

苏 燕, 蒋佳磊, 陈晓水, 等. 基于 GUM 法和控制图法评定烟草中淀粉含量测定的不确定度[J]. 江苏农业学报, 2020, 36(5): 1291-1297.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2020.05.028

基于 GUM 法和控制图法评定烟草中淀粉含量测定的不确定度

苏 燕, 蒋佳磊, 陈晓水, 赵攀攀, 陆 扬, 潘 力, 陆明华, 朱书秀
(浙江中烟工业有限责任公司技术中心, 浙江 杭州 310024)

摘要: 本研究分别基于《测量不确定度表示指南》规定的方法(GUM 法)和控制图法对连续流动法测量烟草中淀粉含量的不确定度进行评定。结果表明:取扩展因子 $k=2$,置信概率为 95%,GUM 法和控制图法评定烟草中淀粉含量分别为 $4.23\% \pm 0.10\%$ 和 $4.26\% \pm 0.54\%$,控制图法评定结果较大。采用 GUM 法建立不确定度模型,不确定度由样品质量测定、含水率测定、前处理稀释定容过程、浓度测定、测定重复性组成,其中测定重复性是最大不确定度分量。综合 2 种方法,推荐已确定不确定度主要来源的实验室采用控制图法进行实验室质控水平的长期评定。

关键词: 连续流动法; 淀粉; GUM 法; 控制图法; 不确定度

中图分类号: TS41⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2020)05-1291-07

Uncertainty evaluation for determination of starch content in tobacco based on GUM method and control chart method

SU Yan, JIANG Jia-lei, CHEN Xiao-shui, ZHAO Pan-pan, LU Yang, PAN Li, LU Ming-hua, ZHU Shu-xiu

(Technology Center of China Tobacco Zhejiang Industrial Co., Ltd., Hangzhou 310024, China)

Abstract: According to GUM method and control chart method, uncertainty for determination of starch content in tobacco by continuous flow method was evaluated. The results showed that when the expansion factor(k) was two and the confidence probability was 95%, the content of starch was $4.23\% \pm 0.10\%$ and $4.26\% \pm 0.54\%$ by GUM method and control chart method respectively, the evaluation results by control chart method was larger. The model for uncertainty was established by GUM method. The uncertainty of measurement was composed of sample weight determination, water content determination, dilution and volume fixation in sample pretreatment, concentration determination and repeatability of determination. The repeatability was the main sources of the uncertainty. By comprehensive consideration of the two methods, it is recommended for laboratories which have identified main sources of uncertainty to evaluate long-term quality control by utilizing control chart method.

Key words: continuous flow method; starch; GUM method; control chart method; uncertainty

淀粉是烟叶中一类重要的碳水化合物,新鲜烟

叶中的淀粉含量很高,在个别品种中甚至高达 40%,这也是烟叶充分成熟的标志^[1]。淀粉含量在烟叶生产加工过程中变化较大,是烟叶干物质的主要组成部分,与烟叶烘烤质量、醇化品质、香型风格密切相关,一般认为淀粉是影响烟叶品质的重要因素之一^[2-6],因此烟叶中淀粉含量的测定尤为重要。

收稿日期:2020-03-30

作者简介:苏 燕(1983-),女,河南三门峡人,硕士,工程师,主要从事烟草化学研究工作。(E-mail)suyan@zjtobacco.com

通讯作者:朱书秀,(E-mail)zhushux@zjtobacco.com

目前,烟草行业采用乙醇-饱和氯化钠溶液洗涤杂质,高氯酸提取,通过淀粉与碘/碘化钾溶液反应显色的连续流动法来测定烟草及烟草制品中的淀粉含量。该方法结合了传统的高氯酸提取法、酶解连续流动法和碘显色法的优点,采用不水解而直接提取淀粉进行在线反应和检测的方法,一定程度上提高了检测效率以及结果的准确性。但是由于其测定流程仍然较为复杂,导致测量结果的重复性和再现性较差,因此有必要对该方法的不确定度进行评价。

不确定度评定方法按照理论不同分为 Bottom-up (自下而上)法和 Top-down (自上而下)法 2 类。目前,国家计量技术规范 JJF1059.1-2012^[7]和 JJF 4.1-2012^[8]中的不确定度评定均是参照文献[9]的 Bottom-up 法。《测量不确定度表示指南》^[9]规定的方法(GUM 法)需要考虑分析测量过程中涉及的所有不确定度分量,评估步骤较为繁琐,对评定人员资质要求较高,导致不确定度评定工作难以在检测实验室中广泛开展。Top-down 法^[10]于 1995 年首次提出,该方法采用顶层设计理念,在测量系统统计受控的情况下,将质量控制数据用于不确定度评价,具有较强的可操作性,许多实验室已经尝试将该方法用于物理、化学和微生物等指标的不确定度评价^[11-15]。

本研究拟对连续流动法测量烟草中淀粉含量的检测过程进行综合分析,采用 GUM 法确定淀粉含量测定不确定度的主要来源,量化各个不确定度分量,并用控制图法对淀粉含量测定进行不确定度评定,比较 2 种方法评定结果的差异,以期为提高淀粉含量检测的精准度提供依据。

$$T.A = R_{T.A} \pm R_{T.A} \sqrt{[u_{\text{rel}}(m)]^2 + [u_{\text{rel}}(w)]^2 + [u_{\text{rel}}(v)]^2 + [u_{\text{rel}}(c)]^2 + [u_{\text{rel}}(\text{rep})]^2}$$

式中: $T.A$ 为淀粉含量; $R_{T.A}$ 为淀粉含量平均值; $u_{\text{rel}}(m)$ 为样品质量测量引入的相对标准不确定度分量; $u_{\text{rel}}(w)$ 为样品含水率测量引入的相对标准不确定度分量; $u_{\text{rel}}(v)$ 为前处理稀释定容过程引入的相对标准不确定度分量; $u_{\text{rel}}(c)$ 为样品浓度测量引入的相对标准不确定度分量; $u_{\text{rel}}(\text{rep})$ 为样品测量重复性引入的相对标准不确定度分量。

1.2.2 控制图法评定淀粉含量测定的不确定度 控制图是用于判断测定过程是否处于正常状态的一种统计工具,可直接评估“统计受控”状态下的系统数据^[17],使得实验室能够及时并持续提高检测技术水平。控制图法评定淀粉含量测定的不确定度包含

1 材料与方法

1.1 试剂、材料和仪器

试剂:氯化钠、无水乙醇、氢氧化钠、高氯酸、碘、碘化钾均购自国药集团,直链淀粉、支链淀粉标准品购自 Sigma 公司。

材料:原烟样品由浙江中烟工业有限责任公司提供。

仪器:实验室常规玻璃器皿(华玻实验仪器厂产品)、G3 烧结玻璃砂芯漏斗(华玻实验仪器厂产品)、XS204 型分析天平(感量 0.1 mg, Mettler Toledo 公司产品)、Futura 连续流动分析仪(Alliance 公司产品)、CT410 旋风式样品磨(Foss 公司产品)、KQ-500DB 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器公司产品)。

1.2 试验方法

1.2.1 GUM 法评定淀粉含量测定的不确定度 按照文献[16]对淀粉含量进行测定:称取 250 mg 试验样品于 50 ml G3 烧结玻璃砂芯漏斗中,加入 25 ml 80%乙醇-饱和氯化钠溶液,将 G3 烧结玻璃砂芯漏斗置于 400 ml 烧杯中,室温下超声萃取 30 min,取出漏斗,打开旋塞弃去萃取液,用 2 ml 80%乙醇-饱和氯化钠溶液洗涤残渣,将 G3 漏斗放回烧杯中,加入 15 ml 40%高氯酸溶液超声提取 10 min,再加入 15 ml 水洗涤。将淀粉提取液放入 50 ml 三角瓶中,移取 5 ml 于 50 ml 容量瓶中,加水定容,用连续流动分析仪测定。

按照 GUM 法分析淀粉含量测定不确定度的来源,淀粉含量测定不确定度的数学模型如下:

4 个步骤:第一,数据采集;第二,离群值检验;第三,数据正态性和独立性检验;第四,绘制控制图并计算不确定度。

2 结果与分析

2.1 GUM 法评定淀粉含量测定的不确定度

2.1.1 样品质量测定引入的相对标准不确定度分量 $u_{\text{rel}}(m)$ 天平校准最大允许误差为 0.50 mg,按均匀分布考虑,样品称取按 2 次计入,得到天平校准引入的标准不确定度 $u(B.C_1)$ 为:

$$u(B.C_1) = \frac{A \times \sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 0.408 \text{ 2 mg}$$

式中, A 为天平的最大允许误差。

样品称取精确至 0.10 mg, 分辨率引入的误差为 0.05 mg, 0.05 mg 为线性分量, 按均匀分布考虑, 称质量按 2 次计入, 可以得出天平分辨率引入的标准不确定度 $u(B.R_1)$ 为:

$$u(B.R_1) = \frac{U \times \sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 0.040\ 8\ \text{mg}$$

式中, U 为天平分辨率引入的误差。

对样品质量测定引入的标准不确定度 $u_{(m)}$ 进行合成:

$$u_{(m)} = \sqrt{u_{(B.C_1)}^2 + u_{(B.R_1)}^2} = 0.410\ 2\ \text{mg}$$

样品质量 m 为 250.00 mg, 样品质量测定引入的相对标准不确定度分量 $u_{\text{rel}}(m)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{u_{(m)}}{m} = 0.001\ 641$$

2.1.2 样品含水率测定引入的相对标准不确定度分量 $u_{\text{rel}}(w)$ 对样品含水率进行 2 次平行测定, 测定结果为 8.06% 和 8.11%, 极差为 0.05%, 样品含水率测定引入的标准不确定度 $u(w)$ 为:

$$u(w) = \frac{R_{(w)}}{1.13 \times \sqrt{2}} = 0.031\ 29\%$$

式中, 1.13 为文献[7]中规定的 2 次平行测定时极差换算成标准偏差的系数; $R_{(w)}$ 为极差。

样品含水率平均值 w 为 8.09%, 样品含水率测定引入的相对标准不确定度分量 $u_{\text{rel}}(w)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(w) = \frac{u(w)}{w} = 0.003\ 870$$

2.1.3 前处理稀释定容过程引入的相对标准不确定度分量 $u_{\text{rel}}(v)$ 样品前处理稀释定容过程受下列因素影响: 第一, 定量加液器的校准; 第二, 温度对定量加液器体积的影响; 第三, 移液器的校准; 第四, 温度对移液器移出液体积的影响; 第五, 容量瓶的校准; 第六, 温度对容量瓶定容体积的影响。稀释定容过程使用瓶口分配器 2 个, 5 ml 可调式移液器 1 个, 50 ml 容量瓶 1 个(表 1)。

$$u_{\text{rel}}(v) = \sqrt{2 \times u_{\text{rel}}(v_1)^2 + u_{\text{rel}}(v_2)^2 + u_{\text{rel}}(v_3)^2} = 0.001\ 502$$

式中: $u_{\text{rel}}(v)$ 为前处理稀释定容过程引入的相对标准不确定度分量; $u_{\text{rel}}(v_1)$ 为瓶口分配器引入的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(v_2)$ 为 5 ml 可调式移液器引入的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(v_3)$ 为 50 ml 容量瓶引入的相对标准不确定度。

表 1 计量器具的不确定度

Table 1 Uncertainty of measurement instruments

器具	A 级容量瓶允许误差 (ml)	三角形分布系数	校准的标准不确定度	温度波动 [(20±5) °C] 的标准不确定度	合成标准不确定度	相对标准不确定度
瓶口分配器	/	/	0.008 164	0.009 093	0.012 22	0.000 815
5 ml 可调式移液器	/	/	0.000 775	0.003 031	0.003 13	0.000 626
50 ml 容量瓶	0.050	2.449	0.020 416	0.030 311	0.036 54	0.000 731
500 ml 容量瓶	0.250	2.449	0.102 082	0.303 100	0.319 83	0.000 640
1 ml 分度吸管	0.008	2.449	0.003 266	0.000 606	0.003 32	0.003 322
5 ml 分度吸管	0.025	2.449	0.010 206	0.003 031	0.010 65	0.002 129

2.1.4 样品浓度测定引入的相对标准不确定度分量 $u_{\text{rel}}(c)$ 样品浓度测定引入的不确定度分量主要受标准物质质量、标准物质纯度、标准储备液体积、标准储备液稀释、工作曲线拟合影响。直链淀粉标准物质称取质量为 150.0 mg, 支链淀粉标准物质称取质量为 600.0 mg, 参照样品质量测定引入的标准不确定度, 标准物质质量测量引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(S.m)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(S.m_1) = \frac{u_{(m)}}{m_1} = 0.002\ 735$$

$$u_{\text{rel}}(S.m_2) = \frac{u_{(m)}}{m_2} = 0.000\ 684$$

$$u_{\text{rel}}(S.m) = \sqrt{u_{\text{rel}}(S.m_1)^2 + u_{\text{rel}}(S.m_2)^2} = 0.002\ 819$$

式中, m_1 、 m_2 分别为直链淀粉、支链淀粉称取的质量; $u_{\text{rel}}(S.m_1)$ 、 $u_{\text{rel}}(S.m_2)$ 分别为直链淀粉、支链淀粉质量测定引入的相对标准不确定度; $u_{(m)}$ 为样品质

量测定引入的标准不确定度。

淀粉标准物质纯度 $\geq 99.8\%$,按均匀分布估计,取分散区间半峰宽 0.5% ,标准物质纯度测定引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(S.P)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(S.P_1) = \frac{F_1}{\sqrt{3} \times G_1} = 0.002\ 898$$

$$u_{\text{rel}}(S.P_2) = \frac{F_2}{\sqrt{3} \times G_2} = 0.002\ 898$$

$$u_{\text{rel}}(S.P) = \sqrt{u_{\text{rel}}(S.P_1)^2 + u_{\text{rel}}(S.P_2)^2} = 0.004\ 098$$

式中: F_1 、 F_2 分别为直链淀粉、支链淀粉标准物质纯度的允许误差(均为 0.5%); G_1 、 G_2 分别为直链淀粉、支链淀粉标准物质的纯度(均为 99.8%); $u_{\text{rel}}(S.P_1)$ 、 $u_{\text{rel}}(S.P_2)$ 分别为直链淀粉、支链淀粉标准物质纯度引入的相对标准不确定度。

称取直链淀粉和支链淀粉标准物质后,用水煮沸溶解,冷却后分别在 500 ml 容量瓶中定容。 500 ml 容量瓶的相对标准不确定度如表1显示,配制过程用到2个 500 ml 容量瓶,储备液体积测定引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(S.V)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(S.V) = \sqrt{2 \times u_{\text{rel}}(v_4)^2} = 0.000\ 905$$

式中: $u_{\text{rel}}(v_4)$ 为 500 ml 容量瓶引入的相对标准不确定度。

淀粉标准工作溶液是由葡萄糖标准储备液稀释至 50 ml 容量瓶中得到的。标准储备液稀释受下列因素影响:第一,容量瓶的校准;第二,温度对容量瓶定容体积的影响;第三,移液管的校准;第四,温度对移液管移出液体积的影响。在葡萄糖标准工作溶液配制过程中,使用了5个 50 ml 容量瓶,2根 5 ml 分

度吸管以及2根 1 ml 分度吸管(表1),标准储备液稀释过程引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(S.D)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(S.D) = \sqrt{5 \times u_{\text{rel}}(v_3)^2 + 2 \times u_{\text{rel}}(v_5)^2 + 2 \times u_{\text{rel}}(v_6)^2} = 0.005\ 815$$

式中: $u_{\text{rel}}(v_3)$ 为 50 ml 容量瓶引入的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(v_5)$ 为 5 ml 分度吸管引入的相对标准不确定度; $u_{\text{rel}}(v_6)$ 为 1 ml 分度吸管引入的相对标准不确定度。

淀粉的工作标准曲线为:

$$Y = b_0 + b_1 X$$

式中: Y 为仪器响应值; X 为被测物浓度; b_0 为工作标准曲线截距; b_1 为工作标准曲线斜率。

连续流动法工作标准曲线采用最小二乘法拟合,引入的标准不确定度按以下公式计算:

$$u(C.S) = \frac{S_E}{b_1} \times \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - c)^2}{S_{XX}}} = 0.018\ 64\ \text{mg/L}$$

式中: $u(C.S)$ 为工作标准曲线拟合引入的标准不确定度; S_E 为残差的标准差($0.000\ 027\ 4$); b_1 为工作标准曲线斜率($0.001\ 61$); P 为单水平浓度测量次数(1); n 为浓度水平数(5); c_0 为样品测定平均值($90.098\ 4\ \text{mg/L}$); c 为工作标准曲线浓度平均值($90.000\ 0\ \text{mg/L}$); S_{XX} 为统计量($8\ 910.030\ 7$)。

工作标准曲线浓度平均值 c 为 90 mg/L ,工作标准曲线拟合引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(C.S)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(C.S) = \frac{u(C.S)}{c} = 0.000\ 207$$

对影响样品浓度的各不确定度分量进行合成,得:

$$u_{\text{rel}}(c) = \sqrt{u_{\text{rel}}(S.m)^2 + u_{\text{rel}}(S.P)^2 + u_{\text{rel}}(S.V)^2 + u_{\text{rel}}(S.D)^2 + u_{\text{rel}}(C.S)^2} = 0.007\ 708$$

2.1.5 测定重复性引入的相对标准不确定度分量 $u_{\text{rel}}(\text{rep})$ 称取同一烟叶样品,按照同样的测定程序重复测定9次,结果如表2显示。度量测定重复性引入的相对不确定度分量的方法主要有2种:贝塞尔法和极差法。

按照贝塞尔法,样品测量重复性引入的相对标准不确定度分量 $u_{\text{rel}}(\text{rep}_1)$ 以同一样品进行9次平行测量的标准偏差 $S_r(\text{rep})$ 和平均值 $R_{w.S}$ 表示,即:

$$u_{\text{rel}}(\text{rep}_1) = \frac{S_r(\text{rep})}{R_{w.S} \times \sqrt{n}} = 0.008\ 416$$

$$u_{\text{rel}1} = \sqrt{[u_{\text{rel}}(m)]^2 + [u_{\text{rel}}(w)]^2 + [u_{\text{rel}}(v)]^2 + [u_{\text{rel}}(c)]^2 + [u_{\text{rel}}(\text{rep}_1)]^2} = 0.012\ 25$$

按照极差法,9次平行测定结果的极差为 R ,极差系数为 C ,样品重复测定次数为 n ,则样品测定重复性引入的相对标准不确定度分量 $u_{\text{rel}}(\text{rep}_2)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(\text{rep}_2) = \frac{R}{R_{w.S} \times C \times \sqrt{n}} = 0.009\ 019$$

2.1.6 合成标准不确定度 u 贝塞尔法合成相对标准不确定度 $u_{\text{rel}1}$:

贝塞尔法合成标准不确定度 u_1 :

$$u_1 = R_{T,A} u_{\text{rel}1} = 0.052\%$$

$$u_{\text{rel}2} = \sqrt{[u_{\text{rel}}(m)]^2 + [u_{\text{rel}}(w)]^2 + [u_{\text{rel}}(v)]^2 + [u_{\text{rel}}(c)]^2 + [u_{\text{rel}}(\text{rep}_2)]^2} = 0.012\ 76$$

极差法合成标准不确定度 u_2 :

$$u_2 = R_{T,A} u_{\text{rel}2} = 0.054\%$$

通过 GUM 法评定淀粉含量测定的不确定度包括样品质量测定、样品含水率测定、前处理稀释定容、样品浓度测定和测定重复性 5 个分量。测定重复性分量分别用贝塞尔法和极差法进行评定,2 种方法评定出的测定重复性分量($n=9$)分别占总分

极差法合成相对标准不确定度 $u_{\text{rel}2}$:

式中, $R_{T,A}$ 表示淀粉含量平均值。

量的 68.98%和 71.01%(表 2),表明测定重复性分量是对不确定度评定影响最大的因素。考察了不同测定次数下,测定重复性对不确定度评定的影响,不同测定次数下,极差法测定的不确定度重复性分量占比均高于贝塞尔法,当 $n=3$ 时,两者均达到最大值,当 $n=9$ 时,两者最接近。

表 2 贝塞尔法和极差法测定的重复性引入的不确定度分量

Table 2 Uncertainty components introduced through determination of repeatability by Bessel method and range method

测定次数	淀粉含量测定值 (%)	淀粉含量平均值 (%)	标准偏差 (%)	极差 (%)	极差系数	极差法自由度	$u_{\text{rel}}(\text{rep}_1)$	$u_{\text{rel}}(\text{rep}_2)$	$u_{\text{rel}1}$	贝塞尔法重复性分量占比 (%)	$u_{\text{rel}2}$	极差法重复性分量占比 (%)
1	4.23											
2	4.16	4.195	0.049 5	0.07	1.13	0.9	0.008 343	0.010 442	0.012 10	68.95	0.013 70	76.22
3	4.00	4.130	0.117 9	0.23	1.69	1.8	0.016 481	0.019 025	0.018 80	87.67	0.021 00	90.60
4	4.18	4.143	0.099 5	0.23	2.06	2.7	0.012 004	0.013 476	0.014 90	80.57	0.016 20	83.19
5	4.26	4.166	0.100 9	0.26	2.33	3.6	0.010 831	0.011 979	0.014 00	77.36	0.014 90	80.39
6	4.34	4.195	0.114 8	0.34	2.53	4.5	0.011 177	0.013 078	0.014 30	78.16	0.015 80	82.77
7	4.27	4.206	0.108 6	0.34	2.70	5.3	0.009 760	0.011 317	0.013 20	73.94	0.014 40	78.59
8	4.33	4.221	0.109 7	0.34	2.85	6.0	0.009 191	0.009 992	0.012 80	71.80	0.013 40	74.57
9	4.31	4.231	0.106 8	0.34	2.97	6.8	0.008 416	0.009 019	0.012 20	68.98	0.012 70	71.01

$u_{\text{rel}}(\text{rep}_1)$:贝塞尔法计算的样品测定重复性引入的相对标准不确定度分量; $u_{\text{rel}}(\text{rep}_2)$:极差法计算的样品测定重复性引入的相对标准不确定度分量; $u_{\text{rel}1}$:贝塞尔法合成相对标准不确定度; $u_{\text{rel}2}$:极差法合成相对标准不确定度。

测定重复性引入的相对标准不确定度分量属于 A 类不确定度分量,而样品质量测定、样品含水率测定、前处理稀释定容、样品浓度测定引入的相对标准不确定度分量属于 B 类不确定度分量。有研究结果^[17]表明,当 A 类不确定度分量是合成标准不确定度中唯一占优势的分量时,则测定方法的优劣与测量次数有关。从形式上看,贝塞尔法的自由度($n-1$)大于极差法的自由度(v)(表 2),因此贝塞尔法比极差法更可靠。理论上,贝塞尔法计算用的标准偏差应该是总体标准偏差而不是样本的标准偏差,由于重复性次数越多,样本的标准偏差越接近于总体标准偏差,因此贝塞尔法在测定次数较大时,其可靠性更好。文献[7]指出在测定次数较少时,建议采用极差法,在测定次数较多时,则建议采用贝塞尔法。综合考虑,选择贝塞

尔法进行测定重复性不确定度评定, $n=9$ 时,此时标准不确定度为 0.052%。

2.2 控制图法评定淀粉含量测定的不确定度

2.2.1 数据采集 在精密度条件下,按照文献[16]规定的方法对质控样品淀粉含量进行测定,测定频率为每个月 3 次,连续测定 12 个月,记录测定数据。

2.2.2 离群值检验 将 3×12 组数据按测量时间排序,用 Grubbs 检验法对离群值进行检验,在 95%置信度下判定 36 组数据无离群值。

2.2.3 数据正态性和独立性检验 采用 Minitab 软件中的游程检验判定数据是否符合独立性,游程检验中检验聚类性的近似 P_1 值、混合的近似 P_2 值、检验趋势性的近似 P_3 值和检验振动性的近似 P_4 值均大于 0.05(95%的置信度),表明数据符合独立性原则。采用 Minitab 软件中的安德森-达令检验判定数据是否

符合正态分布,经计算安德森-达令检验值为 0.41,且 $P=0.33>0.05$,表明数据符合正态性原则。

2.2.4 单值移动极差 (I-MR) 控制图 and 不确定度评定 结合 I-MR 控制图和判异规则^[18],发现数据分布不存在异常。结果(图 1)表明,测量系统处于统计受控状态。计算得出质控样品淀粉含量平均值为

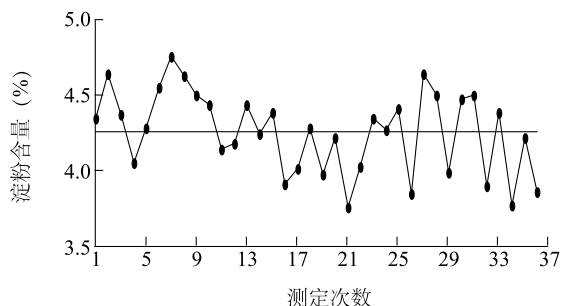


图 1 淀粉单值移动极差 (I-MR) 控制图

Fig.1 I-MR control chart for starch

控制图法评定的标准不确定度结果为 0.270%,约为 GUM 法评定的标准不确定度的 5.2 倍(表 3)。贝塞尔法计算重复性分量实际上为同一操作人员在同一地点采用相同仪器在短时间之内的重复测定所得。采用控制图法进行不确定度评定,反映了在过程控制稳定的前提下,实验室对于某项检测指标长期跟踪监测的结果,这种方法较其他方法所得到的不确定度更为客观,并具有统计学的严谨性。

表 3 不确定度评定方法比较

Table 3 Comparison of methods for uncertainty evaluation

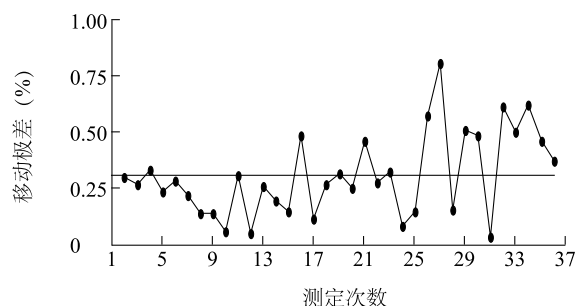
不确定度 评定方法	淀粉含量平均值 (%)	标准不确定度 (%)	扩展不确定度 (%)
GUM 法	4.23	0.052	0.10
控制图法	4.26	0.270	0.54

3 结论

GUM 法评定烟草淀粉含量为 $4.23\% \pm 0.10\%$,取 95% 的置信概率,扩展因子 $k=2$ 。不确定度主要由样品质量测定、含水率测定、前处理稀释定容、浓度测定、测定重复性 5 个分量组成,其中测定重复性分量引入的不确定度占比最大,因此测定过程中试验人员应注意对平行样品的规范操作。

控制图法评定烟草淀粉含量为 $4.26\% \pm 0.54\%$,

4.26%,控制图的上、下行动限分别为 5.07% 和 3.45%。标准不确定度 $u = S_R = \frac{\bar{MR}}{1.128}$,式中 S_R 为质控样品淀粉含量的期间精密度, \bar{MR} 为移动极差的平均值。



取 95% 的置信概率,扩展因子 $k=2$ 。该方法综合考虑了日内重复性和日间重复性,与实验室日常质量控制紧密相关,并能对质控的有效性进行评价。综合考虑 2 种方法,推荐已经确定不确定度主要来源的实验室采用控制图法进行实验室质控水平的长期评定。

参考文献:

- [1] 贾琪光,宫长荣. 烟叶生长发育过程中主要化学成分含量与成熟度关系的研究[J]. 烟草科技,1998(6): 40-44.
- [2] 王红刚,董维杰,窦玉青,等. 烤烟烟叶淀粉含量与其感官质量的相关性研究[J]. 西南农业学报,2017, 30(7): 1533-1537.
- [3] 王娟,王帆,张鸽,等. 烤烟烟叶淀粉含量 5 种测定方法的比较[J]. 分子植物育种,2019, 17(5): 1673-1678.
- [4] 唐宇,程森,窦玉青,等. 云南宣威初烤烟叶外观质量性状与内在品质的关系[J]. 烟草科技,2011(3): 72-76.
- [5] 王剑,李佳颖,叶贤文,等. 凉山烤烟淀粉含量状况及与感官质量的关系分析[J]. 山东农业科学,2013,45(2): 45-49.
- [6] 朱保昆,朱东来,王明锋,等. 烤烟主要化学指标与感官舒适度的相关性分析[J]. 中国烟草科学,2011,32(6): 17-20, 25.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局. 测量不确定度评定与表示: JJF1059.1-2012[S]. 北京:中国质检出版社,2013:1-27.
- [8] 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 1 部分: 水溶性糖: JJF4.1-2010[S]. 北京:中国标准出版社,2011:1-8.
- [9] INTERNATIONAL ORGANIZATION for STANDARDIZATION. Uncertainty of measurement-Part3: Guide to expression of uncertainty in measurement (GUM;1995)[S]. Switzerland: International Organization for Standardization, 2008: 1-3.

- [10] ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Uncertainty of measurement: implications of its use in analytical science[J]. The Analyst, 1995, 120(9): 2303-2308.
- [11] 杨映华. Top-down 控制图法评定天然橡胶塑性值测量不确定度[J]. 橡胶工业, 2019, 66(9): 708-711.
- [12] 周 瑞,狄一安,于 跃,等. 用质控图法和稳健统计法评估热裂解-原子吸收光谱法测量固体样品汞含量的不确定度[J]. 中国无机化学分析, 2015, 5(2): 1-8.
- [13] 金 萍,结 莉,金晓红,等. 控制图法评定食品中菌落总数检测的不确定度[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(4): 968-972.
- [14] 李 恽,白正伟,王桂英. 利用控制图进行测试系统质量控制和不确定度评定[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(10): 1195-1199.
- [15] 孙海容,杨元华,曹 实,等. 采用统计控制图法评定检测结果测量不确定度[J]. 现代测量与实验室管理, 2012(3): 14-16, 50.
- [16] 国家烟草专卖局. 烟草及烟草制品淀粉的测定 连续流动法: YC/T 216-2013[S]. 北京:中国标准出版社, 2014:1-6.
- [17] 倪育才. 测量不确定度理解与应用(二)——极差法和贝塞尔法之间的比较[J]. 中国计量, 2004(8): 78-79.
- [18] 国家质量监督检验检疫总局. 实验室质量控制利用统计质量保证和控制图技术评价分析测量系统的性能: GB/T27407-2010[S]. 北京:中国标准出版社, 2011:8.

(责任编辑:王 妮)