

激光诱导煤粉发射光谱的基体效应研究

谢承利¹ 陆继东¹ 李捷¹ 李勇¹ 李鹏艳¹ 林兆祥²

(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 激光诱导发射光谱分析技术是目前正被广泛发展的一种元素定量检测手段, 其分析结果的准确性与精度和分析基体的物理化学特性紧密相关。本文采用波长为 1064 nm 的激光烧蚀煤样, 以中阶梯光谱仪和 ICCD 分析诱导产生的等离子体发射光谱。通过试验基体的不同形态特性对各种元素定量分析特征光谱的强度、稳定性以及元素分析探测限的影响, 研究激光诱导煤粉发射光谱的基体效应规律, 并从激光等离子体形成的理论机制上进行实验分析。研究表明, 适中的煤粉颗粒尺寸与样品密度更有利于激光诱导煤粉发射光谱的定量分析。

关键词 激光诱导击穿光谱; 煤粉; 基体效应; 定量分析

中图分类号: TK16 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2008)02-0331-04

MATRIX EFFECT ON LASER-INDUCED BREAKDOWN
SPECTROSCOPY OF FINE COALXIE Cheng-Li¹ LU Ji-Dong¹ LI Jie¹ LI Yong¹ LI Peng-Yan¹ LIN Zhao-Xiang²

(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 The feasibility of laser-induced breakdown spectroscopy as a diagnostic tool for elementary analysis was documented widely, as well as the matrix effect of target material was proved to be remarkable impact on the spectral analysis. The influence of physical characteristics of fine coal, including particle size and area density, on the emission spectrum was surveyed, such as spectral intensity, standard deviation of characteristic spectrum and the detection threshold. An intense laser radiation with a wavelength of 1064 nm was used to ablate fine coal to form plasma plume, and the emission spectrum emitted as the plasma cooling off was analyzed by high-resolution echelle grating spectrometer coupled to intensified CCD camera. The results suggest that moderate particle size and material density are more advantageous to quantitative analysis of coal by laser-induced breakdown spectroscopy than the smallest or biggest size, which can be interpretable by heat-transfer mechanism in target after a shot of laser pulse.

Key words laser-induced breakdown spectroscopy; fine coal; matrix effect; quantitative analysis

1 引言

激光诱导发射击穿光谱 (Laser-induced Breakdown Spectroscopy, 简称 LIBS) 技术利用一束强激光脉冲急速烧蚀分析域内的物质, 瞬间形成数万度的高温等离子体, 通过探测高温等离子体冷却过程中各元素的离子 (或原子) 从高能级激发态跃迁到低能级时的辐射谱线, 分析激发物质中的元素种类与含量。相对于其它的元素分析方法, 该技术具有快速、便捷、适用对象广、对样品破坏小、多元素同步分析等特点, 同时配合光纤传导技术能实现远距离

的在线现场检测, 使其在一些恶劣工业或地质环境检测中更具优势, 近年在环境监测、工业过程监控、艺术品鉴定、燃烧检测、太空探索等诸多领域得到了发展与应用^[1]。美国的 Sandia 国家实验室较早地进行了利用 LIBS 技术分析煤质与探测烟气中重金属的研究^[2]; 日本三菱公司的研发中心在 LIBS 煤质检测与飞灰含碳量检测的仪器开发方面投入了大量资源, 首台飞灰含碳量 LIBS 在线监测仪已在 1000 MW 煤粉锅炉中投入试用^[3]; 澳大利亚洁净能合作研究中心对 LIBS 用于褐煤金属元素分析进

收稿日期: 2007-11-15; 修订日期: 2008-01-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.50576029); 国家自然科学基金项目 (No.50646037)

作者简介: 谢承利 (1980-), 男, 湖北咸宁人, 博士研究生, 主要从事激光测量与诊断技术研究。

行了探索研究^[4]。尽管 LIBS 技术的应用原理与检测装置已经得到很好的发展,但也存在着分析结果易受环境与检测对象结构干扰、基体效应大、定量分析标准参考物质难以选择等问题。故 LIBS 技术在各个领域的应用中,检测对象特性对于光谱分析的影响是研究者普遍关注的研究热点。

煤是一种成分结构复杂的化石燃料。因成煤的植物、年代与条件不同,各种煤的物理化学特性也各异,对激光诱导煤粉等离子体的特性也产生不同的影响^[5]。研究检测煤样的结构特性、物理形态与化学成分对于激光诱导煤粉发射光谱分析的影响,对于 LIBS 煤质检测中的标样选择与制取、煤质检测系统的分析工艺优化均有实际的指导意义。本文通过实验设计,分析煤粉的物理形态结构对于 LIBS 煤质分析的影响规律,并结合激光等离子体与发射光谱形成机制进行实验分析。

2 实验介绍

研究所搭建的实验台架如图 1 所示。激发光源采用 Spectra-Physics 公司 Pro290 型激光器的 1064 nm 红外光束,激光脉宽约为 10 ns,重复频率 10 Hz。激光脉冲透过 1064 nm 激光衰减片后聚焦前能量为 100 mJ,经过焦距为 320 mm 的凸透镜聚焦在煤样表面,能量密度约为 10^9 W/cm²。发射谱线被紫外—近红外光收集器采集后由光纤导入光谱仪。光谱仪为 Andor 公司的 ME5000 型中阶梯光栅光谱仪,波长范围为 200~975 nm,焦距为 195 mm,光谱分辨率: $\lambda/\Delta\lambda=4000$ 。分辨后的光谱被耦合入 iStar DH734 增强型电感耦合装置 (ICCD), CCD 的像素为 1024×1024,工作光谱范围为 185~850 nm。因此,该实验系统的实际光谱分析范围为 200~850 nm。ICCD 具有门控功能,通过接入控制激光输出的同步触发脉冲信号,可在激光脉冲产生后的设定时间 (1 ns~25 s) 内打开 CCD 快门进行光谱采集。

实验样品采用江西萍乡与贵州六盘水这两种常见的中国煤种,每个煤样通过破碎筛分之后按粒径分为: 0~0.1 mm, 0.1~0.2 mm, 0.2~0.3 mm, 0.3~0.6 mm 四个分析样。各个分析样用压片机 (9 吨压力) 压制成直径为 13 mm、厚 5 mm 的片状。

实验前先将激光器开启运行半小时,待激光器状态相对稳定后方进行实验,采用能量计监测激光能量输出稳定性,并且光谱采集采用多次累加平均方式降低光源波动给光谱分析带来的影响。把煤样固定在一个二维可调的转动平台上,使每次激光作

用在样品表面的不同点,通过多点测量平均方法消除样品不均匀性对发射光谱的影响。光谱采集相对于等离子体产生的延迟时间与 ICCD 的采集门宽是激光等离子体光谱分析中的两个重要参数,通过针对延迟时间与采样门宽的试验对比分析,以信号与背景噪声比例相对最优为原则,将本文所有实验的延迟时间设为 1.0 μ s,采样门宽为 3.0 μ s。

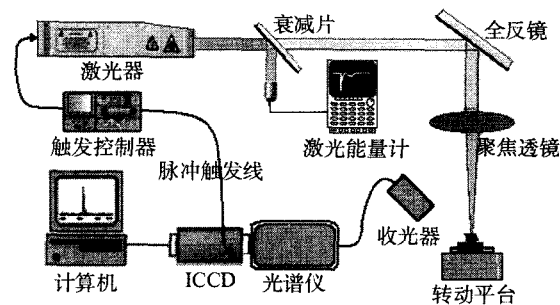


图 1 实验系统设计示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

3 实验结果与分析

3.1 分析对象与谱线选择

图 2 是 ICCD 拍摄记录的一张全谱图,煤中主要元素和大部分次要元素的特征谱线均被探测到。本文分析中, O、H、N 元素由于煤样表面的空气的不稳定击穿对这三种元素光谱产生干扰,不采取其进行对比分析。S 元素的稳定谱线主要分布在紫外与近红外波段,限于仪器参数分析亦不采用。对于其他元素以谱线相互干扰小、信号明显且稳定出现为原则选取分析谱线,如表 1 所示。

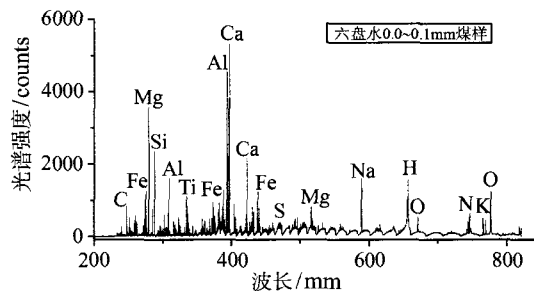


图 2 实验设置下单次激发煤样产生光谱图

Fig.2 Emission spectra of coal sample in 200~850 nm

表 1 实验分析所采用的元素特征谱线表 (波长: nm)
Table 1 Analytical wavelength for each element

元素	C	Fe	Mg	Si	Al
波长	247.86	275.57	280.27	288.16	309.27
元素	Ti	Ca	Na	K	
波长	336.12	396.85	589.59	766.49	

3.2 实验数据分析

分析取连续采集 50 次单次激发的光谱数据, 采用算术平均强度为分析光谱进行对比。图 3 与图 4 分别为江西萍乡与贵州六盘水不同粒径筛分煤样发射光谱中各元素的特征光谱强度对比。由于不同元素的谱线强度相差较大不利于同图分析, 故分析时计算煤样的各元素特征光谱强度与 0.0~0.1 mm 煤样的对应元素特征谱线的比例系数。由图可知, 江西萍乡煤的各元素特征谱线强度最大值均出现在煤粉粒径为 0.2~0.3 mm 时; 而贵州六盘水煤不同粒径煤样中, 粒径为 0.1~0.2 mm 时各元素特征谱线的强度达到最大值。可见, 尽管煤粉粒径越小时激光诱导等离子体的温度越高^[5], 激发产生发射谱线强度却并非样品颗粒越细越强。

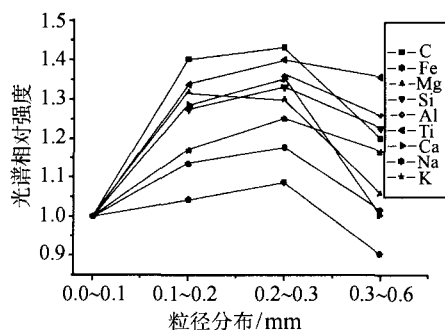


图 3 江西萍乡煤不同粒径样的光谱强度对比

Fig.3 Comparing of line intensity for analysis elements in different size samples of Jiangxi Pingxiang coal

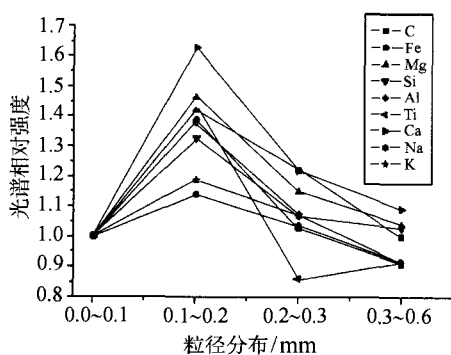


图 4 贵州六盘水煤不同粒径样的光谱强度对比

Fig.4 Comparing of line intensity for analysis elements in different size samples of Guizhou Liupanshui coal

采用定标曲线法进行定量分析时, 在低浓度范围内忽略自吸收干扰, 将自吸收系数取为 1, 根据赛伯-罗马金公式有: $I = aC$ 。其中 I 为光谱强度, C 为元素浓度, a 为定标曲线斜率。LIBS 定

标分析的元素探测限表达式为: $LOD = 3 \times S/a$, 其中 S 为对应元素特征谱线背景噪声的标准偏差。在元素浓度确定时, a 正比于谱线强度 I , 因此在对比分析中可认为 $LOD = K \times S/I$, 其中 K 为常数项。计算各个煤样 50 次激发各元素特征光谱强度的 S/I 值, 即可比较 LIBS 在分析同一煤种的不同粒径样品时各元素探测限的高低。比较结果如图 5、图 6 所示。江西萍乡煤元素的最优探测限基本集中在样品粒径为 0.1~0.2 mm 时, 六盘水煤元素的大部分最低探测限在粒径为 0.1~0.2 mm 时获得, 个别元素在样品粒径为 0.0~0.1 mm 时具有最低探测限。相对于元素特征谱线的最大强度分布, 元素探测限的最优点均有向小粒径分布样品偏移的趋势, 说明对于粒径越小的检测对象其标准偏差越小。

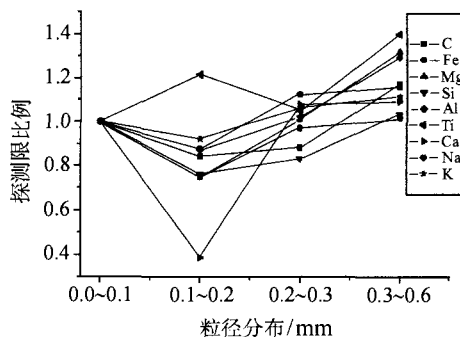


图 5 萍乡煤不同粒径样的元素探测限对比

Fig.5 Comparing of detection limit for analysis elements in different size samples of Jiangxi Pingxiang coal

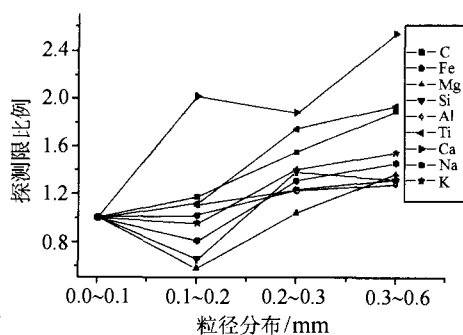


图 6 六盘水煤不同粒径样的元素探测限对比

Fig.6 Comparing of detection limit for analysis elements in different size samples of Guizhou Liupanshui coal

3.3 实验结果分析

根据等离子体原子发射光谱谱线辐射理论, 当电子从高能级 $p \rightarrow q$ 跃迁时, 产生的发射光谱强度

可表达为:

$$I_{pq} = A_{pq} h \nu_{pq} \frac{g_p}{g_0} N_0 e^{-\frac{E_p}{kT}} = f(N_0, T) \quad (1)$$

其中, A_{pq} 、 h 、 ν_{pq} 、 g_p 、 g_0 、 E_p 、 k 均为与原子种类、跃迁能级相关的常数或电磁理论常数。因此, 对某一原子(或离子)的特征谱线辐射强度与被激发的对应原子(或离子)的数量 N_0 成正比, 而与等离子体温度 T 成正指数函数关系。在等离子体温度较低时, 温度变化对于谱线强度的影响大于激发粒子数量对于光谱强度的影响; 而当等离子体温度增加到一定值之后, 其继续增大对于光谱强度的影响就不如激发产生的粒子浓度对于光谱强度的影响大了。根据过去实验研究成果^[5], 煤粉的粒径越小对应激发产生的等离子体温度越高、电子密度越大。而当粒径越小时对应的样品密度越大, 激光作用过程中快速形成等离子体区的温度与电子密度越高, 高能量高密度等离子体的总体行为特性可以用等离子体共振频率 ν_p 来表示, 其表达式为:

$$\nu_p = (4\pi n_e e^2 / m_e)^{1/2} = 8.9 \times 10^3 (n_e)^{1/2} \quad (2)$$

其中, n_e 为电子密度, e 为电子电荷, m_e 为电子质量。随着电子密度的增大, 等离子体的共振频率也越大, 等离子体区对于激光能量的吸收程度越高。当等离子体共振频率 ν_p 大于激光频率 ν_l ($\nu_p > \nu_l$) 时, 等离子体将对激光形成反射作用。该等离子体区对激光能量继续作用样品形成一个屏蔽作用^[6], 削弱或阻碍了后续的激光脉冲进一步作用于样品表面的能力, 导致激发形成等离子体中的元素原子(或离子)总数量减小。同时根据高温等离子体区对于内部样品的继续烧蚀机制, 等离子体区与尚未蒸发样品间的热传导以高温高速电子的碰撞传递占主导, 样品密度过大也降低了烧蚀过程中的热传导效率与深度, 降低了激发产生的原子(或离子)数量。

因此, 随着样品粒径变小、样品密度增大, 相同激光作用条件下产生等离子体温度更高, 但激发产生等离子体区内各元素的原子(或离子)总数降低。在等离子体温度较低时, 温度的增大对于光谱强度的加强作用大于元素粒子数减少对光谱强度的削弱作用; 而当温度增大到一定范围, 进一步减小样品粒径、增大样品密度, 激发产生的元素原子(或离子)数减少对于发射光谱强度的削弱作用将占主导地位。图 7 显示了同一煤样不同压力条件下(对应不同样品密度)的光谱强度对比, 同样也证实了适中的样品粒径与表面密度有利于激光诱导发射光谱强度的优化。

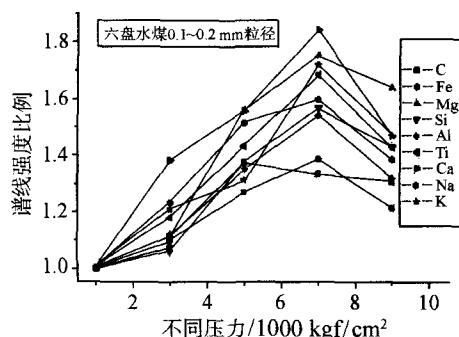


图 7 不同样品密度元素谱线强度对比

Fig.7 Comparing of line intensity for analysis elements in surface density samples of Guizhou Liupanshui coal

4 结 论

实验测试了分析煤样的物理形态特性(煤粉粒径与样品密度)对于诱导产生的元素特征谱的强度、标准偏差与元素检测探测限的影响。研究表明, 适中的煤粉粒径与样品密度对于激光诱导发射光谱分析优化效果更好。该实验结论也与经典等离子体发射光谱分析理论的分析规律相符。但该结论是针对脉冲宽度为纳秒级的激光作用源而言, 对于飞秒或皮秒激光源, 因不存在等离子体屏蔽作用的干扰, 该结论适用性有待深究。深入研究激光诱导煤粉发射光谱的基体物理化学特性对于光谱分析的影响, 能很好指导 LIBS 煤质分析中的标样制备与分析样品处理, 提高定量分析的精度与分析能力。

参 考 文 献

- [1] Lee Won-Bae, Wu Jianyong, Lee Yong-Ill, et al. Recent Applications of Laser-Induced Breakdown Spectrometry: A Review of Material Approaches. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2004, 39(1): 27-97
- [2] Steven G Buckley, Howard A Johnsen, Kenneth R Hencken. Implementation of laser-Induced Breakdown Spectroscopy as a Continuous Emissions Monitor for Toxic Metals. *Waste Management*, 2000, 20(5): 455-462
- [3] M Noda, Y Deguchi, S Iwasaki, et al. Detection of Carbon Content in a High-Temperature and High-Pressure Environment Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57(4): 701-709
- [4] Bruce L Chadwick, Doug Body. Development and Commercial Evaluation of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Chemical Analysis Technology in the Coal Power Generation Industry. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56(1): 70-74
- [5] Liangying Yu, Jidong Lu, Wen Chen, et al. Analysis of Pulverized Coal by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Plasma Science and Technology*, 2005, 7(5): 3041-3044
- [6] David A Cremers, Leon J Radziemski. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Chichester, England, Hoboken, NJ: John Wi, 2006