

《火花放电原子发射光谱仪性能评价方法》标准编制说明书

1 工作简况

1.1 任务来源

根据 CSTM 标准委员会 2022 年 6 月 6 日材试标字[2022]095 号文件关于 CSTM 标准签发的立项通告，批准 CSTM 标准《火花放电原子发射光谱仪性能评价方法》立项，立项编号为：该标准（中文版）立项编号为 CSTM LX 9804 00962—2022，标准（英文版）立项编号为 CSTM LX 9804 00962—2022 E，标准项目由 CSTM/FC98 综合标准领域委员会归口管理，由中关村材料试验技术联盟负责牵头起草。

1.2 主编单位协作单位

主编单位：中关村材料试验技术联盟。协作单位：中实国金、钢研纳克检测技术股份有限公司。

1.3 主要工作过程

2021 年 6 月 CSTM 中国材料与试验团体标准委员会组织召开了第一次工作组会议，成立了标准编写工作组，着手进行标准草案的编写工作，确定了制定了标准制定方案和时间安排，并进行了工作划分，中关村材料试验技术联盟主要负责国内外 CCD 火花光谱仪性能评价方法及相关标准制修订情况的调研工作，完成火花光谱仪性能评价方法标准草案起草工作，组织评审专家开展 CCD 火花光谱仪性能评价现场试验，采集测试数据。

2021 年 8 月 10 日标准编写工作组召开了第二次工作组会议，初步确立了标准草案。

2021 年 9 月 7 日至 10 月 17 日，完成了现场试验，采集到灵敏度、检出限与定量限、分辨率、重复性和稳定性的完整数据。

2021 年 12 月 2 日，标准编写工作组召开了第三次工作组会议，对按照标准草案进行统计分析所得结果进行讨论，进一步完善了分辨率、检出限与定量限、重复性和稳定性的评价方法，并对原草案进行修订。

2022 年 3 月，确定标准文本内容，编写标准编制说明。

2022 年 6 月，召开第三次工作组会议，形成标准征求意见稿，面向社会公开征求意见。

本标准主要起草人：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。

2. 标准化对象简要情况及标准制修订原则

2.1 标准化对象简要情况

火花放电原子发射光谱仪是一种技术成熟、应用领域广泛、科研生产中保有量高的分析仪器，在我国科学研究、冶金企业工艺控制及成品质量检验中发挥着重要的作用。然而，如此众多光谱仪的技术性能是否既能满足国家计量校准规程的基本要求、同时又能满足所在领域标准方法的要求，目前还没有相应的评价标准。为了科学、规范地评价火花光谱仪的性能，制订相应的评价方法标准显得尤为重要。

2.2 标准制定的必要性分析

1) 科学试验仪器是工业生产质量控制和材料性能检验的重要保障，所产生的试验结果的有效性直接影响科学成果的可靠性和科学性，也关系到产品质量的代表性和稳定性。开展火花源原子发射光谱仪性能评价既是贯彻落实 CSTM 一体两翼（标准+评价）发展理念的需要，同时对于确保试验结果的有效性，更好的服务于“国内大循环为主、国内国际双循环”相互促进的新发展格局，支撑我国科技创新和经济社会高质量发展也有着非常重要的意义。

2) 目前，火花光谱分析标准已覆盖钢铁、有色金属领域，与标准紧密相关的分析仪器能否充分满足标准技术要求则是标准实施的重要基础，此外，近年来以 CCD 为光电转换装置的火花光谱仪发展迅速，市场占有率大幅上升，2021 年销售量达数千台之多，因此，对以光电倍增管为检测器件的传统火花源原子发射光谱仪和以 CCD 为检测器件的新型火花光谱仪开展性能评价十分必要。

3) 为了科学、规范开展仪器性能评价，需制订火花源原子发射光谱仪性能评价团体标准。

2.3 标准制定的原则

1) 标准的编写格式按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 20001.4 标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准的统一规定和要求进行编写。

2) 标准制定过程遵循先进性原则，在兼顾传统火花光谱仪——以光电倍增管为检测器的性能同时，还将近年来迅速成长的 CCD 火花光谱仪的技术特性纳入本标准。

3) 标准制定过程遵循经济性和适用性原则，本标准的制订以用户关注的仪器性能指标以为重点。仪器的性能涉及多种特性，包括仪器的使用特性、安全性、耐用性和电磁辐射兼容性等，为服务广大火花光谱仪用户，突出标准的适用性，本标准选择体现仪器使用性能的技术指标作为评价对象。

3.采用国际标准和国外先进标准的情况，我国标准同被采用标准、和/或与国际、国外同类标准的主要差异及其原因，或与测试的国外样品的有关数据对比情况

目前，未识别出关于火花光谱仪性能评价方法的国际标准、国外标准、国家标准、行业标准和团体标准。

4.标准主要内容及其确定依据

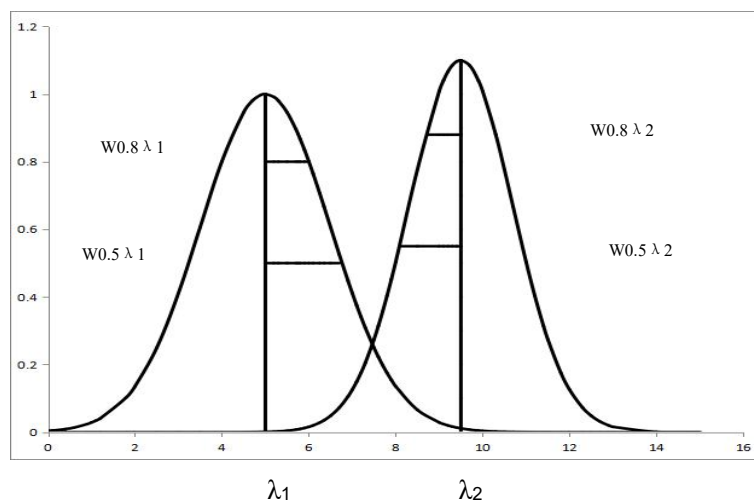
4.1 概述

标准起草人对火花光谱仪的技术性能的测试原理，评价方法现状进行全面调研，同时广泛搜集相关标准和国内外技术资料，进行了大量的研究分析、资料查证工作，结合实际需求和应用经验，编制了《火花放电原子发射光谱仪性能评价方法》标准草案。技术内容包括范围、规范性引用文件、术语和定义、仪器、设备和试验条件、考核样品和材料、性能测试、试验数据处理、评价报告等8个章节。

4.2 分辨率

试验方法

测试固体成像器件（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 λ_1 、 λ_2 （如 Fe310.0304nm、Fe310.0665nm）测试分辨率，激发考核样品（如纯铁样品），记录紧邻两条元素特征谱线图谱。



当能够从图谱上分别读出两条谱线峰值 80%处的峰宽时，测量 λ_1 长波侧 80%峰宽 $W_{0.8, \lambda_1}$ ，和 λ_2 峰短波侧 80%峰宽 $W_{0.8, \lambda_2}$ ，以及 λ_1 与 λ_2 两谱峰之间的宽度 $\Delta\lambda$ ，分辨率 $R_{0.8}$ 为：

$$R_{0.8} = \frac{\Delta\lambda}{W_{0.8, \lambda_1} + W_{0.8, \lambda_2}} \quad (1)$$

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 λ_1 长波侧 50%峰宽 $W_{0.5, \lambda_1}$ ，和 λ_2 峰短波侧 50%峰宽 $W_{0.5, \lambda_2}$ ，以及 λ_1 与 λ_2 两谱峰之间的宽度 $\Delta\lambda$ ，分辨率 $R_{0.5}$ 为：

$$R_{0.5} = \frac{\Delta\lambda}{W_{0.5,\lambda 1} + W_{0.5,\lambda 2}} \quad (2)$$

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；分辨率 $R_{0.5}$ 大于等于 1 时能较好分辨。

4.3 检出限

试验方法

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

测量含量接近检出限的样品的特征谱线强度或相对强度 10 次，计算测量强度的标准偏差。

以考核元素的特征谱线强度或特征谱线强度与内标元素强度之比拟合校准曲线，得到校准曲线线性回归方程。

根据 JJG 768-2005，检出限 LOD 按公式 (3) 计算：

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

式中：

s —— 纯金属考核样品相对强度 10 次测量值的标准偏差；

b —— 校准曲线的斜率。

评价方法

将分析元素检出限与 JJG 768-2005 的判定等级进行比较，判定检出限所属等级。

按各仪器分析元素检出限所在四分位距分区对仪器进行评价。

4.4 定量限

试验方法

按试验步骤得到考核元素校准曲线斜率及纯金属样品 10 次相对强度的标准偏差。根据 JJG 768-2005，定量限 LOQ 由公式 (4) 计算：

$$LOQ = 10 \times s / b \quad (4)$$

式中：

s —— 纯金属考核样品相对强度 10 次测量值的标准偏差；

b —— 校准曲线的斜率。

6.2.2 评价方法

将定量限与系列测试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。

按各仪器分析元素定量限所在四分位距分区对仪器进行评价。

4.5 重复性

根据 GB/T 6379.1-2004，重复性是在同一实验室，由同一操作人员使用相同的设备，按相同的测试方法，在短时间内对同一被测对象进行独立测量，所得结果的一致程度。通常情况下，可用计量校准规程 JJG 768-2005《发射光谱仪》评价火花光谱仪的重复性，技术等级分为 A 级和 B 级两档，本标准将 JJG 768-2005 作为第一种评价方法。然而，达到

此标准技术等级的火花光谱仪并不能一定满足某一领域的测试方法标准要求，因此，本标准将仪器性能的评价分为两个部分，首先，用第一种方法评价仪器是否达到基本要求的等级，其次，以多次含量分析值的标准偏差是否小于测试方法标准（如 GB/T 4336）重复性限的二分之一，来衡量仪器是否满足分析方法标准的重复性要求，即第二种评价方法。

方法一：JJG 768-2005 评价方法

按（5）、（5）式计算分析元素含量测定值的平均值及标准偏差。

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{10} \quad (5)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{9}} \quad (6)$$

式中：

\bar{x} —— 10 次测量数据的平均值；

x_i —— 单个测量数据；

s —— 标准偏差。

重复性为：

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (8)$$

含量范围在 0.1%~2.0% 的 C、Si、Mn、Ni、Cr 和 Cu 的重复性，若 $RSD \leq 2\%$ ，则重复性为 A 级，若 $2 < RSD\% \leq 5$ ，则重复性为 B 级。

方法二：基于分析标准的评价方法

当 10 次测量数据的标准偏差 s_{10} 满足（7）式时表明重复性满足分析标准要求，否则不满足。

$$s_{10} \leq 0.50 r \quad (7)$$

式中：

r —— 分析标准规定的重复性限。

6.4.2 评价方法

将分析元素重复性与 JJG768-2005 的判定等级进行比较，判定检出限所属等级。

将分析元素重复性 S_{10} 是否不大于分析标准规定的重复性限的二分之一，判定是否满足标准规定。

以各仪器测试元素重复性所在四分位距分区对仪器进行评价。

4.6 稳定性

测试方法

按 JJG 768-2005 和（或）T/CSTM 00277.1 202x 进行测试。

评价方法

方法一：将分析元素稳定性与 JJG768-2005 的判定等级进行比较，判定检出限所属等级。

在 2.5h 的时间内，每间隔 30min 测量 1 次，重复测量 6 次，按式（8）、（9）计算考核样品目标元素含量测定值的平均值和标准偏差。

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{6} \quad (8)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{5}} \quad (9)$$

式中：

\bar{x} ——测量数据的平均值；

x_i ——单次测量数据；

s ——标准偏差。

稳定性为：

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (10)$$

含量范围在 0.1%~2.0% 的 C、Si、Mn、Ni、Cr、Cu 的稳定性 RSD，若 $\leq 2\%$ ，则稳定性为 A 级，若 $2\% < RSD\% \leq 5\%$ ，则稳定性为 B 级。

方法二：

按 T/CSTM 00277.1 202x 评价各仪器、各水平测试元素的稳定时间上限。

1) 时段内重复性的检验

在各时间节点 2 次独立测量数据极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，精密度满足分析标准的要求，反之不满足。

2) 时段内正确度的检验

各时间节点测量平均值与标准物质认定值 μ_0 之差满足：

$$|\bar{y}_i - \mu_0| \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R_w^2 - \frac{n-1}{n} r^2 + 8u_{CRM}^2} \quad (11)$$

式中：

\bar{y}_i ——各时间节点测量平均值；

μ_0 ——标准物质认定值；

r ——分析标准规定的重复性限；

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

n ——激发次数；

u_{CRM} ——标准物质认定值的标准不确定度。

则时段内正确度满足标准要求，反之不满足。

3) 时段间重复性的检验

时段间重复性方差为：

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

式中：

n ——激发次数；

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。

各时段内重复性方差与测试标准规定的重复性方差之间满足：

$$S_{rt}^2 / \sigma_r^2 \leq \chi_{(1-\alpha)}^2 (\gamma_1) / \gamma_1 \quad (13)$$

式中：

S_{rt}^2 ——时段内重复性方差；

σ_r ——测试标准规定的重复性标准偏差；

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

γ_1 ——自由度，数值为 $m \times (n-1)$ 。

则重复性符合标准要求，反之不符合。

4) 时段间总精密度的检验

时段间总精密度与各组均值间的方差之间满足：

$$s_{\bar{y}_i}^2 / \sigma_{\bar{y}}^2 \leq \chi_{(1-\alpha)}^2 (\gamma_2) / \gamma_2 \quad (14)$$

式中：

$s_{\bar{y}_i}^2$ ——各时段均值方差；

$\sigma_{\bar{y}}^2$ ——各组均值间的方差；

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

γ_2 ——自由度，数值为 $m-1$ 。

则总精密度符合标准要求，反之不符合。

5) 总平均值正确度的检验

总平均值与标准物质认定值之差满足式 (16)：

$$\left| \bar{y} - \mu_0 \right| \leq \frac{1}{\sqrt{2m}} \sqrt{R_w^2 - \frac{n-1}{n} r^2 + 8m \times u_{CRM}^2} \quad (15)$$

式中：

\bar{y} ——总平均值；

μ_0 ——标准物质认定值；

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，当测试标准未给出 R_w 时， $R_w = \sqrt{(R^2 + r^2) / 4}$ ；

n ——激发次数；

u_{CRM} ——指定值的标准不确定度。

则总平均值满足标准要求，反之不满足。

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，对于某一指标，将最长满足要求的连续节点链所覆盖的时间作为稳定时间，稳定时间内的数据可用于下一个指标评价，其余不满足的数据予以剔除。对 5 个指标逐个进行检验，最终通过 5 项指标检验的连续节点链所覆盖的时间作为稳定性时间上限。

5.与有关的现行的方针、政策、法律、法规和强制性标准的关系

本标准符合现行方针、政策、法律、法规的规定。

6.贯彻标准的要求和措施建议

无

7.废止有关标准的建议

无

8.标准涉及专利情况的说明

在本标准不涉及专利。

9.重要内容的解释和其它应予说明的事项

无

标准编制工作小组

2022.6.10