

doi: 10.3788/gzxb20184708.0847001

# 激光诱导分子光谱应用于碳元素形态分析

董美蓉<sup>1,2</sup>, 龙嘉健<sup>1,2</sup>, 陈思如<sup>1</sup>, 韦丽萍<sup>1,2</sup>, 黎文兵<sup>1,2</sup>,  
陈伟坤<sup>1</sup>, 陈世楷<sup>1</sup>, 余建华<sup>1,2</sup>, 陆继东<sup>1,2</sup>

(1 华南理工大学 电力学院, 广州 510640)

(2 广东省能源高效低污染转化工程技术研究中心, 广州 510640)

**摘 要:** 选用碳元素常见的有机形态( $C_6H_7O_2$ )和碳酸盐形态( $CaCO_3$ )样品为实验对象, 配置一系列不同含碳量的样品进行激光诱导击穿光谱实验, 实验分析了不同形态碳元素样品在空气气氛条件下的激发特性. 研究表明, 碳酸盐形态中可探测到明显的碳元素的原子谱线, 且与碳元素含量有良好的线性关系, 但较难探测到碳元素的分子光谱; 对于有机形态, 不仅能探测到碳的原子谱线, 还能探测到碳的 CN 分子谱线和  $C_2$  分子谱线, 且分子光谱与碳元素含量具有较好的相关性, 说明碳元素分子光谱的形成与有机形态有关. 将两种形态混合后, 发现 CN 分子光谱与有机形态中的碳元素含量具有较好的相关性, 说明利用探测到的 CN 分子光谱可以实现有机形态的鉴别. 同时利用 CN 分子光谱的形成机制, 在两种形态混合后的样品中添加一定量的氮元素, 在氩气条件下, CN 分子光谱与样品中有机碳元素含量存在较好的线性关系. 进一步说明来源于空气中 N 和样品中 N 所形成的 CN, 均可用于有机形态碳元素的鉴别.

**关键词:** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 有机形态碳; 碳酸盐形态碳; 分子光谱

中图分类号: O433.4, O539

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)08-0847001-8

## Laser-induced Molecular Spectroscopy for Carbon with Different Element Speciation

DONG Mei-rong<sup>1,2</sup>, LONG Jia-jian<sup>1,2</sup>, CHEN Si-ru<sup>1</sup>, WEI Li-ping<sup>1,2</sup>,  
LI Wen-bing<sup>1,2</sup>, CHEN Wei-kun<sup>1</sup>, CHEN Shi-kai<sup>1</sup>, YU Jian-hua<sup>1,2</sup>, LU Ji-dong<sup>1,2</sup>  
(1 School of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)  
(2 Guangdong Province Engineering Research Center of High Efficient and Low Pollution  
Energy Conversion, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Organic carbon ( $C_6H_7O_2$ ) and carbonate carbon ( $CaCO_3$ ) with different carbon concentration were selected as the model samples to perform laser induced breakdown spectroscopy experiments. The excitation characteristics of carbon with different forms were analyzed in air atmosphere. The results showed that carbon atomic emissions could be detected from carbonate carbon, which had a good linear relationship with the carbon content. But it is difficult to detect the molecular carbon. For organic samples, not only the atomic carbon could be detected, but also can detect the molecular carbon (CN and  $C_2$ ), and the molecular emissions had a good correlation with carbon content. The results indicated that the formation of molecular carbon is related with the organic form. After mixing the two forms of

**基金项目:** 国家自然科学基金 (Nos.51476061, 51406059), 广东省自然科学基金重点项目 (No.2017B030311009) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (华南理工大学) (No.2017ZD027) 资助

**第一作者:** 董美蓉 (1985-), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为激光诊断在燃烧领域的应用. Email: epdongmr@scut.edu.cn

**通讯作者:** 陆继东 (1957-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为清洁燃烧理论与技术、燃烧系统优化运行以及激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用. Email: jdlu@scut.edu.cn

**收稿日期:** 2018-04-05; **录用日期:** 2018-05-31

<http://www.photon.ac.cn>

samples, it is found that there is a good correlation between the molecular CN and the organic carbon content, which indicated that the molecular CN could be used to realize the identification of organic carbon form. On the other hand, according to the formation route of molecular CN, a certain amount of nitrogen was added to the mixed samples with two forms of carbon, performed under the Ar atmosphere, it was also found that there exist the good linear relationship between the molecular CN and the organic carbon content. All the measurements showed that either the nitrogen from the air or from the sample itself could be both used for the identification of carbon from the organic forms.

**Key words:** Spectroscopy; Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS); Organic carbon; Carbonate carbon; Molecular spectroscopy

**OCIS Codes:** 300.6210; 300.6360; 300.6365; 300.6540; 300.6170

## 0 引言

激光诱导击穿光谱技术(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)是一种基于原子发射光谱学,可用于实现物质成分的定性和定量分析的物质成分和浓度分析技术,因其具有测量速度快、多元素同步监测等优点,目前已被应用于燃烧诊断<sup>[1-2]</sup>、工业过程监测<sup>[3]</sup>、医学<sup>[4-5]</sup>、农业<sup>[6-8]</sup>、空间探测<sup>[9-10]</sup>等多个研究领域.然而 LIBS 是一项受基体特性影响较大的点测量技术,即样品不同测量点之间的物理特性和化学特性的差异,均会对发射光谱的强度造成一定的影响<sup>[11-12]</sup>.CAPITELLI 等<sup>[13]</sup>对比分析了在不同土壤基质中的多种重金属元素的含量与检测限,表明土壤基质对实验结果存在一定的影响.AARON 等<sup>[14]</sup>分析了土壤和沙中 Pb、Ba 在不同存在形态(氧化物、碳酸盐、硫酸盐、氯化物和硝酸盐)下的 LIBS 光谱特性,发现其受基体组成的影响较大.KRASNIKER 等<sup>[15]</sup>认为,如果基体内存在极易电离的元素,使被测对象更容易激发,从而有利于初始等离子体的形成.CASTLE<sup>[16]</sup>对样品的基底组成和化学成分对 LIBS 的影响进行分析,研究发现不同基体下得到的 Zn 和 Cr 元素定标曲线的斜率不同,即灵敏度不同,表明基体组成对 LIBS 的检测限存在影响.

碳元素作为一种重要的非金属元素,存在于多种检测对象中,因此实现物质中碳元素含量的检测具有重要意义.MATHY 等<sup>[17]</sup>在高炉流道的工业测量试验中监测了两次浇铸过程中元素 Si、Mn、C 的浓度,证明了利用 LIBS 测量头直接测量温度和化学成分的可性.AGUILERA 等<sup>[18]</sup>从光谱范围、等离子体的不均匀性、激光功率、时间分辨率和不同气氛条件下来研究分析 LIBS 技术应用于钢中碳元素检测的灵敏度和精确度.ARAGÓN 等<sup>[19]</sup>采用 LIBS 技术,在氩气气氛中对感应电炉中的熔化钢样品的碳含量进行测定,提出了对合金熔体成分直接测定的方法.赵晓燕等<sup>[20]</sup>将煤炭中其它元素对碳元素 LIBS 光谱分析所产生的影响进行了分析,并对影响碳元素的光谱进行筛选,利用多元定标法建立了碳元素的定量分析模型.李雄威<sup>[21]</sup>通过研究煤质中灰分对碳原子谱线强度的影响机制,提出了消除此种影响的数据处理方法,以提高了 LIBS 测量煤中碳含量的准确度和精确度.CREMERS 等<sup>[22]</sup>应用 LIBS 对土壤中的总碳量进行测量,选择 C 原子谱线 247.8 nm 拟合土壤中的总碳,相关性能达到 0.96,并提出了需要进一步研究样品的物理化学特性对检测的影响,如结构和矿物质组成等.MARTIN 等<sup>[23]</sup>通过 LIBS 技术,在空气气氛中对酸洗后土壤进行总碳量的测定.选用波长 247.9 nm 的碳相关谱线,在排除硅谱线(250~253 nm)的影响下,对总碳量进行拟合,相关性达 0.962.作者所在课题组<sup>[24-25]</sup>将 LIBS 技术应用于石灰未燃碳的检测中,有效利用碳元素的原子光谱和分子光谱信息,结合等离子体温度的修正方法,提高测量的精确度和准确度.

由上述分析可知,目前采用 LIBS 对碳元素检测主要针对的是样品中总含碳量的检测以及相关定标方法的研究.然而实际上,固体燃料中碳元素的形态多样,如燃煤中的碳元素主要以有机质的形式存在,也有少量以碳酸盐形式存在<sup>[26]</sup>.在煤的燃烧过程中,有机形态碳元素是对燃烧有利的,碳酸盐形态碳是不利于燃烧的,因此对于实际燃煤样品元素分析中碳元素含量的检测指的是有机形态碳元素含量,即需要扣除碳酸盐形态中碳元素.因此有必要对碳元素形态的 LIBS 光谱特征进行深入研究,进而实现同一样品中不同形态的鉴别.作者所在课题组在前期的工作中,针对不同形态碳元素的光谱特性及碳元素相关的原子光谱和分子光谱形成机制已经开展了相关的研究工作<sup>[27-31]</sup>.本文在前期工作的基础上,进一步开展碳元素形态的形态鉴别.选用固体燃料中碳元素的常见形态(有机态和碳酸盐态)为实验对象,分析碳元素发射光谱特征(原子光谱和分子光谱)与形态的关联,同时结合分子光谱的形成机制,获取用于不同形态碳元素鉴别的光谱特征,实现同一样品中不同形态的鉴别.

## 1 实验和样品介绍

### 1.1 样品制备

固体燃料中碳元素一般以有机态和碳酸盐形态存在,因此选用有机形态的苯甲酸( $C_7H_6O_2$ )和碳酸盐形态的碳酸钙( $CaCO_3$ )为研究对象.为了获取不同含碳量的实验样品,选用常见的粘合剂溴化钾(KBr)作为配比物质,分别配置了6个含碳量不同的样品,具体组份分配表如表1和表2所示.为了进一步研究两种形态混合后碳元素的光谱特性,改变两种形态的混合比例,得到了一系列总碳元素含量相同的7个样品,其中C1和C7样品为单一形态的空白样,如表3所示.

表1 碳酸盐形态样品( $CaCO_3$ )配置的不同含碳量样品

Sample No.	A1	A2	A3	A4	A5	A6
$CaCO_3/g$	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
KBr/g	5.50	5.00	4.50	4.00	3.50	3.00
Total C/%	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000	6.000

表2 有机形态实验样品( $C_7H_6O_2$ )配置的不同含碳量样品

Sample No.	B1	B2	B3	B4	B5	B6
$C_7H_6O_2/g$	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
KBr/g	5.50	5.00	4.50	4.00	3.50	3.00
Total C/%	5.738	11.475	17.213	22.951	28.689	34.426

表3 碳酸盐形态和有机形态碳样品配置的总碳量相同的样品

Table 3 Mixtures of organic ( $C_7H_6O_2$ ) and carbonate carbon ( $CaCO_3$ ) samples with the same total carbon content

Sample No.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
$CaCO_3/g$	3.00	2.50	2.00	1.50	1.00	0.50	0.00
$C_7H_6O_2/g$	0.000 0	0.087 1	0.174 3	0.261 4	0.348 6	0.435 7	0.522 9
KBr/g	0.00	0.412 9	0.825 7	1.238 6	1.651 4	2.064 3	2.477 1
Organic C/%	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	12.00
Carbonate C/%	12.00	10.00	8.00	6.00	4.00	2.00	0.00
Total C/%	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000

为了进一步分析CN的形成机制以及其与碳元素形态之间的关联,选用含N元素的样品 $KNO_3$ 分别与 $CaCO_3$ 和 $C_7H_6O_2$ 样品混合得到了N含量相同(N% 6.9%),而碳元素含量分别为6%和34.4%的样品.同时为了分析CN分子光谱在碳元素形态鉴别上的作用,在表3的样品中,加入等量的 $KNO_3$ 样品,得到总碳和总氮含量相同,而有机碳和碳酸盐形态碳元素含量不同的实验样品,如表4所示.

表4 碳酸盐和有机形态混合物中添加一定量的N元素

Table 4 Mixtures of organic ( $C_7H_6O_2$ ) and carbonate carbon ( $CaCO_3$ ) samples with the same total carbon and nitrogen content ( $KNO_3$ )

Sample No.	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
$KNO_3/g$	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
$CaCO_3/g$	3.00	2.50	2.00	1.50	1.00	0.50	0.00
$C_7H_6O_2/g$	0.00	0.08	0.17	0.26	0.35	0.44	0.52
KBr/g	0.00	0.41	0.83	1.24	1.65	2.06	2.48
Organic C/%	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00
Carbonate C/%	6.00	5.00	4.00	3.00	2.00	1.00	0.00
Total C/%	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
N/%	6.90	6.90	6.90	6.90	6.90	6.90	6.90

### 1.2 实验

采用的实验系统为美国应用光谱有限公司(ASD)的系统,整个系统由激光器、光纤光谱仪、收光组件、计

算机、三维电动平移台等组成,其原理图如图1所示.激光器100%能量为18 mJ,脉宽4 ns,波长266 nm;内置六通道 CCD 光谱仪,光谱范围185~1 045 nm;收光角度为45°(收光探头与激光方向所夹角),光斑直径及能量密度分别为100  $\mu\text{m}$  和229.2 J/cm<sup>2</sup>.由激光器发射的脉冲激光经发射镜片发射、聚焦透镜聚焦作用于所配样品表面,激发产生等离子体并发射光谱,光谱经准直透镜聚焦,通过光纤探头收光并传送至光谱仪,经光谱仪分光、光电转换、A/D转换,最后传入计算机分析并存储.此外,光谱仪通过激光器产生的同步信号触发来采集光谱信号.利用混合器将样品混合均匀,再利用压片机将粉末状样品制成片状,然后将其置于测量室中进行实验.设置延迟时间为500 ns,积分时间为1.1 ms,在三维电动平移台的作用下击打3×3的阵列,每个位置打40个脉冲并累加.为了避免空气中N<sub>2</sub>的影响,所有含氮元素样品均在氩气气氛条件下进行实验.不含氮元素样品,在空气气氛条件下进行实验.

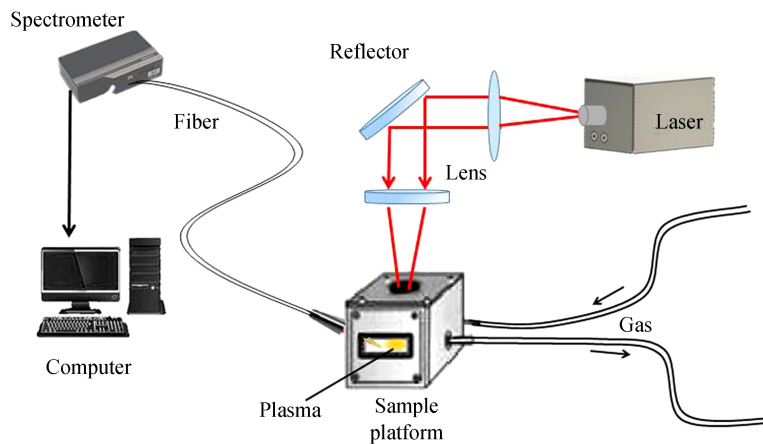


图1 实验系统原理图

Fig.1 Experimental system diagram

## 2 实验结果及分析

### 2.1 单一无机、有机形态碳元素光谱特性分析

碳元素,其激发电位较高,根据跃迁能级的大小可知<sup>[32]</sup>,常用的谱线波长分别为193.09 nm和247.856 nm.然而前者属于深紫外区,在大气环境中易被空气吸收,影响谱线的探测,故一般选用能稳定探测到的原子谱线CI 247.856 nm作为分析线.激光与含碳元素的样品作用产生等离子体中不仅包含了原子光谱信息,同时还有相关的分子光谱形成,常见的分子光谱有C<sub>2</sub>和CN<sup>[33]</sup>.

图2为碳单一的碳酸盐形态和有机形态样品碳原子光谱和分子光谱所在波段的光谱对比图.从中可以看出,两种形态均可探测到碳的原子光谱,而碳酸盐形态的样品则较难探测到CN和C<sub>2</sub>分子光谱.

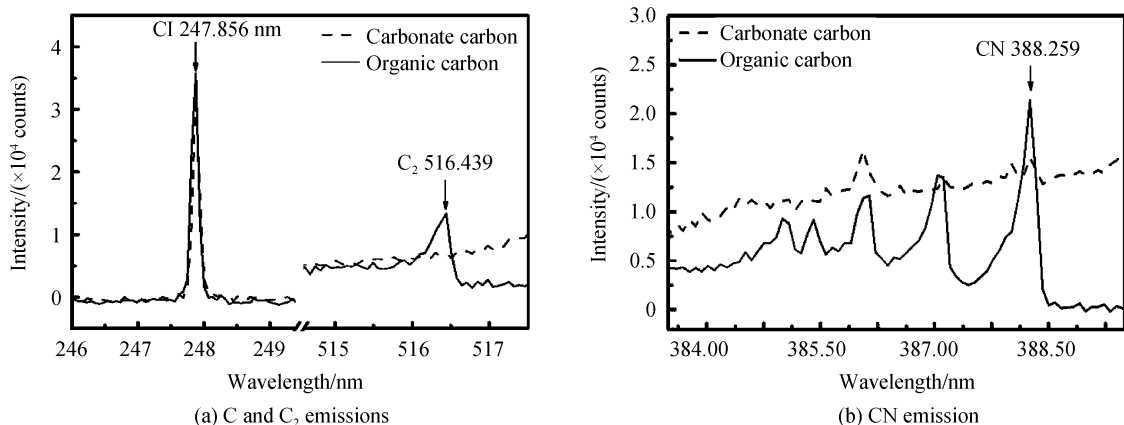


图2 有机形态(A5)和碳酸盐形态(B5)样品中碳元素相关谱线所在光谱图对比

Fig.2 Comparison of carbon-related spectral lines between organic (A5) and carbonate (B5) carbon samples

根据等离子体发射光谱谱线辐射理论,当电子从高能级  $p$  向低能级  $q$  跃迁时,产生的发射光谱强度表示为<sup>[34]</sup>

$$I_{mn} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{mn}} \cdot \frac{N(T)}{U(T)} g_m A_{mn} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (1)$$

式中, $\lambda_{mn}$ 为发射谱线的波长、 $A_{mn}$ 和 $g_m$ 分别激发态的跃迁几率和统计权重、 $E_m$ 为激发态 $m$ 的激发电位、 $T$ 为等离子体温度; $K$ 和 $h$ 分别为玻尔兹曼常数和普朗克常数, $U(T)$ 为配分函数,根据式(1)可得光谱分析中常用的分析公式为罗马金-赛博公式<sup>[35]</sup>,如式(2)所示。

$$I = a C^b \quad (2)$$

式中, $I$ 表示收集到的光谱强度数据; $a$ 代表一个与待测样品、谱线特征以及激发条件等有关的系数; $C$ 表示分析元素的浓度; $b$ 为自吸收系数,当存在自吸收现象的时候, $b < 1$ ;当不存在自吸收现象的时候, $b = 1$ 。

为了分析谱线强度与元素含量之间的关系,首先分析了碳元素的原子发射特征谱线与有机形态和碳酸盐形态样品中碳元素含量之间的关系,如图3所示。从中可以看出,碳酸盐形态中碳的原子发射光谱强度与碳元素含量之间有良好的线性相关关系,而有机形态中两者的线性关系较差。在碳酸盐形态中,碳原子存在于 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子中,以碳原子为中心,碳原子和氧原子结合分别形成C-O键和C=O键,分子结构相对于有机物的分子结构要简单一些。对于有机物而言,其内部碳原子形成的化学键结构形式较多,有C-C、C-O、C-H、C=C、C=O等多种化学键的结合方式,因此有机形态中碳元素激发后得到的光谱信息中不仅包含了原子光谱还有分子光谱信息。所选用的样品中含有C=C双键,同时在大气环境中存在 $\text{N}_2$ 的存在,由于等离子体中化学反应( $\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CN} + \text{N}$ 、 $\text{C} + \text{N} \rightarrow \text{CN}$ )的存在,即可以探测到明显的CN光谱。图4为有机形态样品中碳的分子光谱信息与碳元素含量之间的关系,从中可以看出,探测到不管是CN分子光谱还是 $\text{C}_2$ 分子光谱,均与有机形态样品中碳元素含量有良好的线性关系,说明分子光谱信息可以一定程度上反应有机形态中碳元素的信息。

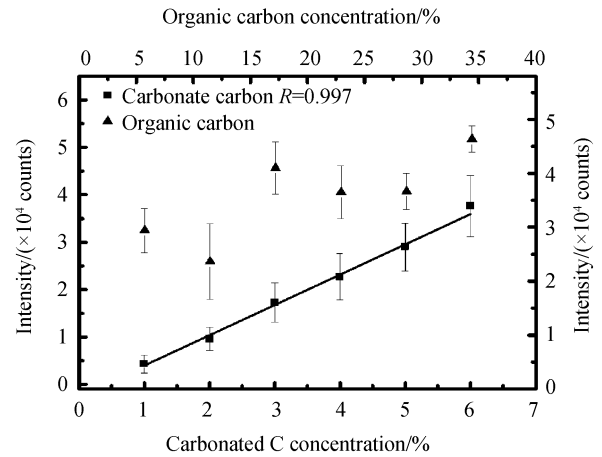


图3 不同形态碳元素样品碳元素原子谱线与碳含量之间的关系

Fig.3 Correlation between atomic carbon emission and carbon content in organic and carbonate carbon samples

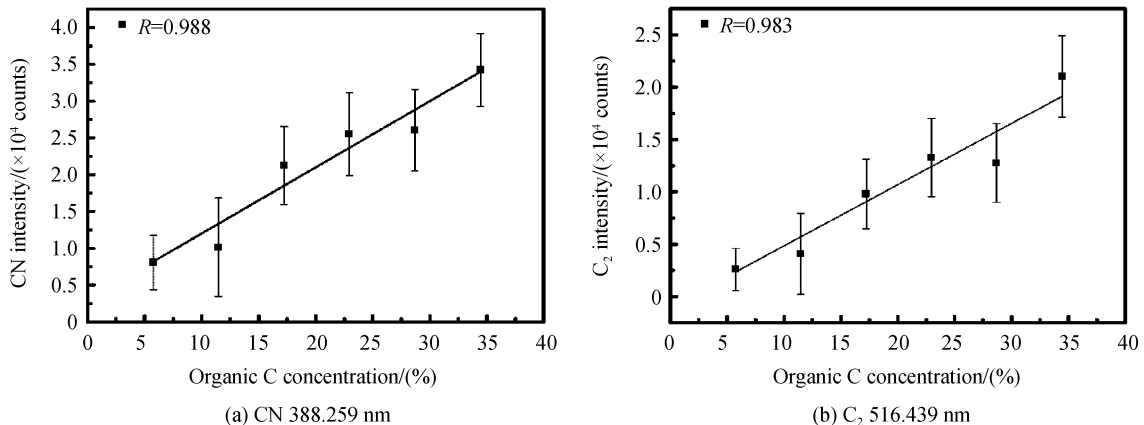


图4 有机形态样品中分子光谱与碳元素含量之间的关系

Fig.4 Correlation between molecular carbon emissions and carbon content in organic and carbonate carbon samples

## 2.2 两种形态混合后碳元素光谱特性分析

为了进一步分析用于碳元素形态鉴别的光谱信息,将有机形态和碳酸盐形态进行混合,改变两种形态的配比,得到总碳量相同的实验样品(表3)。图5为有机碳和碳酸盐形态碳比例为5:1(C6)时,碳元素的原子光谱和分子光谱所在波段的光谱图,从中可以看出,混合物中能明显探测到碳元素的原子和分子光谱。

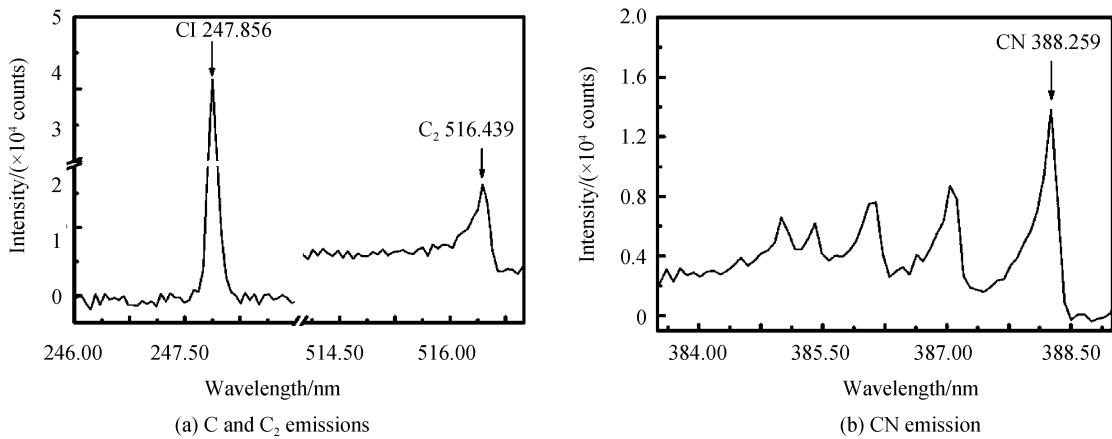


图5 两种形态混合后样品(C6)中碳元素相关谱线所在光谱图

Fig.5 Carbon-related emissions in the mixture of organic and carbonate carbon sample (C6)

图6为碳元素的原子谱线和CN分子谱线与碳元素含量之间的关联,从中可以看出碳元素的原子谱线与碳元素含量没有单一的线性关系,而CN分子光谱与碳元素含量之间存在良好的线性关系,结合2.1的分析可知,CN的形成主要跟有机形态有关,而与碳酸盐形态关联不大,因此可利用CN实现有机形态碳的鉴别.对于C<sub>2</sub>分子光谱,其形成主要与样品中的C=C键相关<sup>[36]</sup>,致使当样品中有机碳含量较少时,较难探测到C<sub>2</sub>分子光谱,因此这里没有给出C<sub>2</sub>光谱与有机碳含量之间的关联.

根据CN分子光谱的形成路径可知<sup>[35]</sup>,CN的形成不仅与空气中的N<sub>2</sub>有关,还与样品本身是否含有N有关,因此考虑在表3的样品中,加入等量的KNO<sub>3</sub>样品,得到总碳和总氮含量相同的实验样品.图7为单一的有机形态和碳酸盐形态分别与含氮物质(KNO<sub>3</sub>)混合后得到N含量均为6.9%,而碳含量分别为6%和34.4%的样品在氩气中实验得到的CN分子光谱所在的光谱图.从中可以看出,碳酸盐形态中探测不到CN分子光谱,而有机形态中则可以探测到明

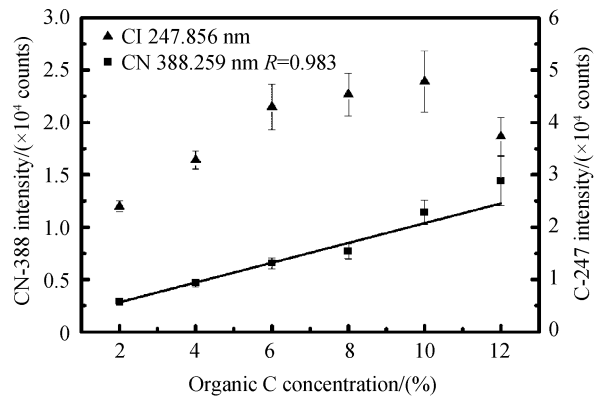


图6 碳的原子谱线CI 247.856 nm和分子谱线CN 388.259 nm与两种形态混合样品(C1-C6)中有机碳元素含量之间的关联

Fig.6 Correlation between molecular carbon emission CN 388.259, CI 247.856 and organic carbon content in the mixture of organic and carbonate carbon samples

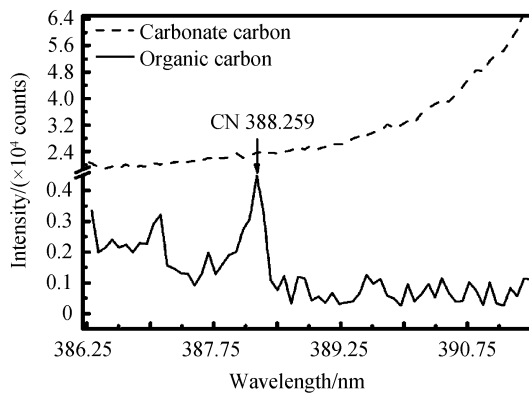


图7 氩气气氛下,单一的有机形态及碳酸盐形态样品分别与KNO<sub>3</sub>混合后样品CN光谱图对比

Fig.7 Comparison of the CN emission from the organic and carbonate carbon sample mixed with KNO<sub>3</sub>, respectively in Ar atmosphere

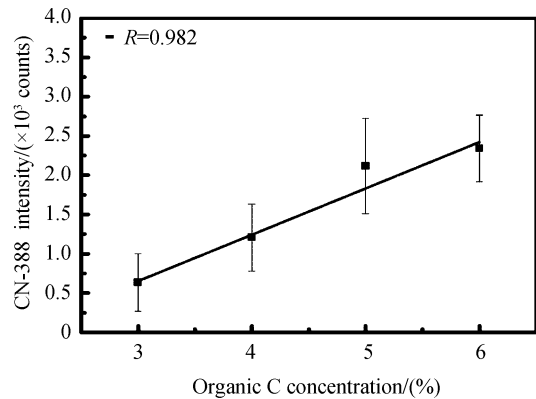


图8 氩气气氛下,分子谱线CN 388.259nm强度与样品(D4-D7)中有机碳元素含量之间的关联

Fig.8 Correlation between CN emission of the samples (D4-D7) and the organic C concentration in Ar atmosphere

显的 CN 分子光谱.进一步分析表 4 中各样品中 CN 分子光谱与碳元素含量之间的关联,发现,由于样品中本身含有 N 元素,在氩气环境中,当有机形态碳含量较低时(D1-D3),较难探测到 CN 分子光谱,而随着有机碳含量的增加,所探测到的 CN 分子光谱会随着有机碳含量的增加而增加,如图 8 所示,所得到的 CN 分子光谱与碳元素含量之间也存在较好的线性关系.说明,样品内部形成的 CN 分子光谱也主要是有机形态有关,进而可实现混合样品中有机形态碳元素的鉴别.

### 3 结论

以碳元素常见的碳酸盐形态( $\text{CaCO}_3$ )和有机形态( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ )为实验对象,配置不同含碳量的样品,分析碳元素不同形态的激光诱导击穿光谱特性,获取用于不同形态鉴别的光谱特征.研究表明,碳酸盐形态和有机形态碳元素光谱特征存在较大差异,碳的原子谱线与碳酸盐形态中碳元素含量之间有良好的线性关系,而 CN 分子谱线和  $\text{C}_2$  与有机碳元素含量之间存在良好的线性关系.通过对比分析两种形态光谱特性的差别,发现分子光谱的形成主要与有机形态有关,碳酸盐形态中则较难探测到分子光谱.因此可用 CN 分子光谱实现碳元素有机形态的鉴别.同时由于 CN 分子光谱,不仅与空气中的 N 有关,还与样品中的 N 有关,因此通过在两种形态混合样品中加入 N 元素,利用碳酸盐形态和有机形态的差异,在氩气条件下,也可得到 CN 分子光谱与样品中有机碳元素存在较好的线性关系.说明不管 CN 来源于样品中的 N 还是空气中的 N,均可用于碳元素有机形态的鉴别.

#### 参考文献

- [1] KIEFER J, TRÖGER J W, LI Z S, *et al.* Laser-induced plasma in methane and dimethyl ether for flame ignition and combustion diagnostics[J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2011, **103**(1): 229-236.
- [2] STAVROPOULOS P, MICHALAKOU A, SKEVIS G, *et al.* Quantitative local equivalence ratio determination in laminar premixed methane - air flames by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, **404**(4): 309-314.
- [3] MA Cui-hong, LI Man, YANG You-liang. Quantitative analysis of the optimization of the molten steel composition based on the LIBS[J]. *Journal of Hebei Polytechnic University: Social Science Edition*, 2014, **36**(4): 37-40.  
马翠红,李曼,杨友良.基于 LIBS 技术的钢水成分定量分析的优化,河北联合大学学报(自然科学版),2014,**36**(4):37-40.
- [4] AGRAFENINA A V, BEZRUKOV P V. Plasma spectrometry laser ablation and excitation emission spectra (ALLOY, LIPS, LIBS) in ecology, biology and medicine (Review)[J]. *Mikroelementy & Meditsine*, 2014, **15**(4): 8-22.
- [5] HAMZAOUI S, KHLEIFIA R, JAÏDANE N, *et al.* Quantitative analysis of pathological nails using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique[J]. *Lasers in Medical Science*, 2011, **26**(1): 79-83.
- [6] SOLIMAN M, TAWFIK W, HARITH M A. Quantitative elemental analysis of agricultural drainage water using laser induced breakdown spectroscopy [C]. First Cairo conference on plasma physics & applications. Cairo, Egypt, Forschungszentrum Juelich GmbH, Bilateral Seminars of the International Bureau, 2003, 34: 240-243.
- [7] DONG Da-ming, ZHENG Wen-gang, ZHAO Chun-jiang *et al.* Determination of potassium in farmland soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(3): 785-789.  
董大明,郑文刚,赵春江,等.农田土壤中钾元素含量的激光诱导击穿光谱测量方法[J].光谱学与光谱分析,2013,**33**(3): 785-789.
- [8] LI Wen-bing, YAO Ming-yin, HUANG Lin, *et al.* Effect of characteristic variable extraction on accuracy of Cu in navel orange peel by LIBS[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, **35**(7): 2021-2024.  
黎文兵,姚明印,黄林等.特征变量提取方法对脐橙皮中 Cu 元素 LIBS 检测精度的影响[J],光谱学与光谱分,2015,**35**(7):2021-2024.
- [9] SHU R, QI H, LV G, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy based detection of lunar soil simulants for moon exploration[J]. *Chinese Optics Letters*, 2007, **5**(1): 58-59.
- [10] HARRIS R D, CREMERS D A, KHOO C, *et al.* LIBS-based detection of geological samples at low pressures (<0.000 1 Torr) for Moon and asteroid exploration[C]. 36th Annual Lunar and Planetary Science Conference, in League City, Texas, abstract. 2005 ,1796, 14-18.
- [11] MAO X, CHAN W T, CAETANO M, *et al.* Preferential vaporization and plasma shielding during nano-second laser ablation[J]. *Applied Surface Science*, 1996, **96-98**(2): 126-130
- [12] MARGETIC V, PAKULEVI A, STOCKHAUS A, *et al.* A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2000, **55**(11):1771-1785
- [13] CAPITELLI F, COLAO F, PROVENZANO M R, *et al.* Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Geoderma*, 2002, **106**(1):45-62
- [14] AARON S E, DAVID A C, DONALD D, *et al.* Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser induced

- breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1996, **50**(9): 1175-1181
- [15] KRASNIKER R, BULATOV V, SCHECHTER I. Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by shock wave propagation[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, **56**(6): 609-618.
- [16] CASTLE B C. Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals, instrumentation, and applications[D]. Florida: University of Florida, 1998.
- [17] MATHY, MONFORT G, VANDERHEYDEN B TUSSET. Measurement of composition and temperature in blast furnace runners by using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, **31**(10): 21-23.
- [18] AGUILERA J A, ARAGÓN C, CAMPOS J, Determination of carbon content in steel using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1992, **46**(9): 1382-1387.
- [19] ARAGON C, AGUILERA J A, CAMPOS J, Determination of carbon content in molten steel using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1993, **47**(5): 606-608.
- [20] ZHAO Xiao-yan. Quantitative LIBS analysis of carbon in pulverized coal by using multiple calibration method[J]. *Chemical Management*, 2016, **5**(2): 129-131.  
赵晓燕. 煤粉碳元素应用多元定标法的 LIBS 定量分析[J]. 化工管理, 2016, **5**(2): 129-131.
- [21] 李雄威. 激光诱导击穿光谱法测量煤中碳含量的基体效应及其消除[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [22] CREMERS D A, EBINGER M H, BRESHEARS D D, *et al.* Measuring total soil carbon with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, **30**(6): 2202-2206.
- [23] MARTIN M Z, WULLSCHLEGER S D, GARTEN C T, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for the environmental determination of total carbon and nitrogen in soils[J]. *Applied Optics*, 2003, **42**(12): 2072-2077
- [24] PAN G, DONG M, LU J, *et al.* Accuracy improvement of quantitative analysis of unburned carbon content in fly ash using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, **131**(5): 26-31.
- [25] YAO S, SHEN Y, YIN K, *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.
- [26] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [27] DONG Mei-rong, LU Ji-dong, CHEN Kai, *et al.* Properties of laser-induced breakdown spectroscopy of element speciation analysis of carbon [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(2): 270-274.  
董美蓉, 陆继东, 陈凯, 等. 碳元素形态的激光诱导击穿光谱特性[J]. 强激光与粒子束, 2010, **22**(2): 270-274.
- [28] ZHONG Zi-ming, LU Ji-dong, ZHENG Jian-ping, *et al.* Study on properties of plasma spectroscopy of laser-induced carbon materials with different chemical forms [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(12): 275-281.  
钟子铭, 陆继东, 郑建平, 等. 激光诱导不同化学形态碳等离子体光谱特性研究[J]. 光学学报, 2011, **31**(12): 275-281.
- [29] DONG M, CHAN G C Y, MAO X, *et al.* Elucidation of C<sub>2</sub> and CN formation mechanisms in laser-induced plasmas through correlation analysis of carbon isotopic ratio[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, **100**(10): 62-69.
- [30] YU Jian-hua, DONG Mei-rong, LU Ji-dong, *et al.* Spectral characteristics analysis of laser-induced nitrogen in organic materials[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(10): 1030003.  
余建华, 董美蓉, 陆继东, 等. 激光诱导有机物中氮元素的光谱特性分析[J]. 光子学报, 2016, **45**(10): 1030003.
- [31] DONG M, MAO X, GONZALEZ J J, *et al.* Carbon isotope separation and molecular formation in laser induced plasmas by laser ablation molecular isotopic spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, **85**(5): 2899-2906.
- [32] NIST atomic spectra database lines form[EB]. [http://www.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://www.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
- [33] HARILAL S S, ISSAC R C, BINDHU C V, *et al.* Time resolved study of CN band emission from plasma generated by laser irradiation of graphite[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 1997, **53**(10): 1527-1536.
- [34] SABSABI M, CIELO P. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization[J]. *Applied Spectroscopy*, 1995, **49**(4): 499-507
- [35] VIVIEN C, HERMANN J, PERRONE A, *et al.* A study of molecule formation during laser ablation of graphite in low-pressure nitrogen [J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 1998, **31**(10): 1263-1272.
- [36] 陆同心, 路轶群. 激光光谱技术原理及应用. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999.
- [37] DONG M, LU J, YAO S, *et al.* Experimental study on the characteristics of molecular emission spectroscopy for the analysis of solid materials containing C and N[J]. *Optical Express*, 2011, **19**(18): 17021-17029.

**Foundation item:** The National Natural Science Foundation of China (Nos. 51476061, 51406059), the Natural Science Foundation of Guangdong Province of China (No. 2017B030311009), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (South China University of Technology) (No. 2017ZD027)

引用格式: DONG Mei-rong, LONG Jia-jian, CHEN Si-ru, *et al.* Laser-induced Molecular Spectroscopy for Carbon with Different Element Speciation[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(8): 0847001

董美蓉, 龙嘉健, 陈思如, 等. 激光诱导分子光谱应用于碳元素形态分析[J]. 光子学报, 2018, **47**(8): 0847001