

卷烟主流烟气中一氧化碳含量测量 不确定度的评定

薄云川¹, 印德春², 崔明健¹, 殷延齐¹, 张合川², 于海洋¹, 李少鹏², 王晓春¹, 丁超^{1*}

(1. 江苏中烟工业有限责任公司徐州卷烟厂, 徐州 221005; 2. 江苏中烟工业有限责任公司, 南京 210019)

摘要: **目的** 评定卷烟主流烟气中一氧化碳含量的测量不确定度, 为测定主流烟气中一氧化碳含量提供有效、可靠的测量数据。**方法** 根据 JJF(烟草)1-2007《卷烟主流烟气中烟碱、焦油和一氧化碳测量不确定度评定指南》的指导方法, 对卷烟主流烟气中一氧化碳的测量过程进行研究, 系统分析整个测量结果的不确定度来源, 建立不确定度的数学模型, 并确定测量结果的置信区间。**结果** 结果表明一氧化碳测量的不确定度主要是由环境波动、示值、抽吸口数造成的, 因此在检测过程中应尽量减少测试环境的波动性及提高示值的精度, 才能进一步减小测量不确定度。**结论** 该批卷烟样品的测定结果: 一氧化碳含量为 10.2 mg/支, 扩展不确定度为 0.7 mg/支。

关键词: 主流烟气; 一氧化碳; 不确定度

Evaluation of uncertainly in measurement of carbon monoxide of cigarette mainstream smoke

BO Yun-Chuan¹, YIN De-Chun², CUI Ming-Jian¹, YIN Yan-Qi¹, ZHANG He-Chuan², YU Hai-Yang¹, LI Shao-Peng², WANG Xiao-Chun¹, DING Chao^{1*}

(1. Xuzhou Cigarette Factory, China Tobacco Jiangsu Industrial Co. Ltd., Xuzhou 221005, China;
2. China Tobacco Jiangsu Industrial Co. Ltd., Nanjing 21019, China)

ABSTRACT: Objective In order to measure the uncertainty of evaluation of carbon monoxide content in cigarette mainstream smoke, and provide effective and reliable data for the determination of carbon monoxide content in cigarette mainstream smoke. **Methods** Based on JJF(YC)1-2007, the measuring process of carbon monoxide in cigarette mainstream smoke were studied, the source of the uncertainty of measurement result were systematic analyzed, the mathematical model of uncertainty was established, and the confidence interval of the test results was determined, which was expressed by the synthetic standard uncertainty and expanded uncertainty. **Results** The experimental results showed that carbon monoxide was the main source of measurement uncertainty by the environmental fluctuations, value, and number of suction mouth, therefore in the process of testing, it should be as far as possible to reduce the volatility of the testing environment and improve the accuracy of the value to further reduce the uncertainty of measurement. **Conclusion** The carbon monoxide content in the sample was 10.2 mg/cig, with the expanded uncertainty of 0.7 mg/cig.

KEY WORDS: mainstream smoke; carbon monoxide; uncertainty

*通讯作者: 丁超, 工程师, 主要研究方向为卷烟烟气分析。E-mail: f509712@126.com

*Corresponding author: DING Chao, Engineer, Xuzhou Cigarette Factory, China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., No.80 Huancheng Road, Gulou District, Xuzhou 221005, China. E-mail: f509712@126.com

1 引言

标准状况下一氧化碳为无色、无臭、无刺激性气体。它对人体具有毒性, 当一氧化碳进入人体之后会和血液中的血红蛋白结合, 产生碳氧血红蛋白, 进而使血红蛋白不能与氧气结合, 引起机体组织出现缺氧, 导致人体窒息死亡。卷烟主流烟气中一氧化碳释放量是卷烟制品的一个重要的烟气指标, 当烟支被点燃后, 燃烧部分的固体物质形成一个锥体-燃烧锥。在烟支燃烧过程中, 燃烧锥底部周围最高温度可达 900 °C 以上, 距离锥底越远温度越低, 形成由高到低的温度区域。由于燃烧方式和燃烧温度的不同, 均会产生不同量的一氧化碳。研究表明, 烟气中一氧化碳一部分由热解产生, 一部分由烟草不完全燃烧产生, 一部分由二氧化碳还原而成。卷烟烟气中的一氧化碳主要是烟支在氧气不充足的条件下燃烧时所产生的, 成为烟气有害物质之一^[1-3]。

本文利用非散射红外分析仪对吸烟机收集到的气相成分中的一氧化碳进行测定分析, 并对测定结果进行分析和处理, 以找出影响测量结果不确定度的各种因素, 并进行逐项分析和评定, 为评定测量结

果质量提供科学依据^[4-10]。

2 材料与方法

2.1 主要仪器与试剂

全自动转盘吸烟机(RM200A, Brogwaldt-kc 公司, 配有非散射红外分析仪); 一氧化碳标准气体(国家标准物质中心)。

2.2 一氧化碳测定方法

根据 GB/T 5606.1 和 GB/T 16447 进行抽样和调节平衡, 按 GB/T 19609 抽吸卷烟, 收集卷烟烟气的气相物质, 用校准过的非散射红外分析仪按照 YC/T 30 方法测定一氧化碳^[11-16], 计算一氧化碳量。一氧化碳量的测量程序及相应的标准方法和仪器设备框图见图 1。

3 结果与分析

3.1 测量不确定度来源和数学模型

根据实验结果和经验, 烟气一氧化碳的测量不确定度评定中只考虑对测量结果有显著的相关因素, 见图 2。

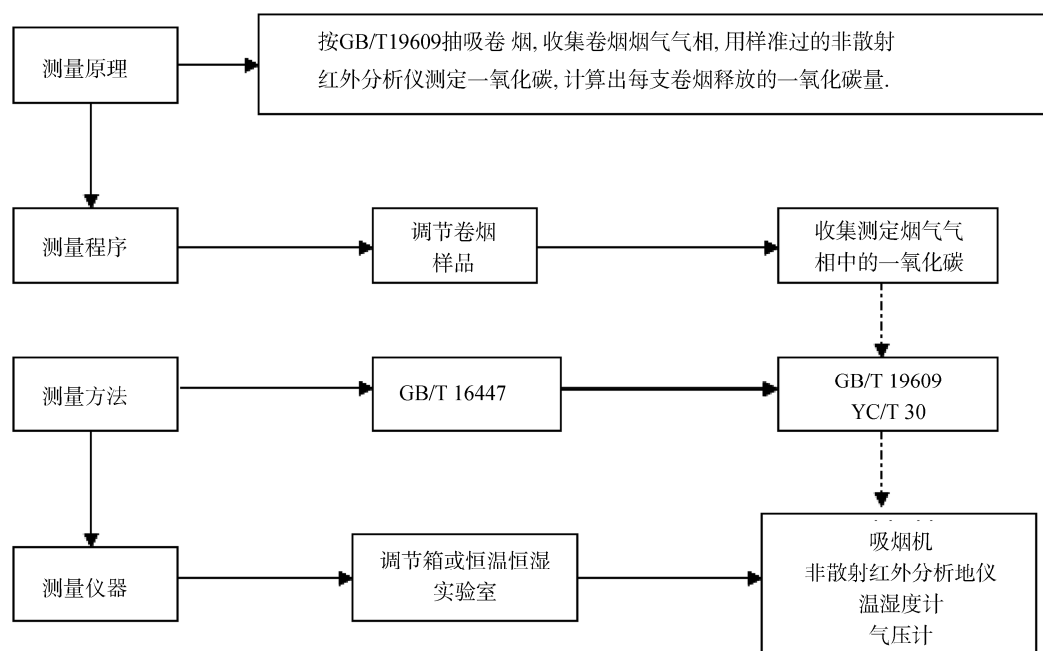


图 1 一氧化碳测量框图

Fig. 1 Measuring block diagram of carbon monoxide

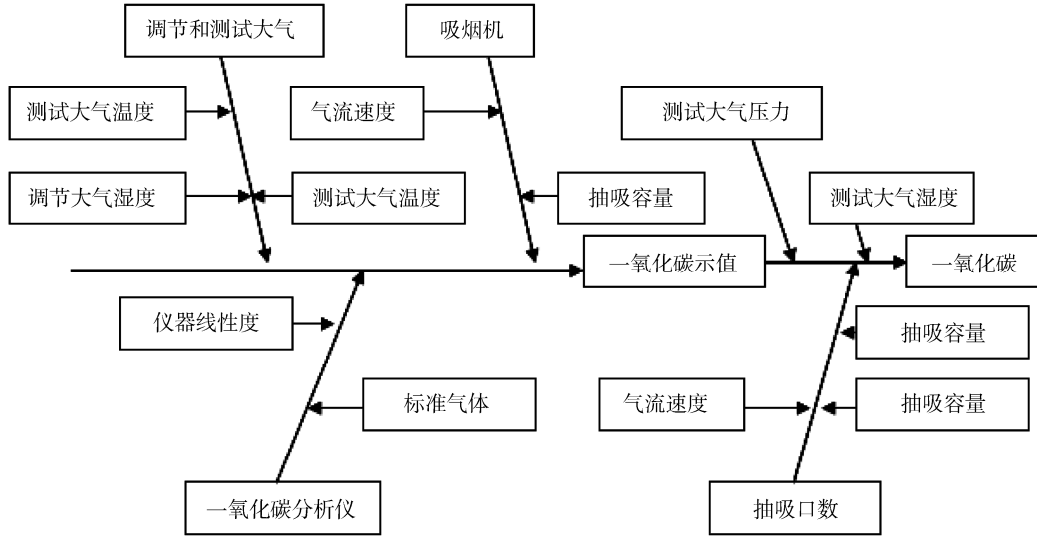


图 2 一氧化碳测量不确定度影响因素

Fig. 2 Measuring uncertainty factors of carbon monoxide

根据一氧化碳测定方法和图 2 中的不确定度来源, 一氧化碳含量的数学模型用公式表示为:

$$CO = \frac{c \times V \times P \times N \times 273 \times 28}{q \times 100 \times 101.3 \times T \times 22.4} = 0.03369 \frac{C \times V \times P \times N}{q \times T}$$

- 式中: CO---每支卷烟的烟气一氧化碳量;
- C---一氧化碳示值;
- V---抽吸容量;
- N---总抽吸口数;
- P---大气压力;
- q---每通道抽吸的卷烟支数;
- T---环境温度。

根据图 2 可建立一氧化碳示值不确定度的数学模型, 以下公式表示。

$$C = c + \delta_{C_{CH}} + \delta_{C_{TT}} + \delta_{C_{TH}} + \delta_{C_{PV}} + \delta_{C_{AF}} + \delta_{C_{SG}} + \delta_{C_L}$$

- 式中: C---一氧化碳示值测量值;
- $\delta_{C_{CH}}$ ---测试大气相对湿度引入的影响量;
- $\delta_{C_{TT}}$ ---测试大气温度引入的影响量;
- $\delta_{C_{TH}}$ ---调节大气相对湿度引入的影响量;
- $\delta_{C_{PV}}$ ---吸烟机抽吸容量引入的影响量;
- $\delta_{C_{AF}}$ ---吸烟机气流速度引入的影响量;
- $\delta_{C_{SG}}$ ---一氧化碳标准气体引入的影响量;
- δ_{C_L} ---仪器线性度引入的影响量。

根据图 2 建立抽吸口数的数学模型:

$$N = n + 5 + \delta_{N_{PV}} + \delta_{N_{AF}}$$

式中: n---抽吸口数测量值;

- $\delta_{N_{PV}}$ ---吸烟机抽吸容量引入的影响量;
- $\delta_{N_{AF}}$ ---吸烟机气流速度引入的影响量。

3.2 测量不确定度分量

3.2.1 测量值的不确定度 $u_1(CO) = u(CO)$

若在实际测量中, 采用 n 次重复测量结果的平均值作为测量结果的最佳估计值, 则

$$u_1(CO) = u(CO) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (CO_k - \overline{CO})^2}{n(n-1)}}$$

在本次试验中, 取 $n=30$, 则计算得: $u_1(CO) = 0.0462 \text{ mg}$ 。

3.2.2 一氧化碳示值 C 的不确定度 $u_1(CO) = u(C)$

由上面建立的一氧化碳示值的数学模型, 评定 C 不确定度的分量。

(1) 测试大气环境和吸烟机参数引入的不确定度 $u_2(WAT)$

在标准要求范围内测试大气(温度和相对湿度)及吸烟机工作参数(气流速度和抽吸容量, 以及抽吸口数)的波动所引入的不确定度 $u_2(WAT)$, 可用分量单独评定或组间方差估计值综合评定。本文采用组间方差估计值综合评定。

将测试大气温度和相对湿度、吸烟机抽吸容量和气流速度作为一个综合因素, 根据实验室的具体情况, 设计并实施单因素随机实验。实验中, 采用在不同人员、不同时间对同一规格的卷烟样品的检测结果, 结果见表 1 所示。

表 1 主流烟气中一氧化碳的含量
Table 1 Content of carbon monoxide in the mainstream smoke

检验组	第 1 组					第 2 组					第 3 组				
编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#	13#	14#	15#
一氧化碳(mg)	10.1	10	10.1	9.9	10.1	10.2	9.9	9.8	9.9	9.8	10	10	10.4	10.2	10.3
检验组	第 4 组					第 5 组					第 6 组				
编号	16#	17#	18#	19#	20#	21#	22#	23#	24#	25#	26#	27#	28#	29#	30#
一氧化碳(mg)	10.5	10.4	10	10.3	10.2	10.3	10.3	10.1	10.4	10.1	10.6	10.6	10.2	10.9	10.2

注: 每个检验组测量数据 5 个, 六组共计 30 个测量数据

对其中两个日内的一氧化碳测量值进行方差分析, 通过分析得到 $F_{B1}=3.79, F_{B2}=2.03$, 均小于 $F(2,12)=3.89(\alpha=0.05)$, 故说明一氧化碳的测定结果在日内无显著差异。对不同天内所作的数作 t -检验, 得 $P=0.08>0.05$, 表明日间有差异。因此需要按《卷烟主流烟气中烟碱、焦油和一氧化碳测量不确定度评定指南》的附录 A 提供的方法计算 δ , 代入数据计算得: $\delta_2=0.0333$ 。故 $u_2(CO)=\delta=0.18 \text{ mg}$ 。

(2) 标准气体引入的不确定度 $u_2(C)=u(\delta_{CSG})$

标准气体引入的不确定度所需信息由供应商提供的证书给出。由国家标准物质研究中心给出 CO-N 气体标准物质的定制相对扩展不确定度为 1%, 包含因子 $k=2$, 其浓度为 4%, 则标准气体引入的标准不确定度为:

$$u_2(C)=4\% \times u_{2r}(C) = 4\% \times 1\%/2=0.0002$$

(3) 仪器线性度引入的不确定度 $u_3(C)=u(\delta C_L)$

一氧化碳分析仪说明书给出的设备线性度小于满度 1%, 一氧化碳平均示值为 10.2, 按矩形分布估计, 测量误差引入的标准不确定度为: $u_3(C)=\frac{0.01 \times 10.2}{\sqrt{3}}=0.0588$

(4) 一氧化碳示值不确定度的合成

按 $u(C)$ 的各分量相互之间不相关考虑, 则得到

$$u(C) = \bar{c} \times u_r(C) = \bar{c} \times \sqrt{\frac{u_1(C)^2}{c^2} + u_{2r}(C)^2 + \frac{u_3(C)^2}{c^2}}$$

$$= 0.1985$$

3.2.3 抽吸口数 N 的不确定度 $u_2(CO)=u(N)$

根据抽吸口数建立的数学模型, 评定 N 不确定度分量, 在标准要求范围内, 按照组间方差估计值综合评定, 故

$$u_2(CO)=u(N)=u_2(CO)=0.18 \text{ mg}$$

3.2.4 抽吸容量引入的不确定度 $u_3(CO)$

按标准要求, 抽吸容量为 $(35 \pm 0.30) \text{ mL}$, 考虑为

矩形分布, 则

$$u_3(CO) = 35 \times u_{3r}(CO) = \frac{0.30}{\sqrt{3}} = 0.1732 \text{ mL}$$

3.2.5 大气压力 P 引入的不确定度 $u_4(CO)$

大气压力引入的不确定度主要来源于大气压力计的示值误差。大气压力计计量检定证书可以给出评定大气压力引入不确定度的相关信息。本实验室所用大气压力计的最大允差为 0.1 kPa, 按照大气压力位 101 kPa 和矩形分布估计, 则

$$u_4(CO)=101 \times u_{4r}(CO)=0.1/\sqrt{3}=0.0577 \text{ kPa}$$

3.2.6 温度示值 T 引入的不确定度 $u_5(CO)$

温度显示仪最大允差为 0.6 °C, 按测试温度 22 °C 和矩形分布估计, 则

$$u_5(CO)=22 \times u_{5r}(CO)=\frac{0.6}{\sqrt{3}}=0.3464$$

3.3 合成标准不确定度

由以上计算所得的各不确定度分量, 根据相关的量计算出各分量的相对标准不确定度, 结果见表 2。

表 2 不确定度分量汇总
Table 2 Component summary of uncertainty

不确定度来源	标准不确定度	相对标准不确定度
测量值 mg	0.0462	0.00453
环境波动 mg	0.18	0.0176
示值 mg	0.198	0.0194
抽吸口数 mg	0.18	0.0176
抽吸容量 mg	0.173	0.00494
大气压力 kPa	0.0577	0.000571
温度示值 K	4.645	0.0157

忽略各不确定度分量间的相关性, 则

$$\begin{aligned} u_c(\text{CO}) &= \text{CO} \times u_{cr}(\text{CO}) \\ &= \text{CO} \times \sqrt{u_r^2(\text{CO}) + u_r^2(\text{N}) + u_{3r}^2(\text{CO}) + u_{4r}^2(\text{CO}) + u_{5r}^2(\text{CO})} \\ &= 0.3164 \end{aligned}$$

3.4 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度为:

$$U = ku_c = 0.6329$$

4 讨论

因为用于不确定度评定的卷烟为同一个批次, 其一氧化碳量可由重复性测定的平均值得出: $\overline{R_{co}} = 10.2 \text{ mg/支}$ 。所以卷烟主流烟气中烟碱测定结果为: $\text{CO} = (10.2 \pm 0.7) \text{ mg/支}$ 。由实验结果表明一氧化碳测量不确定度的主要来源是由环境波动、示值、抽吸口数造成的, 因此在检测过程中应尽量减小测试环境的波动及提高示值的精度, 才能进一步地减小测量不确定度。

参考文献

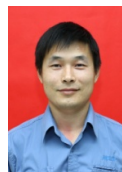
- [1] 卷烟烟气化学[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2002.
Cigarette smoke chemistry [M]. Zhengzhou: Zhengzhou University Press, 2002.
- [2] 肖协忠. 烟草化学[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1997.
Xiao XZ. Tobacco chemistry [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1997.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
The state administration of quality supervision, inspection and quarantine. uncertainty of measurement JJF1059-1999 evaluation and expression [S]. Beijing: China Metrology Publishing House, 1999.
- [4] JJF(烟草)1-2007 卷烟主流烟气中烟碱、焦油和-氧化碳测量不确定度评定指南[S].
Evaluation of uncertainty in measurement of nicotine, NFDPM and carbon monoxide of cigarette mainstream smoke [S].
- [5] 国家质量技术监督局认证与实验室评审管理司. 计量认证/审查认可(验收)评审准则宣贯指[M]. 北京: 中国计量出版社, 2001.
The state bureau of quality and technical supervision certification with laboratory accreditation management. Measurement authentication/examination approval assessment criteria (acceptance) stable cross refer to [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2001.
- [6] 唐雪梅. 不确定度评估在化学定量分析中的应用研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2004.
Tang XM. The uncertainty evaluation in chemistry for the application of quantitative analysis [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2004.
- [7] 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[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
China national approval committee lab. Evaluation of uncertainty in chemical analysis guide [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2002.
- [8] 李中皓, 唐纲领, 陈再根, 等. 顶空—气质联用法测定卷烟包装材料中苯不确定度评价[J]. 质谱学报, 2009, 30(6): 359-362.
Li ZH, Tang GL, Chen ZG, et al. Top-empty temperament in determination of benzene uncertainty evaluation in cigarette packaging materials [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2009, 30(6): 359-362.
- [9] Guide to the expression of uncertainty in measurement, corrected and reprinted [S]. ISO, Geneva, 1995.
- [10] 张霞, 许永, 刘巍, 等. 离子色谱法测定卷烟主流烟气中氨含量的不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2011, 20(4): 16-19.
Zhang X, Xu Y, Liu W, et al. Ion chromatography to determine the ammonia content in cigarette mainstream smoke uncertainty evaluation [J]. Chem Anal Meterage, 2011, 20(4): 16-19.
- [11] GB/T 5606.1 卷烟 第1部分: 抽样[S].
GB/T 5606.1 Cigarettes-Part 1: Sampling [S].
- [12] GB 5606.5 卷烟 主流烟气[S].
GB 5606.5 Cigarettes-Part 5: mainstream smoke [S].
- [13] GB/T16447 烟草和烟草制品 调节和测试的大气环境(GB/T 16447-2004, ISO 3402: 1999, IDT)[S].
GB/T16447 Tobacco and tobacco products-atmosphere for conditioning and testing (GB/T 16447-2004, ISO 3402: 1999, IDT) [S].
- [14] Tobacco and tobacco products-Atmosphere for conditoning and testing (ISO 3402: 1999, IDT) [S].
- [15] GB/T16450 常规分析用吸烟机 定义和标准条件(GB/T 16450-2004, ISO 3308:2000, MOD)[S].
GB/T16450 Routine analytical cigarette-smoking machine-definitions and standard conditions (ISO 3308: 2000, MOD) [S].
- [16] YC/T30 卷烟 烟相中一氧化碳的测定 非散射红外法[S].
YC/T30 Cigarettes-determination of carbon monoxide in the vapour phase of cigarette smoke-NDIR method [S].

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



薄云川, 工程师, 硕士, 主要研究方向为质量管理。
E-mail: f509712@126.com



丁 超, 工程师, 主要研究方向为卷烟烟气分析。
E-mail: f509712@126.com

“饮料酒质量与品质安全”专题征稿

饮料酒(白酒、啤酒、黄酒、葡萄酒、果露酒)工业是我国食品工业的重要组成部分, 与人民物质生活息息相关。近年来, 随着人们物质生活水平的不断提高, 对饮料酒的品质要求也在不断提升, 好喝与安全已经成为一种潮流与时尚。

自 2007 年开展“中国白酒 169 计划”以来, 饮料酒行业的科学研究与技术进步取得了众多令人瞩目的成就, 白酒品质进一步提升, 机械化在白酒行业得到应用; 黄酒普遍采用大罐发酵技术; 啤酒、葡萄酒质量日益提升。然而, 近年来的塑化剂风波、勾兑门、农残门、年份门、致癌门等诸多事件或多或少地困扰着酒业发展, 饮料酒质量与品质安全问题越来越得到社会和广大消费者的关注。

鉴于此, 本刊特别策划了“饮料酒质量与品质安全”专题, 由江南大学生物工程学院 **徐岩 教授** 和 **范文来 研究员** 共同担任专题主编, 围绕 **饮料酒产业发展现状、饮料酒加工过程中质量控制与品质安全管理、饮料酒质量检测标准、饮料酒中内源性^①与外源性有毒有害物质的检测方法、饮料酒包装材料等或您认为本领域有意义** 的问题展开讨论, 计划在 2015 年 5 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 本刊编辑部及 **徐岩 教授** 和 **范文来 研究员** 特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2015 年 4 月 10 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部