**基于机器学习的网格化温室气体微型空气站在线校准规范不确定度评定报告**

**一、概述**

依据《基于机器学习的网格化温室气体微型空气站在线校准规范》的要求对基于机器学习的温室气体微型空气站网进行计量校准，得到测量结果的示值误差，下文介绍基于机器学习的温室气体微型空气站浓度示值误差的不确定度评定，供校准员参考。

**二、不确定度评定测量模型**

**2.1 测量模型**

浓度示值误差等于基于机器学习算法的结果和高精度温室气体分析仪浓度值之差，如公式（1）所示。因此，以公式（1）建立测量模型，评定浓度示值误差的不确定度。

$δ\_{k,j}=\frac{\overbar{X\_{k,i,j}}-X\_{k,h,j}}{X\_{k,h,j}}×100\%$ （1）

$δ\_{k,j}$——第*k*个选定的微型空气站第*j*个样本浓度误差，%；

$\overbar{X\_{k,i,j}}$——第*k*个选定的微型空气站第*j*个样本6次基于机器学习算法结果的算术平均值，μmol/mol；

$X\_{k,h,j}$——第*k*个选定的微型空气站中对应的高精度温室气体分析仪第*j*个样本浓度测量值，μmol/mol。

**2.2 方差**

由公式（1）得方差：

$u\_{c}^{2}\left(δ\_{k,j}\right)=c^{2}\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)u^{2}\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)+c^{2}\left(X\_{k,h,j}\right)u^{2}\left(X\_{k,h,j}\right)$ （2）

式中:

$u\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)$——被校微型空气站引入的标准不确定度；

$u\left(X\_{k,h,j}\right)$——高精度温室气体分析仪引入的标准不确定度；

**2.3 灵敏系数**

灵敏系数计算如下所示：

$c\_{i}\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)= {∂f}/{∂\overbar{X\_{k,i,j}}}={1}/{X\_{k,h,j}}$ （3）

$c\_{i}\left(X\_{k,h,j}\right)= {∂f}/{∂X\_{k,h,j}}=-{\overbar{X\_{k,i,j}}}/{(X\_{k,h,j})^{2}}$ （4）

根据公式（3）和（4）得标准不确定度：

$u^{2}\left(δ\_{k,j}\right)=\left({1}/{X\_{k,h,j}}\right)^{2}u^{2}\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)+[-{\overbar{X\_{k,i,j}}}/{(X\_{k,h,j})^{2}}]^{2}u^{2}\left(X\_{k,h,j}\right)$ （5）

**三、不确定度来源**

根据上述测量模型可知，不确定度来源主要有以下两个方面：（1）由被校微型空气站引入的不确定度，其中包括由被校微型空气站温室气体浓度重复性引入的不确定度和由被校微型空气站示值的数显量化误差引入的不确定度；（2）由高精度温室气体分析仪引入的不确定度。

**四、不确定度分量评定**

**4.1 由被校微型空气站引入的不确定度分量**$u\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)$

4.1.1 由被校微型空气站温室气体浓度重复性引入的不确定度分量$u\_{1}\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)$

将训练集数据随机分为6等份，每次选取其中5等份数据，利用机器学习算法构建相关模型，重复六次，共得到六个不同的模型。将选定的微型空气站新收集的温室气体原始监测数据分别输入各模型，输出6组基于机器学习的微型空气站温室气体浓度值（高精度温室气体分析仪浓度值为465.71 μmol/mol）。

表1 基于机器学习的微型空气站CO2浓度

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 基于机器学习CO2浓度（μmol/mol） | 432.13  | 436.05  | 441.73  | 441.80  | 426.57  | 444.36  |

基于机器学习的微型空气站CO2浓度平均值：

$\overbar{C}=\frac{\sum\_{i=1}^{6}C\_{i}}{6}≈$437.11 μmol/mol

实验标准差：

$s\left(CO\_{2}\right)=\sqrt{\frac{\sum\_{i=1}^{n}(C\_{i}-\overbar{C})^{2}}{n-1}}=$6.83 μmol/mol

由重复性引入的标准不确定度为：

$u\_{1}\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)=\frac{6.83 μmol/mol}{\sqrt{6}}=$2.79 μmol/mol

4.1.2 由被校微型空气站示值的数显量化误差引入的标准不确定度$u\_{2}\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)$

微型空气站CO2数显量化分辨力为5 μmol/mol，其量化误差以等概率分布（矩形分布）落在半宽度为2.5 μmol/mol的区间内，其引入的标准不确定度为：

$u\_{2}\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)=\frac{2.5 μmol/mol}{\sqrt{3}}=$1.44 μmol/mol

按照JJF 1033-2023《计量标准考核规范》要求，$u\_{1}\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)$分量大于$u\_{2}\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)$分量，取$u\_{1}\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)$作为被校微型空气站引入的不确定度分量，所以：

$u\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)=$2.79 μmol/mol

**4.2 由高精度温室气体分析仪引入的不确定度分量**$u\left(X\_{k,h,j}\right)$

测量所使用计量标准器为高精度温室气体分析仪，其扩展不确定度*Urel*为0.1%（*k*=2），则标准不确定度：

$u\left(X\_{k,h,j}\right)=\frac{0.1\%×465.71 μmol/mol}{2}=$0.23 μmol/mol

**五、标准不确定度分量一览表**

表2 标准不确定度分量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准不确定度分量 | 不确定度来源 | 标准不确定值*u*（x*i*） | 灵敏系数$$c\_{i}= {∂f}/{∂X\_{i}}$$ | |$c\_{i}$|$×$*u*（x*i*） |
| $$u\left(\overbar{X\_{k,i,j}}\right)$$ | 被校微型空气站校准重复性 | 2.79 μmol/mol | $${1}/{X\_{k,h,j}}$$ | 0.60% |
| $$u\left(X\_{k,h,j}\right)$$ | 高精度温室气体分析仪 | 0.23 μmol/mol | $$-{\overbar{X\_{k,i,j}}}/{(X\_{k,h,j})^{2}}$$ | 0.05% |

注：$X\_{k,h,j}$为465.71 μmol/mol。

**六、不确定度的合成**

由于各标准不确定度分量不相关，所以：

$$u^{2}\left(δ\_{k,j}\right)=\sqrt{(0.60\%)^{2}+(0.05\%)^{2}}=0.60\%$$

**七、扩展不确定度**

取包含因子k=2，则

$$U\_{rel}=u\_{c}\left(δ\right)×k=0.60\%×2=1.2\%$$