

中国合格评定国家认可委员会文件

认可委(秘)[2024]33号

关于发布和实施 CNAS-GL057: 2024《标准物质/标准样品选择指南》的通知

各相关机构及人员:

2020年全球范围标准物质/标准样品(RM)生产者的相互承认协议(MRA)已正式生效,我国市场中销售的境内外RM产品也层出不穷,部分用户面临众多选择无所适从。为帮助相关机构选择合适的RM,中国合格评定国家认可委员会(CNAS)秘书处组织化学专业委员会和标准物质/标准样品专业委员会相关专家制定了CNAS-GL057:2024《标准物质/标准样品选择指南》。该文件于2024年7月1日发布,并自文件发布之日起正式实施。

上述文件的电子版可从CNAS网站(<http://www.cnas.org.cn>)“认

可规范/实验室认可/认可指南”栏目中获得，请相关机构及人员自行下载使用。

如有疑问，欢迎垂询 CNAS 特殊标准实验室认可部

联系人：韩春旭、何平

联系电话：010-67105292、010-67105290

邮箱：hancx@cnas.org.cn、heping@cnas.org.cn

附件：CNAS-GL057: 2024《标准物质/标准样品选择指南》

中国合格评定国家认可委员会秘书处

2024年6月24日



抄送：本秘书处:存档(2)。

中国合格评定国家认可委员会秘书处

2024年6月24日印发

附件：



CNAS-GL057

标准物质/标准样品选择指南

Guidance on Choosing Reference Materials

中国合格评定国家认可委员会

前 言

本文件以化学领域为例，为使用者在选择合适的标准物质/标准样品提供指南，其他领域参考使用。

本文件以 ISO 指南 33 为基础，结合中国实际情况，帮助使用者在从事测量工作时识别自身需求、把握关键要素、厘清工作思路，来选择适用于自身合适的标准物质/标准样品（包括有证标准物质/标准样品），并给出示例。

本文件为首次发布。

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和示例。

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: 2021 《测量结果的计量溯源性要求》

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

具有一种或多种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/标准样品 certified reference material CRM

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，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/校准品/校准物 calibrant CAL

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 QCM

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 基本背景

4.1 各术语之间关系

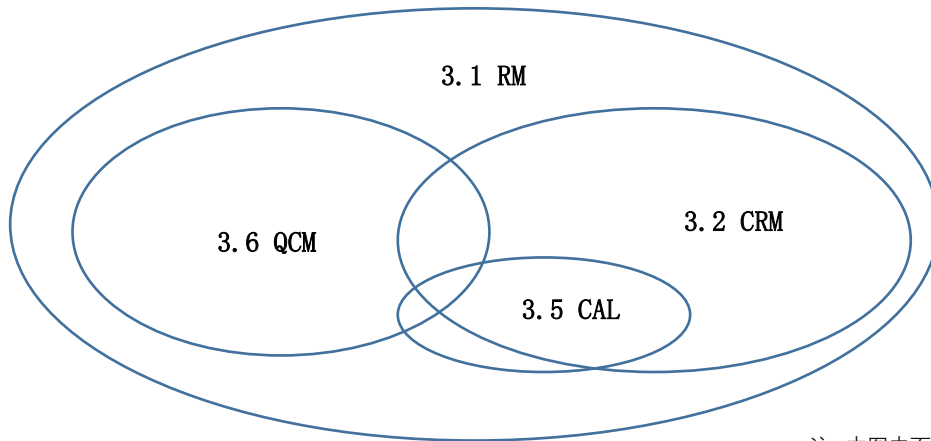


图 1 术语关系示意图

在测量领域，CRM (3.2) 和 QCM (3.6) 皆属于 RM (3.1) 范畴中一类。理想状态下，用作校准的校准样品 (3.5) 是应满足 CRM 的要求，其中以溶液形式存在的校准样品通常也称为标准溶液，而气体形式的则称为标准气体。部分 CRM (如基体 CRM) 和校准样品 (如

直读光谱样块)也可以起到质量控制的作用,因此也可是 QCM。这些术语之间的关系详见图 1。

注:目前广为大家接受的国家标准样品(GSB)和国家标准物质(GBW)是按照我国相关法律法规、经国家级政府批准的 CRM,也可称为国家级 CRM,冶金标准样品(YSB)和有色标准样品(YSS)属于政府批准的行业级 CRM。在境外,据笔者了解,主要经济体除俄罗斯外,由于没有政府批准此类本质上属于实验室耗材的产品,RM 生产者对自身生产的产品负责,具体产品是否属于 CRM 一般采取采用生产者自我宣称声明的方式进行。

4.2 测量与 RM

对于评估测量的精密度(precision),需要使用足够均匀和稳定的 RM 即可(即可以不是 CRM),如日常的质量控制。考虑到成本或可获得性问题,用户可自我制备该产品,详见 GB/T 15000.5(等同采用 ISO 指南 80)。

而对于评价测量的正确度(trueness)或偏移(bias),由于缺乏具有计量溯源性的特性值(即标准值/认定值),不能使用未经认定的 RM 特性值,应使用 CRM 中的认定值/标准值进行。此类评价一般涉及方法的确认(validation)和验证(verification)。

对于某一具体测量,通常需要 3 种 RM:

- 用标准溶液或标准气体来建立标准曲线;
- 用基体 CRM 来确认或验证方法;
- 用 QCM 进行质量控制。

5 总体要求与思路

5.1 总体要求

5.1.1 根据预期用途来选择 RM

RM 在测量中发挥着重要作用(见 4.2)。当对计量溯源性和测量不确定度有要求时,则应使用 CRM。

表 1 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 RM 的关键特性及其在常规应用中的相关性

	精密度控制	正确度/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	正确度/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。				

RM 可用于测量程序的评估和测量的质量控制, 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 CRM。

5.1.2 当实验室使用 RM 用于建立溯源性时, 宜选用以下 RM :

- a) 各国国家计量院 (NMI) 生产的且在国际计量局比对数据库 (BIPM/KCDB) 范围内的 CRM;
- b) 我国计量和标准化行政主管部门批准的 CRM;
- c) 获得 CNAS 依据 CNAS-CL04 (等同采用 ISO 17034) 认可的生产者在认可范围内的 CRM; 或由签署国际实验室认可合作组织互认协议 (ILAC 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 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 校准设备来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 CRM。

注: 高级别 CRM 的校准溯源文件可以由检验系统的制造商提供。

5.1.3 当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 (如重复性) 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。

5.1.4 如果市场不能提供满足实验室所指明需求的 (C)RM 或成本问题, 实验室可根据使用目的自行研制 RM。

注: 自行研制仅供内部使用的 RM 技术要求可参照 ISO 指南 80 和相关检测要求。

5.2 与其测量程序相关的 RM 特性

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。

5.2.1 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。

5.2.2 水平

RM 应具有与测量过程相适应的水平，如浓度。

5.2.3 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。

5.2.4 形态

RM 可以是任何的物理形态，例如，固体或气体等。可能是试片或人工制品或粉末，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。

5.2.5 最小取样量

若 CRM 证书上规定了能代表总体的最小取样量，使用者必须遵循。

5.2.6 单元包装量

RM 的单元包装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。

5.2.7 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。

5.2.8 特性值及其不确定度

在使用 CRM 时，经认定的特性值称为标准值/认定值，除水平（5.2.2）外还需要关注不确定度是否满足预期用途的要求。

5.2.9 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。

5.3 CRM 的计量溯源性

5.3.1 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。

5.1.1 中 CRM 的用途仅限于使用 CRM 的标准值/认定值时。

5.3.2 所有 CRM 的标准值/认定值都应具有清晰可靠的计量溯源性，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。

5.3.3 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。

5.3.4 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 或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 CNAS CL04（等同采用 ISO 17034）、GB/T 15000.3（等同采用 ISO 指南 35）等的规范要求。

5.3.5 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/生产报告（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 获第三方背书承认的情况，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。

5.4 CRM 标准值/认定值的不确定度

5.4.1 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。

5.4.2 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。

5.4.3 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的要求。

注：通常情况下，建立标准曲线使用的 CRM 标准值/认定值的不确定度不应大于测量程序重复性标准偏差的 30%，即 $u_{cert} \leq 0.3 \sigma_r$ ；而作为质量控制和方法确认/验证的 CRM，其标准值/认定值的不确定度最低不能大于测量程序重复性标准偏差。

5.4.4 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数值较小，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。

5.4.5 可参照 5.3.5 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。

5.5 RM 的选择步骤

5.5.1 根据测量要求确定技术指标（具体特性见 5.2），制定采购计划。

5.5.2 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 5.1.2。具体 RM 可以查阅：

- a) 不同 RMP 的名录，其生产的^oRM 清单包括但不限于：BIPM/KCDB 范围内的 RM、我国计量/标准化行政主管部门批准发布公告的 RM、获得 CNAS 或 ILAC 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；
- b) RMP 获得的资质和范围；
- c) 国际 RM（COMAR）数据库；
- d) 一些专业领域中的科学出版物或推荐意见，确定专业领域 RM 的最佳选择。

5.5.3 信息确认

实验室应保证首次查阅比较后，拟购置的 RM 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）。
- 如适用，该 RM 的定值程序、结果、溯源性描述和证书内容符合 GB/T 15000.8（等同采用 ISO 指南 33）、GB/T 15000.4（等同采用 ISO 指南 31）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 RM 的描述，适用时，应包括清晰说明 RM 来自于动植物的种类；
- RM 在测量过程中的预期用途；
- 适用时，对于每个特性的标准值/认定值和相应（扩展）不确定度；
- 适用时，标准值/认定值的计量溯源性；
- 证书的有效期（或失效日期）；
- 使用说明，包括限制说明；
- 适宜的存储条件。

6 CRM 的适用性评价

6.1 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 进行正式的适用性评价，除非有证据表明 RM 的选择不会显著影响测量结果。图 2 给出了如何进行适用性评价流程。附录 A 和附录 B 对于如何选择校准样品和质量控制样品给出了示例。

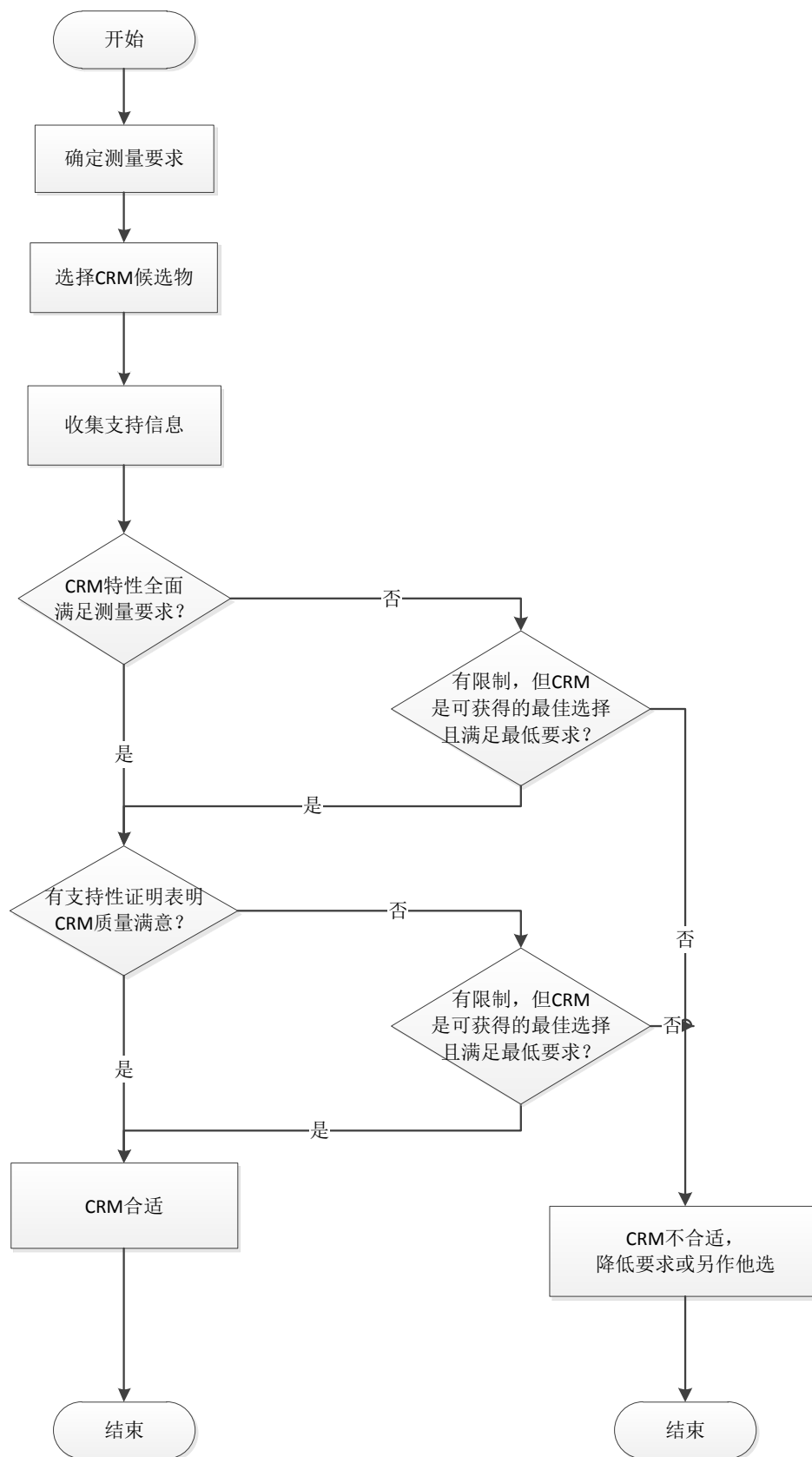


图 2 选择 RM 流程图

附录 A

案例 1 校准样品

1 适用标准

检测标准: GB 5009.265-2021

标准名称: 食品中多环芳烃的测定

2 检测标准方法相关信息

GB 5009.265-2021是测试食品中多环芳烃的含量,该标准中有两种方法,第一法规定了食品中16种多环芳烃的气相色谱-质谱测定方法,第二法规定了食品中15种多环芳烃的液相色谱测定方法。

以第一法为例,试样中多环芳烃经溶剂提取,氢氧化钾乙醇溶液皂化,固相萃取柱净化,浓缩后用气相色谱-质谱联用仪测定,同位素内标法定量。

第一法章节3.3“标准溶液”规定了所使用的RM名称,附录A规定了RM的CAS号。章节3.4“标准使用液配制”规定了最终用于仪器分析的标准溶液的配制方式和浓度,用丙酮-异辛烷溶液(1+1)补充体积至200 μL,多环芳烃标准系列工作液浓度为10.0ng/mL、20.0 ng/mL、25.0 ng/mL、40.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL、125.0 ng/mL、250.0 ng/mL,内标为100.0 ng/mL。

3 确认RM需求

a) 预期用途

该标准方法属于化学检测领域,用多个浓度点的标准溶液绘制成标准曲线后定量测定多环芳烃的含量,因此用于配制标准溶液的RM应满足溯源性的要求,选择CRM。

b) 基体

该标准方法使用丙酮-异辛烷溶液(1+1)作为溶剂来配制标准溶液,如果待选择的RM为一定浓度的标准溶液,其溶剂性质应尽可能跟丙酮-异辛烷溶液(1+1)相近。如果待选择的RM为多环芳烃纯物质,可自行稀释配制标准溶液,无额外的基体要求。

c) 特性值

按照GB 5009.265-2021 3.5.4标准使用液配制,最高浓度点为250.0ng/ml,如果待选择的RM为一定浓度的标准溶液,其浓度应高于最高浓度点水平。如果待选择的RM为纯物质,浓度水平满足要求,可通过逐级稀释获得所需的标准使用液。

d) 不确定度

RM的不确定度应小于各多环芳烃的测量不确定度。理想情况下，RM的不确定度应小于各多环芳烃的测量不确定度的30%。

e) 最小取样量

如果RM证书中规定了最小取样量，应遵循。

f) 其他

由于配制此RM所用的溶剂易挥发，在开瓶后的存储过程中可能会由于挥发而导致浓度变化，因此尽可能选择包装量较小、一次性使用的RM。

4 市场可获得RM检索及选择

登录常见的RMP网址或者从厂商提供的CRM网址/清单查询，国家CRM一般可在“国家标准信息公共服务平台”和“国家RM资源共享平台”进行检索，国外可选择COMAR进行检索。

在进行RM查询时一般可选择“RM名称”和“CAS号”作为关键词。如：选择“多环芳烃”、“PAH”、“苯并[a]蒽”、“56-55-3”进行检索。检索的候选样品见表A. 1。

表A. 1 RM查询结果列表

序号	RM名称	RM编号	规格
1	16种多环芳烃混合溶液	XXX974-100AT	1ml
2	环己烷中多环芳烃混合溶液-183	XXX-LA20950183CY	1ml
3	多环芳烃混合溶液	XXX-014G	1ml
4	异辛烷/甲苯中16种多环芳烃混合溶液RM	XXX08737	1ml
5	苯并[a]蒽	XXX4304	10mg
6	苯并[a]蒽	XXX-C20545000	25mg
7	乙腈中苯并[a]蒽溶液	XXX4304-100A	1ml

注：由于搜索得到的RM众多，表1仅列举7款RM。

5 RM适用性评价及确认

a) 特性值

表A.2 多环芳烃RM特性值确认表

序号	RM名称	RM编号	特性值	确认情况
1	16种多环芳烃混合溶液	XXX8974-100AT	16种多环芳烃混合溶液, 包括56-55-3, 205-99-2, 205-82-3, 207-08-9, 191-24-2, 50-32-8, 218-01-9, 27208-37-3, 53-70-3, 192-65-4, 189-64-0, 189-55-9, 191-30-0, 193-39-5, 3697-24-3, 205-12-9 各物质浓度为100 $\mu\text{g/ml}$	与 GB 5009.265-2021 的待测目标物完全相同。 目标物浓度高于标准曲线最高点 250.0ng/ml, 可用于配制标准曲线。
2	环己烷中多环芳烃混合溶液-183	XXX-LA20950183CY	16种多环芳烃混合溶液, 205-12-9, 27208-37-3, 56-55-3, 218-01-9, 3697-24-3, 205-99-2, 207-08-9, 205-82-3, 50-32-8, 193-39-5, 53-70-3, 191-24-2, 191-30-0, 192-65-4, 189-55-9, 189-64-0 各物质浓度为10 $\mu\text{g/ml}$	与 GB 5009.265-2021 的待测目标物完全相同。 目标物浓度高于标准曲线最高点 250.0ng/ml, 可用于配制标准曲线。
3	多环芳烃混合溶液	XXX-014G	16种多环芳烃混合溶液, 包括83-32-9, 208-96-8, 120-12-7, 56-55-3, 50-32-8, 205-99-2, 191-24-2, 207-08-9, 53-70-3, 206-44-0, 86-73-7, 193-39-5, 91-20-3, 85-01-8, 129-00-0 各物质浓度为2000 $\mu\text{g/ml}$	部分物质与 GB 5009.265-2021 的待测目标物不同。 目标物浓度高于标准曲线最高点 250.0ng/ml, 可用于配制标准曲线。
4	异辛烷/甲苯中16种多环芳烃混合溶液RM	XXX08737	16种多环芳烃混合溶液, 包括91-20-3, 208-96-8, 83-32-9, 86-73-7, 120-12-7, 206-44-0, 129-00-0, 56-55-3, 207-08-9, 50-32-8, 193-39-5, 191-24-2, 205-99-2, 205-82-3, 192-97-2, 53-70-3 各物质浓度为8 $\mu\text{g/g}$ ~ 9 $\mu\text{g/g}$	部分物质与 GB 5009.265-2021 的待测目标物不同。 目标物浓度高于标准曲线最高点 250.0ng/ml, 可用于配制标准曲线。
5	苯并[a]蒽	XXX4304	纯度98%	为 GB 5009.265-2021 的其中一个待测目标物。 苯并[a]蒽纯物质, 可用于配制标准曲线。
6	苯并[a]蒽	XXX-C20545000	纯度98.8%	为 GB 5009.265-2021 的其中一个待测目标物。 苯并[a]蒽纯物质, 可用于配制标准曲线。
7	乙腈中苯并[a]蒽溶液	XXX4304-100A	100 $\mu\text{g/ml}$	为 GB 5009.265-2021 的其中一个待测目标物。 苯并[a]蒽浓度高于标准曲线最高点 250.0ng/ml, 可用于配制标准曲线。

表A.2中第1、2款RM为混合标准溶液, 与GB 5009.265-2021的待测目标物相同, 浓度水平合适, 可直接使用。第3至7款部分物质与GB 5009.265-2021的待测目标物相同,

浓度水平合适，还需要再补充选择其他目标物的RM。

对于混合标准溶液，需要特别留意每一个物质是否与检测标准中的待测目标物相同。例如表A. 2中第3~4款，虽然也是16种多环芳烃的混合标准溶液，但部分物质与GB 5009. 265-2021不同，在选择时应逐一识别。

b) RM的基体和形态

GB 5009. 265-2021使用RM配制标准溶液，表A. 2中7款RM均可配制成相应的标准溶液，对RM的基体和形态无额外要求。

c) RM的不确定度

以苯并[a]蒽为例，各厂商提供的相对扩展不确定度如表A. 3。GB 5009. 265-2021标准方法未提供方法再现性数据，因此该RM的不确定度是否满足预期使用要求可根据实验室评估的不确定度进行判断。实验室评估苯并[a]蒽的相对扩展不确定度为25%，此7款RM的不确定度均满足预期使用要求。

表A. 3 苯并[a]蒽的不确定度

序号	RM名称	RM编号	相对扩展不确定度
1	16种多环芳烃混合溶液	XXX8974-100AT	5%
2	环己烷中多环芳烃混合溶液-183	XXX-LA20950183CY	2.3%
3	多环芳烃混合溶液	XXX-014G	2.4%
4	异辛烷/甲苯中16种多环芳烃混合溶液 RM	XXX08737	2%
5	苯并[a]蒽	XXX4304	0.5%
6	苯并[a]蒽	XXX-C20545000	1%
7	乙腈中苯并[a]蒽溶液	XXX 4304-100A	5%

d) 最小取样量

第2款（XXX-LA20950183CY）规定了最小取样量为1 ml，第6款（XXX-C20545000）规定了最小取样量为1mg，使用时不应小于最小取样量。

e) 单个包装的量

第5款（XXX4304）单个包装只有10 mg，实验室需要配备十万分之一天平方可达到称量的准确度，如果实验室无此天平，则不应选择此款包装的RM。

f) 存储条件

第2和第6款（XXX-LA20950183CY，XXX-C20545000）要求 $20^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ 保存，第4款（XXX08737）要求 4°C 保存，第5款（XXX4304）要求 $2^{\circ}\text{C}-8^{\circ}\text{C}$ 保存，其他款室温保存。实验室应确认设施和环境条件能否满足RM存储的要求。

附录 B

案例 2 质量控制样品

1 适用标准

检测标准：GB 6675.4-2014

标准名称：玩具安全 第4部分：特定元素的迁移

2 检测标准方法相关信息

GB 6675.4-2014标准是测试玩具材料中8种可迁移元素的含量，原理是模拟材料在吞咽后与胃酸接触一段时间条件下，从玩具材料中提取的溶出物。标准规定了玩具材料和玩具部件中可迁移元素的最大限量及测试程序。

GB 6675.4-2014测试的样品范围为玩具材料和玩具部件，该标准涉及多类材料，以下以标准条款“8.1 色漆、清漆、生漆、油墨、聚合物的涂层和类似的涂层”检测为例进行说明。

该标准方法无质量控制具体规定要求，与质量控制相关信息如表B.1。

表B.1 GB 6675.4-2014质量控制相关信息

标准方法	GB 6675.4
测试材料	塑料、油漆、纺织物、纸等玩具基材
最大限量（油漆、聚合物等常见玩具材料） /（mg/kg）	铅（90）镉（75）汞（60）铬（60）钡（1000） 砷（25）硒（500）锑（60）
提取条件	避光，37℃条件下，样品浸没在相当于测试 样品质量50倍、浓度为0.07mol/L盐酸中，振摇1h， 静置1h。

3 确认RM需求

a) 预期用途

该标准方法属于化学检测领域，标准方法文本未提出质量控制具体要求，但CNAS-CL01:2018和CNAS-CL01-A002《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》对化学检测方法对监控结果有效性（质量控制）有明确要求。

质量控制包括正确度和精密度的控制。当实验室用于正确度控制时，需选择合适的CRM，RM证书/样品说明书中应包括特性值及其不确定度和计量溯源性；当实验室用于精密度控制时，也可选择一般RM。

b) 基体

质量控制用RM应与检测方法的适用样品基体和被测物相同，当没有与待测样品相同基体的RM可选择时，可选择相似基体的RM。质量控制RM的基体应是玩具日常使用的基材。因此，最理想的基体应是玩具油漆涂层。

c) 特性值

GB 6675.4-2014 是测试样品在方法规定条件下（如：37 °C）的锑、砷、钡、镉、铬、铅、汞或硒元素的迁移含量，测试值并非测试样品中元素总含量，而是其在该方法操作条件下的迁移含量，属于典型的可操作定义的特性值。

质量控制用 RM 特性值应是在 GB 6675.4-2014 规定的测试方法条件下获取，才能满足该方法的使用要求。

此外，RM的浓度水平应尽可能在标准限值附近，即：25~1000 mg/kg之间。一般应介于定量限和最大限量之间，对于限量和灵敏度较高的元素，可以选择较低的浓度水平。

d) 不确定度

RM的不确定度应小于各元素迁移量的测量不确定度。理想情况下，RM的不确定度应小于各元素迁移量的测量不确定度的1/3。

e) 最小取样量

RM 证书/样品说明书中最小样品取样量应不远大于测试方法的取样量，GB 6675.4-2014 8.1.1 要求不少于 0.1 g 涂层试样，典型的取样量为 0.2 g。

f) 其他

油漆中可迁移元素的稳定性较好，样品的包装量可以选择可多次取样的 RM 包装量，结合质量控制频率、每次用量和样品有效期选择。

4 市场可获得RM检索及选择

登录常见的 RMP 网址或者从厂商提供的 RM 网址/清单查询，国家 CRM 一般可在“国家标准信息公共服务平台”（GSB 国家标准样品）和“国家标准物质资源共享平台”（GBW 国家标准物质）进行检索，国外可选择 COMAR 数据库进行检索，RM 可在 RM 提供商的网址进行检索。

在进行 RM 查询时一般可选择“样品基体”和“目标特性量”作为关键词。如：选择“玩具”、“油漆”、“可迁移”进行检索。检索的候选样品见表 B.2。

表 B.2 RM 查询结果列表

RM名称	RM编号	规格	特性值
玩具油漆粉末中可迁移17种元素标准样品	<u>XXX 16-3739-2020</u>	2g	17种可迁移元素, 标准值为EN71-3条件下测试值
玩具及儿童用品油漆粉末中总铅含量(80mg/kg)标准样品	<u>XXX 16-3485-2018</u>	5g	总铅含量
油漆涂层中总铅成分分析RM	<u>XXX 082460</u>	20g	总铅
丙烯酸树脂油漆涂层中总铅、总镉RM	<u>XXX 082720</u>	20g	总铅、总镉
油漆涂层中可迁移元素质控样品	XXX 100144	20g	5种可迁移元素: 砷(As)、钡(Ba)镉(Cd)、锑(Sb)、硒(Se)
油漆涂层中可迁移元素15项(铅、镉、铬、钡、铝、锑、砷、硼、钴、铜、锰、镍、硒、锶、锌)RM	XXX 0002-201	20g	15种迁移元素

结果显示, 共检索到 6 种油漆基体的无机元素分析 RM。检索到的信息一般含有样品名称、编号、规格及特性量。需要注意一般 RM 尽管可能附带证书/使用说明书对均匀性、稳定性和特性值及不确定度进行说明, 但由于证书是生产商单方面提供, 未经过相关机构的认证, 证书中的信息不一定可靠。此外, 目前国内外存在很多 RM 的供应商网址, 网址上的 RM 质量参差不齐, 质量难以保证, 这类 RM 应谨慎选择。

根据所需的 RM 预期用途, 在检索到的 CRM 中, XXX 16-3739-2020 “玩具油漆粉末中可迁移 17 种元素标准样品” (以下简称为“XXX 16-3739 样品”) 满足预期用途的 CRM, 以下对该样品适用性进行详细确认。

5 RM适用性评价及确认

a) 特性值

GSB 16-3739 样品的定值方法采用的 EN71-3:2013+A3:2018, 该方法与 GB 6675.4-2014 方法测试玩具油漆时, 关键方法参数条件完全一致。因此该样品的特性值能适用于 GB 6675.4 的方法条件。

将 GB 6675.4 中油漆特定迁移元素的限量与 GSB 16-3739 样品的特性值比较, 比较结果见表 B.3。可见, 该 RM 的浓度水平基本处于 GB 6675.4-2014 限量附近, 对于限量较高的可迁移钡和硒, 适当低于限量 (不低于定量限), 仍可满足该方法的质量控制要求。

表B.3 限量与特性值比较

单位: mg/kg

元素	可溶锑 (Sb)	可溶砷 (As)	可溶钡 (Ba)	可溶镉 (Cd)	可溶铬 (Cr)	可溶铅 (Pb)	可溶汞 (Hg)	可溶硒 (Se)
标准限量	60	25	1000	75	60	90	60	500
特性值	16.1	20.8	126	42.6	8.0	36.4	39.5	71.5
定量限	5	2	5	5	5	5	5	5

b) RM的基体及形态

GB 6675.4-2014 8.1适用于色漆、清漆、生漆、油墨、聚合物的涂层和类似的涂层，方法前处理要求样品需经过0.5 mm筛网过筛；XXX 16-3739样品为玩具油漆粉末，并经过了0.25 mm筛网过筛，符合预期使用要求。

c) RM的不确定度

GB 6675.4方法未提供方法精密度数据，因此该RM物质的不确定度是否满足预期使用要求可根据实验室评估的不确定度进行判断，不确定度比较见表B.4。可见，XXX 16-3739样品的不确定度小于GB 6675.4-2014方法的不确定度，符合预期使用要求。

表B.4 不确定度比较

元素	可溶锑 (Sb)	可溶砷 (As)	可溶钡 (Ba)	可溶镉 (Cd)	可溶铬 (Cr)	可溶铅 (Pb)	可溶汞 (Hg)	可溶硒 (Se)
实验室测量结果的相对扩展不确定度/%	26	22	15	20	13	16	19	25
GSB 16-3739相对扩展不确定度/%	16	10	8	7	6	9	14	6

d) 最小样取样量

XXX 16-3739样品的最小取样量为0.2 g，GB 6675.4-2014 典型取样量为0.2 g，因此最小取样量满足预期使用要求。

e) 单个包装的量

XXX 16-3739样品由4mL的玻璃瓶分装，每瓶约含2.0 g，包装量较小，开封后存储时间不长，符合使用要求。

f) 存储条件

XXX 16-3739 样品要求在室温、干燥的环境中密封保存。

参考文献

- [1] 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
- [2] GB/T 15000.3 标准样品工作导则 第3部分：标准样品 定值和均匀性与稳定性评估
- [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 15000.5 标准样品工作导则 第5部分：质量控制样品的内部研制
- [5] 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
- [7] GB/T 15000.8 标准样品工作导则 第8部分：标准样品的使用
- [7] GB/T 27025 检测和校准实验室能力的通用要求
- [8] CNAS-GL027 化学分析实验室内部质量控制指南——控制图的应用
- [9] 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