

《纯度标准物质定值技术规范——高纯金属纯度标准物质》

规范编写说明

一、任务来源

本规范修订任务由国家质检总局计量司于 2018 年下达全国标准物质计量技术委员会（国质检量函【2018】540 号）。

二、编写的必要性和重要性

纯物质是各领域分量测量的基础物质，涉及冶金、材料、食品、环境、生物、卫生等国民经济与大众健康多个重大领域。截止 2016 年，我国纯物质国际测量与校准能力互认（CMC）数量 197 项，占 707 项物质质量 CMC 的 28%，是比重最大、最重要的类别。

高纯金属是无机元素基、标准物质制备的基础原材料，其纯度直接影响着标准物质质量值的准确度。而高纯金属纯度标准物质极度匮乏，导致了元素一级标准物质缺乏溯源依据。其主要原因是以往高纯金属的纯度测量，缺乏有效的计量技术和溯源研究，不确定度评定没有统一标准，导致纯度测量结果的可靠性受到质疑，进而使得标准物质质量值的不确定度被放大，在量值传递过程中增大了应用领域中化学测量结果的不确定度，并成为高准确度测量方法如同位素稀释质谱法中不确定度的重要来源。

由于高纯金属在化学溯源链中的特殊作用，国际计量组织十分重视其纯度的测量，近年来，国际计量组织举办了多次的高纯金属物质纯度测量的国际比对，例如 2012 年的 CCQM-K72 锌中杂质测量和 2014 年的 CCQM-P149 锌纯度测量国际比对等，目的就是为了促进各国计量院加强金属纯度测量的溯源研究，并考察各国在这方面的测量能力。在四年一次的国际同行评审中，高纯金属纯度测量方法和过程是国际计量专家关注的焦点之一。国际标准化组织标准物质委员会（ISO/REMCO）也已成立化学纯度标准物质工作组并将在此领域开展规范研究。

高纯金属纯度定值技术规范将应用和支撑：

- 1) 纯度标准物质研制；
- 2) 元素溶液与基体标准物质的高纯原料纯度定值；

3)溶液与基体定值比对中的高纯金属的纯度定值。

因此非常有必要针对高纯金属纯度定值技术制定规范，以更好地指导我国的高纯金属纯度标准物质的规范化研制，促进以纯物质为基础的国家化学测量量值溯源体系的构建，同时实现与国际接轨。

三、编写过程

针对上述需求，中国计量科学研究院于 2018 年通过全国标准物质计量技术委员会向国家质检总局提出了本规范的应用，并于得到了国家质检总局的批准，承担了《纯度标准物质定值技术规范——高纯金属纯度标准物质》的制定任务。

2018.8~2019.3 进行初步调研；

2019.4~2019.7 在起草小组内多次讨论，形成初稿。其中在 2019 年 7 月 5 日在北京组织召开了相关领域专家讨论会，听取了专家们的意见，然后对草案进行了完善与修改；

2019.9~ 2018.11 发出征求意见稿。

四、编写依据及原则

本规范主要参考了以下技术文件：

JJF 1005 标准物质常用术语和定义

JJF 1343 标准物质定值的通用原则及统计学原理

JJF1342 标准物质研制(生产)机构通用技术要求

JJF 1507 标准物质的选择与应用技术规范

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

五、规范的主要内容与技术关键

本规范正文共分九部分，分别是：

1. 范围
2. 引用文件
3. 术语及定义

-
4. 通用要求
 5. 定值方法
 6. 定值
 7. 赋值与不确定度评定
 8. 计量溯源性

附录 A：高纯铜纯度定值实例

规范内容与技术关键说明如下：

(1) 范围：

本规范适用于均质的高纯金属（通常化学纯度 $\geq 99.99\%$ ）的纯度定值及纯度标准物质的研制，对于纯度低于 99.99%的纯金属可参考使用。对于纯度较低的纯金属，杂质含量高，需要注意的是测量不确定度将对纯度不确定度的影响更大，除了杂质元素扣除法还可选择直接测量金属主含量的方法。

(2) 引用文件：

该部分引用了标准物质的相关规范。

(3) 术语：

本规范对正文中出现的术语：化学纯度、高纯金属和杂质元素扣除法进行了定义，以免因在不同应用领域的名称不同而产生歧义。

(4) 通用要求：

本规范中的通用要求对以下几点做出说明：

1) 标准物质候选物的筛选：标准物质候选物的纯度、形态及杂质含量的均匀性对后续的纯度定值十分重要，纯度低则杂质含量高，对杂质的均匀性和测量不确定度的要求更高，而纯度高则对测量方法的灵敏度和检出限要求高；样品的形态要易于表面清洗，清洗程序能够剥蚀表面的氧化层，尽量减少测量前的预处理过程，不推荐粉末形态作为标准物质候选物。

2) 标准物质定性分析：确定候选物后要采用合适的方法确认该候选物是所需要的单质金属。

3) 纯度定值方法原则：与直接测量法相比，杂质元素扣除法获得的纯度不确定度更小，但方法流程长，测量难度大，对纯度 99.9%的纯金属，如果不确定度要求不高，可以采用滴定等方法对主元素含量进行直接测定，但需要采用其它

方法测量并扣除影响滴定结果的其它金属杂质含量。采用杂质元素扣除法，如果仅按照以往扣除部分相关杂质元素，是不能反映该高纯金属的真实纯度，特别是非金属杂质，因为提纯工艺控制难度大、测量方法少、检出限高，容易被人为忽略，实际上已成为多数高纯金属中的主要杂质，影响着高纯金属纯度，因此需要对全部 91 种杂质元素进行测量和评估。含量较高的主要杂质元素，对纯度不确定度影响更大，应尽量采用两种或两种以上不同原理的独立测量程序进行测量，以排除单一方法可能存在的系统偏差，但对于某些难以采用两种方法测量的杂质元素，应详细描述测量方法，设计实验进行方法确认，并与其它实验室合作进行测量验证，然后合理评定杂质元素含量不确定度。

4) 不确定度评定原则：在纯度不确定度评定中，首先确定每个杂质元素的含量不确定度，低于定量限（10 倍检出限）的以定量限的一半作为该元素的标准不确定度，而不是检出限；然后将所有杂质元素的含量不确定度合成为杂质元素总量的不确定度，该不确定度即为纯度量值的不确定度。

(5) 定值方法：

测量杂质元素含量的方法较多，但针对高纯金属中的 91 种杂质元素，推荐采用高分辨辉光放电质谱法（GDMS）、高分辨电感耦合等离子体质谱法（HR-ICP-MS）等高灵敏度、多元素同时测量的方法，即降低了工作量又保证有较好的检出限；采用 GDMS 方法时应关注对不确定度影响最大的因素：测量校正方法和测量重复性；采用 HR-ICP-MS 方法时应注意样品消解过程的损失和基体效应的影响；对于痕量氧氮氢碳硫等非金属元素，采用传统的氧氮氢红外热导法、碳硫燃烧红外法进行测量时，因为缺乏相同基体的标准物质，应着重气体元素释放率的考察与研究，以确保测量准确性。

(6) 定值：

此条目根据专家建议，以高纯铜纯度标准物质（GBW02142）的定值为例，相比文字描述更加直观。

(7) 赋值与不确定度评定：

纯度的赋值按照下列公式，扣除杂质元素总量后计算得到，因此纯度量值是由测量杂质元素含量间接得到，其不确定度也由杂质元素含量的不确定度计算得出。对于纯度标准物质，还需要考虑均匀性和稳定性带来的不确定度贡献。

$$P = (1 - \sum (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)) \times 100\%$$

(8) 计量溯源性:

纯度测量结果必须带有计量溯源性, 根据定值方法, 将定值结果溯源到 SI 单位。对于杂质元素扣除法, 纯度量值及不确定度由杂质元素含量测量结果及不确定度计算得到; 可依据杂质元素含量及测量不确定度对纯度定值结果及不确定度的贡献, 通过适当的校正来实现杂质元素的可靠定量, 并评估杂质元素测量的不确定度。

(9) 附录 A

附录 A 给出了高纯铜纯度定值实例, 采用 GDMS 方法测量其中的 73 种杂质元素含量, HR-ICP-MS 法测量 69 种杂质, 氧氮氢分析和碳硫分析测量其中的 C, S, O, N, H 等 5 种非金属杂质, 合计 77 种杂质元素含量, 惰性气体元素 He、Ne、Ar、Kr、Xe 以 N 含量估算, 9 种放射性元素根据来源进行合理评估后, 确定了从氢到铀所有 91 种杂质元素的含量, 在此基础上计算全部杂质元素总量, 采用杂质元素扣除计算得到高纯铜的化学纯度。该标准物质的研制, 体现了高纯金属纯度定值的基本原则。高纯金属的纯度测量有待于更多灵敏、准确的测量方法的探索和应用。

规范起草小组

2019 年 9 月 20 日