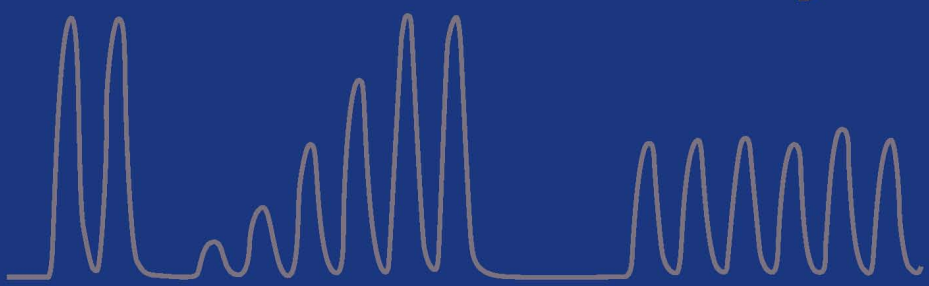
连续流动分析技术及应用

郭军伟　王洪波　主编

Technology and Application of Continuous Flow Analysis



中国轻工业出版社　全国百佳图书出版单位

需要全本请访问 www.ertongbook.com

连续流动分析技术及应用

郭军伟
王洪波 主编

中国轻工业出版社

图书在版编目（CIP）数据

连续流动分析技术及应用/郭军伟，王洪波主编．
--北京：中国轻工业出版社，2020.6
ISBN 978-7-5184-2908-0

Ⅰ.①连… Ⅱ.①郭… ②王… Ⅲ.①烟草—化学成分—化学分析 Ⅳ.①TS424

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2020）第 037180 号

责任编辑：张 靓 王昱茜 责任终审：张乃柬 整体设计：锋尚设计
策划编辑：张 靓 责任校对：吴大鹏 责任监印：张 可

出版发行：中国轻工业出版社（北京东长安街 6 号，邮编：100740）
印 刷：
经 销：各地新华书店
版 次：2020 年 6 月第 1 版第 1 次印刷
开 本：170×240 1/16 印张：19.75
字 数：300 千字
书 号：ISBN 978-7-5184-2908-0 定价：78.00 元
邮购电话：010-65241695
发行电话：010-85119835 传真：85113293
网 址：http://www.chlip.com.cn
Email：club@chlip.com.cn
如发现图书残缺请与我社邮购联系调换
190128K1X101ZBW

本书编写人员

主　　编　郭军伟　王洪波

副 主 编　颜权平　郭吉兆　彭丽娟

参　　编　刘绍锋　杜　文　丁时超　朱先约

崔　迟　孙培健　樊美娟　潘立宁

王宜鹏　贾云祯　王　颖　谭　涛

李星亮　高玉珍　何东香　李怀奇

成　涛　胡　奇　殷延齐　张永红

张　威　戴云辉　曹继红　胡念念

需要全本请访问 www.ertongbook.com

前言

PREFACE

随着卷烟工业的快速发展，卷烟产品不仅要有独特的香气风格和品质保证，还要降低烟气中有害成分的释放。于是，广大科技人员在烟草成分与烟叶质量的关系、烟气成分与吸食品质的关系、烟气有害成分分析、烟草及烟气成分分析方法、烟用材料产品质量安全等方面开展了大量的研究工作，科学制定相关技术标准，以全面提升卷烟产品安全和质量。

连续流动分析技术作为一种快速、简便、高效的化学成分分析技术被广泛应用于烟草及烟气的研究工作中，并形成了一系列新方法、新技术、新标准。本书共分为七章。第一章为绪论，简要概述了连续流动分析技术的发展过程及基本化学知识；第二章介绍了连续流动分析技术基本原理；第三章、第四章和第五章分别详细介绍了烟草成分、卷烟烟气成分和烟用材料成分的连续流动分析技术研究进展及相关分析标准方法；第六章介绍了连续流动法的测量不确定度评价；第七章介绍了连续流动分析应用展望；附录为烟草行业现行有效的连续流动分析标准方法。

本书的主要读者对象是烟草化学研究人员与技术人员，本书也可作为分析化学研究人员和技术人员掌握连续流动分析技术的参考书。本书在编写过程中参考了大量国内外专家和学者的相关文献及研究成果，在此谨向他们致以衷心感谢。

烟草连续流动分析技术体系尚在完善之中，加之编者学术水平有限，书中错误和不当之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

目 录

CONTENTS

第一章　绪论 / 1
第一节　连续流动分析技术发展简史 / 1
第二节　名词术语 / 3
第三节　分析化学基础知识 / 8
第四节　常见缓冲溶液配制 / 13

第二章　连续流动分析技术 / 18
第一节　基本原理 / 18
第二节　连续流动管路的特点及作用 / 22

第三章　烟草成分的连续流动分析 / 26
第一节　概述 / 26
第二节　烟草样品的处理 / 28
第三节　烟草中水溶性总糖和还原糖的测定 / 30
第四节　烟草中总植物碱的分析 / 36
第五节　烟草中总氮的分析 / 46
第六节　烟草中氯的分析 / 51
第七节　烟草中钾的分析 / 55
第八节　烟草中淀粉的连续流动法分析 / 59
第九节　烟草中硝酸盐的测定 / 67
第十节　烟草中氨的连续流动法分析 / 72

第四章　卷烟烟气成分的连续流动法分析 / 77
第一节　卷烟烟气 / 77
第二节　卷烟主流烟气中氰化氢释放量的分析 / 83
第三节　卷烟侧流烟气中氰化氢释放量的连续流动法分析 / 98
第四节　滤嘴中氰化氢截留量的连续流动法分析 / 103
第五节　卷烟主流烟气中氨释放量的连续流动法分析 / 108
第六节　卷烟侧流烟气中氨释放量的连续流动法分析 / 116
……
第五章　烟用材料成分的连续流动分析 / 129
第一节　卷烟纸中钾、钠和钙的测定 / 129
第二节　纸质品中六价铬的测定 / 132
第三节　烟用水基胶中甲醛残留量的分析 / 140
第四节　卷烟纸灰分的连续流动分析 / 145
……
第六章　连续流动法的测量不确定度评定 / 148
第一节　测量不确定度的几个定义 / 148
第二节　测量模型 / 151
第三节　烟草及烟草制品连续流动法的测量不确定度评定 / 166
……
第七章　连续流动分析应用展望 / 203
……
附录　连续流动分析方法汇编 / 206
附录 1　烟草常规成分的 CORESTA 推荐方法 / 206
附录 2　YC/T 159—2002 烟草及烟草制品　水溶性糖的测定
连续流动法 / 240
附录 3　YC/T 468—2013 烟草及烟草制品　总植物碱的测定
连续流动硫氰酸钾法 / 244

附录 4　YC/T 161—2002 烟草及烟草制品　总氮的测定
连续流动法 / 250
附录 5　YC/T 162—2011 烟草及烟草制品　氯的测定
连续流动法 / 254
附录 6　YC/T 217—2007 烟草及烟草制品　钾的测定
连续流动法 / 259
附录 7　YC/T 216—2013 烟草及烟草制品　淀粉的测定
连续流动法 / 262
附录 8　YC/T 296—2009 烟草及烟草制品　硝酸盐的测定
连续流动法 / 268
附录 9　YC/T 245—2008 烟草及烟草制品　氨的测定
连续流动法 / 276
附录 10　YC/T 253—2008 卷烟　主流烟气中氰化氢的测定
连续流动法 / 282
附录 11　YC/T 350—2010 卷烟　侧流烟气中氰化氢的测定
连续流动法 / 289
附录 12　YQ/T 16—2012 卷烟　主流烟气中氨的测定
连续流动法 / 297

第一章
绪论

第一节　连续流动分析技术发展简史

20 世纪 50 年代，在各种各样自动分析仪发展的同时，出现了一种性能更为优越的溶液化学分析技术——空气间隔连续流动分析。它的基本方法是把各种化学分析所需用的化学试剂和样品按一定的顺序和比例用管道和泵输送到特定反应区域进行混合和反应，待反应达到平衡后再使产物流经检测器检测并由记录仪显示分析结果。随着科学技术的进步并要满足研究领域需求，最终衍化形成两大空气间隔连续流动分析技术——连续流动分析和流动注射分析。

一、连续流动分析

连续流动分析（Continuous Flow Analysis，CFA）是一种连续流分析的自动化分析技术。1957 年药理实验室的研究人员 Leonard Skaggs 提出了连续流动自动化学分析技术的概念，这种技术以引入空气泡为特征，最初仪器主要用于临床分析，后来迅速被应用于工业分析。1960 年由美国 Technicon 公司生产了世界上第一台应用此技术的仪器，定名为自动分析仪（AutoAnalyzer），当时的型号为 AutoAnalyzer Ⅰ（AAⅠ）。从此，AutoAnalyzer 作为 Technicon 的商标成为 CFA 的代名词。由于它能将大多数复杂的化学反应固定在一台被精密控制的仪器上，从试剂的顺序定量导入、反应温度控制、化学反应完成及吸光度检测等方面完全自动地、快速准确地进行，得以克服了手工分析法的操作过程繁琐、分析速度慢、工作强度大、样品和试剂消耗量大、频繁操作对人体造成危害的缺点，同时克服了程序分析器分析速度慢、样品和试剂消耗量大的不足，具有通用性强、分析速度快、自动化程度高等优点，从而得到各行业的研究和推广应用，很快成为大多数工业各领域通用的标准化学分析方法，推动化学分析技术领域取得重大进步。

1969 年，Technicon 推出了功能更强大、结构更完善、操作更方便的 AutoAnalyzer Ⅱ。1988 年德国布朗卢比公司收购了 Technicon，继续致力于 CFA 的研究和开发。1997 年德国布朗卢比公司推出的 AutoAnalyzer Ⅲ已经能进行在线消解、在线溶剂萃取、在线蒸馏、在线过滤、氧化还原、在线离子交换等，自动稀释，自动进样，WINDOWS/NT 下全计算机自动系统控制软件，结果自动报表打印，多功能化学分析盒，高低量程转换，不用安装电子除气泡装置等。仪器采用连续流动的原理，用均匀的空气泡将样品与样品分开，标准样品和未知样品通过同样的处理和同样的环境，通过对吸光度的比较，得出准确的结果。系统由自动进样器、蠕动泵、化学分析盒、比色计、计算机和打印机组成。

随着科学技术的快速发展，尤其是电子技术和软件技术的飞速发展，连续流动分析技术取得了突飞猛进的大发展，多家仪器公司加入到连续流动分析仪的研发中来，推出多台先进的连续流动分析仪。目前连续流动分析仪的研发公司主要包括：德国 BRAN + LUEB 公司、美国 LATCH 公司、荷兰 SKALA 仪器公司及法国 FUTURA 公司。

二、流动注射分析

流动注射分析技术（Flow Injection Analysis，FIA）是样品被注射进试剂流进行分析。1974 年由丹麦学者 Ruzicka 与 Hansen 首次提出流动注射分析，采用把一定体积的试样注入到无气泡间隔的流动试剂（载流）中的办法，保证混合过程与反应时间的高度重现性，在非平衡状态下高效率地完成了试样的在线处理与测定，使非平衡条件下的分析成为可能。美国的 LATCH，北京吉天生产的 FIA－6000 均采用这种原理。FIA 技术除去了原来分析中大量而繁琐的手工操作，并由间隙式流程过渡到连续自动分析，操作简单，试剂、试样用量少，分析速度快，精密度高，承担了快速、准确地提供大量分析数据的工作。

1975 年瑞典 BIFOK 公司研制推出第一代 FIA 仪器，基本上能满足一般的 FIA 分析。随后各国的厂家和仪器公司相继推出了具有各自特色的 FIA 仪器，为 FIA 技术的进一步发展创造了条件。

在中国，连续流动分析技术近几年也开始快速发展起来，其中最具代表性的是北京吉天公司生产的 FIA－6000，其性能已经达到国外同类产品的先进水平。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

基于连续流动分析操作简便、实际消耗极少、快速高效和结果准确可靠的特点，目前连续流动分析仪已广泛应用于水质检测、烟草、食品、土壤/植物及化肥等行业。

第二节　名词术语

1. 标准物质（Reference material，RM）

标准物质亦称为参考物质。已确定其一种或几种特性量值，用于标准测量器具、评价测量方法或确定材料特性量值的物质。标准物质是国家计量部门颁布的一种计量标准，具有以下基本属性：均匀性、稳定性和准确量值。标准物质可以是纯的或混合的气体、液体或固体，也可以是一件制品或图像。

2. 相关系数（Correlation coefficient）

相关系数是最早由统计学家卡尔·皮尔逊设计的统计指标，是研究变量之间线性相关程度的量，一般用字母 r 或 R^2 表示，相关系数越接近于1，相关度越强。

3. 不确定度（Uncertainty）

不确定度是表征合理地赋予被测量值的分散性，与测量结果相关的参数。

4. 测量不确定度（Uncertainty of measurement）

测量不确定度是指合理地赋予被测量值与真值之间的分离度大小，是对检测结果做解释时相互联系一并报告的参数。通常情况下，测量不确定度可以用标准偏差（或其指定倍数）或规定置信水平间的半宽度表示。测量不确定度一般由许多分量组成，其中一些分量可以用一系列测量结果的统计分布进行计算，并以标准偏差来表示，而另一些分量可以根据经验或其他信息的假定概率分布进行估算，也可以用实验标准偏差来表示；一个度量结果是被测变量的最佳估计值，不确定度的全部构成来自反应体系，有修正值和参考标准等联合构成的离散度。

5. 基体效应（Matrix effects）

基体效应是指试样的基本化学组成和物理化学状态的变化对待测元素定量分析结果所造成的影响。基体效应包括改变被测元素的蒸发特性，元素分子的不完全解离，已原子化的原子重新复核，被测元素以分子形式逃逸测量

区，以及大量基体分子存在造成的散射及对分析谱线的吸收的影响。

6. 检出限（Detection limit）

检出限指由特定的分析步骤能够合理地检测出的最小分析信号并求得的最低浓度，其与分析中所用试剂和水的空白有关外，还与仪器的稳定性及噪声水平有关。检出限通常记为方法流程空白值标准偏差（10 次或 20 次）的 3 倍。

7. 定量限（Quantification limit）

定量限是指样品中被测物质能被定量测定的最低量，其测定结果应具有一定的准确度。定量限体现了分析方法是否具备灵敏的定量检测能力。定量限通常记为方法流程空白值标准偏差（10 次或 20 次）的 10 倍。

8. 精密度（Precision）

精密度或称精度，是指在指定条件下，多次独立测定结果之间的相互接近程度。一般地说，精密度只取决于随机误差的分布，而与真值或规定值无关；精密度的衡量通常以测试结果的标准偏差来表达，其标准偏差越大，不确定度越高；“独立测定结果”意味着本次获得的结果是独立的，不受相同或相似样品以往结果的影响。

9. 重复性（Repeatability）

重复性是指在限定条件下的重复检测。即在较短间隔时间内，有相同的操作人员在同一实验室内用相同的方法，对同一检测项目进行独立的重复检测，获得独立的重复实验结果。

10. 回收率（Recovery）

回收率是指在没有被测物质的空白样品基质中加入定量的标准物质，按样品的处理步骤分析，得到的结果与理论值的比值。实际测定过程中，采用相同的样品取两份，其中一份加入定量的待测成分标准物质；两份同时按相同的分析步骤分析，加标的一份所得的结果减去未加标一份所得的结果，其差值同加入标准物质的理论值之比即为样品加标回收率。

11. 误差（Error）

误差指测量结果减去被测量的“真值”之差。由于真值不能确定，实际上用的是约定真值。误差是一个单个数值，原则上已知误差可以用来修正测量结果。通常认为误差含有两个分量，即随机分量和系统分量，分别称为随机误差和系统误差。

12. 随机误差（Random error）

随机误差是在测量过程中因随机因素作用产生的具有抵偿性的误差。随机误差遵循统计规律，随着测量次数增加而逐渐降低；理论上当测量次数足够多时，随机误差的平均值趋向于零。

13. 系统误差（Systematic error）

系统误差是指对同一测量物的测量过程中保持不变或以可以预见的方式变化的误差分量。它是独立于测量次数的，不能在相同的测量条件下通过增加测量次数的方法使之减少。但是，可以根据对产生误差的原因分析，用已知的相关因子进行校正来消除系统误差。

14. 标准偏差（Standard deviation，SD）

标准偏差是表征测定值离散性的一个特征参数。从总体抽取容量为 n 的样本进行重复测定，由所测得的 n 次测定值计算得出，以 S 表示。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

其特点：①全部测定值都参与标准偏差的计算，充分利用了得到的所有信息；②对一组测定值中离散性大的测定值反应灵敏，当一组测量中出现离散性大的测定值时，标准偏差随即明显变大；③总体标准差的无偏估计值，用来量度测定的精密度是最有效的；④不具有加和性。标准偏差在数据处理中应用非常广泛。

15. 相对标准偏差（Relative standard deviation，RSD）

相对标准偏差亦称为标准偏差系数、变异系数等，由标准偏差除以相应的平均值乘 100% 所得值，可在检验检测工作中分析结果的精密度。

16. 基线（Baseline）

在实验操作条件下，试剂反应后没有样品组分流出时的流出曲线称为基线，稳定的基线应该是一条水平直线。

17. 分光光度计（Spectrometer）

分光光度计是将成分复杂的光分解为光谱线的科学仪器。测量范围一般包括波长范围为 380 ~ 780nm 的可见光区和波长范围为 200 ~ 380nm 的紫外光区。

18. 火焰光度计（Spectrophotometer）

火焰光度计是指以发射光谱法为基本原理的一种分析仪器，以火焰作为

激发光源，并应用光电检测系统来测量被激发元素由激发态回到基态时发射的辐射强度。根据其特征光谱及光波强度判断元素类别及其含量，适用于较易激发的碱金属及碱土金属元素的测定。

19. 缓冲溶液（Buffer solution）

缓冲溶液指的是由弱酸及其盐、弱碱及其盐组成的混合溶液，能在一定程度上抵消、减轻外加强酸或强碱对溶液酸碱度的影响，从而保持溶液的 pH 相对稳定。

20. 实验室质量控制样品（Laboratory control sample）

实验室质量控制样品是指一个含有基质且待测物浓度为已知的样品。其目的在于检查整个检测方法的效率，可用浓度确定的样品。

21. 基质（Matrix）

基质是组成样品的主要物质。

22. 方法空白（method blank）

方法空白的目的是确认样品在分析检测过程是否受到污染。通常以试剂水为样品，以与待测样品相同的检测方法处理分析，所测得的值为方法空白值。

23. 校正空白（Calibration blank）

校正空白是指试剂水中添加与标准品和样品相同种类与数量的溶液。

24. 重复分析（Duplicate）

重复分析指将一样品等分为二，依相同前处理及分析步骤，针对同批次中同一样品作两次以上的分析（含样品前处理、分析步骤），由此可确定操作程序的精密度。重复分析的样品应为可定量的样品，除检测方法另有规定外，通常至少每 10 个样品应执行一个重复样品分析，若每批次样品数少于 10 个，则每批次应执行一个重复样品分析。若无法执行样品的重复分析时至少应执行查核样品的重复分析。检验室应记录重复样品编号、分析日期、重复分析测定值。

25. 样品加标（Matrix spike）

样品加标是指添加已知浓度的浓缩标准品到样品中，与原样品经过相同程序处理分析计算其添加回收率 P，可检测样品的基质效应与检测方法的误差。

26. 批次（Batch）

批次为品管的基本单元，指使用相同检测方法、同组试剂、于相同时间

内或连续一段时间内，以相同前处理、分析步骤一起检测的样品。其中每一批次样品应具有同一基质或相似的基质。

27. 加标样品（Spiked sample）

为确认样品中有无基质干扰或所用的检测方法是否适当，将样品等分为二，一部分依样品前处理、分析步骤直接检测，另一部分添加适当量的待测物标准品后再依样品前处理、分析步骤检测，后者即称之为加样样品。由此可了解检测方法的适用性及样品的基质干扰。添加的浓度应接近法规管制标准或与样品浓度相当。

28. 样品有效期（Sample holding time）

样品有效期指于指定的保存和储存条件下，样品采集后至样品分析前的有效期间。

29. 稀释测试（Dilution test）

稀释测试指每一分析批次选择一具代表性的样品进行系列稀释，以确定是否有干扰存在。待测物的浓度必须至少是预估侦测极限的 25 倍。先测定未稀释样品的粗浓度后，稀释至少 5（1 +4）倍再重新分析。假如此批次的所有样品浓度皆低于侦测极限的 10 倍，则以下节所述的添加回收分析为之。如果，未稀释的样品浓度与稀释样品浓度的 5 倍值相差在 10% 以内则表示无干扰存在，则不需使用标准添加法分析。

30. 回收率测试（Recovery test）

回收率测试是指假如稀释测试的结果不符合上述的要求，则表示干扰可能存在，此时须分析添加样品以助于确定稀释测试的结果。另外取一部分的测试样品，加入一已知量的待测物使待测物浓度为原浓度的 2 ~5 倍；假如该批次的待测物浓度皆低于侦测极限，则将所选择的样品添加侦测极限的 20 倍。分析该添加样品，并计算添加的回收率。假如回收率低于 85% 或高于 115%，则该批次所有样品皆须以标准加入法分析。

31. 标准加入法（Standard addition method）

标准加入法是指将已知量的标准品加至一或多个处理的样品溶液中。此技术可补偿由于样品的组成对分析讯号的增强或降低所导致的斜率偏差（样品的斜率不同于检量线）的现象，但无法校正加成性干扰所造成的基线偏移。标准添加法应用于所有萃取程序萃取液的分析、申请表列排除（delisting petition）的委托分析，及每一种新样品基质的分析。

第三节　分析化学基础知识

一、化学试剂规格

试剂规格基本上按纯度（杂质含量的多少）划分，有高纯试剂、光谱纯试剂、基准试剂、分析纯试剂、优级纯试剂、分析试剂和化学纯试剂等7种。国家和主管部门颁布质量指标的主要有优级纯、分级纯、化学纯和实验试剂4种。选用不同纯度试剂的标准主要是不同的反应需求，以及该试剂所含杂质对分析要求有无影响。目前我国化学试剂的等级标志，见表1－1。

表1－1　　我国化学试剂等级对照表

质量次序	1	2	3	4	5
级别	一级品	二级品	三级品		
中文标志	保证试剂 优级纯	分析试剂 分析纯	化学纯 纯	实验试剂 医用	生物试剂
符号	GR	AR	CP	LR	BR或CR
瓶签颜色	绿	红	蓝	棕色或其他色	黄色或其他色

除了上述级别外，还有一些特殊用途的所谓高纯试剂。例如：基准试剂是专门作为基准物用，可直接配制标准溶液；而色谱纯试剂是在最高灵敏度下以10^{-10}g下无杂质峰来表示的，光谱纯试剂是以光谱分析时出现的干扰谱线的数目强度大小来衡量的，二者均不能被认为是化学分析的基准试剂。

在一般的分析工作中，通常要求使用分析纯试剂。

常用化学试剂的检验，除经典的湿法化学方法之外，已越来越多地使用物理化学方法和物理方法，如原子吸收光谱法，发射光谱法，电化学方法等。高纯试剂的检验，只能选用比较灵敏的痕量分析方法。

分析工作者必须对化学试剂有明确的认识，做到合理使用，既不超规格造成浪费，又不随意降低规格而影响分析结果的准确度。另外，必须指出，目前的化学试剂合格率比较低，应选用信誉良好的正规厂家的产品。

二、玻璃仪器的洗涤

分析化学实验中使用的玻璃仪器应洁净，其内壁应能被水均匀地润湿而无水的条纹，且不挂水珠。

需要全本请访问 www.ertongbook.com