

荧光示值误差的校准不确定度评定示例

1 测量模型

$$\Delta C = C_p - C_s \quad (1)$$

式中：

ΔC ——传感器测得的荧光示值误差，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

C_p ——按照线性方程计算的硫酸奎宁浓度测定平均值，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

C_s ——硫酸奎宁标准溶液的浓度值，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）。

灵敏系数：

$$c(C_p) = 1 \quad c(C_s) = -1$$

2 测量不确定度来源分析

根据公式（1），可知海水 CDOM 传感器荧光示值误差的不确定度 $u_{\text{rel}}(\Delta C)$ 主要由以下两个分量组成：

（1）系列标准溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_s)$ ；

（2）被测传感器引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_p)$ 。

以 $250\mu\text{g/L}$ 标准点为例，进行荧光示值误差不确定度评定。

3 不确定度分量评定

3.1 输出量即被测传感器引入的标准不确定度 $u(C_p)$

按照公式（2）计算线性最小二乘法校准的不确定度：

$$u(y) = s_R \times \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_{si} - \bar{x})^2}} \quad (2)$$

其中，校准曲线的标准差 s_R 按照公式（3）计算：

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - (a + bx_{si}))^2}{n-2}} \quad (3)$$

式中：

s_R ——线性方程的标准偏差；

a ——线性方程的截距；

b ——线性方程的斜率；

n ——标准工作溶液测量的总次数， $n=5$ ；

x_0 ——用于计算示值误差的某标准点的传感器电信号值；

x_{si} ——各浓度标准溶液的传感器电信号；

$\bar{x}$ ——各浓度标准溶液的传感器电信号平均值；

y_i ——各浓度标准工作溶液的标准值。

表 1 用于拟合线性方程的测定结果

硫酸奎宁浓度 $y_i(\mu\text{g/L})$	0.00	50.00	100.00	200.00	300.00
电信号值 x_{si}	0.0293	0.0578	0.0865	0.1463	0.2026
扣除零点的电信号值	0.0000	0.0285	0.0572	0.1170	0.1733
线性方程	$y=1726.5x$				
注：该传感器要求的校准公式为 $y=b(x-x_0)$ ，其中 x_0 为零点电信号值。					

采用表 1 中数据，通过公式（2）计算得到 $s_R=1.47$ 。

表 2 标准点 250 $\mu\text{g/L}$ 的测量结果

硫酸奎宁浓度 ($\mu\text{g/L}$)	传感器测量电信号值					平均值
250	0.1740	0.1740	0.1740	0.1740	0.1740	0.1738
	0.1740	0.1728	0.1740	0.1740	0.1733	

由表 1 数据，计算 $\sum_{i=1}^n (x_{si} - \bar{x})^2 = 0.0195$ ，以 250 $\mu\text{g/L}$ 为例，
根据表 2 中数据，计算 $(x_0 - \bar{x})^2 = (0.1738 - 0.1045)^2 = 0.0048$ ，则：

$$u(y_1) = 1.47 \times \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{0.0048}{0.0195}} = 0.98 \mu\text{g/L} \quad (4)$$

表 3 最小二乘法拟合结果（标准点 250 $\mu\text{g/L}$ ）

硫酸奎宁 浓度($\mu\text{g/L}$)	传感器修正后示值($\mu\text{g/L}$)					平均值($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)
250	74.58	74.58	73.55	74.58	73.55	74.27	0.50
	73.55	74.58	74.58	74.58	74.58		

传感器测量 250 $\mu\text{g/L}$ 硫酸奎宁标准溶液，根据上述线性拟合方程修正后的结果见表 3 所示，则其重复性引入的标准不确定度为

$$u(y_2) = \frac{s(x)}{\sqrt{10}} = \frac{0.50}{\sqrt{10}} = 0.16。$$

$$u(c_p) = \sqrt{u(y_1)^2 + u(y_2)^2} = \sqrt{0.98^2 + 0.16^2} = 0.99 \quad (5)$$

3.2 输入量即标准溶液配制的标准不确定度 $u(C_s)$

系列标准溶液配制的不确定度主要包括贮存液的配制和稀释定容。

3.2.1 贮存液的配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_{s1})$

贮存液配制引入标准不确定度分量主要来自硫酸奎宁的纯度、质量和体积。

3.2.1.1 硫酸奎宁的纯度引入的标准不确定度 $u(P)$

硫酸奎宁的纯度为 98.6% $\pm$ 0.5%，假设正态分布，包含因子 $k=2$ ，则纯度引入的标准不确定度为：

$$u(P) = \frac{0.005}{2} = 0.0025 \quad (6)$$

3.2.1.2 硫酸奎宁的称量引入的标准不确定度 $u(m)$

分析天平检定证书表明在其称量(0~50) g，检定分度值 e 为 1 mg，最大允许误差为 $\pm$ 0.5 mg。假设为均匀分布，包含因子 $k = \sqrt{3}$ ，则硫酸奎宁称量引入的标准不确定度为：

$$u(m) = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.29 \text{ mg} \quad (7)$$

3.2.1.3 硫酸奎宁定容引入的标准不确定度 $u(V_1)$

(1) 容量瓶容积引入的相对标准不确定度 $u_1(V_{1-1000})$

配制硫酸奎宁贮备液用到 1000mL 容量瓶 1 次，根据单标线容量瓶检定证书提供的最大允许误差为 $\pm 0.40\text{mL}$ ，属于 B 类评定，按照均匀分布，包含因子 $k = \sqrt{3}$ 。则容积引入的标准不确定度为：

$$u_1(V_{1-1000}) = \frac{0.40}{\sqrt{3}} = 0.23 \text{ mL} \quad (8)$$

(2) 容量瓶和溶液的温度与体积校准时温度不一致引入的标准不确定度 $u_2(V_{1-1000})$

根据检定证书提供内容，容量瓶于 20°C 下进行校准，而配制校准溶液时实验室温度在 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，水体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$ 。按均匀分布，包含因子 $k = \sqrt{3}$ ，由 1000mL 容量瓶溶液体积因温度影响而引入的标准不确定度分别为：

$$u_2(V_{1-1000}) = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 1000}{\sqrt{3}} = 0.61 \text{ mL} \quad (9)$$

上述两种分量合成得到硫酸奎宁贮备液定容引入的标准不确定度 $u(V_1)$ 为：

$$u(V_1) = \sqrt{u_1(V_{1-1000})^2 + u_2(V_{1-1000})^2} = 0.65 \text{ mL} \quad (10)$$

表 4 硫酸奎宁贮备液配制的数值与不确定度

引入分量	数值 x	标准不确定度 $u(x)$	相对标准不确定度 $u(x)/x$
P: 硫酸奎宁荧光标准物质的纯度	98.6%	0.0025	0.0025
m: 硫酸奎宁荧光标准物质的质量	10 mg	0.29 mg	0.029
V: 硫酸奎宁贮备液定容	1000 mL	0.65 mL	0.00065

因此，硫酸奎宁荧光贮备液配制引入的相对标准不确定度为：

$$u_{rel}(C_{s1}) = \sqrt{0.0025^2 + 0.029^2 + 0.00065^2} = 0.029 \quad (11)$$

3.2.2 硫酸奎宁标准使用液稀释定容引入的标准不确定度 $u_{rel}(C_{s2})$

由附录 A 中的公式可知，配制 2000mL $250\mu\text{g/L}$ 的硫酸奎宁使用

液，需要硫酸奎宁贮备液 50mL 定容到 2000mL 容量瓶，因此需要 50mL 单标线移液管、2000mL 容量瓶各 1 次。

(1) 容量瓶、移液管的容积引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel1}}(V_2)$

稀释定容所用 50mL 单标线移液管、2000mL 容量瓶，根据检定证书提供的最大允许误差分别为 $\pm 0.05\text{mL}$ 和 $\pm 0.60\text{mL}$ ，属于 B 类评定，按照均匀分布，包含因子 $k = \sqrt{3}$ 。则容积引入的相对标准不确定度分别为：

$$u_{\text{rel1}}(V_{2-50}) = \frac{0.05}{50 \times \sqrt{3}} = 0.00058 \quad (12)$$

$$u_{\text{rel1}}(V_{2-2000}) = \frac{0.60}{2000 \times \sqrt{3}} = 0.00018 \quad (13)$$

则容量瓶、移液管的容积引入的相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel1}}(V_2) = \sqrt{u_{\text{rel1}}(V_{1-50})^2 + u_{\text{rel1}}(V_{2-2000})^2} = 0.00061 \quad (14)$$

(2) 溶液的温度与体积校准时温度不一致引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel2}}(V_2)$

根据容量瓶检定证书是在 20°C 进行校准，而配制校准溶液时实验室温度在 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，水体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$ 。按均匀分布，包含因子 $k = \sqrt{3}$ ，由 50mL 单标线移液管、2000mL 单标线容量瓶溶液体积因温度影响而引入的标准不确定度分别为：

$$u_{\text{rel2}}(V_{2-50}) = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 50}{50 \times \sqrt{3}} = 0.0006 \quad (15)$$

$$u_{\text{rel2}}(V_{2-2000}) = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 2000}{2000 \times \sqrt{3}} = 0.0006 \quad (16)$$

则溶液的温度与体积校准时温度不一致引入的相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel2}}(V_2) = \sqrt{u_{\text{rel2}}(V_{2-50})^2 + u_{\text{rel2}}(V_{2-2000})^2} = 0.00085 \quad (17)$$

硫酸奎宁使用液稀释定容引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(C_{\text{s2}})$ 为：

$$u_{\text{rel}}(C_{\text{s2}}) = \sqrt{u_{\text{rel1}}(V_2)^2 + u_{\text{rel2}}(V_2)^2} = \sqrt{0.00061^2 + 0.00085^2} =$$

$$0.0011 \quad (18)$$

综上所述，配制硫酸奎宁使用液 250μg/L 时引入的标准不确定度 $u(C_s)$ ，按照公式（18）计算可得：

$$u(C_s) = 250 \times \sqrt{u_{\text{rel}}(C_{s1})^2 + u_{\text{rel}}(C_{s2})^2} = 7.26 \quad (19)$$

4 合成标准不确定度

不确定度来源一览表如表 5 所示。

表 5 标准不确定度一览表

不确定度来源	符号	标准不确定度μg/L	灵敏系数
硫酸奎宁使用液配制	$u(C_s)$	7.26	-1
被测传感器	$u(C_p)$	1.01	1

由于上述分量各自独立，互不相关，故合成标准不确定度为：

$$u(\Delta C) = \sqrt{c^2(C_s) \times u(C_s)^2 + c^2(C_p) \times u(C_p)^2} = 7.33 \quad (20)$$

5 扩展不确定度

假设包含因子 $k=2$ ，故扩展不确定度 U 为：

$$U = 2 \times u(\Delta C) = 2 \times 7.33 = 14.7 \mu\text{g/L} \quad (21)$$

海水有色可溶性颗粒物传感器在各标准点上的扩展不确定度详见表 6。

表 6 各标准点的扩展不确定度一览表（单位：μg/L）

各标准点浓度	输入量的标准不确定度 $u(C_s)$	输出量的标准不确定度 $u(C_p)$	合成标准不确定度 $u(\Delta C)$	扩展不确定度 U ($k=2$)
75.00	2.18	0.76	2.31	4.6
150.00	4.39	0.69	4.44	8.9
250.00	7.26	1.01	7.33	14.7