

中华人民共和国国家标准

GB/T 35861—2024
代替 GB/T 35861—2018

气体分析 校准用混合气体的 通用质量要求和计量溯源性

Gas analysis—General quality aspects and metrological
traceability of calibration gas mixtures

(ISO 14167:2018, MOD)

2024-03-15 发布

2024-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 3

4 符号 3

5 混合气体的制备 4

 5.1 静态法和动态法 4

 5.2 原料气的纯度 4

 5.3 使用混合气体作为原料气 4

 5.4 称量法 5

 5.5 体积法 6

 5.6 综合方法 8

6 用比较法确定混合气体的组成 9

 6.1 通则 9

 6.2 多点校准 9

 6.3 简单的校准方法 9

7 混合气体组成的验证 10

 7.1 目的及要求 10

 7.2 验证的一致性和不确定度的统计检验 10

 7.3 保持测量标准 11

 7.4 评估混合气体的稳定性 11

 7.5 初始损失、化学反应和其他影响 11

8 计量溯源性和质量保证 12

 8.1 制备法 12

 8.2 比较法 13

 8.3 组成数据的换算 13

 8.4 计量溯源性的传递 13

 8.5 质量保证与质量控制 14

9 不确定度的评定 15

 9.1 通则 15

 9.2 不确定度的来源 15

 9.3 符合ISO / IEC 17025和ISO 17034要求的证书 16

附录 A（资料性）等级序列 17

参考文献 19

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替GB/T 35861—2018《气体分析 校准用混合气体使用过程中的一般质量保证 指南》，与GB/T 35861—2018相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了文件的适用范围(见第1章)；
- 增加了混合气体的制备规定(见第5章)；
- 增加了用比较法确定混合气体组成的方法(见第6章)；
- 更改了混合气体组成的验证，将对分析方法的确认和验证更改为对校准用混合气体组成的确认(见第7章，2018年版的第6章)；
- 更改了计量溯源性，将对分析方法的计量溯源性描述更改为对校准用混合气体溯源性的描述(见第8章，2018年版的第5章)；
- 增加了在气体分析中校准用混合气体进行计量溯源性传递的方法(见8.4)以及为保证计量溯源性而进行的质量保证和质量控制指导(见8.5)；
- 更改了不确定度的评定，将对分析方法的不确定度评定改为对混合气体的不确定度评定(见第9章，2018年版的第4章)；
- 删除了文档建立的规定(见2018年版的第7章)。

本文件修改采用ISO 14167:2018《气体分析 校准用混合气体的通用质量要求和计量溯源性》。

本文件与ISO 14167:2018的技术差异及其原因如下：

- 删除了使用静态法制备的瓶装校准用混合气体，若证书中给出有效日期，则是有证标准物质，以及若未给出有效日期，用户应如何处理的条款(见ISO 14167:2018的8.4)，以符合我国的国情，便于本文件的应用；
- 删除了具备ISO/IEC 17025中所述能力的机构定值的校准混合气体可被认定为有证标准物质(CRMs)，且ISO 6141也支持该做法的条款(见ISO 14167:2018的9.3)，以符合我国的国情，便于本文件的应用。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国气体标准化技术委员会(SAC/TC 206)归口。

本文件起草单位：深圳供电局有限公司、大连大特气体有限公司、昊华气体有限公司西南分公司、广东华特气体股份有限公司、巨化集团有限公司、江西华特电子化学品有限公司、新疆维吾尔自治区计量测试研究院、中国计量科学研究院、四川省科学技术信息研究所、河南省计量科学研究院、上海伟创标准气体分析技术有限公司、陕西液化天然气投资发展有限公司、深圳市安帕尔科技有限公司、上海英盛分析仪器有限公司、上海启元气体发展有限公司、浙江省白马湖实验室有限公司、日照市计量科学研究院、深圳高发气体股份有限公司、西南化工研究设计院有限公司、四川高精检测服务有限公司、中国计量大学、上海华爱色谱技术有限公司、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司成都天然气化工总厂、天津联博化工股份有限公司、哈尔滨黎明气体有限公司。

本文件主要起草人：李福芬、唐峰、曲庆、杨熙若、张文、胡迎、陈雅丽、王德发、胡树国、傅志辉、那钊宇、李扬、李艳、巩俊强、唐霞梅、傅铸红、陈艳珊、刘向阳、廖恒易、李磊、马晓春、胡博、郭华轩、张贤茂、宋旭东、赵唐铭、李平、俞俊、曹益宁、孙士恩、徐汝峰、余秋兰、施进、袁琴、方华、熊德权、薛定、邵成刚。

本文件于2018年首次发布，本次为第一次修订。

气体分析 校准用混合气体的 通用质量要求和计量溯源性

1 范围

本文件规定了制备具有稳定性和可比性的校准用混合气体¹的通用质量保证要求²), 确立了验证此类混合气体的组成在规定的测量不确定度范围内是否准确的程序, 提供了如何在这些程序中进行不确定度评定的指导, 描述了使用可溯源的标准混合气体来校准组成未知的校准用混合气体的方法, 给出了校准用混合气体生产商使用的质量管理体系, 还给出了这些差异³对混合气体特性造成的影响的信息。

本文件适用于设备校准以及方法、测量程序和设备的性能评估的校准用混合气体的制备和组成验证。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中, 注日期的引用文件, 仅该日期对应的版本适应于本文件; 不注日期的引用文件, 其最新版本(包括所有的更改单)适应于本文件。

ISO6141 气体分析 校准用混合气体证书内容(Gas analysis—Contents of certificates for calibration gas mixtures)

注: GB/T35860—2018 气体分析 校准用混合气体证书内容(ISO 6141:2015, IDT)

ISO 6142(所有部分) 气体分析 校准用混合气体的制备(Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures)

注: GB/T5274.1—2018 气体分析 校准用混合气体的制备 第1部分: 称量法制备一级混合气体(ISO 6142-1:2015, IDT)

ISO 6143 气体分析 校准混合气组成的测定和校验比较法(Gas analysis—Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures)

注: GB/T10628—2008 气体分析 校准混合气组成的测定和校验比较法(ISO 6143:2001, IDT)

ISO6144 气体分析 校准用混合气体的制备 静态体积法(Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures—Static volumetric method)

注: GB/T10248—2005 气体分析 校准用混合气体的制备 静态体积法(ISO 6144:2003, IDT)

ISO 6145-1 气体分析 动态法制备校准用混合气体 第1部分: 通用要求(Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods—Part 1:General aspects)

注: GB/T5275.1—2024 气体分析 动态法制备校准用混合气体 第1部分: 通用要求(ISO 6145-1:2019, IDT)

ISO 6145-2 气体分析 动态法制备校准用混合气体 第2部分: 活塞泵(Gas analysis—Prepara-

-
- 1) 校准用混合气体能根据某些方法[其测量结果完全用国际单位制(SI)单位描述]制备。
 - 2) 校准用混合气体的通用质量保证要求通过证明校准用混合气体的组成在计量学上可溯源至 SI来实现。
 - 3) ISO/IEC17025 和ISO 17034中描述了质量管理体系的共性和差异性的信息, 质量管理体系的差异造成了根据该体系制备的混合气体特性的不同。
 - 4) ISO6142 暂分为两个部分, 第1部分已经发布为 ISO 6142-1:2015;第2部分, 即 ISO 6142-2 尚未发布, 也无我国对应的文件。

tion of calibration gas mixtures using dynamic methods—Part 2:Piston pumps)

注: GB/T5275.2—2022 气体分析 动态法制备校准用混合气体 第2部分: 活塞泵(ISO 6145-2:2014, IDT)

ISO 6145-4 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第4部分: 连续注射法 (Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods—Part 4:Continuous syringe injection method)

注: GB/T5275.4—2014 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第4部分: 连续注射法(ISO 6145-4:2004, IDT)

ISO 6145-5 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第5部分: 毛细管校准器(Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods—Part 5:Capillary calibration devices)

注: GB/T5275.5—2014 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第5部分: 毛细管校准器(ISO 6145-5:2009, IDT)

ISO 6145-6 气体分析 动态法制备校准用混合气体 第6部分: 临界流锐孔(Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods—Part 6:Critical flow orifices)

注: GB/T5275.6—2023 气体分析 动态法制备校准用混合气体 第6部分: 临界流锐孔(ISO 6145-6:2017, IDT)

ISO 6145-7 气体分析 动态法体积制备校准用混合气体 第7部分: 热式质量流量控制器(Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods—Part 7:Thermal mass-flow controllers)

注: GB/T5275.7—2014 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第7部分: 热式质量流量控制器(ISO 6145-7:2009, IDT)

ISO 6145-8 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第8部分: 扩散法(Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods—Part 8:Diffusion method)

注: GB/T5275.8—2014 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第8部分: 扩散法(ISO 6145-8:2005, IDT)

ISO 6145-9 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第9部分: 饱和法(Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods—Part 9:Saturation method)

注: GB/T5275.9—2014 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第9部分: 饱和法(ISO 6145-9:2009, IDT)

ISO 6145-10 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第10部分: 渗透法(Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods—Part 10:Permeation method)

注: GB/T5275.10—2009 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第10部分: 渗透法(ISO 6145-10:2002, IDT)

ISO 6145-11 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第11部分: 电化学发生法(Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods—Part 11:Electrochemical generation)

注: GB/T5275.11—2014 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第11部分: 电化学发生法(ISO 6145-11:2005, IDT)

ISO7504 气体分析 词汇(Gas analysis—Vocabulary)

注: GB/T14850—2020 气体分析 词汇(ISO 7504:2015, IDT)

ISO 10723 天然气 分析系统的性能评估(Natural gas—Performance evaluation for analytical systems)

ISO 12963 气体分析 基于单点和两点校准测定混合气体的组成的比较法(Gas analysis—Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one-and two-point calibration)

ISO14912 气体分析 混合气体组成数据的换算(Gas analysis—Conversion of gas mixture composition data)

注: GB/T40870—2021 气体分析 混合气体组成数据的换算(ISO 14912:2003, IDT)

ISO 16664 气体分析 校准用纯气和混合气体的使用指南(Gas analysis—Handling of calibration gases and gas mixtures—Guidelines)

注: GB/T37180—2018 气体分析 校准用纯气和混合气体的使用指南(ISO 16664:2017, IDT)

ISO17034 标准物质生产商能力的通用要求(General requirements for the competence of reference material producers)

ISO Guide 30 标准物质 精选术语和定义(Reference materials—Selected terms and definitions)

ISO/IEC17025 检测和校准实验室能力的通用要求(General requirements for the competence of testing and calibration laboratories)

ISO/IEC Guide 98-3 测量不确定度 第 3 部分: 测量不确定度表示指南 (GUM:1995)

[Uncertainty of measurement—Part 3:Guide to the expression of uncertainty in measurement(GUM:1995)]

注: GB/T27418—2017 测量不确定度评定和表示(ISO/IEC Guide 98-3:2008,MOD)

ISO/IEC Guide 98-3/Suppl1 测量不确定度评定和表示 补充文件1:基于蒙特卡洛方法的分布传播(Supplement 1 to the Guide to the expression of uncertainty in measurement Propagation of distributions using a Monte Carlo method)

ISO/IEC Guide 98-3/Suppl 2 测量不确定度评定和表示 补充文件2:扩展到任意数量的输出量(Supplement 2 to the Guide to the expression of uncertainty in measurement—Extension to any number of output quantities)

ISO/IEC Guide 99 国际计量学词汇 基本和一般概念及相关术语(International vocabulary of metrology—Basic and general concepts and associated terms)

3 术语和定义

ISO7504、ISO Guide 30 和 ISO/IEC Guide 99 界定的术语和定义适用于本文件。

4 符号

下列符号适用于本文件。

- i,k 纯气或混合气体中的组分
- j 原料气
- M 组分的摩尔质量
- m 组分的质量
- n 物质的量
- p 压大
- q 混合气体的组分数目
- q_m 质量流量
- qn 物质的量流量

qv	体积流量
R	理想气体常数
r	原料气的数目
T	温度
V	体积
v	原料气中组分的质量分数
w	混合气体中组分的质量分数
x	原料气中组分的物质的量分数
y	混合气体中组分的物质的量分数
Z	压缩因子
	原料气中组分的体积分数
φ	混合气体中组分的体积分数

5 混合气体的制备

5.1 静态法和动态法

混合气体能用静态法或动态法制备。静态法是在容器中按比例使气体混合的方法，动态法是混合流动的气体的方法，比例通常以质量(称量法)或体积(体积法)进行计量。

静态法是在气瓶中制备校准用混合气体，并且通常用于制备在气瓶中化学性质稳定的组分。静态法能是称量法[ISO6142 (所有部分)]或体积法(ISO 6144),用于制备瓶装压缩校准用混合气体。高压混合气体通常采用称量法制备。ISO 6144 描述的体积法通常与一容器(气体混合室)相连接，并在较低、但仍高于环境压力的压力下操作。充装压力取决于客户的需求，并受混合气体物理性质(更具体地说是冷凝特性)的限制。用静态称量法制备校准用混合气体应按照ISO 6142(所有部分)进行，静态体积法制备校准用混合气体应按照ISO 6144 进行。

在ISO 6145 系列文件中对动态法进行了阐述，其理论依据是，以恒定的流量混合纯气可产生具有一定组成的混合气体，应使用ISO 6145的相应部分描述的方法动态制备校准用混合气体。

上述两种方法各有优缺点，应基于所需制备混合气体的组分和组分含量，以及实际的使用环境和其他因素，确定合适的制备方法。

有些生产商使用压力法制备具有特定组成的校准用混合气体，能通过第6章中描述的比较法对该类混合气体的组成进行定值，即可称其为校准用混合气体。

5.2 原料气的纯度

原料气的组成对混合气体的制备有重要影响，无需在任何条件下都进行严格的纯度分析，但在计算校准用混合气体的组成时不考虑杂质影响是不可行的。ISO 19229给出了需要进行何种程度的纯度分析的判断原则，静态法和动态法都应按此原则制备混合气体。纯度数据能用不同的方式表示，物质的量分数和体积分数是最常用的表示方式。动态称量法通常需要使用以质量分数表示的纯度数据。必要时，纯度数据应使用ISO 14912所述的相应方法进行换算。

5.3 使用混合气体作为原料气

描述混合气体制备方法的文件，如 ISO 6142(所有部分)、ISO 6144 和 ISO 6145(所有部分)等，适用于以纯气为原料气制备校准用混合气体，也适用于以混合气体为原料气制备校准用混合气体。虽然上述相关文件的范围中并未涵盖该内容，但这是整个气体分析领域常见的做法。其应用的基本原理是，通过控制稀释倍数能在不同方法中实现预期制备的准确度。

复杂多组分校准用混合气体，如合成天然气混合气体和烟道气混合气体，实际上大多数使用多步制备法。5.4和5.5所述的用于计算混合气体组成的公式，也适用于由纯气和混合气体制备而成的校准用混合气体。

5.4 称量法

在使用称量法制备混合气体时，需记录转移的原料气(或液体)的质量。当使用纯物质时，组成能直接由原料气j的质量计算获得，此时原料气j的质量即为组分i的质量。组分k的质量分数按公式(1)计算：

$$w_k = \frac{m_k}{\sum_{i=1}^q m_i} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

w_k ——混合气体中组分k的质量分数；

m_k ——组分k的质量；

m_i ——组分i的质量；

q ——混合气体的组分数目。

如果需要获得摩尔组成，通过使用组分i的摩尔质量，组分k的物质的量分数按公式(2)计算：

$$y_k = \frac{m_k/M_k}{\sum_{i=1}^q m_i/M_i} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

y_k ——混合气体中组分k的物质的量分数；

m_k ——组分k的质量；

m_i ——组分i的质量；

M_k ——组分k摩尔质量；

M_i ——组分i摩尔质量；

q ——混合气体的组分数目。

需要注意的是，组分k的物质的量 n_k 为 m_k 与 M_k 的比值。

公式(1)和公式(2)均体现了称量法的原级特征：能基于基本原理计算组成，而不需要用同类的测量标准(比如，使用校准用混合气体或组成经定值的其他标准)进行定值。

在实际应用中，公式(1)和公式(2)不足以精确地计算所制备的混合气体的组成，因为用于制备混合气体的物质中含有杂质，所有的原料气(和液体)本身均应视为混合物。所使用的纯度分析方法(见ISO 19229)以及混合气体组成的分析方法，均可能涉及使用同类的测量标准，这与制备法的原级特征相悖。考虑原料气(或液体)的组成后，最终的计算公式比公式(1)和公式(2)复杂得多。

组分k的质量分数由所有原料气中组分k的质量之和除以混合物的总质量获得，按公式(3)计算：

$$w_k = \frac{\sum_{j=1}^r (m_j \times v_{k,j})}{\sum_{j=1}^r m_j} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

w_k ——混合气体中组分k的质量分数；

r ——原料气的数目；

m_j ——原料气j的质量；

$v_{k,j}$ ——原料气j中组分k的质量分数。

同理，能在考虑原料气组成的条件下计算以物质的量分数表示的组成。混合气体中组分k 的物质的量分数按公式(4)计算：

$$y_k = \frac{\sum_{j=1}^r \left[\frac{x_{k,j} m_j}{\sum_{i=1}^s x_{i,j} M_i} \right]}{\sum_{j=1}^r \left[\frac{m_j}{\sum_{i=1}^s x_{i,j} M_i} \right]} \dots\dots\dots (4)$$

式中：
y_k——混合气体中组分k 的物质的量分数；
r ——原料气的数目；
x_{k,j}——原料气j 中组分k 的物质的量分数；
x_{i,j}——原料气j 中组分i 的物质的量分数；
m_j——原料气j 的质量；
M_i——组分i 摩尔质量。

混合气体中组分k 的物质的量分数的计算公式在 ISO 6142-1 中已给出，本文件给出了其推导过程。公式(4)的分子为组分k 的物质的量，而分母为混合物的物质的量之和。

公式(3)和公式(4)在气体计量中广泛应用，不仅适用于由纯气制备的混合气体，也能用于由其他混合气体制备的混合气体。

使用动态称量法时，应采用与静态称量法相同的计算模型，只需用相应的质量流量取代其中的质量。制备的混合气体的摩尔组成应按公式(5)计算：

$$y_k = \frac{\sum_{j=1}^r \left[\frac{x_{k,j} (q_m)_j}{\sum_{i=1}^s x_{i,j} M_i} \right]}{\sum_{j=1}^r \left[\frac{(q_m)_j}{\sum_{i=1}^s x_{i,j} M_i} \right]} \dots\dots\dots (5)$$

式中：
y_k ——混合气体中组分k 的物质的量分数；
r ——原料气的数目；
x_{k,j} ——原料气j 中组分k 的物质的量分数；
x_{i,j} ——原料气j 中组分i 的物质的量分数；
(q_m)_j——原料气j 的质量流量；
M_i ——组分i 摩尔质量。

公式(5)与公式(4)的区别仅在于其采用质量流量而不是质量计算组成。使用公式(5)计算的前提是质量流量稳定，波动范围很小，其波动范围决定了测量不确定度。

注：当用于动态法时，能使用与公式(3)相同的计算模型计算组分的质量分数，只需用相应的质量流量取代其中的质量。

5.5 体积法

在使用体积法制备混合气体时，需记录转移的原料气(或液体)的体积。当使用纯物质时，其组成能直接由原料气j 的体积计算，此时原料气j 的体积即为组分i 的体积。假设所有原料气的温度和压力相同，组分k 的体积分数按公式(6)计算：

$$\phi_k = \frac{V_k}{\sum_{i=1}^q V_i} \dots\dots\dots (6)$$

式中：
 ϕ_k ——混合气体中组分k 的体积分数；
 V_k —— 组分k 的体积；
 V_i —— 组分 i 的体积；
 q ——混合气体的组分数目。

与称量法类似，组分的物质的量能基于气体的体积进行计算。组分k 的物质的量应按公式(7)计算：

$$n_k = \frac{p_k V_k}{RT_k} \dots\dots\dots (7)$$

式中：
 n_k —— 组分k 的物质的量；
 p_k —— 组分 k 的压力；
 V_k —— 组分k 的体积(气体的体积)；
 R ——理想气体常数；
 T_k —— 组分k 的温度(气体的温度)。

假设气体是理想气体，组分k 的物质的量分数按公式(8)计算：

$$y_k = \frac{n_k}{\sum_{i=1}^q n_i} \dots\dots\dots (8)$$

式中：
 y_k —— 混合气体中组分k 的物质的量分数；
 n_k —— 组分 k 的物质的量；
 q ——混合气体的组分数目；
 n_i —— 组分 i 的物质的量。

其中组分k 的物质的量按公式(7)计算。

公式(6)和公式(8)说明了体积法的原级特征：能基于基本原理计算组成，而不需要参考至同类的测量标准(比如使用校准混合气体或组成通过其他方式确定的标准)。

在实际应用中，公式(6)和公式(8)不足以精确计算所制备的混合气体的组成，因为用于制备混合气体的物质含有杂质，所有的原料气(和液体)本身均应被视为混合物。所使用的纯度分析方法(见 ISO14912) 以及混合气体组成的分析方法，可能涉及使用了类似的测量标准，这与制备法的原级特征相悖。

对于体积法，为了精确地计算气体的组成，原料气需要视为真实气体，这意味着根据体积计算物质的量时应增加原料气的压缩因子这一物理量，则公式(7)转化为公式(9)：

$$n_k = \frac{p_k V_k}{RT_k Z_k} \dots\dots\dots (9)$$

式中：
 n_k —— 组分 k 的物质的量；
 p_k —— 组分 k 的压力；
 V_k —— 组分k 的体积(气体的体积)；
 R ——理想气体常数；
 T_k —— 组分 k 的温度(气体的温度)；

Z_k —— 组分k 的压缩因子。

压缩因子(Z) 是温度、压力和组成的函数，ISO 14912 等文件中给出了其有效的计算方法，也能用状态方程直接进行计算。

由于原料气中存在的杂质的影响，某个给定温度和压力下混合气体组成的体积分数按公式(10) 计算：

$$\phi_k = \frac{\sum_{j=1}^r V_j p_j T_j^{-1} Z_{mi,j} Z_j^{-1} \phi_{k,j}}{\sum_{j=1}^r V_j p_j T_j^{-1} Z_{mi,j} Z_j^{-1}} \dots\dots\dots (10)$$

式中：

- ϕ ——混合气体中组分k 的体积分数；
- r —— 原料气的数目；
- V_j —— 原料气j 的体积(气体的体积)；
- p_j —— 原料气j 的压力；
- T_j —— 原料气j 的温度(气体的温度)；
- Z_j —— 原料气j 的压缩因子；
- $Z_{mi,j}$ ——给定条件下的压缩因子；
- $\phi_{k,j}$ —— 原料气j 中组分k 的体积分数。

同样，所制备的混合气体中组分k 的物质的量分数能按公式(11) 计算：

$$y_k = \frac{\sum_{j=1}^r n_j x_{k,j}}{\sum_{j=1}^r n_j} \dots\dots\dots (11)$$

式中：

- y_k —— 混合气体中组分 k 的物质的量分数；
 - r ——原料气的数目；
 - n_j —— 原料气j 的物质的量；
 - $x_{k,j}$ —— 原料气j 中组分k 的物质的量分数；
- 其中物质的量(n_j) 按公式(9) 计算。

对于动态体积法，能使用与静态法相同的计算模型。在动态法中，测量的是体积流量而不是静态体积。动态法制备的混合气体的摩尔组成按公式(11) 计算，其中物质的量的体积流量按公式(12) 计算：

$$(q_v)_k = \frac{p_k (q_v)_k}{RT_k Z_k} \dots\dots\dots (12)$$

式中：

- $(qm)_k$ —— 组分k 的物质的量流量；
- p_k —— 组分k 的压力；
- $(qv)_k$ —— 组分k 的体积流量；
- R —— 理想气体常数；
- T_k —— 组分k 的温度(气体的温度)；
- Z_k —— 组分k 的压缩因子。

5.6 综合方法

一些校准用混合气体的制备方法综合运用了称量法和体积法的原理，例如使用渗透法(ISO 6145-10)动态制备校准用混合气体。

6 用比较法确定混合气体的组成

6.1 通则

第5章描述了如何根据制备数据(包括纯度分析数据)计算校准用混合气体的组成。比较法是另一种广泛应用的、确定混合气体组成的方法。在该方法中,某个或多个组分在混合气体中的含量(例如物质的量分数、质量分数或体积分数),由仪器的响应数值,通过校准计算获得。

用于比较法定值的校准用混合气体在使用前应按照ISO 6143或ISO 12963(见第7章)进行验证。当使用的校准用混合气体符合ISO/IEC17025 或 ISO17034 的规定,或同时符合这两个文件的规定,并附有符合ISO 6141 规定的证书时,则认为该校准用混合气体符合比较法定值这一要求。

按照ISO/IEC17025 或 ISO17034 的要求,能对校准用混合气体的组成进行定值。通常认为,通过制备数据定值的校准用混合气体优于通过比较法定值的混合气体,但一般不宜做此声明,因为混合气体制备方法本身可能存在某些影响因素,导致使用制备数据定值的方法不如性能良好的分析测定过程可靠。使用混合气体制备数据还是分析数据进行定值,宜根据具体情况作出决定,而不是主观决定。

6.2 多点校准

多点校准是对分析仪进行校准的最系统的方法。这种校准应按照ISO 6143的要求进行。对于常用的校准和分析函数,最多需要7种校准用混合气体。根据需要,校准用混合气体能以称量法或体积法、动态法或静态法制备。ISO 6143描述的方法不仅适用于以物质的量分数表示组成的情况,也能用于以质量分数或体积分数等其他量表示组成的情况。

由于在沿校准曲线取点时具有更大的灵活性,按ISO 6143使用动态法制备的混合气体进行多点校准的方法更受青睐。此外,也能选用静态法制备的校准用混合气体进行多点校准,但是这种方法通常需要花费更多的工作量去选择其他的组成点。

多点校准的方法不仅限于给混合气体中待分析的组分含量赋值,而且也是验证简单的校准方法(见6.3,包括评定分析仪的线性度)不可或缺的工具。在天然气领域中的多点校准和单点校准法见ISO 6974-1和ISO 6974-2。根据ISO 6974-1,天然气分析仪的性能评定应符合ISO 10723的要求,而ISO 17023 又反过来依赖于ISO 6974-1 中描述的多点校准法。

6.3 简单的校准方法

并不是所有的情况下都要进行多点校准。在某些情况下,特别是在进行现场测量(即在实验室外进行测量)时,简单的方法可能更切实可行,例如有些仅使用了一种或两种校准用混合气体的方法。常用的单点校准方法(见ISO 12963)包括:

- a) 单点精确匹配校准(SPEM);
- b) 单点过原点校准(SPO)。

常用的两点校准方法包括:

- c) 使用单点和空白的两点校准(TPB);
- d) 两点校准:使用两个浓度校准用混合气体的括弧法(TPC)。

SPEM 与 SPO 的区别在于,在 SPEM 中,制备的校准用混合气体与待分析的混合气体相匹配,而在 SPO 中,校准用混合气体的组分含量与待分析的混合气体的组分含量有较大差异。由于校准用混合气体的组成与待分析混合气体的组成较为接近,SPEM 对分析仪的非线性或零点偏差都不敏感,因此无须使用多点校准对其性能进行评定。

SPO 假设分析函数是一条过原点的直线,因此对分析仪的零点偏差和非线性都很敏感。与 SPO 相比,TPB 使用零点气评定零点偏差,因此仅对分析仪的非线性敏感。TPC(也称为括弧法)使用

两个浓度的校准用混合气体。

在使用 SPO、TPB 和 TPC 之前，应根据 ISO 12963 进行多点校准的性能评定。应对预期分析范围内的（平均）偏倚进行修正或将其合成到不确定度中。应重视偏倚的方差及其合成标准不确定度，ISO 10723 的蒙特卡罗法可满足这些要求，但也能根据多点校准的系数、相关方差和协方差（见 ISO 12963），以分析的形式进行计算。

7 混合气体组成的验证

7.1 目的及要求

如果新制备的校准用混合气体的组成是用制备数据计算获得的，则宜通过实验验证校准用混合气体的组成与由制备数据计算得出的组成是否一致。不同文件对验证的严格程度和频次的要求不同：ISO 6142-1 要求对每个混合气体进行单独验证，而 ISO 6145 系列文件允许对使用动态法制备的一批或一系列中的一个或几个校准用混合气体进行验证。该验证用于检验诸如制备过程中是否出现失误，或组分之间是否发生化学反应，或（尤其是使用静态制备法时）组分与气瓶之间是否发生化学反应。

无论是单独验证，还是对一个批次或系列进行抽样验证，新制备的校准用混合气体的组成应只有通过验证后，才可计量溯源至 SI。

校准用混合气体组成的验证能通过以下方式实现：

- 证明所制备的混合气体与经充分验证的校准用混合气体之间的一致性；
- 与另一种经验证合格的制备方法制备的校准用混合气体进行比较。

在既没有已验证过的适用的校准用混合气体，也没有适用的其他制备方法的情况下，能使用相同的制备方法，制备几瓶标称值相近的混合气体，通过比较它们之间的一致性来实现校准用混合气体的验证。

注：“已验证过的适用的校准用混合气体”指之前已通过验证的校准用混合气体。根据制备方法要求的严格程度和频次，为分批抽样验证。

验证测量的频次取决于几个因素。为了获得尽可能小的不确定度，每制备一个混合气体（或用动态法制备一系列混合气体）均应对其组成进行验证，例如国家级计量院 5¹（NMIs）或指定机构 9 保持测量标准的不确定度即需逐一验证。如不需要如此小的不确定度，则能减少验证频次。

7.2 验证的一致性和不确定度的统计检验

应遵循合适有效的统计程序对验证结果进行处理，如 ISO 6143 或 ISO 12963 中所述的程序。

验证过程中分析测量的不确定度计算应注意以下因素：

- 测量标准的数量及其不确定度；
- 验证过程的重复性；
- 验证过程的重复次数（如适用）。

验证过程中，计算分析测量不确定度时宜考虑以下因素：

- 该方法之前用于分析或验证相似混合气体的性能表现；
- 参加的能力验证或比对结果；
- 用于监控制备和分析方法的性能，在其偏离可接受限度时，执行纠正措施所实施的质量体系。

如果计算结果符合公式 (13)，则校准用混合气体通过验证。其中混合气体制备的不确定度 $[u(y_{\text{cal}})]$ 使用合适的方法进行计算（见第 9 章）。

- 5) 国家级计量院由其所在的国家指定，负责制定、改进和保持一项或多项国家原级测量标准的机构。
- 6) 指定机构不是国家级计量院，是在特定领域负责制定、改进和保持一项或多项国家原级测量标准的机构。

$$|y_{\text{exp}} - y_{\text{xw}}| \leq 2\sqrt{u^2(y_{\text{k.pp}}) + u^2(y_{\text{e}})} \dots\dots\dots (13)$$

式中:

- $y_{\text{k.pp}}$ ——根据制备数据计算的物质的量分数(见第5章)
- $y \dots$ ——通过分析测定获得的物质的量分数(见第6章)
- $u(y_{\text{x.ep}})$ ——根据制备数据计算的物质的量分数的不确定度;
- $u(y_{\text{x.wr}})$ ——通过分析测定获得的物质的量分数的不确定度。

公式(13)也适用于表示含量的其他量,例如质量分数或体积分数,或物质的量浓度。在进行计算时使用相同的量进行比较(例如都使用质量分数进行比较)是十分重要的。

7.3 保持测量标准

国家级计量院和气体生产商保持测量标准,以用于校准用混合气体的验证(见7.2)以及单组分或多组分的校准用混合气体组成的定值(见第6章)等。考虑到静态法制备的校准用混合气体作为测量标准,在其使用过程中不断被消耗,应制定并实施相关程序以确保:

- a) 及时更换压力接近其最低使用压力的校准用混合气体;
- b) 及时更换或重新定值临近有效日期的校准用混合气体;
- c) 与校准方法有关的校准点始终有可用的校准用混合气体(见6.2和6.3);
- d) 有独立评估测量标准稳定性的手段。

如果使用其他方法,如动态混合气体制备方法,应制定并实施相关程序,以监测用这些方法制备的校准用混合气体的稳定性。这些方法也能用作评估静态法制备的校准用混合气体稳定性的独立手段,反之亦然。

如果使用静态法制备的校准用混合气体(6.2)对分析仪进行多点校准,能在每次校准时验证各校准点彼此之间的相对位置。如果将新制备的校准用混合气体与旧的校准用混合气体组合使用,该验证过程能作为确定校准用混合气体稳定性的一种方式。对于某些混合气体,其组成随时间逐渐变化。应对这些变化产生的影响进行评估,并适当修正混合气体的组成。当使用此类测量标准时,应使用修正后的组成数据及其相关的测量不确定度。

7.4 评估混合气体的稳定性

制备校准用混合气体时,宜考虑稳定性问题。混合气体组成的稳定性取决于各组分之间以及组分与气瓶表面、输送管线和阀门之间的反应。只有当制备的校准用混合气体供自用或定值后出售给客户时,才有必要评估其稳定性。

购买校准用混合气体的组织机构可期望组成数据在证书规定的时间内保持在给定的扩展不确定度范围内(另见ISO 6141)。对用户方提出的唯一条件是,应遵循ISO 16664给出的关于适当贮存和使用校准用混合气体的指南。通常建议,如果可能,将新购买的校准用混合气体的组成与已使用一段时间的混合气体的组成进行比较,以确认两者之间的一致性。

尤其是使用静态法制备混合气体时,可能出现组成稳定性的相关问题,产生这些问题可能有各种原因。使用动态法制备混合气体时,稳定性问题通常影响较小,因为这些混合气体通常在制备后不久便被使用,因此许多导致组成逐渐变化的较慢反应还来不及发生,从而不会产生明显的影响。

有必要进行稳定性研究,以便获得不稳定性产生的不确定度数据。当不能证明混合气体在相关时间段内是无条件稳定时,宜通过实验确定混合气体的稳定速率常数。混合气体宜在制备后立即进行比对检测,然后定期进行比对,直到混合气体的组成发生无法接受的变化,或者已获得预期的稳定期。稳定性研究的数据处理宜根据ISO Guide 35和ISO 6142-1进行。

7.5 初始损失、化学反应和其他影响

大多数用于校准用混合气体制备的文件(如ISO 6142-1、ISO 6144、ISO 6145)均在“范围”一章中将

其应用限制在不发生初始损失、化学反应和其他永久性影响的范围内。

应始终提防安全事故发生(见指南,例如 IGC39 和 IGC 139)。例如,当制备含氧量较低的合成天然气混合气体时,可能会出现这种情况,因此,为了在不超过爆炸限的情况下加入所需的氧气量,需要策划一条多步制备校准用混合气体的路线。

某个或多个组分的初始损失并非总能避免。这种损失可能是由吸附或化学反应造成的,此时应修正相关组分的含量。修正需要使用比较法,还经常需要使用不同的制备法。由于修正的准确性有限,因此应评定其测量不确定度。当使用修正后的结果时,校准用混合气体组分的测量不确定度应增加修正的不确定度。

通常情况下也不希望发生化学反应。混合气体的制备方法文件(如 ISO 6142-1、ISO 6144 和 ISO 6145)要求考虑混合气体中各组分之间发生化学反应的可能性。然而,有些类型的静态混合气体是通过化学反应制备的。例如,制备氮中二氧化氮混合气体时,由氮气和氮气中的一氧化氮混合气体,通过加入适量的氧气将一氧化氮转化为二氧化氮的方法,优于以纯二氧化氮为原料制备的方法。

8 计量溯源性和质量保证

8.1 制备法

如果测量结果能通过一个完整的校准链与SI 联系起来,并且每个校准链都有确定的不确定度,那么该测量结果具有计量溯源性。第5章中介绍的制备方法制备的混合气体的组成可使用制备数据计算,这些数据不需要溯源至混合气体组成的相同单位。这些制备方法中的大多数数据能直接获得,而不需要使用相同量的测量标准。

示例: 在使用称量法制备混合气体时,以物质的量分数表示的组成,通常由所用纯气的质量和其摩尔质量进行计算。理论上,这些输入数据都不需要使用与用于表示所制备的校准混合气体组成具有相同量的测量标准。然而实际上,用于制备混合气体的原料含有杂质,需要对纯气进行纯度分析,然后计算主组分的分数。这种方法通常要使用与所制备的混合气体的量相同(例如组分的物质的量分数)的校准用混合气体。因此,严格来说,这种制备方法不再是通常意义上的原级方法。

即使使用光谱分析法,也需要使用相同量(化学组成)的测量标准确定吸收横截面。

原级方法的定义中明确,该方法不需要参考至被测量的标准。为了提供可溯源至 SI 的结果,测量计算公式中的所有项均需要使用SI 进行描述。这种方法也符合物质的量咨询委员会(CCQM) 对原级测量方法的定义。

建立计量溯源性的另一项重要工作是综合评定测量结果不确定度的所有影响因素。这意味着,需要对该方法有充分的理解和详尽的描述,以便能更有把握地进行不确定度评定。

为保证校准用混合气体的质量,其制备应符合相关文件的要求[如ISO 6142-1、ISO 6144、ISO 6145 (所有部分)]。这些文件要求通过对新制备的校准用混合气体进行验证测量(另见第7章)来证明计量溯源性。一旦证明了新制备的混合气体的可比性,所计算的组成就被认为具有计量溯源性。验证测量通常会对所制备的校准用混合气体组成的总不确定度有一定贡献。

验证步骤使用了一个测量标准,在该情况下,该测量标准是类似组成的混合气体。这就是各个国家级计量院(NMI) 之外的机构进行的混合气体制备不是混合气体中物质的量分数的原级方法或原级实现的根本原因,只有 NMIs 才能使用自己实现的此类测量标准来达到这一目的。其他组织需要通过其所选的 NMI 获取计量溯源性。

NMIs 需要证明其在关键比对中保持的各种测量标准的等效性。这些比对确定并记录了每个 NMI 实现混合气体中化学组成测量的原级(最高计量等级)标准的能力,并代表了 NMIs 之间的相互“验证”过程。该过程由国际计量委员会互认协议(CIPM MRA)管理,并记录在关键比对数据库(KCDB) 中,其充分考虑了实现原级测量标准所需的不确定度,且是验证此类原级标准制备能力的唯一

程序。

8.2 比较法

对于比较法(见第6章),情况略有不同。在这种情况下,计量溯源性通过使用附带证书(见 ISO 6141)的校准用混合气体和对测量不确定度进行了系统评定实现,该证书记录了(部分)组成的计量溯源性。只要考虑到所有已知的影响,如干扰、目标组分的损失等,比较法提供的结果即具有计量溯源性。

8.3 组成数据的换算

任一测量结果均以特定单位表示。在气体计量中,表示混合气体化学组成的常用单位包括物质的量分数(mol/mol)、质量分数(kg/kg)、质量浓度(kg/m³)。以一种测量标尺表示的结果也能用另一种测量标尺表示。ISO 14912 介绍了相应量之间的换算。需要注意的是,完成换算之后,计量溯源链的最高参考点会发生改变。该最高参考点是表示含量的 SI 单位。进行换算时应谨慎进行,并宜适当评定其测量不确定度,ISO 14912 给出了更详尽的指导。

注: 这些换算类似于用摄氏度代替开尔文来表示温度,在这种情况下,使用的测量标尺不同,需要进行换算。然而,温标之间的换算是精确的,不会改变结果的测量不确定度。表示含量的量的换算通常会引入额外的不确定度,因为换算系数具有相应的不确定度(见 ISO 14912)。

8.4 计量溯源性的传递

在气体分析中,计量溯源性通常通过性能良好的瓶装校准用混合气体进行传递。图1给出了计量溯源性传递的原理图。国家原级标准并不总是由系列原级标准混合气体(PSMs) 组成,在某些情况下,会使用性能良好的动态制备设备代替。国家原级标准的等效性是通过关键比对实现的(见8.1),图2给出了两种常用的比对方法。

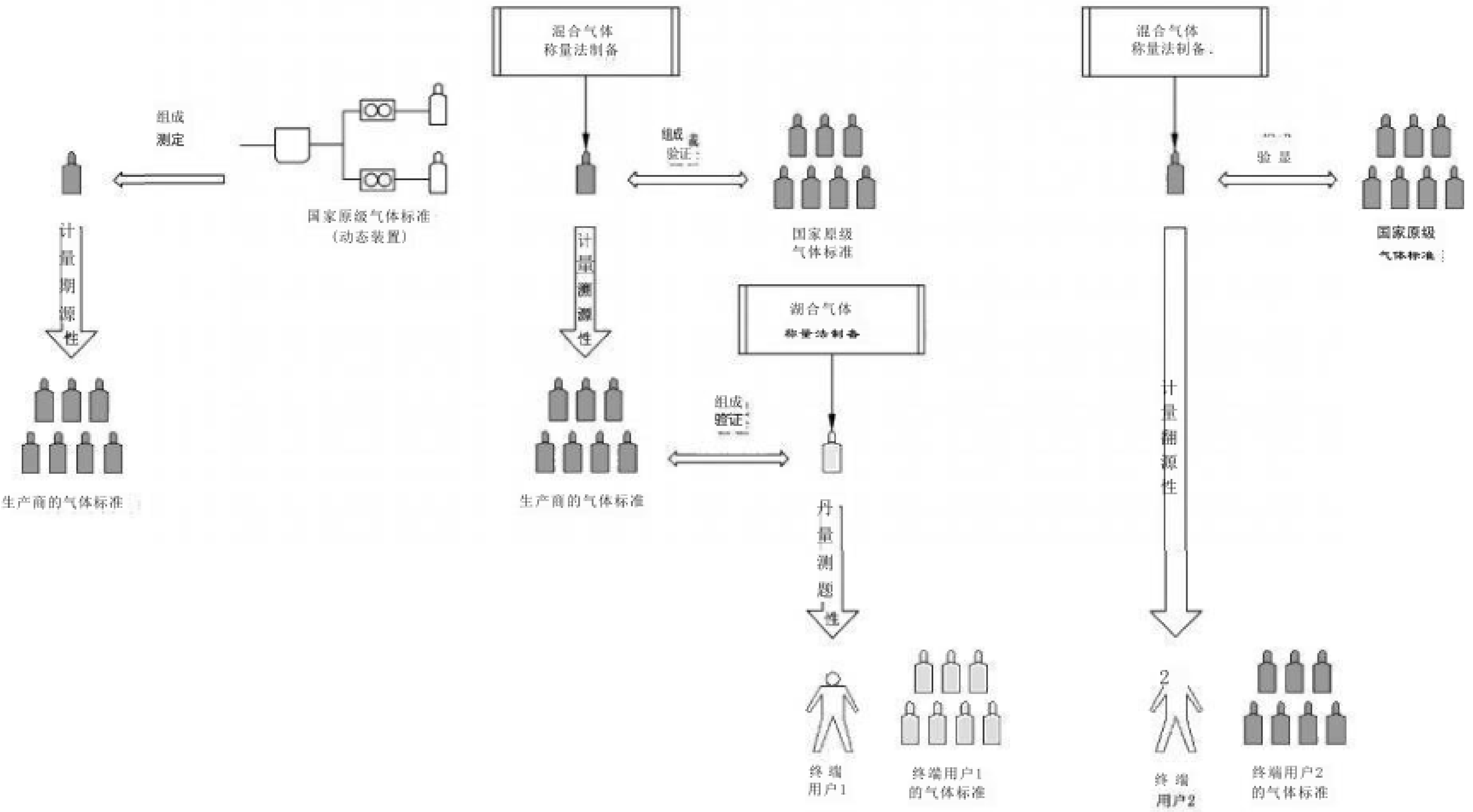
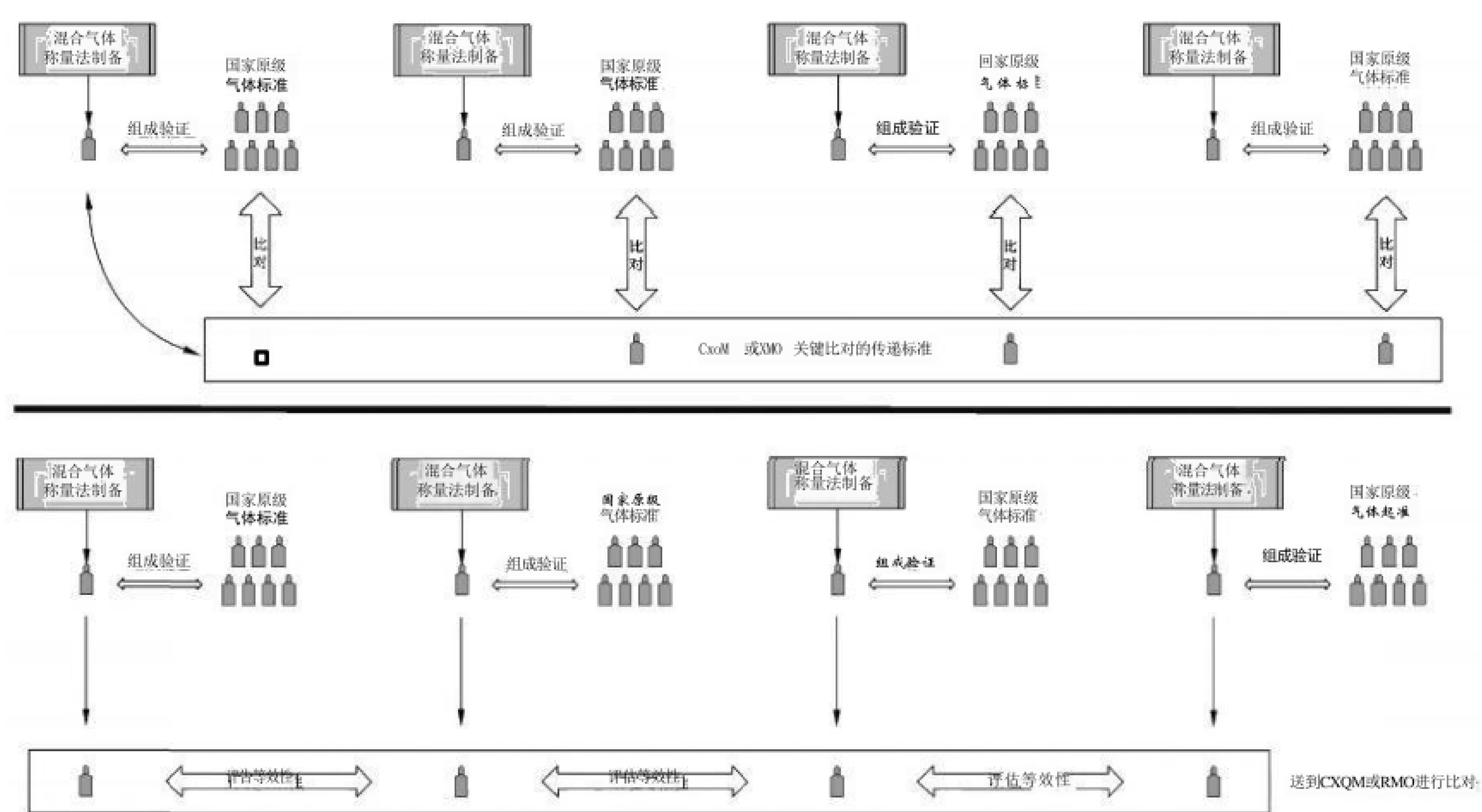


图 1 使用瓶装校准用混合气体计量溯源性传递的原理图



注：N MIs或者使用自己的标准来校准传递标准(图中横线的上端路径), 或者自行制备传递标准提交给一个NMI进行直接比对(图中横线的下端路径)。

图2 通过关键比对评估国家原级气体标准的等效性

一般而言，气体计量中的计量溯源性的传递能通过以下方式之一实现。

- a) 使用静态法制备的瓶装校准用混合气体，其组成定值方法如下：
 - 1) 制备法，包括验证测量；
 - 2) 比较法。
- b) 使用预先配置和经验证合格的设备动态制备混合气体。
- c) 校准气体组成测量所用的测量设备。
- d) 为能力验证提供参考值。

a)中所述的校准用混合气体以各种(商品)名称进行流通，通常是根据基于制备还是分析数据定值以及这些数据的不确定度进行区分。混合气体的名称宜能识别其在溯源等级序列?中的位置。例如“国家原级标准”等一些名称是NMI独有的。除了证书上的不确定度和有效日期存在差异之外，从传递计量溯源性的角度来看，能使用NMI或其他组织的校准用混合气体，前提是这些校准用混合气体符合本文件中规定的要求。

在气体计量中，计量标准的最高计量等级由NMI保持(见附录 A), “最高计量等级”应在上述背景下理解，即混合气体中化学组成的原级实现。最小不确定度通常从NMI获得，因为NMI具有最短的计量溯源链。其他机构需要从NMI获得计量溯源性，因此，它们在生产和定值校准用混合气体时获得的不确定度会(略)高于NMI获得的相同类型混合气体的不确定度。制备的校准用混合气体组成的验证测量通常会影总不确定度，并且总不确定度通常高于验证所用的混合气体的不确定度。对于很多类型的校准用混合气体，由NMI保持的原级计量标准是用静态称量法制备的混合气体。在其他情况下，例如由于某个或某几个组分存在反应性、吸附性等，原级计量标准是通过动态法实现的。

8.5 质量保证与质量控制

如果没有适当的质量控制，则不可能建立计量溯源性。此类质量控制包括验证新制备的混合气体

- 7) 从参照对象到最终测量系统之间溯源的次序，其中每一等级校准的结果取决于前一等级溯源的结果。

见7.1~7.3,并定期核查校准用混合气体的测量方法(见第6章)或验证混合气体的组成。

机构宜参与实验室间比对,以评定测量能力(能力验证),或者,对于NMIs来说,是为了证明国家测量标准的等效性(关键比对)。无论是参与能力验证还是关键比对,都不能建立测量结果的计量溯源性。

这种实验室间比对包含的理念是参与机构使用自己的方法提供具有计量溯源性的测量结果,然后根据所赋予的值(能力验证)或关键对比参考值(关键比对)对测量结果进行评估。当评估结果证明具有等效性时(例如在能力验证中取得令人满意的评分),就不需要进一步的跟进措施;否则,宜改进测量或校准服务,以提供一致的结果。

9 不确定度的评定

9.1 通则

测量不确定度评定使用的方法应符合ISO/IEC Guide 98-3(GUM)及其两个补充文件的要求。在气体分析领域,文字标准中描述的不确定度评定程序通常是基于GUM中的不确定度传播规律编写的。尽管不确定度传播规律仅适用于线性测量模型,但已有证据表明,如果仅是为了得到组分含量值及其标准不确定度,也能用于第5章中描述的混合气体组成计算模型。

不确定度评定的严格程度,除了其他因素外,还宜取决于要获得的不确定度。不确定度评定宜涵盖所有相关的不确定分量,即所有可能对目标量(例如物质的量分数、质量分数或体积分数等)的不确定度造成不可忽略的影响的分量。在设计和开发测量不确定度评定程序时,重要的是要考虑其适用范围。与一组混合气体高度相关的不确定度分量,可能与另一组混合气体完全无关,反之亦然。

计算中所作的各种假设,如理想气体状态方程的使用(见5.5)或假定分析仪线性响应(见6.3),宜进行验证,且此类简化的影响宜包含在测量不确定度评定中。例如在不同温度和压力下对浮力效应进行修正时引入的不确定度宜包括在不确定度评定中。

9.2 不确定度的来源

大多数用于制备校准用混合气体的文件(如ISO 6142-1、ISO 6144、ISO 6145)以及比较法的文件(如ISO 6143、ISO 12963)都列出了不确定度的来源。本条款简要概述了主要的不确定度来源,更详细的指导,参考相关文件。

所用的所有设备均宜依据ISO/IEC 17025的要求进行校准,并且宜对相应的校准结果进行应用。天平、温度计、压力表、质量流量计等所进行的测量都具有测量不确定度。这些不确定度构成了不确定度评定的基础。称量结果通常会受到空气浮力效应、空气密度波动等因素的影响,所有这些因素都会对所得质量的不确定度产生贡献。

参考数据,如摩尔质量、发热值、压缩因子等也有相关的不确定度。对于需要高精度的应用,这些不确定度并非都可忽略不计。一般而言,在评定测量不确定度时,应增加参考数据的不确定度评定,除非证明该不确定度对测量值不确定度的影响可忽略不计。

校准用混合气体制备所用气体(和液体、固体)的组成(纯度)都会引入不确定度。在计算所制备的校准用混合气体组成时考虑这些纯度数据,并且将其相关的测量不确定度合成到组成的不确定度中是十分重要的。

在体积法中,温度和压力是精准确定气体体积的关键因素。难点之一是如何确定气体和测量环境之间的温度和压力差异,因为此差异可能很大,甚至远远超过温度和压力测量所用设备的校准不确定度。

在动态制备法中,除了控制气体流量测量所用的校准设备外,控制压力、温度和气体流速的稳定性也很重要。气流的充分混合对于产生均匀的混合气体非常重要,混合不充分可能对校准用混合气体的组成引入额外的不确定度。

当使用比较法(分析法)时,用于校准的校准用混合气体会对测量结果引入额外的不确定度。此外,分析仪的测量重复性、非线性、分辨率、干扰和漂移等因素的影响通常也会引入额外的不确定度。除其他因素外,在计算测量不确定度时还应顾及这些因素。

9.3 符合 ISO/IEC 17025 和 ISO 17034 要求的证书

ISO/IEC17025 和 ISO 17034要求的差异对测量不确定度的评定有直接影响。ISO/IEC 17025 只给出测量结果,未考虑测量结果随时间的变化情况,ISO 17034 则规定了制备标准物质(RMs), 特别是有证标准物质(CRMs) 的要求,并考虑了结果随时间的变化情况。标准物质的特性值能随着时间的推移而变化。证书应按ISO 6141 的要求设计,除给出其他信息外,还要求标明校准用混合气体的有效期。不确定度的评定应确保特性值在证书到期之前保持在给定的不确定度范围内。

从概念上讲,按照 ISO/IEC 17025 的要求制备和校准的校准用混合气体称为校准的混合气体(CGM)。根据ISO 6141的规定,为上述 CGM 颁发标准证书时,无需考虑校准的混合气体的稳定性。因此,其声称的不确定度能小于该混合气体按照ISO 17034 制备的不确定度。使用CGM 时,用户要证明证书上的特性值是否在其声称的不确定度范围内,这能通过多种方式,包括能使用CRMs 进行证明。

注: CRMs的特性值能根据制备数据进行计算,也能是分析值。

附 录 A
(资料性)
等级序列

国家级计量院(NMIs) 使用静态法和动态法制备最高计量水平的标准混合气体, 其量值和不确定度由制备过程中的质量分数或体积分数计算得出。静态标准混合气体存在溯源等级序列, 其在溯源等级序列中的位置代表其接近原级标准的物质的量分数的程度。混合气体在溯源等级序列中的位置越高, 目标组分的物质的量分数的不确定度就越小。

原则上, 每个 NMI 都创建了各自的校准用混合气体等级序列中的最高等级。CIPM MRA 确保由一个国家的 NMI 颁发的证书在其他国家也被认可, 前提是校准和测量能力(CMC) 在发布前通过了同行评审。在建立等级体系时, NMIs 确保其表达组成的量可计量溯源至 SI。为创建和保持此类溯源等级序列而制定的程序包含了为进行测量以及相应的测量不确定度评定的所有修正。

示例 1:当校准用混合气体的组成以物质的量分数表示时, 最终标准值的单位为 mol/mol或其因数。例如从称量数据中计算得出物质的量分数时, 有必要对原料纯度进行修正, 以确保该物质的量分数根据原料中存在的杂质进行调整。

为了确保此类溯源等级序列相互一致, NMIs 参与关键比对, 以评价溯源等级序列的等效性。关键比对的结果公布在 KCDB 的附录 B 中。气体分析中的关键比对评价了NMI 执行分析校准的能力或提供标准混合气体的能力。后一种关键比对非常类似于一个 NMI 向用户提供使用静态称量法制备的校准用混合气体的情况, 但由一个 NMI 而非用户接收所有的传递标准, 并进行相互比对。校准和测量能力(CMC) 通过了相关的关键比对才能发布。CMC 数据库是全球所有适用于气体分析的原级标准和测量能力的唯一目录, 在混合气体制备和分析领域具有符合 ISO/IEC 17025 或 ISO 17034 的质量体系的所有 NMIs, 最终都从此目录中获取溯源性。

对于很多混合气体, NMIs 保持其原级标准混合气体(PSMs) 或国家原级标准, 并将原级标准混合气体(PSMs) 或国家原级标准用作气体组成测量的最终参考标准。这些参考标准都是按照严格的质保程序, 使用静态称量法(ISO 6142-1)制备的。制备前对原料气中的杂质进行了全面分析, 并对气瓶钝化以确保标准中每一组分具有最优的稳定性。在“摩尔”的实现方面, 原级标准混合气体一致性和准确性是依据 CIPMMRA 开展的国际比对为基准确定的。很多原级标准混合气体是经过很长时间制备的, 并使用独立的混合气体和高精度分析仪进行验证, 以证明其一致性, 然后才能分发至用户, 用于可溯源至这些原级标准混合气体的验证标准。

示例2:对于汽车尾气检测用混合气体(通常是氮气中的一氧化碳、二氧化碳、丙烷和氧气混合气体), 大多数 NMIs 的最高等级混合气体由氮气中一氧化碳和丙烷的二元混合气体组成, 并按照ISO 6142-1 中描述的程序使用称量法制备。这些混合气体随后用于制备相应物质的量分数范围内, 包含所有四种主要组分的混合气体。经过严格和反复的验证后, 该多组分混合气体才被认定为 PSMs。

对于很多类型的校准用混合气体, 例如, 由于静态法制备混合气体效率低或不准确, NMIs 最高等级的测量标准是通过动态原级设备实现的。此类动态测量标准用于对仪器或校准用混合气体进行高精度校准, 然后再用作传递标准。

示例 3:对于氮气中的水分, 最高等级的测量标准通常不是由称量法制备的。由于气瓶壁吸附水分, 因此很难给水分的物质的量分数准确赋值。相反, 湿度发生器能用作原级(动态)混合气体制备设备, 然后使用该湿度发生器通过比较法校准混合气体中水分的含量。此类分析仪能是水露点分析仪或光谱分析仪。

特种气体公司从 NMIs 获得计量溯源性, 该溯源性通常是从依据 ISO 6142-1 制备的有证的校准用混合气体中获得。这种高精度的传递标准并非适用于所有类型的混合气体。在这种情况下, 特种气体公司有时会制备自己的传递标准, 并通过 NMIs 对其进行校准, 例如使用原级动态混合气体制备方法或具有原级特征的分析方法进行校准。

ISO/IEC17025 不排除任何组织将本文件纳入其质量体系, 建立自己的测量标准溯源等级序列。

事实上，这就是大多数 NMIs 执行 ISO/IEC17025 的方式。对于特种气体公司、校准和检测实验室，ISO/IEC17025 假定此类企业通过校准实验室、有证标准物质供应商或 NMIs（视情况而定）获得其计量溯源性（尽管最终都是溯源至 NMIs）。然而，许多特种气体公司建立了自己内部使用的测量标准的等级序列，并通过校准或比对来确保这些测量标准的特性值和不确定度的计量溯源性。

由于特种气体公司的计量溯源链比 NMIs 的略长，通常其最高等级的传递标准（无论如何命名）的不确定度，都会比 NMIs 的略大或更大。为了与 CIPMMRA 所管辖的国际公认的计量溯源性保持一致，特种气体公司有必要通过 NMI 提供的标准，使其生产的校准用混合气体直接关联到 NMIs 原级实现的 SI 单位。

参 考 文 献

- [1] ISO 6974-1 Natural gas—Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography—Part 1:General guidelines and calculation of composition
 - [2] ISO 6974-2 Natural gas—Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography—Part 2:Uncertainty calculations
 - [3] ISO 19229 Gas analysis—Purity analysis and the treatment of purity data
 - [4] ISO Guide 35 Reference materials—Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability
 - [5] Doc E.I.G.A.39/14 The safe preparation of gas mixtures,<https://www.eiga.eu/index.php?id=181>
 - [6] Doc E.I.G.A.139/15 Safe preparation of compressed oxidant-fuel gas mixtures in cylinders, <https://www.eiga.eu/index.php?id=181>
-