

液滴体积示值误差的不确定度评定示例

C.1 采用衡量法的液滴体积示值误差不确定度评定

1、测量方法

以电子天平测量值除以密度得到体积参考值，计算冻干微球制备系统体积设定值的示值误差。

2、测量模型

按式（C.1）计算体积参考值：

$$V_s = \frac{m_s(\rho_B - \rho_A)}{\rho_B(\rho_w - \rho_A)} \quad (C.1)$$

式中：

V_s ——体积参考值， μL ；

m_s ——液体的质量， mg ；

ρ_B ——砝码密度， g/cm^3 ；

不锈钢 $\rho_B=7.85 \text{ g/cm}^3$

铜合金 $\rho_B=8.4 \text{ g/cm}^3$

ρ_A ——校准环境条件下的空气密度，取 0.0012 g/cm^3 ；

ρ_w ——校准用的液体介质的密度， g/cm^3 ；

通常情况下， ρ_A 与 ρ_B 、 ρ_A 与 ρ_w 数值相差 3 个数量级，故式（C.1）可简化为式（C.2）：

$$V_s = \frac{m_s}{\rho_w} \quad (C.2)$$

液滴体积示值误差按式（C.3）进行计算：

$$E = \frac{V - V_s}{V_s} \times 100\% \quad (C.3)$$

式中：

E ——液滴体积示值误差，%；

V ——制备系统体积设定值， μL 。

将式（C.2）带入式（C.3），得：

$$E = \left(\frac{V \cdot \rho_w}{m_s} - 1 \right) \times 100\% \quad (\text{C.4})$$

3、测量不确定度分析

根据测量模型，冻干微球制备系统的体积设定值为固定值，液滴体积示值误差的测量不确定度主要考虑的不确定度来源如下：

- a)测量重复性引入的相对标准不确定度；
- b)质量测量引入的相对标准不确定度；
- c)液体密度变化引入的相对标准不确定度；
- d)利用近似公式计算所引入的相对标准不确定度。

4、测量数据

见表 C.1。

表 C.1 测量数据

设定值 μL	质量 mg			密度 g/cm ³	体积计算值 μL			示值误差 %	重复性 %
10	10.44	10.35	10.49	0.997885	10.46	10.37	10.51	-4.3	0.80
	10.32	10.54	10.46		10.34	10.56	10.48		
15	15.57	15.50	15.49	0.997885	15.60	15.53	15.52	-3.5	0.27
	15.56	15.50	15.46		15.59	15.53	15.49		
20	20.42	20.73	20.46	0.997885	20.46	20.77	20.50	-3.1	0.73
	20.79	20.54	20.68		20.83	20.58	20.72		

注：环境温度为 21.5℃，水温约为 21.5℃，水密度为 0.997885 g/ cm³。

5、标准不确定度的评定

5.1 测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_r(E_r)$

测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_r(E_r)$ 为

$$u_r(E_r) = \frac{E_r}{\sqrt{n}}$$

5.2 质量测量引入的相对标准不确定度 $u_r(m_s)$

电子天平的准确度等级为①级，检定分度值 $e=1\text{mg}$ ，称量的液体质量约为 10 mg、15 mg、20 mg，此时的质量 m_s ： $0 \leq m_s \leq 50000e$ ，MPE 为 $\pm 0.5e$ ，质量测量引入的相对标准不确定度 $u_r(m_s)$ 为

$$u_r(m_s) = \frac{0.5 \text{ mg}}{\sqrt{3} \cdot m_s}$$

5.3 液体密度变化引入的相对标准不确定度 $u_r(\rho_w)$

校准用的液体介质为符合 GB/T 6682-2008 《分析实验室用水规格和试验方法》要求的二级水，在校准环境条件下水的平均体胀系数 $\beta_w=0.0002\text{℃}^{-1}$ 。在温度变化 $\pm 2.0\text{℃}$ 时，液体密度变化量约为 0.04%，很小，故密度变化引入的相对标准不确定度 $u_r(\rho_w)$ 可忽略不计。

5.4 利用近似公式计算所引入的相对标准不确定度 $u_r(\text{gs})$

取 $\rho_B=7.85\text{ g/cm}^3$ ， $\rho_A=0.0012\text{ g/cm}^3$ ， $\rho_w\approx 1\text{ g/cm}^3$ ，式 (C.1) 与式 (C.2) 计算得到的体积参考值 V_s 的差值相对值约为 0.10%，考虑为均匀分布， $u_r(\text{gs})=0.10\%/\sqrt{3}=0.06\%$ ，很小，可忽略不计。

6、合成标准不确定度

示值误差的合成标准不确定度为：

$$u_c = \sqrt{u_r^2(E_r) + u_r^2(m_s) + u_r^2(\rho_w) + u_r^2(\text{gs})}$$

7、相对扩展不确定度

取包含因子为 $k=2$ ，相对扩展不确定度 $U=2u_c$ 。体积示值误差标准不确定度一览表见表 C.2。

表 C.2 体积示值误差标准不确定度一览表

设定值 μL	示值误差 %	重复性 %	$u_r(E_r)$ %	$u_r(m_s)$ %	$u_r(\rho_w)$ %	$u_r(\text{gs})$ %	u_c %	U_r %($k=2$)
10	-4.3	0.80	0.33	2.77	0.04 (忽略)	0.06 (忽略)	2.79	5.6
15	-3.5	0.27	0.11	1.86	0.04 (忽略)	0.06 (忽略)	1.86	3.7
20	-3.1	0.73	0.30	1.40	0.04 (忽略)	0.06 (忽略)	1.43	2.9

C.2 采用影像识别法的液滴体积示值误差标准不确定度评定

1、测量方法

使用影像识别装置进行测量，得到液滴体积参考值，计算冻干微球制备系统体积设定值的示值误差。

2、测量模型

按式 (C.5) 计算示值误差：

$$E = \frac{V - V_s}{V_s} \times 100\% = \left(\frac{V}{V_s} - 1 \right) \times 100\%$$

(C.5)

式中：

- E ——液滴体积示值误差，%；
- V ——制备系统体积设定值， μL ；
- V_s ——体积参考值， μL 。

3、测量不确定度分析

根据测量模型，冻干微球制备系统的体积设定值为固定值，液滴体积示值误差的测量不确定度主要考虑的不确定度来源如下：

- a)测量重复性引入的相对标准不确定度；
- b)影像识别装置引入的相对标准不确定度。

4、测量数据

见表 C.3。

表 C.3 测量数据

设定值 μL	体积参考值 μL						示值误差 %	重复性 %
10	10.01	10.33	10.44	10.76	11.08	10.54	-5.0	3.49
15	16.20	15.25	15.04	15.57	15.89	16.31	-4.5	3.26
20	20.38	20.69	20.80	21.11	21.00	20.59	-3.7	1.29

5、标准不确定度的评定

5.1 测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_r(E_r)$

测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_r(E_r)$ 为

$$u_r(E_r) = \frac{E_r}{\sqrt{n}}$$

5.2 影像识别装置引入的相对标准不确定度 $u_r(V_s)$

5.2.1 玻璃线纹尺引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{s1})$

玻璃线纹尺测量范围：（0~10）mm，扩展不确定度： $U = (0.14 + 1.0L) \mu\text{m}$
（ L ：被测长度，m）， $k=2$ 。玻璃线纹尺引入的标准不确定度 $u(V_{s1}) = 0.15 \mu\text{m} / 2 = 0.075 \mu\text{m}$ 。

制备系统体积设定值分别为 10 μL 、15 μL 、20 μL 时，计算得到玻璃线纹尺引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{s1})$ 分别为 0.008%、0.007%、0.007%，很小，可忽

略不计。

5.2.2 图像采集引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{s2})$

图像采集时边界判定最大误差为 ± 1 个像素，影像识别装置的系统因子 F 约为 $5 \mu\text{m}/\text{pixel}$ ，即图像采集时边界判定最大误差为 $\pm 5 \mu\text{m}$ ，按均匀分布处理，引入的标准不确定度 $u(V_{s2}) = 5 \mu\text{m} / \sqrt{3} = 2.89 \mu\text{m}$ 。

制备系统体积设定值分别为 $10 \mu\text{L}$ 、 $15 \mu\text{L}$ 、 $20 \mu\text{L}$ 时，计算得到图像采集引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{s2})$ 分别为 0.32% 、 0.28% 、 0.26% 。

5.2.3 图像焦点偏移、景深变化等引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{s3})$

图像焦点偏移、景深变化等，会影响成像液滴的表观尺寸。照明、可用分辨率和图像处理的控制可将不确定性降到较低水平，导致的体积相对误差不超过 $\pm 1.0\%$ ，按均匀分布处理，图像焦点偏移、景深变化等引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{s3}) = 1.0\% / \sqrt{3} = 0.58\%$ 。

5.2.4 图像处理引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{s4})$

图像处理时边缘模糊、阈值变化引入的最大误差为 ± 1 个像素，像图像处理最大误差为 $\pm 5 \mu\text{m}$ ，按均匀分布处理，引入的标准不确定度 $u(V_{s4}) = 5 \mu\text{m} / \sqrt{3} = 2.89 \mu\text{m}$ 。

制备系统体积设定值分别为 $10 \mu\text{L}$ 、 $15 \mu\text{L}$ 、 $20 \mu\text{L}$ 时，计算得到图像处理引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{s4})$ 分别为 0.32% 、 0.28% 、 0.26% 。

5.2.5 液滴形状假设引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{s5})$

微液滴受表面张力主导，如果液滴不是球形对称或液滴切片不是圆柱对称，导致计算体积与真实体积的相对误差不超过 $\pm 1.0\%$ ，按均匀分布处理，液滴形状假设引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{s5}) = 1.0\% / \sqrt{3} = 0.58\%$ 。

5.2.6 环境因素引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{s6})$

温度波动、液滴短时蒸发、微小振动等环境因素，经验估计由此导致的液滴体积相对误差不超过 $\pm 0.5\%$ ，按均匀分布处理，环境因素引入的相对标准不确定度 $u_r(V_{s6}) = 0.5\% / \sqrt{3} = 0.29\%$ 。

影像识别装置引入的相对标准不确定度 $u_r(V_s)$ 由以上 $u_r(V_{s1})$ 至 $u_r(V_{s6})$ 合成，影像识别装置引入的相对标准不确定度 $u_r(V_s)$ 为

$$u_r(V_s) = \sqrt{u_r^2(V_{s1}) + u_r^2(V_{s2}) + u_r^2(V_{s3}) + u_r^2(V_{s4}) + u_r^2(V_{s5}) + u_r^2(V_{s6})}$$

制备系统体积设定值分别为 10μL、15 μL、20μL 时，计算得到影像识别装置引入的相对标准不确定度 $u_r(V_s)$ 分别为 0.99%、0.96%、0.95%。

6、合成标准不确定度

液滴体积示值误差的合成标准不确定度为：

$$u_c = \sqrt{u_r^2(E_r) + u_r^2(V_s)}$$

7、相对扩展不确定度

取包含因子为 $k=2$ ，相对扩展不确定度 $U=2u_c$ 。液滴体积示值误差 uncertainty 一览表见表 C.4。

表 C.4 液滴体积示值误差 uncertainty 一览表

设定值 μL	示值误差 %	重复性 %	$u_r(E_r)$ %	$u_r(V_s)$ %	u_c %	U_r %($k=2$)
10	-5.0	3.49	1.42	0.99	1.73	3.5
15	-4.5	3.26	1.33	0.96	1.64	3.3
20	-3.7	1.29	0.53	0.94	1.08	2.2