



中华人民共和国国家标准

GB/T 38521—xxxx/ISO 19229:2019

代替 GB/T 38521-2020

气体分析 纯度分析及纯度数据的处理

Gas analysis — Purity analysis and the treatment of purity data

(ISO 19229:2019, IDT)

(征求意见稿)

(本草案完成时间：2024年03月04日)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 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	III
引言	IV
1 范围	5
2 规范性引用文件	5
3 术语和定义	5
4 符号	5
5 原理	5
5.1 概述	6
5.2 关键杂质和重要杂质的评估	6
6 杂质分析	7
6.1 概述	7
6.2 结果可溯源的纯度分析	8
6.3 参考性纯度分析	9
6.4 不进行纯度分析	10
6.5 未检出（但预期可能存在）杂质的物质的量分数的估算	10
7 纯度数据的使用	10
7.1 主组分的物质的量分数的计算	10
7.2 主组分质量分数的计算	11
7.3 主组分的体积分数的计算	11
7.4 其他形式的纯度数据	11
8 置信区间	11
8.1 概述	11
8.2 接近 0 或 1 的分数	12
9 证书	13
附录 A（资料性） 实例	15
A.1 用无明确零点的分析方法对氮气中一氧化氮（NO）进行纯度分析	15
A.2 使用具有明确零点的分析方法进行纯度分析	17
A.3 使用标准校准混合气体分析氮中甲烷	18
A.4 使用谱线强度分析氮气中 CO	18
参考文献	20
图 1 纯度分析流程图	7
图 2 当测量值接近于 0 时，相对标准不确定度为 80%、50%、30%和 10%的	12
图 A.1 使用标准加入法进行纯度分析的测量装置	15
图 A.2 被测氮气和 10 nmol·mol ⁻¹ 氮气中甲烷校准混合气体中的	错误！未定义书签。

图 A.3 被测氮气的衰减时间(A, 左)和相应的吸收光谱以及吸收峰的拟合(B, 右) **错误! 未定义书签。**

表 1 生产商给出的氮气纯度指标实例	9
表 2 表 1 中纯度指标使用式 (2) 计算得到的物质的量分数及其标准不确定度	10
表 A.1 三点标准加入法的体积流量和稀释系数	16
表 A.2 为评估氮中一氧化氮纯度而获得的系列数据	16

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 38521-2020《气体分析 纯度分析及纯度数据的处理》，与GB/T 38521-2020相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了“规范性引用文件”（见第二章，2020年版的第二章）；
- b) 更改了“关键杂质”的判别方法，将“存在于一个多组分混合气体所用原料气或原料液中的杂质，同时也是该混合气体中的一种微量组分”与“存在于混合气体所用气体或液体原料中的杂质，同时也是该混合气体中的一种微量组分”两种判别方法合并为“存在于二元或多组分混合气体所用气体或液体原料中的杂质，同时也是该混合气体中的一种微量组分”（见第5.2.1，2020年版的5.2.1）；
- c) 更改了“结果可溯源的纯度分析”一章的内容，在原有基础上增加了高纯气体结果可溯源的纯度分析方法，针对分析仪是否具有明确零点分别给出了高纯气体的分析方法（见6.2，2020年版的6.2）；
- d) 增加了“置信区间”一章，考虑到分析痕量杂质时正态分布与t分布的下限小于0导致置信区间无效的问题，给出了以“beta”分布计算置信区间的方法（见第8章）；
- e) 增加了“证书”一章，给出当使用“beta”分布时证书的设置方法以及示例（见第9章）；
- f) 增加了资料性“附录A”，分别给出了有无明确零点、使用标准校准混合气体以及使用谱线强度对高纯气体进行纯度分析的实例。（见附录A）。

本文件等同采用ISO 19229:2019《气体分析 纯度分析及纯度数据的处理》。

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/TC206）归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

本文件于2020年首次发布，本次为第一次修订。

引 言

利用纯度数据计算校准混合气体的组成是建立有证气体组成计量溯源性的重要要素。纯度分析通常极富挑战性，因为通常情况下，宜测定原料气中的各种痕量组分，但现成可用的测量标准有限或者根本不存在。

在很多实际情况下，可获得某种形式的纯度数据。对于校准混合气体的制备，尤为重要是将这些纯度信息以统一的方式进行阐述并应用于混合气体组成的计算中。

气体分析 纯度分析及纯度数据的处理

1 范围

本文件规定了制备校准混合气体所用原料的纯度分析要求,以及纯度数据在所制备的混合气体组成计算中的应用。

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用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

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/T 27418—2017 测量不确定度评定和表示(ISO/IEC Guide 98-3:2008, MOD)

ISO 6141 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/T 35860-2018 气体分析 校准用混合气体证书内容(ISO 6141:2015, IDT)

ISO 6143 气体分析 测定和检验校准气体混合物成分用比较法(Gas analysis—Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures)

注: GB/T 10628—2008 气体分析 校准混合气体组成的测定和校验 比较法(ISO 6143:2001, IDT)

ISO 7504 气体分析 词汇(Gas analysis—Vocabulary)

注: GB/T 14850—2020 气体分析 词汇(ISO 7504:2015, IDT)

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)

注: GB/T XXXXX—XXXX 气体分析 混合气体组成数据的换算(ISO 12963:2017, IDT)

ISO 14912 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/T 40870—2021 气体分析 混合气体组成数据的换算(ISO 14912:2003, IDT)

3 术语和定义

ISO 7504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 混合气体的组分

j 原料气

- k 混合气体中的特定组分
 L_{ij} 原料气 j 中组分 i 的检出限
 u (括号中量的) 标准不确定度
 w_{ij} 原料气 j 中组分 i 的质量分数
 x_{ij} 原料气 j 中组分 i 的物质的量分数
 ϕ_{ij} 原料气 j 中组分 i 的体积分数

5 原理

5.1 概述

混合气体制备过程中所用的所有原料(气体或液体)中杂质的测定,对组分浓度的不确定度均有一定影响。

能通过不同的方式评估并列出现原料中可能存在的所有杂质,包括:

- 公开的文献资料;
- 原料附带的信息;
- 以往使用相同或相似原料的经验;
- 通过对原料生产过程的了解,判断可能引入的杂质。

应指出对成品混合气体而言,原料中可能存在的杂质哪些是“关键”杂质,哪些是“重要”杂质,以确定需要进行分析的类型。

5.2 关键杂质和重要杂质的评估

5.2.1 关键杂质

满足以下一种或多种条件的杂质称为关键杂质:

——存在于两组分或多组分混合气体所用气体原料或液体原料中的杂质,同时也是该混合气体中的一种微量组分;

示例 1: 如果制备低含量的氮中氧混合气体,氮气中也可能存在氧气杂质。

示例 2: 在天然气校准混合气体制备中,正戊烷和新戊烷中通常含有异戊烷杂质,而异戊烷本身也是天然气混合气体的一种微量组分。

——对混合气体组分的分析检验结果可能产生干扰的杂质;

示例 3: 当使用配备非选择性检测器的气相色谱仪进行检测时,由于氮或氧中杂质氩的存在,会影响氧含量测定结果。

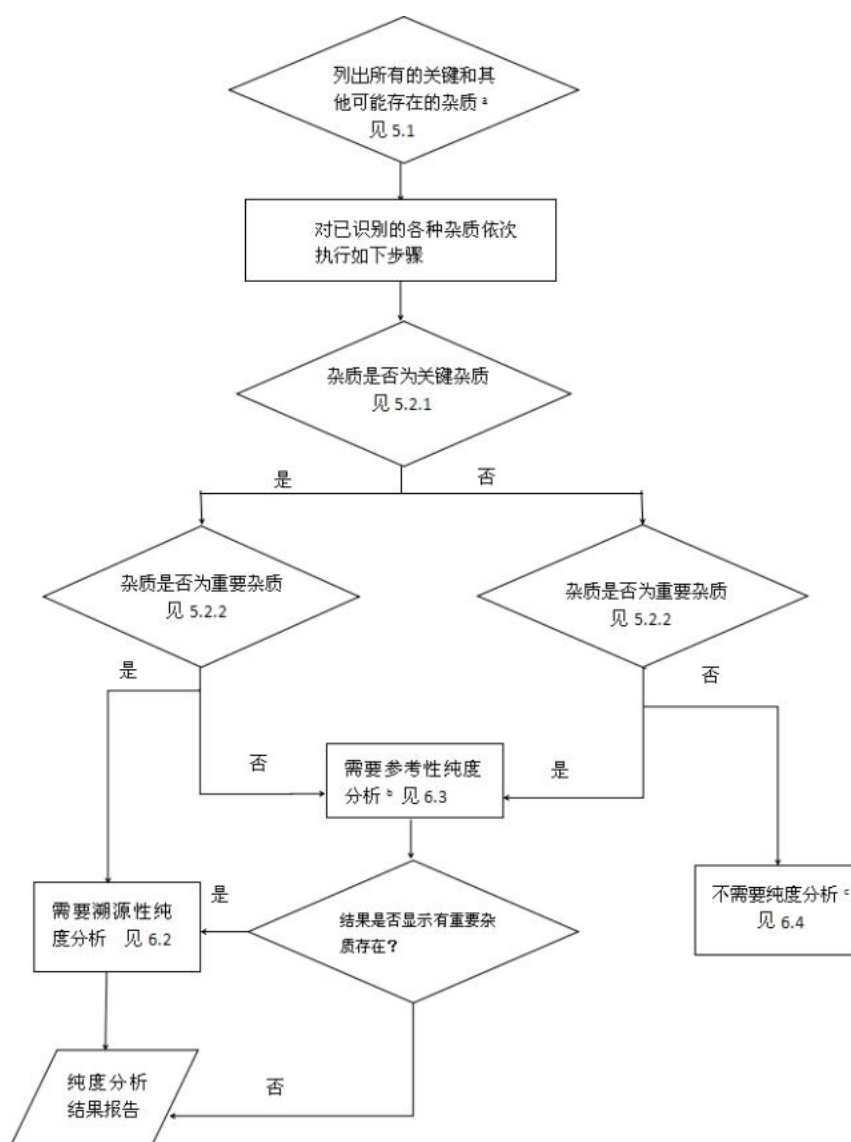
——可能与混合气体中其他任一组分发生反应的杂质。

示例 4: 如果配制氮中一氧化氮混合气体,氮中存在的氧杂质可能会与一氧化氮反应生成二氧化氮。

5.2.2 重要杂质

对校准混合气体中的任一组分含量的预期不确定度贡献预计超过10%的杂质称为重要杂质。重要杂质的判定需要对使用的制备方法(称量法、体积法、静态法或动态法)和所涉及的各个步骤相关的不确定度有所了解。

上述过程概括为一个流程图,如图1所示。



^a 如果在纯度分析过程中出现了预料之外的杂质或者未知杂质，返回流程图的起点。

^b 如果可能，能首选溯源性纯度分析而非参考性纯度分析。

^c 如果可能，能首选溯源性纯度分析或参考性纯度分析。

图 1 纯度分析流程图

6 杂质含量分析

6.1 概述

应根据图 1 的结果确定纯度分析的类型。6.2 到 6.4 中对每一种类型进行了详述。

所列出的每一种可能存在的杂质均应按流程图 1 进行处理。纯度分析能采用一种或多种合适的分析方法。在有些情况下，或许更需要多种分析方法。

示例：在进行甲烷纯度分析时，其中的烃类杂质能使用配备火焰离子化检测器的气相色谱（GC-FID）进行更准确的测定，而其它杂质则能使用配备热导检测器（GC-TCD）或放电离子化检测器（GC-DID）的气相色谱来检测。

对于某些原料（如液体或腐蚀性气体），分析其“纯”物质或许是不可行的。在这种情况下，能采用其它方法，比如，筛选纯度已知的高纯度气体作为底气，使用称量法制备较低含量的混合气体进行杂质含量分析。但是，该方法对原料的最低检出限有不利影响，因此，在计算目标组分的含量时，宜注意考虑底气的纯度。

当使用液体或液化气体制备混合气体时，应分析液相而不是气相的纯度。如使用的是气相部分，则应对气相进行分析。由于气相与液相的组成不同，其组成可能会随气体或液体的使用而发生变化。应采取适当的措施，确保所得的原料纯度分析结果在其声称的不确定度范围内。

当进行杂质含量分析时，宜注意检查任何“意外”杂质（观测到的任一杂质，但按 5.2 中的评定步骤，未被识别为可能存在的杂质）。比如，使用气相色谱分析时，色谱峰中可能会看到意外的杂质峰。如果观测到一个或多个意外杂质，宜按流程图 1 评估每一杂质是否是“关键”和/或“重要”杂质，并进行相应的杂质分析。

6.2 结果可溯源的纯度分析

用 ISO 6143 或 ISO 12963 中描述的方法，使用不确定度已知的校准混合气体校准分析仪，通过与校准混合气体直接比较对杂质进行定量，实现结果可溯源的纯度分析。

对于高纯本底气体的纯度分析，能选用具有合适检出限（通常比待测杂质的含量低 10 倍^[5]）的分析仪直接对杂质进行测定。

激光光谱法和气相色谱法是具有明确零点的分析仪所用的典型的分析方法。用该类型的分析仪确定高纯本底气体中痕量杂质的量分数的方法应是校准用混合气体直接进行比较。当使用激光光谱法时，使用已建立计量溯源性的杂质的光谱强度或截面积代替校准用混合气体，也是一种有效的替代方案。当使用气相色谱法时，能使用在特定分析仪上、经特定测量验证过的相对响应因子（RRF）。RRF 的不确定度应按照 ISO/IEC Guide 98-3(GUM)进行评估。

如果分析仪没有明确的零点，则应将标准加入法和性能良好的纯化系统结合使用。在计算杂质的量分数及其相关不确定度时，应考虑生产商出具的纯化器的去除效率指标。用该类分析仪测定高纯本底气体中微量杂质的步骤如下。

- 对分析仪测量范围的上限进行校准（即使用“量程气”进行校准）。
- 分析通过纯化器的本底气体样品，并将分析仪校准为零。
- 分析不通过纯化器的本底气体样品。
- 至少制备一个本底气体中的待测痕量杂质校准用混合气体，例如使用有证标准物质和流量控制器进行动态稀释（见 ISO 6145）。
- 分析通过和未通过纯化器的校准用混合气体。
- 验证无论进入纯化器的气体的量分数如何，通过纯化器后的气体均具有相同的零值（或零响应），即假设纯化器能从本底气体样品中除去待测痕量杂质。
- 根据本底气体未通过纯化器直接进入分析仪时的响应值，计算本底气体样品中痕量杂质的量分数。

注1：此方法还能用于量分数之外的其他量，例如质量分数、体积分数或质量浓度。附录A中给出分别使用有无明确零点的分析仪进行溯源性纯度分析的示例。

如果通过其他渠道（如分析报告）获得具有计量溯源性的纯度数据，该数据能直接使用。如果所提供的证书或报告没有明确阐明该数据的溯源性，那么应对其进行评估，这些评估应包括但不限于：是否使用了有证标准物质或者其他的测量标准，是否对测量结果所涉及的所有步骤进行了严格的不确定度评定。

注2：气体标准物质具有良好的计量特性，其组成数据可通过一条具有规定不确定度的不间断的比较链溯源至国家或国际测量标准。例如，附带经 ISO/IEC 17025 和/或 ISO 17034 认可的校准实验室定值的混合气体。

注3：当无法获得可溯源的气体测量标准时，也能使用纯度经定值的液体有证标准物质/标准样品。

注4：当合适的测量标准或有证标准物质/标准样品均无法获得时，就可能需要重新设计制备方案，避开溯源性分析，例如使用纯度更高的原料。

注5：当具有溯源性的测量标准或有证标准物质/标准样品均无法获得时，有时能通过使用标准加入法来推算原料的纯度。制备一系列包含不同浓度“纯”原料的标准物质，将分析曲线延长至坐标轴推算原料的纯度。

6.3 参考性纯度分析

在气体分析领域，参考性纯度分析是指所提供的数据未建立计量溯源性的分析。这种情况可能源于以下原因：

- 使用了组成未建立计量溯源性的混合气体进行的分析；
- 部分结果的测定使用了理论响应因子；
- 使用了未建立计量溯源性的数据库提供的谱线强度；
- 由未阐明计量溯源性的分析证书中获得的数据。

所有未建立计量溯源性的数据均应视为“参考性数据”，这些数据能用于参考性纯度分析。

表述参考性纯度分析的结果时，数据中任一可能存在的偏倚都应加以处理，要么加入适当的不确定度分量以说明可能存在的偏倚，要么对偏倚进行修正。

气体生产商经常使用技术指标来量化纯气体的纯度（高纯氮气的例子见表1）。这些技术指标或许源于用于纯度分析的分析能力，或者源于对生产过程中的监控。

表1 生产商给出的氮气纯度技术指标实例

杂质	技术指标 ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)
CO	≤ 1.0
CO ₂	≤ 1.0
C _x H _y	≤ 0.5
NO	≤ 0.1
NO ₂	≤ 0.1
SO ₂	≤ 0.1
Ar	≤ 50
H ₂ O	≤ 1.0

如果纯原料气中预计存在的某杂质含量，低于用于纯度分析的分析方法的检出限，则生产商给出的指标中通常会引用检出限数据。

在这种情况下，该预计存在的杂质的物质的量分数 x_{ij} 应设置为分析方法检出限 L_{ij} 的一半，如公式(1)所示。

$$x_{ij} = \frac{L_{ij}}{2} \dots\dots\dots(1)$$

x_{ij} 的不确定度使用矩形分布进行评估， L_{ij} 为矩形的上限，0为下限。杂质的物质的量分数 x_{ij} 的标准不确定度用公式(2)进行计算。表2中列出了由表1中的纯度技术指标计算得到的物质的量分数及其标准不确定度。

$$u(x_{ij}) = \frac{L_{ij}}{2 \times \sqrt{3}} \dots\dots\dots(2)$$

表2 表1中纯度指标使用公式(2)计算得到的物质的量分数及其标准不确定度

杂质	x_{ij} ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$u(x_{ij})$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)
CO	0.5	0.3
CO ₂	0.5	0.3
C _x H _y	0.25	0.15
NO	0.05	0.03
NO ₂	0.05	0.03
SO ₂	0.05	0.03
Ar	25	15
H ₂ O	0.5	0.3

6.4 不进行纯度分析

对于既不关键也不重要的杂质，则无须进行纯度分析。

6.5 未检出（但预计存在）杂质的物质的量分数的估算

有时，预计原料中存在某种杂质（通过经验知识或由第三方，如原料的生产商，提供的信息），但当进行溯源性或参考性纯度分析时，该杂质不能由所用分析方法检出，或其含量低于分析方法的检出限。

在这种情况下，如果没有一种更合适和/或更灵敏的分析方法，预计存在杂质的物质的量分数应设定为分析方法检出限的一半。

使用该方法得到的未检出杂质的不确定度在从零到分析方法检出限区间内服从矩形分布，也就是说，假定原料中该杂质含量出现在零到检出限之间的概率是相等的。因此，未检出的杂质含量按矩形概率分布处理，由公式(2)确定其标准不确定度。

7 纯度数据的使用

7.1 主组分的物质的量分数的计算

所分析原料中主组分的物质的量分数由公式(3)进行计算：

$$x_{kj} = 1 - \sum_{i=1, i \neq k}^n x_{ij} \dots\dots\dots(3)$$

以物质的量分数表示的“纯”组分的标准不确定度使用 ISO/IEC 指南 98-3 (GUM)中规定的不确定度传递规则由公式(4)进行计算：

$$u^2(x_{kj}) = \sum_{i=1, i \neq k}^n u^2(x_{ij}) \dots\dots\dots(4)$$

每种杂质的物质的量分数的不确定度评定均应考虑所有的相关因素。这些因素包括，但不限于，校

准标准的不确定度，分析的重复性和复现性，以及相对响应因子的使用。

7.2 主组分质量分数的计算

当纯度分析中使用的测量标准或有证标准物质的纯度数据以质量分数表示时，主组分的质量比分数 w_{kj} 由公式（5）进行计算：

$$w_{kj} = 1 - \sum_{i=1, i \neq k}^n w_{ij} \dots\dots\dots(5)$$

其相关的标准不确定度由公式（6）计算：

$$u^2(w_{kj}) = \sum_{i=1, i \neq k}^n u^2(w_{ij}) \dots\dots\dots(6)$$

如果纯度数据需要以摩尔含量（比如，物质的量分数）的形式给出，则应已知所有关键和重要杂质的质量分数及其相关的标准不确定度，应按 ISO 14912 的规定进行数据换算和不确定度评估。

7.3 主组分体积分数的计算

对于气体，纯度数据通常以体积分数(ϕ)给出。当组分含量以小于一个特定的值的形式给出时，应使用 6.3 中的方法估算组分的体积分数及其相关的标准不确定度。此时， L_{ij} 表示目标组分的上限值。

主组分的体积分数 ϕ_{kj} 由公式（7）进行计算：

$$\phi_{kj} = 1 - \sum_{i=1, i \neq k}^n \phi_{ij} \dots\dots\dots(7)$$

其相关的标准不确定度由公式（8）进行计算：

$$u^2(\phi_{kj}) = \sum_{i=1, i \neq k}^n u^2(\phi_{ij}) \dots\dots\dots(8)$$

如果纯度需要以质量比分数、物质的量分数或其他的量给出，应按 ISO 14912 的规定进行数据换算和不确定度评估。

7.4 其他形式的纯度数据

如果已有的纯度数据未给出明确值，这些数据不能用来计算组分的含量。

注：这些数据常以%（百分比）、ppm（百万分之几）或ppb（十亿分之几）表示，没有给出相应的数值。

如果给出的纯度数据的表示量不同于预期的表示量，应按 ISO 14912 的规定对其进行换算，并对后续计算过程中的测量不确定度进行评估。

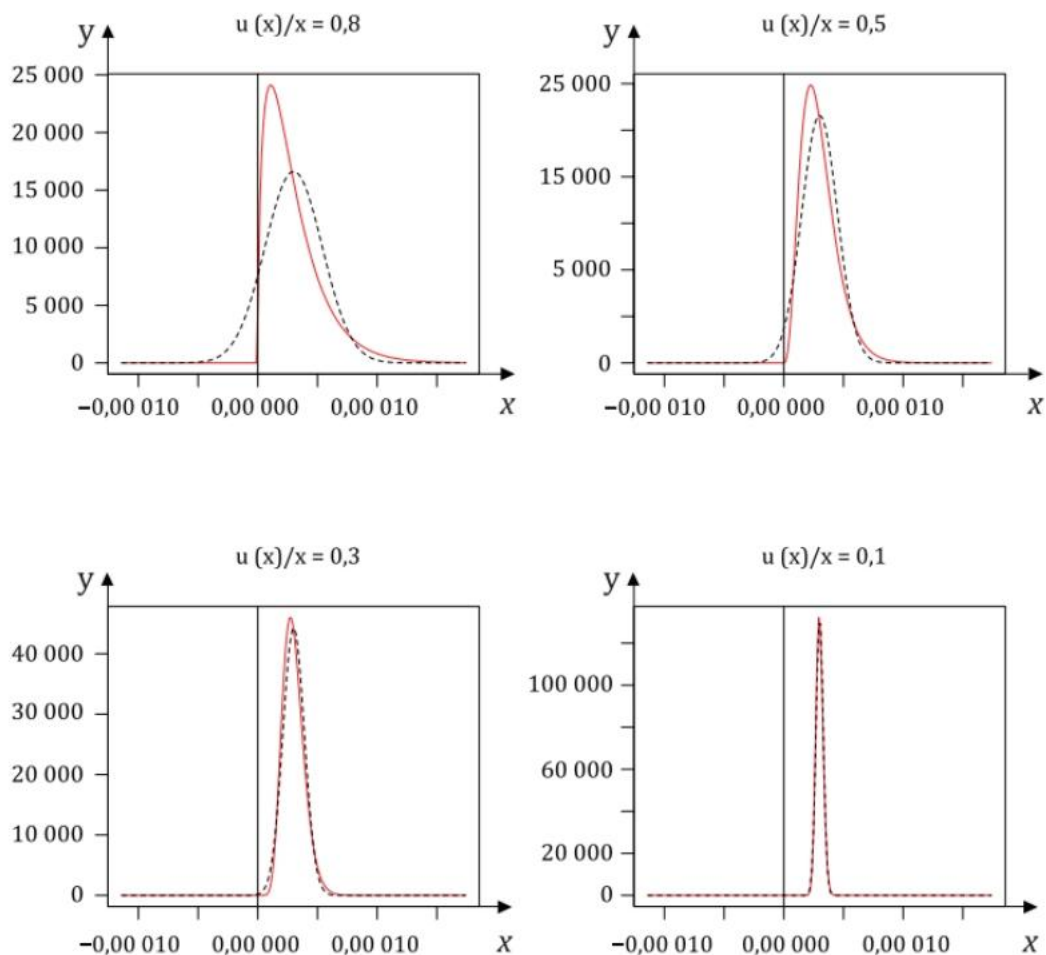
8 置信区间

8.1 概述

杂质的分数可能接近于零，这可能导致在计算正态分布或 t 分布的置信区间时出现问题。“接近于零”的意思是，假设置信概率水平为 95%，分数与零之间的差值小于该分数的标准不确定度的 4 倍。对于更高的置信概率水平，宜使用更高的倍数。同理，当含量最高的组分的分数与 1 的差值小于该分数的标准不确定度的 4 倍时，认为该组分的分数接近 1。

置信区间应以如下的方式表示，即下限和上限在分数的有效区间内（摩尔分数 x_i 满足 $0 \leq x_i \leq 1$ ，其他分数也类似）。换言之，应始终避免置信区间的下限低于 0 或上限高于 1（另见图 2），否则该置信区间是无效的。当相对标准不确定度较大时，正态分布置信区间的下限大概率低于 0。而其他分布（例如 beta 分布），由于只定义了 $0 \leq x \leq 1$ 的区间，不存在此问题（见图 2）。

接近 0 或 1 的分数的有效置信区间通常是不对称的, 因此该类区间不适合用 $x_i \pm U(x_i)$ 的表达方式描述。



标引序号说明:

x ——物质的量分数;

y ——概率密度。

图 2 当测量值接近于 0 时, 相对标准不确定度为 80%、50%、30%和 10%的

Beta 分布 (实线) 和正态分布 (虚线)

8.2 接近 0 或 1 的分数

对于接近 0 或 1 的分数, 使用 beta 分布作为目标组分分数的概率密度函数的近似函数。称量法制备混合气体的蒙特卡罗模拟表明, 该概率密度函数合理近似为 beta 分布。beta 分布是用来模拟概率和比例的, 因此, 它仅定义了 $0 \leq x \leq 1$ 的区间。也可使用具有类似性质的其他概率密度函数计算置信区间。

要使用 beta 分布计算置信区间, 需要确定其参数。这些参数能从概率分布的一阶距和二阶距 (平均值和标准偏差) 计算出来。为此, 可以分别取分数 x_i 和其相关标准不确定度 $u(x_i)$ 的值。

beta 分布的公式由公式 (9) [6] 给出:

$$f(x; \alpha, \beta) = \frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

α —beta分布的参数;

β —beta分布的参数;

τ —伽马函数的符号。

这些参数能根据平均值 μ 和标准偏差 σ 计算得到。公式 (10) [6] 给出了平均值 μ 和参数之间的关系:

$$\mu = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \dots\dots\dots (10)$$

方差 σ^2 和参数之间的关系如公式 (11) 所示:

$$\sigma^2 = \frac{\alpha\beta}{(\alpha + \beta)^2(\alpha + \beta + 1)} \dots\dots\dots (11)$$

根据上述表达式, 推导出各参数如公式 (12) 和 (13) 所示:

$$\alpha = \left(\frac{1-\mu}{\sigma^2} - \frac{1}{\mu} \right) \mu^2 \dots\dots\dots (12)$$

$$\beta = \alpha \left(\frac{1}{\mu} - 1 \right) \dots\dots\dots (13)$$

一旦计算出 α 和 β 的值, 就要求出累积分布函数 (CDF) 的反函数。该函数以分布参数和分位数概率作为自变量。对于概率对称的置信区间, 当覆盖概率为95%时, 分位数的概率分别为0.025 (2.5%) 和0.975 (97.5%)。由于beta分布为不对称分布, 其区间不是最短的, 实际的覆盖概率将会超出预期的概率, 因此这是一个“安全的”置信区间。

并非所有beta分布的累积分布函数所得到的数值都是稳定的。因此, 建议使用百万分之几 (ppm) 范围内的值和标准偏差进行计算, 并将计算结果转化为实际情况。以下示例展示了整个过程。

示例:

假设从纯度测定中得到如下结果: $x = 100 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, $u(x) = 30 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

相对于0的差值是 $100/30 = 3.3$ 倍的标准不确定度, 因此结果被认为接近于0。

重新调整比例以避免某些电子表格计算中的数值问题, 对 x 和 μ 以及各自的标准不确定度都扩大了1000倍 (即调整系数为1000), 使用重新调整的值 $\mu = 100 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\sigma = 30 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 计算参数 α 和 β 。

重新调整比例后概率分布的参数值如下:

——由公式 (12) 得到 $\alpha = 11.11$;

——由公式 (13) 得到 $\beta = 111088$ 。

使用累积 beta 概率分布函数的反函数来计算 (比如, 使用主流电子表格软件中的 `BETAINV()`), 得到 $P = 0.025$ 和 $P = 0.975$ 的分位数如下:

$$q_{0.025} = 50.12 \times 10^{-6}$$

$$q_{0.975} = 166.81 \times 10^{-6}$$

将两个分位数除以调整系数 1000 后, 得到概率为 95% 时置信区间的下限和上限。该区间为 $[50.12 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}; 166.81 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}]$ 。

对置信区间的上下限进行舍入时, 舍入后的置信区间的宽度不应显著小于未舍入的区间。这能通过对下限只舍不入而对向上限只入不舍得以实现。

有关置信区间的更多信息见参考文献[6]。

9 证书

证书的内容应按ISO 6141的要求进行设置。

如果用于计算置信区间的概率分布是对称的（见第8章），证书内容按ISO 6141的要求设置已足够。如果概率分布不对称，还应在证书上提供与每个组分含量相关的以下内容：

- 分数（如摩尔分数）；
- 标准不确定度；
- 置信区间的上下限和概率水平；
- 所使用的概率分布（如果概率分布是已知的）。

注：此处列出的信息符合ISO 6141的要求，增加了不对称概率密度函数的解释。在这种情况下，不能用扩展不确定度（与分数一起）来获得置信区间，因此该区间只能以另一种形式给出，例如通过指定其界限。在不对称分布的情况下，通常不可能从置信区间推导出标准不确定度。由于在后续的计算中可能需要标准不确定度，因此该参数也是报告要求的一部分。

示例：

根据第8章中的示例，置信概率为95%时计算的置信区间结果为 $[50.12\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}; 166.81\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}]$ 。

该分数（修约取整后）报告为 $100\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，相应的标准不确定度为 $30\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。置信区间的（修约取整后）下限为 $50\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，（修约取整后）上限为 $167\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

假设概率密度函数为beta分布。如果需要，能给出分布参数和调整系数，以方便用户在需要不同覆盖概率区间的情况下使用。

附录 A
(资料性)
实例

A.1 用无明确零点的分析方法对氮中一氧化氮 (NO) 进行纯度分析

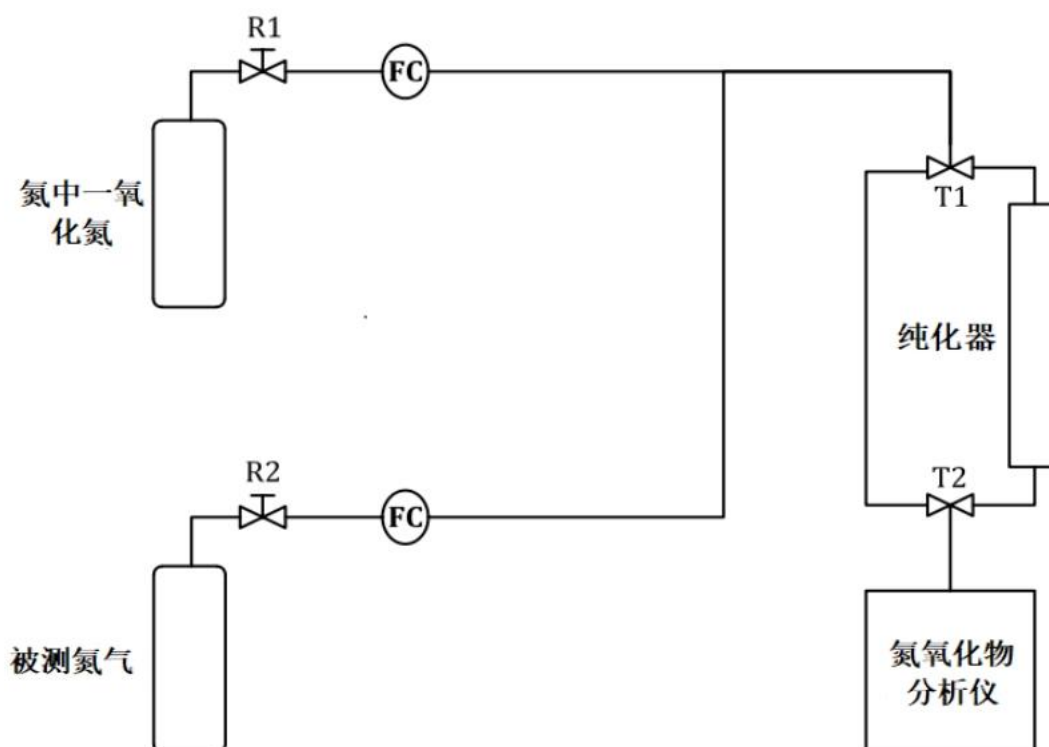


图 A.1 使用标准加入法进行纯度分析的测量装置示意图

该方法使用了一套性能良好的纯化系统。该装置包括两个流量控制器 (FC)、两个开关阀 (R1和R2) 和两个“三通”阀 (T1和T2)。假定纯化器将需要定量的重要杂质去除到制造商给定的纯化指标或实验室验证的水平。在本例中, 用于一氧化氮 (NO) 的纯化器的纯化指标为 $<1 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据该指标, 使用矩形分布, 得到残余NO量分数的估计值为 $0.5 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 标准偏差为 $0.29 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该残留NO的量分数以及相应的标准偏差将被加和到所分析的NO的量分数之上。

测量装置如图A.1所示。

高纯本底气体中微量杂质的量分数测定步骤如下。

- 1) 使用“量程气”校准分析仪。
- 2) 分析通过纯化器的本底气体样品。
- 3) 将分析仪校准到零点。
- 4) 分析不通过纯化器的本底气体样品。

5) 用如图A.1所示的装置, 使用有证标准物质和流量控制器 (例如, ISO 6145中所述), 通过动态稀释法至少制备一种本底气体中待测痕量杂质的标准混合气体。

- 6) 分析通过和未通过纯化器的标准混合气体;
- 7) 验证无论进入纯化器的气体的量分数如何, 通过纯化器后分析的气体含有相同的零值(或零响应), 即可以假设纯化器可从本底气体样品中除去待测痕量杂质。
- 8) 根据本底气体未通过纯化器而进入分析仪时分析仪的响应值计算本底气体样品中痕量杂质的量分数。痕量杂质的量分数能通过绘制发生的标准物质的量分数和分析仪的响应图得到。如果所使用的本底气体样品中没有痕量杂质, 则所获得的校准曲线将过原点。如果本底气体中含有待测组分杂质, 则校准曲线将在零点上方穿过y轴。对于函数模型为 $y=ax+b$ 的线性函数, 这条线在x坐标轴的 $-b/a$ 处与x轴相交。杂质含量等于原点和 $-b/a$ 之间的x轴坐标差, 因此等于 b/a 。

用NO-NO₂-NO_x化学发光分析仪测定待测的50L氮气瓶中NO的量分数。该分析仪的测量范围选用10 nmol·mol⁻¹的NO₂。

使用上述所述的测量装置和步骤, 采用标准加入法, 将标称值为100 nmol·mol⁻¹的NO原级标准气体, 分别按1: 100、3: 100和10: 100的比例进行稀释, 得到3个校准点。

校准点的量分数和相应的标准不确定度按公式(A.1)计算:

$$x_{\text{dil},i} = \frac{x_i V_1}{V_1 + V_2} \dots\dots\dots (A.1)$$

注1: 公式(A.1)是基于量分数近似等于体积分数的计算的。如果被测气体和校准用混合气体的本底相同, 压力和温度也相同, 并且量分数 x_i 较低(ppm级或更低), 则该假设是合理的。

定义稀释系数 $f = V_1/(V_1 + V_2)$, 用公式(A.2)计算 f 的标准不确定度:

$$u(f) = \sqrt{\frac{V_2^2}{(V_1 + V_2)^4} u^2(V_1) + \frac{V_1^2}{(V_1 + V_2)^4} u^2(V_2)} \dots\dots\dots (A.2)$$

表 A.1 三点标准加入法的体积流量和稀释系数

V_1 ml·min ⁻¹	$u(V_1)$ ml·min ⁻¹	V_2 ml·min ⁻¹	$u(V_2)$ ml·min ⁻¹	f	$u(f)$
10.607	0.011	994.530	0.995	0.010553	0.000015
30.729	0.031	974.380	0.974	0.030573	0.000042
101.058	0.101	904.160	0.904	0.100533	0.000128

注: 原级NO标准物质的量分数为99.85 nmol·mol⁻¹, 标准不确定度为0.25 nmol·mol⁻¹。

用1 L·min⁻¹的流速对纯化系统进行20分钟的吹扫之后, 分析仪以每隔10秒的间隔共采集30个响应值。将分析仪的响应值(R_{raw})校正为“零”读数(考虑了纯化器的纯化指标) R_0 。校正后的响应值 $R=R_{\text{raw}}-R_0$ 。响应值 R 标准不确定度的平方由 $u^2(R) = u^2(R_{\text{raw}}) + u^2(R_0)$ 得到。表A.2给出了响应值和相应的不确定度。

表 A.2 为评估氮中一氧化氮纯度而获得的系列数据

x_i nmol·mol ⁻¹	$u(x_i)$ nmol·mol ⁻¹	R_0 mV	$u(R_0)$ mV	R_{raw} mV	$u(R_{\text{raw}})$ mV	R mV	$u(R)$ mV
0		-5.11	14.38	2.01	7.43	7.12	16.18
1.0537	0.0030	-8.80	7.50	29.50	6.78	38.30	10.10
3.0526	0.0087	0.44	4.45	89.32	6.85	88.88	8.17

10.0381	0.0282	5.07	4.68	283.51	8.48	278.45	9.69
---------	--------	------	------	--------	------	--------	------

按照ISO 6143的程序，采用直线作为校准函数对数据进行拟合，得到结果如下。截距 $a = (8.30 \pm 8.55)\text{mV}$ ，斜率 $b = (26.87 \pm 1.46)\text{mV} \cdot \text{mol} \cdot \text{nmol}^{-1}$ 。协方差 $u(a,b) = -9.74\text{mV}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{nmol}^{-1}$ 。给出的斜率、截距的不确定度均为标准不确定度。

待测氮气样品中一氧化氮的量分数及其标准不确定度分别按公式 (A.3) 和 (A.4) 进行计算：

$$\delta_1 = \frac{a}{b} \dots\dots\dots (A.3)$$

$$u^2(\delta_1) = \left(\frac{u^2(a)}{b^2} + \frac{a^2 u^2(b)}{b^4} + \frac{-2a}{b^2} u(a,b) \right) \dots\dots\dots (A.4)$$

用标准加入法测得一氧化氮杂质的含量为 $(0.31 \pm 0.33) \text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

如本示例的介绍中所述，纯化器的纯化指标应该加和到该值上，纯化器纯化指标的不确定度应以平方的形式与测得结果的不确定度进行合成。因此最终结果为：

NO的量分数 = $(0.81 \pm 0.44) \text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$

注2：上述示例是在假设被测氮气不会被所添加的校准气体显著稀释的情况下进行。在以氮气中 $100 \text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $500 \text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ NO 作为稀释气的情况下，计算得到的杂质含量的相对偏差在1%以内。

A.2 使用具有明确零点的分析方法进行纯度分析

A.2.1 概述

零点混合气体中的杂质也能通过具有明确零点的测量方法来测定。这些方法包括气相色谱法和光学吸收法。本章给出了两个用光学吸收法来确定零点气体中杂质的物质的量的实例。

一种情况是，使用基本的物理常数和/或普适量进行分析，例如横截面 (σ) 或谱线强度 (S)。另一种情况是，使用标准气体进行分析。

注1：吸收截面法通常用于大分子。吸收截面的数据可以从各种来源获得，包括美国国家标准与技术研究所 (NIST)、

太平洋西北国家实验室(PNNL)和高分辨率传输数据库(HITRAN)。NIST红外数据库提供了吸光系数 α ，根

据该系数能计算横截面为 $\sigma = \alpha/N$ ， N 为数密度。需要注意的是，可获得的吸收截面数据中只有一小部分是可溯源的。

注2：小分子的谱线强度数据可在Hitran或Geisa等数据库中获得(大分子谱线非常密集，不能测量单个谱线)。谱线强度的单位是厘米/分子。同样需要注意的是，可获得的谱线强度数据中只有一小部分是可溯源的。

A.2.2 量分数的测定步骤

使用校准混合气体进行校准时，测定步骤如下。

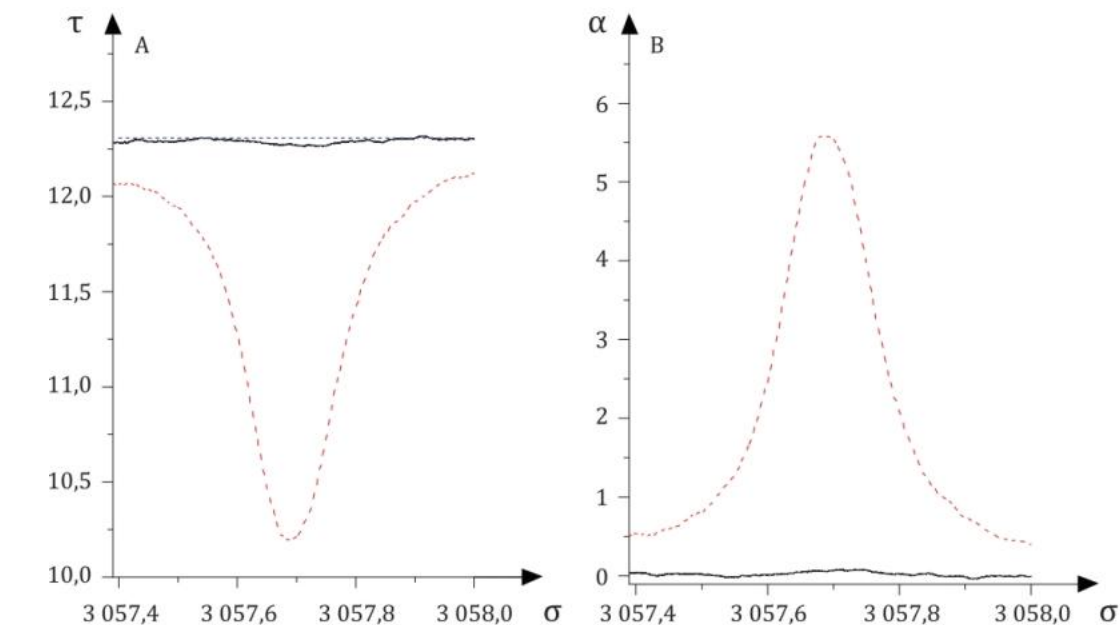
- 1) 接入零点气体，记录待测组分的吸收光谱。
- 2) 测量待测杂质组分光谱峰附近不产生任何吸收的位置处的响应，确定零点信号。
- 3) 接入合适的标准气体，记录吸收光谱。
- 4) 根据气体标样的光谱面积与零点气体的光谱面积之比，计算零点气体中杂质的量分数。

使用可溯源的吸收截面 σ 和谱线强度 S 进行校准时，测定步骤如下。

- 1) 接入零点气体，记录待测组分的吸收光谱。
- 2) 测量待测杂质组分光谱峰附近不产生任何吸收的位置处的响应，确定零点信号。
- 3) 用 σ 或 S 计算零点气体中杂质的量分数。

A.3 使用标准气体测定测定氮气中甲烷

用光腔衰荡光谱法、使用合适的标准气体进行比较，分析了高纯氮气中的甲烷。图 A.2 列出了被测氮气以及氮气中 $10 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 甲烷标准气体的测量结果。



标引序号说明：

- σ ——波数 (cm^{-1})；
- τ ——衰减时间 (μs)；
- a ——吸光系数 (10^{-7}cm^{-1})；
- —— $10 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 氮气中甲烷；
- ——被测氮气。

图 A.2 被测氮气和 $10 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 氮中甲烷标准气体的衰减时间 (A, 左图) 以及相应的吸收光谱 (B, 右图)

首先，根据标准气体的测量光谱，对所测得的吸收光谱进行拟合，确定其吸收面积。用上述方法得到的峰位置和峰宽的参数，拟合被测氮气吸收光谱的面积。该方法确定的面积如下：

$$A = (1.44 \pm 0.01) \times 10^{-7} \text{ cm}^{-2} \quad (\text{3次测量结果的平均值}) \quad \text{甲烷标准气体}$$

$$= (1.40 \pm 0.20) \times 10^{-9} \text{ cm}^{-2} \quad (\text{3次测量结果的平均值}) \quad \text{被测氮气}$$

由于已知标准气体中甲烷的摩尔分数为 $[(10.0 \pm 0.2) \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}]$ ，氮中甲烷的摩尔分数能通过下式直接进行计算：

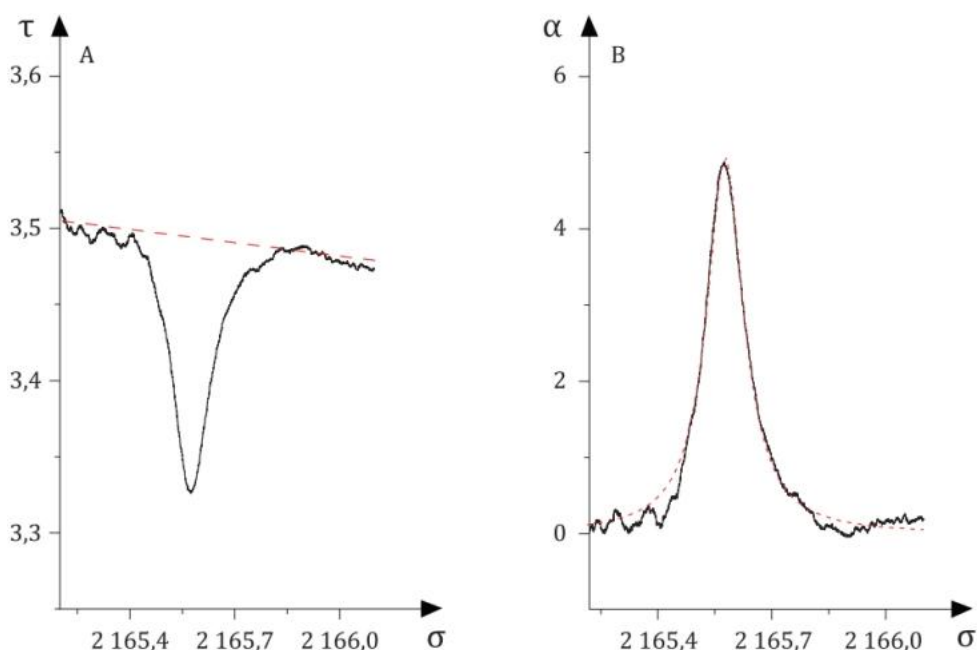
$$x_{\text{被测}\text{N}_2} = \frac{A_{\text{被测}\text{N}_2}}{A_{\text{CH}_4 \text{标准气体}}} \times x_{\text{CH}_4 \text{标准气体}}$$

这就得到了 $x_{\text{被测}\text{N}_2} = 0.097 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，其标准不确定度为 $0.014 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。使用beta分布计算了95%置信区间的下限和上限。该区间为 $[0.06 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}; 0.13 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}]$ 。

A.4 使用谱线强度测定氮气中一氧化碳 (CO)

使用了在常压下工作的光腔衰荡光谱仪分析了被测氮气中的CO。该光谱对CO的检出限为 $0.5 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

测量结果如图A.3所示，为了判断零点信号，要记录CO吸收峰附近足够宽的波长范围内的光谱图。



标引序号说明:

- σ ——波数 (cm^{-1}) ;
- τ ——衰减时间 (μs) ;
- a ——吸光系数 (10^{-7}cm^{-1}) 。

图 A.3 被测氮气的衰减时间(A, 左图)和相应的吸收光谱以及吸收峰的拟合(B, 右图)

为了确定 CO 的量分数，需要确定所记录的吸收谱线下的面积。此处采用了峰拟合获得此面积值，CO 的吸收谱线由使用洛伦兹曲线拟合的单个吸收谱线构成。

量分数 x 按公式 (A.5) 进行计算:

$$x = 10^6 \times \frac{A \times k \times T}{S \times p} \dots\dots\dots (A.5)$$

其中

- $k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 玻尔兹曼常数
- $T = (293.1 \pm 0.1) \text{ K}$ 温度
- $S = (4.28 \pm 0.11) \times 10^{-19} \text{ cm/molecule}$ 谱线强度
- $P = (1.013 \pm 0.002) \times 10^5 \text{ Pa}$ 测量池中的压力
- $A = (9.3 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ cm}^{-2}$ (3 次测量结果的平均值) 吸收峰的面积

结果为 $x = (8.7 \pm 0.6) \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($k=2$) 。

参 考 文 献

- [1] ISO 6145-7 Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods — Part 7:Thermal mass-flow controllers(GB/T 5275.7-2014 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)
- [2] ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- [3] Miñarro M.D. et al. “State of the art in ‘zero gas’ standards for air quality monitoring, *Analytical methods*, vol 8, 2016
- [4] Gelman A., Carlin J.B., Stern H.S., Rubin D.B., “Bayesian data analysis”, 2nd edition, Chapman & Hall/CRC Texts in Statistical Science, 2003
- [5] Werhahn O., Petersen J.C., eds. TILSAM technical protocol V1, [www.euramet .org/fileadmin/docs/projects/934_METCHEM_Interim_Report.pdf](http://www.euramet.org/fileadmin/docs/projects/934_METCHEM_Interim_Report.pdf)
- [6] Van der Veen A.M.H., Nieuwenkamp G *Revision of ISO 19229 to support the certification of calibration gases for purity*. Available at: <http://arxiv.org/abs/1906.01216>
-