

话说标准样品

----标准样品问世 100 周年纪念

鄢国强

(上海材料研究所, 上海 200437)

摘 要: 详细论述了标准样品的概念、标准样品技术的发展、标准样品生产者能力的认可、标准样品的研制及其作用。

关键词: 标准样品 发展 作用 生产者能力认可

0 前言

标准样品有时又称标准物质,它是标准的另一种存在形式,它与文字标准合在一起构成完整的标准形态。标准样品英文名称从1978年开始正式确定为Reference Material(简称RM)。在ISO指南30: 1992《标准样品常用术语及定义》中对标准样品的定义为:标准样品是具有一种或多种足够均匀的和很好确定了的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。从定义可以看出,用作参照物的标准样品提供的标准值有二个特点:其一是具有足够的均匀性,要注意不是非常均匀而是足够均匀,因为它仅仅是为了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的要求就可以了。但是由于它需要在不同空间中进行量值传递,即不论是在上海还是在北京,不论是在中国还是在美国,在测量一批材料中不同的标准样品时所提供的值是一致的。其二是很好确定了的,也要注意不是指非常准确而是指很好确定,即要求这个标准值是可靠的。我们不要要求其非常准确而要求其应满足文字标准中的技术指标要求。这里要强调说明的一点是,所谓“很好确定了的”的含义之一就是标准样品应具有足够的稳定性,以保证在不同时间中进行量值传递,即保证其在有效期内是均匀的,可靠的。当然标准样品可以是纯的或混合的气体、流体或固体。ISO指南30: 1992中还给出了有证标准样品的定义:附有证书的标准样品,其一种或多种特性值用建立了溯源性的程序确定,使之可溯源到准确复现的用于表示该特性值的计量单位,而且每个标准值都附

有给定置信水平的不确定度。我国GB/T 15000.2-1994《标准样品工作导则（2）标准样品常用术语及定义》中对有证标准样品（又称国家标准样品，英文简称CRM）是这样定义的：“有证标准样品是具有一种或多种化学的、物理的、生物的、工程技术的或感官等性能特征，经过技术鉴定附有说明上述性能特征的证书，并经国家标准化管理机构批准的标准样品。”

标准样品广泛用于测量的质量保证、产品的质量管理、测量方法的评价以及法规的科学制定与有效实施。近年来，标准样品在市场经济建设中正扮演着越来越重要的角色，面对突飞猛进的21世纪科技进步和我国加入WTO后经济快速发展的新形势，与国际接轨已成大势所趋，世界经济全球化、高新测量技术的飞速发展，大量需要品种越来越多、品质越来越高的标准样品。

1 标准样品技术的起源

标准样品的开发可追溯到上世纪初期，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（时称Standard Sample），当时美国国家标准局之所以要研制生铁标准样品，原因就是各个钢铁公司在冶炼生铁的过程中，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（例如：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，而在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），这是一个典型的标准化问题。经过研究发现，通过研制、采用一种与铁水材料相同的标准参比材料（即实物标准）很好的解决了这些问题。据有关资料提供的信息，当时美国钢铁部门每年取样分析大约为5亿次，采用标准样品后每年在减少不合格方面获得的直接经济效益就达数百万美元，还不包括缩短检测时间、提高检测分析方法水平、合理化冶炼程序等方面的间接效益。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、德国等国也是国际上钢铁研制标准样品有影响的国家。

在我国，标准样品的开发始于解放初期，1951年3月当时的中央钢铁工业局派员前往天津钢厂，鉴于该厂有一批国外标准样品可供参考，指示该厂代制低碳钢一种、中碳钢一种、生铁两种，共计四种样品。1951年5月在北京举行了全国钢铁质量会议，期间四种钢铁样品陆续制成，中央钢铁工业局将此项样品在会场中展览，以征求到会专家的意见。在此次大会上成立了全国钢铁理化检验委员会，鉴于标准样品之重要性，大会决定将标准样品工作移交全国钢铁理化检验委员处置。全国钢铁理化检验委员会之筹备颇费时日，中央钢铁工业局以急不及待，乃向全国钢铁理化检验委员会取回一部分样品，又适逢中央钢铁工业局召开技术改进会议，乃将此项样品交唐山钢厂、太原钢铁厂、石景山钢铁厂的到会代表，携返各厂化验，从其时中央钢铁工业局汇总的结果（参见文献[1]）可知，由于当时既无经验，有无专用设备，标准样品制备得不够完善，粒子太大，瓶塞不紧密，最终中央钢铁工业局将四种样品又移交全国钢铁理化检验委员处置。

为了统一钢铁和原材料的分析方法以及物理金相之检验方法，并为建立我国国家标准方法做准备，中央人民政府重工业部指定综合工业试验所（由北京所和上海分所组成）举办全国钢铁理化检验委员会高级检验技术人员研究班（综合工业试验所上海分所即上海材料研究所的前身），来自全国五大区的49名学员于1951年11月中旬抵达京沪两所，在上海的化学分析和金相班于11月13日开班。为了适应工厂炉前（边）分析的需要，综合工业试验所上海分所做了一系列改进化验方法的研究，以“快而准”为目标，代全国钢铁理化检验委员会主持制定的钢铁光电比色法，在日常业务分析中起了很大作用，通过研究班等形式向当时的重工业部各单位推广。钢铁光电比色法需用很多化学成分不同的标准样品以绘制曲线，在全国钢铁理化检验委员会主持下，综合工业试验所上海分所于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，参加合作的单位有综合工

业试验所北京所、中国科学院工学实验馆（即后来的中国科学院上海冶金研究所）、上钢三厂、鞍山钢铁公司、本溪钢铁公司、东北科学研究所大连分所、天津钢铁厂、唐山钢铁厂、太原钢铁厂、石景山钢铁厂、四川101厂、四川102厂、华中钢铁公司等近二十家企业的实验室。定值结果见表1。

表1 全国钢铁理化检验委员会标准样品结果（1952年12月）

钢号	钢种	碳	锰	硅	磷	硫
第一号	钢丝绳钢	0.71	0.58	0.14	0.030	0.036
第二号	弹簧钢	0.60	0.70	1.60	0.014	0.015
第三号	生铁	2.80	0.20	3.07	0.140	0.295
第四号	生铁	3.30	0.20	1.69	0.376	0.130
第五号	低碳钢	0.14	0.30	0.010	0.050	0.074

这批标准样品为制定正确迅速之钢铁分析方法，以统一我国分析方法，培训化学分析人员，提高分析水平起了重要作用。之后，全国相继有钢铁研究总院、鞍山钢铁公司、本溪钢铁公司、国家标准物质研究中心、上海市计量测试技术研究院等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个方面，各种领域。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。

2 标准样品的管理机构和管理体系

在国际上，1975年召开的有关RM的国际研讨会向ISO建议成立一个有关RM的常设委员会。这一年9月ISO理事会决定在中央秘书处下成立了一个标准样品委员会（Committee on Reference Materials简称REMCO），正式把标准样品的管理纳入标准化管理的轨道。实际上国际标准化组织（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，积极参与国际的协调与合作，以保持全球范围的一致性。其中ISO的标准样品委员会（REMCO）是目前各国际组织中标准样品合作方面最有影响的国际组织。

在国内，自从1952年我国研制成功第一批冶金国家标准样品以来，我国标准化主管部门把标准样品生产、分发和应用纳入标准化的管理工作中。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）；到了1996年，为了更好地参与国际标准化活动，促进我国标准样品的管理与国际接轨，原国家技术监督局批准成立了ISO / REMCO中国委员会来统一与ISO / REMCO直接对口，协调我国与国际之间标准样品的技术交流活动。在此期间，根据标准样品工作的需要，全国标准样品技术委员会还分别批准成立了冶金、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外专业技术工作组。2002年国家标准化管理委员会对全国200多个标准化技术委员会进行了整顿确认，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个分技术委员会。由此，从行政管理方面看，按国家技术监督局标准化司—各省、直辖市、自治区技术监督局标准化管理处—市、县技术监督局标准化科一条管理路线进行；从技术管理方面看，按全国标准样品技术委员会（ISO / REMCO中国委员会）—各专业分技术委员会—各专业技术工作组一条路线进行；从而使得我国的标准样品管理机构层次日趋完善。

从1978年ISO / REMCO制定发布第一批有关RM的国际指南以来，在二十多年的时间内，ISO / REMCO已经制定了7个ISO指南和大量技术文件，召开了29次会议。截止到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，从而极大地推动了国

际标准样品的发展^[3]。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的通用要求；

ISO指南35：2006标准样品定值的一般原理和统计学原理。

我国改革开放以来，各级主管部门都非常重视标准样品的管理。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：

JJG 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。

3. 标准样品的研制

研制标准样品之前应有详细的计划，其中包括下列一些内容：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。

标准样品的研制程序流程图如图1所示。

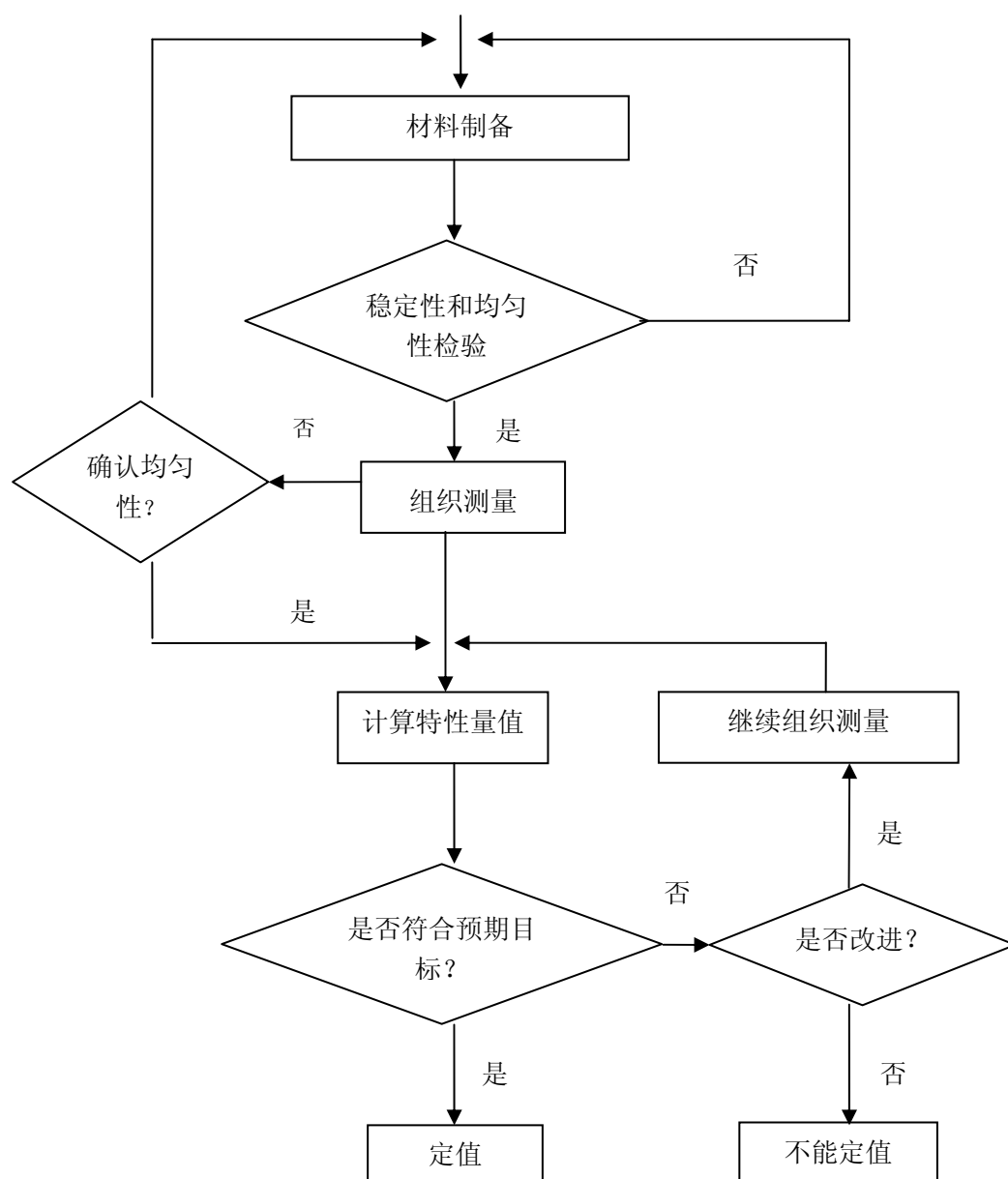


图1 标准样品的研制程序流程图

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：

a) 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，最好是双份测量；

b) 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；

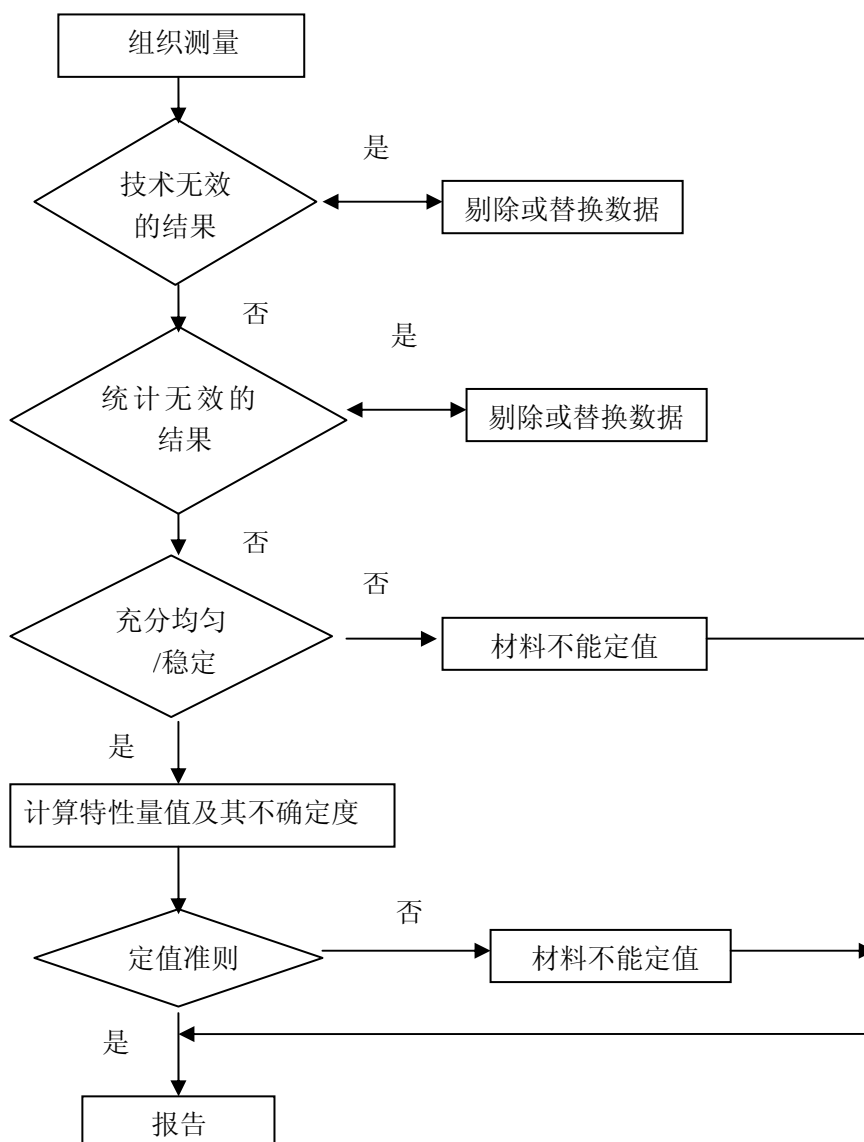


图 2 标准样品定值流程图

c) 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；

d) 采用特定方法的方式（实验室间研究），只给出用特定方法评定的特性值。

根据标准样品的类型、预期的用途、有关实验室的能力和使用方法的质量，可以选取其中一种方式作为合适的测定方式。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。比较常用的方式是，由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、重复性和复现性都已很好地进行了确定）共同测定特性值，这样确定的特性值有满意的可靠性。

定值结果应以标准值和标准不确定度的形式表示。如图 2 所示。

4 标准样品生产者能力的认可

随着标准样品生产者数量的不断增加，对其科学性和技术能力提供证明现已成为保证标准样品质量的基本要求。在科技领域中，由于测量设备精密度的提高，以及对数据准确性和可靠性的需求，不断需要更高质量的新标准样品。以前可接受的一些标准样品可能已无法满足如今更为严格的要求，因此，不仅需要对于标准样品生产者以报告、证书和说明书的形式提供标准样品的信息，而且还需要证明它们具备生产合格质量的标准样品的能力。自从 1996 年第 1 版 ISO 指南 34 发布以来，极大地促进了对标准样品生产者能力评价工作。ISO 指南 34: 2000 规定了标准样品生产者运作时必须遵循的全部通用要求。由于标准样品对于实验室检测和校准结果的重要性，国际实验室认可领域非常关注其质量。国际实验室认可国际合作组织（ILAC）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）则提出了采用 ISO 指南 34 作为认可准则的要求。中国合格评定国家认可委员会（CNAS）根据国际实验室认可国际合作组织的要求，决定等同采用 ISO 指南 34: 2000 作为对标准样品生产者能力的认可准则。目前已有两家标准样品生产者获得国家认可^[3]。

5 标准样品的应用

标准样品在国民经济建设中显示出巨大的经济效益、社会效益和科学价值，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。其主要应用在于：

- a) 评价化学分析结果的准确度和精密度；
- b) 校准测量仪器；
- c) 检查和验证人员的测量过程；
- d) 用于能力验证实验；
- e) 在商业贸易中的应用；
- f) 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》中要求量值应溯源到 SI 单位。中国合格评定国家认可委员会（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。

6 结语

自从 1906 年美国研制成功第一个冶金标准样品以来，经过 100 年的发展，国际上已经建立了一套完整的标准样品管理体系。在我国具有现代标准样品的概念的第一次具体应用即是 1952 年上海材料研究所研制的钢铁标准样品^[4]。标准样品作为标准化技术的一个重要组成部分，标准样品技术作为一种能够有助于确保技术标准在不同时间和空间实施一致性的技术，标准样品作为能够校准测量仪器、评定检测方法以及给材料赋值的特殊产品，发挥着十分重要的作用。随着全球经济、高新测量技术与社会生活需求的高度发展，产业与科技日趋国际化的今天，需要品种越来越多、品质越来越高的标准样品，以确保国际技术标准在不同时间和空间实施的一

致性。可以说，标准样品技术已经进入了一个最具活力、最富创新性和最有生命力的发展阶段，标准样品必将在经济全球化和科学技术发展中起着越来越重要的作用。

参考文献

- [1] 鄢国强. 标准样品的开发与应用. 理化检验-化学分册, 2003, 39(3):189-193
- [2] www.iso.org
- [3] www.cnal.org.cn
- [4] 中国标准化协会全国标准样品技术委员会编著. 标准样品实用手册. 北京:中国计量出版社, 2003年8月.