科学通报
第40卷 第13期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1995年7月

溶剂中溶胀煤的NMR显微成象*

李丽云 马志茹① 丁广良 张蓬洲① 叶朝辉

(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;
① 中国科学院山西煤炭化学研究所,太原 030001)

关键词 核磁共振显微成象 煤 溶剂 溶胀

自从1973年Lauterbur[1]发表第一篇核磁共振成象(NMRI)论文以来,这一技术发展十分迅速,已成为医学临床诊断重要手段之一,同时也在生物学、地质学及材料研究中得以应用.最近,人们也开始把核磁共振成象方法应用于煤的研究.然而,由于煤是一个结构复杂的有机化合物的混合物,同时固体中强自旋偶极-偶极相互作用的存在导致谱线增宽,因此限制了成象的空间分辨率.目前仅有少数几篇文献报道[2~5].本工作中,我们利用溶剂浸泡煤,通过质子NMR显微成象观察溶剂在煤中的渗透过程,从而获得有关煤结构的一些信息.

1 实验方法

实验中,我们选择了抚顺西露天煤的镜煤部分.放在直径为10 mm核磁样品管中,分别用氘代吡啶(C_5D_5)和氘代丙酮[$(CD_3)_2CO$]浸泡,抚顺老虎台年青煤镜质部分浸泡在氘代丙酮溶剂中.在浸泡后数小时开始至8 d期间不同时刻测量多幅质子自旋密度象,同时测量了某一时刻的自旋-晶格弛豫时间(T_1)和自旋-自旋弛豫时间(T_2)加权象.

所有实验均在配备显微成象部件的BRUKER MSL-400核磁共振谱仪上进行.静磁场强度为9.4 T,相应的质子共振频率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4 mm,质子密度象回波时间$TE=2$ ms,重复时间$TR=7$ s,象元矩阵为128×128,空间分辨率78 μm.

2 结果与讨论

图1中一二行8幅象分别为抚顺西露天煤在氘代吡啶溶剂中浸泡5, 24, 36, 48, 60, 72, 100和160 h后的自旋密度象.图象中白色亮圈为溶液中质子自旋密度象,越亮则表明该处质子密度越大.比较8幅象可以看出:由于氘代吡啶溶剂中残留氢量很少,因此,质子信号很弱,随着浸泡时间增加煤表面的小分子溶于吡啶,溶液中的质子含量增加信号变强.可是煤内部尚看不到溶液信号.浸泡到48 h已见到内部有溶液渗透,随着时间进一步增加,渗透进煤内部溶剂量大大增加,到160 h几乎已全部溶胀.从煤化学可知,煤是由不同岩石类型组分

1994-12-21收稿,1995-02-25收修改稿
* 中国科学院预研基金资助项目

组成，这些组分之间存在界面，煤中还有空洞和裂缝. 另外，煤大分子骨架中还存在一些小分子，因此，煤在吡啶中溶胀，溶液会沿不同组分界面和裂缝扩散，也会将小分子溶解下来.

图 1 中第三行为氘代丙酮溶胀同种煤所得不同时刻图象. 4 幅分别为浸泡 7, 22, 44 和 56 h 的图象. 这些图象区别不大，与用吡啶溶胀煤的图象比较可见，丙酮的溶解和溶胀能力都比吡啶差. 最下面四幅为用氘代吡啶溶胀抚顺老虎台年青煤的 1, 12, 24, 72 h 的象. 很明显随着时间增加煤体积膨胀，但并没有看到内部明显溶剂渗入，这可能说明该煤结构非常均匀，由于成象空间分辨率不够而观测不到. 图 2 为抚顺西露天煤在氘代吡啶溶剂中浸泡 83 h 的自旋密度(上)、T_1 加权(左下)和 T_2 加权(右下)显微成象. 由于煤结构的非均匀性，矿床含

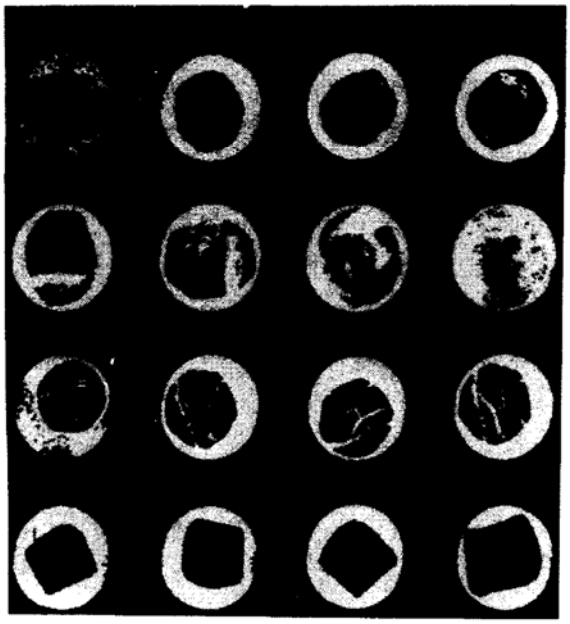

图 1　煤在不同氘代溶剂中浸泡的不同时刻的自旋密度象

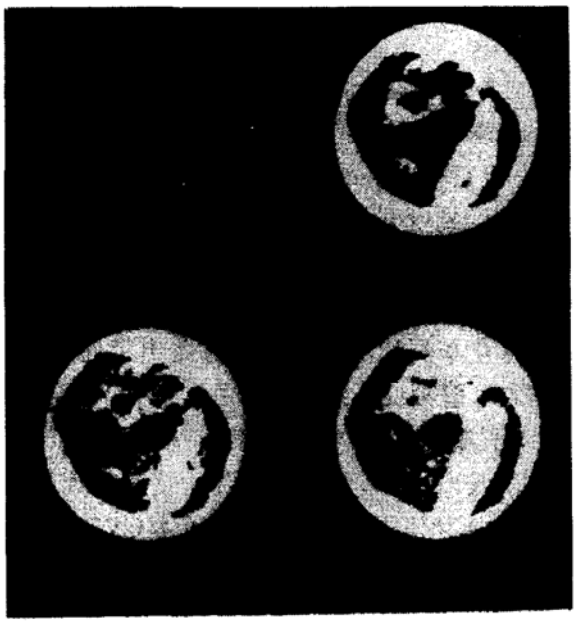

图 2　煤在氘代吡啶中浸泡某一时刻的自旋密度象(上)，T_1 加权(左下)和 T_2 加权(右下)显微成象

有金属原子、大量自由基存在煤中，因此煤样中各部分磁导率不同，当溶剂通过这些磁导率不同区域时，T_1 和 T_2 均要变化，用 T_1 和 T_2 加权象能反应出这些变化，从图中确实看出有不同，因此仔细研究这些变化可以间接得到煤结构的一些信息. 进一步工作正在进行中.

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 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

5 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