

DRC-ICP-MS 法测定卷烟纸中钾的不确定度评定

斯文, 钱翠珠, 朱书秀, 许高燕, 杨洋, 林垦, 肖卫强, 陆明华
(浙江中烟工业有限责任公司技术中心, 杭州 310024)

摘要:目的 提高动态反应池模式电感耦合等离子体质谱法(DRC-ICP-MS)测定卷烟纸中钾含量的精度, 确保检测结果的准确性, 识别和掌握影响测定的关键因素并实施有效监控和改进。方法 依据 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》, 采用因果图对不确定度的主要来源进行分析, 通过数学模型科学评定各不确定度分量, 提出扩展不确定度。结果 各相对标准不确定度分量值介于 0.0067~0.0402 之间。根据分量所占权重大小, 不确定度对测定结果影响程度依次为标准溶液配制、样品水分含量、样品重复测量、工作曲线拟合、样品制备。当卷烟纸中钾含量为 13.337 mg/g 时, 其扩展不确定度为 1.218 mg/g ($k=2$, $P=95\%$)。结论 优化标准溶液配制环节能适当降低不确定度, 同时检测时要密切关注仪器状态, 仪器的稳定性会同步影响不确定度的最终结果。

关键词: DRC-ICP-MS; 卷烟纸; 不确定度

中图分类号: TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)19-0110-06

Uncertainty in Determination of Potassium in Cigarette Paper by DRC-ICP-MS

SI Wen, QIAN Cui-zhu, ZHU Shu-xiu, XU Gao-yan, YANG Yang, LIN Ken, XIAO Wei-qiang, LU Ming-hua
(Technology Center of Zhejiang Branch of China Tobacco Industry Co., Ltd., Hangzhou 310024, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the precision and accuracy of the determination of potassium in cigarette paper by inductively coupled plasma mass spectrometry with dynamic reaction cell (DRC-ICP-MS), identify and master the key factors, and implement effective monitoring and improvement. The main sources of uncertainty were analyzed by the cause-and-effect diagram, the components of uncertainty were evaluated scientifically by the mathematical model, and the expanded uncertainty was proposed according to JJF 1059.1—2012 “Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement”. The results demonstrated that the components of uncertainty were in the range of 0.0067 to 0.0402. The influences on determination results were standard solution preparation, moisture content of sample, sample repeated measurement, calibration curve fitting and sample preparation on the basis of the weights of various components of uncertainty. When the potassium in cigarette paper sample was 13.337 mg/g, the expanded uncertainty was 1.218 mg/g ($k=2$, $P=95\%$). In conclusion, the uncertainty can be reduced by optimizing the standard solution preparation. Furthermore, the stability of the instrument can influence the uncertainty simultaneously. Therefore attention should be paid to the instrument status closely.

KEY WORDS: DRC-ICP-MS; cigarette paper; uncertainty

卷烟纸中钾含量是调节卷烟纸燃烧性能的重要参数。有研究表明, 向卷烟纸中添加适量钾盐能有效提高卷烟纸的燃烧速率, 降低燃烧温度, 减少

CO、焦油在烟气中的释放量^[1]。钾盐的添加主要借助涂布装置。具体为使用罐内的钾盐通过流量计控制的变频螺杆泵输送到涂布总管, 进入喷嘴后被

收稿日期: 2016-04-01

作者简介: 斯文(1986—), 男, 浙江杭州人, 本科, 质量工程师, 主要研究方向为烟用材料化学分析。

直接喷在涂布辊表面。在计量棒作用下，钾盐被均匀涂布，并随辊的转动转移到纸面上，多余的则经过过滤后回流到使用罐进行循环使用^[2]。

现有报道主要集中在钾含量测定方法的开发和研究，如火焰原子吸收光谱法、离子色谱法、电感耦合等离子体质谱法、近红外光谱法^[3-6]等，关于卷烟纸中钾的不确定度评定则鲜有报道。不确定度是指表征赋予被测量值分散性的非负参数，是衡量检测结果可信赖程度的重要指标，同时也是实验室管理水平和检测能力与国际惯例接轨的需要^[7]。随着烟草行业质检机构实验室认可工作的不断推进，测量不确定度的评定作为实验室评审的重点内容之一越来越得到重视，因此，对 DRC-ICP-MS 法测定卷烟纸中钾的不确定度进行分析和评定，能识别和掌握影响钾含量测定的关键因素并实施有效监控和改进，提高测定结果的准确度和可靠度，为正确评价检测数据提供科学合理的依据。

1 实验

1.1 材料、试剂与仪器

材料：卷烟纸样品（浙江中烟某在产牌号卷烟纸）。试剂：质量分数为 65%的硝酸（优级纯，德国默克公司）、1000 μg/mL 钾标准储备液和 1000 mg/L 铯标准储备液（美国 Accustandard 公司）、超纯水（电阻率≥18.2 MΩ·cm）、液氮（纯度大于 99.999%）、高纯氧气（纯度大于 99.999%）。仪器：热风循环烘箱（FED115 型，德国 BINDER 公司）、分析天平（MettlerXS204 型，感量 0.1 mg，瑞士 METTLER TOLEDO 公司）、微波消解仪（Mars Xpress 型，美国 CEM 公司）、电感耦合等离子体质谱仪（DRC-e 型号，美国 PE 公司）、超纯水处理系统（Milli-Q Synthesis 型，美国 MILLIPORE 公司）、0.5~5 mL 及 30~300 μL 可调量程移液器（德国 EPPENDORF 公司）

1.2 方法

1.2.1 样品制备与测定

以下操作均制备 2 个平行试样。样品水分含量的测定依据 GB/T 462—2008^[8]展开。先称取试样烘干质量，放入(105±2)℃烘箱内烘至质量不变化时，

经干燥器冷却至室温后称取烘后质量。试样烘干前后的质量差与烘前质量比即为样品含水率。

准确称取 0.10~0.12 g 卷烟纸（精确至 0.0001 g）置于微波消解罐中，加入 5 mL 硝酸，旋紧密封后进行消解。微波消解程序见表 1。消解完毕，待温度降至室温后，将消解罐内试样溶液转移至容量瓶中。用超纯水冲洗消解罐 3 次以上，所得洗液一并转移，定容至 50 mL。准确移取 2.5 mL 定容液用超纯水定容至 50 mL，得一级稀释液。准确移取一级稀释液 10 mL 用超纯水定容至 50 mL，得到待测溶液。用同样的方法制备试剂空白。

表 1 微波消解程序
Tab.1 Program of microwave digestion

起始温度/℃	升温时间/min	终点温度/℃	保持时间/min
室温	5	100	5
100	5	130	5
130	5	160	5
160	10	180	20

10, 50, 100, 200, 400 μg/L 钾标准工作溶液和铯内标工作溶液均由超纯水稀释，现配现用。其中，标准工作溶液先稀释成 10 000 μg/L，后再逐级稀释至各梯度浓度。选取 ¹⁰³Rh 为内标元素，采用在线加入的方法开展。考虑到 ³⁹K 会受到多原子离子 ³⁸ArH 的干扰，实验设计引入 O₂ 作反应气与干扰离子 ³⁸ArH 发生电荷转移反应，以消除氩基多原子离子干扰。待测样品中钾的计算公式及仪器主要测定参数设定如下：

$$X=\frac{(C-C_0)\times V\times n}{1000\times 1000\times m\times (1-w)}$$

(1)

式中：X 为待测溶液中钾含量（mg/g）；C 为样品溶液钾的质量浓度（μg/L）；C₀ 为试剂空白溶液钾的质量浓度（μg/L）；V 为样品溶液体积（mL）；n 为试样消化液稀释倍数；m 为样品质量（g）；w 为样品含水率（%）。

ICP-MS 工作条件及测试参数如下：测量元素为 ³⁹K；测量模式为动态反应池模式；反应气为氧气，流量为 0.35 mL/min；低质量截取阈值为 0.25，高质量截取阈值为 0.012；积分时间为 1 s；重复采集 3 次。

1.2.2 不确定度评定数学模型的建立

依据 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》，对 DRC-ICP-MS 法测定卷烟纸中钾不确定

度的主要来源进行识别评定,全面分析整个测定过程,得到因果图。从图1可知,卷烟纸中钾含量的测量不确定度分量主要有样品水分含量、样品制备、标准溶液配制、工作曲线拟合及样品重复测量等要素构成。以上5个分量间互不相关,因此,钾含量测量不确定度的数学模型^[9]见式(2)。

$$x = \bar{x} \pm \bar{x} \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 + \mu_4^2 + \mu_5^2} \quad (2)$$

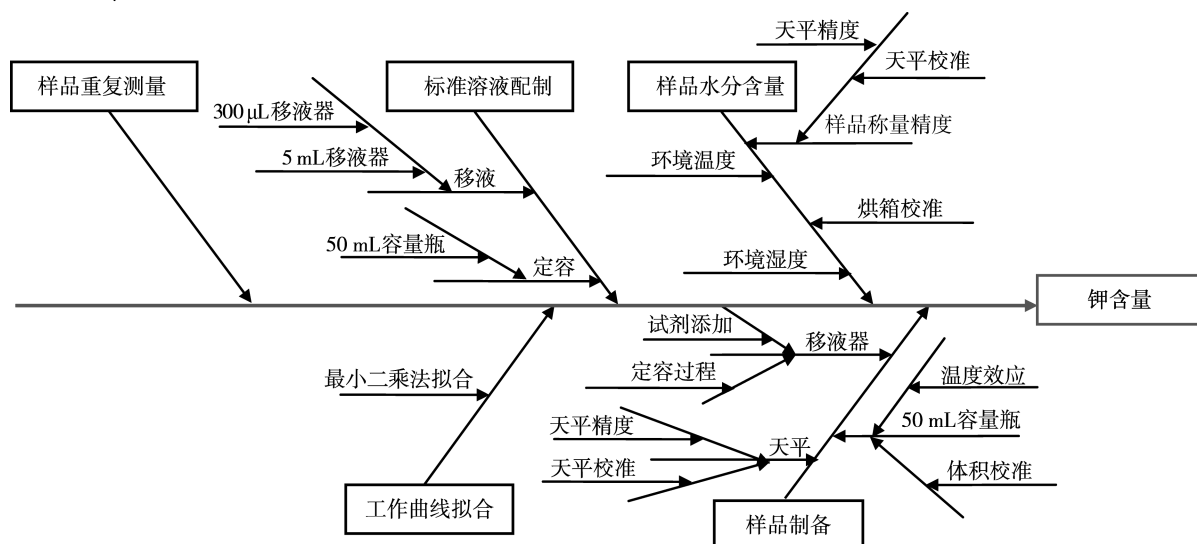


图1 钾含量测量不确定度主要来源因果

Fig.1 The cause-and-effect diagram of the main sources of uncertainty on the determination of potassium

2 结果与分析

2.1 样品水分含量引入的相对标准不确定度分量 (A类不确定度)

样品水分含量引入的相对标准不确定度分量通常采用极差法简化^[10]。根据 GB/T 462—2008 中对精密度的规定,2次测定值间的绝对误差应不超过0.4%。该次实验,2次实测值分别为4.8%和4.9%,平均值取4.8%,平行测定结果间绝对误差为0.1%,符合国标要求。因此,样品水分含量引入的相对标准不确定度 $\mu_1=0.013$ 。

2.2 样品制备引入的相对标准不确定度分量 (B类不确定度)

2.2.1 天平引入的相对标准不确定度

天平校准和天平精度是影响该分量的两大因素^[11]。感量0.0001 g电子天平,检定证书给出的示值最大误差为 ± 0.1 mg。称量时,样品称取精确至0.1 mg,由分辨率引入的误差为0.05 mg。两大因

式中: x 为样品中钾含量(mg/g); $\bar{x}$ 为钾的测量值(mg/g); μ_1 为样品水分含量引入的相对标准不确定度分量; μ_2 为样品制备引入的相对标准不确定度分量; μ_3 为标准溶液配制引入的相对标准不确定度分量; μ_4 为工作曲线拟合引入的相对标准不确定度分量; μ_5 为样品重复测量引入的相对标准不确定度分量。

素互不相关,按照矩形分布^[12]结合实际称量结果0.1024 g,由天平称量引入的相对标准不确定度 $\mu_2(m)=0.0006$ 。

2.2.2 移液器引入的相对标准不确定度

试剂添加及定容过程移取均选用最大量程5 mL的移液器。由出厂检定报告可知,该移液器最大系统误差为 ± 0.03 mL。样品制备阶段共需要使用5 mL移液器4次,分别为试剂添加1次,定容3次。其中,从一级稀释液定容至待测液需连续使用2次,共移取10 mL。按照三角分布估计^[13],由移液器引入的相对标准不确定度 $\mu_2(v)=0.0065$ 。

2.2.3 容量瓶引入的相对标准不确定度

体积校准和温度效应是影响该分量的两大因素。依照 JJG 196—2006《常用玻璃量器检定规程》,50 mL容量瓶的最大允差 $\Delta=\pm 0.10$ mL^[14]。按照三角分布估计^[15],由体积校准引入的标准不确定度分量为0.0707 mL。温度效应会导致液体体积膨胀引入不确定度。由于样品制备经历时间较长,假设室温波动范围 ± 3 °C,已知水的膨胀系数为每变化1 °C,水的体积变化比值为 2.1×10^{-4} ,按均匀分布计算^[16],

由温度效应引入的标准不确定度分量为 0.0182 mL。由此, 由容量瓶引入的相对标准不确定度 $\mu_2(v')=0.0015$ 。

样品制备过程涉及以上称量、加液、消解、定容等环节, 各环节相互独立, 综上可计算得由样品制备引入的相对标准不确定度 $\mu_2=\sqrt{\mu_2(m)^2+\mu_2(v)^2+\mu_2(v')^2}=0.0067$ 。

2.3 标准溶液配制引入的相对标准不确定度分量 (B 类不确定度)

钾标准工作溶液配制引入的不确定度主要来自移液和定容过程。表 2 给出了各级溶液浓度对应使用的器具及取用体积。其中容量瓶量程为 50 mL, 最大量程 300 μL 移液器的最大系统误差为 $\pm 1.8 \mu\text{L}$ 。

表 2 溶液配制信息

Tab.2 The information of the standard solution preparation

溶液质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	移液器量程/mL	取用体积/mL
10 000	5	0.5
10	0.3	0.05
50	0.3	0.25
100	5	0.5
200	5	1
400	5	2

根据上述计算讨论, 结合溶液具体配制情况, 移液过程引入的相对标准不确定度为 $\mu_3(v)=0.0402$; 定容过程引入的相对标准不确定度为 $\mu_3(v')=0.002$, 因此, 钾标准工作溶液配制引入的相对标准不确定度 $\mu_3=\sqrt{\mu_3(v)^2+\mu_3(v')^2}=0.0402$ 。

2.4 工作曲线拟合引入的相对标准不确定度分量 (B 类不确定度)

实验采用内标法定量, 以钾元素浓度为横坐标, 仪器测得钾计数率与铯计数率比值为纵坐标作图, 绘制工作曲线。先进样分析钾标准工作溶液, 各级浓度连续平行测定 3 次, 得到相应的计数率比值。每一级取平均值进行标准曲线线性拟合, 得线性回归方程为 $Y=0.0834C+0.0035$, $R^2=0.9997$ 。对样品开展 2 次重复平行测定, 通过方程求得钾浓度平均值为 258.23 $\mu\text{g/L}$ 。

回归方程由最小二乘法拟合而成, 本身具有不

确定性, 引入的相对标准不确定度可通过式(3)计算:

$$\mu_4 = \frac{\frac{S_E}{K} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{C}_0 - \bar{C})^2}{S_{xx}}}}{\bar{C}},$$

$$S_E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [Y_i - (KC_i + B)]^2}{N-2}},$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C}_0)^2 \quad (3)$$

式中: S_E 为残余标准偏差; S_{xx} 为标准溶液浓度残差的平方和; Y_i 为第 i 次标准工作溶液钾计数率与铯计数率比值; K 为回归方程斜率, C_i 为第 i 个标准工作溶液浓度; B 为回归方程截距; N 为拟合标准曲线标准工作溶液测量总次数; P 为待测样品重复测量次数; $\bar{C}_0$ 为标准工作溶液浓度平均值; $\bar{C}$ 为样品实测浓度平均值。

应用上述公式计算求得 $S_E=0.2908$, $S_{xx}=291240$, 则 $\mu_4=0.0105$ 。

2.5 样品重复测量引入的相对标准不确定度分量 (A 类不确定度)

样品经前处理后已转化为适合分析的状态和合理的浓度。重复性测量由同一操作人员按相同的方法、使用相同的测试设备及工作参数、在短时间段内连续重复测定试样 6 次, 结果分别为 268.39, 269.41, 255.28, 250.66, 260.87, 255.59 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 260.03 $\mu\text{g/L}$ 。实验标准偏差由贝塞尔公式

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

求得为 7.60 $\mu\text{g/L}$, 因此平均值的相对标准偏差即样品重复测量引入的相对标准不确定度分量 $\mu_5=0.0119$ 。

2.6 合成标准不确定度和扩展不确定度

根据以上实验数据, 计算求得待测卷烟纸样品中钾含量 $x=13.337 \text{ mg/g}$ 。将独立不相关的 5 大相对标准不确定度分量代入数学模型, 卷烟纸中钾含量的合成标准不确定度 $\mu = \bar{x} \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 + \mu_4^2 + \mu_5^2} = 0.609 \text{ mg/g}$ 。

取包含概率 95%, 包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度 $U=k\mu=1.218 \text{ mg/g}$ 。

综上所述,该实验待测卷烟纸样品中钾含量的不确定度表达式为 $(13.337 \pm 1.218) \text{ mg/g}$, $k=2$, $P=0.95$

3 结语

5 种影响因素引入的相对标准不确定度大小排序依次为:标准溶液配制、样品水分含量、样品重复测量、工作曲线拟合、样品制备。其中,标准溶液配制所占权重最大。为了提高测定精密度,确保检测结果准确性,可从贡献度最大的标准溶液配制环节着手实施改进。当前,取用 0.5 mL 溶液时使用 0.5 ~ 5 mL 移液器。如改用 100 ~ 1000 μL 移液器(最大系统误差为 $\pm 6.0 \mu\text{L}$),经计算标准溶液配制引入的相对标准不确定度分量可降低至 0.0216,比改进前降低 46%。此外,检测时要密切关注仪器状态,当仪器稳定性变差,出现漂移时,会同步影响工作曲线拟合及重复性测量,从而降低检测结果的可靠性。

分析测量不确定度来源时,应力求“抓主舍次”。对结果产生重要影响的,占支配地位的分量要做到不遗漏,难以量化的、对结果贡献较小的可适当简化,而部分末级因素则可忽略不计。比如样品水分含量引入的相对标准不确定度分量受样品称量、环境温度、环境湿度、烘箱校准等一系列因素的影响,逐一考察这些因素难以实现,因此评定时采用极差法简化。

参考文献:

- [1] 龚安达,李桂珍,杨绍文,等.助燃剂对卷烟纸及卷烟烟气的影响研究[J].应用化工,2011,40(3):453—456.
GONG An-da, LI Gui-zhen, YANG Shao-wen, et al. Influence of Burn-supporting Agents on Cigarette Paper and Mainstream Smoke[J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40(3): 453—456.
- [2] 王德.卷烟纸的助燃剂涂布控制[J].黑龙江造纸,2007(3):60—61.
WANG De. The Combustion Control of Cigarette Paper Coating[J]. Heilongjiang Pulp & Paper, 2007(3): 60—61.
- [3] YC/T 274—2008, 纸中钾、钠、钙、镁的测定火焰原子吸收光谱法[S].
YC/T 274—2008, Determination of Potassium, Sodium, Calcium, Magnesium in Cigarette Paper—Flame Atomic Absorption Spectrometry[S].
- [4] 陈伟华,张艳芳,鲍峰伟,等.超声波提取-离子色谱法同时测定卷烟纸中的钾、钠、钙、镁[J].中国测试,2012,38(6):41—43.
CHEN Wei-hua, ZHANG Yan-fang, BAO Feng-wei, et al. Simultaneous Determination of K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} Contents in Cigarette Paper by Ultrasonic Extraction-ion Chromatography[J]. China Measurement & Testing, 2012, 38(6): 41—43.
- [5] 张国强,黄朝章,谢卫,等.超声提取-电感耦合等离子体质谱法快速测定卷烟纸中钾、钠、钙、镁的含量[J].中国烟草科学,2014,35(3):79—84.
ZHANG Guo-qiang, HUANG Chao-zhang, XIE Wei, et al. Rapid Determination of Potassium, Sodium, Calcium, and Magnesium in Cigarette Paper with Ultrasonic Extraction-inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy Method[J]. Chinese Tobacco Science, 2014, 35(3): 79—84.
- [6] 郑健,朱立军,李军华,等.近红外光谱法测定卷烟纸中钠、钾、镁、钙和柠檬酸根的含量[J].理化检验:化学分册,2015,51(8):1076—1079.
ZHENG Jian, ZHU Li-jun, LI Jun-hua, et al. Determination of Sodium, Potassium, Magnesium, Calcium, and Citrate in Cigarette Paper by Near Infrared Spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2015, 51(8): 1076—1079.
- [7] 吴坚,宋海燕,陈岸然,等.电感耦合等离子体质谱法测定糕点中铝含量的不确定度评定[J].质谱学报,2013,34(6):367—372.
WU Jian, SONG Hai-yan, CHEN Fei-ran, et al. Uncertainty Evaluation of Determination of Aluminum in Pastry by ICP-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2013, 34(6): 367—372.
- [8] GB/T 462—2008, 纸、纸板和纸浆分析试样水分的测定[S].
GB/T 462—2008, Paper, Board and Pulp—Determination of Moisture Content of Analytical Sample[S].
- [9] JJF 1059.1—2012, 测量不确定度评定与表示[S].
JJF 1059.1—2012, Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement[S].
- [10] 张威,王颖,唐纲岭,等.连续流动法测定烤烟总植物碱的不确定度[J].烟草科技,2012(8):29—33.
ZHANG Wei, WANG Ying, TANG Gang-ling, et al. Uncertainty in Determination of Total Alkaloids in Flue-cured Tobacco with Continuous Flow Method[J]. Tobacco Science & Technology, 2012(8): 29—33.
- [11] 陈丹,李苓,彭丽娟,等.电感耦合等离子体质谱法测定烟草中6种元素的不确定度[J].烟草科技,2015,48(11):40—46.
CHEN Dan, LI Ling, PENG Li-juan, et al. Uncertain-

- ties in Measurement of Six Elements in Tobacco by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Tobacco Science & Technology, 2015, 48(11): 40—46.
- [12] 郭风, 慕春玲, 郗丹. 聚乙烯膜在 65%乙醇浸泡液中蒸发残渣测量不确定度的评定[J]. 包装工程, 2012, 33(15): 29—32.
- GUO Feng, MU Chun-ling, XI Dan. Uncertainty Evaluation of Evaporation Residue Measurement of Polyethylene Film in 65% Ethanol Soaking Liquid[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(15): 29—32.
- [13] 黄惠贞, 蒋锦锋, 梁晖, 等. 顶空-气相色谱法测定烟用接装纸中乙酸丁酯的不确定度[J]. 烟草科技, 2014(8): 38—41.
- HUANG Hui-zhen, JIANG Jin-feng, LIANG Hui, et al. Uncertainty in Determination of Butyl Acetate in Tipping Paper by Headspace Gas Chromatography[J]. Tobacco Science & Technology, 2014(8): 38—41.
- [14] JJG 196—2006, 常用玻璃量器检定规程[S]. JJG 196—2006, Working Glass Container[S].
- [15] 孟元华, 凌霞, 毛云中. ICP-OES 法测定水中 12 种金属元素含量的不确定度分析[J]. 职业与健康, 2012, 28(6): 690—692.
- MENG Yuan-hua, LING Xia, MAO Yun-zhong. Evaluation of Uncertainty for Determination of 12 Metallic Elements in Water by ICP-OES[J]. Occupation and Health, 2012, 28(6): 690—692.
- [16] 陈佳, 乔菲, 金红宇, 等. ICP-MS 法测定马钱子中重金属及有害元素含量的不确定度评定[J]. 药物分析杂志, 2013, 33(12): 2176—2182.
- CHEN Jia, QIAO Fei, JIN Hong-yu, et al. Evaluation of the Uncertainty For the Determination of Heavy Metals in Strychnine Semen by ICP- MS[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2013, 33(12): 2176—2182.