

doi:10.3788/gzxb20184708.0847005

飞灰未燃碳的激光诱导击穿光谱定量分析

胡若木¹, 王珍珍^{1,2}, 刘人玮^{1,2}, 周王峥¹, 刘继平¹, 严俊杰¹, 出口祥啓^{1,2}

(1 西安交通大学 能源与动力工程学院, 西安 710049)

(2 德岛大学 大学院社会产业理工学研究部, 日本 德岛 770-8506)

摘 要:为了验证 LIBS 测量飞灰中碳含量变化的能力, 本文将煤粉与飞灰按照一定比例均匀混合, 得到 24 种含碳量不同的样品. 在不同延迟时间下进行激光诱导击穿光谱实验, 得到温度指标发射强度比 I_{Mg1}/I_{Mg2} 随延迟时间的增大而减小, 纯飞灰样品的发射强度比 I_{Mg1}/I_{Mg2} 的数值明显大于其他混入煤粉的样品. 样品中发射谱线强度比 I_{Al}/I_{Si} 随温度指标 I_{Mg1}/I_{Mg2} 的增大而减小. 飞灰样品加入煤粉后, 对等离子体的温度变化有明显影响. 同时引入多元分析的方法, 将样品中 C、Al、Mg、Ca、Fe 等元素谱线强度与 Si 元素谱线强度的比值作为多元回归分析的自变量, 碳元素浓度作为因变量, 建立不同延迟时间下的回归方程. 结果表明, 采用多元分析的方法进行定量计算, 根据回归模型得到的预测值与参考值之间的误差基本在 9% 以内.

关键词:激光诱导击穿光谱; 飞灰; 延迟时间; 多元回归; 定量分析

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)08-0847005-8

Quantitative Analysis of Unburned Carbon in Fly Ash by Laser-induced Breakdown Spectroscopy

HU Ruo-mu¹, WANG Zhen-zhen^{1,2}, LIU Ren-wei^{1,2},

ZHOU Wang-zheng¹, LIU Ji-ping¹, YAN Jun-jie¹, DEGUCHI Yoshihiro^{1,2}

(1 School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2 Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University, Tokushima 770-8501, Japan)

Abstract: To verify the ability of LIBS to measure the change of carbon content in fly ash, in this study, 24 samples with different carbon content were obtained by mixing pulverized coal and fly ash in a certain proportion. Spectra of these samples from LIBS were studied in different delay time. The emission intensity ratio of I_{Mg1}/I_{Mg2} decreases with the increase of delay time. The emission intensity ratio of fly ash samples is obviously higher than that of other samples mixed with pulverized coal. The emission intensity ratio of I_{Al}/I_{Si} decreases with the increase of I_{Mg1}/I_{Mg2} . The addition of pulverized coal in the fly ash sample has a significant influence on the temperature change of plasma. By introducing the method of multivariate analysis, the ratios of spectral lines intensity of elements such as C, Al, Mg, Ca, Fe to that of Si element were calculated as the independent variable of multivariate regression analysis, and the concentration of carbon element was taken as dependent variable, and the regression equation under different delay time was established. The results showed that the errors between the predicted values and the reference values based on the regression model were within 9%.

Key words: Laser-induced breakdown spectroscopy; Fly ash; Delay time; Multiple regression;

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51506171)和国家重点基础研究发展计划(No. 2015CB251504)资助

第一作者: 胡若木(1994-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为 LIBS 测量烟气及飞灰. Email: huruomu@stu.xjtu.edu.cn

导师(通讯作者): 王珍珍(1987-), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为激光测试及电厂热工控制. Email: zhenzhen-wang@xjtu.edu.cn

收稿日期: 2018-06-27; 录用日期: 2018-08-11

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

Quantitative analysis

OCIS Codes: 140.3440; 140.3540; 300.0300; 300.6365

0 引言

燃煤电厂中飞灰含碳量是评价燃烧效率的重要指标之一.检测飞灰中未燃碳含量有利于降低发电成本,提高机组运行效率.实时并准确测量飞灰中未燃碳有利于锅炉燃烧的监测与调整,使锅炉的运行维持在最佳经济工况,并保证机组安全、稳定、经济的运行.飞灰含碳量的测量法根据测量原理的不同,可以分为燃烧失重法、热重分析法、微波法、光学反射法、流化床 CO₂法等多种方法^[1].其中燃烧失重法是现在燃煤电厂常用的方法,但此方法需要取样,取样间隔长、时滞性大,难以及时反映锅炉实时的燃烧工况.微波法是目前商业程度最高的测量方法,但存在测量准确度不高,需要进行标定,且容易堵灰等缺点.

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术是以原子发射光谱学为基础的测量方法,将脉冲激光聚焦于待测样品,使样品产生高温高密度等离子体,等离子体在冷却的过程中发射元素谱线,从而实现物质成分及其浓度精确分析^[2-3].激光诱导击穿光谱技术以其快速性、高灵敏度、实时性以及无需样品前处理等优点,已经广泛应用于工业分析及环境监测等领域^[4-10].LIBS方法适用于固体、液体及气体的检测,并在煤粉的测量及煤质检测中取得了广泛的应用^[11-15],该方法也适用于飞灰中未燃碳的检测.姚顺春等^[16]利用激光诱导击穿光谱技术对飞灰含碳量进行测量,并利用 Fe 谱线修正的方法以提取重叠峰中 C 谱线的积分强度,结果表明对 C 和 Fe 谱线干扰进行强度修正可以提高含碳量定标曲线的拟合度.张雷等^[17]自主研发了一套可以实时在线检测飞灰中未燃碳的分析设备,并利用二次非线性回归方程建立了定标曲线.卞进田等^[18]针对不同气氛下飞灰含碳量的激光诱导击穿光谱进行了定量分析,结果表明在氩气气氛下光谱数据的稳定性与空气气氛相比有了明显改善,光谱信号总体强度与信噪比也明显提高.董美蓉等^[19]选用多种含碳量不同的煤样进行 LIBS 实验,在实验前将样品进行压片,引入多元分析的方法对碳元素进行定量分析,结果表明采用多元校正的分析方法,得到的预测值与实验室元素分析仪得到的参考值之间的相对误差在 5% 以内,此分析方法对碳元素进行定量分析能得到较高的分析精度.王珍珍等^[20]利用 LIBS 技术对煤和飞灰进行了测量,提出了等离子体温度校正的方法,提高了 LIBS 的定量测量能力.本实验选用电厂飞灰,模拟在除尘器排灰装置处直接对飞灰进行 LIBS 实验,将煤粉与飞灰按照一定比例均匀混合,得到 24 种含碳量不同的样品,在不同延迟时间下进行激光诱导击穿光谱实验,观察不同样品时等离子体温度的变化规律.同时引入化学计量学方法^[21],采用多元分析的方法,建立具有一定适应性的定标曲线,为进一步实现飞灰中未燃碳在线测量提供依据.

1 实验

1.1 实验系统

本文设计了 LIBS 方法测量飞灰中未燃碳含量的实验系统. LIBS 实验系统由脉冲激光器(Nd: YAG QS850)、光栅光谱仪(SOL NP 250-2)、ICCD (Andor 公司 iStar334T)、数字脉冲发生器(Model DG645)、计算机、光纤以及平面镜和聚焦透镜等光学器件组成,实验系统如图 1 所示.

实验样品均匀的放置在灰槽中,在灰槽中进行三次重复测量,每次测量前抹平样品表面,保证表面状态一致.实验使用激光器波长为 1 064 nm,脉冲能量为 40 mJ,频率为 10 Hz、脉宽 5~6 ns.脉冲激光经过焦距为 300 mm 的聚焦透镜,作用在样品表面处,形成等离子体,等离子体的发射信号经长波通滤波片反射,经过 300 mm 的聚焦透镜,作用在光纤探测器,由光纤将信号传输至光栅光谱仪及 ICCD 中.实验所用的光栅光谱仪选用的光栅刻线为 600 l/mm,分

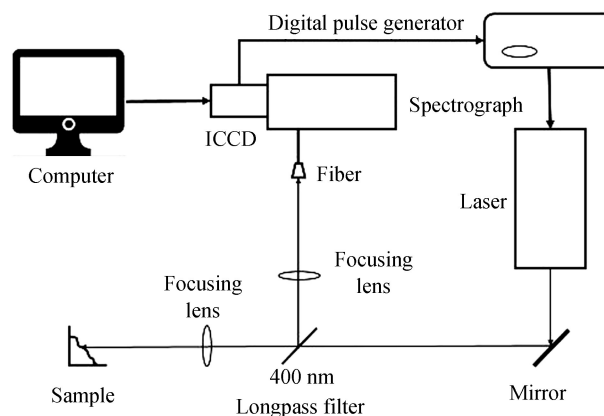


图 1 LIBS 实验系统图

Fig.1 LIBS experimental system diagram

分辨率为 0.077 nm/pixel,中心波长为 290 nm,波长范围为 244 nm~320 nm.ICCD 设置的曝光时间为 1.05 s,增益为 2 500,采样门宽为 5 μ s,延迟时间为 250 ns~2 000 ns.

1.2 样品制备

实验将三种不同飞灰样品与已知收到基的煤粉按照一定比例混合,所用煤粉的收到基如表 1 所示.将煤粉与飞灰按照一定比例均匀混合,得到 24 种含碳量不同的样品.样品 1-24 含碳量如表 2 所示,其中样品 1~8、9~16、17~24 分别使用三种不同飞灰.飞灰样品 1、9、17 分别来源于大唐巩义电厂、巩义一电以及巩义二电,飞灰样品含碳量由元素分析仪(vaeio MACRO cube)测得;其他样品为飞灰与煤粉按照一定比例混合得到,含碳量由飞灰与煤粉的收到碳基按比例计算得到.

表 1 实验所用煤粉的收到基

Table 1 The receiving basis of pulverized coal used in the experiment

Place of production	Car	Har	Nar	Oar	Star
Yulin, Shaanxi	71	4.12	0.80	10.40	0.36

表 2 实验所用样品的含碳量

Table 2 Carbon compositions of the samples measured in the experiment

Sample	Carbon content/%	Sample	Carbon content/%	Sample	Carbon content/%
1	6.96	9	11.02	17	14.34
2	8.24	10	12.22	18	15.47
3	10.16	11	14.02	19	17.17
4	12.08	12	15.82	20	18.87
5	13.36	13	17.02	21	20.01
6	16.57	14	20.02	22	22.84
7	19.77	15	23.02	23	25.67
8	26.17	16	29.01	24	31.34

2 实验结果与分析

2.1 特征谱线的选择

实验研究了 24 种样品在不同延迟时间下的测量结果.飞灰主要成分有 C、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 及 CaO 等,图 2 所示为延迟时间为 750 ns 时得到样品 6 的光谱图.在图 2 中,可以清晰的看到 C、Fe、Mg、Si、Al、Ca 等元素的谱线.通过 NIST 数据库对比,可以得到 C、Fe、Mg、Si、Al、Ca 等元素的特征波长及上下能级,如表 3 所示,为分析飞灰中各元素提供了理论基础.

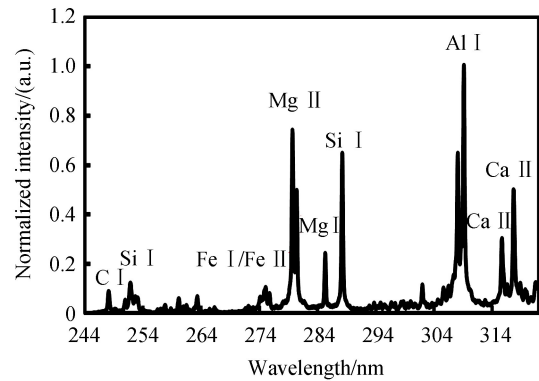


图 2 样品 6 的激光诱导击穿光谱图

Fig.2 LIBS spectra of sample 6

表 3 飞灰中各元素谱线

Table 3 Spectral lines of elements in fly ash

Species	Ionization level	Wavelength/nm	E_i/cm^{-1}	E_k/cm^{-1}
C	C I	247.86	21 648.03	61 981.83
Si 1	Si I	250.69~252.85	223.16~77.16	39 955.05~39 760.23
Fe	Fe I/Fe II	274.92~275.01	8 680.47~415.93	45 044.19~36 766.966
Mg 1	Mg II	279.55~280.3	0	35 760.88~35 669.31
Mg 2	Mg I	285.21	0	35 051.26
Si 2	Si I	288.16	6 298.85	40 991.88
Al	Al I	309.27	112.06	32 436.80
Ca 1	Ca II	315.89	25 191.51	56 839.25
Ca 2	Ca II	317.93	25 414.40	56 858.46

2.2 不同样品等离子体温度的变化规律

在 LIBS 测量过程中,随着延迟时间的增加,等离子体温度降低.结合样品光谱图及其主要元素谱线,选择 Mg 元素不同上能级的两条特征波长的谱线 Mg1, Mg2, 将发射强度比 I_{Mg1}/I_{Mg2} 作为等离子体温度指标.温度指标发射强度比 I_{Mg1}/I_{Mg2} 随等离子体温度降低而减小^[22-23], 主要由于 Mg1 为离子谱线, Mg2 为原子谱线, 随着等离子体温度的降低, Mg2 信号强度相对 Mg1 信号强度下降较缓慢, 因此发射强度比 I_{Mg1}/I_{Mg2} 逐渐变小.延迟时间为 250~2 000 ns, 对 24 种样品进行 LIBS 实验, 得到各样品中温度指标发射强度比 I_{Mg1}/I_{Mg2} 随延迟时间变化的趋势, 其中样品 1、9、17 为三种飞灰样品, 样品 2~8、10~16、18~24 分别为三种不同飞灰与煤粉均匀混合样品.样品 9~16 的温度指标发射强度比 I_{Mg1}/I_{Mg2} 随延迟时间如图 3 所示.结果表明, 当延迟时间增大, 即等离子体温度降低时, I_{Mg1}/I_{Mg2} 会逐渐减小.且与煤粉均匀混合样品的 I_{Mg1}/I_{Mg2} 数值变化范围较为集中.纯飞灰样品 9 与混入煤粉后的样品相比, I_{Mg1}/I_{Mg2} 随延迟时间的变化趋势相同, 但纯飞灰样品 9 的 I_{Mg1}/I_{Mg2} 数值较大, 等离子体温度较高.样品 1~8 与 17~24 中的温度指标发射强度比 I_{Mg1}/I_{Mg2} 随延迟时间变化规律与样品 9~16 的相同, 飞灰样品加入煤粉后, 对等离子体的温度变化有显著影响.

根据图 3 中 I_{Mg1}/I_{Mg2} 随延迟时间的变化规律, 以 I_{Mg1}/I_{Mg2} 为温度指标, 得到 Al 元素随等离子体温度变化规律, 其中样品 12 的发射强度比 I_{Al}/I_{Si1} 随温度指标 I_{Mg1}/I_{Mg2} 变化趋势如图 4 所示.从图中可以看出, 随着 I_{Mg1}/I_{Mg2} 的增大, 延迟时间逐渐减小, 等离子体温度逐渐升高, 样品 12 的发射强度比 I_{Al}/I_{Si1} 逐渐减小.这一现象的原因是由于 Al 元素的特征波长所处的上能级相对 Si 元素特征波长 Si1 谱线较低, 随着延迟时间逐渐减小, 等离子体温度升高, Al 元素信号强度上升相对 Si 元素缓慢, 因此发射强度比会逐渐减小.样品中 C、Fe、Mg、Ca 等其他元素谱线的发射强度与 Si 元素的发射强度比的比值, 均符合这一规律.

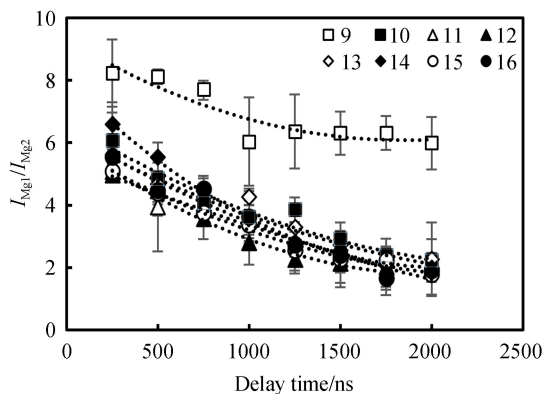


图 3 样品 9~16 发射强度比 I_{Mg1}/I_{Mg2} 随延迟时间的变化规律

Fig.3 The variation of emission intensity ratio I_{Mg1}/I_{Mg2} of sample 9~16 with delay time

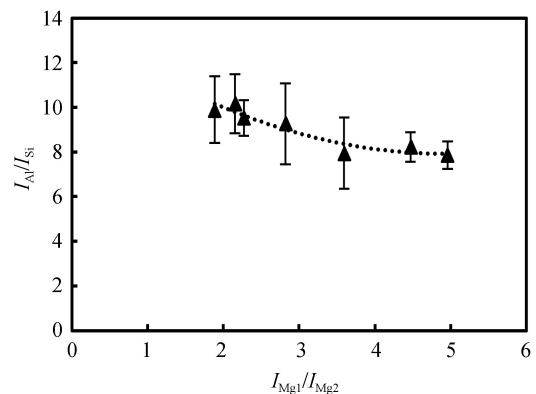


图 4 样品 12 中发射强度比 I_{Al}/I_{Si1} 随 I_{Mg1}/I_{Mg2} 的变化规律

Fig.4 The variation of emission intensity ratio I_{Al}/I_{Si1} of sample 12 with I_{Mg1}/I_{Mg2}

2.3 样品的定量分析结果

样品中存在多种元素, 测定某种单一组分时, 利用单变量分析的方法会存在局限性.图 5 为延迟时间 250 ns 时样品 1~8 中碳元素谱线信号强度与碳浓度之间的关系.从图 5 中可以看出, 碳元素浓度与碳元素的谱线强度之间没有明显的对应关系.结果表明样品中的碳元素浓度除了与碳谱线信号相关, 也受其他主要元素的影响.实际的应用情况表明, 对于成分较复杂的样品, 建立的一元回归关系式往往得不到理想的结果.现将偏最小二乘法、主成分回归等化学计量学应用于光谱学^[24], 建立一种快速高效的分析方法, 更加适用于工业应用.实验选取延迟时间分别为 250 ns, 500 ns, 750 ns 以及 1 000 ns, 在不

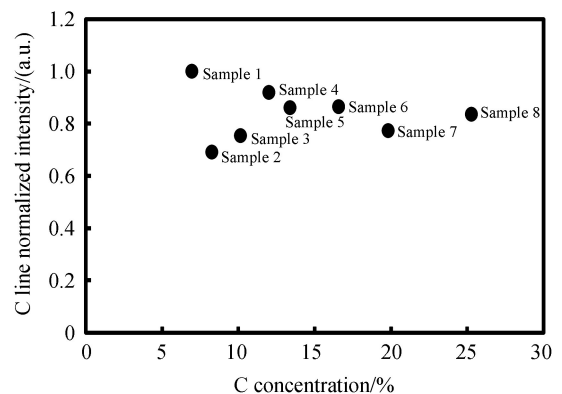


图 5 碳元素浓度与碳元素发射强度之间的关系
Fig.5 The relationship between the concentration and spectral emission intensity of carbon element

同延迟时间下对 24 种样品进行 LIBS 实验,获得各主要元素的谱线强度,选择 22 组样品建立多元回归分析的模型,选用 2 组样品来对模型进行检测。

对样品进行定量计算时,将样品中多种元素谱线强度与硅元素谱线强度的比值 I_C/I_{Si1} 、 I_{Si2}/I_{Si1} 、 I_{Al}/I_{Si1} 、 I_{Mg1}/I_{Si1} 、 I_{Mg2}/I_{Si1} 、 I_{Ca1}/I_{Si1} 、 I_{Ca2}/I_{Si1} 以及 I_{Fe}/I_{Si1} 的作为多元回归分析的自变量,碳元素浓度 C_C 作为因变量,建立多元回归方程式(1)。

$$C_C = b_0 + b_1 I_C/I_{Si1} + b_2 I_{Si2}/I_{Si1} + b_3 I_{Al}/I_{Si1} + b_4 I_{Mg1}/I_{Si1} + b_5 I_{Mg2}/I_{Si1} + b_6 I_{Ca1}/I_{Si1} + b_7 I_{Ca2}/I_{Si1} + b_8 I_{Fe}/I_{Si1} \quad (1)$$

式中, $b_0, b_1 \dots b_8$ 由偏最小二乘法确定系数。偏最小二乘回归是多元回归分析常用的方法之一。基本作法是首先在自变量集中提取第一成分,同时在因变量集中也提取第一成分,并要求两者相关程度达到最大。然后建立因变量与自变量集中第一成分的回归,如果回归方程已达到满意的精度,则算法中止。否则继续第二对成分的提取,直到能达到满意的精度为止。

在建立多元回归方程中,还要考虑回归方程的显著性检测及方程中自变量的个数。利用 F 检验对回归方程的显著性检测,判断自变量整体上对因变量是否存在明显影响。利用 t 检验对每个自变量的显著性进行检验,去除掉次要的自变量,保留对多元回归方程具有显著影响的变量,从而达到简化回归方程的目的。

利用样品 14、22 作为检验,其余 22 组数据建立多元回归模型,并利用 F 检验和 t 检验分别对回归方程和回归系数进行显著性检验,本文所进行的 F 检验和 t 检验都以 $\alpha=0.05$ 为基准。最终得到碳浓度的回归方程式(2)~(5),分别对应延迟时间 250 ns,500 ns,750 ns 以及 1 000 ns。

$$C_C = -10.30 + 42.87 I_C/I_{Si1} + 3.19 I_{Mg1}/I_{Si1} + 25.82 I_{Mg2}/I_{Si1} - 6.96 I_{Ca1}/I_{Si1} \quad (2)$$

$$C_C = 4.56 + 51.05 I_C/I_{Si1} - 0.62 I_{Al}/I_{Si1} + 22.78 I_{Mg2}/I_{Si1} - 2.61 I_{Ca2}/I_{Si1} \quad (3)$$

$$C_C = -15.83 + 48.69 I_C/I_{Si1} + 1.02 I_{Mg1}/I_{Si1} + 35.25 I_{Mg2}/I_{Si1} - 1.33 I_{Ca2}/I_{Si1} \quad (4)$$

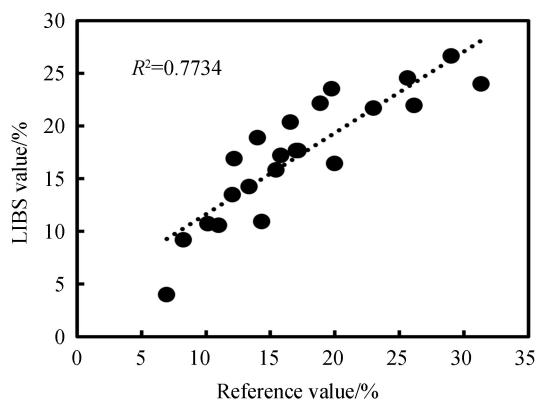
$$C_C = -20.09 + 70.34 I_C/I_{Si1} + 2.22 I_{Al}/I_{Si1} + 23.05 I_{Fe}/I_{Si1} \quad (5)$$

根据回归模型(2)~(5)对 22 个样品的含碳量进行回归预测,得到不同延迟时间下的预测结果,将预测结果与由元素分析仪测量得到的参考值进行对比,结果如图 6 所示,预测结果与参考值的相关系数均在 0.6 以上,可以对检验样品进行预测。利用回归模型对 2 个待检验的样品的含碳量进行预测,得到定量分析结果如表 4 和图 7 所示。通过对比可知,根据回归模型得到的预测值与参考值之间的误差基本在 9% 以内,考虑到煤粉样品具有不均匀性,稳定性相较于压片样品稍差,计算得到的预测值与实验所得的参考值较符合,说明采用基于多元回归的校正方法可以对不同含碳量的飞灰进行定量测量分析。

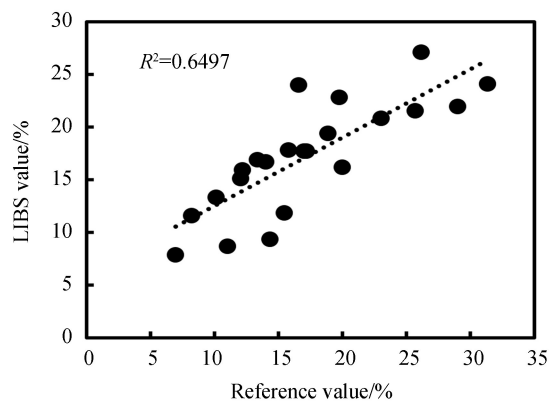
表 4 不同延迟时间下检验样品的定量分析结果

Table 4 Quantitative analysis results of test samples in different delay time

Delay time/ns	Sample	Predicted value/%	Reference value/%	Fractional error/%	Sample	Predicted value/%	Reference value/%	Fractional error/%
250	14	20.76	20.02	3.56	22	24.35	22.84	6.21
500	14	18.66	20.02	7.27	22	21.44	22.84	6.52
750	14	18.96	20.02	5.58	22	22.32	22.84	2.32
1 000	14	18.50	20.02	8.20	22	21.21	22.84	7.70



(a) Delay time: 250 ns



(b) Delay time: 500 ns

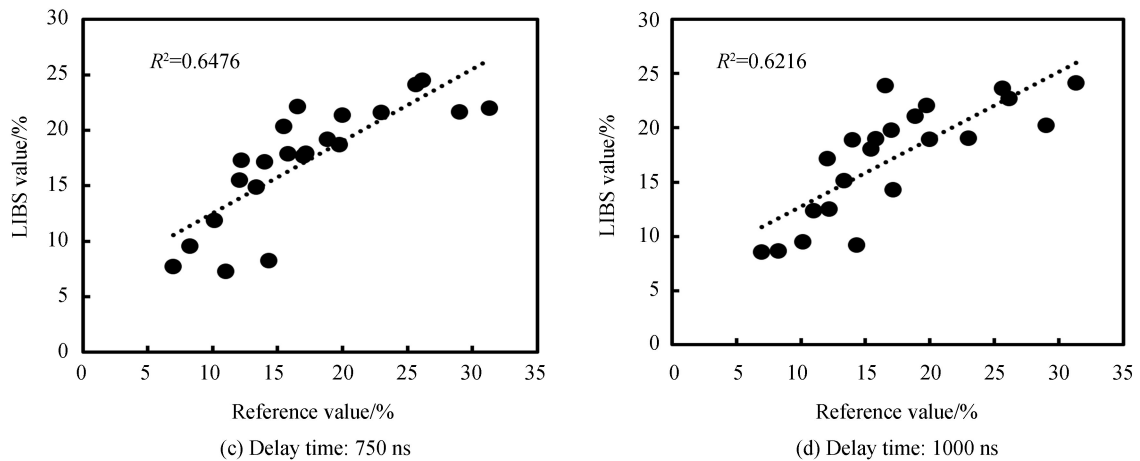


图6 不同延迟时间下回归模型计算值与参考值的对比

Fig.6 Comparison between calculated values and reference values of regression models in different delay time

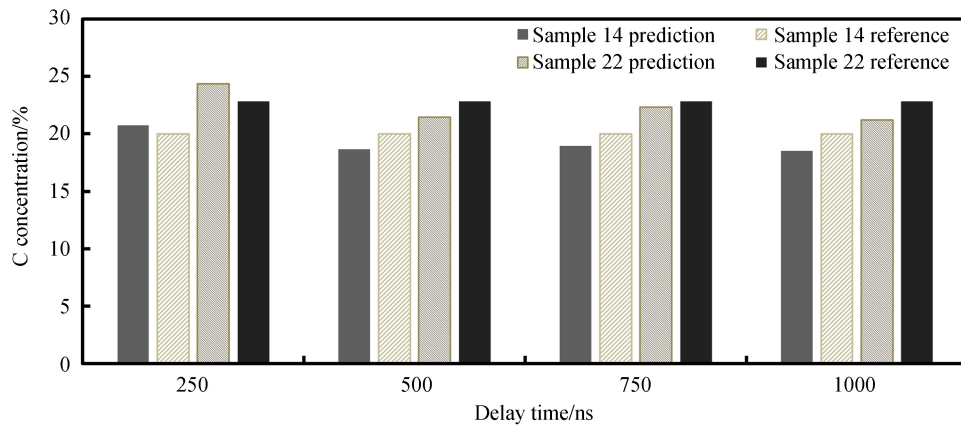


图7 不同延迟时间下检验样品的定量分析结果对比

Fig.7 Quantitative analysis results of test samples in different delay time

3 结论

本文将飞灰与煤粉按照一定比例均匀混合,得到 24 种含碳量不同的样品,在不同延迟时间下进行激光诱导击穿光谱实验,得到温度指标发射强度比 I_{Mg1}/I_{Mg2} 随延迟时间的增大而减小,纯飞灰样品的发射强度比 I_{Mg1}/I_{Mg2} 的数值明显大于其他混入煤粉的样品.在不同的延迟时间下,样品的发射强度比 I_{Al}/I_{Si1} 随温度指标 I_{Mg1}/I_{Mg2} 的增大而减小.飞灰样品加入煤粉后,对等离子体的温度变化有明显影响.

同时引入多元分析的方法,将样品中 C、Al、Mg、Ca、Fe 等元素谱线强度与 Si 元素谱线强度的比值作为多元回归分析的自变量,碳元素浓度 C_C 作为因变量,其中 22 组作为定标样品,其余 2 组作为检验样品,分别建立延迟时间为 250 ns、500 ns、750 ns 以及 1 000 ns 的多元回归方程.结果表明,采用多元分析的方法进行定量计算,根据回归模型得到的预测值与参考值之间的误差基本在 9% 以内.

参考文献

- [1] CHENG Qi-ming, HU Xiao-qing, WANG Ying-fei, *et al.* Summary of measurement methods of carbon content in fly ash[J]. *Journal of Shanghai University of Electric Power*, 2011, **27**(5): 519-524.
程启明, 胡晓青, 王映斐, 等. 锅炉飞灰含碳量测量方法综述[J]. *上海电力学院学报*, 2011, **27**(5): 519-524.
- [2] DEGUCHI Y, KAMIMOTO T, WANG Zhen-zhen, *et al.* Applications of laser diagnostics to thermal power plants and engines[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, **73**(2): 1453-1464.
- [3] GUO Lian-bo, ZHANG Yong, HAO Zhong-qi, *et al.* Quantitative analysis of vanadium and titanium in steel sample using LIBS[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, **34**(1): 217-220.
郭连波, 张庸, 郝中骐, 等. 钢铁中钒、钛元素的激光诱导击穿光谱定量检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, **34**(1): 217-220.

- [4] DEGUCHI Y. Industrial applications of laser diagnostics[M]. New York: CRC Press, 2011.
- [5] BOUE-BIGNE F. Laser-induced breakdown spectroscopy applications in the steel industry: rapid analysis of segregation and decarburization[J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2008, **63**(10): 1122-1129.
- [6] GAFT M, SAPIR-SOFER I, MODIANO H, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses[J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2007, **62**(12): 1496-1503.
- [7] WANG Zhe, YUAN Ting-bi, HOUZong-yu, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy in China[J]. *Frontiers of Physics*, 2014, **9**(4): 419-438.
王哲, 袁廷璧, 侯宗余, 等. 中国激光诱导击穿光谱[J]. *物理学前沿*, 2014, **9**(4): 419-438.
- [8] WANG Jia-sheng, LU Yun-zhang, LI Wei-lin, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopic technique for analyzing rock and coal samples[J]. *Metallurgical Analysis*, 2009, **29**(1): 30-34.
汪家升, 陆运章, 李威霖, 等. 用激光诱导击穿光谱技术分析岩石和煤样品[J]. *冶金分析*, 2009, **29**(1): 30-34.
- [9] LU Yun-zhang, WANG Jia-sheng, QIAO Dong-po, *et al.* Analysis of metal elements in stainless steel by using Laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, **30**(7): 10-15.
陆运章, 汪家升, 乔东坡, 等. 激光诱导击穿光谱法分析不锈钢中金属元素[J]. *冶金分析*, 2010, **30**(7): 10-15.
- [10] BURAKOV V S, TARASENKO N V, NEDELKO M I, *et al.* Analysis of lead sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**(2): 141-146.
- [11] SHENG Yue-liang, YAO Shun-chun, PAN Gang, *et al.* Influence of binder on laser-induced breakdown spectroscopy measurement of unburned carbon in fly ash[J]. *Chinese Journal of Laser*, 2014, **41**(3): 236-240.
沈跃良, 姚顺春, 潘刚, 等. 粘合剂对激光诱导击穿光谱技术测量粉煤灰未燃碳的影响[J]. *中国激光*, 2014, **41**(3): 236-240.
- [12] LUO Jia, LU Ji-dong, LU Wei-ye, *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.
- [13] XIE Cheng-li, LU Ji-dong, LI Peng-yan, *et al.* Quantitative analysis of ash component in coal by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2009, **30**(2): 329-332.
谢承利, 陆继东, 李鹏艳, 等. 激光诱导击穿光谱法分析燃煤的灰成分[J]. *工程热物理学报*, 2009, **30**(2): 329-332.
- [14] DAI Yuan, LI Jun, LI Wen-sheng, *et al.* The LIBS plasma characteristics of different surface state of TP347H steel[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(7): 0714002.
戴沅, 李军, 李文胜, 等. 激光诱导不同表面状态 TP347H 钢的等离子体光谱特性[J]. *光子学报*, 2016, **45**(7): 0714002.
- [15] YAO Shun-chun. The application of laser induced breakdown spectroscopy for diagnosis of power station[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
姚顺春. 激光诱导击穿光谱技术在电站运行诊断中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [16] YAO Shun-chun, CHEN Jian-chao, LU Ji-dong, *et al.* Influence of C-Fe lines interference correction on laser-induced breakdown spectroscopy measurement of unburned carbon in fly ash[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, **35**(6): 1719-1723.
姚顺春, 陈建超, 陆继东, 等. C-Fe 谱线干扰修正对飞灰含碳量 LIBS 测量的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, **35**(6): 1719-1723.
- [17] ZHANG Lei, MA Wei-guang, DONG Lei, *et al.* Development of an apparatus for on-line analysis of unburned carbon in fly ash using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *Applied Spectroscopy*, 2011, **65**(7): 790-796.
张雷, 马维光, 董磊, 等. 激光诱导击穿光谱技术在飞灰未燃碳的在线检测中的应用研究[J]. *应用光谱学*, 2011, **65**(7): 790-796.
- [18] BIAN Jin-tian, YIN Ke-jing, YAO Shun-chun, *et al.* Quantitative analysis of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy in Different Atmosphere[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, **53**(4): 240-245.
卞进田, 殷可经, 姚顺春, 等. 不同气氛下飞灰含碳量的激光诱导击穿光谱分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, **53**(4): 240-245.
- [19] DONG Mei-rong, LU Ji-dong, YAO Shun-chun, *et al.* Quantitative analysis of carbon content in coal with multivariate calibration by LIBS[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2012, **33**(1): 175-179.
董美蓉, 陆继东, 姚顺春, 等. 基于多元定标法的煤粉碳元素 LIBS 定量分析[J]. *工程热物理学报*, 2012, **33**(1): 175-179.
- [20] WANG Zhen-zhen, DEGUCHI Y, WATANABE H, *et al.* Improvement on quantitative measurement of fly ash contents using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Flow Control Measurement & Visualization*, 2015, **3**: 10-21.

- [21] XU Lu. Methods of Chemometrics[M]. Beijing: Science Press, 1995.
许禄. 化学计量学方法[M]. 北京:科学出版社. 1995.
- [22] WANG Zhen-zhen, DEGUCHI Y, KUWAHARA M, TAIRA T, *et al.* Quantitative elemental detection of size-segregated particles using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2013, **87**: 130-138.
- [23] WANG Zhen-zhen. Research on measurement methods of particles contents and gasphase trace species using LIBS and LB-TOFMS[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2014.
王珍珍. 基于 LIBS 和 LS-TOFMS 的固定颗粒成分和气体微量元素的测量方法研究[D].西安:西安交通大学.2014.
- [24] HE Xiao-qun, LIU Wen-qing. Applied regression analysis[M]. Beijing: China Renmin University Press, 2007.
何晓群, 刘文卿. 应用回归分析[M]. 北京:中国人民大学出版社,2007.

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51506171), the National Key Basic Research Development Plan (No. 2015CB251504)

引用格式: HU Ruo-mu, WANG Zhen-zhen, LIU Ren-wei, *et al.* Quantitative Analysis of Unburned Carbon in Fly Ash by Laser-induced Breakdown Spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(8): 0847005
胡若木, 王珍珍, 刘人玮, 等. 飞灰未燃碳的激光诱导击穿光谱定量分析[J]. 光子学报, 2018, **47**(8): 0847005