

气体测量中的线性拟合



王德发^{1,2}, 李琪, 叶菁^{1,2}, 周枫然¹, 曾武³

1. 中国计量科学研究院, 北京 100029
2. 国家气体产品质量监督检验中心, 北京 100029
3. 中计华量环境科技河北有限公司, 石家庄 050000

【摘要】 气体成分测量中可使用单点、双点、线性等多种校准方法, 线性校准可分为普通线性最小二乘法、加权双变量最小二乘法线性拟合等多种细分方法。对不同文献介绍的上述两种方法进行了比较分析, 并对加权双变量最小二乘法线性拟合中应注意的事项进行了介绍。当测量信号的不确定度已经与气体标准物质的不确定度水平接近, 甚至低于标准物质的不确定度时, 采用加权双变量最小二乘法线性拟合的方法处理测量结果更加合理。使用加权双变量最小二乘法线性拟合时, 权重为标准不确定度平方的倒数, 可采用两步迭代法计算截距和斜率的数值; 采用数值微分法计算截距和斜率的标准不确定度。分析函数和校准函数都可以用于加权双变量最小二乘法线性拟合, 对于被测样品浓度及其不确定度的计算, 采用这两种函数所获得的结果是相同的, 但是在计算不确定度时, 采用分析函数更为简便。

【关键词】 气体; 测量; 线性拟合; 最小二乘法; 标准物质

DOI: 10.12338/j.issn.2096-9015.2022.0100

【引用本文】 王德发, 李琪, 叶菁, 等. 气体测量中的线性拟合 [J]. 计量科学与技术, 2022, 66(10): 3-9.

Linear Fitting in Gas Measurement

WANG Defa^{1,2}, LI Qi, YE Jing^{1,2}, ZHOU Fengran¹, ZENG Wu³

1. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China
2. National Gas Product Quality Supervision and Inspection Center, Beijing 100029, China
3. Zhongjihualiang Environmental Technology Hebei Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China

【Abstract】 Various calibration methods such as single-point, double-point, and linear can be used in gas composition measurements, and linear calibration can be divided into various subdivision methods such as ordinary linear least squares and weighted bivariate least squares linear fitting. In this paper, the above two methods introduced in different literatures are compared and analyzed, and the matters that should be noted in the weighted bivariate least squares linear fitting are introduced. When the uncertainty of the measured signal is already close to or even lower than the uncertainty level of the gas standard, it is more reasonable to use the weighted bivariate least squares linear fitting method to process the measurement results. When using the weighted bivariate least squares linear fit, the weights are the reciprocal of the squared standard uncertainty, and the values of the intercept and slope can be calculated using the two-step iterative method; the standard uncertainty of the intercept and slope is calculated using the numerical differentiation method. Both analytical and calibration functions can be used for weighted bivariate least squares linear fitting. For the calculation of the measured sample concentration and its uncertainty, the results obtained by using these two functions are the same, but it is easier to use the analytical function when calculating the uncertainty.

【Key words】 gas, measurement, linear fitting, least square method, reference materials

0 引言

标准物质被称为化学测量的“砝码”^[1], 在化学

测量中常常用于对测量结果的校准, 线性回归拟合校准(简称线性校准)在化学测量中有广泛的应用^[2]。

基金项目: 中国计量科学研究院基本科研业务费重点领域项目(AKYZD2008)。

作者简介: 王德发(1977-), 中国计量科学研究院副研究员, 研究方向: 气体计量, 邮箱: wangdf@nim.ac.cn。

气体成分测量是化学测量的一个重要分支,相关标准指出,单点校准^[3]、双点校准和多点校准^[4]都可以用于气体成分的测量。多点校准包括:线性校准、二次多项式校准、三次多项式校准、幂函数校准及指数函数校准,其中线性校准在多点校准中使用的最为广泛,例如可以用于气体中硫化物的测量^[5]、工作场所空气中环氧乙烷测定等^[6]。JJF 1507-2015^[7]对线性校准进行了细化分类,包括:普通线性最小二乘法、标准加入普通线性最小二乘法、加权线性最小二乘法和双变量线性回归模型。已有文献对普通线性最小二乘法进行了说明^[8-9],一些文献则介绍了使用加权双变量最小二乘法线性拟合进行气体测量结果的校准^[10-11]。气体领域的国际计量比对,例如 CCQM-K120 空气中二氧化碳^[12]和 CCQM-K82 空气中甲烷^[13]在进行测量数据处理时,就采用了加权双变量最小二乘法线性拟合。对于气体成分测量而言,这两种线性拟合方法的差异,以及使用中应该注意哪些事项还缺乏比较和说明。本文基于普通线性最小二乘法和加权双变量最小二乘法线性拟合的原理,对两种方法的差异进行比较分析,并在此基础上讨论加权双变量最小二乘法线性拟合使用时的一些注意事项,以期这两种校准方法的选择和使用提供参考。

1 普通线性最小二乘法与加权双变量最小二乘法线性拟合

1.1 参考标准的不确定度贡献

虽然普通线性最小二乘法在线性校准中使用的最为广泛,但是 JJF 1507-2015^[7]指出,其应用前提是:1)各参考点测量信号具有方差齐性;2)参考标准的量值具有可靠的不确定度,且相对于测量信号的不确定度,参考值的不确定度较小,可忽略不计。随着气体成分测量方法和测量仪器的发展进步,现在基于光谱吸收和气相色谱等原理的仪器都具备了较高的精密度^[14-15],仪器示值的精密度已经与气体标准物质的不确定度水平接近,甚至好于已经批准发布的一些气体国家有证标准物质的不确定度水平。例如,在国家标准物质资源共享平台检索氮中甲烷气体标准物质,显示不同批号的有证标准物质,其相对扩展不确定度通常为 1%、1.5% 和 2%,在这种情况下, JJF 1507-2015^[7]中指出的普通线性最小二乘法使用的前提 2)就很难得到满足。

欧洲分析化学组织(EURACHEM)和国际分析

化学溯源性合作组织(CITAC)联合发布的指南文件^[9],对于普通线性最小二乘法线性校准结果的不确定度来源进行了分析,提出了 4 种主要不确定度来源需要考虑:1)测量信号的随机性变化;2)参考值赋值时随机效应导致的误差;3)连续稀释等造成的系统性偏移;4)线性假设未必有效。其中,对于参考值随机效应的不确定度贡献,指南也提出该不确定度与系统响应值的不确定度相比通常是小的,因此可以忽略;具体某个参考值引入的不确定度贡献可以用该参考值的标准不确定度除以参考点的个数。GB/T 33318-2016^[5]采用了与指南文件相似的办法,但更加简化,直接使用参考值的标准不确定度作为参考标准的不确定度贡献。这两种处理方法虽然考虑了参考标准的不确定度贡献,但是不确定度合成时,仅仅简单的将该不确定度加入,缺乏系统性的测量模型,不能充分说明这种不确定度合成方式的合理性。此外,如果考虑参考值存在随机效应,那么在线性回归拟合时,获得的截距和斜率就有可能受到参考值不确定度的影响,而在普通线性最小二乘法中,计算截距和斜率的数值及其不确定度时,都没有考虑参考标准的不确定度贡献。

ISO 6143:2001^[10]介绍了加权双变量最小二乘法线性拟合的方法,该方法的使用前提包括:1)不同参考标准中的目标组分之间没有较大的相关性,若存在显著的相关性(如来源于同一瓶高浓度标准动态稀释法制备),则需要考虑他们之间相关性的不确定度贡献;2)测量信号的不确定度没有被低估;3)没有其它来源的重大影响,例如仪器的偏倚或者基体效应;4)线性拟合的假设符合实际情况。

加权双变量最小二乘法线性拟合的原理是:对于每一个被确定的参考点 (x_i, y_i) ,其校正点 (\hat{x}_i, \hat{y}_i) 为相应的加权残差平方和 s 最小的点,这里的加权残差平方和由 x_i 和 y_i 不确定度平方的倒数加权得到,如式(1)所示。

$$s = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(\hat{x}_i - x_i)^2}{u^2(x_i)} + \frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{u^2(y_i)} \right] \quad (1)$$

式中, x_i 代表参考标准的量值; y_i 代表该参考标准的测量信号。对于线性拟合,校正点 (\hat{x}_i, \hat{y}_i) 满足一次线性函数方程,所有校正点都落在一条直线上。ISO 6143:2001^[10]将函数方程分为分析函数和校准函数两种方式,对于分析函数,存在式(2)。

$$\hat{x}_i = b_0 + b_1 \hat{y}_i \quad (2)$$

式中, b_0 为截距; b_1 为斜率。将式(2)代入式(1)得到式(3)。

$$s = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(b_0 + b_1 \hat{y}_i - x_i)^2}{u^2(x_i)} + \frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{u^2(y_i)} \right] \quad (3)$$

为获得式(3)中 s 的最小值, 需要对其求 b_0 、 b_1 和 \hat{y}_i 的偏导, 然后令偏导数为 0, 即:

$$\frac{\partial s}{\partial b_0} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial s}{\partial b_1} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial s}{\partial \hat{y}_i} = 0 \quad (6)$$

求解式(4)~式(6)组成的方程组, 可求出分析函数的 b_0 、 b_1 和 \hat{y}_i 的最佳估计值以及 x_i 的最佳估计值。再利用数值微分法得到 b_0 和 b_1 的标准不确定度 $u(b_0)$ 和 $u(b_1)$, 以及它们的协方差 $u(b_0, b_1)$ 。

对于校准函数, 存在式(7)。

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 \hat{x}_i \quad (7)$$

将式(7)代入式(1), 然后按照上述过程计算, 可以得到校准函数的 b_0 、 b_1 和 \hat{x}_i 的最佳估计值以及 \hat{y}_i 的最佳估计值。

通过以上的计算过程可以看出, 加权双变量最小二乘法线性拟合在确定截距和斜率时考虑到了参考标准的不确定度贡献, 该不确定度参与了截距和斜率数值及其不确定度的计算。可见, 对于气体成分测量, 当参考标准的不确定度没有显著小于测量信号的不确定度时, 使用加权双变量最小二乘法线性拟合更加科学。

1.2 拟合结果的比较

ISO 6143:2001^[10] 给出了一个计算列举, 本文基于该例子中的数据(见表 1), 分别采用普通线性最小二乘法和加权双变量最小二乘法线性拟合, 计算拟合结果, 结果见表 2。

表 1 ISO 6143:2001 中举例的数据
Tab.1 Data exemplified in ISO 6143:2001

参考标准	x_i	$u(x_i)$	y_i	$u(y_i)$
1	4.5	0.045	0.1969	0.003 938
2	18.75	0.1875	0.7874	0.015 748
3	50	0.5	2.0228	0.040 456

表 2 中, 方法 A 为普通线性最小二乘法; 方法 B 为加权双变量最小二乘法线性拟合(采用校准函

数方式); 方法 C 为加权双变量最小二乘法线性拟合(采用校准函数方式, 并假设 y_i 具有相同的不确定度, 均为 0.040 456); 方法 D 为加权双变量最小二乘法线性拟合(采用校准函数方式, 并假设 y_i 具有相同的不确定度, 均为 0.003 938)。将表 1 中 y_i 代入由 b_0 和 b_1 构成的校准函数方程得到 x'_i 。

表 2 两种方法拟合结果
Tab.2 Fitting results by two methods

方法	截距 b_0	斜率 b_1	x'_1	x'_2	x'_3
A	0.02492	0.04003	4.30	19.05	49.91
B	0.01452	0.04063	4.49	19.02	49.43
C	0.02453	0.04005	4.30	19.05	49.89
D	0.01640	0.04053	4.45	19.02	49.50

从表 2 中可以看出, 方法 A 和 B 相比较, 在低浓度点时, 方法 A 的测量相对偏差接近 4.4%, 显著大于方法 B 的测量相对偏差; 在高浓度点时, 方法 A 的测量相对偏差接近 1.1%, 比方法 B 的测量相对偏差略大。JJF 1507-2015^[7] 指出: 普通线性最小二乘法的一个应用前提是各参考点测量信号具有方差齐性, 如果方差不同, 例如表 1 中的数据, 则对于低浓度点则可能存在较大的偏差。方法 C 和方法 D 虽然都采用加权双变量最小二乘法线性拟合, 假设各参考点具有相同的测量不确定度, 不确定度的数值不同, 拟合结果也会有较大差异。当各参考点不确定度相同且比较大时, 拟合结果与方法 A 的结果更为接近, 这是因为 0.040 456 对于参考标准 1 的量值 0.1969 而言, 其相对不确定度达到 20%, 显著大于参考标准 1 浓度量值的相对不确定度 1%(0.045/4.5=1%), 符合 JJF 1507-2015^[7] 指出的普通线性最小二乘法的第二个应用前提。当各参考点不确定度相同且比较小时, 无法满足 JJF 1507-2015^[7] 指出的普通线性最小二乘法的第二个应用前提, 此时强行使用普通线性最小二乘法所得的测量结果依然存在较大偏差。由此可见, 只有当普通线性最小二乘法的两个应用前提都得到满足时, 该方法才可能得到较为准确的测量结果。但在气体成分测量时, 由于高精度仪器的使用, 测量信号的不确定度不再显著大于参考标准浓度的不确定度, 而且低浓度时测量信号的不确定度相对较小, 高浓度时测量信号的不确定度相对较大, 在此情况下, 采用加权双变量最小二乘法线性拟合获得的结果相对更加可靠。

2 加权双变量最小二乘法线性拟合的使用

2.1 权的确定

加权双变量最小二乘法线性拟合的理论基础在式(1)中得到体现,其中标准不确定度平方的倒数作为权重参与计算。JJF 1507-2015^[7]指出,实际测量中,若仪器测量的标准偏差随参考标准中被分析物含量的变化而变化,也就是不能满足普通线性最小二乘法关于各点参考标准测量信号具有方差齐性的要求,此时可采用加权线性最小二乘法,每个参考点的权重为该参考点重复测量的标准偏差平方的倒数。York^[16]在最小二乘法线性拟合时,用概然误差平方的倒数计算权重,这与 ISO 6143:2001^[10]的权重计算方式是相似的,只是 ISO 6143:2001^[10]中采用了更加全面的标准不确定度计算方式。

朱家平等^[17]提出了一种双误差加权线性拟合权重的计算方法,该方法假设 x_i 的误差为 dx_i , y_i 的误差为 dy_i ,分别计算他们的相对误差,即 $S_{xi} = dx_i/x_i$ 和 $S_{yi} = dy_i/y_i$,设 W_{xi} 和 W_{yi} 为 x_i 和 y_i 的权,则有式(8)、式(9)。

$$W_{xi} = \frac{\frac{n}{S_{xi}^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{S_{xi}^2}} \quad (8)$$

$$W_{yi} = \frac{\frac{n}{S_{yi}^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{S_{yi}^2}} \quad (9)$$

这种方法计算权的核心是相对误差或相对不确定度,但是对于气体成分测量而言,通常不同浓度参考标准的相对不确定度接近甚至相同,而且参考标准测量信号的相对不确定度也比较接近,例如表1中的数据。如果按照式(8)和式(9)计算表1中各参考点的权重,则权重基本相同,线性拟合结果将与表2中方法A的结果相似,没有充分体现出参考标准的不确定度和测量信号不确定度对线性拟合的影响。所以,在加权双变量最小二乘法线性拟合时,应该合理计算权重,建议参考 ISO 6143:2001^[10]和 JJF 1507-2015^[7]。

2.2 截矩和斜率的计算方法

与普通线性最小二乘法相比,加权双变量最小二乘法线性拟合计算截矩和斜率的方法更加复杂。ISO 6143:2001^[10]建议求解式(4)~式(6)组成的方

程组,计算分析函数的截矩和斜率,并推荐使用二次迭代法,计算它们的数值。第一步,给截矩 b_0 和斜率 b_1 赋予一个初始值,然后根据方程组计算 \hat{y}_i ;第二步,将计算得到的 \hat{y}_i 代入方程组,得到新的 b_0 和 b_1 ,再将新的 b_0 和 b_1 代入方程组,得到新的 \hat{y}_i ,依此循环交替计算,直至达到 b_0 、 b_1 和 \hat{y}_i 都收敛为止。

约克方程^[18]也可用于加权双变量最小二乘法线性拟合计算截矩和斜率。York^[16,19]对约克方程进行了详细介绍,提出可以用式(10)计算斜率的最佳估计值。该公式与文献[17]和[18]的表达式略有不同。约克方程推导的出发点与 ISO 6143:2001^[10]相同,也是参考点和校正点的离差平方和为最小。

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n Z_i^2 V_i \left[\frac{U_i}{\omega(Y_i)} + \frac{b'_1 V_i}{\omega(X_i)} - \frac{r_i V_i}{\alpha_i} \right]}{\sum_{i=1}^n Z_i^2 U_i \left[\frac{U_i}{\omega(Y_i)} + \frac{b'_1 V_i}{\omega(X_i)} - \frac{b'_1 r_i V_i}{\alpha_i} \right]} \quad (10)$$

用式(11)计算截矩。

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} \quad (11)$$

式中, $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n Z_i X_i}{\sum_{i=1}^n Z_i}$, $\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n Z_i Y_i}{\sum_{i=1}^n Z_i}$,并非算术平均值。

同样可以采用迭代的办法计算斜率,先给斜率 b_1 赋予一个初始值 b'_1 ,将 b'_1 代入式(10)计算新的 b_1 ,再令 b'_1 等于新的 b_1 代入公式,循环计算,直至达到 b_1 收敛为止。根据式(11),计算得到对应的截矩 b_0 的值,再根据 b_0 、 b_1 、 x_i 和 y_i 计算得到 \hat{x}_i 和 \hat{y}_i 。

针对 b_0 、 b_1 、 \hat{x}_i 和 \hat{y}_i , ISO 6143:2001介绍的计算方法与 York 的计算方法虽然使用了不同的计算公式,但都采用了迭代的办法进行计算,而且计算结果非常接近。另外,ISO 6143:2001的方法可以同步收敛计算得到 b_0 和 b_1 ; York的方法需先计算得到 b_1 ,再计算 b_0 ,但 York的方法收敛速度较快,只需更少的迭代步骤就可以计算得到与 ISO 6143:2001方法相似的结果。

2.3 截矩和斜率的不确定度

获得截矩和斜率的不确定度,对于根据线性方程计算被测样品浓度的不确定度是非常必要的。ISO 6143:2001^[10]、GB/T 10628-2008^[11]、文献[16]和[19]对于截矩和斜率的不确定度计算给出了不同的公式。ISO 6143:2001^[10]和 GB/T 10628-2008^[11]提出用数值微分法计算截矩和斜率的标准不确定度,

这个方法的关键是含有变量(z)的函数(F),对于变量(z)的偏导数 $\partial F/\partial z$ 和标准不确定度 $u(z)$ 的乘积,可以近似地由式(12)计算。

$$(\partial F/\partial z)u(z) = F[z+u(z)/2] - F[z-u(z)/2] \quad (12)$$

相继改变校准数据 x_i 和 y_i ,首先增加各自的标准不确定度的一半,而后减去各自的标准不确定度的一半,此时其它的校准数据保持它们初始值。对这些局部改变的校准数据集,计算函数参数,获得结果数据集。根据结果数据集计算截矩和斜率的方差 $u^2(b_0)$ 、 $u^2(b_1)$ 和协方差 $u(b_0, b_1)$ 的近似值。根据截矩和斜率的方差可以计算截矩和斜率的标准不确定度。

文献[16]和[19]虽然出于同一作者,但是计算截矩和斜率不确定度的公式却不相同。式(13)和式(14)来自文献[16],式(15)和式(16)来自文献[19]。

$$\sigma_b^2 = \frac{1}{n-2} \cdot \frac{\sum_i W_i (bU_i - V_i)^2}{\sum_i W_i U_i^2} \quad (13)$$

$$\sigma_a^2 = \sigma_b^2 \cdot \frac{\sum_i W_i X_i^2}{\sum_i W_i} \quad (14)$$

$$\sigma_b^2 = 1/\sum_i Z_i U_i^2 \quad (15)$$

$$\sigma_a^2 = \sigma_b^2/\sum_i Z_i \quad (16)$$

式中, σ 代表变量的标准不确定度; b 代表斜率; a 代表截矩。

参考 ISO 6143:2001^[10]的例子,采用分析函数建立线性函数方程,根据表1中的数据,分别用上述三种方法计算截矩和斜率的不确定度,结果见表3。

表3 截矩和斜率的标准不确定度
Tab.3 Standard uncertainty of intercept and slope

	方法1	方法2	方法3
$u(b_0)$	0.157157874	0.049594768	0.129015968
$u(b_1)$	0.480487597	0.480268458	0.394377572

注:方法1为ISO 6143:2001的方法;方法2为文献[19]的方法;方法3为文献[16]的方法。

表3中的数据显示,对于截矩的不确定度,方法1和方法3比较接近;对于斜率的不确定度,方法1和方法2比较接近。若采用式(10)和式(11)计算斜率和截矩,并根据数值微分法计算他们的标准不确定度,所得结果与方法1的计算结果接近。综上,采用数值微分法计算加权双变量最小二乘法线

性拟合截矩和斜率的标准不确定度更值得推荐。

2.4 加权双变量最小二乘法线性拟合被测样品浓度的计算

ISO 6143:2001^[10]将函数方程分为分析函数和校准函数两种方式,这主要是考虑到对于非线性的拟合函数,例如二次函数、指数函数等,使用分析函数比使用校准函数更方便。因为在此情况下,需使用校准函数的逆运算得到测量样品的浓度,而且计算该浓度的不确定度会比较麻烦,但对于一次线性函数,此问题没有那么复杂。

当使用校准函数时,计算被测样品浓度的数学模型见式(17),根据该数学模型,计算被测样品浓度的标准不确定度见式(18),这两个公式与JJF 1507-2015^[7]提供的表达式在内容上是相同的,仅在使用的符号上略有差异。

$$x_{\text{samp}} = \frac{y_{\text{samp}} - b_0}{b_1} \quad (17)$$

$$u^2(x_{\text{samp}}) = \frac{u^2(y_{\text{samp}}) + u^2(b_0) + x_{\text{samp}}^2 u^2(b_1) + 2x_{\text{samp}} u(b_0, b_1)}{b_1^2} \quad (18)$$

当使用分析函数时,计算被测样品浓度的数学模型见式(19),根据该数学模型,计算被测样品浓度的标准不确定度见式(20)。比较式(20)和式(18),不难看出,当计算被测样品浓度的不确定度时,分析函数比校准函数的计算公式更为简洁。

$$x_{\text{samp}} = b_0 + b_1 y_{\text{samp}} \quad (19)$$

$$u^2(x_{\text{samp}}) = u^2(b_0) + y_{\text{samp}}^2 u^2(b_1) + b_1^2 u^2(y_{\text{samp}}) + 2y_{\text{samp}} u(b_0, b_1) \quad (20)$$

以表1中的数据,分别用分析函数和校准函数方式进行线性拟合,并用ISO 6143:2001^[10]附录中 被测样品的数据(见表4)进行计算,结果见表5。

表4 ISO 6143:2001 附录中 被测样品的测量数据
Tab.4 Measurement data of the tested sample in the appendix of ISO 6143:2001

样品序号	y_i	$u(y_i)$
1	2.5800×10^{-1}	5.1600×10^{-3}
2	6.0000×10^{-1}	1.2000×10^{-2}
3	1.8000	3.6000×10^{-2}

通过表5可以看出,对于同一个被测样品,基于分析函数线性拟合和基于校准函数线性拟合得到的浓度计算结果是相同的,浓度值的标准不确定度也

基本相同, 仅仅在高浓度点时有非常微小的差异, 这个可能与线性拟合求解截距和斜率的迭代次数有关, 当迭代次数足够多时, 基于分析函数和校准函数计算被测样品的结果是一致的。但从计算过程来看, 基于分析函数的计算过程更加简便。

表 5 分析函数和校准函数线性拟合的比较
Tab.5 Comparison of linear fitting between analytical function and calibration function

	拟合参数	分析函数	校准函数
线性拟合	b_0	-0.357467596	0.014524401
	b_1	24.611520886	0.040631378
	$u(b_0)$	0.157157874	0.006174543
	$u(b_1)$	0.480487597	0.000793225
	$u(b_0, b_1)$	-0.056922921	-3.59326×10^{-6}
被测样品的 计算结果	x_1	5.99230	5.99230
	$u(x_1)$	0.16377	0.16377
	x_2	14.40944	14.40944
	$u(x_2)$	0.35599	0.35599
	x_3	43.94327	43.94327
	$u(x_3)$	1.16310	1.16309

不论 ISO 6143:2001^[10] 提供的算法还是 York^[16,19] 提出的方法, 加权双变量最小二乘法线性拟合的计算过程还是比较复杂的, 为了便于该方法的使用, 中国计量科学研究院环境计量中心开发出了相应的计算软件, 如图 1 所示。该软件通过对参考标准的量值和该参考标准的测量信号进行加权的线性回归拟合, 得到校准曲线, 亦可进行 2 阶或 3 阶线性回归拟合, 对超过 30 组数据进行排序后计算。软件使用 Mathematica 程序架构, 运行稳定、资源消耗少、适用性强, 能针对某个特定校准应用, 选择最适合的校准线型, 实现精确校准。

3 结论

气体成分测量中可使用单点、双点、线性等多种校准方法, 线性校准可分为普通线性最小二乘法、加权双变量最小二乘法线性拟合等多种细分方法。当使用普通线性最小二乘法时, 应满足: 1) 各参考点测量信号具有方差齐性; 2) 参考标准的量值具有可靠的不确定度, 且相对于测量信号的不确定度, 参考值的不确定度较小, 可忽略不计。当满足这两个前提时, 该方法的测量结果是相对可靠的。但是随着气体成分测量方法和仪器的进步, 测量信号的不确定度已经与气体标准物质的不确定度水平接

近, 甚至好于已经批准发布的一些气体国家有证标准物质的不确定度水平。在此情况下, 采用加权双变量最小二乘法线性拟合的方法处理测量结果更加合理。加权双变量最小二乘法线性拟合在使用时应注意: 权重为标准不确定度平方的倒数; 在计算截距和斜率时, 约克方程和 ISO 6143:2001 虽然采用不同形式的表达式, 但都采用了迭代的方法进行计算, 而且计算结果基本相同; 在计算截距和斜率的标准不确定度时, 推荐使用数值微分法。加权双变量最小二乘法线性拟合可以采用分析函数和校准函数两种方式, 对于被测样品浓度及其不确定度的计算, 采用这两种函数所获得的结果是相同的, 但是在计算不确定度时, 采用分析函数显得更简便。

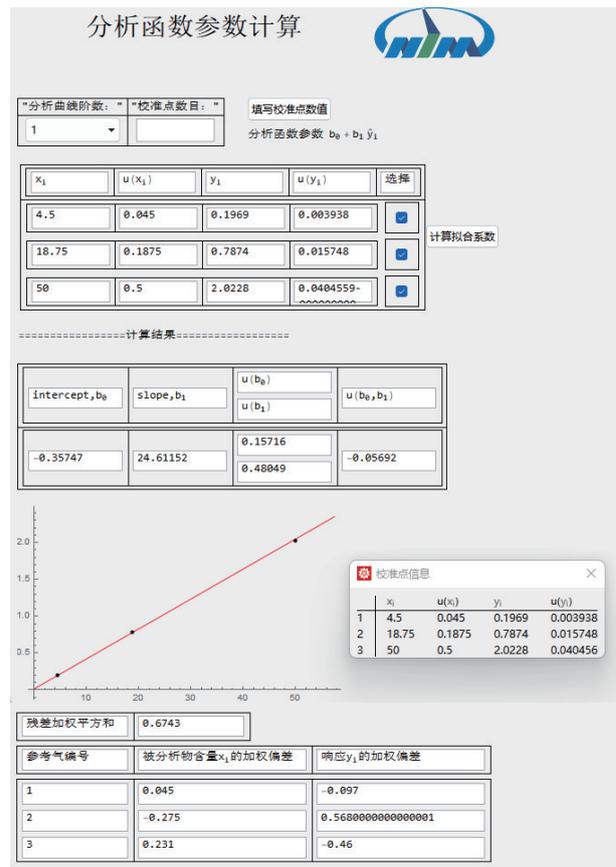


图 1 加权双变量最小二乘法线性拟合软件界面
Fig.1 Software interface of weighted bivariate least squares linear fitting

参考文献

[1] 赵辉, 赵华, 刘原栋. 基于国家标准物质资源共享平台探讨我国标准物质发展现状与趋势 [J]. 化学试剂, 2017, 39(8): 856-860.
[2] 李德林, 黎建余, 胡启亮. 比色法水硬度仪校准及测量不确定度评定 [J]. 计量技术, 2017(8): 67-68.

[3] ISO. Gas analysis - Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures bases on one- and two-point calibration: ISO 12963-2017[S/OL]. Geneva, 2017.<https://www.iso.org/standard/64891.html>.

[4] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 气体分析测量过程及结果校准技术要求: GB/T 38677-2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.

[5] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 气体分析 硫化物的测定 硫化学发光气相色谱法: GB/T 33318-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

[6] 张群, 靳俊梅, 李筱翠. 工作场所空气中环氧乙烷测定结果不确定度评定 [J]. 计量技术, 2020(3): 56-59.

[7] 国家质量监督检验检疫总局. 标准物质的选择与应用: JJF1507-2015[S]. 北京: 中国质检出版社, 2015.

[8] Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement: JCGM 100: 2008[S/OL]. Budapest, 2008.https://www.bipm.org/en/search?p_p_id=search_portlet&p_p_lifecycle=2&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_resource_id=%2Fdownload%2Fpublication&p_p_cacheability=cacheLevelPage&_search_portlet_dlfFileId=41373434&p_p_lifecycle=1&_search_portlet_javax.portlet.action=search&_search_portlet_formDate=1663255885330&_search_portlet_query=JCGM+100&_search_portlet_source=BIPM.

[9] EURACHEM/CITAC. Quantifying uncertainty in analytical measurement, third edition: EURACHEM/CITAC Guide CG 4[S/OL]. Poland, 2012. http://eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf.

[10] ISO. Gas analysis - Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures: ISO 6143: 2001[S/OL]. Geneva, 2001.<https://www.iso.org/standard/24665.html>.

[11] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 气体分析 校准混合气组成的测定和校验 比较法: GB/T 10628-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[12] Flores E, Viallon J, Choteau T, et al. CCQM-K120 (Carbon dioxide at background and urban level)[J]. *Metrologia*, 2019, 56(1A): 8001.

[13] Flores E, Viallon J, Choteau T, et al. International comparison CCQM-K82: methane in air at ambient level (1800 to 2200) nmol/mol[J]. *Metrologia*, 2015, 52(1A): 8001.

[14] 李剑, 王德发, 夏春, 等. 用于低浓度 NO₂ 精确测量的傅里叶变换红外光谱系统研究 [J]. *计量学报*, 2019, 40(3): 517-521.

[15] 李佳, 胡树国, 宋栋梁, 等. GC-FID 法测定低含量氟利昂气体标准物质的研究 [J]. 计量技术, 2013(9): 13-16.

[16] York D. Least-squares fitting of a straight line[J]. *Canadian Journal of Physics*, 1966, 44: 1079-1086.

[17] 朱家平, 王亚平, 刘建坤, 等. 不确定度连续传递模型及其在化学测量中的应用 [J]. *地质通报*, 2009, 28(10): 1481-1485.

[18] 路远发, 朱家平, 汪群英. 基于不确定度连续传递模型的标准曲线双误差拟合程序 [J]. *岩矿测试*, 2011, 30(2): 238-243.

[19] York D. Least squares fitting of a straight line with corrected errors[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1969, 5: 320-324.

本文编辑: 霍祎炜

(上接第 45 页)

[2] 环境保护部. 车用汽油有害物质控制标准 (第四、五阶段): GWKB 1.1-2011 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.

[3] 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院. 润滑油中磷、硫、钙、锌含量的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法: NB/SH/T 0822-2010 [S]. 北京: 中国石化出版社, 2010.

[4] 任丹华, 张艾蕊, 范冰奇, 等. 模拟汽油中痕量磷元素的 ICP-OES 和 ICP-MS 方法测定 [J]. *化学试剂*, 2020, 42(5): 527-532.

[5] 刘欣, 李强, 陈远秀, 等. 微波消解-ICP/MS 动态反应池技术测定汽油中的磷 [J]. *石油化工应用*, 2014, 33(11): 118-120, 123.

[6] 刘乔卉, 杨德凤. ICP-MS 法快速测定车用汽油中有害元素含量的研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2014, 45(8): 102-106.

[7] 孙亚丹, 丘晖饶, 车超萍, 等. ICP-OES 法测定润滑油中钙, 锌, 磷, 铁, 铜等金属元素 [J]. *分析仪器*, 2022(2): 39-43.

[8] 闻环, 张文媚, 刘慧琴, 等. 有机相直接进样-ICP-OES 法快速测定汽油中的磷 [J]. *分析实验室*, 2015, 34(10): 1992-1994.

[9] 任丹华, 张艾蕊, 王海, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法准确测定原油中 S, Ni 和 V[J]. *化学试剂*, 2020, 42(3): 291-294.

[10] 全国物理化学计量技术委员会. 标准物质定值的通用原则及统计学原理: JJF 1343-2012[S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.

[11] ISO Reference Materials Committee. Reference materials: general and statistical principles for certification: ISO Guide 35—2006 [S]. Switzerland: IHS Incorporated, 2006.

[12] 陈敏, 张翠敏, 李钟先, 等. 小麦粉标准物质的研制 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2019(12): 4020-4026.

[13] 陈丽媛, 宋彦琪, 魏远隆. 水中苯甲酸钠标准物质的研制 [J]. *化学分析计量*, 2019, 28(2): 12-16.

[14] 李先江, 国振, 赵光亮, 等. GBW(E)100674 乙腈中展青霉素溶液标准物质的研制 [J]. *计量科学与技术*, 2021(6): 34-39.

[15] 刘君丽, 陈蓉, 魏崇振, 等. 氮中苯气体标准物质的制备 [J]. *化学分析计量*, 2021, 30(11): 1-4.

[16] 李颖, 李本涛, 黄辉, 等. 水中硒成分分析标准物质研制 [J]. *计量科学与技术*, 2021, 65(6): 49-53.

[17] 全国法制计量管理计量技术委员会. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1-2012 [S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.

[18] 刘淑华, 张宜文, 吴红, 等. 甲醇水中咖啡因溶液标准物质的研制及不确定度评定 [J]. *计量科学与技术*, 2021(7): 28-33.

[19] 王海, 宋小平, 刘俊杰, 等. 微孔孔容和孔径标准物质的研制 [J]. *中国粉体技术*, 2012, 18(5): 19-23.

[20] 王海, 宋小平, 刘俊杰, 等. 低比表面积标准物质的研制 [J]. *中国粉体工业*, 2012, 18(1): 27-30.

[21] 国家标准物质研究中心. 一级标准物质技术规范: JJG 1006-1994 [S]. 北京: 中国计量出版社, 1994.

本文编辑: 霍祎炜