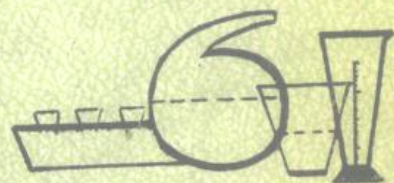


国外化学计量概况



中国计量科学研究院编

国外化学计量概况

ZK545/18

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国计量科学研究院情报室编

1978年1月

编 者 的 话

化学计量是计量科学的一个重要组成部分。目前化学计量这门比较新的计量领域还处于不断发展和逐步完善的阶段。为了便于国内从事化学计量的同志了解国外化学计量的现状和发展趋势，特编写了这份资料。

这份资料是在我院化学室的大力支持和直接参与下编写的，最后由我院情报室汇总定稿。由于我们编写的水平有限，如有不当之处，请读者批评指正。

中国计量科学研究院情报室

1978年1月

目 录

一、化学计量的任务和特点.....	(1)
1.化学计量的一般概念.....	(1)
2.化学计量的基本单位.....	(2)
3.实现基本单位摩尔的方案.....	(4)
4.化学计量的量值传递.....	(9)
二、国外计量机构在化学计量方面的任务.....	(13)
1.美国标准局.....	(13)
2.苏联标准委员会.....	(16)
3.英国物理研究所.....	(17)
4.日本工业试验所.....	(18)
5.西德物理技术研究院.....	(19)
6.民德标准计量与产品检验局.....	(20)
三、标准样品的研究、制造和组织管理.....	(23)
1.标准样品的定义和特点.....	(23)
2.标准样品在国民经济中的作用.....	(26)
3.标准样品的组织管理.....	(29)
(1) 美国标准局标准参考物质办公室.....	(29)
(2) 全苏计量科学研究所斯维尔德洛夫分 所.....	(32)
(3) 法国计量局标准样品处.....	(32)
(4) 英国标准样品的管理.....	(34)

(5) 日本标准样品的管理	(35)
(6) 欧州经济共同体标准样品管理局	(37)
(7) “经互会”标准样品系统	(38)
(8) 国际法制计量组织	(39)
(9) 国际标准化组织标准物质委员会	(39)
(10) 国际理论与应用化学联合会物理化学 计量与标准委员会	(40)
四、国外化学计量开展的研究项目	(42)
1. 气体标样	(42)
2. 环保标样	(49)
3. 有机标样	(55)
4. 基准试剂	(57)
5. 临床化学标样	(58)
6. 农业用标样	(64)
7. 金属标样	(65)
8. 岩矿标样	(66)
9. 离子选择电极	(67)
10. pH 计量	(72)
11. 热量计量	(74)
12. 微量化学标准	(81)
13. 粘度计量	(82)
14. 湿度计量	(89)
五、化学计量的发展方向	(93)
1. 精确测定阿伏加德罗常数, 探索实现化学 计量基本单位摩尔的途径	(93)

2. 科学技术的进步促进标准样品研究、制造和
发售的国际统一..... (95)
3. 标准样品的使用范围不断扩大, 品种不断
增加, 精度不断提高..... (96)
4. 化学分析由人工操作走向仪表化和自动化..... (97)

一、化学计量的任务和特点

1. 化学计量的一般概念:

计量是人们从数量上描述周围世界，揭示自然界物质运动规律，改造客观世界的一种不可缺少的手段。随着近代工业的发展和科学技术的进步，计量在十九世纪末期已逐步成为一门崭新的学科——计量学。

化学计量的出现打破了原来计量学只对物理量进行计量的界限，使从物理学派生出来的计量学已深入到化学的领域。这样伴随着近代物理学和近代化学的发展，由于物理与化学的交叉产生了物理化学，作为计量学的一个重要组成部分，物理化学计量也就逐步形成了。物理化学计量主要是用物理测量的方法对化学量进行计量。这种计量我们总称为化学计量。

目前化学计量这个计量学的新的领域还处于不断发展、完善阶段。有的国家（如苏联）和国际组织（如国际理论与应用化学联合会）给这门专业技术叫物理化学计量，有的国家（如美国）还没有明确的计量专业命名。他们把这门专业纳入所谓标准参考物质的系统。但是目前世界上各技术先进的国家都开展了这方面的工作，而且都有专门从事这方面研究工作的机构。同时研究的对象和业务工作的范围大体是相同的。

所谓化学计量就是借助高精度的计量装置，计量方法以及各种标准物质，通过标定工作的仪器仪表以保证化学参量的准确一致的一门

计量。化学计量的主要特点是采用各种现代化，特别是自动化仪器仪表来代替原来借助于各种试剂从事人工操作的原始方法。这不仅提高了测量的效率和可靠性，而且可以适应现代自动化生产过程中自动监测、自动控制和自动调节的要求。在各种原材料工业，特别是化学工业、石油化工以及环境保护、医疗卫生和科学研究方面，化学计量起着越来越显著的作用。

2. 化学计量的基本单位

化学计量的一个基本任务是选择基本单位。在1971年之前只有原子量的基本单位。第一个原子量单位是1810年确定的。当时以氢的原子量单位作为原子量的基本单位。1826年又改成氧的原子量单位。在发现同位素之前，元素的原子量人们认为是固定不变的，因此在决定氢和氧的原子量时没有估计到同位素成分。后来发现无论是氢和氧都含有同位素成分，因而不能作为原子量的单位。

1961年国际理论与应用物理联合会与国际理论与应用化学联合会共同采纳了统一的原子量单位。这个单位既适用于物理又适用于化学。这就是以碳¹²同位素原子质量的十二分之一作为原子（质）量单位，其他元素的原子量根据碳¹²同位素的原子量得出的。(1)

根据国际理论与应用物理联合会、国际理论与应用化学联合会与国际标准化组织的建议，国际计量委员会于1967年拟订了关于化学计量的基本单位——摩尔定义的建议。1971年第十四届国际计量大会通过了关于摩尔定义的建议。这次大会作出的第3号决议是：(2)

1. 摩尔是一物系的物质的量，该物系中所包含的结构粒子数与0.012千克碳¹²的原子数目相等。

2. 在使用摩尔时，结构粒子应予指明，而且可以是原子、分子、

离子、电子及其它粒子或是这些粒子的特定组合体。

根据以上定义, 1 摩尔大约包含 6×10^{23} 个结构粒子。这个数的准确值就是阿伏加德罗数。根据美国标准局发表的阿伏加德罗常数的最新值为 $N_A = 6.0220976 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。测量准确度为 0.9×10^{-6} 。(3)

由于, 1 摩尔是相当于 0.012 千克碳¹²所包含的结构粒子数, 因此摩尔目前与质量的基本单位千克还有密切的联系。摩尔和千克均是国际单位制中的基本单位。它们是反映物质微观与宏观现象即微观质量和宏观质量的两个量。这两个量是相互依存的。虽然把原子和分子的质量进行比较的技术已能以极高的准确度实现, 但是把原子或分子的质量积累起来成为千克(公斤)的技术尚未成熟。也许正因为如此才将摩尔与千克(公斤)这样同时纳入国际单位制吧!

长期以来物理界和化学界同时采用两种原子量标准, 从而有两套原子量并存, 即物理原子量和化学原子量, 由于采用碳¹²同位素原子质量的十二分之一作为原子量单位, 总算结束了上述不一致的局面。现在的情况是要求把宏观质量与微观质量统一起来, 而且最好能在实验室内以实物体现。这就是规定摩尔定义的现实意义。

自从1971年第十四届国际计量大会通过摩尔的定义并把摩尔列为国际单位制七个基本单位之一以来, 美国、英国、日本、西德等国的计量机构先后开始了旨在实现摩尔的研究工作。至今只有苏联计量机构对摩尔单位的定义持有异议。他们认为: 可以作为测定地球元素原子量基础的元素只能是单一核素, 而且这种单一核素比较容易得到并能和大量其他元素化合。虽然碳¹²是单一核素的同位素, 没有包含其他的同位素, 但是不容易得到, 不能和大量其他元素化合, 因此不能成为原子量的基本单位。苏联的观点认为, 当前化学计量的基本任务是重新选择原子量的基本单位。他们认为: 从23种各向异性元素的特

性比较来看,最合适的是碘。碘容易获得纯物质,容易清洗,可以在安瓿中保存很长时间,通过升华可以将碘从安瓿中取出,不和镊匙接触,消耗完后可以经常恢复。碘可以和很多一般物质化合形成二元化合物,直接测量其组份可以确定化学比例。过渡到碘的原子量单位还可以解决化学计量另一个重要问题,通过以“原器”形式复现原子量单位并通过“原器”、主基准,工作基准直到标准量具进行量值传递,从而建立化学计量系统⁽¹⁾。此外还有推荐氟作为原子量单位选择的对象。因为氟这一单一核素几乎能和所有元素进行化合。

由此可见,化学计量的基本单位尽管有了正式的国际决议的定义,但是如何实现化学计量这个基本单位还有不少问题摆在前面,还要突破一系列难关。

3. 实现基本单位摩尔的方案

实现物质的量的基本单位摩尔基本上有两种方案。根据 $F = Ne$ 的公式 (F —法拉第常数, N —阿伏加德罗常数, e —电子电荷),一方面可以通过精确测定法拉第常数 F 来求阿伏加德罗常数,另一方面可以直接测定阿伏加德罗常数。通过高度精确测量阿伏加德罗常数或法拉第常数,就可准确知道1摩尔所包含的结构粒子数。长时期以来,有不少科学家对这两个基本物理常数进行了一系列精密测量和研究工作。现将测量结果介绍如下:

(1) 关于法拉第常数的测定

美国标准局从1914年就开始进行法拉第常数的精密测定。其方法是用银库仑计在含有少量高氯酸银的高氯酸水溶液中电解出金属银,并精确称量在已知时间内通过电流前后的重量,从而确定电流与电解

银的比例关系。电流是从美国标准局电基准直接提供的。为了从银的电化当量的测量来计算法拉第常数，还必须给出银的原子质量。因此事先要测出银的同位素的丰度比。

后来美国标准局又用库仑计直接测量了安息酸、草酸和碘等物质，以验证法拉第常数的测量数据。

现将美国标准局最近测量法拉第常数的结果列表如下：⁽⁴⁾

发表日期、研究所 和 作 者	物质	F_{LAB} ($A_{LAB} \cdot s \cdot mol^{-1}$)	F_{BIPM} ($A_{BIPM} \cdot s \cdot mol^{-1}$)	F_{BI69} ($A_{BI69} \cdot s \cdot mol^{-1}$)	不确定度 (ppm)
1960年NBS Craig等	银	96485.70(66)	96485.66(66)	96486.72(66)	6.8
1968年NBS Marineuko, Taylor	安息酸	96486.42(1.12)	96486.24(1.12)	96487.30(1.12)	12
	草 酸	96485.37(1.57)	96485.19(1.57)	96486.25(1.57)	16
	安息酸与草酸值的平均			96486.95(93)	9.6
1971年NBS Bower	碘	96485.44(1.48)		96485.36(1.48)	15

注：F 法拉第常数

A_{BIPM} 国际计量局安培

A_{LAB} 美国标准局实验室安培

根据1976年国际原子质量与基本常数会议的资料，美国标准局在测定法拉第常数方面又有新的进展。Crarig 等人1960年在NBS用老的银库仑计实验现已由美国标准局新的实验提高了测量精度代替了。1975年美国标准局测定法拉第常数的结果是：

$$F_{NBS} = 96486.41(31) A_{BI69} \cdot s \cdot mol^{-1} (3.2 \times 10^{-6})$$

美国标准局考虑将上述新的结果代替过去的测量结果。此外，国际科学联合会还用有机化合物四胺基吡啶 ($C_5H_6N_2$) 的库仑计滴定法测定法拉第常数，其结果是：

$$F_{ISU} = 96486.41(82) A_{BI69} \cdot s \cdot mol^{-1} (8.5 \times 10^{-6})$$

(ISU 国际科学联合会)

将以上二式与1973年平差中用的Marinenko 和Taylor的两个测量结果相平均得出法拉第常数的平均值为：⁽⁵⁾

$$F = 96486.46(27) A_{\text{B69}} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.8 \times 10^{-6})$$

(2) 关于阿伏加德罗常数的测定

用直接的精密测定阿伏加德罗常数来确定1摩尔包含的粒子数是目前实现物质的量的基本单位摩尔最普遍采用的方法。

阿伏加德罗常数的精密测定已有六十多年的历史。1910年通过油滴试验再联系法拉第常数得出了阿伏加德罗常数的准确值。当时达到的准确度为千分之一 (1000 ppm) (3)

此外用光栅方法借助晶体测量X射线的波长。按这个方案, W、H、Bragg用下式评定晶体中晶格的边长。

$$N_A \Lambda^3 = \frac{nA}{\rho a^3}$$

这个公式表示具有原子量A的几个原子,当占有单位晶格体积 a^3 时所形成的晶体。 ρ 系晶体宏观密度, Λ 是联系明确假定的X射线与光波波长的转换因子。

1928年自发表了 Erik、Bü k lin 的论文以来, 以上两种方案就开始了长期争论。因为用X射线测量得出的值与油滴试验的值有明显的差值。最后这个争论以采用X射线方案而告终。油滴试验方案是由 Millikan 提出的。他按这种方案测量阿伏加德罗常数引用空气粘度系数时误信了一个大学生在研究室内所测的粘度系数值。

到50年代中期由美国标准局 Cohen, Crowe, Du Mond 等人按X射线晶体方案得出的标准偏差为120ppm, 从而修正了油滴试验方案所具有的1500ppm准确度。X射线晶体方案的误差主要来源于转换因子 Λ 的不确定度, 在五十年代为20 ppm, 到1970年已减少到10 ppm。

到60年代阿伏加德罗常数测量的准确度又有提高, 现将测量结果

列表如下(4)

发表日期和作者	物 质	数 值	不 确 定 度
1964, Henius, Bearden	硅	$6.059768 (95) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$	16 ppm
1965, Bearden	方解石	$6.05961 (17) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$	28 ppm
1971, Deslattes, Sauder	硅	$6.059906 (94)$	16 ppm

到70年代由美国标准局 Deslattes 等人按X射线光学干涉法测量高纯硅单晶得到的阿伏加德罗常数值,其准确度已达百万分之一。根据美国标准局在国际第五次原子质量与基本常数会议发表的数据,阿伏加德罗常数值是:

$$N_A = 6.0220943 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} (1.05 \times 10^{-6})$$

$$A = 1.0020802 (10) (1.0 \times 10^{-6})$$

1976年2月美国标准局 Deslattes 与 Henins 又发表了阿伏加德罗常数的最新测量结果⁽³⁾。

$$N_A = 6.0220976 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} (0.9 \times 10^{-6})$$

从1910年第一次测定阿伏加德罗常数到1976年的六十多年中测量准确度由千分之一提高到千万分之九,提高了三到四个数量级。特别是50年代以来大约每隔十年提高一个数量级。应当说测定阿伏加德罗常数的基本研究是有进展的,但是进展的速度还不够理想。

从目前掌握的资料来看, X射线晶体方案对实现基本单位摩尔比较有希望。按这种 X射线硅晶体密度方案,目前美国标准局、英国物理研究所、西德物理技术研究院都在积极地进行研究工作。

这种 X射线硅晶体密度方案就是用 X射线干涉仪和光干涉仪测量理想单晶硅的晶格中的原子间距,通过高度完美的钢球测量硅晶体的密度,用质谱仪精密测量硅晶体同位素的丰度比,确定单个原子的质量。

按照美国标准局的X射线硅晶体密度方案，近乎理想完美的硅单晶是利用现代固体电子学技术制作的。这个实验采用全新的方法精密测量硅晶体晶格中的原子间距、相对原子量和晶体密度。

为了测量硅晶体的晶格间距，美国标准局研制了X射线光学干涉仪。这种干涉仪可提供两组条纹，一组是硅晶体干涉仪中的X射线产生的，另一组是由法卜里·珀罗腔稳定激光产生的，同时测量同一基线。这种干涉仪测量直线位移可达到一个原子直径的百分之一，即 $1/100$ 埃，相当 10^{-12} 米量级。这项工作的目的是要获得包括可见光谱，X射线和 γ 射线谱线范围内的统一波长标准，同时可测量电子的康普顿波长。这样就可建立微观长度基准⁽⁶⁾。

美国标准局利用X射线穿过三个硅晶体测量晶格间距的不确定度为 2.5×10^{-7} 。

为了测量硅晶体的同位素，专门设计了一台质谱仪。将硅转换为易于电离的气体，将硅变成四氟化硅。然后将四氟化硅分子的射束用高压电子轰击电离成三氟化硅(SiF_3^+)。电离的离子在通过强磁场的过程中按其质量分为硅²⁸，硅²⁹和硅³⁰的射束。最后从所测各同位素丰度计算出晶体中硅的平均原子量。测量平均原子量的准确度可达 1×10^{-8} 。

用6个钢球的平均密度作为标准。每个钢球的质量接近1千克，按美国公斤原器测得的准确度优于 1×10^{-7} 。钢球体积是通过干涉法测出的平均直径（约6.35厘米）计算出来的。在专门设计的球形干涉仪上测量球圆度的偏差小于 1×10^{-11} ，对体积计算的影响可以忽略不计。

由于钢球使用后容易变形或出现伤痕，选用四个单晶硅作为工作基准。通过将硅晶体和钢球同时浸入碳氢化合物的重量损失可求出晶

体的体积，再除以上述硅晶体的质量得出硅晶体的密度。1974年美国标准局测量硅晶体密度的标准偏差为 0.26×10^{-6} ，系统误差为 0.7×10^{-6} ，密度测量的不确定度不超过 1×10^{-6} 。

按X射线硅晶体密度方案精密测量阿伏加德罗常数是一项难度较大、要求环境条件相当苛刻的研究工作。美国标准局测量阿伏加德罗常数的实验室设在地下最底层，有单独的隔振地基。进行实验时用机械手等进行操作，自控系统很严密。作实验要连续工作，不能停顿。西德物理技术研究院利用X射线测量硅晶体常数已有五、六年了。该院的环境条件还是比较好的，但只有很少几次，当周围环境干扰消除时，才看到X射线的干涉条纹。X射线干涉仪用高粘度的硅油减振，可使外界振动干扰的振幅降至0.02毫微米。据西德物理技术研究院院长Kind讲，仅在观测X射线条纹这项工作中就花了三年时间。日本计量研究所在1972年建造了一幢新的实验室，专门从事阿伏加德罗常数的研究、测定硅晶体的晶格常数。实验室配备有高度防振、恒温、恒湿等装置。在放X射线干涉仪的二个房间墙壁敷有铅板。此外还有暗室、防振台、通风室等附加设备。

4. 化学计量的量值传递

计量基准、标准是统一量值的基础。建立各种计量基准、标准的目的是为了统一各种量值，保证测量结果的准确一致。因此，在长度、温度、力学、电学等计量专业都有各自的量值传递系统和手段。同样化学计量也有量值传递的系统。但是在不同的国家，化学计量的量值传递有自己的特点。这里大体可分为两种，也就是说有两种量值传递制度和传递系统。

一种是以苏联为代表的计量部门。他们在化学计量中实行和长、

热、力、电计量专业一样的分等级的传递系统。如苏联标准委员会公布的酸碱度、粘度、量热等传递系统，把整个传递环节分为从国家基准到一等、二等甚至三等标准，最后到工作计量器具的多种等级。而且各种等级的标准仪器规定有不同的精度等级。同时相应有检定规程。东欧“经互会”的一些国家也大体是这种情况。

另一种是以美、英等国为代表的计量部门。他们在化学计量中没有上述严格的检定传递系统，也没有规定周期检定的时间。他们是采用发放标准样品，即标准参考物质的办法，由使用化学计量仪器的部门自己标定或刻度本部门的仪器。如粘度、量热、酸碱度等计量，他们通过发售标准粘度油、苯甲酸、标准缓冲物质等标准参考物质，由使用这些仪器的部门自己校准仪器。

这就是化学计量中所谓两种不同的检定制度。还有些国家，如日本基本上实行的是美英等国的办法，但是对一些涉及公害的计量器具规定有送检任务。如测量空气有害气体的十七种浓度计规定必须经过国家检定。

应当说苏联对化学计量的器具实行严格的检定制度，规定有不同精度等级的传递系统，但是也不可能包括所有的各类仪器。如各类极谱仪、可见光、红外、紫外分光光度计、各种辐射谱仪等都未见到什么量值传递的检定系统。因此严格的按等级的量值传递系统对化学计量说来不是普遍适用的。

总的说来，在化学计量中实行按等级的所谓传递系统是繁琐的多余的。通过发放标准样品由使用部门自己校准自用的仪器就够了。

我们认为不必要实行严格的等级传递系统有以下几个理由：

(1) 化学计量仪器的种类很多，数量很大。对大量各种化学计量仪器，包括各种成份、特性的测量仪器不可能，也没有必要这么多

检定系统。化学计量的特点是对特定的物质进行计量，就需要用相应的标准参考物质来标定或校准这类计量仪器。化学计量不可能使用象端度计量中量块和质量计量中砝码一样的通用量具。量块、砝码等量具可以不管何种物质材料均可通用。而化学计量的量具，也就是标准样品或标准参考物质不可能具有这种通用性。因此不是用一两种通用量具就可以达到统一量值的。作为起量具作用的标准参考物质，在美国属于国家一级的就有九百多种。每种标准参考物质对要校准或标定的量说来就是一种专用量具。

(2) 化学计量仪器有很多是现场使用的，有些甚至在工业自动化流水线上。这些仪器不但不能按周期进行送检，甚至在现场均要经常的进行校准，不然量值就不稳定，工艺流程就控制不好。就以苏联的分析仪器为例，其中气体分析仪占66%，而占大部分的气体分析仪中又有80%的气体分析仪器都安装在工厂车间和工艺流水线上。对于在自动化流水线上的分析仪器只能用标准样品进行现场标定，这是很明显的。因此计量部门只能通过发放标准样品来统一这些化学量的量值。

(3) 通过发放标准样品来保证化学计量的量值统一还可以减少不必要的传递层次。作为标定计量的量具的标准样品在国外一般分为两级或最多三级，也就是由国家计量机构发放国家一级的标准样品，有的叫基准物质，有的叫标准参考物质。再由民间机构如工厂企业或地方机构发放一级或二级标准物质。基准物质与标准物质具有不同等级的精度和用途。一般说来基准物质是用来标定那些要求精度高的计量仪器，标准物质是用来标定要求精度较低的计量仪器。但是，在有些国家，随使用部门的要求，没有严格的界限。总之，在计量的传递系统中唯独化学计量的量值传递比较简化，不需要多级传递层次。这