

# Determination Uncertainty of Hexavalent Chromium of Cigarette Paper by Continuous Flow Method

Yuangen Li, Long Wang\*, Tianshu Kou

Technology Center of China Tobacco Hebei Industrial Co. Ltd., Shijiazhuang Hebei  
Email: [liyungen@sina.com](mailto:liyungen@sina.com)

Received: Apr. 25<sup>th</sup>, 2017; accepted: May 16<sup>th</sup>, 2017; published: May 19<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

In order to evaluate uncertainty in hexavalent chromium of cigarette paper, a new math stereotype was set up to describe the whole process. The model was derived from analysis of hexavalent chromium measurement of cigarette paper and modified causation figure. The water content, express value and repeatability were considered to be the main sources of uncertainty in hexavalent chromium of cigarette paper detection from this model. The standard uncertainty was 0.12%, the extend uncertainty ( $\alpha = 0.05$ ,  $k = 2$ ) was 0.24%.

## Keywords

Continuous Flow Method, Cigarette Paper, Hexavalent Chromium, Uncertainty, Assessment

---

# 评定连续流动法测量烟用接装纸中六价铬的测量不确定度

李远根, 王 龙\*, 寇天舒

河北中烟工业有限责任公司, 河北 石家庄  
Email: [liyungen@sina.com](mailto:liyungen@sina.com)

收稿日期: 2017年4月25日; 录用日期: 2017年5月16日; 发布日期: 2017年5月19日

---

\*通讯作者。

## 摘要

为评定连续流动法烟用接装纸中六价铬的测量不确定度, 本实验分析了测量过程, 修订了连续流动法烟用接装纸中六价铬的测定因果关系图, 建立了测量不确定度评定的数学模型。通过对测量过程中各环节的评定, 得出连续流动法烟用接装纸中六价铬测量结果的不确定度的主要来源为: 样品的含水率, 连续流动分析仪测定的样品浓度和测量重复性。测量结果的标准不确定度为0.12%, 在95%的置信度下, 取包含因子为 $k = 2$ , 其扩展不确定度为0.24%。

## 关键词

连续流动法, 烟用接装纸, 六价铬, 不确定度

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

测量不确定度是指表征合理地赋予被测量之值的分散性, 与测量结果相联系的参数[1] [2] [3]。由于测量不确定度的评定涉及到误差理论、数学统计、测量原理等方面知识, 不同单位在分析不确定度量时采用的方法不一致[4] [5] [6], 使测量不确定度分量的分析结果存在差异, 计算得出的各指标测量不确定度不具可比性, 无法起到衡量实验室检测技术水平和数据准确性的作用。六价铬是外装包装材料中重要外源性重金属污染物, 可致癌, 对环境有持久危险性。其含量是评价烟用接装纸安全性的重要指标。连续流动法测定烟用接装纸中六价铬含量已经成为各级烟草质检机构的日常检测项目。研究对连续流动法测定烟用接装纸中六价铬含量测量过程中的测量不确定度进行了分析, 旨在探讨其测量不确定度的评定方法。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 材料、试剂与仪器

材料: 市售卷烟

试剂: 磷酸(密度  $\rho = 1.71$  g/ml, 分析纯), 水(GB/T 6682, 一级), 硫酸(密度  $\rho = 1.83$  g/ml, 分析纯), 三水合磷酸氢二钾(分析纯), 氢氧化钠(分析纯), 异丙醇(分析纯), 甲醇(分析纯), 1,5-二苯基碳酰二肼(分析纯), 重铬酸钾(基准物质), 聚乙氧基月桂醚(Brij 35)(分析纯, 美国 ACROS 公司)。

仪器: 连续流动分析仪, AA3 型, 540 nm 滤光片, 英国 Seal 公司; 聚酰胺 SPE 柱, 具塞三角瓶(50 ml), 烧杯(500 ml, 1000 ml), 容量瓶(1000 mL、250 mL、100 mL 和 50 mL); 移液管(10 mL、5 mL 和 1 mL); 定量加液器(美国 Wheaton 公司, 量程 10 - 109 mL); AE163 电子天平(瑞士 Mettler 公司, 感量 0.0001 g); HY.8 型震荡器(江苏金坛医疗仪器厂)。

### 2.2. 测定不确定度评定模型的建立

#### 2.2.1. 测量依据

连续流动法测定烟用接装纸六价铬含量涉及的方法标准[7] [8]。

### 2.2.2. 测量过程

烟用接装纸中六价铬测定过程见图 1-烟用接装纸六价铬测定流程图。

### 2.2.3. 烟用接装纸中六价铬不确定度的来源

根据烟用接装纸六价铬测量过程其测量不确定度的来源进行分析，将样品水分不确定度分量的影响因素综合考虑，归纳为一种分量[2] [3]，忽略样品质量不确定度分量中天平影响因素中的准确度、震动以及温度，得到图 2-烟用接装纸六价铬测定因果关系图。

### 2.2.4. 数学模型的建立

根据图 2，烟用接装纸六价铬含量测量不确定度定的数学模型可表示为[2] [3]，

$U_{cr6+} = R_{cr6+} \pm R_{cr6+} \times \sqrt{[U_{rel}(m)]^2 + [U_{rel}(V)]^2 + [U_{rel}(W)]^2 + [U_{rel}(C)]^2 + [U_{rel}(rep)]^2}$  其中  $cr6+$  为六价铬含量， $R_{cr6+}$  为六价铬的测定量；。 $U_{rel}(m)$  为样品质量测量引入的相对影响量， $U_{rel}(W)$  为样品水分测量引入的相对影响量， $U_{rel}(V)$  为样品萃取液体积测量引入的相对影响量， $U_{rel}(C)$  为样品浓度测量引入的相对影响量， $U_{rel}(rep)$  为样品测量重复性引入的相对影响量

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 样品质量测定引入的不确定度分量 $U_{rel}(m)$

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 0~50 g 范围内的最大允差为 0.5 mg，按均匀分布、二次称重及样品的称量质量为 500 mg 估计，则：

$$U_{rel}(m) = \frac{\sqrt{2} \times 0.5}{\sqrt{3} \times 500} = 0.000816$$

### 3.2. 样品水份引入的不确定度分量 $U_{rel}(W)$

为考察样品含水率测量引入的相对不确定度分量，现随机对国内 5 个实验室的接装纸样品进行含水率测试。(见表 1)由表 1 可知，5 个实验室的接装纸含水率数据单因子方差分析结论存在显著性差异。对其原因分析后发现：烘箱法测定样品水分时引入的相对不确定度分量受样品保存状态、海拔高度、测试的温湿度条件，烘箱的校准情况和样品在烘箱中摆放的位置等一系列的因素影响。逐一考察这些因素对水分的影响难于实现，因此，样品水分测量引入的影响量按文献[8]对平行样的极差规定，0.1%作为平行测定的极差(标准为 0.0885 [1] [2])。由表 1 中数据可知，5 个实验室样品含水率测试结果的标准偏差均小于 0.0885%，因此采用 0.10%是适宜的。本样品的水分测定值为 3.43%。引用文献[2]中的规定，则样品水分测量引入的不确定度分量：

$$U_{rel}(W) = \frac{0.1}{1.13 \times \sqrt{2} \times 3.4336} = 0.018225$$

### 3.3. 样品萃取液体积测量引入的不确定度分量 $U_{rel}(V)$

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影响。

#### 3.3.1. 定量加液器校准引入的不确定度分量， $U_{rel}(D.C)$

计量检定证书给出的定量加液器在 20℃、加液 25 mL 时的最大允差为 0.20 mL，样品萃取液体积为 25 mL，按三角形分布估计，则

$$U_{rel}(D.C) = \frac{0.2}{\sqrt{6} \times 25} = 0.003266$$

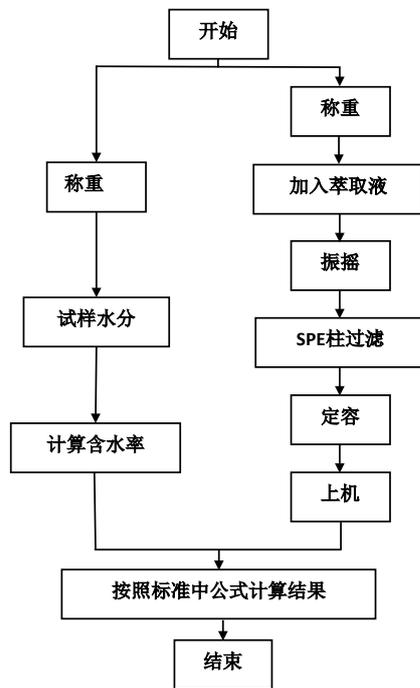


Figure 1. Flowchart of hexavalent chromium of cigarette paper

图 1. 烟用接装纸六价铬测定流程图

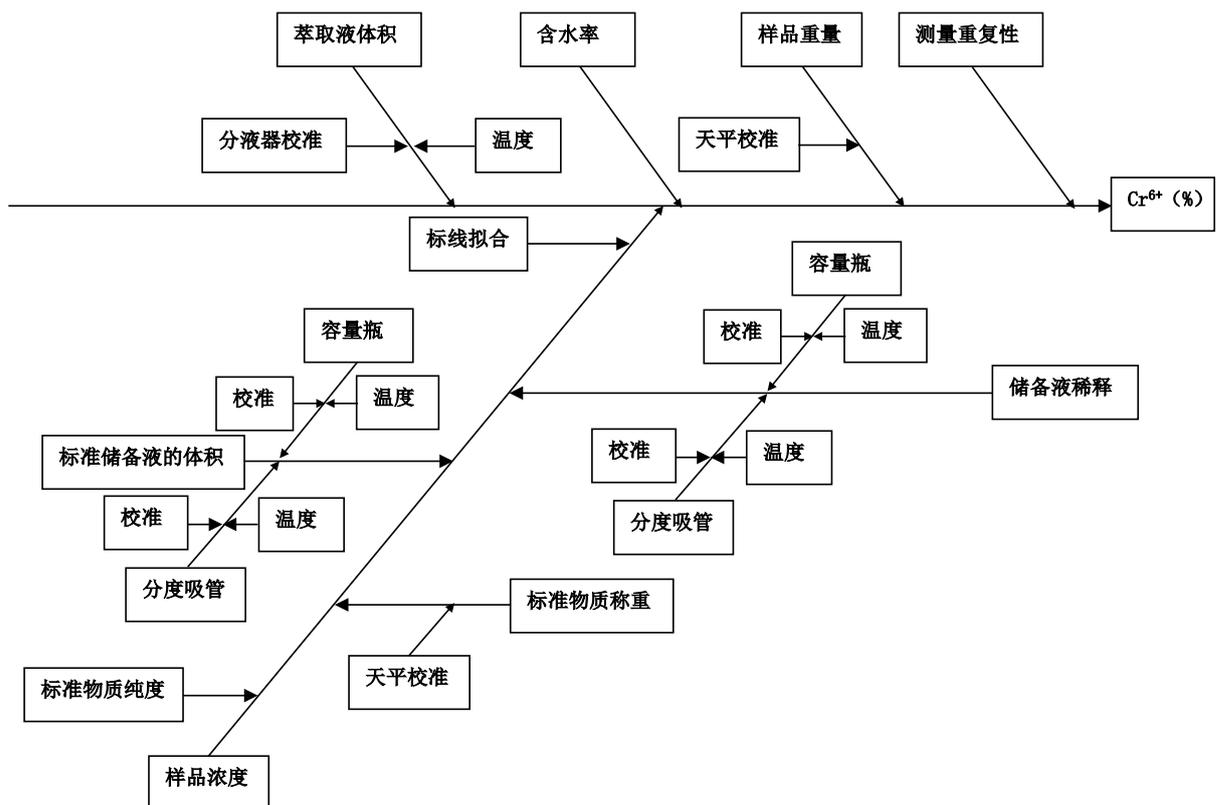


Figure 2. Causal relationship of determination of hexavalent chromium

图 2. 烟用接装纸六价铬测定因果关系图

**Table 1.** Data of sample moisture**表 1.** 样品水分数据测量

| 测定编号 | 实验室 1    | 实验室 2    | 实验室 3    | 实验室 4    | 实验室 5    |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1    | 3.4336   | 3.4012   | 3.4378   | 3.4311   | 3.4417   |
| 2    | 3.4402   | 3.3986   | 3.4332   | 3.4277   | 3.4356   |
| 3    | 3.4474   | 3.4102   | 3.4336   | 3.4331   | 3.4257   |
| 4    | 3.4368   | 3.4041   | 3.4287   | 3.4288   | 3.4332   |
| 5    | 3.4497   | 3.4211   | 3.4421   | 3.4312   | 3.4278   |
| 6    | 3.4274   | 3.3983   | 3.443    | 3.4298   | 3.4316   |
| 平均值  | 3.439183 | 3.421867 | 3.4364   | 3.430283 | 3.4326   |
| 标准偏差 | 0.008424 | 0.008778 | 0.005575 | 0.001926 | 0.005724 |

### 3.3.2. 温度引入的不确定度分量, $U_{rel}(V.C)$

定量加液器在 20℃ 校准、加液 25 mL、实验室温度在 (20 ± 5)℃ 范围内, 水的体积膨胀系数为 0.00021 mL/℃, 按矩形分布估计,

$$U_{rel}(V.C) = \frac{V \times D \times 0.00021}{\sqrt{3} \times V} = \frac{25 \times 5 \times 0.00021}{\sqrt{3} \times 25} = 0.006062$$

### 3.3.3. 合成样品萃取液体积测量引入的不确定度分量 $U_{rel}(V)$

$$U_{rel}(V) = \sqrt{U_{rel}(D.C)^2 + U_{rel}(V.C)^2} = 0.003321$$

### 3.4. 样品浓度测量引入的不确定度分量 $U_{rel}(C)$

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。

#### 3.4.1. 标准物质质量引入的不确定度分量, $U_{rel}(S.m)$

配制标准储备液时, 由天平测量引入的相对不确定度分量  $U_{rel}(S.m)$  的影响因素与由样品质量测量引入的相对不确定度分量相同, 参考 2.1 可得:

$$U_{rel}(S.m) = \frac{\sqrt{2}A}{m \times \sqrt{3}} = \frac{\sqrt{2} \times 0.5}{\sqrt{3} \times 5000} = 0.00008164$$

#### 3.4.2. 标准储备液体积引入的不确定度分量, $U_{rel}(S.V)$

标准储备液共分一、二两级, 储备液体积引入的不确定度分量, 主要受容量瓶校准和温度影响。

一级标准储备液体积引入的不确定度分量: 主要受 1000 ml 容量瓶校准和温度影响: 由容量瓶的校准证书可得到在 20℃ 时, 1000 mL 容量瓶允差引入的标准不确定度定容采用 A 级容量瓶, 允差为 ±0.40 mL, 按三角形分布考虑, 1000 ml 容量瓶引入的不确定度分量为

$$U_{rel}(S.F1) = \frac{0.40}{\sqrt{6} \times 1000} = 0.0001633.$$

参照 2.3 计算, 1000 ml 容量瓶温度波动引入的相对不确定度分量

$$U_{rel}(S.C1) = \frac{V \times D \times 0.00021}{\sqrt{3} \times V} = \frac{50 \times 5 \times 0.00021}{\sqrt{3} \times 50} = 0.0006062$$

由此可得一级标准储备液体积引入的不确定度分量

$$U_{rel}(S.V1) = \sqrt{[U_{rel}(S.F1)]^2 + [U_{rel}(S.C1)]^2} = 0.0006278$$

二级标准储备液体积引入的不确定度分量:

由容量瓶的校准证书可得到在 20℃ 时, 100 mL 容量瓶允差引入的标准不确定度定容采用 A 级容量瓶, 允差为 ±0.10 mL, 按三角形分布考虑, 100 ml 容量瓶引入的不确定度分量为

$$U_{rel}(S.F2) = \frac{0.10}{\sqrt{6} \times 100} = 0.0004082$$

参照 2.3 计算, 100 ml 容量瓶温度波动引入的相对不确定度分量

$$U_{rel}(S.C2) = \frac{V \times D \times 0.00021}{\sqrt{3} \times V} = \frac{100 \times 5 \times 0.00021}{\sqrt{3} \times 100} = 0.0006062$$

由此可得二级标准储备液体积引入的不确定度分

$$U_{rel}(S.V2) = \sqrt{[U_{rel}(S.F2)]^2 + [U_{rel}(S.C2)]^2} = 0.0007308$$

由此可得标准储备液体积引入的不确定度分量  $U_{rel}(S.V)$

$$U_{rel}(S.V) = \sqrt{[U_{rel}(S.V1)]^2 + [U_{rel}(S.V2)]^2} = 0.0009635$$

### 3.4.3. 标准物质纯度引入不确定度分量

$$U_{rel}(S.P) = \frac{1.0}{\sqrt{3} \times 99} = 0.005831$$

### 3.4.4. 标准储备液稀释引入的不确定度分量 $U_{rel}(S.D)$

由标准储备液稀释过程引入的不确定度分量  $U_{rel}(S.D)$  的主要影响因素有: 容量瓶的校准、温度对容量瓶定容体积的影响、移液管的校准、温度对移液管移出液体积的影响等。

实验室温度在 20℃ ± 5℃ 时, 由容量瓶的校准证书可得 50 mL 容量瓶允差引入的标准不确定度定容采用 A 级容量瓶, 允差为 0.05 mL, 10 ml 分度吸管的最大允差为 0.020 ml, 5 ml 分度吸管的最大允差为 0.025 ml, 1 ml 分度吸管的最大允差为 0.015 ml, 配制工作标准溶液使用了 6 个 50 ml 容量瓶、1 根 10 ml 分度吸管、2 根 5 ml 分度吸管、3 根 1 ml 分度吸管, 按三角形分布估计, 依据 JJF 1059-1999 测量不确定度评定与表示, 可得不确定度分量  $U_{rel}(S.D) = 0.003207$

### 3.4.5. 工作曲线拟合引入的不确定度分量

$$U_{rel}(C.S) = \frac{S_E}{a} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{x} - \bar{N})^2}{S_{XX}}} = 0.001227$$

式中参数由最小二乘法计算获取: 残差的标准差  $S_E = 0.029181$ ;  $a = 0.086234$ ; 试样平行测定次数  $P = 10$ ; 工作曲线测定次数  $n = 6$ ; 样品测定平均值浓度  $\bar{x} = 5.077111$ ; 工作标准曲线六价铬浓度平均值  $\bar{N} = 17.20$ ; 统计得  $S_{XX} = 0.086454$ 。可得出工作曲线拟合引入的不确定度分量  $U_{rel}(C.S) = 6.89 \times 10^{-5}$ 。样品浓度测量引入的不确定度分量:

$$U_{rel}(C) = \sqrt{[U_{rel}(S.m)]^2 + [U_{rel}(S.V)]^2 + [U_{rel}(S.P)]^2 + [U_{rel}(S.D)]^2 + [U_{rel}(C.S)]^2} = 0.006725$$

### 3.5. 测量的重复性引入的不确定度 $U_{rel}(rep)$

测量的重复性引人的影响量受天平称重的重复性、定量加液器的重复性、化学分析仪测量的重复性等一系列的因素影响测量的重复性引入的影响。逐一考虑这些因素对测试结果的影响难以实现。对同一样品进行 6 平行测量结果标准偏差  $S_r(rep) = 0.058918\%$  [2]; 对同一样品进行 6 平行测量结果的平均值  $R_{cr6+} = 5.053167\%$ 。得  $U_{rel}(rep) = \frac{S_r(rep)}{R_{cr6+}} = 0.01160$ 。

### 3.6. 合成标准不确定度

烟用接装纸中六价铬不确定度  $U_{cr6+}$  的合成标准不确定度计算式:

$$U_{cr6+} = R_{cr6+} \times \sqrt{[U_{rel}(m)]^2 + [U_{rel}(V)]^2 + [U_{rel}(W)]^2 + [U_{rel}(C)]^2 + [U_{rel}(rep)]^2} = 0.12\%$$

### 3.7. 扩展不确定度

根据文献[2][3], 当置信概率  $P = 95\%$  时, 取包含因子  $k = 2$ , 烟草及烟草制品中水溶性糖的扩展不确定度  $U = k \times U_{cr6+} = 0.24\%$ 。

## 4. 结论

通过对连续流动法烟用接装纸六价铬测量过程分析研究, 得到了连续流动法烟用接装纸六价铬测量数学模型和修订后烟用接装纸六价铬测定的因果关系图。对修订后的因果关系图中各不确定度分量进行分析、评定, 得出连续流动法烟用接装纸六价铬测量结果的标准不确定度为 0.12%, 在 95% 的置信度下, 取包含因子为  $k = 2$ , 其扩展不确定度为 0.24%。确定了连续流动法烟用接装纸六价铬测量不确定度的主要来源为样品的水分、连续流动分析仪样品浓度和测量重复性。为了保证结果的有效性, 应定期对烘箱、连续流动分析仪进行检定, 并应在测试前按照仪器操作规程进行校准和检查。

## 参考文献 (References)

- [1] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL06 化学分析不确定度的评估指南[S]. 2006.
- [2] 国家质量监督检验检疫总局发布. JF 1059-1999 测量不确定度评定与表示[S]. 2012.
- [3] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[S]. 中国计量出版社, 2002.
- [4] 庞永强, 陈再根, 陈欢, 等. 卷烟测流烟气中一氧化碳测量不确定度的评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2010, 18(1): 30-31.
- [5] 张悦. 连续流动法测定水中六价铬不确定度评定[J]. 吉林水利, 2015(5): 50-52.
- [6] 王洪波, 赵乐, 郭军伟, 等. 固相萃取净化—连续流动法测定纸中 Cr(VI). 包装工程, 2016(1): 107-110.
- [7] YC/T 60-2015 烟用接装纸六价铬测定连续流动法[S].
- [8] YC/T 31-1996 烟草及烟草制品试样的制备和水分测定烘箱法[S].

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[aac@hanspub.org](mailto:aac@hanspub.org)