公式 (25) 要求时, 表明测量结果的总平均值满足检验要求。

对两个样品剔除对应数据后的其余数据分别进行总平均值正确度检验如表 B.11 所示。由表 B.11 可以看出, 两个样品中 As 和 Pb 元素总均值正确度均满足公式 (B.6) 要求。

表 B.11 总平均值正确度检验结果 $w/\text{ug} \cdot \text{g}^{-1}$

样品 元素	BS200A		BS200-1	
	As	Pb	As	Pb
μ_0	15	0.5	10	10
U	7	/	3	1
m	9	6	9	7
n	2	2	2	2
\bar{y}	13.130	0.509	10.412	10.668

s_{r0}^2	0.079	0.0016	0.022	0.155
$s_{R_{W0}}^2$	0.731	0.0088	0.524	3.724
$ \bar{y} - \mu_0 $	1.870	0.0087	0.412	0.668
$CD_{0.95}^*(R_{W0})$	7.022	0.073	3.038	1.756

B.3.2.5 稳定性时间上限

稳定性时间上限 T_{MAX} 内测量的所有数据，时段内精密度及正确度，时段间重复性，时段间总精密度，总平均值正确度等均应满足统计要求。本实验条件下，辉光放电质谱仪测定纯镍中 As 和 Pb 的时间上限结果如表 B.12 所示。

表 B.12 As 和 Pb 稳定性时间上限测量结果

样品	元素	Time	T_{MAX}/h	Final T_{MAX}/h
BS200A	As	10:50 ~ 23:24	12.5	8.0
	Pb	10:50 ~ 18:55	8.0	
BS200-1	As	10:50 ~ 00:04	13.0	10.0
	Pb	10:50 ~ 20:58	10.0	

注：10:50 为第一次校正结束时间，以此时间作为稳定性测量时间的起点。

由此可以看出，在本实验工作条件下，辉光放电质谱仪在测定纯镍中 As 和 Pb 时，通过一次灵敏度因子的测量，可连续测定 8.0 小时而无须再次进行灵敏度因子的校正。

B.3.2.6 其余元素检验结果及稳定性时间上限

对 B, Mg, Al, Si 等其余 16 种元素按相同的方式进行检验，得出两个样品不同元素在本实验条件下的稳定性时间区间，结果如表 B.13 所示。

表 B.13 18 种元素稳定性时间区间

元素 Element	样品编号 Sample No.	时间节点/Schedule																				
		10:50	11:25	12:02	12:55	13:33	14:23	14:56	15:29	15:50	16:25	17:35	18:10	18:55	19:37	20:25	20:58	21:54	22:31	23:24	0:04	
P	BS200A																					
	BS200-1																					
As	BS200A																					
	BS200-1																					
V	BS200A																					
	BS200-1																					
Sb	BS200A																					
	BS200-1																					
Pb	BS200A																					
	BS200-1																					
Cr	BS200A																					
	BS200-1																					
Ca	BS200A																					
	BS200-1																					
Al	BS200A																					
	BS200-1																					
Si	BS200A																					
	BS200-1																					
Ti	BS200A																					
	BS200-1																					
S	BS200A																					
	BS200-1																					
Co	BS200A																					
	BS200-1																					
B	BS200A																					
	BS200-1																					
Mg	BS200A																					
	BS200-1																					
Cu	BS200A																					
	BS200-1																					
Zr	BS200A																					
	BS200-1																					
Mn	BS200A																					
	BS200-1																					
Sn	BS200A																					
	BS200-1																					

由表 B.13 可以看出, 在本实验条件下, 两个样品所进行统计分析的 18 种元素稳定性时间上限长短不一, P, As, V、Sb 和 Pb 等 5 个元素稳定性最好, 达到 6 小时以上, Cr, Ca, Al, Si, Ti 和 S 等 6 个元素稳定性时间为 4~6 小时, Co, B 和 Mg 等 3 个元素稳定性时间为 2 小时~4 小时, Cu, Zr, Sn 和 Mn 等 4 个元素则在 2 小时以内。所关注的 18 种痕量元素中, 11 种元素的长期稳定时间能达到 3 小时, 与实际经验基本一致。

全国标准信息公共服务平台
CSTM标准发布使用

附录 C
(资料性)

起草单位和主要起草人

本文件起草单位：钢研纳克检测技术股份有限公司、宝山钢铁股份有限公司、中国材料与试验技术联盟、北京中实国金国际实验室能力验证研究有限公司、岛津企业管理（中国）有限公司、山东东仪光电仪器有限公司。

本文件主要起草人：贾云海、杨国武、孙晓飞、袁良经、沈克、于雷、盛亮、张晓芬、金建华、唐凌天、王蓬、孙璧瑶、崔伟、张勇。

国家标准发布使用

参考文献:

- [1] GB/T 6379.6 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第六部分准确度值的实际应用.
- [2] ISO/TR 21074: 2016(E) Application of ISO 5725 for the determination of repeatability and reproducibility of precision tests performed in standardization work for chemical analysis of steel[S]. International Organization for Standardization 2016.
- [3] 贾云海, 孙晓飞, 袁良经. 分析仪器稳定性表征方法研究[J]. 冶金分析, 2019, 39(1): 1-4.
- [4] 杨国武, 孙晓飞, 侯艳霞, 贾云海, 李小佳. 电感耦合等离子体质谱仪稳定性测定.[J]. 冶金分析, 2019, 39(6): 34-41.