

标准参考物质 在测量系统中的作用

计量出版社

标准参考物质 在测量系统中的作用

美国商务部国家标准局 (NBS)

侯传嘉 袁先富 译 孙之明 校

计量出版社

1988

内 容 提 要

美国标准局的标准参考物质在国际上享有盛誉。本书由美国标准局人员撰写，是一本首次全面、扼要阐述标准参考物质的专著，是研制和使用标准参考物质的指南。

本书介绍了一个“有意义的测量系统”，指出了标准参考物质的作用和经济价值；介绍如何检定、挑选、使用和保存标准参考物质，列举了标准参考物质在金属、橡胶、核测量、无机化工和临床化学等五个领域中的应用情况。

本书可供冶金、化工、地质、建材、临床化学、环境保护、外贸、标准、计量和理化实验室等部门的有关人员以及大专院校有关专业的师生参考。

THE ROLE OF STANDARD REFERENCE MATERIALS IN MEASUREMENT SYSTEMS

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE NATIONAL

BUREAU OF STANDARDS

NBS MONOGRAPH 148

NATIONAL BUREAU OF STANDARDS

DEPARTMENT OF COMMERCE

WASHINGTON, D.C. 20234

标准参考物质在测量系统中的作用

美国商务部国家标准局(NBS)

侯传嘉 袁先富译 孙之明校

责任编辑 李玲英

—

计量出版社出版

(北京和平里11区7号)

北京计量印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

—

开本 787×1092 1/32

印张 3 5/8

字数 79 千字

印数 1—5 000

1982年10月第一版

1982年10月第一次印刷

统一书号 15210·158

定价 0.50 元

科技新书目：24—148

译者的话

美国标准局1904年发售的铸铁片标准样品，是标准参考物质（SRM's）的前身。直到现在各国对标准参考物质的名称和定义尚未统一。在英、法等国将它称做“有证书的参考物质（CRM's）”。在我国曾称做标准样品、标准物质，而对于具体的对象还称做标准钢样、标准水泥等等。尽管名称和定义尚未统一，但从标准参考物质这个名词和定义的内涵和外延来讲，实质上不外是美国标准局定义中的几点。虽然应用标准参考物质的历史已久，但是长期以来却没有一本通俗的书介绍它的来龙去脉。本书由美国标准局人员于1975年编写，并得到了美国国际开发署的支持。

在本书第一章中，美国标准局提出了一个有意义的测量系统。这个测量系统已为国际学术界所接受。标准参考物质在这个测量系统中占有很重要的地位。整个测量系统保证了测试方法和量值的准确一致。以目前技术水平的眼光来看，标准参考物质的检定值是物质的物理化学特性量和成分量的“真值”。在工业生产流程中标准参考物质起到“控制”和“校准”的作用，它是工业质量控制中生产高质量产品和产品标准化不可缺少的物质，能够保证自动化生产正常运行。标准参考物质还能用于研制新的测试方法，仲裁各种测试方法，保证国内外贸易的公平合理。因此标准参考物质是科学、技术和工业等测量系统的一个方面。

第一章中介绍了美国标准局发展标准参考物质的历史，该局应用参考方法以及与外单位合作共同检定标准参考

36952

物质的情况，还从应用标准参考物质的角度简要地阐明了各个环节对有意义的测量系统的影响。

第二章指导用户怎样挑选和使用标准参考物质，怎样处理和保存它。

第三章从数理统计的角度较详细地介绍了检定证书上检定值的由来和检定值的各种表达形式。在附录中给出了各种检定证书的实例。

第四章通过标准参考物质在金属、橡胶、核测量、无机化工和临床化学等五个领域中的应用，具体说明了它们广泛应用的某些现状。标准参考物质的品种五花八门，几乎渗入到各科技领域。美国标准局的标准参考物质可分为三类，即具有化学成分量的、具有物理化学特性量的和工程类的标准参考物质。详细内容可见该局逐年出版的《标准参考物质目录》。英、法、德、日等许多国家都有这种目录。

总之，本书对标准参考物质在理论、方法、数理统计处理和应用方面都进行了比较全面和扼要的阐述，因此译者认为本书称得上是一本关于标准参考物质方法学方面的专著，是研制、使用和管理标准参考物质的指南。

译者

1981年10月

目 录

译者的话	(i)
第一章 绪论	(1)
第一节 测量过程	(1)
第二节 测量的一致性	(3)
第三节 有意义测量	(3)
第四节 达到有意义测量的系统	(5)
第五节 “低劣”测量造成的经济和社会损失	(14)
参考文献	(16)
第二章 使用标准参考物质的某些考虑	(18)
第一节 标准参考物质的选择	(19)
第二节 使用标准时潜在的缺点	(22)
第三节 特殊处理和贮藏	(24)
第四节 关于美国标准局标准参考物质的情报来源	(25)
参考文献	(27)
第三章 检定值及其意义——不确定度	(28)
第一节 材料的变动性	(29)
第二节 测量误差	(32)
第三节 仪器和操作者误差	(36)
第四节 测量方法之间的差异	(37)
第五节 检定值的不确定度	(38)
第六节 标准参考物质检定证书上的不确定度说明	(39)
参考文献	(42)
第四章 使用标准参考物质的具体领域	(43)
第一节 金属工业	(44)
参考文献	(51)

第二节 橡胶工业.....	(51)
参考文献.....	(54)
第三节 核测量系统.....	(54)
参考文献.....	(57)
第四节 无机标准.....	(58)
参考文献.....	(61)
第五节 临床测量系统.....	(62)
参考文献.....	(75)
附 录	(78)

第一章 绪 论

标准参考物质 (Standard Reference Materials, 简称 SRM's) 代表着美国全国测量系统的一个侧面。在叙述标准参考物质作用之前, 首先必须讨论测量的意义。

为达到有益的目的, 进行测量时要有目的地传递有关物质特性的信息。这些传递可能是有效的, 也可能是无效的。同样, 测量也可能是有意义的或没有意义的。有意义的测量可以使我们在坚实的客观基础上作出判断。例如10公斤99%纯度的蔗糖的交易, 由于测定99%纯度用的分析仪器和称重10公斤的秤在某种特定的公差范围内, 在买主和卖主之间可能不会引起太大的争议。而另一方面, 用理想的标度去测量芳香味和味道时, 即使由“专家”作出的判断仍然会引起争论。

这两种情况的根本区别, 在于前一种所涉及的数值同明确的、定义良好的特性 (Well-defined properties) 相关连, 而后一种却没有。为了观察有意义测量的含义, 以及如何使这种测量普及到工业部门, 我们必须对测量过程进行论述。

第一节 测 量 过 程

科学技术中的测量实质上是将数值和物质特有的单一的性质如何相联系的过程。数值的大小是与所指物质或同类物质中那种性质的数量或程度有关。“物质”这个词从广义上讲, 包括了被认为组成万物物体的一切事物。

1939年舍瓦特 (Shewhart) 指出⁽¹⁾●: 测量过程的两个

● 方括号内所指的文献列于每章最后。

方面，即定量和定性。定量方面是指通过标尺、指示器、计数器等测到的数值，在本书中定量研究往往涉及到特性良好的物质，这种物质叫做标准参考物质。尽管标准参考物质往往只有一个数值而不是一系列增大的数值，但这些物质的一种或多种特性所具有的数值与米尺具有的数值相类似。米尺沿其长度有数值刻度，而铜合金标准参考物质具有与铜含量有关的数值。总之，标准参考物质表征着测量的定量方面，在测量成份特性时特别有用。测量的定性方面包括程序或方法，其中包括装置、试剂，实际上还包括可能影响测量过程的所有因素。很显然，实验者或测量者、操作次序、环境条件的控制等情况，必须写入操作人员实际测量所用的方法中。

若干世纪的经验教育了我们，只要有一组通用的标尺，就可以超越时间和地理界限在同行之间进行更有效的联系。历史上许多国家一直沿用着各组不同的标尺，那是不合理的。因此人们考虑到经济、政治和社会利益后便产生了一组通用的标尺。现在世界上大多数国家都同意采用一组称谓“国际单位制”（简称SI）的测量标尺。这个合理的、自成一体的计量单位系统包括着基本单位（质量、长度、时间、电流、热力学温度、物质的量和光强度）和导出单位（面积、密度、能量等）以及使用规则^[2,3]。

既然单位已有定义，便可通过高精度的测量过程获得所需的单位。特别是在局部测量过程中，当量值与基本单位相距很远时，也就是基本单位的大倍数和小分数时，在这些情况下人们可重新建立单位；但另一方面又要有象砝码、量块组等实物依据。所用参考标准（reference standard）的不确定度既是方法又是过程精密度的函数。测量过程中使用实物时，这种参考标准数值的不确定度便成为过程的系统误差。

第二节 测量的一致性

在国家之间、工业部门之间以及买主和卖主之间，实际上是在两个以上部门之间进行测量，要想有实用意义，测量必须一致。假如两个实验室对同一批稳定物质的样品进行相同特性测量，当测得的数值相同时，可以说这两个实验室之间进行的测量是一致的。但应指出的问题是“在什么限度内一致”。在实际测量过程中这种限度是根据需要的程度来确定的。要建立这种限度就要确定这种测量结果在其限度内是一致的。

美国标准局基准研究所的前任所长汉通博士 (Dr. Hun-ton)，在命名为“标准参考物质和有意义测量”的第六届材料讨论会上，充分探讨了标准参考物质和有意义测量方面一致性的重要概念^[4]。

第三节 有意义测量

按照定义，一个测量系统可提供许多材料特性量的数值。可获得材料特性数值的技术叫做测量方法。方法的应用或实施便产生了超越时间的由测量过程得到的数值。

工业实际测量过程是复杂和多变的，例如用辐射探测器测量核粒子衰变，这个过程实际上是一个计数过程，因此其概念是简单的。但在多数情况下这个过程又很复杂，包括一系列操作过程，每种操作又可以是一个复杂的过程。这一系列操作完成时就连同所估计的不确定度一起得出结果。在大多数情况下这种结果可用国际单位制的基本单位和导出单位，即SI来表示。虽则每种数值结果可从基本单位开始，但所累积的系统误差通过测量过程可能变大。这样的办法除了

费钱之外，还得不到要求限度内的结果。因此，标准参考物质的作用便因运而生。标准参考物质的作用类似于一组砝码或量块。精心制作的标准参考物质，最后的不确定度大多是标准参考物质本身和测量过程不确定度的函数。

若测量过程是有意义的，则所得的数值在使用所要求的实用限度内应是特效的、精密的而且没有系统误差（或偏差）。达到了这个目标，可以说测量结果是准确的。根据这个定义，有意义测量便叫做准确的测量。本书若要充分和全面地讨论准确度概念是不合适的，这是测量科学家的一个课题，而且各种学派的概念并不完全一致。（关于“准确度”术语的详细讨论可参考文献〔5,6〕）。

1. 特效性 (Specificity)

测量过程中只对要作试验的特性进行测量，而不是那些可能造成错觉的各种特性的组合。非特效性可认为是系统误差的特殊情况，讨论时应考虑到。然而特别在测量化学成分时，这种特效性是不可忽视的，并且作为误差的一种特殊来源是那样明显，所以必须特别给以强调。

2. 精密度

当多次重复得到同一数值时，这种测量过程就具有高的精密度。在某些测量周期内，在同一实验室测得的精度叫做重复性(repeatability)，而在不同实验室之间叫复现性(reproducibility)；换句话说，就是“实验室内”和“实验室之间”的精密度。测量过程不准确度的变化程度随着不精密度变化程度的相互作用和复杂情况，由艾森哈特 (Eisenhart) 进行了深入的讨论〔6〕。实际上与理论研究相反，高准确度和高精密度通常是彼此相关的。但高精密度系统有时是很不准确的，这是一种危险的现实，必须谨慎考虑。我们将在第三章第二节讨论。

3. 系统误差

有意义测量的第三个要求是不允许有系统误差。当出现系统误差时数值结果就偏离“真值”。从工业技术测量的实际观点来看，这是一种操作意义上的“真值”。这就要求在测量过程的每一步骤必须仔细评定系统误差。当系统误差被鉴别出并消除以后，最后得出的数值就可以等于“真值”了。而且在测量相同物质的相同特性时，用这种方法所得的数值与其他方法所得数值是相同的。

4. 其他特性

这里是指其他测量的属性，如检测灵敏度，大的动态范围，操作的容易程度，快速、低成本等。而这些是从实际角度考虑的。但是要达到有意义的测量，特效性、精密度、消除系统误差等才是绝对重要的。在测量中采用标准参考物质对达到上述其他属性有某些作用。

第四节 达到有意义测量的系统

建立、保持和发展有意义的测量系统有好些方法。近代科学、工业、技术领域内正在应用着这些方法。原则上主要有：校准业务，特别是在测量中心为用户校准仪器；公布标准参考数据（Standard reference data），这种数据经过严格评定后配合详细的测量方法，可供其他部门直接使用这种数据或重复原来的测量；由研究中心向用户发播测量信号（时间间隔、频率信号等）；发售具有可靠纯度和稳定性的标准参考物质（例如测量坎德拉的铂纯度规格）；使得制造部门生产的仪器和材料符合在一个相对的而不是绝对标准（即准确度）的狭窄范围。

这里着重讨论以标准参考物质和参考方法为基础的有意义测量系统。同时提供一种方式，即如何将一致性尽快又尽

量经济地传递到实际测量中去。这个系统有五个主要的组成部分。其相互关系表示于图1中。

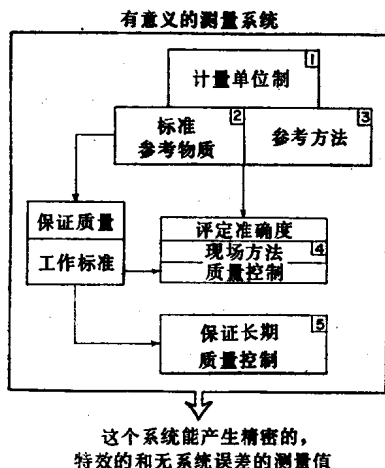


图 1

1. 第一部分：一个合理的自成系统的计量单位制

如前所述，根据大量的国际协议制定了国际单位制(SI)。在计量学、物理学、化学等科学测量领域中目前正在大规模推行国际单位制。但是特别在工业技术部门，至今尚未彻底实施。美国有很多工程技术测量仍然采用非国际单位制。自从向美国国会建议采用国际单位制以来，有希望在今后十年内解决⁽⁷⁾。美国有90%以上的标准参考物质都由美国标准局发售。虽然在说明中还用非国际单位制，但是标准参考物质的特性都以国际单位制表示。对于某些新出现的工程标准参考物质在部分的配方中还沿用着任定的和不常用的单位。(例如表面可燃性标准参考物质的“火焰蔓延系数”)因此，我们把国际单位制作为有意义测量系统的第一部分。

2. 第二部分：实现国际单位制和导出单位所用的标准参考物质

实现（或确定）国际单位制的坎德拉单位需要已知特定纯度的铂，因为坎德拉是以“铂”凝固温度下的黑体辐射来定义的。在进行这种测量时要规定严格的方法，其最后的准确度不仅取决于铂的纯度，也取决于方法是否适当。这种方法叫参考方法（可见第三部分）。工业铜合金中铜含量就是这样保证的。当按已知准确度测定后，整个铜工业的一致性就可普及，所以必须采用已知铜含量的铜合金和已规定了实际测量步骤的参考分析方法。

在世界各国，由国家计量机构制备、测量和检定的那些特性良好的物质称为标准参考物质。

美国标准局对标准参考物质（包括基准用途的标准参考物质）的正式定义如下。几个具体技术领域内的例子将在本书的后面讲到。

标准参考物质的主要特征是指经过准确测量和检定的有关特性。

美国标准局标准参考物质（SRM's）的正式定义

标准参考物质是一些特性良好和经过检定的物质，这些物质大量生产并产生下述作用：

（1）帮助发展分析或检验参考方法，也就是证实方法是准确的。

同时/或者

（2）校准下述测量系统：

- （a）促进货物交换
- （b）研究质量控制
- （c）测量性能特性

(d) 阐明科学范围内的特性

同时/或者

(3) 保证质量控制过程长时间的一致性和连续性。

若是这样，那么可以确信国家的计量工作是一致的和有意义的。它表现于：

- ……科学和技术方面；
- ……货物的生产、发售和服务工作方面；
- ……政府部门方面。

为达到这个目的美国标准局有三种办法：

(1) 用已经批准的标准参考方法测量其特性。按照定义，参考方法是指已被证明准确的方法。有了上述方法，对任何未知物质(该物质的被测值应处于该方法范围之内)均可准确测出其特性。为了减少人为的偏差和想象不到的问题，由两名以上分析人员用同一种方法分别进行操作。表1阐明了这种测量方法。

(2) 若没有已经建立的参考方法，就要用两种或两种

表1 SRM 610-玻璃中的痕量元素 (名义值—500ppm铅)

棒 号 No	分 析 者 1	分 析 者 2
2	426.5	—
13	426.2	—
18	425.6	425.9
48	426.1	426.0
56	426.9	425.0
66	426.0	425.4
78	426.2	425.6
106	425.7	
平均值.....	426.15	425.58
σ	± 0.41	± 0.40
95%置信水平.....	± 0.98	± 1.11

以上的可靠的测量方法,可靠的方法具有高精密度,但也可能方法的系统偏差没有充分暴露和估计出来。此时分析人员要估计每种方法的“估计”系统偏差。这个“估计”系统偏差相对于最后检定值的整个不确定度来说必须是小的。表2用以阐明这种办法。

表2 SRM1577——牛肝(用二个或二个以上独立的方法测得的镉)

样 品	浓 度 (微克/克)		
	同位素稀释质谱法	原子吸收法	极 谱 法
1	0.32	0.29	—
1	0.29	—	—
2	0.26	0.24	0.26
2	0.27	0.26	—
3	0.27	0.26	0.16*
3	0.27	0.27	—
4	0.28	0.24	0.28
4	—	0.27	—
5	—	0.30	0.28
6	0.26	0.26	—
X	0.28	0.27	0.27
2σ	0.04	0.04	0.01
全部数值的范围		0.24—0.32	
推 荐 值		0.27±0.04	

* 有充分的理由可舍去此值

(3) 第三种办法由上述第二种办法演变而来。用以前发售的标准参考物质来保证实验室之间的质量控制,为此很多实验室可以形成一个特别工作网。虽然每个实验室使用的方法在实验室操作条件下都认为是可靠的和最准确的,但必须将标准参考物质作为未知物来进行核对。只有在获得了以

前检定过的标准参考物质的检定值时，才能采纳分析结果。很明显只有具备高度技术水平和完整学识的实验室和精通研究特殊材料的实验室才能参加这项工作。在美国标准局，这种办法经常用于测量和检定重新制作的标准参考物质。当标准参考物质销售完时就要重新制作更新的标准参考物质。这种重新制作的标准物质要和原来的标准参考物质非常近似。表3用以阐明这种办法。

最后在标准参考物质的定义中提到“大量生产”，这对于将标准参考物质作为质量控制过程的一个整体部分具有重要意义。美国标准局一般相隔6年到10年就提供一批标准参考物质。当标准参考物质库存减少时则要计划重新制作。这就保证各使用部门有足够连续可靠的来源，从而可以不间断地保持和改进测量过程的质量控制。

表3 SRM 337-碱性平炉钢（实验室之间比较测量到的含碳量）

分 析 者	不 同 的 方 法 (注意：所有方法的燃烧步骤相同)	碳 %
1	重量法-1克样品	1.08
2	重量法-3克样品	1.06
2	容量法-1克样品	1.06
3	重量法-样品的重量因子2.73克	1.06
3	气体定氮法-1克样品	1.07
4	重量法-样品的半重量因子1.36克	1.06
5	重量法-样品的半重量因子1.36克	1.08
5	热导-0.7克样品	1.08
6	重量法-0.7克样品	1.07
平 均 值.....		1.07
4 种不同的方法		
6 种不同重量的样品		
所有实验室都以SRM16d作为控制用样品		