

文章编号:1002-2082(2007)06-0756-04

用激光感生击穿光谱技术测量燃煤含碳量

李 婷¹, 陆继东^{1,2}, 谢承利², 李 捷², 刘 彦¹, 余亮英³

(1. 华南理工大学 电力学院, 广东 广州 510640; 2. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; 3. 华中科技大学 光电子科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 研究了应用激光感生击穿光谱技术对燃煤进行元素快速定量分析的可行性。介绍了用于激光感生击穿光谱技术定量分析的定标曲线方法,并以5种煤样作为实验对象,选取激光击穿煤粉时碳元素505.2 nm原子发射谱线为分析谱线,定量分析了延迟时间分别为0.8 μs , 1.2 μs , 1.6 μs , 2.0 μs 和2.4 μs 时煤粉中的含碳量,将测量结果与元素分析仪测量结果比较,延迟时间为1.6 μs 时测量误差最小。根据等离子体发射机制分析了延迟时间对定量分析的影响。实验结果表明:激光感生击穿光谱技术的分析精度较高,可望用于煤质特性快速检测。

关键词: 激光感生击穿光谱;燃煤含碳量;定标曲线;延迟时间

中图分类号: TN24; O53

文献标志码: A

Measurement of carbon content in coal with laser-induced breakdown spectroscopy

LI Ping¹, LU Ji-dong^{1,2}, XIE Cheng-li², LI Jie², LIU Yan¹, YU Liang-ying³

(1. Electric Power College, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. National Key Laboratory for Coal Combustion, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China; 3. College of Optoelectronic Science and Engineering, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The feasibility of rapid quantitative analysis of coal by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy technique was studied. The calibration curve method for LIBS quantitative analysis is introduced. Five coal samples were selected as investigation subjects, the carbon plasma line of 505.2 nm was chosen as analysis spectrum line, and the carbon content of coal was analyzed quantitatively with delay of 0.8 μs , 1.2 μs , 1.6 μs , 2.0 μs and 2.4 μs . The results were compared with the results measured with Element Analysis Instrument. The error measured in 1.6 μs delay was the minimum, the effect of delay time on the quantitative analysis was analyzed. The results indicate that LIBS has a great potential in fast analysis of coal content.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; carbon content of coal; calibration curve; delay time

引言

当强脉冲激光聚焦照射到样品上时,样品被瞬间气化成高温、高密度的等离子体,通过测量等离

子体发射光谱的特征得到样品性质的技术称为激光感生击穿光谱技术(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)。等离子体发射光谱谱线对应

收稿日期:2006-11-30; 修回日期:2006-12-30

基金项目:国家自然科学基金(50576029)

作者简介:李婷(1983—),女,广西柳州人,华南理工大学硕士研究生,主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用研究。

论文联系人:陆继东 E-mail: jdlu@mail. hust. edu. cn

的波长和强度分别反映所测对象中的组成元素和其浓度大小。作为一种新兴的激光测量技术,由于无需制样,分析速度快,可以实现多元素测量,LIBS在物质快速定量分析方面展现出了很大的潜力,已经广泛应用于燃烧、冶金、水污染、土壤污染、艺术品及染料鉴定等行业^[1],并且有望应用于空间探测、军事等行业。Salle等人^[2]在应用LIBS进行空间探测方面进行了相关的研究工作,他们通过在实验室中对金属和岩石的远距离定量分析,验证了用LIBS对火星进行远距离监测的可能性,并建立了火星上氯元素和硫元素的光谱数据,以研究用于火星实时分析的最优化的实验条件。美国陆军研究实验室的研究员认为,在200 nm~980 nm波段范围内,LIBS技术对所有的化学元素都具有很高的灵敏度,因此可用于生化战争进行远程测量未知的危险材料,还可以探测土壤中的地雷、矿石、木材和玻璃等^[3]。在燃烧领域,国外学者已经就LIBS应用于褐煤元素分析、烟气分析和飞灰含碳量测量进行了研究^[1,4]。

由于激光感生击穿光谱技术具有元素快速分析的优点,可望用于煤质的快速检测,提供实时煤质检测数据以指导电站运行优化。LIBS技术的分析精度非常依赖于实验条件,实验对象以及实验状态的微小差别都会影响实验参数的选取,需要根据不同的对象分别进行研究。陈文、陆继东等研究了煤质特性对激光等离子体的影响,认为在相同的实验条件下,不同煤种的等离子体温度不同,煤化程度越高等离子体温度越高^[5]。LIBS的定量分析方法有自由定标法、定标曲线法和内标法,需要根据研究的对象和应用领域选择合适的定量方法以获得较高的分析精度。余亮英等利用自由定标模型定量计算了空气中氧和氮的含量,试验结果与实际吻合得很好^[6]。本文研究LIBS技术分析燃煤含碳量时光谱采样延迟时间的选取对于定标曲线定量分析方法结果的影响。

1 实验介绍

本文实验研究的装置如图1所示。激发光源为脉冲Nd:YAG激光器,工作波长为532 nm,脉宽为5 ns,最高重复频率为15 Hz,最大输出能量为120 mJ/pulse。分光系统采用分辨率为0.2 nm的单色仪,工作波长为200 nm~800 nm。光电转换采用光电倍增管,光谱响应范围为185 nm~870 nm。实验中,从激光器出射的激光由光臂传输,经过聚

焦透镜聚焦后作用于样品池中的煤粉表面,在聚焦点产生高温、高密度的等离子体。等离子体冷却过程中所产生的辐射光信号沿与激光入射角垂直的方向被聚焦到单色仪的入射狭缝。在单色仪的出射狭缝处安装光电倍增管(PMT)对光谱信号进行光电转换。利用高采样速率(60 MHz)的数字示波器检测光电倍增管输出的信号压降,得到等离子体信号的时间分辨光谱,如图2所示。

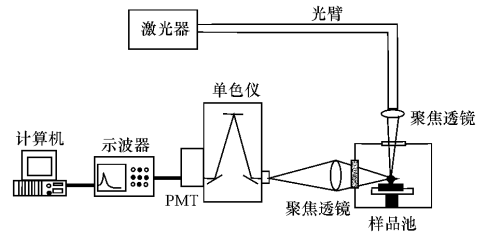


图1 LIBS实验装置图

Fig. 1 Experimental set-up of LIBS

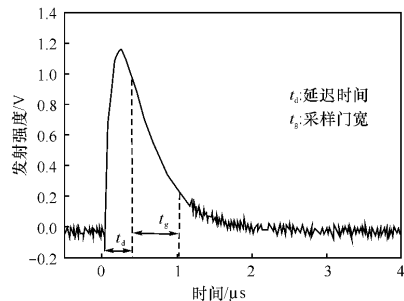


图2 等离子体辐射信号的时间分辨谱图

Fig. 2 Time-resolved spectrum of plasma radiation signal

图2中, t_d 和 t_g 分别表示时间分辨谱的延迟时间和采样门宽。延迟时间 t_d 表示等离子体产生之后到光谱采样之间的时间延迟,采样门宽 t_g 表示从取样起始点到取样结束点之间的时间。将 t_g 范围内的数据点进行积分得到的强度代表对应波长处的谱线强度。在激光激发后的早期,等离子体发射光谱的连续背景很强,通过合理地选择延迟时间,可以达到有效降低等离子体发出的连续背景光干扰和分辨原子特征谱线的目的。因此,延迟时间的选取将影响实验的分析结果。

不同的元素对应特定的特征波长,从NIST(National Institute for Standards and Technology)的原子光谱数据库中查找得到不同元素的特征波长。本实验中选取了燃煤中最重要的碳

元素进行定量分析。在实验过程中,考虑到燃煤中含有的其他元素的原子也会发生跃迁发射等离子体光谱线,所以选取碳元素分析的特征谱线时要避免与其他元素的特征谱线相距太近,同时与其他同为碳元素的特征谱线也不能相距太近以方便观察。综合以上因素,本实验中分析碳的等离子体光谱时选取的是波长为 505.2 nm 的特征谱线。

对表 1 中用于定标的标准煤样(No. 1~No. 4)依次进行 LIBS 测量,得到如图 2 所示的各煤样碳元素 505.2 nm 谱线随时间的变化情况。对采样门宽 t_g 时间范围内的光谱进行积分得到 505.2 nm 谱线的峰值强度,用峰值强度代表谱线强度,建立本实验条件下元素浓度与光谱强度之间的对应标准关系,从而根据待测样品元素的谱线强度来确定元素浓度。

表 1 实验用煤样的碳元素浓度

Table 1 The carbon contents of coal samples used in experiment

编号	煤样	C/%
No. 1	四川赶水煤	72.570
No. 2	四川万盛煤	64.360
No. 3	河南平顶山煤	76.850
No. 4	山西西山煤	58.019
No. 5	贵州平寨煤	74.800

2 实验结果与讨论

2.1 定标曲线

在实验室测量过程中要实现激光感生击穿光谱的定量测量,往往采用标准样对谱线数据进行定标,根据定标曲线计算得出被测对象中测量元素的浓度含量。

应用定标曲线实现定量测量的基本原理^[1]是:等离子体中电离原子的电子从高能级向低能级跃迁,其辐射谱线的强度为

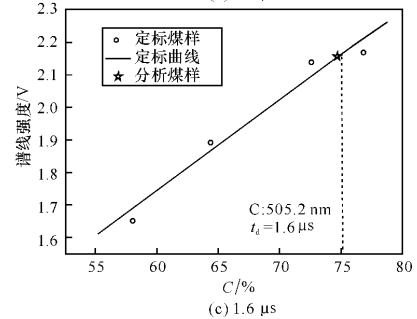
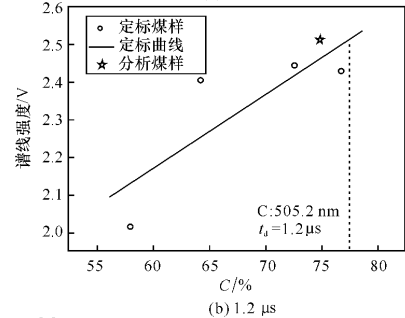
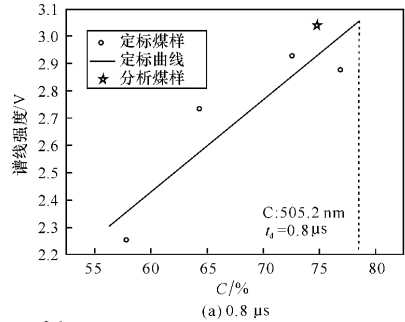
$$I = aC^b \tag{1}$$

式中: I 表示所测的光谱线强度; C 为分析元素的浓度; a 和 b 为 2 个常数, a 的值取决于激发条件,如分析元素进入激发区的数量、干扰元素的影响等, b 为分析元素本身浓度的函数, $b = b(C)$, 其取值范围为 0.5~1。本文分析时,假定碳等离子体为光学薄等离子体,取 $b = 1$,谱线强度与元素浓度成正比。

2.2 结果与分析

根据激光等离子体发射光谱的形成机制,当电子在原子的束缚能级之间跃迁时,发射代表原子性能的特征光谱;当电子从自由态到束缚态跃迁或从

自由态到自由态跃迁时,发射连续背景光谱。因此,在等离子体的发射光谱中总会伴随大量的连续光谱。在激光作用到样品表面的初始阶段,连续背景辐射很强,湮没了能代表原子性能的特征光谱,随着时间的延迟,特征光谱与连续背景光谱都将迅速衰减,但是连续背景光谱的衰减速率远远大于特征光谱,从而使特征光谱凸现出来。因此,选定合适的延迟时间,可使特征光谱与连续背景光谱的比值达到一个最大值,能够清晰分辨出特征信号,测量最为精确。延迟时间的选取与实验对象有关,由于元素的电离能和激发能不同,各个元素的原子谱线都有其最佳的延迟时间^[7]。图 3 是延迟时间分别为 0.8 μs , 1.2 μs , 1.6 μs , 2.0 μs 和 2.4 μs 时碳元素的定标曲线,取样门宽统一为 0.4 μs 。各延迟时间下定标曲线的标准偏差分别为 0.10, 0.18, 0.02, 0.07 和 0.04。



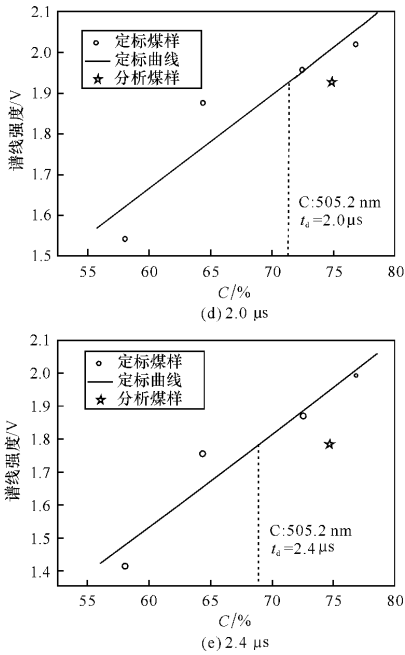


图3 不同延迟时间下的碳元素定标曲线

Fig. 3 Carbon calibration curves at different delay time

在各延迟时间下定量分析计算得到的贵州平寨煤的含碳量如表2所示,并与用元素分析仪测得的数据进行比较。根据表2所示,随着延迟时间的增加,定量分析的误差逐渐减小,说明随着延迟时间的增加,连续背景信号的衰减速率逐渐加快,特征信号相对连续背景信号的强度比值逐渐增大;当延迟时间达到 $1.6 \mu\text{s}$ 时,定量分析的误差达到最小,说明在 $1.6 \mu\text{s} \sim 2.0 \mu\text{s}$ 时间段中,碳等离子体的特征信号与连续背景信号相比达到最大;当延迟时间继续增大时,定量分析的误差又开始增大,说明特征信号和连续背景信号开始随着等离子体的湮没而逐渐消失。实验表明:延迟时间为 $1.6 \mu\text{s}$ 时测量得到的碳元素浓度与元素分析仪测量得到的碳元素浓度相比精度最高,即在该实验条件下, $1.6 \mu\text{s}$ 为燃煤中碳元素分析的最佳延迟时间。

表2 比较不同延时的定量分析精度

Table 2 Quantitative analysis accuracy at different delay time

	传统方法		延时			
	$0.8 \mu\text{s}$	$1.2 \mu\text{s}$	$1.6 \mu\text{s}$	$2.0 \mu\text{s}$	$2.4 \mu\text{s}$	
C/%	74.8	78.28	77.48	74.99	71.35	68.97
误差/%		4.65	3.58	0.25	4.61	7.79

3 结论

本文搭建了一套激光感生击穿光谱的实验平台对燃煤进行实验。选取了5种煤样作为实验对象,建立了煤粉中碳元素的定标曲线。通过计算不同延迟时间下煤粉的含碳量,根据等离子体发射光谱的机制分析了延迟时间对测量精度的影响。定量分析结果表明:激光感生击穿光谱技术的测量结果与元素分析仪测量的结果相比精度较高,证实了激光感生击穿光谱技术用于煤质快速测量的可行性。

参考文献:

- [1] 余亮英,陆继东,张娟,等. 激光感生击穿光谱及研究现状[J]. 激光技术, 2004, 28(1): 103-107.
YU Liang-ying, LU Ji-dong, ZHANG Juan, et al. Overview of laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Laser Technology, 2004, 28(1): 103-107. (in Chinese)
- [2] SALLE B, JEAN-LACOUR, EVELYNEVORS, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2004, 59(9): 1413-1422.
- [3] HARMON R S, DE LUCIA F C, MOUSON C A, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) — an emerging field — portable sensor technology for real-time chemical analysis for military, security and environmental applications [J]. SPIE, 2005, 5994: 59940K-1-59940K-7.
- [4] NODA M, DEGUCHI Y, IWASAKI S, et al. Detection of carbon content in a high-temperature and high pressure environment using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2002, 57(4): 701-709.
- [5] 陈文,陆继东,余亮英,等. 煤质特性对激光等离子体的影响[J]. 应用光学, 2006, 27(3): 216-219.
CHEN Wen, LU Ji-dong, YU Liang-ying, et al. Influence of coal characteristics on laser-induced plasmas [J]. Journal of Applied Optics, 2006, 27(3): 216-219. (in Chinese)
- [6] 余亮英,陆继东,陈文,等. 用激光感生击穿光谱对大气进行定量分析[J]. 应用光学, 2006, 27(2): 147-151.
YU Liang-ying, LU Ji-dong, CHEN Wen, et al. Quantitative analysis of atmosphere by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Applied Optics, 2006, 27(2): 147-151. (in Chinese)
- [7] FERIOLI F, BUCKLEY S G. Measurements of hydrocarbons using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Combustion and Flame, 2006, 144(3): 435-447.