

**МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ
УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА В СОСТОЯНИИ
БЛИЗКОМ К ПРИРОДНОМУ**

Розглядаються питання, пов'язані з підготовкою проб, реєстрації ІЧ- Фур'є спектрів, обробки та аналізу результатів спектрометрії вугільної речовини у твердій фазі, опираючись на теорію коливань молекул твердого тіла.

**METHODICAL QUESTIONS FTIR SPECTROSCOPY OF COAL
SUBSTANCE IN A NATURAL CONDITION.**

Questions, sample preparation, registration FTIR spectra of coal, processing and the analysis of results on the basis of the molecular vibration theory of a solid are considered.

Исследование угольного вещества в природном состоянии на атомно-молекулярном уровне, важно для постижения фундаментальных вопросов геологии, генезиса, метаморфизма угольных месторождений, метаногенерации [1]. В указанном аспекте представляют интерес прикладные задачи понимания физико-химических процессов происходящих при угледобычи на больших глубинах, таких негативных явлений как самовозгорание угля и неконтролируемые выбросы метана. Кроме того, актуально изучение реакции угольного вещества на молекулярном уровне при добычи метана из угольных пластов с поверхности земли.

Инфракрасная спектроскопия давно применяется, как информативный метод исследования молекулярной структуры угля [2, 3, 4]. Накоплен многолетний опыт в интерпретации характерных спектральных полос. Большинство проводимых исследований имеют углехимическую направленность, где основная задача – получение полезного сырья из угля путем его химического разложения на более простые и технологичные молекулярные компоненты. Поэтому углехимики традиционно имеют дело с ИК спектрами поглощения сильно растворенных углей. Это дает возможность уже на этапе подготовки пробы значительно ослабить взаимодействие между молекулами, что упрощает интерпретацию спектра. Возникающие трудности, связанные с влиянием на спектр растворителя и материала кювет, решаются применением стандартизированных методик и материалов, что позволяет добиваться хороших результатов.

Исследование угля как геологического объекта сформированного природой за миллионы лет предполагает его структурную целостность на макро-, микро- и нано- уровнях с сохранением термодинамической, тектонической и др. историй. Атомно-молекулярное состояние твердого угольного вещества значительно отличается от жидкой сильно растворенной угольной субстанции. Так же велики отличия в ИК спектрах. Поэтому здесь необходимо применение других методических подходов, лабораторных исследований угля, в которых главным принципом является минимальное воздействие на образец при подготовке пробы, на всех этапах от отбора из пласта до самого анализа.

Теоретические представления о колебаниях молекул угля

Колебания молекул минимально нарушенного угольного вещества зависят как от массы атомов и силы ковалентных химических связей между ними, так и от разнообразных сил притяжения и отталкивания нековалентной природы внутри макромолекулы и между соседними молекулами. При интерпретации ИК спектра нужно учитывать их влияние [5, 6].

К межмолекулярным или супрамолекулярным относят: ион-ионные взаимодействия (100-350 кДж/моль), ион-дипольные (50-200 кДж/моль), диполь-дипольные (5-50 кДж/моль), водородная связь или Н-связь (4-120 кДж/моль), катион- π -взаимодействия (5-80 кДж/моль), π - π -Стекинг-взаимодействия (0-50 кДж/моль) и силы Ван-дер-Ваальса (<5 кДж/моль) [7].

Указанная классификация носит во многом условный характер, но в угле в той или иной мере присутствуют все перечисленные типы взаимодействий. Их суммарная энергия значительно превышает энергию одной даже самой прочной ковалентной связи (>1000 кДж/моль). Именно вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий уголь, как твердое тело, имеет прочный молекулярный каркас.

К ключевым межмолекулярным взаимодействиям в органических веществах относится водородную связь, которую можно рассматривать как особый тип диполь-дипольного взаимодействия. Атом водорода присоединенный к электроотрицательному атому или группе, открывающий электрон, притягивается к диполю или функциональной группе. Часто в Н-связь вовлечены ОН-группы которые образуют димерные, тримерные и олигомерные цепочки. Водородная связь может привести к сдвигу $\nu(\text{OH})$ ИК частоты валентных колебаний более чем на 1000 см^{-1} в длинноволновую область спектра. Этот сдвиг сопровождается значительным расширением и усилением характерной полосы. Одной сильной водородной связи между двумя молекулами может быть достаточно для образования твердой фазы из жидкости. В сложных органических соединениях, как правило, присутствуют множество разных по силе Н-связей. Водородную связь нередко рассматривают как помеху в ИК спектре и стремятся различными способами избавиться от нее, однако оценка силы межмолекулярного взаимодействия дает важную аналитическую характеристику угольной субстанции в природном состоянии.

В целом структура угольного вещества – аморфна, с неизбежно присутствующими зонами кристалличности. Так же, как в любом реальном монокристалле обязательно существует какая-то доля, аморфных неупорядоченных структур. С ростом степени метаморфизма уровень упорядоченности молекулярной структуры возрастает. Примером природного органического кристалла является графит, генетически связанный с углем. Уголь может проявлять черты свойственные как сложным органическим молекулярным квазикристаллам так и полимерам, состоящим из повторяющихся структурных фрагментов.

В зонах кристалличности на молекулу действуют внешние квазипериодические силовые поля. При этом проявляются статический эффект поля кристалла приводящий к смещению, расщеплению и появлению новых полос из-за сдвига

энергетических уровней, снятия их вырождений и запретов на переходы. Правила отбора для ИК спектров зависят не только от симметрии атомов в молекуле, но и от симметрии ее позиции в кристалле и от симметрии структуры самого кристалла. Кроме этого, вследствие диполь-дипольного взаимодействия колеблющихся молекул возможен динамический эффект резонансного взаимодействия молекул (эффект Давыдова) из одной элементарной ячейки кристалла [8]. Может происходить либрация отдельных молекул или функциональных групп и низкочастотные трансляционные колебания кристаллической решетки.

По аналогии с синтетическими полимерами в угле как природном полимере должны проявляться характерные полосы, а возможно и целые спектральные зоны «кристалличности» и «аморфности», которые еще предстоит определить. Ярким примером характерной «кристаллической» полосы в ИК спектре полиэтилена является дублет в районе 725 см^{-1} [9].

Для точного отнесения спектральных полос и особенностей формы контуров спектральных пиков необходимо учитывать изложенные закономерности, которые непосредственно или опосредованно определяют колебательный режим молекулярной системы и соответственно вид ИК спектра.

Подготовка пробы и регистрация спектра

Максимальное сохранение атомно-молекулярной и надмолекулярной структуры угля, является главным методическим условием. Оно накладывает ограничения на выбор методов подготовки пробы и способы снятия спектров. Часто применяемый метод разбавления угля в инертном растворителе не подходит из-за сильного нарушения супрамолекулярной организации молекул. Распространенный метод калий бромного таблетирования вносит существенные искажения в спектр за счет влияния КВг и давления пресса так же не может быть рекомендован. В общем, можно утверждать, что щадящая подготовка проб для записи спектров пропускания затруднена.

Из всего многообразия современных способов регистрации ИК спектров для поставленной задачи применимы два метода основанные на использовании отраженной электромагнитной волны – диффузное рассеяние и многократное ненарушенное полное внутреннее отражение (МНПВО). Возможно применение ИК микроскопии в режиме отражения для анализа скола цельного фрагмента угля.

Способ диффузного рассеяния применяется чаще других в силу низкой стоимости соответствующих приставок к спектрометрам. Для регистрации спектров отражения в приставках диффузного рассеяния используют порошки углей. Угольное вещество является сильным поглотителем ИК лучей и доля рассеянного излучения невелика. Однако, опыт показывает, что можно получать качественные спектры отражения без смешивания образца с порошками галогенидов металлов. Приемлемые результаты получаются за счет высокой чувствительности современных ИК-Фурье спектрометров и возможности накапливать сигнал путем многократного сканирования спектра.

Необходимо определить уровень минимального возможного воздействия на метастабильный уголь, при котором не теряется полезная информация. Если

невозможно избежать влияния какого-то фактора на угольное вещество, то необходимо моделировать те спектральные изменения, к которым приводит указанное воздействие.

Так, достаточно слабого механического усилия прилагаемого при ручном размалывании частичек угля в агатовой ступке для разрыва слабых водородных связей, приводящего к выпрямлению базовой линии. При том, что структура спектральных зон в целом сохраняется, наблюдаются изменения интенсивности и формы пиков спектра и различные сдвиги частот полос в диапазоне $400 - 2000 \text{ см}^{-1}$ в сторону увеличения длины волны (рис. 1). Формальное вычитание одного спектра из другого в диапазоне $2000 - 3700 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2) дает ожидаемую гладкую кривую, на фоне которой выделяется сигнал валентных колебаний СН-групп, причем в спектре измельченного угля их интенсивность растет, что может означать высвобождение их от водородных связей с другими атомами.

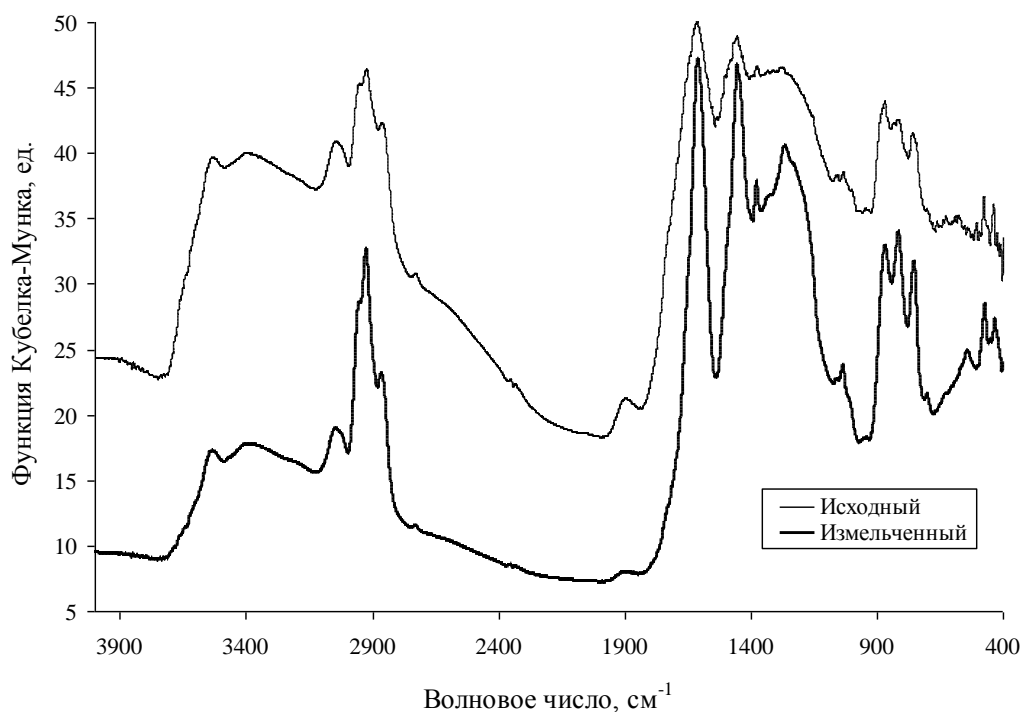


Рис. 1 – Влияние измельчения угля на форму ИК спектра в стандартном диапазоне

Аналогичным образом можно выявлять степень влияния на спектр температуры, давления, различного рода излучений и других воздействий. Подобные подходы применимы в решении задач моделирования реакции молекулярной системы на термодинамические и тектонические условия, в которых находится уголь в пласте на больших глубинах.

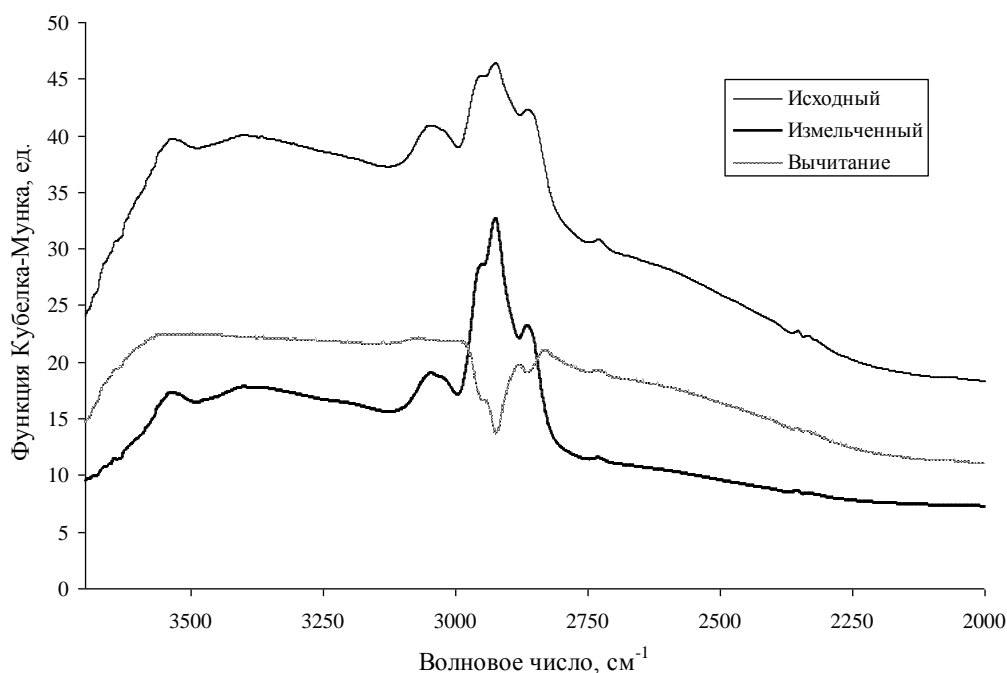


Рис. 2 – ИК спектры валентных колебаний ХН-групп до и после измельчения

Интерпретация и обработка спектров

При интерпретации ИК спектров углей важно учитывать влияние перечисленных выше факторов, которые могут приводить к значительному изменению контура спектральной кривой, смещению полос и другим эффектам. Обнаружение полосы в каком-либо частотном интервале, которую принято относить к определенной структурной группе, еще не доказывает наличие данной группы в молекуле, так как из-за сильного сдвига, наблюдаемая полоса может принадлежать совершенно другой функциональной группе. Для исключения подобных ошибок необходимо одновременно учитывать несколько пиков включая обертона и комбинированные частоты характерные для данной группы атомов. При возникновении неоднозначностей полезно отслеживание поведения найденных полос при растворении, дейтерировании, изменении температуры и других воздействиях на образец.

Полезную информацию дают так же формы контуров характерных полос и относительные интенсивности. Причем в числитель и знаменатель отношения могут входить как оптические плотности отдельных полос, так и линейные комбинации нескольких пиков [3, 10]. Однако, указание в формулах точного значения частоты не корректно, учитывая вероятные сдвиги.

Сопоставляя опубликованные ранее спектры пропускания полученные на ИК спектрометрах с последовательным сканированием и спектры отражения зарегистрированные ИК-Фурье спектрометрами, нужно принимать во внимание два обстоятельства. Первый момент связан с высокой разрешающей способностью ИК-Фурье спектров. На углях можно получить информативный спектр с разрешением 2 см^{-1} и менее, что позволяет увидеть ярко выраженные характе-

ристичные полосы которые «смазываются» в старых спектрах. Поэтому для получения формы спектральной кривой визуальной похожей с не Фурье спектрами необходимо снижать разрешение до $16-32\text{см}^{-1}$ и более.

Второй аспект – соответствие единиц измерения, проявляется в обеспечении совместимости спектров пропускания и отражения в полуколичественном анализе. Эта задача может быть решена нелинейным преобразованием спектра отражения функцией Кубелка-Мунка $(1-R)^2/2R$, где R - коэффициент диффузного отражения [11].

Широкие возможности программного обеспечения современных ИК-Фурье спектрометров, при анализе углей, особенно востребованы в математической обработке групп спектров, гибком построения базовой линии и аппроксимации спектральной кривой суммой базисных функций [12].

Выбор типа базовой линии во многом определяется искусственно в зависимости от предпочтения исследователя, возможностей программного обеспечения, простоты реализации и других причин. Провести хитроумную по форме базовую линию и за счет этого опустить все спектральные пики к частотной оси не представляет больших проблем. Важно хорошо представлять причины искривления спектра, которые могут быть разделены на две группы.

К первой относятся искажения вносимые аппаратной частью прибора – оптической системой (насыщение детектора и др.), как правило, проявляются в виде искривления спектра на краях измеряемого диапазона. Устраняется подбором режима измерения, настройкой прибора или заменой одного из компонентов оптической цепи.

Второй тип искривлений спектра связан с особенностями исследуемого вещества. Например, влиянием межмолекулярных взаимодействий и в частности водородных связей проявляющихся в наложении на спектр аномально широких несимметричных пиков (рис. 3). В этом случае применение базовой линии вполне оправданно.

Процедура приведения к базовой линии несколько модифицирует форму спектра, а тип базовой кривой определяет параметры модельных функций Гаусса аппроксимирующих спектр (табл. 1). При линейной и квадратичной базовой линии отличаются не только высота, ширина на полувысоте и площадь, но и положение центра некоторых модельных пиков. Так же изменяются относительные интенсивности пиков. Методически важно чтобы применяемый алгоритм расчета базовой линии был единообразным для всех сравниваемых образцов. Возможно установление некоего стандарта для проведения базовой линии для родственных веществ [13].

Таблица 1 – Параметры модельных пиков ИК спектра при разных базовых линиях

Тип базовой линии	№ пика	Центр, см ⁻¹	Высота, ед.	Ширина, см ⁻¹	Площадь, ед.*см ⁻¹
Линейная 1-го порядка	1	2858,9	2,03	50,76	109,5
	2	2924,2	3,23	61,82	212,3
	3	2963,5	1,38	29,90	43,9
	4	3037,2	1,44	92,74	142,6
Квадратичная 2-го порядка	1	2859,2	1,77	49,91	94,0
	2	2924,0	2,70	57,03	164,1
	3	2962,8	1,32	28,63	40,3
	4	3044,0	1,02	79,44	86,2

В большинстве анализов, базовая линия используется исключительно для выравнивания спектра. Однако, при создании гибкого алгоритма ее вычисления, форма базовой кривой несет полезную информацию о межмолекулярных силовых полях. Реальная базовая кривая в области валентных колебаний водорода можно представить в виде многочлена 5-го порядка (рис. 3). Эта функция описывает вклад Н-связей в валентные колебания водорода.

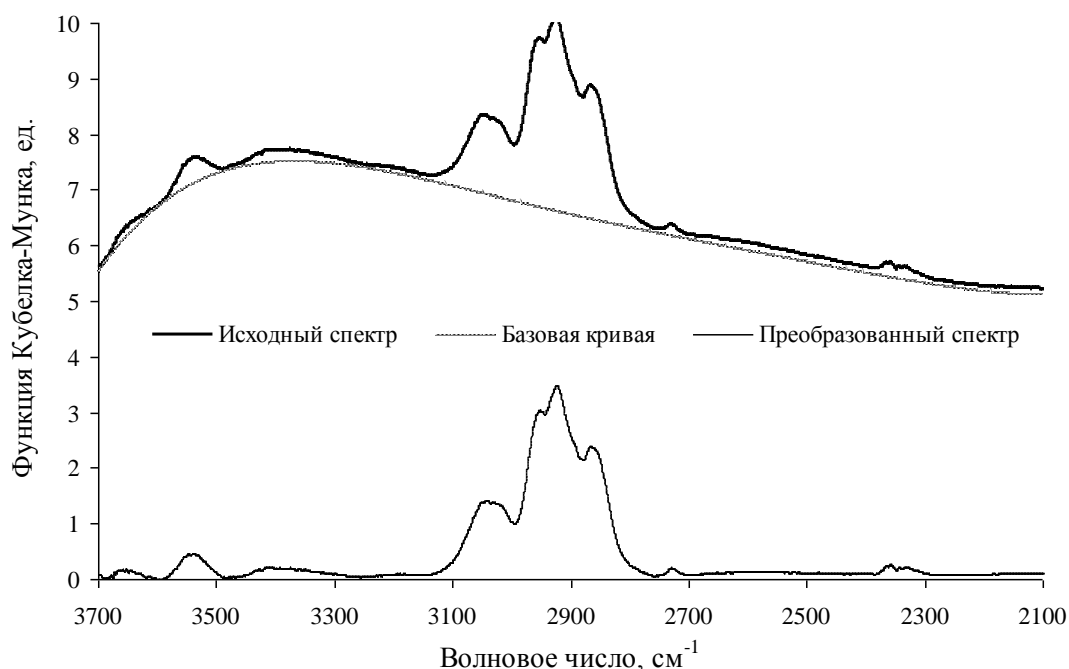


Рис. 3 – Фрагменты ИК спектров угля, исходного и приведенного к базовой линии

При проведении активных экспериментов с угольным веществом путем изменения температуры или давления возникает потребность в сравнении ИК спектров одного и того же образца до и после воздействия. Частным случаем этой не тривиальной задачи является корректное вычисление частотных сдвигов характерных полос. Решение возможно с использованием разложения базисными функциями двух сравниваемых спектров и вычисление сдвига как разницу между центрами соответствующих базисных пиков (рис. 4). Данный

подход позволяет точно установить сдвиги задаваемой моделью ограниченного количества пиков.

Многомерный статистический анализ результатов

К одним из эффективных способов исследования материи относится изучение реакции вещества на изменение внешних условий. Для определения достоверного изменения спектральных характеристик в метастабильном угольном веществе обязательно проведение серии опытов с последующим применением статистических методов анализа данных. К таким методам относится многофакторный дисперсионный анализ. В эксперименте с механическим давлением 10т/см^2 на уголь разной степени метаморфизма в двух фракциях зерен $<0,05$ мм и $0,1-0,16$ мм можно выделить три независимые переменные (факторы): семиуровневый M – марка угля, двухуровневый FR – размер фракции, двухуровневый D – давление. Три зависимые переменные (спектральные признаки): AR – степень ароматичности, CH – коэффициент перераспределения водорода, SD – сдвиг полосы $\nu(\text{CH}_3\text{as})$.

По результатам применения дисперсионного анализа видно (табл. 2), что влияние отдельно взятых факторов достоверно на все признаки и их совокупность (SUM).

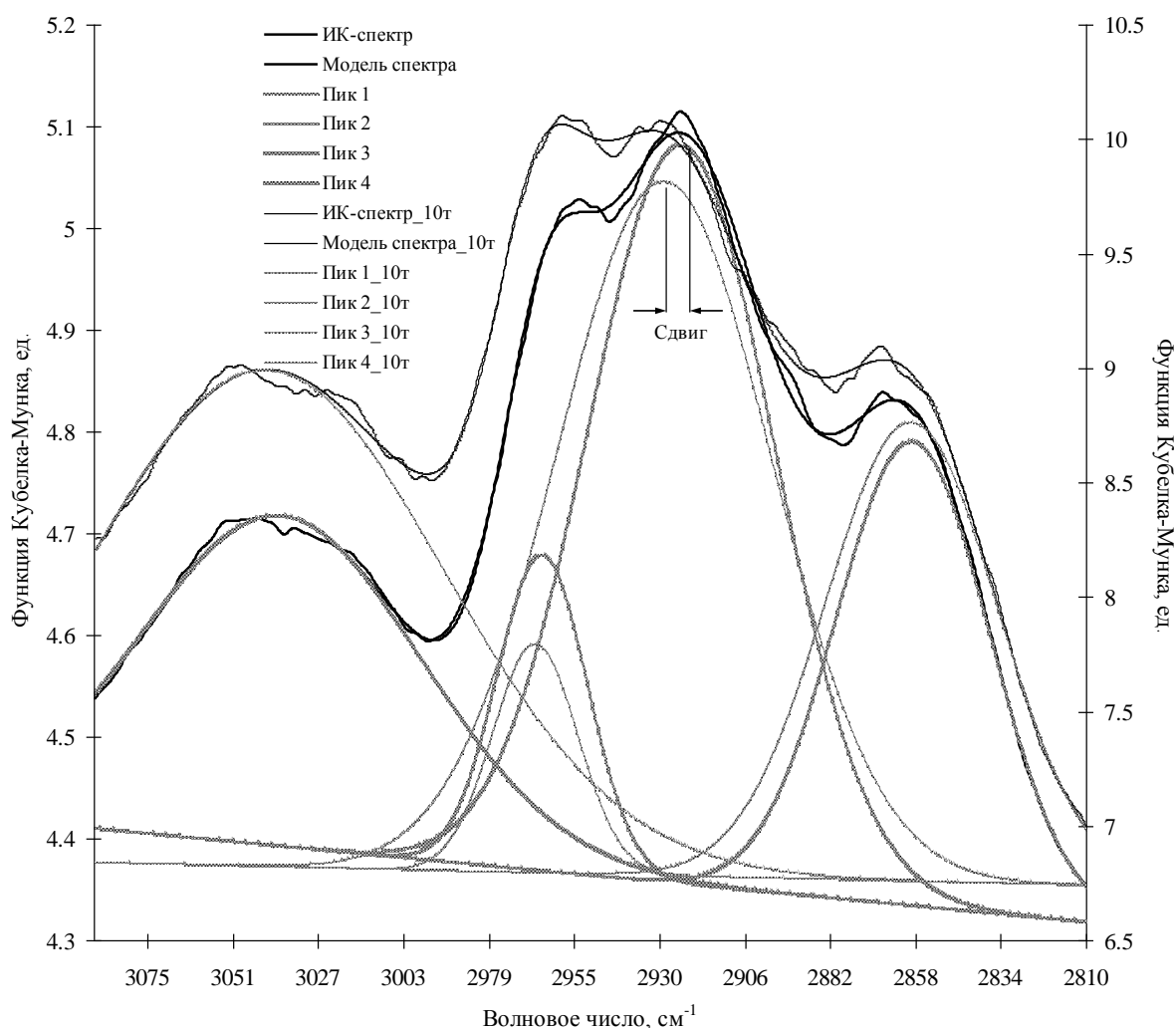


Рис. 4 – Сдвиг модельных пиков алифатических CH -групп механическим давлением

Действие комбинации из двух факторов достоверны для всех признаков кроме признака СН для комбинации факторов давления и размера фракции. К самым сильным воздействиям на коэффициент перераспределения водорода относятся фактор метаморфизма связанный с маркой угля и фактор мацерального состава связанный с размером угольной фракции. Уровень влияние давления на сдвиг более чем на порядок превосходит степень воздействия на остальные признаки.

Таблица 2 – Коэффициенты Фишера дисперсионного анализа спектральных признаков

Признаки Факторы	AR	CH	SD	SUM
M	87,64	123,30	25,33	40,14
FR	4,09	109,10	18,52	42,37
D	13,67	29,57	550,98	181,74
M*FR	3,51	10,44	3,19	4,87
M*D	2,83	4,52	25,33	7,88
FR*D	12,51	0,12	18,52	8,89
M*FR*D	1,97	3,80	3,19	2,62

Примечание: Жирным шрифтом выделены коэффициенты с уровнем значимости $p < 0,01$

Тот же массив экспериментальных данных можно рассматривать в виде системы «объект – признак», где объекты – все образцы угля, а признаки – регистрируемые в ходе эксперимента зависимые и независимые параметры. Такое представление позволяет применить R технику факторного анализа методом главных компонент с VARIMAX вращением системы координат и нормализацией данных. Т. е. определить факторную структуру признаков.

Расчеты показали, что оптимальной является трехфакторная структура (табл. 3). Всем скрытым факторам можно дать явную трактовку. Самый мощный фактор – метаморфизм, он объясняет 45,4 % дисперсии признаков, тесно связан со степенью ароматичности и обратная зависимость с коэффициентом перераспределения водорода. Второй фактор – давление, с ним связаны 26 % дисперсии признаков и изменения сдвига. Третий фактор (18,1 %) – мацеральный состав, не имеет ярко выраженных факторных нагрузок на спектральные признаки.

Таблица 3 – Факторные нагрузки на признаки

Признаки	Латентные факторы		
	Первый	Второй	Третий
M	0,936	-0,102	-0,005
FR	0,032	0,023	0,976
D	0,124	0,953	-0,061
AR	0,923	0,072	0,150
CH	-0,741	0,309	0,421
SD	-0,370	0,856	0,181
Собственное значение	2,726	1,562	1,084
Доля общей дисперсии, %	45,436	26,025	18,070

Примечание: Жирным шрифтом выделены минимаксные нагрузки из трех факторов

Аналогичные подходы разработаны для многомерного анализа спектральных данных представленных в виде кривых. Наиболее популярным является метод главных компонент (РСА) и многочисленные его модификации метод разделения кривых, нелинейный факторный анализ и другие [14]. Основная идея этих методов состоит в том, чтобы представить исходный массив данных используя новые скрытые переменные меньшего ранга. Многомерные методы анализа, позволяющие раскрыть не лежащую на поверхности дополнительную информацию, зачастую трудны для восприятия и визуализации по сравнению с традиционно применяемыми одномерными подходами, которые не всегда отражают всю полноту статистических взаимосвязей.

Выводы

Изучение молекулярной структуры угольного вещества в минимально нарушенном состоянии методом ИК-Фурье спектроскопии является перспективной задачей и требует дальнейшего развития методических приемов и методологических положений, с целью установление возможных реакций атомно-молекулярной и супрамолекулярной структуры угля на внешние воздействия.

Интерпретация ИК спектра твердофазной угольной субстанции может отличаться от трактовки характерных полос спектра того же сильно разведенного вещества в растворе. При отнесении спектральных полос угля в состоянии близком к природному необходимо учитывать влияние межмолекулярного взаимодействия, приводящего к смещению, расширению и расщеплению характерных пиков функциональных групп.

Корректная математическая обработка и многомерный статистический анализ групп ИК спектров позволяют улучшить вид спектров, повысить точность измеряемых спектральных параметров, получить дополнительную аналитическую информацию труднодоступную при традиционных подходах к расшифровке ИК спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Метаногенерация в угольных пластах / А. Ф. Булат, С. А. Скипочка, Т. А. Паламарчук, В. А. Анциферов. – Днепропетровск: Лира ЛТД, 2010. – 328 с.
2. Саранчук В. И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / В. И. Саранчук, А. Т. Айруни, К. Е. Ковалев. – К. : Наук. думка, 1988. – 192 с.
3. Русьянова Н. Д. Углекислота / Н. Д. Русьянова – М. : Наука, 2003. – 317с.
4. Гюльмалиев А. М. Теоретические основы химии угля / А. М. Гюльмалиев, Г. С. Головин, Т.Г. Гладун. – М. : МГУ, 2003. – 556 с.
5. Никониси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Никониси. – М. : Мир, 1965. – 216 с.
6. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М. : Мир, 1982. – 328 с.
7. Сид Дж.В. Супрамолекулярная химия / Дж.В. Сид, Дж.Л. Этвуд. – М. : Академкнига, Т. 1, 2007. – 480 с.
8. Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – М. : Мир, 2006. – 683 с.
9. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке. – М. : Химия, 1976. – 471 с.
10. Иванов В.П. Метод оценки химического разрушения углей и прогнозирование их физико-механических свойств на основе ИК-спектроскопии: автореф. дис. канд. техн. наук. Новокузнецк, 2006. – 21 с.
12. Бульбак Т. А. ИК-спектроскопия диффузионного отражения - обоснование корректности методики / Т. А. Бульбак, Э. В. Сокол, И. Г. Данилова. – М. : Т.2. – 2000. – С. 36 – 38.
13. Гагарин С. Г. Моделирование инфракрасных спектров мацералов / С. Г. Гагарин, Т. Т. Гладун, В. И. Фриесен, К. Г. Микаэлан // Кокс и химия. 1993. – № 4. – С. 6 – 9.
14. Иванова Л. В. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л. В. Иванова, Р. З. Сафиева, В. Н. Кошелев // Вестник Башк. ун-та. 2008. – Т. 13. – № 4. – С. 869 – 874.
14. Шараф М. А. Хемометрика / М. А. Шараф, Д. Л. Иллмен, Б. Р. Ковальски. – Л. : Химия, 1989. – 272 с.