

全浩 韩永志 主编

标准物质及其 应用技术

(第2版)



中国标准出版社

标准物质 及其 应用技术

全浩 韩永志 主编

中国标准出版社

第二版

图书在版编目 (CIP) 数据

标准物质及其应用技术/全浩等主编. —2 版. —北京: 中国标准出版社, 2002

ISBN 7-5066-2945-3

I. 标… II. 全… III. ①标准物质-理论②标准物质-应用 IV. ①TB9-65②TQ421.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 077898 号

中国标准出版社出版

北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码: 100045

电话: 68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 31 $\frac{3}{4}$ 字数 760 千字

2003 年 3 月第二版 2003 年 5 月第二次印刷

*

印数 2 001—3 500 定价 58.00 元

网址 www.bzecs.com

版权专有 侵权必究

举报电话: (010)68533533

编 审 人 员 名 单

主 编：全 浩 韩永志

副主编：赖喜平

编 委：柯瑞华 藏慕文 金秉慧 李增和
钱耆生 田洪海 田馨华 郑星泉
朱霁虹 吴方迪 赵敦忠 张巧华

第 2 版 序

在经济、科学技术与社会生活高度发展,产品与科技国际化的今天,分析测量的可靠性日趋重要,而且要求愈来愈高。要达到国家之间、部门之间、商品交换或技术交流之间、生产过程控制的不同时间之间分析测量结果的一致性和可比性,使用标准物质是非常重要的手段之一。标准物质已在物理、化学、生物、工程领域得到了广泛的应用,特别是在我国加入WTO之后,与国际相接轨的要求尤为突出。

近些年来,我国标准物质发展非常迅速。目前,经国家批准的一、二级标准物质已达到2590余种,涉及国民经济各个部门。标准物质在校准仪器、评价方法、给物质或材料赋值,在产品质量控制和评价中产生了很好的经济和社会效益。

《标准物质及其应用技术》一书比较系统地阐述了标准物质的基本理论及其在冶金、地质、石油化工、环境、核材料与放射性、医药及临床检验、食品与建材等领域的应用,对从事标准物质研制、生产和使用人员是一本有益的参考书,对广大分析测试工作者和管理干部也有相当的参考价值。

中科院生态环境研究中心
研究员、中科院院士
徐晓白

第 2 版 前 言

自从1990年《标准物质及其应用技术》一书出版发行以来,又经历了十多年的岁月。在这十多年里,该书曾作为各类标准物质学习班的主要教材或主要参考书陪伴着广大读者,我们深感欣慰和鼓舞。

最近一个时期,有关部门提出建议,可否再版该书。当时,我们首先考虑的不是该书有多大的读者群,而是如何补充、充实该书的内容并提高水平,以满足社会和读者的要求。这是因为这十多年来,世界的科学技术如航天技术、材料技术、信息技术、生命科学和环境科学等领域都有了突飞猛进的发展,而且作为分析测量“器具”的标准物质的应用范围也随之更加扩大了。另一方面,随着世界经济的全球化和中国加入WTO,中国与世界各国之间的经济贸易和科技交流将会更加频繁,这将对标准物质的种类、水平等提出新的要求。今年10月,国务院成立了国家标准化管理委员会,其目的是对国家标准实行统一计划、统一审查、统一编号和统一批准发布,在努力提高我国标准的技术水平的同时,积极推动国际标准和国外先进标准的等效采用。在这种形势下,我们向承担各章的编著者提出,一方面要对第1版进行修改、补充和提高,尽可能反映出在新发展的领域中标准物质的应用技术;另一方面尽可能总结出编著者本人和同行们在研制与人的健康、安全、环保,新兴起的材料物性、化学组成等有关的标准物质领域里的新发展和新经验,以提高我国标准物质的水平,适应新形势的要求。

本书共分12章,分别由韩永志(第1章至第3章及附件)、柯瑞华和藏慕文(第4章)、金秉慧(第5章)、李增和和钱耆生(第6章)、田洪海和全浩(第7章)、田馨华(第8章)、朱霁虹(第9章)、郑星泉(第10章)、吴方迪(第11章)、赵敦忠(第12章)执笔,全书由我和韩永志同志审阅。

虽然,这次承担本书编著人员都是标准物质研究和应用方面的专家,但由于工作忙,没有充裕的时间学习和研究有关资料,也未能仔细地推敲,书中缺点和错误在所难免,敬请读者批评指正。

国家环境分析测试中心
理学博士 全浩
2001年10月

第 1 版 序

标准物质是一种已经充分地确定了其一个或多个特性值的物质或材料。作为分析测量中的“量具”，标准物质在检定和校准测量仪器、评价分析测试方法、确定材料特性量值和考核操作人员的技术水平，以及生产过程中的质量控制等方面起着不可缺少的重要作用。因此，自本世纪初第一组矿物和钢铁成分分析标准物质问世以来，标准物质的研制和应用得到迅速的发展，应用范围不断扩大，早已从地质、冶金发展到化工、机械、食品、材料等轻、重工业生产部门和农业、医药、临床化验、环境保护、食品卫生、商业贸易以及社会法制，几乎已涉及到国民经济、科学技术和社会生活等各个领域。目前，美国和苏联已把标准物质与基本物理量测量标准和标准数据等量齐观，作为计量部门不可缺少的三个组成部分，使用的标准物质均已超出 1 000 种。可以预料，标准物质的应用将愈来愈普遍。

近年来我国也很重视标准物质的研制、生产和应用，已做了不少工作，打下了较好的基础。为适应四个现代化建设发展的需要，作者编著了此书。本书的出版将更突出标准物质的重要性，必将推动我国这方面工作迅速发展的进程。

书中除有关标准物质的概论外，分别在以下七个方面：标准物质特性鉴定的一般原理，标准物质定值数据的统计处理，钢铁标准物质及其应用，地质标准物质，化工标准物质，环境标准物质及其应用技术和化学测定中的质量保证做了较全面而系统的阐述。这不仅对从事标准物质研制的人员是一本有益的参考书，对广大分析测试工作者和管理干部也有相当的参考价值。

北京大学教授 慈云祥

第 1 版 前 言

自从美国国家标准局 1906 年研制第一个生铁标准物质以来,各国相继研制和生产了各种类型的标准物质,并在钢铁、化工、建筑材料、农业、地质、医药卫生、食品、能源、环境等部门得到广泛应用,而且在各国的现代化工业生产、经济建设、科学研究和贸易中发挥了重要作用。近几年来,我国标准物质的研制有了一个较大的发展,已有上百个品种,而且在钢铁、地质、化工、煤炭、食品、医药、环境等部门得到广泛应用。

在全国人民为实现四个现代化努力奋斗之际,根据国内有关单位的建议,我们共同撰写了这部著作,以适应国内标准物质研究和生产的需要。本书主要论述了标准物质的产生与发展,各种类型标准物质的制备方法与应用技术以及目前国外一些工业发达国家研制和应用标准物质的情况等。此外,根据目前国内的需要,在本书末增加了“一级标准物质的审定和授权生产办法”等内容作为附录。

本书共分 7 章,分别由王庚辰(第 1 章)、韩永志(第 2 章)、朱霁虹(第 3 章)、柯瑞华(第 4 章)、茅祖兴(第 5 章)、钱耆生(第 6 章)和全浩(第 7 章)执笔,全书由全浩同志审阅。

本书的写作与出版受到了北京大学化学系慈云祥教授、中国计量科学研究院标准物质研究所潘秀荣所长的极大关怀和鼓励;卫生部药品、生物制品检定所涂国士研究员、标准物质研究所罗涤明副所长、上海市测试技术研究所刘瑶珍工程师也对我们的工作给予了很大的支持。在此,我们一并表示衷心的感谢。

由于我们水平有限,缺点和错误在所难免,敬请读者批评、指正。

编 者

第1章 绪 论

1.1 标准物质的定义及基本要求	1
1.2 标准物质的分级、分类及管理	4
1.3 标准物质的作用	9
1.4 国内外标准物质的现状	13
1.5 国际标准物质的信息交流	26

第2章 标准物质的研制及使用

2.1 标准物质的制备	31
2.2 标准物质的均匀性	33
2.3 标准物质的稳定性	34
2.4 标准物质的定值	37
2.5 使用有证标准物质的一般原则	40
2.6 选择有证标准物质的注意事项	43

第3章 标准物质定值数据的统计处理

3.1 概述	45
3.2 数理统计中的基本概念	46
3.3 一组实验观测值的处理	76
3.4 抽样数目的决定	84
3.5 标准物质均匀性的统计检验	90
3.6 多组实验观测值的统计处理	94
3.7 标准物质的稳定性评价	102
3.8 基本的统计假设检验	103
3.9 有效数字计算与结果的表示	107
3.10 某些分析测定不确定度的计算示例	109

第4章 冶金标准物质

4.1 概述	127
4.2 化学分析用标准物质	131
4.3 气体分析用标准物质	156
4.4 相分析用标准物质	158
4.5 仪器分析用标准物质	159
4.6 冶金标准物质的稳定性	168
4.7 冶金标准物质定值分析中的若干问题	172

第5章 地质标准物质

5.1 概述	194
5.2 地质标准物质的研制	208
5.3 地质标准物质的使用	233
5.4 地质标准物质的研制和使用中的若干问题	235

第6章 化工标准物质

6.1 概述	243
6.2 化工标准物质的制备	250
6.3 化工标准物质研制实例	254
6.4 化工标准物质的应用	268
6.5 几种NBS的与化工有关的标准物质	270

第7章 环境标准物质

7.1 概述	276
7.2 标准水样	279
7.3 标准气体	287
7.4 环境有机物标准物质	301

7.5 二噁英类标准物质	303
7.6 其他环境标准物质	307
7.7 环境标准物质在环境监测中的应用	310

第8章 核材料与放射性测量标准物质

8.1 概述	313
8.2 核燃料循环中分析测量用的标准物质	316
8.3 放射性标准物质	339
8.4 放射性核素环境标准物质	344

第9章 医药标准物质

9.1 概述	353
9.2 生物标准物质	355
9.3 化学对照物质	368

第10章 临床检验标准物质

10.1 概述	383
10.2 临床检验标准物质的现状及其制备	386
10.3 临床检验标准物质的应用	410

第11章 食品标准物质

11.1 概述	423
11.2 食品标准物质的研制	430
11.3 食品标准物质的应用	456

第12章 建筑材料标准物质

12.1 概况	461
12.2 建筑材料标准物质的研制	470

12.3	建筑材料标准物质的应用与选择	471
附件1	标准物质管理办法	474
附件2	一级标准物质技术规范(JJG 1006—1994)	476
附件3	等精度测量及其检查	486
附件4	系统误差的发现和检验	488
附件5	美国国家标准局(NBS)标准物质检定证书上不确定度的表示方式	490

1.1	范围	1.1
1.2	规范性引用文件	1.2
1.3	术语和定义	1.3

1.1	范围	1.1
1.2	规范性引用文件	1.2
1.3	术语和定义	1.3

1.1	范围	1.1
1.2	规范性引用文件	1.2
1.3	术语和定义	1.3

1.1	范围	1.1
1.2	规范性引用文件	1.2

● 第1章 绪 论

1.1 标准物质的定义及基本要求

1.1.1 测量和测量的一致性

测量是人类认识自然和改造自然的一种基本手段,是人们为了解物质的属性与特征而进行的全部工作。例如,用天平称物质的质量;用尺量物体的长度;用化学方法或仪器分析的方法测定材料的组成、含量或特性都是测量的具体事例。

当对物质某一特性进行多次测量,测量的结果重复性好,而且不存在任何系统误差时,则可认为测量是准确的。准确测量正确地反映了客观事物所处的状态及变化,使人们了解到事物的真实属性和特征。

在不同的时间或空间里,对物质的同一特性进行测量,所得到的测量结果在规定的范围内相符合时,则认为,在这一范围内测量是一致的。常称为测量的“相容性”或具有“可比性”。实现测量的准确、一致,必须做到如下几点:

- 采用统一的计量单位;
- 推广标准化的测量方法;
- 颁布仪器检定规程和量值传递系统;
- 使用适宜的计量器具或标准物质。

采用统一的计量单位,为测量工作能超越时间、空间和行业的界限,获得可比较的测量结果奠定了基础。19世纪以前,世界上不同国家或地区沿用着不同的计量方法和计量单位,而且表示测量结果的方式亦不同,给社会生产、生活、贸易往来以及科学技术交流带来了极大不便。然而生产的发展、社会的进步需要计量单位的统一。在我国历史上,秦始皇统一度量衡就是人类最早统一计量单位的一次尝试。只有当人们已认识到各种物理量之间普遍存在着一定的联系时,才有可能建立统一的计量单位制。1875年20个国家签订了“米制”公约,设立了国际计量局(International Bureau of Weights and Measures)(BIPM),负责推广和不断改进已统一起来的“米制”计量单位。约百年之后,1960年国际计量委员会(International Committee for Weights and Measures)(CIPM)颁布了“国际单位制”(SI)。

1984年国务院颁布“关于在我国统一实行法定计量单位”的命令,以立法的形式保证国际单位制在我国的推广和应用。同时还规定在1990年完成由“市制”、“米制”向法定计量单位的过渡。法定计量单位的实施将为我国计量单位的进一步统一起十分重要的作用。

在统一计量单位的基础上,通过如下任一种方式,均可将业已统一的基本单位的量值和准确度传递到现场分析中去。

(1) 测量仪器的逐级校准

使用计量基准、标准器具校准测量仪器,传递量值和准确度。例如,图1-1所示硬度测量

仪器的逐级检定就是很好的例子。这种方式适宜于各种物理量的量值传递。

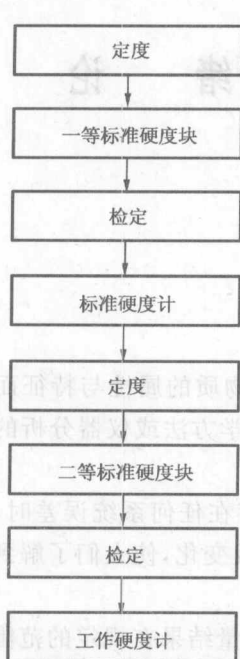


图 1-1 硬度计逐级
检定示意图

(2) 发播标准信号

时间和频率的标准可以通过无线电波由计量部门直接传递给使用者。这一显著的特点使人们容易地获取高精度的时间和频率标准。例如,美国标准局设有四个时间、频率标准信号发播站。其中之一柯林堡的发播站就设有高频、低频、甚低频发播系统,发播时间、标准时间间隔及频率标准等信号,在方圆 1 000 km 的范围内,使用者都可以接收到标准信号,校准测量仪器。我国也先后在长波、短波和微波波段内建立了标准时间和频率的广播,并通过电视台,利用彩色副载频发播频率信号。

(3) 公布标准数据

现代科学技术需要有准确、可靠的物理、化学以及工程测量方面的技术数据,如在一定温度和压力下水的密度,某种材料的电学及热力学数据等。这些数据可来自富有经验的实验室,亦可摘自一些科技文献,均需经过严格地实验测定或验证后予以公布,称为标准数据。使用者可通过查阅出版物获得标准数据。在规定的条件下,在实际测量中复现该数据,借以检查测量方法的准确程度。1963 年在美国正式成立了国家标准数据系统,下设由政府部门所属实验室、工业实验室及大专院校组成的标准数据中心,如化学动力学标准数据中心、辐射化学标准数据中心等 40 余个。在美国标准局内,设立了标准数据办公室负责协调各标准数据中心的工作。在原苏联国家标准委员会下设立标准数据研究所,组织各工业部门和科研单位收集和积累必要的、准确的技术数据,提供给使用者。

(4) 发布标准方法

标准方法(Reference Method)是经过科学实验证明为准确的测量方法。作为一种测量方法,绝对准确、没有任何系统误差存在是很难达到的。人们研究标准方法,首先要搞清楚方法原理,找到主要系统误差所在,进而加以修正或使其限定在允许的范围内,从而提高测量方法的准确度和可靠性。标准方法常用来研究和评价现场测量方法,为工作级标准物质定值。所以标准方法的准确度通常按现场测量方法准确度的 3~5 倍设定,而且需要经过计量部门或有经验的实验室进行验证和确认后予以公布。在对现场测量方法进行评价的过程中,标准方法和标准物质的作用是等效的,也是相辅相成的。尤其在某些评价工作中,缺少适当的标准物质时,标准方法的作用显得更加突出。例如,临床化学分析中,待分析物质常是血、尿或其他体液、组织等,带有复杂的主体成分。在以血清、尿为主体成分的标准物质大量出现之前,采用标准方法比以纯物质或化学试剂作为临床标准校验临床分析方法更为有效。

(5) 使用标准物质

在化学、物理化学以及工程特性测量中,使用标准物质传递量值,实现测量的准确、一致,是当前普遍采用的一种方式。也是本书所描述的中心内容。

1.1.2 标准物质的定义

标准物质是具有准确量值的测量标准,它在化学测量、生物测量、工程测量与物理测量领域得到了广泛的应用。标准物质具有以下特点:

- (1) 标准物质的量值只与物质的性质有关,与物质的数量和形状无关;
 - (2) 标准物质种类多,仅化学分量标准物质就数以千计,其量限范围跨越12个数量级;
 - (3) 标准物质实用性强,可在实际工作条件下应用,既可用于校准检定测量仪器,评价测量方法的准确度,也可用于测量过程的质量评价以及实验室的计量认证与测量仲裁等;
 - (4) 标准物质具有良好的复现性,可以批量制备并且在用完后进行复制。
- 按照“国际通用计量学基本术语”和“国际标准化组织指南30”,标准物质有如下定义:

(1) 标准物质(Reference Material, RM)

具有一种或多种足够均匀和很好确定了特性值,用以校准设备,评价测量方法或给材料赋值的材料或物质。

(2) 有证标准物质(Certified Reference Material, CRM)

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。

(3) 基准标准物质(Primary Reference Material, PRM)

这是一个比较新的概念,国际计量委员会(CIPM)于1993年建立了物质质量咨询委员会(CCQM),在1995年的物质质量咨询委员会会议上提出了如下定义:

基准方法(Primary Method of Measurement, PMM)

具有最高计量品质的测量方法,它的操作可以完全地被描述和理解,其不确定度可以用SI单位表述,测量结果不依赖被测量的测量标准。

基准标准物质:

一种具有最高计量品质,用基准方法确定量值的标准物质。

从上述定义可以看出,标准物质具有两个显著特点:(1)具有量值准确性;(2)用于计量目的。这就澄清了有关标准物质的某些模糊概念,把那些不是用来校准计量器具和计量方法,同时也没有量值准确度要求的“产品系列标准样品”(如棉花、粮食、毛、麻等产品标准样品)与标准物质区别开来。

1.1.3 标准物质的基本要求

标准物质是以特性量值的稳定性、均匀性和准确性为其主要特征的。这三个特性也是标准物质的基本要求。

(1) 稳定性

稳定性是指标准物质在规定的时间内和环境条件下,其特性量值保持在规定范围内的能力。影响稳定性的因素有:光、温度、湿度等物理因素;溶解、分解、化合等化学因素和细菌作用等生物因素。稳定性表现在:固体物质不风化、不分解、不氧化;液体物质不产生沉淀、发霉;气体和液体物质对容器内壁不腐蚀、不吸附等等。

(2) 均匀性

均匀性是物质的一种或几种特性具有相同组分或相同结构的状态。从理论上讲,如果物质各部分之间的特性量值没有差异的话,那么该物质就这一给定的特性而言是完全均匀的。然而,物质各部分之间特性量值是否存在差异,必须用实验方法才能确定。因此,所谓均匀性指的是物质各部分之间特性量值的差异不能用实验方法检测出来。这样,均匀性的实际概念

就包括物质本身的特性和所用的计量方法的某些参数,例如计量方法的精密度(标准偏差)和试样的大小(实验取样量)等。在许多情况下,计量方法可能达到的精密度与取样量有关,因此,标准物质的均匀性是对给定的取样量而言。通常标准物质证书中都给出均匀性检验的最小取样量。

影响均匀性的因素有:物质的物理性质(密度、粒度等)和物质成分的化学形态及结构状况。密度不同可能引起重力偏析(化学成分的不均匀现象称为偏析)。一般地说,固体颗粒越细越容易出现重力偏析。此外,颗粒过细时,表面积增大,吸湿和污染的机会也增加。

(3) 准确性

准确性是指标准物质具有准确计量的或严格定义的标准值(亦称保证值或鉴定值)。当用计量方法确定标准值时,标准值是被鉴定特性量之真值的最佳估计,标准值与真值的偏离不超过计量不确定度。在某些情况下,标准值不能用计量方法求得,而用商定一致的规定来指定。这种指定的标准值是一个约定真值。通常在标准物质证书中都同时给出标准值及其计量不确定度。当标准值是约定真值时,则还给出使用该标准物质作为“校准物”时的计量方法规范。

1.2 标准物质的分级、分类及管理

1.2.1 标准物质的级别

标准物质特性量值的准确度,是划分其级别的主要依据。此外,均匀性、稳定性和用途等对不同级别的标准物质也有不同的要求。从量值传递和经济观点出发,常把标准物质分为两个级别,即:一级(国家级)标准物质和二级(部门级)标准物质。一级标准物质主要用来标定比它低一级的标准物质或者用来检定高准确度的计量仪器或用于评定和研究标准方法或在高准确度要求的关键场合下应用。二级标准物质或工作标准物质一般是为了满足本单位的需要和社会一般要求的标准物质,作为工作标准直接使用,作为现场方法的研究和评价,日常实验室内质量保证以及不同实验之间的质量保证,即用来评定日常分析操作的测量不确定度。

一级标准物质由国家计量机构或经国家计量主管部门确认的机构制备,采用定义法或其他准确、可靠的方法对其特性量值进行计量。计量的准确度达到国内最高水平并相当于国际水平。

二级标准物质由工业主管部门确认的机构制备,采用准确、可靠的方法或直接与一级标准物质相比较的方法对其特性量值进行计量。计量准确度能满足现场计量的需要。

表1-1是一级标准物质与二级标准物质主要特点的比较。

表1-1 一级标准物质与二级标准物质的比较

比较项目	一级标准物质	二级标准物质
生产者	国家计量机构或由国家计量主管部门确认的机构	工业主管部门确认的机构

续表 1-1

比较项目	一级标准物质	二级标准物质
特性量值的计量方法和定值途径	1. 定义法计量定值 2. 两种以上原理不同的准确可靠方法计量定值 3. 多个实验室用准确可靠的方法协作计量定值	1. 两种以上原理不同的准确可靠方法计量定值 2. 多个实验室用准确可靠的方法协作计量定值 3. 用精密计量法与一级标准物质直接比较计量定值
准确度	根据使用要求 and 经济原则, 尽可能达到较高准确度, 至少比使用要求的准确度高 3 倍以上	高于现场使用要求的 3 至 10 倍
均匀性	取决于使用要求	取决于使用要求
稳定性	越长越好, 至少 1 年	要求略低, 如果鉴定后马上使用可短至几个月或几周
主要用途	1. 计量器具的校准 2. 标准计量方法的研究与评价 3. 二级标准物质的鉴定 4. 高准确度计量的现场应用	1. 计量器具的校准 2. 现场计量方法的研究与评价 3. 日常分析、计量的质量控制(现场应用)

1.2.2 标准物质的品种和分类

标准物质的种类繁多, 也有不少分类方法, 常用的分类方法有下列两种。

(1) 按技术特性分类

① 化学成分标准物质(也称为成分量标准物质)

这类标准物质具有确定的化学成分, 并用技术上正确的方法对其化学成分进行了准确的计量, 用于成分分析仪器的校准和分析方法的评价, 如金属、地质、环境等化学成分标准物质。

② 物理化学特性标准物质

这类标准物质, 具有某种良好的物理化学特性, 并已经过准确计量, 用于物理化学特性计量器具的刻度校准或计量方法的评价, 如 pH、燃烧热、聚合物分子量标准物质等。

③ 工程技术特性标准物质

这类标准物质具有某种良好的技术特性并经准确计量, 用于工程技术参数和特性计量器具的校准、计量方法的评价及材料或产品技术参数的比较计量, 如粒度标准物质、标准橡胶、标准光敏褪色纸等。

(2) 按学科或专业分类

可分为地质学、物理化学等十几类(表 1-2), ISO 采用这种方法汇编了标准物质指南。

表 1-2 按学科或专业分类的标准物质

类 号	分 类 名 称	品 种 举 例
1	地质学	岩石、矿石、矿物、土壤
2	物理化学	粘度、密度、电化学、热化学、热物理
3	核科学、放射性	同位素成分、射线能量
4	环境科学	环境气体、水质、粉尘
5	有色金属	铜、铝、锌、锡