



CNAS-CL30
标准物质/标准样品证书和标签的内容
Reference materials – Contents of certificates and labels
(ISO Guide31:2000)

中国合格评定国家认可委员会

前 言

本准则等同采用 ISO Guide31:2000 Reference materials - Contents of certificates and labels (GB/T 15000.4-2003), 作为CNAS对标准物质/标准样品生产者能力认可的专用准则, 与标准物质/标准样品生产者 (RMP) 能力认可基本准则 (CNAS-CL04) 及相关认可规范共同应用于对标准物质/标准样品生产者能力的认可。

本文件代替: CNAS-CL04:2007《标准物质/标准样品生产者能力认可准则》第三部分“标准物质/标准样品证书和标签的内容”。本次修订文件内容未发生实质性变化。

ISO 引言

有证标准物质/标准样品附带的证书应当含有其使用的所有基本信息。无论材料的生产费用多大,若没有证书,它没有任何价值。因此,有证标准物质/标准样品(CRM)的生产者应当非常关注标准物质/标准样品证书的制定。1981年,ISO标准物质/标准样品委员会(ISO/REMCO)发布了本指南的第1版。在近20年中,标准物质/标准样品生产的种类和数量以及它们的使用都有相当大的增长。对分析和计量技术所获得结果的可靠性要求的增加,尤其是对环境污染的关心程度的增加,导致了对于确认测量方法和作为校准物的高质量的CRM的需求的上升。

ISO指南30中CRM的定义要求所有的标准值都附有规定置信水平的不确定度,可溯源到“准确实现用于表示该特性值的单位”。因此,在证书中必须有这方面的内容。

ISO发布的《测量不确定度表示的指南》(简称GUM,见文献目录)中总结了最近国际上有关不确定度表示的研究成果,据此,以前CRM中引用不确定度的定义将做一些修改。现在,不确定度表述为合成标准不确定度(A类+B类)或扩展不确定度(合成标准不确定度乘以一个包含因子)。概率或称置信水平的概念不再是主要的。

本指南的第1版讨论了标准物质/标准样品的标签、证书和定值报告之间所提供信息的差别,强调证书的概括性。在近20年中,定值报告的发行数量在下降,而证书提供的信息在增加。因为定值报告中的全部信息可以从CRM的生产者获得,那么定值报告发行量的下降也不必加以指责。定值报告的制备花费不菲,而且,显而易见,对购买同一批标准物质/标准样品的使用者来说,并不是每次都需要同样的定值报告。同时,使用者需要从证书上得到比标准值更多的信息。详细描述有关容器的打开方法、一次测量的最小取样量、样品的稳定性、储存方法,并说明CRM的标准值是与方法相关的,以及测量标准值时采用的方法,对使用者来说都是非常重要的信息。

标准物质/标准样品证书和标签的内容

1 目的和适用范围

本文件旨在帮助标准物质/标准样品生产者编制有证标准物质/标准样品的清晰简明的证书。这些证书在保持基本特性的同时，应有助于以概括的形式向标准物质/标准样品的使用者提供所需的全部信息。

2 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。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本部分。然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

ISO 指南 30: 1992 标准物质/标准样品常用术语和定义

3 术语和定义

ISO 指南 30: 1992 中确立的以及下面的术语和定义适用于的本文件。

3.1 证书 **certificate**

含有有证标准物质/标准样品使用时必不可少的全部信息的文件。

注：不应当将 CRM 与它的证书分开。

3.2 预期用途 **intended use**

一个产品、过程或服务依据供方所提供的信息的使用。

[ISO/IEC 指南 51: 1999, 定义 3.13]

3.3 危险情况 **hazardous situation**

人、财产或环境处在有危险的环境。

[ISO/IEC 指南 51: 1999, 定义 3.3]

4 总则

证书中应当包括的信息量取决于定值报告的可获得性。当定值报告与证书一起提供时，证书可以有所节略，只要适当引用定值报告即可。证书与定值报告中给出的细节可以让使用者对 CRM 的质量和完整性做出判断。

标签上提供的或在标准物质/标准样品上标记的信息应当只是用来识别 CRM，并宜只限于生产者名称、标准物质/标准样品名称、编号、批号、相关的健康和安全警

示。建议不要包括标准值，以防止在没有研究证书中信息的情况下使用标准物质/标准样品。

5 证书的标题

5.1 总则

下面给出了编制证书时应当考虑的各种类型的信息。每个标题下给出了解释，需要更清楚说明之处给出了一些例子。标题力求涵盖最广泛的 CRM 所需的信息。各种 CRM 可以包括以物理特性、化学成分的浓度以及同位素组成（以 SI 单位表示）定值的标准物质/标准样品；也可以包括以常规特性和生物特性（如果不能用 SI 单位规定，可以根据国际上认同的测量程序，用国际上一致的测量标尺规定）定值的标准物质/标准样品。某些信息必须给出，尽管在有些情况下，这些信息是不重要的，例如，对金属合金的稳定性和天然化合物的同位素组成的稳定性很少有疑问。

下面概述了标准物质/标准样品证书中包括的基本信息，以帮助诸如认可机构之类的组织，他们希望在其要求的文件中包括本标准的某些部分。其他的信息是可选择的，在证书中也可以提供，如果它们可以增加 CRM 的实用性，例如，从自然资源制备的标准物质/标准样品的来源。

根据标题呈现信息的逻辑顺序将之归纳如下：

- 定值部门和标准物质/标准样品的一般信息（5.2~5.5）；
- 标准物质/标准样品和其预期用途的描述（5.6~5.10）和标准值
- 溯源性和证书有效期（5.11~5.16）
- 其他信息（5.17~5.18）和证书重要内容概述（第 6 章）

本部分仅给出证书中应当包括的内容，标题的题目和顺序可以根据生产者的需要加以改变。

5.2 定值机构的名称、地址

该名称（常在证书上端以显著的字体写出）应当是对证书提供的信息负责的团体或组织的名称，如定值机构。除名称之外，还包括通讯地址、电话和传真号码，如果可能的话，也包括电子邮件地址。

5.3 文件（证书）的标题

应当有清晰明显的标题，例如，分析证书或测量证书。出具临时证书的偶然行为会使得同一批次标准物质/标准样品有一个以上的证书，而可能引起混乱，因此不鼓励。

5.4 标准物质/标准样品的名称

标准物质/标准样品的名称应当尽可能详细地描述样品的类型，以便与相似的标准物质/标准样品相区分。因此岩石或矿石的名称后面加上产地名称或组成特性可以赋予地质标准物质/标准样品更多的个性特征，如“正长岩（弗拉波瓦）”或“霞石正

长岩”。对于天然基体中污染物的痕量分析，阐述基体的特性是重要的，如果有类似标准物质/标准样品的话，应当给出玷污的水平，例如，“全脂奶粉中黄曲霉 M_1 (中等水平)”。（在给运输商和海关部门的文件中不必详细描述，因为有毒污染物的名称对于从速处理可能引用不必要的麻烦。）对于冶金标准物质/标准样品，应当指出主要元素的含量，例如，6Al-4V 钛合金。

5.5 标准物质/标准样品的编号与批号

每个标准物质/标准样品应当有惟一编号，以区别于由相同的或不同的生产者生产的标准物质/标准样品，例如，BCR CRM 186, LGC 7016, NIST SRM 41。另外，应当给出标准物质/标准样品的批号，即使是某一特定标准物质/标准样品的第一批。这是为了避免实验室在同时使用不同批次的标准物质/标准样品时引起混乱。一些生产者将标准物质/标准样品的批号与编号结合在一起，例如，NIST SRM 41c。

5.6 对有证标准物质/标准样品的描述

实际上，对标准物质/标准样品的一般描述相当于对其名称的详细解释。虽然在多数情况下，材料的来源与它的用途不相关，但是，对于化学成分标准物质/标准样品而言，无论它是由独立的组成制备（例如，合金）还是来自于天然资源（例如，岩石、水或动植物产品），基体成分尤其是可能对分析过程产生干扰的成分的存在与否，对选择适当的分析方法时非常重要。即使不披露来源，也应当给出标准物质/标准样品的大致组成。定值部门应当努力避免这种情况：即由于未公布材料来源信息，而导致在确认用于同批材料的分析方法时，使用了来源于该批材料的 CRM。

标准物质/标准样品物理性状的描述，例如，样品大小、颗粒大小、金属圆柱体或圆盘的尺寸、标准物质/标准样品的容器的性质也应当给出。也应当说明稳定剂或保护剂的存在（例如，置于乙醇水溶液中的氯化汞）。同一种标准物质/标准样品也可能有不同的形状和尺寸，也应当给出这方面的信息。

5.7 预期用途

只要定值特性不仅仅与某个特别的分析或测量程序相联系（例如，经过规定过滤程序后的矿物质中的元素分析或采用仔细规定的方法测量闪点），生产者应当尽可能清楚地阐明所发行的标准物质/标准样品的主要目的，但这种陈述并不意图限制标准物质/标准样品在其他方面的使用。证书或在定值报告中提供的或以其他方式提供的附加信息，要给使用者提供足够的信息，以便使用者可以判断的 CRM 预期应用是否合理。

预期用途的实例如下：

- 用于复现国际温标固定温度点（ITS-90），因而也可用于校准温度测量装备；
- 用于测定矿石样品中贵金属含量的仪器的校准；
- 用于测定测量天然基体中污染物含量的分析方法；
- 作为商业交易中的仲裁样品；
- 用于制备实验室常规分析的“工作标准样品”。

5.8 正确使用标准物质/标准样品的说明

标准物质/标准样品必须在证书规定的条件下使用。例如：若干燥处理，应当给出准确条件，如，105℃下 2 个小时。容器有时也需要在规定条件下打开。例如，存储在低于环境温度的标准物质/标准样品，在容器打开前，应当加热到实验室温度，以避免水蒸气凝结引起污染；储存在惰性气体中的标准物质/标准样品，标准物质/标准样品只应当在含有相似惰性气体的手套箱中打开。在这种情况下，应当给出适当的警示。除非在证书中有规定，否则标准物质/标准样品不应再进行诸如研磨之类的粉碎处理，特别是对于痕量元素标准物质/标准样品，应当给出警告不能使用任何含有这些元素的设备。

当标准物质/标准样品的使用涉及到将固体 CRM 制备成液体时，需给出一些特别的说明，尤其在临床化学领域。应当详细说明溶剂的性质、温度、混合程序、使用前的放置时间以及溶液的稳定性。

应当给出标准物质/标准样品的存储条件（如温度，曝光等），以保证证书的有效性。当标准物质/标准样品天然不稳定时，例如，放射性标准物质/标准样品，证书中应当给出适当的数学表达式作为标准值表达的一部分，以便使用时计算特性值。

5.9 危险情况

有关 CRM 安全性的信息应当包含在标签和证书里。任何有关危险性质和所采取的适当预防措施的细节应当在标准物质/标准样品附带的数据单里提供。

5.10 均匀性水平

大多数标准物质/标准样品是批量供应的，从批量中抽取子样用于化学分析或一些物理特性测量。抽取子样的先决条件是提供的样品对于预期用途来说是足够均匀的。证书应当给出 CRM 使用者提取子样的最小量。并应当给出警示：当提取标准物质/标准样品小于最小取样量时，特性的标准值及其不确定度将无效。适用情况下，证书应当给出可能需要用指定的程序摇荡容器，以确保样品足够均匀。

评定标准物质/标准样品均匀性水平的程序细节和结果以及最小取样量的依据应当提供给使用者，可以包括在证书（或定值报告）中，或按要求由研制单位提供。

5.11 标准值及其不确定度

根据测量不确定度的表述指南[8]和（化学）测量中不确定度的定量分析[2]，标准物质/标准样品应当清楚描述其特性和其标准值以及标准值的不确定度。标准值及其不确定度的评估方法也要描述。当处理测量结果采用纯粹的统计方法时，应当注明该处理的方法。然而，通常情况下，尤其在采用多种测量技术时，可利用定值单位的专家经验和专业知识从测量结果中导出标准值和其不确定值，也应当给出一些结果的权重大于其他结果的权重的原因。

5.12 溯源性

在 ISO 指南 30 中，标准物质/标准样品的定义要求标准物质/标准样品特性值用建立了溯源性的程序确定，可溯源到准确实现的用于表示该特性值的计量单位。溯源

性指的是测量结果的一种特性,借助它可使人们通过有给定的不确定度的连续的比较链与规定的标准(通常为国际或国家标准)联系起来[3]。因此,标准物质/标准样品特性值的测定,理论上应当可溯源到国际单位制(SI)或一个国际一致认可的测量标尺。

对于物理特性的 CRM,可以建立一个连续的仪器校准链将测量结果与在国家计量院再现的国际单位制的基本单位联系起来。化学测量的问题较大,使用的方法从原级测量方法(有最高的计量质量,操作可以完全描述,不确定度可以按照 SI 单位表述[4],例如,同位素稀释质谱法,库仑法和重量法),到能证明可以溯源到一个国际一致认可的测量标尺的严格定义的方法。每一个证书应当陈述测量程序原理和它们的有效性以及可溯源到的测量标尺。化学测量的溯源性在参考文献[5]、[6]和[7]中有比较详细的论述。

5.13 由独立实验室或测量方法获得的值

当用几种方法测定标准物质/标准样品时,每一种方法都应当加以说明。对于通用方法,则提及即可,例如,原子吸收法或 X-射线荧光光谱法。但是,当使用非标准方法或经修改的标准方法时,应当给出参考文献或完整的描述。当几个独立的实验室或独立的分析者对标准物质/标准样品的测量有贡献时,其名称及其使用的方法应当一并给出。每个方法得到的特性量值以及不同实验室或分析者使用相同方法得到的特性值,在一些情况下也可以分别列出。关于这种方法的可取性,目前意见尚未统一,由于是非强制性的,所以生产者可自行处理。一方面,可以让使用者根据独立的测量结果的一致性和他们的测量技术方面的知识判断 CRM 的质量,但另一方面,也有可能使得使用者在没有定值单位的经验和专业知识的情况下对特性值作出个人的判断。这样,证书中信息的误用可能会导致样品作为有证标准物质/标准样品使用时无效。在任何情况下,测量结果的详细材料可以从生产者那里以定值报告或其他形式获得。

一些标准物质/标准样品所定值的特性值取决于测量的方法,例如,矿物中元素的含量取决于提取矿物的方法,燃点的测量或硬度值都全部取决于测量方法。在这种情况下,证书中应当给出“标准值依赖于测量方法”明确的警示,并且给出详细的测量方法或详细描述分析方法的参考文献的出处。

5.14 参考值

在标准物质/标准样品定值过程中,生产者可能得到不能满足定值要求的标准物质/标准样品的其他特性值。这些信息对于标准物质/标准样品的使用者可能是有用的,例如复杂基体中其他元素的近似含量,也可以包括在证书中。但是该信息应当清晰地与标准值区分开。为了避免混乱,不要与标准值列在同一表中。

5.15 定值日期

证书中应当注明它的第一次发布日期。如证书中包含同一批 CRM 修正值的情况下,原证书的日期和所有的修订日期均应当给出。

5.16 有效期

证书可以含有一个定值单位不再保证标准值有效的截止日期。对业已证明不稳定或可能不稳定的标准物质/标准样品来说,这应当是一种习惯做法。当给出截止日期时,证书则包含着保证:在证书规定的有效期内,标准值将会在适当间隔的时间内进行监测,在有效期内,CRM发生的重大变化导致重新定值或将其撤销,均将告知购买者。甚至当没有给出截至日期时,标准值在适当期间内发生了非预期的变化,也应当告知购买者。当测量方法有所改进时,也可能重新进行再定值。因此,生产者和销售者应当保留购买者的名录。

当到达证书的截至日期后,测量显示标准值没有改变,这时应当发布标准值不变的,但有新截止日期的新证书,新的截止日期是根据上次证书给出的有效期内证明的稳定性而定的。

5.17 更详尽的信息

证书是一个内容繁多的工作项目的总结,这些工作包括材料的选择、适宜性的评价和待定值的特性值的测量。虽然许多使用者不需要包含在证书中的更多信息,但是这些信息应当可以在定值报告中(随CRM供应或索取)得到,也可向生产者索取。

5.18 生产者单位负责人的姓名和签字

不可忽视的是证书中应当包括代表生产者单位的负责人的姓名,表明这个人对其证书的内容负责。是否签字最好由生产者确定。

6 证书的主要内容概述

为了给有证标准物质/标准样品生产者提供帮助,CRM证书中重要的内容总结如下。这个清单也欲促进那些负责认可CRM生产者组织的工作的一致性。

- 标准物质/标准样品名称;
- 标准物质/标准样品的生产者和生产者编号;
- 标准物质/标准样品的一般描述;
- 预期用途;
- 适当使用的说明;
- 适当的储存条件说明;
- 特性标准值,每个值应当包含不确定度;
- 获得特性标准值使用的方法(特性标准值依赖于测量方法的应当给出方法细节);
- 如果可能的话,给出有效期。

如果认为以上全部均是重要内容的话,每个标题下内容详细的程度将随着标准物质/标准样品特性的不同而变化。

参考文献

- [1] ISO 指南 51: 1999, 安全方面—标准中考虑（安全方面）的指南
- [2] 测量中不确定度的定量分析. Eurachem , 国家化学家实验室, 英国, 1995
- [3] 国际通用计量学基本术语 (VIM), 1993, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, and OIML
- [4] 物质的量咨询委员会 (BIPM-CCQM), 第一次会议 (April 1995) 报告, BIPM, Sevres
- [5] GB/T 15000.7—2001 标准样品工作指南 (7) 标准样品生产者能力的通用要求 (idt ISO Guide 34:2000)
- [6] P. De. Bievre 和 P. D. P. Taylor. 对于国际单位制的测量溯源性; 怎样进行化学定量测量的溯源? 第 7 章 分析化学中的认可和质量保证, H. Gunzler (ed), Springer, 柏林, 1996
- [7] P. De. Bievre 和 P. D. P. Taylor. 对于物质的量测量的国际单位制, 从忽略到现实, 一位化学家的观点, 计量学, 1997, 34, BIPM
- [8] 测量不确定度的表达指南 (GUM) , 1993, BIPM, IEC, IFCC, ISO