



北京市地方计量技术规范

JJF (京) XXXX-XXXX

傅立叶变换近红外光谱仪校准规范

Calibration Specification for Fourier Transform Near-infrared

Spectrometer

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

北京市市场监督管理局 发布

傅立叶变换近红外光谱仪 校准规范

Calibration Specification for Fourier
Transform Near-infrared Spectrometer

JJF (京) xx—xxxx

归 口 单 位： 北京市市场监督管理局

主要起草单位： 北京市计量检测科学研究院

北京北分瑞利分析仪器（集团）有限责任公司

参加起草单位： 北京市计量检测科学研究院

本规范委托 XXX 解释

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 概述.....	(2)
5 计量特性.....	(2)
6 校准条件.....	(3)
6 校准项目和校准方法.....	(3)
6.1 波数测量示值误差及重复性.....	(3)
6.2 透射比重复性.....	(3)
6.3 光谱分辨率.....	(4)
6.4 本底光谱能量分布.....	(4)
6.5 100%线倾斜范围.....	(5)
6.6 100%线噪声.....	(5)
7 校准结果.....	(6)
8 复校时间间隔.....	(7)
附录 A 傅立叶变换近红外光谱仪校准原始记录参考格式.....	(8)
附录 B 傅立叶变换近红外光谱仪校准证书内页参考格式.....	(11)
附录 C 傅立叶变换近红外光谱仪波数示值误差测量不确定度评定.....	(13)

引 言

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》共同构成支撑本规范制修订工作的基础性系列规范。

本规范在制定过程中参考了 ASTM E1944—98 (2021)《Standard Practice for Describing and Measuring Performance of Laboratory Fourier Transform Near-Infrared (FT-NIR) Spectrometers: Level Zero and Level One Tests》、JJF 1319—2011《傅立叶变换红外光谱仪校准规范》、GB/T 21186—2007《傅立叶变换红外光谱仪》的相关内容。

本规范为首次发布。

傅立叶变换近红外光谱仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量谱段在 $12500\text{cm}^{-1}\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ($800\text{nm}\sim 2500\text{nm}$) 的傅立叶变换近红外光谱仪。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1319—2011 傅立叶变换红外光谱仪校准规范

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 概述

傅立叶变换近红外光谱仪是利用干涉仪干涉调频的工作原理，把光源发出的光经迈克尔逊干涉仪变成干涉光，再让干涉光照射样品由计算机系统经傅立叶变换获得光谱图。近红外光谱常规分析技术主要包括透射和漫反射两类，可用于均匀透明的溶液、固体样品及半固体样品，在食品安全、环境监测、药物分析等多个领域得到了广泛应用。

傅立叶变换近红外光谱仪通常由光源、干涉仪、采样附件、检测器和数据处理系统。

4 计量特性

傅立叶变换近红外光谱仪的校准包括波数示值误差、波数重复性、透过率重复性、光谱分辨率、本底光谱能量分布、100%线平直度、100%线噪声。计量特性见表 1。

表 1 计量特性

计量性能	技术要求
波数示值误差	$9000\text{cm}^{-1}\sim 12500\text{cm}^{-1}$: $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ $5500\text{cm}^{-1}\sim 9000\text{cm}^{-1}$: $\pm 6\text{ cm}^{-1}$ $4000\text{cm}^{-1}\sim 5500\text{cm}^{-1}$: $\pm 4\text{ cm}^{-1}$
波数重复性	$9000\text{cm}^{-1}\sim 12500\text{cm}^{-1}$: $\leq 2\text{ cm}^{-1}$ $5500\text{cm}^{-1}\sim 9000\text{cm}^{-1}$: $\leq 1\text{ cm}^{-1}$ $4000\text{cm}^{-1}\sim 5500\text{cm}^{-1}$: $\leq 1\text{ cm}^{-1}$
透过率重复性	$\leq 1.0\%$
光谱分辨率	水汽 7306.74cm^{-1} 峰半高宽: $\leq 2\text{ cm}^{-1}$

本底光谱能量分布	$\geq 10\%$
100%线平直度	$\leq 1.0\%$
100%线噪声	$\leq 0.5\%$

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：(5~35)℃。

5.1.2 相对湿度：不大于 85%。

5.1.3 其他：附近应无易燃、易爆和强腐蚀性气体，避免强烈机械震动、电磁干扰，并保持良好的通风。

5.2 标准物质

近红外标准物质 GBW(E) 130446、GBW(E) 130550、GBW(E) 130551

6 校准项目和校准方法

6.1 波数示值误差和重复性

傅立叶变换近红外光谱仪扫描范围为 12500 cm^{-1} ~4000 cm^{-1} ，分辨率为仪器所能达到的最优分辨率，常用扫描速度，扫描次数为 32 次或更高，待仪器稳定后。采集空气本底背景，扫描标准物质测量 5 个主要吸收峰，重复测量 3 次，按照公式（1）计算，取 Δv 绝对值最大值为波数示值误差，按照公式（2）计算，取 δ_v 绝对值最大值为波数重复性。

$$\Delta v = \bar{v} - v \quad (1)$$

$$\delta_v = v_{\max} - v_{\min} \quad (2)$$

式中： Δv ——波数示值误差， cm^{-1} ；

δ_v ——波数重复性， cm^{-1} ；

\bar{v} ——第 i 峰值波数测量平均值， cm^{-1} ；

v ——第 i 峰值波数标准值， cm^{-1} 。

v_{\max} ——第 i 峰值波数测量最大值， cm^{-1} ；

v_{\min} ——第 i 峰值波数测量最小值， cm^{-1} 。

6.2 透射比重复性

在 6.1 取得的测量谱图中读取各峰值透射比。按照公式 (3) 计算, 取绝对值最大值为透射比的重复性。

$$T_R = T_{\max} - T_{\min} \quad (3)$$

式中:

T_R ——透射比重复性, %;

T_{\max} ——特征峰处透射比最大值, %;

T_{\min} ——特征峰处透射比最小值, %。

6.3 光谱分辨率

傅立叶变换近红外光谱的扫描范围为 $12500\text{cm}^{-1} \sim 4000\text{cm}^{-1}$, 分辨率为最佳分辨率 (数值最小), 常用扫描速度, 扫描次数为 32。待仪器稳定后, 采集空气本底背景, 测量空气中水汽在 7306.74cm^{-1} 处特征吸收峰的半高宽。

6.4 本底光谱能量分布

按 6.1 设置仪器参数, 待傅立叶变换红外光谱仪稳定后。采集空气本底背景, 分别测量背景(本底)光谱中能量最高点的能量, 标称测量光谱范围内低波数处的能量, 和标称测量光谱范围内高波速处的能量。如果仪器的标称测量光谱范围在高波数处截止点高于 8000cm^{-1} , 使用 8000cm^{-1} 处的能量作为标称测量光谱范围高波数处的能量。如果仪器的标称测量光谱范围在低波数处截止点低于 4300cm^{-1} , 使用 4300cm^{-1} 处的能量作为标称测量光谱范围低波数处的能量。按照公式 (4) 计算背景(本底)光谱能量分布。

$$E_D = \frac{E_{\lambda}}{E_{\max}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: E_D ——背景(本底)光谱能量分布;

E_{λ} ——背景(本底)光谱中标称测量光谱范围内低波数处的能量或高波数处的能量;

E_{\max} ——背景(本底)光谱中能量最高点的能量。

6.5 100%线平直度

傅立叶变换红外光谱仪扫描范围为 $12500\text{cm}^{-1} \sim 4000\text{cm}^{-1}$, 分辨率为 4cm^{-1} , 常用扫描速

度, 扫描次数为 32 次, 待傅立叶变换红外光谱仪稳定后。采集空气本底背景, 扫描空气光谱, 测量 $4900\text{cm}^{-1}\sim 4500\text{cm}^{-1}$ 、 $6400\text{cm}^{-1}\sim 6000\text{cm}^{-1}$ 、 $7900\text{cm}^{-1}\sim 7500\text{cm}^{-1}$ 波数范围内 100% 线的透射比变化量, 按照公式 (5) 计算 100% 线的平直度。

$$T_{100} = T_{100\max} - T_{100\min} \quad (5)$$

式中:

- T_{100} ——100% 线倾斜范围 (平直度), %;
- $T_{100\max}$ ——每段波数范围内透射比最大值, %;
- $T_{100\min}$ ——每段波数范围内透射比最小值, %。

6.6 100% 线噪声

6.5 取得的测量谱图中, 测量并按公式 (6) 计算 $4600\text{cm}^{-1}\sim 4400\text{cm}^{-1}$ 、 $6200\text{cm}^{-1}\sim 6000\text{cm}^{-1}$ 范围内的噪声。

$$T_0 = T_{0\max} - T_{0\min} \quad (6)$$

式中:

- T_0 ——100% 线噪声, %;
- $T_{0\max}$ ——每段波数范围内透射比最大值, %;
- $T_{0\min}$ ——每段波数范围内透射比最小值, %。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。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 (如果与实验室的地址不同);
- 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

傅立叶变换近红外光谱仪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。如果对仪器的测量数据有怀疑, 或仪器更换主要部件及维修后, 应对仪器重新校准。

附录 A

傅立叶变换近红外光谱仪校准原始记录参考格式

记录编号：

委托单位					
地址		联系电话			
仪器名称		测量范围			
型号/规格		出厂编号			
仪器接收时间		制造厂/商			
校准依据					
环境条件					
校准日期		环境温度	℃	湿度	RH%
校准地点					
校准结果不确定度描述					
使用的计量标准信息					
测量标准器名称	出厂编号	测量范围	不确定度/准确度等级/准确度等级	证书编号	有效期至

校准人员：

核验人员：

XXXX-XXXX
JJF(京)

一、波数示值误差与重复性(cm^{-1})

标准值 (cm^{-1})	测量值(cm^{-1})			平均值 (cm^{-1})	$\Delta_v(\text{cm}^{-1})$	$\delta_v(\text{cm}^{-1})$	扩展不确 定度 (cm^{-1})
	1	2	3				

二、透射比重复性(%)

透射比	测量值 T			$T_{\max}-T_{\min}$

三、光谱分辨率

水汽 7306.74cm^{-1} 吸收峰的半高宽	
------------------------------------	--

四、本底光谱能量分布

E_λ (8000cm^{-1} 或 4300cm^{-1})	E_{\max}	E_λ / E_{\max}

五、100%线平直度

透射比	$4900\text{ cm}^{-1}\sim 4500\text{ cm}^{-1}$	$6400\text{ cm}^{-1}\sim 6000\text{ cm}^{-1}$	$7900\text{ cm}^{-1}\sim 7500\text{ cm}^{-1}$
$T_{100\max}$			
$T_{100\min}$			
$T_{100\max} - T_{100\min}$			

六、100%线噪声

透射比	$4600\text{ cm}^{-1}\sim 4400\text{ cm}^{-1}$	$6200\text{ cm}^{-1}\sim 6000\text{ cm}^{-1}$
100%线噪声		

附录 B

傅立叶变换近红外光谱仪校准证书内页参考格式

证书编号：

校准机构授权信息说明					
校准所参照技术文件(代号、名称)					
校准所使用的主要标准器：					
名称	出厂编号	测量范围	不确定度/准确 度等级/准确 度等级	证书编号	有效期至
校准地点及环境条件：					
温度：℃湿度： %RH					
地点：其他：					

证书编号：

校准结果

校准项目		校准结果
1		
2		
3		
4		
5		
6		

附录 C

傅立叶变换近红外光谱仪波数示值误差测量不确定度评定

C.1 概述

C.2 测量模型

$$\Delta\nu = \bar{\nu} - \nu$$

式中： $\Delta\nu$ ——波数示值误差， cm^{-1} ；

$\bar{\nu}$ ——第 i 峰值波数测量平均值， cm^{-1} ；

ν ——第 i 峰值波数标准值， cm^{-1} 。

C.3 方差和灵敏系数

数学模型中各项彼此独立，则

$$u(\Delta\nu) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{\nu}) + c_2^2 u^2(\nu)}$$

其中，灵敏系数 $c_1=1$ ， $c_2=-1$ ，则

$$u(\Delta\nu) = \sqrt{u^2(\bar{\nu}) + u^2(\nu)}$$

C.4 标准不确定度分量的评定

C.4.1 由标准物质引入的不确定度分量 $u(\nu)$

从标准物质证书中可查到，五个特征峰的波长标准值为 1014.1nm、1356.3nm、1709.3nm、1969.5nm、2325.0nm 时，不确定度为 $U=1\text{nm}$ ， $k=2$ 。波长转化为波数，根据误差传递原理， $y = \frac{10^7}{x}$

$$u(\nu) = \frac{10^7}{\lambda^2} \cdot u(\lambda) = \frac{10^7}{\lambda} \cdot \frac{\nu}{10^7} \cdot u(\lambda) = \frac{\nu}{\lambda} \cdot u(\lambda)$$

则五个特征峰的波数标准值及对应的不确定度为：

标准波长 (nm)	波长不确定度 ($U=$ nm, $k=2$)	标准波数 (cm^{-1})	波数不确定度 ($U=$ cm^{-1} , $k=2$)	$u(\nu)$
1014.1	1	9861.0	9.8	4.9
1356.3	1	7373.0	5.5	2.8
1709.3	1	5850.3	3.5	1.8
1969.5	1	5077.4	2.6	1.3
2325.0	1	4301.1	1.9	1.0

C.4.2 波数测量的不确定度 $u(\bar{\nu})$

C.4.2.1 由测量重复性引入的不确定度分量 u_1

用傅立叶变换近红外光谱仪对波长标准物质连续测量 3 次，记录 5 个典型的特征峰数据，见表 1：

表 1 测量数据及不确定度评定结果汇总表

测量次数	测量值 (cm ⁻¹)				
1	4301.5	5077.4	5850	7376	9867
2	4301.5	5077.7	5851	7377	9866
3	4301.6	5077.9	5851	7377	9866
ν_{\max}	4301.6	5077.9	5851	7377	9867
ν_{\min}	4301.5	5077.4	5850	7376	9866
R	0.1	0.5	1	1	1
$u(\nu_i)$	0.06	0.3	0.6	0.6	0.6
u_1	0.04	0.2	0.4	0.4	0.4
u_R	0.03	0.03	0.3	0.3	0.3
$u(\bar{\nu})$	0.04	0.2	0.4	0.4	0.4
$u(\nu)$	1.0	1.3	1.8	2.8	4.9
$u(\Delta \nu)$	1.01	1.32	1.85	2.83	4.92

实验标准偏差采用极差法计算，公式如下：

$$u(\nu_i) = \frac{R}{C}$$

式中：

R ——极差，cm⁻¹；

C ——极差系数。

测量三次， $C=1.69$ 。

测量值采用三次测量的平均值表示，则

$$u_1 = \frac{u(v_i)}{\sqrt{3}}$$

具体的评定过程见表 1。

C.4.2.2 仪器分辨力引入的不确定度 u_R

按该傅立叶变换近红外光谱仪，分辨力为 0.1cm^{-1} 、 1cm^{-1} ，考虑为均匀分布。

$$u_R = \frac{0.1}{2\sqrt{3}} = 0.03(\text{cm}^{-1})$$

$$u_R = \frac{1}{2\sqrt{3}} = 0.3(\text{cm}^{-1})$$

因 u_R 的值小于 u_1 的值，重复性已包含分辨力对测量结果的影响，可忽略，则

$$u(\bar{v}) \approx u_1$$

C.4.3 合成标准不确定度

合成标准不确定度按照公式 $u(\Delta v) = \sqrt{u^2(\bar{v}) + u^2(v)}$ 进行合成，具体的计算结果见表 1。

C.4.4 扩展不确定度

包含因子 $k=2$ 时，扩展不确定度 U 为：

测量值 cm^{-1}	4301.6	5077.9	5851	7377	9866
U (cm^{-1} , $k=2$)	2.1	2.7	4	6	10