

MV_RR_CNG_0282 一级标准物质技术规范

1. 一级标准物质技术规范说明

编号	JJF 1006—1994
名称	(中文) 一级标准物质技术规范 (英文) Technical Norm of Primary Reference Material
归口单位	国家标准物质研究中心
起草单位	国家标准物质研究中心
主要起草人	韩永志 (国家标准物质研究中心) 余逵 (国家标准物质研究中心) 刘清贤 (国家标准物质研究中心)
批准日期	1994 年 7 月 20 日
实施日期	1994 年 12 月 1 日
替代规程号	JJG1006—86
适用范围	本规范适用于化学成分、物理化学特性及工程技术特性一级标准物质的研制 (二级标准物质的研制可参照本技术规范执行)。
主要技术要求	1.标准物质的制备 2.标准物质的均匀性检验 3.标准物质的稳定性检验 4.标准物质的定值 5.标准物质确定及总不确定度的估计 6.定值结果的表示 7.标准物质的包装与贮存 8.标准物质证书
是否分级	否
检定周期 (年)	无
附录数目	10
出版单位	中国计量出版社
检定用标准物质	
相关技术文件	
备注	

2. 一级标准物质技术规范摘要

一 标准物质的制备

1 候选物

1.1 候选物的选择应满足适用性、代表性，以及容易复制的原则。

1.2 候选物的基体应和使用的要求相一致或尽可能接近。

1.3 候选物的均匀性、稳定性以及待定特性量的量值范围应适合该标准物质的用途。

1.4 系列化标准物质特性量的量值分布梯度应能满足使用要求，以较少品种覆盖预期的范围。

1.5 候选物应有足够的数量，以满足在有效期间使用的需要。

2 制备

2.1 根据候选物的性质，选择合理的制备程序、工艺，并防止污染及待定特性量的量值变化。

2.2 对待定特性量不易均匀的候选物，在制备过程中除采取必要的均匀措施外，还应进行均匀性初检。

2.3 候选物的待定特性量有不易稳定趋向时，在加工过程中应注意研究影响稳定性的因素，采取必要的措施改善其稳定性，如辐照灭菌、添加稳定剂等，选择合适的贮存环境。

2.4 当候选物制备量大，为便于保存可采取分级分装。最小包装单元应以适当方式编号并注明制备日期。

2.5 最小包装单元中标准物质的实际质量或体积与标称的质量或体积应符合规定的要求。

二 标准物质的均匀性检验

3 不论制备过程中是否经过均匀性初检，凡成批制备并分装成最小包装单元的标准物质，必须进行均匀性检验。对于分级分装的标准物质，凡由大包装分装成最小包装单元时，都需要进行均匀性检验。

4 抽取单元数

抽取单元数目对样品总体要有足够的代表性。抽取单元数取决于总体样品的单元数和对样品的均匀程度的了解。当总体样品的单元数较多时，抽取单元数也应相应增多。当已知总体样品均匀性良好时，抽取单元数可适当减少。抽取单元数以及每个样品的重复测量次数还应适合所采用的统计检验要求。

4.1 当总体单元数少于500时，抽取单元数不少于15个，当总体单元数大于500时，抽取单元数不少于25个。

4.2 对于均匀性好的样品，当总体单元数少于500时，抽取单元数不少于10个，当总体单元数大于500时，抽取单元数不少于15个。

5 取样方式

5.1 在均匀性检验的取样时，应从待定特性量值可能出现差异的部位抽取，取样点的分布对于总体样品应有足够的代表性。例如对粉状物质应在不同部位取样；对圆棒状材料可在两端和棒长的1/4、1/2、3/4部位取样，在同一断面可沿直径取样。对溶液可在分装的初始，中间和终结阶段取样。

5.2 当引起待定特性量值的差异原因未知或认为不存在差异时，则进行随机取样。可采用随机数表决定抽取样品的号码，随机数表见附录1。

6 对具有多种待定特性量值的标准物质，应选择有代表性的和不容易均匀的待测特性量值进行均匀性检验。

7 选择不低于定值方法的精密度和具有足够灵敏度的测量方法，在重复性的实验条件下做均匀性检验。

8 待定特性量值的均匀性与所用测量方法的取样量有关，均匀性检验时应注明该测量方法的最小取样量。当有多个待定特性量值时，以不易均匀待定特性量值的最小取样量表示标准物质的最小取样量或分别给出最小取样量。

9 根据抽取样品的单元数，以及每个样品的重复测量次数，按选定的一种测量方法安排实验。

推荐以随机次序进行测定以防止系统的时间变差。选择合适的统计模式进行统计检验。

9.1 检测单元内变差与测量方法的变差，并进行比较，确认在统计学上是否显著。

检测单元间变差与单元内变差，并进行比较，确认在统计学上是否显著。

9.2 判断单元内变差以及单元间变差，统计显著性是否适合于该标准物质的用途。

9.2.1 相对于所用测量方法的测量随机误差或相对于该特性量值不确定度的预期目标而言，待测特性量值的不均匀性误差可忽略不计，此时认为该标准物质均匀性良好。

9.2.2 待测特性量值的不均匀性误差明显大于测量方法的随机误差，并是该特性量值预期不确定度的主要来源，此时认为该物质不均匀。

9.2.3 待定特性量值不均匀性误差与随机误差大小相近，且与不确定度的预期目标相比较又不可忽略，此时应将不均匀性误差记入总的不确定度内。

10 需要对每个单元样品单个定值的标准物质(如渗透管等)，均匀性检验仅按9.1执行。需要对每个单元样品单个定值且单元又是整体使用的标准物质则不存在均匀性检验。

三 标准物质的稳定性检验

11 标准物质应在规定的贮存或使用条件下，定期地进行待定特性量值的稳定性检验。

12 稳定性检验的时间间隔可以按先密后疏的原则安排。在有效期内应有多个时间间隔的监测数据。

13 当标准物质有多个待定特性量值时，应选择那些易变的和有代表性的待定特性量值进行稳定性检验。

14 选择不低于定值方法精密度和具有足够灵敏度的测量方法进行稳定性检验，并注意操作及实验条件的一致。

15 考察稳定性所用样品应从分装成最小包装单元的样品中随机抽取，抽取的样品数对于总体样品有足够的代表性。

16 按时间顺序进行的测量结果在测量方法的随机不确定度范围内波动，则该特性量值在试验的时间间隔内是稳定的。该试验间隔可作为标准物质的有效期，在标准物质发放期间要不断积累稳定性数据，以延长有效期。

17 一级标准物质有效期应在1年以上或达到国际上具有先进水平同类标准物质的有效期限。

四 标准物质的定值

18 均匀性合格，稳定性检验符合要求的标准物质方可进行定值。

19 定值的测量方法应在理论上和实践上经检验证明是准确可靠的方法。应先研究测量方法、测量过程和样品处理过程所固有的系统误差和随机误差，如溶解、消化、分离、富集等过程中被测样品的沾污和损失，测量过程中的基体效应等，对测量仪器要定期进行校准，选用具有可溯源的基准试剂，要有可行的质量保证体系，以保证测量结果的溯源性。

20 选用下列方式之一对标准物质定值：

20.1 用高准确度的绝对或权威测量方法定值。

绝对(或权威)测量方法的系统误差是可估计的，相对随机误差的水平可忽略不计。测量时，要求有两个或两个以上分析者独立地进行操作，并尽可能使用不同的实验装置，有条件的要进行量值比对。

20.2 用两种以上不同原理的已知准确度的可靠方法定值。

研究不同原理的测量方法的精密度，对方法的系统误差进行估计。采取必要的手段对方法的准确度进行验证。

20.3 多个实验室合作定值。

参加合作的实验室应具有该标准物质定值的必备条件，并有一定的技术权威性。每个实验室可以采用统一的测量方法，也可以选该实验室确认为最好的方法。合作实验室的数目或独立定值组数应符合统计学的要求(当采用同一种方法时，独立定值组数一般不少于8个，当采用多种方法时，一般不少于6个)。定值负责单位必须对参加实验室进行质量控制和制订明确的指导原则。

21 特性量值的影响参数

对标准物质定值时必须确定操作条件对特性量值及其不确定度的影响大小，即确定影响因素的数值。可以用数值表示或数值因子表示。如标准毛细管熔点仪用的熔点标准物质，其毛细管熔点及其不确定度受升温速率的影响。定值时要给出不同升温速率下的熔点及其不确定度。

22 特性量值的影响函数

有些标准物质的特性量值可能受测量环境条件的影响。影响函数就是其特性量值与影响量(温度、湿度、压力等)之间关系的数学表达式。例如校准pH计用的标准溶液的pH值受温度的影响。其影响函数的数学表达式可写作 $pH=A/T+B+CT+DT^2$ 。因此，标准物质定值时必须确定其影响函数。

23 定值数据的统计处理

23.1 当按20.1款方式定值时，测量数据可按如下程序处理。

23.1.1 对每个操作者的一组独立测量结果，在技术上说明可疑值的产生并予剔除后，可用格拉布斯(Grubbs)法(格拉布斯检验临界值表见附录2)或狄克逊(Dixon)法(狄克逊检验临界值表见附录3)从统计上再次剔除可疑值。当数据比较分散或可疑值比较多时，应认真检查测量方法、测量条件及操作过程。列出每个操作者测量结果：原始数据、平均值、标准偏差、测量次数。

23.1.2 对两个(或两个以上)操作者测定数据的平均值和标准偏差分别检验是否有显著性差异。

23.1.3 若检验结果认为没有显著性差异。可将两组(或两组以上)数据合并给出总平均值和标准偏差。若检验结果认为有显著性差异，应检查测量方法，测量条件及操作过程，并重新进行测定。

23.2 当按20.2款定值时的测量数据可按如下程序处理：

23.2.1 对两个方法(或多个)的测量结果分别按23.1.1步骤进行处理。

23.2.2 对两个(或多个)平均值和标准偏差按23.1.2进行检验。

23.2.3 若检验结果认为没有显著性差异，可将两个(或多个)平均值平均求出总平均值，将两个(或多个)标准偏差的平方和除以方法个数，然后开方求出标准偏差。

23.3 当按20.3款定值时，测量数据可按如下程序处理：

23.3.1 对各个实验室的测量结果分别按23.1.1步骤进行处理。

23.3.2 汇总全部原始数据，考察全部测量数据分布的正态性。

23.3.3 在数据服从正态分布或近似正态分布的情况下，将每个实验室的所测数据的平均值视为单次测量值。构成一组新的测量数据。用格拉布斯法或狄克逊法从统计上剔除可疑值。当数据比较分散或可疑值比较多时，应认真检查每个实验室所使用的测量方法、测量条件及操作过程。

23.3.4 用科克伦(Cochran)法(科克伦检验临界值表见附录4)检查各组数据之间是否等精度。当数据是等精度时，计算出总平均值和标准偏差。

23.3.5 当全部原始数据服从正态分布或近似正态分布情况下，也可视其为一组新的测量数据，按格拉布斯法或狄克逊法从统计上剔除可疑值，再计算全部原始数据的总平均值和标准偏差。

23.3.6 当数据不服从正态分布时，应检查测量方法和找出各实验室可能存在的系统误差，对定值结果的处理持慎重态度。

五 标准值的确定及总不确定度的估计

24 特性量的测量总平均值即为该特性量的标准值。

25 标准值的总不确定度由三个部分组成。第一部分是通过测量数据的标准偏差、测量次数及所要求的置信水平按统计方法计算出。第二部分是通过测量影响因素的分析，估计出其大小。第三部分是物质不均匀性和物质在有效期内的变动性所引起的误差。当按20.1款定值，且均匀性和稳定性检验所使用的测量方法又不是定值方法时，引入此项误差尤为重要。将这三部分误差综合就构成标准值的总不确定度。

六 定值结果的表示

26 定值结果一般表示为：标准值±总不确定度

要明确指出总不确定度的含义并指明所选择的置信水平。

当构成总不确定度的第二部分和第三部分影响可以忽略时，定值结果也可用如下信息表示：标准值、标准偏差、测定数目。

对某些特性量值的定值未达到规定要求或不能给出不确定度的确切值时，可作为参考值给出。参考值的表示方式是将数值括以括号。

27 定值结果的计量单位应符合国家颁布的法定计量单位的规定。

28 数值修约规则按GB 8170《数值修约规则》进行。

29 总不确定度一般保留一位有效数字，最多只保留两位有效数字，采用只进不舍的规则。标准值的最后一位与总不确定度相应的位数对齐来决定标准值的有效数字位数。

七 标准物质的包装与贮存

30 标准物质的包装应满足该标准物质的用途。

31 标准物质的最小包装单元应贴有标准物质标签(标签格式见附录5)。标准物质标签上应附有《制造计量器具许可证》标志(标志见附录6)。

32 标准物质的贮存条件应适合该标准物质的要求和有利于特性量值的稳定。一般应贮存于干燥、阴凉、洁净的环境中。某些有特殊贮存要求的,应有特殊的贮存措施。

八 标准物质证书

33 “标准物质证书”是介绍标准物质的技术文件。是研制单位向用户提出的质量保证书和使用说明,必须随同标准物质提供给用户。“标准物质证书,封面格式见附录7。标准物质证书封面上应有《制造计量器具许可证》标志(见附录6)。

34 “标准物质证书”中应提供如下基本信息,标准物质编号、名称、标准物质定值日期、用途、制备方法、定值方法、标准值、总不确定度、均匀性及稳定性说明,最小取样量,使用中注意事项,贮存要求等。

注: 需要查阅全文,请与出版发行单位联系。