

Jolanta GĘBICKA
Agnieszka RĘBECKA
Adam ŻÓRAWSKI

WZORCOWANIE SPEKTROFOTOMETRÓW – ŹRÓDŁA BŁĘDÓW (CZ. 1)

STRESZCZENIE Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących” laboratorium ma obowiązek okresowego sprawdzania poprawności wskazań własnego wyposażenia pomiarowego.

Proponowana przez Główny Urząd Miar kontrola poprawności wskazań spektrofotometrów UV-VIS wykonywana na zlecenie klientów (na miejscu, w Laboratorium Wzorców Spektrofotometrycznych Zakładu Promieniowania i Wielkości Wpływających lub w siedzibie użytkownika przyrządu) zapisana jest w wewnętrznej procedurze wzorcowania i przewiduje:

- wzorcowanie skali fotometrycznej przy wykorzystaniu wzorców gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczenia: ciekłych, stałych filtrów neutralnych szarych oraz filtrów napyłanych;
- wzorcowanie skali długości fali przy wykorzystaniu filtrów optycznych domieszkowanych pierwiastkami ziem rzadkich (filtry: erbowy, holmowy, dydymowy).

W części 1 omówiono źródła błędów występujące przy wzorcowaniu skali fotometrycznej spowodowane niedoskonałością użytych wzorców przejawiającą się w niepłaskości ich charakterystyk widmowych połączoną z niedoskonałością wzorcowanych spektrofotometrów przejawiającą się w błędach ich skali długości.

Słowa kluczowe: wzorcowanie skali fotometrycznej spektrofotometrów; charakterystyka widmowa neutralnych filtrów szarych, wzorców ciekłych i napyłanych; błędy względne dla filtra neutralnego, ciekłego i napyłanego.

Jolanta GĘBICKA
Agnieszka RĘBECKA
Adam ŻÓRAWSKI

e-mail radiation@gum.gov.pl

Zakład Promieniowania i Wielkości Wpływających
Główny Urząd Miar, Warszawa

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 237, 2008

1. WSTĘP

Inspiracją do napisania niniejszego artykułu, otwierającego cykl obejmujący omówienie potencjalnych źródeł błędów występujących przy wzorcowaniu spektrofotometrów, są potrzeby zarówno ośrodków wzorcujących spektrofotometri (OUM) jak i użytkowników spektrofotometrów zobligowanych do ich kontroli. Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących” laboratorium ma obowiązek okresowego sprawdzania poprawności wskazań własnego wyposażenia pomiarowego. Proponowana przez Główny Urząd Miar kontrola poprawności wskazań spektrofotometrów UV-VIS wykonywana na zlecenie klientów (na miejscu, w Laboratorium Wzorców Spektrofotometrycznych Zakładu Promieniowania i Wielkości Wpływających lub w siedzibie użytkownika przyrządu) zapisana jest w wewnętrznej procedurze wzorcowania i przewiduje:

- wzorcowanie skali fotometrycznej przy wykorzystaniu wzorców gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania: ciekłych, stałych filtrów neutralnych szarych oraz filtrów napylanych;
- wzorcowanie skali długości fali przy wykorzystaniu filtrów optycznych domieszkowanych pierwiastkami ziem rzadkich (filtry: erbowy, holmowy, dydymowy).

Wyniki wzorcowania zamieszczane są w świadectwie wzorcowania spektrofotometru w tabelach, których zawartość odpowiada uzgodnionemu programowi badania. Przykład takich tabel zamieszczono w tabeli 1 i 2.

TABELA 1

Pomiar gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania

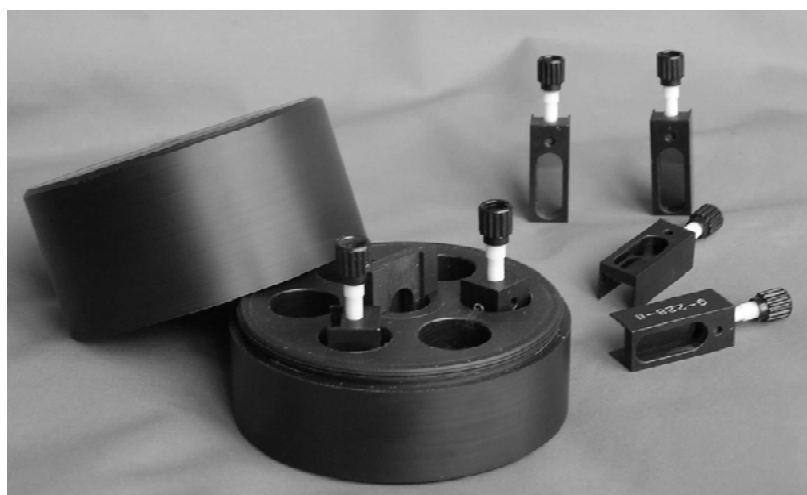
Długość fali [nm]	Numer wzorca	Gęstość optyczna widmowego współczynnika przepuszczania D_{τ}			
		Wartość średnia	Wartość wzorcowa	Średni błąd wskazania	Niepewność średniego błędu wskazania
725	G-226-I	0,725	0,723	0,002	0,005
	G-226-II	0,486	0,485	0,001	0,004
	G-226-III	0,219	0,217	0,002	0,003
	G-226-IV	0,130	0,128	0,002	0,003
650	G-226-I	0,882	0,881	0,001	0,005
	G-226-II	0,589	0,588	0,001	0,004
	G-226-III	0,259	0,259	0,000	0,003
	G-226-IV	0,150	0,150	0,000	0,003
550	G-226-I	0,881	0,879	0,002	0,005
	G-226-II	0,588	0,587	0,001	0,004
	G-226-III	0,257	0,256	0,001	0,003
	G-226-IV	0,149	0,148	0,001	0,003

TABELA 2

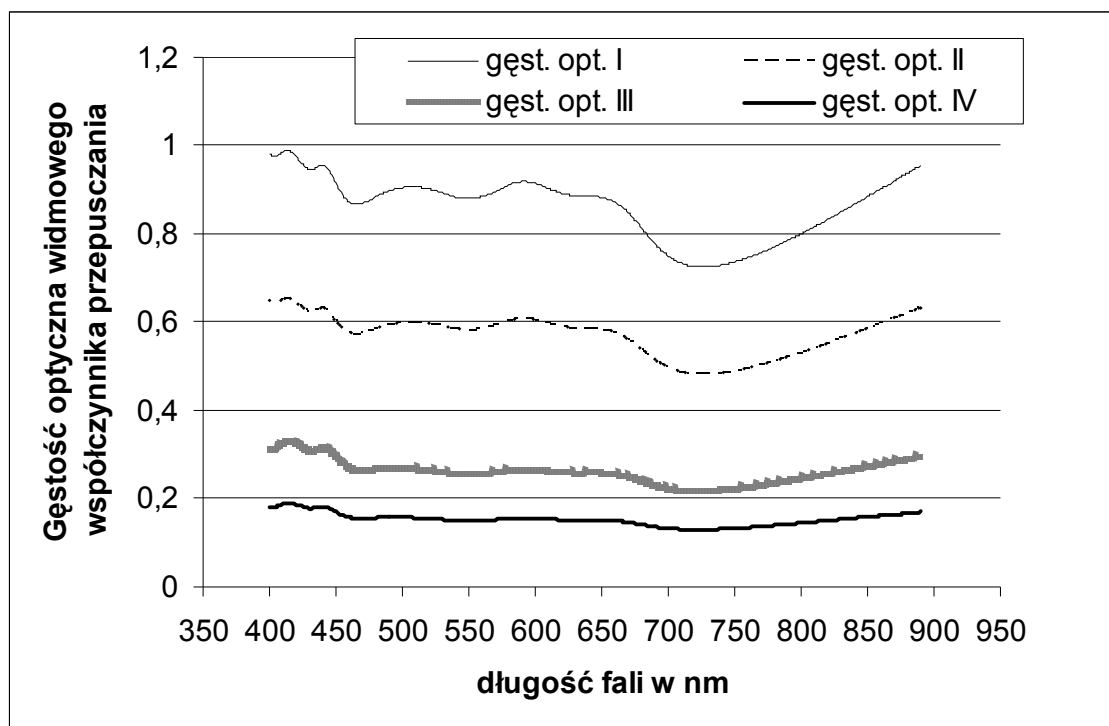
Pomiar długości fali

Numer wzorca	Długość fali λ , w nm.			
	Wartość średnia	Wartość wzorcowa	Średni błąd wskazania	Niepewność średniego błędu wskazania
G-226-D	527,3	527,1	0,2	0,2
G-226-D	684,0	683,8	0,2	0,2

Podobne czynności, mające na celu sprawdzenie okresowe własnego spektrofotometru, może wykonać sam użytkownik przyrządu dysponujący np. zestawem uniwersalnym wzorców stałych [1]. Zestaw ten składa się z czterech filtrów neutralnych szarych, pustej oprawki, filtru dydymowego do sprawdzania skali długości fali oraz dodatkowo elementów mechanicznych umożliwiających umieszczenie filtrów w torze optycznym spektrofotometrów o nietypowych holderach, takich jak Spekol 10, Spekol 11, DR-2000 i DR 2010. Zestaw uniwersalnych wzorców stałych oraz charakterystyki widmowe czterech filtrów neutralnych przedstawiają rysunki 1 i 2.



Rys. 1. Wzorce GUM – uniwersalny zestaw wzorców do sprawdzania spektrofotometrów w zakresie VIS



Rys. 2. Charakterystyki widmowe neutralnych filtrów szarych I, II, III i IV

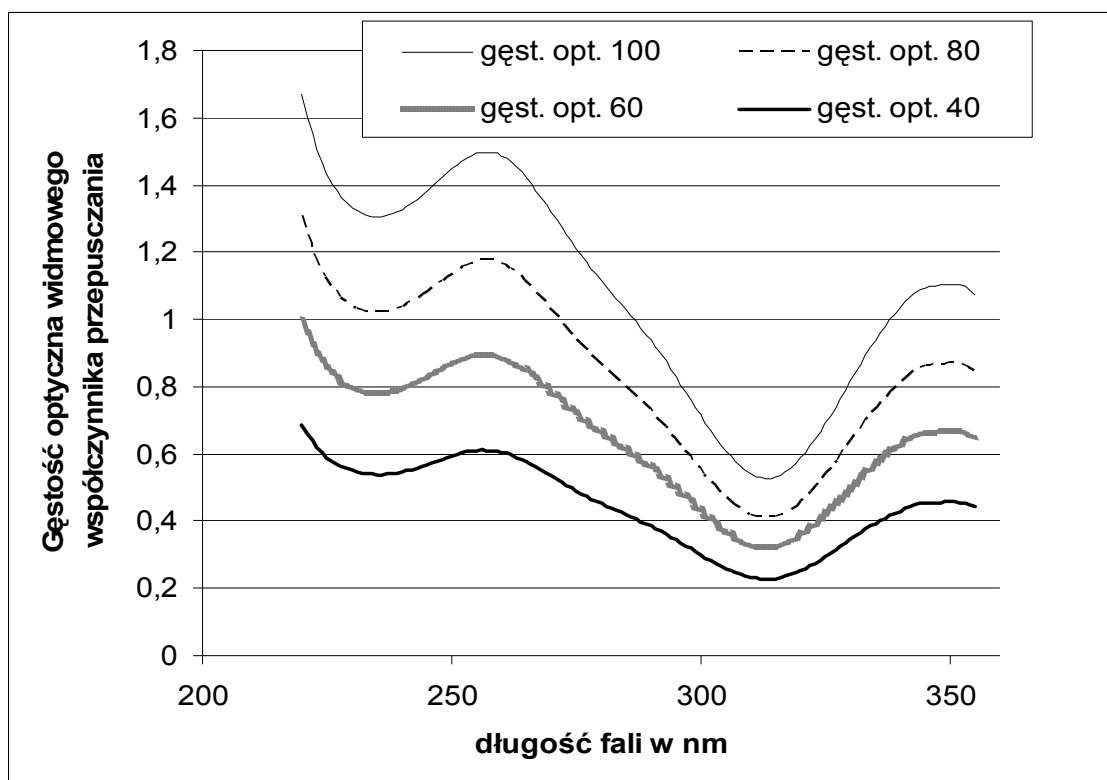
2. WZORCOWANIE SKALI FOTOMETRYCZNEJ SPEKTROFOTOMETRU

Wzorcowanie skali fotometrycznej spektrofotometru sprowadza się do podania charakterystyki błędów wskazań gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczenia dla danej długości fali. By wyznaczyć te błędy posługujemy się wzorcami gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczenia. Ustawiamy w spektrofotometrze określoną długość fali, wstawiamy do komory pomiarowej wzorzec i odcytujemy wskazania gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczenia, które następnie porównujemy z wartością gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczenia podaną dla określonej długości fali w świadectwie wzorcowania naszych wzorców. Czy takie proste porównanie jest zawsze wystarczające? Otóż nie zawsze. Ponieważ ustawiana długość fali nie musi być długością rzeczywistą (występują przecież błędy skali długości fali), odczytane wskazania gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczenia należałoby porównać z wartością gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczenia odpowiadającą

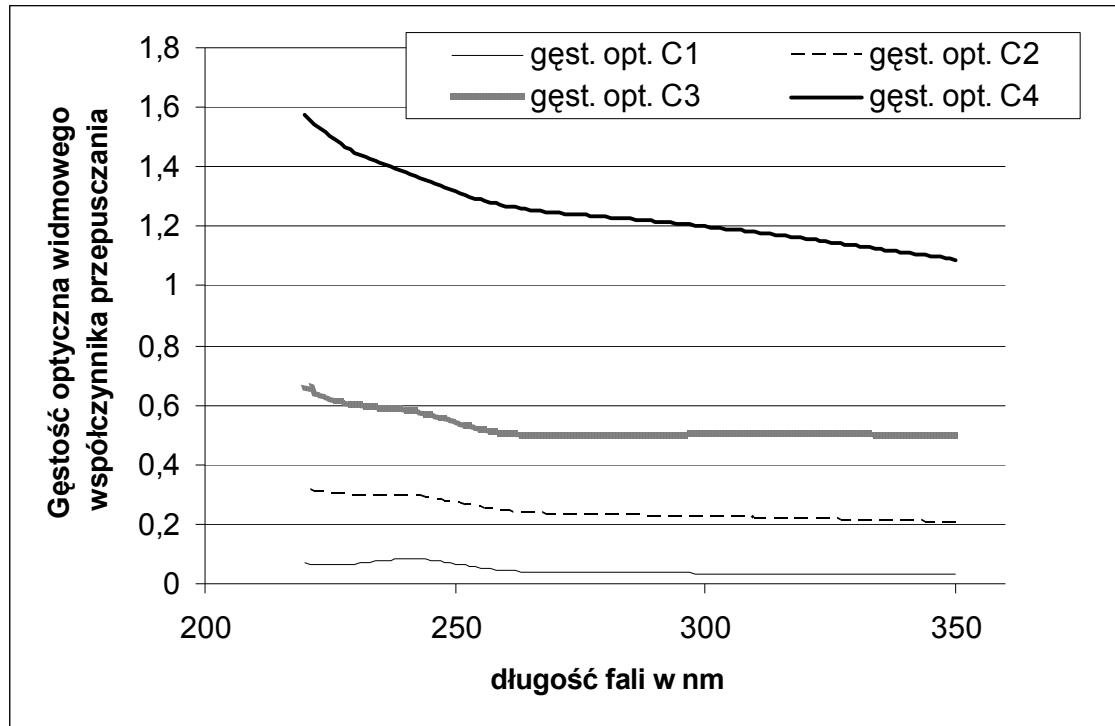
właściwej długości fali. Wystąpi więc różnica między naszym porównaniem a porównaniem, którego należałoby dokonać, a będzie ona tym większa, im mniej płaska będzie charakterystyka widmowa naszych wzorców i im większe będą błędy wskazań skali długości fali. Można więc powiedzieć, że źródłem błędu jest tu niedoskonałość użytych wzorców przejawiająca się w niepłaskości ich charakterystyk połączona z niedoskonałością wzorcowanych spektrofotometrów przejawiającą się w błędach ich skali długości. Wyniki dokładniejszej analizy tego zjawiska przedstawiono w dalszej części niniejszego artykułu.

3. DOBÓR DANYCH DO ANALIZY PROBLEMU

Dane do analizy problemu zebrano, wykonując na spektrofotetrze CARY 5E skaninigi (co 1 nm) stosowanych w GUM wzorców gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania: ciekłych, stałych filtrów neutralnych szarych oraz stałych filtrów napyłanych. Na rysunku 3 i 4 przedstawiono charakterystyki widmowe zestawów wzorców ciekłych i napyłanych (używanych do sprawdzania pasma bliskiego i średniego nadfioletu).



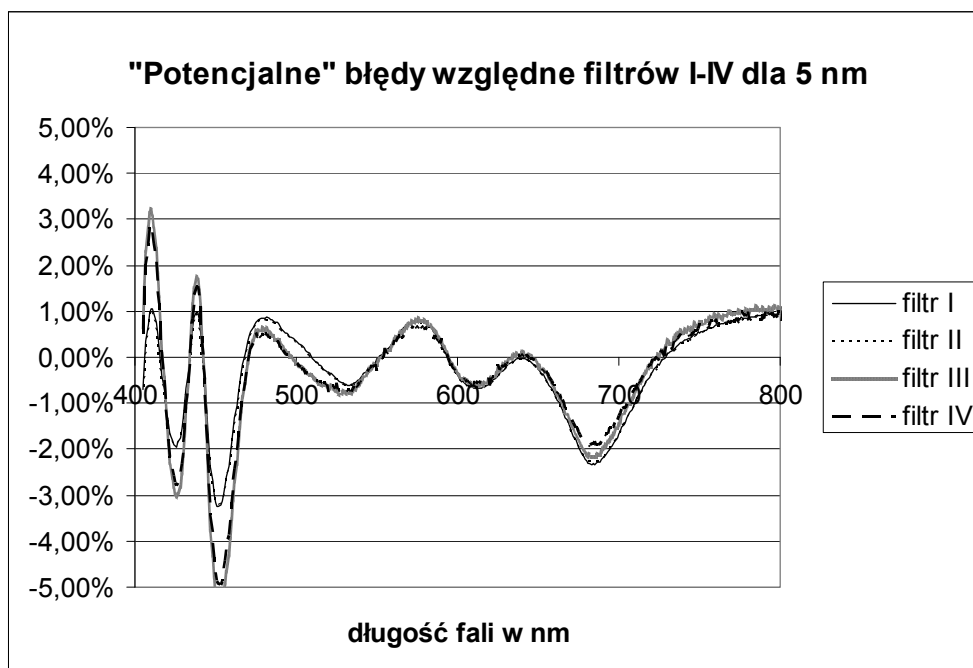
Rys. 3. Charakterystyki widmowe ciekłych wzorców z $K_2Cr_2O_7$



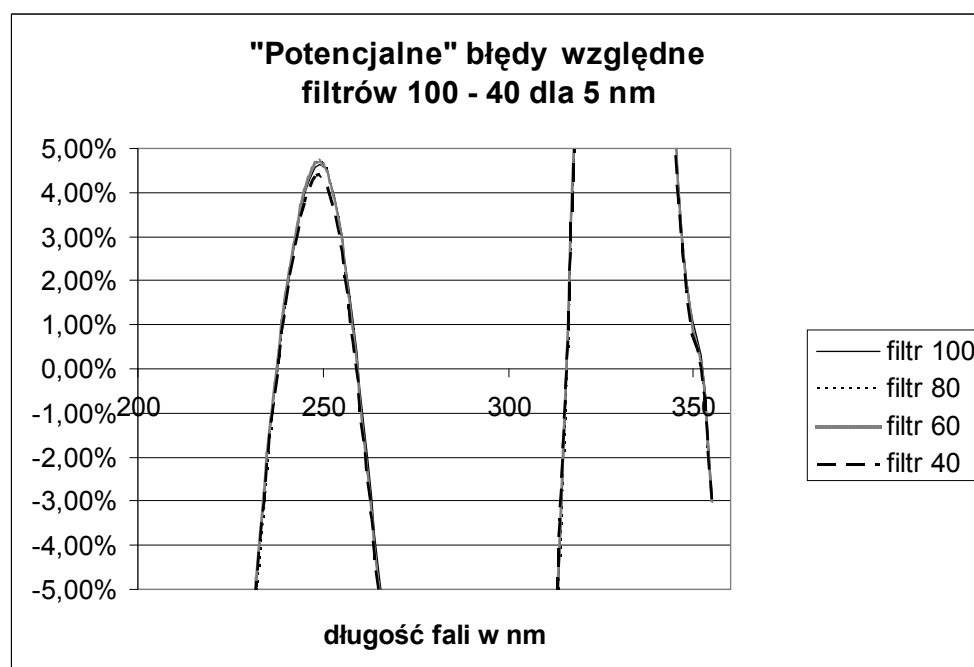
Rys. 4. Charakterystyki widmowe wzorców napyłanych

4. WYNIKI

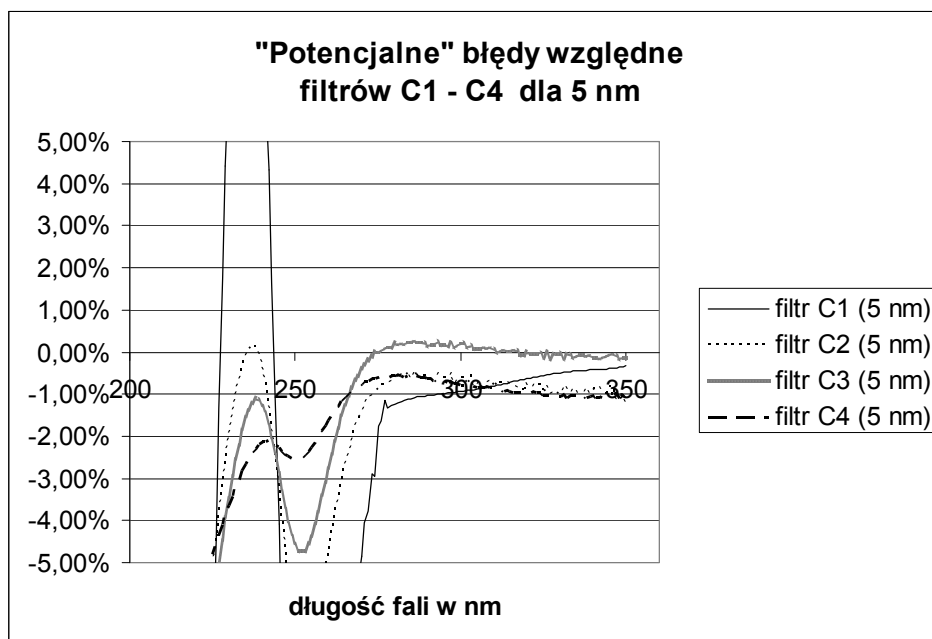
Jeżeli rozważymy potencjalne różnice wartości gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania wynikające z założonego teoretycznie błędu skali długości fali o wartościach +5 nm, +3 nm i +1 nm, to uzyskane wyniki takiej analizy można przedstawić na rysunkach 5, 6 i 7 (dla łatwiejszego porównania wyniki przedstawiono w postaci błędów względnych).



Rys. 5. „Potencjalne” błędy względne dla neutralnych filtrów szarych i maksymalnego błędu skali długości fali +5 nm

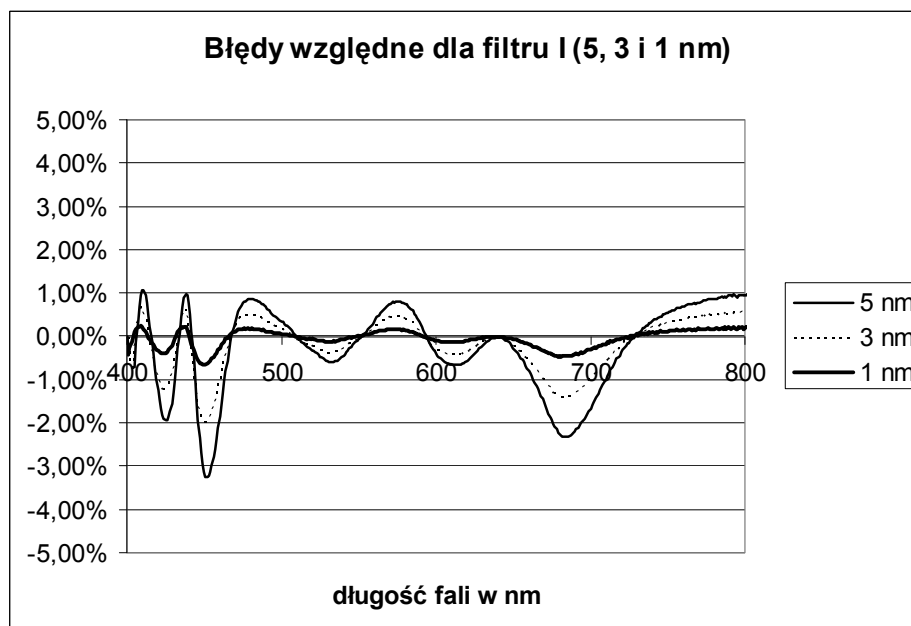


Rys. 6. „Potencjalne” błędy względne dla filtrów ciekłych i maksymalnego błędu skali długości fali +5 nm

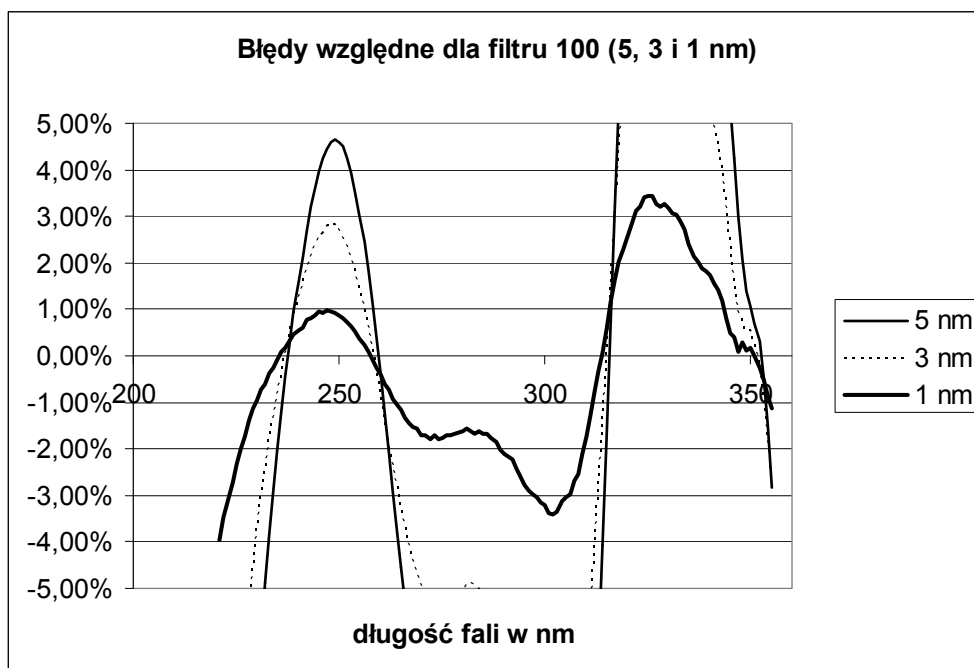


Rys. 7. „Potencjalne” błędy względne dla filtrów napyłanych i maksymalnego błędu skali długości fali +5 nm

Ze względu na duże podobieństwo przebiegu zjawiska w przypadku filtrów ciekłych i stałych filtrów neutralnych szarych można rozpatrzyć przykładowo wybrany jeden filtr z każdej grupy dla przedstawienia zależności potencjalnego błędu od występującego błędu skali długości fali, co zaprezentowano na rysunkach 8 i 9.

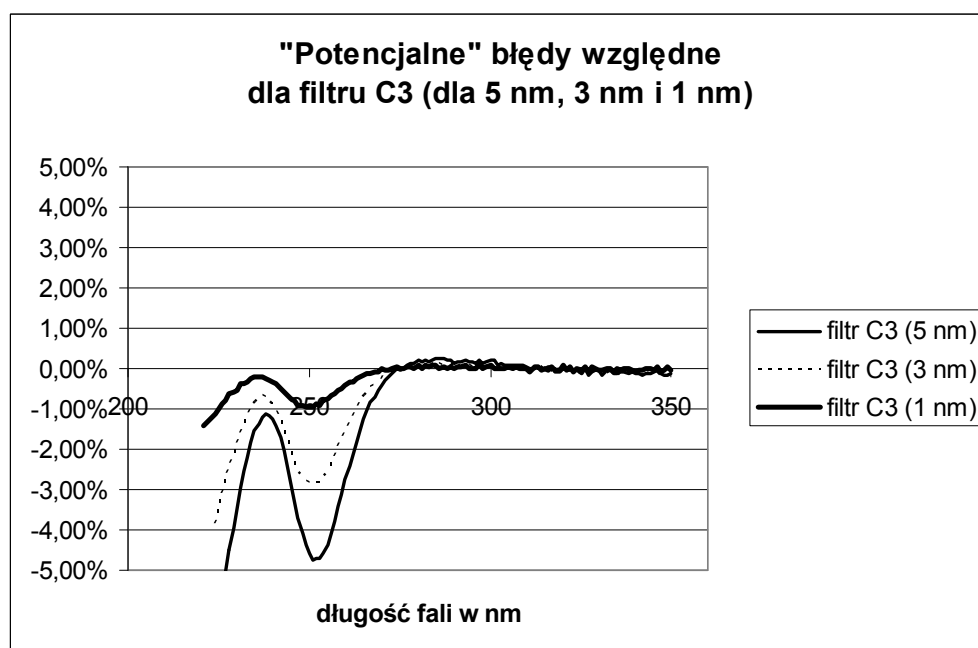


Rys. 8. Błędy względne dla neutralnego filtru szarego



Rys. 9. Błędy względne dla filtra ciekłego

Grupa filtrów napyłanych, nie wykazujących dużego podobieństwa przebiegu zjawiska pomiędzy poszczególnymi filtrami, nie daje możliwości takiego uogólnienia. Przykładowy przebieg potencjalnego błędu pokazano na rysunku 10.



Rys. 10. Błędy względne dla filtra napyłanego C3

5. PODSUMOWANIE

Wniosek, który się nasuwa, jest następujący. Filtry, jakimi dysponujemy, nie są i nie mogą być doskonałe. Potwierdzenie poprawności wskazań spektrofotometru musi uwzględniać tę niedoskonałość, tzn. ograniczać się do obszarów „bezpiecznych”, nie stwarzających okazji do popełnienia niezamierzonego błędu w ocenie jakości przyrządu (np. najodpowiedniejszymi punktami skali długości fali dla wzorców ciekłych z $K_2Cr_2O_7$ są długości fali 235 nm, 257 nm, 313 nm i 350 nm, przy których to długościach podawane są wartości gęstości optycznej w certyfikacie producenta).

Ponieważ wzorcowania skali fotometrycznej spektrofotometrów przeprowadza się przy długościach fali uzgadnianych ze zgłaszającym, świadomość istnienia omawianego źródła błędu rzutującego na niepewność wykonywanego wzorcowania skali fotometrycznej spektrofotometru ma istotne znaczenie.

LITERATURA

1. J. Gębicka, A. Rębecka, A. Żórawski: Wzorce spektrofotometryczne i ich rola w zachowaniu spójności pomiarowej. Materiały XI Ogólnopolskiego Mikrosymposium 26–27 maja 2006, Poznań.

Rękopis dostarczono dnia 04.04.2008 r.

Opiniował: prof. dr hab. inż. Władysław Dybczyński

CALIBRATION OF SPECTROPHOTOMETER – SOURCES OF ERRORS (PART 1)

Jolanta GĘBICKA, Agnieszka RĘBECKA,
Adam ŻÓRAWSKI

ABSTRACT *According to ISO/IEC 17025:2005 standard „General requirements for the competence of testing and calibration laboratories“ laboratory should periodically check the correctness of the readings taken with its own measuring equipment. The procedure of calibration offered by the Central Office of Measures consist of :*

- *calibration of photometric scale with spectral optical density filters (liquid, solid neutral and with deposited layer);*
- *calibration of wavelength scale with optical filters dopped with rare-earth elements (Erbium, Holmium and Didymium filters).*

The sources or errors accompanying the calibration of photometric scale caused by imperfectness of standards (lack of sufficient flatness in their spectral characteristics combined with limited accuracy in spectrophotometers wavelength scale) are described.



Jolanta GĘBICKA

kierownik Laboratorium Wzorców Spektrofotometrycznych
Zakładu Promieniowania i Wielkości Wpływających Głównego
Urzędu Miar w Warszawie



Agnieszka RĘBECKA

pracownik Laboratorium Wzorców Spektrofotometrycznych
Zakładu Promieniowania i Wielkości Wpływających Głównego
Urzędu Miar w Warszawie



Adam ŻÓRAWSKI

pracownik Laboratorium Wzorców Spektrofotometrycznych
Zakładu Promieniowania i Wielkości Wpływających Głównego
Urzędu Miar w Warszawie