



福建地方计量技术规范

JJF(闽)1085-2018

便携式拉曼光谱快速检测仪校准规范

Calibration Specification for Portable Raman spectrum fast
detection instruments

2018-04-15发布

2018-06-15实施

福建省质量技术监督局发布

便携式拉曼光谱快速检测仪校准规范

JJF(闽) 1085-2018

Calibration Specification for Portable
Raman spectrum fast detection instruments

归口单位：福建省质量技术监督局

主要起草单位：福建省计量科学研究院

参加起草单位：厦门市普识纳米科技有限公司

福州康泰生物科技有限公司

本规范委托福建省计量科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

罗 峰（福建省计量科学研究院）

黄 伟（福建省计量科学研究院）

卓晓丹（福建省计量科学研究院）

参加起草人：

曾勇明（厦门市普识纳米科技有限公司）

蒋永飞（福州康泰生物科技有限公司）

徐 静（福建省计量科学研究院）

目 录

引 言	II
1 范围	1
2 引用文件	1
3 术语和计量单位	1
4 计量特性	1
4.1 位移准确度	1
4.2 位移重复性	1
4.3 光谱强度重复性	2
4.4 信噪比	2
4.5 检出限	2
4.6 测量时间	2
5 校准条件	2
5.1 环境条件	2
5.2 校准用计量器具及配套设备	2
6.1 位移准确度	2
6.2 位移重复性	3
6.3 光谱强度重复性	3
6.4 信噪比	3
6.5 检出限	4
6.6 测量时间	4
7 校准结果表达	4
8 复校时间间隔	5
附录 A 原始记录格式	6
附录 B 校准证书内页格式	7
附录 C 测量不确定度评定示例	8
附录 D 标准溶液配制	11
附录 E 聚苯乙烯标准图谱	12
附录 F 检出限试验方法范例	13

引言

本规范依据 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》进行制定。

本规范为首次制定。

便携式拉曼光谱快速检测仪校准规范

1 范围

本规范适用于便携式拉曼光谱快速检测仪的校准。

2 引用文件

ASTM E1840-96 (2014) Standard Guide for Raman Shift Standards for Spectrometer Calibration

DB35/T1564-2016 便携式拉曼光谱快速检测仪通用技术要求

3 术语和计量单位

3.1 波数 wavenumber

波长的倒数，即每单位长度内包含的波的数目，单位为 cm^{-1} 。

3.2 拉曼位移 Raman shift

拉曼散射中，入射光波数与散射光波数间的差值，单位为 cm^{-1} 。

3.3 拉曼光谱强度 intensity of Raman spectrum

表示拉曼散射光强弱的信号值，一般以光子计数值表示。

3.4 增强基质 enhanced substrate

增强基质可提高拉曼光谱对目标物检测的灵敏度，实现目标物的快速检测。

泛指能够与待测样品相互作用，产生表面增强效应的材料，包括电极、溶胶、纳米压印芯片等具有增强效果的材料。

3.5 便携式拉曼光谱快速检测仪 portable Raman spectrum fast detection instruments

是指采用拉曼光谱原理进行现场快速检测的仪器，通常由激发光源、样品池、试剂盒、检测器、软件及标准图谱数据库等组成。

3.6 样品检测时间 time for sample detection

完成单次样品检测的时间。

4 计量特性

4.1 位移准确度

拉曼谱峰位移准确度应不超过 $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ 。

4.2 位移重复性

拉曼谱峰位移重复性应不大于 1 cm^{-1} 。

4.3 光谱强度重复性

拉曼光谱强度重复性应不大于 5 %。

4.4 信噪比

可直接照射样品进行检测的仪器, 测量单晶 Si (111) 位于 940 cm^{-1} 附近的拉曼峰, 谱峰应清晰可见, 且信噪比应不低于 3:1。

4.5 检出限

配备有试剂盒的仪器, 对罗丹明 B 标准物质的检出限应不大于 0.5 mg/L (或满足仪器声明的目标物检出限要求)。

4.6 测量时间

完成单次样品检测的时间应不大于 30 min。

注: 以上计量特性要求仅供参考, 不作为判定依据。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度: $(5\text{--}40)\text{ }^{\circ}\text{C}$;

5.1.2 相对湿度: 不大于 90 %;

5.1.3 供电电源: $(220\pm22)\text{ V}$, $(50\pm1)\text{ Hz}$ 。

5.2 校准用计量器具及配套设备

5.2.1 单晶 Si (111) 标准物质, 纯度 $\geq 99.999\text{ %}$;

5.2.2 聚苯乙烯标准物质, 波数扩展不确定度: $U\leq 0.6\text{ cm}^{-1}$, $k=2$;

5.2.3 罗丹明 B, 优级纯, 纯度 $\geq 99\text{ %}$;

5.2.4 增强基质, CP-1 金纳米粒子溶胶, 平均粒径: 50 nm, 吸收峰波长: 537 nm, 粒子浓度: 2.0×10^{10} 粒子数/mL;

5.2.5 秒表: 分度值 0.1 s;

5.2.6 单标线移液管、容量瓶: A 级;

5.2.7 天平: 最小分度值: 0.1 mg。

6 校准项目和校准方法

按照仪器使用说明书要求进行预热稳定, 根据仪器的实际设置量程与使用场合要求对仪器进行校正。

6.1 位移准确度

将聚苯乙烯标准样品置于仪器信号采集探头的聚焦处或仪器的样品池, 在仪器的最

佳测量条件下, 测量聚苯乙烯的拉曼光谱。记录仪器光谱范围内 2 个聚苯乙烯特征峰的位移值, 重复测量 3 次, 按式(1)分别计算 2 个特征峰的位移测量值与标准位移值(见附录 A)之差, 取绝对值最大的差值作为仪器的位移准确度。

$$\Delta S_i = S_{i\text{m}} - S_i \quad (1)$$

式中:

ΔS_i ——第 i 个位移测量值与标准位移值之差, cm^{-1} ;

$S_{i\text{m}}$ ——第 i 个位移测量值, cm^{-1} ;

S_i ——第 i 个标准位移值, cm^{-1} 。

6.2 位移重复性

按 6.1 中的测量方法, 间隔 5 分钟测量一次, 并记录特征峰的位移值, 重复测量 3 次, 按式(2)分别计算 2 个特征峰的位移重复性, 取最大的重复性值作为仪器的位移重复性。

$$\Delta S = S_{\text{max}} - S_{\text{min}} \quad (2)$$

式中:

ΔS ——位移重复性, cm^{-1} ;

S_{max} ——3 次测得的位移最大值, cm^{-1} ;

S_{min} ——3 次测得的位移最小值, cm^{-1} 。

6.3 光谱强度重复性

按 6.1 中的测量方法, 间隔 5 分钟测量一次, 并记录特征峰强度值, 重复测量 6 次, 按式(3)分别计算 2 个特征峰的光谱强度重复性, 取最大的重复性值作为仪器的光谱强度重复性。

$$\delta_I = \frac{1}{I_B} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I}_B)^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

δ_I ——光谱强度重复性, %;

I_i ——第 i 次光谱强度测量值;

\bar{I}_B ——6 次光谱强度值的平均值;

n ——测量次数。

6.4 信噪比

对于可直接照射样品进行检测的仪器, 将激光聚焦在干净的单晶 Si (111) 表面上, 在仪器的最佳测试条件下, 测试并记录其拉曼光谱; 测得的单晶 Si (111) 位于 940 cm^{-1} 拉曼峰强度和($600\sim800\text{ cm}^{-1}$) 范围内基线噪声的平均值之比为即为该次测量的信噪比。重复上述步骤 3 次, 取 3 次信噪比的最大值作为仪器的信噪比。

6.5 检出限

对配备有试剂盒的仪器, 按照仪器说明书的检测方法, 在仪器的最佳测试条件下, 调整激发光聚焦状态使其聚焦在样品池中心位置; 移取浓度为 1.0 mg/L 罗丹明 B 标准溶液 $200\text{ }\mu\text{L}$ 至样品池中, 加入 CP-1 增强基质 $200\text{ }\mu\text{L}$, 混合均匀。在样品与增强基质混合后 $25\text{ s}\sim30\text{ s}$ 时间内, 将样品池置于仪器光路中采集拉曼光谱, 并记录拉曼特征峰的强度值。重复上述步骤 7 次, 按照式 (4) 计算检出限。

$$D_L = \frac{3\sigma}{I_c} \times c \quad (4)$$

式中:

D_L ——检出限, mg/L ;

σ ——7 次特征峰强度值的标准偏差;

\bar{I}_c ——7 次特征峰强度值的平均值;

c ——标准溶液的浓度值, mg/L 。

注:

1、检出限的试验方法范例见附录 F。

2、对于配备其它检测目标物试剂盒的仪器, 按 6.5 的方法进行。

6.6 测量时间

在 6.4 或 6.5 中的一次操作中, 以开始取样操作为起点用秒表计时, 仪器显示测量结果为计时终点, 记录所需的时间, 即为仪器的样品检测时间。

注: 样品检测时间包含试剂准备时间。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映, 校准证书或报告至少包括以下信息:

- a) 标题, 如“校准证书”或“校准报告”;
- b) 实验室名称和地址;
- c) 进行校准的地点 (如果不在实验室内进行校准);
- d) 证书或报告的惟一性标识 (如编号), 每页及总页数的标识;
- e) 送校单位的名称和地址;

- 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受日期;
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时,应对抽样程序进行说明。校准环境的描述;
- i) 对校准所依据的技术规范的标识,包括名称及代码;
- 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) 校准结果及测量不确定度的说明;
- m) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识,以及签发日期;
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- o) 未经实验室书面批准,不得部分复制证书或报告的声明。

8 复校时间间隔

仪器的复校时间间隔一般为1年。在相邻两次校准期间,如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后应对仪器重新校准。

附录A 原始记录格式

原始记录(推荐)

送校单位				记录编号		
仪器名称				型号规格		
生产单位				出厂编号		
标准器	名称	型号规格	仪器编号		证书编号	技术特征
标准设备/样品检查		使用前: <input type="checkbox"/> 正常, <input type="checkbox"/> 不正常		使用后: <input type="checkbox"/> 正常, <input type="checkbox"/> 不正常		
技术依据			温度	℃	校准地点	
			相对湿度	%		
校准项目:						
1. 位移准确度: 单位: (cm ⁻¹)						
标准值(S_i)	测量值 S_{im}				平均值	位移误差
2. 位移重复性: 单位: (cm ⁻¹)						
特征峰(i)	测量值 S_{im}				位移重复性 ΔS	
3. 光谱强度重复性:						
特征峰(i)	测量值 I_{im}					强度重复性 δ_i
4. 信噪比:						
5. 检出限:						
次数	1	2	3	4	5	6
I_i						
测量条件: 激发光波长 nm, 激发光功率 mW, 积分时间: s。						
6. 测量时间:						
起始时间		终止时间			间隔时间 (min)	
结论		说明		证书编号		
校准		校准日期		核验		

附录 B 校准证书内页格式

校准证书内页格式（推荐）

仪器类型: _____ 仪器量程: _____

1. 位移准确度

2. 位移重复性

3. 光谱强度重复性

4. 信噪比

5. 检出限

6. 测量时间

附录 C 测量不确定度评定示例

检出限测量结果不确定度评定示例

- 1.1 测量对象: 便携式拉曼光谱快速检测仪;
- 1.2 测量条件: 环境温度: (5~40) °C; 相对湿度不大于 90%;
- 1.3 测量方法: 根据本规范的检出限校准方法, 用被校拉曼光谱光谱仪测量浓度为 1.0 mg/L 的罗丹明标准溶液 7 次, 并记录拉曼特征峰的强度值。
- 1.4 评定结果的使用: 在符合上述条件下的测量结果, 一般可直接使用本不确定度的评定结果。

2 测量模型

$$D_L = \frac{3\sigma}{\bar{I}_c} \times c$$

式中:

- D_L —— 检出限, mg/L;
- σ —— 7 次特征峰强度值的标准偏差;
- \bar{I}_c —— 7 次特征峰强度值的平均值;
- c —— 标准溶液的浓度值, mg/L。

根据 D_L 的数学模型得出 D_L 的标准不确定度 $\mu(D_L)$, 由于输出量是三个输入量的乘积, 可以直接写成相对标准不确定度的形式:

$$\frac{u^2(D_L)}{D_L^2} = \frac{u^2(\sigma)}{\sigma^2} + \frac{u^2(c)}{c^2} + \frac{u^2(\bar{I}_c)}{\bar{I}_c^2}$$

3 测量不确定度分量的评定

3.1 测量重复性引入的不确定度分量 $u(\sigma)$ 的评定

1.0 mg/L 罗丹明 B 溶液做重复性分析, 3 组, 每组 7 次重复性测量数据如下表 1:

组数 m 次数 n	1	2	3	4	5	6	7	\bar{I}_c	σ_i
1	2788	2790	2790	2780	2790	2786	2787	2787	3.6
2	2785	2780	2788	2787	2782	2785	2786	2785	2.8
3	2791	2785	2789	2783	2793	2787	2794	2789	4.0

根据公式得到极差 $R=1.3$, 查表得极差系数 $n=3$, $C=1.69$, 由于实际测量在重复性条件下测量 7 次, 以 7 次测量算术平均值为测量结果, 则不确定度分量:

$$u(\sigma) = \frac{s(\sigma)}{\sqrt{n}} = \frac{R}{C\sqrt{n}} = \frac{1 \cdot 3}{1.69\sqrt{3}} = 0.5$$

3.2 标准溶液配制引入的不确定度分量 $u(c_2)$ 的评定:

$$c_1 = m/v_0$$

$$c' = c_1 \cdot v_1 / v = (m \cdot v_1) / (v \cdot v_0)$$

式中:

c' —— 标准溶液的浓度值, mg/L;

m —— 罗丹明 B 称量值, mg;

v_0 —— 溶解配制溶液的体积, mL;

v' —— 稀释配制溶液的体积, mL;

v_1 —— 稀释量取溶液的体积, mL。

不确定度分量 $u(c)$:

$$\frac{u^2(c)}{c^2} = \frac{u^2(m)}{m^2} + \frac{u^2(v_1)}{v_1^2} + \frac{u^2(v')}{v'^2} + \frac{u^2(v_0)}{v_0^2}$$

3.2.1 $u(m)$ 由称量天平和标准物质不确定度引入, 称量天平 $U=0.020\text{mg}(k=2)$, 得:

$$u(m_1) = U/k = 0.020/2 = 0.010\text{ (mg)}$$

3.2.2 $u(v)$ 与 $u(v_0)$ 是同一个 100mL 容量瓶, 由容量瓶体积误差和重复性读数误差引入不确定度, 容量瓶体积误差由 100mL 容量瓶检定证书获得最大允许误差 $\pm 0.05\text{mL}$, k 取 2, 得:

$$u(v_\Delta) = a/k = 0.05/2 = 0.025\text{ (mL)}$$

由重复性读数误差引入不确定度计算: 按 JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程对 100mL 容量瓶测量 5 次, 记录 5 次数据, 极差法求得实验标准偏差 $s=0.20\text{g}$, 可得:

$$u(v_{\text{重复}}) = \frac{\bar{s}}{\sqrt{n}} = 0.20 / \sqrt{5} = 0.09\text{ (mL)}$$

合成不确定度分量 $u(v)$ 与 $u(v_0)$:

$$\frac{u^2(v_0)}{v_0^2} = \frac{u^2(v')}{v'^2} = \left(\frac{0.09}{50}\right)^2 + \left(\frac{0.025}{100}\right)^2 = 3.3 \times 10^{-6}$$

3.2.3 $u(v_1)$ 是量取 1mL 溶液所引入的误差, 由 1mL 移液管最大允许误差和重复性读数

误差的不确定度组成。

移液管体积误差由 1mL 检定证书获得 A 级合格最大允许误差 $\pm 0.007\text{mL}$, k 取 2, 得:

$$u(v_{\Delta}) = a/k = 0.007/2 = 0.0035(\text{mL})$$

由重复性读数误差引入不确定度计算: 按 JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程 1mL 移液管测量 5 次, 记录 5 次数据, 极差法求得实验标准偏差 $s=0.009\text{mL}$, 可得:

$$u(v_{\text{重复}}) = \frac{\bar{s}}{\sqrt{n}} = 0.009 / \sqrt{5} = 4.0 \times 10^{-3}\text{g}$$

合成不确定度分量 $u(v_1)$:

$$\frac{u^2(v_1)}{v_1^2} = \left(\frac{4.0 \times 10^{-3}}{1.0}\right)^2 + \left(\frac{0.0035}{1.0}\right)^2 = 2.8 \times 10^{-5}$$

由 3.2.1、3.2.2、3.2.3 可得不确定度分量 $u(c)$:

$$\frac{u^2(c)}{c^2} = \left(\frac{0.010}{50}\right)^2 + 2 \times (3.30 \times 10^{-6}) + 2.8 \times 10^{-5} = 3.5 \times 10^{-5}$$

3.3 $u(\bar{I})$ 不确定度由单次测量重复性引入, 见表 1 数据, 3 次测量数据: 2787, 2785, 2789, 根据公式得到极差 $R=4$, 查表得极差系数 $C=1.69$, 由于实际测量在重复性条件下测量 3 次, 以 3 次测量算术平均值为测量结果, 则被校仪器示值重复性引入的不确定度分量 $u(\bar{I})$:

$$u(\bar{I}) = \frac{R}{C\sqrt{n}} = \frac{4}{1.69\sqrt{3}} = 1.7$$

3.4 合成标准不确定度

由 3.1、3.2、3.3 可得:

$$\frac{u(D_L)}{D_L} = \sqrt{\left(\frac{0.5}{3.5}\right)^2 + 3.5 \times 10^{-5} + \left(\frac{1.7}{2787}\right)^2} = 0.143$$

$$u(D_L) = 0.143 \times 0.005 = 0.0007 (\text{mg/L})$$

3.5 扩展不确定度

取 $k=2$, 检出限扩展不确定度 U :

$$U = k \cdot P = 2 \times 0.0007 = 0.002$$

附录 D 标准溶液配制

罗丹明 B 标准溶液配制方法

1 实验用空白水

使用蒸馏水或者满足实验室二级用水要求的纯水

2 稀释介质

采用 1 所述的试验用空白水进行稀释

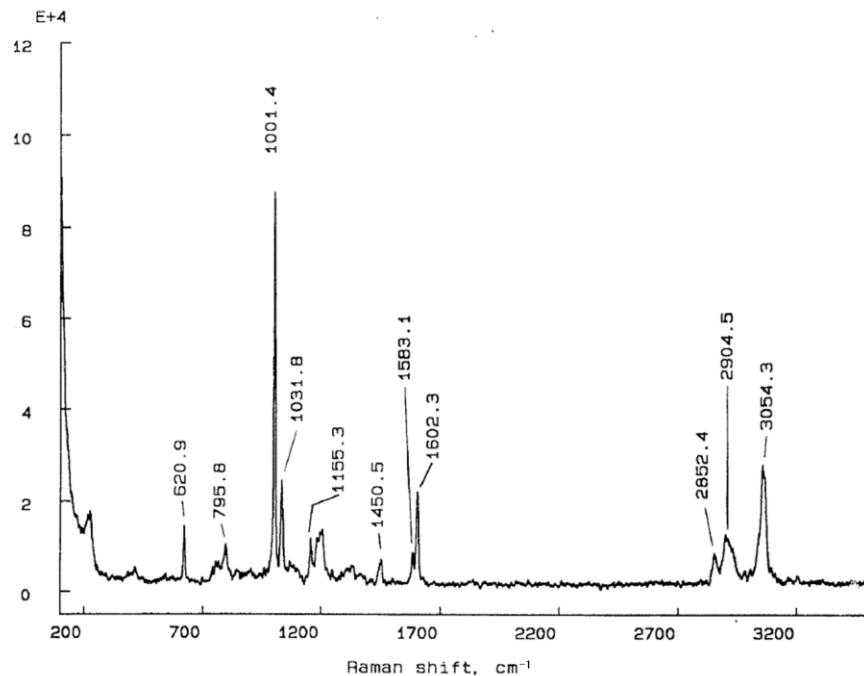
3 罗丹明 B 标准溶液配制

准确称取 10mg (准确至 0.1mg) 罗丹明 B 标准品, 将其置于 100mL 容量瓶中, 加入空白水溶解并定容, 即得到 100 mg/L 的罗丹明 B 标准溶液。

取 1mL 上述 100mg/L 罗丹明 B 标准溶液于 100mL 容量瓶中, 加入空白水定容, 即得到 1 mg/L 罗丹明 B 标准溶液。

附录E 聚苯乙烯标准图谱

(规范性附录)



图A.1 聚苯乙烯标准物质拉曼光谱标准图谱

表A.1 聚苯乙烯标准物质拉曼光谱标准位移值

序号	波数标准值 (cm ⁻¹)
1	620.9
2	795.8
3	1001.4
4	1031.8
5	1155.3
6	1450.5
7	1583.1
8	1602.3
9	2852.4
10	2904.5
11	3054.3

附录 F 检出限试验方法范例

（资料性附录） 检出限试验方法范例

A. 1 设备和试剂

A. 1. 1 拉曼光谱快速检测仪

激发光波长: 785 nm;

激发光最大功率: 100 mW;

拉曼光谱范围: (100~2500) cm^{-1} 。

A. 1.2 分析天平: 最小分度值 0.1 mg

A. 1. 3 移液器: 200 μL 和 10 μL , A 级

A. 1. 4 容量瓶: 1000 mL, A 级

A. 1.5 10 mm 石英比色皿

A. 1. 6 罗丹明 B 标准物质, 优级纯, 厂家: 阿拉丁试剂有限公司;

A. 2 增强基质

金纳米粒子溶胶, 型号: CP-1, 平均粒径: 50 nm, 吸收峰波长: 537 nm, 粒子浓度: 2.0×10^{10} 粒子数/mL, 溶剂: 0.01 % 柠檬酸盐溶液。

A. 3 标准溶液的配置

准确称取 1.0 mg 罗丹明 B 标准物质, 溶于超纯水中, 移入 1000 mL 容量瓶中用水稀释至刻度, 定容并摇匀, 即得 1.0 mg/L 罗丹明 B 标准溶液。

A. 4 检出限试验

按照仪器说明书的检测方法, 调整仪器激发光功率为 100 mW, 积分时间为 1 s, 调整激发光聚焦状态使其聚焦在样品池中心位置。移取浓度为 1.0 mg/L 罗丹明 B 标准溶液 200 μ L 至样品池中, 加入 CP-1 增强试剂 200 μ L, 迅速混合均匀。在样品与增强基质混合后 25 s~30 s 时间内, 将样品池置于仪器光路中采集拉曼光谱 (见图 B.1), 并记录 1642 cm^{-1} ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) 处的特征峰强度值。重复上述步骤 7 次, 按照式 (5) 计算检出限。

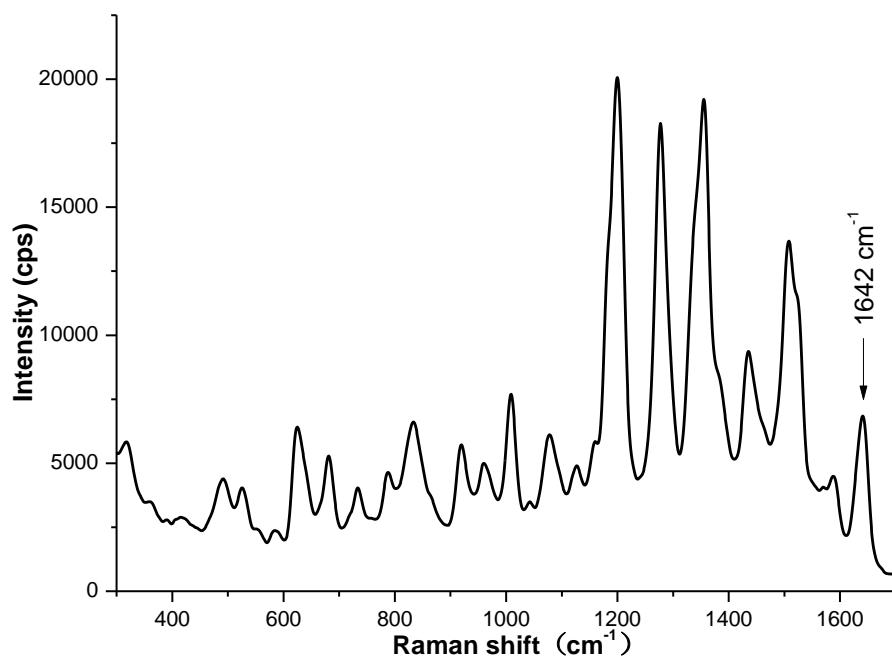
式中：

D_L — 检出限, mg/L;

σ —7次特征峰强度值的标准偏差;

\bar{I}_c ——7 次特征峰强度值的平均值；

c ——罗丹明 B 标准溶液的浓度值, mg/L。



图A.2 罗丹明 B 表面增强拉曼光谱
