

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1448—2014

D.3 扩展不确定度

通过以上分析,将上述各分量代入式(D.2),计算得到信噪比平均值的相对合成不确定度,取包含因子 $k=2$ (95%的包含概率),根据式(D.5)计算信噪比平均值的扩展不确定度 U :

$$U = k \times u_r(\bar{z}) \times \bar{z} \quad (\text{D.5})$$

D.4 计算实例

以下是一次实际校准不确定度计算实例。

使用乙基苯溶液标准物质,测定一台600 MHz核磁共振仪的 ^1H 的灵敏度,连续6次测定的信噪比计算结果分别为: $z_1=530$, $z_2=518$, $z_3=525$, $z_4=529$, $z_5=517$, $z_6=527$ 。平均值 $\bar{z}=524$ 。实验标准偏差 $s=5.6$ 。

D.4.1 测量重复性 u_{rA}

根据式(D.3):

$$u_{rA} = \frac{s}{\sqrt{6}} \times \frac{1}{\bar{z}} = \frac{5.6}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{524} = 0.43\% \quad (\text{D.6})$$

D.4.2 溶液标准物质浓度的相对不确定度 $u_r(C)$

通过乙基苯溶液标准物质证书查得标准物质的浓度($C=1.00$ mg/mL)、扩展不确定度($U_{\text{CRM}}=0.02$ mg/mL)和包含因子($k_{\text{CRM}}=2$),根据式(D.4):

$$u_r(C) = \frac{U_{\text{CRM}}}{k_{\text{CRM}} \times C} = \frac{0.02}{2 \times 1.00} = 1.0\% \quad (\text{D.7})$$

D.4.3 噪声强度测量不确定度 $u_r(H_n)$

参见D.2.3,该项可忽略。

D.4.4 扩展不确定度

根据式(D.2)计算相对合成不确定度 $u_r(\bar{z})$:

$$u_r(\bar{z}) = \sqrt{u_{rA}^2 + u_r(C)^2 + u_r(H_n)^2} = \sqrt{0.43^2 + 1.0^2} = 1.1\% \quad (\text{D.8})$$

根据式(D.5)计算信噪比平均值的扩展不确定度 U :

$$U = k \times u_r(\bar{z}) \times \bar{z} = 2 \times 1.1\% \times 524 = 12 \quad (\text{D.9})$$

因此,信噪比平均值为524,扩展不确定度为12($k=2$)。

超导脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪
校准规范Calibration Specification for Superconducting Pulsed Fourier Transform
Nuclear Magnetic Resonance Spectrometers

JJF 1448-2014

版权专有 侵权必究

*

书号:155026·J-2903

定价: 18.00 元

2014-02-14 发布

2014-05-14 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

附录 D

不确定度评定

在校准中，对表征灵敏度的信噪比平均值的不确定度进行如下评价。

D.1 测量模型

本校准规范计算信噪比平均值的公式见式 (D.1)：

$$\bar{z} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 z_i = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left(\frac{H_{si}}{H_{ni}} \right) = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left(\frac{K \cdot C}{H_{ni}} \right) \quad (\text{D.1})$$

式中：

\bar{z} ——信噪比平均值；

i ——测量次数；

z_i ——第 i 次测量的信噪比结果；

H_{si} ——第 i 次测量的信号强度；

H_{ni} ——第 i 次测量的噪声强度；

K ——单位质量响应值，为常数， $\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1}$ ；

C ——所用溶液标准物质的浓度， $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

从式 (D.1) 分析，信噪比平均值的相对合成不确定度 [记为 $u_r(\bar{z})$]，由 6 次测定的重复性不确定度 u_{rA} 、溶液标准物质浓度的相对不确定度 $u_r(C)$ 、噪声强度测量不确定度 $u_r(H_n)$ 合成，由式 (D.2) 计算：

$$u_r(\bar{z}) = \sqrt{u_{rA}^2 + u_r(C)^2 + u_r(H_n)^2} \quad (\text{D.2})$$

D.2 不确定度来源与量化分析

D.2.1 测量重复性 u_{rA}

测量重复性可以通过计算 6 次测量的相对标准偏差得到：

$$u_{rA} = \frac{s}{\sqrt{6}} \times \frac{1}{\bar{z}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (z_i - \bar{z})^2}{6-1}} \times \frac{1}{\bar{z}} \quad (\text{D.3})$$

式中：

s ——实验标准偏差。

D.2.2 溶液标准物质浓度的相对不确定度 $u_r(C)$

通过标准物质证书查得标准物质的浓度 (C)、扩展不确定度 (U_{CRM}) 和包含因子 (k_{CRM})，根据式 (D.4) 计算标准物质的相对不确定度：

$$u_r(C) = \frac{U_{\text{CRM}}}{k_{\text{CRM}} \times C} \quad (\text{D.4})$$

D.2.3 噪声强度测量不确定度 $u_r(H_n)$

噪声强度的 A 类不确定度已经在“测量重复性”中计算，该项为噪声强度的 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，该项不确定度极小，可忽略。

中华人民共和国
国家计量技术规范
超导脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪
校准规范

JJF 1448—2014

国家质量监督检验检疫总局发布

*

中国质检出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 22 千字

2014 年 5 月第一版 2014 年 5 月第一次印刷

*

书号: 155026·J-2903 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

附录 C

仪器建议参数

仪器电源：建议使用稳压电源。仪器配置小于 $1\ \Omega$ 的独立地线，接地良好。

核磁样品管：使用内径 5 mm 标准核磁样品管。

化学位移的定标：使氘代溶剂的残留峰化学位移定标。在 ^1H 谱中，氘代氯仿 ($\delta=7.26$)，氘代丙酮 ($\delta=2.04$)，氘代苯 ($\delta=7.16$)；在 ^{13}C 谱中，氘代苯 ($\delta=128.06$)。

建议将激发脉冲的中心频率（或位移）设置为被测共振峰的频率（或位移），在重复性校准中，设置为两个频率（或位移）的平均值。在 ^{13}C 谱中，建议将去耦脉冲的频率（或位移）设置为与被测 ^{13}C 相连的 ^1H 的频率（或位移）。

在锁场时，需要选择相应的锁场信号。

指标	标准物质	被测峰的 化学位移	与被测峰 ^{13}C 相连的 ^1H 的 化学位移	锁场信号
^1H 谱灵敏度	0.1% 乙基苯/氘代氯仿	2.6	—	氘代氯仿
^1H 谱分辨力	1% CHCl_3 /氘代丙酮	8.0	—	氘代丙酮
^1H 谱线型	1% CHCl_3 /氘代丙酮	8.0	—	氘代丙酮
^{13}C 谱灵敏度	60% C_6D_6 + 40% <i>p</i> -二氧六环	128	—	氘代苯
^{13}C 谱分辨力	60% C_6D_6 + 40% <i>p</i> -二氧六环	67	3.7	氘代苯
^{13}C 谱线型	60% C_6D_6 + 40% <i>p</i> -二氧六环	67	3.7	氘代苯
^1H 谱重复性	1% CHCl_3 /氘代丙酮	8.05, 2.05	—	氘代丙酮

超导脉冲傅里叶变换

核磁共振谱仪校准规范

Calibration Specification for Superconducting
Pulsed Fourier Transform Nuclear Magnetic
Resonance Spectrometers

JJF 1448—2014

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

起草单位：中国计量科学研究院

本规范委托全国物理化学计量技术委员会负责解释