

煤的二次离子质谱数据解析 1^{*}

梁汉东

(中国矿业大学(北京校区)国家煤炭资源特性研究专业实验室 北京 100083)

[摘要]作为全面认识煤的二次离子质谱数据与结果的开始,本文展示了典型煤样的低质量端的二次离子质谱图。利用了含四位小数的准高分辨数据在 1 至 20 质量数据区域确定了 20 种正离子组成;在 1 至 31 质量数区域确定了 26 种负离子组成。其中,简单氮氢离子—— H_3N^+ (m/z 17.0272)、 H_4N^+ (m/z 18.0355)、 H_2N^- (m/z 16.0187)、 HN^- (m/z 15.0107),以及碳氮组成离子 CN^- (m/z 26.0036)等许多离子的组成,在煤的二次离子质谱及激光电离质谱中均属于首次检出。本文还对同类化学组成形成正离子与负离子的差异,以及对合同位素组成离子的同位素比值利用的潜力,进行了详细讨论。

关键词:煤 二次离子质谱 数据解析

1 前言

煤是一种化石燃料。在化学上,煤是一种组成成份极其复杂的混合物。它的主体是有机质,但有机质的基本化学结构至今仍不清楚。它还含有丰富的无机质,其存在形态也是极其复杂的。煤是全球能源的主体,煤也曾是化学化工基础原料,煤在当代又与诸如酸雨等重大环境问题密切相关。当前,无论是洁净煤技术还是煤的其它工业利用技术均对煤与其组成乃至结构有关的化学表征有着很高的要求^[1,2]。另一方面,在有机岩石学上,煤又是一种具有光学形态和结构的固体岩石。煤中既有不可见形态的无机盐又有形态各异的矿物;煤中更为丰富的是其“有机显微组分(Macerals)”,如,孢子体,镜质体、木栓质体,等等^[3,4]。煤岩学家、有机岩石学家、地球化学家,以及石油专家先后发现煤的有机显微组分构成不同,影响到煤的燃烧、加工、利用,以及生成煤成烃的性能^[2,3]。总之,煤是化学的、固体的和具有微观形态的。正是由于煤的这种自然特征,近代和现代分析仪器几乎都曾被用来表征煤。例如,固体核磁共振谱,顺磁共振谱、傅里叶红外光谱、透射电镜,扫描电镜、光电子能谱、色质联用、同位素质谱等等^[2,5]。同样是基于煤的化学、固体和微区特性的考虑,激光探针,离子探针和二次离子质谱均不时有人用来尝试研究煤^[6~13]。然而,这些广义的二次离子质谱(含激光和离子探针)过去在煤中应用的效果却甚微。作者曾对此作过评叙^[14]。这里简言之,过去的教训是由于主观和客观上均低估了煤,尤其低估了煤的二次

1998-06-11 收

* 煤炭科学基金资助课题

离子质谱数据的复杂性(亦即是煤的二次离子形成复杂性的反映)。也就是在对煤的一般二次离子质谱数据尚没有基本认识且没有必要的经验积累的条件下,却将研究的注意力不适当地放在种种有机显微组分亦即放在形态学上。这样的结果是注定难以建立起预期地化学组成与形态的关系。实事求是和循序渐进是科学探索的必由之路。面对二次离子质谱研究煤的困惑,如其临渊慕鱼不如退而结网。这正是写作本文的动机。作者打算彻底解剖一个典型煤样的二次离子质谱数据(全部数据是相当复杂的!)从本文开始通过陆续数篇来尽可能详细地探讨和展示煤的二次离子质谱究竟可出现哪些离子,然后再整理哪些离子源于煤的组成(或结构)的,哪些离子属于非煤的。其目的首先是为今后从事化学组成与形态关系研究以及为煤利用服务的煤的化学表征打下基础。另一方面,静态二次离子质谱的兴起,极大地推动了其自身的应用服务领域^[15]。二次离子质谱应用还正在走向普及化^[16,17,18]。在这样的进程中,其实,不仅煤的分析而且复合材料的分析以及任何其它复杂物质的分析,都是对二次离子质谱应用的挑战。从这个意义上讲,作为典型复杂物质的煤的二次离子质谱分析研究的经验或成果,将对其它复杂物质的二次离子质谱分析与运用具有参考价值。

2 实验

典型煤样原产自中国贵州贵定 K3 煤。选用此煤是因为该煤含有丰富的在煤科学上普遍关心的硫。另外,此煤有机显微组分相对单一,主要是基质镜质体,而基质镜质体在镜质组中具有一定代表意义。因而二次离子质谱实验选区亦即圈定在此煤的基质镜质体范围内。煤样是按煤岩学方法制成抛光片的。并且在送入仪器真空系统之前再次打磨去表层并抛光,以尽量减少表面的氧化和玷污。该煤样代号为 GD,含基质镜质体选区的代号为 GDTC。

仪器采用近期装备在作者所在实验室的高性能(静态)飞行时间型二次离子质谱仪,亦即,TFS-2000 TOF SIMS,由美国 PHI-Evans 公司生产。其特殊设计、多功能及其高性能已有报导^[19]。电离样品的一次束采用随主机配置的镓源(⁶⁹Ga),实验采用 15KV 能量和 1.0 μ A 电流。样品室真空维持在优于 5.0 $\times 10^{-9}$ Torr 水平。本文将讨论的数据是来自 60 μ m 扫描范围和经过 28 分钟采集。正离子谱和负离子谱进行过 2 次和 7 次实验,经检验,重现性良好。本文讨论将采用其中一组数据。

3 第一质量区的数据与解析结果

本文只涉及 m/z 1-20 范围内的正离子谱和 m/z 1-31 的负离子谱,将此对应质量区域称为第一质量区。图 1 给出第一质量区的正离子谱图。图 1(上、中)各峰对应的组成基于各峰标注的含二位小数的质量甚至基于质量数就可以直观识别;而图 1(下)各峰对应组成直观识别容易出现错误。因为 m/z 16 以上质量区除简单碳氢组成离子外,还有氧和氮等可能形成的离子。图 2 演示的是第一质量区的负离子谱图。负离子谱中峰的对应组成更不适于直观识别。由于不同离子丰度相差可能会相差几个数量级,因此经常有必要对某些质量数附近进行局部放大处理。图 3 是局部放大的例子,它显示的峰在图 2 相应位置未曾见踪迹。图 1 和图 2 中还有几处须经局部放大,这里不再一一演示。

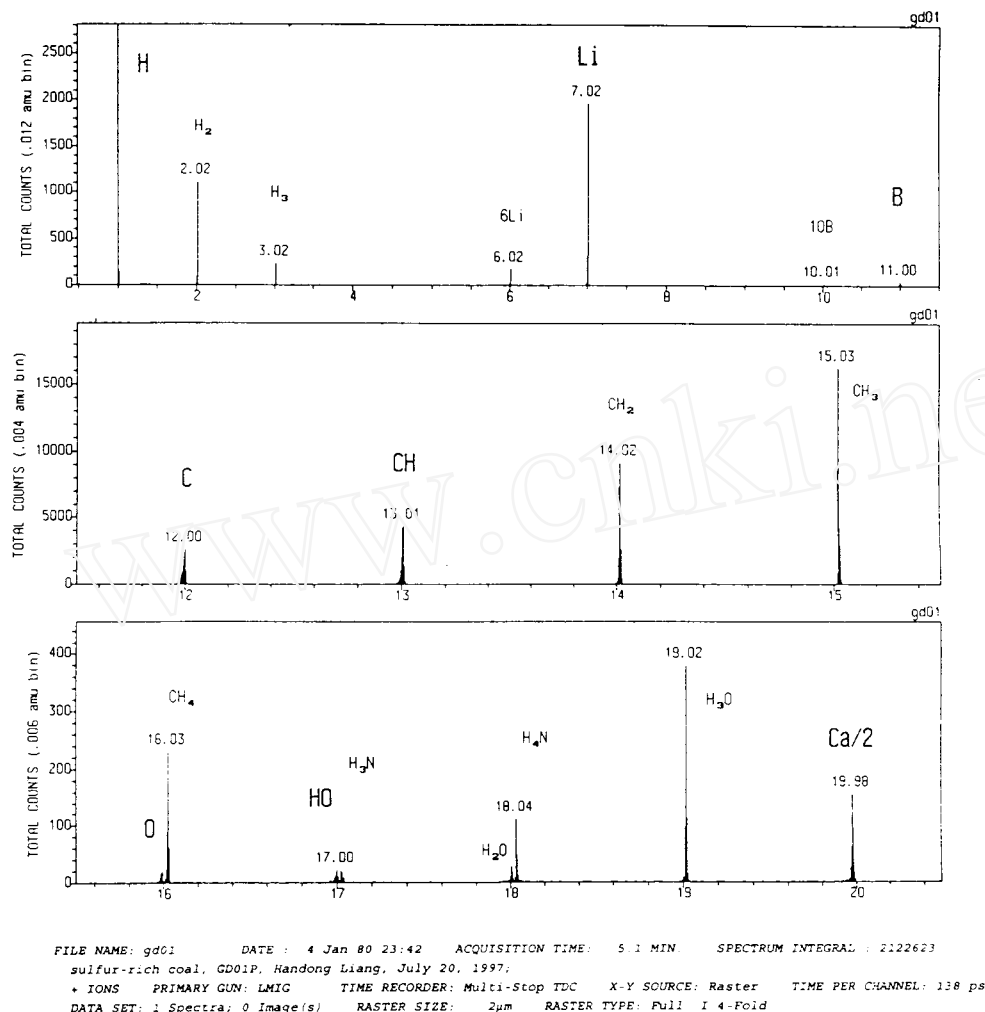
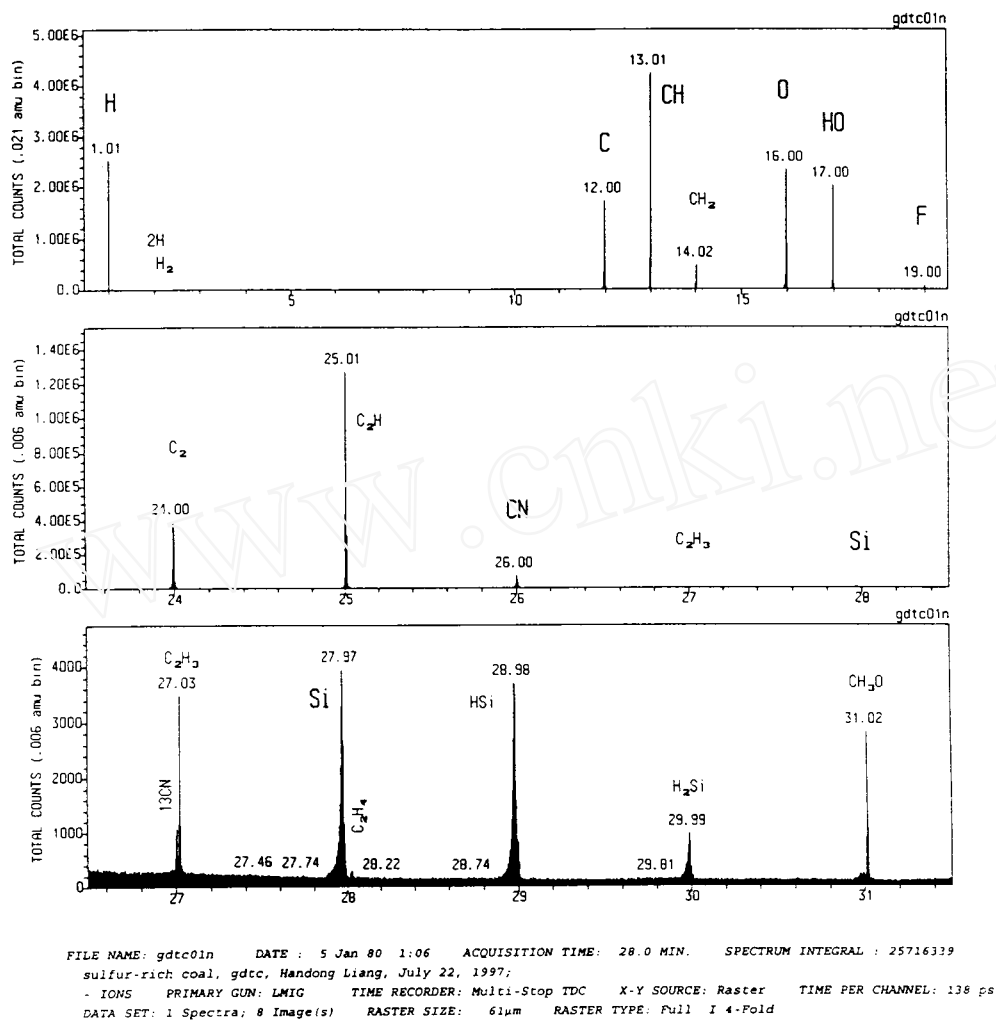


图 1 煤的正离子谱图(m/z 1~ m/z 20)

复杂物质的二次离子质谱数据解析必须具有一个前提:实验必须在一定高(准高)质量分辨率的仪器上且在准高分辨率状态下进行。低分辨率仪器或利用质谱棒图的解析在原则上是无效的^[14,21]。复杂物质的数据解析还须遵循三条原则,亦即按二至三个步骤进行。(1)基于质谱学中的质量亏损概念^[22],利用实测峰的表观质量亏损值(含小数的质量与相邻质量数据的差)区分有机离子与无机离子,进而预测几种可能组成。这里这一步骤可直接利用图 1 和图 2 进行。(2)必须进行质量分析,亦即将实测峰的质量(即,精确质量)与预测的几种可能组成的理论质量^[20](即,准确质量)对比计算质量偏差。原则上偏差最小,且气相离子化学合理,并是唯一的组成的结果就是该峰的解析结果。倘若组成不是

图2 煤的负离子谱图($m/z1 \sim m/z31$)

唯一的,则表明现有仪器或数据条件不足以给出该峰的组成结果,只能报告出可能的组成。这个步骤作者利用实验仪器可获得的含四位小数的质量与各峰积分强度对应数据表。由于使用仪器的软件处理能力十分有限,只能多半靠手工进行,非常耗时。(3)对于有条件的元素或组成(含显著同位素)应进行同位素模式分析,亦即寻找同位素组成离子计算相关离子丰度比值并与理论值比较。这一步骤用来检验结果的可靠性,有时也能将步骤(2)仅得出的可能组成转化为确定的组成。本文涉及的低质量端离子一般可省去这一步骤,如仅有的显著同位素 ^6Li 和 ^7Li 其组成是唯一的。

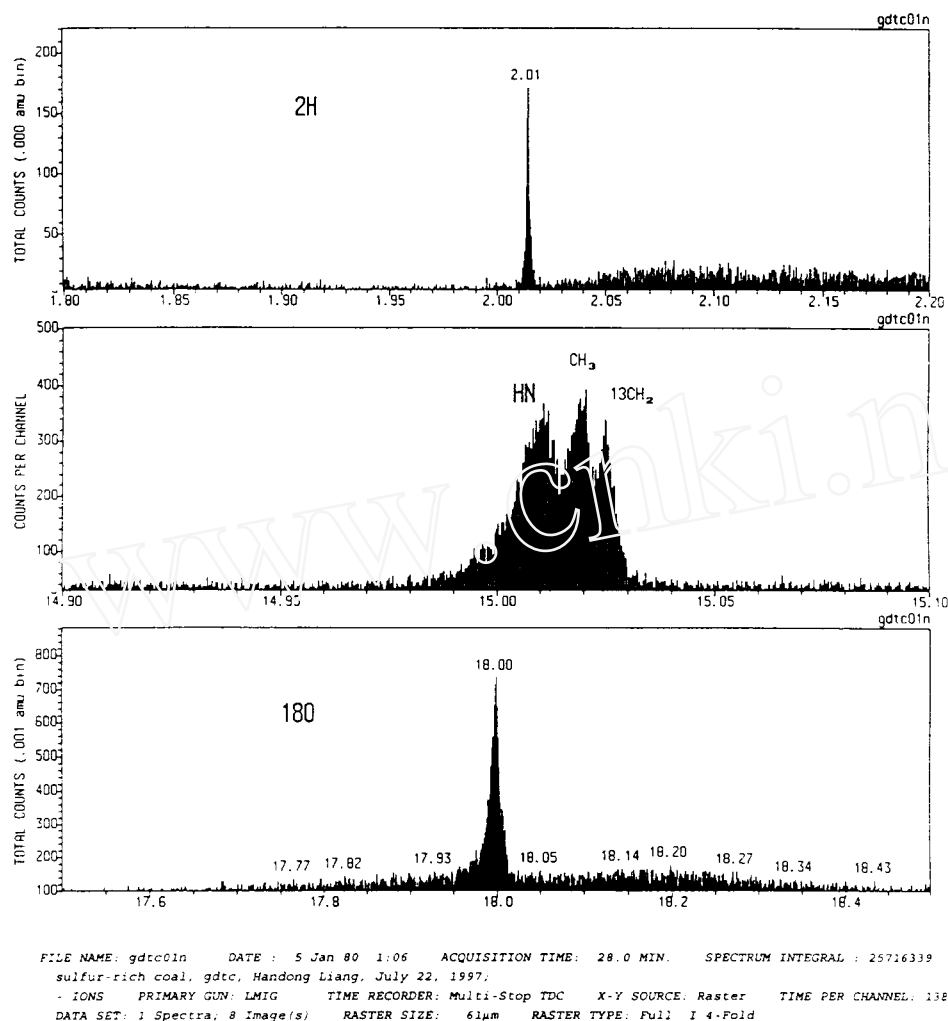


图 3 局部放大的负离子谱图(m/z 1~20)

遵循上述原则,作者已从煤的二次离子质谱中检出一系列多硫离子($S_1^- \sim S_{12}^-$)等^[23,24],还检出多氯离子($Cl_1^- \sim Cl_4^-$)以及硫与镓和氯与镓的缔合离子($GaCl_1^- \sim Cl_4^-$, $GaS_1^- \sim S_4^-$)等(另文发表)。这表明上述原则还是有效的。

按照同样的原则和步骤,作者对图 1 和图 2 质量范围内全部峰(无论在图中是否可见)进行了考察,其结果分别汇集于表 1 和表 2 中。正离子 20 种,负离子 26 种。

表1 煤的正离子谱数据与解析结果($m/z1\sim20$)

质量数	精确质量 (amu)	离子组成	质量偏差 (mamu)	离子强度	相对丰度
a. 主峰					
1	1.0081	H^+	0.3	88661	3077.7
2	2.0167	H_2^+	1.0	1192	41.4
3	3.0247	H_3^+	1.2	230	8.0
6	6.010	$^6Li^+$	0.9	194	6.7
7	7.0167	$^7Li^+$	0.8	2285	73.3
9	9.0127	Be^+	0.5	12	0.4
10	10.0137	$^{10}B^+$	0.7	24	0.8
11	11.0092	$^{11}B^+$	0.5	79	2.7
12	11.9993	C^+	-0.7	10330	358.6
13	13.0069	HC^+	-0.9	14139	490.8
14	14.0157	H_2C^+	0.1	21845	758.3
15	15.0251	H_3C^+	1.6	28808	1000
16	16.0301	H_4C^+	-1.2	379	13.2
18	18.0355	H_4N^+	1.1	181	6.3
19	19.0192	H_3O^+	0.8	608	21.1
20	19.9805	Ca^{++}	-0.8	367	12.7
b. 旁峰					
16	15.9941	O^+	-0.8	66	2.3
17	17.0011	HO^+	-1.6	72	2.5
17	17.0272	H_3N^+	0.7	61	2.1
18	18.0089	H_2O^+	-1.6	62	2.2

表 2 煤的负离子谱数据与解析结果(m/z 1~31)

质量数	精确质量 (amu)	离子组成	质量偏差 (mamu)	离子强度	相对丰度
a. 主峰					
1	1.0087	H^-	0.8	2579475	52840.9
2	2.0148	$^2H^-/H_2^-$	0.7/-0.8	735	15.1
12	11.9989	C^-	-1.1	2161141	44271.3
13	13.0068	HC^-	-1.0	4881582	100000
14	14.0157	H_2C^-	0.1	586767	12020.0
16	15.9937	O^-	-1.2	3564693	73023.3
17	17.0026	HO^-	-0.1	2297587	47068.5
18	17.9989	$^{18}O^-$	-0.3	7641	156.5
19	18.9985	F^-	0.1	123643	2532.8
24	23.9998	C_2^-	-0.2	977201	20018.1
25	25.0083	HC_2^-	0.5	2137850	43794.2
26	26.0036	CN^-	0.7	138105	2829.1
27	27.0253	$H_3C_2^-$	1.8	5521	113.1
28	27.9763	Si^-	-0.6	19588	401.3
29	28.9844	HSi^-	-0.5	16467	337.3
30	29.9920	H_2Si^-	-0.5	3550	72.7
31	31.0199	CH_3O^-	1.5	4424	90.6
b. 旁峰					
15	15.0107	HN^-	-0.2	11104	227.5
15	15.0192	$H_2^{13}C^-$	-0.2	6281	128.7
15	15.0247	H_3C^-	1.2	4083	83.6
16	16.0187	H_2N^-	-0.1	1686	34.5
19	19.0084	$H^{18}O^-$	1.4	4917	100.7
26	26.0142	$H_2C_2^-$	-1.8	42526	871.2
27	27.0057	$^{13}CN^-$	-0.7	1766	36.2
28	28.0305	$C_2H_4^-$	-0.8	275	5.6
29	29.0035	HCO^-	0.8	812	16.6

4 讨论

4.1 组成对形成正负离子的影响

考察组成对形成正负离子的影响,亦即,考察正离子和负离子各自出现的规律,这对谱图解析,尤其对经常遇到的质量分辨率不足情况下的谱图解析,以及对推动关于二次离子形成机理的认识均具有意义。因此,表1和表2虽然已明确显示了正负离子谱各自出现哪些离子和各自没有出现哪些离子,但仍有必要将其中重要的组成与离子荷电关系单独提取出来以达到进一步明析这种关系的目的。

(1)氢在正离子谱中既能以质子为组成又能以多原子为组成。这里出现的形式包括 H^+ 、 H_2^+ 和 H_3^+ ,三者的离子强度比值约为 $100:1.34:0.26$ 。然而,在负离子谱中未出现以三个氢原子组成的离子,并且 H_2^- 的形式也未必存在,将 $m/z2.0148$ 峰与 $m/z1.0087$ 峰两者的质量偏差和离子强度比较, $m/z2.0148$ 更倾向于属于氢同位素离子峰($^2H^-$)而不便向双原子组成峰(H_2^-)。至少可以肯定, H_2^- 对 $m/z2.0148$ 的贡献是相当有限的。因此,可以认为负离子谱中氢主要以 H^- 的形式存在。

碳和碳氢组成既呈现为正离子也呈现为负离子,但这两种离子也存在明显的差异。正离子的形式主要包括 C^+ 、 CH^+ 、 CH_2^+ 和 CH_3^+ ,负离子则主要限于 C^- 、 CH^- 和 CH_2^- 。另外还有丰度相对小得多的 CH_4^- 和 CH_5^- 形式。没有出现以 CH_5 为组成的正离子,也没有出现以 CH_4 为组成的负离子。

氧和氢氧组成正离子出现四种存在形式,亦即, O^+ 、 HO^+ 、 H_2O^+ 和 H_3O^+ 。其中以 H_3O^+ 离子相对丰度最高,其它三种形式相对丰度均较低。值得注意的是,在低分辨情况下或在高分辨数据没有充分利用的情况下,这组正离子峰的识别很容易引起错误。 H_3O^+ 的质量数据为19以及 Ca^{++} 质量数为20,这样很容易将 H_3O^+ 误认为F的正离子,且相应地将 Ca^{++} 误认为是HF的E离子。 O^+ 和 H_2O^+ 在相应的质量数位置均不是主峰,这样又很容易将作为主峰的 CH_4^+ 和 H_4N^+ 和混同于 O^+ 和 H_2O^+ 。氧和氢氧组成的负离子没有 H_2O^- 和 H_3O^- 的组成形式,而仅有 O^- 和 HO^- 。综合来看氧和氢氧组成离子, H_3O^+ 、 O^- 和 HO^- 无法呈强峰,这与溶液化学中这些离子的稳定性是一致的。

氮和氮氢组成离子在低质量端没有足够的分辨率则无法识别。这里检出了 H_3N^+ 和 H_4N^+ ,负离子出现的形式却为 HN^- 和 H_2N^- 。由于受到 CH_2 组成的强峰影响,以单个氮原子形成的正负离子情况无法判断。

氟不出现氢氟组成离子,也不存在氟的正离子,氟仅以负离子形式出现,即, F^- 。

在负离子谱中,碳数为2的碳氢离子出现的形式与简单碳氢离子是一致的,有 C_2^- 、 HC_2^- 、 $H_2C_2^-$ 和 $H_3C_2^-$;而未检出 H_4C_2 和 H_5C_2 这样组成的负离子。值得注意的是,在质量数26处, $H_2C_2^-$ 仅是旁峰且丰度较小。而此处的主峰是丰度可观的碳氮组成离子 CN^- 。同样, $C_2H_4^-$ 丰度很小,相邻的主峰来自硅负离子 Si^- 。与硅相关的还有氢化负离子 HSi^- 和 H_2Si^- ,也以主峰出现。另外,已检出的简单碳氧组成离子形式为 HC^- 和 H_3CO^- 。

4.2 关于同位素离子

从表1和表2的离子组成中可见,能够检出的元素同位素离子不多。这里不妨先探讨一下很多客观存在的同位素组成离子难以显现的原因。以 $^{12}C^-$ 离子为例,本应出现相应

的 $^{13}\text{C}^-$ 离子峰,但由于不仅存在 $^{12}\text{CH}^-$ 离子,而且后者丰度相当高,从而使 $^{13}\text{C}^-$ 无法形成可认识的峰。这不仅仅因为理论上区分 ^{13}C 与 ^{12}CH 要求约 3000 的分辨能力,更主要的是因为预期形成的 $^{13}\text{C}^-$ 峰的离子强度仅为 $^{12}\text{CH}^-$ 峰离子强度的 0.5%以下(由表 2 中数据换算)。在仪器质量分辨率不足够高的条件下,与干扰离子相比,同位素组成离子在丰度上的劣势,常常是同位素组成离子无法检出的主要原因。

表 2 给出了几种与有机组成相关的同位素离子,它们反映同位素比值的水平以及它们能否被利用是值得探讨的。这里依据表 2 中相关离子强度数值可给出相关同位素离子的实验比值并考察与理论比值的差异程度。 $\text{H}^-/2\text{H}^- (\text{H}_2^-)$ 的实验比值为 0.0285%,与理论值 0.0149%之差为+0.0136%。实验比值几乎为理论比值的 2 倍,由此, m/z 2.0148 峰是否仍有 H_2^- 的贡献值得今后探讨。 $^{18}\text{O}^-/\text{O}^-$ 的实验比值为 0.214%,与理论比值 0.204%相比偏高 0.010%。但是,当扣除 HO^- 峰的应有同位素离子 $^2\text{HO}^-$ 对 $^{18}\text{O}^-$ 离子强度影响后的 $^{18}\text{O}^-/\text{O}^-$ 修正实验比值为 0.205%,此值十分接近理论比值。从图 2 和图 3 中也不难看到, $\text{O}^- (m/z 15.9937)$ 和 $^{18}\text{O}^- (m/z 17.9989)$ 均呈现为独立的峰,尤其后者在质量数 18 处的负离子谱中仅此单独的峰。因此, $^{18}\text{O}^-/\text{O}^-$ 的比值可望被实际利用而值得进一步研究。 $\text{H}_2^{13}\text{C}^-/\text{H}_2\text{C}^-$ 实验比值为 1.07%,与理论比值 1.12%相比偏低但接近。 $^{13}\text{CN}^-/\text{CN}^-$ 实验比值为 1.27%,但估计到 ^{15}N 的贡献,即 $[^{13}\text{CN}^-+\text{C}^{15}\text{N}^-]/\text{CN}^-$ 修正比值计算为 1.487%。这表明表 2 中确定为 $^{13}\text{CN}^-$ 组成的 m/z 27.0057 可能还包含了 C^{15}N^- 组成离子。这样,1.27%的实验比值实际上也是偏低的。总之,关于 $\text{H}_2^{13}\text{C}^-/\text{H}_2\text{C}^-$ 和 $^{13}\text{CN}^- (\text{C}^{15}\text{N}^-)/\text{CN}^-$ 的实验比值能否利用,更多的问题有待进一步研究。

综上所述, $^{18}\text{O}^-/\text{O}^-$ 的修正实验比值最接近理论比值的水平。也是值得进行系统研究。

参考文献

- 1 D W Vankrevelen. Coal (3rd), New Jersey: Englewood Cliffs, 1993
- 2 M A Elliott 编, 徐晓, 吴奇虎等译. 煤利用化学(上), 北京: 化学工业出版社, 1991
- 3 陈佩元, 孙达三, 丁咄训, 罗俊文著. 中国煤岩图鉴, 北京: 煤炭工业出版社, 1996
- 4 韩德馨主编. 《中国煤岩学》, 北京: 中国矿业大学出版社, 1996
- 5 Henk L C Meuzelaar. Advances in Coal Spectroscopy, New York: Plenum Press, 1992
- 6 W K Joy, W R Lander, E Paithcharo. "Laser Heating of Coal Particles in the Source of 'Time-of-Flight' Mass Spectrometer", Nature, 1968, 217: 640~641
- 7 M Wolf. "Organish—Chemische Untersuchungen an Kohlen—Maceralen Mitder Ionensonde (IMS—3F)", Organic Geochemistry, 1980, 2: 125~128
- 8 N S McIntyre, R R Martin, W J Chauvin, ed. "Studies of elemental distributions within discrete Coal Macerals—Use of SIMS and XRPS", Fuel, 1985, 64: 1705~1712
- 9 R R Martin, B Wines, N S McIntyre, B I Kronberg, J A Macphee. "SIMS imaging in the study of coal surfaces", Fuel, 1986, 65: 1024~1028
- 10 J J Movelli. "Laser Micro Mass Spectrometry for Direct Analysis of Coal Macerals", in Lasers and

- Mass Spectrometry (edited by D M Lubman)pp138~156,Oxford University Press,1990
- 11 N E Vanderborgh,C E Roland Tmes. "Laser Microprobe Mass Analysis Studies on Coal and Shale Soumple",Anal chem,1983,55:527~532
 - 12 N A Vanderborgh,C E Roland Tmes "Laser Microprobe Mass Analysis Studies on Coal and Shale,Anal Chem,1987,59:1819~1825
 - 13 李树枝,金奎勋. "无定形离子探针研究",石油与天然气地质,1990,2(4)
 - 14 梁汉东. 煤表面二次离子质谱分析与应用初探(博士后研究报告),pp1~20,中国矿业大学北京研究生部,1996
 - 15 邹庆生,查良镇. "二次离子质谱学的最新进展",质谱学报,1995,16(2):29—36
 - 16 A Benninghoven et al . Secondary Ion Mass Spectrometry,New York;John Wiley & Sons,1987
 - 17 A Benninghoven. Secondary ion mass spectrometry:Present status and future developments,1998 Int Symp on SIMS,pl Beijing,1998
 - 18 A Benninghoven. TOF — SIMS: Fundamentals, applications and developments, 1998 Int Sympon SIMS ,p6,Beijing,1998
 - 19 Bruno W Schuller. "Microscope imaging by time-of-flight secondary ion mass spectrometry", Microscopy, Microanalysis, Microstructures, 1992, 3:119
 - 20 David R Lide (editor-in-chief). CRC Handbook of Chemistry and Physics (75thedition),pp1:10—12,CRC Press,1994
 - 21 H Liang ,D Ren et al. "Inorganic composition analysis of coal surface with high performance secondary ion mass spectrometry ,Prec 44th ASMS Conf on Mass Spectr & Allied Topics ,p843,Portland,1996
 - 22 F W McLafferty 著,王光辉等译. 质谱解析(第三版),北京:化学工业出版社,1990
 - 23 H Liang. "Determination of sulfur forms in coal by means of secondary ion mass spectrometry", Proc Int 7th BCEIA,Shanghai,1997,Beijing :Peking University Press,B87
 - 24 H Liang. "Secondary ion mass spectrometry of high-sulfur coal:Observation and interpretation of polysulfur ions",Chinese Science Bulletin,1998,in press

Interpretation of Coal SIMS: Part 1

Liang Handong

(China University of Mining and Technology (Beijing),
National Branch Lab for Characteristics of Coal Resources, Beijing 100083)

Received 1998-06-11

Abstract

The data of secondary ion mass spectrometry (SIMS) of coal are very complicated, which is attributed to the complexity of coal both in chemistry and in ionization. The exact interpretation of the spectra derived from coal, however, is very important to understand the features or compositions of coal. The experiments of a typical coal sample were conducted by means of a secondary ion mass spectrometer with relatively high mass resolution ($R \geq 7500$, ^{28}Si). The goal of the whole work is to interpret all peaks in the obtained spectra, in order to acquire the basic but exact information on coal SIMS and develop the model spectra of coal SIMS. This paper as the first section of the goal shows that 20 sorts of different compositions of positive ions exactly exist within mass range from m/z 1 to m/z 20, and 26 different compositions of negative ions appear from m/z 1 to m/z 31. Some compositions of ions, such as H_3N^+ (m/z 17.0272, tested in this work), H_4N^+ (m/z 18.0355), H_2N^- (m/z 16.0187), NH^- (m/z 15.0107), H_3O^+ (m/z 19.0192), H^{18}O^- (19.0084), CN^- (m/z 26.0036) and Ca^{++} (m/z 19.9805), have been distinguished for coal SIMS for the first time. The abundance patterns of the homogenous ions and the abundance differences between positive and negative species are discussed in detail. The potential measuring some isotopic ratios, such as $^{18}\text{O}^-/^{16}\text{O}^-$ (0.214:100, tested in this work), is also deliberated.

Key Words: coal, SIMS, exact interpretation, isotopic ratio