



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**

Guidance for Acceptance and Intermediate Check of
Reference Material in Testing and Calibration Laboratories

中国合格评定国家认可委员会

目 录

前言	2
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语和定义	3
4 验收	4
5 期间核查	5
附录 A 标准物质/标准样品验收记录的示例	9
附录 B 建立控制图的步骤和核查方法	10
参考文献	15

前 言

在实验室活动中，标准物质/标准样品（以下简称 **RM**）主要用于仪器设备校准、测量过程的质量控制和质量评价、以及为材料赋值、方法确认等，从而保证测量结果的可比性和一致性，实现测量量值统一和有效传递。

CNAS-CL01:2018《检测和校准实验室能力认可准则》（等同采用 ISO/IEC 17025:2017）中第 6.4.1 条、第 6.4.10 条、第 6.6.1 条、第 6.6.2 条、第 7.7.1 条，以及 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》第 6.6.2 c) 条、第 6.4.10.3 条、第 6.4.1.2 条中都有对标准物质/标准样品进行验收或期间核查的要求。

本文件由中国合格评定国家认可委员会（英文缩写：**CNAS**）制定，旨在指导检测和校准实验室如何根据 CNAS-CL01:2018 和 CNAS-CL01-A002:2018 的相关要求进行 **RM** 的验收和期间核查，保证实验室所用 **RM** 处于合格有效的状态及维持检测结果的可靠。

本文件为首次发布。

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

1 范围

本文件用于指导检测和校准实验室（以下简称实验室）对 RM 的验收和期间核查。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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。

2.1 CNAS-CL01:2018 《检测和校准实验室能力认可准则》

2.2 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》

2.3 CNAS-GL027:2018 《化学分析实验室内部质量控制指南—控制图的应用》

3 术语和定义

ISO/IEC GUIDE 99-2007 《国际计量学词汇—基本和通用概念及相关术语》中规定的术语和定义适用于本文件。此外，还应用了以下术语：

3.1 标准物质/标准样品 reference material

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。

3.2 （标准物质/标准样品的）验收 acceptance (of reference material)

按照标准物质/标准样品的验收要求进行的检验核查。

3.3 （标准物质/标准样品的）期间核查 intermediate check (of reference material)

根据规定程序和日程，在标准物质/标准样品的有效期内，为了确定使用过

程中 RM 是否保持原有状态而进行的操作。

注：期间核查的主要目的是确认其特性量值的稳定性，而不是特性量值的准确性。

3.4 质控样品 quality control samples

用于质量控制目的样品。

3.5 量值比对 value comparison

在规定条件下，对指定准确度等级或不确定度范围内的同类量进行测量的比对。

3.6 控制图 control chart

是内部质量控制中一种常用的统计工具。为监测过程变异，将控制值按特定顺序描点绘制成图，将控制值与控制限比较，可判断过程和结果是否处于控制状态。

3.7 预备数据 preliminary data

本文件中是指为绘制控制图，计算统计控制量而事先测量的一组数据。

3.8 统计量 statistic

是统计理论中用来对数据进行分析、检验的变量。

4 验收

实验室需要建立 RM 的采购、验收、保管、使用台帐，实行领用登记的制度。

4.1 验收内容

实验室有采购 RM 的需求时，需要制定“标准物质/标准样品采购计划”并经审批。“标准物质/标准样品采购计划”至少应包括：RM 名称、编号、规格、数量等内容。

实验室对购入的 RM 进行验收时，除需要对照“标准物质/标准样品采购计划”核对相关信息，以确认符合“标准物质/标准样品采购计划”的要求外，还需检查包装及标识的完好性（或密封度）、证书与实物的对应性。适用时，还应检查证书中标明的特性量值、不确定度、基体组成、有效日期、保存条件、安全防护、特殊运输要求等内容。

对于有低温等特殊运输要求的 RM，可行时要检查运输状态。

如有必要且可行，可以采用合适的实验手段确认 RM 的特性量值、不确定度、

基体组成等特性。

当对同一种 RM 更换了生产商或批次, 需要时, 实验室可对新旧 RM 进行比较, 既可验证旧 RM 特性量值的稳定性, 也可确认新 RM 满足使用要求。

当 RM 用于校准、方法确认、量值传递与溯源时, 应尽可能使用有证标准物质/标准样品 (以下简称 CRM)。

4.2 验收人员

一般情况下, RM 管理员或使用者应参与验收工作。

4.3 验收记录

实验室应对 4.1 中必要的验收内容形成记录。适用时, RM 验收记录一般包括: RM 名称、编号、批号、包装、标识、证书、特性量值、不确定度、有效日期、购入日期、购入数量、生产商、验收人、验收结论等。如果采用检测手段进行实验验收, 还应有验收时检测方法、检测结果、测量不确定度等的相关信息与记录。

附录 A 给出了“标准物质/标准样品验收记录的示例”。

4.4 验收结论

- a) 验收合格的 RM 方可投入使用。使用人领用后, 实验室要按证书中规定的保存条件、保存期限妥善管理。
- b) 验收不合格的 RM, 不能使用。

5 期间核查

根据 CNAS-CL01:2018 和 CNAS-CL01-A002:2018 的要求, 为保证 RM 量值的可靠性, 实验室应对使用的 RM 进行期间核查。

实验室应以文件形式确定期间核查方式、周期、核查结果的判定等相关内容, 并保存记录。

注: 在大多数情况下, 对 RM 特性量值的准确性进行核查是非常困难的, 也是不现实的。

5.1 CRM 的期间核查

5.1.1 未开封的 CRM

对未开封的 CRM, 管理员或使用者要核查该 CRM 是否在有效期内, 以及是否按照该 CRM 证书上所规定储存条件和环境要求等正确保存。若满足要求,

该 CRM 不需要再采用其它方式进行期间核查。

5.1.2 已开封的 CRM

对已开封的 CRM，实验室要确保其在有效期内使用。若该 CRM 在有效期内允许多次使用，要确保其使用及储存情况满足证书上规定的要求。必要时，根据其稳定特性、使用频率、储存条件变化、测量结果可信度等情况，按 5.4 中核查方式对其特性量值的稳定性进行核查。

5.2 非有证标准物质/标准样品的期间核查

非有证标准物质/标准样品包括：从外部购入的某些纯物质、质控样品、实验室内部自行配制的标准溶液、标准气体等，需要定期选择 5.4 中核查方式对其特性量值的稳定性进行核查，并按 5.6 中的判定方法，判断核查结果是否合格。

5.3 期间核查特性量值的选择

对于单一特性量值的 RM，期间核查时选择该特性量值进行核查；对于具有多个特性量值的 RM，可选择一个或若干个最具代表性或最不稳定、最关注的量值进行核查。

5.4 期间核查方式

期间核查可以采取以下方式中的一种：

- a) 检测足够稳定的、不确定度与被核查对象相近的实验室质控样品；
- b) 与上一级或不确定度相近的同级 CRM 进行量值比对；
- c) 送有资质的检测/校准机构确认；
- d) 进行实验室间的量值比对；
- e) 测试近期参加能力验证且结果满意的样品；
- f) 采用质量控制图进行趋势检查等。

注：在实际工作中，实验室通过质量控制结果或质控图（参见 CNAS-CL01:2018 第 7.7 条款）来判断 RM 的稳定性是最常用的方式。质控结果稳定也就证明了 RM 的稳定性，此时就不需要进行额外的期间核查，按照期间核查的要求做好相关记录并予以保存。

5.5 期间核查频次

实验室可通过日常的质控结果和质控图来监测 RM 的稳定性。如果没有质控数据时，期间核查的频次可以参考以下建议：

5.5.1 CRM 的期间核查频次

未开封的 CRM 在使用前按 5.1.1 的要求进行一次核查。

已开封且未使用完或可重复使用的 CRM，在证书要求的开瓶有效期内，至少进行一次期间核查。

5.5.2 非有证标准物质/标准样品的期间核查频次

对于供应商或标准方法或权威文献提供了储存条件和有效期的非有证标准物质/标准样品，按其稳定特性等安排不少于一次的期间核查。

对于首次使用、无法获得可靠有效期的非有证标准物质/标准样品，可行时，实验室要通过稳定性试验确认其预期有效期。以后再次使用时，在预期有效期内，可按其稳定特性等安排不少于一次的期间核查。

5.5.3 核查频次的增加

当发现 RM（无论是 CRM 还是非有证标准物质/标准样品）可能存在质量风险时（例如储存条件失控、质控结果不满意等），应立即进行核查。必要时，以后再次使用同类 RM 时，应增加核查频次。

5.6 核查结果的判定

RM 期间核查结果的判定可分为传递比较法、实验室比对法和控制图法。

5.6.1 传递比较法

被核查 RM 与 CRM，或与有标准值及不确定度的 RM 比较，或送至更高标准的实验室检测时，可采用此方法。

被核查 RM 和核查标准的测量结果分别为 $x_{\text{被核查}}$ 和 $x_{\text{标准}}$ ，扩展不确定度分别为 $U_{\text{被核查}}$ 和 $U_{\text{标准}}$ （扩展不确定度均为 U_{95} 或包含因子 $k=2$ 时的不确定度），应符合下列关系：

$$|x_{\text{被核查}} - x_{\text{标准}}| \leq \sqrt{U_{\text{被核查}}^2 + U_{\text{标准}}^2}$$

5.6.2 比对法

如果不能采用传递比较法，也可以采用 n 个实验室比对或实验室内部 n 台仪器或 n 个测量方法比对 ($n \geq 2$)。比对实验室和比对仪器/测量方法的准确度等级要相同或近似，此时采用所有结果的算术平均值作为被核查 RM 量值的最佳估计值 \bar{x} 。

若被核查 RM 测量结果为 $x_{\text{被核查}}$ ，测量结果的扩展不确定度为 $U_{\text{被核查}}$ ，应符合

合下列关系：

$$|x_{\text{被核查}} - \bar{x}| \leq \sqrt{\frac{n-1}{n}} \cdot U_{\text{被核查}}$$

5.6.3 控制图法

RM 的期间核查也可采用控制图法。常用控制图有平均值-标准偏差控制图 ($\bar{x}-s$ 图) 和平均值-极差控制图 ($\bar{x}-R$ 图)。标准偏差控制图比极差控制图有更高的检出率。标准偏差控制图一般要求重复测量次数 $n \geq 10$ 。极差控制图一般要求 $n \geq 5$ 。建立控制图的步骤可参见附录 B。

被核查 RM 的测量结果偶尔出现在 A 区 (A 区称为警戒区) 是可以的, 但此时要密切注意控制图此后的趋势, 适当增加核查次数。一旦发现测量结果超出控制限, 且经确认是 RM 的原因, 则该 RM 的期间核查结果为不合格。

5.7 发现不合格的措施

RM 在期间核查中发现不合格, 须立即停止使用, 并追溯对之前检测结果的影响, 执行 CNAS-CL01:2018 中第 7.10 条款“不符合工作”。

附录 A 标准物质/标准样品验收记录的示例

标准物质/标准样品验收记录表（示例）

序号	RM 的名称及编号	样品编号批次及规格	包装完好	标识完好	证书对应性	证书信息		检测方法	检测结果		基体组成	购入日期	购入数量	生产商	保存条件	安全防护	特殊运输要求	验收人	验收结论
						特性量值	不确定度		特性量值	不确定度									
1																			
2																			
3																			
4																			

附录 B 建立控制图的步骤

RM 期间核查可参照本附录建立控制图。也可参照 CNAS-GL027:2018《化学分析实验室内部质量控制指南——控制图的应用》建立控制图。

B.1 确定所用统计量

确定期间核查 RM 所采用的控制图类型。通常采用平均值-标准偏差控制图 ($\bar{x}-s$ 图) 或平均值-极差控制图 ($\bar{x}-R$ 图)。

B.2 取得预备数据

在随机控制状态及重复性条件下,对被核查的 RM 进行 n 次独立的重复测量。当采用标准偏差控制图时,一般要求测量次数 $n \geq 10$; 当采用极差控制图时,一般要求测量次数 $n \geq 5$ 。这 n 次测量结果称为一个子组。若个别数据作为离群值剔除,需补充数据以满足要求。

B.3 计算统计控制量

当采用平均值-标准偏差控制图 ($\bar{x}-s$ 图) 时,需计算统计量: 每个子组的平均值 \bar{x} , 每个子组的标准偏差 s , 各子组平均值的平均值 $\bar{\bar{x}}$ 和各子组标准偏差的平均值 \bar{s} 。

当采用平均值-极差控制图 ($\bar{x}-R$ 图) 时,需计算统计量: 每个子组的平均值 \bar{x} , 每个子组的极差 R , 各子组平均值的平均值 $\bar{\bar{x}}$ 和各子组极差的平均值 \bar{R} 。

B.4 计算控制限

计算每个控制图的中心线 (CL)、控制上限 (UCL) 和控制下限 (LCL)。按下列情况计算不同控制图的控制限。公式中 A_2 、 A_3 、 B_3 、 B_4 、 D_3 、 D_4 为控制限系数,其值与测量次数 n 有关,见表 B.1。

B.4.1 平均值-标准偏差控制图 ($\bar{x}-s$ 图)

与标准偏差控制图联用的平均值控制图 (\bar{x} 图) 的中心线 (CL)、控制上限 (UCL) 和控制下限 (LCL) 分别为: $CL = \bar{\bar{x}}$; $UCL = \bar{\bar{x}} + A_3 \cdot \bar{s}$; $LCL = \bar{\bar{x}} - A_3 \cdot \bar{s}$ 。如图 B.1 所示。

标准偏差控制图(s 图)的中心线(CL)、控制上限(UCL)和控制下限(LCL)分别为: $CL = \bar{s}$; $UCL = B_4 \cdot \bar{s}$; $LCL = B_3 \cdot \bar{s}$ 。如图 B.2 所示。

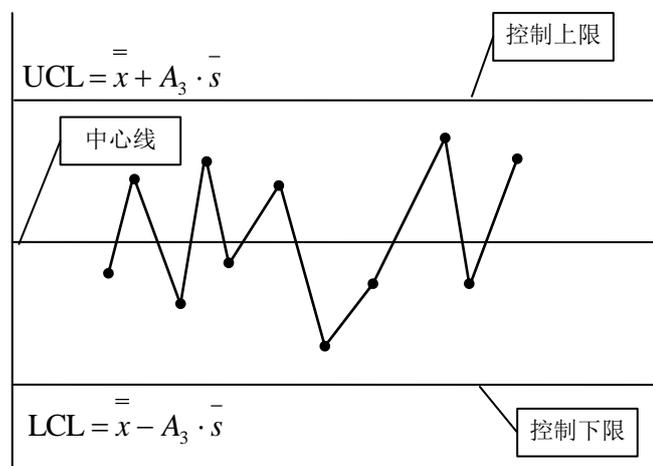


图 B.1 平均值控制图 (\bar{x} 图)

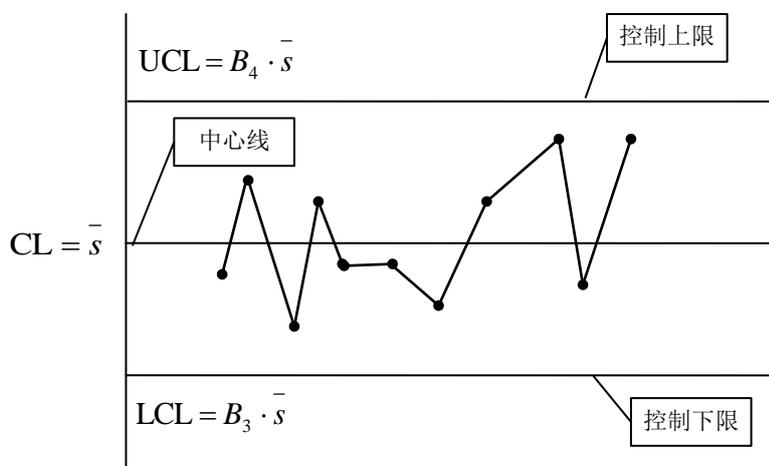


图 B.2 标准偏差控制图 (s 图)

B.4.2 平均值-极差控制图 ($\bar{x}-R$ 图)

与极差控制图联用的平均值控制图(\bar{x} 图)的中心线(CL)、控制上限(UCL)和控制下限(LCL)分别为: $CL = \bar{x}$; $UCL = \bar{x} + A_2 \cdot \bar{R}$; $LCL = \bar{x} - A_2 \cdot \bar{R}$ 。如图 B.3 所示。

极差控制图(R 图)的中心线(CL)、控制上限(UCL)和控制下限(LCL)

分别为： $CL = \bar{R}$ ； $UCL = D_4 \cdot \bar{R}$ ； $LCL = D_3 \cdot \bar{R}$ 。如图 B.4 所示。

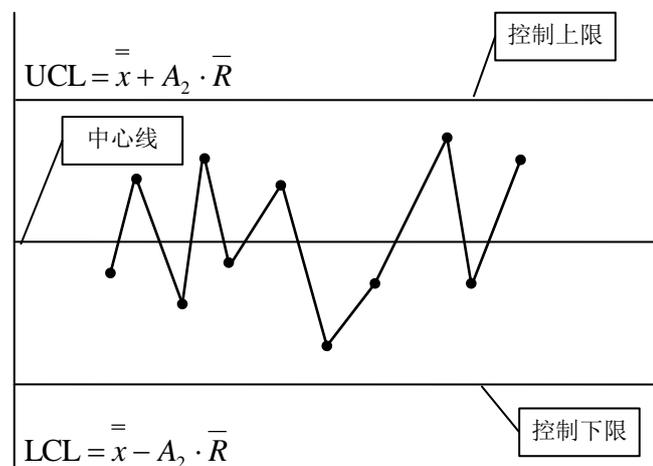


图 B.3 平均值控制图 (\bar{x} 图)

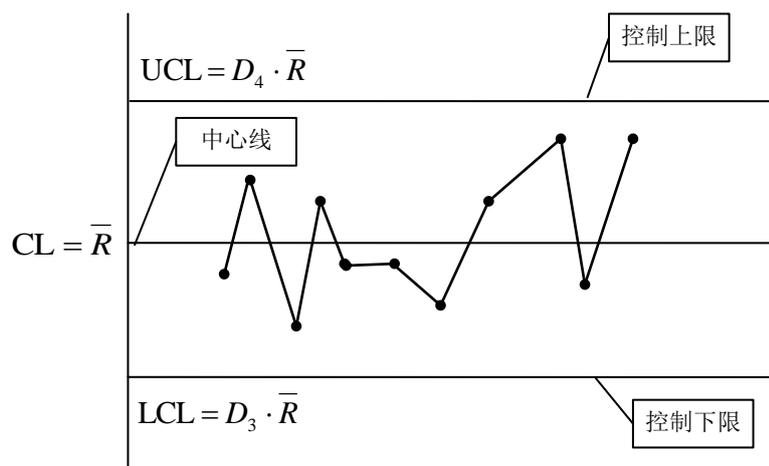


图 B.4 极差控制图 (R 图)

表 B.1 计算控制限的系数表

n	A_2	A_3	B_3	B_4	D_3	D_4
2	1.880	2.659	0	3.267	0	3.267
3	1.023	1.954	0	2.568	0	2.574
4	0.729	1.628	0	2.266	0	2.282
5	0.577	1.427	0	2.089	0	2.114

6	0.483	1.287	0.030	1.970	0	2.004
7	0.419	1.182	0.118	1.882	0.076	1.924
8	0.373	1.099	0.185	1.815	0.136	1.864
9	0.337	1.032	0.239	1.761	0.184	1.816
10	0.308	0.975	0.284	1.716	0.223	1.777
11	0.285	0.927	0.321	1.679	0.256	1.744
12	0.266	0.886	0.354	1.646	0.283	1.717
13	0.249	0.850	0.382	1.618	0.307	1.693
14	0.235	0.817	0.406	1.594	0.328	1.672
15	0.223	0.789	0.428	1.572	0.347	1.653
16	0.212	0.763	0.448	1.552	0.363	1.637
17	0.203	0.739	0.466	1.534	0.378	1.622
18	0.194	0.718	0.482	1.518	0.391	1.608
19	0.187	0.698	0.497	1.503	0.403	1.597
20	0.180	0.680	0.510	1.490	0.415	1.585
21	0.173	0.663	0.523	1.477	0.425	1.575
22	0.167	0.647	0.534	1.466	0.434	1.566
23	0.162	0.633	0.545	1.455	0.443	1.557
24	0.157	0.619	0.555	1.445	0.451	1.548
25	0.153	0.606	0.565	1.435	0.459	1.541

B.5 制作控制图并在图上标出测量点

控制图纵坐标为计算得到的各统计控制量，横坐标为时间坐标。在图上画出 CL、UCL 和 LCL 三条控制界限。在图上标出各子组相应统计量的位置（称为测量点）后，将相邻的测量点连成折线（如图 B.1~B.5 中的实线），即完成分析用的控制图。

将控制图的控制范围均分为 6 个区，如图 B.5 所示，自上而下分别标记为 A、

B、C、C、B 和 A。

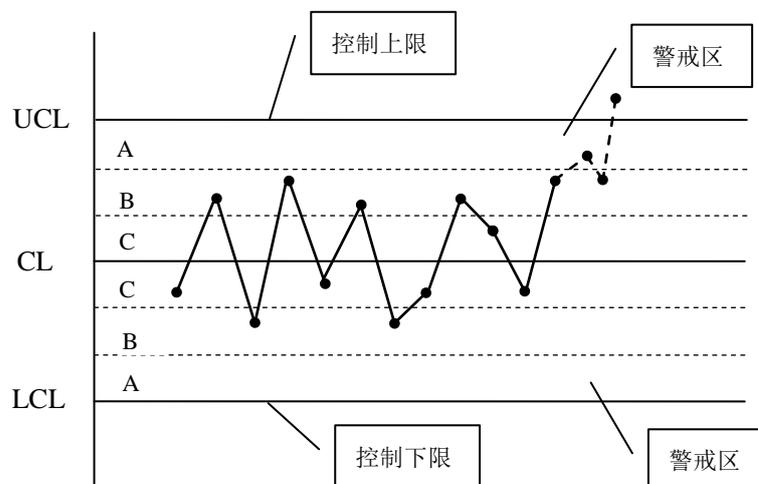


图 B.5 控制图的控制范围

参考文献

- [1] JJF 1033-2016 计量标准考核规范[S].
- [2] JJF 1117.1-2012 化学量测量比对[S].
- [3] GB/T 3358.1-2009 统计学词汇及符号 第 1 部分：一般统计术语与用于概率的术语[S].
- [4] GB/T 3358.2-2009 统计学词汇及符号 第 2 部分：应用统计[S].
- [5] GB/T 4091-2001 常规控制图[S].
- [6] GB/T 17989-2000 控制图 通则和导引[S].