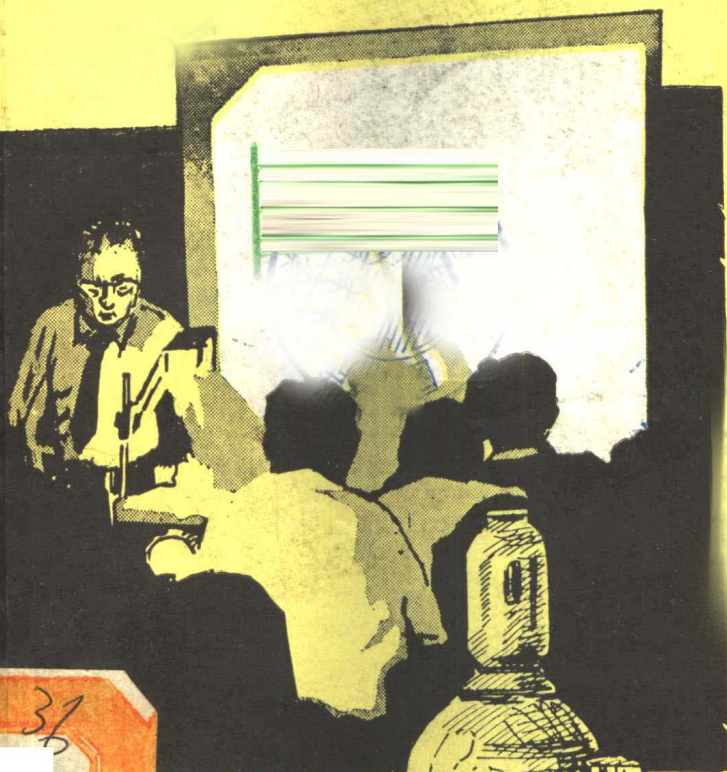


标准参考物质 使用手册

蒋子刚 译
毛镇道



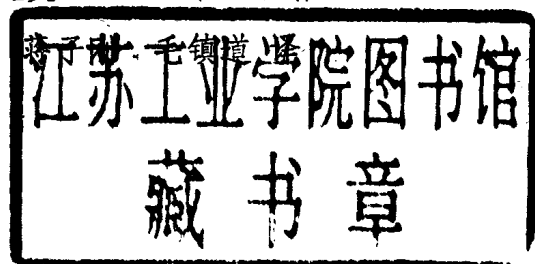
泰勒 原著



上海科学技术文献出版社

标准参考物质使用手册

[美] J.K. 泰勒著



上海科学技术文献出版社

标准参考物质使用手册

蒋子刚 毛镇道 译

上海科学技术文献出版社出版发行

(上海市武康路2号)

新华书店经销 昆山亭林印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5 字数 120,000

1987年12月第1版 1987年12月第1次印刷

印数: 1—7,200

ISBN 7-80513-080-9/Z·22

定 价: 1.30 元

《科技新书目》156-286

译 序

自美国国家标准局(NBS)1906年首次研制成功灰铸铁标准参考物质(SRM)以来,在现代科学和生产中使用标准参考物质已有八十年的历史,但只是在七十年代以后,才对标准参考物质的重要性及其广泛用途有较深刻的认识并获得普遍的承认。

随着工业生产自动化程度的不断提高,环境监测和临床分析质量保证的日趋重要,以及标准参考物质在科学技术上的重要作用和巨大的社会效益,对标准参考物质的需求量正在不断增长,品种也在迅速扩大。以NBS发售的标准参考物质为例,在1906~1969的六十三年中,品种数量共增加544种(平均每年增加9种),而在1969~1984的十五年中,品种迅速增加到952种(平均每年增加27种)。我国目前已有各类标准参考物质约1000种,但到1986年为止,能作为国家一级标准参考物质(相当于NBS的SRM)的仅100余种。由于标准参考物质的作用已日益为人们所认识和肯定,我国在标准参考物质的研制和使用方面正处于稳步发展的阶段。

翻译本手册的目的是指导读者正确使用标准参考物质,希望本手册能在了解标准参考物质的特点、为某特定的应用选择合适的标准参考物质,以及在质量控制图中正确使用标准参考物质来评价和监视测量过程等方面为读者提供帮助。

由于译者水平有限,不当之处请读者不吝指正。

译 者

1986年11月

目 录

1. 引言.....	1
2. 精密度和准确度.....	3
2.1 精密度和准确度的概念	3
2.1.1 测量系统中的精密度和系统误差.....	6
2.2 对标准的依赖关系	7
2.3 物理和化学标准	8
2.4 校准、标准化和分析响应函数	9
2.5 分析化学的国家测量系统	11
3. 质量保证.....	13
3.1 测量过程的质量保证	13
3.2 统计控制	14
3.3 控制图	15
3.4 使用参考物质的次数	19
4. 参考物质.....	23
4.1 参考物质的作用	23
4.2 溯源性的概念	24
5. 标准参考物质.....	26
5.1 SRM 生产的原则.....	26
5.2 SRM 是怎样生产的.....	27
5.3 测量方法之间的差异	31
5.4 领会鉴定证书的内容	32
5.5 鉴定值的不确定度	33

5.6 与天然实际样本的关系	36
6. SRM 的用途	38
6.1 SRM 的种类	38
6.2 选择 SRM	44
6.3 SRM 的用途	45
6.4 参考物质分析的解释	49
6.5 测量误差的估计	52
6.6 SRM 贵吗?	55
7. 报告分析数据	57
7.1 数据的不确定度范围	57
7.2 有效数字	58
7.3 报告测量结果的准则	59
8. NBS 中与 SRM 有关的服务	61
9. 文献目录	63
9.1 引用的文献	63
9.2 与 NBS 分析化学中心有关 SRM 的出版物	64
10. 信息资料	74
附录 A 术语汇编	75
附录 B 变换因子与表	85
B.1 变换因子	85
B.2 图表	86
附录 C 统计工具	93
C.1 引言	93
C.2 标准偏差的估计	95
C.2.1 由重复测量估算标准偏差	96
C.2.2 由双联测量估算标准偏差	96
C.2.3 从极差估算标准偏差	98

C.2.4	标准偏差的组合估算	99
C.3	两个精密度的估计不同吗?	100
C.4	什么是标准偏差估计值的置信范围?	100
C.5	平均值的置信范围	101
C.6	两组平均值不一致明显吗?	102
C.7	统计容差范围	104
C.8	将平均值组合起来得到总平均值 $\bar{\bar{x}}$	104
C.9	离群值	106
C.10	随机数表的用法	108
附录 D	补充文献	110
D.1	化学测量的质量保证	110
D.2	化学分析的取样	121
D.3	参考物质——它们是什么, 该如何使用	138
D.4	分析方法的确认	143

1. 引 言

标准参考物质作为测量的质量保证的标志已经得到公认。一些分析化学家认为,对于质量保证这个目的标准参考物质是不可缺少的,而且要自始至终系统地使用标准参考物质;另一些分析化学家则较少地使用标准参考物质;更有一些分析化学家,特别是在某些分析化学领域内,几乎没有使用过标准参考物质。一般情况,使用标准参考物质的频度与下列因素中的一个或几个有密切的关系:

- 通晓使用标准参考物质原理的程度;
- 了解使用标准参考物质得益的程度;
- 直接使用标准参考物质的有效性;
- 了解在测量系统中直接和间接地与标准参考物质相关的作用;
- 了解把测量看作为一个系统的程度。

美国国家标准局(NBS)是而且继续是为测量的质量保证而研制标准参考物质的领路人。由于金属工业方面的强烈需求,提供标准参考物质(最初用作为标准样本)的计划开始于1906年,如今已有超过1000项的多种物质的计划,它们为大部分现代分析化学领域提供服务,也包括许多用于物理计量和工程方面的标准参考物质。由于历史的原因、国家法令的优先权和工业界对质量保证概念的了解程度,标准参考物质涉及到的某些分析化学领域要比其它领域多得多。对早期的用户来说,标准参考物质在许多方面与所要分析的物质是相同的,因此就易于解

释标准参考物质测定的结果。但是随着计划的发展,对于每种应用要提供在各方面都要合适的标准参考物质是不可能的,所以通常就研制可供多种用途的类属性标准参考物质,这样就扩大了应用范围,而且节省了研制标准参考物质的人力和物力。

编写本手册的目的是为了增加对使用标准参考物质的基础的了解。显然是从分析化学家的观点来写的,相信所叙述的基本概念适合于大多数计量领域。本手册按逻辑发展程序编写,从精密度和准确度的基本概念开始,然后讨论校准和测量过程的质量保证,利用标准参考物质评价各种类型的测量过程和报道附有估计的不确定度限的数据。常用于评价和解释测量数据的统计方法列在附录中。所写的每一章节有一定的独立性,所以即使不参阅其它章节的内容也可理解。

每个题目的介绍不是详尽的,通常只是一个概述,所以加入了一些经过选择的文献,这些文献既有正文的背景材料,又为正文提供了其它的补充资料。从NBS分析化学中心得到的关于标准参考物质的制备、分析和鉴定等近期的研究论文目录也包括在内。

信息资料来源(详见74页)

- NBS标准参考物质 电话号码: 301-921-2045
- 使标准参考物质的用户持有修订过的目录和新标准参考物质信息的邮寄目录。打上述电话号码并附上你的名字。
- 杂志 "American Laboratory" 每月有一栏"参考物质", 为标准参考物质的用户提供信息来源。

2. 精密度和准确度

2.1 精密度和准确度的概念

准确度对绝大多数测量来讲是一个可理解的、合乎需要的要求。已经知道是不准确的数据或者不知道数据的准确度对绝大多数用户来讲是没有什么吸引力的。但是精密度有时要与准确度相混淆，而且连续结果的一致性还会对没有价值的测量增强自信程度。

表征测量值接近真值程度的准确度包括系统误差和精密度两个概念(见图1和图2)，而且可对这些数据的用途作出判断。

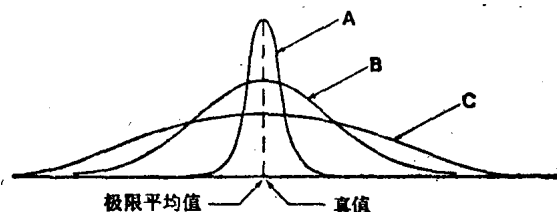


图1 无系统误差的测量过程

显示3种无系统误差的结果分布。精密度依A、B、C的次序下降，而3个极限平均值均接近“真值”，C由于不精密，相对讲是不准确的(与A相比较)

为了能产生准确的数值，测量过程必须是无系统误差的，而且该测量过程还必须足够精密，否则，由于不可接受的变动性将使单

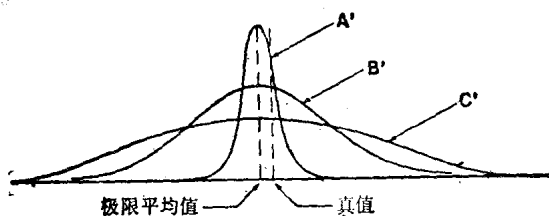


图 2 有系统误差的测量过程

所有的测量过程均有系统误差，因为极限平均值与“真值”不符合，所以是不准确的。但是须注意，考虑到精密度的因素，A测量过程的大部分结果将比图1中的B和C测量过程要准确

次的测量结果不准确。为了讲清这个概念，将进行如下讨论。在描述测量结果时广泛使用不确定度这个术语，它表示对不准确度范围的估计。严格地讲，报告结果的实际误差通常是不知道的，但是从精密度和可能存在于测量过程中的系统误差的合理限度，通常可推断出误差限(冒会有不正确的风险)。

精密度的概念与重复测量时单次结果的变动性有关，测量过程显示分散性小就说明是精密的，反之亦然。这种对精密度的判断显然是主观的，而且是建立在数据用途基础之上的。对某种用途可能认为是很精密的数据，但对另一种用途可能显得不精密。观察到的测量值的分散性导致随机误差，随机误差可减小到与测量值的允许误差相比时可忽略不计，或者减小到被所用的仪器和方法的固有特点所限制。几组测量值的平均值的变动性比个别值的变动性要小，随着测量次数的增加总平均值可以期望接近极限值(极限平均值)。

系统误差表征极限平均值与所测量特性的真值(或公认值)是否存在差异。因为要消除所有误差是不可能的，即使能够做到这一点，通常还要加入判断。对于所有实际的用途，这种判断

的基础是是否存在系统误差。

在作单次测量时,每个测量都会显示出某种不准确的程度,即它总要偏离真值。由于随机误差与测量系统的系统误差相迭加的缘故,总会发生上述的情况。实际上,不可能由一个没有系统误差的测量系统产生准确的单次测量,因为随机误差为零的几率是零。许多单次测量值可能会出现正确值,但这只是由于灵敏度不够导致测量结果截位的缘故,或是由于数据四舍五入的缘故。

测量过程应该足够精密,以使其在使用时要求最少的重复测量次数。非常精密的测量系统仅需几次甚至一次测量就能得到。即使增加重复测量次数也不会有明显改善的数据。同时,测量系统必须足够精密才能鉴别在测量系统中是否存在可观的系统误差存在。原则上可以这样讲,一个低精密度的无系统误差的测量过程不能提供准确的数据,因为从实用的观点来看,需要很多的测量次数才能把随机误差减小到适当的限度。

可用重复测量的冗长过程来估计精密度。可用同一个样品的重复结果,或由许多样品(甚至仅为双联样)所得到的信息合并在一起估计精密度。一个实验室可以没有外部的帮助自己估计精密度^[1],标准参考物质在这方面是有益的,但不是必需的。

为了正确估计精密度,需要在一个时间周期内作多次测量。因为出现小的随机误差可能性要比出现大的随机误差要多,所以少量的测量次数会低估标准偏差。同时,经验告诉我们,重复作一次测量要比经过一段时间后来再现这一测量容易得多。

需要用重复性或短时期内的标准偏差去回答重复测量次数的问题,需要用再现性或长时期内的标准偏差去回答关于在不同时间所得数据的一致性问题的统计控制。

在进行有限的比较时,尽管精密的测量是有用的,但准确度是个更为经常的基本要求。当要对从不同的实验室或用不同方法、或者从同一实验室在不同时间用同样的方法得到的数据作比较时,就需要知道被测定量的真值,此时系统误差可能是个主要问题。为了验证系统误差,分析合适的标准参考物质是最好最方便的方法,而用与标准参考方法比较的方法来评价准确度通常要更困难些,并且是个费时的过程(见附录 D.4)。

2.1.1 测量系统中的精密度和系统误差

测量系统的精密度受许多因素的影响,每个因素都有自己的精密度。每个因素的精密度以方差这个术语来定量表示,由方差组成整个过程的精密度。方差是标准偏差 s 的平方。在测量过程中,每一步骤的方差 s_i^2 相加就定义为整个过程的方差,即 $s^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + \cdots + s_n^2$ 。对于某些步骤(或因素)较易识别,而且可估计出各自的方差,称重和萃取就是例子。因为步骤可识别,当存在“可指明原因”的不希望有的不精密度时,就可作出努力以改善精密度。因为有加和性,方差中的一个或几个可能成为总方差中的主要组成部分,每个方差量的情况既可指明改善精密度的方向,又可指明导致产生脱离控制测量的可能原因。

通过艰苦的努力,方差可以减小到非常低的水平。对所用的方法取得经验之后,实验室的精密度通常会有改善。原则上讲,实验室可以把质量控制的技巧改善到精密度能满足实用要求或者达到方法原有的水平。由于分析必须有实际使用的价值,所以成本-收益因素常常决定精密度能改善到什么程度。例如使用同样方法的实验室在精密度上是不相同的,这可能是由于实验技巧水平不同而造成的,但也可能是由于允许误差水平不同而造成的。

测量系统中的系统误差由多种原因造成，通常公认的原因有：测量变动性的控制、干扰、错误的校准、沾污、损失、变质、萃取不完全、样品不完全溶解等等。其中某些测量变动性在很大程度上也可以随机误差的形式出现。不适当的校准技术可能是系统误差的主要原因。加入物的基体不是近似于组成分析样品的基体，或者用纯物质作基体（如纯水）来模仿天然基体（如污水）就是典型的例子。组成近似于分析样品的标准参考物质是识别和估计系统误差所必需的。

与随机误差不同，由各种原因造成的系统误差不是杂乱无章分布的，所以应该考虑到系统误差可能是代数加和的，即总的系统误差 $B = B_1 + B_2 + \dots + B_n$ 。这样，大量小的系统误差可以等于或者超过某一单方面原因造成的大的系统误差。随机误差随着测量次数 n 的增加而下降 ($s_{\bar{x}} = s_x / \sqrt{n}$)，而系统误差与测量次数无关。

2.2 对标准的依赖关系

所有的测量都与标准有关。物理测量几乎完全与物理标准有关而与化学标准无关，而化学测量与两者都有关，但与化学标准关系更大。出于对需要全球都能接受的物理标准以及因得不到统一标准而造成混乱的认识，促进建立了已为全球所接受的主要物理标准：长度、质量、时间、温度、辐射亮度以及从这些主要单位导出的诸如压力、力、加速度、功和密度等单位。相应的化学标准至今还未被研究，当然，现在已有许多原子量标准和各种物理化学标准。

早期的化学分析测量从本质上讲大多是绝对测量，即它们几乎完全与物理标准有关。所以经典化学分析家使用重量测定

法,在重量测定法中化学组分定量分离,或者从基体中分离出来再纯化、称重,这种质量与化学数据之间的关系用化学计算方法计算。在这种测量中,误差的主要原因是不完全的分离、物理上的损失、由于共沉淀的沾污和分析空白等。在这种化学测量中物理标准是主要的标准并提供足够的手段来控制测量的准确度。

尽管经典方法被诸如比色法这种物理化学技术扩大,对于主要组分的最准确的测量或者对于纯物质的分析,经典方法仍然是一个基本的方法。大量现代化学测量是用比较技术来完成的,实质上是用一台仪器把未知样品与已知组成的样品进行比较。这种测量就需要用物理或化学技术把欲测物质从基体中分离出来,分析过程也可把分离和测定步骤结合在一起。在分离一组分析物之后,立即进行有选择的检测,这是分析的另一种途径。

向比较测量发展的趋势使化学测量从极大地依赖于物理标准变为极大地依赖于化学标准。虽然获得作为化学标准的化学试剂不成问题,但基本上不存在与物理标准有同样意义的国家或国际标准化学试剂。化学测量中的标准参考物质通常不是物理分级标准那样的化学标准,而是在以后章节中将要讨论的质量保证物质,当然,某些标准参考物质是高纯度化学试剂,它们在一些化学分析领域中可以作为一级标准。

2.3 物理和化学标准

国际上认可了7个基本物理测量单位,所有其它的测量单位均可从这7个基本单位导出^[2]。基本单位可用人工制造物或测量来规定,传递的标准可与保存在国家实验室中的基本标准相比较而校准。这种校准必须以充分可靠的程度来进行,并可

溯源到国家标准上去。对于大多数化学测量来说，所用的物理标准的不确定度不应明显地成为分析不确定度的原因。

化学标准与物理标准不同，化学标准通常是化学元素或化合物，它们一般与被测量的分析物是相同的或者是化学计算上相关的。获得足够纯度的这种标准或将其纯化一般都不成问题，所以没有必要把它们保存在国家实验室中。由于化学测量的复杂性和多变性，保存它们也是没有必要的。

使用化学标准中的问题是将它们混合或掺入到样本基体中达到何等程度，以产生一种能可靠地校准或规定化学分析仪器响应函数的物质。分析样品和标准之间的基体匹配是很重要的，但要达到一致是很困难的。当标准引入到整个分析过程中时，加入物、替代物或其它引进的人工制造的组分不能响应分析物原来同样的状态，因此就产生校准上的问题。另一方面，为模拟最终的分析样品（如萃取物或原始样品的溶液）而制备的标准不能校准整个分析过程。

无论使用那种标准，必须从可靠的原始物质来制备它们，制备的方式应该使标准的不确定度不应明显地成为整个分析不确定度的原因。化学家通常都假定制备标准的误差可忽略，但对于非常低浓度水平的标准则是例外，而且还要考虑这种标准的稳定性以及使它们免除沾污、变质或损失所需的保护措施。

标准绝不能用于外推法。标准应始终限定在测量范围内，当测量值低于或高于校准测量的最低或最高标准时，就不应该报出该测量值。

2.4 校准、标准化和分析响应函数

校准定义为用一个测量标准或仪器与另一个标准或仪器相

比较以验证所要比较特性的准确度，或者用调正的办法消除准确度的偏差。例如校准质量那样的物理标准及校准温度计那样的仪表。物理标准或已校准好的仪器在校准其它标准或仪器时要求能溯源到国家标准。校准的不确定度取决于所用标准的不确定度和用于相互比较测量过程的不确定度的大小。

化学测量需要由纯的液体、固体或气体试剂混合配制成的标准，对大多数应用来说，作为标准或制备标准用的高纯化学试剂均能从商业市场中获得。作为最主要的用途，化学标准用于测定它们的纯度或者分析杂质以计算它们的纯度。对于后者可能是有误差的，除非测量所有明显的杂质。用作分析试剂或校准液的溶液浓度数值有时就以其配制数据和保证纯度为依据。如果溶液浓度的数值是与另一已知浓度的溶液比较而得，就称该过程为标准化的。

一般化学分析仪器的校准是按照所有分析样本的化学组分来评价它的响应函数。分析仪器响应分析物的某个特性，它的数值需要用已知物质来量化，当然仪器对标准和试验样本有同样的响应，这时的不确定度由已知样本组分的不确定度和类似的有效性组成。

通常可靠分析须具备的原则是：化学分析仪器应该在整个测量范围内要校准以及测量值须限制在校准范围内。报告外推法的数据即数据落在校准范围外就不是好的测量，可靠的校准范围可以看作是可靠的测量范围，反之亦然。

再校准或再评价响应函数的周期取决于测量系统的稳定性和对数据准确度的要求。为了保证测量值的可靠，在出现明显变化之前就应该做再校准或再评价。

由于经常使用一级标准和二级标准等术语，对此需作些解释。严格地说一级标准的数值无需用户进一步验证即可接受，