

NMR ANALÝZA VÝLUHŮ ALTEROVANÝCH UHLÍ*

MICHAL PEŇÁZ, JIŘINA BOHDÁLKOVÁ
a ERVÍN KOZUBEK*Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava**e-mail: jirina.bohdalkova@vsb.cz, ervin.kozubek@vsb.cz*

Došlo dne 23.VIII.2001

Klíčová slova: NMR spektroskopie, alterované uhlí

Úvod

Sloje, ve kterých se černá uhlí v hornoslezské uhelné pánvi nacházejí, jsou v místech výskytu tzv. pestrých vrstev často „nahrazeny“ pestře zbarvenými sedimentárními horninami pocházejícími z těchto vrstev. Původní sedimentární horniny včetně uhelných slojí byly v těchto místech tepelně a oxidačně alterovány za vzniku pestře zbarvených hornin a uhelné sloje v nich uložené byly obvykle totálně destruovány. Alterovaná černá uhlí ve slojích, které se přimykají k tělesům pestrých vrstev, jsou ojedinělým přírodním fenoménem, který je nejenom zajímavý z pohledu základního výzkumu, ale jehož komplexní objasnění je velmi důležité z hlediska vlastní těžby uhlí^{1,2}.

Tato práce je součástí projektu zkoumajícího alterovaná uhlí. Cílem je pomocí NMR spektroskopie charakterizovat výluhy přírodně i laboratorně alterovaných uhlí.

Nukleární magnetická rezonance se řadí mezi spektroskopické nedestruktivní metody, přičemž jde o důležitou metodu pro studium struktury a složení látek³. Měření je možno provádět v roztoku a v tuhém stavu. Na základě ¹H a ¹³C NMR spekter lze určit molární hmotnost i strukturu molekuly neznámého uhlovodíku. Těchto schopností využívá také typová NMR analýza kapalných i tuhých produktů fosilních paliv, což jsou víceméně složitě smíšené organických sloučenin. Tento přístup vyžaduje určité předpoklady a omezení, např. odhad molekulárních vlastností paliv z výsledků typové NMR analýzy zahrnuje představa o uspořádání skeletu, která nemusí mít obecnou platnost^{3,4}.

Typová ¹H NMR analýza poskytuje rozdělení typů vodíku (protonů) ve vzorcích. Typová ¹³C NMR analýza umožňuje přímé studium rozdělení typů uhlíku^{5,6}.

Základní charakteristika ¹H NMR spektra kapalných podílů fosilních paliv spočívá v jeho rozdělení na oblast aromatických protonů (6,0 až 9,0 ppm) a oblast protonů alifatických (0,5 až 4,0 ppm). Oblast alifatických protonů je většinou rozdělena na několik dalších skupin signálů. Charakteristické rozdělení může být komplikováno dalším dělením nebo překrytím pásů. Methylenové skupiny spojující aromatické kruhy rezonují v oblasti 3,4 až 5,8 ppm a případně mohou podstatně rozšířit alifatickou oblast spektra. Fenolické protony mohou

přispívat až do oblasti aromatických protonů (5,0 až 9,0 ppm). Oblast spektra od 1,0 do 2,2 ppm je někdy rozdělována na oblast H_β (je označení pro vodíky na druhém nepřímo navázaném uhlíku od aromatického jádra) a H_γ (označení pro protony cykloalkanů). Podobně je někdy rozdělována aromatická oblast spektra na protony příslušející monocyklickým aromatickým systémům jader (6,0 až 7,1–7,2 ppm) a protony bi- a polycyklických aromátů a heteroaromátů (7,1–7,2 až 9,0 ppm).

Charakter ¹H NMR spektra kapalných produktů uhlí (nebo podílů rozpustných v organických rozpouštědlech) je samozřejmě závislý na chemické struktuře analyzovaného vzorku. Složitější výšemolekulární produkty charakterizuje obalová křivka širokých, nedostatečně rozlišených signálů v oblasti alifatických protonů. Hlavním zdrojem případné chyby stanovení je nedokonalé rozpouštění vzorku a v neuspokojivých případech je třeba přípravu vzorku opakovat².

V ¹³C NMR spektru kapalných podílů fosilních paliv lze podobně jako v protonovém spektru rozlišit dvě hlavní oblasti – oblast uhlíků aromatických (120 až 150 ppm) a uhlíků alifatických (10 až 50 ppm). Lze tak přímo stanovit aromaticitu analyzovaného vzorku a další strukturní parametry.

Kvantitativní ¹³C NMR měření není jednoduché, protože vztah mezi integrovanou intenzitou signálů a počtem jader v rezonanci ovlivňuje řada faktorů. Problém spočívá v nízkém přirozeném zastoupení izotopu ¹³C (1,3 hm.%), jeho nízké citlivosti a použitých technikách měření. První problém se řeší opakovanou akumulací spektra a následnou Fourierovou transformací. Pro získání kvalitního akumulovaného spektra jsou rozhodující dva faktory – jaderné Overhauserovo zvýšení (NOE) a spin-mřížkový relaxační čas T₁. Při použití metody šumového dekaplingu je hodnota NOE můstkových aromatických uhlíků nižší než hodnota NOE aromatických uhlíků vázajících protony. Jev lze do určité míry snížit použitím relaxačního činidla, může však dojít ke značnému rozšíření čar a zhoršení kvalitativní analýzy. Výhodnější je technika klíčovaného dekaplingu heterorezonančního, i když se prodlužuje potřebná akumulací doba záznamu spektra^{1,2}.

Experimentální část

0,1 g vzorku uhlí bylo podrobena mechanickým úpravám (drcení, mletí, síťování, kvartace). Poté se vzorky nechaly vyluhovat v deuterovaném rozpouštědle (benzen, chloroform, butan-1-ol, aceton, tetrachlormethan, pyridin), po odstředění a odfiltrování byly na NMR spektrometru proměřeny výluhy uhlí alterovaných: přírodně a laboratorně (při teplotě 250 °C v proudu vzduchu po 4 dny).

Měření bylo prováděno na FT HR NMR spektrometru Tesla BS 587 A (Tesla Kooperativ, s.r.o., Brno). Byla použita ¹H (prostý experiment) a ¹³C sonda (metoda Inverse Gate Decoupling).

Výsledky a diskuse

V tabulce I je uvedena gravimetricky zjištěná rozpustnost vzorků přírodního alterovaného uhlí ve výše uvedených roz-

* Tato práce získala zvláštní ocenění v soutěži o cenu firmy Merck za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie 2.2.2001 v Olomouci.

Tabulka I
Gravimetrické stanovení rozpustnosti alterovaného uhlí

| Vzorek | Navážka [g] | Rozpouštědlo (20 ml) | Rozpuštěno [g] | Rozpuštěno [%] |
|--------|-------------|----------------------|----------------|----------------|
| 1 | 1,0013 | chloroform | 0,0520 | 5,19 |
| 2 | 1,0065 | aceton | 0,0598 | 5,94 |
| 3 | 1,0033 | butan-1-ol | 0,0474 | 4,72 |
| 4 | 1,0050 | benzen | 0,0492 | 4,89 |
| 5 | 1,0060 | toluen | 0,0513 | 5,09 |
| 6 | 1,0051 | tetrachlormethan | 0,0520 | 5,17 |

pouštědlech. Z ekonomických důvodů bylo gravimetrické stanovení provedeno v nedeuterovaných rozpouštědlech.

Na obr. 1 a 2 jsou znázorněna ^1H NMR spektra deuterioacetonových výluhů černého alterovaného uhlí do deuterovaného acetonu. Maxima při 2,9 ppm (viz obr. 1) a při 3,7 ppm (viz obr. 2) náležejí pulsnímu vysílači spektrometru.

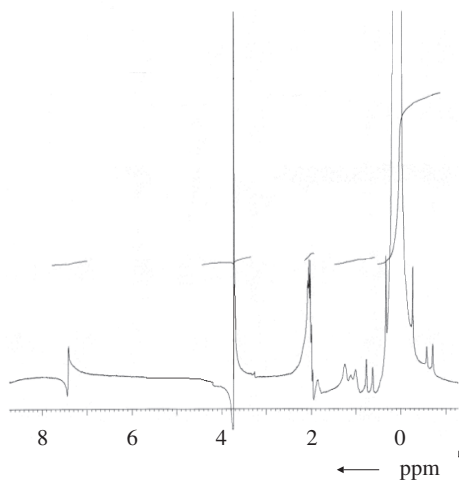
^{13}C NMR spektra téhož uhlí demonstrují obr. 3 a 4. NMR spektra potvrzují přítomnost alifatických i aromatických uho-

vodíků ve výlužích. Ostatní, v tomto příspěvku neuvedená spektra výluhů alterovaných černých uhlí, uvedené výsledky potvrzují. V souladu s tímto závěrem jsou i zde neuváděné výsledky paralelně prováděné analýzy výluhů pomocí GC-MS, při níž byly nalezeny následující látky: benzen, fenol, kyselina cyklopentanpropionová, hexadekan, 1,2-dichlortetrafluorcyklobuten, 1-butylamin, nonadekan, benzofuran, benzofurazan a eikosan.

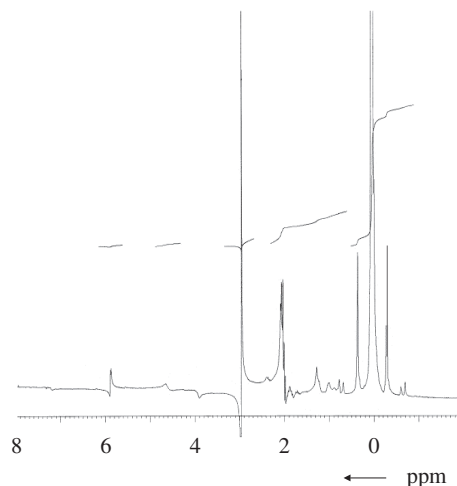
Spektra všech výluhů laboratorně i přírodně alterovaného černého uhlí vykazují podobné výsledky, z čehož vyplývá, že se při laboratorní alteraci, provedené na katedře analytické chemie a zkoušení materiálu Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava, podařilo nalézt podmínky odpovídající přírodní alteraci.

Závěr

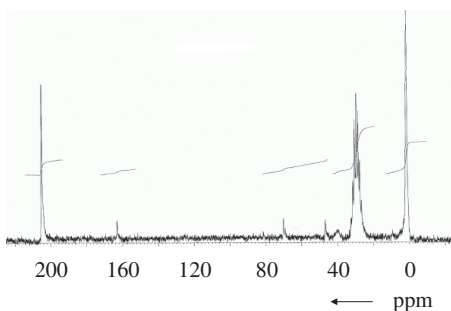
Složitost alterovaného uhlí většinou nedovoluje účinnou separaci na chemická individua. Znalost typů nebo skupin organických sloučenin v produktu je často účelnější nebo jediná možnost chemické analýzy. NMR se osvědčila jako vhodná univerzální metoda typové analýzy produktů uhlí. Relativně rychle poskytuje údaje, které lze obtížněji získat jinými metodami.



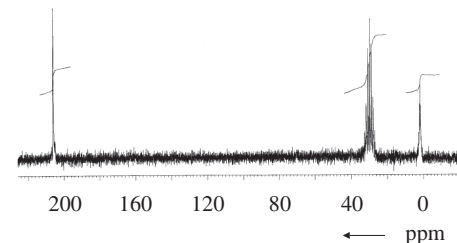
Obr. 1. ^1H NMR spektrum výluhu přírodně alterovaného černého uhlí v deuterioacetonu



Obr. 2. ^1H NMR spektrum výluhu laboratorně alterovaného černého uhlí v deuterioacetonu



Obr. 3. ^{13}C NMR spektrum výluhu přírodně alterovaného černého uhlí v deuterioacetonu



Obr. 4. ^{13}C NMR spektrum výluhu laboratorně alterovaného černého uhlí v deuterioacetonu

Ve vyluzích černých alterovaných uhlí byly nalezeny skupiny alifatických uhlovodíků, aromátů a karboxylových kyselin.

Z porovnání uvedených spekter vyplývá, že rozdíl mezi přírodně a laboratorně alterovaným uhlím je minimální.

Autoři děkují grantové agentuře české republiky (projekt 105/99/0225) za finanční podporu při řešení uvedené problematiky.

LITERATURA

1. Klika Z.: *Geochemistry of Coal from Region of the Red Beds Bodies of the Upper Silesian Basin*. VŠB – Technická univerzita, Ostrava 1998.
2. Roubíček V., Buchtele J.: *Chemie uhlí a jeho využití* (skripta). VŠB – Technická univerzita, Ostrava 1996.
3. Stůžka V.: *Instrumentální metody chemické analýzy III*,

jaderná magnetická rezonance (skripta). Nakladatelství rektorátu Univerzity Palackého, Olomouc 1982.

4. Taraba B.: *Instrumentální metody chemické analýzy* (skripta). Ostravská univerzita, Ostrava 1993.
5. Kozubek E., v knize: *Analýza organických látek v životním prostředí*, str. 88. 2 THETA, Český Těšín 1999.
6. Kozubek E., Bohdálková J., Pavlovský J.: *Proceedings of 15th NMR Valtice*, str. 33. Central European NMR Discussion Groups, Brno 2000.

M. Peňáz, J. Bohdálková, and E. Kozubek (*Department of Analytical Chemistry and Material Testing, Mining University, Ostrava*): **NMR Analysis of Extracts of Modified Coals**

The article deals with ^1H a ^{13}C NMR analysis of extracts of coals modified naturally or in laboratory. In the extracts, aliphatic and aromatic hydrocarbons and carboxylic acids were found.

Střední průmyslová škola chemická v Brně

oslaví ve dnech 14. a 15. prosince 2001

50 let své existence

Sobota 15. prosince je určena především absolventům a všem, kteří mají zájem o návštěvu a prohlídku školy.

Pro návštěvníky je připraven také bohatý doprovodný program.