

## ANALIZA WYNIKÓW ORAZ ŹRÓDŁA NIEPEWNOŚCI PRZY WZORCOWANIU WZORCÓW SPEKTROFOTOMETRYCZNYCH

W artykule przedstawiono oraz porównano wyniki wzorcowania wzorców spektrofotometrycznych otrzymane w czterech niezależnych laboratoriach wzorcujących: Okręgowym Urzędzie Miar (OUM) w Łodzi, w Głównym Urzędzie Miar (GUM), w Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) oraz w Starna Scientific. Artykuł przedstawia również najważniejsze źródła niepewności występujące przy wzorcowaniu wzorców spektrofotometrycznych.

### ANALYSIS OF THE RESULTS AND EVALUATED UNCERTAINTY SOURCES OF CALIBRATION OF SPECTRAL SPECTROPHOTOMETRIC

The article presents and compared the analysis of the results of calibration of spectral spectrophotometers obtained in four independent calibrating laboratory: The Regional Office of Measures in Łódź (OUM), Central Office of Measures (GUM), Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) and Starna Scientific. The article presents the most important uncertainty sources of calibration of spectral spectrophotometers .

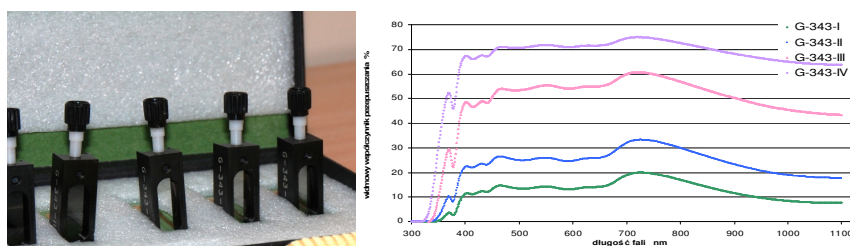
## 1. WSTĘP

Laboratoria mają coraz większą świadomość konieczności sprawdzeń przyrządów pomiarowych. Znajduje to odzwierciedlenie w zainteresowaniu laboratoriów wzorcowaniem przyrządów pomiarowych, w tym także spektrofotometrów i wzorców spektrofotometrycznych. Wzorcowanie wzorców spektrofotometrycznych zwanych także filtrami wzorcowymi, wykonuje się metodą bezpośredniego pomiaru. Każdy filtr wzorcowy stosowany w spektrofotometrii ma wyznaczoną wartość widmowego współczynnika przepuszczania  $\tau(\lambda)$  lub wartość gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania  $D(\lambda)$  przy określonych długościach fal. Wartości te wraz z wartościami niepewności rozszerzonej i współczynnikiem rozszerzenia k, podane są w świadectwie wzorcowania filtrów.

## 2. OBIEKT PORÓWNANIA

### 2.1 Filtry neutralne

Zestaw filtrów neutralnych tworzą płytki o różnym stopniu zaczernienia, a tym samym o różnych wartościach widmowego współczynnika przepuszczania. W obszarze nadfioletu filtry neutralne mają dość wyraźną krawędź odcinającą, co ogranicza ich zastosowanie do zakresu widzialnego i bliskiej podczerwieni.

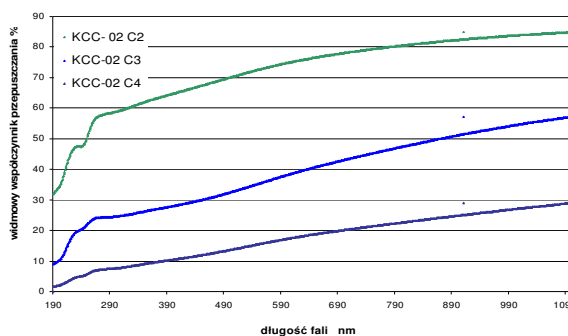
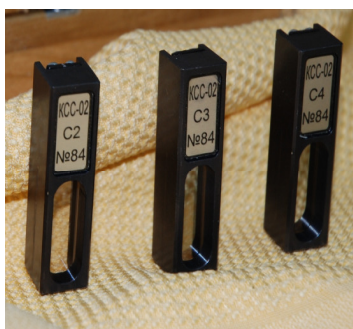


Rys.1. Filtry neutralne i ich charakterystyki widmowe w zakresie (300-1100) nm wykonane w OUM Łódź

Fig. 1 Neutral filters and spectral characteristics of (300-1100) nm made by OUM Łódź

## 2.2 Filtry napyłane

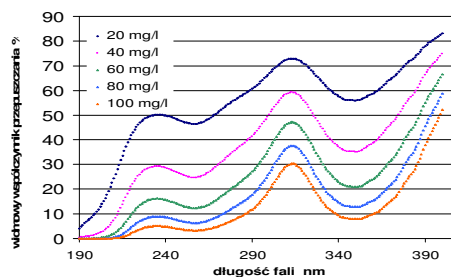
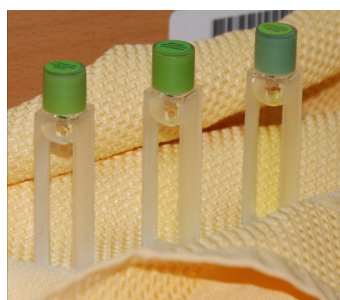
Wykonuje się poprzez napylenie na płasko-równoległą płytkę kwarcową warstwy metalu np. platyny, palladu, stopu Fe, Ni i Co (tzw. Inconel) lub stopu Ni-Cr (niklowo-chromowego). Zestaw filtrów napyłanych tworzą płytki o różnych grubościach warstwy napyłanej, a więc i o różnych wartościach współczynnika przepuszczania. Dla ochrony warstwy napyłanej przed uszkodzeniem płytkę z warstwą napyloną pokrywa się często dodatkową płytką. Filtry napyłane mogą być stosowane w zakresie VIS oraz UV.



Rys.2. Filtry napyłane i ich charakterystyki widmowe w zakresie (190-1100) nm otrzymane w OUM Łódź  
Fig.2. Deposited filters and spectral characteristics of (190-1100) nm made by OUM Łódź

## 2.3 Filtry ciekłe

Przezroczyste szczelnie zamknięte pojemniki (kuwety) zawierają roztwory dwuchromianu potasu ( $K_2Cr_2O_7$ ) o różnych stężeniach. Krzywe widmowego współczynnika przepuszczania w funkcji długości fali wykazują charakterystyczne dla dwuchromianu potasu ekstrema przy długości fal ok.: 235 nm, 257 nm, 313 nm i 350 nm. Daje to ograniczony zakres stosowania tych filtrów w porównaniu z filtrami neutralnymi i napyłanymi.



Rys. 3. Filtry ciekłe i ich charakterystyki widmowe w zakresie (190-400) nm otrzymane w OUM Łódź  
Fig.3 Liquid filters and spectral characteristics of (190-400) nm made by OUM Łódź

## 3. ŹRÓDŁA BŁĘDÓW

Wyznaczając widmowy współczynnik przepuszczania lub gęstość optyczną widmowego współczynnika przepuszczania musimy określić jakie czynniki wpływają na wynik pomiaru. Błędy pomiarów mogą pochodzić z czterech źródeł: od przyrządu pomiarowego, wzorcowanego obiektu, człowieka oraz warunków środowiskowych. Przy wzorcowaniu wzorców spektrofotometrycznych jednym z głównych źródeł jest sam spektrofotometr, na którym wykonuje się pomiary. Najogólniej spektrofotometr składa się z układu optycznego oraz układów detekcji i przetwarzania sygnału. Układ optyczny zawiera wiele elementów np. siatkę dyfrakcyjną, zwierciadło, przesłony itp. i może generować takie błędy jak przesunięcie wiązki świetlnej, błędy skali długości fali, błąd spowodowany

przez światło rozproszone. Układ odbiorczy i układ przetwarzający sygnał wyjściowy z fotoodbiornika może być źródłem błędów takich jak nieliniowość i niestabilność odbiornika. Należy również sam obiekt wzorcowania traktować jako źródło błędów. Błąd może być spowodowany np. niejednorodnością materiału, z którego wykonano filtr, odstępstwem od równoległości płaszczyzn i płaskości filtru. Także osoba wykonująca pomiar może spowodować błędy np. poprzez niepowtarzalne ustawienia wzorcowanego filtra. Z kolei zmienne warunki środowiskowe (np. temperatura, wilgotność) mogą powodować zmiany energii źródła światła w spektrofotometrze, czułości fotoodbiornika oraz własności optycznych wzorcowanego filtra. Szczegółowe rozważania dotyczące źródeł błędów przedstawiono w publikacjach [1].

Przy określeniu źródeł błędów w laboratorium OUM Łódź, wzięto pod uwagę dane producenta spektrofotometru oraz własne pomiary. Na podstawie tych danych określono tzw. wielkości wpływające na wynik pomiaru i określono równanie pomiaru widmowego współczynnika przepuszczania:

$$\tau_{(\lambda)} = \tau_{z(\lambda)} + \alpha_L + \alpha_S + \alpha_F + \alpha_T \quad (1)$$

gdzie:  $\tau_{z(\lambda)}$  - wartość zmierzona widmowego współczynnika przepuszczania,  $\alpha_L$  - poprawka uwzględniająca wpływ nieliniowości układu odbiorczego spektrofotometru,  $\alpha_S$  - poprawka uwzględniająca wpływ światła rozproszonego,  $\alpha_F$  - poprawka uwzględniająca wpływ niejednorodności filtra oraz niepowtarzalności, ustawienia filtru i błędów skali długości fali,  $\alpha_T$  - poprawka uwzględniająca niepewność przenoszenia jednostki. Analogicznie można określić równanie pomiaru gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania korzystając z zależności:

$$D(\lambda) = -\log(\tau(\lambda)) \quad (2)$$

gdzie:  $D(\lambda)$  - gęstość optyczna widmowego współczynnika przepuszczania,  $\tau(\lambda)$  - widmowy współczynnik przepuszczania.

Tabela 1

Budżet niepewności pomiaru gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania - filtr G-343-IV

Symbol wielkości $X_i$	Estymata wielkości $x_i$	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości $c_i$	Udział w niepewności złożonej $u_i(y)$
$\overline{D_{(\lambda)}}$	0,91560	0,00000	normalny	1	0,00000
$\beta_L$	0,00120	0,00069	prostokątny	1	0,00069
$\beta_S$	0,000150	0,00009	prostokątny	1	0,00009
$\beta_F$	0,00220	0,00127	prostokątny	1	0,00127
$\beta_T$	0,00320	0,00185	prostokątny	1	0,00185
$D_{(\lambda)}$	0,91560				0,00235

#### 4. WYNIKI POMIARÓW

Tabela 2

Zestawianie przykładowych wyników pomiarów dla neutralnych filtrów wzorcowych G-343-IV

Długość fali $\lambda$ nm	Obiekt porównań	OUM Łódź	GUM	OUM Łódź	GUM
		$D_r(\lambda)$		Niepewność rozszerzona	
436	G-343-I	0,9156	0,9155	0,0047	0,0041
800		0,7713	0,7708		
436	G-343-II	0,6338	0,6338	0,0047	0,0034
800		0,5246	0,5241		
436	G-343-III	0,3132	0,3146	0,0034	0,0029
800		0,2442	0,2445		
436	G-343-IV	0,1731	0,1727	0,0034	0,0027
800		0,1397	0,1393		

Tabela 3

Zestawianie przykładowych wyników pomiarów dla napylanych filtrów wzorcowych KCC-02 nr 84

Długość fali $\lambda$ nm	Obiekt porównań	OUM Łódź	PTB	GUM	OUM Łódź	PTB	GUM
		$D_r(\lambda)$			Niepewność rozszerzona		
900	KCC-02 nr 84 filtr C2	0,0843	0,0860	-	0,0034	0,0028	-
550		0,1393	0,1398	-	0,0034	0,0030	-
400		0,1886	0,1892	-	0,0034	0,0031	-
340		0,2120	0,2138	0,2154	0,0034	0,0032	0,0076
300		0,2302	0,2306	0,2323	0,0037	0,0032	
275		0,2381	0,2383	0,2398	0,0037	0,0032	
235		0,3238	0,3250	0,3261	0,0037	0,0035	

Tabela 4

Zestawianie przykładowych wyników pomiarów dla ciekłych filtrów wzorcowych PDC

Długość fali $\lambda$ nm	Obiekt porównań	OUM Łódź	STARNA*	GUM	OUM Łódź	STARNA**	GUM
		$D_r(\lambda)$			Niepewność rozszerzona		
350	PDC 20 mg/l	0,2530	0,2528	0,2528	0,0034	0,0037	0,0029
313		0,1383	0,1373	0,1384	0,0037		
257		0,3344	0,3336	0,3344	0,0037		
235		0,3013	0,2995	0,3008	0,0037		
350	PDC 100 mg/l	1,0985	1,0996	1,0979	0,0058	0,0068	0,0070
313		0,5183	0,5192	0,5195	0,0049		
257		1,4838	1,4861	1,4851	0,0061		
235		1,2922	1,2935	1,2920	0,0061		

\* - do wyników otrzymanych w laboratorium Starna (pomiaru względem próbki BLANK) dodano wartości gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania próbki BLANK dla określonych długości fal zmierzonych względem powietrza w OUM Łódź

\*\* - niepewności otrzymane w laboratorium Starna dla pomiarów gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania ww. filtrów ciekłych względem próbki BLANK

#### 5. PODSUMOWANIE

Porównując wyniki uzyskane w czterech niezależnych laboratoriach wzorcujących stwierdzono, że uzyskane wartości widmowego współczynnika przepuszczania i/lub gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania różnią się od siebie nieznacznie i są mniejsze od wartości niepewności uzyskanych przez każde laboratorium. W przypadku niepewności rozszerzonych, każde laboratorium

wzorujące samo określa źródła błędów, które mają wpływ na wynik pomiarów. Oceny niepewności w poszczególnych laboratoriach wykazują często dość istotne różnice, które powinny być w miarę upływu czasu zmniejszane. Laboratorium wzorujące OUM Łódź opierając się na przeanalizowanych wynikach porównań potwierdza swoje kompetencje do wykonywania wiarygodnych wzorcowań widmowego współczynnika przepuszczania i gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania filtrów optycznych w zakresie widmowym (190 – 1100) nm. Przedstawione powyżej wyniki uzyskano w ramach standardowego wzorcowania.

## **6. LITERATURA**

1. Pietrzykowski J.: Precyzyjne pomiary widmowego współczynnika przepuszczania filtrów optycznych. Normalizacja nr 2-3, 37-43 (1978).
2. NIST Special Publication 260-116 Glass Filters as a Standard Reference Material for Spectrophotometry. Selection, Preparation, Certification, and Use of SRM 930 and SRM 1930, 1994.