

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)是一种广泛用于表面基团定性和半定量的分析手段,根据 FT-IR 谱图中不同波数峰的位置和面积,可以分析样品表面官能团的种类和数量^[3]. X 光电子能谱(XPS)利用 X-射线激发样品电子能量谱,主要用于分析样品表面元素及其价态,是表面分析中较为有效、应用广泛的分析技术之一^[4].

目前国内外对烟梗表面活性基团的研究还未见报道,本文拟采用微波预处理的方式对烟梗进行膨胀处理,并将微波膨胀烟梗方法制成的新型梗丝与常规工艺生产的膨胀梗丝的表面基团进行对比分析,以期为进一步研究应用微波膨胀烟梗提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

烟梗、传统梗丝,云南某卷烟厂提供;微波烟梗膨胀设备,自制;SQ38A 曲刃水平滚刀式切丝机,昆明烟机集团二机有限公司产;WQ822 型烟梗洗梗机,SJ13C 加料机,SH8 型流化床干燥机,秦皇岛烟草机械有限责任公司产;Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪、K-Alpha X-射线光电子能谱仪,美国 Thermo Fisher 公司产.

1.2 样品制备

1.2.1 膨胀梗的制备 将净化处理过的烟梗回潮到符合膨胀工艺要求的状态(含水率 15%左右),在过热蒸汽和微波的共同作用下,烟梗膨胀并定型;烟梗脱水膨胀定型后,调整过热蒸汽温度,在高温、缺氧条件下保持一段时间,使其在选定温度下的物质充分挥发,而获得释味水平较低的烟梗.

1.2.2 新型梗丝的制备 按预设的工艺流程及工艺参数进行生产,工艺流程见图 1,工艺参数见表 1.

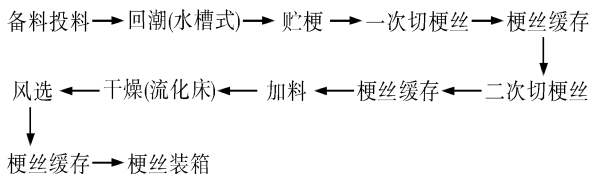


图 1 工艺流程图

1.3 表面基团的测定

FT-IR 光谱在红外光谱仪上进行测定,样品采用 KBr 压片,扫描范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} . XPS 测定: 单色化 Al K α 射线源,所得谱图以 C1s (284.6 eV) 吸收为标准进行校正,在 XPS 谱图中纵坐标代表电子计数,横坐标为电子结合能(Binding Energy). 各结合能的归属参照文献^[5-7].

表 1 工艺参数

工序	工艺要求	质量指标
回潮(水槽式)	水温(60 ± 2) °C	出料含水率(30 ± 2) %
贮梗	> 8 h	—
一次切梗丝	刀门压力 0.60 MPa	梗丝厚度(0.7 ± 0.02) mm
二次切梗丝	刀门压力 0.25 MPa	梗丝厚度(0.3 ± 0.02) mm
干燥(流化床)	—	出料含水率(13.0 ± 0.5) %
装箱	—	含水率(13.0 ± 0.5) %

2 结果与分析

2.1 FT-IR 分析

表 2 为主要红外光谱数据,从表 2 可知,4 种样品的表面均含有—OH,—CH,—C=O,—C—N,—C—O 基团. 原梗中 3 393.00 cm^{-1} 以及膨胀梗 3 419.99 cm^{-1} 处的谱带可归属于烟梗表面 O—H, COOH 和化学吸附水的 O—H 伸缩振动,膨胀梗中这一吸收峰相对强度相比原梗有了一定增强,这意味着经微波催化氧化作用后,烟梗表面含羟基和羧基的量有较大幅度的增加. 原梗 1 418.87 cm^{-1} 和膨胀梗 1 384.19 cm^{-1} 处的谱带归属于—C—N 伸缩振动峰,峰相对强度的变化表明,微波作用可以增加表面—C—N 基团数量,微波与烟梗作用具有多个活性位点. 从红外光谱数据表可以发现,传统梗丝与新型梗丝同一谱带强度没有显著变化,说明两者表面基团的类别和含量相近.

表 2 样品的主要红外光谱数据 cm^{-1}

样品	ν -OH	ν -CH	ν -C=O	ν -C—N	ν -C—O
原梗	3 393.00 _s	2 915.14 _s	1 602.97 _m	1 418.87 _w	1 097.68 _m
膨胀梗	3 419.99 _{vs}	2 926.39 _m	1 617.33 _s	1 384.19 _{vs}	1 096.77 _s
传统梗丝	3 357.75 _s	2 915.14 _m	1 595.13 _m	1 430.62 _w	1 050.68 _m
新型梗丝	3 373.41 _s	2 889.00 _w	1 591.22 _m	1 403.20 _w	1 090.37 _s

注:表中 vs (极强),s(强),m(中),w(弱).

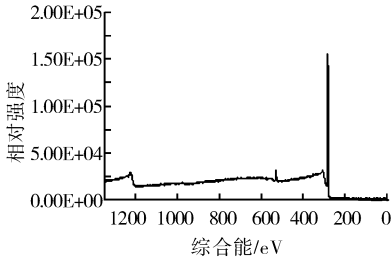
2.2 X-射线光电子能谱(XPS)分析

图 2 为原梗的 XPS 图谱及分峰图,其中 a)~d) 的蚀刻时间为 30 s. 从图 2 可知,原梗表面含有的基团与 C1s 图谱结合能相对应的官能团为—C—C 或—C—H(284.5 eV),—C—O(285.4 eV),—C=O(287.8 eV);与 O1s 图谱结合能相对应的官能团为—OH(535.2 eV),—C—O—C—(533.0 eV),—C=O(531.4 eV).

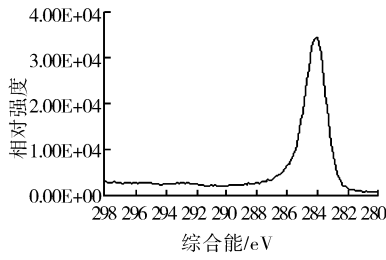
图 3 为膨胀梗的 XPS 图谱及分峰图,其中 a)~f) 的蚀刻时间 30.015 s. 从图 3 分析膨胀梗表面含有的基团,与 C1s 图谱结合能相对应的官

能团为—C—C 或—C—H (284.5 eV), —C—O—C— (286.5 eV) 及—COO— (288.6 eV), 293 eV ~ 296 eV 为 K 离子峰, 这在原梗表面没有发现; 与 O1s 图谱结合能相对应的官能团为—OH

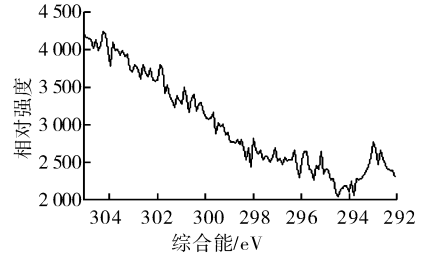
(533.4 eV)、—C—O—C— (532.2 eV) 及—C=O (531.5 eV); 与 N1s 图谱结合能相对应的官能团为—C—NH—C—或—C=N (399.2 eV) 及—NH₂ (399.8 eV)。



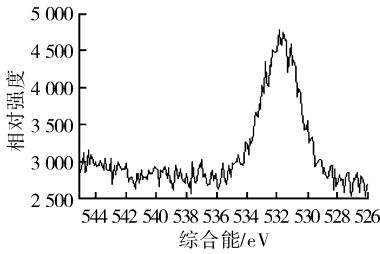
a) 样品的全谱扫描



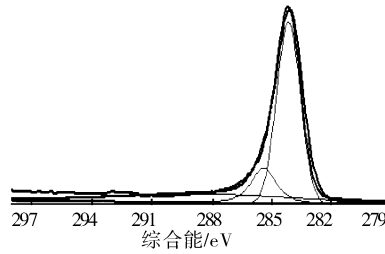
b) 样品的Cl1s扫描谱图



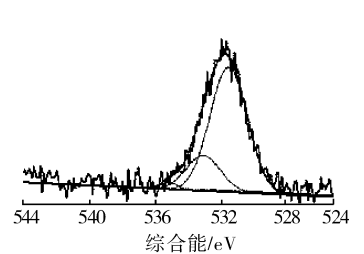
c) 样品的K2p扫描谱图



d) 样品的O1s扫描谱图

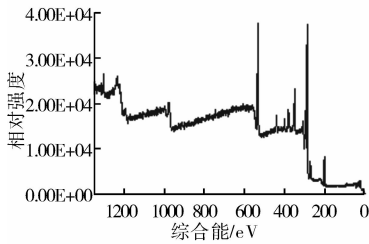


e) 样品的Cl1s分峰图

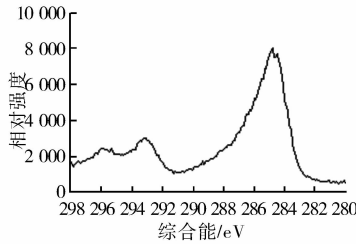


f) 样品的O1s分峰图

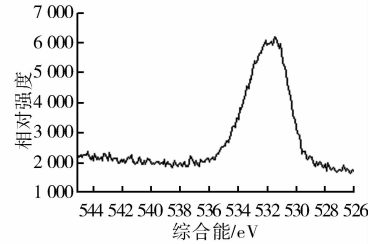
图2 原梗的XPS图谱及分峰图



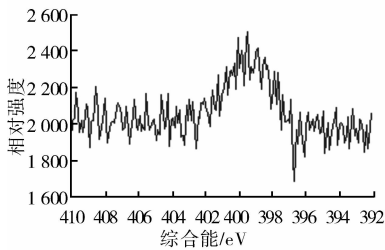
a) 样品的全谱扫描



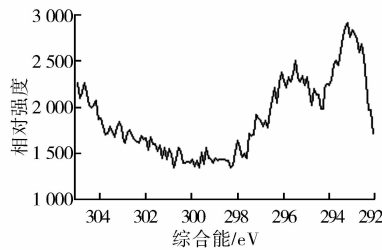
b) 样品的Cl1s扫描谱图



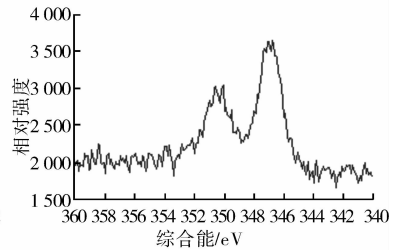
c) 样品的O1s扫描谱图



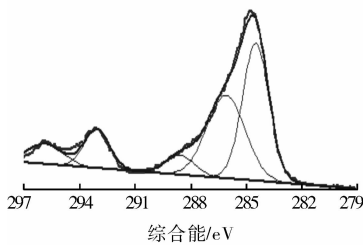
d) 样品的N1s扫描谱图



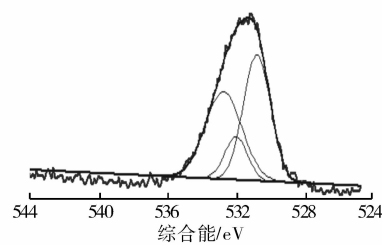
e) 样品的K2p扫描谱图



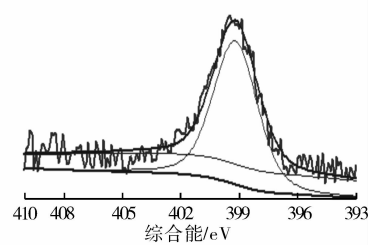
f) 样品的Ca2p扫描谱图



g) 样品的Cl1s分峰图



h) 样品的O1s分峰图



i) 样品的N1s分峰图

图3 膨胀梗的XPS图谱及分峰图

图 4 为传统梗丝的 XPS 图谱和分峰图,其中 a)~d) 的蚀刻时间 30 s. 从图 4 分析传统梗丝表面含有的基团,发现样品表面 K 离子含量明显升高,与 C1s 图谱结合能相对应的官能团为—C—C 或—C—H (291.5 eV),—C—O—C— (293.4 eV) 及—COO— (295.7 eV); 与 O1s 图谱结合能相对应的官能团为—OH (543.2 eV),—C—O—C— (541.5 eV) 及—C=O (539.8 eV).

图 5 为新型梗丝的 XPS 图及分峰图,其中 a)~d) 的蚀刻时间 30 s. 从图 5 分析新型梗丝表面含有的基团,样品表面 K 离子含量较高,与 C1s 图谱结合能相对应的官能团为—C—C 或—C—H (287.4 eV),—C—N (288.3 eV),—C—O—C— (291.6 eV) 及—COO— (294.8 eV); 与 O1s 图谱结合能相对应的官能团为—OH (539.5 eV),—C—O—C— (537.1 eV) 及—C=O (534.6 eV).

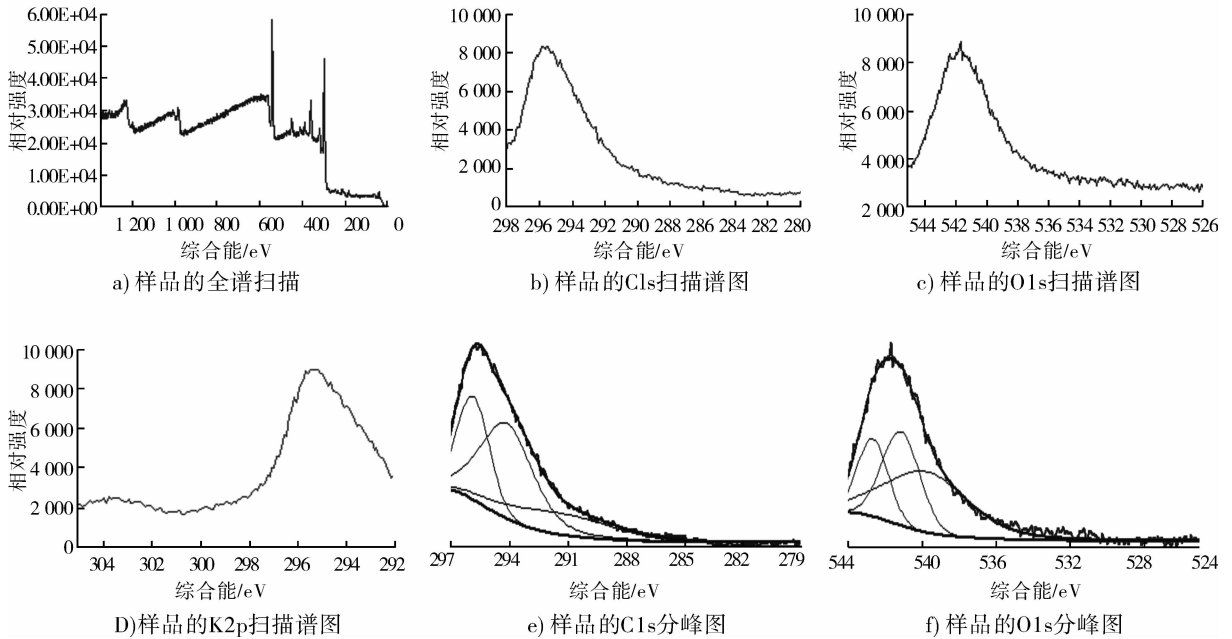


图 4 传统梗丝的 XPS 图谱及分峰图

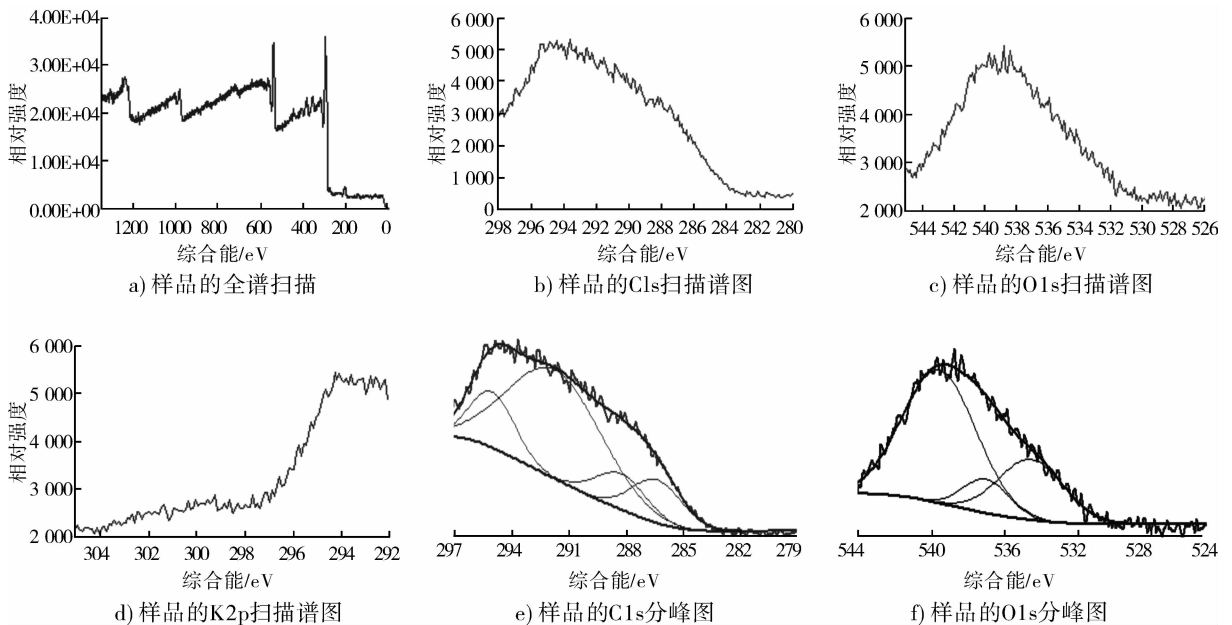


图 5 新型梗丝的 XPS 图谱及分峰图

不同元素在梗表面的存在形式分析结果如表3所示,在膨胀梗、传统梗丝以及新型梗丝的表面均发现大量K离子,而在原梗表面没有K离子.杨涛等^[8]研究表明,膨胀前后烟梗中K离子含量没有显著变化,分析原因可能是烟厂使用水中含有钾盐为主的助燃剂,且微波膨胀后烟梗内部空间及细胞间隙增大,在洗梗、回潮等工序中易残留K离子.对C1s峰分峰谱图分析,膨胀梗—C—O含量相比原梗显著增加,说明其表面的酚羟基或醚键较多;原梗中含有部分的羰基,而膨胀梗表面没有,出现羧基.新型梗丝与传统梗丝相比碳元素的存在形式并没有显著区别,但传统梗丝表面含有很高比例的羧基,这可能是传统梗丝陈化时间较长,在陈化过程中发生了化学反应.对O1s峰分峰谱图分析,4种样品中氧元素的存在形式相近,原梗表面氧元素大都以羰基形式存在,膨胀梗中羟基含量相比原梗有了显著提高,新型梗丝中氧元素更多以羟基形式存在.此外,膨胀梗表面还发现了一定含氮基团.

表3 样品的XPS分析

原子类型	分峰数	基团	原梗	膨胀梗	传统梗丝	新型梗丝
C1s	C _I	—C—C,—C—H	57.07	52.70	20.09	15.65
	C _{II}	—C—O	15.91	40.07	44.15	55.54
	C _{III}	—C=O	27.02	—	—	—
	C _{IV}	—COO—	—	7.23	35.76	16.24
	C _V	—C—N	—	—	—	12.57
O1s	O _I	—C=O	77.75	47.32	54.20	25.85
	O _{II}	—C—O—C—	20.18	14.50	27.90	12.23
	O _{III}	—OH	2.07	38.18	17.90	61.92
N1s	N _I	—C—NH—C,C=N	—	43.30	—	—
	N _{II}	—NH ₂	—	56.70	—	—

3 结论

本文采用FT-IR定性分析微波膨胀前后烟梗表面基团的变化,结果显示,微波处理后的烟梗表面羟基、羧基和—CN键的含量均有显著增加,传统梗丝与新型梗丝并无明显不同;通过XPS可以获得梗及梗丝样品表面基团种类和数量等信息,微波膨胀后碳元素更多以酚羟基、醚键和羧基的形式存在,4个样品中氧元素的存在形式没有变化,但是膨胀梗中羟基含量比原梗明显增加,此外,膨胀烟梗表面还发现了含氮基团.实验结果表明,对于同一个烟梗样品,在使用不同方法测定其表面官能团数量和种类时存在一定的差别.

参考文献:

- [1] 何炬,刘维涓,师健全,等.微波膨胀烟梗质量研究[J].烟草科技,2006(2):9.
- [2] 金燕,蒋文举,江霞,等.微波加热对活性炭表面基团及其对SO₂吸附性能的影响[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(4):35.
- [3] 李娜,朱健,查庆芳.活性炭表面基团的定性和定量分析[J].高等学校化学学报,2012,33(3):548.
- [4] 吴正龙,刘洁.现代X光电子能谱(XPS)分析技术[J].现代仪器,2006(1):50.
- [5] 陆家和,陈长彦.表面分析技术[M].北京:电子工业出版社,1998.
- [6] Kozłowski M. XPS study of reductively and non-reductively modified coals[J]. Fuel,2004,83(3):259.
- [7] 徐秀峰,张蓬洲.用XPS表征氧、氮、硫元素的存在形态[J].煤炭转化,1996,19(1):73.
- [8] 杨涛,李敏,李姗姗,等.微波膨胀过程中烟梗及其制备的颗粒的物理化学变化[J].烟草科技,2008(2):33.