

标准样品的开发与应用

上海材料研究所研制标准样品50周年纪念

鄢国强

上海材料研究所检测中心

前言

◆什么是标准样品

具有一种或多种足够均匀和很好地确定了的特性值，用以校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的材料或物质。

--它可以是纯的或混合的气体、流体或固体。

◆什么是有证标准样品

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。

标准样品在市场经济建设中正扮演着越来越重要的角色

溯源

- ◆ 1906年，原美国国家标准局（现改名为国家标准技术研究所，简称NIST）发布了第一批铸铁标准样品
- ◆ 1933年，日本八幡制铁所发布了第一批钢铁标准样品
- ◆ 英国、法国、德国、前苏联等国也是国际上钢铁标准样品有影响的国家

回顾我国的情况 1

- ◆ 1949年10月1日建立新中国
- ◆ 1951年3月当时的中央钢铁工业局派员前往天津钢厂，指示该厂代制低碳钢一种、中碳钢一种、生铁两种
- ◆ 1951年5月在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四项样品在会场中展览
- ◆ 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会处置

四种样品各家分析结果

(ASTM方法, 1951年7月)

1. 生铁一号 (%)

元素	化验机构	化验结果	平均	可能性最大结果	苏联公差
C	津钢	4.17,4.06,4.08,4.14,4.07,4.10,4.13	4.13	4.15	± 0.06
	唐钢	4.14,4.14,4.10	4.13		
	太钢	4.183,4.179,4.164,4.217	4.186		
Mn	津钢	1.34,1.40,1.34,1.36,1.36,1.38	1.36	1.36	± 0.04
	唐钢	1.358,1.402,1.405,1.363	1.38		
	太钢	1.358,1.345	1.35		
P	津钢	0.312,0.321,0.326,0.316,0.317,0.323	0.319	0.31	± 0.01
	唐钢	0.294,0.299,0.288,0.282,0.302	(0.293)		
	太钢	0.323,0.307,0.305,0.305	0.310		
S	津钢	0.013,0.014,0.010,0.020,0.017,0.011	0.015	0.0145	± 0.003
	唐钢	0.0131,0.0143,0.0152,0.0153	0.0145		
	太钢	(0.019),(0.019),(0.020),0.014	0.014		
Si	津钢	0.826,0.818,0.836,0.886,0.820,0.896	0.849	0.85	± 0.035
	唐钢	0.761,0.769,0.836,0.844,0.766	0.795		
	太钢	0.900,0.900,0.885,0.889	0.893		

2. 生铁二号 (%)

元素	化验机构	化验结果	平均	可能性最大结果	苏联公差
C	津钢	3.87,3.83,3.94,4.00,3.93,3.92	3.93	4.05	± 0.06
	唐钢	4.14,4.14,4.10	4.14		
	太钢	4.10,4.026,4.066	4.06		
Mn	津钢	0.71,0.72,0.68,0.69,0.72	0.71	0.71	± 0.035
	唐钢	0.773,0.773,0.729,0.776	0.762		
	太钢	0.685,0.732,0.666	0.704		
P	津钢	0.033,0.029,0.029,0.031,0.030	0.031	0.034	± 0.004
	唐钢	0.0356,0.0356,0.0375	0.0375		
	太钢	0.034, 0.035,0.0375	0.0355		
S	津钢	0.045,0.041,0.042,0.045,0.044	0.044	0.037	± 0.0035
	唐钢	0.0367,0.0377,0.0387,0.0364	0.0375		
	太钢	(0.028),0.034,0.036	0.035		
Si	津钢	1.80,1.88,1.89,1.90,1.86,1.88	1.88	1.87	± 0.05
	唐钢	1.904,1.852,1.869,1.84	1.866		
	太钢	1.88,1.847,1.896	1.874		

3. 碳钢一号 (%)

元素	化验机构	化验结果	平均	可能性最大结果	苏联公差
C	津钢	0.19,0.20,0.18,0.20	0.19	0.19	± 0.02
	唐钢	0.18,0.185,0.185,0.181	0.183		
	太钢	0.201,0.185	0.193		
Mn	津钢	0.359,0.346,0.340,0.353	0.349	0.35	± 0.03
	唐钢	0.366,0.361	0.362		
	太钢	0.352,0.324,0.348	0.341		
P	津钢	0.016,0.017,0.015,0.018,0.015	0.016	0.017	± 0.002
	唐钢	0.0172,0.0184,0.0191,0.0165	0.0179		
	太钢	0.011,0.012,0.013	(0.012)		
S	津钢	0.037,0.039,0.038,0.040,0.036	0.038	0.037	± 0.0035
	唐钢	0.0367,0.036,0.0343,0.0388	0.036		
	太钢	(0.028),0.035,0.036	0.036		
Si	津钢	0.144,0.16,0.166,0.150,0.160	0.156	0.146	± 0.017
	唐钢	0.153,0.154,0.135,0.137,0.135	0.143		
	太钢	0.139,0.141,(0.128)	0.140		

4. 碳钢二号 (%)

元素	化验机构	化验结果	平均	可能性最大结果	苏联公差
C	津钢	0.59,0.60,0.58,0.59	0.59	0.59	± 0.025
	唐钢	0.592,0.584,0.588,0.593	0.587		
	太钢	0.570,0.573,0.571,0.571	(0.571)		
Mn	津钢	0.51,0.48,0.49,0.50	0.49	0.49	± 0.03
	唐钢	0.515,0.524,0.505,0.513	(0.515)		
	太钢	0.495,0.501,0.491,(0.477)	0.491		
P	津钢	0.052,0.050,0.051,0.051	0.051	0.053	± 0.004
	唐钢	0.0546,0.056,0.0563,0.0536	0.0553		
	太钢	0.053,0.052,0.051,0.052	0.052		
S	津钢	0.044,0.045,0.045,0.046	0.045	0.044	± 0.0035
	唐钢	0.0408,0.0398,0.0374,0.0379	(0.0393)		
	太钢	0.043,(0.038),0.042,0.042	0.042		
Si	津钢	0.17,0.15,0.16,0.16,0.14,0.19	0.16	0.156	± 0.017
	唐钢	0.157,0.164,0.153,0.144,0.158	0.155		
	太钢	0.154,0.153,0.150,0.156	0.153		

回顾我国的情况 2

- ◆ 1951年10月，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）举办钢铁理化检验委员会高级检验技术人员研究班
- ◆ 为了适应工厂炉前（边）分析的需要，本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
- ◆ 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

回顾我国的情况 3

- ◆在全国钢铁理化检验委员会主持下，本所于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（即现在的上海冶金研究所）、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

全国钢铁理化检验委员会 发布的标准样品结果（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

回顾我国的情况 4

- ◆ 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

上海材料研究所 研制标准样品50年

- ◆原冶金工业部定点研制单位、定点销售单位
- ◆原有色金属工业总公司定点研制单位
- ◆成功研制了二百多个品种的冶金标准样品
- ◆上材标样以成分设计合理、制备工艺先进、定值结果准确可靠、销售网络完备、服务客户规范，赢得了广大用户的信赖
- ◆2002年8月8日挂牌成立上海材料研究所标样研究开发部

上海材料研究所
标样研究开发部



上海材料研究所
SRIM
标样研究开发部





COMAR信息库

- ◆ 1990年11月由7个国家的实验室共同建立了国际标准物质信息库
- ◆ 信息库至1999年9月共收集有25个国家的10766个标准物质信息
- ◆ COMAR信息库中心秘书处设在德国BAM
- ◆ COMAR信息库建立和运行，有效地促进了标准物质在全球范围的应用与推广

COMAR信息库七国

- ◆ 中国国家标准物质研究中心 (NRCCRM)
- ◆ 法国国家测试所 (LAE)
- ◆ 美国国家标准技术研究所 (NIST)
- ◆ 英国政府化学家研究所 (LGC)
- ◆ 德国国家材料研究所 (BAM)
- ◆ 日本国家技术评价研究所 (NITE)
- ◆ 俄罗斯标准物质计量研究所 (UNIIM)

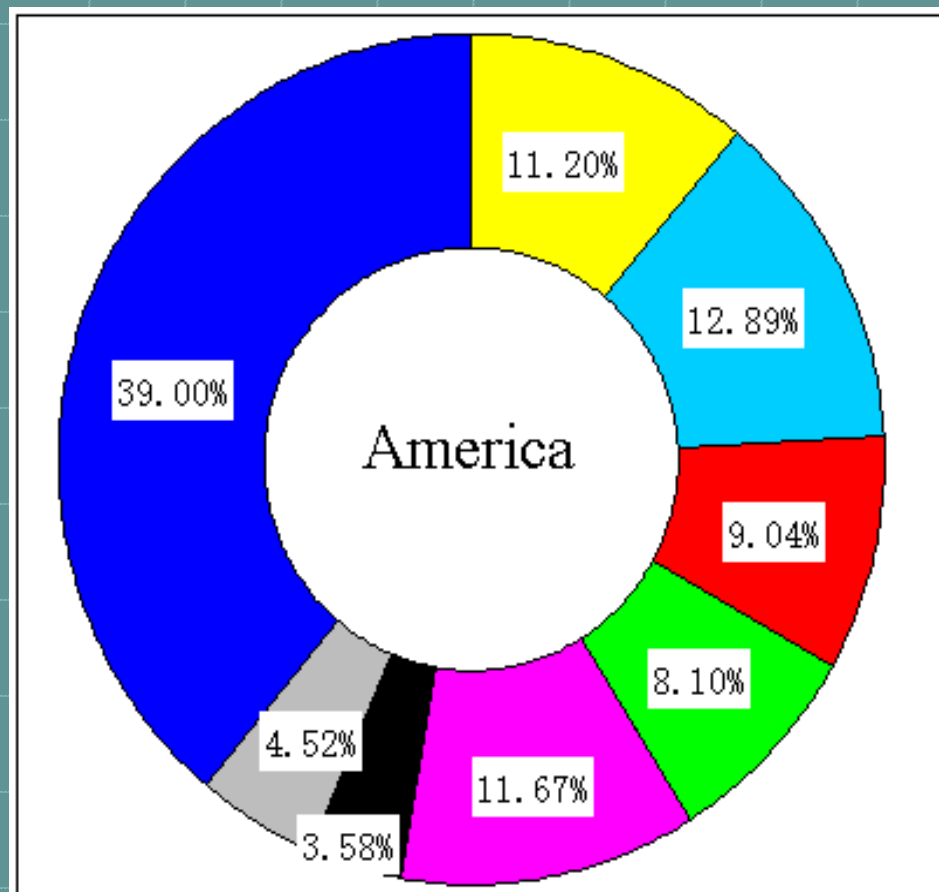
Country or International Organization		Registered CRMs	
International Organization	WHO	206	870
	IRMM	571	
	IAEA	93	
France		1,293	
USA		1,035	
Germany		984	
United Kingdom		2,419	
Russian Federation		775	
Japan		858	
China		1,008	

布信
情息
况库
(中
一 国
九 际
九 组
九 织
年 及
九 七
月 国
) 的
分

Country	Registered CRMs	
Slovakia	233	1,524
The Netherlands	94	
Canada	381	
South Africa	59	
Switzerland	254	
Bulgaria	212	
Poland	76	
Brazil	61	
India	59	
Mexico	27	
Sweden	26	
Mongolia	17	
Spain	14	
Finland	6	
Australia	4	
Unknown	1	

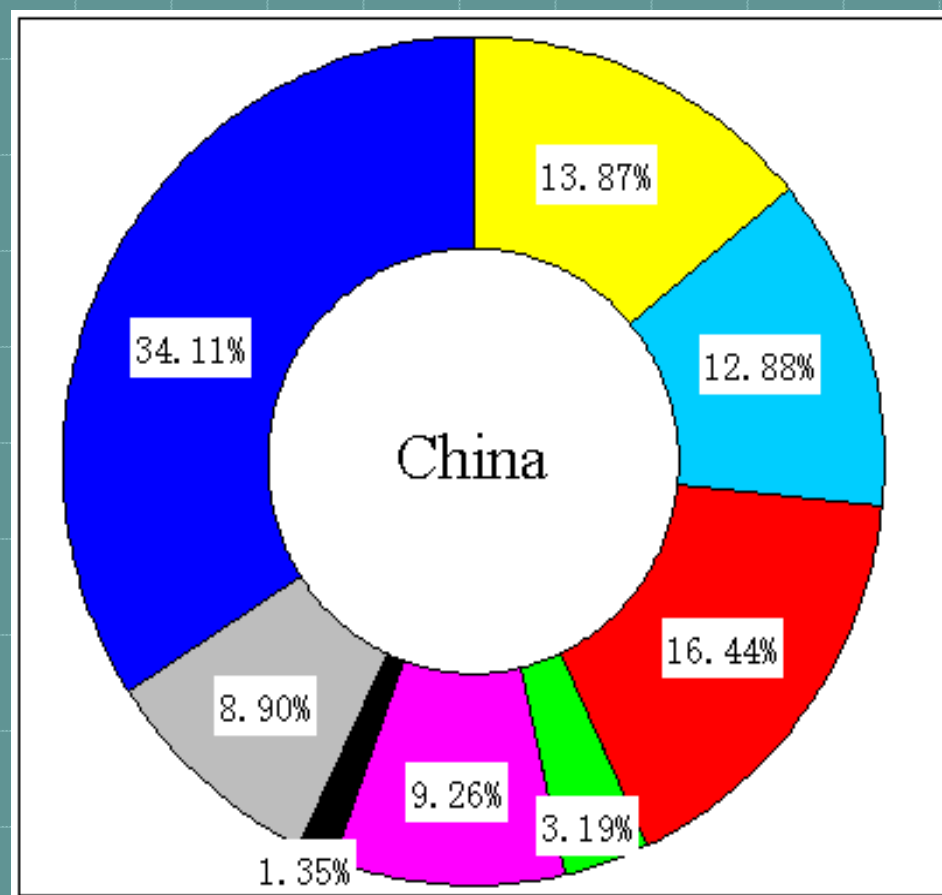
信息库中其他国家的
分布情况（一九九九年九月）

信息库中七国标样的分类情况



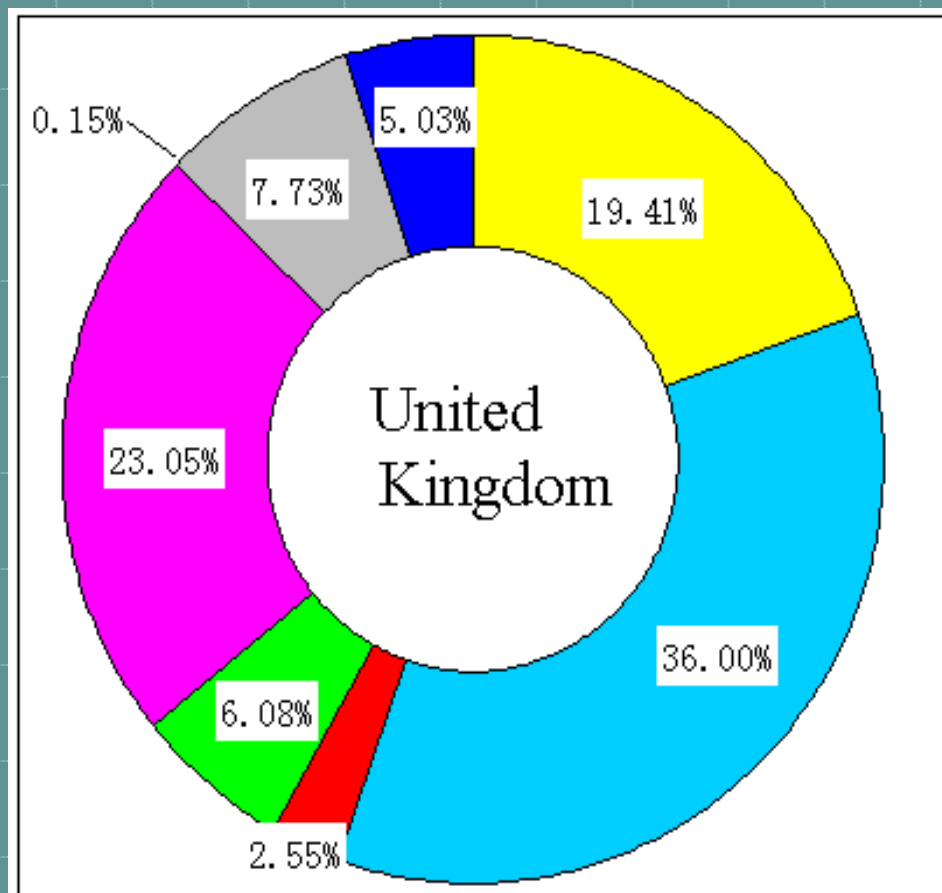
- Ferrous reference materials
- Non ferrous reference materials
- Inorganic reference materials
- Organic reference materials
- Reference materials for physical properties
- Biological and clinical reference materials
- Reference materials for the quality of life
- Reference materials for industry

信息库中七国标样的分类情况



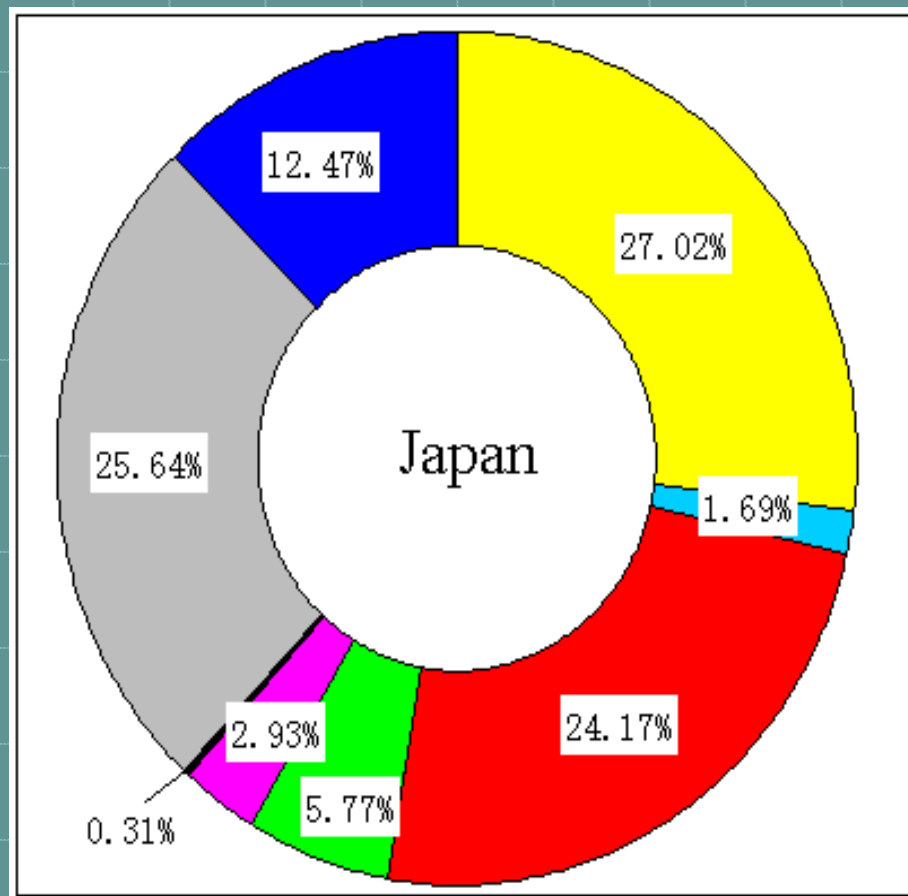
- Ferrous reference materials
- Non ferrous reference materials
- Inorganic reference materials
- Organic reference materials
- Reference materials for physical properties
- Biological and clinical reference materials
- Reference materials for the quality of life
- Reference materials for industry

信息库中七国标样的分类情况



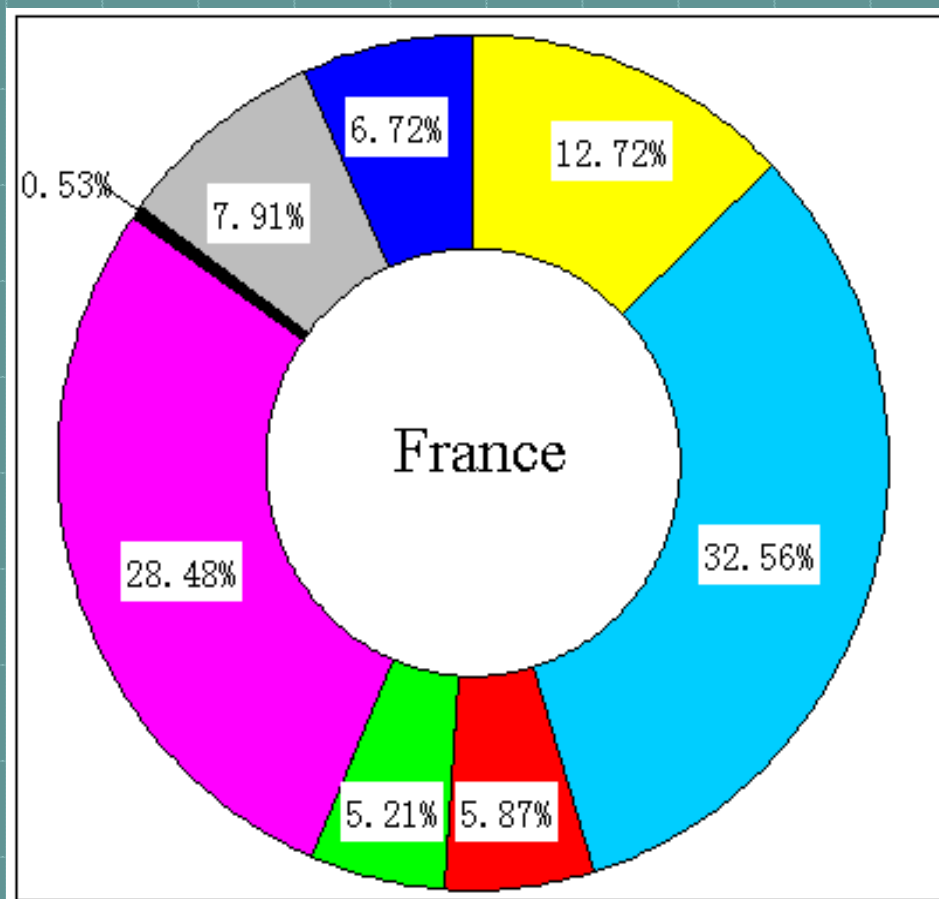
- Ferrous reference materials
- Non ferrous reference materials
- Inorganic reference materials
- Organic reference materials
- Reference materials for physical properties
- Biological and clinical reference materials
- Reference materials for the quality of life
- Reference materials for industry

信息库中七国标样的分类情况



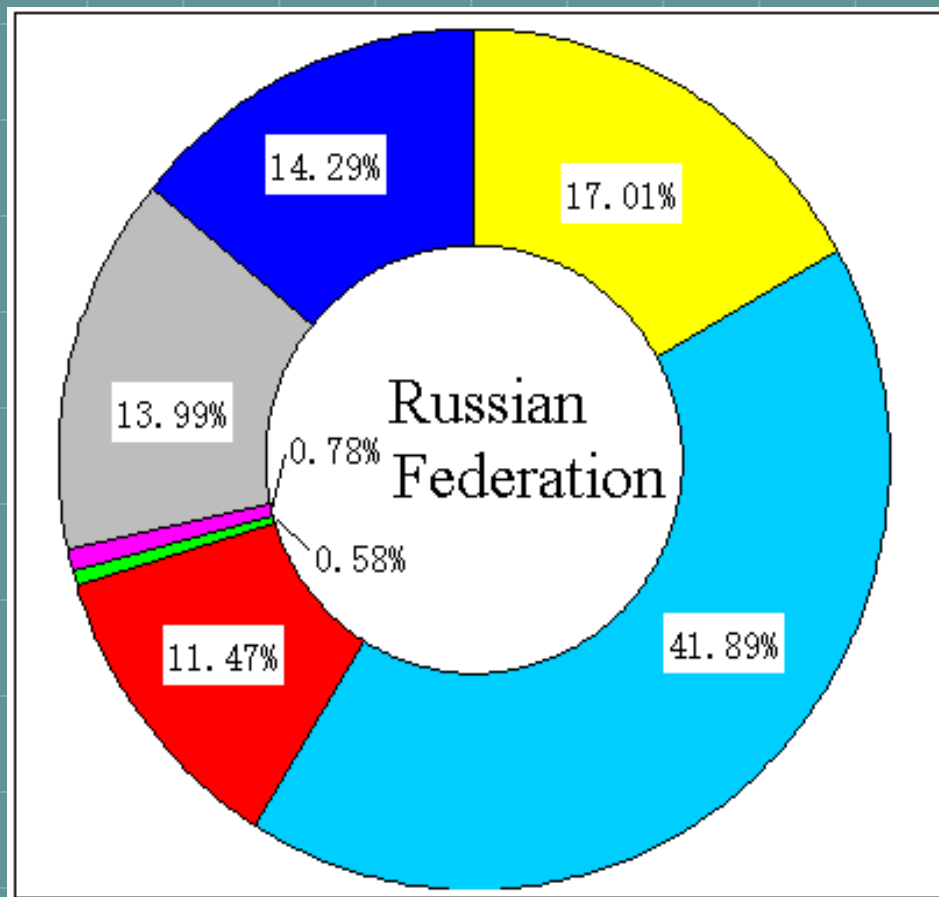
- Ferrous reference materials
- Non ferrous reference materials
- Inorganic reference materials
- Organic reference materials
- Reference materials for physical properties
- Biological and clinical reference materials
- Reference materials for the quality of life
- Reference materials for industry

信息库中七国标样的分类情况



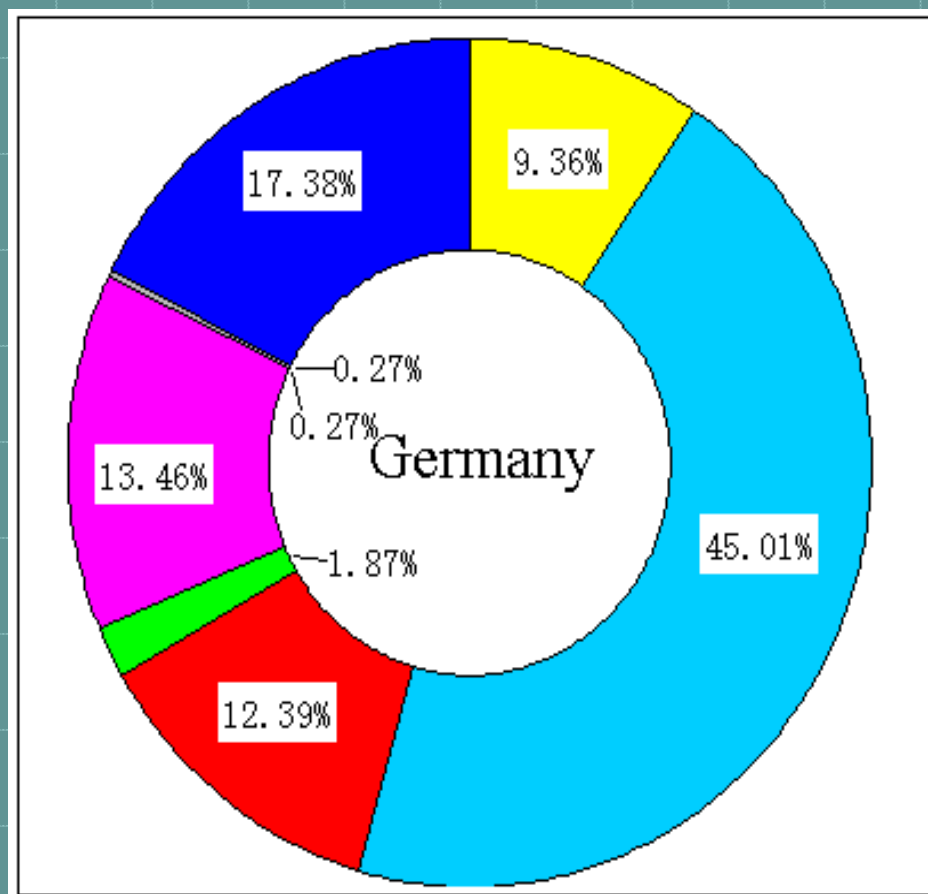
- Ferrous reference materials
- Non ferrous reference materials
- Inorganic reference materials
- Organic reference materials
- Reference materials for physical properties
- Biological and clinical reference materials
- Reference materials for the quality of life
- Reference materials for industry

信息库中七国标样的分类情况



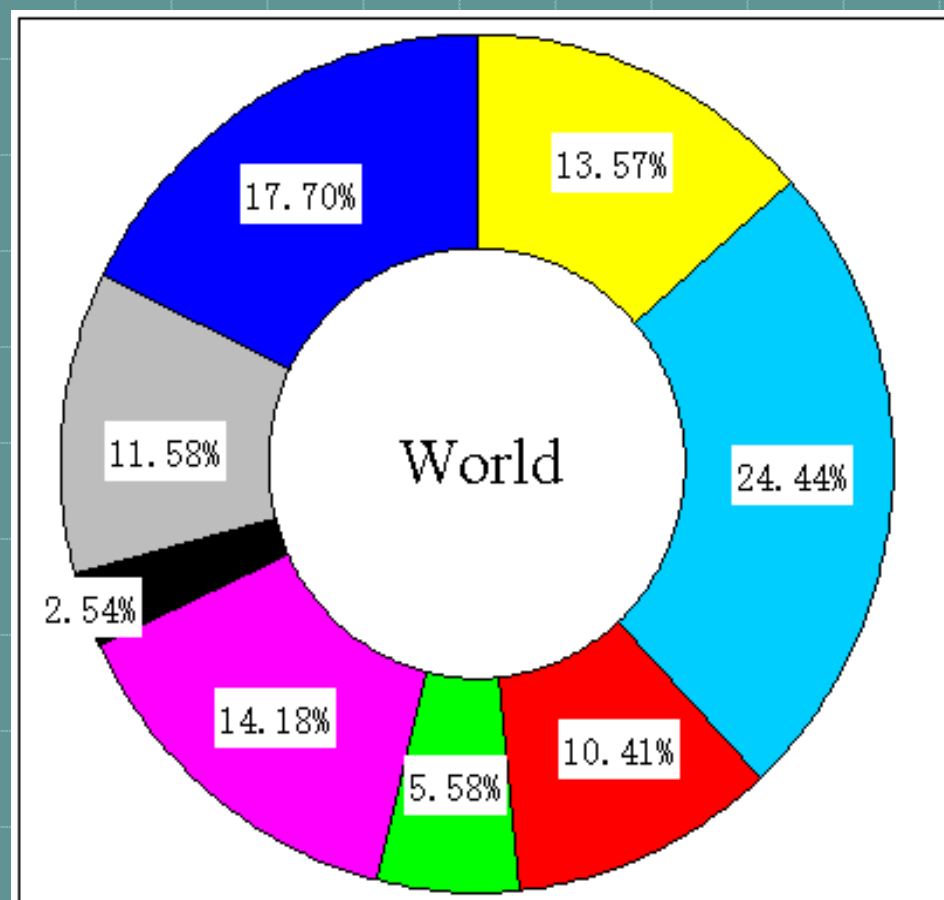
- Ferrous reference materials
- Non ferrous reference materials
- Inorganic reference materials
- Organic reference materials
- Reference materials for physical properties
- Biological and clinical reference materials
- Reference materials for the quality of life
- Reference materials for industry

信息库中七国标样的分类情况



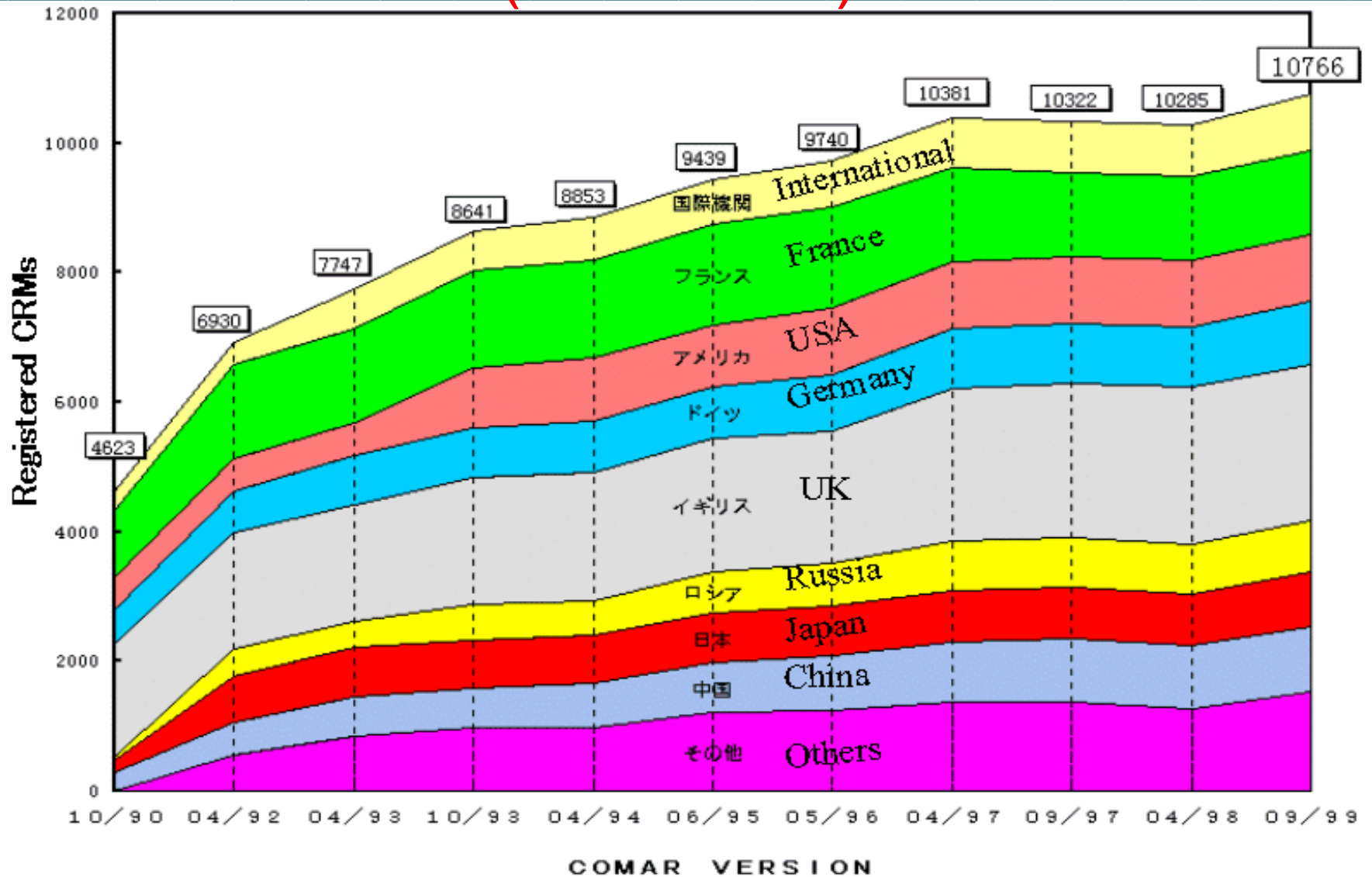
- Ferrous reference materials
- Non ferrous reference materials
- Inorganic reference materials
- Organic reference materials
- Reference materials for physical properties
- Biological and clinical reference materials
- Reference materials for the quality of life
- Reference materials for industry

信息库中七国标样的分类情况

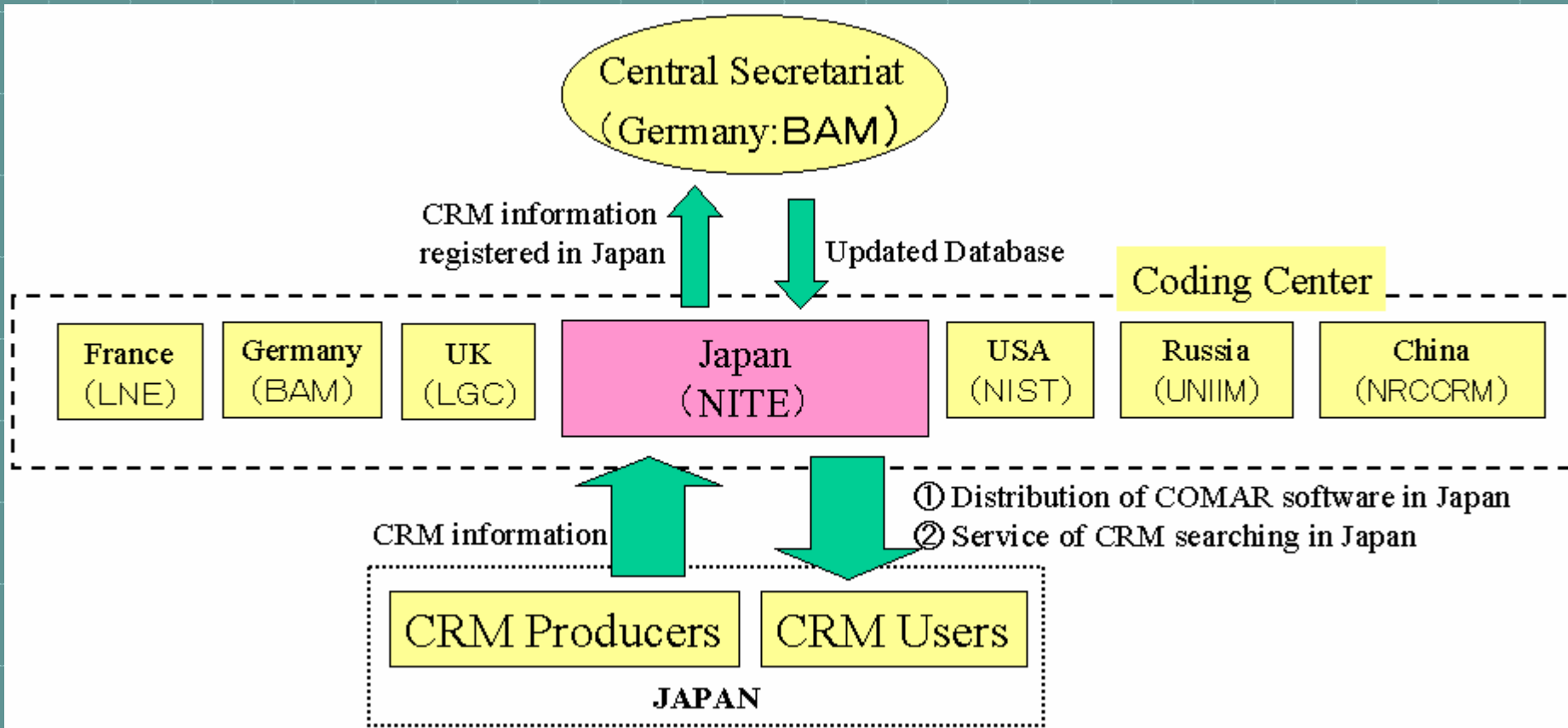


- Ferrous reference materials
- Non ferrous reference materials
- Inorganic reference materials
- Organic reference materials
- Reference materials for physical properties
- Biological and clinical reference materials
- Reference materials for the quality of life
- Reference materials for industry

Transition of CRMs registered on COMAR (1990 - 1999)



COMAR信息库运行体系图



标样技术国际规范

- ◆ 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
- ◆ 由ISO/REMCO起草制订的标准样品技术文件主要有
 - ISO导则 6：1978 在国际标准中关于标准样品的陈述
 - ISO导则30：1992 标准样品的术语和定义
 - ISO导则31：1981 标准样品证书的内容
 - ISO导则32：1997 分析化学的校准和有证标准样品的应用
 - ISO导则33：1989 有证标准样品的应用
 - ISO导则34：2000 标准样品提供者能力的通用要求
 - ISO导则35：1989 标准样品定值的一般原理和统计学原理

标样技术规范

- ◆ 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》
- ◆ 还制定了一系列通用标准、规范性技术文件：

标样技术规范

- ◆ 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；

标样技术规范

- ◆ GB/T 15000.4-1994 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；
- ◆ YB/T 082-1996 冶金产品分析用标准样品技术规范

标准样品的应用

- ◆ 评价化学分析结果的准确度和精密度
- ◆ 校准测量仪器
- ◆ 检查和验证人员的测量过程
- ◆ 用于能力验证实验
- ◆ 在商业贸易中的应用
- ◆ 用于产品、过程质量控制

CNAL量值溯源 政策

ISO/IEC17025: 1999 《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。中国实验室国家认可委员会（CNAL）承认的符号SI单位的溯源，包括物理标准和化学标准（标准物质、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。并明确表示承认的标准物质包括GBW标准物质、GSB标准样品和行业公认的标准样品

前景展望

标准样品的开发与应用在我国已走过了半个世纪的历程，标准样品作为标准化技术的一个重要组成部分，随着全球经济、高新测量技术与社会生活的高度发展，尤其是我国已经加入WTO，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

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

管窥之见 1

- ◆ 尽快开展对我国标准样品生产者能力的认可评审工作

ISO导则34：2000 标准样品提供者能力的通用要求

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

使全球标准样品的管理
更加规范性、标准化

管窥之见 2

◆加快ISO指南32、33向中国国家标准转化进程，以解决我国在标准样品应用中缺乏统一标准的问题

在实际应用中，对标准样品用于校准仪器设备关注较多

用于验证试验方法、给材料赋值等方面的应用不充分

ISO指南34：2000指出，标准样品的溯源性的范围可以“从通过仪器校准溯源到SI基本单位的一个严密的比较链”到“应用一个很好确定了的标准方法”。其基本思路是强调溯源性的真正“源头”是测量方法，包括测量原理、测量仪器、测量程序、测量人员、测量条件等综合的因素

将标准样品应用到对测量方法开发与

验证是今后的主要应用方向

管窥之见 3

◆大力开发物理、工程特性和分子生物学特性的标准样品

像化学成分的标准样品一样，某些物理、工程特性和分子生物学特性量的约定标度的复现与溯源主要依赖于标准样品

物理和工程特性的标准样品是确保我国下一阶段大规模基本建设质量和工农业现代化的重要手段

为疾病的防治和测定提供服务、为实施法律及法医科学提供服务、对制造遗传工程食品和药品进行控制，势必需要很多新的标准样品

中成药成分标准样品是确保中成药走向国际化的基础

应对物理、工程特性、分子生物学特性以及中药成分特性标准样品开发和应用予以特别的重视和关注

谢谢!

- ◆ Tel: +862165557357; 13701816859
- ◆ Fax: +862155541226
- ◆ E-mail: gqyan@ptcai.org