

环境标准样品研复制技术规范

HJ/T 173-2005

批准日期 2005-03-24

实施日期 2005-07-01

环境标准样品研复制技术规范

(注：以中国环境科学出版社出版的正式版本为准)

前 言

为了提高环境标准样品研复制工作质量，确保环境标准样品量值准确可靠，制定本技术规范。

本规范主要根据 GB/T15000《标准样品工作导则》系列标准和 ISO/REMCO 最新发布的标准样品技术指南、结合环境标准样品研复制本身的技术特点编制，共包含以下五个部分：范围、规范性引用文件、定义、组织与管理要求和技术要求。其中定义部分对环境标准样品和国家环境标准样品进行了定义；组织与管理要求部分对环境标准样品研复制机构的资格和资质要求、国家环境标准样品研复制计划的立项、评审和报批等管理程序进行了描述；技术要求部分对环境标准样品研复制过程中所涉及的研究方法、制备方法和测定方法等作出了规定。

本规范由国家环境保护总局科技标准司提出。

本规范起草单位：国家环境保护总局标准样品研究所。

本规范国家环境保护总局 2005 年 3 月 24 日批准。

本规范为首次发布，自 2005 年 7 月 1 日起实施。

本规范由国家环境保护总局解释。

环境标准样品研复制技术规范

1 范围

本规范规定了环境标准样品研复制策划、均匀性和稳定性研究与检验、测定、特性量值评定、证书与标签制作、包装、贮存与运输等过程的基本技术要求，主要适用于环境标准样品研复制及其技术管理工作。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本规范的引用而成为本规范的条款。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规范，然而，鼓励根据本规范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规范。

GB/T15000.1—1994 标准样品工作导则（1）在技术标准中陈述标准样品的一般规定

GB/T15000.2—1994 标准样品工作导则（2）标准样品常用术语及定义

GB/T15000.3—1994 标准样品工作导则（3）标准样品定值的一般原则和统计方法

GB/T15000.4—2003 标准样品工作导则（4）标准样品证书和标签的内容
GB/T15000.5—1994 标准样品工作导则（5）化学成分标准样品技术通则
GB/T15000.6—1996 标准样品工作导则（6）标准样品包装通则
GB/T15000.7—2001 标准样品工作导则（7）标准样品生产者能力的通用要求
GB/T15000.8—2003 标准样品工作导则（8）有证标准样品的使用
GB/T4882—1985 数据的统计处理和解释 正态性检验
GB/T8170—1987 数值修约规则
JJF1059—1999 测量不确定度评定与表示

3 定义

3.1 环境标准样品 environmental reference materials

具有一种或多种足够均匀和充分确定了特性量值、通过技术评审且附有使用证书的环境样品或材料，主要用于校准和检定环境监测分析仪器、评价和验证环境监测分析方法或确定其它环境样品的特性量值。

注：通常将以纯化学试剂（包含纯气体）为原料制备的环境标准样品称为人工合成环境标准样品，如环境监测分析用标准溶液、标准气体、模拟水质标准样品等；将以实际环境样品为原料制备的环境标准样品称为天然基体环境标准样品，如土壤标准样品、空气颗粒物标准样品等。

3.2 国家环境标准样品 national certified environmental reference materials

通过国家环境保护主管部门组织的专家技术评审、由国家标准化主管部门批准、发布、授权生产并附有国家标准样品证书的环境标准样品，其一种或多种特性量值采用建立了能准确再现表示其特性量值计量单位的可溯源程序确定，并附有规定置信水平的不确定度。所有国家环境标准样品均为环境污染物监测分析的国家测量标准。

4 组织与管理要求

4.1 组织要求

4.1.1 研复制单位应具有明确的法律地位，并获得国家主管部门开展环境标准样品研复制工作的许可或授权。

4.1.2 研复制单位应具备开展环境标准样品研复制所必需的工作场所、测量仪器设备、管理和专业技术人员以及按 GB/T15000.7 第 4.1 条规定建立的质量管理体系，并获得基于 GB/T15000.7 要求的标准样品生产者资质认可。

4.1.3 研复制单位应按照本规范的技术要求开展环境标准样品研复制工作，并应对其所研复制环境标准样品的质量和技术指标全面负责。

4.2 管理要求

4.2.1 国家标准化行政主管部门为国家标准样品的统一归口单位，统一管理国家标准样品研复制计划的编制、实施、评审、审批发布和使用监督。

4.2.2 国家环境保护行政主管部门为国家环境标准样品的技术归口单位，具体组织编制、实施和评审国家环境标准样品研复制计划。

4.2.3 研复制单位应根据国家环境标准样品研复制计划组织开展环境标准样品研复制工作。

5 技术要求

5.1 研复制策划

5.1.1 研复制前的准备工作

5.1.1.1 研复制单位应根据国家环境保护标准化工作的实际需要编制环境标准样品研复制计划项目建议书，并将项目建议书通过全国标准样品技术委员会环境标准样品分技术委员会上报国家环境保护行政主管部门和全国标准样品技术委员会备案和审查。

5.1.1.2 研复制单位应根据环境标准样品的预期用途确定研复制技术路线和特性量值不确定度应达到的水平。

5.1.1.3 研复制单位应对用于充装环境标准样品的容器进行充分调研和技术论证,确保充装容器满足 GB/T15000.6 的有关规定。

5.1.2 制备方法的选择

5.1.2.1 环境标准样品制备方法的选择应依据现有技术条件和预期用途等决定。

5.1.2.2 环境标准样品大部分采用批量方法制备,即一次制备一批特性量值相同的环境标准样品,如常见的水质标准样品、土壤标准样品、沉积物标准样品、生物标准样品、标准溶液等;

5.1.2.3 环境标准样品也可采用单件方法制备,即一次只制备一件标准样品,如瓶装标准气体等。

5.1.3 人工合成环境标准样品的制备

5.1.3.1 用于制备人工合成环境标准样品的化学试剂在使用前应采用已证明可靠的分析方法对其纯度及主要杂质进行分析和确认。

5.1.3.2 环境监测分析仪器校准用环境标准样品(如标准溶液、标准气体、渗透管等)一般由研复制单位采用已知纯度的化学试剂和经过国家计量检定的衡器、量器等准确配制,并以研复制单位独立测定的数据为基础评定其特性量值。

5.1.3.3 环境监测方法验证和实验室质量管理用环境标准样品(如水质标准样品等)一般由研复制单位根据环境背景值或实施环境管理标准的需要,采用已知纯度的化学试剂和经过国家计量检定的衡器、量器等准确配制,以多个具有资质的实验室共同测定的数据为基础评定其特性量值。

5.1.4 天然基体环境标准样品的制备

5.1.4.1 天然基体环境标准样品的采集应充分考虑其预期用途,确保采样的代表性。有时为了制备含有特定污染物的天然基体环境标准样品,可以通过向实际环境样品中定量添加目标污染物的方法来实现。

5.1.4.2 天然基体环境标准样品的制备应根据实际情况选择合理的制备程序和加工工艺。在制备过程中应注意防止外来物的污染,避免加工设备、器具对待定特性量值的影响,确保最后制成的天然基体环境标准样品具有足够的均匀性和稳定性。

5.1.4.3 天然基体环境标准样品一般以多个具有资质的实验室共同测定的数据为基础评定其特性量值。

5.2 均匀性研究与检验

5.2.1 均匀性研究

5.2.1.1 采用批量方法制备的环境标准样品,应分别研究特性量值在瓶间和瓶内的均匀性。

5.2.1.2 采用单件方法制备的环境标准样品,主要研究特性量值在瓶内的均匀性。

5.2.1.3 瓶间均匀性研究主要是为了确定同一批环境标准样品最小包装单元间特性量值的变动性,可采用等重复测量次数的方差分析实验设计,即将随机抽取每个单元样品,进行等次数重复测量。通过瓶间均匀性研究可估计因瓶间不均匀可能引起的特性量值不确定度。

5.2.1.4 瓶内均匀性研究主要是为了确定环境标准样品单个包装单元内特性量值的变动性,也可采用等重复测量次数的方差分析实验设计,即先将瓶内样品分成多个子样,然后每个子样进行等次数重复测量。通过瓶内均匀性研究可估计环境标准样品的最小取样量。

5.2.2 均匀性检验

5.2.2.1 均匀性检验一般采用随机抽样的方法进行,抽样数量取决于所制成的环境标准

样品总单元数以及对环境标准样品均匀性的了解程度。当所制成的环境标准样品总单元数少于或等于 1000 时，随机抽样数一般为 10~20 个，但不能少于 10 个；当所制成的环境标准样品总单元数大于 1000 时，随机抽样数应不少于 $2\sqrt{N}$ 个（N 为总单元数）。

5.2.2.2 均匀性检验宜选用重复性标准偏差较小并具有足够灵敏度的分析方法对特性量值进行检测。

5.2.2.3 均匀性检验应尽可能使抽检样品的检测顺序随机化，并尽可能在实验条件和仪器状态一致的情况下完成。具有多个特性量值的环境标准样品可选择有代表性和不易均匀的特性进行均匀性检验。

5.2.2.4 均匀性检验一般采用 F 检验法进行，即比较瓶内测量方差与分析方法方差之间、以及瓶间测量方差与瓶内测量方差之间在统计上是否存在显著性差异。当被检特性的不均匀性不确定度与所用分析方法不确定度比较可以忽略不计时，则可认为该环境标准样品的均匀性良好；当被检特性的不均匀性不确定度显著大于分析方法不确定度、并且为特性量值预期不确定度的主要来源时，则可认为该环境标准样品不均匀；当被检特性的不均匀性不确定度与分析方法不确定度大小相近、并且与特性量值不确定度的预期目标比较又不可忽略不计时，则应在该环境标准样品合成不确定度中考虑不均匀性不确定度。

5.3 稳定性研究与检验

5.3.1 稳定性研究

5.3.1.1 环境标准样品的稳定性研究主要是为了寻找保证其特性量值得以稳定保存的各种措施和方法，对在规定贮存和运输条件下环境标准样品随时间等变化可能引起的特性量值变动性进行趋势研判。最佳的稳定措施和方法应尽可能满足环境标准样品易于长期贮存和方便运输的实际工作需要。

5.3.1.2 长期稳定性研究主要通过观察环境标准样品在给定贮存条件（如温度、湿度、压力、光照等）下特性量值随贮存时间的变化趋势。大部分环境标准样品在长期贮存过程中特性量值的变化非常缓慢，变化趋势可以通过简单线性拟合模型进行研究；但也有一些环境标准样品的特性量值会随时间变化发生明显的变化，其变化规律已经证实，如物质的放射性衰变。通过长期稳定性研究可估计环境标准样品因长期贮存可能引起的量值不确定度以及环境标准样品的寿命。

5.3.1.3 短期稳定性研究主要通过观察环境标准样品在实际运输条件下特性量值在短时间内的变化趋势。当环境标准样品特性量值在运输过程中发生显著变化时，应设法改进环境标准样品的制备方法或运输条件。

5.3.2 稳定性检验

5.3.2.1 稳定性检验宜选用再现性标准偏差较小、并具有足够灵敏度的分析方法对特性量值进行检测。

5.3.2.2 稳定性检验应尽可能在相同的实验条件下完成。具有多个特性量值的环境标准样品可选择有代表性和易发生变化的特性进行稳定性检验。

5.3.2.3 如果按时间顺序得到的环境标准样品稳定性检验数据在分析方法不确定度范围内波动，无显著的方向变化，则可以认为该环境标准样品在检验期内是稳定的。

5.3.2.4 稳定性检验数据是确定环境标准样品有效期的基本依据。国家环境标准样品的有效期应至少在一年以上。所有环境标准样品必须注明有效期，超过有效期的环境标准样品应经重新检验确认后方可延长有效期。

5.4 测定

5.4.1 量值溯源性

环境标准样品特性量值的溯源性既可以通过连续的比较链获得、也可以应用已证明可靠的分析方法获得。以物理特性表征的环境标准样品，其溯源性一般通过对测量仪器进行逐级

校准与 SI 单位或其导出单位相联系；以化学成分特性表征的环境标准样品，其溯源性主要通过已证明可靠的分析方法对特性量值进行准确测量。国家环境标准样品应说明其特性量值获得所依据的原理和方法。

5.4.2 测定方式

环境标准样品测定可依据样品的类型、预期用途等选用以下三种方式之一进行：

5.4.2.1 由研复制单位采用一种国际公认的基准分析方法（如同位素稀释质谱法、库仑法、重量法、滴定法和凝固点下降法）测定。应用本方式测定的环境标准样品主要包括标准气体、标准溶液和特性量值以纯度表示的标准样品。

5.4.2.2 由研复制单位（其内部包含多个独立的实验室）采用两种或两种以上不同原理、已证明可靠的分析方法测定。这些分析方法对于环境标准样品的预期用途而言，应具有较小的测量不确定度；应用本方式测定的环境标准样品主要包括那些难以采用基准分析方法测定的标准气体、标准溶液和特性量值以纯度表示的标准样品。

5.4.2.3 由研复制单位组织多个具有资质的实验室采用一种或多种已证明可靠的分析方法测定。应用本方式测定的环境标准样品主要为各种环境基体标准样品。

5.4.3 测定数据的基本要求

5.4.3.1 每种分析方法或每个实验室报出的每组测定数据应不少于 6 个。

5.4.3.2 每个特性测定数据的最少组数取决于所选分析方法。当采用国际公认的基准分析方法测定时，一般要求至少需要 3 组独立测定数据；当采用国际或国家标准分析方法测定时，一般要求至少需要 8 组独立测定数据；当采用其他分析方法测定时，一般要求至少需要 10 组独立测定数据。

5.4.4 测定数据的处理方法

5.4.4.1 所有测定数据应首先剔除已查明原因的可疑值，然后再采用格拉布斯(Grubbs)检验法分别对每组测定数据的一致性进行检验，采用科克伦(Cochran)检验法和狄克逊(Dixon)检验法对各组测定数据之间方差和平均值的一致性分别进行检验。

5.4.4.2 对统计检验中出现的可疑值，应根据环境样品分析的实际情况仔细研究后决定是否应该剔除。

5.4.4.3 汇总所有合格测定数据，通过观察直方图或采用 GB/T4882 正态检验法，考察数据的分布情况。

5.4.4.3.1 当数据服从正态分布或近似正态分布时，既可以将所有合格测定数据视为一组新的数据组，计算总平均值和标准偏差；也可以将每组测定数据的平均值视为单次测量值，构成一组新的测量数据，然后计算新数据组的平均值和标准偏差。

5.4.4.3.2 当数据呈现偏态或多峰分布时，应认真检查每个实验室所使用的分析方法、测量条件和操作过程，并在找出原因后加以改进，重新进行测定。

5.5 特性量值的评定与表示方法

5.5.1 标准值

环境标准样品的标准值为特性测定的总平均值。

5.5.2 不确定度

环境标准样品的不确定度为扩展不确定度，包含因子一般为 2。

5.5.3 特性量值的表示方法

环境标准样品的特性量值一般表示为“标准值 扩展不确定度”或“标准值和相对扩展不确定度”。标准值按 GB/T8170 的规定进行修约，不确定度按只进不舍的原则进行修约，一般保留一位至二位有效数字。特性量值的计量单位应符合国家颁布的法定计量单位的有关规定。对某些不能评定其不确定度的特性量值，可以只给出参考值，并将数值加括号表示。

5.6 证书与标签

5.6.1 环境标准样品证书是介绍环境标准样品的技术文件,也是研复制单位向用户提供的质量保证书,应随同环境标准样品提供给用户。

5.6.2 环境标准样品证书的封面格式和内容应根据 GB/T15000.4 的要求编写,并应至少包含以下内容:环境标准样品名称、研复制单位名称、编号和批号、预期用途、使用说明、贮存条件说明、标准值和不不确定度、测定方法、定值日期、有效期等。

5.6.3 环境标准样品的最小包装单元应牢固粘贴标签,标签上应至少注明环境标准样品名称、生产批号、研复制单位等可以进行唯一区分的基本信息。必要时,应加注健康和安全等警示信息。

5.7 包装、贮存与运输

5.7.1 环境标准样品的包装应满足 GB/T15000.6 的通用要求。

5.7.2 环境标准样品应贮存于专门设施中,并应在贮存过程中定期检查环境标准样品特性量值的稳定性。

5.7.3 环境标准样品在由研复制单位向使用单位运输过程中应确保环境标准样品特性量值不会发生显著变化。

5.8 重复制备

5.8.1 环境标准样品可以由原研制单位根据环境保护标准化工作的实际需要,进行重复制备。

5.8.2 研复制单位在复制人工合成环境标准样品时应严格按照研制首批次环境标准样品所采用的技术路线和加工工艺进行制备,但均匀性和稳定性检验可根据首批次的试验数据和经验进行适当简化。在保证达到首批次准确度水平的前提下,对所复制的人工合成环境标准样品独立测定的数据组数可适当减少。当采用国际公认的基准分析方法测定时,独立测定数据不少于 2 组;当采用国际或国家标准分析方法测定时,独立测定数据不少于 6 组;当采用其他分析方法测定时,独立测定数据不少于 8 组。

5.8.3 研复制单位在复制天然基体环境标准样品时应按新研制项目的相关要求执行