

不同气氛下飞灰含碳量的激光诱导击穿光谱分析

卞进田¹ 殷可经² 姚顺春^{1,2*} 陆继东² 徐嘉隆²

¹解放军电子工程学院脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037

²华南理工大学广东省能源高效清洁利用重点实验室, 广东 广州 510640

摘要 利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术进行飞灰含碳量分析时常用的C I 247.86 nm谱线附近存在强烈的谱线干扰。位于深紫外区无干扰的C I 193.09 nm常用作分析谱线以避免谱线干扰,但该谱线在空气中会被氧气吸收而影响定量分析的准确性。为了进一步提高利用该谱线定量分析飞灰含碳量效果,在光谱仪中充入氩气并在等离子体区域用氩气吹扫,对比分析了两种气氛下采用C I 193.09 nm谱线定量分析飞灰含碳量的效果。研究表明,在氩气气氛下获得的谱线强度及其信噪比、重复测量精度和含碳量的检测限均有显著改善,两个检验样品的含碳量预测绝对误差分别降至0.02%和0.42%(质量分数),含碳量的检测限也降至0.37%(质量分数)。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 飞灰含碳量; 气氛; 检测限; 多元线性回归

中图分类号 O657.38;TK314

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP53.043002

Quantitative Analysis of Unburned Carbon in Fly Ash by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Different Atmosphere

Bian Jintian¹ Yin Kejing² Yao Shunchun^{1,2} Lu Jidong² Xu Jialong²

¹State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Electronic Engineering Institute, Hefei, Anhui 230037, China

²Guangdong Provincial Key Laboratory of Efficient and Clean Energy Utilization, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China

Abstract The spectral line C I 247.86 nm which is widely used to analyze unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) shows strong spectrum interference. Another spectral line C I 193.09 nm located in deep ultraviolet area is frequently used to avoid the strong interference. However, it is strongly absorbed by oxygen in air, which affects the accuracy of quantitative analysis. In order to improve the performance of quantitative analysis by using C I 193.09 nm line, the spectrometer is filled with argon and the argon environment is formed in the region where the plasma emerges. The quantitative analysis results of unburned carbon in air and argon atmosphere by using C I 193.09 nm line are compared. The results indicate that the line intensity, signal-to-noise ratio, repeated measurement precision and limit of detection are improved significantly. Meanwhile, the absolute error between predicted concentration and actual concentration for two test samples is reduced to 0.02% and 0.42% (mass fraction), respectively in argon atmospheric environment, and the limit of detection is also reduced to a relatively low level of 0.37% (mass fraction).

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; unburned carbon in fly ash; atmosphere; limit of detection; multivariable linear regression

OCIS codes 300.6365; 120.6200; 280.5395; 150.5495

1 引言

飞灰含碳量是评价锅炉燃烧效率的重要经济技术指标之一。实现锅炉飞灰含碳量的快速在线测量有利于指导锅炉运行,改善锅炉运行控制水平,提高锅炉效率。传统的飞灰含碳量实验室测定方法耗时较长,无法及

收稿日期: 2015-09-05; 收到修改稿日期: 2015-10-24; 网络出版日期: 2016-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(51206055, 51476061)、广东特支计划科技青年拔尖人才(2014TQ01N334)、广州市珠江科技新星专项(2014J2200054)、国家重点实验室开放基金(SKL2013KF03)

作者简介: 卞进田(1979—),男,博士,助理研究员,主要从事激光技术方面的研究。E-mail: bianjt@126.com

*通信联系人。E-mail: epscyao@scut.edu.cn

时反映锅炉运行工况。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一项极具竞争力的元素快速分析技术,近年来已被尝试应用于水体重金属成分定量分析^[1-2]、钢水定性分析^[3]、微量杂质元素检测^[4]以及飞灰含碳量的快速测量^[5-7]等领域。应用LIBS分析碳元素含量时主要选取C I 247.86 nm 碳原子谱线为分析线^[8],Fe I 247.95 nm 谱线会对C I 247.86 nm 谱线造成干扰,在含碳量较低或Fe含量较高的样品中两条谱线甚至会重叠^[9-10]。对于谱线间的干扰问题,主要有三种解决方法,即采用更高分辨率的光谱仪、对光谱数据进行去卷积^[11]以及采用无干扰的C I 193.09 nm 作为分析谱线^[12]。然而,提高光谱仪的分辨率会增加设备成本、降低系统灵敏度;去卷积计算过程中的滤波函数及线性函数选择较为困难且带有一定程度的主观性,降噪结果存在一定误差^[13-14]。此外,作者所在的研究团队尝试采用CN分子谱线来分析飞灰含碳量并取得了较好的分析效果^[15]。但选取位于深紫外区无干扰的C I 193.09 nm 谱线作为分析谱线仍然是LIBS分析固体物料中碳元素时避免谱线干扰的最常用方法^[9]。由于普通CCD探测器在深紫外区的光信号响应很低,同时深紫外区谱线会被空气中的氧气大量吸收,故通常要求在测量区域抽真空或充入保护性气体以改善探测性能。本文分别在光谱仪内和样品激发点设置氦气氛,给出了两种气氛下C I 193.09 nm 谱线分析飞灰含碳量的测量结果,为进一步改善LIBS定量分析飞灰含碳量的精确度和检测限(LOD)提供了实验依据。

2 实 验

2.1 样品制备

使用快速灰化法制备所需的飞灰实验样品。选取两种电厂实际使用的烟煤空干基样品,充分研磨后筛选粒径小于200 μm 的煤粉。使样品于 (815 ± 10) $^{\circ}\text{C}$ 下在马弗炉内灼烧一定时间,通过控制样品在马弗炉中灼烧的时间可以获得含有不同含碳量的飞灰样品。根据标准灼烧失重法^[16]测定飞灰样品中的真实含碳量作为分析LIBS测量准确度的依据。表1为实验获得的12个含碳量不同的飞灰样品,其中C1~C10作为LIBS测量的定标样品,V1和V2作为检验样品以评估LIBS测量含碳量的准确性。

表1 实验用飞灰样品的含碳质量分数(%)

Table 1 Unburned carbon mass fraction in fly ash samples (%)

Sample	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	V1	V2
Carbon content	1.17	2.42	2.55	3.36	5.69	6.26	7.75	10.26	10.93	14.72	3.81	5.17

将表1中具有不同含碳量的飞灰样品分别与化学纯 Na_2SiO_3 按1:2(质量比)的比例均匀混合,获得易于压片的实验样品。分别称取混合良好的样品各3 g,利用压片机在18 MPa压力下将样品压制成直径为30 mm的片状样品。

2.2 实验装置

LIBS测量系统的主要部件由Nd:YAG固体脉冲激光器(Quantel, Brilliat Easy, 美国)、单通道光纤光谱仪(Avantes, AvaSpec-ULS2048, 荷兰)、光学附件、计算机、电动平移台、气瓶与充气管路等组成,如图1所示。

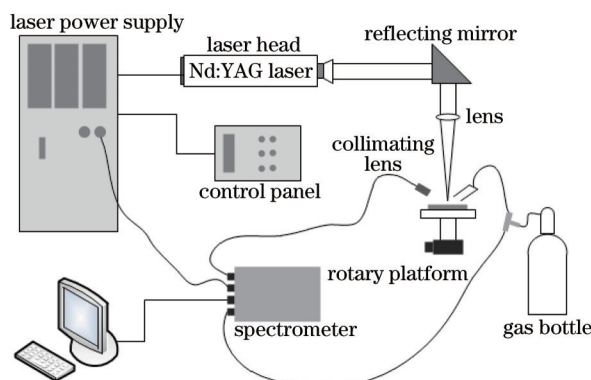


图1 LIBS实验系统示意图

Fig.1 Schematic of LIBS setup

将样品放置于图1所示LIBS测量系统中的电动平移台上,由电动平移台带动样品运动,使脉冲激光作用于样品表面的不同位置,以避免两次激光作用在同一区域而导致光谱数据重复性降低。实验使用的激光波长

为 1064 nm, 能量为 50 mJ, 脉宽为 6 ns。脉冲激光经过焦距为 100 mm 的透镜聚焦后作用于样品表面, 样品被瞬间激发形成等离子体。为避免空气击穿, 调节聚焦透镜与样品表面之间的距离, 将聚焦后的焦点调至样品表面以下 4 mm 位置处。收光透镜焦距为 20 mm, 采用 45° 收光, 光谱仪开始采集信号的时间由激光器控制, 激光器出光的同时发送 TTL(晶体管-晶体管逻辑电平)信号给光谱仪, 集成 CCD 探测器的光纤光谱仪在接收到 TTL 信号并经过一段延迟时间(实验条件下优化设定为 2.0 μ s)后进行等离子体光谱探测, 探测使用的光纤光谱仪波长范围为 175~290 nm, 分辨率为 0.09 nm, 采样门宽为光谱仪默认的最小值 1.1 ms。实验前, 利用标准光源对光纤光谱仪和光纤组成的等离子体信号采集系统进行强度校正。将高纯氩气通过管道通入光谱仪内, 并在等离子体形成区域进行吹扫, 通气的气压为 0.15 MPa, 流量为 1.0 L/min, 样品表面上方的吹气喷管为内径 5 mm 的玻璃管。实验中的所有样品均在相同的实验条件下进行 LIBS 测量, 每个样品重复测量 4 次, 每次平均测量 100 个光谱。

3 结果与分析

分别在空气和氩气气氛下利用 50 mJ 激光作用于 C1~C10 飞灰样品, 得到 175~300 nm 波段的光谱数据, 图 2 为 C10 样品在空气气氛和氩气气氛下的谱线强度对比, 其中标示了飞灰中的主要成分(Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等)及实验选用的分析谱线。

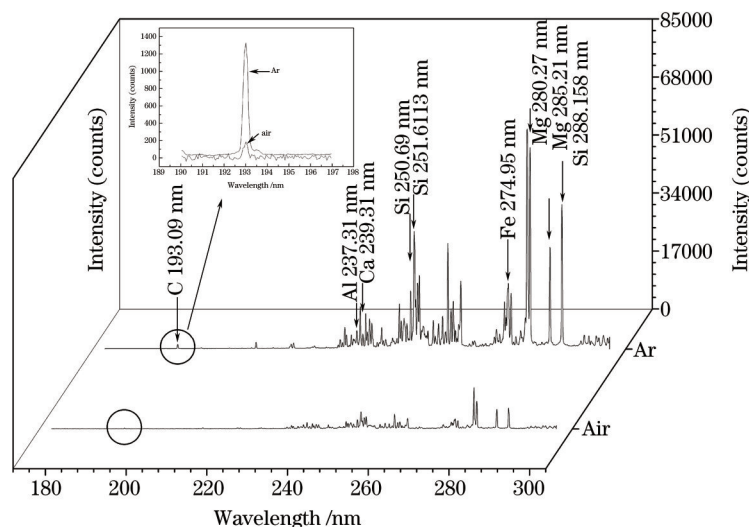


图2 C10样品在两种气氛下的总体强度对比

Fig.2 Comparison of C10 spectral intensity obtained in different atmospheric environment

从图2可以看出, 以C10样品为例, 在空气气氛下, C I 193.09 nm 谱线无法获得较高的信噪比(SNR)。在氩气气氛下, C I 193.09 nm 谱线的背景更为平滑, 谱线强度显著提高。同时在氩气气氛下获得的光谱信噪比也有显著改善, C10样品的信噪比从空气下的16.29提高到氩气下的33.98, 说明氩气气氛可显著提高光谱信噪比。这主要是由于氩气较易电离而产生电子, 被测样品能够产生较大的电子密度、较高的等离子体温度及较强的谱线信号, 相比之下空气则较难电离。此外, 用惰性气体作为保护气体吹扫等离子体形成区域时, 减少了C I 193.09 nm 谱线在空气中的吸收, 这也使得C I 193.09 nm 谱线得到了一定程度上的增强。在氩气气氛下, 背景谱线的强度也有所提高, 这是由于电子密度和等离子体温度在氩气气氛中的衰减速率低于空气气氛^[17], 在相同的收光延迟时间条件下进行光谱采集时, 氩气气氛下由韧致辐射和复合辐射导致的连续背景辐射强度更高。为减弱背景增强导致的分析误差, 实验对光谱数据进行定量分析前均扣除了相应的背景强度。根据以上分析, 对C10外的其他样品获得的光谱数据进行分析并得到了类似的结果。

光谱数据的稳定性是LIBS测量中的重要指标之一。信号越稳定, 说明测量过程中的系统参数波动越小, 谱线强度受待测元素浓度以外因素影响的程度越小, 建立的定量测量模型也就越准确。光谱数据的稳定性可以用相对标准偏差(RSD)来描述。表2对比了空气气氛和氩气气氛下分别获得的C I 193.09 nm 谱线光谱强度RSD。

表2 C I 193.09 nm 谱线强度在两种气氛下的相对标准偏差(%)
Table 2 RSD of C I 193.09 nm spectral intensity under different atmosphere (%)

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	V1	V2
Air	24.50	14.24	8.63	9.19	9.31	16.25	12.01	9.93	14.95	31.19	17.72	14.11
Ar	11.77	3.19	7.87	6.76	5.72	5.17	5.22	4.46	4.64	1.94	6.44	4.39

由表2可明显看出,在空气气氛下获得的光谱信号波动较大,而在氩气气氛下光谱信号稳定性显著改善。这说明在氩气气氛下开展LIBS分析有利于减小光谱信号波动,从而显著改善重复测量的分析精度。

飞灰样品的成分比较复杂,除了未燃碳外,还存在 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 和 MgO 等氧化物,不同的飞灰之间基体组成差异较大。此外,煤种和燃烧工况的变化,也会使飞灰样品的物理和化学特性存在显著差异。这些因素均会导致LIBS测量飞灰含碳量时存在显著的基体效应,从而使同一实验条件下不同飞灰样品之间的等离子体状态(等离子体温度和电子密度)不一致,从而降低测量的准确度^[5,18]。为弥补基体效应的影响,采用化学计量学中的多元回归校正方法对成分复杂的样品进行定量分析。前期研究表明采用多元回归可显著改善LIBS定量分析效果^[15]。

选取合适的分析谱线建立多元线性回归(MLR)模型进行定量分析。研究表明,镁离子谱线与原子谱线的比值可以反映等离子体温度的变化;此外,同一元素具有相近上能级且处于同一电离级次的谱线可以反映自吸收情况^[15]。选取Mg II 280.27 nm与Mg I 285.21 nm谱线强度之比 $I_{\text{MgII}280.27}/I_{\text{MgI}285.21}$ 作为多元线性回归模型中的一个自变量以反映等离子体状态的波动;反映自吸收状况的指标可以选用Mg的两条离子谱线Mg II 279.55 nm和Mg II 280.27 nm的强度比值,但实验中部分样品的Mg II 279.55 nm谱线出现了饱和。为了真实反映自吸收状况,选取同样满足要求的Si I 250.69 nm谱线与Si I 251.61 nm谱线强度之比 $I_{\text{Si}250.69}/I_{\text{Si}251.61}$ 作为多元线性回归模型中反映自吸收状况的自变量。以含碳量为因变量,上述两个指标及 $I_{\text{C}193.09}$ 、 $I_{\text{Fe}274.9}$ 作为自变量建立多元线性回归模型。其中为减弱实验参数波动带来的影响, $I_{\text{C}193.09}$ 、 $I_{\text{Fe}274.9}$ 均以光谱数据中通道的总强度作为内标。定量分析模型和检验样品的分析结果分别如图3和图4所示。

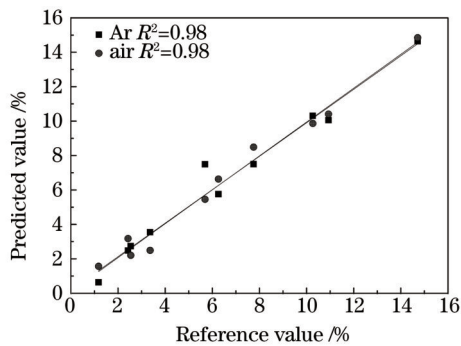


图3 MLR模型分析结果

Fig.3 Results of MLR model

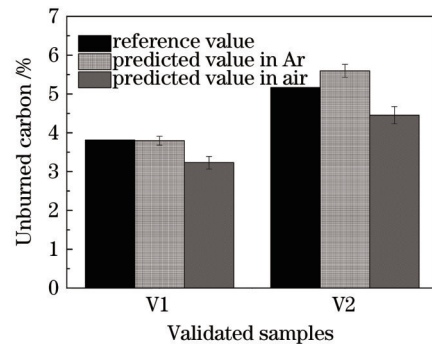


图4 两种气氛中的样品含碳量对比

Fig.4 Comparison of carbon content in the validated samples under two atmospheric environment

由图3可知,两种气氛下定标模型的回归系数 R^2 虽然均为0.98,但图4所示的空气气氛下检验样品的LIBS预测含碳量与实际含碳量相差较大,V1、V2样品LIBS测量的绝对误差分别为-0.58%、-0.71%。而在氩气气氛下,LIBS测量准确度明显改善,V1、V2样品LIBS测量的绝对误差分别为-0.02%、-0.42%,可以满足0.5%的误差要求^[16]。需要说明的是,实验条件下获得的测量绝对误差均为负值,这应该这是由于保护气氛未完全避免深紫外区光谱信号的吸收。

检测限也是评价LIBS测量方法的重要指标之一,其计算公式为^[19]

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

式中 σ 为背景信号的标准偏差, S 为定标曲线的斜率。在多元回归分析中计算检测限时,可以将模型预测含碳量与样品实际含碳量进行线性拟合, S 为线性拟合的斜率^[20]。选取低含碳量区域的样品计算检测限,空气气氛下的检测限为0.60% (质量分数),该结果与此前研究结果接近^[12]。而氩气气氛下的检测限为0.37%,得

到了明显改善,该检测限可以满足飞灰含碳量检测的需求。

4 结 论

在不同气氛条件下对飞灰样品进行 LIBS 定量分析,结果表明氩气气氛可以显著改善采用深紫外区 C I 193.09 nm 谱线定量分析飞灰含碳量的精确度。在氩气气氛下,光谱信号总体强度与信噪比均获得大幅提升,光谱数据稳定性也比空气气氛的结果有明显改善。多元线性回归分析表明,检验样品在氩气气氛下定量分析的准确度比空气气氛下有较为明显的改善,绝对误差均小于 0.5%,检测限也降到 0.37%。

参 考 文 献

- 1 Hu Li, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, *et al.*. Quantitative analysis of Pb in water based on multivariate calibration with LIBS [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(6): 0630001.
胡 丽, 赵南京, 刘文清, 等. 基于多元校正的水体 Pb 元素 LIBS 定量分析[J]. *光学学报*, 2015, 35(6): 0630001.
- 2 Yang Ping, Huang Lin, Yao Mingyin, *et al.*. Quantitative analysis of Pb in solution by comparing integrated ICCD single and double pulse LIBS[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(8): 083001.
杨 平, 黄 林, 姚明印, 等. 集成 ICCD 单双脉冲 LIBS 对 Pb 溶液定量分析比较[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(8): 083001.
- 3 Yang Yousheng, Zhang Yan, Yang Youliang, *et al.*. Qualitative analysis of molten steel based on support vector machine by LIBS[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(5): 053001.
杨友盛, 张 岩, 杨友良, 等. 基于支持向量机的钢水 LIBS 定性分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(5): 053001.
- 4 Xu Qinying, Zhang Yongbin, Wang Huaisheng, *et al.*. Detection of trace impurities in uranium using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(3): 0315002.
徐钦英, 张永彬, 王怀胜, 等. 激光诱导击穿光谱技术检测铀材料中微量杂质元素[J]. *中国激光*, 2015, 42(3): 0315002.
- 5 Yao S, Lu J, Zheng J, *et al.*. Analyzing unburned carbon in fly ash using laser-induced breakdown spectroscopy with multivariate calibration method[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(3): 473-478.
- 6 Shen Yueliang, Li Xu, Liu Yaming, *et al.*. Study on plasma characteristics of fly ash in different gas environments[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(5): 0515002.
沈跃良, 李 旭, 刘亚明, 等. 不同环境气体下飞灰等离子体特性分析[J]. *中国激光*, 2014, 41(5): 0515002.
- 7 Kurihara M, Ikeda K, Izawa Y, *et al.*. Optimal boiler control through real-time monitoring of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6159-6165.
- 8 Li X W, Wang Z, Fu Y T, *et al.*. Application of a spectrum standardization method for carbon analysis in coal using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *Applied Spectroscopy*, 2014, 68(9): 955-962.
- 9 Ebinger M H, Norfleet M L, Breshears D D, *et al.*. Extending the applicability of laser-induced breakdown spectroscopy for total soil carbon measurement[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, 67(5): 1616-1619.
- 10 Nicolodelli G, Marangoni B S, Cabral J S, *et al.*. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: A method to correct interference lines[J]. *Applied Optics*, 2014, 53(10): 2170-2176.
- 11 Body D, Chadwick B L. Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6): 725-736.
- 12 Yao Shunchun, Lu Jidong, Pan Shenghua, *et al.*. Analysis of unburned carbon in coal fly ash by using laser-induced breakdown spectroscopy in deep UV[J]. *Chinese J Lasers*, 2010, 37(4): 1114-1117.
姚顺春, 陆继东, 潘圣华, 等. 粉煤灰未燃碳的深紫外激光诱导击穿光谱分析[J]. *中国激光*, 2010, 37(4): 1114-1117.
- 13 Dong Ying. Study on resolution enhancement of Fourier transform spectroscopy[D]. Xi'an: Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2000.
董 瑛. Fourier 变换光谱分辨率增强技术研究[D]. 西安: 中国科学院西安光学精密机械研究所, 2000.
- 14 Liu Jintong. The research and application of the multi-spectral peak separation technology in the LIBS[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2013.
刘金桐. 多光谱峰值分离技术在 LIBS 中的应用研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2013.
- 15 Yao S C, Shen Y L, Yin K J, *et al.*. Rapidly measuring unburned carbon in fly ash using molecular CN by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(2): 1257-1263.
- 16 Power Plant Chemistry Standardization Committee of the Ministry of Electric Power. DL/T 567.6-1995 Test methods for

- combustible matter in fly ash and cinder from coal[S]. Beijing: Thermal Power Research Institute of the Ministry of Electric Power, 1995.
- 电力部电厂化学标准化技术委员会. DL/T 567.6-1995 飞灰和炉渣可燃物测定方法[S]. 北京: 电力部热工研究院, 1995.
- 17 Effenberger A J, Scott J R. Effect of atmospheric conditions on LIBS spectra[J]. *Sensors*, 2010, 10(5): 4907-4925.
- 18 Xie Chengli. Study of the spectral data processing in laser induced breakdown spectroscopy analysis and its application in elemental analysis of coal[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009.
- 谢承利. 激光诱导击穿光谱数据处理方法及在煤分析中的应用研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- 19 Currie L A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities[J]. *Pure & Applied Chemistry*, 1995, 67(10): 1699-1723.
- 20 Ortiz M C, Sarabia L A, Herrero A, *et al.*. Capability of detection of an analytical method evaluating false positive and false negative (ISO11843) with partial least squares[J]. *Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems*, 2003, 69(1): 21-33.

栏目编辑: 吴秀娟