

激光显微热解气相色谱质谱检测系统 分析煤中显微有机组分

杨其景 蒋金鹏* 金奎励 李海梅
(中国矿业大学北京研究生部 北京 100083)

〔摘要〕本文应用激光显微热解气相色谱质谱检测系统(LMPY-GC-MS)分析煤中显微有机质(基质镜质体)的化学组成及结构。LMPY-GC-MS检测系统具有经济、快速、准确、样品不必预处理和分离(原位微束分析)等特点,因此它 will 具有广阔的应用前景。

关键词:激光显微热解气相色谱质谱检测系统(LMPY-GC-MS) 显微有机组分 基质镜质体 石油地质学

1 前言

色谱-质谱联用仪是当今分离鉴定混合有机物最有效的手段^[1],但是对于固体样品中的微小有机质,如煤中的一些显微有机组分,由于无法实现样品的分离,因此其化学组成及结构就无法直接通过色质联用仪进行检测。要想达到检测的目的,就必须使用微束分析的手段。激光显微热解气相色谱质谱检测系统(LMPY-GC-MS)就是微束分析的一种。

本文中使用的激光显微热解气相色谱质谱检测系统(LMPY-GC-MS)是我们自行研制的,这在中国还是首次,在国外也是于90年代才取得成功,且技术难度较高^[2]。激光显微热解气相色谱质谱检测系统(LMPY-GC-MS)与其它微束分析手段如二次离子质谱、显微傅里叶红外等相比,其价格便宜、实用,而且能达到了解组分化学性质和结构的目的,尤其是了解显微有机组分的热解性质,这对于石油地质研究具有重要意义。

2 实验

激光显微热解气相色谱质谱检测系统(LMPY-GC-MS)的原理是通过显微镜观察有机样品,有目的地选择要分析的有机组分,然后将激光束聚焦到所选择的有机组分上,利用激光的高能量密度将有机组分热解气化,最后将热解组分送GC/MS中进行检测。

GC/MS联用仪是VG公司的TRIO-2000研究级四极质谱计,质量范围2~2000u,分辨本领5000。

1996-06-25 收

* 现在杭州石油地质研究所(310023)

样品选取某盆地煤样,然后制成光片,利用显微镜进行观察,选择其中显微有机组分(基质镜质体)进行分析检测。

色谱条件:OV-101 $\times$ 25m,弹性石英毛细管,升温速度 5 $^{\circ}$ C/min,温度 50 $^{\circ}$ C $\sim$ 280 $^{\circ}$ C (30min);质谱条件:EI,EM550V,发射电流 0.25A,离子源温度 180 $^{\circ}$ C。

3 结果与讨论

能表征煤中显微有机组分(基质镜质体)的化学组成和结构是分子量比较高的热解有机组分,因此我们仅对这些热解组分进行检测,而没有检测其中的热解有机小分子碎片。

图 1 是利用 LMPY-GC-MS 检测系统分析煤中显微有机组分(基质镜质体)得到的总离子图,现讨论如下:

3.1 柱子液膜流失峰

在总离子谱图中的第一个峰(660)是柱子液膜流失峰,我们使用的是 OV-101 弹性石英毛细管柱,其液膜主要是聚硅氧烷的有机化合物。液膜流失主要是由于程序升温引起的。

3.2 脂肪族化合物

通过质谱解析,发现了一系列的脂肪族化合物。脂肪族化合物的解析可采取质谱解析和标样化合物标定同时进行^[3]。在总离子谱图中仅发现沸点比较高的重脂肪族化合物,而轻的脂肪族化合物则没有,这主要是我们没有对轻的有机组分进行检测。

总离子谱图中,发现有 C13-C21 的脂肪族化合物,从总离子谱图上看,脂肪族化合物的丰度比较低。相同碳数的化合物出现同分异构体。脂肪族化合物主要是烯烃,这与热解过程相吻合,因为热解过程中在键断裂的同时必然出现不饱和烃。

3.3 芳香族化合物

1088 峰为茚(如图 2),1381 峰、1415 峰为萘(如图 3),1567 峰为联苯(如图 4);1692 峰为酯(如图 5)。

3.4 谱图的总体分析

从总离子谱图的解析结果来看,煤中基质镜质体主要是以芳香烃化合物为主,同时也含有一些脂肪烃化合物,单元的核心是缩聚芳环。这种结果与传统的分析方法得到的煤的分子结构和组成相吻合。

从元素的分布来看是以碳、氢为主,而氧的含量较低,这说明随着演化程度的增加,氧的含量急剧降低。

4 结论

激光显微热解气相色谱质谱检测系统(LMPY-GC-MS)是当今分析显微有机物质比较好的微束分析手段,因为它不需要进行样品的分离,减少了样品分离带来的麻烦,同时价格低廉,因此将具有好的应用前景,尤其用于石油地质领域(如有机包裹体的研究)更具有独到之处。

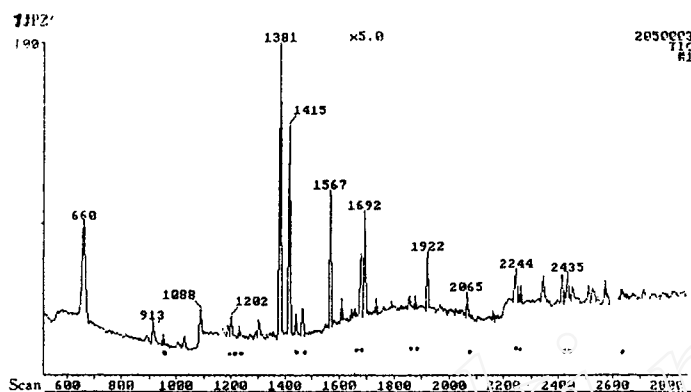


图 1 基质物质总离子流图

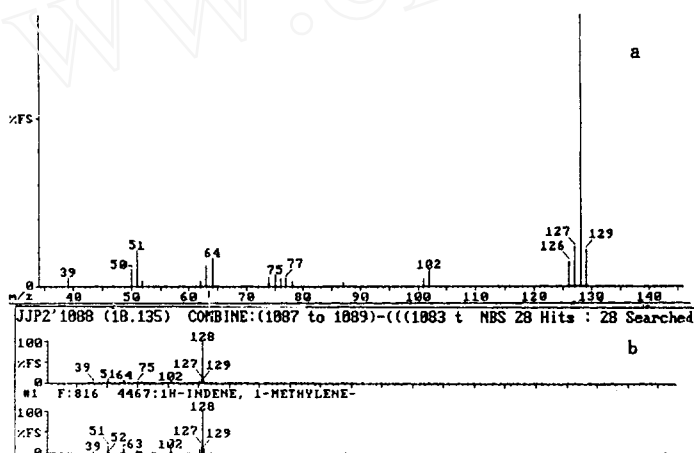


图 2 1088 峰质谱图(a. 样图 b. 对照图)

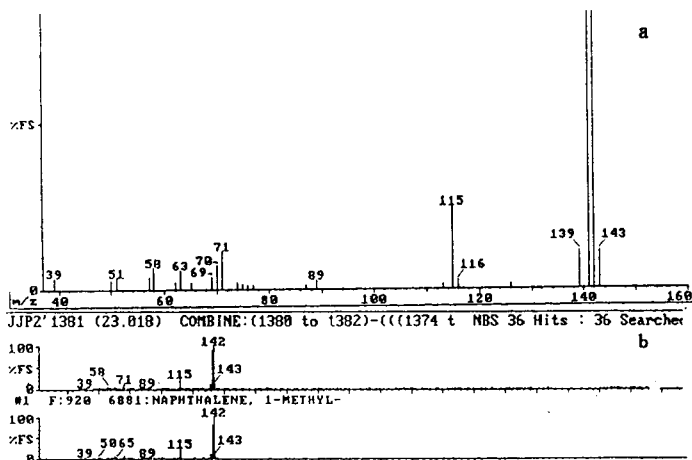


图 3 1381 峰质谱图(a. 样图 b. 对照图)

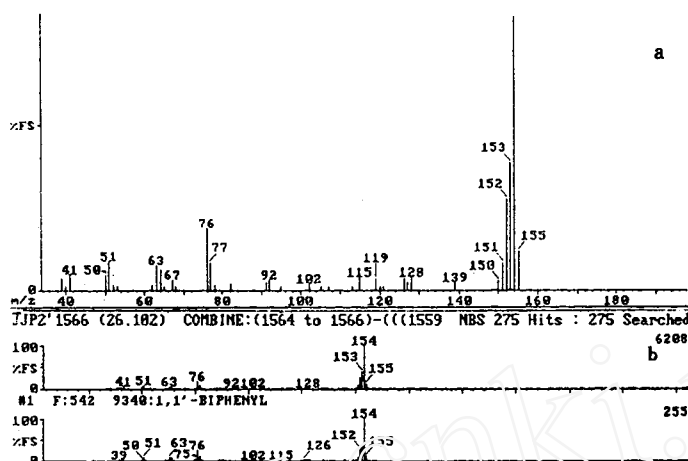


图 4 1567 峰质谱图(a. 样图 b. 对照图)

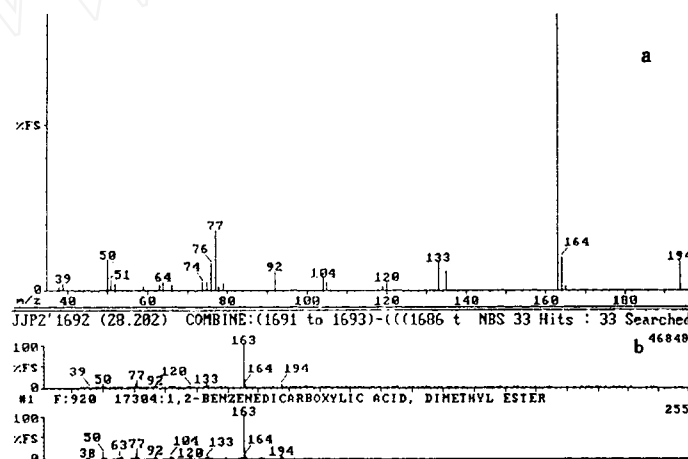


图 5 1692 峰质谱图(a. 样图 b. 对照图)

参 考 文 献

- 1 [美]W H 麦克法登. 气相色谱-质谱联用技术在有机分析中的应用, 北京: 科学出版社, 1983
- 2 Scoot A. Stout Lasers in Organic Petrology and Organic Geochemistry, I. in Situ Laser Micro-Pyrolysis-GC-MS of Coal Macerals, International Journal of Coal Geolgy, 1993; 24: 309~331
- 3 [美]F W 麦克拉弗蒂. 王光辉等人译. 质谱解析(第三版), 北京: 化学工业出版社, 1987

The Application of Laser Micropyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry System in Analyzing the Microscopic Organic Matter

Yang Qijing, Jiang Jinpeng*, Jin Kuili, Li Haimei
(Beijing Graduate School, China University of Mining
and Technology, Beijing 100083, China)

Received 1996-06-25

Abstract

In this paper the composition and structure of the microscopic organic matter in coal (desmocolinite) are analyzed using the novel laser micropyrolysis gas chromatography-mass spectrometry system (LMPY-GC-MS). The LMPY-GC-MS system is characterized by economical, fast-speed, accurate and no pretreatment and separation of samples, so it has a good future in science and technology.

Key Words: laser micropyrolysis gas chromatography-mass spectrometry system (LMPY-GC-MS), microscopic organic matter, desocollinite, petrocolumn geology

* This author is now in Hangzhou Institute of Petroleum Geology, Hangzhou 310023, China