

# GB/T 41752-2022《气体分析 分析偏倚的研究与处理》 中的关键问题探讨

熊华竞<sup>1</sup> 袁华明<sup>2</sup> 薛元<sup>1</sup> 苏丹<sup>1</sup> 田承熙<sup>1</sup> 王维康<sup>1\*</sup>

(1. 中国测试技术研究院; 2. 四川中测标物科技有限公司)

**摘 要:** 本文对GB/T 41752-2022《气体分析 分析偏倚的研究与处理》的核心技术问题“偏倚”进行了深入探讨。立足标准关键技术内容,结合计量和统计相关知识,对标准中提出的偏倚研究与处理方法进行了详细的解读与分析。着重介绍测量结果偏倚修正相关的分析流程,详细讨论了偏倚的识别、研究、处理等步骤中的技术关键点,以及不同偏倚类型对应的修正方法。由此,以期分析偏倚的研究处理方法能够得到推广使用,提高我国分析水平和数据质量。

**关键词:** 计量,统计,测量结果,偏倚修正

DOI编码: 10.3969/j.issn.1674-5698.2023.09.011

## Discussion on Key Issues of GB/T 41752-2022, *Gas analysis* —*Investigation and treatment of analytical bias*

XIONG Hua-jing<sup>1</sup> YUAN Hua-ming<sup>2</sup> XUE Yuan<sup>1</sup>  
SU Dan<sup>1</sup> TIAN Cheng-xi<sup>1</sup> WANG Wei-kang<sup>1\*</sup>

(1. National Institute of Measurement and Testing Technology; 2. Sichuan Zhongce Biaowu Technology Co., Ltd.)

**Abstract:** This paper discusses the core technical issue “bias” of GB/T 41752-2022, Gas analysis—Investigation and treatment of analytical bias. Based on the key technical content of the standard, combined with the relevant knowledge of measurement and statistics, this paper interprets and analyzes the research and treatment methods on bias in the standard document in detail. It focuses on the analysis process related to bias correction of measurement results, and discusses the technical key points in the steps of identification, research, and treatment of bias and the corresponding correction methods for different types of bias. As a result, it is expected to promote the use of biased research and treatment methods of bias and improve the level of analysis and data quality.

**Keywords:** metrology, statistics, measurement result, bias correction

**基金项目:** 本文受成都市重大科技应用示范项目“燃料电池用氢气燃料质量检测量值溯源关键计量测试技术研究及应用示范”(项目编号: 2022-YF09-00045-SN)资助。

**作者简介:** 熊华竞, 硕士, 工程师, 主要从事化学计量及标准化研究。

王维康, 通信作者, 博士, 副研究员, 主要从事化学计量及标准化研究。

## 1 研究背景

随着科技的不断发展,科学研究也进入了前所未有的大数据时代。为了更好地评价科研实验的可行性与可控性,引入统计学理论对大量实验数据有效分析而做出评价<sup>[1-3]</sup>。由于实验测量过程涉及“人、机、料、法、环”等影响因素而导致实验结果存在测量误差,其由系统误差与随机误差组成。系统误差通常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分量。相对地,随机误差则是在重复测量中按不可预见方式变化的测量误差分量<sup>[4,5]</sup>。对分析人员而言,减少测量误差,从而使得测量结果尽量接近(约定)真值是一项关键的研究内容。对于随机误差,通过适当的质量控制手段可以显著减小,直观表现为测量重复性变小。但系统误差,则必须借助一定的方法研究后才能得到和修正<sup>[6-8]</sup>。

2022年10月,GB/T 41752-2022《气体分析 分析偏倚的研究与处理》(以下简称标准)发布,该标准修改采用国际标准ISO 15796《Gas analysis—Investigation and treatment of analytical bias》,重点关注气体分析中“偏倚”的研究与处理方法,

“偏倚”即是系统误差的估计值。通常,分析人员关心测量系统的偏倚,包括分析方法的不完善、分析仪器的不稳定、样品基体的干扰等等。为研究此类偏倚,标准提出使用“漂移

受控混合气体”来分析测量系统的偏倚。“漂移受控混合气体”即组成极其稳定的混合气体,比如:有证气体标准样品/物质,这类混合气体组成在有效期内足够稳定,其测量结果可以排除样品组成变化的影响,此时测量结果的偏倚可认为全部由测量系统

引起。由此,对偏倚的研究与处理分为两种方法:第一种方法,在实验室数据不经偏倚修正情况下,对测量系统的偏倚进行研究,将其不确定度纳入合成测量不确定度;第二种方法,通常仅针对稳定的分析系统,修正实验室数据偏倚并评定偏倚的

不确定度。在日常工作中,往往采取第一种方法,将测量结果不确定度扩大。相较之下,为使测量结果更接近于约定真值,第二种方法更为合适,也是本文的研究内容。

## 2 研究内容

气体样品分析准确与否,直接受测量系统影响。同时,对于测量系统的分析不仅针对单个影响因素分析,还需综合分析测量结果,通过统计分析工具对测量数据进行全面地、科学地、系统地评价,评估整个测量系统的水平。本文针对气体分析测量系统详细讨论了其潜在漂移以及引起显著性漂移时应采取的测量结果偏倚修正方法。

如图1所示,为保证测量系统的准确性,应定期测量漂移受控混合气体,将其测量结果记录、绘制控制图并保证控制数据连续不间断。以此方法对测量系统实行质量控制,通过观察数据在控制限内是否呈现明显趋势变化来判断系统是否稳定。此外,利用连续数据间差异的统计检验也可判断系统是否存在显著趋势变化。当发生显著性变化时,应对测量系统进行调整或校准后方可重新使用,需基于漂移受控混合气体的测量结果变化趋势来判断漂移类型(加性偏倚、乘性偏倚),从而选用相应方法修正测量结果的偏倚。

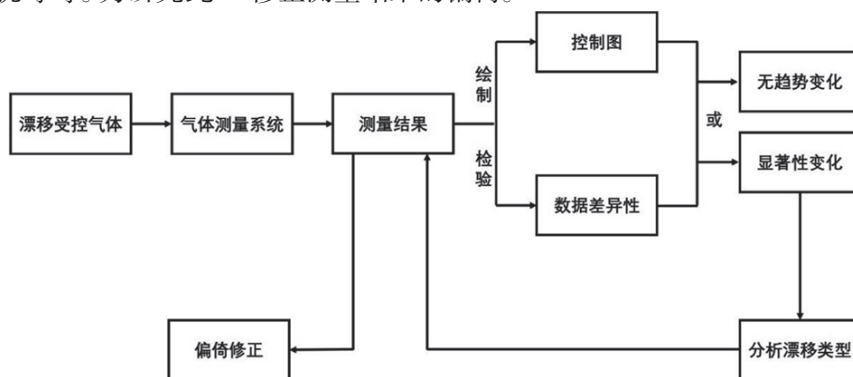


图1 气体分析测量系统偏倚修正流程图

## 3 分析与讨论

### 3.1 稳定性监测

稳定性监测主要体现于相对变化,因而无需

知道漂移受控混合气体的准确浓度,只要气体组成足够稳定即可。漂移受控混合气体的分析结果可用于判断分析系统是否稳定。并且,稳定性分析可采用浓度数据(直读仪),也可响应值数据(指示仪)。例如:气相色谱直接给出的是响应值,进行稳定性分析时不需要将标准样品/物质响应值转化为浓度值。本文根据标准,以常规控制图和统计检验两种方法为基础进一步探讨相关内容。

### 3.1.1 常规控制图

为了保证稳定性监测的质量,标准中“5.2.2 使用常规控制图”提及控制图方法进行确认但仅有文字描述,本文引用GB/T 17989.2-2020《控制图第2部分:常规控制图》中内容略做探讨。如图2所示,这里的中心线即标准中的平均浓度(或响应)线,控制限为 $\pm 1$ 倍标准差线、 $\pm 2$ 倍标准差线(警戒限), $\pm 3$ 倍标准差线(行动限)。所有分析结果(浓度值或响应值)均绘制到图中,正常情况下所有绘制的点均应处于上下控制限内,观察这些绘制点的规律,可以判断分析结果是否存在变异,从而判断分析系统是否存在异常(是否稳定),当控制图中数据呈单调递减或单调递增则表明分析系统存在漂移。

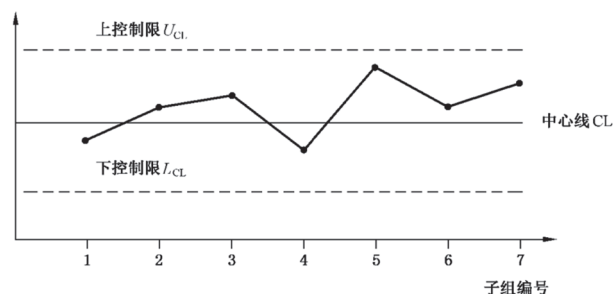


图2 控制图示例<sup>[9]</sup>

### 3.1.2 统计趋势检验

基于统计学中逐差法对漂移受控数据进行趋势性分析,标准中“5.2.3统计趋势检验”提到“当一组数据中连续的值独立(且满足正态分布),则 $\Delta^2 \approx 2s^2$ 。当 $\Delta^2 < 2s^2$ 时,说明这些连续的值两两间的差异比从正态分布随机抽取的值之间的差异更小。”其中,为便于更好地理解所涉及到的相关式(1)和式(2),本文对公式进行推导并探讨。

$$\Delta^2 = [(x_1 - x_2)^2 + (x_2 - x_3)^2 + \dots + (x_{N-1} - x_N)^2] / (N-1) \quad (1)$$

$$s^2 = [(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_N - \bar{x})^2] / (N-1) \quad (2)$$

将式(1)展开可得式(3)

$$\Delta^2 = 2 \times \left[ \left( \frac{1}{2} x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_{N-1}^2 + \frac{1}{2} x_N^2 \right) - (x_1 x_2 + x_2 x_3 + \dots + x_{N-1} x_N) \right] / (N-1) \quad (3)$$

将式(2)展开可得式(4)

$$s^2 = \left[ \frac{N-1}{N} \times (x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2) - \frac{x_1 x_2 + x_1 x_3 + \dots + x_M x_N}{N} \right] / (N-1); M \neq N \quad (4)$$

对于式(4),在所有数据满足正态分布且随机抽取数据的情况下,可以近似认为所有抽取的数据无差别,即 $x_1 x_2 = x_1 x_3 = \dots = x_M x_N$ ,所以可简化为式(5)

$$s^2 \approx [(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2) - (x_1 x_2 + x_2 x_3 + \dots + x_N x_{N-1})] / (N-1); M \neq N, N \text{ 足够大} \quad (5)$$

比较式(3)和式(5),可知 $\Delta^2 \approx 2s^2$ 。但是,当 $\Delta^2 < 2s^2$ 时,观察式(1)和式(2),此时 $(x_{N-1} - x_N) < (x_N - \bar{x})$ ,说明存在若干组连续数据的间隔小于随机分布的情况,即存在单调递增或递减的情形,也就说明分析系统不稳定。

## 3.2 偏倚修正

### 3.2.1 分析方法

标准中“5.3.1 通则”介绍了修正仪器漂移的通用方法“黑箱”,其含义即忽略分析系统复杂的内部结构和运行原理,将测量系统视为一个内部未知的箱子,输入分析物的真实浓度(真值),输出分析物的测得浓度(测得值)(如图3所示),采用在描述测量的“误差方法”中,这两者的差值即为系统误差(偏倚)+随机误差。当测量次数足够多的情况下,平均值(此时可认为是测得值的数学期望)随机误差等于零,此时差值即为偏倚。



图3 分析系统黑箱示意图

黑箱方法适用于绝对法,例如:已知分析物浓度(约定真值),直接测定该分析物浓度可得到浓度测定值,从而可以通过计算差值求得偏倚。因此,已知被测响应值与分析物浓度之间关系时,乘上(或加上)某个固定的修正系数即可将相应响应值转化为浓度,因而属于绝对法。当分析物浓度与被测响应关系未知时,需参考混合气体建立分析系统被测响应与浓度之间的关系(如:校准曲线方程),随后与目标分析物的响应相比较,才能得到目标分析物的浓度测定值,因而属于比较法。

### 3.2.2 加性漂移

$$x(t, \text{real}) = x(t) - \delta(t) \quad (6)$$

式中,  $x(t)$  为待测物测得浓度值;  $x(t, \text{real})$  为待测物真实浓度值;  $\delta(t)$  为偏倚与时刻拟合修正曲线。

$$u^2[x(t, \text{real})] = u^2[x(t)] + u^2[\delta(t)] \quad (7)$$

式中,  $u[x(t, \text{real})]$  为修正后测量结果的不确定度;  $u[x(t)]$  为分析过程引入的不确定度分量;  $u[\delta(t)]$  为修正曲线引入的不确定度,对标准中表述“对于确定该修正曲线的一系列差值的残差分散度的估计”进行说明,因为修正曲线由一系列差值与对应时刻使用最小二乘法拟合得到,修正值即为修正曲线在该点的残差,使用贝塞尔公式可计算得到所有残差的无偏估计值,即为残差的标准偏差(即为分散度),为A类不确定度评定。

根据标准中“5.3.2加性漂移修正”介绍相关内容,偏倚以加和的方式叠加到测量结果上,因而称为加性漂移。“对于给定的分析物,若不同浓度水平上的偏倚相同,则可通过测定包含已知浓度该分析物的样品获得其偏倚随时间的函数,从而其他样品中该分析物的测量结果可以通过减去此偏倚得以修正。”这里给出偏倚修正的原则,即对于同一种分析物,假定在不同浓度水平上的偏倚相同,通过测定包含已知浓度该分析的样品(比如:该分析物的有证标准物质/标准样品),可以得到偏倚(测得值减去标称值的期望)随时间的函数。因为假定不同浓度水平的偏倚相同,则其他样品中该分析的测量结果可以直接减去此偏倚,从而得以修正。如图4所示,将所有差值按对应的时刻作图,得到大量散点,依据最小二乘法将这些散点拟合为

曲线,即得到加性偏倚与时刻关系的修正曲线。在此时间段内的其他混合气体中的对应分析物的浓度测量结果即可通过减去此线性方程上对应时刻的浓度值得以修正。由此可知,修正后测量结果的不确定度如式(7)。

### 3.2.3 乘性漂移

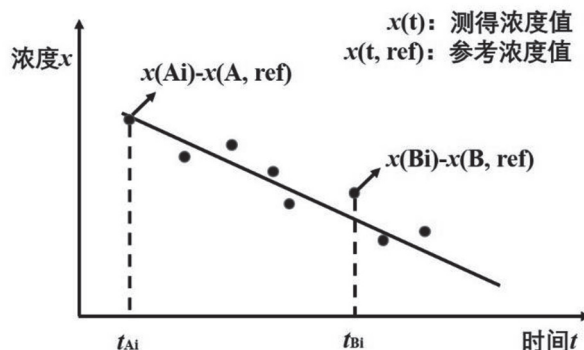


图4 修正曲线  $\delta(t)$  示意图

$$x(t, \text{real}) = x(t)/Q(t) \quad (8)$$

式中,  $x(t, \text{real})$  为待测物浓度真实值;  $x(t)$  为待测物测量浓度值;  $Q(t)$  为  $t$  时刻因漂移产生的修正因子。

$$u_r^2[x(t, \text{real})] = u_r^2[x(t)] + u_r^2[Q(t)] \quad (9)$$

式中,  $u[x(t, \text{real})]$  为修正后测量结果的不确定度;  $u_r[x(t)]$  为分析过程引入的不确定度;  $u_r[Q(t)]$  为修正因子引入的不确定度。

$$u^2[d_{A,B}(t)] \approx u_r^2[x_A(t)] + u_r^2[x_{A,\text{ref}}] + u_r^2[x_B(t)] + u_r^2[x_{B,\text{ref}}] \quad (10)$$

式中,  $u[d_{A,B}(t)]$  为A与B气体修正因子差值的标准不确定度;  $x_A(t)$  为时间内气体A的浓度拟合曲线;  $x_B(t)$  为时间内气体B的浓度拟合曲线;  $x_{A,\text{ref}}$  为气体A的参考浓度;  $x_{B,\text{ref}}$  为气体B的参考浓度。

乘性漂移和加性漂移部分内容相似,将偏倚修正方法由加上修正值改为乘修正因子。如图5所示,本文以两种“漂移受控混合气体”由同一套分析系统分析为例分析,如:经过  $(t_i - t_0)$  h,将按时间序列测得浓度进行线性拟合可以得到该段时间内气体A的浓度拟合曲线  $x_A(t)$  与气体B的浓度曲线  $x_B(t)$ 。而后同参考浓度  $x_{A,\text{ref}}$ 、 $x_{B,\text{ref}}$  相结合得到修正因子  $Q_A$  与  $Q_B$ ,再利用等效检验来判断修正因子  $Q_A$  与  $Q_B$  是否存在显著性差异,即能否实现两修正因子



间的合并。特别地,若气体A和气体B的修正因子之间没有显著性差异(即 $d \leq 2u[d]$ ),这里 $2u[d]$ 指的是不确定度全宽,当一系列示值(即 $d$ )均小于2倍不确定度半宽(即 $u[d]$ )时,即这些示值均落在其不确定度范围内,因为本身的价值已小于扩展不确定度,根据统计学概念可以认为值之间没有差异。因此,在无显著性差异前提下,两修正因子按时间序列进行合并即得到合并修正因子 $Q(t)$ ,则修正后的测量不确定度如式(9)。

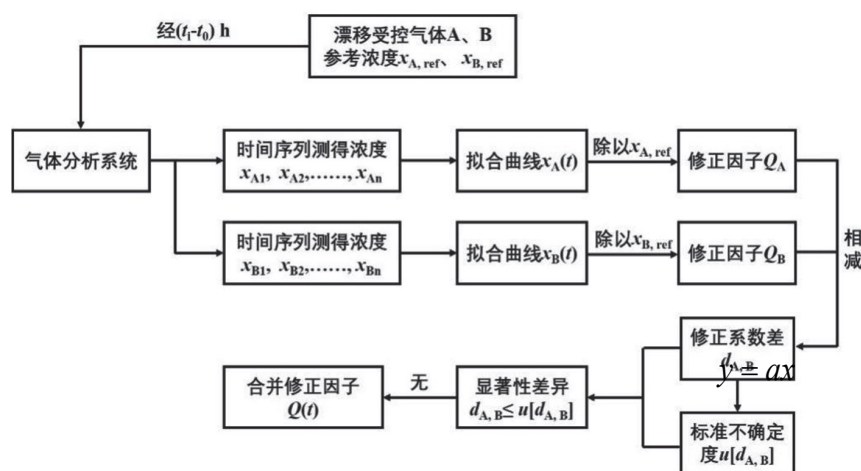


图5 乘性漂移合并修正因子 $Q(t)$ 示意图

此外,对于显著性差异判定中重要参数 $u[d_{A,B}(t)]$ 由式(10)可求得,对标准中提到的“由于修正因子非常接近,可以用相对不确定度代替绝对不确定度”,即当 $x_A(t)/x_{A,ref} \approx 1$ , $x_B(t)/x_{B,ref} \approx 1$ 时,为便于更好理解式(10)对其进行推导如下:

$$\begin{aligned} u^2[d_{A,B}(t)] &= u^2\left[\frac{x_A(t)}{x_{A,ref}}\right] + u^2\left[\frac{x_B(t)}{x_{B,ref}}\right] \\ &= u_r^2\left[\frac{x_A(t)}{x_{A,ref}}\right] \times \left[\frac{x_A(t)}{x_{A,ref}}\right] + u_r^2\left[\frac{x_B(t)}{x_{B,ref}}\right] \times \left[\frac{x_B(t)}{x_{B,ref}}\right] \\ &\approx u_r^2\left[\frac{x_A(t)}{x_{A,ref}}\right] + u_r^2\left[\frac{x_B(t)}{x_{B,ref}}\right] \\ \text{其中} \left[\frac{x_A(t)}{x_{A,ref}}\right] &\approx 1, \left[\frac{x_B(t)}{x_{B,ref}}\right] \approx 1 \end{aligned}$$

### 3.2.4 漂移补偿方法选择

标准中“5.3.2和5.3.3”节分别规定了基于加法和乘法模型的两种漂移补偿方法。通常仅有一

种方法适用,或者两种方法均不适用。漂移的模型很多,加法补偿适用于零阶的情况,比如:基线响应上下波动。乘法补偿适用于一阶的情况,比如:仪器信号线性衰减,因为这两种模型不同,一般仅能适用其中一种。如果出现非线性漂移,则这两种模型都不适用。如果在某种特殊情况下两种方法均适用,此时应选用修正不确定度较低的方法。这里尝试解释下这种特殊情况,式(11)和式(12)分别为漂移补偿的加法模型和乘法模型:

$$y = x + a \quad (11)$$

$$y = ax \quad (12)$$

式(11)和式(12)中, $a$ 为修正系数; $x$ 为测得值; $y$ 为补偿后的值。

当加法和乘法模型均适用时,即 $y = x + a = ax$ ,则

$$x = \frac{a}{a-1} \quad (13)$$

当测得值与修正系数存在式(13)这种特殊关系时,加法和乘法模型均适用,此时分别评定两个模型修正后的值的不确定度。此时应比较式(14)和式(15)相应计算结果的大小,选择不确定度较小的那个模型。

$$u_{\text{加}}(y) = \sqrt{u^2(x) + u^2(a)} \quad (14)$$

$$u_{\text{乘}}(y) = au(x) \quad (15)$$

## 4 结语

数据分析工作无处不在,任何分析测定中随机误差无法避免但应尽可能减小,而系统误差却应当避免。标准对关于测量系统所得测量结果的“偏倚”相关问题进行了深入探讨。标准说明漂移来源主要包括仪器漂移、基质干扰以及分析物浓度变化,并据此建立针对测量结果的两种偏倚分析方法。在日常工作中,测量结果不进行漂移修正而扩大其不确定度的方式被多数使用,究其原因

(下转第100页)

- photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air[J]. PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 2013,15 (39):16883–16890.
- [20] Nan Zhang, Weijiang He, Zeyi Cheng, et al. Construction of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-scheme heterojunction for photothermal synergistic catalytic decomposition of formaldehyde[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466(15): 143160.
- [21] 王永靖,余良浪,秦琴,等. 室内空气甲醛检测及去除技术的最新进展[J]. 武汉工程大学学报, 2022,44(05):482–489.
- [22] Liang Hanxiao, Zhao Suyu, Su Yuhong. Self enhancement effect and mechanism of potted chlorophytum comosum on formaldehyde removal from air[J]. International Journal of Environmental Research, 2018, 12(3):337–346.
- [23] Shao Yunhai, Wang Yanxin, Zhao Rui, et al. Biotechnology progress for removal of indoor gaseous formaldehyde[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2020,104(9):3715–3727.
- [24] 徐琴如,吴旭阳,姚雨薇,等. 微生物降解甲醛的研究概述[J]. 生物学通报, 2021,56(4):1–5.

( 上接第60页 )

因在于普通分析工作所采用测量系统不够稳定且水平有限而无法控制影响因素对测量结果所造成的偏倚。相对地,对于可控稳定测量系统而言,利用漂移修正的方法能够使测量结果更准确,但该分析方法存在大量数据分析工作导致效率较低。如果科研分析工作对数据结果有更高要求,则应当采用该分析方法以保证每次试验数据具有较高

的可靠性。此外,偏倚研究方法不仅仅局限于气体分析,无论对物理测量还是对化学测定都具有非常重要的意义。将“偏倚”研究的数据分析方法推广到各科研领域,使得数据利用率更高、更充分以及更精确,同时也为与国际化数据分析统计方式接轨打下坚实基础。

#### 参考文献

- [1] 董祺. 测量系统分析方法的研究及应用[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2011.
- [2] 林娜. 测量系统的偏倚和线性分析方法讨论[J]. 工业计量, 2022, 32(02): 8–12+15.
- [3] 胡顺奇. 抽样调查样本偏倚问题探讨[J]. 调研世界, 2014, 07: 49–51.
- [4] 黄德发, 李梅兰. 离子选择性电极标准加入法的测量误差研究[J]. 化学分析计量, 2002, 04: 32–33.
- [5] 毕经亮. 标准测量方法在冶金分析仪器计量性能评价中的应用[J]. 化学分析计量, 2018, 27(02): 92–95.
- [6] 窦艳艳, 任兰, 徐荣, 等. 基于两独立样本均数t检验的标
- 准溶液期间核查方法修正[J]. 化学分析计量, 2015, 24(06): 91–94.
- [7] HAESSELBARTH W. Accounting for bias in measurement uncertainty estimation[J]. Accreditation and quality assurance, 2004, 9: 509–514.
- [8] ATKINSON G, DAVISON R, NEVILL A. Performance characteristics of gas analysis systems: what we know and what we need to know[J]. International journal of sports medicine, 2005, 26(S1): S2–S10.
- [9] GB/T 17989.2–2020, 控制图 第2部分: 常规控制图[S].