

有效分析测量系列丛书

分析化学中的 标准物质 选择与使用指南

〔德〕A. Zschunke 著

于亚东 徐学林 刘 军 译

于亚东 校



中国计量出版社

CHINA METROLOGY PUBLISHING HOUSE

有效分析测量系列丛书

分析化学中的标准物质

选择与使用指南

[德] A. Zschunke 著
于亚东 徐学林 刘 军 译
于亚东 校

中国计量出版社

著作权合同登记号 图字：01—2005—5576 号

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学中的标准物质选择与使用指南/ (德) 舒克 (Zschunke, A.) 著; 于亚东, 徐学林, 刘军译. —北京: 中国计量出版社, 2005.6
(有效分析测量系列丛书)

书名原文: Reference Materials in Analytical Chemistry: A Guide for Selection and Use

ISBN 7-5026-2138-5

I. 分... II. ①舒...②于...③徐...④刘... III. ①分析化学—标准物质—选择②分析化学—标准物质—使用 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 056997 号

Translation from the English language edition:

Reference Materials in Analytical Chemistry by A. Zschunke

Copyright © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2000

Springer is a part of Springer Science + Business Media.

All Rights Reserved.

本书中文简体版由 Springer-Verlag Berlin Heidelberg 授权中国计量出版社在中华人民共和国境内独家出版发行。未经出版者书面许可, 不得以任何方式抄袭、复制或节录本书中的任何部分。

版权所有, 侵权必究。

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲 2 号

邮政编码 100013

电话 (010) 64275360

http: //www. zgjl. com. cn

北京市密东印刷有限公司印刷

新华书店北京发行所发行

版权所有 不得翻印

*

787 mm×960 mm 16 开本 印张 14.5 字数 223 千字

2005 年 11 月第 1 版 2005 年 11 月第 1 次印刷

*

印数 1—5 000 定价: 45.00 元

Disclaimer

This publication has been produced with the assistance of the European Union. The content of this publication is the sole responsibility of < name of the author/contractor/implementing partner > and can in no way be taken to reflect the views of the European Union.

免责声明

本出版物得到欧盟的资助。出版物的内容由<署名的作者/承包人/实施机构>负责，不代表欧盟的立场。

内 容 提 要

本书对分析化学中标准物质的选择和使用以综合的形式作了介绍。第1~3章是一般性论述，主要讨论分析化学的基本概念、标准和质量保证的需求、标准物质的定义、分类以及认定等共性问题；第4~7章分别讨论了标准物质在分析化学不同领域中的应用；第8章是与标准物质有关的国际组织的情况。

本书有较强的实用参考价值，可供分析测试工作者、分析测试实验室管理人员使用，也可供相关大专院校的学生及教师参考使用。

丛 书 序

分析测量是社会、经济和科技活动的技术基础。无论是政府或组织，还是官员或百姓，都需要从分析测量中获得相关信息。为解决特定的问题，人们每天都要进行成千上万的分析测量，用以支持工农业生产、食品安全、医疗卫生、环境保护、能源开发、行政执法和科学研究等方面的决策。据统计，一些国家约4%~6%的国内生产总值(GDP)与分析测量密切相关，对于欧共体来说，这个比例相当于每年几千亿美元；美国每天要进行超过2.5亿次化学分析测量，它与国民经济有极大的关联度。分析测量已成为一些国家的基础性或先导性工作。著名科学家门捷列夫曾经指出：“没有测量，就没有科学”，而今天我们可以毫不夸张地说：没有分析测量，就没有人类的现代生活。

但是，目前分析测量可靠性的现状一直令人担忧。一方面，错误结果导致错误判断的尴尬局面时有发生，重测、误测、误处理造成了巨大的经济损失和不良的社会影响；另一方面，分析测量的科技资源与快速发展的社会、经济和科技相比也是稀缺的，无法对每一项测量投入足够的资源以不断提高结果的准确度水平。因此，在考虑成本和效率的前提下，如何提高分析测量的有效性(validity)，使测量所获得的信息能够适合于应用目的，已成为数据使用者和分析工作者关注的焦点问题。

多年来，我国分析测量工作者在加强测量质量保证措施、不断提高分析测量结果的可比性和可靠性方面做出了积极的努力和探索，取得了可喜的成效和宝贵的实践经验；但受实验室现有水平和认识水平的限制，在经验总结和理论发展方面还存在着较大的差距和不足。在我国高等教育中，缺少计量相关学科的设置；在分析测量有关学科中，也缺少质量保证的课程。我国分析测量

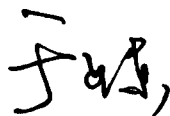
工作者经常被如何满足测量溯源性要求、如何获得结果的可比性、如何评定分析测量的不确定度等问题所困扰。这些在分析测量理论、知识传播方面存在的问题，极大地阻碍了分析测量工作者水平的提高和实验室的发展，影响到实验室的测量能力，并最终影响到分析测量工作对国家科技、经济和社会发展的支撑作用。

相比之下，一些发达国家计量实验室(如美国 NIST、英国 LGC 等)和国际上相关权威组织(如 EUROCHEM, CITAC, AOAC 等)非常重视有效分析测量方面的知识传播，它们编写了大量相关的书籍资料。这些书籍资料对普及分析测量的理论和知识、保证测量结果的可靠性和可比性，提高国家测量能力都起到了积极的促进作用。

鉴于上述情况，为帮助广大分析测量工作者不断提高理论知识水平，培养高水平分析测量人才，提高我国的分析测量能力和测量资源的使用效率，国家科技部实施的科技条件基础平台建设中确定的《全国分析测试体系的建立与完善》及相关项目，将传播有效分析测量和化学计量理论与知识作为重要工作之一，积极促进新知识普及，推广新的测量理念，以满足迅猛发展的现代分析测量需求。该项目组织了部分业内专家学者，计划编写、翻译、出版《有效分析测量系列丛书》。该丛书暂定有溯源性、分析质量控制、标准物质、测量不确定度评定、分析技术及仪器检定和校准等几个系列中的相关内容，具体书目将根据实际情况来确定。

由于知识与工作水平有限，丛书中不当之处在所难免，恳请广大读者批评指教。

国家标准物质研究中心主任



2005 年 4 月于北京

译者序

分析测量是人类认识和改造客观世界的一种基本手段。在现代科学技术发展日新月异、经济全球化趋势日益加快的今天，分析测量支撑着人类社会、经济和科技发展的各项活动，测量结果也愈来愈多地成为重大决策的依据。正因为如此，人们对分析测量结果的可靠性和有效性提出了更高的要求，并在分析测量实践中严格质量保证措施，努力实现测量的溯源性。而在化学分析测量的溯源体系中，标准物质发挥着决定性的作用。

标准物质(在有效期内)是具有一种或多种经准确确定了特性量值的材料或物质。当在时间和空间发生转移时，它的特性量值也会随之发生转移，并在被使用时起到了量值的传递使用。因此，在化学分析测量中，标准物质经常被用作实现测量溯源性的主要工具。通过使用已经建立了溯源性的有证标准物质，可以在保证测量结果质量的前提下，大大简化实验室实现测量溯源性的程序。

从有化学分析测量以来，分析工作者就一直在使用“标准物质”。现代科学测量仪器的广泛采用，使几乎所有的测量结果的可靠性在更大程度上取决于是否有合适的标准物质。高准确度认定水平的标准物质已成为保证化学分析测量结果准确一致的关键要素。随着计量科技的发展及人们对标准物质内涵与作用的认识和理解不断加深，各个化学分析测量的分支领域都迫切需要更多的有证标准物质。

正确地选择与使用标准物质，使化学分析测量结果具有溯源性并尽可能地溯源到 SI 单位，是有效分析测量实践的基础，也

是实现分析测量结果可比性、可靠性和有效性的必要手段。为此,我们选择翻译了此书,并列为《有效分析测量系列丛书》之一,目的是帮助读者了解标准物质基本使用原理,判断标准物质的不同种类和它们的用途,促进对标准物质的正确使用。

本书的“基本出发点就是把计量作为分析化学的一个有力工具,而不是把分析化学作为计量的一部分。”讨论主要集中在分析化学领域,同时也涉及生物分析、医学分析和物理分析等,显然,这些学科之间并没有严格的区别。本书的第1~3章是一般性论述,主要讨论分析化学的基本概念、标准和质量保证的需求、标准物质的定义、分类以及认定等共性问题;第4~7章,分别讨论了标准物质在分析化学不同领域中的应用;第8章是与标准物质有关的国际组织的情况。本书既可供化学分析工作者参考,也可以用作化学分析专业学生及在职人员的培训教材。

本书经德国 Springer 公司授权,由国家标准物质研究中心于亚东教授等化学计量专业工作者翻译,于亚东教授审校了全书。由于时间短,水平所限,对原书内容的理解不可避免地会产生偏差,欢迎广大读者批评指正,以便在再版时修正。

本书的翻译工作得到“中欧便捷小项目”的资助,国家标准物质研究中心的卢晓华、李梦婉两位同志参与了本书的译校工作,出版发行得到中国计量出版社的大力支持,在此一并表示衷心感谢!

译 者

2005 年 4 月

前 言

分析化学正在日益成为科学、经济、贸易、医疗保健、环境与消费者保护、体育和司法等各个方面重要决策的基础。在所有领域中，分析结果都需要满足使用目的。这意味着根据要求的不确定度水平要达到特定的准确程度，同时在有效性(validity)的范围内应具有可比性，在许多情况下这个范围是全球性的。标准物质是满足这些需求的重要工具。驱动标准物质日益多样化的力量中也包括分析化学的快速发展，新方法的制定与应用，新的(被)分析物、基体和材料中的内含物质。对标准物质日益增长的需求提高了对信息、定位(orientation)和激励的要求。实验室工作人员对校准、确认(validation)、自制标准物质和有证标准物质等方面心存疑问。本书是为分析实验室中的分析化学家和技术人员编写的一本手册，并且会成为一本标准的参考著作。

A. Zschunke

2000年2月，柏林

目 录

第1章 导言	(1)
1.1 分析的思考(逻辑过程)	(1)
1.2 分析化学的需求	(4)
1.3 建立可信度的方式	(5)
参考文献	(7)
第2章 标准物质的分类	(9)
2.1 定义	(10)
2.2 物理特征	(12)
2.3 提供的特性	(14)
2.4 计量学品质	(15)
2.5 制备方法	(17)
2.6 预期用途	(19)
参考文献	(22)
第3章 标准物质的认定	(23)
3.1 程序和策略	(23)
3.2 NIST 在化学测量标准物质赋值中常用的术语和模式的 定义	(31)
3.3 数据评价: 均匀性和稳定性对认定量的可靠性的影响	(46)
参考文献	(50)
第4章 材料测试中的标准物质	(53)
4.1 策略	(53)
4.2 制备	(75)
4.3 特殊质量和特性(标准物质类型)	(83)
4.4 应用	(88)
参考文献	(127)

第 5 章 环境研究中的标准物质	(134)
5.1 环境分析中的标准物质	(134)
5.2 环境分析中的基体标准物质	(136)
5.3 基体标准物质的使用	(144)
参考文献	(156)
第 6 章 临床和法医毒物学分析中的标准物质	(158)
6.1 人体毒物学分析的问题	(158)
6.2 定性分析	(164)
6.3 法医酒精测定	(168)
6.4 血液和尿液中的药物	(171)
6.5 毒物学分析中的代谢物	(183)
6.6 毛发分析用标准物质	(185)
参考文献	(187)
第 7 章 气体分析中标准物质的使用	(191)
7.1 气体和气体混合物的特性	(193)
参考文献	(198)
第 8 章 国际网络	(199)
8.1 ISO	(199)
8.2 COMAR ² : 国际 CRMs 数据库	(205)
8.3 IAEA	(209)
8.4 AOAC	(209)
8.5 欧洲方面	(210)
8.6 国际和区域会议	(211)
8.7 EURONORM-CRMs 的分类	(211)
参考文献	(212)
缩略语表	(213)

第1章 导言

Adolf Zschunke

自从有分析化学以来,人们就一直使用参考样品(reference samples)和标准物质(reference materials)。到1906年,人们已经感觉到了将实验室之间和国家之间的分析结果进行比较的必要性。当时,为了提供标准物质——最初称为标准样品(standard samples),美国国家标准局(NBS)启动了一项计划,主要是满足冶金工业的需求。现今,所有分析结果的可靠性都完全取决于是否有合适的标准物质,几乎所有分析化学的分支都在呼吁迫切需要标准物质。

编写本书的目的在于增进人们对标准物质基本使用原理的了解,基本出发点就是把计量作为分析化学的一个有力工具,而不是把分析化学作为计量的一部分。分析化学不等同于化学测量,但是,化学测量是分析化学的一个极其重要的部分,强调的是测量问题。化学测量也应用于其他科学领域,如生物学、物理学、医学和许多其他测试领域。标准物质既需综合考虑分析化学和化学测量,也需考虑分析化学的发展,例如过程分析。

本书主要着眼于分析化学,但是分析化学与生物分析,医学分析和物理分析之间并没有严格的界限。本书可使分析化学家能够判断标准物质的不同种类和它们的用途。

本书的各章节是按逻辑顺序安排的。从分析化学的基本概念、对标准和质量保证的需求开始,接下来是关于标准物质的分类和认定(certification),标准物质在分析化学不同领域中的使用,以及在这些领域中国际规范性文件的讨论。对于每章中各个主题的处理不追求尽善尽美,只是选择性地给出了一些标准物质的应用实例。

1.1 分析的思考(逻辑过程)

分析化学不是一门独立的科学。作为一门科学学科,它涉及到其他化

学学科和物理学、生物学、医学及其他科学。分析化学这个术语包含两个部分,分析和化学。

分析是一种思考方式,是科学的基本要素。它意味着:

- 把整体分解成部分(每个问题都须根据需要分成若干部分来解决);
- 定义各个部分的类型、特性及它们之间的关系;
- 认可逻辑规则的有效性;
- 追溯事物的要素、原因、驱动力、术语和原理;
- 确定工作范围、参考系统、测量单位、测量标准和标度;
- 力求陈述的完整性(避免遗漏);
- 必须遵循从简单到复杂的思考过程;
- 应用所选择的准则;
- 确定目标和战略;
- 建立假设、定理、标准和规则。

分析方法的使用标志着现代科学的开端。分析化学实质上等同于化学成分分析:

“分析化学是这样一门科学学科,它研究及应用各种方法、仪器和策略以获取事物在时间和空间上的组成及本质信息”[1.1]。

这些信息可在宏观(肉眼可见)或是微观标度上分步获取(见图 1.1)。

宏观与微观标度之间的亚微观区(mesoscopic region)在鉴别的情况下,可用集合体(clusters)和聚合体来描述;在定位的情况下,可用纳米(nanometer)区来描述;在表征的情况下,可转换到量子制度来描述。至于定量问题,阿佛伽德罗常数在宏观标度与微观标度之间提供了联系。

图中的第一步是鉴别。通过化学、电化学、光谱和物理特性来定义所谓的(被)分析物(analyte)。在微观标度上,鉴别是通过考虑电子结构、核子结构和分子结构来实现(见图 1.2)。

由于实际原因,(被)分析物在宏观标度上的定义有时不那么严谨,此时,就取决于包括提取(分离方法)在内的分析程序的选择性了,所有宏观上的量和特性都可用标准来代表。在许多情况下,这些标准不需改变特性就可以分离出来。因而,它们被称为标准物质。这些所谓的标准物质都必须具有均匀性和稳定性特征。一种标准物质的寿命(有效期)不仅受限于它的稳定性,还受限于科学或分析的进展。只有在以分析的问题、规定的(被)分析物和测量系统描述的参考体系中,标准物质才是有效的。

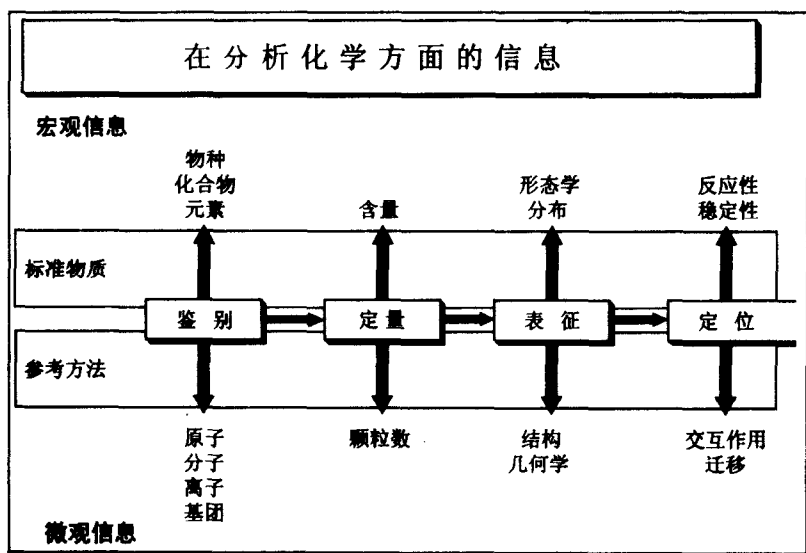


图 1.1 分析化学中信息的分步获取

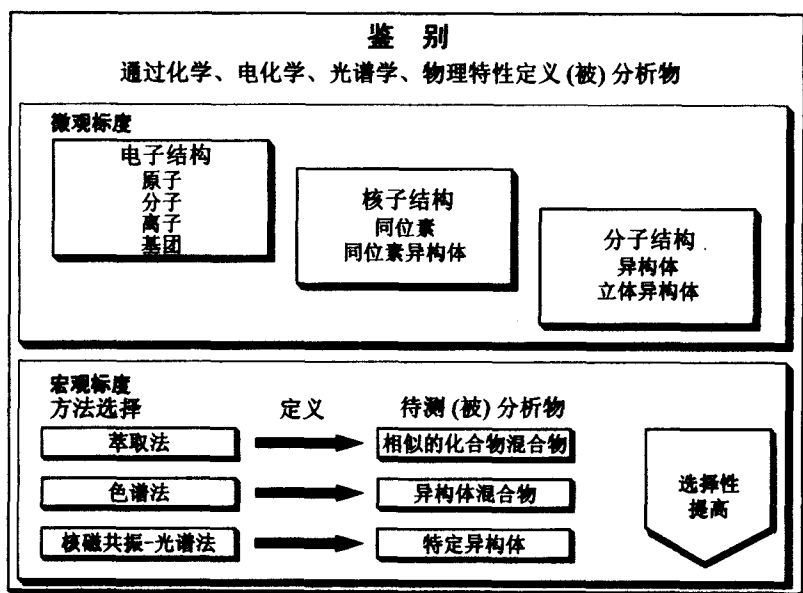


图 1.2 微观和宏观标度上的鉴别

分析化学的思考是：

- 浓度方面的思考[1.2](定量和定位的结合)；
- 活性方面的思考(分类、定量和表征的结合)；
- 不确定度限度方面的思考(计量方面)。

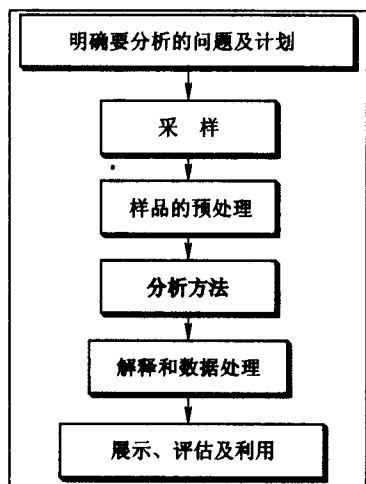


图 1.3 化学分析流程

分析化学方法学遵循着另一个分步程序(见图 1.3)，每一步都影响到化学分析的结果。在所有这些步骤中要正确地运用化学定律，就要求分析工作者具有专业的经验。考虑到这一点，Wilhelm Ostwald 曾称分析化学为一门艺术[1.3]。

无论如何，一项分析的意义决不仅仅是它本身。外在的需要确定所分析的问题，因此，评审和使用中应考虑外部专家的意见。人们主要是在“分析方法”这一步骤中使用标准物质。“样品预处理”步骤经常可以与“分析方法”步骤一起用标准物质来评价。在过程分析中，对图 1.3 中的程序必须进行细微的调整。

1.2 分析化学的需求

在经济、政治、环境保护、健康服务、贸易、司法和运动管理方面，分析化学及其测量结果创建了一个决策的基础。分析化学需求的不同，在一定程度上取决于它们是来自于纯科学领域还是测试领域。在后一种情况下，由客户定义需求，所收集的需求之间部分是重叠的，并且相互之间存在联系(见图 1.4)。

由于相同的原因，同时获得选择性、精密度和灵敏度[1.4]与同时获得可靠性、快捷性和廉价性一样，都是不可能的。要使化学分析适合应用目，就必须满足诸多要求，而满足这些要求总会有一个最佳点。质量就是适合应用目的(fitness for purpose)的程度。校准、确认和能力验证(proficiency testing)是评审需求得到满足程度的工具。它们是质量保证(QA)和质量控制(QC)中的重要要素[1.5]，同时也是认可的内容[1.6]。

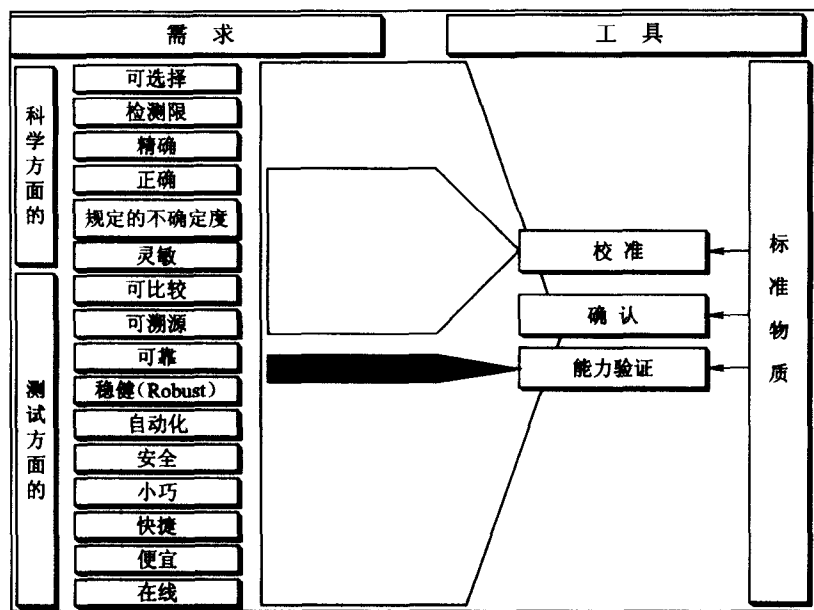


图 1.4 来自科学学科及测试领域(客户)的分析化学需求

所有这些程序都需要标准物质[1.7-11], 是它们建立了分析结果的溯源性。

标准物质的范围沿三维坐标空间扩展:(被)分析物、基体和应用领域(见图 1.5)。分类体系(按照应用领域)在相关机构的标准物质目录给出, 这些机构有: 美国国家标准技术研究院(NIST)、英国政府化学家实验室(LGC)、有证标准物质数据库(COMAR)、国际实验室认可合作组织(ILAC)、欧共体标准局(BCR)。

1.3 建立可信度的方式

标准物质在获得分析结果可靠性方面的重要性要求标准物质在质量上有很高的可信度。标准物质证书及可能附加的报告将给出质量方面的重要信息, 其中包括:

- 特性值和它们的不确定度范围;
- 溯源性信息(与 GUM 类不确定度评定一致 [1.12]);