

国家自然科学基金资助项目

煤和油源岩的荧光性研究

韩志文 周 怡 著

地质出版社

174.1
H-995

国家自然科学基金资助项目

煤和油源岩的荧光性研究

韩志文 周 怡 著

地质出版社

(京)新登字 085 号

内 容 简 介

本书从沉积有机质荧光机理出发,结合我国荧光显微技术的发展现状,对荧光强度、荧光光谱和荧光变化的测量方法,参数选择做了系统研究;编写了包括计算颜色指数在内的光谱数据自动处理程序;求出了荧光参数与镜质体反射率的关系,将煤的荧光测量初步提高到可以定量划分煤级阶段的高度;对煤化作用过程中有机质荧光发展的阶段性和跃变性及与生油阶段的关系做了分析与总结;揭示了荧光参数在判断有机质成熟度,特别是确定生油门限方面的价值;对用显微方法进行油源、油油对比做了初步探讨。

本书内容适用于煤田、石油等地质领域的科技工作者使用;也可供生物、医学、环保和农业等领域涉及到有机质荧光研究的科技工作者参考使用。

煤和油源岩的荧光性研究

韩志文 周 怡 著

责任编辑:王永奉

地质出版社出版发行
(北京和平里)

北京地质印刷厂印刷
(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所经销



开本: 787×1092¹/₁₆ 印张: 6.125 字数: 138000

1993年5月北京第一版·1993年5月北京第一次印刷

印数: 1—400册 定价: 4.35元

ISBN 7-116-01256-7/P·1051

前 言

“煤和油源岩的荧光性研究”是国家自然科学基金委员会青年科学基金资助的项目。课题研究以提高我国对煤和油源岩荧光性的定量研究水平、扩大荧光显微技术在煤田和油气勘探工作中的实际应用价值为目的。研究内容主要包括：荧光显微测量方法、测试数据处理和荧光参数选择；煤、油源岩中分散有机质、有机抽提物和原油的荧光定量测量；沉积有机质的荧光机理；有机质荧光性与煤化作用过程及油气生成阶段的关系。

在研究过程中，阅读了大量有关荧光显微技术、理论和实际应用方面的文章。采集和收集了大量不同时代、不同地区和不同煤级的系统煤样。石油勘探科学开发研究院地质所程克明等提供了冀东油田高参一井的原岩岩屑、干酪根、有机抽提物和原油样品。研究从制片等最基础的工作开始，提出了干酪根粉片荧光显微测量的新方法。整个研究经历了从普通煤岩学分析到荧光定量测量，从测试数据整理到变化规律总结这样一套逐步深入的工作过程。本书除对荧光显微测量的技术要点做了详细说明外，还编写了“显微光谱数据处理程序”及其操作说明。

主要研究工作由地矿部北方煤炭测试中心韩志文和周怡完成。卢珍水、王天顺、李福芹、孙庆云及河北省矿产测试应用研究所马天芳同志参加了部分工作。袁鼎副研究员及中国地质大学翁成敏副教授、蔡云开和汤达祯博士提供了研究样品。北方煤炭测试中心赵隆业研究员，中国地质大学张爱云教授、潘治贵和翁成敏副教授，中国矿业大学任德贻教授等为课题研究提出了许多宝贵意见。初稿写完后，特请翁成敏副教授进行了审校。

在课题完成过程中，得到了北方煤炭测试中心领导和同事以及石油勘探开发研究院中心实验室同志的支持和帮助，在此表示衷心感谢。

由于沉积有机质荧光性研究是一新的研究方向，加之研究者经验不足和水平有限，书中难免有误，望各位读者批评指正。

目 录

绪论	1
第一章 荧光显微测量方法和参数计算	3
第一节 有机显微组分荧光机理和荧光显微技术	3
一 有机显微组分的荧光机理	3
二 荧光显微技术	4
第二节 荧光强度测量	6
第三节 荧光光谱测量	7
一 测量方法	7
二 光谱校正	9
三 光谱参数	12
第四节 荧光变化测量	16
第二章 煤中有机显微组分荧光性研究	17
第一节 样品制备与测量	17
一 煤样的地质背景和煤岩特征	17
二 样品制备	20
三 样品测量	20
第二节 有机显微组分的荧光强度变化特征	20
一 孢子体的荧光强度随煤级变化的规律	20
二 腐植体/镜质体荧光强度随煤级的变化规律	21
第三节 有机显微组分的荧光光谱变化特征	24
一 壳质组的荧光光谱特征	24
二 腐植体/镜质体的荧光光谱特征	40
第四节 有机显微组分的荧光变化特征	43
一 孢子体的荧光变化特征	44
二 腐植体/镜质体的荧光变化特征	45
第五节 有机显微组分的荧光特征与煤化作用的关系	47
一 荧光显微测量方法和有机显微组分荧光性的综合评价	47
二 有机显微组分荧光性与煤化作用的关系	49
第三章 冀东油田高参一井油源岩及其有机抽提物荧光性研究	53
第一节 地质背景及油源岩有机显微组成特征	53
一 地质背景	53
二 油源岩的有机显微组成	53
三 镜质体反射率测量	57
第二节 分散有机质的荧光性研究	58
一 样品测量	58
二 测量结果分析	59

第三节 有机抽提物的荧光光谱特征	62
一 芳烃	62
二 非烃	63
第四节 原油的荧光性研究	66
一 原油的族组成	66
二 原油及其各种族组分的荧光光谱特征	67
第五节 利用荧光光谱进行油源、油油对比的可能性	71
第四章 显微光谱数据处理程序操作说明	73
第一节 引言	73
第二节 程序描述	73
第三节 光谱数据处理 (举例)	75
附表	82
参考文献	90

绪 论

当有机质受到紫外光、紫光或蓝光等光波照射时,会在极短的时间内,发射出波长较长的可见光波。有机质由于受到激发而发射光波的现象称为荧光现象。利用荧光显微镜研究有机质的结构和组成是在本世纪初开始的。但在 60 年代以前,荧光显微技术主要用在生物和医学等领域;煤中有机显微组分的荧光性研究只限于定性观察描述。从 70 年代才开始进行有机显微组分的定量荧光测量。荧光显微光度计在地质领域的广泛使用,为煤中有机显微组分以及油源岩中分散有机质的深入研究提供了有效的手段。经过 Jacob(1972,1975,1978)、Ottenjann(1974,1975,1980)、Gijzel(1979)、Robert(1981)和 Teichmüller(1977,1983),以及后来的 Crelling 和 Bensly(1982,1988,1990)、Davis 和林锐(1986,1987,1988)等煤岩学家前后近 20 年的工作,基本奠定了有机显微组分荧光显微技术研究的方法和理论基础。荧光显微技术不仅对有机质的鉴定、分类及成因研究具有重要价值,而且已经成为煤田和油气勘探过程中有机质成熟度划分的重要技术方法之一。

近几年,有机显微组分荧光理论研究有了重大进展。最具有代表性的是林锐(1986,1987 和 1988)的活动相假说,并由此提出了镜质组二次荧光的理论;Ottenjann(1988)的液态沥青荧光理论则对有机质“荧光变化”现象的解释有重大贡献。而在荧光显微技术方法方面的进步更是日新月异。70 年代,普通显微荧光光谱测量方法尚未被普遍掌握;80 年代初,三维同步荧光光谱分析方法问世。1987 年,国际煤岩委员会公布了相对荧光强度测量标准。1988 年,Bensly 等人提出了用发光的二极管作强度标准,测量有机质绝对荧光强度的方法。1990 年,Bensly 和 Crelling 又研制成功了二极管点阵荧光测量光度计,将光谱测量范围扩大到 900nm,灵敏度提高到可以测丝质体荧光的程度。这种新型荧光测量仪器的使用,对有机质荧光研究的进程产生了巨大影响。

但是,到目前为止,尚未制定出一套显微荧光光谱测量的国际标准;各种荧光参数也远未达到象镜质体反射率那样可用于定量划分有机质成熟阶段的程度。而这些问题的解决与否,直接关系到荧光显微技术的应用前景。

在我国,有机显微组分荧光研究是从 70 年代末开始的。到 80 年代初,石油、煤炭和地质部门的许多单位从国外引进了先进的荧光显微镜和荧光显微光度计,陆续开展了煤和油源岩生油母质的荧光观察和定量测量。但整个显微荧光的研究水平与国外相比,尚存在较大差距,主要表现为:工作起步较晚,研究人员对荧光定量测量的技术方法掌握不够;研究工作比较零散,缺少对系统样品的综合研究。

本书主要讨论和研究以下几个方面的问题:

1. 以 MPV-3 显微光度计为基础,总结和完善的有机显微组分显微荧光定量测量的技术方法和操作步骤。
2. 在原有光谱测量程序的基础上,扩大其数据处理功能,增加荧光光谱标准化、计算平均光谱、光谱面积分析和色度分析的内容。
3. 选择不同时代、不同地区的一系列不同煤化程度的煤样,进行荧光强度、荧光光谱

和荧光变化多方面的综合测量分析。了解在煤化作用过程中，各种有机显微组分荧光性变化的特点。建立荧光光谱参数与腐植体/镜质体反射率的相关关系。寻求利用有机显微组分荧光参数进行煤化作用阶段定量划分的途径和方法。

4. 总结有机显微组分荧光性与煤化作用和沥青化作用的关系。分析有机显微组分产生荧光的机理，认识有机质荧光与其组成结构及演化发展的关系。解释有机显微组分荧光变化的阶段性和荧光性“跃变”的原理。

5. 根据高参一井有机显微组成研究和反射率测量，生油母质和有机抽提物的荧光光谱测量分析，查明高参一井的有机质组合和垂向变化特征，确定生油母质的特性和主要生油层位。划分有机质成熟度阶段并确定生油门限的位置。分析生油母质、有机抽提物荧光性与成熟度的关系，探讨利用荧光显微技术确定生油门限的可行性和可靠性。

6. 根据原油及原油的各种族组分荧光测量结果，认识其荧光光谱分布特征与有机组成和结构的关系。探讨使用荧光显微技术进行油源、油油对比的可能性。

第一章 荧光显微测量方法和参数计算

第一节 有机显微组分荧光机理和荧光显微技术

一、有机显微组分的荧光机理

煤中某些有机显微组分（或油源岩中某些分散有机质）在受到紫光和蓝光的照射时，会在极短的时间内发射出较照射波长长的光。这种光被称为有机显微组分的荧光。有机显微组分的荧光与其有机组成和结构有着紧密的联系。当有机分子受到紫外光或可见光的照射时（图1），光子打到有机分子上，并在大约 10^{-5}s 内被吸收，同时原来处在基态（ S_0 ）的电子受到激发而跃迁到较高的能级轨道（ $S_1, S_2, S_3, \dots$ ）。跃迁以后，能量较大的激发态分子，可以通过分子内部无辐射转换或分子间反应过程将部分吸收的能量释放而回到基态。如果分子不通过内转换方式释放能量，而是通过发射出相应的光量子来释放能量，回到基态，就发射荧光。如果处在 S_1 的最低震动能级的分子不直接降落到基态，而是通过无辐射跃迁，降至一个中间的亚稳能级——三线态（ T_1 ）后，再放出光量子回到基态各振动能级时，就发出磷光。

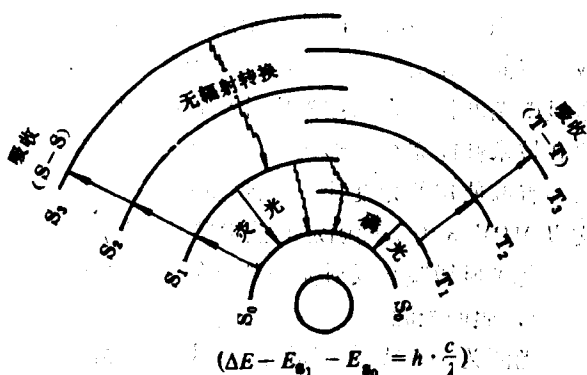


图1 荧光和磷光产生机理示意图（S是单线态，T是三线态， S_0 是基态）
（据 Rui Lin, 1988）

由于有机分子在发射荧光以前有部分能量已被消耗，所以发射的荧光能量要比吸收的能量小，也就是荧光的特征波长比激发光的特征波长要长。

产生荧光的首要条件，首先是有机分子中必须具有吸收的结构，即生色团（分子中具有吸收特征频率的光能的基团）；其次是该物质要有一定的量子产率和适宜的环境。我们把分子中能发射荧光的基团称为荧光基团。荧光基团一定是生色团。在有机分子中，荧光的产生主要与共轭 π 键体系和 $C=O$ 官能团有关。从光量子的吸收到荧光的发射，是 π 电子从成键轨道到反键轨道（能量较高）的相互转换过程。

分子能量吸收和发射受爱因斯坦-普朗克公式的制约， $\Delta E = hc/\lambda$ ， h 是普朗克常数， c 是光速， λ 是光波的波长， ΔE 是最低单线激发态 S_1 与基态 S_0 之间的能量差。组成煤中有机显微组分的有机分子常具有能产生荧光的共轭双键体系。在这种体系中， π 电子的共轭度越大，则非定域 π 电子越易被激发，荧光也就越易产生。随着煤级的增高，有机分子不断缩合增大， π 键的共轭度也越来越大，进而导致 π 电子自由度增加和大 π 键体系移位效应加剧。根据分子轨道理论，轨道间的转换能量 ΔE 由于 π 电子的移位而降低， $\Delta E =$

hc/λ , 随着煤级的增高, ΔE 越来越小, 而 λ 则相应增大, 从而有机显微组分荧光在光谱组成上由短波长向长波长红移, 荧光强度则不断降低。

由此可见, 可以通过测量煤中有机显微组分的荧光光谱组成和荧光强度, 来研究有机显微组分的分子成分、结构和煤化作用过程。

随着激发光照射时间的延长, 组成有机显微组分的分子会由于光化学效应而发生结构的改变, 特别是分子中荧光基团相对浓度的增加或减少, 从而导致有机显微组分荧光在强度上的增强或减弱, 在光谱组成上也会发生一定的变化。

二、荧光显微技术

在荧光显微镜下, 观察和测量物质荧光性的技术, 称为荧光显微技术。在普通显微镜上, 装配可以激发荧光和接收荧光的装置, 就组成了荧光显微镜。若配以定量测量装置, 则称为荧光显微光度计。

荧光显微技术有两个核心问题: 一是荧光的激发, 二是荧光的接收。所谓荧光的激发, 就是能使被观察样品产生足够强的荧光。而荧光的接收, 就是使激发光和荧光相分离, 获得适合眼睛观察和光电倍增管接受的清晰明亮的荧光。

自 80 年代初, 我国就开始从国外大批引进荧光显微镜和配有荧光装置的显微光度计。我国石油、煤炭和地质部门引进的荧光显微设备以西德来兹系列显微光度计为主。MPV-3 型显微光度计, 是来兹光度计系列中配件和功能最完备的光度计。因此, MPV-3 的操作方法和技术性能完全能够代表整个来兹系列的特点。而且, 来兹系列的显微光度计与另一种我国普遍使用的光度计——西德欧波同系列, 在仪器结构和技术性能上相类似。因此, 本文以 MPV-3 为基础确定的技术参数和操作程序具有比较普遍的意义。

荧光显微镜在反射光条件下的工作原理如图 2 所示。其关键配件及功能如下:

1. 照明光源

光源为 100 W 高压汞灯, 其灯谱的相对能量分布如图 3 所示。根据斯托克斯法则, 物质发射出的荧光光波的波长总是长于激发光波的波长。为了保证有机质的发射光谱落在可见光范围内 (400—750nm), 在有机质荧光分析过程中, 主要利用汞灯在 360—500 nm 之间的三条强的谱线, 即 365 nm、405 nm 和 435nm (参见图 3)。

2. 激发滤光片组合

滤光片是只允许一定波长光波通过的镜片。激发滤光片的功能在于使汞灯光谱中特定波长的谱线有选择性地通过, 形成光波成分单一的激发光。本文根据观察和测量的需要, 一共选择使用了三种滤光片, 分别是紫外光 (UG1)、蓝紫光 (BG 3) 和蓝光 (BG 12)。其透光性能见图 4。其中, BG 3 是一宽波带滤光片, 除能使蓝光和紫光通过外, 还可通过部分紫外光。BG 38 是红光吸收滤光片, 对光源的红光成分起到降低的作用。BG 38 和各个滤光片组合使用, 构成 UG 1 + BG 38、BG 3 + BG 38 和 BG 12 + BG 38 组合。

3. 双光束分光器

荧光显微镜与普通显微镜的重要区别之一, 就是在垂直照明器中, 用双光束分光器代替直角棱镜。双光束分光器为一种透明的镜片, 其工作原理如图 2 所示。分光镜片有一特定的临界值, 波长大于临界值的光波可以通过, 波长小于临界值的光波被反射。例如, 常用的双光束分光器的临界值为 430 nm, 也就是说波长小于 430 nm 的激发光被反射, 通过物镜到达样品, 而样品发射的荧光被物镜接收后到达双光束分光器。由于样品的荧光波长

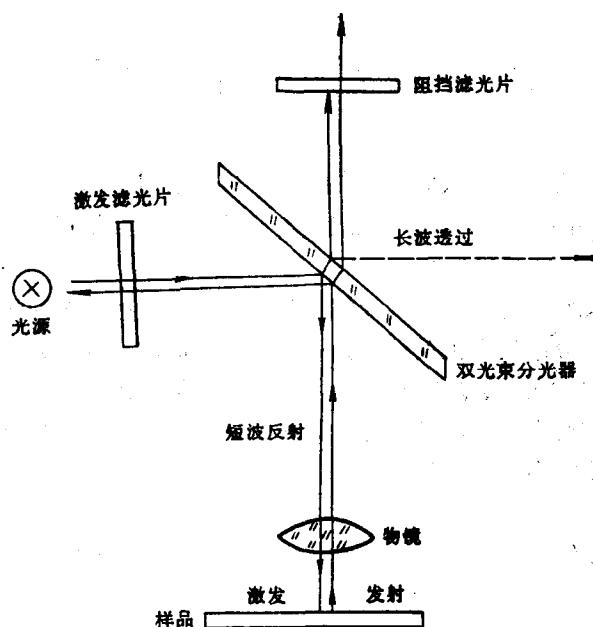


图 2 荧光显微镜工作原理示意图
(据G. Birk, 1984, 修改)

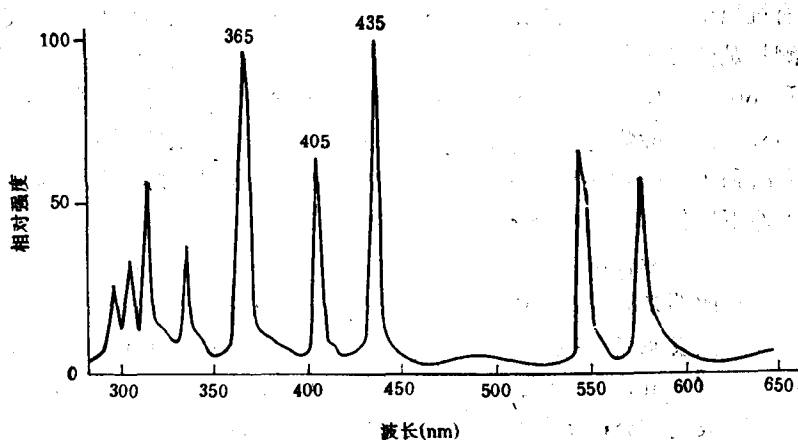


图 3 高压汞灯相对能量分布图

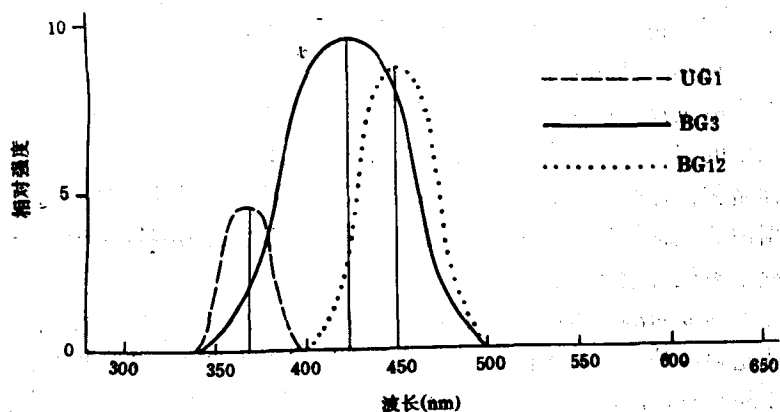


图 4 各种激发滤光片透光性能示意图

大于 430 nm, 因而能通过双光束分光器到达目镜。双光束分光器的临界值总是要大于 激发光波的波长值。

4. 物镜

荧光显微镜都配有专用的大孔径萤石物镜。目的是尽量减少目镜对激发光的吸收。为了避免浸油对样品的污染和与有机显微组分进行反应, 一律使用干物镜。

5. 阻挡滤光片

激发光通过物镜到达样品后, 部分被样品吸收, 部分被反射回物镜, 经过双光束分光器的再次反射, 大部分激发光被反射到光源方向, 但仍有一部分透过了双光束分光器, 与样品发射的荧光混合在一起。阻挡滤光片的作用就是要彻底挡掉这一部分漏过双光束分光器的激发光。阻挡滤光片的选择也是根据激发光波长而定。例如使用紫外光 (365nm) 激发, 则双束分光器的临界值应为 430 nm, 同时也应选择 430 nm 的阻挡滤光片。

6. 测量光栅

除测量荧光强度外, 测量光栅大小和形状的选择, 视被测组分大小和形态而定。

第二节 荧光强度测量

测量有机质荧光在某一特定波长 (绿光, 546 nm) 处的相对强度称为荧光强度测量。荧光强度测量是荧光定量研究中最早使用的方法, 在 70 年代初就已基本形成了一套成熟的方法 (Jacob, 1972, 1974)。经过十年多的应用和发展, 荧光强度测量的方法进一步趋于完善。1987年, 国际煤岩学委员会正式公布了荧光强度测量的国际标准 (ICCP, 1987), 对测量的方法和主要技术参数做了比较明确的规定。下面是国际标准和本书在 MPV-3 显微光度计条件下所使用的主要技术参数的对比:

国际标准	本 书
(1) 照明光源: 100 W 高压汞灯	同左
(2) 激发滤光片组合: BG12 (1 mm, 2mm或 3 mm) + BG38(4mm)	BG 12(2 mm) + BG 38(4 mm)
(3) 双光束分光器临界值: 500nm	470 nm
(4) 阻挡滤光片: 490—520nm	510 nm
(5) 干物镜: 25—40倍/0.8	50倍/0.85
(6) 标样: 铈酰玻璃	同左
(7) 测量点数: 至少 10 点	10—20点

在荧光强度的实际测量过程中, 还应注意以下几个问题:

(1) 样品和标样必须在完全同一的仪器状态下测量, 特别是测量光栅的大小和形状, 必须根据被测组分的形状和大小选定, 被测组分必须占满测量光栅。一旦选定测量光栅, 测量过程中不能再做调整。

(2) 荧光强度的测量方法, 基本与反射率测量方法相同。但两者的根本不同点在于, 所测的荧光强度是一个相对的值, 反射率则是一个绝对值。荧光相对强度受标样强度和激发光强度的影响, 因此, 测量结果有一个变化范围, 很难做到实验室间的绝对对比, 使用时应加以注意。

(3) 有关荧光强度测量的另一个问题是仪器的测量线性。在反射率测量过程中, 从低反射率到高反射率有一套从低到高的系列标样。这是因为标样选择有一个原则, 即标样的反射率值要与实测样品的反射率值相接近。对于大多数显微光度计来说, 在根据某一个或某一组标样调定仪器后, 只有样品反射率与标样反射率相近时, 测值才是准确的, 当样品反射率与标样反射率相差过大时, 测值就会发生较大偏差。而在荧光强度测量过程中, 只有一个铀酰玻璃标样, 显然, 当样品与标样的荧光强度相差过大时, 测值的精确性就会降低。

(4) 要尽量缩短测量时间。因为激发光照射时间过长会导致荧光强度的增强或减弱, 所以建议在普通反射光下找到测点, 调好仪器后再转到荧光状态测量。

另外, Bensley 和 Davis(1988)在“使用发光二极管作为荧光标样测有机显微组分荧光强度”一文中, 提出了绝对荧光强度的测量方法, 但其实用性有待于在实际工作中验证。

第三节 荧光光谱测量

一、测量方法

测量有机质发射荧光在可见光范围内(400—700nm)光谱相对强度分布的方法, 称为荧光光谱测量。由于光谱测量能揭示有机质荧光在整个可见光范围内的分布和变化特征, 具有灵敏度高和分析参数多的优点, 并可直观地反映物质的内部组成和结构, 因此, 在有机质荧光性研究中, 光谱测量是最常使用的方法。

光谱测量方法是在 Van Gijzel(1967, 1979)、Ottenjann(1974, 1975) 和 Teichmüller(1977, 1983)的工作基础上发展起来的。荧光光谱测量的影响因素较多, 到目前为止尚未能像荧光强度那样制定一套相对规范的国际标准。国际煤岩手册第二版的第二次补充(1975)对荧光光谱的测量方法做了准确详细地描述。之后, 各国煤岩学家大都沿用了这一套方法。随着研究的深入, 人们对测量方法做了部分修改和调整, 但其基本要点是一致的。

(1) 用反射光荧光显微技术, 激发光源为 100 W 高压汞灯。

(2) 用长波紫外光(大约 365 nm)作为激发光, 即使用 UG1+BG 38 激发滤光片组合。

(3) 垂直照明系统使用双光束分光器(临界值为 420—430 nm)。

(4) 阻挡滤光片透光下限为 430 nm。

到目前为止, 国内外发表的文章中的光谱数据, 都是在上述条件下测得的。这一方法的优点在于:

(1) 这一套方法在国内外广泛使用, 在统一条件下测得的光谱结果, 有利于进行广泛交流和对比。

(2) 扫描范围(400—700 nm)宽, 这一光谱区间基本上包括了整个可见光(400—750 nm)范围。

(3) 激发光波长小于 400 nm, 在测量过程中不与测量区间相重合, 对荧光光谱没有干扰。

(4) 这一测量方法在生物和医学等领域也广泛使用，有利于不同学科之间的广泛对比。

(5) 有利于可溶有机物的测量，因为可溶有机质芳核的缩合程度低，荧光光谱的分布靠近短波区域。

但是，紫外光激发的光谱测量存在一个很大的缺点，就是激发光强度较小，因而有机质产生的荧光也较弱。这样，对于一些荧光性本身就弱的有机质，或者一些煤化程度较高的有机显微组分（镜质体反射率 $R_m^0 > 1.0\%$ ），就很难或根本测不到准确的光谱结果。特别是使用来兹 MPV 系列显微光度计，荧光强度弱的问题就更突出。如何提高在紫外光激发条件下的荧光强度，一直是一个需要突破的问题，但这要靠显微镜结构的改进和使用高纯度光学镜片。

实际上，在进行荧光观察和荧光显微照相时，我们使用蓝光或紫光作为激发光，普遍可以获得比紫外光激发更强的荧光。根据 H. B. LO(1987) 的研究，有机质在蓝光或紫光激发下产生的荧光比紫外光激发下的荧光要强的多。如图 5 所示，在相同条件下，分别对铀酰玻璃标样光谱测量结果表明，紫光和蓝光激发下的荧光强度大约是紫外光激发下的40

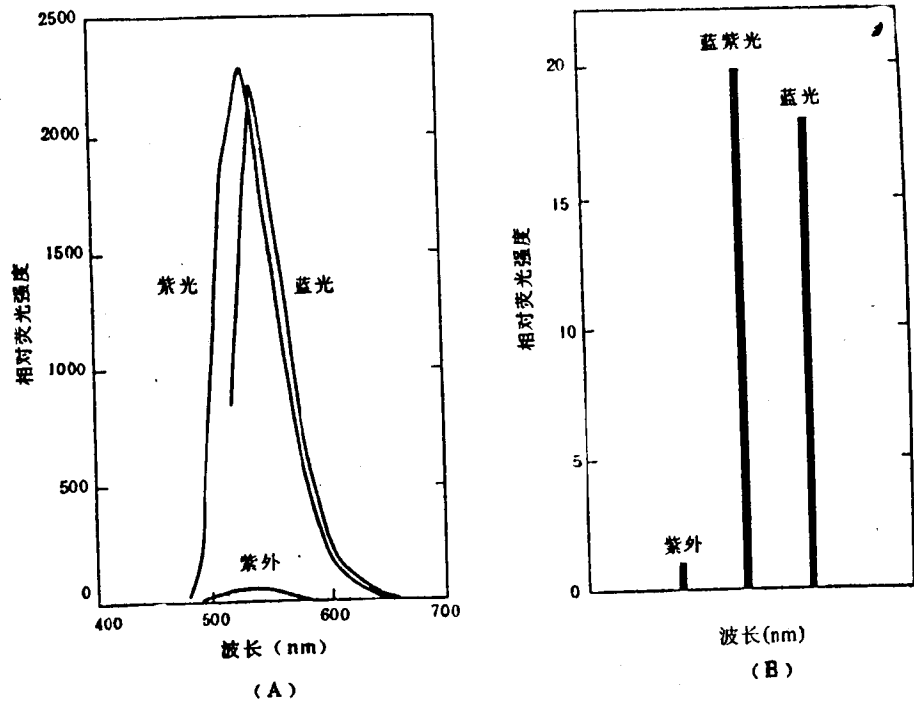


图 5 A 不同激发光条件下铀酰玻璃标样的光谱分布图
B 不同激发光条件下铀酰玻璃标样在 546 nm 处的相对荧光强度
(据 Lo, 1987)

倍。用铀酰玻璃在 546 nm 条件下，将在紫外光激发下的相对强度值定为 1，那么在不改变仪器状态的情况下，换为蓝光 (BG12) 或蓝紫光 (BG3) 激发，相对值可达到 18—20。为了提高测量精度，可试用蓝紫光来代替紫外光进行光谱测量。工作要点如下：

(1) 激发滤光片组合：BG 3 + BG 38；

(2) 阻挡滤光片透光下限: 510 nm。

由于 BG 3 的透光范围较宽, 只有使用 510 nm 的阻挡滤光片, 才可将双光束分光器漏过的激发光彻底滤掉, 获得清晰的荧光。但这样缩短了有效测量范围, 从而影响了光谱评价参数的选择。尤其会影响光谱商 Q 值的使用。因为 Q 值是光谱在 650 nm 处的相对强度与 500 nm 处相对强度的比值。在使用了 510 nm 的阻挡滤光片后, 理论上在 500 nm 处是测不到值的, 但实际上在 500 nm 处仍有部分光通过, 可以测到一个近似固定的值。它在 650 nm 处的强度值并未受到影响, 而是随煤级的不同而变化。所以, 在蓝紫光激发条件下, 光谱商 Q 值仍具有一定的参考价值。

二、光谱校正

荧光光谱的测量是一项比较复杂的操作, 用仪器直接测到的表观光谱, 经过减去背景谱和乘以校正因子才能得到真实的光谱分布曲线。光谱校正的原理和方法在国际煤岩手册 (ICCP, 1975) 以及过去发表的文章中已有详细的描述 (Ottenjann et al, 1974 和 1975), 在此不再赘述。现仅强调在光谱测量过程中几个需要特别注意的问题:

(1) 样品谱的测量 被测组分最好能够占满整个测量光栅。测量光栅内的组分的荧光性应该均匀一致。被测组分周围不可有强荧光物质的干扰。

(2) 背景谱的测量 背景谱和样品谱的测量条件必须一致。背景谱测量位置的选择十分重要。当被测组分周围无荧光或荧光很弱时, 可选择不发荧光的丝质体作为背景。若被测组分周围荧光也较强时, 则要在被测组分附近选一个位置进行测量。根据经验, 一般背景的荧光越弱越好, 其强度应不大于样品谱强度的十分之一, 最大不能超过五分之一, 否则会影响光谱校正结果。

(3) 钨卤灯谱的测量 当把钨卤灯谱作为校正谱测量时, 应该注意两点: 一是要检查钨卤灯发光的稳定性, 如果点燃时间少于 10 h, 或者点燃时间太长, 钨丝已有明显缺损时, 不可以使用; 二是测量灯谱时的条件要尽量与背景谱和样品谱的测量条件保持一致。

(4) 测量光栅的调整 测量光栅的调整有两个目的, 既可以调整到与被测组分形态一致, 又可以通过增大或减小测量光栅来控制测值。如果光度计的线性不太好时, 测量光栅的过大调整就需重测背景谱和校正谱。

(5) 测量电压调整 增大测量电压可以提高光谱测值, 但同时也增大了噪声信号。这就是为什么弱荧光组分测不到精确光谱的原因。所以, 测量电压的选择不能过大, 要适当。

荧光光谱的测量过程由计算机控制, 并由计算机自动校正测量结果, 计算光谱参数和绘制光谱图。但由光度计厂家提供的光谱测量程序, 主要适合在生物和医学等领域使用, 当用于煤和油源岩的研究时, 就要对原程序做部分修改和补充。

1. 荧光光谱的标准化 (百分化)

光度计原配程序在光谱的数据处理过程中有三个原则: (1) 如果在校正过程中出现了负值, 则将该值规定为零; (2) 各波长的测值按强弱分别乘以一定的数值, 保证光谱的最大强度值小于 100; (3) 光谱分布图的纵坐标视光谱强度的大小取 100 以内的正整数。这三个原则虽然保证了每次测量都能测到有效结果, 但却存在光谱图纵坐标随机取值的缺点。由于光谱图纵轴不一致, 给光谱之间的形态比较造成了很大的困难。实际上, 在国外发表的许多有关有机质光谱研究的文章中, 光谱图纵坐标最大值都规定为 100。为了光谱对

比和研究结果的交流，可在原配光谱测量程序的基础上增加光谱百分化的功能，将光谱最大波长的强度值 ($I_{\lambda_{max}}$) 视为 100，用它去除光谱每一波长的强度值 (I_i)，然后再乘以 100，即：

$$(I_i/I_{\lambda_{max}}) \cdot 100$$

因为荧光光谱只是一个相对强度的分布，所以光谱等比例扩大或缩小，光谱分布不变 (见表 1)。

图 6 是孢子体 (镜质体反射率 $R_m^0=0.52\%$) 荧光光谱在百分化前后，分布曲线的形态比较。可见经过百分化之后，光谱各波长的相对强度并没有发生改变，而是由于图形的相对提高，光谱图的形态特征更加明显。

2. 求平均光谱

在一般情况之下，每一个样品的荧光测量，总需要测 3—5 个或 5—10 个测点，最后

表 1 相对荧光光谱分布值

波 长 (nm)	光 谱 分 布 值	
	百分化前	百分化后
400	0	0
410	0.69	6.86
420	2.4	24.57
430	4.38	43.58
440	5.75	57.21
450	6.59	65.57
460	7.06	70.24
470	7.39	73.53
480	7.81	77.71
490	8.36	83.18
500	8.75	87.06
510	9.07	90.24
520	9.5	94.52
530	9.88	98.30
540	10.05	100
550	9.83	97.81
560	9.42	93.73
570	8.98	89.35
580	8.48	84.37
590	8.28	82.38
600	8.2	81.59
610	7.65	76.11
620	6.9	68.65
630	6.4	63.68
640	5.98	59.5
650	5.49	54.62
660	5.16	51.34
670	4.97	49.44
680	4.18	41.59
690	2.66	26.46
700	1.52	15.12

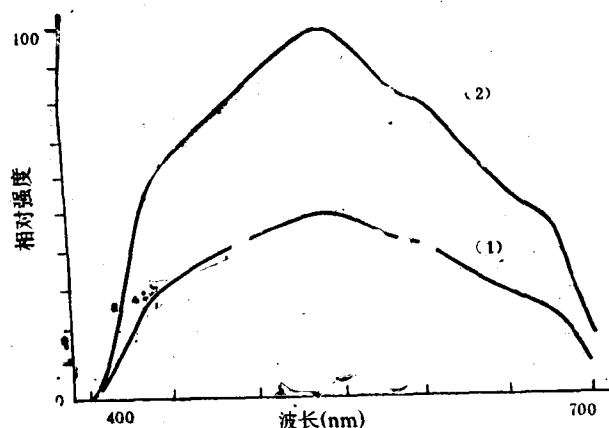


图 6 孢子体光谱分布图
(1)百分化前；(2)百分化后

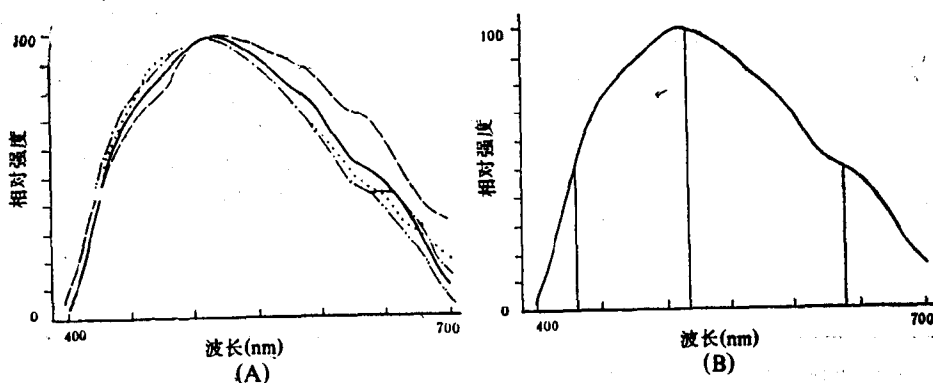


图 7 孢子体光谱分布图
(A) 5个不同单一光谱；(B) 平均光谱

将各次结果相加求平均。但在原配光谱程序中没有求平均光谱的功能。每做一次测量都需要计算光谱参数，打印光谱结果，否则第二次测量就把第一次测量结果冲掉了。可在原程序基础上增加求平均光谱的功能，即在程序中设计一个累加器，将每次测量结果依次存入累加器，待测够一定的点数后，计算机自动求出平均光谱。最后根据平均光谱来计算参数和绘制光谱曲线。

图 7 是某一样品孢子体五次测量的单一光谱与最终平均光谱的比较。平均光谱反映了 5 个单一光谱的共同特征，而且光谱相对光滑平缓，起伏不大。

3. 光谱测量后的数据处理

在原配光谱程序基础上增加百分化，求平均光谱以及光谱参数计算中的面积分析、颜色分析之后，增加数据处理的功能；但如果光谱测量和数据处理同时进行，则会延长光谱测量所需要的时间，尤其是增加汞灯的无效消耗时间。因此，为了节省汞灯和测量时间，将光谱程序中的测量部分与数据处理部分相分离，即在光谱测量之后，再重新将所测数据输入计算机做详细处理。在光谱数据重新处理时又碰到了一个新的问题，那就是在数据输入计算机时，有时数据会出现错误。因此，在数据处理程序中又增加了修改光谱数据的功