

文章编号: 0258-7025(2009)04-0828-05

# 水分对激光诱导煤粉等离子体特性的影响

李 婷<sup>1</sup> 陆继东<sup>1,2</sup> 谢承利<sup>2</sup> 李 捷<sup>2</sup> 刘 彦<sup>1</sup> 蒋梅城<sup>1</sup> 陈 敏<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 华南理工大学电力学院, 广东 广州 510641;  
<sup>2</sup> 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 湖北 430074)

**摘要** 研究了水分对激光诱导击穿煤粉等离子体特性的影响,以分析水分对激光诱导击穿煤粉定量测量的影响。实验选取了空干基 C 和 Si 元素含量相近但水分差别较大的神华煤和平朔煤,分别采用其收到基和干燥基共 4 个样品进行实验。采用 Ca 的原子谱线计算了各样品在延迟时间分别为 83 ns, 500 ns, 917 ns 和 1292 ns 时的激光诱导击穿等离子体温度,并分别用 C247.856 nm 和 Si390.5523 nm 特征谱线估算了电子密度。实验表明,各样品的激光等离子体温度随着延迟时间的增大而降低,含水分的煤样其激光诱导击穿等离子体的温度较低,而电子密度受水分的影响不大,含水分的煤样其激光诱导击穿的特征谱线强度较弱。

**关键词** 光谱学;激光诱导击穿光谱;等离子体温度;电子密度;延迟时间;水分;煤粉

中图分类号 O53;TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093604.0828

## Influence of Moisture on Plasma Characters of Laser-Induced Pulverized Coal

Li Ping<sup>1</sup> Lu Jidong<sup>1,2</sup> Xie Chengli<sup>2</sup> Li Jie<sup>2</sup> Liu Yan<sup>1</sup> Jiang Meicheng<sup>1</sup> Chen Min<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Power Electric College, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510641, China;  
<sup>2</sup> State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science & Technology,  
Wuhan, Hubei 430074, China)

**Abstract** The impact of the moisture on character of laser induced pulverized coal plasma was conducted to determine the influence of moisture on quantitative measurement of coal by laser-induced breakdown spectroscopy. Two samples (Shenhua coal and Pingshuo coal) with close carbon and silicon contents but different water contents were chosen and prepared as received basis and dry basis individually. Calcium atomic spectra lines were used to calculate the plasma temperature at delay time of 83 ns, 500 ns, 917 ns and 1292 ns. C247.856 nm and Si390.5523 nm were chosen to estimate electron density. The results show that the plasma temperature declines as the delay time is prolonged, lower plasma temperature and poorer spectra lines intensity are presented in the samples with moisture, but electron density does not change significantly with different samples.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; plasma temperature; electron density; delay time; moisture; coal

## 1 引 言

激光诱导击穿光谱(Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术是一种基于发射光谱学的物质成分和浓度分析技术。由于具有分析速度快、适用对象广、对样品破坏小、多元素同步分析、远距离非接触式分析等特点,LIBS 的应用涉及了固体、

液体、气体和气溶胶等方面的物质成分测量,并能适应多种环境,基于 LIBS 技术开发的便携式分析系统可用于土壤、矿石的检测等<sup>[1~5]</sup>。但是 LIBS 的分析精度易受激发光源、分析对象的物理化学特性、测量环境等因素的影响,国内外学者针对影响测量精度的各种因素做了大量的研究工作<sup>[6]</sup>。Cremers

收稿日期:2008-04-28;收到修改稿日期:2008-07-03

基金项目:国家自然科学基金(50576029)资助项目。

作者简介:李 婷(1983-),女,硕士研究生,主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用研究。

E-mail:lp1017365@163.com

导师简介:陆继东(1957-),男,教授,博士,主要从事清洁燃烧理论与技术、燃烧系统的优化运行以及激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用研究。E-mail:jdlu@scut.edu.cn(通信作者)

等<sup>[7]</sup>采用 LIBS 测量土壤中的总碳量时,提出还需要进一步研究样品的结构、水分含量以及矿物质组成等样品的物理化学特性对测量的影响。在煤质测量应用方面,DougBody 等<sup>[8,9]</sup>利用 LIBS 技术测量了褐煤中的元素成分,认为含水分的褐煤需要的激光能量最大,而干燥的黑煤、水泥和合金等,一般需要的激光能量要小一些。并且由于煤中的 H 同时以水分和有机物的形式存在,因此测量到的 H 的含量是两种形式 H 的总和。如果要测量有机物中的 H,还需先把煤样干燥。陈文等<sup>[10,11]</sup>研究了煤质特性和煤粉形态对激光等离子体的影响,认为在相同的实验条件下,不同煤种的等离子体温度不同,煤化程度越高等离子体温度越高;煤粉粒径越小,等离子体温度越高且电子密度越大,也即样品的等离子体程度越高,越有利于煤中元素的定量分析。在局部热平衡条件有效的情况下,来自等离子体中特定原子和离子谱线的特性主要取决于元素的浓度、等离子体中的电子密度和温度这三个因素。如果主要参数电子密度和温度有很大变化时,则进行定量测量是非常困难的<sup>[12]</sup>。本文通过实验计算激光诱导击穿不同水分含量的煤粉时形成的等离子体温度和电子密度,分析煤粉中的水分对 LIBS 定量分析的影响。

## 2 实 验

实验研究搭建的系统如图 1 所示。激光光源为 Nd:YAG 固体脉冲激光器,工作波长为 532 nm,脉宽为 6 ns,单脉冲能量最大为 100 mJ。输出激光束由 532 nm 激光反射镜反射,并由焦距为 200 mm 的透镜聚焦后垂直入射到样品表面。样品由直流电机带动旋转,避免激光重复击打在样品表面同一点上。样品被激发后,等离子体发射光由准直透镜聚焦,经光纤传输到光纤光谱仪。光纤光谱仪由 8 个探测通道组成,波长覆盖 175~1075 nm 范围,分辨率为 0.05~0.13 nm。光纤光谱仪内置了 2048 像素线阵电耦合器件(CCD)作为探测器件,由光谱仪和 CCD 探测器对等离子体发射光分别进行分光 and 光电转换。在光纤光谱仪中接入激光输出的同步触发脉冲信号,可在激光脉冲发生后延迟适当时间(—42 ns~2.7 ms,步长 42 ns)后打开 CCD 快门进行光谱采集,采集到的光谱数据输入计算机中存储和显示。

由于不同的煤化程度以及煤粉粒径会影响激光诱导击穿煤粉等离子体的温度和电子密度<sup>[10,11]</sup>,因此实验样品选用空干基(air dry basis, ad)含碳量相

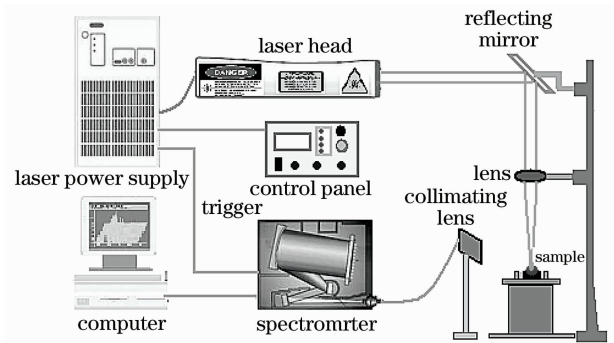


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system  
近但水分差别较大的神华煤(1<sup>#</sup>)和平朔煤(2<sup>#</sup>),研磨筛分得到粒径小于 0.2 mm 的分析样。分别采用两种煤样未去除水分的收到基(as received basis, ar)以及通过 110 ℃烘烤去掉总水分的干燥基(dry basis, d)进行分析,计算激光诱导击穿各煤样的等离子体温度,并选取元素浓度相近的 C 和 Si 估算电子密度。两种煤样 C 和 Si 元素的空干基成分分析以及水分的收到基成分分析如表 1 所示,神华煤收到基和平朔煤收到基的水分含量差为 10.43%。

表 1 实验用煤样的成分分析

Table 1 Component analysis of coal samples used in experiment

Sample	C <sub>ad</sub> /%	Si <sub>ad</sub> /%	M <sub>ar</sub> /%
1 <sup>#</sup>	59.765	4.747	18.09
2 <sup>#</sup>	59.975	4.746	7.66

为了避免产生空气击穿引起等离子体信号的较大波动,实验时调节激光能量衰减至 85 mJ,并将透镜的聚焦点调节至样品表面以下 4 mm。积分时间设置为光谱仪采集信号的最小宽度 2 ms,避免过长的光谱采集时间引入的噪声对等离子体光谱信号的干扰。

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 等离子体温度的计算

在基于等离子体处于局部热平衡状态、不考虑等离子体的自吸收效应的假设前提下,根据玻尔兹曼方程绘制的玻尔兹曼斜线可以确定等离子体的温度<sup>[13]</sup>

$$\ln\left(\frac{\overline{I}_k^{\lambda}}{g_k A_{ki}}\right) = -\frac{E_k}{K_B T} + \ln\left[\frac{C_s F}{U_s(T)}\right], \quad (1)$$

式中, $\overline{I}_k^{\lambda}$ 为测量的谱线强度; $\lambda$ 为选择分析的特征谱线的波长; $k$ 和*i*分别为特征波长对应的电子跃迁的高、低能级; $C_s$ 为该发射线所对应的元素含量; $F$

为实验参数;  $A_{ki}$  为  $k$  能级向  $i$  能级的跃迁几率;  $E_k$  为高能级能量;  $g_k$  为高能级简并度,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $U_s(T)$  为配分函数,  $T$  为等离子体温度。光谱学参数  $E_k, g_k$  和  $A_{ki}$  可以从原子光谱标准与技术数据库 NIST 上查得;  $F, T$  和  $C_s$  通过实验结果确定。

根据式(1)绘制  $(E_k, \ln \frac{I_k^{ki}}{g_k A_{ki}})$  构成的二维玻尔兹曼平面, 所得曲线的斜率  $K$  反映了等离子体的温度

$$T = -\frac{1}{k_B K}. \quad (2)$$

选用 Ca 的四条原子谱线来拟合玻尔兹曼斜线计算等离子体温度, 采用的 Ca 特征谱线及其物理参数如表 2 所示。

表 2 Ca 谱线的波长及其上能级的激发能量、统计权重和跃迁几率

Table 2 Excitation energy and statistic weight of the high level and transition probability of Ca spectral line

Wavelength/nm	Excitation energy /eV	$g_k$	$A_{ki} / 10^8 \text{ s}^{-1}$
422.673	2.9325118	3	2.18
428.301	4.7797837	5	0.43
430.774	4.763168	1	1.99
443.496	4.6806347	5	0.67

由于等离子体需要在激光激发后一小段时间才能进入局部热平衡状态, 因此, 光谱测量应当与激光激发有一定的时间延迟保证等离子体达到局部热平衡状态<sup>[14]</sup>。选取相对激光脉冲的延迟时间分别为 83 ns, 500 ns, 917 ns 和 1292 ns, 由谱线的强度计算得到的 4 个样品在不同的延迟时间下的等离子体温度如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在不同的延迟时间下, 4 个样品的等离子体温度范围为 14563 ~ 25143 K, 各样品的激光等离子体温度随着延迟时间的增大而减小。由于水分的存在, 其蒸发会吸收部分激光能量, 导致等离子体区获得的能量减小, 等离子体的温度有所下降。因此, 对于相同的煤样, 其含水分的收到基样品的等离子体温度均比不含水分的干燥基样品的等离子体温度低。水分越多, 其蒸发吸收的激光能量就越多, 因此, 收到基与干燥基水分差别较大的 1<sup>#</sup> 样品其两个基准下的等离子体温度差就比收到基与干燥基水分差别较小的 2<sup>#</sup> 样品两个基准下的等离子体温度差要大。

### 3.2 电子密度的估算

在典型的激光等离子体条件下, 谱线的展宽主

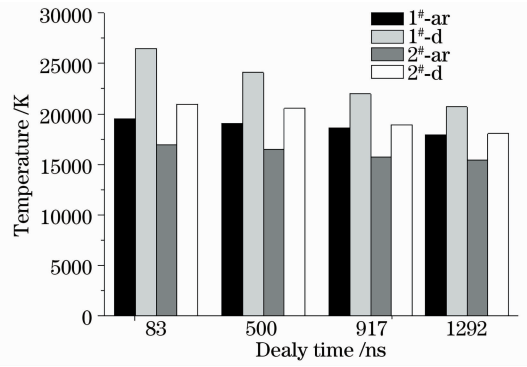


图 2 不同延迟时间下激光诱导煤粉等离子体温度对比

Fig. 2 Comparison of the temperature of laser-induced plasma for different delay time

要由粒子碰撞形成的斯塔克展宽决定, 而斯塔克展宽是等离子体电子密度的函数, 可从实验测得的光谱线展宽来获得等离子体的电子密度。对单电离离子, 斯塔克展宽谱线的线宽与电子密度  $N_e$  的关系为<sup>[14]</sup>

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4} (1 - 1.2N_D^{-1/3})\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right), \quad (3)$$

式中右边第一项表示电子展宽的贡献, 第二项为离子展宽贡献。 $\Delta\lambda_{1/2}$  为斯塔克半峰全宽 (FWHM),  $\omega$  为电子碰撞参数, 可在文献[15]中根据等离子体温度通过内插值查找,  $A$  为离子展宽参数,  $N_D$  为德拜球体内的粒子数。在激光等离子体条件下, 式(3)中离子对线宽的贡献远小于电子展宽的贡献, 在计算中常可将右边第二项省略, 因此式(3)简略为

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right). \quad (4)$$

激光诱导等离子体中发射谱线的展宽是由许多效应综合形成的结果, 但是其他如自然展宽、多普勒展宽、共振展宽等相对于斯塔克展宽均很小, 可以忽略。可以用测量的观测谱线的展宽来表示斯塔克展宽, 从而估算等离子体中的电子密度。本文选取 C 的原子谱线 247.856 nm 和 Si 的原子谱线 390.5523 nm 用于电子密度的估算。图 3 分别是 1<sup>#</sup> 收到基样品在 247~249 nm 和 390~391 nm 波段范围内的激光诱导击穿光谱图, 延迟时间分别为 83 ns, 500 ns, 917 ns 和 1292 ns。

由于元素的电离能和激发能不同, 每条原子谱线都有最佳的探测时间<sup>[16]</sup>。随着延迟时间的增大, 特征谱线强度和背景噪声强度均逐渐下降。分别选择信噪比相对较高的延迟时间 83 ns 时的 C 谱线和

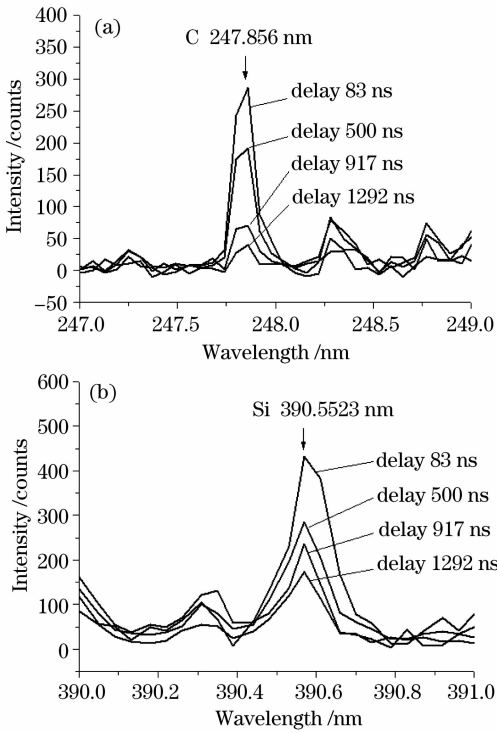


图 3 1<sup>#</sup> 收到基样品在 247~249 nm(a), 390~391 nm(b) 波段范围内的激光诱导击穿光谱图  
Fig. 3 Laser-induced breakdown (LIBS) spectrum of

1<sup>#</sup> (ar) sample in 247~249 nm (a), in 390~391 nm (b) 1292 ns 时的 Si 谱线来计算电子密度。根据计算得到的等离子体温度在文献[15]中通过插值得到对应的电子碰撞参数  $\omega$ , 然后根据式(4)计算得到电子密度。图 4 为采用 Si390.5523 nm 谱线计算得到的在延迟时间为 1292 ns 时的电子密度, 范围为  $4.74 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 5.72 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。可认为不同样品中的电子密度变化不大。文献[15]中没有列出 C247.856 nm 谱线的有关参数, 因此无法查找对应的  $\omega$  计算电子密度。由于等离子体温度对斯塔克展宽的影响不大, 忽略温度的计算误差对电子密度计算带来

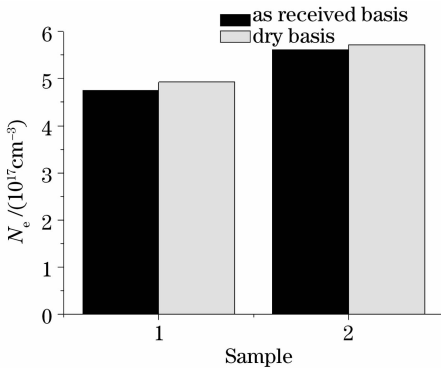


图 4 不同样品电子密度比较, 延迟时间 1292 ns  
Fig. 4 Comparison of the electron density at delay time of 1292 ns

的误差<sup>[17]</sup>, 用 C 原子谱线的半峰全宽来反映电子密度的变化。图 5 为不同样品在延迟时间为 83 ns 时 C247.856 nm 谱线的半峰全宽对比, 从图中可以看出, 不同样品的 C 原子谱线半峰全宽变化不大, 可以认为不同样品形成的等离子体中电子密度变化不大, 即水分对电子密度的影响不大。

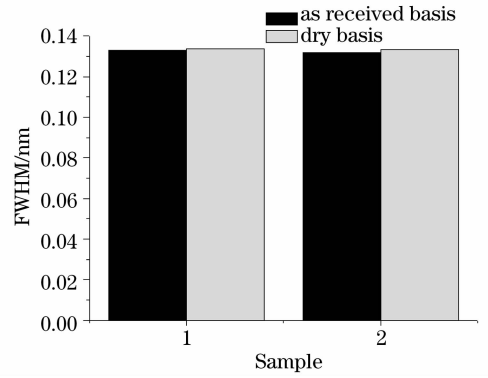


图 5 不同样品 C 谱线半峰全宽的比较, 延迟时间 83 ns  
Fig. 5 Comparison of the full width at half maximum (FWHM) of C spectra line at delay time of 83 ns

### 3.3 结果分析与讨论

由于原子(或离子)的特征谱线辐射强度与被激发的对应原子(或离子)的密度以及等离子体温度有关, 在电子密度变化不大的情况下, 谱线强度随等离子体温度  $T$  的增大而增大。图 6 和图 7 的光谱图分别表示了不同样品 C 和 Si 的特征谱线。可以看出, 特征谱线的辐射强度与计算的等离子体温度的变化一致, 即含水分的收到基样品的谱线强度均比不含水分的干燥基样品的谱线强度弱。说明由于水分的蒸发吸收了部分激光能量, 导致等离子体区获得的能量减小, 因此激发的特征谱线强度有所下降。

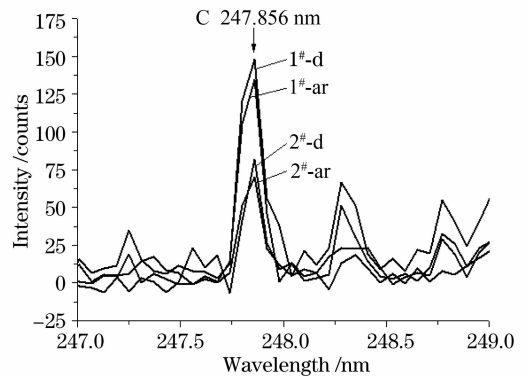


图 6 4 个样品在 247~249 nm 波段范围内的激光诱导击穿光谱图, 延迟时间 83 ns  
Fig. 6 LIBS spectrum of four samples in 247~249 nm at delay time of 83 ns

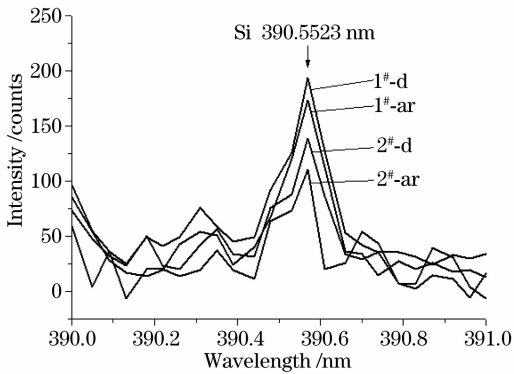


图7 4个样品在390~391 nm波段范围内的激光诱导击穿光谱图,延迟时间1292 ns

Fig. 7 LIBS spectrum of four samples in 390~391 nm at delay time of 1292 ns

## 4 结 论

为了研究煤粉中的水分对激光诱导击穿煤粉定量测量的影响,通过实验测定了不同水分含量煤样的激光等离子体的温度和电子密度。结果表明,含水分的煤样其激光诱导击穿等离子体的温度较低,而水分对电子密度的影响则不大,特征谱线的辐射强度主要受等离子体温度影响,随着等离子体温度的增大而增大,因此含水分的煤样其特征谱线的辐射强度较低,从而影响激光诱导击穿的煤粉的定量测量。但是由于水分是煤粉的工业分析之一,因此进一步将优化实验参数以减小水分对煤粉的LIBS定量测量的影响。

## 参 考 文 献

- 1 Andrew Freedman, Frank J. Iannarilli Jr., Joda C. Wormhoudt. Aluminum alloy analysis using microchip-laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, **60**(8):1076~1082
- 2 Xu Hongguang, Guan Shicheng, Fu Yuanxia *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4):577~581  
许洪光,管士成,傅院霞等. 土壤中微量重金属元素Pb的激光诱导击穿谱[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4):577~581
- 3 Wang Chuanhui, Dai Lin, Zhang Xianyi *et al.*. Investigation on laser-induced breakdown spectroscopy of  $AlCl_3$  water solution [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(9):1190~1194  
王传辉,戴琳,张先毅等.  $AlCl_3$ 水溶液的激光诱导击穿光谱研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(9):1190~1194

- 4 Steven G. Buckley, Howard A. Johnsen, Kenneth R. Hencken *et al.*. Implementation of laser-induced breakdown spectroscopy as a continuous emissions monitor for toxic metal [J]. *Waste Management*, 2000, **20**(5-6):455~462
- 5 M. Gaft, I. Sapir-Sofer, H. Modiano *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, **62**(12):1496~1503
- 6 E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi *et al.*. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, **57**(7):1115~1130
- 7 David A. Cremers, Michael H. Ebinger, David D. Breshears *et al.*. Measuring total soil carbon with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *J. Environ. Qual.*, 2001, **30**(30):2202~2206
- 8 Doug Body, Bruce L. Chadwick. Simultaneous elemental analysis system using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, **72**(3):1625~1629
- 9 Pavel Yaroshchik, Doug Body, Richard J. S. Morrison *et al.*. A semi-quantitative standard-less analysis method for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2006, **61**(2):200~209
- 10 Chen Wen, Lu Jidong, Yu Liangying *et al.*. Influence of coal characteristic on laser-induced plasma [J]. *J. Appl. Opt.*, 2006, **27**(3):216~219  
陈文,陆继东,余亮英等. 煤质特性对激光等离子体的影响[J]. *应用光学*, 2006, **27**(3):216~219
- 11 Xie Chengli, Lu Jidong, Li Jie *et al.*. Study on the property of laser-induced plasma of pulverized coal [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2007, **28**(S2):133~136  
谢承利,陆继东,李捷等. 激光诱导煤粉等离子体的特性研究[J]. *工程热物理学报*, 2007, **28**(S2):133~136
- 12 Tang Xiaoshuan, Li Chunyan, Zhu Guanglai *et al.*. Experimental investigation on the electron density and electron temperature of laser-induced Al plasma [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6):687~692  
唐晓闰,李春燕,朱光来等. 激光诱导Al等离子体中电子密度和温度的实验研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(6):687~692
- 13 P. Stavropoulos, C. Palagas, G. N. Angelopoulos *et al.*. Calibration measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond lasers [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2004, **59**(12):1885~1892
- 14 Lu Tongxing, Lu Yiqun. Principle and Application of Laser Spectroscopy Technology [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2006. 218~229  
陆同兴,路铁群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2006. 218~229
- 15 H. R. Griem. Plasma Spectroscopy [M]. New York: McGraw Hill, 1964. 483
- 16 Francesco Ferioli, Steven G. Buckley. Measurements of hydrocarbons using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Combustion and Flame*, 2006, **144**:435~447
- 17 M. Milan, J. J. Laserna. Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(3):275~288