



CNAS-GLXX

标准物质/标准样品选择指南

The Guidance on Choosing of Reference Material

(上网征求意见稿)

中国合格评定国家认可委员会

标准物质/标准样品选择指南

1 目的范围

本文为实验室和其他利益相关方（如认可机构、监管机构或实验室的客户）选择化学领域合适的标准物质/标准样品（RM）、提高 RM 应用的有效性提供指南。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过引用而成为本文件的条款。以下引用的文件，注明日期的，仅引用的版本适用；未注明日期的，引用文件的最新版本（包括任何修订）适用。

CNAS-CL01 《检测和校准实验室能力认可准则》

CNAS-CL01-G002: 2018 《测量结果的溯源性要求》

CNAS-CL04 《标准物质/标准样品生产者能力认可准则》/GB/T 15000.7 《标准样品工作导则 第7部分：标准样品生产者能力的通用要求》

3 术语和定义

GB/T 27025、GB/T 15000.2、GB/T 15000.7和CNAS-GL035界定的术语和定义适用于本文件。为方便使用，列出以下术语和定义。

3.1 标准物质/标准样品 reference material, RM

具有一种或多规定特性足够均匀且稳定的材料，已被确定其符合测量过程的预期用途。

注 1: RM 是一个通用术语。

注 2: 特性可以是定量的或定性的，例如：物质或物种的特征属性。

注 3: 用途可包括测量系统的校准、测量程序的评估、给其他材料赋值和质量控制。

注 4: ISO/IEC 指南 99: 2007 有一个类似的定义【5.13】，但限定“测量”术语仅用于定量的值。然而，ISO/IEC 指南 99: 2007【5.13】的注 3 中明确包括定性特性，称作“名义特性”。

[CNAS-CL04, 3.3]

3.2 有证标准物质/有证标准样品 certified reference material

采用计量学上有效程序测定的一种或多种规定特性的标准物质/标准样品 (RM)，并附有证书提供规定特性值及其不确定度和计量溯源性的陈述。

注 1: 值的概念包括名义特性或定性属性, 如身份或序列, 该特性的不确定度可用概率或置信水平表示。

注 2: 标准物质/标准样品生产和鉴定所采用的计量学上有效程序已在 ISO 指南 35 (GB/T 15000.3) 中给出。

注 3: ISO 指南 31 (GB/T 15000.4) 给出了证书内容的编写要求。

注 4: ISO/IEC 指南 99:2007 有类似的定义。

[CNAS-CL04, 3.2]

3.3 标准值/认定值 certified value

赋予标准物质/标准样品特性的值, 伴有不确定度和计量溯源性陈述, 并在标准物质/标准样品证书中标明。

[CNAS-CL04, 3.3]

3.4 信息值 indicative value; information value; informative value

标准物质/标准样品的量或特性的值, 其仅用于提供信息。

注: 信息值不能作为计量溯源链的参考标准。

[ISO 指南 30:2015, 2.2.4]

3.5 校准样品 calibrant

用于设备或测量程序校准的标准物质/标准样品。

[ISO 指南 30:2015, 2.1.21]

3.6 质量控制样品 quality control material

用于测量质量控制的标准物质/标准样品。

[ISO 指南 30:2015, 2.1.22]

3.7 最小取样量 minimum sample intake

最小样本量 minimum sample size

标准物质/标准样品在测量过程中的用量下限, 通常用质量表示。该取样量可确保标准物质/标准样品文件中所描述的值或属性有效。

[ISO 指南 30:2015, 2.1.8]

3.8 互换性 commutability

标准物质/标准样品的一种特性, 体现在采用不同的测量程序, 对某个标准物质/标准样品和预期测量类型的代表性样品所获得结果之间的数学关系具有等效性。

[ISO 指南 30:2015, 2.1.20]

3.9 标准物质/标准样品证书 reference material certificate

包含使用有证标准物质/有证标准样品的基本信息、确认已采用必要的程序保证所述特性值有效性和计量溯源性的文件。

[ISO 指南 31:2015, 3.4]

3.10 产品说明书 product information sheet

除有证标准物质/有证标准样品 (CRM) 外, 包含使用标准物质/标准样品 (RM) 全部

必要信息的文件。

[ISO 指南 31:2015, 3.3]

3.11 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。

注 1: 某个基体效应的明确原因即为一个影响量。

注 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。

[ISO 17511:2020, 3.23]

3.12 准确度 accuracy

被测量的测得值与其真值间的一致程度。

[GB/T 6379.1-2004, 3.6]

3.13 正确度 trueness

无穷多次重复测量所得量值的平均值与一个参考量值之间的一致程度。

[GB/T 6379.1-2004, 3.7]

3.14 精密度 precision

在规定条件下,对同一个或类似被测对象重复测量所得示值或测得值间的一致程度。

[GB/T 6379.1-2004, 3.12]

4 标准物质/标准样品的选择

4.1 总体要求

4.1.1 应根据预期用途来选择标准物质/标准样品。

标准物质/标准样品 (RM) 可用于测量程序的评估和测量的质量控制, 有证标准物质/有证标准样品 (CRM) 还可用于测量系统的校准和给其他材料赋值。当对计量溯源性和测量不确定度有要求时, 则应使用有证标准物质/有证标准样品 (CRM)。

下表给出了标准物质/标准样品 (RM) 的关键特性及其在常规应用中的相关性。

表 1 标准样品的关键特性及其在常规应用中的相关性

| | 精密度控制 | 偏倚控制 | 校准/约定标尺 | 给其他材料赋值 |
|----------|-------|------|---------|---------|
| 有关特性的描述 | 需要 | 需要 | 需要 | 需要 |
| 特性值 | | 需要 | 需要 | 需要 |
| 陈述的不确定度 | | 需要 | 需要 | 需要 |
| 均匀性的规定水平 | 需要 | a | a | a |

| | 精密度控制 | 偏倚控制 | 校准/约定标尺 | 给其他材料赋值 |
|--------------------------|-------|------|---------|---------|
| 稳定性的规定水平 | 需要 | a | a | a |
| 计量溯源性陈述 | | 需要 | 需要 | 需要 |
| 使用说明书 | 需要 | 需要 | 需要 | 需要 |
| 证书的有效期 | | 需要 | 需要 | 需要 |
| a 表示给出的特性值相关的不确定度已包括此贡献。 | | | | |

4.1.2 当实验室使用 RM 用于建立溯源性时，应选用以下 RM：

- a) 国家计量院（NMI）生产的且在国际计量局比对数据库（BIPM/KCDB）范围内的 CRM；
- b) 我国计量/标准化行政主管部门批准的 CRM；
- c) 获得 CNAS 认可的，如 CNAS-CL04（IDT ISO 17034）和 CNAS-CL07（IDT ISO 15195）；或由签署国际实验室认可合作组织互认协议（APLAC MRA）（RMP）的认可机构所认可的 RMP 在认可范围内生产的 CRM；
- d) 国际检验医学溯源性联合委员会（JCTLM）数据库中公布的 CRM。

当上述 RM/CRM 不可获得时，应在风险管控的情况下，根据测量方法选用其他适当形式的 RM，并保留溯源性信息。

医学领域当使用 CRM 来校准设备，实现计量学溯源性时，应选择较高计量学级别（高溯源层级）的有证标准物质/有证标准样品（CRM）。

注：高级别有证标准物质/有证标准样品（CRM）的校准溯源文件可以由检验系统的制造商提供。

4.1.3 当可不涉及计量学溯源或无关时，使用者选择 RM 前应充分考虑其预期用途，如质量控制、能力验证、方法评价等等，以便做出正确选择。

为保证测量的准确性和可比性，选择的 RM 应与待测样品尽可能接近。在实际分析过程中，选择与待测样品基体完全匹配的 RM 几乎是不可能的，使用者可根据自身的专业知识选择最适用的。同时，使用者应初步判定 RM 的使用量，进而判断其规格是否满足实际需求。在一个特定的测量过程中，RM 仅能用于单一用途。

4.1.4 如果市场不能提供满足实验室所指明需求的 RM/CRM，实验室可根据使用目的自行研制 RM。

注：自行研制 RM 的技术要求可参照 ISO Guide 80 和相关检测要求。

4.2 RM 与测量系统的相关性

CRM 用户应当确定与其测量程序相关的 RM 特性，如被测量的类型、水平、基体、形态、数量、有效期、特性值及不确定度水平等；并考虑到定值方法、预期使用要求以及 RM 证书上关于该 RM 的正确使用说明。

4.2.1 被测量的类型

当被测量通过一个文件化且被广泛接受的测量程序来定义、且只有通过相同测量程序获得的结果才能进行比对时，即被测量为操作定义时，RM 的选择尤为重要，应考虑与测量程序的匹配性。

4.2.2 水平

RM 应具有与测量过程相适应的水平，如浓度。

4.2.3 基体

RM 应与用于检测过程的对象（待测物）具有尽量相近的基体，如低合金钢中的碳或不锈钢中的碳。

4.2.4 形态

RM 可以是任何的物理形态，例如，固体或气体等。可能是试片或加工样或粉末，也有可能需要进一步的制备。最好使用与待测样品形态相同（如固体或气体）的 RM。

4.2.5 最小取样量

若有证标准物质/标准样品证书上规定了能代表总体的最小取样量，使用者必须遵循。

4.2.6 数量

RM 的数量对于整个实验项目应当充足，必要时还需要有所预留。避免在一个特定的测量过程中还需开启其他单元，除非 CRM 是供单次使用的。

4.2.7 稳定性

只要可能，RM 应在整个试验阶段中具有稳定的特性。具体有三种情况：

a) 特性稳定，无需采取预防措施；

b) 经认定的特性值可能受储存条件的影响，比如，在开瓶前后均需按照证书中的条件进行储存；

c) CRM 证书已确定在规定时间内（以已知速率发生变化）的特性。使用者应遵循在证书或其他相关文件中的使用说明。特性值及其不确定度仅在这些条件下是有效的。

4.2.8 标准值/认定值可接受的不确定度。

4.2.9 互换性

只要相关（适用时），使用者需要评估 RM 是否与预期用途具有互换性。可能会有来自 RMP 的评价数据帮助使用者评价 RM 的互换性。

4.3 CRM 的计量溯源性

4.3.1 CRM 用户应明晰，CRM 的计量溯源性特指 CRM 的标准值/认定值的计量溯源性。4.1.1 中 CRM 的用途仅限于使用 CRM 的标准值/认定值时。

4.3.2 所有 CRM 的标准值/认定值都应具有可靠的计量溯源性，并在标准物质/标准样品证书中给出声明。但由于 RMP 对计量溯源性的认识不同等原因，CRM 用户自身应具有一定的评估和确认能力。

4.3.3 在评估和确认 CRM 的计量溯源性前, 首先应确认被测量一致, 所溯源至的测量单位或测量标尺一致或能够进行可靠转换, 如: 通过分子量将摩尔换算成克, 通过密度将质量分数换算成质量浓度。

4.3.4 对 CRM 计量溯源性的评估应重点关注以下方面 (如果适用):

a) 定值所用的上一级测量标准: 应为 CRM、经可靠定性确证和纯度定量的纯物质等;

b) 校准方案: 无论外部校准和内部校准, 应校准链清晰、校准方式和校准间隔可靠、校准引入的不确定度得到可靠评估;

c) 定值所采用的测量程序 (包括样品处理/转化程序): 应经可靠确认, 并具有一定的质量控制和质量保证措施。当仅采用基于一种原理的测量程序进行定值时, 应明确被测量是否为操作定义的被测量 (又称程序定义的被测量);

d) 赋值及不确定度评估: 应符合 ISO 17034、ISO 指南 35 等的规范要求。

4.3.5 对 CRM 计量溯源性的评估受可得到的支持性信息的限制。应尽可能从 RMP 提供的 CRM 证书、认定/研制报告 (如果有) 等文件中获取相关信息。此外, 可从以下方面获得间接性证据, 支持 RMP 对 CRM 计量溯源性的声明:

a) CRM 管理体系按照 ISO 17034 建立的有效性或资质证明;

b) CRM 取得国家校准与测量能力国际互认的情况;

c) CRM 或第三方评审通过的情况, 如取得国家标准物质定级证书和国家标准样品证书;

d) RMP 在相关领域参与国内外能力验证、计量比对的结果。

4.4 CRM 标准值/认定值的不确定度

4.4.1 CRM 的标准值/认定值应具有不确定度, 并与标准值/认定值一同在 CRM 证书中提供。不确定度表述应清晰, 标明绝对或相对, 扩展不确定度应同时提供包含因子。

4.4.2 除了标准值/认定值以外的其他值, 即使提供了不确定度, 也不能作为 CRM 的标准值/认定值使用。

4.4.3 CRM 标准值/认定值的不确定度应满足预期用途要求, 通过对其贡献的评估, 确保满足测量结果预期不确定度要求。

4.4.4 应通过 CRM 证书、认定/研制报告 (如果有) 等文件, 确认 CRM 标准值/认定值的不确定度评估的有效性。同类 CRM 中, 个别 CRM 标准值/认定值声称的不确定度水平较低, 可能体现 RMP 具有较高的定值水平, 也可能因不规范的不确定度评估导致。CRM 标准值/认定值的不确定度必须考虑以下三方面的贡献:

a) 定值引入的不确定度 (包括所采用测量标准的不确定度);

b) 均匀性引入的不确定度;

c) 稳定性引入的不确定度。

4.4.5 可参照 4.3.5 获得间接性证据, 用于对 CRM 标准值/认定值不确定度的可靠性形成旁证。

4.5 RM 的选择步骤

4.5.1 根据测量要求确定技术指标（具体特性见 4.2），制定采购计划。

4.5.2 将所需 RM 的意向性技术规格与国内和国际市场上可获得的 RM 的相关信息比较；RM 供应商选择的顺序参见本文件 4.1.2。具体 RM 可以查阅：

a) 不同 RMP 的名录，其生产的 (C) RM 清单包括但不限于：BIPM/KCDB 范围内、我国计量/标准化行政主管部门批准发布公告、获得 CNAS 或 APLAC MRA 认可机构所认可的 RMP 在认可范围内生产的以及 JCTLM 数据库中公布的 RM 的；

b) 确认 RMP 的资质和范围；

c) COMAR 数据库；

d) 如果可能，一些特殊领域中，查阅科学出版物或推荐意见，确定特殊领域 RM 的最佳选择。

4.5.3 信息确认

实验室应保证首次查阅比较后，拟购置的 CRM 是：

——涉及的特性量有效定值，应该是标准值/认定值而不仅仅是参考值（以证书为准）。

——该 CRM 的定值程序、结果、溯源性描述和证书内容符合 ISO 指南 33、GB/T 15000.4 等文件的要求。

通常，CRM 至少附带下列信息的文件：

——生产者或签发证书的认定机构的情况；

——对标准物质/标准样品的描述，适用时，应包括清晰说明标准物质/标准样品来自于动植物的种类；

——有证标准物质/标准样品的预期用途（预期用途阐明测量过程中有证标准物质/标准样品的用途）；

——对于每个特性的特性值和相应（扩展）不确定度；

——有证特性值的计量溯源性；

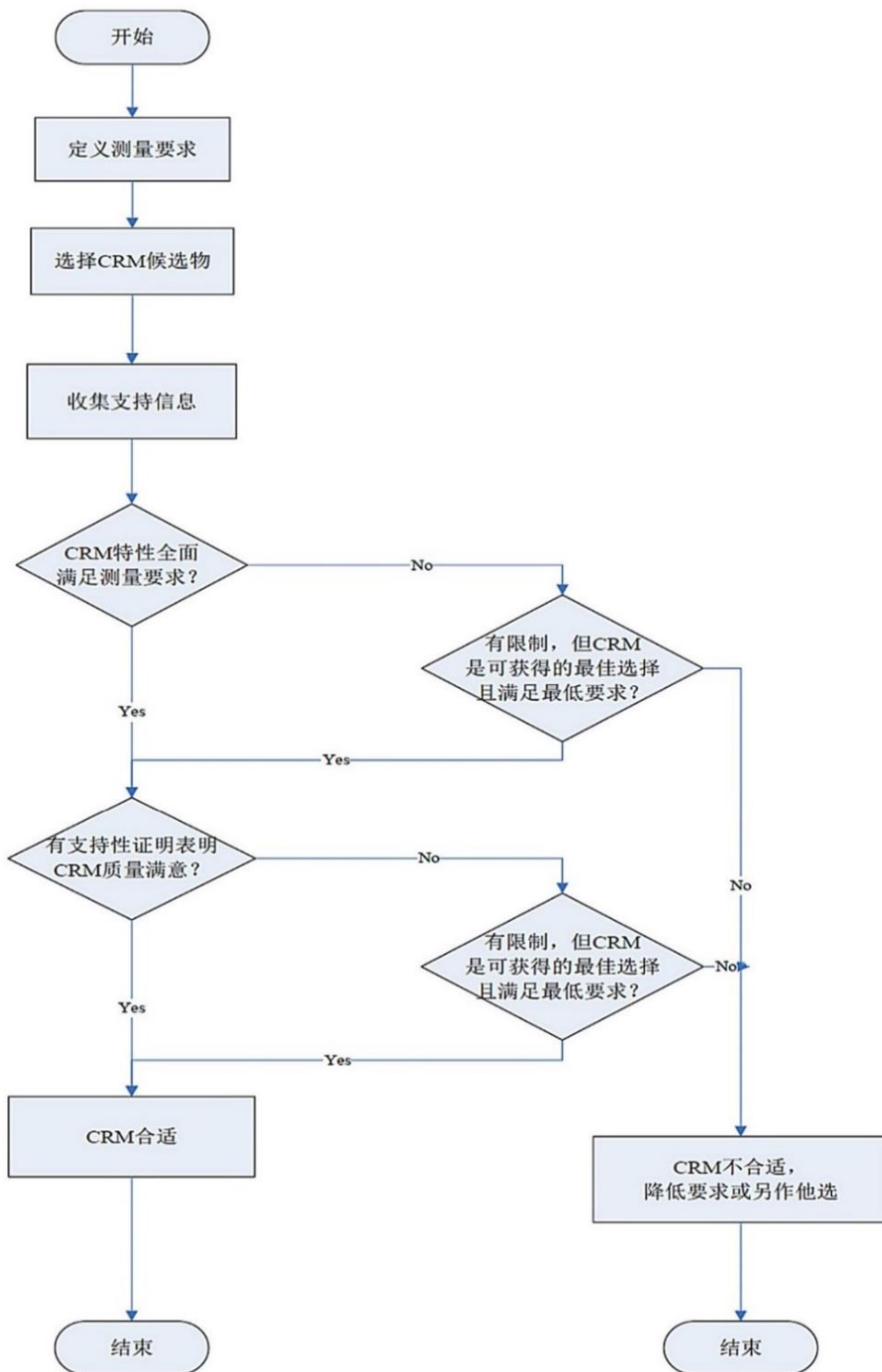
——证书的失效日期（或有效期）；

——使用说明，包括限制说明；

——适宜的存储条件。

5 CRM 的适用性评价

实验室需要能给出选择 CRM 的理由，也包括某特定 CRM 不适用的理由。使用者应对 RM 进行正式的适合性评价，除非有证据表明 RM 的选择不会显著影响测量结果。下图给出了如何进行适合性评价。



参考文献

- [1] GB/T 27025 检测和校准实验室能力的通用要求
- [2] GB/T 15000.2 标准样品工作导则 第2部分：标准样品 常用术语及定义
- [3] GB/T 15000.4 标准样品工作导则 第4部分：标准样品证书、标签和附带文件的内容
- [4] GB/T 15000.7 标准样品工作导则 第7部分：标准样品生产者能力的通用要求
- [5] GB/T 15000.8 标准样品工作导则 第8部分：标准样品的使用
- [6] CNAS-GL004 标准物质/标准样品的使用指南
- [7] CNAS-GL027 化学分析实验室内部质量控制指南——控制图的应用
- [8] CNAS-GL035 检测和校准实验室标准物质/标准样品验收和期间核查指南