

《环境监测用液体标准物质比对通用技术规范》

国家计量技术规范编制说明

一、任务来源

根据全国生态环境监管专用计量测试技术委员会关于制订《环境监测用液体标准物质比对》计量技术规范的工作安排，由中国环境监测总站作为第一起草单位组织制订工作，中国计量科学研究院、生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所、江苏省环境监测中心、广东省生态环境监测中心和重庆市生态环境监测中心参加规范的制订工作。

二、编制依据

起草小组主要引用和参考了以下规范、标准等文件的最新版本。

1. JJF1001-2011 通用计量术语及定义
2. JJF1005-2016 标准物质通用术语及定义
3. JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示
4. JJF1059.2-2012 用蒙特卡洛法评定测量不确定度
5. JJF1117-2010 计量比对
6. JJF1117.1-2012 化学量测量比对
7. JJF1186-2018 标准物质证书和标签要求
8. JJF1343-2022 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估
9. JJF1507-2015 标准物质的选择与应用
10. JJF1854-2020 标准物质计量溯源性的建立、评估与表达计量技术规范 JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范
11. JJF1960 标准物质计量比对计量技术规范
12. GB/T6379-1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）
13. 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 exercised by national services of legal metrology. Basic principles）
14. 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)

三、编制背景

环境监测用液体标准物质作为关键“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。常用的无机液体标准物质如高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮、重金属等，有机液体标准物质如有机磷、有机氯、醛酮，以及新 POPs 等。我国地表水分析常用的光度法、滴定法、仪器分析等监测方法的应用均需采用液体标准物质对仪器设备进行校准，或作为质控样对监测过程进行质量控制，因此液体标准物质的质量对于监测数据的质量有着显著的影响。

当前，我国的液体标准物质品牌众多，相关部门检查发现液体标准物质由于原料差异、定值方法不用，量值易出问题。特别是多组分液体标准物质，由于组分间干扰等原因，量值也易出现问题。此外，还存在标准物质证书不规范甚至假冒问题。

为了进一步加强对标准物质的监管，2020 年 8 月，国家市场监督管理总局发布了《关于加强计量比对工作的指导意见》，其中提出“加强标准物质计量比对。重点选择与环境保护等密切相关，质量风险较高的标准物质，加大计量比对组织力度。强化计量比对在标准物质监管等方面的技术支撑作用”和“计量比对传递标准（样品）或参考值应当溯源到国家计量基准、社会公用计量标准、国家标准物质；无法溯源的，可通过其他方式溯源到国际互认的校准与测量能力”。2020 年 11 月，国家市场监督管理总局发布了《计量比对管理办法（征求意见稿）》，其中提出“鼓励国务院有关主管部门将计量比对作为监督检查的手段，可参照本办法另行制定本部门行业计量比对管理办法”。国家市场监管局《2021 年全国计量工作要点》中指出要“强化国家标准物质质量核查比对，强化计量监督管理体系，不断提升标准物质质量”。2021 年 12 月，国家市场监督管理总局发布了《市场监管总局关于加强标准物质建设和管理的指导意见》，其中提出“强化标准物质专业技术监管要求，充分运用盲样测试、计量比对、现场考核、抽查检验等手段，加强标准物质研制生产机构能力保持状况的监管”、“加强标准物质实际量值和不确定度与标称值是否相符的技术核查”和“加强标准物质核查技术方法研究，研究制定和完善标准物质生产能力、质量管控、抽查取样、量值比对、验证核查相关技术规范，细化标准物质制备、定值和评价技术要求，提升标准物质监管技术能力”。

2017 年，中共中央办公厅、国务院办公厅印发的《关于深化环境监测改革提高环

境监测数据质量的意见》中提出了“健全国家环境监测量值溯源体系”的明确要求。通过开展环境监测用标准物质计量比对，发现当前环境监测用标准物质现存问题，倒逼其质量提升是完善国家环境监测量值溯源体系的有力举措。现有《JJF1117-2010 计量比对技术规范》和《JJF 1117.1-2012 化学量测量比对技术规范》虽然对计量比对进行了相关规范，但是没有结合监测行业需求，提出比对内容要求和结果评价方法。尤其是液体标准物质在包装大小、用途上与气体标准物质也存在较大差异，如：由于包装体积较小，单个样品重复测定次数受限；用于实际样品加标等质控用途时，涉及的评价内容也不尽相同。因此，现有技术规范的针对性明显不足，不能满足环境监测用液体标准物质的计量比对要求。

因此，响应两办意见和总局的要求，为进一步提升环境监测数据质量，不断提升标准物质质量，有必要对环境监测用液体标准物质的比对核查起草专门的计量技术规范，以便更加有效的执行相关标准物质的比对核查，强化计量监督管理。本规范作为JJF 1960-2022《标准物质计量比对计量技术规范》的增补，针对液体标准物质的自身特点和在环境监测领域的应用特点，细化相关技术要求，可为环境监测用液体标准物质的计量比对和监督检查、标准物质的量值确认和计量性能评价提供技术参考，进一步促进我国环境监测用液体标准物质的质量提升。

四、编制过程

2022年1月，中国环境监测总站向全国生态环境监管专用计量测试技术委员会提出规范制订工作建议。

2022年3月，全国生态环境监管专用计量测试技术委员会经过论证同意立项。

2022年10月，起草小组完成制订的《环境监测用液体标准物质比对技术规范》第一版初稿。

2022年11月，按照全国生态环境监管专用计量测试技术委员会《关于2022年国家计量技术规范制修订项目开题论证会的通知》要求，中国环境监测总站组织了线上开题论证会，会上起草小组汇报了制订进展，并听取了专家们的意见和建议。

2023年6月，起草小组完成针对调度会上的意见建议，修改完善并形成本征求意见稿。

2023年7月6日，按照全国生态环境监管专用计量测试技术委员会要求，起草小组邀请本规范主审专家和跟踪专家等5位专家组成专家组召开了调度会。专家组听取

了项目负责人对规范编制情况的汇报，审阅了技术规范初稿和编制说明，经讨论和质询，专家组认为该规范初稿科学严谨，技术路线合理，编制说明详实，建议完善规范初稿后，尽快形成征求意见稿；并提出修改意见，一是补充完善标准物质适用性评价的有关内容，二是为确保规范结构清晰，考虑合并部分章节并调整章节顺序。会后，起草小组按专家意见补充完善了“7 环境监测适用性评价”，将比对样品、结果评价、质量控制等部分按照逻辑顺序进行了重新排序。

五、编制原则

本技术规范主要依据现行有效的技术规范、国家或国际标准，针对环境监测用液体标准物质比对过程中质量和技术活动提出规范性要求。本技术规范主要依据现行有效的技术规范、国家或国际标准，针对环境监测用液体标准物质比对过程中质量和技术活动提出规范性要求。如比对相关术语定义、流程设计、评价方法等参考了 JJF 1001-2018《通用计量术语及定义技术规范》、JJF 1005-2016《标准物质通用术语和定义》、JJF 1117-2017《计量比对》、JJF 1117.1-2012《化学量测量比对技术规范》和 JJF 1960-2022《标准物质计量比对计量技术规范》中相应的内容；对参考值计量溯源性进行了要求，参考了 OIML D18 《测量中的标准物质的使用通则》、JJF1854-2020《标准物质计量溯源性的建立、评估与表达计量技术规范》等对计量溯源性的规定；对参考值获取过程的测量和校准方法进行了要求，提出了单点、多点两种校准方法，参考了 JJF 1507-2015《标准物质的选择与应用》和 GB/T6379-1《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）》的有关规定；对于测量方法的选择、确认及处理，参考了 GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》、GB/T 32467-2015《化学分析方法验证确认和内部质量控制术语及定义》和 JJF1343-2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》的相关规定；对于通过测量获得参考值，参考值的不确定度评定，参考了 JJF 1507-2015《标准物质的选择与应用》、JCGM 100:2008《测量数据的评价—测量中不确定度的表达导则》、EURACHEM/CITAC Guide CG 4《分析测量中的不确定度的量化，第二版》、JJF1343-2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》和 JJF 1059.2-2012《用蒙特卡洛法评定测量不确定度》的有关规定；鉴于 JJF1186-2018《标准物质证书和标签要求》提到标准物质证书的要求，在本技术规范中对于环境液体标准物质的质量评估也在标准物质稳定性和标准物质证书方面也进行了要求。

编写格式上，按照 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》中的要求，从术语及定义、比对类型及流程、参考值及其计量溯源性、测量方法的选择、参考值的不确定度评定、稳定性核查、干扰组分检查、证书形式检查、比对结果的判定、比对总结报告等方面进行了描述和说明。本规范适用于指导环境监测用液体标准物质比对工作，为液体标准物质的质量评价提供了技术参考。

六、主要内容

本规范在制定时，格式上参照了 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》，内容上主要包括 9 个章节：1 适用范围，2 引用文件，3 术语和定义，4 比对项目策划，5 项目实施，6 量值比对结果评价，7 环境监测适用性评价，8 总结报告，9 资料归档。下面对于规范草稿中的部分条款进行说明：

七、情况说明

1 适用范围

本规范适用于环境监测用标准溶液的计量比对和行业适用性评价，也可为标准溶液特性量值核查、特性量值确认、监测实验室标准物质选用、期间核查提供依据。

2 引用文件

按照审定意见要求，查询规范全文和标准全文公开系统，并核对规范和标准代号和名称。对于本规范正文中引用的文件均作为引用文件。

3 术语及定义

规范明确作为 JJF 1960-2022《标准物质计量比对计量技术规范》的增补，针对液体标准物质的自身特点和在环境监测领域的应用特点提出要求。因此，在术语定义中，为了与之前的技术规范保持一致，JJF 1001、JJF 1005 中的相关术语、JJF 1117 中规定的术语“主导实验室”和“参比实验室”、JJF 1117.1 中规定的“比对参考值”、“比对等效度”、JJF 1960 中规定的“标准物质质量值比对”适用于本规范。对国际计量比对、主导实验室和专家实验室的能力及测量结果公正性等进行了补充说明。

4 比对项目策划

该章节分为制定计划和项目实施方案两部分，其中制定计划主要明确了比对项目

的提出原则，计划的内容主要包括比对项目、应用领域、时间安排、测试方式等内容。项目实施方案中明确了项目概述、技术依据、技术方案等内容。另外明确，本规范中涉及的环境监测用液体标准物质通常为市售或已售标准物质样品，主导实验室通常不制备标准物质，因此，本规范中的量值比对类型主要对应 JJF 1960-2022《标准物质计量比对技术规范》中的比对类型 2 和类型 3。

在遵照 JJF 1960-2022 比对流程相关要求的基础上，进一步细化了比对流程，绘制流程图。

5 项目实施

项目实施中包括开展调查、比对样品、比对目标及内容、测量方法的选择、参考值及不确定度评估、质量控制共 6 个比对项目实施的关键环节，主要针对环境监测行业需求和工作特点，提出了相关环节的技术要求。

(1) 开展调查部分提出，为提高比对结果的代表性，提出比对前应对计划项目监测的标准物质情况开展调查，包括使用情况调查和市售情况调查，以选择监测工作中实际应用的品种、浓度和基体等开展比对。

(2) 比对样品部分提出，在调查基础上，同时结合市售情况，选择能够采购到的样品，制定比对样品清单，明确比对样品采购数量和采购要求等。样品采购方式可以根据主导实验室的需求，直接采购或委托第三方进行匿名采购。必要时，可由主导实验室不承担测试任务的人员或第三方实验室对待测样品进行盲样编码，隐去待测样品浓度、生产厂商信息，以保证测试过程的公正性。

(3) 比对目标及内容部分提出，主导实验室可根据待测样品计量溯源性，选择合适的评价内容，制定合理的评价目标。比对内容主要包括量值准确性评价、量值一致性评价、量值稳定性评价、监测适用性评价等内容。可根据比对目标选择某一项或几项比对内容，并逐一对各项比对内容进行了表述。

(4) 测量方法的选择部分除明确参考标准选择的要求外，还分别针对量值核查和监测适用性核查的测量方法选择基本原则。校准方式的选择中提出了单点和多点校准模型的选择依据，各类校准模型下校准测量不确定度的评定可参考 JJF1507。

(5) 比对样品的参考值及不确定度评估部分，重点规范明确了比对样品的参考值及其不确定度一般由主导实验室提供。或由主导实验室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。

参考值的计量溯源性主要包含以下几方面内容：

一是参考标准的计量溯源性：测量所使用的参考标准原则上应是校准等级序列中更高等级的液体标准物质。如：比对样品如果是非国家有证标准物质，参考标准可以选择国家二级有证标准物质、国家一级有证标准物质或国际计量比对取得等效互认的标准物质；比对样品如果是国家二级有证标准物质，参考标准可以选择国家一级有证标准物质或国际计量比对取得等效互认的标准物质。

二是测量方法的计量溯源性：测量方法应溯源性清晰，具有较优的不确定度水平，并提供有关测量与不确定度评定的详细信息，用于比对参考值及其不确定度的评定。必要时，应采用两种以上不同原理的独立测量方法，证明对于比对中规定的被测量，测量方法不存在显著系统偏差。

三是主导实验室和专家实验室共同测量和赋值时，专家实验室的能力和所选用的测量方法应经过验证或确认。规范给出了测量方法验证确认方法：主导实验室和专家实验室间的测量结果应参照 JJF1117.1 进行相容性检验或满足以下公式：

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

其中： \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%置信概率下，k=2。

规范明确了主导实验室和专家实验室可采用各自的测量结果作为参考值，对待测量样品的量值进行评价。由于主导实验室和专家实验室的量值评价结果基于各自的测量结果得出，故存在评价结果一致和不一致两种不同的情况，规范对此也进一步明确：若评价结果一致，则为最终评价结果。若评价结果不一致，可参照《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》“7.5”，将主导实验室和专家实验室测定结果及其标准不确定度进行合并后，对待测量样品的量值进行评价。合并前，确认测量数据符合正态分布后，可先进行组内可疑值检验，再进行组间数据等精度检验。当各组数据不等精度时，对参考值 x_{ref} 及其标准不确定度 $u(x_{ref})$ 的加权计算方式如下：

$$x_{ref} = \sum w_i \bar{x}_i \quad (2)$$

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

$$u(x_{\text{ref}})=\sqrt{\sum w_i u_{x_i}^2} \quad (4)$$

当测量结果等精度时，再检验各组数据平均值是否有显著性差异，当无显著性差异，比对参考值转化为算数平均值，比对参考值的不确定度采用等权方式合成。

此外，参考值不确定度评估部分明确了参考值的不确定度来源包括测量模型的不确定度贡献和方法精密度的不确定度贡献。评估测量模型的不确定度贡献，可以采用 GUM 法，也可以采用 MCM（蒙特卡罗）法。评估测量模型的不确定度评估可以参考 JJF1059.1、JJF1059.2、JJF1117.1 等，采用 GUM 法、MCM（蒙特卡罗）法等进行评定。

（6）质量控制

规范按照样品发放、样品测试前、测试中以及数据处理，提出了各环节主要的质量控制要求。明确了比对测试的质量控制手段，主导实验室应根据实验方法、测试周期、样品数量等因素，精密度测试、质控样测试、加标回收率测试、空白测试等。质控要求通常不低于环境监测标准方法中的质控要求，也可在环境监测领域广泛应用且经过验证的非标方法，结合比对项目特性以及仪器性能等进行质量控制要求的设置。

6 量值比对结果评价

该部分与 5.3 比对目标及内容部分的评价内容一一对应提出了各项内容的别对结果评价方法。其中：对比对结果准确性/一致性的判定重点明确了常用的两种方法的具体计算方法，即 En 值法和双变量加权线性回归法。

此外明确了稳定性评价的方法。规范根据液体标准物质组分化学性质活泼与否，明确了主导实验室可根据目标组分的性质，对参比实验室送来的比对样品进行稳定性核查，即对于活泼性组分或微量组分建议开展稳定性核查，对于稳定性组分可以不做稳定性核查。

考虑到液体标准物质的有效期有长有短，规范明确了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。

7 适用性核查

考虑到环境监测机构多依据环境监测标准方法开展监测工作，标准方法中对于质

量控制的指标的规定是保证监测数据准确可靠的重要手段，而质量控制指标多使用标准物质进行测定，故本规范对于液体标准物质与现行环境监测方法的适用性核查进行了明确。主要分为“标准溶液样品量值及其不确定度的适用性评价”、“标准溶液样品使用方法的可操作性评价”、“前处理操作影响评价”、“标准溶液样品的定值方法与环境监测标准方法的可比性评价”、“标准溶液样品证书规范性评价”五个方面。

（1）标准溶液样品量值及其不确定度的适用性评价

标准溶液的标称值和不确定度均应与环境监测样品浓度水平和方法的质控要求匹配。若标称值过低或过高，稀释操作难以匹配分析方法标准曲线或者实际样品浓度，则不适用于环境监测工作。

标准物质参考值的扩展不确定度应与环境监测标准中的质控样测定结果相对误差、标准浓度点的最大允许误差、加标回收率测试、平行样品测试相对偏差等要求相适应。原则上参考值的扩展不确定度应不大于上述指标要求。

根据监测工作的数据质量需求，提出偏移度评价指标，采用测试值相对标称值的相对误差，即偏移度（R）评价某一比对样品标称值与参考值的一致程度。R 值计算如下：

$$R(\%) = \frac{C_d - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (5)$$

其中，R(%)为相对误差； C_s 为生产厂商出具认定证书标注的标称值（ $\mu\text{mol/mol}$ ）； C_d 为测试实验室的测量值（ $\mu\text{mol/mol}$ ）

主导实验室可以根据比对目标、监测分析方法或结果的正确度、精密度要求，提出 R 的判定指标 R_0 。当 $|R| \leq R_0$ 时，说明标称值与参考值之差在合理的预期内，比对样品的量值相对准确；当 $|R| > R_0$ 时说明标称值与参考值之差没有达到合理的预期，比对样品的标称值相对不准确。

（2）标准溶液样品使用方法的可操作性评价

标准溶液样品的使用方法应与环境监测标准中的实验操作相适应，尽量符合环境监测实验室分析中约定俗成的操作方法。

（3）前处理操作影响评价

若标准方法中明确规定需要做实际样品加标测试、空白加标测试，则需要评价前

处理操作对比对样品量值的影响。可分别测试前处理操作前后比对样品的量值，参考标准方法中加标回收率评价其相对偏差。

（4）标准溶液样品的定值方法与环境监测标准方法的可比性评价

标准溶液的定值方法应尽量与主流的环境监测标准方法原理相近，标准溶液的定值方法与环境监测标准分析方法不同的，应进行方法比对，验证定值方法与环境监测方法是否可比，若不可比，则不建议用于环境监测。

（5）证书规范性检查

主导实验室可对比对样品的标准物质证书进行形式检查，检查依据 JJF1186 和 GB/T15000.4 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/>）”检查标准物质的取证范围、有效期等信息是否真实、准确。

8 总结报告

规范明确了比对总结报告的编写应遵照 JJF 1960-2022《标准物质计量比对计量技术规范》执行。除此之外，如果在比对执行期间还进行了稳定性核查、干扰组分检查、证书形式检查或进行了使用中的潜在风险分析，则相关内容也应该写入比对总结报告中。特别明确了比对数据资料的保密要求，以及比对结果需通过论证与审定的要求。

规范特别明确，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物质准确性形成严格的统计意义上的评估，因此比对总结报告应注明“所提供的数据仅代表被抽测比对样品的质量水平”。

9 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。

《环境监测用液体标准物质比对技术规范》起草小组

2023年7月28日