

## О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НЕЙТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ СМОЛЫ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Э. Я. ИОХАННЕС

Успешное использование люминесцентного анализа в химии нефти и продуктов ее переработки естественно ставит вопрос о целесообразности использования данного метода и для исследования жидких продуктов переработки горючего сланца. Ценность этого сырья при широких масштабах сланцеперерабатывающей промышленности Эстонской ССР требует всестороннего изучения химического состава и свойств сланцевой смолы. Высокая чувствительность и специфичность люминесцентных реакций в сочетании с относительной простотой их выполнения могли бы оказать большую услугу при подобных исследованиях.

Сама возможность использования люминесцентных методов в приложении к исследованию продуктов переработки сланца до сих пор совершенно не освещена в литературе, и исследования в этой области до настоящего времени не производились. Исключением являются попытки определения в них концентрации канцерогенных веществ [1].

Цель настоящей работы заключалась в выяснении ряда основных предпосылок, которые могли бы служить руководящими при выборе рациональных направлений дальнейших исследований. Из-за отсутствия в литературе данных по люминесценции самой смолы в работе пришлось руководствоваться материалами по люминесцентному анализу нефтепродуктов [2—8]. По вопросам аппаратуры и методики использовались работы [1, 9—15].

В первой серии экспериментов, носивших чисто качественный характер, было установлено содержание в смоле большого числа разнообразных ярко люминесцирующих соединений. Люминесценция их отчетливо проявляется при возбуждении мягким ультрафиолетом (кварцевая лампа ПРК-2 с вудовским фильтром) в таких растворителях, как метиловый, этиловый и бутиловый спирты, эфир, гексан, бензол, толуол, ксилол, ацетон, хлороформ, четыреххлористый углерод и даже вода. При использовании в качестве исходного материала сырой неочищенной смолы цвет люминесценции во всех растворителях оставался приблизительно постоянным, но яркость свечения и границы концентрационного гашения были различными в различных растворителях.

Попытки хроматографического разделения люминесцирующих компонентов дали обнадеживающие результаты, подтверждающие возможность практического использования испытанного метода.

Суммарный состав неочищенной сланцевой смолы оказывается, однако, слишком сложным не только для достаточно глубокого разделения, но даже для общей оценки люминесцентной способности материала. Поэтому во второй серии опытов, где использовались уже коли-

ческие характеристики люминесценции, были подвергнуты изучению отдельные фракции нейтральной части смолы\*. Характеристика последних приведена в табл. 1.

Таблица 1

Номер фракции	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура кипения, °С	до 75	75—90	90—120	120—150	150—180	180—196	73—120	150—183	240—280
Давление	атмосферное						10 мм рт. ст.	0,5 мм рт. ст.	

Изменение группового химического состава фракций ориентировочно может быть охарактеризовано кривыми, составленными О. Эйзенем [10].

Источником возбуждения люминесценции служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-2 с фильтром УФС-2. При визуальном наблюдении цвет люминесценции фракций атмосферной перегонки (№№ 1—6) с увеличением температуры кипения меняется от бледно-синего до темно-зеленого; у вакуумных фракций (№№ 7—9) — от темно-синего до желтовато-коричневого; при переводе в раствор оттенки цвета сохраняются.

Интенсивность люминесценции бензольных растворов при тех же условиях возбуждения измерялась при помощи электронного умножителя ФЭУ-18. Зависимость интенсивности суммарной люминесценции фракций от концентрации раствора представлена на рис. 1.

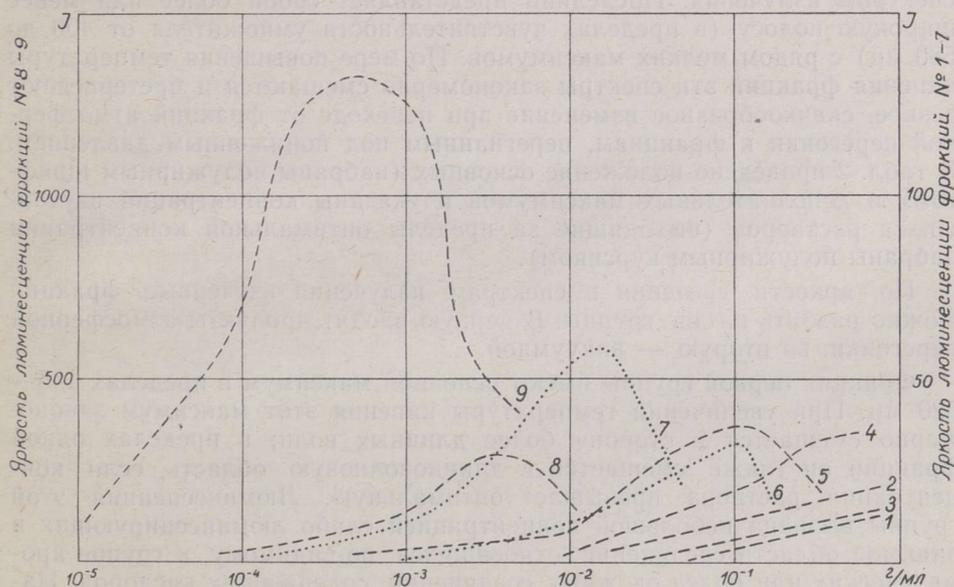


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции различных фракций от концентрации растворов в бензоле; номера кривых соответствуют номерам фракций.

\* Материал для работы был любезно предоставлен Институтом химии АН ЭССР.

Как видно из рисунка, при одной и той же концентрации яркости люминесценции возрастает с увеличением температуры кипения фракций, причем это увеличение особенно резко выражено при переходе от фракций атмосферной перегонки к фракциям, полученным при перегонке под пониженным давлением. Такое поведение яркости, вместе с положением концентрационных максимумов у высокотемпературных фракций №№ 5—9, свидетельствует об увеличении концентрации люминесцирующих составляющих смолы по мере изменения ее состава в сторону обогащения более сложными высокомолекулярными соединениями.

Каждая из концентрационных кривых рис. 1 получена усреднением ряда наблюдений. При этом необходимо отметить, что в процессе измерения яркость и спектральный состав люминесценции претерпевают некоторые изменения, вызванные необратимыми процессами, протекающими в материале под действием ультрафиолетового облучения. В связи с этим для повторных наблюдений всегда применялся свежий раствор, благодаря чему удавалось получить вполне воспроизводимые результаты. Та же методика наблюдений использовалась и при получении спектров свечения, причем измерения велись в одном направлении по шкале монохроматора УМ-2 и приблизительно с одинаковой скоростью.

Изучение спектральных характеристик люминесценции проводилось при тех же условиях возбуждения. Излучение анализируемой пробы, заключенной в кювету толщиной 4,057 мм, регистрировалось электронным умножителем ФЭУ-18 через монохроматор УМ-2 с шириной щели 0,1—0,3 мм. Характерные для каждой фракции спектры излучения, исправленные на спектральную чувствительность умножителя, приведены на рис. 2—6.

Каждая из фракций характеризуется вполне специфичным для нее спектром излучения. Последний представляет собой более или менее широкую полосу (в пределах чувствительности умножителя от 400 до 580 м $\mu$ ) с рядом мелких максимумов. По мере повышения температуры кипения фракций эти спектры закономерно смещаются и претерпевают резкое, скачкообразное изменение при переходе от фракций атмосферной перегонки к фракциям, перегнанным под пониженным давлением. В табл. 2 приведено положение основных (набраны полужирным шрифтом) и дополнительных максимумов и указаны концентрации изучавшихся растворов (выходящие за пределы оптимальной концентрации набраны полужирным курсивом).

По яркости свечения и спектрам излучения изученные фракции можно разбить на две группы. В первую входят продукты атмосферной перегонки, во вторую — вакуумной.

Фракции первой группы имеют основной максимум в пределах 495—520 м $\mu$ . При увеличении температуры кипения этот максимум закономерно смещается в сторону более длинных волн; в пределах одной фракции он также смещается в длинноволновую область, если концентрация раствора превышает оптимальную. Люминесценция этой группы вызвана небольшой концентрацией слабо люминесцирующих в видимой области соединений, относящихся, по-видимому, к группе ароматических или более сложных соединений, содержащих кислород. Наличие среди них нестойких, легко полимеризирующихся соединений типа циклоолефинов или диенов вызывает с течением времени образование новых люминесцирующих продуктов. Так, выделяющаяся при стоянии фракции № 3 более густая масса обладает спектром люминесценции, весьма похожим на фракцию № 5 (рис. 4, кривая  $\nu_2$ ).

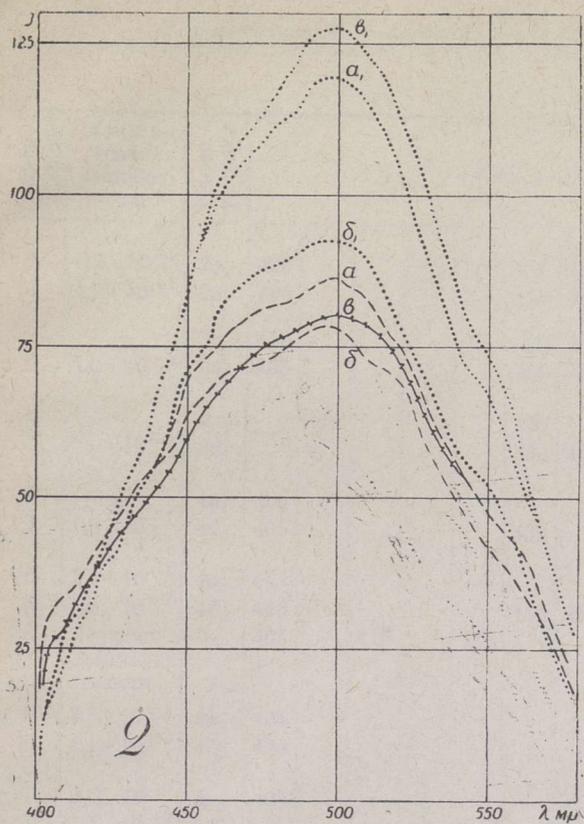
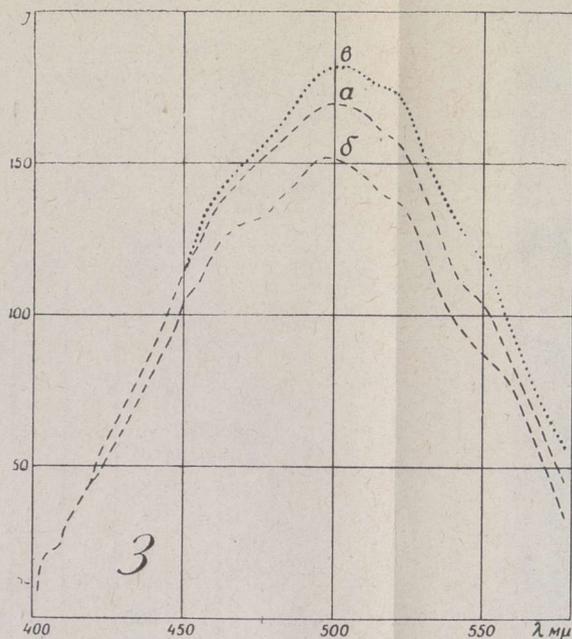


Рис. 2. Спектры люминесценции фракции № 1.  $a$  — чистая фракция;  $b$  — раствор  $4,9 \cdot 10^{-1}$  г/мл;  $a_1$  — чистая фракция после 20-минутного облучения ультрафиолетом;  $b_1$  — раствор  $4,9 \cdot 10^{-1}$  г/мл после 20-минутного облучения ультрафиолетом.



Спектры люминесценции фракции № 3.  $a_1$  — чистая фракция;  $b_1$  — раствор  $2,9 \cdot 10^{-1}$  г/мл;  $a$  — чистая фракция после 20-минутного облучения ультрафиолетом;  $b$  — раствор  $2,9 \cdot 10^{-1}$  г/мл после 20-минутного облучения ультрафиолетом.

Рис. 3. Спектры люминесценции фракции № 2.  $a$  — чистая фракция;  $b$  — раствор  $6 \cdot 10^{-1}$  г/мл;  $a_1$  — чистая фракция после 20-минутного облучения ультрафиолетом;  $b_1$  — раствор  $6 \cdot 10^{-1}$  г/мл после 20-минутного облучения ультрафиолетом.

Рис. 4. Спектры люминесценции фракции № 4.  $a_1$  — чистая фракция;  $b_1$  — раствор  $1,2 \cdot 10^{-1}$  г/мл. Спектры люминесценции фракции № 5.  $a_2$  — раствор  $1,2 \cdot 10^{-1}$  г/мл;  $b_2$  — раствор  $5,0 \cdot 10^{-2}$  г/мл;  $a_3$  — продукт полимеризации фракции № 3. Спектры люминесценции фракции № 6.  $a_3$  — раствор  $7,8 \cdot 10^{-2}$  г/мл;  $b_3$  — раствор  $4,1 \cdot 10^{-2}$  г/мл.

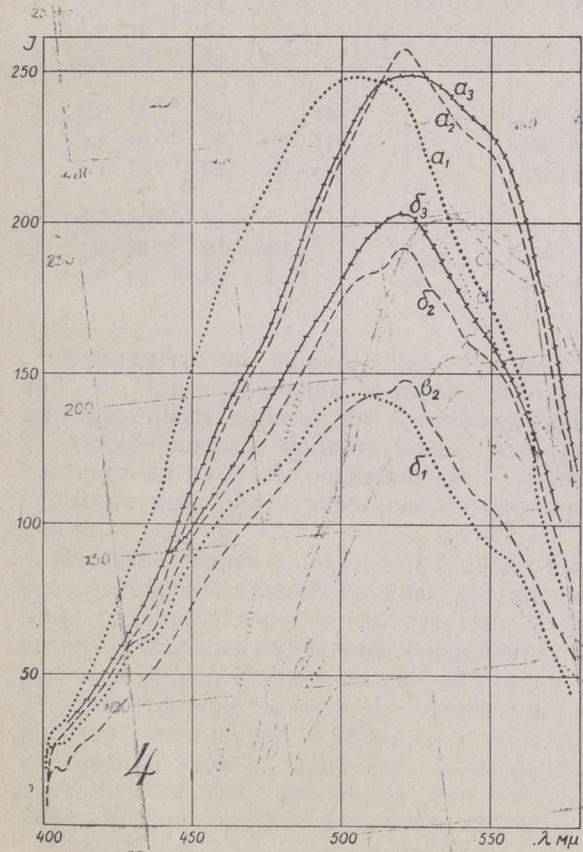


Рис. 5. Спектры люминесценции фракции № 7.  $a_1$  — раствор  $3,2 \cdot 10^{-2}$  г/мл;  $b_1$  — раствор  $1,2 \cdot 10^{-2}$  г/мл;  $a_2$  — раствор  $3,2 \cdot 10^{-3}$  г/мл;  $b_2$  — раствор  $7,3 \cdot 10^{-4}$  г/мл.

Спектры люминесценции фракции № 8.  $a_2$  — раствор  $1,2 \cdot 10^{-2}$  г/мл;  $b_2$  — раствор  $5,2 \cdot 10^{-3}$  г/мл;  $a_3$  — раствор  $7,8 \cdot 10^{-2}$  г/мл;  $b_3$  — раствор  $4,1 \cdot 10^{-2}$  г/мл.

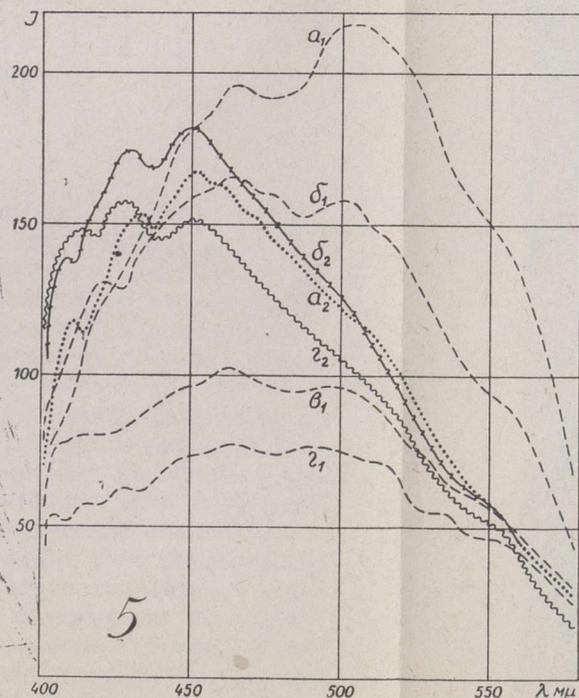


Рис. 6. Спектры люминесценции фракции № 9.  $a$  — раствор  $6,7 \cdot 10^{-4}$  г/мл;  $b$  — раствор  $9,0 \cdot 10^{-5}$  г/мл;  $a_1$  — раствор  $4,7 \cdot 10^{-5}$  г/мл;  $a$  по интенсивности несравнима с другими.

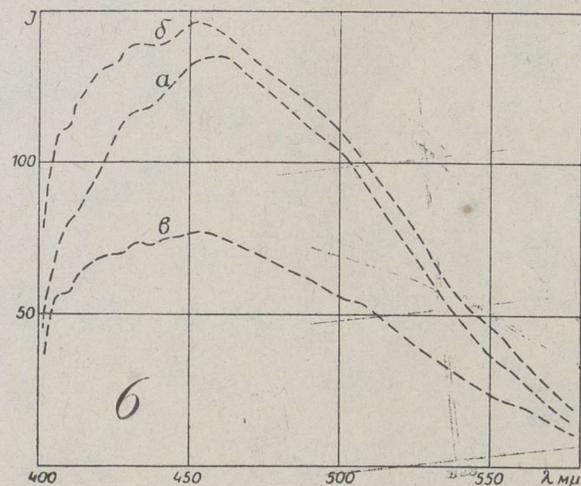




Таблица 2

Номер фракции	Концентрация раствора, г/мл	Номер рисунка	Положение максимума, мμ													
1	$4,9 \cdot 10^{-1}$	2a	405					430	450	460		495			520	550
1	$4,9 \cdot 10^{-1}$	2б	405					430	450	460		495			520	550
2	—	3a	405					430	450		470	495			520	550
2	$6,0 \cdot 10^{-1}$	3б	405					430	450		470	495			520	550
3	—	2a <sub>1</sub>		410				430			470		500			550
3	$2,9 \cdot 10^{-1}$	2б <sub>1</sub>		410				430	450		470		500			550
4	—	4a <sub>1</sub>	405											510		550
4	$1,2 \cdot 10^{-1}$	4б <sub>1</sub>	405					430		460				510		550
5	$1,2 \cdot 10^{-1}$	4a <sub>2</sub>	405												520	550
5	$5,0 \cdot 10^{-2}$	4б <sub>2</sub>	405					430	450				510	520	550	550
3	Продукт полимеризации	4в <sub>2</sub>	405		415		425						510	520	550	550
6	$7,8 \cdot 10^{-2}$	4a <sub>3</sub>	405												520	550
6	$4,1 \cdot 10^{-2}$	4б <sub>3</sub>	405												520	550
7	$3,2 \cdot 10^{-2}$	5a <sub>1</sub>	405						450	460			500			550
7	$1,2 \cdot 10^{-2}$	5б <sub>1</sub>				420			450	460			500			550
7	$3,2 \cdot 10^{-3}$	5в <sub>1</sub>	405		до		425		450	460			500			550
7	$7,3 \cdot 10^{-4}$	5г <sub>1</sub>	405		415		425		450	460		490		510		550
8	$1,2 \cdot 10^{-2}$	5a <sub>2</sub>		410				430	450	460						550
8	$5,2 \cdot 10^{-3}$	5б <sub>2</sub>	405	410				430	450							550
8	$7,0 \cdot 10^{-4}$	5г <sub>2</sub>	405	410				430	450							550
9	$6,7 \cdot 10^{-4}$	6a						430		460			500			
9	$9,0 \cdot 10^{-5}$	6б	405					430	450							
9	$4,7 \cdot 10^{-5}$	6в	405			420		430	450							

Вторая группа фракций имеет основной максимум в области 430—460 мμ. При увеличении температуры кипения этих фракций их основной максимум сдвигается в сторону более коротких волн; сдвиг его в длинноволновую область вызывается только выходом концентрации раствора за пределы оптимальной. Свечение фракций этой группы обусловлено высоким содержанием очень ярко люминесцирующих соединений.

Наличие более мелких дополнительных максимумов, сохраняющих свое положение в обеих группах независимо от основного состава фракций, свидетельствует о присутствии в большинстве последних ряда стойких люминесцирующих соединений, характерных для сланцевой смолы и образующихся на любой стадии ее термической обработки.

При переходе от люминесценции чистой фракции к ее бензольному раствору положение основного максимума строго сохраняется; сохраняется при этом и положение дополнительных максимумов, но в спектрах бензольных растворов они обычно выражены более отчетливо. Вопрос о принадлежности дополнительных максимумов самому

растворителю отпадает уже на том основании, что они достаточно отчетливо выражены и в спектре люминесценции чистых фракций.



Рис. 7.

Спектры люминесценции фракции № 7.  $\alpha_1$  — свежий раствор ( $1,2 \cdot 10^{-2}$  г/мл);  $\beta_1$  — после 20-минутного и  $\delta_1$  — после 30-минутного облучения ультрафиолетом;  $\alpha_2$  — после 30-минутного облучения (раствор стоял в темноте 2 часа);  $\beta_2$  — после 20-минутного облучения;  $\delta_2$  — после облучения в течение 1 часа (раствор стоял в темноте 24 часа).  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$  и  $\delta_1$  по интенсивности несравнимы с  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$  и  $\delta_2$ . Отношение интенсивностей при максимуме 500 мμ  $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_2 = 1 : 2 : 3$ .

Облучение фракций ультрафиолетом (преимущественно в области 366 мμ) вызывает в них ряд необратимых химических процессов, в результате которых происходит систематическое изменение спектров люминесценции. Характер этого изменения иллюстрируется кривыми рис. 7 и 8. Во фракциях №№ 1—4 первой группы эти изменения невелики; во фракциях №№ 5 и 6 они вообще не имеют места; наиболее резко изменения выражены в вакуумных фракциях №№ 6—8, к которым, собственно, и относятся рис. 7—8. В общем случае сами изменения тем сильнее, чем меньше концентрация раствора (рис. 8, кривые б и г). Спектры фракций, претерпевающих изменения, по своей структуре приближаются к спектрам фракций №№ 1—3.

Характерно, что вызываемые действием ультрафиолета необратимые фотохимические процессы не прекращаются и после облучения (рис. 7). Часть их с замедленной скоростью протекает, очевидно, и в темноте, вызывая неоднократно наблюдавшееся «люминесцентное старение» свежеперегранных фракций. В данном случае люминесцентный анализ позволяет не только характеризовать отдельные фракции по их составу, но и следить за самостоятельно протекающими изменениями этого состава.

С целью выяснить, насколько поглотительная способность материала в видимой области могла изменить конфигурацию спектров люминесценции за счет самопоглощения люминесцентного излучения, на той же установке были сняты кривые поглощения различных фракций. Оказалось, что в различных концентрациях и при различной длительно-

сти предварительного облучения ультрафиолетом они имеют достаточно монотонный характер. В силу этого поглощение в видимой области не могло существенно изменить конфигурацию спектральных кривых люминесцентного излучения ни по положению основного, ни по положению дополнительных максимумов.

Проведенная работа имеет, конечно, характер чисто предварительного исследования. Однако приведенные в ней количественные характеристики показывают, что люминесцентный анализ с успехом может быть использован и в сланцеперерабатывающей промышленности. В приложении к грубо разделенным составляющим сланцевой смолы подобные анализы могут играть роль контрольных испытаний на качество, ориентировочный состав и степень сохранности материалов. При изучении различных процессов переработки они могут давать дополнительные указания на характер протекающих при этом химических изменений. Благодаря своеобразию спектров люминесценции, при наличии соответствующих эталонов люминесцентный анализ может служить и для прямой идентификации качественного и количественного состава достаточно строго дифференцированных материалов. В этом отношении большую услугу может оказать уже проверенное на практике сочетание люминесцентных исследований с хроматографическими методами разделения.

В заключение автор считает своим долгом выразить благодарность заведующему кафедрой аналитической химии ТГУ доценту А. В. Москвину за руководство и помощь в работе.

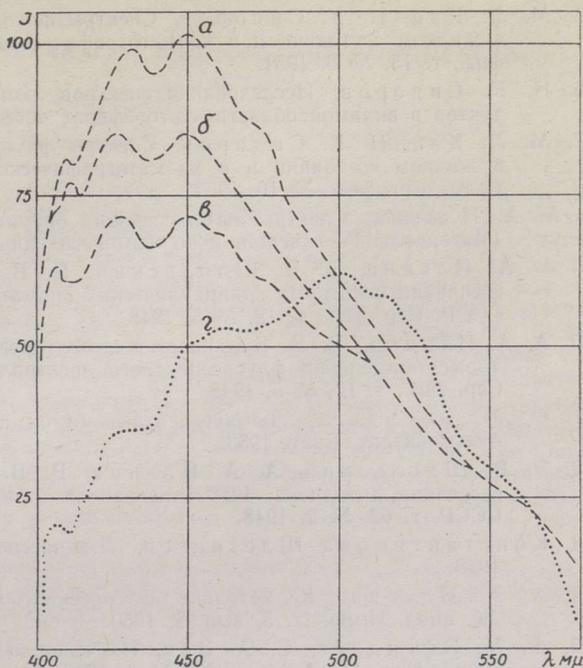


Рис. 8. Спектры люминесценции фракции № 8. *a* — свежий раствор ( $5,2 \cdot 10^{-3}$  г/мл); *b* — после 20-минутного и *v* — после 30-минутного облучения ультрафиолетом; *z* — раствор  $9,0 \cdot 10^{-5}$  г/мл после 20-минутного облучения ультрафиолетом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Томсон, Методика флуоресцентного спектрального анализа некоторых ароматических углеводородов, Изв. АН ЭССР, т. I, № 3, 1952.
2. В. Н. Флоровская, В. Г. Мелков, О научных основах люминесцентно-битуминологического анализа, Нефтяное хозяйство, № 3, 1953.
3. Ф. М. Эфендиев, Х. И. Мамедов, Спектроскопическое исследование люминесцентного свечения нефтей, Изв. АН Азерб. ССР, № 1, 1952.
4. Ф. М. Эфендиев, Основные принципы систематического метода люминесцентного исследования нефтей и битумов, Изв. АН СССР. Сер. физ., т. 15, № 6, 1951.

5. М. Л. Кац, Н. К. Сидоров, Спектры флуоресценции нефтей и их фракций в жидком состоянии и в хроматографической колонке, Изв. АН СССР. Сер. физ., т. 15, № 6, 1951.
6. Н. К. Сидоров, Исследование спектров люминесценции нефтей и нефтепродуктов в видимой области, Автореферат диссертации, Саратов, 1954.
7. М. Л. Кац, Н. К. Сидоров, Спектры флуоресценции нефтей и их фракций в жидком состоянии и в хроматографической колонке, Уч. зап. Саратовск. ун-та, вып. физ., № 10, 1954.
8. А. А. Ильина, Спектры люминесценции битумов, Сб. Люминесцентный анализ (Материалы IV совещания по люминесценции), Изд. АН БССР, Минск, 1956.
9. А. А. Ильина, Э. В. Шпольский, В. В. Базилевич, Спектры флуоресценции некоторых полициклических ароматических углеводородов, Изв. АН СССР. Сер. физ., т. 12, № 5, 1948.
10. А. А. Ильина, В. В. Базилевич, Флуоресценция 3,4-бензпирена и некоторые применения флуоресцентного спектрального анализа, Изв. АН СССР. Сер. физ., т. 12, № 5, 1948.
11. Ф. М. Эфендиев, Люминесцентный метод исследования нефтей и битумов, Азнефтьиздат, Баку, 1953.
12. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, В. В. Базилевич, Спектры флуоресценции антрацена, 1,2-бензантрацена и некоторых их производных, ДАН СССР, т. 62, № 2, 1948.
13. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ, Изд. АН СССР, 1948.
14. А. А. Ильина, К методике флуоресцентно-спектрального анализа смол, Ж. анал. химии, т. 5, вып. 2, 1950.
15. Ф. М. Эфендиев, С. А. Зак, Изучение люминесцентных свойств нефтяных масел, Изв. АН Азерб. ССР, № 3, 1949.
16. О. Г. Эйзен, О химическом составе тяжелых фракций генераторной смолы прибалтийского горючего сланца, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Серия А, № 63, вып. 2, 1955.

*Тартуский  
государственный университет*

Поступила в редакцию  
27 VI 1958

## POLEVKIVIOLI NEUTRAALSE OSA LUMINESTSENTSIST

E. Johannes

### Resüme

Käesolevas töös, mis on esimeseks sellealaseks, on pearõhk asetatud luminestsents-spektraalanalüüsile kui objektiivsele uurimismeetodile. Töös on ära toodud põlevkivi üheksa fraktsiooni luminestsentsi visuaalne karakteristik ja fraktsioonide ning nende bensoolilahuste luminestsentspektrid (tab. 2 ja joon. 2—6). Ühtlasi on määratud luminestsentsi intensiivsuse sõltuvus lahuse kontsentratsioonist (joon. 1). Iga fraktsioon omab temale iseloomulikku luminestsentspektrit ja kontsentratsioonikõverat, mis muutuvad reeglipäraselt fraktsioonide keemistemperatuuri tõusmisega. Eriti järsk on üleminek atmosfäärsel rõhul destilleeritud fraktsioonidelt vaakuumis destilleeritud fraktsioonidele.

Mõningaid andmeid on toodud ka ultravioletse kiirguse toime kohta fraktsioonide ja nende bensoolilahuste luminestsentsomadustele, mis avaldub eriti kujukalt igale fraktsioonile iseloomulikus luminestsentspektri muutumises vastavalt kiirituse kestusele ja lahuse kontsentratsioonile (joon. 7—8). Nimetatud nähtuse kutsuvad esile ultravioletse kiirguse toimel fraktsioonides kulgevad pöördumatud keemilised protsessid.

Saadud tulemused lubavad väita, et pärast vastavaid uurimistöid on luminestsentsanalüüs edukalt rakendatav ka põlevkivitööstuses.

*Tartu Riiklik Ülikool*

Saabus toimetusse  
27. VI 1958

## DIE LUMINESZENZ DES NEUTRALEN TEILS DES BRENNSCHIEFERÖLS

E. Johannes

## Zusammenfassung

Die vorliegende Abhandlung, die erste dieser Art, legt besonderen Nachdruck auf die Lumineszenz-Spektralanalyse als eine objektive Untersuchungsmethode. Sie bringt die visuelle Charakteristik der Lumineszenz von neun Fraktionen des Brennschieferöls, sowie die Lumineszenzspektren ihrer Benzollösungen (Tab. 2 und Abb. 2—6). Zugleich wird die Abhängigkeit des Intensitätsgrades der Lumineszenz von der Konzentration der Lösung bestimmt (Abb. 1). Jede Fraktion hat ein spezifisches Lumineszenzspektrum und ihre eigene Konzentrationskurve, die sich mit dem Steigen des Siedepunktes der Fraktionen regelmässig verändern. Besonders schroff ist der Übergang von den beim atmosphärischen Druck destillierten Fraktionen zu den im Vakuum destillierten.

Die Abhandlung enthält auch einige Angaben über die Wirkung der ultravioletten Bestrahlung auf die lumineszierenden Eigenschaften der Fraktionen und ihrer Benzollösungen, eine Wirkung, besonders gut sichtbar darin, wie sich das charakteristische Lumineszenzspektrum jeder Fraktion mit der Dauer der Bestrahlung und mit der Konzentration der Lösung eigentümlich verändert (Abb. 7—8). Diese Erscheinung ist auf gewisse, durch die ultraviolette Bestrahlung in den Fraktionen hervorgerufene irreversible chemische Prozesse zurückzuführen.

Die Ergebnisse der beschriebenen Untersuchung lassen hoffen, dass die Lumineszenzanalyse nach Durchführung der entsprechenden Arbeiten auch in der Brennschieferindustrie mit Erfolg anwendbar sein wird.

Staatsuniversität zu Tartu

Eingegangen  
am 27. Juni 1958