

废汽车尾气净化催化剂分析用标准样品的研制

任传婷¹, 方卫^{1*}, 李青¹, 马媛¹, 游刚¹, 毕向光², 余建民²

(1. 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明贵金属研究所, 昆明 650106;

2. 贵研催化股份有限公司, 昆明 650106)

摘要: 根据目前市场需求, 设计了废汽车尾气净化催化剂分析用标准样品的组成及特性值 Pt、Pd、Rh 含量范围, 建立了标准样品的制备工艺流程, 对制备的标准样品进行了均匀性和稳定性检验、定值分析及量值溯源。经检验, 均匀性符合要求; 经 t 检验, 在正常的保存条件下样品是稳定的。采用 ICP-AES 法、分光光度法及火焰原子吸收光谱法对样品进行协作定值, 确定了 Pt、Pd、Rh 的标准特性值并对其不确定度进行了评估。制备得到的标准样品, 可作为废汽车尾气净化催化剂分析过程中仪器校准、测量方法评价、人员培训或给其它材料赋值等诸项工作提供依据。

关键词: 分析化学; 废汽车尾气净化催化剂; 标准样品; Pt; Pd; Rh

中图分类号: O614.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)03-0049-05

Development of Reference Materials of Waste Autocatalysts for Analysis

REN Chuanting¹, FANG Wei^{1*}, LI Qing¹, MA Yuan¹, YOU Gang¹, BI Xiangguang², YU Jianmin²

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

2. Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The composition and the property values of Pt, Pd, Rh for waste autocatalysts were designed based on the current market demand. The process flow for reference material development, and the homogeneity and stability were tested in present study. Characterization analysis and value traceability are made for the materials prepared. According to variance analysis, the materials are homogeneous for Pt, Pd, Rh. t -testing results indicated that the well-prepared samples stored under the normal conditions are stable. The samples are collaboratively certified by ICP-AES, spectrophotometry and flame atomic absorption spectrometry. The certified values for Pt, Pd, Rh are obtained, and the uncertainty for Pt, Pd, Rh are evaluated. The reference material provides a basis for calibrating the instruments, evaluating measurement methods, training Staff or assigning to other materials.

Key words: analytical chemistry; automotive exhaust catalyst; reference material; Pt; Pd; Rh

汽车排放的尾气对环境空气质量产生了巨大的影响, 是“雾霾天气”形成的元凶之一。安装尾气净化用催化剂可有效的减少环境污染。Pt、Pd 用于氧化尾气排放的有害成分 CO、HC, Rh 用于还原

NO_x^[1]。对于新制备催化剂, 由于 Pt、Pd、Rh 是催化活性中心, 其含量是净化效率和产品成本的重要指标。对失效的废催化剂, 由于含有较高含量的 Pt、Pd、Rh 及稀土元素等, 具有重大的回收价值。对新

收稿日期: 2013-09-10

基金项目: 云南省应用基础研究计划重点项目(2012FA006)。

第一作者: 任传婷, 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 贵金属分析化学。E-mail: flytosky1023@163.com

*通讯作者: 方卫, 女, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属分析化学。E-mail: fw930@ipm.com.cn

制备的和废的催化剂中 Pt、Pd、Rh 含量的准确分析,其重要意义也就不言而喻了。因此,各催化剂生产企业、二次资源回收企业,甚至是汽车生产行业都在建立汽车尾气净化催化剂中 Pt、Pd、Rh 含量的检测方法^[2-4]。这些检测方法的准确度和适用性都急需相关标准样品进行比对验证。国内目前没有催化剂标准样品来满足此需求,这使得各检测机构在汽车催化剂中贵金属含量的结果准确度方面常常产生诸多分歧。美国国家标准局(NIST)在 90 年代曾经研制过 2 种汽车尾气净化催化剂标准样品(2556 Recycled Pellet 及 2557 Recycled Monolith),许多分析方法的建立与验证均与其密切相关,有效推动了国外催化剂检测技术的发展。近年来,催化剂研制技术有了突飞猛进的发展,催化剂中活性金属元素及助剂元素的种类、含量较 20 世纪 90 年代均发生了较大的变化,使得 2556 及 2557 已不再完全适用。因此,研制适用于现代的汽车尾气净化催化剂分析用标准样品,是保障国内汽车工业与二次资源循环利用产业健康发展需要解决的一项任务。

1 实验

1.1 标准样品的成分设计

研制的标准样品应具有充分的代表性和适用性,其成分含量应结合市场主流和实际需要而设计。我们获得了 39 份废旧汽车尾气净化催化剂样品,基本包括了目前市场上的主要催化剂种类。采用 X 射线荧光光谱仪(EDXRF)对其组成进行半定量测定,研究其主成分、活性成分及助催化成分的含量分布情况,据此进行废催化剂标准样品成分和含量设计。

Pt、Pd、Rh 3 种元素是汽车尾气净化催化剂中的活性成分。在 39 份样品中,含 Pd、Rh 的二元催化剂共 27 份约占 69.2%;含单 Pt 或单 Pd 的一元催化剂共 5 份,约占 12.8%;含 Pt、Pd、Rh 的三元催化剂共 6 份,约占 15.4%;含 Pt、Pd 的二元催化剂仅 1 份,约占 2.6%。样品中贵金属含量(g/t)范围大致为:Pt 50~3600、Pd 50~8000 和 Rh 50~500。

不同催化剂样品的主成分和助催化成分有所不同。主成分(载体材料)主要为 Al₂O₃、SiO₂、MgO,助催化主要包括 Ti、Zr、Ce、La 等元素的氧化物。

将 39 份样品各成分的含量进行大致的平均处理,去掉明显的离群值,作为成分和含量设计的依据,如表 1 所示。

表 1 汽车尾气净化催化剂标准样品成分和含量设计参考值

Tab.1 Design for reference material for autocatalysts analysis

| 成分 | Pt* | Pd* | Rh* | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | MgO |
|--------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|
| 质量分数/% | 400 | 2500 | 200 | 34 | 30 | 14 |
| 成分 | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | ZrO ₂ | CeO ₂ | La ₂ O ₃ | BaO |
| 质量分数/% | 0.5 | 1 | 8 | 3 | 0.79 | 1.22 |

*注: Pt、Pd、Rh 含量单位为 μg/g。

1.2 废催化剂标准样品的制备

标准样品的制备方法有人工合成、混合、加料等方法。

人工合成方法一般用于纯物质、溶液和混合气体标准物质制备。

如果认为某个特性值太高或太低,可以考虑将 2 种或多种基体进行混合的制备方法。要使不同基体混合均匀,要求被混合材料的密度和颗粒粒径分布充分相似,而且分布范围应足够窄,从而减少偏析风险。采用合适的工艺及正确应用颗粒粉碎和混合技术,一般可获得均匀性和稳定性良好的材料。

加料作为标准物质生产的一种合适方法,其主要用于液体、金属、合金及油等。

本标准样品的形态为粉末,宜采用混合制备的方法。选取来自于市场交易的废催化剂样品,分批用盘磨机研磨至粒度基本上过 180 目筛孔,将研磨好的样品装入 10 L 含有多颗不同半径大小的瓷球的塑料桶中密封,震动混合约 6 h。混匀后的样品在烘箱中 105±5℃ 下干燥 2 h,取出冷却。以 100 g 为单位,随机分装为 55 瓶,并对其进行编号。

混合均匀后的样品采用 X 射线荧光光谱仪(EDXRF)对其成分进行半定量测定,结果见表 2。此成分与设计值基本一致。

表 2 样品混合后组成成分 X 荧光半定量值

Tab.2 Determination of main compositions in mixed catalysts by EDXRF

| 成分 | Pt* | Pd* | Rh* | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | MgO |
|--------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|
| 质量分数/% | 388 | 1222 | 245 | 29 | 46 | 14 |
| 成分 | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | ZrO ₂ | CeO ₂ | La ₂ O ₃ | BaO |
| 质量分数/% | 0.64 | 0.55 | 6.7 | 1.3 | 0.41 | 0.42 |

*注: Pt、Pd、Rh 含量单位为 μg/g。

1.3 Pt、Pd、Rh 含量的测定

汽车尾气净化催化剂中 Pt、Pd、Rh 含量分析可用的检测方法手段不多, 国内外较多采用的方法手段大致有光度法、原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法 4 大类。本实验采用 3 种方法: ① GB/T 23277-2009 的光度分析方法^[2]; ② 砷共沉淀-ICP-AES 法(专利^[5]方法); ③ 火焰原子吸收光谱法^[6]。

2 结果和讨论

2.1 检验

2.1.1 均匀性检验

从制备得到的 55 份样品中, 随机抽取 15 个样品, 采用 X 射线荧光光谱法及粒度分析仪对样品进行均匀性初检。每个样品按不同顺序重复测试 2 次。2 种方法的数据经单因子方差分析, 计算统计量 F 值分别为 1.90、0.87、2.13、1.29、1.41、1.40, 均小于临界值 $F_{\alpha}=2.43$ 。均匀性初检合格。再采用砷共沉淀-ICP-AES 法测定 Pt、Pd、Rh 特性值, 对催化剂样品进行均匀性终检。ICP-AES 法计算所得 F 值为 0.66、1.33、1.24, 均小于临界值。故样品的均匀性符合要求。

表 3 定值元素 Pt 的原始数据汇总

Tab.3 The total original data of Pt for characterization

| 序号 | n | 测定 Pt 数据/($\mu\text{g/g}$) | | 测定方法 |
|----|-----|---|------------------------|------------|
| | | 测定值 x_i | 平均值 \bar{x} 标准偏差 s | |
| 1 | 12 | 319.9, 322.4, 321.9, 318.0, 319.1, 323.0, 322.6, 320.9, 321.7, 322.9, 320.3, 303.7* | 321.2 1.66 | ICP-AES |
| 2 | 12 | 318.1, 311.8, 315.2, 310.8, 316.5, 319.3, 312.9, 310.5, 312.3, 314.2, 317.8, 321.4 | 315.1 3.56 | ICP-AES |
| 3 | 12 | 322.8, 321.7, 321.8, 320.1, 320.1, 319.4, 320.2, 317.9, 320.4, 319.2, 316.6, 321.4 | 320.2 1.73 | GB/T 23277 |
| 4 | 12 | 325.4, 317.4, 327.6, 319.5, 321.1, 326.2, 314.3, 314.5, 317.0, 312.2, 312.9, 312.4 | 318.4 5.58 | GB/T 23277 |
| 5 | 9 | 319.6, 313.6, 314.4, 320.4, 323.0, 320.0, 319.9, 319.1, 317.7 | 318.6 2.98 | GB/T 23277 |

注: 标有*的数据溶样时有损失, 舍去, 不参与统计处理。

表 4 定值元素 Rh 的原始数据汇总

Tab.4 The total original data of Rh for characterization

| 序号 | n | 测定 Rh 数据/($\mu\text{g/g}$) | | 测定方法 |
|----|-----|---|------------------------|------------|
| | | 测定值 x_i | 平均值 \bar{x} 标准偏差 s | |
| 1 | 12 | 226.6, 232.9, 232.4, 231.0, 231.9, 229.5, 231.5, 233.0, 227.7, 231.4, 230.5, 223.4* | 230.8 2.08 | ICP-AES |
| 2 | 12 | 221.5, 221.3, 223.0, 220.9, 226.6, 222.1, 222.7, 223.2, 225.8, 224.0, 225.5, 225.2 | 223.5 1.92 | ICP-AES |
| 3 | 12 | 227.0, 231.1, 230.9, 229.4, 233.6, 233.5, 222.4, 228.6, 230.6, 227.3, 222.3, 223.0 | 228.3 4.02 | GB/T 23277 |
| 4 | 12 | 227.0, 228.2, 227.9, 224.5, 222.6, 223.9, 232.5, 231.1, 225.7, 223.0, 227.0, 220.2 | 226.1 3.56 | GB/T 23277 |
| 5 | 9 | 217.3, 216.1, 212.0, 224.0, 220.7, 215.8, 214.5, 209.9, 215.3 | 216.2 4.24 | GB/T 23277 |

注: 标有*的数据溶样时有损失, 舍去, 不参与统计处理。

2.1.2 稳定性检验

在时间段 2012.06~2013.06 期间内, 采用砷共沉淀-ICP-AES 法对 Pt、Pd、Rh 进行了分析测试, 对样品进行一年的稳定性跟踪检验。Pt、Pd、Rh 均得到 8 组数据, 数据间进行一致性检验。 t 检验结果显示, 计算 t 值均小于临界值, 说明样品中 Pt、Pd、Rh 值均保持了良好的一致性, 可以认为在正常的保存条件下样品是稳定的。

2.2 定值分析

2.2.1 定值方法及定值实验室选取

根据 JJG 1006-94^[7]要求: 当采用多种方法时, 独立定值组数一般不少于 6 组。每组不少于 6 个单次分析数据。为了消除主观误差, 同一组份应由不同的方法定值, 同一方法应由不同的人员进行分析, 不同的操作员可视为一个定值单位。

本实验选取了 3 种在理论上和实践上经检验证明都是准确可靠的分析方法、2 家对汽车尾气净化催化剂检测有着丰富经验的实验室来对标准样品进行定值。3 种方法中由于火焰原子吸收光谱法对 Pt、Rh 的检出灵敏度较低, 测定结果不理想, 故最终只用该法对 Pd 进行了定值分析。Pt、Rh 分别获得 5 组共 56 个定值数据; Pd 获得 6 组共 68 个定值数据。列于表 3~5。

表 5 定值元素 Pd 的原始数据汇总

Tab.5 The total original data of Pd for characterization

| 序号 | n | 测定 Pd 数据/($\mu\text{g/g}$) | | | 测定方法 |
|----|----|---|---------------|----------|------------|
| | | 测定值 x_i | 平均值 \bar{x} | 标准偏差 s | |
| 1 | 12 | 1138.9, 1172.9, 1168.1, 1169.7, 1166.7, 1146.7, 1148.2, 1159.4, 1150.0, 1142.6, 1140.6, 1109.2* | 1154.9 | 12.75 | ICP-AES |
| 2 | 12 | 1138.8, 1158.9, 1140.5, 1139.6, 1146.0, 1154.3, 1111.7, 1113.5, 1134.1, 1138.8, 1134.3, 1148.9 | 1138.3 | 14.19 | ICP-AES |
| 3 | 12 | 1152.9, 1155.4, 1139.3, 1145.5, 1141.2, 1144.2, 1165.8, 1165.6, 1148.7, 1154.5, 1151.2, 1144.0 | 1150.7 | 8.70 | GB/T 23277 |
| 4 | 12 | 1159.2, 1164.0, 1158.3, 1161.6, 1162.1, 1158.5, 1145.2, 1138.3, 1148.3, 1141.3, 1124.1, 1099.9 | 1146.7 | 19.06 | GB/T 23277 |
| 5 | 9 | 1146.4, 1135.4, 1136.9, 1158.3, 1165.6, 1162.7, 1154.4, 1148.4, 1142.6 | 1150.1 | 10.89 | GB/T 23277 |
| 6 | 12 | 1157.6, 1158.5, 1157.5, 1151.8, 1151.5, 1157.4, 1151.9, 1146.6, 1147.0, 1148.9, 1147.7, 1142.3 | 1151.6 | 5.29 | AAS |

注: 标有*的数据溶样时有损失, 舍去, 不参与统计处理。

2.2.2 数据统计处理及标准值的确定

每个元素的定值分析数据按如下步骤进行统计处理:

(1) 离群值检验。Pt、Pd、Rh 各有一个技术可疑值予以剔除后, 用格拉布斯(Grubbs)法 (限定检出离群值的个数不超过 1) 或狄克逊(Dixon)法(可重复使用, 限定检出离群值的个数可以大于 1) [8-9]从统计上再次剔除离群值。只有 Pd 的一组数据检出一个歧离值, 通过查找原因, 补加一个数值。

(2) 正态性检验。Pt、Pd、Rh 的定值数据数量均大于 50, 选用爱泼斯-普利法^[10]进行检验。计算检验统计量 T_{EP} 分别为 0.229、0.294、0.229, 均小于临界值 0.374, 服从正态分布。

(3) 组间离群值检验。用狄克逊法对 Pt、Pd、Rh 各组平均值进行离群值检验。经检验, Pd 中检出一个歧离值, 未查明原因, 予以保留。

(4) 等精度检验。用科克伦(Cochran)法^[11]检查各组数据平均值之间是否等精度。经检验, Pt 为不等精度, Pd、Rh 都是等精度。

(5) 标准值的确定。当各组平均值之间等精度时, 以总算术平均值作为最佳估计值; 当各组平均值之间不等精度时, 以加权平均值作为最佳估计值。因此, Pd、Rh 以总算术平均值作为最佳估计值, Pt 以加权平均值作为最佳估计值。通过计算, Pt 为 319.8, Pd 为 1150.2, Rh 为 225.1。

(6) 不确定度的估算。本实验采用的 3 种方法都是准确、可靠的方法, 可以认为定值单位间的误

差是定值分析的主要误差源, 定值单位间的标准偏差是标准值不确定度的主要来源^[12-14]。因此, 以其平均值的标准偏差估算标准值的不确定度。由于缺乏对 B 类不确定的估计(尽管是次要误差源), 为留有余量取置信水平 99%作为不确定度的估计值, 以使所确定的置信区间能可靠的包容真值^[15]。

不确定度计算公式为:

$$U = t_{(0.01, N-1)} \cdot s / N^{1/2} \quad (1)$$

式中, s 为实验室平均值数据间的标准偏差; N 为实验室平均值数据个数; $t_{(0.01, N-1)}$ 为自由度 $N-1$ 、置信水平为 99%的列表值。

由此得到定值元素 Pt、Pd、Rh 的推荐值及不确定度列于表 6。

表 6 定值元素 Pt、Pd、Rh 的推荐值及不确定度

Tab.6 Recommended values and uncertainties of Pt, Pd and Rh

| 元素 | 组数 | 数据个数 | 推荐值/($\mu\text{g/g}$) | 不确定度/($\mu\text{g/g}$) |
|----|----|------|-------------------------|--------------------------|
| Pt | 5 | 56 | 319.8 | ± 1.5 |
| Pd | 6 | 68 | 1150.2 | ± 18.0 |
| Rh | 5 | 56 | 225.1 | ± 9.7 |

2.2.3 量值溯源

考虑到定值过程中量值是否有效传递的问题, 对研制过程中所涉及到的标准、设备等来源、可靠性进行溯源, 以确保定值数据的准确性。

本实验采用经过全球 26 家实验室参与定值的 SMR AC-99 标样和自制的实验室内控管理样

SPMC-1 对定值方法及设备的准确性^[16-17]进行验证, 结果列于表 7。从表 7 结果可见, 本实验室的定值方法验证值与参考值有良好的一致性。

表 7 SMRAC-99 和 SPMC-1 的测定值与标准值的比对结果

Tab.7 The compared results between measured value and certified value for reference material SMRAC-99 and SPMC-1

| 标准样品 | 测定方法 | 验证值/(g/t) | | |
|----------|-----------------------------|-----------|-------|-------|
| | | Pt | Pd | Rh |
| SPMC-1 | 碲共沉淀-ICP-AES ^[5] | 884.6 | 855.8 | 208.1 |
| | 分光光度法 ^[2] | 880.2 | 865.7 | 203.2 |
| | 原子吸收法 ^[6] | / | 889.4 | / |
| | 参考值 | 895.9 | 888.0 | 203.1 |
| SMRAC-99 | 碲共沉淀-ICP-AES ^[5] | 771.4 | 320.7 | 121.4 |
| | 分光光度法 ^[2] | 773.0 | 310.5 | 121.7 |
| | 原子吸收法 ^[6] | / | 321.4 | / |
| | 参考值 | 774.5 | 324.6 | 119.4 |

3 结论

通过对废汽车尾气净化催化剂标准样品组成设计, 原料选择, 制粉, 均匀性检验, Pt、Pd、Rh 特性值的定值等系列制备工艺过程的控制研究, 最终获得了一种 Pt、Pd、Rh 特性值分别为: Pt 319.9±1.5、Pd 1150 ±18、Rh225.1±9.7 μg/g 的适用于当前汽车催化剂活性成分分析使用的标准样品。可以满足目前国内汽车生产企业和二次资源回收企业对汽车催化剂标准样品的需求。

参考文献:

- [1] 赵青, 赵云昆, 方卫. 汽车催化转化器排放的铂族元素 (Pt、Pd、Rh)对环境的影响[J]. 贵金属, 2010, 31(S1): 209-215.
Zhao Q, Zhao Y, Fang W. The environmental impact of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) emitted by auto-catalysts[J]. Precious Metals, 2010, 31(S1): 209-215.
- [2] 马媛, 李振亚, 方卫, 等. GB/T23277-2009 汽车尾气净化催化剂中铂、钯、铑含量测定 分光光度法[S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2009.
- [3] 中国汽车技术研究中心, 天津索克汽车试验有限公司, 中国环境科学研究院, 等. HJ 509-2009 车用陶瓷催化转化器中铂、钯、铑的测定 电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 中国人民共和国环境保护部, 2009.
- [4] Fiat Auto Normazione. Procurement Specification 9.02165/

02 Trivalent and oxidant monolithic catalyst for catalytic converters[S]. Italy: FIAT Emission Standard, 2005.

- [5] 方卫, 赵云昆, 马媛, 等. 汽车催化剂中铂钯铑的一种分离富集测定方法: 中国, 200910094982.4[P]. 2011-4-27.
- [6] 施意华, 王晟, 杨仲平, 等. 火焰原子吸收光谱法测定尾气净化金属载体催化剂中铂钯铑[J]. 冶金分析, 2012, 32(3): 14-19.
- [7] 韩永志, 余逵, 刘清贤, 等. JJG 1006-94 一级标准样品技术规范[S]. 北京: 国家标准物质研究中心, 1994.
- [8] 于振凡, 丁文兴, 陈敏, 等. GB/T 4883-2008 数据的统计处理和解释 正态样本离群值的判断和处理[S]. 北京: 国家标准化管理委员会, 2008.
- [9] 于振凡, 冯士雍, 刘文, 等. GB/T 6379.2-2004/ISO 5725-2: 1994 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分: 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法[S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2004.
- [10] 梁小筠, 孙山泽, 茆诗松, 等. GB/T 4882-2001 数据的统计处理和解释 正态性检查[S]. 北京: 国家质量技术监督局, 2001.
- [11] 丁文兴, 项可风, 张鹏, 等. GB/T10092-2009 数据的统计处理和解释 测试结果的多重比较[S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2009.
- [12] Pauwels J, Lamberty A, Schimmel H. The determination of the uncertainty of reference materials certified by laboratory intercomparison[J]. Accreditation and Quality Assurance, 1998, 3(5): 180-184.
- [13] 李慎安, 施昌彦, 刘凤. JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 国家质量技术监督局, 1999.
- [14] 周宏林. 测量不确定度评定方法的探讨[J]. 计量与测试技术, 2004, 31(3): 37-38.
Zhou H. Study on evaluation of measurement uncertainty [J]. Metrology & Measurement Technique, 2004, 31(3): 37-38.
- [15] 顾铁新, 卜维, 史长义, 等. 铜铅锌(银)矿石与精矿标准样品的研制[J]. 有色金属, 2005, 57(1): 88-92.
Gu T, Bu W, Shi C, et al. Certified reference materials preparation of copper, lead and zinc (silver) ores and concentrates[J]. Nonferrous Metals, 2005, 57(1): 88-92.
- [16] 潘秀荣. 分析化学准确度的保证和评价[M]. 北京: 中国计量出版社, 1985: 192-225.
- [17] 于振凡, 冯士雍, 刘文, 等. GB/T 6379.1-2004/ISO 5725-1:1994 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 1 部分: 总则与定义[S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2004.