

有效分析测量系列丛书

化学测量的 溯源性

于亚东 主编



中国计量出版社

CHINA METROLOGY PUBLISHING HOUSE



有效分析测量系列丛书

化学测量的溯源性

于亚东 主编

中国计量出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

化学测量的溯源性/于亚东主编. —北京: 中国计量出版社, 2006.3
(有效分析测量系列丛书)

ISBN 7-5026-2305-1

I. 化… II. 于… III. 化学物质—测量 IV. TB99

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 012420 号

内 容 提 要

本书从溯源性的概念入手, 系统地介绍了建立溯源性的方法和程序。着重介绍了各实验室为建立测量结果溯源性可采用的一系列原则, 并特别关注适合化学量的参考标准的使用。本书的目的在于为确定溯源性要求和建立测量及检测结果的溯源性提供相应的指导。

本书有助于从事化学分析的质量管理者建立适当的质量控制体系, 也适用于指导一般分析工作者日常的分析工作。

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

<http://www.zgjl.com.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×960 mm 16 开本 印张 6.5 字数 90 千字

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月第 1 次印刷

*

印数 1—5 000 定价: 20.00 元

Disclaimer

This publication has been produced with the assistance of the European Union. The content of this publication is the sole responsibility of < name of the author/contractor/implementing partner > and can in no way be taken to reflect the views of the European Union.

免责声明

本出版物得到欧盟的资助。出版物的内容由<署名的作者/承包人/实施机构>负责，不代表欧盟的立场。

编 委 会

主 编 于亚东

副 主 编 徐学林 刘 军

编 委 于亚东 徐学林 刘 军

宋小平 卢晓华 刘俊杰

王 海 阚 莹

丛 书 序

分析测量是社会、经济和科技活动的技术基础。无论是政府或组织，还是官员或百姓，都需要从分析测量中获得相关信息。为解决特定的问题，人们每天都要进行成千上万的分析测量，用以支持工农业生产、食品安全、医疗卫生、环境保护、能源开发、行政执法和科学研究等方面的决策。据统计，一些国家约4%~6%的国内生产总值（GDP）与分析测量密切相关。对于欧共体来说，这个比例相当于每年几千亿美元；美国每天要进行超过2.5亿次化学分析测量，它与国民经济有极大的关联度。分析测量已成为一些国家的基础性或先导性工作。著名科学家门捷列夫曾经指出：“没有测量，就没有科学”，而今天我们可以毫不夸张地说：没有分析测量，就没有人类的现代生活。

但是，目前分析测量可靠性的现状一直令人担忧。一方面，错误结果导致错误判断的尴尬局面时有发生，重测、误测、误处理造成了巨大的经济损失和不良的社会影响；另一方面，分析测量的科技资源与快速发展的社会、经济和科技相比也是稀缺的，无法对每一项测量投入足够的资源以不断提高结果的准确度水平。因此，在考虑成本和效率的前提下，如何提高分析测量的有效性（validity），使测量所获得的信息能够适合于应用目的，已成为数据使用者和分析工作者关注的焦点问题。

多年来，我国分析测量工作者在加强测量质量保证措施、不断提高分析测量结果的可比性和可靠性方面做出了积极的努力和探索，取得了可喜的成效和宝贵的实践经验；但受实验室现有水平和认识水平的限制，在经验总结和理论发展方面还存在着较大的差距和不足。在我国学历教育中，缺少计量相关学科的设置；在分析测量有关学科中，也缺少质量保证的课程。

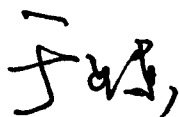
我国分析测量工作者经常被如何满足测量溯源性要求、如何获得结果的可比性、如何评定分析测量的不确定度等问题所困扰。这些在分析测量理论、知识传播方面存在的问题，极大地阻碍了分析测量工作者水平的提高和实验室的发展，影响到实验室的测量能力，并最终影响到分析测量工作对国家科技、经济和社会发展的支撑作用。

相比之下，一些发达国家计量实验室（如美国 NIST、英国 LGC 等）和国际上相关权威组织（如 EURACHEM, CITAC, AOAC 等）非常重视有效分析测量方面的知识传播，他们编撰并出版了大量相关的图书。这些书籍对普及分析测量的理论和知识、保证测量结果的可靠性和可比性、提高国家测量能力都起到了积极的促进作用。

鉴于上述情况，为帮助广大分析测量工作者不断提高理论知识水平，培养高水平分析测量人才，提高我国的分析测量能力和测量资源的使用效率，国家科技部实施的科技基础条件平台建设相关项目，将传播有效分析测量、标准物质和化学计量理论与知识等作为重要工作之一，积极促进新知识普及，推广新的测量理念，以满足迅猛发展的现代分析测量需求。为此，我们组织了部分业内专家学者，计划陆续编写或翻译出版《有效分析测量系列丛书》。该丛书暂定有溯源性、分析质量控制、标准物质、测量不确定度评定、分析技术及仪器检定和校准等相关内容，具体书目将根据实际情况确定。

由于知识与工作水平有限，丛书中不当之处在所难免，恳请广大读者批评指教。

国家标准物质研究中心主任



2005 年于北京

编 者 序

测量广泛存在于科学研究和技术创新,以及其他经济社会活动中,承担着基础性和支持性的功能。科学研究需要客观精确的测量数据;技术开发需要对材料性能和效率等进行测量;在生产制造中,对各类特性指标的测量是保证各生产环节符合工艺标准并实现顺利衔接的必要技术支持;在与人们生活直接相关的市场交换和社会服务领域,需要开展多种分析测量活动,如公平的测量会促进市场交易的顺利进行,产品是否符合质量标准需要通过检测来确定,而标准的提高必须以相应的分析测量技术为支持,疾病诊断和治疗需要获得关于机体指标的测试结果,保持良好的生态环境需要对大气、水体、土壤等的成分进行分析检测等。

全球经济一体化已成为当今世界发展不可逆转的潮流。某一个国家在这个资源全球化配置和世界新经济秩序的建立过程中能获得多少利益,有多少发言权,测量结果是否能够得到多边采纳,很大程度上取决于测量结果是否准确、有效。

化学测量在国民经济发展中占有重要地位,“化学测量在现代社会的地位迅速提高,并逐渐成为重要决策的基础”。据欧洲一些国家统计,国民生产总值(GDP)的6%与化学测量密切相关,对于欧共体来讲,这个比例相当于每年几千亿美元。美国国家标准与技术研究院(NIST)的统计显示,美国每天用于化学测量的费用约为2.5亿美元。

那么,什么样的化学测量结果才能保证决策的正确、可靠?即什么样的分析结果是有效的呢?只有能够满足某种用途需要

的化学测量才是有效的测量。

考查分析测量结果有效性的一个关键指标是可比性 (comparability), 即不论结果来自何处, 皆可进行针对性比较的能力。可比性首先来自于对一致的、约定的测量单位和标度的溯源性。《国际通用计量学基本术语》(VIM) 将溯源性定义为:

“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, 通常是国家测量标准或国际测量标准联系起来的特性。”

因此, 溯源性决定了测量的可比性、有效性。

溯源性不是化学分析中的新概念。在自动化和仪器分析技术出现之前, 滴定分析法和重量分析法已在化学实验室中广泛使用。尽管一般的分析者可能没有明确引用不确定度或溯源性或认识到其意义, 但在他们的工作中已具备了溯源性的核心要素。例如, 在过去和现在都十分注意定量溶液的制备和校准, 包括与国际单位制的关联。对较复杂的测量方法, 确定溯源性要求或证明已有充分的溯源性并不总是那么简单。

所有化学测量结果都依靠并能最终溯源到各种测量标准值上, 比如质量标准、体积标准或某些化学物质的量。如要实现不同实验室间测量结果的可比, 必须保证这些测量结果基于可靠的与规定标准相关联的测量标准。如果不同实验室使用的测量标准的值不同, 它们分析同一样品的结果必定有差异。

英国国家测量体系有效测量计划的研究证明, 建立常规实验结果对已知量的化学测量标准的溯源性具有很强的实际效益。在一个由多个实验室参加的测量河水中铁含量 (约为 $280 \mu\text{g/L}$) 的项目中, 当各实验室采用各自的铁测量标准时, 实验室间的变异系数为 41%。而当各实验室的测量结果向一个共同的高质量铁的标准建立起溯源性后, 变异系数下降到 11%。

因此, 溯源性是测量结果质量的最重要判据之一, 同时也是质量认证和实验室能力认可的重要内容。

随着我国市场经济体制的建立和不断完善，特别是入世后对溯源的需求越来越强烈。在校准和检测技术市场逐步开放后，测量溯源体系的建设，将对不断改善测量结果的质量和有效性起到积极的促进作用。

本书从溯源性的概念入手，系统地介绍了建立溯源性的方法和程序，着重介绍了各实验室为建立测量结果溯源性可采用的一系列原则，并特别关注适合化学量的参考标准的使用，同时针对 ISO 17025 的溯源性要求，以范例进行了说明。

本书也讨论了测量不确定度和方法确认在溯源性中的作用，但对二者都未作详细讨论，读者可从其他参考文献中获取更多信息。

溯源性对获得可靠的结果是必要的，但不是充分的，还需要采取其他一些措施。因此，本书假定：无论在测量过程中，还是在测量程序性能的评估中，都要有有效的质量保证和控制措施，以确保测量过程可靠和受控。这些措施通常包括符合一定要求的人员、正确维护的设备和试剂、文件化的测量程序和控制图表的使用等。这些都是分析质量保证程序的内容，读者可以自行参阅相关文献。

本书中关于溯源性建立的原则参照了 EURACHEM /CITAC 指南《化学测量溯源性》以及 VAM 的分析人员指南《满足 ISO 17025 的溯源性要求》（第二版，2003 年 11 月），附录中的范例也来自这两个指南。由于时间仓促，水平所限，本书错误之处在所难免，欢迎广大读者批评指正。

本书得到了国家科技部实施的科技条件基础平台建设《国家计量基标准体系（化学部分）资源共享平台建设》、《中欧便捷小项目》及相关项目的支持。

编 者
2006 年 2 月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 测量溯源性.....	(2)
1.2 化学测量溯源体系.....	(9)
1.3 走向全球的化学测量溯源体系.....	(18)
1.4 小结.....	(20)
第 2 章 建立溯源性的过程	(21)
2.1 溯源法则.....	(21)
2.2 建立溯源性的步骤.....	(28)
2.3 参考标准的选择.....	(32)
2.4 溯源性报告.....	(37)
2.5 小结.....	(37)
第 3 章 满足 ISO 17025 溯源性要求	(39)
3.1 前言.....	(39)
3.2 溯源性的实际获得.....	(40)
3.3 确认标准操作程序的溯源性要求.....	(46)
附录 1 建立溯源性的实例	(56)
附录 2 标准操作程序 (SOPs) 的范例	(65)
参考文献	(88)

第1章 绪论

众所周知,在许多领域中,分析测量的结果越来越多地用作重要的决策依据。从国家领导人制定政策,到普通百姓的日常生活,都与分析测量的结果密不可分。例如,百姓每天都在关心的空气质量问题、食品的安全问题和医疗保健问题(体检的各项指标);企业家关心的国际贸易结算(天然气贸易)、关系到企业存亡的污染物排放问题;科技工作者关心的物质成分和材料特性;国家领导人关心的实施可持续发展战略及温室效应产生的全球气候变暖问题等。上述所有问题的判断和决策都离不开分析测量。分析测量涉及到科技、经济和社会发展的各个领域,很小的分析失误都可能导致产生长远影响的错误决策。因此,分析测量的结果可靠性、有效性至关重要。

科技、经济和社会发展的各个领域对分析测量存在着巨大的需求,现有分析科技资源仅仅满足了其中的一部分。分析测量资源是一种稀缺资源。但是,这种稀缺的资源并没有很好的得到有效利用。在英国,每年都要进行数百万次分析测量,尽管已采取了一些措施,但仍有较大比例的分析测量未能满足用途要求。美国每年用于医疗保健的消费约为1万多亿美元,约占GDP(国内生产总值)的13%,在这些开支中有超过20%是花在分析测量上的。据估计,这些测量有三分之一属于无效测量。我国是一个发展中大国,分析测量的科技资源更是紧缺。但是,临床检测结果不能跨医院使用,异地测量结果可比性差等现象严重存在,分析测量稀缺资源没有得到有效的利用。分析测量的有效性亟待提高。

全球经济一体化已成为当今世界发展不可逆转的一大潮流。加入WTO标志着我国将更快地融汇到世界经济圈中去,全球化趋势必将对我国的经济、科技、文化及社会生活带来深刻的影响。一个国家在这个资源全球化配置和世界新经济秩序的建立过程中能获得多少利益,有多少发言权,测量结果是否能够得到多边采纳,很大程度上取决于本国的国家测量

能力,例如,涉及 TBT (贸易技术壁垒)的技术法规与技术标准的建立与实施,依据的就是本国的测量技术实力。测量能力越来越明显地成为国家竞争力的重要组成部分,有效分析测量也越来越多地成为维护国家经济利益和保护国家经济安全的重要手段。

因此,不断提高分析测量结果的质量,提高分析结果的有效性,具有十分重要的意义。实现有效性的重要措施之一就是努力实现分析测量向国际单位(SI 单位)或公认单位的溯源。

1.1 测量溯源性

1.1.1 古代测量的溯源

可比性和溯源性并不是一个新的概念。早在公元前 3000 年,古埃及人在修建金字塔时就利用了这一概念来保证测量结果的质量。腕尺定义为法老的前臂加上手掌的长度。用一根木棒来复现腕尺,就成了长度测量中保证可比性的第一个工作标准,在金字塔建造现场使用。后来,埃及人又用花岗岩做成更耐用的“皇家主腕尺”作为基准。在每个满月日,负责工作标准的人就会去“皇家主腕尺”处,将“标准尺”与这个“基准尺”比较,以确保“标准尺”的准确度。那个时代的金字塔就是利用这种可溯源的测量保证体系建造起来的。长度测量的一致性满足了测量目的的要求,在 230 m 的距离上相对准确度达到了 0.05%。

1.1.2 测量溯源性的定义

为获得测量结果在空间和时间上的可比性,最根本的一点是将所有的独立测量结果都联结到一些共同的、稳定的参考或测量标准上。测量结果可通过与其参考标准建立的联系进行比较。这种把测量结果与参考标准联系起来的策略称为溯源性。

《国际通用计量学基本术语》(VIM)将溯源性定义为:“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,通常是国家测量标准或国际测量标准联系起来的特性。”

注 1:此概念常用形容词“可溯源的”来表述。

注 2:这条不间断的比较链称为溯源链。

根据上述定义,可以推衍出以下几点认识:

① 溯源性是人为赋予测量结果的一种特性,即测量值的特性。因此,严格地讲,“可溯源到某一实验室”是“可溯源到那个实验室保持的一个参考值”的简略说法。与之相似,“可溯源到国际单位”是“可溯源到公认的复现国际单位的参考值”的简略说法。其目的是保证测量结果的有效、可靠;换言之,就是有效、可靠的测量结果须具有溯源性。

② 每个可溯源的测量结果应附有合理评定的不确定度。没有不确定度的测量结果是不完整的。

③ 要实现量值的溯源,必须具备可以与测量结果相联系的系列参考标准,通常是国家标准(标准物质)或国际标准,这些测量标准构成了国家的测量基准体系。

④ 要使测量结果能够与参考标准联系起来,应具有适当的比较方式作为基本比较链节,构成的比较链(溯源链)。

⑤ 比较链须是不间断的,没有溯源到国家测量标准的测量不应是可溯源的。

溯源是一种自下而上的自愿行为,可通过校准、比对、能力验证等形式实现。当一个测量结果的溯源性得到确认时,它就是准确可靠的。

对于一致的有用的测量结果而言,建立对公认参考标准的比较链和建立这些比较有关的不确定度都很重要。因此,既需要在国内和国际层面上共同努力,制定可被广泛接受的参考标准,又需要从各实验室的角度证明与这些参考标准的必要联系。

在国际和国内层面上,国家计量院(NMI)间开展的测量标准国际比对正在逐步提高各国测量体系的可比性。为适应公开、透明和全面的计划需求,向用户提供可靠的国家计量体系可比性的量化信息,米制公约成员国在1999年签署了多边互认协议。

为实现对测量过程的校准和控制,每个测量和检测实验室尽其职责选择运用适当的测量和参考标准。然而,在日益规范的环境下,实验室面临较大的困难证明其使用的测量和参考标准是适当且充分的。

在分析化学领域尤其如此。许多用于日常化学测量的物理量由广泛、有效的校准和溯源体系支撑,使得建立其溯源性相对易于接受。然而,化学测量中所包含的化学量值通常是从一系列不同种类和来源的标准物质和参考数据中得出,因此在选择它们时,要特别小心并准确判断。化学测量

通常还要求确认同一性,并测量被测量。另一挑战是,在测量复杂基体时,基体可能对测量对象的表观值产生影响。另外,测量以操作方法定义的对象(有时称为经验测量,如“可萃取镉”),得出有用的化学结果也很常见。在这种情况下,确定溯源性要求或证明已有充分的溯源性并不简单。

1.1.3 溯源等级图

溯源等级图是一种代表等级顺序的框图,用以表明计量器具的计量特性与给定量的基准之间的关系(VIM)。它是对给定量或给定型号计量器具所用的比较链的一种说明,因而可以作为其溯源性的证据。

建立溯源等级图的目的是保证所有测量在溯源到基准的过程中尽可能减少测量误差,同时又能获得最大的可信度。

为实现溯源性,用等级图的方式给出不同等级标准器的选择、等级间的连接及其平行分支,并包含了有关标准器特性的最重要的信息(如测量范围、测量不确定度或极限准确度)以及溯源链中比较用的装置和方法。

等级图是逐级分等的,一般用上一级的器具校准下一级的器具,同一量的标准器具必须放在一个等级图内。在等级图中从上一级到下一级的传递途中,标准器的准确度都随之降低。从技术角度来讲,任意两个相邻级别间的不确定度不可能完全相同。根据所测的量,这个比率在2~10间。对某些量,上一级比下一级的准确度提高2倍已经很可观了,但对另一些量,有时可以达到10倍。

在等级图中,应区分关于标准器复现量值的不确定度和经每一级标准测量所得测量结果的不确定度。要指明不确定度是标准、合成还是扩展不确定度,当表述为扩展不确定度时必须给出包含因子 k 。等级图中所反映的信息应与有关的法规、规程、规范中所述一致。

对持有某一计量器具的部门或企业,至少应该按溯源等级图明确其上一级标准器具特性的信息,才能实现其向国家基准的溯源。

在国家范围内,对给定量的计量器具的溯源等级图称为国家溯源等级图。国家溯源等级图包括推荐(或允许)的比较方法和手段。不同国家可以采取不同形式的溯源链(或称校准链),但这些溯源链必须有足够的文字信息,以保证不同国家所建立的溯源链有一定程度的一致性,以便溯源到更高级的国家基准。

我国目前还是用国家计量检定系统表来代替国家溯源等级图。它是由

国务院计量行政部门组织制定、批准并发布的法定技术文件。图 1.1 所示为 pH (酸度) 计量器具检定系统框图, 编号为 JJG2060—1990, 由国家标准物质研究中心编制 (pH 计量基准也保存在国家标准物质研究中心), 国家质量技术监督局发布。

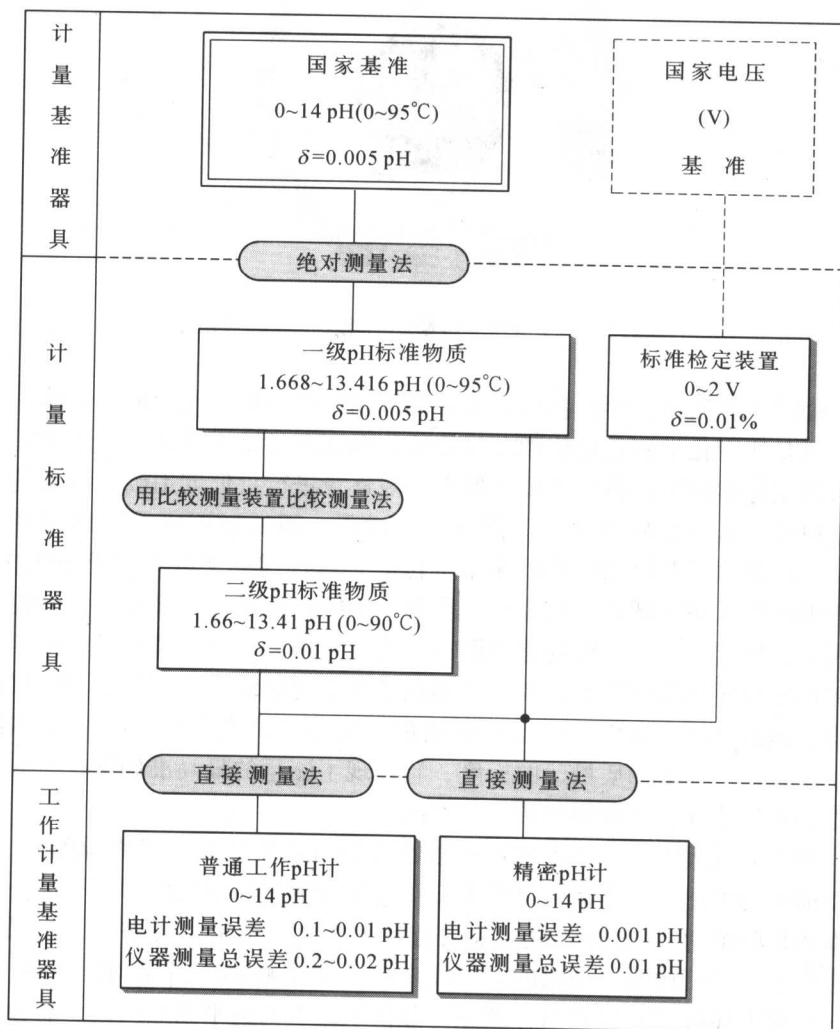


图 1.1 pH (酸度) 计量器具检定系统框图

国际标准化组织标准物质委员会 (ISO/REMCO) 绘制了化学分析测量溯源图 (图 1.2)。



图 1.2 ISO/REMCO 绘制的化学测量溯源图

如图 1.2 所示，标准物质在化学测量溯源中占据了主导地位。使用标准物质是实现化学测量量值溯源与传递，保证测量结果准确一致的重要手段。使用标准物质，按准确度由低至高地逐级进行量值的追溯，直至基本测量单位，这一过程常称为量值的溯源过程。而通过不同等级的标准物质，依序将国际单位制中基本测量单位的量值传递到实际检测测量中去，这个准确度由高至低的测量过程，称为量值的传递过程。通过量值的传递和溯源，构成了一个完整的量值溯源与传递体系。在这个体系中，不同等级的标准物质和不同类型的实验室形成了体系的层级。溯源是在不同层级实验室间进行的，标准物质是化学测量量值传递的主要形式。SI 基本测量单位是统一标准物质质量值的标度，它体现了测量的最高准确度，是确定标准物质质量值并进行溯源与传递的基础。

图 1.2 还表明，具备纵向可比较性的分析测量结果（可溯源的），才具备横向的可比性。由此，可将人们在长期的测量科学实践中得到的一个基本认识归纳为：“分析测量结果的有效性来自于结果的可靠性；结果的可靠性来自于可比性，结果的可比性来自于分析测量的可溯源性。”

根据上述分析可以看出，溯源是分析工作者为追求高品质的、有效的化学分析测量结果而采取的一项重要技术措施，实现化学分析测量结果的溯源必须在一个具备一些基本条件的较大系统中才能完成，这个系统称为