



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1344—2012

气体标准物质研制(生产) 通用技术要求

General Technical Requirements for Producing Gas Reference Materials

2012-04-17 发布

2012-07-17 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

气体标准物质研制(生产)

通用技术要求

General Technical Requirements for
Producing Gas Reference Materials

JJF 1344—2012

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：北京氮普北分气体工业有限公司

光明化工研究设计院

北京化工大学

本规范主要起草人：

倪晓丽（中国计量科学研究院）

韩 桥（中国计量科学研究院）

参加起草人：

吴 海（中国计量科学研究院）

赵俊秀（北京氮普北分气体工业有限公司）

孙福楠（光明化工研究设计院）

李增和（北京化工大学）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语	(1)
3.1 气体标准物质	(1)
3.2 基体物质	(1)
3.3 比较法	(1)
4 总则	(2)
4.1 命名	(2)
4.2 特性值的表示	(2)
5 制备	(2)
5.1 原料	(2)
5.2 制备要求	(3)
6 均匀性评估和稳定性评估	(3)
6.1 均匀性评估	(3)
6.2 稳定性评估	(4)
7 定值与不确定度评定	(4)
7.1 定值	(4)
7.2 定值方法	(5)
7.3 不确定度评定	(5)
7.4 结果的表达	(6)
8 比对验证	(6)
9 包装和贮存	(6)
9.1 包装容器	(6)
9.2 贮存	(6)
10 证书与标签	(6)
10.1 标签	(6)
10.2 证书	(7)

引 言

气体标准物质是标准物质的重要组成部分，具有高度均匀性和良好的稳定性。本规范以我国标准物质相关计量技术法规和 ISO 6142、ISO 6143、GB/T 10248 等国际国内标准为依据制定，以规范我国气体标准物质的研制（生产）工作，提升我国气体标准物质的质量水平。使用本规范时，请同时注意参考 JJF 1342、JJF 1343 等规范。

气体标准物质研制(生产)通用技术要求

1 范围

本规范规定了气体标准物质的制备、均匀性和稳定性评估、定值、比对验证、不确定度评定、包装与贮存、证书与标签制作等通用技术要求，适用于气瓶包装的一级、二级气体标准物质的研制（生产）工作。

2 引用文件

JJF 1005 标准物质常用术语和定义

JJF 1006 一级标准物质技术规范

JJF 1186—2007 标准物质认定证书和标签内容编写规则

GB/T 5274—2008 气体分析 校准用混合气体的制备 称量法 (ISO 6142: 2001, IDT)

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数字的表示和判定

GB/T 10248—2005 气体分析 校准用混合气体的制备 静态体积法

GB/T 10628—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)

GB/T 14070—1993 气体分析 校准用混合气体的制备 压力法

GB 16804—2011 气瓶警示标签

ISO 指南 35 标准物质——定值通用原则及统计学原理 (ISO Guide 35: Reference materials—general and statistical principles for certification)

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

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：气体标准物质有时俗称标准气体。

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，例如土壤、饮用水、空气等。
[ISO 指南 35: 2006, 术语和定义 3.8]

注：基体物质也称基体材料。

3.3 比较法 comparison method

由测量仪器的响应测定混合气体中指定组分（被分析物）含量的方法。[ISO 6143: 2001, 术语和定义 2.2]

注：比较法要求对测量系统进行校准，通过校准可以建立被分析物含量与仪器响应之间的关系。

所述校准是通过测量气体标准物质中校准组分含量对应的仪器响应值获得。

4 总则

4.1 命名

气体标准物质的名称应选用下列形式：

4.1.1 表明校准组分的名称形式

a) 气体标准物质为混合气体时，命名为“×中×气体标准物质”，例如“氮中一氧化碳气体标准物质”；若为多组分混合气体，需将所有组分列出，以顿号分开后加上“混合”字样——“×中×1、×2、×3混合气体标准物质”，例如“氮中一氧化碳、二氧化碳、甲烷混合气体标准物质”。

b) 纯气或高纯气等气体标准物质，命名时可以将“气体”省略，为“×纯度标准物质”，例如“硫化氢纯度标准物质”。

4.1.2 表明用途的名称形式

“×用气体标准物质”，例如“天然气成分分析用气体标准物质”、“汽车排气成分分析用气体标准物质”等。一般此类命名需要尽可能清晰准确，例如“氟利昂分析用气体标准物质”相对于“环境监测用气体标准物质”更清晰准确。

注：建议优先采用4.1.1方式对气体标准物质进行命名。

4.2 特性值的表示

气体标准物质特性值推荐采用下列表达方式：

校准组分的摩尔分数；

校准组分的体积分数。

5 制备

5.1 原料

5.1.1 制备气体标准物质的原料可以是气态或液态或固态的化学试剂，也可以是气态或液态的预混合试剂，其中预混合试剂的组成应是已知的。

5.1.2 制备气体标准物质的原料还可以是气态的基体物质，必要时基体物质应经过适当处理，例如干燥或其他方式。

注：例如，干燥的洁净空气通过比较法定值也可以作为气体标准物质。

5.1.3 制备气体标准物质的纯试剂应具有质量证书或分析报告，尤其是对影响定值的关键组分含量应进行测定和描述，并确保其测定结果能满足气体标准物质定值的预期不确定度要求，否则应对纯试剂进一步提纯。

注：利用称量法制备气体标准物质并进行定值时，应测定原料的纯度（包括校准组分气和稀释气），尤其是稀释气中校准组分的含量。

5.1.4 制备气体标准物质的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 可以从一些手册获得原料之间发生化学反应的信息，这有利于评估反应转化效率以及避免危

险事故发生。

- 2 一些反应是例外的，例如利用 NO 和氧气反应获得 NO₂ 气体标准物质。尽管如此，应在利用这种化学反应时合理评估反应的可控性和安全性，并建立相应的操作程序。

5.2 制备要求

5.2.1 气体标准物质候选物可以单件制备，即一次仅制备一件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。

5.2.2 实验室应正确配备气瓶清洗以及充装操作所需的设备。

5.2.3 称量法制备气体标准物质候选物应参照 GB/T 5274《气体分析 校准混合气体的制备 称量法》执行。称量法制备气体标准物质候选物时，应对气瓶清洗方法和结果、称量设备的校准状态以及称量方法进行记录。

5.2.4 压力法制备气体标准物质候选物应参照 GB/T 14070《气体分析 校准混合气体的制备 压力法》执行。压力法制备气体标准物质候选物时，应对气瓶清洗方法和结果、压力测量设备的校准状态等进行记录。

5.2.5 制备含易凝组分的气体标准物质候选物时，一般易凝组分的分压不超过其在室温下蒸汽压的 50%，以确保其不发生液化。

5.2.6 制备含有可燃组分的气体标准物质候选物时，应采取合理充装顺序，避开爆炸限。

5.2.7 制备含有毒有害组分的气体标准物质候选物时，应事先了解相关的暴露控制、个人防护以及急救措施，并预先采取必须的安全防护措施。

6 均匀性评估和稳定性评估

6.1 均匀性评估

6.1.1 气体标准物质候选物制备完成后，应采取适当措施，例如静置或连续滚动，使得容器内混合气体混合均匀，并通过试验证实。

6.1.2 研制高压的气体标准物质时，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。

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。

- 2 放压试验应看成是瓶内均匀性检验，即通过方差分析检验气体标准物质在不同压力下特性值是否存在显著性差异。

- 3 本放压试验适合于完全气态形式存在的气体标准物质均匀性评估，在气瓶中含有液态形式的纯气或高纯气可以参考放压试验进行均匀性考察。

6.1.3 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分液化或分馏效应等因素引起的特性值变化。

6.1.4 放压试验应选用精密度和灵敏度满足要求的测量方法，在重复性或复现性条件下对特性值进行测量。

6.1.5 放压试验可以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。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。

6.1.6 放压试验结果进行单因素方差分析处理。方差分析结果表明组内方差与组间方差在统计学上无显著差异时，则压力变化对气体标准物质特性值的影响可以忽略。如果观察到显著性差异时，应考虑提高最低使用压力后重新检验，或者考虑这种压力变动性是否导致定值不确定度超出预期，超出预期则应分析原因并重新制备。

注：方差分析表明放压试验结果存在显著性差异时，若压力变动性导致的定值不确定度在承受范围内，应将其引入合成不确定度。

6.2 稳定性评估

6.2.1 气体标准物质定值时，应考虑短期稳定性和长期稳定性影响。其中，长期稳定性评估可以用于确定气体标准物质的有效期限以及由于不稳定性所导致的不确定度贡献。

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与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。

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，或者应对贮存以及运输等条件进行限制和描述。

6.2.2 应采用精密度和灵敏度满足要求的测量方法考察标准物质的稳定性。

6.2.3 应在复现性条件下，在一段时间内对气体标准物质的特性值进行定期测量。

注：

1 长期稳定性评估应考察至少6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。

2 长期稳定性评估应按照先密后疏原则进行。

6.2.4 对长期稳定性考察数据进行趋势分析，即采用合适的统计方法检验（ F 检验或 t 检验）分析值是否随时间有显著变化。如果检验结果表明不显著，则认为在预定的有效期限内是稳定的；如果显著，则应考虑是否可以根据定值预期的扩展不确定度来确定有效期，或者该气体标准物质因为不稳定而不可以定值。

6.2.5 可以采用方差分析的方法对长期稳定性进行评估，建议采用等次数重复测量，将不同时间点的测量值视为组间，相同时间下的重复测量值视为组内。采用单因素方差分析方法对数据进行处理。

7 定值与不确定度评定

7.1 定值

7.1.1 均匀性和稳定性检验均符合要求的气体标准物质候选物方可定值。

7.1.2 确定定值方法和定值程序，并有可行的质量保证体系，以保证测量结果的溯源性。

注：

1 优先选用基准方法例如称量法定值，还可以选择国际或国家标准方法进行定值。

2 定值结果的溯源性可以通过连续的比较链获得，也可以通过可靠的直接测量方法获得。

3 应说明气体标准物质特性值获得所依据的方法和原理。

7.2 定值方法

可以依据气体标准物质的类型、预期用途等选用下列方式之一进行定值。

7.2.1 称量法定值

称量法是一种国际公认的基准方法。应按照国家标准 GB/T 5274 称量法规定的程序进行定值，并采用合适的方法证明称量法被正确实施。

称量法定值的不确定度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) 与校准组分有关的不确定度。

7.2.2 比较法定值

通过与基体相同的国家一级气体标准物质相比较获得气体标准物质特性值。比较法所采用的仪器分析方法性能指标应进行确认，例如线性、抗干扰等因素。

可以采用单点校正法或线性校正法进行比较法定值。单点校正法要求被定值的气体标准物质候选物与所采用标准物质质量值接近。线性校正法应按照国家标准 GB/T 10628 规定的程序建立合适的分析函数并进行确认，并要求被定值的气体标准物质候选物量值在线性范围之内。

比较法定值的不确定度应主要考虑两方面的不确定度贡献：

- a) 所用的国家一级气体标准物质的不确定度；
- b) 所用分析方法的重复性和分辨力所引入的不确定度；
- c) 在采用线性校正时分析函数引入的不确定度。

注：纯度标准物质可以采用比较法或间接法（差减法）进行定值。纯气标准物质采用差减法定值的一般步骤为：根据生产过程列出可能的杂质清单，测定清单中的杂质含量，再利用差减法获得纯度。

7.2.3 采用两种或两种以上不同原理并已证明可靠的测量方法定值

注：

- 1 测量方法相对于气体标准物质的预期用途而言，应具有较小的测量不确定度。
- 2 该方式适用于那些难以采用基准方法测定的气体标准物质（包括纯气和混合气）等。

7.2.3.1 运用不同原理方法定值时，应检验各组测量结果之间是否存在显著性差异。

7.2.3.2 各组测量结果之间不存在显著性差异时，可将各组数据合并给出平均值和标准偏差，分别作为认定值及其标准不确定度。

7.2.3.3 各组测量结果在各自方法的不确定度范围内吻合时，可以考虑根据方法测量的不确定度水平采用加权方式进行处理，获得认定值及其标准不确定度。

7.2.3.4 各组测量结果在各自方法的不确定度范围内不一致时，应考虑定值失败的可能性或根据特定方法进行分别定值。

7.3 不确定度评定

7.3.1 气体标准物质认定值的不确定度评定一般主要考虑以下三个部分：

- a) 来自定值程序的不确定度贡献；
- b) 来自均匀性（放压试验）评估的不确定度贡献；

c) 来自稳定性考察的不确定度贡献。

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。
- 2 如果放压试验结果表明压力变动性的影响不可以忽略，则应评定压力变动性影响的不确定度贡献并引入到合成不确定度；如果放压试验表明压力变动性的影响不显著，则可以不引入合成不确定度。

7.3.2 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。将标准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。

7.4 结果的表达

结果一般由认定值（也称为标准值）及其扩展不确定度表示。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。

注：认定值修约按 GB/T 8170 执行，认定值的扩展不确定度按只进不舍的原则进行修约。

8 比对验证

所研制的气体标准物质应通过量值比对或实验室间比对以验证其认定值的有效性。

8.1 有条件的情况下，所研制的气体标准物质应优选参加国际比对，以验证认定值的等效度。

8.2 也可以通过与现有有证标准物质进行量值比对，以证明气体标准物质认定值的可靠性。

8.3 不具备上述量值比对的条件时，可以通过与有能力的同类实验室就所研制的气体标准物质进行实验室间比对，或通过另外一种原理的定值方法进行验证，以证明认定值的可靠性。

9 包装和贮存

9.1 包装容器

9.1.1 包装容器应便于运输和使用，可以是钢质、铝合金质等硬质容器。

9.1.2 包装容器材料应与气体标准物质的各组分兼容，确保不发生腐蚀等化学反应。

9.1.3 包装容器内表面应相对气体标准物质表现惰性，可以对气瓶内表面进行例如预饱和、氧化、涂层之类的处理以提高内表面的惰性，使得气体标准物质与容器内表面的物理吸附影响可以忽略。

9.1.4 包装容器在使用前应进行严格的预处理，避免污染。

9.2 贮存

气体标准物质一般应在环境温度为 5℃~40℃，相对湿度不超过 85%，无阳光直射，通风，有安全防护措施的室内贮存。

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 标准物质标签一般应符合 JJF 1186 《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 对于纯度标准物质，应采用警示标签标明其安全性质，例如易燃性、氧化性、毒性等。

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 JJF 1186 《标准物质认定证书和标签内容编写规则》的规定。

10.2.2 必要时，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的正确保存和使用。

10.2.2.1 对于含有易凝组分的气体标准物质应注明贮存和使用温度范围。

10.2.2.2 可以就标准物质的使用注意事项或操作程序等加以说明。

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。

中华人民共和国
国家计量技术规范
气体标准物质研制(生产)
通用技术要求

JJF 1344—2012

国家质量监督检验检疫总局发布

*

中国质检出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

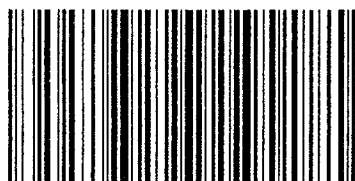
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 19 千字
2012年6月第一版 2012年6月第一次印刷

*

书号: 155026·J-2711 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



JJF 1344-2012