

## 空气环境下基于 LIBS 煤中氧含量分析研究

尹王保, 张雷\*, 王乐, 董磊, 马维光, 贾锁堂

山西大学物理电子工程学院量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西太原 030006

**摘要** 给出了在空气环境下基于 LIBS(激光诱导击穿光谱)技术的煤中有机氧含量的定量分析技术和方法。通过激光激发煤样品获得等离子体荧光光谱, 结合内标法、温度校正法、多线法等措施实现了对煤样品中氧含量的精确测量, 其测量精度不低于 1.37%, 满足了燃煤电厂对煤质的分析要求。这种方法可在地矿、环保、医药、材料、考古、食品安全、生化及冶金等领域推广应用。

**关键词** 激光诱导击穿光谱, 煤质分析, 煤中氧含量

**中图分类号**: TN204; TH744.1

**文献标识码**: A

**DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)01-0200-04

### 引言

煤质分析在燃煤电厂控制燃烧中具有重要意义, 煤中氧含量(主要指有机氧)测量精度是决定煤中挥发份精度的关键指标, 直接影响锅炉的燃烧效率。由于煤中空气氧的影响, 在利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对煤中氧含量进行快速准确的分析是个难题。

目前对煤中氧进行定量分析的报道主要有, 美国德克萨斯大学的 Hannan 等<sup>[1]</sup>利用 14 MeV 的快中子活化分析仪(FANN)在 He 气中分别对煤样、沥青、沥青砂、原油中的氧含量进行了定量分析, 测量的相对误差为  $\pm 1.2\%$ ; 美国堪萨斯州立大学的 Brown 等<sup>[2]</sup>利用气体注射进样式电感耦合等离子体光谱仪(GC-ICP)在 Ar 气中对化学性质非常稳定的气体及有机挥发性液体中的氧含量进行了测量, 测量的相对误差达到了  $\pm 2\%$ ; 美国佛罗里达大学的 Tran 等<sup>[3]</sup>利用激光检测技术在 Ar 气中对有机粉末中 C, H, N 和 O 这四种元素的含量比进行了测定, 测量的相对误差为  $2\% \sim 3\%$ 。上述报道所述方法都需在惰性气体环境下进行, 以避免空气中氧气对被测物质中氧含量测量结果的影响, 而且测试成本较高, 测试复杂, 在实际工业应用中难以实现或不便于工业应用。

在空气环境下, 我们利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术进行煤质在线分析研究时, 通过激光激发煤样品获得等离子体荧光光谱, 结合内标法、温度校正法、多线法对煤样品中氧

含量的精确测量进行理论与实验研究。其测量精度不低于 1.37%, 满足了燃煤电厂对煤质的分析要求。

### 1 定量分析原理

为了达到在空气环境下利用 LIBS 技术实现煤中氧含量的精确定量分析, 这里所采用的步骤是, 首先获得煤中全氧含量, 之后求得煤中无机氧含量, 最终通过求煤中全氧与无机氧含量的差来获得有机氧的含量。

煤中氮含量( $(N_N)_{\text{coal}}$ )通常都在 1% 以下, 远远小于空气中的氮含量( $(N_N)_{\text{air}} \approx 78\%$ ), 因此可被忽略。同时, 当不改变实验条件时, 样品表面等离子体中所包含被激发的空气中 N 和 O 的数量是保持恒定的(即  $(N_N)_{\text{air}}$  和  $(N_O)_{\text{air}}$  为常数)<sup>[4-6]</sup>。利用元素的原子数密度比值与对应元素的发射谱线成正比原理, 煤中的全氧含量( $(C_O)_t$ )可按下式得到

$$\frac{I_O}{I_N} \propto \frac{N_O}{N_N} = \frac{(N_O)_{\text{air}} + (N_O)_{\text{coal}}}{(N_N)_{\text{air}} + (N_N)_{\text{coal}}} \approx \frac{(N_O)_{\text{air}}}{(N_N)_{\text{air}}} + \frac{(N_O)_{\text{coal}}}{(N_N)_{\text{air}}} \propto (N_O)_{\text{coal}} \propto (C_O)_t \quad (1)$$

式中:  $I_O$  和  $I_N$  分别为被测煤样品中氧元素、氮元素谱线发光强度;  $(N_O)_{\text{air}}$  和  $(N_N)_{\text{air}}$  分别为被测煤样品中空气中的氧、氮原子数;  $(N_O)_{\text{coal}}$  和  $(N_N)_{\text{coal}}$  分别为被测煤样品中煤中的氧、氮原子数。

从式(1)中可以看出, 只要获得谱线强度比例  $I_O/I_N$  与就可获得煤样品的全氧含量( $(C_O)_t$ )。

收稿日期: 2010-10-19, 修订日期: 2011-04-11

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2009AA063006), 国家重点基础研究发展计划项目(2006CB921603), 国家青年基金项目(60908019), 国家质检公益性行业科研专项(200810002)和山西省青年基金项目(2010021003-3)资助

作者简介: 尹王保, 1965年生, 山西大学物理电子工程学院副教授 e-mail: ywb65@sxu.edu.cn

\* 通讯联系人 e-mail: k1226@sxu.edu.cn

由于激光激发能量的起伏和样品表面的不平整以及等离子体空间分布的变化等因素,必然导致等离子体温度的起伏<sup>[7,8]</sup>,势必导致同一样品每次测量的光谱数据存在差别,靠简单的多次数据平均不能减小这种差别,而是需要对每次数据进行等离子体温度校正,然后再进行数据平均就能获得精确的结果。

由于元素特征发射谱线的强度与等离子体中对应元素原子总数成正比,元素特征发射谱线的强度就可表示为

$$I_i = G \frac{hc}{\lambda_i} \beta C \frac{g_i A_i}{Z(T)} \exp(-E_i/K_B T) \quad (2)$$

式中:  $G$  和  $\beta$  为与测量光路有关的比例系数,  $A_i$  为电子在能级  $i$  和基态间的跃迁几率,  $\lambda_i$  为辐射光的波长,  $N_i$  和  $N_0$  分别为第  $i$  个激发态和基态的原子总数,  $g_i$  为能级  $i$  的统计权重,  $Z(T) = \sum g_i \exp(-E_i/K_B T)$  为配分函数,  $T$  为等离子体温度,  $E_i$  为能级  $i$  的激发电位,  $K_B$  为玻尔兹曼常数。

对应  $I_O$  和  $I_N$ , 利用式(2), 可以得到

$$I_O/I_N = \frac{N_{Og_O} A_{O\lambda_O} B(T)}{N_{Ng_N} A_{N\lambda_O}} \quad (3)$$

其中,

$$B(T) = (Z_N(T)/Z_O(T)) \exp(-(E_O - E_N)/K_B T) \quad (4)$$

上式是一个和等离子体温度  $T$  有关的函数, 可以通过建立 Boltzmann 平面, 利用 Boltzmann 平面斜率法获得<sup>[9-12]</sup>。

当我们通过光谱测量系统获得  $I_O/I_N$ , 通过下式

$$(I_O/I_N)_{T_{cal}} = \frac{(I_O/I_N)}{B(T)} = \frac{N_{Og_O} A_{O\lambda_O}}{N_{Ng_N} A_{N\lambda_O}} \quad (5)$$

由此可获得温度校正后的  $(I_O/I_N)_{T_{cal}}$ , 就可以消除由函数  $B(T)$  所引起的误差, 从而实现温度校正。

为了更进一步提高氧含量的分析精度, 我们采用了 O(I) 在 715.7, 777.3, 844.6 和 926.6 nm 处的四条发射谱线对全氧含量进行分析, 这时全氧含量可通过下式求出

$$(C_O)_i = a \sum b_i (I_{O_i}/I_N)' + c \quad (6)$$

式中  $a$  和  $b_i$  及  $c$  是通过实验获得的定标系数,  $I_{O_i}$  为 O(I) 在 715.7, 777.3, 844.6 和 926.6 nm 处的四条发射谱线强度。

我国大部分产煤中  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  的含量相对于煤中无机物的比重都达到了 80%~90%, 因此从原则上来说, 这里可以忽略掉诸如  $Fe_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  和  $TiO_2$  等其他微量元素的氧化物。这样, 若已知煤中的 Si 和 Al 的含量(分别记为  $C_{Si}$  和  $C_{Al}$ ), 则这两种元素的氧化物的质量之和即为煤中的  $(C_O)_i$  值, 即

$$(C_O)_i = 1.14C_{Si} + 0.89C_{Al} = 1.14 \times (3\ 926.69I_{Si} + 0.40) + 0.89 \times (4\ 265.33I_{Al} - 0.72) \quad (7)$$

式中,  $I_{Si}$  和  $I_{Al}$  分别代表 Si 和 Al 发射谱线的归一化强度; 系数 1.14 和 0.89 分别是  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  中 O 元素与其他元素的原子质量比(即  $2O/Si$  和  $3O/2Al$ )。

最后, 结合式(6)和式(7), 有机氧  $(C_O)_o$  的计算公式可表述为

$$\begin{aligned} (C_O)_o &= (C_O)_t + (C_O)_i = (C_O)_t - (1.14C_{Si} + 0.89C_{Al}) \\ &= 54.78 \times [(I_{O1}/I_N)' + 2.96 \times (I_{O2}/I_N)' + 1.19 \times (I_{O3}/I_N)'] - 204.29 - [1.14 \times (3\ 926.69I_{Si} + 0.40) + 0.89 \times (4\ 265.33I_{Al} - 0.72)] \end{aligned} \quad (8)$$

## 2 定量分析实验装置

基于 LIBS 的煤质氧含量分析装置如图 1 所示。其中, 函数信号发生器(美国安捷伦, Agilent 33120A)将产生的一定频率的 TTL 方波信号用来触发光谱仪(荷兰 Avantes 公司, AvaSpec-2048FT, 分辨率 0.01 nm), 光谱仪将每个方波的上沿沿都作为该次测量的计时起点, 并回应一个同频率的、脉宽为 10  $\mu$ s 的 TTL 脉冲信号来触发激光器; Nd:YAG 激光器(自制, 脉宽 6 ns, 最大脉冲能量 500 mJ)的出射激光经过直径为 30 mm 的镀铝反射镜反射后其方向由水平改为竖直, 再经过直径为 50 mm、焦距为 100 mm 的凸透镜聚焦后(焦距直径约为 900  $\mu$ m)入射到样品表面, 在聚焦部位形成等离子体。该等离子体的部分辐射光被距其 240 mm 的、与水平方向呈 45° 的微型聚焦系统汇聚至一根长为 2 m 的全硅光纤内并经其传至光谱仪中。光谱仪对其进行分光并投射到阵列 CCD 上。CCD 按预设的延迟时间及积分时间(即曝光门宽)对光谱进行探测, 所测光谱数据可通过 USB 线传至微机中进行处理。其中, 在激光出射光路中的反射镜和聚焦透镜间也放置了分光镜和焦耳计来对激光脉冲能量进行监控。盛装样品的、内径为 60 mm 的铝制样品池置于由步进电机驱动的转台上。其接线方式为: 光谱仪 DB15 接口的 4 和 10 脚(信号地)与信号发生器的 TTL 信号输出端相连, 而 2 和 10 脚(信号地)则与激光器电源的“Trigger In”端口相连;

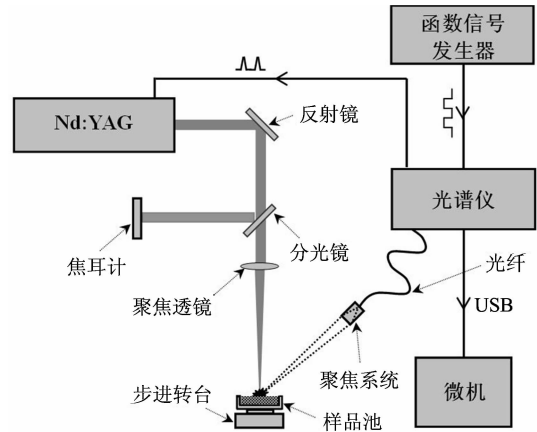


Fig. 1 The device for determination of the oxygen content in coal using LIBS under air environment

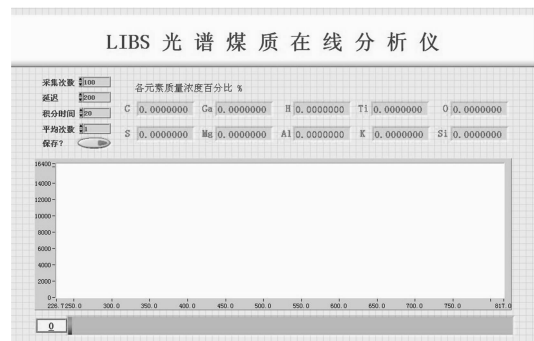


Fig. 2 Interface of program for determination of the oxygen content in coal using LIBS

光谱仪则通过 USB 线与计算机相连并受特定程序控制,其程序控制程序界面如图 2 所示。

### 3 实验结果与讨论

为了验证上述测量方法和测量装置的有效性,在上述实验装置基础上,我们对六组煤样(1#—6#,经第三方 CMC 资格检测机构测试)中的有机氧进行了定量分析,每组样品测 5 次,每次都用 300 个连续激光脉冲进行作用。图 3 为煤中有机氧含量的标准值(空心圆)与实测值(实心圆)间的对比,由图可见,利用本文所述方法完全能使 1#, 2#—4#, 5#, 6# 的煤样得到区分。但是,其中 2#—4# 煤样所测有机氧含量则严重重叠,无法得到区分。因此,可认为利用本方法对煤中有机氧含量测量的精度为 1.15%~1.37%。

### 4 结论

综上所述,我们针对在空气环境下对煤中有机氧的定量分析问题,提出了一种新的数据处理方法,该方法需要对煤中全氧含量和无机氧含量进行定标和计算。对于煤中全氧含量来说,这里采用了内标法、温度校正、多线法等来增强定量分析结果的可靠性;而煤中无机氧含量则近似等于煤中

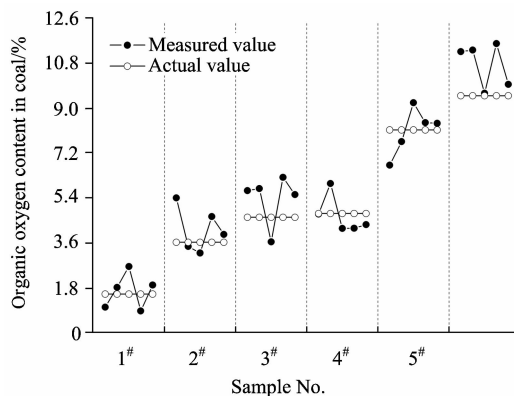


Fig. 3 A comparison between the measured organic oxygen contents and the actual organic oxygen contents through six certified anthracite coal samples. Each sample has been analyzed by 300 successive laser shots for five times

$\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中氧元素含量之和。需要注意的是,这种近似仅适合于对一般煤种的测量,而对于一些特殊煤种,则要根据其化学性质做出相应的改变。从本实验测量结果中可知,利用本文所述数据处理方法对煤中有机氧进行定量分析的精度为 1.15%~1.37%。

### References

- [1] Hannan M A, Oluwole A F, Kehinde L O, et al. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2003, 256(1): 61.
- [2] Brown R M, Fry Jr R C. Anal. Chem., 1981, 3: 532.
- [3] Tran M, Sun S, Smith B W, et al. J. Anal. At. Spectrom., 2001, 16: 628.
- [4] Itoh Sh, Shinoda M, Kitagawa K, et al. Microchim. J., 2001, 70: 143.
- [5] Ferioli F, Puzinauskas P V, Buckley S G. Appl. Spectrosc., 2003, 57(9): 1183.
- [6] Moreno C L, Palanco S, Laserna J J, et al. J. Anal. At. Spectrom., 2006, 21: 55.
- [7] Hahn D W, Carranza J E, Arsenault G R, et al. Rev. Sci. Instrum., 2001, 72: 3706.
- [8] Aragon C, Aguilera J A, Campos J. Appl. Spectrosc., 1993, 47: 606.
- [9] Sabsabi M, Cielo P. Appl. Spectrosc., 1995, 49: 499.
- [10] Adrain R S, Watson J. J. Phys. D: Appl. Phys., 1984, 17: 1915.
- [11] Zhang Lei, Dong Lei, Dou Haipeng, et al. Appl. Spectrosc., 2008, 62(4): 458.
- [12] Yin Wangbao, Zhang Lei, Dong Lei, et al. Appl. Spectrosc., 2009, 63(8): 865.

## Research on Accurate Measurement of Oxygen Content in Coal Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Air Environment

YIN Wang-bao, ZHANG Lei\*, WANG Le, DONG Lei, MA Wei-guang, JIA Suo-tang

College of Physics and Electronics Engineering, Shanxi University, State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Taiyuan 030006, China

**Abstract** A technique about accurate measurement of oxygen content in coal in air environment using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is introduced in the present paper. Coal samples were excited by the laser, and plasma spectra were obtained. Combining internal standard method, temperature correction method and multi-line methods, the oxygen content of coal samples was precisely measured. The measurement precision is not less than 1.37% for oxygen content in coal analysis, so is satisfied for the requirement of coal-fired power plants in coal analysis. This method can be used in surveying, environmental protection, medicine, materials, archaeological and food safety, biochemical and metallurgy application.

**Keywords** LIBS; Coal analysis; Oxygen content in coal

\* Corresponding author

(Received Oct. 19, 2010; accepted Apr. 11, 2011)

## 《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行人,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,2012 年仍为月刊,每期 288 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

### 栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。
5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

### 稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 300 字为宜,英文摘要以 2000 字符(相当于 300 个英文单词)为宜;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。
3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊在 2007 年 7 月 1 日以后,不再接收以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,只收网上在线投稿。严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。
4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字(电子文档中除实物图外,曲线图尽可能用 Excel,Visio 或 Origin 等软件制作,另请备一份合格的图附在文章的后边)。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以 15~20 条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。
8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

### 稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊 1 册,本人文章 1 份当期封面及 6 份抽页。
4. 遵照“中华人民共和国著作权法”,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给光谱学与光谱分析期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。
5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号,《光谱学与光谱分析》期刊社(收)  
电话:010-62182998 或 62181070 传真:010-62181070  
e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com