

---

# JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1344-20xx

---

## 气体标准物质的研制

The Production of Gas Reference Material

(征求意见稿)

20xx-xx-xx 发布 20xx-xx-xx 实施

---

国家市场监督管理总局发布

国家标准物质计量技术委员会征求意见稿，未经允许不得复制

# 气体标准物质的研制

The Production of Gas Reference Material

JJF XXXX-201X

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

中国测试技术研究院

参加起草单位：生态环境部环境发展中心

北京化工大学

重庆市计量质量检测研究院

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：

吴海(中国计量科学研究院)

王德发(中国计量科学研究院)

潘义(中国测试技术研究院)

胡树国(中国计量科学研究院)

参加起草人：

李宁(生态环境部环境发展中心)

李增和(北京化工大学)

胡德龙(重庆市计量质量检测研究院)

国家标准物质计量技术委员会征求意见稿，未经允许不得复制

# 目 录

引 言.....	II
1 范围.....	1
2 引用文件.....	1
3 术语和定义.....	2
3.1 气体标准物质.....	2
3.2 基体物质.....	2
3.3 关键杂质.....	2
3.4 重要杂质.....	3
4 概述.....	3
4.1 命名.....	3
4.2 特性值的表示.....	3
4.3 项目设计.....	3
5 混合气体的制备.....	4
5.1 原料和气瓶.....	4
5.2 制备要求.....	5
6 定值.....	7
6.1 定值方法选择.....	7
6.2 称量法定值.....	7
6.3 比较法定值.....	8
7 放压试验和稳定性研究.....	10
7.1 放压试验研究.....	10
7.2 稳定性研究.....	11
8 赋值.....	12
8.1 基于称量法定值的候选物赋值.....	12
8.2 基于比较法定值的候选物赋值.....	13
8.3 扩展不确定度.....	14
8.4 结果表达.....	14
9 量值比对.....	14
10 证书与标签.....	15
10.1 标签.....	15
10.2 证书.....	15

## 引言

本规范是对 JJF1344-2012 《气体标准物质研制(生产)通用技术要求》的修订。

本次修订主要依据以下规范、标准等文件：

JJF 1342 标准物质研制(生产)机构通用要求

JJF 1343 标准物质——定值及均匀性、稳定性评估指南

JJF 1507 标准物质的选择与应用

GB/T5274.1 《气体分析 校准用混合气体的制备 称量法》

GB/T 10628 气体分析 校准混合气组成的测定和校验 比较法 (ISO 6143, IDT)

ISO 19229 气体分析 纯度分析和纯度数据的处理

ISO12963 气体分析气体混合物组成的测定基于单点和两点校准的比较法

ISO 14167 气体分析 校准混合气体的通用质量要求和计量溯源性

本规范在修订中基本保留了 JJF1344-2012 的主要章节和内容，修订主要包括：

- 规范结构方面，删除了原有的“包装、贮存”部分，增加了“8 赋值”部分，同时将“定值”部分调整到“放压试验和稳定性研究”之前；
- 增加了关键杂质等术语和定义(3.3、3.4)，细化了原料中杂质分析的要求(5.1)；
- 增加了“4.3 项目设计”要求；
- 补充了关于混合气体制备过程中对于可燃性、毒性等的风险评估(5.2)；
- 补充了放压试验和稳定性研究对批次数量的要求(6.1 和 6.2)；
- 细化了称量法定值的定值、核验过程(7.3)，细化了比较法定值的方法确认、测量模型等要求(7.4)；

本规范所替代的历次版本发布情况：

- JJF1344-2012。

# 气体标准物质的研制

## 1 范围

本规范规定了气体标准物质的项目设计、制备、定值、放压试验和稳定性研究、不确定度评定、赋值、量值比对、证书与标签制作等过程要求，适用于气瓶包装的气体类国家标准物质的研制(生产)工作。

## 2 引用文件

JJF 1005 标准物质常用术语和定义

JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

JJF 1135 化学分析测量不确定度评定

JJF 1186 标准物质认定证书和标签内容编写规则

JJF 1342 标准物质研制(生产)机构通用要求

JJF 1343 标准物质——定值及均匀性、稳定性评估指南

JJF 1507 标准物质的选择与应用

JJF xxxx 标准物质质量值比对

GB/T 5274.1 气体分析 校准用混合气体的制备 称量法 (ISO 6142-1, IDT)

GB/T 5275 (所有部分) 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 (ISO 6145, IDT)

GB/T 10628 气体分析 校准混合气组成的测定和校验 比较法 (ISO 6143, IDT)

GB/T 14850 气体分析词汇(ISO 7504, IDT)

GB/T 16804 气瓶警示标签

GB/T 27417 合格评定 化学分析方法确认和验证指南

GB/T 34710 (所有部分) 混合气体的分类

ISO 19229 气体分析 纯度分析和纯度数据的处理(Gas analysis—Purity analysis and the treatment of purity data)

ISO12963 气体分析气体混合物组成的测定基于单点和两点校准的比较法 (Gas analysis—Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one-and two-point calibration)

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 (包括所有的修改单) 适用于本规范。

### 3 术语和定义

JJF1005、GB/T10628、GB/T14850 中规定的混合气体、校准组分、平衡气、杂质、饱和蒸气压、校准函数、多点校准、双点校准、单点校准、最低使用压力、最低使用温度、称量法、压力法、比较法、均匀性、稳定性、特性值、定值、赋值等术语及以下术语适用于本规范。当同一术语存在不同定义时, 优先采用 JJF1005 中的定义。

#### 3.1 气体标准物质 gas reference material

以混合气体、纯气或高纯气形式存在和使用的标准物质。

注: 气体标准物质也称标准气体。

#### 3.2 基体物质 matrix material

从自然界、工业生产或其他地方采样得到的材料。

注: 基体物质也称基体材料, 例如空气、天然气等。

#### 3.3 关键杂质 critical impurity

影响气体预期用途的杂质。

注: 以下给出了关键杂质判定标准:

——用于制备混合气体的原料中含有与校准组分相同的杂质, 例: 制备低含量的氮中氧混合气, 原料气氮气中可能存在的氧气杂质为关键杂质。

——对混合气体组成的分析检验结果可能产生影响的杂质, 例: 利用配备非选择性检测器的气

相色谱仪对含有氩杂质的氮或氧进行检测时，由于杂质氩的存在，会影响氧含量测定结果。

——用于制备混合气体的原料中含有与校准组分可能发生反应的杂质；例：如果配制氮中一氧化碳混合气，氮气中存在的氧杂质可能会与一氧化碳反应生成二氧化氮。

### 3.4 重要杂质 significant impurity

对气体标准物质特性值的目标不确定度预期影响超过 10% 的杂质。

## 4 概述

### 4.1 命名

以平衡气和校准组分为关键词命名，格式为“×(平衡气)中×(校准组分)气体标准物质”，例如：“氮气中一氧化碳气体标准物质”；对于多组分混合气体，需将所有组分列出，以顿号分开，命名为“×中 ×1、×2、×3 混合气体标准物质”，例如：“合成空气中一氧化碳、二氧化碳、甲烷混合气体标准物质”。

注 1：平衡气通常为制备过程中最后充入的气体；平衡气也称补充气、底气或稀释气。

注 2：平衡气也可以是混合气，例如合成空气。

注 3：对于基体标准物质应在标准物质证书中说明所采用的基体材料来源。

纯气或高纯气等气体标准物质，命名为“×气体纯度标准物质”，例如“硫化氢气体纯度标准物质”。

### 4.2 特性值的表示

气体标准物质特性值应表达为：校准组分名称、摩尔分数及其不确定度。

### 4.3 项目设计

研制机构应考虑影响气体标准物质研制质量的过程，包括：研制目标的可行性、原料的选择及其纯度分析、制备技术和定值方法、量值核验分析方法、不确定度来源分析及认定值的不确定度评估、认定值的计量溯源性建立等。

注 1：研制目标主要指气体标准物质的组成(包括校准组分和平衡气，校准组分应确定目标含量和不确定度)。

注 2：研制目标还应考虑制备混合气体的可行性(包括兼容性、安全和凝结风险评估)、是否满足预期用途。

## 5 混合气体的制备

### 5.1 原料和气瓶

5.1.1 制备所用的原料应具有生产厂家提供的质量证书、分析报告或纯度信息。

5.1.2 研制机构应识别原料中的关键杂质和重要杂质，对其含量进行测量，并确保原料能满足研制要求。当测量结果表明原料不能满足研制目标要求时，应对原料进行提纯等处理措施，并对处理后原料纯度进行重新测定和评价。

注 1：称量法和比较法定值均需要测量关键杂质和重要杂质。

注 2：重要杂质的判定通常需要全面了解原料中的杂质信息。

5.1.3 应建立和确认原料中关键杂质和重要杂质的测量方法，保证含量测量结果的计量溯源性，并合理评估测量结果的不确定度。原料主体成分的含量通过扣除其他杂质含量获得。

计量溯源性应通过有能力的校准机构提供的校准服务或有证标准物质建立，也可以通过符合 JJF1342 管理体系的标准物质研制机构生产的标准物质建立。

从外部获得的测量结果(例如纯度分析报告或证书)，应对测量结果的计量溯源性充分评估确认后可以使用。评估内容至少包括：测量所用有证标准物质或测量标准、测量方法和设备的有效性、以及测量不确定度评定过程的合理性等。

当使用气相色谱结合相对响应因子的方法测量和评估杂质含量时，应针对所用仪器和特定方法进行验证，并合理评估相对响应因子的不确定度。

当原料中杂质未检出时，应通过试验确认测量方法的检出限，以检出限一半评估该杂质含量。

注 1：测量过程和校准方法参见 ISO 12963。

注 2：测量方法检出限的评估参见 GB/T 27417。

5.1.4 应充分了解各种原料的物理化学性质，包括可燃性、毒性、腐蚀性、饱和蒸气压等参数，为气体分析、制备等相关操作提供风险评估。

注 1：可以从一些气体手册获得物理化学参数。

注 2：毒性通常通过半数致死浓度  $LC_{50}$  表示，关于混合气体毒性分类可以参考 GB/T 34710.1。

注 3：饱和蒸气压与温度有关，应考虑制备、使用等所有过程中可能遇到的最低温度。

注 4：不应将爆炸限单纯理解为空气中的爆炸限，应考虑其他类型氧化性气体与目标组分发生剧烈反应的风险。可参考 GB/T 34710.3 评估混合气体可燃性带来的风险。

5.1.5 原料之间一般不应发生化学反应，除非已知这种化学反应是气体标准物质制备的关键环节，而且该化学反应的转化效率以及安全性均已被合理评估。

注 1：一些反应是例外的，例如利用 NO 和氧气反应获得  $NO_2$  气体标准物质。尽管如此，应在利用这种化学反应时应合理评估反应的可控性和安全性，并应建立相应的操作程序。

5.1.5 气瓶可以是钢、铝合金等材质的耐高压容器，气瓶应检验合格并在检验有效期内使用。

5.1.6 气瓶内壁材质不应与校准组分和平衡气发生反应，对于活性校准组分、微量校准组分，应评估其与气瓶内壁的兼容性。当评估结果不满意时，应对气瓶内壁进行钝化、涂层等处理措施，确保校准组分的稳定性。

注 1：可以采用分装法考察气瓶内壁兼容性，即将制备好的气体标准物质作为母瓶，分装一部分到子瓶中。然后比较子瓶和母瓶中校准组分含量是否存在显著差异（通常采用均值检验方法）。所用分析方法应具有足够的灵敏度或分辨力，并且其重复性 ( $s_r$ ) 应满足  $\frac{s_r}{\sqrt{n}} \leq u_{tgt,r}$ ，其中  $n$  为分析重复次数，通常大于 6 次； $u_{tgt,r}$  指标准物质预期的相对标准不确定度。

## 5.2 制备要求

5.2.1 气体标准物质候选物可以单件制备，即一次仅制备一瓶气体标准物质候选物，也可以批量制备，即同时制备多件气体标准物质候选物。批量制备的情况下，应采用比较法定值。

5.2.2 研制机构应正确配备气瓶处理装置，并建立可靠的处理程序，通抽真空甚至加热和/或氮气冲洗等方式处理气瓶。

5.2.3 研制机构应建立气体标准物质制备方法，并按方法正确配置设备，测量设备应通过检定或校准保证测量结果的有效性。

注 1：气体标准物质制备通常需要配置气瓶清洗装置、配气装置、混匀装置等。

注 2：称量法制备气体标准物质，通常应配备高准确度的称量设备；压力法制备气体标准物质，应配备气体压力计。

5.2.4 应根据气体组分的性质以及研制目标，合理设计各个气体组分的充入量，以保证定值结果的不确定度符合预期目标。混合气体的充装量应确保室温下气瓶的最终压力不应超过气瓶的公称工作压力。

注：气体或液体原料的加入方法以及加入质量的确定过程参见 GB/T5274.1 附录 A 和 C。

5.2.5 制备含易凝组分的气体标准物质候选物时，要求易凝组分在制备过程中以气相状态进入目标气瓶中，并始终保持气相状态直至制备完成，而且要在标准物质证书中规定的条件下保持气相状态。

注：充装压力的估算原则参见 GB/T5274.1 附录 C；一般易凝组分的分压不超过其在室温下饱和蒸气压的 50%。

5.2.6 应根据各组分的性质，确定加入顺序，并采取必要措施避免组分间的交叉污染。

注 1：通常先加入量少的原料气。

注 2：在加入不同原料气之前，应对管路、阀门等进行充分的抽真空、吹扫和置换，必要时应重复多次，以去除前一种原料气或空气残余的影响。

5.2.7 制备含有可燃组分的混合气体时，应严格评估制备过程的风险，基于充分的试验或理论依据确定混合气体的组成，并采取合理加入顺序以保证安全。

注 1：通常制备空气中单组分可燃气体混合物时，当含量小于 50%LEL 时最高压力应不超过气瓶公称工作压力或 15MPa；当含量为 50%LEL ~ 75%LEL 时最高压力通常不超过气瓶公称工作压力的 1/10。

注 2：通常制备氧气中单组分可燃气体混合物时，可燃气体含量不应超过 0.1%。

注 3：通常制备含有微量氧气的可燃气体混合物时，氧气含量不应超过 0.1%。

注 4：混合气体的可燃性评估参见 GB/T 34710.2。

5.2.8 制备含有毒有害组分的气体标准物质候选物时，应事先了解相关毒性、防护和急救措施，并采取安全防护措施。

注 1: 原料气以及混合气体的毒性评估参见 GB/T 34710.1。

5.2.9 气体标准物质候选物制备完成后, 应采取适当措施例如静置、连续滚动或加热确保容器内混合气体混合均匀。

注: 通过加热混匀时, 通常加热温度应不超过 45 。

## 6 定值

### 6.1 定值方法选择

6.1.1 可以采用称量法或比较法中的一种进行定值。

6.1.2 应依据气体标准物质的类型、预期指标等选择定值方法。并建立符合 JJF1342 的质量管理体系, 以保证定值结果的有效性。

### 6.2 称量法定值

通过定量转移原料(可以是纯气体、纯液体或由称量法制备的已知组成的混合气体)到目标气瓶以制备气体标准物质。该气体标准物质的特性值(即校准组分含量)确定过程包括以下三个步骤:

a) 通过称量设备(通常是天平)测定加入的原料的质量, 称量设备的计量性能应通过检定或校准确认;

b) 由原料纯度或混合气体的组成、相对原子量和/或相对分子量, 将加入原料的质量并转换为物质的量;

c) 用合适的方法对定值结果进行验证, 验证方法和要求参考本规范的 8.1.4。

注: 关于称量法的操作可以进一步参考 GB/T5274.1。

#### 6.2.1 校准组分含量的确定

通过称量法确定最终混合气体中校准组分  $k$  的含量即摩尔分数  $y_{k,grav}$  由式 (1) 计算:

$$y_{k,grav} = \frac{\sum_{j=1}^r \left( \frac{x_{k,j} \cdot m_j}{\sum_{i=1}^q (x_{i,j} \cdot M_i)} \right)}{\sum_{j=1}^r \left( \frac{m_j}{\sum_{i=1}^q (x_{i,j} \cdot M_i)} \right)} \quad (1)$$

注 1：最终混合气体中校准组分含量的计算公式推导参见 GB/T 5274.1 附录 F。

根据不确定度传播律，最终混合气体中校准组分  $k$  的摩尔分数的标准不确定度  $u(y_{k,grav})$  由下式 (2) 推导出：

$$u^2(y_{k,grav}) =$$

$$\sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial y_{k,grav}}{\partial m_j} \right)^2 u^2(m_j) + \sum_{i=1}^q \left( \frac{\partial y_{k,grav}}{\partial M_i} \right)^2 u^2(M_i) + \sum_{j=1}^r \left[ \sum_{i=1}^q \left( \frac{\partial y_{k,grav}}{\partial x_{i,j}} \right)^2 u^2(x_{i,j}) \right]$$

(2)

注 2：公式(2)中灵敏度系数推导参见 GB/T 5274.1 附录 G。

其中， $y_{k,grav}$  为最终混合气体中组分  $k$  的含量， $m_j$  代表加入原料  $j$  的质量， $M_i$  代表组分  $i$  的摩尔质量， $x_{i,j}$  代表原料  $j$  中组分  $i$  的摩尔分数， $x_{k,j}$  代表原料  $j$  中组分  $k$  的摩尔分数。 $u(y_{k,grav})$  为  $y_{k,grav}$  的标准不确定度， $u(m_j)$  为  $m_j$  的标准不确定度， $u(M_i)$  为  $M_i$  的标准不确定度， $u(x_{i,j})$  为  $x_{i,j}$  的标准不确定度。

当评价加入原料质量的不确定度时，应考虑三方面的不确定度贡献：

- a) 与天平有关的不确定度；
- b) 与被称量气瓶(或容器)有关的不确定度；
- c) 与空气浮力有关的不确定度。

注 3：原料加入质量的不确定度评定示例参考 GB/T 5274.1 附录 B。

注 4：原子量或分子量的不确定度评定参考 GB/T 5274.1 附录 F。

### 6.3 比较法定值

通过与更高等级的气体标准物质进行比较测量，实现对气体标准物质候选物的定值。其中，比较法所采用的测量方法应经过确认，所用的高等级气体标准物质应与候选物高度基体相同并且校准组分含量相匹配。

有效的比较测量方法包括单点精确匹配校准、两点校准和多点校准。

a) 单点精确匹配校准要求：测量设备对候选物以及所用有证气体标准物质的响应信号之比为 0.9~1.1；

b) 两点校准要求：使用 2 瓶有证气体标准物质校准，所用气体标准物质的特性值

大小为候选物的 50%~150%，且其中一瓶的特性值高于候选物，另一瓶的特性值低于候选物；

c) 多点校准要求：使用至少 5 瓶有证气体标准物质校准，所用气体标准物质的特性值构成的范围应覆盖候选物的特性值。

### 6.3.1 测量方法确认或验证

当采用标准方法时，应验证方法是否满足比较法定值的要求；当使用非标准方法时，应对方法的特性参数进行确认。当测量方法不能满足定值对要求时，应对测量方法进行优化，并对优化后的方法特性进行确认。可以从以下方面进行测量方法优化，包括：测量设备的关键运行参数、气体进样控制装置和控制方法、气体前处理方法、测量序列、校准间隔、所使用的参考标准、数据处理方法等。

确认或验证测量方法时通常考虑如下特性参数：选择性(干扰组分影响)、测量范围、线性范围、正确度、重复性、复现性、分辨力、灵敏度、稳健度等。应根据所用的仪器工作原理和校准模型开展测量方法确认或验证。

注 1：通常情况下应对选择性(干扰组分影响)、重复性和/或复现性、稳健度等方法特性参数进行确认或验证。当分析仪器示值有效位数不足时，应评估分辨力对测量结果的影响，确认是否符合预期不确定度的要求。

注 2：单点校准法应确认测量范围是否满足定值要求；双点校准应确认方法正确度。

注 3：多点校准方法，按照 GB/T 10628 的规定进行确认校准函数的有效性。

### 6.3.2 校准组分含量的确定

a) 单点校准的测量模型，如式 (3)

$$y_{char} = \frac{R_x}{R_{crm}} \cdot y_{crm} \quad (3)$$

b) 双点括弧校准的测量模型，如式 (4)

$$y_{char} = y_{crm,1} + \frac{y_{crm,2} - y_{crm,1}}{R_{crm,2} - R_{crm,1}} \cdot (R_x - R_{crm,1}) \quad (4)$$

c) 多点校准的测量模型，应根据分析仪器的工作原理选择合适的校准函数类型。常见的多点校准函数为线性函数。将气体标准物质的标准值及其在分析仪器上的响应，通过一次线性回归获得校准函数，如式(5)。

$$y_{char} = k \cdot R_x + b \quad (5)$$

公式(4)~(6)中,

$y_{char}$  为比较法定值结果,

$y_{crm}$ 、 $y_{crm,1}$ 、 $y_{crm,2}$  为校准用气体标准物质的认定值,

$R_x$  为候选物在分析仪器上的响应,

$R_{crm}$ 、 $R_{crm,1}$ 、 $R_{crm,2}$  为候选物在分析仪器上的响应,

当采用不同校准模型时,应根据相应的校准函数,按照 JJF1059.1 的规定评定  $y_{char}$  不确定度  $u(y_{char})$ 。

注: JJF1507 的附录 C 给出了常见校准函数及其不确定度评定解释。

## 7 放压试验和稳定性研究

### 7.1 放压试验研究

7.1.1 应通过放压试验考察瓶内压力变化对校准组分含量的影响。放压试验研究应覆盖量值范围的端点值。

注 1: 放压试验指对同一瓶气体标准物质,通过人为释放瓶内气体使得瓶内压力降低到预期压力值,并在该压力下对气体标准物质特性值进行测量。

7.1.2 放压试验过程中,应采取适当措施控制气体释放速度,避免因气体快速释放导致温度降低而出现易凝组液化或分馏效应等因素引起的特性值变化。

7.1.3 应选用精密度和灵敏度满足要求的测量方法对特性值在重复性或复现性条件下进行测量。

注 1: 所用分析方法的重复性( $s_r$ )应满足  $\frac{s_r}{\sqrt{n}} \leq u_{tgt,r}$ , 其中  $n$  为分析重复次数,通常大于 6 次;  
 $u_{tgt,r}$  指标准物质预期的相对标准不确定度

7.1.4 优选采用等重复测量次数的方差分析试验设计,即从最高压力到预期最低使用压力包括最高压力和预期最低使用压力选择至少 3 个压力点,每个压力点下建议进行等次数重复测量,一般至少重复 3 次。采用单因素方差分析处理放压试验结果。

注 1: 将不同压力下的测量值视为组间,相同压力下的重复测量值视为组内;数据统计处理过

程参见 JJF1343 第 5.9。

7.1.5 当统计结果表明组内方差与组间方差无显著差异时，即压力变化对气体标准物质特性值的影响不显著。如果统计结果表明存在显著性差异时，应考虑这种压力变动性是否导致定值不确定度超出预期，超出预期则应考虑提高最低使用压力后重新检验；重新检验结果经统计发现仍然存在显著性差异时，应至少再选择 2 个复制批样品开展放压试验研究。

7.1.6 采用单因素方差分析的方法，评估压力变动性对特性值的不确定度贡献，以最大贡献作为放压试验研究的不确定度分量。

注 1：采用相同程序制备复制批时，可以直接使用该评定结果，作为放压试验研究的不确定度分量。

## 7.2 稳定性研究

7.2.1 气体标准物质应足够稳定，以确保校准组分含量认定值在证书有效期内的有效性。应开展气体标准物质的长期稳定性研究，必要时还应考虑运输条件以及使用条件下的稳定性。

注 1：长期稳定性与气体标准物质在贮存条件下的行为有关。例如校准组分在气瓶内壁的吸附以及其他微量杂质组分的反应等是影响长期稳定性的主要因素。

注 2：短期稳定性与气体标准物质运输过程中的外部因素有关，如果运输过程中的环境条件与贮存条件不一致，则需要考虑短期稳定性影响；否则应对贮存以及运输等条件进行限制和描述。

7.2.2 应采用重复性相对标准偏差小于目标不确定度的测量方法考察标准物质的稳定性，开展稳定性研究，以评估校准组分不稳定对认定值的不确定度贡献。

7.2.3 可以采用经典研究的方式开展长期稳定性研究。在复现性条件下对气体标准物质的校准组分含量进行监测，通常监测时间点不少于 5 个；将不同时间点的监测结果对时间进行一次线性拟合，并采用统计方法检验( $t$  检验)线性斜率与 0 的显著差异，以判断稳定性。。

注 1：长期稳定性评估应考察至少六个月的稳定性，申报国家一级标准物质的应考察一年以上的稳定性。

注 2 :长期稳定性评估建议按照先密后疏原则进行 ,方案设计和统计检验参见 JJF1343 第 6.5.2。

7.2.4 统计检验结果表明线性斜率与 0 不存在显著差异,则认为标准物质在预定的有效期限内是稳定的。采用斜率的标准偏差与时间的乘积评估不稳定导致的不确定度贡献。

7.2.5 统计检验结果表明存在显著趋势变化时,应评估考察时间段内的变化程度,将其转化为标准不确定度(按矩形分布处理),并将该不确定度与预测值变化的不确定度合并,作为不稳定导致的不确定度贡献。

7.2.6 基于分析方法特性、校准组分及其含量范围,合理设计用于稳定性考察的混合气体典型组成,确保稳定性研究结果可以覆盖所有校准组分及其含量范围。针对每个典型组成,评估至少 3 个批次样品,取不确定度最大值作为稳定性研究的不确定度贡献。

注 1:采用相同程序制备复制批时,可以直接使用该评定结果,作为稳定性研究的不确定度量。

## 8 赋值

放压试验和稳定性研究结果符合预期要求的气体标准物质候选物方可赋予认定值, $y_{k,cert}$ 。基于不同定值方法研制的气体标准物质候选物,其赋值技术要求不同。

### 8.1 基于称量法定值的候选物赋值

8.1.1 采用称量法定值的气体标准物质候选物,采用制备值( $y_{k,grav}$ )作为认定值,即  $y_{k,cert} = y_{k,grav}$ 。

8.1.2 认定值的不确定度考虑以下三个部分的贡献:

- a) 来自摩尔分数定值结果的不确定度贡献,  $u(y_{k,grav})$ ;
- b) 来自放压试验研究发现的贡献,  $u(y_{k,press})$ ;
- c) 来自稳定性考察发现的贡献,  $u(y_{k,stab})$ 。

注 1: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。

8.1.3 评定各不确定度分量,然后将所有不确定度分量合成,获得标准合成不确定度,

$u_c(y_{k,cert})$ 。合成标准不确定度按式(6)计算:

$$u_c(y_{k,cert}) = \sqrt{u^2(y_{k,grav}) + u^2(y_{k,press}) + u^2(y_{k,stab})} \quad (6)$$

#### 8.1.4 认定值的验证

认定值应通过验证,以确认其计量溯源性。验证可以通过以下方式实现:

——与有证气体标准物质相比较;

注:通常使用高等级的有证标准物质验证,可以增加研制机构对认定值的信心。

——与采用动态法制备的气体标准物质相比较,其中动态法应符合 GB/T 5275 的规定并且经过确认;

——在上述途径无法获得的情况下,可以利用称量法制备几瓶标称值接近的混合气体,通过比较他们的一致性以验证所制备的混合气体组成的可靠性。

验证所采用的测量方法应具有较好的精密度、灵敏度和准确度。验证得到的测量结果( $y_{k,ver}$ )应伴有测量不确定度( $u(y_{k,ver})$ )。当验证结果满足式(7)时,认为认定值的计量溯源性得到确认,认定值有效;否则应分析原因、重新赋值。

$$|y_{k,cert} - y_{k,ver}| \leq 2\sqrt{u^2(y_{k,cert}) + u^2(y_{k,ver})} \quad (7)$$

注:验证所采用的测量方法和过程参照本规范的“6.3 比较法”。

## 8.2 基于比较法定值的候选物赋值

8.2.1 采用比较法定值的气体标准物质候选物,其测量值( $y_{k,char}$ )即为认定值,即  $y_{k,cert} = y_{k,char}$

8.2.2 认定值的不确定度考虑以下三个部分的贡献:

- a) 来自摩尔分数定值结果的不确定度贡献,  $u(y_{k,char})$ ;
- b) 来自放压试验研究发现的不确定度贡献,  $u(y_{k,press})$ ;
- c) 来自稳定性考察发现的不确定度贡献,  $u(y_{k,stab})$ 。

注 1: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。

8.2.3 评定各不确定度分量,然后将所有不确定度分量合成,获得标准合成不确定度,  $u_c(y_{k,cert})$ 。合成标准不确定度按式(8)计算:

$$u_c(y_{k,cert}) = \sqrt{u^2(y_{k,char}) + u^2(y_{k,press}) + u^2(y_{k,stab})} \quad (8)$$

### 8.3 扩展不确定度

将合成不确定度乘以包含因子  $k$  获得扩展不确定度。

注：包含因子  $k$  一般取值为 2，对应 95% 的置信概率。

### 8.4 结果表达

认定值(也称为标准值)的扩展不确定度一般保留 1~2 位有效数字,认定值末位与扩展不确定度末位对齐。

## 9 量值比对

9.1 研制机构应参加标准物质质量值比对,以确保认定值的等效性。

9.2 当标准物质质量值比对计划不可获得时,可以按照“测量审核”的方式开展一对一的标准物质质量值比对。

注 1：参考实验室应为国家计量行政主管部门授权的具有相关能力的机构。

注 2：比对报告或证书内容应符合本规范 5.1.3 中关于外部证书的计量溯源性要求。

应选择合适的标准物质质量值比对,通过与具有高等级计量溯源性的标准物质相比较,确保认定值的计量溯源性得到确认。应按如下优先顺序选择量值比对的对象:

——签署国际计量委员会(CIPM)《国家计量基(标)准和国家计量院(NMI)签发的校准与测量证书互认协议》(CIPM-MRA)的 NMI 在互认范围内提供的标准物质,或更高等级的国家标准物质;

——相同等级且不确定度水平更优或相当的国家标准物质;

——经过计量比对(国际、国内)证实了等效度的标准物质;

——按称量法或动态法制备的气体标准物质,且制备技术、定值方法经过确认。

9.3 建议研制机构定期参加相关的标准物质质量值比对,保证定值能力的持续可靠性。

## 10 证书与标签

### 10.1 标签

10.1.1 标签应包括标准物质标签和警示标签。

10.1.2 标准物质标签应符合 JJF1186《标准物质认定证书和标签内容编写规则》的规定。

10.1.3 标准物质标签应标明气体标准物质名称、认定值、编号、有效期限以及生产者名称等基本信息。

10.1.4 应采用警示标签标明其安全性质，例如可燃性、氧化性、毒性等。

注 1：警示标签要求可以参见 GB/T 16804。

注 2：可燃性、毒性等风险评估方法参见 GB/T 37410。

10.1.5 标签应粘贴牢固，不易脱落。

### 10.2 证书

10.2.1 证书编制应符合 JJF1186《标准物质认定证书和标签内容编写规则》的规定。

10.2.2 证书应提供附加信息或建议，以保证该气体标准物质在有效期内正确保存和使用。

10.2.2.1 对于含有易凝组分气体标准物质应注明贮存和使用温度范围。

10.2.2.2 可以对气体标准物质的使用、注意事项或操作程序等加以说明，尤其是涉及安全风险(易燃性、氧化性、毒性)的气体标准物质应给出安全操作说明。

10.2.3 应保留证书的副本并确保证书或标签的唯一有效性，包括必要的防伪手段。