



中华人民共和国国家标准

GB/T 41752—2022

气体分析 分析偏倚的研究与处理

Gas analysis—Investigation and treatment of analytical bias

(ISO 15796:2005, MOD)

2022-10-12 发布

2022-10-12 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	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 符号	2
5 仪器漂移相关的偏倚	3
5.1 原理	3
5.2 稳定性监测	3
5.3 漂移修正	5
6 样品组成引起的偏倚	8
6.1 总则	8
6.2 局部偏倚的处理	9
6.3 超出规定测量范围的偏倚处理	17
7 基质干扰的处理	21
7.1 通则	21
7.2 实例 A	21
7.3 实例 B	21
7.4 实例 C	21
附录 A (规范性) 趋势检验的关键值	22
附录 B (资料性) 不确定度问题	23
B.1 重复测量之间相关性的说明	23
B.2 未修正偏倚的说明	24
参考文献	25
表 1 按时间排序的漂移对照数据	6
表 2 修正系数差值	7
表 3 推荐的偏倚修正措施	8
表 A.1 5.2.3 中的统计趋势检验的关键值	22

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。

本文件修改采用 ISO 15796:2005《气体分析 分析偏倚的研究与处理》。

本文件与 ISO 15796:2005 相比做了下述结构调整：

——增加了规范性引用文件一章；

——将 5.2.1.1 及 5.2.2.1 中的符号说明调整至第 4 章。

本文件与 ISO 15796:2005 的技术差异及其原因如下：

——将正文中代表平均值的尖括号(例如 $\langle x \rangle$)更改为上划线(例如 \bar{x})，原因为上划线为我国通用的平均值符号表达方式；

——将术语“溯源性”更改为“计量溯源性”，术语“溯源性”来自于旧版 VIM 中术语“traceability”，新版 VIM 中已将该术语修订为“metrological traceability”；

——将“乘性漂移修正”中“ $d > 2u[d]$ ”更改为“ $d \leq 2u[d]$ ”(见 5.3.3)，此处为勘误；

——更改了公式(32)(见 6.2.3.3)，此处为勘误；

——更改了公式(39)(见 6.3.4)，此处为勘误。

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：中国测试技术研究院化学研究所、昊华气体有限公司西南分公司、中国石油天然气股份有限公司规划总院、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院、国网江西省电力有限公司电力科学研究院、厦门市计量检定测试院、晋城市综合检验检测中心、中国计量科学研究院、成都理工大学、重庆市计量质量检测研究院、中国环境监测总站、四川大学、西南化工研究设计院有限公司、四川中测标物科技有限公司、四川凯乐检测技术有限公司、安徽达航科技有限公司。

本文件主要起草人：杨嘉伟、王滨、李志昂、代妍、黄葵、陈雅丽、王维康、袁方、周理、张婷、李晓红、刘平、董璇、王强、王德发、许淑霞、徐阳、胡德龙、谭丽、杨婧、李成辉、邓凡锋、王显建、熊华竞、杨森滔、邓文清、谭依玲、何炜。

引 言

计量溯源性是气体分析中质量保证的关键。计量溯源性通常指通过文件规定的不间断的校准链,将测量结果与测量参考标准联系起来特性。如果一个测量结果通过不间断的比较链证明其无显著性偏倚,则说明该测量结果在规定的不确定度范围内具有计量溯源性。计量溯源性通过具有明确测量浓度范围和基质组成的分析程序来体现,而非单次测量结果。通过某个分析程序测量相关组分已溯源的代表样品,如果可以证明测量结果没有偏倚,或者偏倚已被修正,那么该分析程序可视为具有计量溯源性。代表样品可以是参考混合气体,也可以是使用参考分析程序进行平行测量的特定样品。

“偏倚”是我们通常所说的“系统误差”的估计值。“系统误差”与“随机误差”一起组成测量误差。“系统误差”指在重复测量中保持不变或按可预见方式变化的测量误差的分量,一般由分析程序的不完善引入,对于已知的系统误差可采用修正补偿。ISO 15796 针对气体分析中常见的“偏倚”类型分别给出了相应的研究与处理方法,对于广大气体分析领域工作者来说具有显著的指导作用。

在本文件中,术语“浓度”包括两种含义:

- 作为气体组成分析中的通用术语,代替术语“含量”(见 ISO 7504^[4]);
- 作为气体组成分析中特定待测量的通用替代用语,如:特定待测物的质量浓度或摩尔分数(见 ISO 7504^[4])。

气体分析 分析偏倚的研究与处理

1 范围

本文件描述了使用参考混合气体或参考分析程序分析和修正气体分析程序中的偏倚(系统误差),以及评定修正值不确定度的通用方法。

分析程序偏倚的主要来源(和影响因素)是仪器漂移和基质干扰,通常随待测物浓度的不同而变化。因此,本文件描述了以下两种方法:

- 稳定性有限的分析系统的漂移分析与修正;
- 对于气体样品组成确定的稳定的分析系统,其偏倚经过研究和掌握后,可在后续的方法开发和方法确认研究中得以运用。

本文件确立了适用于分析系统影响的两种程序:

- a) 追溯观测到的偏差模型并修正其影响;
- b) 平均化系统影响并扩大不确定度。

通常情况下,第一种程序工作量更大,但可以获得更小的不确定度。

为使用方便,本文件描述的方法均用于分析气体组成的程序,例如,混合气体中特定待测物浓度的测量程序。这些方法同样适用于气体分析相关的纯气或混合气体的物理或化学性质的测量。

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。

GB/T 6379.3 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第3部分:标准测量方法精密度的中间度量(GB/T 6379.3—2012,ISO 5725-3:1994, IDT)

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

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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

偏倚 bias

系统误差的估计值。

注:由于无法确切了解被测量的真值,系统误差无法准确测定,只能使用参考值进行估计。

3.2

修正 correction

对未修正的测量结果进行调整以补偿系统误差的程序。

注1:对未修正的测量结果进行调整以补偿系统误差的程序。由于系统误差不能完全知道,因此这种补偿并不完全。

注2:在 ISO/IEC Guide 99^[5]中,该术语含义不同。