

Раздел 1. Физика угля и горных пород

УДК 539.143.43:552.574

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФОРМЫ ЛИНИЙ СПЕКТРОВ ^{13}C
ЯМР/MAS, CP MAS ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ**

Алексеев А.Д., Ульянова Е.В. (ИФГП НАН Украины, Донецк),
Шпак А.П., Трачевский В.В. (ИМФ НАН Украины, Киев),
Зими́на С.В. (Технический центр НАН Украины, Киев)

З метою встановлення реальної природи викопного вугілля проведено порівняльний аналіз інформативності різних методик отримання спектрів ^{13}C ЯМР твердих тіл.

**COMPARATIVE ANALYSIS OF ^{13}C NMR/MAS, CP MAS SPECTRA
LINE SHAPE OF FOSSIL COALS**

Alexeev A.D., Ulyanova E.V., Shpak A.P., Trachevsky V.V., Zymina C.V.

In order to clarify the nature of coals a comparative analysis of informativity of different solid state ^{13}C NMR techniques was carried out.

Введение.

Ископаемый уголь – структурно и функционально неоднородная вещественная композиция. Считается, что сложная структура углей – результат генезиса растительного сырья, обусловлена исходным составом торфа (различия по типу) и условиями метаморфизма – температура, давление (различия по маркам). Обобщение совокупности накопленных данных указывает на то, что химические методы не могут быть источником однозначной информации о природе многообразия свойств углей, поскольку основаны на разрушающих уголь технологиях. Применение физических методов не разрушающего контроля, таких как ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), инфракрасная спектроскопия (ИКС) и рентгеноструктурный анализ (РСА) внесло значимый вклад в определение молекулярного и функционального состава, а также структуры углей. Первые работы по изучению свойств и структуры угля и горных пород методом ЯМР на протонах водорода были выполнены в Нидерландах [1] и в Украине [2–4]. Последующее развитие ЯМР спектроскопии угля показало, что наиболее информативной в оценке степени распределения атомов углерода между группами и фрагментами с различным его состоянием (sp^3 , sp^2 , sp) является спектроскопия ^{13}C ЯМР [5–11].

Отсутствие концепции системного анализа проявления химических и физических свойств углей сказывается на возможностях успешного вовлечения угля в техногенез. Это послужило мотивацией настоящего исследования.

Состояние вопроса.

Первые спектры ^{13}C ЯМР/MAS, полученные на спектрометрах с напряженностью магнитных полей 1,4–2,3 Тл (15–25 мГц), содержали два слабо разрешенных сигнала, обусловленных алифатическими и ароматическими углеродосодержащими фрагментами. При появлении спектрометров ЯМР с возможностью реализации многоимпульсных последовательностей и фурье-преобразования предприняты попытки качественной оценки по данным ^{13}C ЯМР содержания ароматических и алифатических атомов углерода [5]. Практически все последующие работы по ЯМР/MAS углей посвящены определению двух характеристик – ароматичности (f_a) и алифатичности (f_{al}) [6–10].

Совершенствование техники ЯМР спектроскопии в твердых телах позволило улучшить качество спектров (соотношение сигнал/шум и разрешение), достичь сужения линий и, благодаря этому, получить достаточно четкое разделение сигналов. Однако использование криомагнитов и методик вращения образцов под магическим углом выявили усложняющие эффекты: наложение на реальные сигналы спутников вращения, а также наличие в спектре сигналов атомов углерода, входящих в состав материалов роторов (оргстекло, эбонит) [6–9]. Такие явления затруднили как количественную, так и качественную интерпретацию спектров. В настоящее время в качестве материалов для роторов используются двуокись циркония, нитрид бора и другие материалы, не содержащие атомов углерода.

В работах [10,11] проведено исследование ряда углей (от торфа до полуантрацита) с попыткой оценить относительное содержание ароматических, алифатических [10], а также фенольных, карбоксильных и спиртовых групп (соответствующие параметры f_a , S_{ox} , f_{CO_2H} и f_{COH} несут информацию о состоянии атомов углерода в углях разных марок) (рис. 1) [11].

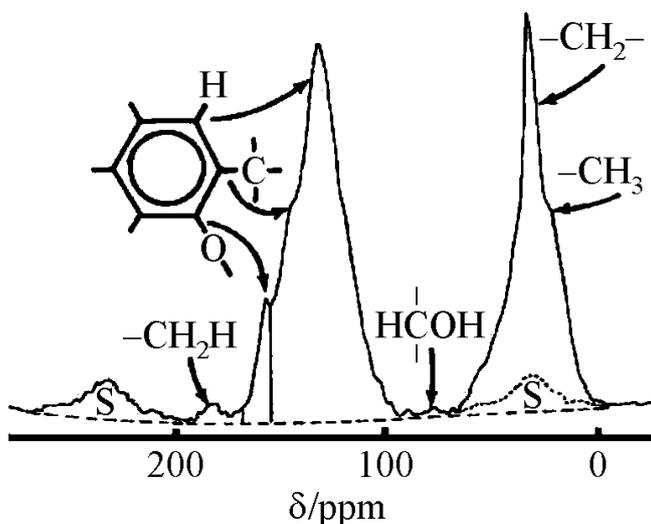


Рис. 1. ^{13}C ЯМР спектр новозеландского угля, скорость вращения ротора 12 кГц, полоса C – спутник [11]

В тоже время использованный авторами [10,11] режим съёмки (скорость вращения ротора ≤ 12 кГц) обусловил получение спектров, выделение информации из которых затруднено суперпозицией полезных сигналов и сателлитов.

Для устранения влияния боковых полос (сателлитов) предложена техника тотального подавления боковых полос – TOSS [12]. Для разделения различных типов ароматического и алифатического углерода применяется также метод биполярной дефазировки (DD) [10,12,13], который позволяет селективно подавлять взаимодействие ядер атомов углерода ^{13}C с окружающими его протонами и дает возможность разделять сигналы CH_3 , CH_2 , CH и не-протонированных атомов углерода. Однако техники TOSS-DD не находят широкого применения, так как также приводят к искажению реальной формы линии ^{13}C ЯМР спектров.

Таким образом, спектры ^{13}C ЯМР образцов, снятые в разных режимах, обычно не поддаются прямому сопоставлению, поскольку при реализации различных методик атомы углерода даже одной природы вовлечены во взаимодействие с радиочастотным многоимпульсным излучением в различной степени, по этой причине результаты выполненных измерений недостаточны для статистически достоверной идентификации углей. Отработка методики получения первичного спектра, неискаженного в процессе обработки временного спектра (спада свободной индукции, FID) является актуальной задачей.

Эксперимент и обсуждение результатов.

В представляемой работе проведены исследования по информационной оптимизации методик получения ^{13}C ЯМР спектров углей разных марок (от длиннопламенных до антрацитов). В экспериментах использован многоцелевой спектрометр AVANCE-400 (Bruker, Германия).

В ходе работы спектры ^{13}C ЯМР с применением техники вращения под магическим углом (MAS) снимались по трём методикам: без подавления компонент сверхтонкой структуры за счет проявления взаимодействия с протонами; со спиновой развязкой от протонов; с применением кросс-поляризации.

Образцы углей помещались в ZrO_2 – ротор с диаметром 4 мм. Спектры наблюдали на частотах 100,61MHz и 400,13MHz (^{13}C и ^1H соответственно). Основные приборные параметры эксперимента имели следующие значения: для методики MAS – длительность импульса составляла 4 мкс, задержка между импульсами 40, 60, 300 с, ширина спектрального окна (SW) – 50000 Hz, количество точек в спектре – 16 K, уширение спектральной линии (LB) – 50 MHz, количество сканов (накоплений) – от 1024 до 3072. В методике CP/MAS контактное время кросс-поляризации составляло 1–4 мс, длительность задержки между импульсами – 4 с, остальные параметры не изменялись. Химические сдвиги (м.д., ppm) определены относительно сигнала тетраметилсилана.

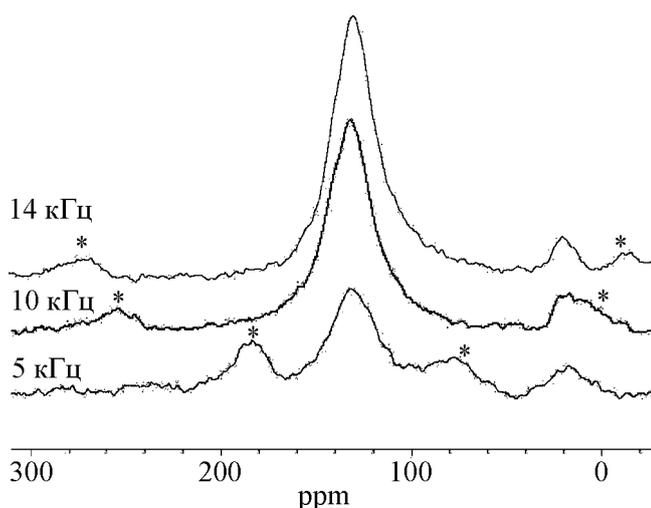


Рис. 2. Зависимость спектров ^{13}C ЯМР/MAS угля (шахта «Скочинского») от скорости вращения образца; * – сателлиты

Опытным путём установлено, что изменение скорости вращения ротора определяет положение сателлитов и оптимальной является скорость 14 кГц. При вращении ротора с другой скоростью (5, 12 кГц) наблюдалась суперпозиция информативных сигналов и сателлитов (рис. 2).

При скорости вращения ротора равной 14 кГц сателлиты наблюдаются в спектре за пределами области полезных сигналов. Продолжительность задержки между импульсами подбиралась с учетом времени полной релаксации атомов в составе разных фрагментов структуры угольной матрицы и составляла от 30 до 300 секунд. Оптимальным значением этого параметра ЯМР для образцов углей оказалось – 60 секунд.

В спектрах, полученных с использованием одноимпульсной последовательности на частоте 100,61 МГц в режиме накопления, наблюдалось два уширенных частично перекрывающихся сигнала. С целью сужения сигнала применена методика получения ЯМР спектров со спиновой развязкой от протонов, которая выявила ряд линий в области 0÷200 ppm. Согласно полученным таким образом спектроскопическим данным, а также используя известные корреляции (рис. 3) можно идентифицировать атомы углерода различной функциональной принадлежности [14].

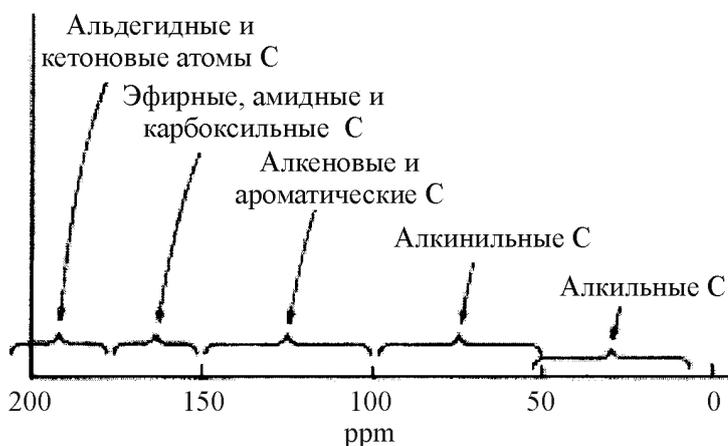


Рис. 3. Диапазон значений химических сдвигов сигналов ЯМР ^{13}C атомов углерода в составе углей [14]

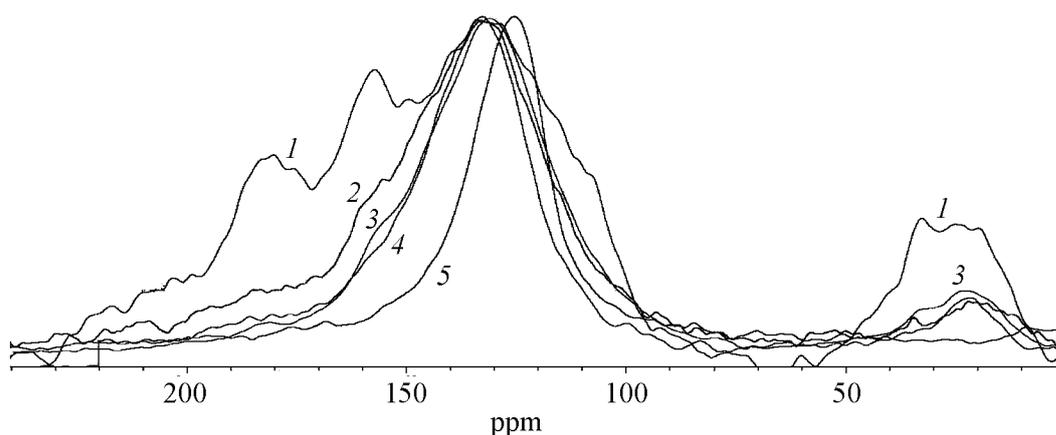


Рис 4. Спектры ^{13}C ЯМР/MAS углей разной степени метаморфизма: 1 – бурый уголь; 2 – марка Д (шахта Трудовская); 3 – марка Г (шахта Абакумова); 4 – марка Ж (шахта Засядько); 5 – марка А (шахта «2, 2-бис»)

Такого рода эксперименты до накопления спектров с оптимальным отношением сигнал/шум являются продолжительными во времени. Полученные результаты для пяти марок углей представлены на рис. 4. Время накопления спектров с одинаковым соотношением сигнал/шум пропорционально содержанию атомов углерода в составе генетического ряда образцов (от бурого угля и до антрацита). Оно дополнительно увеличивалось при распределении атомов углерода между разными формами его состояния (по функциональному признаку и соответственно разным параметрам ЯМР).

Спектры, полученные с применением методики спиновой развязки, показали также, что для спектров образцов всех марок угля (кроме бурого) характерным является обнаружение линий с δ 150, 135, 120 и 21 ppm. Интегральная интенсивность сигнала атомов алифатического углерода уменьшается с ростом степени метаморфизма и для антрацита сигнал в этой области практически не наблюдается, так же как и сигналы атомов углерода карбонильных ($=\text{C}=\text{O}$), карбоксильных ($-\text{COO}-$) и фенольных групп ($\equiv\text{C}-\text{OH}$), а интенсивность сигнала атомов ароматического и других атомов углерода с sp^2 -гибридизацией атомных орбиталей возрастает.

Соотношения интегральных интенсивностей отдельных фрагментов спектров с определенной степенью достоверности могут использоваться для количественной оценки содержания фрагментов $\equiv\text{C}-\text{H}$ различной природы. Исходя из полученных результатов, сделана попытка определения содержания и распределения атомов (% атомн.) углерода между разными функциональными группами (табл. 1).

Сравнивая образцы угля, характеризующиеся разной степенью метаморфизма, можно наблюдать уменьшение доли как атомов углерода, связанных с атомами кислорода в группах $\text{C}=\text{O}$, COO^- , $\text{C}-\text{O}$ (ароматических и алифатических), так и атомов углерода в составе разного типа алкильных групп.

Таблица 1.

Относительное содержание атомов углерода по функциональной принадлежности

δ , ppm	Бурый уголь	Шахта «Трудовская»	Шахта «Абакумова»	Шахта «Засядько»	Шахта «2, 2-бис»
200	8,58	2,08	–	–	–
180	10,38	7,0	3,3	–	1,8
157	15,11	17,9	9,3	19,5	2,5
144	1,0	10,8	–	3,6	4,6
135	8,03	15,9	16,3	22,5	4,0
130	12,65	5,08	39,87	22,9	37,0
120	3,4	18,8	16,6	18,3	50,2
110	12,78	11,74	3,93	–	–
100	2,8	3,2	–	4,4	–
92	1,4	–	1,0	0,7	–
79	–	–	1,0	0,7	–
49	2,57	0,7	–	–	–
39	7,04	0,2	–	0,6	–
32	6,86	4,0	3,3	4,7	–
22	5,4	2,6	3,4	2,1	–
17	3,4	–	2,0	–	–

Для предметного рассмотрения структурных аспектов и адекватного моделирования молекулярного состава углей важной с точки зрения расширения числа альтернативных механизмов формирования угольных композиций является аналогия спектров ^{13}C ЯМР (CP/MAS) образцов угля средней степени метаморфизма и вещества (β -каротин), выделенного из природной композиции (рис. 5, табл. 2).

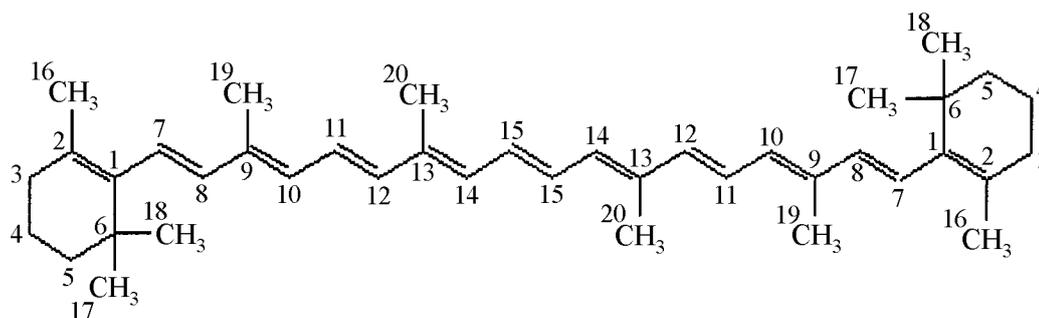


Рис. 5. Структурная формула β -каротина.

Таблица 2.

Параметры ЯМР ^{13}C спектра β -каротина

атом С	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
δ , ppm	138	129,3	33,2	19,4	39,8	34,4	126,7	137,8	136	130,8
атом С	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
δ , ppm	125,1	137,3	136,4	132,4	130	21,7	29	29	12,8	12,6

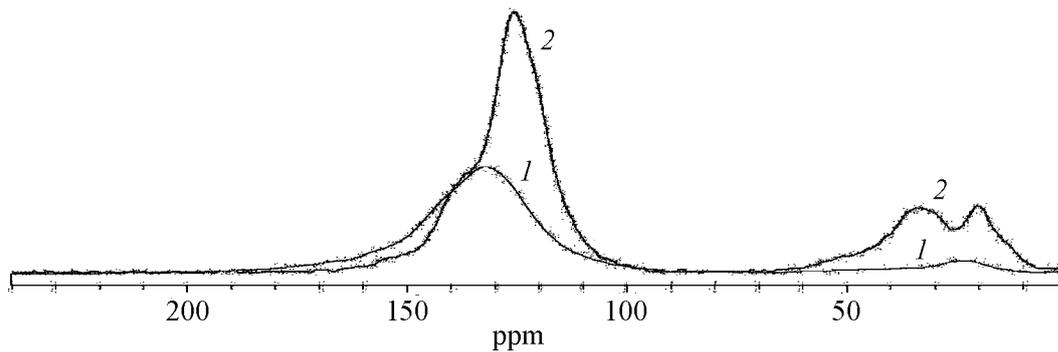


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{13}C MAS (1) и CP/MAS (2) угля (шахта Кирова)

С целью обеспечения рациональной продолжительности эксперимента предпочтительным оказалось использование методики с кросс-поляризацией (CP/MAS). Тем более, что метод ЯМР ^{13}C CP/MAS предоставляет возможность получения дополнительной информации (рис. 6).

Как видно из рис. 6, при использовании этой методики стремительно возрастает (в 2 и 10 раз соответственно) интегральная интенсивность сигналов в области спектра ^{13}C ЯМР для линий как атомов углерода с sp^2 -гибридизацией (ароматические и сопряженноцепные фрагменты – 120, 125, 135, 150 м.д), так и с sp^3 -гибридизацией (алифатические фрагменты – 21, 32, 37 м.д.).

По-видимому, такое явление обусловлено наличием в вещественной композиции угля связей C–H, отличающихся при дефиците водорода (соотношение C/H = 0,7–0,8) высокой лабильностью, то есть возникновением структурных ситуаций с одновременной принадлежностью атомов водорода как минимум двум полисопряженным цепям. Такая структурная делокализация протонов объясняет отсутствие соответствующих линий в спектрах ЯМР/MAS и обнаружение поглощения в случае переноса поляризации протонов на атомы углерода, попадающие в зону их влияния.

Таким образом, для корректной интерпретации данных ЯМР спектроскопии и установления реальной природы углей необходимо обобщение информации, выделенной с применением различных экспериментальных методик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ван-Кревелен Д.В., Шуер Ж. Наука об угле. –М.: Мир. – 1960, 604 с.
2. Алексеев А.Д., Брехунец А.Г., Журавлев В.И., Манк В.В., Яровая Л.И. Исследование гидродинамических свойств горных пород с помощью ЯМР // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых АН СССР. – 1970. – №2. – С. 11–15.
3. Алексеев А.Д., Поляков Н.С. Работы институтов АН УССР по проблеме «Выбросы угля, породы и газа». Доклад на симпозиуме по вопросам борьбы с выбросами угля породы и газа на шахтах. Европейская экономическая комиссия по углю ООН, г. Донецк. – 1974. – С. 3–10.

4. Алексеев А.Д., Кривицкая Р.М., Пестряков Б.В., Сереброва Н.Н. Исследование адсорбции воды ископаемым углем методом ЯМР // Химия твердого топлива. – 1977. – №2. – С. 94–97.
5. Vander Hart D.L., Retcofsky H.L. Estimation of coal aromatic ties by proton-decoupled carbon-13 magnetic resonance spectra of whole coals// Fuel. – 1976. – Vol. 55 (3). – P. 202–204.
6. Deno N.C., Curry K.W., Greigiger B. A., Jones A.D., Keegan K.R., Rakitsky W.G., Richter C.A., Minard R.D. Linear alkane chains in coals // Fuel – 1981. – Vol. 60 (3). – P. 210–212.
7. Ohtsuka Y., Nozawa T., Tomita Y., Hatano M. Application of high-field, high-resolution ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy to the structural analysis of Yallourn coal // Fuel. – 1984. – Vol. 83. – p. 1363–1366.
8. Nowman R.H., Sim M.N., Johnston J.H., Collen J.D. Comparison of aromaticity and phenolic content as parameters for characterization of coal by ^{13}C n.m.r. spectroscopy // Fuel. – 1982/ –Vol. 67. –p. 420–425.
9. Алексеев А. Д., Сереброва Н. Н., Ульянова Е. В., Прошко В. Я. Спектры ^{13}C ЯМР высокого разрешения ископаемых углей // ДАН УССР. – 1987. – № 3. – с. 3–6.
10. Straka P., Brus J., Endrysova J. Solid-State NMR Spectroscopy of Ostrava-Karvina Coals // Chem Pap – 2002. –Vol. 56 (3). – P. 182–187.
11. Suggete R.P., Dickinson W.W. Carbon NMR of coal: the effects of coal type and rank // Coal Geology. – 2004. –Vol. 57. – P. 1–22.
12. Русьянова Н.Д. Углекимия. – М.: Наука, 2003. – 317 с.
13. Alia M., Lippmaa E.P. // Chem. Phys. Lett. – 1976. – Vol. 37. – № 2. – P. 260–267.
14. Fessenden R.J., Fessenden J.C. Organic Chemistry. – 2Ed Willard Grant Press. – Boston, Mass, 1982. – P. 311–314.