

Лекція 1.

Тема. Вступ в метрологію хімічного аналізу і фізико-хімічних вимірювань.

План лекції

1. Основні поняття, постулати і принципи метрології
2. Засоби вимірювання, метод і методика виконання вимірювань (аналізу), суб'єкти вимірювання.
3. Класифікація вимірювань, їх результатів і похибок.
4. Сутність і прояв випадкових і систематичних похибок.

1. Основні поняття, постулати і принципи метрології

1.1. Визначення метрології

Метрологія – наука про вимірювання, методи і засоби забезпечення їх єдності та способи досягнення необхідної точності.

Слово «метрологія» утворене з двох грецьких слів: «метрон» - міра і «логос» - вчення, тобто дослівний переклад цього слова означає «вчення про міру».

Теоретична метрологія базується на законах фізики і математики. Правовою базою законодавчої метрології в Україні є закони «Про забезпечення єдності вимірювань» і «Про технічне регулювання».

1.2. Фізичні величини та їх вимірювання

Основними поняттями метрології є поняття «фізичної величини» і «вимір». Фізична величина - характеристика однієї з властивостей фізичного об'єкта (фізичної системи, явища або процесу), загальна в якісному відношенні для багатьох фізичних об'єктів, але індивідуальна в кількісному відношенні для кожного з них. Наприклад, оточує нас має властивість протяжності. Характеристикою протяжності є довжина. Будь-які явища в реальному світі протікають не миттєво, а мають властивість тривалості. Характеристикою тривалості є час. Концентрація і зміст компонентів, з яких складаються матеріальні об'єкти, відносяться до фізичних величин і є характеристиками складу об'єкта. Поряд з фізичними існують і нефізичні величини, наприклад, запах і смак. На відміну від фізичних нефізичні величини не вимірюються, а оцінюються. Крім розглянутих вище фізичних і нефізичних величин матеріального світу існують і математичні величини, які не вимірюються і не оцінюються, а обчислюються.

Фізичні величини утворюють систему, тобто являють собою сукупність, утворену згідно з певними принципами. У середині системи фізичні величини поділяються на основні і похідні. В якості основних фізичних величин

виступають ті з них, які характеризують фундаментальні властивості матеріального світу. Такими є 7 величин: довжина, маса, час, сила електричного струму, термодинамічна температура, кількість речовини та сила світла. Всі інші фізичні величини є похідними і виражаються через основні. Наприклад, швидкість = довжина / час; об'єм = довжина³; густина = маса / довжина³. Похідною фізичною величиною є і концентрація = кількість речовини / довжина³.

На відміну від основних фізичних величин, які завжди є розмірними, похідні фізичні величини можуть бути розмірними і безрозмірними. Розмірністю називають вираз у формі статевого одночлена, складеного з творів символів основних фізичних величин в різних ступенях, що відображає зв'язок даної фізичної величини з основними фізичними величинами з коефіцієнтом пропорційності, рівним одиниці. При записи розмірності символи основних величин прийнято записувати великими літерами. Наприклад, розмірність швидкості - LT⁻¹ (де L і T - розмірності довжини і часу), сили - MLT⁻² (де M - розмірність маси). Показники ступеня (показники розмірності) можуть бути, як цілими, так і дробовими числами. Якщо показник розмірності хоча б однієї основної величини, з якої утворюється похідна величина, не дорівнює нулю, то така похідна фізична величина називається розмірною. В іншому випадку - безрозмірною. Прикладами безрозмірних величин можуть служити оптична густина і різні частки, наприклад, об'ємна або масова.

Вимірювання є ключовим поняттям метрології. Виміряти фізичну величину - значить експериментально зіставити її з іншою величиною, що є тією ж характеристикою об'єкта, прийнятої за одиницю. Вимірювання може бути записано в формі рівняння:

$$Q = n[Q],$$

де Q - вимірювана фізична величина, [Q] - одиниця цієї фізичної величини, n - чисельне значення вимірюваної фізичної величини. 8 Основи метрології фізико-хімічних вимірювань і хімічного аналізу

Одиниця фізичної величини – фізична величина фіксованого розміру, якої умовно присвоєно числове значення рівне 1, і застосовується для кількісного вираження однорідних фізичних величин. Вибір одиниці фізичної величини довільний і є предметом домовленості. Чисельне значення вимірюваної фізичної величини залежить від вибору її одиниці. Від вибору одиниці не залежить розмір фізичної величини.

1.3. Принцип єдності вимірювань. Одиниці фізичних величин. Одиниці концентрації

Основним принципом метрології є принцип єдності вимірювань. Єдність вимірювань – це стан вимірювань, що характеризується тим, що їх результати виражаються в узаконених одиницях, розміри яких у встановлених межах рівні розмірам одиниць, відтворюваних первинними еталонами, а похибки результатів вимірювань відомі та із заданою ймовірністю не виходять за встановлені межі. Таким чином, забезпечення єдності вимірювань неможливо без використання одних і тих же одиниць фізичних величин. У 1960 році була введена Міжнародна система фізичних одиниць СІ (SI) (див. табл. 1.1.).

Таблица 1.1. Единицы основных физических величин системы СИ

Физическая величина	Обозначение	Обозначение размерности	Единица физической величины	Обозначение
Длина	<i>L</i>	<i>L</i>	метр	<i>М, m</i>
Масса	<i>M</i>	<i>M</i>	килограмм	<i>Кг, kg</i>
Время	<i>t</i>	<i>T</i>	секунда	<i>с, s</i>
Сила тока	<i>I</i>	<i>I</i>	Ампер	<i>А, A</i>
Температура	<i>T</i>	θ	Кельвин	<i>К, K</i>
Сила света	<i>J</i>	<i>J</i>	кандела	<i>Кд, cd</i>
Количество вещества	<i>n, \gamma</i>	<i>N</i>	моль	<i>моль, mol</i>

Система СІ є обов'язковою з 1 січня 1980 року.

Моль – одиниця кількості речовини в системі СІ - дорівнює кількості речовини, що містить стільки ж структурних елементів (атомів, іонів, молекул або інших частинок), скільки атомів міститься в 12 г ізотопу ^{12}C . Це число називається числом Авогадро $N_A [(6,02296 \pm 0,00016) \cdot 10^{23}]$.

Одиниці фізичних величин, які входять в систему СІ, називаються позасистемними. Перелік одиниць СІ і позасистемних одиниць наведено в ГОСТ (Державному стандарті) 8.417-81 «Метрологія. Одиниці фізичних величин». Крім системи СІ існують інші системи, наприклад, СГС (сантиметр, грам, секунда).

Щодо системи СІ позасистемні одиниці поділяють на 4 види (рис. 1.1):

- 1) допустимі до застосування нарівні з одиницями СІ, наприклад, тонна - одиниця маси, літр (л) - одиниця обсягу та місткості, $1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3$;
- 2) допустимі до застосування тільки в спеціальних областях, наприклад, світловий рік - в астрономії, гектар - у сільському господарстві;
- 3) тимчасово допускаються, тобто використовувані до постанови про їх вилучення, такі як морська миля, карат;

4) підлягають вилученню з ужитку, наприклад, міліметр ртутного стовпа, кінська сила, центнер, ангстрем, калорія.

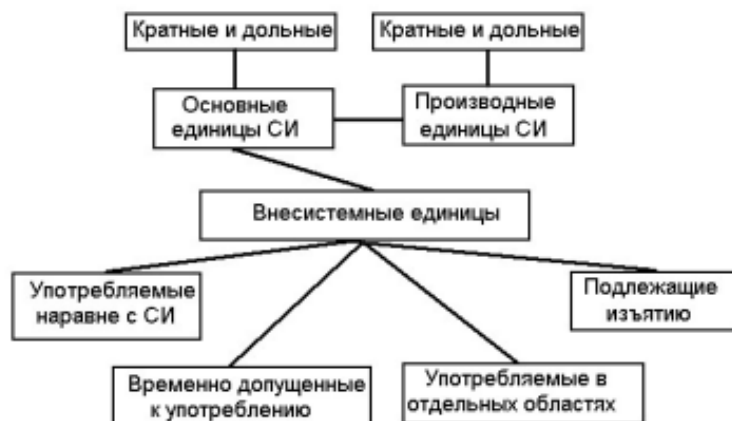


Рис. 1.1. Схема взаимосвязи единиц системы СИ и внесистемных единиц физических величин

Останні в силу історичних традицій, а часто через незнання продовжують використовуватися не тільки на побутовому рівні, але і в науковій літературі.

Похідні одиниці утворюються з основних і раніше утворених похідних одиниць за допомогою рівнянь зв'язку між фізичними величинами, в яких числові коефіцієнти дорівнюють одиниці. Похідні одиниці служать для вимірювання похідних фізичних величин. Наприклад, швидкість виражається в м / с; концентрація виражається в моль / м³.

З основних і похідних одиниць СИ утворюються кратні і частинні одиниці, які в ціле число раз (як правило, в 10 n, де n - ціле число, яке може мати різний знак), відповідно, більше або менше базової одиниці. Приклади кратних одиниць - кілометр і мегагерц, часткових - міліметр або мікроампер. Найважливішою фізичною величиною, що відноситься до області хімічного аналізу, є концентрація. Згідно з основними канонами метрології концентрація - міра (характеристика) складу речовини або об'єкта. Концентрація походить від латинського concentration - зосередження і є похідною фізичною величиною. Концентрація дорівнює відношенню кількості речовини в системі до об'єму цієї системи V, і позначається латинською буквою c:

$$c = n_s / V.$$

В системі СИ одиницею концентрації є моль / м³. У практиці хімічного аналізу, як правило, використовують частинні одиниці концентрації, наприклад, моль / л. Поряд з молярною або просто концентрацією в хімічному аналізі досить часто використовуються інші фізичні величини: масова

концентрація, що дорівнює відношенню маси речовини в системі до обсягу системи; об'ємна концентрація, що дорівнює відношенню обсягу речовини в системі до обсягу системи і молярна (молярно-масова) концентрація, що дорівнює відношенню кількості речовини в розчині до маси розчинника.

До введення системи СІ в якості одиниць концентрації часто використовували будь-які форми вираження відносного змісту компонента в системі, а саме його молярну, масову і об'ємну частку. Ці частки зазвичай виражаються в процентах, тобто вони є безрозмірними величинами. До теперішнього часу в якості характеристики відносного змісту мікрокомпонентів використовуються різні частинні показники:

- ppm (промиле) = 10^{-3} (1 частина на тисячу);
- $6 \cdot 10^6$ ppm = (1 частина на мільйон);
- $9 \cdot 10^9$ ppb = (1 частина на мільярд (мільярд));
- $12 \cdot 10^{12}$ ppt = (1 частина на трильйон).

При використанні перерахованих вище часткових показників обов'язково вказується, які частки, об'ємні або масові, застосовуються. Для цього використовуються відповідні індекси, наприклад, ppb v або ppb m. Для характеристики газових сумішей зазвичай використовуються об'ємні, для розчинів - масові частки.

Концентрація компонента має зовсім інший фізичний зміст, ніж його відносний вміст.

Концентрація – це ступінь зосередження компонента в системі, в той час як частка відображає, яка кількість даного компонента в системі в порівнянні із загальною кількістю речовини в цій системі. Особливо чітко ця різниця проявляється в разі газів. Стиснення газу в замкнутій системі шляхом зменшення його обсягу, призводить до збільшення концентрації компонентів газової суміші, в той час як їх частки залишаються незмінними. Для вимірювання концентрації компонента досить виміряти його кількість, масу або обсяг і обсяг системи. Об'єктивним недоліком такої фізичної величини, як молярна концентрація, при приготуванні розчинів є те, що безпосередньо виміряти кількості речовини, як правило, не можна, в той час як виміряти його масу або обсяг зазвичай не становить труднощів.

Той чи інший спосіб вираження концентрації в чому визначається специфікою аналітичного методу - характером функціонального зв'язку величини аналітичного сигналу і концентрації аналіту. Молярна концентрація крім титриметрії, заснованої на законі еквівалентів, зазвичай застосовують в потенціометрії. У спектральних методах аналізу частіше використовують масову, а в хроматографічних методах при аналізі рідин і газів - об'ємну концентрацію визначених речовин. Ще одним аргументом у виборі тієї чи

іншої форми вираження концентрації є призначення результатів аналізу. Так, при аналізі об'єктів навколишнього середовища результати раціонально виражати в одиницях масової концентрації, які використовуються в якості одиниць різних нормативів, зокрема, гранично допустимих концентрацій (ГДК), які для повітряних середовищ виражаються в мг / м³, а для водних - в мг/л.

1.4. Постулати метрології

Метою вимірювання є встановлення значення вимірюваної величини.

Відповідно до першого або основного постулату метрології, результат вимірювання є випадковою величиною. Це пов'язано з тим, що зіставлення вимірюваної величини з одиницею цієї величини, як правило, проводиться опосередковано і зіставлення відбувається під впливом безлічі випадкових і не випадкових факторів, точний облік яких неможливий, а результат спільного впливу непередбачуваний. Головною особливістю вимірювальної процедури є те, що при її повторенні через випадкового характеру вимірюваної величини відлік виходить весь час різним.

Другий постулат метрології: будь-яке вимірювання передбачає обов'язкове використання апріорної інформації про вимірювану величину. По-перше, необхідно мати уявлення про об'єкт аналізу. Наприклад, відомості про те, що об'єктом аналізу є розчин, в якому молекули аналіту диссоціюють на іони, дозволяють для його визначення використовувати електрохімічні методи, наприклад, кондуктометрію, в якій вимірюваною величиною служить електропровідність розчину. По-друге, необхідно знати розмірність вимірюваної величини для того, щоб вибрати одиницю фізичної величини для порівняння. По-третє, необхідно мати хоча б орієнтовний уявлення про розмір величини, щоб вибрати адекватні засоби вимірювання. Нарешті, по-четверте, при вимірі необхідно апріорно знати або встановити фактори, що впливають на результати вимірювання, і потім їх виключити.

1.5. Поняття похибки і невизначеності результату вимірювання

Випадковість результату вимірювання робить необхідним виділення істинного і дійсного значення вимірюваної величини.

Істинне значення фізичної величини (true value of quantity) - це значення фізичної величини, яке ідеальним чином характеризує її в якісному і кількісному відношенні. Відхилення результату вимірювання X від істинного значення вимірюваної величини $X_{\text{іст}}$ називається похибкою (error) результату вимірювання ΔX .

Оскільки істинне значення вимірюваної величини, як правило, не відомо на практиці в якості похибки результату вимірювання приймають його відхилення від дійсного або прийнятого опорного значення вимірюваної величини X дійств. При цьому під дійсним значенням (conventional true value) фізичної величини розуміють її експериментально знайдене значення, настільки близьке до істинного, що в поставленій вимірювальній задачі воно може бути використано замість нього.

При відсутності інформації про дійсне значення вимірюваної величини похибка розраховують, виходячи з прийнятого опорного значення (accepted reference value), в якості якого приймають загальну середню значення (математичне очікування) великого числа результатів вимірювань.

2. Засоби вимірювання, метод і методика виконання вимірювань (аналізу), суб'єкти вимірювання

При виконанні вимірювань фізичних величин використовуються кошти вимірів і метод вимірювань. Засіб вимірювань - це технічний засіб, призначений для вимірювань, має нормовані метрологічні характеристики, що відтворює і (або) зберігає одну або кілька одиниць фізичних величин, розміри яких приймаються незмінними (в межах встановленої похибки) протягом відомого проміжку часу. До засобів вимірювання відноситься і мірний посуд, за допомогою якої відтворюються одиниці об'єму та місткості.

Складні засоби вимірювання, зокрема, аналітичні прилади піддаються періодичній повірці.

Повірка – спосіб визнання засоби вимірювання придатним до застосування на підставі результатів контролю його метрологічних характеристик і підтвердження їх відповідності вимогам, встановленим для даного засобу вимірювання.

Для проведення вимірювань тільки об'єкта і засобів вимірювання недостатньо. Ще необхідно регламентувати, що потрібно зробити із засобом вимірювання і об'єктом вимірювання, щоб виміряти цю фізичну величину. Для цього необхідна методика виконання вимірювань (МВВ) - сукупність дій і правил, виконання яких забезпечує одержання результатів вимірювань з встановленими характеристиками похибки. Різновидом методик виконання вимірювань є методики кількісного хімічного аналізу (МКХА) - послідовність аналітичних процедур із зазначенням правил і засобів їх виконання, які забезпечують отримання з відомою похибкою результатів хімічного аналізу конкретних об'єктів на принципах будь-якого методу аналізу. У свою чергу метод аналізу в метрології виступає в якості методу вимірювань. Метод

аналізу - сукупність хімічних, фізико-хімічних і (або) фізичних принципів отримання інформації про хімічний склад об'єктів матеріального світу.

Отриманий за допомогою МКХА результат аналізу, на підставі якого приймається те чи інше рішення по аналізованого об'єкта, має законну силу тільки в разі попередньої атестації МВВ. Атестація МВВ - це процедура встановлення і підтвердження відповідності МВВ приписуються їй метрологічних характеристик. Так, якщо методика призначена для визначення аналітів в певному діапазоні концентрацій зі встановленою похибкою, то в процесі атестації встановлюють, чи дійсно дана методика відповідає цим вимогам, або приписують їй інший діапазон або іншу помилку, знайдені в процесі атестації.

МВВ (МКХА) виконується оператором (хіміком-аналітиком) або їх групою, як правило, в певній лабораторії. Саме оператор (и) і лабораторія виступають в якості суб'єктів вимірювань. Виділення лабораторій в самостійний суб'єкт вимірювальної процедури пов'язано з різними рівнями кваліфікації персоналу, і їх оснащеності обладнанням, засобами вимірювань і реактивами. На підставі цього в останні роки в якості самостійного метрологічного показника виділяють лабораторну складову похибки, за яким, зокрема, може оцінюватися робота хіміко-аналітичних лабораторій.

3. Класифікація вимірювань, їх результатів і похибок

3.1. Класифікація вимірювань

В даний час прийнято 6 основних класифікаційних ознак вимірювань:

- 1) характеристика точності вимірювання;
- 2) число вимірювань;
- 3) сталість значення вимірюваної величини в процесі вимірювання;
- 4) призначення вимірювання;
- 5) спосіб вираження результату вимірювання;
- 6) спосіб отримання результату вимірювань.

За характером точності розрізняють рівноточні вимірювання, які виконують однаковими по точності засобами вимірювання при одних і тих же умовах і нерівноточних, які виконують різними по точності засобами або в різних умовах. При цьому поняття «умови» включає кваліфікацію персоналу лабораторій. Наприклад, якщо зразки аналізуються за допомогою одного і того ж аналітичного приладу при однакових умовах в одній і тій же лабораторії, такі вимірювання можна назвати рівноточними.

За кількістю вимірів вимірювання поділяються на одноразові і багаторазові. Одиначне вимірювання в метрології називають наглядом, а одиначне (в серії) вимір концентрації аналіту в хімічному аналізі -

паралельним визначенням (replicate). Для отримання результату багаторазових вимірювань результати спостережень обробляються відповідно до законів математичної статистики. Необхідність в проведенні багаторазових вимірювань виникає з першого постулату метрології - випадкового характеру результату вимірювань. Хімічний аналіз проводять, як правило, шляхом багаторазових вимірювань.

Якщо вимірювана величина в процесі вимірювання залишається незмінною, такі вимірювання називаються статичними, якщо змінюється - динамічними. До динамічних вимірювань, зокрема, відносяться вимірювання в потоці контрольованого середовища зі змінною в часі концентрацією аналітів.

За призначенням вимірювання поділяються на технічні, виконувані в процесі наукових експериментів і контролю за різними природними і техногенними об'єктами і процесами і метрологічні - вимірювання з метою відтворення одиниць фізичних величин або передачі їх розміру робочим засобам вимірювання. Так, градування рН-метра по буферним розчинам є метрологічним виміром, а власне вимір рН за допомогою рН-метра - технічним виміром.

За способом вираження результату вимірювання поділяють на абсолютні, коли знаходять величину, виражену в її одиницях, і відносні, коли знаходять відношення величини до одиниці величини або зміна величини по відношенню до однойменної величини, прийнятої за вихідну. Прикладами абсолютно вимірювань можуть служити вимірювання об'єму за допомогою мірного циліндра, або товщини зразка за допомогою мікрометра. В обох случаях результат вимірювання висловлюється в одиницях вимірюваних величин (мілілітрах і мікрометрах). Відносним виміром є, наприклад, вимір відносної вологості повітря за допомогою психрометра.

За способом отримання результатів вимірювань їх поділяють на прямі, непрямі, спільні та сукупні. Прямі вимірювання - це вимірювання, при якому шукане значення величини отримують безпосередньо. Наприклад, вимірювання сили струму амперметром або рН за допомогою рН-метра. Непряме вимір - це вимір при якому значення величини визначають на підставі результатів прямих вимірювань інших величин, функціонально пов'язаних з шуканою. Наприклад, на підставі вимірювання аналітичного сигналу, скажімо, висоти піку h в хроматографії і значення градуировочного коефіцієнта L

Сукупні вимірювання - вимірювання кількох однорідних величин в різних їх поєднаннях, з подальшим вирішенням системи рівнянь. Наприклад, значення маси окремих гир, що входять в набір, знаходять виходячи з значення маси однієї зразковою гирі і результатів вимірювань (порівнянь) мас різних сполучень гир. У хімічному аналізі сукупні вимірювання використовуються

вкрай рідко. Спільні вимірювання - одночасне вимірювання двох або декількох величин для встановлення кореляцій між ними. Наприклад, на принципі спільних вимірів температури і маси зразка заснований метод дериватографія.

Результат хімічного аналізу отримують шляхом виконання непрямих вимірювань, тобто вимірюють не саму концентрацію, а величину, функціонально з нею пов'язану. Наприклад, ЕРС в потенціометрії, граничний дифузійний струм в полярографії, висоту піку в хроматографії. Таким чином, в загальному випадку при лабораторному хімічному аналізі вимірювання є рівноточними, багаторазовими, статичними, технічними, абсолютними або відносними, непрямыми.

3.2. Результат вимірювань і його характеристики

Результат вимірювання фізичної величини - це значення фізичної величини, знайдене шляхом її вимірювання. При виконанні багаторазових спостережень (паралельних визначень) як результат вимірювань (аналізу) виступає усереднене (середнє арифметичне, медіана, або середнє геометричне і ін.) Значення цих спостережень (паралельних визначень). Розрізняють непоправний, тобто до введення поправок, і виправлений (після введення поправок) результат вимірювання. Наприклад, якщо приготувати розчин титранту об'ємно-масовим способом, т. Е. Розчиненням навішування в мірній колбі при одній температурі, а титрування проводити при іншій температурі, то результат аналізу без обліку зміни обсягу титранту зі зміною температури буде невиправленим, з урахуванням останнього - виправленим. Необхідність введення поправок залежить від необхідної точності аналізу і значення самих поправок.

Виділяють 5 основних характеристик результатів вимірювань:

- точність (accuracy);
- правильність (trueness);
- прецизійність (precision);
- повторюваність (збіжність) (repeatability);
- відтворюваність (reproducibility).

Точність – ступінь близькості результату вимірювань до істинного (або в його відсутності прийнятого опорного) значенням вимірюваної величини. Чим менше похибка вимірювання, тим більше його точність. На відміну від похибки, яка за визначенням виражається в одиницях вимірюваної величини, точність, як правило, також як і відносна похибка виражається в частках або відсотках від істинного або прийнятого опорного значення.

Правильність – ступінь близькості середнього значення, отриманого з великої серії результатів вимірювань, кожне з яких може складатися з декількох спостережень, до істинного (або в його відсутності прийнятого опорного) значенням вимірюваної величини. Показником правильності є значення систематичної похибки, складові якої стосовно до хімічного аналізу будуть розглянуті нижче.

Прецизійність – ступінь близькості один до одного незалежних результатів вимірювань однієї і тієї ж величини, отриманих при конкретних регламентованих умовах їх виконання. Прецизійність не має відношення до істинного значення вимірюваної величини і правильності результату вимірювання і залежить тільки від випадкових похибок.

Повторюваність (збіжність) - прецизійність результатів вимірювань в умовах повторюваності, коли результати вимірювання отримують по одній і тій же методиці на ідентичних об'єктах (зразках), в одній і тій же лабораторії, одним і тим же оператором,

з використанням одного і того ж обладнання і засобів вимірювань в межах короткого інтервалу часу (декількох годин).

Відтворюваність – прецизійність результатів вимірювань в умовах відтворюваності, коли результати вимірювання отримують по одній і тим же методиці на ідентичних об'єктах, але в різних лабораторіях, різними операторами, з використанням різного обладнання, засобів вимірювальної техніки та реактивів.

Очевидно, що близькість результатів вимірювань один до одного в умовах повторюваності (збіжності) буде вище, ніж в умовах відтворюваності. В якості одного з проміжних показників прецизійності, який визначається на практиці набагато простіше, ніж відтворюваність, виступає внутрішньолабораторна прецизійність – прецизійність в умовах, коли результати вимірювання отримують по одній і тій же методиці на ідентичних об'єктах вимірювання і в одній лабораторії, але різними операторами, в різний час і з використанням різного обладнання та реактивів.

3.3. Класифікація похибок вимірювань

Основні класифікаційні ознаки і відповідні їм види похибок результатів вимірювань наведені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2. Класифікація погрешностей результату вимірювань

Класифікаційний признак	Вид погрешности
Характер проявлення	Случайная Систематическая
Способ вираження	Абсолютная Относительная
Відношення до умов вимірювання	Статическая Динамическая
Повнота охоплення	Частная Полная

Абсолютна похибка - похибка, виражена в одиницях вимірюваної величини. Абсолютна похибка позначається грецькою буквою Δ . Якщо вимірювана величина X , то її абсолютну похибку позначають символом ΔX . Відносна похибка - похибка, виражена в частках або відсотках від істинного (опорного) значення вимірюваної величини. Позначається грецькою буквою δ :

$$\delta_x = \Delta X / X \text{ или } \delta_x = (\Delta X / X) \cdot 100\%.$$

Для характеристики конкретного результату вимірювання або аналізу зазвичай використовують абсолютну похибку. Наприклад, результат аналізу записують у вигляді: $(9,8 \pm 0,2)$ г / л або $9,8$ г / л $\pm 0,2$ г / л. Тут $9,8$ г/л - результат аналізу, а $0,2$ г / л - його абсолютна похибка. Неприпустима запис результату аналізу у вигляді $9,8 \pm 0,2$ г / л, оскільки результати вимірювань включають не тільки чисельні значення вимірюваних величин, але і одиниці цих величин. Для характеристики похибки методики аналізу частіше використовують відносну похибку. Наприклад: відносна похибка методики становить $\pm 0,2\%$.

1.4. Сутність і прояв випадкових і систематичних похибок

Виходячи з того, що відповідно до основним постулатом метрології результат вимірювання є випадковою величиною, випадковою величиною є і похибка вимірювання. При цьому загальна похибка результату вимірювання складається з двох складових: систематичної і випадкової, які принципово відрізняються за характером прояву. Систематична складова похибки або систематична похибка залишається постійною або закономірно змінюється в серії вимірювань однієї і тієї ж величини, в той час як випадкова складова похибки або випадкова похибка змінюється випадковим чином і за знаком, і за значенням.

Причини виникнення систематичної похибки або апріорно відомі, або можуть бути з'ясовані при детальному розгляді процедури вимірювання. Це можуть бути, наприклад, похибка градування або похибка вимірювання об'єму мірної посудом. Причини ж виникнення випадкової похибки настільки численні і кожна з цих причин настільки незначно впливає на результат, що їх

індивідуальне розгляд позбавлене сенсу. Найчастіше це зміна умов і процедури вимірювань випадкового характеру, наприклад, зміна температури полум'я в атомно-абсорбційної спектрометрії, втрати аналіту за рахунок розчинення осаду при його промиванні в гравіметрії.

Прояви випадкової і систематичної похибки можна проілюструвати, побудувавши залежність, в якій по осі абсцис відкладений порядковий номер аналізу, а по осі ординат його результат (рис 1.2). На подібній залежності в загальному випадку можна виділити 4 випадки - три ідеалізованих (1-3) і один реальний (4).

1. Всі результати рівні і збігаються з істинним значенням вимірюваної величини. В цьому випадку випадкова і систематична похибки дорівнюють нулю.

2. Всі результати рівні і відрізняються від істинного значення на одну і ту ж величину. В цьому випадку випадкова похибка дорівнює нулю, а систематична похибка дорівнює Δ с X.

3. Результати коливаються (розсіяні) близько істинного значення. У цьому випадковий присутній тільки випадкова похибка, а систематична похибка дорівнює нулю.

4. Реальний випадок - результати аналізу (вимірювання) розсіяні близько деякого середнього значення, що відрізняється від істинного значення на постійну величину Δ с X. Присутній як випадкова, так і систематична похибка, що дорівнює Δ с X.

Одна і та ж складова похибки в залежності від умов виконання аналізу може входити в систематичну або випадкову похибку. Наприклад, якщо при виконанні аналізу аліквоту проби відбирають за допомогою однієї і тієї ж піпетки, то

похибка місткості цієї піпетки є типовою систематичною похибкою. Її можна оцінити і при необхідності врахувати у вигляді поправки. Якщо ж використовуються різні, випадковим чином вибрані піпетки, то похибка вимірювання об'єму аліквоти при аналізі стає випадковою похибкою.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. И. Ф. Шишкин. Теоретическая метрология: Учебник для вузов. – М.: Издательство стандартов. 1991. – 492 с.
2. К. Дерффель. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир. 1994. – 268 с.
3. А. К. Чарыков. Математическая обработка результатов химического

- анализа. – Л.: Химия. 1984. – 168 с.
4. Ю. А. Богомолов, Т. М. Полховская, М. Н. Филлипов. Основы метрологии. Учебное пособие – М.: МИСИС. 2000. – 176 с.
5. Б. Я. Каплан, Л. Н. Филимонов, И. А. Майоров. Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии. – М.: Металлургия. 1989. – 200 с.
6. Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Второе издание. – С-Пб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. – 141 с.