

附件 1

环境监测用标准物质/标准样品比对 抽测通用技术要求

(试行)

目 录

前 言	II
1、适用范围	1
2、规范性引用文件	1
3、术语和定义	1
4、比对抽测	2
4.1 制定计划	4
4.2 开展调查	4
4.3 制定方案	4
4.4 样品获取	7
4.5 样品测试	7
4.6 结果评价	9
4.7 比对总结报告	11
4.8 比对资料归档	11
5、比对结果应用	12

前 言

环境监测用标准物质/标准样品作为关键“量具”广泛应用于仪器设备的校准和期间核查、分析方法的评价、监测人员操作技术水平考核、监测过程中质量控制等工作，是保障环境监测数据准确、可比的重要前提。为进一步提升环境监测数据质量，从量值源头确保监测数据准确、可比，规范环境监测标准物质/标准样品的比对抽测工作，制定本技术要求。

环境监测领域标准物质/标准样品比对抽测可用于：

- 1) 为监测实验室标准物质/标准样品选用提供参考；
- 2) 为监测实验室标准物质/标准样品质量核查提供参考；
- 3) 为监测用标准物质/标准样品的研制和监管提供参考。

本技术要求针对环境监测用标准物质/标准样品的特点，规定了开展比对抽测的技术方法，包括前期调研、比对方案的制定与确认、结果评价、比对总结报告的编制等内容。

本技术要求为首次发布，后期将根据环境监测标准物质/标准样品比对抽测工作进展适时修订。如有相关标准或计量规程/规范发布，则以标准或计量规程/规范要求为准。

本技术要求由中国环境监测总站组织编制。

本技术要求主要起草单位及人员：

中国环境监测总站：杨婧、谭铃、师耀龙、吕怡兵

中国计量科学研究院：卢晓华、王德发、吴海

生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所：田文、李宁

本技术要求由中国环境监测总站解释。

环境监测用标准物质/标准样品比对抽测通用技术要求

1、适用范围

本技术要求对环境监测用标准物质/标准样品比对抽测的实施和关键技术参数进行了规定，适用于环境监测用标准物质/标准样品监督检查、量值确认、期间核查，以及监测工作适用性评价等。其他市售校准或质控用工作标准的比对抽测也可参照本技术要求实施。

2、规范性引用文件

本技术要求引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南

GB/T15000.4 标准样品工作导则 第4部分：证书、标签和附带文件的内容

JJF1001-2011 通用计量术语及定义

JJF1005-2016 标准物质通用术语及定义

JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

JJF1059.2-2012 用蒙特卡洛法评定测量不确定度

JJF1117-2010 计量比对

JJF1117.1-2012 化学量测量比对

JJF1343-2022 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估

JJF1344-2012 气体标准物质研制（生产）通用技术要求

JJF1186-2018 标准物质证书和标签要求

JJF1507-2015 标准物质的选择与应用

JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范

HJ 173-2017 环境标准样品研复制技术规范

OIML D18 有证标准物质在国家法制计量服务机构计量控制覆盖领域的应用 基本原理
(The use of certified reference materials in fields covered by metrological control exercised by national services of legal metrology. Basic principles)

JCGM 100:2008 测量数据的评价—测量中不确定度的表达导则 (Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement)

EURACHEM/CITAC Guide CG 4: 分析测量中的不确定度的量化，第二版 (Quantifying uncertainty in analytical measurement, second edition)

3、术语和定义

下列术语和定义适用于本规则。

3.1

国家有证环境标准物质/标准样品 national certified environmental reference material

由国家权威机构批准、发布、授权生产，采用计量学上有效程序测试了一个或多个规定特性的环境标准物质或环境标准样品。其中有证标准物质的定义，详见 JJF1005-2016。环境标准样品的定义详见 HJ173。

注：本技术要求中，国家一级标准物质、国家二级标准物质、国家环境标准样品，统称为国家有证标准物质/标准样品。

3.2

主导实验室 pilot laboratory

组织、实施比对抽测的实验室，对比对抽测负主要技术责任，在相关领域技术能力（主要包括：人员、设备、环境、方法、材料）得到可靠验证，并能够确保比对结果公正性。

注：可优先采用取得相关领域 CMA 或 CNAS 资质的实验室。

3.3

专家实验室 expert laboratory

在主导实验室的组织下，按照比对抽测方案要求完成比对样品的测量工作，且对方案涉及的比对项目测量能力得到验证的实验室。

注：可优先采用取得相关领域 CMA 或 CNAS 资质的实验室。

3.4

参考标准 reference standard

在比对抽测中指定用于校准待测样品测量结果的测量标准。

3.5

比对参考值 reference value of comparison

由主导实验室或由主导实验室联合专家实验室，通过实验室分析方式所获得的比对待测样品的测定结果，具有不确定度和计量溯源性，通常以适当小的测量不确定度而被接受。

3.6

标准物质/标准样品的量值比对 quality value comparison of reference materials

本规范中指由主导实验室通过自行采购、第三方采购、实验室抽借等方式收集制造商对外正常销售的标准物质/标准样品（包括证书）作为比对样品，在规定条件下，对其标称特性值及其不确定度进行分析、评价的活动。

注：当需要抽借实验室在用标准物质/标准样品时，主导实验室应对拟抽借的比对样品的封装状况、保存条件等进行核实，确保其保存条件满足标准物质/标准样品证书要求。应抽借包装完整未经使用的标准物质/标准样品（包括证书）作为比对样品。

4、比对抽测

环境监测用标准物质/标准样品的比对通常为针对市售或已售的标准物质/标准样品的

比对，参考《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》比对类型分类3。主要比对抽测流程如下：

(1) **制定计划**：由主导实验室根据环境监测需求，制定《比对抽测计划》，规定比对项目、相关应用领域等；

(2) **开展调查**：主导实验室开展比对项目在用标准物质/标准样品的使用情况和市售情况调查；

(3) **制定方案**：主导实验室根据调查结果，制定《比对抽测实施方案》。方案应通过专家论证，确保其科学、公正、可操作，特别是参考标准的可靠性和测定结果的溯源性、结果评价方法的合理性与公正性。

(4) **样品获取**：主导实验室根据《比对抽测实施方案》中的待测样品清单，通过自动采购、委托第三方采购或实验室抽借等方式收集制造商对外正常发放的标准物质/标准样品（包括证书或使用说明书）作为比对样品。主导实验室自行或委托第三方对待测比对样品进行盲样编码，隐去厂商、浓度等信息，以保证测试结果的公正性。

(5) **样品测试**：盲样编码后，由主导实验室自行或组织专家实验室依据《比对抽测实施方案》开展比对样品分析。分析完成后，测试结果经解码后，由主导实验室进行结果评价。

(6) **资料审查**：主导实验室根据相关技术规范，对待测比对样品证书或使用说明书规范性进行审查。

(7) **报告编写**：主导实验室负责起草比对总结报告，比对总结报告应通过必要的专家论证和审定。



图 1 比对抽测工作流程图

4.1 制定计划

由主导实验室根据当前环境监测热点、难点或实际工作需求，制定《比对抽测计划》，计划内容主要包括：比对项目、应用领域（可以是环境样品分析、污染源样品分析，或是地表水、地下水、大气、土壤等某一环境要素）、时间安排、测试方式（如：自行测试、联合专家实验室测试、委托专家实验室测试等方式）等内容。

4.2 开展调查

由主导实验室根据《比对抽测计划》，对比对项目涉及的标准物质/标准样品开展使用情况调查和市售样品情况调查。其中：

使用情况调查面向标准物质/标准样品的应用机构，内容主要包括但不限于：应用机构名称、类别及所属地区，制造商名称及所属地区，在用标准物质/标准样品的浓度水平、基体、包装体积、用途等。注意被调查对象的代表性对调查结果的影响，可根据《比对抽测计划》中确定的应用领域，选择开展相应监测工作的机构作为被调查对象。

市售标准物质/标准样品情况调查面向市场，内容主要包括但不限于：制造商名称及所属地区，样品浓度水平、基体、定值方式（如：重量法、比较法、协作定制等）、定值分析方法、包装体积；对于高锰酸盐指数、石油类等由测定方法和程序定义的监测项目，还应关注使用条件、适用范围等。市售样品情况调查可通过询问制造商或销售代理机构、查阅标准物质/标准样品证书、查询“国家标准信息公共服务平台”（网址：<https://std.samr.gov.cn/gsm/query>）和“国家标准物质资源共享平台”（网址：<https://www.ncrm.org.cn/>）等方式获取相关信息。

4.3 制定方案

主导实验室负责制定《比对抽测实施方案》，方案内容应包括：

- （1）概述：包括任务来源、主导实验室、比对目的、比对项目及其遴选原则等。
- （2）比对技术依据
- （3）比对技术方案，包括：比对样品使用和市售情况调查结果、待测样品清单、样品获取方式、比对目标及内容、样品分析方法、比对结果评价等。

注：样品分析方法至少应包含：参考标准选择、样品分析方法（应包括方法原理、校准方式、测试程序、质量保证与质量控制要求等）、测定结果的不确定度评定、样品制备保存与使用条件等。

4.3.1 比对样品清单及样品获取

4.3.1.1 比对样品清单

主导实验室根据调查结果，综合考虑使用占比、所属地区、定值方式和方法等因素，选择具有代表性的制造商、样品浓度水平、样品基体等，建立比对样品清单（应包括：制造商、目标化合物、浓度水平、基体、包装体积、采购数量、采购周期和保存条件等）。必要时，与供应商确认在售样品是否满足清单要求，可根据实际在售情况（如到货周期长、样品缺货等）调整清单。

通常用于结果评价的样品重复测定次数应尽可能不少于 6 次。在满足重复测定次数的前提下，可依据样品包装体积、分析方法、浓度水平确定采购样品数量。对于气体标准物质/标准样品，一个样品可以重复测量多次，通常一个批次采购 1 瓶，若同时考察批次间差异，可采购不同批次样品各 1 瓶。对于液体标准物质/标准样品，批次内差异通常不显著，当受包装体积限制，1 瓶样品不足以测定 3 次时，可采购同一批次的多瓶样品，以保证测定结果的可靠性。此外，采购数量应考虑留有充足的备用样品，以防运输遗失、样品损坏等意外情况。

4.3.1.2 样品获取

样品获取方式可以是主导实验室的实名采购，也可以是由主导实验室委托的第三方进行匿名采购；可以从标准物质研制机构直接采购，也可以从标准物质使用单位或代理销售单位采购。制造商发送比对样品给主导实验室时，应同时发送给该样品的证书或使用说明书给主导实验室。

主导实验室可以根据实际收到的样品证书或使用说明书对调查结果信息和待测样品清单进行更新。

4.3.1.3 盲样编码/解码

由主导实验室不承担测试任务的人员或第三方实验室对待测样品进行盲样编码，隐去待测样品浓度、生产厂商信息。对于需特殊稀释、前处理的待测样品，应清晰标注相关信息。应提前设计内容清晰、完整、可还原的《比对样品信息统计表》，以便测试完成后对测试结果进行解码。同时设计《测试结果信息统计表》，用于分析人员填报测试结果。应确保比对样品信息、盲样编码、测试结果能够一一对应。

4.3.2 比对目标及内容

比对抽测主要包括量值准确性评价、量值一致性评价、量值稳定性评价、监测适用性评价等内容。主导实验室可根据待测样品计量溯源性，选择合适的评价内容，制定合理的评价目标。

4.3.2.1 量值准确性评价

当能够获得国家有证标准物质/标准样品作为参考标准时，可采用主导实验室或专家实验室的测定结果作为比对参考值，采用 En 值法评价待测样品量值准确性当缺少国家有证标准物质/标准样品作为参考标准时，可以选用使用占比相对较高的品牌作为参考标准，采用主导实验室或专家实验室的测定结果作为比对参考值，采用 En 值法评价待测样品量值准确性。但存在由于参考标准量值存在偏差而导致的评价结果失真的风险。可在 En 值法的基础上，采用双变量加权线性拟合法和待测标准互为参考评价法，评价各待测标液的量值一致性。

4.3.2.2 量值一致性评价

当缺少国家有证标准物质/标准样品作为参考标准时，可采用双变量加权线性拟合法评

价各品牌待测样品量值一致性/可比性。

4.3.2.3 量值稳定性评价

主导实验室可根据目标组分的性质，对不易稳定的组分建议开展稳定性评价。稳定性核查与主导实验室对比样品首次测量的时间间隔和该对比样品声称的有效期有关，若对比样品有效期为一年，该时间间隔可以选择六个月及以上；若对比样品有效期为半年，则该时间间隔可以选择三个月及以上。

4.3.2.4 监测适用性评价

主导实验室可根据现行环境监测标准方法要求或监测工作对数据质量需求，对比样品的监测工作适用性进行评价。包括但不限于：

(1) 采用监测标准方法中的质量控制指标对比样品标称值不确定度的适用性进行评价。

(2) 根据监测工作的数据质量需求，提出并采用偏移度（R，%）评价对比样品标称值的偏移情况；

(3) 标准方法中明确规定需要做实际样品加标测试、空白加标测试，可评价加标回收操作前后对比样品量值的变化情况；

(4) 对比样品中如果含有干扰组分，可能对特性量值的定值或对该标准物质的使用产生影响，必要时可进行干扰组分检查。

(5) 同一批次样品瓶间量值相差较大，导致部分样品比对结果合格，部分样品比对结果不合格时，可对标准物质/标准样品的均匀性进行评价。

(6) 检查对比样品的标准物质/标准样品证书规范性和内容正确性，包装的科学性、基体等是否满足监测工作要求等。

4.3.3 分析方法

4.3.3.1 方法选择

进行比对测试时，主导实验室应优先选择准确性好、精密度高和不确定度小的测量方法，在确保准确性和精密度前提下，主导实验室原则上应优先选择环境监测领域常用测量原理的方法，但测量方法不限于标准方法，经过性能确认的非标方法也可用于本规范中的比对测试。

4.3.3.2 方法性能

主导实验室应对选择的分析方法关键性能指标（如：测量范围、线性范围、检出限、定量限、正确度、精密度、测量不确定度等）进行验证或确认，确保其满足具体项目的比对抽测技术要求。

若某项目标准物质/标准样品定值方法和选择的环境监测标准方法不同，且测量结果存在差异，主导实验室应进一步研究和优化测量方法，明确差异来源并加以消除。若无法消除，主导实验室可采用监测系统常用分析方法作为监测工作适用性评价的测试方法。

如非必要，测量时尽量不要对标准物质/标准样品进行容器转换、稀释等操作。对于标

准物质/标准样品中的目标成分测量而言，通常一个完整的测量方法还包括：前处理和进样方式、分析仪器条件、校准方法、重复测量的次数、数据处理和不确定度评价等。

对于气体标准物质/标准样品，应该对测量方法中气体进样方式进行严格的控制，以便获得准确的测量结果。尤其是当被测样品或者参考标准之间的气体保存方式或者压力状态有显著差异时，应选择合适的进样方式，确保不同的气体有相同的进样状态（如：压力、温度、流量等）。

对于液体标准物质/标准样品，当在前处理中使用富集手段或必须稀释时，其对测量结果的准确性和不确定度的影响应充分评估。稀释时应综合考虑溶剂、标准溶液挥发等对测定结果不确定度的影响，选择合适的稀释程序和定容方式。高浓度液体标准物质（需稀释）应谨慎设计稀释程序，控制测量结果的不确定度越小越好。

4.3.3.3 参考标准的选择

对分析仪器测量结果进行校准，优先使用校准等级序列中更高等级的液体标准物质作为参考标准。如：比对样品如果是非国家有证标准物质/标准样品，参考标准可选择国家二级有证标准物质、国家一级有证标准物质、国家环境有证标准样品或国际计量比对取得等效互认的标准物质/标准样品；比对样品若为国家二级有证标准物质，参考标准可选择国家一级有证标准物质、国家环境有证标准样品或国际计量比对取得等效互认的标准物质/标准样品。当缺少国家有证标准物质/标准样品作为参考标准时，可以选用使用占比相对较高的品牌作为参考标准，但此时只能比较参考标准与被测样品的一致性，无法做出准确性的判断。

4.3.3.4 校准方式

通常校准方法可以采用但不限于单点校准、多点校准等。一般来说，提高校准频率和缩小参考标准与被测样品的浓度差异，通常可以获得更加准确的测量结果。

单点校准更加适用于参考标准中的目标成分浓度应与待测样品中的目标成分浓度接近，且待测样品浓度水平相同或相近的情形，常见于气体标准物质/标准样品比对中。

当待测样品中的目标成分浓度水平差异较大时，可采用多点校准，由于待测样品浓度已知，可根据实际待测样品浓度水平范围建立校准曲线；也可将待测样品稀释至与参考标准中的目标成分浓度接近，采用单点校准方式。可综合考虑根据测量结果不确定度评估结果和测量方法的测定范围等因素，确定校准方式。

4.4 样品获取

主导实验室自行或委托第三方实验室按照《比对抽测实施方案》（4.3.1.2 和 4.3.1.3）开展获取比对样品并进行盲样编码。

4.5 样品测试

4.5.1 比对样品测试

比对样品的参考值及其不确定度一般由主导实验室提供。或由主导实验室联合一家或多家专家实验室，共同完成比对样品的测量。主导实验室应组织编写测试方法作业指导书，尽可能统一、细化测试实验室的测试程序和关键环节操作。测试实验室应严格按照作业指导书

开展测试，结果填报《测试结果信息统计表》。

主导实验室和专家实验室共同测量和赋值时，主导实验室和专家实验室的能力和所选用的测量方法应经过验证或确认。主导实验室和专家实验室间的测量结果应参照 JJF1117.1 进行相容性检验或满足以下公式：

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq k \sqrt{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2} \quad (1)$$

其中： \bar{x}_1 和 u_{x_1} 、 \bar{x}_2 和 u_{x_2} 为不同实验室测量结果的平均值和标准不确定度，k为包含因子，在95%置信概率下，k=2。

主导实验室和专家实验室可采用各自的测量结果作为参考值，对待测样品的量值进行评价。若评价结果一致，则为最终评价结果。若评价结果不一致，可参照《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》“7.5”，将主导实验室和专家实验室测定结果及其标准不确定度进行合并后，对待测样品的量值进行评价。合并前，确认测量数据符合正态分布后，可先进行组内可疑值检验，再进行组间数据等精度检验。当各组数据不等精度时，对参考值 x_{ref} 及其标准不确定度 $u(x_{ref})$ 的加权计算方式如下：

$$x_{ref} = \sum w_i \bar{x}_i \quad (2)$$

$$w_i = \frac{1/u_{\bar{x}_i}^2}{\sum_{i=1}^m (1/u_{\bar{x}_i}^2)} \quad (3)$$

$$u(x_{ref}) = \sqrt{\sum w_i u_{\bar{x}_i}^2} \quad (4)$$

当测量结果等精度时，再检验各组数据平均值是否有显著性差异，当无显著性差异，比对参考值转化为算数平均值，比对参考值的不确定度采用等权方式合成。

4.5.2 参考值不确定度评估

参考值的不确定度来源包括测量模型的不确定度贡献和方法精密度的不确定度贡献。

4.5.3 测量模型引入的不确定度评估

测量模型的不确定度可参考 JJF1059.1 采用 GUM 法进行评定或参考 JJF1059.2-2012 采用蒙特卡洛法进行评定。主导实验室和专家实验室应该具备科学地建立测量模型并对其引入的不确定度进行全面合理评估的能力。主导实验室应在比对方案中明确各项目比对抽测的不确定度评估模型建立、各变量及其相应的不确定度分量评估方法，并组织专家对测量模型引入的不确定度评估的正确性、完整性和合理性进行论证，保证不确定度评估的科学性和权威性。

4.5.4 方法精密度引入的不确定度评估

在同一实验室内对某一被测样品进行测量，所用测量方法的精密度可通过日内重复性和日间重复性体现。在同一天进行重复测量，所获测量结果的精密度为日内重复性；在不同天进行重复测量，所获测量结果的精密度为日间重复性。重复性可通过标准偏差来量化，并据此来评估方法精密度的不确定度贡献。

方法精密度评估通常基于对测量数据的统计处理，测量获得的数据应符合正态性分布。可先进行组内可疑值检验，再进行组间数据等精度检验。当各组数据等精度时，可采用多次重复测定结果平均值的标准偏差评估方法精密度引入的不确定度贡献。当各组数据不等精度时，应重新确认分析方法性能。

正态分布检验可使用的方法包括“偏态系数和峰态系数检验法”、“夏皮洛-威尔克法”、“达戈斯提诺法”、“爱泼斯-普利法”；组内可疑值检验或检验各组数据平均值是否有显著性差异可使用的方法包括“格拉布斯法”、“狄克逊法”、“t-检验法”；组间数据等精度检验可使用的方法包括“科克伦法”、“F-检验法”。以上这些方法的详细介绍可参考 JJF1343-2012。

4.5.5 质量控制

比对测试期间，主导实验室应根据实验方法、测试周期、样品数量等因素，在比对方案中明确质量控制要求，如：精密度测试、质控样测试、加标回收率测试、空白测试等。应尽量参考环境监测标准方法，或在环境监测领域广泛应用且经过验证的非标方法，结合比对项目特性以及仪器性能等提出质量控制措施的要求。

对于某些容易受运输条件、环境温度外部条件影响的标准物质/标准样品，应严格控制并记录保存温度、气瓶压力，测试前被测样品应充分稳定后再进行测试。

4.6 结果评价

4.6.1 量值准确性评价（ E_n 值法）

采取 E_n 值法进行待测样品量值的准确性评价。该法是化学量测量比对结果准确性评价的常用方法， E_n 值计算如下：

$$E_n = \frac{x_L - x_R}{2\sqrt{u^2(x_L) + u^2(x_R)}} \quad (5)$$

式中， x_L 和 $u(x_L)$ 为比对样品标称值及其标准不确定度，该量值和不确定度来源于比对样品的标准物质证书或使用说明书； x_R 和 $u(x_R)$ 为主导实验室给出的参考值及其标准不确定度。

当 E_n 值绝对值 ≤ 1 时，说明比对样品的标称值与参考值之差在合理的预期内，其量值相对准确；当 E_n 值绝对值 > 1 时，说明比对样品标称值与参考值之差没有达到合理的预期，其量值相对不准确。

4.6.2 量值一致性评价

4.6.2.1 双变量加权线性拟合法

参考 JJF 1960 中的比对参考等式和 GB/T 10628 中的多个校准混合气比较方法，将各比对标称浓度、标称浓度标准不确定度、参考值、参考值标准不确定度进行双变量加权线性拟合，使得拟合点 \hat{x}_i 和 \hat{y}_i 同时满足公式（6）和公式（7）满足加权残差平方和 S_{res} 最小。理论上，量值等效的各比对标称浓度和实测浓度应能拟合成一条直线，即拟合度 $\Gamma \leq 2$ ，则各品牌比对样品量值一致/可比。拟合度计算见公式（9）。可借助 Origin、MATLAB

等软件工具进行拟合。

$$S_{res} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{|x_i^{\wedge} - x_i|^2}{u^2(x_i)} + \frac{|y_i^{\wedge} - y_i|^2}{u^2(y_i)} \right] = \text{minimum} \quad (6)$$

$$y^{\wedge} = b_0 + b_1 x^{\wedge} \quad (7)$$

$$y_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m y_{ij} \quad (8)$$

$$\Gamma = \max\{|x_i^{\wedge} - x_i|/u(x_i), |y_i^{\wedge} - y_i|/u(y_i)\} \quad (9)$$

式中， x_i 为样品标称值； x_i^{\wedge} 为样品校正标称值； y_i 为样品参考值； y_i^{\wedge} 为样品校正参考值； b_0 为分析函数截距； b_1 为分析函数斜率； y_{ij} 为样品*i*第*j*次测量的值； $u(x_i)$ 为标称值的标准不确定度； $u(y_i)$ 为参考值的标准不确定度；

当拟合度 $\Gamma \leq 2$ 时，则分析函数可接纳，说明各品牌比对样品的量值具有较好的一致性/可比性；当拟合度 $\Gamma > 2$ 时，应剔除残差较大的品牌（异常点）后重新进行回归，直至拟合度 $\Gamma \leq 2$ ，此时参与拟合的各品牌比对样品量值具有较好的一致性/可比性。

4.6.2.2 En 值法

当选用使用占比相对较高、不确定度相对较小的非国家有证标准物质/标准样品作为参考标准时，仍可按 4.6.1 计算 En 值，但只能评价参考标准与比对样品的一致性，无法做出准确性判断。

此外，也可采用 JJF1117.1、JJF1960 等规范中等效度、CD 值等其它适用的方法评价量值准确性和一致性，或通过适当的图形方法（如：量值等效图、Youden 图等）对对比结果进行表达或评价。

4.6.3 稳定性评价

主导实验室如果进行稳定性核查，可根据核查结果进行该比对样品的稳定性评估。稳定性核查中前后两次测量所获得参考值与该比对样品标准物质证书上声称的特性量值分别进行 En 值评价。当两次 En 值评价结果都为满意时，说明该比对样品的实际稳定性与其声称的有效期内的稳定性是相符的，否则说明该比对样品量值不稳定的风险较大。

4.6.4 适用性评价

主导实验室可参考以下方法对对比样品的监测工作适用性进行评价。

(1) 对环境监测分析方法质控要求的适用性评价

标准物质/标准样品标称值的不确定度应满足环境监测标准方法中加标回收率、质控样测定结果相对误差、标准浓度点的最大允许误差等要求；

根据监测工作的数据质量需求，提出偏移度评价指标，采用测试值相对标称值的相对误差，即偏移度（R）评价某一比对样品标称值与参考值的一致程度。R 值计算如下：

$$R(\%) = \frac{C_d - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (10)$$

其中，R(%)为相对误差； C_s 为生产厂商出具认定证书标注的标称值（ $\mu\text{mol/mol}$ ）； C_d 为测试实验室的测量值（ $\mu\text{mol/mol}$ ）

主导实验室可以根据比对目标、监测分析方法或结果的正确度、精密度要求，提出 R 的判定指标 R_0 。当 $|R| \leq R_0$ 时，说明标称值与参考值之差在合理的预期内，比对样品的量值相对准确；当 $|R| > R_0$ 时说明标称值与参考值之差没有达到合理的预期，比对样品的标称值相对不准确。

(2) 前处理操作影响评价

若标准方法中明确规定需要做实际样品加标测试、空白加标测试，则需要评价前处理操作对比对样品量值的影响。可分别测试前处理操作前后比对样品的量值，参考标准方法中加标回收率评价其相对偏差；

(3) 干扰组分影响评价

主导实验室可根据比对样品的组成性质，对可能存在的干扰组分进行预估，并采用稳健可靠的分析测量方法对干扰组分进行定量测量。

(4) 样品均匀性评价

对于含有挥发性组分或溶剂的液体标准物质/标准样品，由于封装过程中的组分和溶剂的挥发可能对量值产生影响，必要时可开展瓶间均匀性评价。可采购同一批次或不同批次的多瓶样品，分别进行量值评价，比较各瓶评价结果是否一致，分别考察批次内或批次间的均匀性。对于各瓶评价结果不一致的标准物质/标准样品，应在比对总结报告中提示均匀性风险。

(5) 证书规范性检查

主导实验室可对比对样品的标准物质/标准样品证书进行形式检查，检查依据 JJF1186 和 GB/T15000.4 及其更新版本执行，也可在“国家标准物质资源共享平台（网址：<https://www.ncrm.org.cn/>）”和“全国标准信息公共服务平台（网址：<https://std.samr.gov.cn/gsm/query>）”分别检查标准物质和标准样品的取证范围、有效期等信息是否真实、准确。

4.7 比对总结报告

主导实验室负责起草比对总结报告。具体内容可参照 JJF1960-2022 中的“7.7 比对总结报告的起草”编写。如果在比对测试期间还进行了稳定性核查、干扰组分检查、适用性核查、证书形式检查或进行了使用中的潜在风险分析，则相关内容也应该写入比对总结报告中。

比对报告正式上报和发布前，所有比对数据、图标及相关技术资料应保密，并使用代码替代生产厂商信息。比对总结报告应通过必要的论证与审定。

由于预算、人力成本、时间成本等的限制，一次比对抽测无法从任何一家制造商处取得足够多的样品来对各生产厂商标准物质/标准样瓶准确性形成严格的统计意义上的评估，因此比对总结报告应注明“所提供的数据仅代表被抽测比对样品的质量水平”。

4.8 比对资料归档

比对过程中产生的技术资料应归档保存。包括：前期调研结果、比对样品采购或收发记录、比对样品所附标准物质证书、预评估实验原始记录、分析方法参数、比对方案、比对实验原始记录、测量不确定度评估、比对总结报告等。

5、比对结果应用

主导实验室可依据比对抽测评价结果管理实验室已有的标准物质/标准样品，或参考其选择可靠的制造商作为合格供应商；也可将比对抽测评价结果推送相关应用部门，为其选择可靠的制造商作为合格供应商提供参考；也可将调查和评价结果推动相关管理部门，为行业标准物质/标准样品的研制、监管提供参考。