

КАЛИБРИРАНЕ НА СРЕДСТВА ЗА ИЗМЕРВАНЕ, ИЗПОЛЗВАНИ В ХИМИЯТА - ПРОБЛЕМИ И ДОБРИ ЛАБОРАТОРНИ ПРАКТИКИ

*Весела Константинова*¹⁾, *Анжела Кунова*²⁾, *Диана Прибойска*³⁾,
*Галя Стоянова*⁴⁾, *Димка Иванова*⁵⁾

¹⁾ СМБ, гр.София,1000, ул. „Г.С.Раковски № 108, e-mail: vrkonstantinova@hotmail.com

²⁾ БИМ- ГД „НЦМ“, гр.София 1040, бул., д-р Г. М. Димитров” № 52-Б ,
e-mail: a.kunova@bim.government.bg

³⁾ ЛЕТИ „Акватератест” при ИССЕ ООД, гр.София 1574, , ул. „Слатинска” № 23,
e-mail: aquaterratest @abv.bg

⁵⁾ СМБ, гр.София,1000, ул. „Г.С.Раковски № 108, e-mail: dimka_st_ivanova@yahoo.com

Резюме: Докладът представя класификация на методи, използвани в аналитичната химия съгласно някои международни ръководства. Направено е обсъждане на взаимната връзка между понятията измерване и калибриране и тълкуване на тяхното съдържание. Представени са резултати от прилагани практики за калибриране по относителния метод на спектрофотометри на основа на сертифицирани референтни материали (CRM) и влияещи фактори върху калибровъчна крива. Заключенията са на основа експерименталните резултати и анализ на документи.

Ключови думи: калибриране, измервателна система, относителен метод на калибриране, калибровъчна крива, референтен материал, спектрофотометър, абсорбция, вътрешен спектрален коефициент на пропускане, оптичен филтър

1. Въведение

За получаване на информация за количествения състав на веществата и материалите в областта на аналитичната химия се използват множество разнообразни методи и средства за измерване. В лабораторната практика най-често използваните методи за получаване на тази информация, свързана с природата и състава на веществата, са стандартизирани или подробно описани в различни авторитетни публикации и учебници. Известни са различни квалификации, но една от тях е според използвания принцип на измерване и измервателна система (кулонометричен, гравиметричен / тегловен, титриметричен, спектрофотометричен, атамноабсорбционна спектрометрия, оптична емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма, мас-спектрометрия, хроматографски и множество други. Подробно описание за основните техни характеристики и за тенденциите в развитието на инструменталните методи на аналитичната химия е дадено в различни публикации [1].

В областта на химичните измервания се използват различни технически средства като

те биха могли да бъдат групирани условно по следния начин:

- еталонни средства за измерване, включително сертифицирани референтни материали (групата е обособена според заеманото място във веригата за метрологична проследимост);
- средства за измерване, използвани в процеса на аналитичния анализ*: везни, термометри, средства за измерване на обем (колби, пипети, бюрети, пикнометри и др.), вискозиметри, хигрометри, хидрометри, ареометри, електрохимични средства за измерване, като рН-метри, кондуктометри и спектрометри, хроматографи, спектрофотометри, референтни материали, детекторни системи, електроизмервателна апаратура и др.;
- спомагателни средства с общо предназначение, които имат сравнително по-ограничено въздействие върху крайния резултат: пещи, вентилационни системи, средства за подготовка на пробите, утайтели, миксери, термостатни и криогенни вани и др.

*В доклада не се разглеждат техническите средства за вземане на проби, независимо, че методите за вземането на проби има отношение към цялостната, обща аналитична процедура.

- компютри и софтуер за обработка на данни, които все по-често са вградени в измервателната система.
- реагенти и консумативни материали.

По-нататък в текста ще се използва и *понятието измервателна система*, включваща средства за измерване, други устройства, необходимите реактиви и захранване, приспособена да дава информация, която се използва за получаване на *измерените стойности на величини в определени интервали*. [2]

2. Калибрирането на измервателна система част от общата процедура на измерване и аналитичния метод

Необходимото, задължително условие за провеждане на всяко едно измерване е наличието на калибрирана измервателна система [2]. Връзката между измерването и калибрирането е тясна и двупосочна (от една страна калибрирането представлява измервателен процес, а друга - без налична калибрирана измервателна система измерването е неосъществимо, в допълнение резултатите от калибрирането пряко се вписват и влияят върху крайния резултат от измерване на величината (свойството на веществото, явлението, тялото) - обект на измерването. [2], [7]

Калибрирането на измервателната система е тясно свързано и с осигуряване на метрологичната проследимост на резултатите от измерванията до референтен елемент. [10] Той може да е практическата реализация на единица за измерване, еталон, процедура на измерване, която показва измервателна единица, когато величината не е ординална. [2] В химическите измервания веригите за метрологичната проследимост много често съдържат и трите вида референтни елементи. Ключова роля в модела на измерване, калибриране и при осигуряване на метрологичната проследимост имат сертифицираните референтни (сравнителни) материали (CRM).

Провеждането на измерване изисква подробно, ясно дефиниране, описване на обекта на измерване, определяне на величината, която най-точно описва свойството, което ще се изследва и измерва, и изпитва. Обикновено измерваните величини и съответните единици за измерване при количествено определяне на състава на веществата са: молна част, mol/mol; масова част, kg/kg; обемна част, m³/m³; молна концентрация, mol/m³; масова концентрация kg/m³; моалалност, mol/kg.

Използването на документиран потвърден

метод и процедура за измерване е от решаващо значение за последователно и правилното извършване на отделните измервателни операции. Съгласно публикация [4] те могат да бъдат обособени в следните групи: изчислителни, относителни, сравнителни.

От гледна точка на стандартизацията (EN ISO/IEC 17025) методите за изпитване са стандартизирани и нестандартизирани. Независимо от тази класификация добрата лабораторна практика изисква потвърждаване и доказателства, че методът за измерване отговаря на поставената цел и приложение [6] - задача на всяка технически компетентна лаборатория.

В публикация [4] са дадени различните методи за калибриране, които са разграничени по класове (видове), аналогични на методите за измерване, посочени по-горе в текста на доклада.

За клас “изчислителни“ методи на калибриране основните операции са насочени към определяне на стойността на измерваната величина и прилагането на общо приетите процедури за изчисляване на неопределеност на измерване на основа на приетия модел на измерване.

За *втория клас - „относителни“ методи на калибриране* се обръща внимание на основния референтен елемент (обикновено CRM, RM, чисто вещество) за приготвяне на съответния калибратор, на метрологичния статус (основно за валидността на калибриране) на използваните средства за измерване на величините в модела за получаване на калибраторите (обикновено средства за измерване на маси и обеми), както и всички други, имащи определено значение при тяхното приготвяне: например термометри, pH метри, кондуктометри и др. Методът изисква подробно описание на качествата на веществото, което се разтваря, на разтворителя. Количествено определените техни свойства - величини, участват като входни елементи в модела на измерване, свързан с процедурата на приготвянето на калибраторите. Оценената изходна величина на този модел е стойността на калибратора с оценена присъединена неопределеност. При този подход калибраторът се измерва с измервателния инструмент, участващ в системата, при еднакви експериментални условия, така както рутинно се измерва пробата. Този подход е приложим, когато няма влияние на разликите между калибраторите и пробите или това влияние е оценено като пренебрежимо. Представянето на резултатите от калибрирането най-често е с калибровъчна графика, калибровъчна диаграма.

За третия клас - процедура на калибриране използването на CRM е от решаващо значение. Сертифицираната стойност на CRM трябва да е близка до "истинската стойност"; за намаляване на матричните ефекти стремежът е матриците на пробите и на CRM да са подобни, така че тяхното евентуално различие да не бъде източник на систематичен принос към неопределеността на измерването. Измервателният инструмент, влизащ в системата, е чувствителен не само към величината, свързана с анализа, но и към различието в матриците при отделните проби.

Прилагането на *относителния* метод на калибриране намира приложение в множество различни стандартизирани методи за изпитване на различни продукти (води, почви, храни, кожи, козметика, метали и др.), например: ISO 7150-1, БДС EN 26777, EN ISO 10304-1, EN ISO 11885, ISO 6439 EPA 9014, EN ISO 6468, ISO 10382, EN 14039, ENV 13800, EN 12822, EN 12856 EN 14084. Посоченият списък е примерен и извадката е ограничена, като целта е илюстриране в подкрепа на твърдението по-горе.

В голяма част от методите за изпитване - определяне на количествен състав, методът за калибриране е описан и е част от общата процедура на изпитване / измерване, дадена в стандарта. В част от стандартизираните методи често се посочва интервалът за рекалибриране - обикновено това са кратки интервали (преди измерване, седмично, месечно и т.н.), поради специфичните особености на основния измервателен инструмент (спектрометър, хроматограф, спектрофотометър, ИСР-спектрометър и др.). От прегледа на повечето стандартизирани методи, следва, че за голяма част от методите, не се дава конкретна процедура за изчисляване на неопределеността на измерване за описаното калибриране и за влиянието на резултатите от калибрирането върху крайния резултат на измерване. Добрата лабораторна практика и множеството документи за изчисляване на неопределеност на измерване, издадени от ISO, EA, EURAMET, ILAC дават насоки, включително и правила за обработка на данните и съставяне на бюджет на неопределеност.

3. Експериментални резултати от калибриране на спектрофотометър по различни техники и оценяване на влиянието му върху крайния резултат от измерване

На основа на теоретични положения, изслед-

вания и правила [1],[2],[4],[9],[11], както и на указанията в т.2 на доклада, бяха проведени експерименти, изпълнявайки стандартизиран метод за измерване, даден в БДС ISO 7150-1.

Спектрофотометрията е инструментален метод на аналитичната химия, който се основава на селективното поглъщане на оптичното лъчение от прозрачна, нерассейваща, хомогенна проба - слой с определена дебелина. Пробата се облъчва с монохроматично лъчение от оптичния спектър, като най-често то е в частта на ултравиолетовата и видимата област на спектъра. [1], [11].

Спектрофотометричният метод съгласно класификация, отразена в публикация [4], е относителен метод на измерване. Реализирането на монохроматизацията на оптичното лъчение е чрез устройство – монохроматор - съставна част на спектрофотометъра, детекторната и измервателната система, се основава на различни техники, но стремежът е реакцията да е линейно зависима от въздействието. Пробата се поставя в кювета, както и празната проба (обикновено с разтворителя).

Така описаната схема дава възможност за измерване на величината *спектрална абсорбция*, означена със символи A_{λ} , или $A_{\lambda}(\lambda)$, както и на величината вътрешен спектрален коефициент на пропускане, $\tau_i(\lambda)$, дефинирани за много тесен спектрален обхват, а в идеалния случай за определена дължина на вълната, λ . Връзката между двете величини е следната [14]:

$$A(\lambda) = -\log \tau_i(\lambda) \quad (1)$$

Относителният метод се осъществява чрез измерване на сигнала след преминаване на монохроматичното лъчение през празната проба (разтворител в кювета) и измерване на сигнала след преминаване на същото монохроматично лъчение през пробата (разтвора, поставен в еднаква кювета с тази на празната проба). Този метод е известен и прилаган при количествен анализ на разтвори. На основа на закона на Буге - Ламберт-Бер се определя концентрацията от измерване на абсорбцията съгласно следното съотношение:

$$A_{\lambda} = \epsilon l c \quad (2)$$

където

ϵ е специфична характеристика за изследваното вещество, моларна абсорбируемост;

l - дебелина на поглъщащия слой (реализиран чрез дебелината на кюветата);

c – молна концентрация.

В редица публикации, стандарти за величина-

та спектрална абсорбция $A(\lambda)$ или A_λ , се използва термина спектрална вътрешна оптична плътност $Di(\lambda)$, като в някои публикации и технически документи, все още се среща терминът екстинция, $E(\lambda)$. Посочените величини се отнасят за оптични свойства на хомогенен, неразсейващ пласт [14].

Съгласно критериите на ISO Guide 32 [4] методът за калибриране на измервателната система - спектрофотометър се класифицира като относителен и изисква калибриране то да се извършва чрез калибратори- разтвори с известна концентрация, получени по метода на приготвяне (обемен или теловен) от RM с приписана стойност или получени от CRM - основен референтен елемент за осигуряване на метрологичната проследимост по подобна процедура на приготвяне. Индикациите, отчетени по фотометричната скала на спетрофотометъра при измерване на калибраторите - разтвори могат да бъдат величините спектрална абсорбция или вътрешен спектрален коефициент на пропускане, в някои спектрофотометри индикацията е моларна концентрация/ масова концентрация,

В изпълнение на метода за калибриране описан в стандарта БДС ISO 7150-1 „Качество на водата. Определяне на амоняк т.7.5 и т. 7.3.2 се извършиха последователни калибрания на два рутинни, лабораторни спектрофотометра:

1. S-20, BOECO, Германия,
2. DR 3900, S/N-HACH LANGE, Германия

Условията на измерване и на калибриране са идентични (празна проба-дестилирана вода с дебелина на кюветата, еднаква с тази на измерваната проба, дължина на вълната приблизително 655 nm, предварително термостатиране на разтворите и други, описани в стандарта). Сигналят от спектрофотометъра – (индикацията) съгласно техните възможности, може да се представи чрез спектрална абсорбция, спектралния вътрешен коефициент на пропускане или концентрация при определена избрана от оператора дължина на вълната. Посочените величини, определени като спектрални са зависими от дължината на вълната, λ , поради своята същност– двумерни величини.

Една особеност при избора на λ , дадена в този стандарт, е изискването: „измерването на абсорбцията на разтвора да е при дължина на вълната на максимална абсорбция, приблизително 655 nm“. От метода, описан в стандарта БДС ISO 7150-1, следва, че измерването и калибрирането следват стандартизираните условия, но при избора на λ има допуснатата известна свобода, основаваща се на записа“приблизително при

дължина на вълната 655 нанометра“. Измерването би могло да бъде проведено в интервал около тази λ , при която се установява максималната абсорбция“.

Експерименталното калибриране се проведе, използвайки референтен елемент- CRM, който е „стандартен разтвор NH4“– производител Fluke, валиден до 12/2015 г., със сертифицирана стойност на величината концентрация 1001 mg/L. От него по обемен метод се получи три калибрационни разтвора. Прилагайки, установената лабораторна процедура и описания в нея алгоритъмът за изчисляване на стойностите на концентрациите на разтворите и на неопределеността се определиха данните за калибраторите и се построиха калибровъчни криви при дължини на вълната: 650 nm, 655 nm, 658 nm. Проведе се изследване- „тест за устойчивост“ на метода, при вътрешно лабораторно изследване, съгласно стандартизирания метод, при известни малки промени в избора и нагласяването на дължина на вълната върху скалата за дължина на вълната на съответния спектрофотометър. Изследваха се измененията в калибровъчните криви, респективно на отчетения резултат за пробата от двата спектрофотометъра: S-20, BOECO и спектрофотометър DR 3900, S/N-HACH LANGE при промяна на едно от условията- дължина на вълната в интервал 8 нанометра. Избраните дължини на вълната са: 650 nm, 655 nm, 658 nm. Калибрирането се извърши в три точки с три калибрационни разтвори с масова концентрация 0.04 mg/L, 0.10 mg/L, 0,40 mg/L и 0.0 mg/L (празна проба). Целта на експеримента е да се изследва експериментално степента на устойчивост на крайния резултат на измерената концентрация на проба от симулирана неточност в скалата за дължина на вълната на спектрофотометъра, който е калибриран при посочените три различни дължини по относителния метод, описан в стандарта БДС ISO 7150-1 и в Guide ISO 32. Получените експериментални данни показват, че корелационния коефициент остава постоянен за всички построени калибровъчни криви на двата спектрофотометъра и техния наклон (мярка за чувствителността на метода) не се променя. Данните от спектрофотометричното измерване на масовата концентрация на проба, анализ амоняк NH4 са:

- 1.Спектрофотометър S-20, BOECO:
концентрация с при дължина на вълната, с (650)= 0.107 mg/L; с (655)=0.104 mg/L;
с (658)= 0.110 mg/L;
- 2.Спектрофотометър DR 3900, S/N-HACH

LANGЕ концентрация с при дължина на вълната, $c(650)=0.103 \text{ mg/L}$; $c(655)=0.106 \text{ mg/L}$; $c(658)=0.110 \text{ mg/L}$. Разликите в измерените концентрации на амоняка в проба вода от калибровъчната крива на първия спектрофотометър при различни λ в интервала от 650 nm до 658 nm достига до 0.006 mg/L; за вторият спектрофотометър тя е 0.004 mg/L. При стандартизираната $\lambda = 655 \text{ nm}$, разликата в концентрациите на амоняка, измерана на първия и втория спектрофотометър е 0.002 mg/L, аналогично за $\lambda = 650 \text{ nm}$ тя е 0.004 mg/L, за $\lambda = 658 \text{ nm}$ тя е 0 mg/L, т.е. съвпада. Тестът показва, че този метод е сравнително устойчив на малките промени в избирането на λ , което също би могло да се дължи и на спектралното разпределение на спектралната абсорбция в този интервал на дължини на вълната (с плато) или допуснатото симулативно изменение на дължината на вълната влияе в крайния резултат в границите на допустимите стойности. За концентрацията на изследваното вещество-амоняк. Тези данни дават представа за степента на влиянието или на невлияние на измененията при избора и нагласяването на стойността на λ по скалата за дължина на вълната върху резултата на измерваната величина на пробата при указаните стандартизирани условия на измерване.

За установяване на грешката на показанията на скалата за дължина на вълната се използва един от традиционните методи за измерване и оценка – сравняване на стойностите на дължините на вълните на минимумите на пропускане на еталонен оптичен, холмиев филтър, селективен прозрачен материал, представляващ плоскопаралелна кварцова пластина с включени в състава ѝ редкоземни елементи – CRM. Чрез сканиране по скалата на дължина на вълната се откриват относителните минимуми на спектралния коефициент на пропускане (величина различна от вътрешния спектрален коефициент на пропускане) спрямо въздух:

$$\tau(\lambda) = \frac{\Phi_{\lambda}(\lambda)}{\Phi_{o\lambda}(\lambda)} \quad (3)$$

където $\Phi_{\lambda}(\lambda)$ е преминалият спектрален поток лъчение през оптичния филтър; $\Phi_{o\lambda}(\lambda)$ е падналият върху оптичния филтър поток лъчение, излъчен от монохроматора.

Свидетелството за калибриране на филтъра-CRM е издадено от РТВ, Германия.

Изследвана беше скалата на дължина на въл-

ната на спектрофотометър тип S-20, ВОЕСО, Германия чрез няколкократно измерване на холмиевия филтър и експерименталното установяване на минимуми на пропускане на филтъра. Съгласно техническите документи на спектрофотометър S-20, ВОЕСО, чиито основни метрологични характеристики за са: спектрална ширина на процепта 8 nm; допустима грешка на скалата за дължина на вълната $\lambda = \pm 2 \text{ nm}$; стъпка на сканиране 1 nm. В таблица 1 са представени резултатите от измерванията на дължините на вълните, при които са открити минимуми на пропускане и те са сравнени със стойностите от свидетелството на холмиевия филтър.

Таблица 1. Резултати от измерванията с холмиев филтър

Стойности от свидетелството $\lambda, \text{ nm}$	Измерени стойности $\lambda, \text{ nm}$
418,62 ± 0,15	416 ± 1
453,61 ± 0,15	453 ± 1
536,33 ± 0,15	533 ± 1
637,68 ± 0,15	635 ± 1

Резултатите показват, че грешките на стойностите от скалата на дължината на вълната на посочения спектрофотометър са в интервала на допустимите стойности, указани в техническата документация на уреда – до два нанометра.

Това метрологично изследване и оценяване на грешката на скалата за дължина на вълната е необходима предпоставка за използване на спектрофотометъра за различни измервателни задачи и анализи, при които условията за избора на дължината могат да бъдат и по-строги. Калибриране на скалата за λ дава възможност и за въвеждане на корекции при избора на дължината на вълната и получаване на намалени приноси за това влияние върху измерваните стойности на величините със спектрофотометъра; оценяват се грешките в различните точки на скалата за дължината на вълната и е възможно чрез тяхното познание да се определят приносите върху резултата от измерване по фотометричната скала на спектрофотометъра в зависимост от характера на изследваната проба. При селективни (цветни) това влияние може да се окаже значително. [9]

Метрологичната практика ни насочва към изследване и на други влияещи фактори при изследване и оценяване на метрологичните качества на спектрофотометъра, за да се уста-

нови дали той отговаря на изискванията, дадени от производителя в техническата документация, на данни от протокола за проведено изпитване на определени негови метрологични свойства (влияние на разсеяното лъчение, нестабилност на фотометричната система, нестабилност на излъчвания от източника поток лъчение, геометрия на измерването и влиянието ѝ върху празната проба и измерваната проба и др). [9],[13] Целите на подобни метрологични експерименти обикновено се постигат при изследване, изпитване на качествата на спетрофотометъра и оценяването му спрямо изискванията на техническата документация или други спецификации и норми. подходящи за тези метрологични изследвания на спектрофотометричната апаратура са еталонни комплекти оптични филтри, отличаващи се със стабилност и високо качество- комплекти оптични филтри на NIST SRM 2035, SRM 930e както и използваните у нас комплекти СОД 274 [12] Внимателният прочит на свидетелствата показва, че *измерваната величина е спектрален коефициент на пропускане на тяло спрямо въздух, която не е свързана с концентрацията и Закона на Буге-Ламберт-Берне е в сила. От това следва, че калибрирането с оптичните филтри не дава пряка възможност за използване на данните за крайния резултат от измерване-концентрация.* При калибриране на фотометричната скала на спектрофотометър с оптични филтри се дава представа за нелинейността на фотоприемника и измервателната система. Оценява се неопределеността на измерване при калибрирането на скалата за спектрален външен коефициент на пропускане или външна оптична плътност.

Те се отличават от така разгледаното калибриране на спектрофотометър по относителен метод, при който измерваната величина е спектрална абсорбция (спектрална вътрешна оптична плътност), като данните от калибрирането пряко участват за получаването на приписаната стойност на измерваната величина концентрация. Тази процедура реализира втория етап от определението за калибриране и е в съответствие с него.

Други метрологични практики препоръчват за калибрирането на фотометричната скала на спектрофотометъра, измерващ спектрална абсорбция да се използват подходящи разтвори, например разтвори на калиев бихромат, кобалто-амониев сулфат, които възпроизвеждат посочената величина например (CRM- SRM 931-NIST и други). Това калибриране е подходящо за установяване на линейността на фотометричната скала и за

използване на информацията за неопределеност на измерване от сертификата на калибриране на уреда за крайния резултат (и значително в малка степен за приписаната стойност на величината концентрация, поради различията в матриците на калибраторите и веществото, което се определя.

4. Заключение

Анализът по документи и експерименталните резултати показват, че да се приложи добрата лабораторна практика при решаване на конкретни измервателни задачи от съществено значение е:

- правилно, подробно описание на обекта на измерване и измерваната величина, която се свързва чрез модела на измерване с резултата от измерването;
- да се проведе калибриране на измервателната система, което осигурява максимална полезност и информация за крайния резултат от измерването и неговата метрологична проследимост. Необходимо е да се вземе под внимание връзката измерване – калибриране;
- документиране на процедурите и на записите от калибрирането, измерването;
- определяне на честотата на калибриране, съобразявайки се с изискванията и спецификата на измервателната апаратура;
- използване на квалифициран, обучен персонал с компетентност да решава измервателни проблеми, запознат с техниките и актуалните документи в областта на измерване, в която работи и прилагащ основни актуални документи по метрология. (в редица случаи недостатъчната информация или неправилно тълкуване на основни метрологични дейности и на техните цели води до неверни съждения и грешни практики).

5. Литература

[1] Д. Цалев, глава 11 “Аналитични измервания“, Метрология и измервателна техника, том 3, Издателство “Софтрейд“, София, 2012

[2] СД Ръководство IEC/ISO 99:2014, БИС/ VIM 3 „Международен речник по метрология“. Основни и общи понятия и свързани термини, издание на БИС, 2014

[3] EURACHEM Terminology in Analytical Measurement: Introduction to VIM 3 (2011)

[4] ISO Guide 32:1997, Étalonnage en chimie analytique et utilisation de matériaux de référence certifiés, 1997

[5] EURACHEM/CITAC Guide: Traceability in Chemical Measurement, 2003

[6] EURACHEM Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics (2014)

[7] **В. Константинова** “Същността на измерването – основа за формиране на някои възгледи върху метрологията“, Сборник доклади от XXIV Национален научен симпозиум с международно участие “Метрология и Метрологично Осигуряване 2014”, Созопол, 7-11 Септември 2014 г., ТУ - София, България, 2014, ISBN 1313-9126, с.33-38.

[8] ISO 11095: 1997. Linear Calibration using Reference Materials

[9] **Р. Андрейчин, В. Константинова** „Оценка на някои грешки при спектрофотометричните измервания чрез стандартни образци“ сп. „Стандарти и качество“, бр.11, 1984

[10] **В. Константинова.** Калибриране и метрологична проследимост - основа за сравнимост на резултати от измерване., Сборник доклади от XX Национален научен симпозиум с международно участие “Метрология и Метрологично Осигуряване 2010”, Созопол, Септември 9-13 2010 г., ТУ - София, България, 2010, ISBN 1313-9126, с.22-26]

[11] **Здр. Бургуджиев.** “Молекулен спектрален анализ и спектрофотометрия”, изд. “Наука и изкуство”, София, 1986

[12] Patent for invention N 62670 B1 / 04.2000 D-r V.Konstantinova, D-r Al. Bankov, Ing. D. Terziev . Set of optical filters.

[13] Fundamentals of UV_VIS spectroscopy, Workbook, Agilent Technologies, 2000.

[14] CIE, CIE DS 017.2/E, Vocabulaire International de l'Eclairage,(2009)

Данни за авторите:

Весела Руменова Константинова. Доктор, Магистър по физика, специалност - Физика на твърдото тяло (1972), СУ „Св. Кл. Охридски“-София; професионален опит над 25г. в Български институт по метрология-НЦМ; Съюз на метролозите в България. Област/и на научни интереси - теория на измерването, спектрофотометрия, референтни материали и техните свойства, управление на средствата за измерване, система за управление

на измерванията, акредитация на лаборатории, обучения по метрология.

Анжела Любенова Кунова. Магистър по инженерна физика, СУ “Св. Климент Охридски”–специалност “Приложна оптика” (1994 г.); месторабота БИМ, ГД “НЦМ”. Научни интереси в областта на оптичните измервания и изследване на еталони в посочената област.

Диана Данева- Прибойска. Магистър инж. химик, ВХТИ, Факултет »Неорганична химия», ръководител лаборатория за изпитване «Акватератест», професионален опит в „ Централна Научно Изследователска Лаборатория ”Геохимия”- Минно – геоложки университет “Св. Иван Рилски“ Област/и на научни интереси: анализ на проби от околната среда с използване на различни аналитични техники (Атомна абсорбция, ICP-OES, Газова хроматография, Течна хроматография спектрофотометрия, Разработка и валидиране на нови методи, акредитация.

Галя Стоянова Магистър инж. химик, Висш химико технологичен институт-София, Факултет по Органична химия, специалност Технология на органичен синтез, професионален опит в „ Централна Научно Изследователска Лаборатория ”Геохимия”- Минно – геоложки университет “Св. Иван Рилски“ водещ експерт и зам.ръководител в лаборатория за изпитване «Акватератест», Област/и на научни интереси: анализ на проби от околната среда с използване на различни аналитични техники (Атомна абсорбция, ICP- OES, Газова хроматография, Течна хроматография спектрофотометрия, Разработка и валидиране на нови методи, акредитация, председател на ТКА“Изпитване“- ИА БСА.

Димка Стойкова Иванова, инж. химик, работа в областта на законовата и научната метрология в БИМ в периода от 1989 г. до 2014 г.; настояща работа в „Овергаз мрежи” АД. Област/и на научни интереси – охарактеризиране и сертифициране на сравнителни материали, еталонно измерване на рН, обучения по метрология – метрологична проследимост, неопределеност на измерване, валидиране на методи, контрол на качеството на резултатите от измерване, акредитация на лаборатории – изисквания, свързани с техническата компетентност.

CALIBRATION OF MEASUREMENT INSTRUMENTS USED IN CHEMISTRY- PROBLEMS AND A GOOD LABORATORY PRACTICE

*Vessela Konstantinova¹⁾, Anjela Kunova²⁾, Diana Priboiska³⁾,
Galya Stoyanova⁴⁾, Dimka Ivanova⁵⁾*

¹⁾ UMB, Sofia 1000, 108 G.S. Rakovski, str. e-mail: vrkonstantinova@hotmail.com

²⁾ BIM, GD NCM, Sofia, 1040, D-r G. Dimitrov, 52-B, bul.,

e-mail: a.kunova@bim.government.bg, www.bim.government.bg

^{3),4)} LETT "Aquaterratest", Sofia 1574,23, Slatinska, str., e-mail: aquaterratest@abv.bg

⁵⁾ UMB, Sofia 1000, 108 G.S. Rakovski, str. e-mail: dimka_st_ivanova@yahoo.com

Abstract: This paper presents a classification of the measurement methods used in analytical chemistry according to some international guidelines and it discusses the relationship between content of the concept "measurement" and "calibration". It considers a few spectrophotometer calibration practices on the basis of the CRM by relative calibration method and effects of some influence factors on the calibration curve. The conclusions are made on the basis of the obtained experimental results.

Key-Words: calibration, measuring system, relative calibration method, calibration curve, reference material, spectrophotometer, absorbance, internal spectral transmittance, optical filter

References

[1] **D. Tsalev**, Glava 11 "Analitichni izmervaniya", Metrologiya i izmervatelna tehnika, tom 3, Izdatelstvo "Softreyd", Sofiya, 2012

[2] SD Rakovodstvo IEC/ISO 99:2014, BIS/VIM 3 „Mezhdunaroden rechnik po metrologiya“. Osnovni i obshti ponyatiya i svarzani termini, izdanie na BIS, 2014

[3] EURACHEM Terminology in Analytical Measurement: Introduction to VIM 3 (2011)

[4] ISO Guide 32:1997, Étalonnage en chimie analytique et utilisation de matériaux de référence certifiés, 1997

[5] EURACHEM/CITAC Guide: Traceability in Chemical Measurement, 2003

[6] EURACHEM Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics (2014)

[7] **V. Konstantinova** "Sashtnostta na izmervaneto -osnova za formirane na nyakoi vazgledi varhu metrologiyata", Sbornik dokladi ot XXIV Natsionalen nauchen simpozium s mezhdunarodno uchastie "Metrologiya i Metrologichno Osiguruyavane 2014", Sozopol, 7-11 Septemvri 2014 g., TU - Sofiya, Balgariya, 2014, ISBN 1313-9126, s.33-38.

[8] ISO 11095: 1997. Linear Calibration using Reference Materials

[9] R.Andreychin, V.Konstantinova „Otsenka na nyakoi greshki pri spektrofotometrichnite izmervaniya chrez standartni obraztsi" sp. „Standarti i kachestvo", br.11, 1984

[10] **V. Konstantinova**. Kalibrirane i metrologichna prosledimost - osnova za sravnimost na rezultati ot izmervane., Sbornik dokladi ot XX Natsionalen nauchen simpozium s mezhdunarodno uchastie "Metrologiya i Metrologichno Osiguruyavane 2010", Sozopol, Septemvri 9-13 2010 g., TU - Sofiya, Balgariya, 2010, ISBN 1313-9126, s.22-26]

[11] **Zdr. Burgudzhiev**. "Molekulen spektralni analiz i spektrofotometriya", izd. "Nauka i izkustvo", Sofiya, 1986

[12] Patent for invention N 62670 B1 / 04.2000 D-r V.Konstantinova, D-r Al. Bankov, Ing. D. Terziev . Set of optical filters.

[13] Fundamentals of UV_VIS spectroscopy, Workbook, Agilent Technologies, 2000.

[14] CIE, CIE DS 017.2/E, Vocabulaire International de l'Eclairage,(2009)

КАЛИБРОВКА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ХИМИИ - ПРОБЛЕМЫ И ХОРОШИЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ПРАКТИКИ

*Весела Константинова*¹⁾ *Анджела Кунова*²⁾, *Диана Прибойска*³⁾
*Галя Стоянова*⁴⁾, *Димка Иванова*⁵⁾

¹⁾ СМБ, гр.София,1000, ул. „Г.С.Раковски № 108, e-mail: vrkonstantinova@hotmail.com

²⁾ БИМ- ГД „НЦМ“, гр.София 1040, бул., д-р Г. М. Димитров” № 52-Б,
e-mail: a.kunova@bim.government.bg

^{3), 4)} ЛЕТИ „Акватератест” при ИССЕ ООД, гр.София 1574, , ул. „Слатинска” № 23,
e-mail: aquaterratest @abv.bg

⁵⁾ СМБ, гр.София,1000, ул. „Г.С.Раковски № 108, e-mail: dimka_st_ivanova@yahoo.com

Резюме: В докладе представлена классификация методов, используемых в аналитической химии в соответствии с некоторыми международными указаниями. Обсуждается взаимосвязь между понятиями измерения и калибровки и приводится толкование их содержания. Представлены результаты применяемых в практике калибровки спектрофотометров по относительному методу на основе сертифицированных референтных материалов (CRM) и влияющих факторов на калибровочную кривую. Выводы основаны на экспериментальных результатах и анализе документов.

Ключевые слова: калибровка, измерительная система, относительный метод калибровки, калибровочная кривая, референтный материал, спектрофотометр, абсорбция, внутренний спектральный коэффициент пропускания, оптический фильтр