

标准宣贯

标准样品

鄢国强

1、标准样品概念、作用及意义

标准样品是标准实体的一种存在形式,与文字叙述成为一个完整的标准。ISO指南30:1992《标准样品常用术语及定义》中指出:标准样品(Reference Material,简称RM)是具有一种或多种足够均匀的和很好确定了特性值的材料或物质,可以用来校准仪器、评价测量方法和给材料赋值。可见,标准样品提供的标准值有2个特点:一是具有足够的均匀性(保证技术标准应用效果在不同空间应用的一致性,即满足文字标准中的技术指标要求,它需要在不同空间中进行量值传递,测量一批材料不同标准样品所提供的值是一致的);其二是很好确定了(要求这个标准值是可靠的,保证不同时间中进行量值传递,即保证其在有效期内是均匀可靠的)。当然,标准样品可以是纯或混合气体、液体或固体。

标准样品广泛用于保证测量的质量、产品质量的管理、测量方法的评价以及法规的科学制定与有效实施。世界经济全球化、高新测量技术的飞速发展,将大量需要多品种、高品质的标准样品。

2 标准样品技术的起源

20世纪初,美国各个钢铁公司在冶炼生铁过程中,由于炉温状态、操作人员、环境条件、分析仪器、对分析方法理解等方面的差异,不能保证分析方法在不同时间和地点实施的一致性;尤其是不能保证现场

实时监测的一致性(如现场实时监控铁水中碳的含量,由于对铁水的现场实时检测过程中需要一定的时间,而这时铁水

处于冶炼中,所以检测数据并不代表炉中的实际情况,即有个时间滞后问题),造成了极大的损失。后经研究,采用一种与铁水材料相同的标准参比材料(即实物标准)很好地解决了这些问题。鉴于此,原美国国家标准局(现改名为国家标准技术研究所,简称NIST)于1906年发布了第一批冶金标准样品。1933年日本八幡制铁所发布了第一批钢铁标准样品,前苏联、英国、法国、德国等在钢铁工业方面研制出标准样品。

我国标准样品开发始于1951年3月,当时既无经验,也无专用设备,标准样品制备得不够完善(如粒子太大,瓶塞不紧密等)。后来,通过举办研究班、学习班和进行部分产品的试点,于1952年研制发布了第一批钢丝绳钢、弹簧钢、生铁(两种)、低碳钢等五个牌号的标准样品。这为我国制定正确迅速的钢铁分析方法、培训化学分析人员、提高分析水平发挥了重要作用。之后,几十家单位研制了几千种标准样品,种类涉及钢铁、有色金属、矿石、炉渣、建材、农药、医药、临床化学、气体、水、环境、食品、化工产品、工程技术特性、物理特性与物理化学特性等各方面。标准样品的广泛应用,为我国的国民经济建设发挥了重要的作用。

3 标准样品的管理机构和管理体系

1975年9月ISO理事会决定在中央秘书处下成立一个标准样品委

员会(Committee on Reference Materials,简称REMCO),正式将标准样品的管理纳入标准化管理的轨道。国际标准化组织(ISO)、国际电工委员会(IEC)、国际法制计量组织(OIML)、国际原子能委员会(IAEA)、国际实验室认可合作组织(ILAC)、国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)、世界卫生组织(WHO)、世界气象组织(WMO)、国际临床化学委员会(IFCC)、有证标准样品数据库(COMAR)及化学分析溯源性国际合作组织(CITAC)等都设有专门机构负责指导与协调组织内部标准样品的研究与应用,积极参与国际协调与合作,保持全球范围的一致性。其中ISO的REMCO是目前国际组织中标准样品合作中最有影响的机构。

国内,自1952年我国研制成功第一批冶金国家标准样品以来,标准化主管部门把标准样品生产、分发和应用纳入了标准化管理之中。1988年,为了进一步促进我国标准样品工作的规范化、正规化管理,原国家标准总局批准成立了全国实物标准委员会(后更名为全国标准样品技术委员会,SAC/TC118);1996年,原国家技术监督局批准成立了ISO/REMCO中国委员会,统一与ISO/REMCO直接对口,协调我国与国际间标准样品的技术交流活动。在此期间,全国标准样品技术委员会还分别成立了冶金、有色金属、环保、农药、气体化学品、无损探伤、酒类等7个分技术委员会以及多个专业技术工作组。2002年国家标委会对全国200多个标准化技术委会进行了确认,保留了全国标准样品技术委员会所属的冶金、有色金属、环境、酒类等4个分会。

1978年ISO/REMCO制定发布第一批有关RM的国际指南,20多年来,已经制定了7个ISO指南和大量技术文件,召开了29次会议。截止2006年5月,ISO/REMCO已经有66个成员国(其中P成员30个,O成员36个);与22个国际机构或组织建立了合作关系;成立了7个工作组,极大地推动了国际标准样品的发展。由ISO/REMCO起草制订的标准样品技术文件主要有:

ISO指南6:1978在国际标准中关于标准样品的陈述;

ISO指南30:1992标准样品的术语和定义;

ISO指南31:2000标准样品证书的内容;

ISO指南32:1997分析化学的校准和有证标准样品的应用;

ISO指南33:2000有证标准样品的应用;

ISO指南34:2000标准样品提供者能力通用要求;

ISO指南35:2006标准样品定值的一般原理和统计学原理。

1986年1月,原国家标准局发布了《国家实物标准暂行管理办法》;1987年7月原国家计量局发布了《标准物质管理办法》;1994年1月原冶金工业部发布了《冶金标准样品管理办法》,同时还制定了一系列通用标准、规范性技术文件,主要有:

JGJ 1006-94 一级标准物质技术规范;

GB/T 15000.1-1994 标准样品工作导则(1)在技术标准中陈述标准样品的一般规定;

GB/T 15000.2-1994 标准样品工作导则(2)标准样品常用术语和定义;

GB/T 15000.3-1994 标准样品工作导则(3)标准样品定值的一般原则和统计方法;

GB/T 15000.4-2002 标准样品工作导则(4)标准样品证书内容的

规定;

GB/T 15000.5-1994 标准样品工作导则(5)化学成分标准样品技术通则;

GB/T 15000.6-1996 标准样品工作导则(6)标准样品包装通则;

GB/T 15000.7-2001 标准样品工作导则(7)标准样品提供者能力的通用要求;

GB/T 15000.8-2002 标准样品工作导则(8)有证标准样品使用;

YB/T 082-1996 冶金产品分析用标准样品技术规范。

在我国,至今仍以GBW发布国家标准物质,以GSB发布国家标准样品。

4 标准样品研制流程

目标(基体,定值的特性量,要求的水平范围及要达到的不确定度);运输问题;原料的采集;均匀和稳定的可行性研究;要求的寿命期和有效期;样品的制备(工艺,流程,分装,防止污染,保证样品均匀和稳定);均匀性研究;稳定性研究;测量方法的选择及测量;不确定度评定;证书或定值报告的设计等。

标准样品研制过程中,确定标准样品的特性值是一个最重要、最关键、最本质的技术环节。ISO指南35描述了若干种技术上有效的方式定值标准样品,包括利用以下方式进行测量:

(1)由单个组织(可以包含几个独立的实验室)采用单独一个基准(定义)法,最好是双分测量;

(2)由一个组织采用二个或二个以上独立的参考方法。相对于标准物质/标准样品的预期用途,这些方法应有较小的测量不确定度,其测定结果应被其他的方法或实验室验证;

(3)由多个具有资质的组织构成网络,它们采用的已证明准确度的方法,而且评定了已知和可接受的测量的不确定度;

(4)采用特定方法的方式(实验

室内研究),只给出用特定方法评定的特性值。

根据标准样品的类型、预期用途、有关实验室的能力和使用方法的质量,可选取其中一种方式作为测定方式。只有在设备和专门技术知识能保证溯源至SI单位制系统时,才能采用单一基准(定义)法的方式。通常几个独立工作的合作者,采用一种以上的方法(每种方法的准确度、重复性和复现性都很好地进行了确定)共同测定特性值,这样的特性值才有满意的可靠性。

定值结果应以标准值和标准不确定度的形式表示。

5 标准样品认可与用途

由于标准样品对于实验室检测和校准结果的重要性,ILAC非常关注其质量,已明确了标准样品的生产活动属于合格评定范畴,亚太实验室认可合作组织(APLAC)和中国合格评定国家认可委员会(CNAS)均采用ISO指南34作为认可准则的要求。目前,我国已有两家标准样品生产者获得国家认可。

标准样品不仅是化学分析量值溯源的基础,也是产品质量管理的重要保证。其主要应用为:

(1)评价化学分析结果的准确度和精密性;(2)校准测量仪器;(3)检查和验证人员的测量过程;(4)用于能力验证实验;(5)在商业贸易中的应用;(6)用于产品、过程质量控制。

ISO/IEC 17025:2005《检测和校准实验室能力的通用要求》要求量值应溯源到SI单位。CNAS承认的符号SI单位的溯源,包括物理标准和化学标准(标准样品)等国家(基)标准以及BIPM(国际计量局)框架下MRA成员国家或经济体的最高计量基(标准),并明确表示承认包括GBW标准物质、GSB标准样品和行业公认的标准样品。

(上海材料研究所)