

ICS 03.120.10
A 00

DB51

四川省地方标准

DB51/T 2154—2016

化学分析实验室标准物质及标准溶液管理指南

地方标准信息服务平台

2016-05-18 发布

2016-10-01 实施

四川省质量技术监督局

发布

目 次

| | |
|--|-----|
| 前 言 | II |
| 引 言 | III |
| 1 范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 术语和定义 | 1 |
| 4 有证标准物质（CRM）使用和管理 | 4 |
| 5 标准溶液管理 | 5 |
| 6 标准溶液测量不确定度评定 | 6 |
| 附录 A（资料性附录） 多重比较法确定 Cu 标准储备液有效期 | 8 |
| 附录 B（资料性附录） 使用 En 确定 Cu 标准储备液有效期 | 14 |
| 参考文献 | 20 |

地方标准信息服务平台

前 言

本标准 of 实验室质量管理和技术运作类标准。建议实验室将该标准与下列实验室质量管理和技术运作系列标准结合起来使用。

实验室人力资源管理指南
组织实验室间比对指南
实验室安全管理指南
实验室通风柜使用指南
实验室设施和环境条件监测指南
实验室服务和供应品采购管理指南
实验室检测仪器设备维护保养指南
实验室检测仪器设备和标准物质期间核查指南
实验室样品记录及检测记录管理指南
化学分析实验室测量不确定度运用指南
化学分析实验室安全标志使用指南
化学分析实验室废弃物处置指南
化学分析实验室有效数字运用指南
本标准附录为资料性附录

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则进行起草。

本标准由四川省产品质量监督检验检疫院提出并归口。

本标准由四川省质量技术监督局批准。

本标准由四川省产品质量监督检验检疫院负责解释

本标准起草单位：四川省产品质量监督检验检疫院，四川省食品药品检验检测院

本标准主要起草人：郑卫东，贺亚玲，王颖，钟红霞，成桂红

引 言

JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》中，“参考物质”（reference material RM）又叫“标准物质”，并定义为“用作参照对象的具有规定特性、足够均匀和稳定的物质，其已被证实符合测量或标称特性检查的预期用途。”而 GB/T 15000.2-1994 只定义了“标准样品”（reference material RM）：“具有一种或多种化学的、物理的、生物的、工程技术的或感官等性能特征，经过技术鉴定，并附有说明有关性能数据证书的一批样品。”。造成这种差异的原因是由于我国在 RM 管理中，原先由“标准局”和“计量局”分别管理，RM 术语分别为标准样品和标准物质。后来，标准局和计量局成为中国标准化协会和中国计量协会，都隶属于国家质量监督检验检疫总局，但是标准物质与标准样品的术语沿用至今，没有统一起来。有关部门在翻译 ISO/IEC GUIDE 99:2007 国际计量学词汇—基础和通用概念及相关术语（International vocabulary of metrology -- Basic and general concepts and associated terms (VIM)）时，把“参考物质”、“标准物质”、“标准样品”进行了统一，给出了完全一致的定义。

为遵从化学分析领域习惯和便于本标准使用者理解和运用，本标准只使用标准物质这一术语。

本标准主要由术语和定义、有证标准物质的使用和管理、标准溶液管理、标准溶液有效期确定、标准溶液不确定度评定和2个附录组成。

地方标准信息服务平台

化学分析实验室标准物质及标准溶液管理指南

1 范围

本标准提出了化学分析实验室标准物质及标准溶液管理的指南。

本标准适用于实验室标准物质及标准溶液管理，并满足 GB/T 27025《检测和校准实验室能力的通用要求》(idt ISO/IEC 17025)、国家认证认可监督管理委员会《检验检测机构资质认定评审准则》对化学分析实验室标准物质及标准溶液管理的要求。

标准不适用于物理分析领域实验室。然而，物理分析实验室可将本标准的部分内容作为参考。

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，仅所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 601-2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602-2002 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

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 27025-2008 检测和校准实验室能力的通用要求

ISO/IEC GUIDE 99:2007 国际计量学词汇—基础和通用概念及相关术语 (International vocabulary of metrology Basic and general concepts and associated terms, VIM)

JJF 1001-2011 通用计量术语及定义

DB51/2157 化学分析实验室有效数字运用指南

DB51/2160-2016 实验室检测仪器设备和标准物质期间核查指南

国家认证认可监督管理委员会 检验检测机构资质认定评审准则 (2015)

3 术语和定义

JJF 1001-2011、GB/T 14666-2003、GB/T 15000.2、ISO/IEC GUIDE 99界定的以及下列术语和定义适用于本标准。为了便于使用，以下重复列出了ISO/IEC GUIDE 99和GB/T 14666中的某些术语和定义。

3.1

参考物质 reference material, RM

标准物质

标准样品

用作参照对象的具有规定特性、足够均匀和稳定的物质，其已被证实符合测量或标称特性检查的预期用途。

[ISO/IEC GUIDE 99:2007, 5.13]

注1：标称特性的检查提供一个标称特性值及其不确定度。

注2: 赋值或未赋值的参考物质都可用于测量精密度控制, 只有赋值的参考物质才可用于校准或测量正确度控制。

注3: “参考物质”既包括具有量的物质, 也包括具有标称特性的物质。

示例1: 具有量的参考物质举例:

- a) 给出了纯度的水, 其动力学黏度用于校准粘度计;
- b) 含胆固醇但没有其物质的量浓度赋值的人体血清, 仅用作测量精密度控制;
- c) 阐明了所含二噁英的质量分数的鱼尾形纸巾, 用作校准器。

示例2: 具有标称特性的参考物质举例:

- a) 一种或多种指定颜色的色图;
- b) 含有特定的核酸序列的 DNA 化合物;
- c) 含有 19-雄(甾)烯二酮的尿。

注 4: 参考物质有时与特制装置是一体化的。

示例 1: 三相点瓶中已知三相点的物质;

示例 2: 置于透射滤光器支架上已知光密度的玻璃;

示例 3: 安放在显微镜载玻片上尺寸一致的小球。

注 5: 有些参考物质的量值计量溯源到单位制外的某个测量单位, 这类物质包括量值溯源到有世界卫生组织指定的国际单位 (IU) 的疫苗。

注 6: 在某个特定测量中, 所给定的参考物质只能用于校准或质量保证两者中的一种用途。

注7: 对参考物质的说明应包括该物质的追溯性, 指明其来源和加工过程。(Accred. Qual. Assur.:2006)^[11]

注 8: 国际标准化组织/标准物质委员会 (ISO/REMCO) 有一个相似的定义^[11], 但采用术语“测量程序”意指“检查” (ISO 15189:2007, 3.4) 时, 它既包括了量的测量, 也包括了标称特性的检查。

注9: 参见GB/T 15000.2-1994, 3.2; JJF 1001-2011, 8.14。

3.2

有证标准物质 certified reference material, CRM

[ISO/IEC GUIDE 99:2007, 5.14]

附有由权威机构发布的文件, 提供使用有效程序获得的具有不确定度和溯源性的一个或多个特性量值的参考物质。

示例: 在所附证书中, 给出胆固醇浓度赋值及其测量不确定度的人体血清, 用作校准器或测量正确度控制的物质。

注1: “文件”是以“证书”的形式给出 (见 ISO 指南 31:2000)。

注2: 有证参考物质制备和颁发证书的程序是有规定的 (例如见 ISO 指南 34 和 ISO 指南 35)。

注3: 定义中, “不确定度”包含了“测量不确定度”和标称特性值的“不确定度”两个含义, 这样做是为了一致和连贯。“溯源性”既包含量值的“计量溯源性”, 也包含“标称特性值的追溯性”^[12]。

注4: “有证参考物质”的特定量值要求附有测量不确定度的计量溯源性。

注5: 参见GB/T 15000.2-1994, 3.3; JJF1001-2011, 8.15。

3.3

标准物质的互换性 commutability of a reference material

对于给定参考物质的规定量, 由两个给定测量程序所得测量结果之间关系与另一个指定物质所得测量结果之间关系一致程度表示的参考物质特性。

[ISO/IEC GUIDE 99:2007, 5.15]

注1: 定义中, 给定参考物质通常是校准器, 而另一指定物质通常是日常用的样品。

注2: 定义中涉及的两个测量程序, 依据校准等级序列(见 ISO 17511), 通常一个参考物质是校准等级中上一等级的, 而另一个是下一等级的参考物质(校准器)。

注3: 可互换参考物质的稳定性要定期监测。

注4: 参见 GB/T 15000.2-1994, 3.3; JJF 1001-2011, 8.15。

3.4

参考数据 reference data

由鉴别过的来源获得, 并经严格评价和准确度验证的, 与现象、物体或物质特性有关的数据, 或与已知化合物成分或结构系统有关的数据。

[ISO/IEC GUIDE 99:2007, 5.16]

例: 如由国际理论和应用物理联合会(IUPAC)发布的化学化合物溶解性的参考数据。

注1: 在定义中, 准确度包含如测量准确度和标称特性值的准确度。

注2: 参见JJF1001-2011, 8.17。

3.5

标准参考数据 standard reference data

由公认的权威机构发布的参考数据。

[ISO/IEC GUIDE 99:2007, 5.17]

示例1: 国际科学联合会科学技术数据委员会(ICSU CODATA)定期评定和发布基本物理常量的值。

示例2: 元素的相对原子质量值, 也称原子重量值, 由国际理论化学和应用化学联合会-同位素丰度与原子量委员会(IUPAC-CIAAW)在国际理论和应用化学联合会(IUPAC)全会上每两年评定一次, 并在“《纯应用化学》和《物理化学参考数据》Pure Appl.Chem.”上发布。

注: 参见JJF1001-2011, 8.18。

3.6

参考量值 reference quantity value

简称参考值 reference value

用作与同类量的值进行比较的基础的量值。

[ISO/IEC GUIDE 99:2007, 5.18]

注1: 参考量值可以是被测量的真值, 这种情况下它是未知的; 也可以是约定量值, 这种情况下它是已知的。

注2: 带有测量不确定度的参考量值通常由以下参照对象提供:

- a) 一种物质, 如有证参考物质;
- b) 一个装置, 如稳态激光器;
- c) 一个参考测量程序;
- d) 与测量标准的比较。

注3: 参见JJF1001-2011, 8.19。

3.7

内部质控物质 internal quality control material

一种物质, 其浓度或含量已被准确确认, 均匀性和稳定性满足要求, 只用于实验室内部质量控制活动的物质。

3.8

标准溶液 standards solution

由用于制备该溶液的物质而准确知道某种元素、离子、化合物或基团浓度的溶液。

[GB/T 14666-2003, 2.3.3]

3.9

标准滴定溶液 standard volumetric solution

已知准确浓度的用于滴定分析的溶液。

[GB/T 14666-2003, 3.4]

4 有证标准物质 (CRM) 使用和管理

4.1 有证标准物质 (CRM) 选择购买和验收

4.1.1 化学分析实验室 (以下简称实验室) 选择、购买 CRM, 应符合 GB/T 27025-2008 中 4.6 章和《检验检测机构资质认定评审准则》4.4.9 的要求。

4.1.2 应优先选择《中华人民共和国标准物质目录》中所列出的 CRM。如果目录中没有实验室需要的 CRM, 也可选择国内有关行业部门或国外有关 CRM 生产组织提供的 CRM 中。

4.1.3 不管选用国内的, 还是选用国外的 CRM, 实验室均应确保满足下列要求:

- a) 有明确的溯源性和不确定度声明;
- b) CRM 的制备、定值及认定符合由 ISO 指南 34 和指南 35 给出的有效程序。

注: 我国有等效采用上述 ISO 指南的标准 JJF1342-2012 《标准物质研制 (生产) 机构通用要求》和 JJF 1343-2012 《标准物质定值的通用原则及统计学原理》, 以及 GB/T 15000 《标准样品工作导则》, 成为国家标准物质评审、发布的技术依据。

4.1.4 CRM 特性量的相关不确定度水平应与日常测量中的精密度和正确度要求相匹配。

4.1.5 CRM 用于开展方法确认、质量控制以及一些基体效应较为严重的测量方法校准时, 基体应与日常检测样品基体尽可能接近。

4.1.6 因制备方式的不同 (如冻干与冰冻样品) 可能会导致相同特性在 CRM 与真实样品中的行为差异, 从而产生互换性问题, 选购前应充分调研。

4.2 CRM 验收

收到 CRM 后, 应进行下列验收和确认并填写验收和确认记录:

- a) 运输条件是否符合要求;
- b) 品种、数量等是否与购买要求一致;
- c) 包装、外观是否正常;
- d) 标识是否清晰、完整;
- e) 有无证书;
- f) 是否在证书声明的有效期内;
- g) 如有问题, 应及时与研制或发售单位联系。

4.3 CRM 管理

4.3.1 验收核对完毕后, 建立 CRM 档案, 包括证书或说明书、验收记录、登记及发放使用记录等;

4.3.2 应按照证书中规定的保存条件进行保存;

4.3.3 应指定专人负责 CRM 存放和管理；

4.3.4 若 CRM 使用期限已满，应及时报废销毁，若还做其他用途，应予以注明和标识，确保不致误用。

4.4 CRM 使用保存维护

4.4.1 应严格按 CRM 证书中规定的使用和保存条件进行使用和保存。

4.4.2 实验室应按照 CRM 证书中给出的“标准物质的用途”使用 CRM，避免误用。

4.4.3 一般情况下，二级 CRM 用于结果赋值。核查仪器、方法，产品评价与仲裁等可以选用一级 CRM。

4.4.4 如果 CRM 证书中规定了“一次性使用”，打开包装后量值易发生超出不确定度范围的变化，应尽快使用，不能留存后反复使用。如技术上可行，可一次性制备成中间标准储备溶液保存、使用。

4.4.5 对于可多次使用的 CRM，取样时应严格防止污染，采用“只出不进”的原则，并对开封后的包装单元给予恰当保存和包装。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。

4.4.6 应对 CRM 进行定期的维护、核查，以确保其量值的可靠性。定期检查包装、标签及证书的完好性、有效期、保存条件等；如果是开封后可多次使用的 CRM，除检查外，实验室应制定相应的文件，用以规范其后续使用和管理，定期核查其使用情况，检查其外观有无明显变化，如颜色有无变化、是否浑浊、是否有沉淀等。必要时按 DB51/2160 中的要求进行期间核查。

4.4.7 当需要将 CRM 稀释成规定浓度的储备液或使用液时，应选用适当的保存容器和稀释剂，原则上应按照检测标准方法中规定的稀释剂品种及浓度进行配制。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并确认其是否符合准确度要求，特别是有机分析中使用的微量注射器和移液枪的误差较大，应进行日常校准。

4.4.8 应按照 CRM 中规定的最小取样量进行取样。

4.4.9 实验室不能使用过期 CRM 进行赋值、核查仪器设备、核查方法等。如果实验室能证明其稳定性、均匀性尚能满足其他用途（如作为质控物质使用）的要求，可转为其他用途，此时，实验室应做好详细的记录。

4.4.10 对于内部标准物质或实验室用 CRM 制备的校准溶液等，由于没有充分的均匀性和稳定性数据，应严格进行量值核查。如利用质量控制图进行趋势检查、通过前后批次标准物质质量值比对或实验室间比对，以此验证量值的准确性等。

5 标准溶液管理

5.1 标准溶液分类

化学分析中使用的标准溶液分为以下三类：

a) 标准滴定溶液；

b) 杂质测定用标准溶液；

注：见 GB/T 602-2002《化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备》。

c) 溶解稀释类标准溶液。

注1：使用 CRM 或其他有参考值的物质，经溶解、稀释后的标准溶液。此类标准溶液又可分为标准储备液和标准使用液。

注2：出于谨慎起见，本标准仅以注的形式给出解释。

5.2 标准溶液配制赋值和使用管理

5.2.1 标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液的配制和赋值分别按 GB/T 601-2002、GB/T 602-2002，以及方法标准对配制标准溶液的要求进行；

- 5.2.2 标准溶液示值的有效数字位数按 DB51/2157 中 4.2.7 的要求以及该标准附录 B 确定；
- 5.2.3 配制和储存标准溶液所用的容器应用洗涤剂如酸、重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$) 洗液等洗涤，再用蒸馏水反复冲洗至完全干净。储存容器还要用该标准溶液洗涤数次，以防改变标准溶液的浓度。
- 5.2.4 标定前应将配制的待标定溶液充分混匀，用待标液反复洗涤滴定管后装液标定。必要时，还应进行空白实验以排除空白对标准溶液浓度的影响。
- 5.2.5 直接配制杂质测定用标准溶液时，所用的基准试剂须是容量分析工作基准试剂，并应按照配制标准溶液的要求对基准物质进行相应的预处理，如灼烧或烘干等。
- 5.2.6 标定完毕后应将标准溶液放入预先用标准溶液洗涤过的试剂瓶中密封保存并贴上标签。
- 5.2.7 实验室应使用统一标签，内容至少包括标准溶液名称、浓度、测量不确定度、溶剂、配制日期、有效期、配制人姓名、保管人。
- 5.2.8 标定后的标准溶液应按要求妥善保管。通常标准溶液存放在密封洁净的试剂瓶中，对于有特殊要求的，实验室应按其特殊要求提供必要的保管条件。

示例：硝酸银标准溶液，由于其见光易分解，所以应存放在棕色的试剂瓶中。

- 5.2.9 浓度 $\leq 0.02 \text{ mol/L}$ 的标准溶液，通常在使用前，需用煮沸并冷却的水稀释高浓度标准溶液而得，必要时应重新标定以确保其示值准确可靠。
- 5.2.10 应定期检查标准溶液，发现使用期间有浑浊、沉淀、颜色改变等现象，应确认是否变质，进一步确认是否复标；
- 5.2.11 应定期对标准溶液进行复标。标准滴定溶液在常温下复标期限一般不超过两个月。对于一些特殊标准溶液，如盐酸标准溶液等，每次使用前必须标定。

5.3 标准溶液有效期确定

5.3.1 尽管 GB/T 601-2002、GB/T 602-2002、方法标准以及其他有关文献对标准溶液的有效期有规定，然而实验室仍有必要采取必要的技术措施，以确认适宜的保存有效期。

注：GB/T 601-2002、GB/T 602-2002 都规定标准溶液在常温下保存时间不超过两个月。然而标准溶液有效期受环境条件、保存容器密封性能、特殊要求的保证程度的影响，故实验室应确认有效保存期限。

5.3.2 对于溶解稀释类标准溶液，目前尚无保存期限的参考标准。实验室应采用可行的技术手段确认其保存有效期。

5.3.3 应尽可能地采用统计技术或测量不确定度评价标准溶液的有效期。本标准附录 A、附录 B 作为确认溶解稀释类标准溶液有效期的典型示例，供实验室参考。其它两类标准溶液也可参考附录 A 附录 B 的方法确定有效期。

6 标准溶液测量不确定度评定

- 6.1 实验室应评定配制的标准溶液的测量不确定度；
- 6.2 一般情况下，标准溶液的测量不确定度至少应考虑以下分量：
- a) 测量重复性误差；
天平的测量不确定度，包含以下分量：
 - 1) 示值误差；
 - 2) 偏载误差；
 - 3) 重复性误差。
 - d) 玻璃量器的误差，包含以下分量：

- 1) 容量偏差;
- 2) 示值允许误差限;
- 3) 温度波动引起的体积变化。

e) 标准物质的测量不确定度;

6.3 本标准附录 B 是一个较为完整的稀释类标准溶液测量不确定度评定示例; GB/T 602-2002 附录 B 给出了评定标准滴定溶液测量不确定度的方法和示例; 参考文献[6]-[10]给出了几种典型的标准溶液测量不确定度评定示例。上述示例均可供实验室参考。

地方标准信息服务平台

附 录 A
(资料性附录)

多重比较法确定 Cu 标准储备液有效期

A.1 研究方案

A.1.1 标准储备液准备、储藏和检测

使用国家标准物质中心发布的Cu标准物质,证书号:CBW(E)08107,含量1.000 mg/ml,扩展不确定度0.010 mg/ml,分别独立配制10份含量为100 μg/ml的标准溶液储备液,检测时稀释成2 μg/ml,使用ICP-AES在324.8 nm波长下检测。此后将标准溶液密封之后分别保存在表A.1规定的条件下。

保存后的标液分别在1周后、4周后检测,检测条件与首次检测相同。

各次检测的校准直线回归方程如下(各式中: y 为目标组份浓度, x 为仪器响应信号, r 为相关系数):

首次检测: $y=0.0002x-0.0151, r=1.0$;

一周后检测: $y=0.0001x-0.0282, r=0.9999$;

四周后检测: $y=0.0002x-0.0264, r=0.9999$ 。

表A.1 Cu 标准储备液保管条件

| | | | |
|------|------|-----|-----|
| 检测条件 | -20℃ | 4℃ | 常温 |
| 避光 | 10份 | 10份 | 10份 |
| 光照 | | | 10份 |

A.1.2 结果的统计分析

采用 GB/T 10092-2009《数据的统计处理和解释 检测结果的多元比较》提供的方法,将标准溶液首次检测的结果与在不同条件下保存后的检测结果进行比较,确认结果是否有差异。

A.2 结果分析

A.2.1 结果整理

Cu标准储备液在不同条件下储备后的检测结果见表A.2。

采用 GB/T 10092-2009《数据的统计处理和解释 检测结果的多元比较》6.1.1提供的方法,对标准储备液在不同条件下保存后的检测结果进行比较,确认结果是否有变化。

将首次检测的结果作为参照处理,其他每个保存条件作为一个独立的处理。

按式A.1计算各次检测结果的平均值,按式A.2计算各次检测结果的方差,结果列入表A.2

设 y_{ij} 为第*i*种处理第*j*次检测结果, n_i 为第*i*次处理的重复检测次数 ($i=1,2,\dots,k$), T_i 为第*i*种处理的

和, T 为*i*个处理的总和, \tilde{T} 为*i*个处理加参照处理的总和。各个总和分别计算如下:

表A.2 Cu 标准溶液稳定性检测记录

| 序 号 | 初次 检测 | 一周后 | | | | 四周后 | | | |
|-----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | -20℃ | 4℃ | 20℃避光 | 20℃光照 | -20℃ | 4℃ | 20℃避光 | 20℃光照 |
| 1 | 2.041 | 1.368 | 1.869 | 1.968 | 1.849 | 1.539 | 1.908 | 1.886 | 1.817 |
| 2 | 2.051 | 1.408 | 1.919 | 1.928 | 1.869 | 1.579 | 1.898 | 1.896 | 1.827 |
| 3 | 2.071 | 1.458 | 1.939 | 1.928 | 1.869 | 1.579 | 1.898 | 1.866 | 1.827 |
| 4 | 2.021 | 1.408 | 1.939 | 1.928 | 1.809 | 1.519 | 1.908 | 1.856 | 1.827 |
| 5 | 2.031 | 1.408 | 1.969 | 1.918 | 1.809 | 1.519 | 1.908 | 1.896 | 1.807 |
| 6 | 1.971 | 1.378 | 1.939 | 1.798 | 1.799 | 1.519 | 1.898 | 1.846 | 1.797 |
| 7 | 2.061 | 1.328 | 1.969 | 1.928 | 1.789 | 1.549 | 1.828 | 1.866 | 1.797 |
| 8 | 2.001 | 1.368 | 2.019 | 2.088 | 1.799 | 1.499 | 1.898 | 1.836 | 1.847 |
| 9 | 1.911 | 1.408 | 1.979 | 1.888 | 1.819 | 1.519 | 1.868 | 1.826 | 1.827 |
| 1 | 1.991 | 1.418 | 1.929 | 1.928 | 1.799 | 1.529 | 1.828 | 1.816 | 1.777 |
| \bar{x} | 2.015 | 1.395 | 1.947 | 1.930 | 1.821 | 1.535 | 1.884 | 1.859 | 1.815 |
| s^2 | 0.234 3 | 0.114 2 | 0.161 6 | 0.457 6 | 0.090 6 | 0.071 8 | 0.100 5 | 0.072 4 | 0.041 6 |

$$T_i = \sum_{j=1}^n y_{ij}; T = \sum_{i=1}^k T_i; \tilde{T} = \sum_{i=0}^k T_i; N = \sum_{i=1}^k N_i; \tilde{N} = \sum_{i=0}^k N_i。$$

各处理的平均值按式 A.1 计算：

$$\bar{y}_i = \frac{T_i}{n_i} \dots\dots\dots (A.1)$$

按式 A.2 计算个处理的样本方差：

$$s_i^2 = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij})^2 - \frac{T_i^2}{n_i} \right] \dots\dots\dots (A.2)$$

A.2.2 离群值检验

GB/T 4883-2008 《数据的统计处理 and 解释 正态样本离群值的判断和处理》给出了检验正态样本离群值的方法和剔除离群值的原则。该标准在假设样本服从正态分布（可通过统计假设检验判断是否服从正态分布）的情况下，检验离群值的几种方法。包括奈尔（Nair）检验法、狄克松（Dixon）检验法、格拉布斯（Grubbs）检验法、偏度-丰度检验法，同时给出了各种方法的适用情形。在使用时还可参见该标准附录B给出的《选择离群值判断方法和处理规则的指南》。

本附录假设所得数据服从正态分布。选择GB/T 4883-2008中8.3给出的狄克松 (Dixon) 检验法。适用于未知标准偏差且限定检出离群值个数大于1的情形。

因为样本容量为10, 符合GB/T 4883-2008中7.3.1a)表中 $n=8\sim 10$ 的情形。

按式A.3计算 D_n 的值。

$$D_n = r_{11} = \frac{x_{(n)} - x_{(n-1)}}{x_{(n)} - x_{(2)}} \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

D_n —狄克松检验高端值的统计量;

$x_{(n)}$ —系列结果排序后的最大值;

$x_{(n-1)}$ —系列结果排序后的次大值;

$x_{(2)}$ —系列结果排序后的次小值。

按式A.4计算 D'_n 的值。

$$D'_n = r'_{11} = \frac{x_{(2)} - x_{(1)}}{x_{(n-1)} - x_{(1)}} \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

D'_n —狄克松检验低端值的统计量;

$x_{(1)}$ —系列结果排序后的最小值;

其他符号含义同式A.3。

为了便于理解与应用, 计算初次检测结果的 D_n 和 D'_n 于下:

初次检测结果按升序排列: 1.911, 1.971, 1.991, 2.001, 2.021, 2.031, 2.041, 2.051, 2.061, 2.071。

$n=10$; $x_{(1)}=1.911$; $x_{(2)}=1.971$; $x_{(n)}=x_{(10)}=2.071$; $x_{(n-1)}=x_{(9)}=2.061$ 。

根据式A.3和式A.4分别结算 D_n 和 D'_n :

$$D_n = r_{11} = \frac{x_{(n)} - x_{(n-1)}}{x_{(n)} - x_{(2)}} = \frac{2.071 - 2.061}{2.071 - 1.971} = 0.10$$

$$D'_n = r'_{11} = \frac{x_{(2)} - x_{(1)}}{x_{(n-1)} - x_{(1)}} = \frac{1.971 - 1.911}{2.061 - 1.911} = 0.40$$

各组 D_n 和 D'_n 的计算结果见表A. 3。

表A. 3 各组 Cu 标液 D_n 和 D'_n 的计算结果

| 序号 | 初次检测 | 一周后 | | | | 四周后 | | | |
|--------|------|------|------|-----------|-----------|------|------|-----------|-----------|
| | | -20℃ | 4℃ | 20℃ 避光 | 20℃ 光照 | -20℃ | 4℃ | 20℃ 避光 | 20℃ 光照 |
| D_n | 0.10 | 0.44 | 0.40 | 0.60 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.40 |
| D'_n | 0.40 | 0.09 | 0.11 | 0.17 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.05 |

取置信概率 $P=95\%$ ，检出水平 $\alpha=0.05$ 。查GB/T 4883-2008表A. 3'，得 $\tilde{D}_{0.95}(10)=0.530$ 。

表A. 3中计算结果均小于 $\tilde{D}_{0.95}(10)$ ，表明各组数据中均无离群值。

A. 2.3 方差齐性检验

使用GB/T 10092-2009-2009《数据统计处理和解释 检测结果的多重比较》5.3所提供的方法，对各次检测结果的方差进行检验。

统计量C的计算见公式A. 5。

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^k s_i^2} \dots\dots\dots (A. 5)$$

式中：

s_{\max}^2 —各处理中最大方差；

s_i^2 —各处理的方差；

k —处理个数；

i —第*i*次检测， $i=1, 2, 3, \dots, k$ 。

本例中： $C=0.234\ 3/(0.234\ 3+0.114\ 2+\dots+0.041\ 6)=0.17$

取置信概率 $P=95\%$ ， $\alpha=0.05$ ，试验重复次数 $n=10$ ，处理个数 $k=9$ 。查GB/T 10092-2009表B. 1，得临界值 $C_{(0.05)}(10,9)=0.2659$ 。

$C < C_{(0.05)}(10,9)$ ，接受假设，说明四种保存条件下标液保存至四周后，结果的方差没有显著性差异。

A. 2.4 所有结果的比较

使用 GB/T 10092-2009 《数据统计处理和解释 检测结果的多重比较》6.1.1所提供的方法，将首次检测结果作为参照处理，检测结果平均值为 \bar{y}_0 。对所有检测结果进行多重比较。

按式A.6计算公共方差 $\hat{\sigma}^2$ 。

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) s_i^2}{\sum_{i=1}^k (n_i - 1)} \dots\dots\dots (A.6)$$

式中：

n_i —各次重复检测次数；

其他符号意义同式A.5。

本例中，公共方差 $\hat{\sigma}^2 = 0.001494$ 。

取 概率 $P=95\%$ ， $\alpha=0.05$ ，自由度 $\tilde{f} = \tilde{N} - (k+1) = 81$ 。查 GB/T 10092-2009 表 B.2，得参数 $d_{(0.05)}(9,81) = 2.716$ 。

按式A.7计算 l_a 的值：

$$l_a = d_\alpha(k, \tilde{f}) \sqrt{\frac{2\hat{\sigma}^2}{n}} \dots\dots\dots (A.7)$$

式中符号意义同式A.6。

计算置信限， $(\bar{y}_0 - l_a, \bar{y}_0 + l_a)$ 。

$l_a = 0.04695$ 。

$\bar{y}_0 = 2.0151$ 。

置信限为 (1.9682, 2.062)

标准溶液储备液保管一周后和保管四周后的检测结果都不在置信范围内。说明保管一周后就会失准。

A.2.5 使用 t 检验法对标液的首次检测结果进行检验

使用 GB/T 17378.2-2007 《海洋检测规范》5.3.1.4提供的方法，使用 t 检验法将首次标液检测结果的平均值与标准溶液的接受参考值进行比较。

按式A.8计算统计量 t 值。

$$t = \frac{|\bar{x} - u|}{s / \sqrt{n}} \dots\dots\dots (A.8)$$

式中：

t — t 检验的统计量；

\bar{x} — 系列检测结果平均值；

u — 接受参考值；

s — 系列检测结果的标准偏差；

n — 系列检测结果数量。

本例中，标准溶液首次系列检测结果的参数见表A. 2。

$$t = \frac{|2.0151 - 2.0|}{0.0484 / \sqrt{10}} = 0.99$$

取概率 $P=95\%$ ， $\alpha=0.05$ ，自由度 $f=n-1=9$ 。查GB/T 17378.2-2007《海洋检测规范》表22，得临界值 $t_{(0.05)}(9)=2.262$ 。

$t < t_{(0.05)}(9)$ ，首次检测结果的平均值与标准溶液的接受参考值没有显著性差异。即首次检测的结果是准确的。那么，一周后和四周后的检测结果是不可靠的。

标准溶液检测中，影响检测结果准确度的主要因素有保管条件、仪器响应信号、校准直线的斜率和截距等。实验室要为此准确查找原因。

地方标准信息服务平台

附录 B
(资料性附录)
使用 E_n 确定 Cu 标准储备液有效期

B.1 概述

本附录提供使用测量不确定度评定的方法，对附录A中试验所获得的数据，使用 E_n 值确定Cu标准储备液有效期。

B.2 计算 E_n 值及结果评价准则**B.2.1 计算 E_n 值**

按式B.1计算 E_n 值。

$$E_n = \frac{|\bar{x}_0 - \bar{x}_i|}{\sqrt{U_0^2 + U_i^2}} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

\bar{x}_0 — 最初配制标准溶液时示值或示值的平均值；

\bar{x}_i — 其后第*i*次检测结果的平均值；

U_0 — 最初配制标准溶液时检测结果的扩展不确定度；

U_i — 其后第*i*次检测结果的扩展不确定度。

B.2.2 结果评价

按下述规则对结果进行评价：

若 $E_n \leq 1$ ，则第*i*次检测结果的平均值与初始值无显著性差异，标准溶液处于有效期；

$E_n > 1$ ，则第*i*次检测结果的平均值与初始值有显著性差异，标准溶液的值已发生变化而失效；

上述评价准则的置信概率为95%。

实验室应按设定的时间间隔检测，并评价每次的检测结果，直到 $E_n > 1$ 的结果出现，即为标准溶液的示值已经改变。标准溶液从配制到此时的时间即为有效期。

B.3 测量不确定度评定**B.3.1 标准储备液配制说明**

使用国家标准物质中心发布的Cu标准物质，证书号CBW(E)08107，含量1.000 mg/ml，扩展不确定度0.010 mg/ml。用容量为10 ml A级移液管移取10 ml至100 ml容量瓶中，稀释至刻度，此为标准储备液，

浓度为100 μg/ml。检测时，再用容量为2 ml的移液管移取2 ml至100 ml容量瓶中，稀释至刻度，此为浓度为2 μg/ml。

B.3.2 测量不确定度评定

B.3.2.1 测量不确定度分量

过程的测量不确定度包含以下分量：

- a) 重复性误差；
- b) 校准；
- c) 标准物质；
- d) 使用的玻璃量具。

B.3.2.2 测量不确定度的A类评定—重复性 u_{rel1}

为简便起见，只评定常温光照条件下保存的标准溶液的测量不确定度。检测结果的平均值、标准偏差见表B.1。

按式B.2计算各次检测平均值的相对标准不确定度

$$u_{rel1} = \frac{s}{\sqrt{n} \cdot \bar{x}} \times 100 \dots \dots \dots (B.2)$$

式中：

u_{rel1} —相对标准不确定度；

s —标准偏差；

n —检测次数；

\bar{x} —检测结果的平均数。

相对不确定度计算结果列入表B.1中

表B.1 Cu 标准溶液保存后的检测结果均值及参数

| 参数 | 首次检测 | 一周后 | 四周后 |
|------------------------|--------|--------|--------|
| \bar{x} | 2.015 | 1.821 | 1.815 |
| $s^2 (\times 10^{-2})$ | 0.2343 | 0.0906 | 0.0416 |
| s | 0.048 | 0.03 | 0.02 |
| $u_{rel1} (\%)$ | 2.4 | 1.6 | 1.1 |

B.3.2.3 测量不确定度的B类评定

校准的测量不确定度由标准物质、标准溶液和校准直线三个测量不确定度分量构成。标准物质的测量不确定度由标准物质证书给出；标准溶液受到体积、温度、重复性的影响，体积以容量瓶的示值误差表示，温度包含在重复性之中；校准直线同样受到温度、体积和重复性的影响，后两项表现为校准直线的剩余标准偏差。

- a) 标准物质的测量不确定度 u_{rel2} 检测中使用了国家标准物质中心发布的 Cu 标准物质，证书号 CBW(E)08107, 含量 1.000mg/ml, 扩展不确定度 0.010 mg/ml。取 $k=2$, 相对标准不确定度

$$u_{rel2} = \frac{0.01}{2 \times 1} \times 100 = 0.5\%$$

- b) 100 ml 容量瓶的测量不确定度 u_{rel3} 使用容量瓶的测量不确定度包含 3 个分量，一是校准给出的测量不确定度，二是示值的允许误差限，三是温度影响。校准证书给出容量为 100 ml 的 A 级容量瓶的容量偏差的绝对值为 0.06ml。按均匀分布处理：

$$u_{rel3.1} = \frac{0.06}{2 \times \sqrt{3} \times 100} \times 100 = 0.017\%$$

按照 JJG 196-2006 《常用玻璃量器检定规程》中表6的要求，容量为100 ml的A级单标线容量瓶的最大示值允许误差为±0.10 ml，按均匀分布处理：

$$u_{rel3.2} = \frac{0.10}{\sqrt{3} \times 100} \times 100 = 0.058\%$$

稀释过程中，溶液体积受到温度影响，会引入测量不确定度。溶液体积的变化主要受到水的膨胀系数影响。一般情况下，实验室使用普通空调控制标准溶液制备室的温度。根据经验，这种方式可使温度恒定在5℃范围内。JJG 209-2010 《体积管检定规程》附录C给出，温度变化范围为5℃时，水的膨胀系数为 1.6×10^{-5} 。按均匀分布处理：

$$u_{rel3.3} = \frac{1.6 \times 10^{-5}}{\sqrt{3} \times 100} \times 100 = 0.0000081\%$$

从计算看出，水的膨胀引起的测量不确定度分量很小，此项可忽略不计。上述两个分量相互独立，用式B.3计算容量瓶的合成标准不确定度：

$$u_{rel3} = \sqrt{u_{rel3.1}^2 + u_{rel3.2}^2} \dots\dots\dots (B.3)$$

式中：

u_{rel3} ——合成标准不确定度；

$u_{rel3.1}$ ——标准不确定度分量1；

$u_{rel3.2}$ ——标准不确定度分量2。

$$u_{rel3} = \sqrt{\frac{0.017^2 + 0.058^2}{100^2}} = 0.06\%$$

- c) 10 ml 吸量管的测量不确定度 u_{rel4} 使用吸量管的测量不确定度包含 3 个分量，一是校准给出的测量不确定度，二是示值的允许误差限，三是温度影响。温度影响项忽略不计。

校准证书给出容量为 10 ml 的 A 级分度吸量管的容量偏差的绝对值为 0.03ml。按均匀分布处理：

$$u_{rel4.1} = \frac{0.03}{2 \times \sqrt{3} \times 10} \times 100 = 0.087\%$$

按照JJG 196-2006 《常用玻璃量器检定规程》中表6的要求，容量为10 ml的A级分度吸量管的最大示值允许误差为±0.05 ml，按均匀分布处理：

$$u_{rel4.2} = \frac{0.05}{\sqrt{3} \times 10} \times 100 = 0.29\%$$

上述两个分量相互独立，用式 B.3 计算吸量管的合成标准不确定度：

$$u_{rel4} = \sqrt{\frac{0.087^2 + 0.29^2}{100^2}} = 0.30\%$$

d) 2 ml 吸量管的测量不确定度 u_{rel5} 使用吸量管的测量不确定度包含 3 个分量，一是校准给出的测量不确定度，二是示值的允许误差限，三是温度影响。温度影响项忽略不计。校准证书给出容量为2 ml的A级单标线吸量管的容量偏差的绝对值为0.005ml。按均匀分布处理：

$$u_{rel5.1} = \frac{0.005}{2 \times \sqrt{3} \times 2} \times 100 = 0.072\%$$

按照JJG 196-2006 《常用玻璃量器检定规程》中表6的要求，容量为2 ml的A级单标线吸量管的最大示值允许误差为±0.010 ml，按均匀分布处理：

$$u_{rel5.2} = \frac{0.010}{\sqrt{3} \times 2} \times 100 = 0.29\%$$

上述两个分量相互独立，用式B.3计算容量瓶的合成标准不确定度：

$$u_{rel5} = \sqrt{\frac{0.072^2 + 0.29^2}{100^2}} = 0.37\%$$

B.3.2.4 校准直线的测量不确定度 u_{rel6}

假定制作校准直线使用了6个浓度点。会引入6个100 ml容量瓶和6个10 ml吸量管的测量不确定度，6个标准溶液使用液的测量不确定度。各分量的评定同标准储备液。标准使用液的测量不确定度：

$$u_{rel6} = \sqrt{6 \times \frac{0.06^2 + 0.30^2}{100^2}} = 0.75\%$$

B.3.2.5 标准储备液的测量不确定度 u_{rel7}

标准物质被稀释成100 μg/ml储备液，引入了标准物质 u_{rel2} 、100 ml容量瓶 u_{rel3} 、10 ml吸量管 u_{rel4} 3个测量不确定度分量。

$$u_{rel7} = \sqrt{u_{rel2}^2 + u_{rel3}^2 + u_{rel4}^2} = \sqrt{\frac{0.5^2 + 0.06^2 + 0.30^2}{100^2}} = 0.59\%$$

B.3.2.6 标准使用液的测量不确定度 u_{rel8}

标准储备液被稀释成2 μg/ml使用液，引入了标准储备液 u_{rel7} 、100 mlA级容量瓶 u_{rel3} 、2 ml吸量管 u_{rel5} 3个测量不确定度分量。

$$u_{rel8} = \sqrt{u_{rel7}^2 + u_{rel3}^2 + u_{rel5}^2} = \sqrt{\frac{0.59^2 + 0.06^2 + 0.37^2}{100^2}} = 0.70\%$$

B.4 各次检测的测量不确定度评定

各次检测的合成标准不确定度分量由使用液、重复性标准偏差和校准3个分量构成。用式B.3计算 u_c 。取 $k=2$ ，扩展不确定度 $U=k u_c$ 。再按式B.1计算En值。结果见表B.2。

表B.2 Cu 标准溶液保存后的检测结果不确定度及 En 值

| 参数 | 首次检测 | 一周后 | 四周后 |
|------------------------------|-------|-------|-------|
| \bar{x} | 2.015 | 1.821 | 1.815 |
| u_{rel1} (%) | 2.4 | 1.6 | 1.1 |
| u_{rel6} (%) | 0.75 | 0.75 | 0.75 |
| u_{rel7} (%) | 0.59 | 0.59 | 0.59 |
| u_{rel8} (%) | 0.70 | 0.70 | 0.70 |
| u_c (%) | 2.65 | 1.99 | 1.5 |
| $u_c = u_c \% \cdot \bar{x}$ | 0.053 | 0.036 | 0.029 |
| $U=k u_c$ | 0.11 | 0.07 | 0.058 |
| En | | 1.49 | 1.61 |

B.5 结果评价

计算首次检测结果与保存一周后和保存四周后检测结果比较的En值，见表B.2。En均 >1 。说明标准储备液保存1周后，即不可靠了。这和附录A的结论是一致的，说明实验室标准储备液保管存在问题，需要查找原因，采取纠正措施。

地方标准信息服务平台

参 考 文 献

- [1] JJG 196-2006 《常用玻璃量器检定规程》
- [2] 曹若明等, 使用 E_n 值确定标准溶液有效期实例分析, 中国卫生检验杂志, Aug 2013. Vol 23. No 9. P2205-2206. 2208
- [3] 朱玉丽, 标准溶液管理要把好三关, 安徽科技, 2002年第7期. P44-45
- [4] 卢晓华等, 标准物质使用中的常见问题解答, 中国计量, 2013. 6. P32-34
- [5] 郭寿鹏等, 我国标准物质/标准样品管理及其使用, 山东冶金, 2011年10月, Vol. 33 No. 5. P30-32
- [6] 魏霞, 正确使用标准物质/标准样品, 化学分析计量, 2014年5月, Vol. 23, No. 3. P85-88
- [7] 王艳洁等, a-六六六标准溶液测量不确定度评定, 海洋环境科学, 2012年6月, Vol. 31. No. 3, P453-455
- [8] 付兰征等, ICP分析用多元素标准溶液中铜离子的不确定度评定, 理化检验学术交流论文集. P17-18
- [9] 赵晓梅, 硝酸银标准溶液标定的不确定度评定, 装备制造, 2011年11月, Vol. 11, No. 3. P124-126
- [10] 薛红, 自配标准溶液不确定度的评定, 北方环境, 第22卷. 第3期, 2010年6月, P98-101
- [11] 黄锦荣, 自配标准物质溶液不确定度的评定, 中国卫生检验杂志, 2004年12月, Vol. 14. No. 6. P780

地方标准信息服务平台

地方标准信息服务平台