煤的核磁共振成象研究*

马志茹** 张蓬洲
(中国科学院山西煤炭化学研究所，太原 030001)
丁广良 李丽云 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)

摘要 通过分别浸泡在氘代吡啶和氘代丙酮溶剂中的煤的核磁共振成象，观察了溶剂在煤中的渗透、扩散过程和溶胀作用．并得到了煤的大分子网络中的动态小分子的分布情况．由核磁共振成象技术获得了煤的化学和物理结构信息．

关键词 核磁共振成象 煤 氘代溶剂 渗透 溶胀 大分子结构

自从 Lauterbur[1] 在 1973 年联合采用一维核磁共振成象和投影重建技术产生二维核磁共振成象以来，这一技术已经成功地应用于生物[2]、医学[3]、地质学[4] 及聚合物材料科学[5] 等研究中．最近几年来，核磁共振成象技术也开始应用于煤结构的研究中．由于煤是一种非常复杂的有机物质，同时在固体煤中质子间存在有强的偶极 - 偶极相互作用能使 T_2 值变小，所以导致谱线增宽，因此限制了成象的空间分辨率．目前有关煤的磁共振成象的文献报道的很少．

Dieckman 等人[6] 用二维 NMR 成象研究了几个干燥煤样的基本显微结构，空间分辨率约为 200 μm. French 等人[7] 采用三维 NMR 成象技术，通过将煤用氘代吡啶或质子化溶剂溶胀后来观察动态质子的分布状况，分辨率在 40 ～ 80 μm. Cody 和 Botto[8] 通过质子 NMR 成象观察吡啶在煤中的迁移过程．Webb 等人[9] 用二维和三维成象技术研究了丙酮、二甲基亚砜和吡啶在煤中的渗透过程．Hatcher[10] 和 Lei Hou[11] 等人通过 2D 和 3D NMRI 观察在新鲜的低阶煤中水的分布情况．分辨率达到 20 ～ 30 μm.

本文利用氘代溶剂浸泡煤，根据运动较快的质子 NMR 成象观测溶剂在煤中的渗透过程和溶胀作用．从而可得煤大分子结构中动态小分子的分布情况，得到了一些煤的物理和化学结构信息．用核磁共振成象技术研究煤，这在国内尚属首次．

1 实验方法

1.1 样品的制备

实验中所用的煤样为抚顺西露天和老虎台煤的镜煤组分．将煤样放于直径为 10 mm 的

1995-06-20 收稿，1995-10-10 收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目
** 现在地址：中国科学技术大学研究生院化学部，北京 100039

核磁样品管中，分别用氘代吡啶(C_5D_5N)和氘代丙酮(CD_3COCD_3)浸泡．在浸泡数小时至 8 d 期间内用浸泡了不同时间的样品作自旋密度象，并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．

1.2　核磁共振成象实验

所有的核磁共振成象实验均是在配备有显微成象部件的 BRUKER MSL-400 兆谱仪上进行的．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 3 mm．质子密度象回波时间 $T_E=2$ ms，重复时间 $T_R=7$ s，象元矩阵为 128×128，空间分辨率为 78 μm．浸泡在氘代吡啶中的西露天煤在某一时刻的 T_1 加权象的 $T_R=1.3$ s，$T_E=2.5$ ms，成象时间为 6 min 左右．T_2 加权象：$T_E=4.6$ ms，$T_R=7$ s，成象时间 30 min.

浸泡在氘代丙酮中的西露天煤在某一时刻的 T_1 加权象的 $T_R=2.5$ s，$T_E=3$ ms，成象时间 11 min；T_2 加权象 $T_R=10$ s，$T_E=8.6$ ms，成象时间为 42 min；质子密度象的 $T_R=10.02$ s，$T_E=3$ ms，成象时间 42 min．所有图象的空间分辨率均为 76 μm.

2　结果与讨论

图 1 为煤在不同氘代溶剂中浸泡的不同时刻的自旋密度象．

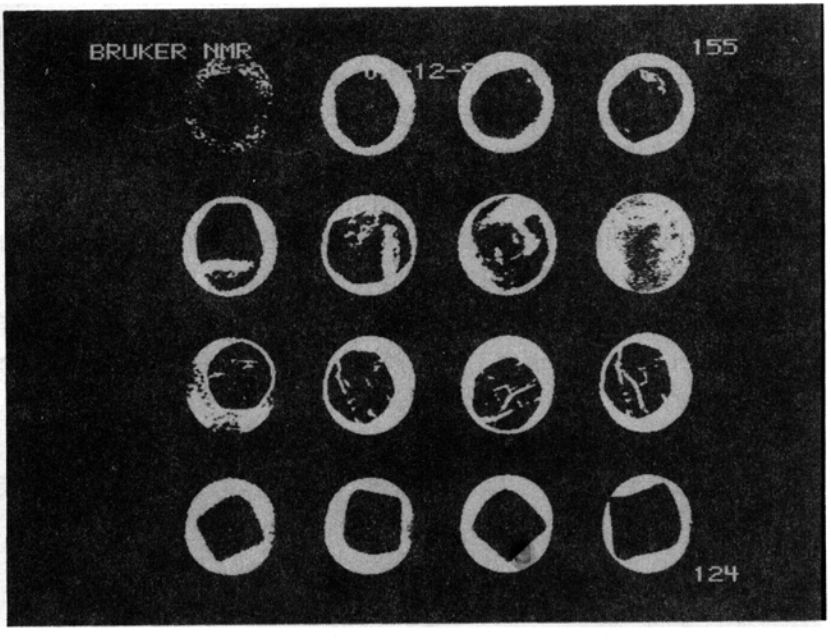


图 1　煤在不同氘代溶剂中浸泡的不同时刻的自旋密度象

图 1 中前 2 行的 8 幅象分别为浸泡在氘代吡啶中的抚顺西露天煤在 5,24,36,48,60,72,100 和 160 h 的质子密度象．图象外圈是样品管的圆周，中间黑色，似六角形，为煤样，它与管壁中间填满了 C_5D_5N 溶剂．由于成象时样品管是在旋转情况下放进探头的，所以样品平面象的方向和原图相比有所变化，在比较时要对准取向．图象中白色部分代表样品中 ^1H 自旋磁化矢

量,其强度愈高,图象愈白,说明样品中^1H密度愈大. 黑色区域表示此处^1H自旋密度很少或为零,以致在成象分辨率较低的情况下不能被观测到. 从这8幅图象中可以看出:由于氘代吡啶溶剂中残留的氢量很少,因此,在开始的几个小时内,溶液中质子信号很弱,图象中的亮度也较弱. 随着浸泡时间的增加,煤表面的小分子化合物溶于氘代吡啶中,溶液中的质子含量增加,因此信号增强. 但在煤的内部尚看不到质子信号. 当浸泡到48 h时明显看到煤内部有溶剂渗透. 随着时间进一步延长,渗透进入煤内部的溶剂量也大大增加,那些填充在不完善的煤大分子笼状物中的小分子或物理上受束缚的小分子化合物被溶解下来[12,13],运动相的小分子化合物增多. 而且也能看出煤块体积的胀大,到160 h时煤几乎已全部溶胀,整个图象绝大部分成为白色. 从煤岩学可知:煤是一个结构非常复杂的混合物,它是由不同岩相组分组成的,组分与组分之间存在界面,在有机质与矿物质之间也有断层. 空洞和裂缝不规则地分布在煤中. 另外,在煤的大分子骨架中也镶嵌着一些小分子化合物,当煤在氘代吡啶中浸泡时,煤会发生溶胀作用,溶液会沿不同组分界面和裂缝扩散,那些与大分子网络作用不太强的小分子会从有缺陷的煤的大分子网状结构中溶解下来. 溶解下来的小分子物质由于质子密度增加在图象中呈现白色. 而在氘代吡啶很难渗入的地方、空穴及矿物沉积的区域、或煤中坚固的大分子骨架部分则呈现暗区. 从这8幅图象可以看出氘代吡啶在抚顺西露天煤中的渗透、扩散及煤的溶胀过程.

图1中第3行是用氘代丙酮浸泡西露天煤,在不同时刻的质子密度象. 4幅象分别为浸泡7,22,44和56 h的图象. 这些图象间的差别不象氘代吡啶浸泡煤的那么明显. 但仍能看出一些变化. 一开始溶剂进入煤中,被溶解下来的小分子化合物量少,煤中处于自由状态的质子密度也小,有少数几处白色区域. 随着浸泡时间增长,白色区域逐渐增多,亮度也增强. 溶解下来的小分子化合物含量增多,但分布是不均匀的. 从白色部分的不均匀性也反应出煤结构的不均匀性. 与氘代吡啶溶胀煤的图象相比,氘代丙酮的溶解和溶胀能力都比氘代吡啶的差. 最后1行中的4幅图象是用氘代吡啶溶胀的抚顺老虎台气煤在1,12,24,72 h的质子密度象. 从图中可以看出随着时间增加煤体积增大,但并没有看到内部有明显的溶剂渗入,可能是由于该煤结构非常均匀,溶解出的小分子化合物在溶剂中,在煤样中处于能够自由运动状态的小分子数量较少,由于成象的灵敏度不够而观测不到;还可能是由于氘代吡啶对煤的溶

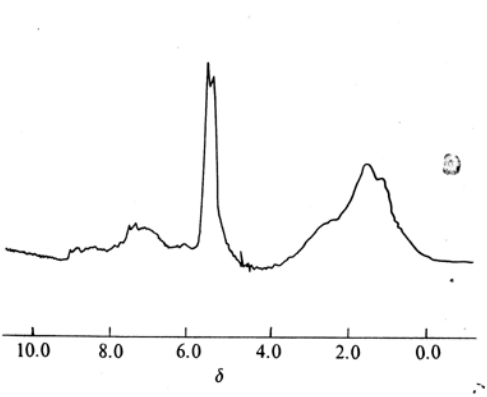


图2 抚顺西露天煤在氘代吡啶中浸泡5d后测得的^1HNMR谱图

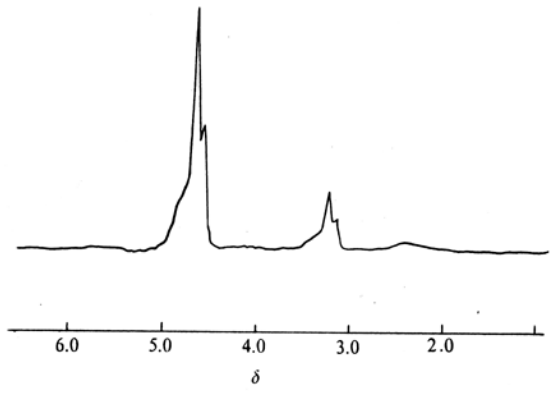


图3 抚顺西露天煤浸泡在氘代丙酮中5d后测得的^1HNMR谱图

胀作用，煤中小分子物质处于胶溶状态[12]. 既不同于原来的固态，又不同于能够自由运动的溶液状态，而是介于两者之间. 在成象分辨率较低的情况下是不能区分出小分子与大分子交联网络结构的.

图 2 为抚顺西露天煤在氘代吡啶中浸泡 5 d 后测得的 ^{1}HNMR 谱图.

从图 2 中可以看出发生了明显的溶胀作用. 在 $\delta=0.0 \sim 4.0$ 区间的宽包为已被溶胀的脂肪氢部分. $\delta=1.5$ 处的峰较明显. 由于氘代吡啶的溶胀作用，使煤中与大分子网状结构作用不太强的烯烃或杂环小分子化合物溶解下来，在 $\delta=5.6, 5.4$ 处有明显的吸收峰. $\delta=9.0 \sim 6.0$ 范围内为溶胀的芳氢吸收，也呈小包状.

图 3 为抚顺西露天煤浸泡在氘代丙酮中 5 d 后测得的 ^{1}HNMR 谱图. 从图中发现主要有两组吸收峰：$\delta=5.2 \sim 4.4$ 和 $\delta=3.6 \sim 3.0$. 在 $\delta=2.8 \sim 2.0$ 范围内有很微弱的吸收，可能为溶胀的脂氢. $\delta=4.64, 4.56$ 处为烯氢或与杂原子氧相连的 CH，CH_2 基团吸收. 与氮杂原子相连的 CH_2，CH_3 或与氧相连的 CH_3 基团在 $\delta=3.2$ 左右有明显吸收峰.

图 5 是抚顺西露天煤在氘代吡啶中浸泡 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. T_1 加权象是在自旋密度象基础上固定 *TE*，减短 *TR*. 结果图象中是 T_1 长的部分由亮变暗，T_1 短的部分仍呈现亮区. 在 T_2 加权象中 *TR* 固定，*TE* 加长，成象结果是 T_2 短的信号已全衰减完，接收不到信号，此区域由亮变暗，相关时间增长. T_2 长的部分仍呈亮区. 我们知道不同状态物质的 T_1 和 T_2 值与相关时间 τ_c 有如图 4 所示的关系.

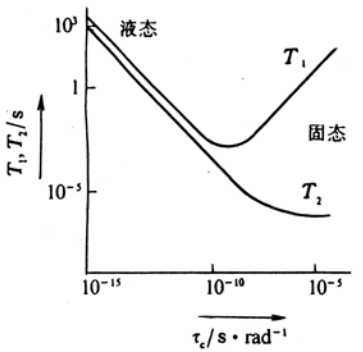


图 4　T_1, T_2 和 τ_c 的关系

由于煤结构的非均匀性，矿床中含有金属原子，大量自由基也存在于煤中，导致煤样中各部分磁导率不同，当溶剂通过这些磁导率不同的区域时，T_1 和 T_2 值均发生变化，在 T_1 和 T_2 加权象中就可以反映出来. 通过 T_1, T_2 值的变化情况，就可推断此区域物质处于何种状态.

从图 5 中可以看出：在质子密度象中，白色部分为运动相对快的质子. 其中有一块较大的白色区域可能是由于产生了裂缝，溶剂进入，溶解下来的小分子化合物增多而造成的. 暗的区域可能是缺乏质子的空穴，无机物或煤大分子骨架中固态的质子部分. 与自旋密度象比较，在 T_1 和 T_2 加权象中由亮变暗的区域表明 T_1 长，T_2 短. 在 T_1 加权象中 T_1 短的呈现亮区，而在 T_2 加权象中 T_2 长的也呈亮区. T_1 短，T_2 长是处于溶胀状态的小分子质子. T_1 加权象中 T_1 长的区域由亮变暗，在 T_2 加权象中是亮区说明 T_2 也长，T_1, T_2 均长为处于溶液状态的质子. 在 T_1 和 T_2 加权象中出现原来自旋密度象中的暗区变亮的部分，可能是由于成象采样时间较长，3 个象不可能在同一时间采样，这一时间差造成溶剂扩散，使样品不是完全在同一个状态，因此在 T_1, T_2 加权象中出现了暗区变亮. 对比分析这 3 幅图象可知处于不同状态的质子分布情况，从而可得一些煤的结构信息.

图 6 是浸泡于氘代丙酮中的抚顺西露天煤在 90 h 的自旋密度(上)，T_1 加权(左下)和 T_2 加权(右下)象.

从图 6 中可看出与氘代吡啶的有明显不同. 自旋密度象中白色区域反应了运动相对快

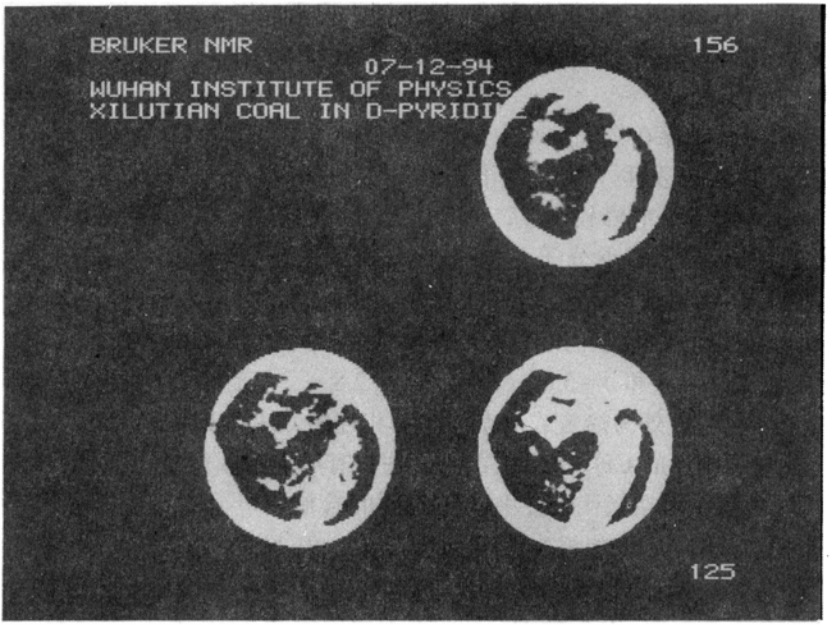


图 5 抚顺西露天煤在氘代吡啶溶剂中浸泡 83 h 的自旋密度(上), T_1 加权(左下)和 T_2 加权(右下)象

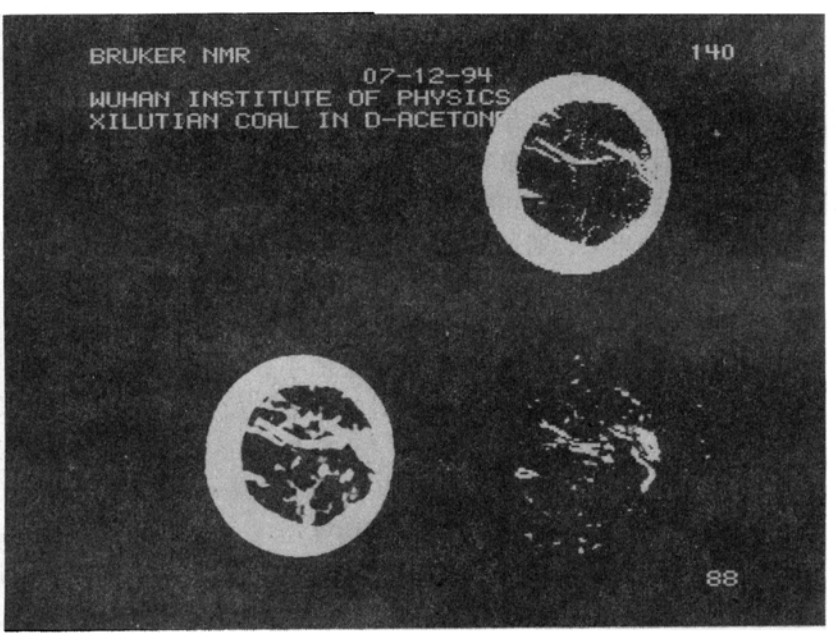


图 6 抚顺西露天煤在氘代丙酮中浸泡 90 h 的自旋密度(上), T_1 加权(左下)和 T_2 加权(右下)象

的质子分布情况. 在 T_1 加权象中, T_1 短的质子区域仍呈白亮. 有些暗区变亮可能是由于成象时采样的时间、状态有变化, 引起煤中其他因素(金属原子、自由基等)的变化, 使 T_1 有所改变. 在 T_2 加权象中, 由于氘代丙酮对煤的溶胀作用很小, 煤中小分子化合物被束缚在大分子

网络中，运动受阻，因此分子的运动速度慢即 T_2 短，在加大 TE 时，成象的时候信号已经衰减完了．因此在 T_2 加权象中暗区较多．比较这些图象间的差别可反应煤的结构特征．

通过以上由氘代溶剂浸泡的煤的成象，我们观测了溶剂在煤中的扩散、渗透过程．结合某一时刻的质子密度象、T_1 和 T_2 加权象，可知煤大分子结构中动态小分子的分布，及处于各种状态的质子的分布情况．从而获得了一些煤的化学和物理结构信息．

致谢　中国科学院武汉物理研究所杜有如教授对本工作提供了许多宝贵的建议和指导，特此致谢．

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 McCain D C, Markley J L. Distinguishing chloroplast water from nonchloroplast water in one-dimensional NMR microscope images of plant leaves. Journal of Magnetic Resonance, 1990, 89: 410～414

3 Morris P G. Nuclear Magnetic Resonance Imaging in Medicine and Biology. Oxford: Clarendon Press, 1986

4 Majors P D, Smith J L, Kovarik F S *et al*. NMR spectroscopic imaging of oil displacement in dolomite. Journal of Magnetic Resonance, 1990, 89: 470～478

5 Maffei P, Kiene L, Canet D. Application of NMR microimaging by radio-frequency field gradients to the observation of solvent penetration in polymeric materials. Macromolecules, 1992, 25: 7 114～7 118

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

7 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

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

9 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

10 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

11 Hou L, Cody G D, Hatcher P G *et al*. Imaging the microstructure of low rank coal. Fuel, 1994, 73(2): 199～203

12 Given P H, Marzec A, Barton W A *et al*. The concept of a mobile or molecular phase within the macromolecular network of coals: A debate. Fuel, 1986, 65(2): 155～163

13 Nishioka M. The associated molecular nature of bituminous coal. Prepr Div Fuel Chem Am Chem Soc, 1992, 37(2): 878～885