黑龙江省地方计量技术规范

JJF（黑）XXX—2024

直读光谱仪校准规范

Calibration Specification for Direct Reading Spectrometers

（审定稿）

2024-XX-XX发布 2024-XX-XX实施

黑龙江省市场监督管理局发布



直读光谱仪校准规范

JJF（黑）XXX—2024

 Calibration Specification for Direct Reading

 Spectrometers

归口单位：黑龙江省市场监督管理局

 主要起草单位：黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司

本规范委托黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司负责解释

本规范主要起草人：

王文英（黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司）

段长生（黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司）

吴珊珊（黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司）

吴 迪（黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司）

刘晓丹（黑龙江省市场主体信息监测中心（省市场监督管理审核查验中心与其合署办公））

汪亚伦（黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司）

唐箐伟（黑龙江华安精益计量技术研究院有限公司）

参加起草人：

张建国（哈尔滨飞机工业集团有限责任公司）

景 磊（中核北方核燃料元件有限公司）

目 录

[引言 （Ⅱ](#_Toc11422)）

[1 范围 （1](#_Toc4281)）

[2 引用文件 （1](#_Toc2106)）

[3 概述 （1](#_Toc19815)）

[4 计量特性 （1](#_Toc4604)）

[4.1 检出限 （1](#_Toc21214)）

[4.2 元素含量示值误差 （1](#_Toc19199)）

[4.3 元素含量重复性 （1](#_Toc31251)）

[5 校准条件 （1](#_Toc13667)）

[5.1 环境条件 （1](#_Toc15617)）

[5.2 测量标准及其他设备 （2](#_Toc32744)）

[6 校准项目和校准方法 （2](#_Toc22170)）

[6.1 校准前的准备 （2](#_Toc11844)）

[6.2 检出限 （2](#_Toc19185)）

[6.3 元素含量示值误差 （2](#_Toc23222)）

[6.4 元素含量重复性 （3](#_Toc23222)）

[7 校准结果表达 （3](#_Toc1672)）

8 复校时间间隔 [（3](#_Toc13030)）

[附录A 直读光谱仪校准记录格式（推荐性） （4](#_Toc6845)）

[附录B 直读光谱仪校准证书内页格式（推荐性） （6](#_Toc26385)）

[附录C 直读光谱仪元素含量示值误差测量结果不确定度评定示例 （8](#_Toc22142)）

[附录D 直读光谱仪参考校准元素及测量范围 （11](#_Toc22142)）

# 引言

JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。

本规范为首次发布。

直读光谱仪校准规范

# 1 范围

本规范适用于具有描迹功能的可检测多种基体合金中元素含量的直读光谱仪的校准，基体包括铁基、铝基、铜基、镍基、钛基、锌基、镁基。

# 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 768 发射光谱仪

JJF 1929 旋转圆盘电极发射光谱仪

GB/T 4336 碳素钢和中低合金钢 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法（常规法）

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

# 3 概述

直读光谱仪根据被测元素的原子，在光源中被激发而产生特征辐射，通过判断这种特征辐射的存在及其强度的大小，对各元素进行定性和定量分析。根据激发方法分为电弧直读光谱仪和火花直读光谱仪。直读光谱仪主要由样品台、激发光源、色散系统、控制与检测系统和数据处理系统组成。主要应用于冶金、铸造、机械、汽车制造、航空航天、兵器、金属加工等领域，对铁基、铝基等金属基体中金属元素和非金属元素进行检测。

# 4 计量特性

4.1 检出限

4.2 元素含量示值误差

4.3 元素含量重复性

# 5 校准条件

## 5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（16～30）℃。

5.1.2 相对湿度：≤80%。

5.1.3 供电电源：电压：AC（220±22）V或（380±38）V；频率：（50±1）Hz；配备专用地线。

5.1.4 其他：仪器周围应无影响仪器正常工作的电磁场，无易燃易爆物品、火种和腐蚀性气体，仪器应置于平稳的工作台上。

## 5.2 测量标准及其他设备

表1 测量标准及其他设备

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 校准项目 | 所用测量标准 | 技术要求 |
| 1 | 检出限 | 纯度光谱分析标准物质 | 有证标准物质 |
| 2 | 元素含量示值误差及重复性 | 光谱分析标准物质 | 有证标准物质 |

# 6 校准项目和校准方法

6.1 校准前的准备

6.1.1 按仪器说明书开机预热。

6.1.2 校准前，先激发一种标准物质2次～5次，确认仪器的工作状态，使仪器处于最佳工作状态。

6.2 检出限

 根据仪器的校准需要，选择相应的纯度光谱分析标准物质，放置在样品台对电极之间，连续10次激发标准物质，以10次空白浓度值实验标准偏差的3倍作为检出限。按公式（1）计算实验标准偏差，按公式（2）计算检出限。

 （1）

 式中：

 *s*——实验标准偏差，%；

 *xi*——第*i*次测得值，%；

 ——10次测得值的算术平均值，%；

 *n* ——测量次数，*n*=10。

 *DL*=3*s* （2）

 式中：

 *DL*——检出限，%。

6.3 元素含量示值误差

 根据仪器的校准需要，选择合适的光谱分析标准物质，连续3次激发光谱分析标准物质，测量元素的含量，以3次测得值的算术平均值作为元素含量示值。按公式（3）计算元素含量示值误差。

  （3）

 式中：

 *A*——元素含量示值误差，%；

 ——3次测得值的算术平均值，%；

 *x*s——标准物质中相应元素的标准值，%。

6.4 元素含量重复性

 根据仪器的校准需要，选择合适的光谱分析标准物质，连续10次激发光谱分析标准物质，测量元素的含量。按公式（4）计算元素含量重复性。

  （4）

 式中：

——元素含量重复性，%；

 *xi*——第*i*次测得值，%；

 ——10次测得值的算术平均值，%；

 *n* ——测量次数，*n*=10。

# 7 校准结果表达

经校准的直读光谱仪出具校准证书，给出校准结果以及校准不确定度。校准原始记录格式见附录A（推荐性），校准证书内页格式见附录B（推荐性）。

# 8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由直读光谱仪的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定，因此使用单位可根据实际使用情况决定复校时间间隔，建议复校时间间隔一般不超过2年。

附录A

直读光谱仪校准记录格式（推荐性）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 委托单位 |  | 证书编号 |  |
| 制 造 厂 |  | 器具名称 |  |
| 型号规格 |  | 校准地点 |  |
| 出厂编号 |  | 温 度 |  |
| 技术依据 |  | 相对湿度 |  |
| 校准人员 |  | 核验人员 |  |
| 校准日期 |  | 备 注 |  |
| 校准使用的计量标准器 |
| 标准器名称 | 测量范围 | 不确定度/准确度等级/最大允许误差 | 证书编号及有效期 |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

 校准结果

1、基体：

1.1检出限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 测得值/% | *s*/% | 3*s*/% | 检出限/% |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

1.2元素含量示值误差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 标准值/% | 测得值/% | 平均值/% | 示值误差/% |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |

1.3元素含量重复性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 标准值/% | 测得值/% | 重复性% |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

2 基体：

2.1检出限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 测得值/% | *s*/% | 3*s*/% | 检出限/% |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

2.2元素含量示值误差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 标准值/% | 测得值/% | 平均值/% | 示值误差/% |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |

2.3元素含量重复性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 标准值/% | 测得值/% | 重复性% |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

附录B

直读光谱仪校准证书内页格式（推荐性）

 校准结果

1 基体：

1.1检出限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 检出限/% | 扩展不确定度*U*/%(*k*=2) |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

1.2元素含量示值误差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 标准值/% | 示值误差/% | 扩展不确定度*U*/%(*k*=2) |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

1.3元素含量重复性

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 标准值/% | 重复性/% |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

2 基体：

2.1检出限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 检出限/% | 扩展不确定度*U*/%(*k*=2) |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

2.2元素含量示值误差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 标准值/% | 示值误差/% | 扩展不确定度*U*/%(*k*=2) |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

2.3元素含量重复性

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 标准值/% | 重复性/% |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

附录C

直读光谱仪元素含量示值误差测量结果不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 被校仪器：直读光谱仪。

C.1.2 测量标准：中低合金钢光谱分析标准物质。

C.1.3 环境条件：环境温度：20℃；相对湿度：60％。

C.1.4 测量方法：依据本规范中的规定。

C.2 测量模型

*A*=

式中：

*A*——元素含量示值误差，%；

——3次测得值的算术平均值，%；

*x*s——标准物质中相应元素的标准值，%。

C.3 不确定度传播律和灵敏系数

各输入量彼此独立不相关，因此：



式中：

——元素含量示值误差测量结果不确定度；

——测量重复性引入的标准不确定度；

——标准物质的量值引入的标准不确定度。

灵敏系数： 

 

C.4 标准不确定度分量评定

C.4.1测量重复性引入的标准不确定度

以锰元素为例，中低合金钢光谱分析标准物质中锰含量为0.595%，在直读光谱仪正常工作条件下，激发光谱分析标准物质，对锰元素重复测量10次，读取相应示值，重复性数据见表C.1。

表C.1 重复性数据表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测量次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 测量值/% | 0.5846 | 0.5812 | 0.5801 | 0.5894 | 0.5902 | 0.5799 | 0.5825 | 0.5867 | 0.5921 | 0.5888 |

根据贝塞尔公式计算：



实际校准时，在重复性条件下连续测量3次，以3次测得值的算术平均值作为测量值，则：



C.4.2 标准物质的量值引入的标准不确定度

中低合金钢光谱分析标准物质中含量为0.595%的锰元素的扩展不确定度：*U*=0.007%，*k*=2，则：



C.5 不确定度分量汇总表

表C.2 不确定度分量汇总表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 不确定度分量 | 不确定度来源 | 标准不确定度 | 灵敏系数*ci* |  |
|  | 测量重复性 |  |  | 0.0026 |
|  | 标准物质的量值 |  |  | 0.0035 |

C.6 合成标准不确定度





C.7 扩展不确定度

取包含因子*k*=2，则扩展不确定度为：

 

附录D

 直读光谱仪参考校准元素及测量范围

直读光谱仪参考校准元素种类及被校元素测量范围见表D.1～表D.7，表D.1～表D.7中元素及测量范围来源于以下标准：GB/T 3620.1钛及钛合金牌号和化学成分、GB/T 7999 铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法、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 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 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）、SN/T 2083 黄铜分析方法 火花原子发射光谱法、SN/T 2786 镁及镁合金光电发射光谱分析法、YS/T 482 铜及铜合金分析方法 火花放电原子发射光谱法。

表D.1　镍基直读光谱仪参考校准元素及测量范围

|  |  |
| --- | --- |
| 校准元素 | 测量范围（质量分数）/% |
| C | 0.005～0.25 |
| Si | 0.01～1.5 |
| Mn | 0.005～2.0 |
| P | 0.001～0.040 |
| S | 0.0005～0.025 |
| Cr | 0.05～30 |
| Cu | 0.005～34 |
| Mo | 0.003～32 |
| Co | 0.01～20 |
| Al | 0.002～7.0 |
| Fe | 0.05～35 |
| Ti | 0.002～5.0 |
| B | 0.001～0.10 |
| Nb | 0.01～6.0 |
| V | 0.001～1.0 |
| Zr | 0.004～0.20 |

表D.2　铁基直读光谱仪参考校准元素及测量范围

|  |  |
| --- | --- |
| 校准元素 | 测量范围（质量分数）/% |
| C | 0.01～4.50 |
| Si | 0.10～4.00 |
| Mn | 0.06～11.00 |
| P | 0.004～0.80 |
| S | 0.005～0.20 |
| Cr | 0.03～28.00 |
| Ni | 0.009～24.00 |
| W | 0.01～1.7 |
| Mo | 0.01～3.50 |
| V | 0.01～0.6 |
| Al | 0.01～2.00 |
| Ti | 0.01～1.10 |
| Cu | 0.02～6.00 |
| Nb | 0.02～2.50 |
| Co | 0.004～0.50 |
| B | 0.0008～0.020 |
| Zr | 0.006～0.07 |
| As | 0.002～0.09 |
| Sn | 0.005～0.40 |
| Pb | 0.005～0.020 |
| Mg | 0.005～0.100 |
| La | 0.01～0.03 |
| Ce | 0.01～0.10 |
| Sb | 0.01～0.15 |
| Zn | 0.01～0.035 |

表D.3　铝基直读光谱仪参考校准元素及测量范围

|  |  |
| --- | --- |
| 校准元素 | 测量范围（质量分数）/% |
| Sb | 0.0040～0.50 |
| As | 0.0060～0.050 |
| Ba | 0.0001～0.005 |
| Be | 0.0001～0.20 |
| Bi | 0.0010～0.80 |
| B | 0.0001～0.0030 |
| Cd | 0.0001～0.030 |
| Ca | 0.0001～0.0050 |
| Ce | 0.050～0.60 |
| Cr | 0.0001～0.50 |
| Cu | 0.0001～11.00 |
| Ga | 0.0001～0.050 |
| Fe | 0.0001～5.00 |
| Pb | 0.0001～0.80 |
| Li | 0.0005～0.010 |
| Mg | 0.0001～11.00 |
| Mn | 0.0001～2.00 |
| Ni | 0.0001～3.00 |
| P | 0.0005～0.0050 |
| Sc | 0.050～0.30 |
| Si | 0.0001～15.00 |
| Na | 0.0001～0.0050 |
| Sr | 0.0010～0.50 |
| Sn | 0.0010～0.50 |
| Ti | 0.0001～0.50 |
| V | 0.0001～0.20 |
| Zn | 0.0001～13.00 |
| Zr | 0.0001～0.50 |

表D.4　铜基直读光谱仪参考校准元素及测量范围

|  |  |
| --- | --- |
| 校准元素 | 测量范围（质量分数）/% |
| As | 0.00005～0.119 |
| Bi | 0.00005～3.50 |
| Fe | 0.0001～9.00 |
| P | 0.0001～3.15 |
| Pb | 0.0001～5.00 |
| Sb | 0.0001～0.70 |
| Zn | 0.0001～45.00 |
| Al | 0.0005～15.00 |
| Mn | 0.00005～25.00 |
| Sn | 0.0001～15.00 |
| Ni | 0.0001～47.00 |
| Be | 0.0028～3.50 |

表D.5　钛基直读光谱仪参考校准元素及测量范围

|  |  |
| --- | --- |
| 校准元素 | 测量范围（质量分数）/% |
| Al | 0.4～8.35 |
| V | 0.5～28.0 |
| Fe | 0.2～3.0 |
| Sn | 0.5～11.5 |
| Zr | 0.5～14.0 |
| Cu | 0.35～3.2 |
| Si | 0.001～0.6 |
| Ni | 0.3～1.0 |
| Mo | 0.2～34.0 |
| Pd | 0.01～0.25 |
| Nd | 0.5～1.2 |
| Nb | 0.2～47 |
| Cr | 0.01～17.0 |

表D.6　镁基直读光谱仪参考校准元素及测量范围

|  |  |
| --- | --- |
| 校准元素 | 测量范围（质量分数）/% |
| Al | 0.001～12.0 |
| Be | 0.0001～0.01 |
| B | 0.0001～0.01 |
| Cd | 0.0001～0.05 |
| Ca | 0.0005～0.05 |
| Ce | 0.01～3.0 |
| Cr | 0.0002～0.005 |
| Cu | 0.001～0.05 |
| Dy | 0.01～1.0 |
| Er | 0.01～1.0 |
| Gd | 0.01～3.0 |
| Fe | 0.001～0.06 |
| La | 0.01～1.5 |
| Pb | 0.005～0.1 |
| Li | 0.001～0.05 |
| Mn | 0.001～2.0 |
| Nd | 0.01～3.0 |
| Ni | 0.0005～0.05 |
| P | 0.0002～0.01 |
| Pr | 0.01～0.5 |
| Sm | 0.01～1.0 |
| Si | 0.002～5.0 |
| Ag | 0.001～0.2 |
| Na | 0.0005～0.01 |
| Sr | 0.01～4.0 |
| Sn | 0.002～0.05 |
| Ti | 0.001～0.02 |
| Y | 0.02～7.0 |
| Yb | 0.01～1.0 |
| Zn | 0.001～10.0 |
| Zr | 0.001～1.0 |

表D.7　锌基直读光谱仪参考校准元素及测量范围

|  |  |
| --- | --- |
| 校准元素 | 测量范围（质量分数）/% |
| Pb | 0.0005～1.4 |
| Cd | 0.0005～0.02 |
| Fe | 0.0005～0.10 |
| Cu | 0.00006～5.0 |
| Sn | 0.0002～0.002 |
| Al | 0.0002～28.0 |
| Mg | 0.0005～0.10 |

JJF（黑）xxx—2024