



CNAS-GL004

标准物质/标准样品的使用指南

Guidance on Using Reference Materials

(IDT ISO Guide 33:2015)

中国合格评定国家认可委员会

目 录

前言	2
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语及定义	3
4 符号	5
5 约定	5
6 标准物质/标准样品及其在测量中的作用	6
7 标准物质/标准样品和有证标准物质/标准样品的使用	11
8 精密度的评估	12
8.1 通则	12
8.2 重复测量次数	12
8.3 对标准物质/标准样品的要求	13
8.4 测量	13
8.5 数据处理	14
8.6 精密度的计算和评估	14
9 偏倚的评估	15
9.1 总则	15
9.2 偏倚校核的途径	15
9.3 偏倚数据应用	16
10 校准	17
10.1 概述	17
10.2 建立计量溯源性	17
10.3 校准模型	18
11 为其它材料赋值	18
11.1 总则	18
11.2 纯物质	19
11.3 称量法和容量法	20
12 约定标尺	21
12.1 总则	21
12.2 pH 标尺	22
12.3 辛烷值	22
13 有证标准物质/标准样品和标准物质/标准样品的选择	23
13.1 总则	23
13.2 有证标准物质/标准样品的选择	24
13.3 标准物质/标准样品的选择	26
13.4 与测量系统的相关性	26
附录 A	28
附录 B	29
附录 C	32
参考文献	33

前 言

本文件旨在为标准物质/标准样品的使用提供通用指南。这些指南均以实例加以例证，在某种意义上也反映了有关标准物质/标准样品的复杂程度，其详细程度有助于任何在实验室中对质量管理负有责任的人员，比如起草规程、标准操作程序及类似文件的起草者、审核者、管理者和评审者。

标准物质/标准样品主要应用于校准、溯源性的建立、方法确认、给其他材料赋值和质量控制。

标准物质/标准样品的使用指南

1 范围

1.1 本文件描述了在测量过程中标准物质/标准样品，特别是有证标准物质/标准样品的规范使用。这些使用包括测量方法精密度和准确度的评估、质量控制、给材料赋值，校准和约定标尺的建立。本文件也涉及不同类型标准物质/标准样品关键特性的不同应用。

1.2 有证标准物质/标准样品的特性值具有计量溯源性，可溯源至国际标尺或其他测量标准。非有证标准物质/标准样品的特性值通常不具有这种溯源性，但此类标准物质/标准样品仍可用于部分测量程序的评估，包括评估不同水平的精密度。

1.3 标准物质/标准样品的主要应用包括精密度控制（条款8）、偏倚评估（条款9）、校准（条款10）、校准标准物质/标准样品制备（条款11）和维持约定标尺（条款12）。注：不是所有类型的标准物质/标准样品都可以用于上述所有目的。

1.4 CNAS-CL04^[1]和CNAS-GL017^[2]也涉及校准标准物质/标准样品的制备。本文件仅适用于少量标准物质/标准样品的制备和赋值，例如实验室用于设备校准的标准物质/标准样品；不适用于以分发/销售为目的的标准物质/标准样品规模化生产，此类活动包含在CNAS-CL04^[1]和CNAS-GL017^[2]。

1.5 本文件未涉及诸如天然气分析、临床化学和制药行业工作标准的制备，此类活动已包含在CNAS-CL04^[1]和CNAS-GL017^[2]。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 3358.1 《统计学词汇和术语第一部分：概率和一般统计学术语》

GB/T 15000.2 《标准样品中的术语和定义》

ISO/IEC 指南 98-3 《测量的不确定度第三部分：不确定度表述（GUM：1995）》

ISO/IEC 指南 99:2007 《国际计量学词汇基础概念和相关术语（VIM）》

3 术语及定义

ISO/IEC指南98-3，ISO/IEC指南99和GB/T15000.2中的及以下术语和定义适用于本文件。

注：更多术语可通过<https://www.iso.org/OBP/ui/ISO>在线浏览平台获得。

3.1 RM 标准物质/标准样品 reference material

具有一种或多种规定特性足够均匀且稳定的材料，已被确定其符合测量过程的预期用途。

注1：标准物质/标准样品是一个通用术语。

注2：特性可以是定量的或定性的（例如：物质或物种的特征属性）。

注3：用途可包括测量系统的校准、测量程序的评估、给其他材料赋值和质量控制。

注4：ISO/IEC指南99：2007【5.13】有类似的定义，但限定“测量”术语仅用于定量的值。然而，ISO/IEC指南99：2007【5.13】的注3中明确包括定性特性，称作“名义特性”。

3.2 CRM 有证标准物质/标准样品 certified reference material

采用计量学上有效程序测定的一种或多种规定特性的标准物质/标准样品，并附有证书提供规定特性值及其不确定度和计量溯源性的陈述。

注1：值的概念包括定性，如特征属性或序列，该特性的不确定度可用概率或置信水平表示。

注2：标准物质/标准样品生产和定值所采用的计量学上有效程序已在CNAS-CL04（ISO指南34）和CNAS-GL29（ISO指南35）中给出。

注3：ISO指南31给出了证书内容的编写要求。

注4：ISO/IEC 指南 99:2007【5.14】有类似的定义。

3.3 特性值 property value

表示标准物质/标准样品的物理、化学或生物所对应特性量的值。

3.4 标准值 certified value

在标准物质/标准样品证书中标明的、具有不确定度及其计量溯源性声明的标准物质/标准样品特性的值。

3.5 信息值 indicative value/information value/informative value

仅用于提供信息的标准物质/标准样品的量或特性的值。

注：信息值不能作为计量溯源链的参考标准。

3.6 校准物 calibrant

用于设备或测量程序校准的标准物质/标准样品。

3.7 质量控制样品 Quality control material

用于测量质量控制的标准物质/标准样品。

4 符号

α 第一种类型错误的风险（第一类错误）

β 第二种类型错误的风险（第二类错误）

χ^2 卡方

d 测量偏倚

k 包含因子

S_W 由重复观测计算获得的标准差

σ_{WO} 要求的实验室内标准差

$u()$ 括号中参数的标准不确定度

$U()$ 括号中参数的扩展不确定度

u_{CRM} 有证标准物质/标准样品特性值的标准不确定度

u_{meas} 测量有证标准物质/标准样品所得值的标准不确定度

u_{prep} 制备校准物所得值的不确定度

x_{CRM} 有证标准物质/标准样品中规定特性的值

x_{meas} 测量有证标准物质/标准样品所得值

x_{prep} 制备校准物所得值

\bar{x} 重复观测的平均值

5 约定

本文件遵守以下约定。

5.1 被测量具有唯一但不可知的真值。

5.2 本文件中的所有统计学方法均基于如下假设。

a) 定值结果是体现有证标准物质/标准样品特性的真实值的最佳估计值。

b) 与标准物质/标准样品（如均匀性）或测量过程相关的所有变量是随机的或遵循正态分布。本文件中规定的概率值假设为正态分布。当不是正态分布时概率可能不同。

5.3 本文件中使用的有证标准物质/标准样品的概念还包括特性值具有计量溯源性或测量不确定度声明的标准物质/标准样品。这一特性值假设通过 CNAS-CL04^[1] 和 CNAS-GL017^[2] 中规定的表征/定值方式获得。

5.4 本文件中涉及的标准物质/标准样品一词,指可以用于目的描述的任何标准物质/标准样品。使用有证标准物质/标准样品是一个选择,但通常不是最经济的选择。大多数实际应用中,使用标准物质/标准样品可不需要特性值、不确定度和溯源性声明。

5.5 任何没有赋予计量溯源性和测量不确定度的参考值、描述值、表现值或其它形式的赋值,均不能用于给被测量的赋予具有计量性的值的活动,如校准或其它材料的量值评价。尽管这些量值可以核查标准物质/标准样品是否适合精密度控制或其它不要求特性值的应用。

5.6 本文件通篇使用不确定度传递律。其它不确定度传递的方法也可以使用。在有些情况下,替代方法在应用中是必需的。有关这些事项更为深入的指导可参见 GUM 及其附件。

6 标准物质/标准样品及其在测量中的作用

6.1 标准物质/标准样品的一般应用

6.1.1 标准物质/标准样品尤其是有证标准物质/标准样品广泛应用于如下目的:

- 设备或测量程序的校准(条款 10);
- 建立计量溯源性(条款 9、10、11);
- 方法确认(条款 8、9);
- 给其它材料赋值(条款 11);
- 测量或测量程序的质量控制(条款 8、9);
- 维持约定标尺(条款 12)。

图 1 给出了包括抽样和样品制备的一次测量流程框图,揭示了有证标准物质/标准样品可能起到的作用。

6.1.2 诸如 GB/T 27025^[4]和 GB/T 22576^[5]等关于实验室质量体系的文字标准要求测量结果具有计量溯源性,且测量设备须校准。计量溯源性是得到可比、兼容的测量结果的先决条件。

示例:一种酒精体积分数为 12%的葡萄酒可以很好地与另外一种酒精体积分数为 13.5%的葡萄酒进行比较。

6.1.3 通常大家理所当然地认为测量结果以合适的单位表示就是可比的。为了达到对测量数据的这种期望,实验室要确保使用可计量溯源到复现相关单位的测量标准正确校准所有设备。很多情况下,这个单位是国际单位制(SI)的一部分。

6.1.4 本文件附录 A 中给出了标准物质/标准样品的关键特性和一般应用的对照总结

表。

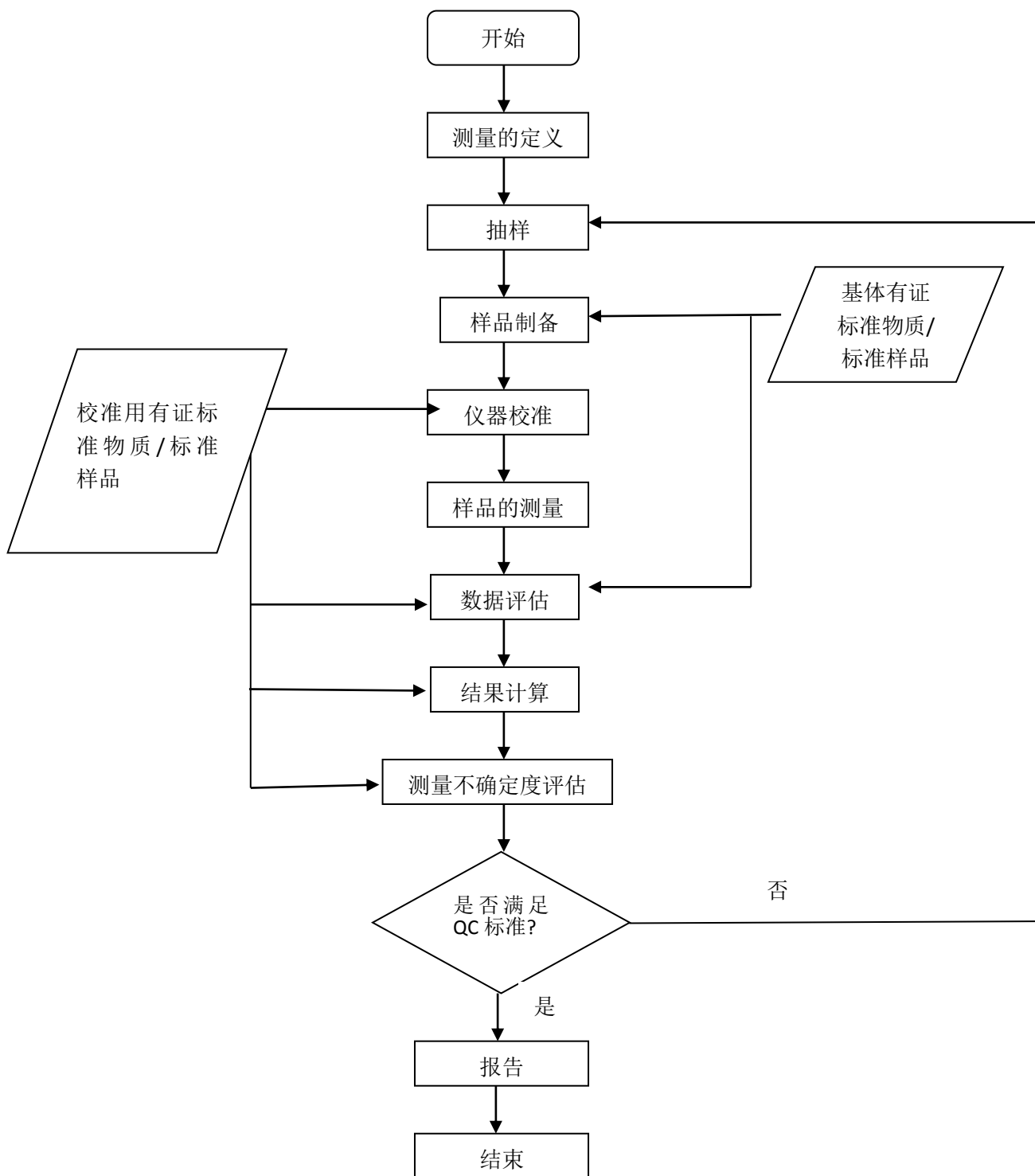


图 1——一次测量以及有证标准物质/标准样品在其中作用的框图

6.2 特性值

6.2.1 总则

6.2.1.1 有证标准物质/标准样品对一个或多个特性进行定值。这些特性值通常伴有：

- a) 相关特性的清晰说明；

- b) 不确定度声明;
- c) 计量溯源性声明;
- d) 证书的有效期。

使用者应确认所有这些信息以明确的形式获得。

6.2.1.2 信息值不能用于本文件中描述的有证标准物质/标准样品的任何应用。

注：实际使用的信息值术语可能与本文件不相符。

6.2.2 特性值说明

6.2.2.1 相关特性的明确说明对于确定有证标准物质/标准样品是否适用于预期用途有极大的帮助。有证标准物质/标准样品的使用者负责评价标准物质/标准样品对预期用途的适用性。

示例：对于土壤中的痕量组分，重要的是明确是否是全部含量、不完全消解（例如王水溶解）得到的含量、浸出含量或是包含痕量元素的某个特定组成。

6.2.2.2 特性值应采用合适的单位，最好是SI单位。特性值应有适当的有效位数，一方面避免不必要的准确度损失、另一方面避免给出准确度假象。

注：GUM (ISO/IEC 指南98-3:2008 , 第7条) 给出了测量结果和相关不确定度的取整指导。

6.3 不确定度声明

6.3.1 不确定度声明要易于理解，其中包括提供将所陈述的不确定度转换为标准不确定度的所有必要信息。若给出扩展不确定度，则需注明相应的包含因子。

示例：一份混合气体的校准证书中陈述一氧化碳的摩尔分数如下：

$$x_{CO} = (41122 \pm 28) \mu\text{mol} / \text{mol} (k = 2)$$

扩展不确定度为 $28 \mu\text{mol} / \text{mol}$ 。标准不确定度通过 $u = \frac{U}{k} = \frac{28}{2} = 14 \mu\text{mol} / \text{mol}$ 计算得到。

6.3.2 若给出包含区间，则应规定特性值的（假定）概率密度函数，包括给定区间的包含概率（例如95%）。这样的区间可以是不对称的。有时，有必要做附加的相关假定，例如相应的包含因子。在这些情况下，应遵循GUM(ISO/IEC 指南98-3:2008, 6.3) 的规定。

示例：烟煤中的碳含量为 $760.1 \text{mg} / \text{g}$ ，不确定度为 $2.1 \text{mg} / \text{g}$ 。在不确定度声明中附有如下标注：“不确定度以95%置信区间表示，在该标准物质/标准样品用于校准目的时使用。”

若从研制报告中很清楚地得知特性值是由实验室间协作得到的，因此假设正态分布比较合理。95%置信区间的半峰宽为标准偏差的1.96倍。因此用（包含）因子2（相当于正态分布95.45%的置信水平）无实际差异。

标准不确定度通过 $u = \frac{U}{k} = \frac{2.1}{2} \text{mg/g} = 1.05 \text{mg/g}$ 得到。

6.3.3 声明的不确定度应跟特性值的单位一致，或者，应表达为特性值的分数（例如，相对扩展不确定度）。若应用分数，应确认能否实现以一种明确的方法转化为绝对标准不确定度。

注：这种分数包括百分比、千分比和百万分比（ppm），然而这些都不建议用来表示不确定度，因为其不明确。

6.3.4 有证标准物质/标准样品附有证书，其中标明规定特性及其值和相关不确定度（见6.2.1.1）。描述如何得到特性值的不确定度超出了本文件的范围，但是知道潜在的主要贡献是很重要的。

注：涉及建立特性值的不确定估算的详细信息在CNAS-GL29^[2]中给出。

有证标准物质/标准样品特性值不确定度的主要贡献包括[2]：

- 定值的不确定度；
- 长期稳定性引入的不确定度；
- 短期稳定性引入的不确定度（运输条件下标准物质/标准样品的稳定性）；
- 瓶间变动引入的不确定度。

6.3.5 在某些情况下，了解不确定度估算中不同部分的详细信息是很有帮助的，尤其某个贡献是最大者时。这些信息可以从有证标准物质/标准样品生产者获得。

6.3.6 20世纪90年代末以前生产的有证标准物质/标准样品证书中，部分特性值附有的不确定度未包含批不均匀性和不稳定性的影响。证书中的不确定度应包含可能引起特性值在不同批次间和随时间分散的影响。最终，陈述的不确定度应适用于独立包装以在检测过程中使用^[2]。

注：若陈述的不确定度过小，扩展不确定度的置信水平则降低。

6.3.7 没有特性值的标准物质/标准样品应给出诸如特性的（瓶间）均匀性和长期稳定性，以便此特性的应用。使用者应确认此信息是否以一种可以评估标准物质/标准样品适用性的形式提供。这种评估可能包括在随后的不确定度计算中使用相关均匀性和稳定性的信息。

6.4 溯源性声明

6.4.1 计量溯源性是测量结果的一个特性。由于通过标准物质/标准样品定值过程得到的数值（特性值）是测量结果，特性值也同样具有这个特性。有证标准物质/标准样品特性值的一个关键特性是其建立了很好的溯源性。

6.4.2 有证标准物质/标准样品的使用者应确认特性值附有涉及计量溯源性的声明。此声明用于告知使用者特性值溯源到的测量标尺，使用者可以判断有证标准物质/标准样品是否适用于预期用途。

注：在多数情况下，测量标尺是SI单位。

6.4.3 为解释计量溯源性声明，以下几点是必须，这也是有证标准物质/标准样品证

书或其它文件中应说明的：

- a) 被测量的说明；
- b) 特性值溯源到的单位；
- c) 用于样品处理/转化的方法和用于定值的测量程序/技术；
- d) 定值方式（例如：单一方法、两种方法、多个实验室等）。

注：有证标准物质/标准样品附带的文件应可以通过包括网址、电子邮件或发表的公开刊物等不同渠道获取。

6.4.4 测量结果的提供者有责任支持结果或值的计量溯源性声明。若是有证标准物质/标准样品，则标准物质/标准样品生产者担负此责任。评估计量溯源性预期用途的适宜性是使用者的责任。

6.4.5 为评估计量溯源性声明，使用者需要得到证书以外的更多信息。典型的计量溯源性声明见条款6.4.3中。

标准物质/标准样品使用者负责检查这些信息并确保特定标准物质/标准样品预期用途的适用性。标准物质/标准样品使用者应检查本条款描述信息的可获得性以帮助评估。若这些信息的必要部分不可获得，标准物质/标准样品可能不适用于某个用途。

7 标准物质/标准样品和有证标准物质/标准样品的使用

7.1 保证标准物质/标准样品特性值及其不确定度有效的前提是遵守使用和储存说明，应避免在测量程序的实施过程中不正确的使用标准物质/标准样品和有证标准物质/标准样品。

7.2 应遵守证书上的有效期限，不应使用超过有效期的有证标准物质/标准样品。

7.3 尤其对于可多次使用的有证标准物质/标准样品，确保其包装有适合的严密性、并以恰当的方式储存是很重要的。某些情况下，有必要对剩余的部分重新包装，否则，给出的特性值可能无效，从而导致有证标准物质/标准样品无法使用或不可靠。用户应遵循生产者在这方面提供的使用说明。

7.4 应按给出的最小取样量取样。小于最小取样量则没有代表性。

7.5 有证标准物质/标准样品的取样，应能够代表整个包装样品特性，否则，长此以往，剩余的有证标准物质/标准样品不再对已生产和定值的包装批有代表性，因此，证书上给出的值和不确定度不再有效。

注1：有证标准物质/标准样品取样前再次均匀化是有必要的。这些说明通常在有证标准物质/标准样品证书附带的文件中给出。

注2：所谓“单剂量”有证标准物质/标准样品设计成单次使用剂量，通常每个单元仅含足够1次或2次测量所需的样品，因此，单剂量标准物质/标准样品设计为单次使

用的量，不能再分取。

8 精密度的评估

8.1 通则

8.1.1 实验室进行测量程序精密度的核查需要将重复性条件（或其他指定条件）下实验室内标准偏差与其所要求的值进行比较。

注：重复性或再现性条件下的标准偏差是精密度的度量。

8.1.2 精密度评估可以是实验室开发或确认方法活动的一部分。理想情况下，进行此类实验宜使用能覆盖方法所适用的各种基体（或某个基体内的差异）和不同特性值水平的标准物质/标准样品^[6]。评估也可以在多个实验室进行。更多有关通过实验室间研究评估精密度的指导在 ISO 5725^{[7]-[12]}中已给出。

8.1.3 测量程序定期核查得到的结果可以记录在质量控制图中，极差控制图可用于此目的。^[13]

8.2 重复测量次数

8.2.1 为了在所要求的置信区间内对精密度进行可靠评估，重复测量所必需的次数可以用 χ^2 检验估计。所要求的重复测量次数（n）主要取决于精密度评估所选择的 α 和 β 的值以及备用假设。统计假设检验中与第 I 类和第 II 类风险有关的概率 α 和 β 的讨论在附录 C 中给出。

8.2.2 表 1 所示为 $\alpha = 0.05$ 时不同 β 值所对应的自由度 ν （此时， $\nu = n - 1$ ）与测量过程的实验室内标准偏差（ s_w ）和实验室内标准偏差所要求的值（ σ_{w0} ）之比率之间关系。

示例：当 $n = 10$ 时，如测量过程的实验室内标准偏差（ s_w ）等于或大于 2.85 倍 σ_{w0} 所要求的值，则在 $\alpha = 0.05$ 时测量结果的方差通过适当的 χ^2 检验（参见 8.6）的概率不超过 1%。

表 1 测量过程的标准差与 $\alpha = 0.05$ 时不同 β 值和自由度（ ν ）所对应的临界值之比率

ν	$\alpha = 0.05$			
	$\beta = 0.01$	$\beta = 0.05$	$\beta = 0.1$	$\beta = 0.5$
1	159.5	31.3	15.6	2.73
2	17.3	7.64	5.33	2.08
3	6.25	4.71	3.66	1.82
4	5.65	3.65	2.99	1.68

5	4.47	3.11	2.62	1.59
6	3.80	2.77	2.39	1.53
7	3.37	2.55	2.23	1.49
8	3.07	2.38	2.11	1.45
9	2.85	2.26	2.01	1.42
10	2.67	2.15	1.94	1.40
12	2.43	2.01	1.83	1.36
15	2.19	1.85	1.71	1.32
20	1.95	1.70	1.59	1.27
24	1.83	1.62	1.52	1.25
30	1.71	1.54	1.46	1.22
40	1.59	1.45	1.38	1.19
60	1.45	1.35	1.30	1.15
120	1.30	1.24	1.21	1.11

8.3 对标准物质/标准样品的要求

8.3.1 为了评估测量精密度，要求标准物质/标准样品具有足够的均匀性和稳定性。标准物质/标准样品中相关的所有特性的稳定性至少在进行精密度核查测量期间应是足够的。必要时，应采取特别预防措施对所用的标准物质/标准样品进行监测。这些预防措施可包含用其它手段证明所研究测量过程的稳定性，如使用有证标准物质/标准样品、或者使用稳定性已被证明的其它测量过程。

8.3.2 使用标准物质/标准样品绘制控制图时，异常结果可能是由标准物质/标准样品的稳定性引起的，而不属于测量系统的问题。因此，标准物质/标准样品使用者应了解这种可能性并将之包含在根本原因分析中。

8.3.3 尽管用于精密度评估的标准物质/标准样品不一定要具有计量可溯源的特性值，但由于精密度测量可能依赖与被测量的名义值，因此，一般需要了解有关参数的名义值，以便对所选用于核查的标准物质/标准样品适宜性进行评估。

8.3.4 有关标准物质/标准样品适宜性的更通用的指导可以在第 13 章中找到。

8.4 测量

8.4.1 使用者应进行独立的重复测量。“独立”的实际意义是指某个重复结果不受先前测量的影响。进行重复测量意味着重复整个程序。例如，在对固体材料进行化学分析时，从试样称量到结果最终读数或计算的程序均应重复进行。

示例：假如测量土壤标准物质/标准样品中铅由取样、试样消解和随后测量等分

试样组成，那么，结果独立于涉及到的取样、消解和测量。反之，若只是重复测量一个等分试样，那么，所得到的标准偏差也只是测量某个等分试样的重复性影响。

在开始实验工作之前，核查标准偏差 σ_w 所指过程的哪一部分非常重要。许多检测文字标准中的重复性是指整个标准检测方法。因此，评估这些检测方法重复性的测量应该是完整测量每个（子）样品。

8.4.2 独立重复测量可通过各种方式实现，这取决于过程的性质。不过，由于在程序的任何一步出错都会影响所有重复，因此，不总是推荐平行重复。而且，一些步骤，如测量设备的校准，也需要包含在重复过程中。

示例：在进行铁矿石分析时，分析步骤的重复要在不同的时间进行，并且要包含合适的校准。此时，由重复计算得到的标准偏差也包含来自日日间变异和校准的贡献。

8.5 数据处理

8.5.1 对所获得的数据首先应仔细检查任何异常情况。被识别为技术无效的数据，无论它们是否表现符合（假设的）完整数据集的概率分布，均应剔除。技术无效结果通常是指在样品加工和/或测量过程中发生异常情况。

8.5.2 第二种类型的异常情况是指在数据集中一些观测值与其他观测值看上去相差很远。通常但不总是能找到某个技术原因，然后把这些数据剔除。若不能找到技术解释，则需采用 ISO 5725-2^[8] 或 ISO 16269-4^[14] 所描述的方法对这些数据进行可疑值检查，离群值应被剔除，极个别情况下（如计算误差）也可用校正数据替换。只要可能，离群值应依据一个以上离群值检验的结果进行剔除，但通常歧离值应保留在数据集中。

注 1：过多的可疑离群值表示测量过程有问题。

注 2：剔除离群值，特别是剔除歧离值，将减小数据集的分散性并将可能导致所研究测量过程的标准偏差的值太小。

注 3：大多数离群值检验的应用均要求有一个与数据概率密度函数的（期望的）形状相对应的假设。若这个假设与数据的性质不一致，那么，这种离群值检验就不能应用。

8.6 精密度的计算和评估

8.6.1 测量过程的精密度可通过比较在重复性条件下实验室内标准偏差（ s_w ）与实验室内标准偏差所要求的值（ σ_w ）进行评估。

计算平均值（ \bar{x} ）和标准偏差（ s_w ）：

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

$$s_w = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

式中

x_i 是单个结果；
 n 是剔除离群值后结果的个数。

8.6.2 计算下列比值：

$$x_c^2 = \frac{s_w^2}{\sigma_{w0}^2} \quad (3)$$

式中 σ_{w0} 是实验室内标准偏差所要求的值。

$$x_{table}^2 = \frac{x_{(n-1);0.95}^2}{n-1} \quad (4)$$

表示自由度为 $(n-1)$ 的 x^2 分布 95 百分位数除以自由度 $(n-1)$ 。

x^2 的解释：

当 $x_c^2 \leq x_{table}^2$ 时，表示有证据表明测量过程达到所要求的精密度。

当 $x_c^2 > x_{table}^2$ 时，表示有证据表明测量过程未达到所要求的精密度。

注： x^2 值可由表或软件计算得到，他们可在包括参考文献^[15]在内的许多地方均能找到。

9 偏倚的评估

9.1 总则

9.1.1 偏倚校核是实验室的一项重要工作，可以作为测量结果质量保证和/或方法确认的一部分来完成。偏倚校核的必要条件是其所依据的参照值是可靠的并具备计量溯源性。

9.1.2 若有证标准物质/标准样品的类型及其特性与预期用途相关，则采用有证标准物质/标准样品实施偏倚评估是适当的。偏倚校核前，使用者应确认有证标准物质/标准样品的适用性。

9.1.3 质量控制样品(QCM)及其他未定值标准物质/标准样品可用于精密度评估(见第8章)，但由于缺少具备计量溯源性的特性值，它们不能用于评估测量偏倚。

注：ISO 指南 80 说明了质量控制材料的制备。

9.1.4 本条给出偏倚评估的指南，本文件第 8 条给出了评估精密度的指南。

9.2 偏倚校核的途径

9.2.1 使用有证标准物质/标准样品为校核测量结果的偏倚奠定了计量学基础。它是测量程序确认的必要环节。若使用相同的有证标准物质/标准样品，针对同一被测量

的测量结果具有计量溯源性，那么这些结果无显著性偏倚。这种情况下，该测量程序得到的结果可溯源至同一参考标准。

9.2.2 测量值与证书上标明的特性值之差应小于与该差值相关联的标准不确定度，即

$$|x_{meas} - x_{CRM}| \leq k\sqrt{u_{meas}^2 + u_{CRM}^2} \quad (5)$$

注：选择包含因子需要用（假定的）概率密度函数和包含水平。经常使用 95% 作为包含水平，但该选择可能取决于具体应用。

9.2.3 若式(5)成立，则测量值与特性值在其各自的不确定度范围内是相互一致的。由于有证标准物质/标准样品的特性值计量溯源至声称的参考标准（理想情况下计量溯源至 SI 单位制），因此在该条件下得到的有证标准物质/标准样品特性值结果确认了由测量程序所得结果的计量溯源性。

9.2.4 使用者应独立于偏倚校核所用有证标准物质/标准样品来校准仪器设备。实验室随后通过比较测量结果与声明特性值的差异来评估测量程序所有步骤的正确性。若实验室在日常样品测量时使用相同的测量程序，则可证明其测量结果可溯源至有证标准物质/标准样品特性值所声明的参考标准。

注 1：实践中，要将测量方法用于有证标准物质/标准样品时，可能需要修订测量程序的某些部分。为测量有证标准物质/标准样品而对日常测量程序的修订可能会降低评估的有效性。修订越多（或说越严重），评估的用处越小。

注 2：对于定义被测量的测量程序，例如酶的测定，改变测量程序将改变被测量的定义。

9.2.5 本条款所概述的方法偏倚评价不限于使用单一有证标准物质/标准样品。实际上，若存在多个有证标准物质/标准样品，则建议使用多个的有证标准物质/标准样品来校核方法，以便覆盖与方法适用范围相关的被测量值范围。

9.3 偏倚数据应用

9.3.1 用于校准的有证标准物质/标准样品得到的偏倚估计值可直接用于校正。这种校正可以使用加法、乘法或其组合。有必要了解校准模型及其细节以决定如何应用校正。

9.3.2 对于测试，偏倚校正更加复杂，因为有证标准物质/标准样品的属性可能不能完全反映日常样品的属性。在很多情况下，建议改进方法以便消除偏倚，而不是尝试校正。有些标准测试方法给出了可接受偏倚的准则。

注：若有证标准物质/标准样品行为信息是不充分的，且测量程序不能被改进，那么该有证标准物质/标准样品不适用于评估所考察测量程序的偏倚。

9.3.3 偏倚用下式表示

$$d = x_{meas} - x_{CRM} \quad (2)$$

相关联的标准不确定度用下式评估

$$u(d) = \sqrt{u_{meas}^2 + u_{CRM}^2} \quad (3)$$

9.3.4 若偏倚是显著的，即 $|d| > U(d)$ ，通常尝试找出产生偏倚的原因并予以降低或消除。

注： $U(d) = k \cdot u(d)$ ，式中 k 表示适当选择的包含因子。

9.3.5 若不可能充分降低或彻底消除偏倚，应使用偏倚校正测量结果且应将偏倚相关联的不确定度包含在不确定度评估中。校正可能是加和的或是乘积的，取决于它们是否依赖于被校正的量值。

9.3.6 若测得的偏倚没有被校正且显著，该偏倚应包含在不确定度预算内。粗略的近似算法是将偏倚的平方（即 d^2 ）加入到不确定度预算中来计算未校正的显著偏倚。

9.3.7 若在被测量值的某个范围内评估了偏倚，可计算平均偏倚及其相关不确定度。GUM（ISO/IEC 指南 98-3:2008，F.2.4.5）中给出了通用方法。

10 校准

10.1 概述

10.1.1 对于校准，需使用有证标准物质/标准样品，有证标准物质/标准样品需在以下几个方面适用于设备的校准：

- a) 物理形态；
- b) 认定特性的适宜性；
- c) 特性值的范围及其与测量范围的相关性；
- d) 反映常规样品行为的适用性（替代性）。

10.1.2 有必要使用一组有证标准物质/标准样品进行校准，特别在测量设备示值与特性值之间可能偏离比例关系的情况下。

10.1.3 与特性值相关的不确定度应用于评估由校准引入的测量不确定度，为此，可使用 GUM 不确定度传播律，或其他任何概率分布/不确定度的传播机理。

10.2 建立计量溯源性

10.2.1 使用有证标准物质/标准样品进行器具校准是建立由该器具所获得校准函数

的计量溯源性的便捷途径。通常，有证标准物质/标准样品的特性值用于校准模型。

10.2.2 在某些情况下，仅能获得纯物质来作为有证标准物质/标准样品，而校准方法需要另一种物理形态。这种情况下，由校准物配制所得到的值及其不确定度应用于测量过程。

10.2.3 使用有证标准物质/标准样品校准设备时，应在一定程度上建立质量保证措施。至少，应使用适当的质量控制样品、先前使用的校准物或其他方法来检查校准，保证前后校准结果的一致性。

注：可结合其他保证测量结果有效性的质量保证措施检查校准一致性。

10.3 校准模型

10.3.1 从建立计量溯源性和评估测量不确定度的角度而言，为校准目的使用有证标准物质/标准样品是显而易见的。将校准特性值输入所测样品的赋值公式中，本文件的附录 B 给出了三种常用的方法，即

- 单点校准；
- 双点校准；
- 多点校准。

10.3.2 单点校准是最简单的方法，一个校准物（本文件中的有证标准物质/标准样品）用于校准测量设备，然后用于给所测样品赋值。

10.3.3 双点校准需要两个校准物，其中之一的特性值要比样品的特性值大，另一个要比样品的特性值小，其他样品的测量值通过在两个校准物之间的线性插值计算出来。

10.3.4 多点校准广泛用于校准测量设备，尤其在分析化学领域。测量一系列校准物，然后根据测得的响应，通常使用曲线回归的方法建立测得响应与样品待测量之间的关系。

注：一种简单的曲线关系就是直线。

10.3.5 附录 B 给出了基于这三种主流方法赋值的公式及不确定度的评估方法。

11 为其它材料赋值

11.1 总则

11.1.1 尤其在仪器校准时，有证标准物质/标准样品常通过混合、稀释或其它方法用于制备其它的标准物质/标准样品。新制备的标准物质/标准样品的特性值在一定程度上取决于用以制备标准物质/标准样品的有证标准物质/标准样品的特性值。这些用途通常被冠以“为其它材料赋值”的标题。制备方法包括重量法和容量法。

11.1.2 有证标准物质/标准样品被广泛使用于此用途。事实上，分析化学中常用的校准大多数都是基于有证标准物质/标准样品的这种用途。纯物质通常被用于制备混合物或储备液，它们随后被用于校准仪器。有时，这些混合物或储备液在使用前要进一步稀释。浓度、物质的量分数或其它成份计量的计算基于纯度数据和制备数据。

若制备过程使用的设备已被适当校准、相应的环境条件被监测，就可以获得可溯源至SI单位的特性值。

注1：环境条件在称量法的准确度中发挥重要作用，尤其是称量大体积目标物时，例如钢瓶，空气浮力发挥非常重要的作用。控制环境条件的需求根据不确定度评定的严格程度和预期的准确度水平而定。

注2：除其它因素以外，浓度测量也取决于温度。与现场实验室其它不确定度分量相比，这些影响可能比较小，但是对于容量法处理过程，相对于其它来源的不确定度，它们并不小。

11.1.3 建议核查这些校准物量值的一致性。这种核查可按下列方式进行：

- 将新校准物与之前的、经确认的校准物比较；
- 评价质量控制中使用新校准物的影响，例如测定一个QCM。

11.1.4 若校准对整个测量程序的性能有重要影响，则需要将新校准物与之前的、经确认的校准物进行比对。从新校准物的制备计算得出的量值 (x_{prep}) 应该与使用之前的校准物得出的值 (x_{meas}) 进行比对。之前经确认的校准物用于校准比对试验所用的仪器。若满足下式，新校准物为有效：

$$|x_{\text{prep}} - x_{\text{meas}}| \leq k \sqrt{u_{\text{prep}}^2 + u_{\text{meas}}^2}$$

此处 k 表示置信水平为95%时选择的合适的扩展因子。在大多数情况下， $k=2$ 是合适的选择（请参考ISO/IEC Guide 98-3:2008第7章，获得选择扩展因子的进一步指南）。

除了使用上面的标准之外，若观察到的偏差 ($x_{\text{prep}} - x_{\text{meas}}$) 与测量或测试方法要求的不确定度相比很小，也可认为新校准物是有效的。

11.2 纯物质

11.2.1 在分析测量的很多领域，尤其但不仅限于化学分析，纯物质在建立计量溯源性中发挥着重要作用。

注：“纯”是一种理想化的概念，就像均匀或稳定一样。实际上，没有材料是绝对纯的。

11.2.2 对于成份测量，纯物质通常是所谓的“溯源链”的基础，即纯物质和待测物质成份测量之间的第一环节。用于此目的的所有材料都有杂质描述，这些与目标用途相关，需要确认和定量化。

范例1: 氮气(6.0级)通常含有几个nmol/mol的苯。这种杂质在制备合成天然气时无关紧要(此处氮气的浓度一般为0.5cmol/mol到20cmol/mol,而若有苯,浓度一般在1 μ mol/mol到10 μ mol/mol之间),但是在制备空气质量标准时,这种杂质却十分关键,需要确定浓度非常有关系(此处苯的目标含量为5nmol/mol到50nmol/mol)。

范例2: 用于温度范围上固定点的材料中杂质的出现可导致偏离,如凝固点的降低。

11.2.3 许多化学品或其它纯物质都附有相关杂质的数据。这些信息只有在计量情境中需要明确指出时才有用。

- 测量单位(如mol/mol,若以物质的量的分数表示时);
- 指定值的不确定度。

范例1: 对于土壤中痕量污染物分析的检测实验室,通常用新的纯化学物质制备的校准物与之前的校准物比对就足够了,由此可以确定无显著的偏离。通过诸如QCM、PTM(能力验证样品)的重复分析或使用有证标准物质/标准样品可以获得这种确定。

范例2: 生产检测实验室用的校准物的生产商应该提供计量溯源性合成数据,并对纯物质(包括基体)中的杂质进行确认和量化。

11.2.4 纯度分析不只是将纯物质经溶解、稀释或其他适宜方式处理后进行化学成分测量,溶剂、稀释气体等也都需要进行纯度分析,因为它可能也包含了可定量检测到的杂质,这些杂质可影响测量结果。

在测量和检测中,这些纯度分析可作为实际空白核查进行,即核查杂质的水平是否足够低,不会对测量程序的后续步骤产生负面影响。

11.3 称量法和容量法

11.3.1 称量法和容量法广泛用于校准物的制备技术。

11.3.2 校准物特性量的值是基于制备过程计算的。

11.3.3 与特性值相关的不确定度是通过不确定度扩散法则获得的,其模型如10.3.1所述。

11.3.4 许多校准物中的一种或多种特性随时间是不稳定的。为了在校准仪器期间获得有效的结果,较早赋予校准物的特性值在其相应的不确定度内应仍然有效。开展某些类型的稳定性核查是必要的。

11.3.5 校准物的稳定性核查可采用许多种方法完成。下面列出一些方法:

- a) 开展稳定性检验;
- b) 比较使用新旧校准物对同一样品测量获得的测量结果,如PTM留样或QCM;
- c) 使用旧校准物校准仪器,再测量新校准物,然后比较测量值与校准物的指定

值。

d) 使用独立有证标准物质/标准样品检查整个测量程序。

稳定性检验比较费力，但是若有异常，这是必要的。稳定性的内容如ISO指南34和35。

11.3.6 赋予校准物的值应该在整个有效期限内是有效的。实验室应该为它们的校准物设置相同的有效期，这样就无需再做专门核查，并依赖好的质量控制检测校准物存在的问题。

若要确定有效期，应该定期核查校准物的质量，以保证由此获得的结果的计量溯源性，校准物要长期使用时尤其如此。

12 约定标尺

12.1 总则

12.1.1 自早期文明以来，人们使用过很多种测量标尺，最初的测量标尺几乎全部都是约定的、无关的和 inaccurate 的。科学技术的进步以及国际贸易的发展建立了一个唯一的、合理的、自洽的国际单位制（SI），且已在全世界广泛使用。然而，SI 对某些测量类型不适用，对于这些测量需要建立、确认并使用某些不属于 SI 范围的约定单位。另外，有些与被测量的量有关的单位虽然处在 SI 框架内，但按照定义复现该单位时在技术上却是非常困难且昂贵的。因此使用将材料特性赋予标准值而建立的实用标尺实现测量则显得更为方便。虽然一个标准值标尺和单纯的约定标尺在理论上彼此不同，但就标准物质/标准样品使用而言它们是类似的，因此都作为约定标尺一起讨论。

12.1.2 约定标尺是以标准物质/标准样品赋值为基础，赋值由标准规范、国际提议或其它标准文件规定，因此复现约定标尺的一个固定点的标准物质/标准样品在全世界应当具有相同性质，这种类型的有证标准物质/标准样品按特性值定值，亦即在标准仪器上用标准方法测量。

12.1.3 显然标准物质/标准样品只能保证一个测量标尺的固定点。在标尺的测量上，或是要求一个固定点和通过此点的一个数学函数，或要求两个或多个固定点，在各点之间应用规定的内插方法。

注：存在一些特殊的和不连续的标尺。例如在地质实验中用于测量硬度的Mohs'标尺，该标尺是以赋予十个硬度级的十个矿物为基础，每一比较硬的矿物都能将比较不硬的矿物划痕。

12.1.4 一个约定标尺有两个基本前提条件：一个是用于复现固定点的标准物质/标准样品，另一个是相应的测量程序的标准规范（或类似文件）。它们都应严格确定以确保在该约定标尺上的测量一致性。标准规范提供建立和使用以赋值为基础的标尺所需

要的信息，或者提供依据假设的测量中所使用的实验和计算的程序。建议在详述测量程序的同一标准规范中规定对于有证标准物质/标准样品的要求。借助于必需的有证标准物质/标准样品和相应的标准规范，用户能创建测量标尺，并利用这一标尺测量其样品或校准仪器。

12.1.5 在估计某一标尺上的测量不确定度时，用户应考虑创建标尺的不确定度以及用有证标准物质/标准样品确定固定点时的不确定度。有时用户的最终使用中所需的不确定度水平比由有证标准物质/标准样品所确定的固定点的不确定度要低（例如血液 pH 测量）。他们应当意识到在标尺上测量的不确定度必定大于固定点的不确定度。另外，有证标准物质/标准样品的重复测量和标尺的建立（测量点的合理选择、内插方法的特征及重复性等）也影响总不确定度。

12.1.6 确定标尺固定点的有证标准物质/标准样品的选择应当取决于最终使用要求的不确定度水平。为使标尺上测量值的不确定度减到最小，用户应当使用以标尺单位定值的有证标准物质/标准样品。显然，用户理应通晓有关复现标尺的程序以及正确使用该有证标准物质/标准样品的声明的全部信息。

在某些情况下，以标尺单位定值的有证标准物质/标准样品若得不到或价格昂贵，或者在测量的不确定度水平下不必使用这种有证标准物质/标准样品，则用户可以应用纯的化学化合物来确定固定点。若选择此方法，用户应当知道物质纯度和所依据标尺的特性之间的关系，而且测量的不确定度只能粗略估计。

约定标尺有多种多样，确定它们时有证标准物质/标准样品的使用方法很不相同。为了说明一些约定标尺的不同特性，下面给出文献目录中所提及标准中的例子。

12.2 pH 标尺

12.2.1 由于绝对单离子活度不能用实验方法测量，因而 pH 被认为是一个不严格的物理量。为了使被测的 pH 尽可能有意义，采用了一个约定的 pH 标尺，它由赋予 pH 值的标准溶液来定义。这些溶液的 pH 值是通过测量无迁移的氢-银/氯化银电池的电动势，并根据约定用给定的计算方法计算得到的。

12.2.2 很多国家标准规范中描述了标准溶液的制备以及 pH 的赋值方法，标准溶液的标准值不确定度限定在千分之几的 pH 单位之内。

12.3 辛烷值

12.3.1 辛烷值标尺是由 ASTM（美国材料与试验协会）和 IP（英国石油学会）联合制定的标准规范定义的。国际标准 [8]，[9] 以及许多国家标准都参考了这些文件。ASTM D 2699—95a/IP273 和 ASTM D 2700—95a/IP236 分别描述了按研究方法和按发动机法作为发动机燃料爆震特性的检验方法。在这两个标准中，燃料的辛烷值通过比较燃料的爆震趋势与在标准操作条件下已知辛烷值的 ASTM 标准燃料的混和物爆震特性而测

定。标准物质/标准样品和混合的附属设备在这两个标准的附件中给出。

12.3.2 ASTM 标准参考了 NIST (美国国家标准技术研究院) 的标准物质/标准样品 SRM No. 1816a (异辛烷, 纯度 99.987%) 和 SRM No. 1815 (正庚烷, 纯度 99.987%)。这些样品主要用于商业生产的 ASTM 爆震检验标准燃料的定值, 在该标准中给出了这些标准燃料的规范, 也列出了供应商, 并由供应商承担标准物质/标准样品符合规范要求的责任。ASTM 根据样品的物理特性进行定值, 供应商必须检验待定值的标准物质/标准样品并同时检验相应的 SRM 以确保生产可接受的标准物质/标准样品的溯源性。ASTM 给供应商发证书, 授权他们保证发行的标准物质/标准样品是按规定测试的并提供测试结果。

13 有证标准物质/标准样品和标准物质/标准样品的选择

13.1 总则

13.1.1 标准物质/标准样品, 特别是有证标准物质/标准样品, 可以用于测量过程中各种用途。这些用途包括:

- 校准;
- 建立计量溯源性;
- 方法确认;
- 给其他材料特性值进行赋值;
- 质量控制。

13.1.2 符合 CNAS-CL04 和 CNAS-GL017 生产的标准物质/标准样品和有证标准物质/标准样品是最佳选择。理论上相关文件中会明确说明该符合性。用户可查看, 如未附说明, 请咨询标准物质/标准样品生产者。

13.1.3 不是每个标准物质/标准样品都能用于每种用途。在一个特定的测量过程中, 标准物质/标准样品仅能用于单一用途。

例: 浓度经确定的天然气混合物 (甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、氮气、二氧化碳) 可以用来校准气相色谱 (GC), 但在同一测量过程中, 同一有证标准物质/标准样品不能同时用来检查 GC 的正确性。然而, 同一有证标准物质/标准样品可用来评价操作的其他方面, 如保留时间、峰间距及准确性。

13.1.4 标准物质/标准样品可有不同的形态。常见的形态包括:

- a) 具有化学纯度和其他特性 (如熔点、粘度、燃烧焓) 的纯物质;
- b) 通常由纯物质用重量法制备得到的标准溶液和气体混合物;
- c) 表征了选定特性组成 (如特定化学成分) 的基体标准物质/标准样品。此类标

准物质/标准样品可由天然或人工合成获得；

d) 表征了诸如熔点、粘度、辛烷值、闪点、硬度和吸光率特性的物理化学标准物质/标准样品；

e) 表征了诸如味道、香气等功能特性的标准实物或人工制品。此类标准物质/标准样品可包括从纤维种类到微生物标本的样品。

是否选择有证标准物质/标准样品或其他标准物质/标准样品用作某种用途取决于诸多因素，如特定的应用和可获得性。

13.1.5 标准物质/标准样品可从互联网各种数据库中查询到，如COMAR、各国计量院关键比对数据库（KCDB）、标准物质/标准样品生产者网站。

13.2 有证标准物质/标准样品的选择

13.2.1 本文件中所提有证标准物质/标准样品至少附带下列信息的文件：

- 生产者或签发证书的认定机构的情况；
- 对标准物质/标准样品的描述，应包括清晰说明标准物质/标准样品来自于动植物的种类；
- 有证标准物质/标准样品的预期用途；
- 对于每个特性的特性值和相应（扩展）不确定度；
- 有证特性值的计量溯源性；
- 证书的失效日期（或有效期）；
- 使用说明，包括限制说明；
- 适宜的存储条件。

注：对于定性测量用有证标准物质/标准样品，特性（如颜色）可用数字表示，不确定度可用概率表示。

13.2.2 预期用途阐明测量过程中有证标准物质/标准样品的用途。

13.2.3 实验室需要能解释和证明选择有证标准物质/标准样品的理由，也包括某特定有证标准物质/标准样品不适用的理由。使用者应对标准物质/标准样品进行正式的适合性评价，除非有证据表明标准物质/标准样品的选择不会显著影响测量结果。图2中给出了如何进行适合性评价。13.3给出了在评价中需要包含的各个方面。

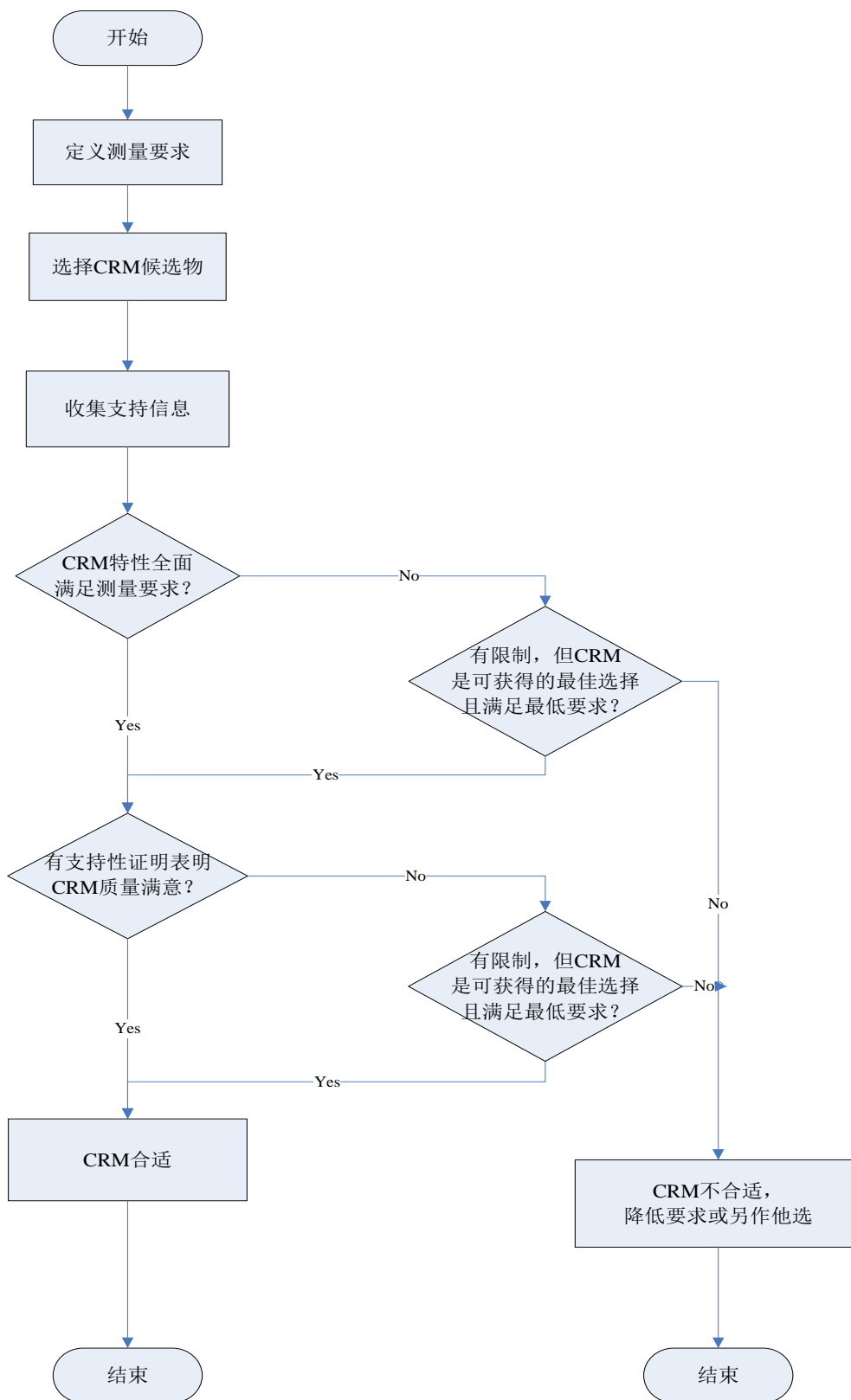


图 2 有证标准物质/标准样品适合性评价（修改采用[16]）

13.3 标准物质/标准样品的选择

13.3.1 为讨论标准物质/标准样品的选择（有证标准物质/标准样品除外），有两点需要考虑：

- a) 表征过的标准物质/标准样品；
- b) 未经表征的标准物质/标准样品，即标准物质/标准样品没有特性。

具有声称特性值的标准物质/标准样品需要满足 CNAS-GL017 的要求，因此，特性值需具有计量溯源性（最好溯源到 SI 单位制）。为满足相关用途，这些标准物质/标准样品需有与标准物质/标准样品证书中信息量至少相同的文件信息包。对于此类标准物质/标准样品，适用性要求等同于有证标准物质/标准样品（见 13.2）的选择。

13.3.2 许多标准物质/标准样品没有特性值。大多数的应用须知道标称值或特性值的预期范围。此类标准物质/标准样品经常用来做各种精密度控制，如日常的实验室内部质量控制。

此外，为保障使用，此类标准物质/标准样品应按照 CNAS-GL017 进行均匀性和稳定性的核查。

注：有一些情况即使标准物质/标准样品没有稳定性数据也能在测量过程中使用。这些情况仅限于在测量过程中此类标准物质/标准样品的稳定性可用另一种标准间接证明，如在测量过程中使用的已证明稳定性的标准物质/标准样品（有证标准物质/标准样品）。

13.4 与测量系统的相关性

有证标准物质/标准样品的使用者应根据证书上提供的认定（定值）的方法、预期用途的声明、有证标准物质/标准样品正确使用的说明等因素，考虑有证标准物质/标准样品的何种特性与测量程序相关。

- a) **水平**。有证标准物质/标准样品应具有与测量过程相适应的水平，如浓度。
- b) **基体**。有证标准物质/标准样品应与用于检测过程的对象（待测物）具有尽量相近的基体，如低合金钢中的碳或不锈钢中的碳。
- c) **形态**。可能是试片或加工样或粉末，也有可能需要进一步的制备。最好使用与待测样品形态相同（如固体或气体）的有证标准物质/标准样品。
- d) **最小样品取样量**。若有证标准物质/标准样品证书上规定了能代表总体的最小取样量，使用者必须遵循。
- e) **量**。有证标准物质/标准样品的量对于整个实验项目应当充足，必要时还需要有所预留。避免在一个特定的测量过程中还需开启其他单元，除非有证标准物质/标准样品是供单次使用。
- f) **稳定性**。只要可能，有证标准物质/标准样品应在整个试验阶段中具有稳定的特性。具体有如下三种情况：
 - 1) 特性稳定，无需采取预防措施；
 - 2) 经认定的特性值可能受储存条件的影响，比如，在开瓶前后均需按照证书中的条件进行储存；
 - 3) 有证标准物质/标准样品证书已确定在规定时间内（以已知速率发生变化的）特性。使用者应遵循在证书或其他相关文件中的使用说明。特性值及其不确定度仅在这些条件下是有效的。
- g) **标准值可接受的不确定度**。标准值的不确定度需要与 1.1 中描述的精密度和正

确度要求相匹配。

- h) **替代性**。只要相关，使用者需要评估有证标准物质/标准样品是否与预期用途具有替代性[18][19]。可能会有来自有证标准物质/标准样品生产者的评价数据帮助使用者评价有证标准物质/标准样品的替代性。
在这种情况下，基质效应和样品处理的影响都需要评价。

附录A

(资料性附录)

标准物质/标准样品一般应用的关键特性

见表 A. 1。

表 A. 1 标准物质/标准样品的关键特性及其一般应用方面的相关性

	精密度控制	偏倚控制	校准/约定刻度	给其他材料赋值
感兴趣的特性的描述	需要	需要	需要	需要
特性值		需要	需要	需要
给出的不确定度		需要	需要	需要
均匀性的规定水平	需要	a	a	a
稳定性的规定水平	需要	a	a	a
计量溯源性的描述		需要	需要	需要
使用说明书	需要	需要	需要	需要
证书的有效期		需要	需要	需要
a 给出的特性值相关的不确定度已包括此贡献。				

附录B

(资料性附录)

校准模型和相关联不确定度模型

B.1 单点校准

B.1.1 假定 y_{CRM} 和 y_{sample} 分别是测量有证标准物质/标准样品和实际样品得到的响应值, x_{CRM} 是有证标准物质/标准样品的特性值, 样品的测量结果可由下式计算:

$$x_{sample} = x_{CRM} \frac{y_{sample}}{y_{CRM}} \quad (B.1)$$

x_{sample} 相关联的不确定度可以由下式计算

$$u^2(x_{sample}) = x_{sample}^2 \left\{ \frac{u^2(x_{CRM})}{x_{CRM}^2} + \frac{u^2(y_{CRM})}{y_{CRM}^2} + \frac{u^2(y_{sample})}{y_{sample}^2} \right\} \quad (B.2)$$

不确定度 $u(x_{sample})$ 仅包含了测量重复性及与有证标准物质/标准样品特性值相关的不确定度; 通常, 该不确定度计算还应加入由诸如抽样、再抽样和样品转化等带来的不确定度。

B.1.2 这一模型的应用及其相关的不确定度评估限定用于以下情况: x 和 y 变量间的关系能够使用下式完全覆盖所感兴趣的范围:

$$y = a_1 x$$

式中, a_1 表示斜率。若存在显著的零点偏离或者需要考虑非线性, 那么单点校准模型可能是无效的, 或者需在标准不确定度表达式中加入其他因子。

B.2 双点校准

B.2.1 双点校准需要两个有证标准物质/标准样品, 其一的特性值要高于未知样品的值, 另一个要低于未知样品的值。两个有证标准物质/标准样品的结果用于线性内插。因此, 应选择足够小的区间以保证检测器的非线性(若有)不会导致未知样品赋值偏倚。因此, 区间的最大值取决于所用测量系统的非线性。

B.2.2 双点校准模型如下:

$$x_{sample} = \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1} (y_{sample} - y_1) + x_1 \quad (B.3)$$

式中, y 表示响应值, x 表示待测量(例如浓度)。有证标准物质/标准样品的特性值用 x_1 和 x_2 表示, 它们的响应分别为 y_1 和 y_2 , 样品的响应值为 y_{sample} , 样品值为 x_{sample} 。

x_{sample} 的合成标准不确定度可以根据不确定度传播律的右边用各变量的不确定度来

表示。

x_{sample} 的合成标准不确定度如下计算：

$$u^2(x_{\text{sample}}) = \left[\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial x_1} \right]^2 u^2(x_1) + \left[\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial x_2} \right]^2 u^2(x_2) + \left[\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial y_1} \right]^2 u^2(y_1) + \left[\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial y_2} \right]^2 u^2(y_2) + \left[\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial y_{\text{sample}}} \right]^2 u^2(y_{\text{sample}}) \quad (\text{B. 4})$$

式中，各灵敏系数可以用 x_{sample} 表达式的差分式给出。灵敏系数的表达式如下：

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial x_1} &= -\frac{y_{\text{sample}} - y_1}{y_2 - y_1} + 1 \\ \frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial x_2} &= -\frac{y_{\text{sample}} - y_1}{y_2 - y_1} \\ \frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial y_1} &= \frac{x_2 - x_1}{(y_2 - y_1)^2} (y_{\text{sample}} - y_1) - \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1} \\ \frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial y_2} &= -\frac{x_2 - x_1}{(y_2 - y_1)^2} (y_{\text{sample}} - y_1) \\ \frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial y_{\text{sample}}} &= \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1} \end{aligned}$$

不确定度 $u(x_{\text{sample}})$ 仅包含了测量重复性及与有证标准物质/标准样品特性值相关的不确定度的效应；通常，该不确定度计算还应加入由诸如抽样、二次抽样和样品转化等带来的不确定度。

B.3 多点校准

B.3.1 多点校准是应用广泛的校准技术。它不需要如无零偏差（单点校正）、仪器响应值 y 和特性值 X 关系的线性（双点校准和单点校准）之类的假定。

B.3.2 为测量响应值获得一个未知样品的测量值，多点校准的数据通常需要使用一个拟合程序以及一个适当的模型来获得。在大多数情况下，应使用最小二乘法得到校准模型的参数。

B.3.3 用于曲线拟合的方法有很多。为传播 x 和 y 的不确定度，考虑到各自的不确定度，应采用一种在两个方向上使平方差最小的方法。在气体分析领域，这种方法已在 ISO 标准[20]中采用。

B.3.4 作为最小二乘拟合的次优备选，传统的普通最小二乘法也可以使用。参考文献[23]给出了实例。

B.4 标准加入

在分析化学文献中，有一种特别的多点校准方法叫做标准加入法。不同于使用独立的校准物，校准标准被添加到（已转化的）样品中。测量值通过外推法得到。

附录C (资料性附录)

决策错误

根据精密度和正确度评定测量过程总有可能出现错误结论，这是因为：

- a) 测量结果的不确定度，以及
- b) 通常进行的重复测定次数是有限的。

虽然增加测量的次数将减小做出不正确结论的机会，但在很多情况下，由于增加测量次数要增加测量费用，因而要将增加测量次数的经济性与做出错误结论的风险相权衡。因此在制定评价测量程序的准则时，必须考虑最终使用要求的精密度和正确度水平。

基于本指南的目的，使用了术语“原假设”。

这种情况下，原假设为测量过程的偏倚不超过实验者所选择的限度而方差不超过预定值，备择假设是与原假设相反的假设（同时见 ISO 3534-1）。

在接受或拒绝原假设时可能会出现两种类型的错误：

- a) 第一类错误：当实际上原假设为真时，拒绝原假设犯的误差。
 - 1) I 型风险：犯第 I 类错误的概率，其值随实际情况而异。
 - 2) 显著性水平：一个给定值，通常记为 α ，它是犯第 I 错误的概率界限。
- b) 第二类错误：当实际上备择假设为真时，没有拒绝原假设的误差。

1) II 型风险：犯第 II 类错误的概率通常以 β 表示，其值随实际情况而异，且仅在备择假设明确规定时才能计算；

2) 检验的功效：未犯第 II 类错误的概率通常指定为 $1-\beta$ 。它是当实际上备择假设为真时，拒绝原假设的概率。

α 和 β 值的选择通常是基于经济上的考虑，它取决于决定结果的重要程度。这些值连同备择假设应在测量过程开始之前予以选择。

参考文献

- [1] ISO Guide 34, *General requirements for the competence of reference material producers*
- [2] ISO Guide 35, *Reference materials — General and statistical principles for certification.*
- [3] ISO Guide 80, *Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs)*
- [4] ISO/IEC 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*
- [5] ISO 15189, *Medical laboratories -- Particular requirements for quality and competence*
- [6] NEN 7779, *Environment - Measurement Uncertainty*
- [7] ISO 5725-1, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions*
- [8] ISO 5725-2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*
- [9] ISO 5725-3, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method*
- [10] ISO 5725-4, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method*
- [11] ISO 5725-5, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method*
- [12] ISO 5725-6, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 6: Use in practice of accuracy values*
- [13] ISO 7870-5, *Specialised control charts*
- [14] ISO 16269-4, *Statistical interpretation of data -- Part 4: Detection and treatment of outliers*
- [15] Snedecor, G. W. ; Cochran, W. G. (1989). *Statistical Methods* (8th ed.). Ames, Iowa: Blackwell Publishing Professional
- [16] International Laboratory Accreditation Cooperation, " ILAC G9:2005 Guidelines for the Selection and Use of Reference Materials",

<http://www.ilac.org>

- [17] ISO Guide 31, *Reference materials — Contents of certificates and labels.*
- [18] ISO 15194, *In vitro diagnostic medical devices -- Measurement of quantities in samples of biological origin -- Requirements for certified reference materials and the content of supporting documentation*
- [19] Vesper H.W., Miller W.G., Myers G.L., *Reference Materials and Commutability*, ClinBiochem Rev. 28(4) (2007), pp.139 - 147
- [20] ISO 6143, *Gas analysis -- Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures*
- [21] Analytical Methods Committee (AMC) Technical brief No. 10. *Fitting a linear functional relationship to data with error on both variables*, Royal Society of Chemistry 2002, UK
- [22] B.D. Ripley, M. Thompson, *Regression techniques for analytical bias*, Analyst 112(1987), pp. 377-383
- [23] Ellison S.L.R, Rosslein M., Williams A. (eds.), “*Eurachem/Citac Guide — Quantifying uncertainty in analytical measurement*”, 3rd edition, LGC, London 2012