

EURACHEM/CITAC Guide

Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement



量化分析 测量不确定度指南

刘 立 译 潘秀荣 审校

中国计量出版社

EURACHEM/CITAC Guide

TB9
L726

**Quantifying Uncertainty in
Analytical Measurement**

06-04

量化分析测量不确定度指南

刘 立 译 潘秀荣 审校

中国计量出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

量化分析测量不确定度指南/刘立译. —北京: 中国计量出版社, 2003.3

ISBN 7-5026-1740-X

I. 量… II. 刘… III. 量化—分析—测量—不确定度—指南 IV. TB9-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 017488 号

内 容 提 要

本书是国际分析化学家、化学计量学家、统计学家结合各领域分析测量实践, 探讨和应用广义测量不确定度理论与基本方法的成果, 是在量化分析中确定测量不确定度的国际性指南。

指南包括正文 9 章 35 节: 系统论述了测量不确定度的基本概念、来源和组分; 阐明了不确定度与误差的区别; 结合分析测量过程, 指导读者如何对被测对象进行详细说明, 针对不同情况运用不同方法量化不确定度, 计算合成不确定度, 报告不确定度等。书中有 8 个附录, 以 7 个典型实例介绍不同情况下量化分析测量不确定度的分析, 给出有关术语的定义及计算分析测量不确定度的技巧和方法等。

本书适用于各层次各领域的量化分析, 供分析检测、科研与教学、质量管理和生产过程控制, 以及实验室认可和质量认证等人员阅读使用。

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲 2 号

邮政编码 100013

电话 (010) 64275360

E-mail jilxb@263.net.cn

北京市迪鑫印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

版权所有 不得翻印

*

787 mm × 1092 mm 16 开本 印张 10.5 字数 180 千字

2003 年 4 月第 1 版 2003 年 4 月第 1 次印刷

*

印数 1-5 000 定价: 28.00 元

中译本序言

《量化分析测量不确定度指南》是国际分析化学家、化学计量学家和统计学家结合分析测量实际，探讨和应用广义测量不确定度理论与基本方法的成果。1995 年欧洲分析化学活动中心（A Focus for Analytical Chemistry in Europe，缩写为 EURACHEM）出版了区域性的“EURACHEM Guide”（视为初版）。1997 年 EURACHEM 与分析化学国际溯源性合作（Co-operation on International Traceability in Analytical Chemistry，缩写为 CITAC）国际组织协商并分别派出专家组成工作组，同时还邀请国际原子能机构（IAEA）、欧洲认证（EA）和美国官方分析化学家协会（AOAC）的代表参加，共同讨论、修改、制定全球性的量化分析测量不确定度指南。来自美国、英国、德国、日本、中国、澳大利亚等 11 个国家的 23 名专家经过 3 年多的努力，国际性的“EURACHEM/CITAC Guide”（即第二版）于 2000 年秋面世。它与第一版相比内容倍增，科学性、系统性更强，针对性、实用性和易用性更好。

该指南不仅深入浅出地向读者介绍了不确定度的基本概念和基本方法，而且指导读者如何针对分析测量的不同目的、不同情况和不同条件识别、评价和量化分析测量结果的不确定度。以大量、翔实的代表性实例帮助读者熟悉、掌握分析测量不确定度的识别、信息获取、量化方法和结果的表述与应用。

中译本的审校者作为 CITAC 指派的专家参加了该指南工作组的工作，有义务将指南介绍给国内读者。译者在忠于原文的前提下，尽可能使译文符合中文语言习惯，但因水平所限，不当之处或者错误难免，恳请大家批评指正。此外，由于分析测量的复杂性和不断出现的新课题，该指南不可能全部涉及和预见，欢迎读者提出问题，发表见解，为该指南的充实与发展做出贡献。

EURACHEM/CITAC Guide
Quantifying Uncertainty in
Analytical Measurement

Second Edition

前 言

许多重要的决策是基于化学定量分析的结果,例如用于评价产品、相对于技术规格、法定范围检验物质或者评估货币值(即价格)。当分析结果用以作为决策依据时,有些结果质量的标示是重要的。也就是说,对处理问题的效果达到可信赖的程度。化学分析结果的使用者,特别在国际贸易领域的使用者们,正面临着消除为获得分析结果频繁的重复花费日益增加的压力。使用者对自己组织以外获得的数据的信任是达到这个目标的先决条件。在分析化学的某些部门正式要求分析化学实验室采取质量保证措施,以保证有能力提供符合质量要求的数据。这些措施包括:有效的分析方法;应用规定的内部质量控制程序;参加能力测试;依据 ISO 17025(H.1)认证和建立测量结果的溯源性。

在分析化学中,十分强调用特定方法所得结果的精密度,而不是对规定标准或者 SI 单位的溯源性。这导致使用官方方法满足法规和贸易的要求。然而,现在正规的要求是建立结果的信任,因而测量结果可溯源到规定的标准,如 SI 单位、标准物质、可用的规定方法或经验方法(参见 5.2 部分)是根本。内部质量控制程序、能力测试(PT)和认证有助于确定溯源到给定标准的证据。

这些要求的后果使部分化学家面临日益增加的证明他(她)们结果质量的压力,特别是证明结果符合给定的信任程度。这就期望包含他们的结果与其他结果的一致程度,通常不考虑所用的分析方法。对此有用的尺度是测量的不确定度。

虽然化学家们承认不确定度的概念已有多年。1993 年 ISO 与 BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP, OIML 合作出版了《测量不确定度表示指南》[H.2],正式确定了广义测量的测量不确定度的评价和表达通则;1995 年 EURACHEM 依据上述指南发布了《量化分析测量不确定度指南》[H.3]。该指南表明 ISO 指南中的概念如何用于化学测量。它首先介绍不确定度的概念和不确定度与误差的区别。随后

描述了评估不确定度所包括的步骤,并结合附录 A 的实例说明整个过程。

不确定度的评价需要分析者密切关注所有可能的不确定度源。虽然这类详细的研究需要付出巨大的努力,但效果与花费的努力是相称的。在实践中,初步研究将迅速地识别最重要的不确定度源,如例子所示,合成不确定度得到的数值几乎完全受主要不确定度组分的控制。集中精力于最大的不确定度源可做出好的不确定度估计。此外,对在特定的实验室使用的给定方法进行一次评价,所得不确定度的估计值能可靠地用于同一实验室以后用该方法得到的结果,但这需要有关的质量控制数据做出判断。除非分析过程本身或者所用仪器设备改变不必要做进一步的努力,如果过程或者仪器设备有变化,应该作为方法重新有效化研究的一部分,重新审查不确定度的估计值。

根据化学实验室估计不确定度的实践经验和对实验室引进正规质量保证程序必要性更深刻地认识,制定的 EURACHEM/CITAC 指南第二版,强调实验室引进的测量不确定度的评估程序应与现有的质量保证措施相结合,因为这些措施往往提供许多评估测量不确定度的信息。因此,本指南在不确定度估计与正规 ISO 指南的原则一致的情况下,明确地提出了方法有效化和相关数据的应用方法。此方法也与 ISO 17025:1999[H. 1]的要求一致。

EURACHEM/CITAC Guide
Quantifying Uncertainty in
Analytical Measurement

目 录

中译本序言

前言

1	应用范围及领域	(1)
2	不确定度	(2)
2.1	不确定度的定义	(2)
2.2	不确定度的来源	(2)
2.3	不确定度的组分	(3)
2.4	误差和不确定度	(3)
3	分析测量和不确定度	(5)
3.1	方法的有效化	(5)
3.2	方法特性实验研究的进行	(6)
3.3	溯源性	(7)
4	测量不确定度估算过程	(10)
5	步骤 1. 被测量的详细说明	(12)
6	步骤 2. 识别不确定度源	(13)
7	步骤 3. 量化不确定度	(16)
7.1	引言	(16)
7.2	不确定度评价程序	(16)
7.3	先前研究的关联	(17)
7.4	通过量化单独组分估算不确定度	(17)
7.5	使用近似匹配的标准物质	(18)

7.6	利用以前方法合作研究和有效化研究的数据估算不确定度	(18)
7.7	运用内部研发和有效化研究估算不确定度	(19)
7.8	经验方法的不确定度估算	(22)
7.9	特定方法的不确定度估算	(23)
7.10	单独组分的量化	(23)
7.11	单独不确定度分量的实验测定	(24)
7.12	基于其他结果或数据的估计	(24)
7.13	根据理论原则模型化	(25)
7.14	基于判断的估计	(26)
7.15	偏差的显著性	(27)
8	步骤 4. 计算合成不确定度	(28)
8.1	标准不确定度	(28)
8.2	合成标准不确定度	(29)
8.3	扩展不确定度	(31)
9	报告不确定度	(33)
9.1	一般要求	(33)
9.2	对信息的要求	(33)
9.3	报告标准不确定度	(33)
9.4	报告扩展不确定度	(34)
9.5	结果的数字表示	(34)
9.6	与规定限的一致性	(34)
附录 A	实例	(36)
	前言	(36)
例 A1	校准标准的制备	(38)
例 A2	氢氧化钠溶液的标定	(46)
例 A3	酸碱滴定	(60)
例 A4	依据内部有效化研究估算不确定度 ——食物中有机磷农药的测定	(75)
例 A5	用原子吸收光谱法测定陶瓷器皿中析出的镉	(90)
例 A6	动物饲料中粗纤维的测定	(103)
例 A7	用双同位素稀释和电感耦合等离子体质谱法测定水中铅的量	(113)

附录 B	定义	(124)
附录 C	分析过程的不确定度	(129)
附录 D	分析不确定度源	(132)
D.1	引言	(132)
D.2	方法原理	(132)
D.3	因果关系分析	(132)
D.4	实例	(133)
附录 E	有用的统计方法	(135)
E.1	分布函数	(135)
E.2	分散表格法计算不确定度	(136)
E.3	线性最小二乘法校准的不确定度	(139)
E.4	记录依赖于分析成分浓度水平的不确定度	(141)
附录 F	在检出限/测定限的测量不确定度	(146)
F.1	引言	(146)
F.2	观测值和估计值	(147)
F.3	解释结果和一致性陈述	(147)
附录 G	不确定度的通用源及不确定度的数值	(149)
附录 H	文献目录	(155)

1 应用范围及领域

1.1 本指南基于 ISO《测量不确定度表示指南》[H.2] 详细阐述了定量化学分析不确定度的评定及表示方法。它适用于所有准确度等级的测量和从例行分析到基础研究、经验方法和理论方法各个领域（参见 5.3）。本指南的原则可应用在以下需要化学测量的通用领域：

- 制造工业的质量控制和质量保证。
- 法定检测。
- 协议方法检测。
- 标准和仪器的校准。
- 有关标准物质研制和赋值的测量。
- 研究和开发。

1.2 在某些情况下需要另外的指南。如用一致性方法（包括多种测量方法）给标准物质赋值；不确定度估计用于一致性陈述；在检测下限不确定度的应用和表达。本指南对取样的不确定度也没有明晰的论述。

1.3 因为有效的质量保证方法已被许多部门的实验室采用，本指南能够说明如何利用以下过程产生的数据评估测量不确定度。

- 已识别的不确定度源，对单个实验室用一种确定的测量程序 [B.8] 所得分析结果影响的评定。

- 单个实验室用规定的内部质量控制程序所产生的数据。
- 若干有能力的实验室为证实分析方法进行的合作实验所产生的数据。
- 用来评价实验室分析能力的能力测试产生的数据。

1.4 本指南的前提是，无论进行测量还是评价测量方法的特性均需用有效的质量保证和控制方法，确保测量过程稳定和处于控制状态。质量保证和控制方法一般包括：资质合格的人员、仪器和试剂的正常维护校准、标准物质的使用、文本化的测量程序、核验标准及控制图的应用。参考文献 (H.6) 提供了有关分析质量保证程序更多的信息资料。

注：这段文字意指本指南中所有分析方法均通过完全文本化的程序实现。任何有关分析方法的参考文献暗示着这种程序的存在。严格地讲，测量不确定度仅适用于这样程序的结果，而不是一般化的测量方法 [B.9]。

2 不 确 定 度

2.1 不确定度的定义

2.1.1 本文中术语“(测量的)不确定度”的定义源于《国际通用计量学基本术语》[H.4]的现行版本,它是与测量结果有关的参数,表征合理地赋予被测量值的分散性。

注 1: 此参数可以是,如标准偏差(或其倍数),或置信区间的宽度。

注 2: 测量不确定度一般包含许多组分。一些组分可由一系列测量结果的统计分布估算并用标准偏差表征。另一些也可用标准偏差表征的组分则基于经验或其他信息假定的分布估算。ISO 指南将上述两种情况分别定为 A 类和 B 类估算。

2.1.2 很多情况下化学分析中“被测量”[B.6]是指被测分析化学成分的浓度^①。但化学分析也用来测量如色度、pH 等其他的量,因此通用术语“被测量”也用于化学分析。

2.1.3 上述不确定度的定义是指分析工作者相信的合理赋予被测量之值的区间。

2.1.4 在通常用法中,“不确定度”一词与“可疑”一词的一般概念相关。在本指南中“不确定度”一词不带形容词时是指与上述定义有关的参数,或是对某特定值有限的认识程度。测量的不确定度不意指对测量有效性的怀疑,相反是增加对测量结果有效性的信任。

2.2 不确定度的来源

2.2.1 在实践中,测量结果的不确定度来源于很多方面,包括对样品的定义不完全、取样、基体效应和干扰、环境条件、质量和容量仪器的不确定度、标准的量值、与测量方法和测量程序有关的近似性和假设以及随机变化(6.7 详细说明了不确定度的来源)。

^① 在本指南中,无限制的术语“浓度”适用于一些特定的量,如质量浓度、量浓度、体积浓度,除非浓度单位已标示(例如标示 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 表明是质量浓度)。还要注意许多其他用于表达化学成分的量(例如质量分数、物质含量和摩尔分数)可直接与浓度相关。

2.3 不确定度的组分

2.3.1 在估算总的不确定度时, 针对不确定度的每一个来源, 分别获得其对不确定度的贡献是必要的。将每个对不确定度的独立贡献视为不确定度的组分。以标准偏差表示的不确定度叫**标准不确定度** [B.13]。如果组分之间是相关的, 必须通过确定协方差加以考虑。然而, 估算几个组分的联合效应往往是可能的。将有关组分的贡献一起估算, 使这些组分相互关联, 没必要再考虑交互作用, 这样可以减少复杂性和工作量。

2.3.2 测量结果 y 的总不确定度称为**合成标准不确定度** [B.14], 记为 $u_c(y)$, 是估算的标准偏差, 它等于通过合成所有已评定的不确定度组分而得到的总方差的正平方根, 估算所用不确定度的传播定律 (详见第 8 章)。

2.3.3 在分析化学中常用到**扩展不确定度** [B.15] 记为 U , 扩展不确定度提供了一个区间, 被测量之值以较高的置信水准落于这个区间内。通过合成标准不确定度 $u_c(y)$ 乘以**包含因子** κ [B.16] 得到 U 。根据给定的置信水准选取因子 κ , 对于约 95% 的置信水准 κ 是 2。

注: 包含因子 κ 必须明确, 以便推算被测量的合成标准不确定度, 用于计算与被测量有关的其他测量结果的合成标准不确定度。

2.4 误差和不确定度

2.4.1 区分误差和不确定度是重要的。**误差** [B.19] 定义为单个测量结果与被测量的**真值** [B.3] 之差。因此误差是单一值。原则上, 已知的误差值可作为修正值用于修正测量结果。

注: 误差是理想化的概念, 无法准确得知。

2.4.2 另一方面, 不确定度取范围形式, 对某个分析方法和确定的样品类型估算的不确定度可用于所有的相同测量。一般不确定度的值不能对测量结果进行修正。

2.4.3 进一步讲, 经过修正的测量结果碰巧非常接近被测量的值, 因此误差可忽略。然而, 不确定度却可能很大, 简单的原因是分析者对那个分析结果多么接近被测量的值很无把握。

2.4.4 测量结果的不确定度不能认为是误差本身或是修正后仍存在的误差。

2.4.5 误差有两个组分, 即随机组分和系统组分。

2.4.6 **随机误差** [B.20] 是由于影响量无法预料的变化引起的。这些随机效应产生被测量重复观测结果的变动。测量结果的随机误差不能校正, 但可以通过

多次测量减小。

注：算术平均值 [B.22] 或一系列观测值的平均值的实验标准偏差不是平均值的随机误差（虽然在一些有关不确定度的出版物中认为是），而是由某些随机效应引起的平均值不确定度的量度。由这些随机效应引起的随机误差的准确值无法得知。

2.4.7 系统误差 [B.21] 是一种在相同被测量进行多次测量过程中保持恒定，或以预知的方式变化的误差。它与测量次数无关，因而不能通过在相同测量条件下增加测量次数来减少。

2.4.8 恒定系统误差（例如在分析中没有扣除试剂空白，或多点仪器校准不准确）对给定的测量值水平是恒定的，但可能随测量值水平的变化而变化。

2.4.9 在一组分析测量中，如由于实验条件控制不当引起数量上系统变化的效应产生非恒定的系统误差。

例如：

1. 在化学分析中一批样品的温度逐渐升高可导致结果的不断变化。
2. 在实验过程中传感器和探针的老化效应也产生不恒定的系统误差。

2.4.10 对已确认的显著系统效应，测量结果应进行修正。

注：测量仪器和测量系统必须经常用测量标准和标准物质校准以校正系统效应，所用标准和标准物质的不确定度和校正过程的不确定度也应考虑。

2.4.11 另一种误差是虚假误差或疏忽。这种误差导致测量无效，主要是人为失误或仪器故障所致。如记录数据时数字置换，空气泡进入分光光度计流通池中，被测物的交叉污染是这类误差的常见实例。

2.4.12 疏忽导致的测量结果必须剔除，不能合并误差进入统计分析。然而像数字置换，特别是在首位数字发生的置换可以准确校正。

2.4.13 虚假误差不总是明显的，需对足够次数的重复测量数据进行离群检验，核查可疑值的存在。对检出的可疑值应慎重处理，尽可能的将其返回出处进一步确认。不能基于单纯的统计检验剔除数据。

2.4.14 使用本指南估算的不确定度不允许有虚假误差或疏忽存在。

3 分析测量和不确定度

3.1 方法的有效化

3.1.1 在实践中,用于例行检测的分析方法的适用性,一般通过方法有效化研究进行评价 [H.7]。这样的研究产生所有特性和单独影响因素的数据,这些数据可用于与方法正常使用所得结果相关不确定度的估算。

3.1.2 方法的有效化研究依赖对所有的方法特性参数的测定。在方法开发、实验室间的研究或执行内部有效化文本过程中获得这些参数。仅当独立的误差或不确定度源与所用的总精密度量度相比显著时,才需要对这些源进行研究。重要的是鉴别和消除显著的效应(而非对其校正)。多数潜在的显著影响因素被鉴别并查验其显著性,表明与总精密度相比可忽略不计。在这种情况下,对分析者有价值的数据主要是方法的全部特性数据、多数效应不显著的证据和余下的显著效应的一些测量数据。

3.1.3 对定量分析方法的有效化研究,是有代表性地测定以下一些或全部参数。

精密度

主要精密度量度包括重复性标准偏差 s_r , 再现性标准偏差 s_R (ISO 3534 - 1) 和中间精密度 s_{zi} , i 代表可变因素的编号 (ISO 5725 - 3: 1994)。重复性标准偏差 s_r 指示在实验室、观测者和测量设备等相同条件下,短时期内观测到的变动性, s_r 可在实验室内测得或通过实验室间的研究估算出来。特定方法的实验室间再现性标准偏差 s_R 只能通过实验室间的研究直接估算; 它表明不同实验室分析同一样品时所观测到的变动性。中间精密度与实验室内时间、仪器和观测者等一个或多个因素变化时所观测到的结果的变化有关; 得到的不同数值取决于不变因素。中间精密度主要在实验室内测得,也可通过实验室间的研究确定。分析过程的观测精密度是总不确定度的重要组成,无论是合成独立方差确定,还是通过对整个方法的研究得到。

偏差

一个分析方法的偏差一般是通过相关标准物质或者添加方法的研究确定。

相对于合适的标准值的综合偏差的测定对建立溯源性 [B.12] 非常重要 (见 3.2)。偏差可以表示为分析的回收率 (观测值除以期望值)。必须表明偏差是忽略不计还是进行校正,但在两者任一情况下,与偏差测量有关的不确定度应保留并作为总不确定度的一个重要组分。

线性

线性是方法在一个浓度范围内进行测量的重要性质。对纯粹标准和对实际样品的响应线性均可测定。线性一般不定量,而是通过检查或者非线性的显著性检验进行核验。对明显的非线性通常用非线性校准函数进行校正,或者通过选择更严格的操作范围加以消除。任何线性的残余偏差应给予充分地说明:包括几个浓度的所有精密度的估计值,或者在校准有关的不确定度之内 (附 E.3)。

检出限

在方法有效化期间,测定检出限仅是为了确立实际操作范围的低端。虽然靠近检出限的不确定度需要认真考虑和特殊对待 (附 F),但测得的检出限与不确定度的估计不直接关联。

耐用性或强度

许多方法研究或者有效化草案要求直接研究对特殊参数的灵敏度。先通过“强度实验”观察一个或多个参数变化的影响。如果影响显著 (与强度试验的精密密度相比),则需要进一步测量影响的大小和选择一个允许的操作区间。强度试验数据可提供有关重要参数影响的信息。

选择性/专一性

虽然没有精确的定义,两个术语都关系到方法对被分析成分独特地响应程度。典型的选择性研究是通过在空白和强化样品中加入潜在的干扰物观测响应,研究可能干扰物的影响。结果通常用来证明实际影响不显著。然而由于研究直接测量响应的变化,在给定的干扰物浓度的范围,用所得数据估算与潜在干扰物有关的不确定度是可能的。

3.2 方法特性实验研究的进行

3.2.1 方法有效化的详细设计和进行及方法特性的研究参见其他文献 [H.7],在此不做重复叙述。有关影响不确定度评定研究的主要原则考虑如下。

3.2.2 代表性是基本的。也就是研究要尽可能的在方法正常使用,并包括方法适用范围以内的浓度范围和样品类型条件下进行,从而提供影响范围和数值的现实观测。在精密度实验过程中一个因素已发生代表性的变化,例如那个因素

的影响已直接出现在观测到的变动性中，就不需要另外研究，除非需要方法进一步优化。

3.2.3 在本文中，代表性的变动性意味着一个影响参数应该服从适合于那个参数不确定度的数值分布。对连续的参数这可能是一个允许的区间或者给定的不确定度；对非连续因素，例如样品基体，这个区间相应于方法正常使用中允许的或者遇到的类型的变动性。注意代表性不仅给予数值范围还应给出数值的分布。

3.2.4 在选择变动因素时，确保较大影响变动是重要的。例如：一天的变化（可能是重新校准所致）与重复性相比是大的；5 天中每天 2 次测定将比 2 天中每天 5 次测定提供更好的中间精密度的估计值。在充分控制的情况下 10 天中每天作一次测定将会更好，虽然这不能提供 1 天内重复性的附加信息。

3.2.5 处理由随机选择得到的数据比处理系统变动产生的数据更简便。例如，在足够长的期间进行随机次的实验往往包括代表性的环境温度影响，而在 24h 内系统地进行的实验，可能由于在工作日期间环境温度规律性的变化产生偏差。前者实验仅需要估算总标准偏差；在后者要求环境温度的系统变化，随后将其调整至可用的实际分布。然而，随机变化效率较低。少数的系统研究可以迅速地确定影响的大小，而为了确定相对准确度优于 20% 的不确定度分量，通常需要做 30 多次的测定。因此在可能之处，系统地研究少数的主要影响往往更可取。

3.2.6 在相互作用的因素是已知的或者可疑的情况，确保相互作用的影响得到充分考虑是重要的。通过保证相互作用参数不同水平的随机选择，或者为同时获得方差和协方差信息而精心系统地设计可以达到这一要求。

3.2.7 在进行总偏差研究时，重要的是标准物质及其值要相应于例行检测的物质。

3.2.8 检查和检验效应的显著性研究，应具有在这些效应变为实际显著之前，足以检出这些效应的能力。

3.3 溯源性

3.3.1 不同实验室或同一实验室在不同时间的测定结果能以一定的置信度可比是重要的。这可以通过保证所有实验室使用相同的测量标度或同一参比点来实现。很多情况下，溯源性是通过建立校准链，使测量结果和国家基准或国际基准直至长期一致的国际单位制（SI）联系起来而得以实现。如大家熟悉的例子是分析天平的情况，每台分析天平用标准质量校准，标准质量自身相对国家标

准逐级检验,直至公斤基准。这个到已知标准值的连续的比较链提供达到公共标准点的溯源性,保证不同的操作者使用相同的测量单位。在日常测量中,一个实验室在不同时间或者实验室间的测量的一致性,在很大程度上借助于建立所有相关中间测量的溯源性,这些相关的中间测量用于得到或者控制测量结果。在测量的所有领域,溯源性是一个重要的概念。

3.3.2 溯源性的正式定义 [H.4]:通过具有给定的不确定度的连续比较链,使测量结果或标准的量值能够与规定的参比基准,通常是国家基准或国际基准联系起来的特性。

关于不确定度上升是因为实验室间的一致性部分地受每个实验室的溯源链引入的不确定度的限制。溯源性和不确定度联系紧密。溯源性提供了将所有相关的测量归于一一致的测量标度的途径,而不确定度表征溯源链中环节的强度和实验室间作相同测量所要求的一致程度。

3.3.3 一般讲,溯源到特定标准的测量结果的不确定度是标准的不确定度和相对该标准测量的不确定度的综合。

3.3.4 通过如下程序的组合,可建立完全的分析过程所得结果的溯源性:

- a. 用可溯源的标准校准测量仪器。
- b. 使用基准方法或进行结果比较。
- c. 使用纯物质的标准物质 (RM)。
- d. 使用合适的基体标准物质 (CRM)。
- e. 使用已认可、严密确定的方法。

下面依次讨论每个程序。

测量仪器的校准

在所有情况下,所用的测量仪器的校准必须溯源到合适的标准。分析过程的定量阶段往往用可溯源到 SI 单位的纯物质标准物质进行校准。在这一程序所得结果可以溯源到 SI 单位。然而,定量前的分析操作结果如萃取、样品清洗也必须用别的方法建立溯源性。

使用基准方法测量

基准方法 (primary method) 的定义是:测量的基准方法具有最高计量学的特性,它的操作可以完全地被描述和理解,它的不确定度可完全用 SI 单位表述。测量结果不依赖于被测量的标准。

基准方法的结果直接溯源到 SI 单位并且具有最小的不确定度。正常情况下,基准方法只由国家计量机构研究和使用的,很少用于例行检测和校准。通过