

---

# JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF××××—20××

---

## 亚微米及纳米级颗粒粒度 标准物质的研制

(征求意见稿)

201×-××-××发布

201×-××-××实施

---

国家市场监督管理总局发布

# 亚微米及纳米级颗粒粒度 标准物质的研制

The Production of Sub-micron and Nanometer  
Particle Size Reference Materials

JJF ××××- 201×

归口单位：全国标准物质计量技术委员会

主要起草单位：国家纳米科学中心

中国计量科学研究院

参加起草单位：北京市理化分析测试中

北京市计量检测科学研究院

本规范委托全国标准物质计量技术委员会负责解释

---

本规范主要起草人：

朴玲钰（国家纳米科学中心）

常怀秋（国家纳米科学中心）

任玲玲（中国计量科学研究院）

刘俊杰（中国计量科学研究院）

参加起草人：

王海（中国计量科学研究院）

高峡（北京市理化分析测试中心）

赵晓宁（北京市计量检测科学研究院）

国家标准物质计量技术委员会征求意见稿，未经允许不得复制

---

# 目录

引言.....	II
1 范围.....	1
2 引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 总则.....	2
5 候选物的制备与分装.....	3
6 均匀性研究.....	3
7 稳定性研究.....	4
8 定值.....	4
9 定值不确定度的评定.....	7
10 定值结果的表示.....	7
11 包装和储存.....	8
12 研制报告和证书.....	8
附录 A 评估示例.....	9

国家标准物质计量技术委员会征求意见稿，未经允许不得复制

# 引言

亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质是纳米计量的重要内容，主要用于微纳测量领域仪器设备的检定与校准、纳米材料相关特性量值的传递及相关检测方法的评价，其研制与应用具有一定领域特点。研究与制定亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质研制规范，对规范我国亚微米及纳米颗粒粒度标准物质的研制工作，及纳米材料的基础研究、规模化发展与规范推广，具有重要意义。

本规范规定了亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质研制过程中候选物的选取与分装、均匀性研究、稳定性研究、定值、不确定度评定、定制结果表示、包装和存储、研制报告和证书的基本原则和要求。本规范的编写符合 JJF1342《标准物质研制（生产）机构通用要求》、JJF1343《标准物质定值的通用原则及统计学原理》和 JJF1071《国家计量校准规范编写规则》的要求，并结合了亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质的特点制定。使用本规范时，应同时执行上述相关规范。

本技术规范为首次制定。

国家标准物质计量技术委员会征求意见稿，未经许可不得复制

# 亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质的研制

## 1. 范围

本规范规定了亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质候选物的选取和分装、均匀性研究、稳定性研究、定值、不确定度评定、包装与存储、研制报告和证书的要求。

本规范适用于采用电子显微成像技术和原子力显微成像技术定值、粒度分布标准偏差小于 10% 的亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质的研制，其它颗粒粒度标准物质的研制可参考本规范。

## 2. 规范性引用文件

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

JJF1001 通用计量术语及定义

JJF1005 标准物质常用术语和定义

JJF1059.1 测量不确定度的评定与表示

JJF1186 标准物质证书和标签要求

JJF1218 标准物质研制报告编写规则

JJF1342 标准物质研制（生产）机构通用要求

JJF1343 标准物质定值的通用原则及统计学原理

GB/T 6379 测量方法与结果的准确度（正确度和精密度）（ISO 5725，IDT）

GB/T 16418-2008 颗粒系统术语

GB/T 21649.1-2008 粒度分析图像分析法第 1 部分：静态图像分析法（ISO 13322-1:2004，MOD）

GB/T 27788-2011 微束分析扫描电镜图像放大倍率校准导则（ISO 16700:2004，IDT）

GB/T 32269-2015 纳米科技纳米物体的术语和定义纳米颗粒、纳米纤维和纳米片（ISO 27687:2008，IDT）

GB/T 33714-2017 纳米技术纳米颗粒尺寸测量原子力显微术

## 3. 术语和定义

JJF1005、GB/T 16418-2008、GB/T 21649.1-2008、GB/T 32269-2015 中界定术语和定

义适用于本规范。

### 3.1 粒度particle size

颗粒物料的尺度。[GB/T 16418-2008]

### 3.2 亚微米颗粒sub-micron particle

粒度为 $0.1\ \mu\text{m}$  ~  $1.0\ \mu\text{m}$ 范围的固体颗粒。[GB/T 16418-2008]

### 3.3 纳米尺度nanoscale

处于 $1\ \text{nm}$  ~  $100\ \text{nm}$  之间的尺寸范围。[GB/T 32269-2015]

注1:本尺寸范围通常、但非专有地表现出不能由较大尺寸外推得到的特性。对于这些特性来说,尺度上、下限值是近似的。

注2:本定义中引入下限(约 $1\ \text{nm}$ )的目的是为了避免将单个原子或原子团簇认为是纳米物体或纳米结构单元。

### 3.4 纳米颗粒nanometer particle

三个维度的外部尺寸都在纳米尺度的纳米物体。[GB/T 32269-2015]

注:如果纳米物体最长轴和最短轴的长度差别显著(大于3)时,应当用纳米棒和纳米片来表示纳米颗粒。

### 3.5 灰度图像 grey image

每个像素有各自灰度等级的图像。[GB/T 21649.1-2008]

### 3.6 阈值threshold

将物象从背景中区分出来设置的灰度值。[GB/T 21649.1-2008]

### 3.7 分割segmentation

将样品进行细分或将其分成不同部分。[GB/T 21649.1-2008]

## 4. 通用要求

4.1 亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质研制前应开展策划工作、确定需求和预期质量目标,研制时应满足标准物质质量体系要求,定值后要提供标准物质储存、运输及使用条件。应考虑的内容包括:标准物质研制的意义、可行性、标准物质的类型、用途、研制及使用环境、被测量的计量溯源性、标准值和目标不确定度、均匀性、稳定性、有效期、安全性、储存运输等。

4.2 为确保微纳尺度颗粒粒度的均匀和稳定,亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质应明确获取路径或合成过程,保证批次稳定性和重复性。

4.3 亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质稳定性更易受环境条件的影响发生团聚,研制者应建立标准物质长期监测计划,考虑长期、短期的稳定性,并有持续改进的机制,需要

时可收集用户反馈。

4.4 亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质颗粒材质众多，尺寸范围较大，应用面广，为保证量值溯源途径可靠及量值准确，目前推荐采用电子显微成像技术或原子力显微成像技术对亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质进行定值。

4.5 亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质应配有证书，注明与标准物质使用相关的重要信息，包括但不限于样本的基本特性、定值、不确定度等信息。

## 5. 候选物的选取和分装

5.1 选择满足粒度、粒度分布、均匀性初检和稳定性初检要求的样品。可以是商用化产品、定制或自主制备的样品。

5.2 同一批次的粒度标准物质候选物应有足够的量，以满足定值、均匀性、稳定性等研究及持续供应的需求。

5.3 采用适当的方法确保粉体或悬浊液候选物分装前和分装过程中混合均匀。对于悬浊液候选物，需要选择合适的稀释液。根据实际需求，确定单元包装量。

5.4 对于纳米颗粒而言，与以往的标准物质不同，纳米颗粒还具有一定特异的功能特性，使其用于生物医学、电子设备和生物传感等高科技领域。因此，纳米颗粒标准物质候选物的还需考虑功能特性和应用前景。

## 6. 均匀性研究

6.1 选择不低于定值方法精度的分析方法进行均匀性研究，可选择但不局限于表 6-1 所列方法。

6.2 亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质，均匀性研究可根据 GB/T 21649.1-2008《粒度分析图像分析法第 1 部分：静态图像分析法》确定最少测量颗粒数量。

6.3 均匀性研究的颗粒测试数量与定值数量尽量保持一致。

6.4 根据 JJF1343 进行均匀性研究。

表 6-1 颗粒粒度分析技术及适用范围

中文名称	英文名称	测量范围	适用样品	参考技术标准
原子力显微术	Atomic force microscopy (AFM)	1 nm~1.0 μm	悬浊液、粉末	GB/T 33714-2017 《纳米技术纳米颗粒尺寸测量原子力显微术》 GB/T 21649.1-2008 《粒度分析图像分析法第 1 部分：静态图像分析法》

透射电子 显微术	Transmission electron microscopy (TEM)	0.1nm~200nm	悬浊液、 粉末	GB/T 21649.1-2008《粒度分析图像分 析法第1部分：静态图像分析法》
扫描电子 显微术	Scanning electron microscopy(SEM)	1nm~1 $\mu$ m	悬浊液、 粉末	GB/T 21649.1-2008《粒度分析图像分 析法第1部分：静态图像分析法》
动态光散 射	Dynamic light scattering(DLS)	1nm~1 $\mu$ m	悬浊液、 粉末	GB/T 29022-2012《粒度分析动态光 散射法(DLS)》
微分电迁 移率分析	Differential mobility analyzing(DMA)	1 nm~1 $\mu$ m	气体中的 颗粒	ISO 15900-2009《气溶胶颗粒的粒度 分布——微分电迁移率分析方法》

## 7. 稳定性研究

7.1 选择不低于定值方法精度的分析方法进行稳定性研究，可选择但不局限于表 6-1 所列方法。

7.2 稳定性研究的颗粒测试数量与定值数量尽量保持一致。

7.3 亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质的形态多样，有粉体、液体等形态，稳定性研究时应分别考虑。除需要考虑长期稳定性和短期稳定性外，悬浊液样品可增加低温保存和高温保存实验。

7.4 根据 JJF1343 进行稳定性研究。

7.5 在亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质定值结果的不确定度中，短期稳定性一般不引入，但需要在证书中给出，以指导运输和使用。

## 8. 定值

### 8.1 通用要求

8.1.1 定值方法须满足计量溯源性要求，将亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质的粒度量值溯源到 SI 单位，参见 JJF1343 的要求。

8.1.2 亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质的定值主要采用表 6-1 所列的前三项显微分析技术，针对不同粒度、不同材质及应用领域，具体定值方法选择其中一种或多种。

8.1.3 定值模式可参照 JJF1343 进行，根据研制目标和定值方法（是否具有参考测量程序性质），可选择不同的方式定值。

### 8.2 样品制备

8.2.1 亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质定值方法不同，样品制备时对基底要求不同。

扫描电子显微术需使用硅片；原子力显微术需使用硅片或云母片；透射电子显微术需使用带膜铜网。

8.2.2 亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质为粉体时，需根据样品材质选择合适的分散剂。将粉体分散于分散剂中，适当进行超声处理后将悬浊液滴于硅片、云母片或带膜铜网上并自然干燥，使颗粒在基底上呈单分散。

8.2.3 亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质为悬浊液时，需根据样品材质选择合适的稀释液，将样品进一步稀释分散，适当进行超声处理后将稀释液滴于硅片、云母片或带膜铜网上并自然干燥，使颗粒在基底上呈单分散。

### 8.3 仪器设备校准

8.3.1 亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质的定值所选用的扫描电子显微镜、透射电子显微镜和原子力显微镜的测量结果应具有可溯源性，表 8-1 给出了主要定值方法的溯源途径。

表 8-1 定值方法的溯源途径

定值方法	可选用的计量溯源途径
扫描电子显微镜	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 采用通过测微尺溯源的计量设备，使结果可溯源至 SI 单位；</li> <li>2. 使用标准栅格或粒度标准物质校准放大倍数，使结果可溯源至 SI 单位；</li> <li>3. 建议优先使用计量溯源性清晰的标准物质，如取得国际计量互认的标准物质和计量行政主管部门颁布的国家标准物质。</li> </ol>
透射电子显微镜	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 使用晶面间距、超晶格膜厚、标准栅格或粒度标准物质校准放大倍数，使得结果可溯源至 SI 单位；</li> <li>2. 建议优先使用计量溯源性清晰的标准物质，如取得国际计量互认的标准物质和计量行政主管部门颁布的国家标准物质。</li> </ol>
原子力显微镜	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 采用具有测微尺溯源的计量设备，使结果可溯源至 SI 单位；</li> <li>2. 使用台阶高度、标准栅格或粒度标准物质校准仪器，使结果可溯源至 SI 单位；</li> <li>3. 建议优先使用计量溯源性清晰的标准物质，如取得国际计量互认的标准物质和计量行政主管部门颁布的国家标准物质。</li> </ol>

8.3.2 不同的定值方法溯源途径不同。图 8-1 所示为利用测微尺溯源的扫描电子显微镜

对亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质定值的溯源图，结果溯源至 SI 单位。

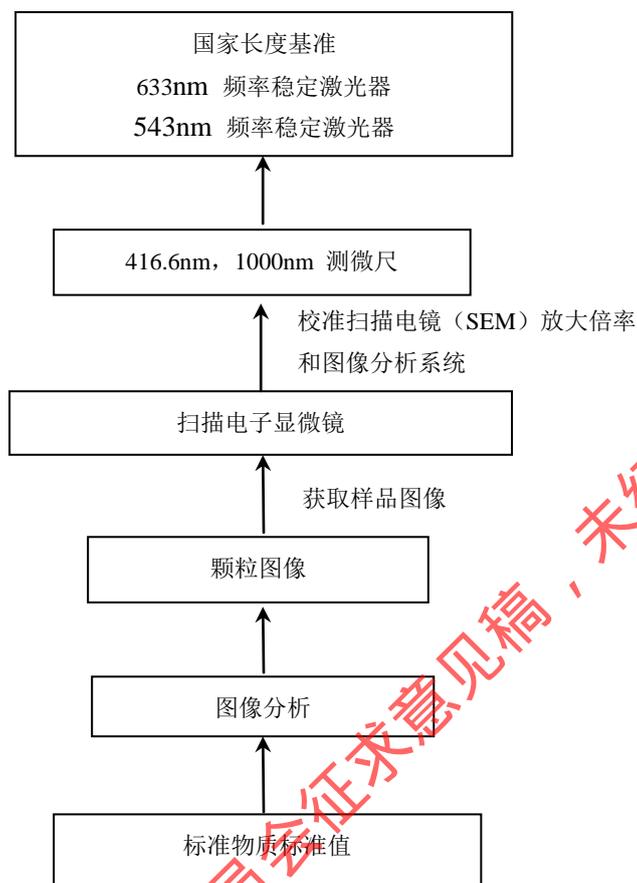


图 8-1 扫描电子显微镜定值亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质的溯源路线图

## 8.4 分析方法与图像处理

8.4.1 分析过程需参照定值方法的技术要求而定。

8.4.1.1 利用扫描电子显微术技术时，样品安装要确保良好的电接触，要根据标准物质的材质选择合适的加速电压和电子束电流，消除像散，图像正焦下拍照，选取合适的灰度图像，使长度标记敏锐，具体操作可参照 JY/T 010-1996《分析型扫描电子显微镜方法通则》执行；

8.4.1.2 利用透射电子显微术技术时，需对电子光学系统进行对中调整，尽可能消除聚光镜和物镜像散，调节欠焦值，得到合适的灰度图像，具体操作可参照 JY/T 011-1996《透射电子显微镜方法通则》执行；

8.4.1.3 利用原子力显微技术时，需注意探针的力学参数、扫描条件、基底的高低起伏等对测量结果的影响，尽可能消除针尖假象，获得清晰的形貌图像，具体操作可参考

GB/T 33714-2017 《纳米技术纳米颗粒尺寸测量原子力显微术》。

8.4.2 图像处理应包括图像分割、阈值设定，具体操作可参照 GB/T 21649.1-2008 《粒度分析图像分析法第 1 部分：静态图像分析法》执行。

8.4.3 建议由不低于同等测量能力的实验室对定值结果进行验证。

## 9. 不确定度的评定

9.1 亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质定值结果的不确定度应有 3 部分组成，均匀性引入的不确定度、稳定性引入的不确定度和定值引入的不确定度。其中定值引入的不确定度包含但不限于样品重复测量引入的 A 类不确定度以及仪器设备校准引入的 B 类不确定度。不确定度评定应符合 JJF1059.1 和 JJF1343 要求。

9.2 不同定值方法的不确定度评定应根据具体定值方法具体分析。本规范仅以透射电镜分析方法为例，不确定度的分析过程参见附录 A。

## 10. 定值结果的表示

### 10.1 结果表示

亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质通过显微成像技术定值得到的结果是数均粒径，即样品中全部颗粒的直径和除以颗粒数得到的颗粒平均直径。定值结果表示为：标准值 ± 扩展不确定度，由公式 (1) 表示，扩展不确定度可由公式 (2) 得到：

$$D \pm U_{CRM} \quad (1)$$

$$U_{CRM} = k u_c \quad (2)$$

式中：

$D$ ——粒度标准物质的粒度最佳估计值，也称为标准物质的标准值或认定值，单位微米 ( $\mu\text{m}$ ) 或纳米 (nm)；

$U_{CRM}$ ——标准物质标准值的扩展不确定度，单位和  $D$  保持一致，即微米 ( $\mu\text{m}$ ) 或纳米 (nm)；

$k$ ——包含因子， $k$  取值应说明其来源，无量纲；

$u_c$ ——标准物质标准值的合成不确定度，单位和  $D$  保持一致，即微米 ( $\mu\text{m}$ ) 或纳米 (nm)。

## 10.2 相对不确定度

如需要，可以给出相对扩展不确定度，用  $U_{rel}$  表示，由公式 (3) 表示：

$$\square U_{rel} = \frac{U_{CRM}}{D} \quad (3)$$

式中：

$U_{rel}$ ——标准物质标准值的相对扩展不确定度，单位为百分制。

## 11. 包装和储存

11.1 包装应满足该标准物质的预期用途。一般情况下应选用密封性好、便于使用和品质良好的玻璃瓶或中高密度的聚乙烯瓶包装；对于易氧化、易吸附水分子引起孔塌陷等与空气接触易变质的纳米颗粒，建议高纯 Ar 或氮气封装储存。

11.2 最小包装单元应根据实际使用需求确定。

11.3 最小包装单元应贴有标准物质标签，标签的内容应符合 JJF1186 的要求。

11.4 在有效期内，标准物质应储存于维持其特性参数的环境中，比如低温、避光、洁净等环境要求。环境要求应在包装上明确注明。

## 12. 研制报告和证书

12.1 研制报告应符合 JJF1218 的要求。

12.2 研制报告应描述亚微米及纳米级颗粒粒度标准物质研制的全过程，并提供显微分析图像及充分、准确的测量数据和分析信息。

12.3 证书应符合 JJF1186 的要求。

12.4 证书应包含明确的溯源性声明。

12.5 证书应提供标准物质安全储存说明。

12.6 证书应提供反馈电话、邮箱等信息，方便用户反馈意见。

12.7 证书应包含使用要求，最小取样量、是否一次性使用、低温或避光的特定要求、尽快取样并及时恢复保存条件、避免污染等。

## 附录 A 不确定度的评定示例

## 纳米二氧化钛粒度标准物质的不确定度评定

## A.1 目的

对纳米二氧化钛粒度标准物质粒度测量结果进行不确定度评定。

## A.2 纳米二氧化钛粒度标准物质的定值结果

A.2.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 粒度标准物质的定值采用透射电镜 (TEM) 测量法进行定值。

A.2.2 定值前, 对定值用电镜进行校准, 用单晶硅的 (111) 晶面间距和超晶格层间距来校准 TEM 的放大倍率。

A.2.3 参照 ISO 29301-2017《微束分析-透射电子显微镜-图像放大倍率校准导则》的相关要求, 确定统计颗粒数 1000 个, 提供 12 组定值数据后, 根据公式 A1 与 A2 分别计算单次测量颗粒粒度与定值颗粒粒度。以样品编号 TiO<sub>2</sub>-100 的粒度标准物质为例, 结果见表 A-1。

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n} \quad \text{A1}$$

$$\bar{\bar{D}} = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{D}}{N} \quad \text{A2}$$

式中:

$\bar{D}$ ——单次测量颗粒的平均粒径, 单位纳米 (nm);

$D_i$ ——单个粒子的粒径, 单位纳米 (nm);

$n$ ——为单次测量统计颗粒数目, 无量纲;

$N$ ——为测量次数, 无量纲;

$\bar{\bar{D}}$ ——为  $N$  次测量的平均粒径值, 单位纳米 (nm)。

表 A-1TiO<sub>2</sub>-100 标准物质的定值结果

样品编号	颗粒统计的平均值数据 $\bar{D}$ / nm						N 次测量的平均值± 标准偏差
TiO <sub>2</sub> -100	124.6	125.8	127.1	127.3	126.7	127.0	(126.7±1.2) nm
	126.3	126.2	125.0	127.7	128.3	128.5	

### A.3 纳米二氧化钛粒度标准物质 TEM 定值引入的不确定度

定值过程中的不确定度由两大部分构成：A 类不确定度，由 TiO<sub>2</sub>-100 标准物质粒度重复测量引入；B 类不确定度，由 TEM 校准引入，主要包括高倍校准引入的不确定度、低倍校准引入的不确定度以及通过图像统计时阈值设定引入的不确定度。

#### A.3.1 颗粒粒径测量重复性引入的不确定度

TiO<sub>2</sub>-100 标准物质均重复测量了 12 次，每次统计 1000 个以上颗粒，测量结果见表 A-1。根据公式 A3：

$$\delta_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad \text{A3}$$

式中：

n —— 测量次数，无量纲；

$x_i$  —— 第  $i$  次测量值，单位纳米（nm）；

$\bar{x}$  —— 测量的平均值，单位纳米（nm）。

计算 TiO<sub>2</sub>-100 标准物质测量重复性引入的不确定度为：0.35 nm。

#### A.3.2 由 TEM 校准引入的不确定度

本实验采用的是由单晶硅晶面间距进行高倍率校准，传递到超晶格校准低倍率，高倍率和低倍率时都考虑了阈值设定。具体定值实验室电镜的校准过程如图 A-1 所示。

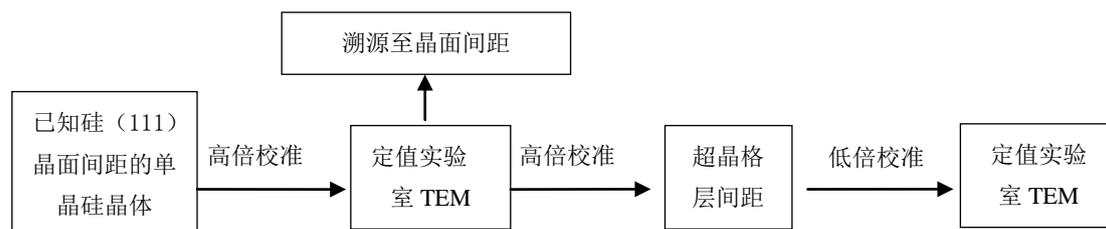


图 A-1 定值实验室电镜的校准过程

通过以上分析计算可得 TEM 低放大倍率校准引入的不确定度 0.71nm, 具体计算过程略。

### A. 3. 3 定值引入的不确定度

通过以上分析, 将不确定度分项合成, 获得  $\text{TiO}_2\text{-100}$  标准物质定值引入的不确定度  $S_y$  为 0.82nm。

### A. 4 纳米二氧化钛粒度标准物质的均匀性研究

根据 JJF1343, 对  $\text{TiO}_2\text{-100}$  标准物质的均匀性进行研究。按照随机数表随机抽取 15 个单元, 每个单元进行 3 次测量。见表 A-2。

表 A-2  $\text{TiO}_2\text{-100}$  标准物质均匀性研究统计数据 (单位: nm)

单元	测量次数			平均
	1	2	3	
1	126.4	126.1	127.4	126.6
2	126.7	126.7	127.1	126.8
3	126.5	126.3	125.6	126.2
4	127.0	127.1	126.5	126.9
5	127.0	127.4	127.3	127.2
6	126.9	127.7	127.4	127.3
7	127.5	127.7	126.1	127.1
8	126.7	125.7	126.9	126.4
9	126.6	127.4	127.4	127.1
10	126.5	127.0	126.9	126.8
11	125.9	125.5	126.9	126.1
12	127.8	125.8	126.0	126.5
13	125.7	127.4	125.2	126.1
14	125.3	126.9	126.2	126.1
15	125.3	126.4	126.3	126.0

#### A. 4. 1 方差分析法研究标准物质的均匀性

本附录采用方差分析法研究样品的均匀性，此方法是通过组间方差和组内方差的比较来判断各组测量值之间有无系统误差。如果二者的比值小于统计研究的临界值，则认为样品是均匀的。经过计算 TiO<sub>2</sub>-100 标准物质是均匀的。

#### A.4.2 均匀性引入的不确定度评定

根据 JJF1343 中的要求，和组间标准偏差 ( $S_1$ ) 和组内标准偏差 ( $S_2$ )，对样品的均匀性引起的不确定度进行评定，估算由样品的不均匀性引入的不确定度为 0.24 nm。

将样品不均匀性带来的不确定度引入到总不确定度中进行分析。

#### A.5 纳米二氧化钛粒度标准物质的稳定性研究

TiO<sub>2</sub>-100 标准物质的长期和短期稳定性研究均采用 TEM 分析法。

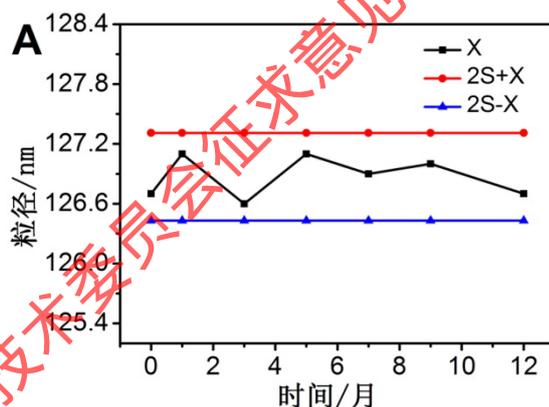
##### A.5.1 长期稳定性

本附录示例以一年考察期进行长期稳定性考察，实际工作中应根据正文要求。TiO<sub>2</sub>-100 标准物质的分散性良好，符合 JJF1343。长期稳定性数据汇总于表 A-3。根据数理统计的方法，将 TiO<sub>2</sub>-100 标准物质的稳定性数据作稳定性曲线以及±2S 区间线，观察在抽检的时间范围内，标准物质的特性量值是否出现随时间的变化而单调升高或单调降低的趋势，结果如图 A-2 所示。从图中可以看出，在所考察的时间范围内，没有出现随时间变化而单调升高或单调降低的趋势。定性地看，两个标准物质在抽检时间内是稳定的。

表 A-3TiO<sub>2</sub>-100 标准物质的长期稳定性考察

检测日期	稳定时间(月)	统计粒径(nm)	平均值(nm)	温度(°C)	湿度(RH%)
2016.7	0	126.2, 126.9, 126.9	126.7	22.6	25.1
		126.1, 127.0, 127.0			
2016.8	1	126.6, 127.1, 127.3	127.1	21.3	42.1
		126.2, 127.2, 128.4			
2016.10	3	126.1, 127.0, 126.6	126.6	24.0	19.6
		126.9, 126.8, 126.2			

2016.12	5	127.1, 127.9, 127.0 127.1, 126.0, 126.6	127.1	23.3	15.7
2017.1	7	127.4, 125.8, 126.4 127.6, 127.0, 126.6	126.9	20.8	17.5
2017.3	9	126.7, 126.1, 126.9 126.9, 127.8, 127.5	127.0	20.2	19.8
2017.6	12	126.2, 126.2, 127.1 126.2, 127.2, 127.1	126.7	27.1	48.4
平均值 (nm)			126.9		
标准偏差 (nm)			0.2		
相对标准偏差 (%)			0.2		

图 A-2TiO<sub>2</sub>-100 标准物质稳定性数据趋势图

#### A.5.2 长期稳定性研究和引入的不确定度评定

将表 A-3 中数据，以  $x$  代表稳定时间，以  $y$  代表粒径值，拟合成一条直线。

平均值为：

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = 5.3$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} = 126.9$$

$$\text{直线的斜率: } b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = -0.003$$

$$\text{直线的截距为: } b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} = 126.9$$

$$\text{直线的标准偏差由下式计算: } s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2}{n-2} = 0.06$$

$$\text{直线的标准偏差: } s = 0.25$$

$$\text{斜率的不确定度为: } S_{b_1} = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = 0.023$$

查表, 自由度为  $n-2$  和置信水平为 0.95 时,  $t_{0.95, n-2} = 2.57$

$$t_{0.95, n-2} \cdot S_{b_1} = 0.06$$

由于  $|b_1| = 0.003 < t_{0.95, n-2} \cdot S_{b_1}$ , 故斜率是不显著的,  $\text{TiO}_2-100$  标准物质在 12 个月内稳定性良好。

有效期  $t=12$  个月的长期稳定性的不确定度贡献为:  $S_{t_i} = S_{b_1} \cdot t = 0.28 \text{ nm}$ 。

### A.5.3 短期稳定性

$\text{TiO}_2-100$  标准物质的短期稳定性来源于样品运输过程中所引入的不确定度 (储存湿度与运输湿度的差异, 以及运输途中颠簸对样品的影响)。分别抽取两个标准物质的 1 个分装单元, 将其从某地市寄到某地再寄回, 经历 11 天时间。之后在每个样品的不同部位测量 3 次, 考察在整个运输途中颠簸对样品稳定性的影响。另外, 将两个标准物质置于高湿度 (90% 以上) 环境下两周时间模拟运输过程中的短期稳定性, 每次抽取 1 个样品, 在不同部位测量 3 次, 制样方式同长期稳定性。所测数据见表 A-4 和 A-5。

表 A-4 颠簸对  $\text{TiO}_2-100$  标准物质标准物质稳定性影响考察

样品编号	时间	测量值 (nm)	平均值 (nm)	标准偏差 (nm)	测量重复性引入的不确定度
$\text{TiO}_2-100$	从某地寄出前	126.5, 126.8, 126.3	126.5	0.3	0.17 nm

	寄回 某地后	126.5, 127.0, 126.6	126.7	0.3	0.17 nm
--	-----------	---------------------	-------	-----	---------

根据公式 A4，判断标准物质在运输过程中颠簸对其粒径的影响。

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_0| \leq k\sqrt{u_1^2 + u_0^2} \quad \text{A4}$$

式中：

$\bar{x}_0$ ——表示样品从某地寄出前的平均粒径，单位纳米（nm）；

$\bar{x}_1$ ——表示样品寄回某地后的平均粒径，单位纳米（nm）；

$k$ ——包含因子，一般  $k=2$ ；

$u_0$ ——表示寄出前重复测量引入的不确定度；

$u_1$ ——表示寄回后重复测量引入的不确定度。

$|\bar{x}_1 - \bar{x}_0| = 0.1 \text{ nm}$ ， $k\sqrt{u_1^2 + u_0^2} = 0.48 \text{ nm}$ ，由于  $|\bar{x}_1 - \bar{x}_0| \ll k\sqrt{u_1^2 + u_0^2}$ ，所以运输前后样品的平均粒径没有明显变化，表明运输过程中颠簸对 TiO<sub>2</sub>-100 标准物质的粒径无影响。

表 A-5TiO<sub>2</sub>-100 标准物质在高湿度条件下存放的短期稳定性考察

检测日期	稳定时间(天)	测量值(nm)			平均值(nm)	温度(℃)	湿度(RH%)
5.3	0	125.9	127.6	126.5	126.6	22.6	97.1
5.4	1	126.5	125.9	126.5	126.3	25.1	98.9
5.6	3	125.7	126.6	126.6	126.3	24.5	97.4
5.12	9	126.9	126.1	126.8	126.8	28.0	98.4
5.17	14	126.4	126.9	126.2	126.5	28.6	99.1
平均值 (nm)					126.5		
标准偏差 (nm)					0.2		
相对标准偏差 (%)					0.1		

#### A.5.4 短期稳定性研究和引入的不确定度评定

算法同 A.5.2 长期稳定性研究和引入的不确定度评定，短期稳定性的不确定度贡献为： $s_{t_2} = s_{b1} \cdot t = 0.21 \text{ nm}$ 。短期稳定性一般不在标准物质不确定度中体现，但需要在证书

中给出，用于指导运输和使用。

#### A.6 纳米二氧化钛粒度标准物质合成不确定的评定

TiO<sub>2</sub>-100 标准物质粒径标准值的不确定度由各不确定度分量组成，各不确定度分量见表 A-6。根据公式 A5 合成不确定度。

$$u_c = \sqrt{S_y^2 + S_H^2 + S_{t1}^2} \quad \text{A5}$$

式中：

$S_y$ ——定值引入的不确定度，单位纳米（nm）；

$S_H$ ——均匀性引入的不确定度，单位纳米（nm）；

$S_{t1}$ ——长期稳定性引入的不确定度，单位纳米（nm）；

$u_c$ ——合成不确定度，单位纳米（nm）。

表 A-6TiO<sub>2</sub>-100 标准物质的不确定度分量数据表

不确定分量的分类	不确定分量	TiO <sub>2</sub> -100 标准物质
定值引入的不确定度	$S_y/\text{nm}$	0.82
均匀性引入的不确定度	$S_H/\text{nm}$	0.24
长期稳定性引入的不确定度	$S_{t1}/\text{nm}$	0.28
合成不确定度	$u_c/\text{nm}$	0.9
扩展不确定度（ $k=2$ ）	$U_{CRM}/\text{nm}$	1.8
相对扩展不确定度	$U_{rel} = U_{CRM} / M_s$	1.4%

根据有效数字的修约原则，TiO<sub>2</sub>-100 标准物质的粒径特性量值的表达为（126.7±1.8）nm，相对扩展不确定度均为 1.4%。