

LIBS 煤质检测实验中延迟时间的研究

李捷¹, 陆继东^{1,2}, 谢承利¹, 余亮英³, 陈文¹, 李娉², 刘彦², 李卫杰¹

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 华南理工大学电力学院, 广州 510641;

3. 华中科技大学光电子科学与工程学院, 武汉 430074)

Tel:027-87548586, Email:jdlu@mail.hust.edu.cn

摘要 激光感生击穿光谱是一种新型的物质元素分析技术, 可望用于煤质检测。其信号取样的延迟时间是光谱检测中的一个重要参数。本文搭建了一套实验台架, 选取江西萍乡煤为对象进行了研究, 得出了单波长下的等离子体时间分辨谱图。在其他实验条件均相同的情况下, 针对 Al 309.3 nm 的特征谱线, 选用不同的延迟时间, 分析了延迟时间对信噪比的影响, 以信噪比最大为依据得到了最佳延迟时间。

关键词 煤质; 激光感生击穿光谱; 延迟时间; 信噪比

1 引言

激光感生击穿光谱 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, 简称 LIBS) 由于其自身具有高灵敏度、对样品无需预处理、可同时测量多种组分等特点, 可望用来进行煤炭和飞灰等固体样品的元素分析, 越来越广泛的引起重视。近三十年来, 国际上开展了大量对激光感生击穿光谱的理论和应用研究^[1-3], 激光感生击穿光谱技术已开始应用于各个行业。特别是燃烧、冶金等行业具有噪声大、振动大、背景光强、环境温度高等特点的恶劣环境, 传统的光谱测量方法具有很大的局限性, 很难实现快速测量, 因而激光感生击穿光谱技术在此方面就表现出了竞争优势。在国内, 一些从事物理光电学理论的研究者也对它展开了基础性的理论研究工作^[4-6]。

激光感生击穿光谱煤质检测中, 对等离子体发射谱线信号取样的延迟时间是一个直接影响分析精度的重要参数, 选取合适的延迟时间可以增加信噪比, 提高分析的精度。本文以江西萍乡煤为例, 对激光感生击穿光谱煤质检测中的延迟时间进行分析和研究。

2 实验装置介绍

为发展激光感生击穿光谱技术在煤质检测中的应用, 需深入了解激光与煤质的相互作用机理, 及其产生的激光等离子体的时间演化特性和有效信号的采集。本文搭建了一个激光感生击穿光谱实验平台, 其主要设备分别为激光器、单色仪、光电倍增管、数字示波器、BOXCAR (取样平均器) 等, 如图 1 所示。激发光源为 Nd:YAG 脉冲激光器, 工作波长为 532 nm, 脉宽为 8 ns, 重复频率为 10 Hz。脉冲激光光束经透镜聚焦在煤样表面上, 由激光器输出的 Q 开关同步脉冲信号去触发示波器 (400 MHz, 四通道) 和取

样平均器。选取的实验对象为江西萍乡煤。研究表明^[7]，致密的球状物质的特征谱线强度比稀松的粉末状物质强得多，因此在进行实验前，先用小型压片机将煤粉压成致密的片状样品。样品放置在一个由步进电机带动的平台上，样品随步进电机的旋转而转动，使激光每次聚焦作用在不同的点，避免出现局部烧蚀，同时测量煤块的不同区域，经多次平均可以在一定程度上克服点测量带来的代表性差的缺陷。在与激光束垂直且与样品表面平行的方向上，激光等离子体的发射光谱信号经透镜聚焦于双光栅单色仪（1200 lines/mm, 0.009 nm）的入射狭缝处。实验前先利用 Hg 灯的发射谱线对单色仪进行定标，使用 He-Ne 激光器调节光路准直。单色仪的出射狭缝处安装一个检测范围为 185~870 nm 的光电倍增管，工作电压为 800V。光电倍增管输出信号送入 BOXCAR 取样平均后由计算机记录处理数据，同时利用数字示波器观察等离子体信号的时间分辨光谱。

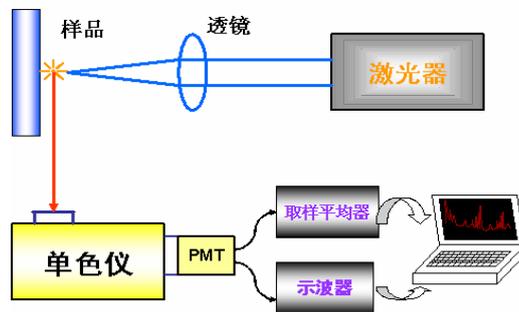


图 1 激光感生击穿光谱实验装置简图

3 实验结果及分析

3.1 延迟时间

在实验中，每个脉冲激光与煤样作用后在示波器上都显示单波长的等离子体时间分辨谱，显示了等离子体的时间演化特性，如图 2 所示。 T_d 和 T_g 分别表示时间分辨谱的延迟时间和采样门宽。延迟时间 T_d 表示谱线上升前的最后一个零点到取样起始点的时间，采样门宽 T_g 表示从取样起始点到取样结束点之间的时间。

从图 2 中可以看出，激光与被测对象相互作用，很快形成激光等离子体，并迅速衰减，其生命周期一般在微秒量级。在激光作用后，被测物质吸收激光能量产生初始等离子体，在等离子体形成的最初阶段，主要产生的是电子的自由态—自由态、自由态—束缚态跃迁，产生连续的光子，在光谱中反应出来的就是连续背景辐射，把能代表原子特性的特征光谱湮没在白光中。激光作用一段时间之后，等离子体内部的辐射以电子的束缚态—束缚态跃迁为主，产生分立的光子，在光谱中反应出来的是特征光谱，此时连续辐射光谱开始衰减，特征光谱逐渐占据主导地位。随着时间的推移，连续辐射光谱和特征光谱都随着激光等离子体的湮灭而消失。由于背景连续辐射的存在，等离子体发出的对测量有用的特征谱线信号受到干扰，灵敏度下降，给物质检测造成不利的影响。因此需要采集有效信号，提高测量的灵敏度和精度。

有效信号与噪声信号的比值称为信噪比（Signal to Noise Ratio，简称 SNR）。研究表明^[8]，在利用激光感生击穿光谱对物质测量时，选取一个合适的延迟时间，使有用的特征谱线信号相对于背景噪声信号来说最明显，即信噪比最高，从而提高测量的灵敏度

和精度。本文通过研究延迟时间与信噪比的关系，为激光感生击穿光谱技术应用于煤质这个特殊的被测对象测量提供理论依据。

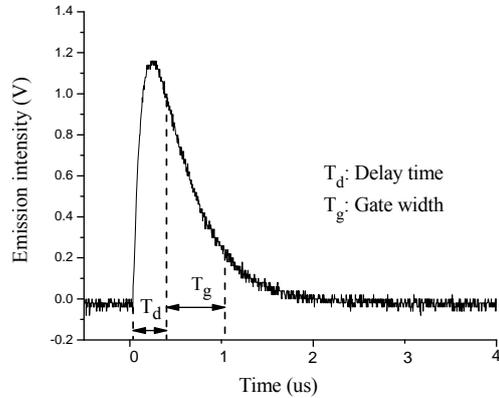


图2 单波长下的时间分辨谱

3.2 信噪比的计算方法

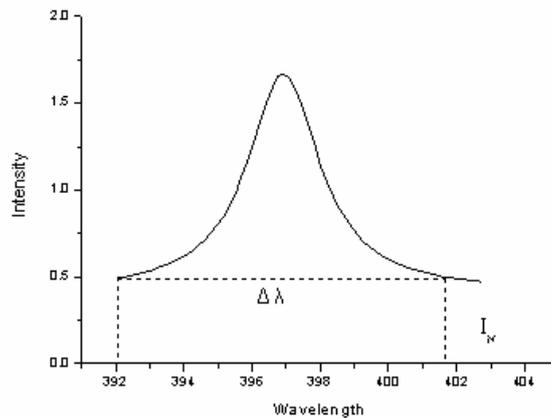


图3 信噪比的计算示意图

利用激光感生击穿光谱对物质元素进行检测，是通过对光谱图中特征谱线进行分析得出元素的种类和浓度的。信噪比等于特征谱线的积分强度与噪声的平均强度之比^[9]。图3给出的是信噪比的计算方法示意图。其中特征谱线的积分强度 S 通过求取谱线的面积得出的。噪声的平均强度通过计算特征谱线附近的连续辐射值与谱线宽度值乘积的均方根得出的，即 $N = \sqrt{\Delta\lambda \cdot I_N}$ 。

3.3 延迟时间与信噪比的关系

为了研究延迟时间对激光感生击穿光谱煤质检测灵敏度和精度的影响，在其他实验条件均相同的情况下，只改变延迟时间以考察信噪比的变化。其中激光脉冲能量为 9.5 mJ，信号取样的采样门宽为 0.2 μs，延迟时间分别为 0.2 μs、0.3 μs、0.4 μs 和 0.5 μs。

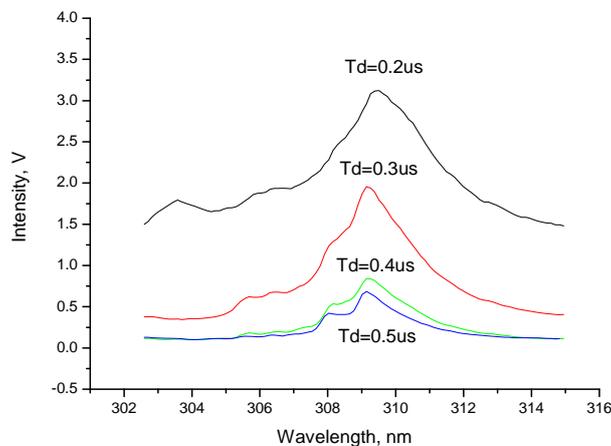


图4 不同延时下波段范围为302—315 nm的光谱图

图4是江西萍乡煤在波段范围为302—315 nm时不同的延迟时间下的光谱图。可以看出，延迟时间为0.2 μs 以后的光谱图中Al元素309.3 nm的特征谱线都能显现出来。延迟时间为0.2 μs 时，特征谱线信号和背景噪声信号都很强烈。伴随着延迟时间的增加，特征谱线信号和背景噪声信号都逐渐变弱，但是由于背景噪声的衰减速度比特征谱线信号的要快，比较延迟时间为0.3 μs 和0.2 μs 的光谱图即可看出。当延迟时间继续增加时，背景信号和特征谱线信号都变得很微弱。在此过程中，信噪比要经历一个由小变大，然后又变小的过程。选用信噪比最大的延迟时间作为激光感生击穿光谱煤质检测的最佳延迟时间，能够更好的提取有效信号，提高测量的灵敏度和精度。

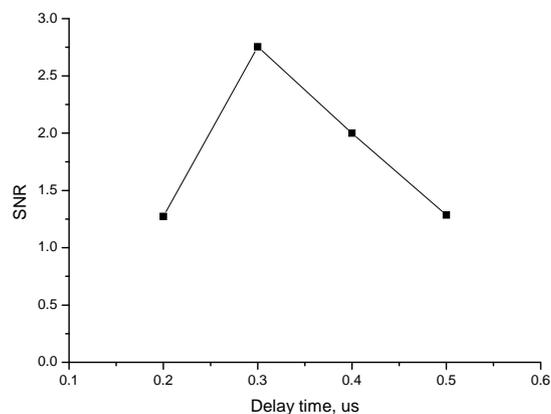


图5 特征谱线Al 309.3 nm在不同延时下的信噪比

图5是特征谱线Al 309.3 nm的信噪比与延迟时间的关系曲线图。延迟时间由0.2 μs 增加到0.3 μs 时，信噪比有较大的提高，这主要是由于背景噪声的快速衰减而造成的。其后信噪比又开始回落，是因为特征谱线信号也逐渐减小而引起的。因此，利用该实验台架进行激光感生击穿光谱煤质检测时，选用的最佳延迟时间为0.3 μs 。

崔执凤^[10]利用准分子激光器（波长308 nm、脉宽20ns、频率10Hz）在脉冲能量为

120 mJ 下对金属合金中的痕量元素 Fe 358.12 nm、Ni 343.35 nm、Cu 336.5 nm 这三条特征谱线的延迟时间进行了研究, 结果显示随着延迟时间的增加, 信噪比也经历一个先增后减的过程, 并根据信噪比最大得出的最佳延迟时间分别为 4 μ s、5 μ s、6 μ s。本文通过对煤质的实验, 选取了 Al 309.3 nm 的特征谱线进行分析, 得出了其最佳延迟时间。但要对煤质分析, 还需对煤中主量元素和其它次量元素的延迟时间进行深入研究, 以实现多元素同时测量, 促进将激光感生击穿光谱技术应用于煤质检测的发展。

4 结论

本文搭建了激光感生击穿光谱实验台架, 对单波长下的等离子体时间分辨谱进行了分析, 从信噪比出发, 分析了选取合适的延迟时间对激光感生击穿光谱煤质检测的重要性。选用不同的延迟时间, 对特征谱线 Al 309.3 nm 进行了分析, 得出了其信噪比与延迟时间的关系图, 得到最佳的延迟时间是 0.3 μ s, 为提高激光感生击穿光谱的定量分析结果的灵敏度和精度提供了依据。对激光感生击穿光谱中的延迟时间进行深入研究, 将其应用于煤质检测提供一定的理论指导。

参考文献

- [1] Lie T J, Kurniawan K H, Kurniawan D P, et al. Elemental Analysis of Bead Samples Using a Laser-Induced Plasma at Low Pressure. *Spectrochimica Acta Part B*, 2006, 61: 104 – 112
- [2] Yaroshchik P, Morrison R J S, Body D, et al. Quantitative Determination of Wear Metals in Engine Oils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Comparison Between Liquid Jets and Static Liquids. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60: 986 – 992
- [3] Molina A, Shaddix C R, Sickafoose S M, et al. Effect of Temperature and CO₂ Concentration on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Measurements of Alkali Fume. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60: 1103 – 1114
- [4] 唐晓闫, 李春燕, 朱光来. 激光诱导 Al 等离子体中电子密度和温度的实验研究. *中国激光*, 2004, 31(6): 687 – 692
- [5] 宋一中, 贺安之. 激光诱导 Al 等离子体中的 Doppler 效应. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(5): 655 – 659
- [6] Yan L X, Zhang Y S, Zhang L R, et al. Observation of Atomic Emission Enhancement by fs-ns Dual-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Chinese Physics Letters*, 2005, 23(1): 73 – 74
- [7] Tran M, Sun Q, Smith B, et al. Direct Determination of Trace Elements in Terephthalic Acid by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 419: 153 – 158
- [8] Carranza J E, Hahn D W. Sampling Statistics and Considerations for Single-shot Analysis Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57: 779 – 790
- [9] Carranza J E, Gibb E, Smith B W, et al. Comparison of Nonintensified and Intensified CCD Detectors for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6016 – 6021
- [10] 崔执凤. NH₂、NO₂ 的光谱和激光诱导击穿谱研究. 博士学位论文, 中国科学院安徽光机所, 2005