

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1960—2022

标准物质计量比对计量技术规范

Metrological Technical Specification for Metrological Comparison
of Reference Materials

2022-04-29 发布

2022-10-29 实施

国家市场监督管理总局 发布

标准物质计量比对计量技术规范

Metrological Technical Specification for
Metrological Comparison of Reference Materials



JJF 1960—2022

归口单位：全国标准物质计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

参加起草单位：北京理工大学

中国测试技术研究院

本规范委托全国标准物质计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

卢晓华（中国计量科学研究院）

汪 斌（中国计量科学研究院）

李红梅（中国计量科学研究院）

吴 海（中国计量科学研究院）

参加起草人：

周桃庚（北京理工大学）

方 正（中国测试技术研究院）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 规范性引用文件	(1)
3 术语及定义	(1)
3.1 标准物质计量比对	(1)
4 比对类型	(2)
4.1 比对类型 1	(2)
4.2 比对类型 2	(2)
4.3 比对类型 3	(2)
4.4 各类型比对项目的策划	(3)
5 比对项目流程	(4)
6 比对项目的立项及前期技术工作	(5)
6.1 比对项目的立项	(5)
6.2 比对前期技术工作	(6)
7 比对项目的实施	(6)
7.1 比对方案的制定与确认	(6)
7.2 比对通知和参加比对实验室登记	(7)
7.3 比对样品传递与实验	(8)
7.4 比对数据的处理	(8)
7.5 比对参考值的确定	(8)
7.6 比对结果的判定	(17)
7.7 比对总结报告的起草	(19)
7.8 参加比对实验室反馈	(19)
7.9 比对总结报告的评审	(20)
8 比对总结报告上报及比对结果应用	(20)
附录 A 部分公议值取值方式下 $u(d_i)$ 的计算	(21)

引 言

标准物质作为一类测量标准，在化学、生物等领域测量量值溯源与传递中发挥着非常重要的作用。标准物质质量值的可靠性是确保以标准物质为工具，实现测量结果准确、可比的前提。

标准物质计量比对可用于：

- 1) 国家标准物质监督管理；
- 2) 对标准物质研制（生产）机构标准物质制备、定值能力的外部评价与证明；
- 3) 提供标准物质特性值的溯源性、兼容性与等效性的客观证据。

本规范从标准物质及其研制（生产）的特点出发，在参考国内计量比对与化学量测量比对规范，以及标准物质相关国际计量比对文件的基础上制定。规范规定了标准物质计量比对的基本类型，以及开展标准物质计量比对应遵循的技术原则与方法，为以计量溯源性保证为前提，在标准物质领域开展计量比对提供了技术依据，同时也可为标准物质质量值核查等活动提供技术参考。

本规范为首次发布。

标准物质计量比对计量技术规范

1 范围

本规范适用于指导各类国家一级、二级标准物质计量比对的组织与实施，其他标准物质质量值有关比对可参考使用。

2 规范性引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1001 通用计量术语及定义

JJF 1005 标准物质通用术语和定义

JJF 1059.1 测量不确定度的评定与表示

JJF 1059.2 用蒙特卡洛法评定测量不确定度

JJF 1117 计量比对

JJF 1117.1 化学量测量比对

JJF 1186 标准物质证书和标签要求

JJF 1343 标准物质定值的通用原则及统计学原理

GB/T 6379.3 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第3部分：标准测量方法精密度的中间度量（ISO 57253 IDT）

GB/T 6379.5 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第5部分：确定标准测量方法精密度的可替代方法（ISO 5725-5 IDT）

GB/T 28043 利用实验室间比对进行能力验证的统计方法（ISO 13528 IDT）

国际物质的量咨询委员会指南说明：一致性关键比对参考值及相关等效度的评估（CCQM Guidance note: Estimation of a consensus KCRV and associated degrees of equivalence）

国际物质的量咨询委员会有机工作组标准物质与能力验证样品赋值比对：实验设计与数据评估（CCQM OAWG Comparison of value-assigned CRMs and PT materials: experimental design and data evaluation）

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 术语及定义

JJF 1001、JJF 1005 中的相关术语，JJF 1117 中规定的术语“比对组织者”“主导实验室”“参比实验室”，JJF 1117.1 中规定的“比对参考值”“比对等效度”，以及以下术语适用于本规范。“参比实验室”在本规范中表述为“参加比对实验室”。

3.1 标准物质计量比对 quantity value comparison of reference materials

在规定条件下，通过比对的方式，对参加比对实验室的标准物质制备、定值能力或标准物质标称的特性量值及其不确定度进行分析、评价的活动。

注：

- 1 标准物质计量比对的前提是所有被测量相同，并可计量溯源至同一最高参照对象或测量标尺。
- 2 标准物质计量比对的主导实验室是在相关领域技术能力得到可靠验证的国家计量实验室或其他满足 JJF 1117 主导实验室条件要求、具有相关领域技术能力并能够确保比对结果公正性的实验室。参加比对实验室为开展或拟开展相关标准物质研制（生产）的机构。主导实验室可联合具有可证实测量能力和不确定度评定能力的实验室作为专家实验室，协作开展比对测量工作。
- 3 标准物质标称的特性量值及其不确定度是指标准物质研制（生产）机构在标准物质证书中声明的标准物质特性量值及其不确定度。

4 比对类型

标准物质计量比对分为以下 3 种类型：

- 1) 比对类型 1：标准物质的定值测量能力比对；
- 2) 比对类型 2：标准物质的制备能力比对；
- 3) 比对类型 3：针对标准物质实际样品的计量比对。

其中，比对类型 3 直接针对标准物质标称的特性量值及其不确定度开展分析、评价。通过以上不同类型的计量比对，可评估和证明标准物质研制（生产）机构的制备或定值能力，并为标准物质质量值的溯源性、兼容性与等效性提供直接或间接性证据。

4.1 比对类型 1

由主导实验室制备比对样品，赋予具有溯源性保证的参考值，并将比对样品以盲样的形式发送至参加比对实验室。参加比对实验室应按规定要求和日常定值测量程序完成比对测量并将测量结果发送回主导实验室，由主导实验室进行结果判定。

4.2 比对类型 2

由主导实验室规定比对样品的特性及量值水平、基体等。参加比对实验室应在其能力范围内，按要求制备比对样品，完成赋值，并将比对样品提交至主导实验室，由主导实验室完成比对测量与结果判定。比对样品的制备、包装、赋值与不确定度评估方法等应能代表或符合参加比对实验室开展同类标准物质研制（生产）的日常程序。

4.3 比对类型 3

由主导实验室收集参加比对实验室对外正常发放的标准物质（包括标准物质证书）作为比对样品，完成比对测量与结果判定工作。样品收集方式可包括参加比对实验室提交、现场抽样或委托第三方采购等。

注：

- 1 通过考察单元间效应和稳定性变化，可同时对标准物质的均匀性、稳定性及其对标准物质质量值准确性的影响做出判定。
- 2 该类型比对与标准物质制备能力比对的区别在于：比对样品为标准物质实际样品，用于对标准物质质量值的准确度进行直接评价；样品在量值水平、基体、制备与定值方法方面可能具有

较大的变动性，主导实验室应充分考虑比对测量程序的线性响应范围、基体效应、标准物质定值方法和互换性等的影响。

- 3 对于第三方采购等方式得到的比对样品，主导实验室应保存有关采购证明，必要时与参加比对实验室确认比对样品的真实性。

4.4 各类型比对项目的策划

比对组织者及主导实验室应确保根据表 1 中所列要素，对比对项目进行设计，并制定比对实施方案。除本规范外，对于比对类型 1，JJF 1117、JJF 1117.1 以及 GB/T 28043 提供了较为详细的指导。

注：比对组织者和主导实验室可为同一机构。

表 1 各类型比对项目的策划要素

要素	比对类型 1	比对类型 2	比对类型 3
目标被测量及能力覆盖范围 ^a	√	√	√
主导实验室技术能力 ^b	√	√	√
目标参加比对实验室	√	√	√
比对通知及参加比对实验室注册	√	√	√ ^c
比对时间进度	√	√	√
比对样品的制备	√	√ ^d	/
比对样品的均匀性评估 ^e	√	/	/
比对样品的稳定性（包括运输稳定性）评估 ^e	√	/	/
比对样品量及留样	√	√	√
比对样品包装与标识	√	√ ^d	/
比对样品传递及确保稳定性和安全性的运输和保存条件	√	√ ^d	√ ^c
参加比对实验室报告要求	√	√	/
比对数据的统计及处理	√	√	√
比对参考值及其不确定度的确定	√	√	√
比对参考值的溯源性保证	√	√	√
比对结果的判定	√	√	√
比对结果的反馈	√	√	√
影响比对测量结果可靠性的因素	√	√	√
必要的防串通/伪造措施	√	√	√
必要的实验室/人员/环境设施/经费条件保障	√	√	√
比对意外情况的处理	√	√	√

表 1 各类型比对项目的策划要素（续）

要素	比对类型 1	比对类型 2	比对类型 3
^a 可基于对被测量类型、标准物质制备或定值技术的代表性等分析比对所涉及的能力覆盖范围； ^b 技术能力应具有证明，如相关取得互认的国家校准与测量能力（CMC）、国际计量比对结果等； ^c 对于国家标准物质质量值监督，可在不通知参加比对实验室登记的情况下，进行样品收集与比对工作； ^d 参加比对实验室应按照主导实验室要求开展相关工作； ^e 比对样品的均匀性、稳定性评估与接受准则参照 JJF 1117.1、JJF 1343 及 GB/T 28043。			

注：需要考虑的要素以“√”标明，不需要考虑的要素以“/”标明。

5 比对项目流程

标准物质计量比对的一般流程参见图 1。

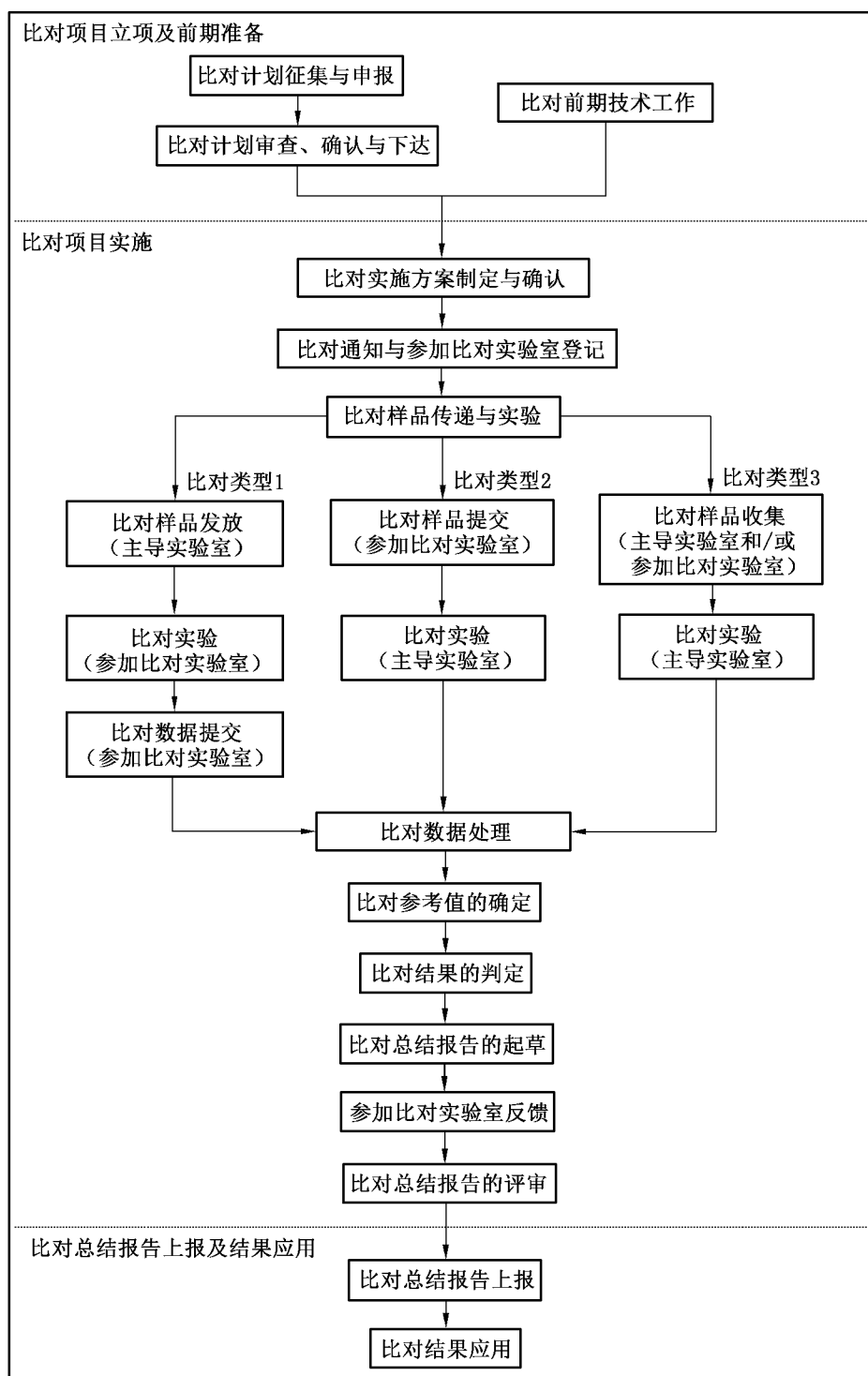


图 1 标准物质计量比对流程图

6 比对项目的立项及前期技术工作

6.1 比对项目的立项

比对项目的征集、申报、审查、确认与下达参照计量比对管理办法与 JJF 1117。比对组织者及主导实验室提交的申报材料中应就以下方面做出说明：

- 1) 国内外相关标准物质的研制（生产）与应用情况、选题依据及预期目标；

注：可从技术代表性及所涉及的能力覆盖范围、潜在质量风险及影响等方面论述选题依据。

2) 主导实验室与比对项目有关的能力与前期工作基础；

注：优先采纳取得互认的国家校准与测量能力（CMC）或经国际计量比对可靠验证的测量能力。

3) 比对目标特性、比对类型及与比对类型相适应的组织运作方案、时间进度安排、预期参加比对实验室的范围、数量和类型；

4) 有关比对样品设计与传递、比对测量、比对参考值溯源性保证、比对数据处理与结果判定、防串通或防伪造措施等的技术说明与可行性分析；

5) 经费等条件保障措施。

6.2 比对前期技术工作

主导实验室应在开展比对前，根据 4.4 中各比对类型的策划要素，进行必要的前期技术准备和实验性评估。评估重点包括但不限于：

1) 所发放比对样品的制备技术及其均匀性、稳定性（包括运输稳定性）研究与评估。

2) 对主导实验室用于比对测量和参考值赋值工作的准确、可靠测量程序，如原级（基准）测量程序或其他高准确度测量程序等的验证或确认，以确保满足正确度、精密度、结果溯源性等要求。需要选择协作实验室一同完成测量工作的，应提前评估协作实验室的能力，必要时通过预比对或协同评定实验等进行验证。

3) 对比对测量结果可靠性影响因素的评估，如不同测量方法/程序（包括取样和样品预处理程序）的系统偏差、样品互换性和基体效应对比对测量结果的影响等。

7 比对项目的实施

7.1 比对方案的制定与确认

主导实验室应负责制定比对实施方案，方案内容包括：

1) 概述：包括任务来源、组织单位、主导实验室、比对类型、比对背景与目的、目标参加比对实验室、比对的目標特性、比对项目遴选原则及可覆盖的能力范围等。

注：当不同测量方法/程序存在已知不可避免的系统偏差，即被测量受测量方法/程序定义时，应对比对目标特性及参加比对实验室测量方法/程序的范围做出规定。

2) 比对技术依据。

3) 比对技术方案，包括：

a) 比对样品说明。

注：

1 对于比对类型 1，可对样品特性值范围、制备方法、样品基体（当比对测量结果可能受样品基体效应影响时）、均匀性、稳定性、包装量、最小取样量、必要的样品预处理程序、样品发放方式、安全处置等进行说明。

2 对于比对类型 2，可对比对样品的制备量或提交数量、目标特性水平、报告不确定度所涉及的分量、样品收集方式等进行说明。样品均匀性和稳定性引入的不确定度分量可根据样品特性、比对实施周期和对结果可靠判定的影响等，确定是否引入报告不确定度。在制备量较小、比对实施周期较短的情况下，报告不确定度可仅包含样品制备、定值引入的不确定度分量。

3 对于比对类型 3，可对标准物质样品的收集类型、数量、最低有效期限要求、样品收集方式等做出说明。

b) 比对参考值及其不确定度的评定方法，包括专家实验室的选用等相关要求。

注：相关比对参考值及其不确定度的评定方法参见 7.5。

c) 为获得比对参考值，主导实验室和专家实验室所采用比对测量或赋值程序的说明：如选择依据、取样及测量方案（包括质量控制方案）、测量程序适用的样品基体和量值范围、测量程序的性能指标及确认情况等。

注：相关比对测量或赋值程序要求参见 7.5.1、7.5.2。

d) 比对参考值的溯源性保障措施：包括主导实验室所采用参考测量标准（含标准物质）的溯源性及不确定度、测量校准方案、相关联的取得国际互认/国际等效的校准与测量能力及能力传递方式等。

注：国家校准与测量能力的传递方式包括标准物质、样品赋值或赋值结果验证等。

e) 比对数据处理与结果评价方法。

注：相关比对数据处理方法参见 7.4，结果评价方法参见 7.6。

4) 参加比对实验室要求，包括：

a) 比对登记要求及参加比对实验室不参加与其获批国家标准物质相关比对的书面报告要求。

b) 对参加比对实验室的技术要求，如开展样品制备、测量、数据处理、赋值与不确定度评定等的技术要求。

c) 报告及相关附件（如制备或测量的原始记录、谱图、不确定度评定报告、溯源性证明文件等）的内容、格式要求。

d) 对比对登记表、样品、报告及相关附件等的提交时间、接收确认方式等的要求。

5) 比对日程安排。

6) 意外情况的处理：如天气、运输、自然灾害、比对样品损坏或遗失等造成比对无法按计划完成的处理程序，如修改比对日程、重新发放样品等。

7) 结果保密与公正性要求：明确规定在比对数据尚未正式公布前，比对各方应遵守的保密要求，以及禁止数据串通或提交虚假样品的要求和预防措施。

8) 主导实验室联系信息。

9) 其他，如注意事项、整改和补测安排、费用等。

比对组织者应通过必要的专家论证，确保比对实施方案的科学性、严谨性与可实施性，尤其是比对参考值的可靠性与溯源性保证、比对结果评价方法的合理性与公正性。当参加比对实验室较为明确时，为确保比对的顺利进行，可召集参加比对实验室，就比对技术方案、参加比对的要求、比对日程等进行沟通。

7.2 比对通知和参加比对实验室登记

除国家标准物质质量值监督，可在不通知参加比对实验室登记的情况下，进行参比实验室所研制（生产）标准物质样品的收集与比对工作外，比对组织者和主导实验室应公布比对实施方案，征集参加比对实验室并获得其有效的书面登记文件。

参加比对实验室不参加与其获批国家标准物质相关比对，应有正式书面说明。

7.3 比对样品传递与实验

应按照比对实施方案开展比对样品的准备、传递与实验工作。主导实验室或参加比对实验室应就接收到的比对样品进行确认。主导实验室应与参加比对实验室沟通方案的变化或偏离情况，并保留相关记录。

应编制参加比对实验室代码并通知相应的实验室，用于所提交比对样品或比对实验结果报告的标识以及比对结果统计等。

原则上，主导实验室一旦收到参加比对实验室提交的比对实验结果报告或比对样品，不允许修改或重新提交。如确有原因，参加比对实验室应以书面报告方式做出详细解释，并在规定期限内完成重新提交。主导实验室应在比对总结报告中说明上述情况。

7.4 比对数据的处理

主导实验室应检查得到的比对数据，结合参加比对实验室提交的相关技术资料，分析数据的分布和质量情况，选择适当的比对参考值及不确定度评估方法。

可首先通过图示法对比对测量数据进行预检查，识别数据偏离正态或对称分布、数据离群、数据间不相容等可疑情况，并结合参加比对实验室测量方法、原始数据、不确定度评定方法、所研制（生产）相关标准物质的不确定度等信息进行分析。

离群值的检验与剔除、相容性检验、数据分布检验可参考 JJF 1117.1 进行。如果某参加比对实验室的结果被作为离群值剔除，不参加比对参考值等统计量的计算，比对报告中仍需对该实验室的结果进行评价。

注：

- 1 由于检验功效的限制，数据偏离正态分布的情况较难通过正态分布检验识别，因此建议首先采用图示法。
- 2 除非特别声明，本规范所有数据评估基于正态或对称分布。当出现不符合时，可通过数据转化，使转化后的数据符合正态或对称分布，或采用其他与数据分布相适应的统计方法。
- 3 离群值的剔除应基于正态分布和 99% 包含概率。
- 4 对于传统的格拉布斯（Grubbs）离群值剔除方法，一般假定离群值数量为 1 个~2 个，且不做连续剔除。如做连续剔除，将增加第一类错误，即错误剔除的概率，因此应慎重并确保剔除量不超过数据总量的 20%，这也意味着格拉布斯离群值剔除方法在数据量大于 10 的情况下更为适用。
- 5 可采用稳健或非参数估计的方法识别离群值，如：计算稳健均值及稳健标准偏差。将偏离稳健均值±3 倍稳健标准偏差范围的数据作为离群值。

对于比对类型 1 和比对类型 2，应识别报告不确定度过大或过小的情况，并由参加比对实验室进行检查和确认。参加比对实验室的报告不确定度不应大于所研制（生产）相关标准物质的定值测量不确定度（比对类型 1）或获批国家标准物质的不确定度（比对类型 2）。

注：GB/T 28043 提供了如何识别和处理异常不确定度的方法，如：大于稳健标准偏差的 1.5 倍上限值；小于主导实验室参考值的不确定度等。但是，当主导实验室参考值的不确定度包含比对样品不均匀性或不稳定性导致的分量时，参加比对实验室的报告不确定度可能会比其低。

7.5 比对参考值的确定

为确保比对参考值的溯源性和独立性，比对参考值的确定遵循以下原则：

1) 优先采用由主导实验室得到和由专家实验室测量结果得到的具有计量溯源性保证的比对参考值。参考值的不确定度应尽量控制在较低的水平，优于参加比对实验室报告不确定度或标准物质赋值结果的不确定度。

2) 当缺少可用的上一级参考测量程序及量值溯源用标准物质，或参加比对实验室均具有较高的测量能力和溯源水平时，可将由参加比对实验室结果得到的公议值作为比对参考值，用于评估参加比对实验室结果的一致性和兼容性。当参加比对实验室数量较少时，应慎重选择公议值作为比对参考值。

3) 对于涉及多个相同或不同量值水平样品的比对，当不采用以上两种参考值获取方式时，可构建各参加比对实验室样品测量值或标称值与主导实验室或专家实验室测量值之间的比对参考等式（KCRE），将比对参考等式上对应的点作为各量值水平下的比对参考值。

注：

1 比对参考等式具有公议性质。

2 应注意，一些标准物质的量值可能因溯源至相同的上一级标准物质或结果来自同一定值实验室，从而导致相关性，并对公议值的取值造成影响，应合理判断并采取相应的措施。

主导实验室可要求参加比对实验室提供不确定度评估的细节。在无充分证据表明不确定度评估的可靠性（自由度足够大）时，应慎用参加比对实验室报告的不确定度信息进行比对参考值或比对参考等式的加权计算。当参加比对实验室报告的不确定度水平异常偏低或偏高时，应首先对不确定度评定的合理性进行判断。

对于比对类型 1，应评估比对样品的均匀性、稳定性对参考值不确定度的影响，具体评估方法参见 JJF 1117.1 和 JJF 1343。对于比对类型 2 和比对类型 3，只要比对结果受样品潜在不均匀性的影响，应注意选取代表性样品开展重复测量，如不同包装单元和同一包装单元的不同部位。

7.5.1 由主导实验室结果得到的比对参考值

主导实验室可通过配制法制备具有可靠参考值的比对样品，或采用准确、可靠的测量程序为样品赋值，并评估比对参考值或赋值结果的不确定度。比对结果的评价无需考虑比对参考值与参加比对实验室结果间相关性的影响。

主导实验室应首先对所采用配制或测量程序的溯源性（包括所使用测量标准的溯源性）、正确度、精密度、选择性、灵敏度等进行必要的验证或确认，并提供清晰、合理的测量与不确定度评估程序。优先选择溯源性清晰、溯源等级高、不确定度水平小、具有基准性质和通过国际计量比对证明等效度的配制或测量程序。

有关配制法的技术要求可参见 JJF 1343。

7.5.2 由专家实验室结果得到的比对参考值

主导实验室可联合一家或多家测量能力得到证实的实验室作为专家实验室，共同完成比对样品的测量和赋值工作。比对结果的评价同样不受比对参考值与参加比对实验室结果间相关性的影响。

专家实验室的能力和所选用的测量程序应经过验证或确认。测量程序应溯源性清

晰，具有较优的不确定度水平，并提供有关测量与不确定度评估的详细信息，用于比对参考值及其不确定度的评估。必要时，应采用两种以上不同原理的独立测量程序，证明对于比对中规定的被测量，测量程序不存在显著系统偏差。

各实验室间的测量结果应参照 JJF 1117.1 进行相容性检验或满足以下公式：

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

式中， \bar{x}_1 和 $u_{\bar{x}_1}$ 、 \bar{x}_2 和 $u_{\bar{x}_2}$ 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% 包含概率下， $k=2$ 。

比对参考值 x_{ref} 及其标准不确定度 $u(x_{\text{ref}})$ 的加权计算方式如下：

$$x_{\text{ref}} = \sum_{i=1}^m \omega_i \bar{x}_i \quad (2)$$

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

$$u(x_{\text{ref}}) = \sqrt{\sum_{i=1}^m \omega_i u_{\bar{x}_i}^2} \quad (4)$$

式中， ω_i 代表权值。当测量结果等精度时，通过上述公式得到的比对参考值转化为算术平均值，比对参考值的不确定度采用等权方式合成。

7.5.3 由参加比对实验室结果得到的比对参考值

该比对参考值的确定方法主要适用于比对类型 1。各实验室的测量结果应在确保有效溯源的前提下，参与比对参考值的统计。在数据近似符合正态分布或至少为对称分布的前提下，基于数据的离散性/相容性以及不确定度水平差异，比对参考值可参照表 2 确定。表 3 给出用于计算比对参考值及其不确定度的部分统计学方法的性能比较。应结合统计学方法的具体性能、数据个数、数据质量、数据分布等，选用适当的统计学方法。

对于具有较高的相对效率 (efficiency)，但破坏点 (breakdown point) 为 0 的估计值，如算术平均值与范格尔和鲁金 (Vangel-Ruhkin)、曼德尔和保罗 (Mandel-Paule) 等方法得到的稳健估计值，应首先进行离群值剔除。

当数据不相容且有过多离群值时，应考虑比对失败的可能性或改变比对参考值赋值方式，如采用由主导实验室或专家实验室得到的比对参考值，或分析不同测量方法溯源性差异对数据的影响，采取分别赋值的方法。

表 2 由参加比对实验室测量结果得到的比对参考值赋值方法

数据质量状况	无离群值情况下的赋值	有一个或多个离群值情况下的赋值	加权方式
各实验室数据总体相容，不确定度水平无明显差异	算术平均值	1) 剔除离群值后的算术平均值； 2) 无先验权重的稳健 M 估计值，如胡贝尔 (Huber) 函数等； 3) 中位值或算法 A 稳健均值	—

表 2 由参加比对实验室测量结果得到的比对参考值赋值方法 (续)

数据质量状况	无离群值情况下的赋值	有一个或多个离群值情况下的赋值	加权方式
各实验室数据总体相容, 不确定度水平有明显差异	不确定度加权平均值	1) 根据报告的不确定度确定先验权重的稳健 M 估计值, 如有先验加权的胡贝尔、汉佩尔 (Hampel) 和双平方 (bisquare) 加权函数等; 2) 根据报告的不确定度确定先验权重的 MM 估计值	不确定度加权
各实验室数据总体相容性证据不足, 不确定度水平无明显差异	算术平均值	1) 剔除离群值后的算术平均值; 2) 无先验权重的稳健 M 估计值或 MM 估计值如胡贝尔、汉佩尔和双平方加权函数等; 3) 中位值或算法 A 稳健均值	位置加权
各实验室数据总体相容性证据不足, 不确定度水平有明显差异	1) 校正了数据分散性的不确定度加权平均值; 2) Mandel-Paule、DerSimonian-Laird、Vangel-Ruhlin 或其他等效的基于位置和不确定度的加权平均值	1) 由报告的不确定度提供先验权重的稳健 M 估计值如胡贝尔、汉佩尔和双平方加权函数等; 2) 由报告的不确定度提供先验权重的稳健 MM 估计值; 3) 曼德尔和保罗、范格尔和鲁金或其他等效的基于位置和不确定度的加权平均值 (剔除离群值后)	不确定度及位置加权

注: 当采取剔除离群值后的算术平均值时, 离群值的剔除量不应超过数据总量的 20%。离群值的剔除应结合技术判断, 否则应采用更为稳健的估计值。

表 3 部分统计学方法的性能 (相对效率和破坏点) 比较

估计值类型	估计值	相对效率 e_R	破坏点
均值	样本平均值	1.00	0%
	中位值	0.67	50%
	算法 A 稳健均值	0.97 ^{a,b} (调整参数 $k=1.5$ 时)	25%
	稳健 M 估计——汉佩尔稳健均值 (以 Q_n 或 $MADe$ 为标准偏差)	0.96 ^c (调整参数 $a=1.5$ 、 $b=3.0$ 、 $c=4.0$ 时)	50%
	稳健 M 估计——H15 (胡贝尔) 稳健均值	0.95 ^d (调整参数 $k=1.345$ 时)	50% (以 $MADe$ 为标准偏差) 或 33% (以 $MADe$ 为初始值计算迭代标准偏差)

表 3 部分统计学方法的性能（相对效率和破坏点）比较（续）

估计值类型	估计值	相对效率 e_R	破坏点
标准偏差	样本标准偏差	1.00	0%
	正态化四分位距（nIQR）	0.37	25%
	尺度换算后的中位绝对离差（MADe）	0.37	50%
	算法 A 稳健标准偏差	0.73（调整参数 $k=1.5$ 时）	25%
	Qn 稳健标准偏差	0.81	50%
	稳健 M 估计——H15 胡贝尔稳健标准偏差	0.95（调整参数 $k=1.345$ 时）	50%（以 MADe 为标准偏差）或 33%（以 MADe 为初始值计算迭代标准偏差）
<p>^a 调整参数 k 的取值参见 GB/T 6379.5 和 GB/T 28043；</p> <p>^b 调整参数 $k=1.5$ 时稳健均值的效率参见 GB/T 6379.3；</p> <p>^c 调整参数取值及效率参见 GB/T 28043；</p> <p>^d 调整参数取值、效率及破坏点参见国际物质的量咨询委员会指南说明：一致性关键比对参考值及相关等效度的评估。</p>			

注：

- 1 相对效率是正态分布下，估计值变动性的量度，其值越高越好。
- 2 破坏点是估计值对抗极端离群值的量度，其值越高越好。

传统的中位值、正态化四分位距、尺度换算后的中位绝对离差、运算法则 A 稳健均值及标准偏差等稳健估计值由于算法简单、无需计算机软件辅助或深度计算，在实验室间比对中得到了广泛应用，但方法的相对效率较低；且当离群值过多（超过 20%）、数据呈双峰或多峰态分布，或实验室数量较少（小于 50）时，将变得不可靠。理想情况下，稳健估计值的相对效率应大于 85%，破坏点应大于 20%，或在离群值不超过 1/2 破坏点情况下，采用相对效率更高的方法，如：相对效率一般在 85%~95%，破坏点大于 20% 的稳健 M 估计；或通常具有比其他稳健估计值更高的效率和破坏点的稳健 MM 估计。

注：

- 1 GB/T 28043 中，为了确保统计学方法的可靠性，要求参与稳健统计以获得比对参考值的实验室数量一般不少于 15 家。如果参加标准物质计量比对的实验室数量较为有限，在离群值数量不超过一半破坏点的前提下，参与统计的实验室数量可适当减少，如：对于中位值及尺度换算后的中位绝对离差，参与统计的实验室数量可最低降至 10 个。对于参加实验室数量少于 7 的情况，在确保数据质量的前提下，采用剔除离群值后的算术平均值更为适当。
- 2 GB/T 28043 中，在考虑到数据不符合完美正态分布的情况及稳健统计方法的相对效率，建议采用以下公式计算比对参考值的不确定度：

$$u(x_{pt}) = s^* \sqrt{\frac{\pi}{2m}} = 1.25 \frac{s^*}{\sqrt{m}}$$

式中， s^* 为统计得到的稳健标准偏差。对于效率较高的稳健统计方法，该计算方法较为保守。

当数据不符合正态分布或对称分布时，可参照 JJF 1059.2 和 JJF 1117.1，采用蒙特卡洛模拟法得到的中位数 q 平均值作为比对参考值，中位数 q 的标准偏差作为比对参考值的标准不确定度。

7.5.4 由比对参考等式得到的比对参考值

7.5.4.1 基本步骤

构建比对参考等式的基本步骤如下：

1) 调研参加比对的样品范围及数量，规定比对样品的基体、标称量值水平或范围、不确定度报告形式与所包含的分量等，收集并按照规定要求保存和处理样品。

注：由于比对参考等式的建立受比对样品数量的影响，应尽可能征集较多数量的比对样品。

2) 采用线性、精密度满足预期要求的可靠方法，在尽可能确保重复的条件下，对所有样品各进行 N_c 次测量，得到每个样品的参考测量结果 R_i 及其测量不确定度 $u(R_i)$ 。

注：为确保比对的有效性， $u(R_i)$ 应不大于参加比对样品标称值的不确定度 $u(V_i)$ 。应通过运用适当的质量控制手段，如内标和质量控制样品，使测量过程处于受控状态，尽量降低 $u(R_i)$ ，避免样品分析过程中稳定性变化等对结果的影响。

3) 同时考虑 $u(V_i)$ 与 $u(R_i)$ 的影响，通过回归得到比对样品的标称值 V 与参考测量结果 R 的关系式，在分析异常点并确定参与回归拟合的样品点后，得到最终的关系式，即比对参考等式。

7.5.4.2 参考测量结果及其测量不确定度的评估

在不考虑比对样品单元内和单元间均匀性的情况下， R_i 的估计值通常以对一个或多个单元样品进行重复测量得到的算术平均值表示，其 A 类测量不确定度以 N_c 次测量算术平均值的标准偏差表示：

$$u(R_i) = \hat{\sigma}(R_{ij}) / \sqrt{N_c} \quad (5)$$

式中： $\hat{\sigma}$ 为单次测量结果标准偏差。

自由度： $N_c - 1$

当参加比对样品为批量制备的标准物质，存在潜在的、合理范围内的单元间不均匀性，并对比对结果可能造成影响时， R_i 的估计值及其不确定度除了考虑测量重复性影响，还应考虑单元间均匀性的影响，必要时，应注意抽取不同单元的样品开展测量。可采用图 2 所示实验设计：

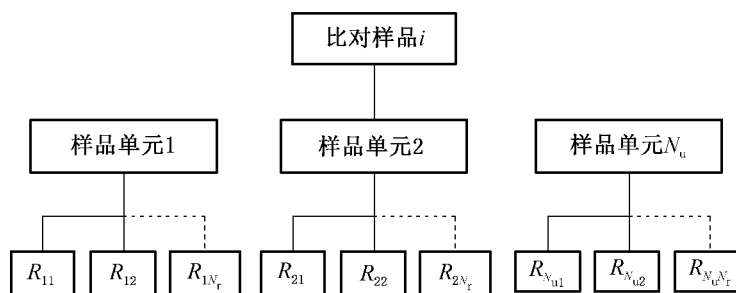


图 2 考虑比对样品单元间不均匀性的实验设计

注：存在潜在单元间不均匀性的标准物质如：制备和分装过程中容易因样品颗粒沉降、组分挥

发、污染等导致单元间特性值差异的标准物质。可提前了解参加比对标准物质的均匀性特质及单元间均匀性不确定度分量的大小。

R_i 的估计值以所有测量结果的平均值表示。

可参照 JJF 1343, 采用单因素方差分析法。对于每个单元重复测量次数相同的平衡设计, 重复性测量引入的不确定度分量 $u_{r,i}^2$ 可由重复性测量方差 $\sigma_{r,i}^2$ 得到:

$$u_{r,i}^2 = \sigma_{r,i}^2 = M_w \quad (6)$$

单元间不均匀性引入的不确定度分量 $u_{u,i}^2$ 可由单元间测量方差 $\sigma_{u,i}^2$ 得到:

$$u_{u,i}^2 = \sigma_{u,i}^2 = (M_b - M_w) / N_r \quad (7)$$

其中, N_u 为抽取单元数量, 一般为 2~5 单元; N_r 为每单元重复测量次数; M_b 、 M_w 分别为方差分析法得到的单元间和单元内均方。

当 F 检验表明 M_b 显著大于 M_w 时, 样品单元间均匀性影响不能忽略, R_i 估计值的标准不确定度采用式 (8) 计算:

$$u(R_i) = \sqrt{\frac{N_r \times \sigma_{u,i}^2 + \sigma_{r,i}^2}{N_r \times N_u}} = \sqrt{\frac{M_b}{N_r \times N_u}} \quad (8)$$

自由度: $N_u - 1$

当 $\sigma_{u,i}$ 接近于 0 或 M_b 相对于 M_w 较小时, 样品单元间均匀性不构成显著影响, R_i 估计值的标准不确定度可采用式 (9) 计算:

$$u(R_i) = \hat{\sigma}(R_{ijk}) / \sqrt{N_r \cdot N_u} \quad (9)$$

自由度: $N_u \cdot N_r - 1$

当有必要考虑参加比对样品的潜在单元内不均匀性对比对结果的影响时, 应注意保证取样的代表性。可采用图 3 所示实验设计:

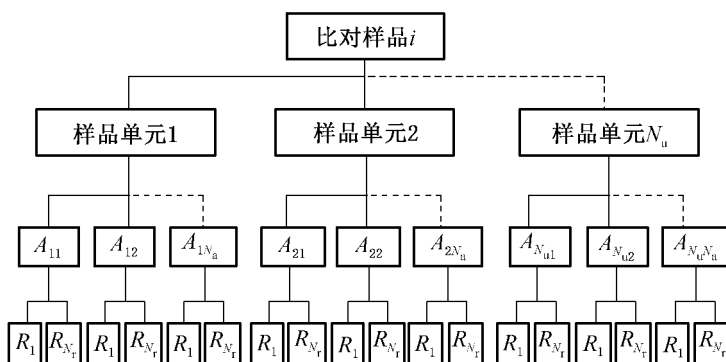


图 3 同时考虑标准物质单元间及瓶内不均匀性的实验设计

注: 存在潜在单元内不均匀性的标准物质如: 以测试块形式存在的标准物质, 测试块在制备过程中容易因偏析导致表面与内部的不均匀现象。

R_i 的估计值仍以所有测量结果的平均值表示。

可参照 JJF 1343, 采用双因素方差分析得到 $u(R_i)$ 。 R_i 估计值的标准不确定度通常可按式 (10) 计算:

$$u(R_i) = \sqrt{\frac{N_r \cdot N_a \cdot \sigma_{u,i}^2 + N_r \cdot \sigma_{a,i}^2 + \sigma_{r,i}^2}{N_r \cdot N_a \cdot N_u}} \quad (10)$$

自由度根据 $\hat{\sigma}_{u,i}$ 、 $\hat{\sigma}_{a,i}$ 、 $\hat{\sigma}_{r,i}$ 的相对大小, 按如下方式处理: $\hat{\sigma}_{u,i} > 0$ 时: $\nu_i = N_u - 1$;
 $\hat{\sigma}_{u,i}$ 接近于 0 且 $\hat{\sigma}_{a,i} > 0$ 时: $\nu_i = N_u \cdot N_a - 1$;

$\hat{\sigma}_{u,i}$ 与 $\hat{\sigma}_{a,i}$ 均接近于 0 且 $\hat{\sigma}_{r,i} > 0$ 时, $\nu_i = N_u \cdot N_a \cdot N_r - 1$ 。

根据 $u(R_i)$ 的自由度, 可采用 t 分布得到 R_i 的扩展不确定度:

$$U_{95}(R_i) = t_s(0.05, \nu_i) \cdot u(R_i) \quad (11)$$

注:

- 1 也可借助 SAS 软件中的 MIXED 程序 (MIXED procedure in SAS) 或 R lme4 软件包中的 lmer 功能 (“lmer” merAS 软件中的 from the lme4 package for R), 通过线性混合效应模型得到 $u(R_i)$ 。
- 2 采用贝叶斯-马科夫链-蒙特卡洛 (MCMC) 方法, 可直接得到 $U_{95}(R_i)$, 其限制条件是模型中每一个参数的自由度不小于 3。可借助 WinBUG 等软件实现计算。

应注意区分样品均匀性出现异常, 如超出单元间/单元内均匀性不确定度分量, 或标称值不确定度范围的情况, 相关数据应不参与比对参考等式计算。必要时, 参考测量结果的不确定度中应引入因样品制备或前处理过程引入的不确定度分量。

7.5.4.3 比对参考等式的建立及不确定度评估

对于常见的线性模型, 比对参考等式表示如下:

$$R = \alpha + \beta V + E \quad (12)$$

式中:

α ——截距估计值;

β ——斜率估计值;

E ——残余随机误差项。

对于多量值和多不确定度水平的比对样品, 较难在满足单变量误差和方差齐性原则的前提下, 采用普通最小二乘法等常规线性拟合技术。

注: 普通最小二乘法回归分析假定比对样品标称值 (作为自变量) 的不确定度不显著, 所有的线性拟合不确定度仅由标准物质测量值 (作为因变量) 决定。

在标称值与参考测量结果的不确定度均不可忽略的情况下, 可通过广义距离回归 (GDR) 原理建立适当的估计值 $\hat{\alpha}$ 和 $\hat{\beta}$, 使残余随机误差项 E 最小化:

$$E = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_m} \epsilon_i^2 / (N_m - 2)} \quad (13)$$

$$\epsilon_i = \sqrt{\left(\frac{V_i - \hat{V}_i}{u(V_i)}\right)^2 + \left(\frac{R_i - \hat{R}_i}{u(R_i)}\right)^2} \quad (14)$$

式中, ϵ_i 为进行不确定度加权后的每个样品点的残差; V_i 为标称值; \hat{V}_i 为拟合得到的标称值; R_i 为测量值; \hat{R}_i 为拟合得到的测量值。可借助不确定度评定在线工具软件 UES (cal.ncrm.org.cn)、基于电子表格的 FREML (采用限制性极大似然函数关系估计)、XLGENLINE (采用广义最小二乘法)、RegViz (采用参数引导蒙特卡洛程序, PBMC) 等软件工具进行拟合。

注: 符合 JJF 1059.2—2012《用蒙特卡洛法评定测量不确定度》的参数引导蒙特卡洛程序步骤

如下：

- 1) 设定各样品点处 V_i 和 R_i 的先验分布，通常为正态分布 $N [V_i, u (V_i)]$ 和 $N [R_i, u (R_i)]$ ；
- 2) 从先验分布中按一定的置信区间（通常是双尾、95%置信区间）随机抽取 V_i 和 R_i 的一组初始值进行广义距离回归，共进行 M 次足够数量的抽样，每次运行新的广义距离回归；
- 3) 存储获得的所有结果 Q ，确定其分布，并得出 95% 包含概率下的最短包含区间：

$$Ptile_{2.5} \leq Q \leq Ptile_{97.5}$$

当 Q 符合对称分布，即 $(Q - Ptile_{2.5}) / (Q + Ptile_{97.5})$ 约等于 1 时：

$$\pm U_{95} (Q) = |Ptile_{97.5} - Ptile_{2.5}| / 2$$

当不符合对称分布时，则采用以下表示方法：

$$-U_{95} (Q) = Q - Ptile_{2.5}, \quad +U_{95} (Q) = Ptile_{97.5} - Q$$

或为了便于使用，将不对称分布下的最短包含区间转化为对称分布下的包含区间：

$$\pm U_{95} (\hat{R}_i) = \text{MAX} (Q - Ptile_{2.5}, Ptile_{97.5} - Q)$$

由于比对参考等式较易受到异常点和对回归曲线影响较大的样品点的影响，应评估残差较大的异常点以及对回归曲线影响较大的样品点在去除前后对截距、斜率、各点残差和结果兼容性的影响，分析异常点的产生原因，如测量缺陷、样品互换性或基体效应、样品标称值偏差、样品标称值不确定度评定的不合理性、样品均匀性等，在采取补测、数据剔除等必要措施后重新进行回归。

注：对回归曲线影响较大的样品点如：量值水平与其他样品偏离较远，或具有较小标称不确定度水平的样品。

可以图示法（见图 4）标示每个比对样品的 (V_i, R_i) 与 (\hat{V}_i, \hat{R}_i) ，以对样品标称值偏离参考测量结果的情况进行初步判断。当 (\hat{V}_i, \hat{R}_i) 在以 (V_i, R_i) 为原点，以 $U_{95} (V_i)$ 和 $U_{95} (R_i)$ 构建的椭圆范围内时，可初步判断比对样品的标称值与参考测量结果间具有兼容性。但由于未考虑比对参考等式拟合的不确定度，不能用于比对结果的最终判定。

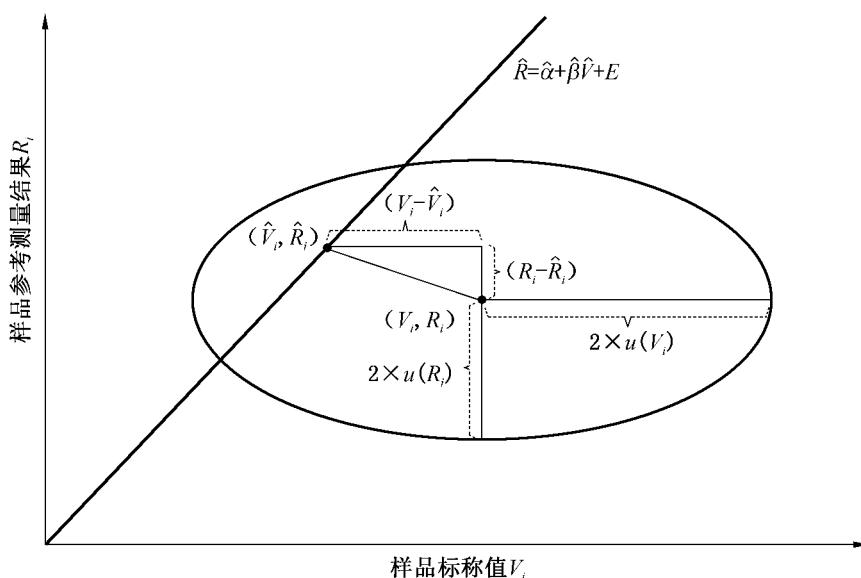


图 4 比对参考等式拟合曲线的局部图示

7.6 比对结果的判定

对于标准物质质量值比对，原则上参加比对实验室应报告测量不确定度，因此，比对结果主要采取 E_n 值或 ζ 值、等效度两种类型的评价方式。此外，应合理判断样品互换性、不同定值测量方法系统效应等对比对结果判定的影响。对于由参加比对实验室获得的多个单元样品，其中一个单元样品判断为不合格即为本次比对结果不合格。对于主导实验室在样品有效期内测得的多个比对结果，其中一次比对结果判断为不合格，即为本次比对结果不合格。

7.6.1 E_n 值或 ζ 值

E_n 值按式 (15) 计算：

$$E_n = \frac{x - x_{\text{ref}}}{\sqrt{U^2(x) + U^2(x_{\text{ref}})}} \quad (15)$$

式中： x 为参加比对实验室测量值或样品标称值； x_{ref} 为比对参考值； $U(x)$ 为参加比对实验室测量值或样品标称值的扩展不确定度； $U(x_{\text{ref}})$ 为参考值的扩展不确定度。 $U(x)$ 和 $U(x_{\text{ref}})$ 的包含概率应一致，通常为 95%，或包含因子取 $k=2$ 。若 $|E_n| < 1$ ，则判定参加比对实验室的结果为合格，否则判定为不合格。

ζ 值按式 (16) 计算：

$$\zeta = \frac{x - x_{\text{ref}}}{\sqrt{u^2(x) + u^2(x_{\text{ref}})}} \quad (16)$$

式中： $u(x)$ 为参加比对实验室测量值或样品标称值的标准不确定度； $u(x_{\text{ref}})$ 为参考值的标准不确定度。若 $|\zeta| \leq 2$ ，则判定参加比对实验室的结果为合格，否则判定为不合格。

当比对参考值为由参加比对实验室测量结果得到的公议值时，由于常规的 E_n 和 ζ 值判定不考虑 x 和 x_{ref} 之间的相关性，因此，当 x 和 x_{ref} 有显著相关性时，可能会造成 E_n 值和 ζ 值的低估，结果判定应慎重。对于比对类型 1，对于通过稳健标准偏差等方式得到的 $u(x_{\text{ref}})$ 或 $U(x_{\text{ref}})$ ，由于充分反映了所发放样品均匀性、运输和保存环节稳定性的影响因素，因此无需重复引入由样品均匀性引入的不确定度分量，否则也会造成 E_n 值和 ζ 值的低估。

E_n 值和 ζ 值的排序不应作为实验室能力的排序，尤其是参加比对实验室的比对结果均为合格时。

7.6.2 等效度 (DoE)

等效度用于评价参加比对实验室的测量值或样品标称值与比对参考值的一致程度，通常用两个分量来表示： d_i 是参加比对实验室测量值与比对参考值的差， $U(d_i)$ 是该差值的不确定度（包含因子取 $k=2$ ）。当 $|d_i| \leq U(d_i)$ 时，判定比对结果不等效。

当比对参考值为独立参考值，如主导实验室的测量值时，采用等效度、 E_n 值或 ζ 值的判定结果一致；当参加比对实验室测量值或样品标称值参与比对参考值计算，即比对参考值为公议值时，应考虑参加比对实验室测量值或样品标称值与比对参考值之间相关性对结果判定的影响。当相关性影响较为显著时，等效度的判定结果比 E_n 值或 ζ 值更为严格。

附录 A 中给出单一水平计量比对下，当比对参考值为公议值时，基于不同的统计方法计算参考值、参考值不确定度、协方差及等效度的方法。也可参照 JJF 1117.1，采用蒙特卡洛数值模拟法计算等效度：

从 N 个参加比对实验室的比对测量结果中随机抽取 M 次数值，得到：

$$Z = \begin{bmatrix} x_1^{(1)}, & \cdots, & x_1^{(M)} \\ \vdots & & \vdots \\ x_N^{(1)}, & \cdots, & x_N^{(M)} \end{bmatrix} \quad (17)$$

Z 中各列的中位数为 $q = (m^{(1)}, \cdots, m^{(M)})$ ， q 的平均值即为比对参考值 X 。参加比对实验室 i 的等效度为 DoE $[d_i, U(d_i)]$ 。其中：

$$d_i = x_i - X \quad (18)$$

作准残差：

$$r_i = [x_i^{(1)} - m^{(1)}, \cdots, x_i^{(M)} - m^{(M)}] \quad (19)$$

r_i 的标准偏差即为 d_i 的标准不确定度 $u(d_i)$ 。

对于需建立比对参考等式的、涉及多个相同或不同量值水平样品的计量比对，为了充分考虑每个样品点处参考测量重复性对等效度判定的影响，每个参加比对实验室的比对等效度按以下方式得到：

$$d_i = \text{SIGN}(V_i - \hat{V}_i) \times \sqrt{(V_i - \hat{V}_i)^2 + [(\bar{R}_i - \hat{R}_i) / \hat{\beta}]^2} \quad (20)$$

$$U_p(d_i) = k_p u(d_i) \quad (21)$$

$$u(d_i) = \sqrt{u(x_i)^2 + u(\hat{\mu})^2 - 2 \times \rho(x_i, \hat{\mu}) \times u(x_i) \times u(\hat{\mu})} \quad (22)$$

其中，SIGN 为符号函数， $\hat{\mu}$ 为该样品点处的比对参考值， $\rho(x_i, \hat{\mu})$ 为参加比对实验室测量值或样品标称值与比对参考值之间的相关系数。当区间 $d_i \pm U(d_i)$ 包含 0 时，判定比对结果等效。

可采取以下两种方式处理相关系数 $\rho(x_i, \hat{\mu})$ 及协方差项：

1) 针对每个参加比对实验室的每个样品结果进行等效度评定中，自身不参与 KCRE 的计算，以使 $\rho(x_i, \hat{\mu})$ 及协方差项为 0；

2) 采用参数引导蒙特卡洛程序，通过 M 次模拟计算，从结果分布中直接得到 d_i 及 $U(d_i)$ 。

当参与比对样品的量值范围较宽时，为便于参加比对实验室之间的比较，可将比对等效度以相对方式表示：

$$d_{i, \text{rel}} = \frac{d_i}{\left(V_i + \frac{(R_i - \hat{\alpha})}{\hat{\beta}}\right) / 2} \times 100\% \quad (23)$$

$$u_{\text{rel}}(d_i) = \frac{u(d_i)}{\left(V_i + \frac{(R_i - \hat{\alpha})}{\hat{\beta}}\right) / 2} \times 100\% \quad (24)$$

$$U_{p, \text{rel}}(d_i) = k_p u_{\text{rel}} \quad (25)$$

7.6.3 附加判定

当出现同一批次标准物质样品的单元内或单元间量值相差较大，导致部分单元比对结果合格、部分单元比对结果不合格，或在有效期内发现超出量值不确定度范围的稳定性变化时，应对标准物质的均匀性和稳定性进行附加判定。应在开展比对的同时，参照JJF 1186及相关标准物质研制技术规范，对标准物质证书、包装及标签的规范性和内容的正确性进行附加判定。

主导实验室可就证书及附带文件中标准物质使用相关信息的充分性；包装的科学性和可靠性；含量及不确定度水平、基体、包装量等是否满足测量应用要求等给出合理建议。

7.7 比对总结报告的起草

主导实验室应负责起草比对总结报告。比对总结报告中信息的详细程度，应使得评审专家和参加比对实验室能够方便地对数据处理和计算结果进行独立核验。报告应包含以下基本内容：

- 1) 当前报告发布日期和状态，如初稿、送审稿、上报稿；
- 2) 比对报告总体介绍；
- 3) 比对类型及实施方案，包括对比对实施方案的偏离情况；
- 4) 比对参与情况及参加比对实验室标准物质研制生产相关情况介绍；
- 5) 比对实施过程介绍；
- 6) 参考值取值方法及相关测量与数据处理、不确定度评估、计量溯源性保障措施的介绍；
- 7) 参加比对实验室结果、结果判定方法及判定结论；
- 8) 技术分析与改进建议；
- 9) 有关比对结果公布与应用的说明；
- 10) 附件，如：参加比对实验室详细信息、比对原始记录；比对样品的制备与均匀性、稳定性评估等；
- 11) 当对已对外发布的报告进行修正时，修正和重新发布原因的说明；
- 12) 报告的页码和清晰的结束标志。

比对报告正式上报和发布前，所有比对数据、图表及相关技术资料应保密，并宜使用实验室代码来代表各参加比对实验室。

7.8 参加比对实验室反馈

比对组织者和主导实验室应向参加比对实验室发布比对总结报告初稿，并可以比对总结会等形式沟通比对相关技术细节与改进建议。参加比对实验室应在规定的期限内提出针对比对总结报告初稿和比对结果的书面反馈意见。主导实验室负责意见整理和比对报告的修改和完善工作，并对未采纳的意见做出说明。

针对不合格结果，可依据预定的比对实施方案，安排参加比对实验室在规定的期限内完成整改和补测，并在比对总结报告中补充整改和补测的结果。

7.9 比对总结报告的评审

比对组织者负责组织对比对总结报告的专家评审，形成书面评审意见。主导实验室负责根据评审意见，形成比对总结报告上报稿。

8 比对总结报告上报及比对结果应用

比对项目的上报、结果应用参照计量比对管理办法与 JJF 1117。比对的原始记录、电子备份文件、数据处理过程和结果等，应由主导实验室存档并保存 5 年以上。

附录 A

部分公议值取值方式下 $u(d_i)$ 的计算

表 A.1 部分公议值取值方式下 $u(d_i)$ 的计算
 (根据《国际物质的量咨询委员会指南说明:一致性关键比对参考值及相关等效度的评估》整理)

参考值	参考值的标准不确定度	协方差	等效度的标准不确定度	软件实施(供参考)
算术平均值: $\bar{x} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x_i$	$u^2(\bar{x}) = \frac{1}{m} s^2(x)$ 其中: $s^2(x) = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2$	实验室测量结果不参与参考值计算: $\text{cov}(x_i, \bar{x}) = 0$	$u^2(d_i) = u^2(x_i) + u^2(\bar{x})$	EXCEL、UES (cal.ncrm.org.cn))等
		实验室测量结果参与参考值计算,且不存在由额外随机效应导致的 x_i 的实验室内分散性: $\text{cov}(x_i, \bar{x}) = \frac{1}{m} s^2(x)$	$u^2(d_i) = u^2(x_i) + u^2(\bar{x}) - 2\text{cov}(x_i, \bar{x}) = \left(1 - \frac{1}{m}\right) s^2(x)$ 注:实验室测量结果的不确定度 $u(x_i)$ 不参与等效度计算, $u^2(x_i)$ 用 $s^2(x)$ 代替	
		实验室测量结果参与参考值计算,存在由额外随机效应导致的 x_i 的实验室内分散性,且经确认实验室测量结果不确定度得到了可靠评估: $\text{cov}(x_i, \bar{x}) = \frac{1}{m} u^2(x_i)$		

表 A.1 (续)

参考值	参考值的标准不确定度	协方差	等效度的标准不确定度	软件实施(供参考)
参考值 $\bar{x}_u = \sum_{i=1}^m w_i x_i$ $w_i = \frac{1/u^2(x_i)}{\sum_{j=1}^m 1/u^2(x_j)}$ 不确定度加权平均值:	不存在由额外随机效应导致的 x_i 的实验室内分散性(不校正数据的实验室内分散性): $\frac{1}{u^2(\bar{x}_u)} = \sum_{i=1}^m \frac{1}{u^2(x_i)}$ 存在由额外随机效应导致的 x_i 的实验室内分散性(超出报告的标准不确定度): $u_{\text{corr}}^2(\bar{x}_u) = \frac{\chi_{\text{obs}}^2}{m-1} u^2(\bar{x}_u)$ $\chi_{\text{obs}}^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(x_i - \bar{x}_u)^2}{u^2(x_i)}$	实验室测量结果不参与参考值计算: $\text{cov}(x_i, \bar{x}_u) = 0$ 实验室测量结果参与参考值计算: $\text{cov}(x_i, \bar{x}_u) = w_i u^2(x_i)$ 实验室测量结果不参与参考值计算: $\text{cov}(x_i, \bar{x}_u) = 0$ 实验室测量结果参与参考值计算: $\text{cov}(x_i, \bar{x}_u) = w_i u^2(x_i)$	$u^2(d_i) = u^2(x_i) + u^2(\bar{x}_u)$ $u^2(d_i) = u^2(x_i) + u^2(\bar{x}_u) - 2\text{cov}(x_i, \bar{x}_u)$ $= u^2(x_i) - u^2(\bar{x}_u)$ $u^2(d_i) = u^2(x_i) + u_{\text{corr}}^2(\bar{x}_u)$ $u^2(d_i) = u^2(x_i) + u_{\text{corr}}^2(\bar{x}_u) - 2\text{cov}(x_i, \bar{x}_u)$ $= (1 - 2w_i) u^2(x_i) + u_{\text{corr}}^2(\bar{x}_u)$	EXCEL、UES (cal.ncrm.org.cn)等
中位值 $\text{med}(x)$ $= \begin{cases} \frac{1}{2}(x'_{\frac{m}{2}} + x'_{\frac{m}{2}+1}) & m \text{ 为偶数时} \\ x'_{\frac{m+1}{2}} & m \text{ 为奇数时} \end{cases}$	$u^2[\text{med}(x)] = \frac{\pi}{2m} \hat{\sigma}^2$ 式中: $\hat{\sigma}$ 为标准偏差的稳健估计值, 通常建立在中位绝对偏差 $\text{med}(x)$ 乘以 1.483 的基础上, 即尺度换算后的中位绝对离差 (MAD_e)	实验室测量结果不参与参考值计算: $\text{cov}[x_i, \text{med}(x)] = 0$ 实验室测量结果参与参考值计算, 且不存在由额外随机效应导致的 x_i 的实验室内分散性: $\text{cov}[x_i, \text{med}(x)] = \hat{\sigma}^2/m$	$u^2(d_i) = u^2(x_i) + u^2[\text{med}(x)]$ $u^2(d_i) = u^2(x_i) + u^2[\text{med}(x)] - 2\text{cov}[x_i, \text{med}(x)]$ $= \left(1 + \frac{\pi-4}{2m}\right) \hat{\sigma}^2$ 注: 实验室测量结果的不确定度 $u(x_i)$ 不参与计算, $u^2(x_i)$ 用 $u^2[\text{med}(x)]$ 代替。	EXCEL、UES (cal.ncrm.org.cn)等

表 A.1 (续)

参考值	参考值的标准不确定度	协方差	等效度的标准不确定度	软件实施(供参考)
Mandel-Paule (M-P) 和 Vangel-Ruhkin (V-R) 稳健均值: $\bar{x}_{AV} = \sum_{i=1}^m w_i x_i$ $w_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^m \frac{u^2(x_j) + u^2(q)}{u^2(x_j)^2 + u^2(q)^2}}$ 注: $u^2(q)$ 为通过迭代 V-R or M-P 程序评估的表征额外分散性的方差	校正分散性: $u_{\text{corr}}^2(\bar{x}_{AV}) = u^2(q) + u^2(\bar{x}_{AV})$	实验室测量结果参与参考值计算,存在由额外随机效应导致的 x_i 的实验室间分散性,且经确认实验室测量结果不确定度得到了可靠评估: $\text{cov}[x_i, \text{med}(x)] = \frac{1}{m} u^2(x_i).$ 注:《国际物质的量咨询委员会指南说明:一致性关键比对参考值及相关等效度的评估》中认为,稳健统计估计值(包括中位值)也可用 $\hat{\mu} = \sum_{i=1}^m w_i x_i$ 的形式表达,并进行后续操作	$u^2(d_i) = u^2(x_i) + u^2[\text{med}(x)] - 2\text{cov}[x_i, \text{med}(x)]$ $= \left(1 - \frac{2}{m}\right) u^2(x_i) + u^2[\text{med}(x)]$	EXCEL、UES (cal.ncrm.org.cn)等
		实验室测量结果不参与参考值计算: $\text{cov}(x_i, \bar{x}_{AV}) = 0$	$u^2(d_i) = u^2(x_i) + u^2(q) + u^2(\bar{x}_{AV})$	Dataplot、metRology(用于 M-P)
		实验室测量结果参与参考值计算: $\text{cov}(x_i, \bar{x}_{AV}) = u^2(\bar{x}_{AV})$	$u^2(d_i) = u^2(x_i) + u^2(q) - u^2(\bar{x}_{AV})$	

表 A.1 (续)

参考值	参考值的标准不确定度	协方差	等效度的标准不确定度	软件实施(供参考)
<p>DetSimonian-Laird 稳健均值:</p> $\bar{x}_{DL} = \sum_{i=1}^p \tilde{w}_i x_i$ $\tilde{w}_i = \frac{(u_i^2 + \lambda)^{-1}}{\sum_{j=1}^p (u_j^2 + \lambda)^{-1}}$ $\lambda = \max \left(0, \frac{\sum_{i=1}^p w_i (x_i - \bar{x}_u)^2 - p + 1}{W_1 - W_2 / W_1} \right)$ $\bar{x}_u = \frac{1}{W_1} \sum_{i=1}^p w_i x_i$ $W_1 = \sum_{i=1}^p w_i$ $W_2 = \sum_{i=1}^p w_i^2$ $w_i = 1/u_i^2$	<p>校正分散性:</p> $u_{\text{corr}}^2(x_{DL}) = \lambda + u^2(x_{DL})$ $u^2(x_{DL}) = \sum_{i=1}^p \tilde{w}_i^2 (x_i - x_{DL})^2 / (1 - \tilde{w}_i)$ <p>注: λ 为实验室间方差项</p>	<p>实验室测量结果不参与参考值 计算: $\text{COV}(x_i, x_{DL}) = 0$</p> <p>实验室测量结果参与参考值 计算: $\text{COV}(x_i, x_{DL}) = u^2(x_{DL})$</p>	$u^2(d_i) = u_i^2 + \lambda + u^2(x_{DL})$ $u^2(d_i) = u_i^2 + \lambda - u^2(x_{DL})$	<p>UES (cal. ncrm. org. cn), metRology</p>

表 A.1 (续)

参考值	参考值的标准不确定度	协方差	等效度的标准不确定度	软件实施(供参考)
<p>H15(Huber estimation)稳健均值(未不确定度加权)</p> $\hat{\mu}_{\text{H15}} = \frac{1}{W} \sum_{i=1}^m W_i x_i$ $W_i = \min \left(1, \frac{k\hat{\sigma}}{ x_i - \hat{\mu}_{\text{H15}} } \right)$ $W = \sum_{i=1}^m W_i$ <p>注: 初始值 $\hat{\mu}_0$ 和 $\hat{\sigma}_0$ 可设为中位值及 MAD_e; 相对效率为 0.95 时, 建议 $k=1.345$</p>	$u^2(\hat{\mu}_{\text{H15}}) = \frac{1}{e} \hat{\sigma}_{\text{H15}}^2$ <p>注: $\hat{\sigma}_{\text{H15}}$ 为 H15 稳健标准偏差, 采用迭代估计与 $\hat{\mu}_{\text{H15}}$ 同时得到; e 为相对效率, $k=1.345$ 时, $e=0.95$</p>	<p>实验室测量结果不参与参考值计算:</p> $\text{COV}(x_i, \hat{\mu}_{\text{H15}}) = 0$ <p>实验室测量结果参与参考值计算, 且不存在由额外随机效应导致的实验室间分散性:</p> $\text{COV}(x_i, \hat{\mu}_{\text{H15}}) = \frac{W_i}{W} \hat{\sigma}_{\text{H15}}^2$ <p>实验室测量结果参与参考值计算, 存在由额外随机效应导致的 x_i 的实验室间分散性, 且经确认实验室测量结果不确定度得到了可靠评估:</p> $\text{COV}(x_i, \hat{\mu}_{\text{H15}}) = w_i u^2(x_i)$ $w_i = \frac{1/u^2(x_i)}{\sum_{j=1}^m 1/u^2(x_j)}$	$u^2(d_i) = u^2(x_i) + u^2(\hat{\mu}_{\text{H15}})$ $u^2(d_i) = \hat{\sigma}_{\text{H15}}^2 + u^2(\hat{\mu}_{\text{H15}}) - 2\text{COV}(x_i, \hat{\mu}_{\text{H15}})$ <p>注: 实验室测量结果的不确定度 $u(x_i)$ 不参与等效度计算, $u^2(x_i)$ 用 $\hat{\sigma}_{\text{H15}}^2$ 代替</p> $u^2(d_i) = u^2(x_i) + u^2(\hat{\mu}_{\text{H15}}) - 2\text{COV}(x_i, \hat{\mu}_{\text{H15}})$	<p>UES (cal. ncrm. org. cn)、 R、S-plus、AMC Excel add-in Robstat. xla</p>

注: 对于不确定加权方式的稳健统计量, 协方差及等效度计算较为复杂, 本规范不涉及相关详细计算方法。