

采用光电倍增管检测器的火花光谱仪使役性能评价 作业指导书

1. 目的 Purpose

本程序规定了采用光电倍增管检测器的火花光谱仪（以下简称光谱仪）使役性能的测试方法。

2. 范围 Scope

本程序适用于光谱仪使役性能评价，测定元素为低合金钢中 C、Si、Mn、P、S、Ni、Cr、Cu、Al、V、Ti 和 B。

各元素校准范围见表 1。

表 1 校准范围

元素	校准范围%	元素	校准范围%
C	0.001-1.0	Ni	0.005-1.5
Si	0.006-1.2	Cr	0.005-1.5
Mn	0.02-1.0	Al	0.01-0.2
P	0.005-0.06	V	0.0008-0.1
S	0.002-0.05	Ti	0.0007-0.5
Cu	0.005-0.3	B	0.0003-0.01

3. 评价标准

GB/T 4336—2016 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）

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 00277.1-2022 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 00962-202x 火花放电原子发射光谱仪使役性能评价方法

4. 职责 Responsibility

实验室根据试验要求开展试验前期的各项准备工作，授权试验人员（以下简称试验人员）按照规定的程序完成试验，汇总提交试验数据。CSTM 评审组指导、监督现场试验，接收符合要求的试验记录、文件。

5. 术语及定义 Terms and Definition

引用于 GB/T 32267-2015、GB/T 17433-2014 和 T/CSTM 00277.1 2020 的下列术语和定义适用于本文件。

5.1 检出限 detection Limit

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。

5.2 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。

5.3 分辨率 resolution

仪器区别相近信号的能力，可用指定谱线的半峰宽或谱线带宽来表征。

5.4 重复性 repeatability

光谱仪在规定的较短时间内连续测量同一样品的结果的稳定程度。以测定值的相对标准偏差表示。

5.5 稳定性 stability

仪器较长时间内不同时段，在规定的时间内连续测量同一样品结果的稳定程度。一般以测定值结果的并合标准偏差表示。且包括各时段内数据精密度检验、各时段内数据正确度检验、各时段内重复性检验、各时段总精密度检验和总平均值正确度检验和综合稳定性时间。

6. 设备 Equipment

6.1 光谱仪

由光源系统、光学系统、以光电倍增管为检测器的检测系统和数据处理系统等部分组成。

6.2 制样机

铣床、砂带或圆盘磨样机。

6.3 测试样品

经过筛选的具有可靠指定值、成分均匀的系列考核样品。

7. 程序 Procedure

7.1 试验准备

7.1.1 环境条件

对仪器环境进行检查，保持环境温度在 15~30℃，试验期间温度变化不超过 5℃；相对湿度≤80%。

7.1.2 仪器维护

对光谱仪进行清理维护，清理火花室；确认电极距离；检查氩气纯度（不低于 99.995%）、压力；确认分光室真空度（或充氩密封状况）；对仪器进行描述，进行光路校正。

7.1.3 光谱仪稳定时间

实验室根据仪器要求，提前启动设备，使光谱仪达到稳定状态。推荐仪器运行 24h 以上。

7.2 试验前确认

7.2.1 外观检查

仪器应具有下列标识：名称、型号、制造厂名（或公司名）、出厂日期、出厂编号和设备编号。主机及配件齐全，各按键开关、调节旋钮均正常工作，各种仪表、显示器正常显示。仪器功能完备，软件界面能展现相关测量参数、质量控制状况、测量数据与统计结果。试验前填写测试仪器型号、实验室名称及地点、试验环境及试验条件等，详见附表。

7.2.2 分析元素谱线波长

试验首选推荐谱线，若光谱仪配置的分析元素通道为自选波长，应做好记录，按表 1 记录分析谱线，内标线选用 Fe271.4nm 或其他 Fe 谱线。

表 1 元素谱线

元素	推荐谱线/nm	自选谱线/nm	校准范围%	元素	推荐谱线/nm	自选谱线/nm	校准范围%
C	193.1		0.03-1.0	Ni	231.6		0.005-1.5
	133.6		0.001-0.03				
Si	212.4		0.006-1.2	Cr	267.7		0.005-1.5
Mn	293.3		0.02-1.0	Al	394.4		0.01-0.2
P	178.2		0.005-0.06	V	311.1		0.0008-0.1
S	180.7		0.002-0.05	Ti	337.3		0.0007-0.5
Cu	324.7		0.005-0.3	B	182.6		0.0003-.01

7.3 光谱仪的标准化与质控样分析：

实验室按照本次评价的元素校准范围（见表 1），对仪器进行标准化，分析质控样品，结果记录于附表 1。

选择低合金钢分析程序，对仪器进行标准化，分析质控样品，分析结果应在控制界限以内。打印存储各次分析结果、平均值。

7.4 样品及其制备

试验使用 9 块考核样品进行检出限、定量限、分辨率、重复性和稳定性测试，所用样品见表 2。

表 2：试验样品

序号	样品名称	试验项目
1	ES- 3	校准曲线、重复性、稳定性和方法二 Al 分辨率
2	ES- 4	校准曲线
3	ES- 7	校准曲线、重复性、稳定性和方法二 S 分辨率
4	ES- 9	校准曲线、重复性、稳定性和方法二 Cr 分辨率
5	ES- 10	校准曲线、重复性和稳定性
6	ES- 11	校准曲线
7	ES- 12	校准曲线
8	ES- 13	校准曲线、检出限和定量限
9	ES- 1	校准曲线、检出限、定量限和方法一的分辨率

对样品编号、数量及状态进行确认。

使用铣床加工 ES-1 和 ES-13 样品，用粒度为 60~120#氧化铝或氧化锆砂纸制备其他样品。制备样品抛面无积屑瘤、平整、纹理一致、未受水、油等介质的污染。

7.5 测试

7.5.1

7.5.2 检出限与定量限测试

测试前，选择相应分析程序激发钢样 20 次以稳定仪器。激发 ES-1 和 ES-13 样品 10 点（取前 2 点光强数据用于绘制校准曲线，10 点数据用于计算检出限），其他绘制校准曲线样品激发 2 点，测量各元素的相对强度。

7.5.3 重复性测试

每次试验激发 ES-3、ES-7、ES-9 和 ES-10 样品各 10 点（激发 5 点后重新制备样品，再激发 5 点），测量各元素含量，测定值保留小数点后 5 位数值（即 x.xxxxx%）。

7.5.4 稳定性测试

考核时间为 6h，每隔 30 min 进行一次试验，共 13 次试验，激发 ES-3、ES-7、ES-9 和 ES-10 样品各 3 点，测量各元素含量，测定值保留小数点后 5 位数值（即 x.xxxxx%）。

按照表 3 的顺序对相应的样品开展项目测试。测试中激发点不能重叠，每激发一次样品都要刷电极。一经确认具备正常测试条件，试验开始后测试数据不得修改、亦不能增减测试项目和激发点数。

表 3 测试项目及顺序

顺序	时间间隔/min	测试样品	测试类别		特性
			相对强度测试	含量测试	
1	0	ES-3、ES-7、ES-9、ES-10	--	3 点	稳定性
2	30	ES-3、ES-7、ES-9、ES-10	--	3 点	稳定性
3	30	ES-3、ES-7、ES-9、ES-10	--	3 点	稳定性
		ES-1、ES-13	10 点	--	检出限与定量限
		ES-3\4\5\6\7\9\10\11\12	2 点	--	检出限与定量限
4	30	ES-3、ES-7、ES-9、ES-10	--	10 点	重复性、稳定性
5	30	ES-3、ES-7、ES-9、ES-10	--	3 点	稳定性
6	30	ES-3、ES-7、ES-9、ES-10	--	3 点	稳定性
7	30	ES-3、ES-7、ES-9、ES-10	--	3 点	稳定性
8	30	ES-3、ES-7、ES-9、ES-10	--	3 点	稳定性
9	30	ES-3、ES-7、ES-9、ES-10	--	3 点	稳定性
10	30	ES-3、ES-7、ES-9、ES-10	--	3 点	稳定性
11	30	ES-3、ES-7、ES-9、ES-10	--	3 点	稳定性
12	30	ES-3、ES-7、ES-9、ES-10	--	3 点	稳定性
13	30	ES-3、ES-7、ES-9、ES-10	--	3 点	稳定性

7.5.5 分辨率测试

7.5.5.1 按 T/CSTM 0962（6.3.2 方法一）测试

用 ES-1 样品对 Nb391.50nm 谱线附近的 Fe319.330nm 和 Fe319.385nm 谱线进行描述，描述范围应包含谱线完整轮廓，步长设定为 2，记录每个刻度对应光强。

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 Nb391.50nm 谱线附近的 Fe319.330nm 长波侧 80% 峰宽 $W_{0.8,Fe319.330}$ ，和 Fe319.385nm 短波侧 80% 峰宽 $W_{0.8,Fe319.385}$ ，已知两谱峰之间的宽度 $\Delta\lambda=0.055nm$ ，分辨率（ $R_{0.8}$ ）为:

$$R_{0.8} = \frac{\Delta\lambda}{W_{0.8,Fe319.330} + W_{0.8,Fe319.385}} \dots\dots\dots (1)$$

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 Nb391.50nm 谱线附近的 Fe319.330nm 长波侧 50% 峰宽 $W_{0.5,Fe319.330}$ ，和 Fe319.385nm 短波侧 50% 峰宽 $W_{0.5,Fe319.385}$ ，已知两谱峰之间的宽度 $\Delta\lambda=0.055nm$ ，分辨率（ $R_{0.5}$ ）用公式（4）计算。

$$R_{0.5} = \frac{\Delta\lambda}{W_{0.5,Fe319.330} + W_{0.5,Fe319.385}} \dots\dots\dots (2)$$

7.5.5.2 按 T/CSTM 0962（6.3.2 方法二）测试

对谱线 S180.731nm、Cr 267.715nm、Al 394.4nm 进行描述，得到分析元素谱线 λ_1 的峰值以及另一已知波长元素谱线 λ_2 （定标谱线）的峰值所对应的鼓轮读数 p_1 和 p_2 、分析元素归一化半峰宽读数 d_1 、 d_2 ，如图 1，计算分析元素带宽 W ：

$$W = (d_1 - d_2) \times \frac{\Delta\lambda}{p_1 - p_2} \dots\dots\dots (3)$$

式中： $\Delta\lambda$ —— λ_1 、 λ_2 ，的波长差，单位 nm。

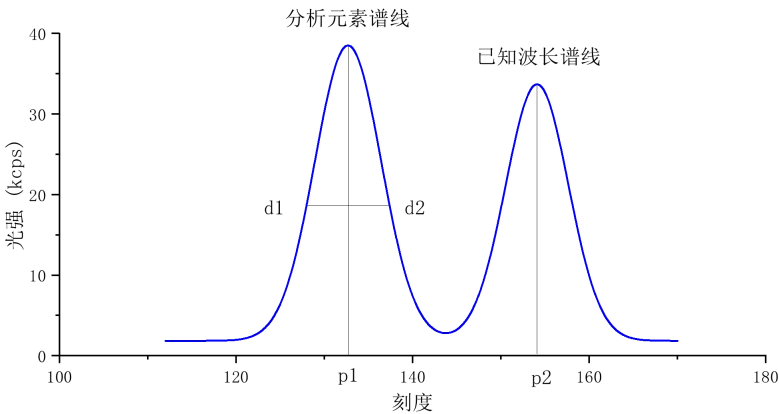


图1 带宽测试示意图

推荐考核元素谱线和定标谱线如表 4，也可自选谱线。

表 4 考核元素谱线及定标谱线

考核元素谱线	定标谱线/定标中心参考距离	样品
S180.7	Fe180.774/-26	ES-7
Cr267.7	Fe267.906/-62	ES-9
Al394.4	Fe394.244/+50	ES-3

对规定谱线进行描述，记录谱线轮廓。描述图应能完整显示分析谱线与定标谱线的轮廓，清晰显示谱线强度坐标轴刻度与波长（时间、鼓轮刻线）轴刻度。除非只有手动描述功能，一般情况下用连续扫描方式，对于非连续扫描，考核元素与定标元素扫描步长均设为 1，保存输出图形电子档（或截屏电子档）。

7.6 特性值计算

7.6.1 检出限与定量限

绘制校准曲线 $I=b \times c+a$ ，检出限 DL 按公式（1）计算：

$$DL = 3 \times S / b \quad (4)$$

式中

S —— ES-1\ES-13 样 10 次相对强度测量值的标准偏差；

b —— 校准曲线斜率。

定量限 LQ 按公式（2）计算：

$$LQ = 10 \times S / b \quad (5)$$

7.6.2 重复性测试

a) 相对标准偏差评价方式

按（6）、（7）式计算 ES-3、ES-7、ES-9、ES-10 各元素含量测定值的平均值及标准偏差。

$$\bar{C} = \frac{\sum C_i}{11} \quad (6)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (C_i - \bar{C})^2}{10}} \quad (7)$$

式中：

$\bar{C}$ ——10 次测量数据的平均值；

C_i ——单个测量数据；

S ——标准偏差。

重复性为：

$$RSD = \frac{S}{\bar{C}} \times 100\% \quad (8)$$

在 0.1~2.0% 范含量围， $RSD \leq 2$ 时，短期稳定性为 A 级， $2 < RSD \leq 5$ 时，短期稳定性为 B 级。

b) 标准偏差与 0.5 倍重复性限进行比较的评价方式

当 10 次测量数据的标准偏差满足式（9）：

$$s_{10} \leq 0.5 r \quad (9)$$

重复性合格，否则不合格。

7.6.4 稳定性

a) 相对标准偏差评价方式

按（10）、（11）式计算 ES-3、ES-7、ES-9、ES-10 目标元素含量前 6 次测定值的总平均值和标准偏差。

$$\bar{\bar{C}} = \frac{\sum \bar{C}_i}{6} \quad (10)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{C}_i - \bar{\bar{C}})^2}{5}} \quad (11)$$

式中：

$\bar{\bar{C}}$ ——测量数据的总平均值；

$\bar{C}_i$ ——单个测量数据的平均值；

S ——标准偏差。

稳定性为：

$$RSD = \frac{S}{\bar{\bar{C}}} \times 100\% \quad (12)$$

在 0.1~2.0% 范含量围， $RSD \leq 2$ 时，短期稳定性为 A 级， $2 < RSD \leq 5$ 时，短期稳定性为 B 级。

b) 稳定时间上限评价方式

1) 各间隔时间点数据精密度检验，2 次测量结果极差不大于标准中给出的对应含量的重复性限 r 。如果某组数据的精密度不满足检验要求，则从该节点开始剔除数据，向前至起始测量数据，或向后至最终测量数据，以保留最多组数据为准。

2) 各间隔时间点正确度检验，测量均值与认定值之差 $\leq$ 临界差：

$$|\bar{y}_i - \mu_0| \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R_w^2 - \frac{2}{3} r^2 + 8u_{CRM}^2} \quad (13)$$

式中：

$\bar{y}_i$ ——时间点均值；

μ_0 ——认定值；

R_w ——室内再现性限；

r ——重复性限；

u_{CRM} ——标准样品的不确定度。

节点判断原则同上。

3) 各间隔时间点重复性检验，重复性方差为：

$$S_{rt}^2 = \frac{1}{m \times (n-1)} \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^n (y_{ik} - \bar{y}_i)^2 \quad (14)$$

式中：

n ——激发次数； m ——时间节点数。

设：

$$s_{rr}^2 / \sigma_r^2 \leq \chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_1) / \gamma_1 \quad (15)$$

式中：

σ_r ——测量标准给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；

γ_1 ——自由度,数值为 $m(n-1)$ 。

若(12)成立,说明重复性满足标准要求,反之不满足,按上述节点判断原则处理。

4) 各间隔时间点总精密度检验,总精密度与各组均值间的方差 $\sigma_{\bar{y}}^2$ 之间满足：

$$s_{\bar{y}_i}^2 / \sigma_{\bar{y}}^2 \leq \chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_2) / \gamma_2 \quad (16)$$

式中：

$s_{\bar{y}_i}^2$ ——各时段均值方差；

$\chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma_2)$ ——卡方分布的 $(1-\alpha)$ 分位数；

γ_2 ——自由度,数值为 $m-1$ 。则总精密度满足要求,否则按节点原则剔除数据。

5) 总均值正确度检验,总平均值与认定值之差满足：

$$|\bar{y} - \mu_0| \leq \frac{1}{\sqrt{2m}} \sqrt{R_w^2 - \frac{2}{3}r^2 + 8m \times u_{CRM}^2} \quad (17)$$

式中：

m ——时间节点数 $\bar{y}$ ——总平均值；

u_{CRM} ——标准样品的不确定度。

则总平均值满足标准要求,否则按节点判断原则剔除数据。

6) 稳定性时间上限的确定,以各元素、各含量水平的最短的稳定时间上限作为综合长期稳定性时间

$T_{\max}$ 。

8. 试验记录 testing records

测试完毕后,实验室授权试验人员与实验室管理者在纸质版试验记录上签名/盖章,CSTM技术专家对记录有效性、完整性、规范性进行确认并签字,试验记录应包括以下内容：

- 测试仪器型号及厂家、出厂日期、环境条件、测试条件、实验室和分析日期；维护和仪器稳定时间；
- 完整的测试数据,包括样品信息、测试时间每次测定值；
- 试验中观察到的异常现象。

实验室将测试原始数据电子文档与签字文档一并提交评价专家。

附表 1： PMT 火花光谱仪性能评价试验信息记录表

实验室名称/地点		试验日期	2024年 月 日
仪器型号及出厂编号		出厂日期	年 月
仪器厂商名称		环境条件	温度: °C 温度波动: °C 相对湿度: %
自选波长			
测试条件	氩气冲洗时间(s):	分光装置	
	预燃光源/时间(s):	光栅刻线(条/mm):	
	积分光源/时间(s):	光栅焦距(mm):	
	电极间距(mm):	出射狭缝 (μm) :	
	分光室真空度(Pa):		
	时间分辨:		
制样信息	铣刀行走速度: 转速: 切削深度: 铣刀材质:		
	砂布材质: 砂布粒度:		
	制样设备名称:		
	制样设备厂家:		

质控信息	样品来源： 样品名称： 测量值：C: Si: Mn: P: S: Ni: Cr: Cu: Al: V: Ti: B: 质控范围： 样品名称： 测量值：C: Si: Mn: P: S: Ni: Cr: Cu: Al: V: Ti: B: 质控范围： 样品名称： 测量值：C: Si: Mn: P: S: Ni: Cr: Cu: Al: V: Ti: B: 质控范围：		
仪器校准	校准方式： ☐ 外委 ☐ 自校准		
测试样品 状态确认	样品标识正确性： ☐ 是 ☐ 否 样品完整性： ☐ 是 ☐ 否 (如有缺陷，缺陷包括_____) 样品数量： ____ 块		
试验原始数据	详见原始记录表		
试验中观察到的 异常现象			
试验人员		评价专家	

实验室: (盖章)

日期:

附表 2
(资料性附录)
记录

- 1 相对强度格式
- 2 含量格式
- 3 制备样品表面照片
- 4 仪器照片
- 5 制样设备照片
- 6 砂纸照片
- 7 铣刀照片
- 8 温湿度照片
- 9 标样查验照片