

全浩 主编

标准物质及其应用技术

中国标准出版社

标准物质及其应用技术

主编 全 浩

内 容 简 介

本书比较系统地阐述了标准物质的定义与作用、等级与量值传递,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。重点介绍钢铁、地质、化工、医药和环境等标准物质的制备及其应用技术。

本书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。

标准物质及其应用技术

主编 全 浩

责任编辑 张巧华

*

中国标准出版社出版

(北京复外三里河)

中国标准出版社北京印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版权专有 不得翻印

*

开本 850×1168 1/32 印张 15 字数 414 000

1990年9月第一版 1990年9月第一次印刷

ISBN7-5066-0211-7/TB·073

印数 1—6000 定价 6.35 元

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 and 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1000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

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

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 标准物质的产生	(1)
1.2 标准物质的定义和作用	(6)
1.3 标准物质在国民经济中的应用	(33)
1.4 标准物质研究的国际合作	(45)
第 2 章 标准物质定值数据的统计处理	(53)
2.1 数理统计中的某些基本概念	(53)
2.2 一组实验观测值的处理	(84)
2.3 抽样数目的决定	(98)
2.4 标准物质均匀性的统计检验	(103)
2.5 多组实验观测值的统计处理	(110)
2.6 标准物质的稳定性评价	(121)
2.7 某些基本的统计假设检验	(123)
2.8 实验误差的综合及总的不确定度的给出	(131)
2.9 有效数字计算与结果的表示	(134)
第 3 章 医药标准物质	(138)
3.1 概述	(138)
3.2 生物标准物质	(142)
3.3 化学对照物质	(166)
第 4 章 钢铁标准物质	(185)
4.1 概述	(185)
4.2 化学分析用标准物质	(189)
4.3 仪器分析用标准物质	(206)
4.4 气体分析用标准物质	(211)
4.5 铁矿石标准物质	(213)

4.6	铁合金标准物质	(220)
4.7	钢铁标准物质分析定值中的若干问题	(225)
第5章	地质标准物质	(255)
5.1	概述	(255)
5.2	地质标准物质的制备	(261)
5.3	地质标准物质的分析	(269)
5.4	分析数据的处理	(275)
5.5	主要的地质标准物质研制机构及其有关的标准物质	(288)
5.6	电子探针分析用地质标准物质和稳定同位素地质标准物质	(294)
第6章	化工标准物质	(301)
6.1	化工标准物质概况	(301)
6.2	化工标准物质的制备	(309)
6.3	化工标准物质研制实例	(323)
6.4	化工标准物质的应用	(334)
6.5	几种 NBS 的与化工有关的标准物质	(337)
第7章	环境标准物质	(344)
7.1	环境标准物质概况	(344)
7.2	标准水样及其制备技术	(358)
7.3	大气污染监测中使用的标准气体	(370)
7.4	环境生物标准物质	(413)
7.5	环境标准物质的应用	(420)
附录1	等精度测量及其检查	(426)
附录2	正态分布检验	(428)
附录3	随机数表	(443)
附录4	系统误差的发现和检验	(449)
附录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	(453)
附录6	美国国家标准局标准物质“260 系列”出版物一览表	(455)
附录7	一级标准物质的审定和授权生产办法	(460)
附录8	一级标准物质技术规范	(463)
附录9	标准物质常用术语	(468)

第1章 绪 论

1.1 标准物质的产生

沸腾的钢水可否出炉浇铸钢梁铁柱,在钢水的炉前分析中,若使用相应的冶金标准物质,校准分析方法,就能作出正确的判断。地质工作者辛勤采集的岩矿样品能否揭示出地下丰富的矿藏,需要在实验室里测定这些样品的成分或特性。如使用地质标样监控测定的方法和过程,则能提供可靠的科学数据。在仪表工业中,标准物质用于刻度成分分析仪器和仪表,使其计量准确;在化工生产中,使用标准物质检定生产流程中的各种仪表,确保生产正常运行;在环境污染监测网络中,定期使用标准物质校正各监测站的仪器,则能实现监测系统的质量控制和保证。在商业贸易中,标准物质用于仲裁纠纷;在医疗卫生方面,标准物质用于检验药品的质量和提高临床分析的准确性。总之,标准物质广泛地用于需要对物质的成分或特性进行测量的一切工作中,或校准仪器,或评价测量方法,其目的在于保证测量过程和测量结果的准确一致。所以,标准物质是测量物质成分或特性的一种计量标准,研究标准物质是现代计量学的一个重要的分支。

计量科学的发展可追溯至几千年前。人类从事生产活动,如丈量土地、计算收获以及进行产品交换都需要计量。在古埃及的纸莎草纸古卷中,就有以人的前臂计量长度的记载,后人称之为“腕尺”(约长475cm)。在测量重量方面,古人曾以小麦粒作计量单位,一颗麦粒称为“1谷”。我国的史书上记载着,黄帝时期就已设立了度、量、衡、里、亩五个计量单位^[1]。随着生产的发展,人们不仅重视产品的数量,而且产生了对产品的质量或性能进行了解或比较的需要,这就超出

了“尺、斗、秤”这些传统的计量器具的范围,一些新的计量方法和器具逐渐地从人们的实践活动中萌发出来。早在公元前3世纪,希腊国王请著名科学家 Archimedes 解答王冠是否由纯金制成这一疑难问题时,Archimedes 采用纯金作“参照标准”,通过比较纯金和王冠材料的密度,从容地回答了这一难题^[2]。他不愧为使用金属标准物质的一位先驱者。

作为计量学的一个新的分支,标准物质具有一定规模的研究、生产和应用,它是从20世纪的初叶开始,随着现代化工业的出现而发展起来的,首先应用于钢铁工业。当时,美国铸造者协会(American Foundrymen's Association)为协助钢铁厂提高产品质量和生产效率,制备和发放了“标准铁样”。1906年美国标准局(NBS)正式制备和颁布了这一批标准物质^[3],见表1-1。

表 1-1 美国标准局颁布的第一批标准物质

编 号	标准物质 名 称	定 值 成 分
标准铁样 A	铁	总碳、石墨碳、化合碳
标准铁样 B	铁	总碳、石墨碳、化合碳、磷、硅、钛、锰、铜、总硫及可以转化为硫化氢的硫。其中硅、锰的含量较低,硫含量低于 Bessemer 限
标准铁样 C	铁	除铜外,定值成分及含量范围和标准铁样 B 一致。磷和锰的含量中等
标准铁样 D	铁	定值组分及含量范围和标准铁样 C 一致。但硅、磷和锰的含量较高
标准钢样 0.5	钢	含碳量 0.5% 的转炉钢

1911年美国标准局又颁布了铜、铜矿石、糖等标准物质,从而使标准物质的品种从5种迅速地扩大到25种^[4]。使用标准物质解决了工业现场分析的准确与一致的问题,确保了产品质量,提高了生产效益,标准物质得到了工业界的承认。所以标准物质的研究、生产和应用在其他工业发达的国家里也迅速地发展起来。1916年在美国标准局的协助下,英国工业界的分析化学家开始研究钢铁标准物质,并很快地制出了钢铁、有色金属合金和耐火材料的标准物质,并于1935

年成立了分析样品局(Bureau of Analysed Samples Limited)(BAS),开展标准物质的研制工作^[2]。1922年在法国成立了标准样品协会(Societe Francaise des Echantillons-Type)开展标准物质研究活动^[2],1930年德国材料研究所(Bundesanstalt für Materialprüfung)(BAM)也颁布自行研制的钢铁标准物质^[2]。在亚洲,日本亦于1933年制成了十余种钢铁标准物质^[5]。

测量技术的发展是标准物质研究工作的推动力。在50年代,光谱分析技术和放射性测量技术的发展和應用都为标准物质的研究开拓了新的领域。如在这一时期,用于熔点、放射性等物质的物理性质测量的标准物质;用于酸度、燃烧热值等物质的物理化学性质测量的标准物质;以及用于物质化学成分测量的标准物质相继公诸于世。60年代随着对环境污染进行监测和治理工作的开展,用于环境方面的标准物质研究工作也迅速地开展起来。为配合美国环境保护局(Environmental Protection Agency)(EPA)监测汽车排气中的污染成分,1972年美国标准局颁布了一组痕量组分标准气体,见表1-2^[6]。

表 1-2 美国标准局颁布的第一批环境标准物质

丙烷/空气, ppm	一氧化碳/氮气, ppm	二氧化碳/氮气, %	氮氧化物/氮气, ppm
3	10	7.5	50
10	50	10.0	100
50	100	13.0	250
100	500		500
500	1000		1000

用于医学和临床分析的标准物质,也从这一时期发展起来。为解决美国一些实验室测量胆甾醇误差大的问题,1967年美国标准局研制并颁布了第一个用于临床分析的“胆甾醇标准物质”^[7]。

近年来,仪器分析和自动化测量技术广泛地用于现场测量。例如在大气污染监测工作中,现已采用图1-1所示的,由计算机控制的全自动监测系统。一个中心站控制着分设在不同监测网点的子站,汇集子站的监测数据进行分析,作出对这一地域空气质量的判断。以往百余名科技人员采样分析配合的工作,一年的工作量,自动监测系统运行几十个小时就可以完成,提高了工效,简化了操作程序,同时也提高了测量精度。但必须解决自动化测量过程中的计量保证,即要确保

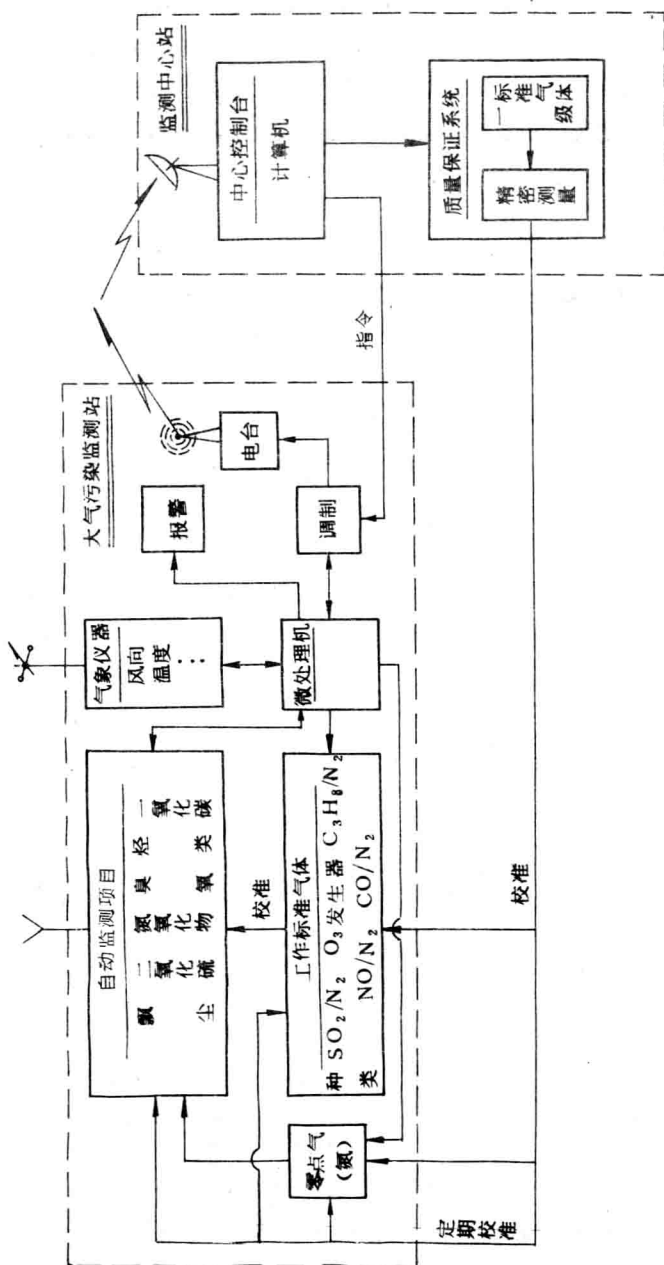


图 1-1 大气污染自动监测站运行示意图

各子站输往中心站的监测数据准确、一致。所以在该系统内设有“质量控制”部分,配备有不同品种和浓度的标准气体,按中心站的指令,定期地自动校准监测仪器。

在当代工业生产中,自动化和标准化是时代的潮流。大型化纤、化肥成套设备都有配套的标准物质,用于校准生产流程中控制仪表和进行产品质量的最终检验。在配合各种国际标准和国家标准的实施和推广中,也都需要标准物质作实物标准,所以随着生产和科学技术的发展,标准物质的品种和销售量增加很快。仅以美国标准局颁布和销售标准物质的情况为例,1966年颁布了660种标准物质,1975年颁布了800种,而1980年迅速地增加到1063种。美国标准局标准物质的年销售量,1971年为29600件,1980年增加到40000件。目前,在美国每一百家大型工业和企业中,就有80家在使用着美国标准局生产的标准物质。从上述美国标准局年度报告中所公布的几项统计数字^[4]可反映出近20年来标准物质的发展速度。现在,标准物质的应用已遍及工业生产、商业贸易、环境保护和医疗卫生等许多领域,而且已渗入新型材料、集成电路、计算机等新兴、尖端科学技术的开发中。今后,人们将会更多地研制多元组分或多种特性的标准物质,这样一种标准物质可以代替以往多种标准物质使用,扩大了适用范围,提高了使用效率。还将继续研究和发展痕量组分标准物质,尤其是有机痕量组分标准物质,以满足特种材料、高纯物质、岩矿分析、环境、食品、临床医学发展的需要。据专家们的估计,今后10年内,国际间流通着的标准物质将净增一千种左右。标准物质的发展有着广阔的前景。

我国在解放前,不能生产标准物质,而且标准物质的应用也局限在一些钢铁工业及少数研究单位。解放初期,即在大规模恢复经济建设时期,冶金工业部门就已开始研究和生产标准物质。例如:1951年全国钢铁检验委员会颁布了用于钢铁现场分析的“弹簧钢”标准物质。我国研制标准物质的历史虽短,但近年来发展很快。冶金工业用的标准物质已有500余种。冶金工业部统筹安排全国23个单位重点从事冶金标准物质的研究与生产,并实行定点销售。冶金工业部连同机械工业部、航空工业部、有色金属总公司等所属部门所研制和生产的

冶金标准物质加在一起,已能解决国内冶金工业,以及以钢铁、有色金属和各种合金为原材料的工厂、企业现场分析的需要,而且还有部分冶金标准物质销往国外。在我国石油、化工、地质、建材、核工业等工业部门也都开展了标准物质的研究和应用。据报导,我国已有标准物质近千种。从国民经济发展的需要来看,品种仍不齐全,生产量也供不应求。研究的水平与应用的广度与深度和工业发达国家相比还有较大的差距。为提高研制标准物质的技术水平,增加标准物质的品种和生产能力,避免重复研制,原国家计量局开展了标准物质的技术管理工作。这包括审批一级标准物质,并授权有条件的单位进行生产;编制并颁布标准物质目录;建立标准物质质量值传递系统等。在对标准物质进行技术管理的基础上对标准物质的研究与生产进行计划管理,统一规划,组织生产和协作(包括在标准物质研究方面的国际合作)。1980年中国计量测试学会成立了标准物质专业委员会,组织有关标准物质的学术活动。如对标准物质研究中,存在的共同性技术问题(如名词、术语及定义,均匀性检验,定值方法的选择及定值数据的统计处理原则等)展开讨论,进行国际交流等,以期提高我国研制标准物质的水平。当前,我国工业战线正蓬勃开展“全面质量管理”活动。其中心内容是加强对生产环节的质量控制和对产品质量的严格检验,需要品种繁多的标准物质作控制和检验的标准。最近,国务院又颁布了“计量法”,规定许多种理化测试仪器属计量仪器,应定期检定。其中属法制计量仪器部分,将实行强制检定,则需要更多的标准物质作检定时的计量标准。在新的形势下,我国标准物质的研究、生产和应用必将出现一个新的高潮。

1.2 标准物质的定义和作用

1.2.1 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,用天平称物质的重量;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)。20余年来,它已形成由7个基本单位、2个辅助单位、19个导出单位和16个十进词头组成的完整体系(见表1-3)。它已成为现代物理学、化学、工程测量等的坚实基础,已为世界上大多数国家所采用。

表 1-3 国际单位制基本单位

量	量纲	单 位 名 称		国际符号
		中文	英文	
长度	L	米	metre	m
质量	M	千克(公斤)	kilogram	kg
时间	T	秒	second	s
电流	I	安[培]	ampere	A
热力学温度	Θ	开[尔文]	kelvin	K
物质的量	N	摩[尔]	mole	mol
发光强度	J	坎[德拉]	candela	cd

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。

表 1-4 中华人民共和国法定计量单位(摘要)

内 容	单位名称举例
1. 国际单位制的基本单位	米、千克、秒、安(培)、开(尔文)、摩(尔)、坎(德拉)
2. 国际单位制的辅助单位	弧度、球面度
3. 国际单位制中具有专门名称的导出单位	赫(兹)、牛(顿)、帕(斯卡)等19个单位
4. 国家选定的非国际单位制单位	分、(小)时、天、海里、吨、升等15个单位
5. 由以上单位构成的组合形式的单位	(略)
6. 由词头和以上单位所构成的十进倍数和分数单位	(略)

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1-2所示硬度测量仪器的逐级检定就是很好的例子^[8]。这种方式适宜于各种物理量的量值传递。

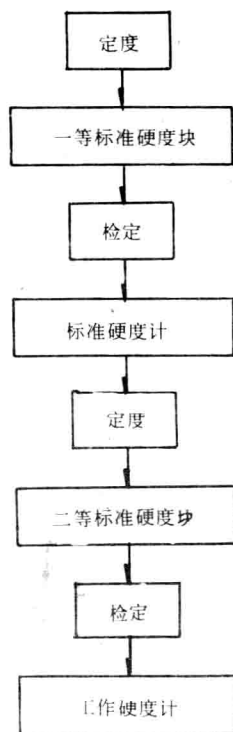


图 1-2 硬度计逐级检定示意图

(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,在方圆一千公里的范围内,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^[8]。

(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和可靠性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