

ка, включающая определение элементного состава методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и оценочные измерения молекулярных спектров поглощения в ИК (инфракрасной) области исследуемых остатков. Как известно, эти методы зарекомендовали себя перспективными и информативными методами при изучении состава и структуры ряда биологических объектов растительного происхождения [4, 5].

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования были выбраны листья табака типов Самсун и Трапезоид, выращенные на территории Азербайджана в зоне Закавала-Шеки. Образцы табака облучали ($\tau = 5$ ч) при $T = 300$ К на изотопном источнике гамма-излучения ^{60}Co . Структурные изменения остатков табака после горения при температурах 520, 770 и 1270 К прослеживали по ИК-спектрам поглощения. Образцы для ИК-спектроскопии получали в виде тонких пленок толщиной 10 мкм в твердой матрице КВг при соотношении 1:299 мг. Тонкие пленки мелкодисперсных порошков табака (зола) в смеси с КВг готовили путем прессования под давлением 400 кг/см^2 с предварительной откачкой воздуха в пресс форме фирмы Shimadzu (Япония). Регистрацию ИК-спектров проводили на спектрофотометре Specord-71IR фирмы Carl Zeiss (Германия) в диапазоне частот $2000\text{--}650 \text{ см}^{-1}$.

РФЭС исследования проводили на электронном спектрофотометре «VG ESCA-LAB» HP (Англия). При этом образцы для исследования вместили в молибденовый блок, подложкой которого служил никель (Ni). Запись фотоэлектронных спектров производили с использованием монохроматизированного излучения АЛК α . Перед началом экспериментов спектрометр был предварительно откалиброван по положению пиков основных уровней $\text{Au } 4f_{7/2}$, $\text{Cu } 2p_{3/2}$, угол выхода электронов составил $\theta = 45^\circ$.

Образование газообразного CO_2 контролировалось по ИК-спектрам. Спектры получали в многоходовой газовой кювете с длиной оптического пути ~ 1 м в области $2400\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$.

Представленные экспериментальные данные являются среднестатистическими. Погрешности измерения составляли $\pm 10\text{--}12\%$ от измеряемой величины.

Результаты исследования и их обсуждение

Так как полученные нами РФЭС-спектры представлены на рисунках, показано наличие в регистрируемых образцах ряда элементов. Поэтому мы ограничились теми областями спектра, которые имели линии углерода C 1s и кислорода O 1s. Как известно, эти линии являются наиболее информативными как для контроля процессов термической деструкции, так и для идентификации степени окисления табака.

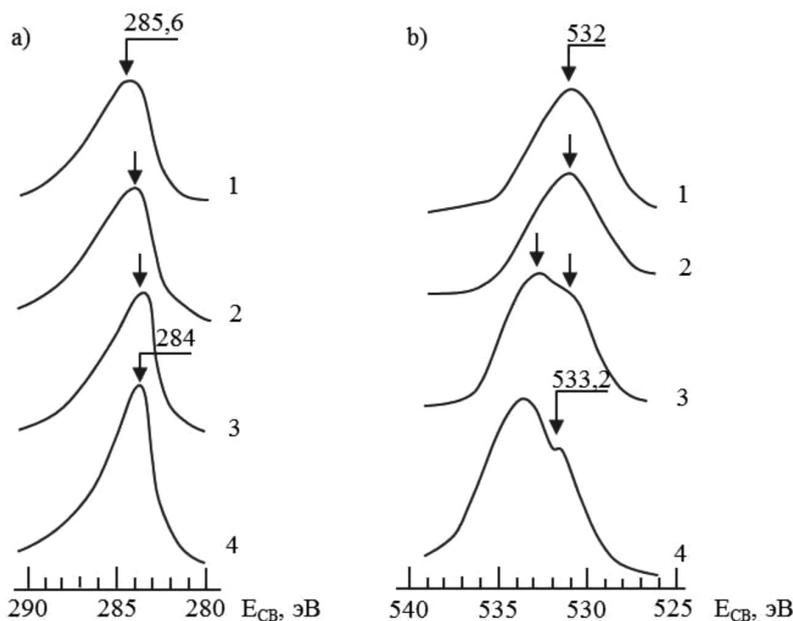


Рис. 1. Фотоэлектронные C1s (а) и O1s (б) спектры остатков после горения при различных температурах 520 (1), 770 (2), 1020 (3) и 1270 К (4)

На рис. 1, а, б, представлены спектры линий C1s и O1s в остатках табака после пиролиза при температурах 520 (1), 770 (2), 1020 (3), и 1270К (4). Как видно из рисунка, по мере увеличения температуры пиролиза спектры трансформируются, т.е. максимум линии C1s смещается в сторону низких энергий (энергия связи E_{cb} меняется от 285,6 до 284эВ) и спектры становятся более узкими (полуширина – ПШ меняется от 2,4 до 2 эВ). При этом положение широкой линии O1s ($E_{cb} = 532эВ$, ПШ = 4,4 эВ) остается неизменным. Однако с увеличением температуры интенсивность и полуширина этой линии уменьшается и при 533,2 эВ появляется еще одна линия с ярко выраженным максимумом.

На основе проведенного анализа и математической обработки РФЭ-спектров этих элементов мы пришли к выводу о том, что углерод в зависимости от температуры пиролиза находится в различных формах. Другими словами, если при температурах $T \leq 520$ К углерод в табаке присутствует в форме $(CH_2)_n$ -, $(CH)_n$ - или $(C_6H_5)_n$ -, т.е. соответствует структуре ароматических и алифатических углеводов. Это промежуточные температурные этапы пиролиза ($520 \leq T \leq 1020$ К) характеризуются формированием плоских гексагональных сеток углерода, увеличением числа отщепленных макромолекул от углеводов и полициклических углеводов, возгонкой алкалоидов и улетучиванием азота, водорода и углерода в виде их оксидов. При этом в температур-

ном интервале $1020 < T \leq 1270$ К элементы углерода принадлежат к полициклическим и ароматическим углеводам и образуют решетку, подобную графитной $(=C=C)_n$, что является следствием частичного и полного окисления табака в процессе пиролиза. Отметим, что при отнесении линий углерода C1s в остатках табака к различным формам его существования мы основывались на справочные данные о значении энергии связи E_{cb} [6, 7].

Уширенный вид спектра линии элемента O1s и появления второй линий с большой вероятностью указывает на наличие кислорода в составе макромолекул табака, как в виде кислородсодержащих органических соединений (кетоны, спирты и кислоты – $E_{cb} = 532эВ$, ПШ = 1эВ), так и в форме полисахаридов и полициклических ароматических углеводов (смола – $E_{cb} = 533,2$ эВ, ПШ = 2эВ).

На основе полученных данных нами были определены также концентрации углерода, кислорода и отношения $[C]/[O]$ оценен стехиометрический индекс CO_x который был равен 0,5. Найденное значение указывает на образование углекислого газа CO_2 при пиролизе, что подтверждается как появлением линии при $E_{cb} = 292$ эВ в остатках табака (рис. 2), так и ИК-спектрами газообразного продукта разложения табака CO_2 в области валентного колебания C-O.

Отметим, что согласно справочным данным для CO_2 энергия связи уровня C 1s составляет примерно $E_{cb} \sim 292$ эВ [7].

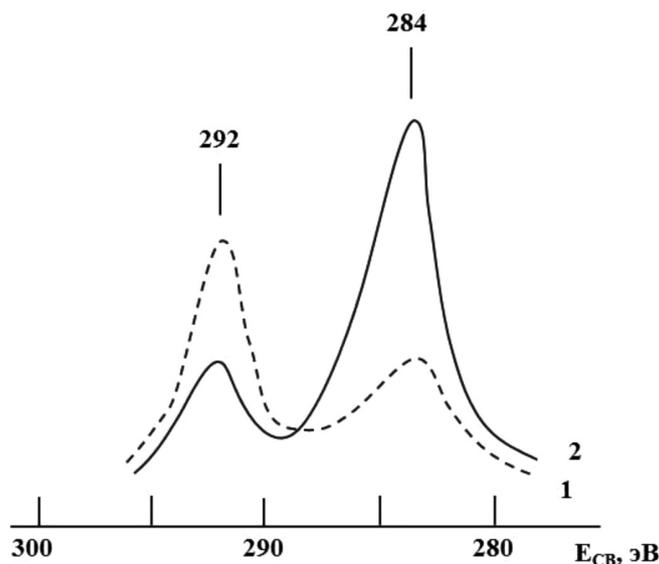


Рис. 2. Изменение спектров линий углерода C1s в остатках табака после горения при $T = 1270$ К в зависимости от товарной сортности: 1 – первый сорт, 2 – третий сорт

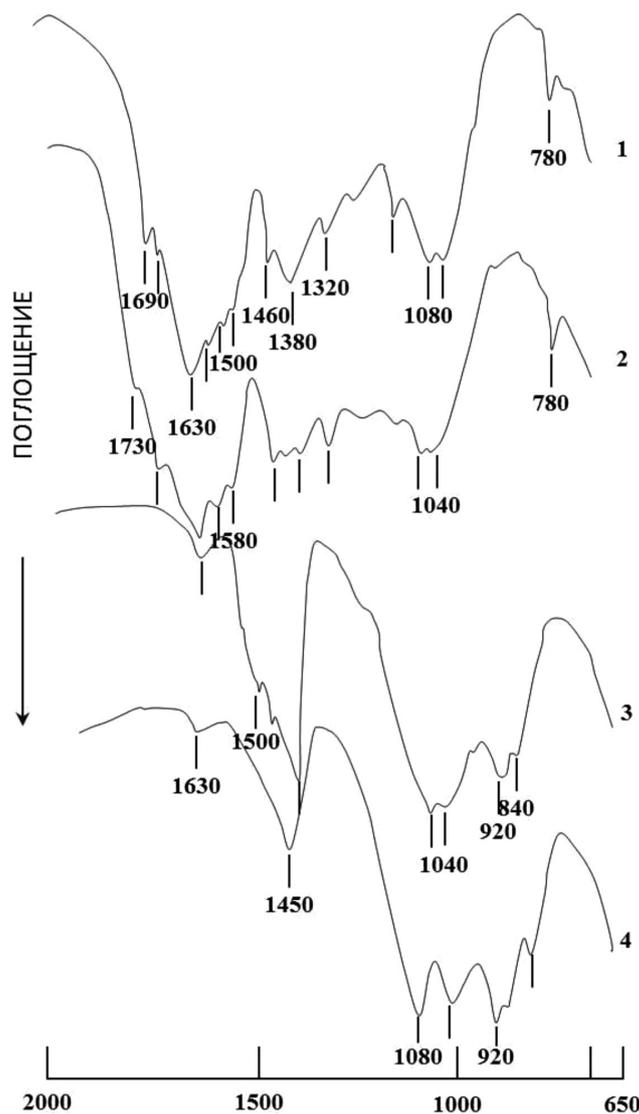


Рис. 3. ИК-спектры поглощения исходных (1) и остатков после горения табака при различных температурах 520 (2), 1020 (3) и 1270 К (4)

Кроме того, были получены также РФЭ-спектры линии C1s ($E_{\text{св}} = 284 \text{ эВ}$) для остатков табака с различной товарной сортностью после пиролиза при $T = 1270 \text{ К}$ (рис. 2). Обнаружено, что в остатках табака I сорта интенсивность линии C1s по сравнению с интенсивностью линии C1s III сорта примерно в 3 раза меньше. Это указывает на уменьшение количества смолы в остатках табака после пиролиза по мере улучшения его качества. Обнаруженная корреляция между концентрацией углерода [C] в остатках табака и товарной сортностью может быть использована для определения его качества.

На рис. 2 приведены также спектры линии C1s ($E_{\text{св}} = 292 \text{ эВ}$) для CO_2 в остат-

ках табака I и III сортов после пиролиза при $T = 1270 \text{ К}$. Прослеживается антибатная зависимость между количествами образовавшихся смол и углекислым газом, что согласуется с результатами как химического, так и газохроматографического анализа [8].

Структурные изменения, происходящие в табаке после пиролиза, также поэтапно прослеживались по ИК-спектрам. С этой целью получены спектры остатков табака после его пиролиза при температурах 520, 1020 и 1270 К в диапазоне $2000\text{--}650 \text{ см}^{-1}$, которые приведены на рис. 3. Сравнение этих спектров со спектрами исходных образцов и между собой показывает, что процесс пиролиза сопровождается молекулярно-

структурными изменениями, так как спектры сильно трансформируются. С увеличением температуры пиролиза табака интенсивное изменение наблюдается в области 1800–1200 см⁻¹ и начиная с температуры 520 К происходит перераспределение интенсивностей полос, характеризующих алкалоиды и смолистые вещества (кривая 2). При температурах 520 ≤ T ≤ 1020 К (кривая 3) пиролиз сопровождается сначала частичным, а потом полным деструктивным окислением углеводов, углеводородов и алкалоидов и их улетучиванием (карбонилсодержащие C=O в интервале 1750–1700 см⁻¹), C=C и N=C групп (1690–1500 см⁻¹) в ароматических циклах, а также образованием смолистых вещества, в состав которых входят полициклические ароматические углеводороды. Как известно, полосы с частотами 1630, 1580 и 1500 см⁻¹ характерны для ароматического кольца, а полоса при 1450 см⁻¹ относится к колебанию скелета C-C [9].

Как видно из рис. 3, по мере повышения температуры пиролиза до T ≥ 1020 К интенсивности этих полос постепенно уменьшаются, а при T ≥ 1270 К в спектре обнаруживается только слабая асимметричная широкая полоса при 1450 см⁻¹ и сравнительно сильная полоса с максимумом при 1080 см⁻¹, которая относится к гетероциклическим ядрам. Спектры показывают, что зольные остатки при T = 1270 К в основном состоят из высокомолекулярных веществ, имеющих преимущественно циклическую структуру. Наличие ряда полос поглощения в области 1000–650 см⁻¹ обусловлено, по-видимому, присутствием неорганических минеральных солей.

Понятно, что более точное отнесение компонентов продукта пиролиза к определенным структурам сопряжено многими трудностями ввиду значительного перекрытия отдельных полос и сдвигов характеристических частот колебаний функциональных групп из-за сильного межмолекулярного взаимодействия в столь сложной химической системе. Однако даже такое поверхностное знакомство со спектрами остатков пиролиза табака, проводимого при различных температурах, показывает, что окисление макромолекулярных комплексов, дающих интенсивные многокомпонентные полосы поглощения, приводит к постепенному их распаду до более простых соединений – вплоть до образования карбонизированного состояния.

Таким образом, изучение процессов пиролиза и окисления табака, а также определение температурных переходов разло-

жения его компонентов с анализом состава и структуры после каждого этапа пиролиза позволяет направленно регулировать содержание алкалоидов (в частности, никотина) и смолы в табаке и провести сопоставительные оценки их качества.

Заключение

По полученным результатам можно прийти к заключению о том, что как углерод, так и кислород, в зависимости от температуры в остатках горения табака находятся в различных структурных формах. Установлено, что основные структурные изменения табачной массы, вызванные окислительными процессами, возгонкой алкалоидов и улетучиванием водорода и углерода в виде их оксидов происходят в температурном интервале 520–1020 К, а при температуре 1020–1270 К зольные остатки содержат высокомолекулярные смолистые вещества, преимущественно циклической структуры.

Список литературы

1. Гамов Г.А., Смирнов Н.Н., Александровский В.В., Шарнин В.А. Термическое разложение жидкости для электронных сигарет по данным ИК-спектроскопии // Известия высших учебных заведений; серия: химия и химическая технология. 2017. № 60 (2). С. 7–12.
2. Шкидюк М.В., Гвоздецкая С.В. Исследование качественных показателей нетабачных никотинсодержащих смесей для кальяна: потребительские характеристики и содержание никотина // Журнал новых технологий. 2021. Т. 17. № 2. С. 77–83.
3. Wei X.N., Liu Y., Tang Y.L. Nicotine content of tobacco leaf estimated by UV-spectrum. 4th International Conference on Agricultural and Biological Sciences. 2018. V. 185. P. 012017. DOI: 10.1088/1755-1315/181/1/012017.
4. Zonghua Q., Quan W., Shanshan L. etc. TGA-FTIR study of the pyrolysis and combustion of Montmorillonite-Tobacco mixtures. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2017. Vol. 17. No. 9. P. 6423–6432.
5. Юдин А.Л., Севостьянов О.Г., Колесников Л.В. Оценка температуры и времени горения по исследованию обугленных остатков древесины // Доклады междунар. конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9)», посвящ. 50-летию Кемеровского гос. университета. Кемерово, 2004. Т. 11. С. 257–260.
6. Bruce T., Tomson B.M. Real-time Fourier transform-infrared analysis of carbon monoxide and nitric oxide in side stream cigarette smoke. Applied Spectroscopy. 2016. Vol. 60. No. 3. P. 272–278.
7. Zhang Q.J., Tian K.D., Li Z.H., Lyu Y.Q., Xiong Y.M., Min S.Q. A study of recognition of tobacco aroma style using near infrared spectroscopy. Modern Instru. Medi. Treat., 2014. Vol. 20. Issue 4. P. 66–74.
8. Писклов В.П., Кочеткова С.К., Пережогина Т.А., Еремина И.М. Содержание смолы и никотина в дыме сигарет в условиях естественного курения // Научное обеспечение производства и промышленной переработки табака. 2004. Вып. 176. С. 172–177.
9. Hatsukami D.K., Heishman S.J., Vogel R.I. et al. Dose-response effects of spectrum research cigarettes. J. Soc. Res. Nicotine Tob, 2013. Vol. 15. Issue 6. P. 1113–1121. DOI: 10.1056/NEJMsa1502403.