

标准物质质量控制 及不确定度评定

李红梅 主编

 中国质检出版社
中国标准出版社

014058920

TB9-65
03

标准物质质量控制及 不确定度评定

李红梅 主编



TB9-65
03

中国质检出版社
中国标准出版社

北 京



北航

C1746496

098820110

图书在版编目 (CIP) 数据

标准物质质量控制及不确定度评定/李红梅主编. —北京: 中国质检出版社, 2014. 7

ISBN 978 - 7 - 5026 - 3248 - 9

I. ①标… II. ①李… III. ①标准物质—质量控制 IV. ①TQ421. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 053414 号

内 容 提 要

本书对国内外标准物质发展现状与趋势、国外相关国家标准物质发展规划、溯源性政策、标准物质质量控制的内涵、方法及要求以及标准物质的不确定度评定方法等进行了系统的介绍。全书共分 6 章, 第 1 章是对标准物质及其发展现状的总体介绍, 第 2~3 章介绍了标准物质的制备及其研制、生产、发放等过程的质量控制, 第 4~5 章讨论了标准物质特性量值不确定度的评定并辅以评定实例, 第 6 章对标准物质的申报、技术审查和定级鉴定进行了介绍。

本书适用于标准物质管理机构及标准物质的研制者、使用者、分析测试工作者、相关院校的师生。

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号 (100029)
北京市西城区三里河北街 16 号 (100045)

网址: www.spc.net.cn

总编室: (010)64275323 发行中心: (010)51780235

读者服务部: (010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 787×960 1/16 印张 21.25 字数 332 千字
2014 年 7 月第一版 2014 年 7 月第一次印刷

*

定价 60.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 68510107

编 委 会

主 编：李红梅

副主编：孟凡敏 卢晓华 阚 莹

编 委（按姓氏笔画排序）：

马联弟 王亚平 纪 洁 刘俊杰

汪 斌 何雅娟 邵明武 胡晓燕

修宏宇 郭 敬 倪晓丽

顾 问：韩永志 杨卓孚

序

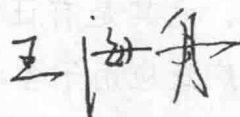
随着科学技术的飞速发展和全球经济一体化格局的形成,分析测量结果的有效性日趋重要。如果没有可靠的测量,在科技、贸易与社会发展等方面,世界各国就无法实现公平、有效的交流。分析测量结果是否可靠,很大程度体现了一个国家的测量能力。国家测量能力已越来越明显地成为国家核心竞争力的重要组成部分,成为维护国家经济利益和保护国家安全的重要手段。

只有可溯源性,才能实现在时间与空间上的连续可比性,进而保证分析测量结果的可靠性和有效性。标准物质,尤其是有证标准物质作为量值传递与溯源的载体,广泛应用于各类产品研发、技术评价、校准与质量控制活动中,对化学、生物学、物理学及交叉科学领域的有效分析测量起到十分重要的作用,是确保测量结果可靠与国际互认的核心与关键。

近年来,我国标准物质发展快速,其应用涵盖了工业、农业、科学技术等各重点与热点领域,从事标准物质研制生产的技术人员和单位亦逐渐增多;另一方面,现代测量技术的不断发展与应用,对标准物质自身的溯

源性与准确度水平等提出了新的更高要求。高质量的标准物质研发是确保我国各行业技术水平提升的前提，是支撑我国经济、科技和社会发展的有力保障。

该书作者在持续跟踪和充分理解国际标准化组织、国际计量组织等相关技术标准、规范和指南的基础上，考虑了学科领域发展的新趋势和新要求，比较系统地阐述了标准物质研制、生产过程中的质量控制方法、量值及不确定度评定方法与关键技术要素。全书内容汇聚了标准物质领域专家的集体智慧，对从事标准物质研制、生产和管理的相关人员是一本有益的参考书，对标准物质使用者以及分析化学工作者也具有相当的参考价值。



2014 年 1 月

前 言

近年来,我国标准物质的发展非常迅速,涉及地质、钢铁、有色金属、化工等测量领域和食品、环境、生命科学、能源、材料等重点热点领域需求;尤其在国内外标准化活动中,在能力验证和实验室认可中,各种标准物质得到进一步广泛的应用。进入 21 世纪后,我国标准物质研制者的数量逐渐增多;标准物质研制者在标准物质研制、生产过程中实施有效的质量控制,是确保我国标准物质质量和保持我国标准物质具有国际竞争力的前提和根本保障。为了适应国内外标准物质发展的需要,满足标准物质研制、生产的需求,并对我国标准物质管理者及使用者提供技术上的帮助,我们撰写出版了这部著作。

本书共分 6 章。分别由李红梅、刘俊杰(第 1 章),邵明武、马联弟(第 2 章),卢晓华、纪洁(第 3 章),阚莹、何雅娟(第 4 章),孟凡敏(第 5 章),倪晓丽(第 6 章)等执笔;全书由李红梅、孟凡敏、卢晓华、阚莹、刘俊杰、郭敬、邵明武、倪晓丽等同志审校。

本书由国家标准物质资源共享平台资助出版，同时，更是国家标准物质领域同仁们的重大成果结晶。

该书的编写和出版得到中国计量科学研究院的大力支持。韩永志研究员和杨卓孚教授级高工对本书的出版给予了大力指导和帮助；王军、吴冰、修宏宇、纪洁、胡晓燕、王亚平等为本书第5章提供了部分基础数据和资料。

在此，我们一并表示诚挚的谢意。

由于我们的知识面有限，书中难免存在错误和缺点，敬请读者批评、指正。

编 者

2013 年 12 月

目 录

第1章 标准物质及其现状	(1)
1.1 概 述	(1)
1.2 标准物质的定义及基本要求	(1)
1.3 标准物质的溯源性	(5)
1.4 标准物质的作用	(9)
1.5 标准物质的选择及使用	(16)
1.6 国际标准物质的发展及现状	(30)
1.7 国内标准物质的发展及现状	(54)
参考文献	(63)
第2章 标准物质的制备	(65)
2.1 概 述	(65)
2.2 可行性研究及方案设计	(65)
2.3 标准物质的制备	(74)
2.4 均匀性研究	(80)
2.5 稳定性研究	(85)
2.6 定 值	(89)
参考文献	(97)
第3章 标准物质质量控制	(98)
3.1 概 述	(98)
3.2 标准物质质量管理体系	(98)
3.3 标准物质内部质量控制	(118)
3.4 标准物质外部质量控制与评价	(147)
3.5 标准物质选用过程中的质量控制	(153)
参考文献	(156)

第4章 标准物质特性量值不确定度的评定	(157)
4.1 概 述	(157)
4.2 均匀性引入的不确定度	(188)
4.3 稳定性引入的不确定度	(211)
4.4 标准值的确定及定值不确定度评定	(218)
参考文献	(229)
第5章 标准物质特性量值的不确定度评定实例	(230)
5.1 在同一实验室用一种基准测量方法定值模式定值不 确定度 u_{char} 的评定实例	(230)
5.2 同一实验室采用两种或两种以上方法定值模式定值 不确定度 u_{char} 的评定实例	(249)
5.3 多家实验室联合定值模式定值不确定度 u_{char} 评定实例	(257)
5.4 比较测量法溯源至上一级标准物质定值模式定值不 确定度 u_{char} 的评定实例	(273)
5.5 标准物质不均匀性引入的不确定度 u_{bb} 的评定实例	(280)
5.6 标准物质不稳定性引入的不确定度 u_{s} 评定实例	(283)
5.7 标准物质特性量值的合成标准不确定度 u_{CRM} 及扩展不确定度 U 评定实例	(286)
参考文献	(287)
第6章 标准物质的申报、技术审查和定级鉴定	(288)
6.1 标准物质申报材料要求	(288)
6.2 标准物质研制报告的编写	(294)
6.3 标准物质证书和标签编写要求	(301)
附 录	(311)
附录 A 随机数表	(312)
附录 B χ^2 分布	(317)
附录 C 国家有证标准物质的技术审查和定级评审	(319)
附录 D 标准物质复查	(326)

第1章 标准物质及其现状

1.1 概 述

标准物质产生于1906年,原美国标准局(NBS,现更名为美国标准与技术研究院NIST)第一次正式制备和颁布了铸铁、转炉钢等五种标准物质。迄今为止,标准物质已经历了100多年的发展历史,已经在世界各国得到了快速的发展和应用。

标准物质作为测量标准和量值传递的有效载体,涉及钢铁、化工、环境、临床、食品、地质等诸多领域,它们在现代测量、标准化技术、产品质量检验及控制、认证认可等领域发挥着重要的作用。

本章将从标准物质的定义、作用、使用方法、国内外标准物质发展现状等方面进行全面介绍。

1.2 标准物质的定义及基本要求

1.2.1 定 义

在我国2005年出版的国家计量技术规范JJF 1005—2005《标准物质常用术语和定义》中,等同采用了ISO指南30:1992中标准物质的定义。该定义是在20世纪80年代基于主要标准物质研制者和使用者群体的需求和经验,由包括国际计量局和国际标准化组织在内的7个国际组织共同制定的。

(1) 标准物质 RM
具有一种或多种足够均匀和很好地确定了特性,用以校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的一种材料或物质。

(2) 有证标准物质 CRM

附有认定证书的标准物质,其一种或多种特性量值用建立了溯源性的程序确定,使之可溯源到准确复现的表示该特性值的测量单位,每一种认定的特性量值都附有给定置信水平的不确定度。

注:该定义中所指的认定证书,是指陈述标准物质一种或多种特性量值及其不确定度,证明已执行保证其有效性和溯源性必要程序的有证标准物质的文件。

(3) 基准物质 (primary reference material, PRM)

具有最高计量学特性,用基准方法确定特性量值的标准物质。简称基准物质。

注:基准物质一般是由国家计量实验室研制,量值可以直接溯源到 SI 单位,并经国际计量组织国际比对验证,取得了等效度。

(4) 标准物质证书 (又称认定证书, reference material certificate)

陈述标准物质一种或多种特性量值及其不确定度,证明已执行保证其有效性和溯源性必要程序的有证标准物质的文件。

由标准物质和有证标准物质的定义可以看到,“标准物质”应被理解为一个“家族名称”,即它是有证标准物质及其他类别标准物质的集合,而有证标准物质则是标准物质的子集,即有证标准物质一定是标准物质,标准物质不一定是标准物质。在有证标准物质定义中,清晰地阐述了“有证”的含义及其与普通标准物质的区别,即:有证标准物质的证书是研制者向使用人员提供的量值溯源性申明和质量保证承诺书,也是向使用人员提供足够的技术信息和指导正确使用标准物质的说明书。其中,标准物质证书的最重要作用,就是说明其溯源性,并阐述标准物质的量值及不确定度。因此,有证标准物质证书并不是任意一个实验室的普通证书可以替代的。

在我国,有证标准物质必须经过国家计量行政主管部门的批准和审批,其作为计量器具实施法制管理。依据《中华人民共和国行政许可法》,标准物质定级评审属于国家行政许可项目。我国的有证标准物质管理模式可参见本书第 6 章。

近年来,随着对分析质量保证重要性认识的提高,涉及分析质量保证的标准化、认证认可工作的快速发展,标准物质的应用不断扩大,同时一些新型的标准物质也不断涌现和得到应用。因此,为了适应标准物质发展

的需要,避免在概念和术语方面产生混淆,在2006年出版的ISO指南35《标准物质——认定的通用原则与统计学原理》中,对标准物质和有证标准物质进行了重新定义,分别为:

标准物质 RM:具有一种或多种足够均匀和稳定的特定特性,该特性的确立适用于其在测量过程中的预期用途。

注1:标准物质是一个通用术语;注2:特性量可以是定性的和定量的,如用于物种的鉴别(例如可识别的物质和形态);注3:RM可以用于测量系统的校准、测量程序的评估、给其他物质赋值和质量控制;注4:在给定的测量中,一种标准物质只能用于单一用途。

有证标准物质 CRM:采用计量学上有效的程序对其一种或多种特定特性进行表征的标准物质,该标准物质附有证书,在证书中提供了其特定特性的值及不确定度,以及计量学溯源性的声明。

注1:特性量值可以是定性的特性,例如特征属性或序列。该属性的不确定度常用概率表示;注2:在ISO指南34和35中给出了用于标准物质生产和定值的计量学上有效的程序;注3:ISO指南31中规定了证书的内容。

从ISO/REMCO的新定义可以看出,标准物质定义的注释中强调“标准物质的特性量可以是定量的也可以是定性的”。其出发点就是定性分析在许多分析实验室发挥着愈来愈大的作用,对此类测试也应提供适当的质量保证(QA)/质量控制(QC)工具。例如,化合物的鉴别,主要是分子结构的鉴别,是许多分析测量的目的。因此,也应使此类方法的确认和验证能得到标准物质的支持。新定义在定量测量向定性测量上的突破成为新老定义之间的主要区别之一。有证标准物质的新定义考虑到了当前“溯源性”一词被用于识别产品的来源和监管链,例如食品的追溯性。因此使用了形容词“计量学的(metrological)”来明确这个定义。

与此同时,国际计量局(BIPM)联合有关国际组织也已着手对国际计量学基本和通用术语词汇表(VIM)第二版进行了修订,并于2007年出版了VIM第三版(ISO/IEC guide 99:2007)。关于该定义,我国的相关管理及技术人员也给予了密切关注和研究。在本书中列出了这两个定义,分别为:

标准物质 RM:相对于某些特性足够均匀和稳定,该特性的确立适用于其在测量和标称特性检查中的预期用途。

注1:标称特性检查给出标称特性值和相关不确定度;注2:赋予或不赋予量值

的标准物质都可用于测量精确度的控制,而只有赋予量值的标准物质才能用于校准及测量准确度的控制;注3:“标准物质”包括含有“量”以及“标称特性”的物质;注4:标准物质有时与特制的装置合为一体。

有证标准物质(CRM):标准物质,附有由权威机构发布的文件,在该文件中提供了参照有效程序获得具有不确定度和溯源性的一种或多种特性量值。

注1:“文件”是以“证书”的形式给出(参见ISO指南31:2000);注2:有证标准物质制备和认定的有效程序在ISO指南34和35给出;注3:在此定义中,“不确定度”包含了“测量不确定度”和“标称特性值的不确定度”两个含义,如对特性属性和序列表示为概率。“溯源性”既包含了量值的“计量学溯源性”,也包含“标称特性溯源性”;注4:有证标准物质中的特性值要求具有相关测量不确定度的计量学溯源性。注5:ISO/REMCO给出了类似的定义,但提及“量”和“标准特性”时采用“计量学的”和“计量学地”修饰。

与ISO指南35:2006相比,VIM第三版标准物质定义中:1)着重强调了其在“标准特性检查”中的预期用途;2)标准物质的“特性”包含有“量值”和“标称特性值”两层含义以及它们各自的使用目的,值可以是定性的,也可以是定量的。定性标准物质提供标称特性值(nominal value)。而VIM第三版有证标准物质的定义与ISO指南35:2006中的定义在本质上没有多大的区别,均是参照相同技术文件所描述的有效程序进行制备和认定的,最大区别为:VIM第三版中用“文件”取代了ISO指南35中的“证书”一词,且强调证书发布主体应该是“权威机构”。VIM第三版关于标准物质和有证标准物质定义的修改,主要目的是基于生物化学、食品科学、法庭科学、分子生物学等领域日益增长的定性分析需求,为满足其测量结果的要求而进行的。

1.2.2 基本要求

标准物质是以特性量值的稳定性、均匀性和准确性为其主要特征的。这3个特征也是标准物质的基本要求。

(1) 稳定性

与其他计量标准类似,标准物质在使用期间,其量值应该是稳定不变的。稳定性是指在特定的时间范围和贮存条件下,标准物质的特性量值保持在规定范围内的能力。影响稳定性的因素有:光、温度、湿度等物理因素;溶解、分解、化合等化学因素和细菌作用等生物因素。

(2) 均匀性

均匀性是指与物质的一种或多种特性相关的具有相同结构或组成的状态。物质各部分之间特性量值是否存在差异，必须用实验方法才能确定。因此均匀性指的是物质各部分之间特性量值的差异不能用实验方法检测出来。这样，均匀性的实际概念就包括物质本身的特性和所用的计量方法的某些参数，例如计量方法的重复性（标准偏差）和试样的大小（取样量）等。在许多情况下，计量方法可能达到的重复性与取样量有关，因此，标准物质的均匀性是对给定的取样量而言。通常标准物质认定证书中都给出了均匀性检验的最小取样量。

影响均匀性的因素有：物质的物理性质（密度、粒度等）和物质成分的化学形态及结构状况等。

(3) 量值准确性

准确性是指标准物质具有准确计量的或严格定义的标准值（亦称认定值）。当用计量方法确定标准值时，标准值是被鉴定特性量之真值的最佳估计，标准值与真值的偏离不超过计量不确定度。在某些情况下，标准值不能用计量方法求得，而用商定一致的规定来指定。这种指定的标准值是一个约定真值。

在标准物质定值中，标准值一般代表真值的目前最佳估计值。在大多数情况下，真值是未知的，因此标准值偏离真值不应该超过给定的测量不确定度，也就是说在该不确定度下，该量值能溯源至规定的 SI 单位、国际公认并准确定义的参考测量方法、国际或国内公认的测量标准。

1.3 标准物质的溯源性

1.3.1 溯源性的定义及内涵

计量学溯源性（metrological traceability）是指“通过一条具有规定不确定度的不间断的比较链，使测量结果或测量标准的值能够与规定的参考标准，通常是与国家测量（计量）标准或国际测量（计量）标准联系起来的特性”。溯源性是计量标准的根本属性，标准物质当然也不例外，再者，标准物质与其他计量标准一样，其基本功能是复现、保存和传递量值，保证不同时间与空间量值的可比性与一致性。因此标准物质作为量值

传递的载体,其量值应保证溯源到规定的参考标准。

标准物质可通过以下公认的基本方式实现其量值溯源:

(1) 溯源至 SI 单位 (如表 1-1 所示) 或其导出单位 (用基本单位以代数形式表示的单位), 最常用的就是使用基准方法 (Primary Method, 又称 Definitive Method)。基准方法有坚实的理论基础和严格的数学表达的方法, 测量过程可以完全清晰的被描述, 精密度、准确度、测量范围和稳定性已经过严谨地研究与验证, 具有最高测量水平。目前国际公认的基准方法有库仑法、同位素稀释质谱法、重量法、容量法、凝固点下降法。

(2) 溯源至其他公认的计量标准, 比较常见的是使用基准物质、有证标准物质进行校准, 或通过国家计量实验室、指定研究机构进行校准来实现溯源。

(3) 溯源至国际公认、准确的定义, 实现某一特定单位的复现, 如传统标度 pH 标准物质的定值、浊度标准物质的定值。

表 1-1 SI 基本单位

量的名称	单位名称	单位符号
长度	米	m
质量	千克 (公斤)	kg
时间	秒	s
电流	安 [培]	A
热力学温度	开 [尔文]	K
物质的量	摩 [尔]	mol
发光强度	坎 [德拉]	cd

1.3.2 标准物质的定值模式

由前所述, 标准物质可通过 3 种基本途径实现其量值溯源, 即: 溯源至 SI 单位或其导出单位、通过国际公认并准确定义的参考测量方法、溯源至其他国际或国内公认的测量标准。上述溯源途径下的几种常见标准物质定值模式为:

(1) 在单一实验室中采用单一基准方法定值, 以重复测量为宜。由于测量的基准 (测量) 方法具有最高计量学特性, 其方法的可靠性得到证实, 因此可作为标准物质定值方法的最佳选择。

(2) 由一个实验室采用两个或多个不同原理的独立参考方法进行测量,所用方法的测量不确定度应比标准物质预期使用时的不确定度小。

(3) 多个实验室合作定值;由资格被认可的多个组织构成网络,采用已被证明准确且符合预期不确定度要求的有效测量方法。

(4) 利用特定方法评估与该方法相关的特性量值。

(5) 利用上一级已知有证标准物质进行定值。当有基体一致且特性量值相近的高等级有证标准物质时,可通过使用该有证标准物质利用比较法测量,使被测标准物质的特性量值具有可靠的溯源性。当使用有合适基体的有证标准物质时,该程序与使用纯物质标准物质相比可以降低其测量结果的不确定度。假如使用的有证标准物质的特性量值可以溯源至 SI,则这些测量也可溯源至 SI 单位(前提是所用的方法经过方法确认,可保证其溯源性)。

1.3.3 保证溯源性的技术手段和途径

标准物质的溯源性是其基本属性,但是,标准物质作为一种特殊的产品,其溯源性也有特殊性,不能简单套用物理计量学的溯源性概念,而应从标准物质的整个研制过程出发来探讨标准物质的溯源性问题。标准物质质量值溯源性保证是标准物质研制技术的核心。如何保证标准物质质量值的溯源性,概括起来有以下几个方面的内容:

(1) 标准物质研制者的能力保证

对于标准物质研制者,应当建立、实施和保持一个覆盖标准物质研制、生产、保存、发放及售后服务全部过程的质量管理体系,并建立质量手册、程序文件、作业文件等完整的文件化体系。管理体系及体系文件的构成应适合于标准物质研制者特定的活动方式、活动内容及标准物质研制的类型、范围和数量。与此同时,标准物质研制者还应具备与其特定活动相对应的技术/研制要求,包括人员、仪器设备、环境条件、合作者、计量溯源能力、长期提供标准物质的可行性等。ISO 指南 34《标准物质研制(生产)者能力的通用要求》(ISO Guide 34: General requirements for the competence of reference material producers)对标准物质质量管理体系的建立和运行提出了总体的要求。

对于标准物质研制者能力的确认,国际上依据的标准主要有国际标准化组织 ISO 指南 34《标准物质研制(生产)者能力的通用要求》和国际