

# ΔΙΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΤΗ ΔΙΑΚΡΙΒΩΣΗ ΚΑΙ ΤΟΝ ΕΛΕΓΧΟ ΕΠΙΔΟΣΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΩΝ UV-Vis

Ηλίας Κακουλίδης, Ευγενία Λαμπή  
Εργαστήριο Χημικής Μετρολογίας (EXHM/ΓΧΚ-ΕΙΜ)  
Ε΄ ΧΥ Αθηνών, Γενικό Χημείο του Κράτους, Αν. Τσόχα 16, 115 21 Αθήνα  
e-mail: i.kakoulidis@gcsl.gr

## Περίληψη

Θέμα της εργασίας αποτελεί η πρόσφατη διεργαστηριακή σύγκριση που διοργανώθηκε από το Εργαστήριο Χημικής Μετρολογίας (EXHM/ΓΧΚ-ΕΙΜ) στη διακρίβωση και τον έλεγχο επίδοσης φασματοφωτομέτρων υπεριώδους-ορατού. Τα εργαστήρια διακριβώσεων κλήθηκαν να συμμετέχουν σε απευθείας σύγκριση με το EXHM ως προς την ικανότητά τους να προσδιορίσουν την ακρίβεια της έντασης της απορρόφησης και του μήκους κύματος ενός φασματοφωτομέτρου UV/Vis που ανήκει στον πάγιο εξοπλισμό του EXHM και χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο μεταφοράς. Οι επιδόσεις τους αξιολογήθηκαν μέσω βαθμολογίας En, δηλαδή από τη διαφορά των αποκλίσεων που διαπίστωσαν οι συμμετέχοντες στο πρότυπο μεταφοράς χρησιμοποιώντας κατάλληλα υλικά αναφοράς, έναντι των αποκλίσεων που κατέγραψε το EXHM σε σχέση με τις αντίστοιχες αβεβαιότητες μέτρησης. Στο σύνολό τους τα εργαστήρια διακρίβωσης επιβεβαίωσαν την τεχνική τους επάρκεια, ενώ διαπιστώθηκε ότι υπάρχει η δυνατότητα αναβάθμισης των δοκιμών επίδοσης της ακρίβειας της κλίμακας του μήκους κύματος φασματοφωτομέτρων UV-Vis σε υπηρεσίες διακρίβωσης.

*Λέξεις-κλειδιά: Φασματοφωτόμετρα UV-Vis, εργαστηριακές αλληλοσυγκρίσεις, διακριβώσεις, δοκιμές επίδοσης, ιχνηλασιμότητα.*

## Summary

The recent intercomparison organized by the Chemical Metrology Laboratory (EXHM/GCSL-EIM) on the calibration and the performance verification of UV-Vis spectrophotometers is the subject of the present communication. The calibration laboratories were invited to participate in a direct comparison to EXHM concerning their ability to determine the precision of the absorption intensity and the wavelength precision of UV-Vis spectrophotometers by means of an instrument installed at EXHM premises. Participant performance was evaluated with En scores, by the differences determined on the transfer model using suitable reference materials compared to the corresponding differences recorded by EXHM in relation to the relevant uncertainties of measurement. The results of the intercomparison show that all the participating laboratories confirmed their technical competency, and that the performance verification tests carried out to determine the wavelength precision of UV-Vis spectrophotometers can be upgraded to calibration services.

*Keywords: UV-Vis spectrophotometers, calibrations, laboratory intercomparisons, performance verification, traceability.*

## 1. Εισαγωγή

Σκοπός της συγκριτικής αλληλοσύγκρισης EXHM-UVVis-01 ήταν η τεκμηρίωση της τεχνικής επάρκειας των συμμετεχόντων εργαστηρίων στη διακρίβωση της ένδειξης της έντασης της απορρόφησης φασματοφωτομέτρων υπεριώδους-ορατού και στις δοκιμές επίδοσης ορθότητας μήκους κύματος, μέσα από διαδικασίες που εγγυώνται αξιόπιστα και ιχνηλάσιμα αποτελέσματα μετρήσεων στον εκάστοτε χρήστη. Τα διεργαστηριακά σχήματα συγκρίσεων αποτελούν ένα μέσο ελέγχου ποιότητας των μετρήσεων εργαστηρίων που συμμετέχουν και έχουν ως σκοπό την επαλήθευση της τεχνικής τους επάρκειας στο υπό μελέτη πεδίο εφαρμογής και της ικανότητάς τους στην εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεών τους, ενώ δεν αποσκοπούν στη συγκριτική αποτίμηση των υπηρεσιών που παρέχουν τα εργαστήρια που συμμετείχαν. Παράλληλα, καθώς δεν υφίσταται τεχνική οδηγία από αρμόδιο διεθνή φορέα (π.χ., EURAMET) που να αφορά στη διαδικασία διακρίβωσης ανάλογου εξοπλισμού και στην κατάστρωση αντίστοιχου ισοζυγίου αβεβαιοτήτων, απώτερος στόχος αυτής της διεργαστηριακής σύγκρισης ήταν να προταθεί μια ενιαία διαδικασία διακρίβωσης, που ως ελάχιστο θα περιλαμβάνει την εκτίμηση συγκεκριμένων παραμέτρων, η συνεισφορά των οποίων θα υπεισέρχεται σε ένα καθορισμένο ισοζύγιο αβεβαιοτήτων.

## 2. Μεθοδολογία

### 2.1 Σχεδιασμός

Οι μέθοδοι διακρίβωσης/ελέγχου επιδόσεων φασματοφωτομέτρων υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) που εφαρμόζονται στη χώρα μας από διαπιστευμένα εργαστήρια διακρίβωσης στηρίζονται σχεδόν αποκλειστικά στη μέθοδο ASTM E 275 (Clare, 2005). Κατά συνέπεια, ο σχεδιασμός της σύγκρισης πραγματοποιήθηκε με τρόπο ώστε να αποτιμηθεί η ορθή εφαρμογή των απαιτήσεων/συστάσεων της πρότυπης μεθόδου, για να βοηθηθούν τα συμμετέχοντα εργαστήρια στην πιθανή βελτίωση των διαδικασιών τους. Καθώς το πρότυπο δεν θέτει απαιτήσεις σχετικά με τον τρόπο έκφρασης της αβεβαιότητας των διακρίβώσεων, τα εργαστήρια κλήθηκαν να υποβάλουν ισοζύγια αβεβαιότητας με σκοπό την αξιολόγηση των διαφορετικών προσεγγίσεων και την υιοθέτηση ενός κοινού ισοζυγίου, ώστε ο τελικός χρήστης να λαμβάνει υπηρεσίες συγκεκριμένου επιπέδου. Στα ίδια πλαίσια, εξετάστηκε η δυνατότητα αναβάθμισης των μετρήσεων επίδοσης των φασματοφωτομέτρων σε διακρίβωση του μήκους κύματος, ενόψει της ιχνηλάτισης των αποτελεσμάτων σε ευρέως παραδεκτά μεγέθη του Διεθνούς Συστήματος Μονάδων (SI).

Ελλείπει σχετικής τεχνικής εμπειρίας σε παγκόσμια βάση, το EXHM έκρινε σκόπιμο για τον καλύτερο σχεδιασμό της σύγκρισης να καταρτίσει ένα σχετικό πρωτόκολλο και να το αποστείλει στα ενδιαφερόμενα εργαστήρια προς διαβούλευση. Το τεχνικό πρωτόκολλο του διεργαστηριακού συγκριτικού σχήματος περιέγραφε το πρότυπο μεταφοράς και τα τεχνικά του χαρακτηριστικά, τη διαδικασία καθορισμού των τιμών αναφοράς από το EXHM, τις διαδικασίες που αφορούν στην εκτέλεση της διεργαστηριακής σύγκρισης, τις απαραίτητες δοκιμές και τον αριθμό των μετρήσεων που πρέπει να πραγματοποιήσουν τα συμμετέχοντα εργαστήρια, τον τρόπο αξιολόγησης των αποτελεσμάτων και της επίδοσης των εργαστηρίων στα πλαίσια του διεργαστηριακού σχήματος, τον τρόπο αναφοράς των αποτελεσμάτων δοκιμών επίδοσης & διακρίβωσης από τα συμμετέχοντα εργαστήρια. Το σχετικό πρωτόκολλο στάλθηκε στα εργαστήρια, τα οποία είχαν στη διάθεσή τους ένα μήνα για να υποβάλουν πιθανές παρατηρήσεις. Δεν διατυπώθηκαν σχόλια από τους ενδιαφερόμενους. Εκ των υστέρων και με τη συγκατάθεση όλων των εργαστηρίων που συμμετείχαν στη σύγκριση, οι συμμετέχοντες κλήθηκαν να υποβάλουν ένα ισοζύγιο αβεβαιότητας για την ακρίβεια του μήκους κύματος. Σκοπός αυτής της προσθήκης ήταν η

διερεύνηση της δυνατότητας από μέρους των εργαστηρίων να παρέχουν ιχνηλάσιμα αποτελέσματα διακριβώσεων και υπολογισμό αβεβαιότητας, ώστε να εξετασθεί η δυνατότητα αναβάθμισης της «δοκιμής επίδοσης» εργαστηριακών φασματοφωτομέτρων στην ακρίβεια του μήκους κύματος σε υπηρεσία διακρίβωσης.

## 2.2. Διεξαγωγή

Η διεργαστηριακή σύγκριση πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά στην Ελλάδα και σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία δεν έχει διοργανωθεί αντίστοιχη σε παγκόσμια βάση. Οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν προβλέπονται από το σύστημα ποιότητας που εφαρμόζει η Ε' Χ.Υ. Αθηνών, η οποία είναι διαπιστευμένη από το ΕΣΥΔ για τη διοργάνωση διεργαστηριακών συγκρίσεων σύμφωνα με τις απαιτήσεις του διεθνούς προτύπου ISO 17043:2010. Δέκα εργαστήρια συμμετείχαν στη διεργαστηριακή σύγκριση: τα οκτώ διαπιστευμένα εργαστήρια της χώρας και δύο εργαστήρια του ΓΧΚ που εκτελούν εσωτερικές διακριβώσεις σύμφωνα με σχετική τυποποιημένη διαδικασία λειτουργίας.

Σε κάθε εργαστήριο αντιστοιχήθηκε ένας μοναδικός κωδικός ώστε να εξασφαλιστεί το αδιάβλητο της διαδικασίας και η εμπιστευτικότητα των αποτελεσμάτων. Ο κωδικός αυτός και η ημερομηνία εκτέλεσης των μετρήσεων κοινοποιήθηκε σε κάθε εργαστήριο με e-mail, μαζί το πρωτόκολλο διεξαγωγής της διεργαστηριακής σύγκρισης και τα ακόλουθα έντυπα/στοιχεία τεκμηρίωσης: το έντυπο καταγραφής των αποτελεσμάτων διακρίβωσης, το έντυπο καταχώρισης των ισοζυγίων αβεβαιοτήτων, το έντυπο καταγραφής των αποτελεσμάτων ελέγχου επίδοσης, το έντυπο τεκμηρίωσης του χρησιμοποιούμενου μετρητικού εξοπλισμού, το έντυπο τεκμηρίωσης ιχνηλασιμότητας, το ερωτηματολόγιο αξιολόγησης της διεργαστηριακής δοκιμής, τα εγχειρίδια του φασματοφωτομέτρου UV-Vis PE Lambda 650 που χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο μεταφοράς (αριθμός σειράς: 650N7020802, αναγνωσιμότητα: 0,1 mAU – 0,1 nm) και του λογισμικού UV WinLab.

Το πρόγραμμα εκτέλεσης της σύγκρισης διαμορφώθηκε σύμφωνα με τις αιτήσεις των ενδιαφερόμενων εργαστηρίων και υλοποιήθηκε το διάστημα 29 Οκτωβρίου – 15 Νοεμβρίου. Τα εργαστήρια κλήθηκαν να πραγματοποιήσουν μετρήσεις που να αντιστοιχούν στις διαδικασίες που περιγράφονται στη μέθοδο ASTM E275 με τα υλικά αναφοράς που διαθέτουν, ώστε να εκτιμήσουν την ακρίβεια του μήκους κύματος (με δέκα επαναληπτικές μετρήσεις) και της έντασης της απορρόφησης (με δέκα επαναληπτικές μετρήσεις). Τέλος, κλήθηκαν να μετρήσουν δύο άγνωστα διαλύματα και να αναφέρουν το μήκος κύματος και την ένταση της απορρόφησης που παρουσιάζουν οι κορυφές στο μέγιστο του υπεριώδους και του ορατού φάσματος, διορθωμένες με βάση τις αποκλίσεις που προσδιόρισαν κατά τη διαδικασία διακρίβωσης/δοκιμής επίδοσης. Όλες οι μετρήσεις των εργαστηρίων καταχωρίστηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού του οργάνου και παραδόθηκαν στους συμμετέχοντες με τη μορφή αρχείων συμβατών με το MS Excel. Αντίγραφα των μετρήσεων που πραγματοποίησαν τα εργαστήρια διατηρούνται στο EXHM με την ολοκλήρωση της διαδικασίας.

## 2.3. Μετρήσεις EXHM/ΓΧΚ-EIM και καθορισμός τιμών αναφοράς

Το πρότυπο μεταφοράς διακριβώθηκε από το EXHM πριν την έναρξη του σχήματος και επαναδιακριβωνόταν κατά τη διάρκεια της διεργαστηριακής σύγκρισης, κάθε εργαστηριακή μέρα που πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις από τους συμμετέχοντες, ώστε να αποτιμηθεί πληρέστερα η σταθερότητά του. Με την ολοκλήρωση των μετρήσεων από τους συμμετέχοντες, το φασματοφωτόμετρο (πρότυπο μεταφοράς) διακριβώθηκε μία ακόμη φορά. Τα αποτελέσματα των συμμετεχόντων εργαστηρίων αποτιμήθηκαν στην

παρούσα έκθεση σε σχέση με τις τιμές αναφοράς που προσδιορίστηκαν από το EXHM για την εκάστοτε εργαστηριακή ημέρα.

#### 2.4. Τρόπος αξιολόγησης των αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων διακρίβωσης και των δοκιμών επίδοσης εκφράστηκαν σύμφωνα με τις απαιτήσεις της μεθόδου ASTM E275. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν:

α) την ένδειξη της έντασης της απορρόφησης  $I_i$  και την απόκλιση της  $\Delta A_i$  από την τιμή της έντασης της απορρόφησης στο υλικό αναφοράς του συμμετέχοντος ( $A_{i,ref}$ ) για κάθε μήκος κύματος ( $i$ ), δηλαδή:

$$\Delta A_i = I_i - A_{i,ref} \quad (1)$$

β) την αβεβαιότητα της ένδειξης  $u(i)$  που συνοδεύει κάθε διακριτή τιμή έντασης της απορρόφησης,

γ) την ένδειξη του μήκους κύματος  $WL_i$  και την απόκλιση της ( $\Delta \lambda_i$ ) από την τιμή του μήκους κύματος ( $i$ ) του υλικού αναφοράς του συμμετέχοντος ( $\lambda_{i,ref}$ ), δηλαδή:

$$\Delta \lambda_i = WL_i - \lambda_{i,ref} \quad (2)$$

δ) την ένδειξη του μήκους κύματος και την ένταση της απορρόφησης των άγνωστων διαλυμάτων.

Η αξιολόγηση της επίδοσης των εργαστηρίων ως προς τη διακρίβωση της έντασης της απορρόφησης και του μήκους κύματος πραγματοποιήθηκε με χρήση του στατιστικού δείκτη  $E_n$ , δηλαδή της κανονικοποιημένης απόκλισης των ενδείξεων ( $R$ ) από τις αντίστοιχες τιμές αναφοράς, που ορίζεται ως:

$$E_n = \frac{\Delta R_i - \Delta R_{ref}}{\sqrt{U_i^2 + U_{ref}^2}} \quad (3)$$

όπου  $\Delta R$ , οι αποκλίσεις της έντασης της απορρόφησης ( $\Delta A_i$ ) και του μήκους κύματος ( $\Delta \lambda_i$ ),  $U$ , οι τιμές των αβεβαιοτήτων τους,  $i$ , οι τιμές του συμμετέχοντος εργαστηρίου ( $i$ ),  $ref$ , οι τιμές του EXHM. Για κάθε εκτιμώμενη παράμετρο, τιμή  $E_n \leq 1$  δηλώνει επιτυχή επίδοση, ενώ αντίθετα  $E_n > 1$  υποδεικνύει μη ικανοποιητική επίδοση. Η επίδοση των συμμετεχόντων εργαστηρίων αξιολογείται βάσει των αποτελεσμάτων για την ένδειξη της απορρόφησης,  $I_i$  για κάθε διακριτή τιμή μήκους κύματος.

Η αξιολόγηση των δοκιμών επίδοσης των εργαστηρίων, πραγματοποιήθηκαν σε άγνωστο διάλυμα με τον υπολογισμό της βαθμολογίας  $z$  ( $z$ -score):

$$z = \frac{x_i - \bar{X}}{\sigma_p} \quad (4)$$

όπου:  $x_i$  το αποτέλεσμα του  $i$  συμμετέχοντα,  $\bar{X}$  η αποδιδόμενη τιμή,  $\sigma_p$  η τυπική απόκλιση για την αξιολόγηση της επίδοσης. Ικανοποιητικές θεωρούνται οι επιδόσεις που αξιολογούνται με  $z$ -score  $|z| \leq 2$  (Thompson et al., 2006).

#### 2.5. Ομοιογένεια – Σταθερότητα

Η σταθερότητα του πρότυπου μεταφοράς εκτιμήθηκε από τις τιμές των υλικών αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν από το EXHM κατά τη διάρκεια της σύγκρισης (Gust, 2008).

Συγκεκριμένα, οι τιμές των υλικών αναφοράς που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια της σύγκρισης εντάχθηκαν ως παράμετροι εισαγωγής σε ένα γραμμικό μοντέλο της μορφής:

$$R = b_1 t + b_0 \quad (5)$$

όπου  $R$ , η εκάστοτε μετρούμενη απόκριση του οργάνου (είτε η ένταση της απορρόφησης, είτε το μήκος κύματος). Με τον τρόπο αυτό εξετάστηκε η περίπτωση ύπαρξης σημαντικής τάσης των μετρήσεων σε σχέση με το χρόνο. Για να είναι σημαντική η εμφάνιση τάσης, θα πρέπει:

$$b_1 > t_{(0,05, N-2)} s_{b_1} \quad (6)$$

όπου  $s_{b_1}$  το τυπικό σφάλμα της κλίσης  $b_1$  που προσδιορίζεται από τη διαδικασία παλινδρόμησης και  $t_{(0,05, N-2)}$  η τιμή του κριτηρίου Student για επίπεδο εμπιστοσύνης 95% και  $N-2$  μετρήσεις, αντίστοιχα. Το πρότυπο μεταφοράς βρέθηκε να παρουσιάζει σημαντική σταθερότητα, τόσο στην ένταση της απορρόφησης, όσο και στην ακρίβεια του μήκους κύματος.

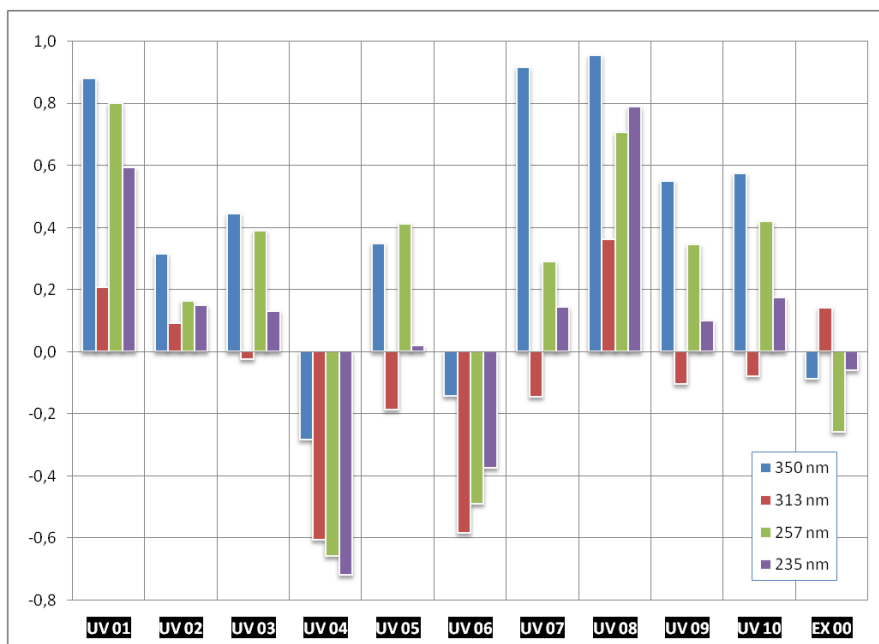
### 3. Αποτελέσματα της διεργαστηριακής σύγκρισης - Αξιολόγηση

Σε διάστημα δύο εβδομάδων από την ολοκλήρωση των μετρήσεων τα εργαστήρια που συμμετείχαν στη σύγκριση, υπέβαλαν στο EXHM μια έκθεση με τη μορφή πιστοποιητικού διακρίβωσης, το περιεχόμενο του οποίου ήταν σύμφωνο με τις απαιτήσεις του ISO 17025:2005 και της μεθόδου ASTM E 275. Ως υποστηρικτική τεκμηρίωση υπέβαλαν συμπληρωμένα τα έντυπα που αναφέρθηκαν στην ενότητα 2.2.

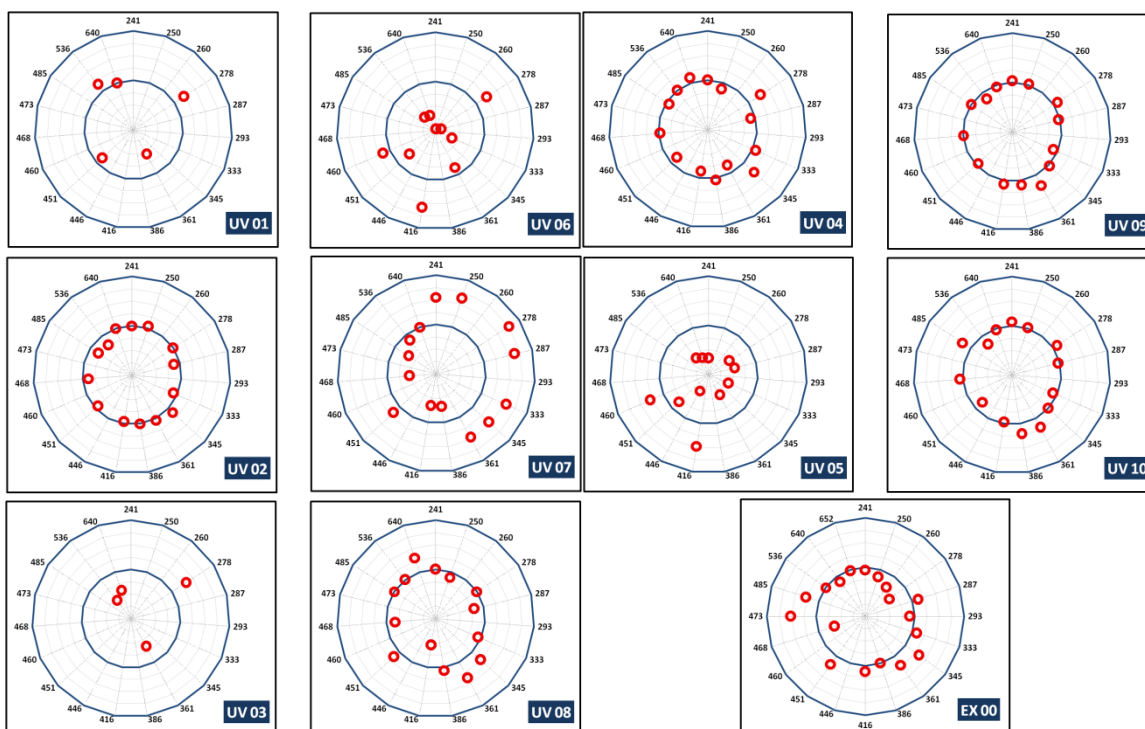
Για τη διακρίβωση της έντασης της απορρόφησης, στο σύνολό τους τα εργαστήρια χρησιμοποίησαν όξινα διαλύματα διχρωμικού καλίου ονομαστικής συγκέντρωσης  $60 \text{ mg L}^{-1}$  για τη διακρίβωση της έντασης της απορρόφησης στο υπεριώδες σε τέσσερα μήκη κύματος (235, 257, 313 και 350 nm). Όλα τα υλικά αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν ιχνηλατούνται στο πιστοποιημένο υλικό αναφοράς NIST SRM 935, στο οποίο παρέχει ιχνηλασιμότητα και το διάλυμα που παρασκεύασε το EXHM για την απόδοση των τιμών αναφοράς στις παρατηρούμενες αποκλίσεις. Το διάλυμα παρασκευάστηκε σύμφωνα με τις οδηγίες που αναφέρονται στο σχετικό φυλλάδιο εργασίας (NIST, 1977). Οι τιμές της έντασης της απορρόφησης μετρήθηκαν μετά από μηδενισμό της κλίμακας απορρόφησης με κενή οπτική διαδρομή και στις δύο δέσμες του οργάνου, έναντι ίσης συγκέντρωσης λευκού διαλύματος του οξέος που χρησιμοποιείται στην παρασκευή του υλικού αναφοράς. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν από όλα τα εργαστήρια σε πλάτος σχισμής 1 nm και χρόνο ολοκλήρωσης του σήματος 2 s. Οι επιδόσεις των εργαστηρίων ως βαθμολογίες  $E_n$  απεικονίζονται στο Σχήμα 1.

Για την εκτίμηση της ακρίβειας του μήκους κύματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που καταγράφεται από το πρότυπο μεταφοράς στην περιοχή 200-700 nm, τρία από τα εργαστήρια που συμμετείχαν στη σύγκριση χρησιμοποίησαν φίλτρα υάλων που περιέχουν οξείδιο του ολμίου (Allen, 2007), ενώ τα υπόλοιπα χρησιμοποίησαν διαλύματα  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  συγκέντρωσης  $40 \text{ g L}^{-1}$  σε υπερχλωρικό οξύ 2M ( $\text{HClO}_4$ ). Στο σύνολό τους, τα υλικά αναφοράς ιχνηλατούνται στο πιστοποιημένο υλικό αναφοράς NIST SRM 2034 (NIST, 1986), στο οποίο παρέχει ιχνηλασιμότητα το διάλυμα που παρασκεύασε το EXHM για την απόδοση των τιμών αναφοράς στις παρατηρούμενες αποκλίσεις. Το διάλυμα παρασκευάστηκε σύμφωνα με τις οδηγίες που αναφέρονται στο σχετικό φυλλάδιο εργασίας και τη διεθνή βιβλιογραφία (Travis et al., 2005). Τα φάσματα λήφθηκαν μετά από μηδενισμό της κλίμακας απορρόφησης με κενή οπτική διαδρομή και στις δύο δέσμες του οργάνου, έναντι κενής οπτικής διαδρομής στη δέσμη αναφοράς. Χρησιμοποιήθηκε πλάτος σχισμής

1 cm και ταχύτητα σάρωσης 144 nm/min. Οι επιδόσεις των εργαστηρίων ως βαθμολογίες  $E_n$  για κάθε μήκος κύματος απεικονίζονται στο Σχήμα 2.



Σχήμα 1: Αξιολόγηση της εκτίμησης της ακρίβειας της έντασης απορρόφησης - βαθμολογία  $E_n$ .



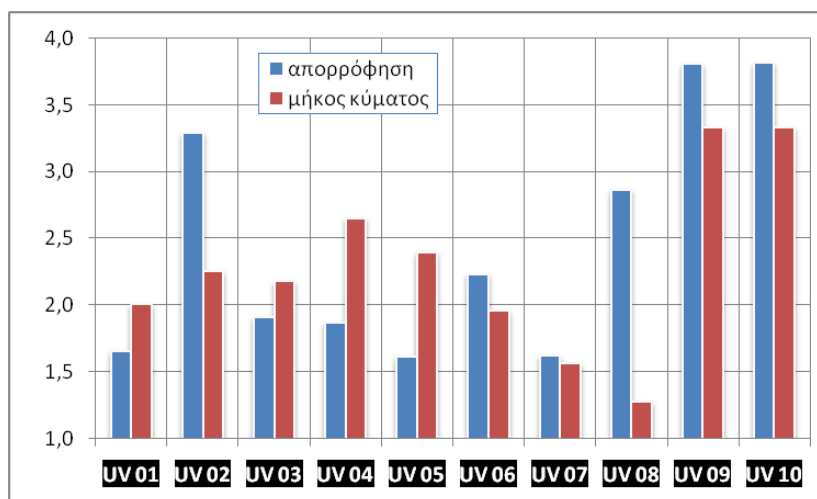
Σχήμα 2: Απεικόνιση της επίδοσης των συμμετεχόντων εργαστηρίων στη διακρίβωση του μήκους κύματος (τιμές  $E_n$ -score: εξωτερικός κύκλος  $\rightarrow$  1, εσωτερικός κύκλος  $\rightarrow$  0, κέντρο  $\rightarrow$  -1).

Στον Πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται οι πηγές αβεβαιότητας που εκτιμήθηκαν από τα εργαστήρια κατά τη διάρκεια της διαδικασίας διακρίβωσης και ελέγχου επίδοσης φασματοφωτομέτρων UV-Vis, που οι συμμετέχοντες παρέθεσαν τα ισοζύγια αβεβαιό-

τητας που καταστρώνουν. Οι εκτιμήσεις της αβεβαιότητας βρίσκονται σε συμφωνία με τις απαιτήσεις της οδηγίας JCGM 100:2008. Στο Σχήμα 3 απεικονίζονται με συνοπτικό τρόπο οι αβεβαιότητες των εργαστηρίων σε σχέση με τις αντίστοιχες αβεβαιότητες μέτρησης του EXHM.

Πίνακας 1: Πηγές αβεβαιότητας που υπεισέρχονται στην κατάσταση των ισοζυγίων αβεβαιότητας, όπως δηλώθηκαν από τα εργαστήρια που συμμετείχαν στη σύγκριση.

παράγοντας	UV 01	UV 02	UV 03	UV 04	UV 05	UV 06	UV 07	UV 08	UV 09	UV 10	EX 00
ισοζύγιο αβεβαιότητας – διακρίβωση της έντασης της απορρόφησης											
επαναληψιμότητα	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
αβεβαιότητα CRM	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ολίσθηση CRM				x	x	x	x	x			
αναγνωσιμότητα	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
μηδέν/γραμμή βάσης		x				x		x			x
διαχωριστική ικανότητα									x	x	
οπτική διαδρομή									x	x	
ακρίβεια μήκους κύματος			x				x				x
θερμοκρασία						x		x			x
ισοζύγιο αβεβαιότητας – διακρίβωση του μήκους κύματος											
επαναληψιμότητα	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
αβεβαιότητα CRM	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ολίσθηση CRM				x	x	x	x	x			
αναγνωσιμότητα	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
θερμοκρασία						x		x			



Σχήμα 3: Η αβεβαιότητα μέτρησης των εργαστηρίων σε σύγκριση με το EXHM ( $U_{EXHM}=1$ ).

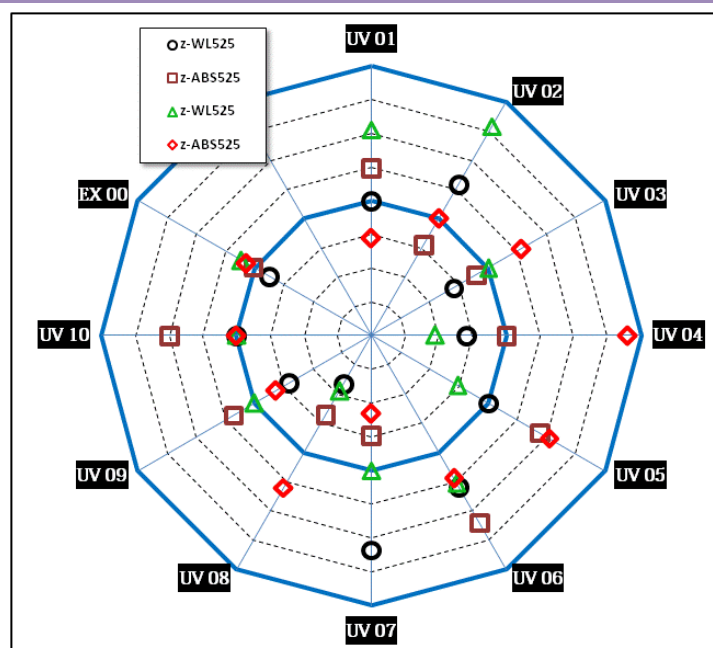
Για τον έλεγχο των δοκιμών επίδοσης «κατά τη χρήση», για λόγους ενιαίας αξιολόγησης, εξετάστηκε η δυνατότητα χρήσης ενός «άγνωστου» διαλύματος. Αντίστοιχη δοκιμή έχει περιγραφεί στη διεθνή βιβλιογραφία (Nandharsi, 2000). Οι συμμετέχοντες κλήθηκαν να λάβουν το φάσμα του διαλύματος στην περιοχή 200-700 nm, να προσδιορίσουν το μέγιστο της απορρόφησης στην ορατή και την υπεριώδη περιοχή του και το μήκος

κύματος στο οποίο αυτό παρατηρείται. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκε ένα διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου (KMnO<sub>4</sub>) σε υπερχλωρικό οξύ. Μολονότι η σταθερότητα του διαλύματος είναι τεκμηριωμένη, εκτιμήθηκε και κατά τη διάρκεια της διεργαστηριακής σύγκρισης, με τρόπο ίδιο με αυτόν που προαναφέρθηκε (βλ. ενότητα 2.5). Τα αποτελέσματα υπέδειξαν ότι το διάλυμα παρέμεινε σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια της σύγκρισης.

Εφαρμόζοντας το κριτήριο Kolmogorov-Smirnov, διαπιστώθηκε ότι οι μετρήσεις του EXHM και των συμμετεχόντων εργαστηρίων, ακολουθούσαν την κανονική κατανομή. Χρησιμοποιώντας τα κριτήρια των Dixon και Grubbs, διαπιστώθηκε ότι μεταξύ των μετρήσεων δεν υπήρχαν εκτρεπόμενες τιμές (outliers) (Cox, 2000; Thomson et al., 2006). Για την αξιολόγηση της επίδοσης των εργαστηρίων (βλ. Πίνακα 2) ως αποδιδόμενες τιμές ( $\hat{X}$ ) χρησιμοποιήθηκαν οι διάμεσες τιμές (median) των μετρήσεων και ως τιμές-στόχοι για την τυπική απόκλιση ( $\sigma_p$ ) ορίστηκαν τιμές που υπερκαλύπτουν τις απαιτήσεις για την αξιολόγηση της λειτουργίας φασματοφωτομέτρων UV-Vis (OIML, 2004; Travis et al., 2005; EDQM, 2007).

Πίνακας 2: Δοκιμές επίδοσης - περιγραφικοί στατιστικοί εκτιμητές.

Εκτιμητές	WL <sub>525</sub>	A <sub>525</sub>	WL <sub>310</sub>	A <sub>310</sub>
μέση τιμή (mean)	525,38	0,8222	310,52	0,5843
διάμεση τιμή (median)	525,40	0,8219	310,50	0,5838
διάμεση τιμή A15	525,38	0,8221	310,52	0,5840
διάμεση τιμή H15	525,38	0,8221	310,53	0,5841
τυπική απόκλιση	0,120	0,0013	0,130	0,0021
MAD	0,100	0,0010	0,100	0,0014
MADe	0,148	0,0015	0,148	0,0021
sMAD	0,148	0,0015	0,148	0,0021
τυπική απόκλιση H15	0,138	0,0013	0,110	0,0024
τυπική απόκλιση για την αξιολόγηση της επίδοσης	0,170	0,0025	0,190	0,0025



Σχήμα 4: Συνοπτική απεικόνιση της επίδοσης των συμμετεχόντων εργαστηρίων (τιμές z-score: εξωτερικός κύκλος → 2, εσωτερικός κύκλος → 0, κέντρο → -2).



#### 4. Συμπεράσματα – προτάσεις

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της διεργασηριακής σύγκρισης EXHM-UVVis-01 είναι στο σύνολό τους θετικά, καθώς τεκμηριώνουν την τεχνική επάρκεια των ελληνικών εργαστηρίων διακρίβωσης στην εκτίμηση της ακρίβειας των βασικών παραμέτρων λειτουργίας φασματοφωτομέτρων υπεριώδους-ορατού, δηλαδή της έντασης της απορρόφησης και του μήκους κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Τα εργαστήρια στο σύνολό τους χρησιμοποιούν ευρέως διαδεδομένα υλικά αναφοράς, τα οποία ανταποκρίνονται στην παγκόσμια πρακτική (Shultz et al., 1998), διαθέτουν κατάλληλες διαδικασίες για την εκτέλεση των μετρήσεων, την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, την ορθή κατάστρωση ισοζυγίων αβεβαιότητας και την έκδοση κατάλληλων πιστοποιητικών διακρίβωσης που παρέχουν στα εργαστήρια δοκιμών ιχνηλασιμότητα στο διεθνές σύστημα μονάδων (SI).

Η αβεβαιότητα μέτρησης των εργαστηρίων διακρίβωσης κυμαίνεται στο 150- 400% εκείνης του EXHM και κρίνεται κατάλληλη για την αξιολόγηση της επίδοσης του μετρητικού εξοπλισμού που διακριβώνουν. Η αβεβαιότητα των χρησιμοποιούμενων υλικών αναφοράς συνεισφέρει ως κυριότερος παράγοντας στο συνολικό ισοζύγιο αβεβαιοτήτων. Ενδεχομένως, η χρήση ορισμένων υλικών αναφοράς με υψηλή αβεβαιότητα να πρέπει να επανεξεταστεί σε σχέση με την τελική συνεισφορά των τους στο συνολικό ισοζύγιο αβεβαιότητας των αναλυτικών μεθόδων και την ασύμμετρη επιβάρυνσή τους.

Όπως προέκυψε από τη διεργασηριακή σύγκριση, η συμμετοχή των εργαστηρίων ήταν στο σύνολό τους επιτυχής, καθώς οι τιμές της βαθμολογίας  $E_n$  ήταν σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερης της μονάδας. Ακόμη, η συμμετοχή των εργαστηρίων στη δοκιμή επίδοσης με τη χρήση άγνωστου διαλύματος ήταν επιτυχής καθώς όλες οι αξιολογήσεις έτυχαν βαθμολόγησης  $|z\text{-score}| < 2$ . Το γεγονός αυτό είναι ενθαρρυντικό, καθώς μπορεί να αποτελέσει μέσο για την επιβεβαίωση της τεχνικής επάρκειας εργαστηρίων δοκιμών στη δυνατότητα μέτρησης σχετικών παραμέτρων.

Ένα από τα συμπεράσματα της σύγκρισης, όπως προκύπτει από τη συμμετοχή των εργαστηρίων είναι ότι η «δοκιμή επίδοσης» (όπως τώρα αναγνωρίζεται από το ΕΣΥΔ) που αφορά στο μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή υπεριώδους-ορατού είναι δυνατόν να αναβαθμιστεί σε υπηρεσία διακρίβωσης, καθώς είναι άμεσα ιχνηλάσιμη σε παγκοσμίως αποδεκτά πρότυπα μήκους (Weidner et al., 1986) και ικανοποιεί τις προϋποθέσεις που θέτει η συνθήκη MRA για την αμοιβαία αναγνώριση των πιστοποιητικών διακρίβωσης. Τα εργαστήρια διακρίβωσης με τη συμμετοχή τους στην αλληλοσύγκριση παρουσίασαν τεκμήρια της τεχνικής τους επάρκειας στην κατεύθυνση αυτή.

Το βασικότερο συμπέρασμα από τη διεξαγωγή της διεργασηριακής σύγκρισης EXHM-UVVis-01 είναι ότι τα εργαστήρια διακρίβωσης μπορούν να συγκλίνουν στους τρόπους εργασίας τους, έτσι ώστε οι υπηρεσίες διακρίβωσης που παρέχουν στους πελάτες τους (και κατά συνέπεια τα πιστοποιητικά τους) να είναι ισοδύναμα. Για το λόγο αυτό, πρόταση του EXHM αποτελεί η υιοθέτηση από τα εργαστήρια διακρίβωσης μιας κοινής προσέγγισης που θα αποτυπωθεί σε μια οδηγία εργασίας, η οποία θα κατατεθεί εντός του 2014 από το EXHM υπόψη του ΕΣΥΠ και των εργαστηρίων προς διαβούλευση.

#### 4. Βιβλιογραφία

Allen D.W. (2007): Holmium oxide glass wavelength standards. J. Res. Natl. Inst. Stand Technol.,112(6), 303.

ASTM E275 (2008): Standard practice for describing and measuring performance of

- ultraviolet and visible spectrophotometers. *in*: Annual Book of ASTM Standards; ASTM: West Conshohochan PA, Vol. 03.06.
- BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML (2008): Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 100: 2008
- Clare J.F. (2005): Calibration of UV-Vis photometers for chemical analysis. *Accred. Qual. Assur.*, 10, 283.
- Cox M.G. (2000): The evaluation of key comparison data. *Metrologia*, 39, 589.
- EDQM (2007): Qualification of equipment - Annex 3: Qualification of uv-visible spectrophotometers. PA/PH/OMCL (07) 11 DEF CORR
- Gust J.C. (2008): A discussion of stability and homogeneity issues in proficiency testing for calibration laboratories. 4<sup>th</sup> ILAC PTCG, Vienna.
- ISO 13528 (2005): Statistical methods for the use of proficiency testing by interlaboratory comparisons. ISO: Geneva
- ISO/IEC 17043 (2010): Conformity assessment – General requirements for proficiency testing. ISO: Geneva
- Nandharsi P. (2000): Proficiency test report on the calibration of uv-visible spectrophotometer using a potassium dichromate standard. *ScienceAsia*, 26, 225.
- NIST (1977): Certification and use of acidic potassium dichromate solutions as an ultraviolet absorbance standard – SRM 935. USGPO: Washington, DC.
- NIST (1986): Standard reference materials: holmium oxide solution wavelength standard from 240–650nm – SRM 2034. NBS Spec. Publ. 260-102
- OIML (2004): OIML 135-2004e Spectrophotometers for medical laboratories. BIML: Paris
- Shultz A., Campbell D., Messman, J. (1998): Reference Material Standardization Guidelines for Quality Control and Validation of UV/VIS Absorption Spectrophotometers. *CalLab*, 11, 27.
- Thompson M., Ellison S.L.R., Wood, R. (2006): The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 78(1), 145.
- Travis J.C., Zwinkels J.C., Mercader F., Ruiz A., Early E.A., Smith V.S., Noel M., Maley M., Kramer G.W., Eckerle K.L., Duerwer D.L. (2002): An international evaluation of holmium oxide solution reference materials for wavelength calibration in molecular absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.* 74, 3408.
- Travis J.C., Acosta J.C., Andor G., Bastie J., Blattner P., Chunninall C.J., Crosson S.C., Duerwer D.L., Early E.A., Hengstberger F., Kim S-C., Liedquist L, Manoocheri F., Mercader F. Monrad L.A.G., Nevas S., Mito A., Nilsson M., Noel M., Rodriguez A.C., Ruiz A., Schirmacher A., Smith M.V., Valencia G., van Tonder N., Zwinkels J. (2005): Intrinsic wavelength standard absorption bands in holmium oxide solution for uv-visible molecular absorption spectrophotometry. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34(1), 41.
- Weidner, V.R.; Mavrodineanu, R.; Mielenz, K.D.; Velapoldi, R.A.; Eckerle, K.L.; Adams, B. (1986): Spectral transmittance characteristics of holmium oxide in perchloric acid. *J. Res. Natl. Bur. Stds*, 90(2), 115.