



METROLOGIE

...JAKO SOUČÁST KAŽDODENNÍHO ŽIVOTA

- cena elektřiny odvíjí od spotřeby změřené elektroměrem
- zboží v obchodě se váží na vahách prodejce
- čas od času seřizujeme a tedy „kalibrujeme“ své hodiny
- při jízdě automobilem sledujeme rychlost jízdy tachometrem
- skutečnost, zda dodržujeme rychlost předepsanou, měří radary

METROLOGIE je nauka o měření, která usiluje o zabezpečení a posuzování korektnosti a adekvátnosti prováděných měření.

Metrologie je souhrn všech znalostí a činností souvisejících s měřením a zahrnuje teoretické i praktické aspekty vztahující se k měření bez ohledu na úroveň jejich přesnosti a bez ohledu na oblast vědy a techniky, kde se příslušné problémy řeší. Základním úkolem metrologie je zabezpečit jednotnost a přesnost měření.

DEFINOVÁNÍ JEDNOTEK MĚŘENÍ

Uznávané jednotky jsou dány úmluvou, která je uznávána v určitém čase na určitém místě.

Mnohé státy přistoupily k používání **MEZINÁRODNÍ SOUSTAVY JEDNOTEK (SI)**. Tato soustava má vymezeno sedm základních jednotek a od jejich definice se odvíjí jednotky odvozené.

V historii používané jednotky se často odvozovaly od věcí, které byly jednoduše dostupné. Mnoho takových jednotek tak bylo odvozeno od lidského těla, například stopa, palec nebo loket.

REALIZACE JEDNOTEK MĚŘENÍ (ETALONY)

- budeme měřit například délku v metrech (stopách, loktech,...)
- je tedy nutné zajistit fyzickou realizaci této jednotky
- k tomu se používá etalon, což je měřidlo, které může jednotku nebo stupnici uchovat a umožnit k jejímu přenosu na měřidla s nižší přesností.
- etalon představuje ztělesněnou míru používanou k definování, realizaci, uchování nebo reprodukci jednotky nebo stupnice měření
- fyzickou realizací délkové měřicí jednotky (např. jednoho metru) může být provázek, na kterém uzlíky vyznačují metr, svinovací metr nebo měřicí pásmo

§ 3 Kategorizace měřidel, jedna z nejdůležitějších součástí zákona. Podle zákona se měřidla dělí na:

etalony – měřidla sloužící k realizaci a uchování měřicí jednotky nebo stupnice a jejímu přenosu na měřidla nižší přesnosti

pracovní měřidla stanovená (měřidla stanovená) – měřidla stanovená ÚNMZ k pravidelnému ověřování s ohledem na jejich význam pro ochranu správnosti obchodního styku nebo pro ochranu zdraví, životního prostředí, bezpečnosti práce a jiných veřejných zájmů. Seznam těchto měřidel uvádí výměr ÚNMZ o stanovených měřidlech, který je pravidelně ÚNMZ aktualizován. Z právního hlediska je kategorie stanovených měřidel nejdůležitější a týká se jí převážná většina závazných ustanovení o schvalování typu, ověřování apod.

Poslední platný výměr ÚNMZ č. M-106/97 zařazuje oblast chemických měření mezi obory měření, ve kterých se pracovní měřidla stanovená nepoužívají a ověřování podléhají pouze hlavní etalony nebo certifikované referenční materiály.

Z oblasti fyzikálně-chemických měření patří mezi stanovená měřidla tyto druhy měřidel (časový údaj udává dobu platnosti ověření):

- laboratorní hustoměry s hodnotou dílku menší než $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ s výjimkou hustoměrů na měření zrnitosti zemin (Casagrande): bez omezení,
- laboratorní lihoměry s hodnotou dílku menší nebo rovnou 0,2 %: bez omezení,
- laboratorní cukroměry s hodnotou dílku 0,1 %: bez omezení,
- laboratorní moštoměry s hodnotou dílku $0,2 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$: bez omezení,
- hranolové refraktometry s chybou měření indexu lomu menší nebo rovnou $\pm 2 \times 10^{-4}$: 3 roky,
- hranolové refraktometry s chybou měření indexu lomu menší nebo rovnou $\pm 5 \times 10^{-5}$: 4 roky,
- vlhkoměry na obiloviny a olejoviny třídy přesnosti 1 a 2: 1 rok.

Z ostatních měřidel používaných v chemické laboratoři mohou připadat v úvahu zejména:

- kontrolní síta podle ČSN ISO 3310: 2 roky,
- odměrné sklo (odměrné baňky, byrety, pipety): bez omezení.

pracovní měřidla nestanovená (pracovní měřidla)

referenční materiály – definice referenčních materiálů viz kapitola 9.1

§ 4 Státní metrologická kontrola měřidel představuje schvalování typu měřidla, prvotní a následné ověřování měřidla a obdobné úkony vztahující se na některé kategorie měřidel. Státní metrologickou kontrolu zajišťují a provádějí orgány státní správy

v oblasti metrologie, jimiž jsou Český metrologický institut a Státní metrologická střediska.

Etalon měřicí jednotky nebo stupnice určité veličiny je měřidlo sloužící k realizaci a uchovávání této jednotky nebo stupnice a k jejímu přenosu na měřidla nižší přesnosti. Etalony se nesmí používat k pracovním (provozním) měřením, slouží výhradně k zabezpečování jednotnosti měřidel a měření. Etalony primární jsou mezinárodní a národní (státní). Od těchto etalonů se odvozují etalony nižších řádů až po hlavní etalony organizací. Navázání etalonů se provádí pomocí kalibrace. Kalibrací se zajišťuje jejich jednotnost a přesnost.

PRACOVNÍ MĚŘIDLA STANOVENÁ

- měřidla, která mají zásadní význam pro ochranu správnosti obchodního styku, bezpečnosti, ochranu zdraví, životního prostředí a jiných veřejných zájmů
- u těchto měřidel pak musí být povinně schválen typ měřidla a měřidla musí být v pravidelných intervalech ověřována
- schválení typu (v ČR prováděné Českým metrologickým institutem) spočívá v posouzení toho, zda je měřidlo schopno plnit funkci, pro kterou je určeno v souladu se závaznými požadavky
- na základě schválení ČMI vydává certifikát schválení měřidla a přiděluje mu značku, která musí být umístěna na měřidle

- *Pracovní měřidla stanovená* („stanovená měřidla“) stanoví MPO (ministerstvo průmyslu a obchodu) vyhláškou (č. 345/2002 Sb.) k povinnému ověřování s ohledem na jejich význam:
- o v závazkových vztazích (např. při prodeji, nájmu, při poskytování služeb atd.)
- o pro stanovení sankcí, poplatků, tarifů a daní
- o pro ochranu zdraví
- o pro ochranu životního prostředí
- o pro bezpečnost při práci
- o při ochraně jiných veřejných zájmů chráněných zvláštními právními předpisy

Pracovní měřidla nestanovená („pracovní měřidla“) slouží k měření na výkonných pracovištích, mají vliv na množství a jakost výroby, na ochranu zdraví a bezpečnosti i životního prostředí. Musí být periodicky kalibrována

Základní rozdělení měřidel:

- etalony
- kontrolní měřidla
- pracovní měřidla stanovená
- pracovní měřidla nestanovená
- orientační (informativní) měřidla

Kontrolní měřidla nenahrazují etalony a nepoužívají se k provoznímu měření, slouží pouze ke kontrolním účelům. Měly by mít řádově vyšší přesnost než měřidla, která jsou pro příslušná měření použita v provozu. Návaznost je zajišťována kalibrací na etalon vyššího řádu. (Nejsou v zákoně uvedena).

Orientační (informativní) měřidla jsou definována v rádech podnikové metrologie jako měřidla, jejichž použití neovlivňuje jakost, množství, popřípadě bezpečnost a ochranu zdraví pracovníků při práci. Tato měřidla orientačně informují o stavu nebo velikosti jevu nebo látkového množství (mohou podléhat vstupní kalibraci). (Nejsou v zákoně uvedena).

§ 5 Návaznost měřidel: pro účely tohoto zákona se návazností rozumí zařazení daných měřidel do nepřerušené posloupnosti přenosu hodnoty veličiny počínajíc etalonem nejvyšší metrologické kvality pro daný účel.

Národní *schémata návaznosti* pro určitý obor měření může stanovit ÚNMZ. Způsob návaznosti pracovních měřidel používaných v organizaci si stanoví organizace sama.

*Národní etalony*¹ mají pro příslušný obor měření nejvyšší metrologickou kvalitu ve státě. Schvaluje je Úřad, který také stanovuje způsob jejich tvorby a užívání. Jsou navázány především na mezinárodní etalony nebo etalony jiných států odpovídající metrologické kvality. K ochraně národních etalonů může být v okolí jejich uchovávání zřízeno ochranné pásmo podle zvláštních předpisů. Obdobné zásady platí pro další etalony nejvyšší metrologické kvality v oborech měření, kde není schválen národní etalon.

Hlavní etalony organizací jsou etalony, které především tvoří základ návaznosti měřidel v organizaci. Organizace může zařadit do návaznosti mezi hlavní etalony a pracovní měřidla *pracovní etalony*. Právní režim pracovních etalonů je shodný s pracovními měřidly. Hlavní etalony je někdy vhodné duplikovat (ztráta metrologických charakteristik jednoho, možnost okamžité náhrady), ale jako hlavní etalon může být v určitém časovém období vyhlášeno jen jedno měřidlo. Hlavní etalony musí být skladovány a provozovány za stálých a poměrně přísných podmínek na rozdíl od pracovních etalonů, které se mohou přenášet. Na pracovní etalony obvykle navazují méně přesná pracovní měřidla. Na rozdíl od hlavních etalonů může být v určitém časovém období vyhlášeno více pracovních etalonů. Hlavní etalony podléhají v oborech měření, ve kterých jsou vyhlášena stanovená měřidla, povinnému ověřování metrologickým orgánem.

ZAJIŠTĚNÍ NÁVAZNOSTI MĚŘIDEL

- definovaná délková jednotka jednoho metru je fyzicky realizována národními a mezinárodními etalony, které jsou obvykle spravovány národními metrologickými instituty, v ČR národní etalon délky spravuje Český metrologický institut
- u dřevěného metru, používaného v obchodě k měření prodávaného materiálu, bude požadována návaznost na etalon vyšší přesnosti, tj. národní etalon délky
- díky návaznosti a nepřerušného řetězce porovnání pak lze pro výsledek měření určit vztah k národním či mezinárodním etalonům

Návaznosti měřidel se rozumí zařazení daných měřidel do nepřerušené posloupnosti přenosu hodnoty veličiny počínající etalonem nejvyšší metrologické kvality pro daný účel. *Schéma návaznosti měřidel* (SNM) je dokument uvádějící hierarchii měřidel (od primárních (státních) etalonů až na pracovní měřidla), sestavený pro měření dané veličiny, popisující postup operací určených k přenosu hodnoty jednotky této veličiny a stanovující přesnosti požadované pro každou z těchto operací.

KALIBRACE MĚŘIDEL

- délková jednotka jednoho metru může být ztělesněna například v podobě dřevěného metru
- existuje možné riziko, že stupnice indikuje nesprávné hodnoty
- například délka stupnice se může měnit díky mechanické deformaci podkladového materiálu
- je nezbytné, aby používaná měřidla byla prověřována a kalibrována
- kalibrace má určit závislost mezi hodnotami zjištěnými měřením a hodnotami měřidla s vyšší přesností (referenčního etalonu)
- lze stanovit správnost údajů a odhadovat chyby měření

Část III – Ověřování a kalibrace měřidel

Zákon v §§ 9 – 11 a § 3 vyhlášky upravují podmínky pro ověřování a kalibraci měřidel. Účelem ověřování nebo kalibrace měřidel je zajišťování jejich jednotnosti a správnosti. Jednotnost měřidel a měření je založena na schématech návaznosti, která specifikují schopnost výsledků měření prokázat na každé úrovni vztah k příslušnému etalonu vyššího řádu.

Ověřování podléhají povinně stanovená měřidla a hlavní etalony v oborech měření, ve kterých jsou vyhlášena stanovená měřidla. Jiná měřidla jsou ověřována pouze na žádost. Termín „ověřování“ se tedy vztahuje pouze na stanovená měřidla a hlavní etalony.

Místem k uplatnění požadavku na ověření měřidla je územně příslušné pracoviště ČMI. Požadavek se uplatňuje zásadně do 30. září pro následující rok, výjimečně nejméně 60 dní před uplynutím doby platnosti ověření měřidla.

O ověření vydá metrologický orgán *ověřovací list* (obvykle u hlavních etalonů) nebo opatří měřidlo úřední značkou (obvykle u stanovených měřidel).

Doba platnosti ověření měřidla s vystavením ověřovacího listu se počítá ode dne ověření, u měřidla bez ověřovacího listu se počítá od začátku kalendářního roku následujícího po roce, v němž bylo ověření provedeno. Dobu platnosti ověření hlavního etalonu stanoví metrologický orgán podle metrologických a technických vlastností i způsobu a četnosti používání tohoto etalonu s přihlédnutím k požadavkům organizace.

Před uvedením stanovených měřidel do oběhu má výrobce a organizace, která provedla montáž nebo opravu stanoveného měřidla, povinnost zajistit jejich ověření; u ostatních měřidel jejich kalibraci. Prvotní ověření popř. kalibraci měřidel dovážených a prvotní ověření hlavních etalonů zajistí jejich uživatel, pokud již nebylo zajištěno výrobcem (povinným subjektem je uživatel).

Ověřování je soubor operací skládající se ze zkoušky a opatření úřední značkou na měřidle (nevystavuje se ověřovací list) nebo z vystavení certifikátu (ověřovacího listu), kterým se konstatuje a potvrzuje, že měřidlo odpovídá předepsaným požadavkům. Nejsou uváděny výsledky měření, ale konstatuje se shoda parametrů s příslušnou specifikací. Ověřením měřidla se potvrzuje, že měřidlo má požadované metrologické vlastnosti, a že odpovídá ustanovením právních předpisů, technických norem i dalších technických předpisů, popřípadě schválenému typu.

Při *kalibraci* je pracovní měřidlo porovnáno s hlavním, popř. pracovním etalonem, není-li pro dané měřidlo použitelná vhodnější metoda. Kalibraci podléhají pracovní měřidla, jejichž používání má vliv na množství a jakost výroby, na ochranu zdraví, bezpečnost, nebo životní prostředí nebo, pokud jsou používána za okolností, kdy mohou být nesprávným měřením významně poškozeny zájmy organizace nebo občana. Jedná se o jednodušší formu ověřování měřidel. Po právní stránce je ověřování úkonem veřejnoprávním, kalibrace úkonem soukromoprávním. Lhůty kalibrace si uživatel určuje sám podle vlastností měřidla, způsobu a četnosti měření, popř. podle dalších hledisek.

Kalibrace měřidel je soubor operací, kterými se metrologické vlastnosti měřidla porovnávají s měřidlem metrologicky navázaným, zpravidla s etalonem organizace, jiné kalibrační laboratoře nebo etalonem ČMI. Výsledky kalibrace se zaznamenávají do kalibračního listu. (Kalibrace na rozdíl od ověřování nekončí opatřením plomby nebo značky).

Kalibrační postup je předpis, který obsahuje souhrn činností při kalibraci měřidel a slouží jako návod pro práci zaměstnanců v kalibrační laboratoři. Každý kalibrační postup by měl být:

- úplný – musí obsahovat potřebné údaje
- správný – bez chyb a nesprávných údajů
- srozumitelný – obsah musí být jednoznačný, aby nevznikaly pochybnosti o významu jednotlivých údajů a pojmů, zvláště při používání zkratk

- účelný – musí určovat optimální podmínky pro co nejefektivnější průběh kalibrace s minimálními náklady a pracností
- validovaný – musí být potvrzena a uznána platnost postupu v případě, že se nejedná o postup normalizovaný
- stručný – v textové části uvádět pouze nezbytné a důležité údaje potřebné ke kalibraci měřidel s použitím správných technických termínů
- přehledný – čitelný a vhodně upravený

6 Specifikace chemických měření

Cílem metrologie v chemii je zajistit návaznost chemických měření k základní jednotce látkového množství – *mol*. Metrologické zabezpečení analytické laboratoře tvoří specifickou oblast metrologie, neboť musí respektovat vedle obecně platných právních předpisů v metrologii řadu dalších požadavků vyplývajících zejména

- ze zavádění systému jakosti podle normy ČSN EN 45 001,
- ze zavádění systému jakosti podle řady norem ČSN ISO 9000, především normy ČSN ISO 9004-2 Směrnice pro služby, aplikovatelné na analytickou laboratoř jako organizaci poskytující služby,
- z normy ČSN ISO 10 012-1 Požadavky na zabezpečování jakosti měřicího zařízení, část 1: Metrologický certifikační systém, která navazuje na normy řady ČSN ISO 9000 (např. výše uvedená norma ČSN ISO 9004-2 v části 6.3.6 Operativní řízení systému měření již odkazuje na tuto normu jako návod pro zabezpečování jakosti měřicích zařízení),
- ze skutečnosti, že stanovování chemického složení (chemické analýzy) a s tím související problémy referenčních materiálů (RM) jsou tradičně chápány jako značně autonomní oblast metrologie,
- z rozdílných přístupů k terminologii, vyhodnocování měření a k organizaci metrologického systému v oblasti chemických analýz,
- z činnosti mezinárodních organizací (IUPAC, WHO, ILAC, EA a j.), které se na rozdíl od mezinárodních metrologických organizací začaly zabývat problematikou RM a předkládat svým členům řadu doporučení formou směrnic a návodů.

Většina chemických měření je nebo by měla být měřením látkového množství. Zatímco měření délky nebo hmotnosti, které je realizováno s nejmenší dosažitelnou nejistotou, nevyžaduje detailní znalost materiálových vlastností, měření látkového množství vyžaduje dokonalou znalost složení měřeného materiálu, včetně znalostí interferujících nečistot. Klasická metrologie, tj. metrologie fyzikálních veličin a odpovídajících jednotek, může být zobrazena jednoduchou pyramidou. Velice názorné je to např. v metrologii hmotnosti. Vrchol pyramidy tvoří BIPM (Bureau International des Poids et Mesures), který vlastní primární etalon hmotnosti a který realizuje fyzikální konstanty s nejnižší možnou nejistotou. Od tohoto vrcholu se pyramida rozšiřuje přes národní metrologické orgány s národními etalony a národními realizacemi fyzikálních konstant až k laboratořím. Rozšiřování pyramidy zároveň znamená zvyšování nejistoty měření.

System je jednoduchý; slouží průmyslu, vědeckým zařízením i obchodu. Pyramida měření znázorňuje rovněž návaznost jednotlivých hladin. V metrologii chemických měření je situace podstatně složitější, neboť je obtížné dosáhnout návaznost určitého konkrétního měření látkového množství vzhledem k možným ztrátám analytu během přípravy vzorku, vzhledem k interferencím, matričním efektům a vzhledem ke kombinované nejistotě takového měření. Definujme nejprve rozdíl mezi chemickou a fyzikální metrologií.

Metrologie v chemii zahrnuje vzorkování, zpracování vzorku, měření a zpracování výsledků měření s cílem získat výsledek analýzy. Vzorkování zahrnuje otázky reprezentativnosti a stability vzorku, otázky případné kontaminace a dalšího zacházení se vzorkem. Zpracování vzorku zahrnuje manipulace se vzorkem během přípravy k analýze (např. rozpouštění), další specifické analytické operace (extrakce, zředování, atd.). Měření zahrnuje získání fyzikálního signálu (i kalibraci) odpovídajícího danému chemickému individu, porovnání s SI veličinami (návaznost). Zpracování výsledků měření zahrnuje specifické matematicko-statistické postupy s cílem získat hodnotu látkového množství nebo jiných chemických veličin (výsledek) spolu s nejistotou výsledku analýzy. Měření a zpracování měření patří do oblasti **fyzikální metrologie**.

Zdůrazněme ještě další aspekty metrologie v chemii:

- **diversita chemických měření**

Zatímco počet typů měření fyzikálních veličin nepřesahuje počet základních a odvozených veličin, počet chemických měření je prakticky nekonečný a je úměrný počtu chemických individuí násobenému počtu možných matic. Stanovení látkového množství musí být provázeno specifikací stanovované částice.

- **matriční efekt**

Zatímco určení hmotnosti prakticky nezávisí na složení objektu, způsob stanovení látkového množství určitého analytu je významně závislý na složení matrice. Tato skutečnost vyvstává tím spíše, že měření na složitých měřicích přístrojích je téměř vždy závislé na složení matrice. Potřeba RM s maticemi podobnými měřeným vzorkům je téměř nekonečná. Tím dále vzniká problém vývoje takových metod, které jsou na matici nezávislé (matrix-independent methods of measurement).

- **měření poměru**

Mnoho spolehlivých analytických technik, např. hmotnostní spektrometrie s isotopickým zředováním, poskytuje jako výsledek měření poměr hodnot dvou veličin. Odhad nejistoty je v takových případech jednodušší a přímější než v případech poměrného měření, např. srovnáváním se standardem.

- **kalibrace a validace**

Při měření látkového množství se používají termíny *kalibrace*, *kalibrovat* v jiném smyslu než při měření ostatních fyzikálních veličin. *Kalibrace* se

používá všude tam, kde konvertujeme nalezenou hodnotu signálu na hodnotu látkového množství analytu, která by se měla přibližovat hodnotě správné. Metodu potom kalibrujeme na RM, jehož matrice musí mít stejné nebo alespoň velmi podobné složení jako sledovaná matrice. Jelikož jsou takové RM jsou jen málokdy k dispozici, zanedbáváme často nejistotu spojenou s matričním efektem. Validace metody, kromě zjištění základních operačních charakteristik, poslouží i k odhadu nejistoty výsledku měření. Z výsledků validace metody můžeme odhadnout nejistoty jednotlivých kroků metody nebo postupu, včetně stability vzorku, kontaminace vzorku během převozu do laboratoře, nejistotu slepého pokusu atd.

Nejdůležitějším aspektem chemických měření (tedy určování látkového množství) je to, že na rozdíl od fyzikálních měření se chemická měření neprovádějí jako srovnávání s chemickým standardem, realizujícím základní jednotku (mol), neboť to ani není možné. Celý systém návaznosti měření není tedy realizován pomocí měřidel, ale pomocí měřených objektů. Etalony jsou u chemických měření nahrazeny certifikovanými referenčními materiály. Tak jak jsou chemická měření diverzifikována a ovlivněna matričními efekty, rostou i požadavky na počet referenčních materiálů.