

# 不同晶相羟基氧化铁的合成及 选择性降低卷烟烟气中 TSNAs 的应用

常翔, 郑晓曼, 王巍巍, 张杰, 白若石, 周骏, 曹伏军, 徐同广\*  
(上海烟草集团北京卷烟厂有限公司技术中心, 北京 101121)

**摘要:**利用沉淀法原理,以二价铁离子为铁源,控制合成了 3 种不同晶相和结构的羟基氧化铁纳米材料,并对其降低卷烟烟气中 4-(*N*-甲基亚硝胺)-1-(3-吡啶基)-1-丁酮(NNK)的释放量进行了研究。利用 XRD、FT-IR、SEM 等手段对材料进行了系统表征。将不同晶相和结构的材料添加到卷烟滤棒中,结果表明,FeOOH 能明显选择性降低卷烟烟气中烟草特有亚硝胺,对代表性化合物 NNK 的选择性降低率最高可达 25.03%,降低 NNK 释放量的相对顺序为  $\delta$ -FeOOH> $\beta$ -FeOOH> $\alpha$ -FeOOH,而且对不同亚硝胺分子的降低也有差异选择性。FT-IR 分析结果表明,FeOOH 与 NNK 分子之间存在化学键作用。

**关键词:**羟基氧化铁;纳米材料;卷烟烟气;烟草特有 *N*-亚硝胺(TSNAs)

中图分类号:TB321

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)01-0169-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.01.034

## Controllable preparation of FeOOH with different crystal phases and its application on selective reduction of TSNAs in cigarette smoke

CHANG Xiang, ZHENG Xiao-man, WANG Wei-wei, ZHANG Jie, BAI Ruo-shi, ZHOU Jun, CAO Fu-jun, XU Tong-guang\*

(Technology Center, Beijing Cigarette Factory, Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Beijing 101121, China)

**Abstract:**Based on the precipitation principle, three kinds of hydroxy ferric oxide nanomaterials (FeOOH) with different crystal phases and structures are synthesized with divalent ferric ion as iron source, which are used to reduce the content of 4-(*N*-methyl-nitrosamine)-1-(3-pyridyl)-1-butanone (NNK) in cigarette smoke. The prepared FeOOH materials are characterized by XRD, FT-IR and SEM, and the interaction of the materials adsorbing tobacco specific nitrosamine NNK is studied by infrared spectra. FeOOH with different crystal phases and structures are added into the cigarette filter rod as harm reduction materials. Results show that FeOOH can reduce obviously selectively tobacco specific nitrosamines in cigarette smoke, and shows selective differences on four kinds of non-volatile nitrosamines. The highest selectivity reduction rate to NNK can reach 25.03%.  $\delta$ -FeOOH shows the largest ability in reducing NNK release amount in cigarette smoke, followed by  $\beta$ -FeOOH and then  $\alpha$ -FeOOH. It is found by FT-IR there exists chemical bonding effect between molecular of FeOOH and NNK.

**Key words:** FeOOH; nano materials; cigarette smoke; tobacco specific nitrosamine

烟草特有 *N*-亚硝胺(TSNAs)是烟草生物碱和亚硝酸盐发生亚硝化作用而产生的具有致癌性的 *N*-亚硝基类化合物<sup>[1]</sup>,其主要有 4 种:4-(*N*-甲基-亚硝胺)-1-(3-吡啶基)-1-丁酮(NNK)、*N*-亚硝基去甲基烟碱(NNN)、*N*-亚硝基新烟碱(NAT)、*N*-亚硝基假木贼烟碱(NAB),其中 NNK 是强烈的龋齿类动物致癌剂,被国际癌症研究机构(IARC)确定为 I 类致癌物(IARC Group I)<sup>[2-4]</sup>。因此,降低卷烟烟气中 TSNAs 尤其是 NNK 质量分数对降低卷烟吸食风险以及低危害卷烟的研发具有十分重要的意义。

目前通常采用加长滤嘴、应用滤嘴通风稀释技

术及使用高透气度和静燃速度快的卷烟纸等技术降低 NNK 的质量分数,通过降低卷烟焦油释放量、稀释烟气来达到降低的目的<sup>[5-7]</sup>,但在降低 NNK 质量分数的同时损失了卷烟烟气中的香味成分<sup>[8-9]</sup>,影响卷烟感官质量,不能有效地进行选择性降低。金属氢氧化物层状结构中存在特有的氢键、偶极力作用力等,是一种良好的反应场所,由于 FeOOH 的晶体结构中存在大量规则排列的—OH,可以与活性基团(如—COOH、—COCl)的分子组装而吸附有害成分。因此,通过控制反应条件可以控制合成不同晶相结构和形貌的 FeOOH 纳米材料,实现选择性降低卷烟烟气中 TSNAs。

收稿日期:2020-10-09;修回日期:2020-11-19

基金项目:中国烟草总公司科技项目(110201401024(JH-02))

作者简介:常翔(1980-),男,硕士,工程师,研究方向为化学工程,weisheng2046@163.com;徐同广(1976-),男,博士,高级工程师,研究方向为化学,通讯联系人,1010658196@qq.com。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试剂与仪器

试剂:十二烷基苯磺酸钠、乙醇、硫酸亚铁、尿素、双氧水、无水碳酸钠、氢氧化钠、盐酸、*N*-亚硝基降烟碱、4-(甲基亚硝胺)-1-(3-吡啶基)-1-丁酮、*N*-亚硝基新烟碱、*N*-亚硝基假木贼碱、NNN- $d_4$ 、NNK- $d_4$ 、NAT- $d_4$ 、NAB- $d_4$ 、甲醇、乙酸、乙酸铵。

仪器:SM-450 直线式吸烟机(Cerulin);在线 SPE-高效液相色谱联用仪(online SPE-HPLC-MS);透射电子显微镜(JEOL JEM-2010);扫描电子显微镜(Hitachi, SU-8010);傅里叶变换红外光谱仪(Bruker Vetex 70);X 射线衍射仪(Bruker D8-Advance);全自动物理化学吸附仪(Micromeritics, ASAP 2020)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 不同晶相 FeOOH 纳米材料的合成

称取 7.969 6 g 十二烷基苯磺酸钠并溶解于 2 000 mL 去离子水中,再称取 222.416 g 的七水合硫酸亚铁加入到上述体系中(A),充分搅拌使硫酸亚铁完全溶解,向混合体系中通氮气 15~20 min。称取 80 g 尿素溶解于去离子水中(B)。将 A 和 B 2 种溶液混合后转移至三颈烧瓶中,搅拌并控制升温速率至 90℃,保温 1 h,向体系中滴加双氧水约 200 mL 后滴加 1 mol/L 的碳酸钠溶液 580 mL,调整体系 pH 至 3~4,90℃ 加热回流 3 h。冷却至室温,沉淀分层、离心洗至中性,80℃ 干燥 24 h,最后得到松散粉末为  $\alpha$ -FeOOH 材料。 $\beta$ -FeOOH 的制备条件与上相同,所用尿素质量为 160 g,用滴液漏斗向体系中滴加 1 mol/L 的碳酸钠溶液 800 mL,调整体系 pH 至 7~8;制备  $\delta$ -FeOOH 时将沉淀剂改为氢氧化钠,用滴液漏斗向体系中滴加 2 mol/L 的氢氧化钠溶液 800 mL,调整体系 pH 为 7,然后向体系中分次滴加双氧水 200 mL。

#### 1.2.2 材料表征

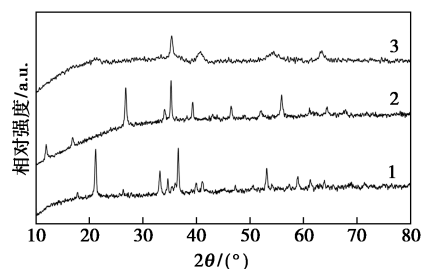
材料的结构分析采用德国 Bruker D8-Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),分析条件是 CuK $\alpha$  射线,功率为 3 kW, $\lambda = 0.154$  nm,电压为 40 kV,电流为 20 mA;材料的形貌分析采用日本 Hitachi HT-7700 型透射电镜(TEM)和 SU-8010 扫描电子显微镜(SEM),电子束加速电压为 100 kV;材料的比表面积和孔分布分析采用美国 Micromeritics ASAP 2020 型全自动物理化学吸附仪,在液氮温度(77 K)下用氮气吸附法进行测定;材料的红外光谱分析

(FT-IR)采用德国 Bruker VERTEX 70/70V 型傅里叶变换红外光谱仪,扫描波数范围为 4 000~600  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 8 次,分辨率为 1  $\text{cm}^{-1}$ 。FeOOH 材料和 NNK 分子间的相互作用的研究:将 50 mg 制备材料加入到 100 mL 10 mg/L 的 NNK 水溶液中,振荡吸附至饱和,离心分离后将得到的固体低温干燥进行红外光谱表征。卷烟主流烟气中烟草特有亚硝胺(NNN、NNK、NAB、NAT)的释放量的检测参考在线 SPE 液质联用方法<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同晶相 FeOOH 的结构表征

共沉淀法控制合成的不同晶相 FeOOH 样品的 XRD 图如图 1 所示。



1— $\alpha$ -FeOOH; 2— $\beta$ -FeOOH; 3— $\delta$ -FeOOH

图 1 不同晶相 FeOOH 样品的 XRD 图

由图 1 中可以看出,样品的衍射峰峰形尖锐,衍射强度较高,证明该方法制备的 FeOOH 结晶度很好。由图 1 中谱线 1 可以看出,样品的衍射峰与正交相  $\alpha$ -FeOOH 标准图谱基本对应,在  $2\theta$  为 21.223、33.241、36.649、41.186° 和 53.237° 处的衍射峰分别对应  $\alpha$ -FeOOH 的(110)、(130)、(111)、(140)和(221)晶面(JCPDS 81-0462);由图 1 中谱线 2 可以看出,样品的衍射峰与四方相  $\beta$ -FeOOH 标准图谱基本对应,在  $2\theta$  为 11.939、16.887、26.801、35.246、39.287、46.503、52.029、55.911° 和 64.379° 处的衍射峰分别对应于  $\beta$ -FeOOH 的(100)、(200)、(400)、(211)、(310)、(411)、(006)、(215)和(415)晶面(JCPDS 01-0662);由图 1 中谱线 3 可以看出,样品的衍射峰与六方  $\delta$ -FeOOH 标准图谱基本对应,在  $2\theta$  为 35.443、40.816、54.407° 和 63.445° 处的衍射峰分别对应于  $\delta$ -FeOOH 的(100)、(002)、(102)和(110)晶面(JCPDS 77-0247)。

不同晶相 FeOOH 的颗粒尺寸和形貌差异如图 2 所示。

从图 2(a)、图 2(c)、图 2(e)中可以看出, $\alpha$ -FeOOH 和  $\beta$ -FeOOH 的形貌明显为棒状结构,

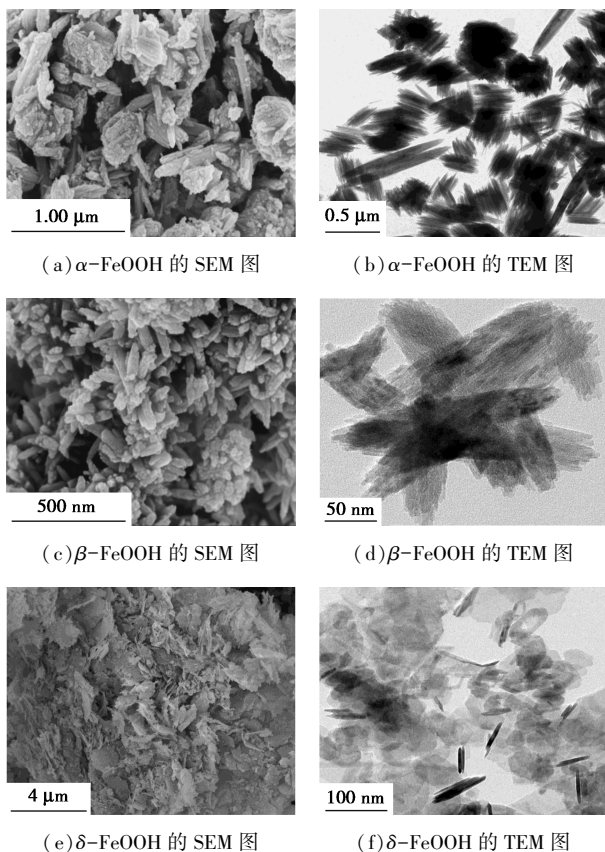
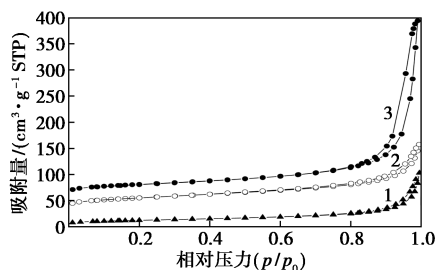


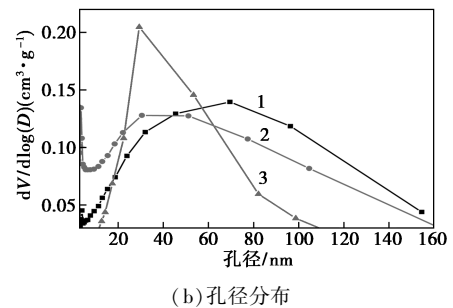
图2 不同晶相 FeOOH 样品的 SEM 和 TEM 图

$\alpha$ -FeOOH 纳米棒的长度范围为 0.5~1  $\mu\text{m}$ , 而  $\beta$ -FeOOH 纳米棒的长度均在 0.5  $\mu\text{m}$  以下。结合图 2 (b)、图 2 (d)、图 2 (f) 的结果分析可以看出,  $\alpha$ -FeOOH 和  $\beta$ -FeOOH 纳米棒在酸性体系中产生自组装;  $\delta$ -FeOOH 的扫描电镜照片给出了片状形貌的结构, 透射电镜进一步可以观察到  $\delta$ -FeOOH 的纳米片状结构, 片状大小约为 100 nm 左右, 从衬度上来看纳米片的厚度为几个纳米。这 3 种 FeOOH 材料在形貌上的差异是由其晶相结构决定的, 因此可以通过调控反应体系中初始反应物的比例和 pH 来实现 3 种晶相 FeOOH 的合成。

不同晶相 FeOOH 纳米材料的氮气吸附-脱附等温和孔径分布曲线如图 3 所示, 相应的孔结构参数如表 1 所示。



(a) 氮气等温吸附脱附曲线



(b) 孔径分布

1— $\alpha$ -FeOOH; 2— $\beta$ -FeOOH; 3— $\delta$ -FeOOH

图3 不同晶相 FeOOH 样品的氮气等温吸附脱附曲线和孔径分布图

由图 3(a) 中可以看出,  $\alpha$ -FeOOH 和  $\beta$ -FeOOH 在  $p/p_0 = 0.5$  附近出现明显的滞后环, 属于 H2 型, 而  $\delta$ -FeOOH 在高压区  $p/p_0$  为 0.8~1.0 区间内产生滞后环, 属于 H3 型, 表明材料具有典型平行壁的狭缝孔结构, 这种结构通常属于片状颗粒堆积成的夹缝状孔结构, 与电镜照片观察到的  $\delta$ -FeOOH 为纳米片状结构吻合。由图 3(b) 中可以看出,  $\alpha$ -FeOOH 和  $\beta$ -FeOOH 纳米棒都具有一定的孔结构, 孔大小分布分别在 50~90 nm 和 20~50 nm, 结合透射电镜观察到  $\alpha$ -FeOOH 和  $\beta$ -FeOOH 纳米棒中有许多类似于空心结构的内部孔存在, 正是这些介孔范围的内部孔使得纳米棒具有较高表面积和孔体积, 而  $\delta$ -FeOOH 纳米片状结构的孔径分布范围相对较窄, 主要集中在 30 nm 左右。

表1 不同晶相 FeOOH 样品的孔结构参数

样品	比表面积/ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径分布/ nm
$\alpha$ -FeOOH	43.21	0.160	0.0037	14.89
$\beta$ -FeOOH	89.78	0.197	0.0029	8.94
$\delta$ -FeOOH	77.27	0.517	0.0022	23.92

## 2.2 不同晶相 FeOOH 材料在卷烟滤棒中降低卷烟烟气中有害成分的评价

不同晶相材料添加到滤棒中, 卷烟烟气中 TSNAs 的选择性降低率如表 2 所示。

表2 不同晶相的 FeOOH 添加到滤嘴中对卷烟主流烟气中 TSNAs 的选择性降低率 %

样品	NAT	NNK	NNN	NAB	TSNAs
$\alpha$ -FeOOH (10 mg)	12.7	18.4	15.0	16.0	14.5
$\beta$ -FeOOH (10 mg)	17.0	24.2	17.0	22.7	17.7
$\delta$ -FeOOH (10 mg)	18.6	25.0	17.0	18.5	18.1
$\alpha$ -FeOOH (3 mg)	2.4	7.4	8.1	4.2	5.7

样品	续表				
	NAT	NNK	NNN	NAB	TSNAs
$\alpha$ -FeOOH(5 mg)	4.1	11.6	15.1	9.8	10.3
$\alpha$ -FeOOH(20 mg)	17.9	22.5	21.7	14.5	20.8
$\alpha$ -FeOOH(30 mg)	14.7	22.4	22.1	17.3	23.6

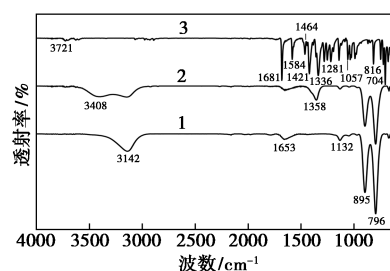
从表 2 中可以看出,当滤棒中材料的添加质量为 10 mg/支时,每种材料均对 4 种特有亚硝胺(NAB、NNK、NNN、NAT)均有明确的差异选择性作用,不同晶相的 FeOOH 材料对主流烟气中 NNK 释放量的选择性降低率大小分别为  $\delta$ -FeOOH (25.03%) >  $\beta$ -FeOOH (22.44%) >  $\alpha$ -FeOOH (18.56%)。以  $\alpha$ -FeOOH 为例,随着材料在滤嘴中添加质量的增加,卷烟烟气中烟草特有亚硝胺的降低率逐渐增加,添加质量为 20 mg/支时选择性降低率达到 22.5%。通常地,材料物理吸附的效率高低主要由材料的比表面积来决定,但材料对 NNK 的选择性降低率顺序并不与表 1 中给出的比表面积的大小顺序一致,说明不同晶相的 FeOOH 材料作为降低卷烟主流烟气中 NNK 释放量的材料不仅通过物理吸附发生作用,还存在 NNK 分子与不同晶相 FeOOH 材料分子之间的化学作用。

### 2.3 FeOOH 材料与 NNK 分子间的相互作用研究

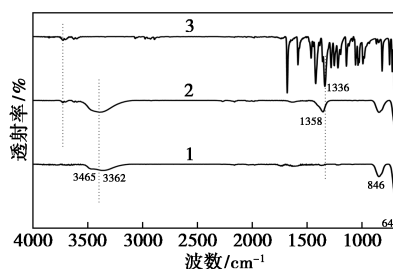
不同晶相 FeOOH 纳米材料的 FT-IR 光谱如图 4 所示。由图 4 中可以看出,羟基氧化物的红外吸收光谱的特征峰主要来自于 Fe—OH 的弯曲振动和 Fe—O 的伸缩振动。对于  $\alpha$ -FeOOH 位于 3 142  $\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收峰对应于表面羟基 ( $\nu$ -OH) 的伸缩振动<sup>[11]</sup>; 895  $\text{cm}^{-1}$  和 796  $\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收峰均对应于 Fe—O—H ( $\delta$ -OH 和  $\gamma$ -OH) 的弯曲振动<sup>[12]</sup>; 而 639  $\text{cm}^{-1}$  处相对较弱的峰对应于 Fe—O 和 Fe—OH 键的伸缩振动<sup>[13]</sup>。 $\beta$ -FeOOH 中 3 465  $\text{cm}^{-1}$  和 3 362  $\text{cm}^{-1}$  处的宽峰对应于—OH 的伸缩振动<sup>[14]</sup>; 846  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是  $\beta$ -FeOOH 所特有的 O—H—Cl 振动模型<sup>[15]</sup>; 640  $\text{cm}^{-1}$  处宽而强的吸附峰对应于  $\beta$ -FeOOH 中 Fe—O 特征振动<sup>[16]</sup>。 $\delta$ -FeOOH 在 3 410  $\text{cm}^{-1}$  和 3 358  $\text{cm}^{-1}$  处的 1 个宽峰以及 3 140  $\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收峰都对应于  $\delta$ -FeOOH 的羟基的伸缩振动; 1 116  $\text{cm}^{-1}$  特征吸收峰对应于羟基的面内弯曲振动; 896  $\text{cm}^{-1}$  和 794  $\text{cm}^{-1}$  处的峰均为 Fe—O—H ( $\delta$ -OH 和  $\gamma$ -OH) 的弯曲振动; 673  $\text{cm}^{-1}$  附近的宽峰对应于 Fe—O 和 Fe—OH 键的伸缩振动。

NNK 分子中 1 464、1 421  $\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收峰归因于 N—N=O 基团中 N=O 的振动吸收,而

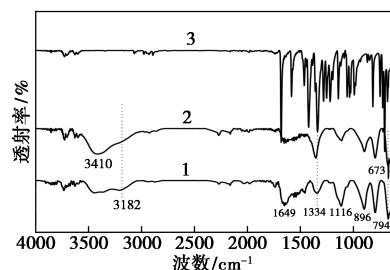
1 336、1 281  $\text{cm}^{-1}$  附近的振动吸收峰则与亚硝基基团相连的 C—N 键的振动吸收。 $\alpha$ -FeOOH 吸附 NNK 后 3 142  $\text{cm}^{-1}$  处的振动吸收峰的强度变弱,原来的 1 个宽峰分化为 2 个弱的宽峰(3 408  $\text{cm}^{-1}$  和 3 138  $\text{cm}^{-1}$ ),比较明显的变化是在 1 358  $\text{cm}^{-1}$  处新出现了 1 个明显的新峰,该峰的位置与 NNK 分子中 N—N=O 基团中 N=O 的振动吸收密切相关; $\beta$ -FeOOH 纳米材料吸附 NNK 后也在 1 358  $\text{cm}^{-1}$  处新出现了 1 个与 NNK 分子中 N—N=O 基团中 N=O 的振动吸收密切相关的新峰,而在 3 000  $\text{cm}^{-1}$  处的 2 个宽峰(3 465  $\text{cm}^{-1}$  和 3 362  $\text{cm}^{-1}$ ) 合并为 1 个 3 390  $\text{cm}^{-1}$  的宽峰; $\delta$ -FeOOH 纳米材料吸收 NNK 后红外光谱的吸收变化比较丰富,原来 3 182  $\text{cm}^{-1}$  处比较明显的特征峰弱化基本消失,而 3 410  $\text{cm}^{-1}$  处的宽峰强度增加峰宽收窄,此外 1 116、896、794  $\text{cm}^{-1}$  和 673  $\text{cm}^{-1}$  这些与  $\delta$ -FeOOH 中 Fe—O—H ( $\delta$ -OH 和



1— $\alpha$ -FeOOH; 2— $\alpha$ -FeOOH-NNK; 3—NNK  
(a)  $\alpha$ -FeOOH



1— $\beta$ -FeOOH; 2— $\beta$ -FeOOH-NNK; 3—NNK  
(b)  $\beta$ -FeOOH



1— $\delta$ -FeOOH; 2— $\delta$ -FeOOH-NNK; 3—NNK  
(c)  $\delta$ -FeOOH

图 4 不同晶相 FeOOH 纳米材料吸附 NNK 前后的全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)

$\gamma$ -OH)相关的弯曲振动特征峰的强度变弱,但是1 334  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰却强度增加并轻微向高波数方向移动。

通过以上分析可以看出,样品吸附污染物分子NNK后发生变化的特征吸收峰都与晶体中的羟基相关,而NNK分子红外光谱的变化发生与N—N=O基团中密切相关的N=O的振动吸收,因此可以推测,不同晶相FeOOH材料能够降低卷烟烟气中特有亚硝胺的原因之一是材料的表面羟基官能团和NNK分子中的亚硝基官能团之间发生化学键作用或弱化学键作用(氢键)<sup>[17]</sup>。

综合以上结果,NNK分子主要通过静电物理吸附和化学相互作用被吸附在不同晶相FeOOH纳米材料中。静电物理吸附主要是通过分子在库仑力的作用下与FeOOH表面带异号电荷的离子相互吸引吸附于FeOOH的表面。污染物在材料表面的化学吸附取决于材料表面的原子暴露情况。 $\alpha$ -FeOOH单位晶胞中均包含4个FeOOH阴离子按六方密堆积排列,每个 $\text{Fe}^{3+}$ 与其周边的阴离子构成了 $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体; $\beta$ -FeOOH在平行于 $c$ 轴方向含有隧道状的孔穴,这些孔穴有2排并列的八面体通过共点的方式连接,非金属离子嵌入其中稳定隧道结构; $\delta$ -FeOOH为层状排列,层与层之间以氢键连接,阴离子以面心立方密堆积方式排列, $\text{Fe}^{3+}$ 位于与 $c$ 轴平行的双链 $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ 八面体空隙中。羟基氧化铁的晶相差异决定了参与吸附的FeOOH表面原子暴露的差异对吸附分子的种类和状态产生影响,导致对烟草特有亚硝胺分子的选择性吸附差异。

### 3 结论

采用均相沉淀方法通过调控体系反应条件控制合成了不同晶相和形貌的纳米FeOOH材料。并通过XRD、SEM、TEM、比表面分析仪等手段分析了所制备的不同晶相FeOOH材料的结构和相貌特征。将制备的不同晶相的FeOOH材料应用于卷烟滤棒中,能明显选择性降低卷烟烟气中的烟草特有亚硝胺,选择性降低烟气中NNK释放量的相对顺序为 $\delta$ -FeOOH> $\beta$ -FeOOH> $\alpha$ -FeOOH,分别为25.03%、24.24%、18.56%。对不同种类的烟草特有亚硝胺,同一种材料也具有明显的选择性吸附差异。增加材料在滤棒中的添加可进一步提高材料对烟草特有亚硝胺NNK的降低效果,具有很好的降低卷烟烟气中有害物的应用前景。

### 参考文献

- [1] 史宏志,张建勋.烟草生物碱[M].北京:中国农业出版社,2004.
- [2] Hecht S S.Biochemistry,biolog and carcinogenicity of tobacco-specific *N*-nitrosamines[J].Chem Res Toxicol,1998,11(6):559-603.
- [3] IARC Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: Tobacco habits other than smoking: Betel-quid and areca nut chewing and some related nitrosamines [M]. France: International Agency for Research on Cancer Scientific Publications,1985:113-116.
- [4] Hecht S S,Hofmann D.Tobacco-specific nitrosamines,an important group of carcinogens in tobacco and tobacco smoke[J].Carcinogenesis,1988,9:875-884.
- [5] 冯群芝.滤嘴通风稀释技术的降焦效果实验分析[J].烟草科技,2000,(7):10-11.
- [6] 连芬燕,李斌,黄朝章,等.滤嘴通风对卷烟燃烧温度及主流烟气中七种有害成分的影响[J].湖北农业科学,2014,53(17):4074-4078.
- [7] 黄朝章,李桂珍,连芬燕,等.卷烟纸特性对卷烟主流烟气7种有害成分释放量的影响[J].烟草科技,2011,(4):29-32.
- [8] 戴莉,邱宝平,梁娅,等.滤嘴稀释度对卷烟主流烟气香味成分释放量影响研究述评[J].郑州轻工业学院学报,2014,29(4):33-38.
- [9] 蔡君兰,韩冰,张晓兵,等.滤嘴稀释度对卷烟主流烟气中一些香味成分释放量的影响[J].烟草科技,2011,(9):54-60.
- [10] Zhang J, Bai R, Yi X, et al. Fully automated analysis of four tobacco-specific *N*-nitrosamines in mainstream cigarette smoke using two-dimensional online solid phase extraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Talanta, 2016,146:216-224.
- [11] Krehula S,Music S.Influence of aging in an alkaline medium on the microstructural properties of  $\alpha$ -FeOOH[J].J Cryst Growth,2008,310:513-520.
- [12] Chekmeneva E,Diaz-Cruz J M,Arino C, et al.Binding of  $\text{Hg}^{2+}$  with phytochelates:Study by differential pulse voltammetry on rotating Au-disk electrode,electrospray ionization mass-spectrometry and isothermal titration calorimetry[J].Environ Sci Technol,2009,43:7010-7015.
- [13] Cambier P.Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle-size:Crystallographic and morphological-changes in series of synthetic goethites[J].Clay Miner,1986,21:201-210.
- [14] Murad E,Bishop J L.The infrared spectrum of synthetic akaganeite,  $\beta$ -FeOOH[J].Am Mineral,2000,85:716-721.
- [15] Sugimoto T,Itoh H,Mochida T.Shape control of monodisperse hematite particles by organic additives in the gel-sol system [J].J Colloid Interf Sci,1998,205:42-52.
- [16] Wei C Z,Nan Z D.Effects of experimental conditions on one-dimensional single-crystal nanostructure of  $\beta$ -FeOOH [J].Mater Chem Phys,2011,127:220-226.
- [17] Rahman M S,Whalen M,Gagnon G A.Adsorption of dissolved organic matter (DOM) onto the synthetic iron pipe corrosion scales (goethite and magnetite): Effect of pH [J].Chem Eng J,2013,234:149-157.■