激光诱导击穿光谱直接测量颗粒流的 粒径效应及其修正方法研究

白凯杰^{1,2} 姚顺春^{1,2}* 陆继东^{1,2} 朱晓睿^{1,2} 徐嘉隆^{1,2} 赵静波^{1,2} 卢志民^{1,2}

1华南理工大学电力学院,广东广州 510640

²广东省能源高效清洁利用重点实验室,广东 广州 510640

摘要激光诱导击穿光谱(LIBS)技术应用于颗粒流的直接测量是实现固体物料特性在线监测的有效途径之一。 以不同粒径的高纯石英砂为研究对象,利用高精度的连续给粉机产生稳定连续的石英砂颗粒流。脉冲激光在大气 环境下分别激发5组不同粒径的石英砂颗粒流,研究LIBS直接测量颗粒流时的粒径效应及其修正方法。研究结 果表明,在相同粒径下质量流量小范围波动对激光等离子体光谱强度没有显著影响,而粒径波动则会引起光谱强 度的较强变化,光谱强度随着粒径的减小而增强。通过分析各粒径的颗粒流在不同光谱信号探测延迟时间下的光 谱特性,发现在 2~4 μs 的延迟时间区间内,粒径效应较弱。在此优化延时基础上,将颗粒流直接激发时同步产生 的 N 谱线作为石英砂组分谱线的内标时,可以进一步减弱粒径效应,从而获得可以表征颗粒流基体特性的修正光 谱强度。在 N 元素的各条特征谱线中,343.76 nm 谱线的修正效果最佳。

关键词 激光光学;激光诱导击穿光谱;颗粒流;粒径;质量流量

中图分类号 O433 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201636.1214005

Particle Size Effect and Its Correction Method by Direct Measurement of Particle Flow with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Bai Kaijie^{1,2} Yao Shunchun^{1,2} Lu Jidong^{1,2} Zhu Xiaorui^{1,2}

Xu Jialong^{1,2} Zhao Jingbo^{1,2} Lu Zhimin^{1,2}

¹ School of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China ² Key Laboratory of Efficient and Clean Energy Utilization of Guangdong Province, Guangzhou, Guangdong 510640, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is one of the effective ways to achieve online monitoring of solid material characteristics by detecting the particle flow directly. We investigated the different particle sizes of high purity quartz sand, whose stable flow was produced by high precision continuous powder feeding machine. 5 groups of quartz sand flow samples with different particle sizes were then ablated by a pulse laser directly to test the particle size effect and its modified method. The results show that slight fluctuation of mass flow has no obvious effect on the spectral intensity, while the fluctuation of particle size has significant impact on the spectral intensity. The spectral intensity increases with the decrease of particle size. By analyzing the time characteristics of Si spectral line intensity of each particle size, it is found that the effect of particle size is weak during the 2-4 μ s delay time. Besides, the directly, synchronously excited and generated N spectral lines were used as an internal standard of silica spectrum, which may further weaken the effect of particle size, thereby obtaining the corrected spectral intensity

收稿日期: 2016-07-22; 收到修改稿日期: 2016-08-14

基金项目:国家自然科学基金(51206055,51476061,51676073)、"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)、广东省科技项目(2015A020215005)

作者简介:白凯杰(1992—),男,硕士研究生,主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域应用方面的研究。

E-mail: 1317824676@qq.com

导师简介:陆继东(1957—),男,教授,博士生导师,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 与诊断技术方面的研究。E-mail: jdlu@scut.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: epscyao@scut.edu.cn

which can characterize the particle flow. In this experiment, the correction effect of 343.76 nm line is best. **Key words** laser optics; laser-induced breakdown spectroscopy; particle flow; particle size; mass flow **OCIS codes** 140.3440; 300.2530; 300.6365

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术作为典型的原子发射光谱分析技术,具有实时在线检测,无需(或简单 的)样品预处理等优点,近年来被广泛关注,并尝试应用于各种工业领域[1-3]。LIBS技术适用于包括固体、液 体和气体等各种形态的样品检测[4-6]。其中在颗粒流测量应用方面,国外学者率先展开了相应的研究工作, 以 Hahn 为代表的研究团队利用条件分析法对颗粒流光谱数据进行筛选预处理^[7],并定量分析了气溶胶小 颗粒的质量和元素组成^[8]。Alvarez-Trujillo 等^[9]搭建了 LIBS 测试气溶胶的平台,通过观察 Na 的两条特征 谱线,对比分析了使用整体平均法与标准偏差法的差异,并且指出采用标准偏差法分析得到的光谱数据可以 获得 5.5×10⁻⁵的检测限,可以对光谱强度波动较大的数据进行 LIBS 实时分析。进一步利用标准偏差法分 析激光连续击打气溶胶而得到的光谱数据,研究表明标准偏差法会产生一个随着分析物浓度增加而单调递 增的响应^[10]。国内学者对 LIBS 方法应用于颗粒流形态的研究主要集中在煤质检测方面,罗嘉等^[11]研究了 煤粉颗粒流在不同焦点位置条件下的激发特性,发现不同的激光聚焦焦深对等离子体温度、电子密度和元素 光谱强度的影响规律较为明显。张曦等[12]研究了不同系统收集荧光角度下煤粉颗粒流的光谱特性,表明系 统收集荧光角度在 30°~45°区间时收集到的等离子体信号强且稳定。姚顺春等[13]研究了样品形态对煤样 等离子体信号等特征的影响,结果表明粉状煤样形成的等离子体温度和电子密度均比块状煤样的高,但块状 煤样的元素特征谱线强度更大。同一样品采用不同形态检测时,得到的光谱信号有很大不同,这主要是由样 品成分分布不均和粒径大小不一引起。针对颗粒粒径对等离子体特性的影响,Carranza 等^[14] 对粒径范围在 1.0~2.5 μm 的气溶胶颗粒进行了 LIBS 测量对比,实验表明等离子体信号强度随着粒径的增大不断增强。 Kuhlen 等[15]分析了 40~1300 nm 的金属颗粒物激光等离子体特性,发现金属含量与颗粒粒径有关,不同金 属在不同粒径颗粒上的富集程度不同,故可以借此识别亚微米级的金属微粒物质样品。本文在 LIBS 直接 测量颗粒流的实验台架上,以化学纯二氧化硅为样品,实验优化确定了粒径效应较弱的延时参数区间。在此 基础上,将颗粒流直接激发时同步产生的 N 谱线作为石英砂组分谱线的内标,研究建立颗粒效应的修正模 型,为 LIBS 技术应用于颗粒流的稳定测量提供指导。

2 实验部分

LIBS测量颗粒流的实验系统如图 1 所示,主要包括连续给粉装置(型号 PEF-90A,日本),Nd:YAG 调 Q 脉冲激光器(Quantel,美国,波长 1064 nm,脉宽 8 ns),单通道光纤光谱仪(Avantes,荷兰,2048 pixel CCD,其探测波长范围为 225~500 nm,单通道,光谱分辨率为 0.09 nm,门宽为 2 ms),数字延迟发生器



图 1 LIBS 实验台架示意图 Fig. 1 Schematic of LIBS experimental setup

(DG535,斯坦福公司,美国),聚焦透镜(焦距100 mm),带孔反射镜(镀铝膜)和电子计算机等。

进行实验时通过设置给粉机频率可以控制颗粒流的质量流量,并获得稳定的颗粒流。小型给粉机主要 由电压和频率两个可调节参数分别控制振动的幅度和下粉速度。实验采用 5 种不同颗粒粒径的化学纯石英 砂作为实验样品,5 种样品的中心粒径分别为 180,150, 106,75,48 μm。在下粉出口处采用缩口方式,适 当收缩颗粒流流束,缩口直径为 5 mm。通过 DG535 同步触发激光器和光谱仪。2 Hz 的脉冲激光经过一个 带孔反射镜的小孔后被焦距为 100 mm 的石英透镜聚焦在颗粒流样品表面,等离子体信号经过带孔反射镜 90°垂直反射后,由焦距为 100 mm 的石英聚焦透镜收集耦合进入光纤并传输至光谱仪进行分光探测,光谱 数据单次保存。调节 DG535 设置不同光谱信号探测延迟时间,采样延时分别为 0,1000,2000,3000,4000, 5000,6000 ns。为了获得良好的光谱信噪比信号,激光能量设置为 59 mJ,相对标准偏差(RSD)为1.52%,每 个延时参数下每种颗粒粒径各采集 200 个光谱数据。

3 结果与讨论

3.1 不同质量流量下光谱强度稳定性分析

将 LIBS 应用于颗粒流的直接测量时,除了颗粒流流束直径、激光能量以及波长等会对激发稳定性和光 谱强度产生明显影响外^[16],大范围的颗粒流质量流量变化也会对光谱强度产生一定影响。图 2~6 分别为 5 种粒径下不同质量流量的光谱图。如图 2 所示,48 μm 粒径石英砂在质量流量为 0.941 g/min 和 1.266 g/min情况下光谱图几乎重合。两者之间的质量流量差值为 0.325 g/min,质量流量大者光谱强度略 高。而质量流量为 0.061 g/min 的光谱强度相比于其他两个质量流量对应光谱强度明显较弱,部分元素谱 线甚至未被激发,其质量流量相比于 0.941 g/min 减少了 0.88 g/min。如图 5 所示,150 μm 粒径石英砂在质 量流量为 1.462 g/min 和 0.843 g/min 时的光谱图也几乎重合,而两者质量流量相差为 0.619 g/min。而图 3,图 4 以及图 6 对应粒径石英砂在不同质量流量的光谱图之间都几乎无差异,粒径为 75,106,180 μm 时各 自质量流量差值分别为 0.445,0.238,0.198 g/min,均未超过 0.619 g/min。由此可以推断,在其他条件不变 情况下,质量流量波动不高于 0.619 g/min 时,对光谱强度几乎没有影响。而当质量流量波动达到 0.88 g/min时,光谱强度差异变得显著。此外,颗粒流的质量流量越大,光谱强度越强。这主要是质量流量 增大使得在等离子体区域的样品颗粒增多,激光作用时被激发的样品量增多所致。









研究需要在相同质量流量下测量不同颗粒粒径石英砂的质量流量,但即使高精度的连续给粉机下粉时 也会存在微小波动,使得无法调节到完全相同的质量流量。由上述分析可知,当质量流量波动低于 0.619 g/min时,可以忽略质量流量波动造成的光谱强度差异。表1为不同颗粒粒径的质量流量和对应设置 的给粉机频率。质量流量差别最大的为 180 µm 粒径对应的 1.164 g/min 与 150 µm 粒径对应的 0.843 g/min,质量流量差值为 0.321 g/min,远低于阈值 0.619 g/min。因此实验中质量流量的波动对光谱 强度造成的影响可以忽略。











Fig. 6 Spectra of quartz sand of 180 µm particle diameter at different mass flow rates

Particle size /µm	Frequency /Hz	Mass flow rate /(g/min)
180	220	1.164
150	221	0.843
106	222	1.046
75	224	0.972
48	227	0.940

表 1 不同颗粒粒径的质量流量 Table 1 Mass flow rates of different particle sizes

3.2 光谱强度时间特性分析

由于实验中检测的是石英砂颗粒流,颗粒流的波动性会导致激光作用时出现较多的无效击穿光谱^[17], 当出现无效击穿时,探测到的光谱数据中未包含石英砂特征谱线或者其特征谱线强度很弱。为了使谱线强 度达到光谱分析的要求,保证光谱信号稳定性,选用 Si 288.16 nm 的谱线作为分析线,并采用标准偏差(SD) 方法对光谱进行有效识别。SD 值法计算公式为

$$S = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (X_i - \overline{X})^2}, \qquad (1)$$

式中 S 为标准偏差, X_i 为特征波峰内第 i 个像素点强度, \overline{X} 为特征峰内所有像素点强度的平均值,N 为特征峰内像素点的个数。特征峰为 Si 288.16 nm 谱线,选取波峰内 7 个像素点,即 N = 7。

通过对比分析,将 Si 288.16 nm 谱线特征峰的 SD 值小于 50 的光谱数据定义为无效数据。在上述无效 数据识别和剔除的基础上,保留下来的光谱数据即为表征石英砂的有效光谱数据。对不同光谱信号探测延 迟时间下各粒径的颗粒流有效光谱进行整体平均,可以获得图 7 所示的 Si 288.16 nm 谱线强度随延时的变 化曲线。

如图 7 所示,各种粒径下 Si 288.16 nm 谱线强度随着延时增加先增强后缓慢减弱,其中大部分谱线强度



图 5 150 µm 粒径下各个质量流量石英砂光谱图

Fig. 5 Spectra of quartz sand of 150 μm particle diameter at different mass flow rates



图 7 各粒径石英砂 Si 288.16 nm 谱线强度的时间演化特性

Fig. 7 Time evolution of Si 288.16 nm line intensity of different particle diameters of quartz sand

在 2 μs 达到最大值,这是由于 Si 元素本身的时间演化特性造成的,等离子体演化过程是从初期产生的高温 等离子体经历一个迅速的冷却过程时形成连续光谱,然后又形成原子特征发射光谱,最后衰减直至泯灭。整 体而言,除了 48 μm 粒径石英砂对应的光谱强度在 2~4 μs 延时段内下降较为明显外,其他粒径的石英砂对 应光谱强度在此区间内有升有降,波动范围较小。这是由于 48 μm 粒径石英砂颗粒粒径较小,烧蚀量较大, 激发形成等离子体光谱强度较强,被检测到的时间演化特性也更加清晰。而对于其他粒径的石英砂而言,由 于粒径大于一定值时,在 2~4 μs 延时段内等离子体还处于原子特征发射光谱阶段,因而等离子体浓度并未 衰减,导致延时效应减弱。此外,由于 0 μs 延时条件下几乎所有数据都为无效数据,所以图 7 以及下文都未 对 0 μs 条件进行进一步研究。

3.3 光谱强度的粒径效应及其修正

图 8 为 2,3,4 µs 三个不同延时下 Si 288.16 nm 谱线强度随着颗粒粒径的变化趋势。

当延时为 3 μs 和 4 μs 时,Si 谱线强度随着粒径的减小单调递增,这是由于在一定粒径范围内,粒径越小,颗粒流越容易被激发,光谱强度越强。但是当延时为 2 μs 时,Si 谱线强度随着粒径的减小先降低再升高。此外在75 μm粒径对应谱线强度值最小为 3000 左右,这可能是由颗粒流波动使光谱强度不稳定造成。 整体而言,在三种延时条件下,谱线强度在 75~180 μm 粒径之间波动范围较小,当颗粒粒径从 75 μm 减小 为 48 μm 时,谱线强度显著增强,这是由于当粒径小于一定值时,颗粒更容易被激发,等离子体温度显著升高,谱线强度增强。

通过对原始光谱强度曲线的观察分析,发现等离子体光谱中N元素 343.74 nm 和N元素 399.49 nm 谱 线强度较强并且附近无干扰谱线。由于石英砂样品中不含N元素,所以可以判定,N元素谱线全部来源于 空气中N元素的激发谱线。此外因为激光对颗粒流激发状态的不同会引起同步激发的空气中N元素谱线 的差异,所以两者的强度比可以在一定程度上修正由于颗粒流激发状态变化造成的波动,因此将N谱线作 为内标对石英砂组分谱线进行研究。图9给出了将颗粒流直接激发时同步产生的N谱线作为石英砂组分



图 8 Si 谱线强度随颗粒粒径变化趋势





图 9 不同修正模型下 5 种颗粒粒径对应光谱 相对强度的 RSD 值

Fig. 9 RSD values of relative spectral intensity of 5 particle parameters at different correction models

谱线内标时,在不同光谱信号探测延时下两条 N 谱线对粒径效应的修正效果,图中 RSD 值表示在一定光谱 信号探测时间下,5 种粒径对应谱线以 N 谱线作内标时相对强度的 RSD 值。谱线相对强度的波动在一定程 度上可以直接反映颗粒粒径对光谱强度影响的强弱。

如图 9 所示,将 N 谱线作为石英砂组分谱线的内标时,其对应的 RSD 值均小于不采用内标进行粒径效 应修正的 RSD 值,这说明用 N 谱线作为石英砂组分谱线的内标可以显著减弱粒径效应。在相同的修正条 件下,4 μ s 延时的粒径效应最弱,3 μ s 延时对应粒径效应次之,2 μ s 延时对应粒径效应最强。另外,采用 N 343.76 nm谱线作为内标时建立的修正效果要优于 N 399.49 nm 谱线。尤其在延时为 4 μ s 时, N 343.76 nm谱线作为内标时对应的 RSD 值仅为 N 399.49 nm 谱线作为内标时对应 RSD 值的一半。 N 343.76 nm谱线作为内标对粒径效应的修正效果更加显著。

4 结 论

为了研究 LIBS 直接测量颗粒流时的粒径效应及其修正方法,实验设置了 7 组 0~6 μs 的不同延时条件,对分别以 180,150,106,75,48 μm 为中心的共 5 种不同粒径石英砂等离子体光谱进行了研究分析。 获得了各个粒径石英砂等离子体的时间演化特性,并且证明了小范围的质量流量波动对光谱强度没有明显 影响。在一定粒径范围内光谱强度随着粒径的减小而增强。采用与颗粒流直接激发时同步产生的 N 谱线 作为石英砂组分谱线的内标时,可以显著减弱粒径效应。343.76 nm 谱线作为内标时粒径效应减弱效果要 强于 N 399.49 nm 谱线。设置合理的延迟时间,并采取有效的粒径效应修正方法有利于提高 LIBS 直接测 量颗粒流的光谱稳定性。

参考文献

1 Hu Zhiyu, Zhang Lei, Yin Wangbao, et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to coal-fired power plants and soil contaminants on-line monitoring[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2013, 8(1): 26-35.

胡志裕,张 雷,尹王保,等.激光诱导击穿光谱技术在燃煤电厂及土壤污染物在线检测中的应用研究[J].大气与环境 光学学报,2013,8(1):26-35.

2 Xu Yuan, Yao Mingyin, Liu Muhua, et al. Laser induced breakdown spectroscopy of chromium in water solution[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(12): 1230002.

徐 媛,姚明印,刘木华,等.水溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱研究[J].光学学报,2011,31(12):1230002.

- 3 Hu Li, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, et al. Study on removing method of continuous background spectrum in LIBS of multi-element heavy metals in water[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0715003.
 胡 丽,赵南京,刘文清,等.水体重金属多元素 LIBS 测量连续背景光谱去除方法研究[J].中国激光, 2014, 41(7): 0715003.
- 4 Dai Yuan, Li Jun, Zhong Wanli, *et al*. Plasma characteristics of different microstructures of steel 12Cr1MoV[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(3): 0330003.

戴 沅,李 军,钟万里,等.不同金相组织 12Cr1MoV 的等离子体特性[J].光学学报, 2014, 34(3): 0330003.

5 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.

- Hu Zhenhua, Zhang Qiao, Ding Lei, *et al*. Temperature and electron number density of liquid jet double-pulse laser induced breakdown Ca plasma[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(4): 0430004.
 胡振华,张 巧,丁 蕾,等.液体射流双脉冲激光诱导击穿 Ca 等离子体温度和电子数密度研究[J]. 光学学报, 2013, 33(4): 0430004.
- 7 Hahn D W, Lunden M M. Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Aerosol Science and Technology, 2000, 33(1-2): 30-48.
- 8 Hahn D W. Laser-induced breakdown spectroscopy for sizing and elemental analysis of discrete aerosol particles [J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(23): 2960-2962.
- 9 Alvarez-Trujillo L A, Ferrero A, Laserna J J. Preliminary studies on stand-off laser induced breakdown spectroscopy detection of aerosols[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008, 23: 885-888.

- 10 Alvarez-Trujillo L A, Ferrero A, Laserna J J, et al. Alternative statistical methods for spectral data processing: applications to laser-induced breakdown spectroscopy of gaseous and aerosol systems[J]. Applied Spectroscopy, 2008, 62 (10): 1144-1152.
- Luo Jia, Lu Jidong, Lu Weiye, *et al*. Excitation characteristics of pulverized coal flow under different depth of focus position[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2013, 25(10): 2682-2686.
 罗 嘉,陆继东,卢伟业,等.煤粉颗粒流在不同焦点位置条件下的激发特性[J].强激光与粒子束, 2013, 25(10): 2682-2686.
- 12 Zhang Xi, Lu Jidong, Pan Gang, *et al*. Investigation on laser-induced coal particle flow plasma properties acquired with different collection angles[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(6): 1473-1476.
 张 曦, 陆继东, 潘 刚, 等. 不同收光角度下煤粉颗粒流的 LIBS 光谱特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(6): 1473-1476.
- 13 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.

- 14 Carranza J E, Hahn D W. Assessment of the upper particle size limit for quantitative analysis of aerosols using laserinduced breakdown spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2002, 74(21): 5450-5454.
- 15 Kuhlen T, Fricke-Begemann C, Strauss N, et al. Analysis of size-classified fine and ultrafine particulate matter on substrates with laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008, 63 (10): 1171-1176.
- 16 Bai Kaijie, Tian Haochen, Yao Shunchun, et al. Influence of laser energy on measurement of unburned carbon in fly ash particle flow[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(5): 1407-1411. 白凯杰,田浩臣,姚顺春,等.激光能量对飞灰颗粒流中未燃碳 LIBS 检测影响研究[J].光谱学与光谱分析, 2014, 34 (5): 1407-1411.
- 17 Carranza J E, Iida K, Hahn D W. Conditional data processing for single-shot spectral analysis by use of laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Optics, 2003, 42(30): 6022-6028.