

《环境监测用气体标准物质比对》

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《环境监测用气体标准物质比对》计量技术规范的工作安排，由中国计量科学研究院作为第一起草单位组织制订工作，中国环境监测总站、生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所、北京市生态环境监测中心和上海市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. JJF1117-2010 计量比对
4. JJF1117.1-2012 化学量测量比对
5. JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范
6. JJF1343-2022 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估
7. JJF1344-2012 气体标准物质研制（生产）通用技术要求
8. JJF1186-2018 标准物质证书和标签要求
9. JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示
10. JJF1059.2-2012 用蒙特卡洛法评定测量不确定度
11. JJF1507-2015 标准物质的选择与应用
12. OIML D18 国家法定计量服务部门覆盖的计量控制领域内有证标准物质的使用基本原则（The use of certified reference materials in fields covered by metrological control exercised by national services of legal metrology. Basic principles）
13. 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）
14. 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）

15. ISO 14167:2018 气体分析 校准混合气体的通用质量要求和计量溯源性 (Gas analysis - General quality aspects and metrological traceability of calibration gas mixtures)
16. ISO 12963:2017 气体分析 基于单点和双点校准的用于混合气体组成测定的比较法 (Gas analysis - Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one-and two-point calibration)
17. ISO 6143:2001 气体分析 用于校准混合气体组成测定和检验的比较法 (Gas analysis - Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures)
18. ISO 6142-1:2015 气体分析 校准混合气体的制备 第一部分: 称量法制备一级混合气体 (Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures)
19. ISO 15796:2005 气体分析 分析偏倚的研究与处理 (Gas analysis - Investigation and treatment of analytical bias)
20. GB/T 35861-2018 气体分析 校准用混合气体使用过程中的一般质量保证 指南
21. GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南
22. 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
23. GB/T 10628-2008 气体分析 校准混合气组成的测定和校验 比较法
24. GB/T 6379.1-2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分: 总则与定义
25. GB/T 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分: 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
26. HJ 818-2018 环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统运行和质控规范

三、编制背景

用于统一量值的标准物质是一种计量器具,标准物质的准确性、一致性、稳定性和标准物质证书的规范性对于标准物质的量传应用非常重要。气体标准物质在环境监测领域尤其是气体环境监测方面有着广泛的应用,对于环境监测数据的“真、准、全”

发挥着重要的作用。

随着环境监测领域对气体标准物质的需求逐渐增多，国内环境监测用气体标准物质产品也逐渐增多，供应呈现出多元化、多地化的发展趋势。国家市场监督管理总局和生态环境部都非常重视环境监测用气体标准物质的质量，近年来组织了多次针对环境气体标准物质的计量比对研究，数据显示当前标准物质市场供应还存在部分产品质量问题。

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。重点选择与食品安全、医疗卫生、环境保护、产品质量安全、安全生产等密切相关，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研制、生产、应用、定级鉴定、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”。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”。

计量比对，是标准物质监管的一个重要手段，也是盲样测试、监督考核的方法基础，将为环境监测用标准物质的监督管理和质量提升发挥重要的作用。《JJF1117-2010 计量比对》技术规范和《JJF 1117.1-2012 化学量测量比对》技术规范虽然内容丰富，但是他们是基础性的技术规范；《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》是组织、实施和评价标准物质比对的基础性文件，虽然增强了对标准物质比对的针对性，但是环境监测用气体标准物质尤其自身的特点，一是领域要求的特点，例如稳定性、干扰性，二是气体标物的特点，例如测量方法、包装形式等，因此现有的技术规范还

无法精确支撑环境监测用气体标准物质比对的具体实施。本规范作为《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》的增补，针对气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，可为环境监测用气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气体标准物质的质量提升。

四、编制过程

2021年9月，中国计量科学研究院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。

2021年10月，中国计量科学研究院和中国环境监测总站联合召开规范制订工作讨论会，邀请了标准物质管理办公室、广州计量检测技术研究院和江苏省环境监测中心的专家与会讨论交流。会议结论：该技术规范的提出具有较强的针对性和实用价值；技术规范框架内容合理，要素全面，技术路线可行；建议注重环境监测领域的应用现状，侧重于气体标准物质的比对技术要求。

2021年10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2月，起草小组完成制订的《环境监测用气体标准物质比对技术规范》第一版初稿。

2022年3月，全国生态环境监管专用计量测试技术委员会秘书处组织“关于召开2021年国家计量技术规范制修订项目调度会”，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。

2022年5月，起草小组完成针对调度会上的意见建议，修改完善并形成第二版初稿。

2022年5月，中国计量科学研究院和中国环境监测总站联合组织视频会议，邀请起草小组成员和跟踪专家，审阅第二版初稿，形成征求意见稿，并同意提交委员会征求意见。

2022年8月-x月，完成征求意见稿，再次修订，形成送审稿。

2022年9月，由全国生态环境监管专用计量测试技术委员会组织会议，对送审稿等资料审定。

2022年x月，起草小组按审定意见再次修订（意见回复请见第八条），形成报批稿。

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，针对环境监测用气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 JJF1001、JJF1005、JJF1117、JJF1117.1 和 JJF1960 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、ISO 14167:2018 和 GB/T 35861-2018 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、双点、线性、零跨等多个校准方法，参考了 JJF1507-2015、ISO 12963:2017、ISO 6143:2001 和 HJ 818-2018 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、GB/T 32467-2015 和 ISO 15796:2005 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 JJF1507-2015、JCGM 100:2008、EURACHEM/CITAC Guide CG 4、ISO 12963:2017、ISO 6143:2001、JJF1059.1-2012 和 JJF1059.2-2012 的有关规定；鉴于 JJF1344 提到气体标准物质的稳定性、JJF1186 提到标准物质证书的要求，在本技术规范中对于环境气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《JJF1071-2010 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气体标准物质比对工作，为气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《JJF1071-2010 国家计量校准规范编写规则》，内容上主要包括个章节：1 范围，2 引用文件，3 术语和定义，4 比对类型及流程，5 参考值的确定，6 稳定性核查，7 干扰组分检查，8 证书形式检查，9 比对结果的判定，10 比对总结报告。下面对于规范草稿中的部分条款进行说明：

七、情况说明

1 范围

本规范对环境监测用气体标准物质比对的实施和关键技术参数进行了规定，适用于能够获得更高等级的气体标准物质作为参考标准的环境监测用气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，以及行业适用性评价。当缺少上一级参考量值溯源用标准物质的情况不适用于本标准。

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《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》的增补，针对气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，JJF1001、JJF1005 中的相关术语、JJF1117 中规定的术语“主导实验室”和“参比实验室”、JJF1117.1 中规定的“比对参考值”、“比对等效度”、JJF1960 中规定的“标准物质质量值比对”、JJF1344 中规定的“气体标准物质”适用于本规范。

为了提出气体标准物质的特点，对气体标准物质的存在形式、计量溯源性、浓度单位和国际计量比对进行了补充说明。

4 比对类型及流程

为便于对环境监测用气体标准物质产品的计量性能进行综合性评判，本规范的实施重点针对《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》中的比对类型 2 和类型 3。

环境监测用气体标准物质的比对流程、前期准备、比对方案和数据处理在遵照《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》的相关要求执行下，可参考规范附录 A 具体实施。

5 参考值的确定

规范明确了主导实验室提供比对样品的参考值及其不确定度。

5.1 参考值及其计量溯源性

规范明确了参考值及其计量溯源性获得的两种方式。

方式 1：主导实验室通过测量比对样品，获得参考值及其不确定度，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气体标准物质。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。当两家主导实验室联合主导比对时，所使用的参考标准应通过一致性验证。

方式 2：当缺少上一级参考量值溯源用标准物质时，可选用使用占比较高且校准等级序列较高的标准物质作为参考标准，由主导实验室联合专家实验室共同开展测量，比对参考值的确定可参照《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》“7.5”执行。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。

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。

5.2 测量方法的选择

规范明确了当主导实验室测量比对样品时，应优先选择准确性好、精密度高和不确定度小的测量方法，必要时应进行方法确认。参考 GB/T 27417-2017，针对某一测量方法，方法特性参数的确认，可以包括但不限于：选择性、测量范围、线性范围、检出限、定量限、正确度、精密度、测量不确定度等。

针对气体测量的提到，规范还指出：

(1) 对于气体成分测量而言，通常一个完整的测量方法，不仅包括所用分析仪器，还包括：气体前处理和进样方式、对分析仪器测量结果进行校准所使用的方法、重复测量的次数、数据处理和不确定度评价等。如非必要，测量时尽量不要对标准气体进行容器转换、稀释等操作。

(2) 应该对测量方法中气体进样方式进行严格的控制，以便获得准确的测量结果。尤其是当被测样品或者参考标准之间的气体保存方式或者压力状态有显著差异时，应选择合适的进样方式，并严格控制，确保不同的气体有相同的进样状态（如：压力、温度、流量等）。当在前处理中使用富集手段或必须稀释时，其对测量结果的准确性和不确定度的影响应充分评估。

(3) 对分析仪器测量结果进行校准，优先使用校准等级序列中更高等级的气体标

准物质作为参考标准。通常校准方法可以采用但不限于单点校准、双点校准、线性回归校准、零跨校准等。一般来说，提高校准频率和缩小参考标准与被测样品的浓度差异，通常可以获得更加准确的测量结果。

(4) 对于某种气体存在两种或以上测量方法，且测量结果存在差异，主导实验室应根据方法确认结果选择无偏倚和不确定度小的测量方法。必要时可采用两种以上不同原理的独立测量方法，证明针对比对中规定的被测目标组分，验证所选择的测量方法不存在显著偏倚。如果发现有系统性偏倚，应对测量方法进一步研究和优化，明确偏倚的来源并加以消除。在确保准确性和精密度前提下，主导实验室原则上应优先选择环境监测领域常用的测量方法原理，但测量方法不限于标准方法，经过性能确认的非标方法也可用于本规范中的比对测试。

在 5.2.1 对单点校准的使用前提进行了介绍，并且在附录 B 中给出了基础测量模型及其不确定度评定的例子，在附录 C 中给出了具体测量模型和不确定度评定的例子。同时提出，当使用单点校准时，为了获得更加精准的测量结果，可以采用精确匹配单点校准、交替高频单点校准、或者两者同时使用。对精确匹配单点校准的注意事项进行了说明，在附录 D 中给出了交替高频单点校准的基础测量模型和不确定度评定的例子。

在 5.2.2 对双点校准的使用前提和注意事项进行了介绍，并且在附录 E 中给出了基础测量模型及其不确定度评定的例子。

在 5.2.3 对线性回归校准的分类、使用前提和注意事项进行了介绍，并且在附录 F 中给出了普通线性最小二乘法回归校准的基础测量模型及其不确定度评定的例子，在附录 G 对加权双变量线性回归法进行了介绍。

在 5.2.2 对零跨校准的使用前提和注意事项进行了介绍，并且在附录 H 中给出了基础测量模型及其不确定度评定的例子。

5.3 参考值的不确定度评定

规范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两个方面。

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。无论何种方法，首先都应根据具体的测量及校准方法建立测量模型，并根据方法

确认中性能参数的表现发现对测量结果有显著影响的参数，并将该参数引入到测量模型中，优化完善该测量模型。附录 I 给出了评估方法精密度引入的不确定度的方法，需要注意的时，在对测量数据进行统计处理时，要先进行正态分布检验、可疑值检验、等精度检验。

6 稳定性核查

规范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。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，建议时间间隔选择六个月及以上；若参比实验室声称其比对样品的有效期为半年，建议该时间间隔选择三个月及以上。

7 干扰组分检查

考虑到环境监测用气体标准物质中如果含有干扰组分，可能对特性量值的定值或对该标准物质的使用产生影响，例如一氧化氮成分的气体标准物质中可能存在二氧化氮杂质干扰。规范明确了主导实验室可根据比对样品气体的组成性质、应用场景（监测方法、环境条件），对比对样品气体中可能存在的干扰组分进行预估，并采用稳健可靠的分析测量方法对干扰组分进行定量测量。

8 证书形式检查

规范明确了主导实验室可对比对样品附带的标准物质证书进行形式检查，检查依据《JJF1186 标准物质证书和标签要求》及其更新版本执行。

9 比对结果的判定

规范明确了对比对结果准确性的判定可以采用 En 值法或等效度法，此外还可对稳定性和使用中存在的潜在风险进行分析评估。

9.1 准确性

规范明确了采用 E_n 只法判定准确性使用的公式，对于 E_n 值大于等于 1 或小于 1 的情况进行了说明，并在附录 J 中给出了一个具体例子。

也可以使用等效度法评价比对结果。规范明确了该方法使用时的两个关键参数 d_i 和 $U(d_i)$ ，写明了判定的依据，并列举了用等效图展示等效度法评价结果的图例，对图例中的横纵坐标和标识进行了说明。

9.2 稳定性

规范明确了主导实验室如果进行稳定性核查，可根据核查结果进行该比对样品的稳定性评估。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 E_n 值评价。当两次 E_n 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。

9.3 适用性

主导实验室可依据相关环境监测标准方法中明确提出的准确度等指标要求，评价比对样品与相关监测方法的适用性。

9.4 使用中的潜在风险

规范明确了如果比对中进行了干扰组分检查和证书形式检查。可根据检查结果对该标准物质在使用中可能存在的风险进行评估。其目的是引导标准物质的改进、标准物质的选择和使用、以及测量方法的改善。

10 比对总结报告

规范明确了比对总结报告的编写应遵照《JJF1960-2022 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。

《环境监测用气体标准物质比对技术规范》起草小组

二零二二年九月二日