



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1544—2015

拉曼光谱仪校准规范

Calibration Specification for Raman Spectrometers



2015-08-24 发布

2015-11-24 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

拉曼光谱仪校准规范

Calibration Specification for

Raman Spectrometers

JJF 1544—2015

归口单位：全国医学计量技术委员会

起草单位：中国计量科学研究院

山东省计量科学研究院

本规范委托全国医学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

定 翔（中国计量科学研究院）

孙 欣（山东省计量科学研究院）

参加起草人：

任宏伟（山东省计量科学研究院）

任玲玲（中国计量科学研究院）



目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语和计量单位	(1)
3.1 拉曼散射	(1)
3.2 拉曼频移	(1)
3.3 绝对波数	(1)
3.4 相对波数	(1)
3.5 峰位	(1)
3.6 拉曼散射强度	(1)
3.7 拉曼散射相对强度	(1)
3.8 光谱分辨力	(1)
4 概述	(1)
5 计量特性	(2)
5.1 光谱分辨力	(2)
5.2 频移重复性	(2)
5.3 频移示值误差	(2)
5.4 相对强度示值误差	(2)
6 校准条件	(2)
6.1 环境条件	(2)
6.2 测量标准及其他设备	(2)
7 校准项目和校准方法	(2)
7.1 外观检查	(2)
7.2 光谱分辨力	(2)
7.3 频移重复性	(3)
7.4 频移示值误差	(3)
7.5 相对强度示值误差	(4)
8 校准结果表达	(4)
8.1 校准记录	(4)
8.2 校准结果的处理	(4)
9 复校时间间隔	(5)
附录 A 拉曼光谱仪校准原始记录 (推荐) 格式样式	(6)
附录 B 校准证书内页 (推荐) 格式样式	(8)
附录 C 测量不确定度评定示例	(11)

引 言

本规范是针对拉曼光谱仪校准制定的计量技术规范。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》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》为基础和依据，并主要参考了 ASTM-E1683-2002 (Reapproved 2007) 扫描拉曼光谱仪性能测试标准操作规范 (Standard practice for testing the performance of scanning Raman spectrometers) 的规定。

本规范为首次发布。



拉曼光谱仪校准规范

1 范围

本规范适用于激光波长在（300～900）nm 之间的激光显微拉曼光谱仪的校准。其他类型拉曼光谱仪的校准可参照本规范进行。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

ASTM-E1683-2002（Reapproved 2007）扫描拉曼光谱仪性能测试标准操作规范（Standard practice for testing the performance of scanning Raman spectrometers）

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 术语和计量单位

3.1 拉曼散射 Raman scattering

一种非弹性光散射过程，散射光与激发光的波长不同。

3.2 拉曼频移 Raman shift

拉曼散射光相对于激发光的频率变化，以相对波数表示，简称“频移”。

3.3 绝对波数 absolute wave number

波长的倒数，即每厘米包含的波长数目，单位为 cm^{-1} 。

3.4 相对波数 relative wave number

激发光的绝对波数减去拉曼散射光的绝对波数。

3.5 峰位 peak position

拉曼散射光谱波峰的中心位置，常以相对波数表示。

3.6 拉曼散射强度 intensity of Raman scattering

拉曼散射光谱信号的强度，通常指光子数。

3.7 拉曼散射相对强度 relative intensity of Raman scattering

拉曼散射强度相对于其某个强度值（通常为其最大强度值）的归一化结果。

3.8 光谱分辨力 spectral resolution

拉曼光谱仪分辨相邻谱线的能力，等于仪器测量原子发射谱线的半高宽，单位为 cm^{-1} 。

4 概述

拉曼光谱仪是一种利用拉曼散射原理测量物质本征振动光谱特性的光谱仪。

拉曼光谱仪通常由激发光源、光学系统、样品台、滤光器、单色器（或干涉仪）和光电检测器组成。激发光源发出的激光经整形后聚焦于样品表面，样品受激光激发后发

出带有自身光谱信息的拉曼散射光，散射光由光学系统收集并经滤光器滤除瑞利散射光，再由单色器（或干涉仪）解析得到光谱信号。

5 计量特性

5.1 光谱分辨力

不超过 3 cm^{-1} 。

5.2 频移重复性

不超过 0.3 cm^{-1} 。

5.3 频移示值误差

不超过 $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ 。

5.4 相对强度示值误差

不超过 $\pm 10\%$ 。

注：以上指标不作为合格性判断标准，仅提供参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

- a) 环境温度： $(15\sim 25)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- b) 相对湿度： $\leq 60\%$ ，或按仪器说明书规定；
- c) 供电电源： $(220\pm 22)\text{ V}$ ， $(50\pm 1)\text{ Hz}$ ；
- d) 无强光直射、无强电磁场干扰、无振动、无强气流及腐蚀性气体。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 低压原子谱线灯

低压原子谱线灯（如氖灯、汞灯、氩灯）的原子发射谱线的绝对波数值为自然基准，可查表得出。原子谱线用于拉曼光谱仪的光谱分辨力和频移的校准。

6.2.2 频移校准用计量标准

频移校准用计量标准为单晶硅片（以下简称标准硅片），其峰位频移标准值的扩展不确定度不大于 0.5 cm^{-1} ($k=2$)。

6.2.3 相对强度校准用计量标准

相对强度校准用计量标准为掺杂有金属氧化物的玻璃（以下简称标准玻璃），其在激光照射下可发出稳定连续的荧光光谱，荧光光谱信号范围不小于 $(200\sim 2\,000)\text{ cm}^{-1}$ ，相对强度的相对扩展不确定度不大于 5% ($k=2$)。

7 校准项目和校准方法

7.1 外观检查

通过目视检查，拉曼光谱仪（以下简称被校仪器）应有仪器名称、型号、出厂编号、生产单位及激光器的防护标识等。

7.2 光谱分辨力

以低压原子谱线灯作为样品，根据被校仪器的激光波长，在被校仪器的测量范围

内, 选择至少三条谱线进行谱线的半高宽测量, 重复测量六次, 取每条谱线半高宽测量结果平均值作为该谱线处的光谱分辨力。选取原子谱线时, 应尽量使被测谱线兼顾被校仪器的低波数和高波数测量范围, 同时记录被校仪器的激光波长、光栅规格、曝光时间、物镜倍数、狭缝宽度和针孔状态等参数。根据公式 (1) 计算得到光谱分辨力:

$$R = \nu_{\text{FWHM}} \quad (1)$$

式中:

R ——光谱分辨力;

ν_{FWHM} ——谱线的半高宽。

7.3 频移重复性

以标准硅片作为样品, 测量 520 cm^{-1} 附近的硅的拉曼散射信号, 重复测量六次并记录该峰位的相对波数值, 取其实验标准差作为频移重复性, 同时记录被校仪器的激光波长、激光功率、光栅线对、曝光时间、物镜倍数、狭缝宽度和针孔状态等参数。根据公式 (2) 计算得到频移重复性:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\nu_i - \bar{\nu})^2}{5}} \quad (2)$$

式中:

s ——频移重复性;

ν_i ——频移测量结果;

i ——测量次数, $i=1, 2, 3, 4, 5, 6$;

$\bar{\nu}$ ——频移测量结果平均值。

7.4 频移示值误差

7.4.1 标准硅片

以标准硅片作为样品, 测量 520 cm^{-1} 附近的拉曼散射信号, 重复测量六次并记录该峰位的相对波数值, 取其平均值作为测量结果, 计算标准硅片频移示值误差, 同时记录被校仪器的激光波长、激光功率、光栅线对、曝光时间、物镜倍数、狭缝宽度和针孔状态等参数。根据公式 (3) 计算得到频移示值误差:

$$\Delta_s = \bar{\nu}_s - \nu_s \quad (3)$$

式中:

Δ_s ——示值误差;

$\bar{\nu}_s$ ——标准硅片的频移测量结果平均值;

ν_s ——标准硅片的频移标准值。

7.4.2 低压原子谱线灯

以低压原子谱线灯作为样品, 根据被校仪器的激光波长, 在被校仪器的测量范围内, 选择至少三条谱线进行峰位频移测量, 重复测量六次, 记录谱线峰位的绝对波数值, 取其平均值作为测量结果, 计算每条谱线的频移示值误差。记录被校仪器的激光波长、光栅规格、曝光时间、物镜倍数、狭缝宽度和针孔状态等参数。根据公式 (4) 计

算得到频移示值误差：

$$\Delta_L = \bar{\nu}_L - \nu_L \quad (4)$$

式中：

Δ_L ——示值误差；

$\bar{\nu}_L$ ——原子谱线的绝对波数测量结果平均值；

ν_L ——原子谱线的绝对波数标准值。

7.5 相对强度示值误差

以标准玻璃为样品，设定被校仪器的测量范围，测量标准玻璃的光谱信号。按照标准光谱曲线最大值处进行归一化，重复测量六次，取平均值作为相对强度测量结果，根据公式（5）计算得到相对强度的示值相对误差：

$$c(\nu) = [I(\nu)/I_0(\nu) - 1] \times 100\% \quad (5)$$

式中：

$c(\nu)$ ——某相对波数的相对强度的示值相对误差，%；

$I(\nu)$ ——某相对波数的相对强度测量值；

$I_0(\nu)$ ——某相对波数的相对强度标准值。

同时记录被校仪器的激光波长、激光功率、光栅规格、曝光时间、物镜倍数、狭缝宽度和针孔状态等参数。

8 校准结果表达

8.1 校准记录

校准记录推荐格式参见附录 A。

8.2 校准结果的处理

校准证书内页推荐格式参见附录 B，校准证书应至少包括以下内容：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 校准证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校仪器的描述和明确标识（如型号、产品编号等）；
- 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) 校准证书或校准报告签发人的签名、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。

9 复校时间间隔

复校时间间隔由用户根据仪器使用情况、使用者、仪器本身质量等因素自行决定，推荐复校时间间隔不超过 1 年。用户如有特殊需求，可自行确定复校时间间隔。



附录 A

拉曼光谱仪校准原始记录（推荐）格式样式

送校单位：_____ 制造厂：_____

证书编号：_____ 仪器名称：_____

型 号：_____ 出厂编号：_____

环境温度：_____℃ 相对湿度：_____%

1 外观检查：_____。

2 光谱分辨力

激光波长：_____ nm

仪器参数：_____。

原子谱线绝对 波数 cm^{-1}	测量值/ cm^{-1}						平均值 cm^{-1}
	1	2	3	4	5	6	

3 频移示值误差

3.1 频移重复性和示值误差（标准硅片）

激光波长：_____ nm

仪器参数：_____。

标准硅片频移 cm^{-1}	测量值/ cm^{-1}						平均值 cm^{-1}	重复性 cm^{-1}	示值误差 cm^{-1}
	1	2	3	4	5	6			

3.2 频移示值误差（低压原子谱线灯）

激光波长：_____ nm

仪器参数：_____。

原子谱线绝对 波数 cm^{-1}	测量值/ cm^{-1}						平均值 cm^{-1}	示值误差 cm^{-1}
	1	2	3	4	5	6		

4 相对强度示值误差

激光波长：_____ nm

仪器参数：_____。

波数 cm^{-1}	标准值	测量值						平均值	示值相 对误差
		1	2	3	4	5	6		

附录 B

校准证书内页（推荐）格式样式

校准证书第 1 页

证书编号：××××-××××

校准机构授权说明

校准环境条件及其地点：

温度：℃

相对湿度：%

地点：

其他：

测量标准及其他设备

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

声明：1. 本单位仅对加盖“×××校准专用章”的完整证书负责。

2. 本证书的校准结果仅对所校准器具有效。

第×页 共×页

校准证书第 2 页

证书编号：××××-××××

校准结果

1 外观检查结果：_____。

2 光谱分辨力

原子谱线绝对波数 cm^{-1}	光谱分辨力 cm^{-1}	扩展不确定度 ($k=2$) cm^{-1}

3 频移重复性和示值误差 (标准硅片)

激光波长 nm	频移标准值 cm^{-1}	重复性 cm^{-1}	示值误差 cm^{-1}	示值误差的扩展不 确定度 ($k=2$) cm^{-1}

4 频移示值误差 (低压原子谱线灯)

激光波长：_____ nm

绝对波数标准值 cm^{-1}	测量值 cm^{-1}	示值误差 cm^{-1}	示值误差的扩展不 确定度 ($k=2$) cm^{-1}

接下页

第×页 共×页

校准结果

激光波长: _____ nm

[illegible]

以下空白

第×页 共×页

附录 C

测量不确定度评定示例

C.1 光谱分辨力测量不确定度评定

C.1.1 测量模型

用原子谱线灯对拉曼光谱仪的光谱分辨力进行校准时，光谱分辨力等于谱线的半高宽：

$$R = \nu_{\text{FWHM}}$$

式中：

R ——光谱分辨力；

ν_{FWHM} ——谱线的半高宽。

C.1.2 测量不确定度来源

根据上述测量模型以及具体的测量过程，其不确定度来源主要包括以下几个方面：

(1) 测量重复性引入的标准不确定度 u_1

该项不确定度来源主要由激光波长的波动、CCD 的探测噪声等随机因素引入，通过多次重复测量可以计算出这些因素引入的测量不确定度。

(2) 原子谱线灯引入的标准不确定度 u_2

原子谱线的绝对波数为自然基准，该项不确定度可通过查表获得。

(3) 环境温度的影响

本规范规定的校准环境温度条件为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，温度在此范围内波动对测量结果影响不大，因此可不考虑。

C.1.3 测量不确定度评定

(1) A 类评定

u_1 是测量重复性引入的标准不确定度，以氖灯的 $11\,878.7\text{ cm}^{-1}$ 谱线为例，重复测量六次，测量结果如表 C.1：

表 C.1

原子谱线绝对波数 cm^{-1}	测量值/ cm^{-1}						平均值 cm^{-1}
	1	2	3	4	5	6	
11 878.7	1.3	1.2	1.4	1.3	1.1	1.2	1.3

其中， $11\,878.7\text{ cm}^{-1}$ 谱线单次测量结果标准差为 0.10 cm^{-1} 。因此，测量重复性引入的标准不确定度为：

$$u_1 = 0.10\text{ cm}^{-1} / \sqrt{6} \approx 0.043\text{ cm}^{-1}$$

(2) B 类评定

1) 原子谱线波长引入的不确定度分量

原子谱线波长为自然基准，波长误差小于 $\pm 10^{-4}\text{ nm}$ ，当波长大于 300 nm 时转化为绝对波数后误差不大于 $\pm 0.01\text{ cm}^{-1}$ ，认为其符合矩形分布，引入的不确定度 u_2 为：

$$u_2 = \frac{0.01 \text{ cm}^{-1}}{\sqrt{3}} \approx 0.006 \text{ cm}^{-1}$$

2) 仪器分辨力引入的不确定度分量

仪器测量波数的分辨力为 0.1 cm^{-1} ，其引入的不确定度 u_3 为：

$$u_3 = \frac{0.1 \text{ cm}^{-1}}{2\sqrt{3}} \approx 0.03 \text{ cm}^{-1}$$

(3) 合成标准不确定度

以上各分量可认为近似不相关，重复性和分辨力引入的不确定度只取其中较大值，故合成标准不确定度 u_c 可通过下式进行计算：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = \sqrt{0.043^2 + 0.006^2} \text{ cm}^{-1} \approx 0.043 \text{ cm}^{-1}$$

(4) 扩展不确定度

扩展不确定度 U 等于包含因子 k 与合成标准不确定度 u_c 之积，在此取 $k=2$ 。

$$U = ku_c = 2 \times 0.043 \text{ cm}^{-1} \approx 0.1 \text{ cm}^{-1} (k=2)$$

C.1.4 报告结果

由上述测量结果的计算和分析，可得光谱分辨力测量结果的扩展不确定度为： $U=0.1 \text{ cm}^{-1} (k=2)$

C.2 标准硅片频移测量不确定度评定

C.2.1 测量模型

用标准硅片对拉曼光谱仪的频移示值误差进行校准时，可建立如下测量模型：

$$\Delta_s = \bar{\nu}_s - \nu_s$$

式中：

Δ_s ——示值误差；

$\bar{\nu}_s$ ——标准硅片的频移测量结果平均值；

ν_s ——标准硅片的频移标准值。

C.2.2 测量不确定度来源

根据测量模型及具体测量过程，其不确定度来源主要包括以下几个方面：

(1) 测量重复性引入的不确定度 u_1

该项不确定度来源主要由激光波长的波动、CCD 的探测噪声等随机因素引入，通过多次重复测量可以计算出这些因素引入的测量不确定度。

(2) 标准硅片引入的不确定度 u_2

该项不确定度主要来自标准硅片本身，可从上一级的计量校准证书中得到。

(3) 环境温度的影响

本规范规定的校准环境温度条件为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，温度在此范围内波动仅对标准硅片本身有所影响，而在标准硅片自身的不确定度中已纳入温度变化的影响，因此此项影响可不考虑。

C.2.3 测量不确定度评定

(1) A 类评定

u_1 是测量重复性引入的标准不确定度，以 633 nm 激发波长下测量标准硅片为例，重复测量六次，测量结果如表 C.2：

表 C.2

激发波长 nm	频移标准值 cm^{-1}	测量值/ cm^{-1}						平均值 cm^{-1}	示值误差 cm^{-1}
		1	2	3	4	5	6		
633	520.3	520.9	520.3	520.8	519.9	520.7	520.6	520.53	0.23

根据贝塞尔公式计算得出六次测量结果的重复性实验标准差为 0.39 cm^{-1} ，平均值的实验标准差为：

$$u_1 = 0.39 \text{ cm}^{-1} / \sqrt{6} \approx 0.15 \text{ cm}^{-1}$$

(2) B类评定

1) 硅片引入的不确定度分量

u_2 是标准硅片本身引入的标准不确定度。该项可由标准硅片的证书中得到，其扩展测量不确定度为 0.3 cm^{-1} ($k=2$)，取：

$$u_2 = 0.15 \text{ cm}^{-1}$$

2) 仪器分辨力引入的不确定度分量

仪器测量波数的分辨力为 0.1 cm^{-1} ，其引入的不确定度 u_3 为：

$$u_3 = \frac{0.1 \text{ cm}^{-1}}{2\sqrt{3}} \approx 0.03 \text{ cm}^{-1}$$

(3) 合成标准不确定度

以上各分量可认为近似不相关，重复性和分辨力引入的不确定度只取其中较大值，故合成标准不确定度 u_c 可通过下式进行计算：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = \sqrt{0.15^2 + 0.15^2} \text{ cm}^{-1} \approx 0.21 \text{ cm}^{-1}$$

(4) 扩展不确定度

扩展不确定度 U 等于包含因子 k 与合成标准不确定度 u_c 之积，在此取 $k=2$ 。

$$U = k u_c = 2 \times 0.21 \text{ cm}^{-1} \approx 0.4 \text{ cm}^{-1} (k=2)$$

C.2.4 报告结果

由上述测量结果的计算和分析，可得标准硅片频移示值误差的扩展不确定度为：
 $U = 0.4 \text{ cm}^{-1}$ ($k=2$)。

C.3 低压原子谱线灯频移测量不确定度评定

C.3.1 测量模型

用原子谱线灯对拉曼光谱仪的频移示值误差进行校准时，可建立如下测量模型：

$$\Delta_L = \bar{\nu}_L - \nu_L$$

式中：

Δ_L ——示值误差；

$\bar{\nu}_L$ ——测量结果的绝对波数平均值；

ν_L ——原子谱线的绝对波数值。

C.3.2 测量不确定度来源

根据上述测量模型以及具体的测量过程，其不确定度来源主要包括以下几个方面：

(1) 测量重复性引入的标准不确定度 u_1

该项不确定度来源主要由激光波长的波动、CCD 的探测噪声等随机因素引入，通过多次重复测量可以计算出这些因素引入的测量不确定度。

(2) 原子谱线灯引入的标准不确定度 u_2

原子谱线的绝对波数为自然基准，该项不确定度可通过查表获得。

(3) 环境温度的影响

本规范规定的校准环境温度条件为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，温度在此范围内波动对测量结果影响不大，因此可不考虑。

C.3.3 测量不确定度评定

(1) A 类评定

u_1 是测量重复性引入的标准不确定度，以测量氖灯的 $11\,878.7\text{ cm}^{-1}$ 谱线为例，重复测量六次，测量结果如表 C.3：

表 C.3

绝对波数标准值 cm^{-1}	测量值/ cm^{-1}						平均值 cm^{-1}	示值误差 cm^{-1}
	1	2	3	4	5	6		
11 878.7	11 878.9	11 878.6	11 878.2	11 878.3	11 878.1	11 878.7	11 878.47	-0.23

$11\,878.7\text{ cm}^{-1}$ 谱线单次测量结果实验标准差为 0.31 cm^{-1} 。因此，测量重复性引入的标准不确定度为：

$$u_1 = 0.31\text{ cm}^{-1} / \sqrt{6} \approx 0.13\text{ cm}^{-1}$$

(2) B 类评定

1) 原子谱线波长引入的不确定度分量

u_2 是原子谱线的标准不确定度。原子谱线波长为自然基准，波长不确定度小于 $\pm 10^{-4}\text{ nm}$ ，当波长大于 300 nm 时转化为绝对波数后不确定度不大于 $\pm 0.01\text{ cm}^{-1}$ ：

$$u_2 = \frac{0.01\text{ cm}^{-1}}{\sqrt{3}} \approx 0.006\text{ cm}^{-1}$$

2) 仪器分辨力引入的不确定度分量

仪器测量波数的分辨力为 0.1 cm^{-1} ，其引入的不确定度 u_3 为：

$$u_3 = \frac{0.1\text{ cm}^{-1}}{2\sqrt{3}} \approx 0.03\text{ cm}^{-1}$$

(3) 合成标准不确定度

以上各分量可认为近似不相关，重复性和分辨力引入的不确定度只取其中较大值，故频移示值误差的合成标准不确定度 u_c 可通过下式进行计算：

$$\sqrt{\quad} \quad \sqrt{\quad}$$

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = \sqrt{0.13^2 + 0.006^2}\text{ cm}^{-1} \approx 0.13\text{ cm}^{-1}$$

(4) 扩展不确定度

14

扩展不确定度 U 等于包含因子 k 与合成标准不确定度 u_c 之积，在此取 $k=2$ 。

$$U = k u_c = 2 \times 0.13 \text{ cm}^{-1} = 0.26 \text{ cm}^{-1} \quad (k=2)$$

C.3.4 报告结果

由上述测量结果的计算和分析,可得频移测量结果示值误差的扩展不确定度为:
 $U = 0.26 \text{ cm}^{-1} \quad (k=2)$ 。

C.4 相对强度测量不确定度评定

C.4.1 测量模型

用标准玻璃对拉曼光谱仪的相对强度进行校准时,可建立如下测量模型:

$$c(\nu) = [I(\nu)/I_0(\nu) - 1] \times 100\%$$

式中:

$c(\nu)$ —— 某相对波数的相对强度的示值相对误差;

$I_0(\nu)$ —— 标准玻璃的某相对波数的光谱标准值;

I —— 某相对波数的相对强度的测量结果平均值。

C.4.2 测量不确定度来源

根据上述测量模型以及具体的测量过程,其不确定度来源主要包括以下几个方面:

(1) 测量重复性引入的标准不确定度 u_1

该项不确定度来源主要由激光器在短时间内的功率波动、CCD 的探测噪声等随机因素引入,通过多次重复测量可以计算出这些因素引入的测量不确定度。

(2) 标准玻璃引入的标准不确定度 u_2

该项不确定度主要来自标准玻璃本身,可从标准玻璃的计量校准证书中得到。

(3) 环境温度的影响

本规范规定的校准环境温度条件为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$,温度在此范围内波动仅对标准玻璃本身有所影响,而在标准玻璃自身的不确定度中已纳入温度变化的影响,因此此项影响可不考虑。

C.4.3 测量不确定度评定

(1) A 类评定

u_1 是测量重复性引入的标准不确定度,以激发波长为 633 nm 的标准玻璃为例,重复测量六次,测量结果如表 C.4:

表 C.4

波数 cm^{-1}	标准值	测量值						平均值	示值相对误差	示值相对误差 实验标准差
		1	2	3	4	5	6			
200	0.070	0.056 1	0.054 0	0.055 3	0.057 1	0.054 8	0.054 8	0.055 3	-20.5%	2.0%
300	0.092	0.078 3	0.076 9	0.077 5	0.078 3	0.077 5	0.075 6	0.077 4	-15.5%	1.3%
400	0.118	0.098 1	0.095 8	0.098 9	0.100 7	0.098 9	0.097 3	0.098 3	-16.6%	1.7%
500	0.150	0.127	0.124	0.128	0.129	0.128	0.126	0.127	-15.3%	1.5%
600	0.190	0.165	0.162	0.167	0.170	0.165	0.164	0.165	-12.9%	1.5%
700	0.238	0.212	0.208	0.212	0.214	0.210	0.210	0.211	-11.1%	0.9%

表 C.4 (续)

波数 cm^{-1}	标准值	测量值						平均值	示值相对误差	示值相对误差 实验标准差
		1	2	3	4	5	6			
800	0.290	0.246	0.244	0.250	0.253	0.246	0.248	0.248	-14.7%	1.3%
900	0.353	0.307	0.302	0.310	0.307	0.307	0.302	0.306	-13.4%	1.0%
1 000	0.421	0.363	0.360	0.366	0.366	0.363	0.360	0.363	-13.8%	0.8%
1 100	0.499	0.450	0.450	0.454	0.458	0.454	0.450	0.452	-9.4%	0.7%
1 200	0.583	0.534	0.530	0.540	0.540	0.534	0.530	0.535	-8.3%	0.8%
1 300	0.659	0.558	0.558	0.568	0.573	0.563	0.558	0.563	-14.5%	1.1%
1 400	0.740	0.638	0.644	0.649	0.655	0.649	0.644	0.647	-12.7%	0.9%
1 500	0.822	0.747	0.747	0.761	0.761	0.747	0.754	0.753	-8.4%	0.9%
1 600	0.889	0.823	0.815	0.831	0.823	0.823	0.823	0.823	-7.4%	0.6%
1 700	0.939	0.823	0.823	0.831	0.838	0.838	0.831	0.831	-11.5%	0.8%
1 800	0.980	0.875	0.875	0.890	0.890	0.883	0.883	0.883	-9.9%	0.8%
1 900	0.996	0.914	0.923	0.923	0.923	0.923	0.932	0.923	-7.4%	0.6%
2 000	1.000	0.901	0.901	0.909	0.909	0.901	0.909	0.905	-9.5%	0.5%
2 100	0.982	0.893	0.893	0.893	0.893	0.893	0.893	0.893	-9.1%	0.0%
2 200	0.943	0.882	0.873	0.873	0.873	0.865	0.882	0.875	-7.2%	0.7%
2 300	0.887	0.814	0.814	0.814	0.814	0.807	0.822	0.814	-8.3%	0.6%
2 400	0.821	0.753	0.760	0.753	0.753	0.753	0.753	0.754	-8.2%	0.4%
2 500	0.742	0.700	0.694	0.687	0.687	0.694	0.694	0.692	-6.7%	0.7%
2 600	0.660	0.617	0.622	0.611	0.611	0.617	0.617	0.616	-6.7%	0.7%
2 700	0.577	0.555	0.555	0.555	0.549	0.549	0.560	0.554	-4.0%	0.8%
2 800	0.494	0.479	0.484	0.470	0.470	0.475	0.479	0.476	-3.5%	1.2%
2 900	0.420	0.423	0.428	0.417	0.425	0.426	0.425	0.424	1.0%	0.8%
3 000	0.351	0.363	0.364	0.353	0.357	0.363	0.366	0.361	2.9%	1.4%

其中,以 200 cm^{-1} 测量结果为例进行计算,单次测量结果相对示值误差的重复性实验标准差为 2.0% ,平均值的实验标准差为:

$$u_1 = 0.020 / \sqrt{6} \approx 0.82\%$$

(2) B类评定

u_2 是标准玻璃本身引入的标准不确定度。该项可由标准玻璃的证书中得到,其相对扩展测量不确定度为 5% ($k=2$),取:

$$u_2 = 2.5\%$$

(3) 合成标准不确定度

以上各分量可认为近似不相关, 故 200 cm^{-1} 处相对强度示值相对误差的合成标准不确定度 u_c 可通过下式进行计算:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = \sqrt{0.008^2 + 0.025^2} \approx 2.6\%$$

(4) 扩展不确定度

扩展不确定度 U 等于包含因子 k 与合成标准不确定度 u_c 之积, 在此取 $k=2$ 。

$$U = ku_c = 2 \times 0.026 \approx 5\% \quad (k=2)$$

C.4.4 报告结果

拉曼散射相对强度示值相对误差的扩展不确定度为 $U=5\%$ ($k=2$)。

