

激光诱导煤粉等离子体的特性研究

谢承利¹ 陆继东¹ 李捷¹ 余亮英¹ 崔执凤²

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 安徽师范大学原子与分子物理实验室, 安徽 芜湖 241000)

摘 要 本文研究了煤粉形态对于激光诱导煤粉等离子体特性的影响, 以指导应用激光感生击穿光谱进行煤质测量时最佳样品形态的选择. 建立了一套激光诱导击穿光谱的实验台架, 对同一煤种的 4 个不同粒径范围的粉状样品进行激光激发与光谱分析, 利用钙原子不同跃迁能级发射谱线的强度分布计算了 0.3~0.5 μm 区间内的等离子体温度, 并依据谱线 Stark 展宽与电子密度的关系得到了等离子体的电子密度. 再对激发不同粒径煤粉样品产生的等离子体温度与电子密度进行了对比. 实验证明, 煤粉粒径越小, 等离子体温度越高且电子密度越大, 也即样品的等离子化程度越高, 越有利于煤中元素的定量分析.

关键词 激光感生击穿光谱; 等离子体温度; 电子密度; 煤粉

中图分类号: TK16 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2007)Suppl.2-0133-04

STUDY ON THE PROPERTY OF LASER-INDUCED PLASMA OF PULVERIZED COAL

XIE Cheng-Li¹ LU Ji-Dong¹ LI Jie¹ YU Liang-Ying¹ CUI Zhi-Feng²

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
2. Laboratory of Atomic and Molecular Physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China)

Abstract An investigation in the impact of the coal characteristic on property of laser induced pulverized coal plasma was conducted, which aimed to find the suitable size of pulverized coal for ultimate analysis of coal. Four coal samples with different particle size were analyzed at an experiment setup of sufficient parameters, and the spectral lines of calcium ions were used to analysis the plasma temperature together with the distribution of spectrum intensity of different lines. Also the electron density was calculated by its relation to the Stark broadening of spectrum. Comparing the plasma temperature and electron density produced by focusing laser pulse into coal samples with different particle size, the result shows that the higher temperature and denser electron density presented in the sample with smaller particle size, that is, an higher degree of ionization is easily obtained in the smaller size sample, which is good for the ultimate analysis of coal.

Key words laser-induced breakdown spectroscopy; plasma temperature; electron density; pulverized coal

1 前 言

激光感生击穿光谱 (laser-Induced Breakdown Spectroscopy, 简称为 LIBS) 作为一种元素分析手段已经在燃烧、冶金、水污染、土污染、艺术品及染料鉴定等行业得到了一定的应用^[1]. 这种定量分析技术以其快速、便捷、适用性强、能多元素同步分析等特点显示了良好的应用前景, 但是这种方法分析

精度易受激发光源 (强度、波长、脉冲宽度等)、测量对象的物理化学特性、测量环境 (压强、气体氛围等) 等各种测量条件的影响^[2], 测量精度不高与重复性较差在很大程度上限制了这种光谱分析技术的广泛推广应用. 为了寻求激光感生击穿光谱分析的最佳条件, 提高激光感生击穿光谱方法的应用精度, 国内外学者针对影响光谱分析的各种测量因素做了大量的研究工作. M. Kuzuya 等^[3] 研究了在氩气氛围下

收稿日期: 2006-12-02; 修订日期: 2007-07-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.50576029); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目 (No.20020487013)

作者简介: 谢承利 (1980-), 男, 湖北咸宁人, 博士研究生, 主要从事激光测量与诊断技术研究.

不同压强时光谱信号的差异,对激光的能量密度和脉冲宽度对于定量分析结果的影响也做了深入比较研究。澳大利亚的洁净能合作研究中心的 Chadwick 等^[4,5]对激光感生击穿光谱测量方法在燃煤领域的应用进行了研究,从激光品质与激发方式、测量对象的形态、定量计算模型等多方面对应用 LIBS 进行褐煤中元素分析的精度进行了深入的理论推导与实验验证。美国 Mississippi 州立大学的 DIAL 国家实验室、Sandia 国家实验室、日本三菱科研中心的一些学者也在该方面投入了大量的研究工作。国内的也有一些学者对激光诱导等离子体的物理特性进行了研究,比如崔执凤等^[6]对环境氛围与压力对于光谱信号的影响以及激光等离子体的温度与电子密度的时间演化特性进行了多年的实验研究。

本文针对用激光诱导击穿穿粉时形成的等离子体温度与电子密度这两个影响定量分析精度的重要特征参数进行了分析研究,阐述了这两个等离子体物理参数的计算方法,进行了实验计算,并就煤粉特性变化对这两个参数的影响进行了比较分析。

2 等离子体温度与电子密度的计算方法

2.1 等离子体温度的计算

在不考虑等离子体的自吸收效应的情况下,当等离子体处于局部热平衡时,分析粒子特征谱线的强度可以用下式表示^[7]:

$$\overline{I}_{\lambda}^{ki} = F C_s \frac{g_k A_{ki} \exp(-E_k/k_B T)}{U_s(T)} \quad (1)$$

其中, $\overline{I}_{\lambda}^{ki}$ 为测量的谱线强度; λ 为特征谱线的波长; k 和 i 分别为特征波长对应的电子跃迁的高、低能级; C_s 为发射线所对应的原子含量; F 为试验参数; A_{ki} 为 k 能级向 i 能级的跃迁几率; E_k 为高能级能量; g_k 为高能级简并度, k_B 为波尔兹曼常数, $U_s(T)$ 为配分函数, T 为等离子体温度。

两边取对数后,式(1)可表示为:

$$\ln \left(\frac{\overline{I}_{\lambda}^{ki}}{g_k A_{ki}} \right) = -\frac{E_k}{k_B T} + \ln \left(\frac{C_s F}{U_s(T)} \right) \quad (2)$$

光谱学参数 E_k 、 g_k 和 A_{ki} 可从原子光谱标准与技术数据库 NIST 上查得; F 、 $U_s(T)$ 和 C_s 通过实验结果计算确定, $\overline{I}_{\lambda}^{ki}$ 为测量结果。由式(2)即可绘出 $(E_k, \ln(\overline{I}_{\lambda}^{ki}/g_k A_{ki}))$ 所构成的一个二维的波耳兹曼平面,由所建立波耳兹曼斜线的斜率 K 就能推算出等离子体的温度。

$$T = -\frac{1}{k_B K} \quad (3)$$

2.2 电子密度的计算

等离子体中的电子能够使离子、原子的能级产生微扰,导致发射谱线的线性展宽,称之为斯塔克展宽(Stark Broadening)。激光诱导等离子体中发射谱线展宽是由许多效应综合形成的结果,但是其它如自然展宽、多普勒展宽、范德瓦耳兹展宽、共振展宽等相对于斯塔克展宽均很小,可以忽略。因而通过测量谱线的展宽就能够反映等离子体中电子的数量,在忽略其他展宽的情况下,谱线半宽度 FWHM(Full Width at Half Maximum intensity) $\Delta\lambda_{1/2}(A)$ 与电子密度 (cm^{-3}) 之间的关系式为^[8]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) + 3.5A \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right)^{1/4} \times (1 - 1.2N_D^{-1/3}) w \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) \quad (4)$$

式中,右边的第一项表示电子展宽,第二项来自离子展宽修正。 N_e 是电子密度; w 是电子影响系数,可以由不同温度下的内插值替换; A 是离子展宽参数; N_D 是 Debye 球内的粒子数。由 Griem^[9] 估计:当 $T = 0.8 \times 10^4 \text{K}$, $N_e \sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 时,第二项所占的比例约小于 2%,因此(4)式可简化为:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w \frac{N_e}{10^{16}} \quad (5)$$

因而通过检测谱线半宽度 FWHM 就能够计算出电子密度。

3 实验介绍

本文试验研究的实验装置简图如图 1 所示。激发光源为脉冲 Nd:YAG 激光器,工作波长为 532 nm,脉宽为 8 ns,重复频率为 10 Hz,单脉冲能量设定为 9.5 mJ。分光系统为双光栅单色仪,分辨率为 0.009 nm,工作波长设定为 300~550 nm。信号转换采用光电倍增管进行光电转换与放大,光谱响应范围为 185~870 nm,工作电压设为 800 V。工作电压设为 800 V。信号采集分别经过泰克数字示波器以及取样平均器采集处理以后输入到计算机中,激光器输出脉冲激光的同时,输出与 Q 开关同步的脉冲信号去触发 BOXCAR 取样积分器和示波器。通过观察示波器上等离子体光谱信号与背景信号,以光谱信号与背景信号的比值最大(最佳信噪比)为原则,调节取样平均器的延迟时间与门宽。

本实验采用煤中 Ca 元素丰富的原子谱线 CaI 线作为分析谱线,所选定 Ca 元素的特征谱线及其

对应的物理参数如表 1 所示。通过示波器光谱分析观察, 在取样门宽为 $0.2 \mu\text{s}$, 延迟时间为 $0.3 \mu\text{s}$ 时, 能获得一个较佳的信噪比。

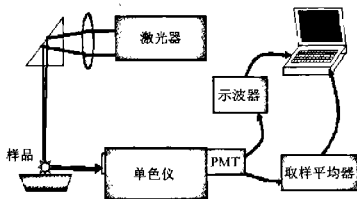


图 1 实验装置示意图

表 1 实验计算所用 CaI 特征谱线及物理参数

波长 (nm)	跃迁几率 A_{ki} (10^8s^{-1})	上级能 E_k (eV)	上级简并度 g_k
317.93	3.60	7.0496	6
373.69	1.70	6.4678	2
393.37	1.47	3.1509	4
396.85	1.40	3.1233	2
422.67	2.18	2.9325	3
428.30	0.434	4.7797	5
443.50	0.670	4.6806	5

实验之前, 先利用 He-Ne 激光器调节光路准直, 使样品上表面、成像透镜的中心、单色仪入射狭缝中心在同一高度上。实验样品采用河南平顶山煤, 空气干燥基的工业分析组成为: 水分 1.438%, 挥发分 12.608%, 灰分 14.573%, 固定碳 71.381%。将煤样破碎筛分以后分为 4 个粒径范围的样品依次编号, 1#: $0 \sim 100 \mu\text{m}$; 2#: $100 \sim 200 \mu\text{m}$; 3#: $200 \sim 300 \mu\text{m}$; 4#: $300 \sim 600 \mu\text{m}$ 。煤粉样品放入到定制的石英皿中, 防止激光作用过程中形成的冲击波使煤粉飞溅, 并且当样品表面产生凹坑时, 先煤粉振动整平, 后用与石英器皿内径相同的活塞将煤粉表面轻轻压平, 以保证激光与样品的作用处于同一平面。

4 实验结果计算与分析

对 4 种不同粒径的煤粉进行 LIBS 试验, 分别得到分析特征谱线的相对光谱强度以及波段范围的光谱图。当等离子体处于局部热平衡时, 等离子体内部的温度是相等的, 也就意味着同一元素原子的不同特征谱线构成的二维波耳兹曼平面的斜率是相等的, 也即同一元素不同特征谱线的二维波耳兹曼平面重叠。为提高计算精度每个煤样采用多条 Ca 元

素特征谱线的实验点来进行直线拟合, 得到不同粒径的波耳兹曼斜线如图 2 所示。

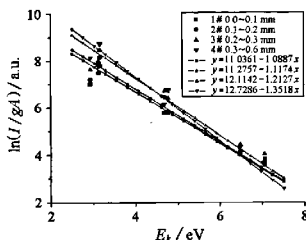


图 2 激发不同粒径煤粉的二维波耳兹曼平面比较

将各直线的斜率代入到式 (3) 中, 得到在相同实验条件下, 激光诱导击穿 1#~4# 煤样产生等离子体的温度分别为: 10649 K、10376 K、9561 K 和 8577 K。由此看出, 在相同的实验条件下, 煤粉的粒径越大对应的激光等离子体温度越低, 煤粉的粒径越小对应的激光等离子体温度越高, 并且如图 3 表示的粒径与等离子体温度关系图所示, 粒径越大相邻粒径产生的等离子体温度差也越大、粒径越小相邻粒径产生的等离子体温度差也越小。

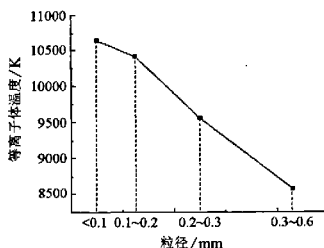


图 3 激光诱导不同粒径煤粉的等离子体温度对比

依据式 (5), 要计算电子密度需分析某一特征波长谱线的展宽, 本文选用 CaI 422.673 nm 谱线计算电子密度。经典实验证实, 利用谱线的斯塔克展宽来计算电子密度时, 当电子密度 N_e 满足表达式 (6) 时, 该方法计算结果最为准确 [9]。

$$0.05 < A(N_e/10^{16})^{0.25} < 0.5 \quad (6)$$

先选了 4# 样品的数据进行验证计算, 图 4 为 Ca 元素波长为 422.673 nm 的特征谱线线形。

根据线形图分析,其谱线半宽 $\lambda_{1/2}=27.3\text{ \AA}$ 。查得 $w=0.007855$, $A=0.0259$ 。分别代入式(5)可得电子密度约为 $1.74 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。将计算结果代入到式(6)中间项可得到: $A(N_e/10^{16})^{0.25}=0.167$, 在(0.05, 0.5)之内,故认为在实验条件下,该电子密度计算准确度较高,可用于实验比较。

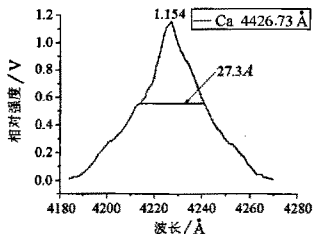


图4 4#煤样 CaI 442.673 nm 处的光谱轮廓图

图5给出了不同粒径4个煤样的光谱线形对比图。由式(5)可知,谱线的半宽 $\lambda_{1/2}$ 越大则电子密度越大,由图可明显看出,煤粉粒径越小,对应的谱线展宽越大,也即说明产生激光等离子体的电子密度越大。

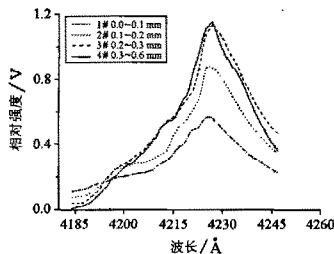


图5 激光诱导不同粒径煤粉等离子体的电子密度比较

由计算结果可知,在相同实验条件下,煤粉的粒径越小,激光诱导煤粉产生的等离子体温度越高,电子密度越大。实验中激光器出射的激光经聚焦透镜后照射到样品表面,聚焦的焦斑直径约为1 mm。当煤粉的粒径为300~600 μm 时,意味着受激光作用的只有几个煤粉颗粒,而当分析对象的粒径较小时激光作用的煤粉颗粒数也比较多,激发程度较高。实验中,每次激光作用后将样品池中的煤粉用活塞压平,对于粒径小的粉末,压平后颗粒与颗粒之间的

间隙也小,因此,当分析的煤粉粒径小时,激光等离子体的内部的热量扩散得比较快而且热交换也相对比较充分,因此粒径小时对应的等离子体温度高。同样,在相同的作用区域内,煤粉粒径越小,受激发被电离的原子数也越多,电子密度越大。

5 结论

结合计算模型与实验结果,计算了激光感生击穿煤粉的等离子体温度与电子密度的大小,并分析了激发不同粒径煤粉产生等离子体的温度与电子密度的变化。结果证明,煤粉粒径越小,形成的等离子体的温度越高,电子密度越大。同时在实验过程中也发现,激光能量的变化、煤种化学成分的变化对于激光等离子体的特性也有很大的影响,并且其时间演化特性也有所不同。进一步深入研究这些测量因素对于激光等离子体特性的影响,对于将激光感生击穿光谱技术应用于燃煤的检测分析具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] 余亮亮, 陆继东, 张娟, 等. 激光感生击穿光谱及研究现状. 激光技术, 2004, 28(1): 103-107
- [2] E Tognoni, V Pallechi, M Corsi, et al. Quantitative Micro-Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Review of the Experimental Approaches. Spectrochim Acta Part B, 2002, 57: 1115-1130
- [3] M Kuzuya, M Murakami, N Maruyama. Quantitative Analysis of Ceramics by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Spectrochim Acta Part B, 2003, 58: 957-965
- [4] Fiona J Wallis, Bruce L Chadwick, Richard J S Morrison. Analysis of Lignite Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Applied Spectroscopy, 2000, 54(8): 1231-1235
- [5] Doug Body, Bruce L Chadwick. Simultaneous Elemental Analysis System Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Review of Scientific Instruments, 2001, 72(3): 1625-1629
- [6] 郑贤锋, 李春燕, 崔执凤, 等. 环境气体的压力和性质对 LIBS 信号影响的实验研究. 原子与分子物理学报(增刊), 2004(4): 285-288
- [7] A Ciucci, M Corsi, V Pallechi, et al. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. Applied Spectroscopy, 1999, 53: 960-964
- [8] P Stavropoulos, C Palagas, G N Angelopoulos, et al. Calibration Measurements in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using Nanosecond and Picosecond Lasers. Spectrochim Acta Part B, 2004, 59: 1885-1892
- [9] Griem H R. Plasma Spectroscopy. New York: McGraw Hill, 1964. 297-299