附件6

环境监测用13种醛酮类化合物标准溶液比对抽测技术要求

（试行）

**目 录**

[前 言 iii](#_Toc120469908)

[1 适用范围 1](#_Toc120469909)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc120469910)

[3 术语及定义 2](#_Toc120469911)

[4 比对抽测工作流程 2](#_Toc120470000)

[5 比对计划及调查 2](#_Toc120470001)

[6 比对抽测实施方案 2](#_Toc120470002)

[6.1 比对样品清单及样品获取 3](#_Toc120470003)

[6.2 比对目标及内容 3](#_Toc120470004)

[6.3 分析方法 3](#_Toc120470005)

[6.4 样品测试 4](#_Toc120470011)

[7 结果评价 7](#_Toc120470016)

[7.1 量值一致性评价方法 7](#_Toc120470017)

[7.2 稳定性评价方法 9](#_Toc120470021)

[7.3 适用性评价方法 10](#_Toc120470022)

[8 比对总结报告 10](#_Toc120470023)

[9 比对资料归档 10](#_Toc120470024)

[10 比对结果应用 10](#_Toc120470025)

[附录A（资料性附录）参考分析方法 11](#_Toc120470026)

[附录B（资料性附录）参考色谱图 12](#_Toc120470027)

[附录C（资料性附录）实验室测量结果等效性评估 13](#_Toc120470028)

[附录D（资料性附录）相关记录表格示例 14](#_Toc120470029)

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。

醛酮类化合物是含氧挥发性有机污染物的重要组成部分，也是大气一次污染物、二次污染物以及光化学烟雾的主要成分，醛酮类化合物对区域大气环境有着重要影响，且对人体健康存在严重的潜在威胁。在环境监测领域，实验室主要以多组分混合标准溶液为标准物质对环境空气中的13-16种醛酮类化合物含量进行定量分析。

本技术要求主要用于指导实验室开展 13种醛酮类化合物（-DNPH衍生物）混合标准溶液的比对，对所测得量值与标准物质证书中认定值的量值偏差或量值间的一致性进行判定，掌握不同品牌标准物质/标准样品的质量状况。

本技术要求由中国环境监测总站、江苏省环境监测中心、中国计量科学研究院、重庆市生态环境监测中心共同编制。

本技术要求主要起草人员：谭铃、杨婧、孙慧婧、王梅玲、马莹、师耀龙、吴晓凤、吕怡兵、王海、张蓓蓓、江峰琴

本技术要求由中国环境监测总站解释。

环境监测用13种醛酮类化合物标准溶液比对抽测技术要求（试行）

1. 适用范围

本技术要求规定了采用液相色谱法对环境监测用醛酮类化合物（-DNPH衍生物）标准溶液开展比对抽测方法，以及开展标准物质比对抽测应遵循的技术原则和方法，适用于甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、甲基丙烯醛、2-丁酮、正丁醛、苯甲醛、戊醛、间甲基苯甲醛和己醛等13组分醛酮类化合物（-DNPH衍生物）混合标准溶液比对抽测的组织和实施。其他醛酮类化合物（-DNPH衍生物）标准溶液、市售校准或质控用工作溶液的比对抽测的组织和实施可参照本技术要求执行。

1. 规范性引用文件

本技术要求引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本规范。

JJF1001-2011 通用计量术语及定义

JJF1005-2016 标准物质通用术语及定义

JJF1117-2010 计量比对

JJF1117.1-2012 化学量测量比对

JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范

JJF1343-2022 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估

JJF1186-2018标准物质证书和标签要求

HJ 683 环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法

HJ 997 土壤和沉积物 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法

HJ 1154 环境空气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法

HJ 1153 固定污染源 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法

HJ/T 173 -2005 环境标准样品研复制技术规范

GB/T 15000.4-2019标准样品工作导则　第4部分：证书、标签和附带文件的内容

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

JJF1507-2015 标准物质的选择与应用

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 excercised 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）

1. 术语及定义

JJF1001-2011、JJF1005-2016中的相关术语、JJF1117-2010中规定的术语“主导实验室”、JJF1117.1-2012中规定的“比对等效度”、JJF1960-2022中规定的“标准物质量值比对” 、HJ173中规定的“环境标准样品”、《环境监测用标准物质/标准样品比对抽测通用技术要求》中规定的“国家有证环境标准物质/标准样品”、“专家实验室”、“参考标准”、“比对参考值”、“标准物质/标准样品的量值比对”适用于本技术要求。

1. 比对抽测工作流程

比对抽测流程参考《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）》，主要比对抽测流程为：制定计划→开展调查→制定方案→样品获取→样品测试→资料审查→报告编写。

1. 比对计划及调查

主导实验室按《比对抽测计划》的时间安排，开展醛酮类化合物标准溶液（以下简称标液）的研制（生产）和使用情况调查。包括但不限于：品牌、量值范围、不确定度、组成和基体、品牌使用比例。主导实验室根据调研情况，确定拟开展量值比对的品牌、量值水平和样品量，以及比对样品的获取与运输方式。比对样品应涵盖全部或大部分品牌，力求全面掌握市售标液的质量。

1. 比对抽测实施方案

主导实验室参考《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）》制定《比对抽测实施方案》，方案内容应包括：比对样品清单及样品获取、比对目标及内容、分析方法、样品测试等。

为确保比对抽测实施方案的科学性、严谨性与可实施性，应通过必要的论证。

6.1 比对样品清单及样品获取

主导实验室按照《环境监测用标准物质/标准样品比对抽测通用技术要求》的规定，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。主导实验室通过采购或抽借的等方式收集制造商正式对外发售的标准溶液（包括证书或使用说明书）作为比对样品，所收集的比对样品应在证书有效期内，为满足样品分析和复核的需求，比对样品通常一个批次采购2瓶（备用1瓶），以防运输遗失、样品损坏等意外情况。主导实验室宜将比对样品统一进行盲样编码后分发至参与比对测试的实验室。

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

6.2 比对目标及内容

醛酮类化合物标准溶液目前尚无国内一级/二级标准物质、国家有证标准样品，仅可开展量值一致性评价、量值稳定性评价以及监测适用性评价，必要时可结合多种方法进行综合评价。

6.3 分析方法

6.3.1 方法选择

开展醛酮腙类化合物标准溶液量值比对要求分析系统具有较高的稳定性和精密度，并尽可能减少样品稀释和浓缩等前处理环节，以最大程度降低前处理和分析系统引入的测量不确定度。实验室可自行选择分析方法，也可参考附录A，在比对前应对选择的分析方法关键性能指标进行验证或确认。

当需要选择专家实验室一同完成比对工作时，应提前评估专家实验室的能力。测试前，应对主导实验室和专家实验室测试结果进行等效性评估验证。

6.3.2 方法性能

比对前应进行必要的实验性能预评估，包括测量系统空白检验、测量系统精密度检验等。

6.3.2.1测量系统空白检验

开展测试前，应进行系统空白测试，以乙腈代替样品，按照与样品测定相同的步骤进行测定，各目标组分均应未检出。

6.3.2.2测量系统精密度检验

开展测试前，应对系统进行稳定性进行测试，在仪器不关机、检测器打开的情况下，连续3天每天测定6次相同浓度（与待测标液进样浓度相近）的参考标液，每天6次的测试结果的RSD应≤1%，3天18次测试结果的RSD应≤2%。

6.3.3 参考标准选择

醛酮类化合物标准溶液目前尚无国家市场监督管理总局批准的国家一级有证标准物质（GBW）或国家环境标准样品（GSB），故选用国外的有证标准溶液或占比较高的品牌的标准溶液作为参考标准若今后发售国内一级/二级标准物质、国家有证标准样品，宜采用该类标准溶液作为参考标准。

6.3.4 校准方式

醛酮类化合物标液比对抽测定量方法分为单点校准法和多点校准法两种：

单点校准法适用于组分浓度为减小测量误差，参考标准的量值水平应与比对样品的量值水平相近，使用单点校准法定量。如果参考标准与比对样品的量值水平不同，应通过稀释等方式使其量值水平相近，并在不确定度中引入因稀释而导致的不确定度分量。

部分市售醛酮类化合物（-DNPH衍生物）混合标液组分间浓度差别较大，若采用单点校准法需要选择多个不同的稀释倍数，为控制样品量、简化比对抽测流程，可采用多点校准法进行定量，并在不确定度中引入曲线拟合导致的不确定度分量，标准曲线线性范围应涵盖待测标液各组分浓度。

6.3.5 测试结果等效性评估

当需要选择专家实验室共同完成比对工作时，主导实验室与专家实验室测试结果的等效性评估可参照下列方法执行：

实验室可以使用自行研制的标准物质作为各自的比对参考标准开展等效性评估，也可以使用同一制造商研制的两个标准物质作为各自的比对参考标准开展等效性评估。

在开展量值比对前，实验室对各自使用的参考标准进行等效性评估。评估方式参照JJF 1117.1和JJF 1854和附录C，当| D |≤ku（D）（即| D | / ku（D）≤1，k = 2）时，可认为实验室的参考标准量值一致，可各自开展量值比对工作。评估过程详见附录C。

6.4 样品测试

6.4.1 盲样编码

主导实验室自行或委托第三方实验室隐去待测样品浓度、生产厂商信息。对于需特殊稀释的待测样品，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。

6.4.2 比对样品测试

实验室收到比对样品后，随机排列样品分析顺序进行测试，以单点校准或多点校准的方式计算得出比对样品各组分的参考值，并进行测量结果不确定度评定。

6.4.3 比对参考值不确定度评估

（1）单点校准测量结果不确定度评定

若参考标液和待测标液均未经稀释直接进样，按公式（1）计算待测标液中各组分浓度。

（公式1）

式中：

—待测标液中各目标组分的峰面积

—参考标液中各目标组分的峰面积

—待测标液中各目标组分的检测浓度值

—参考标液中各目标组分的标称浓度值。

若参考标液和待测标液均经一级稀释至指定浓度，按公式（2）计算待测标液中各组分浓度。

（公式2）

式中：

—参考标液的取液体积

—参考标液的定容体积

—为待测标液的取液体积

—为待测标液的定容体积

若参考标液经一级稀释，待测标液经二级稀释至指定浓度，按公式（3）计算测试标液中各组分浓度。

（公式3）

式中：

—待测标液二级稀释时的取液体积

—待测标液二级稀释时的定容体积

待测标液测定过程中的不确定度来源主要包括：参考标液定值引入的不确定度（*urel1*）、参考标液稀释引入的不确定度（*urel2*），待测标液稀释引入的不确定度（*urel3*），样品重复测定引入的不确定度（*urel4*）、检测系统精密度引入的不确定度（*urel5*）。其中，*urel1*为B类评定，其余均为A类评定。

*urel1*根据参考标液证书提供的扩展不确定度及包含因子计算。*urel2*和*urel3*根据移液器具检定证书提供的最大相对容量允差进行计算，如：最大相对容量允差/（矩形分布）。*urel4* 和*urel5*分别按公式（4）和公式（5）计算。因各不确定度分量相互独立，按公式（6）计算合成相对标准不确定度*urel*，按公式（7）计算合成相对扩展不确定度*Urel*，按公式（8）计算合成扩展不确定度*Umeas*。

公式（4）

式中：

—参考标液6次重复测定峰面积的相对标准偏差

—待测标液6次重复测定峰面积的相对标准偏差。

公式（5）

式中：

—系统精密度测试期间参考标液峰面积的相对标准偏差

n—重复测定次数。

公式（6）

式中：

*urel*—待测标液检测值的合成相对标准不确定度。

公式（7）

式中：

*Urel*—待测标液检测值的合成相对扩展不确定度

*urel*—待测标液检测值的合成相对标准不确定度

*k*—包含因子（置信水平为95%，即*k*=2）。

公式（8）

式中：

—待测标液检测值的合成扩展不确定度

—待测标液检测值。

（2）多点校准测量结果不确定度评定

若采用多点校准，测量不确定度来源主要有：参考标液定值带入的不确定度（*urel1*）、标液稀释带入的不确定度（*urel2*）、待测标液稀释引入的不确定度（*urel3*）、检测系统精密度引入的不确定度（*urel5*）和标准曲线拟合带入的不确定度（*urel6*）。标液定值带入的不确定度分量评定见最小二乘法拟合标准曲线，假设标准曲线如公式（9）所示，对待测样品进行了p次测量，标准曲线拟合带入的不确定度分量按照公式（11）计算。

公式（9）

式中：

—多点校准标准曲线斜率

—多点校准标准曲线截距

公式（10）

式中：

—标准曲线剩余标准差

n—标准曲线标点数量

公式（11）

式中：

p—待测标液样品平行测试的次数

—待测标液样品的检测值

—参考标液各标点浓度的平均值

—参考标液各标点浓度

—标准曲线拟合带入的标准不确定度

公式（12）

公式（13）

公式（14）

公式（15）

式中：

—标准曲线拟合带入的合成相对标准不确定度

—标准曲线拟合带入的合成相对扩展不确定度

—多点校准待测标液检测值的合成扩展不确定度

6.4.4 质量控制

比对过程中，实验室应有适当的质量保证与质量控制措施，保证分析数据的准确性，包括但不限于:

（1）比对样品到达实验室后按照证书要求进行保存，注意查看证书中是否明确规定开封后的使用期限（开封即用或可二次分装储存，二次分装储存期间应按照说明书控制保存条件）。

（2）浓度较高的标准物质低温保存后易析出，应参照说明书进行超声溶解，使用时恒温至证书中规定的使用温度，稳定一段时间后再行开封。

（3）标准物质在稀释和存放等过程中，应尽可能减少挥发，如使用衬管分装标液以减少液上空间等。

（4）测试过程中，每完成一个比对样品分析后应测试1个质控样（单一组分国家有证标准物质/标准样品，浓度与待测标液相近），国家有证标准样品质控样的相对误差应在质控样证书规定不确定度范围内，国家有证标准物质质控样相对误差应≤±2%。

（5）测试过程中，每完成一个比对样品分析后应进行空白测试，确保无残留影响。

1. 结果评价

7.1 量值一致性评价方法

7.1.1 *En*值法

由于我国尚缺少国家有证标准物质/标准样品作为参考标准，故选择使用占比相对较高、不确定度相对较小的标准物质/标准样品作为参考标准，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一致性。若后续我国发布了国家有证标准物质/标准样品，可以其作为参考标准进行待测样品量值准确性评价。

按式（16）计算每个比对样品各组分的*En*值。若比对样品某一组分测得的 |*En*| 大于 1 ，则判定该比对样品这一组分的量值偏离标称值，可能存在定值准确性不足的问题。

若两家实验室同时进行测试，则当两家实验室对同一比对样品同一组分测得的 |*En*| 均大于 1 ，则判定该比对样品该组分量值偏离标称值，可能存在定值准确性不足的问题。若两家实验室对同一比对样品的*En*值评价结果不一致，可合并计算两家实验室测定结果后，重新进行*En*值评价，或由权威专家组研究判定。合并计算时，若两家实验室测定结果等精度，则合并计算算术平均值，测定结果不等精度计算加权平均，可采用*F*检验进行测定结果等精度判定。

*En*值计算公式如下：



（16）

式中：*En*——*En*比率，也叫*En*值；

*X*rm——比对样品的标称值（参照证书），mg/L；

*X*meas——比对样品的参考值，mg/L；

*U*（*X*rm）——比对样品标称值的扩展不确定度（参照证书），mg/L；

*U*（*X*meas）——比对样品参考值的扩展不确定度，参照公式（3）计算，mg/L。

7.1.2双变量加权线性拟合法

参考JJF1960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，将各待测标液的标称浓度、标称浓度标准不确定度、实测浓度和实测浓度标准不确定度进行双变量加权线性回归，对加权残差平方和、拟合度（加权偏差）进行验证，由此来评价待测标准物质是否具有量值等效性。

通过双变量加权线性回归分析得到待测标液中各组分的分析函数，拟合点x^和y^同时满足公式（17）和公式（18），满足离差平方和最小，理论上，量值等效的各比对样品的标称浓度和实测浓度（参考值）应能拟合成一条直线，即拟合度Г≤2，则各比对样品量值等效。分析函数见公式（18）、不确定度计算见公式（2-15），拟合度计算见公式（20）。和借助MATLAB、Origin等软件工具进行拟合计算。

（17）

（18）

（19）

其中：

——标称浓度值, mg/L；

——校正标称浓度值, mg/L；

——实测浓度值（参考值）, mg/L；

——校正实测浓度值, mg/L；

b——分析函数截距；

a——分析函数斜率。

——标称浓度值的标准不确定度；

——实测浓度值（参考值）的标准不确定度；

（20）

其中：

——响应拟合度；

——校正标称浓度值；

——标称浓度值；

——校正实测浓度值；

——实测浓度值（参考值）；

——标称浓度值的标准不确定度；

——实测浓度值（参考值）的标准不确定度；

线性回归计算中的加权残差平方和Sres预期为n-N（n为待测标准数量，N为分析函数参数数量，线性回归分析函数参数数量为2），且不应超过该值的2倍；当拟合度Г≤2时，则分析函数可接纳，说明参与比对的标准溶液的量值有较好的可比性；当拟合度Г＞2时，则说明参与比对的标准溶液的量值之间可能存在较大偏差，剔除残差最大的点后重新进行回归，直至拟合度Г≤2。

7.1.3待测标液互为参考

依次将各待测标液作为参考标准，采用*En*值法分别计算并统计以其他品牌待测标液为参考标准时各品牌待测标液的*En*绝对值大于1的数量，将各品牌待测标液按照*En*绝对值大于1的数量从多到少的顺序进行排序，*En*绝对值大于1的数量越少，表明待测标液量值一致性越好。

7.2 稳定性评价方法

主导实验室可根据目标组分的性质，对活泼性组分或微痕量组分建议开展稳定性评价。稳定性核查与主导实验室对比对样品首次测量的时间间隔和该比对样品声称的有效期有关，若参比实验室声称其比对样品的有效期为一年，该时间间隔可以选择六个月及以上；若参比实验室声称其比对样品的有效期为半年，则该时间间隔可以选择三个月及以上。

可采用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。

7.3 适用性评价方法

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 标准物质证书和标签要求》、《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》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。

1. 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 标准物质计量比对计量技术规范》7.7编写。如果在比对测试期间还进行了稳定性核查、适用性评价，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溶液形成严格的统计意义上的评估，因此比对总结报告所提供的数据仅代表被抽测标准溶液的质量水平。

1. 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。

1. 比对结果应用

主导实验室可依据比对抽测评价结果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、选择提供参考。

# 附录A

（资料性附录）

参考分析方法

A1 设备要求

A1.1 高效液相色谱仪：配备紫外（UV）或二极管阵列检测器（PDA）和自动进样器，具有梯度洗脱功能。

* 1. A1.2色谱柱：C18柱，4.60mm×250mm，粒径5μm，或其他等效色谱柱。

A2 试剂与材料

* 1. A2.1 乙腈（CH3CN）：高效液相色谱纯。

A2.2 甲醇（CH3OH）：高效液相色谱纯。

* 1. A2.3 空白试剂水：去离子水，经检验，醛酮含量低于方法检出限方能使用。
  2. A2.4 待测标准溶液

匿名购买市售有证的醛酮类化合物（-DNPH衍生物）标准溶液，质量浓度以醛酮类化合物计。根据标液说明书选择合适的方式（避光、冷藏或冷冻）保存。

A3仪器参考分析条件

开展醛酮类化合物（-DNPH衍生物）标准溶液量值比对要求分析系统具有较高的稳定性和精密度，以最大程度降低分析系统引入的测量不确定度。

不同型号或批号仪器的最佳工作条件不同，应根据仪器运行状况或仪器厂商建议进行优化。仪器参考分析条件如下：

柱温箱温度：35℃；进样体积：10 μl；PDA检测器波长：360 nm，进样量为10ul，流动相流速1.0 ml/min。

梯度洗脱程序见表A1，流动相 A：乙腈，流动相 B：水，流动相 C：甲醇。

**表A1 梯度洗脱程序**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 时间（min） | A（%） | B（%） | C（%） |
| 0 | 35 | 65 | 0 |
| 6 | 40 | 60 | 0 |
| 10 | 25 | 15 | 60 |
| 20 | 20 | 45 | 35 |
| 26 | 20 | 45 | 35 |
| 27 | 35 | 65 | 0 |

# 附录B

（资料性附录）

参考色谱图



出峰顺序为：1—甲醛；2—乙醛；3—丙烯醛；4—丙酮；5—丙醛；6—丁烯醛；7—甲基丙烯醛；8—2-丁酮；9—丁醛；10—苯甲醛；11—戊醛；12—间甲基苯甲醛；13—己醛

图A.1 13种醛酮化合物液相色谱图

# 附录C

（资料性附录）

实验室测量结果等效性评估

两种参考标准互相标定：实验室通过将对方实验室的参考标准按照比对样品相同的步骤进行测试得到测定值，同时评估实验室测试方法的不确定度，当拟开展等效性评估的参考标准量值相近时，按下式评定实验室测试结果的等效性。

 B.1

 B.2

 B.3

式中： *X*meas——比对样品（对方实验室参考标准）的测定值，mg/L，参照公式（1）—公式（3）计算；

*X*rm——比对样品（对方实验室参考标准）的认定值（参照证书），mg/L；

*X*stan——参考标准的认定值（参照证书），mg/L；

*A*meas——比对样品（对方实验室参考标准）的响应值；

*A*stan——参考标准的响应值；

*D* ——比对样品（对方实验室参考标准）认定值与测定值的偏差；

*u*——认定值、测定值的标准不确定度。*n*次测量结果平均值的标准不确定度可由测量重复性标准偏差*s* /计算，*n*一般不少于6次。

*u*rel——认定值、测定值的相对标准不确定度。*n*次测量结果平均值的相对标准不确定度可由测量重复性相对标准偏差*s* /计算，*n*一般不少于6次。

醛酮类化合物（-DNPH衍生物）混合标液现无市售国家一级标准物质和国家有证标准物质，建议选择使用占比较大的两种醛酮类化合物（-DNPH衍生物）混合标液或两家实验室自行制备的醛酮类化合物（-DNPH衍生物）混合标液进行实验室间等效性测试。

若市售醛酮类化合物（-DNPH衍生物）标准溶液的摩尔分数相近，可按上述过程开展评估。当开展等效性评估的参考标准量值水平不用时，可将标液稀释至相同量值水平，并在不确定度中引入因稀释导致的分量。

# 附录D

（资料性附录）

相关记录表格示例

表D.1测试系统精密度测试结果

实验室：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 组分 | 第1天 RSD% | 第2天 RSD% | 第3天 RSD% | 3天RSD% |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |

表D.2 实验室测量等效性数据

实验室：

| 组分 | *X*meas  （mg/L） | *u*（*X*meas）  （mg/L） | *X*rm  （mg/L） | *u*（*X*rm）  （mg/L） | *u*（*D*）  （mg/L） | |*D*| / *ku*(*D*)  （mg/L） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |

表D.3 实验室比对样品测试结果表

实验室：

| 样品编号 |  | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 组分 | *X*meas  （mg/L） | *u*（*X*meas）  （mg/L） | *X*rm  （mg/L） | *u*（*X*rm）  （mg/L） | *En* |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

表D.4实验室测试结果汇总表（*En*值）

实验室：

| 组分 | 品牌1 | 品牌2 | …… |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
| 不合格组分个数 |  |  |  |  |  |

表D.5实验室比对样品测试结果表（双变量加权线性拟合法）

实验室：

| 组分 | 量值等效的品牌 | 量值存疑  品牌 | 拟合度Г  （剔除前） | 拟合度Г  （剔除后） |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |

表D.6实验室测试结果汇总表（双变量加权线性拟合法）

实验室：

| 品牌 | 量值不等效组分 |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |