科 学 通 报
第 42 卷 第 11 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 6 月

【研究简报】

吡啶溶胀煤的核磁共振成象研究

马志茹① 张蓬洲② 丁广良③ 李丽云③ 叶朝辉③

(①中国科学技术大学研究生院化学部,北京 100039; ②中国科学院山西煤炭化学研究所,太原 030001;
③中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室,武汉 430071)

关键词 核磁共振成象 煤 吡啶 渗透

核磁共振成象是近 20 年来出现的一种新的核磁共振技术. 自从 1973 年 Lauterbur[1]发表第一篇核磁共振成象(NMRI)论文以来,这一技术发展很快,已得到广泛的应用. 近几年,核磁共振成象技术也开始应用于煤结构的研究中. 然而,由于煤是一种非常复杂的天然有机物质,同时在固体煤中质子间存在有强的自旋偶极-偶极相互作用能使 T_2 值变小,并且导致谱线增宽,因此限制了成象的分辨率. 目前有关煤的核磁共振成象的文献报道的很少[2~7]. Dieckman 等人[2]通过使用多脉冲质子去偶技术和投影重建核磁共振成象方法,获得了几个干燥煤样的二维核磁共振图象,并区分了他们的基本微观结构. 空间分辨率约为 200 μm. 我们用吡啶饱和蒸气处理了抚顺西露天长焰煤和老虎台气煤等几种煤,通过质子密度成象,观察了进入煤样中的溶剂的分布情况,并获得了一些有关煤结构的信息.

3 Cao Y, Xiong Q, Xue Y Y, et al. Pressure effect on the T_c of $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ with $0.07\leqslant\delta\leqslant0.39$. Phys Rev B, 1995, 52(9):6 854~6 857

4 Gupta R P, Gupta M. Relationship between pressure-induced charge transfer and superconducting transition temperature in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors. Phys Rev B, 1995, 51(17):11 760~11 766

5 Murayama C, Iye Y, Enomoto T, et al. Correlation between the pressure-induced changes in the Hall coefficient and T_c in superconducting cuprates. Physica C, 1991, 183:277~285

6 Zhou J -S, Goodenough J B. Thermopower of cuprate superconductors under hydrostatic pressure. Phys Rev Lett, 1996, 77(1):151~154

7 Singh D J, Pickett W E. Pressure-dependent electronic structure and doping in $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$. Physica C, 1994, 233:237~241

8 Rabinowitz M, McMullen T. General model of pressure-induced transition temperature increase with focus on the Hg—Ba—Ca—Cu—O system. Chem Phys Lett, 1994, 218:437~440

9 Hunter B A, Jorgensen J D, Wagner J L, et al. Pressure-induced structural changes in superconducting $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ ($n=1, 2, 3$) compounds. Physica C, 1994, 221:1~10

10 Tanaka S. Relationship between Madelung potentials and bond valence sums in copper-oxide superconductors. Jpn J Appl Phys, 1994, 33(2):1 004~1 011

11 Pellegrin E, Fink J, Chen C T, et al. Experimental hole densities in $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ compounds from near-edge X-ray-absorption spectroscopy. Phys Rev B, 1996, 53(5):2 767~2 772

12 Klehe A -K, Schilling J S, Wagner J L, et al. Hydrostatic pressure dependence of the superconducting transition temperature of $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ and $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$. Physica C, 1994, 223:313~320

(1996-09-16 收稿,1997-01-15 收修改稿)

1 实验

选出5种不同的煤样:抚顺西露天长焰煤、老虎台气煤、峰峰二矿肥煤、五矿焦煤和羊渠河瘦煤. 用手选法选出镜煤部分,用砂纸磨成一定的形状,擦去表面的粉尘,在真空干燥箱内50℃条件下干燥两天,真空度为 1.33×10^{-6} Pa. 然后放入饱和的吡啶蒸气中,至少3个星期以上. 在吡啶饱和蒸气处理的过程中,明显地看到抚顺西露天长焰煤和老虎台气煤的体积膨胀,并有可见的裂痕出现,而其他3种煤外观无明显变化. 做成象实验前,将样品取出放于直径为10 mm的样品管中,用塑料帽子盖紧.

所有的核磁共振成象实验均在配备有显微成象附件的BRUKER MSL-400谱仪上进行的. 静磁场强度为9.4T,相应的质子共振频率为400.13 MHz. 选用成象探头直径10 mm INSERT,磁场梯度 35×10^{-4} T/cm. 采用自旋回波脉冲序列. 单片成象,片厚3 mm. 质子密度象的回波时间TE为8.1 ms,重复时间TR为1.04 s. 每幅图象的成象时间为8 min52s. 象元矩阵为128×128. 空间分辨率是78 μm.

2 结果与讨论

自从Sanada和Honda[8]的早期工作以来,溶剂溶胀已经被广泛地用来探测煤的物理和化学结构. 我们知道煤是具有三维空间结构的大分子(不可溶部分),在大分子的空间网络中不规则地分布着一些有机小分子物质(潜在的可溶部分). 在三维大分子与小分子物质之间是靠各种二级相互作用(氢键、范德华力、弱络合键等)联系在一起[9]. 常常通过煤在溶剂(如吡啶)中的溶胀行为来估计煤中不同强度和类型的二级作用,并由此来测定煤的大分子结构[10]. 二级相互作用在很大程度上对煤的大分子结构起稳定作用,因此破坏这些二级相互作用可以得知煤结构信息. 吡啶可以有效地破坏所有这些二级相互作用,而煤的共价键不受影响[10].

从图1中可以看出吡啶在煤中的分布情况. 运动的吡啶分子密度高的地方呈现白亮,而溶剂的密度低或不能到达的地方呈黑暗状. 由于经过了较长时间的溶剂蒸气饱和,煤样已被完全溶胀. 从抚顺西露天煤的图象(右上)可发现吡啶浸入煤样中的不均匀性,黑白强度不同. 这也反映了煤结构的不均匀性. 比较明亮的地方说明此处溶剂进入的较多. 在图象的右上方有一条较强的亮带,其他地方的亮度均比这条亮带弱. 在图象中可以发现几处明显的裂缝,中间一条较长,左边和右下方也各有一条裂纹,这都是因吡啶蒸气溶胀煤的结果. 由于在煤中存在各种不同的组分,在矿物与有机物的界面之间由于吡啶对他们的溶胀作用不同,很容易产生裂缝,这些裂缝在图象中是暗的.

下面的两幅是两块老虎台煤的质子密度象. 与西露天煤相比,老虎台煤所成的象明暗分布相对比较均匀,不象西露天煤那样有明显的亮暗之分. 这说明了此种煤中质子分布比西露天煤较均匀,因此吡啶蒸气分子在其间也是较均匀分布的. 在左下方的图象中有几道明显的裂纹,呈暗区. 图象上方的一块暗区可能是矿物或裂纹,由于缺少溶剂质子而造成的. 在右下方煤的图象中也有一条裂缝,说明此处煤的组成不均匀,由于煤溶胀的各向异性而产生裂痕. 它上方有一小块区域较亮,说明此处吡啶蒸气进入得较多. 从图象的亮暗程度可知吡啶在煤中的分布情况.

其他3种煤:峰峰二矿肥煤、五矿焦煤、羊渠河瘦煤,在做成象时,外观无明显变化. 累加很长时间信号很弱或无信号出现,图象呈现黑暗. 这是由于这几种煤结构比较致密,吡啶蒸气



图 1　抚顺西露天煤(右上)和老虎台煤(下面两幅)经过吡啶饱和蒸气处理后的质子密度象

分子很难渗入,所以得不到明显的信号. 这正好也说明了不同煤种的结构是不同的,高品位的煤结构排列致密,低阶煤结构疏松.

由于核磁共振成象技术对样品的非破坏性,并且样品不用经过翻转就可以成各个平面的象. 因此近几年来,开始应用于煤的物理和化学结构的研究. 通过质子化溶剂所成的象可以描绘浸入溶剂在煤中的分布情况;而用氘代溶剂处理煤所成的象可研究煤的大分子骨架中流动相的小分子的分布状况,从而可推测煤的大分子结构模型. 我们也开展了这方面的研究[11]. 相信随着核磁共振成象方法的不断发展,成象分辨率的提高,一定会得到更多的煤结构信息,促进煤组成结构研究进一步向前发展.

致谢　中国科学院武汉物理研究所杜有如研究员对本工作提供了很多宝贵的建议和指导,特此致谢. 本工作为国家自然科学基金(批准号:29576266)资助项目.

参　考　文　献

1　Lauterbur P C. Image formation by induced local interactions: examples employing nuclear magnetic resonance. Nature, 1973, 242: 190～191

2　Dieckman S L, Gopalsami N, Botto R E. Microscopic NMR imaging of coal. Energy & Fuels, 1990, 4: 417～418

3　French D C, Dieckman S L, Botto R E. Three-dimensional NMR microscopic imaging of coal swelling in pyridine. Energy & Fuels, 1993, 7: 90～96

4　Cody G D, Botto R E. Proton NMR imaging of pyridine transport in coal. Energy & Fuels, 1993, 7: 561～562

5　Webb A G, Motsegood K, Clarkson R B. NMR imaging studies of coal samples using solvent permeation. Fuel, 1993, 72 (8): 1 235～1 237

6　Hatcher P G, Hou L, Gravina S J, et al. Proton NMR imaging of fresh coal using water in the coal as a probe of structure. Fuel, 1992, 71(10): 1 203～1 205

科 学 通 报
第42卷 第11期 Chinese Science Bulletin 1997年6月

【研究简报】

吩噻嗪与顺丁烯二酸酐光诱导电子转移的时间分辨ESR研究

何光龙① 李昕跃② 陈次平③ 徐广智①
(①中国科学院化学研究所,北京 100080;②大连大学化学化工系,大连 116622;
③中国科学院感光化学研究所,北京 100101)

关键词 电子转移 自由基 ESR CIDEP

众所周知,无论是均相或非均相体系发生光诱导电子转移时,往往有短寿命、低浓度的瞬态自由基形成,一般是用自由基捕捉剂将其变为稳定自由基后,从测定稳定自由基的ESR谱来研究瞬态自由基的结构[1~4]. 利用上述方法尽管可以获得关于结构、性能的很多信息,并以此推测光诱导电子转移机理,但非实时测定,所以还不能完全确切地回答光引发初级过程的机理和是否伴随有电子自旋极化转移等等问题,而时间分辨ESR方法却为解决这些问题提供了有效的手段. 本文报道用时间分辨ESR方法研究吩噻嗪(以下简称PTH)与顺丁烯二酸酐(以下简称MA)间光诱导电子转移机理及相伴随的化学诱导动态电子自旋极化(CIDEP)效应.

1 实验

试剂:乙二醇重蒸馏备用,吩噻嗪(PTH),蒽及顺丁烯二酸酐(MA)重结晶备用.

CIDEP测定:用自行研制的无调制时间分辨ESR谱仪测定,时间分辨率为0.2 μs. 355 nm,激光光源由Nd:YAG激光器三倍频(重复频率20 Hz,脉宽10 ns,单脉冲能量10 mJ)提供. 试样装入循环系统,通高纯氮充分去氧后,以流速9 mL/min流经ESR谱仪共振腔内的石英扁平池. CIDEP信号从宽带放大器放大及4400-1型Boxcar平均器积分后送入计算机进行数据处理.

吩噻嗪三重态量子产率测定:用自行研制的脉冲激光光声微量量热仪[5,6]进行测定. 光源为氮分子激光器,重复频率10 Hz,脉宽10 ns,单脉冲能量衰减至0.1 mJ以下. 光声信号通过RS-232接口从HP-5460型数字存储示波器输入486-50型微机进行处理.

2 结果与讨论

按Komorowski等[7]提出的方法,以蒽($\Phi_T=0.66$)及吖啶($\Phi_T=0.80$)为标准化合物测出

7 Hou L, Cody G D, Hatcher P G, et al. Imaging the microstructure of low rank coal. Fuel, 1994, 73(2): 199
8 Sanada Y, Honda H. Swelling equilibrium of coal by pyridine at 25℃. Fuel, 1966, 45: 295~300
9 Given P H, Marzec A, Barton W A, et al. The concept of mobile or molecular phase within the macromolecular network of coals: a debate. Fuel, 1986, 65: 155
10 Brenner D. The macromolecular nature of bituminous coal. Fuel, 1985, 64: 167~173
11 马志茹,张蓬洲,丁广良,等. 煤的核磁共振成象研究. 中国科学,B辑,1996,26(2):168~173

(1996-07-23收稿,1997-02-17收修改稿)