

# Terminológia v oblasti analytických chemických meraní

**Autori:** Ján Labuda, Prof., Ing., DrSc., Pavol Tarapčík, RNDr., CSc., Ján Garaj, Prof., Ing., DrSc., Milan Hutta, Doc. RNDr., CSc.

## 1. ÚVOD

Potreba komunikácie a dorozumenia sa v podmienkach globalizácie výkonu chemických meraní a skúšok ako aj prezentácie ich výsledkov je mimoriadne aktuálnou a významnou práve v oblasti analytickej chémie. V ostatnom čase pribudlo niekoľko významných medzinárodne prijatých a platných dokumentov, ktoré opätovne aktualizujú zaužívané alebo nanovo zavádzajú novšie metrologické koncepcie a pojmy v oblasti analytických chemických meraní a v oblasti vzorkovania pre chemickú analýzu. Jednou stránkou tejto problematiky je medzinárodný konsenzus vo formulácii pojmov a druhou stránkou je ich pochopenie, preklad a používanie.

Metrologické aspekty merania v chémii a laboratórnej medicíne vo všeobecnej rovine zohľadňuje nové, v poradí 3. vydanie Medzinárodného metrologického slovníka z r. 2007<sup>1</sup>. Toto vydanie nahrádza 2. vydanie slovníka z r. 1993 a v tlačenej verzii bolo publikované aj ako dokument ISO (ISO/IEC Guide 99-12:2007, *International Vocabulary of Metrology — Basic and General Concepts and Associated Terms*, VIM). Na základe tohto slovníka vyšla slovenská technická norma STN 01 0115 „Terminológia v metrologii“<sup>2</sup>. Potrebu nového metrologického slovníka a novej normy vyvolali koncepcie metrologickej nadväznosti, neistoty merania a nominálnych vlastností, ktoré sa stali neoddeliteľnou súčasťou dnešnej metrologie. Slovník nerobí podstatný rozdiel medzi základnými princípmi merania vo fyzike, chémii, laboratórnej medicíne, biológii, alebo technike. Snaží sa zohľadniť požiadavky merania v biochémii, potravinárskych vedách, forenzných vedách a molekulárnej biológii. K ďalším zmenám patrí vypustenie koncepcií času odozvy, meracích zariadení, manažmentu kvality, pri ktorých odkazuje čitateľa na iné dokumenty. Metrologický slovník si vytyčuje úlohu byť spoločným referenčným základom pre vedcov a technikov, učiteľov aj pracovníkov z praxe, zapojených do plánovania a výkonu merania bez ohľadu na úroveň neistoty merania a oblasť aplikácie, ale tiež pre štátne a medzištátne orgány, akreditačné orgány, profesijné spoločnosti a ďalšie. Slovník je bilingválny (anglicko-francúzsky) a má podporiť globálnu harmonizáciu terminológie používanej v metrologii. Medzinárodný metrologický slovník ako aj norma STN sa členia do 5 sekcií [Veličiny a jednotky, Meranie, Zariadenia pre meranie, Vlastnosti meracích zariadení, Štandardy merania (Etalóny)], s prílohami obsahujúcimi koncepčné diagramy a bibliografiu.

Ďalším aktuálnym dokumentom je odporúčanie Medzinárodnej únie čistej a aplikovanej chémie, IUPAC, pod názvom „*Metrological Traceability of Measurement Results in Chemistry: Concepts and Implementation*“ z r. 2009<sup>3</sup>. Tento dokument sa hlási k novému vydaniu Medzinárodného metrologického slovníka a zavádza pojmy v zhode s ním. Dokument obsahuje pojmy koncepcie metrologickej nadväznosti, kalibrácie meracieho systému, metrologickej nadväznosti vo vzťahu k verifikácii a validácii, medzilaboratórneho porovnávania, príklady reťazcov metrologickej nadväznosti výsledkov merania, odporúčania na postupy a i. Kompendium nomenklatúry analytickej chémie, tzv. Orange Book, vydané IUPAC<sup>4</sup> je v súčasnosti dostupné v podstatných častiach aj v elektronickej verzii ([www.iupac.org](http://www.iupac.org)). O medzinárodných porovnávacích skúškach podrobne pojednáva správa IUPAC<sup>5</sup>.

Slovník analytických pojmov (*Glossary of Analytical Terms*) ako produkt EURACHEM, publikovaný v časopise *Accreditation and Quality Assurance* 1 (1996), 2 (1997) a 3 (1998) a preložený do nemčiny<sup>6</sup>, uvádza celkom 23 základných pojmov používaných v meraní v analytickej chémii a to s pomenovaním pojmov v 16 európskych jazykoch vrátane slovenčiny a češtiny. Na FCHPT sa pri výučbe pridrižujeme zásad uvádzania veličín a ich jednotiek v zmysle platných STN tak ako sú zhrnuté v publikácii „*Symbols* ..“<sup>7</sup>.

Zákon o STN (264/1999) v paragrafe 7 odsek (c) hovorí, že dodržiavanie STN je dobrovoľné. To dáva priestor pre terminologický vývoj a prispôsobenie sa medzinárodným zvyklostiam, ale umožňuje to aj vznik nejednotnosti používaných pojmov. Preto je vhodné v maximálnej miere používať štandardný pojmový aparát a inovovať ho opatrne podľa potrieb vývoja odboru. Niektoré takéto prípady sú aj v tomto materiále. Zároveň je potrebné pre správne pochopenie starších textov uviesť aj výrazy, ktorých zmenu už vývoj priniesol.

## LITERATÚRA

1. *International Vocabulary of Metrology — Basic and General Concepts and Associated Terms*, 3rd edition, 2007, JCGM (Joint Committee for Guides in Metrology) 200:2008.
2. STN 01 0115 „*Terminológia v metrológii*“, Slovenský ústav technickej normalizácie, Bratislava, júl 2011.
3. *Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation (IUPAC Technical Report)*, P. De Bièvre, R. Dybkaer, A. Fajgelj, D. B. Hibbert, *Pure Appl. Chem.*, on line 15 June 2011, [www.iupac.org/publications/pac/asap/PAC-REP-07-09-39/pdf/](http://www.iupac.org/publications/pac/asap/PAC-REP-07-09-39/pdf/)
4. *Compendium of Analytical Nomenclature, The Orange Book*, 3rd edition, (J. Inczedy, T. Lengyel, A.M. Ure, eds.), Blackwell Science, 1998.
5. *The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, (IUPAC Technical Report)*, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 78, No. 1, pp. 145–196, 2006.
6. *Illustriertes Glossar zur analytischen Terminologie*, (B. Neidhart, H. E. Albus, eds.), GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht, 2001.
7. *Symbole a jednotky veličín v chémii*, (J. Antalík, O. Holá, A. Kotočová, J. Labuda, J. Šefčík), Vydavateľstvo STU, Bratislava, 2002.

## 2. VELIČINY A JEDNOTKY

### **Veličina (Quantity)**

Vlastnosť javu, telesa alebo látky, ktorú možno kvalitatívne rozlíšiť a kvantitatívne určiť.

### **Kardinálna veličina (Cardinal quantity)**

Veličina, ktorej veľkosť možno vyjadriť číselnou hodnotou a referenciou. Referenciou môže byť meracia jednotka, referenčný materiál alebo ich kombinácia. Takáto veličina súvisí s kvantitatívnou analýzou.

Príklad 1: Koncentrácia sodíka v krvnej plazme je 139 mmol/l.

Príklad 2: Príkladmi veličín sú hmotnosť, hustota, teplota a iné .

### **Poradová veličina (Ordinal quantity)**

Jednotlivé hodnoty takejto veličiny sa dajú usporiadať alebo triediť, ale nemôže sa im priradiť číselná hodnota.

Príklad: Tvrdosť materiálov triedená v Mohsovej stupnici tvrdosti.

### **Nominálna veličina (Nominal quantity)**

Označuje sa menom, vzorcom, symbolom a charakterizuje pozorovaný objekt, ale nemôže byť usporiadaná v poradí ani podľa numerickej hodnoty.

Príklad: Výsledok kvalitatívnej analýzy priradí látke jej identitu.

### **Veličina množstva/aditívna veličina (veličina kvantity, extenzitná)**

Jej veľkosť je daná súčtom príspevkov od častí meraného objektu, je aditívna, napr. hmotnosť, dĺžka, teplo.

### **Stavová veličina (veličina kvality, intenzitná)**

Nemení sa s veľkosťou meraného objektu, nie je aditívna, napr. koncentrácia, tlak, teplota.

### **Druh veličiny (Kind of quantity)**

Abstraktný spoločný znak viacerých reálnych veličín.

Príklad: Veličiny priemer, obvod, vlnová dĺžka sú veličiny rovnakého druhu nazývaného dĺžka.

### **Jednotka (Unit)**

(Meracia jednotka) (Measurement unit)

Konvenčne definovaná a prijatá veľkosť veličiny, s ktorou sa v procese merania porovnáva meraná veličina rovnakého druhu s cieľom vyjadriť pomer dvoch veličín v podobe čísla.

### **Hodnota veličiny (Quantity value)**

Číselná hodnota veličiny (kardinálnej) s príslušnou jednotkou vyjadrujúca veľkosť vlastnosti. (Číselnú hodnotu veličiny určuje pomer tejto veličiny k jej jednotke.)

### **Skutočná hodnota veličiny (True quantity value)**

Hodnota, ktorú veličina má, ale ktorá nie je známa a nie je poznateľná. Meraním sa snažíme čo najviac priblížiť ku skutočnej hodnote. Rozdiel medzi skutočnou hodnotou veličiny a nameranou hodnotou je **chyba merania**.

Poznámka 1: V prípade, že je neistota merania zanedbateľne malá, možno veľkosť nameranej veličiny považovať za jej skutočnú hodnotu.

Poznámka 2: Skutočná hodnota veličiny je v zhode s definíciou veličiny. Keďže definícia nemusí mať úplné množstvo podrobností, môže existovať vlastne súbor skutočných hodnôt v zhode s definíciou. Tento súbor hodnôt je z princípu v praxi nepoznateľný.

### **Konvenčná hodnota veličiny (Conventional quantity value)**

Hodnota priradená veličine dohodou (konvenciou). Alternatívne je to prijatá referenčná hodnota.

Poznámka 1: Konvenčná hodnota hmotnosti etalónu je napr. 100,0032 g. Iným príkladom konvenčnej hodnoty je hodnota veličiny prevzatá z certifikovaného referenčného materiálu alebo z medzilaboratórneho porovnania.

Poznámka 2: Konvenčná hodnota veličiny sa v priblížení zvykne používať ako jej skutočná hodnota.

Poznámka 3. Ku konvenčnej hodnote veličiny sa vzťahuje neistota prevzatá z etalónu, CRM alebo z medzilaboratórneho porovnania.

### **Referenčná hodnota veličiny (Reference quantity value)**

Hodnota veličiny používaná ako základ pre porovnávanie s hodnotami veličín rovnakého druhu.

### **Nominálna hodnota veličiny (Nominal quantity value)**

Je približná hodnota veličiny, ktorá je uvedená na odmernom skle, teplomere a pod.

Poznámka: K nominálnej hodnote veličiny pripája výrobca toleranciu, napr. závažie 100 g s toleranciou 0,1 g.

Príklad 1: 1000 ml je nominálna hodnota objemu odmernej banky.

Príklad 2: 0,1000 mol/l je nominálna hodnota koncentrácie odmerného roztoku HCl .

### **Sústava veličín (System of quantities)**

Súbor veličín spolu so súborom vzájomne si neodporujúcich rovníc týkajúcich sa týchto veličín.

Príklad: Medzinárodná sústava veličín (tzv. SI sústava).

### **Základná veličina (Base quantity)**

Veličina v konvenčne vybranej podsústave sústavy veličín, kde žiadnu veličinu v tejto podsústave nemožno vyjadriť prostredníctvom iných veličín.

Poznámka: SI sústava pozostáva zo siedmych základných veličín: hmotnosť, dĺžka, čas, teplota, elektrický prúd, svietivosť a látkové množstvo. So sústavou veličín je spojená sústava základných jednotiek.

### **Základná jednotka (Base unit)**

Konvenčne prijatá jednotka základnej veličiny.

Poznámka 1: Každá veličina má symbol a jednotku. Názvy základných veličín a ich symboly, rovnako ako názvy jednotiek a ich symboly sú uvedené v Tabuľke 1.

Poznámka 2: Symboly veličín sa píše kurzívou.

Tabuľka 1. Názvy základných veličín, ich jednotiek a symbolov

Názov základnej veličiny	Symbol	Názov základnej jednotky	Značka
Hmotnosť	<i>m</i>	kilogram	kg
Dĺžka	<i>l</i>	meter	m
Čas	<i>t</i>	sekunda	s
Termodynamická teplota	<i>T</i>	kelvin	K
Elektrický prúd	<i>I</i>	ampér	A
Svietivosť	<i>J</i>	kandela	cd
Látkové množstvo	<i>n</i>	mol	mol

### **Rozmer veličiny (Dimension of quantity)**

Rozmer veličiny vzhľadom na základné jednotky je formálny súčin všetkých rozmerových symbolov s príslušnými exponentmi.

Poznámka: Konvenčným symbolickým vyjadrením rozmeru základnej veličiny je jediné veľké písmeno napísané stojatým písmom. Konvenčným symbolickým vyjadrením rozmeru odvodenej veličiny je súčin mocnín rozmerov základných veličín podľa definície odvodenej veličiny.

Rozmerové symboly základných veličín v SI sú:

M	pre hmotnosť
L	pre dĺžku
T	pre čas
$\Theta$	pre teplotu
I	pre elektrický prúd
J	pre svietivosť
N	pre látkové množstvo

V praxi sa zvyčajne v rozmere veličiny nahradzujú rozmerové symboly značkami zodpovedajúcich základných jednotiek.

Rozmer veličiny  $Q$  sa označuje ako  $\dim Q = M^\alpha L^\beta T^\gamma \Theta^\delta I^\epsilon J^\xi N^\eta$ , kde rozmerové exponenty sú kladné, záporné alebo nula

Príklad: V medzinárodnej sústave veličín sa rozmer veličiny hmotnostná koncentrácia zložky B ( $\rho_B$ ) označuje ako  $\dim \rho_B = ML^{-3}$ , čo je súčasne rozmerom veličiny hustota (objemová hmotnosť).

### **Bezrozmerná veličina (Dimensionless quantity)**

(Veličina s rozmerom jeden, Quantity of dimension one)

Veličina, ktorá má všetky rozmerové exponenty prislúchajúce k rozmerom základných veličín v svojom rozmere rovnajúce sa nule.

Poznámka: Počet entít možno považovať za bezrozmernú veličinu.

### **Meraná veličina (Measurand)**

Veličina, ktorá je predmetom daného merania.

Poznámka: V analytickej chémii sa pre meranú veličinu nesprávne používajú pojmy “analyt” alebo pomenovanie látky či zlúčeniny. Toto je chybné nakoľko tieto pojmy nepredstavujú kvantitu. Prípustným je použitie koncentrácie analytu ako meranej veličiny.

### **Ovplyvňujúca veličina (Influence quantity)**

Veličina, ktorá nie je predmetom daného merania, ale jej hodnota má vplyv na výsledok merania meranej veličiny.

Príklad: Meranie objemu v odmernej banke je ovplyvnené teplotou.

Poznámka:

Niektoré merania sa reálne uskutočňujú za laboratórnych podmienok, ale pre porovnanie nameraných hodnôt rôznych meraní danej veličiny je potrebné poznať hodnoty za rovnakých/dohodnutých podmienok. Preto sú prijaté tzv. normálne fyzikálne podmienky Normálne fyzikálne podmienky pre teplotu, tlak a gravitačné zrýchlenie:

$$T_n = 273,15 \text{ K}$$

$$p_n = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa,}$$

$$g_n = 9,80665 \text{ m.s}^{-2}$$

Pri porovnávaní výsledkov meraní v chémii pristupujú ďalšie ovplyvňujúce veličiny, napríklad iónová sila, pH a iné.

### **Odvođená veličina (Derived quantity)**

Veličina v sústave veličín definovaná pomocou základných veličín danej sústavy (SI sústavy).

Príklad: Odvođenou veličinou je napríklad hustota, definovaná podielom hmotnosti a objemu:

$$\rho = m / V$$

### **Odvođená jednotka (Derived unit)**

Jednotka odvodenej veličiny. V koherentnej sústave jednotiek má každá základná veličina jednu základnú jednotku. Koherentný systém (sústava) meracích jednotiek (coherent system of units of measurement) je systém tvorený základnými jednotkami a koherentnými odvođenými jednotkami.

Koherentná meracia jednotka je odvođená meracia jednotka, ktorá sa vyjadruje pomocou základných jednotiek vzťahom, ktorého číselný súčiniteľ je rovný 1. Napr.: Newton je koherentnou jednotkou sily v SI, t.j.  $1 \text{ N} = 1 \text{ kg.m.s}^{-2}$

### **Dovolené výnimky z SI sústavy jednotiek (Permitted exceptions from SI)**

Sú prípustné tieto výnimky z SI sústavy

- čas: minúta (min) sa rovná 60 s
- čas: hodina (h) sa rovná 60 minút, resp. 3600 sekúnd
- teplota: stupeň Celzia, teplota v °C sa rovná teplote v K zmenšenej o 273,15
- energia: elektrónvolt, eV sa rovná  $1,602178 (1) \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- dĺžka: Angström, Å sa rovná  $10^{-10} \text{ m}$
- hmotnosť: hmotnostná jednotka 1 u sa rovná  $1,66540 (1) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

### **Násobky jednotiek**

Veľké a malé čísla sa môžu vhodne zapisovať v exponenciálnom tvare pri základe 10. Konvenčne boli prijaté predpony a ich skratky ako pre veľké tak aj pre malé čísla tak, ako sa uvádzajú v Tabuľke 2 a 3.

Tabuľka 2. Predpony a ich značky pre násobky jednotiek v SI sústave

Faktor	Názov predpony	Značka predpony
$10^{24}$	Yotta	Y
$10^{21}$	Zetta	Z
$10^{18}$	Exa	E
$10^{15}$	Peta	P
$10^{12}$	Tera	T
$10^9$	Giga	G
$10^6$	Mega	M
$10^3$	Kilo	K
$10^2$	Hekto	H
$10^1$	Deka	Da

### Rovnica väzby medzi veličinami (quantity equation)

Rovnica vyjadrujúca symbolmi vzťah (prírodný zákon) medzi jednotlivými veličinami.

Príklad: Podiel hmotnosti a objemu  $\rho = m / l^3$  je hmotnostná koncentrácia.

Poznámka: Treba rozlišovať tento pojem od pojmu „rovnicu väzby medzi číselnými hodnotami“ (equation between numerical values), ktorej tvar závisí od použitých jednotiek

Tabuľka 3. Predpony a značky pre podiely jednotiek v SI sústave

Faktor	Názov predpony	Značka predpony
$10^{-1}$	deci	d
$10^{-2}$	centi	c
$10^{-3}$	mili	m
$10^{-6}$	mikro	$\mu$
$10^{-9}$	nano	n
$10^{-12}$	piko	p
$10^{-15}$	femto	f
$10^{-18}$	atto	a
$10^{-21}$	zepto	z
$10^{-24}$	yokto	y

## 3. PROCES MERANIA

### Meranie (Measurement)

Proces experimentálneho získavania jednej alebo viacerých hodnôt veličín porovnaním s inou veličinou rovnakého druhu, resp. s jednotkou danej veličiny.

Poznámka 1: Meranie sa najčastejšie uskutočňuje porovnávaním vlastnosti predmetu alebo javu s konvenčnou mierkou – etalónom/štandardom.

Poznámka 2: V analytickej chémii hovoríme o analytickom chemickom meraní. V prípade kvantitatívnej analýzy je meranou veličinou koncentrácia alebo množstvo analytu a hovoríme o stanovení (determination).

Poznámka 3: V oblasti skúšobníctva sa používa podobný pojem „skúška“.

#### **Skúška (Test, assay)**

Stanovenie (hodnoty) jednej alebo niekoľkých charakteristík vzorky podľa určitého postupu.

Poznámka: Tá istá charakteristika vzorky pri inom postupe skúšky bude odlišná (napríklad CHSK určené postupom s manganistanom a postupom s dichrómanom. CHSK nie je „dobře“ definovanou veličinou. Ak skúšaná charakteristika je „dobře“ definovaná, môže sa považovať za meranú veličinu.

#### **Výsledok skúšky (Test result)**

Hodnota určitej charakteristiky (meranej veličiny) získaná použitím konkrétnej skúšobnej metódy. Pri kvantitatívnej analýze je to pozorovaný obsah zložky v analyzovanej vzorke.

**Skúšobníctvo** má za cieľ posudzovanie zhody s požiadavkami technických predpisov.

#### **Model merania (Measurement model)**

Matematický vzťah medzi všetkými známymi veličinami zahrnutými do merania.

Poznámka 1: Všeobecnou formou modelu merania je rovnica

$$h(Y, X_1, \dots, X_n) = 0,$$

kde  $Y$ , výstupná veličina v modeli merania, je meranou veličinou, ktorá sa získa z informácie o vstupných veličinách v modeli merania  $X_1, \dots, X_n$ .

#### **Funkcia merania (Measurement function, evaluation function)**

Funkcia veličín, pomocou ktorej možno s použitím známych hodnôt vstupných veličín v modeli merania vypočítať hodnotu meranej výstupnej veličiny.

Poznámka:

Ak model merania  $h(Y, X_1, \dots, X_n) = 0$  možno explicitne napísať ako  $Y = f(X_1, \dots, X_n)$ , kde  $Y$  je výstupná veličina v modeli merania, funkcia  $f$  je funkciou merania. Všeobecne,  $f$  môže symbolizovať algoritmus poskytujúci pre hodnoty vstupných veličín  $x_1, \dots, x_n$  príslušnú hodnotu výstupnej veličiny  $y = f(x_1, \dots, x_n)$ .

Poznámka 2:

Ekvivalentný pojem v oblasti analytickej chémie je Analytická meracia funkcia (Analytical measuring function)

#### **Meraný (analytický) signál, odozva (Signal, response)**

(Údaj meradla, indikácia)

Pozorovaná alebo meraná fyzikálna veličina, ktorej veľkosť sa dá zistiť vhodným prístrojom a ktorá sprostredkuje chemické vlastnosti objektu. Táto veličina sa väčšinou následne prevedie na elektrickú veličinu, analógovú alebo digitálnu.

Poznámka:

Signál môže mať dva hlavné parametre: veľkosť a polohu.

**Veľkosť signálu** – hodnota analytického signálu, ktorá je funkciou množstva analytu resp. jeho koncentrácie.

**Poloha signálu** – napríklad vlnová dĺžka, chemický posun, retenčný čas, ktoré sú kvalitatívnou charakteristikou analytu.

Ďalším parametrom je šírka (symetria, tvar) signálu.



### **Funkcia odozvy (Response function)**

Vzťah medzi odozvou analytického systému a množstvom analytu. Celková funkcia odozvy je často nelineárna.

Poznámka: Vzťah medzi intenzitou signálu a polohou signálu sa obvykle nazýva „spektrum“, menej často „funkcia signálu“.

### **Pozorovanie (Observation)**

Operácie, vykonávané pri meraní, ktoré majú za cieľ správne urobiť odpočet (reading) hodnoty signálu podľa stupnice.

Poznámka: Nemá sa zamieňať pojem meranie a pozorovanie.

### **Kvalita (Quality)**

Celkový súhrn vlastností a znakov výrobkov alebo služieb, ktoré im poskytujú schopnosť uspokojiť vopred stanovené alebo predpokladané potreby zákazníka.

### **Kvalita merania**

Komplexný súhrn vlastností merania. Podstatnou zložkou sú metrologické charakteristiky, ale zahŕňa aj ekonomické, ekologické, bezpečnostné a iné faktory. Charakterizuje vhodnosť merania pre riešenie zadanej analytickej úlohy.

### **Chemická analýza (Chemical analysis)**

Proces, na vstupe ktorého je vzorka skúmaného objektu a výstupom je informácia o zložení objektu. V tomto procese sa pôsobením činidla (napríklad látky, energie) mení niektorá vlastnosť vzorky a táto zmena sa pozoruje a meria. Vyhodnotením analytického merania sa získa:

- analytický výsledok: informácia o zložení vzorky,
- analytická informácia: informácia o zložení v čase a priestore v určitej časti materiálnej reality.

### **Cieľ chemickej analýzy**

Získanie informácie o látkovom zložení hmotného systému. Táto informácia sa získava vytvorením a vyhodnotením analytických signálov, ktoré ju nesú. Informácia sa získa znížením neistoty poznania daného objektu alebo procesu meraním.

### **Informačný zisk (Information gain)**

Kvantitatívna hodnota, ktorou sa charakterizuje výsledok analýzy. Pri analýze sa neurčitosť poznania pred analýzou  $H_0$  zmenší na neurčitosť  $H$ , rozdiel je informačný zisk  $I$ . Neurčitosti sa môžu vyjadriť v zmysle Shannonovej entropie  $H = - \sum P_i \log P_i$ , kde  $P_i$  sú pravdepodobnosti stavov  $i$ .

$$\sum P_i = 1$$

### **Kvalitatívna chemická analýza (Qualitative chemical analysis)**

Poskytuje informácie o tom, z akých zložiek (prvkov, iónov, molekúl) sa vzorka skladá. Meranie, pri ktorom sa zisťuje prítomnosť prvku alebo viacerých zložiek (prvkov, iónov alebo molekúl) vo vzorke sa nazýva **dôkazom**.

Poznámka: Nezamieňať s pojmom identifikácia.

### **Semikvantitatívna chemická analýza (Semiquantitative chemical analysis)**

Poskytuje informácie o tom, ktoré prvky sa nachádzajú v analyzovanom materiále a navyše aj o tom, aká je ich približná koncentrácia. Výsledok analýzy udáva, ktoré prvky sa nachádzajú vo vzorke, ktoré tvoria hlavné, vedľajšie a stopové zložky vzorky, prípadne zaradenie jednotlivých zložiek do koncentračných poriadkov.

### **Kvantitatívna chemická analýza (Quantitative chemical analysis)**

Poskytuje informácie o množstve jednotlivých zložiek (prvkov, iónov, molekúl) vo vzorke alebo o ich vzájomnom pomere, t. j. o ich koncentrácii vo vzorke. Meranie, ktoré poskytuje kvantitatívny údaj o množstve stanovovanej zložky (prvku, iónu, molekuly) v danej vzorke alebo o jej koncentrácii sa nazýva **stanovením**.

### **Identifikácia (Identification)**

Určenie (rozpoznanie) neznámej zložky vo vzorke, na rozdiel od kvalitatívnej analýzy, kde sa určuje prítomnosť/nepřítomnosť známej zložky vo vzorke.

Poznámka:

Ak je cieľom určiť či analyzovaný materiál zodpovedá požadovaným parametrom, je vhodným označením tejto činnosti pojem **skúška (assay)**.

### **Objekt chemickej analýzy**

Fyzikálne teleso, proces alebo jav, v ktorom sa meraním určuje jeho zloženie/resp. množstvo vybraného analytu.

### **Analyt (Analyte)**

Zložka (látka, prvok, ión, funkčná skupina alebo ich kombinácia v analyzovanom objekte), ktorej prítomnosť alebo množstvo sa určuje metódami chemickej analýzy. Niekedy tento pojem zahrnuje aj deriváty, ktoré vznikajú v priebehu analýzy.

### **Analytická interferencia (Analytical interference)**

Systematická chyba merania, spôsobená analytickým interferentom.

### **Interferent**

Zložka (prvok, ión, molekula), ktorá ruší alebo výrazne ovplyvňuje signál analytu vo vzorke. Samotný analytický interferent nemusí byť zdrojom signálu.

### **Potvrdenie identity (Confirmation of identity)**

Dôkaz, že meraný analytický signál môže byť priradený danému analytu a že nepochádza od interferujúcich zložiek.

Poznámka: Apriórne priradenie signálu určitému analytu je potrebné potvrdiť, či skutočne nie je spôsobený interferentom alebo či nedochádza ku koincidencii signálov. Využíva sa hlavne v inštrumentálnej analytickej chémii (chromatografii, spektrálnej analýze) a v procese validácie.

### **Matrica (Matrix)**

Zložky analyzovaného objektu, ktoré nie sú predmetom stanovenia metódami chemickej analýzy.

### **Matricový efekt (Matrix effect)**

Súhrnný vplyv hlavných zložiek vzorky na signál analytu. Tento vplyv môže byť pozitívny, alebo negatívny, ale v každom prípade dochádza k ovplyvneniu signálu, čo má za následok skreslený, falošný výsledok stanovenia.

### **Statické merania**

Meraná veličina sa počas merania nemení.

### **Dynamické merania**

Meraná veličina sa počas merania mení.

### **Technické merania**

Meranie uskutočňované pomocou pracovných meradiel. Ide o obvyklé merania vo vede a technike, napríklad pre riadenie a kontrolu technologických procesov.

### **Metrologické merania**

Meranie uskutočňované pomocou etalónov s cieľom reprodukcie jednotky veličiny a jej odovzdania pracovnému meradlu („kalibrácia“ meradla).

### **Jednotlivé a viacnásobné (opakované) merania**

Meranie sa môže uskutočniť jediný raz alebo sa vykonáva na vzorke toho istého objektu opakovane a výsledok merania sa určí ako jediná hodnota z tohto súboru opakovaných meraní (ako priemer, medián, modus a podobne).

### **Meranie priame**

Tento pojem sa používa v dvoch významoch:

- Priamym meraním veličiny rozumieme porovnanie vlastnosti objektu merania s konvenčnou mierkou základnej veličiny.
- Hodnota meranej veličiny sa získa bezprostredne - ako výsledok merania pomocou meradla alebo kalibrovaného prístroja.

Príklad: meranie dĺžky, hmotnosti a pod.

### **Meranie nepriame**

Tento pojem sa používa v dvoch významoch:

- Priamo sa zmerajú viaceré veličiny funkčne súvisiace s hľadanou veličinou. Hodnota hľadanej veličiny sa určí výpočtom na základe známej funkčnej závislosti (funkcie merania). Príkladom je určovanie hustoty homogénnych telies na základe ich hmotnosti a rozmerov.
- Merajú sa súčasne viaceré veličiny rovnakého druhu a hodnota hľadanej veličiny sa určuje riešením sústavy rovníc, napríklad: spätná titrácia, multikomponentová spektrálna analýza a podobne.

### **Princíp merania (Principle of measurement)**

Princíp analytického chemického merania znamená využitie určitého prírodovedného (fyzikálneho, chemického, biologického alebo kombinovaného) javu na získanie analytickej informácie.

Poznámka: Princíp merania sa synonymne označuje aj výrazom „analytická technika“

Príklad: Chemické, fyzikálne, fyzikálnochemické (elektrochemické), biologické (enzymologické, imunochemické) interakcie, chromatografické procesy, interakcie elektromagnetického žiarenia a pod.

### **Metóda merania (Measurement method)**

Pracovná technika využívajúca určitý princíp merania pre porovnávanie meranej veličiny s jej jednotkou. Generický opis logickej organizácie činností použitých pri meraní.

Príklad: IČ spektrometria, AAS, polarografia, plynová chromatografia, kvapalinová chromatografia, elektroforéza.

### **Postup merania (Measurement procedure)**

Detailný opis konkrétnej realizácie metódy merania na danom meracom systéme/zariadení vrátane výpočtu výsledku merania.

Poznámka:

Analytický postup (metodika) je súhrn všetkých krokov a operácií, ktorými sa požadovaná analytická informácia získava s využitím určitej analytickej metódy merania. Má byť jednoznačne formulovaný a dostatočne podrobne dokumentovaný, aby umožnil kompetentnej osobe vykonať meranie. Rozdiel medzi meracou metódou a meracím postupom je v podrobnosti opisu potrebných operácií.

### **Pracovný návod**

Väčšinou skrátený analytický postup, obsahuje v skrátenej forme opis jednotlivých operácií bez podrobného opisu bežne používaných činností (filtrácia, váženie atd.).

### **Štandardná metóda/postup merania (Standard measurement procedure, Standard operation procedure – SOP)**

Metóda/postup merania, ktorá poskytuje výsledky vhodné pre ich zamýšľané použitie. Súbor pracovných pokynov, ktoré musí operátor (laboratórny pracovník, analytik) splniť, vrátane postupov komplexného riadenia kvality.

Poznámka 1: Štandardná metóda obsahuje experimentálne určené parametre ako rozsah merania, medze detekcie a stanovenia, citlivosť, presnosť, správnosť, možné interferencie resp. jej odolnosť voči zmenám experimentálnych podmienok a prítomným vedľajším zložkám v meranej vzorke a neistotu merania.

Poznámka 2: Štandardná metóda musí mať zabezpečenú nadväznosť na SI sústavu.

Poznámka 3: V hierarchii pojmov je to „postup“, v slovenských textoch sa však v tejto spojitosti takmer výlučne hovorí o „metóde“.

### **Primárna metóda/postup merania (Primary reference measurement procedure)**

(Nezávislá metóda, staršie označovaná ako absolútna metóda)

Poskytuje výsledky merania bez použitia pomocných látok (referenčných materiálov alebo etalónov). Výsledok merania pri primárnej metóde je funkciou fyzikálnych konštánt alebo atómových hmotností a priamo meraných veličín. Toto meranie je založené na základných veličinách SI sústavy a na fyzikálnych konštantách bez vedľajších krokov, poskytuje metrologickú nadväznosť a najnižšiu neistotu merania.

Poznámka: Tieto analytické metódy sa vyznačujú tým, že nie je potrebné vopred kalibrovať signál. Patria sem napríklad gravimetrické metódy a elektrogravimetrické metódy, kde stačí

využívať presné váženie, coulometrické stanovenia, kde stačí určiť náboj, ktorý prešiel roztokom, a niektoré termické metódy.

### **Definičná metóda merania (Definitive method of measurement)**

Priama metóda merania veličiny realizovaná podľa definície meranej veličiny.

### **Referenčný postup merania (Reference measurement procedure)**

Postup merania poskytujúci výsledky merania spôsobilé pre ich zamýšľané použitie pri hodnotení pravdivosti nameraných hodnôt veličiny získaných inými postupmi merania veličín rovnakého druhu, pri kalibrácii alebo pri charakterizácii referenčných materiálov.

Poznámka 1: Ako referenčná metodika sa používa obvykle najnovšie vydanie technických noriem a dokumentov príslušnej organizácie pre normalizáciu. Referenčné metódy a postupy sú určujú vyhláškou v zbierke zákonov.

Poznámka 2: Referenčné postupy sa určujú napríklad aj pre postupy vzorkovania.

### **Referenčná analytická metóda**

Metóda je referenčnou tam, kde sa nedá uplatniť definičná metóda. Odporúča sa na používanie v prípade sporov a na kalibračné účely.

Príklad: potenciometrické stanovenie halogenidov v potravinách podľa schváleného postupu.

### **Porovnávací metóda merania (Comparison method of measurement)**

(Závislá metóda, staršie označovaná ako relatívna metóda)

Porovnáva sa hodnota meranej veličiny so známou hodnotou veličiny rovnakého druhu alebo veličiny iného druhu, ktorá je transformovateľná na druh meranej veličiny.

Poznámka: Tieto analytické metódy teda vyžadujú kalibráciu signálu. Patrí sem napríklad väčšina metód odmernej analýzy a väčšina metód inštrumentálnej analýzy.

### **Definičná analytická metóda**

Metóda stanovenia hodnoty veličiny, ku ktorej sa dá dospieť iba touto metódou.

Príklady: Reichertovo-Meisslovo číslo, strata sušením, a pod.

(Reichertovo-Meisslovo číslo – počet mililitrov roztoku KOH s koncentráciou 0,1 mol/l potrebného na neutralizáciu rozpustených prchavých karboxylových kyselín získaných destiláciou z 5 g tuku po jeho saponifikácii s KOH a okyslení pomocou kyseliny trihydrogenfosforečnej alebo sírovej.)

### **Normalizovaná analytická metóda**

Metóda zabezpečujúca výkon analytického merania rovnakým spôsobom. Existuje schválený písomný dokument, ktorý obsahuje podrobný opis, ako sa meranie má vykonať. Obsahuje aj opis získania a úpravy vzorky. Dokument musí byť jednoznačný a úplný, vrátane spôsobu výpočtu a vyjadrenia výsledku merania.

Príklad: STN – slovenská technická norma, EN – európska norma, PN – podniková norma, SOP – štandardný operačný postup a iné.

### **Skríningová metóda (Screening method)**

Používa sa na detekciu prítomnosti látky alebo triedy látok na definovanej hladine. Táto metóda má schopnosť analyzovať v krátkom čase mnoho vzoriek a je špecificky zostavená tak, aby sa zabránilo falošne kladným výsledkom. (Chyba druhého druhu  $\beta$  je  $<5\%$ ).

### **Pracovné charakteristiky metódy (Analytical performance characteristics)**

Je funkčná vlastnosť, ktorá sa môže prisúdiť analytickej metóde. Môže to byť napríklad špecifickosť, správnosť, pravdivosť, presnosť, opakovateľnosť, reprodukovateľnosť, výťažnosť, detekčná schopnosť a robustnosť.

### **Rozsah metódy, pracovný rozsah (Range of method, working interval)**

Interval koncentrácií, ktoré možno s definovanou presnosťou (s definovanou neistotou) zisťovať danou metódou.

Poznámka: V štatistickom zmysle sa používa pojem rozsah pre rozdiel najmenšej a najväčšej hodnoty zo súboru výsledkov opakovaných meraní. Je jednou z mier rozptýlenia výsledkov merania.

### **Selektivita (Selectivity)**

Schopnosť meracieho systému alebo metódy postihnúť (dokázať, stanoviť) príslušný analyt aj v zložitej zmesi bez toho, aby iné zložky ovplyvňovali výsledok analýzy. Tento pojem sa týka mnohozložkovej analýzy.

Poznámka:

- Vymenovaním sa selektivita uvádza pomocou zoznamu množstiev (koncentrácií) interferujúcich látok, ktoré ešte výrazne neovplyvnia výsledok analýzy.
- Numericky môže byť selektivita stanovenia hodnotená pomerom smerníc lineárnych kalibračných závislostí dvoch analytov.

Príklad 1: V kvalitatívnej analýze schopnosť zistiť prítomnosť cínu aj za prítomnosti iných kovov vo vzorke.

Príklad 2: Schopnosť analyzátora stanoviť olovo bez rušenia inými ťažkými kovmi v matrici.

### **Špecifita (Specificity)**

Vlastnosť metódy vzťahovať sa výlučne na danú vlastnosť alebo analyt. Tento pojem sa teda týka jednozložkovej analýzy.

### **Citlivosť (Sensitivity)**

Smernica kalibračnej krivky (závislosti analytického signálu od koncentrácie alebo množstva analytu). Hovorí sa, že metóda je citlivá, keď malá zmena koncentrácie ( $c$ ) alebo množstva ( $q$ ) analytu zapríčini veľkú zmenu signálu ( $x$ ); t. j. keď ide o veľkú hodnotu pomeru  $dx/dc$  alebo  $dx/dq$ .

Poznámka: Tento termín sa používa aj pri iných analytických aplikáciách, pričom sa sčasti vzťahuje na schopnosť detekcie, napríklad pri atómovej absorpčnej spektrometrii (AAS) na koncentráciu, ktorej výsledkom je 1% absorpcia žiarenia, pri imunologických a mikrobiologických skúškach na pomer pozitívnych nálezov a známych skutočných pozitívnych výskytov. Týmto aplikáciám sa treba v analytickej chémii vyhnúť.

### **Prah citlivosti (Discrimination threshold)**

Je najväčšia zmena hodnoty meranej veličiny, ktorá nespôsobí pozorovateľnú zmenu signálu.

### **Interval predikcie (Prediction interval)**

Štatistický interval, napríklad pre priemer, ktorý vyjadruje neistotu analytických hodnôt, ktoré sú predpovedané na základe experimentálnej kalibrácie. Používa sa pre testy významnosti a pre definovanie limitných hodnôt analytických metód (medze detekcie, medze stanovenia).

### **Medza detekcie (Detection limit)**

Je najmenšia koncentrácia (množstvo) analytu, ktorej (ktorého) prítomnosť vo vzorke ešte možno danou metódou spoľahlivo dokázať (spoľahlivo odlíšiť od medze blanku). Bežne sa za medzu detekcie (LOD,  $L_D$ ) považuje koncentrácia prislúchajúca priemernej hodnote slepého pokusu zväčšenej o trojnásobok štandardnej odchýlky šumu.

### **Slepý pokus (Blank measurement)**

Je to uskutočnenie merania úplne rovnako ako pri meraní vzorky, avšak bez prítomnosti podielu vzorky s analytom. Hodnota signálu slepého pokusu sa potom odčíta od hodnoty signálu pri meraní vzorky s analytom.

Poznámka: Signál pri slepom pokuse môže byť spôsobený vlastnosťami matrice, meradiel alebo metódy merania. Vždy zvyšuje hodnotu konečnej neistoty merania, preto ho treba v meraniach minimalizovať – odstrániť technickými prostriedkami (napríklad použitím čistejších činidiel).

### **Blank, slepá vzorka (Blank sample)**

Materiál obdobného charakteru ako sa predpokladá u vzorky, v ktorom koncentrácia analytu je pod medzou detekcie použitej analytickej metódy.

Poznámka: Používa sa na kompenzáciu vplyvu činidiel na výsledok merania a tiež na kompenzáciu vplyvu matrice vzorky

### **Medza stanovenia (Limit of quantification)**

Najmenšia/najväčšia koncentrácia analytu (**dolná a horná medza stanovenia**), pri ktorej ešte má jeho stanovenie dohodnutú metrologickú kvalitu.

Poznámka: Za medzu stanovenia sa zvykne dohodou brať najnižšia koncentrácia prislúchajúca napríklad 10%-nej relatívnej štandardnej neistote a často sa uvádza (bez označenia) dolná medza stanovenia.

### **Medza blanku (Limit of blank)**

Najvyšší výsledok merania, ktorý sa môže pozorovať (s určenou pravdepodobnosťou) pre blank. Najvyššia zdanlivá koncentrácia analytu, ktorá sa môže zistiť pri meraní blanku.

### **Výťažnosť (Recovery)**

Podiel skutočnej koncentrácie/množstva látky (zvyčajne vyjadrený v percentách) získaný analytickým postupom. Ak nie je k dispozícii certifikovaný referenčný materiál, určuje sa v priebehu validácie.

Poznámka: Udáva mieru schopnosti metódy merania postihnúť meraným signálom všetok analyt prítomný vo vzorke.

### **Použitelnosť metódy**

Analyty, matrice a koncentrácie, pre ktoré sa analytická metóda dá uspokojivo použiť.

Poznámka: Okrem výrokov o rozsahu schopnosti uspokojivého výkonu pre každý faktor, musí výrok o aplikovateľnosti (oblasti použitia) obsahovať aj upozornenia, ak sú známe interferencie s inými analytmi, alebo neaplikovateľnosť na niektoré matrice a situácie.

### **Skúšobný roztok (Test solution)**

Roztok obsahujúci skúšanú látku a všetky zodpovedajúce prídavky reagentov

### **Porovnávací roztok**

Roztok obsahujúci analyt so známym obsahom a všetky zodpovedajúce prídavky reagentov, pričom neobsahuje skúšanú látku.

### **Kontrolný roztok**

Roztok obsahujúci všetky zodpovedajúce prídavky reagentov, pričom neobsahuje skúšanú látku ani analyt. Používa sa na kontrolu čistoty chemikálií.

### **Šum (Noise)**

Spojité alebo diskontinuálna zmena meraného signálu v čase, spôsobená zmenami prostredia a fyzikálnymi vplyvmi na meranie bez prítomnosti analytu.

Ak suma šumu v časovom intervale merania je nulová, tento sa označuje ako **biely šum**. Takýto šum nemá vplyv pri dostatočne dlhom čase snímania signálu.

### **Náhodný šum**

Šum, ktorý má nenulovú sumárnu hodnotu v časovom intervale snímania signálu a prejavuje sa variabilitou signálu v čase za inak konštantných podmienok. Šum neposkytuje užitočnú informáciu.

### **Filtrovanie šumu**

Úprava pôvodného signálu senzora/detektora s cieľom znížiť šum. Používajú sa metódy:

- prístrojové tlmenie (zariadenie má veľkú časovú konštantu a teda neregistruje rýchle procesy)
- numerické tlmenie (numerické filtrovanie, napríklad filter Savitzky–Golay)
- digitálne frekvenčne selektívne filtre (odstraňujú zvolené frekvencie)
- Fourierová transformačná analýza (umožňuje vyhľadanie parazitných frekvencií a ich odstránenie).

### **Metóda vnútorného štandardu**

Spôsob kompenzácie vplyvu šumu pri analytických meraniach, keď sa k meranej vzorke pridáva zložka, ktorá sa v danom meracom zariadení správa podobne ako analyt, ale poskytuje selektívne pozorovateľný signál (vnútorný štandard). Predpokladá sa, že kolísanie podmienok a náhodné vplyvy šumu sa prejavujú rovnako na signále analytu aj signále vnútorného štandardu. Potom pomer týchto signálov sa stane novým signálom, ktorý je od týchto vplyvov nezávislý.



## 4. NADVÄZNOŠŤ MERANIA

### **Kalibrácia (Calibration)**

Činnosť, ktorou sa nájde vzťah medzi hodnotami veličín (s príslušnými neistotami) poskytovanými etalónmi/štandardmi merania a príslušnými experimentálne nameranými hodnotami signálov. Súčasťou kalibrácie je vyhodnotenie neistôt merania.

Cieľom kalibrácie je využitie uvedeného vzťahu pre získanie výsledku merania z hodnoty meranej veličiny, ktorá spĺňa požiadavku nadväznosti.

Poznámka 1: Kalibrácia môže mať dve formy realizácie:

- kalibrácia meracích prístrojov a zariadení,
- kalibrácia metódy merania.

Poznámka 2: Kalibrácia meracích prístrojov alebo zariadení (napr. odmerného skla, teplomeru, váh a pod.) sa realizuje porovnaním príslušnej veličiny zistenej na prístroji/zariadení s referenčnou hodnotou. Pri fyzikálnych meraniach sú referenčné hodnoty základnej veličiny (hmotnosť, dĺžka, čas, teplota, elektrický prúd a svietivosť) zabezpečené systémom etalónov nazývaných primárnymi etalónmi.

V prípade chemických meraní je situácia zložitejšia. Kalibrácia pri chemických meraniach sa dosahuje tromi cestami:

- ako referenčné materiály sa používajú čisté látky,
- matricovými certifikovanými referenčnými materiálmi, v ktorých je obsah príslušného analytu dobre definovaný,
- analýzou nezávislými metódami, napr. gravimetriou alebo coulometriou.

Poznámka 3: Kalibrácia metódy a pracovného postupu môže byť vyjadrená:

- matematicky – kalibračnou funkciou, alebo k nej inverznou funkciou, tzv. „analytickou funkciou“
- kalibračnou tabuľkou
- v grafickej podobe – kalibračnou krivkou.

### **Kalibračná krivka (Calibration curve)**

Je grafické znázornenie závislosti meraného signálu od veľkosti meranej veličiny. Na osi nezávisle premennej (x) má kalibračná krivka hodnoty koncentrácie/množstva a na osi závisle premennej (y) hodnoty meraného signálu. Pre získanie kalibračnej krivky sa meranie vykoná pomocou sady roztokov [kalibračných vzoriek pripravených napríklad z (certifikovaných) referenčných materiálov] so zvyšujúcou koncentráciou stanovovaného analytu.

Príklad: Pri spektrofotometrickom meraní je kalibračnou krivkou závislosť absorbancie od koncentrácie analytu.

### **Rekalibrácia (Recalibration)**

Opakované uskutočnenie kalibrácie, ktoré sa robí v prípade, že sa zmenili niektoré detaily analytického postupu.

### **Referenčný materiál (Reference material), RM**

Materiál/látka dostatočne homogénny a časovo stály, v ktorom jedna alebo viac vlastností sú dostatočne dobre definované a známe, aby sa mohli použiť pre kalibráciu metódy alebo pre priradenie príslušnej hodnoty – najčastejšie koncentrácie – k materiálu, resp. ku vzorke (tzv. trueness control material), ale nie pre oboje. V kalibračnej hierarchii je kalibrácia metódy jeho obvyklou úlohou.

Poznámka 1: Referenčný materiál môže byť maticový s komplexnou reálnou maticou alebo ako čistá látka používaná na kalibráciu (**základná látka**).

Základná látka musí spĺňať najmä nasledujúce vlastnosti:

- veľmi nízky obsah nečistôt – spravidla 0,05 %
- stabilita zloženia v bežných podmienkach pracovného prostredia
- jednoduchá príprava
- jednoduchá kontrola obsahu nečistôt
- vysoká molová hmotnosť
- dobrá rozpustnosť v reakčnom prostredí
- nesmie poskytovať pri danom stanovení vedľajšie reakcie
- pre vizuálnu indikáciu by mala poskytovať bezfarebné roztoky

### **Primárny referenčný materiál (Primary reference material)**

Referenčný materiál, ktorého metrologické charakteristiky sú určované primárnymi metódami merania.

### **Certifikovaný referenčný materiál (Certified reference material), CRM**

Referenčný materiál, ktorého jedna alebo viacej hodnôt veličín, vrátane neistoty a nadväznosti, sú doložené certifikátom, vydaným oprávneným/autorizovaným orgánom.

CRM zaručuje nadväznosť merania na SI sústavu.

Príklad: Ľudské sérum s priradenou hodnotou veličiny koncentrácie cholesterolu a združenou neistotou merania uvedenými v sprievodnom certifikáte, ktoré sa používa ako kalibrátor alebo ako kontrolný materiál pri hodnotení pravdivosti merania.

### **Kalibrátor (Calibrator)**

Merací referenčný materiál používaný na kalibráciu.

Poznámka: Tento pojem sa používa len v určitých oblastiach.

### **Hierarchia kalibrácie (Calibration hierarchy)**

Postupnosť kalibrácií od referenčného ku konečnému meraciemu systému, kde výstup/výsledok každej kalibrácie závisí od výstupu/výsledku predchádzajúcej kalibrácie.

### **Metrologická nadväznosť (Metrological traceability)**

Vlastnosť výsledku merania, pomocou ktorej sa môže vzťahovať na určenú referenciu pomocou dokumentovaného neprerušeneho reťazca kalibrácií, z ktorých každá prispieva k určenej neistote.

Predstavuje neprerušovaný reťazec porovnaní od primárneho etalónu cez národný etalón, sekundárny etalón až po pracovný etalón v laboratóriu. Každé porovnanie je kalibráciou spojenou s prenosom veličiny, ale aj s prenosom neistoty merania. Neistota je tým väčšia, čím väčší je počet porovnaní.

Poznámka: Pri meraniach s viac než jednou vstupnou veličinou v modeli merania má byť každá vstupná hodnota veličiny sama metrologicky naviazaná a použitá hierarchia kalibrácie môže tvoriť rozvetvenú štruktúru. Úsilie vynaložené na zavedenie metrologickej nadväznosti pre každú vstupnú hodnotu veličiny má byť úmerné jej relatívnemu príspevku k výsledku merania.

### **Reťazec metrologickej nadväznosti (Metrological traceability chain)**

Postupnosť reťazca nadväznosti etalónov a kalibrácií použitá pre získanie vzťahu výsledku merania k referenčnej hodnote.

### **Overenie (Verification)**

Preukázanie objektívneho dôkazu, že dané meradlo/postup spĺňa špecifikované alebo predpísané požiadavky, napr. že prístroj spĺňa deklarované zákonné parametre.

Poznámka 1: V legálnej metrológii je overovanie spojené s vydaním overovacieho listu, ktorým sa potvrdzuje zhoda s plnením deklarovaných parametrov prístroja alebo výrobku.

Poznámka 2: Overovanie sa nemá zamieňať s kalibráciou. Pri overovaní sa skúma zhoda metrologických vlastností meradiel s úradne určenými požiadavkami, najmä s maximálnymi povolenými chybami a neistotami merania. Pri kalibrácii sa zisťuje vzťah medzi nameranou hodnotou a nominálnou hodnotou nastavenou etalónom.

Príklad: Laboratórium zakúpilo nový prístroj pre chemickú analýzu. Po inštalovaní prístroja operátor experimentálne preverí, či prístroj spĺňa parametre, ktoré výrobca uvádza v dokumentácii prístroja.

### **Validácia (Validation)**

Experimentálne potvrdenie, že metóda (merací prístroj alebo výpočtová technika) zodpovedajú určenému použitiu.

Validácia predstavuje celý rad činností, napr. určenie pracovného rozsahu metódy, linearity, medze stanovenia, citlivosti metódy atď., vrátane odhadu neistoty systému či metódy. Validované metódy uverejnené vo forme európskych noriem (EN) zvyčajne zahŕňajú kruhový test (medzilaboratórne porovnanie) na overenie, či sa takéto analytické metódy dajú reprodukovať v rôznych laboratóriách.

Poznámka:

Nakoľko validácia je odvodená od overenia, je náročnejšia ako overenie.

Príklad: Po úspešnom overení (napr. po tom ako sa potvrdilo, že parametre prístroja zodpovedajú špecifikácii výrobcu) sa prístroj môže použiť na uskutočnenie merania. Prevádzkové kritériá pre pracovný postup určuje skúšobné laboratórium a mali by byť v zhode s požiadavkou na kvalitu analytických výsledkov, ale aj v zhode s tými požiadavkami, ktoré sú potrebné pre úspešné vyriešenie problému zákazníka. Súbor experimentov, ktorými sa potvrdzuje splnenie požiadaviek zákazníka/odberateľa výsledkov na analytickú metódu sa nazýva validácia.

### **Overená alternatívna analytická metóda**

Metóda typu, ktorý spĺňa kritériá metód, ktoré možno použiť na kontrolu, inšpekciu alebo legislatívne účely.

Príklad: Volhardova alebo Mohrova metóda na stanovenie chloridov v potravinách.

### **Dočasná analytická metóda**

Metóda, ktorá sa tradične používa, prípadne bola nedávno zavedená, ale ešte neboli pre ňu stanovené kritériá akceptácie.

Príklad: Stanovenie syntetických farbív v potravinách.

### **Poznámka: Všeobecné kritériá na výber analytických metód**

Uprednostňujú sa oficiálne analytické metódy vypracované medzinárodnými organizáciami, ktoré sa zaoberajú danými objektmi analýz (potraviny, životné prostredie, odpadové vody, jadrové technológie a pod.).

Prednosť majú analytické metódy, ktorých spoľahlivosť bola definovaná z hľadiska nasledujúcich kritérií:

špecifická

správnosť

presnosť, vnútrolaboratórna opakovateľnosť (v rámci daného laboratória)

reprodukovateľnosť (v rámci daného laboratória a medzi jednotlivými laboratóriami)

medze detekcie a stanovenia

citlivosť

praktickosť a aplikovateľnosť pri bežných laboratórnych podmienkach

iné kritériá podľa potreby.

Pri voľbe metódy treba ďalej:

a. Metódy voliť na báze praktickosti, pritom treba uprednostniť také, ktoré sa dajú používať rutinne.

b. Analytické metódy, ktoré sú vhodné na viaceré skupiny objektov, uprednostniť pred metódami vhodnými len na jednotlivé objekty.

## **5. VÝSLEDOK MERANIA**

### **Pozorovaná hodnota veličiny (Observed quantity value)**

Hodnota veličiny získaná ako výsledok jedného pozorovania.

### **Výsledok merania (Measurement result)**

Súbor hodnôt prislúchajúci meranej veličine doplnený o ďalšie dostupné relevantné informácie.

Poznámka 1: Pri výsledku treba zreteľne uviesť, či ide o:

- signál (indikáciu)

- nekorigovaný výsledok (uncorrected result)

- výsledok korigovaný pomocou referenčného materiálu (corrected result)

a či sa spriemerovalo viac hodnôt.

Poznámka 2: Kompletný výrok o výsledku merania obsahuje informáciu o neistote merania.

Výsledok merania sa udáva s presnosťou zodpovedajúcou neistote merania.

### **Konverzia meraného signálu na výsledok merania**

Signál získaný pri meraní sa transformuje na výsledok merania (analýzy) porovnaním nameranej hodnoty veličiny a etalónu danej veličiny prostredníctvom porovnania ich signálov. Používajú sa v zásade dva postupy porovnania:

- metóda kalibračnej krivky

- metóda prídavku štandardu

### **Metóda kalibračnej krivky**

Pri kalibrácii sa meraním hodnôt signálu pre sériu známych množstiev analytu zistí tvar závislosti signálu a meranej veličiny (množstva/koncentrácie analytu), teda model / funkcia merania. Po zistení hodnoty signálu prislúchajúceho skúšobnému roztoku / podielu vzorky sa

pomocou inverznej funkcie získa hodnota meranej veličiny platná pre podiel vzorky. Použitím parametrov presnosti v procese kalibrácie a v procese merania signálu vzorky sa vyhodnotia parametre presnosti stanovenia.

Poznámka:

Kalibrácia a meranie skúšobného roztoku / podielu vzorky sú oddelené kroky. Podmienkou úspešnosti použitia metódy je teda stabilita kalibračnej funkcie (nezávislosť od podmienok stanovenia, napríklad od zloženia matrice).

### **Metóda prídavku štandardu**

Predpokladá sa platnosť kalibračnej krivky, ale jej parametre nie sú vopred známe z nezávislého kalibračného experimentu. Meraním sa získa signál analytu pre skúšobný roztok / podiel vzorky. Ku skúšobnému roztoku / podielu vzorky sa pridá známe množstvo analytu tak, aby sa nezmenil charakter matrice. Potom sa získa nový signál, ktorý zodpovedá zvýšenému množstvu analytu. Prídavky známeho množstva analytu môžu byť viaceré. Na základe predpokladaného typu závislosti, nameraných signálov a známych prírastkov množstva analytu sa určí hodnota meranej veličiny (obsah analytu) a pri opakovaných prídavkoch aj parametre presnosti stanovenia.

Poznámka 1: Touto organizáciou merania sa eliminuje nevýhoda vplyvu matrice alebo výťažnosti celkového analytického postupu, ktoré sa môžu vyskytnúť pri metóde kalibračnej krivky.

Poznámka 2: Množstvo pridaného štandardu má byť dvojnásobkom až päťnásobkom odhadovaného množstva analytu vo vzorke.

### **Korigovaný/nekorigovaný výsledok (Corrected/uncorrected result)**

Výsledok po/pred opravou na prítomnosť systematického vychýlenia, kontroluje sa meraním referenčného materiálu.

### **Variabilita výsledkov merania**

Výsledok merania je vždy len priblížením ku skutočnej hodnote veličiny. Je to dôsledok nedokonalosti meracieho zariadenia, nedokonalosti metódy a vplyvu podmienok merania.

Túto skutočnosť treba mať vždy na pamäti, pretože chemická analýza (analytické chemické meranie) je často základom pre rozhodovanie, ktoré môže mať dopad na zdravie ľudí, na ekonomiku organizácie a pod. Preto je nevyhnutné mať indikátor kvality ako mieru spoľahlivosti výsledkov merania. Prijateľný indikátor kvality musí byť univerzálny z hľadiska použiteľnosti, musí sa dať kvantitatívne vyjadriť a jednoznačne interpretovať. Takým indikátorom spĺňujúcim uvedené požiadavky je neistota merania.

### **Nezávislé výsledky merania**

Výsledky získané takým spôsobom, ktorý nie je ovplyvnený žiadnym predchádzajúcim výsledkom z rovnakého alebo podobného predmetu merania.

### **Tolerancia**

Maximálna dovolená odchýlka. Tento parameter často uvádzajú výrobcovia meracích zariadení. Spolu s predpokladom o rozdelení náhodných chýb slúži na zistenie neistôt typu B.

### **Chyba merania (Measurement error)**

Rozdiel medzi nameranou hodnotou a referenčnou hodnotou veličiny.

Chyba merania má dve zložky: náhodnú a systematickú.

Poznámka 1: Chyba sa nesmie zamieňať s omylom.

Poznámka 2: Chybu merania možno vzťahovať aj ku skutočnej hodnote veličiny, pokiaľ je známa.

Poznámka 3. Chyba a neistota merania sú dve úplne rozdielne koncepcie hodnotenia výsledku merania a nemožno ich zamieňať.

### **Náhodná chyba merania (Random measurement error)**

Zložka celkovej chyby merania, ktorá sa pri opakovaní merania mení nepredpovedateľným spôsobom.

Náhodná chyba vzniká ako výsledok náhodných fyzikálnych alebo chemických zmien počas merania, ktoré ovplyvňujú meranú veličinu, ale ktoré sú mimo kontroly zo strany pracovníka. Je chyba, ktorá je pri meraní vždy prítomná a ktorá má štatistický charakter. Nemožno ju odstrániť, možno ju však minimalizovať zvýšeným počtom opakovaných meraní.

Poznámka 1: Kvantitatívnym vyjadrením náhodnej chyby je štandardná odchýlka, resp. jej odhad.

Poznámka 2: Referenčnou hodnotou veličiny pre náhodnú chybu merania je priemer, ktorý sa vypočíta z výsledkov konečného počtu opakovaných meraní.

### **Systematická chyba merania (Systematic measurement error)**

Zložka celkovej chyby merania, ktorá pri opakovaní merania ostáva konštantnou alebo sa mení predpovedateľným/odhadnuteľným spôsobom. Nezávisí od počtu meraní. Ak je to možné, treba ju pred meraním odstrániť alebo treba výsledok merania korigovať.

Experimentálne ju možno zistiť tak, že sa analyzuje referenčný materiál za podmienok opakovateľnosti. Určí sa priemerná hodnota výsledku takto realizovaných analýz (meraní) a vychýlenie sa zistí ako rozdiel priemernej hodnoty výsledkov analýz a referenčnej hodnoty. Podľa príčiny vzniku sa rozoznáva **vychýlenie laboratória a vychýlenie metódy/merania**.

Poznámka 1: Referenčnou hodnotou veličiny pre určenie veľkosti systematickej chyby je nominálna alebo konvenčná hodnota meranej veličiny (hodnota stanovená definičnou metódou).

Poznámka 2: V analytickej chémii sa korekcia systematickej chyby často robí pomocou tzv. slepého pokusu.

Poznámka 3. V analytickej chémii je systematická chyba často spôsobená nečistotami chemických činidiel. Podľa konkrétneho postupu merania má aditívny alebo multiplikatívny charakter.

Poznámka 4. Ak je experiment zaťažený systematickou chybou a táto nie je odstránená, treba odhadnúť jej príspevok a započítať ho do neistoty výsledku merania (analýzy).

### **Vychýlenie, bias (Bias)**

Odhad systematickej chyby. Rozdiel priemernej hodnoty výsledkov analýz a referenčnej hodnoty.

### **Pravdivosť merania (Measurement trueness)**

Tesnosť zhody medzi priemernou hodnotou výsledkov teoreticky nekonečného (v praxi štatisticky významného) počtu opakovaných meraní a referenčnou hodnotou veličiny.

Poznámka 1: Pravdivosť merania je v nepriamo úmernom vzťahu so systematickou chybou merania a nie je vôbec spojená s náhodnou chybou merania.

Poznámka 2: V tomto význame sa v slovenskej terminológii dlhodobo používal (napríklad platná STN ISO 5725-1: 2000) výraz „Správnosť“, čo je doslovným prekladom výrazov z francúzštiny, nemčiny a ruštiny - justesse de mesure, Messrichtigkeit (Richtigkeit), правильность измерений.

Príklad: Experimentálne sa z desiatich analýz zistili tieto hodnoty obsahu bária vo vzorke v  $\mu\text{g/kg}$ : 2,15, 2,18, 2,07, 2,15, 2,08, 2,17, 2,14, 2,10, 2,14, 2,07. Referenčná hodnota certifikovaného referenčného materiálu je 2,350  $\mu\text{g/kg}$ . Priemerná hodnota desiatich analýz je 2,125  $\mu\text{g/kg}$ . Pravdivosť vyjadrená systematickou chybou je:  $2,350 - 2,125 = 0,225$   $\mu\text{g/kg}$ .

### **Správnosť merania (Measurement accuracy)**

Tesnosť zhody medzi nameranou hodnotou veličiny/výsledkom merania a pravou (skutočnou, nominálnou či konvenčnou) hodnotou veličiny.

Poznámka 1: Tento pojem sa vzťahuje aj na systematickú aj na náhodnú chybu merania.

Poznámka 2: V tomto význame sa v terminológii dlhodobo používal výraz „**Spôľahlivosť (Reliability)**“ Takýto kvalitatívny výraz zahrnuje aj **robustnosť** analytickej metódy. V STN ISO 5725 sa používajú v tomto význame pojmy „presnosť“ a ako synonymum „exaktnosť“ (francúzsky pojem - exactitude de mesure, nemecký pojem – Meßgenauigkeit, ruský pojem точность измерений ).

### **Presnosť merania (Measurement precision)**

Vyjadruje vzájomnú tesnosť v súbore výsledkov získaných opakovaním meraní s použitím toho istého podielu vzorky za špecifických podmienok (podmienok opakovateľnosti).

Presnosť je mierou rozptýlenia nameraných hodnôt. Jej matematickým vyjadrením je odhad smerodajnej/štandardnej odchýlky. Čím menšie sú hodnoty smerodajnej/štandardnej odchýlky, tým je presnosť väčšia. Presnosť závisí len od distribúcie náhodných chýb a nevzťahuje sa na pravdivú skutočnú hodnotu ani na konkrétnu hodnotu.

Poznámka 1: Tento pojem je dlhodobo zaužívaný, hoci v STN ISO 5725 bol v tomto význame zavedený pojem „zhodnosť“ a ako synonymum „precíznosť“. Posledne uvedený zodpovedá obsahovo alebo aj zvukovo cudzojazyčným pojmom (precision, fidélité de mesure, Präzision, прецизионность измерений) a bol preto zavedený v Česku.

Poznámka 2:

Preklad VIM do formy STN z roku 2011 používa pojem „smerodajná odchýlka“, ako je zaužívané v českej a slovenskej štatistickej terminológii. V cudzojazyčnej (anglickej, ruskej, nemeckej) sa používa pojem „štandardná odchýlka“. Takto sa v slovenskej terminológii používa aj v oblasti neistôt merania a v štatistickej oblasti existujú mnohé novšie dokumenty, kde je uprednostnený vhodnejší výraz „štandardný“.

Pre ilustráciu význam uvedených adjektív v slovníku slovenského jazyka:

smerodajný = záväzný, rozhodujúci

štandardný = ustálený, normovaný.

### **Opakovateľnosť merania (Repeatibility of measurement)**

Presnosť merania určená zo súboru výsledkov merania získaných za podmienok opakovateľnosti merania. Opakovateľnosť sa vzťahuje k sérii výsledkov získaných meraním (analýzou) toho istého podielu vzorky na tom istom prístroji, tým istým pracovníkom, v tom istom laboratóriu v krátkych časových úsekoch medzi meraniami. Za týchto podmienok možno systematickú chybu považovať za konštantnú a štatistickým spracovaním výsledkov dostaneme informáciu o presnosti výsledkov merania, resp. analýzy. Vyjadruje sa odhadom smerodajnej/štandardnej odchýlky za podmienok opakovateľnosti.

### **Séria meraní (Run)**

Množina meraní uskutočnená za podmienok opakovateľnosti.

### **Reprodukovateľnosť merania (Reproducibility of measurement)**

Presnosť merania určená zo súboru výsledkov merania získaných podmienok reprodukovateľnosti merania. Reprodukovateľnosť sa vzťahuje k sérii výsledkov získaných meraním (analýzou) toho istého podielu vzorky rovnakou metódou, ale rozličnými pracovníkmi, na rozličných prístrojoch, v rozličných laboratóriách a aj po dlhších časových úsekoch medzi meraniami. Za týchto podmienok výsledky merania dávajú informácie o náhodnej aj o systematickej chybe. Odhad smerodajnej/štandardnej odchýlky za podmienok reprodukovateľnosti, je vždy väčší ako odhad smerodajnej/štandardnej odchýlky za podmienok opakovateľnosti. Nepokrýva však systematické chyby vyplývajúce z vlastností vzorky (matrice) a samotnej analytickej metódy.

### **Vnútrolaboratórna reprodukovateľnosť**

Reprodukovateľnosť získaná v tom istom laboratóriu za dohodnutých podmienok (metóda, skúšaná látka, operatér, prostredie) počas dlhšej doby.

### **Medzil'ahlá presnosť merania (Intermediate measurement precision)**

Opakovateľnosť a reprodukovateľnosť sú krajné prípady hodnotenia merania používajúce najkonštantnejšie a najvariabilnejšie podmienky pri meraní. Merania robené za podmienok medzi týmito extrémami sa nazývajú medzil'ahlé a majú medzil'ahlé metrologické parametre. Medzil'ahlá presnosť je aj prípad „run-to-run“ presnosti, kde jednotlivé série (run) merania sú vykonávané v časovom posune, pri ktorom je vykonaná napríklad rekalibrácia prístrojov.

### **Hranica (medza) opakovateľnosti/reprodukovateľnosti**

Hodnota menšia alebo rovná absolútnemu rozdielu medzi dvoma výsledkami merania získanými pri podmienkach opakovateľnosti (reprodukovateľnosti), ktorá sa dá očakávať s pravdepodobnosťou 95 %. Používa sa symbol  $r(R)$ .

Poznámka: Používa sa aj synonymum „ukazovateľ/medza opakovateľnosti (reprodukovateľnosti)“ Ak sa použije iná hodnota pravdepodobnosti, uvedie sa pri symboloch  $r(R)$  ako dolný index.

Príklad: Dva samostatné výsledky merania, získané pri podmienkach opakovateľnosti (reprodukovateľnosti), treba porovnávať tak, že sa aplikuje limit opakovateľnosti (reprodukovateľnosti)  $r(R) = 2,8 s_r (s_R)$ .

Keď sa ako podklad pre výpočet limitov opakovateľnosti (reprodukovateľnosti), teraz nazývaných ako kritický rozdiel, použije skupina meraní, treba použiť zložitejšie vzorce, ktoré sú uvedené v ISO 5725-6:1994, 4.2.1 a 4.2.2.



### **Robustnosť analytickej metódy (Ruggedness of analytical method)**

Metódu označujeme ako robustnú, ak pri malej zmene parametrov pri meraní (detailov pracovného postupu, experimentálnych podmienok, ktoré sa môžu vyjadriť vo forme zoznamu materiálov vzoriek, analyzovaných látok, podmienok skladovania, podmienok prostredia a/alebo podmienok prípravy vzoriek, v ktorých je možné použiť túto metódu tak, ako je prezentovaná, alebo s presne určenými malými zmenami) nedochádza k zmene výsledkov.

Poznámka: V anglickej literatúre sa používa výraz „Robustness“ pre intralaboratórne hodnotenie a výraz „Ruggedness“ pre interlaboratórne hodnotenie analytických metód.

### **Neistota merania (Measurement uncertainty)**

Neistota je nezáporný parameter charakterizujúci rozptýlenie hodnôt meranej veličiny. Odhad neistoty zahrňuje náhodné (neistoty typu A) aj systematické (neistoty typu B) príspevky zo všetkých potenciálnych známych zdrojov. Preto je najvhodnejším prostriedkom na vyjadrenie presnosti výsledkov.

Poznámka: Neistota sa uvádza s presnosťou najviac na dve platné miesta, napr. 0,012, 0,12, 1,2, 12.

### **Štandardná neistota merania (Standard measurement uncertainty)**

Neistota vyjadrená ako smerodajná/štandardná odchýlka.

#### **Neistota typu A**

Neistota stanovená experimentálne z opakovaných meraní.

Štandardná neistota typu A sa rovná smerodajnej/štandardnej odchýlke priemeru nameraných údajov.

#### **Neistota typu B**

Neistota stanovená inak ako štatistickými postupmi. Má viacero čiastkových zdrojov a celková neistota typu B vzniká zlúčením čiastkových neistôt typu B.

Zdrojmi neistoty typu B v analytických meraniach bývajú napríklad neistota meracích zariadení, neistota referenčných materiálov, neistota tabuľkových hodnôt, neistota podmienok pri meraní (tlak, teplota, konštantnosť zloženia matrice a pod.)

Štandardná neistota typu B sa odhaduje ako smerodajná/štandardná odchýlka predpokladaného rozdelenia pravdepodobnosti chýb.

#### **Prístrojová neistota**

Neistota v prípade keď zdrojom variability výsledkov meraní je samotné meracie zariadenie.

#### **Subjektívna neistota**

Neistota v prípade keď zdrojom variability výsledkov meraní je individuálny operátor.

#### **Neistota metódy merania**

Neistota v prípade keď zdrojom variability výsledkov meraní je nedokonalosť zvolenej metódy merania.

#### **Definičná neistota (Definitional uncertainty)**

Zložka neistoty merania pochádzajúca z konečného množstva podrobností v definícii meranej veličiny.

Poznámka: Definičná neistota je minimálna neistota merania dosiahnuteľná akýmkoľvek meraním danej meranej veličiny.

### **Absolútna neistota**

Neistota merania vyjadrená v jednotkách meranej veličiny.

### **Relatívna neistota**

Neistota merania vyjadrená v pomere k hodnote výsledku meranej veličiny (obvykle v percentách).

### **Kombinovaná štandardná neistota merania (Combined standard measurement uncertainty)**

Štandardná neistota merania získaná zlúčením jednotlivých neistôt merania priradených k vstupným veličinám v modeli merania. Ide o zlúčenie štandardnej neistoty typu A a štandardnej neistoty typu B.

### **Zlúčovanie neistôt**

Zlúčovanie neistôt sa robí tak, že výsledná neistota je kladnou druhou odmocninou súčtu kvadrátov zlučovaných štandardných neistôt a kovariancií vyplývajúcich z prípadnej vzájomnej závislosti zdrojov týchto neistôt. Ak sú kovariancie zanedbateľné, potom celková štandardná neistota  $u_{celk} = \sqrt{(\sum u_i^2)}$ .

Príklad:

Pri analýze objektu odoberáme vzorku, upravíme ju do podoby vhodnej pre koncové stanovenie a s ňou urobíme meranie.

V každom kroku sa vnáša neurčitosť a tieto tri zdroje neistoty sú zrejme nekorelované. Potom

$$u_{celk} = (u_v^2 + u_s^2 + u_m^2)^{1/2}$$

kde  $u_v$ ,  $u_s$ ,  $u_m$  sú štandardné neistoty vzorkovania, spracovania vzorky a vlastného merania

### **Rozšírená neistota merania (Expanded measurement uncertainty)**

Je daná súčinom kombinovanej štandardnej neistoty merania  $u_c$  a koeficienta/faktora rozšírenia  $k$ :  $U = u_c \cdot k$

Poznámka: Koeficient/faktor rozšírenia závisí od typu rozdelenia, pre normálne rozdelenie pri 95%-nej pravdepodobnosti je približne 2, pri 99%-nej pravdepodobnosti je približne 3.

### **Koeficient/faktor rozšírenia (Coverage factor)**

Číslo väčšie ako jeden, ktorým sa vynásobí kombinovaná štandardná neistota, čím sa získa rozšírená neistota merania.

Poznámka: Väčšina slovenskej literatúry už používa správny výraz „faktor pokrytia“ resp. „faktor rozšírenia“

### **Interval pokrytia (Coverage interval)**

Interval obsahujúci hodnotu meranej veličiny s určenou pravdepodobnosťou.

Poznámka 1: Interval pokrytia sa určuje ako okolie priemernej hodnoty výsledku merania dané rozšírenou neistotou merania, pričom priemerná hodnota výsledku merania a rozšírená neistota merania sa uvádzajú s rovnakou presnosťou.

Poznámka 2: Staršie sa používal pojem „interval spoľahlivosti“, nie je to správne, lebo typicky nespĺňa teoretické požiadavky pre štatistické intervaly spoľahlivosti.

Príklad: Analýzou vzorky sa zistilo, že obsah železa vo vzorke je 0,234 g a rozšírená neistota merania pri zvolenej pravdepodobnosti 95 % je 0,005 g. Znamená to, že skutočná hodnota obsahu železa vo vzorke bude ležať v intervale (od (0,234 – 0,005) g do (0,234 + 0,005) g, teda v intervale (0,229 g – 0,239) g.

### **Horwitzová krivka (Horwitz curve)**

Vzťah používaný na hrubý odhad neistoty merania. Na základe mnohých dlhodobo sledovaných meraní sa zistilo, že reprodukovateľnosť, vyjadrená ako medzilaboratórna relatívna smerodajná/štandardná odchýlka ( $RSD_R$ , %), závisí od koncentrácie (hmotnostný zlomok  $C$ ) analytu podľa vzťahu:

$$RSD_R = 2^{(1 - 0,5 \log C)} \approx 2C^{(-0,1505)} \quad [\%]$$

### **Smerodajná/štandardná odchýlka (Standard deviation)**

Je matematickým vyjadrením rozptýlenia nekonečného počtu experimentálnych hodnôt veľkosti výsledku merania zaťažených náhodnou chybou:

$$\sigma = \left[ \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n} \right]^{1/2}$$

kde sumácia ide cez všetky experimentálne hodnoty  $x_i$ ,  
 $\mu$  je skutočná hodnota  
 $n$  je počet hodnôt (meraní)

Poznámka: Keďže skutočnú hodnotu  $\mu$  meranej veličiny nepoznáme, pre praktické účely namiesto  $\mu$  berieme priemernú hodnotu výsledkov meraní, v dôsledku čoho dostávame odhad smerodajnej/štandardnej odchýlky.

### **Rozptyl, disperzia (Variance)**

Kvadrát smerodajnej/štandardnej odchýlky, ktorý je mierou náhodnej variability výsledkov opakovaného merania.

### **Výberová smerodajná/štandardná odchýlka (Sample standard deviation)**

$$s = \left[ \frac{\sum (x_i - x_p)^2}{n - 1} \right]^{1/2}$$

kde  $x_p$  je priemerná hodnota a ostatné symboly majú rovnaký význam ako vo vzťahu pre smerodajnú/štandardnú odchýlku.

Poznámka: V rovnakom význame sa používa aj pojem „odhad smerodajnej/štandardnej odchýlky“.

### **Relatívna smerodajná/štandardná odchýlka (Relative standard deviation)**

Pomer smerodajnej/štandardnej odchýlky a priemernej hodnoty vyjadrený v percentách.

Poznámka: Synonymný pojem **Variačný koeficient (Coefficient of variation)** sa podľa odporúčaní IUPAC nemá používať, často sa však vyskytuje v literatúre.

### **Rozpätie výsledkov merania/Variačné rozpätie**

Rozdiel medzi maximálnou a minimálnou hodnotou výsledku opakovaných meraní veličiny. Najjednoduchšia miera variability výsledkov merania.

### **Pravdepodobnostná hladina alfa ( $\alpha$ ), hladina významnosti (Significance level)**

Hladina pravdepodobnosti chyby I. druhu, ktorú urobíme, ak zamietneme hypotézu, ktorá v skutočnosti platí.

Napríklad, ak prideme k záveru, že nameraná hodnota patrí do súboru hodnôt bez hrubej chyby, pričom nameraná hodnota takúto vlastnosť má a mala by sa vylúčiť. Alfa sa tradične stanovuje na 5 % ( $\alpha = 0,05$ ) alebo 1 %.

$P = 1 - \alpha$  je pravdepodobnosť že testovaná situácia nastane. Menej často používané synonymum pojmu „hladina“ je „úroveň“.

Alebo, ak skúmame zhodu hodnoty s referenčnou hodnotou a na základe výsledku merania rozhodneme, že je nezhodná,  $\alpha$  je pravdepodobnosť, že hodnota je napriek nameranému výsledku zhodná (falošné nezhodné rozhodnutie). Hodnota, nad ktorou sa môže s chybou pravdepodobnosti  $\alpha$  dospieť k záveru, že vzorka je nezhodná je rozhodovací limit ( $CC\alpha$ ).

### **Pravdepodobnostná hladina beta ( $\beta$ )**

Hladina pravdepodobnosti chyby II. druhu, ktorú urobíme, ak zamietneme hypotézu, ktorá v skutočnosti platí.

Napríklad, ak prideme k záveru, že nameraná hodnota patrí do súboru hodnôt bez hrubej chyby, pričom nameraná hodnota takúto vlastnosť nemá a mala by vylúčiť zo súboru nameraných hodnôt. Hodnota  $1 - \beta$  sa nazýva **sila testu** (štatistická istota).

Alebo, ak skúmame zhodu hodnoty s referenčnou hodnotou a na základe výsledku merania rozhodneme, že je zhodná,  $\beta$  je pravdepodobnosť, že hodnota je napriek nameranému výsledku nezhodná (falošné zhodné rozhodnutie).

### **Detekčná schopnosť**

Je najnižší obsah látky, ktorý môže byť vo vzorke detegovaný, identifikovaný a/alebo kvantifikovaný s chybou pravdepodobnosti  $\beta$ . V prípade látok, na ktoré nebol určený povolený limit, je detekčnou schopnosťou najnižšia koncentrácia, pri ktorej je možné metódou detegovať skutočne kontaminované vzorky so štatistickou istotou  $1 - \beta$ . V prípade látok s určeným povoleným limitom to znamená, že detekčná schopnosť je koncentrácia, pri ktorej je možné touto metódou detegovať povolené limitné koncentrácie so štatistickou istotou  $1 - \beta$ .

### **Odl'ahlá hodnota (Outlier)**

Prvok množiny hodnôt výsledku merania, ktorý nie je konzistentný s prvkami tejto množiny a výrazne ovplyvňuje celkový výsledok. Takéto hodnoty výsledku merania vylučujeme pomocou štatistických testov alebo ich vplyv obmedzíme robustnými štatistickými postupmi.

### **Validácia výsledku merania (Validation of measurement result)**

Potvrdenie, že výsledok merania so špecifikovanou metrologickou nadväznosťou má neistotu merania nepresahujúcu cieľovú neistotu merania.

### **Vnútrolaboratórna validácia metódy**

Analytická štúdia zahrnujúca jediné laboratórium, kde sa používa jediná metóda na analýzy rovnakého alebo rôznych skúšaných materiálov za rôznych podmienok počas dlhej doby.

### **Medzilaboratórna porovnávací skúška (Interlaboratory test)**

(Medzilaboratórne porovnávacie meranie, kruhový test)

Skúška, v rámci ktorej viaceré laboratóriá merali množstvo/koncentráciu zložky v jednom alebo viacerých "rovnakých" podieloch homogénnych, stabilných materiálov, pričom výsledky sa zhrnú do jedného dokumentu.

Poznámka: Národné akreditačné orgány považujú účasť laboratórií na takýchto skúškach za dôležitú súčasť preukazovania plnenia akreditačných kritérií akreditovaných laboratórií a zabezpečenia kvality skúšok.

### **Skúška spôsobilosti metódy**

Medzilaboratórna skúška, kde všetky laboratóriá používajú rovnaký postup merania množstva zložky v sérii rovnakých skúšobných vzoriek. Výsledky sa použijú na hodnotenie výkonnostných charakteristík metódy. Ide zvyčajne o vnútro- a medzi- laboratórnu presnosť, prípadne aj iné charakteristiky, napr. systematická chyba, výťažnosť, interné parametre kontroly kvality, citlivosť, limit stanovenia a aplikovateľnosť.

Poznámka 1: Použité materiály sú zvyčajne také, aké sa majú analyzovať v praxi s ohľadom na maticu, množstvo (koncentráciu) zložky a interferujúce zložky a vplyvy. Analytik zvyčajne nepozná skutočné zloženie skúšobných vzoriek, pozná však maticu.

Poznámka 2: V protokole o skúške je uvedený počet laboratórií, počet skúšobných vzoriek, počet stanovení a iné údaje. V protokole sa uvádzajú aj písomné pokyny na vykonanie analýzy.

Poznámka 3: Hlavným poznávacím znakom skúšky tohto typu je nevyhnutnosť postupovať rovnako presne podľa návodu.

Poznámka 4: Pomocou rovnakého skúšobného materiálu sa dá porovnať niekoľko metód. Keď všetky laboratóriá postupujú pri každej metóde rovnako a keď sa pre každú metódu použije samostatná štatistická analýza, skúška vlastne pozostáva zo sady skúšok.

Táto skúška môže byť experimentom presnosti, správnosti alebo pravdivosti podľa vymedzeného účelu. Experiment presnosti sa často môže považovať za praktickú skúšku vhodnosti normalizovanej metódy merania.

### **Skúška spôsobilosti laboratórií / Medzilaboratórna skúška spôsobilosti (Interlaboratory proficiency test)**

Skúška, v rámci ktorej skupina laboratórií vykonáva jedno alebo viac meraní na jednej alebo viacerých homogénnych, stabilných, skúšobných vzorkách, a to **Pubovoľnou metódou**. Výsledky sa porovnávajú s výsledkami iných laboratórií alebo so známou alebo deklarovanou referenčnou hodnotou, zvyčajne s cieľom zlepšiť spôsobilosť skúšobného laboratória a zabezpečiť kvalitu vykonávania skúšok.

Schéma zabezpečenia kvality v analytických skúšobných laboratóriách zahrňuje skúšky spôsobilosti, validáciu analytických metód, používanie certifikovaných referenčných materiálov a využívanie internej kontroly kvality. Skúšky spôsobilosti laboratórií sa dajú použiť na podporu akreditácie laboratórií alebo na vykonanie auditu.

Poznámka 1: Keď skúšku zabezpečuje organizácia, ktorá nejako riadi zúčastnené laboratóriá – organizačne, akreditačne, legislatívne alebo zmluvne – možno vybrať/určiť vhodnú metódu/metódy. V takom prípade jedna skúšobná vzorka na odhad spôsobilosti nestačí.

Poznámka 2: Keď všetky laboratóriá alebo dostatočne veľká podskupina laboratórií pracuje rovnakou metódou, skúšku možno interpretovať aj ako **skúšku spôsobilosti metódy**, pričom skúšobné vzorky musia pokryť koncentračný rozsah analytu.

Poznámka 3: Laboratóriá jedinej organizácie s nezávislým vybavením, prístrojmi a kalibračnými materiálmi sa v rámci skúšky považujú za rôzne laboratóriá.

Poznámka 4: Synonymum pojmu je tiež Externé hodnotenie kvality (External Quality Assessment – EQA)

### **Skúška certifikácie materiálu**

Medzilaboratórna skúška, ktorej výsledkom je referenčná hodnota (“pravdivá hodnota”) vlastnosti (koncentrácie alebo množstva) v skúšobnom matariále, zvyčajne s deklarovanou neistotou.

Poznámka: Skúška certifikácie materiálu často využíva vybrané referenčné laboratóriá na analýzu uvažovaného referenčného materiálu metódou/metódami, o ktorých sa predpokladá, že poskytnú údaje o koncentrácii (alebo o charakteristickej vlastnosti) s najmenšími systematickými chybami a teda najmenšou neistotou.

### **Cieľová hodnota (Target value)**

Spôsob aproximácie skutočnej hodnoty obsahu (množstva) zložky v matariále (pri skúškach spôsobilosti). Metódy určenia cieľovej hodnoty sa volia podľa konkrétnej analyzovanej zložky, použitého meracieho systému a súčasných analytických možností.

Poznámka: Cieľovou hodnotou môže byť:

- referenčná hodnota (Reference quantity value)) určená v referenčnom (kalibračnom) laboratóriu,
- pridelená hodnota (Assigned value) určená pomocou referenčných metód alebo špecifikovaná stredná hodnota,
- dohodnutá hodnota expertov (Consensus value from experts) - stredná hodnota expertných laboratórií,
- dohodnutá hodnota účastníkov (Consensus value from participants) - stredná hodnota účastníkov programov externého hodnotenia kvality.

## 6. ZARIADENIA PRE MERANIE

### **Meradlo (Measuring instrument)**

Zariadenie používané pre meranie, samotné alebo v spojení s jedným či viacerými prídavnými zariadeniami.

Technický prostriedok určený na meranie. Je to spoločné označenie pre meracie prístroje a zhmotnené miery. Meradlá sa delia na etalóny, certifikované referenčné materiály (CRM) a určené meradlá.

### **Merací prístroj (Measuring instrument)**

Meradlo, ktoré ukazuje alebo poskytuje záznam meranej veličiny.

### **Určené meradlo**

Meradlo určené na povinnú metrologickú kontrolu (podľa zákona) alebo na posúdenie zhody (podľa zákona).

### **Merací systém (Measuring system)**

Jedno alebo viaceré meradlá/meracie prístroje a prípadne iné zariadenia vrátane akéhokoľvek činiteľa a zdroja, zoskupené a upravené pre získanie informácie na určenie hodnôt meranej veličiny v rozsahu stanovených intervalov pre veličiny špecifikovaných druhov.

### **Stupnica meradla (Scale of measuring instrument)**

Usporiadáný súbor značiek spolu s priradeným číslovaním, ktorý tvorí časť zobrazovacieho zariadenia meradla.

### **Dielik stupnice (Scale division)**

Časť stupnice medzi ľubovoľnými susednými značkami stupnice.

### **Hodnota dielika (Scale interval)**

Rozdiel medzi hodnotami stupnice, ktoré zodpovedajú dvom susedným značkám stupnice.

### **Materializovaná /Zhmotnená miera (Material measure)**

Meradlo, ktoré počas používania trvalým spôsobom reprodukuje hodnotu jednej alebo viacerých veličín.

Poznámka: Indikáciou materializovanej miery je jej určená hodnota veličiny.

Príklad: Etalónové závažie (váhy), objemová miera, etalónový elektrický odpor, certifikovaný referenčný materiál.

### **Merací prevodník (Measuring transducer)**

Zariadenie používané pri meraní poskytujúce výstupnú veličinu, ktorá je v určenom vzťahu k vstupnej veličine.

### **Snímač/senzor (Sensor)**

Prvok meracieho systému priamo ovplyvňovaný javom, telesom alebo látkou, ktoré predstavujú/sú nositeľmi meranej veličiny. Za vhodných podmienok pri interakcii s analytom poskytuje analytický signál.

**Detektor (Detector)**

Zariadenie alebo látka, ktoré indikujú signálom výskyt javu alebo látky, keď sa prekročí prahová hodnota príslušnej veličiny.

Príklad: Plameňovo-ionizačný detektor (FID) v plynovej chromatografii, fotometrický detektor v kvapalinovej chromatografii, indikátorový lakmusový papierik.

**Merací reťazec (Measuring chain)**

Séria prvkov meracieho systému, ktoré vytvárajú cestu od snímača/senzora k výstupnému prvku.

**Indikácia (Indication)**

Hodnota veličiny poskytnutá meracím prístrojom/meradlom alebo meracím systémom.

**Model odozvy**

Zjednodušený model odozvy je funkčná závislosť hodnoty analytického signálu od látkového množstva/koncentrácie analytu. Najvhodnejšia je lineárna závislosť prechádzajúca nulou. V skutočnosti úplný model odozvy zahrňuje aj ďalšie ovplyvňujúce parametre.

**Interferencia (Interference)**

Jav ovplyvnenia hodnoty signálu meracieho systému maticou alebo okolitými podmienkami merania.

**Časová konštanta senzora**

Parameter senzora ako elektrického obvodu charakterizujúci rýchlosť zmeny stavu na výstupe senzora. Výstupná hodnota pozorovaného elektrického signálu môže narastať rôznou rýchlosťou, pomalý nárast spôsobuje väčšie skreslenie signálu.

Poznámka: Rýchlosť nárastu signálu senzora súvisí so samotným procesom interakcie, s konštrukciou senzora a procesmi v samotnom senzore.

**Čas odozvy (Response time)**

Čas medzi okamihom, keď meradlo alebo merací systém je vystavené náhlejšej skokovej zmene hodnoty vstupnej veličiny a okamihom, keď príslušná indikácia dosiahne konečnú ustálenú hodnotu.

**Interval merania (Measuring interval)**

(Pracovný interval)

Súbor hodnôt veličiny toho istého druhu, ktoré možno za definovaných podmienok merať daným meracím zariadením/meradlom alebo meracím systémom so špecifickou inštrumentálnou neistotou.

Poznámka: V niektorých oblastiach sa používa pojem merací rozsah alebo rozsah merania.

**Linearita (Linearity)**

Schopnosť analytickej metódy poskytnúť odozvu, ktorá lineárne závisí od koncentrácie analytu.



### **Lineárny dynamický rozsah**

Rozsah hodnôt koncentrácie / množstva analytu, v ktorom platí lineárna závislosť odozvy detektora v rámci povolenej chyby konštantnosti citlivosti detektora.

### **Rozlíšenie (Resolution)**

Schopnosť rozpoznania dvoch analytov, resp. proces, ktorým sa zložený (kompozitný) signál rozdelí na individuálne formy. Tento pojem sa týka

- a) prekrytých signálov a jemnej štruktúry signálov;
- b) signálov v blízkej následnosti v čase alebo priestore.

Poznámka:

Tento výraz sa používa v menšej miere aj na označenie schopnosti rozpoznania zmeny množstva/koncentrácie analytu, vo význame najmenej zmeny hodnoty meranej veličiny, ktorá vyvolá postrehnuteľnú zmenu príslušnej indikácie.

### **Rozlíšenie zobrazujúceho zariadenia (Resolution of displaying device)**

Najmenší rozdiel medzi zobrazovanými indikáciami, ktorý možno zmysluplne rozlíšiť. Je to schopnosť meracieho zariadenia rozlíšiť dva signály tak, aby nemali vzájomný vplyv na stanovenie látok (analytov), ktoré tieto signály generujú (prekrytie neprekračuje dohodnutý prah – napríklad 50 % - profilu jednotlivých signálov).

Poznámka: Ako synonymum sa používa aj pojem **Medza rozlíšenia (Resolution limit)**

### **Pozadie (Background)**

Vychýlenie meraného signálu od nulovej hodnoty v neprítomnosti analytu. Koriguje sa numericky odčítaním signálu pozadia (**aditívna korekcia**).

Poznámka: Pozadie môže mať pôvod v meracom prístroji (instrumental background), môže byť spôsobený interferenciami vplyvom niektorých zložiek meranej vzorky alebo je spôsobené vplyvom okolia meranej vzorky.

### **Základná línia (Base line)**

Vychýlenie pri dvojrozmernom zázname signálu, kde signál meraný v neprítomnosti analytu závisí funkčne od nezávisle premennej veličiny pri tomto meraní.

### **Nulová línia**

Hodnota signálu poskytovaná detektorom samotným (bez prítomnosti matrice a analytu). Technické riešenie meracieho systému má zabezpečiť čo najmenšiu hodnotu nulovej línie, pretože jej variabilita je zložkou neistoty.

### **Drift meracieho prístroja (Instrumental drift)**

Pomalá spojité alebo nespojité zmena meraného signálu/indikácie v čase spôsobení zmenou metrologických parametrov (nestabilitou meracieho prístroja, zmena polohy základnej línie).

### **Spike**

Náhla intenzívna zmena signálu, ktorá nie je šumom a ktorej príčinou býva porucha v meracom zariadení. Môže však súvisieť s charakterom meraného objektu – napríklad nežiaduca bublina v prietokovom systéme.

Poznámka: Ako spike sa v anglickej literatúre označuje tiež prídavok štandardu analytu s cieľom priradiť signál v zmesi rozlíšiteľných signálov danému analytu. Vzorka po prídavku štandardu sa tiež nazýva **fortifikovaná**.

### **Oprava (Correction)**

Hodnota, ktorou sa upraví (obvykle algebraickým súčtom, ale aj násobením) nekorigovaný výsledok merania s cieľom kompenzovať systematickú chybu.

### **Korekčný faktor**

Faktor, ktorým sa opravuje hodnota meranej veličiny v prípade multiplikatívnej systematickej chyby.

### **Justovanie (Adjustment)**

Súbor činností vykonaných na meracom zariadení tak, aby spĺňalo predpísané požiadavky pri meraní veličiny.

### **Trieda presnosti (Accuracy class)**

Je trieda meradiel alebo meracích systémov, ktoré spĺňajú stanovené metrologické požiadavky vzhľadom k neistote merania. Trieda presnosti sa vyjadruje veľkými latinskými písmenami alebo číslami. Čím je trieda presnosti väčšia, tým má zariadenie, ktoré ju spĺňa, menšiu neistotu merania. Najvyššia trieda presnosti má označenie A alebo 1.

### **Hranica prípustnej chyby meradla**

Najväčšia hodnota chyby meradla určená v normatívno-technickom dokumente, pri ktorej je meradlo ešte vhodné na daný účel

### **Prístrojová neistota merania (Instrumental measurement uncertainty)**

Zložka neistoty merania súvisiaca s použitým meracím prístrojom/meradlom.

Poznámka 1: Prístrojová neurčitost' merania sa zistí kalibráciou meracieho zariadenia alebo meracieho systému s výnimkou primárneho štandardu merania, pre ktorý sa používajú iné prostriedky.

Poznámka 2: Prístrojová neurčitost' sa používa pri hodnotení neistoty merania typu B.

### **Analógové a digitálne meradlá**

Meradlá poskytujú signál na základe funkcie senzora, ktorá je väčšinou analógová (spojitá). Následné spracovanie prvotného signálu môže byť tiež analógové. Druhý prípad je, keď sa hodnota analógového signálu vzorkuje v diskretných časových okamžikoch, čím sa vytvorí digitálny signál. Meradlá sa teda líšia v následnom spracovaní pôvodného signálu a teda pri nevhodnom spôsobe digitalizácie sa môže stratiť informácia.

### **Etalón (Measurement standard)**

Realizácia definície danej veličiny so stanovenou hodnotou a príslušnou neistotou merania, ktorá sa používa ako referencia/referenčná hodnota. Meradlo určené na kalibráciu, zachovanie alebo reprodukciu určitej jednotky fyzikálnej veličiny vrátane neistoty merania.

Poznámka: Môže sa realizovať ako merací systém, materiálová miera alebo referenčný materiál.

Príklad 1: Etalón hmotnosti 1000 g so štandardnou neistotou 3  $\mu\text{g}$  je závažie odolné voči chemickým zmenám pri jeho uschovávaní.

Príklad 2: Etalón pH je vodíková elektróda s referenčnou hodnotou  $\text{pH} = 7,072$  a so štandardnou neistotou 0,006.

### **Poriadok etalónu**

Etalóny sa podľa určenia rozdeľujú do hierarchických skupín od najvyššieho rádu – primárny štandard po pracovný etalón (najnižší poriadok). V tomto rade sa prenáša porovnaním jednotka veličiny až na kontrolné a následne pracovné meradlá.

### **Medzinárodný etalón (International measurement standard)**

Etalón uznaný signatármi medzinárodnej dohody určený na celosvetové používanie.

### **Národný etalón (National measurement standard)**

Etalón uznaný národným orgánom ako základ pre priradovanie hodnôt veličiny k iným etalónom predmetného druhu. Je to etalón najvyššej úrovne príslušnej veličiny v danom štáte. Je nadviazaný na medzinárodný etalón a slúži pre zabezpečenie jednotnosti merania v danom štáte.

Poznámka: Národné etalóny SR sú uschovávané a udržiavané na Slovenskom metrologickom ústave v Bratislave.

### **Primárny etalón (Primary measurement standard)**

Etalón zavedený pomocou primárnej referenčnej metódy alebo vytvorený ako artefakt na základe konvencie.

Je medzinárodne uznávaná a metrologicky najvyššia úroveň realizácie niektorej zo základných veličín SI sústavy. Mierou metrologickej úrovne je veľkosť neistoty. Primárny etalón má najnižšiu veľkosť neistoty. Primárny etalón sa kontroluje definičnou metódou (bez odvolania na iné etalóny).

### **Sekundárny etalón (Secondary measurement standard)**

Etalón zavedený prostredníctvom kalibrácie s použitím primárneho etalónu pre rovnaký druh veličiny.

Etalón, ktorého ním reprezentovaná veličina je nadviazaná na primárny etalón. Neistota sekundárneho etalónu je neistota primárneho etalónu zlúčená s neistotou, ktorá vzniká pri nadviazaní na primárny etalón (experimentálne porovnanie etalónov).

### **Referenčný etalón (Reference measurement standard)**

Etalón, ktorý slúži na kalibráciu iných etalónov veličín rovnakého druhu v danej organizácii alebo v danej oblasti.

### **Pracovný etalón (Working measurement standard)**

Etalón, ktorý sa bežne používa na kalibráciu (alebo overovanie) meradiel alebo meracích systémov (v laboratóriu).

### **Štandardný roztok (Standard solution)**

Roztok, pre ktorý je hodnota koncentrácie analytu známa vrátane jej neistoty.

### **Štandardizácia roztoku (Standardisation of solution)**

Zistenie presnej koncentrácie pracovného etalónového roztoku porovnaním s referenčným materiálom - základnou látkou, teda je to kalibrácia pracovného etalónu.

### **Spôľahlivosť (Reliability)**

Schopnosť výrobku alebo služby plniť požadované funkcie za určených podmienok počas určitého času.

Poznámka: U analytických metód merania je spoľahlivosť určená presnosťou a pravdivosťou, je spojená s pojmom správnosť merania. U prístrojovej techniky (analytická inštrumentácia) je spoľahlivosť synonymom jej bezporuchovosti.

### **Metrologická spoľahlivosť**

Schopnosť meradla udržať si metrologické vlastnosti v normovaných hraniciach počas určitého času.

## **7. ZABEZPEČENIE KVALITY MERANÍ**

### **Technická norma (Standard)**

Dokument vytvorený na základe dohody a schválený uznaným orgánom, poskytujúci pre všeobecné a opakované používanie pravidiel, smernice alebo charakteristiky činnosti alebo jej výsledkov a zameraný na dosahovanie optimálneho stupňa usporiadania v danej súvislosti. Jej používanie je dobrovoľné, ak jej použitie priamo či nepriamo nevyžaduje zákon.

### **Štandardizácia /normalizácia (Standardisation)**

Činnosť vedúca k vytvoreniu dokumentu (normy) určeného na opakované používanie, zamerané na dosahovanie optimálneho súladu v určitej oblasti a v určitých súvislostiach.

### **Legálna metrologia (Legal Metrology)**

Legálna metrologia sa zaoberá meraním tam, kde tieto merania majú vplyv na transparentnosť ekonomických transakcií, zdravie a bezpečnosť. Legálna metrologia je medzinárodné koordinovaná činnosť, jej cieľom je zaistiť spoľahlivosť takých meraní, ktoré sú predmetom právneho dokazovania. Väčšinou ju zaisťujú určené vládne či medzinárodné inštitúcie poverené metrologiou, čo sú spravidla národné metrologické úrady či inštitúcie.

### **Metrologické potvrdenie (Metrological confirmation)**

Súbor úkonov požadovaných pre zaistenie toho, aby meracie vybavenie (zariadenie) bolo v zhode s požiadavkami na jeho zamýšľané použitie.

Poznámka: Zahŕňa kalibráciu alebo overovanie, akékoľvek potrebné nastavenie alebo opravu a následnú recalibráciu, porovnania s metrologickými požiadavkami na zamýšľané použitie vybavenia, rovnako ako akékoľvek požadované zabezpečenie alebo označenie štítkom a pod.

### **Akreditácia (Accreditation)**

Formálne uznanie spôsobilosti skúšobného laboratória vykonávať určité merania a skúšky, alebo špecifikované činnosti. Akreditácia sa robí na základe auditu. Pri jej udeľovaní sa postupuje podľa noriem a udeľuje ju úradne poverený akreditačný orgán. Aktuálnou normou

pre akreditáciu skúšobného laboratória je norma ISO/IEC 17025: 2005, opisujúca požiadavky na spôsobilosť skúšobných laboratórií.

### **Riadenie kvality (Quality control)**

Operatívne techniky a činnosti používané na splnenie požiadaviek na kvalitu. Súhrn dokumentovaných opatrení prijatých laboratóriom na priebežné sledovanie postupov a výsledkov merania s cieľom rozhodnúť, či sú výsledky dostatočne spoľahlivé, aby vyhoveľi potrebám zákazníka.

#### **Prvky vnútorného riadenia kvality:**

- analýza referenčných materiálov/vnútorných etalónov (štandardov)
- analýza blankov
- analýzy pozadia – matrice
- analýzy vzoriek s prídavkom štandardu
- analýzy duplikátov, opakované skúšanie
- požívanie kontrolných vzoriek a regulačných diagramov
- používanie štatistických metód
- interné audity a preskúvanie manažmentom

#### **Prvky vonkajšieho riadenia kvality:**

- účasť v programoch skúšok spôsobilosti
- porovnávacie a certifikačné štúdie
- externé audity a klasifikácie

### **Kontrolný materiál (Control material)**

Materiál používaný pre účely operatívneho riadenia kvality, a to tak na vnútornú kontrolu, ako aj na externé hodnotenie kvality. Podrobí sa rovnakému postupu merania ako analyzované vzorky s cieľom efektívneho monitorovania analytického procesu.

### **Regulačný diagram (Control chart)**

Grafická pomôcka pri vnútornom riadení kvality. Služi ako štatistický diagnostický nástroj na posúdenie, či sa sledovaný proces nachádza v stave štatistickej regulácie (chová sa tak, ako očakávame a či nedošlo k nečakávanej zmene procesu). Je to graf spravidla s dolnými a hornými varovnými a regulačnými medzami, do ktorého sa zobrazujú hodnoty alebo ich matematické deriváty (priemery, rozdiely, atď.) sledovaných hodnôt (obsahu, množstva, koncentrácie aj.) kontrolných vzoriek v časovom postupe. Služi najmä na detekciu trendu hodnôt výsledkov merania a na určenie vychýlenia (bias).

### **Správna laboratórna prax (SLP) (Good laboratory practice, GLP)**

Medzinárodne uznávaný súbor pravidiel tvoriacich systém práce testovacích zariadení pri uskutočňovaní laboratórnych chemických štúdií; tieto pravidlá sa týkajú podmienok, za ktorých sa tieto štúdie plánujú, uskutočňujú, kontrolujú, zaznamenávajú, predkladajú a archivujú.

### **Sledovateľnosť (Trackability)**

Vlastnosť výsledku merania, keď sa môže výsledok jednoznačne priradiť vzorke. Každý krok analytickej metódy musí byť dokumentovaný takým spôsobom, aby sa mohol výsledok merania jednoznačne prepojiť so vzorkou, ktorej sa týka. Všetky vzorky sa musia jednoznačne označiť, musia sa zaznamenávať všetky vykonávané operácie. Záznamy sa

musia označovať identifikátorom vzorky a pracovníka, prenos výsledkov meraní a skúšok musí byť kontrolovaný.

### **Zabezpečenie kvality (Quality assurance)**

Všetky činnosti, zavedené ako súčasť systému kvality a potrebné na preukázanie primeranej dôvery, že výrobok alebo služba spĺňajú požiadavky na kvalitu. Zabezpečenie kvality opisujú opatrenia zavedené v laboratóriu, ktoré laboratórium používa na zaistenie kvality svojich činností. Zavedenie zabezpečenia kvality do systému činnosti laboratória má rad priaznivých dôsledkov: napr. celá činnosť laboratória sa stane transparentnou, čím sa chyby ľahšie napravujú, ale sa im dá tiež predchádzať.

Dôležité prvky zabezpečenia kvality:

- systém a programy riadenia kvality (interné a externé programy)
- interné audity a preskúmanie systému manažmentom
- kvalifikovaný a školený personál, plány vzdelávania a záznamy o ňom
- vyhovujúce laboratórne priestory a prostredie
- dokumentované (validované) skúšobné metódy
- udržiavané overené a kalibrované zariadenie
- nadväznosť výsledkov merania/skúšok
- zaobchádzanie s predmetmi skúšania
- postupy kontroly a vydávanie správ o skúškach.

*Tento materiál vznikol s podporou agentúry KEGA v rámci projektu č. 016STU-4/2011.*