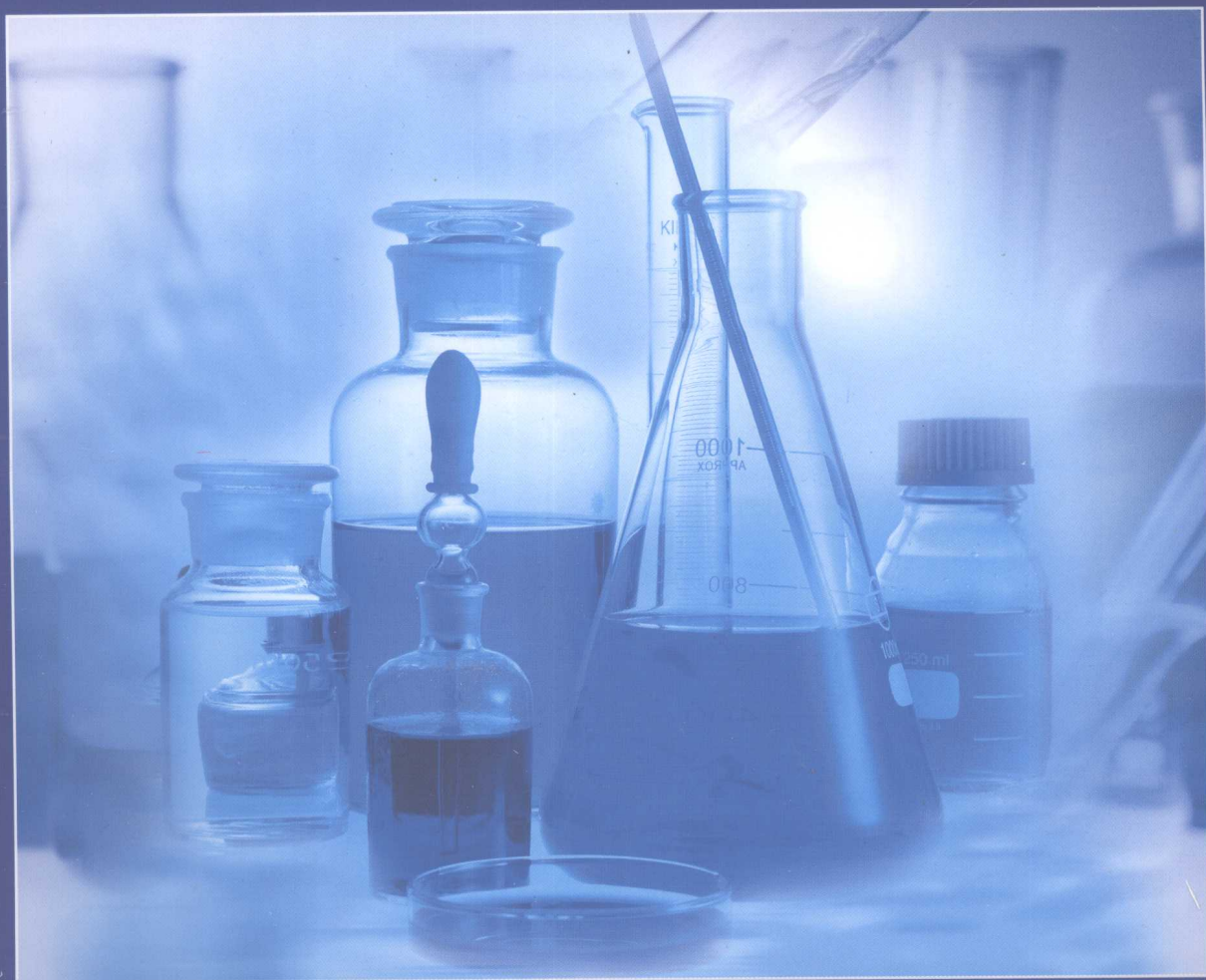




高职高专“十一五”规划教材

化学检验实训

吴赛苏 丁邦琴 编 何晓春 主审



化学工业出版社

高职高专“十一五”规划教材

化学检验实训

吴赛苏 丁邦琴 编

何晓春 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书根据国家劳动与社会保障部颁布的《化学检验工国家职业标准》中对化学检验工的要求编写而成。本书中化学试剂、标准滴定溶液的制备均采用 GB/T 601—2002 中的规定。实训项目采用工业产品进行,并对各个实训项目的目的、基本原理、操作步骤,都做了较详细的叙述。对常用分析仪器的性能、使用及操作要领等做了适当的说明。

本书可作为高职高专化工类及工业分析教材和化学检验工的培训教材,也可用作化工、石油化工、生物化工等领域职工的岗位培训、技能考核的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

化学检验实训/吴赛苏,丁邦琴编. —北京:化学工业出版社,2007.7

高职高专“十一五”规划教材

ISBN 978-7-5025-9670-5

I. 化… II. ①吴…②丁… III. 化工产品-质量检验-高等学校:技术学院-教材 IV. TQ075

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 096709 号

责任编辑:于 卉 旷英姿

文字编辑:王晓芳

责任校对:宋 玮

装帧设计:潘 峰

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 17 1/4 字数 451 千字 2007 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:27.00 元

版权所有 违者必究

前 言

为了加强实践性培训环节,使学生掌握好化学检验的基本操作,尽快适应就业岗位的技能要求,《化学检验实训》根据劳动与社会保障部颁布的《化学检验工国家职业标准》中对化学检验工的要求而编写。书中化学试剂、标准滴定溶液的制备均采用 GB/T 601—2002 中的规定,实训项目采用工业产品进行,并对各个实训项目的目的、基本原理、操作步骤,都做了较详细的叙述。对常用分析仪器的性能、使用及操作要领等做了适当的说明。本书可作为高职高专化学检验工的培训教材,也可用作化工、石油化工、生物化工等领域职工的岗位培训、技能考核的参考书。

本教材内容共分 5 章,涉及化学检验室建设与管理、化学检验基础知识、滴定分析、有机定量分析及仪器分析等知识。

本书由南通职业大学吴赛苏、丁邦琴编写。吴赛苏编写第 1、2、3、4 章,丁邦琴编写第 5 章。全书由吴赛苏统稿,南通职业大学何晓春主审。

由于水平有限及时间仓促,书中难免有不足之处。恳切希望得到同仁和读者的批评指正,以使教材编得更好,更符合教学要求与规律,更适应对化学检验人才的需要,获得更好的教学效果。

编者

2007 年 4 月

目 录

第1章 化学检验室建设与管理	1	2.3.2 误差的表示——误差和偏差	27
1.1 化学检验室的分类、职责及设计要求	1	2.3.3 误差的分类和来源	28
1.1.1 化学检验室的分类及职责	1	2.4 样品的采取和制备	29
1.1.2 化学检验室设计要求	1	2.4.1 基本术语	29
1.2 分析测试的质量管理和质量保证	3	2.4.2 试样的采取	30
1.2.1 概述	3	2.4.3 试样的制备	30
1.2.2 分析方法的认证	4	2.5 试样的分解	31
1.2.2.1 评价分析方法的基本指标	4	2.5.1 溶解法	32
1.2.2.2 准确度的论证	5	2.5.2 熔融法	33
1.2.2.3 标准化与标准	6	2.5.3 半熔法(烧结法)	33
1.2.2.4 标准物质	7	2.5.4 有机试样的分解	33
1.2.2.5 实验室环境	9	2.6 化学检验常用的玻璃仪器	34
1.2.2.6 化学试剂和材料	10	2.6.1 常用玻璃仪器	34
1.2.2.7 计量器具的校准	11	2.6.2 玻璃仪器的洗涤方法	36
1.2.2.8 化学检验室操作及测定 规程	11	2.6.3 洗涤玻璃仪器的方法与要求	36
1.2.2.9 原始记录及数据整理	11	2.6.4 玻璃仪器的干燥及保管	37
1.2.2.10 人员的技术能力	11	2.7 容量仪器的使用方法	37
1.3 化学检验室管理	12	2.7.1 滴定管的使用方法	37
1.3.1 精密仪器的管理	12	2.7.2 容量瓶的使用方法	40
1.3.2 化学药品的管理	12	2.7.3 移液管的使用方法	41
1.3.3 其它实验物品的管理	13	2.7.4 刻度吸量管的使用方法	41
1.4 化学检验室安全培训	13	2.7.5 滴定分析仪器的校准	41
1.4.1 防止中毒、化学灼伤、割伤	13	2.7.6 容量仪器使用的注意事项	45
1.4.2 防火、防爆	14	2.8 分析天平称量	45
1.4.3 灭火	14	2.8.1 分析天平称量原理	45
1.4.4 化学毒物及中毒的救治	15	2.8.2 称量方法	47
1.4.5 有毒化学物质的处理	18	2.8.3 天平的维护与保养	48
1.4.6 气体钢瓶的安全使用	19	2.9 电子天平称量	49
1.4.7 化学检验室安全守则	20	2.10 基础操作技术	50
测试练习	21	2.10.1 分析天平的称量	50
第2章 化学检验基础知识	24	2.10.2 容量仪器的使用与校准	52
2.1 概述	24	测试练习	54
2.1.1 化学检验的任务和作用	24	第3章 滴定分析	58
2.1.2 分析方法分类	24	3.1 滴定分析法概述	58
2.2 有效数字的处理	25	3.1.1 滴定分析的要求、分类和 方式	58
2.3 分析测定中的误差	26	3.1.2 滴定分析用标准滴定溶液的 制备	60
2.3.1 误差的表征——准确度和精 密度	26	3.1.3 酸碱缓冲溶液	62
		3.2 酸碱滴定法(中和法)	64

3.2.1 酸碱平衡	64	测试练习	100
3.2.2 酸碱指示剂	65	第4章 有机分析	109
3.2.3 混合指示剂	66	4.1 未知物的分析	109
3.2.4 滴定误差	66	4.1.1 未知物的初步分析	109
3.2.5 标准滴定液的配制与标定	66	4.1.2 物理常数测定	110
3.2.6 注意事项	68	4.1.2.1 熔点的测定	110
3.2.7 适用范围	68	4.1.2.2 沸点的测定	114
3.2.8 酸碱滴定法的应用示例	68	4.1.2.3 密度的测定	117
3.2.8.1 工业纯碱总碱度测定	68	4.1.2.4 折射率的测定	120
3.2.8.2 食醋中总酸度的测定	70	4.1.2.5 旋光度的测定	121
3.3 氧化还原滴定法	71	4.1.2.6 黏度的测定	122
3.3.1 碘量法	71	4.1.2.7 闪点的测定	128
3.3.2 高锰酸钾法	74	4.1.3 有机元素定性分析	131
3.3.3 氧化还原滴定法的应用示例	76	4.1.3.1 硫的检定	132
3.3.3.1 胆矾中铜含量测定	76	4.1.3.2 氮的检定	132
3.3.3.2 铁矿中全铁含量的测定	77	4.1.3.3 硫和氮的检定	133
3.3.3.3 过氧化氢含量的测定	79	4.1.3.4 卤素的检定	133
3.3.3.4 工业用水样中溶解氧的 测定	80	4.1.4 分组试验	134
3.4 配位滴定法	82	4.1.4.1 根据溶解度进行分组	134
3.4.1 基本原理	82	4.1.4.2 溶解度的测定	136
3.4.2 滴定方式	84	4.1.4.3 分组方法	137
3.4.3 滴定条件	84	4.1.5 官能团检验	138
3.4.4 指示剂	85	4.1.6 查阅文献	139
3.4.5 滴定液的配制与标定	85	4.1.7 衍生物的制备	139
3.4.6 注意事项及适用范围	86	4.2 有机混合物的分离	139
3.4.7 配位滴定法的应用示例	86	4.2.1 混合物的一般分离程序及方法	140
3.4.7.1 工业用水中总硬度的测定	86	4.2.2 色谱分离法	142
3.4.7.2 工业碳酸钙(石灰石)中 碳酸钙含量的测定	88	4.2.2.1 纸色谱法	142
3.4.7.3 水泥(熟料)中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 和 MgO 的系统 分析	90	4.2.2.2 薄层色谱法	147
3.5 沉淀滴定法——银量法	93	4.2.3 色谱分离法应用示例	155
3.5.1 银量法原理	94	4.2.3.1 氨基酸的纸色谱法	155
3.5.2 指示终点的方法	94	4.2.3.2 α -氨基蒽醌含量的测定(薄 层色谱法)	157
3.5.2.1 铬酸钾指示剂法(莫尔法)	94	4.3 有机元素定量分析	157
3.5.2.2 硫酸铁铵指示剂法(佛尔哈 德法)	95	4.3.1 碳、氢的测定	157
3.5.2.3 吸附指示剂法(法扬司法)	96	4.3.2 氮的测定	160
3.5.3 滴定液的配制与标定	97	4.3.3 卤素的测定	162
3.5.4 注意事项	99	4.3.4 有机磷的测定	164
3.5.5 适用范围	99	4.4 有机官能团定量分析	164
3.5.6 沉淀滴定法的应用示例——氯化 物中氯含量的测定	100	4.4.1 官能团定量分析的一般方法	164
		4.4.2 重要官能团的定量分析法	166
		4.4.3 尿素含氮量的测定	172
		4.5 非水溶液中的酸碱滴定	173
		4.5.1 溶剂的分类	173
		4.5.2 溶剂的性质	173

4.5.3 非水滴定条件的选择	175	5.3.4.1 标准曲线法	200
4.5.4 滴定液的配制与标定	176	5.3.4.2 直接比较法	200
4.5.5 非水溶液中酸碱滴定的应用	177	5.3.4.3 标准加入法	200
测试练习	179	5.3.4.4 原子吸收分光光度法干扰 及消除方法	200
第5章 仪器分析	183	5.3.4.5 塞曼效应校正法	202
5.1 紫外-可见分光光度法	183	5.3.5 原子吸收光谱仪器的主要部件	202
5.1.1 基本原理	183	5.3.5.1 光源	202
5.1.2 紫外-可见分光光度计的结构与 使用	184	5.3.5.2 原子化器	202
5.1.2.1 紫外-可见分光光度计的主 要部件	184	5.3.6 原子吸收光谱法应用示例	203
5.1.2.2 分光光度计的类型	184	5.3.6.1 火焰原子吸收光谱法测定水样中 的铜含量——标准加入法	203
5.1.3 定性及定量分析方法	185	5.3.6.2 原子吸收分光光度法测定黄酒 中的铜和镉的含量——标准 加入法	204
5.1.3.1 定性分析	185	5.3.6.3 原子吸收光谱法最佳条件的 选择和自来水中钠的测定	207
5.1.3.2 定量分析	185	5.3.6.4 原子吸收光谱法测自来水中 镁的含量	208
5.1.4 紫外-可见分光光度法应用示例	186	5.4 气相色谱法	209
5.1.4.1 测定色氨酸的含量	186	5.4.1 基本原理	209
5.1.4.2 铁的测定——邻菲罗啉法	187	5.4.1.1 气相色谱法的分类	210
5.1.4.3 二氧化钛含量的测定	188	5.4.1.2 气相色谱法的特点	210
5.1.4.4 紫外分光光度法测定矿 物油	189	5.4.2 气相色谱仪	210
5.1.4.5 测定双组分混合物	191	5.4.2.1 气相色谱仪主要组成部件及 分析流程	210
5.2 红外吸收光谱法	191	5.4.2.2 气相色谱仪流程	210
5.2.1 基本原理	191	5.4.3 气相色谱应用示例	213
5.2.1.1 红外光区的划分	192	5.4.3.1 气路系统的连接、检漏、载 气流速的测量与校正	213
5.2.1.2 红外光谱法的特点	192	5.4.3.2 醋酸甲酯、环己烷、甲醇等 混合样品的色谱测定	216
5.2.2 红外光谱仪	192	5.4.3.3 苯、甲苯、乙苯混合物的 分析	217
5.2.2.1 红外光谱仪的组成	192	5.4.3.4 毛细管气相色谱法测定试样 中的有机物	219
5.2.2.2 色散型红外光谱仪	194	5.4.3.5 气相色谱法测定醇的同 系物	220
5.2.3 红外光谱测定中的样品处理 技术	194	5.4.3.6 填充柱的制备	221
5.2.3.1 液体样品	194	5.5 高效液相色谱法	223
5.2.3.2 固体样品	194	5.5.1 基本原理	223
5.2.3.3 气体样品	194	5.5.2 基本概念及分离原理	223
5.2.4 红外吸收光谱法应用示例	195	5.5.2.1 分离原理	224
5.2.4.1 苯甲酸红外吸收光谱的测绘—— KBr 晶体压片法制样	195	5.5.2.2 固定相	224
5.2.4.2 间二甲苯、对二甲苯的红外 吸收光谱定量分析——液膜 法制样	197	5.5.2.3 流动相	224
5.3 原子吸收光谱法	199		
5.3.1 基本原理	199		
5.3.2 原子吸收光谱法的分析过程	199		
5.3.3 原子吸收光谱法的特点	200		
5.3.4 定量分析方法	200		

5.5.3 高效液相色谱法的特点	224	(电位滴定法)	234
5.5.4 高效液相色谱仪	225	5.7 库仑分析法	236
5.5.4.1 高压输液系统	225	5.7.1 基本原理及方法	236
5.5.4.2 进样器	225	5.7.2 库仑分析法应用示例	237
5.5.4.3 分离系统	225	5.7.2.1 库仑滴定法测定微量砷	237
5.5.4.4 检测系统	226	5.7.2.2 库仑滴定法测 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的 含量	238
5.5.4.5 数据处理系统	227	5.7.2.3 库仑滴定法测定维生素 C	239
5.5.5 液相色谱应用示例	228	测试练习	240
5.6 电位滴定法	229	附录 5.1 722 型分光光度计简介	246
5.6.1 基本原理	229	附录 5.2 75 系列紫外-可见分光光度计 简介	247
5.6.1.1 电位滴定终点的确定	229	附录 5.3 SP-6890 型气相色谱仪简介	249
5.6.1.2 电位滴定中指示电极的 选择	229	附录 5.4 pH-2 型酸度计简介	254
5.6.1.3 电极电位	229	附录 5.5 ZD-2 型自动电位滴定计简介	255
5.6.1.4 能斯特方程 (电极电位 方程)	229	测试练习参考答案	257
5.6.1.5 标准电极电位	230	附录	259
5.6.2 电位法测定 pH 值	230	附录 1 化学检验工国家职业标准	259
5.6.2.1 参比电极	230	附录 2 几种常用的酸碱指示剂	266
5.6.2.2 指示电极	230	附录 3 氧化还原指示剂	266
5.6.3 电位滴定法应用示例	231	附录 4 常用配位滴定指示剂	267
5.6.3.1 水中 pH 值的测定 (玻璃电 极法)	231	附录 5 吸附指示剂的配制	267
5.6.3.2 用氟离子选择性电极测定水 中微量 F^-	233	附录 6 弱电解质的解离常数	268
5.6.3.3 水中 I^- 和 Cl^- 的连续测定		附录 7 化合物的溶度积常数表	270
		附录 8 常见化合物摩尔质量	271
		参考文献	275

第1章 化学检验室建设与管理

化学检验室（简称化验室）是企业质量管理的专职机构，它既代表企业进行质量检验，又代表国家和用户进行产品验收，全权负责生产过程中的质量管理和出厂产品的质量监督，在加强企业经营管理、科学地组织生产方面，起着重要的作用。因此每个企业都必须建立一个符合生产需要的、合格的化验室。

化学检验室的职责包括：质量检验、质量管理、质量控制、质量统计和实验研究与新产品开发。根据化验室的职责，同时赋予化验室一定的权利且具有一定的权威性，这样才能做好质量管理工作。化验室的权限包括：监督检查生产过程受控状态，有权制止各种违章行为，采取纠正、预防措施，及时扭转质量失控状态；参与制定企业的质量方针、质量目标、质量责任制及考核办法；评价各生产车间、各部门的过程质量，为质量奖惩和职工晋级提供依据。当生产中产量、消耗、成本等与质量发生矛盾时，化验室应行使质量否决权，一切服从“质量第一”的要求，化验室应经常向上级汇报企业质量情况，如发生重大质量问题企业隐瞒不报时，化验室或化验室主任有权越级汇报质量实况，提出并坚持正确的管理措施。

1.1 化学检验室的分类、职责及设计要求

1.1.1 化学检验室的分类及职责

化学检验室在学校、工厂、科研院有其不同的性质。

学校的化学检验室一类是为学生进行分析化学实验用的教学基地；另一类是为科研服务并兼有科研性质的分析化学研究室。

工厂的化学检验室是工厂进行工业分析的场所。要保证工业分析任务的完成，除有必备的设备和一定的技术力量外，还需要设一个与工业生产相配套的工厂化验室，按工厂规模的大小和对分析要求不同分设中心实验室和车间控制分析室。车间分析室主要担负生产过程中半成品、成品的控制分析任务；中心实验室主要担负原料分析、产品质量检验任务，并担负分析方法研究、改进、推广任务及车间分析室所用的标准溶液的配制、标定等工作。

科研院所的化学检验室除为科学研究课题担负测试任务外，也进行分析化学的研究工作。

1.1.2 化学检验室设计要求

化学检验室应有足够的场所满足各项实验的需要。每一类分析操作均应有单独的、适宜的区域，各区域间最好采取物理分隔的方式。根据化验任务需要，化学检验室通常配有贵重的精密仪器和各种化学药品，其中包括易燃及腐蚀性药品，另外在操作中常产生有害的气体或蒸气，因此对化学检验室的房屋结构、环境、室内设施等有其特殊的要求，在筹建新化学检验室或改建原有化学检验室时都应考虑到这些因素。

就化学检验室的设计提出以下内容：仪器布置图、地面加固、电气工程、照明、空调、给排水、房间间隔、防噪声设计、气体管路、电话和网络线路等。

化学检验室用房大致分为三类：精密仪器实验室、化学分析实验室、辅助室（办公室、储藏室、钢瓶室等）。化学检验室要求远离灰尘、烟雾、噪声和有振动源的环境，因此化学

检验室不应建在交通要道、锅炉房、机房及生产车间近旁（车间化学检验室除外）。为保持良好的通风条件，一般应建为南北方向。

（1）精密仪器室

精密仪器室要求具有防火、防震、防电磁干扰、防噪声、防潮、防腐蚀、防尘、防有害气体侵入的功能，室温尽可能保持恒定。为保持一般仪器良好的使用性能，温度应在 $15\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，有条件的最好控制在 $18\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。湿度在 $60\%\sim 70\%$ ，需要恒温的仪器室可安装双层门窗及空调装置。

仪器室可用水磨石地或防静电地板，不推荐使用地毯，因地毯易积聚灰尘，还会产生静电。大型精密仪器室的供电电压应稳定，一般允许电压波动范围为 $\pm 10\%$ 。必要时要配备附属设备（如稳压电源等）。为保证供电不间断，可采用双电源供电。应设计有专用地线，接地电阻小于 100Ω 。

气相色谱室及原子吸收分析室因要用到高压钢瓶，最好设在就近室外能建钢瓶室（方向朝北）的位置。放仪器用的实验台与墙距离 50cm ，以便于操作与维修。室内要有良好的通风。原子吸收仪器上方设局部排气罩。微型计算机和微机控制的精密仪器对供电电压和频率有一定要求，为防止电压瞬变、瞬时停电、电压不足等故障影响仪器工作，可根据需要选用不间断电源 UPS。

（2）化学分析室

在化学分析室中进行样品的化学处理和分析测定，工作中常使用一些小型的电气设备及各种化学试剂，如操作不慎也具有一定的危险性。针对这些使用特点，在化学分析室设计上应注意以下要求：

① 建筑要求 化学检验室应采用耐火或用不易燃烧的材料建成，隔断和顶棚也要考虑到防火要求。可用水磨石地面，窗户要能防尘，室内采光要好。门应向外开，大的实验室应设两个出口，以利于发生意外时人员的撤离。

② 供水和排水 供水要保证必需的水压、水质和水量，应满足仪器设备正常运行的需要。室内总阀门应设在易操作的显著位置。下水管道应采用耐酸碱腐蚀的材料制成，地面应有地漏。

③ 通风设施 由于化验工作中常常产生有毒或易燃的气体，因此化学检验室要有良好的通风条件。通风设施一般有以下 3 种。

a. 全室通风 采用排气扇或通风竖井，换气次数一般为 5次/h 。

b. 局部排气罩 一般安装在大型仪器产生有害气体部位的上方，以减少室内空气的污染。

c. 通风橱 是实验室常用的一种局部排风设备。内有加热源、气源、水源、照明等装置。可采用防火防爆的金属材料制作通风橱，内涂防腐涂料，通风管道要能耐酸碱气体腐蚀。风机可安装在顶层机房内，并应有减少震动和噪声的装置，排气管应高于屋顶 2m 以上。一台排风机连接一个通风橱较好，不同房间共用一个风机和通风管道易发生交叉污染。通风橱在室内的正确位置是放在空气流动较小的地方，不要靠近门窗。通风橱台面高度 850mm 以上，橱内净高 $1200\sim 1500\text{mm}$ ，操作口高度 800mm 以上，橱长 $1200\sim 1800\text{mm}$ 。条缝处风速 5m/s 以上。

④ 煤气与供电 有条件的化学检验室可安装管道煤气。化学检验室的电源分照明用电和设备用电。照明最好采用荧光灯。设备用电中， 24h 运行的电器如冰箱应单独供电，其余电器设备均由总开关控制，烘箱、高温炉等电热设备应有专用插座、开关及熔断器。在室内

及走廊上安置应急灯,以备夜间突然停电时使用。

⑤ 实验台 实验台主要由台面、台下的支架和器皿柜组成。为方便操作,台上可设置药品架,台的两端可安装水槽。实验台一般宽 750mm,根据房间尺寸,长度可为 1600~3200mm,高度为 800~900mm。材质为全钢或钢木结构。台面应平整、不易碎裂、耐酸碱及溶剂腐蚀、耐热、不易碰碎玻璃仪器等。加热设备可置于砖砌底座的水泥台面上,高度为 500~700mm。

(3) 辅助用室

① 药品储藏室 由于很多化学试剂属于易燃、易爆、有毒或腐蚀性物品,故不要购置过多。储藏室仅用于存放少量近期要用的化学药品,且要符合危险品存放安全要求。要具有防明火、防潮湿、防高温、防日光直射、防雷电的功能。药品储藏室房间应朝北、干燥、通风良好,顶棚应遮阳隔热,门窗应坚固,窗应为高窗,门窗应设遮阳板,门应朝外开。易燃液体储藏室室温一般不得超过 28℃,爆炸品储藏室室温不得超过 30℃。少量危险品可用铁板柜或水泥柜分类隔离储存。室内设排气降温风扇,采用防爆型照明灯具,备有消防器材。亦可以使用符合上述条件的半地下室作为药品储藏室。

② 钢瓶室 易燃或助燃气体钢瓶要求安放在室外的钢瓶室内。钢瓶室要求远离热源、火源及可燃物仓库。钢瓶室要用非燃或难燃材料构造,墙壁用防爆墙,轻质顶盖,门朝外开。要避免阳光照射,并有良好的通风条件。钢瓶距明火热源在 10m 以上,室内设有直立稳固的铁架,用于放置钢瓶。

1.2 分析测试的质量管理和质量保证

1.2.1 概述

我国在 20 世纪 70 年代末推行了全面质量管理(TQC),全面质量管理是一种有效体系。分析测试在全面质量管理中占有重要地位,是企业生产和管理系统的一个重要组成部分。随着科技和工业的发展,国际贸易的迅速扩大,质量管理进入到国际质量体系认证阶段。国际标准化组织(简称 ISO)颁布了质量管理 and 质量保证技术方面的标准,这就是 ISO9000 族标准,它不是指一个单一的标准,而是一族标准的总称。1992 年 5 月,我国决定等同采用 ISO9000 标准,制定发布了国家标准,最新版本为 GB/T 19000—2000、GB/T 19001—2000、GB/T 19004—2000 质量管理体系标准。

ISO9000 族标准的基本思想是:所有的活动、过程必须受控,并在受控的状态下达标;控制的出发点是预防;满足相关方的要求,尤其是持续地满足用户的需求;建立并保持文件化的质量体系;对体系的有效性定期评价,以实现持续改进;始终强调管理者是关键。这些基本思想也贯穿到分析测试的质量管理中。

分析测试提供的数据有以下作用:评价材料和质量;控制生产过程;评价产品和生产过程对环境的影响;指导研究和改进生产过程。它的重要性不言而喻。另外,很多测定,例如贸易、环境监测、临床化学等,往往需要由几个实验室、地区甚至国际性的协作来完成。对数据的可靠性和可比性也有更严格的要求。

怎样来衡量数据的质量?如果数据具有一致性而且它们的不确定度优于准确度目标,就认为这些数据有合格的质量。确认测量数据达到预定目标的步骤称为质量保证,它包括两个方面:

质量控制——产生达到质量要求的测量所遵循的步骤;

质量评定——对质量控制系统和数据质量进行评价的步骤。

实验室质量控制的内容包括试剂和环境的控制；样品的采取、制备、保管及处理控制；标准操作程序、专门的实验记录；分析数据的处理；计量器具的检定和校准；工作人员的培训和考核；经常的质量监督与检查等。

为了使分析的全过程处于管理状态，可以参考图 1.1 所列的质量保证体系运行。

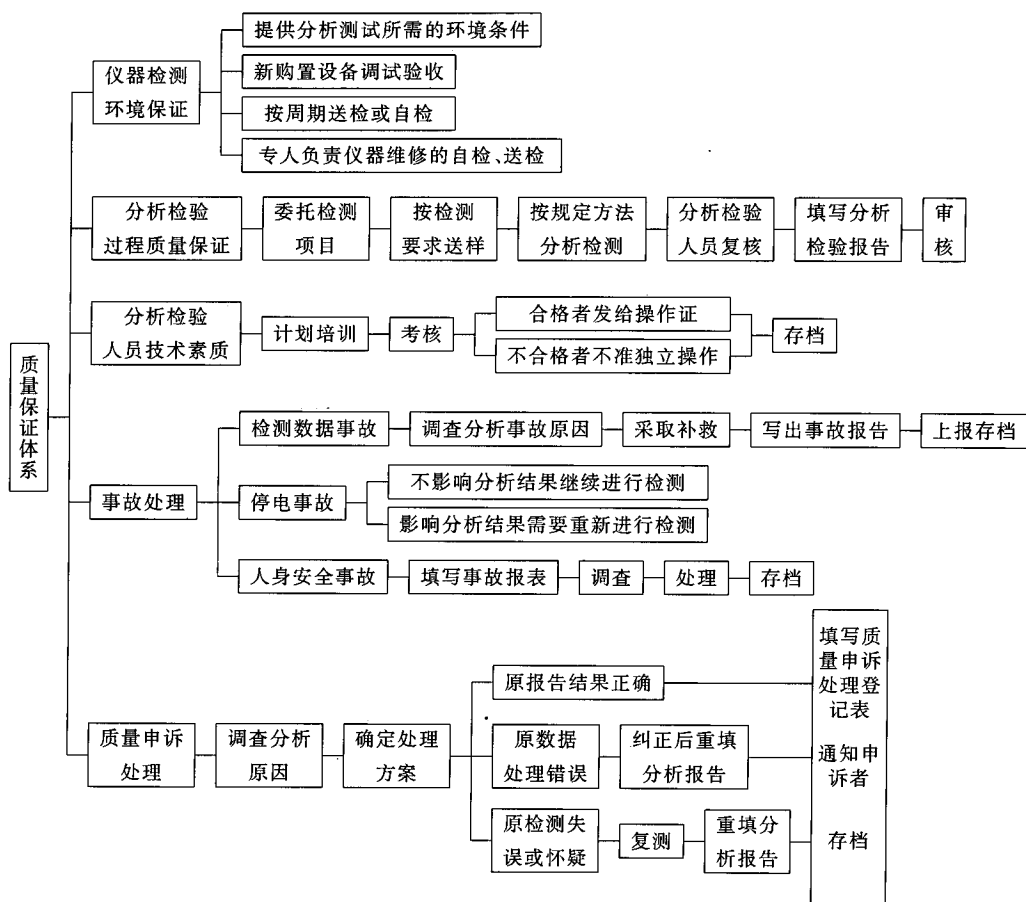


图 1.1 质量保证体系框图

质量评价是对测量过程进行监督的方法，分为实验室内部（室内）和实验室外部（室外）的质量评价。质量评价的一般方法有：用重复测定评价方法的精密度；用已知含量或特性的标准物质或内部参考标准做平行测定，以评价方法的系统误差；交换仪器设备、交换操作者、与权威的方法比较测定结果等。

1.2.2 分析方法的认证

分析工作者在确定了分析任务后，应选择适当的分析方法，得到分析结果，搞清楚所有可能影响分析结果的误差的来源，包括随机误差和系统误差，这就是分析方法认证所要做的研究。分析方法认证可以定义为能够认证分析方法所得的结果是否可靠、重现，以及方法是否适合于预期用途的过程。

1.2.2.1 评价分析方法的基本指标

(1) 准确度

准确度是在一定条件下多次测定的平均值与真值相符合的程度。准确度表征系统误差的

大小,在实际工作中通常用标准物质或标准方法进行对照试验,在无标准物质或标准方法时,用加入被测定组分的纯物质进行回收试验来估计准确度。回收率的测定:一般可以制备三个不同浓度的样品(例如是样品浓度的 75%、100%、125%)各测定三次,报告已知加入量的回收率 Y 。回收率按式(1-1)计算。

$$Y = \frac{\text{加标后测得的总量} - \text{测得物的量}}{\text{加标量}} \times 100\% \quad (1-1)$$

(2) 精密度

精密度是指经多次取样重复测定同一均匀样品所得结果之间的接近程度,表征随机误差的大小。常用标准偏差和相对标准偏差来表示。在相同条件下,由一个分析人员测定所得结果的精密度称为重复性;在同一实验室,不同时间由不同分析人员用不同设备测定结果的精密度称为中间精密度;在不同实验室由不同分析人员测定结果的精密度称为重现性。

(3) 检测限

检测限是指试样中被测物能被检出的最低量。在仪器分析中,常用信噪比法确定,即把已知低浓度试样测出的信号与空白样品测出的信号进行比较,算出能被可靠地检出的最低浓度或量。一般以信噪比为 3:1 或 2:1 时相应的浓度或量确定检测限。

(4) 定量限

定量限是指样品中被测物能被定量测定的最低量,其测定结果应具有一定的准确度和精密度。常用信噪比法确定定量限。一般以信噪比为 10:1 时相应的浓度或注入仪器的量确定定量限。

(5) 测定范围和线性

测定范围可定义为分析方法有足够的准确度、精密度和线性的最高和最低浓度。测定的浓度范围取决于方法的类型和用途。一般可以取目标值的 50%~150%进行研究。

线性指在设计的测定范围内,响应信号与试样中被测物浓度成正比关系的程度。用至少 5 个不同浓度的样品,以测得的响应信号与被测物浓度作图,用最小二乘法进行线性回归,求出回归方程和相关系数。

(6) 专属性

专属性是大多数分析方法中最重要的指标,可定义为在其它样品物质存在的条件下,可准确测定被测浓度的能力。方法的专属性应该在方法论证及以后的应用中不断重新评价。因为在方法应用过程中,它还会受到样品中新的或以前未知的化合物的干扰。测定方法的专属性常用的技术有:

- ① 在样品中加入已知量的干扰物,测定回收率,得到干扰物质允许存在的量;
- ② 用含有杂质或降解产物的试样进行测定,与另一个经认证的分析方法比较分析结果;
- ③ 用选择性检测器或联用仪器或改变分离条件(如色谱)来考察分析结果。

(7) 耐用性

分析方法的耐用性指在测定条件有小的变动时,测定结果不受影响的承受程度。开始研究方法时,就应考虑其耐用性,如果测试条件要求苛刻,应在方法中写明。典型的变动因素有:被测溶液的稳定性;样品基体的微小变化;物质的浓度范围;色谱中不同厂家、牌号或批号的色谱柱以及色谱柱的老化引起的分离能力下降等,可以通过改变这些因素研究其对分析结果的影响。

1.2.2.2 准确度的论证

分析结果的准确度可以通过 4 种方法论证。

① 与一种不同的方法比较 每一种方法都有它自己特有的误差来源,用两种相差悬殊的方法,才能进行真正有效的比较。例如,同一样品用原子吸收光谱法和中子活化分析法得到一致的结果,则认为结果是较准确的。

② 与其它实验室比较 对组织者准备的样品中的一种或多种成分进行测定,事先不告知成分及含量,用以考察系统误差。

③ 使用标准物质 使用标准物质是达到和证实准确度的最简单的途径。标准物质有不同种类,可以满足几种级别的分析方法的准确度要求。好的供应厂商的有证标准物质将使用者的分析结果与国际分析化学界的结果联系起来。

④ 用加标回收率评估。

1.2.2.3 标准化与标准

(1) 标准化

标准化的定义:为在一定范围内获得最佳秩序,对实际的或潜在的问题制定共同的和重复使用的规则的活动。这个活动主要包括制定、发布与实施标准的过程。标准化工作的任务除了制定、组织实施标准外,还要对标准的实施进行监督。国际标准和国外先进标准是国际科技进步的成果。国家鼓励积极采用国际标准和国外先进标准。

(2) 标准

标准按照审批权限和作用范围分为国际标准、国家标准、行业标准、地方标准、企业标准等。

国际标准由认可的国际组织制定[如ISO标准由ISO制定,IEC(国际电工委员会)主要负责电工、电子领域的标准化活动,还有ITU(国际电信联盟)和WHO(世界卫生组织)等29个机构都制定相关领域的国际标准];我国国家标准由国务院标准化行政主管部门制定;行业标准由国务院有关行政主管部门制定;地方标准由省、自治区和直辖市标准化行政主管部门制定;企业标准由企业自己制定。行业标准、地方标准、企业标准需报有关主管部门备案。

对需要在全国范围内统一的技术要求,制定国家标准。标准是动态信息,随着社会的发展,标准需要修订、重新制定,并不断有新的标准产生。

按照标准的约束性,可分为强制性标准和推荐性标准。强制性标准是法律、法规规定强制执行的标准。下列各类国家标准属于强制性标准:

① 药品、食品卫生、兽药、农药国家标准;

② 产品及产品生产、储运和使用中的安全、卫生国家标准,劳动安全、卫生国家标准,运输安全国家标准;

③ 工程建设的质量、安全、卫生等国家标准;

④ 环境保护的污染物排放,环境质量国家标准;

⑤ 国家需要控制的通用的试验、检验方法国家标准;

⑥ 有关国计民生方面的重要产品标准等。

还有关于计量单位的GB 3100~3102—93《量和单位》也属于强制性国家标准。强制性标准必须执行。不符合强制性标准的产品禁止生产、销售和进口。

推荐性标准又称非强制性标准或自愿性标准,是指生产、交换、使用等方面,通过经济或市场调节而自愿采用的一类标准。这类标准,不具有强制性,任何单位均有权决定是否采用,违犯这类标准,不构成经济或法律方面的责任。应当指出的是,推荐性标准一经接受并采用,或各方商定同意纳入经济合同中,就成为各方必须共同遵守的技术依据,具有法律上

的约束性。

标准又可分为综合标准、产品标准、方法标准、安全标准、卫生标准、环境保护标准等。应用时可以查阅有关资料。下面列举三类。

① 综合标准 综合标准包括质量控制和技术管理标准。如：GB/T 20001.4—2001《化学分析方法标准编写规定》；GB/T 8170—87《数值修约规则》；GB/T 4882—2001《数据的统计处理和解释 均值的估计和置信区间》；GB/T 4883—85《数据的统计处理和解释 正态样本异常值的判断和处理》；GB/T 1250—89《极限数值的表示方法和判定方法》；GB/T 601—2002《标准滴定溶液的制备》等。

② 产品标准 对产品结构、规格、质量和检验方法所做的技术规定，称为产品标准。药品质量标准分为法定标准和企业标准两种。法定标准又分为国家药典、行业标准和地方标准。

③ 分析方法标准 这类标准有基础标准与通用方法。如化工产品的密度、相对密度测定通则；化工产品中水分含量的测定；化工产品中铁含量测定的通用方法等，以及各种仪器分析法通则。更大量的是各种产品，如钢铁、有色金属、水泥、各种无机及有机化工产品的分析方法。

标准方法是经过试验论证，取得充分可靠的数据的成熟方法，而不一定是技术上最先进、准确度最高的方法。制定一个标准方法经历时间较长，花费较大代价，因而其制定总是落后于需要。标准化组织每隔几年对已有的标准进行修订，颁布一些新的标准。因此使用标准方法时要注意是否已有新的标准替代了旧标准。另外，测试中是否采用标准方法要根据分析的目的及送样者的要求而定。

我国国家标准的代号有两种：强制性国家标准的代号为“GB”（“国标”汉语拼音的第一个字母）；推荐性国家标准代号为“GB/T”（“T”为“推”汉语拼音的第一个字母）。国家标准的编号由国家标准的代号、国家标准发布的顺序和标准发布的年号构成。如 GB/T 223.5—1997 标准中，“GB”为国家标准的代号，“T”为推荐性标准代号，“1997”为颁布年号，“223.5”是“钢铁及合金化学分析方法中还原型硅钢酸盐光度法测定酸溶性硅含量的方法”代号，为 1997 年中标准发布的顺序号。

1.2.2.4 标准物质

为了保证分析测试结果具有一定的准确度，并具有可比性和一致性，必须使用标准物质校准仪器、标定溶液浓度和评价分析方法。在考核测试人员及监控测量过程中也可应用标准物质。

（1）标准物质的定义

1992 年国际标准化组织标准物质委员会（REMCO/ISO）颁布的国际标准化指南中，对标准物质和有证标准物质定义如下：

标准物质（reference material, RM）是具有一种或多种足够均匀和很好的确定了特性值，用以校准设备、评价测量方法或给材料定值的材料或物质。（注：标准物质可以是纯的或混合的气体、液体或固体。）

有证标准物质（certified reference material, CRM）是附有证书的标准物质，其一种或多种特性值用建立了溯源性的程序确定，使之可溯源到准确复现的用于表示该特性值的计量单位，而且每个标准值都附有给定置信水平的不确定度。

自美国标准局（NBS）1906 年公布第一批用于钢铁分析的标准物质以来，标准物质已有近百年的发展历史，至今已有上万个品种，应用遍及世界。我国已有 2107 个品种，其中

一级标准物质 1093 种。

(2) 标准物质的分类与分级

① 标准物质的分类 我国按标准物质的属性和应用领域将标准物质分为 13 大类。它们是：钢铁成分分析标准物质、有色金属及金属中气体成分分析标准物质、建材成分分析标准物质、核材料成分分析与放射性测量标准物质、高分子材料特性测量标准物质、化工产品成分分析标准物质、地质矿产成分分析标准物质、环境化学分析与药品成分分析标准物质、临床化学分析与药品成分分析标准物质、食品成分分析标准物质、煤炭石油成分分析和物理特性测量标准物质、工程技术特性测量标准物质、物理特性与物理化学特性测量标准物质。

② 标准物质分级 我国将标准物质分为一级与二级，它们都符合有证标准物质定义。

一级标准物质是用绝对测量法或两种以上不同原理的准确可靠的方法定值，若只有一种定值方法可采取多个实验室合作定值。它的不确定度具有国内最高水平，均匀性良好，在不确定度范围之内，稳定性在一年以上，并具有符合标准物质技术规范要求的包装形式。一级标准物质由国务院计量行政部门批准、颁布并授权生产，它的代号是以国家级标准物质的汉语拼音中“Guo”、“Biao”、“Wu”三个拼音的字头“GBW”表示。

二级标准物质是用与一级标准物质进行比较测量的方法或一级标准物质的定值方法定值的，其不确定度和均匀性未达到一级标准物质的水平，稳定性在半年以上，能满足一般测量的需要，包装形式符合标准物质技术规范的要求。二级标准物质由国务院计量行政部门批准、颁布并授权生产，它的代号是以国家级标准物质的“GBW”加上汉语拼音“Er”(二)的字头“E”并以小括号括起来表示的，即 GBW(E)。

(3) 一些常用的标准物质

表 1.1 列出了一些与化验分析密切相关的常用的标准物质。

表 1.1 常用的标准物质

类 别	名 称
高纯试剂标准物质	碳酸钠纯度标准物质(以下略去“纯度标准物质”)、乙二醇四乙酸二钠、氯化钠、重铬酸钾(E)、苯二甲酸氢钾(E)、氯化钾(E)、草酸钠(E)、三氧化二砷(E)
元素分析标准物质	乙酰苯胺元素分析标准物质(以下略去“元素分析标准物质”)、间氯苯甲酸(E)、茴香酸(E)、胱氨酸、磷酸三苯酯中磷(E)、苯甲酸(E)、脲(E)
高纯农药标准物质	敌百虫(E)、速灭威(E)、甲胺磷(E)、氰戊菊酯(E)等
氯化钾电导率标准物质	71.1352g/L(KCl 溶液,真空中),4 种浓度
高聚物分子量标准物质	窄分布聚苯乙烯分子量标准物质(E)
熔点标准物质(一、二级)	对硝基甲苯、萘、苯甲酸、1,6-己二酸、对甲氧基苯甲酸、萘、对硝基苯甲酸、萘醌
pH 标准物质(一、二级)	四草酸氢钾(pH=1.68)、酒石酸氢钾(pH=3.56)、邻苯二甲酸氢钾(pH=4.00)、混合磷酸盐(pH=6.86)、硼砂(pH=9.18)
热值标准物质	苯甲酸(纯度 99.999%)
高纯气体标准物质	高纯一氧化碳、氢气(E)、氮气(E)、氧气(E)、纯一氧化氮(E)、纯硫化氢(E)、纯一氧化碳(E)、高纯二氧化碳(E)、甲烷气(E)、丙烷气(E)等
成分气体标准物质	空气中甲烷气体;氮中乙烯气体;氮中乙烷、甲烷、丙烷、乙烯、异丁烷混合气体等
环境水质标准物质	水中铜、锌、铅、镉、铁、锰、镍、总铬成分分析标准物质;水中氯根、硝酸根、硫酸根成分分析标准物质

注：括号中“E”表示为二级标准物质。

(4) 标准物质的应用

① 用于校准分析仪器 理化测试仪器及成分分析仪器,如酸度计、电导仪、色谱仪等都属于相对测量的仪器,在制造时需要进行刻度标定,即用标准物质的特定值来决定仪表的显示值。如pH计,需用标准缓冲物质配制pH标准缓冲溶液,并用pH标准缓冲溶液来定位,然后测定未知样品的pH值。电导仪需用已知电导率的标准氯化钾溶液来校准电导率常数。成分分析仪器要用已知浓度的标准物质校准仪器。

② 用于评价分析方法 采用与被测样品组成相似的标准物质以同样的分析方法进行处理,测定样品的回收率,比加入简单的纯品测定回收率的方法更简便可靠。其具体操作是:选择浓度水平、化学组成和物理形态合适的标准物质与样品做平行测定,如果标准物质的分析结果($\bar{x} \pm t \cdot s \sqrt{n}$)与证书上所给的保证值($A \pm U$ 标准值 $\pm$ 总不确定度)一致,则表明分析测定过程不存在明显的系统误差,样品的分析结果可靠,可近似地将精密度作为分析结果的准确度。

③ 用于工作标准

a. 制作工作曲线 仪器分析大多是通过工作曲线来建立被测物质的量和某物理量的线性关系进而求得测定结果的。过去,分析工作者大多采用自己配制的标准溶液制作工作曲线,由于各实验室使用的试剂纯度、称量和容量仪器的可靠性、操作者技术熟练程度等的不同,所以影响测定结果的可比性。而采用标准物质制作工作曲线,可使分析结果建立在一个共同的基础上,使数据更为可靠。

b. 给物料定值 在测量仪器、测量条件都正常的情况下,用与被测物基体和含量接近的标准物质与样品交替进行测定,测出被测物的结果。

④ 提高实验室间的测定精密度 在多个实验室进行合作实验时,由于各实验室条件不同,使合作实验的数据发散性较大。比如,各实验室的工作曲线的截距和斜率的数值不同,如果采用同一标准物质,用标准物质的保证值和实际测定值求得该实验室的修正值,以此校正各自的数据,则可提高实验室间测定的再现性。

⑤ 用于分析化学的质量保证 分析质量保证负责人可以用标准物质考核、评价分析者和实验室的工作质量制作质量控制图,使共同任务的检测工作的测量结果处于质量控制下。

⑥ 用于制订标准方法、产品质量监督检验、技术仲裁 在拟定测试方法时,需要对各种方法做比较试验,采用标准物质可以评价方法的优劣。在制订标准方法和产品标准时,为了求得可靠的数据,使用标准物质做工作标准。产品质量监督检验机构为确保其出具的数据的公正性与权威性,采用标准物质评价其测定结果的准确度及进行其检验能力的监视。在商品质量检验、分析仪器质量评定、污染源分析监测等工作中,当发生争议时,需要用标准物质作为仲裁的依据。

1.2.2.5 实验室环境

为了确保分析检测的质量,实验室环境应满足以下条件。

① 满足该实验室工作任务的要求。其中化学分析室、仪器室应满足相应的仪器设备使用保管的技术要求。

一些精密仪器的一般要求为:

电源电压 $220\text{V} \pm 10\%$, 频率 $50.0\text{Hz} \pm 0.5\text{Hz}$;

室温 $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$;

湿度 $40\% \sim 70\%$;