

# 当代煤及有机岩研究新技术

金奎励 等著

地质出版社

P618.110.4  
J-453

# 当代煤及有机岩研究新技术

金奎励 赵长毅 刘大锰  
蒋金鹏 李树枝 郝多虎 著  
戴财胜 方家虎 阮传德

地质出版社

· 北 京 ·

850207

## 内 容 简 介

本书全面系统地阐述了激光诱导荧光、激光显微热解色谱质谱联用、二次离子质谱、飞行时间二次离子质谱、显微傅立叶红外光谱、图像分析及染色技术等方法的原理、装置及其在煤和有机岩中的应用进展；阐述了创新方法——激光诱导荧光方法在化合物定性及定量分析、成熟度（煤级）确定、油-源或煤层对比及炼焦配煤方面的应用；利用二次离子质谱、飞行时间二次离子质谱和显微红外方法系统地研究了不同组分的化学组成和结构演化；介绍了作者率先在国内研制出的激光显微热解色谱质谱联用系统及其在有机包裹体研究方面的应用；详细地阐述了显微镜光度计和图像分析系统在煤、焦炭、源岩及干酪根反射率的测定、组分组成、结构与构造分析等方面的应用情况；还利用有机和无机染色法区分难以分辨的各种煤级（成熟度）的煤、源岩和干酪根中的不同有机成分。上述成果极大地丰富和发展了我国煤及有机岩石学研究。

本文可供从事煤炭、油气、冶金、材料学和生物医学等专业的生产、科研、教学人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

当代煤及有机岩研究新技术/金奎励等著. -北京:地质出版社, 1997.3

ISBN 7-116-02342-9

I. 当… I. 金… III. ①煤-分析-技术②可燃性有机岩-分析-技术 N. P618.110.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 01431 号

## 地质出版社出版发行

(100083 北京海淀区学院路 29 号)

责任编辑:王永奉 汪晓

北京印刷学院实习工厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本: 787×1092 1/16 印张: 11.75 彩色图版: 2 页 字数: 282 千字

1997 年 3 月北京第一版·1997 年 3 月北京第一次印刷

印数: 800 定价: 22.00 元

ISBN 7-116-02342-9

O·10

# 前 言

煤岩学是本世纪初形成的学科,有机岩石学则是 70 年代在煤岩学和孢粉学等学科基础上形成的新兴学科。后者涉及面更广泛,不仅应用于能源资源研究,也用于生物成矿、环境保护甚至土壤学研究。一门新学科的诞生往往是客观需要和先进方法的引入促成的。有机岩石学也是如此,它的发展反过来也推动煤岩学研究。

本书研究范围包括煤和有机岩,后者指油气有机岩石学所涉及的岩石和油气。当然,这些方法既可用于前述诸多方面,又是广义有机岩或可燃有机岩研究所需要的。

本书是在金奎励教授长期领导的多项科研课题(由其所带博士和硕士以一条龙方式共同完成)研究成果的基础上,抽取新技术成果反复验证提高的结果。这些新技术有的为首创,有的是国内始用,但也都有其创新处。课题来自:煤炭部“煤岩在地质勘探,炼焦配煤与自动化测试上应用”,国家自然科学基金“激光激发煤及油气源岩有机物荧光研究”,“七五”国家攻关“气源岩组分及干酪根有机成分研究”,“八五”国家攻关“塔里木盆地古生界和中生界油源层有机岩石学的研究”,横向课题“铸造焦配煤”和“优质焦配煤”以及“吐鲁番哈密侏罗纪煤沼沉积与煤成油”,“准噶尔侏罗纪煤成油”,煤炭部“激光显微热解色质联用研制”等。

长期以来,我们遵循由组分(有机成分)上升到集合体(有机相类型,即一种客观存在的地质体)的研究方法,它们具有岩石学和地球化学双重属性。对无法取样的组分利用微区法研究,如显微傅立叶红外、二次离子质谱与飞行时间二次离子质谱和激光显微热解色谱质谱联用(以下简称色质联用)法等,目的在于阐明有机组成和不同成熟条件下的热解特征。对于可以取样的组分和有机相类型则可直接利用现有的光学和地球化学方法研究,针对这两者,我们应用激光诱导荧光参数法、染色法和自动测试技术来完善它们的岩石学和地球化学特征。由于本书重点阐述方法原理、装置和应用等,同时,这些方法又为长期工作的小结,因此它们不同于我们过去的科研报告、论文和专著,尤其在地质体的研究上不可能赋予较大比重。

上篇是有关激光诱导荧光法的阐述。在这方面引用到地质学领域的时间上,我们和澳大利亚 CSIRO 是同时进行的;他们是引用在煤(固体)质研究上,我们则是利用煤、油气源岩或它们的单组分的芳烃馏分,实现化合物定性定量,如根据标准样品法、荧光寿命法、荧光猝灭法进行定性和根据工作曲线法进行定量与半定量。建立新参数(如荧光强度比值,波谱面积比值)用以确定煤阶,特别是确定无镜质体海相源岩成熟度。此外,根据光谱类型、标准化合物的定性定量、成熟度参数和荧光寿命指纹四者进行油-源对比(也完全适用于煤层对比)。应用激光诱导荧光法确定煤的结焦性。以上光化学方法属于学科交叉点和前缘,本质上也是一种分子级方法。在介绍其应用的同时,本书全面阐述了激光诱导荧光原理、装置。此外,根据显微组分结构最新研究成果,运用分子轨道理论和能带理论建立了显微组分荧光机理和模式,并将其成功地应用于吐哈盆地煤成烃评价中。

下篇是激光显微热解色质联用、自动化测试、微束分析及染色等各种新技术的阐述。

第五章阐述激光显微热解色质联用新技术。1993年,美国 Stout、Greenwood 等发表了用此种组装设备研究低煤级组分的文章。我们为引进国内唯一的飞行时间二次离子质谱配套,也为认识不能取样的有机质热解特征,于1995年搞成此项设备,并申请了专利。我们在冷冻取气以及将其用于包裹体研究上有所创新。

用现有的压碎法、爆裂法等研究有机包裹体有机成分相当困难,且收效甚微,现在利用激光打穿包裹体,将有机质热解和分馏,再经色质检测。利用此种新技术,我们针对塔里木志留系中沥青砂是否具成油潜力的问题作了研究,主要热解产物为多环芳烃,属成熟度相当高的产物,据此判断此沥青已无法作为油源岩。同样,针对作为吐哈盆地煤成油主要组分的基质镜质体进行工作,根据该处艾维尔沟所处成熟期的上述组分的热解产物主要为多环芳烃,推测那里亦无成油潜力,故吐哈盆地煤成油应是低熟产物。在介绍原理、装置之外,尤其介绍了操作要点。

第六章为自动测试技术。80年代是图像分析引入地质研究的上升阶段,在此之前主要是利用显微镜光度法。作者将优选法引入上述两种方法中,用于煤岩组分组自动化定量及反射率自动化测试。以后用于炼焦配煤研究,根据焦炭结构和构造(气孔、裂隙)的图像研究,判别质量以及修改配煤用料。这些研究与国外同步,前者属于超前研究。

第七章是二次离子质谱和飞行时间二次离子质谱。后者为国内唯一的设备,属新一代产品,装有激光和铯两种离子枪,其束斑可达200 nm,可有机无机兼容。我们开国内用二次离子质谱研究先例,研究了各种无定形体,报道了几种不同有机质类型的组成和成烃标志,如根据 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 等作出成油潜力评价。在“八五”期间,我们注意到浮游动物成烃贡献,根据对动物有机质(如笔石等)成烃特征的研究,提出浮游动物是细菌和藻类之外的第三类成油母质。

第八章为显微傅立叶红外新技术,这在当代已相当普遍,除介绍样品制备分析要点之外,侧重对浮游动物进行研究,所得结论与离子质谱互为补充。此外利用该技术详细地研究了不同显微组分化学组成与结构演化特征,并对不同成熟度的有机质作了有意义的探讨,比较了反射式与透射式显微红外和粉末红外的优缺点。

第九章阐述染色技术,除介绍有机和无机染色方法之外,成功实现了无烟煤和干酪根的染色。染色法用以区别镜质体和沥青、粘土矿物和壳质组分等等。还对染色前后反射率的差别作了测试并予以校正。

本书是金奎励教授近几年来部分科研思想与成果的总结,是由金奎励教授及所指导的研究生共同完成的。金奎励教授负责内容设计和指导,以及本书各章的部分写作及全书的定稿。各章节作者如下:第一、二、四章及第三章第一节赵长毅博士;第三章第二节方家虎博士;第三章第三节阮传德硕士;第五章金奎励教授、蒋金鹏硕士;第六章金奎励教授、郝多虎博士、戴财胜硕士;第七、八章刘大锰博士;第九章赵长毅博士、李树枝硕士。另外,方红硕士、邱楠生博士、姚素平博士、涂建祺博士等也参与了部分研究工作。全书由赵长毅博士进行统编。

# 目 录

## 前 言

## 上篇 激光诱导荧光方法、机理及应用

|                          |      |
|--------------------------|------|
| 第一章 激光原理与实验              | (1)  |
| 第一节 激光原理概述               | (1)  |
| 第二节 激光源与高压汞灯、氙灯源的比较      | (5)  |
| 第三节 激光诱导荧光实验装置与样品        | (7)  |
| 第二章 激光诱导荧光光谱分析           | (14) |
| 第一节 有机分子荧光基本理论           | (14) |
| 第二节 源岩抽提物族组分激光诱导荧光特性     | (16) |
| 第三节 芳烃成分激光诱导荧光定性分析       | (19) |
| 第四节 芳烃成分激光诱导荧光定量分析       | (29) |
| 第三章 激光诱导荧光法在煤地质与油气勘探中的应用 | (33) |
| 第一节 激光诱导荧光法确定源岩有机质成熟度    | (33) |
| 第二节 激光诱导荧光法在孔古3井油源对比中的应用 | (36) |
| 第三节 激光诱导荧光法确定煤的结焦性       | (52) |
| 第四章 显微组分荧光机理与模式          | (55) |
| 第一节 显微组分的荧光行为和特征         | (55) |
| 第二节 显微组分荧光机理与模式          | (61) |
| 第三节 显微组分荧光机理在油气勘探中的应用    | (72) |
| 参考文献                     | (73) |

## 下篇 激光显微热解色谱质谱系统研制及应用、自动化测试、微束分析及染色技术在有机岩中的应用

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| 第五章 激光显微热解气相色谱质谱系统研制及应用      | (77)  |
| 第一节 实验方法与工作原理                | (77)  |
| 第二节 激光显微热解气相色谱质谱系统在有机岩石学中的应用 | (95)  |
| 第三节 激光显微热解气相色谱质谱系统应用于有机包裹体研究 | (100) |
| 参考文献                         | (106) |
| 第六章 自动化测试技术在煤岩学与煤加工利用中的应用    | (108) |
| 第一节 方法和原理                    | (108) |
| 第二节 煤显微组分定量与镜质体反射率的自动化测试     | (109) |
| 第三节 焦炭构造和显微结构自动化测试技术         | (115) |

|                                            |              |
|--------------------------------------------|--------------|
| 参考文献·····                                  | (120)        |
| <b>第七章 二次离子质谱与飞行时间二次离子质谱原理及应用·····</b>     | <b>(121)</b> |
| 第一节 原理与构造·····                             | (121)        |
| 第二节 二次离子质谱与飞行时间二次离子质谱在煤及有机岩研究中的<br>应用····· | (122)        |
| 第三节 二次离子质谱及飞行时间二次离子质谱应用的若干问题·····          | (141)        |
| 参考文献·····                                  | (142)        |
| <b>第八章 显微傅立叶变换红外光谱原理及应用·····</b>           | <b>(144)</b> |
| 第一节 原理及构造·····                             | (144)        |
| 第二节 煤及源岩显微组分的显微红外光谱分析·····                 | (149)        |
| 第三节 显微傅立叶变换红外光谱应用的若干问题·····                | (163)        |
| 参考文献·····                                  | (165)        |
| <b>第九章 煤及源岩显微组分染色技术·····</b>               | <b>(167)</b> |
| 第一节 概述·····                                | (167)        |
| 第二节 染色方法、程序与结果 ·····                       | (168)        |
| 第三节 染色机理探讨·····                            | (174)        |
| 参考文献·····                                  | (177)        |
| <b>图版说明及图版·····</b>                        | <b>(178)</b> |

# 第一章 激光原理与实验

## 第一节 激光原理概述

“激光”是光受激辐射放大的简称。它通过辐射的受激发射而实现光放大。激光是一种亮度高、单色性好、高度平行的相干光束。自梅曼(1960)成功地研制出第一台红宝石激光器以来,无论在激光理论、技术及应用等各个领域,都取得了巨大进展,激光技术在地质学领域的应用越来越引起人们的注意。

### 一、微观粒子能态的量子化与发光机理

按照玻尔理论,原子是由原子核及分布在不同轨道上的核外电子构成的一个体系,原子轨道是量子化的。一个微观能态由四个量子数决定,其能级图如图 1-1 所示。

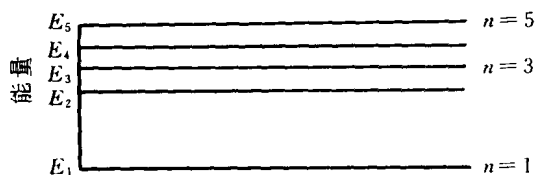


图 1-1 原子能级示意图

当电子吸收或放出的能量,刚好等于两轨道的能量差(如  $E_2 - E_1$ )时,便会产生跃迁。式  $h\nu = E_2 - E_1$  为电子轨道跃迁的玻尔频率条件。

分子内部的运动表现为三种形式,即电子相对于原子核的运动,原子核之间相对位移引起的振动和转动。这三种运动的能量均是量子化的,其能级图如图 1-2 所示,图中 A 和 B 表示不同能量的电子能级。

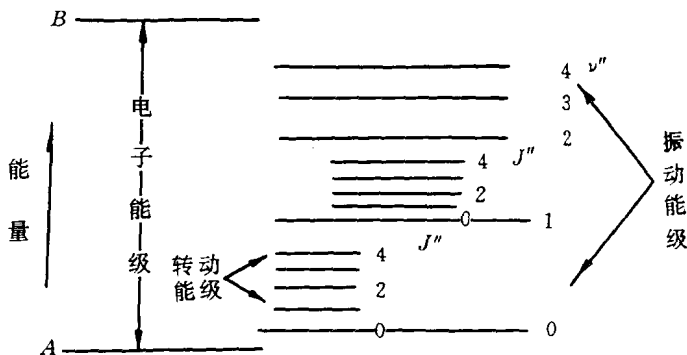


图 1-2 分子的电子能级、振动能级和转动能级示意图

分子轨道跃迁的玻尔频率条件为:

$$h\nu = (E_{e2} - E_{e1}) + (E_{v2} - E_{v1}) + (E_{r2} - E_{r1})$$

一般情况下,稳定的原子或电子处于低能级的基态,受到激发后吸收满足玻尔频率条件的能量,跃迁到高能级的激发态,处于高能态的电子或原子不稳定,自发地从高能级态跃迁

到基态时,释放出的能量以光子形式辐射出来。这就是普通光源的发光机理。

## 二、微观体系热平衡条件下的跃迁关系

按照光与物质相互作用的量子理论,组成物质的粒子体系,可通过三种基本方式同外界光辐射场相互作用和彼此交换能量,三种基本方式即受激吸收、自发辐射和受激辐射。如图 1-3 所示。

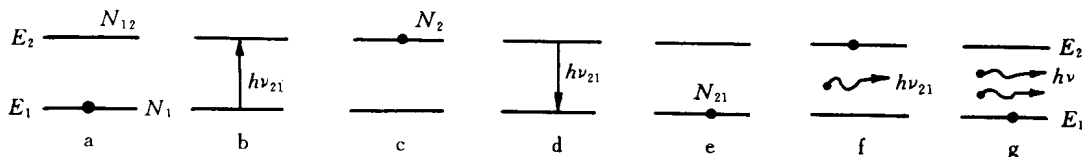


图 1-3 光与分子相互作用的三种主要过程

处于基态的原子,当受到符合玻尔频率条件的光辐射时将跃迁到激发态,这种过程称为粒子对入射光场的受激吸收过程(图 1-3(a-c)),设处于基态  $E_1$  的原子密度为  $N_1$ ,光的辐射能量密度为  $P(\nu)$ ,则单位体积单位时间内吸收光子而跃迁到激发态  $E_2$  去的原子数  $N_{12}$  正比于  $N_1$  与  $P(\nu)$ ,即:

$$N_{12} = B_{12}N_1P(\nu) \quad (1-1)$$

式中  $B_{12}$  为吸收机率。

跃迁到高能级的原子自发地回到低能级的辐射称为自发辐射(图 1-3(c-e)),其特点是:①自发进行;②各个原子独立进行;③各个原子的光无规则(位相、振动方向、传播方向等)。显然,若处于激发态  $E_2$  的原子密度为  $N_2$ ,则自发辐射光子数  $N_{21}$  为:

$$N_{21} = N_2A_{21} \quad (1-2)$$

式中  $A_{21}$  为自发辐射机率。

处于高能级的粒子,在外光场激励下,跃迁到低能级的辐射称为受激辐射(图 1-3(f-g)),其特征是:①在外光场作用下;②辐射光子与入射光子全同(频率、发射方向、偏振态、位相及速率等);③起光放大作用。与前类似,受激发射光子数  $N_{21}^1$  有关系式:

$$N_{21}^1 = B_{21}N_2P(\nu) \quad (1-3)$$

式中  $B_{21}$  为受激辐射机率。

辐射的量子理论还指出,当光与原子相互作用时,同时存在的三种过程满足热平衡(辐射=吸收),即:

$$N_{12} = N_{21} + N_{21}^1$$

或:

$$N_2A_{21} + N_2B_{21}P(\nu) = N_1B_{12}P(\nu) \quad (1-4)$$

另一方面,处于热平衡状态下的粒子数密度按能量的分布遵从玻尔兹曼定律,即处于能量值为  $E_1$  的能级粒子数目  $N_n$  可表示为:  $N_n = Ce^{-E_n/kT}$ 。经推导(文中涉及的公式推导过程均略,限于篇幅)有如下关系式:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left[-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right] = \frac{g_2}{g_1} \exp\left[-\frac{h\nu}{kT}\right] \quad (1-5)$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3 n^3}{C^3} B_{21} \quad (1-6)$$

$$B_{21} = B_{12} \quad (1-7)$$

上述公式中,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为粒子体系的绝对温度,  $g_1$ 、 $g_2$  为简并度。

讨论如下。

(1) 因为  $E_2 > E_1$ , 故  $\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left[-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right] < 1$ , 表明正常情况下处于最低能态的粒子数总是最多的, 能级越高, 处于该能级的粒子数就越少。粒子体系对入射光场表现出总的效果, 是吸收作用占优势, 亦即入射光通过这样的普通介质时, 总受到不同程度的衰减, 衰减的程度正比于低高能级上的粒子数之差。

(2) 自发辐射与受激辐射之比  $R = \frac{A_{21}}{B_{21}P(\nu)} = e^{h\nu/kT} - 1 \gg 1$ , 说明受激辐射较自发辐射小得多, 淹没在自发辐射中。

(3) 在通常情况下, 受激吸收与受激辐射之间,  $N_1 B_{12} > N_2 B_{21}$ , 即表现为吸收。若在特定条件下破坏了原子体系的平衡态分布, 使  $N_1 B_{12} < N_2 B_{21}$ , 便可以获得光放大, 称这种分布为“粒子数反转分布”。

从原子的量子理论得知, 原子发光是间断的, 谱线频宽的出现有三种因素。

自然频宽是由原子与分子本身固有属性引起的, 其线型函数分布公式:

$$g(\nu) = \frac{\Delta\nu_n}{2\pi\left[(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta\nu_n}{2}\right)^2\right]} \quad (1-8)$$

为洛伦兹型, 并得出自然频宽( $\Delta\nu_n$ )与原子发光寿命( $\tau$ )成反比:

$$\tau = \frac{1}{2\pi\Delta\nu_n} \quad (1-9)$$

由分子原子间的相互作用缩短了粒子辐射寿命, 从而引起的加宽称为碰撞加宽。

由多普勒效应而引起的多普勒频宽的线型分布函数为高斯型:

$$g(\nu) = \frac{c}{\nu_0} \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{mc^2(\nu - \nu_0)^2}{2KT\nu_0}\right] \quad (1-10)$$

式中  $m$  为原子量或分子量,  $\nu_0$  是光源与观察者相对静止时的频率。设  $\Delta\nu_0$  为多普勒频宽, 则推出:

$$\Delta\nu_0 = 7.16 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \nu_0$$

一般地, 对于气体, 多普勒频宽是主要的, 但三种加宽同时存在。

因此, 当原子由高能态  $E_2$  向低能态  $E_1$  跃迁时, 发出的光辐射由于上述原因, 光谱线总有一定的宽度  $\Delta\nu$ , 即一般光源所发出的光绝不是单色的, 而是有无数个连续分布着的谱线频率, 谱线宽度  $\Delta\nu$  定义为光谱线最大强度的一半所对应的两个频率之差( $\nu_2 - \nu_1$ ), 如图 1-4 所示。

### 三、粒子数反转与光振荡

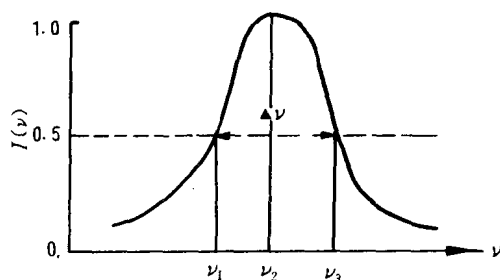


图 1-4 谱线频宽示意图

设高能级上粒子数多于低能级粒子数,即粒子数反转分布,根据 1-1 与 1-3 式可推导出外界光场入射到处于粒子数反转状态的物质后的光强( $I$ )与入射光强( $I_0$ )间有如下关系:

$$I(\nu) = I_0 e^{G(\nu)d} \quad (1-11)$$

式中  $d$  为在物质内光运行的距离,  $G(\nu)$  称为增益系数,且

$$G(\nu) = \Delta N B_2 g(\nu) \frac{n}{c} h\nu \quad (1-12)$$

式中  $\Delta N$  为粒子数反转的密度差,  $n$  为折射率。从式中看出,增益系数  $G(\nu)$  正比于  $\Delta N$  与  $g(\nu)$ 。

结合 1-11 与 1-12 式,可以得出,若能破坏粒子数的热平衡分布,使  $N_2 > N_1$ , 形成粒子数反转分布,  $G(\nu) > 0$ , 使得受激辐射远大于受激吸收,便能引起光放大。

实现粒子数反转必须具备一定的条件。首先,须具有合适的能级结构,如有亚稳态存在的三能级系统与四能级系统;其次是否具备必要的能量输入系统,使尽可能多的粒子从低能级“激励”到高能级上去。其激励方式有:①红宝石固体激光器型的光泵激励;②氩离子激光器型的电子碰撞激励;③氦-氖激光器型的共振转移激励;④染料激光器型的化学作用激励及半导体激光器型的注入大电流激励方式等。

以上讨论的单程光放大仍不够强,为了得到充分光放大,采用光学谐振腔。它的作用,一方面是提供光学反馈能力以形成受激辐射的持续振荡;另一方面则是对振荡光束的方向和频率进行限制,以保证输出激光的高单色性和高定向性(如图 1-5)。光学谐振腔由两个反射镜  $M_1$ 、 $M_2$  和工作物质组成。

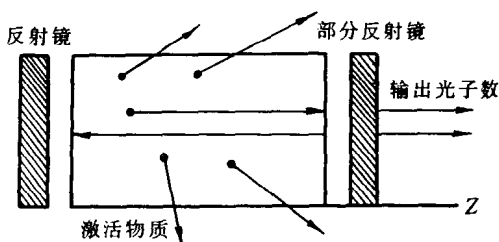


图 1-5 光学谐振腔示意图

当能实现粒子数反转的工作物质受到外界激励后,有许多粒子跃迁到激发态去,而后以自发辐射形式发出无定向的光子,而只有沿着轴向的光子,在谐振腔内受到两端反射镜的反射而不致于逸出腔外,这些自发辐射光子就成为受激辐射的“引发”因素,这些光子在腔内往返传播时,不断地引起受激辐射,即不断地得到光放大,就可能产生光振荡。

光学共振腔不但起光放大和光振荡作用,而且还起滤波作用。从物理光学角度,由两块光学反射镜组成的共振腔,在本质上亦是一种法布里—珀罗干涉仪。振荡光束在腔内多次往返过程中必然产生多光束干涉效应。由于谐振腔的干涉作用,只有符合共振条件  $\nu = m \frac{c}{2nd}$  的光才能振荡(式中,  $d$  为腔长,  $m$  为正整数)。因此,在发射出来的光束中,只有满足谐振腔共振条件的频率而又落在工作物质的谱线宽度内的方能形成激光输出。由此保证了激光输出频率(即纵模)的高单色性及高定向性。

另外,有了稳定的光学共振腔及能实现粒子数反转的工作物质,要产生光振荡,还必须满足阈值条件,原因是在光学谐振腔内还存在散射、衍射、反射不全等许多损耗。

由式 1-12 得出:

$$\Delta N_{th} = \frac{8\pi\nu^2 n^2 \alpha \tau}{C^2 g(\nu)} \quad (1-13)$$

式中  $\Delta N_{th}$  称为粒子数反转阈值,  $\alpha$  为腔中每单位长上的平均总损耗,从式中看出  $\Delta N_{th}$  与  $\alpha$ 、

$\nu$ 、 $g(\nu)$ 有关。

只有当  $G(\nu) \geq \alpha$  时才能实现光振荡,当  $\alpha$  增大时,可振荡频率范围下降,如图 1-6。

#### 四、激光特征

根据以上激光是受激辐射光放大的机理,光子全同,以及应用了光学共振腔,从而激光具有如下特征:

(1)激光有强单色性,从而有强相干性;  
(2)激光束具有高定向性,光束的发散角很小;

(3)激光束限于定向传播,具有高亮度或高功率密度,一般激光功率可达  $10^4 - 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>,若用调 Q 技术可达  $10^{17}$  W/cm<sup>2</sup>;

(4)激光束横向光强分布为高斯函数,中心为峰值。

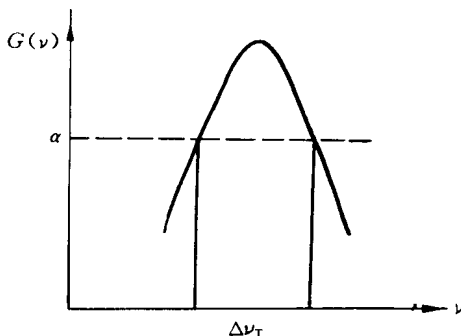


图 1-6 增益与损耗关系

## 第二节 激光源与高压汞灯、氙灯源的比较

在荧光分析的发展过程中,激发源一直是一个比较突出的问题,因为荧光分析本质上是一种光激发光谱技术。比较理想的荧光光源首先要求具有发光强度高和噪音低,还要求稳定性好,工作寿命长及考虑光源对分析曲线线性影响等。

### 一、激发光强度与荧光强度的关系

激发光的强度与生荧团(fluorophore, 又称发色团、荧光团)的关系如图 1-7 所示。当激发光强度太弱时,生荧团的荧光量子产率较小而不能产生易见的荧光;激发光强度在某一范围内时(图中  $I_{\text{激}} < I_{\text{激}}^0$ ),激发光强度的增加可以提高生荧团的荧光强度,只有当激发光强度足以使分子吸收饱和,则处于受激态的原子数可以由饱和吸收跃迁保持恒定,此时受激态的原子数与激发光强度无关,因而产生的荧光强度也与激发光强度无关。

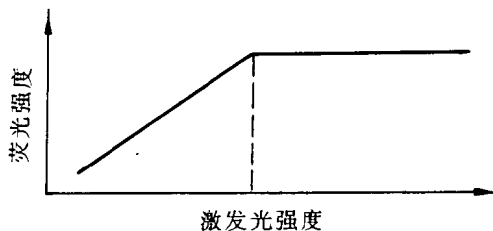


图 1-7 激发光强度与荧光强度关系

从图中还可以看出,在激发光强度尚未能使生荧团达到饱和吸收时,增强光源强度可以提高荧光分析的灵敏度,但是,不能用无限制增强激发光强度的方法来提高荧光分析检测的灵敏度,原因是,激发光强度太高,常常加剧荧光物质的感光分解作用。

另一方面,为使检测时荧光信号不受激发光强度波动的影响,激发光强度必须足够强,以保证原子(分子)的饱和吸收。

煤及生油岩的荧光发色团荧光效率较低,当选用目前使用的汞灯或氙灯源的紫外成分对煤和生油岩中弱荧光组分(如荧光镜质体)进行荧光谱测量时,由于汞灯或氙灯光源强度的限制,荧光谱的测量很困难。而煤及生油岩的荧光谱中含有很多重要信息(见第二章),因此光源的改进很必要。

## 二、激光源与普通光源(汞灯、氙灯)的比较

目前,在煤及生油岩荧光分析研究中所采用的光源皆为高压汞灯或氙灯。

汞灯所发出的光中,只有 577nm、546nm、436nm、405nm 及 365nm 等几条谱线强度较大(见图 1-8)。在煤岩学中,一般采用 365nm±30nm(UG1+BG38,K<sub>410</sub>滤片组合)谱线作为荧光谱测量时的激发光,而在进行荧光强度测量及荧光观察时,多采用“BG12+BG38,K<sub>510</sub>”激发滤片组合所检出的 436nm 谱线作为激发源。

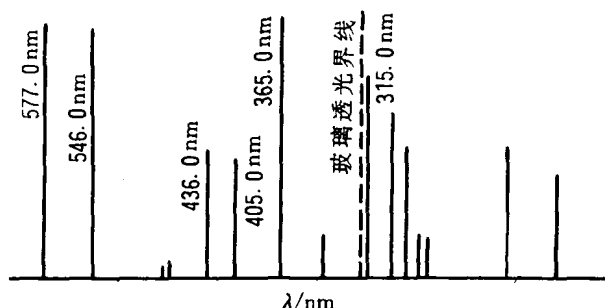


图 1-8 汞弧射线的波长和比较强度

氙弧灯所发出的谱线连续分布在 250~700nm 光域内,而且在 300~400nm 整个波段内,所有的射线强度几乎相等,但大功率氙灯在发射的稳定性及热效应方面有不少问题。

普通光源的光辐射物理特性,由其自发辐射发光机理所决定。在普通光源中,通过激励作用而达到较高能级的粒子以自发辐射方式回到低能级,自发辐射的光子在空间所有方向上杂乱分布,因此决定了光源发光的定向性很差。而激光源由于受激发射机理和光学共振腔对振荡光束的方向限制,决定了激光束具有较高的定向性;普通光源发出的光辐射,是发光物质大量能级间自发辐射跃迁所产生的,因此具有连续性或准连续的光谱分布,单色性极差,汞灯源虽然发出的光辐射是产生于工作物质少数能级间的自发辐射跃迁,从而具有少数几条线状光谱,但由于谱线宽度受到多种加宽机制的影响(如自然加宽、碰撞加宽、多普勒加宽等),其单色性仍受到很大限制。普通光源中最好的单色光源(<sup>86</sup>Kr 灯)的表征单色性特征的  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  比值也在 10<sup>-6</sup>量级。而激光由于工作物质粒子数反转只能发生在数目有限的高低能级间,因此激光振荡只能发生在一条或有限几条荧光谱线处,况且,由于共振腔的波型限制作用,激光输出的单色性可达非常高的程度(在 10<sup>-10</sup>~10<sup>-13</sup>量级)。

光源的亮度是表征光源定向发光能力强弱的一个重要参数,它被定义为光源单位发光表面沿给定方向上单位立体角内发出的光功率大小。对于沿与发光表面垂直的方向而言,光源的亮度  $B$  可表示为:

$$B = \frac{p}{S\Omega} \quad (1-14)$$

式中  $p$  为光源在  $S$  大小发光表面和空间  $\Omega$  立体角范围内发出的总光功率。对于激光而言, $p$  相当于输出激光功率, $S$  为激光束截面积, $\Omega$  为光束立体发散角。

对于普通光源而言,由于定向性极差( $\Omega$  一般大于  $2\pi$  球面度),再者,普通光源有限的光功率分布在广阔的广谱范围内,因此光亮度值极低。几何学的定理或统计定律都已证明,采用任何形式的聚光或成像装置,均不能真正提高光辐射的亮度值。

高压汞灯虽然平均功率很大(150~200W),但由于光源发光无方向性,而且所发出的光为混合谱线。若得到某一频率范围的谱线,需通过一套激发滤片系统将其检出,待光到达样品时,真正利用起来的能量已很小。笔者曾使用光功率计对 MPV-Ⅲ 显微光度计的高压汞灯激发光源的能量进行了测定。测量结果表明:①在 BG12+BG38 组合滤片情况下,样品点的光功率最大值为 1.4mW,最小值为 0.3mW;②在 UG1+BG38 组合滤片时,样品点的光功率最大为 0.5mW,最小 0.2mW;③去掉激发组合滤片,样品点的光功率则为 18.5mW。

对于激光而言,由于共振腔对振荡光束的方向限制作用,输出光束发散角很小,而且单色性极高,因此激光的定向亮度值可以很高。

再者,由于激光输出的光谱带宽很窄,与汞、氙灯比较,可以大大减少光谱干扰。所谓光谱干扰是指光源的有害辐射所造成的谱线重叠等干扰。

最后,需指出,使用激光作为激发光源,还可以消除汞灯作激发源时荧光光度计的光学系统中激发滤片系统,而且光路中的一些透镜也可以省略,从而大大简化聚光传导系统;同时,光纤传导技术已经应用到激光及荧光信号传输中,不但减少光的损耗(光源与荧光信号),而且可以改变目前荧光测量的暗室条件,从而使荧光法的精密度及准确度也获得显著改善。

现将激光光源与汞灯、氙灯源比较各项列于表 1-1。

表 1-1 激光光源与汞灯、氙灯源的比较

| 比较项    | 激光光源      | 高压汞灯、氙灯源 |
|--------|-----------|----------|
| 单色性    | 好         | 差        |
| 定向性    | 好         | 差        |
| 光亮度    | 高         | 低        |
| 检出限    | 较好        | 较低       |
| 干扰情况   | 干扰小       | 干扰较多     |
| 线性范围   | 可达 5 个数量级 | 2~3 个数量级 |
| 聚光传导系统 | 简单        | 复杂       |
| 寿命     | 较长        | 较长       |
| 价格     | 昂贵        | 便宜       |

目前,已用于荧光分析的激光器有红宝石、钕玻璃、氮气、掺钕的钇铝石榴子石和闪光灯泵的染料脉冲激光器,及氙离子激光光泵的染料连续激光器等。另外,Koufiman(1977)在飞点扫描(flying spot scanning)荧光抗体试验装置中,用氦镉激光作为激发源。

### 第三节 激光诱导荧光实验装置与样品

本次实验采用氮分子激光器和氮分子激光器为泵浦源的可调谐染料激光器作为荧光激发光源。

#### 一、氮分子激光器简介

氮分子激光器具有波长短,脉宽窄,峰值功率高的特点。

氮分子是一种三能级系统的激光工作物质,图 1-9 为三能级系统示意图。能实现粒子数

反转的上能级是  $E_2$  能级,下能级是  $E_1$  能级,且  $E_2$  为亚稳态能级, $E_1$  为基态能级。

氮分子是通过电子直接碰撞激励的。当氮分子从基态  $[X^1\Sigma_g^+]$  激发到激光上能级  $[C^3\Pi_u]$  态后(图 1-10),在  $[C^3\Pi_u]$  态和激光下能级  $[B^3\Pi_g]$  之间形成粒子数反转。当某些  $[C^3\Pi_u]$  态的  $N_2$  分子自发辐射产生光子而跃迁到下能级时,这些光子与受激态的  $N_2$  分子碰撞,产生受激辐射,但只有沿通道方向辐射的激光,增益长度最大,最后沿通道就产生一个强的激光输出。

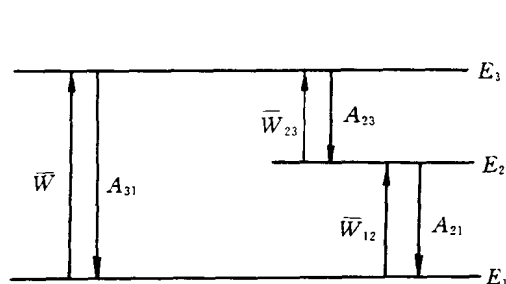


图 1-9 三能级系统示意图

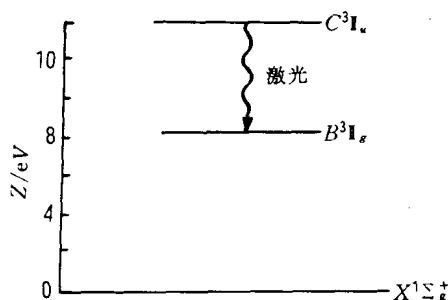


图 1-10  $N_2$  分子能级图

因为  $N_2$  分子上能级  $C^3\Pi_u$  态的粒子寿命只有 40ns,因此必须在短于这一时间内才能建立粒子数反转,大功率的氮分子激光器都是通过横向高压快速大电流放电来实现的。

由于  $N_2$  分子激光下能级  $B^3\Pi_g$  态的寿命很长,约 5~8 微秒,因此氮分子只能处于脉冲工作状态。

本次实验采用的 QJD-9 型氮分子激光器技术指标如下。

波长:337.1nm;

脉冲能量(在 10Hz 条件下)>6mJ;

脉冲宽度:5ns;

峰值功率(10Hz 时)>1mW;

重复频率 1~50Hz;

光斑尺寸  $6 \times 24$ mm;

脉冲能量稳定性 10%;

平均功率>100mW。

## 二、实验方法与装置

荧光激发光源采用 QJD-9 型氮分子激光器及以氮分子激光器为泵浦源的可调谐染料激光器,采用 BOXCAR 箱式积分仪作为取样器,发射单色仪为 WDG500 型,光电倍增管为 1P28 型,采用上海产 XWT-264 型台式自动平衡记录仪记录荧光谱,HP1727A 型存储示波器记录荧光衰减曲线,其实验装置框图如图 1-11 所示。

荧光测试时一些仪器的选用参数如下。

### 1. BOXCAR 平均器

(1)延迟范围:0.1  $\mu$ s~50000 $\mu$ s。

(2)初始延迟:以尽可能较少损失信号强度,较多地消除杂散光干扰为前提。

(3)取样频率:5 Hz/s。

(4)灵敏度:50~250。

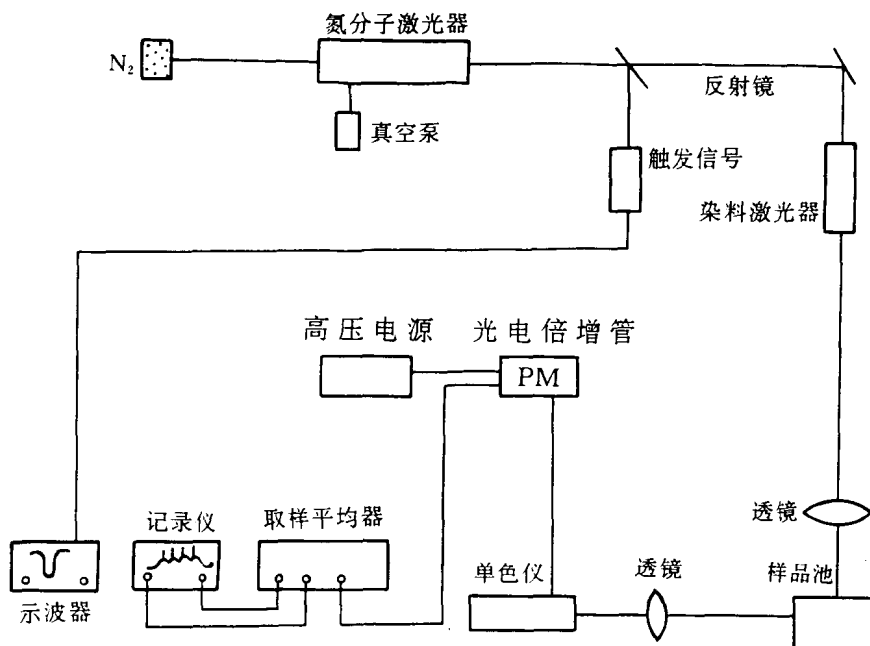


图 1-11 实验装置框图

(5)时间常数:0.5/1。

## 2. 发射单色仪

采用不同激光器作激发光源时,发射单色仪扫描范围不尽相同。

(1)氮分子激光器:发射单色仪扫描范围为 330~680nm,从长波向短波方向扫描,扫描速度 20nm/min。

(2)染料激光器:发射单色仪扫描范围为 380~560nm,从短波向长波方向扫描。扫描速度 20nm/分。

## 3. 记录仪

记录仪走纸速度氮分子时 4mm/min,染料激光器时 16mm/min。

氮分子激光器具有波长短,脉宽窄,峰值功率高等特点,其输出波长为 337.1nm,脉冲能量>6mJ,脉冲宽度 5ns,峰值功率>1mW,重复频率 1~50Hz,光斑尺寸 6×24nm,平均功率>100mW。

染料激光器具有可调谐的特点,选用氮分子激光器作为泵浦源,选用 BDPDO 染料,其可调谐范围为 382~394nm,主波长为 387nm。

测定时,各种干扰因素是令人棘手的问题。采用铜网空间屏蔽等措施,效果良好。

## 三、样品与工作流程

### 1. 样品

样品有天然煤化系列的煤样及自然成熟系列的源岩样品。样品的基本地质特征见表 1-2。工程流程如图 1-12 所示。

表 1-2 样品一览表

| 样品<br>编号        | 产 地          | 时代                      | 井号或矿名 | 深度或层位<br><i>h</i> /m <sup>2</sup> | 岩 性    | 镜质体反射率<br><i>R</i> <sub>m</sub> % | 备注                       |
|-----------------|--------------|-------------------------|-------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|--------------------------|
| A <sub>1</sub>  | 内蒙古伊敏<br>河矿区 | J—K                     | 81    | 183.45                            | 烟煤     | 0.89                              | 氮分子<br>激光器作激发光源的激光诱导荧光研究 |
| A <sub>2</sub>  |              |                         | 107   | 355.40                            | 褐煤     | 0.48                              |                          |
| A <sub>3</sub>  |              |                         | 81    | 400.80                            | 烟煤     | 1.47                              |                          |
| A <sub>4</sub>  |              |                         | 107   | 175.20                            | 褐煤     | 0.35                              |                          |
| A <sub>5</sub>  | 贵州盘县         | P <sub>2</sub>          | 煤铺矿   | 12 <sup>#</sup>                   | 烟煤     | 1.25                              |                          |
| A <sub>5</sub>  |              |                         | 老屋基矿  |                                   |        | 1.12                              |                          |
| A <sub>7</sub>  | 云南龙陵         | E                       |       |                                   | 褐煤     | 0.31                              |                          |
| A <sub>8</sub>  | 四川广旺         | J                       | 宝轮院矿  | 蓬炭层                               | 烟<br>煤 | 0.67                              |                          |
| A <sub>9</sub>  |              |                         |       |                                   |        | 0.75                              |                          |
| A <sub>10</sub> |              | T                       | 广元煤矿  | 正连层                               |        | 0.85                              |                          |
| A <sub>11</sub> |              |                         |       |                                   |        | 0.94                              |                          |
| A <sub>12</sub> | 湘中           | C <sub>1</sub>          | 金竹山   | 3 <sup>#</sup>                    | 无烟煤    | 3.26                              |                          |
| A <sub>13</sub> |              |                         |       | 煤系上段                              | 泥岩     | 3.17                              |                          |
| B <sub>1</sub>  | 准噶尔盆地        | P <sub>2</sub>          |       |                                   | 灰黑色泥岩  | 1.03                              |                          |
| B <sub>2</sub>  |              |                         |       |                                   | 1.37   |                                   |                          |
| B <sub>3</sub>  |              | C <sub>2+3</sub>        |       |                                   | 黑色泥岩   | 1.17                              |                          |
| B <sub>4</sub>  |              | P <sub>2</sub>          |       |                                   | 灰黑色泥岩  | 0.73                              |                          |
| B <sub>5</sub>  | 抚顺           | E                       | 西露天   |                                   | 油页岩    | 0.47                              |                          |
| B <sub>6</sub>  | 中原油田         | E <sub>3</sub> §        |       |                                   | 泥<br>岩 | 0.70                              |                          |
| B <sub>7</sub>  |              |                         |       |                                   |        | 0.84                              |                          |
| B <sub>8</sub>  |              |                         |       |                                   |        | 0.92                              |                          |
| C <sub>1</sub>  | 辽河西部         | E <sub>2—3</sub><br>沙三段 | 双 104 | 3329                              | 泥岩     | 0.75                              |                          |
| C <sub>2</sub>  |              |                         | 双 105 | 3518                              |        | 0.88                              |                          |
| C <sub>3</sub>  |              |                         | 双 105 | 2937                              |        | 0.62                              |                          |
| C <sub>4</sub>  |              |                         | 杜 125 | 3074                              |        | 0.67                              |                          |
| C <sub>5</sub>  |              |                         | 高 80  | 2659                              |        | 0.56                              |                          |
| C <sub>6</sub>  | 黑龙江依兰        | E                       |       |                                   | 油页岩    | 0.64                              |                          |
| C <sub>7</sub>  | 吉林梅河         | E                       |       |                                   | 油页岩    | 0.45                              |                          |
| C <sub>8</sub>  | 徐州贾旺         | C <sub>2</sub>          |       | 21 <sup>#</sup>                   | 烟煤     | 1.13                              |                          |
| C <sub>9</sub>  |              | P <sub>1</sub>          |       | 3 <sup>#</sup>                    |        | 1.02                              |                          |
| C <sub>10</sub> | 吉林汪清         |                         |       |                                   | 油页岩    | 0.76                              |                          |
| C <sub>11</sub> | 山东黄县         | E                       |       |                                   | 褐煤     | 0.37                              |                          |
| C <sub>12</sub> | 黑龙江东宁        |                         |       |                                   | 烟煤     | 0.72                              |                          |
| C <sub>13</sub> | 广东茂名         |                         |       |                                   | 油页岩    | 0.47                              |                          |
| C <sub>14</sub> | 广西百色         | E <sub>2</sub>          | 百 56  | 1211                              | 泥岩     | 0.40                              |                          |
| C <sub>15</sub> |              |                         | 百 56  | 1788                              |        | 0.63                              |                          |
| C <sub>16</sub> |              |                         | 坤 2   | 1148                              |        | 0.55                              |                          |
| C <sub>17</sub> |              |                         | 坤 2   | 1038                              |        | 0.50                              |                          |
| C <sub>18</sub> | 山东胜利         | E <sub>2—3</sub>        |       | 1251                              | 泥岩     | 0.60                              |                          |
| C <sub>19</sub> | 云南后所         |                         |       |                                   | 烟煤     | 0.83                              |                          |
| C <sub>20</sub> | 云南羊场         |                         |       |                                   |        | 1.30                              |                          |

|                     |  |  |  |  |  |  |
|---------------------|--|--|--|--|--|--|
| 染料激光器作激发光源的激光诱导荧光研究 |  |  |  |  |  |  |
|---------------------|--|--|--|--|--|--|