

化学发光法测定卷烟主流烟气中的氮氧化物

朱立军, 戴亚, 谭兰兰, 邓发达, 彭忠, 吕杰超

(重庆烟草工业公司技术中心, 重庆市南岸区南坪东路2号 400060)

摘要: 探讨了一种用化学发光法测定卷烟主流烟气中NO的方法, 即将每口新鲜主流烟气经剑桥滤片过滤后引入到一个常压下的混合室, 经充分混合后, 用氮氧化物分析仪根据化学发光原理测定卷烟主流烟气中氮氧化物。该方法的CV<5%, 回收率>98%, 并用外标法定量测定了6种牌号卷烟主流烟气中的氮氧化物。该方法快速、重复性好、回收率高, 适用于卷烟烟气中的氮氧化物的分析。

关键词: 化学发光法; 氮氧化物; 测定; 主流烟气

卷烟烟气中含有微量氮氧化物(NO_x), 其中, NO除本身是自由基外, 还可与卷烟烟气中的烃或二烯类等有机分子反应产生过氧化或烷自由基的连锁反应, 加剧烟烟气分析和仪器分析工作。人体内的氧化和过氧化损伤程度, 对机体各器官组织的危害性较大^[1]。近年来, 随着人们对吸烟与健康问题的日益关注, 卷烟烟气中NO_x含量的高低也为人们所关注。

表1 NO_x不同测定方法的比较

检测方法	方法的灵敏度	方法的专一性	受干扰程度	实验步骤	测定的NO _x
比色法	低	低	较小	复杂	NO _x
滴定法	低	低	较小	复杂	NO _x
离子电极法	较高	低	较小	复杂	NO _x
IC法	较高	低	较小	复杂	NO _x
GC法	高	低	较大	简单	NO
UV分光光度法	高	低	较大	简单	NO
IR法	高	低	较大	简单	NO
化学发光法	高	高	小	简单	NO, NO ₂ , NO _x

因此, 快速、准确地测定卷烟烟气中的NO_x对于探索降低卷烟烟气中的NO_x, 提高抽吸卷烟的安全性十分必要。目前, 国外报道的卷烟烟气中NO_x的分析方法主要有比色法^[2-8]、UV分光光度法^[9,10]、滴定法^[11]、电极法^[12-18]、GC法^[19-22]、IR法^[23-25]、IC法^[26, 27]和化学发光法^[28-32](表1)。其中, 化学发光法, 也是Coresta推荐方法, 具有灵敏、稳定性好和选择性高等优点, 其测定原理是NO与臭氧(O₃)的化学发光反应($\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{hv}$)产生激发态的NO₂分子, 当激发态的NO₂分子返回基态时发出一定能量的光, 该光的强度与NO的浓度呈线性正相关关系。化学发光NO_x分析仪就是通过测其光强对NO₂进行检测的。在用NO_x分析仪检测NO₂时, 一般先用钼转换炉将NO₂转化成NO, 然后再通过化学发光反应进行检测。国内在这方面研究较少, 因此, 我们选择化学发光法测定卷烟主流烟气中的NO_x, 并对该方法进行了研究。

1 材料与方法

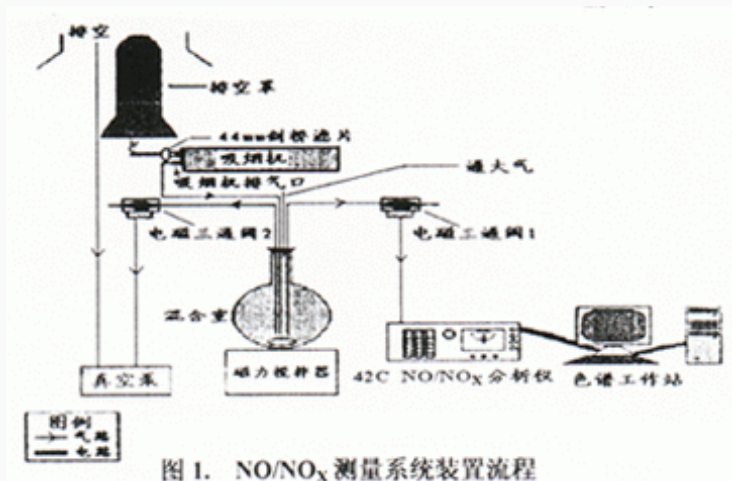
1.1 材料与设备

42CNO-NO_x分析仪(美国热电公司), 146C Dynamic Gas Calibrator (动态气体校正仪)(美国热电公司), Model 111 Zero Air Supply(零气发生器)(美国热电公司), Borgwaldt RM20 / CS吸烟机, 真空泵, 磁力搅拌器, 磁力搅拌子, 电磁三通阀, 1/4"OD(外径)、1/8"OD Teflon管, Φ44mm剑桥滤片和Teflon集气袋(1L)等。

1. 2卷烟烟气中NO_x的测定

将卷烟样品放置于温度(22±1)°C和相对湿度(60±2)%的环境中调节48h, 挑选40支平均重量±0.02g和平均吸阻±49Pa的烟支为测试样品。在温度为(22±2)°C和相对湿度(60±5)%的环境中及标准抽吸条件下用吸烟机抽吸测试样品卷烟。每种卷烟样品各抽吸5组, 1支/组。每组样烟抽吸完后, 按相同的时间间隔空抽2口。用NO/NO_x分析仪在线测定(图1)卷烟主流烟气中的NO、NO_x(或NO+NO₂)。测定过程如图所示, 混合室(1000mL平底烧瓶)插有4根管子: 一根与电磁三通阀2相连, 然后连接到一个不限流量的真空泵上, 作为混合室的排气口, 通过电磁三通阀2旋转, 使真空泵从混合室或大气中抽气; 一根与电磁三通阀1相连, 然后连接到42CNO/NO_x分析仪入口处, 每抽吸一口样气阀1以精确的时间间隔旋转, 使NO/NO_x分析仪从混合室或大气中抽气, 此管路的流量为NO/NO_x分析仪的进气流量; 一根直接与RM20/CS吸烟机排气口相连, 作为混合室样气的进气口; 一根与大气相通, 为压力平衡口。混合室中装有磁力搅拌子, 在磁力搅拌器的作用下, 磁力搅拌子不停地旋转, 达到均匀混合样气的目的; 42CNO/NO_x分析仪的信号通过色谱工作站来记录和处理。测定NO选择NO测量模式: 测定NO_x, 选择NO_x模式。

吸烟机开始抽吸卷烟时, 系统进入测量状态, 此刻为“0”时刻, 这时电磁三通阀1和阀2都与大气相通, 吸烟机把样气排放到混合室中, 搅拌混合3s, 在第5s时阀1转动到与混合室相连, 开始测量样气, 测量持续10s, 到第15s时, 阀1和阀2同时转动, 这时阀1与大气相通, 阀2与混合室相通, 开始对混合室进行清洗, 直到第60s吸烟机抽吸下一口时, 又开始下一个如前所述的过程。如此循环, 就实现了对逐口主流烟气中NO_x的测定。



2 结果与讨论

2. 1 工作曲线

用Teflon集气袋小心移取NO标准气体, 然后连接至吸烟机的抽吸单元, 用NO/NO_x分析仪分别测定各浓度标准气体的NO和NO_x。每次测定抽吸10口。用色谱工作站记录的信号峰面积之和(10个色谱峰)对10口NO标气量之和(单位为μmol)作图, 得到NO和NO_x工作曲线及其校正方程(表2)。由表2可见, 方程的相关性良好。

表 2. NO 和 NO_x 工作曲线绘制结果

化合物	NO		NO _x	
	峰面积	NO/ μ mol	峰面积	NO _x / μ mol
1	3810784	0.470	3885811	0.470
2	7891204	0.957	7905192	0.957
3	18041593	2.248	18410683	2.248
4	29804661	3.682	30191894	3.682
5	53492119	6.674	54804462	6.674
6	109089615	13.500	110883986	13.500
校正方程	Y = 1.239154E-07X + 9.589961E-04		Y = 1.217655E-07X + 3.467144E-04	
R ²	0.99997		0.99999	

注: E-07 表示 10⁻⁷, E-04 表示 10⁻⁴.

2. 2 回收率和重复性

用146C Dynamic Gas Calibrator 在线配制浓度为90.50 μ mol/mol(含氧量约19%)、流量为1.2L/min的NO标准气,用NO/NO_x分析仪分别对NO和NO_x进行3次平行测定,并根据测定值和标准值计算其相应化合物的回收率,结果见表3。由此可见,方法的准确性较高。

采用NO/NO_x分析仪分别对3个牌号的卷烟烟气中的NO和NO_x进行5次平行测定,结果(表4)显示,其RSD均小于5%说明方法的重复性较好。

表 3. NO、NO_x 回收率测定结果

化合物	NO			NO _x		
	1	2	3	1	2	3
标准值(μ mol)	1.250	1.375	1.625	1.375	1.375	1.375
测定值(μ mol)	1.224	1.358	1.592	1.364	1.362	1.383
回收率(%)	97.92	98.76	97.97	99.20	99.05	100.58
回收率平均值(%)	98.22			99.61		

表 4 NO、NO_x 重复性测定结果

化合物 测定次数	NO(μ mol)			NO _x (μ mol)		
	牌号1 ^①	牌号2	牌号3	牌号1	牌号2	牌号3
1	1.548	2.412	7.613	2.015	3.128	7.751
2	1.635	2.544	7.667	2.039	3.180	7.710
3	1.558	2.490	7.660	2.059	2.846	7.851
4	1.556	2.467	7.380	1.997	3.012	7.991
5	1.564	2.586	7.567	2.041	3.063	7.836
平均值(μ mol)	1.552	2.500	7.577	2.030	3.046	7.828
相对标准偏差(%)	0.69	2.70	1.55	1.20	4.22	1.39

注: ①牌号1、2和3分别为国产烤烟型、进口烤烟型和美式混合型卷烟。

2. 3 测定条件的优化

2. 3. 1 死体积的确定

NO_x检测系统的死体积是指从吸烟机的烟支夹持器到系统混合室之间所有管路的容积和混合室与电磁阀1(图1)之间管路容积之和。死体积的大小直接影响到新鲜烟气被陈化的比例,从而影响到NO_x测定的准确性。本试验通过改变死体积的大小(从8.0~41.5mL),分别对各死体积下NO和NO_x的回收率进行了2次平行测定,结果见表5。由此看出:①死体积对NO_x回收率的影响不明显;②NO的回收率随着死体积的增大而减小,若用死体积对NO回收率作图(图3),可以看出NO的回收率与检测系统的死体积存在明显的负相关,所以系统的死体积要尽可能的小。CORESTA推荐方法中规定的死体积为 ≤ 10 mL,在本试验中死体积 ≤ 8 mL,且在现行的实验装置中死体积很难再减小了,所以死体积确定为 ≤ 8 mL。

表 5. 不同死体积下 NO、NO_x 的回收率测定结果

死体积(mL)	NO		NO _x	
	测定值 (μmol)	回收率(%)	测定值 (μmol)	回收率(%)
8.0	1.227	98.32	1.508	99.03
15.5	1.215	97.36	1.520	99.82
22.5	1.206	96.63	1.512	99.26
30.0	1.199	96.07	1.517	99.63
41.5	1.179	94.47	1.519	99.72

注: NO、NO_x 标准值分别为 1.248 和 1.523 μmol

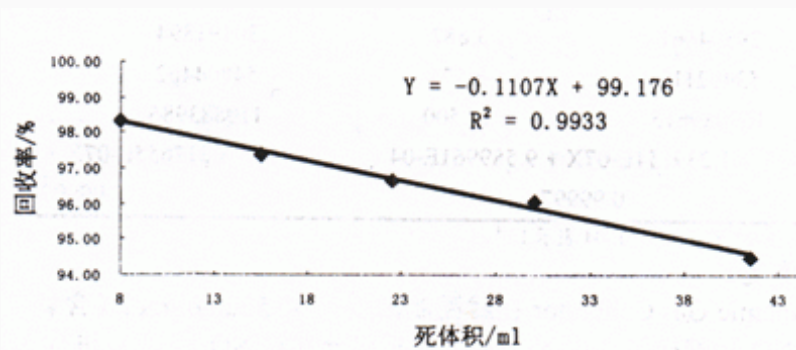


图 3. 死体积对 NO 回收率的影响

2. 3. 2 转子转速的选择

转子转速的大小直接关系到样气在混合室中能否被混合均匀,从而影响到检测结果的准确性。为确定适宜的转子转速,试验设定了4种转子转速,在每种转速下,分别对相同浓度的NO标准气体进行了2次平行测定,用测定值与标准值的相对偏差和每次测定的10口标气所对应的峰面积之间的相对标准偏差来评价混合的效果,结果见表6。由此看出,当转子的转速达到或超过350rpm时,样气能被混合均匀。

表 6. 不同转子转速下 NO 测定结果

转子的转速 (rpm)	NO 测定值 (μmol)	10 口之间峰面积的 R.S.D%	测定值与标准值的相对偏差(%)
约 50	2.122	2.53	-8.51
约 200	2.254	1.04	-2.84
约 350	2.291	0.48	-1.22
约 500	2.293	0.42	-1.14

注: NO 标准值为 2.320 μmol.

2. 3. 3 采样延迟时间的选择

采样延迟时间是指吸烟机开始抽吸到NO_x分析仪开始测量样气时的时间间隔。为考察采样延迟时间对测定结果的影响,试验设置了4个采样延迟时间:5、6、7和8s,在每个延迟时间下,分别对相同浓度的NO标准气体进行2次平行测定,用各测定值与标准值的相对偏差确定采样延迟时间。结果(表7)表明,在各个采样延迟时间下NO测定值与标准值的相对偏差没有明显的差别,根据V Normand等^[33]发现:在标准条件下,卷烟主流烟气中NO[30μg/口, O₂(10%, v/v), NO的速率常数为7.12X10⁹cm⁶mol⁻²s⁻²]在5s中之内变化的比例很少,但陈化1min后,约有5%的NO发生了化学反应。考虑到NO在烟气中发生的反应要比在实验条件下发生的反应复杂得多,所以本试验把采样延迟时间设定为5s,这样就减少了烟气的陈化时间,提高了测量的准确性。

表 7 不同采样延迟时间下 NO 的测定量

采样延迟时间(S)	NO 测定值(μmol)	测定值与标准值的相对偏差(%)
5	1.227	-1.68
6	1.226	-1.76
7	1.228	-1.60
8	1.227	-1.68

注: NO 标准值为 1.248 μmol.

2. 3. 4 混合室大小的选择

为考察混合室的影响,试验采用1和2L混合室分别测定了方法的精密度和检测限。结果显示,在1和2L混合室容积下,方法(NO)的精密度和检测限分别为0.29%和0.00281μmol/支、0.42%和0.00412umol/支,没有明显的差别,故在本试验采用1L的混合室。综上所述,本法的检测条件是:检测系统的死体积≤8mL、350rpm≤

2. 4几种牌号卷烟主流烟气中NO_x分析

采用本法测定了6种牌号卷烟主流烟气中的NO_x的释放量。测定结果显示(表10): ①6种牌号卷烟主流烟气中的NO、NO₂及NO_x(NO+NO₂)的释放量差异比较大, 这可能与卷烟采用的烟叶原料、叶组配方及辅助材料有关; ②就这两种NO_x的释放量来说, NO比NO₂大得多, 约占NO_x总量的90%以上; ③3种国产烤烟型卷烟(AI-A3)主流烟气中的NO及NO_x的释放量要小于2种国产混合型卷烟(B1、B2), 而这2种国产混合型卷烟又都明显小于所分析的进口混合型卷烟(CI); ④NO₂的释放量大小规律不明显。

3 结论

探讨了化学发光法分析卷烟主流烟气中的NO_x的方法。本法的重复性好、回收率高、测定结果准确、快速, 为定量分析卷烟主流烟气中的NO_x提供了参考。

参考文献

- 1 周君富, 郭芳珍, 钱志君, 等. 一氧化氮等自由基对吸烟者损害效应的研究[J]. 中国公共卫生, 1997, 13(2):90—92.
- 2 CORESTA Task Force. A review of methods to determine nitrogen oxides in cigarette smoke [R].1977.
- 3 宋瑞金, 姜丽娟, 王桂芳. 改进的沙氏曼化学法测定居住区空气中的二氧化氮[J]. 卫生研究, 1989, 18(2):20—23.
- 4 王玉平, 李晶, 王娟等. 环境空气氮氧化物的测定Saltzman法[J]. 中国环境监测, 1995, 11(6):2-4.
- 5 Westcott D T Oxides of nitrogen in cigarette smoke[A] Papers Presented at 18th Tobacco Chemists' Research Conference[C], Raleigh N.C., USA, 1964.22-24
- 6 Smith G A L, Sullivan P J, Irvine W J. The determination of oxidisable nitrogen oxides present in ciarettes somke[J]. Analyst, 1967, 92:456—462.
- 7 Barkemeyer H, Seehofer F. Zur Unterschung Der Gas Dampf Phase des Cigarettenrauches 2 Mineilung: Zur bestimmun9 des stickstoffnoNO_xide(NO) aus der gas phase des cigaretterrauches[J]. Beiter Tabadfor, 1968,4(7): 278—282.
- 8 Scherbak M P Smith T A.A COLORIMETRIC Method for the determination of total oxides of nitrogen in cigarettee[J]. Analys,1970, 95:964—968.
- 9 Urbanic J E, Shutt R F. Direct determination of nitric oxid in cigarette somoke[A]. Papers Presented at 23rd Tobacco Chemists' Research Conference[C],Philadelphla PA, USA, 1969. 22-24.
- 10 Lurle, Boris,MIKHNO, alexey, etc UV-spectral analysis of NO in minxtures with other gases[C]. Int. Annu Conf. ICT. 31st)Enegetic Materials),2000.135:1-7
- 11 Creamer R M. A new method for the determination of nitric oxide in smoke[A]. Papers Presented at 22nd Tobacco Chemists' Research Conference[C], Richmond VA,USA, 1968 17-19.
- 12 Lionetti G, Carugno N, Neri M. Determination of nitrogen oxides in cigarette smoke with a gas—sensing electrode[A]. Proc.6th International Tobacco Sci. Cong,[C],1976:177
- 13 Morie G P, Ledford C J. Glover C A. Determination of nitrate and nitrate with a nitrate ion electrode [J]. Anal. Chim. Acta, 1972,60:397-40₃
- 14 Loan CH, Kiefer J E. Determination of nitrogen oxides in cigarette smoke with a nitrate ion electrode [J] Toh. Sci, 1974,18:98-99
- 15 Sloan CH, Morie G P. Determination of nitrogen oxides in cigartte smoke with a nitrate ion electrode [J]. Tob. Sci., 1974,8:47-48

16 Satoshi Sugaya, Norihiko Nadanami, Norihiko Noboru Ishida, etc. Method and device for determination of NO₂ GAS [P]. JP 2000-97905,2000.4.7

17 Allen B W, Coury L A, Pianatadosi C A .Electrode materials, systems and methods for the electrochemical detection of nitric oxide [P]. US 6280604,2001.8.28.

18 Campanella , Persi L, Tomassetti M. A new tool for superoxide and nitric oxide radicals determination using suitable enzymatic sensors [J]. Sens. Actuators B, 2000 , B68(1)-3:351-359

19 Horton A D,Guerin M R, Stokely J R, et al. Determination of nitrogen containing components in the gas phase of cigarette smoke by the use of Coulson electrolytic conductivity detector [A].Papers Presented at 27th Tobacco Chemists' Research Conference [C]. Winston Salem, NC, USA, 1973,10:3-5

20 Horton A D, Stokely J R, Guerin M R. Gas chromatographic determination of nitric oxide in cigarette smoke [J]. Anal. Letters, 1974,7:177-185.

21 Horton A D, Stokely J R, Guerin M R. Nitric oxide in the gas phase [R].ORNL Tobacco Smoke Res. Porg. (Summary report), 1975, ORNL-5008,40

22 Koichi Funazo,Minoru Tanaka, Toshiyuki Shono. Gas chromatographic determination of nitric oxide at sub ppm levels [J]. Anal. Chim. Acta, 1980.1199(2):291-297

23 Williams T B, Belk C W, An infrared method for the determination of nitric oxide levels in the cigarette smoke [A]. Papers Presented at 27th Tobacco Chemists' Research Conference [C], Winston Salem, NC, USA,197310:3-5

24 Lefers J B, Pieter J. van den Berg. Determination of nitrogen oxides and nitric acid vapor by infrared spectrometry [J]. Anal. Chem., 1980,52(9):291-297

25 Parrish M E, Lyons-Hart J L,Shafer K H. Puff by puff and intrapuff analysis of cigarette smoke using infrared spectroscopy [J]. Vibrational Spectroscopy,2001,29-42

26 Makoto Nonomura, Toshiyuki Hobo. Development of automatic continuous analytical apparatus of sulfur oxides, nitrogen oxides and hydrogen chloride in flue gas by ion chromatograph [J]. Kenkyu Hokoku-Tokyo-toitsru Sangyo Gijustu Kenkyusho, 2000,3:47-50

27 De Santis F, Degeroglu T, Fino A, et al. Laboratory development and field evaluation of a new diffusive sampler to collect nitrogen oxides in the ambient air [J]. Analytical and Bioanalytical Chem., 2002,373(8):901-907

28 Neurath G, Dunger M. Measurement of nitrogen oxides in tobacco smoke by means of the chemiluminescence method [J]. Jarc, Sci. PUBL., 1972,3:134

29 Osdene T S,Wickham J E,Meyer LF, et al. The AA-2 chemiluminescence analyzer as a readout for NO in the gas phase of cigarette smoke [J].Beitr.Tabakforsch.,1975,8(3):153-157

30 Cumming E M. A smoking machine attachment for the analysis of carbon monoxide, carbon dioxide and nitric oxide in the vapor phase of cigarette smoke [J]. Beitr. Tabakforsch., 1975,8(3):153-157

31 Jenkins R A, Gill B E. Determination of oxides of nitrogen (NO_x) in cigarette smoke by chemiluminescent analysis [J]. Anal. Chem.,1980,52(6):925-928)

32 Health Canada-official method T-110. Determination of oxides of nitrogen in mainstream tobacco smoke [S]. 1999.

33 Norman V, Ibrag A M,Larson T M,et al. The effect of some nitrogenous blend components on NO/NO_x and HCN levels in mainstream and sidestream smoke [J]. Beitr. Tabakforsch Int.,1983,12(2):55-62

Determination of Oxides of Nitrogen in Mainstream Smoke by Chemiluminescent Analysis

ZHULI—JUN, DAIYA, TANLAN-LAN, DENGFA-DA, PENGZHONG and LVJIE-CHAO
Technology Center of Chongqing Tobacco Industrial CO., Ltd. Chongqing 400060, China

Abstract: In order to determine oxides of nitrogen in mainstream smoke rapidly and accurately

a method was developed by exhausting the filtered mainstream vapour phase into an evacuated smoke mixing chamber puff by puff then determining oxides of nitrogen by chemiluminescence nitrogen oxides analyzer, the CV of this method was below 5% and recover of oxides of nitrogen was over 98%. The two compounds nitrogen monoxide(NO) and nitrogen dioxide(NO₂) in mainstream smoke of six brands of cigarettes were determined by external standard method. This method was faster and suitable for analysis of oxides of nitrogen in mainstream cigarette smoke.

Keywords: Chemiluminescence: Oxides of Nitrogen: Determine: Mainstream Smoke

www.tobacco.org.cn All Rights Reserved.

版权所有 中国烟草学会

本网站由中国烟草物资电子商务网提供技术支持