

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-5-76-82

УДК 543.429.22:552.574

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕГИСТРАЦИИ ЭПР-СПЕКТРОВ УГЛЕЙ

## DEVELOPMENT OF A RECORDING METHOD OF COALS'S EPR SPECTRA

Никитин Андрей Павлович<sup>1</sup>,

научный сотрудник, e-mail: NikitinAndreyP@yandex.ru

Andrey P. Nikitin, researcher

Вальнюкова Анастасия Сергеевна<sup>2</sup>,

ведущий инженер, к.х.н., e-mail: Valnyukova.nastya@gmail.com

Anastasiya S. Valnyukova, engineer, Ph.D.

Фурега Роман Игоревич<sup>1</sup>,

научный сотрудник, к.ф.-м.н., e-mail: Romano-2012@yandex.ru

Roman I. Furega, researcher, Ph.D.

Созинов Сергей Анатольевич<sup>1</sup>,

ведущий научный сотрудник, к.ф.-м.н., e-mail: Sozinov71@mail.ru

Sergey A. Sozinov, researcher, Ph.D.

Исмагилов Зинфер Ришатович<sup>2,3,4</sup>,

главный научный сотрудник, чл.-корр. РАН, д.х.н., e-mail: Zinfer1@mail.ru

Zinfer R. Ismagilov, senior research officer, corresponding member of RAS, D.Sc.,

<sup>1</sup> Центр коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН, 650025, Россия, г. Кемерово, ул. Рукавишникова, 21

<sup>1</sup> AC FRC CCC SB RAS, 650025, Russia, Kemerovo, Rukavishnikova st., 21

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН (Институт углехимии и химического материаловедения), 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18

<sup>2</sup> Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS (Institute of coal chemistry and materials science), 18 av. Soviet, Kemerovo, 650000, Russian Federation

<sup>3</sup> Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28.

<sup>3</sup> T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennaya St., Kemerovo, 650000, Russian Federation

<sup>4</sup> Институт катализа СО РАН им. Г.К.Борескова, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5

<sup>4</sup> Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, Lavrentiev Ave. 5

**Аннотация:** Структурной особенностью природных углей является наличие в них парамагнитных центров, которые могут проявляться как в органической части угля, так и в продуктах термической и окислительной деструкции. Метод электронного парамагнитного резонанса позволяет изучать особенности молекулярной структуры угля в отношении характера неспаренных электронов и используется при исследовании их структуры и реакционной способности. Основными характеристиками ЭПР-спектрометра являются разрешающая способность и чувствительность. В статье рассмотрены основные факторы, влияющие на интенсивность ЭПР-сигнала и разрешающую способность прибора: диапазон развертки магнитной индукции, временная константа, времена преобразования, амплитуда модуляции и мощность СВЧ-излучения. Предложена методика по выбору оптимальных параметров регистрации спектров ЭПР углей, используя которые можно получать спектры без искажений с максимально возможной интенсивностью.

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс, парамагнитные центры, уголь

**Abstract:** The structural feature of coal is the presence of paramagnetic centers in them, which can be manifested both in the organic part of coal and in the products of thermal and oxidative destruction. The electron paramagnetic resonance method makes it possible to study the molecular structure of coal with respect to the nature of unpaired electrons and is used in the study of their structure and reactivity. The main characteristics of

the EPR spectrometer are resolution and sensitivity. The article discusses the main factors affecting the intensity of the EPR signal and the resolution of the device (magnetic induction sweep, time constant, conversion times, modulation amplitude and microwave power). Methods on the choice of optimal parameters for recording the EPR spectra of coals are proposed.

**Key words:** electron paramagnetic resonance, paramagnetic centers, coal

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) – один из методов, дающих информацию об особенностях молекулярной структуры угля в отношении характера неспаренных электронов. Данный метод спектроскопии вносит значительный вклад в исследование структуры и реакционной способности углей, который позволит целенаправленно решать практические вопросы, связанные с выбором углей и их рационального использования, а также совершенствования существующих методов глубокой переработки и обогащения.

Парамагнетизм углей определяется структурой и особенностями молекулярной организации полиароматической органической массы угля. Природные угли содержат различные типы парамагнитных центров (ПМЦ), основными из которых являются радикальные (оборванные химические связи) [1] и электронные (электроны проводимости) [2]. Возможно, что присутствие неспаренного электрона на обобществленной  $\pi$ -орбитали ассоциатов сопровождается существенным усилением межслоевых или стэкинг-взаимодействий в пределах парамагнитных микрочастиц и повышает их структурную жесткость [2].

В ходе исследования углей методом ЭПР было обнаружено, что угли в зависимости от степени метаморфизма могут иметь различные парамагнитные характеристики, а возможность выяснения природы ПМЦ углей основывается на сравнении параметров сигнала образцов с разной степенью метаморфизма [4, 5]. В углях низкой степени метаморфизма в состав углеродного скелета в основном входят ПМЦ радикального типа; в антра-

цитах – неспаренные электроны в углеродной матрице, а в углях средней степени метаморфизма – оба типа ПМЦ, суперпозиция которых определяет эффективное значение фактора спектроскопического расщепления ( $g$ -фактор). Реакционная способность углей зависит от типа ПМЦ, входящих в состав породы [6].

Ширина линии спектра ЭПР ( $\Delta H$ ) обусловлена магнитным дипольным взаимодействием, обменными силами, локальными полями, создаваемыми матрицей, а также тепловым движением. Следовательно, угли, характеризующиеся более узкими сигналами ЭПР содержат наиболее высокостабильные парамагнитные микрочастицы, которые сосредоточены в глубине структурно жестких надмолекулярных формирований. Ширина и форма резонансных линий в спектре ЭПР углей, в основном, определяются сверхтонким взаимодействием с магнитными ядрами [7].

В работе предложена методика по выбору параметров регистрации спектров ЭПР углей, позволяющих получать неискаженные линии спектра с максимальной информативностью.

#### Экспериментальная часть

Для направленного поиска оптимальных параметров регистрации ЭПР-спектров углей использовались каменные угли Кузнецкого угольного бассейна различной степени углефикации – низкометаморфизированный (уголь марки «Д») и высокометаморфизированный (уголь марки «ОС»). Средний размер частиц составлял 0.2 мм.

Исследуемые образцы взвешивались ( $m = 15.5 \pm 0.2$  мг) и помещались в ампулы из

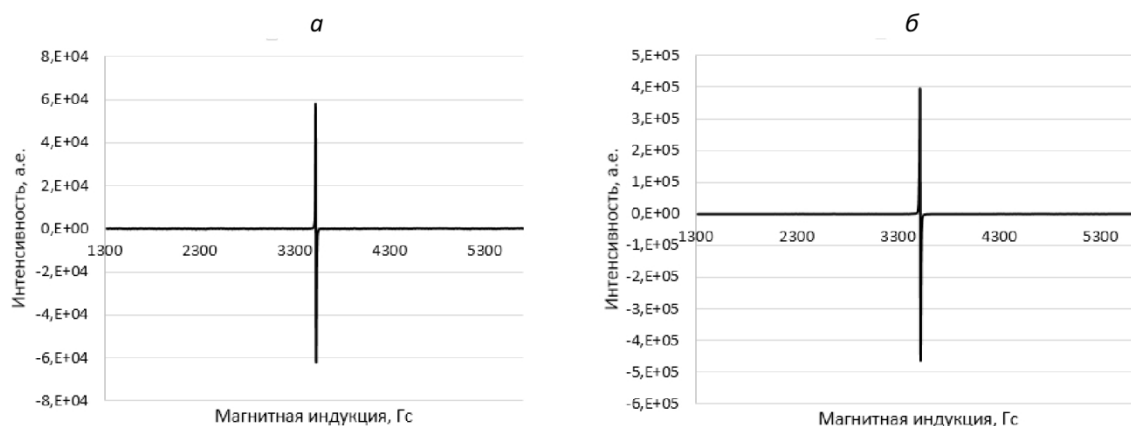


Рис. 1. ЭПР спектры каменных углей: а – марка «Д», б – марка «ОС», зарегистрированные в широком диапазоне развертки магнитной индукции

Fig. 1. EPR spectra of the coal: а - mark "D", б - mark "OS", registered in a wide range of sweep magnetic induction

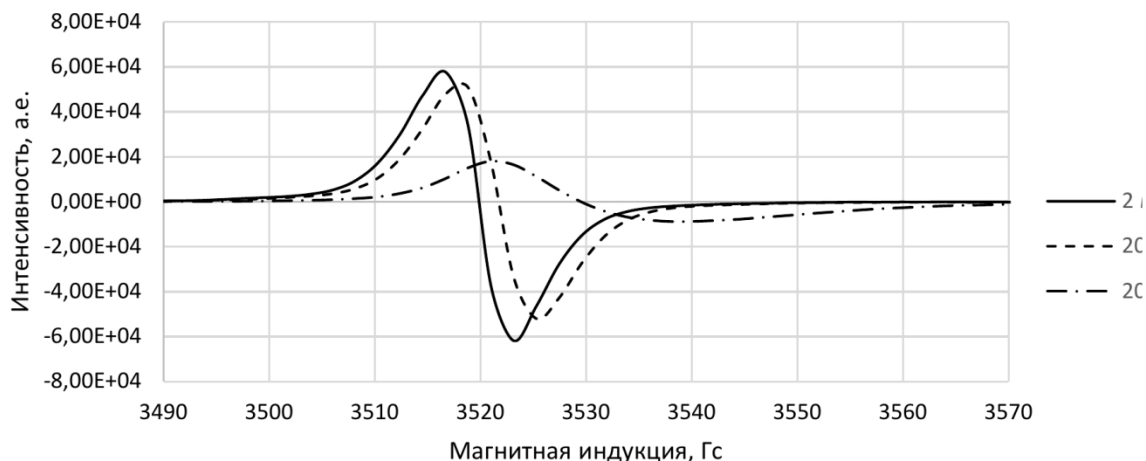


Рис. 2. Спектры ЭПР угля марки «Д», зарегистрированные при значениях временной константы, указанных в легенде

Fig. 2. EPR spectra of coal of grade "D" registered at the values of the time constant specified in the legend

сверхчистого кварца, не дающего сигналов ЭПР. Ампула с образцом помещалась в резонатор спектрометра, после чего производилась регистрация спектров ЭПР.

Спектры ЭПР регистрировались при нормальных условиях в атмосфере воздуха на спектрометре Bruker EMX 6/1 *micro* в X - диапазоне (9.5 ГГц), при развертке магнитного поля  $\Delta H = 1300 \div 5700$  Гс и  $\Delta H = 3420 \div 3620$  Гс. Значения для временной константы изменялись в пределах  $2 \div 200$  мс; амплитуды модуляции –  $1 \div 20$  Гс; величины ослабления микроволнового аттенюатора –  $0 \div 45$  Дб.

#### 1. Диапазон развертки магнитной индукции

Первичное исследование углей необходимо проводить в широком диапазоне магнитной индукции ( $H$ ), чтобы определить положение сигналов ЭПР. Для углей, наряду с ПМЦ, связанными особенностями углеродного строения, могут проявляться сигналы от различного рода неорганических примесей (ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) или адсорбированных газов ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ). Пилотная регистрация спектров ЭПР производилась при развертке магнитной индукции  $H$  в диапазоне  $1300 \div 5700$  Гс. На рис. 1 представлены полученные ЭПР-спектры углей марок «Д» и «ОС». Интенсивный пик на спектре, связан с радикальными структурами, образованными атомами углерода (положение линии  $\sim 3500$  Гс).

На обоих спектрах наблюдаются сигналы лишь от углеродных структур. Дальнейшие исследования следует проводить в более узком диапазоне развертки магнитной индукции  $3420 \div 3620$  Гс, где наблюдается единственный сигнал спектре. Это позволит получить более детальную информацию об углеродной радикальной структуре угля.

#### 2. Временная константа и времена преобразования

Время преобразования ( $t$ ) – это время, которое аналого-цифровой преобразователь проводит интеграцию в одном поле, прежде чем перейти к следующему значению поля в развертке. Общее время получения спектра зависит от времени преобразования и количества точек, на которое разбивается развертка магнитного поля, где, при определенном значении индукции, происходит регистрация сигнала. Увеличение значения  $t$  позволит разрешить интенсивные линии или увеличить сигнал от менее интенсивных, однако это может привести к значительному увеличению времени регистрации.

Временная константа прибора ( $t_c$ ) – это время задержки регистрации спектра после воздействия на него излучения. Регулировка данной величины позволит получить ЭПР-спектр с меньшим содержанием посторонних сигналов (шумов) относительно полезного сигнала. Повышение значения  $t_c$  приводит к уменьшению паразитных сигналов, однако, при этом может незначительно уменьшаться абсолютная интенсивность полезного сигнала за счет релаксационных процессов. При слишком высоком значении  $t_c$  может наблюдаться полное исчезновение сигнала от исследуемого образца [8].

Поскольку интенсивность некоторых сигналов может быть низкой, первичные спектры в широком диапазоне магнитной индукции необходимо регистрировать при малом значении временной константы прибора ( $t_c < 3$  мс) и значении времени преобразования, удовлетворяющем неравенству  $t_c < t \cdot 100$ . При подобных параметрах съемки в спектре снизится соотношение сигнал/шум, однако, это позволит зарегистрировать слабые сигналы ЭПР и выбрать наиболее информативный диапазон развертки магнитной индукции.

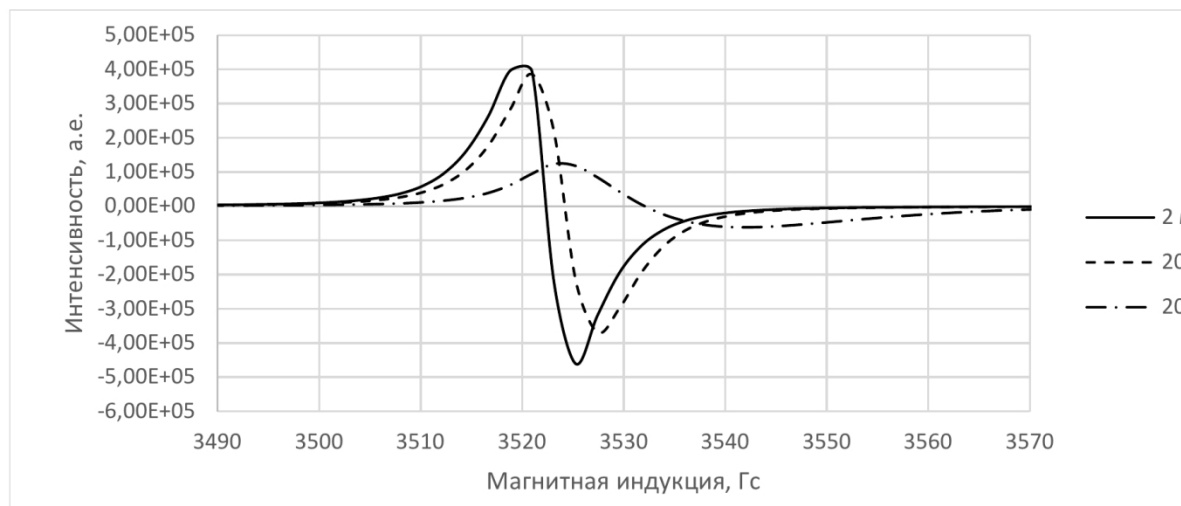


Рис. 3. Спектры ЭПР угля марки «ОС», зарегистрированные при значениях временной константы, указанных в легенде

Fig. 3. EPR spectra of coal of grade "OS" registered at the values of the time constant specified in the legend

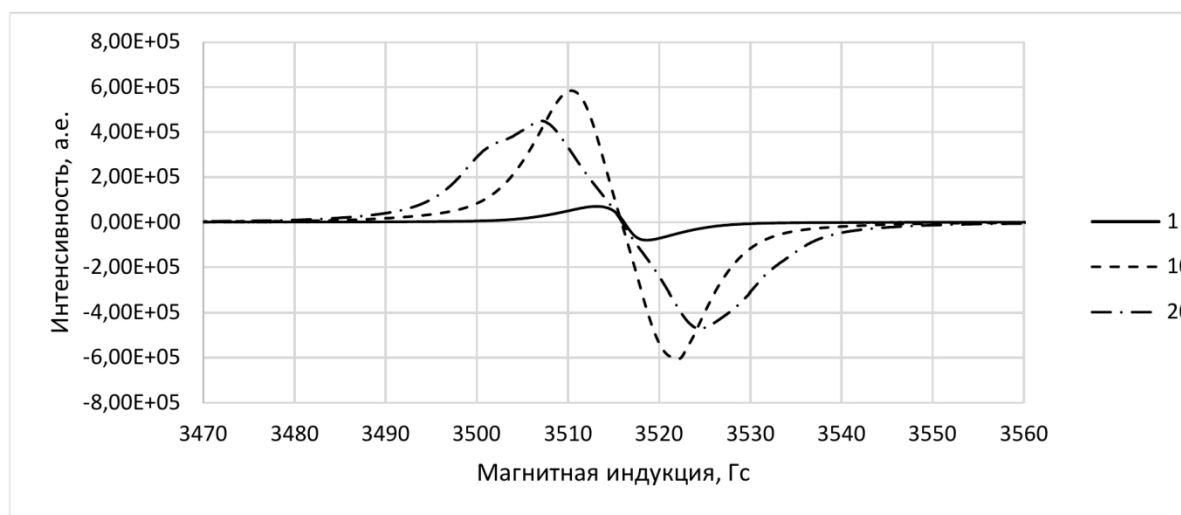


Рис. 4. Спектры ЭПР угля марки «Д», зарегистрированные при значениях амплитуды модуляции, указанных в легенде

Fig. 4. EPR spectra of coal of grade "D", registered at the values of modulation amplitude specified in the legend

Эмпирическим путем определено, что для регистрации спектров ЭПР каменных углей различной степени метаморфизма временная константа должна удовлетворять условию:  $t_c \approx 0.5 \cdot t$ . На рис. 2 приведены спектры ЭПР угля «Д» при вариации значений  $t_c$ . Спектры зарегистрированы в диапазоне развертки магнитной индукции 3420 ÷ 3620 Гс. Для удобства восприятия график выведен в более узком диапазоне.

Из рис. 2 можно сделать вывод, что при увеличении  $t_c$  изменяется форма линии и увеличивается ее асимметрия, что говорит о наличии нескольких типов ПМЦ с различным временем жизни. Аналогичная картина наблюдается для угля марки «ОС» (рис. 3).

### 3. Выбор амплитуды модуляции

Изменением амплитуды модуляции ( $A_m$ ) мож-

но повысить чувствительность и тем самым увеличить соотношение сигнал/шум, добившись при этом максимального абсолютного значения интенсивности сигнала. При регистрации спектров ЭПР в высокоамплитудном режиме, одновременно с повышением чувствительности искажается форма линии [9], что может привести к неверной интерпретации данных. На рис. 4 приведены спектры ЭПР угля марки «Д», зарегистрированные при различных значениях  $A_m$ .

Увеличение амплитуды модуляции, сначала приводит к увеличению интенсивности сигнала, а при дальнейшем увеличении изменяется форма линии – интенсивность падает, а ширина линии сильно увеличивается. Эмпирически установлено, что искажение начинается при  $A_m \approx \Delta H$ . Из этого следует, что регистрировать спектры ЭПР камен-

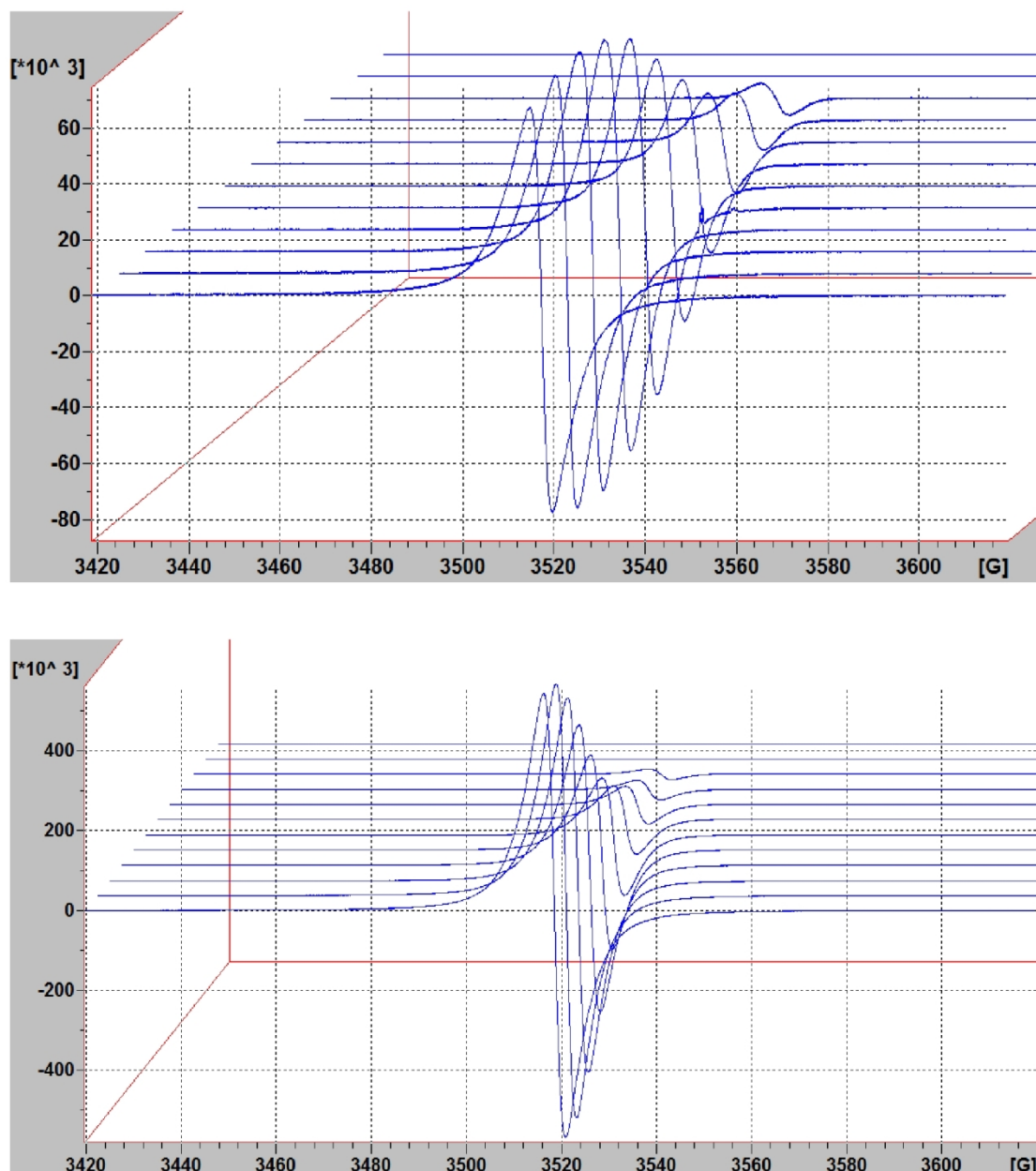


Рис. 5. Спектры ЭПР угля, зарегистрированные в диапазоне ослабления мощности СВЧ-излучения от 0 дБ (нижний спектр) до 45 дБ (верхний спектр): а - марки «Д», б - марки «ОС»  
Fig. 5. EPR spectra of coal registered in the range of microwave power attenuation from 0 dB (lower spectrum) to 45 dB (upper spectrum): a-grade «D», b-grade «OS»

ных углей необходимо в низкоамплитудном режиме:  $A_m \approx 0.2 \cdot \Delta H$ . При дальнейшем уменьшении амплитуды наблюдается уменьшение информативности спектра за счет падения интенсивности сигнала. Для каменных углей характерная ширина линии спектра находится в диапазоне  $4.5 \div 6.5$  Гс.

#### 4. Изменение мощности СВЧ-излучения

Один из самых важных параметров, который задается при регистрации спектров – мощность воздействующего СВЧ-излучения. При избыточной мощности воздействия в образце могут происходить процессы насыщения энергетических

уровней, что влечет за собой уменьшение абсолютной интенсивности сигнала, за счет того, что некоторые центры перестают поглощать энергию, так как уже находятся в возбужденном состоянии, и уширение линии за счет увеличения разности заселенностей уровней и вероятности перехода [10], что впоследствии может исказить получаемую из анализа спектра информацию.

Для предотвращения нежелательных процессов в образце с сохранением высокого уровня чувствительности необходимо уменьшить мощность воздействия, при которой наблюдается максимальный уровень сигнала, приблизительно на

Таблица. Характеристики ЭПР-спектров углей Кузбасса.

| Марка угля | Параметры регистрации спектров | $\Delta H$ , Гс | $N \cdot 10^{-19}$ , спин/г | g-фактор |
|------------|--------------------------------|-----------------|-----------------------------|----------|
| «Д»        | а                              | 7.08            | 2.348                       | 2.00321  |
|            | б                              | 5.63            | 1.553                       | 2.00366  |
| «ОС»       | а                              | 4.61            | 5.745                       | 2.00303  |
|            | б                              | 4.61            | 6.410                       | 2.00336  |

20 ÷ 25%. Минимальный шаг ослабления мощности ( $a_p$ ) излучения в аттенуаторе прибора (ЭПР-спектрометра Bruker EMX 6/1 micro) составляет 1 дБ, при этом мощность падает  $\approx 20\%$ . При низкой мощности излучения наблюдается уменьшение абсолютной интенсивности сигнала ЭПР, вплоть до полного отсутствия. На рис. 5 представлен спектр ЭПР угля марки «Д» и «ОС», при вариации воздействующей мощности.

В работе регистрация спектров ЭПР углей разной степени метаморфизма проводилась при различных наборах параметров спектрометра:

- $t = 15 \text{ ms}$ ,  $t_c = 40 \text{ ms}$ ,  $a_p^{\text{«Д»}} = a_p^{\text{«ОС»}} = 20 \text{ Дб}$ ;
- $t = 40 \text{ ms}$ ,  $t_c = 20 \text{ ms}$ ,  $a_p^{\text{«Д»}} = 13 \text{ Дб}$ ,  $a_p^{\text{«ОС»}} = 6 \text{ Дб}$ .

Набор параметров «б» является оптимальным для каждого из образцов. В обоих случаях развертка магнитного поля задавалась в диапазоне 3420 ÷ 3620 Гс и амплитуда модуляции составляла 1 Г. Основные характеристики, которые можно получить при анализе ЭПР-спектра: ширина ( $\Delta H$ ), удельное содержание ( $N$ ), значение g-фактора. В таблицу сведены данные, полученные из спектров, зарегистрированных при обоих наборах параметров.

Ширина линии для образца угля «Д» в случае «а» больше, чем полученная при оптимальных параметрах. Это может свидетельствовать о релаксационных процессах, время которых меньше временной константы. Изменение ширины линии ЭПР-сигнала привело к завышению рассчитанного значения концентрации ПМЦ. Значение  $\Delta H$  для образца угля «ОС» совпадает в обоих случаях, однако при параметрах «а» выбрано слишком большое значение ослабления, из-за чего достигалась не максимальная интенсивность сигнала. Расчет количества ПМЦ из-за этого дает занижен-

ное значение. Отсутствие оптимизации временной константы при регистрации ЭПР-спектра угля «Д» привело к сдвигу линии и ошибочному определению значения g-фактора. Аналогичный вывод следует и для угля марки «ОС».

### Заключение

Получение наиболее достоверной информации об электронной структуре углей методом ЭПР-спектрометрии возможно при соблюдении определенных условий при настройке прибора для регистрации спектров:

1. Определение положения сигнала от парамагнитных центров углеродного вещества производится при развертке индукции магнитного поля в диапазоне от 1300 Гс до 5700 Гс, где на полученном спектре определяется положения максимума интенсивности сигнала от ПМЦ.
2. Величина временной константы прибора должна соответствовать соотношению:  $t_c \approx 0.5 \cdot t$ .
3. Амплитуда модуляции устанавливается в размере  $\sim 20\%$  от максимальной ширины регистрируемого ЭПР-сигнала.
4. Мощность, подаваемого на образец СВЧ-излучения должна составлять 20 ÷ 25% от мощности, при которой наблюдается максимальная интенсивность сигнала.

Пречисленные рекомендации позволяют получить линию ЭПР-сигнала без искажений, вызванных процессами насыщения, и достоверные рассчитанные по спектру величины.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910151-9).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лосев, Б.И. Парамагнитный резонанс в ископаемых углях / Б.И. Лосев, Э.А. Былина. - Докл. АН СССР, 1959. - Т. 125, № 4. - С. 814-816.
2. Парамагнитные характеристики сернистых углей и шихт на их основе / Л.Ф. Бутузова [и др.] // Химическая технология, 2010. - с. 117-121.
3. Шкляев, А.А. Исследование методом ЭПР надмолекулярной структуры меченного медьпорфирином угля / ЖСХ, 1997. - Т. 38, №5. - 894 с.
4. Oxygen influence on EPR spectra of carbon materials / V. Stelmakh [et. all] // Polish Journal of applied chemistry, 2000. - XLIV, N 4. P. 227-234/
5. Adashkevich, S. Role of coal structure in gasdynamic phenomena / S. Adashkevich [et. all] // Polish Journal of applied chemistry, 2000. - № 2-3. - P. 139-144.

6. Попова, Л.А. Применение ЭПР - спектрометрии для изучения радикальной структуры углей в процессе метаморфизма // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2012. – № 11. – С. 94-96.
7. Анализ форм линий электронного парамагнитного резонанса каменных углей / С. Мунхцэцэг [и др.] // Вестник БГУ, 2007. – Сер. 1. – № 3. – С. 49-55.
8. Верц, Дж. Теория и практика метода ЭПР / Дж. Верц, Дж. Болтон. – Изд-во: Мир, 1975. – 406 с.
9. Пул, Ч. Техника ЭПР-спектроскопии / Ч. Пул. – Изд-во: Мир, 1970. – 557 с.
10. Блюменфельд, Л.А. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии / Л.А. Блюменфельд, В.В. Воеводский, А.Г. Семенов. – Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния АН СССР, 1962. – 240 с.

## REFERENCES

1. Losev, B.I. Paramagnitnyj rezonans v iskopaemyh uglyah / B.I. Losev, Eh.A. Bylyna . - Dokl. AN SSSR, 1959. V. 125, № 4. 814-816 pp. (rus).
2. Paramagnitnye harakteristiki sernistykh uglej i shiht na ih osnove / L.F. Butuzova [i dr.] // Himicheskaya tekhnologiya, 2010. 117-121 pp. (rus).
3. Shklyayev, A.A. Issledovanie metodom EHPR nadmolekulyarnoj struktury mechenno go med'porfirinom uglya / ZHSHKH, 1997. - T. 38, №5. 894 p. (rus).
4. Oxygen influence on EPR spectra of carbon materials / V. Stelmakh [et. all] // Polish Journal of applied chemistry, 2000. - XLIV, N 4. P. 227-234.
5. Adashkevich, S. Role of coal structure in gasdynamic phenomena / S. Adashkevich [et. all] // Polish Journal of applied chemistry, 2000. – № 2–3. - P. 139-144.
6. Popova, L.A. Primenenie EHPR - spektrometrii dlya izucheniya radikal'-noj struktury uglej v processe metamorfizma // Gornyy informacionno-analiticheskij byulleten' (nauchno-tekhnicheskij zhurnal), 2012. № 11. 94-96 pp. (rus).
7. Analiz form linij ehlektronno go paramagnitno go rezonansa kamennykh uglej / S. Munhcehceg [i dr.] // Vestnik BGU, 2007. Ser. 1. № 3. – 49-55 p. (rus).
8. Verc, Dzh. Teoriya i praktika metoda EHPR / Dzh. Verc, Dzh. Bolton. Izd-vo: Mir, 1975. 406 p. (rus).
9. Pul, CH. Tekhnika EHPR-spektroskopii / CH. Pul. Izd-vo: Mir, 1970. 557 p. (rus).
- Blyumenfel'd, L.A. Primenenie ehlektronno go paramagnitno go rezonan-sa v himii / L.A. Blyumenfel'd, V.V. Voevodskij, A.G. Semenov. Novosibirsk: Izd-vo Sib. otd-niya AN SSSR, 1962. 240 p. (rus).

Поступило в редакцию 02.11.2018

Received 02 November 2018