

文章编号: 0253-2239(2008)10-1934-04

差分光学吸收光谱法研究卷烟主流烟气 NO₂

沈 轶^{1,2} 周 斌¹ 王珊珊¹ 张怡春² 陈立民¹

(¹ 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433; ² 上海烟草(集团)公司技术中心, 上海 200082)

摘要 利用差分光学吸收光谱(DOAS)仪对不同品牌卷烟主流烟气中的 NO₂ 进行连续、实时、在线测量,使用 RM200 型转盘式 20 孔道吸烟机,一次将 20 只卷烟顺序输送到吸烟转盘上,间隔 3 s 依次点火,并将卷烟烟气通入与之直接相连的总光程为 31.5 m 的怀特池,利用差分光学吸收光谱技术,可在 6~7 min 之内完成对整只卷烟的逐口测量,提高了测量结果的时间分辨率。抽吸开始时,怀特池气压被抽到 5.2×10^4 Pa,所有卷烟完成测量时,气压恢复到 1.03×10^5 Pa;抽吸结束后,怀特池中 NO₂ 的浓度在 0.89 mg/m³ 和 1.54 mg/m³ 之间。比较不同品牌的卷烟,主流烟气中 NO₂ 浓度有明显差别,特别是混和型卷烟比烤烟型高 83%,该技术对卷烟烟气成分的快速检测提供了一种简便的方法。

关键词 光谱学; 光谱分析; 卷烟主流烟气; 差分光学吸收光谱仪; 二氧化氮; 快速检测

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082810.1934

Measurement of NO₂ in Cigarette Main Smoke by Differential Optical Absorption Spectroscopy

Shen Yi^{1,2} Zhou Bin¹ Wang Shanshan¹ Zhang Yichun² Chen Limin¹

(¹ Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)
(² Technical Center of Shanghai Tobacco Group, Shanghai 200082, China)

Abstract NO₂ in cigarette main smoke of different kind brands was measured continuously by differential optical absorption spectroscopy (DOAS). By using RM200 rotating disk smoking machine with 20 smoking flue, 20 cigarettes were inserted into the rotating disk and ignited every 3 s. By use of DOAS technique, the measurement was completed within 6~7 min after the smoke was transported into a White cell with 31.5 m path length which was connected to the smoking machine. This technique can improve the measuremental temporal resolution compared with traditional method. At the beginning, the press in White cell was 5.2×10^4 Pa and it increased to 1.03×10^5 Pa while the measurement finished. The result shows the concentration of NO₂ in main smoke is between 0.89 mg/m³ and 1.54 mg/m³ and the concentration of NO₂ in main smoke is quite different for different brands cigarette. The NO₂ concentration of mixing type cigarette is 83% high than that of roast type cigarette. This technique provides a simple and quick method for analyzing components of cigarette smoke.

Key words spectroscopy; spectrum analysis; main smoke of cigarette; differential optical absorption spectroscopy; nitrogen dioxide; quick measurement

1 引 言

差分光学吸收光谱(DOAS)技术从 20 世纪 70 年代末提出以来^[1~3],不断得到发展,并主要应用在

大气环境研究领域。目前它能够测量大气中多种痕量气体,如 O₃、NO₂、HONO、SO₂、CS₂、BrO、IO、OCIO 和超过 30 种的碳氢化合物^[4~8],其中对流层

收稿日期: 2008-01-21; **收到修改稿日期**: 2008-05-05

基金项目: 国家 863 计划(2006AA06Z417)资助课题。

作者简介: 沈 轶(1978—),男,博士研究生,工程师,主要从事卷烟烟气成分快速检测方法的研究。

E-mail: 051047005@fudan.edu.cn

导师简介: 周 斌(1966—),男,副教授,主要从事气态污染物光学方法快速检测技术方面的研究。

E-mail: binzhou@fudan.edu.cn (通信联系人)

中的 HONO、OH、NO₃、BrO、ClO 和平流层中的 OClO、BrO 都是用 DOAS 技术首次测量的,而且精度越来越高^[9,10],运行成本越来越低。

DOAS 技术的另一优点是测量不需要复杂的采样过程,对于在开放光程下测量大气环境,甚至不需要采样系统,可直接对大气环境进行测量,在实验室应用时,只需在常温、常压下将样气充入样品池中即可,可在不影响待测分子结构的情况下对其进行测量,一套系统可以同时测量多种成分。对研究大气中的化学反应过程,光化学烟雾形成过程以及实时监测一些有害气体的排放浓度有着重要意义。

卷烟主流烟气是卷烟经燃烧后被人体吸入的烟气部分,成分非常复杂。对人体有严重危害被列入 Hoffmann 清单的有害成分有 44 种,氮氧化物作为其中的一种,人体吸入后将造成人体免疫力的降低,使肺部发生感染,同时,NO₂ 与卷烟烟气中的稠环芳烃具有联合致变作用,可增加稠环芳烃的致变

性^[8]。目前对于卷烟主流烟气中 NO₂ 的测定采用较为普遍的是气相色谱法、离子色谱法和化学发光法^[11~14],这些方法的不足在于对卷烟烟气的收集和预处理较为复杂,所以测量的时间分辨率低,不易实现在线检测。DOAS 技术是测量一定宽度的光谱,然后将烟气的吸收光谱与一些有害成分的标准吸收光谱进行最小二乘法拟合,由于不同的气体成分有着不同的光谱吸收截面,因此 DOAS 技术可以将不同的烟气成分区分开来,并且根据拟合系数反演出其浓度的大小。这种方法可以将不同成分之间的相互影响降低到最小,适合于对复杂成分的样气进行检测而且几秒钟之内能够完成一条光谱的采集,具有很高的时间分辨率。

2 DOAS 原理简介

DOAS 技术的基本原理为 Lambert-Beer 定律:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - \left[\sum_{i=1}^n [\sigma_i(\lambda) + \sigma'_i(\lambda)] N_i + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda) \right] L \right\} + B(\lambda), \quad (1)$$

式中 λ 为波长, $\sigma_i(\lambda)$ 为所测第 i 种气体的分子窄带吸收截面, $\sigma'_i(\lambda)$ 为宽带吸收截面, N_i 为第 i 种气体的浓度, L 为光程, n 为所测气体的种类数,一般为 1~10, $\epsilon_R(\lambda)$ 和 $\epsilon_M(\lambda)$ 则分别为大气瑞利散射系数和米氏散射系数,它们随波长作慢变化, $B(\lambda)$ 是各种噪声之和。

图 1 为 DOAS 系统的原理框图。其工作过程为氙灯发出的强紫外可见光 $I_0(\lambda)$ 经凸透镜准直后变成平行光,穿过样品时被样品气体吸收,在光路的另一端,平行光被汇聚透镜汇聚到光纤的入射端。经过光纤后,光射向光谱仪的入射狭缝,在光谱仪里,光被按波长分解为光谱,并由在出射狭缝的二极管阵列探测器(PDA)接收,将光信号转变成电信号,最后经

A/D 转换,数字信号送入计算机进行处理。

DOAS 技术的光谱处理方法是采用线性或非线性最小二乘拟合的方法反演测量光谱中待测气体浓度的。将经过气体吸收的测量光谱 $I(\lambda)$ 与没有吸收的发射光谱 $I_0(\lambda)$ 相比,可以将吸收光谱中氙灯光谱结构和发射峰去除,得到气体分子的吸收光谱,其中包括气体分子的宽带吸收和窄带吸收,瑞利散射和米氏散射以及一些背景干扰和系统噪声;将吸收光谱进行相应的高通和低通滤波可以将分子的宽带吸收、瑞利散射和米氏散射以及一些低频的背景干扰和系统噪声去除,剩下窄带吸收光谱,即差分吸收光谱,将其与已知气体分子的差分吸收截面拟合,即可反演出这些分子的浓度^[15]。

3 烟气 NO₂ 的测量

要实现卷烟主流烟气 NO₂ 的实时测量,对烟气实时采样很重要。实验时,将吸烟机的排气口与样品池直接相连,样品池为一个可以多次反射的怀特池,主镜和场镜之间的距离为 0.75 m,调节场镜的反射角度,使得光在怀特池中反射 42 次,因此,样品池的吸收光程是 31.5 m。由于吸烟机的排气口是常压,为了烟气能够进入样品池,实验开始时,样品池抽成 5.2×10^4 Pa,实验结束时,样品池正好恢

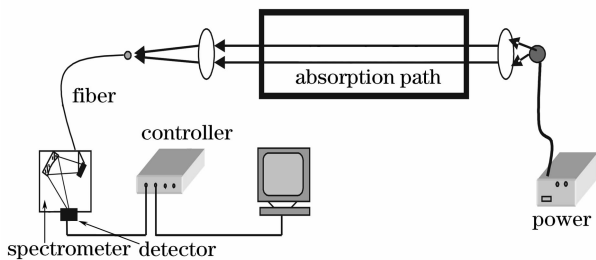
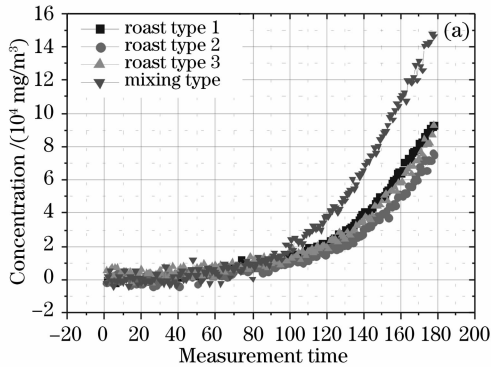


图 1 差分光学吸收光谱系统原理框图

Fig. 1 Scheme of differential optical absorption spectroscopic system

复为 1.03×10^5 Pa。

实验前将所有待测卷烟样品在温度为 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ ，相对湿度为 $(60 \pm 2)\%$ 条件下平衡 48 h，然后经重量(平均重量 ± 0.02 g)及吸阻(平均吸阻 ± 49 Pa)分选。实验中使用 RM200 型转盘式 20 孔道吸烟机(德国 Borgwaldt 公司)将某类型 20 支卷烟装于烟支承载盒中，吸烟机自动将其输送到吸烟转盘上，并点火抽吸。抽吸时按 GB/T16450-2004 标准条件对每支卷烟进行抽吸，每抽吸一口 35 ml 主流烟气，需要 3 s，其中抽吸 2 s，排气和吸烟机转盘运动 1 s，所以，完成对 20 支卷烟一个循环的抽吸需要 60 s，然后开始下一个循环的抽吸，每一只卷烟可以抽吸 6~7 口。因此，一次实验约 6~7 min 完成对 20 支卷烟的抽吸，吸烟机总共可以抽吸 120~140 口。逐口烟气是指 20 支卷烟完成一个抽吸循环，如逐口第一口是指 20 支卷烟都完成第一口抽吸。实验使用的光谱仪为 Triax320，光栅刻线为 1200 l/mm，焦距为 320 mm，一次采集的光谱宽度约为 62 nm，对 NO_2 测量时中心波长调至 430 nm，光谱范围 398.46~460.62 nm。浓度反演时 NO_2 的参考光谱使用 20°C



温度下 NO_2 的吸收截面，在此波段范围内同时还存在 O_3 吸收，但其吸收截面与 NO_2 有较大差别，因此对 NO_2 测量几乎不存在影响。探测器是 1024×256 的面阵 CCD，为了降低 CCD 的噪声，将 CCD 温度制冷到 -70°C ，调整实验光路，使得 CCD 的积分时间在 800 ms 时的光谱强度的最大值在 CCD 饱和值的 80% 左右，加上数据传输时间，每一次光谱采集耗时 3 s，与吸烟机每吸一口烟气的的时间相对应。设定光谱仪为自动采集光谱状态，积分时间 800 ms，一个循环采集 180 条光谱，这样，完成一个循环后，可以输出 180 条光谱，分别对应于不同的吸烟时刻。在吸烟机开始自动装烟时，光谱仪采集第一条光谱，等到 20 支卷烟装烟完毕，并且完成滤膜秤重点燃第一支卷烟时，光谱仪采集第 60 条光谱，因此第 60 条以前的光谱都是背景测量。

4 结果分析

实验对烤烟型和混合型两种卷烟进行研究，对烤烟型卷烟重复测量 3 次，混合型卷烟测量 1 次，测量结果如图 2 所示。

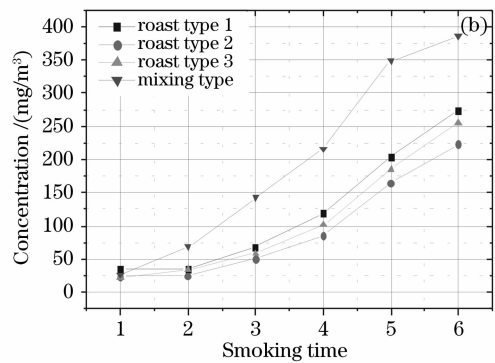


图 2 NO_2 浓度测量结果

Fig. 2 Measurement results of NO_2 concentration

图 2(a) 是每条测量光谱反演出的 NO_2 浓度，从中可以看出，在第 60 条光谱之前， NO_2 浓度没有明显变化；在此之后，随着每口烟气的进入， NO_2 浓度在振荡中明显增加。可见，就每次实验而言，烤烟型 3 次测量的结果之间无明显差别，而混合型和烤烟型之间的差别则非常明显。

图 2(a) 说明了样品池中 NO_2 的浓度是随着每口烟气的进入而增加，为研究卷烟逐口烟气中 NO_2 浓度的变化，将光谱测量结果进行统计。由于有 20 支卷烟在吸烟机上，因此所有烟支完成一口抽吸，将有 20 条测量光谱，包含 $1+2+\dots+20=210$ 口数的烟气，于是将第 61~80、81~100、101~120、121~

140、141~160 和 161~180 条光谱进行平均，再除以 210，则分别代表烟支逐口第 1 口、第 2 口、第 3 口、第 4 口、第 5 口和第 6 口烟气中 NO_2 测量的平均浓度，但后面一口烟气测量结果中包含前面一口烟气中 NO_2 的浓度，因此要从其中减去前面一口烟气中 NO_2 的浓度，才是对逐口的第 1 口、第 2 口...第 6 口烟气中 NO_2 的测量浓度。按此方式统计后，3 次烤烟型卷烟烟气中 NO_2 浓度分别从 0.07 mg/m^3 增加到 0.55 mg/m^3 ， 0.05 mg/m^3 增加到 0.45 mg/m^3 和 0.04 mg/m^3 增加到 0.51 mg/m^3 ，而混合型卷烟烟气中 NO_2 浓度则从 0.05 mg/m^3 增加到 0.77 mg/m^3 ，如图 2(b) 所示。由于实验开始时，怀特池内气压为

5.2×10^4 Pa, 实验结束时, 为 1.03×10^5 Pa, 因此, 考虑到压力补偿, 整个实验过程中通入怀特池烟气中的 NO₂ 浓度对烤烟型卷烟分别为 1.09 mg/m^3 , 0.89 mg/m^3 和 1.16 mg/m^3 , 对混合型卷烟为 1.54 mg/m^3 。

从图 2(b)中可以看出, 后面逐口抽吸烟气中 NO₂ 的浓度高于前面, 因为在实验过程中所有烟气不断被排入样品池中, 直至实验结束, 这时前面排入样品池烟气中的部分 NO 会氧化成 NO₂ 停留在样品池中, 因此后面烟气测量结果中 NO₂ 的浓度是新排入样品池烟气中 NO₂ 和由前面排入烟气中 NO 转化成的 NO₂ 之和。

对于不同类型的卷烟, 混合型卷烟烟气中 NO₂ 的浓度明显高于烤烟型, 高出的平均比例为 83%, 主要与卷烟烟丝成分和燃烧条件有关。混合型卷烟测量结果中第 5 口逐口烟气测量值明显偏高, 通过分析现场的实验条件和数据处理过程, 认为是仪器的噪声过大导致测量误差过大。

5 结 论

介绍了 DOAS 技术在卷烟主流烟气分析中的应用, 将多孔道吸烟机与作为样品池的怀特池相连, 烟气直接通入样品池中, 实现了对烟气成分的快速在线监测, 测量时间分辨率达到 3 s, 与吸烟机设定的每口抽吸时间一致, 因此可以对卷烟烟气进行逐口测量分析, 提高了分析速度和效率, 避免了其它采样方法, 由于样品放置时间过长而导致烟气成分发生变化。

通过对不同种类卷烟的分析, 发现混合型卷烟中 NO₂ 浓度明显高于烤烟型卷烟, 平均高出 83%, 对同一种类型的卷烟的测量重复性在 10% 以内。逐口烟气中 NO₂ 的测量浓度呈现递增趋势, 因为已经排入样品池中 NO 转化成 NO₂ 后, 叠加到后面的测量结果中。

参 考 文 献

- 1 F. Evangelisti, A. Baroncelli, P. Bonasoni *et al.*. Differential optical absorption spectrometer for measurement of tropospheric pollutants[J]. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(15): 2737~2744
- 2 Platt U. *Differential Optical Absorption Spectroscopy*

- (DOAS), in *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques* [M]. Chem. Anal. Ser., **127**, edit by Markus W. Sigrist, 1994. 27~84
- 3 Li Ang, Xie Pinhua, Liu Wenqign *et al.*. Monitoring of total emission volume from pollution sources based on passive differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1537~1542
- 李 昂, 谢品华, 刘文清 等. 被动差分光学吸收光谱法监测污染源排放总量研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(9): 1537~1542
- 4 A. Febo, C. Perrino, I. Allegrini. Measurement of nitrous acid in milan, italy, by DOAS and diffusion ednurers [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(21): 3599~3609
- 5 A. C. Vandaele, C. Fayt, F. Hendrick *et al.*. An intercomparison campaign of ground-based UV-visible measurements of NO₂, BrO, and OClO slant columns; Methods of analysis and results for NO₂ [J]. *J. Geophysical Research*, 2005, **110**: D08305
- 6 Gerd Honninger, U. Platt. Observations of BrO and its vertical distribution during surface ozone depletion ad Alert [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 2481~2489
- 7 Kostas Kourtidis, Ioannis Ziomas, Christos Zerefos *et al.*. Benzene and toluene levels measured with a commercial DOAS system in Thessaloniki [J]. *Greece Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 1471~1480
- 8 M. Bruns, S. A. Buehler, J. P. Burrows. NO₂ Profile retrieval using airborne multi axis UV-visible skylight absorption measurements over central Europe [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2006, **6**: 3049~3058
- 9 Zhou Bin, Liu Wenqing, Qi Feng *et al.*. Error analysis in differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(8): 957~961
- 周 斌, 刘文清, 齐 峰 等. 差分吸收光谱法测量大气污染物的测量误差分析[J]. *光学学报*, 2002, **22**(8): 957~961
- 10 Qi Feng, Liu Wenqing, Zhou Bin *et al.*. Improving DOAS system measurement precision with artificial neural network method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(11): 1345~1349
- 齐 峰, 刘文清, 周 斌 等. 利用人工神经网络方法提高差分光学吸收光谱系统测量精度研究[J]. *光学学报*, 2002, **22**(11): 1345~1349
- 11 Wynder E. L., Hoffmann D.. Tobacco and health: A societal challenge [J]. *New England J. Medicine*, 1979, **300**(16): 894~903
- 12 Koichi Funazo, Minoru Tanaka, Toshiyuki Shono. Gas chromatographic determination of nitric oxide at sub-ppm levels [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1980, **119**(2): 291~297
- 13 Makoto Nonomura, Toshiyuki Hobo. Development of automatic continuous analytical apparatus of sulfur oxides, nitrogen oxides and hydrogen chlorine in flue gas by ion chromatograph [J]. *Kenkyu Hokoku-Tokyo-toristu Sangyo Gijutsu Kenkyusho*, 2000, **3**: 47~50
- 14 R. A. Jenkins, B. E. Gill. Determination of NO_x in cigarette smoke by chemiluminescent analysis [J]. *Anal. Chem.*, 1980, **52**(6): 925~928
- 15 Zhou Bin, Liu Wenqing, Qi Feng *et al.*. Study of concentration retrieving method in differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, **50**(9): 1818~1823
- 周 斌, 刘文清, 齐 峰 等. 差分吸收光谱法测量大气污染物的浓度反演方法研究[J]. *物理学报*, 2001, **50**(9): 1818~1823