信噪比的测量不确定度评定示例

以CE-MS的信噪比为例，进行不确定度的分析和评定。

1 测量模型

对CE-MS的信噪比进行校准时，可建立如下测量模型：

（1）

式中：

——提取离子（*m*/*z*）的色谱峰峰高；

——基线噪声值。

其中是与标准物质浓度与进样量有关的量值，用公式（2）表示它们的关系：

（2）

式中：

——单位质量响应值，为常数；

——所用标准物质的质量浓度；

——进样量。

对公式（1）、（2）进行分析，信噪比的相对合成标准不确定度由公式（3）计算：

（3）

式中：

——测量重复性引入的不确定度；

——标准物质质量浓度引入的不确定度；

——进样量引入的不确定度；

——基线噪声引入的不确定度。

2 测量不确定度评定

（1）A类评定

是测量重复性引入的相对标准不确定度，以测量精氨酸的信噪比为例，重复测量6次，测量结果如表1：

表D.1 精氨酸信噪比测量结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氨基酸 | 测量次数 | *H*s | *H*n | *S*/*N* | 平均值 |
| 精氨酸 | 1 | 182555.4 | 37.8 | 4827.7 | 3520.1 |
| 2 | 180302.0 | 39.9 | 4518.5 |
| 3 | 185304.2 | 53.5 | 3466.8 |
| 4 | 186758.5 | 76.1 | 2455.7 |
| 5 | 184702.8 | 59.8 | 3086.2 |
| 6 | 184564.9 | 66.7 | 2765.8 |

根据上表可得：

（2）B类评定

①标准物质质量浓度引入的不确定度

混合氨基酸标准物质的配制过程如下：

a.准确称取100 mg氨基酸纯度标准物质，溶于0.1%甲酸水溶液中，定容至10 mL，得到浓度为10 mg/mL的混合溶液A；

b.移取500 μL混合溶液A至10 mL容量瓶中，使用0.1%甲酸水溶液定容，得到浓度为500 μg/mL的混合溶液B；

c.移取1000 μL混合溶液B至10 mL容量瓶中，使用0.1%甲酸水溶液定容，得到浓度为50 μg/mL的混合溶液C。

可得配制过程引入的不确定度分量如下：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 不确定度来源 | 相对标准不确定度/% |
| 1 | 精氨酸纯度标准物质纯度 | 0.25 |
| 2 | 电子天平称量 | 0.14 |
| 3 | 混合溶液A定容 | 0.11 |
| 4 | 移取混合溶液A | 0.29 |
| 5 | 混合溶液B定容 | 0.11 |
| 6 | 移取混合溶液B | 0.29 |
| 7 | 混合溶液C定容 | 0.11 |

将以上不确定度分量合成，得

②进样量引入的不确定度

进样量所引入的不确定度已包含于重复性引入的不确定度中。

③基线噪声引入的不确定度

基线噪声的A类不确定度已经在（1）中计算，该项为基线噪声的B类不确定度。在实际计算中，将谱图放大后从软件上读取噪声强度数值，该项不确定度很小，可忽略。

（3）合成标准不确定度

以上各分量可认为近似不相关，故信噪比的相对合成标准不确定度*ur*可通过下式进行计算：

（4）扩展不确定度

扩展不确定度*U*等于包含因子*k*与合成标准不确定度*uc*之积，在此取*k*=2。

3 报告结果

由上述测量结果的计算和分析，可得信噪比的相对扩展不确定度为：*U*rel=23%，*k*=2