

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1507—2015

标准物质的选择与应用

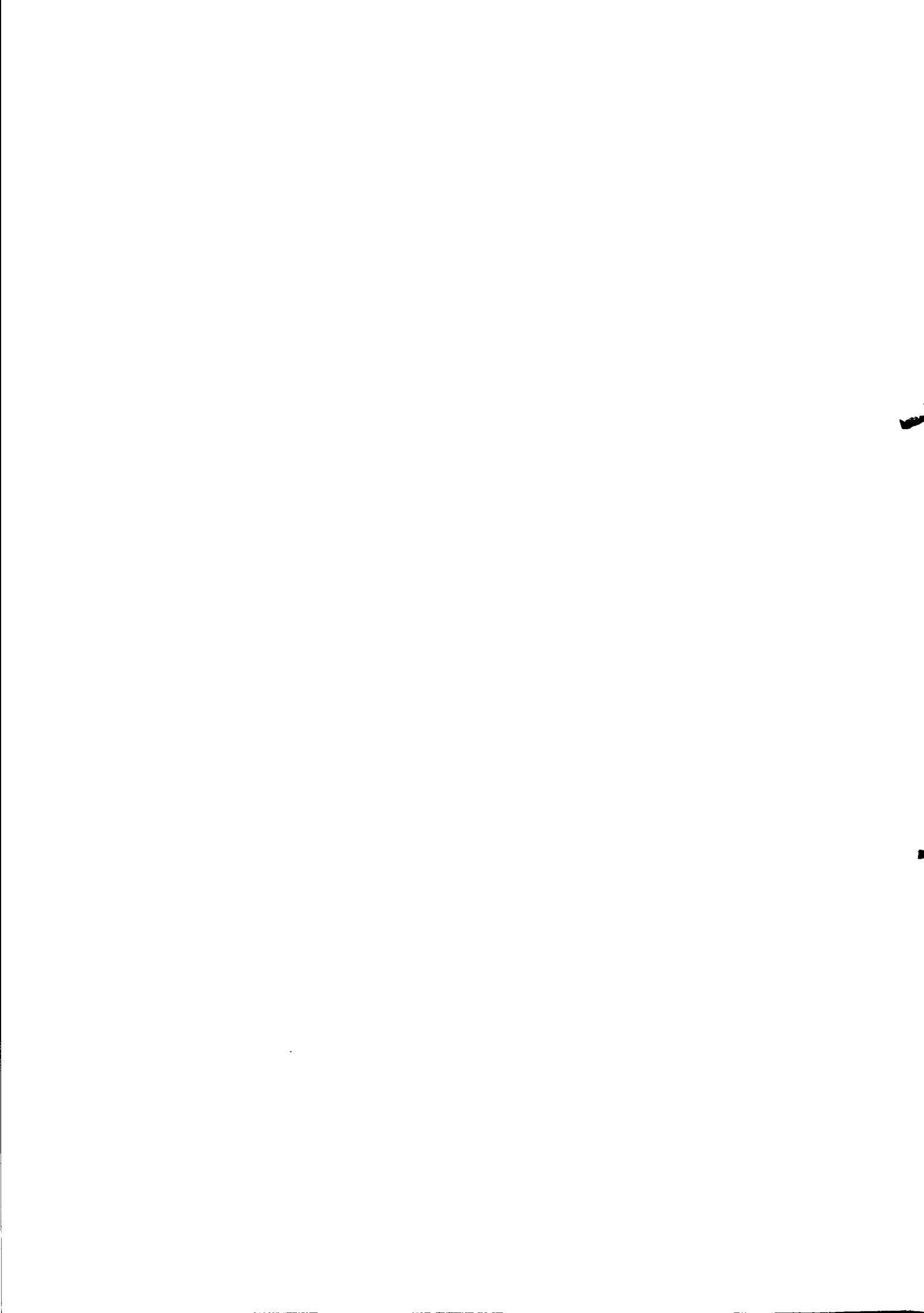
The Selection and Use of Reference Materials

2015-01-30 发布

2015-04-30 实施



国家质量监督检验检疫总局 发布



标准物质的选择与应用

The Selection and Use of Reference Materials

JJF 1507—2015

归口单位：全国标准物质计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

参加起草单位：国家地质实验测试中心

国家环境保护总局标准样品研究所

卫生部北京医院

钢铁研究总院

本规范主要起草人：

卢晓华（中国计量科学研究院）

倪小丽（中国计量科学研究院）

汪 斌（中国计量科学研究院）

参加起草人：

王苏明（国家地质实验测试中心）

田 文（环境保护部标准样品研究所）

张传宝（卫生部北京医院）

唐本玲（钢铁研究总院）

目 录

引言	(Ⅲ)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语及定义	(1)
3.1 控制图	(1)
3.2 实验标准偏差	(2)
3.3 基体效应	(2)
3.4 离群值	(2)
3.5 统计离群值	(2)
3.6 歧离值	(2)
3.7 检出水平	(2)
3.8 剔除水平	(2)
4 标准物质及其作用	(3)
4.1 标准物质及其特性值的类型	(3)
4.2 标准物质的定值类型	(3)
4.3 标准物质特性值的不确定度	(4)
4.4 标准物质特性值的计量溯源性	(5)
4.5 标准物质的主要用途	(5)
4.6 约定参考标尺建立与保持中标准物质的作用	(6)
5 标准物质在校准中的应用	(7)
5.1 概述	(7)
5.2 校准模型	(8)
6 标准物质在材料赋值中的应用	(8)
6.1 概述	(8)
6.2 纯物质	(9)
6.3 称量法与容量法制备	(9)
6.4 滴定分析	(10)
7 标准物质在测量方法/程序确认中的应用	(11)
7.1 概述	(11)
7.2 测量数据要求	(11)
7.3 测量精密度的评估	(11)
7.4 测量正确度的评估	(13)
7.5 计量溯源性的建立与保持	(14)
8 标准物质在测量质量控制中的应用	(15)

8.1	概述	(15)
8.2	测量精密度的核查	(15)
8.3	质量控制图	(17)
8.4	实验室间比对	(18)
9	标准物质的选择	(19)
9.1	测量结果限度要求	(19)
9.2	与测量系统的相关性	(20)
9.3	选择程序	(20)
10	标准物质的维护与使用	(22)
10.1	保存	(22)
10.2	使用	(22)
10.3	核查	(23)
附录 A	利用标准物质建立计量溯源体系	(25)
附录 B	标准物质在约定参考标尺建立与保持中的应用举例	(28)
附录 C	常见线性回归校准模型	(30)
附录 D	利用标准物质开展多点方法确认(偏移评估)的实例	(35)
附录 E	决策错误	(38)
附录 F	质量控制图-常规控制图	(39)

引 言

标准物质作为量值溯源与传递的载体得到了广泛的应用，标准物质的合理选择与应用对于确保上述活动的有效性具有重要意义。本规范的主要目的是：从应用的角度促进对标准物质基本概念、属性、作用的理解，指导用户根据使用目的，以正确的方式选择和使用标准物质，并借此有效地建立测量结果的计量溯源性，实现测量结果的可比、可靠。

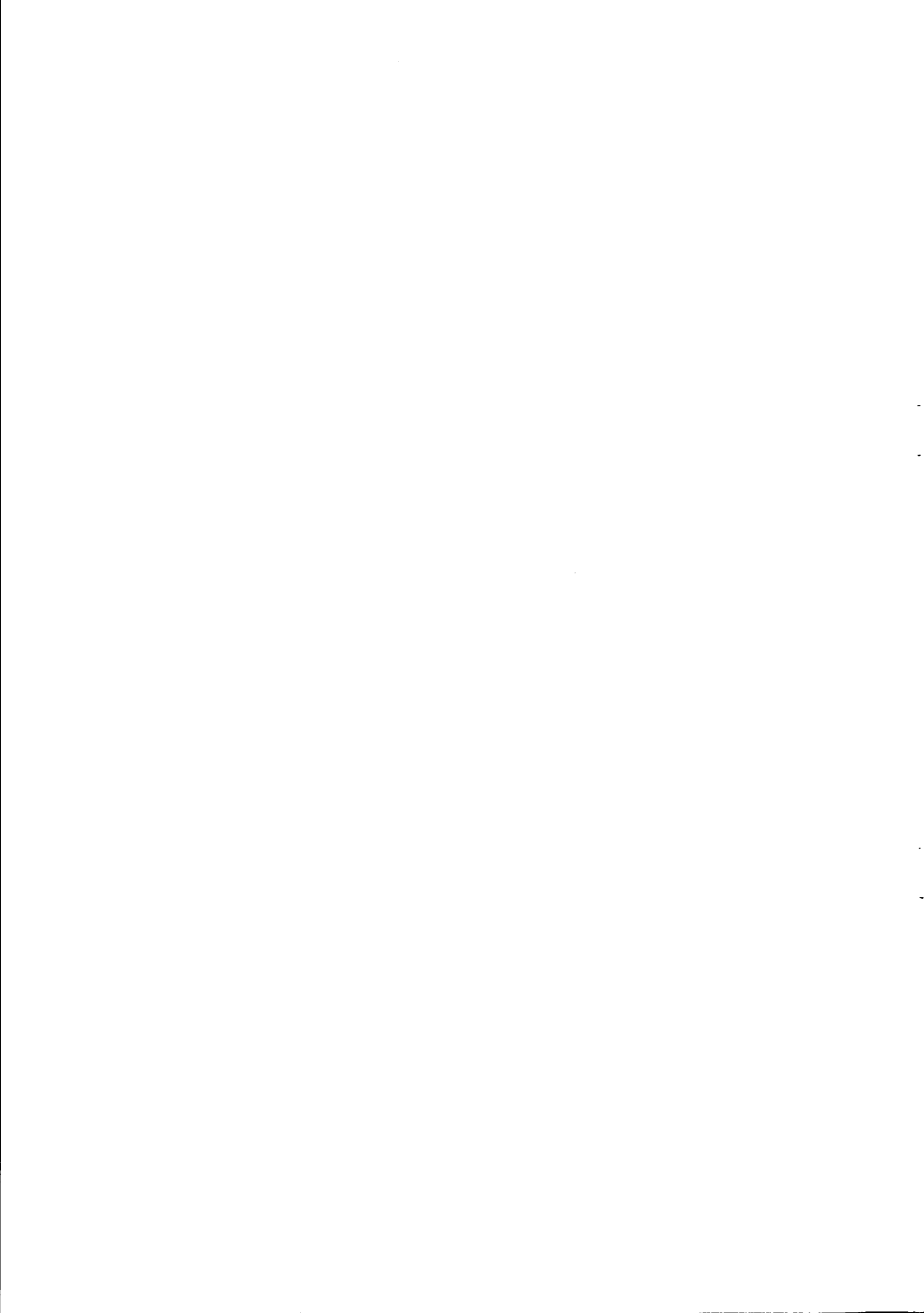
本规范主要参照 ISO 指南 33《有证标准物质的使用》制定，同时参考了 OIML D18《有证标准物质在国家法制计量服务机构计量控制覆盖领域的应用 基本原理》、GB/T 6379《测量方法与结果的准确度(正确度和精密度)》、EURACHEM/CITAC 指南《分析测量不确定度量化》等国内外文件，并根据我国国情，对标准物质的主要用途、标准物质的有效选择以及各类应用中需遵循的通用原则等进行了规定和阐述，在附录中给出相关数据判定基本假设、不确定度评定方面的介绍及应用实例等。

本规范采用的统计学方法基于以下假设：

- 1) 有证标准物质的认定值是对特性值真值的最佳估计；
- 2) 无论与材料(均匀性)还是测量过程有关，所有变异性均是随机的，标准物质特性量的定值结果和利用标准物质开展的测量结果均符合正态分布。

基于以上假设，JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》中规定的不确定度传播与评定方法适用于本规范。

本规范为首次发布。



标准物质的选择与应用

1 范围

本规范规定了标准物质,尤其是有证标准物质的主要用途和在选择与使用方面的通用原则,适用于指导标准物质在法制计量、测量及相关领域中的应用。

本规范还可为标准物质研制(生产)机构提供参考,以根据用户使用目的,研制适用的标准物质,提高为用户提供标准物质技术服务的能力。

注:本规范中,有证标准物质指国家一级标准物质、二级标准物质。

2 引用文件

本规范引用以下文件:

- JJF 1001 通用计量术语及定义
- JJF 1005 标准物质常用术语和定义
- JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示
- JJF 1117.1 化学量测量比对
- GB/T 3358 统计学词汇及符号(ISO 3534, IDT)
- GB/T 4091 常规控制图(ISO 8258, IDT)
- GB/T 4883 数据的统计处理和解释 正态样本离群值的判断和处理
- GB/T 6379 测量方法与结果的准确度(正确度和精密度)(ISO 5725, IDT)
- GB/T 21415 体外诊断医疗器械 生物样品中量的测量 校准品和控制物质赋值的计量学溯源性(ISO 17511, IDT)
- GB/T 28043 利用实验室间比对进行能力验证的统计方法(ISO 13528, IDT)
- OIML D18 有证标准物质在国家法制计量服务机构计量控制覆盖领域的应用 基本原理(OIML D18: The use of Certified Reference Materials in Fields Covered by Metrological Control Exercised by National Services of Legal Metrology—Basic Principles)
- ISO/IEC 指南 99 国际计量学词汇—基本和通用概念及相关术语(ISO/IEC Guide 99: International Vocabulary of Metrology—Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM))
- ISO 指南 33 有证标准物质的使用(ISO Guide 33: Use of Certified Reference Materials)

凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本规范;凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本规范

3 术语及定义

3.1 控制图 control chart

为监测过程、控制和减少过程变异,将样本统计量值序列以特定顺序描点绘出的

图。【GB/T 3358.2 2.3.1】

注：

- 1 特定顺序通常按时间顺序或样本获得顺序。
- 2 控制图用于监测关于最终产品或者服务的特性时最有效。

3.2 实验标准偏差 experimental standard deviation

简称实验标准差(experimental standard deviation)

对同一被测量进行 n 次测量，表征测量结果分散性的量。用符号 s 表示。

【JJF 1001 3.10】

注：

- 1 n 次测量中某单个测得值 x_k 的实验标准偏差 $s(x_k)$ 可按贝塞尔公式计算：

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

式中：

- x_i ——第 i 次测量的测得值；
 n ——测量次数；
 \bar{x} —— n 次测量所得一组测得值的算术平均值。
- 2 n 次测量的算术平均值的实验标准偏差 $s(\bar{x})$ 为：

$$s(\bar{x}) = s(x_k) / \sqrt{n}$$

3.3 基体效应 matrix effect

除被测量以外，样品特性对特定测量程序测定被测量及其量值的影响。

【GB/T 21415 3.15】

注：

- 1 某个基体效应的明确原因即为一个影响量。
- 2 “基体效应”有时被错误用于因被分析物的变性或加入非真实组分(代用品)以模拟分析物等缺少互换性。
- 3 基体效应有时又称“基质效应”。

3.4 离群值 outlier

样本中的一个或几个观测值，它们离开其他观测值较远，暗示它们可能来自不同的总体。【GB/T 4883】

注：离群值按显著性的程度分为歧离值和统计离群值。

3.5 统计离群值 statistical outlier

在剔除水平下统计检验为显著的离群值。【GB/T 4883】

3.6 歧离值 straggler

在检出水平下显著，但在剔除水平下不显著的离群值。【GB/T 4883】

3.7 检出水平 detection level

为检出离群值而指定的统计检验的显著性水平。【GB/T 4883】

注：除非根据本标准(GB/T 4883)达成协议的各方另有约定， α 值应为 0.05。

3.8 剔除水平 deletion level

为检出离群值是否高度离群而指定的统计检验的显著性水平。【GB/T 4883】

注：剔除水平 α^* 的值应不超过检出水平 α 的值。除非根据本标准(GB/T 4883)达成协议的各方另有约定， α^* 值应为 0.01。

JJF 1001、ISO/IEC 指南 99、JJF 1005 中规定的相关术语适用于本规范。

4 标准物质及其作用

4.1 标准物质及其特性值的类型

4.1.1 标准物质可以不同形式存在，如：

1) 纯物质，其化学纯度和/或(痕量)杂质，或其他与纯度有关的特性得到了表征或定值；

2) 标准溶液和气体混合物，常由纯物质通过称量法或容量法制备得到，并用于校准；

3) 基体标准物质，可由包含待定特性的基体物质或合成混合物制备得到，并对特定的特性，如某种化学成分的含量进行表征或定值；

4) 物理化学特性标准物质，表征或定值特性诸如酸度、熔点、黏度、闪点、辛烷值、吸光度等；

5) 物理及材料特性标准物质，表征或定值特性诸如尺度、电学特性、材料性能特性等；

6) 实物标准或人工制品，表征或定值特性诸如气味、微生物类型、纤维类型等功能或品质特性。

4.1.2 标准物质涵盖了有证标准物质这一从属概念。标准物质通常提供两类特性值：

1) (有证标准物质的)认定值；

2) 指示值或信息值。

4.1.3 有证标准物质的认定值应具有以下基本特征：

1) 对量或特性的清晰说明；

2) 不确定度声明；

3) 计量溯源性声明；

4) 证书中规定的保质期。

4.1.4 对量或特性的清晰说明有助于确定标准物质是否满足预期用途。

例：对于土壤中的痕量元素，说明是总量、由不完全破坏得到的量(如王水溶解)、溶出量或包含该痕量元素的特定形态非常重要。

4.2 标准物质的定值类型

4.2.1 根据标准物质的定值情况，可分为以下类型：

1) 特性量定值结果可计量溯源至该特性量的测量单位，且与特定的测量方法或程序无关；

2) 特性量定值结果的计量溯源性依赖于对所建立的约定单位、约定参考标尺或对被测量和测量方法、测量程序的约定；

3) 未经充分定值或赋予可靠量值，不能提供 4.1.3 中有关信息，但具有关于特性的(单元间)均匀性和长期稳定性的信息，理想情况下，这些信息以标准不确定度、包含

区间或其他类似形式给出，以使用户使用。

例：土壤中的溶出铅是约定特性，被测量为按照规定的土壤溶出处理方法得到的溶出液中铅的含量。因此，土壤中的溶出铅标准物质不能用于土壤中总铅的测量。

4.3 标准物质特性值的不确定度

4.3.1 标准物质特性值的不确定度包含测量的不确定度和标称特性(例如同一性和序列)值的不确定度。两者的含义不同，后者建立的溯源性不同于计量溯源性。不同的定值方法和定值模式可导致不同的不确定度水平。

注：标称特性值的不确定度可用概率表示。

4.3.2 有证标准物质认定值的不确定度包括以下主要贡献分量：

- 1) 定值引入的不确定度；
- 2) 长期稳定性(保存条件下的稳定性)引入的不确定度；
- 3) 短期稳定性(运输条件下的稳定性)引入的不确定度；
- 4) 单元间差异即单元间不均匀性引入的不确定度。

注：

1 ISO 指南 35 中详细阐述了如何建立标准物质特性值的不确定度报告。该指南已转化为国家计量技术规范 JJF 1343 《标准物质定值的通用原则及统计学原理》。

2 某些情况下，详细了解不确定度的不同分量是有益的，特别是具有最大贡献的分量。标准物质研制(生产)机构可提供这些信息。

4.3.3 标准物质特性值的不确定度通常以扩展不确定度表示，并给出适当的包含因子 k ，以便于用户将其转换为标准不确定度，计算合成标准不确定度。应明确标准物质特性值不确定度的表示方式，诸如相对不确定度或绝对不确定度。标准物质特性值扩展不确定度的包含因子 k 一般取 2 或 3，当标准物质特性值及其扩展不确定度所表征的概率分布近似为正态分布且有效自由度较大时，若 $k=2$ ，则由扩展不确定度所确定的包含区间具有的包含概率约为 95%；若 $k=3$ ，则此包含区间具有的包含概率约为 99%。

例：混合气体标准物质证书中一氧化碳的物质的量分数表示为：

$$X_{\text{CO}} = (41.12 \pm 0.04) \text{ mmol/mol}; k=2$$

则扩展不确定度 U 为 0.04 mmol/mol，标准不确定度 u 采用下式得到：

$$u = \frac{U}{k} = \frac{0.04}{2} = 0.02 \text{ mmol/mol}$$

4.3.4 如果给出包含区间，则应已知特性值的(假定)概率密度函数，包括所声称区间的包含概率水平(如 95%)，用于计算标准不确定度。

例：煤气中碳含量为 760.1 mg/g，不确定度为 2.1 mg/g，并在不确定度声明中给出下述注解：该不确定度以 95% 包含概率下的包含区间表示，该标准物质可用于校准。

根据标准物质定值数据及经验，假设正态分布是合理的，95% 包含概率下的区间半宽度为标准不确定度的 1.96 倍。标准不确定度可由下式得到：

$$u = \frac{U}{k} = \frac{2.1}{1.96} = 1.05 \text{ mg/g}$$

这里，取包含因子 1.96 和 2 并无显著区别，包含因子 2 对应正态分布下 95.45% 的包含概率。当对标准物质特性值的分布情况缺乏了解时，可假设服从均匀分布，取 $k=\sqrt{3}$ ，以得到更为保守的估计。

4.3.5 由于规范体系的不断发展,较早研制的标准物质的不确定度声明可能是不完善的。一些标准物质采用各组定值数据平均值的标准偏差作为量值不确定度的主要分量,且未提供包含因子,定值数据组数较少,有效自由度较小,该情况下,可根据证书中提供的定值数据组数 n 以及要求的包含概率水平,查 t 分布的包含因子 $t_a(\nu)$ 数值表,将其作为包含因子 k 计算标准不确定度;一些标准物质的定值中,忽略了单元间均匀性(对于批定值)和/或稳定性的影响。忽略所造成的影响取决于有证标准物质的性质及用途。

注:

- 1 对特性值不确定度的低估可导致在方法确认或质量控制中产生错误的结论。同样,可导致在校准或材料赋值中,产生不一致的结果。
- 2 如果声称的不确定度过小,扩展不确定度的包含水平(level of coverage)则相应较低。

4.4 标准物质特性值的计量溯源性

计量溯源性是测量结果的特性。通过定值得到的标准物质特性值及其不确定度也是一个测量结果,也应具有该特性。标准物质特性值的计量溯源性由以下信息支持:

- 1) 被测量及所赋特性值溯源至的测量单位;
- 2) 特性值的不确定度、不确定度评估模型及所涉及的基本分量;
- 3) 测量中使用的测量标准,包括标准物质;
- 4) 定值所采用的测量方法/技术(包括样品处理/转化所采用的方法);
- 5) 定值模式(如一种方法、两种独立方法、多家实验室定值等)。

4.5 标准物质的主要用途

4.5.1 标准物质具有测量标准的属性。标准物质,尤其是有证标准物质,广泛用于以下目的:

- 1) 校准;
- 2) 建立计量溯源性;
- 3) 为其他材料赋值;
- 4) 测量方法/程序确认;
- 5) 测量质量控制。

4.5.2 为使以相同测量单位表示的测量结果在计量溯源性的基础上实现可比,应确保所有测量设备经过适当校准,测量方法/程序经过适当确认,同时应具有质量控制程序监控检测和校准的有效性。应选用适当的标准物质作为开展上述活动的工具。有关利用标准物质建立计量溯源体系的实例见附录 A。

注:

- 1 校准和检测实验室管理体系的文字标准,如 ISO/IEC 17025、ISO 15189,要求测量结果具有对相应测量单位的计量溯源性。大多数情况下,该测量单位是 SI 单位。
- 2 国际法制计量组织(OIML)在 OIML D18 中给出了有证标准物质在法制计量控制领域的基本功能,即用作标准来检定、校准和测试测量设备;证明(certify)测量程序和/或测量不确定度;在测量过程中校准测量设备。
- 3 一些国际组织、国家或测量团体建立了由标准物质、参考测量方法和参考实验室在内的参考测量体系,尤其是在测量结果不能直接计量溯源至 SI 单位的情况下。

图 4.1 给出典型的、包括取样和样品制备在内的测量示意图，用于指明标准物质在其中发挥的作用。

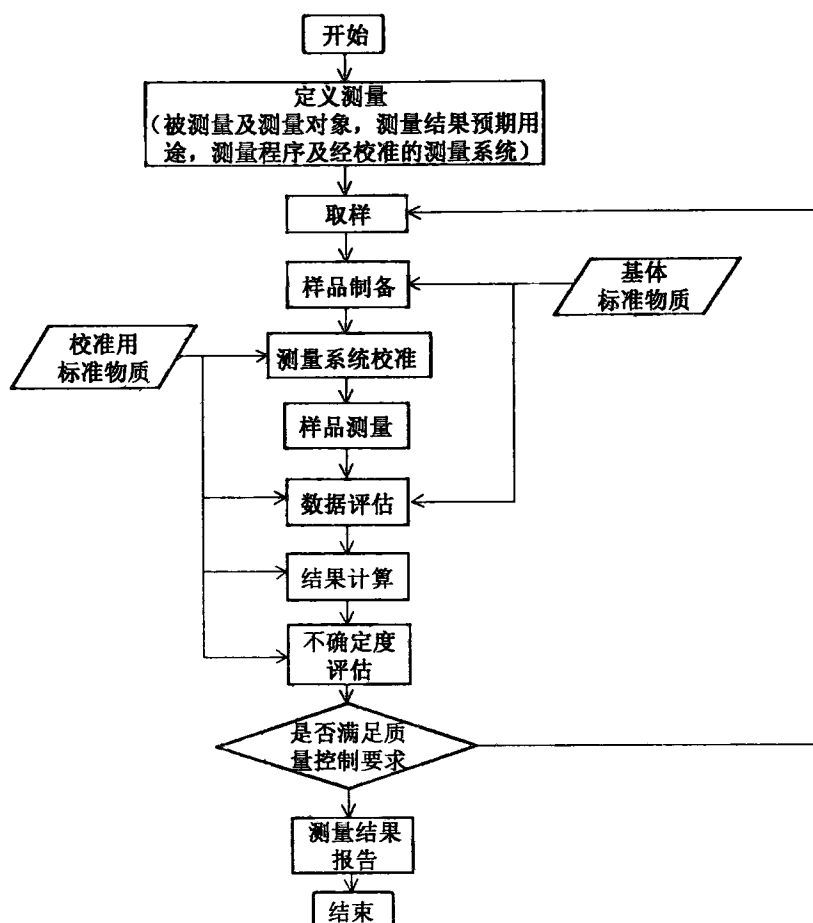


图 4.1 典型测量示意图及标准物质在其中的作用

4.5.3 并不是每一种标准物质都可用于 4.5.1 中所描述的各种用途。在一个特定的测量中，一个给定的标准物质只能被用于单一用途。

例：对甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、甲基丙烷和二氧化碳含量定值的合成天然气标准物质可用于气相色谱的校准，该标准物质不能在同一测量中被用于气相色谱的性能检查。

4.5.4 只有认定值能够用于校准，为其他物质赋值以及测量正确度确认，并通过这些活动声明测量结果的计量溯源性。

4.5.5 指示值或信息值仅提供有关量或特性的参考信息或标称值，通常缺少明确的计量学溯源性，缺少不确定度信息或不确定度评估不全面。指示值和信息值可用于判断标准物质的适用性，或根据其提供的参考信息，用于精密度、回收率测定等质量控制活动。

注：在我国，指示值有时习惯称作参考值，这时，所指的“参考值”不符合 ISO/IEC 指南 99 及 JJF 1001 中参考值的定义，不能作为认定值使用。

4.6 约定参考标尺建立与保持中标准物质的作用

4.6.1 对于某些特定测量，在国际单位制(SI)不适用时，有必要建立、保持和使用 SI 单位以外的约定单位及约定参考标尺。有些量可以在 SI 单位框架内测量，但是根据其

单位定义进行复现具有技术难度或较为昂贵，在这种情况下，借助由物质特性所赋予的参考值建立实用标尺更为实用。标准物质可为约定参考标尺的建立提供固定点。有关标准物质在约定参考标尺建立与保持中的应用举例见附录 B。

4.6.2 约定参考标尺由国际公认的标准规范、国际建议或其他参考文件规定。这些文件为建立和应用该约定参考标尺提供必要的详细信息，或为基于假设的测量中所涉及的实验和计算程序提供协议。所有用于实现约定参考标尺上某一固定点的标准物质的赋值应具有可比性。为确保该可比性，该类型有证标准物质的特性值应在计量或其他授权实验室采用参考方法和标准设备进行测量得到，如：一系列由世界卫生组织发布的、规定了国际单位的国际参考物质；针对水溶液酸度(pH)测量建立的国家计量基准及通过该基准建立的包括 pH 国家一级标准物质、二级标准物质在内的 pH 量值溯源系统。标准物质用户应熟知约定参考标尺建立、应用及相关标准物质正确使用方面的信息和要求。

4.6.3 为了评估测量不确定度，用户应考虑标尺建立过程中的不确定度及与通过标准物质确定固定点相关的不确定度，并认识到，在该标尺上的测量不确定度包含了固定点的不确定度分量。应根据最终应用中要求的不确定度水平选择用于确定标尺上固定点的有证标准物质。

4.6.4 为有效建立基于约定参考标尺的测量结果的计量溯源性，降低测量不确定度，所选用的标准物质应以标尺单位定值。特定情况下，如以标尺单位定值的有证标准物质无法得到或过于昂贵，或相对于要求的测量不确定度水平不必使用有证标准物质，可使用纯化合物确定固定点，但应注意物质纯度与建立标尺所基于的特性之间的相关性，在这种情况下，测量不确定度只能得到粗略的评估。

5 标准物质在校准中的应用

5.1 概述

5.1.1 根据包括测量模型在内的测量程序，可通过已校准的测量系统对样品进行测量，并直接或借助数学模型转换得到样品中被测量的值。有证标准物质可作为校准中的测量标准，通过不间断的校准链，以相对直接的方式实现测量结果对选定参照对象，如测量单位定义、约定参考标尺、约定测量程序或有证标准物质本身的计量溯源性。

5.1.2 对校准中所使用有证标准物质的说明应包括该标准物质的计量溯源性和测量不确定度信息以及利用该标准物质建立校准等级序列的时间。

5.1.3 有证标准物质用于测量系统的校准时，应考虑以下因素：

- 1) 物理形态；
- 2) 定值特性的适宜性；
- 3) 标准物质的互换性和基体效应；
- 4) 特性值的范围及与测量范围的相关性；
- 5) 特性值的不确定度水平。

5.1.4 当有证标准物质受物理形式、特性值范围的限制时，该有证标准物质不能直接用于校准，如：可得到纯物质标准物质，但校准方法却需要该物质以溶液或气体形式存在时。利用有证标准物质制备工作用校准物的相关要求参见本规范第 6 章：标准物质在

材料赋值中的应用。

5.1.5 当测量示值与特性值可能存在偏离比例关系的情况下，有必要在校准时运用一系列有证标准物质或校准物。

5.1.6 在运用有证标准物质和工作用校准物开展校准时，应在一定程度上建立质量保证和质量控制措施。至少，应运用适当的质量控制物质、之前的校准物或其他手段进行检查，以确保前、后校准间的一致性。

注：检查校准的一致性可与其他质量保证或质量控制措施结合，以确保校准测量结果的有效性。

5.1.7 校准间隔可根据测量系统的类型、漂移特性、所要求的不确定度水平等确定。

5.2 校准模型

5.2.1 标准物质的特性值可通过校准模型引入样品测量结果的计算中。常用的线性校准模型包括：

- 1) 单点校准；
- 2) 括弧法校准；
- 3) 多点校准；
- 4) 标准加入法校准。

在分析化学领域，多点校准得到了广泛应用。校准曲线的建立是基于一套校准物的测量以及适当的曲线拟合方法，常采用的拟合方法为线性最小二乘法；单点校准法是最简单的方法，假设校准曲线是一条完美的、通过原点和校准点这两点的直线，因此，可只运用一个校准物，通过样品与校准物示值的直接比较，得到样品中被测量的测得值；括弧法假设通过两个标准点的校准曲线具有完美的线性，因此，需要两个校准物，其中一个特性值大于样品的值，另一个小于样品的值，通过两个校准物间的线性内插，为样品赋值；测量中因样品与校准物之间基体不同而产生的基体效应，可通过适当的基体匹配或标准加入法来克服，在对样品组成或基体干扰机理不十分清楚的情况下，推荐使用标准加入法。

5.2.2 各类校准模型下校准测量不确定度的评定方法参见附录 C。可根据附录 C 中给出的原则，选择适当的校准模型并计算校准测量不确定度。

6 标准物质在材料赋值中的应用

6.1 概述

6.1.1 有证标准物质常用于材料赋值。如果赋值过程中用到的相关设备经过了适当校准，并采取了充分的质量保证与质量控制措施，如对修正参数的测量和控制以及对所赋值结果的核查验证计划等，就有可能通过该有证标准物质建立特性值对规定测量单位的计量溯源性。

6.1.2 在化学成分量测量领域，标准物质，如纯物质标准物质和校准用溶液标准物质，常用于通过混合、稀释等手段制备其他工作用标准物质或校准物，它们的特性值及不确定度部分取决于用于制备的标准物质的特性值及不确定度，并受到制备程序和环境条件的影响；标准物质为其他材料赋值的另一种情况是应用酸碱、氧化还原、络合、沉淀等经典化学反应原理，进行称量滴定法或容量滴定法分析。如：采用邻苯二甲酸氢钾纯度

标准物质对氢氧化钠溶液进行反滴定，并为其赋值。

6.1.3 采用与标准物质比较的方法为其他材料赋值在本质上是一种校准，相关要求参见本规范第5章。

6.2 纯物质

6.2.1 在许多测量领域，纯物质对建立测量结果的计量学溯源性方面具有关键作用，并常常构成测量量值计量溯源链的基础。任何用于该目的的物质，包括有证标准物质，其主成分及所包含的杂质应进行与预期用途有关的确证和量化。

注：如同“均匀”和“稳定”，“纯”是理想化的概念，没有物质在绝对意义上是纯的。

例：用于固定温度标尺上固定点的纯物质，其所包含的杂质会由于凝固点下降效应对固定点的不确定度产生影响。

6.2.2 许多纯物质附有所含杂质的信息，当作为标准物质用于材料赋值时，应可得到建立了计量溯源性并具有声称不确定度的杂质数据，并包含杂质的以下信息：

- 1) 测量单位；
- 2) 测量不确定度。

杂质分析的程度在很大程度上取决于应用要求以及纯度测量不确定度的合理量化。

例：为检测实验室生产校准物的制造商应对所使用纯物质中的杂质进行充分的确证和量化，并提供具有计量溯源性的杂质成分量信息，这些信息进一步用于纯物质及校准物量值不确定度的评估。

6.2.3 对于化学成分测量，纯度或杂质分析并不限于溶解、稀释或以其他恰当方式使用的纯物质，由于可能包含影响赋值和测量结果的可检出级别的杂质，溶剂、底气等也应开展适当的分析。

例：超纯氮通常可能含物质的量分数 10^{-9} 级别的苯，当制备的混合气体中苯的物质的量分数在 1×10^{-6} 以上时，该杂质的影响不大。当制备的混合气体中苯的物质的量分数在 1×10^{-6} 以下时，该杂质可能会有较大的影响。

6.3 称量法与容量法制备

6.3.1 称量法(又称重量法)与容量法广泛用于制备校准物。两种情况下，校准物的特性值都可基于纯度数据和制备数据计算。应根据所赋特性值的预期不确定度水平，选择具有适当量值不确定度水平的标准物质及制备程序，如：在称量大体积样品如气瓶时，应采取必要的浮力校正程序，以消除空气浮力对称量准确性的影响。制备条件的控制取决于不确定度评估的严谨性。

例1：称量法制备实例——由高纯 Cu 标准物质制备 Cu 的特性值即质量分数约为 0.1 mg/g 的校准物溶液：准确称取高纯 Cu 标准物质约 200 mg，经 5 mol/LHNO₃ 溶液溶解后，用高纯水转移至预先已称量的干燥容器中，继续用高纯水稀释并在天平上将溶液称重至约 2 000 g。该校准物溶液中 Cu 的质量分数 $w_{(Cu)}$ (mg/g) 为：

$$w_{(Cu)} = \frac{m_0 P}{100m_2}$$

式中：

m_0 ——高纯铜的质量，mg；

P ——高纯铜标准物质中铜的质量分数，%；

m_2 ——校准物溶液的质量，g。

为确保称量的准确性，可采取替代法称量，并对所有称量质量进行浮力修正。

所得到的校准物的质量分数量值不受温度影响。可将其乘以一定温度下该校准物溶液的密度，

得到质量浓度量值。

例2：容量法制备实例——由Zn元素质量浓度为100 mg/L的单元素溶液标准物质制备浓度为0.3 mg/L的校准物溶液：移取10 mL Zn单元素溶液标准物质至100 mL容量瓶中制备成10 mg/L Zn储备溶液，移取3 mL该储备溶液于100 mL容量瓶中并定容得到校准物溶液，其质量浓度 ρ_{Zn} (mg/L)由下式表示：

$$\rho_{\text{Zn}} = \frac{\rho_{\text{CRM}} V_{10 \text{ mL}} V_{3 \text{ mL}}}{V_{100 \text{ mL}} V_{100 \text{ mL}}}$$

式中：

ρ_{CRM} ——Zn单元素溶液标准物质中Zn元素的质量浓度，mg/L；

$V_{10 \text{ mL}}$ 、 $V_{3 \text{ mL}}$ 、 $V_{100 \text{ mL}}$ ——制备过程中各体积参数，mL。

所得到的校准物的质量浓度量值受制备和使用温度影响。

6.3.2 校准物特性值的不确定度可通过不确定度传播律得到，其中，包括了标准物质的不确定度。

例：根据不确定度传播律，在测量模型中各被测量之间为乘除关系、各被测量彼此独立或彼此不相关的条件下，6.3.1例2中校准物溶液中Zn元素特性值的相对标准不确定度由下式合成：

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_{\text{CRM}}) + u_{\text{rel}}^2(V_{3 \text{ mL}}) + 2u_{\text{rel}}^2(V_{100 \text{ mL}}) + u_{\text{rel}}^2(V_{10 \text{ mL}})}$$

对于每一个体积分量的不确定度评估，均应考虑由容量器具准确度等级、温度效应、定容重复性引入的不确定度。

6.3.3 对于制备过程的其他不确定度来源，如溶质或溶剂的挥发性损失、稀释剂、包装和环境等引入的空白和空白变动性影响、所制备校准物的均匀性、稳定性等，必要时应另行评定。当制备过程影响因素较多时，建议考察制备重复性或复现性，以确保不确定度的合理量化。

6.3.4 应根据校准测量不确定度对测量结果不确定度的贡献水平，参照本规范10.3对新制备或使用中的校准物的量值进行适当的核查或对所制备校准物的稳定性进行评估，以确保采用该校准物获得的测量结果的计量学溯源性。

注：ISO指南34和35对标准物质的稳定性评估进行了详细阐述，上述两份指南已转化为国家计量技术规范JJF 1342《标准物质研制(生产)机构通用要求》和JJF 1343《标准物质定值的通用原则及统计学原理》，可作为参照。

6.3.5 分析测量中，还可能涉及采用称量法或容量法制备添加样品，并用于测量方法确认或质量控制，添加行为应不导致样品基体的显著变化。在制备添加样品并通过添加用标准物质为该样品赋值时，尤其应考察样品空白及加入物质与样品中目标待测物质间形态差异等对添加样品适用性的影响。

6.4 滴定分析

6.4.1 采用具有准确量值及不确定度的标准物质与被测样品依据相应化学反应方程式进行滴定反应，直至该反应完成(达到滴定终点)，依据标准物质的特性值及消耗的质量或体积，可计算得到样品中被测物质的含量。标准物质的特性值应以参加反应物质的质量摩尔浓度(如 mol/kg)或物质的量浓度(如 mol/L)表示，或可转化为上述测量单位。

例：当氯化钠纯度标准物质用于氯成分量的滴定分析时，其提供的特性值为以氯计的氯化钠的质量分数，并通过除以氯化钠的摩尔质量转换为氯的质量摩尔浓度。

6.4.2 滴定分析结果的不确定度除应包括标准物质特性值的不确定度外，还应考虑由

称量或容量测量、滴定终点判断、空白、滴定反应中可能存在的干扰、摩尔向质量转换时所采用摩尔质量的不确定度等引入的分量。标准物质的特性值水平应与样品中被测物质的含量匹配，并有利于降低由称量或容量测量、滴定终点判断引入的不确定度分量。

7 标准物质在测量方法/程序确认中的应用

7.1 概述

7.1.1 测量方法/程序确认的要素包括选择性、线性、精密度、正确度、检出限、定量限、稳健性等，通过方法确认，可以得到测量结果不确定度评定的大部分信息，并借此有效建立测量结果的计量溯源性。有证标准物质主要用于测量正确度确认，亦可用于其他确认目的。质量控制物质(QCM)或其他未经定值的标准物质可用于方法确认，但由于所提供的特性值缺少计量溯源性，因此适合于评估与精密度相关的量度，如测量重复性标准偏差或复现性标准偏差。

7.1.2 本章主要给出利用标准物质开展测量精密度与正确度确认的指南。所评估的精密度与规定的测量条件有关；所评估的测量偏移中包括了所选用测量方法产生的系统误差和由实验室产生的系统误差。

7.2 测量数据要求

7.2.1 测量方法/程序的任何步骤产生的误差都可影响所有的单次测量结果，因此，应确保用于精密度与正确度评估的单次测量数据的独立性。“独立”的含义是指一个测量结果不受之前结果的影响，即测量数据是在对样品进行转化、分析、校准等全过程的基础上获得的。例如，在对固体标准物质的分析中，应重复从样品称重到最后读数及结果计算的全部过程。

例：如果土壤中溶出铅的测量在测量等分样品前还包括取样、转化过程，那么只有考虑取样、转化和测量的独立性，结果才是独立的。相反，从样品转化后的同一份样品溶液中取多份样本不是独立测量，所得到的标准偏差仅包含了样品测量中的重复性影响。

7.2.2 得到的测量数据应首先仔细检查，以排除异常值。无论数据点是否与全部数据组(假定)概率分布相符，只要从技术上被认定为无效，就应剔除。技术上无效的结果通常由样品处理和/或测量过程的异常导致。如果无法找到技术上的解释，可采用 GB/T 6379.2《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》或 ISO 16269-4《数据的统计说明 第4部分：异常值的检测和处理》中给出的方法，保留歧离值，剔除统计离群值或修正。只要可能，应基于一种以上的离群值检验结果进行剔除。

注：

- 1 过多的离群值表明测量程序存在问题，应首先解决测量程序上的缺陷，再进行精密度评估工作。
- 2 剔除离群值，尤其是剔除歧离值，会降低数据的分散度，从而导致对测量过程真实标准偏差的低估，因此歧离值应保留在数据组中。
- 3 大多数离群值检验需要假设数据概率密度函数的(预期)分布。如果该假设不符合数据的性质，则离群值检验不能应用。

7.3 测量精密度的评估

7.3.1 测量精密度的量度一般采用规定测量条件下的标准偏差。规定条件可以是重复性测量条件、期间精密度测量条件或复现性测量条件。应说明所选择的规定条件。

注：重复性、复现性条件或中间精密度条件的选择与测量方法/程序有关，如对于化学分析，操作者和时间可能是主要影响因素；对于微量分析，环境和设备可能是主要影响因素；而对于物理测试中，设备和校准则可能是主要影响因素。

例：铁矿石分析中，评估了期间精密度条件下的测量精密度，改变的条件包括时间、新的校准、操作者。在这种情况下得到的实验标准偏差包括了日间变动性、校准以及操作者这三个因素的贡献。

7.3.2 测量精密度仅依赖于测量随机误差的分布，而与真值或规定值无关，因此，用于精密度评估的标准物质不必具有已知的、具有计量溯源性的特性值。但精密度评估需借助或依赖于该特性量的标称水平。应在了解有关特性量标称值的基础上，评估标准物质是否适用。

7.3.3 所选用的标准物质应足够均匀，并至少在评估期间稳定，以不对精密度评估结果的可靠性产生影响。如果必要，应采取特殊的预防措施监控或证明所使用标准物质的稳定性。这些预防措施可包括：通过其他形式的研究验证测量过程的稳定性，如使用稳定性已知可靠的有证标准物质或采用另一种已证明稳定性的测量过程。必要时，对打开包装后不稳定的标准物质，每次测量应取独立包装单元。

7.3.4 由单个实验室评估得到的重复性条件下的测量标准偏差可由贝塞尔公式计算的单次测得值的实验标准偏差 s 表示。为提高评估的可靠性，参与统计的测量次数 n 应足够大，一般不小于 6 次。

注：根据 χ^2 分布可推导得到：当 $n=6$ 时，标准偏差估计值的 95% 置信区间为 $0.62s \leq \sigma \leq 2.45s$ ；当 $n=10$ 时，标准偏差估计值的 95% 置信区间缩小至 $0.69s \leq \sigma \leq 1.83s$ ；当 $n=20$ 时，标准偏差估计值的 95% 置信区间进一步缩小至 $0.76s \leq \sigma \leq 1.46s$ ； $n > 20$ 后，增加测量次数的影响极为有限。

7.3.5 当由实验室间研究评估测量精密度时，假定参加实验室数量为 m ，得到以下没有异常值的数据组：

$x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n_1}$ ，平均值 \bar{x}_1 ；

$x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2n_2}$ ，平均值 \bar{x}_2 ；

⋮

$x_{m1}, x_{m2}, \dots, x_{mn_m}$ ，平均值 \bar{x}_m

组间差方和： $Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$

组内差方和： $Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$

在各实验室参与统计的测量结果数目相同，均为 n 的情况下：

自由度： $\nu_1 = m - 1$ ； $\nu_2 = m(n - 1)$

组间方差： $s_1^2 = Q_1 / \nu_1$

组内方差： $s_2^2 = Q_2 / \nu_2$

实验室内方差： $s_i^2 = s_2^2$ (1)

实验室间方差： $s_1^2 = \frac{s_1^2 - s_2^2}{n}$ (2)

单次测量结果的重复性标准偏差与复现性标准偏差可由实验室内方差与实验室间方差，分别采用公式(3)、(4)计算得到：

$$\text{重复性标准偏差：} s_r = s_2 \quad (3)$$

$$\text{复现性标准偏差：} s_R = \sqrt{s_1^2 + s_r^2} \quad (4)$$

为降低评估的不确定度，提高评估的可靠性，参与统计的实验室数量 m 一般应为 8 至 15， n 不小于 2。有关精密度评估的更详细方法参见 GB/T 6379.1《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 1 部分：总则与定义》、GB/T 6379.2《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》、GB/T 6379.3《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 3 部分：标准测量方法精密度的中间度量》、GB/T 6379.5《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 5 部分：确定标准测量方法精密度的可替代方法》。

7.3.6 对测量精密度的评估应覆盖方法/程序的整个应用范围，包括样品的基体类型和特定的被分析物水平。测量精密度的可接受度与方法的用途与特定要求有关，评估方法参见 8.2 及 GB/T 6379.6《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 6 部分：准确度的实际应用》。

7.4 测量正确度的评估

7.4.1 测量正确度可用测量偏移表示，严格意义上的测量正确度确认须依赖于对已知或公认的认识值或参考值的测量。

注：利用添加样品得到的测量偏移通常较为乐观。

7.4.2 测量偏移 d 可表达为标准物质测量平均值 x_{mean} 与证书中声称的有证标准物质的认识值 x_{CRM} 之差：

$$d = x_{\text{mean}} - x_{\text{CRM}} \quad (5)$$

注：偏移有时用相对偏移或回收率，即标准物质测量平均值与提供的认识值之比表示。

由单个实验室按公式(5)评估的实验室测量偏移 d 包含了测量方法偏移和偏移的实验室分量两方面的影响。当相对于有证标准物质的认识值即真值的最佳估计，不存在测量方法偏移时，该实验室测量偏移仅由偏移的实验室分量引起。当需单独评估测量方法偏移时，应采取多个实验室协同评定的方式开展。

7.4.3 鉴于测量偏移由系统测量误差引起，应在测量平均值的基础上评估可能存在的偏移，以排除随机效应影响。测量偏移 d 的标准不确定度可采用公式(6)计算：

$$u(d) = \sqrt{u_{x_{\text{mean}}}^2 + u_{\text{CRM}}^2} \quad (6)$$

7.4.4 在由单个实验室开展实验室测量偏移评估时， $u_{x_{\text{mean}}}$ 可由贝塞尔公式得到的测量平均值的实验标准偏差计算，见公式(7)：

$$u_{x_{\text{mean}}} = s_x = s / \sqrt{n} \quad (7)$$

自由度 ν 为 $n-1$ 。为降低测量偏移评估的不确定度，提高评估的可靠性，应尽量选择重复性测量条件开展独立测量，参与统计的测量次数一般应不小于 6 次。

当通过如 7.3.5 所述的实验室间研究评估测量方法偏移时，可将由方差分析得到的总平均值的标准偏差作为 $u_{x_{\text{mean}}}$ 的估计值，见公式(8)：

$$u_{x_{\text{mean}}} = s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{s_1^2}{m} + \frac{s_r^2}{nm}} \quad (8)$$

自由度 ν 为 $nm - 1$ 。为确保评估的可靠性,参与统计的 m 一般应为 8 至 15, n 不小于 2。有关测量正确度评估的更详细方法可参考 GB/T 6379.1《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 1 部分:总则与定义》及 GB/T 6379.4《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 4 部分:确定标准测量方法正确度的基本方法》。

7.4.5 当满足公式(9)给出的通用准则时,测量偏移是可以接受的:

$$-\alpha_2 - 2u(d) \leq d \leq \alpha_1 + 2u(d) \quad (9)$$

通常在置信概率为 95% 时取 $k=2$,也可根据自由度以及要求的置信概率水平,查 t 分布的置信因子 $t_\alpha(\nu)$ 数值表得到 k 。 α_1 和 α_2 为根据方法最终应用时的准确度要求确定的调整值。

例:对于某种重要组分的准确定量测量,4%的测量偏移是不能接受的。但是,如果该测量方法只是用于检查该组分的含量水平低于上限值,根据风险控制水平,4%的测量偏移有可能被接受。

7.4.6 偏移的评估值可用于对测量结果的修正。应注意,修正值是具有不确定度的。当存在较为显著的偏移时,如果对测量结果进行修正,应考虑修正引入的不确定度分量;如果未对测量结果进行修正,测量结果的不确定度中应考虑由该偏移即系统效应引入的不确定度分量。在决定如何开展修正并引入相关不确定度分量时,有必要了解与测量不确定度评定模型及其细节有关的知识。某些情况下,测量不确定度分量可由随机效应变成系统效应评估,例如:对于一个特定的实验室,实验室间测量标准偏差变成该实验室的系统误差分量,但在实验室间研究中,这一部分不确定度来源作为随机误差处理。实际测量中,由于有证标准物质也许不能真实地代表实际样品,偏移校正可能会更为复杂,大多数情况下,建议改进测量方法/程序以消除偏移,而不是修正偏移。

7.4.7 原则上,无论偏移是否显著,测量结果不确定度中都需考虑用于偏移评估的标准物质特性值的不确定度。

7.4.8 对测量偏移的评估应该覆盖方法/程序的整个应用范围,包括样品的基体类型和特定的被分析物水平,因此,评估不局限于使用单一有证标准物质。如果可得到多种有证标准物质,建议采用一种以上标准物质在方法应用范围内的不同被测量水平开展评估。附录 D 中给出利用多种标准物质开展偏移评估的实例。

7.5 计量溯源性的建立与保持

7.5.1 在特定条件下,通过利用有证标准物质开展测量正确度/偏移的评估及控制,可以建立并保持使用该经确认的方法得到的测量结果的计量溯源性。由于有证标准物质的认定值可计量溯源至规定的参照对象,理想状态下是 SI 单位,在该条件下,对有证标准物质的测量结果也通过与标准物质认定值及其不确定度的比较实现对同一个参照对象的溯源,从而建立测量结果的计量溯源性。

7.5.2 测量结果 x_{meas} 与证书中声称的有证标准物质的认定值 x_{CRM} 间的表观差异应不大于与该差异相关的不确定度,即:

$$|x_{\text{meas}} - x_{\text{CRM}}| \leq k \sqrt{u_{\text{meas}}^2 + u_{\text{CRM}}^2} \quad (10)$$

式(10)中: u_{meas} 为与标准物质测得值相关的标准不确定度, u_{CRM} 为标准物质认定值

的标准不确定度。包含因子 k 的选择需要(假定)概率密度函数和包含概率。通常在包含概率为 95% 时, 取 $k=2$ 。如果满足上述条件, 则标准物质测得值与认定值在各自测量不确定度范围内是一致的, 测量结果在该包含概率水平下, 不存在显著性偏移。

7.5.3 对有证标准物质进行测量的过程也包括了校准、样品制备等步骤, 因此也就通过结果与标准物质认定值之间的比较评估了测量程序中所有这些步骤执行的正确程度。如果实验室运用相同的程序进行日常样品测量, 就可以证明其测量结果对有证标准物质这一规定的参照对象的计量溯源性。

注: 也可能需要针对有证标准物质调整测量程序, 或对有证标准物质的测量省略了某些步骤。标准物质测量中对日常测量程序所做的必要的调整可影响确认的有效性。调整得越多, 确认的有效性越低。

8 标准物质在测量质量控制中的应用

8.1 概述

8.1.1 实验室可根据测量方法/程序确认中得到的方法/程序性能参数和实际测量中的特定要求, 确定日常测量过程的质量控制方案, 以确保方法/程序性能保持可靠。日常采用的实验室质量控制指标包括测量精密度、测量偏移或回收率、灵敏度等, 标准物质为上述测量质量控制提供了均匀、稳定的样品。此外, 利用标准物质开展的实验室间比对活动, 是一种有效的实验室外部质量控制手段。

8.1.2 外部供应的有证标准物质具有良好的均匀性与稳定性保证, 在按照证书要求正确保存与使用的情况下, 不必进行均匀性和稳定性评估。

8.1.3 在缺乏合适基体的标准物质或考虑标准物质使用成本的情况下, 可由实验室或具有同样要求的用户群自行制备质量控制标准物质(有时也称作内部标准物质或工作用标准物质等)。相对于测量方法/程序的应用范围, 质量控制标准物质的基体和特性水平应具有代表性并尽可能接近日常检测样品。无论质量控制标准物质是否进行了定值, 必须评估其均匀性, 监测其稳定性。具体方法可根据批量等情况, 参照有证标准物质均匀性评估与稳定性监测的方法进行。必要时, 可运用有证标准物质为实验室制备的质量控制标准物质赋值或提供计量溯源性保证。

8.1.4 本章主要用于指导标准物质在测量精密度检查、质量控制图绘制及实验室间比对与能力评价中的应用。有关利用标准物质开展测量正确度或偏移控制的内容参见 7.4、7.5。

8.2 测量精密度的核查

8.2.1 实验室可通过重复性测量条件或其他规定条件下标准偏差 s 与标准偏差要求值 σ_0 的比较, 对测量精密度进行检查。公式(11)用于计算以下比值:

$$\chi_c^2 = (s/\sigma_0)^2 \quad (11)$$

其中, σ_0 为标准偏差的要求值, 参照 9.1 测量结果限度要求确定。

注:

1 在采纳标准偏差要求值时, 应检查相关重复性测量条件、期间精密度测量条件或复现性测量

条件的定义,即哪些条件的变化由标准偏差要求值 σ_0 所描述。

- 2 许多标准检测方法中,所声称的测量精密度要求涉及执行该标准检测方法的全部过程,因此,用于开展精密度检查的测量也应按照规定的标准检测程序,对每个和每一(子)样完全独立地进行。

采用 χ^2 检验及公式(12)计算检验的临界值:

$$\chi_{\text{table}}^2 = \frac{\chi_{\nu, 0.95}^2}{\nu} \quad (12)$$

χ_{table}^2 即自由度为 ν 时的 χ^2 分布的0.95分位数 $\chi_{\nu, 0.95}^2$ 除以自由度。 $\chi_{\nu, 0.95}^2$ 可通过查表8.1得到。

判据如下:

$\chi_c^2 \leq \chi_{\text{table}}^2$: 没有证据表明测量程序达不到所要求的精密度;

$\chi_c^2 > \chi_{\text{table}}^2$: 有证据表明测量程序达不到所要求的精密度。

表 8.1 $\chi_{\nu, 0.95}^2$ 表

ν	$\chi_{\nu, 0.95}^2$	ν	$\chi_{\nu, 0.95}^2$	ν	$\chi_{\nu, 0.95}^2$	ν	$\chi_{\nu, 0.95}^2$
1	3.841 5	9	16.919 0	17	27.587 1	24	36.415 0
2	5.991 5	10	18.307 0	18	28.869 3	25	37.652 5
3	7.814 7	11	19.675 1	19	30.143 5	26	38.885 1
4	9.487 7	12	21.026 1	20	31.410 4	27	40.113 3
5	11.070 5	13	22.362 0	21	32.670 6	28	41.337 1
6	12.591 6	14	23.684 8	22	33.924 4	29	42.557 0
7	14.067 1	15	24.995 8	23	35.172 5	30	43.773 0
8	15.507 3	16	26.296 2				

8.2.2 对精密度测量数据数量的要求主要取决于评估精密度所选取的备择假设以及第 I 类风险(α)和第 II 类风险(β)的控制。表 8-2 给出自由度 ν 和测量过程实验室内标准偏差 s 与实验室内标准偏差要求值之间比值的关系,对应 $\alpha=0.05$ 下不同的 β 值。例如:对于测量重复次数 $n=4$,自由度 $\nu=n-1$,通过 $\alpha=0.05$ 下的 χ^2 检验,没有证据表明测量程序达不到所要求的精密度,但只有当实验室内重复性标准偏差 s_w 与重复性标准偏差要求值 σ_{w0} 的比值大于或等于 6.25 倍时,上述结论发生错误的概率才可被控制在 1%;对于 $n=10$,当实验室内重复性标准偏差 s_w 与重复性标准偏差要求值 σ_{w0} 的比值大于或等于 2.85 倍时,上述结论发生错误的概率就可被控制在 1%。与统计学假设检验中第一类风险和第二类风险有关的 α 和 β 概率的介绍在附录 E 中给出。

表 8.2 测量过程实验标准偏差与标准偏差要求值之间的比值
(对应 $\alpha=0.05$ 下不同的 β 值和自由度 ν)

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 质量控制图

8.3.1 在常规样品分析过程中,可以一定频次,运用相同的测量程序测量标准物质样品,并将测量结果用于质量控制图的绘制。

8.3.2 质量控制图的主要目的是判断测量系统的过程控制能力、异常趋势与失控状态,及时发现测量过程是否受某种不受控的随机效应或系统效应的影响。通过确保测量过程始终处于统计控制状态,有助于测量模型的建立以及测量结果不确定度的评估。质量控制图可参照 GB/T 4091《常规控制图》绘制。附录 F 给出常规控制图(休哈特控制图)的绘制方法。当休哈特控制图不适用或效率较低时,可参照 ISO 7870-5《控制图第 5 部分:专用控制图》、GB/T 27407《实验室质量控制利用统计质量保证和控制图技术评价分析测量系统的性能》进行质量控制图的绘制。

8.3.3 由于一般不用于评估测量正确度,质量控制图绘制用标准物质只需具有均匀、稳定的特点,而无需符合有证标准物质要求,无需提供准确量值。有证标准物质的适当应用可为实验室质量控制建立溯源性基础,增加质量控制的可靠度。

8.3.4 当运用标准物质,尤其是质量控制用内部或工作标准物质绘制控制图时,偏离的结果可由标准物质的稳定性导致,应意识到这种可能性并将其纳入因果分析。

8.4 实验室间比对

8.4.1 在实验室间比对活动中，测试样品的一致性至关重要，以确保出现的不满意结果与样品之间或样品本身的变异性无关。标准物质可为实验室间比对提供均匀、稳定的样品。通过直接应用有证标准物质，还可为实验室间比对提供具有计量溯源性的、可靠的独立参考值，有助于确保评价的公正性与科学性。有关实验室间比对所采用的更详细统计学方法参见 GB/T 28043《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》及 JJF 1117.1《化学量测量比对》。

注：实验室间比对中，由各实验室测量结果合并得到的测量结果一般通过稳健统计学方法得到，该值受参加实验室数量影响，并难以建立计量溯源性；单个实验室测量结果与该值的相关性还会在一定程度上引起实验室能力统计学参数的低估，因此，在参加实验室数量较少的情况下，推荐采用独立参考值。

8.4.2 在使用公开来源标准物质，如公布编号、证书、包装及标签的有证标准物质开展实验室间比对时，应采取必要的盲样化措施，确保参加实验室无法识别该标准物质，所采取的盲样化措施不应使样品受到污染或产生均匀性、稳定性方面的变化。

8.4.3 应提前了解参加比对实验室使用的测量方法，考察标准物质互换性的影响或测量结果的计量溯源性是否依赖于特定的测量程序，以确保标准物质质量值的适用性。当标准物质的认定值与稳健均值间存在显著差异时，应根据造成差异的原因决定是否采用标准物质的认定值。

8.4.4 在实验室能够正确评估各自测量结果不确定度的前提下，可采用 ζ 值或 E_n 值评价实验室能力。 E_n 值可按公式 13 计算：

$$E_n = \frac{x - x_{\text{CRM}}}{\sqrt{U^2 + U_{\text{CRM}}^2}} \quad (13)$$

式中：

x ——参加比对实验室的测得值；

U ——该实验室的测量结果扩展不确定度；

x_{CRM} ——标准物质的认定值；

U_{CRM} ——标准物质认定值的扩展不确定度。 U 和 U_{CRM} 的包含概率水平应一致(通常为 95%)或包含因子 k 均为 2。对于一个结果，可接受的 E_n 比率(也称 E_n 值)应在 -1 到 +1 之间，即 $|E_n| \leq 1$ 。

ζ 值按公式(14)计算：

$$\zeta = \frac{x - x_{\text{CRM}}}{\sqrt{u^2 + u_{\text{CRM}}^2}} \quad (14)$$

上式中， u 和 u_{CRM} 分别为参加比对实验室测量结果标准不确定度和标准物质认定值的标准不确定度。对于一个结果，一般可接受的 ζ 比率(也称 ζ 值)应在 -2 到 +2 之间，即 $|\zeta| \leq 2$ 。

8.4.5 在实验室未报告或不能可靠报告测量结果不确定度的情况下，可采用 Z 比分数、 Z' 比分数评价实验室能力。 Z 比分数按公式(15)计算：

$$Z = \frac{x - x_{\text{CRM}}}{\sigma} \quad (15)$$

上式中， σ 为能力评价用标准偏差。若 $|Z| \leq 2$ ，则参加比对实验室的结果为合格； $2 < |Z| < 3$ ，判定为可疑值； $|Z| \geq 3$ 判定为不合格。

Z' 比分数按公式(16)计算：

$$Z' = \frac{x - x_{\text{CRM}}}{\sqrt{\sigma^2 + u_{\text{CRM}}^2}} \quad (16)$$

若 $|Z'| \leq 2$ ，则参加比对实验室的结果为合格； $2 < |Z'| < 3$ ，判定为可疑值； $|Z'| \geq 3$ 判定为不合格。能力评定用标准偏差 σ 可由各实验室测量结果采用稳健统计学方法得到，也可由与方法适用性和性能要求等有关的参数规定，如标准方法中给出的实验室复现性标准偏差。

注：

- 1 当标准物质认定值的标准不确定度小于 0.3σ 时，采用 Z 比分数与 Z' 比分数差异不大。
- 2 由各实验室测量结果得到的稳健标准偏差中包括了样品均匀性、运输和保存环节稳定性的影响，这些不确定度来源已在标准物质认定值的不确定度中考虑。因此，可能会造成 Z' 比分数的低估。

9 标准物质的选择

9.1 测量结果限度要求

9.1.1 测量结果的准确度，包括精密度和/或正确度常常需要满足特定的限度要求，标准物质的不确定度或均匀性、稳定性水平可分别影响使用该种标准物质对测量结果是否符合正确度或精密度限度要求的判定。严格的判定要求其影响相对于限度要求可忽略不计。

注：法制计量领域中，被测量的正确度限度要求(最大允许误差)与标准物质的扩展不确定度之比达到 3:1 或以上比例时，通常标准物质的不确定度可以忽略不计。在化学及生物测量领域，受可选择标准物质的限制，该要求并不总能达到。

9.1.2 精密度限度通常以标准偏差形式表示，正确度限度以测量结果的值对参考值的偏差表示。这些限度可由以下不同来源得到：

1) 法定限度

法定限度是法令或规章所要求的限度，例如，许多国家对空气中二氧化硫的分析程序有一定的精密度和正确度要求。

2) 认可方案中的限度

大多数情况下，精密度、正确度和不确定度的限度是有关各方如生产者、消费者及独立方之间的协议值。这些限度一般由一些实测值导出，如：从国际标准的验证实验中获得等。

3) 程序使用者给出的限度

在该情况下，实验室或实验室所属的组织自行规定精密度、正确度和不确定度的限度，如根据商业要求规定的限度。

4) 来自以往经验的限度

在这种情况下，测量过程的精密度、正确度和不确定度的限度以以往建立的测量程序所获得的值为依据。

9.1.3 标准物质的不确定度不能作为实验室开展方法确认的限度要求。

9.2 与测量系统的相关性

用户应结合预期使用要求，确定与所选择的测量方法/程序相关的标准物质特性，包括：

1) 特性量的种类及定值方法：标准物质提供的特性量应与测量程序所测量的被测量相同。某些标准物质可能只适用于某一特定方法或专属领域，应对证书中该类说明加以注意，防止误用。

2) 特性量水平：标准物质的特性量水平应与待测样品的水平相适应，如浓度水平。

3) 可接受的不确定度水平：特性量的相关不确定度水平应与 9.1 中相关精密度、正确度和不确定度的限度要求相适应。

例：对于普通痕量分析，纯度认定值为 99.9%，其扩展不确定度为 0.1% 的有证标准物质能够用于校准，但对于基准测量，该不确定度水平过大。

4) 基体及可能的干扰：当用于开展方法确认、质量控制及一些基体效应较为严重的测量方法/程序(如 X 射线荧光光谱法)的校准时，标准物质基体应与测量程序所涉及的样品基体尽可能接近，如：低合金钢中碳含量或不锈钢中碳含量。标准物质制备加工过程中引入的物质，如稳定剂等应不对其应用产生影响。

5) 形式：标准物质可以是测试件、制造件或粉末，也可能制备成不同的形式，如冻干与冰冻样品。原则上，标准物质应与待测样品具有相同或接近的形式(如固体、气体等)。

例：在临床领域，针对某一特定的测量程序，制备方式的不同可导致相同特性在标准物质与真实样品中的行为差异，从而导致该标准物质因互换性问题而无法应用。

6) 最小取样量：只要标准物质证书中规定了确保所抽取子样具有批量代表性的最小取样量，用于测量的取样量应不小于该最小取样量。

7) 用量：标准物质的用量应足以满足整个实验计划中的应用，包括根据需要考虑的储备样，避免在一个给定的测量过程中，更换使用另一批次或单元的标准物质。

8) 稳定性：只要可能，标准物质应在整个实验过程中保持特性值的稳定。

9.3 选择程序

9.3.1 应参照图 9.1 所示流程选择适用的标准物质。

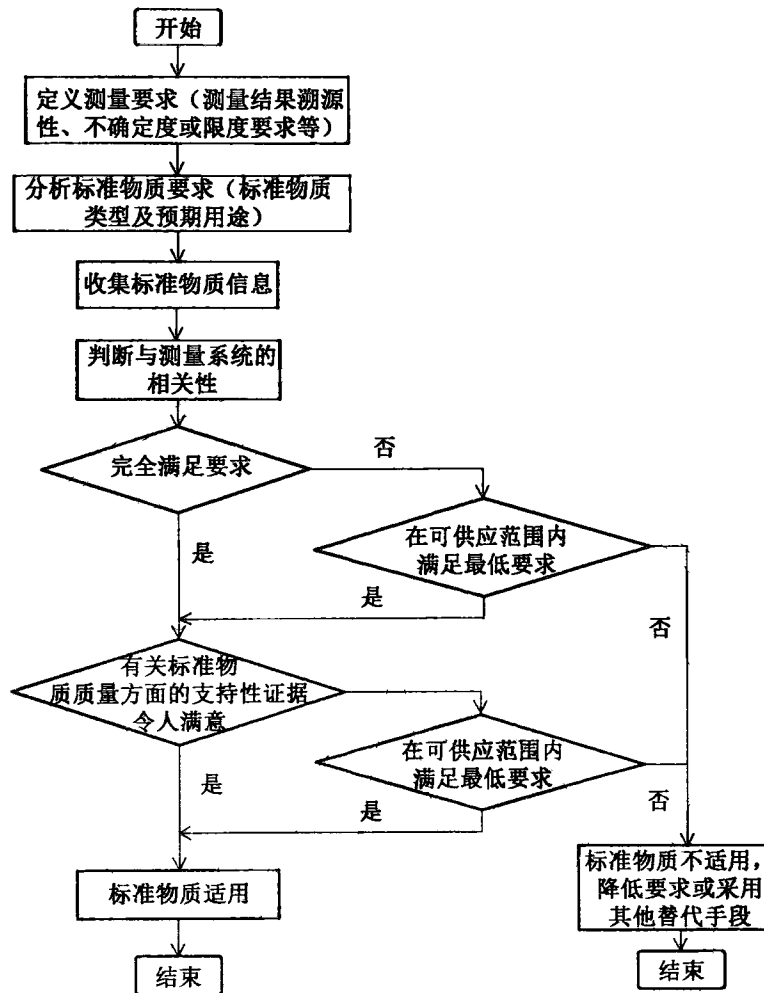


图 9.1 标准物质的选择流程

9.3.2 用户应根据标准物质的以下基本信息，评估其适用性：

- 1) 对材料及加工制备过程的描述；
- 2) 标准物质的预期用途；
- 3) 特性值及其相关(扩展)不确定度；
- 4) 定值结果的计量溯源性；
- 5) 保质期；
- 6) 使用指南；
- 7) 规定的保存条件。

仅当标准物质的选择预期对测量结果产生显著影响时，才需要开展正式的适用性评估。

9.3.3 应根据预期用途选择合适的标准物质，原则上不能超出标准物质证书或文件中规定的预期用途范围使用。当用于校准、测量正确度评价以及物质赋值，并通过这些应用建立测量结果的计量溯源性，继而满足法制计量、认证认可、仲裁等相关要求时，应优先选择有证标准物质；当用于开展质量控制时，可采用质量控制用内部或工作标准物质。此外，标准物质的选择还要考虑到供应状况、价格等因素。

注：对于涉及危险、有毒化学品的标准物质，其正常供应可能受到运输与进出口方面的限制，如毒品、生物管制法令、法规等，这些限制除与品种有关，还与标准物质的包装量、一次发运量、形式、包装运输条件、分发渠道等有关。应提前了解相关规定。

9.3.4 对标准物质质量的评估受可得到的支持性信息的限制，评估的严格程度取决于测量的关键程度、技术的要求程度、管理体系的严格程度以及特定标准物质对测量结果溯源性、有效性的预期影响。

9.3.5 用户应能对是否选用及选用何种有证标准物质的依据做出合理说明。当有证标准物质用于国家计量控制和监督领域时，该标准物质本身即成为计量控制与监督的对象，其选择与使用应遵守国家相关计量技术法规中的规定。

9.3.6 用户可通过包括国际标准物质数据库(COMAR)、国家计量院关键比对数据库以及标准物质研制(生产)机构网站查询标准物质信息。

10 标准物质的维护与使用

10.1 保存

10.1.1 标准物质用户在接收标准物质时，应对照证书或研制(生产)单位提供的说明确认标准物质的运输条件和保存状态，并立即按照证书或文件中规定的保存条件保存。

10.1.2 对于可多次使用的标准物质，确保包装单元开封后的恰当保存和包装的完整性非常重要。某些情况下，有必要根据证书要求，对剩余的物质进行重新密封包装。

10.1.3 在正确保存的前提下，应在标准物质证书中规定的保质期内使用标准物质。超过保质期的有证标准物质也许依旧稳定，但如未经标准物质研制(生产)机构确认并重新发布证书，不应使用。

10.2 使用

10.2.1 应在测量条件达到稳定后使用标准物质，否则将造成标准物质的误用，并可能产生错误的结论。

10.2.2 标准物质在取样时应确保所取子样的代表性，如果证书中规定了取样前必要的均匀化措施，如混匀等，应严格执行。如果证书中规定了标准物质的最小取样量，那么使用标准物质时的实际取样量应不低于标准物质的最小取样量，当小于标准物质的最小取样量使用时，证书中声明的标准物质特性值和不确定度等参数可能会由于标准物质的不均匀性而不再有效。

10.2.3 对于仅供一次使用的标准物质，在打开包装后应按要求尽快使用，不能留存后反复使用。

例：挥发性有机物(VOCs)标准物质在开启后，量值极易产生变化。对于半挥发或难挥发物质，虽然目标组分不会挥发，但所选用的挥发性溶剂会对开启后标准物质的量值产生影响。该类标准物质通常为一次性使用的标准物质。某些标准物质证书中，还规定了标准物质包装打开后完成转移和配制的时间要求。

10.2.4 对于可多次使用的有证标准物质，应确保标准物质包装单元开封后的恰当保存以及包装、标签、证书的完整性。某些情况下，有必要根据证书要求，对剩余的物质进行重新密封包装。取样时应采取防止沾污的措施。

10.2.5 某些标准物质的特性值只有在用户严格按照证书中规定的程序和条件进行操作才是有效的。如规定了配制方法和使用温度条件的 pH 标准物质和规定了烘干或水分校正程序的吸湿性标准物质，应按照证书中相关要求执行。

10.2.6 对于校准用标准物质，常需通过混合、稀释等手段进一步制备工作用校准物，为确保标准物质特性值的正确传递，应参照本规范第 6 章，建立适当的制备及不确定度评估程序。

注：

- 1 校准物制备过程使用的容器应经特殊考察和选择。例如：有些物质用玻璃瓶存储时，量值容易受降解或溶出影响，如 K、Na 等元素溶液，因此需采用塑料瓶保存；有些物质用塑料瓶存储则会发生吸附，因此选择玻璃瓶较为可靠。
- 2 所采用的稀释剂除了应对空白进行必要的控制外，不同稀释剂的稳定效果可能不同，原则上应按标准检测方法中规定的稀释剂品种及浓度配制。
- 3 称量、稀释过程中使用的计量器具，如天平、移液器、容量瓶等，应经适当的校准或检定确认符合精度和准确度要求。

10.2.7 应重视利用标准物质研制(生产)单位提供的技术咨询服务获得有关使用指导。

10.3 核查

10.3.1 标准物质的核查是为使标准物质的特性值保持在规定极限内所必须的一组操作，包括对特性值、保存条件、正确使用所做的、适当的周期性检查。用户应根据标准物质的不同特性，制定相应的核查措施。

10.3.2 对于有证标准物质，在按照证书中所规定的条件和方法保存、使用的前提下，可适当简化核查措施，如对包装、标签、证书完好性、保质期、保存条件等的检查等。对于可多次使用的有证标准物质，应检查其使用情况，必要时对特性值开展核查。

10.3.3 内部标准物质或由实验室制备的校准物等，为了确保较早赋予的一个或多个特性值在其不确定度范围内有效，应制定对其特性值的核查或稳定性监测计划，特别是当长期使用该标准物质或校准物时。

10.3.4 特性值的核查或稳定性监测可采取以下方式进行：

1) 直接方式：即将使用中的标准物质或校准物与新制备、新开启或量值经确认的标准物质或校准物进行比较测量或采用一种可靠的测量方法对标准物质进行测量，可采用公式(17)或其简化公式。

$$|x_{\text{meas}} - x_{\text{RM}}| \leq k \sqrt{u_{\text{meas}}^2 + u_{\text{RM}}^2} \quad (17)$$

式中： x_{meas} 与 u_{meas} 分别为通过测量得到的标准物质或校准物测得值及其标准不确定度， x_{RM} 与 u_{RM} 分别为标准物质或校准物原赋值结果及其标准不确定度。 k 为包含因子，通常在包含概率为 95% 时，取 $k=2$ 。

简化公式(18)：

$$|x_{\text{meas}} - x_{\text{RM}}| \leq \sqrt{\left(t \frac{s}{\sqrt{n}}\right)^2 + U_{\text{RM}}^2} \quad (18)$$

式中， s 为单次测量实验标准偏差， n 为测量重复次数， t 值可通过查表 10.1 得到。

表 10.1 95%包含概率下的 t 值

ν	t 值	ν	t 值	ν	t 值	ν	t 值
1	12.7	10	2.23	19	2.09	27	2.05
2	4.30	11	2.20	20	2.09	28	2.05
3	3.18	12	2.18	21	2.08	29	2.05
4	2.78	13	2.16	22	2.07	30	2.04
5	2.57	14	2.15	23	2.07	40	2.02
6	2.45	15	2.13	24	2.06	60	2.00
7	2.37	16	2.12	25	2.06	120	1.98
8	2.31	17	2.11	26	2.06	∞	1.96
9	2.26	18	2.10				

注：表中 ν 为自由度， $\nu=n-1$ 。

当满足公式(17)或(18)时，特性值未检测到显著变化。

2) 间接方式：包括分析采用该标准物质或校准物获得的对诸如标准物质、留样、剩余能力验证样品或质量控制物质的测量结果并评估新旧测量结果变化或使用新校准物后的影响；采用质量控制图进行趋势检查或分析实验室间比对结果等。

10.3.5 所采取的特性值核查方式应根据标准物质的不确定度水平、实验室的经济和技术条件等选择。如：对于由实验室制备的校准物，如果校准引起的不确定度分量是日常测量结果不确定度的次要分量，则可采取间接方式进行量值核查。

10.3.6 特性值核查的周期和频次应根据标准物质的特点制定，如：对于稳定性预期良好的标准物质，可适当放宽特性值核查的时间间隔。

附录 A

利用标准物质建立计量溯源体系

A.1 水溶液酸度计量溯源体系

水溶液的酸度是化学测量的一个重要参数。无论在冶金、化工、石油、轻工、电子等工业部门还是在与人们日常生活直接相关的环境、医药、食品、农业等领域，酸度(pH)都是一个必不可少的测量项目。

pH 标度的建立是通过在 pH 从 1~14 范围内规定几种 pH 标准溶液作为基准点，用规定的设备和方法复现这些基准点的 pH 值，由此建立 pH 标度。在实际工作中，pH 测量的方法通常采用的是 pH 相对测量法。pH 相对测量法是基于与 pH 标准溶液的比较测量被测溶液的 pH，即必须有标准物质作为 pH 测量的标准。

我国现有的 pH 一级标准物质采用 pH 国家基准装置(无液接界电池)定值，主要用于建标考核和给二级标准物质赋值。而在各个领域广泛使用的是 pH 二级标准物质。图 A.1 为利用国家一级标准物质、二级标准物质建立的 pH 量值溯源体系图。

A.2 体外诊断领域可最终计量溯源至 SI 单位的校准等级序列图

GB/T 21415《体外诊断医疗器械生物样品中量的测量校准品和控制物质赋值的计量学溯源性》(ISO 17511, IDT)给出了体外诊断领域可最终计量溯源至 SI 单位的校准等级序列图，见图 A.2。

该图中，校准物的概念从属于标准物质。校准等级序列上每一层级上的校准均会引入测量不确定度，因此，给定校准层级中所赋量值的相对测量不确定度随校准等级序列的向下延伸而增大。

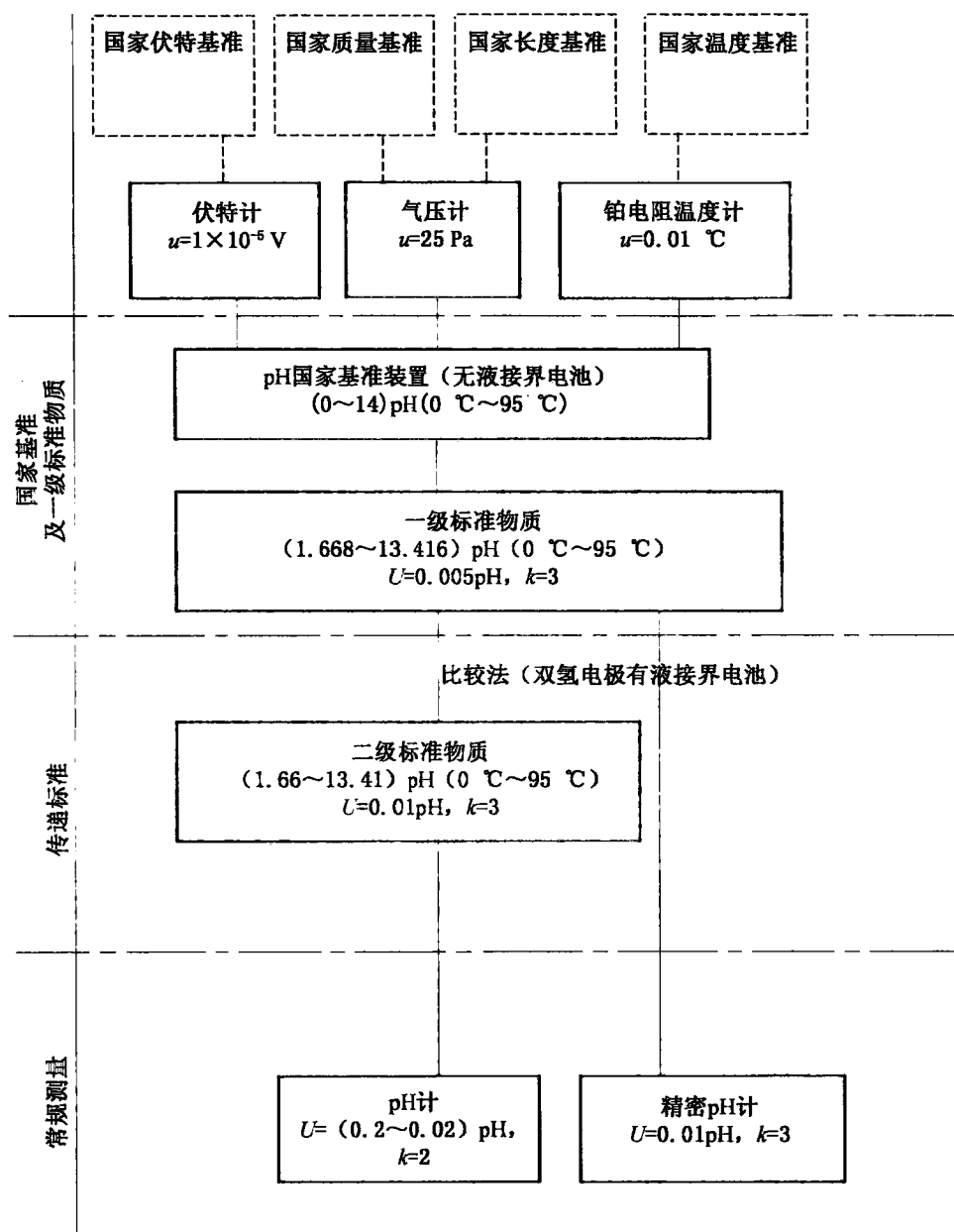
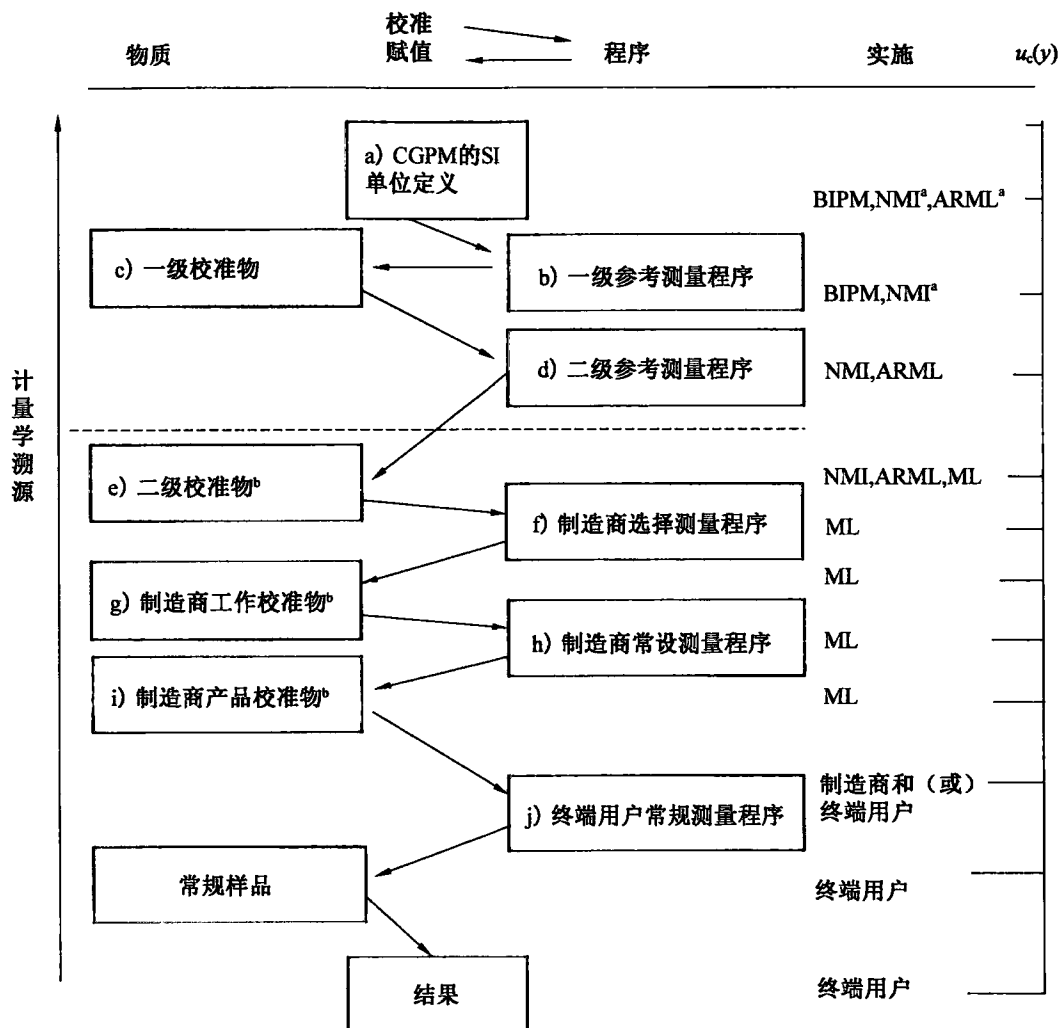


图 A.1 pH 量值溯源体系图



缩写：ARML：认可参考实验室；BIPM：国际计量局；CGPM：国际计量大会；ML：制造商实验室；NMI：国家计量院。

符号 $u_c(y)$ 为合成标准测量不确定度。

最右侧 $u_c(y)$ 下的各水平短线不代表刻度。

^a 经国际科学/医学组织认可，如 IFCC 和 WHO。

^b 此校准物可以是具有基质的物质，使其相似于终端用户常规测量程序所测量的人体来源的样品。

图 A.2 完整校准等级和向 SI 单位的溯源

附录 B

标准物质在约定参考标尺建立与保持中的应用举例

B.1 物理化学与工程特性量

有些物理化学与工程特性量的单位需特别约定，一般通过标准物质来建立其约定参考标尺。如：

1) 浊度单位，在 ISO 7027《水质-浊度测量方法》中定义了浊度的单位，单位的复现依赖于按照规定程序制备的福尔马肼标准溶液，该溶液的浊度单位是 400 NTU 或 FAU 或 FNU，通过稀释这一标准溶液，得到一系列的标度固定点，以建立满足不同浊度样品测量的浊度参考标尺。

2) pH 标尺：pH 并非一个确切的物理量，因此通常采用约定的 pH 标度。这种标度是由被赋予准确 pH 值的标准溶液所定义的。通过测量消除了液接电势的、由氢电极和银/氯化银电极组成的电池电动势，并按照约定的方法计算得到 pH 值。显然，有证标准物质只确保测量标尺上的固定点，通过建立通过该固定点的数学函数，可建立量-值标尺。

3) 辛烷值标尺：辛烷值标尺由 ASTM(美国材料与测试学会)和 IP(英国石油学会)联合制定的标准规范定义。国际标准及许多国家标准均引用该文件。ASTM D269995a/IP 237 和 ASTM D 2700-95a/IP 236 分别描述了采用研究法和马达法检测发动机燃料抗暴特性的测试方法。两个标准中，燃料的辛烷值通过在标准操作条件下与具有已知辛烷值的 ASTM 参考燃料混合物的爆震特性比较来确定。标准的附录中给出了标准物质及混合附件。

B.2 临床医学相关生物样品中的量

GB/T 21415《体外诊断医疗器械生物样品中量的测量校准品和控制物质赋值的计量学溯源性》(ISO 17511, IDT)中规定，对于测量结果不能计量溯源至 SI 单位的量，按以下顺序建立校准传递方案：

- 1) 有可用的国际约定参考测量程序和一个或多个由此程序赋值的国际约定校准物；
- 2) 有可用的一个或多个国际约定校准物和赋值方案，但没有国际约定参考测量程序；
- 3) 有可用的国际约定的参考测量程序，但没有国际约定校准物；
- 4) 既无参考测量程序，又无用作校准的标准物质，制造商自行建立“自用”测量程序和校准品，为产品校准物赋值。

相关量可根据临床预期用途定义，如用于生物和免疫分析的 WHO 国际参考物质 (IS)，人为地将根据其特定生物学活性表征的物质的量定义为“国际单位”。

B.3 不连续的序量-值标尺

存在一些特殊的、由约定测量程序定义的不连续的序量-值标尺，如：地质领域的莫氏(Mohs)硬度。该标尺的建立基于十种规定了硬度级别的矿物，并以一种矿物被另一中矿物固体物擦刻划伤为依据。这些序量可以根据大小排序，但量之间不存在代数运算，其量值不确定度不能按照 JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》来计算，而是用其他程序来评估。

附录 C

常见线性回归校准模型

C.1 线性回归校准法

设有 m 个校准点，每个校准点处重复测量 q 次，则校准测量的总次数 n 为 mq 。

通过对若干校准点的测量，可在测量信号与样品中被分析物的量之间建立如下线性校准曲线：

$$y = a + bx$$

根据样品测量信号，继而可以通过以上函数关系得到样品中被分析物的含量，见公式(C.1)：

$$x_{\text{pred}} = (y_{\text{obs}} - a) / b \quad (\text{C. 1})$$

式中：

y ——测量信号；

x ——被分析物的量；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率；

y_{obs} ——样品测量信号；

x_{pred} ——样品中被分析物含量预测值。

通过对公式(C.1)求偏导，样品中被分析物含量预测值的不确定度可由公式(C.2)计算：

$$u^2(x_{\text{pred}}) = \frac{u^2(y_{\text{obs}}) + x_{\text{pred}}^2 u^2(b) + 2 \cdot x_{\text{pred}} \text{covar}(a, b) + u^2(a)}{b^2} \quad (\text{C. 2})$$

式中：

$u(a)$ ——截距的不确定度；

$u(b)$ ——斜率的不确定度；

$\text{covar}(a, b)$ ——截距与斜率的协方差。

C.1.1 普通线性最小二乘法

普通线性最小二乘法(OLS)在多点校准中得到了最为广泛的应用，其应用前提是：

1) 各点校准点测量信号具有方差齐性(variance homogeneity)；

2) 校准物的量值具有可靠的不确定度，且相对于测量信号的不确定度，校准物的不确定度较小，可忽略不计。

在该前提下，采用OLS法，可做如下计算并根据公式(C.2)计算样品中被分析物含量预测值的不确定度： $(i=1$ 至 $n)$

$$b = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{C. 3})$$

$$u^2(b) = \frac{s_{y, x}^2}{s_{x, x}^2} = \frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} / \sum(x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{C. 4})$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (\text{C. 5})$$

$$u^2(a) = s_{y,x}^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right) \quad (\text{C. 6})$$

$$\text{covar}(a, b) = -\bar{x} \cdot u^2(b)$$

式中:

$$\bar{x} = (\sum x_i) / n;$$

$$\bar{y} = (\sum y_i) / n;$$

$$s_{xx}^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2;$$

$$s_{y,x}^2 = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}, \text{ 为校准曲线残差平方和。}$$

Eurachem/CITAC 指南《分析测量不确定度量化》中,给出了如下计算样品中被分析物含量预测值不确定度的公式(C.7):

$$u^2(x_{\text{pred}}) = \text{var}(x_{\text{pred}}) = \frac{s_{y,x}^2 \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{s_{xx}^2} \right)}{b^2} \quad (\text{C. 7})$$

式中:

p ——样品测量次数。

通过对式(C.2)进行简化处理,即将 $s_{x,y}^2/p$ 作为 $u^2(y_{\text{obs}})$ 的估计值,即可得到该式。在校准曲线线性不好的时候,该公式应慎用。

C.1.2 标准加入普通线性最小二乘法

为避免基体干扰对测量的影响,在化学测量中,常采用标准加入法。标准加入法的基本步骤如下:

- 1) 从待测样品溶液中取出若干份相同量的样品;
- 2) 除一份溶液外,其余加入量值准确已知的校准标准,采用相同的溶剂将所有溶液定容至相同体积;
- 3) 仪器测量;
- 4) 以仪器测量信号(y)对已知校准物添加量(x)绘制校准曲线或采用线性最小二乘法进行回归,以将数据点进行最佳线性拟合;
- 5) 将校准曲线外推至 $y=0$,在该点对应的 x 轴上的值即为样品溶液中被分析物含量的测得值,即公式(C.8):

$$x_{\text{pred}} = -a/b \quad (\text{C. 8})$$

在采用普通线性最小二乘法进行线性拟合的情况下,通过对式(C.8)求偏导,并代入 a 、 b 、 $u(a)$ 、 $u(b)$ 、 $\text{covar}(a, b)$ 的计算公式,得到式(C.9):

$$u^2(x_{\text{pred}}) = \text{var}(x_{\text{pred}}) = \frac{s_{y,x}^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b^2(n-1)s_{xx}^2} \right)}{b^2} \quad (\text{C. 9})$$

该式可用于计算样品中被分析物含量预测值的不确定度。

C.1.3 加权线性最小二乘法

实际测量中, 仪器测量的标准偏差随校准物中被分析物含量的变化而变化, 也就是不能满足普通线性最小二乘法关于各点校准点测量信号具有方差齐性的前提时, 可采用加权线性最小二乘法。公式(C.10)可用于计算每个校准点的权重 w_i :

$$w_i = 1/\sigma_i^2 = 1/s_i^2 \quad (\text{C.10})$$

式中, s_i ——相应校准点的重复测量标准偏差。

可做如下计算并根据公式(C.2)计算样品中被分析物含量预测值的不确定度: ($i=1$ 至 n)

$$b_w = \frac{\sum w_i(x_i - \bar{x}_w)(y_i - \bar{y}_w)}{\sum w_i(x_i - \bar{x}_w)^2} = \frac{\sum w_i(x_i - \sum w_i x_i / \sum w_i)(y_i - \sum w_i y_i / \sum w_i)}{\sum w_i(x_i - \sum w_i x_i / \sum w_i)^2} \quad (\text{C.11})$$

$$\begin{aligned} u^2(b_w) &= s_{y,x}^2 / s_{x,x}^2 = \frac{\sum w_i(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} / \sum w_i(x_i - \bar{x}_w)^2 \\ &= \frac{\sum w_i(y_i - a_w - b_w x_i)^2}{n-2} / \sum w_i(x_i - \bar{x}_w)^2 \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

$$a_w = \bar{y}_w - b_w \bar{x}_w \quad (\text{C.13})$$

$$u^2(a_w) = s_{y,x}^2 \left(\frac{1}{\sum w_i} + \frac{\bar{x}_w^2}{\sum w_i(x_i - \bar{x}_w)^2} \right) \quad (\text{C.14})$$

$$\text{covar}(a_w, b_w) = -\bar{x}_w u^2(b_w) \quad (\text{C.15})$$

其中:

$$s_{xx}^2 = \sum_{i=1}^n w_i(x_i - \bar{x}_w)^2 = \sum_{i=1}^n w_i(x_i - \sum_{i=1}^n w_i x_i / \sum_{i=1}^n w_i)^2$$

$$s_{y,x}^2 = \frac{\sum w_i(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}, \text{ 为校准曲线残差平方和。}$$

同样, 通过对公式(C.2)进行简化处理, 即将 $s_{x,y}^2/w$ 作为 $u^2(y_{\text{obs}})$ 的估计值, 可得到式(C.16):

$$u^2(x_{\text{pred}}) = \text{var}(x_{\text{pred}}) = \frac{s_{y,x}^2 \left(\frac{1}{w} + \frac{1}{\sum w_i} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x}_w)^2}{s_{xx}^2} \right)}{b_w^2} \quad (\text{C.16})$$

式中:

w ——样品测量信号相对应的权。

C.1.4 双变量线性回归模型

当校准物的量值不确定度相对于测量信号的不确定度不可忽略时, 需要考虑采取较为复杂的双变量线性回归模型。在忽略校准物之间相关性, 如直接采用系列固体标准物质用于校准的情况下, 可通过软件进行相关校准参数及不确定度的计算, 如由英国皇家化学会网站下载的 Excel 加载宏—FREML(借助最大可能性原理, 适用于线性模型)或 XLGENLINE(基于广义最小二乘法, 同时支持多项式)。双变量线性回归同时适用于通过系列标准物质确认测量方法在一定测量范围内的正确度。

同时考虑校准物的量值不确定度、测量信号的不确定度以及变量之间相关性时校准函数的确定方法以及不确定度评估方法参见 ISO TS 28037。鉴于评估的复杂性, 建议

通过标准物质的适当选择, 尽量在满足普通线性最小二乘法的条件下进行线性回归校准。

事实上, 当系列校准物由同一单元有证标准物质制备得到时, 各校准物的量值之间将具有正相关性。对于瓶内均匀性非常好的标准物质, 如溶液类标准物质, 其量值不确定度也可作为系统分量考虑, 并单独引入到校准测量结果不确定度中。

C.2 简捷校准法

C.2.1 单点校准法

单点校准法即仅采用一个校准物开展校准。通常, 校准物的量值应选择等于或略大于样品的待测量值。样品的校准测量结果及不确定度可由公式(C.17)、(C.18)得到:

$$x_{\text{sample}} = \frac{x_{\text{calibrator}}}{y_{\text{calibrator}}} y_{\text{sample}} \quad (\text{C.17})$$

$$u_{\text{sample}} = x_{\text{sample}} \sqrt{\left(\frac{u(y_{\text{sample}})}{y_{\text{sample}}}\right)^2 + \left(\frac{u(y_{\text{calibrator}})}{y_{\text{calibrator}}}\right)^2 + \left(\frac{u(x_{\text{calibrator}})}{x_{\text{calibrator}}}\right)^2} \quad (\text{C.18})$$

式中:

- x_{sample} ——样品校准测量结果;
- y_{sample} ——样品测量信号;
- $u(y_{\text{sample}})$ ——样品重复测量的不确定度;
- $x_{\text{calibrator}}$ ——校准物的量值;
- $y_{\text{calibrator}}$ ——校准物的测量信号;
- $u(y_{\text{calibrator}})$ ——校准物重复测量的不确定度。

样品及校准物重复测量的不确定度可由仪器重复测量信号平均值的相对标准偏差计算得到, 由取样及样品转化引入的不确定度应额外考虑。

应用单点校准法的前提假定是校准曲线是一条完美的、通过校准图原点和单校准点这两点的直线, 即公式(C.19):

$$y = bx \quad (\text{C.19})$$

如果不能满足上述假设, 单点校准法则不适用或需额外考虑被测样品浓度点附近校准曲线的线性以及样品与校准点浓度水平间的差异对于准确校准的影响。

C.2.2 双点校准法

通常在以下情况使用双点校准法(括弧法):

- 1) 校准曲线线性良好但不过原点, 不便应用单点校准法;
- 2) 校准曲线的线性不尽如人意, 但仍旧在动态响应范围内;
- 3) 仪器不稳定, 信号漂移严重。

校准标准中被分析物的量应选择稍高和略低于样品中被分析物的量, 从而将由校准曲线非线性产生的误差最小化。和单点法一样, 如果空白值很大, 也必须在应用公式前, 从样品及校准标准的仪器信号值中扣除。样品的校准测量结果 x_{sample} 可由公式(C.20)计算:

$$x_{\text{sample}} = \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1} (y_{\text{sample}} - y_1) + x_1 \quad (\text{C.20})$$

式中：

y_{sample} ——样品的测量信号；

y_1 ——校准物 1 的测量信号；

y_2 ——校准物 2 的测量信号；

x_1 ——校准物 1 的量值；

x_2 ——校准物 2 的量值。

样品校准测量结果不确定度计算如公式(C. 21)所示：

$$u^2(x_{\text{sample}}) = \left(\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial x_1}\right)^2 u^2(x_1) + \left(\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial x_2}\right)^2 u^2(x_2) + \left(\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial y_1}\right)^2 u^2(y_1) + \left(\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial y_2}\right)^2 u^2(y_2) + \left(\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial y_{\text{sample}}}\right)^2 u^2(y_{\text{sample}}) \quad (\text{C. 21})$$

上式中各项的灵敏系数可通过求偏导的方法得到：

$$\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial x_1} = -\frac{y_{\text{sample}} - y_1}{y_2 - y_1} + 1$$

$$\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial x_2} = \frac{y_{\text{sample}} - y_1}{y_2 - y_1}$$

$$\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial y_1} = \frac{x_2 - x_1}{(y_2 - y_1)^2} (y_{\text{sample}} - y_1) - \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1}$$

$$\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial y_2} = \frac{x_2 - x_1}{(y_2 - y_1)^2} (y_{\text{sample}} - y_1)$$

$$\frac{\partial x_{\text{sample}}}{\partial y_{\text{sample}}} = \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1}$$

以上不确定度评定中仅考虑了样品及校准物测量重复性及校准物量值引入的不确定度，由取样及样品转化引入的不确定度等应额外考虑。

附录 D

利用标准物质开展多点方法确认(偏移评估)的实例

例： Fe^{2+} 的测量

比较两组数据通用的统计学方法是回归分析。两组数据的最小二乘法拟合可得到斜率的标准偏差，并可被用作确定斜率是否与 1 有显著性差异(通过采用在一定自由度下适当的学生 t 分布)。同样，截距的标准偏差也可被用作确定截距是否与 0 有显著性差异。两者都可暗示出两个数据组之间的显著性差异。但是，传统的回归分析假定自变量 x 的不确定度不显著，所有的不确定度由因变量 y 决定。

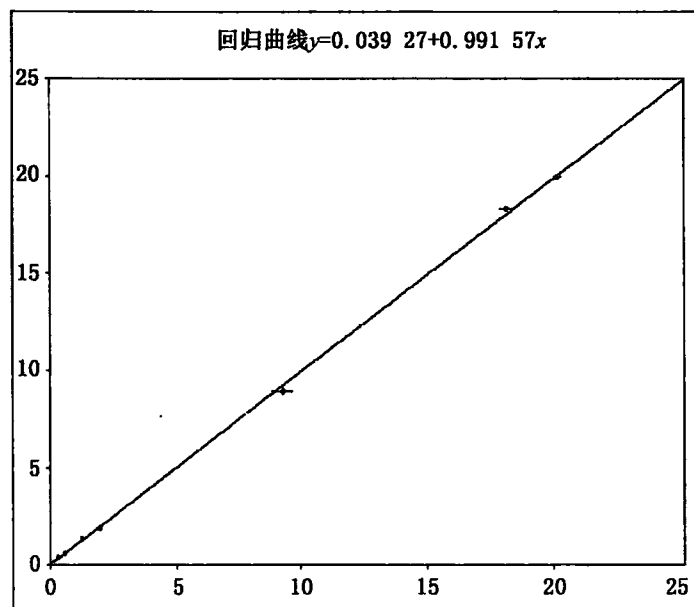
通过最大可能性原理进行函数关系估计(FREML)是另一种更为复杂的回归技术。各数据点根据它们的精密度进行加权，并同时考虑了两个数据组各自不确定度的影响。FREML 作为一种更为稳健的回归分析模式，用于计算的 EXCEL 加载程序可由英国皇家化学会(the Royal Society of Chemistry)网站下载。

标准物质的认定值、标准不确定度以及相关测量数据列于表 D.1 中。

表 D.1 标准物质的认定值、标准不确定度及测得值、测量标准偏差

标准物质编号	认定值 $\omega(\text{Fe}^{2+})/\%$	标准不确定度 $\omega(\text{Fe}^{2+})/\%$	测得值 (% Fe^{2+})	测量标准偏差 $u(\text{Fe}^{2+})/\%$
1	0.290	0.060	0.37	0.11
2	0.540	0.024	0.58	0.069
3	1.240	0.072	1.37	0.056
4	1.960	0.020	1.88	0.077
5	9.24	0.40	8.91	0.14
6	18.14	0.25	18.29	0.011
7	20.16	0.12	19.96	0.12

以标准物质的认定值为 x 轴数据，测得值为 y 轴数据，通过 FREML 分析，得到回归曲线，见图 D.1。



x	StDev x	y	StDev y	Scaled Residual	x error bars	y error bars
0.29	0.06	0.37	0.109	0.347 715 69	0.06	0.109
0.54	0.024	0.58	0.069	0.072 425 939	0.024	0.069
1.24	0.072	1.37	0.056	1.115 172 59	0.072	0.056
1.96	0.02	1.88	0.077	-1.292 188 963	0.02	0.077
9.24	0.4	8.91	0.131	-0.697 596 225	0.4	0.131
18.14	0.245	18.29	0.011	1.084 052 188	0.245	0.011
20.16	0.12	19.96	0.111	-0.426 184 752	0.12	0.111

图 D.1 回归曲线

首先采用单侧 χ^2 检验判断回归曲线的线性, 结果见表 D.2。

表 D.2 线性拟合吻合度

点数(number of (x, y) pairs)	7
加权平方和(weighted sum of squares)	4.882 957 022
自由度(degree of freedom)	5
残差均方(residual mean square)	0.976 591 404
χ^2 分布单侧概率的反函数值(95% critical value)	2.214 099 551
χ^2 分布的单侧概率(p -value)	0.430 330 793

残差均方(Residual Mean Square)小于单侧 χ^2 分布 95% 概率的反函数值(Critical Value), 表明回归曲线的线性良好。否则, 可能由于以下原因:

1) x 和 y 的不确定度估计值过小, 需检查标准物质的不确定度评定方法或额外的测量不确定度来源。

2) 存在可疑值, 该可疑值既可能产生于测量过程, 也可能由于某点处标准物质的

基体效应引起。

线性函数参数估计结果见表 D.3。

表 D.3 线性函数参数估计

参数	值	标准偏差 s
截距 a	0.039 265 009	0.046 500 55
斜率 b	0.991 571 713	0.007 587 624

采用 t 检验判断斜率与 1 以及截距与 0 是否有显著性差异。在自由度为 $n-2=5$ ，置信水平 $p=0.95$ (95% 的显著水平) 条件下，查表 D.4 可知， t -检验的临界值等于 2.57。

表 D.4 $t_{\alpha}(\nu)$ 数值

ν \ α	α		ν \ α	α		ν \ α	α		ν \ α	α	
	0.01	0.05		0.01	0.05		0.01	0.05		0.01	0.05
1	63.7	12.7	10	3.17	2.23	19	2.86	2.09	27	2.77	2.05
2	9.93	4.30	11	3.11	2.20	20	2.85	2.09	28	2.76	2.05
3	5.84	3.18	12	3.06	2.18	21	2.83	2.08	29	2.76	2.05
4	4.60	2.78	13	3.01	2.16	22	2.82	2.07	30	2.75	2.04
5	4.03	2.57	14	2.98	2.15	23	2.81	2.07	40	2.70	2.02
6	3.71	2.45	15	2.95	2.13	24	2.80	2.06	60	2.66	2.00
7	3.50	2.37	16	2.92	2.12	25	2.79	2.06	120	2.62	1.98
8	3.36	2.31	17	2.90	2.11	26	2.78	2.06	∞	2.58	1.96
9	3.25	2.26	18	2.88	2.10						

由于 $|b-1| < t_{0.95, n-2} \cdot s(b)$; $|a-0| < t_{0.95, n-2} \cdot s(a)$ ，故斜率与 1 没有显著性差异，截距与 0 没有显著性差异，方法不存在显著的系统误差。

附录 E

决策错误

基于精密度和正确度对测量做成的评估通常会由于以下原因导致不正确的结论：

- 1) 测量结果不确定度；
- 2) 有限的结果重复次数。

增加测量次数会降低不正确结论的可能性，但在许多情况下，得到错误结论的风险不得与增加测量次数后的经济成本达成平衡。因此，测量过程评估准则的严格程度必须考虑最终应用所要求的精密度和正确度水平。

基于本规范的目的，引入“原假设”的概念。原假设即：测量过程的偏移不大于由实验者选择的限度，且方差不大于预定值；备择假设则为与原假设相反的假设。

在原假设的接受或拒绝中，有两类可能的错误：

- 1) 第 I 类错误：当原假设实际成立时，由于拒绝原假设产生的错误。

——第 I 类风险：犯第 I 类错误的概率，其值随实际情况变化。

——显著性水平：给定值，通常由 α 指定，以限制发生第 I 类错误的概率。

- 2) 第 II 类错误：当原假设实际不成立时，由于接受原假设产生的错误。

——第 II 类风险：犯第 II 类错误的概率，通常由 β 指定，其值随实际情况变化，且仅当充分规定了备择假设时才能加以计算。

——检验功效：不犯第 II 类错误的概率，通常由 $(1-\beta)$ 指定，即当备择假设实际为真时拒绝原假设的概率。

α 和 β 值的选择通常依据经济方面的考虑，并受决策所产生后果的重要性制约。 α 和 β 的值联通备择假设应在测量过程开始之前选定。

附录 F

质量控制图-常规控制图

常规控制图又称休哈特控制图，其原理是将测量结果合理地划分为一些子组，使得组内变差可认为仅由随机效应引起，而组间的任何差异可由控制图所欲检测的可查明原因造成。对于单纯的化学测量，所使用常规控制图为计量控制图。对测量重复性的控制可绘制标准偏差(或极差)控制图；对测量偏移和测量复现性的控制可绘制平均值(或中位值)控制图。前者主要用于判断测量过程是否受到某种不受控的随机效应的影响，后者主要用于判断测量过程是否受到某种不受控的系统效应的影响，二者应结合使用。中位值控制图具有易于使用，计算简单的优点，但与平均值控制图相比较，对测量过程异常的检出率较低。而标准偏差控制图比极差控制图有更高的检出率，但由于标准偏差控制图的绘制对每组测量次数要求较高，因此极差控制图得到了广泛应用。

制作常规控制图前，应积累一定的测量数据，数据可以来自方法确认阶段，也可在日常检测工作中继续补充积累，一般应积累 20~25 组数据。对于标准偏差控制图，每组数据应不少于 12 个；对于极差控制图，每组至少 4~5 个是适当的(参照 GB/T 4091—2001)。在获得了预备数据之后，就可以进行控制图的绘制。在标准值未给定和给定两种情况下，中心线、控制上限(UCL)与下限(LCL)的计算公式和所使用的系数分别见表 F.1、表 F.2。

表 F.1 常规计量控制图控制限公式

统计量	标准值未给定		标准值给定	
	中心线	UCL 与 LCL	中心线	UCL 与 LCL
\bar{X}	$\bar{\bar{X}}$	$\bar{\bar{X}} \pm A_2 \bar{R}$ 或 $\bar{\bar{X}} \pm A_3 \bar{s}$	X_0 或 μ	$X_0 \pm A\sigma_0$
R	\bar{R}	$D_3 \bar{R}$ 、 $D_4 \bar{R}$	R_0 或 $d_2 \sigma_0$	$D_1 \sigma_0$ 、 $D_2 \sigma_0$
s	\bar{s}	$B_3 \bar{s}$ 、 $B_4 \bar{s}$	s_0 或 $c_4 \sigma_0$	$B_5 \sigma_0$ 、 $B_6 \sigma_0$

注： \bar{X} 表示子组平均值； R 表示子组极差； s 表示子组标准差； $\bar{\bar{X}}$ 表示子组平均值的平均值； \bar{R} 表示子组极差的平均值； \bar{s} 表示子组标准差的平均值。 X_0 、 R_0 、 s_0 、 μ 和 σ_0 为给定的要求值或目标值。

表 F.2 计量控制图中用于计算控制限的系数表

子组中观测值个数 n	控制限系数											中心线系数			
	A	A_2	A_3	B_3	B_4	B_5	B_6	D_1	D_2	D_3	D_4	C_4	$1/C_4$	d_2	$1/d_2$
2	2.121	1.880	2.659	0.000	3.267	0.000	2.606	0.000	3.686	0.000	3.267	0.797 9	1.253 3	1.128	0.886 5
3	1.732	1.023	1.954	0.000	2.568	0.000	2.276	0.000	4.358	0.000	2.574	0.886 2	1.128 4	1.693	0.590 7

表 F.2 (续)

子组中观测值个数 n	控制限系数											中心线系数			
	A	A_2	A_3	B_3	B_4	B_5	B_6	D_1	D_2	D_3	D_4	C_4	$1/C_4$	d_2	$1/d_2$
4	1.500	0.729	1.628	0.000	2.266	0.000	2.088	0.000	4.698	0.000	2.282	0.921 3	1.085 4	2.059	0.485 7
5	1.342	0.577	1.427	0.000	2.089	0.000	1.964	0.000	4.918	0.000	2.114	0.940 0	1.063 8	2.326	0.429 9
6	1.225	0.483	1.287	0.030	1.970	0.029	1.874	0.000	5.078	0.000	2.004	0.951 5	1.051 0	2.534	0.394 6
7	1.134	0.419	1.182	0.118	1.882	0.113	1.806	0.204	5.204	0.076	1.924	0.959 4	1.042 3	2.704	0.369 8
8	1.061	0.373	1.099	0.185	1.815	0.179	1.751	0.388	5.306	0.136	1.864	0.965 0	1.036 3	2.847	0.351 2
9	1.000	0.337	1.032	0.239	1.761	0.232	1.707	0.547	5.393	0.184	1.816	0.969 3	1.031 7	2.970	0.336 7
10	0.949	0.308	0.975	0.284	1.716	0.276	1.669	0.687	5.469	0.223	1.777	0.972 7	1.028 1	3.078	0.324 9
11	0.905	0.285	0.927	0.321	1.679	0.313	1.637	0.811	5.535	0.256	1.744	0.975 4	1.025 2	3.173	0.315 2
12	0.866	0.266	0.886	0.354	1.646	0.346	1.610	0.922	5.594	0.283	1.717	0.977 6	1.022 9	3.258	0.306 9
13	0.832	0.249	0.850	0.382	1.618	0.374	1.585	1.025	5.647	0.307	1.693	0.979 4	1.021 0	3.336	0.299 8
14	0.802	0.235	0.817	0.406	1.594	0.399	1.563	1.118	5.696	0.328	1.672	0.981 0	1.019 4	3.407	0.293 5
15	0.775	0.223	0.789	0.428	1.572	0.421	1.544	1.203	5.741	0.347	1.653	0.982 3	1.018 0	3.472	0.288 0
16	0.750	0.212	0.763	0.448	1.552	0.440	1.526	1.282	5.782	0.363	1.637	0.983 5	1.016 8	3.532	0.283 1
17	0.728	0.203	0.739	0.466	1.534	0.458	1.511	1.356	5.820	0.378	1.622	0.984 5	1.015 7	3.588	0.278 7
18	0.707	0.194	0.718	0.482	1.518	0.475	1.496	1.424	5.856	0.391	1.608	0.985 4	1.014 8	3.640	0.274 7
19	0.688	0.187	0.698	0.497	1.503	0.490	1.483	1.487	5.891	0.403	1.597	0.986 2	1.014 0	3.689	0.271 1
20	0.671	0.180	0.680	0.510	1.490	0.504	1.470	1.549	5.921	0.415	1.585	0.986 9	1.013 3	3.735	0.267 7
21	0.655	0.173	0.663	0.523	1.477	0.516	1.459	1.605	5.951	0.425	1.575	0.987 6	1.012 6	3.778	0.264 7
22	0.640	0.167	0.647	0.534	1.466	0.528	1.448	1.659	5.979	0.434	1.566	0.988 2	1.011 9	3.819	0.261 8
23	0.626	0.162	0.633	0.545	1.455	0.539	1.438	1.710	6.006	0.443	1.557	0.988 7	1.011 4	3.858	0.259 2
24	0.612	0.157	0.619	0.555	1.445	0.549	1.429	1.759	6.031	0.451	1.548	0.989 2	1.010 9	3.895	0.256 7
25	0.600	0.153	0.606	0.565	1.435	0.559	1.420	1.806	6.056	0.459	1.541	0.989 6	1.010 5	3.931	0.254 4

资料来源: ASTM, Philadelphia, PA, USA.

上述控制限的确定是利用正态性的假设通过统计学方法计算出来的, 控制限分别位于中心线两侧 3σ 的位置。 3σ 控制限表明, 若过程处于统计受控状态, 则测量结果大约有 99.7% 的可能落在上下控制限之间。此外, 任何落在 2σ 和 3σ 间的测量结果都可作为失控状态即将来临的警示信号, 因此 2σ 控制限又叫警戒限。

某些时候，考虑测量成本或时间等，不可能做重复测量，则需要基于单个测量数据进行质量控制，绘制单值控制图。在这种情况下，控制限采用移动极差。所谓移动极差就是在一个序列相邻两个测得值之间的绝对差。通过移动极差可计算平均移动极差，继而用于建立控制图。表 F.3 给出单值控制图控制限的计算方法。但应注意，单值控制图对过程变化的反应灵敏度较差。另外，若过程的分布不是正态的，则对于单值控制图的解释应特别慎重。

表 F.3 单值控制图中控制限公式

统计量	标准值未给定		标准值给定	
	中心线	UCL 与 LCL	中心线	UCL 与 LCL
单值 X	\bar{X}	$\bar{X} \pm E_2 \bar{R}$	X_0 或 μ	$X_0 \pm 3\sigma_0$
移动极差 R	\bar{R}	$D_4 \bar{R}, D_3 \bar{R}$	R_0 或 $d_2 \sigma_0$	$D_2 \sigma_0, D_1 \sigma_0$

注：
 1 X_0 、 R_0 、 μ 和 σ_0 为给定的标准值。
 2 \bar{R} 表示 $n=2$ 时观测值的平均移动极差。
 3 系数 d_2 、 D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 以及 E_2 ($=3/d_2$) 由表 F.2 中 $n=2$ 行查得

在绘制并使用质量控制图时，应采取以下步骤：

- 1) 先对标准偏差或极差进行分析，并点绘控制图，对照控制限检查是否有失控点或异常的模式或趋势，剔除所有受到可识别原因影响的子组，并采取纠正措施；
- 2) 重新计算并绘制标准偏差或极差控制图，确认所有的点都处于统计学控制状态，如有必要，重复识别-纠正-重新计算过程；
- 3) 将从标准偏差或极差图中剔除的子组也从用于绘制平均值控制图的子组中剔除，点绘平均值控制图，对照控制限检查是否有失控点或异常的模式或趋势，剔除所有受到可识别原因影响的子组，并采取纠正措施；
- 4) 重新计算并绘制平均值控制图，确认所有的点都处于统计学控制状态，如有必要，重复识别-纠正-重新计算过程。
- 5) 延长时间轴，用于开展日常质量控制，包括对异常结果、模式或趋势的识别，以及对测量过程控制能力进行评价，促进测量过程的改进等。

判断控制图中各点是否处于统计学控制状态可采取以下依据：

- 1) 是否出现可查明原因；
- 2) 是否有超出控制限以外的失控点；
- 3) 是否存在异常的模式或趋势。

图 F.1 提供了针对可查明原因的模式检验，在各个检验模式下，将控制图分为 6 个区，每个区宽 1σ 。出现这些检验中所规定的任何情形都表明已经出现变差的可查明原因。

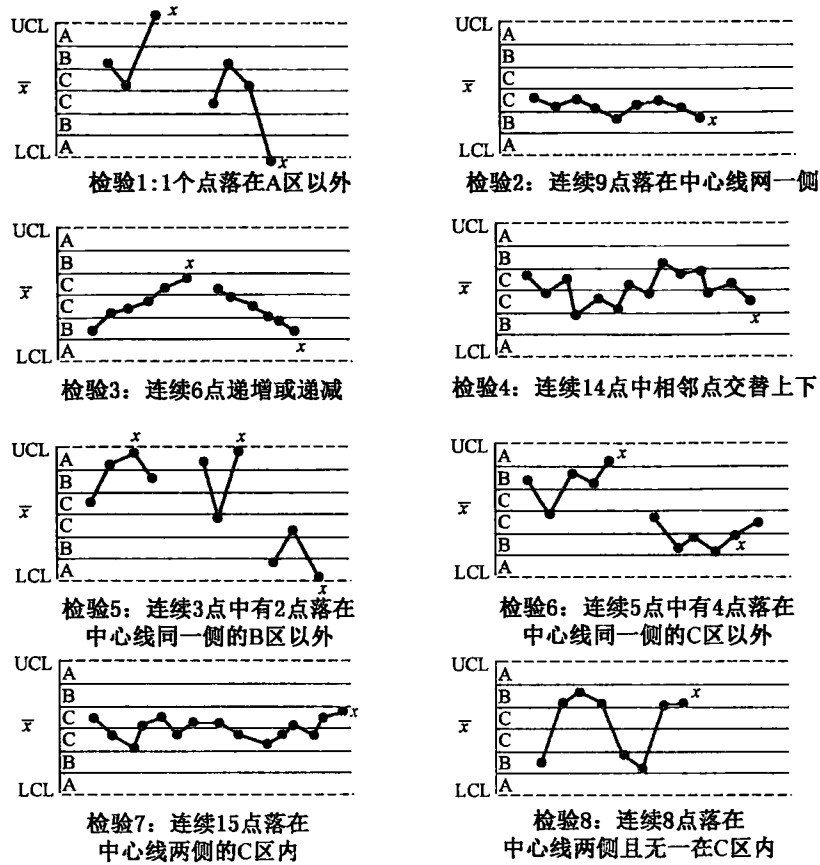
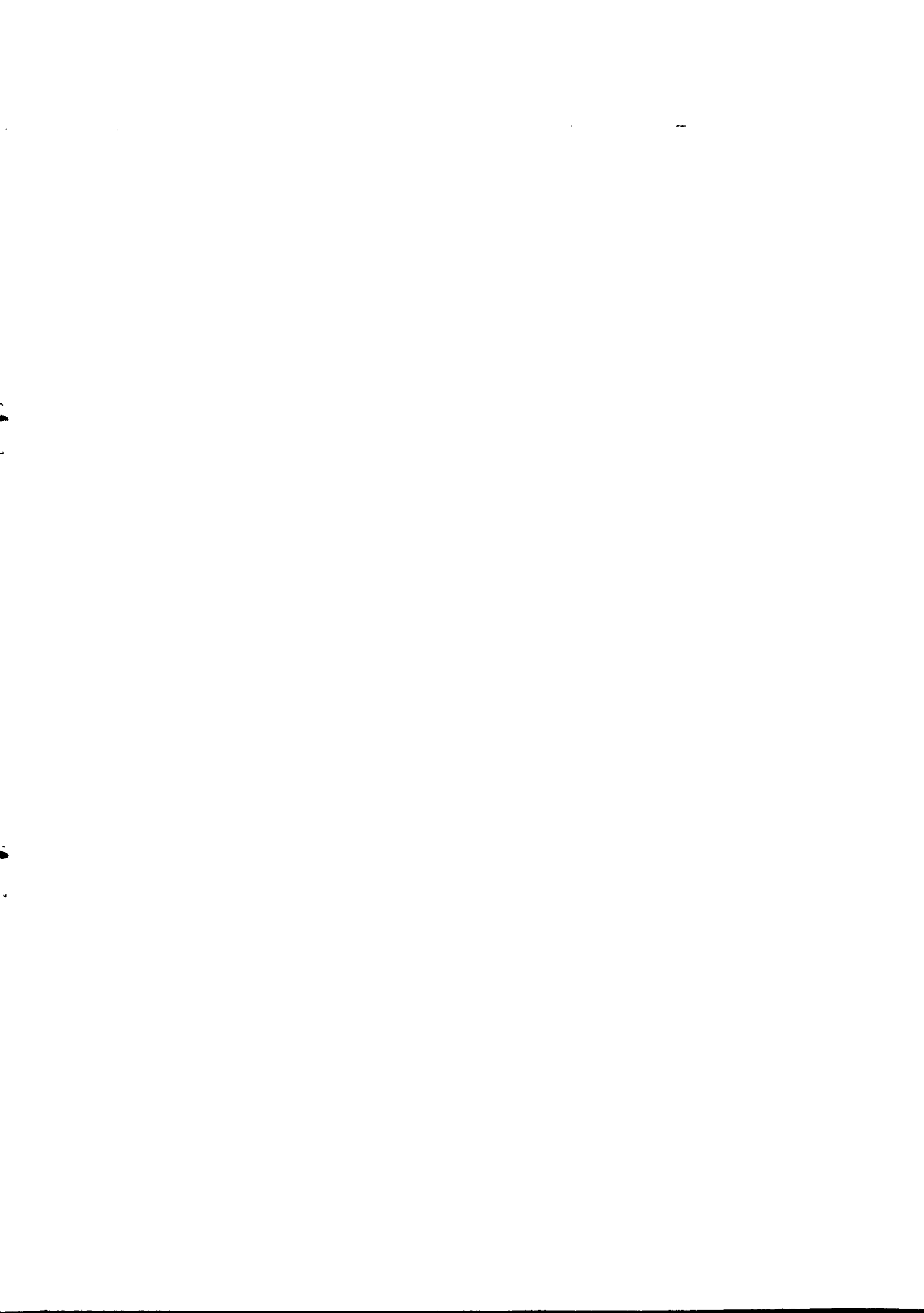


图 F.1 可查明原因的模式检验

可根据成本费用、测量风险等综合考虑质量控制的频次。一般在测量方法进入稳态后，可适当降低频次。

有关休哈特控制图更详细的绘制方法可参见 GB/T 4091 《常规控制图》(ISO 8258, IDT)。



中 华 人 民 共 和 国
国 家 计 量 技 术 规 范
标 准 物 质 的 选 择 与 应 用

JJF 1507—2015

国家质量监督检验检疫总局发布

*

中国质检出版社出版发行
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)68533533 发行中心:(010)51780238

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

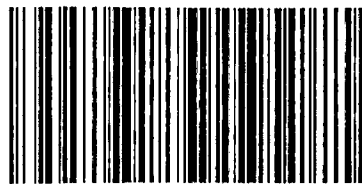
*

开本 880×1230 1/16 印张 3.25 字数 87 千字
2015年5月第一版 2015年5月第一次印刷

*

书号: 155026·J-3010 定价 45.00 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



JJF 1507-2015