

紫外可见分光光度计计量标准 计量比对总结报告

组织单位：华北国家计量测试中心

主导实验室：天津市计量监督检测科学研究院

目录

1. 概况
2. 参比实验室
3. 比对技术方案
 - 3.1 比对的依据、内容
 - 3.2 比对的准备
 - 3.3 比对标准器、环境条件
4. 比对实施进度
5. 主导实验室工作报告
 - 5.1 概述
 - 5.2 技术文件的准备
 - 5.3 比对仪器的准备
 - 5.4 盲样的准备
 - 5.5 比对期间仪器稳定性的考核
6. 比对结果
 - 6.1 紫外可见分光光度计检定结果及结果评价
 - 6.2 盲样测量结果及结果评价
 - 6.3 盲样测量结果及不确定度的图示
 - 6.4 结论及问题分析

1. 概述

紫外可见分光光度计是医疗卫生、食品安全、环境保护、生命科学、医药化学、进出口检验检疫、农业、化工等领域最常用的分析仪器之一。目前这些领域几乎所有的化学分析实验室都要使用紫外可见分光光度计。紫外可见分光光度计是按照《中华人民共和国计量法》、《强制检定计量器具目录》及计量法实施细则被列入强制检定的计量器具之一，目前全国在用的紫外可见分光光度计保守估计大约有几十万台。因此，做好紫外可见分光光度计的计量检定工作十分重要。

我国紫外可见分光光度计的计量标准建立已有二十年的时间，目前华北大区 5 省（自治区、直辖市）的省级法定计量机构全部建立了紫外可见分光光度计的计量标准，并同时开展计量检定、校准工作，该项工作在这些法定计量机构都已开展了近二十年。目前在华北大区 5 省（自治区、直辖市）中已基本形成了井然有序的量值传递/溯源系统。

为了加强对紫外可见分光光度计计量标准的监督管理，保持该项目计量标准的水平，确保在华北大区各省级（自治区、直辖市）计量院检定结果量值准确、一致、可靠，更好地服务于社会经济发展和人民生命财产安全，华北国家计量测试中心决定组织紫外可见分光光度计量标准值比对工作，本次比对工作的主导实验室为天津市计量监督检测科学研究院。

近年来，紫外可见分光光度计的数量在逐年增加，计量检定工作任务也越来越繁重。对已建标单位的计量标准的技术水平、对 JJG178-2007《紫外、可见、近红外分光光度计》计量检定规程的理解和执行情况，以及持该项目检定员证的技术人员的水平等从未在同一个层面上进行过测试和考察。为了检验、考察各计量检定机构该项目计量标准实际运行情况和检定人员水平，确保量值的准确、一致、可靠，组织开展紫外可见分光光度计计量标准量值比对工作是非常必要的，同时由于紫外可见分光光度计为实验室常用的大型化学分析仪器之一，对这类仪器的计量标准如何进行量值比对是需要研究和探讨的课题，这次量值比对工作对类似的大中型化学分析仪器计量标准量值比对具有探索和示范意义。

2. 参比实验室

参加此次比对的实验室是华北大区省级（自治区、直辖市）法定计量技术机构的实验室，共有 5 家。该 5 家参比实验室全部都建立了紫外可见

分光光度计的计量标准，每个参比实验室都随机安排了一个独立的代码。

表 2.1 参比实验室代码及联系方式

序号	参比实验室	实验室代码	联系方式
1	天津市计量监督检测科学研究院	A	300192 天津市南开区科研西路 4 号 022-23009211
2	北京市计量检测科学研究院	B	100029 北京市安外小关安苑东里 1 区 12 号 010-64916379
3	河北省计量监督检测院	C	050051 石家庄市友谊南大街 175 号 0311-88606664
4	山西省计量监督检定测试所	D	030002 太原市府西街 29 号 0351-3534183
5	内蒙古计量测试研究院	E	010030 呼和浩特新华大街 12 号 0471-6292379

3. 比对技术方案

3.1 比对的依据、内容

本次比对的技术依据是：

JJG178-2007《紫外、可见、近红外分光光度计》计量检定规程；

JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》

JJF1117-2004《测量仪器比对规范》

JJF1033-2008《计量标准考核规范》

本次比对的内容分为两部分：

第一部分：参比实验室使用本单位的计量标准器（滤光片和溶液标准物质），对传递装置——双光束紫外可见分光光度计，依据检定规程进行检定。检定项目：波长最大允许误差、波长重复性、噪声与漂移、透射比最大允许误差、透射比重复性、基线平直度和杂散光。通过检定结果判定仪器级别，并出具检定证书。

第二部分：参比实验室利用比对传递装置，对传递标准——盲样滤光片和盲样溶液，测量盲样氧化钛滤光片特定波长区域中的特征波长，盲样中性滤光片和盲样溶液在特定波长下的透射比值，经测量结果不确定度评定后，出具比对结果报告。

3.2 比对的准备

3.2.1 主导实验室根据比对工作的要求，编写了“紫外可见分光光度

计计量标准”量值比对实施细则，在征求了各方面的意见和建议，经专家组认真研究后讨论定稿。2009年7月2日主导实验室在内蒙古计量院召开了参比实验室首次工作会议，规定了主导实验室和参比实验室的任务、职责和要求，确定了比对日程安排和具体实施方案等。

3.2.2 比对仪器、待测盲样和参比溶液

本次比对使用的仪器为天津市港东科技发展有限公司提供的 UV-4501S 型紫外可见分光光度计，编号为 08-11-01。主导实验室对该紫外可见分光光度计的性能进行了考核评价。

本次比对使用的待测盲样和参比溶液均从中国计量科学研究院购置，采用安培瓶封装，具有国家标准物质证书，并由中国计量科学研究院测量给出了标准值和不确定度。

表 3.1 比对仪器、待测盲样和标准溶液的相关信息

比对用仪器、待测盲样或参比溶液	型号规格	生产厂家及定值单位
紫外可见分光光度计	UV-4501S	天津港东科技发展有限公司
待测盲样	20mL，重铬酸钾/高氯酸水溶液	中国计量科学研究院
参比溶液	20mL，高氯酸水溶液	中国计量科学研究院



图 3.1 比对用紫外可见分光光度计



图 3.2 待测盲样和参比溶液

3.3 比对用的标准器和环境条件

本次比对用的标准器是各参比实验室的计量标准器包括滤光片和溶液标准物质。滤光片：氧化钛滤光片、中性滤光片、镨钕滤光片、杂散光滤光片。溶液标准物质：紫外可见分光光度计检定用溶液标准物质。全部标准器由参比实验室自备，所有计量标准器和标准物质均需具有在有效期的计量检定证书和国家标准物质证书。

表 3.2 比对时的环境条件

室温 (°C)	湿度 (%RH)	干扰因素
23.0~24.9	40~55	附近无强的机械振动和电磁干扰

4. 比对实施进度

2009 年 1 月至 4 月，主导实验室进行比对实验的准备工作，提出比对方案，选择比对用仪器和盲样溶液（参比溶液）等；2009 年 5 月到 6 月，确定专家组，讨论、修改比对方案和实施细则；2009 年 7 月 2 日在呼和浩

特召开首次会，2009年7月到8月最后确定比对实施细则；2009年9月考核比对用紫外可见分光光度计和比对用盲样溶液；2009年9月21日至2009年9月23日在天津市计量监督检测科学研究院进行比对实验。实验结束15天后，参比实验室将比对结果和不确定度评定报告报给主导实验室。2009年10月至11月，主导实验室汇总比对结果、处理数据，评定比对结果，编写比对总结报告。预计2009年12月召开参比实验室末次会议，交流比对情况，报告比对结果。

4.1 现场实验

本次比对采用现场实验的方式，每个参比实验室选派二名持证人员对紫外可见分光光度计进行检定和盲样测试。

比对实验地点在天津市计量监督检测科学研究院放化室实验室。比对时间自2009年9月21日至9月23日，具体安排见下表。

表 4.1 比对时间安排表

比对实验室名称	时间
天津市计量监督检测科学研究院	2009年9月21日上午8:00
河北省计量监督检测院	2009年9月21日下午2:00
北京市计量检测科学研究院	2009年9月22日上午8:00
山西省计量监督检定测试所	2009年9月22日下午2:00
内蒙古计量测试研究院	2009年9月23日上午8:00
天津市计量监督检测科学研究院	2009年9月23日下午2:00

4.2 汇集整理数据，评定结果

现场实验结束后，各参比实验室提交原始数据，回原单位整理数据，做不确定度评定，出具检定证书和盲样测试报告。按实施细则的要求，在比对实验结束15天内，将比对结果报告、不确定度评定报告等相关材料报给主导实验室。

主导实验室汇集各单位的报告，处理数据，评判个参比实验室比对结果的满意度。

比对结果的评价分别使用 E_n 值和 Z 比分数两种方法。其中，盲样氧化钬滤光片、盲样中性滤光片、盲样溶液的比对结果评价使用 E_n 值方法；紫外可见分光光度计检定项目中的波长最大允许误差、波长重复性、噪声与漂移、透射比最大允许误差、透射比重复性、基线平直度（200nm~800nm）和杂散光 7 个指标的检定结果评价使用 Z 比分数方法。

E_n 值方法:

$$E_n = \frac{y_{lab} - \bar{y}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2 + U_{sta}^2}} \quad (1)$$

当 $|E_n| \leq 1$, 判定为满意; 当 $|E_n| > 1$, 判定为不满意。

式中: y_{lab} —— 参比实验室的测量结果;

\bar{y} —— 所有参加比对实验室测量结果的平均值;

U_{lab} —— 参比实验室测量结果的扩展不确定度;

U_{ref} —— 参考值的扩展不确定度;

U_{sta} —— 在比对期间稳定性的扩展不确定度。

若参比实验室测量结果的方差比较接近于各实验室的平均方差, 以及各实验室的包含因子均相同的条件下, 公式(1)满足:

$$E_n = \frac{y_{lab} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{n-1}{n} U_{lab}^2}} \quad (2)$$

式中: n —— 参加比对实验室的个数。

注: 公式(2)参照《计量标准考核规范》JJF1033—2008 中的公式 C—17。

Z 比分数方法:

$$Z = \frac{y_{lab} - \bar{y}}{\Delta} \quad (3)$$

当 $|Z| \leq 1$, 判定为满意, 当 $|Z| > 1$, 判定为不满意。

式中: y_{lab} —— 参比实验室的检定结果;

\bar{y} —— 所有参加比对实验室检定结果的平均值;

Δ —— 国家计量检定规程中规定的最大允许误差。

5. 主导实验室的工作报告

5.1 概述

紫外可见分光光度计作为常用的分析仪器, 广泛地用于科研、生产、国防等各个领域, 已列入我国强制检定计量器具目录。为了加强对紫外可见分光光度计计量标准的监督管理, 确保检定结果准确、一致、可靠, 华北国家计量测试中心组织了“紫外可见分光光度计计量标准”量值比对。为了圆满完成本次比对工作, 主导实验室——天津市计量监督检测科学研究院根据大区办要求, 做了比较充分的准备和认真的组织工作。

5.2 技术文件的准备

5.2.1 基本情况调查

为了了解、掌握参加比对实验室计量标准的基本情况，在本次比对进行中，对参加比对实验室的建标情况、计量标准器及主要配套设备进行了一次调查，现将调查情况列于表 5.1 中。

表 5.1 参比实验室情况调查表

参比实验室	标准器及主要配套设备	型号/编号	生产厂家	不确定度/准确度等级/最大允许误差	备注
天津市计量监督检测科学研究院	氧化钬滤光片	H2	黑龙江省计量院	波长: $U=0.2\text{nm}$, $k=2$; 透射比: $U=0.3\%T$, $k=2$	主要标准器溯源到中国计量院化学所
	镨钕滤光片	P2			
	杂散光滤光片	/			
	透射比滤光片	/	美国	透射比: $U=0.3\%T$, $k=2$	
	紫外分光光度计溶液标准物质	GBW(E0130066)	中国计量院	透射比: $U=0.2\%T$, $k=2$	
北京市计量检测科学研究院	氧化钬滤光片	GBW(E)130112	国家标准物质研究中心	$U=0.1\text{nm}$ 到 0.4nm , $k=2$ (380~780) nm; $U=0.2\text{nm}$ 到 0.5nm , $k=2$ (200~380) nm	主要标准器溯源到中国计量院光学所
	镨钕滤光片	/	NIM	$U=0.2\text{nm}$ 到 0.4nm , $k=2$	
	杂散光滤光片	GBW(E)130114	国家标准物质研究中心	$U=0.1\%$, $k=2$	
	标准滤光片	/	NIM	$U=0.5\%$, $k=2$	
	紫外分光光度计溶液标准物质	GBW(E0130066)	中国计量院	透射比: $U=0.2\%T$, $k=2$	
河北省计量监督检测院	氧化钬滤光片	H0	黑龙江省计量院	波长: $U=0.2\text{nm}$, $k=2$; 波长: $U=0.3\text{nm}$, $k=2.09$	主要标准器溯源到中国计量院化学所
	镨钕滤光片	P639			
	杂散光滤光片	/	国家标物中心	透射比: $U=0.3\%T$, $k=2$	
	透射比滤光片	/	黑龙江省计量院	透射比: $U=0.3\%T$, $k=2$	
	紫外分光光度计溶液标准物质	GBW(E0130066)	中国计量院	透射比: $U=0.2\%T$, $k=2$	
山西省计量监督检测测试所	氧化钬滤光片	/	/	/	主要标准器溯源到中国计量院光学所
	镨钕滤光片	/	/		
	杂散光滤光片	/	/		
	中性滤光片	/	/		
	紫外分光光度计溶液标准物质	GBW(E0130066)	中国计量院	透射比: $U=0.2\%T$, $k=2$	

内蒙古 计量测 试研究 院	氧化钽滤光片	H617	/	U=0.1nm 到 0.4nm, k=2 (380~780) nm; U=0.2nm 到 0.5nm, k=2 (200~380) nm;	主要标 准器溯 源到中 国计量 院光学 所
	镨钕滤光片	P617	/	U=0.1nm 到 0.4nm, k=2 (380~780) nm; U=0.2nm 到 0.5nm, k=2 (200~380) nm	
	杂散光滤光片	Z500	/	U=1.0%, k=2	
	透射比滤光片	G721	/	U=0.5%, k=2	
	紫外分光光度计 溶液标准物质	GBW(E0130 066	中国计量 院	透射比: U=0.2%T, k=2	

5.2.2 编制实施细则

主导实验室根据比对工作的需要，参照相关的技术文件，起草了“紫外可见分光光度计计量标准”量值比对实施细则，2009年7月2日在呼和浩特召开会议，经有关专家讨论、修改后得到全体参加参比实验室的确认。

实施细则包括比对目的、依据、组织、实施、要求、结果报告、结果评价和保密规定等部分。在比对的组织和职责部分详细的规定了主导实验室的任务、要求和职责；在比对要求部分，对参比实验室和人员的资质、比对时间、检定项目、检定方法、盲样测定方法、结果报告格式、报告完成时间和不确定度评定等做了详细的说明，确保了此次比对的顺利进行（详见实施细则）。

5.3 比对仪器的准备

5.3.1 比对仪器性能指标及其稳定性

本次比对所用的仪器是由天津港东科技发展有限公司提供的 UV-4501S 型紫外可见分光光度计，出厂编号 08-11-01，如下图，该仪器是双光束紫外可见分光光度计。



图 5.1 比对用紫外可见分光光度计

根据比对时间安排，考虑到比对过程持续 3 天，为了保证仪器在比对进行过程中的技术状况稳定，主导实验室进行了充分的前期试验，从 2009 年 9 月 1 日至 2009 年 9 月 9 日（5、6 两日为公休日暂停）连续 7 天对仪器的主要计量性能指标及其稳定性进行了考核，数据如下表：

表 5.2 紫外可见分光光度计主要计量性能及稳定性考核表
（天津港东科技发展有限公司，UV-4501S，SN：08-11-01）

考核样品：氧化钛滤光片，波长范围：（200~700）nm									
日期	波长标准值 (nm)	241.7	279.5	287.7	334.0	360.9	446.0	536.4	637.8
9.1	波长实测值 (nm)	241.5	279.2	287.5	334.0	361.0	446.2	536.5	637.9
		241.5	279.2	287.5	334.0	361.0	446.3	536.6	637.9
		241.5	279.2	287.5	334.0	361.0	446.2	536.6	637.9
	平均值	241.5	279.2	287.5	334.0	361.0	446.2	536.6	637.9
	与标准值误差	-0.2	-0.3	-0.2	0	0.1	0.2	0.2	0.1
9.2	波长实测值 (nm)	241.5	279.2	287.5	334.0	361.0	446.3	536.6	637.9
		241.5	279.2	287.5	334.0	361.0	446.3	536.6	637.9
		241.5	279.2	287.5	334.0	361.0	446.3	536.6	637.8
	平均值	241.5	279.2	287.5	334.0	361.0	446.3	536.6	637.9
	与标准值误差	-0.2	-0.3	-0.2	0	0.1	0.3	0.2	0.1
9.3	波长实测值 (nm)	241.6	279.3	287.6	334.1	361.0	446.3	536.7	637.9
		241.6	279.3	287.6	334.1	361.0	446.3	536.7	637.9
		241.6	279.3	287.6	334.1	361.0	446.3	536.7	637.9
	平均值	241.6	279.3	287.6	334.1	361.0	446.3	536.7	637.9
	与标准值误差	-0.1	-0.2	-0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1

9.4	波长实测值 (nm)	241.6	279.3	287.6	334.1	361.0	446.3	536.7	637.9
		241.5	279.1	287.5	334.0	360.9	446.0	536.6	637.8
		241.6	279.3	287.6	334.1	361.0	446.3	536.7	637.9
	平均值	241.6	279.2	287.6	334.1	361.0	446.2	536.7	637.9
	与标准值误差	-0.1	-0.3	-0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1
9.7	波长实测值 (nm)	241.6	279.3	287.6	334.1	361.0	446.3	536.7	637.9
		241.6	279.3	287.6	334.1	361.0	446.3	536.7	637.9
		241.6	279.3	287.6	334.1	361.0	446.3	536.7	637.9
	平均值	241.6	279.3	287.6	334.1	361.0	446.3	536.7	637.9
	与标准值误差	-0.1	-0.2	-0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1
9.8	波长实测值 (nm)	241.5	279.2	287.5	334.0	360.9	446.3	536.6	637.9
		241.5	279.2	287.5	334.0	360.9	446.2	536.6	637.9
		241.5	279.2	287.5	334.0	360.9	446.3	536.6	637.9
	平均值	241.5	279.2	287.5	334.0	360.9	446.3	536.6	637.9
	与标准值误差	-0.2	-0.3	-0.2	0	0	0.3	0.2	0.1
9.9	波长实测值 (nm)	241.5	279.2	287.5	334.0	361.0	446.3	536.6	637.9
		241.5	279.2	287.5	334.0	361.0	446.3	536.6	637.8
		241.5	279.2	287.5	334.0	361.0	446.3	536.6	637.8
	平均值	241.5	279.2	287.5	334.0	361.0	446.3	536.6	637.8
	与标准值误差	-0.2	-0.3	-0.2	0	0.1	0.3	0.2	0
$\Delta \lambda = \text{Max}(\lambda_{\text{平均}}) - \text{Min}(\lambda_{\text{平均}})$		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

续表 5.2 紫外可见分光光度计主要计量性能及稳定性考核表
(天津港东科技发展有限公司, UV-4501S, SN: 08-11-01)

考核样品: 标准滤光片, 检测波长: 440nm、546nm、635nm										
日期	透射比 标准值 (%T)	440nm			546nm			635nm		
		9.6	21.6	32.3	10.0	21.9	33.1	9.0	20.6	31.5
9.1	透射比 实测值 (%T)	9.3	21.5	32.0	9.9	21.7	32.9	8.8	20.4	31.3
		9.3	21.4	32.0	9.9	21.7	32.9	8.8	20.4	31.3
		9.3	21.5	32.0	9.9	21.7	32.9	8.8	20.4	31.3
	平均值	9.3	21.5	32.0	9.9	21.7	32.9	8.8	20.4	31.3
	与标准值误差	-0.3	-0.1	-0.3	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2
9.2	透射比 实测值 (%T)	9.3	21.5	32.0	9.9	21.7	32.9	8.8	20.4	31.3
		9.3	21.5	32.0	9.8	21.7	32.9	8.8	20.4	31.3
		9.3	21.5	32.0	9.8	21.7	32.9	8.8	20.4	31.3
	平均值	9.3	21.5	32.0	9.8	21.7	32.9	8.8	20.4	31.3

	与标准 值误差	-0.3	-0.1	-0.3	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2
9.3	透射比 实测值 (%T)	9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.5	31.4
		9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	33.0	8.9	20.5	31.4
		9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.5	31.4
	平均值	9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.5	31.4
	与标准 值误差	-0.2	0	-0.2	-0.1	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1
9.4	透射比 实测值 (%T)	9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.4	31.3
		9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.4	31.3
		9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.4	31.3
	平均值	9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.4	31.3
	与标准 值误差	-0.2	0	-0.2	-0.1	-0.1	-0.2	-0.1	-0.2	-0.2
9.7	透射比 实测值 (%T)	9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.5	31.4
		9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.5	31.4
		9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.5	31.4
	平均值	9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.5	31.4
	与标准 值误差	-0.2	0	-0.2	-0.1	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1
9.8	透射比 实测值 (%T)	9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.4	31.3
		9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.4	31.3
		9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.4	31.3
	平均值	9.4	21.6	32.1	9.9	21.8	32.9	8.9	20.4	31.3
	与标准 值误差	-0.2	0	-0.2	-0.1	-0.1	-0.2	-0.1	-0.2	-0.2
9.9	透射比 实测值 (%T)	9.4	21.6	32.1	9.9	21.7	32.9	8.9	20.4	31.3
		9.4	21.6	32.1	9.9	21.7	32.9	8.9	20.4	31.3
		9.4	21.6	32.1	9.9	21.7	32.9	8.9	20.4	31.3
	平均值	9.4	21.6	32.1	9.9	21.7	32.9	8.9	20.4	31.3
	与标准 值误差	-0.2	0	-0.2	-0.1	-0.2	-0.2	-0.1	-0.2	-0.2
$\Delta_T = \text{Max}(\lambda_{\text{平均}}) - \text{Min}(\lambda_{\text{平均}})$		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.1

天津市计量监督检测科学研究院建立的紫外可见分光光度计计量标准装置的不确定度为 $U_I = 0.3\text{nm}, k = 2$, $U_T = 0.5\%T, k = 2$, 而 $\text{Max}(\Delta_I) = 0.1\text{nm}$, $\text{Max}(\Delta_T) = 0.1\%T$, 则在 7 天稳定性考核中 $\text{Max}(\Delta_I) = \frac{1}{3}U_I$, $\text{Max}(\Delta_T) < \frac{1}{3}U_T$ 。因

此，根据实施细则的规定，认定仪器的稳定性良好，满足比对要求。

5.4 盲样的准备

5.4.1 盲样滤光片的准备

根据比对的要求，为了保证盲样滤光片的稳定准确、量值可靠，天津市计量监督检测科学研究院配备了专门的滤光片，并将该滤光片送上级计量技术机构——中国计量科学研究院化学所进行了校准，证书号为HXwj2009-0524，校准日期为2009年8月28日，中国计量院给出数据如下：

表 5.3 氧化钬滤光片特征波长值表

特征波长值 (nm)								
637.4	536.2	445.9	418.6	360.9	333.9	287.5	279.0	241.5

表 5.4 透射比标准滤光片特定波长下透射比值表

定值波长 (nm)	440	546	635
透射比值 (%T)	9.5	10.3	10.1

5.4.2 盲样溶液和参比溶液的准备

根据比对的要求，为了保证盲样溶液和参比溶液的稳定准确、量值可靠，天津市计量监督检测科学研究院购置了中国计量科学研究院配制定值的溶液标准物质，标准物质批准文号为 GBW (E) 130066，样品编号 9062，定值日期为 2009 年 6 月，中国计量院给出的特定波长下的透射比值如下：

表 5.4 溶液标准物质在特定波长下的透射比值表(以参比溶液做参比)

波长 (nm)	235	350
透射比值 (%T)	18.1	22.9

5.5 比对期间仪器稳定性的考核

根据比对实施细则的规定，天津市计量监督检测科学研究院在比对开始和比对结束时分别对盲样进行了测定，具体数据列表如下：

表 5.5 比对始末盲样氧化钬滤光片特征波长值表

9月21日	波长测量值 (nm)	279.2	361.0	536.7
		279.2	361.0	536.7
		279.2	361.0	536.7
	平均值 (nm)	279.2	361.0	536.7

9月23日	波长测量值 (nm)	279.3	361.1	536.7
		279.2	361.1	536.7
		279.2	361.1	536.7
	平均值 (nm)	279.2	361.1	536.7
比对始末平均值误差 Δ_λ (nm)		0	0.1	0

表 5.6 比对始末盲样中性滤光片特在定波长下透射比值表

日期	波长 (nm)	440	546	635
9月21日	透射比测量值 (%T)	9.4	10.3	10.0
		9.4	10.3	10.0
		9.4	10.3	10.0
	平均值 (%T)	9.4	10.3	10.0
9月23日	透射比测量值 (%T)	9.4	10.3	10.0
		9.4	10.3	10.0
		9.4	10.3	10.0
	平均值 (%T)	9.4	10.3	10.0
比对始末平均值误差 Δ_T (%T)		0	0	0

表 5.7 比对始末盲样溶液在特定波长下透射比值表（以参比溶液做参比）

日期	波长 (nm)	235	350
9月21日	透射比测量值 (%T)	18.0	22.8
		18.0	22.8
		18.0	22.8
	平均值 (%T)	18.0	22.8
9月23日	透射比测量值 (%T)	18.1	22.9
		18.1	22.9
		18.1	22.9
	平均值 (%T)	18.1	22.9
比对始末平均值误差 Δ_{T1} (%T)		0.1	0.1

天津市计量监督检测科学研究院建立的紫外可见分光光度计计量标准装置的不确定度为 $U_1 = 0.3nm, k = 2$ ，而 $Max(\Delta_1) = 0.1nm$ ， $Max(\Delta_T) = 0.0\%T$ ， $Max(\Delta_{T1}) = 0.1\%T$ ，则在比对期间即在比对开始和结束时做的稳定性考核中 $Max(\Delta_1) = \frac{1}{3}U_1$ ， $Max(\Delta_T) < \frac{1}{3}U_T$ ， $Max(\Delta_{T1}) < \frac{1}{3}U_{T1}$ 。因此，根据实施细则的规定，认定在比对期间仪器的稳定性良好，满足比对要求。

6. 比对结果

6.1 紫外可见分光光度计检定结果及结果评价

紫外可见分光光度计检定项目中的波长最大允许误差、波长重复性、噪声与漂移、透射比最大允许误差、透射比重复性、基线平直度（200nm~800nm）和杂散光 7 个指标的检定结果评价使用 Z 比分数方法。

6.1.1 波长最大允许误差的检定结果及结果评价

因各参比实验室使用的计量标准器不同，各个特征峰的波长也不同，本次比对采用各参比实验室的检定结果的最大值进行评价；

表 6.1 波长最大允许误差的检定结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	Z 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	0.3	0.52	-0.44	合格
B	北京市计量检测科学研究院	0.5		-0.04	合格
C	河北省计量监督检测院	0.5		-0.04	合格
D	山西省计量监督检定测试所	0.6		0.16	合格
E	内蒙古计量测试研究院	0.7		0.36	合格

6.1.2 波长重复性的检定结果及结果评价

因各参比实验室使用的计量标准器不同，各个特征峰的波长也不同，本次比对采用各参比实验室的检定结果的最大值进行评价；

表 6.2 波长最大允许误差的检定结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	Z 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	0.0	0.04	0.00	合格
B	北京市计量检测科学研究院	0.1		0.30	合格
C	河北省计量监督检测院	0.0		0.00	合格
D	山西省计量监督检定测试所	0.1		0.30	合格
E	内蒙古计量测试研究院	0.0		0.00	合格

6.1.3 噪声与漂移的检定结果及结果评价

6.1.3.1 0%线噪声：

表 6.3 0%线噪声的检定结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	Z 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	0.0	0.0	0.00	合格
B	北京市计量检测科学研究院	0.0		0.00	合格
C	河北省计量监督检测院	0.0		0.00	合格
D	山西省计量监督检定测试所	0.0		0.00	合格
E	内蒙古计量测试研究院	0.0		0.00	合格

6.1.3.2 100%线噪声:

表 6.4 100%线噪声的检定结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	Z 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	0.02	0.016	0.04	合格
B	北京市计量检测科学研究院	0.02		0.04	合格
C	河北省计量监督检测院	0.02		0.04	合格
D	山西省计量监督检定测试所	0.02		0.04	合格
E	内蒙古计量测试研究院	0.0		-0.16	合格

6.1.3.3 漂移:

表 6.5 漂移的检定结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	Z 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	0.02	0.024	-0.04	合格
B	北京市计量检测科学研究院	0.04		0.16	合格
C	河北省计量监督检测院	0.04		0.16	合格
D	山西省计量监督检定测试所	0.02		-0.04	合格
E	内蒙古计量测试研究院	0.0		-0.24	合格

6.1.4 透射比最大允许误差的检定结果及结果评价

因各参比实验室使用的计量标准器不同,各个中性滤光片在特定波长下的透射比值也不同,本次比对采用各参比实验室的检定结果的最大值进行评价;

表 6.6 透射比最大允许误差的检定结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	Z 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	0.3	0.3	0.00	合格
B	北京市计量检测科学研究院	0.3		0.00	合格
C	河北省计量监督检测院	0.2		-0.33	合格
D	山西省计量监督检定测试所	0.3		0.00	合格
E	内蒙古计量测试研究院	0.4		0.33	合格

6.1.5 透射比最大允许误差的检定结果及结果评价

因各参比实验室使用的计量标准器不同,各个中性滤光片在特定波长下的透射比值也不同,本次比对采用各参比实验室的检定结果的最大值进行评价;

表 6.7 透射比重复性的检定结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	Z 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	0.0	0.04	-0.40	合格
B	北京市计量检测科学研究院	0.0		-0.40	合格
C	河北省计量监督检测院	0.1		0.60	合格
D	山西省计量监督检定测试所	0.1		0.60	合格
E	内蒙古计量测试研究院	0.0		-0.40	合格

6.1.6 基线平直度的检定结果及结果评价

表 6.8 基线平直度的检定结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	Z 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	0.000	0.000	0.00	合格
B	北京市计量检测科学研究院	0.000		0.00	合格
C	河北省计量监督检测院	0.000		0.00	合格
D	山西省计量监督检定测试所	0.000		0.00	合格
E	内蒙古计量测试研究院	0.000		0.00	合格

6.1.7 杂散光的检定结果及结果评价

杂散光一项选用 220nm 处参比实验室的测量结果评价

表 6.9 杂散光的检定结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	Z 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	0.1	0.12	-0.20	合格
B	北京市计量检测科学研究院	0.1		-0.20	合格
C	河北省计量监督检测院	0.1		-0.20	合格
D	山西省计量监督检定测试所	0.1		-0.20	合格
E	内蒙古计量测试研究院	0.2		0.80	合格

6.2 盲样测量结果及结果评价

盲样氧化钛滤光片、盲样中性滤光片、盲样溶液的比对结果评价使用 E_n 值方法。

6.2.1 盲样氧化钛滤光片

6.2.1.1 (278~280) nm 处特征波长

表 6.10 盲样氧化钛滤光片在 (278~280) nm 处特征波长

测量结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	U_{lab} ($k=2$) (nm)	E_N 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	279.2	279.04	0.4	0.45	合格
B	北京市计量检测科学研究院	279.0		0.4	-0.12	合格
C	河北省计量监督检测院	279.0		0.4	-0.12	合格
D	山西省计量监督检定测试所	279.0		0.3	-0.15	合格
E	内蒙古计量测试研究院	279.0		0.6	-0.08	合格

6.2.1.2 (359~361) nm 处特征波长

表 6.11 盲样氧化钛滤光片在 (359~361) nm 处特征波长
测量结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	U_{lab} ($k=2$) (nm)	E_N 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	361.0	360.94	0.4	0.17	合格
B	北京市计量检测科学研究院	360.9		0.4	-0.12	合格
C	河北省计量监督检测院	361.0		0.6	0.12	合格
D	山西省计量监督检定测试所	360.9		0.7	-0.07	合格
E	内蒙古计量测试研究院	360.9		1.2	-0.04	合格

6.2.1.3 (535~537) nm 处特征波长

表 6.12 盲样氧化钛滤光片在 (535~537) nm 处特征波长
测量结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	U_{lab} ($k=2$) (nm)	E_N 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	536.7	536.54	0.3	0.59	合格
B	北京市计量检测科学研究院	536.5		0.4	-0.12	合格
C	河北省计量监督检测院	536.5		0.6	-0.08	合格
D	山西省计量监督检定测试所	536.5		0.7	-0.07	合格
E	内蒙古计量测试研究院	536.5		1.2	-0.04	合格

6.2.2 盲样中性滤光片

6.2.2.1 盲样中性滤光片在 440nm 处透射比值

表 6.13 盲样中性滤光片在 440nm 处透射比值
测量结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	U_{lab} ($k=2$) (%T)	E_N 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	9.4	9.4	0.4	0.00	合格
B	北京市计量检测科学研究院	9.4		0.4	0.00	合格
C	河北省计量监督检测院	9.4		0.5	0.00	合格
D	山西省计量监督检定测试所	9.4		0.4	0.00	合格
E	内蒙古计量测试研究院	9.4		0.6	0.00	合格

6.2.2.2 盲样中性滤光片在 546nm 处透射比值

表 6.14 盲样中性滤光片在 546nm 处透射比值
测量结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	U_{lab} ($k=2$) (%T)	E_N 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	10.3	10.28	0.4	0.06	合格
B	北京市计量检测科学研究院	10.3		0.4	0.06	合格
C	河北省计量监督检测院	10.3		0.5	0.05	合格
D	山西省计量监督检定测试所	10.3		0.4	0.06	合格
E	内蒙古计量测试研究院	10.2		0.6	0.04	合格

6.2.2.3 盲样中性滤光片在 635nm 处透射比值

表 6.15 盲样中性滤光片在 635nm 处透射比值
测量结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	U_{lab} ($k=2$) (%T)	E_N 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	10.0	10.0	0.4	0.00	合格
B	北京市计量检测科学研究院	10.0		0.3	0.00	合格
C	河北省计量监督检测院	10.0		0.5	0.00	合格
D	山西省计量监督检定测试所	10.0		0.4	0.00	合格
E	内蒙古计量测试研究院	10.0		0.6	0.00	合格

6.2.3 盲样溶液

6.2.3.1 盲样溶液在 235nm 处透射比值

表 6.16 盲样溶液在 235nm 处透射比值
测量结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	U_{lab} ($k=2$) (%T)	E_N 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	18.0	18.1	0.4	-0.28	合格
B	北京市计量检测科学研究院	18.2		0.3	0.38	合格
C	河北省计量监督检测院	18.1		0.6	0.00	合格
D	山西省计量监督检定测试所	18.1		0.5	0.00	合格
E	内蒙古计量测试研究院	18.1		0.6	0.00	合格

6.2.3.2 盲样溶液在 350nm 处透射比值

表 6.17 盲样溶液在 350nm 处透射比值测量结果及结果评价表

代码	参比实验室	y_{lab}	\bar{y}	U_{lab} ($k=2$) (%T)	E_N 值	结果判定
A	天津市计量监督检测科学研究院	22.8	22.86	0.5	-0.09	合格
B	北京市计量检测科学研究院	22.9		0.3	0.23	合格
C	河北省计量监督检测院	22.9		0.6	0.12	合格
D	山西省计量监督检定测试所	22.9		0.5	0.14	合格
E	内蒙古计量测试研究院	22.8		0.6	-0.08	合格

6.3 盲样测量结果及不确定度的图示

6.3.1 盲样氧化钛滤光片

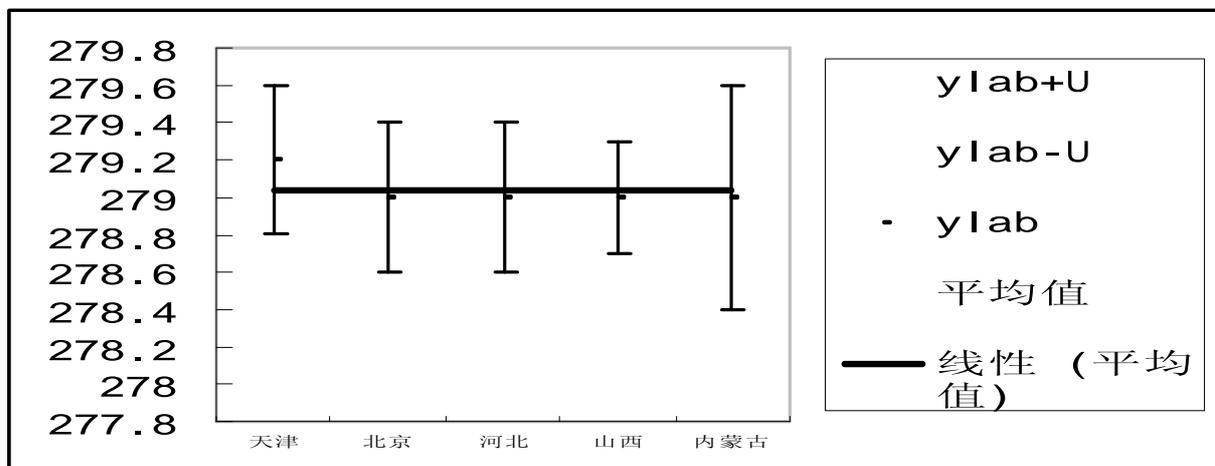


图 6.1 盲样氧化钽滤光片在 (278~280) nm 处特征波长
测量结果及结果评价图

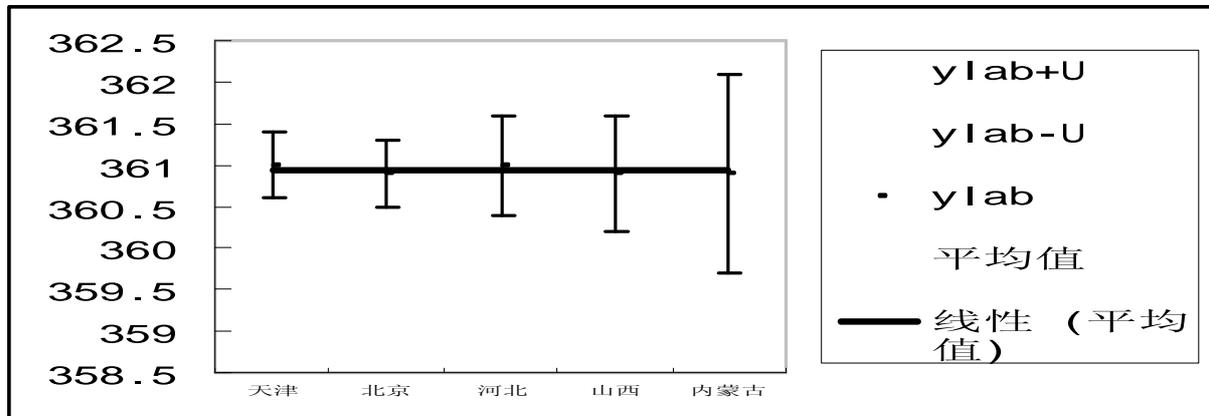


图 6.2 盲样氧化钽滤光片在 (359~361) nm 处特征波长
测量结果及结果评价图

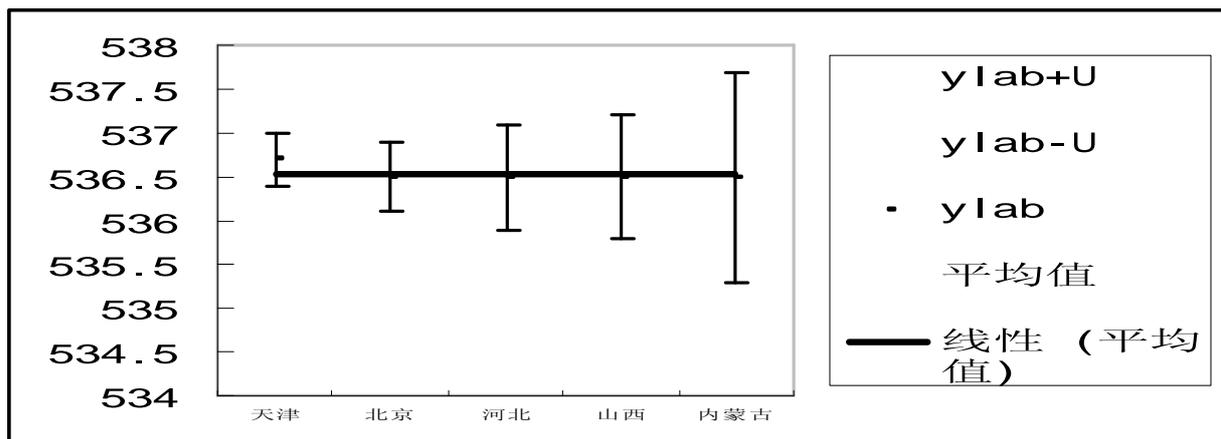


图 6.3 盲样氧化钽滤光片在 (535~537) nm 处特征波长
测量结果及结果评价图

6.3.2 盲样中性滤光片

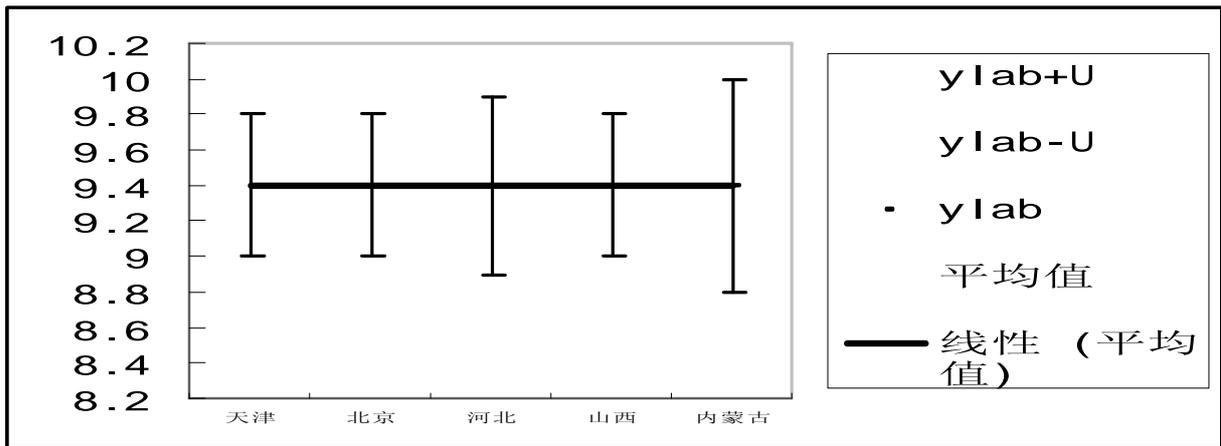


图 6.4 盲样中性滤光片在 440nm 处透射比值测量结果及结果评价图

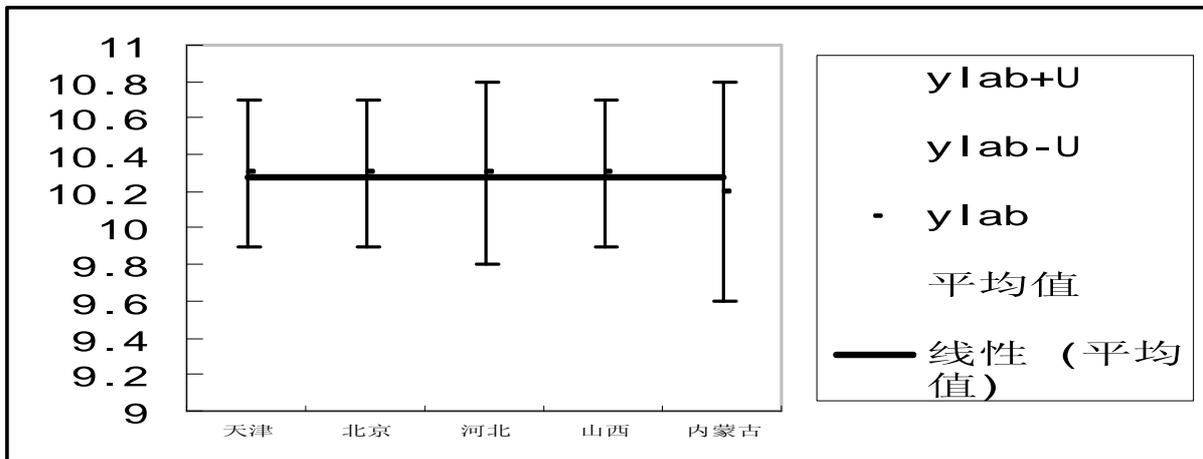


图 6.5 盲样中性滤光片在 546nm 处透射比值测量结果及结果评价图

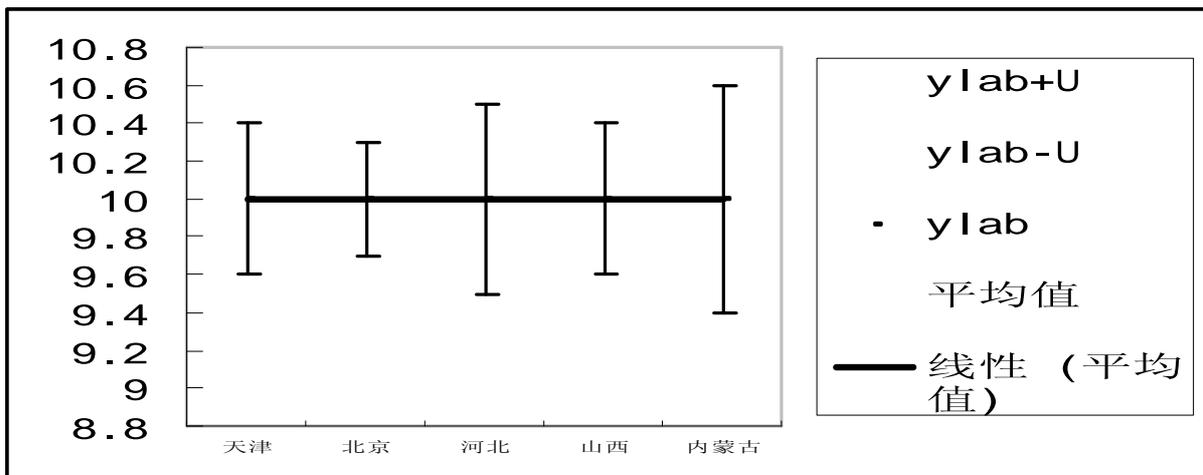


图 6.6 盲样中性滤光片在 635nm 处透射比值测量结果及结果评价图

6.3.3 盲样溶液

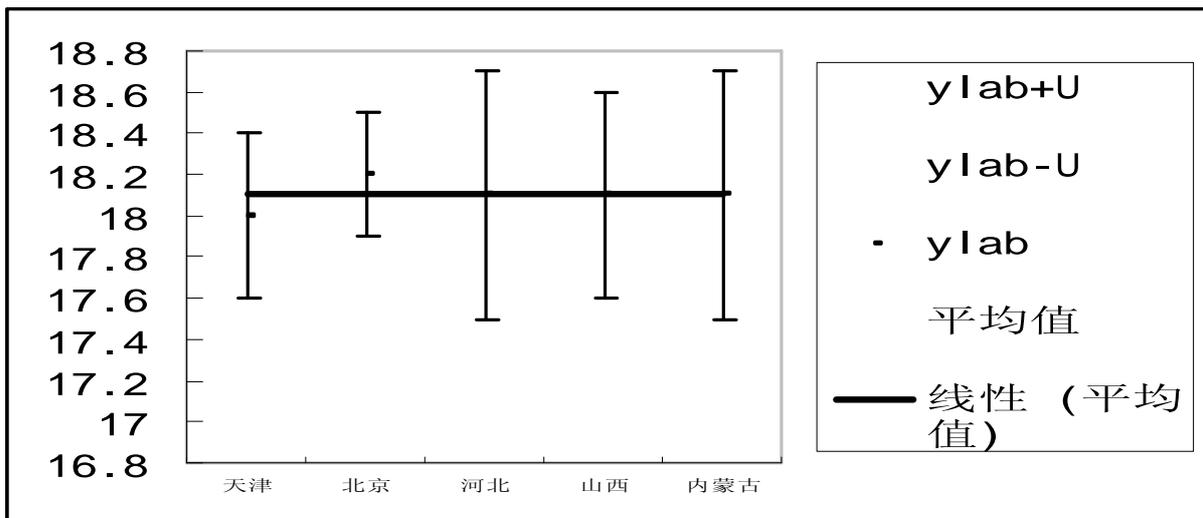


图 6.7 盲样溶液在 235nm 处透射比值测量结果及结果评价图

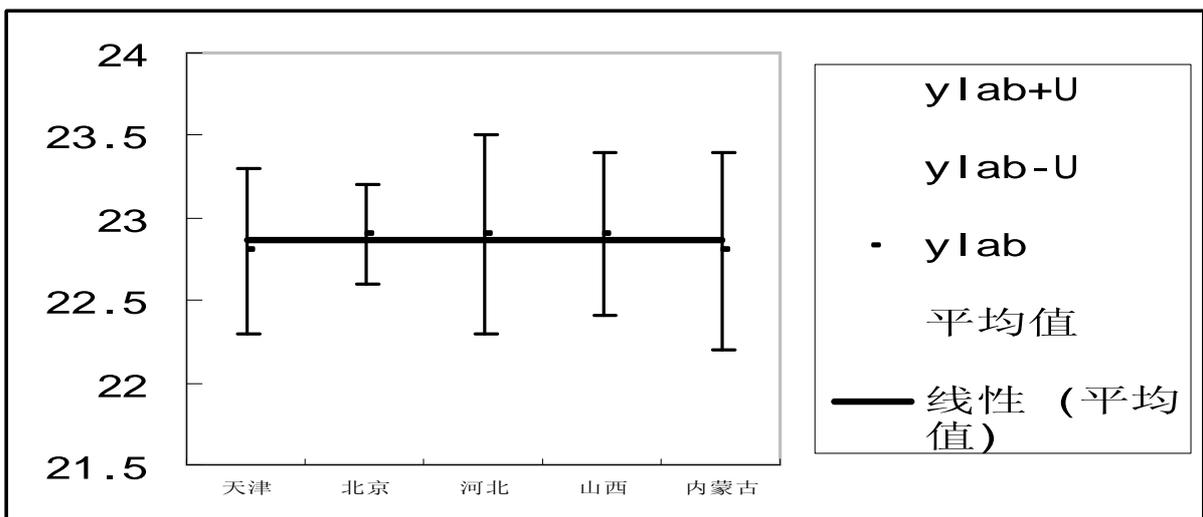


图 6.8 盲样溶液在 350nm 处透射比值测量结果及结果评价图

6.4 结论及问题分析

本次量值比对工作，主导实验室和各参比实验室都给与了足够的重视，事先做了充分的准备，比对过程中也非常仔细认真。比对实验从 2009 年 9 月 21 日开始到 9 月 23 日结束，5 个参比实验室都较顺利地完成了各自的比对实验。实验结束后，全部实验室都能再规定时间内提交比对原始数据、比对报告、不确定度报告等相关资料。5 家参比实验室比对所有项目全部符合要求。所以，从本次紫外可见分光光度计计量标准的量值比对结果看，华北大区范围内紫外可见分光光度计量值传递的总体状况是良好的，计量

标准装置符合要求，计量检定人员对技术规范的理解准确，测量操作程序 and 数据处理正确，不确定度分析基本合理，能够满足我国紫外可见分光光度计量值传递的要求。

本次比对除了考察参比实验室的紫外可见分光光度计计量标准的量值比对能力，还设计了盲样测量，盲样测量能力可以再一定程度上反映参比实验室对仪器整体性能的检定能力，在实际测量过程中，盲样测量和仪器波长、透射比性能的检定程序基本相同，因此，设计盲样测量目的是用以考察参比实验室的对波长、透射比的检定能力。根据参比实验室提供的测量数据和不确定度，从 E_n 值判断结果看出，参比实验室的测量能力及不确定度评定是符合要求的。

存在的问题是部分参比实验室对同一比对仪器的判定级别结果不同。经分析，该问题是因为溯源问题而引起的。

华北大区 5 省级（自治区、直辖市）紫外可见分光光度计计量标准的溯源不统一，天津和河北是溯源到中国计量院化学所、北京、山西、内蒙古是溯源到中国计量院光学所。而由于溯源的部门不同，部分标准滤光片在相同特征峰位置的特征峰值的最大差值超过了 0.5nm。由标准器溯源的部门不同引入的偏差就超过了 II 级判定的最大允许误差及标准滤光片溯源证书给出的不确定度。因此，造成了计量标准量值不统一问题。

针对上述问题，建议如下：

在比对总结会上讨论并确定：华北大区紫外可见分光光度计溯源单位应一致，以保证量值统一，建议要溯源至国家计量院的一个所；同时建议尽早建立我国光谱波长和透射比基准装置；建议请国家计量院在出具标准滤光片检定/校准证书中给出具体峰值的测量不确定度，而不是给出测量不确定度范围，以便于量值传递工作；建议尽早制订紫外可见分光光度计量值传递系统，确立统一的光谱波长滤光片和透射比滤光片的不确定度分析计算方法。如有可能，请总局计量司在全国范围内组织一次该项目的量值比对，查找问题，提高量值传递水平。