

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 上海 200437)

摘 要： 简要论述了国内外标准样品的开发历史、标准样品的技术规范、标准样品的应用及其展望。面对新的形势，如何促进我国标准样品工作的健康发展，使我国能够尽快迈入标样技术领域的国际先进行列，笔者提出几点管窥之见。

关键词： 标准样品 述评 建议

0 前言

标准样品有时又称标准物质，是具有一种或多种足够均匀和很好地确定了特性值，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。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。标准样品广泛用于测量的质量保证、产品的质量、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 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，需要品种越来越多、品质越来越高的标准样品。

1 标样技术溯源

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。前苏联、英国、法国、德国等国也是国际上钢铁标准样品有影响的 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，其时中央钢铁工业局汇总的结果摘录如下，见表 1：

表 1 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		

石景山钢铁厂的化验结果与其他各厂差别较大，并且未定碳量，其准确性亦有怀疑，故未列入。

据档案资料载, 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, 并为建立国家标准方法作准备, 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, 以下简称本所), 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, 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, 在日常业务上起了很大作用, 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, 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。定值结果见表 2。

表 2 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, 以我国统一分析方法, 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。50 年来, 仅本所就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。标准样品的广泛应用, 为我国的国民经济建设发挥了积极的作用。

1990 年 11 月由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) 和俄罗斯标准物质计量研究所(UNIM) 7 个国家的实验室共同建立了国际标准物质信息库, 简称 COMAR 信息库。这个信息库至 1999 年 9 月共收集有 25 个国家的 10766 个标准物质信息, 主要分布情况见表 3; 主要分

类情况见表 4。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。

表 3 标准物质信息库分布情况 (1999 年 9 月)

Country or International Organization		Registered CRMs	
International Organization	WHO ^{*1}	206	870
	IRMM ^{*2}	571	
	IAEA ^{*3}	93	
France		1,293	
USA		1,035	
Germany		984	
United Kingdom		2,419	
Russian Federation		775	
Japan		858	
China		1,008	
Other Countries	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		
Total		10,766	

*1:WHO (World Health Organization, Collaborating Center for Chemical Reference Substances [Sweden])

*2:IRMM(Institute for Reference Materials and Measurements [Belgium])

*3:IAEA (International Atomic Energy Agency [Austria])

表 4 标准物质信息库分类情况 (1999 年 9 月)

	Japan	America	China	France	United Kingdom	Russian Federation	Germany	World
<i>Ferrous reference materials</i>	351	166	226	193	517	175	105	1911
<i>Non ferrous reference materials</i>	22	191	210	494	959	431	505	3441
<i>Inorganic reference materials</i>	314	134	268	89	68	118	139	1465
<i>Organic reference materials</i>	75	120	52	79	162	6	21	785
<i>Reference materials for physical properties</i>	38	173	151	432	614	8	151	1996
<i>Biological and clinical reference materials</i>	4	53	22	8	4	0	3	358
<i>Reference materials for the quality of life</i>	333	67	145	120	206	144	3	1630
<i>Reference materials for industry</i>	162	578	556	102	134	147	195	2492

2 标准样品的技术规范

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) 及国际农家药分析委员会 (CIPAC) 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, 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。

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 15000.4-1994 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。

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:

1. 评价化学分析结果的准确度和精密度;
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/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。

4 展望与建议

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。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。

面对新的形势,如何促进我国标准样品工作的健康发展,使我国能够尽快迈入标样技术领域国际先进行列,是标样工作者值得深思的课题。以下笔者提出几点管窥之见与同行商榷。

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/REMCO 在 2000 年初修订发布了 ISO 指南 34, 将其名《标准样品生产者的质量体系》易为《标准样品生产者能力的通用要求》。ISO 指南 34:2000 规定了标准样品生产者所必须符合的质量体系要求,把保证标准样品质量均匀、稳定和保证标准样品所载的定值数据的准确、统一、可靠的要求有机地结合起来,从根本上确立了标准样品的特殊性。新版指南 34 把它与 ISO 9000 族标准和 ISO/IEC 指南 25 并立起来,既适用于标准样品生产者建立、运行其质量体系,同时也适用于认可机构对标准样品生产者进行能力认可。由此可以看出,ISO 指南 34:2000 的发布和实施将使全球标准样品的管理更加规范性、标准化。我国已将该指南转化为国家标准 GB/T 15000.7《标准样品工作导则(7)标准样品生产者能力的通用要求》。笔者建议国家认可主管部门尽快开展对我国标准样品生产者能力的认可工作,统一规范管理,确保我国标准样品的优质、高效、有序发展。

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,而用于验证试验方法、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。很多技术标准中试验方法并非是天然正确的,是需要加以反复验证方可予以确认的。事实上,在研究试验方法时,同时需要研制与之配套的标准样品。可以相信,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。

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;近年来,在分子生物学领域中的工作已取得显著地进展,并由专门的研究领域发展到商业应用,这就需要开发测量程序和过程,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,目前仅少数发达国家进行研究;中成药成分标准样品是确保中成药走向国际化的基础。因此,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,当然,开发应用于高技术标准样品时,难度更大、要求更高,要满足市场要求将变得更复杂、更困难。

1 www.rminfo.nite.go.jp

2 www.iso.ch

3 www.nist.gov

4 www.comar.bam.de

5 www.basrid.co.uk

6 www.lgc.co.uk

7 www.bam.de

8 ISO/IEC 17025 : 1999 《检测和校准实验室能力的通用要求》

作者简介：鄢国强，男，1962年生，教授级高级工程师。研究方向为材料表征与检测技术；实验室质量体系的建立及评价。