



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 768—2005

发射光谱仪

Emission Spectrometer

2005 - 09 - 05 发布

2006 - 03 - 05 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

发射光谱仪检定规程

**Verification Regulation of
Emission Spectrometer**

JJG 768—2005
代替 JJG 768—1994

本规程经国家质量监督检验检疫总局于 2005 年 9 月 5 日批准，并自 2006 年 3 月 5 日起施行。

归 口 单 位：全国物理化学计量技术委员会

起 草 单 位：国家标准物质研究中心

本规程委托全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规程主要起草人：

田光慧 （国家标准物质研究中心）

参加起草人：

李云巧 （国家标准物质研究中心）

史乃捷 （国家标准物质研究中心）

目 录

1 范围	(1)
2 引用文献	(1)
3 概述	(1)
3.1 仪器原理和用途	(1)
3.2 仪器结构	(1)
3.3 仪器分类	(1)
4 计量性能要求	(1)
4.1 ICP 光谱仪计量性能要求	(1)
4.2 (火花/电弧) 直读光谱仪计量性能要求	(1)
4.3 摄谱仪计量性能要求	(2)
5 通用技术要求	(3)
5.1 外观	(3)
5.2 安全性能	(3)
6 计量器具控制	(3)
6.1 检定条件	(3)
6.2 检定项目	(4)
6.3 检定方法	(4)
6.4 检定结果的处理	(7)
6.5 检定周期	(8)
附录 A ICP 光谱仪检定用标准溶液	(9)
附录 B ICP 光谱仪检定记录格式	(10)
附录 C 直读光谱仪检定记录格式	(13)
附录 D 摄谱仪检定记录格式	(15)
附录 E 检定证书内页格式	(17)
附录 F 检定结果通知书内页格式	(18)

发射光谱仪检定规程

1 范围

本规程适用于发射光谱仪（以下简称仪器）的首次检定、后续检定和使用中检验。仪器的定型鉴定和样机试验中有关计量性能试验可参照本规程进行。

2 引用文献

本规程引用下列文献：

JJF 1001—1998《通用计量术语和定义》

JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》

OIML R116 “Inductively coupled plasma atomic emission spectrometers for measurement of metal pollutants in water”《测定水中污染金属离子用等离子体发射光谱仪》

使用本规程时应注意使用上述引用文献的现行有效版本。

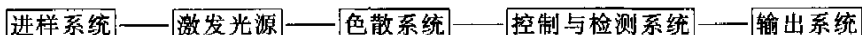
3 概述

3.1 仪器原理和用途

发射光谱仪是根据被测元素的原子或离子，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。它主要用于冶金、地质、石油、环保、化工、食品、医药等方面的样品分析。

3.2 仪器结构

仪器的主要结构方框图如下所示。



3.3 仪器分类

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），包括顺序扫描型、多道同时型（检测器为光电倍增管）、全谱直读型（检测器为 CCD 或 CID）等几种类型；第二类：火花/电弧直读光谱仪（简称直读光谱仪），包括大型和便携式两种类型；第三类：摄谱仪。

4 计量性能要求

4.1 ICP 光谱仪计量性能要求

ICP 光谱仪计量性能要求见表 1。

4.2 （火花/电弧）直读光谱仪计量性能要求

直读光谱仪计量性能要求见表 2。

表 1 ICP 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	$\pm 0.03 \text{ nm}$	$\pm 0.05 \text{ nm}$
	重复性	$\leq 0.005 \text{ nm}$	$\leq 0.01 \text{ nm}$
最小光谱带宽		Mn257.610 nm 半高宽 $\leq 0.015 \text{ nm}$	Mn257.610 nm 半高宽 $\leq 0.030 \text{ nm}$
检出限 (mg/L)	Zn213.856 nm	≤ 0.003	Zn213.856 nm ≤ 0.01
	Ni231.604 nm	≤ 0.01	Ni231.604 nm ≤ 0.03
	Mn257.610 nm	≤ 0.002	Mn257.610 nm ≤ 0.005
	Cr267.716 nm	≤ 0.007	Cr267.716 nm ≤ 0.02
	Cu324.754 nm	≤ 0.007	Cu324.754 nm ≤ 0.02
	Ba455.403 nm	≤ 0.001	Ba455.403 nm ≤ 0.005
重复性 /%		Zn, Ni, Cr, Mn, Cu, Ba (浓度为 0.50 mg/L ~ 2.00 mg/L) ≤ 1.5	Zn, Ni, Cr, Mn, Cu, Ba (浓度为 0.50 mg/L ~ 2.00 mg/L) ≤ 3.0
稳定性 /%		Zn, Ni, Cr, Mn, Cu, Ba (浓度为 0.50 mg/L ~ 2.00 mg/L) ≤ 2.0	Zn, Ni, Cr, Mn, Cu, Ba (浓度为 0.50 mg/L ~ 2.00 mg/L) ≤ 4.0

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	各元素谱线出射狭缝的不一致性不大于 $\pm 10 \mu\text{m}$ 示值误差 $\pm 0.05 \text{ nm}$ 重复性 $\leq 0.02 \text{ nm}$	
检出限 /%	C ≤ 0.005 , Si ≤ 0.005 Mn ≤ 0.003 , Cr ≤ 0.003 Ni ≤ 0.005 , V ≤ 0.001	C ≤ 0.02 , Si ≤ 0.02 Mn ≤ 0.02 , Cr ≤ 0.01 Ni ≤ 0.02 , V ≤ 0.01
重复性/%	C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo (含量为: 0.1% ~ 2.0%) ≤ 2.0	C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo (含量为: 0.1% ~ 2.0%) ≤ 5.0
稳定性 /%	C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo (含量为: 0.1% ~ 2.0%) ≤ 2.0	C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo (含量为: 0.1% ~ 2.0%) ≤ 5.0

4.3 摄谱仪计量性能要求

4.3.1 仪器密光性

同一感光板曝光和未曝光之间 $\Delta D \leq 0.05$ 。

4.3.2 谱线质量和分辨力

谱线应上下均匀一致、垂直于感光板且无楔状和毛刺。

在全谱面 4/5 范围应能清晰分辨线对 [Fe (nm)]: 234.830 3 与 234.809 9; 285.377 4与285.368 8; 310.066 5 与 310.030 4。

4.3.3 谱线光密度均匀性

$\Delta D \leq 0.1$ 。

4.3.4 检出限

目视可见 Sn283.98 nm (Sn 含量不大于 0.003%) 和 Zn334.502 nm (Zn 含量不大于 0.003%) 谱线。

4.3.5 重复性

纯铜光谱分析标准物质, 其 Ni 连续 10 次测量值 (0.01% ~ 0.02%) 的相对标准偏差 $\leq 20\%$ 。

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  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 20 M Ω 。

5.2.2 ICP 光谱仪的电场泄漏应不大于 10 V/m。

6 计量器具控制

计量器具控制包括: 首次检定、后续检定和使用中检验。

6.1 检定条件

6.1.1 检定用设备及标准物质

6.1.1.1 纯铜光谱分析标准物质 (摄谱仪用)。

6.1.1.2 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 (直读光谱仪用)。

6.1.1.3 纯铁光谱分析标准物质 (直读光谱仪用)。

6.1.1.4 多元素混合系列标准溶液 (ICP 光谱仪用)。

6.1.1.5 高频电磁场检漏仪 (ICP 光谱仪用)。

6.1.1.6 兆欧表: 1 000 V。

6.1.2 环境条件及其他要求

6.1.2.1 环境温度：(15~30)℃。

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。

6.1.2.7 等离子体光源上方应有排气装置，足以将废气排出室外，但不能影响炬焰的稳定性。应保证射频发生器的功率管有良好的散热排风。

6.2 检定项目

检定项目如表 3 所示。

表 3 检定项目

仪器	序号	检定项目	首次检定	后续检定	使用中检验
发射光谱仪	1	外观	+	+	-
	2	电磁场泄漏	+	-	-
	3	波长示值误差及重复性	+	+	-
	4	最小光谱带宽	+	+	-
	5	检出限*	+	+	+
	6	重复性*	+	+	+
	7	稳定性	+	-	-
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*	+	+	+
摄谱仪	1	外观	+	+	-
	2	绝缘电阻	+	-	-
	3	密光性	+	-	-
	4	谱线质量和分辨力	+	+	-
	5	谱线光密度均匀性*	+	+	+
	6	检出限*	+	+	+
	7	重复性*	+	+	+

注：1. “+”为需要检定项目，“-”为不需要检定项目。
2. “*”者为重要检定项目。

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。

6.3.2.2 ICP 光谱仪在等离子炬点燃的情况下, 用高频电磁场检漏仪在高频发生器及炬管箱的周围, 距离 30 cm 处测试电磁场强度。

6.3.3 ICP 光谱仪的检定

6.3.3.1 波长示值误差和重复性的检定

仪器开机进行基线扫描后, 吸喷混合标准溶液 (附录 A 中表 A.1), 以 Se, Zn, Mn, Cu, Ba, Na, Li, K 峰值位置的波长示值为测量值, 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:

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

式中: λ_i ——波长示值, nm;

λ_r ——波长标准值, nm;

n ——测量次数, $n = 3$ 。

波长重复性:

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

式中: $\lambda_{\max}$ ——某谱线 3 次波长示值中的最大值, nm;

$\lambda_{\min}$ ——某谱线 3 次波长示值中的最小值, nm。

6.3.3.2 最小光谱带宽的检定

吸喷 5 mg/L 含锰标准溶液, 用仪器的最小狭缝测量 Mn257.610 nm 谱线, 计算谱线半高宽。

6.3.3.3 检出限的检定

在仪器处于正常工作状态下, 吸喷系列标准溶液 (附录 A 表 A.2), 制作工作曲线, 连续 10 次测量空白溶液, 以 10 次空白值标准偏差 3 倍对应的浓度为检出限。

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

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, $n = 10$ 。

$$DL = 3s/b \quad (4)$$

式中: DL——元素检出限, mg/L;

s ——标准偏差;

b ——工作曲线斜率。

6.3.3.4 重复性的检定

在仪器处于正常工作状态下, 吸喷标准溶液 (附录 A 表 A.2), 制作工作曲线, 连续 10 次测量标准溶液 (表 A.2 中 2[#] 或 3[#] 溶液), 计算 10 次测量值的相对标准偏差 (RSD) 为重复性。

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

式中: RSD——相对标准偏差, %;

x_i ——测量值, mg/L;

$\bar{x}$ ——测量平均值, mg/L;

n ——测量次数, $n = 10$ 。

6.3.3.5 稳定性的检定

仪器开机稳定后, 吸喷标准溶液 (附录 A 表 A.2), 制作工作曲线, 测量标准溶液 (表 A.2 中 2[#] 或 3[#] 溶液)。在不少于 2 h 内, 间隔 15 min 以上, 重复 6 次测量, 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 $n = 6$ 。

6.3.4 直读光谱仪的检定方法

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。

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。

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), 但检出限单位为 %。

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), 但测量值的单位为 %。

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 2 h 内, 间隔 15 min 以上, 重复 6 次测量。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 %, $n = 6$ 。

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技术指标和检定方法进行检定。

6.3.5 摄谱仪检定方法

6.3.5.1 仪器密光性的检定

仪器在正常工作条件下, 盖住狭缝。将一块感光板裁成两半, 其中一半置于暗盒中, 在仪器上曝光 2 h, 与未曝光的半块感光板在相同条件下进行暗室处理, 最后测量两块感光板的光密度差 ΔD 。

$$\Delta D = D_{\text{曝光}} - D_{\text{未曝光}} \quad (7)$$

6.3.5.2 谱线质量和分辨力的检定

仪器相对孔径 $\leq 1:30$, 中间光阑 3.2 mm 狭缝宽 $5 \mu\text{m}$, 高 10 mm。采用 5A 交流电弧, 曝光 (1~2) s, 摄取铁谱。暗室处理后, 将感光板置于投影仪上检查谱线垂直度、有无楔状、毛刺等以及可否目视分辨 Fe 谱线对 (见 4.3.2)。

6.3.5.3 谱线光密度均匀性的检定

将 6.3.5.2 摄取的铁谱感光板置于投影仪上观察全谱质量, 在 (240~260) nm、(280~300) nm、(320~340) nm 波段范围内各选一条高度 9 mm 的谱线。用测量狭缝宽度为 0.25 mm、高度 2.0 mm 的测微密度计测量每条谱线的上、中、下三小段 [每段约 (1~2) mm] 的光密度值 ($D_{\text{上}}$, $D_{\text{中}}$, $D_{\text{下}}$), 再分别计算与 $\bar{D}$ [$\bar{D} = (D_{\text{上}} + D_{\text{中}} + D_{\text{下}}) / 3$] 之间的偏差 ΔD ($\Delta D_{\text{上}} = |\bar{D} - D_{\text{上}}|$, $\Delta D_{\text{中}} = |\bar{D} - D_{\text{中}}|$, $\Delta D_{\text{下}} = |\bar{D} - D_{\text{下}}|$)。

6.3.5.4 检出限的检定

仪器相对孔径 $\leq 1:30$, 狭缝宽 $5 \mu\text{m}$ 、高 2 mm。采用 (7~10) A 交流电弧, 自电极对 (或上电极为石墨) 激发, 电极间距 2.0 mm, 预燃 40 s, 曝光 40 s, 对纯铜光谱分析标准物质连续摄谱 10 次 (注意随时调节上下电极间距), 同时摄取一套纯铜光谱分析标准系列。感光板经暗室处理后, 放在投影仪上, 目视观察 Sn (283.98 nm) 和 Zn (334.502 nm) 两条谱线, 其目视可见的最低含量为该元素的检出限。

6.3.5.5 重复性的检定

用测微密度计测量 6.3.5.4 所摄纯铜光谱分析标准物质谱板中 Ni (305.031 nm) / Cu (306.9 nm) 的光密度值, 绘制工作曲线。利用工作曲线求出 Ni 的 10 次测量值, 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)。

6.4 检定结果的处理

经检定, 凡仪器的重要检定项目 (带 “*” 项目) 全部达到 A 级指标, 或一项中有不多于 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; 凡仪器的重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), 可评定为 B 级; 发给检定证书。若仪器的重要检定项目有 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，应按首次检定要求重新检定。

附录 A

ICP 光谱仪检定用标准溶液

表 A.1 检定波长用标准溶液

元素	Se	Zn	Mn	Cu	Ba	Na	Li	K
波长/nm	196.026	213.856	257.610	324.754	455.403	588.995	670.784	766.491
mg/L	10.0	10.0	5.00	5.00	5.00	20.0	10.0	20.0
注：1. 基体为 0.5 mol/L HNO ₃ ； 2. 不确定度 $U = 2\%$ ($k = 2$)。								

表 A.2 工作曲线系列标准溶液

mg/L

	Zn	Ni	Mn	Cr	Cu	Ba
1 [*]	0	0	0	0	0	0
2 [*]	1.00	1.00	0.50	1.00	0.50	0.50
3 [*]	2.00	2.00	1.00	2.00	1.00	1.00
4 [*]	5.00	5.00	2.50	5.00	2.50	2.50
注：1. 基体为 0.5 mol/L HNO ₃ ； 2. 不确定度 $U = 2\%$ ($k = 2$)。						

ICP 光谱仪检定记录格式

仪器名称		检定温度	
型 号		湿度/%	
制造厂		检定员	
出厂编号		核验员	
设备编号		检定日期	
送检单位		证书编号	
检定结果		记录编号	
检定依据			
检定条件			

一、外观检查: _____

[illegible]

三、分辨率

四、检出限 ($n = 10$ $k = 3$)

元素	波长 /nm	标准偏差 / (mg/L)	检出限 / (mg/L)	元素	波长 /nm	标准偏差 / (mg/L)	检出限 / (mg/L)

五、重复性 ($n = 10$)

元素	标准值 / (mg/L)	测量均值 / (mg/L)	重复性 /%	元素	标准值 / (mg/L)	测量均值 / (mg/L)	重复性 /%

六、稳定性

次数 元 素	1	2	3	4	5	6	测量均值 / (mg/L)	稳定性 /%

七、结论

三、检出限

元素	波长 /nm	标准偏差 (s)	3s	斜率 (b)	检出限/%

四、重复性

元素	标准值 /%	测量均值 /%	重复性 /%	元素	标准值 /%	测量均值 /%	重复性 /%

五、稳定性

元 素 次数							均值 /%	稳定性 /%
	1	2	3	4	5	6		

六、结论

附录 D

摄谱仪检定记录格式

仪器名称		检定温度	
型 号		湿度/%	
制造厂		检定员	
出厂编号		核验员	
设备编号		检定日期	
送检单位		证书编号	
检定结果		记录编号	
检定依据			
检定条件			

一、外观检查：_____

二、密光性：同一感光板曝光和未曝光之间 ΔD 为_____

三、谱线光密度均匀性

谱线范围/nm	240 ~ 260	280 ~ 300	320 ~ 340
$S_{\perp}$ (或 $D_{\perp}$)			
$S_{\text{中}}$ (或 $D_{\text{中}}$)			
$S_{\text{下}}$ (或 $D_{\text{下}}$)			
均值			
$\Delta S_{\perp}$ (或 $\Delta D_{\perp}$)			
$\Delta S_{\text{中}}$ (或 $\Delta D_{\text{中}}$)			
$\Delta S_{\text{下}}$ (或 $\Delta D_{\text{下}}$)			

四、谱线质量和分辨率

谱线对/nm	谱线是否分开
234.830 3 与 234.809 9	
285.377 4 与 285.368 8	
310.066 5 与 310.030 4	

五、最低检出限

元素	波长/nm	含量/%	谱线是否可见
Sn	283.98		
Zn	334.502		

六、重复性

元素	波长/nm	标准值 /%	测定值 /%	重复性 /%

七、结论：

附录 E

检定证书内页格式

(第 1, 2 类仪器)

检定依据		
检定条件		
检 定 项 目	外观及常规要求	
	波长示值误差及重复性	
	分辨力	
	检出限	
	重复性	
	稳定性	
测量不确定度		

(第 3 类仪器)

检定依据		
检定条件		
检 定 项 目	外观及常规要求	
	密光性	
	谱线光密度均匀性	
	谱线质量及分辨力	
	检出限	
	重复性	
测量不确定度		

附录 F

检定结果通知书内页格式

(第 1、2 类仪器)

检定依据		
检定条件		
检定项目	外观及常规要求	
	波长示值误差及重复性	
	分辨力	
	检出限	
	重复性	
	稳定性	

(第 3 类仪器)

检定依据		
检定条件		
检定项目	外观及常规要求	
	密光性	
	谱线光密度均匀性	
	谱线质量及分辨力	
	检出限	
	重复性	