

JJF (沪苏浙皖)

沪苏浙皖地方计量技术规范

JJF (沪苏浙皖) XXXX—2023

手持式激光诱导击穿 光谱仪校准规范

Calibration Specification for Handheld

Laser-Induced Breakdown Spectrometers

(报批稿)

2023-XX-XX 发布

2023-XX-XX 实施

上海市市场监督管理局

江苏省市场监督管理局 发布

浙江省市场监督管理局

安徽省市场监督管理局

手持式激光诱导

JJF (沪苏浙皖) XXXX-2023

击穿光谱仪校准规范

Calibration Specification for Handheld

Laser-Induced Breakdown Spectrometers

归口单位：上海市市场监督管理局
江苏省市场监督管理局
浙江省市场监督管理局
安徽省市场监督管理局

主要起草单位：江苏省计量科学研究院（江苏省能源计量数据中心）
连云港市计量检定测试中心

参加起草单位：苏州星帆华镭光电有限公司
杭州谱育科技发展有限公司

本规范委托江苏省计量科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

付 川(江苏省计量科学研究院(江苏省能源计量数据中心))

邢金京(江苏省计量科学研究院(江苏省能源计量数据中心))

宋 健(江苏省计量科学研究院(江苏省能源计量数据中心))

程 宣(连云港市计量检定测试中心)

参加起草人：

孙 嵘(苏州星帆华镭光电有限公司)

郭 伟(苏州星帆华镭光电有限公司)

喻正宁(杭州谱育科技发展有限公司)

孙 磊(江苏省计量科学研究院(江苏省能源计量数据中心))

陈 敏(江苏省计量科学研究院(江苏省能源计量数据中心))

目录

引言	II
1 范围.....	1
2 引用文件.....	1
3 概述	1
4 计量特性.....	1
5 校准条件.....	2
5.1 环境条件	2
5.2 测量标准	2
6 校准项目和校准方法	3
6.1 校准前准备	3
6.2 检出限.....	3
6.3 示值误差	3
6.4 重复性.....	3
7 校准结果表达	4
8 复校时间间隔	4
附录 A 校准证书内页格式（供参考）	5
附录 B 校准记录格式（供参考）	7
附录 C 示值误差校准结果的测量不确定度评定示例	9

引言

本规范的编写以 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》、JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》为基础和依据。

本规范在制订过程中参考了 GB/T 38257-2019《激光诱导击穿光谱法》、JJG 768-2005《发射光谱仪检定规程》的术语、符号与定义以及检测方法。

本规范为首次发布。

手持式激光诱导击穿光谱仪校准规范

1 范围

本规范适用于金属材料分析用手持式激光诱导击穿光谱仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB/T 38257-2019 激光诱导击穿光谱法

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范。

3 概述

手持式激光诱导击穿光谱仪是一种物质成分分析仪器。其工作原理是：激光器发射激光，激光聚焦系统会聚激光烧蚀待分析物质产生等离子体；等离子体中的原子、分子或离子中的电子激发到激发态，由上能级跃迁到下能级时辐射特征光子；等离子体辐射收集系统采集特征光子信号后经光谱仪色散，由数据处理系统依据元素的特征谱线进行定性分析，依据元素的特征谱线强度或整体光谱信息进行定量分析。

手持式激光诱导击穿光谱仪通常由激光器、激光聚焦系统、等离子体辐射收集系统、光谱仪和数据处理系统组成，其结构示意图见图 1。

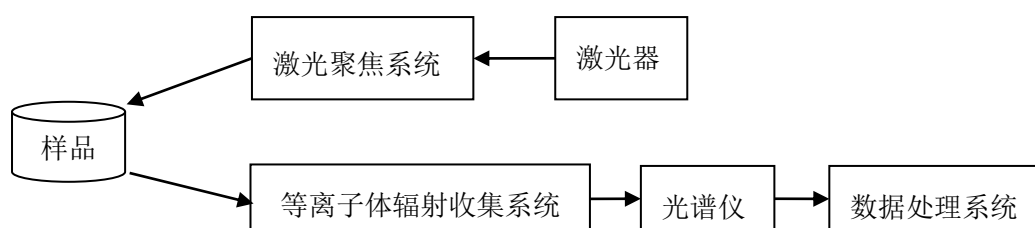


图 1 手持式激光诱导击穿光谱仪结构示意图

4 计量特性

手持式激光诱导击穿光谱仪的计量特性见表 1。

对于铝合金分析用手持式激光诱导击穿光谱仪的校准，分析元素可包括铜（Cu）、

锰 (Mn)、硅 (Si)、镁 (Mg)、锌 (Zn)、铁 (Fe)、铬 (Cr)。

表1 计量特性 (铝合金基体)

序号	校准项目	计量特性
1	检出限	$Cu \leq 0.05\%$, $Mn \leq 0.04\%$, $Si \leq 0.06\%$, $Mg \leq 0.03\%$, $Zn \leq 0.05\%$, $Fe \leq 0.08\%$, $Cr \leq 0.06\%$
2	示值误差	不超过 $\pm 20\%$ (含量 x : $0.1\% < x \leq 1.0\%$)
		不超过 $\pm 15\%$ (含量 x : $1.0\% < x \leq 5.0\%$)
		不超过 $\pm 10\%$ (含量 x : $5.0\% < x \leq 10.0\%$)
		不超过 $\pm 5\%$ (含量 x : $x > 10.0\%$)
3	重复性	$\leq 10\%$ (含量 x : $0.5\% \sim 5.0\%$)
注: 以上指标不是用于合格性判别, 仅供参考。		

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度: $(5 \sim 35)^\circ\text{C}$ 。

5.1.2 相对湿度: $20\% \sim 80\%$ 。

5.2 测量标准

5.2.1 纯铝光谱分析有证标准物质。

5.2.2 根据被校准仪器的预期用途, 选择适用的铝合金光谱分析有证标准物质, 技术要求列于表 2。其他基体可参考表 2。

表2 铝合金光谱分析有证标准物质技术要求

元素含量范围	相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}} (k=2)$
$0.1\% < x \leq 1.0\%$	$\leq 6\%$
$1.0\% < x \leq 5.0\%$	$\leq 5\%$
$5.0\% < x \leq 10.0\%$	$\leq 3\%$
$10.0\% < x$	$\leq 1.5\%$

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备

根据被校准仪器的预期用途选择适用的标准物质，确定分析元素、校准项目和范围。按照仪器说明书开机预热，完成自检。

6.2 检出限

在正常工作状态下，连续11次测量选定的纯铝光谱分析标准物质，以各代表元素11次空白测量值的标准偏差的3倍所对应的含量为检出限。按公式（1）和公式（2）计算检出限。

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

式中：

s ——标准偏差，%；

x_i ——单次测量值，%；

\bar{x} ——11次空白测量值的算术平均值，%；

n ——测量次数， $n=11$ 。

$$DL = 3s \quad (2)$$

式中：

DL ——元素的检出限，%。

6.3 示值误差

在正常工作状态下，连续7次测量选定的标准物质，分别记录仪器7次测量值 x_i ，按公式（3）计算仪器示值误差。

$$\delta = \frac{\bar{x} - x_s}{x_s} \times 100\% \quad (3)$$

式中： δ ——相对示值误差，%；

\bar{x} ——7次测量值 x_i 的算术平均值，%；

x_s ——标准物质的认定值，%。

6.4 重复性

根据6.3中测量数据，选取含量在（0.5%~5.0%）范围内的元素，计算7次测量值 x_i 的相对标准偏差即为仪器重复性。按公式（4）计算相对标准偏差（ RSD ）。

$$RSD = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

\bar{x} ——7次测量值 x_i 的算术平均值，%；

n ——测量次数， $n=7$ 。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反应，校准证书应至少包括以下信息：

- a) 标题，“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点；
- d) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校对象的描述和明确标识；
- g) 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- k) 校准环境的描述；
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范的偏离的说明；
- n) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识；
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- p) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

8 复校时间间隔

仪器复校时间间隔建议为 1 年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此，送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

校准证书内页格式（供参考）

A.1 校准证书第2页式样

证书编号：XXXX-XXXX				
校准机构授权说明				
校准所依据的技术文件（代号、名称）				
校准环境条件及地点： 温度： ℃ 地点： 湿度： %RH 其他：				
校准使用的主要标准器/主要仪器				
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	有效期至
第 X 页共 X 页				

A.2 校准证书第3页式样

证书编号：XXXX-XXXX

校准结果

1、检出限：

元素	检出限 %	元素	检出限 %

2、示值误差：

元素	标准值 %	平均值 %	示值误差 %	扩展不确定度 $U(k=2)$ /%

3、重复性：

元素	平均值 %	重复性 %	元素	平均值 %	重复性 %

附录 B

校准记录格式（供参考）

受校方名称				记录编号	
受校方地址				校准日期	
仪器名称		型号规格		出厂编号	
制造厂				设备编号	
温度	℃	湿度	%RH	校准地点	
校准员			核验员		
校准依据			外观		

主要计量器具	名称/编号	测量范围	准确度等级/最大允许误差/不确定度	证书编号/有效期	使用状态
					<input type="checkbox"/> 正常 <input type="checkbox"/> 异常
					<input type="checkbox"/> 正常 <input type="checkbox"/> 异常
					<input type="checkbox"/> 正常 <input type="checkbox"/> 异常

1、检出限

元素	测量值/%											标准偏差 %	检出限 %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		

2、示值误差及重复性

元素	认定值 %	测 量 值/%							平均值 %	示值误差 %	重复性 %
		1	2	3	4	5	6	7			

示值误差的不确定度：

校准员：

核验员：

附录 C

示值误差校准结果的测量不确定度评定示例

C.1 概述

采用符合本规范 5.2 要求的铝合金光谱分析有证标准物质（认定值及扩展不确定度列于表 C.1），按本规范 6.3 进行示值误差的校准。

表 C.1 铝合金光谱分析有证标准物质认定值及扩展不确定度

单位：%

元素	Mg	Cu	Si	Zn	Fe
认定值	1.08	0.915	12.07	0.166	0.361
扩展不确定度 $U(k=2)$	0.02	0.007	0.06	0.004	0.009

C.2 测量模型

按公式 (C.1) 计算仪器示值误差，并以其作为不确定度评定的测量模型。

$$\delta = \frac{\bar{x} - x_s}{x_s} \times 100\% \quad (\text{C.1})$$

式中：

δ ——相对示值误差，%；

\bar{x} ——7 次测量值的算术平均值，%；

x_s ——标准物质的认定值，%。

C.3 不确定度传播率

由公式 (C.1) 可以看出，影响手持式激光诱导击穿光谱仪测量结果的不确定度因素主要包括测量重复性引入的不确定度分量、标准物质引入的不确定度分量。公式

(C.1) 中各输入量之间彼此间独立不相关，根据不确定度传播率，可以推导出不确定度计算公式 (C.2)。

$$u_c(\delta) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{x}) + c_2^2 u^2(x_s)} \quad (\text{C.2})$$

式中：

c_1 、 c_2 ——灵敏系数，由 $c_1 = \frac{1}{x_s}$ ， $c_2 = -\frac{\bar{x}}{x_s^2}$ 计算；

$u_c(\delta)$ ——合成标准不确定度；

$u(\bar{x})$ ——重复性引入的不确定度；

$u(x_s)$ ——标准物质引入的不确定度。

C.4 标准不确定度的评定

C.4.1 测量重复性引入的不确定度

对铝合金标准物质的元素含量进行 7 次测量，测量结果列于表 C.2。仪器测量重复性引入的不确定度采用 A 类方法评定。

表 C.2 铝合金标准物质的 7 次测量值

单位：%

元素	认定值	测量值							平均值	$s(x_i)$	$u(\bar{x})$
Mg	1.08	1.19	1.20	1.04	1.07	1.14	1.06	1.13	1.12	0.064	0.024
Cu	0.915	0.949	0.952	0.908	0.890	0.913	0.907	0.891	0.92	0.025	0.010
Si	12.07	12.15	12.61	12.43	12.24	12.76	12.68	11.66	12.36	0.383	0.145
Zn	0.166	0.155	0.165	0.160	0.150	0.170	0.141	0.149	0.16	0.010	0.004
Fe	0.361	0.430	0.441	0.406	0.434	0.444	0.394	0.412	0.42	0.019	0.007

以镁元素为例，7 次测量值的平均值为 $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = 1.12\%$ 。

采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差为 $s(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.064\%$ 。

规范中规定每个元素测量 7 次，所以平均值的实验标准偏差，即由测量重复性引入的标准不确定度为 $u(\bar{x}) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{7}} = \frac{0.064\%}{\sqrt{7}} = 0.024\%$ 。

其他元素测量重复性引入不确定度的计算结果亦列于表 C.2 中。

C.4.2 标准物质的不确定度

由标准物质证书得到该铝合金标准物质各元素认定值的扩展不确定度，列于表 C.3。

表 C.3 标准物质的不确定度

单位：%

元素	Mg	Cu	Si	Zn	Fe
扩展不确定度 U	0.02	0.007	0.06	0.004	0.009
标准不确定度 $u(x_s)$	0.01	0.0035	0.03	0.002	0.0045

以镁元素为例，Mg 含量的扩展不确定度为 $U=0.02\%$ ($k=2$)，因此标准物质的标准不确定度为 $u(x_s) = \frac{U}{2} = \frac{0.02\%}{2} = 0.01\%$ 。

其他元素标准物质的标准不确定度计算结果亦列于表 C. 3 中。

C. 4. 3 不确定度分量汇总表

由不确定度传播率公式计算灵敏系数和标准不确定度，列于表 C. 4。

表 C.4 不确定度分量汇总表

元素	不确定度来源	灵敏系数 c_i % ⁻¹	标准不确定度 %	不确定度分量 $ c_i u(x_i)$
Mg	测量重复性	0.926	0.024	0.0223
	标准物质	-0.959	0.01	0.0096
Cu	测量重复性	1.093	0.010	0.0104
	标准物质	-1.094	0.0035	0.0038
Si	测量重复性	0.083	0.145	0.0120
	标准物质	-0.085	0.03	0.0025
Zn	测量重复性	6.024	0.004	0.0228
	标准物质	-5.651	0.002	0.0113
Fe	测量重复性	2.770	0.007	0.0200
	标准物质	-3.246	0.0045	0.0146

以镁元素为例： $c_1 = \frac{1}{x_s} = \frac{1}{1.08\%} = 0.926\%^{-1}$ ， $c_2 = -\frac{\bar{x}}{x_s^2} = -\frac{1.12\%}{(1.08\%)^2} = -0.960\%^{-1}$ 。

则不确定度分量： $|c_1|u(\bar{x}) = 0.926\%^{-1} \times 0.024\% = 0.0223$ ， $|c_2|u(x_s) = 0.959\%^{-1} \times 0.01\% = 0.0096$ 。

其他元素不确定度分量的计算结果亦列于表 C. 4 中。

C. 5 合成标准不确定度

合成标准不确定度按公式C.2计算，计算结果列于表 C. 5。

表 C.5 合成标准不确定度汇总表

元素	Mg	Cu	Si	Zn	Fe
标准不确定度 $u_c(\delta)$	2.4%	1.1%	1.2%	2.6%	2.5%

以镁元素为例： $u_c(\delta) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{x}) + c_2^2 u^2(x_s)} = \sqrt{(0.0223)^2 + (0.0096)^2} = 2.4\%$ 。

C. 6 扩展不确定度

取 $k=2$, 则各元素示值误差的扩展不确定度为 $U = k \times u_c(\delta)$, 计算结果列于表 C. 6。

以镁元素为例: 示值误差为 $\delta = \frac{\bar{x} - x_s}{x_s} \times 100\% = \frac{1.12\% - 1.08\%}{1.08\%} \times 100\% = 3.7\%$, 其扩展不确定度为 $U = k \times u_c(\delta) = 2 \times 2.4\% = 4.8\%$ 。

表 C.6 示值误差及其扩展不确定度汇总表

元素	Mg	Cu	Si	Zn	Fe
认定值	1.08%	0.915%	12.07%	0.166%	0.361%
测量值	1.13%	0.916%	12.36%	0.156%	0.423%
示值误差 (相对误差)	3.7%	0.1%	2.4%	-6.2%	17.2%
扩展不确定度 ($k=2$)	4.8%	2.2%	2.4%	5.2%	5.0%