

## 标准物质与标准品

## 空气中二氧化碳同位素标准物质研制

陈欢欢\*, 逯海, 邢腾, 任同祥, 蔡玮, 赵博

(中国计量科学研究院, 北京 100029)

**摘要:** 实施节能减排政策和计算碳汇需要区分不同来源的二氧化碳, 碳同位素测定已成为追溯二氧化碳来源的重要手段。高准确度的二氧化碳同位素标准物质可用于校正测量仪器, 是保证二氧化碳测量结果准确性和可比性的物质基础。文章主要介绍了空气中二氧化碳同位素标准物质的研制过程。该气体同位素标准物质采用重量法制备, 分装于 380 mL 的铝合金气瓶中, 瓶内压力为 5.0 MPa。对所研制的气体同位素标准物质进行均匀性检验, 方差检验证实该标准物质均匀性良好。对该标准物质进行随时间和压力变化的稳定性检验。分别在不同的气瓶压力条件下和 12 个月内进行量值考察, 标准物质质量值在统计学上没有明显变化, 稳定性良好。通过 GasBench II-连续流稳定同位素质谱仪联用分析法 (GasBench II-IRMS) 进行定值, 标准值的不确定度重复考虑了均匀性评估、稳定性评估、定值过程等。最终, 空气中二氧化碳同位素标准物质质量值  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-20.926\text{‰}$ , 不确定度为  $0.256\text{‰}$  ( $k=2$ )。所研制的二氧化碳同位素标准物质可以为空气中二氧化碳中碳同位素的检测提供量值溯源标准, 为“双碳”战略提供计量基础和技术支撑。

**关键词:** 碳同位素; 气体标准物质; 二氧化碳; 同位素质谱法; 碳计量

**中图分类号:** O659; TB99 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2026)02-0081-07

**DOI:** 10.13822/j.cnki.hxsj.2025.0146

**Development of Carbon Dioxide Isotope Reference Material in Air** CHEN Huan-huan\*, LU Hai, XING Teng, REN Tong-xiang, CAI Wei, ZHAO Bo (National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The implementation of energy conservation and emission reduction policies, as well as carbon sink calculations, necessitate the classification of carbon dioxide emissions by their respective sources. Carbon isotope analysis has emerged as a critical method for tracing carbon dioxide sources. High-accuracy carbon dioxide isotopic reference materials serve as a critical foundation for calibrating measurement instruments and for the accuracy and comparability of carbon dioxide measurements. The development of reference materials for carbon dioxide isotopes in air was described. A gas-isotope reference material was developed using a gravimetric method. It was then divided into 380 mL aluminum alloy cylinders pressurized to 5.0 MPa. The homogeneity of the gas-isotope materials was tested; the F-value of the variance test was lower than the critical value, indicating that the reference material exhibited satisfactory homogeneity. The stabilities of the gas isotopes were also tested by measuring the quantity of gas isotope material at different cylinder pressures over a 12 month period, during which no statistically significant change was observed, indicating that the reference material exhibited excellent stability. The GasBench II-IRMS system was used to accurately quantify the reference material. The uncertainty of the reference material value incorporates comprehensive considerations of the homogeneity assessment, stability evaluation, and quantification process. Ultimately, the carbon isotope ratio ( $\delta^{13}\text{C}$ ) in the carbon dioxide isotope reference material was  $-20.926\text{‰}$  and the expanded uncertainty was  $0.256\text{‰}$  ( $k=2$ ). Carbon dioxide isotope reference materials establish metrological traceability standards for the detection of carbon isotopes in atmospheric carbon dioxide and provide the metrological foundation and technical support for the implementation of the “dual carbon” strategy.

**Key words:** carbon isotopes; gas reference material; carbon dioxide; isotope mass spectrometry; carbon metering

目前, 气候变化已经成为全球各国共同面对的重大议题<sup>[1,2]</sup>, 我国更是于 2020 年 9 月就明确提出 2030 年“碳达峰”和 2060 年“碳中和”的“双碳”目标<sup>[3,4]</sup>。二氧化碳是最主要的温室气体成分<sup>[5,6]</sup>, 碳计量主要将二氧化碳作为研究目标和换算标准, 主要的计量方法包括排放因子法、实测法以及物料平衡法等。大气中二氧化碳的来源可

收稿日期: 2025-06-03; 修回日期: 2026-01-20; 接受日期: 2026-01-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2800400)。

作者简介: 陈欢欢(1988-), 女, 河北唐山人, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为气体分析计量, E-mail: chenhuahuan@nim.ac.cn。

以分为自然来源和人为来源,自然来源主要为动植物的呼吸作用所释放的二氧化碳,人为来源则主要包括化石燃料燃烧和土地利用等过程产生的二氧化碳。生产、生活使用的天然气、汽油、柴油、燃煤等化石燃料燃烧释放的二氧化碳是碳计量中最主要的研究对象。因此,明确碳排放中二氧化碳的主要来源,对实施节能减排政策和计算碳汇数据至关重要。传统的碳计量方法无法实现对二氧化碳来源的溯源,而稳定同位素技术因为其独特的“同位素指纹”特点,能利用二氧化碳中碳稳定同位素组成的差异对其来源进行追溯。检测大气中二氧化碳同位素丰度比变化对于研究碳排放、碳循环等问题发挥着重要作用<sup>[7-15]</sup>。

但是,稳定同位素技术需要量值准确的二氧化碳同位素标准物质校正分析仪器的质量歧视和测量偏差。而采用与待测大气样品基体接近的空气基体二氧化碳同位素标准物质校正分析仪器,可以最大程度的减少分析过程的基质干扰,提高准确性<sup>[16]</sup>。因此,研制空气基体的二氧化碳同位素标准物质至关重要。

目前,二氧化碳中碳同位素标准物质在国际、国内均非常紧缺。国际上,主要的计量技术研究机构,如国际计量局(Bureau International des Poids et Mesures, BIPM)、美国标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)、国家海洋与大气管理局(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)、英国国家物理研究院(National Physical Laboratory, NPL)和德国马普研究所(Max Planck Institute, MPI)等实验室均有研制二氧化碳同位素标准物质的计划。但截至目前,仅有 NIST 推出了 NIST 8562、NIST 8563、NIST 8564 等 3 种具有计量溯源性的纯二氧化碳中碳同位素标准物质,其他机构还在研发中或尚未公开发布。目前我国还没有二氧化碳同位素标准物质。

二氧化碳气体同位素标准物质的制备、定值等技术要求较高,普通标准物质生产者较难具备生产能力。同时温室气体检测对碳同位素标准物质质量值的准确度要求也较高。本文采用重量法配制了一种  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-20\text{‰}$  左右的以空气为基质的二氧化碳同位素标准物质,详细考察了其均匀性、稳定性,并采用可靠的同位素分析技术进行了定值,量值溯源到国际现有的二氧化碳同位素标准物质,保证了量值的准确性和可比性。该标准物质

可以为空气中二氧化碳中碳同位素的检测提供量值溯源标准,为“双碳”战略提供计量基础和技术支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

MAT 253 型稳定同位素质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);XPR10003SC 型质量比较仪(瑞士 Mettler Toledo 公司);CPA34001S 型电子天平、FD150IGG-H 型电子天平(德国 Sartorius 公司);N-EVAP 112 型氮气吹干浓缩仪(气体配制装置:真空度可达  $10^{-3}$  Pa,美国 Organomation 公司);气瓶:40 L、380 mL 铝合金气瓶(山东宏晟压力容器有限公司)。

$^{13}\text{CO}_2$ (丰度  $\geq 99.0$  atom%  $^{13}\text{C}$ ,武汉易司拓普科技有限公司); $\text{CO}_2$ (纯度  $\geq 99.999\%$ ,北京诚为信工业气体销售中心); $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ (纯度  $\geq 99.999\%$ ,上海伟创标准气体分析技术有限公司);He(纯度  $\geq 99.999\%$ ,锦州浩然能源有限公司);二氧化碳同位素标准物质:NIST 8562( $-3.72 \pm 0.07$ )‰、NIST 8563( $-41.59 \pm 0.09$ )‰、NIST 8564( $-10.45 \pm 0.07$ )‰(美国国家标准与技术研究院)。

### 1.2 标准物质制备流程

本文研制的空气中二氧化碳同位素标准物质,采用  $^{13}\text{C}$  富集的  $^{13}\text{CO}_2$ 、高纯  $\text{CO}_2$ 、高纯  $\text{N}_2$ 、高纯  $\text{O}_2$  为原料按照比例进行配制。

为了消除气瓶内杂质的影响,需要对气瓶进行预处理:首先对气瓶进行抽真空、加热处理,维持时间不少于 6 h,温度控制不低于  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,气压抽空到 0.30 kPa 左右,尽量去除气瓶中水分;然后采用高纯  $\text{N}_2$  反复充装、静置、抽空、再充装的处理方式,进一步去除残存杂质。该步骤需循环 8 次。

采用重量法配制标准物质。首先采用天平称重按照比例将  $^{13}\text{CO}_2$  与高纯  $\text{CO}_2$  混合,充装于经过预处理并抽真空的钢瓶中,制备出  $\delta^{13}\text{C}$  约为  $-20\text{‰}$  的二氧化碳纯气(a)。然后取一定量的(a)和高纯  $\text{N}_2$  制备出中间气(b)。最后取一定量的中间气(b),依次充装高纯  $\text{O}_2$  和高纯  $\text{N}_2$ ,制备出空气中二氧化碳同位素标准物质。标准物质中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  的体积占比分别为 0.03%、21.95%、78.02%。(a)、(b)及标准物质制备完成后均需将气瓶放置在滚动装置上以 120 r/min 转速滚动混匀 30 min 以上。配气流程见图 1。

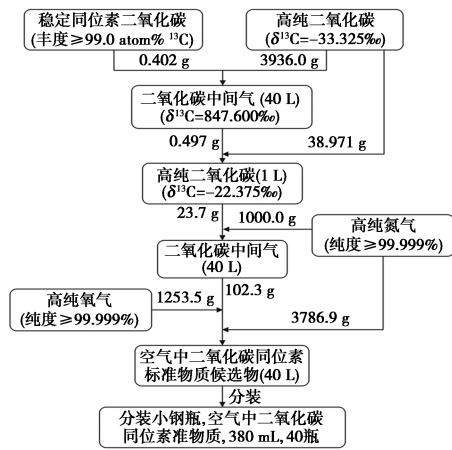


图 1 重量法配气流程图

Fig.1 Flowchart for preparation of reference material using the gravimetric method

1.3 分装

将 380 mL 铝合金气瓶按照 1.2 的气瓶预处理方法处理后抽真空,用制备的空气中二氧化碳同位素标准物质候选物进行充装。充装过程中,控制每瓶的充装气压力为 5.0 MPa,此次充装个数为 40 瓶。

2 结果与讨论

2.1 标准物质均匀性评估

按照 JJF 1343—2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》<sup>[17]</sup>及 JJF 2110—2024《稳定同位素标准物质研制(生产)技术要求》<sup>[18]</sup>的规定,随机选取 15 支气瓶,按照定值方法进行测试,每瓶测试 3 次,采用单因素方差法进行均匀性评估。

均匀性评估数据如表 1 所示。经过计算,瓶间方差为 0.006,瓶内方差为 0.034,  $F=0.17$ ,查表的临界  $F_{\alpha}=2.04$  ( $\alpha=0.05$ ),  $F < F_{\alpha}$ ,因此认为气瓶间数据无明显差异,均匀性良好。

表 1 标准物质均匀性评估结果

Tab.1 Results of homogeneity testing of the reference material

瓶号	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		每一瓶平均值/ $\text{‰}$	
1	-21.167	-20.695	-20.695	-20.852
2	-21.063	-20.830	-20.927	-20.940
3	-20.982	-21.045	-20.752	-20.926
4	-21.056	-20.993	-20.993	-21.014
5	-20.594	-21.136	-20.993	-20.908
6	-21.119	-20.782	-20.782	-20.894
7	-21.190	-20.742	-20.742	-20.891
8	-20.919	-21.004	-20.908	-20.944

续表

瓶号	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$			每一瓶平均值/ $\text{‰}$
9	-20.984	-20.984	-20.862	-20.943
10	-21.064	-20.832	-20.832	-20.909
11	-21.221	-20.752	-20.752	-20.908
12	-20.883	-21.086	-20.782	-20.917
13	-21.229	-20.916	-20.916	-21.020
14	-21.128	-20.842	-20.842	-20.937
15	-21.119	-20.782	-20.782	-20.894
总体平均值				-20.927

2.2 标准物质稳定性评估

参考 JJF 1343—2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》中规定,对气体样品的稳定性进行考察。此次采用线性研究方法,分别在第 0、1、2、4、6、9、12 个月分别选择 3 瓶气进行定值(图 2),计算回归系数和回归系数的标准偏差,通过  $t$  检验判断制备气体的  $\delta^{13}\text{C}$  是否存在明显趋势。

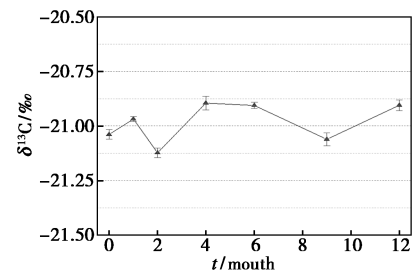


图 2 标准物质稳定性结果

Fig.2 Results of stability testing of the reference material

标准物质的稳定性评估数据如表 2 所示。经过统计计算,拟合斜率  $\beta_1 = 0.007$ ,标准偏差  $s(\beta_1) = 0.008$ ,经过查表计算,  $t_{(0.95,19)} \cdot s(\beta_1) = 0.016$ ,  $|\beta_1| < t_{(0.95,19)} \cdot s(\beta_1)$ ,因此 12 个月内没有观察到量值变化,即研制的标准物质在考察时间内是稳定的。

表 2 标准物质稳定性评估结果

Tab.2 Results of stability testing of the reference material

监测时长/ 月	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$			平均值/ $\text{‰}$	标准 偏差
	第 1 瓶	第 2 瓶	第 3 瓶		
0	-21.018	-21.062	-21.036	-21.039	0.022
1	-20.957	-20.969	-20.978	-20.969	0.011
2	-21.102	-21.121	-21.147	-21.123	0.023
4	-20.886	-20.931	-20.869	-20.895	0.032
6	-20.916	-20.912	-20.889	-20.906	0.015
9	-21.092	-21.033	-21.057	-21.061	0.030
12	-20.898	-20.885	-20.932	-20.905	0.024
拟合斜率 $\beta_1$	0.007				
斜率的标准 偏差 $s(\beta_1)$	0.008				

### 2.3 放压试验

参考 JJF 1344—2023《气体标准物质的研制》<sup>[19]</sup> 中规定,气体样品充分混合后,缓慢释放瓶内气体,采用逐步放压的方式进行放压试验,考察不同压力条件下同位素丰度值  $\delta^{13}\text{C}$  的变化。随机选择 1 支气瓶,设置 5 个压力点,分别为 5.0、3.9、2.8、1.6、0.5 MPa,每个压力点重复测试 3 次,将获得的碳同位素丰度值,采用单因素方差分析法进行验证。数据如表 3 所示,经统计计算,  $F=1.10$ ,查表的临界  $F_{\alpha}=3.48$  ( $\alpha=0.05$ ),则  $F < F_{\alpha}$ ,由此可知,经过压力分段递减试验后,结果的变化不显著,瓶内气体能够达到均匀状态。

表 3 标准物质放压试验结果

Tab.3 Results of pressure release testing of the reference material

实验压力/ MPa	第 1 次 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	第 2 次 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	第 3 次 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
5.0	-20.853	-20.778	-21.216
3.9	-20.993	-20.806	-21.705
2.8	-20.844	-21.197	-20.980
1.6	-20.725	-20.889	-20.588
0.5	-20.768	-20.727	-21.049
$F$		1.10	
$F_{\alpha}$		3.48	

### 2.4 标准物质定值

#### 2.4.1 测试条件

色谱柱:型号 Agilent J&W PoraPLOT Q,长度 50 m,内径 0.32 mm,膜厚度 10  $\mu\text{m}$ ;柱温:30  $^{\circ}\text{C}$ ;定量环:100  $\mu\text{L}$ ;载气:超纯氦气。

#### 2.4.2 定值方法

为了保证所研制的标准物质的国际可比性,量值溯源到国际公认的“基准”——国际原子能机构(IAEA)研制的美国南卡罗来纳州白垩纪皮狄组层位中的拟箭石化石(Vienna Peedee Belemnite, V-PDB)<sup>[20]</sup>。本文通过使用 NIST 8562、NIST 8563、NIST 8564 等二氧化碳同位素标准物质作为“标尺”,校准测量仪器,使量值最终溯源到国际公认的“基准”V-PDB。

本文中所研制的标准物质均采用 GasBench II-连续流稳定同位素质谱仪联用分析(GasBench II-IRMS)进行定值。

定值前,需对样品进行对应处理,步骤如下:首先,使用氮气吹干浓缩仪将高纯氦气吹入硼硅酸顶空瓶中,同时将吹扫气用 U 型毛细管排出,

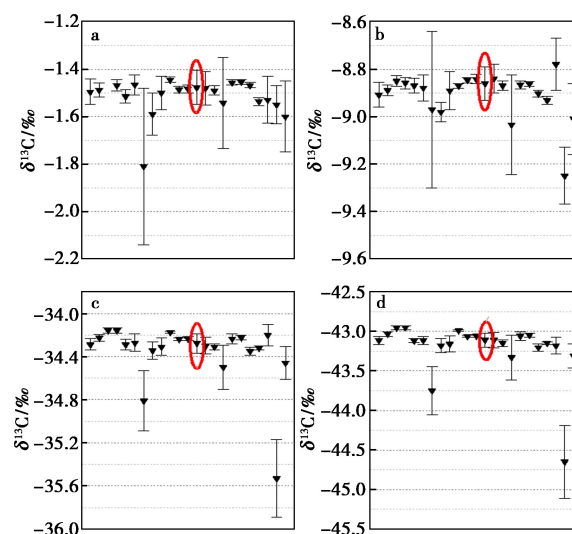
吹扫 20 min 排空空气。然后,将 380 mL 高压气瓶中的合成空气样品使用针型进气管充入硼硅酸顶空瓶中,同时用 U 型细管排出,充气速度维持在 100 mL/min 左右,充装时间不少于 1.5 min。标准物质 NIST 8562、NIST 8563、NIST 8564 采用密封玻璃管包装,使用时首先用本实验室自行研制的取气装置转移到处理后的硼硅酸顶空瓶中。同时,取 3 个经过氦气吹扫但未充填待测样品或 NIST 标准物质的顶空瓶作为空白对照。最后,将全部顶空瓶放入自动进样器样品盘,待测。

#### 2.4.3 结果处理

将 NIST 8562、NIST 8563、NIST 8564 的检测值和标准值拟合为标准曲线,根据标准曲线对本文研制的标准物质的  $\delta^{13}\text{C}$  进行校准计算,并对多次测量结果进行统计分析。

#### 2.4.4 方法验证

项目组使用双路进样同位素比值质谱法(DI-IRMS)已通过国际物质质量咨询委员会(CCQM)组织的二氧化碳纯气中二氧化碳同位素比值(P204)的国际比对,验证了 DI-IRMS 法检测二氧化碳同位素值的准确性。该比对参加实验室均为国际高水平计量组织或国家计量院,比对结果如图 3 所示,其中红圈指示为本实验室的测试结果。为验证本文中所用定值方法 GasBench II-IRMS 的准确性,将该方法与 DI-IRMS 法进行比较,取相同瓶中的二氧化碳样品,使用相同的标准物质,分别按照方法要求处理样品,检测 20 个数据,结果如表 4 所示,采用归一化偏差法进行判



a.样品 1;b.样品 2;c.样品 3;d.样品 4

图 3 CCQM-P204 中的  $\delta^{13}\text{C}$  值比对结果

Fig.3 Comparison of  $\delta^{13}\text{C}$  in CCQM-P204

表 4 两种方法  $\delta^{13}\text{C}$  试验结果

Tab.4 Results of  $\delta^{13}\text{C}$  for both methodologies

序号	DI-IRMS 法检测值 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	GasBench II-IRMS 法检测值 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
平均值	-21.848	-21.867
扩展不确定度 $ E_n $	0.071	0.084
	0.17	

定,按照式(1)计算,  $E_n = 0.17 < 1$ , 即两种方法具有一致性, GasBench II-IRMS 法检测二氧化碳中碳同位素值准确可靠。

$$E_n = (|X_{DI} - X_{GB}|) / \sqrt{U_{DI}^2 - U_{GB}^2} \quad (1)$$

表 5 标准物质  $\delta^{13}\text{C}$  值定值结果

Tab.5 Characterization of  $\delta^{13}\text{C}$  value in the reference material

序号	第 1 瓶 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	第 2 瓶 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	第 3 瓶 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	第 4 瓶 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	第 5 瓶 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	第 6 瓶 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	第 7 瓶 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	第 8 瓶 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
1	-20.653	-20.594	-20.982	-21.063	-21.229	-21.056	-21.318	-21.261
2	-21.156	-21.136	-21.045	-20.830	-20.665	-20.993	-21.169	-20.927
3	-20.665	-20.993	-20.752	-20.927	-20.665	-20.993	-21.169	-20.927
4	-20.725	-20.719	-20.919	-20.883	-21.163	-20.960	-21.093	-21.119
5	-21.119	-21.199	-21.004	-21.086	-20.663	-20.760	-20.705	-20.782
6	-20.663	-20.742	-20.908	-20.782	-20.663	-20.760	-20.705	-20.782
7	-20.646	-21.244	-20.882	-20.984	-21.064	-21.190	-21.128	-21.177
8	-20.879	-21.159	-21.090	-20.984	-20.832	-20.742	-20.842	-20.862
9	-20.829	-21.067	-20.842	-20.862	-20.832	-20.742	-20.842	-20.862
每一瓶平均值 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	-20.815	-20.984	-20.936	-20.933	-20.864	-20.911	-20.997	-20.967
每一瓶标准偏差	0.200	0.239	0.105	0.104	0.230	0.165	0.226	0.176
总平均值 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	-20.926							
总标准偏差	0.187							

2.5 标准物质不确定度评定

标准物质标准值的不确定度来源主要为 4 个部分:不均匀性引入的不确定度,不稳定性引入的不确定度,压力变化引入的不确定度,定值过程引入的不确定度。不确定度计算模型如式(2)所示。

$$u_{RM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{stab}^2 + u_{pre}^2} \quad (2)$$

式中,  $u_{RM}$  为标准物质特性值的不确定度;  $u_{char}$  为定值过程引入的不确定度;  $u_{hom}$  为均匀性评估引入的不确定度;  $u_{stab}$  为稳定性评估引入的不确定度;  $u_{pre}$  为压力变化评估引入的不确定度。

2.5.1 标准物质不均匀性引入的不确定度

根据 2.1 结果计算,标准物质不均匀性引入的不确定度为  $u_{hom} = 0.055\text{‰}$ 。见式(3)。

$$u_{bb} = \sqrt{M_{within}/n} \times \sqrt{4/v_{M_{within}}} \quad (3)$$

式中,  $M_{within}$  为组内偏差;  $n$  为重复次数;  $v_{M_{within}}$  为组内标准偏差的自由度。

2.5.2 标准物质不稳定性引入的不确定度

根据 2.2 结果计算,12 个月稳定性评估引入

的不确定度为  $u_{stab} = 0.094\text{‰}$ 。

2.4.5 定值结果

定值过程中随机选择 8 瓶标准物质,每瓶重复测试 9 次,检测结果如表 5 所示。对数据用达戈斯提诺法进行正态分布检验,确认该组数据符合正态分布。采用格拉布斯(Grubbs)法计算残差,确认不存在可疑值<sup>[19]</sup>。统计发现,72 个定值结果符合正态分布,且无异常值。因此,取总平均值  $\delta^{13}\text{C} = -20.926\text{‰}$  作为定值结果。

的不确定度为  $u_{stab} = 0.094\text{‰}$ 。

2.5.3 标准物质压力变化引入的不确定度

根据 2.3 结果计算,标准物质压力变化引入的不确定度为  $u_{pre} = 0.051\text{‰}$ 。见式(4)。

$$u_{pre} = \sqrt{(M_{between} - M_{within})/n} \quad (4)$$

式中,  $M_{between}$  为组间偏差;  $M_{within}$  为组内偏差;  $n$  为重复次数。

2.5.4 标准物质定值过程引入的不确定度

定值过程引入不确定度涵盖了定值测量流程。包括定值所用标准物质引入不确定度  $u_{crm}$ , 计算校准线性曲线引入不确定度  $u_{linearity}$  和多次测量引入不确定度  $u_{rep}$ , 其中多次测量引入不确定度由测量结果重复性体现。

标准物质引入不确定度:定值过程采用了 3 个标准物质 NIST 8562、NIST 8563、NIST 8564。其中, NIST 8564 的量值为  $(-10.45 \pm 0.07)\text{‰}$ ,  $k=2$ , 与本文所研制的标准物质的量值最接近,其不确定度对定值不确定度的贡献最大,故采用 NIST 8564 的不确定度为本次定值所采用标准物质的

不确定度。计算得  $u_{\text{crm}} = 0.035\%$ 。

线性校正引入的不确定度:标准曲线采用 NIST 8562、NIST 8563、NIST 8564 的检测值和标准值,用线性最小二乘法进行拟合,得到直线方程  $y = a + bx$  ( $y$  为标准值,  $x$  为检测值,  $a$  为截距,  $b$  为斜率)。标准曲线引入的不确定度采用式 (5) 进行计算,得:  $u_{\text{linearity}} = 0.0009\%$ 。

$$u(x_0) = [S(y)/b]$$

$$\sqrt{1/p + 1/n + (x_0 - \bar{x})^2 / \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (5)$$

式中,  $s(y)$  为标准曲线残差的标准差;  $n$  为标准溶液的测定次数;  $p$  为定值的测定次数;  $b$  为标准曲线斜率;  $x_0$  为定值数据平均值;  $\bar{x}$  为标准溶液检测值平均值。

测量结果重复性引入不确定度由定值数据的标准偏差获得,  $u_{\text{rep}} = 0.022\%$ 。

综上,定值过程中引入不确定度计算得  $u_{\text{char}} =$

$$\sqrt{u_{\text{crm}}^2 + u_{\text{linearity}}^2 + u_{\text{rep}}^2} = 0.042\%$$

### 2.5.5 标准物质合成不确定度

最终,空气中二氧化碳中碳同位素标准物质不确定度评估见表 6,根据式(2)合成的不确定度  $u_{\text{RM}} = 0.128\%$ ,则扩展不确定度  $U = 0.256\%$ ,  $k = 2$ 。

表 6 标准物质不确定度汇总表

Tab.6 Uncertainty budgets of the reference material

不确定度来源	不确定度/%	不确定度来源	不确定度/%
均匀性 $u_{\text{hom}}$	0.055	压力 $u_{\text{pre}}$	0.051
稳定性 $u_{\text{stab}}$	0.094	定值过程 $u_{\text{char}}$	0.042

## 3 结论

本文主要阐述了空气基质二氧化碳同位素标准物质的制备、均匀性评估、稳定性评估、放压试验评估及定值过程;重点分析了标准物质的均匀性、稳定性、压力变化、定值等过程引入的不确定度评定。获得了一种空气中二氧化碳同位素标准物质,量值可溯源至 NIST 研制的标准物质 NIST 8562、NIST 8563 和 NIST 8564,其  $\delta^{13}\text{C} = (-20.926 \pm 0.256)\%$ ,  $k = 2$ ,该标准物质均匀性符合要求,在 12 个月内量值稳定可靠,定值过程经过验证。

该标准物质可应用于空气中二氧化碳同位素检测、检测方法的优化以及相关仪器的计量校准等,可以为“双碳”领域的精准测量提供坚实的计量基础。项目组将逐步扩展该类标准物质的丰度值范围和浓度范围,从而适配更多研究机构、

检测机构的需求,逐步建立我国自己的气体同位素计量溯源体系。

## 参考文献:

- [1] Lev-on M, Lev-on P. *Mag. Environ. Manag.*, 2023, **7**: 28-31.
- [2] Hu H M, Wang C, Zhang J T. *Acta Metrol. Sin.*, 2017, **38**(1): 7-12.
- [3] Wang B, Long Y, Jin D S, Liu T, Hua T Y, Tian Y F, Zhao Y N. *Acta Metrol. Sin.*, 2024, **45**(5): 761-768.  
王斌,龙妍,靳东昇,刘涛,华天熠,田逸飞,赵颖娜. 计量学报, 2024, **45**(5): 761-768
- [4] Li Y Q, Zhang X D, Hu N, Ren G, Li M L, Zhai Z X, Lin H. *Acta Metrol. Sin.*, 2022, **43**(2): 281-286.  
李源清,张晓东,胡娜,任歌,李美玲,翟仲溪,林鸿. 计量学报, 2022, **43**(2): 281-286.
- [5] Zhang T Q, Hu S G, Zhou F R, Yang Y Z F, Feng H P, Liu Z Y, Wang D F. *Chem. Reagent*, 2023, **45**(1): 150-156.  
张体强,胡树国,周枫然,杨扬仲夫,冯和平,刘智勇,王德发. 化学试剂, 2023, **45**(1): 150-156.
- [6] Zhou F, Li X B, Zhang L, Wang J F, Li H J, Wu X Y, Zhou T. *Chem. Reagent*, 2024, **46**(11): 105-113.  
周烽,李晓斌,张力,王建峰,李虹杰,吴欣怡,周婷. 化学试剂, 2024, **46**(11): 105-113.
- [7] Attri P, Mani D, Satyanarayanan M, Reddy D V, Kumar D, Sarkar S, Kumar S, Hegde P. *Heliyon*, 2024, **10**(5): e26746.
- [8] Bauska T K, Joos F, Mix A C, Roth R, Ahn J, Brook E J. *Nat. Geosci.*, 2015, **8**(5): 383-387.
- [9] Li B N, Good S P, Fiorella R P, Finkenbiner C E, Bowen G J, Noone D C, Still C J, Anderegg W R L. *Environ. Res. Lett.*, 2023, **18**(9): 094065.
- [10] Zimnoch M, Samek L, Furman L, Styszko K, Skiba A, Gorczyca Z, Galkowski M, Rozanski K, Konduracka E. *Sustainability*, 2020, **12**(14): 5777.
- [11] Chen H, Ju P J, Zhu Q A, Xu X L, Wu N, Gao Y H, Feng X J, Tian J Q, Niu S L, Zhang Y J, Peng C H, Wang Y F. *Nat. Rev. Earth Environ.*, 2022, **3**(10): 701-716.
- [12] Battin T J, Lauerwald R, Bernhardt E S, Bertuzzo E, Gerner L G, Hall R O Jr, Hotchkiss E R, Maavara T, Pavel-sky T M, Ran L S, Raymond P, Rosentreter J A, Regnier P. *Nature*, 2023, **613**(7944): 449-459.
- [13] Wang X C, Liu C Q, Li S L, Xu S, Ding H, Pang Z Y,

- Shuai Y H. *Earth Sci. Front.*, 2023, **30**(2):463-478.  
王欣楚,刘丛强,李思亮,徐胜,丁虎,庞智勇,帅燕华. 地学前缘, 2023, **30**(2):463-478.
- [14] Wang F J, Lan S R, Duan J, Lu S J, Huang W C, Li M H. *J. For. Environ.*, 2024, **44**(2):190-194.  
王凤杰,兰思仁,段俊,卢绍基,黄卫昌,李明河. 森林与环境学报, 2024, **44**(2):190-194.
- [15] Shi L H, Zhang Y Y, Yue D L, Zhao Y, Lai S C. *Environ. Monit. China*, 2023, **39**(1):81-91.  
史璐涵,张颖仪,岳玎利,赵燕,赖森潮. 中国环境监测, 2023, **39**(1):81-91.
- [16] Ghosh P, Patecki M, Rothe M, Brand W A. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2005, **19**(8):1097-1119.
- [17] JIF 1343—2022. Characterization, Homogeneity and Stability Assessment of Reference Materials, 2022-04-29.  
JIF 1343—2022. 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估, 2022-04-29.
- [18] JIF 2110—2024. Technical Requirements for Production of Stable Isotopic Reference Materials, 2024-02-07.  
JIF 2110—2024. 稳定同位素标准物质研制(生产)技术要求, 2024-02-07.
- [19] JIF 1344—2023. Production of Gas Reference Materials, 2023-06-30.  
JIF 1344—2023. 气体标准物质的研制, 2023-06-30.
- [20] Craig H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1957, **12**(1/2):133-149.