

# 团体标准

T/CSTM 00962—2022

## 火花放电原子发射光谱仪性能评价方法

Evaluation method for spectrometer performance of spark discharge  
atomic emission

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》的规定起草。请注意本文件的某些内容有可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国材料与试验团体标准委员会科学试验领域委员会（CSTM/FC98）提出。

本文件由中国材料与试验团体标准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

# 火花放电原子发射光谱仪性能评价方法

**重要提示：**使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并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

本文件规定了火花放电原子发射光谱仪（以下简称光谱仪）检出限、定量限、分辨率、重复性和稳定性的评价方法。

本文件适用于金属及合金分析光谱仪使用性能的评价。

## 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 4103.16 铅及铅合金化学分析方法 第16部分：铜、银、铋、砷、锑、锡、锌量的测定 光电直读发射光谱法
- GB/T 4336 碳素钢和低合金钢 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法（常规法）
- GB/T 7999 铝及铝合金中合金元素及杂质的光电直读发射光谱分析方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 11170 不锈钢 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法（常规法）
- GB/T 13748.21 镁及镁合金化学分析方法 第21部分：光电直读原子发射光谱分析方法测定元素含量
- GB/T 24234 铸铁 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法（常规法）
- GB/T 26042 锌及锌合金分析方法 光电发射光谱法
- GB/T 32267 分析仪器性能测定术语
- GB/T 38939 镍基合金 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱分析法（常规法）
- JJG 768 发射光谱仪
- SN/T 2083 黄铜分析方法 火花原子发射光谱法
- SN/T 2260 阴极铜化学成分的测定 光电发射光谱法
- SN/T 2489 生铁中铬、锰、磷、硅的测定 光电发射光谱法
- YS/T 482 铜及铜合金分析方法 光电发射光谱法
- YS/T 631 锌分析方法 光电发射光谱法
- T/CSTM 00010.2 钢铁 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法（常规法） 第2部分：非合金钢
- 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
- T/CSTM 00964 原子光谱分析仪器性能评价通则

## 3 术语和定义

GB/T 6379.1和GB/T 32267界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**检出限** detection limit (limit of detection)

在一定的置信度下由特定的分析方法能够检出的最小分析信号求得的最低浓度。

[来源：GB/T 32267-2015, 2.1]

3.2

**定量限** quantification limit (limit of quantification)

分析方法实际可测定的某组分的最小量或浓度。

[来源：GB/T 32267-2015, 2.2]

3.3

**分辨率** resolution

仪器区别相近信号的能力。

[来源：GB/T 32267-2015, 2.18]

3.4

**重复性** repeatability

在同一实验室，由同一操作人员使用相同的设备，按相同的测试方法，在相同的测试条件下，对同一被测对象在短时间内进行多次独立测量，所得结果的一致程度。

[来源：GB/T 32267.2015, 2.6]

3.5

**仪器稳定性** stability of equipment

仪器在规定的时间内连续测量同一样品结果的稳定程度。

[来源：GB/T 32267-2015, 2.19]

4 仪器、设备和试验条件

4.1 仪器构成

光谱仪由激发系统、光学系统、以光电倍增管或固态成像器件（CCD/CID/CMOS 等）为检测器件的测光系统等部分构成。

光谱仪的激发功率、波长范围、分光室真空度、控制系统等能够保障仪器性能评价各项测试的正常进行。

4.2 特征谱线的确定

根据评价试验基体材料、目标元素、含量水平选择分析元素特征谱线和内标元素谱线，同时，选择的元素特征谱线应基本覆盖被评价光谱仪的波长范围。

4.3 分析条件

按规定的分析条件进行试验，包括但不限于电极间距、光源类型、预燃时间、积分时间、氩气流量。

#### 4.4 制样设备

铝、铅、锌、铜等有色金属及其合金样品用铣床或车床加工，高温合金、钢铁及合金样品用铣床、砂轮研磨机、砂带研磨机制备。评价试验中，按统一的方法制备样品。质控样品与考核样品采用相同制备样品方法。

### 5 试验样品和制备样品材料

#### 5.1 试验样品

考核检出限及定量限使用相应基体系列标准样品/有证标准物质CRM、标准物质RM或质量控制样品QCM，元素含量处于低含量水平；考核分辨率选用相应基体的纯金属样品；考核重复性和稳定性使用标准样品/有证标准物质、标准物质或质量控制样品。

#### 5.2 制备样品材料

根据评价试验确定的基体材料，按 GB/T 4103.16、GB/T 4336、GB/T 7999、GB/T 11170、GB/T 13748.21、GB/T 24234、GB/T 26042、GB/T 38939、SN/T 2083、SN/T 2260、SN/T 2489、YS/T 482、YS/T 631、T/CSTM 00010.2 规定的试验方法（以下简称系列分析标准）之一选用相应制备样品材料。

### 6 性能测试

#### 6.1 检出限

##### 6.1.1 试验方法

按 5.1 选用相应基体试验样品绘制校准曲线，样品数量为 5 个或 5 个以上，最少不得少于 3 个，且包括 2 个~3 个元素含量接近检出限的纯金属样品，元素最高含量不超过校准曲线线性范围，样品含量尽可能按梯度均匀分布。

激发元素含量接近检出限的样品，测量目标元素特征谱线强度 10 次，计算谱线强度的标准偏差。

以目标元素的谱线强度与含量拟合校准曲线，得到校准曲线线性回归方程。

根据 JJG 768 的规定，按公式（1）计算检出限（LOD）：

$$LOD = 3 \times s / b \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$s$  —— 谱线强度 10 次测量值的标准偏差；

$b$  —— 校准曲线的斜率。

碳素钢、低合金钢中 P 检出限的计算示例见附录 A。

##### 6.1.2 评价方法

将目标元素检出限与 JJG 768 的判定等级进行比较，判定检出限所属等级。

对于多台光谱仪性能评价，以各仪器目标元素检出限所在四分位距分区对光谱仪进行评价。

#### 6.2 定量限

##### 6.2.1 试验方法

按 6.1.1 得到目标元素校准曲线斜率及纯金属样品 10 次谱线强度的标准偏差。根据 GB/T 32267，由公式（2）计算定量限（LOQ）：

$$LOQ = 10 \times s / b \quad \dots \dots \dots (2)$$

式中：

$s$  —— 谱线强度 10 次测量值的标准偏差；

$b$  —— 校准曲线的斜率。

碳素钢、低合金钢中 P 定量限的计算示例见附录 A。

### 6.2.2 评价方法

将定量限与系列分析标准中相应标准的测量范围下限进行比较，判定是否符合标准要求。

对于多台光谱仪性能评价，以各仪器目标元素定量限所在四分位距分区对光谱仪进行评价。

### 6.3 以固态成像器件为检测器的光谱仪的分辨率

#### 6.3.1 试验方法

测试固态成像器件 (CCD/CID/CMOS 等) 光谱仪分辨率时，在仪器考核波长范围内选取两条足够邻近且谱线峰值大致相当的元素特征谱线  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  (如 Fe310.0304nm、Fe310.0665nm) 测试分辨率，激发相应基体的纯金属样品 (如纯铁样品)，记录紧邻两条元素特征谱线谱图，如图 1。

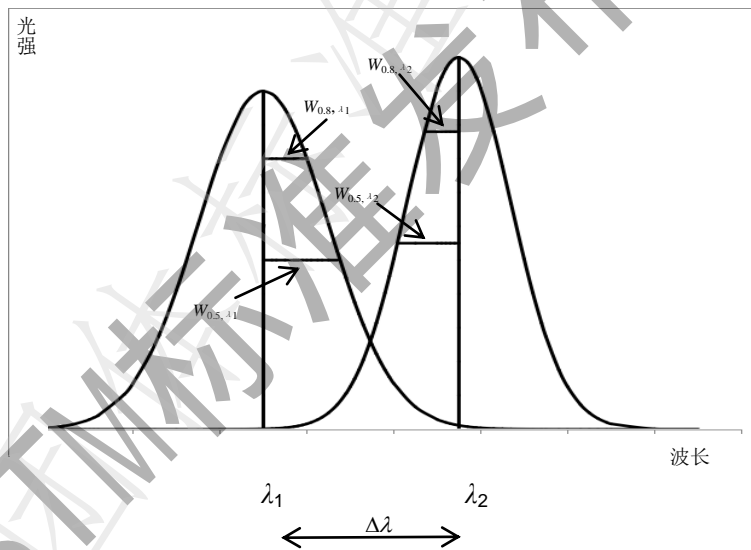


图 1 紧邻两条特征谱线示意图

当能够从图谱上分别读出两条谱线峰值 50% 处的峰宽时，测量  $\lambda_1$  长波侧 50% 峰宽  $W_{0.5,\lambda_1}$ ，和  $\lambda_2$  峰短波侧 50% 峰宽  $W_{0.5,\lambda_2}$ ，以及  $\lambda_1$  与  $\lambda_2$  两谱峰之间的宽度  $\Delta\lambda$ ，分辨率 ( $R_{0.5}$ ) 按公式 (3) 计算：

$$R_{0.5} = \frac{\Delta\lambda}{W_{0.5,\lambda_1} + W_{0.5,\lambda_2}} \quad \dots \dots \dots (3)$$

当能够从谱图上分别读出两条谱线峰值 80% 处的峰宽时，测量  $\lambda_1$  长波侧 80% 峰宽  $W_{0.8,\lambda_1}$ ，和  $\lambda_2$  峰短波侧 80% 峰宽  $W_{0.8,\lambda_2}$ ，以及  $\lambda_1$  与  $\lambda_2$  两谱峰之间的宽度  $\Delta\lambda$ ，分辨率 ( $R_{0.8}$ ) 按公式 (4) 计算：

$$R_{0.8} = \frac{\Delta\lambda}{W_{0.8,\lambda_1} + W_{0.8,\lambda_2}} \quad \dots \dots \dots (4)$$

铁基分析用光谱仪分辨率的计算示例见附录 B。

### 6.3.2 评价方法

当分辨率  $R_{0.8}$  小于 1 时不能分辨，等于 1 时恰能分辨，大于 1 时能分辨；分辨率  $R_{0.5}$  大于等于 1 时能较好分辨。

## 6.4 重复性

### 6.4.1 试验方法

按 5.1 选择重复性试验样品，首先按 JJG 768 进行测试，然后按 T/CSTM 00964 和系列分析标准中相应标准进行测试。

#### 6.4.1.1 按 JJG 768 测试

在重复性条件下测量重复性试验样品 10 次，根据公式 (5)、(6)、(7) 计算目标元素含量测定值的平均值、标准偏差及重复性 ( $RSD$ )：

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \dots\dots\dots (5)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (6)$$

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$\bar{x}$  ——  $n$  次测量数据的平均值；

$x_i$  —— 单个测量数据；

$n$  —— 重复测量次数，数值为 10；

$s$  ——  $n$  次测量数据的标准偏差。

碳素钢、低合金钢分析用光谱仪重复性的计算示例见附录 C。

#### 6.4.1.2 按 T/CSTM 00964 测试

在重复性条件下测量重复性试验样品 10 次，计算目标元素含量测量值的标准偏差  $s_{10}$ 。

碳素钢、低合金钢分析用光谱仪重复性的计算示例见附录 C。

### 6.4.2 评价方法

#### 6.4.2.1 按 JJG 768 评价

在 0.1%~2.0% 的含量范围，目标元素 C、Si、Mn、Ni 和 Cr 的重复性  $RSD$  若小于或等于 2%，则重复性为 A 级，若  $2\% < RSD\% \leq 5\%$ ，则重复性为 B 级。

#### 6.4.2.2 按 T/CSTM 00964 及系列分析标准中相应标准评价

当目标元素 10 次含量测量值的标准偏差  $s_{10}$  满足公式 (8) 式时表明重复性符合系列测试标准中相应标准要求，否则不符合。

$$s_{10} \leq 0.50r \dots\dots\dots (8)$$

式中：

$r$  —— 分析标准规定的重复性限。

对于多台光谱仪性能评价，以各仪器目标元素重复性 $s_{10}$ 所在四分位距分区对光谱仪进行评价。

## 6.5 稳定性

### 6.5.1 试验方法

按 5.1 选择稳定性试验样品，首先按 JJG 768 进行测试，然后按 T/CSTM 00277.1 进行测试。

#### 6.5.1.1 按 JJG 768 测试

在 2.5h 内，每间隔 30min 测量 1 次，重复测量 6 次试验样品，按公式 (9)、(10)、(11) 计算试验样品目标元素含量测定值的平均值、标准偏差和稳定性 ( $RSD$ )。

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \dots\dots\dots (9)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (10)$$

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots (11)$$

式中：

$\bar{x}$  —— 测量数据的平均值；

$x_i$  —— 单次测量数据；

$n$  —— 重复测量次数，数值为 6

$s$  —— 标准偏差。

碳素钢、低合金钢分析用光谱仪稳定性的计算示例见附录 D。

#### 6.5.1.2 按 T/CSTM 00277.1 测试

按 T/CSTM 00277.1 测试各仪器、各水平测试元素的稳定时间上限，通常稳定性测试时间  $T$  为数小时或数十小时，将其分为  $m$  个时间节点，在每个时间节点测量试验样品  $n$  次，得到一组数据，测试时间内共产生  $m$  组数据，通常  $m \geq 8$ ，计  $(m-1)$  个时段，每个时段间隔相等。

### 6.5.2 评价方法

#### 6.5.2.1 按 JJG 768 评价

在 0.1%~2.0% 的含量范围，目标元素 C、Si、Mn、Ni 和 Cr 的重复性  $RSD$  若小于或等于 2%，则重复性为 A 级，若  $2\% < RSD\% \leq 5\%$ ，则重复性为 B 级。

#### 6.5.2.2 按 T/CSTM 00277.1 评价

##### 6.5.2.2.1 时段内重复性检验

对所有时间节点进行重复性检验，2 次独立测量数据之差不大于分析标准规定的重复性限，或 3 次独立测量数据极差不大于分析标准规定的重复性限的 1.2 倍时，重复性满足分析标准的要求，反之不满

足。如果某时间节点数据的重复性不满足要求，则剔除该时间节点以后的所有数据，保留满足要求的数据，进入 6.5.2.2.2 条时段内正确度检验。

#### 6.5.2.2.2 时段内正确度检验

对通过 6.5.2.2.1 条检验的数据进行时段内正确度检验，在各时间节点，测量平均值与标准样品认定值之差满足公式 (12) 时，时段内正确度满足分析标准要求，反之不满足。

$$|\bar{y}_i - \mu_0| \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R_w^2 - \frac{n-1}{n} r^2 + 8u_{CRM}^2} \dots\dots\dots (12)$$

式中：

$\bar{y}_i$  ——各时间节点测量数据平均值；

$\mu_0$  ——标准样品认定值；

$r$  ——分析标准规定的重复性限；

$R_w$  ——室内再现性限，当分析标准未给出  $R_w$  时， $R_w = \sqrt{(R^2 + r^2)/4}$ ；

$n$  ——某时间节点重复测量次数；

$u_{CRM}$  ——标准样品认定值的标准不确定度。

如果某时间节点数据的时段内正确度不满足要求，则剔除该时间节点以后的所有数据，保留满足要求的数据，进入 6.5.2.2.3 条时段间重复性检验。

#### 6.5.2.2.3 时段间重复性检验

对通过 6.5.2.2.2 条检验的数据进行时段间重复性检验，计算时段间重复性方差，如公式 (13)：

$$s_{rt}^2 = \frac{1}{m \times (n - 1)} \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^n (y_{ik} - \bar{y}_i)^2 \dots\dots\dots (13)$$

式中：

$n$  ——某时间节点重复测量次数；

$m$  ——时间节点数；

$y_{ik}$  ——各时间节点单次测量数据；

$\bar{y}_i$  ——各时间节点测量数据平均值。

如果时段间重复性方差与分析标准规定的重复性方差之间满足公式 (14)，则时段间重复性满足标准要求，反之不满足。

$$s_{rt}^2 / s_r^2 \leq \chi_{(m-1)}^2(q_1) / \chi_1 \dots\dots\dots (14)$$

式中：

$s_{rt}^2$  ——时段间重复性方差；

$s_r^2$ ——分析标准规定的重复性方差；

$\chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_1)$ ——卡方分布的(1- $\alpha$ )分位数； $\alpha$ 为显著水平，取0.05；

$\gamma_1$ ——自由度，数值为 $m \times (n-1)$ 。

如果时段间重复性不满足要求，则从最后一个节点开始逐个剔除节点数据，按公式(14)迭代计算，每次剔除数据，自由度 $\gamma_1$ 都会发生相应变化，仍不满足时继续剔除数据进行迭代，直至余下数据满足公式(14)，保留下来的数据进入6.5.2.2.4条时段间总精密度检验。

#### 6.5.2.2.4 时段间总精密度检验

对通过6.5.2.2.3条检验的数据进行时段间总精密度检验，由公式(15)计算时段间均值的方差，根据公式(16)计算室内再现性均值的方差：

$$s_{\bar{y}_i}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2 \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$s_{tw}^2 = s_{I(tc)}^2 - (1 - \frac{1}{n}) s_r^2 \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中：

$s_{\bar{y}_i}^2$ ——各时段均值的方差；

$m$ ——时间节点数；

$\bar{y}_i$ ——各时间节点测量数据平均值；

$\bar{\bar{y}}$ ——总平均值；

$s_{tw}^2$ ——室内再现性均值的方差；

$s_{I(tc)}^2$ ——室内再现性方差；

$s_r^2$ ——分析标准规定的重复性方差；

当时段间均值的方差与室内再现性均值的方差之间满足公式(17)，则总精密度满足分析标准要求，反之不满足。

$$s_{\bar{y}_i}^2 \leq s_{tw}^2 \leq \chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_2) / \gamma_2 \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中：

$s_{\bar{y}_i}^2$ ——各时段均值的方差；

$s_{tw}^2$ ——室内再现性均值的方差；

$\chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_2)$ ——卡方分布的(1- $\alpha$ )分位数； $\alpha$ 为显著水平，取0.05；

$\gamma_2$ ——自由度，数值为 $m-1$ 。

如果时段间总精密度不满足要求，则从最后一个节点开始逐个剔除节点数据，按公式(15)、(17)

迭代计算，每次剔除数据，自由度  $\gamma_2$  都会发生相应变化，直至余下数据满足公式（17），保留下来的数据进入 6.5.2.2.5 条总平均值正确度的检验。

#### 6.5.2.2.5 总平均值正确度检验

总平均值与标准样品认定值之差满足公式（18）时，总平均值满足分析标准要求，反之不满足。

$$|\bar{y} - \mu_0| \leq \frac{1}{\sqrt{2m}} \sqrt{R_w^2 - \frac{n-1}{n} r^2 + 8m \times u_{CRM}^2} \dots\dots\dots (18)$$

式中：

$\bar{y}$  ——总平均值；

$\mu_0$  ——标准样品认定值；

$m$  ——时间节点数；

$r$  ——分析标准规定的重复性限；

$R_w$  ——室内再现性限，当分析标准未给出  $R_w$  时， $R_w = \sqrt{(R^2 + r^2)/4}$ ；

$n$  ——某时间节点重复测量次数；

$u_{CRM}$  ——试验样品认定值的标准不确定度。

如果总平均值正确度不满足要求，则从最后一个节点开始逐个剔除节点数据，每剔除一个数据，按照公式（18）迭代计算，直至余下数据满足要求。

#### 6.5.2.2.6 确定稳定时间上限

经过时段内重复性、时段内正确度、时段间重复性、时段间总精密度和总正确度检验后，将满足要求的累计时段作为此含量水平、该元素的稳定性时间上限  $T_{MAX}$ 。

对于多元素、多含量水平的稳定性测试，可得到多个  $T_{MAX}$ ，可以最短  $T_{MAX}$  的作为多元素、多个水平的最终共同  $T_{MAX}$ ，也可以将多元素分组，按组确定  $T_{MAX}$ 。

碳素钢、低合金钢分析用光谱仪稳定性的计算示例见附录 D。

## 7 试验数据处理

测量数据按 GB/T 8170 进行修约，通常，单个测量数据较判定极限数值（临界值）多保留一位有效数字，平均值与判定极限数值（临界值）有效位数相同。检出限、定量限、标准偏差、相对标准偏差保留两位有效数字。

注：检出限与定量限数字修约时只进不舍。

## 8 评价报告

评价报告应当包括下列内容：

- a) 评价目的；
- b) 评价原则；
- c) 评价标准文件号；
- d) 评价活动概况；

- e) 试验方案；
- f) 试验结果及评价；
- g) 总结。

全图标准发布使用

## 附录 A

(资料性)

## 碳素钢、低合金钢检出限与定量限的计算

## A.1 试验方法

选用 5 个 P 低含量水平碳素钢、低合金钢标准样品，其中纯铁中 P 含量为 0.0005%，测量系列标准样品 P 的相对光强，数据见表 A. 1。绘制的校准曲线为线性方程，如图 A. 1。计算最低含量 P 相对光强测量值的标准偏差，用拟合曲线斜率以及标准偏差计算检出限与定量限。

表A. 1 P 校准曲线相关数据

测量次数 相对光强水平(w/%)	0.0005	0.012	0.0157	0.0184	0.019
1	0.0655	0.26074	0.29023	0.34307	0.37605
2	0.0665	0.26564	0.30493	0.34891	0.37828
3	0.0653				
4	0.0670				
5	0.0673				
6	0.0685				
7	0.0673				
8	0.0669				
9	0.0678				
10	0.0654				

由表 A. 1 数据拟合 P 校准曲线：

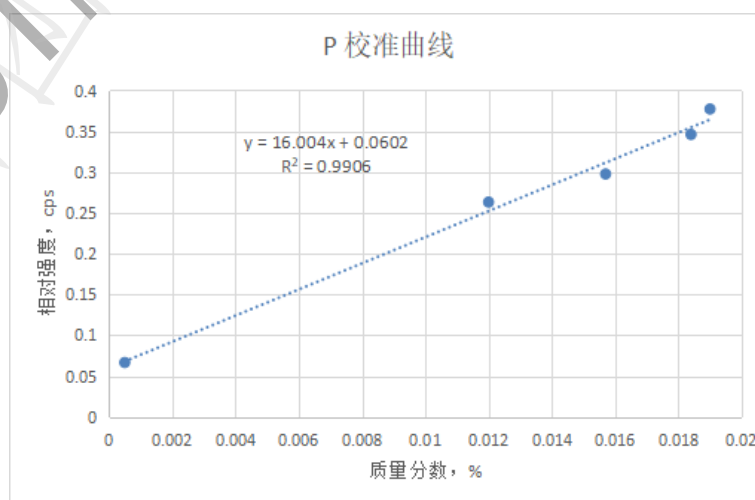


图 A. 1 P 校准曲线

回归方程如式 (A.1)

$$y = 16.004 x + 0.0602 \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

同时求得纯铁样品相对强度 10 次测量值的标准偏差  $s = 0.0011\%$

由公式  $LOD = 3 \times s/b$ , 得出检出限  $LOD = 0.00021 \%$

由公式  $LOQ = 10 \times s/b$ , 得出定量限  $LOQ = 0.00069 \%$

## A.2 评价结论

将计算出的定量限与系列测试标准的测量范围下限进行比较, 定量限低于 GB/T 4336-2016 中 P 的测量范围下限 (0.01%), 同时低于 T/CSTM 00010.2-2017 规定 P 的测量范围下限 (0.003%), 符合上述两种标准的要求。

## 附录 B

(资料性)

## 铁基分析用光谱仪分辨率的计算

## B.1 试验方法

测试固体成像器件 (CCD/CID/CMOS 等) 光谱仪铁基分辨率时, 激发纯铁考核样品, 记录 Fe310.0304nm 与 Fe310.0665nm 谱线图谱, 当能够从谱线轮廓上读出各自谱峰最大值 80% 处的光强时, 计算 Fe310.0304nm 峰值处波长与长波测 80% 峰值轮廓处波长之差  $W_{0.8, Fe310.0304}$ , 和 Fe310.0665nm 峰值处波长与短波测 80% 峰值轮廓处波长之差  $W_{0.8, Fe310.0665}$ , 以及 Fe310.0304nm 与 Fe310.0665nm 两谱峰之间的宽度  $\Delta\lambda$ , 分辨率  $R_{0.8}$  按公式 (B.1) 计算:

$$R_{0.8} = \frac{\Delta\lambda}{W_{0.8, Fe310.0304} + W_{0.8, Fe310.0665}} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

当能够从谱线轮廓上读出各自谱峰最大值 50% 处的光强时, 计算 Fe310.0304nm 峰值处波长与长波测 80% 峰值轮廓处波长之差  $W_{0.5, Fe310.0304}$ , 和 Fe310.0665nm 峰值处波长与短波测 80% 峰值轮廓处波长之差  $W_{0.5, Fe310.0665}$ , 以及 Fe310.0304nm 与 Fe310.0665nm 两谱峰之间的宽度  $\Delta\lambda$ , 分辨率  $R_{0.5}$  按公式 (B.2) 计算:

$$R_{0.5} = \frac{\Delta\lambda}{W_{0.5, Fe310.0304} + W_{0.5, Fe310.0665}} \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

试验所得 Fe310.0304nm, 和 Fe310.0665nm 图谱见图 B.1, 各像素读出光强及对应波长见表

B-1。

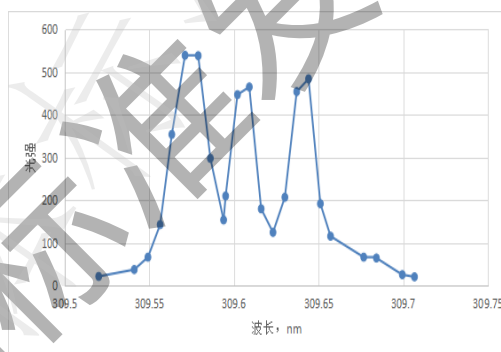


图 B.1 Fe310.0304nm 与 Fe310.0665nm 谱线轮廓

表 B.1 谱线波长及强度

波长	强度	波长	强度
309.52	22	309.616	180
309.541	38	309.623	125
309.5491	67	309.630	207
309.5563	143	309.637	454
309.5632	354	309.644	484
309.571	539	309.651	192
309.5788	538	309.657	116
309.586	298	309.6766	67
309.5938	154	309.6841	65
309.595	210	309.6994	26
309.602	447	309.7066	21

309.609	465	309.616	180
---------	-----	---------	-----

用多项式拟合 Fe310.0304nm, 和 Fe310.0665nm 谱线, 得到函数关系式及其曲线, 见图 B. 2、图 B. 3 可用作图法或解析法得出  $W_{0.8, \text{Fe}310.0304}$ ,  $W_{0.8, \text{Fe}310.0665}$ ,  $W_{0.5, \text{Fe}310.0304}$ ,  $W_{0.5, \text{Fe}310.0665}$  和  $\Delta\lambda$  如表 B. 2。

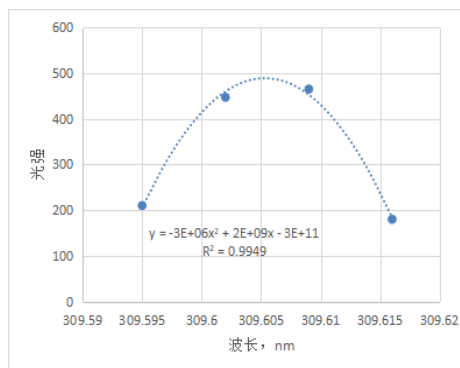


图 B. 2 Fe310.0304nm 谱线拟合

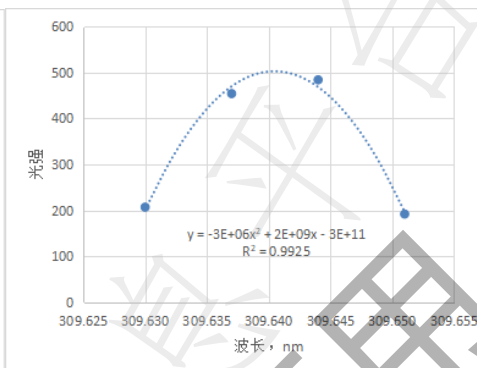


图 B. 3 Fe310.0665nm 谱线拟合

表 B. 2 分辨率各参数测量值

参数	$W_{0.8, \text{Fe}310.0304}$ (nm)	$W_{0.8, \text{Fe}310.0665}$ (nm)	$W_{0.5, \text{Fe}310.0304}$ (nm)	$W_{0.5, \text{Fe}310.0665}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$R_{0.8}$	$R_{0.5}$
测量值	0.0061	0.0062	0.0096	0.0098	0.0352	2.86	1.81

## B. 2 评价结果

根据 Fe310.0304nm 和 Fe310.0665nm 谱线轮廓, 可分别计算出  $R_{0.8}$  和  $R_{0.5}$ , 且  $R_{0.5} \geq 1$ , 仪器能够较好分辨 Fe310.0304nm 和 Fe310.0665nm 谱线。

## 附录 C

(资料性)

碳素钢、低合金钢分析用光谱仪重复性的计算

## C.1 试验方法

在重复性条件下,测量 10 次 C 含量,得到表 C.1 中的数据。

表 C.1 C 含量测量数据

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C 含量 (w/%)	0.3711	0.3689	0.3691	0.3702	0.3693	0.3686	0.3709	0.3721	0.3702	0.3678

由表 C.1 计算出 10 次测量数据的平均值  $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{10} = 0.370\%$ 。

由公式  $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{9}}$ , 计算出标准偏差  $s = 0.0013\%$ 。

由公式  $RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$ , 计算出  $RSD = 0.35\%$ 。

根据 GB/T 4336-2016 C 重复性限公式:  $1gr = 0.66481gm - 1.7576$ , 当 C 含量  $m = 0.370\%$  时,  $r = 0.0090\%$ , 则  $0.50r = 0.0045\%$ 。

## C.2 评价结论

方法一

C 的重复性小于 2%, 达到 JJG 768-2005 的 A 级水平。

方法二

C 重复性  $s_{10}$  小于  $0.50r$ , 按 GB/T 4336-2016 评价为合格。

## 附录 D

(资料性)

## 碳素钢、低合金钢分析用光谱仪稳定性的计算示例

## D.1 JJG768 评价法

## D.1.1 试验方法

在重复性条件下, 仪器在2.5 h的时间内, 每间隔30 min测量1次, 重复测量Cu含量6次, 得到表D. 1的数据。

表 D. 1 Cu 含量测量数据

测量次数	Cu 含量 (w%)
1	0.3158
2	0.3162
3	0.3153
4	0.3148
5	0.3146
6	0.3152

由表 D. 1 计算出 6 次测量数据的平均值  $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{6} = 0.315\%$ 。

由公式  $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{5}}$ , 计算出标准偏差  $s$  为 0.0006%。

由公式  $RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$ , 计算出  $RSD$  为 0.19%。

## D.1.2 评价结论

Cu 的  $RSD$  为 0.19% 小于 2%, 稳定性达到 JJG 768-2005 的 A 级水平。

## D.2 T/CSTM 00277.1 评价法

## D.2.1 时段内重复性的检验

选用碳含量为 0.096% 的低合金钢试验样品, 在 6h 的时间内, 每间隔 30 min 测量 1 次 C 含量, 共计 13 次, 每次重复测量 3 次, 得到表 D.2 的数据。

表 D. 2 C 含量重复性测量数据

测量次数 ( $m$ )	时间	C 含量 (w%)		
		$n=1$	$n=2$	$n=3$
1	11:00	0.0966	0.0961	0.0953

2	11:30	0.0971	0.0982	0.0955
3	12:00	0.1000	0.0966	0.0990
4	12:30	0.0987	0.1009	0.1010
5	13:00	0.0957	0.0963	0.0960
6	13:30	0.0998	0.1009	0.0965
7	14:00	0.0998	0.0993	0.1005
8	14:30	0.1004	0.0983	0.0996
9	15:00	0.0996	0.0997	0.1001
10	15:30	0.1005	0.1002	0.0988
11	16:00	0.0993	0.1000	0.1013
12	16:30	0.0995	0.1004	0.1003
13	17:00	0.1023	0.1031	0.1016

由表 D. 2, 可计算出各时间节点 3 次重复测量数据极差, 根据 GB/T 4336-2016 C 重复性限公式:  $1gr=0.66481gm-1.7576$ , 计算出  $1.2r$  数据如表 D.3。

表 D.3 极差与  $1.2r$  数据

测量次数	极差	$1.2r$
1	0.001	0.004
2	0.003	0.004
3	0.003	0.005
4	0.002	0.005
5	0.001	0.004
6	0.004	0.005
7	0.001	0.005
8	0.002	0.005
9	0.001	0.005
10	0.002	0.005
11	0.002	0.005
12	0.001	0.005
13	0.002	0.005

在各时间节点3次重复测量数据极差不大于GB/T 4336-2016 规定的重复性限  $r$  的1.2倍，精密度满足分析标准的要求，稳定时间为6h。

#### D. 2. 2 时段内正确度的检验

通过时段内重复性检验的13组数据用于时段内正确度的检验，分别计算出  $|\bar{y}_i - \mu_0|$  和临界值

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R_w^2 - \frac{2}{3} r^2 + 8u_{CRM}^2}, \text{ 得到表D. 4。}$$

表D. 4 时段内正确度检验数据

测量次数	$ \bar{y}_i - \mu_0 $	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R_w^2 - \frac{2}{3} r^2 + 8u_{CRM}^2}$
1	0	0.005
2	0.001	0.005
3	0.003	0.005
4	0.004	0.005
5	0	0.005
6	0.003	0.005
7	0.004	0.005
8	0.003	0.005
9	0.004	0.005
10	0.004	0.005
11	0.004	0.005
12	0.004	0.005
13	0.006	0.005

由表D. 4可知， $m=13$ 组数据超过临界值，将本组数据剔除，时段内正确度检验的稳定时间为5.5h。

#### D. 2. 3 时段间重复性的检验

通过时段内正确度检验的12组数据用于时段间重复性的检验，由公式

$$S_{rt}^2 = \frac{1}{m \times (n-1)} \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^n (y_{ik} - \bar{y}_i)^2, \text{ 计算出 } S_{rt}^2/S_r^2, \text{ 并计算出 } \chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_1)/\gamma_1, \text{ 得到表D.5。}$$

表D. 5 时段间重复性检验数据

组数	$\bar{y}_i$	$r$	$R_w$	$S_r^2$	$S_{rt}^2$	$S_{rt}^2/S_r^2$	$\chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_1)/\gamma_1$
1	0.096	0.0037	0.0069	1.799E-06	1.290E-06	0.717	1.496
2	0.097	0.0037	0.0069				

3	0.099	0.0038	0.0070				
4	0.100	0.0038	0.0070				
5	0.096	0.0037	0.0069				
6	0.099	0.0038	0.0070				
7	0.100	0.0038	0.0070				
8	0.099	0.0038	0.0070				
9	0.100	0.0038	0.0070				
10	0.100	0.0038	0.0070				
11	0.100	0.0038	0.0070				
12	0.100	0.0038	0.0070				

由表D. 5可知,  $s_{rt}^2/s_r^2 \leq \chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_1)/\gamma_1$ , 12组数据通过时段间重复性的检验, 时段间重复性稳定时间为

5.5h。

#### D. 2. 4 时段间总精密度的检验

通过时段间重复性检验的数据用于时段间总精密度的检验, 分别计算出  $s_{\bar{y}_i}^2/s_{TW}^2$  和  $\chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_2)/\gamma_2$ , 得到表D.6。

表 D. 6 时段间总精密度检验数据

组数	$\bar{y}_i$	$r$	$R_w$	$s_{\bar{y}_i}^2$	$s_{TW}^2$	$s_{\bar{y}_i}^2/s_{TW}^2$	$\chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_2)/\gamma_2$
1	0.096	0.0037	0.0069				
2	0.097	0.0037	0.0069				
3	0.099	0.0038	0.0070				
4	0.100	0.0038	0.0070				
5	0.096	0.0037	0.0069				
6	0.099	0.0038	0.0070				
7	0.100	0.0038	0.0070				
8	0.099	0.0038	0.0070				
9	0.100	0.0038	0.0070				
10	0.100	0.0038	0.0070				
11	0.100	0.0038	0.0070				
12	0.100	0.0038	0.0070				
				3.077E-06	5.065E-06	0.608	1.752

由表D. 6可知,  $s_{\bar{y}_i}^2/s_{TW}^2 \leq \chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_2)/\gamma_2$ , 12组数据通过时段间总精密度的检验, 时段间总精密度稳定时间为5.5h。

#### D. 2. 5 总平均值正确度的检验

通过时段间总精密度检验的数据可用于总平均值正确度的检验, 样品  $u_{CRM}=0.001\%$ , 计算出临界差

$\frac{1}{\sqrt{2m}} \sqrt{R_w^2 - \frac{2}{3}r^2 + 8m \times u_{CRM}^2} = 0.002\%$ , 只有  $m_1$  至  $m_9$  的连续数据才满足  $|\bar{y} - \mu_0| \leq$  临界差, 故总平均值正确度的稳定时间为4h, 数据见表D.7。

表D.7 总平均值正确度检验数据

组数	$\bar{y}_i$	$r$	$R_w$	$ \bar{y} - \mu_0 $	$\frac{1}{\sqrt{2m}} \sqrt{R_w^2 - \frac{2}{3} r^2 + 8m \times u_{CRM}^2}$	总平均值正确度的稳定时间, h
1	0.096	0.0037	0.0069	0.002	0.002	4
2	0.097	0.0037	0.0069			
3	0.099	0.0038	0.0070			
4	0.100	0.0038	0.0070			
5	0.096	0.0037	0.0069			
6	0.099	0.0038	0.0070			
7	0.100	0.0038	0.0070			
8	0.099	0.0038	0.0070			
9	0.100	0.0038	0.0070			

## D.2.5 评价结论

经过时段内重复性、时段内正确度、时段间重复性、时段间总精密度和总正确度检验，含量水平为 0.096% 的碳元素稳定性时间上限  $T_{MAX}$  为 4h。

附 录 E  
(资料性)  
起草单位和主要起草人

本文件起草单位：中关村材料试验技术联盟、北京中实国金国际实验室能力验证研究有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司。

本文件主要起草人：沈克、高文工、佟艳春、汪正范、罗立强、唐凌天、唐本玲、王晗、李君平。

全 国 标 准 发 布 使 用

参 考 文 献

- [1] GB/T 4336-2016 碳素钢和低合金钢 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法（常规法）
- [2] GB/T 14203-2016 火花放电原子发射光谱分析法通则
- [3] JJG 768-2005 发射光谱仪