



中华人民共和国国家标准

GB/T 15000.3—2008/ISO Guide 35:2006
代替 GB/T 15000.3—1994, GB/T 15000.5—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

Directives for the work of reference materials(3)—
Reference materials—General and statistical principles for certification

(ISO Guide 35:2006, Reference materials—General and statistical
principles for certification, IDT)

2008-03-07 发布

2008-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
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 15000.3—2008/ISO Guide 35:2006

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

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 3.5 字数 102 千字

2008年6月第一版 2008年6月第一次印刷

*

书号: 155066·1-31429

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)68533533

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 符号	3
5 项目设计	4
5.1 总则	4
5.2 项目定义	4
5.3 运输	4
5.4 原材料收集	4
5.5 可行性研究	5
5.6 要求的使用寿命和有效期	5
5.7 样品制备	5
5.8 均匀性研究	6
5.9 稳定性研究	6
5.10 测量方法选择	7
5.11 证书	8
5.12 项目设计小结	8
6 测量不确定度评估	8
6.1 CRM/RM 特性值不确定度评估基础	8
6.2 批测定的基本模式	9
6.3 不确定度来源	10
6.4 分布函数问题	10
6.5 比率的运用	10
6.6 包含因子的选择	11
6.7 重新定值	11
7 均匀性研究	11
7.1 概述	11
7.2 材料	11
7.3 均匀性的概念	12
7.4 实际应用	12
7.5 测量	12
7.6 统计上有效的抽样方案和趋势分析	12
7.7 均匀性研究评估	13
7.8 瓶间均匀性研究	13
7.9 测量方法重复性欠佳的情况	14
7.10 瓶内均匀性	14

8 稳定性研究	15
8.1 稳定性类型	15
8.2 实验设计	16
8.3 结果评估	16
8.4 稳定性监测	19
8.5 确定与长期稳定性相关的有效期	20
9 特性值测定	20
9.1 总则	20
9.2 建立和证明溯源性	21
9.3 实用方法	23
9.4 测量方案设计	23
9.5 有关特性的一些问题	27
10 数据及不确定度评估	29
10.1 模型	29
10.2 数据格式	29
10.3 分布	31
10.4 数据审查	31
10.5 数据评估	32
10.6 不确定度评估	33
10.7 基于不确定度的评估	33
10.8 一些特定问题	35
11 证书	35
附录 A (资料性附录) 统计方法	37
附录 B (资料性附录) 实例	41
参考文献	48

前 言

GB/T 15000《标准样品工作导则》分为8个部分：

第1部分：在技术标准中陈述标准样品的一般规定；

第2部分：标准样品常用术语及定义；

第3部分：标准样品定值的一般原则和统计方法；

第4部分：标准样品证书和标签的内容；

第6部分：标准样品包装通则；

第7部分：标准样品生产者能力的通用要求；

第8部分：有证标准样品的使用；

第9部分：分析化学中的校准和有证标准样品的使用。

本部分是GB/T 15000的第3部分，对应于ISO导则35:2006《标准样品 定值的一般原则和统计方法》。本部分与ISO导则35:2006的一致性程度为等同，为便于使用，做了下列编辑性修改：

——对ISO导则35:2006规范性引用文件中的国际标准，本部分用等同采用的国家标准代替；

——用“本部分”代替“本导则”；

——删除了ISO导则35:2006中的前言等资料性概述要素。

本部分代替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》和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》。与GB/T 15000.3—1994和GB/T 15000.5—1994相比，主要变化如下：

——修改了RM和CRM的定义；

——增加了与RM有关的13个术语；

——对标准样品定值、均匀性研究和稳定性研究给出了新的要求。

本部分的附录A和附录B均是资料性附录。

本部分自实施之日起，代替GB/T 15000.3—1994、GB/T 15000.5—1994。

本部分由全国标准样品技术委员会(SAC/TC 118)提出并归口。

本部分起草单位：全国标准样品技术委员会秘书处。

本部分主要起草人：胡晓燕、吴忠祥、王向红、徐大军、唐本玲、彭霞、陈宏愿、杨春梅、何平。

本部分1994年首次发布，本次为第一次修订。

引 言

标准样品(RM)的生产、测定和定值是改善和维持世界范围测量一致性体系的关键活动。正如 GB/T 15000.9—2004 和 GB/T 15000.8—2003 中所指出的,有证标准样品(CRM)主要用于校准、质量控制和方法验证目的,也用于给其他材料赋值,这些材料反过来又可成为 CRM。而且,CRM 还用于维持或建立诸如辛烷值、硬度和 pH 等约定标尺的溯源性。最后但也很重要,一些选定的纯物质还可用于维持国际温度标尺。

现有 3 个国家标准(均等同转化自 ISO 导则)帮助 CRM 生产者建立生产和测定 RM 以及确保生产的 CRM 质量符合最终使用者要求的体系。GB/T 15000.7—2001 概述了 CRM 生产者证明其能力应满足的要求,该部分也提供了如何符合这些要求的方法。本部分提供了对候选 CRM 进行均匀性检验、稳定性检验和测定的基本模型。GB/T 15000.4—2003 描述了 CRM 证书的格式和内容。

本部分在某些方面可看作是测量不确定度表述导则(GUM)在 CRM 生产这一专业领域内的应用。只要可能,本部分参考 GUM,因为后者详细阐述了如何评估测量值的测量不确定度。本部分在某种意义上是对 GUM 的补充,即提供了有关 CRM 特性值不确定度中包含由(剩余)批不均匀性、不稳定性引起的不确定度和对这些不确定度贡献测定的附加导则。

尽管制定本部分是为更好地生产和测定 RM 提供支持,但如果在使用本部分时,不仔细地考虑一些特别情形是否适用于特定的 CRM,那么,仍可能造成其特性值(和不确定度)建立在一个错误或有问题的基础之上。使用者应注意其不能替代“严谨思考、理性诚实和专业技能”(GUM:1993,3.4.8)。CRM“产品”的质量对这些方面依赖不亚于采用适当的程序和方法。

在一个典型的定值项目中,为了正确地进行定值和解释实验数据,既要具备材料及其特性以及均匀性检验、稳定性检验和材料测定中所用测量方法的全面知识,也要具备统计方法方面的全面知识。这些必需的技能组合使得 RM 生产和定值变得非常复杂,其中最大的挑战是将这些技能组合起来使项目计划平稳实施。

本部分的大部分内容可用于 RM 生产。诸如特性值的溯源性、测量不确定度全面评估的必要性等要求特别适用于那些作为校准器、或核查方法性能的工具、或给另一个材料赋值的绝大部分 RM。

药典标准和药物由药典权威机构按照本部分的一般原则建立和发布,现已有此类 RM 生产的专门指南。但应注意,药典权威机构采用不同的方式通过分析证书和有效日期向用户提供信息,并且不说明赋值的不确定度,因为在有关这些 RM 用法的摘要中不允许对其进行规定。

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

1 范围

本部分给出的统计原理旨在帮助理解和制定为标准样品特性赋值的有效方法,包括评估有关不确定度和建立计量溯源性的方法。按照本部分描述的所有步骤制得的标准样品(RM)通常附有证书,并被称为有证标准样品(CRM)。本部分将有助于充分发挥 CRM 的潜力,以确保在国家或国际范围内测量结果的可比性、准确性和一致性。

为了能在时空上可比,测量需要溯源到适当和规定的测量标准。在化学、生物学和物理学尤其是涉及材料和/或样品的学科中,CRM 在建立测量结果溯源性方面具有重要作用。实验室应用 CRM 作为易于获得的测量标准建立其测量结果与国际标准的溯源性。在 CRM 生产过程中,其特性值可以溯源到 SI 单位或其他国际协议单位。本部分阐明如何制定能很好地确定特性值的方法,使其可溯源到适当和规定的测量标准。本部分适用于从混合气体到生物样品的各种材料(基质)范围,也适用于从化学成分到物理和免疫检验特性的各种特性。

本部分所描述的方法不一定适用于 RM 生产和特性值(包括有关不确定度)确定的各个方面。可以认为本部分所给出的方法是大部分 RM 生产和赋值的主要方法,对一些特别的情况可能需要进行适当的修正。本部分所描述的统计方法通过举例说明了方法概要,并假定数据为正态分布。当数据不是正态分布时,最好采用其他统计方法,以获得有效的特性值及相应的不确定度。本部分还概述了生产 CRM 方案的设计。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 3358.1—1993 统计学术语 第一部分 一般统计术语

GB/T 6379.1—2004 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—2004 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 6379.4:2006 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

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 15000.7—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

GB/T 15000.9—2003 标准样品工作导则(9) 分析化学中的校准和有证标准样品的使用

ISO 导则 30 与标准样品有关的术语和定义

ISO 5725-3:2003 测量方法和测量结果的准确度(正确度与精密度) 第3部分:标准测试方法精密度的中间度量

ISO 5725-5:2002 测量方法和结果的准确度(正确性和精密度) 第5部分:标准测量方法的精确度测定的替代方法