

检验检测机构化学检测用标准物质管理及 应用指南

2022 - 08 - 09 发布

2022 - 11 - 08 实施

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 总则 1

5 选择 2

6 验收 2

7 保存 3

8 核查 3

9 应用 4

10 处置 6

参考文献 7

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由山西省市场监督管理局提出、组织实施和监督检查。

山西省市场监督管理局对标准的组织实施情况进行监督检查。

本文件由山西省认证认可和检验检测监管标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：山西省检验检测中心（山西省标准计量技术研究院）、山西华豹新材料有限公司、山西大运科安化学品有限公司。

本文件主要起草人：杨志军、郭学桃、杜志宏、朱翠平、潘臻、褚佳伊、王冠英、成文萍、牛高茜、马敏。

检验检测机构化学检测用标准物质管理及应用指南

1 范围

本文件提供了检验检测机构化学检测用标准物质管理及应用的建议指导，给出了化学检测用标准物质的范围、规范性引用文件、术语和定义、总则、选择、验收、保存、核查、应用及处置的信息。

本文件适用于检验检测机构化学检测用标准物质的管理及应用。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 4889—2008 数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差的估计与检验

GB/T 14666 分析化学术语

GB/T 27407 实验室质量控制 利用统计质量保证和控制图技术评价分析测量系统的性能

JJF 1001 通用计量术语及定义

JJF 1005 标准物质通用术语和定义

JJF 1645 质量控制物质的内部研制

3 术语和定义

JJF 1001、JJF 1005、GB/T 14666界定的术语和定义适用于本文件。

4 总则

4.1 检验检测机构宜按照标准物质证书、研制单位提供的使用说明管理、使用标准物质。标准物质属于危险化学品的，使用、保存、处置过程中遵守相关法律法规是至关重要的。

4.2 标准物质的使用宜匹配其特性及用途，如果标准物质证书中规定了“一次性使用”，宜在证书有效期内开封后一次性使用完毕。

4.3 对于标准物质宜在使用前进行检查并开展定期核查。

4.4 如技术上可行，可一次性制备成标准中间储备液保存、使用。

4.5 对于可多次使用的标准物质，取样时严格防止污染，采用“只出不进”的原则，对已取出的标准物质不得再装入包装、容器中，同时对开封后的包装单元给予恰当保存和包装。必要时，根据证书要求，对剩余的物质进行重新密封包装。

4.6 当需要对标准物质进行溶解、稀释、滴定等作业时，使用的计量器宜经计量检定或校准并确认符合准确度要求。

4.7 标准物质保管人员宜经检验检测机构考核通过并授权后上岗。

4.8 标准物质的选择（采购）申请宜由检验人员提出并经技术负责人确认，标准物质的验收由检验人员与保管人员共同完成。

4.9 检验检测机构宜建立存储标准物质相适应的环境及设施。

5 选择

- 5.1 宜根据标准物质的预期用途，选择、购买标准物质。标准物质的特性值及不确定度水平与预期用途相匹配是至关重要的。
- 5.2 提出标准物质采购要求，宜明确标准物质的名称、特性值、不确定度要求（如需要）、形态、数量、液体标准品的溶剂类型、有效期、基质等，必要时指定生产者。
- 5.3 宜根据使用需求确定标准物质的形态，如固体、液体或气体。
- 5.4 所选用的标准物质数量宜满足整个实验计划使用，必要时保留一些储备，供实验计划后必要的使用。
- 5.5 选用标准物质宜考虑标准物质的化学的和物理的适应性。
- 5.6 选用标准物质宜考虑标准物质的供应状况及价格。
- 5.7 宜关注标准物质的制备方式是否能满足相同特性在标准物质与真实样品间的互换性要求，必要时进行评价是至关重要的。
- 5.8 购买标准物质时，宜对标准物质研制（生产）单位、经销单位（如有）进行评价，保证其所供标准物质在其能力范围内。

6 验收

- 6.1 购入标准物质宜进行验收并记录，验收内容包括但不限于：
- a) 标准物质名称、数量、特性值等是否与购买要求一致；
 - b) 包装、外观是否正常；
 - c) 标签是否清晰、完整；
 - d) 是否附有标准物质证书；
 - e) 是否在证书声明的有效期内；
 - f) 是否需要进行量值核查。
- 6.2 对标准物质标签，宜检查以下内容：
- a) 标签宜牢固地粘贴在标准物质独立包装单元的产品容器或外包装上；
 - b) 标签宜标明标准物质名称、编号、研制（生产）单位、有效期及其他必要的信息，使得标准物质能够被唯一识别和引用（例如单个样品号），适用时，提供其产品信息或参考材料证书；
 - c) 当标准物质包装单元的实际尺寸限制了包含在标签上的信息量时，这些信息宜包含在其他地方，如标准物质证书中。
- 6.3 附有标准物质证书的，宜检查证书上的以下信息：
- a) 材料来源、基体说明及加工制备的方法、过程；
 - b) 预期用途；
 - c) 特性值和相关（扩展）不确定度。检查标示的特性值是认定值（标准值），还是指示值（信息值）；
 - d) 特性值的计量溯源性；
 - e) 最小取样量（如果适用）；
 - f) 有效期；
 - g) 运输和贮存信息；
 - h) 使用说明、安全警示；
 - i) 需要检查的其他信息。

6.4 如果需要对购入的标准物质进行量值核查,实验室可采用本文件中 8.3 规定的方法或委托外部机构实施。

6.5 验收不符合采购要求时,按退货处理。

7 保存

7.1 标准物质宜区别于普通试剂,独立保存。

7.2 验收合格的标准物质,由保管人建立标准物质登记记录(台帐),内容包括:名称、编号、批号(如有)、成份、特性值、生产者、购入日期、有效日期、购入数量、保管人、领用人及领用日期、存放环境要求及存放地点等信息。同时宜保存标准物质的证书或说明书等。如有问题,及时与研制(生产)单位或经销单位联系。

7.3 标准物质宜按照其证书规定的保存条件进行保存,在存储、取样和使用过程中要采取适宜措施,避免沾污、挥发、吸潮、氧化等。

7.4 在标准物质的保存、使用期间,标签宜保持清晰和完整。实验室内部配置、标定的标准溶液宜有统一的标签,注明标准溶液名称、浓度、溶剂、配制日期、有效期、配制人、标定人等内容。

7.5 检验检测机构储存的标准物质属于危险化学品、易制毒化学品的,根据其种类和危险特性,按照国家标准、行业标准或者国家有关规定,安装防晒、调温、防火、灭火、防爆、泄压、防泄漏、通风等设施及设备,并对存放的场所进行监测、监控、记录和定期对安全设施、设备进行经常性维护、保养是至关重要的。

7.6 检验检测机构若条件许可,宜建立标准物质的信息化管理系统,以便高效、动态、智能化的管理标准物质。

8 核查

8.1 核查原则

8.1.1 为确保标准物质的特性值保持在规定的范围内,检验检测机构宜编制标准物质核查计划,必要时编制期间核查作业指导书,对标准物质进行定期核查并记录。

8.1.2 核查结果满意的标准物质,可以按预期用途继续在有效期内使用,核查结果不满意的,宜按本文件第 10 章规定进行处置。

8.2 核查内容

8.2.1 对标准物质进行核查,宜包括以下内容:

- a) 标准物质的包装、标签是否完好;
- b) 标准物质的贮存条件、环境是否符合要求;
- c) 标准物质是否还在有效期内;
- d) 标准物质的外观有无明显变化,如颜色有无变化、是否浑浊、是否有沉淀,形态是否改变等;
- e) 对于开封后可多次使用的有证标准物质及无证标准物质,必要时对特性值进行量值核查。量值核查使用的标准物质宜比被核查标准物质有更小的或相当的测量不确定度,通常为未开封的、新购置的同类标准物质。

8.2.2 对于贮存条件符合要求、尚在有效期、尚未开封或开封后密封、保管措施有效的标准物质,可只核查 8.2.1 中 a) ~d) 的内容。

8.2.3 核查结果不满意,宜立即停止使用,并追溯其对之前检测结果的影响。

8.3 量值核查的方法

8.3.1 按 E_n 值法。适用于判断两个量值之间的一致性，特别适用于用新标准物质核查旧标准物质。 E_n 值计算公式见式(1)：

$$E_n = \frac{X_{lab} - X_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

X_{lab} ——实验室检测结果的平均值；

X_{ref} ——标准物质的特性量值；

U_{lab} ——实验室检测结果的扩展不确定度；

U_{ref} ——标准物质特性量值的扩展不确定度；

U_{lab} 和 U_{ref} 的置信水平通常取95%。

当 $|E_n| \leq 1$ ，则判定核查结果满意，否则判定为不满意。

8.3.2 按 t 值法（也称均值检验）。适用于核查标准物质多次检测结果平均值与标准物质的特性量值之间是否存在显著差异。 t 值计算公式见式(2)：

$$t = \frac{|X_{lab} - X_{ref}|}{S} \cdot \sqrt{n} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

X_{lab} ——实验室检测结果, 取 n 次检测结果的平均值；

X_{ref} ——标准物质的特性量值；

S ——单次检测结果的标准偏差；

n ——检测次数。

查GB/T 4889—2008表A.2，获取临界值 $t_{1-\alpha}(v)$ (适用于单侧情形)或 $t_{1-\alpha/2}(v)$ (适用于双侧情形)，其中 v 为自由度， $v = n - 1$ ， α 为显著性水平，通常取0.05、0.01。

如 $t \leq t_{1-\alpha}(v)$ 或 $t_{1-\alpha/2}(v)$ ，则表明核查结果 X_{lab} 与 X_{ref} 不存在统计上的差异，否则核查结果与特性量值存在显著差异，标准物质不宜继续使用。

8.3.3 按最大允许误差 (MPE) 评价。如果检测方法标准、标准物质证书、仪器设备的计量检定规程或校准规范等文件中规定了最大允许误差，则可以依据 MPE 对核查结果的正确度进行评价。评价准则为：

当 $|X_{lab} - X_{ref}| \leq MPE$ ，则该核查结果可以接受，判定为满意结果；否则判定为不满意结果，其中 X_{lab} 为实验室检测结果， X_{ref} 为标准物质的特性量值。

最大允许误差有时并不容易获取，实验室可以依据检测结果的用途、检测经验等规定被监控项目的检测结果可以控制的范围值大小。

9 应用

9.1 在材料赋值中的应用

9.1.1 检验检测机构采用相同的测量系统，对标准物质与待测样品同时进行检测，实现为材料赋值。

9.1.2 在化学成分分析中，可使用纯物质标准物质、溶液标准物质通过混合、稀释等手段制备标准物

质为材料赋值。

9.1.3 许多纯物质附有所含杂质的信息，在材料赋值中，得到具有计量溯源性和测量不确定度的杂质数据是至关重要的。杂质分析的程度很大程度上取决于纯度要求和测量不确定度的合理量化。

9.1.4 运用称量法或容量法为材料赋值，宜根据所赋特性值的预期不确定度水平，选择具有适当不确定度水平的标准物质及制备程序。

9.1.5 运用经典化学反应原理（包括酸碱中和、氧化还原、络合、沉淀等）进行滴定分析为材料赋值，赋值结果的不确定度除包括标准物质特性值的不确定度外，还宜考虑由称量或容量测量、滴定终点判断、空白、滴定反应中可能存在的干扰等引入的不确定度。标准物质的特性值水平与样品中被测物质的含量宜匹配，有利于降低由称量或容量测量、滴定终点判断引入的不确定度。

9.1.6 为材料赋值的标准物质宜为有证标准物质或可溯源的有证标准物质。

9.2 在质量控制中的应用

9.2.1 在质量控制中，选择标准物质宜满足以下要求：

- a) 标准物质的用途宜适用于预期的质量控制活动。某些标准物质可能只适用于特定的测量方法或专属领域，并非所有的标准物质都适用于特定的质量控制活动；
- b) 标准物质的基体宜尽可能与被测物品的基体相同或相近；
- c) 标准物质的形态（固态、液态或气态）一般与完成前处理后的形态一致；
- d) 标准物质宜在有效期内使用，其保存环境或条件宜符合规定的储存条件；
- e) 已用作仪器设备校准的标准物质，不能再用于质量控制；
- f) 标准物质数量充足，能够满足预期使用。

9.2.2 在缺乏适合的标准物质或考虑标准物质使用成本的情况下，实验室可依据 JJF 1645 自行制备质量控制物质（有时也称内部标准物质或工作用标准物质），并对其均匀性和稳定性进行评估、监测。必要时可使用有证标准物质为自制的质量控制物质赋值或提供计量溯源性保证。

9.3 在校准中的应用

9.3.1 有证标准物质用于测量系统的校准时，宜考虑以下因素：

- a) 物理形态；
- b) 定值特性的适宜性；
- c) 标准物质的互换性和基体效应；
- d) 特性值的范围及与测量范围的相关性；
- e) 特性值的不确定度水平。

9.3.2 当有证标准物质物理形式、特性值范围不能直接用于校准，可利用有证标准物质制备工作用校准物。

9.3.3 在运用有证标准物质开展校准时，宜在一定程度上建立质量保证和质量控制措施，以保证校准测量结果的有效性。

9.4 在方法验证/确认中的应用

9.4.1 检验检测机构在初次使用一种化学检测方法时，可使用标准物质，对标准检测方法进行验证、对非标检测方法进行确认。

9.4.2 测量结果正确度的验证/确认宜使用有证标准物质。测量正确度用误差定量表示，是标准物质测量平均值与有证标准物质证书声称的认定值（标准值）之差，包括了所选用检测方法产生的系统误差和由实验室产生的系统误差。

9.4.3 对方法正确度的验证/确认宜覆盖方法的整个运用范围，包括样品的基体类型和被分析物水平，

因此验证不限于单一的有证标准物质，宜采用一种以上的标准物质在方法的运用范围内的不同的被测量水平开展验证。

9.4.4 测量结果精密度的验证/确认可以使用质量控制物质或其他未经过定值的标准物质。标准物质的特性量值可以不具有计量溯源性，但是由于精密度验证需要借助于标准物质特性值的标称水平，因此需了解该标准物质的特性量值，以判断该标准物质是否适用。方法的精密度可以用测量重复性标准偏差或再现性标准偏差表述，与规定的测量条件有关，包括重复性测量条件、期间精密度测量条件和再现性测量条件。

10 处置

标准物质使用期限已满或虽使用期限未满但核查结果不满意的，应及时处置，若还做其他用途，宜予以清晰标识，并合理存放、以防误用，同时宜做好详细的记录。处置办法按照有关环境保护的法律、行政法规以及国家有关规定执行。

参 考 文 献

- [1] GB/T 601—2016 化学试剂标准滴定溶液的制备
- [2] GB/T 602—2002 化学试剂杂质测定用标准溶液的制备
- [3] GB/T 6379.6—2009 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第6部分：准确度值的实际应用
- [4] GB/T 15000.2—2019 标准样品工作导则 第2部分：常用术语及定义
- [5] GB/T 27043—2012 合格评定 能力验证的通用要求
- [6] GB/T 32465—2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求
- [7] DB 12/T 930—2020 化学分析实验室标准物质管理指南
- [8] DB 14/T1981—2020 检测结果有效性的内部质量控制 标准物质控制方法
- [9] DB 51/2154—2016化学分析实验室标准物质及标准溶液管理指南
- [10] RB/T 214—2017 检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求
- [11] JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示
- [12] JJF 1186—2018 标准物质证书和标签要求
- [13] JJF 1343—2012 标准物质定值的通用原则及统计学原理
- [14] JJF 1507—2015 标准物质的选择和使用
- [15] CNAS-CL01:2018 检测和校准实验室能力认可准则
- [16] CNAS-CL01-A002:2018 检测和校准实验室能力认可准则在化学检测领域的应用说明
- [17] CNAS-CL04 标准物质/标准样品生产者能力认可准则
- [18] CNAS-AL16:2015《标准物质/标准样品生产者认可领域分类》
- [19] 《废弃危险化学品污染环境防治办法》国家环境保护总局令第27号
- [20] 《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》（2020年4月29日第十三届全国人民代表大会常务委员会第十七次会议第二次修订）
-