

LIBS在线检测技术的发展及应用

方立强

国能准能集团有限责任公司 内蒙古 准格尔 010300

摘要: 随着中国经济的发展,对新科技、新技术的研发投入力度加大,许多智能化检测技术逐渐在中国得到了广泛的应用,同时智能化水平的提高对智能化检测技术的要求不断提高,LIBS技术作为一种可以实现远距离快速检测的技术,受到了大家的青睐。本文阐述了LIBS技术的概念、原理,以及LIBS技术在煤质快速分析、环境保护以及金属冶炼等方面的应用及其发展情况,并对未来LIBS技术的发展提出了展望。

关键词: 智能化;检测技术;LIBS技术

LIBS技术概述

激光诱导击穿光谱技术(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)也被称为激光诱导等离子体光谱技术,该技术是通过利用聚焦透镜将高能脉冲激光束聚焦在样品表面,使样品表面发生烧蚀产生激光诱导等离子体,利用光谱仪对等离子体中处于激发态的离子和原子发射光谱进行化学分析,以此得出其化学成分含量的方法。LIBS技术是原子发射光谱技术的一种,起源于上世纪60年代,伴随着激光技术的兴起而受到关注,但是由于激光技术以及能谱分析的落后,导致LIBS进展缓慢,到了20世纪80年代,伴随着高功率激光器的出现,激光技术以及能谱分析技术得到了质的提高,LIBS技术重新被关注,LIBS技术得到了进一步的发展。直至20世纪90年代,LIBS技术才首次引入我国^[1],一经引入便受到了大量学者专家的关注。

目前常用的LIBS技术检测仪器分为手持式与实验室用两种,因LIBS技术相较于传统化学分析方法,省略了取样制备样品环节,可以实现无接触式取样,并且LIBS技术分析速度快和具备多元素分析能力,被广泛应用于环境治理中土壤污染物监测以及水质中重金属分析,煤炭行业煤质快速分析,冶金过程成分把控,粉煤灰提取

氧化铝过程中原料成分把控等方面,本文作者将从以上几个方面对LIBS技术的发展及应用现状进行展开介绍,并对LIBS技术的未来发展进行展望分析。

1 LIBS技术在煤质快速检验中的应用

煤炭是我国的主体能源,随着煤化工技术的兴起以及煤炭保供形势的日益严峻,煤炭需求量得到进一步提高。同时双碳目标的提出对煤质特性的要求也越来越严格,我们现有的煤质分析主要依赖于煤炭分析实验室分析化验,一方面煤炭分析实验室分析化验周期长,一般快速检测为8小时,常规检测则需要长达20小时以上,另一方面煤质分析依赖于化验人员的技术水平,各煤炭分析实验室得出的结果存在差异,因此煤质快速分析提上研究日程。通过对市场上现有的几种煤质快速分析方法进行对比,发现存在对环境要求高、测量灵敏度低、不确定性大、设备造价昂贵等缺点。而燃煤电厂煤质快速分析LIBS技术则因测量准确、速度快的优势,并且可以根据反馈结果进行实时调整控制,Romero等^[2]认为LIBS技术是燃煤电厂中煤炭特性检测的理想选择。针对煤炭及矿石所含中钠、钙等元素含量的测定,Body等人运用LIBS技术进行了检测,发现与实际测试出的结果相差较小,在误差允许范围之内。针对煤中富含的碳、氢、硅以及灰分中富含的金属元素含量测定,Redoglio^[3]等人运用LIBS技术进行了检测,结果表明C、H的含量以及某些无机成分(Al、Ca、Fe、Si)的含量都可以得到很好的评估,实现了煤中碳、氢等化学元素的分析测定。

2 LIBS技术在环境治理中的应用

在环境治理领域,LIBS技术有着广阔的应用空间。随着城市化进程的加快,工业废水的排放增多,重金属元素在水质以及土壤中富集,严重影响着人的身体健康。一方面,重金属元素在水质中富集,导致水产品以及饮用水中重金属超标,另一方面,重金属元素在土壤

作者简介: 方立强(1991—),男,内蒙古鄂尔多斯人,硕士研究生,材料工程专业,2020年毕业于内蒙古工业大学,主要从事粉煤灰资源化利用工作。

通讯地址: 内蒙古鄂尔多斯市准格尔旗薛家湾镇准能集团公司循环经济产业孵化基地

邮编: 010300

联系电话: 15894980086

身份证号: 152725199104033116

邮箱: 20062742@ceic.com

中富集,会导致土壤肥力下降,粮食产出降低,并且重金属元素通过粮食进入到我们的餐桌,严重威胁到我们的身体健康。

方丽等人^[4]通过应用激光诱导击穿光谱结合标准加入法,精准测定了污泥中金属铅元素的含量。罗微等人^[5]同样对土壤中金属铅元素为研究对象,以LIBS技术为检测手段,将理论分析与数学建模相结合,建立了多种基于单变量定标曲线法的土壤铅元素检测方法,利用定标模型预测土壤中铅元素含量,结果表明,预测结果与实际相比误差较小,可以实现高效、可靠检测。

3 LIBS 技术在冶金过程中的应用

在合金熔炼过程中,精准控制合金成分是保证产品质量的关键所在,随着双碳目标的提出以及智能化水平的发展,在线检测技术也开始应用在冶金行业。刘海东等人通过利用LIBS技术对炼钢过程中元素进行了分析,经过试验,LIBS技术对于炼钢过程中碳元素的检测已经接近工业的实际精度需求,LIBS技术的精度经过自由定标模型的修正已经达到了稳定,LIBS技术将会是冶金工业行业极具发展潜力的分析技术之一。于凤萍等人^[6]采用多元素多谱线的修正方法,通过DP-LIBS结合反向传播神经网络(BP-ANN),建立多变量GA-BP-ANN定标法。研究表明,多变量GABP-ANN定标法能够定量分析合金钢中的C元素,并且可以减小基体效应的影响,提高目标元素定量分析的精确性,于凤萍等人的实验进一步验证了LIBS技术检测合金钢中C元素含量的可行性。

在轻质合金的熔炼过程中,LIBS技术也得到的广泛的应用,李明亮等人^[7]为了提高铝合金定量分析的精度,采用LIBS技术对铝合金中的铜元素进行定量分析,研究表明,通过数据预处理及参数寻优后,采用LIBS与标准化PLSR法相结合可以有效提高元素检测精度,为工业铝合金多元素定量分析提供了一种参考方法。

4 LIBS 技术在粉煤灰提取氧化铝中的应用

粉煤灰作为存有量最大的大宗固废,对其处置一直以来是一个难题,国家能源准能集团自2004年起开始着手研究粉煤灰提取氧化铝项目,该项目利用盐酸对粉煤灰进行溶出,利用硅不溶于盐酸的原理除去富含50%的SiO₂,利用碱浸出-树脂法镓提取工艺技术完成了粉煤灰中镓元素的提取,利用吸附耦合膜分离提锂工艺技术完成了粉煤灰中锂元素的提取,其中镓、锂均为战略金属元素,从粉煤灰中提取镓、锂意义重大。

准能集团粉煤灰提取氧化铝项目借鉴采用了湿法冶金、化工等行业的多种工艺技术及设备,在溶出过程中形成了高氯离子、高酸度的工况条件,这也使得酸法氧

化铝制备过程中需要采集的样品多、检测数据量大。而目前现场主要依靠采取人工采样,实验室化验分析的方式,存在工作量较大、人工成本较高、检测效率低、检测分析滞后,无法及时反映生产现场情况等问题,不符合对检测结果快、准的要求,更不符合当下智能制造的战略需求。因此,亟需开发粉煤灰酸法提取氧化铝在线检测关键技术研发。

LIBS技术对于固体以及溶液成分分析有着得天独厚的优势,目前国家能源准能集团已经开始着手研究LIBS技术在项目中的应用,相信在不久的将来,国家能源准能集团一定可以依托LIBS技术研发出一套适用于粉煤灰成分、氯化铝料浆成分的激光成分分析技术。

5 未来与展望

(一)技术的飞速发展,智能化不断提高,我国对LIBS技术等新技术的研发投入不断提升,科技部和基金委支持了多个LIBS仪器研制项目,LIBS技术在国内已经得到了飞速的发展,目前我国已经成为了亚洲LIBS的研究中心,随着LIBS技术的应用与普及将会为打造中国制造2025发挥作用。

(二)虽然LIBS技术得到了广泛的应用,但是由于LIBS测试不需要样品制备,同样导致了测量不确定度相对较大,测量误差较大,未来如何实现LIBS技术精确、稳定测量以及通过与其他智能化技术相结合,实现LIBS技术稳定输出将会是未来的发展方向。

(三)应用LIBS技术将有助于实现国家能源准能集团粉煤灰提取氧化铝项目粉煤灰在线检测,助力于我国解决处置大宗固废粉煤灰,实现镓、锂、铝稳定供应的难题。

参考文献

- [1]陆同兴,崔执凤,赵献章.激光等离子体镁光谱线Stark展宽的测量与计算[J].中国激光,1994,21(02):114-20.
- [2]Romero C E,Robert D S. LIBS analysis for coal. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [M].Berlin,Heidelberg:Springer,2014:511-529.
- [3]Redoglio D,Golinelli E,Musazzi S,et al.A large depth of field LIBS measuring system for elemental analysis of moving samples of raw coal [J].Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy,2016,116(2):46-50.
- [4]方丽,赵南京,孟德硕等.激光诱导击穿光谱结合标准加入法定量分析未知样品中铅含量[J].光谱学与光谱分析,2015,35(01):208-211.
- [5]罗微,田彭,董文韬等.LIBS结合单变量定标法对土壤中铅元素含量检测[J].光谱学与光谱分析,2021,41(3):886-891.

[6]于凤萍,林京君,林晓梅等.双脉冲激光诱导光谱结合多变量 GA-BP-ANN 检测合金钢中C元素[J].光谱学与光谱分析,2022,42(1):197-202.

[7]李明亮,戴宇佳,秦爽等.LIBS 分析模型对铝合金定量分析精度的影响[J].光谱学与光谱分析,2022,42(2):587-591.