

# 煤样致密度对 LIBS 测量的影响

李捷<sup>1</sup> 陆继东<sup>1</sup> 林兆祥<sup>2</sup> 谢承利<sup>1</sup>

(1 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2 中南民族大学 激光光谱实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 选用不同产地的 3 种代表性煤样为对象, 采用粉状煤样和不同压力下制备成的片状煤样进行实验, 以分析煤样致密度的影响。得出了粉状煤样和片状煤样在 200 ~ 850 nm 波段内的光谱图, 定性分析了 C, H, O, N, Al, Fe, Ca, Mg, Si, Ti, Na 和 K 等元素。对强度大、干扰小的 C, Al, Ca, Mg, Si 和 Ti 元素的谱线进行分析, 通过谱线强度及其相对标准偏差、谱线强度比及其相对标准偏差来比较煤样致密度对定标曲线法和内标法测量的影响。实验结果表明: 致密度对定标曲线法定量分析的影响较大, 而对内标法定量分析的影响较小。

**关键词:** 煤; 致密度; 激光诱导击穿光谱; 谱线强度; 相对标准偏差

**中图分类号:** TQ533.6; O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-4512(2009)02-0112-05

## Effects of coal-sampling density on the elemental analysis by using laser-induced breakdown spectroscopy

Li Jie<sup>1</sup> Lu Jidong<sup>1</sup> Lin Zhaoxiang<sup>2</sup> Xie Chengli<sup>1</sup>

(1 State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology,

Wuhan 430074, China; 2. Laboratory for Laser Spectrum Research, South-Central University

for Nationalities, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Three representative coals from different mines were sampled for analysis. In order to investigate the effects of density of samples on the coal analysis by laser-induced breakdown spectroscopy, the powder samples and pellet samples which pressed with different pressures were selected for the experiment. The spectra of 200 ~ 850 nm of powder and pellet coal samples were obtained, and the emission lines of components such as C, H, O, N, Al, Fe, Ca, Mg, Si, Ti, Na and K were recorded. Emission lines of C, Al, Ca, Mg, Si and Ti elements were chosen for analysis of calibration curve method and internal standardization method because of their high intensity and little interference. The results showed that the density of the samples has more effects on the calibration curve method than the internal standardization method.

**Key words:** coal; density; laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); line intensity; relative standard deviation (RSD)

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 是一种新型的光谱分析技术<sup>[1~6]</sup>, 将其应用于煤质测量, 为实现煤质的多元素同时快速分析提供了可能。对于气体、液体以及形态规则的固体等, 采用 LIBS 方法测量无需预处理。而对于粉状的固体样品, 由于样品疏松, 其与激光相互作用时, 粉末容易飞溅污染测

量装置(如光学镜片等)。文献[7~9]中采取在实验前对粉状样品进行压片处理的措施。由于粉状样品和片状样品的特性(如致密度)不同, 其对 LIBS 测量的影响存在差异。文献[10]研究表明: 当测量对象为粉状样品(如泥土、沙粒等)时, 通过压片制成片状样品能够提高准确度和精密度。文

收稿日期: 2008-03-17.

作者简介: 李捷(1982-), 男, 博士研究生; 陆继东(通信作者), 教授, E-mail: jdlu@mail.hust.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50576029, 50646037); 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室开放基金资助项目。

献[11]等在实验中发现致密的片状样品的谱线强度约为稀松的粉状样品的 2 倍,但是两者的检测区别不大。

在 LIBS 测量中,为了防止煤粉飞溅,采用压片机将其制成片状。不同压力片状煤样与粉状煤样的致密度不同,因此本文着重研究煤样致密度对 LIBS 定量分析的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验装置

实验系统如图 1 所示。光源为 Nd:YAG 脉冲

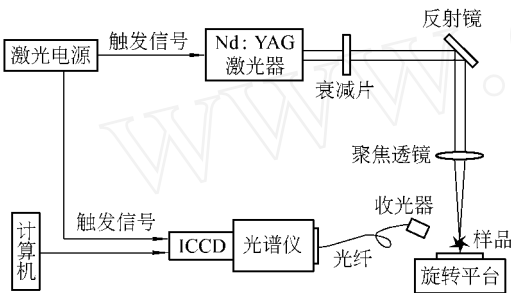


图 1 LIBS 实验系统简图

激光器,工作波长为 1 064 nm,脉宽为 10 ns,频率为 10 Hz。激光光束经过衰减片衰减后,其工作脉冲能量约 100 mJ。脉冲激光光束由反射镜反射后经透镜聚焦在煤样表面上,透镜焦距 320 mm,聚焦点光斑直径约 1 mm,功率密度为  $1 \times 10^9$  W/

$\text{cm}^2$  量级。煤样放置在样品池中,样品池和电动旋转平台固定在一起并随其转动,以避免激光作用在煤样的同一点上。激光等离子体的发射光谱信号经收光器收集后由光纤传导进入中阶梯光栅光谱仪。光谱仪的光谱范围为 200~975 nm,焦距为 195 mm,分辨率为 4 000。实验前先利用标准汞灯的发射谱线进行波长定标。光谱仪的出口安装增强型电荷耦合器件 (ICCD) 探测器,其光谱范围为 185~850 nm,1 024  $\times$  1 024 像素,内置数字脉冲延迟发生器。ICCD 的曝光时间为 0.05 s,增益为 100(范围 0~255)、光谱累加 20 次,每个煤样重复实验 5 次。ICCD 出口信号由数据线传输到计算机中记录存储,然后利用软件进行处理分析。为了减小背景噪声的干扰、提高信噪比以及同时测量多元素,通过实验选定延迟时间和采样门宽分别为 1.0  $\mu\text{s}$  和 3.0  $\mu\text{s}$ 。

### 1.2 样品

实验使用成分不同的 3 种产地的煤样,分别编号为 1~3。通过常规方法对这 3 种煤样的元素分析结果如表 1 所示。先制成空气干燥基煤样,通过筛分得到粒径小于 0.1 mm 的粉状煤样。实验时粉状煤样放置在样品池中,厚度为 5 mm。片状煤样的制备是利用压片机(最大压力 15 t)对这 3 种煤样进行压片处理,选择作用在样品上的压力分别为 1 t,3 t,5 t,7 t,9 t 和 11 t,压片时间为 3 min。压制成的煤片直径为 13 mm,厚度为 5 mm。

表 1 3 种煤样的元素分析结果

煤样 编号	质量分数/ %												
	C	H	O	N	S	Si	Mg	Na	K	Al	Ca	Fe	Ti
1	61.450	4.926	17.697	1.219	3.270	4.653	0.101	0.062	0.207	2.545	0.683	2.745	0.423
2	61.830	4.085	18.901	1.085	1.140	7.266	0.277	0.042	0.642	3.649	0.314	0.349	0.348
3	74.710	3.520	10.954	1.321	2.920	0.033	0.130	0.096	1.910	0.455	1.349	0.290	0.033

## 2 实验结果及分析

LIBS 常用的定量分析方法有定标曲线法、内标法和自由定标法。由于基体效应会影响 LIBS 测量的准确度,因而内标法被应用于定量分析<sup>[12]</sup>,利用分析元素谱线和基准元素谱线强度比,可以抵消由于分析条件波动引起的谱线强度波动,从而提高了测量的准确度。自由定标法直接根据谱线强度计算被测物的元素的质量分数,但是该方法需要得出被测物中每个主要元素的原子或离子谱线,且其中一个元素谱线的误差会引起其他所有元素结果的准确性,而煤的结构复杂,几乎含有元素周期表中所有元素,目前自由定标法

在 LIBS 煤质测量中较少应用。在此主要研究煤样致密度对定标曲线法和内标法测量的影响。

### 2.1 煤样致密度对定性分析的影响

对煤样进行定量分析,先要得出待分析各元素的谱线,即定性分析。图 2 分别给出了激光诱导击穿 1 号粉状煤样和压力 5 t 的片状煤样得出的 200~850 nm 波段范围内的光谱图,其中:  $\lambda$  为波长;  $I$  为谱线强度。图中标示了强度大且相对稳定的特征谱线,可以看出对于粉状煤样和片状煤样,其得出的光谱图从定性分析角度是比较一致的。C, H, O, N, Al, Fe, Ca, Mg, Si, Ti, Na 和 K 等元素的谱线能够同时且稳定得出,所不同的是谱线信号的强弱在不同致密度的煤样中存在差异。由此可见,不同致密度的煤样对 LIBS 定性分析影

响不大(S元素未被探测出).在此选择强度大且干扰小的几条谱线(C 247.86 nm, Mg 279.55 nm, Si 288.16 nm, Ti 334.94 nm, Al 396.15 nm, Ca 396.85 nm)为代表进行分析.

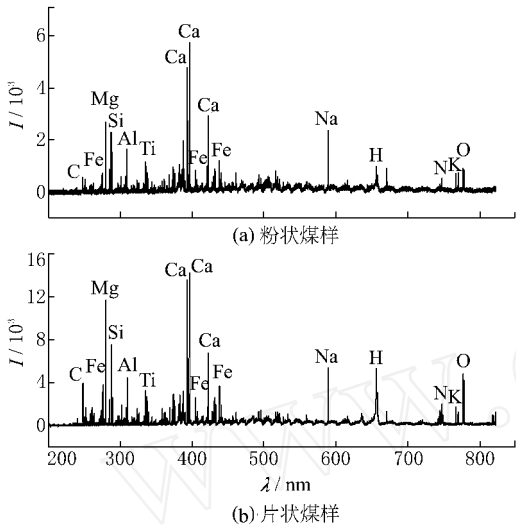


图 2 1号煤样的光谱图(延时 1.0 μs, 门宽 3.0 μs)

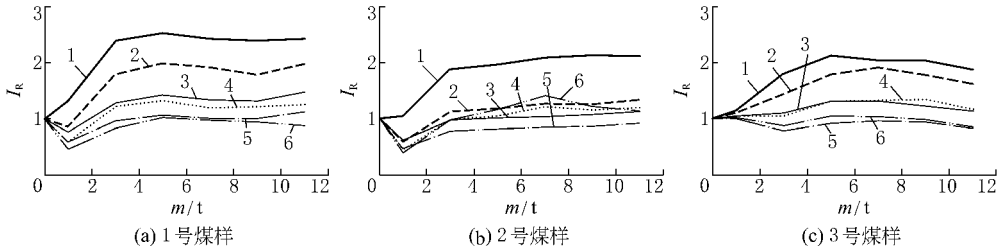


图 3 致密度对煤样谱线强度的影响

1—C 247.86 nm; 2—Mg 279.55 nm; 3—Si 288.16 nm; 4—Ti 334.94 nm; 5—Al 396.15 nm; 6—Ca 396.85 nm

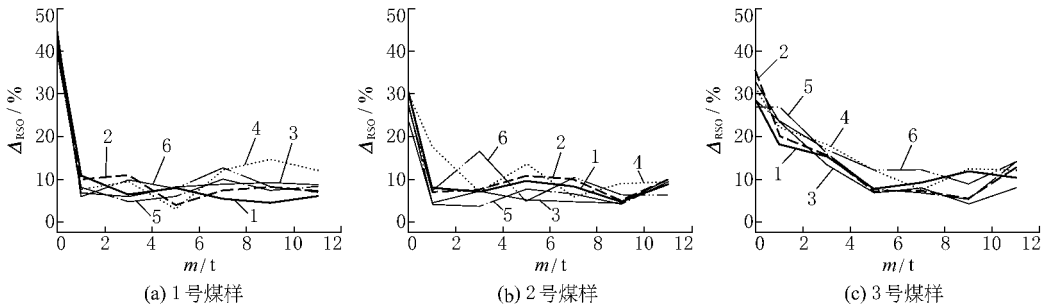


图 4 致密度对煤样谱线强度 RSD 的影响

状时,谱线 C 247.86 nm 强度增大,而其他谱线的强度略有下降.当煤样压片压力增加到 3 t 时,各谱线强度均增大.随着煤样致密度的增加,各谱线强度趋于稳定.这说明煤样致密度对谱线强度存在影响,片状煤样的谱线强度为粉状煤样的 1~2 倍,而谱线 C 247.86 nm 的强度随致密度的变化更明显,片状煤样的谱线强度最大时比粉状煤样大 2 倍以上,这可能与元素含量有关,C 元素的质量分数约占煤样总质量分数的一半以上,而其他元素质量分数一般小于 5%,因此致密度对 C 的

## 2.2 煤样致密度对定标曲线法测量的影响

虽然不同致密度的煤样的定性分析比较一致,但是谱线强度存在明显差异,谱线强度则与定标曲线测量的灵敏度相关.在其他条件相同的情况下,谱线强度越大,定标曲线的斜率也越大,测量的灵敏度越高<sup>[13]</sup>,而谱线强度的相对标准偏差(RSD)则代表测量的精密度.在相同的状态下,重复几次测量,相对标准偏差

$$RSD = \left[ \frac{(x_i - M)^2}{(n - 1)} \right]^{1/2} / M, \quad (1)$$

式中:  $n$  表示测量的次数;  $x_i$  表示谱线强度的测量值;  $M$  表示测量的谱线强度平均值.

由于不同元素其谱线强度值各有不同,为了便于分析,采用各煤样谱线强度与粉状煤样谱线强度的比值来代表谱线强度.3 种煤样的谱线强度及其相对标准偏差值与致密度的关系分别如图 3 和图 4 所示(曲线编号含义相同),其中粉状煤样在图中用压片压力为 0 表示.

由图 3 可见:煤样由粉状变为 1 t 压力的片

影响更大一些.综合 3 种煤样的实验结果,片状煤样比粉状煤样的 LIBS 测量的灵敏度要高.

谱线强度与样品的烧蚀量有关,而烧蚀量取决于烧蚀面积内样品的颗粒数以及烧蚀深度.在相同的实验条件下,不同致密度煤样的聚焦点光斑基本相同,而粉状煤样密度比片状煤样的小.随着压力增加,片状煤样的密度略有增加但变化不大.粉状煤样在聚焦光斑内与激光发生作用的颗粒少,但是由于粉状煤样疏松,其烧蚀的深度比片状煤样大一些,因而谱线强度是这两个因素综合

作用的结果. 从图 4 的结果可以分析出: 当煤样由粉状变化到压力为 1 t 的片状样品过程中, 煤样的烧蚀深度对谱线强度的影响要大一些. 随着压力的增大, 样品烧蚀深度的影响则相对较小.

由图 4 可以看出: 粉状煤样各谱线强度的 RSD 基本都在 30 % 以上, 随着煤样压片压力的增加, 各谱线强度的 RSD 呈减小的趋势并逐渐稳定, 一般在 10 % 左右. 这说明片状煤样的谱线强度稳定性较好, 能够在一定程度上提高谱线强度的精密度, 比较利于 LIBS 定标曲线法的定量分析. 粉状煤样谱线强度的稳定性相对较差的原因在于其密度不均匀以及表面平整度比片状煤样

差, 这导致激光与煤样每次相互作用的烧蚀量存在较大波动, 从而造成了谱线强度的较大波动.

### 2.3 煤样致密度对内标法测量的影响

因为煤中含有最高的是 C 元素, 一般质量分数都在 50 % 以上, 因此选用 C 作为内标法的基准元素<sup>[14]</sup>. 通过计算得出其他元素谱线与谱线 C 247.86 nm 的强度比  $I_R$  及其 RSD 随着煤样致密度的变化曲线如图 5 和图 6 (曲线编号含义相同) 所示.

由图 5 可知: 对于 1 ~ 3 号煤样, 以谱线 C 247.86 nm 作为内标元素时, 片状样品的谱线强度比基本一致, 而与粉状样品的谱线强度比存

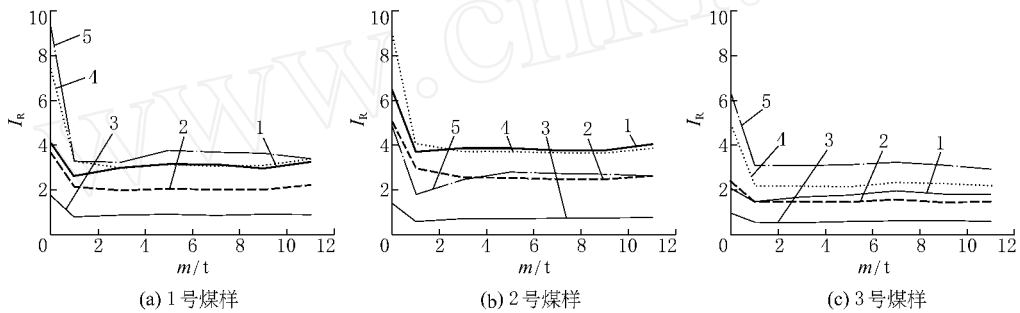


图 5 致密度对煤样谱线强度比的影响

1—Mg 279.55 nm/C 247.86 nm; 2—Si 288.16 nm/C 247.86 nm; 3—Ti 334.94 nm/C 247.86 nm;  
4—Al 396.15 nm/C 247.86 nm; 5—Ca 396.85 nm/C 247.86 nm

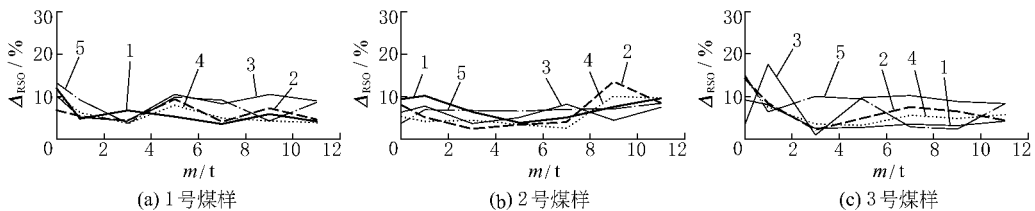


图 6 致密度对煤样谱线强度比 RSD 的影响

在较大区别. 这可能是由于对于不同压力的片状样品, 其物理结构基本相同, 导致当煤样与激光相互作用时, 样品吸收激光的能量过程、能量的分配以及等离子体发射过程比较接近. 而由于片状样品与粉状样品其物理结构存在较大区别, 样品吸收激光能量的过程、能量的分配和等离子体发射的过程等存在明显区别, 导致 2 种元素的强度比值不同.

从图 6 可以看出: 不同致密度的煤样谱线强度比的 RSD 基本上在 15 % 以下, 且粉状煤样谱线强度比的 RSD 与片状煤样的相比差别并不大. 这说明采用内标法能够在一定程度上克服基体效应带来的影响, 提高测量的精密度. 另一方面, 由于煤样是结构复杂、不均匀的物质, 这对测量的稳定性有较大影响, 若要进一步提高, 需要采取相应的措施 (如继续加大光谱累加次数等).

实验结果表明: 采用定标曲线法对 LIBS 测量进行定量分析时, 将煤样制成片状能在一定程度上提高测量的灵敏度和精密度, 但是这需要在测量前制备煤样, 从而给 LIBS 快速实时测量的应用带来了局限性; 而对于粉状煤样, 可采用加大光谱累加次数的方法来降低样品不均匀性和表面平整度的影响, 从而提高测量的精密度. 采用内标法对 LIBS 测量进行定量分析时, 煤样的致密度对测量的精密度影响不大, 这是由于内标法能够在一定程度上克服基体效应对测量精密度的影响. 因此, 为了提高 LIBS 测量的灵敏度和精密度, 同时发挥 LIBS 无需制样、快速测量的优势, 应综合考虑样品的致密度影响以及采用合适的定量分析方法.

### 参 考 文 献

[1] Lemieux P M, Ryan J V, French N B, et al. Results

- of the september 1997 DOE/ EPA demonstration of multimetal continuous emission monitoring technologies[J]. Waste Management, 1998, 18(2): 385-391.
- [2] Gruber J, Heitz J, Strasser H, et al. Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta: Part B, 2001, 56(2): 685-693.
- [3] Salle B, Cremers D A, Maurice S, et al. Evaluation of a compact spectrograph for in-situ and stand-off laser-induced breakdown spectroscopy analyses of geological samples on Mars missions[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2005, 60(6): 805-815.
- [4] 林兆祥,陈波,吴金泉,等. 激光大气等离子体的电子密度空间分布特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(4): 18-22.
- [5] 宋一中,李亮,朱瑞富. 激光脉冲能量对激光诱导 Al 等离子体辐射特征的影响[J]. 原子与分子物理学报, 2007, 17(4): 589-594.
- [6] 王传辉,戴琳,张先焱,等. AlCl<sub>3</sub> 水溶液的激光诱导击穿光谱研究[J]. 中国激光, 2006, 33(9): 1 190-1 194.
- [7] 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.
- [8] Aurelio I A. Laser-induced breakdown spectroscopy as a diagnostic tool for coal fines[D]. West Virginia: College of Engineering and Mineral Resources, West Virginia University, 2005.
- [9] Wallis F J, Chadwick B L, Morrison R J S. Analysis of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 2000, 54(8): 1 231-1 235.
- [10] Castle B C. Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals, instrumentation, and applications [D]. MI: University of Florida, 1998.
- [11] Tran M, Sun Q, Smith B, et al. Direct determination of trace elements in terephthalic acid by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 419(2): 153-158.
- [12] Bassiotis I, Diamantopoulou A, Giannoudakos A, et al. Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta: Part B, 2001, 56(6): 671-683.
- [13] 武汉大学化学系. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [14] 崔执凤. NH<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 的光谱和激光诱导击穿光谱研究 [D]. 合肥: 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 2005.

## 张培刚发展经济学优秀成果奖颁奖典礼 暨中国经济发展论坛在京举行

2月8日,第二届张培刚发展经济学优秀成果奖颁奖典礼暨中国经济发展论坛在北京人民大会堂举行. 谭崇台、吴敬琏、刘遵义、蔡昉、姚洋、胡必亮等学者的6篇论著或论文获奖. 著名经济学家、国务院发展研究中心研究员吴敬琏、香港中文大学校长刘遵义等200余名来自中国内地和香港地区的专家、学者参加论坛,探讨中国经济发展的重大理论和现实问题,寻找中国经济可持续发展的良策.

全国人大副委员长陈昌智,教育部党组副书记、副部长陈希,全国人大常委会、内务司法委员会副主任委员、民建中央副主席辜胜阻,国务院法制办副主任郜凤涛,全国侨联副主席林淑娘等领导,及国家有关部委、研究机构、高校、企业、基金会负责人出席颁奖典礼.

全国政协副主席钱运录、哈佛大学校长德鲁·吉尔平·福斯特、哈佛大学出版社总编辑迈克尔·费希尔等发来贺信.

颁奖典礼由校党委书记路钢主持. 校长李培根,教育部党组副书记、副部长陈希,张培刚教授,武汉弘博集团董事长巴能军,董辅初经济科学发展基金会会长、泰康人寿保险公司董事长陈东升及首届获奖者代表、西北大学何炼成教授先后致辞. 基金会理事长谭慧女士宣布了评奖结果. 陈昌智、陈希、李培根为获奖者颁奖.