

CHEMICAL INDUSTRY PRESS

分析检验的 质量保证与计量认证

● 杨小林 主编
● 黄一石 主审



化学工业出版社

分析检验的质量保证与计量认证

杨小林 主编
黄一石 主审



化学工业出版社

· 北 京 ·

随着科学技术高速发展和现代生活水平的日益提高,分析检验在各领域中的地位日显重要,人们对分析检验的准确度也提出更高的要求,这就要求分析专业的学生不仅要掌握分析测试的方法和技术,还要掌握分析测试的质量管理和质量保证相关知识。为此,编写了《分析检验的质量保证与计量认证》一书,供分析专业的师生、各行业质检人员和质量管理人員阅读参考。

全书共四章,内容包含了分析测试的质量保证、计量认证和实验室认可、标准化及标准知识、计量检定和法定计量单位等。较全面地介绍了分析测试的质量保证体系、检验质量的控制技术和评定技术、计量认证和实验室认可、标准化和标准、标准方法和标准物质等方面的实验室质量管理知识。本书还附有分析检测相关的法律和法规性文件,以方便读者使用时参考。

本书注重实用,内容新颖、丰富,论述深入浅出,简明扼要,理论联系实际,可操作性强。

图书在版编目(CIP)数据

分析检验的质量保证与计量认证/杨小林主编. --北京:
化学工业出版社, 2007. 6

ISBN 978-7-122-00460-4

I. 分… II. 杨… III. 产品质量-质量检验-方法
IV. F273.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 075164 号

责任编辑:陈有华

文字编辑:冯国庆

责任校对:郑捷

装帧设计:于兵

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订:三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张11 $\frac{3}{4}$ 字数286千字 2007年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:22.00 元

版权所有 违者必究

前 言

分析化学广泛地应用于科技各领域、国民经济各部门、人们的生活和社会法制等各方面。当今,分析测试结果直接参与解决科技和生产的各种问题,科技的进步、生产过程的监控、产品质量的检测、环境污染的监测与治理等,都需要有准确、可靠的数据。特别是随着国际贸易的增加,地区、国家之间交流的频繁,更提高了对分析测试结果的要求,数据的可靠性、通用性和可比性越来越受到关注。对于工业分析专业的高职学生和分析化验人员,必须要掌握一定的分析测试的质量保证、计量认证与实验室认证、标准化与标准知识、计量检定和法定计量单位与分析操作检验规范的编写等方面的知识。出于该目的编写了本教材。

本书的编写特点如下:

1. 主要针对工业分析高职的学生,突出高职高专以能力为本位的职业教育特点,同时兼顾分析化验人员在实际操作中的需要,在内容设计上做到通俗易懂,注意理论联系实际。

2. 列举了工作和实验室中的实际案例,对于一些讲解困难的知识点,直接用实例进行分析。

3. 本书所使用的名词、术语、法定计量单位和计算式等内容与标准中的规定相一致。

4. 为方便读者使用时参考,本书中采用最新的标准及提供了相应的法律、法规性文件。

本书不仅可以作为大专院校的教材使用,还可作为分析化验人员培训用教材和参考书。

本书共分4章,其中杨小林编写了第一章、第二章,贺琼编写了第三章、第四章。全书由杨小林统稿,黄一石主审。

在本书的编写过程中得到了有关领导的支持和鼓励,常州工程职业技术学院应用化学技术系分析教研室的老师给予了大力协助,在此表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,缺点和不足在所难免,敬请读者批评、指正。

编 者

2007年3月

目 录

本书所用符号的意义及单位	1
引言	3
第一章 分析测试的质量保证	6
第一节 概述	6
一、分析质量保证的目的和内容	6
二、质量保证在分析测试中的意义	6
三、分析测试的质量保证体系	7
第二节 分析测试质量的标准	8
一、测量准确度与测量误差	9
二、精密度	10
三、测量不确定度与置信区间	15
第三节 分析测试质量控制	20
一、质量控制的内容	20
二、质量控制的基本要素	20
三、分析测试过程的质量控制	22
第四节 分析测试质量评定技术	25
一、内部质量评定技术	25
二、外部质量评定技术	33
第五节 样本的质量保证	38
一、采样的重要性	38
二、取样方式和样本类型	40
三、样本的质量评价	42
四、样本数（样本容量）的决定	43
习题	43
第二章 计量认证和实验室认可	46
第一节 概述	46
一、计量认证和实验室认可的作用和意义	46
二、计量认证和实验室认可的标志	47
三、基本术语	48

第二节 计量认证和审查认可评审准则	50
一、计量认证过程	50
二、计量认证的申请	50
三、计量认证和审查认可（验收）评审准则	50
第三节 质量体系文件的编写	51
一、质量体系（质量管理体系）	51
二、质量体系文件及其特点	52
三、质量体系文件的层次和编写原则	52
四、作业指导书和实验室记录文件的制订	53
第四节 质量手册	55
一、质量手册的作用	55
二、质量手册的编写	55
三、关于发布和实施质量手册的通知	59
第五节 程序文件的编写	59
一、制定程序文件的作用	59
二、程序文件的格式和内容	59
第六节 计量认证的评审程序	61
一、正式评审前的工作	62
二、计量认证现场评审	62
第七节 实验室认可	64
一、概述	64
二、实验室认可的程序	66
三、实验室资质认定评审准则	68
习题	75

第三章 标准化和标准知识	77
第一节 标准化和标准的基本概念	77
一、标准化的基本概念	77
二、标准的基本概念	78
第二节 标准的分类与分级	80
一、标准分类的原则	80
二、标准的分类	80
三、标准的分级	83
第三节 标准的代号和编号	83
一、国家标准的代号和编号	83
二、行业标准的代号和编号	84
三、地方标准的代号和编号	84
四、企业标准的代号和编号	86
第四节 标准方法	87
一、概述	87
二、标准方法的分类	88

三、选择分析方法的原则	89
四、各类标准方法的关系	89
五、对方法的评定	89
六、采用国际标准和国外先进标准	93
第五节 标准物质	98
一、标准物质的分类	99
二、标准物质的用途	99
三、使用标准物质的注意事项	101
四、使用进口标准物质的条件	102
第六节 标准的制定和修订	103
一、标准制定和修订的原则和一般程序	103
二、产品标准和分析方法标准的编写的要求和格式	107
三、产品分析方法标准的编写和有关规定	108
四、分析检验操作规范的编制	127
第七节 化工标准的实施	128
一、企业标准化机构的任务和标准化人员	128
二、化工企业贯彻标准的意义	129
三、贯彻标准的原则	130
四、实施标准的一般程序和方法	131
第八节 化工标准的实施监督	131
一、对化工标准实施进行监督的必要性	132
二、化工标准实施监督的方式	132
三、如何做好标准实施的监督工作	132
习题	133
 第四章 计量检定和法定计量单位	 135
第一节 概述	135
一、计量检定概述	135
二、计量检定的特点	135
三、计量检定的分类	135
四、计量检定相关法规及规定	136
第二节 计量检定	136
一、计量检定中的名词术语	136
二、通用计量器具的检定或校验	137
三、计量器具的标识	138
四、计量器具的管理	138
第三节 法定计量单位	139
一、法定计量单位的构成	139
二、法定计量单位的使用规则	143
三、分析中常用的量和法定计量单位	145
四、SI 基本单位的定义	146

习题	148
附录	150
附录 1 计算 3σ 控制限的参数	150
附录 2 部分随机数表	150
附录 3 产品质量检验机构计量认证/审查认可（验收）评审准则	155
附录 4 中华人民共和国计量法	161
附录 5 中华人民共和国标准化法	163
附录 6 中华人民共和国产品质量法	165
附录 7 中华人民共和国认证认可条例	171
参考文献	178

本书所用符号的意义及单位

符 号	意 义	单 位
E	绝对误差	
χ	测量值	
μ	真值	
RE	相对误差	
d_i	绝对偏差	
Rd_i	相对偏差	
$\bar{x}$	一组测量值的算术均值	
x_i	组分的某次测量值	
$\bar{d}$	一组测量值的平均偏差	
$R\bar{d}$	一组测量值的相对平均偏差	
n	样本容量	
s	一组测量值的标准差	
RSD	一组测量值的相对标准差	
s_r	重复性标准差	
s_R	再现性标准差	
$s_{\bar{x}}$	平均值的标准差	
s_L	室间标准差	
r	重复性限	
R	再现性限	
$C_r R_{95}(n)$	重复性临界极差	
u_A	A类标准不确定度	
u_B	B类标准不确定度	
u_C	合成标准不确定度	
k	包含因子	
U	扩展不确定度	
$t_{\alpha, \nu}$	统计量	
L	测定方法的检测限	
S	测定方法的灵敏度	
s_B	空白实验多次测量结果的标准差	
Q_L	被测组分的含量	数值以%表示
c_L	L组分的浓度	mol/L

续表

符 号	意 义	单 位
A	$\bar{x}$ 图控制限的参数	
B	标准偏差图的控制限的参数	
C_2	标准偏差图的中心线的参数	
D	R 图控制限的参数	
d_2	R 图的中心线的参数	
UWL	上警戒限	
LWL	下警戒限	
UCL	上控制限	
LCL	下控制限	
α	显著性水平	
P	置信概率	
I	电流	A
t	时间	s
F	法拉第常数	$9.648 \times 10^4 \text{ C/mol}$
u_x	被测样品含量的在一定概率下的不确定度	
u_0	上一级基准试剂含量的在一定概率下的不确定度	
$u_{\text{测量}}$	整个测定过程中,每个环节的在一定概率下的不确定度	
Y	回收率	数值以%表示
m	物质质量	g 或 kg

注：表中所列的是各章节的主要符号，按章节次序列出，相同的重复列出。

引 言

科学的发生和发展,归根到底是由生产决定的。生产技术和科学技术的进步与分析化学的发展密切相关。在工业发达国家中,分析化学已经渗透到工业、农业、国防及科学技术各个领域。事实表明,分析测试水平是衡量国家科学技术水平的重要标志之一。由于分析化学直接参与了新的、准确的、可以增进对人类所面临的有关重大问题和机遇了解的信息的获得,因而被看作是“信息时代”最强有力的支柱之一。当然,“信息时代”也给分析化学提出了各种各样的课题,促使分析化学发生着更深刻、更广泛的变革。例如,连接各分析仪器的局域网、芯片实验室^①、光谱信息的傅里叶变换处理及通过分析数据的比较检索鉴定某一种“未知物”等。

一、分析测试工作者的任务和要求

分析测试工作者的职责是:根据足够有效的、准确的、具有统计意义的信息,以便各种客户和有关政府部门能对有关问题做出有意义的决定。因此,成功的分析测试工作者必须精通许多技术且必须处于化学知识的前沿。

一个分析测试工作者在进行分析测试时必须完成以下步骤并加以规定:

- ① 正确地确定问题;
- ② 保证所得的各个样品都是该问题的代表;
- ③ 与用户接触以便获得对该问题的有关知识,并确定分析样品所要求时间和准确度的限制;
- ④ 提出一个包含有评估所用方法步骤和最好方法的分析计划;
- ⑤ 利用最高水平的专业技能和很好的化学知识完成该项工作;
- ⑥ 告知答案而不是数据,内容应包括所有数字的精确度和可靠性,并具体指明在使用该数据时应注意的事项或受制约的条件;
- ⑦ 解释所得信息和结果,并用清晰、一贯和有意义的报告清楚地说明该问题。

不同级别的分析测试人员要求持有相应级别的“个人”资格证书,对那些担负有评价结果和签署检测报告任务的人员,除具备相应的资格、培训、经验以及所进行检测方面的足够知识外,还需要具有制造被检测物品、材料、产品等所用的相应技术知识,已使用或拟使用方法的知識,以及在使用过程中可能出现的缺陷或降级等方面的知识;具有法规和标准中阐明的通用要求的知识;具有所发现的对于有关物品、材料和产品等正常使用的偏

① 芯片实验室又称微全分析系统,是20世纪90年代兴起的微分析系统,其中“微流控芯片实验室”是毛细管电泳法的最新发展。该法采用微电子刻蚀技术将分析的流路系统、检测元件等刻画在一块芯片上,使整个实验室的功能,如试样制备、加试剂、进样、反应、分离、检测等集成到尽可能小的操作平台上,建立了一个有实验室功能的芯片,实现了分析实验室的微型化、自动化及集成化。芯片实验室已成功用于生命科学及生物分析领域,如人类基因组分析、DNA测定、DNA诊断、DNA指纹分析等。

离程度的了解。要达到这些目标的能力,不断学习、不断更新知识、不断积累经验,始终使自己保持技能的现代化是唯一的途径。

二、分析测试全过程

分析化学的基本目的是获取关于物质的化学组成与结构方面信息,对样品进行分析测试的过程就是获取被测物质化学信息的过程。一个分析测试的全过程一般包括建立分析测试任务和分析测试操作两个过程。

1. 建立分析测试任务

进行样品的分析测试必须有明确的目的,只有明确了要解决的全部问题,获得的分析结果才是有用的。分析测试的目的往往是由用户提出的,但由于用户对分析的术语不够熟悉,或对分析测试方面的技术不能充分了解,提出问题时分析测试的目的不是很清晰,经常会超出分析化学领域。因此,在开始解决测试的步骤之前,分析人员和用户必须共同讨论,共同商定分析测试的目的,明确必须进行什么分析和能进行什么分析。除外在分析测试之前还需要了解、明确下面一些问题,希望通过这些对话来获得有用信息,以选择合适的分析方法。

① 样品来源?提供的样品是如何得到的(包括样品的运输和保存条件)?可用来分析的样品量有多少?样品可以破坏还是应该保持原样?样品的状态、性质?

② 对样品进行定量分析还是定性分析?定量分析中要求的准确度是多少?关心的是样品中的元素成分、分子的组成,还是官能团的确定?或者关心的是混合物的组分?基体的成分是什么?欲分析测试组分的近似浓度是多少?

③ 只进行单一成分分析还是希望进行多组分分析,或是全分析?分析的是主成分还是微量(痕量)成分?

④ 提供样品后希望多长时间得到结果?用户如何平衡测试时间、测试成本和测试准确度之间的关系?

⑤ 是周期性提供样品还是仅进行一次分析?如果是周期性提供样品,周期多长?

⑥ 是否希望寻找一种连续监测系统和(或)全自动化系统?分析系统或方法的可靠性的关键是什么?

通过对话获得对分析测试有用的信息,以利于选择合适的分析方法。对于分析测试工作者来说,从多种分析方法中选择合适的分析方法往往是困难的事情,这需要很多经验。每个问题都有特定的处理方式,通常情况下,没有万能的解决众多问题的分析方法。实际上,选择一种最合理的分析方法和实验条件往往受其他条件的约束,如使用的仪器性能、操作人员的知识面、实验室条件等。

2. 分析测试操作过程

对样品进行分析测试的实际操作一般包括以下步骤。

(1) 采样(sampling) 分析测试的样品必须是被测对象的代表,采样时应注意所取分析样的代表性。由于分析对象种类繁多,组成可能均匀,也可能不均匀,待测组分的含量也有高有低;由于分析的目的不同,有时要求分析结果能反映分析对象整体的平均组成,有时则要求反映其中某一特写区域或特定时间的特殊状态等,所以应根据分析的具体情况选择各种合理的采样方法。而建立在严谨统计学理论基础上的质量抽样检验方法是在生产中保证产品高质量的基本手段。取样时必须小心,以保证取样设备和贮存容器不污染样品。样品的标签上应清楚地标明一些信息,诸如样品的来源、取样日期和时间以及待测

组分。有时取样是危险的，必须采取适当的安全措施。

(2) 样品的输送和保存 样品的输送和保存是保证样品能代表其母体的一个很重要的环节。从取样到开始分析样品之间，往往需要经过一段时间。在这段时间内，不管是在运输还是保存样品上，都应根据样品的性质采取相应的措施，以防止样品组分（特别是待测组分）的组成和性质因环境温度与湿度的变化（或运输过程中样品容器震动，或液体的泄漏、气体的扩散）而发生了变化；防止由于容器壁的吸附，造成痕量组分的损失；防止因容器壁的痕量物质污染贮存的样品。

(3) 样品的制备 样品的制备包括以下几方面。

① 样品的状态应与所应用的分析测试方法相适应。如若选用的分析测试方法进样为液体（如大多数化学分析法和大多数借助仪器的物理分析法），则要求将样品转化为溶液状态，或将待测组分转入溶液体系中，这就需要对固体样品进行分解或溶解，对气体样品用溶剂进行吸收，制成试样溶液；有些液体样品也可不需要预处理，直接进行分析。有时为满足分析测试需要，在某些情况下，还需要进行特殊处理，如红外光谱分析的固体样品经常加入 KBr 晶体混合研磨压片等。

② 样品应与所选用分析测试方法的最佳浓度范围相适应。如在痕量分析中，常利用富集来提高样品中分析物的含量，以满足分析测试方法对分析物最佳浓度范围的要求。

③ 对样品进行适当的处理，消除或减少样品中其他组分对待测组分的干扰。当分析样品成分复杂，且其中存在着对测定有干扰的组分时，需要在测定前将干扰组分分离除去，或加入掩蔽剂掩蔽干扰组分，使干扰组分减少至不再干扰测定，而待测组分的损失应小到可以忽略不计。对特定的分析方法，往往有其特殊的消除干扰的方法。对复杂样品来说，消除干扰与测定同样重要。

(4) 分析方法选择和样品测定 确定分析方案时，一般是根据分析测试的目的和要求（分析工作者与用户共同商定）、被测组分和共存组分的性质与含量、实验室条件等来选择合适的分析方法和合适的实验条件。分析方法选定后，分析测试过程中，需要全面考虑分析条件的选择和优化，并进行分析质量控制，以保证分析结果的精密度和准确度。如在仪器分析中，校准仪器就是保证分析测试结果准确的首要的和最基本的条件。

(5) 解释数据 数据的数学处理和解释是构成分析系统的必要组成部分。现代分析化学的发展趋势表明，分析工作者将由过去单纯的提供数据，上升到从分析测试数据中获取有用的信息和知识，成为实际问题的解决者。目前，除一些化学分析方法对测试数据简单处理外，大多数现代分析仪器都已计算机化。借助于分析系统的应用软件，可以对大量测试数据或者特定时空分布的信息进行处理，除直接迅速得到结果外，还可以从中得到有用的信息和知识，以解决更多的实际问题。

(6) 结论和报告 分析测试工作者应清楚地报告可靠的结果，避免报告任何不确定的数据。“一个错误的分析结果比没有结果更糟糕”。分析工作者应对分析结果负全部责任，要对测试结果的误差进行分析。根据分析结果得出正确的结论是分析工作者的职责。如何保证分析测试的质量是本教材的目的和主要内容。

第一章 分析测试的质量保证

第一节 概 述

一、分析质量保证的目的和内容

分析质量保证 (analytical quality assurance) 是指为保证分析结果能满足规定的质量要求, 提供适当信任所必需的、有计划的、系统的活动。分析质量保证包括质量控制和质量评价两个方面的内容。分析质量控制 (analytical quality control) 指对全分析过程进行质量控制, 采取一系列措施减小分析误差, 使总的测量不确定度控制在尽可能小的范围内。分析质量评价 (analytical quality evaluation) 是指对分析结果进行质量评价, 及时发现分析中的问题并改正, 确保分析结果准确可靠。

分析测试的质量保证的目的为:

- ① 降低测量误差到允许的程度, 以获得高度可信的分析结果;
- ② 为得到可靠的数据尽量减少工作量;
- ③ 改善实验室之间数据可比性的基础;
- ④ 提供统计学基础以作出评价。

分析质量保证不仅是一项具体的技术工作, 而且也是一项实验室管理工作。质量保证工作必须贯穿分析过程的始终, 包括样品的采集与贮存、样品的预处理、分析方法的选择、样品的测定、实验数据的记录和处理、分析结果的表达等。合适的测量方法、正确的校准和应用得当, 再加上良好的实验室设备条件和操作技巧就组成了质量控制程序的基本要素。对数据质量的评价是用标准物质来评价系统误差, 用冗长而耗时的过程来评价精密度。因此, 分析质量保证的主要内容应包括以下几方面。

- ① 制定实验室的各项规章制度: 实验室的管理制度; 试剂、基准物质与标准溶液的管理制度; 仪器设备的计量检定和维护制度; 数据记录和检测报告书的管理制度等。
- ② 实验室技术人员的培训和考核: 实验人员的素质和技术水平直接影响分析工作的质量, 应定期对实验人员进行技术培训和考核, 并执行持证上岗制度等。
- ③ 制定分析全过程的技术操作规范并在分析过程中严格执行。
- ④ 标准分析方法的执行。
- ⑤ 实验室质量控制: 指对于分析过程的质量控制, 其目的是保证分析结果的可靠性和可比性。

综上所述, 质量保证的各方面可用图 1-1 表示。

二、质量保证在分析测试中的意义

分析测试涉及的范围非常广泛, 化学成分、理化特性有关的生产过程控制、产品质量

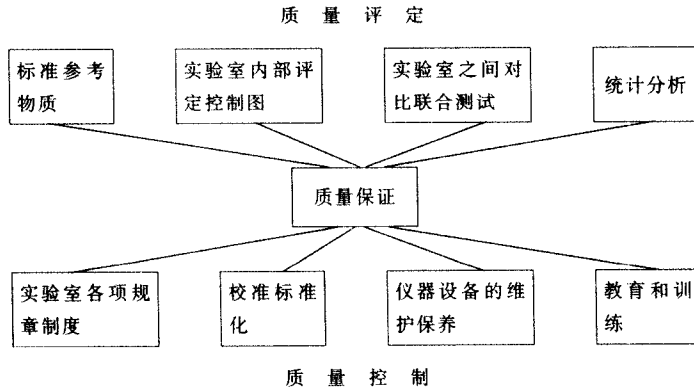


图 1-1 质量保证的各方面

的检验与评价、物料的定值、环境监测、质量纠纷的仲裁、有关案件的调查、临床化验、实验室认证、有关仪表的校准和定度、检验人员的考核等，都需要有可靠的分析测试数据。在国际贸易和科技交往中，测试结果必须要有国际可比性。

分析测试对经济和社会的真正影响是难以准确估计的。据 H. S. Hertz 估计，1988 年美国每天进行着 2.5 亿次化学分析，其中大约 10% 的分析测试因不可靠而必须重测。这些不合格的分析要多耗费 50 亿美元（每年由于错误测试造成的损失）。在产品特性与化学组成紧密联系的工业中，有将近 30% 的样品必须重测。在西方发达国家中，至少 5% 的国民生产总值用于分析测量。所有这些数据还不包括错误测试结果对经济和社会产生副作用造成的损失。以上数据不仅表明准确分析测试的重要性，还体现出提高分析测试质量的必要性。

随着科学技术的发展，分析测试技术发生了引人注目的变化，大多数的分析测试需要以专门的操作程序来完成，许多原先的人工操作现在都已自动化。此外，很多测定，例如贸易、环境监测、临床化学等的测试，经常需要几个分析者或者几个实验室、地区、全国甚至国际性的协作来完成。因此，对于测试结果的可靠性和可比性有更严格的要求。为了获得准确可靠的、高质量的测试结果，必须对分析测试全过程的各个环节进行质量控制，采取有效的措施，使可能产生的误差降到允许的范围之内，以此来保证分析测试的质量。

三、分析测试的质量保证体系

为了使分析的全过程处于管理状态，分析实验室的质量管理应按图 1-2 所列的质量保证体系运行。

图 1-2 说明，为了确保分析结果的质量，分析测试工作者应建立并实施质量保证系统的各种方法是：严格仪器、工具和化学试剂的采购；进行仪器的经常校准；对人员进行培训和教育；进行分析方法的确认；使用标准物质；实验室内不同方法的比对；实验室间数据的比对；建立控制点和控制图等。

质量保证体系对涉及检验质量的每个环节（见图 1-2），都应该制定相应的文件加以规定。

质量保证体系以检测/校准运作过程中人员、环境、设备、方法、量值溯源^①、抽样、

① 所谓量值溯源是通过连续的比较链，使测量结果能够与有关的测量标准（通常是国际或国家测量标准）联系起来的特性。

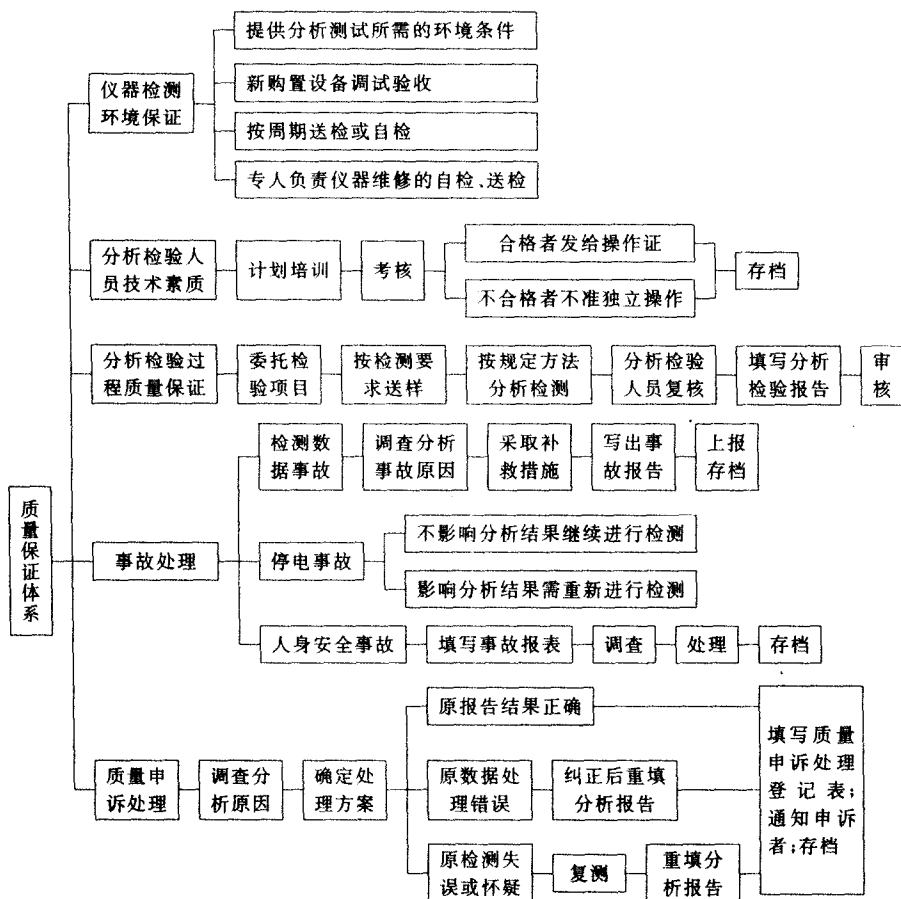


图 1-2 分析测试质量保证体系

样品处置等关键影响因素的控制为核心，辅之以校准检测结果的质量、组织管理措施、质量体系建立、文件和记录控制、不合格工作控制、纠正和预防措施、内部审核、管理评审等手段，并对分包、采购、抱怨处理、服务用户等相关支持过程进行管理，使实验室的整个质量系统处于受控状态，预防不合格的发生和重复发生，并通过监督和反馈控制机制确保出现不合格时能及时发现并迅速纠正。

按照质量体系文件的规定，从检验任务的下达到检验报告（数据）的发出及更改，检验人员必须严格按照规定执行，并有据可查。对于用户的意见和审核中发现的问题，要认真分析，找出原因并采取相应的措施进行整改，以提高检验的质量。通过检验机构高级管理层的管理评审确定检验机构的各项规章制度是否有效、是否适宜，从而确保检验的质量持续不断地改进。

第二节 分析测试质量的标准

对于一个分析测试实验室而言，其产品就是“测试报告”。测试结果质量如何，必须要有一个衡量的标准。准确度、精密度和不确定度是衡量检验质量的标准。通常用不确定

度近似表达检验结果或检验方法的准确度；分析方法中所规定的重复性限或临界极差可以用来衡量测试结果的精密度。

一、测量准确度与测量误差

1. 基本概念

测量准确度 (accuracy) 是指测量结果与被测量^①的真值或约定真值^②之间的一致程度。准确度是反映分析方法或测量系统存在的系统误差和随机误差的综合指标^③。真值是某物质客观存在的真实数据。误差 (error) 是测量结果减去被测量的真值。误差越小, 表明测量结果越准确。值得注意的是, 由于真值往往不知道, 故误差是一个理想的概念。

2. 准确度的表示方法

准确度用绝对误差和相对误差来表示。

(1) 绝对误差 (absolute error, E) 绝对误差是指测定值 (measured value) 与真值 (true value) 之间的代数差值, 它可用式(1-1) 表示。

$$E = \chi - \mu \quad (1-1)$$

式中 χ ——测量值;

μ ——真值。

(2) 相对误差 (relative error, RE) 绝对误差与被测量值的真值的比。

$$RE = \frac{E}{\mu} \times 100\% \quad (1-2)$$

绝对误差和相对误差都有正、负之分, 正误差表示测量值较真值偏高, 负误差表示测量值较真值偏低。

3. 误差的分类和来源

在分析测试过程中, 由于存在着一些影响测定的因素, 因此误差是客观存在的。根据误差的性质和产生的原因, 一般可将其分为系统误差 (systematic error) 和随机误差 (random error) 两大类。

(1) 系统误差 系统误差是指在重复性条件下, 对同一被测量进行无限多次测量所得结果的平均值与被测量的真值之差。

系统误差具有重复性和单向性, 其大小是可以测定的, 所以又称它为可测误差 (determinate error)。系统误差产生的原因主要有以下几方面。

① 仪器误差 (instrumental error) 由于仪器、量器不准引起的误差称为仪器误差。例如移液管的刻度不准确、分析天平所用的砝码未经校准等。

② 试剂误差 (reagent error) 由于分析时所使用的试剂纯度不够而引起的误差称为试剂误差。例如试剂变质或被污染、蒸馏水中含微量待测组分等引起的误差。

③ 方法误差 (methodic error) 由于分析方法本身的缺陷所引起的误差称为方法误

① 被测量是指作为测量对象的特定量, 例如给定液体样品在 20℃ 时的密度。

② 由于真值不能确定, 实际上用的是约定真值。下面几种情况的约定真值可视已知: a. 理论真值 (如某化合物的理论组成等); b. 计量学约定真值 (如国际计量大会上确定的长度、质量、物质的量单位等); c. 相对真值 (认定精度高一个数量级的测定值作为低一级的测量值的真值, 这种真值是相对比较而言的。如厂矿实验室中标准试样及管理试样中组分的含量)。

③ 当应用于一组测试结果时, “准确度”这个术语则包括随机成分的集合和一个共有系统误差或偏倚成分。