

紫外可见分光光度计检定装置测量结果不确定度分析评定报告

王慧慧 王伟

中检(河南)计量检测有限公司

DOI:10.12238/jpm.v1i1.2759

[摘要] 检定紫外可见分光光度计检定装置中计量标准技术报告,在计量标准的重复性试验和计量标准的稳定性考核以及测量不确定度的评定中有多个主要计量指标及参数,有的填写时只有一个或不完整,在计量标准的测量不确定度验证中没有填写或不正确等等。笔者从事化学计量多年,现将填写的“紫外可见分光光度计(含可见分光光度计)”检定装置中计量标准技术报告提供出来,供大家参考和探讨。

[关键词] 检定装置测量; 紫外光度计检定; 不确定度评定

中图分类号: S884.8+2 **文献标识码:** A

1 紫外可见分光光度计检定装置测量结果的不确定度评定

不确定度评定分波长示值误差和透射比示值误差两个技术指标进行评定。

1.1 测量依据: JJG178-2007《紫外、可见、近红外分光光度计检定规程》

1.2 计量标准: 如表1所示:

1.3 被测对象:

波长范围为190nm~900nm, 波长连续可调的紫外-可见分光光度计、可见分光光度计, 根据工作波长划分为两段: A段(190nm~340nm)、B段(340nm~900nm)。级别分为4个级别: I级、II级、III级、IV级。

1.4 测量方法:

依据JJG178-2007《紫外、可见、近红外分光光度计检定规程》进行紫外-可见、可见分光光度计的检定, 按规定一般采用波长标准物质和透射比标准物质作为标准器。

2 波长示值误差检定结果的不确定度评定

2.1 数学模型

$$\Delta\lambda = \bar{\lambda} - \lambda_s$$

式中: $\Delta\lambda$ —— 波长示值误差, nm

λ_s —— 波长标准值, nm

2.2 不确定度传播率

$$u^2(\Delta\lambda) = c_1^2 u^2(\bar{\lambda}) + c_2^2 u^2(\lambda_s)$$

表1 计量标准器

序号	设备名称	型号	准确度等级/不确定度
1	镨钕滤光片标准物质	GBW(E) 130121	$U=0.3\text{nm}, k=2$
2	氧化钬滤光片标准物质	GBW(E) 130122	$U=0.3\text{nm}, k=2$
3	介质膜干涉滤光片标准物质	GBW(E) 130120	$U=1.0\text{nm}, k=2$
4	可见光区透射比滤光片标准物质	GBW(E) 130123	$U_{\text{rel}}=0.5\%, k=2$
5	紫外可见光区透射比标准物质	GBW(E) 130314	$U_{\text{rel}}=0.5\%, k=2$
6	紫外分光光度计溶液标准物质	GBW(E) 130066	$U=0.2\%, k=2$

灵敏系数:

$$c_1 = \frac{\partial \Delta\lambda}{\partial \bar{\lambda}} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial \Delta\lambda}{\partial \lambda_s} = -1$$

2.3 不确定度的评定

从数学模型可以看出, 波长示值误差的不确定度来源主要有两个方面: 波长测量结果引入的不确定度 $u(\bar{\lambda})$ 和波长标准值引入的不确定度 $u(\lambda_s)$ 。

常用的波长标准物质包括氧化钬滤光片、镨钕滤光片和干涉滤光片标准物质。

2.3.1 波长测量结果 $\bar{\lambda}$ 引入的不确定度 $u(\bar{\lambda})$

输入量 $\bar{\lambda}$ 的不确定度主要是分光光度计的测量重复性, 可以通过连续测量得到的测量列, 采用A类方法进行评定。

选用氧化钬滤光片对紫外可见分光光度计连续测量10次, 得到一组测量值: 536.7nm, 536.7nm, 536.6nm, 536.7nm, 536.6nm, 536.6nm, 536.6nm, 536.6nm, 536.6nm, 536.6nm。

7nm, 536.7nm。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\lambda_i - \bar{\lambda})^2}{n-1}}$$

=0.053nm。实际测量时, 在重复性条件下连续测量3次, 以3次测量算术平均值为测量结果, 则得到

$$u(\bar{\lambda}) = 0.053 / \sqrt{3} = 0.031 \text{ nm}$$

注: 仪器的分辨力为0.1nm, 由分辨

力引入的不确定度为 $\frac{0.1}{2\sqrt{3}} = 0.029 \text{ nm}$,

小于重复性引入不确定度。因此, 由仪器分辨力引入的不确定度不计入不确定度评定中。

2.3.2 波长标准值 λ_s 引入的不确定度 $u(\lambda_s)$

输入量 λ_s 的不确定度主要来源于氧化钬滤光片测量的不确定度, 根据检

定证书给出的不确定度来评定,因此,采用B类方法进行评定。

氧化钬滤光片给出的波长不确定度为0.3nm,包含因子k=2,则标准不确定度为 $u(\lambda_s) = 0.3 / 2 = 0.15 \text{ nm}$ 。

2.4合成标准不确定度

2.4.1主要标准不确定度汇总表

不确定度分量	不确定度来源	不确定度分量值	c_i	$ c_i u_i$
$u(\bar{\lambda})$	波长测量结果 $\bar{\lambda}$ 引入	0.031nm	1	0.031nm
$u(\lambda_s)$	波长标准值 λ_s 引入	0.15nm	1	0.15nm

2.4.2合成标准不确定度计算

以上各标准不确定度分量互不相关,则合成标准不确定度为:

$$u_c(\Delta\lambda) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{\lambda}) + c_2^2 u^2(\lambda_s)} = \sqrt{0.031^2 + 0.15^2}$$

$$= 0.153 \text{ nm}$$

2.4.3扩展不确定度计算

取包含因子k=2,则 $U = k \times u_c(\Delta\lambda) = 2 \times 0.153 \text{ nm} \approx 0.3 \text{ nm}$ 。

2.5不同标准物质引入的不确定度计算

根据JJG178-2007要求,波长标准物质包括氧化钬滤光片、镨钕滤光片、镨钕滤光片和干涉滤光片。其测量不确定度见下表:

标准物质	不确定度分量(nm)		$u_c(\text{nm})$ k=2	$U(\text{nm})$ k=2
	$u(\bar{\lambda})$	$u(\lambda_s)$		
氧化钬滤光片	0.031	0.15	0.153	0.4
镨钕滤光片	0.031	0.15	0.153	0.4
干涉滤光片	0.18	0.5	0.531	1.1

3 透射比示值误差检定结果的不确定度评定

3.1数学模型

$$\Delta T = \bar{T} - T_s$$

式中: ΔT ——透射比示值误差, %;

\bar{T} ——透射比测量值, %;

T_s ——透射比标准值, %。

3.2不确定度传播率

$$u^2(\Delta T) = c_1^2 u^2(\bar{T}) + c_2^2 u^2(T_s)$$

灵敏度系数:

$$c_1 = \frac{\partial \Delta T}{\partial \bar{T}} = 1, c_2 = \frac{\partial \Delta T}{\partial T_s} = -1$$

3.3不确定度的评定

从数学模型可以看出,透射比示值误差的不确定度来源主要有两个方面:透射比测量结果引入的不确定度 $u(\bar{T})$ 和透射比标准值引入的不确定度 $u(T_s)$ 。

常用的透射比标准物质包括可见光区透射比滤光片标准物质、紫外可见光区透射比标准物质和紫外分光光度计溶液标准物质。

3.3.1透射比测量结果 \bar{T} 引入的不确定度 $u(\bar{T})$

主要来源于分光光度计透射比的测量重复性,可以通过连续测量得到的测量列,采用A类方法进行评定。

选用30%中性滤光片对分光光度计连续测量10次,得到一组测量值: 30.0%, 30.0%, 30.1%, 30.1%, 30.0%, 30.1%, 30.1%, 30.0%, 30.1%, 30.0%。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2}{n-1}} = 0.053\%$$

平均值为30.0%。

实际测量情况,在重复性条件下连续测量3次,以3次测量算术平均值为测量结果,则得到

$$u(\bar{T}) = 0.053 / \sqrt{3} = 0.031\%$$

注:仪器的分辨力为0.1%,由分辨力引入的不确定度为 $\frac{0.1}{2\sqrt{3}} = 0.029\%$,小

于重复性引入不确定度。因此,由仪器分辨力引入的不确定度不计入不确定度评定中。

3.3.2透射比标准值 T_s 引入的不确定度 $u(T_s)$

主要来源于中性滤光片定值不确定度,根据检定证书给出的不确定度来评定,因此,采用B类方法进行评定。

证书给出标准物质的不确定度为 $U_{rel} = 0.5\%$, k=2。中性滤光片透射比标准

值为30.0%,则标准不确定度为

$$u(T_s) = \frac{0.5\% \times 30.0\%}{2} = 0.075\%$$

3.4合成标准不确定度

3.4.1主要标准不确定度汇总表

不确定度分量	不确定度来源	不确定度分量值	c_i	$ c_i u_i$
$u(\bar{T})$	透射比测量结果 \bar{T} 引入	0.031%	1	0.031%
$u(T_s)$	透射比标准值 T_s 引入	0.075%	-1	0.075%

3.4.2合成标准不确定度计算

以上各标准不确定度分量互不相关,则合成标准不确定度为:

$$u_c(\Delta\tau) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{\tau}) + c_2^2 u^2(\tau_s)} = \sqrt{0.031^2 + 0.075^2} = 0.081\%$$

3.4.3扩展不确定度计算

取包含因子 k=2, 则 $U = k \times u_c(\Delta T) = 2 \times 0.081\% \approx 0.2\%$

3.4.4透射比示值误差检定结果的不确定度评定

根据JJG 178-2007规定,用中性滤光片检定分光光度计时,需选用透射比标称值为10%, 20%, 30%的中性滤光片,还可使用紫外分光光度计溶液标准物质。其测量不确定度分别见下表。

标准物质	不确定度分量(%)	标准物质		$u_c(\%)$	$U(\%)$ k=2
		$u(\bar{T})$	$u(T_s)$		
中性滤光片	10%	0.031	0.025	0.040	0.1
	20%	0.031	0.050	0.059	0.2
	30%	0.031	0.075	0.081	0.2
紫外分光光度计溶液	0.031	0.1	0.105	0.3	

[参考文献]

[1]张胜男.紫外可见分光光度计波长示值误差测量结果的不确定度评定[J].中国计量,2014,(9):89-90.

[2]陆璐,陈骥宁.紫外、可见分光光度计波长和透射比示值误差的测量不确定度评定[J].计量与测试技术,2014,41(3):77-80.

[3]黄林雪.紫外可见分光光度计检定过程中影响因素分析及对策研究[J].中国化工贸易,2014,6(20):160.