**Лекція 1.**

**Тема.** Основні поняття, постулати і принципи метрології.

**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.
5. **Основні поняття, постулати і принципи метрології**
	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 цьогослова 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. Усередині 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 статечного 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 розмірної. 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:



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.).



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 

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 л = 1 дм3;

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.



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 СІ 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:



  В системі СІ одиницею концентрації є моль / м 3. У практиці хімічного аналізу, як правило, використовують частинні одиниці концентрації, наприклад, моль / л. Поряд з молярної 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 моляльна (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:

• pm (проміле) = 10 -3 (1 частина на тисячу);

• 6 10 ppm - = (1 частина на мільйон);

• 9 10 ppb - = (1 частина на мільярд (мільярд));

• 12 10 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 титриметрии, 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 невипадкових 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 диссоциируют на іони, дозволяють для його визначення використовувати електрохімічні методи, наприклад, кондуктометрію, в якій вимірюваноївеличиною 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 Х вим від істинного значення вимірюваної величини Х 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 Х дійств. При цьому під дійсним значенням (conventional true value) фізичної величини розуміють її експериментально знайдене значення, настільки близьке до істинного, що в поставленої вимірювальної 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 равноточние вимірювання, які виконують однаковими по точності засобами вимірювання при одних і тих же умовах і неравноточних, 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. Одиничне вимірювання в метрології називають наглядом, а одиничне (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 вимірами, 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, градуювання 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 абсоютно вимірювань можуть служити вимірювання об'єму за допомогою мірного циліндра, або товщини зразка за допомогою мікрометра. В обох случах результат вимірювання висловлюється в одиницях вимірюваних величин (мілілітрах і мікрометрів). Відносним виміром є, наприклад, вимір відносної вологості повітря за допомогою психрометра.

За способом отримання результатів вимірювань їх поділяють на прямі, непрямі, спільні та сукупні. Пряме 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 шуканої. Наприклад, на підставі вимірювання аналітичного сигналу, скажімо, висоти піку h в хроматографії і значення градуировочного коефіцієнта Л

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, непрямими.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А.В.Гармаш, Н.М. Сорокина. Метрологические основы аналитической химии. – М.: МГУ, 2017. – 51 с.
2. Родинков О. В., Бокач Н. А., Булатов А. В. Основы метрологии физико-химических измерений химического анализа: Учебно-методическое пособие. – СПб.: ВВМ, 2010. – 136 с.
3. Н.М. Смітюк, Ф. О. Чмиленко. Методичні вказівки до статистичної обробки результатів експерименту в аналітичній хімії. – Дніпропетровськ: в-во ДНУ, 2012. – 28 с.
4. Математическая обработка результатов химического эксперимента: Учебно-методическое пособие для лекционного курса «Метрология» / Н.А. Улахович, М.П. Кутырева, Л.Г. Шайдарова, Ю.И. Сальников – Казань: Издательство Казанского (Приволжского) Федерального университета, 2010. – 66 с.
5. И. Ф. Шишкин. Теоретическая метрология: Учебник для вузов, 4-е узд. – СПб.: Питер, 2010. – 192 с.
6. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 261 с.
7. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994. – 267 с.
8. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
9. Сергеев А.Г., Крохин В.В. Метрология: Учеб. пособие для вузов. – М.: Логос, 2002. – 408 с.
10. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Под ред. Ю.А.Золотова. 6-е изд. – М.: Изд. центр "Академия", 2014. – Кн. 1. 400 с. Кн. 2. 416 с.