

doi:10.16779/j.cnki.1003-5508.2019.03.023

茶叶中游离氨基酸总量的测量不确定度评定

谢颖颖^{1,2}

(1. 国家茶叶产品质量监督检验中心(四川), 四川 雅安 625000;
2. 四川省雅安市产品质量监督检验所, 四川 雅安 625000)

摘要:通过对分光光度法测定茶叶中游离氨基酸总量的测量过程进行分析,根据《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059.1-2012)中有关规定,识别检测过程的不确定度来源,并推导出不确定度计算公式,得出各种因素对检测结果的影响程度,发现标准曲线拟合对不确定度的影响最大,这为提高测量数据的质量提供了依据。

关键词:不确定度;分光光度法;茶叶;游离氨基酸总量

中图分类号:TS272 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5508(2019)03-0109-06

Evaluation of the Measurement Uncertainty for Total Amount Determination of Free Amino Acids in Tea

XIE Ying-ying^{1,2}

(1. National Tea Quality Supervision and Inspection Center (Sichuan), Ya'an 625000;
2. Sichuan Ya'an Municipal Product Quality Supervision and Inspection Institute, Ya'an 625000)

Abstract: The spectrophotometric determination method was adopted to analyze the measurement for the determination of total amount of free amino acids in tea. According to the relevant regulations documented in the《Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement》(JJF 1059.1-2012), the source of the uncertainty in the detection process was identified, and the uncertainty calculation formula was deduced. Comparing the different effects of various factors on the measure results, it was found that the standard curve fitting had the biggest impact on the uncertainty. This finding made contribution to improving the quality of data measurement.

Key words: Uncertainty, Spectrophotometry, Tea, Total amount of free amino acids

测量不确定度是“表征合理地赋予被测量之值的分散性,与测量结果相关联的参数”^[1]。测量不确定度可以衡量测量过程是否持续受控,测量结果是否保持稳定一致,可以找出影响测量结果的最主要因素,并加以控制改进。测量不确定度越大,表示测量能力越差;反之,表示测量能力越强。

茶叶水浸出物中具有 α -氨基的有机酸且呈游离状态存在者,均称茶叶游离氨基酸。该指标与茶叶的“鲜香”特征有关。有关测量茶叶中游离氨基

酸总量的不确定度评定,未见文献报道。本文以四川省雅安市蒙顶山甘露茶叶为例,根据国家质量监督检验检疫总局发布的JJF 1059.1-2012计量技术规范《测量不确定度评定与表示》^[1]和中国金属学会分析测试分会发布的CSM 01 01 01 02-2006《分光光度法测量结果不确定度评定规范》^[2],对分光光度法测定茶叶中游离氨基酸总量的不确定度进行了测量和评估。

收稿日期:2019-02-27

基金项目:《蒙顶甘露茶》—中华人民共和国供销合作行业标准(2014GH-1-015)

作者简介:谢颖颖(1982-),女,硕士研究生,工程师,研究方向:茶叶与食品检测,e-mail:xzzjxy@163.com。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

甘露茶叶为委托检样,产自四川省雅安市蒙顶山。

721 分光光度计,上海第三分析仪器厂,出厂编号 9209Y059,5 mm 比色杯。

电子天平,赛多利斯 BT125D,出厂编号 22591458。

L-茶氨酸,纯度 99%,北京百灵威科技有限公司,CAS:3081-61-6。

茚三酮、磷酸氢二钠等均为分析纯。

实验用水为超纯水。

1.2 实验方法

样品试液制备:按 GB/T 8314-2013^[3] 中的规定,称取 3 g(精确至 0.001 g)磨碎试样于 500 mL 锥形瓶中,加沸蒸馏水 450 mL,立即移入沸水浴中,浸提 45 min(每隔 10 min 摇动 1 次),浸提完毕后立即趁热减压过滤,残渣用少量热蒸馏水洗涤 2~3 次。将滤液转入 500 mL 容量瓶中,冷却后用水定容至刻度,摇匀。

样品测定:准确吸取样品试液 1 mL,注入 25 mL 比色管中,加入 0.5 mL pH8.0 磷酸盐缓冲液和 0.5 mL 2% 茚三酮溶液,在沸水浴中加热 15 min,待冷却后加水定容至 25 mL,放置 10 min 后,用 5 mm 比色杯,在 570 nm 处,以试剂空白溶液作参比,测定吸光度。

标准曲线的制作:称取 250 mg L-茶氨酸溶于适量水中,转移定容至 25 mL,摇匀后即得标准储备液。再移取 0.0 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL、3.0 mL 标准储备液,分别加水定容至 50 mL,摇匀后该系列标准工准液 1 mL 分别含有 0 mg、0.2 mg、0.3 mg、0.4 mg、0.5 mg、0.6 mg 茶氨酸。按照样品测定方法测定该系列标准工作液的吸光度,将测得的吸光度与对应的茶氨酸浓度进行计算,绘制标准曲线。

最后通过测定样品的吸光值测得样品的浓度。

1.3 环境温湿度

温度 25 ± 1 °C,相对湿度 64%。

1.4 计算方法

$$X = (C/1000 \times V_1/V_2 \times 100\%) / (m \times w)$$

式中:X——游离氨基酸总量(%);

C——根据测得的吸光度从标准曲线上查得的茶氨酸毫克数(mg);

V_1 ——试液总量(mL),本实验中为 500 mL;

V_2 ——测定用试液量(mL),本实验中为 1 mL;

m——试样用量(g);

w——试样干物质含量(质量分数)(%)。

2 不确定度的来源分析

从试验过程和数学模型分析,不确定度主要来源于(1)标准溶液配制及测定引起的相对不确定度,其中包括定容标准储备液、标准工作溶液配制、标准曲线拟合等引入的不确定度;(2)样品制备后定容体积、称量质量、干物质含量、多次重复测量所引入的相对不确定度;(3)分析仪器的相对不确定度。其来源分析详见表 1。

3 不确定度的计算与评定

3.1 标准溶液配制及测定引起的相对不确定度

3.1.1 配制标准储备液引入的相对不确定度 $u_{rel}(C_1)$

称取 L-茶氨酸(纯度不低于 99%)250 mg 溶于适量水中,转移定容至 25 mL,摇匀。该标准储备液 1 mL 含有 10 mg 的茶氨酸。

(1)标准品由北京百灵威科技有限公司提供,未提供不确定度值,本实验参考基准物质的不确定度值,假定标准品纯度为 $99\% \pm 0.05\%$,视为矩形(均匀)分布, $K = \sqrt{3}$,则标准品纯度相对标准不确定度 $u_{rel}(p_1) = 0.05\% / \sqrt{3} = 2.9 \times 10^{-4}$ 。

(2)电子天平(0.1 mg)检定证书中,当称量在 0-50 g 时,天平偏载误差 0.0 mg,天平重复性 0.1 mg,天平示值误差为 0.0 mg,得 $u = \sqrt{0.1^2} = 0.1$ mg,视为矩形(均匀)分布, $K = \sqrt{3}$,则天平称重的相对标准不确定度 $u_{rel}(p_2) = 0.1 / \sqrt{3} / 250 = 2.31 \times 10^{-4}$ 。

(3)定容 25 mL 容量瓶,主要涉及体积校准和水溶液温度变化两个不确定度分量来源。

25 mL A 级容量瓶最大允差为 ± 0.04 mL,视为矩形(均匀)分布, $K = \sqrt{3}$,则体积校准引入的标准不

表 1
Tab. 1 不确定度的来源分析
Source analysis of uncertainty

不确定度分量	不确定度因素	评定类别	计算公式
标准储备液	标准品纯度 天平校准 定容体积	B 类矩形(均匀)分布	$a/\sqrt{3}$
标准工作溶液	移液管体积 容量瓶体积 比色管体积	B 类矩形(均匀)分布	$a/\sqrt{3}$
标准曲线拟合	拟合曲线计算吸光度	A 类贝塞尔公式法	$\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$
样品定容体积	容量瓶体积 移液管体积 比色管体积	B 类矩形(均匀)分布	$a/\sqrt{3}$
样品称重	天平校准	B 类矩形(均匀)分布	$a/\sqrt{3}$
样品重复性测量	含量	A 类贝塞尔公式法	$\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$
样品干物质含量	重复性测量	A 类贝塞尔公式法	$\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$
	天平校准	B 类矩形(均匀)分布	$a/\sqrt{3}$
分析仪器	透射比	B 类正态分布	$a/2$

确定度 $u_1 = 0.04 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.023 \text{ mL}$ 。

配制时,实验室室温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 偏离 $5 \text{ }^\circ\text{C}$, 水的体积膨胀系数为 $2.08 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 视为矩形(均匀)分布, $K = \sqrt{3}$, 则水溶液温度变化引入的标准不确定度 $u_2 = 5 \times 2.08 \times 10^{-4} \times 25 / \sqrt{3} = 0.015 \text{ mL}$ 。

故定容引起的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(p_3) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} / 25 = \sqrt{0.023^2 + 0.015^2} / 25 = 1.1 \times 10^{-3}$ 。

所以, 配制标准储备液产生的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_1) = \sqrt{\text{urel}(p_1)^2 + \text{urel}(p_2)^2 + \text{urel}(p_3)^2} = \sqrt{(2.9 \times 10^{-4})^2 + (2.31 \times 10^{-4})^2 + (1.1 \times 10^{-3})^2} = 1.16 \times 10^{-3}$ 。

3.1.2 配制标准工作溶液引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(C_2)$

移取 0.0 mL 、 0.5 mL 、 1.0 mL 、 1.5 mL 、 2.0 mL 、 2.5 mL 、 3.0 mL 标准储备液, 分别加水定容至 50 mL , 摇匀, 制成系列标准工作液。再分别吸取 1 mL 系列标准工作液于一组 25 mL 比色管中, 各加 $\text{pH}8.0$ 磷酸盐缓冲液 0.5 mL 和 2% 茚三酮溶液 0.5 mL , 在沸水浴中加热 15 min , 冷却后加水定容至 25 mL , 放置 10 min 后, 用 5 mm 比色杯, 在 570 nm 处, 以试剂空白溶液作参比, 测定吸光度。

配制标准工作溶液过程中, 使用到 1 mL 移液管 A 级、 50 mL 容量瓶 A 级、 25 mL 比色管, 其各自的

相对标准不确定度计算原理与 3.1.1(3) 相同。

(1) 1 mL 移液管 A 级允差值为 $\pm 0.008 \text{ mL}$, 则其体积校准、水溶液温度变化所引入的标准不确定度分别为 0.00462 、 0.0006 (计算过程略), 合成相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(v_1) = \sqrt{0.00462^2 + 0.0006^2} / 1 = 4.66 \times 10^{-3}$ 。

(2) 50 mL 容量瓶 A 级最大允差为 $\pm 0.05 \text{ mL}$, 则其体积校准、水溶液温度变化所引入的标准不确定度分别为 0.0289 、 0.030 (计算过程略), 合成相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(v_2) = \sqrt{0.0289^2 + 0.030^2} / 50 = 8.33 \times 10^{-4}$ 。

(3) 25 mL 比色管 A 级最大允差为 $\pm 0.25 \text{ mL}$, 则其体积校准、水溶液温度变化所引入的标准不确定度分别为 0.144 、 0.015 (计算过程略), 合成相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(v_3) = \sqrt{0.144^2 + 0.015^2} / 25 = 5.79 \times 10^{-3}$ 。

所以, 配制标准工作溶液产生的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_2) = \sqrt{\text{urel}(v_1)^2 + \text{urel}(v_2)^2 + \text{urel}(v_3)^2} = \sqrt{(4.66 \times 10^{-3})^2 + (8.33 \times 10^{-4})^2 + (5.79 \times 10^{-3})^2} = 7.48 \times 10^{-3}$ 。

3.1.3 标准曲线拟合引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(Q)$

用 721 分光光度计测定所配制的标准工作溶液的吸光度, 每个浓度测定两次, 结果见表 2。

表2 标准工作溶液吸光度
Tab.2 Absorbance of standard work solution

序号	浓度 x (mg · mL ⁻¹)	吸光度 Y ₁	吸光度 Y ₂	平均吸光度 Y _i
1	0.1	0.038	0.042	0.040
2	0.2	0.172	0.175	0.174
3	0.3	0.295	0.295	0.295
4	0.4	0.438	0.445	0.442
5	0.5	0.601	0.580	0.590
6	0.6	0.718	0.730	0.724

根据平均吸光度计算得出标准曲线为: $y = 1.375x - 0.104$, 其中斜率 $b = 1.375$, 截距 $a = -0.104$, 相关系数 $R^2 = 0.999$ 。标准曲线相关数据如下, 见表3。

表3 标准曲线相关数据
Tab.3 Standard curve data

浓度 x (mg · mL ⁻¹)	代入标准曲线计算 得出的吸光值 $bx + a$	实测吸光值 y	$[y - (bx + a)]^2$
0.1	0.0335	0.038	20.25×10^{-6}
0.1	0.0335	0.042	72.25×10^{-6}
0.2	0.171	0.172	1.0×10^{-6}
0.2	0.171	0.175	16×10^{-6}
0.3	0.3085	0.295	182.25×10^{-6}
0.3	0.3085	0.295	182.25×10^{-6}
0.4	0.446	0.438	64×10^{-6}
0.4	0.446	0.445	1.0×10^{-6}
0.5	0.5835	0.601	306.25×10^{-6}
0.5	0.5835	0.580	12.25×10^{-6}
0.6	0.721	0.718	9×10^{-6}
0.6	0.721	0.730	81×10^{-6}

根据表3 可以得出 $\bar{x} = 0.35 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $\sum_{j=1}^n [y_j - (bx_j + a)]^2 = 9.475 \times 10^{-4}$, 标准曲线拟合引起的
相对不确定度 $u_{\text{rel}}(Q) = \frac{s}{xb} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x' - \bar{x})^2}{s_{xx}}}$
 $= 1.17 \times 10^{-2}$

其中 $S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [y_j - (bx_j + a)]^2}{n - 2}} = 9.73 \times 10^{-3}$;

$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2 = 0.35$;

n : 测试标准溶液的次数, $n = 6 \times 2 = 12$;

p : 测试样品的次数, $p = 4$;

\bar{x} : 各个标准溶液浓度的平均值, $\bar{x} = 0.35 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;

\bar{x}' : 样品浓度的平均值: $\bar{x}' = 0.3812 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 见表4;

b : 工作曲线的斜率, $b = 1.375$;

j : 下标, 测试标准溶液的次数。

3.2 样品定容体积、称样质量、重复测定所引入的相对不确定度

3.2.1 样品处理过程中定容体积的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

样品经前处理后的滤液用 500 mL 的 A 级容量瓶进行定容, 再分别吸取 1 mL 定容滤液于一组 25 mL 比色管中, 各加 pH8.0 磷酸盐缓冲液 0.5 mL 和 2% 茚三酮溶液 0.5 mL, 在沸水浴中加热 15 min, 冷却后加水定容至 25 mL, 放置 10 min 后, 用 5 mm 比色杯, 在 570 nm 处, 以试剂空白溶液作参比, 测定吸光度。

定容 500 mL 容量瓶、移取 1 mL 滤液和最后定容于 25 mL 比色管中, 均涉及体积校准、水溶液温度变化两个不确定度分量来源。计算原理同 3.1.2。

(1) 500 mL 容量瓶 A 级最大允差为 $\pm 0.25 \text{ mL}$, 则其体积校准、水溶液温度变化引入的标准不确定度分别为 0.1443、0.300 (计算过程略), 合成相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(v_1') = \sqrt{0.1443^2 + 0.300^2} / 500 = 6.66 \times 10^{-4}$ 。

(2) 根据 3.1.2 的计算可知, 1 mL 移液管的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(v_2') = 4.66 \times 10^{-3}$ 。

(3) 根据 3.1.2 的计算可知, 25 mL 比色管的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(v_3') = 5.79 \times 10^{-3}$ 。

所以, 样品处理过程中定容体积的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(V) = \sqrt{u_{\text{rel}}(v_1')^2 + u_{\text{rel}}(v_2')^2 + u_{\text{rel}}(v_3')^2} = \sqrt{(6.66 \times 10^{-4})^2 + (4.66 \times 10^{-3})^2 + (5.79 \times 10^{-3})^2} = 7.46 \times 10^{-3}$ 。

3.2.2 样品称量产生的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(M)$

计算原理同 3.1.1。电子天平 (0.1 mg) 检定证书中, 当称量在 0 ~ 50 g 时, 天平偏载误差 0.0 mg, 天平重复性 0.1 mg, 天平示值误差为 0.0 mg, 得 $u = \sqrt{0.1^2} = 0.1 \text{ mg}$, 视为矩形 (均匀) 分布, $K = \sqrt{3}$, 样品平均称样量为 3.008 05 g (见表 4), 则天平称重的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(M) = 0.1 / \sqrt{3} / 3.008 05 / 1 000 = 1.92 \times 10^{-5}$ 。

3.2.3 样品重复性测量的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(X)$

实际测定样品溶液 4 次, 茶叶中游离氨基酸总

量平行测试的结果(%)见表4和表5。

表4 样品实测数据

Tab.4 Sample measured data

	1	2	3	4
称样量(g)	3.0052	3.0069	3.0086	3.0115
吸光值 Abs	0.420	0.420	0.420	0.421
浓度(mg·mL ⁻¹)	0.3810	0.3810	0.3810	0.3818
样品游离氨基酸含量(%)	6.6520	6.6482	6.6445	6.6520
样品游离氨基酸含量平均值(%)	6.6492			
样品干物质含量(%)	95.295			
样品平均称样量(g)	3.00805			
样品平均浓度x'(mg·mL ⁻¹)	0.3812			

表5 样品游离氨基酸含量平行测试结果

Tab.5 Parallel test results of free amino acid content in samples

n	x_i (%)	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
1	6.6520	0.0028	7.84×10^{-6}
2	6.6482	0.0010	1.0×10^{-6}
3	6.6445	0.0047	22.09×10^{-6}
4	6.6520	0.0028	7.84×10^{-6}
\bar{x} (%)	6.6492		

实验标准偏差根据贝塞尔公式有:

$$S_{x_i} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{38.77 \times 10^{-6}}{3}}$$

$$= 3.595 \times 10^{-3}$$

重复性测量的标准不确定度

$$u_{(x)} = S_{(\bar{x})} = \frac{S_{(x_i)}}{\sqrt{n}} = 1.7975 \times 10^{-3}$$

$$\text{则有 } u_{\text{rel}}(X) = \frac{S_{(\bar{x})}}{\bar{x}} = 2.70 \times 10^{-4}$$

3.3 样品干物质含量测定引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(W)$

包含样品干物质重复性测量的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(r)$ 和干物质称量产生的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(w_1)$, 同时要考虑恒重问题。

表6 干物质含量测量数据

Tab.6 Measurement data of dry matter content

空皿恒重质量(g)	样品的质量(g)	烘干后的空皿和样干物质含量品恒重质量(g)	(%)
32.4460	5.0099	37.2233	95.36
32.3178	4.9956	37.0751	95.23
干物质平均含量(%)	95.295		

3.3.1 样品重复性测量的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(r)$

根据 GB/T 8314 - 2013^[3] 的要求, 样品干物质独立测量两次, 则测量重复性的实验标准偏差为

$$S_r = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2} =$$

$$\sqrt{(95.36 - 95.295)^2 + (95.23 - 95.295)^2} / 1$$

$$= 0.0919 \%$$

$$\text{重复性的不确定度 } u(r) = S_r / \sqrt{2} = 0.0919\% /$$

$$\sqrt{2} = 0.065 \%$$

样品干物质平均含量为 95.295%, 则重复性的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(r) = 0.065\% / 95.295\% = 6.82 \times 10^{-4}$ 。

3.3.2 干物质称量产生的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(w_1)$

天平称量产生的标准不确定度计算原理同 3.

1.1, 则标准不确定度 $u(m_0) = 0.1 \text{ mg} / \sqrt{3} / 1000 = 5.77 \times 10^{-5} \text{ g}$ 。

根据 GB 5009.3 - 2016^[4] 的要求, 将称量皿置于 101℃ ~ 105℃ 干燥箱中加热 1 h 后, 置干燥器内冷却 0.5 h, 称量, 并重复干燥至前后两次质量差不超过 2 mg, 即为恒重。这就是说, 质量的最大允许差值为 2 mg, 按矩形(均匀)分布计算, 有恒重的标准不确定度 $u(h) = 2 \text{ mg} / 1000 / \sqrt{3} = 1.15 \times 10^{-3} \text{ g}$ 。

干物质测定中包含 3 次称量, 分别是干燥前称量皿恒重称量, 样品称量, 干燥后称量皿与样品恒重称量。

(1) 干燥前称量皿恒重涉及了天平称量和恒重, 故 $u(m_1) = \sqrt{u(m_0)^2 + u(h)^2} = \sqrt{(5.77 \times 10^{-5})^2 + (1.15 \times 10^{-3})^2} = 1.151 \times 10^{-3} \text{ g}$ 。

称量皿平均质量为 32.3819 g, $u_{\text{rel}}(m_1) = 1.151 \times 10^{-3} \text{ g} / 32.3819 \text{ g} = 3.55 \times 10^{-5}$ 。

(2) 样品称量只与天平称量有关, 故 $u(m_2) = u(m_0) = 5.77 \times 10^{-5} \text{ g}$ 。

样品干物质平均称样量为 5.00275 g, 则天平称重的相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(m_2) = 5.77 \times 10^{-5} \text{ g} / 5.00275 \text{ g} = 1.15 \times 10^{-5}$$

(3) 干燥后称量皿与样品恒重, 涉及了天平称量和恒重, 故 $u(m_3) = u(m_1) = 1.151 \times 10^{-3} \text{ g}$ 。

干燥后称量皿与样品平均质量为 37.1492 g, $u_{\text{rel}}(m_3) = 1.151 \times 10^{-3} \text{ g} / 37.1492 \text{ g} = 3.1 \times 10^{-5}$ 。

干物质称量产生的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(w_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}(m_1)^2 + u_{\text{rel}}(m_2)^2 + u_{\text{rel}}(m_3)^2} = \sqrt{(3.55 \times 10^{-5})^2 + (1.15 \times 10^{-5})^2 + (3.1 \times 10^{-5})^2} = 4.85 \times 10^{-5}$ 。

综合 4.4.1 和 4.4.2, 样品干物质含量测定引入的相对不确定度

$$\begin{aligned}
 u_{rel}(W) &= \sqrt{urel(r)^2 + urel(w1)^2} \\
 &= \sqrt{(6.82 \times 10^{-4})^2 + (4.85 \times 10^{-5})^2} \\
 &= 6.84 \times 10^{-5}。
 \end{aligned}$$

3.4 分析仪器的相对不确定度 $urel(J)$

721 分光光度计的校准证书上提供了透射比示值误差测量结果不确定度可见光段 $U_{rel} = 0.6\%$, $k = 2$, 则 $u_{rel}(J) = 0.6\% / 2 = 0.3\% = 3.0 \times 10^{-3}$ 。

4 合成相对不确定度

根据表 7, 合成相对不确定度。

$$\begin{aligned}
 u_{rel} &= \sqrt{urel(C1)^2 + urel(C2)^2 + urel(Q)^2 + urel(V)^2 + urel(M)^2 + urel(X)^2 + urel(J)^2 + urel(W)^2} \\
 &= 1.6 \times 10^{-2}。
 \end{aligned}$$

5 相对扩展不确定度评估

取置信概率 $p = 95\%$, 且取扩展因子 $k = 2$, 则相对扩展不确定度为 $U_{rel} = 1.6 \times 10^{-2} \times 2 = 3.2 \times 10^{-2}$ 。

6 结论

本文对 GB/T 8314 - 2013 茶 游离氨基酸总量的测定过程做了详细的测量不确定度评估, 发现标准曲线拟合是关键步骤, 其相对不确定度分量达到 1.17×10^{-2} , 将会对茶叶游离氨基酸总量的测定产

(上接第 95 页)

结合多光谱或高光谱遥感加强对该病的早期预警研究, 探究早期感病松树的光谱反射通道, 并建立感病松树不同时间段及光谱信息的监测预警模型。

在遥感数据运用延伸方面, 徐冬青^[6]等人研究了 ENVI 与 GIS 数据之间的转化, 本研究获取的遥感影像也可以导入 GIS, 进行相应的后续处理。此外, 通过对获取的 DOM 数据进行压缩处理并标记出枯死松树后, 可以将该数据导入安卓、IOS 等系统的手机并分发至护林员手中, 护林员可根据该数据导航至疑似枯死树处, 进行现场确认, 并安排人员进行砍伐处理。该方法很好地弥补了传统作业手法的不足和缺陷, 适应了当前森林病虫害防治的新要求, 同时也便于林业工作者的操作和应用。基于此原理, 也可以实现对其他爆发性森林病虫害的监测。研究中选用的无人机在饱满续航能力下可以飞行

表 7 不确定度总览表

Tab.7 The uncertainty of the list

序号	不确定度分量	符号	数值
1	标准储备液	$u_{rel}(C_1)$	1.16×10^{-3}
2	标准工作溶液	$u_{rel}(C_2)$	7.48×10^{-3}
3	标准曲线拟合	$u_{rel}(Q)$	1.17×10^{-2}
4	样品定容体积	$u_{rel}(V)$	7.46×10^{-3}
5	样品称样质量	$u_{rel}(M)$	1.92×10^{-5}
6	样品重复测定	$u_{rel}(X)$	2.70×10^{-4}
7	样品干物质含量	$u_{rel}(W)$	6.84×10^{-5}
8	分析仪器	$u_{rel}(J)$	3.0×10^{-3}

合成相对不确定度的计算如下:

生显著影响, 故在测定时应对其重点控制, 这对提高检测结果的准确性有重要的参考意义。

本次实验所测的游离氨基酸总量为 6.6492%, 修约后为 6.6%, $U_{rel} = 3.2 \times 10^{-2}$, $k = 2$, $p = 95\%$ 。

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家计量技术规范, JJF 1059.1 - 2012, 测量不确定度评定与表示.
 [2] 中国金属学会推荐技术和方法, CSM 01 01 01 02 - 2006, 分光光度法测量结果不确定度评定规范.
 [3] 中华人民共和国国家标准, GB/T 8314 - 2013, 茶 游离氨基酸总量的测定.
 [4] 中华人民共和国国家标准, GB 5009.3 - 2016, 食品安全国家标准 食品中水分的测定.

2.5 h, 单次作业面积可以达到 2 666.67 hm² 以上, 相比人工巡视明显缩短了监测时间, 提高了监测和防治效率。

参考文献:

[1] 谢伟忠, 黄焕华, 黄茂俊等. 广东省林业有害生物的发生与防控[J]. 环境昆虫学报, 2017, 39 (6): 1191 ~ 1197.
 [2] 林孝春. 松材线虫病的危害及防控措施综述[J]. 华东森林经理, 2015, 29(03): 28 ~ 30.
 [3] 张红梅, 陆亚刚. 无人机遥感技术国内松材线虫病监测研究综述[J]. 华东森林经理, 2017, 31(03): 29 ~ 32.
 [4] 李卫正, 申世广, 何鹏等. 低成本小型无人机遥感定位病死木方法[J]. 林业科技开发, 2014, 06(25): 102 ~ 106.
 [5] 邓书斌. ENVI 遥感影像处理方法[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
 [6] 徐冬青, 唐新军, 贺铮. 遥感图像处理软件 ENVI 与 GIS 软件的信息转换[J]. 水资源与水工程学报, 2005, 16(1): 67 ~ 70.