

文章编号: 0258-7025(2010)04-1114-04

粉煤灰未燃碳的深紫外激光诱导击穿光谱分析

姚顺春¹ 陆继东¹ 潘圣华¹ 蒋梅城¹ 李 婷¹ 谢承利² 李 捷²

(¹ 华南理工大学电力学院, 广东 广州 510640; ² 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要 利用激光诱导击穿光谱技术, 分析由快速灰化法制得的粉煤灰样品中的未燃碳。实验中发现, 常用的 C 元素分析谱线 C 247.86 nm 附近存在明显的 Fe 247.95 nm 谱线干扰, 严重影响未燃碳的激光诱导击穿光谱分析。选用处于深紫外区不存在其他光谱干扰的 C 193.03 nm 谱线作为分析线, 建立未燃碳的定量分析曲线。研究结果表明, 在大气常压环境下, 通过对光谱探测系统进行深紫外增强镀膜处理, 选用短焦距准直透镜和抗紫外光纤, 可以探测到明显的 C 193.03 nm 谱线, 由此分析未燃碳可以得到良好的定标曲线, 拟合度为 0.99, 检测限为 0.74% (质量分数)。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 粉煤灰未燃碳; 深紫外; 定标曲线

中图分类号 O657.38; TK314 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103704.1114

Analysis of Unburned Carbon in Coal Fly Ash by Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Deep UV

Yao Shunchun¹ Lu Jidong¹ Pan Shenghua¹ Jiang Meicheng¹
Li Ping¹ Xie Chengli² Li Jie²

¹ Power Electric College, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China
² State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is used to analyze unburned carbon in fly ash. The samples are obtained by using fast ashing method. In the experiment, the carbon line at 247.86 nm presents strong interference by iron line at 247.95 nm, which affects the analysis of unburned carbon by using LIBS. Without strong interference of other lines, the carbon line at 193.03 nm in deep UV is used, and calibration curve is constructed. The analysis results show that C 193.03 nm line can be detected at atmospheric pressure by using spectral detection system with deep UV detector coating, short focal length collimating lens and anti-UV fiber. The correlation coefficient of calibration curve is 0.99, and the detection of limit of unburned carbon is 0.74% (mass fraction).

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; unburned carbon of fly ash; deep UV; calibration curve

1 引 言

粉煤灰未燃碳是评价锅炉燃烧效率的重要依据之一, 同时粉煤灰在建材行业中实行分级利用, 未燃碳质量分数不大于 5% 的为 I 级, 未燃碳质量分数不大于 10% 的为 II 级^[1]。在电厂运行中, 实时检测粉煤灰未燃碳含量, 有利于指导运行正确调整风煤比和合理的煤粉细度, 提高锅炉燃烧控制水平, 同时保

证粉煤灰的再利用价值。

激光器和光谱仪性能的不断提高, 使激光诱导击穿光谱 (LIBS) 成为一项快速发展的在线原位或者远距离分析技术。通常情况下, LIBS 分析主要集中在紫外-可见 (UV-VIS) 区间^[2], 常用的 C 元素分析谱线为 C 247.86 nm^[3~7], 而在分析粉煤灰之类含 Fe 样品中的 C 元素时, Fe 247.95 nm 谱线会对 C 247.86 nm

收稿日期: 2009-04-15; 收到修改稿日期: 2009-07-16

基金项目: 国家自然科学基金 (50576029) 和广东省科技计划 (2008B010400044) 资助课题。

作者简介: 姚顺春 (1983—), 男, 博士研究生, 主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域应用等方面的研究。

E-mail: yao.shunchun@mail.scut.edu.cn

导师简介: 陆继东 (1957—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事煤的高效低污染利用和热力系统与设备的诊断、控制及优化运行等方面的研究。E-mail: jdli@scut.edu.cn (通信联系人)

谱线造成干扰甚至重叠^[2,8]。对于谱线干扰和重叠问题,一般可以通过增大光谱分辨率和光谱数据反卷积处理来解决^[9]。但增大光谱分辨率会增加设备成本,并降低系统灵敏度。光谱数据的反卷积处理,则由于线性函数和滤噪函数的选择比较困难,人为因素较多,而且处理后放大的高频噪声会对较弱的分析线产生干扰,使其应用受到限制^[10,11]。

对于 LIBS 分析粉煤灰未燃碳,为了避免 Fe 谱线的干扰,可以选择处于深紫外(DUV)区的 C 193.03 nm 谱线。但是深紫外区的谱线探测,受限于普通 CCD 探测器在深紫外区很低的光信号响应,同时受氧的吸收干扰,而往往要求抽真空或者充保护气体^[12],这样会增加系统的复杂性,限制了 LIBS 在工业监测中的应用。本文通过深紫外增强镀膜处理 CCD 探测器,并选用短焦距准直透镜和抗紫外光纤,探测激光诱导粉煤灰的等离子体信号。选用 C 193.03 nm 谱线,分析粉煤灰未燃碳,并建立未燃碳的定标曲线,验证在大气常压环境下利用深紫外光谱分析粉煤灰未燃碳的可行性。为拓展 LIBS 在大气环境中的光谱分析范围,并为提高 LIBS 分析粉煤灰未燃碳的能力提供了实验依据。

2 实验和样品介绍

2.1 样品制备

选用常用电厂燃煤的空干基煤样进行研磨,筛分出粒径小于 0.1 mm 的样品。按照快速灰化法操作标准,将筛分好的煤样均匀放置于灰皿中,缓缓推入已经加热到 850 °C 的马弗炉中,待煤样不再冒烟时,将煤样推进炉中炽热部分。关闭炉门,使其在 815±10 °C 的温度下灼烧。控制样品在炉内的灼烧时间,可以得到不同未燃碳含量的粉煤灰样品。从炉中取出灰皿,先在空气中冷却 5 min 左右,再放到干燥器中冷却至室温。最后根据重量燃烧法测定粉煤灰样品的未燃碳含量,样品按照未燃碳含量由低到高排列编号,如表 1 所示。

表 1 粉煤灰样品含碳量(质量分数,%)

Table 1 Unburned carbon content of fly ash samples (mass fraction, %)

Samples	1	2	3	4	5	6
Carbon content	3.34	5.55	6.45	7.00	7.77	9.26

2.2 实验介绍

实验所用台架如图 1 所示,主要部件包括 Nd:YAG 激光器(Elite-200,北京镭宝光电技术有限公司),工作波长为 532 nm,脉宽 6 ns,最大激光能量 100 mJ,能量波动小于 5%,实验采用 1 Hz 连续脉冲模式;集成 2048 pixel CCD 的八通道光纤光谱仪(AvaSpec-2048FT-8-RM;荷兰 Avantes 公司),波长范围为 175~1075 nm,光谱分辨率 0.05~0.13 nm,对 150~350 nm 波段的 CCD 探测器进行 DUV 增强镀膜处理,实验系统的详细介绍可参考文献[13,14]。

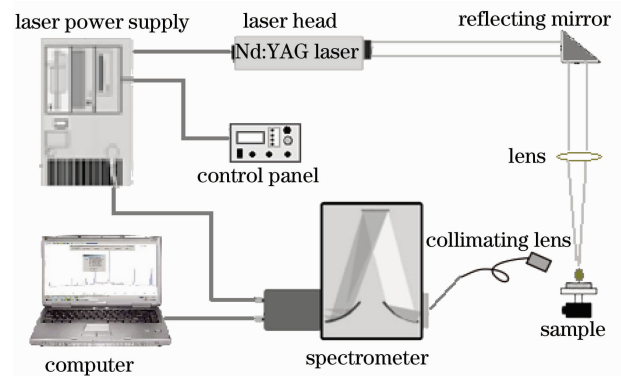


图 1 LIBS 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LIBS experimental system

脉冲激光经聚焦透镜(焦距为 200 mm)聚焦后烧蚀样品,形成高温等离子体。激光器出光的同时给光谱仪发送 TTL 信号,光谱仪在接收到晶体管-晶体管逻辑电路(TTL)信号的一段延时后开始采集等离子体信号。等离子体发射的信号光谱由准直透镜在侧面与样品表面成 45°角处收集,进入光纤,并传输至光谱仪进行分光,由 CCD 探测同时转化为数据信号传入计算机,光谱仪自带软件进行处理和保存。

利用 LIBS 分析粉末状样品时,往往先对样品进行压片处理^[15,16]。这在一定程度上可提高等离子体信号强度和测量精度,但同时也增大了测试周期。为了简化样品预处理过程,实验直接将粉末状粉煤灰样品放置在旋转平台的样品池中进行实验。由于激光烧蚀粉末样品的坑较大,在实验过程中旋转平台保持一定的旋转速度,以避免连续两次脉冲激光作用在样品的同一点上而改变透镜与样品之间的距离,同时提高采样的均匀性。

3 实验结果与分析

3.1 特征谱线探测

当激光与粉末状样品相互作用时,会在样品表

面形成悬浮质,促进空气的多光子电离,使空气在样品表面被击穿形成等离子体,吸收部分入射激光,从而影响激光和分析样品的能量耦合^[17]。为了消弱强烈的空气击穿对样品等离子体信号的影响,同时保证粉煤灰样品的稳定击穿,将实验所用的激光能量调节为 70 mJ,并将聚焦透镜的聚焦点降至样品表面以下 3 mm 处。设定延时为 400 ns(光谱仪存在 1.3 μs 的固定延时),积分时间为 2 ms,光谱平均次数为 20,以得到较佳信背比和稳定的光谱信号。图 2,3 所示为脉冲激光分别作用于 6 组粉煤灰样品得到的 247.5~248.5 nm 和 193.0~213.0 nm 波段光谱图。

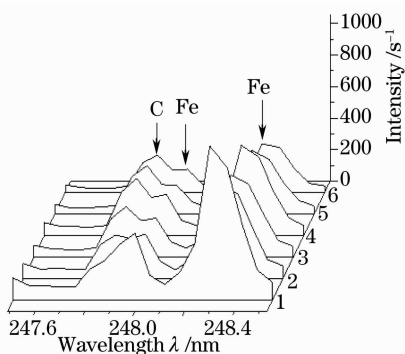


图 2 各样品 247.5~248.5 nm 波段光谱图
Fig. 2 Emission spectrum of fly ash samples in 247.5~248.5 nm

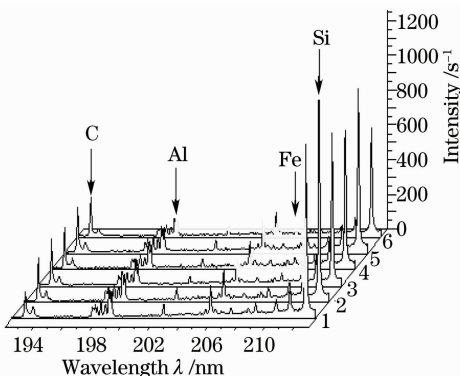


图 3 各样品 193.0~213.0 nm 波段光谱图
Fig. 3 Emission spectrum of fly ash samples in 193.0~213.0 nm

由图 2 可以看出,LIBS 分析 C 元素常用的 C 247.86 nm 和 Fe 247.95 nm 谱线同时出现。本实验条件下,未燃碳质量分数为 3.34% 的样品 1 光谱中,C 谱线完全被 Fe 谱线湮没。随着未燃碳含量的升高,C 谱线强度总体上逐渐增大,Fe 谱线强度逐渐降低,能够观察到 C 247.86 nm 谱线的特征峰,但是还未完全分辨出两条谱线。所以在粉煤灰未燃碳的分析中,选择 C 247.86 nm 谱线作为分析线存在较大的局限。

在大气环境中探测深紫外光谱需要对光谱探测系统进行特殊处理,保证其在紫外区具有足够的探测效率^[18]。通过对光谱仪探测器 175~350 nm 波段进行 DUV 增强镀膜和灵敏度增强处理,同时使用短焦距(8.7 mm)的准直透镜和抗紫外处理的光纤,确保其在 DUV 波段具有良好的收光能力。由图 3 可以看出,C 193.09 nm 谱线非常明显,在未燃碳含量最低的样品 1 光谱中,C 谱线也完全可以被分辨出来,适于作为未燃碳的分析谱线。

3.2 未燃碳分析

LIBS 分析中,由于等离子体特性会随样品和实验参数的波动而涨落,影响分析结果。特别是激光与粉末状粉煤灰样品相互作用,由于烧蚀坑的变化,导致每个脉冲激光的烧蚀量发生波动,直接影响等离子体信号强度。定量分析时可以通过选择合适的内标优化分析结果^[19,20]。Yoon 等^[21]定量分析陶瓷中的 Fe,Ca 和 Mg 元素时,选择陶瓷所含的主要元素 Si 作为内标。Ebinger 等^[8]选择土壤所含的主要元素 Si 和 Al 的谱线强度总和作为内标,定量分析土壤中的 C 含量。粉煤灰的主要成分为 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO 和未燃碳,其中以 SiO₂, Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 为主,质量分数往往高达 90%^[22],所以选择 Si,Al 和 Fe 谱线的强度和作为 C 谱线的内标,由此建立的未燃碳定标曲线如图 4 所示。

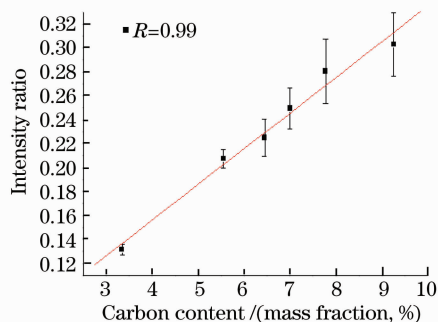


图 4 粉煤灰未燃碳定标曲线

Fig. 4 Calibration curve of unburned carbon in fly ash samples

图 4 中横坐标为未燃碳含量,纵坐标为 C 谱线强度和 Si,Al,Fe 谱线强度总和的比值,误差棒表示单个样品重复 5 次测量值的相对标准偏差(RSD)。6 组样品的 RSD 在 3.71%~9.69% 之间,定标曲线拟合度为 0.99。

LIBS 分析未燃碳的检测限可以计算^[20]为

$$f_{\text{LOD}} = \frac{3\sigma}{S}, \quad (1)$$

式中 σ 为背景的标准偏差, S 为定标曲线的斜率。

由(1)式可以计算得到在本实验条件下,粉煤灰未燃碳的检测限为 0.74%(质量分数)。

4 结 论

通过光谱探测系统的 DUV 增强镀膜处理,选用短焦距准直透镜和抗紫外光纤收光,在大气环境下,探测处于深紫外区的谱线。根据探测到的深紫外区谱线,利用 LIBS 技术,分析了粉煤灰样品中的未燃碳。建立的未燃碳定标曲线具有良好的拟合度和检测限。实验表明,对光谱探测系统和部件经过特殊处理之后,可以在不抽真空或不充保护气体的条件下,实现利用深紫外区谱线对粉煤灰未燃碳的分析。

参 考 文 献

- National Building Materials Industry Bureau. Fly Ash of Portland Building Products[S]. JC/T 409, 2001
国家建筑材料工业局. 硅酸盐建筑制品用粉煤灰[S]. JC/T 409, 2001
- Robson M. da Silva, Débora M. B. P. Milori, Edilene C. Ferreira *et al.*. Total carbon measurement in whole tropical soil sample[J]. *Spectrochimica Acta B*, 2008, **63**(10): 1221~1224
- Doug Body, Bruce L. Chadwick. Simultaneous elemental analysis system using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**(3): 1625~1629
- Linda G. Blevins, Christopher R. Shaddix, Shane M. Sickafoose *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy at high temperatures in industrial boilers and furnaces[J]. *Appl. Opt.*, 2003, **42**(30): 6107~6118
- Yao Shunchun, Lu Jidong, Xie Chengli *et al.*. Quantitative analysis laser induced carbon plasma by intensity ratio calibration [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, **20**(7): 1089~1092
姚顺春, 陆继东, 谢承利等. 强度比定标法分析激光诱导击穿碳谱线[J]. *强激光与粒子束*, 2008, **20**(7): 1089~1092
- M. Noda, Y. Deguchi, S. Iwasaki *et al.*. Detection of carbon content in a high-temperature and high-pressure environment using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta B*, 2002, **57**(4): 701~709
- Miki Kurihara, Koji Ikeda, Yoshinori Izawa *et al.*. Optimal boiler control through real-time monitoring of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Opt.*, 2003, **42**(30): 6159~6165
- Michael H. Ebinger, M. Lee Norfleet, David D. Breshears. Extending the applicability of laser-induced breakdown spectroscopy for total soil carbon measurement[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2003, **67**(5): 1616~1619
- D. Body, B. L. Chadwick. Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system[J]. *Spectrochimica Acta B*, 2001, **56**(6): 725~736
- Zheng Jianbin, Liu Hui. Fourier self-deconvolution and its application in chemical signal processing applications [J]. *J. Northwest University (Natural Science Edition)*, 2000, **30**(6): 496~500
郑建斌, 刘 辉. Fourier 自去卷积及其在化学信号处理中的应用[J]. *西北大学学报(自然科学版)*, 2000, **30**(6): 496~500
- Dong Ying. Study on resolution enhancement of Fourier transform spectroscopy [D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2000. 64
董 瑛. Fourier 变换光谱分辨率增强技术研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2000. 64
- Be'atrice Salle, Jean-Luc Lacour, Evelyne Vors *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements [J]. *Spectrochimica Acta B*, 2004, **59**(9): 1413~1422
- Yao Shunchun, Lu Jidong, Lu Zhimin *et al.*. Influence of sample morphology on laser ablation properties of coal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(4): 1126~1130
姚顺春, 陆继东, 卢志民等. 样品形态对燃煤的激光烧蚀特性影响分析[J]. *光学学报*, 2009, **29**(4): 1126~1130
- Li Ping, Lu Jidong, Xie Chengli *et al.*. Influence of moisture on plasma characters of laser-induced pulverized coal[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 828~832
李 婷, 陆继东, 谢承利等. 水分对激光诱导煤粉等离子体特性影响的研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(4): 828~832
- M. A. Gondal, T. Hussain, Z. H. Yamani *et al.*. The role of various binding materials for trace elemental analysis of powder samples using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Talanta*, 2007, **72**(2): 642~649
- M. Kuzuya, M. Murakami, N. Maruyama. Quantitative analysis of ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta B*, 2003, **58**(5): 957~965
- Richard Wisbrun. Detector for trace elemental analysis of solid environmental samples by laser plasma spectroscopy [J]. *Anal. Chem.*, 1994, **66**(18): 2964~2975
- V. S. Burakov, N. V. Tarasenko, M. I. Nedelko *et al.*. Analysis of lead and sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta B*, 2009, **64**(2): 141~146
- L. S. Onge, E. Kwong, M. Sabsabi *et al.*. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta B*, 2002, **57**(7): 1131~1140
- Walid Tawfik, 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[J]. *Opt. Laser Technol.*, 2008, **40**(1): 30~38
- Y. Yoon, T. Kim, M. Yang *et al.*. Quantitative analysis of pottery glaze by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Microchem. J.*, 2001, **68**(2-3): 251~256
- Cao Changwu. The Method and Application of Fuel Testing in Thermal Power Plant [M]. Beijing: China Electric Power Publishing House, 2004
曹长武. 火力发电厂燃料试验方法及应用[M]. 北京: 中国电力出版社, 2004