

激光感生击穿煤质实验中延迟时间的研究

李捷¹, 陆继东^{1*}, 谢承利¹, 林兆祥², 张文艳², 李勇¹

1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074
2. 中南民族大学电子信息工程学院, 湖北 武汉 430074

摘要 激光感生击穿光谱是一种新型的物质元素分析技术, 可望用于煤质分析。其信号取样的延迟时间是光谱检测中的一个重要参数。文章搭建了一套实验台架, 选取江西萍乡煤、山西西山煤和贵州平寨煤为代表性煤样进行了研究。给出了三种煤样 240~250 和 275~290 nm 波段的光谱图, 参考 NIST 数据库, 定性分析了 C, Mg 和 Si 元素的特征谱线。通过计算, 得出了特征谱线信噪比的时间演化曲线。结果表明, 随着延迟时间的增加, 信噪比都要经历一个由小到大, 随后又减小的过程。随煤样不同、元素不同、谱线不同, 信噪比的时间演化特性均可能存在不同。根据信噪比最高的原则, 得出了三种煤样中各特征谱线的最佳延迟时间, 并分析了煤样特性、元素特性和谱线特性对最佳延迟时间的影响。

关键词 煤质分析; 激光感生击穿光谱; 延迟时间; 信噪比

中图分类号: O657.3; TQ533.6 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)04-0736-04

引言

激光感生击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, 简称 LIBS) 由于其自身具有高灵敏度、对样品无需预处理、可同时测量多种组分等特点, 越来越广泛地引起国内外学者的研究兴趣^[1-3], 并且可望用于煤炭和飞灰等固体样品的元素分析^[4,5]。激光入射样品表面, 很快形成激光等离子体, 并迅速衰减(一般在 μs 量级)。在等离子体形成的初期, 以韧致辐射为主, 其表现形式是很强的连续背景辐射。随着时间的推移, 从初始等离子体膨胀形成二级等离子体, 锐利的原子谱线发射出来, 而此时的连续背景信号可以忽略, 所以选择合适的延迟时间, 利用背景光的衰减使离子或原子谱线信号得以优化, 提高信噪比。很多学者^[6,7]进行 LIBS 实验之前都先选择合适的延迟时间以优化参数, 使测量结果更加精确。Kuzuya^[8], Carranza^[9]以及 Fisher^[10]都对 LIBS 测量中延迟时间和信噪比的关系进行了研究。本文主要针对煤质这种特殊的复杂基体对象, 重点研究等离子体发射谱线信号采集中的一个重要参数——延迟时间, 根据信噪比最高的原则来判断各谱线的最佳延迟时间, 并且分析了煤质特性、元素特性和谱线特性的影响, 可为激光感生击穿光谱技术应用于煤质检测提供理论基础。

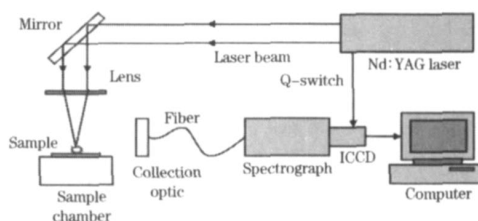


Fig 1 Schematic diagram of the LIBS experimental setup

1 实验部分

1.1 实验装置

搭建了一套激光感生击穿光谱实验平台, 如图 1 所示。激发光源为 Nd:YAG 脉冲激光器 (Spectra-Physics Quanta-Ray Pro-290), 工作波长为 1064 nm, 脉宽为 10 ns, 工作脉冲能量 570 mJ。脉冲激光光束由反射镜反射后经透镜聚焦在煤样表面上, 透镜焦距 300 mm, 聚焦点光斑直径约 1 mm, 功率密度为 $10^9 \sim 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 量级。激光等离子体的发射光谱信号经收集器收集后由光纤传导进入中阶梯光栅光谱仪 (Andor ME5000)。光谱仪的光谱范围为 200~900 nm, 焦距 195 mm, 分辨率 $\lambda/\Delta\lambda = 4000$ 。光谱仪的出口安装 ICCD 探测器 (intensified charge coupled device, 简称 ICCD, 型号 Andor iStar DH734), 其光谱范围 185~850 nm, 1024×1024 像素, 内置数字脉冲延迟发生器。实验前先用标准汞灯进

收稿日期: 2006-12-22, 修订日期: 2007-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50576029, 50646037) 资助

作者简介: 李捷, 1982 年生, 华中科技大学能源与动力工程学院博士研究生 *通讯联系人 e-mail: jdli@mail.hust.edu.cn

行波长定标。ICCD 的参数设置为曝光时间 0.05 s、增益 100 (范围 0~255)、光谱累加 20 次。ICCD 出口的信号通过数据线传输到计算机中并记录存储, 然后进行处理分析。

1.2 样品简介

实验使用的样品为不同产地的三种代表性煤样江西萍乡煤、山西西山煤和贵州平寨煤, 这三种煤样的元素分析和工业分析均不相同。煤样为粉状, 粒径小于 0.2 mm, 实验前放置在样品池中, 并经过压平处理。

2 实验结果及分析

2.1 延迟时间

为了对延迟时间进行详细地说明, 利用单色仪和光电倍增管等设备得出的单波长下等离子体时间分辨谱, 如图 2 所示。 T_d 和 T_g 分别表示延迟时间和采样门宽。延迟时间 T_d 表示采样起始点与激光脉冲之间的时间间隔, 采样门宽 T_g 表示从采样起始点到采样结束点之间的时间间隔。在本实验装置中, 延迟时间通过数字脉冲延迟发生器实现, 其范围为 1 ns~25 s、分辨率为 25 ps。采样门宽由 ICCD 像增强器的电子快门功能进行设定, 其最小可达 2 ns。

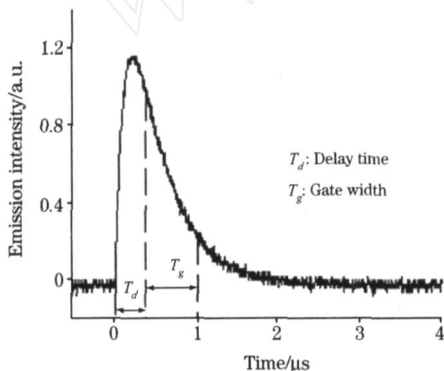


Fig 2 Temporal evolution of a spectral emission

2.2 光谱图

在延迟时间 1.0 μs、采样门宽 10.0 μs 的实验条件下, 激光击穿江西萍乡煤、山西西山煤和贵州平寨煤这三种煤样得出的 240~250 nm 和 275~290 nm 波段的光谱图如图 3 和图 4 所示。由图可定性分析出 C 247.86 nm, Mg 279.55 nm, Mg 280.27 nm, Mg 285.21 nm, Si 288.16 nm 等特征谱线^[11]。可以看出, 光谱图中各特征谱线信号强度大, 且干扰

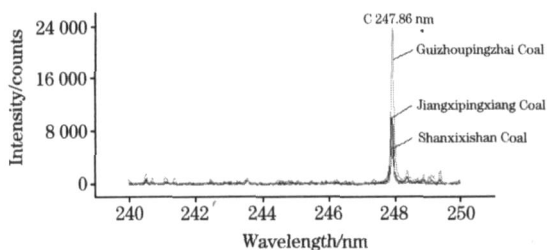


Fig 3 Emission spectra of three coal samples in the region of 240-250 nm by laser-induced breakdown at delay time of 1.0 μs and gate width of 10.0 μs

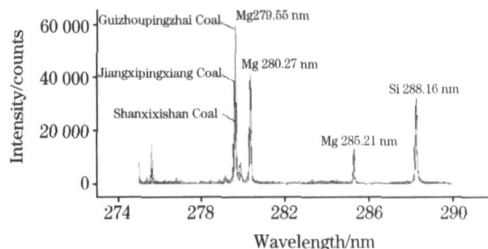


Fig 4 Emission spectra of three coal samples in the region of 275-290 nm by laser-induced breakdown at delay time of 1.0 μs and gate width of 10.0 μs

小, 因此本文将选用这几条特征谱线做分析。

2.3 信噪比的时间演化

有效信号与噪声信号的比值称为信噪比 (signal-to-noise ratio, 简称 SNR)。信噪比通过下式进行计算^[11]。

$$\text{信噪比 (SNR)} = \frac{\text{谱线的积分强度}}{\text{噪声的均方根值} \times \text{谱线宽度}} \quad (1)$$

式中谱线的积分强度通过求取其面积得出。噪声的均方根值计算方法: 对特征谱线附近左右两端的窄波段 (本文选取 1.0 nm) 内的背景连续谱线进行线性拟合, 各求一个均方根值然后取平均。

图 5 给出的是以江西萍乡煤为对象, 在采样门宽 1.0 μs, 改变延迟时间 (0.5~5.5 μs, 步长 0.5 μs), 得出的特征谱线 C 247.86 nm, Mg 279.55 nm, Mg 280.27 nm, Mg 285.21 nm, Si 288.16 nm 信噪比的时间演化曲线。由图可见: 随着延迟时间的增加, 信噪比都经历一个由小增大, 然后又减小的变化过程。对于不同的对象元素, 其特征谱线信噪比的演化特性不一样。如 C 247.86 nm 的信噪比在延时为 2.0 μs 时达到最大, 而 Mg 280.27 nm 的信噪比则在延时为 3.0 μs 时最大。原因是元素不同, 激光击穿产生的等离子体演化特性不同, 这与元素的浓度以及电离能有关。对于同一元素, 选取不同的特征谱线, 其信噪比的时间演化特性也会存在差异, 比较 Mg 元素的三条不同特征谱线便可以看出, 这与产生谱线的能级跃迁特性有关。

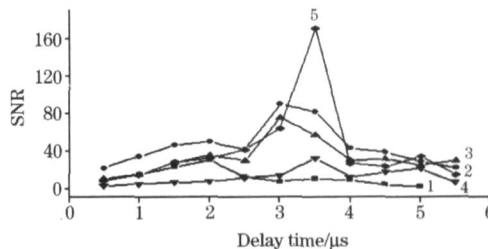


Fig 5 Temporal evolution of SNR of different spectral lines of Jiangxipingxiang coal sample by laser-induced breakdown

1: C 247.86 nm; 2: Mg 279.55 nm; 3: Mg 280.27 nm
4: Mg 285.21 nm; 5: Si 288.16 nm

图 6 是在采样门宽为 1.0 μs, 其它实验条件相同时, 激光击穿三种煤样产生的特征谱线 C 247.86 nm 信噪比的时间演化曲线。图 7 是这三种煤样的特征谱线 Si 288.16 nm 信噪

比的时间演化曲线。可以看出, 三种煤样中特征谱线 C 247.86 nm 的信噪比均是在延时 2.0 μ s 最大。而 Si 288.16 nm 则显示出了不同的规律, 三种煤样中该谱线信噪比达最大时的延迟时间均不相同。表 1 给出的是根据信噪比最高的原则, 得出的这三种煤样中的 C, Mg, Si 元素特征谱线的最佳延迟时间。可以看出, 在元素相同、且特征谱线相同的情况下, 选用的煤样对象不同, 其谱线的最佳延迟时间也可能会有所差异。这与煤样本身的特性如水分、挥发分和灰分等含量的不同有关, 这导致了煤的比热和导热系数等与等离子

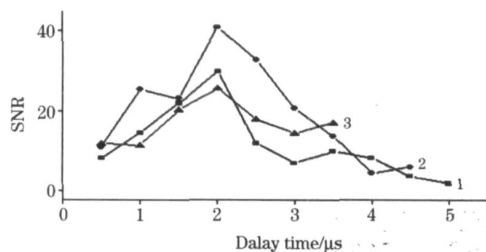


Fig. 6 Temporal evolution of SNR of spectral line C 247.86 nm of different coal samples by laser-induced breakdown

1: Jiangxipingxiang Coal; 2: Shanxixishan Coal;
3: Guizhoupingzhai Coal

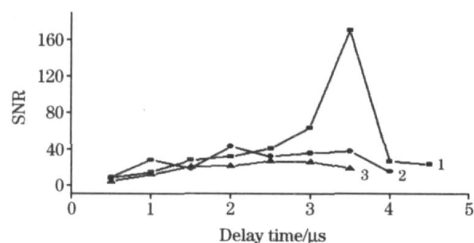


Fig. 7 Temporal evolution of SNR of spectral line Si 288.16 nm of different coal samples by laser-induced breakdown

1: Jiangxipingxiang Coal; 2: Shanxixishan Coal;
3: Guizhoupingzhai Coal

体形成过程密切相关的参数存在差异, 需要进一步研究。

Table 1 The best Delay times of different spectral lines of three coal samples (μ s)

Coal Sample	Jiangxipingxiang Coal	Shanxixishan Coal	Guizhoupingzhai Coal
C 247.86 nm	2.0	2.0	2.0
Mg 279.55 nm	3.0	2.5	3.0
Mg 280.27 nm	3.0	2.5	3.0
Mg 285.21 nm	3.5	3.0	3.0
Si 288.16 nm	3.5	2.0	2.5

由此可见, 煤样不同、元素不同、谱线不同均会对信噪比产生影响, 导致特征谱线的最佳延迟时间不同, 这将对激光感生击穿煤质检测造成影响。由于燃煤电站锅炉的煤质分析, 需要对与燃烧、污染密切相关的主量元素(C, H, O, N, S)以及对积灰、结渣等有重要影响的微量元素(Mg, Al, Ca, Fe, Si, Ti, Na, K)进行测量。激光感生击穿光谱技术则提供了一种可以实现全元素同时、快速测量的途径, 但是各元素特征谱线的最佳延迟时间不同, 这会导致煤中主量元素和微量元素同时测量的精度降低。研究表明, 选用较大的采样门宽能够在一定程度上会缓解该问题^[12]。但是要彻底解决这一问题, 还需对延迟时间进行更深入地研究。

3 结论

通过实验, 得出了江西萍乡煤、山西西山煤和贵州平寨煤这三种煤样的 240 ~ 250 nm 和 275 ~ 290 nm 波段的光谱图, 定性分析出 C, Mg 和 Si 元素的特征谱线。得出了特征谱线信噪比的时间演化曲线, 根据信噪比最高这一原则计算出了这三种煤样中特征谱线 C 247.86 nm, Mg 279.55 nm, Mg 280.27 nm, Mg 285.21 nm, Si 288.16 nm 的最佳延迟时间, 结果表明, 煤样特性、元素特性、谱线特性均会对最佳延迟时间造成影响。对激光感生击穿光谱煤质测量中的延迟时间进行深入研究, 将为其应用于煤质检测提供一定的理论指导。

参 考 文 献

- [1] Molina A, Shaddix C R, Sickafoose S M, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2005, 60: 1103.
- [2] SONG Yr-zhong, HE An-zhi (宋一中, 贺安之). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 655.
- [3] LIN Zhao-xiang, WU Jin-quan (林兆祥, 吴金泉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 994.
- [4] Body D, Chadwick B L. Proceedings of the Australia-China Joint Workshop on Clean Power from Coal, Taiyuan, China, 2001. 133.
- [5] Kurihara M, Ikeda K, Izawa Y, et al. Applied Optics, 2003, 42(30): 6159.
- [6] Wallis F J, Chadwick B L, Morrison R J S. Applied Spectroscopy, 2000, 54(8): 1231.
- [7] Grant K J, Paul G L, O'Neill J A. Applied Spectroscopy, 1991, 45(4): 701.
- [8] Kuzuya M, Murakami M, Maruyama N. Spectrochimica Acta Part B, 2003, 58: 957.
- [9] Carranza J E, Gibb E, Smith B W, et al. Applied Optics, 2003, 42(30): 6016.
- [10] Fisher B T, Johnsen H A, Buckley S G, et al. Applied Spectroscopy, 2001, 55(10): 1312.
- [11] Body D, Chadwick B L. Review of Scientific Instruments, 2001, 72(3): 1625.
- [12] Tognoni E, Palleschi V, Corsi M, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2002, 57(7): 1115.

Investigation on the Delay Time of Coal Experiment by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

LI Jie¹, LU Ji-dong^{1*}, XIE Cheng-li¹, LIN Zhao-xiang², ZHANG Wen-yan², LI Yong¹

1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

2. College of Electrics and Information Engineering, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy is a new technology of elementary analysis, and it will be used in coal analysis. The delay time of signal is an important parameter of spectral analysis. A LIBS system was set up and three kinds of coal (Jianxipingxiang coal, Shanxixishan coal and Guizhoupingzhai coal) were chosen for this investigation. The spectra in the range of 240 to 250 nm and 275 to 290 nm of the each three coal samples are shown and they record several spectral lines of components such as C, Mg and Si according to the NIST database. The temporal evolution of SNR of spectral line was obtained, and the value of SNR increased with the time delay, then decayed. The temporal evolution of SNR was different as the coal, element and spectral line differs. Finally, optimum delay time of each spectral lines of elements in the coal samples was calculated according to the biggest value of signal-to-noise ratio, and the relation between the characteristic of coal, element, spectral line and the optimum delay time was analyzed.

Keywords Coal analysis; Laser-induced breakdown spectroscopy; Delay time; Signal-to-noise ratio (SNR)

(Received Dec. 22, 2006; accepted Mar. 26, 2007)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者, 本刊要求作者重写, 这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文, 要求言简意明、确切地论述文章的主要内容, 突出创新之处。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息, 包括四个要素, 即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素, 例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下, 英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围, 以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据, 如检测限、相对标准偏差等; 结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单, 尽量采用被动式, 通常应有 2000 个印刷字符, 300 个英文单词为宜, 不能太短; 也不要太长。用 A4 复印纸单面隔行打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容, 换言之, 摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论, 不得简单重复题名中已有的信息; 不用非公知公用的符号和术语; 不用引文, 除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号, 除相邻专业的读者也能清楚地理解外, 在首次出现时必须加以说明, 例如用括号写出全称。