



М И Р Х И М И И

В.И. Дворкин

**Метрология
и обеспечение качества
химического анализа**

Издание второе,
исправленное и дополненное

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2019

УДК 543
ББК 24.4
Д24

*Научный редактор: Г.Р. Нежиховский, к.т.н.,
руководитель сектора ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»*

Д24 Дворкин В.И.

Метрология и обеспечение качества химического анализа

Издание второе, исправленное и дополненное

М.: ТЕХНОСФЕРА, 2019. – 318 с. ISBN 978-5-94836-564-0

В монографии комплексно рассматриваются теория и практика измерений в аналитической химии. Даются элементы общей теории измерений и методы обработки экспериментальных данных, наиболее важные для аналитической химии, метрология и способы обеспечения качества химического анализа (химическая метрология). Особое внимание уделяется контролю качества химического анализа по конечному результату (внутрилабораторный контроль и межлабораторные эксперименты, включая внешнюю оценку качества (МСИ)).

Книга предназначена для специалистов в области химического анализа, работников лабораторий различного профиля, может использоваться в качестве учебного пособия для студентов и аспирантов химических вузов.

УДК 543
ББК 24.4

© Дворкин В.И., 2019

© АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление, 2019

ISBN 978-5-94836-564-0

Содержание

Предисловие.....	7
Предисловие ко II изданию	10
Введение.....	11
Глава 1. Элементы общей метрологии.....	15
1.1. Предмет и задачи метрологии. Основные принципы и аксиомы метрологии.....	15
1.2. Величины.....	18
1.2.1. Величина. Размер величины	18
1.2.2. Размеры величин и числовые формы.....	19
1.2.3. Размер и значение величины. Измерительное преобразование	20
1.2.4. Системы единиц величин. Основные и производные единицы. Размерность.....	21
1.3. Элементы теории измерений.....	23
1.3.1. Классификация измерений	23
1.3.2. Принципы, методы и методики измерения	26
1.3.3. Средства измерений	27
1.3.4. Условия измерений	31
1.3.5. Погрешности измерений	32
1.4. Эталоны величин. Передача размеров единиц величин.....	33
1.4.1. Эталоны величин.....	33
1.4.2. Передача размеров единиц величин от первичного эталона к образцовым и рабочим средствам измерений	34
1.5. Погрешности средств измерений и их нормирование	36
1.5.1. Метрологические характеристики средств измерений.....	36
1.5.2. Нормирование метрологических характеристик средств измерений	37
1.5.3. Классы точности средств измерений	38
1.5.4. Поверка и калибровка средств измерений.....	39
1.6. Российская система измерений	41
1.6.2. Утверждение типа средств измерений.....	44
1.6.3. Метрологический надзор	45
1.6.4. Государственные метрологические службы [2]	46
1.6.5. Международные метрологические организации	47
1.7. Количественный химический анализ и особенности его метрологии.....	51
1.7.1. Что измеряют при КХА.....	51
1.7.2. Общий взгляд на метрологию химического анализа	52
Глава 2. Элементы математической статистики	55
2.1. Общие понятия математической статистики.....	56
2.1.1. Генеральная совокупность и выборка.....	56
2.1.2. Ограниченность возможностей математической статистики	
Статистические модели	57

2.1.3. Оценка параметров. Некоторые свойства оценок	59
2.1.4. Статистические гипотезы	60
2.2. Способы изображения и характеристики выборок	62
2.2.1. Изображение выборок	63
2.2.2. Статистические характеристики выборок	64
2.3. Теоретические распределения	68
2.3.1. Непрерывные распределения	68
2.3.1.1. Нормальное распределение.....	68
2.3.1.2. Моменты непрерывного распределения	69
2.3.1.3. Равномерное и треугольное распределения	71
2.3.1.4. Некоторые специальные распределения.....	73
2.3.2. Распределения дискретных случайных величин Распределение Пуассона	74
2.4. Общие условия применения методов математической статистики и проверка выполнения этих условий	76
2.4.1. Проверка гипотезы о распределении генеральной совокупности	77
2.4.2. Подозрительно выделяющиеся значения и грубые промахи	82
2.5. Некоторые наиболее часто встречающиеся статистические гипотезы и способы их проверки.....	85
2.5.1. Гипотеза о равенстве двух дисперсий	85
2.5.2. Сравнение нескольких дисперсий.....	86
2.5.3. Гипотеза о равенстве двух математических ожиданий при независимых (несвязанных) выборках	88
2.5.3.1. Случай нормального распределения совокупностей.....	89
2.5.3.2. Непараметрический критерий Вилкоксона – Манна – Уитни	93
2.5.4. Гипотеза о равенстве математических ожиданий при связанных выборках	96
2.6. Сложение погрешностей и дисперсионный анализ	99
2.6.1. Сложение погрешностей. Принцип пренебрежений малыми погрешностями	99
2.6.2. Простейший (однофакторный) дисперсионный анализ.....	102
2.6.3. Другие варианты дисперсионного анализа	106
2.6.4. Несколько замечаний о планировании эксперимента для последующего дисперсионного анализа	108
2.7. Корреляционный и регрессионный анализ.....	108
2.7.1. Проверка взаимосвязи двух величин.....	109
2.7.2. Регрессионный анализ	114
2.7.2.1. Графический и некоторые другие методы	115
2.7.2.2. Метод наименьших квадратов Гаусса.....	116
2.7.2.3. Случаи невыполнения основных предположений.....	119
2.7.2.4. Анализ остатков. Проверка выполнения предположений и выявление грубых промахов	122
2.7.2.5. Многомерная регрессия	125

Глава 3. Метрология химического анализа	127
3.1. Основные принципы метрологии химического анализа.....	127
3.1.1. Возможна ли корректная передача размера в количественном химическом анализе?.....	128
3.1.2. Особенности методик химического анализа как разновидности методик измерений.....	131
3.2. Образцы сравнения и стандартные образцы.....	135
3.2.1. Погрешность стандартного образца.....	139
3.2.2. Оценка срока годности стандартных образцов.....	141
3.2.3. Оценка неоднородности стандартных образцов.....	144
3.2.4. Способы установления содержания аналитов в стандартных образцах.....	148
3.2.5. Адекватность стандартных образцов.....	151
3.2.6. Утверждение (признание) стандартных образцов.....	156
3.3. Метрологические характеристики методик КХА.....	157
3.3.1. Терминология для прецизионности и ее составляющих.....	157
3.3.2. Терминология для правильности КХА.....	159
3.3.3. Другие метрологические характеристики методик КХА.....	160
3.4. Исследование методик количественного химического анализа.....	160
3.4.1. Градуировочная характеристика и градуировка.....	161
3.4.2. Предел обнаружения.....	163
3.4.3. Оценка прецизионности.....	165
3.4.4. Оценка правильности.....	168
3.4.5. Робастность, селективность и специфичность.....	172
3.4.6. Аттестация (валидация) методик.....	173
3.5. Прослеживаемость и неопределенность результатов анализа.....	174
3.5.1. Прослеживаемость результатов измерений в КХА.....	174
3.5.2. Оценка неопределенности измерений и представление их результатов заказчику.....	177
3.5.2.1. Что такое неопределенность.....	177
3.5.2.2. Причины введения неопределенности и необходимость ее использования.....	180
3.5.2.3. Способы оценки неопределенности результатов КХА.....	182
3.5.2.4. Представление результатов измерений при передаче их заказчику.....	190
3.6. Межлабораторные эксперименты.....	194
3.6.1. Контрольные материалы и дизайн межлабораторного эксперимента.....	194
3.6.2. Способы, применяемые для получения объективной информации о качестве анализа.....	195
3.6.3. Методы обработки результатов межлабораторных экспериментов.....	197
3.6.3.1. Схемы с одним контрольным материалом.....	198
3.6.3.2. Схемы с несколькими контрольными материалами.....	201
3.7. Аккредитация лабораторий.....	206

Глава 4. Обеспечение качества результатов химического анализа	210
4.1. О выборе методик количественного химического анализа.....	210
4.2. Отбор пробы.....	212
4.2.1. Отбор пробы вне лаборатории.....	214
4.2.1.1. Основные пути отбора проб.....	214
4.2.1.2. Виды проб.....	215
4.2.2. Отбор пробы в лаборатории.....	217
4.2.3. Сколько пробы нужно отбирать, чтобы она была представительной?.....	219
4.2.4. Оценка и учет погрешности (неопределенности) отбора пробы.....	221
4.3. Статистически контролируемое состояние.....	222
4.4. Проверка приемлемости.....	224
4.5. Внутрилабораторный контроль качества.....	227
4.5.1. Контроль стабильности.....	229
4.5.1.1. Планирование процедур контроля стабильности.....	230
4.5.1.2. Период оценки метрологических характеристик.....	237
4.5.1.3. Контроль стабильности с помощью контрольных карт при наличии контрольного материала.....	244
4.5.1.4. Контроль стабильности по контрольным картам в отсутствие контрольного материала.....	259
4.5.2. Другие способы внутрилабораторного контроля.....	260
4.5.3. Выбор оптимальных способов ведения внутрилабораторного контроля в конкретных ситуациях.....	266
4.6. Внешняя оценка качества результатов количественного химического анализа.....	268
4.7. Компьютеризация при построении системы обеспечения качества аналитических лабораторий [138].....	272
4.7.1. Для каких целей применяются компьютерные программы в лабораториях.....	272
4.7.2. Основные пути компьютеризации лабораторий.....	274
4.7.3. Достоинства и недостатки разных классов программ.....	275
Приложения	282
Литература	312

Предисловие

Химический анализ — прикладной раздел замечательной науки — аналитической химии. Химический анализ — понятие глобальное, оно включает в себя определение химического состава (элементного, молекулярного, изотопного, вещественного и др.) всех веществ и материалов — объектов окружающей среды, минерального и техногенного сырья, металлов, сплавов и изделий из них, объектов машиностроения, судостроения, авиации, космической, атомной и электронной техники, пищевых продуктов, продукции неорганической и органической химии, лекарств, веществ и материалов медицинского назначения, то есть, по существу, всего, из чего состоит окружающий нас природный и рукотворный мир. Свойства веществ и материалов, их качество, их функциональная пригодность неразрывно связаны с их составом, который устанавливают с помощью методов химического анализа.

Требования к составу веществ и материалов с учетом перечисленных сфер их применения непрерывно растут — это одновременное определение большинства элементов Периодической системы с содержаниями от 10^{-8} – $10^{-10}\%$ до 100%, определение структурных составляющих органических соединений, определение изотопов и форм нахождения элементов в материале, установление состава наночастиц, тонких пленок и покрытий, профилей концентрации и многое другое. Все эти задачи решаются методами химического анализа, методами аналитического контроля.

Огромное количество задач аналитического контроля требует использования столь же большого числа аналитических методов, каждый из которых (несмотря на их разнообразие) включает некоторое химическое или физическое воздействие на исследуемый образец, получение специального для данного вещества отклика на данное воздействие в виде аналитического сигнала и измерение последнего. Трудно назвать какие-либо химические реакции, воздействие различных излучений, температурные воздействия, которые бы не применялись в химическом анализе. В этой области знаний используются достижения химии, физики, информатики, приборостроения и других наук.

Важной и неотъемлемой составной частью химического анализа является метрология и обеспечение качества анализа. В конце концов, для пользователя услуг химического анализа не так важны методы, с помощью которых достигнут полученный результат, как его достоверность и точность. В связи с постоянно растущими масштабами аналитического контроля, огромными затратами на его проведение, зависимостью экономики от возможных аналитических ошибок появилась необходимость в создании специального раздела аналитической химии — метрологии химического анализа.

Начало развитию этого раздела положили монографии российского математика В.В. Налимова и немецкого специалиста К. Дерфеля, посвященные применению математической статистики в анализе вещества. Эти книги вышли, соответственно, в 1960 и 1965 годах и практически сразу были востребованы аналитиками всего мира. В последующие годы на теоретической основе, заложенной в этих книгах, начали появляться сначала статьи, а потом монографии и учебники, посвященные метрологии химического анализа. За короткий период метрология химического анализа стала обязательным предметом при подготовке химиков-аналитиков, практически

любая статья и методика в области химического анализа сопровождалась метрологическим разделом. Особо следует отметить приоритет отечественной научной школы в этой области.

Однако после разрушения Советского Союза масштабы исследований в области метрологии химического анализа драматически уменьшились, а центр тяжести работ в этой области переместился за рубеж, где они проводились, главным образом, в рамках создания международных нормативных документов. Возникла потребность в новых учебниках и монографиях по метрологии химического анализа на русском языке.

В 2001 году вышло в свет учебное пособие профессора В.И. Дворкина «Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа». Оно сразу нашло своего читателя среди многочисленных химиков-аналитиков, от студентов до преподавателей и работников аналитических лабораторий. За прошедшие годы многое изменилось, появилась новая литература и нормативные документы, и хорошо, что у В.И. Дворкина появилось желание написать новый, современный вариант своей книги. Фактически это новая книга — она по-другому написана, выверены все дефиниции и положения, обобщена информация последних лет. Это актуальное произведение своего жанра.

Не лишая читателя права на познание этой книги, не будем излагать ее содержание, а отметим некоторые особенности. Первым положительным качеством книги является то, что автор книги — аналитик. Ему близки и понятны принципиальные отличия метрологии химического анализа от классических измерений таких физических величин, как масса, длина, время, температура, сила тока и их производных — это отсутствие материального эталона единицы количества вещества (моля), большое число сопутствующих операций идентификации, пробоотбора, пробоподготовки, химических преобразований неизмерительного характера, зависимость измеряемой величины (аналитического сигнала) от состава пробы и др. А именно эти особенности метрологии химического анализа делают ее специфическим разделом метрологии, где определяющими понятиями являются анализ, определение, стандартный образец, методика. Автор книги хорошо знает эти проблемы, умело их излагает, и поэтому читатель-аналитик не чувствует себя в рамках отвлеченной науки, положения которой часто кажутся ему схоластическими.

Книга хорошо структурирована. Она начинается с изложения элементов общей метрологии — терминов и определений, понятий величины, системы единиц. Далее излагаются: теория измерений, принципы, методы и методики измерений, понятия средств измерений, погрешностей измерений, эталонов, передачи размеров единиц, метрологических характеристик, поверки и калибровки. Рассмотрены вопросы метрологического надзора, функционирования отечественных и международных метрологических организаций. В заключение этого раздела автор переходит к количественному химическому анализу как специфическому виду измерений, удачно выделяя и комментируя особенности.

Во второй главе изложены основы математической статистики — теоретического базиса метрологии. Казалось бы, логичнее было бы начать книгу с этого раздела, но автор решил иначе и оказался прав: теория усваивается значительно лучше, когда понятно, зачем она нужна. Отметим, что в главе о математической статистике есть все, что нужно для решения поставленных задач, но ничего лишнего.

В третьей главе автор переходит к основной цели книги — изложению метрологии собственно химического анализа. Здесь всесторонне охарактеризована специфика аналитических измерений, показана возможность использования химически чистого индивидуального вещества в качестве меры. Особое внимание справедливо уделено методикам анализа и стандартным образцам, которые являются главными носителями информации о составе вещества. Далее рассмотрены такие основополагающие понятия, как погрешность, неопределенность, адекватность стандартного образца, метрологические характеристики, аттестация методик, межлабораторные эксперименты и, наконец, аккредитация лабораторий. Этот раздел наиболее ценен для практических аналитиков, студентов и аспирантов, потому что он охватывает все этапы выполнения анализа, совмещая функции монографии, учебника и справочника.

Заключительная глава книги посвящена проблеме обеспечения качества анализа, которая в наименьшей степени раскрыта в научной и учебной литературе для аналитиков. Здесь представлены такие важные этапы аналитических работ, как выбор методики анализа, отбор пробы, проверка приемлемости, оценка метрологических характеристик, контроль стабильности, статистический контроль качества. Завершает раздел по качеству анализа описание внешнего контроля и компьютеризации процесса анализа, включая такой важный вопрос, как лабораторно-информационные системы. В конце книги приведены полезные и хорошо составленные приложения.

Таким образом, В.И. Дворкин написал ожидаемую, хорошую и интересную книгу по актуальным проблемам метрологии и обеспечения качества химического анализа. Эта книга не разочарует своего читателя и потому ей смело можно сказать: «В добрый путь».

*Президент Ассоциации аналитических центров
«Аналитика», академик Российской академии наук Ю.А. Карпов*

Предисловие ко II изданию

Первое издание монографии оказалось весьма востребованным и было полностью реализовано, а интерес к книге сохранился – постоянно поступают новые запросы, в связи с чем было принято решение снова издать ее.

Однако с момента выхода в свет первого издания прошло почти 5 лет, и кое-что изменилось. Появились новые термины, на наших глазах меняются определения основных единиц системы СИ и т. д.

В новом издании мы учли все это, исправили некоторые неточности и внесли в текст другие необходимые дополнения.

Проф. В.И. Дворкин

Введение

Рыночные отношения неизбежно сопряжены с ростом требований к качеству продукции и эффективности производства. В химической промышленности это влечет за собой ситуацию, когда управление производственным процессом полностью или почти полностью осуществляется по результатам измерений как «классических» физических величин (давление и температура в реакторах, масса и объем вводимых в них веществ и пр.), так и концентрации веществ в реакционной смеси и конечных продуктах производства и т. д. При этом качество исходной информации, то есть точность измерений, в основном определяет качество продукции. Ужесточение отношений «продавец-покупатель», «производитель-потребитель», перевод этих отношений на формально-правовую основу резко повышает требования к химическому анализу (иногда неправильно называемому «измерением химического состава») и измерениям других характеристик продуктов химического производства, причем особенно важным становится обеспечение сопоставимости результатов измерений в разных лабораториях.

Необходимость защиты прав потребителей пищевых продуктов, различных изделий и материалов также сопряжено с решением чисто метрологических проблем – обеспечением единства измерений в разных лабораториях и высокой точности этих измерений. Здесь речь идет как о химическом анализе, так и о других видах лабораторных исследований. Аналогичные задачи обеспечения и контроля качества результатов химического анализа возникают при исследованиях загрязнения окружающей среды, при анализе объектов биологического и медицинского происхождения, в ходе научных исследований и т. д. Без развития высокоточного химического анализа, требующего метрологического обеспечения, невозможно представить себе геологию, агрохимию, криминалистику, металлургию и т. д.

Таким образом, метрологические аспекты важны в большинстве областей профессиональной деятельности химиков. В связи с этим постоянно развиваются существующие и создаются новые системы обеспечения и контроля качества как химического анализа, так и «классических» измерений. Метрология, смыкаясь с химическими дисциплинами, в основном с аналитической химией, проникает практически во все сферы деятельности химиков и химиков-технологов, а эффективность их профессиональной деятельности все больше зависит от познаний в этой области.

Особую роль метрологические аспекты играют в аналитической химии. Раздел науки, лежащий на стыке *метрологии* и *аналитической химии*, называется «*метрология химического анализа*» [1]. В нем определение количественного содержания компонентов анализируемого вещества – *количественный химический анализ (КХА)* – рассматривается как специфический вид измерений. Почти всегда КХА, выполняемый в лабораториях, является разновидностью косвенных измерений, основанной на находимой экспериментально или известной теоретически зависимости между содержанием компонента и непосредственно измеряемыми величинами (интенсивностью спектральных линий, количеством реагента, взаимодействующего с определяемым компонентом, и т. д.)¹.

¹ Это чаще всего не относится к простым по устройству автоанализаторам на основе сенсоров, таких как приборы для измерения концентрации СО в полевых условиях – они ближе к «классическим» измерениям.

От других видов измерений КХА отличается принципиально [i]:

- отсутствием эталона единицы количества вещества – моля;
- сложностью и многостадийностью методик КХА, в большинстве случаев включающих, помимо собственно измерений, пробоподготовку (измельчение пробы, ее растворение и т. д.), концентрирование определяемых веществ (экстракция, сорбция) и другие операции;
- наличием во многих методах анализа значительных по величине систематических погрешностей, обусловленных матричными эффектами (влиянием состава конкретного образца на результаты анализа).

Отсутствие эталона моля, связанное с природой этого понятия, делает практически невозможным построение классической системы передачи размера. Для каждого аналита – вещества, концентрация которого измеряется, – необходим свой эталон. Более того, при определении одного и того же аналита в различных объектах используются разные методы анализа, каждый из которых имеет собственные систематические погрешности. Поэтому основой метрологии химического анализа являются многочисленные *стандартные образцы* состава, разные для разных определяемых веществ и объектов анализа. С их помощью осуществляется оценка и контроль погрешностей анализа. Обычным требованием является также использование документированных, тщательно исследованных и валидированных (аттестованных) методик КХА. В ходе исследования методик КХА при их аттестации оценивают целый ряд так называемых метрологических характеристик методики. Это – компоненты прецизионности (характеризующие случайные погрешности), правильность (характеризует систематические погрешности), а также пределы обнаружения определяемых веществ, селективность, специфичность и другие показатели.

Сложность и многостадийность методик КХА, сопряженные с большой долей ручного (хотя и квалифицированного) труда при их выполнении, определяются необходимостью получения адекватного аналитического сигнала от одного или нескольких компонентов сложных объектов, зачастую присутствующих в низких концентрациях. Они влекут за собой потенциальную нестабильность процесса измерений. Поэтому для обеспечения качества результатов КХА используются особые технологии, редкие в классической метрологии² – внутрилабораторный контроль и внешняя оценка качества измерений. Основными видами внутрилабораторного контроля являются проверка приемлемости результатов и контроль стабильности анализа с помощью контрольных карт. При проверке приемлемости оценивается качество исследования каждой конкретной пробы. Контроль стабильности позволяет отслеживать и контролировать качество измерений в целом.

Внешняя оценка качества (межлабораторные сравнения или сличения, профессиональное тестирование) есть независимая оценка качества анализа. Лаборатория получает от авторитетной организации пробы с неизвестным ей содержанием аналитов, исследует их и передает результаты анализа для оценки. Результаты

² Под классической метрологией мы понимаем метрологию тех измерений, в которых осуществляется передача размера от первичного эталона к образцовым и рабочим средствам измерений – длины, времени, массы, напряжения и т. д., в которых погрешности определяются в основном погрешностями средств измерений, см. гл. 1.

используются для доказательства ее технической компетентности заказчиком и органам по аккредитации, а также как сигнал для улучшения работы лаборатории (при плохих оценках).

Специфика метрологии химического анализа настолько велика, что существует целый ряд национальных и международных документов в этой области.

На русском языке было опубликовано несколько монографий, посвященных методам обработки результатов химического анализа и обеспечению качества химического анализа, например [ii–ix]. Однако они либо посвящены лишь некоторым аспектам проблемы, либо не отражают современную ситуацию. Имеется также книга [x], представляющая собой компиляцию документов международных организаций. Все они не предназначены для преподавания. Исключением является лишь учебное пособие [xi].

Между тем преподавание общей и химической метрологии студентам химических специальностей – требование современности. Метрологические знания необходимы инженерам-химикам и химикам-аналитикам в силу большой роли измерений в их профессиональной деятельности. Однако даже когда химикам и преподается метрология, усвояемость соответствующих знаний, как показывает практика, невысока. Такое положение вещей определяется следующими причинами [xii]:

- отсутствует традиция преподавания химикам метрологии и соответствующие кадры;
- имеющиеся учебники по метрологии ориентированы на студентов машиностроительных вузов. Соответственно, ведется и преподавание этой дисциплины;
- основой метрологии и смежных дисциплин является математическая статистика. Однако преподают ее математики, сами изучавшие главным образом общую теорию вероятности и не представляющие нужды химиков. Сложности создает и специфическое химическое мышление слушателей.

Попыткой решения проблемы стала разработка нами оригинальных курсов «Основы метрологии» и «Метрология химического анализа» для студентов третьего и более старших курсов Московского государственного университета тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.

Предлагаемая вниманию читателя книга исходно была написана на основе этих курсов и представляет собой систематическое изложение классической метрологии, элементов математической статистики, метрологии и методов обеспечения качества химического анализа. Сведения из «классической» метрологии, как и элементы математической статистики необходимы для понимания остального текста³. В контексте данной книги они являются вспомогательными, однако их изложение соответствует требованиям соответствующих разделов образовательного стандарта 200500.62 по направлению «Метрология, стандартизация и сертификация».

³ Обычная в таких работах трудность – единый термин «анализ» для химического анализа и статистической обработки данных – обойдена следующим способом. Химический анализ обозначается либо просто термином «анализ», либо сочетанием «химический анализ», а статистическая обработка данных – «статистический анализ» либо «анализ» с указанием способа его выполнения («дисперсионный анализ», «корреляционный анализ» и т. д.).

Особое внимание уделено способам обеспечения качества химического анализа «по конечному результату» – внутрилабораторному контролю качества и межлабораторным экспериментам (в том числе внешней оценке качества), которые приобрели в последнее время особое значение. В то же время автор не стремился к исчерпывающему изложению всех вариантов описанных методов, зачастую весьма специфических для разных объектов и методик анализа.

Это практически новая книга. Предыдущая книга автора на ту же тему [xiii] вышла в 2001 году. По сравнению с ней текст полностью переработан с учетом накопившегося у автора опыта преподавания предмета как в системе высшего, так и постдипломного образования. Включены новые разделы, отражающие происходящие в данной сфере изменения, актуализирована терминология, существенно изменившаяся за прошедшее время, учтены изменения, произошедшие в реальной жизни отечественных лабораторий, добавлены многочисленные примеры.

Книга предназначена как для студентов старших курсов и аспирантов химических вузов и химических факультетов университетов, так и для работников лабораторий и всех, кто интересуется общими вопросами аналитической химии.

Автор выражает особую признательность научному редактору книги, к.т.н. Геннадью Рувимовичу Нежиховскому.

Литература к введению

- i. *Дворкин В.И.* Метрология химического анализа. Большая российская энциклопедия. Т. 20. С. 147–148 (2012).
- ii. *Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе вещества. – М.: Физматгиз, 1960. – 430 с.
- iii. *Шаевич А.Б.* Аналитическая служба как система. – М.: Химия, 1981. – 264 с.
- iv. *Чарыков А.К.* Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. – Ленинград: Химия, 1984. – 168 с.
- v. *Шаевич А.Б.* Стандартные образцы для аналитических целей. – М.: Химия, 1987. – 184 с.
- vi. *Катеман Г., Пийперс Ф.В.* Контроль качества химического анализа. – Челябинск: Металлургия, 1989. – 447 с.
- vii. *Каплан Б.Я., Филимонов Л.Н., Майоров И.А.* Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1989. – 196 с.
- viii. *Буйташ П., Кузьмин Н.М., Лейстнер Л.* Обеспечение качества химического анализа. – М.: Наука, 1993. – 188 с.
- ix. *Дерффель К.* Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
- x. *Причард Э., Барвик В.* Контроль качества в химическом анализе. – С.-П.: Профессия, 2011. – 318 с.
- xi. *Калмановский В.И.* Метрология для химиков. – Нижний Новгород: издатель Ю.А.Николаев, 2007. – 132 с.
- xii. *Дворкин В.И.* Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 2. С. 192–196.
- xiii. *Дворкин В.И.* Метрология и обеспечение качества химического анализа. – М.: Химия, 2001. – 263 с.

ГЛАВА I

ЭЛЕМЕНТЫ ОБЩЕЙ МЕТРОЛОГИИ

1.1. Предмет и задачи метрологии. Основные принципы и аксиомы метрологии

Измерение – процесс экспериментального получения одного или более значений величины, которые могут быть обоснованно приписаны величине [1]¹.

При выполнении измерений *всегда* осуществляется сравнение измеряемой величины с другой, подобной ей и принятой за единицу². При этом измеряемую величину *всегда* оценивают в виде некоторого числа принятых для нее единиц, получая *значение величины*.

Измерения различных величин (длины, массы, времени, силы тока, количества вещества, концентрации и т. д.) постоянно сопровождают практическую и научную деятельность человека. Измерения необходимы при изучении природы, поскольку исключительно посредством измерений можно узнать количественные характеристики исследуемых объектов. Можно сказать, что та или иная наука становится точной только тогда, когда благодаря измерениям она получает возможность находить количественные соотношения, выражающие законы природы.

В соответствии с данным выше определением процесс измерения величины в практическом плане представляет собой совокупность операций по применению технического средства, хранящего единицу величины, и заключается в сравнении (в явном или неявном виде) измеряемой величины с ее единицей. Цель этих операций – получение значения величины (или информации о ней) в форме, наиболее удобной для использования.

Скажем здесь, что размер есть свойство, присущее исследуемому объекту (например, концентрация нитрат-иона в растворе), а значение – то, что находится в результате измерения (например, 1,22 ммоль/л); подробнее см. разд. 1.2.3. Так, в простейшем случае, прикладывая линейку с делениями к какой-либо детали, сравнивают ее размер с единицей, хранимой линейкой, и, произведя отсчет, получают значение величины (длины, высоты, толщины и других параметров детали). С помощью измерительного прибора, например вольтметра, сравнивают размер величины, преобразованной в положение указателя, с единицей, хранимой шкалой этого прибора. В измерительном канале измерительной системы также

¹ В [2] измерение определяется как *совокупность операций, выполняемых для определения количественного значения величины*.

² Измерение предусматривает описание величины в соответствии с предполагаемым использованием результата измерения, методику измерений и откалиброванную измерительную систему, функционирующую в соответствии с регламентированной методикой измерений и с учетом условий измерений [1]. Подробнее см. ниже.

выполняется сравнение с хранимой единицей, при этом нередко оно происходит в закодированном виде.

Указанную совокупность операций можно назвать измерением, если при этом создан и реализуется ряд условий, а именно:

- возможность выделения измеряемой величины среди других величин;
- установление единицы, необходимой для измерения выделенной величины;
- материализация (воспроизведение или хранение) установленной единицы техническим средством;
- сохранение неизменным размера единицы (в пределах установленной точности) как минимум на срок, необходимый для измерений.

Общими тенденциями развития науки и техники являются рост числа выполняемых измерений, увеличение количества подлежащих измерению величин и расширение диапазонов их измерений, ужесточение требований к точности измерений. Это хорошо видно на примере аналитической химии. Расширение ассортимента выпускаемых промышленностью химических веществ влечет за собой возрастание роли химического анализа на производствах и в области экологического контроля. Из-за растущих требований к составу выпускаемых материалов приходится анализировать самые разные объекты, снижать пределы обнаружения веществ, уменьшать погрешности анализа. Поэтому появляются новые и совершенствуются известные методы анализа, создаются новые приборы и устройства. Все это требует совершенствования метрологического обеспечения этого вида измерений.

Вопросами теории и практики измерений занимается *метрология* (это название происходит от греч. *метрон* – мера, и *логос* – учение, и может быть переведено как «наука об измерениях»). В настоящее время в России принято следующее определение метрологии:

Метрология – наука об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности³.

Как видим, в определении метрологии используются понятия «единство измерений» и «точность измерений».

Единство измерений – состояние измерений, при котором их результаты выражены в допущенных к применению в Российской Федерации единицах величин, а показатели точности измерений не выходят за установленные границы [2]. В международной практике прямой аналог этого понятия отсутствует, однако широко применяется тесно связанное с ним понятие «прослеживаемость» (см. разд. 3.5.1).

Точность измерений – качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины.

Отметим, что на практике единство измерений обеспечивается не всегда, в частности, оно не в полной мере обеспечивается в случае количественного химического анализа (см. разд. 1.7.2 и гл. 3).

Метрология занимает заметное место в ряду других наук. Существуют развитая система научно-исследовательских учреждений метрологического профиля,

³ Заметим, что международные организации придерживаются другого определения. Так, Международное бюро мер и весов определяет метрологию как «науку об измерениях, охватывающую экспериментальные и теоретические измерения на любом уровне неопределенности в любой области науки и технологии».

многочисленные кафедры метрологии в высших учебных заведениях и т. д. Метролог – массовая профессия. Кроме того, различными видами метрологической деятельности занимаются работники других специальностей. Так, в связи с необходимостью обеспечения качества химического анализа все больше химиков вовлекается в решение метрологических задач.

Выделяют теоретическую, прикладную и законодательную метрологию.

Теоретическая метрология создает теоретические основы метрологии. Она решает следующие основные задачи:

- создание и развитие теории измерений и теоретических основ измерительной техники;
- создание и совершенствование теоретических основ построения систем единиц и эталонов;
- разработка теории погрешностей, основанной на математической статистике и теории вероятности;
- разработка общих принципов постановки и проведения измерительного эксперимента;
- разработка теоретических основ вновь возникающих и нестандартно развивающихся видов и областей измерений, таких как измерения на наноуровне (то есть при размерах объектов измерений порядка 10^{-8} – 10^{-9} м), измерение ионизирующих излучений, неравновесных процессов и т. д.;
- создание научных основ количественной оценки параметров объектов и технологических процессов, разработка научно обоснованных критериев оценки степени надежности, долговечности и безопасности изделий.

Прикладная метрология решает вопросы практического применения в различных сферах деятельности результатов исследований, получаемых в рамках теоретической метрологии, и положений законодательной метрологии. Ее задачами являются:

- создание и совершенствование методов измерений;
- повышение точности измерений;
- разработка новых эталонов, в том числе на новых принципах;
- разработка методов и средств передачи размера единицы от эталона рабочим средствам измерений с минимальной потерей точности;
- обеспечение автоматизации поверочных работ и т. д.

Законодательная метрология занимается законодательным обеспечением метрологической деятельности. В большинстве стран, в том числе в России, многие мероприятия по обеспечению единства измерений и требуемой их точности устанавливаются законодательно.

Итогом деятельности законодательной метрологии являются различные документы, имеющие как обязательный (законы), так и рекомендательный (межгосударственные стандарты (ГОСТ), национальные стандарты (ГОСТ Р), межгосударственные рекомендации (РМГ), рекомендации (документы ранга «Р») и т. д.) характер. Заметим здесь, что *термин «стандарт» в метрологии применяется только по отношению к документам, а не к веществам или изделиям.*

Часто тот или иной раздел метрологии называют по отрасли, которую он обслуживает, хотя подобная классификация не вполне строга. Например, (практическую) метрологию в медицине называют «медицинской метрологией», в химии – «хими-

ческой метрологией» и т. д. Настоящая книга в основном посвящена измерениям в химии, то есть химической метрологии.

Химическая метрология – раздел метрологии, занимающийся измерениями в химии, главным образом, в количественном химическом анализе⁴ (более строгий термин – «*метрология химического анализа*»).

Необходимость выделения метрологии химического анализа в отдельную область обусловлена тем, что измерения в химии (химический анализ) имеют существенные особенности (см. ниже, разд. 1.7.2 и гл. 3).

Как любая точная наука, метрология имеет свои основополагающие принципы. В качестве таких принципов постулируют **три аксиомы метрологии**.

Аксиома 1. Без априорной информации измерение невозможно.

Эта аксиома относится к ситуации до измерения и говорит о том, что мы не можем получить оценку интересующего нас свойства, ничего не зная о нем заранее. Отсюда вытекает, что необходимость в измерении вызвана дефицитом количественной информации об изучаемом свойстве объекта и измерение направлено на уменьшение этого дефицита (ясно, что если об этом свойстве известно все, измерять ничего не нужно). Аксиома 1 не говорит, откуда берется эта информация. В реальности для каждого вида измерений априорные знания, необходимые для измерений, накапливаются человечеством в процессе его развития.

Аксиома 2. Измерение есть не что иное, как сравнение.

Это констатация того, что единственным способом получения информации о каких-либо размерах является сравнение их между собой. Следствием этой аксиомы, в частности, является введение эталонов величин и системы передачи их размера к образцовым и рабочим средствам измерений. Отсюда же вытекает необходимость использования стандартных образцов состава веществ (см. гл. 3).

Аксиома 3. Результат измерения без округления является случайным.

Данная аксиома относится к ситуации после измерения и отражает тот факт, что результат измерения всегда зависит от множества факторов, в том числе и случайных, точный учет которых невозможен в принципе. Отсюда вытекает, что для описания результатов измерений в полной мере необходимо использовать аппарат теории вероятности (главным образом ее ветви – математической статистики).

Аксиома 3 формализует интуитивно понятный ученым с XIX века факт. На самом деле математическая статистика создавалась и развивалась в значительной степени для описания результатов измерений и решения возникающих при измерениях задач.

1.2. Величины

1.2.1. Величина. Размер величины

Одним из фундаментальных понятий в физике, химии и метрологии является понятие «величина».

Величина – свойство явления, тела или вещества, которое может быть выражено количественно в виде числа с указанием отличительного признака как основы для

⁴ Количественный химический анализ есть определение содержания (массы, концентрации и т. п.) или количественных соотношений компонентов в анализируемом образце.

сравнения⁵. Это — общее понятие, которое подразделяют, например, на физические, химические и биологические величины.

Близкое определение дано в [3]: «Величина — свойство, общее в качественном отношении многим объектам (системам, их состояниям и происходящим в них процессам), но в количественном отношении индивидуальное для каждого объекта». Типичные физические величины — масса, время, температура, давление; химические — концентрация (массовая, молярная, моляльная) компонента в растворе, количество вещества; биологические — счетная концентрация (число в единице объема) эритроцитов или тромбоцитов в образце крови и т. д.

Из определения величины понятно, что любая величина может проявляться в большей или меньшей степени, т. е. имеет количественную характеристику.

Одно и то же свойство объекта может быть выражено посредством разных величин. Например, степень нагретости тела можно охарактеризовать как температурой, так и средней скоростью движения молекул. Для удобства и обеспечения единства измерений для каждого свойства выбирают одну характеристику, которую узаконивают соглашениями и в дальнейшем ее в основном и используют.

Для того чтобы можно было установить различия в количественном содержании в каждом конкретном объекте свойства, отображаемого физической величиной, вводится понятие *размера величины* (см. также разд. 1.2.3). В реальной жизни вместо «размер» (массы, длины, количества вещества) говорят обычно просто «масса, длина, количество вещества».

1.2.2. Размеры величин и числовые формы

Между размерами каждой величины существуют отношения, имеющие ту же логическую структуру, что и отношения между *числовыми формами* (числа разных видов, векторы, матрицы, тензоры). Так, отношения между размерами концентрации или длины, измеренными в одних и тех же единицах, такие же, как между натуральными числами, а между размерами температурного градиента — как между векторами. Поэтому в качестве моделей множеств размеров величин и соотношений между ними используются множества числовых форм с определенными соотношениями. Выбор модели определяется свойствами измеряемых величин.

Числовые формы, приписываемые моделям величин на всем множестве их размеров, условно делят на три группы.

А. Между размерами определены соотношения порядка и эквивалентности $<$, $>$, $=$.

Пример. К группе А относится твердость, определяемая по шкале Мооса — различные вещества либо тверже, либо мягче друг друга, либо имеют одинаковую твердость в зависимости от того, какой из ряда стандартных минералов они царапают и какой минерал царапает их.

В. Отношения порядка и эквивалентности имеют место как между размерами, так и между разностями в парах размеров.

Пример. Таковы время и потенциалы различных полей.

⁵ Основой для сравнения может быть единица измерения, методика измерения, стандартный образец или их комбинация.

С. Отношения порядка и эквивалентности имеют место как между размерами, так и между разностями в парах размеров (как в группе В), но, кроме того, определены отношения, подобные сложению и вычитанию, т. е. сумма или разность размеров являются размерами той же величины. К этой группе относится большинство наиболее употребляемых величин.

Пример. К группе С относится, например, масса. Действительно, сумма двух масс есть масса тела, уравнивающая их на чашечных весах, а разность — масса тела, которое нужно положить на чашку с более легким телом для приведения весов в равновесие.

Это не так для числовых форм группы В: разность двух моментов времени — не момент времени, разность двух потенциалов — не потенциал, и т. д.

1.2.3. Размер и значение величины. Измерительное преобразование

Понятия «Размер» и «Значение» величины относятся к количественному содержанию в ней свойства, соответствующего понятию величины. Как сказано выше, присущее исследуемому объекту свойство, которое мы измеряем, называется *размером*.

Примеры: температура воды в термостате, давление газа в баллоне, масса навески, количество ионов натрия в некотором объеме воды и т. д.

Размер существует объективно, независимо от того, как мы его измеряем, и не зависит от используемых единиц измерения. Так, водяная баня имеет некоторую температуру — размер температуры этой бани.

Каждому размеру Q можно приписать положительное число q — **числовое значение**, которое показывает, во сколько раз этот размер больше *размера* величины $|Q|$, принятого за единицу (метра, килограмма, моля и т. д.). Количественное выражение величины

$$Q = q|Q| \quad (1.1)$$

называют **значением физической величины** (например, 1,36 кг, 41 мкмоль и т. д.).

Измерительное преобразование — такое преобразование, при котором устанавливается взаимно-однозначное соответствие между размерами двух величин, сохраняющее для некоторого множества размеров преобразуемой величины (называемого *диапазоном преобразования*) все определенные для нее отношения и функции. Преобразование осуществляется с помощью *преобразователя*. Например, при измерении температуры в некотором интервале (*диапазон преобразования*) с помощью термопары (*преобразователь*) она преобразуется в э.д.с.

Линейное преобразование — такое измерительное преобразование, при котором результат преобразования R увеличивается на ΔR , если преобразуемая величина Q увеличивается на ΔQ ; если же величина R увеличивается на $n\Delta R$, то результат преобразования Q увеличивается на $n\Delta Q$ (при условии, что все величины лежат в диапазоне преобразования).

При измерениях стараются использовать преобразователи, осуществляющие линейное преобразование. Линейность преобразования можно проверить (теоретически и экспериментально) для числовых форм, относящихся к группам В и С (см. разд. 1.2.2).

Шкала величины — определенным образом построенная последовательность одноименных величин различного размера. О способах построения шкал величин см. [3].

1.2.4. Системы единиц величин. Основные и производные единицы. Размерность

В соответствии со второй аксиомой метрологии при измерении измеряемый размер необходимо сравнивать с каким-то другим. Для каждой величины определяют конкретный размер, принимаемый за **единицу величины**. Единицы величин объединяют в системы.

При построении системы величин вначале определяют, какие именно величины будут охвачены этой системой. Затем эти величины делят на *основные и производные*. Для этого прежде всего определяют *число основных величин* следующим образом.

Величины объективно взаимосвязаны. Связи между величинами в общем виде выражаются уравнениями, ниже называемыми **уравнениями величин** (так, скорость есть отношение длины к времени). Определяют число *независимых* уравнений, связывающих входящие в систему величины друг с другом. *Число основных величин (и их единиц) есть разность между полученным числом независимых уравнений величин и числом входящих в них величин*.

Далее определяют, какие именно величины будут основными и каковы будут их единицы. Остальные величины, входящие в систему (и их единицы) будут *производными*. Постулировав единицы основных величин, получают систему уравнений, которую можно решить относительно единиц всех производных величин.

Выбор основных величин и их единиц не может быть сделан абстрактно-теоретически. Их выбирают из соображений эффективности и целесообразности. В качестве основных главным образом выбирают единицы величин, которые могут быть воспроизведены с самой высокой точностью, и от которых технически не слишком сложно передавать размер при воспроизведении единиц производных величин.

Все остальные величины и их единицы (*производные*) образуются с помощью основных величин и их единиц с использованием уравнений величин.

Совокупность выбранных основных и производных величин называется *системой величин*, совокупность их единиц — *системой единиц величин*. Описанный принцип построения систем величин и их единиц был предложен Гауссом в 1832 г.

В ходе развития науки и техники появилось несколько систем величин и их единиц, отличающихся между собой набором входящих в них величин и основными единицами. В настоящее время общепринятой является Международная система единиц (сокращенное обозначение СИ), использования которой, в частности, требуют многие научные и технические журналы. Тем не менее из практических соображений широко используются и внесистемные единицы (баррель, карат, мм. ртутного столба, пункт и т. д.), а в физике — так называемые естественные системы физических величин⁶.

⁶ Естественные системы величин используются в теоретической физике. Так, одна из них, предложенная М. Планком в 1906 г., в качестве основных единиц включает постоянную Планка \hbar , скорость света c , гравитационную постоянную G и постоянную Больцмана k .

Основными преимуществами использования единой системы СИ являются:

- универсальность;
- унификация единиц измерения;
- удобство практического использования единиц, в большинстве случаев лежащих вблизи середины диапазона реально измеряемых величин⁷;
- когерентность (в большинстве основных уравнений величин при использовании единиц системы СИ коэффициенты равны 1);
- простота изучения системы СИ (в частности, в ней разграничены сила и масса).

Наиболее употребляемые величины и их единицы в системе СИ приведены в Приложении 1. В Приложении 2 даны общепринятые множители и приставки к единицам СИ.

В мае 2019 г. система СИ была модифицирована [4]. В частности, переопределены основные единицы и физические константы:

- постоянная Планка \hbar в точности равна $6,626070040 \times 10^{-34}$ Дж·с;
- элементарный электрический заряд e в точности равен $1,6021766208 \times 10^{-19}$ Кл;
- постоянная Больцмана k в точности равна $1,38064852 \times 10^{-23}$;
- число Авогадро N_A в точности равно $6,022140857 \times 10^{23}$ моль⁻¹;
- световая эффективность k_{cd} монохроматического излучения частотой $540 \cdot 10^{12}$ Гц в точности равна 683 лм/Вт;
- килограмм остался единицей массы, но его величина устанавливается фиксацией численного значения постоянной Планка равным в точности $6,626070040 \times 10^{-34}$, когда она выражена единицей СИ $\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-1}$, что эквивалентно Дж·с;
- ампер остался единицей силы электрического тока; но его величина устанавливается фиксацией численного значения элементарного электрического заряда равным в точности $1,6021766208 \times 10^{-19}$, когда он выражен единицей СИ с·А, что эквивалентно Кл;
- кельвин остался единицей термодинамической температуры; но его величина устанавливается фиксацией численного значения постоянной Больцмана равным в точности $1,38064852 \times 10^{-23}$, когда она выражена единицей СИ $\text{м}^{-2} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, что эквивалентно Дж·К⁻¹;
- моль остался единицей количества вещества, но его величина устанавливается фиксацией численного значения постоянной Авогадро равным в точности $6,022140857 \times 10^{23}$ моль⁻¹, когда она выражена единицей СИ моль⁻¹;
- кандела, символ кд, является единицей силы света в заданном направлении; ее величина устанавливается фиксацией численного значения световой эффективности монохроматического излучения частотой $540 \cdot 10^{12}$ Гц равным в точности 683, когда она выражена единицей СИ $\text{м}^{-2} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^3 \cdot \text{кд} \cdot \text{ср}$ или $\text{кд} \cdot \text{ср} \cdot \text{Вт}^{-1}$, что эквивалентно лм·Вт⁻¹.

⁷ Конечно, и система СИ в этом смысле не идеальна. Так, единицы давления (паскаль, Па) и электрической емкости (фарада, Ф) далеки от чаще всего измеряемых размеров – атмосферное давление равно $\sim 10^5$ Па, а 1 фарада близка к электрической емкости Земли.

Формализованным отражением качественного различия величин является их **размерность** (dimension), ее стандартное обозначение – \dim . Размерность основных величин записывают заглавными латинскими буквами, соответствующими обозначениям величин: $\dim l = L$ (длина); $\dim m = M$ (масса); $\dim t = T$ (время) и т. д. Размерность остальных величин определяют через размерности основных величин по формуле

$$\dim Q = L^\alpha \cdot M^\beta \cdot T^\gamma \cdot \dots, \quad (1.2)$$

где L, M, T, \dots – размерности основных величин, $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ – показатели размерности, представляющие собой числа (0, целые или дробные), определяемые из уравнений величин (см. выше). При определении размерности производных величин руководствуются следующими правилами.

1. Размерности правой и левой частей уравнения, выражающего связь размерностей двух величин, должны совпадать. Из этого следует, что алгебраическое суммирование допустимо только для величин с одинаковыми размерностями.
2. Алгебра размерностей мультипликативна, т. е. предусматривает только одно действие – умножение. Это очевидно из уравнения (1.2).

Используя эти правила, легко проверить правильность формул, связывающих величины: размерности обеих частей любого уравнения должны совпадать.

Если все показатели размерности равны нулю, то величину называют *безразмерной*. Безразмерные величины бывают относительными (отношение двух величин с одинаковыми размерностями) и логарифмическими (логарифм относительной величины).

Примеры. Относительная влажность газов – отношение парциального давления паров воды в газе (в первую очередь, в воздухе) к равновесному давлению насыщенных паров при данной температуре – безразмерная относительная величина. Оптическая плотность растворов $D = \lg I_0/I$, где I_0 и I – соответственно интенсивности падающего и прошедшего через слой раствора света – безразмерная логарифмическая величина.

1.3. Элементы теории измерений

1.3.1. Классификация измерений

Измерения можно классифицировать разными способами.

По характеру зависимости измеряемой величины от времени измерения могут быть *статическими* (измеряемая величина постоянна в течение всего периода измерений) и *динамическими* (изменениями измеряемой величины во время измерений можно пренебречь).

Пример 1. Статические измерения – измерение массы сухой колбы на аналитических весах, нахождение концентрации элементов в горных породах рентгенофлуоресцентным методом.

Пример 2. Калибровка штриховой меры длины на государственном первичном эталоне. Погрешность (см. разд. 1.3.5) за счет вариации температуры при этом составляет $\sim 0,01$ мкм/м, что существенно для этой задачи, и такое измерение является динамическим измерением.

По способу получения результатов измерения делятся на:

- **прямые**, при которых искомое значение измеряемой величины находят непосредственно из опытных данных. Пример: измерение длины стола рулеткой.
- **косвенные**, когда значение величины находят на основании известной зависимости между этой величиной и величинами, подвергаемыми прямым измерениям. При косвенных измерениях искомую величину рассчитывают по формуле

$$Q = f(X_1, X_2, \dots, X_n), \quad (1.3)$$

где Q – искомое значение; X_1, X_2, \dots, X_n – значения величин, измеренных прямым способом; f – знак функциональной зависимости. Вид функции $f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ либо известен заведомо (например, это какой-либо физический закон), либо его находят экспериментально до выполнения измерения. В последнем случае функцию $Q = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ называют градуировочной зависимостью, а процесс ее нахождения – построением (нахождением) градуировочной характеристики или просто градуировкой.

Пример: измерение концентрации тяжелых металлов (свинца, ртути, кадмия и т. д.) в пищевых продуктах методом атомно-эмиссионного анализа с индукционно-связанной плазмой. Раствор, в который переведена навеска исследуемого образца, распыляется в высокотемпературный факел, в котором происходит испарение частиц. Интенсивность излучения атомов определяемых металлов регистрируется напрямую с помощью матричного детектора. Расчет концентрации (выражаемой в массовых процентах, ммоль/л и т.д.) ведется по градуировочной характеристике, которую строят по результатам нескольким растворам с известной концентрацией определяемых элементов, с учетом массы навески.

- **совместные**, то есть одновременные измерения двух или более различных величин, осуществляемые чаще всего для нахождения зависимости между ними. Пример: градуировка термопары, при которой одновременно измеряют э.д.с. термопары и температуру среды, в которую помещен ее спай.
- **совокупные**, при которых выполняют одновременные измерения нескольких одноименных величин. При этом искомую величину находят, решая систему уравнений, полученных посредством прямых измерений различных сочетаний этих величин.

Пример совокупных измерений: нахождение точной массы гирь разновеса 1, 2', 2'', 5, 10 (цифра означает номинальную массу гири в граммах; 2' и 2'' – разные гири с одной и той же номинальной массой 2 г) с помощью образцовой гири массой 1 г, обозначенной как 1⁰. Измерения проводят с комбинациями гирь, взвешивая их на разных чашках весов, показывающих разницу между двумя массами:

$$\begin{aligned} 1 &= 1^0 + a; \\ 1 + 1^0 &= 2' + b; \\ 2' &= 2' + c; \\ 1^0 + 2' + 2'' &= 5 + d; \\ 1^0 + 2' + 2'' + 5 &= 10 + e. \end{aligned}$$

В левой части уравнений – гири, размещаемые на одной чашке весов, в правой – на другой. Величины a, b, c, d, e – показания весов, т. е. разность массы гирь, помещенных на разные чашки весов. Решая эту систему уравнений, находят массу всех гирь разновеса.

По условиям, определяющим точность измерений, выделяют измерения **максимально возможной точности**, достижимой при существующем уровне техники; **измерения, выполняемые в ходе поверок и калибровок**, – измерения, выполняемые при передаче размера от первичного эталона другим эталонам и рабочим средствам измерений, см. разд. 1.4 и сл.; **технические** измерения, в которых погрешность (см. разд. 1.3.5) результата определяется погрешностью средств измерений.

Измерения максимально возможной точности – это главным образом измерения, выполняемые для воспроизведения единиц величин и для измерения физических констант.

Измерения, выполняемые в ходе поверок и калибровок (см. разд. 1.5.4).

Эти два вида измерений являются **метрологическими** по своему характеру, поскольку проводятся с использованием эталонов и образцовых средств измерения с целью воспроизведения единиц величин и передачи их размера рабочим средствам измерений (см. разд. 1.4.2).

Технические измерения – практически все остальные измерения, выполняемые на практике, например, рутинные измерения в заводских и клиничко-диагностических лабораториях.

По характеристике точности измерений рассматривают **равноточные** измерения – ряд измерений какой-либо величины, выполненных одинаковыми по точности средствами измерений и в одних и тех же условиях, и **неравноточные** измерения – ряд измерений какой-либо величины, выполненных различными по точности средствами измерений и (или) в разных условиях.

Примеры. Измерение сопротивления нескольких резисторов одного номинала одним вольтметром в одних и тех же условиях – равноточные измерения. Взятие навесок вещества на весах различной чувствительности или при различной температуре – неравноточные измерения.

По числу измерений одной и той же величины в ряду измерений последние подразделяют на **однократные** и **многократные**. Однократные измерения выполняют один раз. Часто на практике этого бывает вполне достаточно. При многократном измерении одного и того же размера величины результат получают на основании нескольких следующих друг за другом измерений, т.е. из ряда однократных измерений. За окончательно приводимый результат многократного измерения обычно принимают среднее арифметическое результатов отдельных измерений (см. также разд. 4.4). Формально любое измерение, при котором окончательно приводимый результат рассчитывается по двум и более результатам, многократное. Однако часто (условно) считают измерение многократным, если число отдельных измерений больше или равно 4. В этом случае данные ряда измерений могут быть обработаны методами математической статистики без дополнительных предположений.

Примеры. Измерение момента времени по часам или температуры раствора в условиях ее постоянства – однократные измерения. Пятикратное титрование раствора KMnO_4 в практикуме по аналитической химии в ходе выполнения контрольной работы – многократное измерение.

Кроме того, измерения часто условно делят на **абсолютные**, когда результат выражен в единицах измерения величины, и **относительные**, когда измеряется отношение величины к одноименной величине, играющей роль единицы или при-

нимаемой за исходную. Результаты относительных измерений выражаются либо в долях (*безразмерные величины*), либо в процентах.

Примеры. Если результат измерения напряжения выражается в вольтах и равен, например, 224 В – это абсолютное измерение. Если относительная влажность воздуха выражается в процентах и равна, например, 96% – это относительное измерение.

1.3.2. Принципы, методы и методики измерения

Основу реализации любого измерения составляет взаимосвязанная триада: принцип, метод и методика измерения.

Принцип измерения – совокупность физических явлений, положенных в основу измерения.

Примеры: явление поглощения монохроматического излучения лежит в основе спектрофотометрического и атомно-абсорбционного методов измерения концентрации вещества в растворе; эффект силы тяжести составляет принцип измерения массы вещества взвешиванием и т.д.

Метод измерения – прием или совокупность приемов сравнения измеряемой физической величины с ее единицей в соответствии с реализованным принципом измерения. Метод измерения зависит от устройства используемых средств измерений. Различают несколько основных методов измерений.

Метод измерения по определению заключается в измерении величины в соответствии с определением ее единицы и применяется, как правило, при воспроизведении основных единиц (см. разд. 1.2). Пример: измерения, выполняемые при воспроизведении единицы температуры (кельвина) согласно его определению.

Метод сравнения с мерой (метод сравнения) заключается в сравнении измеряемой величины с величиной, воспроизводимой мерой. Пример: взвешивание на рычажных весах с уравновешиванием гирями известной массы.

Дифференциальный (разностный) метод измерения заключается в сравнении измеряемой величины с однородной величиной, имеющей известное значение. При этом разность между измеряемой величиной и величиной с известным значением, которую собственно и измеряют, мала по сравнению с самими этими величинами.

Примеры: измерения, выполняемые при поверке концевых мер длины сравнением с образцовой мерой на компараторе; спектрофотометрическое определение малых содержаний веществ в анализируемом растворе, когда измеряемая величина – оптическая плотность – представляет собой разницу между оптическими плотностями анализируемого и стандартного (нулевого) растворов.

Нулевой метод измерения состоит в том, что результирующий эффект воздействия измеряемой величины и меры на прибор сравнения доводят до нуля.

Пример: измерение количества вещества в газовом хроматографе с помощью детектора по теплопроводности (катарометра). Нулевой метод также реализуется во всех приборах, принцип действия которых основан на измерении электрического сопротивления с помощью моста посредством полного его уравновешивания.

В **контактном методе измерения** чувствительный элемент прибора приводится в контакт с объектом измерения.

Пример: измерение температуры водяной бани ртутным термометром.

В *бесконтактном методе* измерения чувствительный элемент прибора не приводится в контакт с объектом измерения.

Пример: измерение температуры графитовой кюветы пирометром при электротермическом атомно-абсорбционном анализе.

Методика измерений — совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности [6]⁸. Обычно методика измерения регламентируется соответствующим нормативно-техническим документом, в котором излагаются нормы и правила, в соответствии с которыми производятся измерения: требования к выбору средств измерений, процедура подготовки средства измерений к работе, требования к условиям измерений, проведение измерений с указанием их числа, последовательности; способы обработки результатов измерений, включая вычисление и введение поправок и способы выражения точности и так далее, вплоть до требований по технике безопасности (иногда все это называют «унифицированной методикой»). Принято считать, что использование унифицированных методик способствует обеспечению единства измерений.

Особое значение методика имеет для *количественного химического анализа (КХА)*, чаще всего состоящего из множества операций, определяющих результат измерения. Широко используемые методики измерений, в том числе методики КХА, в большинстве случаев проходят *аттестацию*. *Подробнее об исследовании и аттестации методик КХА см. гл. 3.*

1.3.3. Средства измерений

Средства измерений — технические устройства, предназначенные для измерений, имеющие нормированные метрологические характеристики, воспроизводящие и(или) хранящие единицу физической величины, размер которой принимается неизменным (в пределах установленной погрешности) в течение известного интервала времени. По ряду критериев различают следующие средства измерений.

По назначению — образцовые (метрологические) и рабочие.

Образцовые (метрологические) средства измерений предназначены для воспроизведения единицы физической величины и(или) ее хранения или для передачи размера единицы другим (как образцовым, так и рабочим) средствам измерений, то есть для *измерений, выполняемых в ходе поверок и калибровок* (см. выше). С их помощью обеспечивается единство измерений в стране. Образцовыми средствами измерений являются эталоны (см. ниже), образцовые приборы, поверочные установки, средства сравнения (компараторы) и др.

Рабочие средства измерений предназначены для практических измерений, не связанных с передачей размера единицы величины другим средствам измерений (рабочие измерения). Они позволяют измерять реальные величины и являются самыми многочисленными.

Примеры: к рабочим относятся средства измерений, применяемые в лабораториях (весы, рН-метры, вольтметры, манометры), при контроле различных параметров продукции и технологических процессов (датчики, счетчики), торговые весы и т.д.

⁸ Закон [2] не делает различий между методом и методикой измерений.

По уровню стандартизации — стандартизованные и нестандартизованные. **Стандартизованные средства измерений** изготавливают в рамках требований стандарта. Их технические характеристики соответствуют характеристикам средств измерений аналогичного типа, полученным на основании государственных испытаний, выполняемых при утверждении типа средства измерений (см. разд. 1.6.2). Средства измерений, внесенные в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений, чаще всего относятся к числу стандартизованных.

Примеры средств измерений указанного типа: вольтметры, весы, мерные колбы, разновесы, стандарт-титры (фиксаналы), широко применяемые в аналитических лабораториях.

Нестандартизованные средства измерений предназначены для выполнения специальной измерительной задачи. Они часто являются уникальными, самостоятельно изготовленными. Для того чтобы проведенные с их помощью измерения были достоверными, их точность необходимо оценивать. Такие устройства также могут (но не обязательно) подвергаться государственным испытаниям и вноситься в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

По отношению к измеряемой величине средства измерений делят на основные и вспомогательные.

Основные средства измерений производят измерения той величины, значение которой необходимо получить в рамках поставленной измерительной задачи.

Вспомогательные средства измерений измеряют ту величину, влияние которой на основное средство измерений или объект измерений необходимо учесть для получения результатов измерений требуемой точности.

Пример: при пикнометрическом определении плотности раствора пикнометр является основным, а термометр для измерения температуры воды в термостате — вспомогательным средством измерения.

По конструктивному исполнению средства измерений делят на меры, измерительные приборы, измерительные установки, измерительные системы, измерительные комплексы.

Мера как средство измерения предназначена для воспроизведения и(или) хранения величины *одного или нескольких заданных размеров*, значения которых выражены в установленных единицах и известны с необходимой точностью.

Примеры: гиря; образцовое сопротивление; нормальный элемент Вестона (мера э.д.с.); кварцевый генератор (мера частоты электрических колебаний); стандартный образец состава вещества и т.д.

Мера выступает в качестве носителя единицы величины и служит основой для измерений. При сравнении с ней размера измеряемой величины получают значение этой величины в тех же единицах.

Меры подразделяют на однозначные, многозначные, наборы мер, магазины мер, установочные. Мера, воспроизводящая величину одного размера, — *однозначная мера*.

Примеры: гиря определенной массы, конденсатор постоянной емкости, нормальный элемент Вестона, калибр).

Мера, воспроизводящая величину разных размеров, — *многозначная мера*.

Пример: линейка.

Комплект мер разного размера одной и той же величины, необходимый для применения на практике как в отдельности, так и в различных сочетаниях, есть *набор мер*.

Примеры: наборы разновесов, калибров и т.д. Наборы мер обычно устанавливаются нормативно-техническими документами.

Набор мер, конструктивно объединенных в единое устройство, в котором имеются приспособления для их соединения в различных комбинациях, называется *магазином мер*.

Примеры: магазины электрических сопротивлений, емкостей или индуктивностей.

Мера, предназначенная для приведения показания средства измерения в соответствие с ее известным значением или для контроля неизменности чувствительности средства измерений и приведения его показаний (выходных сигналов) к показаниям, соответствующим чувствительности средства измерений при первичной градуировке, называется *установочной мерой*.

Пример: радионуклидный источник, применяемый для контроля стабильности чувствительности радиометрических и дозиметрических приборов.

Близки по назначению к мерам *стандартные образцы*, предназначенные для воспроизведения, хранения и передачи характеристик состава или свойств веществ (материалов), хотя последнее время их выделяют в самостоятельную группу метрологических средств [1, 2]. Подробнее о стандартных образцах состава веществ см. гл. 3.

Измерительный прибор – средство измерений, предназначенное для получения значений измеряемой величины в установленном диапазоне. Такой прибор имеет устройство для преобразования измеряемой величины в сигнал измерительной информации и его индикации в доступной для восприятия форме. Почти всегда устройство для индикации имеет шкалу со стрелкой или другим приспособлением, диаграмму с пером или цифровой указатель, с помощью которых можно производить отсчет или регистрацию значений величины. В случае сопряжения прибора с компьютером отсчет может сниматься с дисплея или распечатки.

Важнейшим различием мер и измерительных приборов является число возможных результатов измерений. Если число результатов, которые можно получить данным средством измерений, один или несколько – это мера (однозначная или многозначная), если много – прибор.

Примеры. Гиря – однозначная мера, линейка (число возможных результатов несколько десятков) – многозначная мера, а вольтметр (число возможных результатов измерений несколько тысяч) – измерительный прибор.

Имеется несколько классификаций измерительных приборов.

По характеру индикации значений измеряемой величины измерительные приборы разделяют на показывающие и регистрирующие. Первые позволяют только считывать значения измеряемой величины, а вторые – также и регистрировать их. Регистрация показаний может проводиться в аналоговой или числовой форме. Существуют приборы, позволяющие регистрировать одновременно несколько значений одной или нескольких величин.

Примеры: микрометр, аналоговый или цифровой вольтметр, часы.

По действию (если таковое производится) измерительные приборы разделяют на интегрирующие и суммирующие. С помощью *интегрирующих измерительных приборов* значение измеряемой величины определяется путем ее интегрирования по другой величине (электрический счетчик электроэнергии, счетчик пройденного расстояния). *Суммирующие измерительные приборы* дают показания, которые функционально связаны с суммой двух или нескольких величин, подводимых по различным измерительным каналам (ваттметр для измерения суммарной мощности нескольких электрических генераторов).

Измерительные преобразователи – средства измерений, служащие для выработки сигнала измерительной информации в форме, удобной для передачи, дальнейшего преобразования, обработки и хранения, но не поддающейся непосредственному восприятию наблюдателем. Это – конструктивно обособленные элементы, самостоятельного значения для проведения измерений они, как правило, не имеют. Обычно они являются составными частями более сложных измерительных комплексов и систем автоматического контроля, управления и регулирования.

Измерительные системы – совокупность функционально объединенных мер, измерительных приборов, измерительных преобразователей, компьютеров и других технических средств, размещенных в разных точках контролируемого пространства (среды, объекта и т.п.) с целью измерения одной или нескольких величин, свойственных данному пространству (среде, объекту и т.п.). В зависимости от назначения их разделяют на *измерительные информационные системы (ИИС)*, *измерительные контролирующие системы (ИКС)*, *измерительные управляющие системы (ИУС)* и др. Первая из указанных систем представляет измерительную информацию в виде, необходимом потребителю. Вторая – предназначена для непрерывного контроля параметров технологического процесса, явления, движущегося объекта или его состояния. ИУС обеспечивает автоматическое управление технологическим процессом, производством, движущимся объектом и т.п. Эта система содержит элементы сопоставления параметров измерительной информации с нормативными, а также элементы обратной связи, которые дают возможность подводить к номинальным значениям параметры процесса или движущегося объекта, подлежащего управлению. В зависимости от числа измерительных каналов, измерительные системы могут быть одно-, двух- трех- и более каналные. Если система имеет автоматические средства для получения и обработки измерительной информации, то ее называют автоматической измерительной системой. Систему, перестраиваемую в зависимости от цели измерительной задачи, называют гибкой измерительной системой.

Измерительные комплексы – функционально объединенная совокупность средств измерений и вспомогательных устройств, предназначенная для выполнения в составе ИИС конкретной измерительной задачи.

Пример: измерительные комплексы для оценки качества изготовленных интегральных схем.

В дальнейшем мы будем рассматривать только однозначные меры и измерительные приборы.

По уровню автоматизации средства измерений делят на неавтоматические средства измерений, автоматизированные средства измерений, автоматические средства измерений.

Неавтоматическое средство измерений не имеет устройств для автоматического выполнения измерений и обработки их результатов.

Примеры: рулетка, теодолит, пирометр, индикаторная бумага.

Автоматизированное средство измерений производит в автоматическом режиме одну или несколько измерительных операций.

Пример: компьютеризированный атомно-абсорбционный спектрофотометр с автоматическим пробоотборником.

Автоматическое средство измерений производит в автоматическом режиме измерений и все операции, связанные с получением и обработкой результатов измерений, их регистрацией, передачей данных или выработкой управляющего сигнала.

Пример – автоматический хроматограф, установленный на химическом реакторе и периодически передающий результаты измерений на пульт управления производством.

1.3.4. Условия измерений

Измерения проводят в условиях, при которых все значения влияющих величин поддерживаются в пределах, не выходящих за границы их номинальных значений. Такие условия называют *нормальными*. Они устанавливаются в нормативно-технических документах на средства измерений конкретного вида или при их поверке. При большинстве измерений нормируется нормальное значение температуры (в одних случаях это 20 °С, или 293 К, в других 23 °С, или 296 К). Так, для выпускаемых промышленностью нормальных гальванических элементов нормированное значение их э.д.с. относится к температуре 20 °С. На нормальное значение обычно рассчитана основная погрешность средства измерений. К нормальным условиям часто приводятся результаты измерений, выполненных в других условиях.

Пример: пересчет плотности нефти, измеренной при различных температурах и давлениях, к стандартным условиям при товарно-коммерческих операциях [7].

Область значений влияющей величины, в пределах которой изменением результата измерений под ее воздействием можно пренебречь в соответствии с установленными нормами точности, называется *нормальной областью значений влияющей величины (нормальной областью)*.

Пример. Для одного из имеющихся в лаборатории автора спектрофотометров нормальная область значений температуры окружающего воздуха составляет (20 ± 5) °С.

Область значений влияющей величины, в пределах которой нормируют дополнительную погрешность или изменение показаний средства измерений, называется *рабочей областью значений влияющей величины (рабочей областью)*.

Пример. При большой разнице температур шарика жидкостного ртутного термометра и его капилляра вносят «поправку на выступающий столбик» – учитывают дополнительную погрешность.

Условия измерений, в которых измеряемая и влияющая величины принимают экстремальные значения и которые средство измерений еще может выдержать без разрушений и ухудшения его метрологических характеристик, называют *предельными условиями измерения*.

Условия, в которых проводятся измерения с помощью средств измерений, подлежат *нормированию* (см. разд. 1.5.2).

1.3.5. Погрешности измерений

Одной из основных метрологических характеристик результатов измерений является погрешность.

Погрешность измерения – отклонение результатов измерения от истинного значений измеряемой величины ($X_i - \tau$), где X_i – результат измерения, τ – опорное значение. В теоретических работах часто используется альтернативное определение: погрешность есть *разность между измеренным значением величины и истинным значением величины*. Поскольку вместо неизвестного истинного значения на практике используют опорное значение, оба определения практически эквивалентны.

Погрешность возникает из-за несовершенства процесса измерений.

Конкретные причины и характер проявления погрешностей весьма разнообразны. Соответственно, их классифицируют по многим критериям.

По характеру проявления – систематические и случайные погрешности.

Систематическая погрешность измерения – составляющая погрешности измерения, остающаяся постоянной или закономерно изменяющаяся при повторных измерениях одной и той же физической величины. В зависимости от характера изменения систематические погрешности подразделяют на постоянные, пропорциональные, периодические, погрешности, изменяющиеся по сложному закону и т.д. Выделяют следующие виды систематических погрешностей.

Постоянные погрешности не зависят от измеряемой величины и длительное время (по крайней мере в течение всего периода выполнения измерений) сохраняют свое значение. Они встречаются наиболее часто.

Пример: постоянное, отличное от нуля значение холостого опыта в химическом анализе.

Пропорциональные погрешности изменяются пропорционально значению измеряемой величины.

Периодические погрешности являются периодической функцией времени.

Погрешности, изменяющиеся по сложному закону, представляют собой результат совместного действия нескольких видов систематических погрешностей.

В зависимости от причин возникновения систематические погрешности подразделяют на инструментальные, погрешности метода измерений, субъективные, погрешности вследствие несоблюдения установленных условий измерений.

Инструментальные (аппаратурные) погрешности измерений обусловлены погрешностями применяемого средства измерения. Они возникают из-за износа деталей и прибора в целом, излишнего трения в механизме прибора, неточного нанесения штрихов при калибровке, вследствие несоответствия действительного и номинального значений меры и т.д. В последние годы в этот вид погрешности стали включать также и случайную составляющую погрешности (см. ниже), присущую средству измерения.

Погрешности метода измерений (теоретические) обусловлены несовершенством принятого метода измерений. Они являются следствием упрощенных представлений о явлениях и эффектах, лежащих в основе измерений.