

# 团体标准

T/CSTM XXXXX—202X

---

## 火花放电原子发射光谱仪性能评价方法 Methods for Performance evaluation of spark discharge atomic emission spectrometer

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 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》，GB/T 20001.4 《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》给出的规则起草。

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评价技术委员会（CSTM/FC98/TC04）归口。

本文件为原子光谱分析仪器性能评价系列标准的第二部分。

本文件为首次发布。



# 火花放电原子发射光谱仪性能评价方法

警示——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）波长示值误差及重复性、检出限、定量限、分辨率、重复性和稳定性的评价方法。

本文件适用于钢铁、有色金属成分分析光谱仪使用性能的评价。

被评价仪器应达到本文件推荐的计量校准规程相应技术等级，推荐的国家、团体分析标准适用于光谱仪使用性能的测试与评价。

## 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 32267-2015 分析仪器性能测定术语

GB/T 4103.16-2009 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 4336-2016 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）

GB/T 11170-2008 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 7999-2015 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 13748.21-2009 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 24234-2009 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 26042-2010 锌及锌合金分析方法 光电发射光谱法

GB/T 38939-2020 镍及镍合金 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱分析法（常规法）

SN/T 2083-2008 黄铜分析方法 火花原子发射光谱法

SN/T 2260-2010 阴极铜化学成分的测定 光电发射光谱法

SN/T 2489-2010 生铁中铬、锰、磷、硅的测定 光电发射光谱法

YS/T 482-2005 铜及铜合金分析方法 光电发射光谱法

YS/T 631-2007 锌分析方法 光电发射光谱法

JJG 768-2005 发射光谱仪

T/CSTM 00010.2-2017 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 202x 化学分析仪器长期稳定性评价 第一部分 基于标准分析方法的评价

T/CSTM XX 202X 原子光谱分析仪器性能评价通则

## 3 术语和定义

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

### 3.1 检出限 Limit of determination

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 Limit of determination

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

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。

[来源：GB/T 6379.1-2004]

### 3.5 稳定性 Stability

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]

## 4 仪器、设备和试验条件

### 4.1 火花放电原子发射光谱仪

仪器由激发光源、分光系统、光电倍增管或固态成像器件（CCD/CID/CMOS 等）为检测器的检测系统和读出系统等部分构成。

### 4.2 特征谱线

根据测试基体及分析元素、谱线灵敏度选择内标元素和分析元素谱线，所选特征谱线基本覆盖光谱仪波长范围。用户自行对仪器性能评价进行时，可参照这一原则，结合分析样品类型和自有光谱仪技术参数选择考核元素及其特征谱线；厂家开展仪器性能评价时，可参照上述原则及光谱仪技术规格确定考核元素和国家、行业、团体标准推荐的特征谱线，也可采用光谱仪特定的其他特征谱线；由第三方组织对多型号光谱仪进行评价时，综合参评光谱仪技术参数和上述原则确定参评元素及特征谱线。

### 4.3 分析条件

按仪器设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

通常，铝、铅、锌、铜等有色金属及其合金样品用铣床或车床加工，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，各实验室按统一的方式制备样品。质控样品与考核样品采用相同样品制备方法。

## 5 考核样品和材料

### 5.1 考核样品

用于光谱仪性能考核的样品可选择国内、国外标准样品/有证标准物质CRM、标准物质RM或质量控制样品QC。考核检出限及定量限使用相应基体系列标准样品，含量范围处于低含量水平；考核波长示值误差用高含量样品；考核考察分辨率选用相应基体的纯金属样品；考察重复性和稳定性使用有证标准样品或标准样品、质控样品，样品含量均匀，且基本覆盖测定范围的高、中、低含量水平。

### 5.2 样品制备材料

根据评价试验确定的基体材料，按 GB/T 14203-2016 、 GB/T 4103.16-2009 、 GB/T 4336-2016 、 GB/T 7999-2015、 GB/T 11170-2008 、 GB/T 13748.21-2009 、 GB/T 24234-2009 、 GB/T 26042-2010 、 GB/T 38939-2020、 SN/T 2083-2008、 SN/T 2260-2010、 SN/T 2489-2010 、 YS/T 482-2005、 YS/T 631-2007、 T/CSTM 00010.2-2017 测试方法标准（以下简称系列测试标准）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

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（1）计算：

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

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。

#### 6.1.2 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。

### 6.2 定量限

#### 6.2.1 试验方法

按 6.1.1 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 GB/T 32267-2015，定量限 LOQ 由公式（2）计算：

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

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

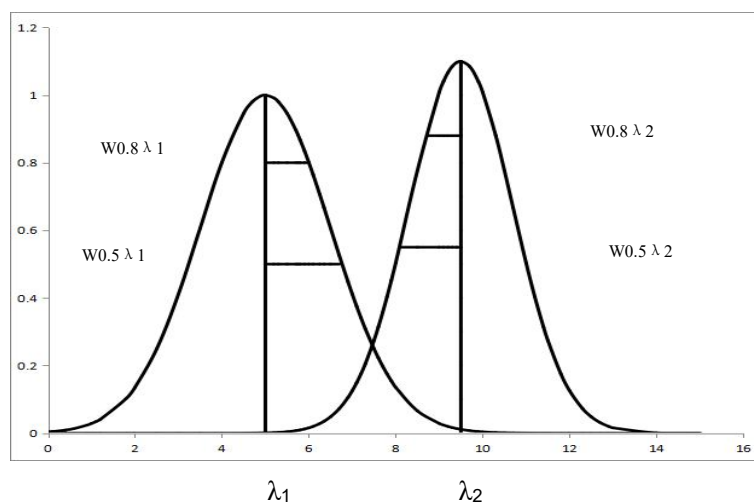
将定量限与系列测试标准中相应标准的测量范围下限进行比较，判定是否符合标准要求。

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。

## 6.3 分辨率（适用于使用固体成像器件光谱仪）

### 6.3.1 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  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ （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。



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  $\lambda_1$  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  $R_{0.8}$  为：

$$R_{0.8} = \frac{\Delta\lambda}{W_{0.8, \lambda_1} + W_{0.8, \lambda_2}} \quad (3)$$

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  $R_{0.5}$  为：

$$R_{0.5} = \frac{\Delta\lambda}{W_{0.5, \lambda_1} + W_{0.5, \lambda_2}} \quad (4)$$

### 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；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

重复性分别按 JJG 768-2005 和系列测试标准中相应标准及 T/CSTM XXXXX 202X 《分析仪器



性能评价通则》进行测试。

#### 6.4.2 评价方法

方法一：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。

按（5）、（6）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：

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

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：在光谱仪重复性达到A级或B级的前提下进行后续评价，当10次含量测量数据的标准偏差 $s_{10}$ 满足（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。

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

式中：

$r$  —— 测试标准规定的重复性限。

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。

## 6.5 稳定性

### 6.5.1 测试方法

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

### 6.5.2 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（10）、（11）计算考核样品目标元素含量测定值的平均值和标准偏差。

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{6} \quad (9)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{5}} \quad (10)$$

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：

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

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  $\mu_0$  之差满足：

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

式中：

$\bar{y}_i$  —— 各时间节点测量平均值；

$\mu_0$  —— 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：

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

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：

$$s_{r_i}^2 / \sigma_r^2 \leq \chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_1) / \gamma_1 \quad (14)$$

式中：

$s_{r_i}^2$ ——时段内重复性方差；

$\sigma_r$ ——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； $\alpha$  为显著水平，取 0.05；

$\gamma_1$ ——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：

$$s_{\bar{y}_i}^2 / \sigma_{\bar{y}}^2 \leq \chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_2) / \gamma_2 \quad (15)$$

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； $\alpha$  为显著水平，取 0.05；

$\gamma_2$ ——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)：

$$\left| \bar{y} - \mu_0 \right| \leq \frac{1}{\sqrt{2m}} \sqrt{R_w^2 - \frac{n-1}{n} r^2 + 8m \times u_{CRM}^2} \quad (16)$$

式中：

$\bar{y}$ ——总平均值；

$\mu_0$ ——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。

## 7 试验数据处理

测试数据按GB/T 8170进行修约，试验方案应明确规定单个测量值、平均值、标准偏差、相对标准偏差、判定极限数值（临界值）的有效位数，通常，测量数据较判定极限数值多保留一位有效数字，平均值与判定极限数值有效位数相同。检出限、定量限、标准偏差、相对标准偏差最多保留两位有效数字。

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) 评价目的与意义；
- b) 评价原则；
- c) 评价标准；
- d) 评价活动概况；
- e) 试验方案；
- f) 试验结果及评价；
- g) 总结。

附录 A  
(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、宝山钢铁股份有限公司

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

附录 B  
(资料性)

碳素钢、低合金钢检出限与定量限的计算

B.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，其中纯铁中含量为 0.0005%，测量系列标准样品 P 的相对光强，数据见表 B-1，绘制的校准曲线为线性方程，如图 B-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B-1 P 校准曲线相关数据

相对光强 测量 次数	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 B-1 数据拟合 P 校准曲线：

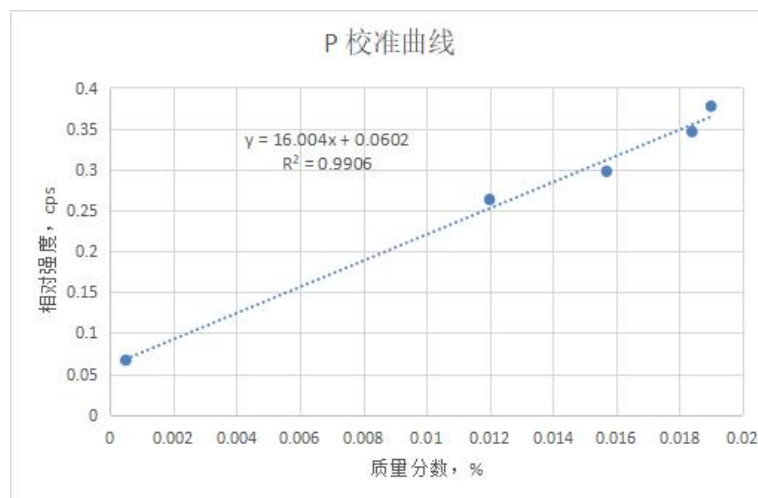


图 B-1 P 校准曲线

回归方程如式 (1)

$$y = 16.004 x + 0.0602 \quad (\text{B-1})$$

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  $LOQ = 0.00069\%$

## B.2 评价方法:

将计算出的检出限与 JJG 768-2005 规定 P 的检出限 (0.003%) 进行比较, 仪器 P 的检出限达到 A 级水平。

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%), 符合两种标准的要求。

## 附录 C

(资料性)

## 铁基分析用光谱仪分辨率的计算

## C.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  $R_{0.8}$  为:

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

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  $R_{0.5}$  为:

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

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

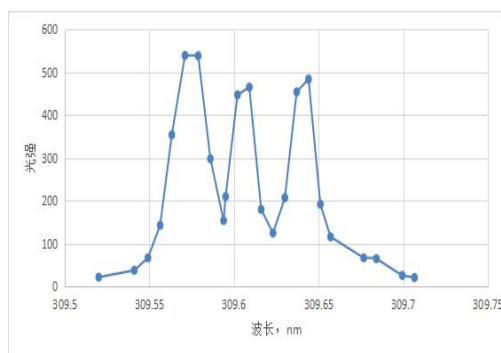


图 C-1 Fe310.0304nm 与 Fe310.0665nm 谱线轮廓

表 C-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 C-2、图 C-3 可用作图法或解析法得出  $W_{0.8, \text{Fe310.0304}}$ ,  $W_{0.8, \text{Fe310.0665}}$ ,  $W_{0.5, \text{Fe310.0304}}$ ,  $W_{0.5, \text{Fe310.0665}}$  和  $\Delta\lambda$  如表 C-2。

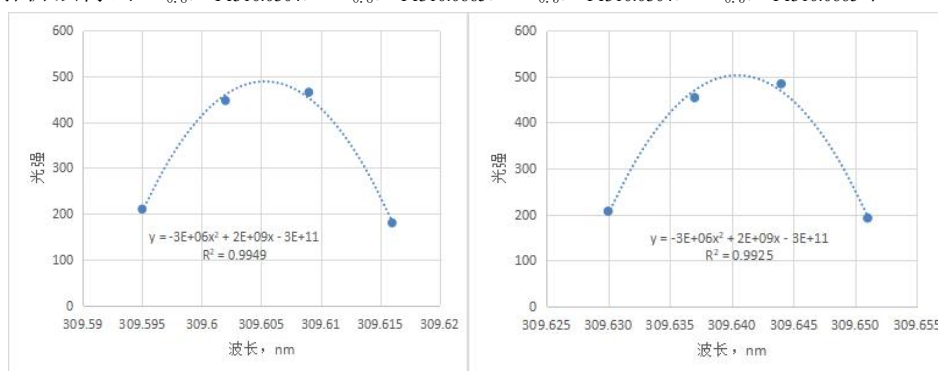


图 C-2 Fe310.0304nm 谱线拟合

图 C-3 Fe310.0665nm 谱线拟合

表 C-2 分辨率参数测量值

参数	$W_{0.8, \text{Fe310.0304}}$ (nm)	$W_{0.8, \text{Fe310.0665}}$ (nm)	$W_{0.5, \text{Fe310.0304}}$ (nm)	$W_{0.5, \text{Fe310.0665}}$ (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

## C.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 D  
(资料性)

碳素钢、低合金钢分析用光谱仪重复性的计算

D.1 试验方法

在重复性条件下,测量 10 次 C 含量,得到表 D-1 中的数据。

表 D-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 D-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 为 0.35%。

根据 GB/T 4336-2016 C 重复性限公式:  $\lg r = 0.6648 \lg m - 1.7576$ , 当 C 含量  $m = 0.370\%$  时,  $r = 0.0090\%$ , 则  $0.5r = 0.0045\%$ 。

D.2 评价方法

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 E

(资料性)

## 碳素钢、低合金钢分析用光谱仪稳定性的计算

## E.1 JJG-768-2005 评价法

## E.1.1 试验方法

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

表 E-1

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 E-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%。

## E.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。

## E.2 T/CSTM 00277.1-20xx 《化学分析仪器稳定性评价 第一部分 基于标准分析方法的评价》评价法

## E.2.1 时段内重复性的检验

在6h的时间内,每间隔30min测量1次 C 含量,共计13次,每次重复测量3次,得到表E-2的数据。

表 E-2

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 E-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： $lgr=0.6648lgm-1.7576$ ，计算出  $1.2r$  数据如表 E-3。

表 E-3

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。

## E.2.2 时段内正确度的检验

通过时段内重复性检验的13组数据可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

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

表 E-4

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	0.000	0.005
2	0.001	0.005
3	0.003	0.005
4	0.004	0.005
5	0.000	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E-4可知，m=13组数据超过临界值，将本组数据剔除，时段内正确度的检验的稳定时间为5.5h。

## E.2.3 时段间重复性的检验

通过时段内正确度检验的12组数据可用于时段间重复性的检验，由公式

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

表 E-5

组数	$\bar{y}_i$	r	$R_w$	$\sigma_r^2$	$S_r^2$	$S_r^2 / \sigma_r^2$	$\chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_1) / \gamma_1$
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E-5可知， $s_{rt}^2 / \sigma_r^2 \leq \chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_1) / \gamma_1$ ，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。

E. 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可用于时段间总精密度的检验，分别计算出  $s_{\bar{y}_i}^2 / \sigma_{\bar{y}}^2$  和  $\chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_2) / \gamma_2$ ，得到表E-6。

表 E-6

组数	$\bar{y}_i$	r	$R_w$	$s_{\bar{y}_i}^2$	$\sigma_{\bar{y}}^2$	$s_{\bar{y}_i}^2 / \sigma_{\bar{y}}^2$	$\chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_2) / \gamma_2$
1	0.096	0.0037	0.0069	3.077E-06	5.065E-06	0.608	1.752
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E-6可知， $s_{\bar{y}_i}^2 / \sigma_{\bar{y}}^2 \leq \chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_2) / \gamma_2$ ，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。

E. 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m1至m9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E-7。

表E-7

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			

---