中 国 科 学
1988 年 2 月　　A 辑　　第 2 期

# 中国煤的磁共振研究

叶 朝 辉*
(中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理开放研究实验室)

R. Wind　　G. Maciel
(*Department of Chemistry, Colorado State University, Fort Collins U.S.A.*)

**摘　　要**

本文首次报道了用 CPMAS, CRAMPS 和 DNP NMR 研究中国煤的结果. 证实了某些低变质程度的中国煤存在着异常的性质,预示着这些煤有特殊的化学结构.

## 一、引　　言

磁共振方法是研究矿物燃料(例如煤)的卓有成效的方法[1,2]. 用所获得的磁共振参数, 例如顺磁中心密度[3]、谱线宽度[2]、芳香性[4]等可以得到有关煤的结构和煤化程度的信息, 从而能够得出有关煤化和成矿过程的深入看法.

但用磁共振方法研究中国煤,仍缺乏报道. 我们曾用交叉极化魔角旋转 (CPMAS) NMR 测定过典型不同变质阶段中国煤的 $^{13}C$ 固体高分辨谱[5]. Retcofsky[3] 测量了三种中国煤, 发现这三种煤的芳香性远低于相同碳元素百分比 (%C) 的美国镜煤. 为了验证这一结论, 我们研究了另外 10 种中国煤样品. 这 10 种煤覆盖了中国煤炭部暂行标准的八种不同煤级 (样品号自 1 到 10 煤级升高). 我们把所测得的结果与以往得到的不同产地、不同变质程度的 60 种西方煤[6] (以下简称西方煤)的测量结果作了比较. 结果显示出有些中国煤与西方煤相比的确存在较大的差异.

## 二、实　　验

表 1 中列出了所测量的中国煤的名称和碳、氧元素分析数据.

我们在 JEOL FX-60 谱仪上作了 $^{13}C$-CPMAS 谱, $H_0 = 1.4T$, $^{13}C$-Larmor 频率为 15MHz, $^1H$ 去耦强度大于 60kHz. 用的是自制的子弹型转子[7], 样品容量大约 1ml, 转速约 2.5kHz. 讯号累加的延迟时间通常取 0.3—2s, 由所测得的 $^1H$ 弛豫时间决定. 我们把测得的 $^{13}C$ 固体高分辨谱迭绘示于图 1 (为了对照, 我们只选择画出了文献[5]中有的谱). 由所测得的谱可以得到 $^{13}C$ 的芳香性 $f_a$,其值列于表中第 VIII 列. 我们以往的测量[5] $H_0 = 4.7T$, 虽然

本文 1987 年 4 月22日收到.
* 本工作是在访问美国期间完成的.

表 1 所测量的中国煤样品元素分析数据及磁共振参数

| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 样品号 | 名称 | %C | %O | $P_H$ | $f_a$(CP) | $f_a$(DNPCP) | $f_a$(CPMAS) | $W^H$($s^{-1}$) | $(P_H-1)W^H$ |
| 1 | 抚顺烛煤 | 73.41 | 15.66 | 3.6 | 0.61 | 0.61 | 0.53 | 10.0 | 26 |
| 2 | 蒲城烛煤 | 83.96 | 5.41 | 4.0 | 0.63 | 0.63 | 0.55 | 5.7 | 17 |
| 3 | 茂名褐煤 | 66.87 | 23.20 | 1.0 | 0.65 | 0.65 | 0.53 | 126 | — |
| 4 | 任丘苏 13 号 | 81.60 | 10.76 | 8.8 | 0.75 | 0.81 | 0.69 | 8.9 | 69 |
| 5 | 抚顺镜煤 | 74.86 | 18.90 | 8.2 | 0.86 | 0.86 | 0.76 | 7.5 | 54 |
| 6 | 中原烟煤 | 81.21 | 11.40 | 20.6 | 0.86 | 0.86 | 0.75 | 4.6 | 90 |
| 7 | 中原肥煤 | 84.83 | 8.89 | 22.5 | 0.86 | 0.86 | 0.77 | 3.1 | 67 |
| 8 | 中原焦煤 | 80.41 | 13.31 | 14.9 | 0.90 | 0.90 | 0.81 | 3.0 | 42 |
| 9 | 中原瘦煤 | 86.94 | 7.29 | 17.1 | 0.92 | 0.92 | 0.87 | 7.7 | 124 |
| 10 | 中原无烟煤 | 91.70 | 5.00 | 1.5 | 0.98 | 0.98 | 0.99 | 46 | 26 |

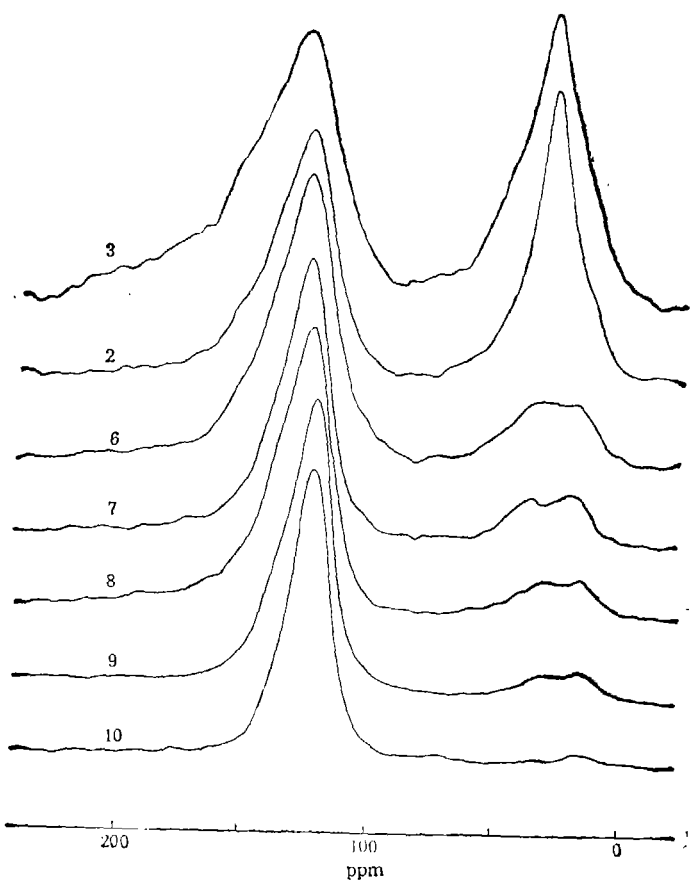


图 1 中国煤 $^{13}C$-CPMAS 谱

($^1H$ 去耦场强 60kHz，接触时间 1ms，延迟时间取决于 $^1H$ 弛豫时间，为 0.3—2s. 图上的数字为对应的样品号. $H_0 = 1.4T$，$\omega_r = 2.5kHz$，没有明显的旋转边带出现)

采用了 TOSS 系列消除旋转边带，由于转速相对慢，残余的边带仍然可见．在我们这次的测量中，同样的转速（$\omega_r = 2.5$kHz），因为 $H_0$ 相对较小，没有采用消边带措施，未见明显边带．

我们在 NT-200 NMR 谱仪上，采用多脉冲（MP）与魔角旋转相结合的方式（CRAMPS）测量了 $^1$H 的各向同性化学位移谱．$^1$H Larmor 频率为 187 MHz，采用 BR-24 脉冲序列，MAS 转速大约为 2kHz．由所测得的谱可以得出质子的芳香性 $f_a^H$．在这里，煤的质子高分辨谱芳香区与脂肪区仍不能很好分辨．图 2 示出了第 3，6，8 号样品的 $^1$H-CRAMPS 谱，由谱拟合得出其 $f_a^H$ 分别为 0.16，0.49 和 0.57．这一数值与相应的 $^{13}$C 的芳香性差大约 0.3，与 Gerstein 的理论[4]相符合．由于分辨不够好，$f_a^H$ 的测量误差比较大，我们没有在表 1 中列入所测得的 $f_a^H$．为了更好地分辨芳香和脂肪区质子建议采用更高外加磁场，当然，同时也要有更高的转速．

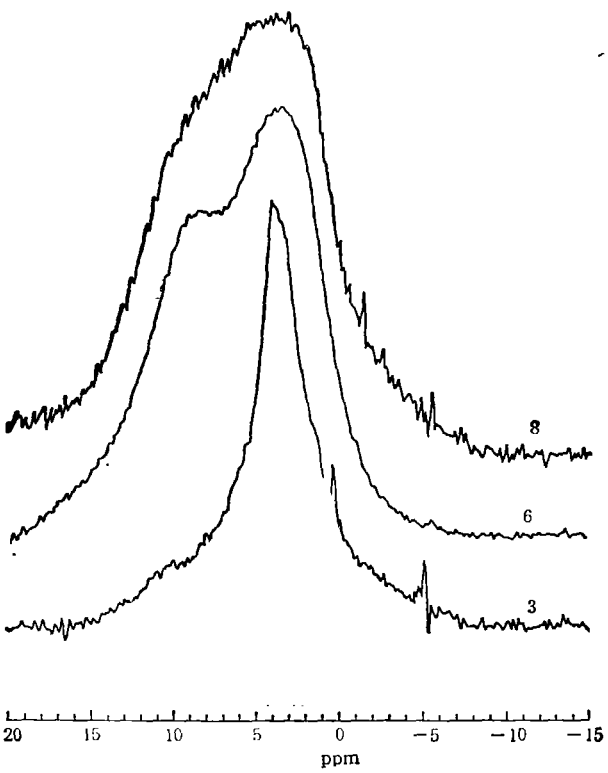


图 2　中国煤的 CRAMPS 谱

（$H_0 = 4.4$T，$\omega_r = 2$kHz，BR-24 多脉冲系列．$\pi/2$ 脉宽约 1.1$\mu$s．由谱模拟得到 3，6，8 号样品 $f_a^H$ 分别为 0.16，0.49 和 0.57）

煤中含有许多未配对电子，如果在电子的 Larmor 频率附近辐照样品，则 $^1$H 和 $^{13}$C 的 NMR 讯号会增强 1—3 个数量级．这称为动态核极化（DNP）效应[2]．利用 DNP 效应可以大大缩短煤的磁共振谱测量时间．通常 $^{13}$C 的 NMR 谱是通过 $^1$H 的交叉极化（CP）来测量的，这使 $^{13}$C 讯号增强到 4 倍．在 DNP 情形下仍然可以采用 $^1$H-$^{13}$C 的 CP．图 3 是第 6 号样品的 CP（上图）和 DNP-CP（下图）$^{13}$C 谱．上图累加了 64000 次，耗时 14h 13min．下图仅累加了 2000 次，耗时 26.7 分钟，而讯噪比还略高于上图．这里得到的是 $^{13}$C 化学位移各向异

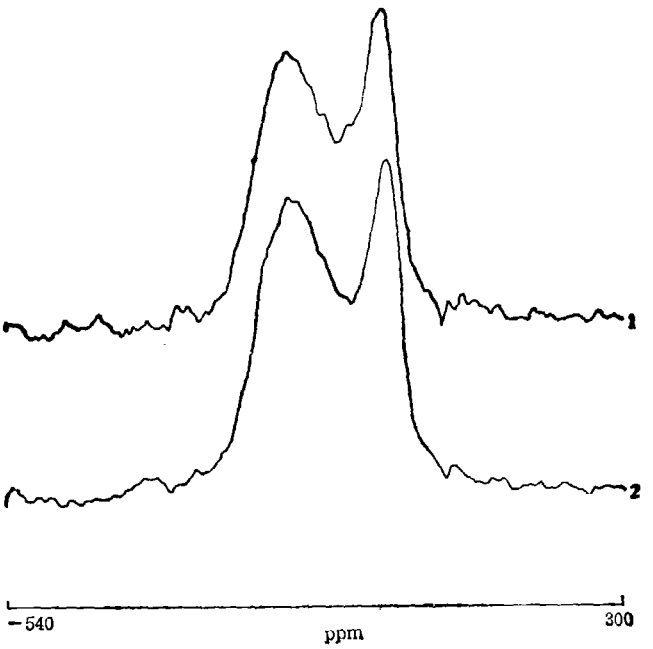


图 3 第 6 号样品的 $^{13}C$-CP (上图) 和 DNPCP (下图)谱
($H_0=1.4T$, 接触时间 1ms;
1——累加 64000 次,延迟时间 0.8s, 总测量时间 14h 13min,
2——累加 2000 次,延迟时间 0.8s, 总测量时间 26.7min)

性谱.

实验使用的 DNP 谱仪是自制的, 采用 Varian 1.4T 电磁铁, Nicolet 1180/293A 数据系统和脉冲程序器. $^1H$ Larmor 频率为 60MHz, 相应 $^{13}C$ Larmor 频率为 15MHz, 电子 Larmor 频率约为 40GHz. 微波源是 Varian VKA-7010D 速调管,提供 10W 微波功率,对应微波场强约 $5\times10^{-5}T$. 实验设置如文献[8]所述. 由于对照的西方煤是在 13W 微波功率下测量的,中国煤的测量数据均换算成为 13W 情形列于表 1 中.

所有的样品都作了除气处理,在 80℃ 用扩散泵抽气 12h. 经除气后的样品 DNP 增强效果 ($P_H$) 要大 3—4 倍. 这是因为排除了吸附的顺磁性氧 ($^{17}O$) 的强弛豫效果.

我们测量了随微波照射频率 $\omega$ 偏调离开 $\omega_e$ 时质子 DNP 增强效果 ($P_H$)的变化. 这一偏调实际上是由于改变外加磁场 $H_0$ 而改变 $^1H$ Larmor 频率,但保持微波频率不变来实现的.实验过程中 $^2D$ 场频锁定系统频率相应改变以使 $^1H$ 共振频率与 $H_0$ 相互锁定, 所得到的 $P_H\sim\omega-\omega_e$ 曲线与西方煤行为相似. 典型地,图 4 示出了第 6 号样品的 $P_H\sim\omega-\omega_e$ 曲线. 图 4 中心所拟合的对称曲线是 Overhauser 效应曲线,这是煤中的自由电子产生的[2]. 扣除这一效应后的曲线是反对称的,这是煤中的固定顺磁中心由固体效应,直接和间接热混合效应[2]产生的极化增强效应. 在高变质程度的煤中, 自由电子数远超过固定顺磁中心数, 因此只表现出 Overhauser 效应的 DNP 效果. 图 5 为第 10 号样品的实验曲线, 与西方无烟煤的 DNP 行为相同.

我们在 $\omega-\omega_e=\omega_n$ 微波辐照下测量了质子的最大增强系数 $P_H$, 这里 $\omega_n$ 为 $^1H$ Larmor 频

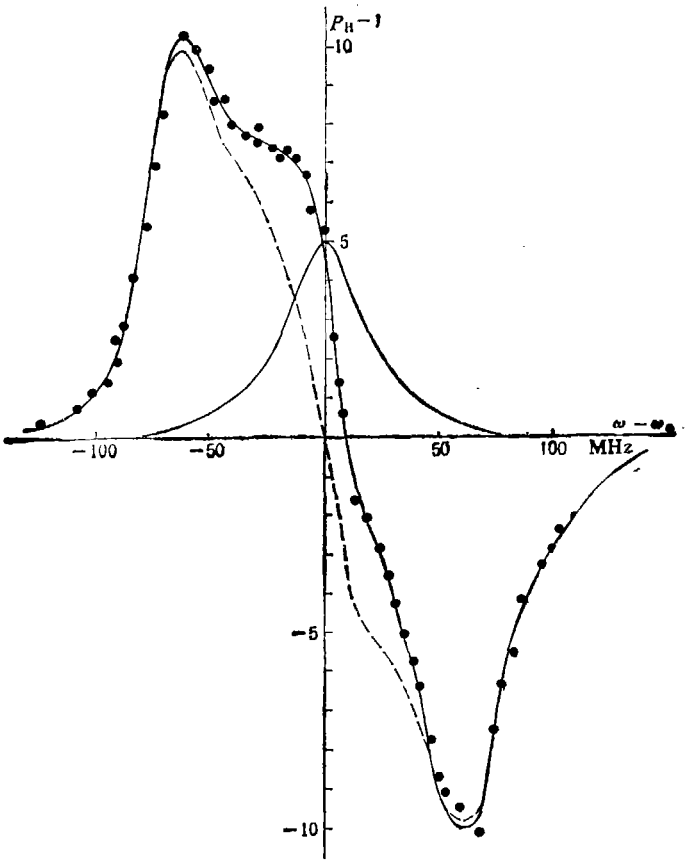


图 4　中国煤的典型 DNP 效应

(6 号样品，实验点曲线扣除自由电子产生的 Overhauser 效应后是反对称的曲线，这是固定顺磁中心产生的固体效应和热混合效应之总和)

率．$P_H$ 的值取为有微波辐照和无微波辐照情形固体回波信号的幅值比．所有的实验均是室温下进行的．测得的 $P_H$ 值列于表 1 的第 V 列中．

$H_0 = 1.4$T 时煤的 $^{13}C$ 化学位移各向异性谱芳香区与脂肪区不能完全区分．在图 6 中我们选绘出了中国煤的 $^{13}C$-DNPCP 谱，显示出随煤变质程度升高（由上至下）芳香碳增加的趋势．由测得的 NMR 谱可以求得样品的芳香性 $f_a$．在这里我们选用了一个标准样品，其 $f_a = 0.985$，由所测中国煤谱与标准样品谱的差谱计算出 $f_a$．所得到的中国煤的仅用 CP 时的 $f_a$(CP) 值列于表 1 的第 VI 列，DNPCP 时的 $f_a$(DNPCP) 值列于第 VII 列．

我们还测量了中国煤的 $^1H$ Zeeman 弛豫速率 $W^H$（见表 1 第 IX 列）．测量的脉冲系列是 4 个 $\frac{\pi}{2}$ 饱和脉冲之后接一可变的延迟时间 $\tau$，再用固体回波脉冲系列测量回波幅度．由回波幅度随延迟时间的变化确定出 $W^H$．测量都是在微波频率 $\omega = \omega_e - \omega_n$，即 DNP 增强最大的频率上进行的．

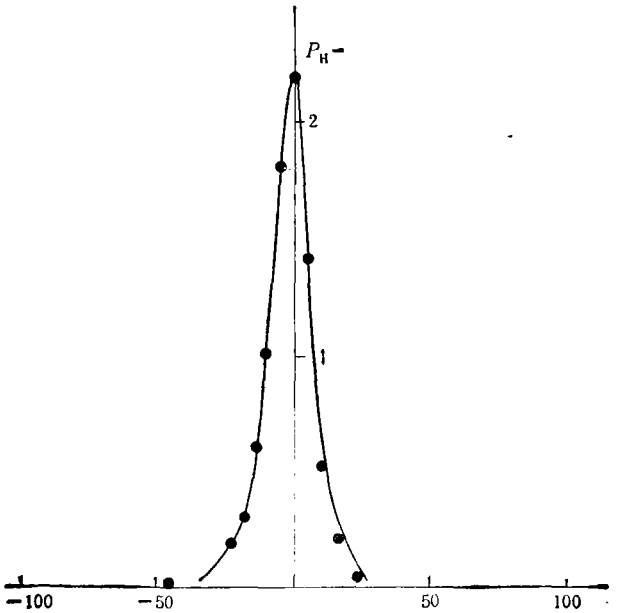


图 5 中原无烟煤的 DNP 实验曲线

## 三、结果与讨论

我们将所测得的中国煤数据与 60 余种来自世界上其它不同地区及不同变质程度的煤的结果[6]作了比较，结果如下:

1. 中国煤与西方煤的 $(P_H - 1) \sim (\omega-\omega_c)$ 测量曲线形状相同，表明中国煤同样存在着自由的和固定的未配对电子. 中国煤的电子共振线宽都约为 $10^{-3}$T，与西方煤相同，说明存在着与西方煤同类的固定电子.

2. 由 CP 方法测量的芳香性通常比用 CPMAS 得到的大 0.05—0.12，对于西方煤亦是如此. 其原因可归结为 MAS 部分地解除了 $^{13}C$-$^{1}H$ 的偶极耦合. 由于脂肪碳本身具有相对强的分子内的运动，MAS 消除脂肪碳与 $^{1}H$ 耦合不如芳香碳的有效，这使得 MAS 情形下的 CP 效果不平衡. 由于 $^{13}C$-$^{1}H$ 耦合消除使 CP 失效，因此，由于 MAS 的作用，用 CPMAS 测得的 $^{13}C$ 谱 $f_a$ 值比单纯用 CP 测得的小一些. 显然，为了更准确地测定芳香性，应在尽可能高的外磁场下，并且避免用 MAS.

3. 通常认为煤中的未配对电子多局限在芳香环附近. 这本可以指望用 CP 测得的 $f_a$ 会比用 DNP-CP 测得的小. 然而，所有的西方煤都表现了一种特性，即不论用 DNP-CP 还是用 CP 方法测得的 $f_a$ 都一样. 这一事实表明，所有西方煤的脂肪质子都和芳香质子靠得足够近，因此它们之间的自旋扩散很迅速从而消除了这两类质子的 DNP 极化的差别，结果用 DNP 和不用 DNP 测得的 $f_a$ 都相同. 大多数中国煤也表现了这一特性，然而第 4 号样品则显示出两种方式测量的不同 $f_a$ 值. 我们多次反复测量，证实用 DNP 方法测得的 $f_a$ 为 0.81，而 CP 情形为 0.75. 这表明这种煤中脂肪质子离芳香质子太远，以至于自旋扩散相对较慢而

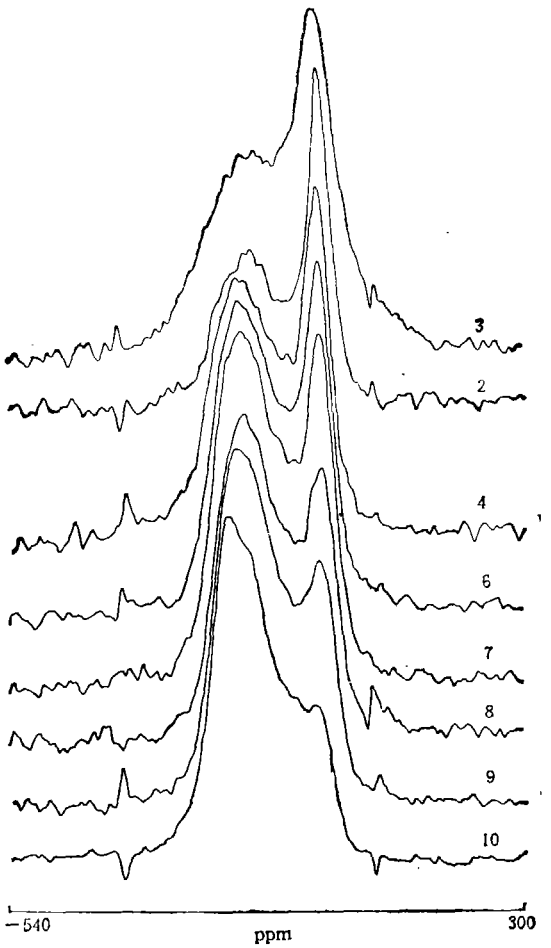


图 6　中国煤 $^{13}$C-DNPCP 谱

($H_0 = 1.4$T，$^{13}$C Larmor 频率为 15MHz，$^1$H 频率 60MHz，交叉极化接触时间 1ms，微波频率 $\omega - \omega_n \approx 39.53$GHz，微波场强 $B_1 = 5\times10^{-4}$T. 图谱右方数字为样品号．迭绘谱显示出随煤的变质程度升高（由上至下）芳香碳含量增加的趋势）

不足以消除其 DNP 极化的差别．例如，当煤中含有很长的脂肪链，并与芳香环较大程度地隔离起来，就会出现这种情况．

4. 理论上证明[2]在频率为 $\omega = \omega_e \pm \omega_n$ 的微波辐照下，由于固定的顺磁性中心产生的核极化增强因子 $P_H$ 可表示为：

$$P_H = 1 + cB_1^2N_e[(\Delta B)_{1/2} \cdot W^H]^{-1}. \qquad (1)$$

式中 $c$ 为常数与样品量无关，$B_1$ 是微波场强，$N_e$ 是固定顺磁中心密度，$(\Delta B)_{1/2}$ 是 ESR 线宽，$W^H$是质子 Zeeman 弛豫速率．所测的西方煤与中国煤的 ESR 线宽都近于常值 1mT，因此当 $B_1$一定时 $(P_H - 1)\cdot W^H$ 就与 $N_e$ 成正比．图 7 为西方煤的 $(P_H - 1)\cdot W^H \sim f_a$ 实验曲线，相应地我们标示出了（用圆圈）中国煤的实验点．图中只限于 $P_H - 1 > 1$ 情形，因为 $P_H - 1 < 1$ 时误差很大．通常认为随着煤的变质程度提高未配对电子数目增大[3]，西方煤和

大多数中国煤的 $(P_H-1)\cdot W^H$ 随 $f_a$ 增大而增大反映了这一事实. 然而对于 1, 2 和 4 号中国煤的 $(P_H-1)\cdot W^H$ 值比相应的 $f_a$ 值大得多. 这反映出这三种煤中的固定顺磁中心密度

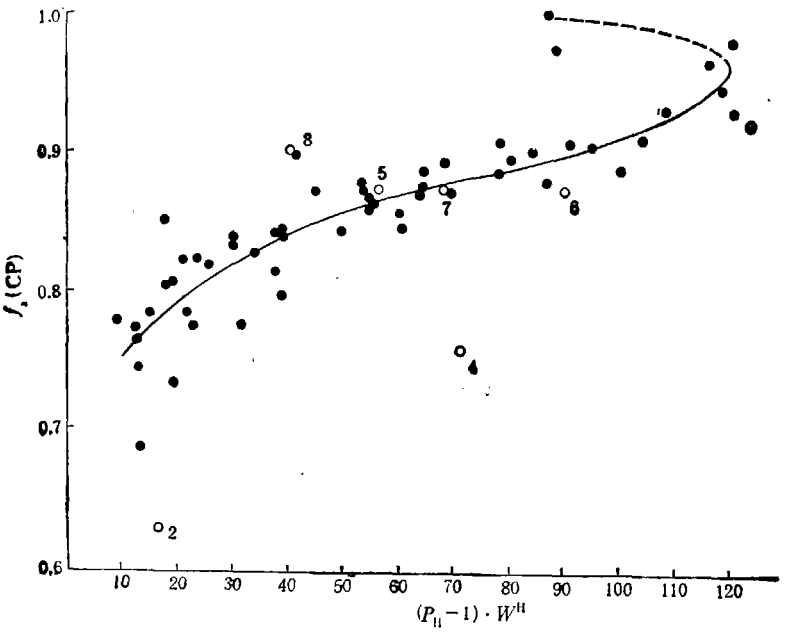


图 7 煤的 $f_a\sim(P_H-1)W^H$ 实验曲线

(● ——西方煤, ○——中国煤;

图中数字对应为中国煤样品号,仅限于 $P_H-1>1$ 情形. 注意到 $(P_H-1)W^H$ 与固定顺磁中心密度成正比,实验数据的拟合曲线反映了固定顺磁中心密度随 $f_a$ 增加而增大的趋势. 通常随着煤变质程度的升高 $f_a$ 亦增大)

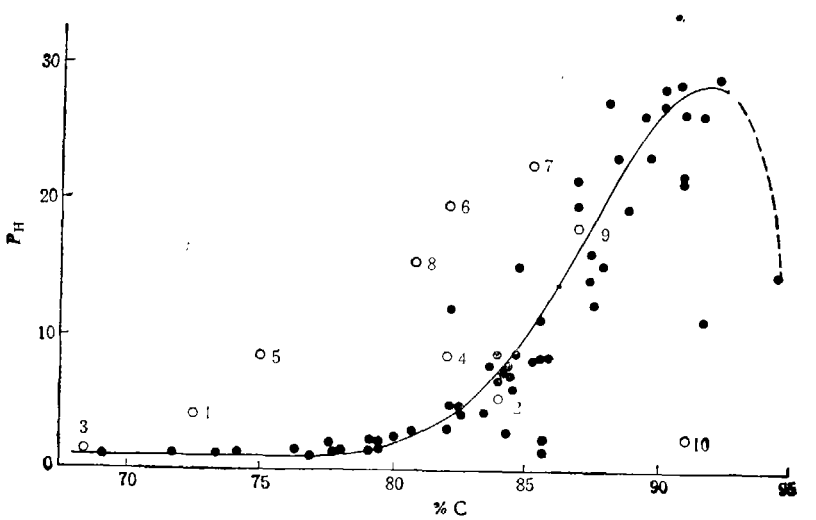


图 8 煤的 $P_H\sim$%C 实验曲线

(●——西方煤, ○——中国煤, 数字为样品号)

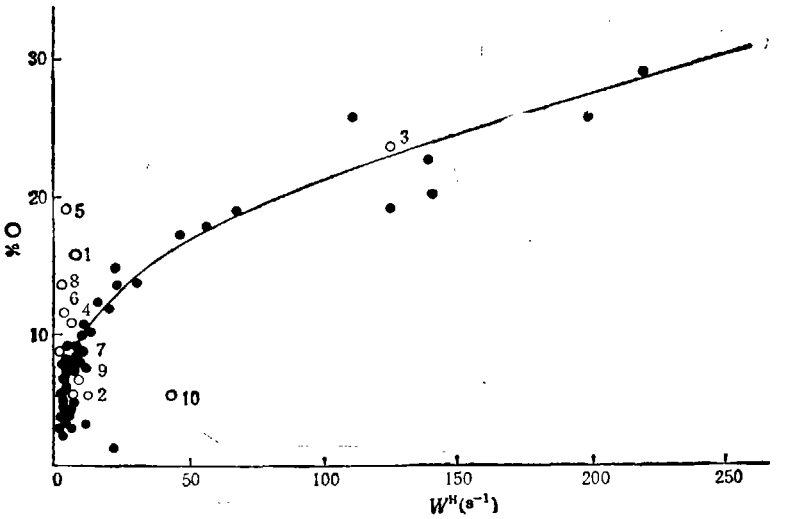


图 9　煤的% O～$W^H$ 实验曲线

（● ——西方煤，O——中国煤，数字为样品号）

比预期的大得多，这种异常与 Retcofsky[3] 观测到的中国煤的异常相符合．这三种煤的碳相对含量 %C 相对其芳香性(<0.75)来说都较高 (%C > 73%)．

5. 煤的变质程度升高，碳的相对含量增大，固定顺磁中心密度亦增大，相应地 $P_H$ 增大．图 8 标示出了 $P_H$ ～ %C 的实验曲线，反映了这一趋势．在这里，某些中国煤也表现了较大的偏离．除第 10 号样品是高变质无烟煤，以活动电子为主外，第 5—8 号样品均有很大的极化增强因子．相反，对于相应的 $f_a$ 来说 %C 比较大的反常样品第 1，2 和 4 号在这里表现正常．

6. 通常认为很少量的顺磁性氧也会使核磁弛豫大为增强，因此随着煤中含氧量的增大，$W^H$ 增大，图 9 标示出了这种趋势．3 号样品 $W^H$ 很大，预示着 O%高，分析数据表明其含氧量高达 23%，与西方煤实验曲线吻合．第 10 号样品是高变质煤，其 $W^H$ 大是由于存在大量的移动电子．然而 5 号煤含氧量 18.9%，弛豫速率相对很小．该样品 %C 相对较小(75%)．

综上述，由中国煤的磁共振研究对照西方煤的结果，证实了中国煤中的确存在着与西方煤性质上差异较大的煤．看起来，这些煤都是低变质程度的煤．对于存在这种差异的结构根源目前仅限于猜测．我们将进一步开展有关的系统研究．

中国科学院贵阳地化所刘德汉及李新安提供了中国煤样品和元素分析数据，谨此致谢；本工作是叶朝辉访问美国国家科学基金会 Colorado 地区 NMR 中心时完成的．在此，对 Maciel 教授的邀请和盛情接待表示感谢．

## 参　考　文　献

[1] Maciel, G. and Sullivan, M., in *NMR Spectroscopy, New Methods and Applications* (Ed. Levy, G.), ACS symposium Series 191, ACS, Washington 1982, 519.

[2] Wind, R., Duijvestijn, M., Vander Lugt, C., Manenschyn, A. and Uriend, J., Prog. NMR, *Spect.*, 17(1985), 33.

[3] Retcofsky, H., in *Coal Science* (Ed. Gorbaty, M., Larsen, I. and Wender, I.), Vol. I, Academic Press, London

1982, 43.

[4] Gerstein, B., in *Magnetic Resonace, Introduction, Advanced, Topics and Applications to Fossil Euergy* (Ed. Petrakis, L and Fraissard, J.), D. Reidel Publishing Company, 1984, 409.

[5] 叶朝辉、李新安，科学通报，**30**(1985)，25：1545.

[6] Wind, A., Duijvestjn, M., Van der Lugt, C., Smidt, C. and Vriend, H., *Fuel* 66(1987), 875.

[7] Bartuska, V. and Maciel, G., *J. Mag. Res.*, **42**(1981), 312.

[8] Wind, R., Anthonio, F., Duijvestijn, M., Smidt, J., Trommel, J. and deVette, G., *J. Mag. Res.*, **52**(1983), 424.