

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF ×××—202×

稳定同位素标准物质的研制

Specification for Development of Stable Isotopic Reference Materials

（征求意见稿）

202×-××-××发布 202×-××-××实施

国家市场监督管理总局发布

稳定同位素标准物质 的研制

JJF ××××—202×

Specification for Development of Stable Isotopic Reference Materials

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：中国计量科学研究院

参加起草单位：*****

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：

***（中国计量科学研究院）

***（中国计量科学研究院）

（**）

参加起草人：

（**）

（**）

（**）

（**）

（**）

目录

引言.....	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
3.1 同位素	2
3.2 同位素比	2
3.3 δ 值	2
3.4 同位素标准物质	2
3.5 稳定同位素	2
4 稳定同位素标准物质生产的通用要求	2
5 稳定同位素标准物质研制步骤	2
6 原材料的技术要求	3
6.1 基体类型	4
6.2 特性和特性值	4
6.3 单元规格	4
6.4 批量	4
7 稳定同位素标准物质的制备	5
7.1 原材料的确定和采集	5
7.2 材料加工	6
7.3 分装及包装	7
8 均匀性评估	9
8.1 概述	9
8.2 抽取单元数和重复测量次数	9
8.3 均匀性数据的统计处理	10
9 稳定性评估	11
9.1 概述	11
9.2 稳定性评估的时间间隔	11

9.3 稳定性评估方法的选择	12
9.4 样品的抽取及取样数量	12
9.5 稳定性数据的统计处理	12
9.6 有效期的确定	12
10 定值	13
10.1 计量学溯源性的建立	13
10.2 定值技术	14
10.3 定值方式的选择	14
11 不确定度评估	16
11.1 均匀性引入的不确定度 (u_{bb})	16
11.2 稳定性引入的不确定度 (u_s)	17
11.3 定值引入的不确定度 (u_{char})	17
11.4 标准值的不确定度评定	21
11.5 定值结果的表示	21
12 包装和存储	22
12.1 包装	22
12.2 存储	22
13 标准物质有关文件的编制	22
13.1 总则	22
13.2 证书需提供信息	22
13.3 标签需提供信息	23
13.4 研制报告	23

引言

稳定同位素分析属于同位素分析的范畴，是分析化学的重要分支，在同位素地球化学、核科学、生态学、环境科学、水文地质、法庭科学、航天、食品安全等领域的应用研究广泛且深入。

稳定同位素分析结果的准确性依赖同位素标准物质。稳定同位素标准物质既有标准物质的普适性特性，研制过程中也有其特殊性。特殊性主要表现在：1) 自然界中，大多数稳定同位素的组成差异较小，对相应稳定同位素标准物质的不确定度提出了更高的要求；2) 待测组分形态各异，挥发性、极性、基体等不同，对相应标准物质的制备提出了更高要求；3) 在线连续流分析技术成为稳定同位素分析的发展趋势，需要相适应的同位素标准物质与之匹配。

本规范阐述了稳定同位素标准物质研制过程中的关键要素，包括原材料的技术要求、标准物质制备、均匀性评估、稳定性评估、定值、不确定度评定、包装和存储、文件编制要求等。

本规范依据 JJF1343《标准物质定值的通用原则及统计学原理》、JJF1854《标准物质计量溯源性的建立、评估与表达》、JJF1342《标准物质研制（生产）机构通用要求》、JJF1647《质量控制物质的内部研制》等，结合稳定同位素分析和稳定同位素标准物质的特点而制定。

本规范为首次制定。

稳定同位素标准物质的研制

1 范围

本规范规定了碳、氮、氢、氧、硫等稳定同位素标准物质的选材与制备、均匀性评估、稳定性评估、定值、不确定度评定、结果表示、包装和贮存、研制报告及证书、标签的要求。

本规范适用于稳定同位素标准物质的研制，也可以为其他类型同位素标准物质的研制提供参考。

注：本规范亦可为管理部门、认证认可机构和其他机构确认或识别标准物质研制（生产）机构的能力提供参考依据。

2 规范性引用文件

JJF 1001 通用计量术语及定义

JJF 1005 标准物质通用术语和定义

JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

JJF 1186 标准物质证书和标签要求

JJF1218 标准物质研制报告编写规则

JJF1343 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）机构通用要求

JJF1344 气体标准物质研制（生产）通用技术要求

JJF1646 地质分析标准物质的研制

JJF1647 质量控制物质的内部研制

JJF1854 标准物质计量溯源性的建立、评估与表达

GB/T 37847 同位素组成质谱分析方法通则

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（包括所有的修订本）适用于本规范。

3 术语和定义

JJF1005、GB/T 37847 及以下术语适用于本规范：

3.1 同位素 isotope

具有相同质子数、不同中子数（或不同质量数）的同一元素的不同原子。【GB/T 37847, 3.1】

3.2 同位素比 isotope ratio

两种同位素（3.1）的摩尔数或原子个数或离子个数的数量比。【GB/T 37847, 3.2】

3.3 δ 值 δ value

待测样品中某元素的同位素比（3.2）相对于某一标准物质的相应元素同位素比的千分差。定义为：

$$\delta(\%) = \left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{式中, } R \text{ 代表同位素比})$$

3.4 同位素标准物质 isotopic certified reference material

特性量为同位素比或 δ 值的标准物质。

3.5 稳定同位素 stable isotope

指半衰期大于 10^{15} 年的元素的同位素（3.1）。

注：习惯上，稳定同位素特指碳、氮、氢、氧、硫等。

4 稳定同位素标准物质生产的通用要求

稳定同位素标准物质研制、生产，应具有符合 JJF1342《标准物质研制（生产）机构通用要求》规定的人员、设施和环境、分包方等条件和要求。

允许采用以分包的方式，委托分包方加工、制备稳定同位素标准物质，分包方的选择和制备实施过程应完全满足 JJF 1342《标准物质研制（生产）机构通用要求》的要求。

5 稳定同位素标准物质研制步骤

稳定同位素标准物质研制过程的关键步骤如图 1 所示。但是，并不是所有的步骤都要由研制单位独立完成。候选物的选采、制备、分装和包装可由具有一定经验和特定设备的分包方完成。可选用满足用户需求的商业产品作为稳定同位素标准物质原料。

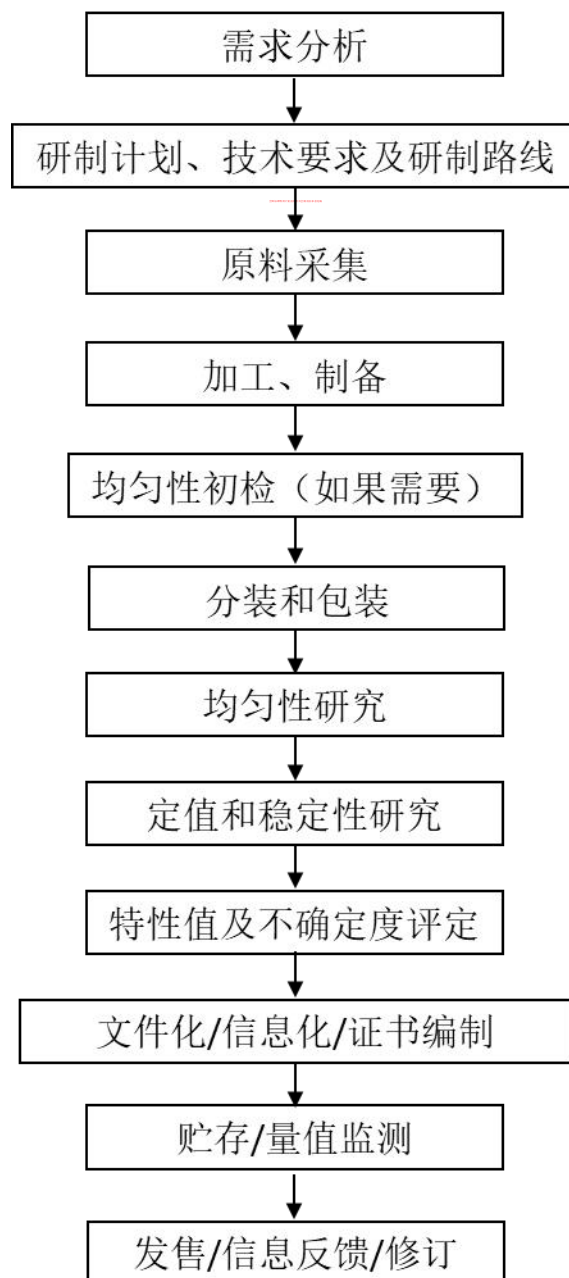


图 1 稳定同位素标准物质研制步骤

6 原材料的技术要求

基体类型和特性量值范围是确定稳定同位素标准物质原材料的核心要件。即选择稳定同位素标准物质原材料时必须考虑其与实际样品基体、特性值范围等相适应。

注：1）依据使用目的（如待测样品的基体、分析手段选择等），可以选择固体、液体、气体等材质的原材料作为稳定同位素标准物质的候选物。

2）应尽可能满足实际需求，研制特性量值梯度分布的系列化的标准物质。

3）研制之前，通常需要对若干候选物的特性值进行预先测量和筛选，以便能够选择最适

合的标准物质原材料。

6.1 基体类型

稳定同位素标准物质候选物的选择，除了考虑同位素组成量值范围，也必须考虑待测样品的基体类型和性质。稳定同位素标准物质的基体应尽可能与待测样品的基体一致或相近，降低由于特定测量程序的响应不同而对分析结果准确性的影响，以保证获得满意的测量结果。

稳定同位素标准物质的赋值载体，即基体类型包括：

- 1) 纯品/溶液：主要用于化学成分较单一的固体/液体样品，或经纯化分离获得的化合物中稳定同位素的分析；
- 2) 复杂基体：主要用于化学成分较复杂的固体/液体样品中稳定同位素的分析；
- 3) 气体：主要用于气体样品中稳定同位素的分析。

注：气体标准物质只是指其存在形式为气态，其化学组成可能单一，也可能复杂；其中的特性量可能单一，也可能多个。

6.2 特性和特性值

稳定同位素标准物质的特性包括碳、氮、氢、氧、硫等元素同位素。这些元素在基体中的赋存形式多样，特性值应与上述元素的存在形式相关联。如葡萄酒中氢有多种赋存形式，有乙醇形式，水形式，表达特性值时须表明是葡萄酒中乙醇中氢同位素还是葡萄酒中水中氢同位素。

作为质量控制的稳定同位素标准物质的特性值应尽可能的与待测样品的特性值相近，而作为校准用标准物质，应为特性值涵盖待测样品的标准物质系列。

6.3 单元规格

制备稳定同位素标准物质时，应根据需求确定每个独立单元的规格。每单元的量取决于相关测量所需的样品量，以及每单元中是否含有足够的样品量供单次或多次测量分析使用。

6.4 批量

需要估计原材料采集的批量。原则上，需要综合考虑：

- 1) 年需单元量；
- 2) 单元规格；
- 3) 制备产率；

-
- 4) 预期稳定性;
 - 5) 贮存设施的类型和空间。

7 稳定同位素标准物质的制备

7.1 原材料的确定和采集

在采集稳定同位素标准物质原材料前, 必须经过充分的筛查, 确定基体类型/化学组成和同位素量值范围均合适的原材料。

在采集生物原料的时候, 还应考虑道德伦理、国家法律法规要求等问题。

7.1.1 液体

确定的液体原材料, 可以直接取用并保存在密封性良好的容器中, 若须获得化学纯度较高的单一化合物, 则需采取提纯措施。制备后, 根据材料的性质, 可采取避光或低温存储、运输措施。

注: 1) 由于大多数液体样品具有挥发性, 容易造成同位素分馏, 故液体样品保存、运输过程中, 必须严格密闭, 特殊情况下, 需要采取低温措施, 以保证同位素组成的稳定性;

2) 必须防止由包装材料溶入的干扰物的引入。整个操作过程中, 必须选取无潜在风险的容器, 所有的容器均应仔细清洗并干燥。

7.1.2 固体

若要求标准物质化学成分单一, 则需采取提纯措施, 以化学纯度高的固体作为标准物质原料。

若需制备基体复杂的标准物质, 选择确定原料时应重点考虑基体类型和化学组成, 并需要采取均匀化措施, 保证化学成分和同位素组成的均匀性。

7.1.3 气体

气体类稳定同位素标准物质分为高纯气体稳定同位素标准物质和混合气中稳定同位素标准物质。

高纯气体为原料的标准物质, 适用于色谱联用技术。可以选择化学成分和同位素组成范围符合预期使用要求的原料, 也可采用高纯化学试剂人工合成制备。人工合成制备时, 作为原料的纯试剂应具有质量证书或分析报告。必要时应对制备的纯气体或高纯化学试剂进行纯度分析。

选择混合气体作为标准物质原料时, 需重点考虑混合气体的组成、各化学成分的浓度等。可以采用天然混合气体, 当气体组成较特殊时, 亦可以采用配气方

法，人工合成混合气体原料。

7.2 材料加工

7.2.1 总则

由于稳定同位素标准物质基体类型多，其具体的加工程序、制备工艺取决于基体性质和目标特性量及其稳定性。

原料选定后，需要进行一系列的加工过程，以确保所制备标准物质的均匀性和稳定性满足预期要求。

7.2.2 液体

若要求标准物质化学成分单一，则需采取提纯措施，获得化学纯度高的化合物作为标准物质原料。

7.2.3 固体

确定标准物质原料后，一般采取如下措施进行加工：

7.2.3.1 干燥

去除水分会使标准物质原料更易处理，并能提高其稳定性。

常用的干燥技术包括冷冻干燥、高温、真空干燥等，依据原料的性质、稳定性等选择合适的干燥技术。

7.2.3.2 研磨与粉碎

为确保标准物质颗粒大小的一致性和均匀性，通常有必要采取切割、碾压、粉碎、研磨、筛分等手段。在此过程，应注意避免因仪器设备或其它因素引入污染。制备时应在有充足安全措施保障的空间中进行，必须严格确保实验人员的健康和安全。

对生物成分、油脂和热不稳定材料，可以在-78℃（干冰）或-196℃（液氮）下低温研磨，以消除研磨过程中温度变化对材料的影响，增强研磨效果。

7.2.3.3 筛分

研磨和粉碎后，必要时可以对标准物质原料进一步筛分，确保标准物质的均匀性。对于颗粒状物质，如食品、动物、植物、土壤、矿石、灰末和生物材料等，可通过标准筛去除规定尺寸以上的颗粒。一般要求 98%以上过 0.074mm 筛（粒度小于 200 目）。

筛分时，应避免污染，尤其是筛网材料带来的污染。

筛分应尽可能不改变基体成分，确保所得到的基体标准物质能够反映日常测试样品的成分组成。

7.2.3.4 混匀

可以利用圆筒型混匀仪、振动仪、翻转混合仪等设备对批量固体材料进行混匀，该步骤通常在研磨、粉碎和筛分后进行。

7.2.3.5 灭菌

有的标准物质原料中可能包含细菌或孢子，在贮存过程中可能发生霉变。因此，需要杀灭细菌或微生物。

一般采用如下方式灭菌：

高压蒸汽灭菌：可用于处理耐高温标准物质原料。

伽玛射线辐照：可用于分装成最小单元（如玻璃瓶、安瓿或小袋）后的灭菌，是一种可在室温下灭菌的便利方式。

7.2.4 气体

气体标准物质原料，一般需要经过干燥处理，另外，杂质分析也是必需的。

为保证量值的一致性，气体稳定同位素标准物质的制备一般应采用批量制备方式，即一次制备足够分装多个包装单元的量。

7.3 分装及包装

7.3.1 总则

批量样品加工之后需进行分装及包装。为确保标准物质足够均匀和稳定，需重点考虑容器选择、分装环境和分装程序等因素。

7.3.2 容器的选择

需慎重选择独立包装单元所需容器。选择容器时，重点考虑密封性和材质。

1) 密封性。对于易挥发的标准物质，挥发过程会造成同位素分馏，即标准物质的特性量会发生变化，故应严格保证包装容器的密封性，一般可以采用玻璃安瓿瓶或密封的玻璃管包装。对于不易挥发的标准物质，包装容器的密封性也是必需的，目的是为了防止外界的同位素污染。

2) 材质。稳定同位素标准物质质量值发生变化的主要原因，一是由于挥发造成同位素分馏，另外一个因素是外界同位素污染。确保容器的密封性后，也必须考虑容器材质溶出或吸附造成标准物质中同位素量值发生变化的可能性，应严格选

定无目标同位素元素溶出和不对标准物质中化学成分产生吸附的容器材质。

为确定最合适的包装形式，可能需要提前开展实验，包括空白研究。如果所研制标准物质可能重复使用，应评估重复打开及封闭样品包装容器造成的影响。

如果仅允许一次性使用，应考虑包装对于一次性使用的可控性。

7.3.3 分装环境

分装环境应满足洁净度、温度、湿度等要求，必要时可选择在手套箱中分装。

分装应在有充足安全措施保障的空间中进行，具挥发性、产生粉尘的标准物质的分装，应注意通风和避免明火。必要时，分装场地内要安装粉尘、烟雾、有毒/危险气体报警装置。

分装时，应采取必要的防护措施，确保实验人员的健康和安全。

7.3.4 分装程序

依据标准物质原料的性质选择合适的分装方式：

1) 液体：液体标准物质分装过程较长时，有可能产生挥发，从而使特性值产生趋势性变化。应采用适当措施降低该影响，如在预防样品挥发的条件下分装（如预冷冻样品）或在确保尽可能短的时间内完成分装。

为避免由于长时间静置导致的可能的同位素沉降分馏，分装前，应采取震荡、摇匀等措施，确保液体标准物质原料的均匀性。

2) 固体：必要时，可以采用缩分方式，使粗细颗粒的流动离析程度最小化，从而降低单元间差异。

3) 气体：为避免气体标准物质在存放过程中由于重力作用产生同位素分馏，一般建议采用小包装方式分装标准物质。可以采用经预先清洗的小型不锈钢钢瓶，或密封在玻璃管中。若采用玻璃管包装，应采用适当的密封方式，如氢氧焰或乙炔-氧气火焰迅速熔融密封。密封体积一般小于 10mL。

应严格避免在分装过程中引入杂质，造成量值变化。同时，为避免混乱，应在分装的同时在每一最小包装单元上加贴标识，标明批号、编号和顺序号，多层包装的标准物质应于每层包装上加贴标识。不同标准物质应分区或分时分装。应在整个研制（生产）过程中保持同一种标准物质包装与标识的完整性。

8 均匀性评估

8.1 概述

当标准物质候选物被分装成不同单元后，检查各单元间特性值是否存在差异是非常重要的。

对于气体和挥发性较差的液体标准物质，虽然预期的均匀性良好，但也可能因密度梯度、局部污染、残留溶剂、包夹气体、分装过程等产生一定的不均匀性。而且，该类标准物质的特性值通常具有较小的不确定度，非常微小的不均匀性也可能会有影响。因此，也应开展完整的均匀性验证。

对于复杂基体，应对其均匀性进行正式的实验评估。应抽取足够单元数、代表性强的样品，评估其特性的一致程度。在某些情况下，可选取某个代表性的特性量来量化其它相似特性的均匀性，前提是有足够的科学证据或以往经验表明这些特定特性具有相似的行为或具有较强的均匀分布趋势。

JJF 1343《标准物质定值的通用原则及统计学原理》详细阐述了均匀性评估的要求，应遵照执行。

均匀性分为瓶间均匀性和瓶内均匀性，瓶间均匀性反映的是不同样品单元间测量结果的变动性；瓶内均匀性反映的是最小取样量对整个样品单元的代表性。因此，应确保日常分析中的取样量不少于最小取样量。

8.2 抽取单元数和重复测量次数

均匀性检验时，遵循随机抽取的原则，所选取的单元应对整批标准物质具有代表性，选取单元的数量由制备的总单元数量决定，可依据 JJF 1343《标准物质定值的通用原则及统计学原理》确定抽取单元数。另外，可以参考如下原则：

1) 固体纯品标准物质：根据 JJF 1343 的规定，依据总单元数决定抽取单元数量，每个抽取单元应独立取样重复测量不少于两次。

2) 固体复杂基体标准物质：根据 JJF1343 的规定，依据总单元数决定抽取单元数量，每个抽取单元应独立取样重复测量不少于两次。

建议抽取单元数与总体单元数的对应关系见表 1。

表 1 建议抽取单元数与总体单元数的对应关系

总体单元数 N	抽取单元数
---------	-------

$N \leq 200$	≥ 11
$200 < N \leq 500$	≥ 15
$500 < N \leq 1000$	≥ 25
$N > 1000$	≥ 30
均匀性好的样品 $N \leq 500$	≥ 10
均匀性好的样品 $N > 500$	≥ 15

3) 溶液标准物质：应根据负载标准物质特性的物质的性质考虑均匀性评估的抽取单元数和重复测量次数。若负载特性的物质挥发性较差，可依据 JJF 1343 决定抽取数量和重复测量次数，每个抽取单元应独立取样重复测量不少于两次；如果其挥发性较强，应适当增加抽取的单元数量。

4) 气体标准物质：可依据 JJF 1343 决定抽取数量和重复测量次数，每个抽取单元应独立取样重复测量不少于两次。

8.3 均匀性数据的统计处理

JJF 1343《标准物质定值的通用原则及统计学原理》给出了推荐采用的均匀性评估程序和有关数据统计处理的全部细节和实例。稳定同位素标准物质均匀性检验数据的统计学评估可参照 JJF 1343 进行。

8.3.1 均匀性评估统计模式

考虑到稳定同位素分析技术的重复性较好，建议采用单因素方差分析法评估稳定同位素标准物质的均匀性。

评估过程中，可以首先构建数据图，快速识别离群值、趋势或其他系统效应等异常。再采用统计分析确定单元内和单元间标准偏差，最终采用单因素方差分析方法进行均匀性评估。

8.3.2 瓶间均匀性评估实验方案

目前的稳定同位素标准物质均可重复多次使用，也就是均匀性评估过程中不存在不能抽取子样的情况，因此，瓶间均匀性可采取 JJF1343 规定的单元间均匀性研究的基本设计方案。即：每个单元抽取若干子样（不少于两个），并且单独转化（包括样品前处理等步骤），此时瓶间方差只包含瓶间不均匀性，而瓶内方差包含由测量、转化和抽取子样引入的不确定度。

8.3.3 瓶内均匀性评估实验方案

考虑到稳定同位素标准物质均匀性评估过程中不存在不能抽取子样的情况，因此，瓶内均匀性可采取 JJF1343 规定的利用单个标准物质单元进行单元内均匀性研究的实验设计方案。即：抽取一个单元，从中抽取若干子样重复测量。

8.3.4 标准物质均匀性评价

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偏差，具体数据统计方法可参照 JJF1343 附录 B。

9 稳定性评估

9.1 概述

稳定性评估的方法参见 JJF1342《标准物质研制（生产）机构通用要求》和 JJF 1343《标准物质定值的通用原则及统计学原理》。

长期稳定性评估对各种类型稳定同位素标准物质都是必要的，而如果有足够的科学证据或以往经验表明特性量不随温度而变化，则可以无需进行短期稳定性评估。例如，岩石非常稳定，其碳同位素组成在 60℃ 温度下不会发生变化，因此可以不考虑极端高温运输条件下造成的影响。

短期稳定性评估通常在不同温度条件下进行，以考察温度对物质性质的影响。依据样品包装和运输的形式，选择短期稳定性评估的温度。对稳定同位素而言，高温有可能造成同位素分馏，从而进行高温条件下稳定性评估是必需的，而低温往往对同位素组成无影响，可以无需进行低温条件下的短期稳定性评估。虽然部分有机成分复杂的液体/半固体基体标准物质，如蜂蜜、油脂等，低温可能引发组分析出。但使用时，会恢复到室温或加热重新溶解，并进行摇匀等均匀化处理。故此类标准物质也可以不进行低温下短期稳定性评估。

9.2 稳定性评估的时间间隔

稳定性评估一般应在均匀性评估之后进行。

长期稳定性评估的时间间隔按先密后疏的原则安排，且在预期有效期内应有多个时间间隔的稳定性评估数据。可以按照我国标准物质研制要求，对一级稳定同位素标准物质进行不短于 12 个月的稳定性考察，对二级标准物质进行不短于 6 个月的稳定性考察。而且，第一个月应进行至少 2 次稳定性检验。考虑到稳定同

位素标准物质的有效期较长，研制者应制定标准物质监测计划，密切跟踪量值变化情况。

短期稳定性的考察周期不短于一个月，而且，也应按先密后疏的原则安排实验。

标准物质证书上可以标明不同保存条件下不同的有效期限。

9.3 稳定性评估方法的选择

选择不低于定值方法精密度和具有足够灵敏度的测量方法进行稳定性评估，并注意保持操作和实验条件的一致。

9.4 样品的抽取及取样数量

样品应从标准物质的最小包装单元中随机抽取。长期稳定性评估通常要求有 5 或 6 个取样时间点；短期稳定性评估通常设计 3~5 个时间点。

每个取样点可以抽取少量单元，进行多次测量，也可抽取多个单元，每个单元进行单次测量。取样数量取决于标准物质的均匀性，对于均匀性可能较差的标准物质，应增加抽样数量，并对每个单元进行单次测定。

9.5 稳定性数据的统计处理

稳定性数据的统计方法参见 JJF 1342《标准物质研制（生产）机构通用要求》和 JJF 1343《标准物质定值的通用原则及统计学原理》。

若测量结果在监测时间内无单方向变化趋势，则可通过回归曲线方法或方差分析法进行稳定性监测结果判断。

若测量结果在监测时间内有单方向变化趋势，则需根据严重程度采取如下措施：1) 缩短认定值的有效期，确保其在有效期内不会有技术上的显著变化；2) 估计在预计有效期内的预期变化程度，折合成不确定度计入认定值的不确定度中，或在具有完善趋势变化模型的前提下，给出认定值及其不确定度的时间函数，作为对趋势及不确定度的估计；3) 取消对观察到变化的特性的定值。

9.6 有效期的确定

稳定同位素的半衰期很长，可以忽略由于衰变造成稳定同位素标准物质的特性量值发生变化的可能性。除非由于密闭性不好发生同位素分馏，或由于外界污染造成同位素量值发生变化，保存良好的稳定同位素标准物质的有效期可以认为

无限期。上述长期稳定性评估数据可以理解为最短的有效期，标准物质有效期的正式确定可以根据基体类型、稳定性检验数据及其他科学研究结论而确定，也可参照国内外同类标准物质的有效期而确定。

研制单位应实时跟踪标准物质的稳定情况，一旦发现量值发生变化，应及时变更量值、重新评估有效期。

10 定值

10.1 计量学溯源性的建立

许多学科中，同位素测量数据是重要的基础数据，具有非常强烈的累积性。如同位素丰度是原子量测量的基础，原子量（或者说是同位素数据）作为人类科学研究的基础数据，将长期使用。再比如，公开报道的同位素地球化学研究中的同位素数据，往往作为其他或未来科学家解析重要现象、重建历史事件的基础数据。再比如，食品真实性鉴别中，同位素数据将用于标准数据库的构建，用于鉴别产品的基础数据。同位素数据的长期累积性，意味着不同历史时期、不同实验室、不同分析手段获得的同位素数据必须具有可比性，或者说，不管什么时候、什么地点、什么人测量的同位素数据，必须能够溯源到共同的源头。正是由于同位素数据的强烈累积特性，同位素分析的计量溯源性更显得尤为重要。

当前，建立稳定同位素标准物质的计量溯源性，可以采取如下两种方式：

1) 溯源至 SI 单位-摩尔。同位素丰度比实质上是原子个数比，而原子个数是摩尔与阿佛加德罗常数的乘积。阿佛加德罗常数是稳定的物理常数，而且已经精确测定，原子个数比可以简化为摩尔比，即同位素丰度比即是摩尔比。实际应用中，可以通过采用绝对质谱法研制具有绝对比值的稳定同位素标准物，通过该类标准物质将量值溯源到摩尔。

2) 通过一条具有规定不确定度的不间断的比较链溯源至国际公认的测量标准，包括标准物质。当前，碳稳定同位素的国际公认“标准”是 VPDB，碳酸钙基体的实物标准物质，氮稳定同位素的国际公认“标准”是空气。而氢和氧的国际公认“标准”是 V-SMOW，标准平均海洋水。在使用标准物质对测量仪器进行校准的基础上对特性值进行测量，从而建立起该特性值对该标准物质的溯源性。

图 2 中，总结了用于建立稳定同位素测量结果溯源性的典型方法。

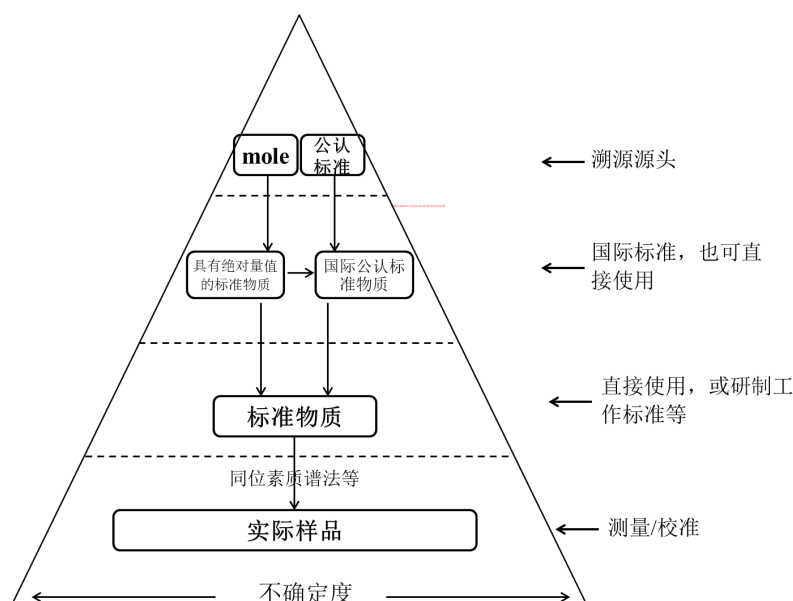


图 2 稳定同位素测量的计量溯源图

10.2 定值技术

稳定同位素标准物质的定值可以采用如下技术：

1) 单点校正：即用一个标准物质校正质量歧视。建议采用标准-样品-标准测量程序（SSB 程序），将标准物质标准值与测量值之差，对测量时间作图，拟合出曲线，获得差值-时间方程。根据方程和样品的测量时间，计算出样品的差值；将差值与样品测量值加和，即可获得样品的校正值；

2) 多点校正：即用两个或两个以上标准物质，将标准物质的标准值与测量值作图，最小二乘法拟合出线性曲线，可获得校正值-测量值方程。根据方程和样品的测量值，即可获得样品的校正值。

注：若采用多点校正时测量周期较长，仪器的质量歧视可能随时间产生漂移。可以在测量程序中周期性设定质量控制样品测试（建议采用标准物质做质控样），按多点校正法计算校正值后，再考虑仪器漂移校正。方法如下：

将质控样当做样品测试，采用多点校正方式获得质控样的“校正值”后，将质控样标准值与“校正值”之差，对测量时间作图，拟合出曲线，获得差值-时间方程。根据方程和样品的测量时间，计算出样品的差值；将差值与样品的“校正值”（多点校正后的值）加和，即可获得样品的最终校正值。

10.3 定值方式的选择

稳定同位素标准物质定值的基本方式可选择如下四种：

1) 若采用绝对测量技术，则可由单一实验室定值，但建议与其他实验室进行

比对验证；

2) 一家或多家有能力的实验室采用两种或两种以上可证明准确度的方法，对不由操作定义的被测量定值；

3) 由具有能力的实验室组成网络，对由操作定义的被测量定值。

4) 若研制的是二级标准物质，则可利用一级标准物质进行比较定值。

10.3.1 定值的基本要求

选用单一实验室定值时，必须提供足够的证据，证明所采用方法为“国际公认”。

选用多种测量方法和多个实验室定值时，方法和实验室能力应代表“最佳水平”，并且确保测量结果可以溯源到“规定参考标准”或 SI 单位。

10.3.2 多家定值的技术要求

1) 组织要求

组织单位必须对实验室间定值计划有明确的目标和指导原则，包括时间目标、参加实验室的数目、测定的单元数、每个单元重复测量的数目及测量方法，最好制定作业指导书，把采用的标准物质、测量程序、校正方式等作统一规定。

2) 实验室数量

当采用同一种方法时，合作定值实验室数量一般不少于 9 个；当采用多种方法定值测量时，合作定值实验室的数量一般不少于 6 个。

3) 测定单元和重复测定次数

每个参加定值的实验室至少测定 2 个最小单元，每个单元至少重复测量 2 次，提供不少于 4-6 次独立重复测量数据。当合作定值的结果用来作为标准物质均匀性的最终判定时，每个参与实验室至少应测定 3-4 个单元标准物质的特性值，以保证瓶间标准偏差具有足够的自由度。

4) 结果报告

合作定值实验室应对所用测量方法进行概括性的报告，实验细节要充分。

鼓励合作定值实验室报告其测量结果不确定度。各实验室应报告测量结果、扩展不确定度和包含因子。

如果合作定值实验室不报告不确定度，那么应报告单次测量结果，而不仅仅是平均值。

10.3.3 定值数据评估及标准值的确定

稳定同位素标准物质定值数据的统计，依据 JJF 1343 进行。

应对原始独立测定数据进行正态性检验，并剔除可疑值，在等精度检验基础上，以平均值或加权平均值作为标准物质的标准值。

11 不确定度评估

稳定同位素标准物质定值结果的不确定度由 3 部分组成，分别为：

- 1) 标准物质的均匀性引入的不确定度；
- 2) 标准物质的稳定性引入的不确定度；
- 3) 标准物质的定值过程带来的不确定度。

将上述 3 类不确定度按照平方和开方的方法叠加就给出合成标准不确定度，记为 u_{CRM} 。该合成标准不确定度乘以因子 k （一般取 $k=2$ ）得出的不确定度称为扩展不确定度或称总不确定度，记为 U 。

11.1 均匀性引入的不确定度（ u_{bb} ）

稳定同位素标准物质均匀性引入的不确定度分量由方差分析法计算。

瓶间均匀性标准偏差 s_{bb} 等同于瓶间不均匀性导致的不确定度分量 u_{bb} 。即：

$$u_{bb} = s_{bb} = \sqrt{\frac{s_1^2 - s_2^2}{n}} \text{ 公式 (1)}$$

式中，

s_1^2 —组间方差；

s_2^2 —组内方差；

n —组内测量次数。

但当瓶间标准偏差 s_{bb} 小于重复性标准偏差 s_r 对 s_{bb} 的影响时，均匀性引入的不确定度分量可以用公式（2）计算：

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

式中：

s_{bb} —瓶间标准偏差；

u_{bb} —瓶间不均匀性导致的不确定度分量；

s_2^2 —瓶间均匀性评估中的测量重复性方差；

$v_{s_2^2}-s_2^2$ 的自由度。

11.2 稳定性引入的不确定度 (u_s)

可按照如下两种方式进行：

1) 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的时间进行 m 次测量，每次测量 n 个数据时，用方差分析法进行计算。

由标准物质稳定性引入的不确定度 u_s 用公式 (3) 获得：

$$u_s = s_s = \sqrt{\frac{s_1^2 - s_2^2}{n}} = \sqrt{\frac{1}{n} \left(\frac{Q_1}{v_1} - \frac{Q_2}{v_2} \right)} \text{ 公式 (3)}$$

式中，

s_1^2 — m 测量的组间方差；

s_2^2 —每次测量组内方差；

n —每次进行测量的次数；

Q_1 、 Q_2 —组间和组内差方和；

v_1 、 v_2 — Q_1 和 Q_2 的自由度，具体计算见 JJF1343 附录 B。

2) 趋势分析法：

也可将稳定性检验数据对时间（月）作图，拟合出线性回归曲线 $Y = \beta_0 + \beta_1 X$ ，式中： β_1 、 β_0 为回归系数； X 为时间（单位为月）； Y 为标准物质的特性值，即稳定性检验数据。

标准物质稳定性引入的不确定度 $u_s = s(\beta_1) \cdot X$ ，式中， $s(\beta_1)$ 为 β_1 的标准偏差， X 为保存期限。

11.3 定值引入的不确定度 (u_{char})

定值过程引入的不确定度分为两个部分：第一部分是按统计方法计算出的不确定度；第二部分是通过测量影响因素的分析，以非统计分析的方法评定的不确定度。

11.3.1 评定程序

1) 通用评定程序

不确定度评定方法可以采用 GUM 法或蒙特卡洛法（MCM 法）。

一般来说，当测量模型明显非线性或输入量的概率分布明显不对称时，MCM

法更适用。而对稳定同位素分析，大多数情况下模型是线性的，而且，GUM 方法更被普遍接受，本规范主要介绍 GUM 法评定不确定度程序，研制单位可以根据具体情况或熟悉程度，自由选择不确定度评定的方法。

根据《测量不确定度表示指南》(GUM)，标准物质定值过程不确定度评定程序可以概括如下：

a) 建立待特性量和其输入量之间的函数关系式（数学模型）

关系式要包括所有对特性量的不确定度起显著作用的分量，可以是精确的数学模型，也可以是经验模型。

b) 确定不确定度分量来源

依据数学模型，将表达式中所有输入量所关联的不确定度来源一一考虑，形成不确定度影响因素鱼骨图。

c) 量化不确定度分量

对每一影响因素通过测量进行量化或根据经验进行估算，并将其转化成标准不确定度，求出其相应的每一个分量，评估每一个分量对合成不确定度的贡献。根据定值测定的要求，在所得到的分量中，对于某些贡献小的分量，即对合成不确定度的影响量 $<1/3$ 者，根据情况可以忽略，不参加最后的合成。但如存在多个对不确定度的贡献接近 $1/3$ 的分量，则不可以忽略各分量的贡献。舍去的不确定度分量贡献的总和应至少小于 $1/3$ 。

对于不确定度分量的量化可采取如下方式：1) 通过实验进行定量。2) 使用标准物质进行定量。3) 基于以前的结果或数据的估计进行定量。4) 基于判断进行定量。

11.3.2 A 类不确定度的评定 (u_A)

不确定度的 A 类评定通过测量数据的标准偏差、测量次数及所要求的置信水平按统计学计算方法进行。

具体计算方法如下：

若 m 个实验室或方法参与定值，每个实验室或方法测定 n 次，每个实验室或方法的测定平均值为 $\bar{X}_i$ ：

1) 当测定数据服从正态分布，且 $\bar{X}_i$ 间等精度时，则总平均值 $\bar{\bar{X}}$ 可用公式 (4) 表示：
$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{X}_i}{m} \quad \text{公式 (4)}$$

则总平均值的标准不确定度，即不确定度的 A 类分量 u_A 可用公式（5）表示：

$$u_s = s_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}{m(m-1)}} \text{ 公式 (5)}$$

式中：

$s_{\bar{X}}$ ——总平均值的标准偏差；

$\bar{X}_i$ ——每个实验室(或方法)的测定平均值；

$\bar{\bar{X}}$ ——总平均值；

m ——参与定值的实验室(或方法)数目。

11.3.3 B 类不确定度的评定 (u_B)

一般来言，稳定同位素标准物质定值过程中的 B 类不确定度包括：

- 1) 标准物质引入的不确定度 u_{RM} ；
- 2) 质量歧视校正引入的不确定度 u_{cal} ，如线性校正引入不确定度 u_{linear} ；
- 3) 样品/标准物质处理引入的不确定度 u_{treat} 。

11.3.3.1 标准物质引入的不确定度 u_{RM}

标准物质是赋值和定值结果溯源性保障的基础，标准物质的不确定度是定值过程 B 类不确定度的主要来源。计算标准物质引入的不确定度时，应注意：

1) 应将标准物质标准值不确定度的扩展因子换算为 1，即取 $k = 1$ 。若标准物质证书已经明确标明扩展因子 k ，则标准物质引入的不确定度除以 k 即可；如无法判断该标准物质不确定度所包含扩展因子 k ，则该标准物质引入的不确定度一般取除以 $\sqrt{3}$ 。

2) 若采用多点校准质量歧视方式时，由于每个标准物质对校准结果的贡献不同，不应简单将所有标准物质的不确定度都引入测量结果的不确定度，而应评估其贡献，按权重计算引入不确定度的分量。一般而言，与测量结果最接近的标准物质对赋值结果的贡献最大，因此，简便起见，可以只考虑将量值相近的标准物质的不确定度引入测量结果的不确定度。

11.3.3.2 质量歧视校正引入的不确定度 u_{cal}

应根据质量歧视校正方式，采用相应的不确定度计算方法：

1) 若采用线性校正，计算方式如下：

假设拟合曲线为： $y = a \times x + b$

式中：

y—校正值；
x—测量值；
a—曲线的斜率；
b—曲线的截距。

则，线性曲线引入的不确定度：

$$u_{cal} = u_{linear} = u(x) = \frac{s}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \text{公式 (6)}$$

$$\text{其中, } s = \frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a \cdot x_i + b)]^2}{n-2}$$

式中，

a—曲线的斜率；
b—曲线的截距；
p—样品测量次数；
n—标准物质测量次数；
 $\bar{x}$ —标准物质标准值的平均值；
i—校准曲线测量次数。

若采用两个标准物质建立线性校正曲线，则线性曲线引入的不确定度 $u_{cal} = 0$ 。

2) 若采用单点校正，可将每一组“标准-样品-标准”数组等同于一次测量，不确定度评定按两点线性校正处理。

11.3.3.3 样品处理引入的不确定度 u_{treat}

定值过程中如果需要对标准物质进行处理，如采用双路技术定值时，需要采用离线系统将标准物质中的碳、氮、氢、氧、硫等元素处理成 CO_2 、 N_2 、 H_2 、 O_2 、 SO_2 等形式，制备过程可能造成同位素分馏，则需评估制备过程可能引入不确定度 u_{treat} 。

标准物质研制者应充分评估样品处理过程引入的不确定度。应综合考虑处理系统的稳定性、所采取的不确定度消除措施等，依据前期经验或文献报道，自行评估样品制备所引入的不确定度分量。采用样品和标准适用相同处理系统、试剂、方法等措施，可以最大程度消除样品处理引入的不确定度。

11.3.4 定值过程合成不确定度 (u_{char})

将定值过程中的不确定度 A 类评定分量 u_A 和 B 类评定分量 u_B 合成，按照公

式（7）得定值过程引入的不确定度 u_{char} ：

$$u_{char} = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = \sqrt{u_A^2 + u_{RM}^2 + u_{cal}^2 + u_{treat}^2} \text{ 公式（7）}$$

11.4 标准值的不确定度评定

原则上，稳定同位素标准物质标准值的不确定度应综合考虑不均匀性引起的不确定度 u_{bb} ，不稳定性引起的不确定度 u_s 以及定值过程带来的不确定度 u_{char} 等 3 部分。

将 3 部分不确定度分量按照公式（8）进行合成，即得标准物质的合成标准不确定度 u_{CRM} ：

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{bb}^2 + u_s^2 + u_{char}^2} \text{ 公式（8）}$$

但实际工作中，均匀性检验、稳定性检验、定值等均依赖同位素分析技术而开展，3 部分不确定度分量均包含方法引入的不确定度，因此，应视标准物质的具体情况分别处理：

1) 均匀性引入的不确定度：对于溶液、固体纯品、气体等基质均匀性良好的标准物质，其合成不确定度评定中可以忽略均匀性引入的不确定度；而复杂基体标准物质的合成不确定度应包括均匀性引入的不确定度；

2) 稳定性引入的不确定度：对于易挥发或沉淀的稳定同位素标准物质，长期稳定性引入的不确定度应包括在合成不确定度中；而其他有证据证明长期稳定的标准物质，如矿物基体标准物质等，可以不考虑长期稳定性引入的不确定度，但研制者需对其稳定性进行持续研究；原则上，短期稳定性引入的不确定度可以不引入到合成不确定度中。

11.5 定值结果的表示

稳定同位素标准物质的标准值一般表示为：

$$y \pm U_{CRM}$$

式中：

y – 标准物质的标准值；

U_{CRM} –扩展不确定度， $k=2$ 。

注：1) 若 y 以 δ 值形式表示， U_{CRM} 应以绝对不确定度形式表示；

2) 若 y 以同位素比值形式表示， U_{CRM} 以绝对不确定度或相对不确定度形式表示均可；

3) 数值修约规则按 JJF1059.1 《测量不确定度评定与表示》进行， y 的最后一位应与 U_{CRM}

的位数对齐。

4) 扩展不确定度一般保留一位有效数字，最多只保留两位有效数字，采用只入不舍的规则。 y 的最后一位应与 U_{CRM} 的位数对齐。

12 包装和存储

12.1 包装

最小包装单元的质量应根据取样量和样品的预期稳定性确定，也可以根据用户的实际需要配备数种不同质量和规格的包装。

最小包装单元的质量的允许误差一般应小于包装量的 1%。

最小包装单元应贴有标准物质标签，标签格式和内容符合要求。

12.2 存储

已完成制备的标准物质须贮存在可确保其特性值不变的环境中。

在合适的温度（如室温、 4°C 或 -18°C ）下避光贮存通常是确保长期稳定性的关键。对于不易稳定的标准物质（如食品基体或水溶液），通常建议在低于室温条件下贮存。对稳定性较易保证的基体/特性量类型，通常贮存于室温即可。

13 标准物质有关文件的编制

13.1 总则

标准物质应有有效标识，并附有安全和使用说明。标准物质附带文件的要求可参照 ISO 指南 31。

13.2 证书需提供信息

标准物质证书格式应符合 JJF 1186《标准物质证书和标签要求》的要求，由研制单位负责统一制定。证书应包括以下信息：

- 1) 标准物质名称；
- 2) 标准物质编号；
- 3) 批次号；
- 4) 制备日期；
- 5) 标准值及不确定度；
- 6) 制备过程描述；

-
- 7) 定值方式;
 - 8) 溯源性描述;
 - 9) 预期用途及对其使用的特殊说明;
 - 10) 最小取样量;
 - 11) 有效期的信息;
 - 12) 贮存说明;
 - 13) 特殊的安全预防措施;
 - 14) 使用说明, 包括已开封的标准物质的贮存条件。

13.3 标签需提供的信息

标准物质的每个单元都应有贴有标签, 以确保其与产品信息单正确关联。

标准物质标签格式应符合 JJF 1186《标准物质证书和标签要求》的要求, 由研制单位负责统一制定。标签应有如下基本信息:

- 1) 标准物质名称;
- 2) 标准物质编号;
- 3) 批次号;
- 4) 研制单位名称;

标签中还可提供以下有用信息:

- 1) 单元规格;
- 2) 单元序号;
- 3) 贮存区域的环境条件, 如温度和湿度等;
- 4) 制备日期;
- 5) 预期有效期;
- 6) 如果需要, 可标识危险和安全标志;

13.4 研制报告

标准物质研制报告应符合 JJF1218《标准物质研制报告编写规则》的要求。

研制报告应充分描述标准物质研制全过程, 信息、数据应翔实, 实验过程描述清晰、数据分析严谨、结论明确。

研制报告是标准物质评审的重要依据, 研制单位和研制人员应谨守职业操守和职业道德, 严禁弄虚作假、编造数据。
