

有效分析测量系列丛书

化学测量的 质量保证

〔德〕 Bernd Neidhart Wolfhard Wegscheider 著

李红梅 刘菲 郭敬 译

李红梅 阚莹 汪斌 刘俊杰 校



EU-CHINA
Small Projects Facility Programme
中国-欧盟小额项目援助基金项目



中国计量出版社

CHINA METROLOGY PUBLISHING HOUSE

有效分析测量系列丛书

化学测量的质量保证

[德] Bernd Neidhart Wolfhard Wegscheider 著

李红梅 刘 菲 郭 敬 译

李红梅 阚 莹 汪 斌 刘俊杰 校

中国计量出版社

著作权合同登记号 图字：01—2006—1427 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化学测量的质量保证 / (德) 内得哈特 (Neidhart, B.), (德) 维格切得 (Wegscheider, W.) 著; 李红梅, 刘菲, 郭敬译. —北京: 中国计量出版社, 2006.3

(有效分析测量系列丛书)

书名原文: *Quality in Chemical Measurements*

ISBN 7-5026-2307-8

I. 化… II. ①内… ②维… ③李… III. 化学物质—测量—质量管理
IV. TB99

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 013787 号

Translation from the English language edition:

Quality in Chemical Measurements by Bernd Neidhart and Wolfhard Wegscheider

Copyright © 2001 Springer-Verlag Berlin Heidelberg

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 13.75 字数 208 千字

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月第 1 次印刷

*

印数 1—5 000 定价: 42.00 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

本书对分析测量中的质量保证作了介绍。通过介绍在工业、学术和研究工程中分析质量控制管理和质量保证的重要性、分析质量概念的教学实例、以实验说明质量保证的原理及经验等，说明了在分析测量过程中质量保证的重要性及如何进行质量保证。

本书具有较强的使用参考价值，可供分析测试工作者、分析测试实验室管理人员使用，也可供相关专业的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。在我国学历教育中，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。

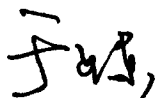
我国分析测量工作者经常被如何满足测量溯源性要求、如何获得结果的可比性、如何评定分析测量的不确定度等问题所困扰。这些在分析测量理论、知识传播方面存在的问题，极大地阻碍了分析测量工作者水平的提高和实验室的发展，影响到实验室的测量能力，并最终影响到分析测量工作对国家科技、经济和社会发展的支撑作用。

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 EURACHEM, CITAC, AOAC 等）非常重视有效分析测量方面的知识传播，他们编撰并出版了大量相关的图书。这些书籍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。

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基础条件平台建设相关项目，将传播有效分析测量、标准物质和化学计量理论与知识等作为重要工作之一，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。为此，我们组织了部分业内专家学者，计划陆续编写或翻译出版《有效分析测量系列丛书》。该丛书暂定有分析化学溯源性、分析质量控制、标准物质及其在分析化学中的应用、测量不确定度评定、分析技术及仪器检定和校准等几个相关内容，具体书目将根据实际情况而定。

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 年于北京

译 者 序

测量是人类认识自然和改造自然的一种基本手段，是人们为了了解物质的属性与特征而进行的全部工作，是科学技术研究与发展的前提和基础。近几十年来，化学测量在科学技术、国民经济和社会发展的各个领域的应用越来越广泛。特别是在食品安全、环境监测、生命科学、国际贸易和高新技术产业等重要领域，每时每刻都离不开化学测量。翻译本书的目的是帮助读者了解化学测量及其应用。

本书各章内容以循序渐进的方式展开。第1章是对分析质量管理与质量保证在工业、学术研究和科研项目中重要性的说明，包括优良的分析结果和分析方法应具备的条件，好的测量对工业生产的作用以及对质量管理与质量保证概念的介绍等；第2章通过实例重点介绍分析质量的概念，包括非常规和研发分析工作的质量系统、分析测量中不确定度的评估，溯源性/追溯性和方法有效性的确认等；第3章以实验的方式说明了质量保证的原理，包括方法确认、分析结果比对、对分析方法随机偏差的评估等；第4章则结合大学教学课程结构等介绍了英国有效分析测量（VAM）计划中开设的关于能力验证、有效分析测量概念以及实验室间能力验证的特殊要求方面的教学内容。

本书经德国 Springer 公司授权，由中国计量科学研究院李红梅、中国地质大学刘菲、中国计量科学研究院郭敬等翻译，李红梅、阚莹、汪斌、刘俊杰等审校了全书。中国计量科学研究院卢晓华、赵敏、孟凡敏、李孟婉等同志参与了本书的译校工作。由于时间短，水平有限，对原书内容的理解难免会有所偏差，欢迎广大读者批评指正。

本书的翻译出版工作得到了国家科技基础条件平台中自然科技资源平台重点项目“标准物质资源整合共享及试点应用”的支持，得到了“中—欧便捷小项目”的资助，出版发行得到了中国计量出版社的大力协作，在此一并表示衷心感谢！

译者
2006年2月

前 言

分析数据影响着我们的日常生活。同时,对化学测量质量的评价准则与社会和政治活动之间具有必然的联系,正因为如此,分析化学成为普及式教育的一部分。

随着欧洲及全球各主要贸易区间的融合和市场一体化进程,分析质量保证(AQA)和分析质量管理(AQM)的概念得到了发展,并已形成对应的指令和导则(ISO 25, EN 45001 及最近的 ISO 17025)。这些指令和导则作为市场规范化的要素,已得到化学工业和从事日常化学分析的独立实验室的普遍采纳,并通过认证的形式广泛应用。但是,还没有大学明显加入到这些活动中来。这与 20 世纪 80 年代初引入良好实验室操作规范(GLP)时的情形有些类似。尽管一些大学惯以高质量的承诺和公认的能力为荣,但却难以接受提供证明其质量的证据以及为此而产生的昂贵的测量开销。与 GLP 的情形对比,在当今分析化学学科的发展中,AQA 和 AQM 在全球经济、社会及政治活动中的重要性日益体现,并被赋予独立科学准则的地位,而固守高等教育的传统结构和课程设置,将会对这些院校产生短期到中期的不利影响,以致无法适应这些发展。

伴随 AQA 概念的发展,为保证分析结果的可比性,产生了定义分析质量的准则。利用这些准则,可以使分析结果沿着一条不间断的比较链溯源至国家或国际技术标准,从而实现可比性。在 AQA 的框架内,必须对如此高质量分析测量所适合的样品进行明确的识别。方法确认将始终是所有分析方法开发工作的主要任务,方法在特定应用领域的分析能力可以通过测量不确定度来评估。最后,通过能力验证如循环比对检验中结果的

分散度来证明其可比性。

在考虑 AQA 于高等教育部部门的作用时，有必要对大学的不同活动，包括服务、研究、发展和教学等进行区分，如：

- 为外部客户和大学自身测量活动（如废水和空气质量调查）而进行的常规化学分析（包括专门分析），需要完整的记录文件。

- 为向内部客户，如无机、有机和生化等其他化学部门的研究提供服务而进行的常规化学分析。

- 在分析化学以及其他化学学科如无机、有机和生化领域中作为研发工作的一项内容来开展的化学分析。

- 在科研项目框架内进行的化学分析，项目研究成果的卓越性建立在分析的基础之上（如：河水中金属浓度的时间和空间变化研究；用于废弃物焚化炉操作参数控制的气体组分测量）。

上述考虑适用于进行化学测量的所有学科，如生物学、地质学、医学、微生物学、矿物学、生态学、药学和毒理学等。

毫无疑问，只依靠认证和 GLP 并不能保证获得高质量的分析测量结果，因为我们只能确保（从 AQA 的意义上来讲）已存在或已产生的，对分析方法的开发和确认也需要具有专业的技术。显然，在允许讲授现代分析化学概念和策略的条件下，各大学只能去适应这种情况。当然，这主要是针对从事分析化学教学的教师而言，其他学科希望开展这项工作的老师就必须依靠自学了。

显然，在即将在高等教育部部门介绍认证 / 互认概念的同时，几乎没有学术团体具有实施这些活动所必需的资质。基于该原因及其他原因——尤其是分析化学在经济和社会政治活动中的作用的日益扩大，必须扩展对这门学科的教学。因此：

- 化学测量质量必须成为现代研究和大学化学系教学的一个支撑要素。

• 为满足该项要求，需要有发展的观念。首要前提是提高分析化学的教学和培训水平，可以通过以下方式实现：

——改变化学基础课程、本科生和研究生课程的内容、概念和教学构成；

——将分析化学设为必修课；

——对分析化学全新学术领域的诞生给予大力支持。

• 教学研究中的学术自由也伴随着以下责任：

——使自身适应环境的变化；

——训练学生应对新的任务；

——应对来自其他大学的竞争；

——优先完成教学任务，必要时，要以牺牲个人科学兴趣为代价。

来自欧洲 14 个国家的约 50 位专家出席了在 GKSS 举行的第二届 EURACHEM 学术交流会，议题是讨论化学测量的教学质量问题，交流对于教学质量概念的想法，以填补理论与现实的差距。

本书汇集了此次交流会的成果。

Neidhart
1996

目 录

第 1 章 分析质量管理和质量保证在工业、学术研究和科研项目中的重要性	(1)
1.1 为什么需要好的结果?	(1)
1.2 好的测量对工业生产效率和效益的重要性	(11)
1.3 分析研究和非常规分析中的质量管理和质量保证概念	(25)
第 2 章 分析质量概念的实例	(36)
2.1 非常规和研发 (R&D) 分析工作的质量系统 ——非常规实验室的认可	(36)
2.2 分析测量中不确定度的评估	(47)
2.3 溯源性/追溯性	(74)
2.4 方法有效性确认实例	(90)
2.5 化学计量	(101)
第 3 章 以实验为工具说明质量保证原理	(126)
3.1 说明方法确认的基础实验课程	(126)
3.2 说明相互比对的基础实验课程	(137)
3.3 根据时间、费用和质量要求对测量进行评估	(147)
3.4 使用方差分析来评估分析方法的随机偏差	(164)
第 4 章 课程结构、内容和经验	(172)
4.1 为大学预科学生开设的能力验证方案	(172)
4.2 有效分析测量概念的传授: 高等教育中的质量保证 (QA) 的综合课程或单独的 QA 课程	(186)
4.3 实验室间能力验证的特殊要求	(196)

第 1 章 分析质量管理和质量保证 在工业、学术研究和科研 项目中的重要性

1.1 为什么需要好的结果？

J.D.Green

摘要

化学工业涉及到所有用来盈利的化学产品。任何生产过程都要有利可图，而这只是必要条件并不是充分条件。化学品生产必须有标准，生产过程要安全合法并且对环境没有危害。有长远目标的公司会进行研究，注意新的发展动态，引进先进的生产方法。这就会导致对需要保护的商业敏感信息的需求。

以上所有活动都在一定程度上依赖于分析化学，要成功运作各个生产环节，工业分析化学的分析质量是其中的首要问题。

分析质量有很多不同方面。无论是为了保证产品生产操作的效率还是保护环境免受污染，质量的要求都取决于分析的最终应用。

关于上述内容的讲座应该包括：

- 利用实例说明为什么可信赖的工业化学品生产的各个环节都依赖于分析；
- 定义说明分析质量（例如精确度、重复性、时效性）；
- 说明为什么分析质量关系到结果的最终用途；
- 确定好的质量结果的优势。

BP 化学品在全球各地数个厂家大量生产一系列的化学品和聚合物。

赫尔 (Hull) 分部专门研究乙酸和相关有机酸, 一系列酯和邻苯二甲酸酐以及与其相关的酯。原材料由各供应商提供给各个生产部门, 产品提供给各工业部门的客户。这个过程与化学工业中的其他化学制造过程相类似。

幻灯片 1

在诸如乙酸的具体化学品的制造中, 在整个化学工业中有相类似的另一些导则。化学品必须盈利, 如果生产的化学品不能以经济的价格售出, 企业就无法生存。这意味着各种产品生产要符合正确的规范, 而规范使产品对顾客产生吸引力。这些产品的生产过程应该对环境无害, 生产公司必须当地居民同意下进行生产, 且产品应有适当的有效期。操作规程必须安全, 这样才能保证生产过程中不会有人受伤。换句话说就是生产过程必须从健康安全和环境保护观点出发, 在遵守法律的情况下进行。另外化学品公司必须保护其知识产权并注意其他有关的权益问题。所有这些都能提供优良结果的好的分析程序。

幻灯片 2

然而, 什么是“好”的结果呢? 一个好的结果要在对这个结果的要求内容中表现出来。概括地讲就是“适合使用目的”, 意思是结果要提供必需的数据和信息。通常, 这表示要根据结果作出决定。结果有时需要定量, 而有时仅仅需要定性, 有些结果需要准确, 另一些则需要精确。无论如何, 结果总是依赖于所用的分析方法, 方法应是有效的、可重复的、可再现的、稳定的。结果需要在耗费最少精力和成本的情况下, 以适当的形式及时提供。以可评审和可恢复的形式保存数据是很重要的, 如果不这样, 这些数据在后一阶段是没有意义的。一个好的结果是适合使用目的的、可溯源的, 而且是从有效的方法得来的。

幻灯片 3

尽管工业主要与支撑未来发展的成功的生产研究相关联, “客户供给”也是生产的主要目的。在大多数机构中健康、安全 and 环境是企业成功运作的基本要素。分析过程则在所有的活动中发挥着其自身的作用。

幻灯片 4

在化工业研究中，测量是很重要的，而分析化学是测量所必须的基本组成。而且用通过有效的途径验证的方法而得到的“好”的结果，可以区分分析研究的优劣。举例说明我们可以将丁烷到乙烯的转化——脱氢作用——作为生产重要的化工原料的裂解过程模型。脱氢反应能产生很多产品，这个过程的成功主要依赖于向所需产品的有效转换和对产生副产品的抑制。为了评估丁烷到乙烯的实际转化需要准确的分析。如果评价不准确，那么任何关于扩大这个生产过程的结论都是不可靠的。灵敏度用以确保加工过程被用作正规生产以前，在小规模实验中任何微量的副产品都能够被检测出来。分析的适应性在研究过程中也是很重要的，因为在这个阶段可能会出现对意外分析的要求。

幻灯片 5

一旦过程被确定，分析要求也随之改变。生产过程应该能够多次重复进行，且生产过程分析监控有时指过程分析及控制要能发现生产条件的变化以采取相应的措施。测量的准确度不是最重要的，因为如果分析程序的精密度高，任何波动都是可测的。在生产其他规格外产品前，快速测定过程变化是很重要的，因此进行分析的频率就变得很重要了。分析还应该考虑到设备的消耗和分析的消耗。当最后得出结果时，必须能够指导生产过程，这样结果才能被有效利用。

所以，有利于研究和开发的好的结果不同于生产过程的好的结果。

幻灯片 6

化学工业的客户需要符合规格的优质产品。因此需要厂商和顾客都认同的准确的分析结果。好的符合目标的分析结果必须由公认的方法取得，且该方法应具有可论证的正确性。从一个实验室得出的结果应可以与其他任何地方得出的结果相比较。

幻灯片 7

分析技术关系到产品的质量或纯度。高纯度的产品需要更多的生产成本。这很容易理解，因为固体物质的提纯是通过分馏重结晶得到的。要求

的纯度越高，生产过程中所需要的步骤也越多，因而所需要的时间也越多。其次，通过蒸馏纯化液体时，越高的纯度经常需要从离蒸馏柱顶端更低的位置取出，所以需要更多的时间，同时在保持柱子气液平衡时也需要更多的热量。不管用何种方法，更好的分析方法——即具有更高精密度的方法——可以真正降低高纯度物质的制备成本。这个将在下张幻灯片中图示解释。

幻灯片 8

对分析置信限的原则进行简要总结是很重要的。因为所有的测量都有与之相应的误差，可以用置信区间的形式表示，例如 $\pm 1\%$ 。我们期望用上述技术获得的分析值在这个区间之内，因此当检测到的值为 17% 时，可以确信实际值在 $16\% \sim 18\%$ 的范围内。当用某项技术确保给定数值的一致性，例如给定纯度值时，就必须考虑其置信区间。

幻灯片 9

这个曲线说明了制造纯物质会增加成本，当纯度要求提高时相应的提纯成本就增加。假设需要 98% 的纯度，分析技术的偏差为 $\pm 0.5\%$ ，为了确保生产出正确规范的产品，需要 98.5% 的分析结果，这样的纯度必须在一定的成本下生产。如果可以改进分析方法得到更好的结果，例如 $\pm 0.1\%$ ，我们就可以在 98% 的纯度要求下得到 98.1% 的结果。所得的 98.1% 纯度结果的成本要再次被确定，从这个指数可以明显的看到成本的节约。因此在这个例子中好的分析可以节约成本。

幻灯片 10

好的分析结果才能被化工厂更高效率地利用。使资产得到有效和经济的使用。化工厂的造价昂贵，所以应该这样做。下面两张幻灯片举例说明了分批过程和连续生产过程如何从好的分析结果应用中获益。

幻灯片 11

在典型的分批反应中，可以检测到一个或多个反应物，当其中一个组分的浓度降低到指定水平时就表示整个过程的完成。然后从反应器中取出初级产品，作为产品销售或通过进一步的处理进行提纯。设备清空并为下