

Zapewnienie nadzoru nad wyposażeniem poprzez system sprawdzeń spektrofotometrów filtrami stałymi

Agata J. Wilczyńska-Piliszek, Sławomir Piliszek
Firma Doradcza ISOTOP s.c.

Kluczowym wymaganiem stawianym przed laboratoriami akredytowanymi jest ustanowienie właściwego nadzoru nad stosowanym wyposażeniem. Całe wyposażenie stosowane w laboratorium badawczym, które ma bezpośredni wpływ na wyniki badań powinno być wzorcowane z zapewnieniem spójności pomiarowej. Dodatkowo norma ISO/IEC 17025 zaleca, aby w celu utrzymania właściwego działania stosowanego wyposażenia wykonywać sprawdzenia pośrednie, które mają na celu zapewnienia zaufania co do jego działania.

Sposób nadzoru

Celem niniejszego artykułu jest wskazanie sposobu przeprowadzenia właściwej oceny sprawdzenia stosowanych spektrofotometrów za pomocą wzorcowych filtrów optycznych neutralnych.

Pierwszym krokiem jest ustalenie kryteriów odniesienia do sprawdzenia. Naszym odniesieniem powinny być dane techniczne udostępnione wraz ze spektrofotometrem przez producenta. W tabeli 1 umieszczono typowe wartości stosowane obecnie przez producentów spektrofotometrów.

Jeżeli takich danych nie będzie-

my w stanie odszukać w dokumentacji technicznej naszego spektrofotometru to należałoby wykorzystać znajdujące się w przepisach (tabela 2).

Jeżeli posiadamy już wiedzę na temat tego, jakie kryterium będziemy stosowali jako odniesienie to przystępujemy do wykonania sprawdzenia. Wykonujemy od 6 do 10 odczytów dla danego filtra. Następnie z uzyskanych wartości obliczamy wartość średnią. Kolejnym krokiem jest

odniesienie się do posiadanych kryteriów. W tabeli 3 podano przykładowe wyniki uzyskane podczas sprawdzenia filtrem przy długości fali 540 nm, dwoma różnymi filtrami.

Do dalszych rozważań przyjmijmy założenie, że nie posiadamy w danych technicznych informacji na temat błędów wskazań naszego spektrofotometru i będziemy korzystać z danych zawartych w przepisach metrologicznych.

Tabela 1. Typowe błędy graniczne dopuszczalne wskazań dla spektrofotometru (www.hach.com)

Rodzaj błędu	Wartość
Względny błąd wskazania gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczenia $0,5 < D(\lambda) \leq 2,0$	$\pm 1\%$
Bezwzględny błąd wskazania gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczenia $0 < D(\lambda) \leq 0,5$	$\pm 0,005$

Tabela 2. Charakterystyki metrologiczne (błędy graniczne dopuszczalne wskazań) dla spektrofotometru klasy 1 oraz 3

Rodzaj błędu	Klasa spektrofotometru	
	1	3
Względny błąd wskazania gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczenia $0,3 < D(\lambda) \leq 1,0$	$\pm 1\%$	$\pm 3\%$
Bezwzględny błąd wskazania gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczenia $0 < D(\lambda) \leq 0,3$	$\pm 0,003$	$\pm 0,009$

Tabela 3. Przykładowe wartości uzyskane podczas sprawdzenia

L.p.	Gęstość optyczna $D(\lambda)$, 540 nm, filtr G126-I	Gęstość optyczna $D(\lambda)$, 540 nm, filtr G126-III
1	0,874	0,253
2	0,873	0,253
3	0,872	0,252
4	0,872	0,254
5	0,874	0,253
6	0,873	0,254
Średnia:	0,8730	0,2532

Gdy wykonujemy sprawdzenia przy gęstości optycznej powyżej 0,3 (absorbancji) korzystamy z następującego wzoru do wyznaczenia kryterium odniesienia:

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{0,01 \cdot X_{filtr}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\acute{s}w}}{k}\right)^2 + \left(\frac{u_{cyf}}{\sqrt{12}}\right)^2}$$

gdzie:

X_{filtr} – wartość odniesienia ze świadectwa wzorcowania filtrów

$U_{\acute{s}w}$ – niepewność rozszerzona ze świadectwa wzorcowania filtrów

k – współczynnik rozszerzenia k ze świadectwa wzorcowania filtrów

u_{cyf} – rozdzielczość wskazań spektrofotometru

W sytuacji gdy oceniamy wskazania gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania równego 0,3 i poniżej tej wartości powinniśmy zastosować zmodyfikowany wzór, w W sytuacji gdy oceniamy wskazania gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania równego 0,3 i poniżej tej wartości powinniśmy zastosować zmodyfikowany wzór, w którym pierwszy człon należy zmienić, jak pokazano niżej:

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{0,003}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\acute{s}w}}{k}\right)^2 + \left(\frac{u_{cyf}}{\sqrt{12}}\right)^2}$$

W przypadku, gdy nasz spektrofotometr jest w stanie wskazywać wartości absorbancji do więcej niż trzech miejsc po przecinku często nie ma potrzeby uwzględniania niepewności pochodzącej z rozdzielczości wskazań spektrofotometru (u_{cyf}). Ponieważ ta składowa niepewności jest na tyle mała (mniejsza 10 krotnie od największej niepewności), że jej uwzględnienie w budżecie nie powoduje zmiany niepewności całkowitej.

Naszym kryterium, wartością graniczną do której powinniśmy odnosić uzyskane wyniki od wartości przypisanej dla wzorcowych filtrów optycznych jest:

$$U = k \cdot u_c \quad (k=2)$$

A więc, aby odpowiedzieć sobie na pytanie czy nasz spektrofotometr spełnia wymagania powinniśmy sprawdzić, czy została zachowana zależność:

$$U \geq \Delta$$

$$\text{gdzie: } \Delta = |x - X_{filtr}|$$

Jeżeli tak jest, oznacza to że nasz spektrofotometr jest sprawny w ocenianym zakresie i może zostać dopuszczony do dalszej pracy. Są jednak sytuacje, gdy ta zależność nie jest spełniona. Wtedy powinniśmy zgodnie z wymaganiami normy ISO/IEC 17025 oznakować nasze wyposażenie jako niesprawne, nie nadające się do użytku lub odizolować. Jednak tylko w wybranym zakresie. W tym zakresie, w którym nie spełnia wymagań (np. nie stosować przy długości fali 400-420 nm). Przy pozostałych długościach fali może być z powodzeniem wykorzystywany.

W tabeli 4 podano przykładowe wartości gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania $D(\lambda)$ względem powietrza (absorbancja) dla zestawu wzorców widmowego współczynnika przepuszczania (filtrów) ze świadectwa wzorcowania.

W tabeli 5 znajdują się obliczenia, które powinniśmy wykonać w celu oceny pracy naszego spektrofotometru. Zaleca się wykorzystanie arkusza kalkulacyjnego celem ułatwienia obliczeń oraz eliminacji pomyłek.

Poniżej poszczególne obliczenia dla wartości z tabeli 4 i 5, przy założeniu że spektrofotometr wskazuje absorbancję z dokładnością do trzech miejsc po przecinku.

Obliczenia dla gęstości optycznej przy długości fali 540 nm z wykorzystaniem filtra G126-I:

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{0,01 \cdot X_{filtr}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\acute{s}w}}{k}\right)^2 + \left(\frac{u_{cyf}}{\sqrt{12}}\right)^2}$$

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{0,01 \cdot 0,8712}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,0053}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{\sqrt{12}}\right)^2} = 0,00569$$

$$U = k \cdot u_c$$

$$U = 2 \cdot 0,00569 = 0,00114$$

$$\Delta = |x - X_{filtr}|$$

$$\Delta = |0,8730 - 0,8712| = 0,0018$$

$$U \geq \Delta$$

$$0,00114 \geq 0,0018$$

Obliczenia dla gęstości optycznej przy długości fali 540 nm z wykorzystaniem filtra G126-III:

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{0,003}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\acute{s}w}}{k}\right)^2 + \left(\frac{u_{cyf}}{\sqrt{12}}\right)^2}$$

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{0,003}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,0037}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{\sqrt{12}}\right)^2} = 0,00255$$

$$U = k \cdot u_c$$

$$U = 2 \cdot 0,00255 = 0,0051$$

$$\Delta = |x - X_{filtr}|$$

$$\Delta = |0,2532 - 0,2497| = 0,0035$$

$$U \geq \Delta$$

$$0,0051 \geq 0,0035$$

Wskazówki praktyczne

Powinniśmy ocenić pracę naszego spektrofotometru w całym stosowanym zakresie długości fal.

Zaleca się aby zostały zachowane odpowiednie warunki środowiskowe podczas sprawdzenia spektrofotometru: temperatura otoczenia ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) oraz wilgotność względna powietrza poniżej 80%.

Zanim zdecydujemy się na zakup zestawu filtrów powinniśmy rozważyć, czy posiadamy wystarczająco dużą ilość spektrofotometrów aby sprawdze-

nia własne były dla nas korzystniejsze ekonomicznie. Istotnym aspektem jest także to, czy będziemy posiadali odpowiednio wyszkolony personel do wykonywania tego typu sprawdzeń.

W przypadku gdybyśmy chcieli stosować w swojej pracy laboratoryjnej do potwierdzenia prawidłowej pracy wyłącznie zestaw filtrów i nie wykonywać już wzorcowań dla spektrofotometrów powinniśmy przed wprowadzeniem spektrofotometru dokonać wzorcowania z zachowaniem spójności pomiarowej. Wzorcowania powinno być wykonane wyłącznie w laboratorium wzorcującym akredytowanym przez PCA lub Głównym Urzędzie Miar. Następnie z określoną częstotliwością (zazwyczaj raz na 6 miesięcy) dokonujemy sprawdzeń z wykorzystaniem filtrów dla których została zapewniona spójność pomiarowa, rezygnując z dalszego wzorcowania spektrofotometrów.

Zazwyczaj stosowana częstotliwość wzorcowania spektrofotometrów wśród laboratoriów to 24 miesiące. Taką samą częstotliwość stosujemy dla zestawu filtrów. Częstotliwości te powinny być jednak dostosowane do potrzeb laboratorium w taki sposób aby maksymalnie zredukować ryzyko stosowania wyposażenia, dla którego mogłyby zostać przekroczone wyspecyfikowane granice.

Podsumowanie

Zastosowanie zestawu filtrów stałych jest idealnym rozwiązaniem, które można z powodzeniem zastosować w laboratorium jako element nadzoru nad wyposażeniem zwłaszcza w przypadku, gdy posiadamy większą liczbę spektrofotometrów. Postępowanie takie pozwala nam na ograniczenie kosztów nadzoru nad wyposażeniem oraz pełniejszy i ciągły nadzór nad ich pracą. Jedną z podstawowych zalet jest to, że posiadając zestaw filtrów możemy w każdej chwili ocenić pracę naszego spektrofotometru oraz sprawniej zarządzać kluczowym wyposażeniem.

Piśmiennictwo:

- PN-EN ISO/IEC 17025:2005+Ap1:2007 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących”.

Tabela 4. Przykładowe wartości ze świadectwa wzorcowania

Długość fali [nm]	Symbol wzorca (filtra)			
	G126-I	G126-II	G126-III	G126-IV
410	0,9773	0,6561	0,3151	0,1935
540	0,8712	0,5861	0,2497	0,1565
620	0,8796	0,5916	0,2518	0,1574
$U_{\text{sw}} (k=2)$	0,0053	0,0048	0,0037	0,0035

U_{sw} - niepewność rozszerzona ze świadectwa wzorcowania filtrów; k - współczynnik rozszerzenia ze świadectwa wzorcowania filtrów.

Tabela 5. Ocena wskazań gęstości optycznej widmowego współczynnika przepuszczania

Długość fali [nm]	Filtr	Średnia ze sprawdzenia \bar{x}	Wartość odniesienia X_{filtr}	Δ $ \bar{x} - X_{\text{filtr}} $	U	Czy zostało spełnione kryterium: $U \geq \Delta$
410	I	0,9789	0,9773	0,0016	0,0125	TAK
	II	0,6549	0,6561	0,0012	0,0090	TAK
	III	0,3126	0,3151	0,0025	0,0052	TAK
	IV	0,1901	0,1935	0,0034	0,0050	TAK
540	I	0,8730	0,8712	0,0018	0,0114	TAK
	II	0,5878	0,5861	0,0017	0,0083	TAK
	III	0,2532	0,2497	0,0035	0,0051	TAK
	IV	0,1607	0,1565	0,0042	0,0050	TAK
620	I	0,8767	0,8796	0,0029	0,0115	TAK
	II	0,5901	0,5916	0,0015	0,0084	TAK
	III	0,2534	0,2518	0,0016	0,0051	TAK
	IV	0,1592	0,1574	0,0018	0,0050	TAK

Δ – błąd wskazania.

- Dziennik Urzędowy Miar i Probiernictwa z dnia 28 czerwca 1996, Nr 20. ISSN 1231-1219.
- DR 2800, USER MANUAL, November 2009, Edition 3 (<http://www.hach.com>, 06.12.2012).
- DA-06, Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca zapewnienia spójności pomiarowej, wydanie 4 z dnia 17 listopada 2011 roku.
- Ellison, S.L.R., Williams, A. EURACHEM / CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty In Analytical Measurement. Third Edition. ISBN 978-0-948926-30-3.

Reklama

Sartorius Biohit - Liquid Handling



sartorius

- Pipety elektroniczne **PICUS** *najmniejsza i najlżejsza* pipeta na rynku, mechaniczne
- Zestawy startowe – tańsze rozwiązanie na start
- Końcówki do pipet: worki, z filtrem, w pudełkach, zestawy uzupełniające i sterylne.
- Dozowniki seryjne, elektroniczne i manualne
- Biurety cyfrowe i dozowniki butelkowe
- Pipetory i nasadki na pipety



Kontakt:

Sartorius Poland Sp. z o.o.

Lab Products & Services

Dział Produktów Laboratoryjnych oraz Serwisu

ul. Wrzesińska 70

62-025 Kostrzyn Wlkp.

Tel: 061 647 38 30 Fax: 061 647 38 39

info.pl@sartorius.com

www.sartorius-polska.pl; www.sartorius.com

