

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В УГЛЯХ КУЗБАССА

Е.Р. Хабибулина, аспирант 3 года обучения
Научный руководитель: З.Р. Исмагилов, член-корр. РАН
Институт углехимии и химического материаловедения
Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН
г. Кемерово

Уголь как объект изучения представляет собой сложное природное многокомпонентное вещество. Исследование экстрактов угля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) позволяет установить их качественный и количественный состав. К его компонентам также относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые являются экотоксикантами. Изучение содержания ПАУ в углях может быть актуально для определения степени токсичности сырья, продукции и атмосферного воздуха угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий [1].

Таблица 1 - Угольные пробы месторождений Кузбасса, выбранные для исследования

№ п/п	Марка угля	Месторождение	Показатель отражения витринита (R_o)
1	Д	ООО «Шахта «Грамотеинская»	0,599
2	ДГ	ООО «Шахта «Листвяжная»	0,575
3	ГЖО	ЗАО «ТопПром»	0,786
4	ГЖО	ООО «Шахта «Чертинская Южная»	0,867
5	Ж	ООО «Шахта «С.Д. Тихого»	0,939
6	К	ЗАО «Стройсервис»	1,185
7	КС	ООО «Участок «Коксовый»	1,130
8	КС	ООО «Участок «Коксовый»	1,314
9	ОС	ООО «Участок «Коксовый»	1,425

Для исследования выбраны пробы различных марок угля Кузнецкого угольного бассейна, представляющие почти полный ряд метаморфического превращения (Таблица 1).

Для определения изменений, происходящих в структуре углей различной степени метаморфизма, были сняты спектры высокого разрешения ^{13}C в твердом теле методом ЯМР-спектроскопии (Bruker Avance III 300 WB). Химические сдвиги указывались относительно тетраметилсилана. На спектрах ^{13}C -ЯМР исследуемых угольных образцов присутствуют максимумы поглощения соединений углерода (Таблица 2). Определялась относительная доля каждой группы углеродных атомов и рассчитывалась степень ароматичности (f_a) как: $(C_{\text{Ar-O}} + C_{\text{Ar}} + C_{\text{Ar-H}})/100$.

Таблица 2 - Результаты исследования угольных образцов методом ЯМР-спектроскопии

Содержание углерода в структурных фрагментах, % отн.	Max ppm	Порядковый номер образца и марка угля								
		№1 Д	№2 ДГ	№3 ГЖО	№4 ГЖО	№5 Ж	№6 К	№7 КС	№8 КС	№9 ОС
CH ₃ –	0–25	1,68	1,59	2,61	3,99	5,78	3,67	4,7	3,52	3,82
–CH ₂ –	25–51	27,55	28,4	23,9	22,55	19,56	11,41	12,59	10,77	11,03
OCH ₃	51–67	2,03	0,97	—	0,21	—	—	—	—	—
C–O–C	67–93	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C _{Ar} –H	93–129	31,85	30,65	46,7	49,46	46,5	64,18	64,48	63,94	63,63
C _{Ar}	129–148	34,15	35,60	22,4	20,64	26,60	17,10	18,05	19,49	19,96
C _{Ar} –O	148–171	2,32	2,29	3,97	3,14	1,56	3,63	1,19	2,27	1,55
COOH	171–187	0,42	0,48	0,18	—	—	—	—	—	—
C=O	187–235	—	—	—	—	—	—	—	—	—
f _a		0,68	0,69	0,73	0,73	0,75	0,85	0,83	0,86	0,85

Примечание: «—» - не обнаружено данных структурных фрагментов, содержащих углерод.

В ряду метаморфизма угольных образцов возрастает вклад содержания углерода в структурных фрагментах от ароматических колец; пропорционально уменьшается вклад от концевых атомов алкильных фрагментов (CH₃–) и кислородсодержащих групп. Степень ароматичности возрастает.

Для определения ПАУ в исследуемых образцах, навеску угля дважды экстрагировали органическим растворителем дихлорметаном (ДХМ) в ультразвуковом поле, после чего проводили замену растворителя на ацетонитрил. Качественное и количественное определение ПАУ в экстрактах осуществлялось методом ВЭЖХ на приборе LC-20AD Prominence (Shimadzu, Япония) (Таблица 3).

Проведенный анализ, указал на наличие в углях канцерогенного вещества – бенз(а)пирена (его содержание находится в диапазоне 3,6–47,6 мкг/кг). Доминирующим представителем ПАУ является 3-ядерный фенантрен, его содержание в образцах превалирует над другими соединениями класса ПАУ.

Таблица 3 - Содержание ПАУ в пробах угля разной степени метаморфизма после экстракции ДХМ, мкг/кг

Соединения класса ПАУ	Содержание ПАУ, мкг/кг								
	№1 Д	№2 ДГ	№3 ГЖО	№4 ГЖО	№5 Ж	№6 К	№7 КС	№8 КС	№9 ОС
Фенантрен	< 6,0	14,3	86,2	50,6	33,0	204,2	199,6	103,2	124,9
Пирен	37,1	1,3	14,0	12,6	19,6	69,2	66,2	6,7	32,1
Бенз(а)антрацен	89,5	9,2	21,6	5,2	7,8	16,4	34,2	4,3	3,1
Хризен	< 3,0	< 3,0	< 3,0	17,9	11,9	62,6	59,6	32,4	28,0
Бенз(б)флуорантен	< 6,0	6,2	13,0	26,0	18,8	11,0	24,8	7,6	5,6
Бенз(а)пирен	< 1,0	3,6	24,6	6,6	4,4	< 1,0	47,6	24,3	21,4
Σ ПАУ	126,6	34,6	159,4	118,9	95,5	363,4	432,0	178,5	215,1

По результатам исследования выявлена закономерность суммарного содержания ПАУ от показателей отражения витринита (R_o), имеющая вид близкий к параболической зависимости. При этом наибольшее содержание зафиксировано для $R_o=1,185-1,310$ % [2]. С ростом стадии метаморфизма углей количество ароматических ядер и количество атомов углерода в них быстро возрастают, уменьшается удельное количество функциональных групп (что подтверждается результатами ЯМР-спектроскопии) и вследствие этого происходит сближение ароматических ядер. Эта закономерность проявляется в содержании ПАУ: при увеличении зрелости угля – увеличивается концентрация исследуемых соединений, достигая максимума для углей марок К, КС, где $\Sigma(\text{ПАУ})=363,4-432,0$ мкг/кг (Рис. 1). При дальнейшем переходе к тощим углям система становится жестко связанной и химически мало реакционноспособной, это выражается в уменьшении суммы ПАУ.

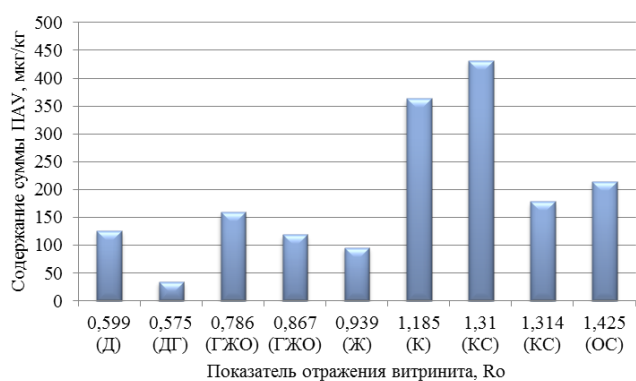


Рис.1. Зависимость суммарного содержания ПАУ в угольных образцах различной степени метаморфизма от показателей отражения витринита (R_o)

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- По данным анализа ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{13}C установлено, что в ряду метаморфизма угольных образцов степень ароматичности возрастает.
- По результатам ВЭЖХ выявлена закономерность изменения суммарного состава ПАУ при увеличении зрелости углей, имеющая вид близкий к

параболической зависимости. При этом наибольшее содержание зафиксировано для $R_o=1,185-1,310$ %.

- В пробах угля обнаружено канцерогенное вещество – бенз(а)пирен.

Список литературы:

1. Laumann, S. Variations in concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coals related to the coal rank and origin / S. Laumann, V. Micic, M. A. Kruege, C. Achten, R. F. Sachsenhofer, J. Schwarzbauer, T. Hofmann // Environmental pollution. – 2011. - Vol. 159. - P. 2690–2697.
2. Басова, Е. М. Современное состояние высокоэффективной жидкостной хроматографии полициклических ароматических углеводородов / Е. М. Басова, В. М. Иванов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2011. – Т. 52. – № 3. – С. 163–174.