

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF××××—202×

电子探针显微分析标准物质的研制

The Production of Certified Reference Materials Used in Electron

Probe Microanalysis

(征求意见稿)

201×-××-××发布 201×-××-××实施

国家市场监督管理总局发布

电子探针显微分析 标准物质的研制

JJF × × × × — 202 ×

代替 JJG1029-91

The Production of Certified Reference Materials Used in Electron Probe Microanalysis

本规范经国家市场监督管理总局于 202 × 年 × × 月 × × 日批准，并
自 202 × 年 × × 月 × × 日起施行。

归 口 单 位 全国标准物质计量技术委员会

主 要 起 草 单 位 国家地质实验测试中心

中国地质科学院矿产资源研究所

参 加 起 草 单 位 中国地质科学院成都矿产综合利用研究所

中国计量科学研究院

中国科学院地质与地球物理研究所

湖北省地质实验测试中心(国土资源部武

汉矿产资源监督检测中心)

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：

参加起草人：

国家标准物质计量技术委员会规范征求意见稿

目录

引言.....	III
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语及定义.....	1
3.1 不均匀性.....	1
4 概述.....	2
5 标准物质候选物的制备.....	2
5.1 候选物的选择.....	2
5.2 候选物的初步检查.....	2
5.3 候选物的制备.....	3
6 均匀性评估.....	3
6.1 抽样原则.....	3
6.2 检测条件.....	3
6.3 检测程序.....	5
6.4 数据处理.....	6
6.5 接受准则.....	9
7 稳定性评估.....	10
7.1 抽样原则.....	10
7.2 检测条件.....	10
7.3 检测程序.....	10
7.4 数据处理.....	10
7.5 接受准则.....	11
8 定值.....	11
8.1 一般要求.....	11
8.2 计量学溯源性的建立与证明.....	11
8.3 定值方式.....	12
9 不确定度评定.....	12
9.1 不确定度的构成.....	12

9.2 定值过程引入的不确定度的评定 (u_{char})	13
9.3 均匀性引入的不确定度的评定 (u_{bb})	13
9.4 稳定性引入的不确定度的评定 (u_{s})	14
9.5 未包含在 A 类不确定度评定中的其他测量影响因素引起的不确定度的评定 (u_{x})	15
9.6 扩展不确定度 (U_{CRM})	15
10 标准物质的包装、储存和保养.....	16
10.1 包装.....	16
10.2 储存.....	16
10.3 标准物质的重新抛光和重新镀膜.....	16
11 标准物质证书.....	16
附录 A 均匀性评估数据统计电子表格说明.....	17

国家标准物质计量技术委员会规范征求意见稿

引言

电子探针显微分析（EPMA）是通过比较法进行的一种定量分析方法。标准物质作为电子探针分析中采用的实物标准，可用于仪器校验、样品分析的质量监控和分析数据的质量评估，也可以用于考查和评估分析方法的准确度、分析实验室和分析人员的水平。

本规范是电子探针显微分析标准物质研制工作的指南，对 EPMA 标准物质的均匀性和稳定性评估、化学成分的定值等给出了具体的指导。相关技术要求参考采用了 ISO 14595:2014 《Microbeam analysis- Electron probe microanalysis-Guidelines for the specification of certified reference materials (CRMs)》中的有关内容。

本规范替代 JJF1029-1991 《电子探针定量分析用标准物质研制规范》，与 JJF1029-1991 相比，主要修订了均匀性评估、稳定性评估、定值和不确定度评定等内容。

国家标准物质计量技术委员会

电子探针显微分析标准物质研制规范

1 范围

本规范适用于指导电子探针显微分析（EPMA）中使用的固体单相标准物质（CRMs，简称标物）的研制，并给出了有关标准物质使用的指南。本规范不适用于有机物和生物基质电子探针显微分析标准物质的研制。

2 规范性引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1186 标准物质证书和标签要求

JJF 1005 标准物质通用术语和定义

JJF 1342 标准物质研制（生产）机构通用要求

JJF 1343 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估

JJF 1006 一级标准物质技术规范

JJF 1646 地质分析标准物质的研制技术规范

GB/T 21636 微束分析电子探针显微分析（EMPA）术语

ISO 14595:2014 微束分析-电子探针显微分析-标准样品技术条件导则
(Microbeam analysis- Electron probe microanalysis-Guidelines for the specification of certified reference materials (CRMs))

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

3 术语及定义

JJF1005 和 GB/T 21636 中的术语及以下术语适用于本规范。

3.1 不均匀性 heterogeneity

从一组样品中测得的同一元素成分值的变化。

注:不均匀性来自包括对样品与样品之间的测量、每一样品内微米尺度之间的测量。

4 概述

4.1 电子探针显微分析标准物质研制前应开展策划工作，确定预期目标。预期目标包括标准物质的特性、基体、数量和目标测量不确定度等。

4.2 电子探针显微分析标准物质的均匀性、稳定性以及待测特性的量值范围应适合该标准物质的用途。

4.3 电子探针显微分析标准物质的稳定性包含长期稳定性和电子探针显微分析稳定性。其中电子探针显微分析稳定性（ stability EPMA ）是样品受电子束轰击时化学和物理性质耐变化的能力。即样品暴露于电子束期间观测到的相关特征 X 射线强度耐变化的能力。后文简称分析稳定性。稳定性评估一般在均匀性评估后进行。

4.4 电子探针显微分析标准物质应有足够的量，以满足在有效期限内使用的需要。

5 标准物质候选物的制备

5.1 候选物的选择

准备用作标物的候选物应该在微米尺度上显示很少或没有杂质，应该不含多余包裹体（或夹杂物），而且应该足够致密（即使存在孔隙等，也应在检测和分析时容易避开），并在较长时间电子束轰击下保持稳定。

制备好的候选物应具有足够供作点分析的区域。每个区域的直径应不小于 20 μm ，最小也应大于 X 射线发射区域的两倍。若是合成物质，应提供有关生产工艺的详细资料；若为天然矿物，则应提供原产地、来源以及分选过程的说明。

5.2 候选物的初步检查

应使用双目光学显微镜来对标物候选物进行初步检查，评估其含包裹体（夹杂物）、孔隙和其他相的情况。如发现杂质和孔隙较多，并足以干扰电子探针对主要相的分析，即无法用 1 μm 电子束在主要相上进行多个点的清晰采样，则应该放弃这种候选物。

标物候选物的光面应该有足够大的区域供分析使用。应使用反射光和（或）透射光[金相显微镜和（或）偏光显微镜]在抛光的截面上对样品中可能存在的微细包裹体（夹杂物）或其他相实施进一步的检查。当使用光学显微镜放大 400

倍进行观察时，此区域内应无缺陷。若有需要，还应使用电子探针或扫描电镜的二次电子图像和背散射电子图像进行检查。经初步检查后确定适用的候选物应进一步作均匀性和稳定性评估。

5.3 候选物的制备

标物候选物在进行均匀性评估时的物理取向应与将来标物使用时的物理取向相同或近似，这一点在样品镶嵌制备时即需要考虑。当需要对标物候选物进行镶嵌和抛光处理而置于大气或真空中时，其表面不应迅速变质。

将标物候选物固定在样品台上，使其平整、抛光的表面垂直于入射电子束。非导电材料需在表面上喷镀合适的导电层，以确保在测试条件下不产生电荷积累。标物候选物在电子束轰击下必须是稳定的。

6 均匀性评估

6.1 抽样原则

选作检测的样品数目应根据抽样样本组中样品个体的数量、大小和成分而定。如果样品数量很大，比如有 200 个以上已经切割好以便分发的样品，那么全部检测这些样品将耗时过长。可以通过随机选择的方式选取达到具有统计学代表性数量的样品进行检测。在被测元素的计数统计考虑在内时，如果样品间和（或）样品内测得的不均匀性大于 1%，则可能需要检测更多的样品。

如果只有为数不多的样品（如 5 块~20 块）可供检测，那么只要切割等制备过程不会改变其成分，则应对切割前的每个样品进行分析。

在采集均匀性评估数据之前，强烈建议咨询有经验的统计学家。为了方便分析人员能够灵活地根据材料的特性和可用样本的数量设计检测程序，这里不制定有关样品大小的详细规则。

6.2 检测条件

6.2.1 束斑大小

如果将不均匀性的范围设定为微米量级，就应该用约 $1\mu\text{m}$ （点状）的电子束分析；对于可能被电子束损伤的样品，可以使用散焦束（通常使用 $5\mu\text{m}$ 直径的电子束）。

6.2.2 检测器

优先使用波谱法（WDX）测量不均匀性，因为它能获得较高的峰值计数率，并使统计数据的采集过程加快。能谱法（EDX）也可用来作 X 射线峰值测量，但获取数据的时间明显较长。对于那些对波谱法高束流过于敏感的样品，只能使用能谱法进行检测。

6.2.3 激发电压

在理想的情况下，分析时使用的激发电压应该约为被分析元素 X 射线的临界激发电压的 2.5 倍，然而在同时分析几种元素时，要达到这个值是很困难的，折中的办法是所选的激发电压应该足以激发被测元素的 X 射线，其过压至少是临界激发电压的 1.5 倍。

6.2.4 谱线

在获取某元素的不均匀性数据时，所选择的 X 射线应与样品中其他元素的 X 射线不重叠，这可通过波谱仪对纯元素（或者合适的良好表征的、没有谱线重叠问题的化合物样品）和标准物质进行扫描来加以确定。

6.2.5 束流

使用的束流取决于元素的浓度、样品在电子束轰击下的稳定性和期望的计数率。计数率应满足可接受的计数统计要求。计数率不应过高，以防波谱仪正比计数器的死时间增加到超过正常工作范围的程度。通常正比计数管的死时间为 1.2 μ s 或更短。对于能谱仪，死时间应小于 30%。

注：恰当的计数率也依赖于可接受的计数不确定度。按照泊松（Poisson）计数统计，一次 X 射线测量中，计数的标准不确定度等于 X 射线总计数的平方根，即 $\sqrt{N}$ 。当总计数为 10000 时，相对标准偏差为 1%，但是如果总计数值增大，这一相对标准偏差可以降低，当计数达到 100000 时，相对标准偏差将降至 0.3%。对于能谱仪来说，这个计数值对应于感兴趣的窗口中的计数或峰的计数积分值，而不是全谱总计数值。这种检测不确定度总是存在的，与不均匀性的程度无关，并可以在给定的激发电压下，通过增大束流和/或延长计数时间来

增高积分计数，从而减小标准不确定度。能否增大束流或延长计数时间，依赖于样品的稳定性，同时计数时间还受实际测试条件限制。

当估计的计数率 R 和要求的相对误差 δ 已知时，达到这一误差要求的计数时间 T ，可按公式 $T = 1/\sigma^2 R$ 来求得，此方程来源于计数统计导致的相对误差的泊松估计， $1/\sqrt{(N)} = 1/\sqrt{(RT)}$ 。

6.3 检测程序

在开始均匀性评估之前，应首先分析块状样品的边缘并与内部相比较，以确认两个部位的元素浓度是否具有固定的差异。这种差异偶尔会在材料（诸如金属合金或合成晶体）的制造过程中产生。如果样品边缘与内部有差异，那么在取样进行整体成分定量分析之前以及通过镶嵌和抛光进行均匀性评估之前，应该剔除这些边缘；对于某些样品，镶嵌和抛光过程也可能产生这种边缘和内部的成分差异。如果无法消除这种差异，则应在标物证书中说明避免使用标物上特定范围的边缘部分。

如有可能，应把要作均匀性评估的所有样品一起装在一个样品块上。必要时，同时对全部样品喷镀导电膜。

检测程序应有效获取所需的数据，以确定样品内和样品间的均匀性程度和实验的不确定度，用 $50\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的线扫描来寻找在微米尺度上的浓度变化。下面给出了检测程序的示例，但可以根据所分析的具体材料或样品组进行修改。应监测束流以提供对应于每一个数据读数的电流值，以便在必要时能够进行后续的电流漂移校正。

注：推荐使用计算机 ASC II 格式来收集数据，因为它很容易转换成后继处理的电子数据表。

对每一个被测样品，应采集几个随机选取的点（通常是 7 个到 10 个）的 X 射线计数，是否取更多的点取决于样品的大小。这样的数据应至少采集两次，即在采集期间不移动样品和电子束，在每一个点上至少采集和记录两个完整的 X 射线计数。样品按随机顺序分析，最好对每个样品分析两次，每次按不同的顺序。可以让不同的操作者使用不同的随机抽样方案采集数据来进行重复分析。有关评估检测结果的取样程序和方法，参见 JJF 1343。由这种检测方法所获得的数据用于计算样品内和样品间的不确定度，也用于计算束流漂移修正后的检测不确定度。

当获得了每一元素的背底数据时，不确定度就可以表达为质量分数，用于这些计算的方程在 6.4 中给出。

为了检测每一样品中的元素浓度趋势，应进行点间距小于 $5\mu\text{m}$ 、长度为 $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的线扫描检测（用随机抽样的方法可能检测不到）。推荐使用相互垂直的两条扫描线，对于 $1\text{cm}\sim 2\text{cm}$ 大小的样品，至少应在样品的两个不同位置上进行这种成组的双线扫描检测。在进行电子束流校正后，对每个元素的数据进行投图（间距对应 X 射线计数），用于体现可能存在的浓度变化。如果这些变化在 99% 置信限以内或 3 倍泊松计数误差（X 射线积分计数的平方根）以内，那么这样的浓度变化趋势不影响认定过程。

6.4 数据处理

使用上面描述的检测程序，通过以下计算，可以获得样品内、样品间和检测采集中的不均匀性导致的元素浓度不确定度。

设 w_0 为标准物质中某元素的质量分数真值。 w 是随机选择样品中随机选择的点的单个微米尺度的测量值（以质量百分数所表示），由于样品之间的不均匀性（宏观不均匀性）、样品内部的不均匀性（微观不均匀性）和测量误差的存在， w 与 w_0 会有偏差。其差值 $w-w_0$ 可看作为随机效应的总和，如式（1）所示：

$$w=w_0+S+P+E \quad (1)$$

式中：

w_0 ——所选样品的质量分数真值；

w_0+S+P ——所选样品上所选点的微米尺度的质量分数浓度真值；

E ——测量误差。

方差的分量 $\sigma_{S_w}^2$ 、 $\sigma_{P_w}^2$ 和 $\sigma_{E_w}^2$ ，分别为随机效应 S 、 P 和 E 的方差。测量值 w 的方差 σ_w^2 由式（2）给出：

$$\sigma_w^2 = \sigma_{S_w}^2 + \sigma_{P_w}^2 + \sigma_{E_w}^2 \quad (2)$$

设 n_E 为 n_S 个随机选取样品的每一样品上 n_P 个随机选取点的每一点上独立测量的次数，并设 w_{ijk} 为样品 i 上点 j 的第 k 次重复测量获得的含量值，那么总平均值将由式（3）给出：

$$\bar{w} = \frac{1}{(n_p n_s n_E)} \sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{k=1}^{n_E} w_{ijk} \quad (3)$$

假设这个嵌套结构是稳定的，则该总平均值的方差由式（4）给出：

$$\sigma_{\bar{w}}^2 = \frac{\sigma_{S_w}^2}{n_s} + \frac{\sigma_{P_w}^2}{n_s n_p} + \frac{\sigma_{E_w}^2}{n_s n_p n_E} \quad (4)$$

因此，平均测量值 $\bar{w}$ 的不确定度可以从 $\sigma_{S_w}^2$ 、 $\sigma_{P_w}^2$ 和 $\sigma_{E_w}^2$ 的估计值加以确定。

在约95%或99%的置信区间，微米尺度的平均浓度分别为：

$$\bar{w} \pm 2 \left[\frac{\sigma_{S_w}^2}{n_s} + \frac{\sigma_{P_w}^2}{n_s n_p} + \frac{\sigma_{E_w}^2}{n_s n_p n_E} \right]^{1/2} \quad (5A)$$

或

$$\bar{w} \pm 3 \left[\frac{\sigma_{S_w}^2}{n_s} + \frac{\sigma_{P_w}^2}{n_s n_p} + \frac{\sigma_{E_w}^2}{n_s n_p n_E} \right]^{1/2} \quad (5B)$$

$\sigma_{S_w}^2$ 、 $\sigma_{P_w}^2$ 和 $\sigma_{E_w}^2$ 的估计值可根据原始计数数据，通过以下计算来求得。

设 Y_{ijk} 代表样品 i 上点 j 的第 k 次计数测量值，并设 B_{ijk} 为与计数测量值 Y_{ijk} 相对应的背底计数值。假定背底计数之上的计数与元素的微米尺度质量分数之间为线性关系（即计数越高，含量越高），那么 $Y_{ijk} - B_{ijk}$ 就可用来确定质量分数的测定值，如式（6）所示：

$$w_{ijk} = \frac{Y_{ijk} - B_{ijk}}{C} \quad (6)$$

式中：

C ——依赖于检测条件（工作电压、计数时间等）的转换因子。

设 $\bar{B}$ 为背底平均计数：

样品 i 上点 j 的平均计数：

$$\bar{Y}_{ij} = \frac{1}{n_E} \sum_{k=1}^{n_E} Y_{ijk} \quad (7)$$

样品 i 的平均计数值： $\bar{Y}_i = \frac{1}{n_p} \sum_{j=1}^{n_p} \bar{Y}_{ij}$ (8)

总平均计数值： $\bar{Y} = \frac{1}{n_s} \sum_{i=1}^{n_s} \bar{Y}_i$ (9)

样品与样品之间的差值平方和： $S_S = n_p n_E \sum_{i=1}^{n_s} (\bar{Y}_i - \bar{Y})^2$ (10)

样品内点与点之间的差值平方和： $S_p = n_E \sum_{i=1}^{n_S} \sum_{j=1}^{n_P} (\bar{Y}_{ij} - \bar{Y}_i)^2$ (11)

误差和基线平方和： $S_E = \sum_{i=1}^{n_S} \sum_{j=1}^{n_P} \sum_{k=1}^{n_E} (Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij})^2$ (12)

样品与样品之间： $S_{MS} = \frac{S_S}{n_S - 1}$ (13)

样品内点与点之间： $S_{MP} = \frac{S_p}{n_S(n_P - 1)}$ (14)

其余： $S_{ME} = \frac{S_E}{n_S n_P (n_E - 1)}$ (15)

假定背底计数的泊松偏差和每个样品上每一点的多次计数的泊松偏差按下列方程来表示：

$$\begin{aligned} (1) \quad & \frac{\sum_{i=1}^{n_S} \sum_{j=1}^{n_P} \sum_{k=1}^{n_E} (Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij})^2}{n_S n_P (n_E - 1)} = S_{ME} \text{ 为 } C^2 \sigma_{E_{\omega}}^2 - \sigma_B^2 \text{ 的无偏估计;} \\ (2) \quad & \frac{n_E \sum_{i=1}^{n_S} \sum_{j=1}^{n_P} (\bar{Y}_{ij} - \bar{Y}_i)^2}{n_S (n_P - 1)} = S_{MP} \text{ 为 } C^2 (\sigma_{E_{\omega}}^2 + n_E \sigma_{P_{\omega}}^2) - \sigma_B^2 \text{ 的无偏估计;} \\ (3) \quad & \frac{n_P n_E \sum_{i=1}^{n_S} (\bar{Y}_i - \bar{Y})^2}{(n_S - 1)} = S_{MS} \text{ 为 } C^2 (\sigma_{E_{\omega}}^2 + n_E \sigma_{P_{\omega}}^2 + n_P n_E \sigma_{S_{\omega}}^2) - \sigma_B^2 \text{ 的无偏估计。} \end{aligned}$$

式中： σ_B^2 是背底噪声的方差。

使用下列方程来估计方差的分量：

$$\hat{\sigma}_{E_{\omega}}^2 = \frac{S_{ME} + \bar{B}}{\hat{C}^2} = \frac{\left\{ \frac{S_E}{n_S n_P (n_E - 1)} \right\} + \bar{B}}{\hat{C}^2} \quad (16)$$

$$\hat{\sigma}_{P_{\omega}}^2 = \frac{S_{MP} - S_{ME}}{n_E \hat{C}^2} = \frac{\left\{ \frac{S_p}{n_S (n_P - 1)} - \frac{S_E}{n_S n_P (n_E - 1)} \right\}}{n_E \hat{C}^2} \quad (17)$$

$$\hat{\sigma}_{S_{\omega}}^2 = \frac{S_{MS} - S_{MP}}{n_P n_E \hat{C}^2} = \frac{\left\{ \frac{S_S}{n_S - 1} - \frac{S_p}{n_S (n_P - 1)} \right\}}{n_P n_E \hat{C}^2} \quad (18)$$

式中，转换因子 $\hat{C}$ 用下式估计：

$$\hat{C} = (\bar{Y} - \bar{B}) / \hat{\omega}_0 \quad (19)$$

式中， w_0 等于化学分析测得的原始块状样品的质量分数浓度。平均质量分数 $\bar{w}$ 的方差可由式（20）计算得出：

$$\sigma_{\omega}^2 = \frac{1}{n_s n_p n_e \hat{C}^2} \left[\frac{S_s}{(n_s - 1)} + \bar{B} \right] \quad (20)$$

此方差具有 $n_s - 1$ 的自由度。在实际计算时，该方程优于方程（4），因为在通常情况下，很少有必须用负值代入以计算方差的情况。既然方差分量的计算是通过求差数来估计每一个分量，那么无论 $\hat{\sigma}_{S_{\omega}}^2$ 或是 $\hat{\sigma}_{P_{\omega}}^2$ 为负时都会产生问题。使用式（20）代替方程式（4），就可避免将一个负方差用零替代的情况。

要求转化因子 C 在整个检测中始终不变是上述计算的基础。如果束流发生漂移等因素都会使 C 发生变化，因而在实际上，任何一个保持 C 不变的检测的测量次数都会是有限制的。据此，应该在不同的检测中采集数据，每一次检测确定每一个方差分量的一个估计。从各次独立检测中能够确定一个加权平均值，以获得用于认证的最终估计。

附录A中给出了一个进行此种运算的范例，并给出了详细的说明。

6.5 接受准则

如果相对不确定度在 95%或 99%置信区间时分别等于下式，并且由于样品不均匀性导致的微米尺度的平均浓度 ω 不确定度分别小于 1%或 2%，那么该研究材料可以被接受为标物候选物：

$$\pm 2 \left\{ \frac{1}{n_s n_p n_e \hat{C}^2} \left[\frac{S_s}{(n_s - 1)} + \bar{B} \right] \right\}^{1/2} \quad (21)$$

或

$$\pm 3 \left\{ \frac{1}{n_s n_p n_e \hat{C}^2} \left[\frac{S_s}{(n_s - 1)} + \bar{B} \right] \right\}^{1/2} \quad (22)$$

在有些情况下，可以接受较大的相对不确定度，特别是如果在测试程序中无法达到较高的计数率时（可能由于样品对电子束的敏感性、样品中元素浓度太低或检测所使用的 X 射线强度不够等因素造成）。附录 A 中给出了一个用于均匀性评估中数据统计的电子表格的示例。

7 稳定性评估

7.1 抽样原则

7.1.1 稳定性评估一般应在标准物质分装成最小包装单元后随机抽取。

7.1.2 抽取样品单元的分布对于总体样品应有足够的代表性。

注：为减少标准物质均匀性的影响，可对多个样品进行单次测定，其结果优于少量样品的重复测定。

7.2 检测条件

稳定性评估的检测条件参考均匀性评估（6.2）。不同检验时间点的稳定性评估，操作步骤及实验条件应一致。

对电子束轰击敏感的样品，其稳定性将影响诸如激发电压，束流、采集计数的时间和束斑大小等实验参数的选择。

7.3 检测程序

7.3.1 每个样品随机选取 3 个或更多颗粒，每个颗粒随机选 1 点，在不移动样品台和电子束的条件下，将样品置于电子束下轰击一段时间（通常进行电子探针分析所需时间，如 10 s~100 s），每点连测 10 次及以上。通过测量元素的 X 射线峰计数率来测量样品的稳定性。

注：计数率可用计数率计或直接显示计数率计信号的记录仪来测量，或用周期积分笔绘仪（X 射线计数采集某一特定时间周期后，如 10 s，记录笔将发生跳跃）来测量。

7.3.2 每种标准物质重复测量次数应 ≥ 2 次。

7.4 数据处理

稳定性评估的数据结果统计应符合 JJF 1343 的要求。所有测量分析结果均应参与稳定性评估数据处理。

稳定度计算：

$$SI = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (SI)_i \quad (23)$$

$$(SI)_i = \sqrt{\sum_{j=1}^n (N_{ij} - \bar{N}_i)^2 / n - 1} / \sqrt{\bar{N}_i} \quad (24)$$

$$\overline{N}_i = \sum_{j=1}^n N_{ij} / n \quad (25)$$

式中 m 为选取颗粒数， n 为每点连测的测量次数。

7.5 接受准则

7.5.1 如果在规定的时间（10 s~100 s）内，元素的 X 射线计数率单向地增加或减少超过约 0.5%，或超过容许的 1σ 泊松计数统计误差值，那么就需调整实验参数，直至对所有元素都稳定并能提供分析所需的计数率。通常，可以降低激发电压和/或束流（但仍需保持所用 X 射线所需的过压），也可以延长采集时间，以避免样品不稳定性和保持高精密度测量所需的计数统计。有些情况下，可以使用散焦电子束分析而不需要使用聚焦束。如使用散焦，推荐扩大束斑直径至 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

7.5.2 稳定度 $SI < 3$ 时，稳定度符合要求，该研究材料可以被接受为标物候选物。

8 定值

8.1 一般要求

8.1.1 电子探针显微分析标准物质的认定值应尽可能溯源到国际单位制或参考标准。

8.1.2 定值前，研制者应制定标准物质定值作业指导书，内容包括标准物质的预计认定值范围、加工制备及均匀性评估等情况，并制订简明的指导原则：如分析方法应达到的精密度指标、分析操作中应注意的问题、分析结果报出的形式和定值时间等。

8.2 计量学溯源性的建立与证明

电子探针显微分析标准物质的溯源方式应符合 JJF 1343 的要求。

8.3 定值方式

8.3.1 采用化学分析方法测定成分的定值

8.3.1.1 由单个实验室采用单独一个基准方法定值。

注：基准测量方法是一类重要的方法。只有在设备和专门技术知识能保证溯源至国际单位制系统时，才能采用单一基准方法的方式。

8.3.1.2 由单个实验室采用两种或更多不同原理的已知准确度的化学分析方法定值。

8.3.1.3 由多个实验室使用一种或多种已证明准确的化学分析方法合作定值。

8.3.2 采用电子探针显微分析方法测定成分的定值

如果标物候选物的量很少，仅能采用电子探针分析方法测定其元素成分，那么，参与分析的实验室应在分析候选物材料方面具有成熟的专业经验，最好在该领域已经通过了实验室认证。

8.3.3 不同实验室或不同分析方法所得结果的平均值或加权平均值作为认证值。

9 不确定度评定

电子探针显微分析标准物质定值结果的不确定度为合成相关分量后的扩展不确定度，应按照 JJF1343 的要求对各不确定度分量进行评定。

9.1 不确定度的构成

电子探针显微分析标准物质定值结果的不确定度通常由以下几部分构成：

- a) 定值过程引入的不确定度；
- b) 标准物质均匀性引入的不确定度；
- c) 标准物质稳定性引入的不确定度；
- d) 未包含在 A 类不确定度评定中的其他测量影响因素引起的不确定度。

注：

1.通常定值过程引入的不确定度称为不确定度的 A 类分量，后三项包含在 B 类不确定度评定中。

2.均匀性的不确定度贡献除了需要考虑样品间的均匀性对不确定度的贡献外，还需考虑样品内均匀性的贡献。

3.稳定性的不确定度贡献一般主要评定长期稳定性对不确定度的贡献，必要时还应引入

短期稳定性的不确定度贡献。

9.2 定值过程引入的不确定度的评定 (u_{char})

对于由多个实验室或多种方法联合定值,当每个实验室或每种方法测定平均值间等精度时,总平均值的标准不确定度可用公式(26)计算:

$$u_{\text{char}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\bar{X}_i - \bar{X})^2}{m(m-1)}} \quad (26)$$

式中:

u_{char} ——总平均值的标准不确定度;

$\bar{X}_i$ ——每个实验室或每种方法的测量平均值;

$\bar{X}$ ——总平均值;

m ——参与定值的实验室或方法的数目。

9.3 均匀性引入的不确定度的评定 (u_{bb})

标准物质均匀性引入的不确定度采用方差分析法评定。当均匀性评估的测量方法重复性较好,即满足 $s_1^2 > s_2^2$ 时,均匀性引入的不确定度等同于样品间标准偏差 s_{bb} ,可用公式(27)计算:

$$u_{\text{bb}} = s_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{s_1^2 - s_2^2}{n}} \quad (27)$$

式中:

s_{bb} ——样品间标准偏差;

u_{bb} ——均匀性引入的不确定度;

s_1^2 ——样品间方差;

s_2^2 ——样品内方差;

n ——样品内测量次数。

当测量方法的重复性较差,有可能导致 $s_1^2 < s_2^2$,或者当评估得到的样品间标准偏差 s_{bb} 小于重复性标准偏差 s_r 对 s_{bb} 的影响时,需采用公式(28)计算:

$$u_{\text{bb}} = s_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{s_2^2}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{v_{s_2^2}}} \quad (28)$$

式中:

s_{bb} ——样品间标准偏差；

u_{bb} ——均匀性引入的不确定度；

s_2^2 ——均匀性评估中的测量重复性方差；

$\nu_{s_2^2}$ —— s_2^2 的自由度。

9.4 稳定性引入的不确定度的评定 (u_s)

标准物质稳定性引入的不确定度可采用方差分析法和趋势分析法两种方法评定。

a) 方差分析法

选择不低于定值方法精密度和灵敏度的测量方法在不同时间点进行 m 次测量，每次测量 n 个数据，此时，由标准物质稳定性引入的不确定度用公式 (29) 计算：

$$u_s = s_s = \sqrt{\frac{1}{n}(s_1^2 - s_2^2)} = \sqrt{\frac{1}{n}\left(\frac{Q_1}{\nu_1} - \frac{Q_2}{\nu_2}\right)} \quad (29)$$

式中：

s_1^2 —— m 次测量样品间方差；

s_2^2 ——每次测量样品内方差；

n ——样品内测量次数；

Q_1, Q_2 ——样品间和样品内差方和；

ν_1, ν_2 —— Q_1, Q_2 的自由度。

b) 趋势分析法

当采用趋势分析法进行稳定性检验时，标准物质稳定性引入的不确定度用公式 (28) 至 (32) 计算：

$$u_s = s(\beta_1) \cdot X \quad (30)$$

$$s(\beta_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (31)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \beta_0 - \beta_1 X_i)^2}{n-2} \quad (32)$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X \quad (33)$$

$$\beta_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (34)$$

式中：

Y ——标准物质候选物的特性值；
 X_i ——第 i 个时间点；
 Y_i ——第 i 个时间点的观测值；
 $\bar{X}$ ——所有时间点的平均值；
 $\bar{Y}$ ——所有时间点的平均值；
 n ——测量次数；
 β_0, β_1 ——回归系数；
 s ——直线上每个点的线性残余偏差；
 $s(\beta_1)$ —— β_1 的标准偏差；
 X ——给定的保存期限。

9.5 未包含在 A 类不确定度评定中的其他测量影响因素引起的不确定度的评定 (u_x)

未包含在 A 类不确定度评定中的其他测量影响因素引起的不确定度 u_x ，可根据实验研究、参考文献或经验值确定。

9.6 扩展不确定度 (U_{CRM})

各不确定度分量评定完成后，将所有不确定度分量按照公式 (33) 合成，获得标准合成不确定度 u_{CRM} ，将标准合成不确定度乘以包含因子 k 获得扩展不确定度 U_{CRM} 。

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_s^2 + u_x^2} \quad (35)$$

$$U_{CRM} = k \cdot u_{CRM} \quad (36)$$

式中：

u_{CRM} ——标准物质的合成标准不确定度；

u_{char} ——标准物质的定值过程引入的不确定度；

u_{bb} ——标准物质的不均匀性引入的不确定度；

u_s ——标准物质的不稳定性引入的不确定度；

u_x ——未包含在 A 类不确定度评定中的其他测量影响因素引起的不确定度；

U_{CRM} ——标准物质特性量标准值的扩展不确定度；

k ——包含因子。

注：包含因子 k 一般取值为 2。

10 标准物质的包装、储存和保养

10.1 包装

制备好的标准物质应包装在适当的容器内，以便保护它的工作面免遭损伤。

10.2 储存

标准物质应该存放于可防止其变质的条件下，通常存放在密封的干燥器或柜子里。某些物质可能需要特殊保存条件，应该在证书中加以明确说明。

10.3 标准物质的重新抛光和重新镀膜

标准物质有时需要重新抛光和重新镀膜，其间隔时间依材料的类型而定。坚硬的非活性材料可能仅需每两年重新抛光和重新镀膜一次，而软的活性金属、氧化物和矿物则可能需在每次使用后予以重新抛光和重新镀膜。

11 标准物质证书

标准物质认定证书应符合 JJF 1186《标准物质证书和标签要求》的要求。

国家标准物质计量技术委员会规范征求意见稿

附录 A

(资料性附录)

均匀性评估数据统计电子表格说明

A.1 引言

本附录描述了 6.4 节中使用电子表格逐步计算方差分量的步骤。从下面的步骤 A.2.3 开始的带注释的电子表格遵循本说明。这些计算也可用计算机程序完成。

A.2 计算过程

A.2.1 将数据填入电子表格中，给数据点编号，其中包括：样品号 i ，测点号 j 和在该点上进行重复测量的次数 k 。每次数据采集前记录的束流值应该放入一个单列，其后面的各列分别是检测的每个元素的数据（X 射线峰高或峰积分）。统计符号 n_E 为 n_s 个随机选取样品中的每一个样品上 n_p 个随机选取点中的每一个点所进行的重复的独立测量次数。 Y_{ijk} 定义为单个数据点的累计 X 射线计数，它是样品 i 上点 j 的第 k 次重复测量的读数。

A.2.2 所有数据都要做束流校正，且一项实验只选用一个束流值来对所有数据进行束流校正。

A.2.3 对每一样品 i 上的每一点 j ，利用该点上的重复测量数据计算该样品上的每一元素的平均计数 $\bar{Y}_{ij}$ 。

A.2.4 按样品分组所有数据，并利用所有点 j （包括重复测量在内）的数据计算样品 i 上每一元素的平均计数值 $\bar{Y}_i$ 。

A.2.5 按元素分别把所有样品上所有测点各次测量所得数据全加起来算出总的平均值 $\bar{Y}$ 。

A.2.6 按元素分别对每一个样品 i ，依次计算出在其上的点 j 所测得的平均计数与样品 i 上所有点分析所得总平均计数之间的差值 $(\bar{Y}_{ij} - \bar{Y}_i)$ 。

A.2.7 按元素分别计算该差值的平方值 $(\bar{Y}_{ij} - \bar{Y}_i)^2$ 。

A.2.8 按元素把所有样品（ n_s 个）及在其上的所有点（ n_p 个）的该差值的平方值相加起来，就得到差值平方和：

$$S_P = n_E \sum_{i=1}^{n_S} \sum_{j=1}^{n_P} (\bar{Y}_{ij} - \bar{Y}_i)^2 \quad (\text{A.1})$$

A.2.9 按元素分别计算每一样品平均值与总平均值之间的差值 $(\bar{Y}_i - \bar{Y})$ 。

A.2.10 对每一样品中的每一种元素计算差值平方 $(\bar{Y}_i - \bar{Y})^2$ 。

A.2.11 对已知 n_P 和 n_E 值的每一种元素，计算样品之间平方和 S_S ：

$$S_S = n_P n_E \sum_{i=1}^{n_S} (\bar{Y}_i - \bar{Y})^2 \quad (\text{A.2})$$

A.2.12 按元素分别对每一样品的每一检测点计算出单次测量值与多次测量平均值之间的差值 $(Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij})$ 。

A.2.13 按元素分别对每一样品的每一测点计算差值平方 $(Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij})^2$ 。

A.2.14 按元素分别计算差值平方的总和：

$$S_E = \sum_{i=1}^{n_S} \sum_{j=1}^{n_P} \sum_{k=1}^{n_E} (Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij})^2 \quad (\text{A.3})$$

A.2.15 已知以计数/秒为本底值 $\bar{B}$ ，则按元素分别计算 $(\bar{Y} - \bar{B})$ 项。

A.2.16 那么，就可以使用块状样品的化学分析测得的每一元素的认证了的质量分数 $\hat{\omega}_0$ 来估算转换因子 $\hat{C}$ 。

$$\hat{C} = (\bar{Y} - \bar{B}) / \hat{\omega}_0$$

A.2.16 式中， $\hat{\omega}_0$ 是经认证的质量分数值，它是原始块状样品经化学分析法测定的值。

A.2.17 这样，方差估算值 $\sigma^2_{S\omega}$ 、 $\sigma^2_{P\omega}$ 和 $\sigma^2_{E\omega}$ 就可用下列方程求出：

$$\hat{\sigma}_{E\omega}^2 = \frac{S_{ME} + \bar{B}}{\hat{C}^2} = \frac{\left\{ \frac{S_E}{n_S n_P (n_E - 1)} \right\} + \bar{B}}{\hat{C}^2} \quad (\text{A.4})$$

$$\hat{\sigma}_{P\omega}^2 = \frac{S_{MP} - S_{ME}}{n_E \hat{C}^2} = \frac{\left\{ \frac{S_P}{n_S (n_P - 1)} - \frac{S_E}{n_S n_P (n_E - 1)} \right\}}{n_E \hat{C}^2} \quad (\text{A.5})$$

$$\hat{\sigma}_{S_{\omega}}^2 = \frac{S_{MS} - S_{MP}}{n_p n_E \hat{C}^2} = \frac{\left\{ \frac{S_S}{n_S - 1} - \frac{S_P}{n_S(n_P - 1)} \right\}}{n_p n_E \hat{C}^2} \quad (\text{A.6})$$

A.2.18 最后，计算 $\bar{\omega}$ 的方差：

$$\hat{\sigma}_{\bar{\omega}}^2 = \frac{1}{n_S n_P n_E \hat{C}^2} \left[\frac{S_S}{(n_S - 1)} + \bar{B} \right] \quad (\text{A.7})$$

A.2.19 注：本电子表格中未采用估计符号标识（^）。

国家标准物质计量技术规范征求意见稿