

目 录

序

前言

第 1 章 总论	1
1.1 标准物质的定义	1
1.2 标准物质在测量中的作用	7
1.3 标准物质在国民经济中的应用	9
第 2 章 标准物质定值数据的统计处理	12
2.1 数理统计中的某些基本概念.....	12
2.2 一组实验观测值的处理.....	40
2.3 抽样数目的决定.....	54
2.4 标准物质均匀性的统计检验.....	60
2.5 多组实验观测值的统计处理.....	68
2.6 标准物质的稳定性评价.....	79
2.7 某些基本的统计假设检验.....	81
2.8 实验误差的综合及总的不确定度的给出.....	91
2.9 有效数字计算与结果的表示.....	95
第 3 章 森林土壤标准物质的研制与应用	98
3.1 森林土壤标准物质的研制.....	98
3.2 森林土壤标准物质的应用	119
3.3 森林土壤标准物质	119
第 4 章 森林土壤分析方法	135
4.1 森林土壤样品的采集与制备	135

4.2	森林植物(包括森林枯枝落叶层)样品的采集与 制备	135
4.3	森林土壤有机质的测定	135
4.4	森林土壤全氮的测定	135
4.5	森林土壤矿质全量元素(P,K,Na,Ca,Mg,Fe, Mn,Al,Si)的测定	135
4.6	森林土壤水解氮的测定	135
4.7	森林土壤有效磷的测定	136
4.8	森林土壤速效钾的测定	136
4.9	森林土壤阳离子交换量的测定	136
4.10	森林土壤交换性盐基总量的测定	136
4.11	森林土壤 pH 值(H_2O)的测定	136
4.12	森林土壤颗粒组成的测定	136
4.13	森林植物叶片全量元素(N,P,K,Ca,Mg, Fe,Mn,Al,Si,Cl,灰分,Zn,Cu,B,Na,S) 的测定	136
主要参考文献		136
附录		138
附录 1	等精度测量及其检查	138
附录 2	正态分布检验	140
附录 3	随机数表	156
附录 4	系统误差的发现和检验	162
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	166
附录 6	一级标准物质的审定和授权生产办法	169
附录 7	一级标准物质技术规范	173
附录 8	标准物质常用术语	179

附录 9	希腊字母表	183
附录 10	关于“土壤学中常用计量单位标准化”的 建议	184
附录 11	Conversion Factors for SI and non-SI Units	189
附录 12	森林土壤标准物质(国家级一级标准物质) 成果鉴定意见	197
12.1	成果名称	197
12.2	鉴定意见	197
12.3	主要研究人员名单	198
12.4	鉴定委员会名单	199
附录 13	国家技术监督局文件[技监国标发(1992) 068 号]关于批准发布“黄红壤”等三类五项 国家标准样品的函	200

第1章 总 论

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，以及分析测试结果的准确度和精确度和生产过程中的质量控制等方面起着不可缺少的重要作用。土壤科学工作者在野外采集的土壤分析样品，需要在实验室里测定样品的成分或特性，如使用土壤标准物质监控测定的方法和过程，则能提供可靠的科学数据；在土壤环境监测网络中，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。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。近年来，国务院颁布了“中华人民共和国计量法”，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。

1.1 标准物质的定义^[1]

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。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。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。

1.1.1 标准物质的定义

多年来,在从事研究、生产标准物质的国家、国际组织或部门中都沿用着各自对标准物质的命名和定义。在美国称为“标准参考物质”(Standard Reference Material, SRM),定义标准参考物质为“一种成批生产的、具有良好特性的物质,用于校准测量系统以保证全国范围内测量的准确、一致”^[2]。在前苏联的国家标准中则称为“标准样品”(Стандартный Образец, СО),并定义标准样品是“一种以物质或材料形式存在的计量器具,其组成或性质已通过检定、得到确认并用于计量保证”^[3]。1968年第三届国际法制计量大会颁布的关于标准物质的定义为“具有一种或几种高稳定的物理化学或计量特性的、由行政部门正式批准作为标准的材料或物质”^[4]。存在于不同国家、组织及部门对标准物质的不同命名和定义,已有碍于标准物质研究、生产和应用方面的国际交流。1981年国际标准化组织(ISO)标准物质委员会(REM-CO)第七次会议上提出了国际间比较适用的标准物质定义,并在国际标准化组织出版的《国际标准化指南—30》(ISO GUIDE—30)“标准物质常用术语及定义”^[5]……文中公布。

标准物质(Reference Material, RM):经很好确定其一种或几种特性,并用于校准某一装置、评价测量方法或确定材料特性量值的物质或材料。

认证标准物质(Certified Reference Material, CRM):用技术上正确的方法检定其一种或几种特性量值,并附有可追

溯到定值部门所发布的证书或其他文件的标准物质。

国际标准化组织关于标准物质的定义,确切地描述出标准物质的性质和功能,这一定义已为国际法制计量组织(International Organization of Legal Metrology, OIML)、国际计量局(International Bureau of Weights and Measures, BIPM)、国际电工委员会(International Electrotechnical Commission, IEC)所确认,并编入由上述四个国际组织联合出版的《国际计量学基本名词》^[5]。

上述国际标准化组织对标准物质的定义,为我国标准物质的研究和生产以及统一标准物质定义奠定了基础,1986年国家计量局颁布了关于标准物质的定义^[7]。

标准物质(RM):已确定其一种或几种特性,用于校准测量器具,评价测量方法或确定材料特性量值的物质。

1.1.2 标准物质的特征

标准物质是国家计量部门颁布的一种计量标准,它必须具备如下特征,才能发挥它校准测量仪器或评价测量方法,统一量值的作用。

(1) 材质均匀:标准物质证书上标明的标准值,是对一批标准物质而言的定值数据,而使用者在使用标准物质时,常取用其中一部分量。对土壤标准物质是以颗粒计,要求所取用的那一部分标准物质所具有的特性量值应与证书所标注的标准值一致,因此,标准物质必须是非常均匀的物质,这是标准物质最基本的特征之一。要做到材质均匀,在制备标准物质时,应采取使其均匀的措施。在制备土壤标准物质时,需要采取粉碎、混匀等措施,促使其均匀,制备好的样品要经过均匀性检验,并给出确保样品均匀的最小取样量,经均匀性检验合格,才能对标准物质的特性量值进行定值。必要时,应在标准物质

证书上给出均匀性检验的方法和数据。

(2) 性能稳定:生产者应提供标准物质使用的有效期限,在这期限内标准物质的特性量值保持不变,使用者可以放心地购买和使用。为提供这一期限,生产者在制备标准物质时,应进行稳定性考查,即观察标准物质的特性量值在规定的条件下,随时间的变化情况,从而给出量值变化的趋势不超出标准物质定值准确度范围的时间间隔,以此确定使用的有效年限。由于贮存、运输或使用不当都会影响标准物质的稳定性,所以在标准物质证书中应注明运输和贮存的条件及正确使用的方法。对已制成并颁布的标准物质,在销售的同时,生产者仍应定期检查该批标准物质的稳定性能,若发现其某些特性的变化已超出规定的准确度范围时,对该批标准物质需重新定值,发布新的定值数据,或通知使用者停止使用。

(3) 定值准确:量值准确是标准物质的最重要的基本特征,标准物质作为统一量值的一种计量标准,就是凭借该值及定值准确度校准仪器、评价测量方法和进行量值传递。所以,标准物质的特性量值必须由具有良好仪器设备的实验室,组织有经验的操作人员,采用准确、可靠的测量方法进行测定。在国家计量局颁布的“一级标准物质审定及授权生产办法”中规定,一级标准物质应采用如下三种方法之一进行定值:绝对测量法;两种或两种以上准确、可靠的方法;多个实验室采用准确、可靠的方法协同定值。已定值的特性量值称为“标准值”,记录在标准物质证书上,并要求生产者定期对该值进行复测和修正。

(4) 具备标准物质证书:认证标准物质必须有证书。它是介绍该标准物质的属性和特征的主要技术文件,是生产者向使用者提供的计量保证书,是使用该标准物质进行量值传递

或进行量值追溯的凭据。在证书上应注明该标准物质的标准值及定值准确度;简要介绍标准物质制备程序及定值方法;均匀性及检验方法、有效期限;正确使用、运输和贮存的方法等^[8]。证书随标准物质一起提供给使用者。在使用标准物质之前,先阅读证书,对该标准物质有一个全面的和概括的了解,以利正确使用该标准物质。

(5) 批量生产:标准物质必须有足够的产量和贮备,以满足测量工作的需要。尤其二级标准物质直接用于现场分析中,需求量就很大,常分批制备、分别定值。对于性能稳定的标准物质,一批的产量最好能满足现场分析 5~10 年的用量;不同批的标准物质,定值数据可能不同,有效期限亦不一样,应在编号上加以区别,我国国家计量局 1984 年颁布的标准物质编号办法^[9]规定,我国一级标准物质编号的最后一位是标准物质的生产批号,用英文小写字母表示,批号顺序与英文字母顺序一致。

(6) 具有与待测物质相近似的组成或特性:使用标准物质确定待测物质的量值时,为消除由于标准物质与待测物质两者主体成分不同对测定带来的系统影响,应选择与待测物质在组成或特性上相似的标准物质,这是使用标准物质应遵循的一条重要原则,所以,在制备标准物质时,生产者有意识地选择适宜的天然材料作为制备标准物质的原材料。例如采集石灰性褐土制备标准物质 (GSB B10001-92, 粒径 0.149mm; GSB B10003-92, 粒径 2mm), 适用于石灰性土壤的全量元素及有效营养元素的测定;又如,采集黄红壤制备标准物质 (GSB B10002-92, 粒径 0.149mm; GSB B10004-92, 粒径 2mm), 适用于酸性土壤及中性土壤的全量元素及有效营养元素的测定;又如,采集杉木叶制备标准物质 (GSB

B64001—92),适用于森林植物叶片大量营养元素和微量营养元素的测定。任何一种标准物质必须具备以上特征,在研制标准物质时,从选择原材料到最后定值都必须考虑到要赋予标准物质这些特征,使用者要善于掌握这些特征,去选择和正确使用标准物质。

1.1.3 标准物质的等级

为合理使用标准物质,需要对标准物质划分等级,划分等级的依据是标准物质特性量值的定值准确度。我国生产的标准物质,基本上分为两个等级,一级标准物质和二级标准物质。1982年国家计量局颁布的“一级标准物质审定与授权生产办法”中规定,一级标准物质是统一全国量值的重要依据,必须满足如下技术条件:

(1) 用下列方法之一定值:绝对测量法。两种以上不同原理的准确、可靠的方法。多个实验室用准确、可靠的方法协同定值。

(2) 定值的准确度具有国内最高水平。

(3) 均匀性保证在定值的精度以内。

(4) 稳定性在1年以上。

(5) 具有国家统一编号的标准物质证书。

(6) 具有规定的合格包装形式。

一级标准物质需要经过专家小组的初步审定,初审合格者再经中国计量测试学会标准物质专业委员会的审定,最后由国务院计量行政部门批准并授权生产。一级标准物质颁布后,刊登在国家标准物质目录上。二级标准物质定义为:“采用准确、可靠的方式或直接与一级标准物质相比较的方法测定标准物质的特性,测定准确度满足现场测量的需要,并附有证书的标准物质”。二级标准物质由国务院计量行政部门授权有

关主管部门的技术机构或法定计量检定机构审查,计量行政部门批准。这两个等级的标准物质均属于国际标准化组织所颁布的认证标准物质的范畴。

1.2 标准物质在测量中的作用

标准物质作为一种计量标准,主要通过如下几种方法起到保证测量及测量结果准确、一致的作用。

1.2.1 刻度或检定仪器和仪表

测量物质成分或特性的仪器和仪表,酸度计、电导仪、分光光度计、土壤养分速测仪、光焰光度计、原子吸收分光光度计等,其中绝大多数属于相对测量原理的仪器和仪表,这些仪器和仪表在制造过程中需要进行“定度”(或称“刻度”),在使用之前需要“校准”,在长期使用过程中,或在修理后需要送计量部门进行“检定”,标准物质是对这些仪器、仪表进行“定度”、“校准”和“检定”的计量标准或依据。

1.2.2 研究或评价测量方法

标准物质的某些成分或特性经过了定值,具有“标准值”,可作为或特性量值已知的物质,用于研究和评价测量这些成分或特性的方法;也就是说,在规定的条件下,用待研究或评价的测量方法测定标准物质,所获的技术数据与标准物质证书上所注明的“标准值”进行比较,从而判断该方法的准确度和重现性。通常,人们使用一级标准物质研究和评价标准方法、精度高的测量方法,以及发展新的测量方法;二级标准物质用于现场测量方法的研究、选择和评价。

1.2.3 直接比对的标准

鉴于标准物质和待测物质有相似的主体成分或特性,所以,在同一测量条件下,采用精度高的测量方法,同时测定标

标准物质和待测物质,可以减少甚至相互抵偿由于主体成分的差异而带来的系统误差,通过比较可以准确地确定待测物质的成分或特性,测定准确度应等于标准物质定值准确度和用于比较的测量方法的精度之和。通常,人们使用一级标准物质通过比较的方法确定二级标准物质的量值;在现场分析中,使用二级标准物质测定各种样品的成分或特性,尤其适用于新产品或新材料的研究。

1.2.4 建立测量系统的质量保证

在测量过程的每个环节中,由于操作者的熟练程度,仪器设备的运行状态,以及测量时周围环境的变化等,都会使测量产生误差。测量中质量保证的作用,就在于发现测量误差,采取措施减小误差,从而使测量的准确度保持在规定的范围之内;由于测量过程得到了控制,获得准确一致的测量结果就有了保证;使用标准物质判断测量仪器是否正常,测量方法和结果是否正确,找到产生误差的环节或原因,这是实现测量中质量保证的重要手段。一个测量体系的质量保证,首先从组成该体系的每个实验室的测量质量保证工作开始,如土壤分析结果的质量保证,应先从采样、制样、选样做起,通常采用的方法是:在坚持使用统一的实验方法和数据统计方法的前提下,选用适宜的标准物质作测量时的“监控样品”,在实验室内部,自行组织对测量过程及测量结果进行检查、评价和控制,定期将标准物质和待测样品置于同一环境条件下平行测量,在统计范围内,看测量结果和标准值的符合程度,另外,在化验室要定期使用标准物质检查现场分析方法和仪器,对每一批样品进行分析时,平行地进行标准物质的分析,通过比较,及时地发现现场分析中的误差,甚至是操作中的失误并进行修正,这样长期坚持下去,就可以保证重复测量的一致性 & 测量结果

的准确。在一个测量体系内,不仅要求每个实验室测量结果准确、可靠,而且不同实验室之间测量的数据也要相互一致,尤其是在多个实验室协同工作时显得更为重要,否则来自不同实验室的测量数据无从比较或进行统计处理,这常称为“实验室间质量保证”,通常,由该测量体系的主管部门或协同实验工作的组织者,选择适宜的标准物质作为“未知样品”,分给各实验室进行测定,所测结果汇集到组织者处,以标准物质的标准值作为参照数据,对所汇集的测量结果进行比较和分析,可以得出:① 各实验室采用的测量方法的精度和准确度;② 某一实验室测量结果(对测量结果平均值)的偏离;③ 测量的系统误差和数据的离散程度。从这些信息中,可以发现体系中测量误差所在,采取措施加以改进;评价各实验室测量的水平,决定对其所提供数据是否选用,其结果促进测量体系内的测量一致。数据的离散程度可使整批数据失去使用价值,如采用标准物质作为质量监控样品,开展实验室间质量保证工作,测量精度可得到很大的提高。

1.3 标准物质在国民经济中的应用

标准物质在工农业生产、商业贸易、环境保护、医疗卫生以及科学研究等部门有着广泛的应用。

1.3.1 工农业生产、科学研究的质量控制

在工农业生产、科学研究等部门各实验室中使用的灵敏、精确、快速的现代分析仪器,如多通道 X 射线荧光分析仪、等离子体发射光谱仪和原子吸收分光光度计等解决了现场分析的技术问题,由于这些测量方法属于相对测量方法,难于给出满意的测量准确度和可靠性,只有标准物质制作仪器响应值的校准曲线,使上述分析方法获得计量控制和保证,所提供的

现场分析数据才能指导工农业生产、科学研究顺利准确地进行,使整个测量系统得到了良好的质量控制,节省了测量时间,提高了现场分析的准确度,带来明显的经济效益。在科学研究、教育及生产部门各实验室土壤分析方面的各种仪器及分析结果,只有使用标准物质定期校验,才能保证土壤分析结果的质量;在化肥生产自动化流水线上,各种成分分析及特性测量仪表,只有使用各种标准物质定期校准,才能保证生产顺利进行;食品工业中食品营养成分的检验;化学工业中化肥和农药的成分分析,都必须使用标准物质。标准物质在工农业、科学研究部门有着广泛的应用。

1.3.2 商业贸易中的仲裁依据

商品交换和贸易往来需要建立在对商品的公正评议的基础之上,这意味着对商品质量的确认、检验是确定商品价格的基础。标准物质是确认、检验乃至评议商品质量的依据,尤其在国际贸易往来中,标准物质是维护公平交易、仲裁纠纷的标准。农副产品是我国传统出口物资,在出口总额中占很大比重。当前,由于工业生产排放的污水、废气、废渣污染环境,加之农作物生长时,又滥施农药,极易造成农副产品的污染。所以,各国的商检部门和环保部门对这些商品中所含的农药残留量、不安全色素(如2号红)、食品添加剂(如苯甲酸、亚硝酸盐等)、重金属(如汞、铬、铅等)都有严格规定;因此生产单位要加强对原材料和产品的质量检验,商检部门在商品出口前要作认真的检查,海关凭商检合格证书准许出口;在这些检验中需要品种繁多的痕量有机标准物质、痕量元素标准物质作检测标准。

1.3.3 环境监测系统的质量保证

环境监测数据是掌握环境污染状况、评价和治理污染的

依据;在环境监测网络中,必须使用标准物质进行质量控制,实现质量保证,这是使监测数据准确、可靠,具有可比性的最好方法。我国也已研制出不少种用于空气、水、土壤污染监测的标准物质,作为量值传递的基准,在我国的监测网络中被普遍采用,为我国环境保护工作提供了有力的计量保证。

第2章 标准物质定值数据的 统计处理^[1,10~18]

当对物质的某个特性进行测量时,无论实验者测量得多么仔细,运用多么精密的仪器,使用多么可靠的方法,测量本身都不可避免地要发生误差。当在相同条件下重复测量某一量时,人们会发现测量结果并不一样,这就充分说明了误差存在的必然性。随着人们对自然界认识的深入,科学技术水平的不断提高,实验中的误差可以逐渐减小,但是误差却始终客观存在着。人们必须始终对存在的误差进行研究,正确地处理实验数据,合理地计算所得结果误差就是这种研究的很重要的一个方面。

2.1 数理统计中的某些基本概念

2.1.1 测量误差及其分类

由测量所得到的被测量值与被测量的真值之间的差叫做测量误差,测量误差可以用这差值来表示,也可以用该差值与测量的真值之比来表示。所谓被测量的真值是指一个量被观测时,该量本身所具的真实大小。由于被测量的真值一般来说是不知道的,所以选择真值的最佳估计值以及确定该估计值的误差是数据处理中首要问题。按照误差的性质及产生的原因,通常可将误差分为三类:偶然误差(或随机误差)、系统误差和粗大误差。偶然误差是指在实际测量条件下,多次测量同一量时,误差的绝对值和符号以不可预定的方式变化着的误

差。当测定次数足够多时,出现数值相等、符号相反的偏差的概率近乎相等,各种大小偏差出现的概率遵循着统计分布规律,如遵从正态分布的误差具有以下几个特点:(1)单峰性;绝对值小的误差出现的概率比绝对值大的误差出现的概率大。(2)对称性:绝对值相等的正误差和负误差,其出现的概率相等。(3)有界性:绝对值很大的误差出现的概率近于零,亦即误差有一定的实际限度。(4)抵偿性:在实际测量条件下对同一量的测量,其误差的算术平均值随着测量次数增加亦趋于零。引起偶然误差的因素是无法控制的,虽然不能找到适当的因数对偶然误差予以校正,但可以通过增加测定次数在某种程度上将它减小。系统误差是指在同一条件下多次测量同一量时,误差的绝对值和符号保持恒定,或在条件改变时,按某一确定的规律变化的误差;对于那些绝对值和符号保持恒定的已定系统误差,可以按照它作用的规律,对它进行校正或设法消除它;对那些不能确定的但其值又足够大的系统误差在计量测量的总误差时予以估计并和其它误差进行合成;企图增加测量次数是不能使系统误差减小的。粗大误差是指那些超出在规定条件下预期的误差,是一种显然与事实不符的误差;主要由于工作人员的疏忽或测量仪器的不正确使用造成的,这是在测量过程中应避免的一类误差。“正确度”反映系统误差大小,“精度”反映偶然误差大小,“准确度”反映系统误差和偶然误差合成大小,图 2-1 说明它们之间的区别。

2.1.2 表示一组数据集中位置的特征数

假设一个分析工作者用某一分析方法对标准物质的某一特性做出一组等精度测量,测得数据为: $x_1, x_2, \dots, x_n$,从这一组观测值中找出哪一个值最能代表被测量的真值呢?常用的表示一组数据最佳值的特征数有:

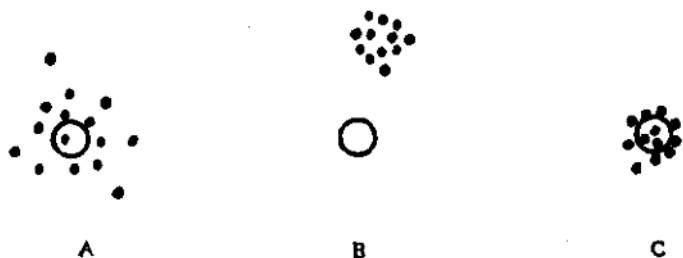


图 2-1 正确度、精密度与准确度

- A: 系统误差小, 而偶然误差大, 即正确度高而精密度低;
 B: 系统误差大, 而偶然误差小, 即正确度低而精密度高;
 C: 系统误差与偶然误差均小, 即准确度高

(1) 算术平均值 $\bar{x}$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2-1)$$

(2) 几何平均值 G

$$G = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot \cdots \cdot x_n}$$

(3) 中位数 M 将观测值按由小到大的顺序排列, 属于中间位置的测量值称为中位数 (若测量个数为偶数, 则为居中的相邻两数的平均值)。

(4) 众数 M 在数值的频数分布表中, 使频数达到最大值的那个数值即为众数。

(5) 均方根平均值 u