



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 173-2017

代替 HJ/T 173-2005

环境标准样品研复制技术规范

**Technical specifications for development of environmental
reference materials**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-29 发布

2018-04-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

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 管理要求.....	2
5 技术要求.....	2
附录 A（规范性附录）环境标准样品均匀性检验.....	8
附录 B（规范性附录）环境标准样品稳定性检验.....	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范环境标准样品研复制工作，确保环境标准样品量值准确可靠，制定本标准。

本标准主要根据《标准样品工作导则》（GB/T15000）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，规定了国家环境标准样品研复制的管理要求以及环境标准样品设计、制备、均匀性研究与检验、稳定性研究与检验、测定、特性值的评定与表示、证书与标签、包装、贮存与运输、重复制备等过程的技术要求。

本标准是对《环境标准样品研复制技术规范》（HJ/T 173-2005）的修订。

《环境标准样品研复制技术规范》（HJ/T 173-2005）首次发布于 2005 年，原标准起草单位为国家环境保护总局标准样品研究所。本次为第一次修订。修订的主要内容如下：

- 对环境标准样品和国家环境标准样品定义进行了修改；
- 组织与管理要求修改为管理要求并调整部分条款；
- 增加了环境标准样品制备的技术要求；
- 完善了环境标准样品均匀性研究与检验的技术要求；
- 完善了环境标准样品稳定性研究与检验的技术要求；
- 完善了环境标准样品测定的技术要求；
- 增加了附录 A、附录 B。

本标准自实施之日起，《环境标准样品研复制技术规范》（HJ/T 173-2005）废止。

本标准附录 A、附录 B 为规范性附录。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：中日友好环境保护中心。

本标准环境保护部 2017 年 12 月 29 日批准。

本标准自 2018 年 4 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境标准样品研复制技术规范

1 适用范围

本标准规定了国家环境标准样品研复制的管理要求以及环境标准样品项目设计、样品制备、均匀性研究与检验、稳定性研究与检验、特性值测定、特性值的评定与表示、证书与标签、包装、贮存与运输、重复制备等过程的技术要求。

本标准适用于环境标准样品的研复制工作。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 4882 数据的统计处理和解释 正态性检验

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 15000.3 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/T 15000.4 标准样品工作导则（4） 标准样品证书和标签的内容

GB/T 15000.6 标准样品工作导则（6） 标准样品包装通则

GB/T 15000.7 标准样品工作导则（7） 标准样品生产者能力的通用要求

JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

3 术语和定义

3.1

环境标准样品 environmental reference material

一种或多种规定特性足够均匀和稳定、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他环境样品的特性值。

3.2

国家环境标准样品 national certified environmental reference material

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，采用计量学上有效程序测定了一个或多个规定特性的环境标准样品，附有国家标准样品证书提供规定特性值及其不确定度和计量溯源性的陈述。

3.3

合成基体环境标准样品 synthetic matrix environmental reference material

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合成基体环境标准样品，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。

3.4

天然基体环境标准样品 natural matrix environmental reference material

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。

3.5

基准方法 primary method

具有最高计量学特性的测量方法，其操作能被完全地描述和理解，可以依据国际单位制（SI）单位对其不确定度进行完整陈述。

4 管理要求

4.1 国家环境保护主管部门为国家环境标准样品的技术归口单位，组织开展国家环境标准样品研复制计划编制、实施和评审。

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

4.3 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。

4.4 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主管部门和全国标准样品技术委员会审查。

4.5 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/T 15000.7 规定建立的质量管理体系。

4.6 研复制单位应对其研复制环境标准样品的质量和技术指标全面负责。

5 技术要求

5.1 项目设计

5.1.1 环境标准样品研复制项目设计主要涉及环境标准样品制备及所需材料的数量、均匀性、稳定性和测定研究的设计，并符合 GB/T 15000.3 规定的相关要求。

5.1.2 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值不确定度应达到的水平。

5.1.3 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/T 15000.6 的有关规定。

5.2 样品制备

5.2.1 制备方法的选择

5.2.1.1 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。

5.2.1.2 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值相同的环境标准样品，如水质标准样品、土壤标准样品、沉积物标准样品、生物标准样品、标准溶液等；也可采用单件方法制备，即一次只制备一件环境标准样品，如标准气体等。

5.2.2 原料的选择

5.2.2.1 制备原料应具有适合环境标准样品用途的均匀性和稳定性。

5.2.2.2 制备原料应有可复制性和足够的数量以满足环境监测的实际需要。

5.2.3 合成基体环境标准样品的制备

5.2.3.1 用于制备合成基体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，并满足环境标准样品的质量要求。

5.2.3.2 用于分析校准的环境标准样品一般由研复制单位采用已确认纯度的化学试剂和经过国家计量检定/校准的衡器、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值。

5.2.3.3 用于质量控制的环境标准样品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，采用已确认纯度的化学试剂和经过国家计量检定/校准的衡器、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值。

5.2.4 天然基体环境标准样品的制备

5.2.4.1 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。若制备含有特定污染物的天然基体环境标准样品，可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。

5.2.4.2 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。

5.2.4.3 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值。

5.3 均匀性研究与检验

5.3.1 均匀性研究

5.3.1.1 环境标准样品应采用合适的工艺和混合技术保证样品的均匀性。

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

5.3.1.3 采用单件方法制备的环境标准样品，主要研究特性值在瓶内的均匀性。高压气体标准样品开展瓶内均匀性研究时须经过减压试验，以确定压力变化对化学成分的影响。

5.3.1.4 瓶间均匀性研究可采用等重复测量次数的方差分析实验设计，即对随机抽取的每

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值不确定度。

5.3.1.5 瓶内均匀性研究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。

5.3.2 均匀性实验与检验

5.3.2.1 均匀性检验的抽样方法主要包括简单随机抽样、分层随机抽样和系统抽样。当所制备的环境标准样品总单元数大于 1000 时，随机抽样数应不少于 $\sqrt[3]{N}$ 个（N 为总单元数）；当所制备的环境标准样品总单元数大于 100 且少于或等于 1000 时，随机抽样数应不少于 10 个；当所制备的环境标准样品总单元数小于或等于 100 时，随机抽样数应不少于总单元数的 10%且不得少于 3 个。

5.3.2.2 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。

5.3.2.3 均匀性检验的测量应在重复性条件下进行。测量方法的重复性标准偏差应当小，均匀性检验的重复性不确定度（测量方法的重复性标准偏差/ $\sqrt{\text{测量方法的重复测量次数}}$ ）应小于特性值合成标准不确定度的三分之一。若满足不了上述条件，应考虑重复性标准偏差对均匀性检验的影响。

5.3.2.4 均匀性检验一般采用单因素方差分析，计算方法见附录 A。瓶间均匀性研究评估采用 F 检验（95%置信水平），即比较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；瓶内均匀性研究评估也可采用 F 检验（95%置信水平）。

5.3.2.5 均匀性研究评估也可通过被检特性的均匀性不确定度和定值不确定度进行比较，被检特性的均匀性不确定度小于定值不确定度的三分之一时，认为该样品的均匀性良好；被检特性的均匀性不确定度显著大于定值不确定度、并且为特性值预期不确定度的主要来源时，认为该样品不均匀；当被检特性的均匀性不确定度与定值不确定度大小相近、并且与特性值不确定度的预期目标比较不可忽略不计时，则应在该环境标准样品合成不确定度中考虑均匀性不确定度。

5.3.2.6 当最小取样量小于标准样品单元的样品量（如土壤、颗粒物等样品）时，需要确定最小取样量。最小取样量可通过不同取样量考察实验来确定，也可采用均匀性研究、稳定性研究、定值研究及实验室间协作测定的取样量。

5.3.2.7 若瓶内均匀性不确定度在最小取样量时不可忽略，则均匀性不确定度应包括瓶内均匀不确定度。

5.4 稳定性研究与检验

5.4.1 稳定性研究

5.4.1.1 环境标准样品的稳定性研究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值变动性进行趋势研判，包括长期稳定性研究和运输稳定性研究。

5.4.1.2 长期稳定性研究主要考察不同贮存条件（如温度、湿度、压力、光照、稳定方法、

包装的选择等)下环境标准样品特性值随贮存时间的变化趋势。长期稳定性研究通常至少持续一年;加速长期稳定性研究可根据不同的极端贮存条件缩短考察时间。环境标准样品在长期贮存过程中特性值变化的动力学机理不清楚或非常缓慢时,变化趋势可通过线性拟合模型进行研究;部分环境标准样品长期贮存过程中特性值变化明显,可根据其已证实的模型给出指定值和不确定度随时间的变化函数,如物质的放射性衰变。

5.4.1.3 运输稳定性研究主要考察运输条件下环境标准样品特性值在短时间内的变化趋势。运输稳定性研究时间应不少于运输时间。当环境标准样品特性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。

5.4.2 稳定性实验与检验

5.4.2.1 稳定性实验与检验应尽可能在实验室内再现性条件下完成。具有多个特性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。

5.4.2.2 稳定性实验设计包括经典稳定性研究和同步稳定性研究。经典稳定性研究应采用实验室内再现性好的分析方法对特性值进行检测;同步稳定性研究应采用重复性好的分析方法对特性值进行检测。

5.4.2.3 按时间顺序得到的环境标准样品稳定性检验数据一般采用趋势分析法,计算方法见附录B。当特性值在贮存时间内不存在显著变化趋势,则可认为该样品稳定;当特性值在贮存时间内存在显著变化趋势,则可认为该样品不稳定。

5.4.2.4 环境标准样品有效期主要依据稳定性检验数据确定,原则上有效期至少在一年以上。所有环境标准样品须注明有效期,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。

5.5 特性值测定

5.5.1 量值溯源性

5.5.1.1 环境标准样品特性值的溯源性既可通过连续的比较链获得,也可应用已证明可靠的分析方法获得。

5.5.1.2 环境标准样品根据预期用途,溯源主要有三种模式:

a) 环境标准样品的特性值可溯源到国际单位制(SI)的基本单位,并以相应的单位表述;

b) 环境标准样品可溯源到国家基准的物质;

c) 环境标准样品的特性值可用准确复现的标准方法定义,这类环境标准样品可溯源到严格按照标准方法制定的标准操作程序。

5.5.1.3 环境标准样品应说明其特性值获得所依据的原理和方法。

5.5.2 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四种方式之一进行:

a) 单个实验室采用一种基准方法(如重量法)测量。应用本方式测定的环境标准样品主要包括标准气体、标准溶液和特性值以纯度表示的标准样品。

b) 单个实验室采用一种或多种独立的标准方法测量。标准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难以采用基准方法测量的标准气体、标准溶液和特性值以纯度表示的标准样品。

c) 多个具有资质的实验室组成的实验室网络采用一种或多种已证明其准确度的方法测量。应用本方式测定的环境标准样品主要为天然基体环境标准样品。

d) 多个具有资质的实验室组成的实验室网络采用特定方法测量，只给出该方法评定的特性值。应用本方式测定的环境标准样品主要为限定监测分析方法的环境标准样品。

5.5.3 测定数据的基本要求

5.5.3.1 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。

5.5.3.2 每个特性测定数据的最少组数取决于所选分析方法。当采用基准方法测定时，一般不少于 3 组独立测定数据；当采用实验室网络协作测定时，不少于 8 组独立测定数据；当定值不确定度小于实验室间重复性标准偏差的三分之一时，不少于 9 组独立测定数据。

5.5.4 测定数据的处理方法

5.5.4.1 所有测定数据应先剔除已查明原因的可疑值，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，再采用科克伦（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。

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

5.5.4.3 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。

5.5.4.4 当数据服从正态分布或近似正态分布时，既可将所有合格测定数据视为一组新的数据组，计算平均值和标准偏差；也可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，再计算新数据组的平均值和标准偏差。

5.5.4.5 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。

5.5.4.6 环境标准样品定值不确定度按照 JJF1059.1 有关规定进行评定。

5.6 特性值的评定与表示

5.6.1 标准值

环境标准样品的标准值为特性值测定结果的平均值。

5.6.2 不确定度

环境标准样品的不确定度为扩展不确定度，由定值不确定度、均匀性不确定度和长期稳定性不确定度合成。包含因子的确定是基于特性值的分布函数和置信水平，若特性值的分布函数服从正态分布或近似正态分布，置信水平为95%时，包含因子一般为2。

5.6.3 特性值的表示方法

环境标准样品的特性值一般表示为“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/T 8170的规定进行修约，一般保留三位有效数字。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值，可只给出参考值，并将数值加括号表示。

5.7 证书与标签

5.7.1 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。

5.7.2 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、标准值和不确定度、测定方法、定值日期、有效期等。

5.7.3 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，应加注健康和安等警示信息。

5.8 包装、贮存与运输

5.8.1 环境标准样品的包装应满足 GB/T15000.6 的通用要求。

5.8.2 环境标准样品应贮存于专门设施中，并在贮存过程中定期检查环境标准样品特性值的稳定性。

5.8.3 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值不会发生显著变化。

5.9 重复制备

5.9.1 环境标准样品应由原研制单位根据环境保护标准工作的实际需要，进行重复制备。

5.9.2 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。采用基准方法测定时，独立测定数据不少于 2 组；当采用环境监测分析方法标准测定时，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。

5.9.3 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。

附录 A
(规范性附录)
环境标准样品均匀性检验

A.1 单因素方差分析

为检验样品的均匀性, 抽取 i 个样品 ($i=1、2、\dots、m$), 每个样在重复条件下测试 j 次 ($j=1、2、\dots、n$)。

$$\text{每个样品的测试平均值} \quad \bar{x}_i = \sum_{j=1}^n x_{ij} / n_i \quad (\text{A.1})$$

$$\text{全部样品测试的总平均值} \quad \bar{x} = \sum_{i=1}^m \bar{x}_i / m \quad (\text{A.2})$$

$$\text{测试总次数} \quad N = \sum_{i=1}^m n_i \quad (\text{A.3})$$

$$\text{自由度} \quad f_1 = m - 1 \quad (\text{A.4})$$

$$\text{自由度} \quad f_2 = N - m \quad (\text{A.5})$$

$$\text{瓶间平方和} \quad SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad (\text{A.6})$$

$$\text{瓶间方差} \quad MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} \quad (\text{A.7})$$

$$\text{瓶内平方和} \quad SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} n_i (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad (\text{A.8})$$

$$\text{瓶内方差} \quad MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} \quad (\text{A.9})$$

$$\text{统计量} \quad F = \frac{MS_1}{MS_2} \quad (\text{A.10})$$

A.2 瓶间均匀性不确定度 (U_{bb}) 的评估

当采用重复性良好的测量方法进行均匀性研究时, 瓶间均匀性不确定度可采用下式进行评估, 即:

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_1 - MS_2}{n}} \quad (\text{A.11})$$

当采用重复性欠佳的测量方法进行均匀性研究时,瓶间均匀性不确定度可采用下式进行评估,即:

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_2}{n}} \sqrt{2/f_2} \quad (\text{A.12})$$

附录 B
(规范性附录)
环境标准样品稳定性检验

B.1 趋势分析法

采用稳定性监测数据考察环境标准样品特性值在贮存时间内是否存在显著变化趋势。

假定特性值变化与贮存时间之间存在线性关系，考查相关统计量的显著性水平。 X 表示稳定性监测的时间（月）， Y 表示每次稳定性监测的检验结果，则存在 $Y = b_1X + b_0$ 。

通过下述公式分别计算斜率 b_1 及其标准偏差 $s(b_1)$ ，然后比较斜率的绝对值 $|b_1|$ 和 $t(\alpha, n-2) \times s(b_1)$ 的大小（其中， n 为稳定性检测次数， α 为 t 检验分位数的置信水平），考察斜率 b_1 的显著性。

$$\text{斜率} \quad b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (\text{B.1})$$

$$\text{截距} \quad b_0 = \bar{Y} - b_1\bar{X} \quad (\text{B.2})$$

线性回归各点的标准偏差：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1X_i)^2}{n-2}} \quad (\text{B.3})$$

斜率 b_1 的标准偏差：

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (\text{B.4})$$

式中， n 为稳定性检测次数。

$|b_1|$ 小于 $t(\alpha, n-2) \times s(b_1)$ ，表明特性值在贮存时间内不存在显著变化趋势，样品稳定；

$|b_1|$ 大于 $t(\alpha, n-2) \times s(b_1)$ ，表明特性值在贮存时间内存在显著变化趋势，样品不稳定。

B.2 稳定性不确定度的评估

当统计检验显示环境标准样品没有显著的随时间变化趋势时，可采用公式（B.5）评估稳定性不确定度：

$$u_{ls} = s(b_1) \cdot t \quad (\text{B.5})$$

式中： $s(b_1)$ ——斜率 b_1 的标准偏差；

t ——稳定性检验的时间间隔（月）。
