



中华人民共和国国家标准

GB/T 15000.8—2003/ISO Guide 33:2000

标准样品工作导则(8) 有证标准样品的使用

Directives for the work of reference materials(8)—
Uses of certified reference materials

(ISO Guide 33:2000, Uses of certified reference materials, IDT)

2003-03-28 发布

2003-09-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 术语和定义	1
3 符号和下标	3
3.1 符号	3
3.2 下标	4
4 统计原理	4
4.1 基本假设	4
4.2 确定误差	4
5 CRM _s 在测量科学中的作用	5
5.1 总则	5
5.2 CRM _s 在贮存和传递特性值信息中的作用	5
5.3 CRM _s 在测量溯源中的使用	5
5.4 CRM _s 在国际单位制(SI)中的作用	5
5.5 定义和创建约定标尺	6
6 测量过程的评定	8
6.1 考虑的情况	8
6.2 限度要求	8
6.3 CRM 的选择	8
6.4 实验程序	9
6.5 总评	15
参考文献	17

前 言

GB/T 15000 在《标准样品工作导则》的总标题下,分为 8 个部分,即:

- | | | |
|-------------------|-------------|-------------------|
| GB/T 15000.1—1994 | 标准样品工作导则(1) | 在技术标准中陈述标准样品的一般规定 |
| GB/T 15000.2—1994 | 标准样品工作导则(2) | 标准样品常用术语及定义 |
| GB/T 15000.3—1994 | 标准样品工作导则(3) | 标准样品定值的一般原则和统计方法 |
| GB/T 15000.4—2003 | 标准样品工作导则(4) | 标准样品证书和标签的内容 |
| GB/T 15000.5—1994 | 标准样品工作导则(5) | 化学成分标准样品技术通则 |
| GB/T 15000.6—1996 | 标准样品工作导则(6) | 标准样品包装通则 |
| GB/T 15000.7—2001 | 标准样品工作导则(7) | 标准样品生产者能力的通用要求 |
| GB/T 15000.8—2003 | 标准样品工作导则(8) | 有证标准样品的使用 |

本部分是其中的第 8 部分。

本部分等同采用 ISO 导则 33:2000《有证标准样品的使用》。

本部分由全国标准样品技术委员会提出。

本部分由全国标准样品技术委员会秘书处归口。

本部分起草单位:全国标准样品技术委员会、中国石化仪征化纤股份有限公司。

本部分主要起草人:陈柏年、田武、张光伟、赵付平。

引 言

现代技术世界在广阔的领域需要大量的有证标准样品(CRM_s,下同),而且预计需求还会增加。CRM_s的制备很费时,而且费用昂贵,要求严格,因而,要满足对CRM_s全部类型和数量的需求,现在不太可能,将来也不一定可能。基于这个原因,CRM_s应使用得当,即应当有效果地、高效率地和经济地使用标准样品。

CRM_s的使用应当以保证测量的可靠性为原则。然而,在使用时应当考虑所用CRM_s的供应量、相关费用、可获得性以及测量技术(破坏性或非破坏性)。另一个重要方面是,如果用户误用CRM_s,可能得不到预期的信息。

CRM_s的误用不同于不正确使用。用户在使用CRM_s时,应当熟悉证书上规定的有关CRM_s使用的全部信息,应当遵循诸如CRM_s的有效期、规定的储存条件、使用说明以及有关CRM_s定值特性有效性的规定等方面的要求。CRM_s不应当用于预期以外的目的。可是,当得不到合适的CRM_s,用户只好采用不正确的方法使用CRM_s时,用户应充分认识到可能易犯的错误,并对其测量结果做出相应评估。

有许多测量过程,其中一般使用的CRM_s可以用多种工作标准(如均匀材料、预先分析过的材料、纯化合物、纯元素溶液等)代替。例如,在只是试图“粗略”估计方法的正确度或精密度的场合,在质量控制计划中日常使用未知检验“盲样”时,以及在只为评价方法的正确度或精密度随某些参数如时间、分析者、仪器等的变差的情况下,可以用工作标准代替CRM_s。第一个例子说明,严格确定的标准值和不确定度没有被充分利用。其他的例子说明这样的情况,其中是将一系列“一时”的正确度和不确定度评定进行比较。这种比较不需要依据CRM_s严格确定的标准值和不确定度。使用CRM_s的优点是用户有了评价其测量方法的正确度和精密度的方法并为其结果建立溯源性。

在这些程序中使用CRM_s实际上是否是在“误用”,主要取决于CRM_s的供应情况和相关成本。如果CRM_s供应不足或非常昂贵时,这种使用的确是误用。但是,如果CRM_s供应充足或能从一个或多个生产者那里得到类似的CRM_s时,则最好还是使用CRM_s代替内部标准样品,因为这样可以提高测量结果的可信性。

制备内部标准样品代替CRM_s时,重要的是用户应当意识到需要相关的费用,如材料费、设备使用费、工作人员工资等,其中材料费用一般是最低的。对于有些CRM_s,例如化学成分定值的复杂成分的CRM_s,要制备与实际样品组成相匹配的内部标准样品,其花费可能超过购买相应的CRM_s。在这种情况下,还是推荐使用CRM_s。

用户还应当意识到,在质量控制计划中把CRM_s作为未知检验“盲样”来使用时,有可能造成CRM_s的误用。如果某专业技术领域中仅有少数CRM_s,那么这些CRM_s也就很容易被识别,因而它们不可能达到预期的目的。此外,同一CRM_s决不能在一个测量过程中既用于校准目的又作为未知检验“盲样”。

当用户没有充分考虑CRM_s定值特性的不确定度时,也可能造成CRM_s的误用。CRM_s定值特性的合成标准不确定度可能来自标准样品的不均匀性、实验室内的不确定度,甚至来自实验室间的不确定度。生产者所确定的CRM_s的均匀性水平,既取决于用于评价均匀性的统计设计,也取决于所用测量方法的重复性。对于某些CRM_s来说,均匀性水平只是在质量、物理尺寸、测量时间等确定的一个试验部分内才是有效的。用户应当注意到如果使用的测试部分不符合或超出技术条件的规定,会增加CRM_s的不均匀性对定值特性不确定度的影响,以致导致定值的统计参数不再有效。

不同方法的重复性变差对用户有另一种含义。由于CRM_s的不均匀程度取决于测量方法的重复

性,用户采用一个具有更好重复性的方法时,有可能检测出该 CRM 的不均匀性。在这种情况下,定值特性统计参数中已经考虑到观测到的不均匀性,因此,GB/T 15000 的本部分中提及的统计检验仍然有效,但使用特定的 CRM 对用户的方法进行真实评定的科学依据应当再行研究。

众所周知,同一特性的不同测量方法不可能具有相同的重复性。因此,可能出现这种情况,用户希望评定一种方法,这种方法比定值 CRMs 所使用的方法具有更高重复性。在这种情况下,GB/T 15000 的本部分所提及的统计检验仍然有效,但采用特定的 CRM 对用户的方法预期的精密度(或正确度)给以真实评定的科学依据应当再行研究。如果有不确定度更小的 CRM,建议用户还是采用不确定度更小的 CRM。

对于用基准法定值的标准样品,用户不应当假定其方法能达到这种 CRM 的精密度和正确度。因此,利用证书中报告的特性的定值参数,应用 GB/T 15000 的本部分的统计程序来评定应用于一种 CRM 的方法的正确度和精密度是不合理的。用户应当通过实验来确定或者是根据可得到的数据来估计那些更为适当的参数。与此相类似,当用户将某一方法应用于另一个由不同法定值的标准样品时,除非已知两个方法的正确度和精密度可相互比较,否则用户不能假定定值特性的定值参数可运用到其方法中。

无论是评定方法的正确度和精密度,或者是进行仪器校准,选择 CRMs 需要考虑的一个重要方面是该方法最终使用要求的不确定度水平。显然用户不应当选用不确定度超过最终使用允许的 CRMs。

选择 CRMs 时,除了必须考虑预期用途所要求的不确定度水平以外,还应当考虑到 CRM 的供应状况、成本以及对于预期目的的化学适应性和物理适用性。例如,由于一种 CRM 不易得到或其成本高,用户可能被迫使用不确定度较大的另一种 CRM。另外,在化学分析中,一种 CRM,虽比另一种 CRM 有更大的定值特性的不确定度,但由于其组成更接近实际样品而仍然可被选使用。这样可以使测量过程的“基体”效应或化学效应减至最小,而这些效应产生的误差远大于两个 CRMs 不确定度之差。

总之,CRMs 具有很多的用途。但是,一种在一个实验室正确地用于一个目的的 CRM,在另一个实验室可能误用于另一个目的。因此,建议用户在使用 CRMs 时要根据具体的情况考虑某 CRMs 是否适合其预期用途。

标准样品工作导则(8)

有证标准样品的使用

1 范围

GB/T 15000 的本部分讨论了 CRMs 的用途及其正确使用。

GB/T 15000 的本部分第 2 章给出所用术语的定义(并标明其出处);第 4 章陈述了 GB/T 15000 的本部分所依据的统计原理。

第 5 章讨论了 CRMs 在测量科学和实现约定测量标尺中的作用。

第 6 章表述了制定使用 CRMs 评定测量程序的精密度和正确度的准则的建议。它仅适用于已经按照 ISO 导则 35[4]中所述被鉴定为均匀的 CRMs。

注: 评定正确度应使用 CRMs, 评定精密度则不一定使用 CRMs。

本部分没有描述 CRMs 作为校准器使用的内容, 此项内容在 ISO 导则 32[3]中论述。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于 GB/T 15000 的本部分。

2.1

测量过程 measurement process

与某一给定测量有关的全部信息、设备和操作。

注: 此概念包含与测量性能和测量质量有关的一切方面: 例如原理、方法、程序、影响量的值和测量标准。

[VIM:1993]

2.2

影响量 influence quantity

不是被测量但对测量结果有影响的量。

例: 环境温度、测量交变电压的频率。

[VIM:1993]

2.3

标准样品(RM) reference material

是一种或多种特性值已经很好地被确定的足够均匀的材料或物质, 用于校准仪器、评价测量方法, 或为材料赋值。

[ISO 导则 30:1992]

2.4

有证标准样品(CRM) certified reference material

附有证书的标准样品, 其一种或多种特性值用建立了溯源性的程序确定, 使之可溯源到准确实现的用于表示该特性值的计量单位, 而且每个标准值都附有给定置信水平的不确定度。

[ISO 导则 30:1992]

2.5

精密度 precision