



建立溯源性标准和标准物质

赵志鸿

蒋文钧 编译

(第五三研究所,济南 250031) (国防化学计量一级站,济南 250031)

内容提要 提出了一种溯源性标准物质体系,这种体系在化学计量中能准确地传递摩尔。有人认为,应该承认一种纯物质的量的基准作用,尽管它作为一种物理的人工制品不能进行广泛地传递。笔者对未来标准物质体系的发展,给出了一些实例并提出了一些建议。

关键词 摩尔 溯源性标准 标准物质

1 背景

(1)第一届物质量咨询委员会(CCQM)通过了基准物质和基准方法的定义,这就为建立一种可使化学计量向SI溯源的体系奠定了基础。然后,有几个工作组承担了调查五种有可能成为基准的不同方法的工作。在本文中,我们对这些工作组就某些结果所作的结论进行了评价,并为建立一门实用的旨在提供化学计量学溯源性的方法学提出了某些实际的建议。

(2)在一项有关“国家”和“区域”范围内进行相互比对的计划被通过之前,先统一有关的专业术语的定义和在国际范围内解决本文提出的方法的基本问题是十分紧迫的。这些都是CCQM的一项重要的业务工作,CCQM就是讨论和解决这类问题的最主要的论坛。

2 基准方法和摩尔的复现

(1)CCQM 95一致认为,没有必要建立摩尔的“复现”,可以通过利用适当的基准方法和标准物质(标准)定义一个溯源性体系(当标准这一术语用于物理计量学时,标准物质这一术语已广泛用于化学计量学领域。在本文中,这两个术语我们都使用)。

(2)重视利用基准方法的原因是,这些方法可在标准物质(标准)和以摩尔表示的量的基本单位之间提供唯一的、直接的关系。

3 摩尔——一种广延量(an Extensive Quantity)

(1)根据摩尔的定义,它是一种广延量(广延量可测量一个体系的许多特性。如质量、长度或熵)。

(2)尽管摩尔是一种广延量,涉及量的许多化学计量实际上都需要使用摩尔比或摩尔分数,它们是从摩尔导出的增强量(intensive quantity)。重要的是

要区别广延量的计量(用摩尔表示)和这些相关量的计量,这些相关量如浓度,是以象 mol/kg 或 mol/m³这样的单位表示的。我们建议,当这些相关量必须向相应的SI基本单位溯源时,它们的溯源性只能排在建立了广延量的计量的溯源性之后。

4 摩尔的瞬时复现

(1)CCQM 95一致认为,没有必要去建立摩尔的“复现”。然而,实际使用的方法在原理上都能够广泛地复现摩尔,而摩尔对化学计量来说是最基本的,并且符合基准方法的定义。

(2)以前关于化学计量溯源性和实行基准方法的讨论一直没有强调这些方法与摩尔的定义实际相联系的途径。仔细讨论所涉及的所有步骤后表明,每一种基准方法内部总是有摩尔的复现,但是这种复现可能只是瞬时的或者可能在仪器或工序内部是不能达到的。

(3)我们提议确定一个摩尔的有效复现点作为基准方法的根本特点,即使这种复现是瞬时的或者是达不到的。通常这种摩尔的复现实际上是不能传递的。然而,这样并不会削弱确定它存在的的重要性和在溯源链中的作用。

5 纯物质的量的基准

(1)目前,对于将以摩尔为单位表示的量的计量传递到国家和现场实验室的溯源性标准物质(标准)体系,应该拟定一个更加详细的定义。

(2)我们向CCQM提出的主要原则是,既然摩尔是一种广延量,所以标准物质的最高特性应该是用适当的SI单位(摩尔)表示的,被称为广延量的特



性。这在逻辑上符合 CCQM 95 关于基准方法的定义,该基准方法是制备(或标定)量为广延值的物质的唯一方法。

(3) 物质的量的最高级标准物质(标准)必定是以基本 SI 单位(摩尔)表示的量是已知的标准物质。由于标准物质最简单的形式是纯物质的标准物质,所以我们建议用于量的计量的标准物质的最高等级采用纯物质的量的基准。

(4) 从通过的定义(CCQM 95)可以判定,要求以基准方法来制备(或标定)量为广延值(以 SI 单位表示)的纯物质的量的基准。能够用来制备的基准方法包括重量法和库仑滴定法。

(5) 制备这些纯物质的量的基准要求用高纯物质。然而,纯物质自身(它的量没有用 SI 单位标定)并不构成一种量的标准。只有一种纯物质的样品(不以 SI 单位表示的量为基准)是不能成为量的溯源金字塔的顶点的。

(6) 我们不希望纯物质的量的基准作为物理人工制品被传递。在使用基准方法时,实验室中这一标准的存在足以保证溯源到摩尔的溯源链能够以正确的物理和化学原理为基础。除了已建立的实验室外,虽然这样一种标准作为人工制品来进行传递是非常稀少的,但是认识到它的存在并明确定义却是十分必要的。

(7) 以前已经提出了一种标准物质体系,该体系的顶点是一种 0 级标准物质。我们建议,如果 0 级标准物质的定义经修改包括了用它的广延量的值来标定的要求,那么,这里所涉及的纯物质的量的基准就是另一个名称了。根据上述的原因,这样一个标准作为一种人工制品来传递是不大可能的。所以,在标准物质体系中,它自然会起着不平常的作用。

6 混合物复现量的计量

(1) 从概念上讲,混合物的制备可以是将以摩尔为单位表示的量是已知的两种物质进行混合,也可以是一种量是已知的物质与另一种已知广延量(体积或质量)的物质进行混合。在这两种情况下,得到的是一种用增强量标定的标准混合物(即如果将标准混合物再分,每一部分将具有相同的值)。测定一种基准混合物的给定值必须通过一种能够计量增强量的基准方法来进行。应该强调,这些方法可能不同于进行广延量计量的那些基准方法。如上所述,我们认为,在进行增强量的计量之前,先确定那些适用于

广延量计量的基准方法和基准是很必要的。

(2) 我们提出的与标准混合物向 SI 溯源有关的溯源链如图 1 所示。如果图 1 中提出的定义扩大到广延量标准时,也可以为 0 级标准物质。这种体系类似于 De Bièvre 和 Marschal 的建议,但增加了阐明广延量标准(用摩尔标定)的基本复现的作用这一部分。

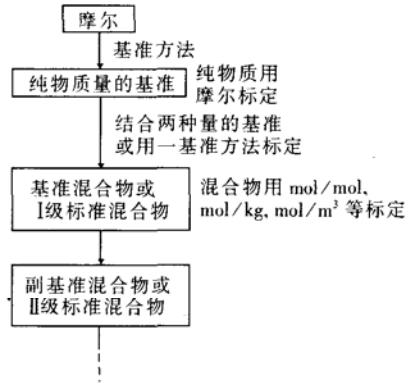


图 1 溯源到摩尔的溯源性

7 用摩尔分数(或摩尔比)标定的标准混合物

(1) 有一个尚未解决的关于用 mol/mol 标定的标准混合物(副基准)与用 mol/kg 或 mol/m³ 标定的标准混合物之间差别的计量问题。这个问题叙述如下,但我们建议推迟整个讨论,直到围绕量的基准的问题取得一致的意见为止。

(2) 按照图 1 所示的原理,不用涉及到摩尔,而用摩尔分数(或摩尔比)表示的浓度值就可以标记 I 级标准混合物。考虑到在计量学领域的困难和相对摩尔质量的广泛使用,我们建议,这类物质应通过其组分能够溯源到摩尔的方法来制备。

8 实例

(1) 我们结合实例,说明纯物质的量的基准在气体混合物的制备和标准混合物的标定方面的作用。

(2) 当用重量法制备两组分气体混合物时,要进行两次精确的称重。第一步是称取已知相对摩尔质量的质量为 m_x 的纯气体 x 放入容器中,这时,就建立了一种纯气体 x 的量的基准。第二步,将质量为 m_y 的已知相对摩尔质量的纯气体 y 加入同一容器中,这样就建立了基准(气体)混合物(在 y 中 x 的)。

(3) 第二个例子是在“逆同位素稀释质谱法(逆 IDMS)中增量的测定,在逆 IDMS 中,通常用一种浓缩同位素溶液的增量 y 对照化学纯物质 z 来表征,z



的天然同位素组成已经通过重量法或库仑法进行了精确的测定。在完成这项精确测定后,纯物质 z 的样品就变为纯物质 z 的量的基准。

(4)用于测量量的八种方法的测量公式如表1所示,我们发现其中五种(重量法、库仑法、IDMS

法、气体定律法和渗透压法)涉及到纯物质的量的基准的建立,因而可能有基准方法的特征。其它三种方法由于需要建立与溶剂有关的量的基准,所以它们与依数性有关并需要仔细地进行讨论(滴定法有类似特征)。

表1 用于测量量的八种方法的测量公式

技术	测量公式	注释
重量法	$n = \frac{m}{M}$	
库仑法	$n = \frac{Q}{zF}$	$z = \text{离子电荷数}$
同位素稀释质谱法(IDMS)	$n_x = \frac{m_x}{M_x} \cdot \frac{m_{Y_1}}{m_{Y_2}} \cdot \frac{(R_Y - R_{B1})}{(R_{B1} - R_x)} \cdot \frac{(R_z - R_{B2})}{(R_{B2} - R_Y)}$	要求纯增量 z 的重量测定
气体定律法	$n = \frac{PV}{RT}$	在零压力极限下
蒸气压法	$n_B = (m_A/M_A)(P_A^* - P)/P$	要求极度稀释和溶剂的重量测定 m_A =溶剂的质量, M_A =溶剂的摩尔质量
凝固点降低法	$n_B = m_A \cdot (\Delta_s h_A^* / RT_A^*) \cdot (T_A^* - T_A)/T_A$	要求极度稀释和溶剂的重量测定 $\Delta_s h_A^*$ =熔化比焓
沸点升高法	$n_B = m_A \cdot (\Delta_l h_A^* / RT_A^*) \cdot (T_A - T_A^*)/T_A$	要求极度稀释和溶剂的重量测定 $\Delta_l h_A^*$ =汽化比焓
渗透压法	$n = \frac{\Pi V}{RT}$	要求极度稀释

9 结论及对CCQM 96的建议

(1) 我们建议CCQM以下列关键性特征认可纯物质的量的基准(或0级标准物质)的定义。

1) 该基准必须用以摩尔为单位表示的(广延)量值标定。

2) 根据定义,该基准只能用基准方法制备(或标定)。

3) 该基准应该是一种纯物质(即:杂质含量应小于标定量值的不确定度)。

4) 该基准必须在各方面具有最高的计量特性。

5) 在用复杂方法操作期间,例如在逆IDMS之前的对某项纯增量的称量过程中,该基准只能瞬时地“复现”。因此,不希望这样一种标准作为一种物理的人工制品去进行传递。

(2) 在纯物质的量的基准下面的下一级标准(标准物质/混合物)应该指的是混合物的浓度。照这样做,这些混合物的浓度都要用增强量如 mol/mol、mol/m³或 mol/kg 来标定。如果用基准方法进行制备(或标定),那么,得到的结果就是基准混合物(或

I 级标准混合物)。

(3) 我们建议,为了确定这里所表述的由CCQM帮助建立的框架的范围,要审查由CCQM主持进行的所有未来的相互比对工作,同时为了说明纯物质的量的基准的复现点,我们还建议要仔细审查所提出的基准方法的操作。

附录(定义)

基准计量方法:是一种具有最高计量特性的方法,方法的操作能被完全理解和叙述,可按照SI单位写出对方法的全部不确定度的陈述,因此,不管被测量的量的标准如何,方法所得的结果都是可接受的(CCQM 95)。

基准物质:是一种具有最高计量特性的物质,它的值是通过基准方法测定的(CCQM 95)。

摩尔:是一种体系的物质的量,该体系含有与0.012 kg¹²C中的原子数一样多的基本单元。

广延可变量:是与某体系中待研究的物质的量成正比的一种变量,如:质量、体积、熵。