

---

# JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJFXXXX-202X

---

环境监测用气体标准物质比对技术规范

Comparison of Gas Reference Materials Used in Environment

Monitoring

(草稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局 发布

环境监测用气体标准物质比对技  
术规范

Comparison of Gas Reference Materials  
Used in Environment Monitoring

JJFXXXX-202X

本规范经国家市场监督管理总局与202X年XX月XX日批准,并自202X  
年XX月XX日起施行。

归口单位:全国生态环境监管专用计量测试技术委员会

主要起草单位:中国计量科学研究院

中国环境监测总站

参加起草单位:生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所

北京市生态环境监测中心

上海市环境监测中心

本规范委托全国生态环境监管专用计量测试技术委员会负责解释

---

本规范主要起草人：

王德发（中国计量科学研究院）

杨 婧（中国环境监测总站）

吴晓凤（中国环境监测总站）

吴 海（中国计量科学研究院）

参加起草人：

李 宁（生态环境部环境发展中心环境标准样品研究）

丁萌萌（北京市生态环境监测中心）

杨 勇（上海市环境监测中心）

---

## 目录

### 引言

#### 1 范围

#### 2 引用文件

#### 3 术语及定义

#### 4 比对类型及流程

#### 5 参考值的确定

##### 5.1 参考值及其计量溯源性

##### 5.2 测量方法的选择

##### 5.3 参考值的不确定度评定

#### 6 稳定性核查

#### 7 干扰组分检查

#### 8 证书形式检查

#### 9 比对结果的判定

##### 9.1 准确性

##### 9.2 稳定性

##### 9.3 适用性

##### 9.4 使用中的潜在风险

#### 10 比对总结报告

---

## 引 言

用于统一量值的标准物质是一种计量器具，标准物质的准确性、一致性、稳定性和标准物质证书的规范性对于标准物质的量传应用非常重要。气体标准物质在环境监测领域尤其是气体环境监测方面有着广泛的应用，对于环境监测数据的“真、准、全”发挥着重要的作用。

《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》是组织、实施和评价标准物质比对的基础性文件。本规范作为《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》的增补，针对气体标准物质的自身特点和在环境监测领域的应用特点，细化相关技术要求。

本规范为首次发布。

---

# 环境监测用气体标准物质比对技术规范

## 1 范围

本规范对环境监测用气体标准物质比对的实施和关键技术参数进行了规定，适用于能够获得更高等级的气体标准物质作为参考标准的环境监测用气体标准物质的计量比对和监督检查、标准物质的量值确认和计量性能评价，以及行业适用性评价。当缺少上一级参考量值溯源用标准物质的情况不适用于本标准。

## 2 引用文件

JJF1001-2011 通用计量术语及定义

JJF1005-2016 标准物质通用术语及定义

JJF1117-2010 计量比对

JJF1117.1-2012 化学量测量比对

JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范

JJF1343-2022 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估

JJF1344-2012 气体标准物质研制（生产）通用技术要求

JJF1186-2018 标准物质证书和标签要求

JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

JJF1059.2-2012 用蒙特卡洛法评定测量不确定度

JJF1507-2015 标准物质的选择与应用

OIML D18 有证标准物质在国家法制计量服务机构计量控制覆盖领域的应用基本原理 (The use of certified reference materials in fields covered by metrological control exercised by national services of legal metrology. Basic principles)

JCGM 100:2008 测量数据的评价—测量中不确定度的表达导则 (Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement)

EURACHEM/CITAC Guide CG 4: 分析测量中的不确定度的量化, 第二版 (Quantifying uncertainty in analytical measurement, second edition)

ISO 14167:2018 气体分析 校准混合气体的通用质量要求和计量溯源性

---

(Gas analysis - General quality aspects and metrological traceability of calibration gas mixtures)

ISO 12963:2017 气体分析 基于单点和双点校准的用于混合气体组成测定的比较法 (Gas analysis - Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one-and two-point calibration)

ISO 6143:2001 气体分析 用于校准混合气体组成测定和检验的比较法 (Gas analysis - Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures)

ISO 6142-1:2015 气体分析 校准混合气体的制备 第一部分：称量法制备一级混合气体 (Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures)

ISO 15796:2005 气体分析 分析偏倚的研究与处理 (Gas analysis - Investigation and treatment of analytical bias)

GB/T 35861-2018 气体分析 校准用混合气体使用过程中的一般质量保证指南

GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南

GB/T 32467-2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制术语及定义

GB/T 10628-2008 气体分析 校准混合气组成的测定和校验 比较法

GB/T 6379.1-2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分：总则与定义

GBT 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

HJ 818-2018 环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统运行和质控规范

凡是注日期的引用文献，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文献，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

### 3 术语及定义

JJF1001-2011、JJF1005-2016 中的相关术语、JJF1117-2010 中规定的术语“主导实验室”和“参比实验室”、JJF1117.1-2012 中规定的“比对参考值”、

---

“比对等效度”、JJF1960-2022 中规定的“标准物质质量值比对”、JJF1344 中规定的“气体标准物质”适用于本规范。

注 1：气体标准物质可以是固定容器静态包装的标准物质，也可以是动态发生的标准物质；标准物质基体可以是人工合成的或自然存在的，也可以是两者的结合。

注 2：气体标准物质比对参考值的计量溯源性要求建立校准等级序列，该校准等级序列是通过不同等级的气体标准物质来实现的。

注 3：环境监测用气体标准物质的特性量通常是以“物质的量分数”表示的目标组分的浓度，其单位用 SI 中的导出单位 mol/mol 表示。

本规范中提到的国际计量比对，专指 CIPM（国际计量委员会）、CCQM（物质质量咨询委员会）、BIPM（国际计量局）、APMP（亚太区域计量规划组织）组织的比对。

## 4 比对类型及流程

为便于对环境监测用气体标准物质产品的计量性能进行综合性评判，本规范的实施重点针对《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》中的比对类型 2 和类型 3。

环境监测用气体标准物质的比对流程、前期准备、比对方案和数据处理在遵照《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》的相关要求执行下，可参考附录 A 具体实施。

## 5 参考值的确定

### 5.1 参考值及其计量溯源性

主导实验室提供比对样品的参考值及其不确定度。

参考值的计量溯源性可以通过以下方式获得。

主导实验室通过测量比对样品，获得参考值及其不确定度，测量所使用的参考标准原则上应是校准等级序列中更高等级的气体标准物质。如：比对样品如果是非国家有证标准物质，参考标准可以选择国家二级有证标准物质、国家一级有证标准物质或国际计量比对取得等效互认的标准物质；比对样品如果是国家二级有证标准物质，参考标准可以选择国家一级有证标准物质或国际计量比对取得等效互认的标准物质。



两家主导实验室联合主导比对时，所使用的参考标准应通过一致性验证。

当缺少上一级参考量值溯源用标准物质时，可选用使用占比较高且校准等级序列较高的标准物质作为参考标准，由主导实验室联合专家实验室共同开展测量，比对参考值的确定可参照《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》“7.5”执行。

专家实验室的能力和所选用的测量方法应经过验证或确认。测量方法应溯源性清晰，具有较优的不确定度水平，并提供有关测量与不确定度评定的详细信息，用于比对参考值及其不确定度的评定。必要时，应采用两种以上不同原理的独立测量方法，证明对于比对中规定的被测量，测量方法不存在显著系统偏差。

各实验室间的测量结果应参照 JJF1117.1 进行相容性检验或满足以下公式：

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq k \sqrt{u_{\bar{x}_1}^2 + u_{\bar{x}_2}^2} \quad (1)$$

其中： $\bar{x}_1$ 和 $u_{\bar{x}_1}$ 、 $\bar{x}_2$ 和 $u_{\bar{x}_2}$ 为不同实验室测量结果的平均值和标准不确定度， $k$ 为包含因子，在 95%置信概率下， $k=2$ 。

比对参考值  $x_{\text{ref}}$  及其标准不确定度  $u(x_{\text{ref}})$  的加权计算方式如下：

$$x_{\text{ref}} = \sum w_i \bar{x}_i \quad (2)$$

$$w_i = \frac{1/u_{\bar{x}_i}^2}{\sum_{i=1}^m (1/u_{\bar{x}_i}^2)} \quad (3)$$

$$u(x_{\text{ref}}) = \sqrt{\sum w_i u_{\bar{x}_i}^2} \quad (4)$$

当测量结果等精度时，比对参考值转化为算数平均值，比对参考值的不确定度采用等权方式合成。

## 5.2 测量方法的选择

当主导实验室测量比对样品时，应优先选择准确性好、精密度高和不确定度小的测量方法，必要时应进行方法确认。参考 GB/T 27417-2017，针对某一测量方法，方法特性参数的确认，可以包括但不限于：选择性、测量范围、线性范围、检出限、定量限、正确度、精密度、测量不确定度等。

对于气体成分测量而言，通常一个完整的测量方法，不仅包括所用分析仪器，还包括：气体前处理和进样方式、对分析仪器测量结果进行校准所使用的方法、重复测量的次数、数据处理和不确定度评价等。如非必要，测量时尽量不要对标

---

准气体进行容器转换、稀释等操作。

应该对测量方法中气体进样方式进行严格的控制，以便获得准确的测量结果。尤其是当被测样品或者参考标准之间的气体保存方式或者压力状态有显著差异时，应选择合适的进样方式，确保不同的气体有相同的进样状态（如：压力、温度、流量等）。

当在前处理中使用富集手段或必须稀释时，其对测量结果的准确性和不确定度的影响应充分评估。

对分析仪器测量结果进行校准，优先使用校准等级序列中更高等级的气体标准物质作为参考标准。通常校准方法可以采用但不限于单点校准、双点校准、线性回归校准、零跨校准等。一般来说，提高校准频率和缩小参考标准与被测样品的浓度差异，通常可以获得更加准确的测量结果。

对于某种气体存在两种或以上测量方法，且测量结果存在差异，主导实验室应根据方法确认结果选择无偏倚和不确定度小的测量方法。必要时可采用两种以上不同原理的独立测量方法，证明针对比对中规定的被测目标组分，验证所选择的测量方法不存在显著偏倚。如果发现有系统性偏倚，应对测量方法进一步研究和优化，明确偏倚的来源并加以消除。

在确保准确性和精密度前提下，主导实验室原则上应优先选择环境监测领域常用测量原理的方法，但测量方法不限于标准方法，经过性能确认的非标方法也可用于本规范中的比对测试。

针对环境监测领域对气体标准物质的使用特点，测量结果的不确定度一般不应超过 2 倍该类比对样品国内通常的标准物质赋值不确定度水平，测量结果的不确定度越小越好。

### 5.2.1 单点校准

单点校准的基础测量模型及不确定度评定见附录 B。

单点校准基础测量模型建立的前提是，假设被测样品中目标组分浓度与分析仪器测量值（或响应信号）之间存在一个过“零点”的一次线性函数。这是一种理想化的假设，实际测量情况与该假设多少存在一些差异。当差异不显著时，可以直接使用该基础测量模型。如果发现有因素对测量结果的准确性和精密度产生显著影响时，例如仪器示值漂移、仪器状态变动、进样状态变动、一次线性假设

---

不满足、一次线性函数截距大、存在基体效益、前处理影响等，应该将该因素引入到测量模型中，在基础测量模型基础上建立具体测量模型。具体测量模型应该依据实际测量方法而建立，附录 C 中给出一种具体测量模型的例子。

当使用单点校准时，为了获得更加精准的测量结果，可以采用精确匹配单点校准、交替高频单点校准、或者两者同时使用。

采用精确匹配单点校准，所用参考标准中特性组分的浓度应该与被测样品中目标组分的浓度接近，ISO 12963:2017 建议两者浓度量值的差异在两者测量不确定度合成的范围内，参考公式 5。如果参考标准中特性组分的浓度与被测样品中目标组分的浓度差异较大，单点校准的测量结果准确性存在较大风险，建议参考附录 C 的具体测量模型计算测量结果，同时评估该风险对测量结果不确定度的贡献。

$$\frac{|C_{\text{ref}}-C_{\text{sam}}|}{2\sqrt{u^2(C_{\text{ref}})+u^2(C_{\text{sam}})}} \leq 1 \quad (5)$$

其中： $C_{\text{ref}}$  为参考标准中目标组分的标称浓度值， $C_{\text{sam}}$  为被测样品中目标组分的测量值， $u(C_{\text{ref}})$  为参考标准标称浓度值的标准不确定度， $u(C_{\text{sam}})$  为被测样品测量值的标准不确定度。

交替高频单点校准，也称（ABA）校准，通过分析仪器交替测量参考标准和被测样品，即“参考标准-被测样品-参考标准”，以消除测量过程中存在系统漂移，从而获得更加准确的测量结果。该方法的基础测量模型和不确定度评定见附录 D。

交替高频单点校准的准确性与交替测量的时间间隔或频率也有一定的关系，如果间隔时间长、频率低，也可能导致额外的测量不准确风险，此时应考虑在测量模型中增加输入变量。

通常精确匹配单点校准和交替高频单点校准同时使用，可以获得更加准确的测量结果。

## 5.2.2 双点校准

双点校准，采用两个不同浓度的参考标准来校准被测样品的测量结果，其基础测量模型和不确定度评定见附录 E，要求被测样品中目标组分的浓度值在两个参考标准的浓度值之间。这三个浓度值之间的间距越小，测量结果相对越可靠，但有可能增加测量成本，两个参考标准的浓度间距多大合适，应根据方法确认的

---

数据和结果判断。

双点校准基础测量模型建立的前提是，假设被测目标组分浓度与分析仪器测量值（或响应信号）之间存在一个一次线性函数，不假设该一次线性函数过“零点”。这是一种理想化的假设，实际测量情况与该假设多少存在一些差异。当差异不显著时，可以直接使用该基础测量模型。如果发现有因素对测量结果的准确性和精密度产生显著影响时，例如仪器示值漂移、仪器状态变动、进样状态变动、一次线性假设不满足、存在基体效益、前处理影响等，应该将该因素引入到测量模型中，在基础测量模型基础上建立具体测量模型。具体测量模型应该依据实际测量方法而建立。

### 5.2.3 线性回归校准

线性回归校准，通常基于直线拟合获得目标组分浓度与分析仪器响应信号之间的一次线性函数，根据该函数和被测样品在分析仪器的响应信号计算得到被测样品中目标组分的浓度值。

线性回归校准的具体方法包括：“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”。

普通线性最小二乘法回归校准的基础测量模型及不确定度评定见附录 F，通常要求由 5 个以上不同浓度的参考标准来构建一个线性浓度范围，被测样品中目标组分的浓度值在该浓度范围内，参考标准的浓度量值接近等间隔。

“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”的使用方法，可参考 JJF1507-2015。

ISO 6143:2001 和 GB/T 10628-2008 提供了一种加权双变量线性回归法，权重与参考标准浓度的不确定度和分析仪器响应信号的不确定度有关，附录 G 是该方法的简单介绍，详细内容可参考 ISO 6143:2001 和 GB/T 10628-2008。

线性回归校准基础测量模型建立的前提是，假设被测量目标组分浓度与分析仪器测量值（或响应信号）之间存在一个一次线性函数，参考标准本身的量值和分析仪器测量值（或响应信号）没有受到某恒定的因素的影响而产生系统性偏倚。以上假设是理想化的，实际测量情况与该假设多少存在一些差异。当差异不显著时，可以直接使用该基础测量模型。如果发现有因素对测量结果的准确性和精密度产生显著影响时，例如一次线性假设不满足、存在系统性偏倚的情况、以及仪

---

器示值漂移、仪器状态变动、进样状态变动、存在基体效益、前处理影响等，应该将该因素引入到测量模型中，在基础测量模型基础上建立具体测量模型。具体测量模型应该依据实际测量方法而建立。

#### 5.2.4 零跨校准

零跨校准，通常用于使用直读式仪器进行测量的方法中。在测量被测样品之前，通常采用零气和相应浓度的参考标准气体对仪器的零点、量程、线性等进行测量和确认，当这些指标满足质控要求时，才测量被测样品，测试仪器的示值作为被测样品中目标组分的测量结果。其基础测量模型和不确定度评定见附录 H，通常要求被测量样品中目标组分的浓度值在该仪器设定的量程范围内。

零跨校准基础测量模型建立的前提是，假设被测量目标组分浓度与分析仪器测量值（或响应信号）之间存在一个截距为“0”并且斜率为“1”的一次线性函数，参考标准本身的不确定度贡献可以忽略。以上假设是理想化的，实际测量情况与该假设多少存在一些差异。当差异不显著时，可以直接使用该基础测量模型。如果发现因素对测量结果的准确性和精密度产生显著影响时，例如一次线性假设不满足、参考标准本身的不确定度不可忽略、存在系统性偏倚的情况、以及仪器示值漂移、仪器状态变动、进样状态变动、存在基体效益、前处理影响等，应该将该因素引入到测量模型中，在基础测量模型基础上建立具体测量模型。具体测量模型应该依据实际测量方法而建立。

### 5.3 参考值的不确定度评定

参考值的不确定度来源包括测量模型的不确定度贡献和方法精密度的不确定度贡献。

评估测量模型的不确定度贡献，可以采用 GUM 法，也可以采用 MCM（蒙特卡罗）法。无论何种方法，首先都应根据具体的测量及校准方法建立测量模型，并根据方法确认中性能参数的表现发现对测量结果有显著影响的参数，并将该参数引入到测量模型中，优化完善该测量模型。若采用 GUM 法，第二步需根据该测量模型评估各个分量的不确定度贡献，有些分量可用测量不确定度的 A 类评定法，例如气相色谱峰高或者峰面积取值的不确定度贡献；有些分量可用测量不确定度的 B 类评定法，例如直读示仪器示值的不确定度贡献；当仪器示值的分辨率差，无法显示信号的随机性波动时，可采用测量不确定度的 B 类评定法；有些分量要

---

同时考虑 A 类和 B 类评定法，例如直读示仪器示值的不确定度贡献，当仪器示值有随机性波动，但与示值的分辨率相当时，建议同时使用 A 类和 B 类评定法。并且根据测量模型推导出各不确定度分量的灵敏系数，必要时还应该评估各分量之间的协方差或相关系数。第三步是合成各分量的标准不确定度，得到合成标准不确定度，再乘以包含因子得到扩展不确定。包含因子在气体测量中通常取值  $k=2$ 。若采用 MCM 法，第二步需要确定各个分量的分布情况，例如正态分布、矩形(均匀)分布、三角形分布等，合理设置试验样本量，即模拟次数。第三步，经过模拟计算得到被测样品中目标组分的估计值及其标准偏差，获得概率密度图和在给定的包含概率下的目标组分量值的包含区间。

参考值的不确定度来源除了要考虑测量模型引入的不确定度贡献外，还应考虑方法精密度引入的不确定度贡献。

方法精密度评估通常基于对测量数据的统计处理，往往要求该数据服从正态分布，因此在评估方法精密度引入的不确定度贡献的过程中，首先应对测量获得的数据进行正态性检验。验证所得数据符合正态分布后，可先进行组内可疑值检验，再进行组间数据等精度检验。当各组数据等精度时，再检验各组数据平均值是否有显著性差异，当无显著性差异，可将总体测量结果的平均值作为主导实验室给出的参考值，并参考附录 I 评估方法精密度引入的不确定度贡献。

正态分布检验可使用的方法包括“偏态系数和峰态系数检验法”、“夏皮洛-威尔克法”、“达戈斯提诺法”、“爱泼斯-普利法”；组内可疑值检验或检验各组数据平均值是否有显著性差异可使用的方法包括“格拉布斯法”、“狄克逊法”、“t-检验法”；组间数据等精度检验可使用的方法包括“科克伦法”、“F-检验法”。以上这些方法的详细介绍可参考 JJF1343-2012。

## 6 稳定性核查

主导实验室可根据目标组分的性质，对参比实验室送来的比对样品进行稳定性核查，即对于活泼性组分或微量组分建议开展稳定性核查，对于稳定性组分可以不做稳定性核查。稳定性核查与主导实验室对比对样品首次测量的时间间隔和该比对样品声称的有效期有关，若参比实验室声称其比对样品的有效期为一年，该时间间隔可以选择六个月及以上；若参比实验室声称其比对样品的有效期为半年，则该时间间隔可以选择三个月及以上。

---

## 7 干扰组分检查

环境监测用气体标准物质中如果含有干扰组分，可能对特性量值的定值或对该标准物质的使用产生影响，必要时可进行干扰组分检查。

注：特性量含有一氧化氮成分的气体标准物质中可能存在二氧化氮杂质干扰；特性量含有丙烷或丁烯等烷烃成分的气体标准物质中可能存在其它烷烃、烯烃杂质干扰。

主导实验室可根据比对样品气体的组成性质，对比对样品气体中可能存在的干扰组分进行预估，并采用稳健可靠的分析测量方法对干扰组分进行定量测量。

## 8 证书形式检查

主导实验室可对比对样品附带的标准物质证书进行形式检查，检查依据《JJF1186 标准物质证书和标签要求》及其更新版本执行。

## 9 比对结果的判定

### 9.1 准确性

采用 En 值法评价参比实验室对于比对样品给出量值的准确性。

$$En = \frac{x_L - x_R}{2\sqrt{u^2(x_L) + u^2(x_R)}} \quad (6)$$

其中， $x_L$  和  $u(x_L)$  为参比实验室给出的量值及其标准不确定度，该量值和不确定度来源于参比实验室提供的标准物质证书； $x_R$  和  $u(x_R)$  为主导实验室给出的参考值及其标准不确定度。当  $|En| \leq 1$  时，说明参比实验室的量值与参考值之差在合理的预期内，参比实验室的量值相对准确，比对结果为满意，当  $|En| > 1$  时，说明参比实验室的量值与参考值之差没有达到合理的预期，参比实验室的量值相对不准确，比对结果为不满意。附录 J 为一个 En 值评价过程举例。

也可采用等效度法评价参比实验室对于比对样品给出量值与参考值的一致程度，通过用两个量来表示： $d_i$  是参比实验室给出的量值与参考值的差，即  $x_L - x_R$ ， $U(d_i)$  是该差值的扩展不确定度（包含因子取  $k=2$ ）， $U(d_i) = 2\sqrt{u^2(x_L) + u^2(x_R)}$ 。当  $|d_i| \leq U(d_i)$  时，判定比对结果等效，参比实验室的量值相对准确。等效度法的评估结果还可以用等效图进行直观表示（例如图 1），其中横坐标为各参比实验室名称或编号，纵坐标为参比实验室给出的量值与参考值的差，圆点代表参

比实验室  $i$  的  $d_i$  值, 竖线代表参比实验室  $i$  的  $U(d_i)$  值, 当竖线跨上纵坐标为“0”的横线上时, 即  $|d_i| \leq U(d_i)$ , 判定比对结果等效, 参比实验室的量值相对准确。

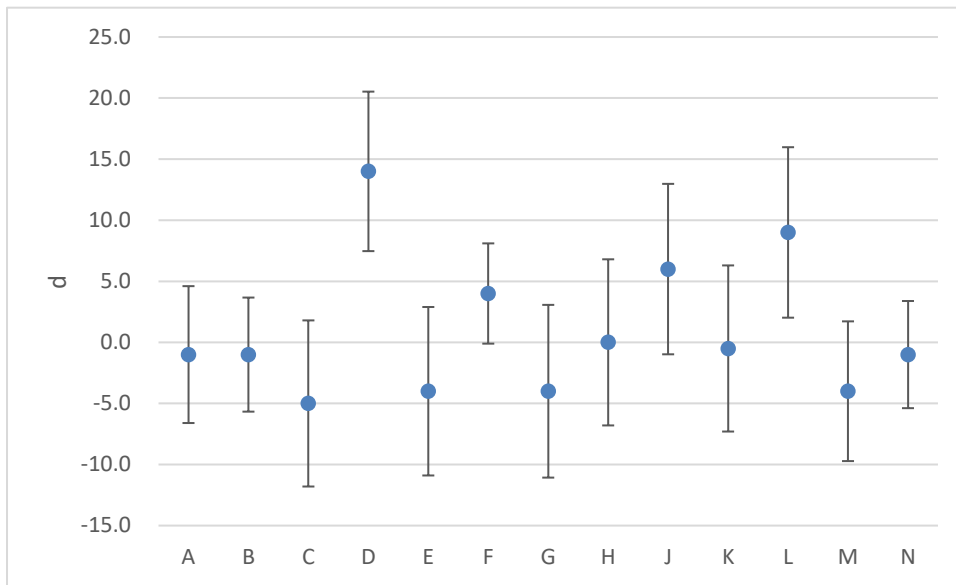


图 1 等效度图例

若开展了稳定性核查, 建议用主导实验室对比对样品首次测量获得的参考值进行准确性评价。

## 9.2 稳定性

主导实验室如果进行稳定性核查, 可根据核查结果进行该对比样品的稳定性评估。稳定性核查中前后两次测量所获得参考值与该对比样品标准物质证书上声称的特性量值分别进行  $En$  值评价。当两次  $En$  值评价结果都为满意时, 说明该对比样品的实际稳定性与其声称的有效期内的稳定性是相符的, 否则说明该对比样品量值不稳定的风险较大。

## 9.3 适用性

主导实验室可依据相关环境监测标准方法中明确提出的准确度等指标要求, 评价对比样品与相关监测方法的适用性。

## 9.4 使用中的潜在风险

如果比对中进行了干扰组分检查和证书形式检查。可根据检查结果对该标准物质在使用中可能存在的风险进行评估。其目的是引导标准物质的改进、标准物质的选择和使用、以及测量方法的改善。

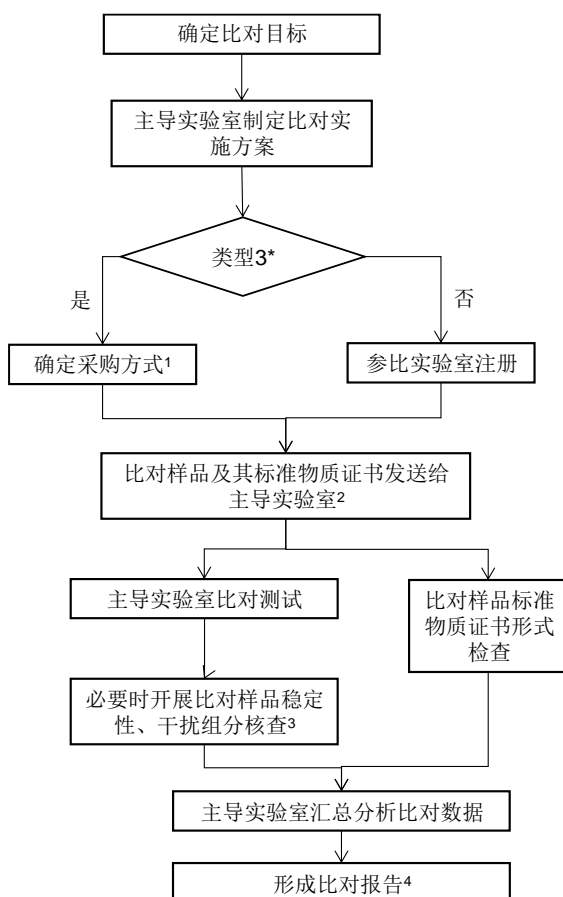
## 10 比对总结报告



---

比对总结报告的编写应遵照《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》执行。如果在比对执行期间还进行了稳定性核查、干扰组分检查、证书形式检查或进行了使用中的潜在风险分析，则相关内容也应该写入比对总结报告中。

## 附录 A 环境监测用气体标准物质比对流程图



\*类型 3 的详细说明见《JJF1960-2022 标准物质计量比对计量技术规范》

注 1：采购方式可以是主导实验室的实名采购，也可以是由主导实验室委托的第三方进行匿名采购；可以从标准物质研制机构直接采购，也可以从标准物质使用单位或代理销售单位采购。

注 2：参比实验室发送比对样品给主导实验室时，应同时发送给该样品的标准物质证书给主导实验室，标准物质证书中应至少包含该标准物质特性量值、不确定度、包含因子及稳定性信息。

注 3：对于浓度量值低、组分性质活泼的标准物质样品有必要开展稳定性核查和干扰组分核查，详见本规范“6 稳定性核查”和“7 干扰组分检查”。

注 4：在正式对外发布比对报告之前，应先形成报告初稿，初稿中匿名各参比实验室，由参比实验室、领域内的技术专家，必要时邀请上级主管部门对该报

---

告进行审核、评估和确认,当各方达成统一的意见后,方可形成正式的比对报告。

附录 B 单点校准的基础测量模型及不确定度评定

单点校准的基础测量模型见公式 (B1)。

$$C_{\text{sam}} = \frac{A_{\text{sam}}}{A_{\text{ref}}} C_{\text{ref}} \quad (\text{B1})$$

其中：

$C_{\text{sam}}$  为被测样品中目标组分浓度值；

$C_{\text{ref}}$  为参考标准中目标组分浓度值；

$A_{\text{sam}}$  为被测样品中目标组分在分析仪器上信号响应，例如峰面积、峰高、仪器示值等；

$A_{\text{ref}}$  为参考标准中目标组分在分析仪器上信号响应，例如峰面积、峰高、仪器示值等。

根据公式 (B1)，按照 GUM 法评定被测样品中目标组分浓度值的相对标准不确定度，见公式 (B2)。

$$u_r(C_{\text{sam}}) = \sqrt{u_r^2(A_{\text{sam}}) + u_r^2(A_{\text{ref}}) + u_r^2(C_{\text{ref}})} \quad (\text{B2})$$

根据公式 (1)，也可按照蒙特卡罗法评定被测样品中目标组分浓度值的相对标准不确定度。

例如使用某直读式光谱仪器进行测量，该仪器的示值分辨率为  $0.1 \mu\text{mol/mol}$ ，先测量参考标准，后测量被测样品，获得结果如表 B1。

表 B1 单点校准测量实例 I

	六次测量的平均示值	六次测量的标准偏差	参考标准的浓度值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	参考标准浓度值的相对扩展不确定度 ( $k=2$ )
参考标准	99.72	0.08	99.9	1%
被测样品	98.93	0.06	/	/

根据公式 (B1) 得  $C_{\text{sam}}=99.115 \mu\text{mol/mol}$ ，保留三位有效数字，近似的  $99.1 \mu\text{mol/mol}$ 。

仪器示值分辨率的不确定度贡献为  $\frac{0.1}{2\sqrt{3}} = 0.03$ 。

因为  $A_{\text{sam}}$  取六次测量的平均示值，所以  $u_r(A_{\text{sam}}) = \frac{\sqrt{\left(\frac{0.06}{\sqrt{6}}\right)^2 + 0.03^2}}{98.93} = 0.04\%$ ；同

---

$$\text{理}u_r(A_{\text{ref}}) = \frac{\sqrt{\left(\frac{0.08}{\sqrt{6}}\right)^2 + 0.03^2}}{99.72} = 0.04\%。$$

$$u_r(C_{\text{ref}}) = \frac{1\%}{2} = 0.5\%。$$

根据公式 (B2) 得  $u_r(C_{\text{sam}}) = \sqrt{0.04\%^2 + 0.04\%^2 + 0.5\%^2} = 0.503\%。$

$$u(C_{\text{sam}}) = 99.1 \times 0.503\% = 0.50\mu\text{mol/mol}。$$

附录 C 单点校准的具体测量模型及不确定度评定举例

举例一种单点校准的具体测量模型见公式 (C1)。

$$C_{\text{sam}} = \frac{A_{\text{sam}}}{A_{\text{ref}}} C_{\text{ref}} F_{\text{inf}} \quad (\text{C1})$$

其中：

$C_{\text{sam}}$  为被测样品中目标组分浓度值；

$C_{\text{ref}}$  为参考标准中目标组分浓度值；

$A_{\text{sam}}$  为被测样品中目标组分在分析仪器上信号响应，例如峰面积、峰高、仪器示值等；

$A_{\text{ref}}$  为参考标准中目标组分在分析仪器上信号响应，例如峰面积、峰高、仪器示值等；

$F_{\text{inf}}$  为影响测量结果准确性和不确定度的各种因素，可以是单个因素，也可以是多个因素的合成。该因素可以通过方法确认进行评估和判断。例如当发现方法的稳健度或不同时间的复现性数据有较大波动时，可以考虑在此加入该因素的不确定度贡献。又如当发现方法存在系统性偏倚时，可以考虑对测量结果进行修正，并将修正带来的不确定度合成到测量结果的不确定度当中；或者忽略修正，而将该偏倚作为一个不确定度分量合成到测量结果的不确定度当中。

根据公式 (C1)，按照 GUM 法评定被测样品中目标组分浓度值的相对标准不确定度，见公式 (C2)

$$u_r(C_{\text{sam}}) = \sqrt{u_r^2(A_{\text{sam}}) + u_r^2(A_{\text{ref}}) + u_r^2(C_{\text{ref}}) + u_r^2(F_{\text{inf}})} \quad (\text{C2})$$

根据公式 (C1)，也可按照蒙特卡罗法评定被测样品中目标组分浓度值的相对标准不确定度。

例如使用气相色谱仪进行测量，先测量参考标准，再测量质控样品，然后依次测量若干个被测样品（样品 1、样品 2、...、样品 n），接着再次测量质控样品，所有测量显示连续六次测量峰高的相对标准偏差不超过 0.3%，测量结果如表 C1。

表 C1 单点校准测量实例 II

	六次测量峰高的平均值	六次测量峰高的相对标准偏差	参考标准的浓度值 ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	参考标准浓度值的相对扩展不确定度 ( $k=2$ )
--	------------	---------------	---	----------------------------

参考标准	10327.3	0.18%	80.7	1%
质控样品	10209.8	0.23%	/	/
被测样品...	...	...	/	/
被测样品 n	10301.3	0.22%	/	/
质控样品	10273.2	0.25%	/	/

数据显示所有连续六次测量峰高的相对标准偏差不超过 0.3%，可以以此保守估计色谱峰高的不确定度贡献，从而简化计算过程，即  $u_r(A_{\text{sam}}) = u_r(A_{\text{ref}}) = \frac{0.3\%}{\sqrt{6}} = 0.12\%$ 。

$$u_r(C_{\text{ref}}) = \frac{1\%}{2} = 0.5\%。$$

质控样品后一次测量与前一次测量色谱峰高增长约  $\Delta = \frac{10273.2}{10209.8} = 1.0062$ ，其标准不确定度的计算也基于连续六次测量峰高的相对标准偏差，即  $u(\Delta) = \sqrt{0.12\%^2 + 0.12\%^2} = 0.17\%$ 。这种峰高变化的产生原因，可能是该气相色谱仪出现了漂移，也可能是气体进样状态出现了变化，这种变化可能是系统性的，也可能是随机性的，需要主导实验室根据经验和方法确认的实验室数据来判断。

对于被测样品 n 来说，根据公式 (C1) 计算浓度时， $F_{\text{inf}}$  的选择可以有多种办法，比较常见的三种分别是全修正、半修正和不修正。

当被测样品 n 与质控样品第二次测量的时间非常接近时，主导实验室认为被测样品 n 也存在与质控样品类似的变化，则可以采用全修正的办法，即  $F_{\text{inf}} = 1/1.0062 = 0.993835$ 。  $u_r(F_{\text{inf}}) = u(\Delta) = 0.17\%$ 。

此时，对于被测样品 n 来说，

$$C_{\text{sam}} = \frac{10301.3}{10327.3} \times 80.7 \times 0.993835 = 80.001 \mu\text{mol/mol}，$$

保留三位有效数字，近似得  $80.0 \mu\text{mol/mol}$ 。

根据公式 (C2) 得  $u_r(C_{\text{sam}}) = \sqrt{0.12\%^2 + 0.12\%^2 + 0.5\%^2 + 0.17\%^2} = 0.557\%$ 。

$$u(C_{\text{sam}}) = 80.0 \times 0.557\% = 0.45 \mu\text{mol/mol}。$$

---

若主导实验室认为该变化的系统性不强，随机性更明显的话，可以采用不修正的办法，即  $F_{\text{inf}}=1$ 。

$$u_r(F_{\text{inf}}) = \sqrt{(\Delta - 1)^2 + u^2(\Delta)} = \sqrt{(1.0062 - 1)^2 + 0.17\%^2} = 0.644\%。$$

此时，对于被测样品 n 来说， $C_{\text{sam}} = \frac{10301.3}{10327.3} \times 80.7 \times 1 = 80.497 \mu\text{mol/mol}$ ，保留三位有效数字，近似得  $80.5 \mu\text{mol/mol}$ 。

根据公式 (C2) 得  $u_r(C_{\text{sam}}) = \sqrt{0.12\%^2 + 0.12\%^2 + 0.5\%^2 + 0.644\%^2} = 0.834\%$ 。

$$u(C_{\text{sam}}) = 80.5 \times 0.834\% = 0.68 \mu\text{mol/mol}。$$

若主导实验室认为对于被测样品 n 该变化的幅度不如质控样品，但的确有可能存在系统性变化，也可以采用半修正的办法，即  $F_{\text{inf}} = 1 - \frac{1-0.993835}{2} = 0.996918$ 。

$$u_r(F_{\text{inf}}) = \sqrt{\left(\frac{0.996918-0.993835}{\sqrt{3}}\right)^2 + u^2(\Delta)} = 0.248\%。$$

此时，对于被测样品 n 来说，

$C_{\text{sam}} = \frac{10301.3}{10327.3} \times 80.7 \times 0.996918 = 80.249 \mu\text{mol/mol}$ ，保留三位有效数字，近似为  $80.2 \mu\text{mol/mol}$ 。

根据公式 (C2) 得  $u_r(C_{\text{sam}}) = \sqrt{0.12\%^2 + 0.12\%^2 + 0.5\%^2 + 0.248\%^2} = 0.585\%$ 。

$$u(C_{\text{sam}}) = 80.2 \times 0.585\% = 0.47 \mu\text{mol/mol}。$$



---

附录 D 交替高频单点校准的基础测量模型及不确定度评定

交替高频单点校准的基础测量模型见公式 (D1)。

$$C_{\text{sam}} = \frac{2A_{\text{sam}}}{(A_{\text{ref1}} + A_{\text{ref2}})} C_{\text{ref}} \quad (\text{D1})$$

其中：

$C_{\text{sam}}$  为被测样品中目标组分浓度值；

$C_{\text{ref}}$  为参考标准中目标组分浓度值；

$A_{\text{sam}}$  为被测样品中目标组分在分析仪器上信号响应，例如峰面积、峰高、仪器示值等；

$A_{\text{ref1}}$  为前一次测量参考标准中目标组分在分析仪器上信号响应，例如峰面积、峰高、仪器示值等；

$A_{\text{ref2}}$  为后一次测量参考标准中目标组分在分析仪器上信号响应，例如峰面积、峰高、仪器示值等。

根据公式 (D1)，按照 GUM 法评定被测样品中目标组分浓度值的标准不确定度，见公式 (D2)。

$$u(C_{\text{sam}}) = \sqrt{\left[\frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(A_{\text{sam}})}\right]^2 u^2(A_{\text{sam}}) + \left[\frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(A_{\text{ref1}})}\right]^2 u^2(A_{\text{ref1}}) + \left[\frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(A_{\text{ref2}})}\right]^2 u^2(A_{\text{ref2}}) + \left[\frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(C_{\text{ref}})}\right]^2 u^2(C_{\text{ref}})} \quad (\text{D2})$$

其中：

$$\frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(A_{\text{sam}})} = \frac{2C_{\text{ref}}}{A_{\text{ref1}} + A_{\text{ref2}}} \quad (\text{D3})$$

$$\frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(A_{\text{ref1}})} = \frac{-2A_{\text{sam}}C_{\text{ref}}}{(A_{\text{ref1}} + A_{\text{ref2}})^2} \quad (\text{D4})$$

$$\frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(A_{\text{ref2}})} = \frac{-2A_{\text{sam}}C_{\text{ref}}}{(A_{\text{ref1}} + A_{\text{ref2}})^2} \quad (\text{D5})$$

$$\frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(C_{\text{ref}})} = \frac{2A_{\text{sam}}}{A_{\text{ref1}} + A_{\text{ref2}}} \quad (\text{D6})$$

被测样品中目标组分浓度值的相对标准不确定度，见公式 (D7)。

$$u_r(C_{\text{sam}}) = \sqrt{u_r^2(A_{\text{sam}}) + \frac{u^2(A_{\text{ref1}}) + u^2(A_{\text{ref2}})}{(A_{\text{ref1}} + A_{\text{ref2}})^2} + u_r^2(C_{\text{ref}})} \quad (\text{D7})$$

如果测量数据显示  $A_{\text{ref1}}$  与  $A_{\text{ref2}}$  近似相等，并且  $u(A_{\text{ref1}})$  与  $u(A_{\text{ref2}})$  的评估结果也近似相等，则可以令  $A_{\text{ref}} = A_{\text{ref1}} \approx A_{\text{ref2}}$ ； $u(A_{\text{ref}}) = u(A_{\text{ref1}}) \approx u(A_{\text{ref2}})$ ，则公式 (D7) 可以进一步简化为公式 (D8)。

$$u_r(C_{\text{sam}}) = \sqrt{u_r^2(A_{\text{sam}}) + \frac{1}{2}u_r^2(A_{\text{ref}}) + u_r^2(C_{\text{ref}})} \quad (\text{D8})$$

根据公式 (D1)，也可按照蒙特卡罗法评定被测样品中目标组分浓度值的相对标准不确定度。

例如使用气相色谱仪进行测量，先测量参考标准，再测量被测样品，接着再测量该参考标准，所有测量显示连续六次测量峰高的相对标准偏差不超过 0.2%，测量结果如表 D1。

表 D1 交替高频单点校准测量实例

	六次测量峰高的平均值	六次测量峰高的相对标准偏差	参考标准的浓度值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	参考标准浓度值的相对扩展不确定度 ( $k=2$ )
参考标准	183338	0.19%	151	1%
被测样品	182423	0.14%	/	/
参考标准	182572	0.19%	151	1%

根据公式(D1)得  $C_{\text{sam}}=150.56\mu\text{mol/mol}$ ，保留三位有效数字，近似得  $151\mu\text{mol/mol}$ 。

数据显示所有连续六次测量峰高的相对标准偏差不超过 0.2%，可以以此保守估计色谱峰高的不确定度贡献，从而简化计算过程，即  $u_r(A_{\text{sam}}) = u_r(A_{\text{ref}}) = \frac{0.2\%}{\sqrt{6}} = 0.08\%$ 。

$$u_r(C_{\text{ref}}) = \frac{1\%}{2} = 0.5\%。$$

$$\text{根据公式 (D2) 得 } u_r(C_{\text{sam}}) = \sqrt{0.08\%^2 + \frac{0.08\%^2}{2} + 0.5\%^2} = 0.510\%。$$

$$u(C_{\text{sam}}) = 151 \times 0.510\% = 0.77\mu\text{mol/mol}。$$

## 附录 E 双点校准的基础测量模型及不确定度评定

双点校准的基础测量模型见公式（E1）。

$$C_{\text{sam}} = \frac{A_{\text{sam}} - A_{\text{ref,L}}}{A_{\text{ref,H}} - A_{\text{ref,L}}} (C_{\text{ref,H}} - C_{\text{ref,L}}) + C_{\text{ref,L}} \quad (\text{E1})$$

其中：

$C_{\text{sam}}$  为被测样品中目标组分浓度值；

$C_{\text{ref,L}}$  为低浓度参考标准中目标组分浓度值；

$C_{\text{ref,H}}$  为高浓度参考标准中目标组分浓度值；

$A_{\text{sam}}$  为被测样品中目标组分在分析仪器上信号响应，例如峰面积、峰高、仪器示值等；

$A_{\text{ref,L}}$  为低浓度参考标准中目标组分在分析仪器上信号响应，例如峰面积、峰高、仪器示值等；

$A_{\text{ref,H}}$  为高浓度参考标准中目标组分在分析仪器上信号响应，例如峰面积、峰高、仪器示值等。

根据公式（E1），按照 GUM 法评定被测样品中目标组分浓度值的标准不确定度，见公式（E2）。

$$u(C_{\text{sam}}) = \sqrt{\left[ \frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(A_{\text{sam}})} \right]^2 u^2(A_{\text{sam}}) + \left[ \frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(A_{\text{ref,L}})} \right]^2 u^2(A_{\text{ref,L}}) + \left[ \frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(A_{\text{ref,H}})} \right]^2 u^2(A_{\text{ref,H}}) + \left[ \frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(C_{\text{ref,L}})} \right]^2 u^2(C_{\text{ref,L}}) + \left[ \frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(C_{\text{ref,H}})} \right]^2 u^2(C_{\text{ref,H}})} \quad (\text{E2})$$

其中：

$$\frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(A_{\text{sam}})} = \frac{C_{\text{ref,H}} - C_{\text{ref,L}}}{A_{\text{ref,H}} - A_{\text{ref,L}}} \quad (\text{E3})$$

$$\frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(A_{\text{ref,L}})} = \frac{-(A_{\text{ref,H}} - A_{\text{sam}})(C_{\text{ref,H}} - C_{\text{ref,L}})}{(A_{\text{ref,H}} - A_{\text{ref,L}})^2} \quad (\text{E4})$$

$$\frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(A_{\text{ref,H}})} = \frac{-(A_{\text{sam}} - A_{\text{ref,L}})(C_{\text{ref,H}} - C_{\text{ref,L}})}{(A_{\text{ref,H}} - A_{\text{ref,L}})^2} \quad (\text{E5})$$

$$\frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(C_{\text{ref,L}})} = \frac{A_{\text{ref,H}} - A_{\text{sam}}}{A_{\text{ref,H}} - A_{\text{ref,L}}} \quad (\text{E6})$$

$$\frac{\partial(C_{\text{sam}})}{\partial(C_{\text{ref,H}})} = \frac{A_{\text{sam}} - A_{\text{ref,L}}}{A_{\text{ref,H}} - A_{\text{ref,L}}} \quad (\text{E7})$$

根据公式（E1），也可按照蒙特卡罗法评定被测样品中目标组分浓度值的相对标准不确定度。

例如使用气相色谱仪进行测量，先测量低浓度参考标准，再测量被测样品，接着再测量高浓度参考标准，所有测量显示连续六次测量峰高的相对标准偏差不超过 20，测量结果如表 E1。

表 E1 双点校准测量实例

	六次测量峰高的平均值	六次测量峰高的标准偏差	参考标准的浓度值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	参考标准浓度值的相对扩展不确定度 ( $k=2$ )
低浓度参考标准	6028.3	6.7	4.96	1%
被测样品	9024.0	13.6	/	/
高浓度参考标准	12062.5	4.9	10.2	1%

根据公式 (E1) 得  $C_{\text{sam}}=7.5614\mu\text{mol/mol}$ ，保留三位有效数字，近似得  $7.56\mu\text{mol/mol}$ 。

数据显示所有连续六次测量峰高的标准偏差不超过 20，可以以此保守估计色谱峰高的不确定度贡献，从而简化计算过程，即  $u(A_{\text{sam}}) = u(A_{\text{ref,H}}) =$

$$u(A_{\text{ref,H}}) = \frac{20}{\sqrt{6}} = 8.165。$$

$$u(C_{\text{ref,L}}) = \frac{1\%}{2} \times 4.96 = 0.0248\mu\text{mol/mol}。$$

$$u(C_{\text{ref,H}}) = \frac{1\%}{2} \times 10.2 = 0.0510\mu\text{mol/mol}。$$

根据公式 (E2) 得  $u(C_{\text{sam}}) = 0.030\mu\text{mol/mol}$ 。

---

## 附录 F 普通线性最小二乘法回归校准的基础测量模型及不确定度评定

普通线性最小二乘法回归的应用前提是：

- 1) 各校准点在分析仪器的响应信号具有方差齐性；
- 2) 参考标准的量值具有可靠的不确定度，且相对于分析仪器响应信号的不确定度，参考标准的不确定度较小，可以忽略不计。

在一次线性函数中， $x$  代表目标组分浓度， $y$  代表分析仪器上的响应信号，被测样品中目标组分浓度值  $C_{\text{sam}}$  用  $x_{\text{pred}}$  表示（即  $C_{\text{sam}}=x_{\text{pred}}$ ），被测样品在分析仪器上的响应信号用  $y_{\text{obs}}$  表示。该一次线性函数的表示式为

$$y=b_0+b_1x \quad (\text{F1})$$

利用公式 (F1)，通过被测样品在分析仪器上的响应信号，计算其目标组分浓度预估值，即  $x_{\text{pred}}$  的测量模型为：

$$x_{\text{pred}}=(y_{\text{obs}}-b_0)/b_1 \quad (\text{F2})$$

基于 5.2.3 的假设和普通线性最小二乘法回归的应用前提， $y$  的随机性变动是被测样品中目标组分预期值  $x_{\text{pred}}$  的主要来源，其不确定度评定按如下方法进行。

首先基于普通线性最小二乘法获得公式 (F1) 中的截矩和斜率的数值  $b_0$  和  $b_1$  及  $u^2(b_0)$  和  $u^2(b_1)$ ， $u(b_0)$  和  $u(b_1)$  分别是截矩和斜率的标准不确定度。普通线性最小二乘法的出发点是使分析仪器上的实际响应信号与拟合直线上对应的估计值的残差的平方和为最小，当各校准点的权重相同时，即  $\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$  取得最小值，为此需要对其求  $b_0$  和  $b_1$  的偏导，然后令偏导数为 0，即可求出  $b_0$  和  $b_1$  值。

令  $M=\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2=\sum_{i=1}^n [y_i - (b_0 + b_1 x_i)]^2$ ，其中  $\hat{y}_i$  为参考标准  $x_i$  在拟合直线上对应的响应信号估计值。

$$\frac{\partial M}{\partial b_0} = -2 \sum_{i=1}^n [y_i - (b_0 + b_1 x_i)] = 0 \quad (\text{F3})$$

$$\frac{\partial M}{\partial b_1} = -2 \sum_{i=1}^n b_1 [y_i - (b_0 + b_1 x_i)] = 0 \quad (\text{F4})$$

解方程 (F3) 和 (F4) 得到

$$b_1 = \frac{\bar{x}_i \bar{y}_i - \bar{x}_i \bar{y}_i}{\bar{x}_i^2 - \bar{x}_i^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{F5})$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad (\text{F6})$$

此外，

$$u^2(b_1) = \frac{s^2}{s_{xx}} \quad (\text{F7})$$

$$u^2(b_0) = \frac{s^2 \sum_{i=1}^n x_i^2}{n s_{xx}} \quad (\text{F8})$$

$$r(b_0, b_1) = -\frac{\sum_{i=1}^n x_i}{\sqrt{n \sum_{i=1}^n x_i^2}} \quad (\text{F9})$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{fi})^2}{n-2} \quad (\text{F10})$$

$$s_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{F11})$$

鉴于公式 (F2) , 得

$$u^2(x_{\text{pred}}) = \frac{u^2(y_{\text{obs}}) + x_{\text{pred}}^2 u^2(b_1) + 2x_{\text{pred}} \text{covar}(b_0, b_1) + u^2(b_0)}{b_1^2} \quad (\text{F12})$$

$$\text{其中, } \text{covar}(b_0, b_1) = r(b_0, b_1)u(b_0)u(b_1) \quad (\text{F13})$$

将公式 (F7) 、 (F8) 、 (F9) 和 (F13) 代入公式 (F12) , 得

$$u^2(x_{\text{pred}}) = \frac{u^2(y_{\text{obs}})}{b_1^2} + \frac{s^2}{b_1^2} \left[ \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right] \quad (\text{F14})$$

若对被测样品进行了 p 次测量, 用  $s^2$  代表其单次测量的方差, 对于 p 次测量, 将  $s^2/p$  作为  $u^2(y_{\text{obs}})$  的估计值, 则公式 (F14) 进一步简化为

$$u^2(x_{\text{pred}}) = \frac{s^2}{b_1^2} \left[ \frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right] \quad (\text{F15})$$

$$\text{若仅考虑线性回归的不确定度贡献, 则 } u(C_{\text{sam}}) = u(x_{\text{pred}}) \quad (\text{F16})$$

如果参考标准  $x_i$  的不确定度不可忽略时, 根据不确定度传播规律, 由具体的参考标准值的不确定度引起的被测样品预估值  $x_{\text{pred}}$  的不确定度近似值为:

$$u(x_{\text{pred}, xi}) \approx u(x_i)/n \quad (\text{F17})$$

如果 x 和 y 的值受到恒定因素的影响 (例如当 x 的量值取自给出不确定度的标准物质的连续稀释时), 假如这些影响对 y 和 x 产生的标准不确定度贡献分别为  $u(y, \text{const})$  和  $u(x, \text{const})$ , 则

$$u^2(x_{\text{pred}, \text{const}}) = u^2(x, \text{const}) + \left[ \frac{u(y, \text{const})}{b_1} \right]^2 \quad (\text{F18})$$

如果 y 和 x 的线性关系假设并不完全符合实际, 其引起的不确定度贡献大到对被测样品的测量结果要增加额外的不确定度, 则可以根据方法确认中获得的相关数据, 对此因素的不确定度贡献  $u(x_{\text{pred}, \text{lina}})$  进行评估。

在普通线性最小二乘法回归的基础测量模型及不确定度评定的基础上, 如果

考虑参考标准的不确定度贡献、连续稀释的不确定度贡献和线性假设带来的不确定度贡献，则被测样品目标组分浓度测量结果的标准不确定度可以表示为

$$u(C_{\text{sam}}) = \sqrt{u^2(x_{\text{pred},y}) + \sum_{i=1}^n u^2(x_{\text{pred},x_i}) + u^2(x_{\text{pred,const}}) + u^2(x_{\text{pred,lin}})}$$

(F19)

其中， $u(x_{\text{pred},y})$ 表示来源于线性回归到不确定度贡献，计算公式见(F15)。

例如使用某光谱仪进行测量，使用 5 个无相关性的不同浓度的参考标准（如表 1），测量被测样品时，仪器的平均示值为 36.79。该仪器的精密度好，与线性拟合相比，仪器精密度对测量结果的不确定度贡献可以忽略。

表 F1 普通线性最小二乘法回归校准测量实例

参考标准序号	参考标准在分析仪上的平均示值	参考标准的浓度值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	参考标准浓度值的相对扩展不确定度 ( $k=2$ )
1	9.54	10.2	1%
2	28.35	30.4	1%
3	46.32	50.1	1%
4	64.23	69.7	1%
5	83.61	89.8	1%

采用普通线性最小二乘法的线性回归校准，根据公式(F5)和(F6)得， $b_0=0.018866$ ， $b_1=0.927081$ 。根据公式(F2)得  $x_{\text{pred}}=39.663\mu\text{mol/mol}$ ，保留三位有效数字，近似得  $39.7\mu\text{mol/mol}$ 。被测样品测量 1 次，所以  $p=1$ ；参考标准测量 5 次，所以  $n=5$ 。

根据公式(F15)，得  $u(x_{\text{pred},y})=0.395\mu\text{mol/mol}$ 。

根据公式(F17)，得  $u(x_{\text{pred},x_1}) \approx \frac{10.2 \times 1\%}{2 \times 5} = 0.0102\mu\text{mol/mol}$ ，同理

$u(x_{\text{pred},x_2}) = 0.0304\mu\text{mol/mol}$ ， $u(x_{\text{pred},x_3}) = 0.0501\mu\text{mol/mol}$ ， $u(x_{\text{pred},x_4}) = 0.0697\mu\text{mol/mol}$ ， $u(x_{\text{pred},x_5}) = 0.0898\mu\text{mol/mol}$ 。

一次线性拟合显示，线性系数达到 0.9999，各参考标准的拟合残差小于 1%，认为该线性假设是符合实际的，无需增加该因素的不确定度贡献。

参考标准之间不存在相关性， $x$  和  $y$  的值都没受到恒定因素的影响，也可以不考虑该因素的不确定度贡献。

---

所以，根据公式（F19），得

$$u(C_{\text{sam}}) = \sqrt{0.395^2 + 0.0102^2 + 0.0304^2 + 0.0501^2 + 0.0697^2 + 0.0898^2} = 0.42 \mu\text{mol/mol}$$



---

## 附录 G 加权双变量线性回归法校准的基础测量模型及不确定度评定

该基础测量模型使用的前提包括：

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），则需要考虑他们之相关性的不确定度贡献；

2) 分析仪器示值（或响应信号）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。

在一次线性函数中， $x$  代表目标组分浓度， $y$  代表分析仪器上的响应信号，被测样品中目标组分浓度值  $C_{\text{sam}}$  用  $x_{\text{pred}}$  表示（即  $C_{\text{sam}}=x_{\text{pred}}$ ），被测样品在分析仪器上的响应信号用  $y_{\text{obs}}$  表示。为避免逆运算，将该一次线性函数表示为

$$x=b_0+b_1y \quad (\text{G1})$$

利用公式 (G1)，通过被测样品在分析仪器上的响应信号，计算其目标组分浓度预估值，即  $x_{\text{pred}}$  的测量模型为：

$$x_{\text{pred}}=b_0+b_1y_{\text{obs}} \quad (\text{G2})$$

与其它拟合方法不同，加权双变量线性回归法认为对于每一个被确定的校准点  $(x_i, y_i)$ ，其校正点  $(\hat{x}_i, \hat{y}_i)$  为使相应的离差平方和为最小的点，这里的离差平方和由相关不确定度倒数的平方加权而得：

$$s = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(\hat{x}_i - x_i)^2}{u^2(x_i)} + \frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{u^2(y_i)} \right] = \text{minimum} \quad (\text{G3})$$

其中的条件是，校正点  $(\hat{x}_i, \hat{y}_i)$  满足方程 (G2)，即

$$\hat{x}_i = b_0 + b_1\hat{y}_i, \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (\text{G4})$$

将公式 (G4) 带入 (G3) 得：

$$s = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(b_0 + b_1\hat{y}_i - x_i)^2}{u^2(x_i)} + \frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{u^2(y_i)} \right] = \text{minimum} \quad (\text{G5})$$

为获得 (G5) 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：

$$\frac{\partial s}{\partial b_0} = 0 \quad (\text{G6})$$

$$\frac{\partial s}{\partial b_1} = 0 \quad (\text{G7})$$

---

$$\frac{\partial s}{\partial y_i} = 0, \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (G8)$$

解由 (G6) ~ (G8) 组成的方程组, 可求出  $b_0$ 、 $b_1$  和  $\hat{y}_i$  的最佳估计值。再根据  $x_i$  和  $y_i$  的标准不确定度  $u(x_i)$  和  $u(y_i)$ , 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  $u(b_1)$ , 以及他们的协方差  $u(b_0, b_1)$ 。

若参考标准气体之间存在明显相关性 (例如来源于同一瓶高浓度气体的动态稀释), 则在评估  $u(b_0, b_1)$  应考虑共同变量的不确定度传递的贡献。

被测样品中目标组分浓度预估值的标准不确定计算见公式 (G9)。

$$u^2(x_{pred}) = u^2(b_0) + y_{obs}^2 u^2(b_1) + b_1^2 u^2(y_{obs}) + 2y_{obs} u^2(b_0, b_1) \quad (G9)$$

此时,  $u(C_{sam}) = u(x_{pred})$ 。

该方法使用时, 最少校准点的数量为 3 个。ISO 6143:2001 附录 B 和 GB/T 10628-2008 附录 B 中提供了三个校准点的加权双变量线性回归法的计算实例。

## 附录 H 零跨校准的基础测量模型及不确定度评定

零跨校准,建立的基础是假设被测量目标组分浓度与分析仪器示值之间存在一个截矩为“0”并且斜率为“1”的一次线性函数,该函数的线性度满足质控要求。该函数可以用公式(F1)表示,被测样品中目标组分浓度值  $C_{\text{sam}}$  用  $x_{\text{pred}}$  表示(即  $C_{\text{sam}}=x_{\text{pred}}$ ),被测样品在分析仪器上的示值用  $y_{\text{obs}}$  表示,则被测样品中目标组分浓度预估值的测量模型可以用公式(F2)表示。因为  $b_0$  近似为“0”, $b_1$  近似为“1”,所以该测量模型可以简化为公式(H1),即分析仪器的示值为被测样品中目标组分浓度的测量值。

$$x_{\text{pred}}=y_{\text{obs}} \quad (\text{H1})$$

该方法在执行时,通常先采用零气和相应浓度的参考标准气体对仪器的零点、量程、线性等进行测量和确认,当这些指标满足质控要求后,才测量被测样品,所以这些指标质控线的设定,对于测量结果的可靠性有着显著的影响,所以在评定  $x_{\text{pred}}$  的不确定度时,应该考虑这些因素的不确定度贡献。

需要注意的是,零点和跨度校准时所用的零气和参考标准的不确定度要足够小,通常其扩展不确定度要小于其质控线的二分之一,最好能小于其质控线的三分之一,这样在评估校准结果的不确定度时,可以忽略参考标准的不确定度贡献,即参考公式(F2), $x_{\text{pred}}$  的不确定度为

$$u(C_{\text{sam}}) = u(x_{\text{pred}}) = \sqrt{\frac{u^2(y_{\text{obs}})}{b_1^2} + \frac{u^2(b_0)}{b_1^2} + \left[-\frac{(y_{\text{obs}}-b_0)}{b_1}\right]^2 u^2(b_1)} \quad (\text{H2})$$

因为  $b_0 \approx 0$  和  $b_1 \approx 1$ , 则公式(G2)进一步简化为

$$u(C_{\text{sam}}) = u(x_{\text{pred}}) = \sqrt{u^2(y_{\text{obs}}) + u^2(b_0) + (y_{\text{obs}})^2 u^2(b_1)} \quad (\text{H3})$$

例如使用某光谱仪进行测量,该仪器的设定量程为  $10 \mu\text{mol/mol}$ ,示值分辨率为  $0.001 \mu\text{mol/mol}$ ,零点测量时满足质控线  $\pm 0.01 \mu\text{mol/mol}$  的要求,量程测量时也满足质控线  $\pm 1\%$  的要求,在测量被测样品,显示连续六次测量示值的平均值为  $0.997 \mu\text{mol/mol}$ ,标准偏差为  $0.002 \mu\text{mol/mol}$ 。

则根据矩形分布评估得  $u(b_0) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.0058 \mu\text{mol/mol}$ ,  $u(b_1) = \frac{1\%}{\sqrt{3}} = 0.58\%$ 。

仪器示值的分辨率不确定度贡献为  $\frac{0.001}{2\sqrt{3}} = 0.00029 \mu\text{mol/mol}$ 。

---

连续六次测量示值平均值的不确定度为 $\frac{0.002}{\sqrt{6}} = 0.00082 \mu \text{ mol/mol}$ 。

则 $u(y_{\text{obs}}) = \sqrt{0.00029^2 + 0.00082^2} = 0.00087 \mu \text{ mol/mol}$ 。

所以， $u(C_{\text{sam}}) = \sqrt{0.00087^2 + 0.0058^2 + 0.997^2 \times 0.58\%^2} = 0.0082 \mu$   
mol/mol。

若在方法确认环节发现虽然线性相关系数满足质控线，但是个别浓度点的残差过大，则应考虑将该因素的不确定度贡献引入到测量结果的不确定度当中，处理办法可参考附录 C 中的全修正、半修正或不修正。

---

## 附录 I 评估方法精密度的不确定度贡献

在同一实验室内对某一被测样品进行测量,所用测量方法的精密度可通过日内重复性和日间重复性体现。在同一天进行重复测量,所获测量结果的精密度为日内重复性;在不同天进行重复测量,所获测量结果的精密度为日间重复性。重复性可通过标准偏差来量化,并据此来评估方法精密度的不确定度贡献。

设:

不同天的测量用  $j$  表示,  $j=1, 2, 3, \dots, m$ ;

同一天的测量用  $i$  表示,  $i=1, 2, 3, \dots, n$ ;

第  $j$  天的第  $i$  次测量结果,用  $x_{ij}$  表示;

第  $j$  天的总共测量次数,用  $n_j$  表示;

第  $j$  天  $n_j$  次测量结果的平均值用  $\bar{x}_j$  表示;

总体测量结果的平均值(即总体平均值)用  $\bar{x}$  表示。

则:

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^{n_j} x_{ij}}{n_j} \quad (\text{I1})$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{j=1}^m n_j \bar{x}_j}{\sum_{j=1}^m n_j} \quad (\text{I2})$$

单次测量结果的日内标准偏差  $S_{intra}$  的计算如下:

$$S_{intra} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{\sum_{j=1}^m (n_j - 1)}} \quad (\text{I3})$$

第  $j$  天测量结果平均值的日内标准偏差  $S_{intra}(\bar{x}_j)$  为:

$$S_{intra}(\bar{x}_j) = \frac{S_{intra}}{\sqrt{n_j}} \quad (\text{I4})$$

总体平均值的日内标准偏差  $S_{intra}(\bar{x})$  为:

$$S_{intra}(\bar{x}) = \frac{S_{intra}}{\sqrt{\sum_{j=1}^m n_j}} \quad (\text{I5})$$

第  $j$  天测量结果的日间标准偏差  $S_{inter}$  的计算如下:

$$S_{inter} = \sqrt{\frac{s_a^2 - S_{intra}^2}{\bar{n}}} \quad (\text{I6})$$

总体平均值的日间标准偏差  $S_{inter}(\bar{x})$  为:

$$S_{inter}(\bar{x}) = \frac{S_{inter}}{\sqrt{m}} \quad (\text{I7})$$

---

其中：

$$s_d^2 = \frac{\sum_{j=1}^m n_j (\bar{x}_j - \bar{x})^2}{m-1} \quad (\text{I8})$$

$$\bar{n} = \frac{1}{m-1} \left( \sum_{j=1}^m n_j - \frac{\sum_{j=1}^m n_j^2}{\sum_{j=1}^m n_j} \right) \quad (\text{I9})$$

由于受到随机效应的影响，当计算结果 $s_{inter}^2$ 出现负值时，应将该值设置为零。

总体平均值的合并标准偏差 $s_p(\bar{x})$ 为：

$$s_p(\bar{x}) = \sqrt{s_{intra}^2(\bar{x}) + s_{inter}^2(\bar{x})} \quad (\text{I10})$$

当取总体平均值 $\bar{x}$ 为最终测量结果时，方法精密度的不确定度贡献为：

$$u_p(\bar{x}) = s_p(\bar{x}) \quad (\text{I11})$$

附录 J 气体标准物质比对 En 值评价举例

比对中，被测样品为参比实验室提供的某气体标准物质，其标准物质证书上声称的浓度量为  $10.0 \mu\text{mol/mol}$ ，相对扩展不确定度  $2\%$  ( $k=2$ )。同类型的气体标准物质作为参考标准，其标准物质证书上声称的浓度量为  $10.2 \mu\text{mol/mol}$ ，相对扩展不确定度  $1\%$  ( $k=2$ )。主导实验室采用通过光谱法原理的仪器对参考标准和被测样品进行测量，采用交替高频单点校准获得单次测量值。该被测样品在不同的三天内进行了测量，每天都进行三次连续测量。表 J1 为第一天获得的测量数据。表 J2 为三天重复测量获得的数据。

表 J1 第一天获得的测量数据

序列	参考标准	被测样品	参考标准	被测样品	参考标准	被测样品	参考标准
仪器示值 $\mu\text{mol/mol}$	10.16	9.95	10.17	9.94	10.17	9.94	10.17
	10.18	9.95	10.17	9.94	10.16	9.92	10.16
	10.16	9.94	10.17	9.93	10.15	9.93	10.15
	10.16	9.93	10.17	9.94	10.17	9.94	10.17
	10.17	9.94	10.18	9.95	10.18	9.93	10.18
	10.16	9.95	10.18	9.93	10.16	9.94	10.17
平均示值 $\mu\text{mol/mol}$	10.165	9.943	10.173	9.938	10.165	9.933	10.167
示值的标准偏差 $\mu\text{mol/mol}$	0.008	0.008	0.005	0.008	0.010	0.008	0.010

注：第二天和第三天仪器示值的标准偏差都不大于  $0.010 \mu\text{mol/mol}$ 。

表 J2 三天重复测量的数据

测量时间	测量结果 1 $\mu\text{mol/mol}$	测量结果 2 $\mu\text{mol/mol}$	测量结果 3 $\mu\text{mol/mol}$
第一天	9.973	9.968	9.967
第二天	9.972	9.977	9.975
第三天	9.966	9.962	9.965

首先用“夏皮洛-威尔克法”验证每天测量得到的数据均服从正态分布；采用格拉布斯法验证每天测量得到的数据均无可疑值，采用科克伦法验证不同天间测量得到的数据是等精度的；再用格拉布斯法验证不同天间测量数据的平均值亦无显著性差异。

根据公式 (D1)，获得第一天三个单次测量结果（见表 J2）分别为 9.973

$\mu \text{ mol/mol}$ 、 $9.968 \mu \text{ mol/mol}$  和  $9.967 \mu \text{ mol/mol}$ 。同样方法，计算得到第二天和第三天的测量结果（见表 J2）。对于该比对样品主导实验室给出的参考值  $x_R$  为以上三天测量结果的平均值，即  $9.9694 \mu \text{ mol/mol}$ ，保留三位有效数字，近似得  $x_R=9.97 \mu \text{ mol/mol}$ 。

参考值的标准不确定度  $u(x_R)$  评定过程如下。

该分析仪器示值分辨率为  $0.01 \mu \text{ mol/mol}$ ，分辨率的不确定度贡献为  $\frac{0.01}{2\sqrt{3}} = 0.003 \mu \text{ mol/mol}$ 。

表 J1 显示该仪器连续六次测量示值的标准偏差不超过  $0.010 \mu \text{ mol/mol}$ 。亦可按照统计方法计算六次测量示值的标准偏差，即  $s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{m(n-1)}}$ ，如果以表 I1 的数据为基础，则  $m=7$ 、 $n=6$ ，计算得  $S=0.0085 \mu \text{ mol/mol}$ ；如果以三天测量的所有数据为基础，则  $m$  的取值则应根据三天的测量数据而定。

从数据结果上看，统计方法得到的标准偏差亦接近  $0.010 \mu \text{ mol/mol}$ ，为简化计算，取  $S=0.010 \mu \text{ mol/mol}$ ，对于测量  $10 \mu \text{ mol/mol}$  浓度附近的被测样品和

参考标准，仪器示值的不确定度贡献为  $u_r(A_{\text{sam}}) = \frac{\sqrt{\left(\frac{0.010}{\sqrt{6}}\right)^2 + 0.003^2}}{10} = 0.051\%$ ；

$$u_r(A_{\text{ref}}) = \frac{\sqrt{\left(\frac{0.010}{\sqrt{6}}\right)^2 + 0.003^2}}{10} = 0.051\%。$$

作为参考标准的标准物质，其证书上声称的浓度量值为  $10.2 \mu \text{ mol/mol}$ ，相对扩展不确定度  $1\%$  ( $k=2$ )，则  $u_r(A_{\text{ref}}) = 1\% \div 2 = 0.5\%$ 。

根据公式 (D8) 计算得单次测量结果的相对标准不确定度为  $u_r(C_{\text{sam}}) = 0.504\%$ ； $u(C_{\text{sam}}) = C_{\text{sam}} \times u_r(C_{\text{sam}}) = 0.0503 \mu \text{ mol/mol}$ 。

方法精密度的不确定度贡献评估参考附录 I。其中， $j=1, 2, 3$ ； $i=1, 2, 3$ ； $n_j=3$ ； $m=3$ ；结果如下：

$$s_{\text{intra}}=0.002645751；$$

$$s_{\text{intra}}(x_R)=0.000881917；$$

$$s_{\text{inter}}=0.004936636；$$

$$s_{\text{inter}}(x_R)=0.002850168；$$

$$s_p(x_R)=0.002983494；$$



---

即 $u_p(x_R)=0.002983494 \mu\text{ mol/mol}$ 。

参考值的标准不确定度为 $u(x_R) = \sqrt{u^2(C_{\text{sam}}) + u_p^2(x_R)} = 0.0504 \mu\text{ mol/mol}$ 。

按照不确定度修约只进不舍的原则，近似为 $u(x_R) = 0.06 \mu\text{ mol/mol}$ 。

参比实验室对被测样品声称的浓度量值  $x_L$  为  $10.0 \mu\text{ mol/mol}$ ，相对扩展不确定度 2% ( $k=2$ )，其扩展不确定度为  $10.0 \times 2\% = 0.2 \mu\text{ mol/mol}$ ，其标准不确定度  $u(x_L) = 0.1 \mu\text{ mol/mol}$ 。

根据公式 (6) 计算 En 值， $\text{En} = \frac{10.0-9.97}{2\sqrt{0.1^2+0.06^2}} = 0.13$ 。

$|\text{En}| \leq 1$ ，说明参比实验室声称的量值与参考值之差在合理的预期内，参比实验室的量值相对准确，比对结果为满意。