

《气体分析 纯度分析和纯度数据的处理》

国家标准征求意见稿
编制说明

标准起草工作组
2024年3月

一、工作简况

1.1 制定背景

校准气体之所以可以在相关领域得到广泛应用,是因为其具有量值准确、可溯源等特点,要保证量值准确可溯源,制备之前原料纯度分析的准确性和溯源性是决定性因素之一。但在校准气体研制和生产时,有时分析工作会无从下手,很容易出现原料杂质漏项或处理不正确,还可能会附加不必要的原料分析工作,浪费人力物力,造成所制备的校准气体量值不准确,直接影响校准气体的使用,因此需要制定相关标准且要保证标准的国际通用性。

由于原料分析涉及内容较多,在新的称量法配气国际标准“Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Part 1:Gravimetric method for Class I mixtures”中未详细列出纯度分析的相关内容,而是直接引用国际标准 ISO 19229。目前我国采用的是由 ISO 19229-2015 等同采用转化而来的国家标准 GB/T 38521-2020, ISO/TC 158 于 2019 年发布了新版标准即 ISO 19229:2019,对标准的技术内容进行了较大程度的修订。

根据国务院办公厅关于印发《国家标准化体系建设发展规划(2016-2020年)》的通知(国办发(2015)89号)的要求,应“加强标准外文版翻译出版工作。加大国际标准跟踪、评估力度,加快转化适合我国国情的国际标准。坚持与国际接轨,统筹引进来与走出去,提高我国标准与国际标准一致性程度”,因而申请根据新版 ISO 标准对原转化的国家标准进行修订,使我国国家标准与国际标准水平保持一致。因而申请根据将 ISO 19229:2019 转化为我国国家标准。本项目满足国家对标准国际化的要求。

本项目的实施,将促进国内校准气体的生产准确性,提高生产效率,避免不必要的人力物力浪费,可推动校准气体制备工业的发展;另一方面,可进一步保证为用户提供准确可靠的校准气体,从而有利于校准气体应用领域的发展,逐步缩小和国外发达国家的差距。

1.2 任务来源

ISO 19229:2015(E)(Gas analysis — Purity analysis and the treatment of purity data)发布实施后,规定了校准混合气制备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组成计算中的应用。该国际标准的实施可规范校准混合气制备过程中的原料分析及使用,减少原料分析及使用中的失误,避免不必要的原料分析工作,保证原料检测对校准混合气体溯

源性贡献的准确性。我国已经采用翻译法等同采用 ISO 19229:2015(E)并转化为 GB/T 38521—2020《气体分析 纯度分析和纯度数据的处理》。ISO 19229:2019(E)对 2015 版的技术内容进行了大幅度修订，修订文件增加了结果可溯源的纯度分析方法的一些内容，同时增加了置信区间和证书部分，ISO 19229:2019 对校准混合气制备所用原料的纯度分析更全面。因此，申请根据新版 ISO 19229:2019 标准对原转化的国家标准进行修订，使我国国家标准与国际标准水平保持一致。

2022 年 7 月在国家标准化技术委员会网站“全国专业技术委员会工作平台”发起了征求《气体分析 纯度分析和纯度数据的处理》国家标准制定计划意见的电子投票，委员总人数 97 人，实际投票委员 92 人，最终以 92 票赞成、0 票反对、0 票弃权（92 / 0 / 92/97）通过立项提议。

2022 年 7 月 25 日，气标委秘书处行文“（2022）委字第 14 号”——《关于申报《气体分析 纯度分析及纯度数据的处理》国家标准项目修订计划的函》经中国石油和化学工业联合会向国家标准化技术委员会（以下简称“国标委”）提出对 GB/T 38521—2020《气体分析 纯度分析和纯度数据的处理》进行修订的申请。

2023 年 12 月，国家标准化管理委员会下达了“（2023）58 号——《2023 年第三批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》”，《气体分析 纯度分析和纯度数据的处理》标准修订计划正式下达，计划编号为 20231317-T-606，等同采用 ISO 19229:2019。本标准的制定由中国石油和化学工业联合会提出、由全国气体标准化技术委员会归口。

1.3 起草过程

1.3.1 标准征求意见稿的形成

任务下达之后，为保证项目顺利实施，2023 年 12 月，气标委秘书处相关单位组成标准起草小组，做了大量的前期调研及草案起草工作。期间气标委秘书处组织标准起草小组多次召开线上会议与讨论，结合 GB/T 1.1-2020 的规定、GB/T1.2-2020 的规定、文本描述的严谨性以及国人的阅读习惯等方面，对标准草案进行进一步的核对和修改，并将标准的翻译内容对照 ISO 19229:2019 标准进行了系统的校对，于 2024 年 3 月初形成了标准征求意见稿。

1.3.2 标准征求意见稿与草案稿相比，主要变化

标准征求意见稿与草案稿相比，主要有两大变化：

（1）根据 GB/T 1.1-2020 以及 GB/T 1.2-2020 的规定所进行的修改

① 全文

ISO/IEC 标准化文件条款中助动词的翻译应为：shall-应、should-宜、may-可和 can-能（可能）。起草小组根据这一规定对标准文本中的助动词重新梳理并修改，对于英文原文中出现的 might 这一词语，考虑了我国的语言习惯，将其修改翻译为“或许”。

② 全文

修改了规范性引用文件以及标准中引用其他标准的表达形式，例如：草案稿的规范性引用文件中“GB/T 10628 气体分析 校准混合气体组成的测定和校验 比较法（GB/T 10628-2008, ISO 6143:2001, IDT）”修改为“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）”；草案稿 7.3 中“GB/T 40870”改为“ISO 14912”等。

③ 8.2

公式（9）后增加了公式中 α 、 β 与 τ 的解释。

④ 附录 A

在图 A.1 的名称“使用标准加入法进行纯度分析的测量装置”后增加“示意图”字样，即修改为“使用标准加入法进行纯度分析的测量装置示意图”。

（2）根据语言的严谨性、我国的语言习惯进行的修改

① 5.2.1

将示例 3 “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”改为“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”。

② 6.1

将第一句“应根据流程图 1 的结果确定纯度分析的程度。6.2 到 6.4 中对每一种程度进行了详述”改为“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”。

③ 6.5

将最后一句话“未检出杂质服从矩形概率分布”改为“未检出的杂质含量按矩形概率分布处理”

④ 7.3

将第一段第一句话中的“在某些情况下，给出的组分含量小于一个特定的值，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。”改为“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”。

⑤ 8.1

将第二段最后一句话“例如 beta 分布，由于其定义不存在此问题（见图 2）”改为“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）”，改后明确了 beta 分布的定义区间。

⑥ 8.2

将示例中“使用重新调整的值和计算参数和，因为要重新调整比例以避免某些电子表格计算中的数值问题，对和以及各自的标准不确定度都扩大了 1000 倍（即调整系数为 1000）”改为“重新调整比例以避免某些电子表格计算中的数值问题，对和以及各自的标准不确定度都扩大了 1000 倍（即调整系数为 1000），使用重新调整的值和计算参数和”。

⑦ 第九章

将证书内容的最后一条“如果是已知分布，应提供所使用的概率分布”更改为“所使用的概率分布（如果概率分布是已知的）”，因为前文“应在证书上提供以下内容”中已经出现了应，后续证书内容的规定中出现“应”有冲突。

⑧ 附录 A

将表 A.2 上方一段倒数第二句话“标准不确定度的平方由 $u^2(R) = u^2(R_{\text{raw}}) + u^2(R_0)$ 得到”前增加“响应值 R”，即改为“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”，明确了标准不确定度为响应值的标准不确定度，避免歧义。

⑨ 附录 A

将图 A.2 下方一段中“根据标准气体的测量光谱来确定面积。这是通过对所测量的吸收光谱进行拟合来实现的。用这种方法得到的峰位置和峰宽的参数用来拟合被测氮气吸收光谱的面积”改为“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”，改后的翻译更符合国人的习惯。

二、国家标准编制原则、主要内容及其确定依据

本标准等同采用 ISO 19229:2019 (E)，按照 GB/T 1.1—2020 和 GB/T 1.2—2020 给出的规则起草。

1.标准名称

本标准直接采用了 ISO 19229:2019 (E) 标准的名称，即《气体分析 纯度分析和纯度数据的处理》，该名称也是国家标准计划下达的名称。

2.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。

3.术语和定义

按照 ISO 19229:2019 (E) 的规定，ISO 7504 (对应国家标准 GB/T 14850《气体分析 词汇》) 界定的术语和定义适用于本文件。

4.符号

规定了本标准中所使用的符号代表的含义，共有 8 个符号。

5.原理

(1) 概述 (标准 5.1)

给出了评估原料中可能存在的所有杂质的方法：

- 公开的文献资料；
- 原料附带信息；
- 以往使用相同或相似原料的经验；
- 对原料生产过程的了解。

列出所有杂质，根据以下内容确定哪些是“关键”杂质，哪些是“重要”杂质，并确定需要进行纯度分析的程度。

(2) 关键杂质和重要杂质的评估 (标准 5.2)

根据原料中杂质对最终混合气浓度的影响程度，对杂质进行了分类 (关键杂质、重要杂质)，给出了关键杂质和重要杂质判断标准，规定了具体类别的杂质需要进行的分析程度 (可溯源的纯度分析、参考性纯度分析和不进行纯度分析)。

标准还给出了杂质需要进行何种程度分析的判断流程图，首先列出所有可能存在的杂质，对列出的每个杂质，首先判断是否为关键杂质，如果杂质是关键杂质，则需要先判定是

否属于重要杂质，如果是重要杂质，则需要进行溯源性纯度分析，如果不是重要杂质，则需要参考性纯度分析，如果参考性纯度分析结果表明，该杂质是重要杂质，则需要进行溯源性分析，否则可直接采用参考性纯度分析的数据。如果已经判定为非关键杂质，需要判定是否是重要杂质，如果是重要杂质，则需要进行溯源性分析，否则就不需要进行纯度分析，也就是说，对于既不是重要杂质，又不是关键杂质的组分，可以不进行纯度分析。但是，当需要进行参考性分析的情况，如有可能，能首选溯源性分析而不是参考性分析，当判定结果为不需要进行分析时，如果可能，能首选溯源性纯度分析或参考性纯度分析。

此外，与之前版本相比，此版本增加了部分示例，如示例 2，即配制的组分中互相含有的情况，这样更方便用户对关键杂质和重要杂质概念的理解。

6. 杂质分析

(1) 概述（标准 6.1）

概述了杂质分析的主要实现途径，例如，要实现原料中所有杂质分析，能采用一种分析或多种分析方法，在有些情况下，可能更需要多种分析方法；可用平衡气将原料稀释后检测反推“纯”物质分析不可行的原料中杂质；当使用液体或液化气体制备混合气时，采样点要求及所得的原料纯度分析结果在规定的不确定度范围内的要求；任何“意外”杂质的处理方法。

(2) 可溯源的纯度分析（标准 6.2）

给出了可溯源的纯度分析的实现方法：

——一般是使用不确定度已知的标准混合气进行比较对杂质进行定量；

——对于具有明确零点的分析仪，使用已建立计量溯源性的杂质的光谱强度或截面积和在特定分析仪上、经特定测量验证过的相对响应因子（RRF）也能代替校准用混合气体作为溯源性分析实现的一种方式；

——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，标准中给出了使用该方法进行微量杂质分析的步骤；

——也可通过其他渠道（如分析报告）获得阐明数据溯源性的数据，这类数据可直接使用，或者对未阐明溯源性的数据进行溯源性评估后使用；

——当以上均无法获得时，或者使用更好的原料避开溯源性分析，有时可以通过使用标准加入法来推算原料的纯度。

(3) 参考性纯度分析（标准 6.3）

给出了参考性纯度分析的定义及来源。

明确了当表述参考性纯度分析结果时，数据中任何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，要么对偏倚进行校正。

给出了高纯气体纯度的量化方式（使用技术指标）及其来源（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）以及未检出杂质不确定度的表述方式。

（4）不进行纯度分析（标准 6.4）

对于既不关键也不重要的杂质，则无须进行分析。

（5）未检出（但预期可能存在）杂质的物质的量分数的估算（标准 6.5）

规定了当进行溯源性或参考性纯度分析时，如果没有一个更合适和/或更灵敏的分析方法，未检出（但预期可能存在）杂质的物质的量分数的估算方法和不确定度计算方法。

7.纯度数据的使用

标准第 7 章分别给出了以物质的量分数、质量分数和体积分数表示的主组分的纯度计算及其不确定度计算公式，如果纯度需要以其他的量给出，应按照 ISO 14912 进行数据的换算和不确定度评估。

8.置信区间

第 8 章给出了杂质的分数接近 0 或接近 1 时置信区间的计算方法，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。并且，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，不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），此时使用 beta 分布作为目标组分分数的概率密度函数的近似函数。

对该部分实例的计算内容，进行了数据验证，见本文件第三章（1）验证实验一。

9.证书

标准第 9 章首先明确，证书应按 ISO 6141 进行编制，并明确，置信区间的概率分布对称时证书应按 ISO 6141 进行编制足够，当不对称时，证书的内容应，并以及示例。

三、试验验证的分析、综述报告,技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

（一）试验验证的分析、综述报告

（1）验证试验一

①验证内容

标准第 8 章描述了当杂质分数接近于 0 时即气体浓度与不确定度的比值小于 4，假设概率为 95%，正态分布置信区间的下限有很大概率低于 0，因此适用不对称的 beta 分布模拟概

率和比例，并提供了可用公式。标准起草小组查阅相关资料，确保标准第 8 章中提供的 beta 分布相关公式的准确性，同时对所提供的计算实例进行验证，确保其正确性。验证过程如下：

②验证过程

标准 8.2 中给出 $\mu = 100 \cdot 10^{-6} \text{ mol mol}^{-1}$ ， $\sigma = 30 \cdot 10^{-6} \text{ mol mol}^{-1}$ 将其带入到标准中公式(12)

与公式(13)中，得到

$$\alpha = \left(\frac{1-\mu}{\sigma^2} - \frac{1}{\mu} \right) \mu^2 = \left[\frac{1-100 \times 10^{-6}}{(30 \times 10^{-6})^2} - \frac{1}{100 \times 10^{-6}} \right] \times (100 \times 10^{-6})^2 = 11.1099 \approx 11.11$$

$$\beta = \alpha \left(\frac{1}{\mu} - 1 \right) = 11.1099 \times \left[\frac{1}{(100 \times 10^{-6})} - 1 \right] = 111087.8901 \approx 111088$$

标准指出，得到 α 与 β 后，接下来应使用累积 beta 概率分布函数的逆函数，（如 EXCEL 表格中的 BETAINV（）函数），对于概率对称的置信区间和 95% 的覆盖概率，分位数的概率分别为 0.025（=2.5%）和 0.975（=97.5%）。则在 EXCEL 表中输入 =BETAINV（0.025,11.11,111088）与 =BETAINV（0.975,11.11,111088），分别得到 $q_{0.025} = 50.12 \cdot 10^{-6}$ 与 $q_{0.975} = 166.81 \cdot 10^{-6}$

③结论

起草小组通过采用标准中给出的公式，重新验证了计算实例，则最终得到了 95% 置信区间的下界和上届 $[50.12 \text{ nmol mol}^{-1}; 166.81 \text{ nmol mol}^{-1}]$ ，与标准中给出结果的一致，说明标准中给出的计算实例无误。

(2) 验证试验二

①验证内容

标准附录 A.2 注 2 中指出：“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收系数 α ，根据该系数可以计算横截面为 $\sigma = \alpha/N$ ”以及“小分子的谱线强度数据可在 Hitran 或 Geisa 等数据库中获得”。

本验证过程拟验证是否如标准所描述，在上述库中可查询到相关数据，为用户做好指导性工作。

②验证过程

美国国家标准与技术研究所（NIST）数据库：<https://webbook.nist.gov/chemistry/>。从该数据库中可查询物质的定量傅里叶红外光谱，在光谱的每个波数处，通过如下公式计算吸光

系数 α :

$$I_t(\nu) = I_0(\nu)10^{-acI}$$

其中 I_t 与 I_0 分别表示透射光强度和入射光强度， c 表示样品中物质的量分数（ $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ）， l 表示路径长度（米）。

不确定度用采用扩展不确定度

$$U = ku_c$$

合成标准不确定度 u_c 由实验确定，且 $k = 2$ 。

当吸光系数大于 $1 \times 10^{-4} (\mu\text{mol}/\text{mol})^{-1} \text{m}^{-1}$ 时，扩展不确定度即可理解为相对标准不确定度。当吸光系数小于 $1 \times 10^{-4} (\mu\text{mol}/\text{mol})^{-1} \text{m}^{-1}$ 时，每个吸光系数 α 的扩展不确定度可用下式计算：

$$U \approx 2(Ba^2 + Ca + D)^{1/2}$$

高分辨率传输（HITRAN）数据库：<https://hitran.org/>

大气光谱信息管理和研究（GEISA）数据库：<https://geisa.aeris-data.fr/>

太平洋西北国家实验室（PNNL）数据库：<https://www.pnnl.gov/>

③结论

起草小组验证了该内容的真实性与可靠性，分别登录上述数据库进行验证，在本编制说明中给出数据库网址，验证了标准中吸收截面的数据获得的方式。

（二）技术经济论证

当前，冶金、电子、医疗、石油化工、以及近年来逐渐扩大用量的环境监测都已成为校准混合气体行业的主要用户。2022年全球校准混合气体市场规模达到45.71亿元，中国校准混合气体市场规模达到5.6亿元。依据市场历史趋势并结合市场发展趋势，预测到2028年全球校准混合气体市场规模将达到66.85亿元。在制备校准混合气体的过程中，原料气的纯度是关键因素，所用原料气的纯度及其中杂质可能会对最终混合气的组分含量及其不确定度产生重要影响。进行原料纯度分析是保证校准混合气定值准确及溯源性的重要要素。

本标准的实施一方面可推动校准气体制备工业的发展；另一方面，可进一步保证为用户提供准确可靠的校准气体，从而有利于校准气体应用领域的发展，逐步缩小和国外发达国家的差距。

(三) 预期的经济效益、社会效益和生态效益

校准用混合气体在推动我国工业、环保、科研等领域的发展起到不可或缺的重要作用，本次制定与国际标准接轨，给出了校准用混合气体制备过程中的原料纯度分析及使用要求，可规范校准混合气体制备过程中的原料分析及使用，有助于校准混合气体溯源性保证，避免不必要的分析工作，推动校准混合气体制备工业的发展，具有良好的社会和经济效益。同时，本标准的实施能够有效减少原料分析及使用中的失误，避免不必要的原料浪费，减少不合格品的重新处理，间接的促进的生态环境的发展，具有一定的生态效益。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

关于气体的纯度分析和数据处理相关的国际标准有 ISO 19229-2019，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。我国相关的标准为 GB/T 38521-2020《气体分析 纯度分析和纯度数据的处理》，为 ISO 19229-2015 等同转化翻译而来，目前该标准已经修订为 ISO 19229-2019，在技术和内容上都做了较大程度的修订。

五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

本标准等同采用国际标准 ISO 19229:2019《气体分析 纯度分析和纯度数据的处理》，为合规采用 ISO 国际国外标准。

六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

暂无。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

暂无。

八、涉及专利的有关说明

本标准无涉及专利。

九、实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

本标准等同采用 ISO 标准，本次制定的内容已经具有较广泛的应用范围，具有可靠的技术措施保证，建议本标准发布 6 个月后实施。

十、其他应予说明的事项

暂无。