

直读光谱仪的检定/校准

中国计量院化学所

National Institute of Metrology

李云巧（博士 研究员）

2013. 03. 29

Email: liyq@nim.ac.cn

Tel: 010-64271640



中国计量科学研究院
National Institute of Metrology

一、直读光谱仪检定的意义

分析、检测的目的是获得**准确可靠**的测量结果，以确保

可以总结出影响测量结果的

测量仪器和
辅助设备

检验方法、
样品储存、
处理方法等

——人、机、料、法、环

检测人员

化学试剂、
标准物质、
待测样品等

检测工作
所处的环
境条件



◆直读光谱法的特点：

快速、简便、样品处理简单、准确、灵敏；

◆广泛应用于：

冶金、铸造、机械加工、特种设备、汽车、石油、化工、航空、电力、工程机械、电子等行业的原材料检验、生产过程质量控制和产品检验。

特别适用于工业现场和炉前快速定量分析。



可用于：

✘ 铁、铝、铜、锌、镍、钛、镁、钴等各种基体、合金材料中微量至高含量范围内的元素定量分析。

因此，为了保证分析化验结果的准确可靠，需要对直读光谱仪进行检定/校准。



二、直读光谱仪的检定

依据：JJG 768-2005

《发射光谱仪》计量检定规程

- 仪器按激发光源和检测系统的不同分为三类：
- 第一类：电感耦合等离子体发射光谱仪（简称ICP光谱仪）；
- 第二类：火花/电弧直读光谱仪（简称直读光谱仪；
- 第三类：摄谱仪。

包括：

- ★大型（台式）仪器；
- ★便携式型；



4 计量性能要求

表2 直读光谱仪的主要检定项目及计量性能要求

级别	A级	B级
波长示值误差及重复性	<p>台式（实验室）直读光谱仪</p> <p>出射狭缝的不一致性 ±0.05nm， 0.02nm</p>	<p>便携式直读光谱仪</p>
检出限 %	<p>C≤0.005 Si≤0.005</p> <p>Mn≤0.003 Cr≤0.003</p> <p>Ni≤0.005 V≤0.001</p>	<p>C≤0.02 Si≤0.02</p> <p>Mn≤0.02 Cr≤0.01</p> <p>Ni≤0.02 V≤0.01</p>
重复性 %	<p>C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo (含量为: 0.1%-2.0%)≤2.0</p>	<p>C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo (含量为: 0.1%-2.0%)≤5.0</p>
稳定性 %	<p>C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo (含量为: 0.1%-2.0%)≤2.0</p>	<p>C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo (含量为: 0.1%-2.0%)≤5.0</p>



5. 通用技术要求

5.1 外观:

5.1.1 仪器应有下列标识：仪器名称、型号、制造厂名、出厂编号与出厂日期，国产仪器应有**CMC**标识等。

5.1.2 仪器及附件的所有紧固件均应紧固良好；连接件应连接良好；运动部位应运动灵活、平稳；气路系统应可靠密封，不得泄漏。



5.1.3仪器的所有旋钮及功能键应能正常工作。由计算机控制或带微机的仪器，当由键盘输入指令时，各相应的功能应能正常工作。

5.1.4仪器的所有刻线、刻字应清晰、均匀，不得有妨碍读数和测量的锈斑及耀光等缺陷。



5.2 安全性能

5.2.1 仪器的绝缘电阻应不小于**20MΩ**。



6. 计量器具控制

6.1 检定条件

6.1.1 检定用设备及标准物质

- ※ 低合金钢光谱分析标准物质或碳钢、碳素工具钢光谱分析标准物质；
- ※ 铝合金光谱分析标准物质或铜基、铅基等光谱分析标准物质。



如何选择检定用标准物质？

选用直读光谱分析用的有证标准物质！

★对于用于分析**铁基材料**

☺ 应至少含有**C, Si**

☺ 有合理的含量分布

☺ 并具有标准值和不确定度

☺ 含量范围至少应包含

☺ 最好选用**国家一级标准物质**。如：**GBW01211-01216**碳钢、碳素工具钢光谱分析标准物质。

附有由**权威机构**发布的文件，提供使用有效程序获得的具有**不确定度**和**溯源性**的一个或多个特性量值的**标准物质**。



纯铁光谱分析标准物质：

- 用于检定直读光谱仪的检出限，纯度至少应该在**99.95%以上**。待检元素**C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo**，各元素含量至少应该**低于0.005%**。



★对于用于分析**铝基**材料的仪器：

可选用铝合金成分光谱分析标准物质；

☺一般应含有**Fe, Si, Mn, Mg, Cr, Zn, Ti, Cu**等元素，如：

GBW02215- GBW02219铝合金成分分析标准物质；

GBW02228- GBW02234铸铝合金成分分析标准物质。



★ 对于用于分析铜基材料的仪器：

可选用铜合金成分光谱分析标准物质，一般应含有镍、硅、锰、锡、铅、锌等元素，如：

GBW02123- GBW02126青铜光谱分析标准物质。



- 6.1.2 环境条件
- 6.1.2.1 环境温度：**(15-30) °C**。
- 6.1.2.2 相对湿度：**≤80%**。或按仪器说明书规定。
- 6.1.2.3 电源：电压**AC (220±22) V**或**(380±38) V**，频率**(50±1) Hz**。
- 6.1.2.4 仪器周围应无强交流电干扰、无强气流及酸、碱等腐蚀性气体。
- 6.1.2.5 仪器附近**无强烈振动源**。
- 6.1.2.6 仪器及电源应有良好接地。



6.2 检定项目

计量器具检定，包括：首次检定、后续检定和

使用中检验。

使用中对部分重要指标的检测，包括期间核查

对未被检定过的测量仪器的检定。如：新仪器投入使用前的第一次检定

测量仪器在首次检定后的一种检定，包括强制周期检定和修理后检定

随时间变化情况，
使用中检验的项目。



仪器	序号	检定项目	首次检定	后续检定	使用中检验
直读光谱仪	1	外观	+	+	-
	2	绝缘电阻	+	-	-
	3	波长示值误差及重复性	+	+	-
	4	检出限*	+	+	+
	5	重复性*	+	+	+
	6	稳定性*	+	+	+
<p>注：1. “+”为需要检定项目， 2. “*”为<u>重要检定项目</u>。</p>					

为影响仪器计量性能的关键项目

- **6.3 检定方法**
- **6.3.1 外观检查**
- 按4.1要求，用目视观察法进行检查。
- **6.3.2 安全性能的检定**
- **6.3.2.1** 在未接通电源时，打开仪器开关，用兆欧表测量电源进线端（相线或中线）与机壳间的绝缘电阻。



- **6.3.4 直读光谱仪的检定方法**

- **检定前的准备：**

(1) 仪器在开始检定前，应开机运行使其充分稳定，包括预先通电使恒温系统运转，光学系统保持在所要求的温度；通氮气或惰性气体吹扫光室，以驱赶光室中的氧或水分，或抽真空除氧，能满足测定紫外波长区元素的要求。

(2) 清扫样品激发台等。

(3) 选择适当的测量条件，通常可以采用该仪器日常分析时的工作条件。

(4) 选择合适的标准曲线，如果曲线范围很宽，一般选取低含量的一段。



- **6.3.4.1 波长示值误差的检定**

- **大型直读光谱仪：**仪器开机后，读取基准波长峰位置（鼓轮刻度）读数，在峰位置两侧各取**5-8**个点，逐点激发某个元素含量较高的标准样品，读取代表元素（如**C、Si、Mn、Cr、V、Cu**）的谱线强度，找出峰位置（鼓轮刻度）读数，分别与基准波长的峰位置进行比较，计算其偏差。

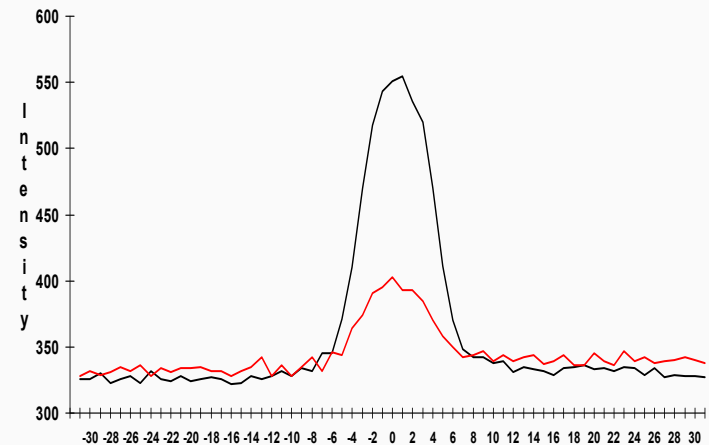
- $$\Delta = x_1 - x_2 \quad (6)$$

式中：

Δ — 偏差；

x_1 — 元素峰位置（鼓轮刻度）读数；

x_2 — 基准波长峰位置（鼓轮刻度）读数。



注意事项:

- (1) 开始检定前，先按照仪器的操作说明，选取基准元素含量较高的样品，
- (2) 激发，读取基准波长的峰位置（鼓轮刻度）读数，或绘制基准波长的轮廓图。
- (3) 选取某一均匀性良好的，含量较高的标准物质或质控样品，分别在基准波长峰两侧选取**5-8**个点，激发样品，读取强度，各点间隔设置以能确定该波长的峰值为原则，通过绘图或从最大强度值，找出最高峰值位置，
- (4) 读取该位置的波长读数或鼓轮读数，并与基准波长的鼓轮读数比较，用（**6**）式计算波长示值误差。



- **便携式直读光谱仪：**激发三块不同含量的标样，用仪器扫描功能读取代表元素（如**C**、**Si**、**Mn**、**Cr**、**V**、**Cu**）的波长读数，从短波到长波依次重复测量**3**次。
- 分别用式（**1**）计算波长示值误差，其测量平均值与波长标准值之差为示值误差，取绝对值最大者为仪器的波长示值误差；
- 用式（**2**）计算波长重复性，**3**次测量值的极差为重复性，取最大者为仪器的波长重复性。



- 波长示值误差:

- $$\Delta\lambda = \frac{\sum_{i=1}^n \lambda_i}{n} - \lambda_r \quad (1)$$

- 式中: λ_i —波长示值, nm;
- λ_r —波长标准值, nm;
- n —测量次数。



- 波长重复性:

- $$\delta_{\lambda} = \lambda_{max} - \lambda_{min} \quad (2)$$

式中: λ_{max} —某谱线**3**次波长示值中的最大值, nm;

- λ_{min} —某谱线**3**次波长示值中的最小值, nm。



注：

- 选取的三块不同含量的光谱标准物质，含量差别应大一些，使其能够明显区分强度的大小，以判定各元素所对应的波长。



- **6.3.4.2 检出限的检定**
- 在仪器正常工作条件下，连续**10**次激发纯铁（空白）光谱分析标准物质，以**10**次空白值标准偏差**3**倍对应的含量为检出限。计算同公式（**3**）、（**4**），检出限单位为%。



$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

- 式中：**s**—标准偏差；
- **x_i**—单次测量值；
- \bar{x} —测量平均值；
- **n**—测量次数；
- **DL=3s/b**
- 式中：**DL**—元素检出限，
- **s**—标准偏差；
- **b**—曲线斜率。

若仪器能直接给出空白的含量值的标准偏差，则：**DL=3s**



- **注意：**

- (1) 开始检定前，一般应用标准物质校准工作曲线，在检定过程中，不再校准工作曲线。
- (2) 选用的纯铁的纯度至少应在**99.95%**以上，而且被测元素（**C、Si、Mn、Cr、V、Cu**）的含量应低于**0.005%**。
- (3) 如果仪器只给出低于某一含量值，而且标准偏差为零，则需要改变曲线的下限设置，有效数字位数等条件；如果标准偏差不为零，则可以不用改变设置；
- (4) 如只能给出强度值，不能给出含量值，则需要用含量较低的标准物质，重新绘制标准曲线，以求得曲线斜率，标准曲线的点数至少应有**4**点以上。



- **6.3.4.3 重复性的检定**
- 在仪器正常工作条件下，连续激发**10**次测量某个低合金钢光谱分析标准物质中代表元素的含量，计算**10**次测量值的相对标准偏差（**RSD**）为重复性。计算同公式（**5**），测量值的单位为%。



- 重复性:

-
- $$\text{RSD} = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (5)$$

- 式中: **RSD** —相对标准偏差, %;

- x_i —测量值, %;

- \bar{x} —测量平均值, %;

- **n** —测量次数。



- 注意：

选取标准物质待测元素的含量至少应高于**0.1%**以上，最好应在**0.15%**以上，确保被测元素的含量高于检出限至少**20**倍以上。



- **6.3.4.4 稳定性的检定**
- 仪器开机稳定后，激发某个低合金钢光谱分析标准物质，对代表性元素进行测量。在不少于**2h**内，间隔**15min**以上，重复测量**6**次。计算**6**次测量值的相对标准偏差(**RSD**)为稳定性。计算同公式(5)，但测量值的单位为%，**n=6**。

$$\text{RSD} = \frac{1}{x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\%$$



- **注：**
- 若仪器只做铝合金、铜合金、铅合金，可采用相应光谱分析标准物质并参照本规程的相关要求和检定方法进行**校准**。

说明：

- 对于这类直读光谱仪，校准的方法基本相同，指标参照执行，出具校准证书。



- 说明：
- (1) 直读光谱仪不同于**ICP**发射光谱仪，大多数用在现场分析，及时出具准确的数据至关重要，因此要求仪器的**稳定性要好**。稳定性是直读光谱仪最重要的指标之一。仪器的稳定性不仅对新仪器，对使用中和修理后的仪器都是重要的，因此对**所有的仪器**都应该检测稳定性。



- **6.4 检定结果的处理**
- 😊 经检定，凡仪器的**主要检定项目**（带“*”项目）全部达到**A级**指标，或**只有**一项中有不多于**2**个元素未达到**A级**指标要求、但符合**B级**指标要求的仪器，可评定为**A级**，发给检定证书。
- 😞 凡仪器的**主要检定项目**全部达到**B级**指标，（一项中有不多于**2**个元素未达到**B级**指标要求的仪器，该项目仍可评为合格），整机可评定为**B级**；发给检定证书。
- 😞 若仪器的**主要检定项目**有**1**项达不到**B级**指标的，判为不合格仪器，发给检定结果通知书，并出具不合格项目的数据。



- **6.5 检定周期**
- 检定周期一般不超过**2年**。在此期间，当仪器搬动或维修后，应重新检定。



三、 发射光谱仪检定/校准结果的应用

- ◆ 检定结果用于指导日常工作：
 - ★ 检出限；
 - ★ 重复性；
 - ★ 稳定性；
- ◆ 检定结果为测量结果不确定度评定提供有用的信息



四、发射光谱仪检定规程的应用

- ◆ 规程**不仅**适用于**发射光谱仪**的首次检定、后续检定和使用中检验。仪器的型式评价和**样机试验**中有关计量性能试验可参照本规程进行。
- ◆ 也是用户选择**考察仪器性能**和进行全面验收的重要依据。
- ◆ 仪器期间核查的依据—可**依据使用中检验**项目。
- ◆ 符合检定规程中规定的**技术指标**是仪器的**最低要求**。



五（移动式/便携式）直读光谱仪性能比较

仪器型号	PMI-MASTER PRO		ARC-MET 8000	
元素	含量 (%)	重复性 (%)	含量 (%)	重复性 (%)
C	0.384	0.8	0.163	4.3
Si	0.186	1.1	0.136	3.0
Mn	0.350	1.1	0.183	3.9
S	0.024	3.4	0.013	16
P	0.018	5.6	0.069	21
Cr	0.226	1.8	0.459	1.8
Ni	0.219	1.0	0.269	1.9
Mo	0.081	2.0	0.327	1.6
W	0.250	3.5	0.52	32
Cu	0.222	0.9	0.338	2.7
Al	0.071	3.1	0.105	13
V	0.174	1.1	0.309	2.3
Ti	0.161	0.9	0.197	3.6



谢谢!

