

钛酸盐纳米线降低卷烟烟气中的重金属研究

刘 雯 刘秀彩 林 艳 黄华发 陈 欣 陈河祥 余玉梅 徐建荣
张国强 黄朝章 邓其馨*

(福建中烟工业有限责任公司技术中心, 厦门 361022)

摘 要 通过简单的水热反应法,制备了一种可同时降低主流烟气中重金属的钛酸盐纳米线。采用 X 射线粉末衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和物理吸附仪等手段对合成纳米线的结构进行表征。结果表明:钛酸盐纳米线对有害成分的吸附降解机理表现为物理吸附和化学吸附的共同作用;在卷烟滤嘴中添加钛酸盐纳米线后,主流烟气中铬(Cr)、镍(Ni)、砷(As)、镉(Cd)和铅(Pb)的释放量分别降低了 30.8%、29.3%、60.4%、53.0%和 37.4%。

关键词 卷烟烟气,重金属,纳米线,钛酸盐

Research on reduction of heavy metal in cigarette smoke by using titanate nanowire

Liu Wen Liu Xiucui Lin Yan Huang Huafa Chen Xin Chen Hexiang Yu Yumei
Xu Jianrong Zhang Guoqiang Huang Chaozhang Deng Qixin

(Technology Center, China Tobacco Fujian Industrial Co., Ltd., Xiamen 361022)

Abstract Titanate nanowires were successfully synthesized by a simple hydrothermal process and then used as additives for removing heavy metal in mainstream cigarette smoke. The synthesized titanate nanowires were characterized by XRD, SEM, TEM and BET measurements. Based on the experimental results, the chemical absorption played a key role for removing heavy metal that would be captured owing to the network structure of nanowires. After titanate nanowires were introduced into cigarette filter, the reduction ratio of Cr, Ni, As, Cd, Pb were 30.8%, 29.3%, 60.4%, 53.0% and 37.4%, respectively.

Key words cigarette smoke, heavy metal, nanowire, titanate

吸烟与健康问题一直是人们关注的焦点,烟草的安全性也备受重视。1990 年的 Hoffman 清单将 As、Cd、Cr、Pb、Ni、Se、Hg 列入烟草 44 种有害成分^[1]。多年来烟草中重金属的含量、迁移及控制一直是广大烟草科技工作者关注的热点问题,也取得了大量的科研成果^[2-6]。江今朝等^[3]考察了卷烟辅材参数对烟气重金属迁移的影响;周茂忠等^[4]考察了卷烟主流烟气重金属迁移率与烟叶中重金属不同形态之间的关系;刘秀彩等^[5]采用不同材质,不同长度的滤嘴降低主流烟气中的 As、Cd、Pb 等重金属,研究表明活性炭复合滤嘴对烟气中 Cd 有较好的去除效果。银董红等^[6]通过改性硅基材料应用于二元复合滤棒,对于卷烟烟气中 Cd、Pb 有较好的截留效

率。这提示我们可采用在滤嘴里添加材料的方式降低烟气中重金属的含量。TiO₂ 无毒、无害,将其用于水体中金属污染物的去除已有广泛报道^[7-8]。目前,烟用功能减害材料大部分用于降低卷烟主流烟气中 CO、氨、苯酚、巴豆醛、亚硝胺(NNK)、苯并[a]芘和氢氰酸(HCN)等^[9-14],鲜有降低主流烟气中重金属的报道。本研究采用钛酸盐纳米材料降低主流烟气中的重金属,为烟草减害技术提供参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

TiO₂(CP),上海国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(AR),广东光华化学厂有限公司;盐酸

基金项目:中国科协青年人才托举工程 CAST(2016QNRC001)

作者简介:刘雯(1984-),女,硕士,工程师,主要从事烟用材料研究。

联系人:邓其馨(1984-).

(AR),广东汕头西陇化工厂;10 μ g/mL Cr、10 μ g/mL Ni、10 μ g/mL As、10 μ g/mL Cd、10 μ g/mL Pb 混合标准溶液;30%过氧化氢、65%硝酸、40%氢氟酸和36%~38%盐酸,均为质量分数、优级纯,百灵威试剂公司;氩气、氦气(纯度99.999%);电阻率 $\geq 800\text{k}\Omega$ 的超纯水。

X射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO型),荷兰PANalytical公司;环境扫描电子显微镜(SEM, JXL30-ESEM型),荷兰Philips公司;高分辨透射电子显微镜(TEM, JEOL-2010型),日本JEOL公司;物理吸附仪(NOVA 4200E型),美国Quantaschrome公司;吸烟机(20H型),德国Borgwaldt公司;电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION300x型),美国PERKINELMER公司,配备耐HF酸雾化器和S10自动进样器;高通量微波消解仪(Mars-6型,配Xpress消解罐),美国安培科技公司;超高压微波消解仪(MARS-5型,配EasyPrep消解罐),美国CEM公司;恒温加热器(BHW-09C型),上海博通化学科技有限公司;电子分析天平(感量0.0001g, AT200型),梅特勒托利多仪器(上海)有限公司;能谱仪(EDX, AT200型),梅特勒托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 钛酸盐纳米线的制备

将1g TiO₂和100mL 10mol/L NaOH溶液充分混合均匀后,在聚四氟乙烯容器中于200℃反应2d;将生成的产物用0.1mol/L盐酸调节pH至6,搅拌30min;经过蒸馏水充分洗涤后,在80℃下常压干燥6h制得钛酸盐纳米线添加材料。

1.2.2 钛酸盐纳米线的表征

采用XRD测定制备样品的晶相,X射线为Cu靶, $\lambda=0.15418\text{nm}$;采用SEM和TEM观察样品的形貌;采用物理吸附仪测定材料的比表面积。

1.2.3 钛酸盐纳米材料降低卷烟主流烟气中有害成分的性能测试

按照每支卷烟20mg的添加量,制备成144mm三元复合滤棒控制吸阻为4200Pa,复合滤嘴为6段,每段长度构成为10mm+5mm+9mm,减害材料添加在滤嘴中部5mm段。将滤嘴中不添加材料的同规格卷烟作为对照卷烟。分别按照YC/T 379—2010^[15]标准规定的方法测定主流烟气中铬(Cr)、镍(Ni)、砷(As)、镉(Cd)和铅(Pb)的释放量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图1为钛酸盐纳米线的XRD谱图。

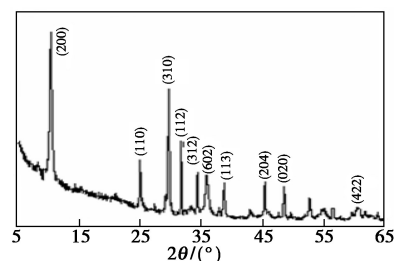


图1 钛酸盐纳米线的XRD谱图

由图可见,在 $2\theta=10^\circ$ 的位置钛酸盐纳米线有一个明显的峰,这是样品的层状结构所引起的^[13]。其分子结构可表征为具有单斜晶格的碱型或氢型钛酸盐($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 或 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$)。

2.2 SEM/TEM 分析

图2为钛酸盐纳米线的SEM图和TEM图。

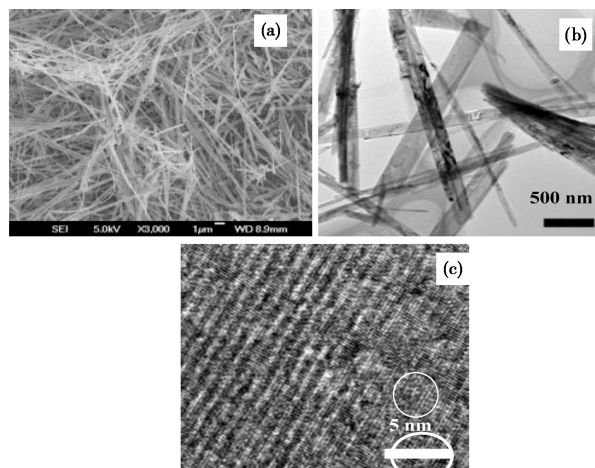


图2 钛酸盐纳米线的SEM图(a)和TEM图(b—c,其中图c为高倍率下)

从图2(a)可见,该材料为纳米线状,钛酸盐纳米线相互叠加在一起形成特殊的三维网状结构,这种网状结构中存在大量的介孔和微孔。图2(b)显示钛酸盐纳米线的直径主要分布在50~100nm之间,长度可达几个微米到十几个微米。此外,高倍TEM图显示钛酸盐纳米线沿着[010]方向和[100]方向定向生长成层状结构,存在大量缺陷(如图中圆圈部分)。

2.3 钛酸盐纳米线降低主流烟气中重金属的性能

在卷烟滤嘴中添加20mg钛酸盐纳米线材料前后,卷烟物理参数和烟气常规参数见表1。从表1可以看出,添加20mg钛酸盐纳米线材料后,卷烟平

均吸阻有所增加,焦油和 CO 的降幅分别为 8.6% 和 3.6%。

表 1 测试样卷烟和对照卷烟的物理参数和烟气常规参数

样品	对照	测试样
平均吸阻/(Pa·支 ⁻¹)	974	1033
平均支重/(g·支 ⁻¹)	0.85	0.87
总粒相物/(mg·支 ⁻¹)	14.58	13.22
烟碱量/(mg·支 ⁻¹)	1.17	0.98
水分/(mg·支 ⁻¹)	2.24	2.15
焦油量/(mg·支 ⁻¹)	10.24	9.36
抽吸口数/口	7.0	7.2
CO 量/(mg·支 ⁻¹)	14.5	14.0

表 2 为在卷烟滤嘴中添加 20mg 钛酸盐纳米线材料后,卷烟主流烟气中铬(Cr)、镍(Ni)、砷(As)、镉(Cd)和铅(Pb)的降低率。由表 2 可见,主流烟气中所有重金属的降低率均超过 29%,其中镉(Cd)的降幅达 53%,砷(As)的降幅超过 60%。

表 2 卷烟主流烟气中重金属释放量的降低率

	铬(Cr)	镍(Ni)	砷(As)	镉(Cd)	铅(Pb)
对照样/(ng·支 ⁻¹)	14.3	8.2	5.3	177.5	62.1
测试样/(ng·支 ⁻¹)	9.9	5.8	2.1	83.4	38.9
降低率/%	30.8	29.3	60.4	53.0	37.4

2.4 钛酸盐纳米线降低主流烟气中重金属的机理分析

钛酸盐纳米线的 N₂ 吸附-脱附等温曲线见图 3。根据国际理论与应用化学联合会(IUPAC)的分类,钛酸盐纳米线的 N₂ 吸附脱附等温线均属于 II 型,且不存在回滞环。由此可以推测,钛酸盐纳米线的表面不存在孔结构。钛酸盐纳米线的比表面积达 117.2cm³/g。一方面,由于钛酸盐纳米线具有特殊的网状结构,当主流烟气通过该材料时,粒相物被网有效阻隔;另一方面,主流烟气中的粒相物和纳米线碰撞时产生流向的改变,从而延长了主流烟气和醋

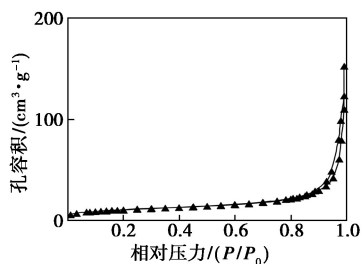


图 3 钛酸盐纳米线的 N₂ 吸附-脱附等温曲线图

酸纤维滤嘴的接触时间,提高了过滤效率,对重金属等有害成分具有较强的物理去除作用。

为了探究钛酸盐纳米线对重金属的吸附性能,本实验在 10mL 1μg/mL 镉标准溶液中加入 20mg 钛酸盐纳米线减害材料,搅拌 30min,之后离心分离减害材料,60℃下烘干,采用 TEM 分析材料形貌结构,采用 EDX 能谱分析元素组成,采用 ICP-MS 分析吸附后溶液中的 Cd 含量,结果见图 4。

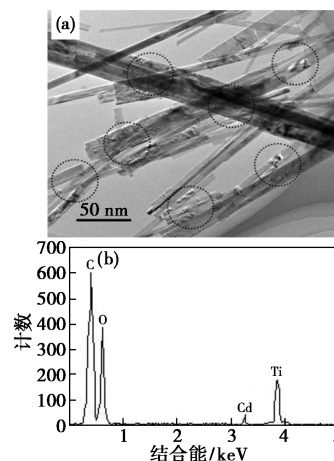


图 4 钛酸盐纳米线吸附金属镉后的 TEM 图(a)和钛酸盐纳米线吸附金属镉后的 EDX 能谱图(b)

由图 4(a)可见,吸附金属镉后在钛酸盐纳米线表面存在大量颗粒状物质。EDX[图 4(b)]结果表明,钛酸盐纳米线表面存在的颗粒状物质中含有大量镉。通过 ICP-MS 测定,吸附后溶液中的镉浓度为 0.146μg/mL,降幅达 85.4%,说明钛酸盐纳米线对溶液中镉具有较好的吸附效果。

由于钛酸盐纳米线的形成过程是溶解再结晶的机理,钛容易丢失,表面形成较多的 Ti—O—H 结构^[16-17],含有大量的羟基,由于钛或氢的丢失,缺陷表面的 O 带有电负性,而在烟气气溶胶中金属元素往往带正电,因此容易吸附在纳米结构的钛酸盐表面。综上,物理吸附和化学吸附的共同作用,使钛酸盐纳米线能在吸附降低主流烟气焦油的同时,有效减少重金属的释放量。

钛酸盐纳米线的表面存在缺陷对许多金属离子都有吸附作用,砷(As)的原子半径为 1.33Å,镉(Cd)为 1.71Å,铬(Cr)为 1.85Å,镍(Ni)为 1.62Å,铅(Pb)为 1.81Å,由于砷(As)和镉(Cd)的原子半径较小,因此降解效果较显著,此外可能由于镉(Cd)的金属性比 Ni 强,在烟气中的含量较大 183.9ng/支,容易先进入缺陷位点,镍(Ni)含量较小 8.4ng/支。因此,镉(Cd)的去除效果较明显。

卷烟抽吸完成后,将 20 支卷烟复合滤嘴中的减害材料取出,采用 10mL 65%硝酸超声萃取 30min,离心,取上清液,测定溶液中的重金属含量。结果见表 3。

表 3 减害材料中重金属含量

	铬(Cr)	镍(Ni)	砷(As)	镉(Cd)	铅(Pb)
测定值/(ng·支 ⁻¹)	4.2	2.3	3.0	89.6	22.1
对照样与测试样差值	4.4	2.4	3.2	94.1	23.2

由表 3 可见,减害材料中重金属含量的测定值小于对照样与测试样差值。这可能是由于:(1)卷烟吸阻增加导致抽吸口数增加,阴燃烟丝消耗量增加,吸燃烟丝消耗量减少,会导致重金属释放量降低,因此测定值小于对照样与测试样差值。(2)减害材料比表面积较大,重金属在焦油中的存在形态复杂,导致重金属萃取不完全。

3 结论

以 TiO₂ 为原料通过水热法制备钛酸盐纳米线。其特殊的网状结构能改变烟气的流向,对重金属等有害成分具有较强的截留效率。钛酸盐纳米线的表面存在大量的缺陷,对许多金属离子具有很强的化学吸附能力。物理吸附和化学吸附的共同作用,使滤嘴中添加钛酸盐纳米线的卷烟样品与对照样相比主流烟气中铬(Cr)、镍(Ni)、砷(As)、镉(Cd)和铅(Pb)的释放量分别降低了 30.8%、29.3%、60.4%、53.0%和 37.4%。

参考文献

- [1] 张艳玲,周汉平.烟草重金属研究概述[J].烟草科技,2004(12):20-23.
- [2] 孟建玉,商胜华,陆宁,等.土壤重金属含量对烟叶和烟气中重金属的影响[J].中国烟草科学,2012,33(3):1-6.

- [3] 江今朝,彭书海,习钦,等.重金属元素在卷烟主流烟气中迁移率分析[J].江西化工,2013(9):50-53.
- [4] 周茂忠,张悠金,姚鹤鸣,等.卷烟主流烟气重金属迁移率与烟叶中重金属不同形态之间的关系研究[J].中国烟草学报,2017,23(2):1-12.
- [5] 刘秀彩,徐建荣,余玉梅,等.卷烟主流烟气中 As、Cd、Pb 的滤嘴截留效率测定[J].中国烟草学报,2013,19(6):19-24.
- [6] 银董红,文建辉,任建新.改性硅基材料及其对卷烟烟气中重金属的吸附性能研究[C].广州:第十三届全国工业催化技术及应用年会论文集,2016.
- [7] 肖亚兵,钱沙华,黄淦泉,等.纳米二氧化钛对砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)吸附性能的研究[J].分析科学学报,2003,19(2):172-174.
- [8] 胡珊.共存离子对砷在纳米二氧化钛上吸附影响的微观机制研究[D].北京:中国科学院研究生院,2015.
- [9] 侯宏卫,朱友,唐纲岭,等.纺锤形 β -FeOOH 降低卷烟烟气中烟草特有亚硝胺[J].烟草化学,2011(1):52-55.
- [10] 郭阁,孙学辉,郭吉兆,等.功能化聚乙烯亚胺选择性降低卷烟烟气中的 HCN[J].烟草科技,2016,49(3):77-83.
- [11] 高明奇,杨帆,顾亮,等.氧化石墨烯-壳聚糖复合物涂布纸降低卷烟烟气中苯酚和巴豆醛[J].烟草科技,2016,49(11):66-73.
- [12] 于宏晓,赵砚棠,董永智,等.不同碳空心材料降低主流烟气中酚类有害成分研究[J].中国烟草科学,2013,34(6):108-112.
- [13] 邓其馨,黄朝章,张建平,等.钛酸盐纳米管降低卷烟烟气有害成分[J].烟草化学,2013(8):37-39.
- [14] 孙玉峰,马扩彦,戴亚.采用微孔-介孔复合材料降低卷烟烟气中的有害成分[J].化工学报,2011,62(2):574-579.
- [15] 国家烟草专卖局.YC/T 379—2010 卷烟主流烟气中铬、镍、砷、硒、镉、铅的测定电感耦合等离子体质谱法[S].北京:中国标准出版社,2011:1-5.
- [16] Bavykin D V, Friedrich J M, Walsh F C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications[J]. Advanced Materials, 2006, 18(21): 2807-2824.
- [17] Chen X, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chem Rev, 2007, 107: 2891.

收稿日期:2018-09-28

修稿日期:2018-12-03

上海硅酸盐所在铽镓石榴石基磁光陶瓷研究方面取得系列进展

近日,中国科学院上海硅酸盐研究所李江研究员带领的透明与光功能陶瓷研究课题组在铽镓石榴石基磁光陶瓷研究中取得进展。该团队以共沉淀法合成的 1.0at% Ce: TGG 纳米粉体为原料,再结合空气烧结及热等静压后处理(HIP)技术制备得到了性能优异的 Ce: TGG 陶瓷。该陶瓷在 1064nm 处的直线透过率达到了 81.7%,且在 632.8nm 处的 Verdet 常数达到 -143.4rad/(T·m),比商用 TGG 晶体提高了 5%。

目前国际上仅有日本神岛化学公司制备的 TGG 磁光陶瓷可以满足高功率激光器用光隔离器的应用要求,但制备细节尚不明确,亟待打破技术壁垒。近年来,李江研究员

团队与江苏大学材料学院刘强教授合作开展了关于 TGG 磁光陶瓷的研究工作,并取得了系列研究成果。该团队自主合成了高质量的 TGG 纳米粉体,并通过优化合成工艺对粉体的组分、形貌和团聚状态等进行了调控。

优化后的 TGG 粉体为纯立方相,且具有良好的分散性和烧结活性,适用于后续 TGG 磁光陶瓷的烧结。考虑到氧化铽的挥发,该团队采用两步烧结法制备了具有优良光学质量和磁光性能的 TGG 透明陶瓷。该 TGG 陶瓷在 1064nm 处的直线透过率达到了 80.3%(接近其理论透过率),且表现出可与单晶[-134rad/(T·m)]相比拟的磁光性能,其在 632.8nm 处的 Verdet 常数约为 -136rad/(T·m)。(新型)