

Analiza wyników oraz źródła niepewności przy wzorcowaniu wzorców spektrofotometrycznych

Agnieszka Chrząstek, Justyna Wtorkiewicz

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.

2.2 Filtry napyłane

Filtry napyłane wykonuje się poprzez napylenie na płasko-równoległą płytkę kwarcową warstwy metalu. Zestaw filtrów napyłanych tworzą płytki o różnych grubościach warstwy napyłanej, a więc i o różnych wartościach współczynnika przepuszczania. Filtry napyłane mogą być stosowane w zakresie VIS oraz UV.



Rys. 1. Filtry neutralne, napyłane i ciekłe PDC

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.

3. Źródła błędów

Wyznaczając widmowy współczynnik przepuszczania lub gęstość optyczną widmowego współczynnika przepuszczania musimy określić czynniki jakie 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 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 filtra. Także osoba wykonująca pomiar może spowodować błędy. Z kolei zmienne warunki środowiskowe mogą powodować zmiany energii źródła światła w spektrofotometrze, czułości fotoodbiornika oraz własności optycznych wzorcowanego filtra.

4. Wyniki pomiarów

Tabela 1. Zestawianie przykładowych wyników pomiarów dla neutralnych filtrów wzorcowych G-343-IV

Długość fali λ (nm)	Obiekt porównań	OUM Łódź	GUM	OUM Łódź	GUM
		$D_\tau(\lambda)$		Niepewność rozszerzona	
436	G-343-I	0,9156	0,9155	0,0047	0,0041
800		0,7713	0,7708		
436	G-343-IV	0,1731	0,1727	0,0034	0,0027
800		0,1397	0,1393		

Tabela 2. Zestawianie przykładowych wyników pomiarów dla napyłanych filtrów wzorcowych KCC-02 nr 84

Długość fali λ (nm)	Obiekt porównań	OUM Łódź	PTB	GUM	OUM Łódź	PTB	GUM
		$D_{\tau}(\lambda)$			Niepewność rozszerzona		
900	KCC-02 nr 84 filtr C2	0,0843	0,0860	-	0,0034	0,0028	-
340		0,2120	0,2138	0,2154	0,0034	0,0032	0,0076
275		0,2381	0,2383	0,2398	0,0037	0,0032	
235		0,3238	0,3250	0,3261	0,0037	0,0035	

Tabela 3. Zestawianie przykładowych wyników pomiarów dla ciekłych filtrów wzorcowych PDC

Długość fali λ (nm)	Obiekt porównań	OUM Łódź	STARNA	GUM	OUM Łódź	STARNA	GUM
		$D_{\tau}(\lambda)$			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		

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 wzorcujące 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.