

分析测试

质量保证

全国化工标准物质委员会 编

FXCS

FENXICESHI
ZHILIANG
BAOZHENG

ZLBZ

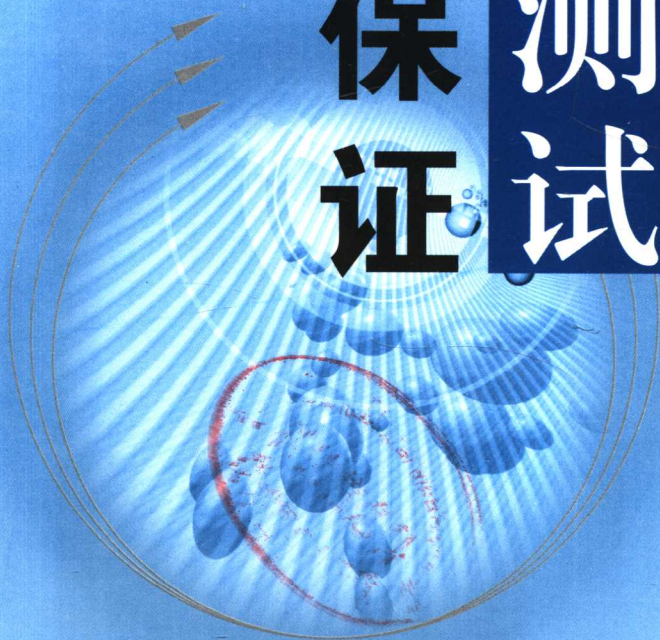


辽宁大学出版社

www.lnupress.com.cn

全国化工标准物质委员会 编

分析测试 质量保证



辽宁大学出版社

©全国化工标准物质委员会 2004

图书在版编目 (CIP) 数据

分析测试质量保证/全国化工标准物质委员会编. —沈阳: 辽宁大学出版社, 2004. 3
ISBN 7-5610-4620-0

I. 分… II. 全… III. ①化学工业—化学分析②化学工业—测试技术 IV. ①TQ014
②TQ075

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 011757 号

出 版 者: 辽宁大学出版社

(地址: 沈阳市皇姑区崇山中路 66 号 邮编: 110036)

印 刷 者: 河北省〇五印刷厂

发 行 者: 辽宁大学出版社

幅面尺寸: 185mm×260mm

印 张: 41.25

字 数: 970 千字

插 页: 1

印 数: 1~5 000

出版时间: 2004 年 3 月第 1 版

印刷时间: 2004 年 3 月第 1 次印刷

责任编辑: 王本浩 马静 刘葵

封面设计: 刘桂湘

版式设计: 刘桂湘

责任校对: 何 群

定 价: 85.00 元

联系电话: 024 86864613

邮购热线: 024-86851850

Email: mailer@lnupress.com.cn

http: // www.lnupress.com.cn

编 委 会

主任委员 丁建权

副主任委员 何开茂 王建平

主 编 钱耆生

副 主 编 韩恒斌 李慎之 李增和

编 委 (按姓氏笔画为序)

于世林 王 超 边增录 李顺平

李雪松 李慎之 李增和 陈会明

邱 建 周宏斌 周德英 胡小敏

胡晓燕 柯瑞华 袁建国 钱耆生

韩永志 韩恒斌

序

科技的发展和社会的需求使分析化学成为分析科学，社会生产和科技主要问题的决定常常直接基于化学测量的结果，这就要求分析工作者直接参与科研和生产，进行化学测量、回答和解决问题。随着改革开放的深入，国内外贸易的发展，对分析测试结果的准确性和可比性提出了前所未有的高要求。

现代分析化学的目的就是要求更快、更准地提供可靠的信息(测试结果)。随着环境科学、材料科学和电子工业的发展，痕量和超痕量分析技术得到了迅速发展，其发展方向是高灵敏度(测量值达原子级、分子级)、高选择性(对复杂体系)。现代分析测试任务，往往超越了单个实验室的能力范围，需要多个实验室乃至区域性和国际性的合作。在不同实验室获得准确一致的分析结果往往是困难的。所以如何获得准确一致的分析结果受到了广大分析测试工作者、各学术团体、各经济组织的重视。

全国化工标准物质委员会针对上述问题，组织专家编写《分析测试质量保证》一书，它从样品的抽取、制备，测试过程各环节的正确控制，标准物质的正确使用，数据的正确处理，结果可靠性的评价等作了较全面的阐述，希望以此来保证分析测试的质量。该书对于帮助广大分析测试工作者提高测试工作质量，对提高我国分析测试水平必将起到重要参考作用。

中国科学院院士 徐晓白

2003年10月31日

前 言

分析化学广泛地应用于科技各领域、国民经济各部门、人们生活和社会法制等各方面。当今，分析化学已进入了分析科学阶段。分析测试结果直接参与科技和生产问题的决定。科技发展、生产过程的监控、产品质量的评价、环境污染的监测与管理、有关案件的调查等，都需要有准确、可靠的数据。特别是在我国加入 WTO 后的国际贸易中，更增加了对测试结果可靠性、可比性的关注。为了适应社会的需要、促进我国分析测试水平的提高，全国化工标准物质委员会组织有关专家组成了编纂委员会共同编纂本书。全书包括分析测试的国内外状况，正确的量值传递（溯源）系统、方法的选择，试剂、器皿、仪器以及标准物质的正确使用，影响测试结果准确性的各种因素及控制办法，数据处理以及测试结果的评价等。

全书共分 9 章，分别由李慎之（第 1 章）、钱耆生（第 2 章）、陈会明（第 3 章）、于世林（第 4 章）、袁建国与周宏斌（第 5 章）、韩永志（第 6、7 章）、王超（第 8 章）、胡晓燕、柯瑞华（第 9 章）等执笔。

在本书编写过程中得到了有关领导的支持和鼓励，中国科学院徐晓白院士拨冗为本书作序，张君玺、魏宝华等同志也给予了大力协助，在出版过程中得到了辽宁大学出版社的大力支持。在此，我们表示衷心的感谢！

由于我们水平有限和时间仓促，缺点和错误在所难免，敬请读者批评、指正。

编 者

2003 年 10 月

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 现代分析测试	1
1.1.1 经典分析化学和现代分析测试	1
1.1.2 分析测试工作者的要求与任务	3
1.1.3 现代分析测试方法的分类	4
1.2 分析测试全过程	5
1.2.1 分析测试任务的建立	5
1.2.2 分析测试全过程	6
1.2.3 分析测试过程中的误差	8
1.3 质量保证概述	12
1.3.1 定义和一般概念	12
1.3.2 质量保证体系	13
1.3.3 测试结果的验证	24
1.3.4 规章、管理和质量保证	27
1.4 分析测试中的量和单位	31
1.4.1 “法定计量单位”	31
1.4.2 分析测试中常用的计量单位	34
1.4.3 分析测试中表示混合物的量和单位	39
参考文献	42
第 2 章 分析测试的质量控制	44
2.1 概述	44
2.2 分析测试中的误差	44
2.3 分析测试的质量控制	46

2.3.1 分析测试质量控制的内容	46
2.3.2 化学成分量的基准与计量标准	47
2.3.3 分析测试过程的质量控制	51
2.4 分析测试质量评价方法	92
2.4.1 标准物质平行测定法	92
2.4.2 双样品法	92
2.4.3 双样品图法	93
2.4.4 质量控制图	93
参考文献	99
第3章 分析测试方法的选择	100
3.1 分析测试方法的发展	100
3.1.1 传统化学分析方法的发展	100
3.1.2 仪器分析方法的发展	103
3.1.3 化学分析面临的挑战和发展机遇	104
3.1.4 分析测试方法的选择	106
3.2 分离富集方法	119
3.2.1 沉淀分离法	119
3.2.2 溶剂萃取分离法	122
3.2.3 离子交换分离法	127
3.2.4 挥发和蒸馏分离法	130
3.2.5 层析分离法	131
3.2.6 其他分离法	137
3.3 常用的分析测试方法	138
3.3.1 分析测试方法概述	138
3.3.2 化学分析方法	140
3.3.3 仪器分析方法	146
参考文献	187
附录1 主要分析化学期刊	188
附录2 主要标准文献	189
第4章 分析测试方法和仪器的进展	190
4.1 分析测试方法的发展概况	190



4.1.1 分析测试方法和分析化学	190
4.1.2 分析化学在 20 世纪的进展	191
4.1.3 国际分析化学领域两组重要会议	202
4.1.4 国际分析化学的进展对我国的影响	205
4.1.5 分析化学已发展成分析科学	206
4.1.6 化学计量学与现代分析化学	212
4.1.7 分析测试方法的发展趋向	218
4.2 分析测试仪器的发展趋向	226
4.2.1 分析测试仪器对经济发展的推动作用	226
4.2.2 分析测试仪器分类方法的演变	227
4.2.3 样品预处理仪器向专用、快速、自动化方向发展	231
4.2.4 检测原子、分子的仪器向多功能、自动化、智能化、网络 化方向发展	234
4.2.5 进行分离、分析的仪器向多维分离、分析仪器方向发展	235
4.2.6 检测复杂组成样品的仪器向联用分析仪器方向发展	236
4.2.7 用于环境、食品、临床检验的仪器向专用小型化方向发展	237
4.2.8 用于国防和生命科学的仪器向集成化、微型全分析系统方 向发展	238
4.2.9 监控工业生产过程的分析仪器向在线分析、原位分析方向 发展	239
4.2.10 现代分析仪器制作的新设计思想和新工艺技术	242
参考文献	245
第 5 章 抽样检验与分析测试样品的制备	248
5.1 概述	248
5.1.1 抽样检验理论的产生和发展	248
5.1.2 抽样检验的原理及应用	249
5.1.3 样本抽取的方法	255
5.1.4 化矿产品抽样检验的特点	258
5.2 计量抽样检验	259
5.2.1 基本原理	259
5.2.2 平均值计量标准型抽样检验标准及应用	273

5.2.3 不合格品率的计量抽样检验标准及应用	281
5.2.4 特殊计量抽样方案的制定	287
5.3 散料抽样检验	289
5.3.1 概述	289
5.3.2 一般原理	290
5.3.3 批的均值估计	290
5.3.4 验收抽样检验	294
5.4 化工产品抽样检验	300
5.4.1 煤炭	300
5.4.2 化工品	307
5.4.3 矿产品	313
5.5 实验室样品的制备	332
5.5.1 样品制备的一般原则	333
5.5.2 样品制备的一般程序	334
5.5.3 样品的正确使用	341
5.5.4 样品的传递与保存	345
参考文献	346
第6章 标准物质及其应用	347
6.1 概述	347
6.1.1 标准物质的定义及基本要求	347
6.1.2 标准物质的分级、分类及管理	350
6.1.3 标准物质的作用	355
6.1.4 国内外标准物质的现状	359
6.1.5 国际标准物质的的信息交流	375
6.2 标准物质的研制及使用	377
6.2.1 标准物质的制备	377
6.2.2 标准物质的均匀性	380
6.2.3 标准物质的稳定性	381
6.2.4 标准物质的定值	384
6.2.5 使用有证标准物质的一般原则	387
6.2.6 选择有证标准物质的注意事项	391



6.3 标准物质管理法规	392
6.3.1 标准物质管理办法	392
6.3.2 一级标准物质技术规范 (JJG 1006—94)	394
6.3.3 标准物质证书编写规则	409
6.3.4 一级标准物质编号办法	412
6.3.5 关于制备标准物质办理许可证的具体规定	413
6.3.6 关于标准物质使用许可证标志的通知	419
6.3.7 全国标准物质管理委员会工作章程	420
参考文献	422
6.4 国际标准化组织标准物质委员会发布的标准物质指南	423
6.4.1 指南 6 “在国际标准中关于标准物质的陈述”	423
6.4.2 指南 30 “标准物质常用术语及定义”	426
6.4.3 指南 31 “标准物质证书内容”	432
6.4.4 指南 32 “分析化学中的校准及有证标准物质的使用”	439
6.4.5 指南 33 “有证标准物质的应用”	445
6.4.6 指南 34 “标准物质研制的质量系统”	462
6.4.7 指南 35 “标准物质定值的一般原则和统计学原理”	673
第 7 章 理化检测数据统计处理及表达	510
7.1 概述	510
7.2 数理统计中的基本概念	512
7.2.1 测量误差及其分类	512
7.2.2 表示一组数据集中位置的特征数	513
7.2.3 表示一组数据离散程度的特征数	514
7.2.4 正态分布	516
7.2.5 χ^2 分布	526
7.2.6 t 分布	528
7.2.7 F 分布	529
7.2.8 测量的置信度及不确定度	534
7.2.9 中位值及其不确定度	537
7.2.10 测量方法的重复性和再现性	539
7.2.11 统计容许限	541

7.3 一组实验观测值的处理	543
7.3.1 可疑数据取舍准则的选择	543
7.3.2 平均值的计算	549
7.3.3 标准偏差的计算	550
7.3.4 测量的 A 类不确定度	552
7.4 标准物质均匀性统计检验	552
7.4.1 方差分析法	552
7.4.2 平均值的一致性检验方法	554
7.4.3 极差法	555
7.5 多组实验观测值的统计处理	556
7.5.1 等精度测量	557
7.5.2 不等精度测量	559
7.6 标准物质的稳定性评价	565
7.6.1 t 检验法	565
7.6.2 平均值一致性检验法	565
7.7 基本的统计假设检验	566
7.7.1 对平均值的一致性检验	566
7.7.2 对标准偏差的一致性检验	568
7.8 有效数字计算与结果的表示	571
7.8.1 有效数字计算	571
7.8.2 测量结果的表示	572
7.9 某些分析测定不确定度的计算示例	572
7.9.1 酸碱滴定不确定度的估计	572
7.9.2 标准物质不确定度的分析	576
7.9.3 用原子吸收光谱法测定陶制品释放镭的不确定度分析	578
7.9.4 气体标准物质不确定度的分析	583
7.9.5 标准溶液的不确定度估计	590
7.9.6 容量法测定硅铁中铁含量的不确定度分析	591
参考文献	594
第 8 章 实验室认可	596
8.1 实验室认可概述	596



8.1.1 认证的目的与意义	596
8.1.2 名词术语定义	596
8.1.3 引用文件	598
8.2 实验室认可程序	599
8.2.1 认可条件	599
8.2.2 认可流程	599
8.2.3 初次认可	600
8.2.4 评审准备	600
8.2.5 现场评审	600
8.2.6 评定	601
8.2.7 批准发证	601
8.3 实验室认可准则	601
8.3.1 管理要求	602
8.3.2 技术要求	608
8.4 监督评审与认可范围的调整	618
8.4.1 监督评审	618
8.4.2 认可变更的调整	619
8.5 暂停、恢复、撤销、注销认可	620
8.5.1 暂停认可	620
8.5.2 恢复认可	620
8.5.3 撤销认可	620
8.5.4 注销认可	620
8.6 已认可机构的权利和义务	620
8.6.1 权利	620
8.6.2 义务	621
参考文献	621
第9章 分析测试质量保证实例	623
9.1 实验室认证	623
9.1.1 质量体系的建立	623
9.1.2 仪器、设备的管理及计量认证	625
9.1.3 检测方法的确认	627

9.1.4	人员	628
9.1.5	实验室各项规章制度	629
9.1.6	标准物质的选择及使用	632
9.2	分析过程质量保证	635
9.2.1	检测样品	635
9.2.2	分析过程质量保证	636
9.2.3	测试数据的溯源	638
9.2.4	检测数据的处理和检测报告的签发	639
9.2.5	检测工作程序	640
9.2.6	检测结果的质量保证	641
9.3	复核和仲裁制度	643
9.3.1	复核	643
9.3.2	仲裁	644
	参考文献	645

第 1 章

概 论

1.1 现代分析测试

1.1.1 经典分析化学和现代分析测试

分析化学的起源可以追溯到古代的炼金术。当时的分析手段,主要是依靠人类的感官和双手进行分析和判断。16 世纪出现了第一个使用天平的试金实验室,拉瓦锡给化学引进了定量测量,使分析化学开始赋有科学的内涵,从而诞生了分析化学。到 19 世纪末,分析化学基本上由鉴定物质组成的定性手段和定量技术所组成,主要使用化学方法。

进入 20 世纪,由于现代科学技术的发展,相邻学科之间相互渗透,分析化学的发展经历了三次巨大的变革。第一次变革发生在 20 世纪初,由于物理化学溶液理论的发展,为分析化学提供了理论基础,建立了溶液中四大平衡理论,使分析化学从一门技术发展成为一门科学。第二次变革发生在第二次世界大战前后,物理学和电子学的发展,促进了分析化学中物理方法的发展。分析化学从以化学分析为主的经典分析化学发展到以仪器分析为主的现代分析化学。从 20 世纪 70 年代末到现在,以计算机应用为主要标志的信息时代的来临,给科学技术的发展带来巨大的冲击,分析化学正处在第三次大变革时期。由于生产和现代科学技术的发展,对分析化学的要求不再局限于“有什么”和“有多少”,而是要求提供物质更多的、更全面的信息;要求不仅能确定分析对象中的元素、基团和含量,而且能回答原子的价态、分子的结构和聚集态、固体的结晶形态、短寿命反应中间产物的状态和生命化学物理过程中的激发态;要求不但能提供空间分析的数据,而且可作表面、内层和微区分析,甚至三维空间的扫描分析和时间分辨数据,尽可能快速、全面和准确地提供丰富的信息和有用的数据。显然,这是近代物理学、化学、生命科学、环境科学、能源科学、材料科学、医药卫生和工业技术中面临而又必须解决的问题。分析化学吸取了当代科学技术的最新成就(包括化学、物理学、电子学、数学、生物学等),利用物质一切可以利用的性质,建立表征测量的新方法、新技术,开拓了新领域。分析化学正发展成为最有活力的学科之一。

表 1-1 说明了 20 世纪后半叶分析科学中发生的在检出限、试样大小和分析时间方面的迅速变化。检出限已从微克(μg)降到了皮克(pg)以下水平。20 世纪 50 年代对毫米(mm)大小的样品是一个挑战;而今天我们已常规地研究小于微米的单元,甚至单个原子也用电子显微镜以几乎常规的方式加以分辨。分析时间已从几小时或几天才能完成一个完整的定性和定量分析降至在原位实验中获得实时光谱,从而可在几秒内给出有关分子动力学

数据。在已往 50 年中分析科学的快速发展,已使人们可以在分析测试中降低检出限、采用更少的样品和处理更低的浓度水平。

表 1-1

20 世纪后半世纪分析科学的进展

	检出限	样品大小	分析时间
1950 年	微克(μg)	毫米(mm)	小时(h)
2000 年	皮克(pg)(10^{-12} g)	微米(μm)(10^{-6} m)	飞秒(fs)(10^{-15} s)

经典分析化学先把物质分成各种组分——如原子、离子或分子等化学组分,然后找出存在于一个体系中化学组分的类型和数量。现在的分析测试则往往可以用原始状态的物质进行研究,而不用预先加以分离或“原位”消解。在 20 世纪后半世纪内,仪器分析的技术发展既宽广又快速,以致今日分析化学领域已扩展至“计算机为基础的分析化学”。分析化学的定义已成为“分析化学是发展和应用各种方法、仪器和策略以获得有关物质在空间和时间方面组成和性质的信息的一门科学”(1993 年 WPAC 的爱丁堡会议定义和欧洲化学联合会的分析化学部定义)。

与经典分析化学密切相关的是定性分析系统、重量法、容量法、溶液反应、四大平衡等,基本原理主要是化学热力学及化学动力学。而现代分析测试与之密切相关的是化学计量学、过程控制、传感器、自动化分析、机器人、专家系统、界面、固定化、胶束介质、生物技术和生物过程,以及分析化学微型化带来的微电子学、集微光学和微工程学等。现代分析测试已经远远超出化学的概念,突破了纯化学的领域。它将把化学与数学、物理学、计算机科学、生物学紧密地结合起来,发展成为一门多学科性的综合性科学。

经典分析化学的另一个特点是分析化学的任务仅限于提供分析数据。而现代“分析化学已由单纯的提供数据,上升到从分析数据中获取有用的信息和知识,成为生产和科研中实际问题的解决者”。例如以化学计量学为基础的过程分析化学的形成与发展。在现代工业的自动化生产中,过程质量控制分析是保证产品质量的关键。产品质量的保证及改善取决于生产过程中化学成分(或元素含量)的控制。过程分析化学由化学、化工、电子工程、工艺过程及自动化控制等学科领域相互渗透、交叉组成。各种现代分析技术如分子光谱、原子光谱、化学分析、色谱、质谱及波谱等都已用于过程质量控制分析。

科学的发生和发展,归根到底是由生产决定的。生产技术的发展,科学技术的进步和分析化学的发展密切相关。在工业发达国家中,分析化学已经渗透到工业、农业、国防及科学技术各个领域。事实表明,分析化学水平是衡量国家科学技术水平的重要标志之一。以美国为例,美国是工业和科学技术最发达的国家,它在分析化学领域也处于国际领先地位。美国现有化学家约 20 万人,其中分析化学家 4 万多人(占 21%),仅次于有机化学而远高于其他化学学科。由美国科学院组成的以 Pimentel 教授为首的 350 位专家经过调查和综合分析出版的《化学中的机会》一书中把分析化学列为美国化学七个优先发展的领域之一,并指出分析化学在推动我们弄清环境和生命中的化学问题起着关键作用。美国《分析化学》(Analytical Chemistry)杂志具有国际第一流的学术水平,也是发行量最大的杂志(每期 35000 份),超过美国所有其他化学学术刊物。美国一年一度的匹兹堡分析化学会议和分析仪器展览会是世界上规模最大的分析化学学术会议和分析仪器展览会,被誉为“世界分析化



学和分析仪器发展的窗口”，是世界分析化学和分析仪器先进水平的标志。历届匹兹堡会议和展览的有关数据见第 4 章表 4-1。美国在分析仪器制造及使用方面也明显居于世界领先地位。据美国分析仪器工业报告统计，1997 年的全球分析仪器市场规模达 210.5 亿美元。其中，北美销售额 108.85 亿美元，占全球销售额的 51.7%；欧洲销售额 63.75 亿美元，占全球销售额的 30.3%；日本销售额 32.6 亿美元，占全球销售额的 15.5%；其他地区销售额 5.3 亿美元，占全球销售额的 2.5%。市场的竞争就是产品质量的竞争。美国每年用于产品质量控制分析的费用为 500 亿美元；每天要进行 2.5 亿次分析，控制美国全国三分之二产品的质量。严格的分析监测使美国大多数产品稳定在国际第一流水平。由此可见分析化学在国民经济中地位的重要性，以及分析化学的发展所带来的经济效益。详细论述见第 4 章。

1.1.2 分析测试工作者的要求和任务

分析化学被看做是“信息时代”最强有力的支柱之一。因为分析化学直接参与了新的、准确的、可以增进对人类所面临的有关重大问题和机遇了解的信息的获得。当然，分析化学已从多方面受惠于“信息时代”并给分析化学的能力带来了巨大变革。例如连接各分析仪器的局域网、光谱信息的傅立叶变换处理及通过分析数据的比较检索鉴定某一种“未知物”等。分析测试工作者的职责是要提供足够有效的、准确的、具有统计意义的信息，以便各种客户和有关政府部门能对有关问题作出有意义的决定。因此，成功的分析测试工作者必须精通许多技术且必须处于化学知识的前沿。“分析化学并不就是光谱仪、极谱仪、电子微探针等等，分析化学是实验、观测、积累事实和得出推论”。

一个分析测试工作者在进行分析测试时必须完成以下步骤并加以规定：

- 正确地确定问题；
- 保证所得的各个样品都是该问题的代表；
- 与用户接触以便获得对该问题的有关知识，并确定所要求时间和准确度限制；
- 提出一个包含有评估所用方法步骤和最好方法的分析计划；
- 利用最高水平的专业技能和很好的化学知识完成该项工作；
- 告知答案而不是数据，内容应包括所有数字的精密度和可靠性，并具体指明在使用该数据时应注意的事项或受制约的条件；
- 解释所得信息和结果，并用清晰、一贯和有意义的报告清楚地说明该问题。

所以，除了常规、重复分析实验外，把“测量”看做分析化学家的主要作用是错误的。分析测试工作者最重要的贡献主要来自对问题结果的阐述而不是对浓度水平的简单测定。

分析测试工作者按其工作内容可分为两类：一是操作专门设备从事检测的人员；二是评价结果和签署检测报告的人员。对这两类人员都要求持有个人资格证书。人员资格证书的要求可能是法定的、特殊技术领域标准包含的、或是客户要求的。而后一类人员“除了具备相应的资格、培训、经验以及所进行检测方面的足够知识外，还需具有：

- 制造被检测物品、材料、产品等所用的相应技术知识，已使用或拟使用方法的知識，以及在使用过程中可能出现的缺陷或降级等方面的知识；
- 法规和标准中阐明的通用要求的知识；
- 所发现的对有关物品、材料和产品等正常使用的偏离程度的了解。”