

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461.2023.04.002

基于激光诱导击穿光谱的果木炭燃烧对空气成分影响的研究

费晔¹, 孙仲谋¹, 田东鹏¹, 刘骁源¹, 刘玉柱^{1,2*}

(1 南京信息工程大学江苏省大气海洋光电探测重点实验室, 江苏 南京 210044;

2 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044)

摘要: 果木炭是一种常见的燃料, 其燃烧过程中产生的气体和烟尘气溶胶会影响环境空气质量并损害人体健康, 因此对果木炭燃烧过程中空气成分进行检测与分析具有重要意义。采用激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术对果木炭燃烧时的空气、烟尘气溶胶进行检测, 同时检测果木炭及其燃烧灰烬作为辅助分析。对四种样品的谱线进行标定, 发现果木炭燃烧时空气中碳浓度增大, 生成的气溶胶中含有 Ca、Mg、K、Si 等元素。果木炭和灰烬的元素组成较为相似, 均含有 C、Fe、Mg、Ca、Sr、K、Na 和 Ba 等元素, 果木炭光谱中 C、H 元素谱线强度均高于灰烬。此外, 结合机器学习算法对有无果木炭燃烧时的空气进行区分, 选取 C、CN 分子特征谱线所在的波段作为聚类分析的原始特征。主成分分析 (PCA) 结果表明在有无果木炭燃烧两种条件下的空气能被较好地区分, 证明 LIBS 结合 PCA 技术能有效地识别果木炭的燃烧并检测果木炭燃烧造成的空气污染。进一步利用 LIBS 结合机器学习算法对果木炭及其燃烧灰烬进行区分, 发现区分效果良好, 为果木炭燃烧后的回收利用提供了参考。

关键词: 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 果木炭; 空气污染; 碳排放; 主成分分析

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1007-5461(2023)04-00436-11

Influence of fruit charcoal combustion on air composition based on laser-induced breakdown spectroscopy

FEI Ye¹, SUN Zhongmou¹, TIAN Dongpeng¹, LIU Xiaoyuan¹, LIU Yuzhu^{1,2*}

(1 Jiangsu Key Laboratory for Optoelectronic Detection of Atmosphere and Ocean, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China;

2 Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology (CICAEET), Nanjing 210044, China)

Abstract: Fruit charcoal is a kind of common fuel, and the gases and aerosols produced in its combustion process can affect environmental air quality and harm human health. Therefore, it is of great significance to detect and identify the air composition during the combustion process of fruit charcoal. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is used to detect the air and aerosol during the combustion of fruit

基金项目: 国家自然科学基金 (U1932149), 江苏高校 "青蓝工程"

作者简介: 费晔 (2002 -), 女, 江苏苏州人, 主要从事环境光学方面的研究。E-mail: 202083430026@nuist.edu.cn

导师简介: 刘玉柱 (1984 -), 安徽六安人, 博士, 教授, 从事环境光学、激光光谱、分子光谱等方面的研究。E-mail: yuzhu.liu@gmail.com

收稿日期: 2023-01-09; 修改日期: 2023-02-27

*通信作者。

charcoal, and at the same time, fruit charcoal and its combustion ash are also detected as auxiliary analysis. The spectral lines of four samples are calibrated, and it is found that when the charcoal is burning, the carbon concentration in the air increases, and the generated aerosols contain Ca, Mg, K, Si and other elements. The elemental composition of fruit charcoal and ash is similar, both containing C, Fe, Mg, Ca, Sr, K, Na, Ba, and the intensity of C and H in fruit charcoal spectrum is higher than that in ash spectrum. Considering that the combustion of fruit charcoal produce more gas and less particulate matter, it is difficult to judge whether the fruit charcoal is burning or has burned in the room from the perspective of image recognition, so the air with and without combustion of fruit charcoal are further distinguished by principal component analysis (PCA) algorithm, and the bands where the characteristic spectral lines of C and CN are selected as the original features of cluster analysis. The results show that the two kinds of air with and without fruit charcoal combustion can be well distinguished, which proves that LIBS combined with PCA can effectively identify the combustion of fruit charcoal and can be used to detect the air pollution caused by the combustion of fruit charcoal. Furthermore, the composition of fruit charcoal and ash are also distinguished in the same way, and it is found that the distinction effect is good, which provides a reference for the recovery and utilization of fruit charcoal after combustion.

Key words: spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; fruit charcoal; air pollution; carbon emission; principal component analysis

0 引言

21世纪以来,以全球变暖为代表的全球气候变化已经成为人类社会面临的严峻挑战之一,引起了国际社会的广泛关注。二氧化碳(CO₂)等温室气体被认为是全球气候变化的主要原因^[1],自2020年中国正式在联合国大会上提出“碳达峰”和“碳中和”的“双碳”目标^[2,3],全社会对碳排放问题的重视程度达到新高。目前,中国正倡导一种绿色低碳的生活方式,扩大绿色低碳产品的供给和消费^[4]。燃料是人们生活中碳排放和空气污染的主要来源之一,对其燃烧造成的空气污染方面的研究具有重要意义。

果木炭是木炭中常见的一类,通常由苹果木、梨木、枣木等果树树木烧制而成,具有燃点低、烟量小、燃烧时间长等特点,是室内取暖、烧烤、火锅的优质燃料。虽然如今市场上售卖的果木炭多号称是无烟炭,但其在燃烧时仍不可避免地对环境空气造成一定的影响。尤其是在室内密闭环境中,果木炭燃烧产生的烟气会使空气成分发生持久的变化,引起区域内碳浓度急剧增加;研究表明,人体吸入过量的碳氧化物会出现头晕、呕吐等症状,严重时会导致人体脏器的损伤^[4]。同时,燃烧产生的气溶胶也会对人体造成一定的伤害^[5]。所以需要果木炭燃烧引起的空气成分变化进行进一步研究。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种基于原子发射光谱的新型物质元素分析技术,利用高能激光脉冲灼烧样品,形成等离子体,收集并分析等离子体中原子和离子的发射光谱。随着LIBS技术的不断发展,其已被广泛应用于农业^[6-8]、工业^[9-11]、考古^[12-14]等众多领域,显示出在元素分析和物质鉴别方面的突出成效。与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[15]和近红外光谱法(NIRS)^[16]等常用的燃料元素分析方法相比,LIBS技术具有快速灵敏、能进行远距离实时检测、对样品损伤小、无需对样品进行预处理等优点,在物质成分快速

诊断方面展现出广阔的前景。目前, LIBS 技术在物质鉴别、金属元素检测等方面的应用已经较为成熟^[17-19], 而关于 LIBS 烧蚀空气等离子体诊断的相关研究较少, 具有较大的发展空间。主成分分析 (PCA) 是一种对数据进行降维处理的技术, 通过正交变换创建不相关变量, 从而使方差最大化以减小原始信息的损失^[20]。利用 PCA 技术处理光谱数据可实现物质的快速区分。

本文利用 LIBS 技术对果木炭燃烧时环境空气的变化以及燃烧产生的烟尘气溶胶进行在线检测, 并结合机器学习算法对有无果木炭燃烧时的空气进行快速区分。此外还检测了果木炭样品和燃烧产生的灰烬作为辅助分析, 为果木炭燃烧造成的环境空气污染的诊断以及果木炭燃烧的监测提供了参考。

1 实验部分

1.1 实验装置

LIBS 实验方案如图 1 所示, 采用调 Q 的 Nd: YAG 激光器, 其出射激光的波长为 1064 nm、能量为 260 mJ、单次激光脉冲持续 10 ns、重复频率设置为 10 Hz。采用 AvaSpec-ULS2048-4-USB2 光纤光谱仪, 其检测范围为 210 ~ 890 nm, 分辨率 ≤ 0.1 nm。实验中, 激光经聚焦透镜垂直聚焦到待测气体, 产生高温等离子体。在等离子体冷却时, 由高能级向低能级跃迁辐射的光被光纤探头收集并耦合到光谱仪中进行分析处理, 最后在计算机上显示测得的光谱。此外, 还需要通过激光器与光谱仪之间的延时触发装置控制信号的采集以降低噪声。本实验中, 将激光发射和光谱采集之间的延时设置为 1.35 μ s。

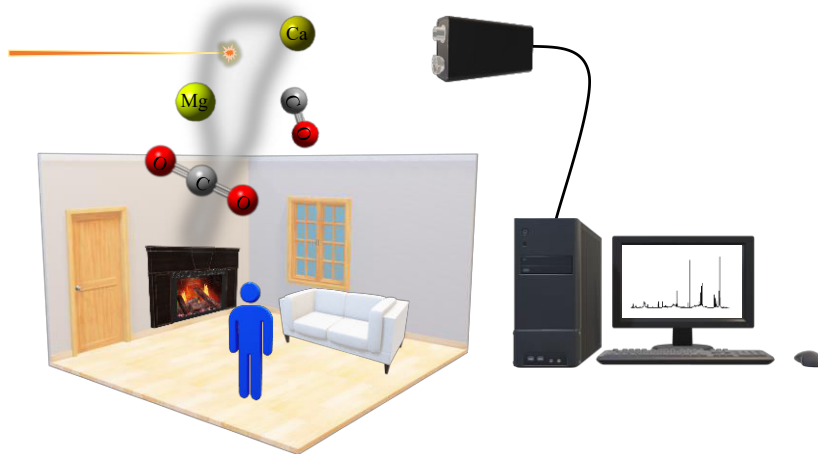


图 1 LIBS 实验方案示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LIBS experimental scheme

1.2 实验步骤

实验所用到的果木炭由枣树原木烧制而成。检测前用砂纸打磨果木炭样品的表面以去除杂质, 从而减少非实验因素带来的误差。首先, 对果木炭样品进行检测, 作为其燃烧产物分析的参考。接着, 点燃果木炭, 在燃烧初期还未产生大量灰烬时, 将燃烧中的果木炭置于激光焦点下方约 7 cm 处, 从而在保证信号强度的情况下获得较为稳定的光谱信号。由于果木炭燃烧时会产生烟尘气溶胶, 实验中需要不断调整果木炭的位置, 使激光焦点避开燃烧产生的烟尘, 实现环境空气的检测, 之后使烟尘对准激光焦点, 实现烟尘气溶胶的检测。待果木炭样品完全燃烧至灰烬, 变成灰白色固体, 取适量灰烬样品放入压片机内制成灰烬压片用以检测。此外, 在对果木炭和灰烬进行 LIBS 检测的过程中需要不断移动样品, 使激光焦点始终处于样品表面小

范围区域内以减小误差。在实验所得光谱中存在部分激光打空时的光谱和饱和的光谱, 需要将这些谱线人工去除。从光谱仪采集到的大量光谱中可以看出实验的重复性较好。

2 结果与讨论

2.1 果木炭燃烧时环境空气的检测

对果木炭燃烧过程中的环境空气进行了检测。此外, 在实验前测量了 100 组空气的光谱并取光谱强度的平均值用于对比。由于存在波长漂移现象, 需要参考美国国家标准与技术研究院 (NIST) 数据库对谱线进行校准, 标定后的光谱如图 2 所示。可以发现果木炭燃烧时空气中 C 元素谱线的强度显著增强, 达到 4903 arb. units, 而无果木炭燃烧时空气中 C 元素的谱线强度为 102 arb. units, 燃烧果木炭使周围空气 C 谱线信号提高了近 50 倍。并且 H_{α} 、 H_{β} 峰的强度也相对较大。在第二通道中, 还检测到了 CN 分子的三组特征谱线。光谱中出现 CN 分子带是由于在激光作用下空气中 C 元素和 N_2 发生反应形成了 CN。然而无果木炭燃烧时, 空气中 C 元素的含量非常小, 即使产生了 CN 也会被光谱噪声所掩盖。在本实验中可以明显地看到 CN 分子的三组特征峰, 说明果木炭燃烧时环境空气中 C 元素的含量显著高于无果木炭燃烧时。而燃烧过程中释放的 C 元素主要以碳氧化物 (CO_2 和 CO) 的形式存在。由此推断果木炭在燃烧的过程中会释放碳氧化物和水蒸气, 导致室内空气中碳浓度的增长。

2.2 烟尘气溶胶检测

果木炭燃烧过程中会有部分颗粒物逸散到空气中而形成较为稀薄的烟尘气溶胶, 其容易受到周围气流的影响而导致局部成分分布不均, 本实验从检测到的烟尘气溶胶有效谱线中选取反映元素信息较为全面的一条进行分析。标定后的光谱如图 3 所示, 由于第四通道中含有较多 N、O 元素的谱线, 因此只显示金属元素所在的波段。从烟尘气溶胶的光谱中可以发现 Ca、Mg、K 金属元素的谱线以及 Si 元素的谱线。同时, 由于燃烧产生了碳氧化物和水蒸气, 谱线中 C、H 元素特征峰的强度也较高。

2.3 果木炭和灰烬的检测

实验检测果木炭与其另一种燃烧产物灰烬作为辅助分析, 可侧面验证果木炭燃烧过程中可能引起的空气成分变化, 并为后续二者的区分提供依据。对处理好的果木炭和灰烬压片进行 LIBS 检测, 标定后的光谱分别如图 4、5 所示。由于此次检测直接在空气中进行, 测得的光谱中含有部分空气中元素的特征峰。

从图 4、5 中可以看出, 果木炭和灰烬的 LIBS 光谱中均含有 C、Fe、Mg、Ca、Sr、K、Na 和 Ba 等元素的特征峰, 在果木炭光谱中还发现了 Si、Al 元素的谱线, 二者在元素组成上差异较小。同时, 对比果木炭和灰烬中 C、H 元素谱线强度, 如图 6 所示。果木炭光谱中 C 元素的谱线强度为 12544 arb. units, 明显高于灰烬中 C 元素的谱线强度 959 arb. units, 验证了 2.1 节环境空气中 C 浓度的增大是由果木炭燃烧造成的。此外, 果木炭光谱中的 H_{α} 、 H_{β} 强度均明显高于灰烬光谱中相应谱线的强度, 并对果木炭进行检测时, 在 380~390 nm 波段发现了 CN 分子的谱线, 而在灰烬中却没有。

2.4 果木炭燃烧的认识

2.4.1 有无果木炭燃烧时空气的认识

由于果木炭燃烧会产生大量的气体, 而颗粒物较少, 想要从图像识别的角度判断室内是否正在燃烧或曾

选取90组果木炭燃烧时环境空气的光谱与90组无果木炭燃烧时的空气光谱数据进行分析。由2.1节中无果木炭燃烧时环境空气光谱的比较结果可知,两种光谱在C、CN分子特征谱线所在的波段(247.64 ~ 247.90 nm, 355.07 ~ 359.56 nm, 375.08 ~ 390.95 nm, 413.00 ~ 423.00 nm)具有较大差异。因此从光谱仪的前两个通道中选取C、CN分子特征谱线所在的波段作为聚类分析的原始特征,利用PCA技术对其进行降维处理,得到各个主成分(PC)及其贡献率和累计贡献率如图7(a)所示,PC1的贡献率为70.45%,PC2的贡献率为7.62%。以前两个主成分为坐标轴建立坐标系,在此坐标系中绘制光谱数据的散点图,两种样品的分布如图7(b)所示,可以看出两种空气能被较好地地区分,无果木炭燃烧时空气的聚集程度较高,而有果木炭燃烧时空气的离散程度较高,可见通过LIBS技术结合机器学习算法可实现果木炭燃烧的监测。

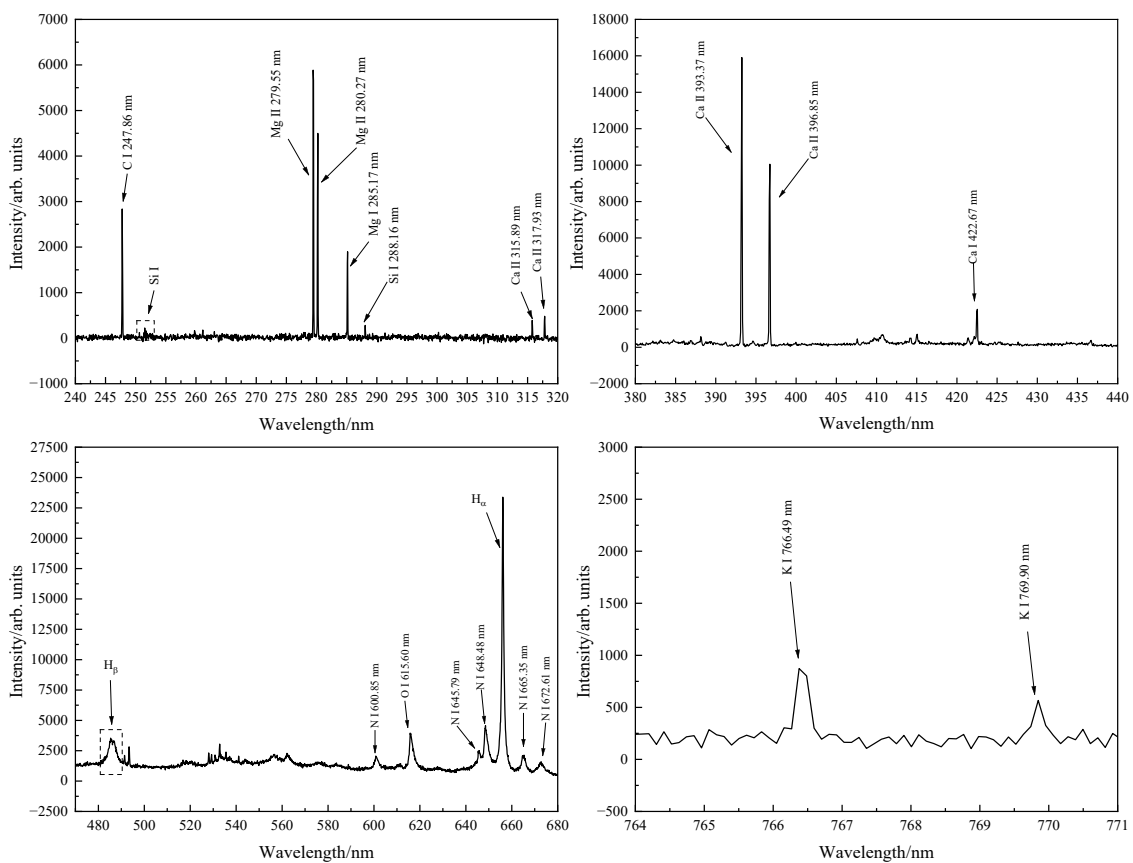


图3 烟尘气溶胶的光谱图

Fig. 3 The spectra of smoke aerosol

2.4.2 果木炭和灰烬的识别

果木炭结构较为松散,其燃烧后余留的灰烬中常参杂着未燃烧的果木炭,从而导致资源的浪费。实验对果木炭和灰烬进行了快速区分分析,为果木炭的回收利用提供了依据。此处仅以筛选后检测效果较好的果木炭和灰烬的各40条光谱为例,利用PCA算法对原始光谱数据进行降维处理,并在PC1和PC2构成的二维平面上进行聚类分析。选取前两个通道的数据作为聚类分析的原始特征,经过PCA的聚类分析,得到各个主成分的贡献率和累计贡献率如图8(a)所示。PC1、PC2的贡献率分别为37.77%、5.00%。两种样品的分布如图8(b),果木炭和灰烬能被区分开,而果木炭的离散程度略高于灰烬。

由实验结果可知,虽然果木炭和灰烬中元素的种类和含量相似度较高,但是通过LIBS与机器学习算法结合的技术手段能够实现快速的检测和区分,有助于实现果木炭燃烧产物的回收和再次利用。

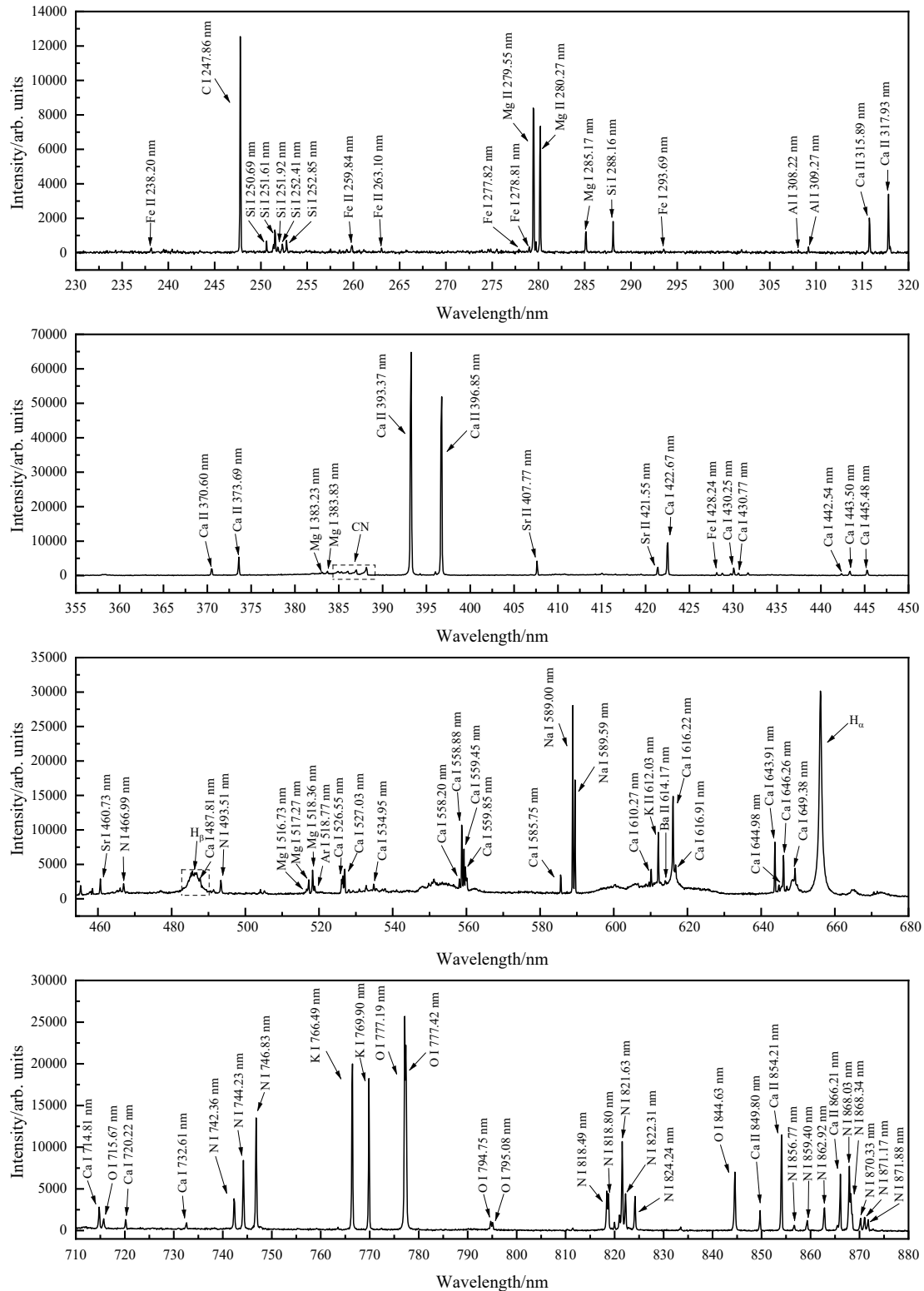


图 4 果木炭的光谱图

Fig. 4 The spectra of fruit charcoal

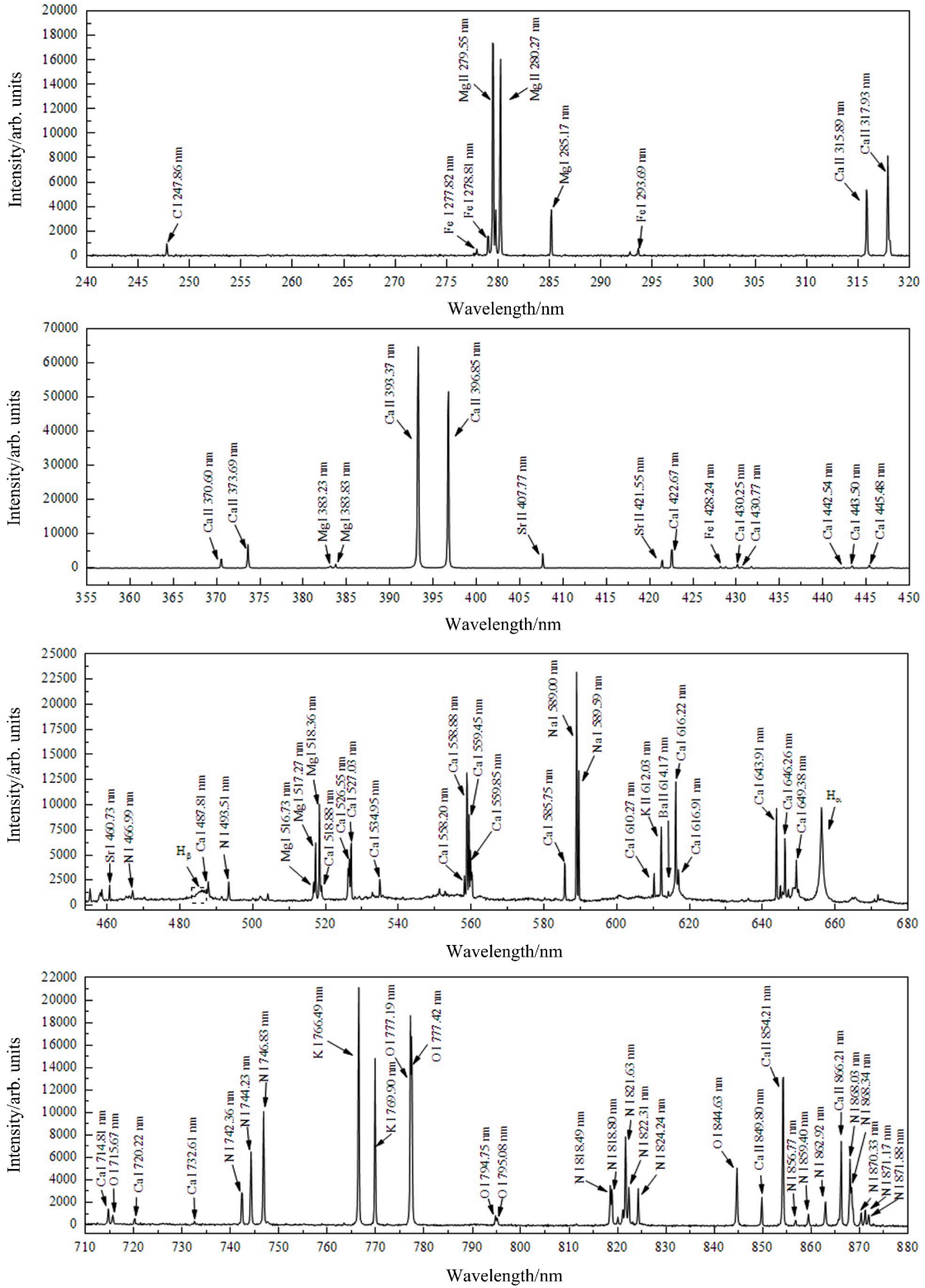


图 5 灰烬的光谱图

Fig. 5 The spectra of ash

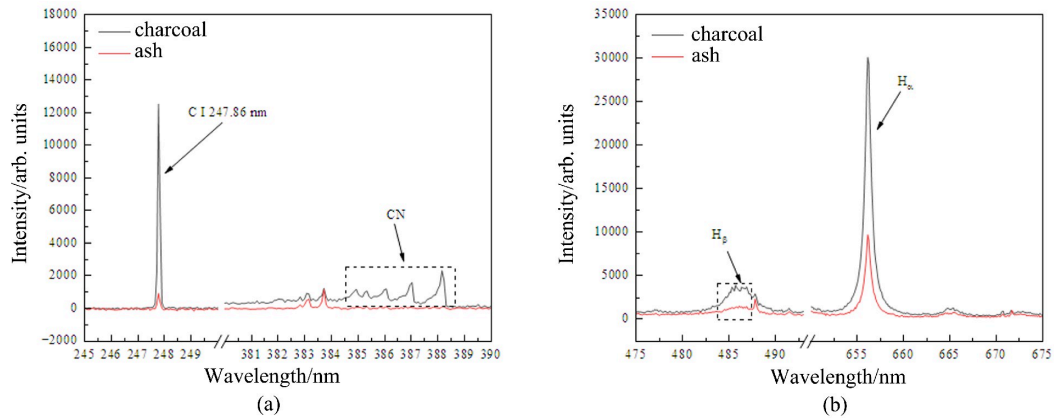


图 6 果木炭和灰烬中 (a) C、(b) H 元素特征谱线对比

Fig. 6 Comparison of characteristic spectral lines of (a) C and (b) H in the fruit charcoal and ash

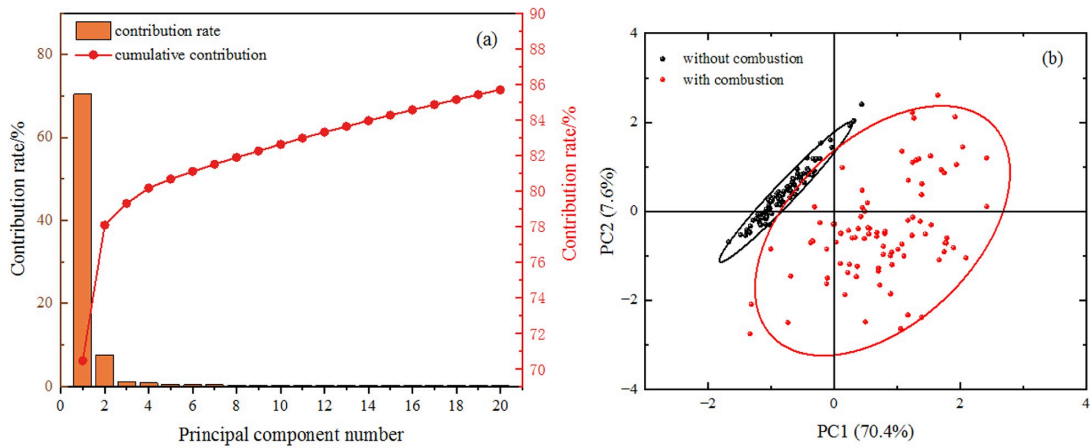


图 7 有无果木炭燃烧时空气的主成分分析结果。(a) 主成分贡献率与累计贡献率; (b) 区分结果

Fig. 7 PCA results of air with and without combustion. (a) Principal component contribution rate and cumulative contribution rate; (b) Result of differentiation

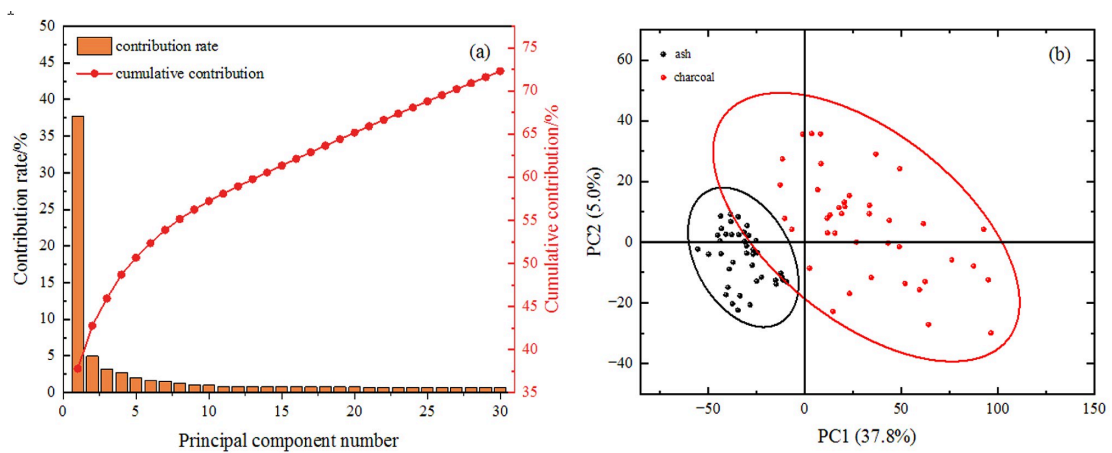


图 8 果木炭和灰烬的主成分分析结果。(a) 主成分贡献率与累计贡献率; (b) 区分结果

Fig. 8 PCA results of fruit charcoal and ash. (a) Principal component contribution rate and cumulative contribution rate; (b) Result of differentiation

3 结 论

利用LIBS技术对果木炭燃烧过程中环境空气和产生的烟尘气溶胶进行在线检测, 研究果木炭燃烧对环境空气的影响。同时, 实验还检测了果木炭和燃烧产生的灰烬作为辅助分析。结果显示, 果木炭燃烧时环境空气光谱中C、H元素谱线的强度明显增强, 并且出现了CN分子带; 在燃烧生成的烟尘气溶胶光谱中发现了Ca、Mg、K、Si等元素的谱线。对果木炭和灰烬进行检测时, 可以看到两者元素组成较为相似, LIBS光谱中均出现了C、Fe、Mg、Ca、Sr、K、Na、Ba等元素的特征峰, 果木炭光谱中C、H元素谱线强度高于灰烬。由此可得果木炭在燃烧过程中会产生碳氧化物和水蒸气, 部分元素会以烟尘气溶胶的形式进入空气, 造成环境空气的污染。为了实现果木炭燃烧的监测, 结合机器学习算法对有无果木炭燃烧时的环境空气进行快速区分。利用PCA对原始光谱数据进行降维处理, 并在PC1和PC2构成的二维平面上进行聚类分析, 发现两种空气的区分效果良好。此外, 利用机器学习算法可实现果木炭和灰烬的快速区分, 有助于果木炭燃烧后的回收利用。实验证实了LIBS技术结合机器学习算法在检测果木炭燃烧造成的环境空气污染以及燃烧的监测方面的可行性, 同时也为从时空角度诊断果木炭燃烧过程中环境空气成分动态变化、不同场所下果木炭燃烧导致污染情况的比对以及果木炭来源的鉴别等工作提供了依据。

参考文献:

- [1] Manabe S. Role of greenhouse gas in climate change [J]. *Tellus A: Dynamic Meteorology and Oceanography*, 2019, 71(1): 1620078.
- [2] 中共中央 国务院关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见[OL]. http://www.gov.cn/gongbao/content/2021/content_5649728.htm.
- [3] 2030年前碳达峰行动方案 [OL]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2021-10/26/content_5644984.htm.
- [4] Hammond S, Phillips J A. Carbon monoxide poisoning [J]. *Workplace Health & Safety*, 2019, 67(1): 47-48.
- [5] Contini D, Lin Y H, Hänninen O, et al. Contribution of aerosol sources to health impacts [J]. *Atmosphere*, 2021, 12(6): 730.
- [6] Wang W, Kong W W, Shen T T, et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy in detection of cadmium content in rice stems [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2020, 11: 599616.
- [7] Xu F H, Hao Z Q, Huang L, et al. Comparative identification of citrus Huanglongbing by analyzing leaves using laser-induced breakdown spectroscopy and near-infrared spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2020, 126(3): 43.
- [8] Yang Z H, Ren J, Du M Y, et al. Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for heavy metal detection in agriculture: A review [J]. *Sensors*, 2022, 22(15): 5679.
- [9] Bryukhova A S, Kuznetsov A A, Seliverstova I V, et al. Evaluation of aging of reinforced concrete structures by laser-induced breakdown spectroscopy of reinforcement corrosion products [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2020, 87(5): 800-804.
- [10] Li J M, Xu M L, Ma Q X, et al. Sensitive determination of silicon contents in low-alloy steels using micro laser-induced breakdown spectroscopy assisted with laser-induced fluorescence [J]. *Talanta*, 2019, 194: 697-702.
- [11] Yang Y W, Hao X J, Zhang L L, et al. Application of Scikit and Keras libraries for the classification of iron ore data acquired by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Sensors*, 2020, 20(5): 1393.

- [12] Botto A, Campanella B, Legnaioli S, *et al.* Applications of laser-induced breakdown spectroscopy in cultural heritage and archaeology: A critical review [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(1): 81-103.
- [13] Kuzmanovic M, Stancalie A, Milovanovic D, *et al.* Analysis of lead-based archaeological pottery glazes by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 134: 106599.
- [14] Richiero S, Sandoval C, Oberlin C, *et al.* Archaeological mortar characterization using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) imaging microscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2022, 76(8): 978-987.
- [15] Kasamatsu M, Suzuki Y. Application of trace element analysis using ICP-MS to forensic discrimination of charcoal ash [J]. *Bunseki Kagaku*, 2012, 61(7): 577-581.
- [16] de Abreu Neto R, Guedes Ramalho F M, Costa L R, *et al.* Estimating hardness and density of wood and charcoal by near-infrared spectroscopy [J]. *Wood Science and Technology*, 2021, 55(1): 215-230.
- [17] Cui M C, Deguchi Y, Wang Z Z, *et al.* Improved analysis of manganese in steel samples using collinear long-short double pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2019, 73(2): 152-162.
- [18] Du C M, Liu X Y, Miao W, *et al.* Investigation on laser-induced breakdown spectroscopy of $MgCl_2$ solution [J]. *Optik*, 2019, 187: 98-102.
- [19] Fahad M, Farooq Z, Abrar M. Comparative study of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy methods for quantitative elemental analysis of quartz-bearing limestone [J]. *Applied Optics*, 2019, 58(13): 3501-3508.
- [20] Jolliffe I T, Cadima J. Principal component analysis: A review and recent developments [J]. *Philosophical Transactions Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 2016, 374(2065): 20150202.