

分类号_____

学号 511210200678172

学校代码 10487

密级 _____

华中科技大学 博士学位论文

应用激光诱导击穿光谱进行
煤质测量的机理研究

学位申请人：李 捷

学科专业：热能工程

指导教师：陆继东 教授

答辩日期：2010年5月22日

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Engineering

**Study of the Mechanism of the Coal Analysis by
Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**

Ph. D. Candidate: Li Jie

Major: Thermal Engineering

Supervisor: Prof. Lu Jidong

Huazhong University of Science and Technology

Wuhan, 430074, P.R.China

May, 2010

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中已经标明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权华中科技大学可以将本学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本论文属于 保 密 ，在_____年解密后适用本授权书。
 不保密 。

(请在以上方框内打“√”)

学位论文作者签名：

指导教师签名：

年 月 日

年 月 日

摘要

煤的元素组成是锅炉热力计算和燃烧调整等诸多方面都必不可少的依据之一。传统的煤质分析方法通常是进行离线测量，不能及时提供入炉煤质的分析数据，无法满足锅炉燃烧调整和事故分析的需要，具有很大的局限性。因此，有必要发展新技术以实现煤质的快速检测。激光诱导击穿光谱（Laser-Induced Breakdown Spectroscopy，简称 LIBS）是一种新的元素分析技术，具有快速、多元素同时测量等优点，因而能够将其应用于煤质分析，以开发一种新型的煤质分析技术。本文采用理论分析和实验研究相结合的方法开展研究，为该技术应用用于煤质分析提供实验基础和理论依据。

本文分析了激光诱导击穿光谱技术在燃煤领域应用的国内外研究现状，并总结了煤样 LIBS 研究的一些关键性问题：煤样等离子体的产生和演化机制十分重要；煤中待测的主要元素共有十几种，多元素同时测量存在困难；C、H 和 O 等元素很难激发和电离，但这些元素的定标和定量分析至关重要。这些内容均与激光诱导击穿光谱技术在煤质测量上的实际应用密切相关。本文是针对这些关键性问题开展了一系列研究，其主要内容如下：

搭建了一套 LIBS 煤质检测实验系统。选用典型的神华煤为对象，通过对连续背景谱线和原子谱线 C I 247.9nm 时间演化过程的分析，探讨了煤样等离子体从产生到湮灭过程各阶段中谱线的形成机制。将煤样和金属铜的等离子体演化过程进行比较，讨论了煤样挥发分对等离子体的影响。该研究为开发 LIBS 煤质分析仪提供了实验平台和理论基础。

分析了元素激发、电离特性对等离子体的影响，并对不同谱线的时间演化过程开展一系列实验研究，从中选择了合适的延迟时间和采样门宽进行煤样的多元素同时测量。通过改变激光能量、透镜焦平面位置和光谱平均次数等相关参数对煤样进行实验，分析它们对谱线强度及其重复性的影响。在此基础上确定了较优的技术参数，并选择这些参数对四种不同产地的煤样开展了验证性实验，结果表明谱线较明显且重复性较好。这些研究为 LIBS 煤质分析仪的开发提供了实验依据和技术参数。

煤中 C、H 和 O 元素与煤的燃烧状况密切相关，但通过分析得知它们的谱线灵敏

华中科技大学博士学位论文

度低且定标曲线的效果较差。针对这些问题，本文选用原子谱线 Si I 288.2nm 作为内标谱线，对谱线 C I 247.9nm、H I 656.3nm 和 O I 777.4nm 建立内标曲线，得到了较好的定标结果。此外，为了避免环境大气对煤中 O 元素测量的干扰，本文采用直吹氩气的方法，结果表明氩气环境对 O 元素不存在干扰且能够增大煤中元素谱线的强度，并发现氩气环境下 C、H 和 O 元素的定标结果比大气环境下 C、H 和 O 元素的定标结果有所改善。这些研究为煤中 C、H 和 O 元素的测量提供了合适的定标方案。

对煤中元素进行定量分析是 LIBS 技术应用于燃煤领域的最终目的。对目前常用的定量分析方法进行了归纳。采用定标曲线法对煤中的次量元素进行了定量分析，结果表明测量的准确度较高。采用内标法对煤中的 C、H 和 O 元素进行了定量分析，分析结果具有了一定的准确度。采用内标法对煤灰中未燃碳进行了研究，结果表明该技术应用于煤灰中含碳量的测量具有较好的煤种适用性。这些研究为开发 LIBS 煤质分析仪提供了数据库。

最后对全文的研究工作进行了总结，并对进一步的研究工作提出了一些建议。

关键词： 激光诱导击穿光谱，煤质，元素分析，等离子体，谱线，定量分析

*本文是在国家自然科学基金项目《激光感生击穿光谱煤质测量原理与技术研究》(50576029) 资助下开展的。

ABSTRACT

The elemental composition of the coal is one of the necessary data for the thermal calculation and combustion adjustment of the boiler. The traditional coal analysis methods are usually off-line and couldn't offer the real-time data of the coal, so they couldn't satisfy the needs of the combustion adjustment and accident analysis of the boiler and have a lot of limitations. Therefore, it is necessary to develop a new technology which can analyze the coal rapidly. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a new technology which has the advantages of the quick and multi-elemental analysis, thus it can be applied for the coal analysis. The theoretical analysis and experimental research are used in the thesis, and they will provide the experimental basis and theoretical foundation for the coal analysis by LIBS.

The current researches both at home and abroad of the applications of the LIBS technique on the coal-fired field are analyzed in this thesis, and the key problems of the current researches are summarized. The mechanism of the production and evolution of the plasma of the coal is very important. The amounts of the main elements which need to be measured of the coal are more than ten, and it is hard to achieve the multi-elemental analysis. On the other hand, the C, H and O elements are hard to excite and ionize, but the calibration and quantitative analysis of them are most important. However, these contents are closely related to the practical application of the LIBS technique on the coal analysis. According to these key problems, a series of researches will be carried on in this thesis:

The LIBS set-up for the coal analysis is established, and the typical Shenhua bituminous coal is chosen as the object. The time evolution process of the continuous spectrum and the atomic emission line of C I 247.9nm are analyzed, and the formation mechanisms of the spectral lines in each stages from the production to the annihilation of the plasma of the coal are discussed. Moreover, the difference of the evolution processes between the plasmas from the coal and the copper is compared, and the influence of the volatile in the coal to the plasma is discussed. These researches provide the experimental platform and theoretical basis for designing the coal analysis instrumentation by LIBS.

The influence of the excitation and ionization property of the elements on the plasma is analyzed. The suitable delay time and gate width are selected for the purpose of the multi-elemental analysis of the coal by means of a series of experimental researches on the time evolution processes of different emission lines. The experiments on the coal are performed by changing the parameters including the laser energy, the lens focal plane position and the number of averages, and the influence of the parameters on the intensity and repeatability of the emission lines are analyzed. On this basis, the optimum parameters are determined. Four bituminous coals from different mines in China are checked by using the optimum parameters, and the result shows that the line intensities are strong and the reproducibilities are high. These researches supply the experimental foundation and technical parameters for designing the coal analysis instrumentation by LIBS.

The C, H and O elements in the coal are closely related to the combustion, but the sensitivities of their emission lines are low and the results of the calibration curves are not good. In view of these problems, the atomic line of Si I 288.2nm is chosen as the internal standard line, and the internal standard curves of C I 247.9nm, H I 656.3nm and O I 777.4nm are obtained and the calibration results are good. Moreover, in order to avoid the disturbance of the analysis of the O element from the air, the method of blowing the argon is used in this thesis. The result shows that the interference to the O element is inexistence and the line intensities of the coal are stronger when using the argon. It is found that the calibration results of the C, H and O elements in argon are better than in air. These researches provide the proper calibration method for the quantitative analysis of the C, H and O elements in the coal.

The quantitative analysis is the final purpose of the LIBS technique that applied to the coal-fired field. The conventional quantitative analysis methods are analyzed. The quantitative analysis of the minor elements in the coal is completed by using the calibration curve method, and the result shows the accuracies are high. The quantitative analysis of the C, H and O elements in coal is finished by using the internal standard curve method, and the result shows the accuracies are just passable. The quantitative analysis of the C element in the coal ash is accomplished by using the internal standard curve method too, and the result shows that the LIBS technique has the applicability for the measurement of the C element in the coal ashes which come from different coal samples. These researches supply

华中科技大学博士学位论文

the database for designing the coal analysis instrumentation by LIBS.

Finally, the research works in this thesis are summarized and some advices are given for the further research works.

Keywords: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Coal, Elemental analysis, Plasma, spectral line, Quantitative analysis.

目 录

摘要	I
ABSTRACT	III
1 绪论	
1.1 煤质快速分析的背景和意义	(1)
1.2 代表性的煤质快速分析技术	(3)
1.3 激光诱导击穿光谱技术	(4)
1.4 LIBS技术的基础研究现状	(6)
1.5 LIBS技术在燃煤领域的研究现状	(11)
1.6 本论文的研究内容	(13)
2 激光与煤样相互作用机制的研究	
2.1 激光诱导击穿光谱实验系统	(16)
2.2 煤样LIBS光谱的定性分析	(23)
2.3 激光与固体样品相互作用机理	(28)
2.4 激光与煤样相互作用机制的实验研究	(35)
2.5 本章小结	(46)
3 煤中多元素同时测量的优化研究	
3.1 元素激发、电离特性对等离子体特性的影响研究	(47)
3.2 谱线时间特性的实验研究	(59)
3.3 多元素同时测量的参数优化研究	(66)
3.4 煤样多元素同时测量的结果验证	(74)
3.5 本章小结	(76)

4 煤中C、H和O元素的定标研究	
4.1 煤中C、H和O元素在煤中的存在形式.....	(77)
4.2 煤中C、H和O 元素的谱线.....	(78)
4.3 大气环境下煤中C、H和O元素的定标研究.....	(79)
4.4 氩气环境下煤中C、H和O元素的定标研究.....	(85)
4.5 本章小结.....	(89)
5 LIBS煤质测量的应用研究	
5.1 LIBS定量分析方法.....	(90)
5.2 煤中微量元素定量分析.....	(96)
5.3 煤中主量元素定量分析.....	(102)
5.4 飞灰中未燃碳定量分析.....	(103)
5.5 本章小结.....	(105)
6 全文总结与展望	
6.1 全文工作总结.....	(106)
6.2 进一步研究的工作与建议.....	(107)
致谢	(109)
参考文献	(111)
附录 1 作者在攻读博士学位期间发表的论文	(123)
附录 2 已申请的专利	(126)

1 绪论

1.1 煤质快速分析的背景和意义

1.1.1 煤的元素成分含量多变

煤，又称为煤炭，是远古死亡植物遗体在覆盖底层下压实，经过复杂的生物化学、物理化学和地球化学作用下转化而成的固体有机可燃沉积岩^[1]。煤是由多种有机物和无机物组成的复杂混合物。煤中的元素成分较多，几乎包含了元素周期表中的所有元素。其中主要的元素就包括主量元素碳（C）、氢（H）、氧（O）、氮（N）、硫（S）和次量元素硅（Si）、铝（Al）、铁（Fe）、钙（Ca）、镁（Mg）、钛（Ti）、钠（Na）、钾（K）等。

由于成煤条件、煤化程度的不同等原因，导致煤中的元素含量变化范围较大。不同产地的煤样，其元素含量存在明显区别。即使同一产地不同煤层的煤样，其元素含量也可能存在较大差异。

主量元素 C、H、O、N 和 S 主要存在于煤的有机物中，含量变化范围较大。随煤化程度的升高，煤中的一些主量元素呈显著变化趋势。C 元素含量随着煤化程度的升高而增加；H、O 和 N 元素含量则随着煤化程度的升高而减少。表 1.1 所示的是煤中主量元素 C、H、O、N、S 的含量范围。

表 1.1 煤中 C、H、O、N、S 元素的含量范围 (wt. %) ^[2]

元素	C _{daf}	H _{daf}	O _{daf}	N _{daf}	S _{daf}
含量范围	60~98	1~6.5	1~30	0.5~3	0.1~10

次量元素 Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Na、K 主要存在于煤的灰分中。煤灰含量变化较大，有的高达 40%以上，有的则小于 10%。我国煤灰成分主要以 SiO₂ 和 Al₂O₃ 为主，两者总和可达灰分的 50~80%。不同产地的煤，其灰分的组成也会存在较大区别。如滨海沼泽中形成的煤层，煤灰中 Fe₂O₃ 的含量较高，而在内陆湖盆地中形成的

华中科技大学博士学位论文

某些煤的灰分中 CaO 含量较高^[3]。表 1.2 所示的是我国煤灰主要成分的含量范围。

表 1.2 煤灰成分的含量范围 (wt.%)^[3]

灰分成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O
含量范围	15~60	15~40	1~35	1~20	1~5	1~5

1.1.2 煤的元素成分对锅炉运行的影响

(1) 主量元素的影响^[2-8]

煤中主量元素 C、H、O、N、S 的含量是燃煤锅炉设计和运行的重要数据。其中 C、H、S 元素是可燃的，而 N 和 O 元素是不可燃的。

碳在煤燃烧时释放出大量的热量，是煤中热量的主要来源。一般而言，碳元素含量越大，煤的发热量也越高。但碳不容易着火，燃烧速度慢且火焰短，因而煤中碳元素含量越高则着火燃烧越困难。

氢元素很容易着火燃烧，且其释放的热量比碳元素高。无烟煤中的碳元素含量比烟煤中的高，但氢元素含量比烟煤中的低，因而无烟煤的发热量反而可能低于某些优质烟煤。

氧元素虽然不能燃烧释放热量，但煤中氧元素含量增大则碳元素和氢元素含量减小，发热量降低不利于燃烧。

氮元素虽然不能燃烧，但在高温下氮元素和氧元素形成氮氧化物并随烟气排入大气中，造成环境污染。

硫元素经过燃烧生成二氧化硫，二氧化硫与烟气中的水蒸汽相结合生成硫酸或亚硫酸蒸汽，不仅对锅炉的低温受热面造成腐蚀，而且还会对大气形成污染。

由此可见，C、H、O、N、S 元素的含量不仅直接决定锅炉的燃烧状况，而且还与污染密切相关。

(2) 微量元素的影响

煤中的灰分不仅影响煤的热值，还是锅炉炉膛结渣、受热面积灰和磨损的主要原因。此外，煤中灰分还会引起环境污染。灰分含量越大，理论燃烧温度越低，炉膛温

度下降幅度也越大，煤的燃尽率越差。煤的灰熔点随 SiO_2 含量增加而降低，而随着 Al_2O_3 含量的增加而升高。 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等均为较易熔组分，含量越高则煤的灰熔点越低^[2]，越容易引起锅炉的结渣，锅炉燃烧越困难，影响锅炉效率甚至会导致停炉事故。

1.1.3 煤质快速分析的意义

在燃煤电站和其它热力系统中，煤炭是锅炉等燃烧设备的主要燃料。煤中的元素组成是锅炉热力计算和燃烧调整等诸多方面都不可缺少的依据之一。此外，煤的元素组成还和锅炉的积灰结渣、环境污染等密切相关。我国的煤种多变，煤的元素含量变化范围较大。国内很多电站锅炉较难保持使用设计煤种，并且越来越多电站使用混煤或者动力用煤。锅炉的运行参数需根据煤质的元素组成特性进行相应调整，以保证锅炉的正常和高效运行。因此，有必要对煤中的元素组成进行分析，以指导电站锅炉运行，从而提高燃煤设备的经济效益和社会效应。

采用传统的实验室分析方法对煤质进行元素分析，其过程比较复杂且十分耗时（一般长达几个小时甚至几天）。该方法不能够实时、快速地为燃煤电站提供煤质元素分析结果，难以对锅炉经济运行提供指导，不能满足现代工业的快速发展。因此，有必要发展快速、在线的煤质分析技术。

1.2 代表性的煤质快速分析技术

目前而言，已经开发了一些煤质快速分析技术，并应用于燃煤电站。代表性的煤质元素在线、快速分析技术简介如下。

(1) X 射线荧光法 (XRF)

X 射线能谱是由内层电子的跃迁引起的^[9]。当煤样受到 X 射线作用时，煤中的元素便能够发射出特征信号，特征信号代表了物料的元素种类和含量信息。利用探测系统对放射出来的二次 X 射线的能量和数量进行测量，然后采用仪器软件将探测系统所收集到的信息转换成煤样中各元素的种类和含量。

德国莱茵褐煤工程公司开发了一种基于 XRF 技术的设备——RODOS 快速在线测

硫分析仪，可用于测定散状煤流中的硫分。

XRF 方法具有光谱简单、分析浓度范围较宽和不破坏试样等优点，但它只适合于测量原子序数大于 11 的元素，并且测量精度和灵敏度不高。

(2) 快速 γ 中子活化分析技术 (PNGAA)

γ 射线能谱是由原子核的衰裂而产生的光子流引起的^[9]。利用热中子和原子核之间的亚原子反应，当热化中子或慢化中子冲向煤样中各元素原子核附近时被原子核吸收，此时原子核变成激发态（被活化），激发态原子核非常不稳定，它立即释放出表征该元素的特征 γ 射线，从而恢复到稳定态，并释放出特征 γ 射线^[10]。根据 γ 射线的强度确定煤中元素的成分含量。

以快速 γ 中子活化分析为基础的分析技术能够每小时测量数百吨煤样。上世纪 70 年代后期，PGNAA 分析仪才开始被研制。三十多年以来，PGNAA 分析仪的开发有了长足的发展。代表性产品是 Gamma-Metrics 公司生产的 PGNAA 在线煤质分析仪，该仪器测量时间短，可以在几分之一秒内给出分析煤样的元素组分。我国南京大陆中电科技股份有限公司对 PNGAA 技术进行了研究，并且研制出了 PNGAA 煤质快速分析仪，能够对煤中的 C、H、O、N、S、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti 和 Na 等元素进行分析。

但 PNGAA 煤质分析仪也存在一些缺陷，其测量结果会受到多种因素的影响，既与煤质本身属性如煤中有机物质、煤层厚度、煤的堆密度、煤中水分含量、煤中高原子序数元素（如铁）含量等波动有关，又与测量的环境条件因素有关，PNGAA 煤质分析仪昂贵的价格和潜在的辐射危害也是它的不利因素^[10]。

综上所述，现有的煤质快速分析技术仍存在许多缺陷，因此亟待开发一种新型的煤质分析技术，能够实现煤样的多元素同时、快速分析，且仪器生产成本低廉。激光诱导击穿光谱技术由于具有这些优点，因而有可能被引入到燃煤领域，以应用于煤质分析。

1.3 激光诱导击穿光谱技术

激光诱导击穿光谱技术 (Laser-induced Breakdown Spectroscopy, 简称 LIBS) 是

20 世纪后期发展起来的光谱分析领域中的一种全新的物质元素分析技术，它本质上是一种原子发射光谱技术，其原理是根据电子能级跃迁发射的原子（离子）谱线进行定性分析和定量分析。

激光诱导击穿光谱技术的测量原理图如图 1.1 所示。脉冲的激光光束（通常几十到几百毫焦）经过透镜后聚焦到样品的表面，聚焦点处的一部分样品吸收激光能量后产生等离子体。一部分等离子体发射光被光纤采集并传送到光谱仪，光谱仪将等离子体发射光（包括连续光谱、原子光谱和离子光谱）进行分光。在光谱仪的出口处安装探测器对光谱信号进行探测，并转换成数字信号传输到计算机进行光谱分析。根据原子（离子）谱线的波长分析元素的种类，根据谱线的强度分析元素的浓度。

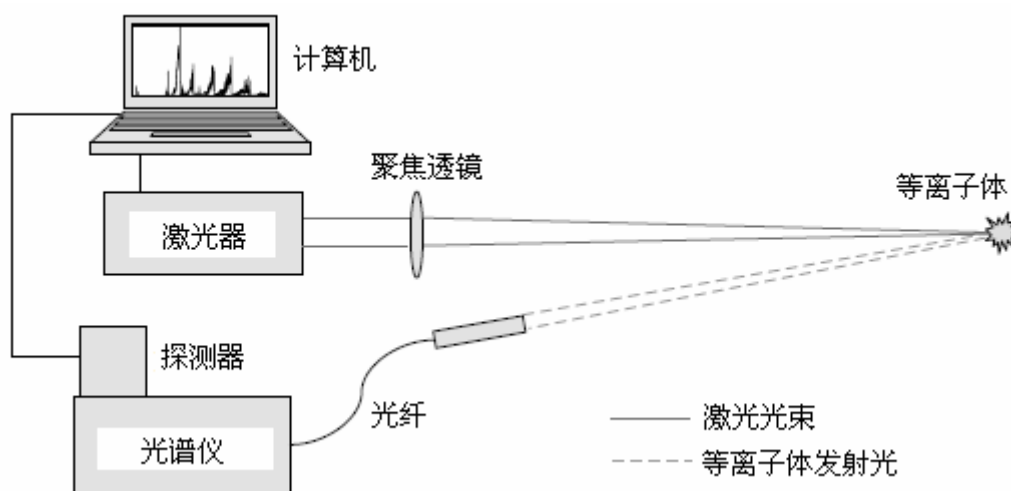


图 1.1 LIBS 测量原理图^[11]

自从 Brech 和 Cross^[12]在 1962 年首次报道了激光诱导击穿光谱技术之后，激光等离子体特性的研究一直倍受关注，大量学者开展了相关的基础研究^[13-22]。尽管采用 LIBS 技术对物质测量所得到的精确度、灵敏度和检测限还不是十分理想，但相关 LIBS 研究者已经认识到该技术具有极大的应用价值和发展潜力。四十多年以来激光诱导击穿光谱技术在固体^[23-25]、液体^[26-28]、气体^[29, 30]以及悬浮微粒^[31-34]中的研究不断拓宽和深入。与其它原子发射光谱等常用分析技术相比，LIBS 技术作为一种新兴的激光光谱分析技术具有其自身的特点，具体如表 1.3 所示。

华中科技大学博士学位论文

表 1.3 激光诱导击穿光谱分析方法的特点^[35,36]

优点	缺点
1、几乎适用于所有的物质，不论固体、液体或气体。	1、基体效应明显。
2、对象不需要进行前处理或仅需简单预处理。	2、破坏了物质的分子结构，无法得到物质的分子信息。
3、可以分析硬度特别高、难熔的物质。	3、精密度差。
4、分析对象所需的量很小。	4、噪声来源多、干扰大。
5、局部分析区域很小，空间分辨率可达 $1\mu\text{m}$ 的量级。	5、激光对眼睛存在危险隐患。
6、可以同时多种元素进行分析。	
7、可以在线、快速分析。	
8、仪器造价低。	

虽然激光诱导击穿光谱技术具有适用对象广、可多元素同时分析、分析速度快等诸多优点，但要将该技术发展成为一种精确度高、灵敏度高和检测限好的成熟分析测量技术，仍有大量的研究工作需要开展。该技术的测量结果与很多因素相关，如等离子体光谱的特性、样品的物理和化学特性、仪器参数的选择、分析谱线的选择、连续背景谱线的抑制等。因此，针对这些与 LIBS 技术测量相关的因素，国内外学者开展了大量的基础性研究工作，相关的研究现状如下。

1.4 LIBS技术的基础研究现状

1.4.1 激光等离子体的产生机制和时间演化特性

高能量的聚焦激光入射样品表面，样品吸收激光能量后，很快形成激光等离子体。激光等离子体持续的时间较短，且等离子体辐射过程中不仅有对测量有用的原子（离子）谱线，还有对测量无用的连续辐射谱线。

国内外学者通常通过实验得出一系列的时间分辨谱线，来分析等离子体的产生和时间演化特性^[37,38]。目前的研究认为：在激光作用后，被测物质吸收激光能量产生初始等离子体，在等离子体形成的最初阶段，主要产生的是电子的自由态—自由态、自由态—束缚态跃迁，产生连续的光子，在光谱中反应出来的就是连续背景辐射，把

能代表原子特性的特征光谱湮没。激光作用一段时间之后，等离子体内部的辐射以电子的束缚态—束缚态跃迁为主，产生分立的光子，在光谱中反应出来的是特征光谱，此时连续辐射光谱开始衰减，特征光谱逐渐占据主导地位。随着时间的推移，连续辐射光谱和特征光谱都随着激光等离子体的湮灭而消失。

有的学者^[36, 39]则通过采用 ICCD 拍照功能来拍摄等离子体生命周期中不同时间阶段的等离子体的形状。如 Castle^[36]对金属 Pb 样品拍摄的不同延迟时间下等离子体的形状图，以分析等离子体的产生和演化过程。

1.4.2 等离子体温度和电子密度

激光与煤样相互作用产生的高温等离子体中包含了大量的从煤样中产生的原子和离子。等离子体中原子或离子发射谱线的强度能够反映被测对象中成分的浓度信息，这是光谱学分析的基本原则。激光等离子体用以做光谱学分析是否合适、正确，则需要了解等离子体温度、电子密度及等离子体是否处于局部热平衡状态等信息。

激光诱导形成的等离子体温度通常在 10^4K 左右，且由于等离子体存在的时间较短为微秒量级，因此直接测量等离子体温度十分困难。通常在等离子体在局部热平衡条件下，根据波尔兹曼分布来估算等离子体温度^[40]。

电子密度是描述等离子体环境及证明其热平衡状态的一个至关重要的参数。等离子体的电子密度反应的是其 Stark 效应。Stark 效应表现为原子（离子）谱线的展宽。通常通过原子（离子）谱线的展宽来估算等离子体的电子密度。

等离子体温度和电子密度是与等离子体特性密切相关的两个参数，国内外很多学者对此进行了深入地研究。Milan 和 Laserna^[41]对在大气环境下的硅样品进行了研究，并计算出了等离子体温度随延迟时间的变化规律。Stavropoulos 等^[42]分别用 ns 和 ps 级的 Nd:YAG 激光器对金属样品中的 Al、Mg、Fe、Si 等元素进行了研究，得出了等离子体温度与激光能量、延迟时间的关系，并进行了比较。满宝元^[43]对 Ti 原子进行研究，分析了等离子体温度随时间的变化关系。唐晓闫等^[44]对激光诱导 Al 等离子体的温度的演化特性进行了研究，并分析了采用不同的背景气体的影响。

相关的研究表明，等离子体温度在 $10^3\sim 10^4\text{K}$ 量级，电子密度在 $10^{17}\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 量级。等离子体温度和电子密度的估算结果误差较大，但仍然发现被测对象和相关技

术参数对等离子体温度和电子密度存在影响。

1.4.3 技术参数的影响

LIBS 测量分析通常会受到分析条件状况的影响,很多因素会影响 LIBS 测量的灵敏度、精密度和准确度。激光光束经透镜聚焦后作用在样品表面产生等离子体,激光光源、采样参数等对等离子体的激发特性会造成影响。此外,激光等离子体的寿命为微秒量级,因此光谱采集也是影响 LIBS 测量结果的重要因素。

(1) 激光光源

激光光源的主要参数包括激光波长、激光能量和激光频率等。激光能量指的是激光器在单位脉冲内的辐射能,即脉冲能量。许多文献研究表明^[41, 45],只有功率密度超过某一临界值后,被测对象才可能被激光击穿产生等离子体。当功率密度达到某一定值之后,发射光谱信号出现饱和值。李澜等^[46]研究了等离子体温度与激光脉冲能量之间的关系,等离子体温度随激光能量的增加近似单调地上升,达到最大值后迅速下降。Huang 等^[47]研究了激光脉冲能量与元素分析的灵敏度和检测限的关系,其对象为含 K 元素的溶液。当脉冲能量从 20mJ 增加到 40mJ 时,定标灵敏度即定标曲线的斜率也随之增加,检测限也由 3.5mg/L 降低到 2.9mg/L。

在 LIBS 测量中较多使用的为 Nd:YAG 激光器,其基频波长为 1064nm,可以通过倍频将激光波长变为 532nm、355nm 和 266nm。此外,波长 2940nm 的 Er:YAG 激光器和波长 193nm 的准分子激光器也被一些学者使用^[48-50]。Ho 等^[49, 50]采用波长 532nm 的 Nd:YAG 激光器和波长 193nm 的准分子激光器对液体测量并进行比较。结果发现,相比于波长 532nm 的 Nd:YAG 激光器,在相同的激光功率密度下使用波长 193nm 准分子激光器得到的等离子体温度要低很多,且产生的连续背景信号弱一些,信噪比大大提高,但电子密度却差不多。Sdorra 等^[51]分别使用 Nd:YAG 激光器的基频 1064nm 和四倍频 266nm 进行实验,结果表明采用波长 266nm 的激光测量固体物质的结果要差一些。在相同的脉冲能量下,波长 266nm 的激光产生的烧蚀量比波长为 1064nm 的要大一些。St-Onge 等^[52]还将 Nd:YAG 激光器的 1064nm 和 266nm 波长激光联用于 LIBS 测量,并获得了较高的灵敏度。

Nd:YAG 激光器的工作频率一般为 1~20Hz。对于某些被测对象,激光频率也会影

响LIBS测量结果。Tran等^[53]采用LIBS方法分析对苯二酸中的痕量元素Mn、Co、Fe和Na，采用的激光频率为1Hz，以减小样品上方的由激光冲击波产生的粉尘对激光光束的影响。Wisbrun等^[54]认为，对于土壤和沙子这样粉状颗粒物材质的样品，由于激光与样品作用过程中样品上方粉尘的作用，激光频率对测量的影响不可忽略。

(2) 采样参数

透镜焦平面位置 (lens focal plane position, 简称 LFPP) 直接影响激光与样品相互作用过程，国内外学者针对这个参数进行过研究。Multari 等^[55]使用 Nd:YAG 激光器的脉冲激光 (波长 1064nm, 脉冲宽度 10 μ s, 重复频率 10Hz) 垂直聚焦到样品表面上，发现 LFPP 的变化对激光等离子体的辐射特性有明显的影响。Aguilera 等^[56]采用 Nd:YAG 脉冲激光器 (波长 1064nm, 脉冲宽度 10ns, 重复频率 20Hz, 最大脉冲能量 310mJ) 和焦距 100mm 的透镜等进行实验，分析了 LFPP 从-20mm 到+4mm 变化对 LIBS 测量的影响，并认为等离子体屏蔽效应是重要原因。郑贤锋等^[57]采用准分子激光 (波长 308nm, 重复频率 10Hz) 经焦距为 70mm 的透镜垂直入射到铅黄铜合金样品表面上，通过实验比较了 Ni I 谱线的强度以及 Ni I/Pb I 比值的相对标准偏差，认为要提高谱线强度和测量重复性，把透镜的焦平面位置恰好置于样品的表面处并不是可取的方法。陈金忠等^[58]采用高能钕玻璃激光器产生的激光在减压氩气环境下诱导击穿钢和土壤样品等离子体，研究了透镜焦平面位置对等离子体辐射特性的影响。

Cremers 和 Radziemski^[11]研究了定标曲线的斜率与环境气体压力的关系。随着环境气体压力的降低，定标曲线的斜率变化明显。当环境气体压力降低时，斜率增大，并在压力为 10-100Torr 范围内达到最大。但随着压力继续降低，斜率反而明显减小。这与物质的烧蚀量和激发率两个因素有关。随着环境气体压力的降低，烧蚀量增加但是激发率减小。其中烧蚀量在环境气体压力减小初期占主导地位，而激发率在压力小于几 Torr 时则占主导地位。随着环境气体压力减小，烧蚀量增加，这是因为等离子体屏蔽效应减小导致激光能量能够到达样品表面。而当环境气体压力小于 1Torr 时，等离子体屏蔽效应几乎可以忽略，因而烧蚀量基本保持稳定。Grant 和 Paul^[59]在不同的环境气体 (大气、氦气和氩气) 和不同的压力 (0.5、50 和 760Torr) 下，对钢铁进行空间分辨辐射特性的研究。对于三种环境气体，气压为 0.5Torr 时 LIBS 信号均是最小。

光谱信号和信噪比的最大值出现在 50Torr 压力的氙气状态下。Sdorra 和 Niemax^[60]比较了不同的环境气体（氙气、氩气、氦气、氮气和空气）的影响，实验采用 ns 级的激光器，对象为铜。环境气体为氙气时，尽管烧蚀量小，等离子体温度、电子密度和辐射强度却很大。相反，环境气体为氦气时，等离子体温度、电子密度和辐射强度都很小。无论如何，除了在压力高的情况下，氙气都会产生最大的辐射谱线信号，而在压力高时氩气的效果最好。

(3) 信号探测

在等离子体形成初期，连续背景辐射占主导地位。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（离子）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原子（离子）谱线信号得以优化，提高信噪比^[61]。同时，采样门宽也是一个重要参数，在选择延迟时间的同时也相应地选择采样门宽。很多学者^[62, 63]进行 LIBS 实验之前都先选择合适的延迟时间和采样门宽以优化参数，使测量结果更加精确。Kuzuya 等^[64]、Carranza 等^[65]以及 Fisher 等^[66]都对 LIBS 测量中延迟时间和信噪比的关系进行了研究，根据信噪比最佳的原则来选取合适的延迟时间。Castle 等^[67]研究了谱线强度的重复性和信噪比与延迟时间的关系，分别选择延迟时间和采样门宽为 6 μ s 和 15 μ s。Lal 等^[68]通过分析谱线强度的重复性，对谱线采集的延迟时间和采样门宽进行了优化，在延迟时间 0.1 μ s 到 2 μ s 之间，谱线强度的相对标准偏差（RSD）基本保持不变，其后从 2 μ s 增加到 4 μ s 时，RSD 由 5.5%增加到 14%，重复性变差，选择了 1 μ s 的延迟时间和 5 μ s 的采样门宽进行实验。

1.4.4 样品烧蚀坑的扫描

激光与固体样品相互作用后，样品聚焦点处会形成一个小的烧蚀坑。相关学者^[69, 70]通常通过电子显微镜对样品烧蚀坑进行扫描，得出烧蚀坑的形貌，以进行比较研究。如 Yalcin 等^[69]采用 Nd:YAG 激光器的较小能量对 SiO₂ 表面植入的 Ge 元素进行 LIBS 研究，并采用电镜扫描分析比较了不同激光能量下样品烧蚀坑的形貌。此外，可以通过对烧蚀坑的分析来近似估算样品与激光作用的烧蚀量。但此手段只能为 LIBS 测量提供辅助性研究。

综上所述,目前国内外对激光诱导击穿光谱的基础研究主要是从物理学的角度开展的,其主要内容包括激光等离子体的产生和演化机制、等离子体特性(等离子体温度和电子密度等)、仪器参数或外界环境对等离子体的影响等。

为了推进 LIBS 技术的快速发展,国内外学者除了开展 LIBS 技术的基础性研究之外,同时还开拓该技术在不同领域方面的应用。由于 LIBS 技术具有如表 1.3 中所述的多种优点,该技术已经越来越广泛地应用于冶金^[71-74]、燃烧^[75, 76]、环境^[77-79]、考古^[80, 81]、太空探测^[82-84]、医学^[85, 86]等行业,特别是在像燃烧、冶金这些恶劣的工业环境中更加显示出 LIBS 技术的优越性。正因为 LIBS 技术具有多元素同时、快速分析和可实现在线测量等优点,这为发展新一代煤质快速分析技术提供了可能。

1.5 LIBS技术在燃煤领域的研究现状

激光诱导击穿光谱技术在燃煤领域应用的主要目的是实现被测对象煤质的多元素同时、快速检测,目前国内外学者针对该内容开展了相关研究,并取得了一些进展,研究现状如下:

美国 Sandia 国家实验室燃烧研究工作室的 Ottesen 等^[87]在 1990 年最早将 LIBS 技术引入到煤粉成分检测的应用,定性分析出了 Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Si、Ti、Fe、C、H、O、N 等元素,探索了利用 LIBS 技术对煤粉进行在线测量的可行性。

美国 DIAL 实验室的 Zhang 等^[88]将 LIBS 技术应用到电站燃煤锅炉烟气流中 Ca、Fe、Al、Ti、Sr 等元素的在线测量,得出了 Fe、Al、Ti、Sr 元素与 Ca 元素的浓度比值,与化学平衡计算方法的结果相比存在较大的误差。

Aurelio^[89]采用 LIBS 技术对煤中的 C、Fe 和 Hg 元素进行了尝试性实验研究。选择煤、石墨、碳粉、铁粉和氧化汞等,经过不同比例的混合得出含 C、Fe 和 Hg 浓度不同的混合物,将这些混合物作为定标样品开展实验,做出了这三种元素的定标曲线。

澳大利亚洁净褐煤能源合作研究中心对 LIBS 技术应用于褐煤进行了研究,设计了一个 LIBS 煤质分析样机^[90, 91],对褐煤中的微量元素进行了分析,各元素的检测限在可接受的水平,分别是 60ppm (Ca 和 Al)、70ppm (Na)、90ppm (Fe)、200ppm (Mg 和 Si)。为了提高煤样等不均匀物质的测量精密密度,对几种光谱数据处理方法进行了

比较分析^[92]，但结果显示煤中的 Ca、K、Mg 和 Na 元素谱线强度的相对标准偏差值仍大于 10%。然后将该 LIBS 煤质分析样机用于燃煤电站的褐煤中微量元素测试^[93]，对比了一个月内 Al、Na 和 Ca 元素的 LIBS 测量平均值和原子吸收光谱法（AAS）测量平均值，结果在可接受的范围之内。

西班牙的 Mateo 等^[94]也采用 LIBS 技术对煤样中的 Fe、Mg、Si、Al、Ca 元素进行测量，该研究主要是针对 1064nm 和 355nm 波长激光下煤样的测量结果进行比较，结果表明：与 1064nm 波长激光相比，355nm 波长激光下煤样的测量结果与 AAS 方法的测量结果更接近。

Gaft 等^[95, 96]为了测试 LIBS 在线测量煤中灰成分的能力，在电厂安装了一个 LIBS 煤质分析装置对煤中的 Al、Si、Mg 和 Fe 等元素进行连续测量，通过这些元素的含量推算出煤样中的灰成分含量。将两个星期内多次灰成分含量的 LIBS 测量平均值与常规实验室化学分析平均值比较得到较为理想的结果，但实时提供的灰成分 LIBS 测量值则存在较大的误差。

日本三菱重工光谱技术实验室^[97]采用 LIBS 技术对飞灰中的未燃碳进行了测量研究，并在某 1000MW 燃煤电站进行了测试，结果较为理想。

目前国内对于 LIBS 煤样测量的研究开展的不多。北京交通大学的王智宏^[98]采用小型化的 LIBS 实验平台对煤矿石开展了实验，对煤矿石中的金属元素进行了定性分析。山西大学的张雷等^[99]应用 LIBS 技术在大气环境下对无烟煤中的有机氧含量进行测量，选择 N 元素的原子线为内标谱线，并建立了内标曲线，对有机氧元素进行了定量分析，测量相对偏差为 19.39%。本文作者所在课题组针对煤样的 LIBS 测量也开展了基础性的研究工作^[100-103]。

综上所述，国内外学者采用 LIBS 技术在燃煤领域进行了一些研究，虽然开发了 LIBS 煤质分析样机并用于现场煤样中微量元素的测量，但还无法实时提供较准确、全面的分析数据，因而在线应用还不够成熟，尚未进行推广。另一方面，由于技术的保密性，目前无法将国外现有的研究成果直接用以开发适合中国国情的 LIBS 煤质分析仪。

通过总结和分析可知，LIBS 技术应用于煤质分析还有一些关键性技术亟待解决，

具体如下：目前研究集中在煤中微量元素测量准确度和检测限，而煤中主量元素的研究则开展较少，但主量元素的测量更加重要；煤样是由有机物和无机物组成的混合物且有机物占主体地位，结构比较复杂，其自身性质影响等离子体特性和测量结果的精确度；煤中待测的元素包括主量元素和微量元素共十几种，不同元素尤其是非金属元素和金属元素的激发、电离特性存在较大差异，在 LIBS 测量中不同元素谱线的精密度和灵敏度可能会表现出不同的规律，从而给煤样的多元素同时测量造成不利的影响。

因此，要推进 LIBS 技术在燃煤领域的应用，实现煤质的多元素同时、快速分析，需要针对其关键问题开展更深入的研究工作。本文的主要研究点如下：

①开展激光与煤样相互作用机制的研究。分析激光击穿煤样产生的等离子体的时间演化特性，并与其它无机物对象的等离子体演化过程进行比较，探讨煤样自身性质对等离子体特性的影响；

②开展提高煤样多元素同时测量的精密度和灵敏度的研究。分析元素激发、电离特性对煤样 LIBS 测量的影响，通过改变相关参数开展实验，以提高测量的精密度和灵敏度，为选择较优的参数提供依据，优化煤中多元素同时测量结果；

③开展煤中 C、H 和 O 等主量元素的 LIBS 测量研究。针对煤中 C、H 和 O 等主量元素在 LIBS 测量中存在的问题提出相应的解决方案，实现煤中 C、H 和 O 等主量元素的定标和定量分析。

1.6 本论文的研究内容

根据上述分析可知，煤中的元素组成与燃煤锅炉安全、经济运行和环境污染等密切相关，而由于动力配煤、使用不同产地的煤种或混煤等因素导致实际燃煤的元素含量多变，因此有必要对煤中元素进行快速分析以指导锅炉运行，提高锅炉燃烧效率和减少对环境的污染。由于激光诱导击穿光谱技术具有多元素同时测量、分析速度快等优点，因而可以将该技术引入到燃煤领域，对煤质进行元素分析。但是煤是由有机物和无机物组成的混合物，结构比较复杂、所含元素较多且元素含量变化较大。因此采用激光诱导击穿光谱技术对煤质进行测量，还需要考虑到煤质自身的特点。

华中科技大学博士学位论文

对激光与煤样相互作用产生等离子体的机制进行分析，进而针对煤样开展多元素同时测量和主量元素的定标等研究，并在此基础上针对煤样进行 LIBS 测量的应用研究，这构成了本论文的研究思路，如图 1.3 所示，具体的章节安排如下。

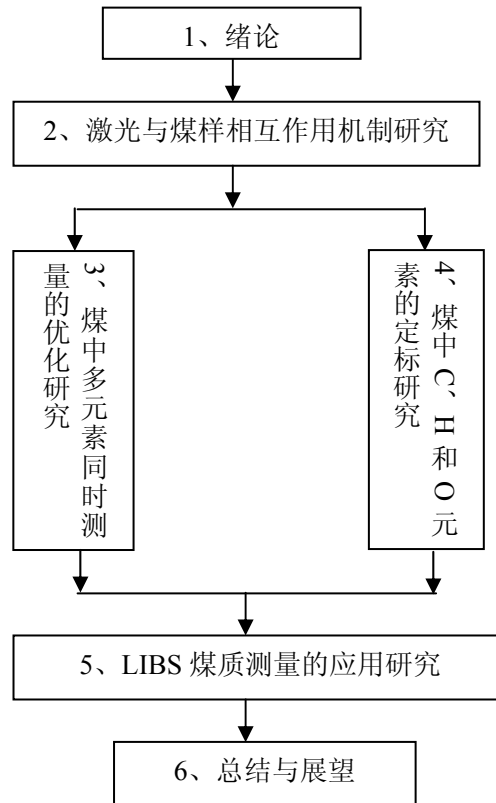


图 1.3 本论文的研究思路图

第一章对煤的成分及其对锅炉运行的影响进行综述，阐述激光诱导击穿光谱的基本原理及其在燃煤领域的研究现状，提出本文的研究内容。

第二章对激光与煤样相互作用过程机制以及等离子体的产生、演化过程进行实验研究，并与其它样品的时间演化过程进行比较，分析煤样特性的影响。

第三章对煤中待测元素的激发、电离特性进行分析，比较元素特性对谱线时间演化过程的影响，分析技术参数对谱线强度及其重复性的影响，为煤样的多元素同时测量选择合适的技术参数。

第四章对煤中 C、H 和 O 元素进行研究，采用内标法以实现煤中 C、H 和 O 元素

华中科技大学博士学位论文

的定标，分析环境大气对煤中 O 元素测量的影响，并提出相应的解决方案。

第五章采用激光诱导击穿光谱技术开展煤样定量分析的应用研究，为 LIBS 煤质分析仪的开发提供依据。

第六章为全文总结与展望，对全文的研究结果进行总结，并提出进一步的研究内容。

2 激光与煤样相互作用机制的研究

激光诱导击穿光谱技术是根据等离子体发射谱线进行测量分析，因此等离子体特性对分析结果存在重要影响。等离子体特性则和激光与样品相互作用过程密切相关，因而有必要对该作用过程进行研究。本文的研究对象为煤，目前尚未有学者针对激光与煤相互作用机制进行研究，但煤质自身存在一些特性而区别于其它样品，有必要针对激光与煤样相互作用机制进行研究。本章主要针对该内容开展相关实验，了解激光等离子体的产生、演化和湮灭等过程，深入研究激光与煤样相互作用机制和谱线产生机理，并和其它样品进行比较以分析煤样自身特性对等离子体的影响，为激光诱导击穿光谱技术应用于煤质测量提供理论依据。

2.1 激光诱导击穿光谱实验系统

2.1.1 实验装置

发射光谱分析过程分为激发、分光 and 检测这三步。因此典型的 LIBS 系统应包括：

- ①能使被测对象激发的光源；
- ②波长覆盖范围广且分辨率高的分光系统；
- ③反应迅速的光谱信号探测器；
- ④对发射光谱进行收集的收光装置。

这些仪器与计算机连接后，可构成激光诱导击穿光谱实验系统，并迅速的处理分析数据。本论文的实验装置可分为激光光源、收光系统、分光系统、信号探测采集系统四部分。

(1) 激光光源

自从第一台固体脉冲红宝石激光器被研制后，激光器的发展十分迅速，各种类型的激光器不断被开发和使用。按照工作方式，激光器可分为红外和远红外激光器、可见光激光器、紫外和真空紫外激光器、X 射线激光器。按照运转方式，激光器可分为连续激光器、脉冲激光器和超短脉冲激光器。按照工作物质，激光器可分为固体激光

华中科技大学博士学位论文

器、气体激光器、染料激光器和半导体激光器。

LIBS 技术要求激光光源具有较大的功率密度，因而连续激光器不能被使用。表 2.1 列出了通常用于 LIBS 技术的激光器及其参数。

表 2.1 通常用于 LIBS 技术的激光器及参数^[11]

类型	波长(nm)	脉宽(ns)	频率(Hz)	特点
Nd:YAG(固)	1064, 532, 355, 266	6-15	<20	1、容易将基波长 1064nm 倍频变为谐振波长 532nm、355nm 和 266nm
	2、结构紧凑、体积小 3、光束质量好 4、可在同一激光器中实现双脉冲 5、可脉冲氙灯泵浦、也可半导体泵浦			
准分子(气)	XeCl: 308 KrF: 248 ArF: 194	20	<200	1、需要周期性更换气体
	2、光束质量比 Nd:YAG 激光器差 3、只能提供紫外激光波长			
CO ₂ (气)	10600	200	<200	1、需要周期性更换气体 2、对于很多金属不适用 3、光束质量比 Nd:YAG 激光器差

由于 Nd:YAG 激光器（氙灯泵浦）具有可靠性高、结构紧凑、光束质量好、功率密度高和激光波长范围宽（紫外到红外）等特点，因而大多数研究者将 Nd:YAG 激光器应用于 LIBS 测量。

本论文采用的激光器是美国 Spectra-Physics 公司生产的 Quanta-Ray PRO-290 型 Nd:YAG 脉冲激光器，其主要性能参数如表 2.2 所示。

激光器输出的激光束经入射角为 45° 的反射镜（NewPort, 20QM20HM.15）转向后，再经透镜聚焦后垂直入射到样品表面。该聚焦透镜可以在沿转向后的激光束方向前后精细移动。

表 2.2 Nd:YAG 激光器的性能参数

性能参数	数值
型号	Spectra-Physics, Quanta-Ray PRO-290
重复频率	10Hz
波长	1064nm, 532nm, 355nm, 266nm
最大脉冲能量	2000mJ@1064nm
脉冲宽度	8-12ns@1064nm
能量稳定性	±2%@1064nm

(2) 收光系统

等离子体的发射光谱由收光器收集，并由光纤将信号传输进入光谱仪。本论文使用的收光器是英国 Andor 公司的 ME-OPT-007 型收光器。表 2.3 给出的是该收光器和光纤的主要参数。

表 2.3 收光器及光纤的型号与性能参数

仪器	性能参数	数值
收光器	型号	ME-OPT-007
	焦距	52mm
	波长范围	200-1100nm
光纤	型号	ME-OPT-8004
	直径	50 μ m
	长度	2m

(3) 分光系统

激光等离子体的发射光包含了被测对象所有元素的发射光谱信号，且是连续光谱和分立光谱的叠加，在整体上是呈白光的。而 LIBS 测量是根据不同波长处的原子或离子的分立谱线的信息进行的，因此需要采用分光系统对等离子体的复合光分列为按不同波长排列的单色光。通常在大气环境中 LIBS 测量有用的光谱范围为 200-900nm。表 2.4 给出的是 LIBS 技术通常采用的分光设备及其特点。

华中科技大学博士学位论文

可以看出,光谱过滤器、声光可调滤波器和平面光栅单色仪由于只是单波长输出,满足不了 LIBS 技术的多元素同时、快速测量的需求,因而近年来较少被使用。对于平面光栅光谱仪,光谱范围和光学分辨率呈反比的关系。在 LIBS 测量中使用平面光栅光谱仪时,通常一次得出的光谱范围为几十纳米到一百多纳米,对于 200-800nm 整个波段范围,则需要通过转动平面光栅或者更换平面光栅测量得出整个波段的光谱。

表 2.4 分光设备及特点^[11]

分光设备	特点
光谱过滤器	单一固定波长、体积小、价格便宜、适用于成像
声光可调滤波器	单一波长、可调波长、适用于成像
平面光栅单色仪	单一波长、可调波长、光学分辨率高、孔径比 $f\# \sim 4$
平面光栅光谱仪	全光谱范围、可调波长、光学分辨率高、不同的光栅提供不同的光学分辨率、孔径比 $f\# \sim 4$
中阶梯光栅光谱仪	光学分辨率高、宽带的光谱范围、通常孔径比 $f\# > 9$ 、需要匹配二维的探测器

中阶梯光栅光谱仪采用一阶梯光栅和一棱镜对复合光进行分光。图 2.1 所示的是中阶梯光栅光谱仪的光路示意图。光通过狭缝入射到准直透镜表面,变成平行光,进入棱镜,棱镜对复合光分光,然后再通过阶梯光栅进行二次分光使光谱在二维空间上按波长排列,之后经过聚焦透镜聚焦成像在探测器表面。中阶梯光栅光谱仪具有较高的光谱分辨率且能够一次性的获取较大探测范围内的光谱,因此被广泛使用。

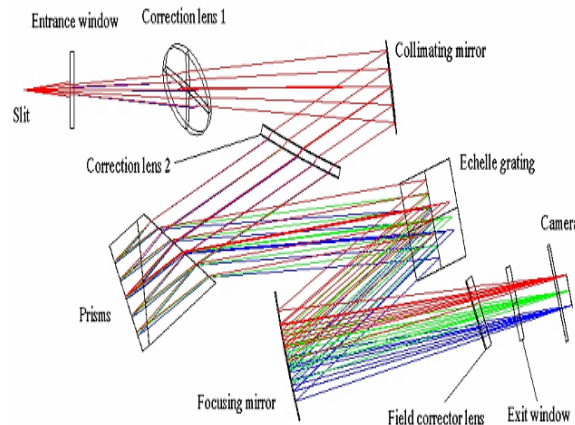


图 2.1 中阶梯光栅光谱仪光路示意图

华中科技大学博士学位论文

本实验的分光系统采用的是英国 Andor 公司的 ME 5000 型中阶梯光栅光谱仪。表 2.5 给出的是 ME 5000 中阶梯光栅光谱仪的基本性能参数。

表 2.5 ME 5000 中阶梯光栅光谱仪的性能参数

性能参数	数值
型号	Andor, ME 5000
波长范围	200-900nm
光谱焦距	195mm
视场	f/7
分辨率($\lambda/\Delta\lambda$)	4000
波长准确性	$<\pm 0.05\text{nm}$

(4) 信号探测系统

光谱仪对激光等离子体发射光进行分光之后,需要采用信号探测系统对光谱信号进行探测和识别。表 2.6 给出的是 LIBS 技术通常采用的探测器及其特点。

表 2.6 LIBS 技术使用的探测器及特点^[11]

探测器	特点
光电倍增管(PMT)	瞬时光强探测、响应时间小于 1ns、适用于等离子体光的时间演化、适用于光谱区域的光谱响应、价格便宜、体积小、适用于滤波器或单色仪的单波长探测
雪崩光电二极管(APD)	固体探测器、增益大、响应快、体积小、信噪比高、量子效率高、适用于滤波器或单色仪的单波长探测
光电二极管阵列(PDA)	提高一维的光强空间信息、探测的光强是读出时间内的积分、用于一段光谱范围内的同时探测
增强型光电二极管阵列(IPDA)	在 PDA 特性的基础上还可以进行 ns 级的时间分辨探测、价格比 PDA 高
电荷耦合器(CCD)	可以提供二维的光强空间信息、探测的光强是读出时间内的积分、通过像素信号的垂直面元进行一段光谱范围内的同时探测、
增强型电荷耦合器(ICCD)	在 CCD 特性的基础上还可以进行 ns 级的时间分辨探测、价格比 CCD 高

可以看出,光电倍增管和雪崩光电二极管难以实现 LIBS 技术的多元素同时探测;光电二极管阵列和增强型光电二极管阵列只能探测一维的光强信息,而等离子体发射光经中阶梯光栅光谱仪分光后是二维分布的,所以这两种探测器不能与中阶梯光栅光谱仪匹配;电荷耦合器可以和中阶梯光栅光谱仪匹配实现多元素同时、快速测量,但不能进行等离子体光信号的时间分辨探测。因此,本论文选用增强型电荷耦合器作为探测器,以实现较大波长范围内的全谱测量和光谱时间演化特性的研究。

本论文采用为英国 Andor 公司生产的 iStar DH734-18u-03 型 ICCD,表 2.7 给出的是该 ICCD 的主要性能参数。

表 2.7 ICCD 的性能参数

性能参数	数值
型号	Andor, DH734-18U-03
像素数	1024×1024
像素尺寸	13 μ m×13 μ m
最小光学门宽	2ns
光谱响应范围	185-850nm

2.1.2 实验系统的设计和搭建

本论文采用的 ICCD 的像素数为 1024×1024,每个像素的信号读出时间为 1 μ s,因而每次数据输出时间为 1024×1024×1 μ s \approx 1s。如果激光器在 10Hz 固有频率下工作,约十个脉冲激光与样品相互作用之后,ICCD 只能采集到其中一个等离子体信号,其余的信号均未被 ICCD 采集到,导致激光器和 ICCD 不能同步工作。为了提高激光等离子体的采集效率,本文采用降低激光器工作频率的方案。

要保证激光器和 ICCD 同步工作,激光器两次脉冲的时间间隔应大于 ICCD 单次信号采集时间。通过采用一个 16 分频装置和一个 DG535 延时脉冲信号发生器,来控制激光器的调 Q 装置,使激光器工作频率降至 0.625Hz,以实现和 ICCD 信号采集的同步。图 2.2 所示的是降低激光器工作频率的方案设计图。

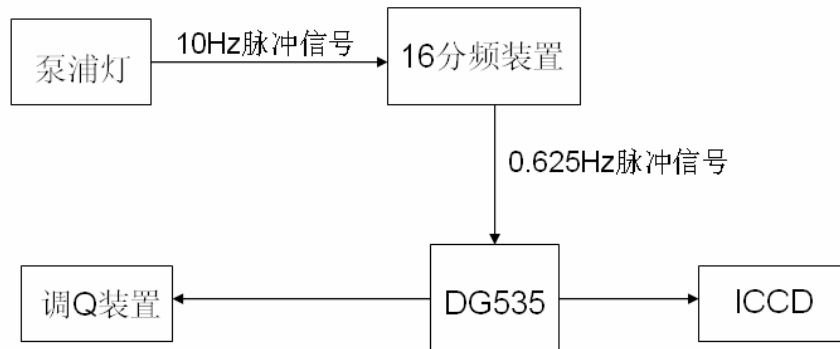


图 2.2 改变激光器工作频率方案设计图

根据设计方案,在实验系统中添加了 16 分频装置和 DG535 延时脉冲信号发生器。图 2.3 所示的是系统改进后的实验装置图,图中标示了不同仪器之间的连接方法。实验装置的实物图如图 2.4 所示。

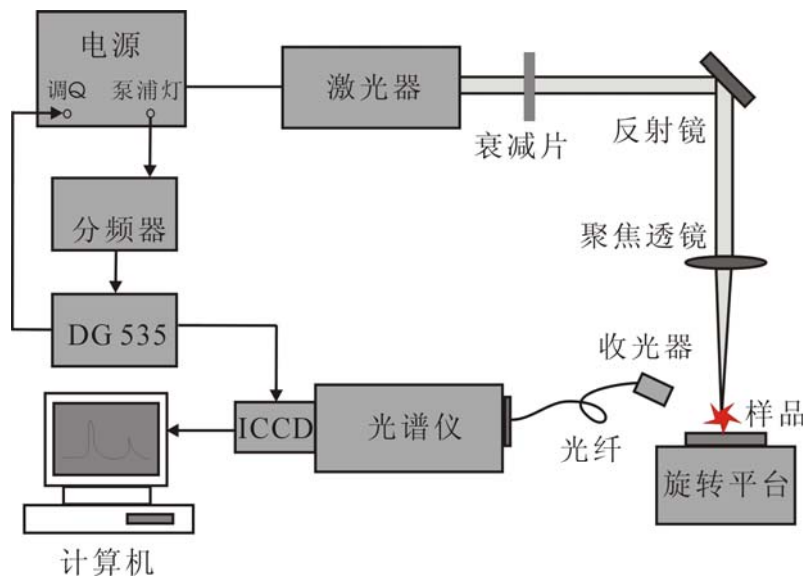


图 2.3 LIBS 实验系统简图

LIBS 实验系统的工作过程为:激光光束先经过衰减片衰减到某一固定值,由反射镜反射后经透镜(焦距 190mm)聚焦在样品表面上,样品聚焦点处功率密度约 10^{10} W/cm² 量级。样品固定在电动旋转平台上并随其一起转动,避免激光作用在样品的同一点上。激光与样品作用后产生等离子体,其发射光谱信号经收光器收集后,由光纤

传导进入中阶梯光栅光谱仪。光谱仪的出口安装 ICCD 探测器对光谱信号进行探测。ICCD 出口信号由数据线传输到计算机中记录存储，然后利用软件进行处理分析。实验前先利用标准汞灯对 LIBS 系统进行波长定标，然后采用氙灯和卤素灯对其进行光强定标。

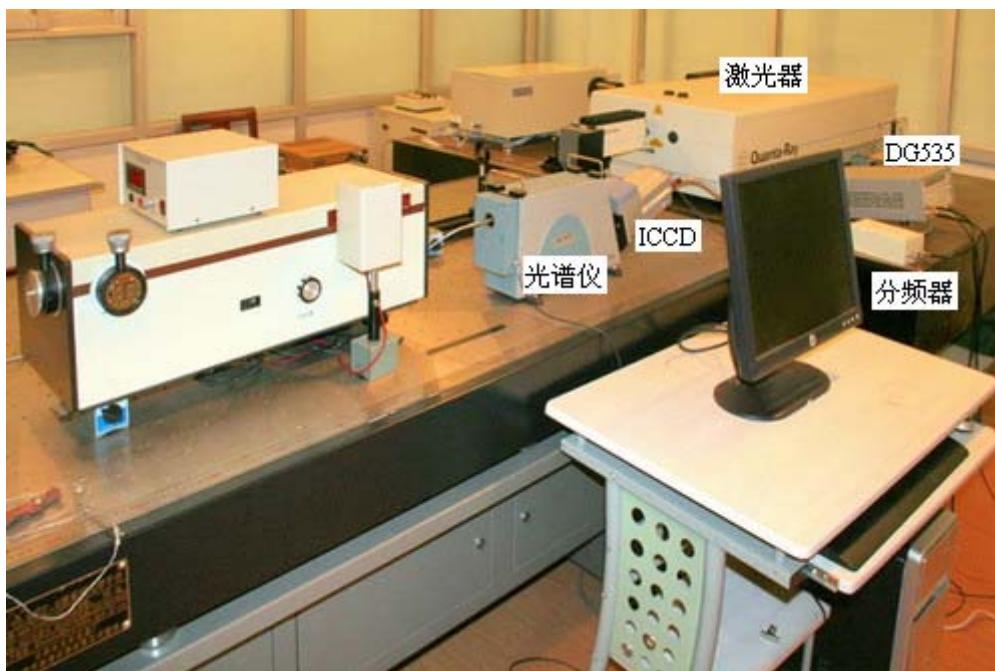


图 2.4 实验平台实物图

2.2 煤样LIBS光谱的定性分析

2.2.1 煤样的制备和常规分析

本文选用典型的煤样——神华烟煤开展实验，针对煤样光谱的定性分析、等离子体的产生和演化过程以及谱线的发射过程等内容进行研究，以探讨激光与煤样相互作用机制模型。

煤样的制样过程和常规分析方法如下：

①煤样和煤灰的制备

将收到基煤样放置到干燥箱中，通过烘干制成空气干燥基煤样。

按照国家标准煤的工业分析方法中有关煤的灰分测定方法所规定的灰化条件，采用快速灰化法将煤样烧制成煤灰。煤灰的烧制过程为：将粒径0.2mm以下的 1 ± 0.1 g的

华中科技大学博士学位论文

煤样均匀平铺置于灰皿中，将马弗炉加热至850℃左右，将灰皿缓缓推进，使灰皿中的煤样慢慢灰化，待煤样不再冒烟时，关闭炉门，并将温度调至815±10℃，使煤样在该温度范围下开始灼烧40min后将灰皿取出，先在空气中冷却5分钟，再放到干燥器中冷却到室温（约20分钟）后进行称重。以后再行20min的检查性灼烧，直到重量变化小于0.001g为止。

②煤样的工业分析

采用工业分析仪对煤样进行了工业分析，得出煤中固定碳（FC）、水分（M）、灰分（A）和挥发分（V）的质量浓度。神华煤的工业分析结果如表2.8所示。

表 2.8 煤样的工业分析（wt. %）

煤种	V _{daf}	V _{ad}	M _{ad}	A _{ad}	FC _{ad}
神华煤	25.44	18.74	4.32	22.03	54.91

③煤样的元素分析

采用元素分析仪对煤样进行元素分析，得出煤中C、H、N、S这4种元素的质量浓度。

④煤样的灰成分分析

通过原子吸收光谱仪和紫外可见分光光度计对煤灰进行灰成分分析，得出灰成分中的SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、TiO₂、Na₂O、K₂O和SO₃的质量浓度。

⑤煤中各元素的总质量浓度

煤的成分组成公式如下：

$$C_{ad} + H_{ad} + O_{ad} + N_{ad} + S_{ad} + M_{ad} + A_{ad} = 100[\%] \quad (2-1)$$

式(2-1)中，C_{ad}、H_{ad}、N_{ad}、S_{ad}为元素分析仪的测量结果，M_{ad}和A_{ad}为工业分析仪的测量结果。

由于激光诱导击穿光谱技术是一种元素分析技术，其测量的是对象中元素的总浓度。由于煤样的水分中含有H和O元素、灰分中含有O和S元素，因此将水分中的H和O元素、灰分中的O和S元素的浓度转换为煤中的浓度，并和元素分析仪的结果相加，即可得出煤中H、O和S元素总的质量浓度。

同样，通过对灰分中的Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Na、K元素的浓度进行转换，

即可得出这些元素在煤样中的浓度。

表 2.9 所示的为煤中各元素总的质量浓度。

表 2.9 煤样的主要元素总浓度（空干基，wt. %）

煤种	C	H	O	N	S	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	Na	K
神华煤	61.44	3.99	20.27	0.92	2.61	5.25	3.68	0.62	0.54	0.17	0.15	0.18	0.19

2.2.2 煤样光谱的定性分析

LIBS 测量方法的基础是等离子体发射光谱，其包含了被测对象中各元素的信息，主要包括发射谱线的特定波长、谱线的强度和相对强度等。通过对谱线波长的分析来获得对象物质中所含有的成分，称为定性分析。

煤的结构复杂、几乎含有元素周期表中所有元素。确定元素光谱的依据是原子谱线数据库表以及国内外其它学者的相关文献资料。由于许多元素拥有几条甚至几十条以上的特征谱线，需要鉴别和选取提供分析所用的特征谱线。当得到煤样的光谱图之后，由于有些元素的某些谱线的波长数值很接近，使得实验中测得的某些谱线有可能是煤样中属于不同元素的谱线叠加在一起形成的，并且系统误差也给谱线标定带来了极大困难。因而如何确定谱线的归属就成了必须要解决的问题。在谱线标定时，需要结合谱线的已知波长、相邻原子谱线的原始信号强度以及谱线的精细结构等特征来确定谱线的元素归属。

为了辨识煤中各元素的谱线，对神华煤样进行了 LIBS 实验，图 2.11 所示的是该煤样在 240-850nm 波段的光谱图。为了对煤样的 LIBS 光谱图进行分析，需要从原子光谱标准与技术数据库（NIST）^[104]中查找出煤中各元素的主要谱线。如表 2.10 给出了 C、N、O 元素在波段 240-850nm 波段范围内的主要谱线。需要指出的是，通常为了区别同一元素中不同的电离态，分别用 I、II、III 等表示同一元素的中性原子、一级电离的离子、二级电离的离子等，如表中的 C I 和 C II 分别表示 C 的原子和一级电离离子谱线。

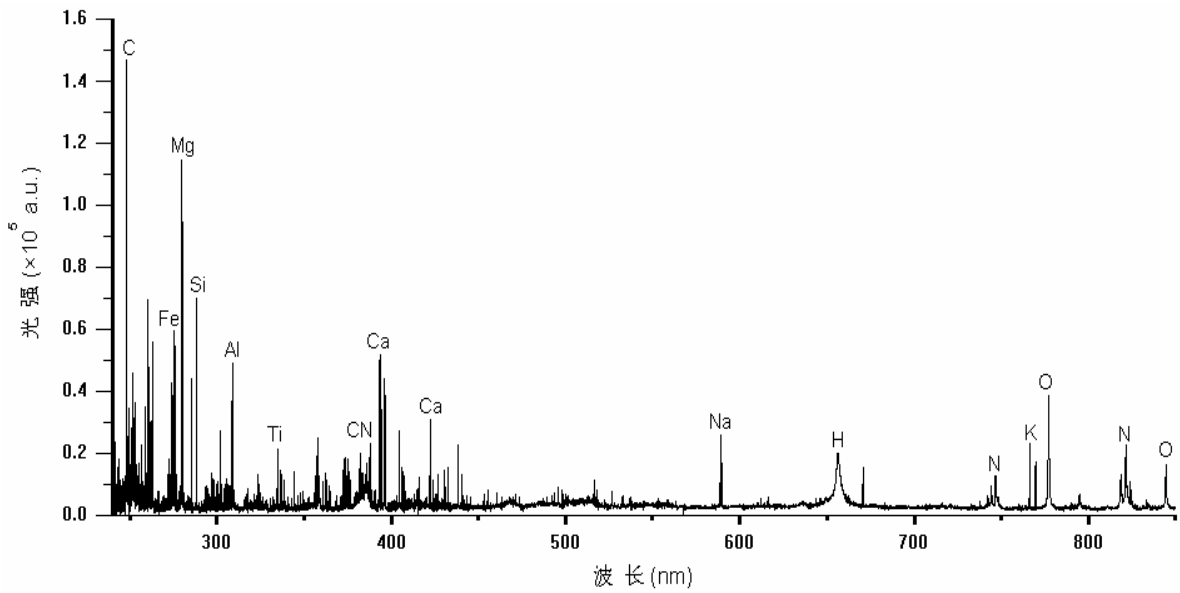


图 2.11 神华煤 240-850nm 波段的光谱图

表 2.10 C、N、O 元素在 240-850nm 波段的主要谱线

C		N		O	
谱线	波长 (nm)	谱线	波长 (nm)	谱线	波长 (nm)
C I	247.9	N II	399.5	O V	278.1
C II	283.8	N II	500.5	O V	278.7
C II	392.1	N I	575.3	O V	279.0
C II	426.7	N I	718.5	O I	615.6
C I	477.2	N I	742.4	O I	615.7
C I	493.2	N I	744.2	O I	615.8
C I	505.2	N I	746.8	O I	777.2
C I	538.0	N I	818.8	O I	777.4
C I	600.6	N I	820.0	O I	777.5
C I	601.3	N I	821.0	O I	844.6
C II	657.8	N I	821.6	O I	844.7
C I	711.5	N I	822.3		
C II	723.6	N I	824.2		
C I	786.1	N II	843.9		
C I	805.9				
C I	833.5				

通过比较光谱图中出现谱线的波长位置和谱线数据库中各元素的主要谱线波长,即可以定性分析出煤样光谱图中各谱线对应的元素。但是由于煤中所含的元素较多,且每个元素有很多谱线,在实际定性分析中可能会出现对谱线进行了不正确的识别等。因此,对谱线的识别和标定需要一定的原则和经验。对谱线的标定主要基于以下原则^[11]:

(1) 对样品的成分有一定的了解,优先考虑样品中的主要元素。如对于煤样,C、H、O、N、S、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Na和K等元素的质量浓度较大,因此对光谱图中谱线归属的判定优先考虑这些元素。

(2) 元素的电离级。假设某两种元素都可能存在同一样品中,如果这两个元素的谱线存在重叠,但其中一条是原子谱线,另外一条则属于二级电离离子谱线或者三级电离离子谱线,那么这谱线属于原子谱线的可能性相对较大。尽管一级电离谱线经常存在于激光诱导等离子体中,但是更高的电离态通常不可能存在于大气中。电离电位小于6eV的谱线通常容易被观测到,而电离电位大于10eV的谱线则不容易被观测到。

(3) 实验条件。特定的实验条件会决定谱线的类别。如Fe的第一电离电位为7.87eV,在大气中仅Fe I和Fe II谱线能被观测到。而在真空中,尽管Fe的第二电离电位为16.18eV,Fe III谱线仍能被观测到。此外,如果激光功率密度较低的话,可能只有原子谱线会被观测到,而一级电离离子谱线都不会被观测到。

(4) 多重谱线的判断。有的元素具有多条较强的谱线,如果其中一条谱线被观测到,那么该元素其它较强的谱线也会出现。例如Al元素较强的谱线Al I 394.4nm和Al I 396.2nm在光谱图中出现,那么其它较强的谱线如Al I 308.2nm和Al I 309.3nm也应该会出现。

根据煤样的光谱图和NIST谱线数据库,以及结合谱线标定的原则,对煤样定性分析的结果如表2.11所示。

表 2.11 煤样 LIBS 光谱的定性分析结果

波长 (nm)	谱线	波长 (nm)	谱线	波长 (nm)	谱线
247.9	C I	334.9	Ti II	589.0	Na I
251.6	Si I	336.1	Ti II	589.6	Na I
274.9	Fe II	337.3	Ti II	656.3	H I
275.6	Fe II	390.6	Si I	742.4	N I
279.6	Mg II	393.4	Ca II	744.2	N I
280.3	Mg II	394.4	Al I	746.8	N I
285.2	Mg I	396.2	Al I	766.5	K I
288.2	Si I	396.9	Ca II	769.9	K I
300.2	Fe I	404.6	Fe I	777.4	O I
308.2	Al I	406.4	Fe I	818.8	N I
309.3	Al I	422.7	Ca I	821.6	N I
315.9	Ca II	438.4	Fe I	844.6	O I
317.9	Ca II	440.5	Fe I		

结合表 2.11 和图 2.10 可以看出，煤中的主量元素 C、H、O、N 和次量元素 Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Na 和 K 元素均有一条以上较为明显且干扰小的谱线。由此可见，采用 LIBS 技术能够方便的定性分析出煤中的这 12 种元素。

值得一提的是，光谱图中未出现 S 元素的谱线。主要原因在于：①S 元素较为灵敏的谱线为 191.47nm、921.29nm、922.81、923.75nm^[105, 106]，这些谱线不在本实验光谱仪的波长范围内；②S 元素较为灵敏的谱线 191.47nm 位于远紫外波段，远紫外波段会产生氧的吸收导致大气环境下难以探测到。可将 CO₂ 作为测试气氛，并大幅降低环境气压，在 540-561nm 波段内探测出 S 元素的谱线^[107]。

2.3 激光与固体样品相互作用机理

聚焦的脉冲激光作用在固体样品表面，其部分能量被作用点处的样品吸收，其后会产生一系列复杂的过程。图 2.5 所示的是激光诱导击穿固体样品的演化过程示意图。

激光与固体样品相互作用后，样品的演化过程主要过程包括：

- ①样品的加热、熔化和气化；

- ②等离子体的产生、激光与等离子体相互作用、等离子体屏蔽；
- ③等离子体的谱线发射、冷却。

下面将针对这些演化过程进行详细的论述。

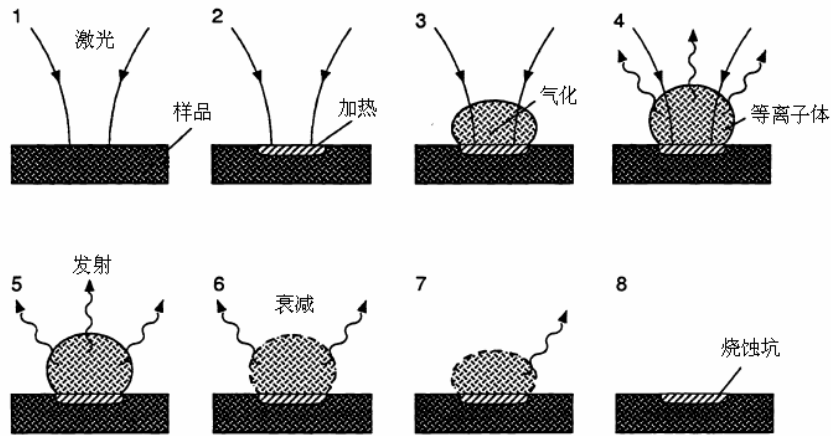


图 2.5 激光诱导击穿固体样品的演化过程示意图^[108]

2.3.1 样品的加热、熔化和气化

聚焦的高能量脉冲激光作用在样品表面后，样品强烈的局部加热会导致其表面温度的迅速增加。当样品某位置的温度超过了样品的熔点时，样品开始熔化。熔化通常在样品表面产生，但当温度继续升高时熔化则继续向样品内部延伸。热量传递到样品的内部，在样品表面下产生一个很薄的熔融层。

随着样品表面吸收的能量继续增加，会逐渐达到一个阈值，这时吸收的能量超过了样品的气化潜热。当该现象发生时，热散失的速度比热吸收的速度小，样品表面开始气化。样品气化吸收的最小激光功率密度的阈值 E_{\min} （小于该阈值时气化不能产生）为^[109]

$$E_{\min} = \rho L_v a^{1/2} \tau_l^{-1/2} \quad (2-2)$$

式中， ρ ——样品的质量密度；

L_v ——样品的气化潜热；

a ——热扩散率；

τ_l ——激光的脉冲宽度。

2.3.2 等离子体的产生和屏蔽^[11, 110]

气化的样品继续吸收激光能量，组成样品的分子开始离解，产生初始的原子、离子和自由电子。自由电子吸收激光能量被加速获得能量，在等离子体形成过程中主要有两种不同的光子吸收机理。

一是逆韧致辐射吸收机理，在此过程中自由电子吸收激光能量获得动能，并且通过和中性粒子的激发态或者基态碰撞而使其电离和激发，产生的是电子电离过程。电子电离现象的机制如式(2-3)所示：



电子电离会产生更多的自由电子，并且吸收激光能量被加速，再继续撞击原子或分子，产生更多的电离，这样就形成了雪崩电离。电子浓度随时间呈指数增长关系。

另外一种则是激发态粒子的光电离机理，包括从基态产生的多光子电离过程。多光子电离现象的机制如式(2-4)所示：



式中， m 为光子的数量。产生的自由电子由于吸收了激光能量被加速。激光波长较短（ $<1\mu\text{m}$ ）时，多光子电离占据重要地位。而当激光波长较长时，由于产生多光子电离需要同时吸收 10 个以上的光子，因而这种现象较难发生。

通过电子电离或多光子电离不断产生自由电子，在很短的时间内电子会迅速倍增。实验表明，当电子密度与中性原子密度之比达到 0.001 时样品开始被击穿，产生等离子体。

激光的前沿部分击穿样品产生等离子体，而激光的后侧部分则与等离子体相互作用，等离子体直接从激光中吸收能量。当产生等离子体的激光功率密度足够高时，可能会产生等离子体屏蔽现象，它阻碍同一脉冲激光余下部分的能量达到样品的表面，导致了样品烧蚀量的减少。如果等离子体屏蔽效应产生较早，样品的烧蚀量可能不足以产生测量所需的光谱信号。

等离子体形成与膨胀过程主要有三个区域：等离子体、吸收区和冲击波前沿。当激光能量较低时，冲击波区在吸收区之前，而吸收区与等离子体耦合在一起，三者都对激光脉冲能量形成吸收作用。随着激光能量增大，仅冲击波前沿开始吸收激光脉冲

能量，吸收区则在冲击波区的后方，等离子体在最后方。当激光能量增大到一定值时，等离子体自身有足够的能量去加热周围以及前面的冲击波区等，阻止激光到达样品表面，阻碍了激光继续烧蚀样品，对激光和样品之间的能量耦合形成了屏蔽作用。等离子体屏蔽效应是高功率激光与材料相互作用过程中重要的现象。

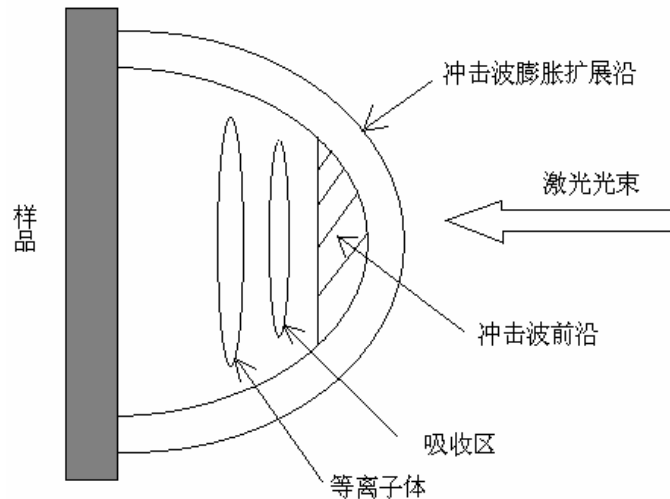


图 2.6 等离子体屏蔽效应产生过程示意图

等离子体屏蔽效应与等离子体内部的电子密度密切相关，电子密度越大，等离子体屏蔽现象越容易产生。等离子体共振频率 (ν_p) 由下式给出：

$$\nu_p = (4\pi m_e e^2 / m_e)^{1/2} = 8.9 \times 10^3 (n_e)^{1/2} \quad (2-5)$$

式中， n_e 为等离子体的电子密度 (cm^{-3})， e 为电子电荷， m_e 为电子质量。当等离子体共振频率大于激光频率 (ν_l) 时，等离子体屏蔽效应就会产生。因此，存在一个临界电子密度 (n_c)，即此时等离子体共振频率刚好等于激光频率。该临界电子密度由下式得出：

$$n_c \sim (10^{21} / \lambda^2) (\text{cm}^{-3}) \quad (2-6)$$

式中， λ 为激光波长 (μm)。

2.3.3 等离子体的发射谱线

当等离子体电离化程度达到最大之后，由于不再吸收激光能量且与环境气体相互碰撞，等离子体传播速度下降。等离子体开始冷却，处于激发态的自由电子开始向下能级产生跃迁。图 2.7 所示的是等离子体冷却阶段电子能级跃迁的示意图。

图 2.7 中等离子体能级的离化限上方的区域是能量的连续区，电子是以自由态的形式存在。而离化限下方的区域则为分立能级区，电子以束缚态的形式存在。可以明显看出，电子能级跃迁可能产生自由态—自由态、自由态—束缚态和束缚态—束缚态三种跃迁方式。这三种跃迁方式分别对应了三种不同的辐射机制。

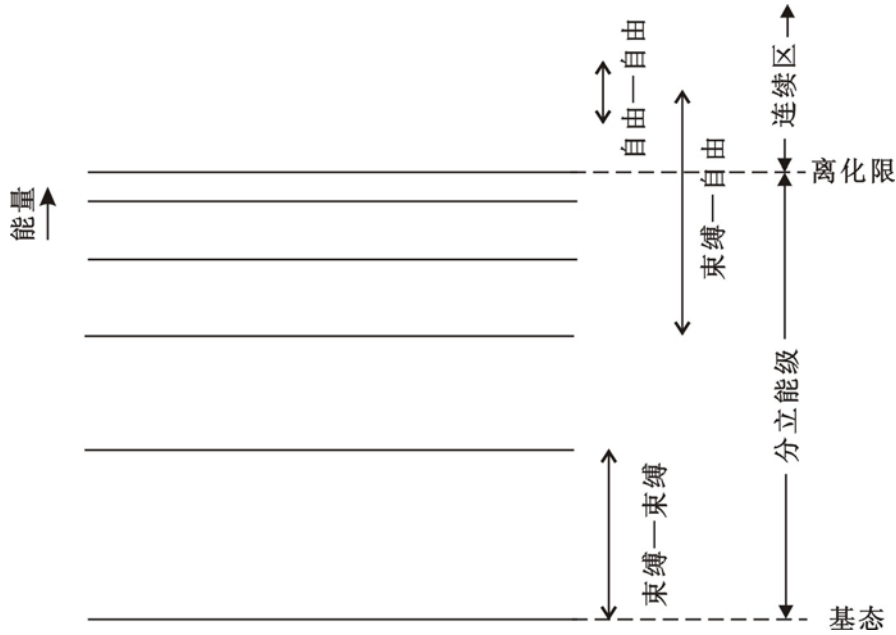


图 2.7 等离子体能级跃迁图

等离子体能级跃迁过程中发生的主要辐射机制归纳如下^[111]:

(1) 韧致辐射（自由态—自由态，free-free emission）

在无磁场存在的等离子体中，自由电子在离子场作用下会发生电子—离子库仑碰撞，使自由电子从较高能量的一自由态跃迁到较低能量的另一自由态，伴随着电子因碰撞而速度减小，从而把多余的能量以光子形式辐射出去，这种由于库仑碰撞引起的辐射称为韧致辐射，其过程示意图如图 2.8 所示。由于电子在碰撞前后均处于自由态，因而也称为自由—自由跃迁。韧致辐射产生的光谱是连续光谱。

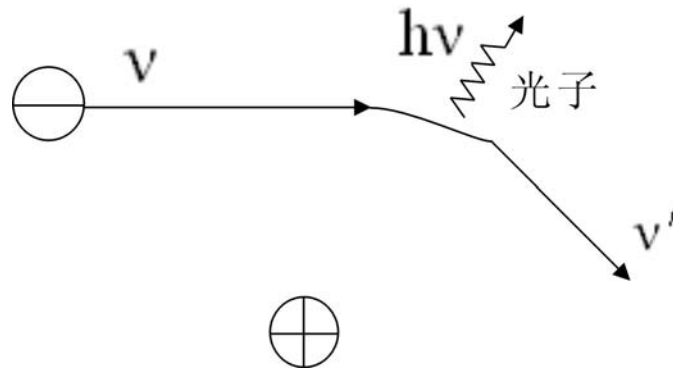


图 2.8 韧致辐射示意图

(2) 复合辐射 (自由态—束缚态, free-bound emission)

电子与离子发生碰撞时, 电子可能被离子捕获复合而变成中性粒子, 并将多余能量以光子形式释放出来, 其过程示意图如图 2.9 所示。该过程称为复合辐射, 复合辐射产生的光谱是连续光谱。

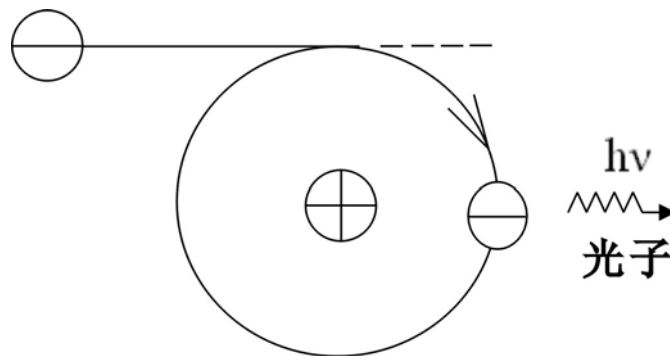


图 2.9 复合辐射示意图

(3) 激发辐射 (束缚态—束缚态, bound-bound emission)

等离子体激发辐射最基本的特点是发射出分立谱线, 也称为不连续辐射或线辐射。等离子体中原子的轨道电子未完全剥离前, 这种激发辐射很明显。由于电子在跃迁前后都处于束缚态, 所以称为束缚—束缚跃迁。

由此可见, 等离子体可能产生电子从自由态—束缚态、自由态—自由态的跃迁, 产生频率连续的光子, 反映出来就是连续辐射光谱, 这两种辐射机制主要产生于等离子体冷却的早期阶段, 且不能用于激光诱导击穿光谱技术的光谱分析; 而电子的束缚

态一束束缚态跃迁，产生频率分立的光子，反映出来的就是能代表原子（离子）特性的线性光谱，这种辐射机制则用于激光诱击穿光谱技术的光谱分析。

2.3.4 发射谱线的自吸收^[101]

在等离子体中，不仅有谱线发射过程，而且还存在谱线吸收过程。等离子体有一定的体积，其内部温度和各种粒子浓度的分布是不均匀的。原子在等离子体中心高温区域被激发而发射某一波长的谱线，可被等离子体边缘低温区域同类原子所吸收，这种现象称为谱线的自吸收。

自吸收现象的产生会对谱线的轮廓和强度发生变化，如图 2.10 所示。由图可以看出，随着自吸收程度的不同，谱线轮廓和强度相应变化明显。自吸收的程度与原子浓度密切相关。当原子浓度较低时，自吸收程度很低，谱线的强度减小，但谱线轮廓中心仍有明显的峰值。当原子浓度较高时，自吸收程度加深，称为自蚀，谱线强度继续降低，谱线的中心没有明显的峰值。当原子浓度更高时，谱线产生严重的自蚀，谱线轮廓的中心产生明显的极小值，一条谱线分裂为两条单独的谱线。

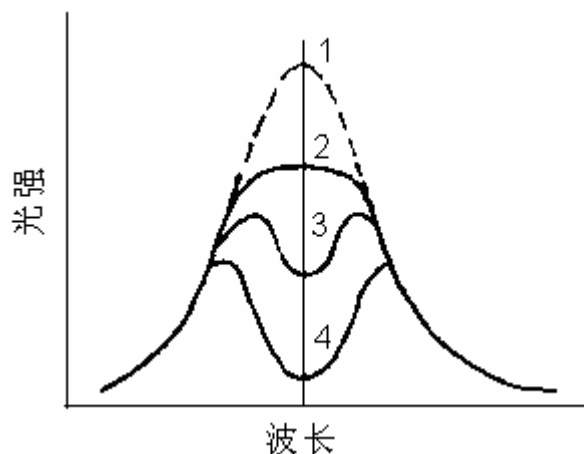


图 2.10 谱线自吸收示意图

1—无自吸；2—有自吸；3—自蚀；4—严重自蚀

谱线自吸收现象的存在对光谱分析造成不利的影响，导致谱线强度不再随元素浓度的增加而增大，偏离线性关系，并降低测量的灵敏度。

2.4 激光与煤样相互作用机制的实验研究

2.4.1 煤样等离子产生、演化过程的实验研究

前面阐述了激光与固体样品相互作用后主要的过程机理，但由于对象的不同或实验条件的不同等因素，导致固体样品的各演化过程出现的程度会各不相同，因此需要开展相关的实验以进行研究和验证。

由于等离子体的产生和演化过程是一个持续时间很短的过程，通常为微秒量级，因此等离子体的各种机理过程的存在时间也较短。对这些机理进行分析，需要能够采集等离子体产生和演化过程中各时间段内的瞬态光谱信息。这对实验台架的采集和探测设备提出了较高的要求。而本论文中实验台架采用的是 ICCD 探测器，不仅能够探测一段波长范围内的光谱并且具有 2ns 的高时间分辨率，因而可以用来对等离子体产生和演化过程中的各种机理进行研究。

本文主要通过分析等离子体发射光在不同延迟时间下的时间分辨光谱，来研究煤样等离子体的产生、演化过程。具体做法是通过固定 ICCD 的采样门宽为 10ns，并改变延迟时间采集等离子体的发射光。延迟时间表示光谱采样起始点与激光脉冲起始点之间的时间间隔，采样门宽表示光谱采样起始点与采样终止点之间的时间间隔，它们的示意图如图 2.12 所示。

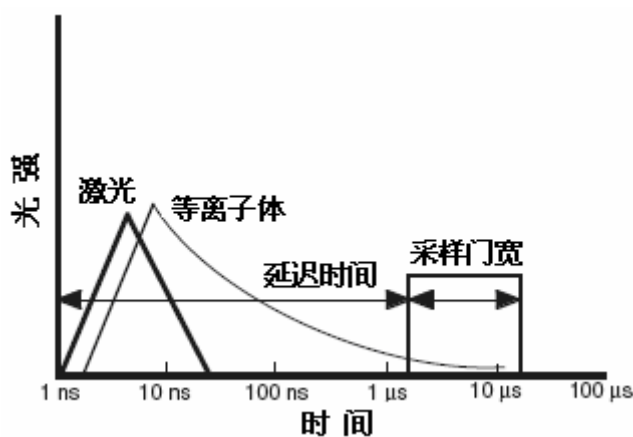


图 2.12 延迟时间和采样门宽示意图

为了保证激光与煤样作用的时间和 ICCD 光谱采集的时间同步,在实验之前先采用 532nm 波长的激光(该波长激光可被 ICCD 采集到)进行调节。通过调整 DG535 中 ICCD 触发信号的时间,以保证 ICCD 延迟时间为 0ns 时刚好采集到 532nm 的激光,即保证此时激光刚与煤样相互作用。

本实验采用的 1064nm 波长激光的脉冲宽度约为 10ns。聚焦点处的激光能量在 $10^{10}\text{W}/\text{cm}^2$ 以上,激光聚焦到煤样表面的瞬间,煤样通过吸收激光能量,并在煤样内部发生分子间的碰撞,将激光能量转化为煤样表面温度的升高。

如果激光的脉冲宽度为 μs 级别以上或者样品聚焦点处的激光功率密度小于 $10^6\text{W}/\text{cm}^2$,激光与样品作用过程中样品的气化现象占主要地位^[112]。而由于本实验中激光脉冲宽度为 10ns 且激光功率密度较大,在激光与煤样作用时,煤样表面的温度很快超过其气化温度。相对于脉冲激光持续的时间,煤样气化所需的时间要长的多,因而初期气化现象并不占主要地位。在煤样聚焦点处表面物质开始气化之前,聚焦点处内部物质也达到了气化温度。由于内部物质的压强和温度都超过了其阈值,会导致煤样表面爆发。激光通过进一步加热飞离煤样表面的粒子,在 ns 量级时间内形成等离子体。等离子体温度通常会超过 10^4K ,并通过等离子体与煤样的相互作用将热量传递给煤样。

由于碳是煤中最主要的元素,因此选择 C I 247.9nm 为分析谱线来对煤样等离子体演化过程进行研究。图 2.13、图 2.14 和图 2.15 所示的是煤样等离子体在不同延迟时间下 247-249nm 波段内的光谱图。选择该波段是因为它包含了谱线 C I 247.9nm。

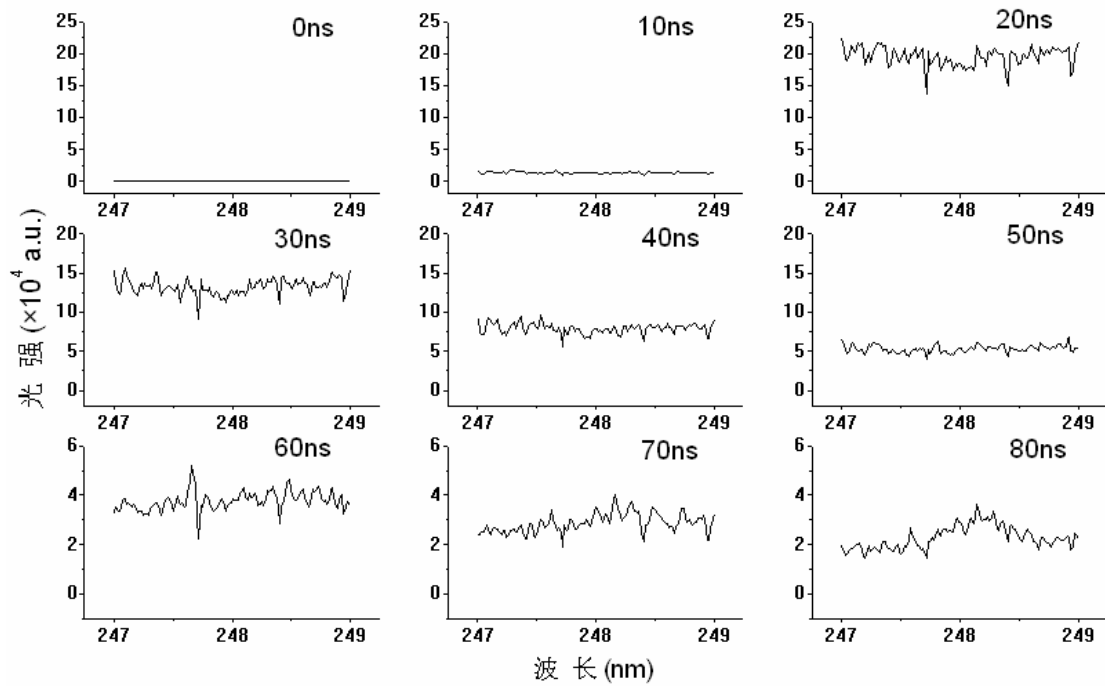


图 2.13 延时 0-80ns 煤样等离子体 247-279nm 的时间分辨谱线

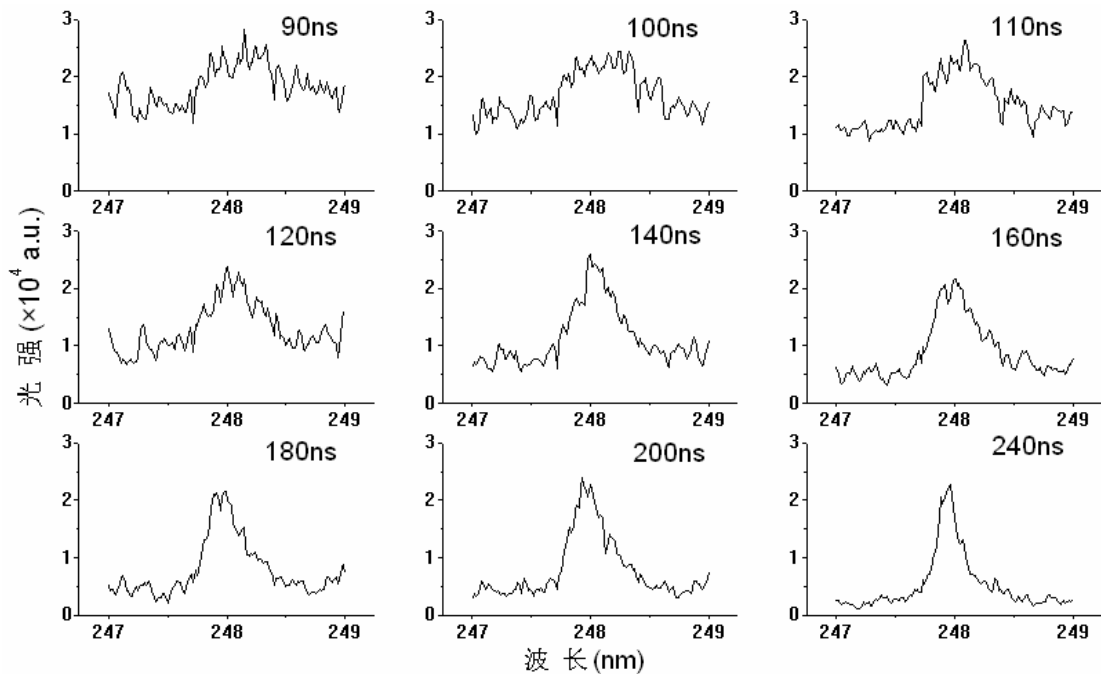


图 2.14 延时 90-240ns 煤样等离子体 247-279nm 的时间分辨谱线

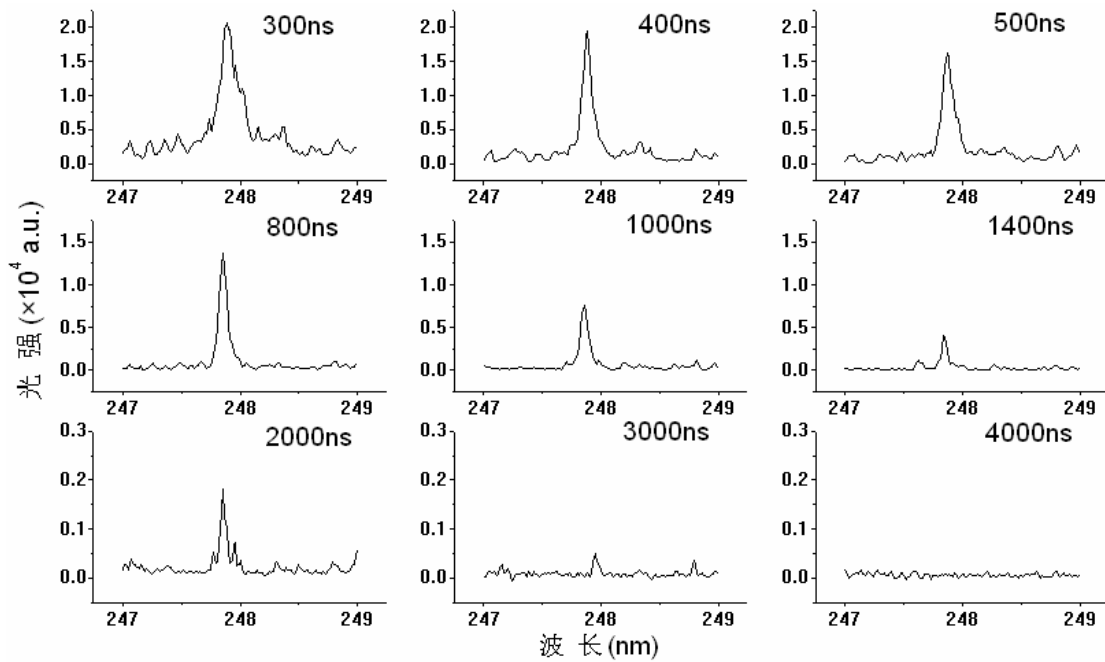


图 2.15 延时 300-4000ns 煤样等离子体 247-279nm 的时间分辨谱线

从图 2.13 可以看出，在激光与煤样相互作用 10ns 时间内，等离子体就已经产生并开始发射出连续光谱。此后激光会与等离子体相互作用，把能量传递给等离子体。在延时 20ns 时，连续光谱达到最大值，其后开始迅速衰减。图 2.16 所示的是不含原子（离子）谱线的波长 245.0nm 处光谱强度随延迟时间的变化规律。可以看出，当延迟时间约 200ns 以后，连续谱线的强度降低到较低水平，衰减了 100 倍左右。

当延时约为 90ns 时，C 原子谱线开始从连续光谱中分立出来。随着延时的增加，C 原子谱线的轮廓越来越清晰，其强度相对于连续谱线呈增强趋势，并逐渐占据主导地位。当延时约 300ns 以后，C 原子谱线强度开始衰减。当延时 3000ns 时，C 原子谱线虽然仍未消失，但其强度已经降到较低水平。

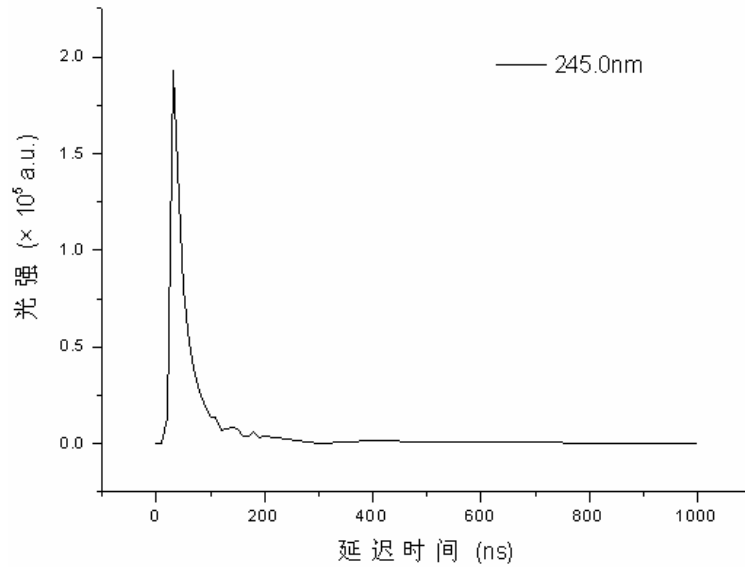
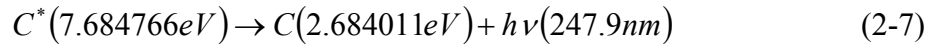


图 2.16 连续光谱的时间演化曲线

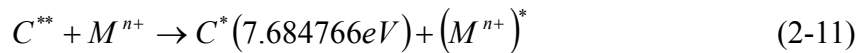
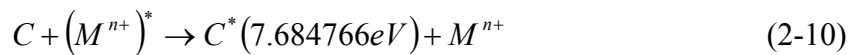
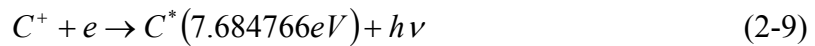
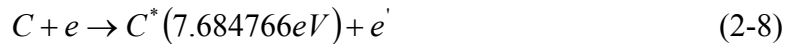
C 元素原子谱线 247.9nm 的产生机理如式(2-7)所示。



式中，“*”表示跃迁的高能级激发态。

等离子体产生和演化过程中，由于其内部发生韧致辐射、复合辐射和粒子间碰撞等一系列复杂的能量交换过程，C 的激发态 7.684766eV 上出现了粒子布居，因此开始发生如式(2-7)的能级跃迁，发射出波长 247.9nm 的原子谱线，并叠加在连续背景谱线上。

C 原子激发态 7.684766eV 的形成机理如式(2-8)~(2-13)所示。



式中，M 表示 C、H、O、N 等元素及团簇，n=0、1、2……分别表示原子、一级电离离子、二级电离离子……，e' 表示能量发生变化后的自由电子，“**”表示 C 原

子的比 7.684766eV 更高阶的激发态。

式(2-8)代表自由电子与原子或离子碰撞产生的韧致辐射，式(2-9)代表自由电子与 C 离子复合产生的复合辐射，式(2-10)和式(2-11)代表 C 粒子和其它粒子间的碰撞作用，式(2-12)代表更高阶的激发态跃迁到激发态 7.684766eV ，式(2-13)代表低能态的 C 原子吸收 247.9nm 波长的光子跃迁到激发态 7.684766eV 。

在等离子体演化过程的初期，由于内部的自由电子和离子的密度很高，式(2-8)和(2-9)所代表的韧致辐射和复合辐射是激发态 7.684766eV 上粒子布居的主要过程。通过图 2.14 还可以看出，在延时 200ns 之前谱线 C I 247.9nm 中心出现了向下凹的现象，这表明出现了明显的自吸收现象。等离子体外部边缘处于低能态的 C 原子吸收了等离子体内部发射的谱线 C I 247.9nm 的能量而产生能级跃迁，导致等离子体发射的 C I 247.9nm 谱线强度减小。这也说明在这段时间内式(2-13)所代表的低能态 2.684011eV 的 C 原子吸收 247.9nm 波长的光子跃迁到激发态 7.684766eV 过程也占据重要地位。

从图 2.14 和图 2.15 还可以看出，当 C 原子谱线从连续谱线中分立出来时，其谱线不是单波长的，而是有一定的波长范围，并且随着延时增加而发生变化。谱线强度按波长分布的形状，称为谱线的轮廓，如图 2.17 所示。谱线的波长一般是指谱线强度峰值 I_0 处的波长 λ_0 。谱线轮廓所覆盖的波长范围，就是谱线的宽度。但由于谱线轮廓的边缘很难确定，因而习惯上把谱线峰值强度一半($I_0/2$)处的宽度，即半宽度 $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ ，称为谱线宽度，简称线宽，用 FWHM (Full width at half maximum intensity) 表示。

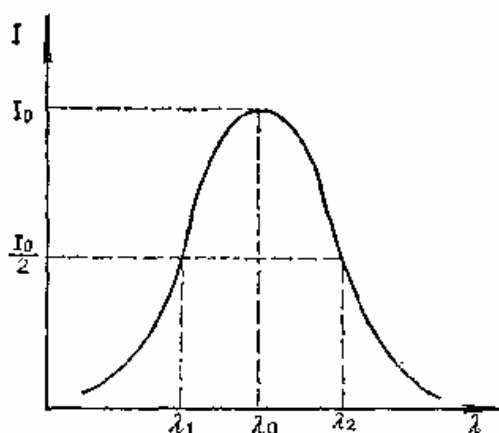


图 2.17 谱线的轮廓与宽度^[113]

等离子体的谱线宽度主要为 Stark 宽度、自然宽度、Doppler 宽度、范德华宽度和仪器宽度等，具体如下^[114]：

(1) Stark 宽度

由于辐射粒子与带电粒子（离子或电子）相互作用产生扰动而引起的谱线宽度。等离子体中通常有总密度的百分之一为带电粒子，因此通常是长程的库仑力占优势，Stark 效应就非常显著。

(2) 自然宽度

由于原子在激发态有一定的停留时间（寿命），激发态的能级又具有一定的宽度，因而谱线的波长具有一定的宽度。这个谱线宽度是原子所固有的，因而称为自然宽度。自然宽度是由自发发射造成谱线的宽度。在一般情况下，谱线的自然宽度约为 10^{-4}nm 。这个数值与其它原因引起的宽度相比是很小的，通常可以忽略。

(3) Doppler 宽度

等离子体中的粒子总是处于热运动的状态，所以发光的原子总是相对于观测仪器而运动的。这种相对运动所引起的宽度，称为 Doppler 宽度。Doppler 宽度的线型基本上是对称的 Gauss 线型。

(4) 范德华宽度

范德华宽度是由于一个激发原子与数密度为 N_a 的基态中性原子间的偶极相互作用而产生的谱线宽度。

(5) 仪器宽度

仪器宽度是由于光的衍射效应造成的。

虽然谱线的宽度形成机制有很多，但在高温、高密度的等离子体状态下如 Doppler 宽度、范德华宽度和自然宽度等可以忽略^[115]。谱线宽度主要来源于粒子间碰撞作用形成的 Stark 宽度。

图 2.18 所示的是延时为 200-1000ns 过程中谱线 C I 247.9nm 宽度的变化曲线。可以看出，在延时 200-400ns 内，谱线宽度较大，等离子体内部粒子间的碰撞剧烈。而从图 2.16 可以看出此延时时连续谱线的强度已降低到较低水平，由韧致辐射和复合辐射形成的激发态 7.684766eV 上粒子布居现象不明显。因此在该延时范围内式(2-10)和

(2-11)所代表的 C 粒子与其它粒子间的碰撞是形成 C 激发态 7.684766eV 上粒子布居的主要过程。

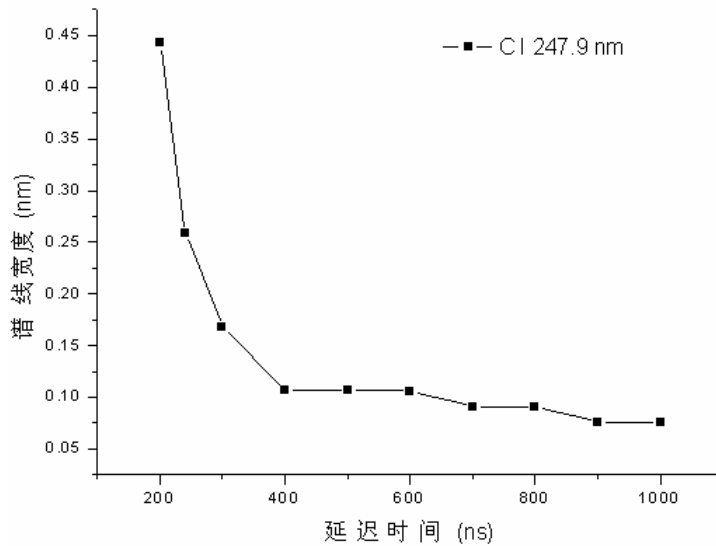


图 2.18 CI 247.9nm 谱线宽度随延迟时间的变化曲线

延时 400ns 以后,由于等离子体内自由电子的减少,粒子间碰撞作用减弱,式(2-12)所代表的 C 原子更高阶的激发态跃迁到激发态 7.684766eV 成为该能级粒子布居的主要过程。

在煤样等离子体的演化过程中,C 原子激发态 7.684766eV 上的粒子布居数一直在发生变化。等离子体内部通过式(2-8)~(2-13)式的能量交换来形成该激发态的粒子布居,但又通过碰撞和辐射过程来消耗该激发态粒子。在等离子体辐射初期,该激发态粒子布居的累积速度大于消耗速度,CI 247.9nm 谱线强度随延时的增加而上升。当延时约 300ns 时,该激发态粒子布居的累积速度和消耗速度差不多,谱线强度达到最大值。其后,累加速度小于消耗速度,谱线强度开始下降。如图 2.19 所示的是 CI 247.9nm 谱线强度随延时的变化曲线(扣除连续背景谱线后)。

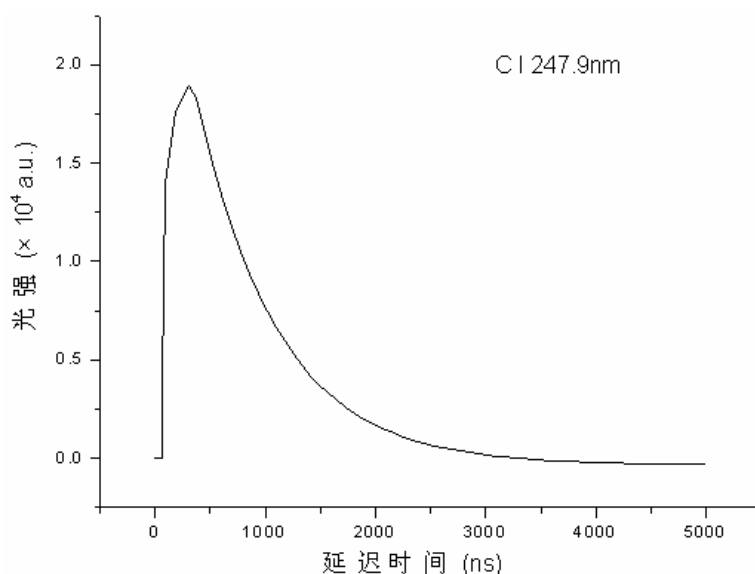


图 2.19 谱线 C I 247.9nm 强度随延时的变化曲线

2.4.2 煤样和其它样品的等离子体演化过程的比较

煤中最主要的元素为 C，其含量最高且对煤的燃烧特性影响最大。为了比较煤样和其它样品与激光作用过程是否存在区别，选择纯石墨 C 样品进行实验比较。同样，通过改变延迟时间并固定采样门宽为 10ns，得出了石墨等离子体在不同延迟时间下的光谱。

图 2.20 和图 2.21 给出了连续背景谱线 245.0nm 和原子谱线 C I 247.9nm 的时间演化曲线，以详细比较两种样品的谱线变化规律的区别。

由图 2.20 可以看出，神华煤的等离子体的连续背景谱线的强度比石墨的大。石墨中 C 元素含量为 99% 以上，其它元素含量很低。相对于石墨而言，煤样中含有较多的 Si、Al、Mg、Ca 等元素，这些元素比 C 元素容易电离，产生的自由电子和离子较多，通过自由电子和原子（离子）碰撞产生的韧致辐射、自由电子和离子复合产生的复合辐射较多，因而煤样的连续背景谱线强度也相应比石墨的连续背景谱线强度大。

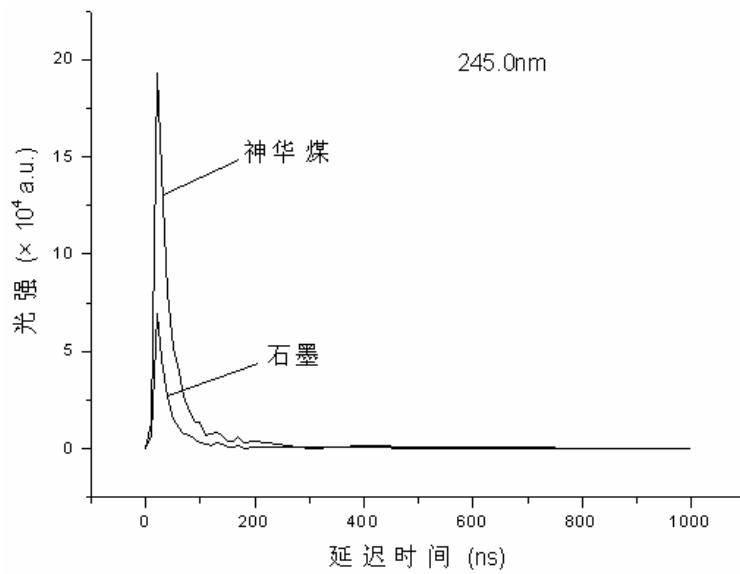


图 2.20 神华煤和石墨的连续光谱强度的时间演化曲线

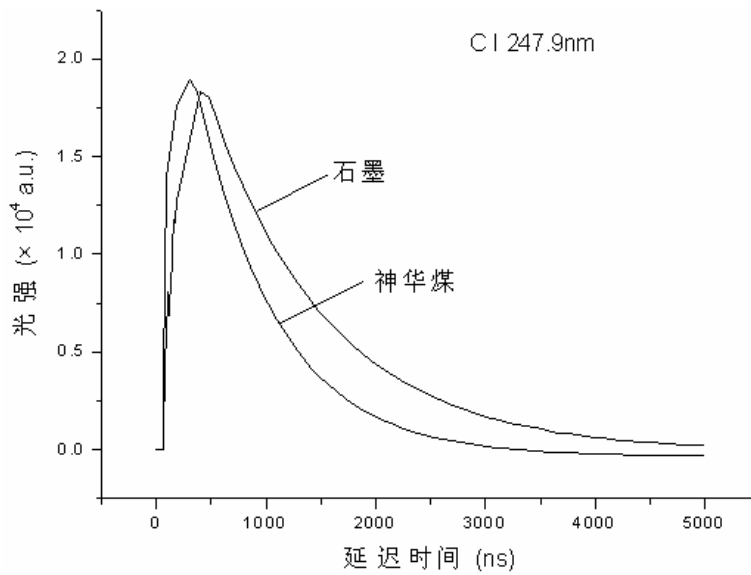


图 2.21 神华煤和石墨的原子光谱强度的时间演化曲线

从图 2.21 可以看出，两种样品中谱线 C I 247.9nm 的时间演化过程存在差异。在延时 400ns 之前，C 原子谱线主要是通过韧致辐射、复合辐射以及辐射粒子与带电粒子碰撞来形成 C 原子激发态 7.684766eV 上的粒子布居，进而通过能级跃迁来发射原子谱线 C I 247.9nm，而石墨的自由电子和离子比煤样中的少，C 原子激发态 7.684766eV 上的粒子布居比煤样的少，因而其谱线 C I 247.9nm 的强度比煤样的小。

如前所述，当延时 400ns 以后，由于自由电子的迅速减少 C 原子高阶的激发态跃迁到激发态 7.684766eV 成为该能级粒子布居的主要过程。由于石墨中 C 含量比煤样中的高，其高阶的激发态上的 C 粒子比煤样的多，因而石墨中通过高阶的激发态跃迁形成的 C 原子激发态 7.684766eV 上的粒子布居比煤样的多，发射的谱线 C I 247.9nm 的强度比煤样中的大。

为了深入分析煤样特性对其等离子体特性的影响，采用 ICCD 拍照功能分别对不同延时下煤样和金属铜的等离子体进行了拍照（采样门宽为 20ns），其结果分别如图 2.22 和图 2.23 所示。通过比较可以明显看出，当延时为 3 μ s 时，金属铜等离子体的发射光很弱且体积很小。而煤样的等离子体图则显示出了不同之处，当延时为 3 μ s 以后，开始出现了如火焰形状般的发光体。如前所述，激光与煤样作用产生约 10ns 就会产生等离子体，在此期间煤样的气化处于次要地位。其后时间内等离子体与煤样相互作用，由于等离子体温度高达 10⁴K，会将能量传递给煤样。当延时约为 3 μ s，谱线强度已经下降到较低水平，煤样等离子体能级跃迁产生的谱线发射已经基本结束。而此时煤样的气化开始逐渐占据主要地位，由于挥发分中含有各种碳氢化合物、一氧化碳、硫化氢等可燃性气体，这些气体在高温下会燃烧产生火焰并一直维持，在延时 100 μ s 时仍然存在。

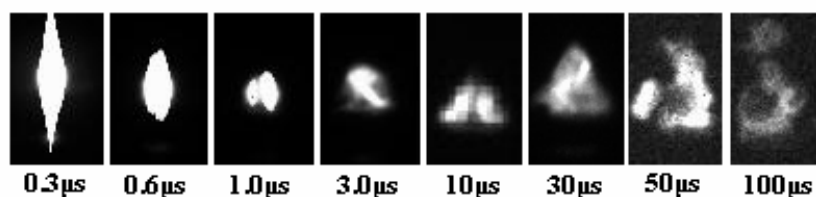


图 2.22 不同延时下拍摄的煤样等离子体图^[101]

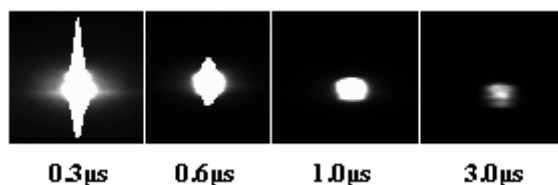


图 2.23 不同延时下拍摄的金屬銅等离子体图

此外，煤样和石墨的光谱图 380~390nm 波段之间中均出现了带状 CN 谱（如图 2.11 煤样的光谱图中所示），而金属铜样品的光谱图中则未出现该带状谱。这是煤（石墨）中的 C 元素和煤中或者环境大气中的 N 元素作用形成的，其作用过程机理如式 (2-14)所示^[116]。



2.5 本章小结

采用 Nd:YAG 激光器、中阶梯光栅光谱仪、ICCD、DG535 延时脉冲信号发生器和分频装置等设备组建了一套 LIBS 实验系统，以保证煤样 LIBS 实验的顺利开展。选用代表性的神华煤为对象进行实验得出了其光谱图，查询 NIST 数据库并根据谱线标定原则，实现了煤样中 C、H、O、N、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Na、K 等十几种主要元素谱线的定性分析。在分析了现有的激光与固体样品相互作用机制上，针对煤样这个复杂对象开展了实验，研究激光与煤样相互作用的机制。开展了时间分辨光谱实验，并得出了煤中最主要元素 C 的谱线的时间演化曲线以及影响 LIBS 测量的连续背景谱线的时间演化曲线，探讨了煤样等离子体从产生到湮灭整个过程中的谱线的形成机制。将煤样和其它样品（石墨、金属铜）与激光的作用过程进行了比较，分析等离子体演化机制的不同，并从中发现煤样挥发分对其等离子体演化过程的影响。本章的研究为煤样的激光诱导击穿光谱测量提供了理论基础。

3 煤中多元素同时测量的优化研究

如前所述,煤中主要的元素就包括主量元素 C、H、O、N、S 和次量元素 Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Na、K 共 13 种。主量元素直接影响锅炉设备的燃烧效率且与环境污染相关联,而次量元素则与锅炉设备的积灰、结渣等密切相关。对煤样中的这十几种元素进行同时、快速测量的意义重大。将 LIBS 技术应用到燃煤领域,对煤样进行元素分析,其中一个重要原因是由于该技术具有多元素同时、快速测量的能力。元素性质的不同,其激发、电离的难易程度存在区别,因而不同元素的谱线特性可能存在差异。即使对于同一元素,可能存在两条以上的谱线,由于谱线形成过程中能级跃迁的不同导致其特性存在差异。因此,对于煤中不同的元素,能否采用相同的技术参数进行优化测量,以得到较好的测量精度,需要通过开展相应的实验来验证。技术参数对 LIBS 测量结果的影响较大,针对某些对象如金属、土壤、液体等,国内外学者对延迟时间、激光能量、透镜焦平面位置等参数开展了研究^[46,55]。Wallis 等^[90]通过比较不同延迟时间下煤样的光谱图来选择合适的 spectra 采集时间参数。但由于 LIBS 技术在燃煤领域的研究开展的较少,目前专门针对煤样的多元素同时测量开展参数优化的研究还很不深入和系统。本章首先对煤样中待测元素的特性进行分析和比较,然后针对相关参数开展实验研究,以选择较优的参数对煤样进行测量,提高测量的精密度,为 LIBS 煤质多元素同时优化测量提供依据。

3.1 元素激发、电离特性对等离子体特性的影响研究

3.1.1 元素激发、电离的难易与其在元素周期表中位置的关系

元素激发、电离的难易程度,与它们在元素周期表中的位置有关^[9,117]:

同一周期的元素,随着原子序数的增加,外层价电子数也逐渐增加,第一激发电位和电离电位也越高,激发和电离越来越困难,光谱越来越复杂,第一共振线的波长越来越短。

同一族的元素,由于价电子数相同而具有相同的光谱多重性,并且随着原子序数

华中科技大学博士学位论文

的增加，原子半径增大，原子核对最外层价电子的吸引力减弱，第一激发电位和电离电位越低，激发和电离越来越容易，第一共振线的波长越大。

因此，元素周期表左下角的元素，第一激发电位和电离电位最低；元素周期表右上角的元素，第一激发电位和电离电位最高。根据第一激发电位和电离电位，可在元素周期表中大致地划分出易激发元素、中等激发元素和难激发元素，见表 3.1 所示。

从表 3.1 可以看出，主量元素 C、H、O 和 N 在表中处于深灰背景区域，这说明这几种元素都是难激发和电离的元素，需要吸收较多的能量才能被激发和电离。Si、Fe、Mg 和 Ti 元素处于浅灰色背景区域，属于中等激发和电离的元素。Ca、Al、Na 和 K 元素则处于白色背景区域，属于容易激发和电离的元素。

表 3.1 元素激发、电离的难易与元素周期表的关系
(白色背景区域为易激发易电离元素，浅灰背景区域为中等激发中等电离元素，深灰背景区域代表难激发难电离元素)

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac-Lr																

表 3.2 给出了煤中待测元素的第一电离电位。可以明显看出，C、H、O 和 N 元素的电离电位大于 11eV，Si、Fe、Mg 和 Ti 元素的电离电位约为 7~8eV，Ca、Al、Na 和 K 元素的电离电位约为 4~6eV。电离电位越高，元素越难电离。该结果与表 3.1 元素周期表中激发和电离难易程度结果相一致。

表 3.2 元素的第一电离电位 (eV)

元素	电离电位	元素	电离电位	元素	电离电位
C	11.26	Si	8.15	Ca	6.11
H	13.60	Fe	7.87	Al	5.98
O	13.62	Mg	7.64	Na	5.14
N	14.53	Ti	6.82	K	4.34

3.1.2 元素激发、电离特性对等离子体特性的影响

3.1.2.1 等离子体的特性

等离子体是由大量的自由电子、离子和中性原子组成，且在整体上表现为近似电中性的电离气体。它与物质三态（固态、液态和气态）一样，是物质存在的另外一种聚集态，所以又把等离子体称为物质的第四态，或等离子态。在等离子体内部，电子脱离了原子的束缚，能够完全自由地运动。失去一部分电子的原子就成为离子，且带有正电荷。只要外界提供足够的能量，任何中性粒子组成的普通气体的温度上升到足够高时就可以变成等离子体。对同一种物质来说，处于等离子态时的温度要比处于固态、液态和气态时的温度高。

(1) 谱线强度^[118]

等离子体中有离子、电子和未电离的中性粒子，其中正负电荷密度相等，整体上呈电中性。一般情况下，原子处于基态，通过电致激发、热致激发或者光致激发等作用，原子获得能量，外层电子从基态跃迁到较高能态变为激发态。处于激发态的粒子是不稳定的，大约经过 10^{-8} s 时间，外层电子就从高能级向低能级或基态跃迁，能量以电磁辐射的形式发射出去，产生发射光谱。原子中某一外层电子由基态激发到高能级所需的能量称为激发电位（或能级能量）。

离子的外层电子跃迁时发射的谱线称为离子线，每条离子线也有其相应的激发电位。这些离子线激发电位的大小与电离电位无关。

在等离子体处于局部热力学平衡条件下，某元素的原子或者离子的激发也处于平衡状态，即分配在各激发态和基态的粒子数符合麦克斯韦—波尔兹曼分布定律，即：

$$\frac{N_k}{N_0} = \frac{g_k}{g_0} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (3-1)$$

式中， N_k ——单位体积内处于第 k 个激发态的粒子数；

N_0 ——单位体积内处于基态的粒子数；

g_k —— k 激发态的简并度；

g_0 ——基态的简并度；

E_k ——由基态激发到 k 激发态所需的能量；

华中科技大学博士学位论文

k ——波尔兹曼常数;

T ——等离子体温度。

由于原子在激发时可能被激发到不同的高能级,又可能以不同形式跃迁到不同低能级,因而可以发射出很多不同波长的谱线。单位时间内电子在两个能级间发生跃迁可能性的大小称为跃迁几率。

在单位时间内由高能级 k 向低能级 i 跃迁的粒子数,与处于 k 能级的粒子数成正比,即:

$$\Delta N_{k \rightarrow i} = A_{ki} N_k \quad (3-2)$$

式中, A_{ki} —— k 能级向 i 能级跃迁的跃迁几率。

由 k 能级向 i 能级发射光子的能量为

$$E_k - E_i = h\nu_{ki} \quad (3-3)$$

式中, E_k ——由基态激发到 k 激发态所需的能量;

E_i ——由基态激发到 i 激发态所需的能量;

h ——普朗克常数;

ν_{ki} ——发射谱线的频率。

在单位时间内发射辐射的总能量,即谱线强度 I_{ki} 等于单位时间内由 k 能级向 i 能级发射的光子数乘以辐射光子的能量,即

$$I_{ki} = A_{ki} N_k h\nu_{ki} \quad (3-4)$$

将式(3-1)代入式(3-4),则有

$$I_{ki} = N_0 \frac{g_k}{g_0} A_{ki} h\nu_{ki} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (3-5)$$

由(3-5)式可以看出,影响发射谱线强度主要有以下几个因素:

①激发电位。谱线强度与激发电位是负指数关系。激发电位越高,谱线强度越小。这是因为随着激发电位的增大,处于该激发态的粒子数迅速减少。激发电位较低的谱线强度较大,而激发电位较高的谱线强度则较小。

②跃迁几率。谱线的跃迁几率一般都在 $10^6 \sim 10^9 \text{s}^{-1}$ 之间。原子处于激发态的时间越长,跃迁几率越小,产生的谱线强度较弱。

③简并度。谱线强度与激发态的简并度成正比。

④等离子体温度。谱线强度随等离子体温度的变化关系比较复杂，但总的来说谱线强度随等离子体温度增加而增大。

⑤粒子数密度。谱线强度与基态粒子数密度 N_0 成正比，但 N_0 是由元素浓度决定的。因此谱线强度应与元素浓度有一定关系，光谱定量分析就是根据这一关系而建立的。

等离子体中各元素的含量代表激光烧蚀前被测样品中元素的实际含量，这是应用 LIBS 技术测量的一个基本假设。在等离子体局部热平衡条件下，激发态能级的粒子布居数与中性原子或离子的总浓度有关。通过转换，式(3-5)可变为下式：

$$I_{ki} = N(T)A_{ki} \frac{g_k}{U(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (3-6)$$

式中， $N(T)$ ——发射原子的数密度；

$U(T)$ ——配分函数。

配分函数 $U(T)$ 通常由式(3-7)表示：

$$U(T) = \sum g_k \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (3-7)$$

在实际测量过程中，一般采集得到的是部分的等离子体信号，实验测定谱线强度可用式(3-8)所示：

$$\overline{I}_{ki} = FC_s A_{ki} \frac{g_k}{U(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (3-8)$$

式中， \overline{I}_{ki} ——测量的谱线强度；

C_s ——发射谱线对应的原子含量；

F ——实验参数。

在实验过程中应稳定实验参数，以保证 F 是常数。式(3-8)中谱线强度 \overline{I}_{ki} 是 LIBS 测量结果，光谱学参数 A_{ki} 、 E_k 、 g_k 均可从原子光谱标准与技术数据库 (NIST) 中查出， F 、 C_s 、 T 从实验数据中测量得到，一旦等离子体温度确定，每条谱线对应的配分函数 $U(T)$ 便可计算得出。由式(3-8)可知，对于给定的原子发射谱线，只要实验条件理

想稳定，式右边只有 C_s 是变量，其他的参数均是常量，由此可以得出谱线强度与元素含量的定量关系，这就是利用 LIBS 技术进行定量分析的理论依据。

(2) 等离子体温度

等离子体温度是一个十分重要的特性参量。根据热力学的相关理论，当物质处于热平衡状态时，才能用一个确定的温度来描述。而等离子体的热平衡状态的建立，则是与其温度、粒子密度、电离程度以及外界电磁场等因素有关，因此等离子体处于热平衡状态有一定的难度。因而，采用等离子体温度来描述等离子体特性存在一些困难。

当等离子体内部的电子密度比较高的时候，其内部则可能出现局部热平衡状态。等离子体内部出现局部热平衡状态的原因是由于电子质量和离子质量差别较大，电子和离子之间的相互碰撞可认为是完全弹性碰撞，因而碰撞中不容易传递能量。

当等离子体内部的电离程度较高时，等离子体内部粒子间的碰撞迅速增加。而粒子之间的平均距离变小，导致静电相互作用越来越明显，等离子体内部的电子、离子和原子等成分之间达到了热平衡，这时等离子体就可以采用一个统一的温度来描述。即在等离子体内部建立了热平衡的条件下，才能用等离子体温度这个参量来描述等离子体的特性。

在等离子体诊断中，求解等离子体温度的方法通常为：先假设等离子体处于局部热平衡状态，然后通过相应的方法计算得出等离子体温度，最后采用电子密度来验证等离子体是处于局部热平衡状态的。

等离子体温度通常可以由以下两种方法进行计算。

① 比值法^[10, 107]

在等离子体处于局部热平衡的情况下，属于相同元素的两条谱线 λ_1 和 λ_2 的强度关系可以表示为式(3-9)：

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2 U_2 n_1}{A_2 g_2 \lambda_1 U_1 n_2} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) \quad (3-9)$$

式中，下标 1、2 分别表示第一条和第二条谱线， E_1 和 E_2 为谱线的上能级能量值， I_1 和 I_2 为谱线强度， A_1 、 A_2 为谱线的跃迁几率， g_1 、 g_2 为能级 E_1 和 E_2 的简并度。 U_1 和 U_2 为其配分函数， n_1 和 n_2 为两条谱线的基态粒子数密度，如果两条谱线属于同一

电离级次，那么它们就分别相等。在这样的情况下，可以得到式(3-10)：

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) \quad (3-10)$$

其中， I_1 和 I_2 是实验测量值， A_1 、 A_2 、 g_1 、 g_2 、 λ_1 、 λ_2 、 E_1 、 E_2 可以从 NIST 数据库上查到， k 为波尔兹曼常数。因此，只要得出两条谱线的强度之比，就可以根据式(3-10)得出等离子体温度。对式(3-2)进一步变换可以得到等离子体温度的表达式(3-11)：

$$T = \frac{E_2 - E_1}{k \ln \frac{I_1 A_2 g_2 \lambda_1}{I_2 A_1 g_1 \lambda_2}} \quad (3-11)$$

比值法比较简单，只需要通过两条谱线强度的比值即可计算出等离子体温度，但该方法误差较大，且与谱线的选择密切相关。选取多条谱线计算等离子体温度，可在一定程度上减小误差，这就是 Boltzmann 平面法。

② Boltzmann 平面法^[10, 40]

采用 Boltzmann 平面法计算等离子体温度，通常采用下式：

$$\ln\left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right) = -\frac{E_k}{kT} + \ln\left(\frac{hc N(T)}{4\pi U(T)}\right) \quad (3-12)$$

由于式(3-12)中 c 、 h 均是常数，对等离子体温度的计算结果没有影响，因而通常将(3-12)式简化成(3-13)式。

$$\ln\left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right) = -\frac{E_k}{kT} + \ln\left(\frac{N(T)}{U(T)}\right) \quad (3-13)$$

选用同一元素的几条谱线，以它们的上能级能量值 E_k 为横坐标，以 $\ln\left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right)$ 值为纵坐标，即能作出一个 Boltzmann 平面图，通过曲线的斜率 $-\frac{1}{kT}$ 就能计算出等离子体温度。

如果几条谱线属于同一个电离级次，例如都是原子或一级电离离子谱线等，此时

总粒子数密度 $N(T)$ 和配分函数 $U(T)$ 相同, 因而 $Ln\left(\frac{N(T)}{U(T)}\right)$ 都是常数, 可以用(3-13)式计算等离子体温度。反之, 若几条谱线不是同一电离级次, 如选用的谱线既有原子谱线又有离子谱线, 其总粒子数密度 $N(T)$ 和配分函数 $U(T)$ 不相等, 并且 E_k 不是在同一标准下的激发能量值, 如一级电离离子和原子激发能之间相差一个电离电位值, 因此不能用(3-13)式来计算等离子体温度。

(2) 电子密度

等离子体电子密度表示单位体积中所含电子数的多少, 一般用 N_e 表示电子密度。电子密度是描述等离子体环境及证明其热平衡状态的一个至关重要的参数^[75]。上述等离子体温度的计算均是建立在等离子体处于局部热平衡状态的假设条件下的, 是电子密度足够大的情况下才成立的, 因而需要计算出电子密度对局部热平衡状态是否成立进行验证。

电子密度通常可以通过发射谱线的 Stark 展宽来计算。如前所述, 谱线的展宽机制有很多, 如仪器展宽、多普勒展宽、范德华展宽和自然展宽等, 但是在高温、高密度的等离子体状态下可以忽略^[115]。中性原子和一次离子、非类氢离子的孤立谱线的 Stark 展宽主要是由电子引起的。因此, 这些谱线的宽度可以由电子碰撞近似计算出来, 再由较次要的准静态离子展宽对它加以修正。

谱线的半高全宽 $\Delta\lambda_{1/2}$ 与电子密度之间的关系可由式(3-14)给出^[41]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5\alpha\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4}\left(1 - \frac{3}{4}N_D^{-1/3}\right)w\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \text{ \AA} \quad (3-14)$$

该公式适用于中性原子。若用于一次电离离子, 只需将系数 3/4 换成 1.2 即可。式(3-14)中第一项来自电子展宽, 第二项来自离子展宽修正。 w 是电子碰撞参数, α 是离子碰撞参数, 两者均与电子温度有关, 是电子温度的慢变化函数。 N_e 是电子密度, 单位为 cm^{-3} 。 N_D 是 Debye 球内的粒子数, 通过式(3-15)给出。

$$N_D = 1.72 \times 10^9 \frac{T^{3/2}(\text{eV})}{(N_e)^{1/2}(\text{cm})} \quad (3-15)$$

由于第二项离子展宽的贡献较小, $\Delta\lambda_{1/2}$ 几乎随电子密度线性变化。通常其所占的比例很小, 可以忽略不计, 因此(3-15)式可简化为:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w \frac{N_e}{10^{16}} \quad (3-16)$$

由(3-16)式可知, 只要通过实验测量等离子体中谱线的 Stark 展宽, 就可以计算等离子体的电子密度。 $\Delta\lambda_{1/2}$ 通过计算谱线的半峰全宽得出, w 通过查表^[119]得出。

在局部热平衡状态下, 电子密度必须要足够大, 对等离子体局部热平衡的验证通常采用式(3-17)进行^[41]。

$$N_e(\text{cm}^{-3}) \geq 1.6 \times 10^{12} [T(\text{K})]^{1/2} [\Delta E(\text{eV})]^3 \quad (3-17)$$

式中, ΔE 代表在求取等离子体温度中选用谱线的最大的上下能级能量差。

3.1.2.2 实验方法

如上所述, 等离子体中包含了大量的电子和离子, 通常电子密度与中性原子密度的比值超过了 0.001 才开始出现击穿产生等离子体。而不同的元素的激发、电离的难易程度存在区别, 这对产生的等离子体的特性是否有影响, 需要进行研究。

为了分析元素激发、电离特性对等离子体特性的影响, 选用一种难激发、电离的 C 元素和一种容易激发、电离的 Ca 元素为分析对象。选择化学试剂石墨 C 和 CaCO_3 为对象, 按照不同的比例配比样品, 配成 C 元素和 Ca 元素浓度不同的混合物样品进行实验。每个混合物经过碾磨和摇匀之后, 由压片机进行压片。配制得到的样品中 Ca 元素的质量浓度分别为 0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1%、2%和 5%。技术参数选择为激光波长 1064nm, 激光能量 30mJ, ICCD 增益 100, 累加 50 个光谱, 重复实验 5 次。

3.1.2.3 实验结果和分析

先假设该实验中等离子体处于局部热平衡状态, 在此假设下可以通过 Boltzmann 平面图来计算等离子体温度。如前所述, 在局部热平衡条件下等离子体内部采用同一温度来表征, 即等离子体内部的温度可以认为是相同的, 因而通过选用其中一种元素来估算等离子体温度即可。

通过对该样品进行实验, 并对光谱图进行分析发现, 在光谱图中 C 元素只出现了一条较明显的原子谱线 C I 247.9nm, 而根据上面等离子体温度计算方法的分析可知,

要计算等离子体温度至少需要同一元素两条以上的原子或离子谱线，因而无法对 C 元素采用 Boltzmann 平面图来计算等离子体温度。相反，光谱图中 Ca 元素的谱线较为丰富，能够满足使用 Boltzmann 平面图计算等离子体温度的条件，因而选择 Ca 元素的谱线来计算等离子体温度。

选用 Ca 元素的四条一级电离离子谱线 Ca II 315.9nm、Ca II 317.9nm、Ca II 393.4nm 和 Ca II 396.9nm 计算等离子体温度，因为这几条谱线较为明显、稳定且干扰小。通过查询 NIST 数据库，可以得出这几条谱线的相关物理谱线参数，如表 3.3 所示。

表 3.3 Ca 元素谱线的物理参数

谱线	跃迁几率 (10^8 s^{-1})	上能级能量 (eV)	下能级能量 (eV)	上能级简并度	下能级简并度
Ca II 315.9nm	3.1	7.047168	3.123349	4	2
Ca II 317.9nm	3.6	7.049550	3.150984	6	4
Ca II 393.4nm	1.47	3.150984	0	4	2
Ca II 396.9nm	1.4	3.123349	0	2	2

在延迟时间 0.5 μs ，门宽 1.0 μs 的实验条件下，利用这四条 Ca 离子发射谱线得到的 0.05%Ca 浓度样品的 Boltzmann 平面图如图 3.1 所示。

为了分析等离子体温度与 Ca 元素浓度的关系，在本实验中分别选用了四个延迟时间（分别为 0.2 μs 、0.5 μs 、1.0 μs 、2.0 μs ），而采样门宽选为 1.0 μs 。通过 Boltzmann 平面法计算等离子体温度，得出了含 Ca 元素浓度不同的样品的等离子体温度的变化曲线，如图 3.2 所示。

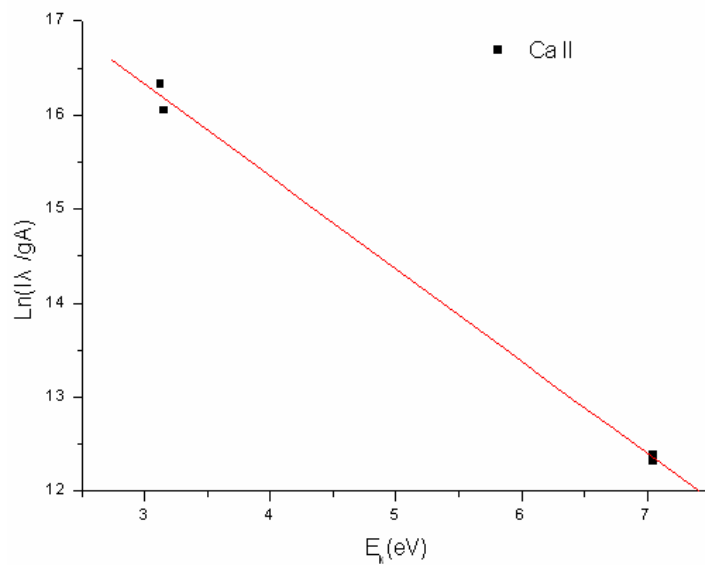


图 3.1 延时 0.5 μ s、门宽 1.0 μ s 下 Ca II 的 Boltzmann 平面图

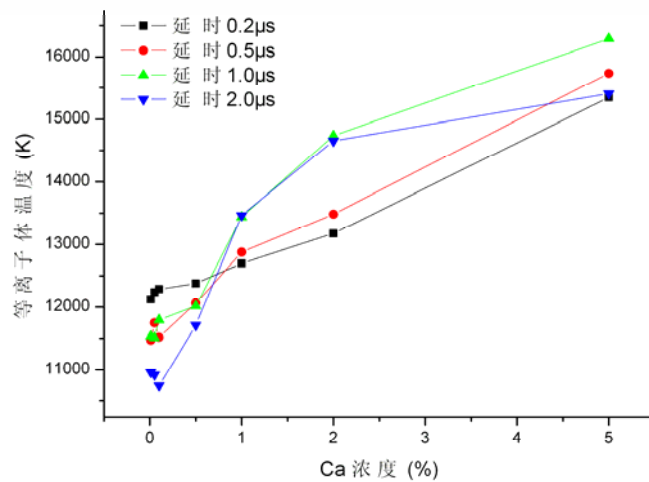


图 3.2 等离子体温度与 Ca 浓度的变化关系曲线

对图 3.2 进行分析可以得出：① Ca 元素浓度与等离子体温度之间存在关联。在四个不同延迟时间下，随着 Ca 元素浓度的增加，等离子体温度均呈现增大的趋势。在 Ca 元素浓度小于 0.5% 时，随着元素浓度增加，等离子体温度增加较少。而在 Ca 元素浓度大于 0.5% 时，等离子体温度增加较快。② 不同 Ca 元素浓度样品，等离子体温度出现较大值的时间不同。在 Ca 元素浓度为小于 0.5% 的较低浓度时，延时为 0.2 μ s

等离子体温度就已经达到最大值，其后随延时的增加呈衰减的趋势；而在 Ca 元素浓度大于 1% 时，当延时从 $0.2\mu\text{s}$ 增加到 $1.0\mu\text{s}$ ，等离子体温度增大，并在延时 $1.0\mu\text{s}$ 时达到最大值，其后等离子体温度衰减。

总的来说，Ca 元素浓度越大，等离子体温度越高。这主要是由于 Ca 元素的电离电位比 C 元素电离电位低引起的。在其它实验条件相同的情况下，样品基体的整体电离电位低，那么就更容易激发和电离，产生自由电子，自由电子吸收足够的能量后又去轰击原子，原子电离产生一些新的自由电子，而这些电子加速后也会使原子继续电离，自由电子吸收的能量大，等离子体温度也相应较高。

等离子体温度这个参数是在假定等离子体处于局部热平衡状态的条件得出的，需要采用式 (3-17) 对该假设进行验证。

以延迟时间为 $0.5\mu\text{s}$ 、采样门宽 $1.0\mu\text{s}$ ，Ca 元素质量浓度为 0.01% 的样品的实验结果为例，其等离子体温度为 11473K，谱线 393.4nm 半峰全宽约 1.2\AA ，根据电子密度计算公式以及查找电子碰撞参数 w ，并通过计算可以得出电子密度为 $2.8 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。其它延时和浓度下各 Ca 元素谱线计算出来的电子密度也均为 10^{18}cm^{-3} 数量级。

在本实验中， ΔE 最大的是谱线 Ca 315.9nm ，其值为 3.923819eV 。通过计算，式 (3-17) 右边数值为 10^{16}cm^{-3} 数量级，比该式左边电子密度值小两个数量级。因此之前的假设成立，可以认为在整个实验中等离子体均是处于局部热平衡状态。

3.1.3 分析和讨论

将激光诱导击穿光谱技术应用到燃煤领域，并实现煤中主要元素的定量分析，其中的一个重要原因在于该技术具有多元素同时测量的优点。对煤中十几种元素进行同时测量有以下几个原因：①采用不同的仪器或不同的方法分别对单个元素进行测量，选用的不是同一份样品，导致测量结果的满意程度下降；②多元素同时测量能够缩短分析时间、提高生产效率。

但是，同时测量并不是简单分析就能够得出准确度较高的结果，在实际中也会存在一些困难。LIBS 技术是依据等离子体中各元素的发射谱线进行分析的，而通过上述研究可知，元素的激发、电离特性对样品的等离子体特性有明显的影响。元素电离电位低，容易激发和电离，对应的等离子体温度高，等离子体化程度高。对于煤样而

言，其主要元素就包括激发、电离特性差别较大的 C、H、O、N 和次量元素 Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Na、K 等十几种，其等离子体特性与这些元素及其含量都密切相关。而同时测量则应尽可能满足：采用同一实验仪器；对实验仪器设置相同的参数。若需要采用不同的仪器或选用不同的参数，一方面增加了测量的麻烦和系统的复杂性，另一方面会提高整个系统的价格。但实际上，仪器参数等因素会对各元素的测量造成影响，谱线的特性如灵敏度、精密度等与仪器参数之间存在相应的关系。如果不同谱线的关系曲线存在较大的差异，那么有可能对不同谱线难以选择相同的参数。

对这些元素同时测量可能会存在以下问题：

①等离子体的寿命较短，为微秒量级，各元素谱线从产生、演化到湮灭的过程也相应较短，它们演化过程的时间特性是否存在区别，能否对这些元素的谱线选用相同且较优的延迟时间和采样门宽进行同时测量。

②要得到重复性较好、精密度较高的测量结果，必须对影响 LIBS 测量的相关参数进行调整和优化。对于不同的元素谱线，它们的特性随参数的变化关系是否相同，能否对十几种元素的谱线选择相对较优的参数进行测量，并保证这些谱线都能得到精密度较高的结果。

针对这两个问题，下面将开展相应的实验研究进行分析和验证，以优化 LIBS 煤质的多元素同时测量。实验对象仍选择为神华煤。

3.2 谱线时间特性的实验研究

根据第二章中对等离子体时间演化过程的研究可知，等离子体存在的时间只有几微秒，并且在该过程中原子（离子）谱线和连续背景谱线均随时间变化，因此延迟时间和采样门宽的选择至关重要。由于连续背景谱线和其它暗噪声的干扰，不能从等离子体产生的起始时间开始采集，且不能将等离子体整个生命周期全部包括进去。

延迟时间的选择可能会造成如下影响：

①若从等离子体产生的起始时间即延迟时间为 0ns 时开始采集，由于连续背景谱线的强度要远大于原子（离子）谱线的强度，能代表元素特性的原子（离子）谱线则被淹没，无法开展 LIBS 测量。

②延迟时间大于 0ns 但若选择仍过小，一方面连续背景谱线强度还较大，也会淹没原子（离子）谱线，另一方面原子（离子）谱线的宽度较大，容易造成重叠干扰。

③若选择的延迟时间过大，原子（离子）谱线的强度较小，会对测量仪器的灵敏度提出更高的要求，同样会给测量带来不利影响。

采样门宽的选择会造成如下影响：

①选择的采样门宽过小，一方面会造成测量的波动性较大，另一方面会降低测量的灵敏度。

②选择的采样门宽过大，会将无光谱信号时的暗噪声包括进去，带来不必要的干扰。

由此可见，延迟时间和采样门宽的选择是十分重要且复杂的工作。尤其对于多元素同时测量，由于要兼顾到待测的所有元素，复杂性和工作量大大增加。采用 LIBS 技术实现煤质的多元素同时测量，不同元素的时间特性有可能会存在区别，有可能存在不同的元素谱线出现的时间不同步，导致无法选用合适的延迟时间和采样门宽进行同时测量，需要进行实验分析。下面将对不同元素谱线的时间特性进行比较分析，以为选择合适的延迟时间和采样门宽提供理论依据。

3.2.1 元素激发、电离特性对谱线时间特性的影响

由上一节的研究可知，煤中的这十几种元素的激发和电离特性存在较大区别。为了分析元素激发、电离特性对谱线时间特性的影响，选择激发、电离难易程度存在较大差异的 C、Mg、Si、Al 和 Ca 元素为对象开展实验研究。分析谱线分别选择为它们的原子谱线 C I 247.9nm、Mg I 285.2nm、Si I 288.2nm、Al I 309.3nm 和 Ca I 422.7nm。图 3.3 所示的是这五条谱线在延迟时间分别为 200ns、300ns、1000ns 和 2000ns 下的光谱图。

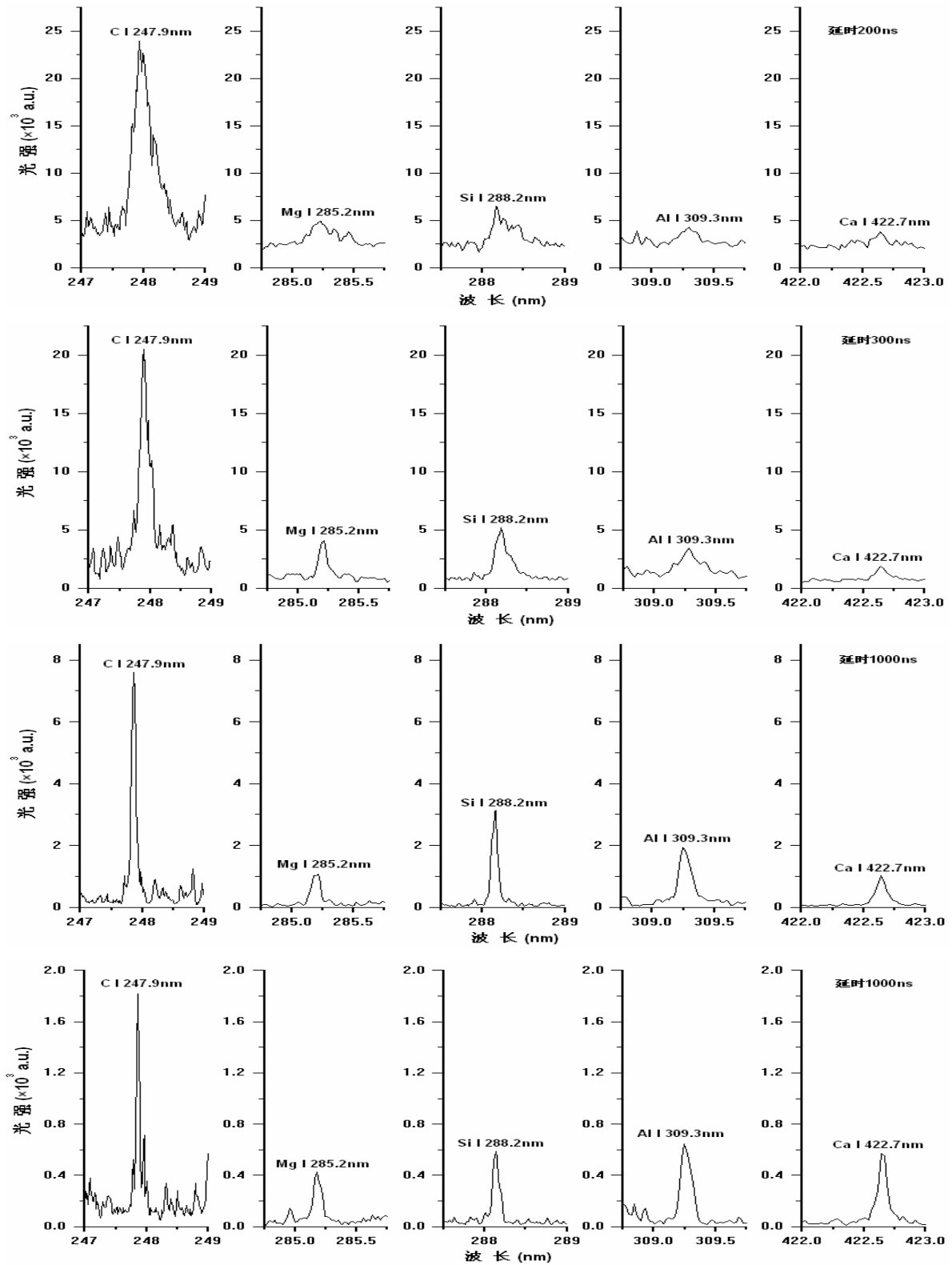


图 3.3 不同延时下煤样中 C、Mg、Si、Al 和 Ca 元素原子谱线的光谱图

通过对图 3.3 中光谱图进行比较可知, 在不同延时下这几条谱线间的相对强度发生显著变化。如 C I 247.9nm 和 Mg I 285.2nm 这两条谱线, 在延时 300ns 下谱线 C I 247.9nm 强度为谱线 Mg I 285.2nm 强度的 5 倍左右, 而在延时 1000ns 下谱线 C I 247.9nm 强度为谱线 Mg I 285.2nm 强度的 7 倍左右。这表明不同谱线的演化过程存在显著差异。谱线强度的大小不仅与元素的质量浓度有关(如 C 在煤中的质量浓度最大, 图中其强度也最大), 还与谱线的形成机理有关。

为了对各谱线的衰减幅度进行详细分析, 分别以延时 200ns 下各谱线的强度值为基准, 将延时 2000ns 下各谱线强度与延时 200ns 下各谱线强度相比, 得出的各谱线的相对强度值如表 3.4 所示。

表 3.4 不同延时下谱线的相对强度值

延迟时间(ns)	C I 247.9nm	Mg I 285.2nm	Si I 288.2nm	Al I 309.3nm	Ca I 422.7nm
200	1	1	1	1	1
2000	0.076	0.088	0.091	0.15	0.15

对表 3.4 进行分析可知, 与等离子体演化的初期相比(延迟时间 200ns), 在等离子体演化的后期(延迟时间 2000ns), 谱线 C I 247.9nm 的相对强度值最小, 谱线 Mg I 285.2nm 和 Si I 288.2nm 的相对强度值居中, 而谱线 Al I 309.3nm 和 Ca I 422.7nm 的相对强度值最大。这说明 C 元素原子谱线的衰减幅度最大, Mg 和 Si 元素原子谱线的衰减幅度居中, 而 Al 和 Ca 元素原子谱线的衰减幅度最小。C 属于难激发、电离元素, Mg 和 Si 属中等激发、电离元素, 而 Al 和 Ca 则属于容易激发、电离元素。这表明元素越容易激发、电离, 其原子谱线的衰减幅度越小, 持续的时间越长。

3.2.2 谱线能级特性对时间演化特性的影响

3.2.2.1 原子和离子的辐射

对于煤中的某一元素, 一般会有两条以上的谱线。同一元素不同谱线的时间演化特性是否存在区别, 选用的延迟时间和采样门宽是否对所有的元素及其谱线都适用, 需要进行实验分析, 以考查不同元素同时测量的可行性。

原子是由原子核与核外电子所组成，电子所处的能量状态称为这个电子的能级。正常状态下，原子中的电子在最低能级的轨道上运动，原子处于最低的能量状态——基态。原子的基态是一种稳定的状态。当原子从外界获得能量，电子吸收能量后跃迁至较高的能级——激发态上运动。通常，处于激发态的原子是不稳定的，很快(约 10^{-8} s)由高能级向低能级跃迁，发射出光子。

原子从高能级 i 向低能级 j 发生跃迁，其发射的波长可以表示为：

$$\lambda = \frac{hc}{E_i - E_j} \quad (3-18)$$

式中， h 为普朗克常数， E_i 为 i 能级能量值， E_j 为 j 能级能量值， c 为光速。

由于原子（离子）可能被激发至的能级很多，而从这些激发能级产生跃迁的能级也很多，所以原子（离子）被激发后辐射的光子具有很多不同的波长。每个单一波长的辐射，对应一条谱线。原子（离子）光谱是有很多谱线组成的线状光谱。

由于每个元素具体较多的原子（离子）谱线，不同谱线的时间演化特性是否相同、是否可以同时测量，需要进行比较。

3.2.2.2 能级特性影响的研究

为了分析能级特性对谱线时间演化过程的影响，选用 Mg 元素为例进行分析，原因在于：煤样光谱图中出现的 Mg 元素谱线较多，不仅有原子谱线还有离子谱线，能够选出能级特性差别较大的不同谱线；光谱图中 Mg 元素谱线明显、强度大且干扰小。分析谱线为 Mg II 279.6nm、Mg II 280.3nm 和 Mg I 285.2nm。图 3.4 所示的是这三条谱线在延迟时间分别为 200ns、300ns、1000ns 和 2000ns 下的光谱图。

对图 3.4 比较分析可知，在不同延时下 Mg 元素的这三条谱线间的相对强度发生显著变化。谱线强度值的大小顺序为 Mg II 279.6nm>Mg II 280.3nm>Mg I 285.2nm。可以看出，在等离子体演化初期（延时 200ns 和 300ns），三条谱线的强度值差别非常明显。而在等离子体演化后期（延时 2000ns），三条谱线的强度值已经非常接近。可以明显看出，谱线 Mg I 285.2nm 的衰减速率比谱线 Mg II 279.6nm 和 Mg II 280.3nm 的衰减速率小。

当样品与激光作用后，样品吸收激光能量受激发后会跃迁到高能级，原子态和离

子态上均布居着粒子。处于激发态的粒子是不稳定的，外层电子会从高能级向低能级或基态跃迁，产生发射光谱。处于原子态高能级的电子会向低能级跃迁发射原子谱线。处于离子态的电子首先在其能级之间发射跃迁发射离子谱线，其后跃迁到原子态上，再在原子态的不同能级之间发生跃迁，发射原子谱线。因此，原子谱线的衰减速率比离子谱线的衰减速率小。

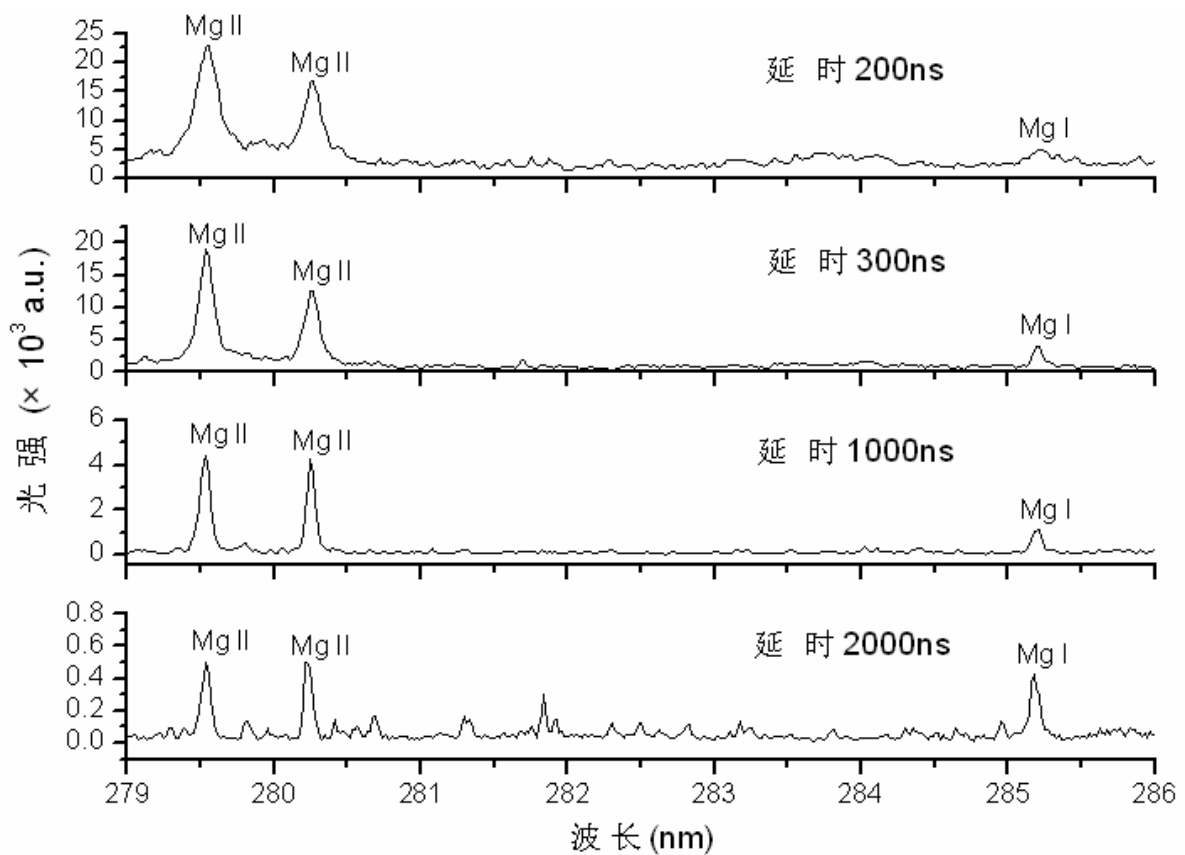


图 3.4 不同延时下 Mg 元素谱线的光谱图

3.2.3 分析和讨论

上面的研究结果表明，元素的激发、电离特性以及谱线的跃迁特性均对谱线的时间演化特性存在影响。由于煤样多元素同时测量的需求，应尽量对煤中十几种元素选择相同的延迟时间和采样门宽，因此需要对其共性进行分析，折中选择相对较优的时间参数。

图 3.5 所示的是谱线 C I 247.9nm、Mg I 285.2nm、Si I 288.2nm、Al I 309.3nm 和 Ca I 422.7nm 的时间演化曲线（扣除了连续背景谱线）。通过该曲线能够较清晰的了解谱线的整个生命演化过程。可以看出，在延迟时间约 300~400ns 时谱线强度达到最大值，其后谱线强度开始衰减，当延迟时间 3 μ s 左右时谱线强度已经降到较低水平。

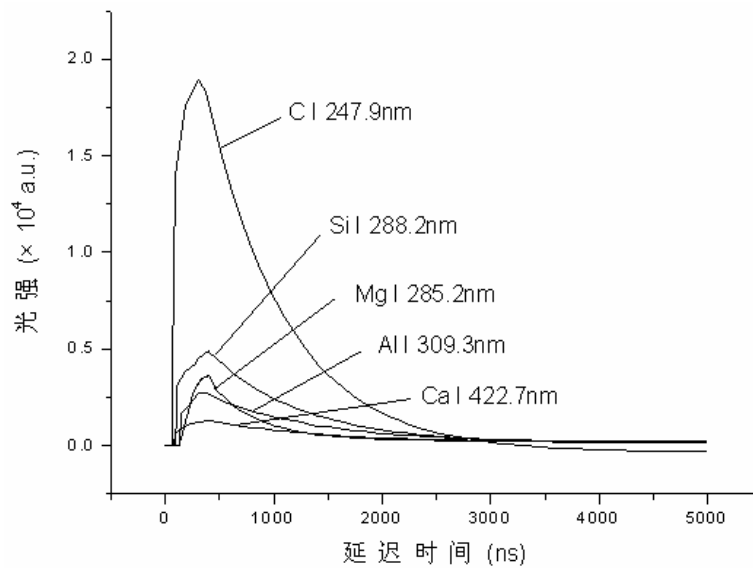


图 3.5 不同元素谱线的时间演化曲线。

依据图 3.3~3.5 中各元素谱线的时间演化特性，折中选择了多元素同时测量的延迟时间和采样门宽，其结果和原因如下：

①延迟时间选择为 0.3 μ s。根据图 3.3 和图 3.4 的光谱图以及第二章中连续背景谱线的时间演化曲线，在延迟时间 0.2 μ s 以前，连续背景谱线的强度值较大则给原子谱线带来干扰，且原子谱线的宽度较大容易引起相邻谱线间的重叠；当延迟时间 0.3 μ s 时，连续背景谱线强度降至较低值，对原子谱线的干扰较小，且此时原子谱线的强度达到最大值；延迟时间大于 0.3 μ s 时，原子谱线强度开始呈下降趋势，会降低测量的灵敏度。

②采样门宽选择为 2 μ s。采样门宽选择过小会增大测量的波动性；根据图 3.5 中元素谱线的时间演化曲线可知，选用 2 μ s 的采样门宽能够采集到各谱线大部分的光谱信号；延迟时间约 3 μ s 时谱线强度已经降到较低值，选择更大的门宽将会包含无用的

暗噪声信号且带来煤样挥发分的干扰。

3.3 多元素同时测量的参数优化研究

根据对各元素谱线时间特性的的研究结果选择了合适的延迟时间和采样门宽，以进行多元素同时测量。除了时间参数之外，还有其它相关参数如激光能量、透镜焦平面位置和光谱平均次数等同样对 LIBS 煤质测量存在较大影响。要实现多元素同时测量，也应尽可能对不同的元素谱线使用同样的参数设置。本节针对参数对元素谱线的强度及测量的重复性的影响进行研究，分析不同的元素谱线随参数的变化规律。先选用激发、电离程度分别为难、中等和容易的三种不同的元素 C、Mg 和 Ca 的谱线为代表进行分析，根据实验结果选择较优的参数，然后采用较优的参数对其它的元素谱线进行验证。

3.3.1 激光能量

在激光诱导击穿光谱实验中，使用较多的是 Nd:YAG 脉冲激光器。激光能量指的是激光器在单位脉冲内的辐射能，即脉冲能量，其计量单位为焦耳 (J)。激光通量和功率密度这两个参数激光能量性质不同，但存在一定的关系。激光通量指的是激光作用在单位面积上的能量，即脉冲能量除以焦斑面积，其计量单位为 J/cm^2 。激光功率密度等于脉冲能量除以脉冲宽度和焦斑面积，其计量单位为 W/cm^2 。

煤样若未被聚焦的激光击穿，则无法产生等离子体和发射谱线，因而无法进行定性和定量分析。而当用于煤样击穿的激光能量到达一定程度时，可能会产生等离子体屏蔽现象，也会影响定量分析结果的准确性。激光脉冲能量是激光诱导击穿光谱分析系统光源功率与型号选择的重要依据。本文在 1064nm 波长激光下，改变激光能量值 (20~300mJ) 对煤样进行实验。

图 3.6 给出的是谱线强度随激光能量的变化曲线，谱线选择为 C I 247.9nm、Mg II 279.6nm 和 Ca II 393.4nm。可以明显看出，当激光能量小于 200mJ 时各元素谱线强度均随着激光能量的增加而基本上呈线性增大趋势。当激光能量超过了等离子体击穿阈值后，等离子体发射谱线强度与激光能量的增长成线性关系的主要原因在于：①激光能量增大，激光与样品作用形成的坑的直径和深度均随着激光能量的增加而线性增大，样品烧蚀量相应增加，激发产生的原子、离子数增多；②激光能量增大，等离子

体温度相应增大。

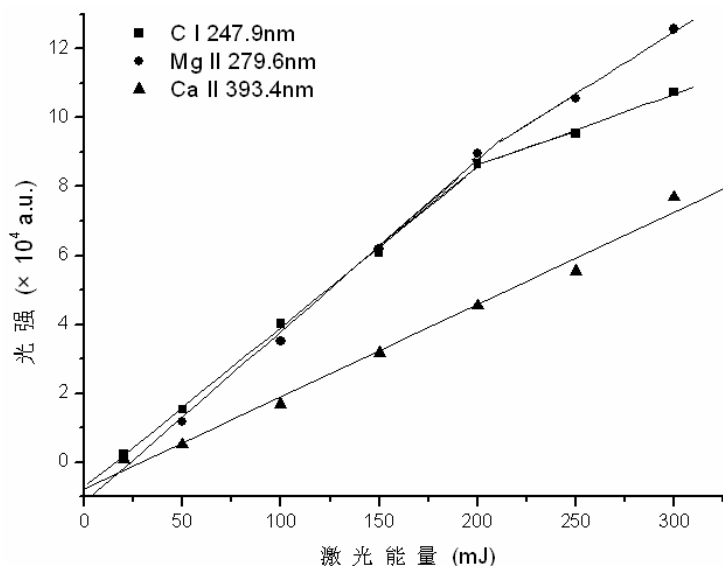


图 3.6 谱线强度随激光能量的变化曲线

从图 3.6 中还可以看出，与谱线 Ca II 393.4nm 强度一直呈线性增加不同的是，当激光能量大于 200mJ 时谱线 C I 247.9nm 和 Mg II 279.6nm 的曲线斜率降低，发生弯曲。经分析认为是出现了谱线自吸收的现象。谱线自吸收的产生与原子浓度密切相关。由于煤样中 C 的原子浓度很大，因而自吸收现象较为明显，从图中可以看出谱线 C I 247.9nm 的曲线向下弯曲的幅度较大。此外，谱线自吸收的产生还与谱线的灵敏度相关。强度大的谱线通常其吸收率也较大。对煤样的光谱图进行分析可知，谱线 Mg II 279.6nm 的强度较大，虽然 Mg 元素质量浓度比 C 元素低两个数量级左右，但其谱线强度和谱线 C I 247.9nm 的强度相当且比其它元素的谱线强度大。

如前所述，谱线出现自吸收对光谱分析是不利的，应当尽量避免自吸收现象的产生。因此，为了考虑煤样的多元素同时测量，选取的激光能量值不宜高于 200mJ。

由定性分析结果可知，煤中很多元素拥有两条以上的谱线，而应用于测量的只需要一条谱线即可，因而对同一元素的不同谱线进行比较并研究其规律，有利于选择合适的谱线，优化 LIBS 煤质测量。对于同一元素的不同谱线，其谱线强度值随激光能量变化的关系也不相同，如图 3.7 所示的分别是 Ca 元素的不同波长的谱线强度值与激光能量的变化关系图。可以看出，斜率值的从大到小的谱线顺序依次是：Ca II 393.4nm>Ca II 396.9nm>Ca I 422.7nm>Ca II 317.9nm>Ca II 315.9nm。

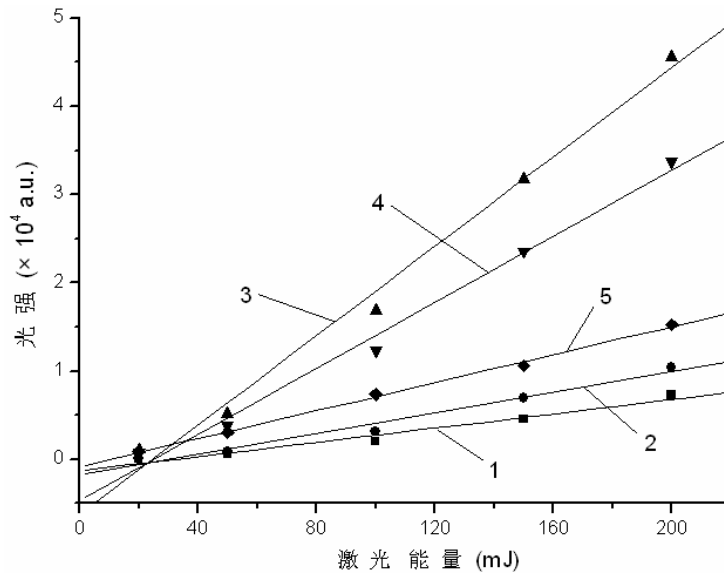


图 3.7 Ca 元素谱线强度与激光能量的关系

1—Ca II 315.9nm; 2—Ca II 317.9nm; 3—Ca II 393.4nm;
4—Ca II 396.9nm; 5—Ca I 422.7nm

对于同一元素的不同谱线，若电离级次相同，其配分函数 $U(T)$ 是相等的，因而谱线强度与激光能量关系拟合曲线的斜率值的不同主要是 $A_{ki}g_k \exp(-E_k)$ 值的不同所引起的。

通过计算，可以得出 $A_{ki}g_k \exp(-E_k)$ 值，如表 3.5 所示。可以看出， $A_{ki}g_k \exp(-E_k)$ 值从大到小的顺序为：Ca I 422.7nm > Ca II 393.4nm > Ca II 396.9nm > Ca II 317.9nm > Ca II 315.9nm。通过对比可以看出，Ca II 393.4nm、Ca II 396.9nm、Ca II 317.9nm 和 Ca II 315.9nm 的 $A_{ki}g_k \exp(-E_k)$ 值的大小顺序与拟合曲线斜率值的大小顺序一致，这也说明了对于同一元素同一电离级的谱线，大致上可以通过 $A_{ki}g_k \exp(-E_k)$ 值来判断谱线强度与激光能量的变化关系。

表 3.5 Ca 元素谱线的 $A_{ki}g_k \exp(-E_k)$ 值

谱线	Ca II 315.9nm	Ca II 317.9nm	Ca II 393.4nm	Ca II 396.9nm	Ca I 422.7nm
$A_{ki}g_k \exp(-E_k)$	0.0108	0.0187	0.252	0.123	0.348

同时也发现，Ca 原子谱线 Ca I 422.7nm 的 $A_{ki}g_k \exp(-E_k)$ 值最大，但其拟合曲线

斜率值却比 Ca II 393.4nm 和 Ca II 396.9nm 的小。原子谱线与一级电离离子谱线的能级不相同，所以配分函数 $U(T)$ 值也不相同，因而不能仅用 $A_{ki}g_k \exp(-E_k)$ 值来判断。因此，同一元素的原子谱线和离子谱线的强度随激光能量的变化关系，不仅与 $A_{ki}g_k \exp(-E_k)$ 值有关，还与配分函数 $U(T)$ 值有关。

Ca 元素不同谱线的强度随激光能量的变化规律不同，而在实际测量中只需选择一条谱线即可。通过本文的研究结果可知，谱线 Ca II 393.4nm 强度最大，该谱线最灵敏。同样，对于其它元素如 Mg，也可以根据谱线强度随能量的变化关系或谱线的 $A_{ki}g_k \exp(-E_k)$ 值判断出较灵敏的谱线，以进行实际应用。

3.3.2 透镜焦平面位置

改变透镜焦平面位置 (lens focal plane position, 简称 LFPP) 会引起激光等离子体几何特性的变化，是影响 LIBS 测量结果的一个重要参数，一些学者对该参数进行了研究。调节聚焦透镜放置在不同位置，激光聚焦在样品表面的光斑大小会随着改变，从而影响入射激光的功率密度，并对等离子体信号的稳定性产生影响。Aragon 等^[120]研究了 LFPP 对钢铁 LIBS 定量分析的影响，选择谱线 C(I)、Cr(II)、Si(I) 和 Ni(II) 进行实验比较。结果表明，在固定的激光能量下，这四条谱线的谱线强度最大和其相对标准偏差最小对应的 LFPP 值不同，有几毫米的差别。但是随着能量的增加，其变化趋于一致。Multari^[55]等同样也对 LIBS 测量中 LFPP 的影响进行了研究，结果显示谱线强度、等离子体温度和样品烧蚀量随着 LFPP 的不同均有明显的变化。

对于煤中的多元素同时测量而言，可以通过调整 LFPP 值来提高测量的重复性，但不同的元素谱线随 LFPP 的变化规律是否相同，需要进行研究。本文将分析不同元素谱线强度及其重复性与 LFPP 的关系。

测量的重复性通常用精密度这一性能指标来衡量。判断测量精密度通常做法是：在相同的状态下，重复几次测量，并计算这几次数值的相对标准偏差(RSD)。相对标准偏差小即表明测量的重复性好、精密度高。相对标准偏差通常用式(3-19)进行计算得出。

$$\%RSD = 100\% \times \left[\frac{\sum (x_i - M)^2}{(n-1)} \right]^{1/2} / M \quad (3-19)$$

式中， n 表示测量的次数， x_i 表示谱线强度每次的测量值， M 表示测量的谱线强

度平均值。

透镜焦平面位置的示意图如图 3.8 所示。从图可以看出有三种情况存在：①透镜焦平面在样品内部；②透镜焦平面在样品表面处；③透镜焦平面在样品上方。

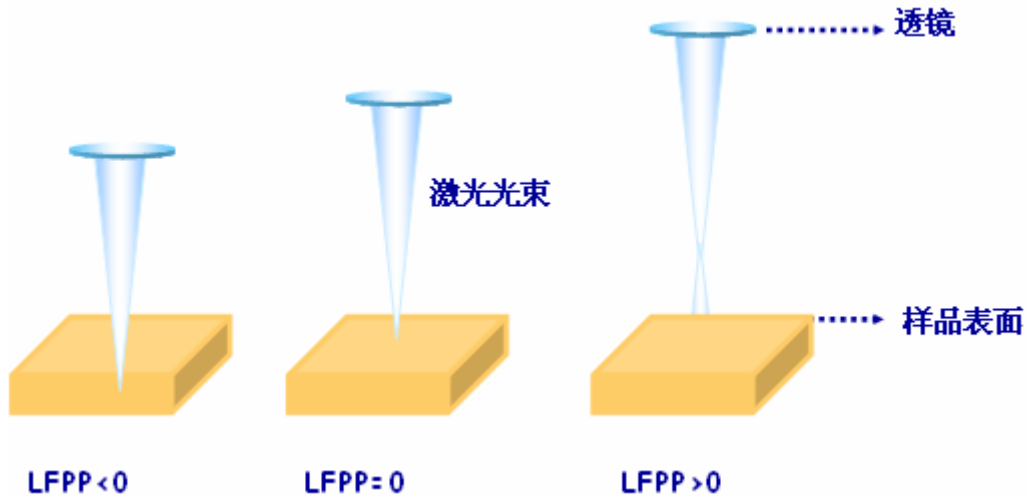


图 3.8 透镜焦平面位置示意图

本实验条件为激光波长 1064nm，激光能量采用 50mJ；延迟时间 0.3 μ s，采样门宽 2 μ s；采集 100 次单脉冲实验的数据；透镜焦距 190mm，透镜焦平面位置从+4mm 到-6mm 间移动。图 3.9 所示的是元素谱线强度随 LFPP 的变化关系，图 3.10 所示的是谱线强度的 RSD 值随着 LFPP 的变化关系。

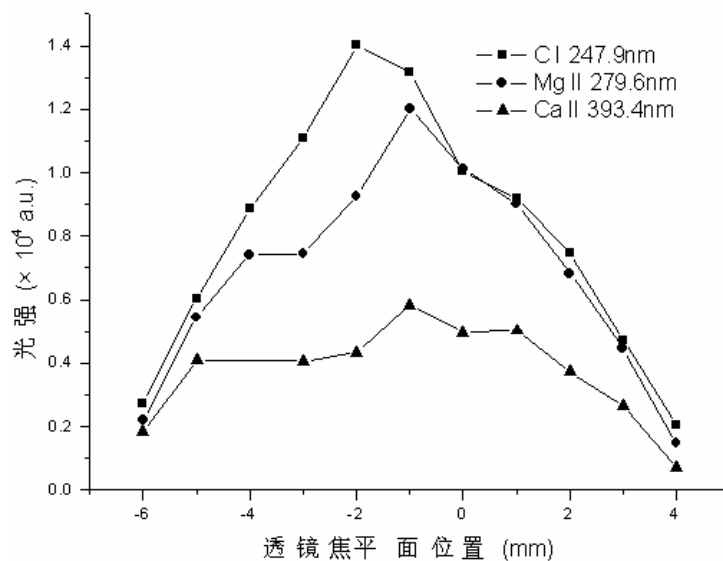


图 3.9 元素谱线强度随透镜焦平面位置的变化曲线

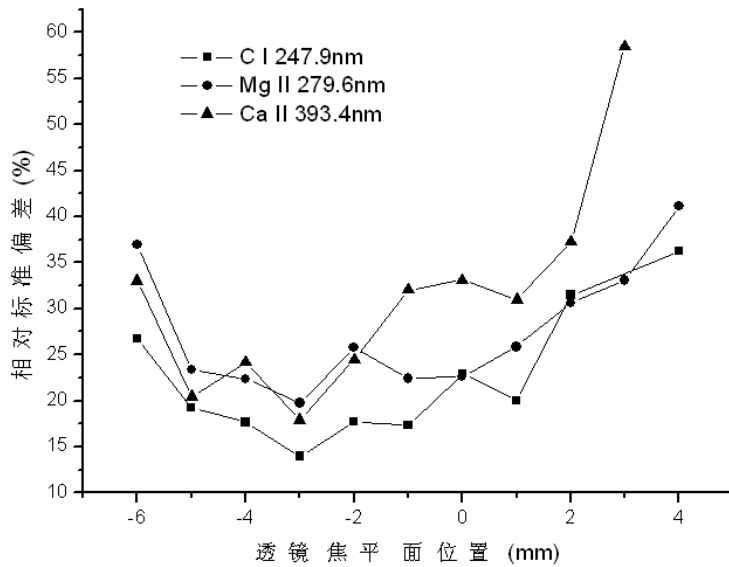


图 3.10 元素谱线强度的 RSD 值随透镜焦平面位置的变化曲线

可以看出，当透镜焦平面位置在从+4 到-6mm 间移动时，谱线强度及其相对标准偏差值呈现出明显的变化趋势。谱线强度先增大后减小，其相对标准偏差值则先减小后增大。

当 LFPP 为正值即透镜焦平面位置在样品上方时，环境气体击穿现象很容易发生，有的甚至能够通过肉眼观察到。图 3.11 所示的是实验中透镜焦平面位置在样品上方情况下拍摄的等离子体照片。可以明显看出，样品上方出现了两个明显的亮斑，其中下面的亮斑是激光击穿样品形成的等离子体，上面的亮斑是激光击穿环境气体形成的等离子体。环境大气吸收激光能量被击穿形成等离子体，导致进入煤样表面焦点处的能量值不稳定，会明显的引起测量的波动，导致实验重复性变差，不利于 LIBS 分析。



图 3.11 透镜焦平面位置在样品上方拍摄的等离子体照片

当透镜焦平面位置位于煤样表面处时，元素的谱线信号并未达到最强。随着的透镜焦平面位置在煤样内部的深入，一方面减轻了环境大气击穿的干扰，另一方面激光作用在煤样表面的焦斑面积增大，从而使煤样烧蚀量增大，元素的谱线信号增强且 RSD 值减小。脉冲激光聚焦于样品内部，通过增大作用面积可以一定程度减小激光脉冲能量波动与样品不均匀性带来的对谱线稳定性的干扰。当透镜焦平面位置的继续深入，谱线强度开始减小且其 RSD 值变大。此时虽然煤样表面焦斑面积大，但激光功率密度急剧降低，煤样烧蚀量反而会减小，等离子体温度较低且等离子形状扁平。

对图 3.9 和图 3.10 进行比较分析发现，对于不同的谱线，其谱线强度最大和 RSD 值最小时对应的 LFPP 值会存在不同。谱线 C I 247.9nm 强度在 LFPP 为-2mm 处最大，谱线 Mg II 279.6nm 和 Ca II 393.4nm 强度则在 LFPP 为-1mm 处最大，而这三条谱线强度的 RSD 值在 LFPP 为-3mm 处最小。由此可见，对于煤样多元素同时测量，不可能选择某一个 LFPP 值保证所有谱线的强度最大且 RSD 值最小。但在实际应用中显然不可能改变透镜焦平面位置来满足不同谱线的需求，因而只能牺牲某些谱线的强度或精密度，折中选择相对较优的 LFPP 值。通过对不同元素谱线的实验结果进行综合分析，选择 LFPP 值为-3mm，即保证透镜焦平面位置在煤样内部 3mm 处。

3.3.3 光谱平均（累加）次数

激光等离子体是一个短寿命的脉冲过程，根据上面的谱线时间演化特性的分析可知，通常谱线的生命周期为几微秒。以目前实验中常见的频率为 10Hz 的脉冲 Nd:YAG 激光器为例，每 1s 可以实现对样品的 10 次光谱测量，每进行一次光谱检测大约只要 0.1s，相对目前 ICP 分析仪器大约 5s 以上的光谱采样分析周期而言，是一种极为快速的测量方式。技术参数的波动、煤样的不均匀性等都会引起 LIBS 测量的波动。如果只选用单个等离子体光谱信号，煤样的 LIBS 测量的波动性会很大，谱线强度的 RSD 值有可能达到 60%以上^[94]，严重降低了精密度和测量结果的可靠性。

在 LIBS 测量中采用多次光谱数据的平均或者累加是最为常用的提高测量精密度的方法，一般选用光谱的平均或累加数量为几十到几百个。采用多次光谱强度平均或累加的分析方法，不仅有利于减小测量环境与实验条件的变化所引起的误差，而且对于样品特性的变化如成分不均匀性对测量结果造成的干扰也有很好的校正作用。

光谱的平均（累加）次数需要根据实际情况进行分析和确定。虽然提高光谱的平均

(累加)次数可以提高测量的精密度,但是同时也会增加测量时间而不利于实际的工业应用。测量的相对标准偏差值并不是随着平均(累加)次数的增大而线性的减小。

为了分析光谱平均次数对 LIBS 测量精密度的影响,对煤样进行了 LIBS 实验,平均次数分别选择 2、5、10、20、50 和 100,每个又分别进行 5 次重复测量并计算这 5 次测量值的相对标准偏差值来判断精密度。

图 3.12 给出的是原子谱线 C I 247.9nm 的平均强度随光谱平均次数增加的变化曲线。可以看出,当平均次数较小时,平均谱线强度值的波动较大,当平均次数为 20 次以后逐渐趋于稳定。

图 3.13 给出的是谱线 C I 247.9nm、Mg II 279.6nm 和 Ca II 393.4nm 强度的相对标准偏差值随光谱平均次数增加的变化曲线。在平均次数增加的初始阶段,相对标准偏差值迅速下降,其后变化曲线出现了转折,相对标准偏差值减小的幅度明显趋缓,这表明再继续采用增加平均次数的方法来提高测量精密度的效果已经不是很明显。

对图 3.13 中的数据进行函数拟合,得出谱线强度的相对标准偏差值与光谱平均次数 N 之间存在一定的关系,如式(3-20)所示。

$$RSD = aN^{-b} \quad (3-20)$$

式中, a 和 b 为与测量条件、谱线特性相关的常数。

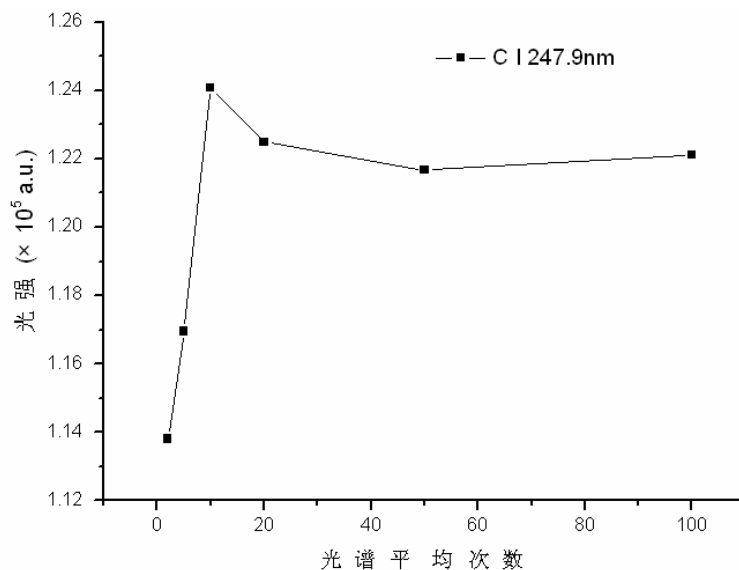


图 3.12 谱线强度值随光谱平均次数的变化曲线

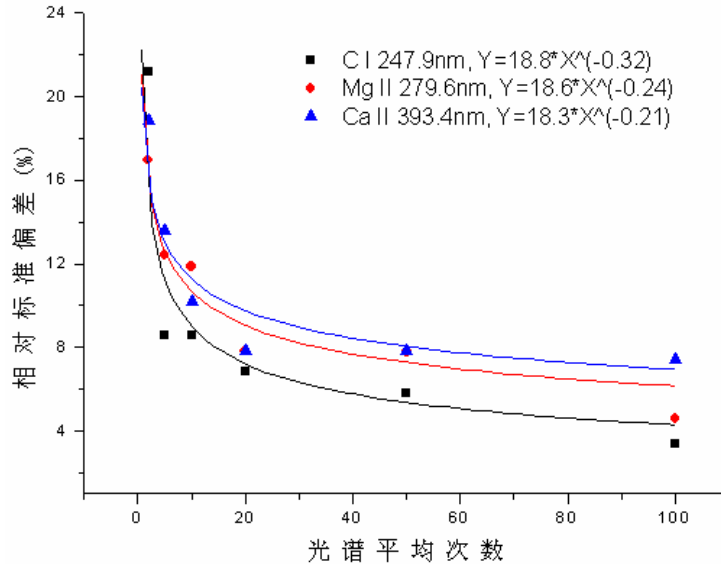


图 3.13 谱线强度的 RSD 值随光谱平均次数的变化曲线

对谱线 C I 247.9nm、Mg II 279.6nm 和 Ca II 393.4nm 数据的拟合结果见图 3.13 中所示。通过比较可以看出，不同谱线的函数拟合结果存在差异，常数 a 和 b 的数据均不相等，这表明不同谱线强度的相对标准偏差值随光谱平均次数的变化规律不尽相同。

综上所述，谱线强度的多次平均方法能够有效的提高测量的灵敏度。但值得一提的是，增加采集的光谱平均（累加）次数的同时，LIBS 煤质测量的整体时间也相应线性增加，不利于煤质的快速分析，因此在能够保证一定的测量精密密度基础上不宜选择过大的光谱平均（累加）次数。由于煤样多元素同时测量的要求，根据图 3.13 中谱线强度 RSD 值随光谱平均次数的变化规律，选择曲线转折对应的数据点，即光谱平均次数 20 进行煤样的多元素同时测量。

3.4 煤样多元素同时测量的结果验证

根据上述的研究结果，可以选定较优的元素谱线和技术参数对煤样的十几种元素进行同时测量。但这些研究是对一种煤样——神华煤开展的，且对于激光能量、透镜焦平面位置和光谱平均次数等实验的优化只选用了 C、Mg 和 Ca 这三种元素的谱线进

行分析。为了验证优化研究结果是否具有通用性，选择四种不同产地的煤样（碧华山煤、合山煤、六盘水煤和明州煤）进行实验，并对煤中的十几种元素进行同时分析。

采用压片机压制成片状煤样，放置在旋转台上转动。实验条件设置为：激光波长 1064nm，激光能量 50mJ；透镜焦平面位置在样品内部 3mm；延迟时间 0.3 μ s，采样门宽 2 μ s，增益 150，平均 20 个光谱，重复实验 5 次。

3.4.1 光谱图比较

图 3.12 给出的是这四种煤样的光谱图。可以看出，在该实验条件下四种煤样的光谱图中均明显地出现了主量元素 C、H、O、N 和次量元素 Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Na、K 的光谱。

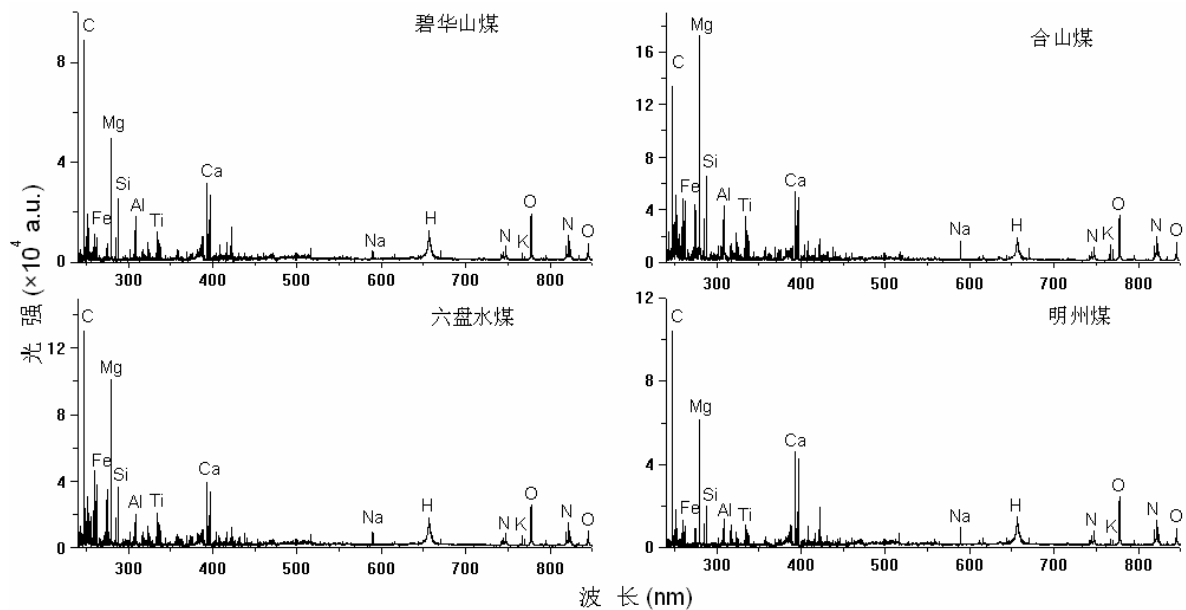


图 3.12 四种煤样的光谱图

3.4.2 精密度计算

根据相对标准偏差公式计算得出了四种煤样各谱线强度的 RSD 值。表 3.6 给出了四个不同煤样的主量元素（C、H、O 和 N）和次量元素（Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Na、K）主要谱线强度的 RSD 值。结果表明，各个煤样的谱线强度的 RSD 值大多都在 10% 以下。

华中科技大学博士学位论文

表 3.6 煤中元素谱线强度的 RSD 值 (%)

谱线	碧华山煤	合山煤	六盘水煤	明州煤
C I 247.9nm	4.37	6.06	7.53	3.69
H I 656.3nm	1.43	2.27	2.80	4.47
O I 777.4nm	1.83	1.74	4.23	4.00
N I 746.8nm	0.50	3.90	3.85	4.39
Si I 288.2nm	7.05	3.01	5.27	6.16
Al I 309.3nm	6.67	4.94	9.96	2.32
Fe II 274.9nm	15.34	11.62	7.72	7.48
Ca II 393.4nm	4.88	11.73	11.44	1.95
Mg II 279.6nm	5.23	4.08	7.15	3.66
Ti II 334.9nm	3.55	3.51	3.80	2.55
Na I 589.0nm	7.65	4.61	3.41	3.11
K I 766.5nm	2.78	2.28	5.31	3.95

综上所述，选择神华煤为对象，并通过实验选择较优的参数如延迟时间、采样门宽、激光能量、透镜焦平面位置和光谱平均次数等，对于其它的煤样同样具有适用性，能够得到元素谱线强度较大且测量重复性较好的结果。

3.5 本章小结

煤样中待测的元素有十几种，其激发、电离难易程度存在明显差异。实验研究表明，样品基底中所含的容易激发、电离的元素浓度越大，等离子体化程度越高。研究了元素激发、电离特性和能级跃迁特性对谱线时间特性的影响，在此基础上选择合适的延迟时间和采样门宽对煤样中的十几种元素进行同时测量。开展相关参数如激光能量、透镜焦平面位置和光谱平均次数等对 LIBS 煤样测量灵敏度和精密度的影响实验，比较了不同谱线特性随参数变化规律的差异，并对原因进行了分析。根据研究结果折中选择了较优的参数（激光能量 50mJ，透镜焦平面位置在煤样内部 3mm，ICCD 延迟时间 0.3 μ s，采样门宽 2 μ s，光谱平均 20 次）。采用这些参数对不同产地的四种煤样开展了验证性实验，结果表明测量灵敏度和精密度均较好。这表明本章对煤中多元素同时测量的优化研究具有通用性。

4 煤中 C、H 和 O 元素的定标研究

煤是由有机物和无机物组成的混合物，但有机物是煤的主体组成，煤的工艺用途主要是由煤中的有机物来决定的。煤中有机物主要是由 C、H 和 O 等元素组成的，而 C、H 和 O 属于难激发、难电离的元素。煤中的 C、H 和 O 元素与其燃烧状况密切相关，是煤样中最主要的元素。目前国内外学者采用 LIBS 技术对有机物中 C、H 和 O 元素的研究较少，仅有不多的相关文献进行了报道^[32, 35, 121-125]。Portnov 等^[32]通过 O 元素和 N 元素谱线强度比来区分不同结构的有机物。Morel 等^[121]采用 LIBS 技术对生物细菌进行研究，并通过 P 元素和 C 元素谱线强度比来判断不同的细菌物。对于煤中的 C、H 和 O 元素的研究则开展的更少，通常只是进行了定性分析。目前仅有山西大学的张雷等^[99]采用 LIBS 技术对煤中主量元素 O 进行了研究，对有机氧含量进行了定量分析，但相对误差达 19.39%。本章将对煤样进行实验，并开展煤中 C、H 和 O 元素的定标研究。

4.1 煤中 C、H 和 O 元素在煤中的存在形式

煤中的主要成分是有机物，其有机物主要由碳、氢、氧、氮和硫等元素组成，其中碳、氢、氧元素含量占煤中有机物的 95% 以上。煤中碳、氢和氧元素的存在形式如下^[126]：

(1) 碳

碳是煤中有机物质的主要组成元素，它构成了稠环芳烃的骨架。少量的碳元素会以碳酸盐的形式存在于煤的无机矿物质中。

(2) 氢

氢也是煤中有机物质的重要组成元素，它在煤中的重要性仅次于碳，也是组成煤大分子骨架和侧链的重要元素。少量的氢元素存在于煤的水分之一中。

(3) 氧

氧同样也是组成煤中有机物质的重要元素，有机氧在煤中主要以羧基、甲氧基和醚

基等形态存在，也有些氧与碳骨架结合成杂环。氧元素还存在于煤的无机矿物质和水分之中。

4.2 煤中C、H和O 元素的谱线

本文第二章中通过 LIBS 实验定性分析出了煤中各元素的主要谱线。表 4.1 给出的是 C、H 和 O 元素谱线的物理参数。

对表 4.1 谱线的物理参数进行分析可以得出：①煤中的 C、H 和 O 元素只出现了原子谱线，没有出现一级电离离子谱线；②C、H 和 O 元素谱线的跃迁上、下能级的能量值较高，特别是 H 和 O 元素谱线的上、下能级的能量值基本上都在 10eV 以上；③C、H 和 O 元素的跃迁几率值较小，基本上都为 10^7s^{-1} 量级，而金属元素较明显、强度较大的谱线的跃迁几率通常为 10^8s^{-1} 量级。

表 4.1 元素 C、H 和 O 谱线的物理参数表

谱线	跃迁几率 (10^8s^{-1})	上能级能量 (eV)	下能级能量 (eV)	上能级简并度	下能级简并度
C I 247.9nm	0.34	7.684766	2.684011	3	1
H I 656.3nm	0.647	12.0875110	10.1988511	6	4
O I 777.4nm	0.369	10.740475	9.1460906	5	5
O I 844.6nm	0.322	10.988861	9.5213632	5	3

由第三章中谱线强度理论公式可知：跃迁几率越小，谱线强度相应越小；上能级能量值越大，谱线强度相应越小。由上面分析可知，C、H 和 O 元素谱线的跃迁几率小且上能级能量值大，因此对于 C、H 和 O 元素谱线而言，其谱线强度值通常较小。通过对煤样的光谱图和煤中各元素摩尔浓度分析可知，虽然 C、H 和 O 元素的摩尔浓度通常比煤中多数次量元素要大一个数量级以上，但 C、H 和 O 元素的谱线强度却不一定比煤中次量元素的谱线强度大。这表明煤中主量元素 C、H 和 O 元素谱线的灵敏度较低。

煤样光谱图中 C 和 H 元素各只出现了一条谱线 C I 247.9nm 和 H I 656.3nm，因而选取作为分析谱线，通过对光谱图分析可知这两条谱线较明显且受到的干扰小。而 O

元素则有两条谱线，选取强度最大的谱线 O I 777.4nm 为分析谱线，同样经分析可知该谱线受到的干扰小。选择的 C、H 和 O 元素谱线的光谱如图 4.1 所示。

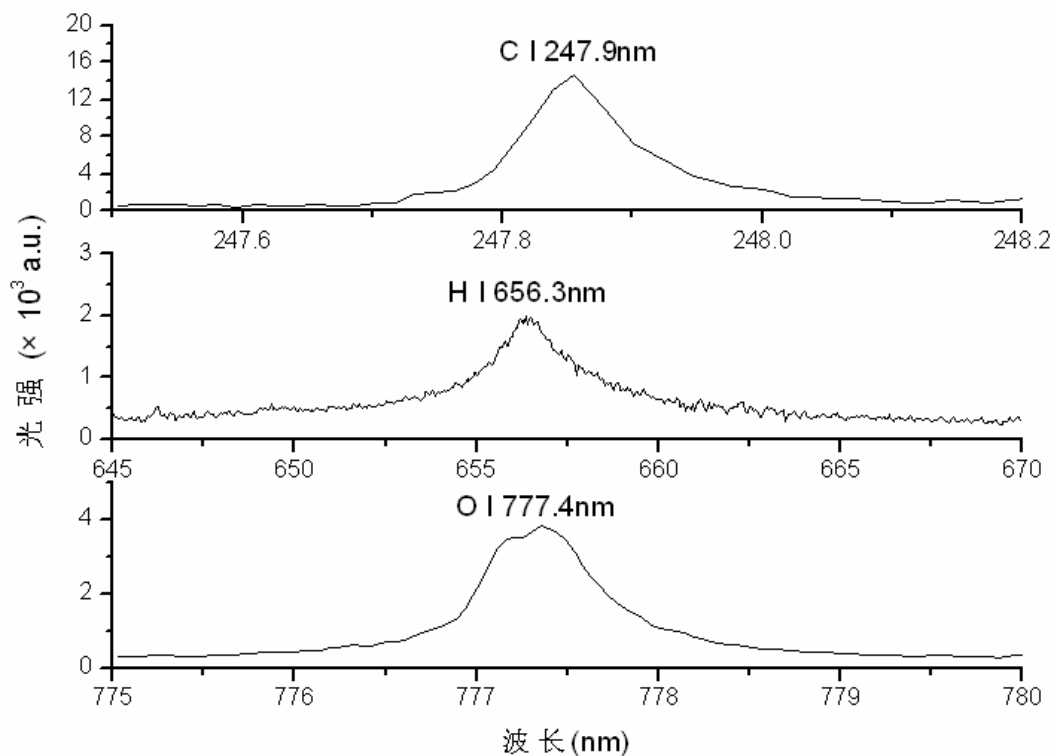


图 4.1 煤样中 C、H 和 O 元素的谱线

4.3 大气环境下煤中 C、H 和 O 元素的定标研究

4.3.1 大气环境下 C、H 和 O 元素的定标

采用 LIBS 技术对煤中主量元素 C、H 和 O 元素直接测量相对较难，虽然国外学者对煤样进行了定量分析研究，但基本上均是对煤中次量元素建立定标曲线，而对主量元素 C、H 和 O 的研究则较少。

罗马金-赛伯公式是最为常见的光谱定量分析的基本公式，它是由实验得出的一个经验公式，表述为^[10]：

$$I = a \times C^b \quad (4-1)$$

其中 I 表示所测的光谱线强度， a 和 b 为两个常数。 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； C 为分析元素的浓度； b 是自吸系数。

对(4-1)式左右两边同时取对数，得到式(4-2)：

$$\lg I = b \lg C + \lg a \quad (4-2)$$

此式反映了 $\lg I$ 与 $\lg C$ 的直线关系。常数 a 由光源类型、工作条件、试样组分、环境气体、元素的化合物形态以及高温化学反应等因素决定。自吸系数 b 与谱线的自吸收现象有关，由激发电位及元素含量等因素决定，当 $b=1$ 时可以认为没有自吸现象； $b < 1$ 时，表示存在自吸收现象，而且 b 越小自吸收越严重。

为了提高定量分析的准确度，通常测量谱线的相对强度。在测量谱线的相对强度的时候，必须引入一条比较线即内标线。分别测量分析线的强度与内标线的强度，然后求出它们的比值。在选择适当的实验条件后，分析线和内标线的强度比不受工作条件变化的影响，只随试样中元素含量变化而变化，因而能够提高分析的准确度。

对罗马金-赛伯公式变形，利用两条谱线强度的比值来进行定标，即得出式(4-3)^[10]：

$$R = \frac{I}{I_0} = \frac{aC^b}{a_0C_0^{b_0}} = AC^b \quad (4-3)$$

式中， R 是分析线与内标线的强度比， A 为常数， C 为分析元素含量。根据此式可得出直线形式的工作曲线。

选用一系列煤样对煤中的主量元素 C、H 和 O 进行定标研究，表 4.2 给出了选用的九种煤样的工业分析，表 4.3 给出了煤样主要元素的总质量浓度。煤样的制备和分析方法与第二章中所述的相同。

对这些煤样开展 C、H 和 O 元素的 LIBS 定标实验，实验条件为：激光波长 1064nm，激光能量 50mJ；ICCD 延迟时间 0.3 μ s，采样门宽 2 μ s，增益 150，平均 20 个光谱，重复实验 5 次。

表 4.2 煤样的工业分析 (wt.%)

编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
V _{ad}	26.66	28.07	13.24	15.16	21.88	27.33	33.01	30.49	18.74
FC _{ad}	55.97	47.51	73.03	39.51	54.37	47.98	48.45	52.75	54.91
M _{ad}	4.22	2.77	1.40	1.68	2.25	4.05	4.86	5.74	4.32
A _{ad}	13.15	21.66	12.32	43.66	21.50	20.64	13.67	11.02	22.03

华中科技大学博士学位论文

表 4.3 煤样的主要元素总浓度 (空干基, wt. %)

编号	C	H	O	N	S	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	Na	K
1#	66.925	6.079	18.909	0.838	0.63	3.497	1.609	0.861	0.302	0.056	0.065	0.067	0.13
2#	59.975	5.66	21.685	1.087	0.83	4.766	4.611	0.464	0.56	0.047	0.179	0.013	0.086
3#	74.71	3.52	10.954	1.321	2.92	2.296	1.91	1.349	0.455	0.033	0.29	0.13	0.096
4#	38.22	2.412	30.275	0.498	6.59	10.35	7.567	1.62	0.83	0.288	0.421	0.211	0.714
5#	61.45	4.926	17.697	1.219	3.27	4.653	2.545	2.745	0.683	0.101	0.423	0.062	0.207
6#	59.765	5.674	22.802	0.897	0.49	4.747	3.575	0.79	0.652	0.099	0.15	0.09	0.235
7#	65.84	6.199	19.527	0.907	0.57	3.231	1.416	0.794	1.037	0.094	0.065	0.087	0.2
8#	66.285	6.452	20.628	0.948	0.17	2.575	1.08	0.521	0.951	0.098	0.05	0.056	0.145
9#	61.44	3.99	20.27	0.92	2.61	5.25	3.68	0.62	0.54	0.17	0.15	0.18	0.19

根据罗马金—赛伯公式的原理, 分别以煤中 C、H 和 O 元素的质量浓度为横坐标, 并以谱线 C I 247.9nm、H I 656.3nm 和 O I 777.4nm 的强度为纵坐标, 对煤中 C、H 和 O 元素建立了定标曲线。但定标结果显示, C、H 和 O 元素谱线的强度并不一定随着元素质量浓度的增加而增大, 谱线强度与元素质量浓度未显示出明显的关系, 甚至还出现元素质量浓度大对应的谱线强度反而小的现象。如图 4.2 所示的是煤中 C 元素的定标曲线。这表明直接采用定标曲线对煤样中的 C、H 和 O 元素进行定量分析不可行。经分析认为, 这主要是由于不同煤样间的基体效应所引起的。

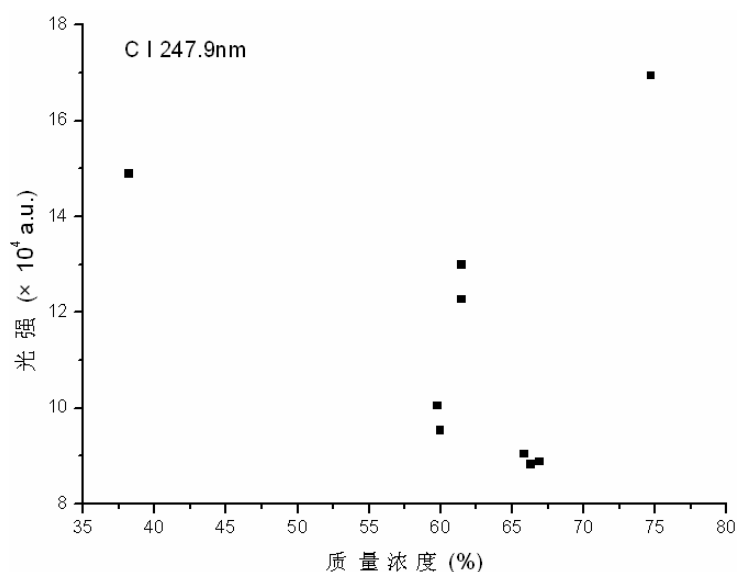


图 4.2 大气环境下煤中元素的定标曲线

为了减小基体效应的影响,本文采用内标法来对煤样中的 C、H 和 O 元素进行定标。选用 Si 元素的原子谱线 Si I 288.2nm 为内标谱线,对 C、H 和 O 元素建立内标曲线。选择谱线 Si I 288.2nm 为内标谱线的原因在于它较为明显、强度大且没有其它谱线的重叠干扰。谱线 Si I 288.2nm 的光谱图如图 4.3 所示。

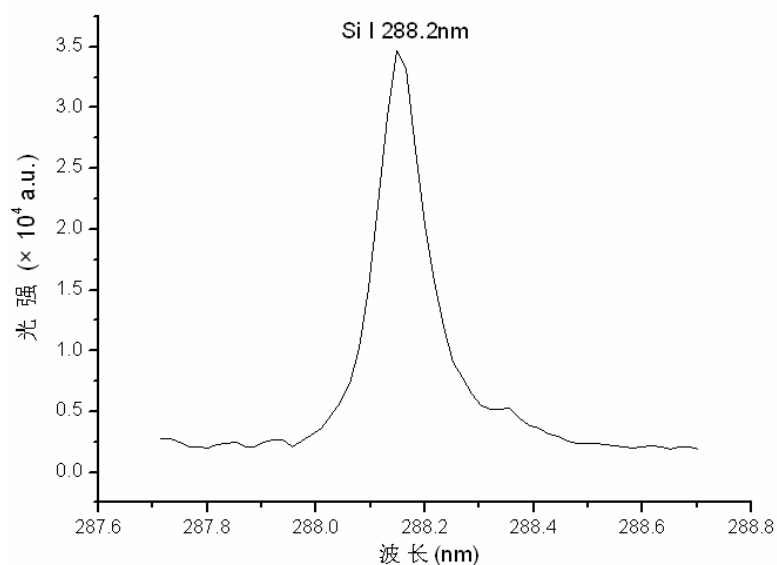


图 4.3 煤样中谱线 Si I 288.2nm 的光谱图

在大气环境下对煤样进行实验,选择原子谱线 Si I 288.2nm 为内标谱线,分别以 C I 247.9nm、H I 656.3nm 和 O I 777.4nm 的谱线强度与 Si I 288.2nm 的谱线强度之比为纵坐标,并以煤中 C、H 和 O 元素的质量浓度与 Si 元素的质量浓度之比为横坐标,建立各元素的内标曲线分别如图 4.4 所示。与 C、H 和 O 元素的直接定标结果相比,采用内标法定标的结果有明显地提高,各内标曲线的线性拟合相关度分别为 0.884 (C)、0.906 (H) 和 0.840 (O)。

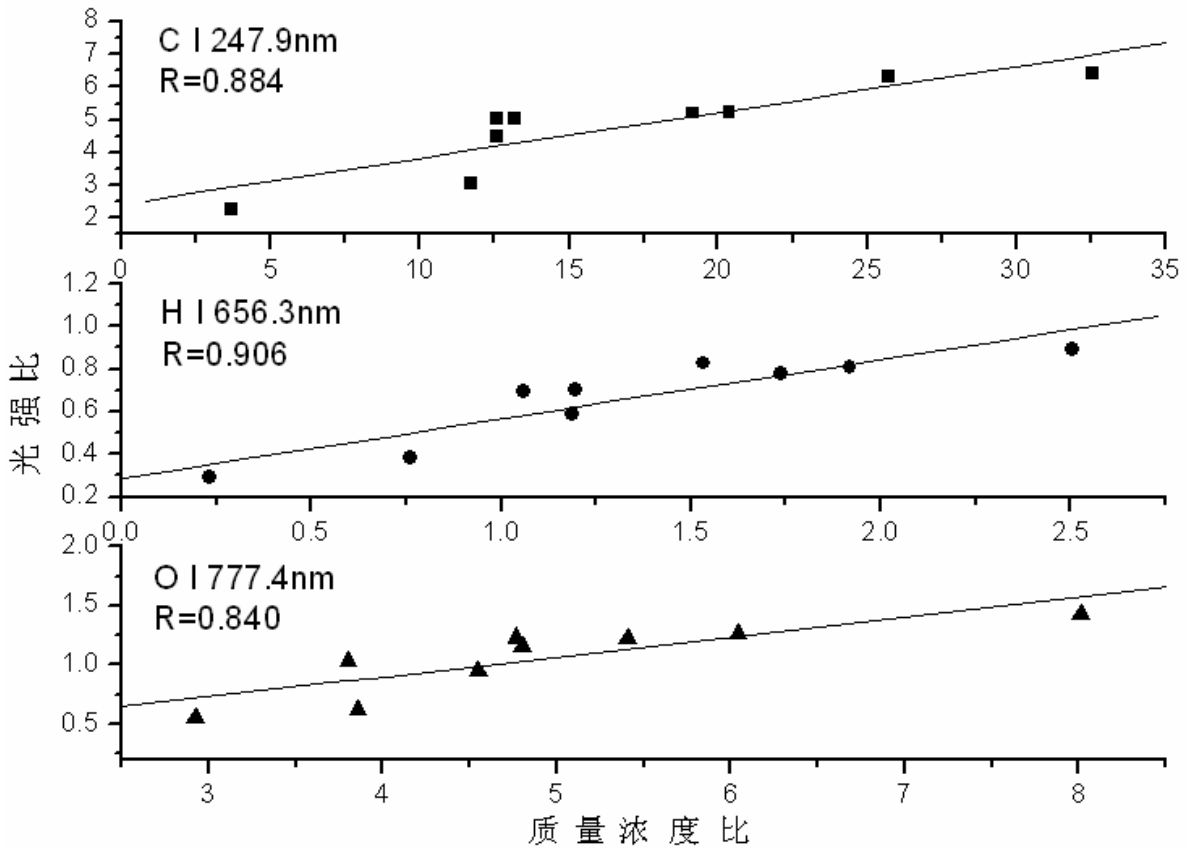


图 4.4 大气环境下煤中 C、H 和 O 元素的内标曲线 (Si 288.2nm 为内标谱线)

4.3.2 大气对煤中O元素的干扰分析

环境气体在激光等离子体产生过程中具有重要的作用，主要体现在两个方面：①脉冲激光经过聚焦透镜后，在到达样品表面之前，会在样品上方的环境气体中传输，由于聚焦的脉冲激光功率密度很大，会与环境气体作用，并有可能击穿环境气体；②在激光击穿样品过程中，环境气体形成的等离子体会成为样品微粒原子化的热库，对样品击穿形成的等离子体特性也会造成较大的影响。

为了分析环境大气在激光与固体样品作用过程中是否会被击穿形成大气等离子体，并发射出 N 和 O 元素的谱线，选用不含有 N 和 O 这两种元素的两种样品金属铝和金属铜进行实验，观测光谱图中是否出现 N 和 O 元素的谱线。

根据实验结果得出金属铝和金属铜的 LIBS 光谱图如图 4.5 所示(激光能量 50mJ)。通过光谱图可以看出，虽然这两种样品中都不含有 N 和 O 元素，但是它们在大气环

境下的光谱图中均有明显的谱线 N I 746.8nm 和 O I 777.4nm 等。

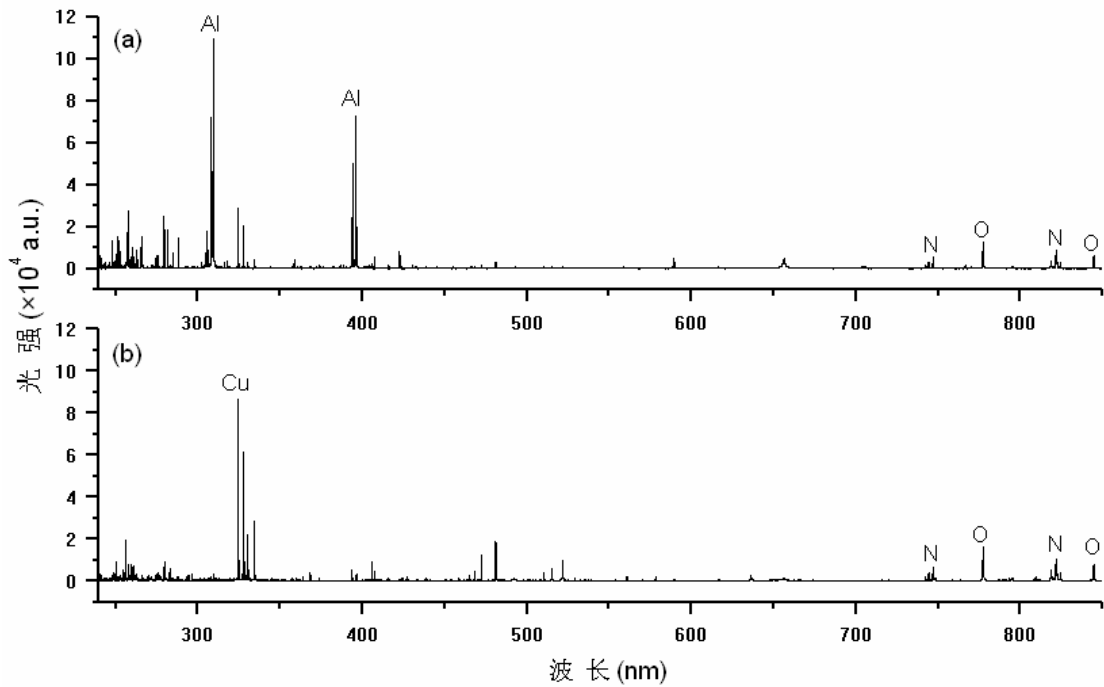


图 4.5 样品在大气环境下的光谱图. (a)金属铝; (b)金属铜

环境大气主要由氮气和氧气等组成，即大气中含有的主要元素为 N 和 O。由于金属铝和金属铜中不含有 N 和 O 元素，但光谱图中有明显的 N 和 O 元素的谱线，这说明环境大气被聚焦的脉冲激光所击穿产生了等离子体并发射出 N 和 O 元素的谱线。

激光经过透镜聚焦到被测对象表面，其光斑的直径大小可以通过下面公式来计算得出^[11]：

$$d_2 \approx 2.44\lambda \frac{f}{d_1} \quad (4-4)$$

式中 d_2 表示光斑直径， λ 表示激光波长， f 表示聚焦透镜的焦距， d_1 表示聚焦前激光光斑的直径。

实验中采用的聚焦透镜焦距为 190mm，聚焦前激光光斑直径约 10mm，根据公式 (4-4) 可计算出煤样聚焦点处的光斑直径约为 50 μ m。采用 LIBS 技术对固体样品进行测量，通常采用的激光脉冲能量为几十到几百毫焦，一般情况下不会小于 10mJ。即使

激光能量为 10mJ 时, 通过计算可以得知聚焦点处的激光功率密度约为 $5 \times 10^{10} \text{W/cm}^2$ 。而相关研究显示^[11], 激光波长 1064nm, 脉冲宽度为 10ns 时, 大气的击穿阈值约为 10^{10}W/cm^2 量级。因此在本实验条件下, 聚焦点处的激光功率密度达到了大气的击穿阈值。由此可见, 样品上方的环境大气被激光击穿产生了等离子体。

同样, 煤样在大气环境下进行 LIBS 实验, 由于其实验状况和金属铝和金属铜的实验状况近似, 煤样上方的环境大气也会被聚焦的激光所击穿发射出 O 元素的谱线, 这会和煤样等离子体发射的 O 元素谱线叠加在一起, 对煤样中 O 元素的定量分析造成干扰。

4.4 氩气环境下煤中C、H和O元素的定标研究

4.4.1 氩气和大气环境下煤样实验的比较分析

为了避免环境大气的干扰, 本文采用氩气为环境气体来对煤样进行 LIBS 实验。实验采用浓度为 99.9% 的氩气, 通过气管传输并以 5L/min 的流量直吹激光与煤样的作用点, 使等离子体周围保持氩气氛围, 以避免环境大气造成的干扰。以煤样为实验对象进行了实验, 图 4.6 给出的是环境气体分别为大气和氩气的条件下煤样的光谱图, 通过该光谱图可以对两种环境气体下的实验结果进行比较分析。

通过对大气和氩气下煤样光谱图的比较, 可以得出如下结论:

①在环境气体为氩气的条件下对煤样进行实验, 虽然煤样的光谱图在 700-850nm 波段内出现了一些 Ar 元素的谱线, 但是通过分析可知, 由于谱线波长的不同, Ar 元素谱线对该波段内煤样的 O 和 K 元素谱线形成的重叠干扰较小。而在波长 700nm 以前基本上未出现 Ar 元素的谱线, 因而不会对煤中其它元素谱线造成重叠干扰。这说明以氩气为环境气体基本上不会对煤中待测的主量元素和次量元素的谱线造成重叠干扰。

②以氩气为环境气体避免了大气中 O 元素的发射谱线对煤样中 O 元素测量的干扰。通过观测氩气环境下煤样的光谱图发现, 和大气环境下的光谱图相比, 氩气环境下 O 元素的谱线如 O I 777.4nm 变得不明显且强度减小。N 元素的原子谱线如 N I 746.8nm 则在光谱图中未明显出现, 这主要是由于 N 元素谱线难激发、强度小, 并且

在煤样的主量元素中 N 元素的质量浓度最低（约 1%左右）、摩尔浓度最小。

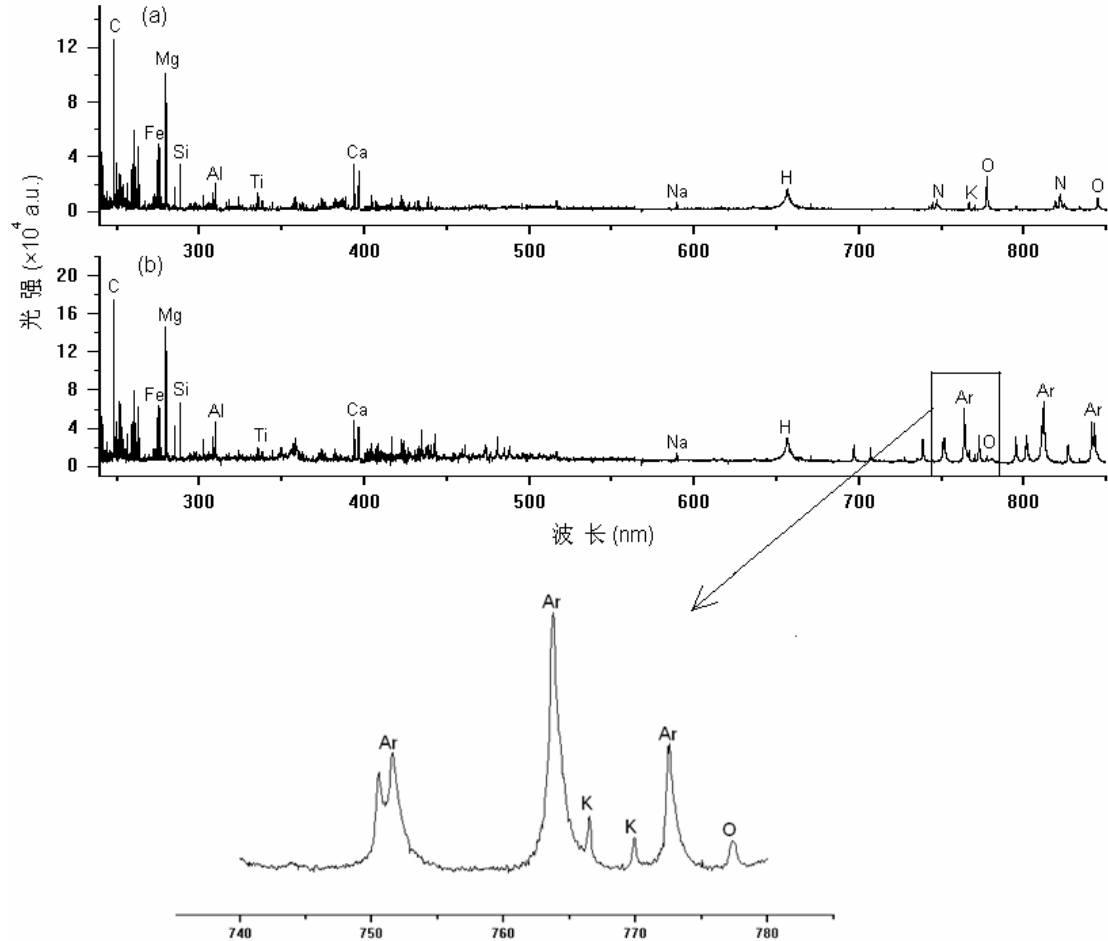


图 4.6 煤样在不同环境气体下的光谱图. (a)大气; (b)氩气

③除了 O 和 N 元素之外，与大气环境相比氩气环境条件下得出的煤样光谱图中的元素谱线强度要更大一些，这提高了测量的灵敏度。如表 4.4 所示的是煤中待测的各元素主要谱线强度的比较。可以看出，在氩气环境下谱线的强度约为大气环境下谱线强度的 1.5~2 倍。

环境气体在强激光的作用下或者由于从靶表面溅射出的高能电子作用下发生级联电离，形成一种气相等离子体，由于逆韧致辐射的原因，电子吸收激光能量，具有很高的平动能。通过电子与原子、电子与离子间的碰撞，电子将平动能转变为在烧蚀过程中溅射出的原子、离子的激发能^[127]。氩气的电离几率比大气的电离几率要大，氩气更容易电离而产生电子，因此被测对象能够得到较高的等离子体温度、较大的电

子密度和较强的谱线信号。

表 4.4 大气和氩气环境下煤样各元素谱线的强度($\times 10^4$ a.u.)

谱线	大气	氩气
C I 247.9nm	12.13	17.41
H I 656.3nm	1.62	3.00
O I 777.4nm	2.53	1.12
N I 746.8nm	0.84	-
Si I 288.2nm	3.47	6.69
Al I 309.3nm	2.06	4.64
Fe II 274.9nm	4.95	6.36
Ca II 393.4nm	3.44	4.73
Mg II 279.6nm	10.12	14.60
Ti II 334.9nm	1.40	2.01
Na I 589.0nm	0.69	1.32
K I 766.5nm	0.67	1.65

单原子气体和分子气体的电离所需能量存在区别，把气体加热到同样温度，分子气体氮气和氧气所消耗的热能远高于氩气。分子气体形成离子的过程分成两步，第一步分子状态的 N_2 受热离解为原子，然后第二步才能进行电离反应^[128]：



表 4.5 所示的是气体的电离能。 N_2 分子离解所需能量为 873kJ/mol，电离过程中所需的能量为 1402kJ/mol，因而需要的总能量为 2275 kJ/mol。而惰性气体氩气以原子态存在，只给予电离能即可。氩气的电离能为 1509kJ/mol，所需的能量低于分子气体氮气的离解能和电离能之和。

表 4.5 气体的电离能^[128]

气体	氩	氮	氧
电离能(kJ/mol)	1509	1402	1314

环境气体的电阻率、热容及热导率等物理性质是影响形成稳定等离子体的另一个

重要原因。表 4.6 给出的是气体的物理参数，可以看出，氩气的电阻率、热容和热导率都是最低的。低的热导率可降低由于热导散热而造成的能量损失，因而等离子体能够持续较长的时间。

表 4.6 气体的物理参数^[128]

气体	氩	空气	氮	氧
电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)	2×10^4	10^5	10^5	10^5
热容($\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$)	0.54	1.00	1.05	0.92
热导率($10^4\text{W}/(\text{cm}\cdot^\circ\text{C})$)	1.77	2.60	2.61	2.68

4.4.2 氩气环境下煤中C、H和O元素的定标

同样，在氩气环境下对煤样进行实验，对 C I 247.9nm、H I 656.3nm 和 O I 777.4nm 建立的内标曲线如图 4.6 所示。通过该图可以看出，线性拟合相关度分别为 0.897 (C)、0.931 (H) 和 0.929 (O)。与大气环境下的定标结果相比，C、H 和 O 元素的线性拟合相关度值有所提高，定标结果有明显改善。这表明以氩气作为环境气体对于煤中主要元素的测量是一种行之有效的方法。

总而言之，针对煤样中 C、H 和 O 元素 LIBS 测量存在的问题，本论文采用内标法和直吹氩气对 C、H 和 O 元素建立内标曲线这两个方案，能够有效地解决问题，提高煤样中 C、H 和 O 元素定标效果。

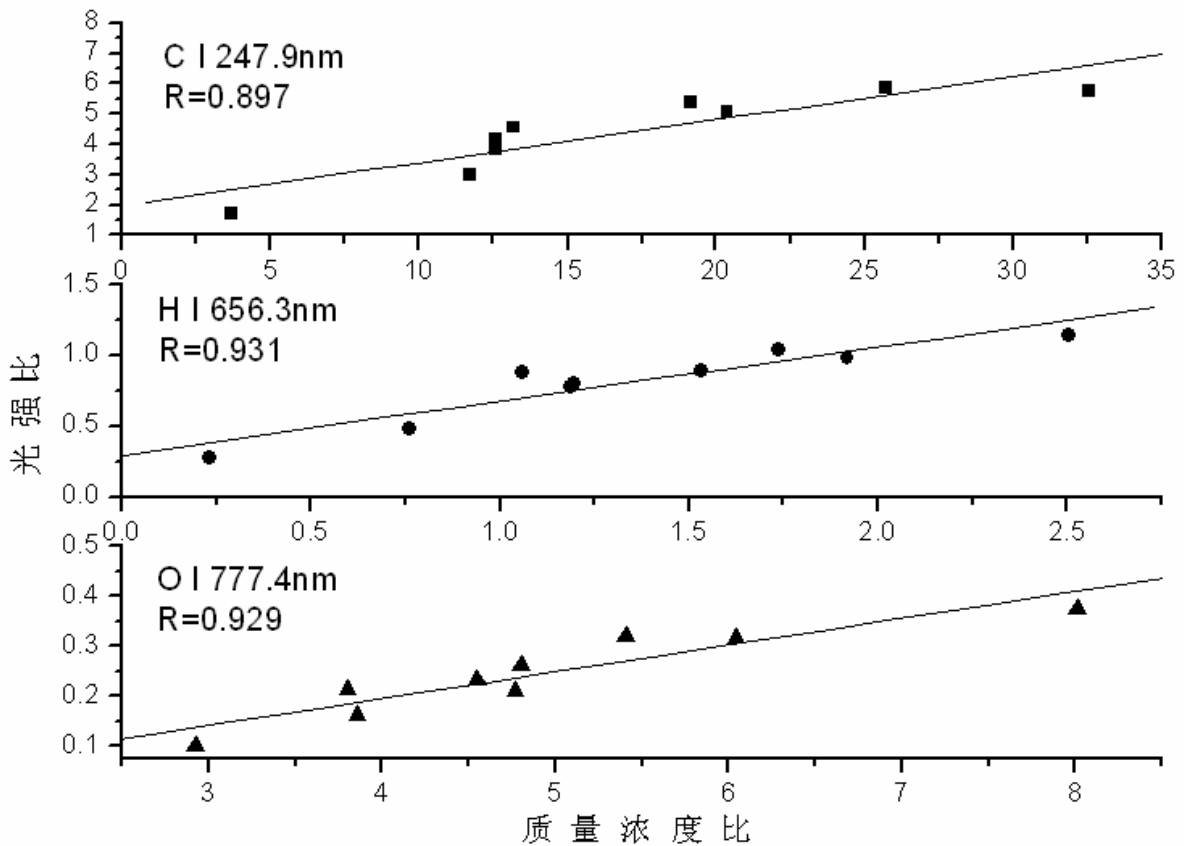


图 4.6 氩气环境下煤中 C、H 和 O 元素的内标曲线 (Si 288.2nm 为内标谱线)

4.5 本章小结

煤中主量元素 C、H 和 O 的谱线强度小、定标曲线的效果较差，且环境大气被激光击穿产生等离子体会对煤中 O 元素的测量造成干扰。针对煤中 C、H 和 O 元素直接建立定标曲线的结果较差的问题，本文采用以元素 Si 的原子谱线 Si I 288.2nm 为内标谱线的方案，在大气环境下对煤样中的 C、H 和 O 元素建立了内标曲线，与直接定标曲线的结果相比有了明显提高。针对大气对煤中 O 元素的干扰问题，本文采用吹氩气的方案。结果表明，在氩气环境下能够避免大气等离子体对煤中 O 元素测量的干扰，且提高了煤中元素谱线的强度。在氩气环境下也对煤样中的 C、H 和 O 元素建立了内标曲线，结果表明，与大气环境下 C、H 和 O 元素的定标结果相比氩气环境下 C、H 和 O 元素的定标结果有了一定改善。

5 LIBS 煤质测量的应用研究

将 LIBS 技术引入到燃煤领域，最主要的目的是为了能够对煤质进行快速、多元素同时测量，得出煤中元素的质量浓度。煤炭是一种含成分较多、结构复杂且由有机物和无机物组成的混合物质，相对于其它样品如金属、土壤等更为复杂。在前几章中针对煤炭的特点进行了针对性的实验研究，如多元素同时优化测量等，对煤炭特点的一些原理规律等进行了分析和总结。本章将在前面研究的基础上，开展 LIBS 技术在煤质测量上的应用研究，将针对煤样的次量元素、主量元素以及煤灰中的未燃碳等进行定量分析，探讨 LIBS 技术应用于煤质测量上的可行性和关键性问题。

5.1 LIBS定量分析方法

本文的前面部分给出了谱线强度的基本理论公式，但在实际测量中一般是不会直接采用该公式来计算得出元素质量浓度的，而是根据合适的定量分析方法来完成的。目前用于激光诱导击穿光谱技术测量主要有以下几种定量分析方法。

5.1.1 自由定标法

Ciucci 等^[129, 130]提出了一种自由定标 (CF-LIBS) 方法，该方法不需要对标准样品建立定标曲线，而是直接根据实验得到的谱线强度来计算各分析组份的浓度，因而能够避免不同样品带来的基体效应。

使用自由定标方法，存在如下几点前提条件：①激光等离子体内的各原子浓度能代表分析对象中的各原子浓度；②激光等离子体处于局部热平衡状态；③激光等离子体是一个光学薄等离子体，即不考虑等离子体的自吸收效应。

对谱线强度理论公式(3-8)作如下定义：

$$x = E_k \tag{5-1}$$

$$y = \ln \frac{\overline{I}_\lambda^{ki}}{g_k A_{ki}} \tag{5-2}$$

$$m = -\frac{1}{k_B T} \quad (5-3)$$

$$q_s = \ln \frac{FC_s}{U_s(T)} \quad (5-4)$$

对公式(3-8)左右两边取对数，并将上面的四个关系式代入则可以得到关系式(5-5):

$$y = mx + q_s \quad (5-5)$$

根据式(5-5)可以绘制 E_k 和 $\ln \frac{\overline{I}_\lambda^{ki}}{g_k A_{ki}}$ 的关系曲线， $(E_k, \ln \frac{\overline{I}_\lambda^{ki}}{g_k A_{ki}})$ 构成的是一个二维的波尔兹曼平面，所得曲线的斜率 m 反映了等离子体温度，而曲线的截距 q_s 则分析与分析元素的浓度密切相关。

根据假定的前提条件，等离子体中各原子浓度能代表分析对象中各原子的浓度，因而只要得出等离子体温度就可以直接根据公式(3-8)得到浓度分析的结果，但还需要先通过归一化来确定实验常数 F 的值，即：

$$\sum_s C_s = \frac{1}{F} \sum_s U_s(T) e^{q_s} = 1 \quad (5-6)$$

计算出等离子体温度以后，那么配分函数就可以通过下式算出：

$$U_s(T) = \sum g_k \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) \quad (5-7)$$

因此可以得出元素浓度：

$$C_s = \frac{U_s(T)}{F} e^{q_s} \quad (5-8)$$

如图 5.1 所示的是对铝合金样品进行 LIBS 测量，并根据 Al、Mn 和 Mg 元素的实验结果得出的波尔兹曼平面图。通过图中的斜率和截距等，结合自由定标方法，便可以计算得出铝合金中的 Al、Mn 和 Mg 元素含量。

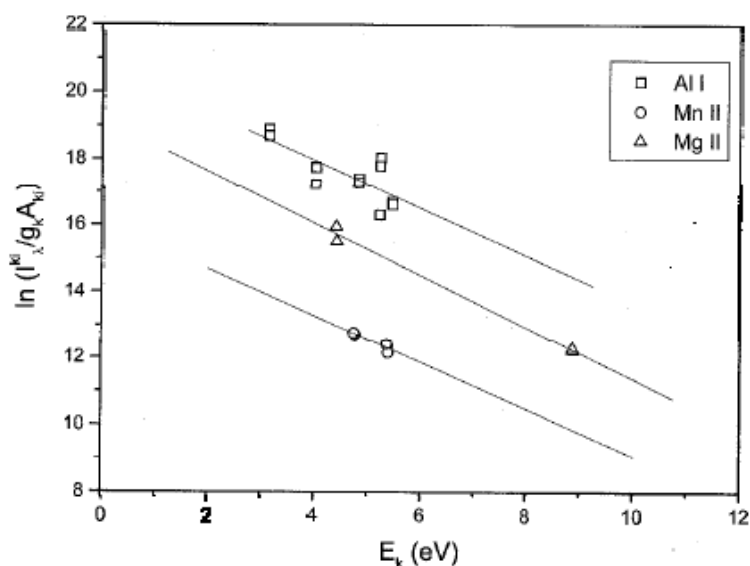


图 5.1 铝合金样品的波尔兹曼平面图^[129]

需要指出的是，自由定标方法存在以下不足：

- ①至少需要样品中某一元素具有上能级能量值差别较大的两条谱线，以满足由波尔兹曼平面法来计算等离子体温度的条件；
- ②其它的所有元素至少各有一条谱线；
- ③由于采用了归一法，某一元素的测量误差会引起其它所有被测元素的误差；
- ④该方法虽然得到了一定的应用，但是目前只用于成分简单的样品，且测量结果还不够理想。

煤的结构复杂，且几乎包含了元素周期表中所有的元素，仅要测量的主量元素和微量元素就共有 13 种，元素较多会导致自由定标测量结果较差。此外，由于光谱仪的光谱范围等原因未探测出 S 元素的谱线，而 S 元素的质量浓度也不能忽略。因此，暂时无法采用自由定标方法对煤样进行定量分析。

5.1.2 定标曲线法

在光谱分析中，通常需要通过定标的方法来实现对未知浓度样品的定量分析。数据定标是实验测量分析中的一个十分重要的环节。以罗马金-赛伯公式为基础，就可以建立元素谱线的定标曲线。采用定标曲线方法进行定量分析，通常需要选用一系列与

被测对象的性质和成分比较接近的标准样品,开展 LIBS 实验建立定标曲线,然后对被测对象进行分析,根据谱线强度和定标曲线反演出元素的质量浓度。因而定标曲线法测量结果的准确度与定标样品的选择密切相关。

定标曲线法较为简单,在 LIBS 实际测量中得到了较为广泛的应用。图 5.2 所示的是通常使用的一个定标曲线,图中元素质量浓度范围较宽且包含了常见 LIBS 测量元素质量浓度范围。理论上,在整个范围内谱线信号强度和元素质量浓度可能呈现一个线性的关系,且该定标曲线要经过直角坐标的原点。同时在理想情况下,如果元素质量浓度翻一番的话,谱线强度也应相应的加倍。但是在实际情况下,定标曲线会偏离这些理想状态。定标曲线直线部分对应的质量浓度范围称为线性动态范围。通常质量浓度较大或者较小时,定标曲线则表现出非线性。定标曲线直线部分的斜率则是测量灵敏度,它指的是元素质量浓度变化时谱线信号强度的变化量。通常定标曲线以元素质量浓度为横坐标,以谱线强度为纵坐标而得出。

从图 5.2 可以看出,在定标曲线线性动态范围的两侧,即在高质量浓度和低质量浓度时,定标曲线斜率减小,测量灵敏度下降。在质量浓度较低时,定标曲线变得平缓的原因主要在于^[11]:

①光谱干扰。被测元素谱线波长附近可能存在其它元素的谱线,由于受光谱分辨率的影响,造成被测元素谱线和干扰元素谱线的重叠并难以分辨。定标样品中被测元素的浓度是显著变化的,而干扰元素的浓度保持不变。因此在被测元素质量浓度较高时,干扰元素谱线强度在叠加的谱线强度中只占很小的一部分,因而对被测元素谱线强度的影响较小,定标曲线基本呈线性。而当被测元素质量浓度较小时,干扰元素谱线强度和被测元素谱线强度可比拟,因而不可忽略,其对被测元素谱线强度的影响较大,定标曲线则偏离线性,趋于平缓。

②本底元素浓度的干扰。被测元素由一个恒定的本底质量浓度,但是未包含在说明的质量浓度中。

③连续背景的干扰。在计算被测元素谱线强度时,包含了一部分的连续背景信号,未进行扣除。

对于 LIBS 测量中的光谱干扰,通常与探测系统的光谱分辨率和时间参数有关。

光谱分辨率越高，波长相近的两条谱线分得越开。本实验采用的中阶梯光栅光谱仪的光谱分辨率较高 ($\lambda/\Delta\lambda=4000$)，但随波长的增大而减小，即在波长 200nm 处能分开波长差为 0.05nm 的两相邻谱线，在波长 800nm 处能分开波长差 0.2nm 的两相邻谱线。

如前所述，由于存在 Stark 效应等，谱线会存在一定的宽度，并且谱线宽度与时间紧密相关。延迟时间小，谱线宽度越大，相邻两条谱线则容易重叠干扰，即使采用高分辨率的探测仪器也难以将干扰谱线分开。当延迟时间增大，即在等离子体冷却阶段，这些形成谱线宽度的过程就逐渐减弱且变得不重要，谱线宽度减小。

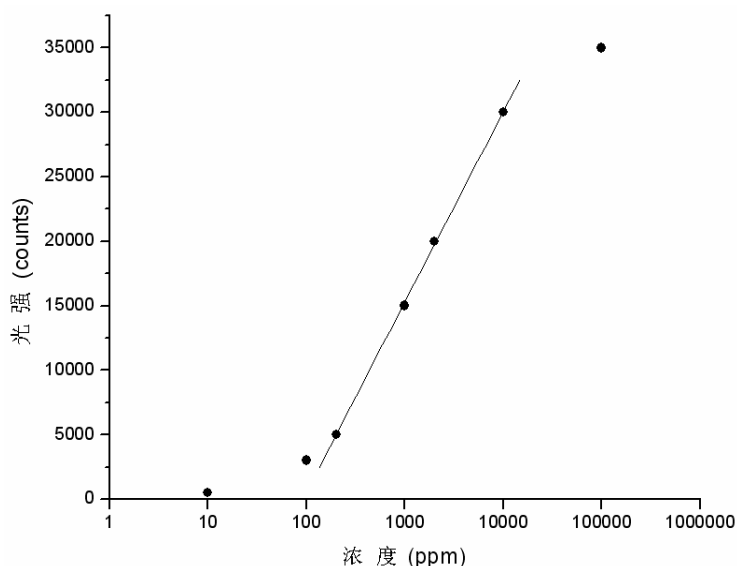


图 5.2 定标曲线示意图

在元素质量浓度较高时，定标曲线灵敏度下降的原因通常是谱线的自吸收。由于跃迁是特定的元素且以特定的波长来量化的，某一元素发射的光子很可能被同一元素再吸收。由于在等离子体区域原子密度较大，并且它的温度和电子密度都是呈梯形分布的，等离子体边缘处主要是居于基态的低温等离子体，而处于等离子体中心处的则是高密度的受激原子。当这些原子衰减到基态时，其发射的共振跃迁光子很可能被等离子体边缘处的低温等离子体吸收，从而产生自吸收效应。当样品中元素质量浓度增加，等离子体边缘处的低温等离子体数量增加，自吸收效应则变得明显。

在质量浓度较高时定标曲线灵敏度下降的另一个原因可能是由于光学探测器饱

和，探测器上的光信号太大，以至于探测信号不再随着光信号的增加而呈现线性增加的趋势。

5.1.3 内标法

本文第四章中给出了内标法的基本原理和方法。内标法具有能够减小基体效应、提高测量精密度等优点。在采用 LIBS 技术对物质进行定量分析中，内标法也得到了较多的应用。如图 5.3 所示的是 Fornarini 等^[131]以 Cu 为内标元素、对金属铜样品中的 Zn 进行定量分析而建立的内标曲线。但值得一提的是，内标元素和内标谱线的选择十分重要。选择不同的内标谱线，定量分析结果的准确度可能差别较大。内标元素及内标线的选择：①若采用试样中原有元素为内标，其含量必须适量。若内标元素是外加的，则试样中不应含有内标元素或者原有含量小到可以忽略。②内标线应具有与分析线对相近的波长，并且要求无自吸收，且不受其它谱线干扰。③内标元素和分析元素尽量有相近的物理化学性质。④对原子谱线来说，内标元素和分析元素的激发电位尽量相近。对离子谱线来说，内标元素和分析元素的激发电位和电离电位都要尽量相近。

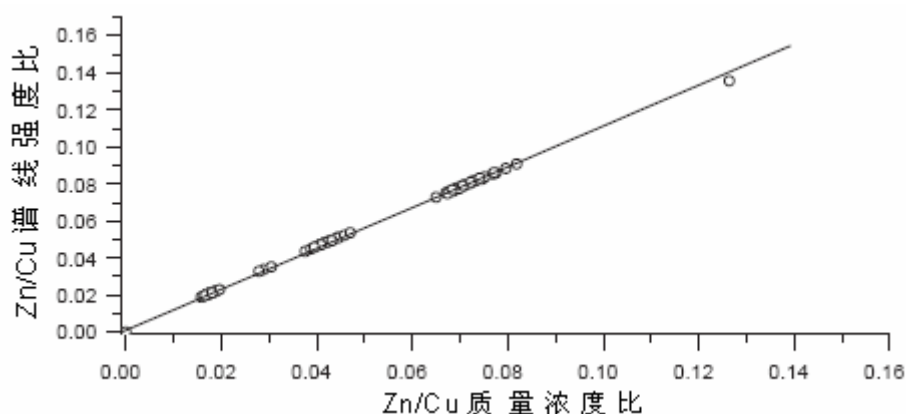


图 5.3 内标曲线示意图^[131]

5.1.4 定量分析方法的讨论

通过对常用定量分析方法的介绍可知：自由定标方法不需要定标样品，方法简单，

但目前一般用于成分简单样品的 LIBS 定量分析，对于煤样这样成分复杂的样品尚不适用；定标曲线法原理简单，技术相对较为成熟，尽管较难选用合适的定标样品，但目前仍在 LIBS 测量上应用较为广泛，可将其应用于煤质的定量分析；内标法能够减轻基体效应干扰，提高测量的精密度，但需要选择合适的内标谱线，该方法也可应用于煤质的定量分析。下面将主要选用定标曲线法和内标法，针对 LIBS 技术在燃煤领域的定量分析应用开展研究。

5.2 煤中微量元素定量分析

以本文第四章中选取的九种煤样为定标煤样，煤中微量元素 Si、Al、Ca、Fe、Mg、Ti、Na 和 K 的质量浓度已经通过常规分析方法得出。对这几种煤样进行 LIBS 实验，并以煤样元素质量浓度为横坐标、以谱线强度为纵坐标建立定标曲线。通过定标曲线来进行定量分析，并将 LIBS 测量结果与传统方法测量结果进行比较，以验证 LIBS 测量结果的可靠性。实验条件为：激光波长 1064nm，激光能量 50mJ；延迟时间 0.3 μ s，采样门宽 2 μ s，增益 150，平均 20 个光谱，重复实验 5 次。

5.2.1 灵敏度的比较

根据第二章煤样光谱的定性分析结果可知，Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Na 和 K 元素均有两条以上的谱线，在建立定标曲线时均可以选用，如图 5.4 所示的是 Mg 元素三条谱线的定标曲线。但实际上每个元素只需要选择一条谱线来建立定标曲线进行定量分析即可，因而需要通过比较定标曲线的灵敏度来选择较优的定标谱线。

一般认为，测量方法的灵敏度（sensitivity）是指它区别具有微小差异浓度分析物能力的度量。灵敏度由在测定范围中定标曲线的斜率来表示。

图 5.5 所示的是信号强度的变化与相应的分析元素质量浓度变化关系。从图可以明显地看出，随着斜率的增加，对于某一固定的元素质量浓度变化量，信号变化量增大。这表明灵敏度越高，探测光谱信号的能力越强，因此应尽可能地提高测量的灵敏度。

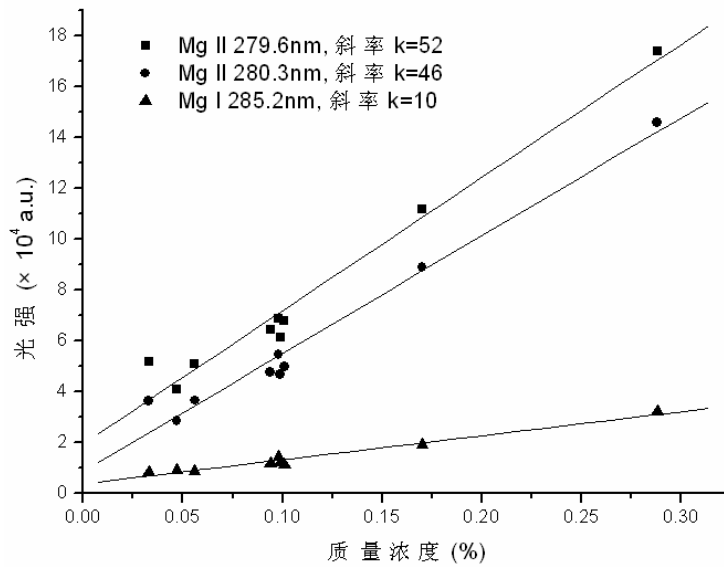


图 5.4 煤中 Mg 元素不同谱线的定标曲线

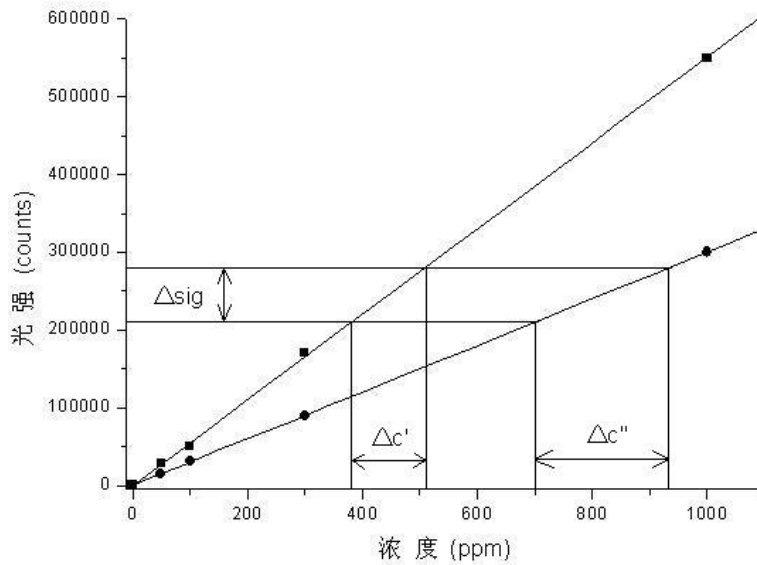


图 5.5 信号强度的变化与相应分析元素质量浓度变化关系图^[11]

Δsig —信号变化量； $\Delta c'$ —斜率大的定标曲线的浓度变化量；

$\Delta c''$ —斜率小的定标曲线的浓度变化量

对图 5.4 进行分析可知对于同一元素 Mg 的不同波长的谱线，其灵敏度存在一些区别。Mg 元素三条谱线定标曲线的斜率值如图中所表示。可以看出，谱线 Mg II 279.6nm 定标曲线的斜率最大，灵敏度最高，因而选择谱线 Mg II 279.6nm 作为 Mg

元素的定标谱线。

比较同一元素同一电离级次的不同谱线，根据激光诱导击穿光谱的谱线强度公式，等离子体温度 T 和配分函数 $U(T)$ 是相同的，因而定标曲线斜率值的不同主要是 $A_{ki}g_k \exp(-E_k)$ 值不同所引起的。以 Mg II 279.6nm 和 Mg II 280.3nm 这两条谱线为例，其物理参数如表 5.1 所示。可以看出，谱线 Mg II 279.6nm 的跃迁几率和上能级能量值比谱线 Mg II 280.3nm 的略大，而谱线 Mg II 279.6nm 上能级简并度是谱线 Mg II 280.3nm 的两倍，因而其定标曲线斜率比谱线 Mg II 280.3nm 的大一些。因而对于同一元素同一电离级次不同波长的谱线，通过比较同一元素两条谱线的跃迁几率、上能级激发能量、上能级简并度这三个参数，能够选择得到测量灵敏度较高的谱线作为定标谱线。

表 5.1 Mg 元素谱线的物理参数

谱线	跃迁几率 (10^8 s^{-1})	上能级能量 (eV)	下能级能量 (eV)	上能级简并度	下能级简并度
Mg II 279.6nm	2.60	4.433784	0	4	2
Mg II 280.3nm	2.57	4.422431	0	2	2

5.2.2 定标曲线的建立

根据同样的原因和方法，选择的煤中其它次量元素的定标谱线分别为 Si I 288.2nm、Al I 309.3nm、Fe II 274.9nm、Ca II 393.4nm、Ti II 334.9nm、Na I 589.0nm 和 K I 766.5nm。图 5.6 和图 5.7 所示的是根据这些定标谱线而建立的煤中的次量元素 Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Na 和 K 的定标曲线。

对定标曲线进行分析可知，在选用的定标煤样元素质量浓度范围内，谱线强度基本和元素质量浓度呈线性关系，在元素质量浓度高或低时定标曲线都没有偏离直线、变得平缓，这表明煤中次量元素浓度范围均在线性动态范围之内。

通过前面对时间演化曲线的研究，选择了合适的延迟时间和采样门宽，一方面避免了连续背景辐射的干扰、信噪比较高，另一方面减小了谱线的加宽效应，且本实验

采用的探测系统的分辨率较高，选用的谱线基本上没有出现重叠干扰，因此在质量浓度较低处定标曲线仍能保持线性。

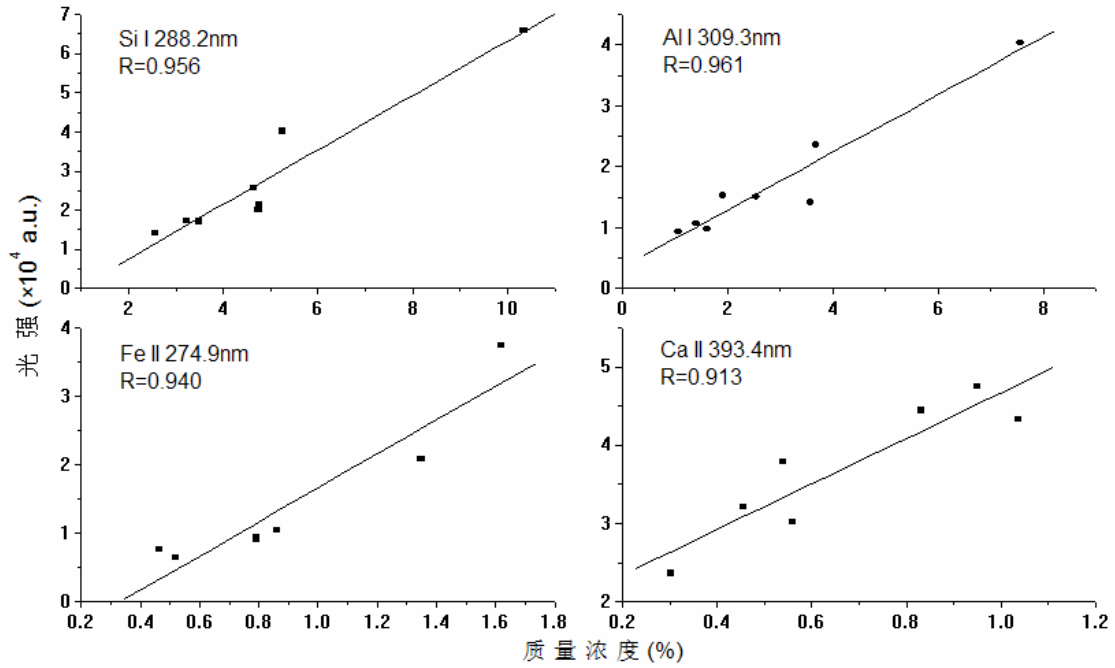


图 5.6 煤中 Al、Si、Fe 和 Ca 元素的定标曲线

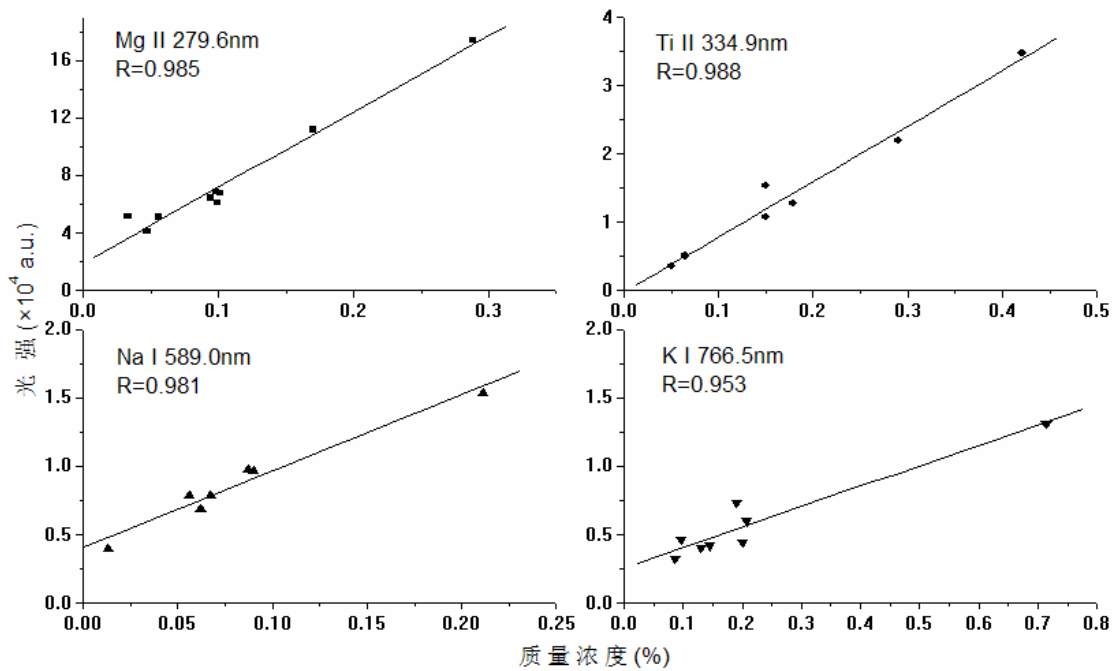


图 5.7 煤中 Mg、Ti、Na 和 K 元素的定标曲线

此外, 本实验选择了较小的激光能量且煤中微量元素的质量浓度不高, 因而未有明显的自吸收效应, 并且探测器的增益值选择适中未出现饱和, 因此在质量浓度较高处定标曲线没有出现向下弯曲的现象。

5.2.3 检测限的计算

检测限 (detection limit) ^[132] 又称检测下限, 在误差分布符合正态分布的条件下, 可以对检测限作如下定义: 检测限是指能以适当的置信概率被检测出的组分的最小量或最小浓度。检测限是由最小检测信号值导出的。

假设测定的空白信号 (噪声) 的平均值为 \bar{S}_{bl} , 在检测限测定时的信号值为 S_m , 在相同测量条件下对空白试样进行足够多次测定的标准偏差值为 δ_B , 根据检测限的定义有:

$$S_m - \bar{S}_{bl} = k\delta_B \quad (5-9)$$

最小检出浓度用下式表示:

$$C_L = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m} \quad (5-10)$$

式中 m 表示被测组分的质量或浓度改变一个单位时分析信号的变化量, 即灵敏度。可以看出, 检测限与灵敏度是密切相关的两个量, 灵敏度越高, 检测限值越低, 但两者的含义不相同。灵敏度指的是分析信号随组分含量变化的大小, 因此它同探测器的放大倍数有直接的依赖关系。检测限是指定量分析方法可能检测的最低量或最低浓度, 还与测量噪声密切相关, 且具有明确的统计意义。提高测量精密度和降低噪声, 可以改善检测限。

由于 \bar{S}_{bl} 是由较少次数的测量计算得出的, 置信度达 90% 就已经合理可信。当 $k=3$ 时, 置信度为 95%, 远满足了要求, 所以通常选用 $k=3$ 来计算检测限。因此, 检测限通常根据下面公式得出^[133]:

$$C_L = \frac{3\delta_B}{m} \quad (5-11)$$

选择元素浓度最低的煤样的光谱图中各谱线峰值附近的连续背景辐射 (本文选择 1nm 波长范围连续背景辐射的平均值) 的几次测量值, 通过计算得出标准偏差值 δ_B 。

灵敏度 m 值由各元素定标曲线的斜率得出。将 δ_B 和 m 值代入公式(5-11)，即可得出各元素的检测限。

通过计算得出的各元素谱线的检测限如表 5.2 所示。通过分析可知：各元素的检测限分别为 230ppm(Si)、123ppm(Al)、57ppm(Fe)、51ppm(Ca)、7ppm(Mg)、8ppm(Ti)、27ppm(Na)和 136ppm(K)，这些元素的检测限值均比它们在煤中的质量浓度要低很多。如检测限相对较差一些的 Si 元素，因为 SiO_2 是煤中矿物质的主要组成部分，Si 元素的质量浓度一般都大于 1%，所以本文所得的检测限能满足煤中 Si 元素的测量需求。对于其它元素而言，同样经过分析可知本文所得的检测限也能满足测量的需求。因此，采用 LIBS 方法基本上都能检测到煤中所有的微量元素。

表5.2 煤中微量元素的检测限 (ppm)

元素	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	Na	K
检测限	230	123	57	51	7	8	27	136

5.2.4 准确度的计算

准确度即是衡量测量值与真实值之间的接近程度，用相对误差百分数表示。当然，实际上真实值是很难测定出来的。因此，通常采用一种可信度高的分析方法对未知浓度的样品进行测量，得出的结果被认为是“可接受的真实值”。相对误差百分数 Δ 通常由式(5-12)计算得出^[11]：

$$\Delta = \frac{x_m - x_{atv}}{x_{atv}} \times 100\% \quad (5-12)$$

式中， x_m 表示测量值， x_{atv} 表示可接受的真实值。

为了说明LIBS测量方法的可行性，利用已建立的各元素的定标曲线，对待测煤样进行测量，并将LIBS测量结果与传统方法测量结果进行比较，与传统方法的比较结果见表5.3所示。

由表 5.3 可知，利用 LIBS 测量的结果与传统方法的结果都比较吻合，大多数元素测量结果的相对误差都小于 10%，准确度较高。这说明采用 LIBS 方法能够较好地 对煤中的微量元素进行定量分析。

华中科技大学博士学位论文

表5.3 煤中微量元素质量浓度 (wt.%) 的测量结果

元素	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	Na	K
传统方法	3.497	1.416	0.79	0.951	0.056	0.065	0.067	0.207
LIBS方法	3.356	1.528	0.712	1.027	0.060	0.064	0.068	0.229
绝对误差	0.141%	0.112%	0.078%	0.076%	0.004%	0.001%	0.001%	0.022%
相对误差	4.03%	7.33%	9.87%	7.99%	7.14%	1.54%	1.49%	10.63%

5.3 煤中主量元素的定量分析

本文第四章中对煤中的主量元素 C、H 和 O 元素进行了针对性研究，分别在大气和氩气环境下对煤样进行了实验。并选用 Si I 288.2nm 为内标谱线，对谱线 C I 247.9nm、H I 656.3nm 和 O I 777.4nm 建立了内标曲线。

根据建立的内标曲线，对被测煤样中的 C、H 和 O 元素进行定量分析。被测对象的 C、H 和 O 元素质量浓度的传统测量方法结果已经得出。采用内标曲线对煤样中的 C、H 和 O 元素进行定量分析的结果如表 5.4 所示。

表5.4 煤中主量元素质量浓度 (wt.%) 的测量结果

元素	C	H	O	
传统方法	66.285	6.452	20.628	
LIBS 方法	71.378	5.568	18.403	
大气	绝对误差	5.093%	0.884%	2.225%
	相对误差	7.68%	13.70%	10.77%
氩气	LIBS 方法	70.177	5.716	18.989
	绝对误差	3.892%	0.736%	1.639%
	相对误差	5.87%	11.41%	7.95%

根据分析可知，采用内标曲线能够对煤中的C、H和O元素进行定量分析，且结果显示C、H和O元素的定量分析结果具有了一定的精度。这表明采用内标法对煤中主量

元素进行定量分析是一种可行的方法。

5.4 飞灰中未燃碳的定量分析

在锅炉运行中燃料机械不完全燃烧损失 (q_4)，是仅次于排烟损失 (q_2) 的第二大损失。煤炭不完全燃烧时，煤灰中则含有未燃碳。对飞灰中未燃碳进行实时监测有利于指导锅炉运行，且对锅炉一、二次风的配置和煤粉细度的调整等有指导作用，能够使锅炉保持最佳经济工况运行，达到节能降耗的目的。此外，减少机械不完全燃烧损失不仅可提高煤炭的利用率而且有利于环保，有着极其重要的意义。传统的重量燃烧法先要进行取样，然后再通过灼烧等进行测量，消耗的时间长，分析滞后，无法快速反映锅炉燃烧工况。本文尝试采用内标法分析不同煤种的灰样中的未燃碳含量^[134]，目的是为了探讨LIBS技术用于煤灰中未燃碳测量的煤种适应性能力。

选择三种常用的煤样为对象，先经过烘干制成空气干燥基煤样，然后通过筛分得到粒径小于0.1mm的煤样。将煤样均匀平铺置于灰皿中，将马弗炉加热至850℃左右，将灰皿缓缓推进，使灰皿中的煤样慢慢灰化，待煤样不再冒烟时，关闭炉门，并将温度调至815±10℃。一段时间后将灰皿取出，先在空气中冷却5分钟，再放到干燥器中冷却到室温（约20分钟）。为了得到一系列含未燃碳质量浓度不同的煤灰样品，选择不同的灼烧时间来制取煤灰样品。根据重量燃烧法测定这些煤灰样品的未燃碳含量，其结果如表5.5所示。其中3#和5#样品由两种不同煤种制得，其余样品由同一煤种制得。

表 5.5 煤灰样品中的含碳量 (wt. %)

样品	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
含碳量	1.79	3.97	5.44	5.52	8.83	9.14	10.12	13.14

实验在激光能量 40mJ 下开展，根据实验得出的 C 元素谱线强度和其质量浓度建立了关系图，如图 5.8 所示。可以明显看出，基本上不存在明显的线性关系，这主要是不同煤灰的基体差异引起的。目前国内很多电站锅炉较难保持使用同一煤种，因而煤灰也相应存在区别。采用 LIBS 技术对煤灰中未燃碳进行测量，则需要该测量技术具有较好的煤种适应能力。通过论文之前章节对煤中主量元素的研究结果表明，可以选择合适的内标谱线建立内标曲线，以减小基体差异造成的影响。

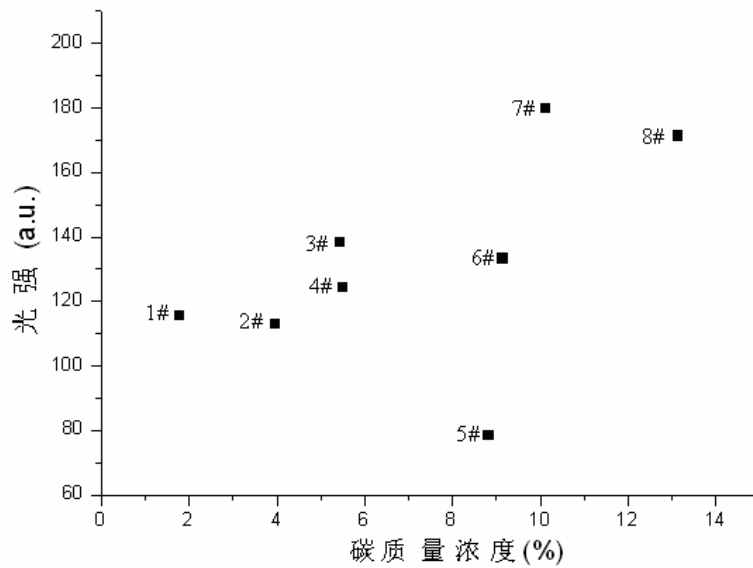


图 5.8 C 谱线强度和其含量关系图

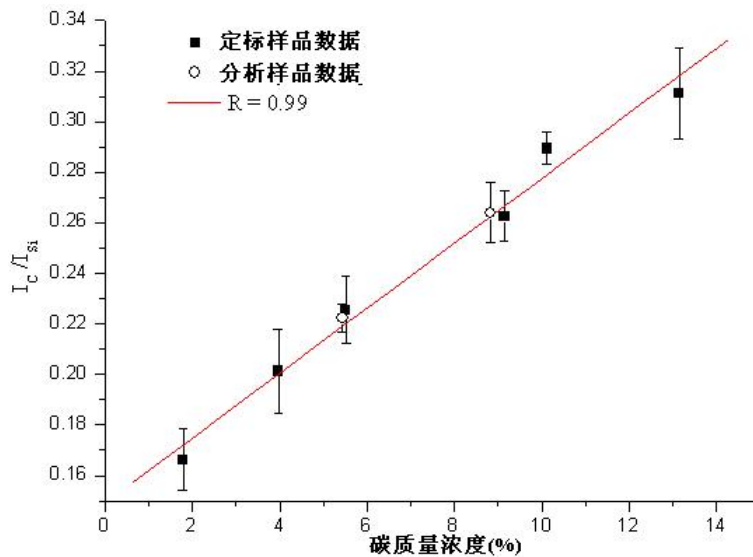


图 5.9 粉煤灰未燃碳的内标曲线

煤灰的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 和未燃碳等，其中 SiO_2 的质量浓度最高，因而选择以 Si 元素的谱线 Si I 288.2nm 为内标谱线。采用 LIBS 技术对飞灰中的未燃碳进行分析，则是根据建立的内标曲线来进行的。选取 1#、2#、4#、6#、7# 和 8# 这 6 组煤灰样品为定标样品，建立的内标曲线如图 5.9 所示，而 3# 和 5# 煤灰样品作为被测对象来进行定量分析。

图 5.9 中的数据点为 8 个煤灰样品重复 5 次实验光谱强度的平均值，误差棒表示其相对标准偏差值。结果表明，8 个煤灰样品的相对标准偏差值均小于 10%，表明测量的精密度高。从该图中还可以看出，该内标曲线的线性拟合相关度值 (R) 为 0.99，这表明定标结果较好。通过该内标曲线对 3#和 5#煤灰样品进行定量分析，得出的结果如表 5.6 所示。

表 5.6 被测样品的定量分析结果 (wt.%)

样品	参考浓度	分析浓度	绝对误差	相对误差
3#	5.44	5.56	0.12%	2.21%
5#	8.83	8.63	0.20%	2.27%

通过表 5.6 可以看出，采用 LIBS 方法对 3#和 5#样品中未燃碳进行定量分析，测量结果的相对误差值均小于 5%，准确度较高。通过分析可知，采用 LIBS 技术对煤灰中未燃碳进行测量时，可以先建立内标曲线，然后根据该内标曲线对不同煤种的煤灰样品中的未燃碳进行定量分析，并能够得到较为满意的测量结果。这表明 LIBS 技术用于分析煤灰中未燃碳具有良好的煤种适应能力。

5.5 本章小结

在建立的 LIBS 实验系统上对煤样开展了应用研究，探索 LIBS 技术在燃煤领域的实际应用。通过定标曲线法对煤中微量元素 Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Na 和 K 各建立了定标曲线，定标曲线基本呈线性，在线性动态范围之内，且线性拟合相关度较高。根据定标曲线对被测煤样中的微量元素进行了定量分析，结果表明 LIBS 测量结果与传统方法结果比较吻合，大多数测量结果的相对误差都小于 10%，准确度较高。根据建立的内标曲线对煤样中 C、H 和 O 元素进行了定量分析，结果表明内标法是一种可行的分析方法。采用内标法对煤灰中的未燃尽碳含量建立了内标曲线，并对被测煤灰样品中的未燃碳进行了定量分析，结果表明相对误差在 5%水平之内，这证明了 LIBS 技术应用于飞灰含碳量检测的煤种适应能力。

6 全文总结与展望

6.1 全文工作总结

煤质的元素分析是燃煤锅炉设计和运行所必不可少的数据，而传统煤质分析方法耗时长，且需在不同的仪器下进行，要得到煤的全元素分析比较复杂。由于激光诱导击穿光谱技术具有多元素同时、快速测量等优点，因而可以将其应用于煤质的快速分析。本文首先对国内外代表性的快速、在线煤质分析技术进行了介绍和分析，在此基础上综述了激光诱导击穿光谱技术的原理及国内外研究现状。全文以将激光诱导击穿光谱技术应用于煤质测量为目的，通过理论分析和实验研究相结合的方法，在搭建的实验台架上开展了将激光诱导击穿光谱技术应用于煤质测量的机理研究。本文的主要研究成果和创新之处如下：

(1) 探讨了煤样等离子体演化过程中谱线的产生机制。搭建了一套 LIBS 煤质实验系统，对煤样开展实验，定性分析出了煤中 C、H、O、N、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、Na 和 K 等元素及其谱线。通过实验得出了煤样不同延迟时间下的光谱图以及连续背景谱线 245.0nm 和原子谱线 C I 247.9nm 的时间演化曲线，通过深入分析探讨了煤样等离子体演化过程中谱线的产生机制。此外，还将煤样和其它样品如石墨和金属铜的等离子体演化过程进行了比较，并发现当延时为 3 μ s 以后煤样开始出现了如火焰形状般的发光体，这主要是煤中挥发分气化后燃烧所引起的。

(2) 为煤样的多元素同时测量提供了一套较优的技术参数。针对煤中十几种元素的激发、电离特性进行分析，实验发现样品基底中容易激发和电离的元素含量越高，等离子体化程度越高。研究发现煤样中不同元素谱线的衰减过程存在区别，对其原因元素激发、电离特性和能级跃迁特性的差异进行了归纳，并在此基础上选择了合适的延迟时间和采样门宽等时间参数。针对不同元素谱线的强度、测量重复性等特性随技术参数如激光能量、透镜焦平面位置和光谱平均次数的变化规律进行了比较，以选择较优的元素谱线和技术参数进行多元素同时测量。通过选用较优的技术参数（激光能

量 50mJ, 透镜焦平面位置在煤样内部 3mm, ICCD 延迟时间 0.3 μ s, 采样门宽 2 μ s, 光谱平均 20 次) 对四种不同产地的煤样进行了验证性实验, 结果显示煤中谱线的强度较大且精密度较高, 这表明优化的技术参数具有通用性。

(3) 提供了煤中 C、H 和 O 元素的定标方案。针对煤中难激发、电离的主量元素 C、H 和 O 元素开展了实验。通过理论分析和实验发现, C、H 和 O 元素谱线强度小、O 元素受环境大气的干扰且直接建立定标曲线的效果较差。以原子谱线 Si I 288.2nm 为内标谱线, 对煤中 C、H 和 O 元素建立了内标曲线, 与直接建立定标曲线结果相比该定标结果有明显提高。针对大气对煤中 O 元素干扰的问题, 本文采用吹氩气的方法, 使等离子体作用点附近保持氩气的氛围。结果表明, 采用该方案避免了大气中 O 元素的干扰, 且煤中元素谱线强度增大。对氩气和大气环境下的 C、H 和 O 元素的定标结果进行了比较, 结果表明氩气环境下 C、H 和 O 元素的定标结果比大气环境下的定标结果有所改善。

(4) 实现了采用 LIBS 技术对煤中主要元素及煤灰中未燃碳的定量分析。对常用的 LIBS 定量分析方法进行了分析, 对于煤样而言, 采用自由定标法尚不成熟, 但可以采用定标曲线法和内标法进行定量分析。采用定标曲线法对煤中的微量元素直接建立了定标曲线且进行了定量分析, 测量结果的准确度较高, 并得出了各元素的检测限。根据 C、H 和 O 元素的内标曲线对这些元素进行定量分析, 结果表明分析结果具有了一定的准确度。对煤灰中未燃碳开展了实验并采用内标法进行了定量分析, 结果表明 LIBS 技术应用于飞灰含碳量检测具有良好的煤种适应能力。

6.2 进一步研究的工作与建议

将激光诱导击穿光谱技术应用于燃煤领域, 实现煤质的多元素同时、快速分析, 开发适合我国国情的煤质快速分析仪, 具有深远的意义和广泛的应用前景。根据文献资料的调研显示, 目前国内外学者在该领域的研究工作开展得不多。本文的研究工作仍处于发展阶段, 相关的研究工作仍在继续。由于研究时间和精力有限, 本课题还有一些基础性和应用性的研究工作需要进一步深入开展, 其主要内容如下:

- (1) 扩大光谱仪的光谱范围, 实现 S 元素谱线的探测;

(2) 针对煤中主量元素 C、H、O 和 N 元素的光谱特性进行更深入地研究，提高定量分析结果的准确度；

(3) 加快该技术从实验室机理性研究向实际工程应用的转化，开发能适合于现场工作条件的测试技术和系统设备。

致 谢

光阴似箭，日月如梭。转眼间时间匆匆飞逝，而我已在菁菁喻园度过了六年美好的青春年华。在这一刻，不舍的心情油然而涌上心头。回想在硕士和博士的这段难忘的经历，实在是太多太多的话想要说，有太多太多的人需要感谢。

首先感谢我的博士导师陆继东教授，本论文是在陆老师的悉心指导下完成的，在我完成学业的六年时间里，陆老师给予了极大的关心和帮助。陆老师作为煤燃烧领域一位资深的学者，其深厚的理论知识、丰富的实践经验、严谨的治学态度都将使我终生铭记。还记得六年前，当我刚来到煤燃烧国家重点实验室 OPS 课题组的时候，充满了青涩、单纯和幼稚，很多事情都不懂，很多东西都不会。但这六年中，在陆老师精心指导下，我经历了诸多诸多的锻炼和磨练，也逐渐从青涩走向成熟，获得了很大的收获。这所有所有的一切都 and 陆老师分不开，在我以后的人生旅途中将永远铭记。

感谢中南民族大学电信学院激光光谱实验室的林兆祥副教授，本论文的大多数实验内容是在该实验室完成的。感谢林老师无私的提供先进的实验设备，以使得我的实验能够顺利的进行和完成。林老师独到的科研思路、忘我的工作精神、丰富的实践经验，让我在学习和工作中受益匪浅。此外，林老师积极自信乐观的人生态度、永不服输的拼搏精神、待人诚恳的处世方法等，都给我留下了难以磨灭的深刻印象。

感谢中国科学院武汉物理与数学研究所的龚顺生研究员，在我的实验研究中，龚老师给予了很多无私的指导。龚老师认真负责、一丝不苟的严谨科学态度给我留下了很深的印象。

感谢煤燃烧国家重点实验室提供的良好的科研环境，感谢 OPS 工作室的所有同学。沈凯博士、黄来博士、王世杰博士、李正华博士、李卫杰博士、吕刚博士、谢新华博士、张向博士、吴戈硕士、陶沙硕士、唐美琼硕士、刘定坡硕士、张振顶硕士、刘刚硕士、任合斌硕士、夏凡硕士、曾勇硕士、郭绍辉硕士、梁勇硕士、高伟硕士、陈琪硕士、陈娅丽硕士、盛丹华硕士、陈达兴硕士、曾阔硕士、谢小圆硕士，与你们相处并得到你们的帮助，使我这六年生活增添了许多乐趣和值得长久回忆的片段。

华中科技大学博士学位论文

我还要特别感谢协助我开展课题研究的余亮英博士、谢承利博士、姚顺春博士、董美蓉博士、陈文硕士、李勇硕士、杨立飞硕士、李鹏艳硕士、梁俊杰硕士、刘彦硕士、李娉硕士、蒋梅城硕士、潘圣华硕士、陈凯硕士，感谢你们与我一起解决研究工作中遇到的种种困难，使我能够顺利完成研究工作。

特别感谢中南民族大学电信学院激光光谱实验室的张文艳硕士，很多实验都是和你一起开展完成的，有了你的帮助，实验进展才如此的顺利。此外，还要感谢激光光谱实验室的宋述燕讲师、刘林美硕士、常亮硕士、刘业林硕士、陈小龙硕士、王勇硕士、张俊龙硕士，你们对我的研究也有很大的帮助。此外，还感谢中南民族大学等离子体研究所的蓝加平实验员对分频装置设计的帮助。

感谢我的家人，在我求学的漫长岁月里，你们给予了我那么多的支持、关心和鼓励，使我能够安心幸福地学习、工作和顺利地完成学业。

所有帮助过我的人，在此衷心的向你们说一声谢谢。

感谢各位评委在百忙之中抽出宝贵的时间来评阅我的论文，并出席我的答辩。

“雄关漫道真如铁，而今迈步从头越”。过去的已经过去，该来的终将到来。未来正在向我招手，此刻我将收拾心情，继续踏上旅程，迈向美好的明天！

李 捷

2010年04月于华工园

参考文献

- [1] 王庆一. 能源词典 (第二版). 北京: 中国石化出版社, 2005.
- [2] 虞继舜. 煤化学. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [3] 陶著. 煤化学. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
- [4] 孙学信. 燃煤锅炉燃烧实验技术与方法. 北京: 中国电力出版社, 2001.
- [5] 关越. 煤质、煤种特性对火电厂经济性影响的研究. 硕士学位论文, 华北电力大学, 2006.
- [6] 王舰. 煤质 (种) 特性对电站锅炉影响的试验研究. 硕士学位论文, 浙江大学, 2002.
- [7] 胡宏伟. 煤种 (质) 变化对电站锅炉运行经济性影响的试验研究. 硕士学位论文, 浙江大学, 2004.
- [8] 梁景坤. 基于煤质工程分析的动力配煤优化研究. 硕士学位论文, 华北电力大学, 2004.
- [9] 孙汉文. 原子光谱分析. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [10] 陈文. 应用激光感生击穿光谱对煤中 Fe、Ca、Al 的定量研究. 硕士学位论文, 华中科技大学, 2006.
- [11] D. A. Cremers, L. J. Radziemski. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. John Wiley and Sons, New York, 2006.
- [12] F. Brech, L. Cross. Optical micro emission stimulated by a ruby laser. Applied Spectroscopy, 1962, 16: 59.
- [13] T. Ctvrtnickova, L. Cabalin, J. Laserna, V. Kanicky, G. Nicolas. Laser ablation of powdered samples and analysis by means of laser-induced breakdown spectroscopy. Applied Surface Science, 2009, 255(10): 5329–5333.
- [14] L. Caneve, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzichino. Laser ablation of copper based alloys by single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy. Applied Physics A, 2006, 85(2): 151–157.

- [15] K. L. Eland, D. N. Stratis, T. Lai, M. A. Berg, S. R. Goode, S. M. Angel. Some comparisons of LIBS measurements using nanosecond and picosecond laser pulses. *Applied Spectroscopy*, 2001, 55(3): 279–285.
- [16] B. T. Fisher, H. A. Johnsen, S. G. Buckley. Temporal gating for the optimization of laser-induced plasma spectroscopy detection and analysis of toxic metals. *Applied Spectroscopy*, 2001, 55(10): 1312–1319.
- [17] S. Yalcin, S. Orer, R. Turan. 2-D analysis of Ge implanted SiO₂ surfaces by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, 63(10): 1130–1138.
- [18] C. Aragon, J. Bengoechea, J. A. Aguilera. Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(6): 619–628.
- [19] I. B. Gornushkin, L. A. King, B. W. Smith, N. Omenetto, J. D. Winefordner. Line broadening mechanisms in the low pressure laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B*, 1999, 54(8): 1207–1217.
- [20] B. Y. Man. Particle velocity, electron temperature, and density profiles of pulsed laser-induced plasmas in air at different ambient pressures. *Applied Physics B*, 1998, 67(2): 241–245.
- [21] 崔执凤, 张先焱, 姚关心, 汪小丽, 许新胜, 郑贤锋, 凤尔银, 季学韩. 铅黄铜合金激光诱导击穿谱特性的实验研究. *原子与分子物理学报*, 2007, 24(1): 25–30.
- [22] 张树东, 冯旺军. 激光诱导 Al 等离子体的时间分辨光谱. *应用激光*, 2000, 20(4): 155–158.
- [23] W. T. Y. Mohamed. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera. *Optics & Laser Technology*, 2008, 40(1): 30–38.
- [24] M. Kuzuya, M. Murakami, N. Maruyama. Quantitative analysis of ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58(5): 957–965.
- [25] 崔执凤, 张先焱, 姚关心, 汪小丽, 许新胜, 郑贤锋, 凤尔银, 季学韩. 铅黄铜合金中痕量元素定量分析的激光诱导击穿谱研究. *物理学报*, 2006, 55(9): 4506–4513.
-

- [26] S. Koch, R. Court, W. Garen, W. Neu, R. Reuter. Detection of manganese in solution in cavitation bubbles using laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60(7-8): 1230-1235.
- [27] D. Alamelu, A. Sarkar, S.K. Aggarwal. Laser-induced breakdown spectroscopy for simultaneous determination of Sm, Eu and Gd in aqueous solution. *Talanta*, 2008, 77(1): 256-261.
- [28] 张文艳, 林兆祥, 陆继东, 李捷, 吴金泉, 孙奉娄. 氯化钾溶液的激光诱导击穿光谱研究. *应用激光*, 2007, 27(2): 121-123.
- [29] Y. E. E-D. Gamal, M. M. Omar. Study of the electron kinetic processes in laser-induced breakdown of electronegative gases over an extended wavelength range. *Radiation Physics and Chemistry*, 2001, 62(5-6): 361-370.
- [30] 林兆祥, 吴金泉. 激光氧气等离子体光谱的时间演化研究. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(6): 994-998.
- [31] G. A. Lithgow, A. L. Robinson, S.G. Buckley. Ambient measurements of metal-containing PM_{2.5} in an urban environment using laser-induced breakdown spectroscopy. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(20): 3319-3328.
- [32] A. Portnov, S. Rosenwaks1, I. Bar. Identification of organic compounds in ambient air via characteristic emission following laser ablation. *Journal of Luminescence*, 2003, 102-103: 408-413.
- [33] J. E. Carranza, B. T. Fisher, G. D. Yoder, D. W. Hahn. On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(6): 851-864.
- [34] J. Vrenegor, R. Noll, V. Sturm. Investigation of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas of high-alloy steel for matrix and minor elements. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60(7-8): 1083-1091.
- [35] M. Tran. Applications of laser-induced plasma spectroscopy in industrial and environmental process monitoring. Dissertation for the Degree of Doctor, University of Florida, 2001.
- [36] B. C. Castle. Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals, instrumentation, and applications. Dissertation for the Degree of Doctor, University of Florida, 1998.
-

- [37] X. T. Wang, B. Y. Man, G. T. Wang, Z. Zhao, Y. Liao, B. Z. Xu, Y. Y. Xia, L. M. Mei, X. Y. Hu. Optical spectroscopy of plasma produced by laser ablation of Ti alloy in air. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80(3): 1783–1786.
- [38] 宋一中. 激光诱导 Al 等离子体时空分辨谱光量子研究. 博士学位论文, 山东大学, 2003.
- [39] M. Boueri, M. Baudelet, J. Yu, X. Mao, S. S. Mao, R. Russo. Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer. *Applied Surface Science*, 2009, doi:10.1016/j.apsusc.2009.04.088.
- [40] S. Mohamad, C. Paolo. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization. *Applied Spectroscopy*, 1995, 49(4): 499–507.
- [41] M. Milan, J. J. Laserna. Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(3): 275–288.
- [42] P. Stavropoulos, C. Palagas, G. N. Angelopoulos, et al. Calibration measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond lasers. *Spectrochimica Acta Part B*, 2004, 59(12): 1885–1892.
- [43] B. Y. Man. Particle velocity, electron temperature, and density profiles of pulsed laser-induced plasmas in air at different ambient pressure. *Applied Physics B: Lasers & Optics*, 1998, 67(2): 241–245.
- [44] 唐晓闫, 李春燕, 朱光来, 季学韩, 凤尔银, 张为俊, 崔执凤. 激光诱导 Al 等离子体中电子密度和温度的实验研究. *中国激光*, 2004, 31(6): 687–692.
- [45] 袁平, 张雪珍, 刘占稳, 吴德忠, 张汶. 激光产生等离子体的研究. *核聚变与等离子体物理*, 1995, 15(2): 47–53.
- [46] 李澜, 陆冠英, 张树东, 董晨钟, 苏茂根. 激光能量对激光诱导 Cu 等离子体特征辐射强度、电子温度的影响. *原子与分子物理学报*, 2003, 20(3): 343–346.
- [47] J. S. Huang, C. B. Ke, L. S. Huang, K.C. Lin. The correlation between ion production and emission intensity in the laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57(1): 35–48.

- [48] V. Detalle, M. Sabsabi, L. St-Onge, A. Hamel, R. Heon. Influence of Er:YAG and Nd:YAG wavelengths on laser-induced breakdown spectroscopy measurements under air or helium atmosphere. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 5971–5977.
- [49] W. F. Ho, C. W. Ng, N. H. Cheung. Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emissions: effects of laser wavelength. *Applied spectroscopy*, 1997, 51(1): 87–91.
- [50] C. W. Ng, W. F. Ho, N. H. Cheung. Spectrochemical analysis of liquids using laser-induced plasma emissions: effects of laser wavelength on plasma properties. *Applied spectroscopy*, 1997, 51(7): 976–983.
- [51] W. Sdorra, J. Brust, K. Niemax. Basic investigations for laser microanalysis: IV. The dependence on the laser wavelength in laser ablation. *Mikrochimica Acta*, 1992, 108(1–2):1–10.
- [52] L. St-Onge, V. Detalle, M. Sabsabi. Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57(1): 121–135.
- [53] M. Tran, Q. Sun, B. Smith, J. D. Winefordner. Direct determination of trace elements in terephthalic acid by laser induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 419(2): 153–158.
- [54] R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner. Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of heavy metals in environmental samples. *SPIE*, 1992, 1776: 2–15.
- [55] R. A. Multari, L. E. Foster, D. A. Cremers, M. J. Ferris. Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50(12): 1483–1499.
- [56] J. A. Aguilera, C. Aragon, F. Penalba. Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Applied Surface Science*, 1998, 127–129: 309–314.
- [57] 郑贤锋, 李春燕, 张瑾, 季学韩, 凤尔银, 崔执凤. 原子与分子物理学报, 2004, 21(增刊): 101–103.
- [58] 陈金忠, 赵书瑞, 魏艳红, 郭庆林, 怀素芳. 透镜与样品之间距离对激光等离子体辐射特性的影响. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(10): 1693–1696.
-

- [59] K. J. Grant, G. L. Paul. Electron temperature and density profiles of excimer laser-induced plasmas. *Applied spectroscopy*, 1990, 44(8): 1349–1354.
- [60] W. Sdorra, K. Niemax. Basic investigations for laser microanalysis: III. Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes. *Mikrochimica Acta*, 1992, 107(3–6): 319–327.
- [61] 崔执凤. NH_2 、 NO_2 的光谱和激光诱导击穿谱研究. 博士学位论文, 中国科学院安徽光机所, 2005.
- [62] W. T. Y. Mohamed. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera. *Optics & Laser Technology*, 2008, 40(1): 30–38.
- [63] K. J. Grant, G. L. Paul, J. A. O'Neill. Quantitative elemental analysis of iron ore by laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 1991, 45(4): 701–705.
- [64] M. Kuzuya, M. Murakami, N. Maruyama. Quantitative analysis of ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58(5): 957–965.
- [65] J. E. Carranza, E. Gibb, B. W. Smith, D. W. Hahn, J. D. Winefordner. Comparison of nonintensified and intensified CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6016–6021.
- [66] B. T. Fisher, H. A. Johnsen, S. G. Buckley, D. A. Haln. Temporal gating for the optimization of laser-induced breakdown spectroscopy detection and analysis of toxic metals. *Applied Spectroscopy*, 2001, 55(10): 1312–1319.
- [67] B. C. Castle, K. Talabardon, B. W. Smith, J. D. Winefordner. Variables influencing the precision of laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Applied Spectroscopy*, 1998, 52(5): 649–657.
- [68] B. Lal, H. Zheng, F. Y. Yueh, J. P. Singh. Parametric study of pellets for elemental analysis with laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, 2004, 43(13): 2792–2797.

- [69] S. Yalcin, S. Orer, R. Turan. 2-D analysis of Ge implanted SiO₂ surface by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, 63(10): 1130–1138.
- [70] N. Carmona, M. Oujja, S. Gaspard, M. García-Heras, M.A. Villegas, M. Castillejo. Lead determination in glasses by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, 62(2): 94–100.
- [71] J. Gruber, J. Heitz, H. Strasser, D. Bauerle, N. Ramaseder. Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(6): 685–693.
- [72] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Monch, L. Peter, V. Sturm. Laser-induced breakdown spectrometry — applications for production control and quality assurance in the steel industry. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(6): 637–649.
- [73] M. O. Vieitez, J. Hedberg, O. Launila, L. E. Berg. Elemental analysis of steel scrap metals and minerals by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60(7–8): 920–925.
- [74] M. D. Cheng. Real-time measurement of trace metals on fine particles by laser-induced plasma techniques. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65–66: 219–229.
- [75] P. M. Lemieux, J. V. Ryan, N. B. French, W. J. Haas, S. J. Priebe, D. B. Burns. Results of the September 1997 DOE/EPA demonstration of multimetal continuous emission monitoring technologies. *Waste Management*, 1998, 18(2): 385–391.
- [76] V. Lazic, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(2): 807–820.
- [77] F. Capitelli, F. Colao, M. R. Provenzano, R. Fantoni, G. Brunetti, N. Senesi. Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy. *Geoderma*, 2002, 106(1): 45–62.
- [78] R. Yoshiie, Y. Yamamoto, S. Uemiya, S. Kambara, H. Moritomi. Simple and rapid analysis of heavy metals in sub-micron particulates in flue gas. *Powder Technology*, 2008, 180(1–2): 135–139.
-

- [79] Y. Yoon, T. Kim, M. Yang, K. Lee, G. Lee. Quantitative analysis of pottery glaze by laser induced breakdown spectroscopy. *Microchemical Journal*, 2001, 68(1): 251–256.
- [80] L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis, R. J. H. Clark, D. Anglos. Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(3): 905–913.
- [81] B. Salle, D. A. Cremers, S. Maurice, R. C. Wiens. Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60(4): 479–490.
- [82] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Paolini, F. Fabbri, G. G. Ori, L. Marinangelib, A. Baliva. Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration: An analysis on Martian rock analogues. *Planetary and Space Science*, 2004, 52(1–3): 117–123.
- [83] G. Bazalgette C. Lacoste, B. Ahlers, F. R. Perez. Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 68(4): 1023–1028.
- [84] A. D. Giacomo, M. D. Aglio, O. D. Pascale, S. Longo, M. Capitelli. Laser induced breakdown spectroscopy on meteorites. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, 62(12): 1606–1611.
- [85] Q. Sun, M. Tran, B. W. Smith, J. D. Winefordner. Zinc analysis in human skin by laser induced breakdown spectroscopy. *Talanta*, 2000, 52(1): 293–300.
- [86] O. Samek, D. C. S. Beddows, H. H. Telle, J. Kaiser, M. Liska, J. O. Caceres, A. G. Urena. Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of calcified tissue samples. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(2): 865–875.
- [87] D. K. Ottesen, L. L. Baxter, L. J. Radziemski, J. F. Burrows. Laser spark emission spectroscopy for in situ, real-time monitoring of pulverized coal particle composition. *Energy & Fuels*, 1991, 5(2): 304–312.
- [88] H. Zhang, J. P. Singh, F. Yueh, R. L. Cook. Laser-induced breakdown spectra in a coal-fired MHD facility. *Applied Spectroscopy*, 1995, 49(11): 1617–1623.
- [89] I. A. Aurelio. Laser-induced breakdown spectroscopy as a diagnostic tool for coal fines Dissertation for the Degree of Master, West Virginia University, 2005.
-

- [90] F. J. Wallis, B. L. Chadwick, R. J. S. Morrison. Analysis of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(8): 1231–1235.
- [91] D. Body, B. L. Chadwick. Simultaneous elemental analysis system using laser induced breakdown spectroscopy. *Review of scientific instruments*, 2001, 72(3): 1625–1629.
- [92] D. Body, B. L. Chadwick. Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(6): 725–736.
- [93] B. L. Chadwick, D. 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.
- [94] M. P. Mateo, G. Nicolas, A. Yanez. Characterization of inorganic species in coal by laser-induced breakdown spectroscopy using UV and IR radiations. *Applied Surface Science*, 2007, 254(4): 868–872.
- [95] M. Gaft, I. Sapir-Sofer, H. Modiano, R. Stana. Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, 62(12): 1496–1503.
- [96] M. Gaft, E. Dvir, H. Modiano, U. Schone. Laser induced breakdown spectroscopy machine for online ash analyses in coal. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, 63(10): 1177–1182.
- [97] M. Kurihara, K. Ikeda, Y. Izawa, Y. Deguchi, H. Tarui. Optimal boiler control through real-time monitoring of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6159–6165.
- [98] 王智宏. 激光诱导击穿光谱技术在矿物元素成份分析中的应用研究. 硕士学位论文, 北京交通大学, 2007.
- [99] L. Zhang, L. Dong, H. Dou, W. Yin, S. Jia. Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of the organic oxygen content in anthracite coal under atmospheric conditions. *Applied Spectroscopy*, 2008, 62 (4): 458–463.

- [100] 李捷, 陆继东, 谢承利, 林兆祥, 张文艳, 李勇. 激光感生击穿煤质实验中延迟时间的研究. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(4): 736–739.
- [101] 谢承利. 激光诱导击穿光谱数据处理方法及在燃煤分析中的应用. 博士学位论文, 华中科技大学, 2009.
- [102] 陈文, 陆继东, 余亮英, 黄来, 谢承利, 李捷. 煤质特性对激光等离子体影响的实验研究. 应用光学, 2006, 27(3): 216–219.
- [103] 吴戈, 陆继东, 余亮英, 陈文, 冯伟. 激光感生击穿光谱技术测量飞灰含碳量. 热能动力工程, 2005, 20(4): 365–368.
- [104] NIST electronic database, at <http://physics.nist.gov/PhysRefData>.
- [105] V. S. Burakov, N. V. Tarasenko, M. I. Nedelko, V. A. Kononov, N. N. Vasilev, S. N. Isakov. Analysis of lead and sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B, 2009, 64 (2): 141–146.
- [106] F. Weritz, S. Ryahi, D. Schaurich, A. Taffe, G. Wilsch. Quantitative determination of sulfur content in concrete with laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B, 2005, 60(7–8): 1121–1131.
- [107] B. Salle, J. L. Lacour, E. Vors, P. Fichet, S. Maurice, D. A. Cremers, R. C. Wiens. Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements. Spectrochimica Acta Part B, 2004, 59(9): 1413–1422.
- [108] N. Roll, R. Sattmann, V. Sturm. Laser-induced breakdown spectroscopy – a versatile tool for process control. SPIE, 2248: 50–62.
- [109] R. S. Adrain, J. Watson. Laser microspectral analysis: a review of principles and applications. Journal of Physics D: Applied Physics, 1984, 17(10): 1915–1940.
- [110] C. Pasquini, J. Cortez, L. M. C. Silva, F. B. Gonzaga. Laser induced breakdown spectroscopy. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007, 18(3): 463–512.
- [111] 陆同兴, 路轶群. 激光光谱技术原理及应用(第二版). 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006.
- [112] R. E. Russo. Laser ablation. Applied Spectroscopy, 1995, 49(9): 14A–28A.

- [113] 周炳琨. 激光原理(第四版). 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [114] 王传辉. 金属 Al 靶和 AlCl_3 水溶液的激光诱导击穿光谱特性研究. 硕士学位论文, 安徽师范大学, 2005.
- [115] P. Stavropoulos, A. Michalakou, G. Skevis, S. Couris. Laser-induced breakdown spectroscopy as analytical tool for equivalence ratio measurement in methane-air premixed flames. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60(7–8): 1092–1097.
- [116] E. Lydia. Laser-induced breakdown spectroscopy for the determination of carbon in soil. Dissertation for the Degree of Doctor, University of Florida, 2007.
- [117] 邱德仁. 原子光谱分析. 上海: 复旦大学出版社, 2001.
- [118] 孙凤霞. 仪器分析. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [119] H. R. Griem. *Plasma Spectroscopy*. McGraw Hill, New York, 1964.
- [120] C. Aragon, J. A. Aguilera, F. Penalba. Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd: YAG laser. *Applied Spectroscopy*, 1999, 53(10): 1259–1267.
- [121] S. Morel, N. Leone, P. Adam, J. Amouroux. Detection of bacteria by time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6184–6191.
- [122] F. C. D. Lucia, R. S. Harmon, K. L. McNesby, R. J. Winkel, A. W. Miziolek. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of energetic materials. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6148–6152.
- [123] A. C. Samuels, F. C. D. Lucia, K. L. McNesby, A. W. Miziolek. Laser-induced breakdown spectroscopy of bacterial spores, molds, pollens, and protein: initial studies of discrimination potential. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6205–6209.
- [124] M. Baudalet, L. Guyon, J. Yu, J. P. Wolf, T. Amodeo, E. Frejafon, P. Laloi. Spectral signature of native CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 063901.
- [125] M. Baudalet, M. Boueri, J. Yu, S. S. Mao, V. Piscitelli, X. Mao, R. E. Russo. Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy for organic material analysis. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, 62(12): 1329–1334.
- [126] 谢克昌. 煤的结构与反应性. 北京: 科学出版社, 2002.
-

- [127] 郑贤锋, 唐晓闫, 凤尔银, 杨锐, 季学韩, 崔执凤. 缓冲气体对激光等离子体光谱特性影响的实验研究. 原子与分子物理学报, 2002, 19(3): 267–271.
- [128] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [129] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. Applied Spectroscopy, 1999, 53(8): 960–964.
- [130] A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, D. P. Singh, E. Tognoni. CF-LIPS: A new approach to LIPS spectra analysis. Laser and Particle Beams, 1999, 17(4): 793–797.
- [131] L. Fornarini, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, V. Spizzicchino. Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: A theoretical and experimental approach. Spectrochimica Acta Part B, 2005, 60(7–8): 1186–1201.
- [132] 武汉大学化学系. 仪器分析. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [133] P. W. J. Boumans. Inductively-coupled plasma emission spectroscopy Part I. John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [134] 姚顺春, 陆继东, 潘圣华, 蒋梅城, 谢承利, 李捷, 李娉. 激光诱导击穿光谱测量未燃碳的煤种适应性分析. 中国电机工程学报, 2009, 29 (23): 80–83.

附录 1 作者在攻读博士学位期间发表的论文

- [1] **Jie Li**, Jidong Lu, Zhaoxiang Lin, Shunsheng Gong, Chengli Xie, Liang Chang, Lifei Yang, Pengyan Li. Effects of experimental parameters on elemental analysis of coal by laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics & Laser Technology*, 2009, 41(8): 907–913. (SCI, EI收录)
- [2] **李捷**, 陆继东, 谢承利, 林兆祥, 张文艳, 李勇. 激光感生击穿煤质实验中延迟时间的研究. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(4): 736–739. (SCI, EI收录)
- [3] **李捷**, 陆继东, 林兆祥, 谢承利. 煤样致密度对LIBS测量的影响研究. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2009, 37(2): 112–116. (EI收录)
- [4] **李捷**, 陆继东, 林兆祥, 谢承利, 常亮, 杨立飞. 激光诱导Ca等离子体温度的实验研究. *强激光与粒子束*, 2009, 21(5): 689–693. (EI收录)
- [5] **李捷**, 陆继东, 林兆祥, 谢承利, 刘林美, 姚顺春, 李鹏艳. 激光诱导击穿固体样品中金属元素光谱的实验研究. *中国激光*, 2009, 36(11): 2882–2887. (EI收录)
- [6] **李捷**, 陆继东, 谢承利, 余亮英, 陈文, 李娉, 刘彦, 李卫杰. LIBS煤质检测实验中延迟时间的研究. *中国工程热物理学会燃烧学学术会议论文集*, 2006年, 武汉, pp: 746–750.
- [7] Chengli Xie, Jidong Lu, Pengyan Li, **Jie Li**, Zhaoxiang Lin. Correction and analysis of lead content in soil by laser-induced breakdown spectroscopy. *Chinese Optics Letters*, 2009, 7(6): 545–548.
- [8] Shijie Wang, Jidong Lu, Weijie Li, **Jie Li**, Zhijuan Hu. Modeling of pulverized coal combustion in cement rotary kiln. *Energy & Fuels*, 2006, 20: 2350–2356.
- [9] Jidong Lu, Chengli Xie, **Jie Li**. Application of LIBS to analysis of coal components. *Proceedings of 2006 Annual Meeting-Chinese-French Collaboratory of Chemical and Environmental Engineering for Sustainable Development*. Tianjin, China, 2006, pp: 34–41.
- [10] 谢承利, 陆继东, **李捷**, 刘彦, 李娉. 基于激光感生击穿光谱的燃煤结渣特性评估. *中国电机工程学报*, 2007, 27(23): 24–27.
-

- [11] 谢承利, 陆继东, **李捷**, 余亮英, 崔执凤. 激光诱导煤粉等离子体的特性研究. 工程热物理学报, 2007, 28(增刊2): 133–136.
- [12] 谢承利, 陆继东, **李捷**, 李勇, 李鹏艳, 林兆祥. 激光诱导煤粉发射光谱的基体效应研究. 工程热物理学报, 2008, 29(2): 331–334.
- [13] 谢承利, 陆继东, 李鹏艳, **李捷**, 杨立飞, 林兆祥. 激光诱导击穿光谱法分析燃煤的灰成分. 工程热物理学报, 2009, 30(2): 329–332.
- [14] 林兆祥, **李捷**, 刘林美, 宋述燕, 吴金泉. 利用激光击穿光谱检测烟气中的重金属成分. 中国激光, 2008, 35(增刊 2): 338–340.
- [15] 林兆祥, 常亮, **李捷**, 刘林美. 应用激光诱导击穿光谱检测污水溶液中的砷. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(6): 1675–1677.
- [16] 林兆祥, **李捷**, 刘林美, 吴金泉. 利用激光诱导击穿光谱技术分析土壤成份的实验研究. 强激光与粒子束, 2009, 21(6): 817–820.
- [17] 张文艳, 林兆祥, 陆继东, **李捷**, 吴金泉, 孙奉娄. 氯化钾溶液的激光诱导击穿光谱研究. 应用激光, 2007, 27(2): 121–123.
- [18] 刘林美, 林兆祥, **李捷**, 张文艳. 云台山地质的激光诱导击穿光谱研究. 应用激光, 2008, 28(5): 390–393.
- [19] 李勇, 陆继东, 林兆祥, 谢承利, **李捷**, 李鹏艳. 应用激光诱导击穿光谱检测土壤中的铅. 应用光学, 2008, 29(5): 789–792.
- [20] 姚顺春, 陆继东, 谢承利, 李娉, 潘圣华, **李捷**, 刘彦. 强度比定标法分析激光诱导击穿碳谱线. 强激光与粒子束, 2008, 20(7): 1089–1092.
- [21] 姚顺春, 陆继东, 卢志民, 谢承利, **李捷**, 潘圣华, 蒋梅城, 李娉. 样品形态对燃煤的激光烧蚀特性影响分析. 光学学报, 2009, 29(4): 1126–1130.
- [22] 姚顺春, 陆继东, 谢承利, **李捷**, 潘圣华, 何泽雄. 激光能量对粉煤灰未燃碳测量的影响. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(8): 2025–2029.
- [23] 李娉, 陆继东, 谢承利, **李捷**, 刘彦, 余亮英. 用激光感生击穿光谱技术测量燃煤含碳量. 应用光学, 2007, 28(6): 756–759.
- [24] 李娉, 陆继东, 谢承利, **李捷**, 刘彦, 蒋梅城. 水分对激光诱导煤粉等离子体特性

- 的影响. 中国激光, 2009, 36(4): 828–832.
- [25] 李鹏艳, 陆继东, 谢承利, 林兆祥, **李捷**. 激光诱导击穿光谱法分析玻璃成分的实验研究. 应用激光, 2009, 29(1): 38–42.
- [26] 陈文, 陆继东, 余亮英, 黄来, 谢承利, **李捷**. 煤质特性对激光等离子体的影响. 应用激光, 2006, 27(3): 216–219.
- [27] 余亮英, 陆继东, 陈文, 黄来, **李捷**, 谢承利. 用激光感生击穿光谱对大气进行定量分析. 应用激光, 2006, 27(2): 147–151.
- [28] 王世杰, 陆继东, 李卫杰, 任合斌, **李捷**, 胡芝娟. 水泥回转窑内NO生成的模拟. 化工学报, 2006, 57(11): 2631–2637.

附录 2 已申请的专利

- [1] 钢液成分监测与分析装置（发明专利）。设计人：陆继东，谢承利，李勇，杨立飞，李捷。公开号：CN101183074.