

不同种类烟草中氨含量检测准确性分析及其不确定度

刘威, 涂安婷, 徐其敏 (华环国际烟草有限公司, 安徽省滁州市凤阳县门台子工业园, 安徽滁州 233121)

摘要 [目的]对检测过程中工作曲线浓度范围的选取进行研究分析,以提高不同种类烟草制品中氨含量的测定准确性。[方法]将各类烟草制品按氨含量划分4个区域,并绘制3条浓度范围较小的工作标准曲线(0.2~2.0、1.0~10.0、10.0~100.0 mg/L)用于分析测定。[结果]工作曲线浓度范围对检测结果有显著影响,浓度范围越大则低浓度样品检测结果的准确度和精密度越低。检测结果 $RSD_{max} < 0.9\%$,回收率在99.9%~100.7%,3个典型烟样氨含量的测量不确定度如下:烤烟1为 $(0.0425 \pm 0.0016)\%$,香料烟为 $(0.437 \pm 0.012)\%$,白肋烟1为 $(5.04 \pm 0.13)\%$ 。[结论]上述区间划分合理,检测数据准确、可靠。

关键词 氨;工作曲线浓度范围;区间划分;不确定度

中图分类号 TS47 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)24-0011-05

Analysis on Accuracy and Uncertainty in Determination of Ammonia in Different Kinds of Tobacco

LIU Wei, TU An-ting, XU Qi-min (Huahuan International Tobacco Co., Ltd., Mentaizi Industrial Park of Fengyang County, Chuzhou, Anhui 233121)

Abstract [Objective] The aim was to study the concentration range of calibration curve to improve the accuracy of the determination of ammonia in different kinds of tobacco with continuous flow method. [Method] Three different calibration curves were drawn for determination of ammonia content in different tobacco and the concentration range of standard solution was 0.2-2.0 mg/L, 1.0-10.0 mg/L and 10.0-100.0 mg/L, respectively. The uncertainty of this measurement was analyzed and assessed. [Result] Tobacco products were divided into 4 groups according to ammonia content. The concentration range of calibration curve had a significant influence on the test results, that was the greater the concentration range, the lower the accuracy and precision of test results. The RSD_{max} was less than 0.9%, and the rate of recovery was 99.9%-100.7%. The uncertainty of this measurement were as followed: $(0.0425 \pm 0.0016)\%$ for flue-cured tobacco 1, $(0.437 \pm 0.012)\%$ for oriental tobacco, $(5.04 \pm 0.13)\%$ for burley 1. [Conclusion] The above interval differentiate was reasonable, and the detection data was accurate and reliable.

Key words Ammonia; Work curve concentration range; Interval differentiate; Uncertainty

氨是烟草中天然存在的成分,在烟草的燃吸过程中被释放出游离在烟气中,并与许多化合物发生作用,如可以与糖形成香味物质、可以增强烟碱的作用效果、调节烟气酸碱度,所以对卷烟制品的吃味质量和劲头有着重要影响^[1-3]。准确地测定烟草中氨的含量,对于研究和了解卷烟的品质很有意义。

连续流动分析法是一种检测烟草化学成分含量的常规方法,其操作方便、准确高效。近几年来,大量报道了以该方法测定烟草内氨含量的优越性,并且国家烟草专卖局于2008年发布了行业标准《YC/T 245—2008 烟草及烟草制品氨的测定 连续流动法》。然而,笔者在检测过程中发现不同种类烟草中氨含量存在明显差异,最高超过1.00%,最低不足0.01%。目前,如何选取合适的工作曲线确保检测结果的准确性以及选取不当造成的影响的研究鲜见报道。鉴于此,笔者分析了工作曲线浓度范围对检测结果的影响,确定了合理的浓度范围,对不同种类烟草制品进行了区间划分,绘制了合适的标准工作曲线测定其氨含量,并评估了检测结果的精密度、准确性和不确定度。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂 连续流动分析仪(SEAL AA3)、定量加液器(Dispensette)、电子天平(AND)、玻璃器皿等仪器和设备均已计量校准。试剂购自国药集团,符合《YC/T 245—2008》的要求。样品:烤烟1(南平)、烤烟2(皖南)、烤烟型卷烟、混合型卷烟、香料烟、烟熏烤烟、晾晒烟1(牡丹江)、晾晒烟2

(怀化)、晾晒烟3(怀化)、白肋烟1(宾川)、白肋烟2(达州)、糊毛烟1(泸州)、糊毛烟2(德阳)、糊毛烟3(德阳)。

1.2 检测方法 按《GB/T 19616—2004》抽取烟叶样品,按《YC/T 31—1996》制备烟末样品,并测定其含水率。按《YC/T 245—2008》进行烟末样品内氨的含量测定。称取0.3 g(精确至0.000 1 g)试样于50 mL具塞三角瓶中,加入25 mL水,振荡萃取40 min,用定性滤纸过滤,弃去前几毫升滤液,收集后续滤液^[4-6]。配制5组工作标准溶液(浓度以 NH_3 含量表示):①0.2、0.4、0.8、1.6、2.0 mg/L;②1.0、2.0、4.0、6.0、10.0 mg/L;③1.0、2.0、4.0、8.0、12.0、20.0 mg/L;④1.0、2.0、4.0、8.0、15.0、25.0、40.0 mg/L;⑤10.0、20.0、40.0、60.0、100.0 mg/L。如萃取液浓度超出工作标准曲线⑤的检测范围,则稀释后重新测定。

2 结果与分析

2.1 工作曲线浓度范围对检测结果的影响 烤烟样品的氨含量在0.01%~0.08%^[1]。试验以②、③、④3组工作标准溶液绘制工作曲线,连续4 d对标准溶液(1.0、2.0、4.0、8.0 mg/L)、3个烤烟样品及其加标样品进行氨含量测定,每个样品平行测定3次,测定结果见表1、2。

由表1可知,以②、③、④3组工作曲线测定标准溶液时,1.0、2.0 mg/L的检测结果显示差异极显著,4.0 mg/L的检测结果显示差异显著,8.0 mg/L的检测结果显示差异不显著。总体上,②工作曲线的检测结果优于③、④。在对1.0 mg/L标准溶液的氨含量测量时,②工作曲线的回收率达97.4%,变异系数为1.4%,相对极差为4.1%,检测结果的准确度和精确度较好,波动性小。③、④工作曲线的变异系数分别为8.3%、

作者简介 刘威(1988—),男,安徽凤阳人,助理工程师,硕士,从事打叶复烤烟叶检测技术研究。

收稿日期 2017-05-17

11.9%,相对极差为22.4%、32.2%,检测结果不可信。对2.0 mg/L标准溶液的氨含量测量时,②工作曲线仍保持较高的准确性和精确性,③工作曲线的相对极差超过10.0%,

④工作曲线的回收率为92.0%。对4.0、8.0 mg/L标准溶液的氨含量测量时,3组工作曲线的检测结果差异逐渐减小。

表1 不同浓度范围工作曲线的标准溶液的氨含量检测结果

Table 1 The detection results of ammonia content for standard solution of work curves of different concentration ranges

时间 Time	1.0 mg/L			2.0 mg/L			4.0 mg/L			8.0 mg/L			
	②	③	④	②	③	④	②	③	④	②	③	④	
第1天 The 1st day	0.958	1.070	0.821	1.970	2.110	1.790	3.980	4.140	3.880	7.990	7.860	7.890	
	0.961	1.080	0.836	1.960	2.130	1.760	3.980	4.140	3.860	7.970	7.850	7.920	
	0.954	1.110	0.827	1.960	2.110	1.780	3.960	4.150	3.910	8.000	7.850	7.920	
第2天 The 2nd day	0.974	0.904	1.080	2.030	2.060	1.890	4.040	4.050	4.030	8.050	8.030	8.070	
	0.977	0.926	1.030	2.020	2.070	1.910	4.030	4.040	4.030	8.020	8.040	8.060	
	0.982	0.919	1.070	2.020	2.060	1.890	4.080	4.040	4.060	8.070	8.040	8.060	
第3天 The 3rd day	0.989	0.913	0.793	1.990	2.050	1.810	4.020	4.030	3.920	7.930	7.930	7.920	
	0.991	0.889	0.824	1.920	2.070	1.780	4.020	4.020	3.950	7.950	7.990	7.930	
	0.994	0.917	0.808	1.970	2.110	1.830	4.040	4.030	3.950	7.920	8.010	7.980	
第4天 The 4th day	0.963	1.030	0.858	1.970	1.890	1.860	4.010	3.990	4.060	8.030	8.000	8.060	
	0.971	1.030	0.880	2.040	1.910	1.880	4.030	3.990	4.070	8.030	8.010	8.080	
	0.973	1.040	0.855	2.040	1.940	1.890	4.000	3.980	4.080	8.050	8.000	8.060	
平均值 Average	0.974	0.987	0.890	1.990	2.040	1.840	4.020	4.050	3.980	8.000	7.970	8.000	
相对极差 RHL//%	4.1	22.4	32.2	6.0	11.7	8.2	3.0	4.2	5.5	1.9	2.4	2.4	
变异系数 Coefficient of variation//%	1.4	8.3	11.9	2.0	4.1	3.0	0.9	1.5	2.1	0.7	1.0	1.0	
回收率 Recovery rate//%	97.4	98.6	89.0	99.5	102.1	92.0	100.4	101.3	99.6	100.0	99.6	99.9	
F值 F value		5.460**			36.100**			3.600*			0.852		

注: $F_{0.01}(2,33) = 5.31, F_{0.05}(2,33) = 3.28$, *表示显著差异, **表示极显著差异

Note: $F_{0.01}(2,33) = 5.31; F_{0.05}(2,33) = 3.28$; * indicated significant difference; ** indicated very significant difference

表2列举了低含量烟样加标试验的检测结果,进一步表明工作曲线的浓度范围越大,低浓度样品检测结果的准确性

和精确性越差。

表2 卷烟型烤烟、烤烟2、烟熏烤烟的回收率试验结果

Table 2 Recovery test results for cigarette smoke, flue-cured tobacco 2 and smoking tobacco

工作曲线 Work curves	时间 Time	卷烟型烤烟 Cigarette smoke					烤烟2 Flue-cured tobacco 2				烟熏烤烟 Smoking tobacco			
		样品 Samples mg/L	加标样×2 Added samples mg/L	加标量 Added amount mg/L	回收率 Recovery rate %	变异系数 Coefficient of variation %	样品 Samples mg/L	加标样×2 Added samples mg/L	加标量 Added amount mg/L	回收率 Recovery rate %	样品 Samples mg/L	加标样×2 Added samples mg/L	加标量 Added amount mg/L	回收率 Recovery rate %
②	第1天	2.17	3.25	1.00	102.5	2.2	3.61	7.78	4.00	102.2	7.85	15.87	8.00	100.1
	第2天	2.32	3.42	1.00	103.1		3.42	7.56	4.00	101.9	7.60	15.76	8.00	101.1
	第3天	2.44	3.38	1.00	98.2		3.29	7.54	4.00	103.5	7.27	15.39	8.00	100.8
	第4天	2.19	3.23	1.00	101.4		3.47	7.54	4.00	101.0	8.07	16.59	8.00	103.3
	(均值)				101.3					102.2				101.3
③	第1天	2.22	3.49	1.00	108.4	2.9	3.68	8.08	4.00	105.2	7.82	16.23	8.00	102.6
	第2天	2.28	3.67	1.00	111.9		3.55	7.89	4.00	104.4	7.66	16.34	8.00	104.3
	第3天	2.25	3.39	1.00	104.4		3.15	7.40	4.00	103.5	7.41	16.07	8.00	104.3
	第4天	2.13	3.36	1.00	107.3		3.38	7.50	4.00	101.7	7.98	15.75	8.00	98.5
	(均值)				108.0					103.7				102.4
④	第1天	1.99	3.35	1.00	112.1	13.0	3.58	8.14	4.00	107.4	7.74	16.45	8.00	104.5
	第2天	2.31	3.87	1.00	116.9		3.32	7.68	4.00	104.9	7.52	16.45	8.00	106.0
	第3天	2.22	3.41	1.00	105.9		3.17	7.59	4.00	105.8	7.27	15.54	8.00	101.7
	第4天	2.34	2.87	1.00	85.9		3.39	6.88	4.00	93.1	7.99	16.39	8.00	102.5
	(均值)				105.2					102.8				103.7

2.2 工作曲线浓度范围的选择 上述检测结果表明,工作曲线浓度范围跨度在10倍左右时,检测结果接近真实值。而不同种类烟草中氨含量差异达上百倍,所以选取3组浓度范围跨度在10倍的工作曲线应对不同种类烟草氨含量的检测,工作曲线编号①、②、⑤,浓度分别为0.2~2.0、1.0~10.0、10.0~100.0 mg/L。

2.3 准确度和精密度 以①、②、⑤3组工作标准溶液绘制工作曲线,其响应峰高具有良好的线性关系,相关系数(R)依次为0.9997、0.9997、0.9995。

表3列举了12个样品的6次平行测定结果,RSD最大的烤烟型卷烟为0.89%,最小的糊毛烟1为0.10%。表4列举了3个样品的加标测试结果,平行测定6次,回收率为

99.9% ~ 100.7%。

表 3 不同种类烟草氨含量的检测值

Table 3 The detection value of ammonia for different kinds of tobacco

序号 No.	样品 Samples	检测结果 Detection results						平均值 Average	标准偏差 Standard deviation	变异系数 Coefficient of variation
		1	2	3	4	5	6			
1	烤烟 1	0.004 27	0.004 23	0.004 28	0.004 28	0.004 27	0.004 27	0.004 27	0.000 018	0.43
2	烤烟 2	0.032 00	0.032 20	0.032 10	0.031 90	0.032 00	0.032 20	0.032 00	0.000 100	0.32
3	烤烟型卷烟	0.017 80	0.017 60	0.017 90	0.017 80	0.017 60	0.018 00	0.017 80	0.000 158	0.89
4	混合型卷烟	0.048 50	0.048 10	0.048 10	0.048 50	0.048 60	0.048 40	0.048 40	0.000 197	0.41
5	烟熏烤烟	0.078 20	0.078 10	0.078 00	0.078 40	0.078 30	0.078 60	0.078 20	0.000 180	0.23
6	香料烟	0.043 60	0.043 90	0.044 00	0.043 80	0.043 70	0.043 70	0.043 80	0.000 144	0.33
7	晾晒烟 1	0.198 00	0.197 00	0.196 00	0.195 00	0.196 00	0.198 00	0.197 00	0.001 090	0.56
8	晾晒烟 2	0.360 00	0.359 00	0.357 00	0.360 00	0.363 00	0.363 00	0.360 00	0.002 370	0.66
9	白肋烟 1	0.502 00	0.502 00	0.502 00	0.499 00	0.500 00	0.500 00	0.501 00	0.001 320	0.27
10	白肋烟 2	0.736 00	0.737 00	0.737 00	0.739 00	0.739 00	0.738 00	0.738 00	0.001 120	0.16
11	糊毛烟 1	0.738 00	0.740 00	0.740 00	0.740 00	0.740 00	0.740 00	0.740 00	0.000 720	0.10
12	糊毛烟 2	0.679 00	0.679 00	0.678 00	0.680 00	0.680 00	0.678 00	0.679 00	0.000 940	0.14
13	糊毛烟 3	1.046 00	1.041 00	1.040 00	1.042 00	1.043 00	1.043 00	1.043 00	0.002 100	0.21

表 4 3 种典型烟样的回收率试验

Table 4 Recovery test results for three types of tobacco samples

平行号 No.	烤烟 1 Flue-cured tobacco 1		烤烟 2 Flue-cured tobacco 2		白肋 1 Burley 1	
	样品 Sample	加标样 × 2 Added sample	样品 Sample	加标样 × 2 Added sample	样品 Sample	加标样 × 2 Added sample
1	0.472	0.870	3.41	7.46	53.5	73.4
2	0.469	0.871	3.42	7.45	53.4	73.4
3	0.464	0.870	3.42	7.48	53.4	73.3
4	0.470	0.874	3.38	7.44	53.2	73.2
5	0.470	0.873	3.40	7.46	53.2	73.5
6	0.468	0.874	3.43	7.49	53.7	73.5
平均值 Average // mg/L	0.469	0.872	3.41	7.47	53.4	73.4
加标量 Added amount // mg/L	0.400		4.00		20.0	
回收率 Recovery rate // %	100.6		100.7		99.9	

2.4 不确定度评估 由于选取的工作曲线不同,其测量不确定度也存在一定差异,所以在每个浓度范围内选取 1 个代

表性烟样进行不确定度分析。连续流动分析法测定时,不确定度的来源可简化为图 1 所示^[7-8]。

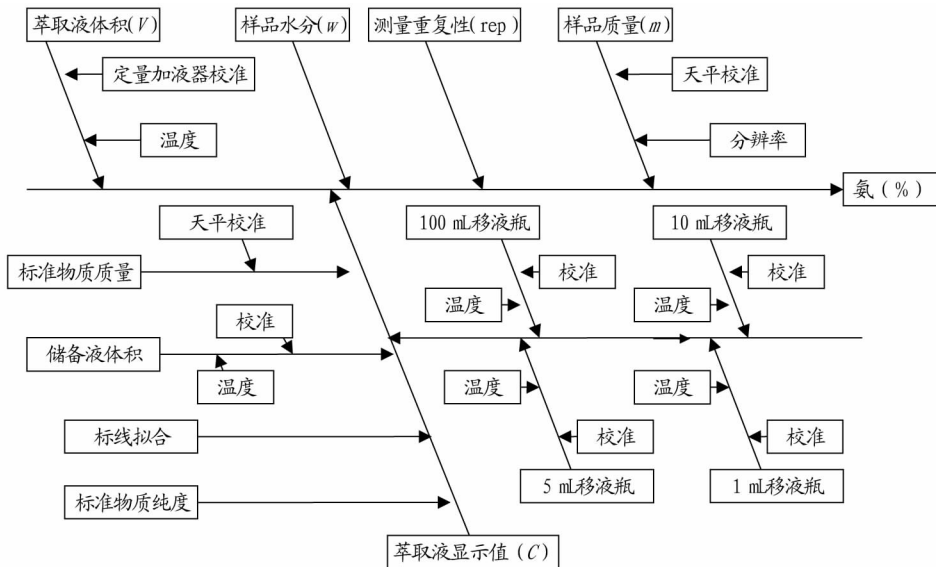


图 1 氨测定的因果关系

Fig. 1 Causal relationship for the determination of ammonia

2.4.1 氨测量不确定度评定的数学模型。

$$AMM = R_{AMM} \pm R_{AMM} \times$$

$$\sqrt{[u_{rel}(m)]^2 + [u_{rel}(W)]^2 + [u_{rel}(V)]^2 + [u_{rel}(C)]^2 + [u_{rel}(rep)]^2}$$

2.4.2 由样品质量测量引入的不确定度分量。记作 $u_{rel}(m)$, 影响该分量的主要因素为天平校准, 可由计量检定证书获取。计量检定证书给出了天平在 0.1 ~ 210.0 g 时的

最大允差为0.5 mg,按均匀分布、二次称重及样品的称量质量为300 mg计,则

$$u_{\text{rel}}(m) = \sqrt{2} \times 0.5 / (\sqrt{3} \times 300.0) = 0.00136$$

2.4.3 样品萃取液体积测量引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(V)$ 。样品萃取液体积测量引入的不确定度分量主要受定量加液器校准和温度的影响。

2.4.3.1 定量加液器校准引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(D.C)$ 。计量检定证书给出在 $k=2$ 时,加液量25.0 mL给出的最大允差为0.20 mL,则

$$u_{\text{rel}}(D.C) = 0.20 / (\sqrt{6} \times 25.0) = 0.00327$$

2.4.3.2 温度引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(V.C)$ 。定量加液器在20℃校准、加液25.0 mL、实验室温度在(20±5)℃

变动,水的体积膨胀系数为0.000 21 mL/℃,按矩形分布估计,则

$$u_{\text{rel}}(V.C) = 25.0 \times 5 \times 0.00021 / (\sqrt{3} \times 25.00) = 0.000606$$

2.4.3.3 合成样品萃取液体积测量引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(V)$ 。

$$u_{\text{rel}}(V) = \sqrt{[u_{\text{rel}}(D.C)]^2 + [u_{\text{rel}}(V.C)]^2} = 0.00333$$

2.4.4 由样品水分测量引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(W)$ 。由于YC/T 31—1996标准中对两平行样的水分极差规定为0.10%,引用JJF 1059—1999标准中的规定,则 $u_{\text{rel}}(W) = 0.1 / (1.13 \times \sqrt{2} \times W)$,具体数值见表5。

表5 3种烟样不确定度分量

Table 5 Component values for the uncertainty of three types of tobacco samples

种类 Types	含水率 Water content %	标准物质质量 Standard material quality//mg	$u_{\text{rel}}(S.m)$	$u_{\text{rel}}(W)$	$u_{\text{rel}}(C.S)$	$u_{\text{rel}}(C)$	$u_{\text{rel}}(\text{rep})$
烤烟1 Flue-cured tobacco 1	8.37	39.0	0.0074100	0.00748	0.00480	0.0133	0.00963
香料烟 Aromatic tobacco	8.24	389.8	0.0007410	0.00759	0.00109	0.0100	0.00431
白肋1 Burley 1	11.84	389.8	0.0000741	0.00529	0.00163	0.0101	0.00378

2.4.5 样品浓度测量引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(C)$ 。样品浓度引入的不确定度分量主要受标准物质质量、标准储备液体积、标准物质纯度、标准储备液稀释、工作曲线拟合影响。

2.4.5.1 标准物质质量引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(S.m)$ 。计量检定证书给出天平称量质量在0.1~210.0 g时最大允差0.5 mg,按矩形分布估计,则 $u_{\text{rel}}(S.m) = 0.5 / (\sqrt{3} \times m)$,结果见表5。

2.4.5.2 标准储备液体积引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(S.V)$ 。标准储备液体积测量引入的不确定度分量主要受容量瓶校准和温度影响。

(1) 容量瓶引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(S.F)$ 。计量检定证书给出1000 mL容量瓶的最大允差0.40 mL,按三角形分布估计,则

$$u_{\text{rel}}(S.F) = 0.40 / (\sqrt{6} \times 1000) = 0.0001633$$

(2) 温度引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(S.C)$ 。1000 mL容量瓶在20℃校准,实验室温度在(20±5)℃变动,水的体积膨胀系数为0.000 21 mL/℃,按矩形分布估计,则

$$u_{\text{rel}}(S.C) = 1000 \times 5 \times 0.00021 / (\sqrt{3} \times 1000) = 0.000606$$

(3) 合成标准储备液体积引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(S.V)$ 。

$$u_{\text{rel}}(S.V) = \sqrt{[u(S.F)]^2 + [u(S.C)]^2} = 0.0006276$$

2.4.5.3 标准物质纯度引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(S.P)$ 。硫酸铵纯度 G 为99.5%,标准物纯度的允差 F 为0.5%,则 $u_{\text{rel}}(S.P) = F / \sqrt{3} \times G = 0.00290$ 。

2.4.5.4 标准储备液稀释引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(S.D)$ 。标准储备液稀释引入的不确定度分量主要受容量瓶校准、定容体积温度、分度吸量管校准和移出液体温度影响。

(1) 容量瓶引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(S.D.F)$ 。计量检定证书给出100 mL容量瓶的最大允差0.10 mL,按三角形分布估计,则

$$u_{\text{rel}}(S.D.F) = 0.10 / (\sqrt{6} \times 100) = 0.000408$$

(2) 定容体积温度引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(S.D.F.C)$ 。100 mL容量瓶在20℃校准,实验室温度在(20±5)℃变动,水的体积膨胀系数为0.000 21 mL/℃,按矩形分布估计,则

$$u_{\text{rel}}(S.D.F.C) = 100 \times 5 \times 0.00021 / (\sqrt{3} \times 100) = 0.000606$$

(3) 分度吸量管引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(S.D.P)$ 。计量检定证书给出1/5/10 mL分度吸量管的最大允差 E 分别为0.015、0.025、0.050 mL,按三角形分布估计,则

$$u_{\text{rel}}(S.D.P) = E / (\sqrt{6} \times V)$$

式中, V 为标准储备液移出液体的体积,分别为1.0、2.0、4.0、6.0、10.0 mL。

(4) 移出液体温度引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(S.D.P.C)$ 。1、5、10 mL分度吸量管在20℃校准,实验室温度在(20±5)℃变动,水的体积膨胀系数为0.000 21 mL/℃,按矩形分布估计,则

$$u_{\text{rel}}(S.D.P.C) = V \times 5 \times 0.00021 / (\sqrt{3} \times V) = 0.000606$$

(5) 合成标准储备液稀释引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(S.D)$ 。则

$$u_{\text{rel}}(S.D) = \sqrt{[u(S.D.F)]^2 + [u(S.D.F.C)]^2 + [u(S.D.P)]^2 + [u(S.D.P.C)]^2} = 0.009\ 505\ 059$$

2.4.5.5 工作曲线拟合引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(C.S)$ 。连续流动法建立氨工作曲线采用最小二乘法拟合,则

$$u_{\text{rel}}(C.S) = \frac{S_E}{a} \times \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{x} - \bar{N})^2}{S_{XX}}}$$

$$u_{\text{rel}}(C) = \sqrt{[u_{\text{rel}}(S.m)]^2 + [u_{\text{rel}}(S.V)]^2 + [u_{\text{rel}}(S.P)]^2 + [u_{\text{rel}}(S.D)]^2 + [u_{\text{rel}}(C.S)]^2}$$

2.4.6 样品测量重复性引入的不确定度分量。记作 $u_{\text{rel}}(\text{rep})$ 。样品测量重复性引入的不确定度分量,按公式: $u_{\text{rel}}(\text{rep}) = s_r(\text{rep})/R_{T.A}$,其中 $s_r(\text{rep})$ 为对一样品进行 10 平行测量结果的标准偏差, $R_{T.A}$ 为对一样品进行 10 平行测量结果的平均值。

2.4.7 合成标准不确定度。烟草及烟草制品总植物碱 $u(T.A)$ 的合成标准不确定度按下式计算:

$$u_{(AMM)} = R_{AMM} \times$$

$$\sqrt{[u_{\text{rel}}(m)]^2 + [u_{\text{rel}}(W)]^2 + [u_{\text{rel}}(V)]^2 + [u_{\text{rel}}(C)]^2 + [u_{\text{rel}}(\text{rep})]^2}$$

2.4.8 扩展不确定度。一般情况下可取 $K=2$,表述为: $U = 2u_{(AMM)}$,详见表 6。

表 6 3 种烟样不确定度总量

Table 6 The total values for the uncertainty of three types of tobacco samples

种类 Types	均值 \bar{X} Average \bar{X} ‰	$u_{(AMM)}$ ‰	U ‰	U/\bar{X} %
烤烟 1 Flue-cured tobacco 1	0.042 5	0.000 783	0.001 570	3.7
香料烟 Aromatic tobacco	0.437 0	0.006 020	0.012 000	2.8
白肋 1 Burley 1	5.037 0	0.063 100	0.126 000	2.5

3 结论

采用连续流动法工作检测烟草制品内氨的含量时,工作曲线浓度范围对检测结果有显著影响。工作曲线的浓度范围越大,较低浓度的检测数据越不可靠。而不同种类烟草中氨含量有着数十倍甚至上百倍的差异,所以在检测之前按照氨含量的不同区别对待是必要的:①烤烟、烟熏烤烟、香料烟、烤烟型卷烟、混合型卷烟宜配制 1.0~10.0 mg/L 的标准溶液进行工作曲线的绘制;②晾晒烟、白肋烟、糊毛烟等烟草

计算方法参考《JJG(烟草)4.2—2010》^[9],计算结果见表 5。

2.4.5.6 合成样品浓度测量引入的不确定度分量。

制品宜配制 10.0~100.0 mg/L 的标准溶液;③少数烤烟、烤烟型卷烟由于氨含量明显低于常见范围,可配制 0.2~2.0 mg/L 标准溶液进行工作曲线的绘制;④晾晒烟、香料烟由于地区、品种、加工工艺的不同氨含量差异较大^[1-2],一般淡色、刺激味小的可划分到 1.0~10.0 mg/L,深色、刺激味大的宜划分到 10.0~100.0 mg/L;⑤部分氨含量过高的白肋烟、糊毛烟萃取液需要稀释后测定。

检测结果表明,上述区间划分合理,检测数据准确可靠。此外,由于 3 组工作曲线浓度范围差异较大,其测量不确定度也表现出差异性,即随着标准溶液浓度范围的提升,测量不确定度与样品测量值之间的比值逐渐下降,表明氨含量较高的烟叶检测结果更准确。

参考文献

- [1] 孔浩辉,沈光林,张心颖,等.烟草中氨的连续流动测定[J].烟草科技,2007(11):49-53.
- [2] 吴清辉.连续流动分析法测定烟草中的氨[J].科技信息,2011(11):451-452.
- [3] 章平泉,杜秀敏,徐光忠,等.连续流动法测定烟草中氨含量的改进方法[J].中国烟草科学,2014,35(4):99-102.
- [4] 国家烟草质量监督检验中心.烟草及烟草制品 氨的测定 连续流动法:YC/T 245—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [5] 中国烟草标准化研究中心.烟草成批原料取样的一般原则:GB/T 19616—2004[S].北京:中国标准出版社,2004.
- [6] 国家烟草质量监督检验中心.烟草及烟草制品 试样的制备和水分测定 烘箱法:YC/T 31—1996[S].北京:中国标准出版社,1996.
- [7] 张威,王颖,唐纲岭,等.连续流动法测定烤烟总植物碱的不确定度[J].烟草科技,2012(8):29-33,39.
- [8] 中国计量学研究院.测量不确定度评定与表示:JJF 1059—1999[S].北京:中国标准出版社,1999.
- [9] 国家烟草专卖局.烟草及烟草制品 连续流动法测定 常规化学成分测量不确定度评定指南 第 2 部分:总植物碱:JJF 4.2—2010[S].北京:中国标准出版社,2011.

(上接第 3 页)

- [6] 段发平,黎垣庆,梁承邨.不同浓度除草剂和处理时期对转 Bar 基因水稻农艺性状的影响[J].杂交水稻,2001,16(6):44-46.
- [7] WU J C, DONG B, LI D H, et al. Effects of four pesticides on grain growth parameters of rice[J]. Agricultural sciences in China, 2004, 3(5):364-370.
- [8] YUAN S Z, WU J C, XU J X, et al. Influences of herbicides on physiology and biochemistry of rice[J]. Plant Prot, 2001, 28(3):274-278.
- [9] HUANG C Y, CHEN T B, WANG Y, et al. A study on the safety and injury of sulfonlureas herbicides to cereal crops[J]. Plant Prot, 2005, 31(1):50-53.
- [10] 李健,郑卓,李桐,等.转基因油菜抗旱、抗寒及休眠能力的比较[J].中

国油料作物学报,2007,29(2):162-165.

- [11] DELANNAY X, BAUMAN T T, BEIGHLEY D H, et al. Yield evaluation of a glyphosate-tolerant soybean line after treatment with glyphosate[J]. Crop Sci, 1995, 35:1462-1467.
- [12] ZABLOTOWICZ R M, REDDY K N. Nitrogenase activity, nitrogen content, and yield responses to glyphosate in glyphosate-resistant soybean[J]. Crop protection, 2007, 26(3):370-376.
- [13] 鲍士旦.土壤农化分析[M].北京:中国农业出版社,2000.
- [14] 邹琦.植物生理学实验指导[M].北京:中国农业出版社,2000.
- [15] 邹琦.植物生理生化试验指导[M].北京:中国农业出版社,1998.
- [16] 赵合句,李培武,李光明,等.优质油菜糖氮代谢研究[J].中国农业科学,1994,27(6):1-7.