

基于激光诱导击穿光谱技术的碱金属 Na 定量检测

沈思勘^{1,2}, 李 驰^{1,2}, 周王峰^{1,2}, 王珍珍^{1,2}, 严俊杰^{1,2}, 侯宗余^{3,4,5,6}, 王 哲^{3,4,5,6}, 出口祥啓^{1,7}

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049; 2. 西安交通大学 动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049; 3. 清华大学 新型电力系统运行与控制全国重点实验室, 北京 100084; 4. 清华大学 碳中和研究院, 北京 100084; 5. 清华大学 能源与动力工程系, 北京 100084;
6. 清华大学 山西清洁能源研究院, 山西 太原 030032; 7. 德岛大学 大学院社会产业理工学研究部, 日本 德岛 770-8506)

摘要:低品质煤等高碱燃料在热利用过程中释放的碱金属化合物会影响热力设备的正常运行, 因此, 低品质煤中碱金属质量分数的快速在线检测对控制燃烧过程中碱金属释放具有重要意义。以碱金属 Na 元素为检测对象, 采用不同比例的石墨与氯化钠粉末的混合样品为试验样品, 研究了激光诱导击穿光谱(LIBS)技术测量样品中 Na 元素的影响因素。对比了 2 种信号强度的计算方式对信号稳定性的影响, 分析了试验参数对信号强度和信噪比的影响规律, 并建立了 Na 元素的定量计算模型。研究表明: Na 元素的特征谱线 Na I 588.995 nm 和 Na I 589.592 nm 适合作为主要分析谱线, 采用 Na 元素双线特征谱线的面积强度作为信号强度, 可以有效地提高信号稳定性。当激光能量为 60 mJ、延迟时间为 1 000 ns 时, 光谱信号强度的相对标准偏差较低且信噪比高。以光谱信号强度为输入量, 样品中 Na 元素的添加量为输出量, 采用传统定标法、偏最小二乘法(PLS)及支持向量机(SVR)建立定量计算模型, 并对比分析各模型的精度。结果表明: 在样本数量少而输入量多的情况下, PLS 模型会出现过拟合现象。SVR 模型的拟合精度为 0.978 3, 训练集的根均方百分比误差为 13.42%, 测试集的根均方百分比误差为 13.51%; 相比传统的定标模型, 在样本数量较少的情况下, SVR 模型精度最高, 可以更好地校正基体效应带来的影响, 提高低品质煤中碱金属定量检测的精度。

关键词:激光诱导击穿光谱;低品质煤;碱金属;定量分析;多元校正模型

中图分类号:O433.4; TQ533 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9993(2025)04-2262-09

Quantitative detection of alkali metal Na based on laser-induced breakdown spectroscopy technology

SHEN Sijie^{1,2}, LI Chi^{1,2}, ZHOU Wangzheng^{1,2}, WANG Zhenzhen^{1,2}, YAN Junjie^{1,2}, HOU Zongyu^{3,4,5,6},
WANG Zhe^{3,4,5,6}, DEGUCHI Yoshihiro^{1,7}

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. State Key Laboratory of Power System Operation and Control, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. Institute for Carbon Neutrality, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 5. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 6. Shanxi Research Institute for Clean Energy, Tsinghua University, Taiyuan 030032; 7. Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University, Tokushima 770-8506, Japan)

Abstract: The alkali metal compounds released from high alkali fuels such as low-quality coal during thermal utilization

收稿日期: 2024-02-01 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 陈思成 DOI: [10.13225/j.cnki.jecs.2024.0127](https://doi.org/10.13225/j.cnki.jecs.2024.0127)

基金项目: 新型电力系统运行与控制全国重点实验室基金资助项目 (SKLD23KZ11)

作者简介: 沈思勘 (1997—), 男, 河南焦作人, 硕士研究生。E-mail: shensijie97@163.com

通讯作者: 王珍珍 (1987—), 女, 陕西渭南人, 副教授, 博士。E-mail: zhenzhen-wang@xjtu.edu.cn

引用格式: 沈思勘, 李驰, 周王峰, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的碱金属 Na 定量检测[J]. 煤炭学报, 2025, 50(4): 2262–2270.

SHEN Sijie, LI Chi, ZHOU Wangzheng, et al. Quantitative detection of alkali metal Na based on laser-induced breakdown spectroscopy technology[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(4): 2262–2270.



移动阅读

can affect the normal operation of thermal equipment. Therefore, rapid online detection of alkali metal content in low-quality coal is of great significance for controlling alkali metal release during combustion. The alkali metal Na element is used as the detection object, and the mixed samples of graphite and sodium chloride powder with different ratios are used as experimental samples. The influencing factors of measuring Na element in samples using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology are studied. The impact of two signal strength calculation methods on signal stability is compared. The influence of experimental parameters on signal strength and signal-to-noise ratio is analyzed. The quantitative calculation models for Na element have been established. Research has shown that the characteristic spectral lines of Na element, Na I 588.995 nm and Na I 589.592 nm, are suitable as the main analytical spectral lines. Using the area intensity of the dual line characteristic spectral lines of Na element as the signal intensity can effectively improve signal stability. When the laser energy is 60 mJ and the delay time is 1 000 ns, the relative standard deviation of spectral signal intensity is low and the signal-to-noise ratio is high. The quantitative calculation models are established using traditional calibration method, partial least squares (PLS) method, and support vector machine (SVR) with spectral signal intensity as the input and Na element addition in the sample as the output. The accuracy of each model is compared and analyzed. The results indicate that the PLS model may exhibit overfitting when the sample size is small and the input quantity is large. The fitting accuracy of the SVR model is 0.978 3, the root mean square percentage error of the training set is 13.42%, and the root mean square percentage error of the test set is 13.51%. Compared with traditional calibration model, when the sample size is small, the SVR model can better correct the influence of matrix effects and improve the accuracy of alkali metal quantitative detection in low-quality coal.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy; low-quality coal; alkali metals; quantitative analysis; multivariate calibration model

0 引言

高碱燃料在燃烧、气化和热解等热利用过程中会释放出碱金属化合物,会对热利用过程产生负面影响,严重时甚至会影响热力设备的正常运行和安全性,缩短设备的维护周期^[1-2]。例如,富含碱金属的低品质煤和生物质在高温燃烧环境中(如1 000 K以上)会释放大量的Na、K等碱金属,并在锅炉尾部受热面冷却过程中冷凝、沉积,造成严重的沾污和腐蚀问题^[3-4]。因此,低品质煤等高碱燃料中碱金属的快速在线检测对燃烧过程控制、碱金属释放监测和煤的清洁燃烧等具有重要意义。

目前,针对低品质煤等高碱燃料中碱金属的检测主要采用传统的离线测量方法,如电感耦合等离子体光谱(ICP)、能谱分析(EDS)和工业灰分分析等^[5-10]。然而,这些方法通常需要进行复杂的样品预处理,测试周期长,无法满足实时在线控制和优化的需求。与传统的检测技术相比,激光诱导击穿光谱(LIBS)技术无需复杂的样品预处理,能够实现多元素的同时分析,提供实时的检测结果^[11-13]。此外,LIBS技术还具有原位微损和远程测量的优点,使其在高温、恶劣环境下应用成为可能。特别是随着光纤传感技术的不断发展,LIBS技术在快速元素分析方面的应用越来越广泛。

目前,已有许多学者对LIBS技术在煤质分析中的应用进行了研究。LI等^[14]详细讨论并优化了LIBS煤质分析试验的各项参数,采用单变量分析法分析了Ca和Mg元素质量分数,通过优化试验条件确保测量结果的准确性和可靠性。姚顺春等^[15]通过制备石墨和SiO₂混合粉末样品,以Si元素为内标元素,采用内标法对C元素质量分数进行了标定,通过该方法提高了测量的准确性,为后续定量检测研究提供参考。尹王保等^[16]利用光谱归一化、筛选处理等方法对煤粉中的C、Si、H、Mg、Fe、Ti、Na等元素进行了分析,并采用传统定标法对C元素质量分数进行定量计算,该研究不仅拓展了LIBS技术的应用范围,还为煤质分析提供了更为精确和全面的数据支持。钟厦等^[17-18]则采用化学方法制取一定碱金属元素质量分数的煤样本,采用LIBS技术对煤样本中的碱金属Na、K元素质量分数进行定标与预测,通过传统定标法确定LIBS技术可作为在线测量煤中碱金属元素质量分数的一种手段。此外,也有学者利用LIBS等光学诊断技术对煤及生物质颗粒燃烧过程中的碱金属释放规律进行了研究^[19-22],不仅揭示了碱金属释放的动态过程,还为控制燃烧过程、减少环境污染提供了重要的理论依据,为利用LIBS技术实现低品质煤等高碱燃料中碱金属的快速在线检测提供了有益参考。LIBS定量分析方面,也有学者利用多元校正法建立了

LIBS 检测飞灰未燃碳的定量计算模型^[23-24], 这些研究说明了多元校正模型在优化 LIBS 定量计算方面有很大的应用前景。但是, 目前的研究中少有提及采用多元校正模型优化低品质煤中碱金属的定量计算, 低品质煤等高碱燃料中含有多种元素, 采用多元校正模型可以很好地降低基体效应带来的影响, 建立更高精度的碱金属定量计算模型。

笔者通过不同比例的石墨与氯化钠粉末配置混合样品, 获得具有不同 Na 元素质量分数的试验样品, 利用 LIBS 技术对样品进行测量分析, 对 Na 元素质量分数进行定标与预测, 通过对比不同的定标方法, 分析影响定量计算的因素, 并采用多元校正模型优化定量计算。

1 试验系统

1.1 试验装置

LIBS 试验系统如图 1 所示。试验采用的脉冲激光器为 Quantel 公司生产的 Q-smart-850 型 Nd : YAG 激光器, 输出波长为 1 064 nm, 脉冲频率为 10 Hz, 脉冲宽度为 6 ns。光谱仪为 SOL Instruments 公司生产的 NP-250-2 型光谱仪, 光谱仪设置中心波长为 590 nm, 检测的光谱波长范围分别为 545~622 nm, 分辨率为 0.076 nm/pixel。相机为 Andor 生产的 iStar DH334T-18U-03 型 ICCD(Intensified Charge Coupled Device) 相机。为保证脉冲激光器和 ICCD 有序工作, 采用型号为 Model DG645 的数字脉冲发生器进行时序控制。试验过程中, 激光由激光器射出, 经平面镜和透镜等光学镜片聚焦于试验样品, 样品被烧蚀并产生等离子体, 随后等离子体光经滤波片和光纤传入光谱仪和 ICCD 相机中并生成光谱数据, 最终由计算机

采集光谱数据进行后续分析。试验采用的粉末样品放置于自制的样品槽中, 每个试验条件下测量 30 次, 取 30 次的平均值为该试验条件下的试验数据。每次测量过后抹平样品表面, 并使聚焦透镜与样品表面的相对位置保持不变, 减小粉末样品表面状态对测量结果的影响。

1.2 试验样品

以碱金属 Na 为检测对象。低品质煤中碱金属 Na 主要以 NaCl 和 Na₂SO₄ 等晶体或水合离子形式存在, 在对准东煤的检测中发现 Cl 元素可认为均匀分布在准东煤中^[7]。同时, 在采用 LIBS 技术检测低品质煤中碱金属 Na 元素时, 煤中的氧、氯、硫等元素的谱线对 Na 元素的谱线没有干扰, 不同阴离子种类对 LIBS 测量的影响较小^[25]。由于低品质煤中碱金属的实际赋存形式较为复杂, 制取不同碱金属 Na 质量分数的煤粉样品较为困难, 所以采用混合石墨与 NaCl 粉末的方法制备试验样品。石墨与 NaCl 粉末样品均采用化学级纯的标准样品, NaCl 粉末来自于上海玻尔化学试剂有限公司, 石墨粉末来自于天津登科化学试剂有限公司。石墨粉末的灼烧残渣为 0.24%, 主要元素为 Fe 和 Ca 等。将 NaCl 粉末与石墨粉末掺混制成不同 Na 质量分数的试验样品, 为提高掺混的均匀性, 采用电动搅拌机对掺混的样品进行搅拌, 配置均匀的定标样品。氯化钠和石墨的掺混比例以及配置的试验样品中 Na 元素添加量(即元素质量分数)见表 1。配置过程中, 样品均使用分析天平量取, 误差控制在 0.002 g 以内。

表 1 试验所用样品 Na 元素添加量

Table 1 Amount of Na element added to samples used in experiment

样品	石墨质量/g	NaCl质量/g	Na元素添加量/(mg · g ⁻¹)
1	10	0	0
2	10	0.05	1.96
3	10	0.07	2.73
4	10	0.10	3.89
5	10	0.12	4.66
6	10	0.15	5.81
7	10	0.17	6.57
8	10	0.20	7.70
9	10	0.25	9.59
10	10	0.30	11.45
11	10	0.35	13.29
12	10	0.40	15.12

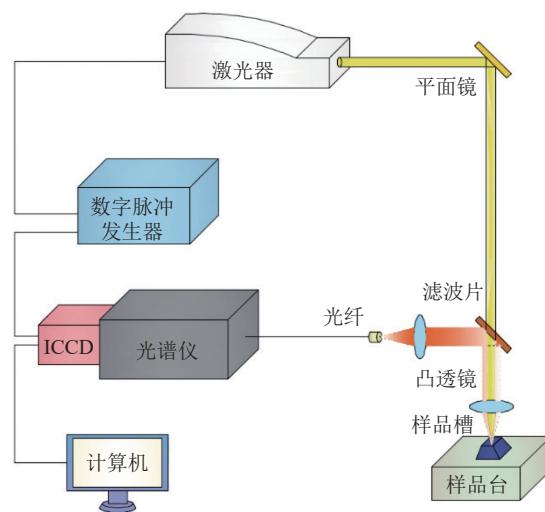


图 1 试验系统

Fig.1 Schematic of experimental system

2 试验结果与分析

在准东煤等低品质煤中, Na 元素质量分数一般在 0.75% 左右^[20], 首先选取与此 Na 元素质量分数相近的 8 号样品为测量对象, 通过改变试验参数研究谱线强度随试验参数的变化规律, 并为定量计算确定合适的试验条件。随后, 以 12 种不同 Na 元素质量分数的试验样品为测量对象, 建立不同的定量计算模型, 对比分析不同模型的精度。

2.1 Na 特征谱线的选取

对 8 号样品中的谱线信息进行研究。当激光能量为 40 mJ, 延迟时间为 500 ns 时, 8 号样品的光谱图如图 2 所示, 可以在图中识别出 Ca、Na 和 Fe 元素的谱线, 对比美国 NIST(National Institute of Standards and Technology) 原子光谱数据库可以得到各元素的特征波长与上下能级, 谱线信息见表 2。图 2 中可以看到 Na 元素的 3 条特征谱线, Na I 568.820 nm、Na I

588.995 nm 和 Na I 589.592 nm 谱线, 由于 Na I 568.820 nm 信号强度较低, 选取 Na I 588.995 nm 和 Na I 589.592 nm 双线作为主要分析谱线。

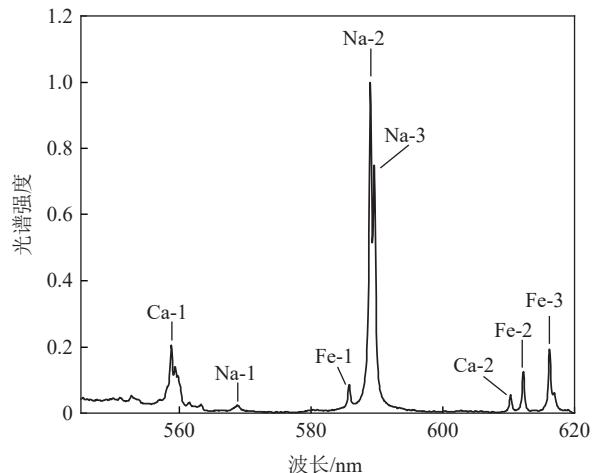


图 2 LIBS 光谱图

Fig.2 LIBS spectra

表 2 样品中元素的光谱信息

Table 2 Spectral information of elements in sample

元素	电离能级	波长/nm	上能级 E_i/cm^{-1}	下能级 E_k/cm^{-1}
Ca-1	Ca I	558.875	23 652.30	40 719.85
Na-1	Na I	568.820	16 973.37	34 548.73
Fe-1	Fe I	586.111	7 376.76	33 507.12
Na-2	Na I	588.995	0	16 973.37
Na-3	Na I	589.592	0	16 956.17
Ca-2	Ca I	610.272	15 157.90	31 539.50
Fe-2	Fe I	612.024	7 376.76	23 711.46
Fe-3	Fe I	616.354	17 726.99	33 946.93

2.2 试验参数对 Na 元素检测的影响

在 LIBS 测量中, 试验参数的选取会对测量结果产生影响。对 8 号样品在不同激光能量和延迟时间下的 LIBS 测量结果进行了研究, 激光能量分别为 40、50、60 mJ, ICCD 相机的延迟时间分别为 250、500、750、1 000、1 250、1 500、1 750、2 000 ns。在计算 LIBS 信号强度时, 不同的计算方式得到的信号强度稳定性存在差异。LIBS 信号强度的计算方式主要有谱线峰值强度(即谱线特征峰最高点的数值)、面积强度即(谱线特征峰的积分面积数值)2 种。为了选取更合适的信号强度计算方式, 对 2 种计算方式得到的信号强度相对标准偏差(R_{SD})进行比较, 计算式为

$$R_{SD} = \frac{1}{\bar{q}} \sqrt{\frac{1}{t-1} \sum_{i=1}^t (q_i - \bar{q})^2} \quad (1)$$

式中: t 为每种工况下的测量次数; q_i 为每次测量所得

的信号强度; \bar{q} 为每种工况下的平均信号强度。由于 2 条 Na 谱线相距较近, 对比了 2 条 Na 谱线峰值强度和 Na 双线特征谱线面积强度的 R_{SD} 随延迟时间和激光能量的变化情况, 结果如图 3 所示。从图中可以看出, 2 种计算方式得到的信号强度的 R_{SD} 随激光能量和延迟时间的变化在小范围内波动, 主要因为信号强度整体较高、信号波动较小。采用双线特征谱线面积强度的 R_{SD} 整体更低且更加稳定, 因此试验以 Na I 588.995 nm 和 Na I 589.592 nm 双线的特征谱线面积强度作为 Na 信号强度的计算依据。

为了进一步分析 Na 元素信号的影响因素和变化规律, 研究了 Na 信号强度和信噪比(SNR)随延迟时间和激光能量的变化规律。图 4 为 Na 信号强度随延迟时间和激光能量的变化规律。当延迟时间为 250~1 500 ns 时, 信号强度随延迟时间增加而降低。随着

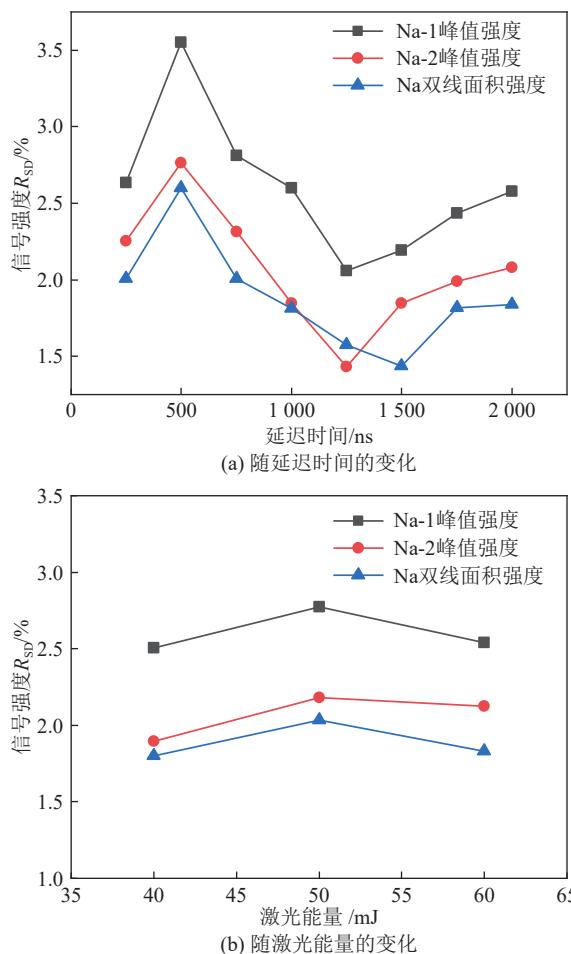


图3 Na谱线信号强度的 R_{SD} 随延迟时间和激光能量的变化
Fig.3 Variation of R_{SD} of Na spectral intensity with delay time and laser energy

延迟时间增加,等离子体逐渐扩张冷却,温度下降,因而信号强度下降;在延迟时间为1 500~2 000 ns,光谱强度产生波动,主要原因是在等离子体形成后期,随着等离子体扩大及冷却,等离子体不再处于光学薄状态,形成的等离子体不稳定,导致在采样时间内信号强度波动较大。当激光能量为40~60 mJ时,信号强度随激光能量升高而增大。随着激光能量的增加,粒子吸收的能量增加,粒子温度上升,所以信号强度整体升高。

光谱强度的信噪比即为特征谱线的信号强度与背景噪声的比值,试验中获取较高的信噪比能够得到更显著的光谱信号。选取Na双线的特征谱线面积强度作为信号强度,选取没有特征谱线且背景强度较低波段的面积强度作为噪声,将每个工况下的所有信号强度除以对应的噪声,最后求平均值即为该工况下的信噪比。Na元素光谱强度的信噪比随延迟时间和激光能量的变化趋势如图5所示。当激光能量为40、50 mJ时,随着延迟时间增加,信噪比在140上下波动,当激光能量为60 mJ时,随着延迟时间增加,信噪比先

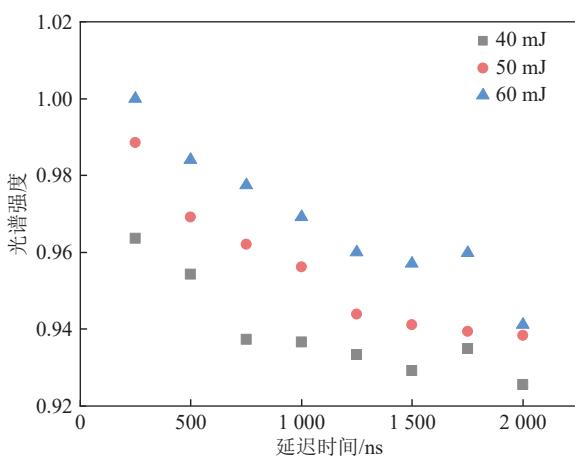


图4 Na信号强度随延迟时间和激光能量的变化
Fig.4 Variation of Na spectral intensity with delay time and laser energy

增大,随后在160上下波动,最后降低。主要原因为,当延迟时间为250 ns时,此时为等离子体形成初期,信号强度较弱,信噪比较低,3种激光能量下的信噪比基本相同。当延迟时间为500~1 750 ns时,3种激光能量下的信号强度、背景强度随着延迟时间的增加基本保持相同衰减速率,信噪比则基本不变,但是随着激光能量的提高,样品吸收更多的激光能量,信号强度整体升高。当激光能量为40、50 mJ时,随着激光能量的提高,信号强度整体的增加值较小,在激光能量和延迟时间共同作用下,信噪比产生波动,在延迟时间为500、1 000 ns时,信号强度增加值小于背景强度增加值,从而导致信噪比减小。当激光能量为60 mJ时,随着激光能量进一步提高,信号强度的增加值完全大于背景强度增加值,所以激光能量为60 mJ时的信噪比比其他激光能量条件下更高。当延迟时间为1 750~2 000 ns,激光能量为60 mJ时,虽然高能量下信号强度较高,但是随着延迟时间的增加,信号强度衰减速度开始大于背景强度的衰减速度,相比其他激光能量条件,信噪比开始降低。从图5中可以看出,当激光能量为60 mJ时,信噪比比其他激光能量条件下更高,延迟时间为1 750 ns时,信噪比最高,但是考虑到在延迟时间为1 500~2 000 ns的工况下等离子体不稳定,后续定量计算选取延迟时间1 500 ns之前的工况。结合图3的Na双线特征谱线峰面积强度的 R_{SD} 变化情况,当激光能量为60 mJ、延迟时间为1 000 ns时,光谱信号强度 R_{SD} 较低且信噪比高。因此,采用60 mJ的激光能量和1 000 ns的延迟时间作为后续定量计算的试验条件。

2.3 碱金属定量分析

为了定量计算试验样品中Na元素质量分数,分别采用传统定标法、偏最小二乘法(PLS)及支持向量

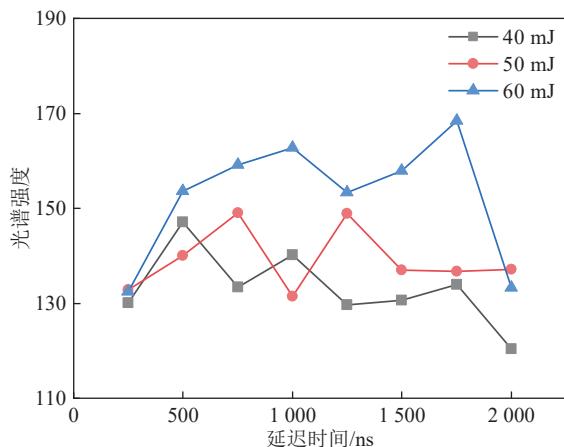


图 5 Na 元素光谱强度的信噪比随延迟时间和激光能量的变化

Fig.5 Variation of SNR of Na spectral intensity with delay time and laser energy

机回归 (SVR) 建立定量计算模型, 并对比分析各模型的精度。试验共配置了 12 种 Na 元素质量分数不同的混合样品, 其中 1 号样品为纯石墨样品, 将 1 号样品中的光谱信号作为背景信号, 所有样品中检测到的 Na 信号强度减去该样品中的信号强度, 计算 Na 元素质量分数变化的相对信号强度, 建立 Na 元素添加量与相对信号强度的定量计算模型。将 4、7、10 号样品划分为定量计算模型的测试集, 2、3、5、6、8、9、11、12 号样品划分为训练集。

2.3.1 模型评价指标

定量计算模型的评价指标分别为拟合精度 (R^2)、根均方百分比误差 (RMSP)。 R^2 和训练集的根均方百分比误差 (RMSPC) 用于评估模型拟合能力, 测试集的根均方百分比误差 (RMSPP) 用于评估模型预测能力。 R^2 越接近 1, RMSP 越接近 0, 这意味着模型的精度越高。 R^2 与 RMSP 的计算式为

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (\hat{u}_i - \bar{u}_i)^2}{\sum_{i=1}^m (\bar{u}_i - u_i)^2} \quad (2)$$

$$RMSP = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{(\hat{u}_i - u_i)^2}{u_i^2}} \quad (3)$$

式中: m 为样本数; u_i 、 \bar{u}_i 、 \hat{u}_i 分别为第 i 个样品中 Na 元素添加量的实际参考值、平均值及预测值, mg/g。

2.3.2 定量计算模型

首先采用传统定标法建立定量计算模型, 对于激光发射光谱的传统定标模型, 多采用 Scheibe-Lomakin 式^[17]进行标定

$$I = AC^B \quad (4)$$

式中: I 为光谱信号强度; C 为元素质量分数 %; A 为与试验条件有关的常数; B 为谱线自吸收系数, 在无自吸收时等于 1。由于试验样品中 Na 元素质量分数较低, 无明显的自吸收现象, 所以 B 取 1。对训练集样品的 Na 元素相对信号强度和 Na 元素添加量进行拟合, 结果为

$$I = 57.84C \quad (5)$$

将训练集和测试集样品的 Na 元素相对信号强度代入式 (5), 即可计算出预测的 Na 元素添加量, 将 Na 元素添加量的实际值与预测值对比, 最终传统定标模型的定量计算结果如图 6 所示。模型的 $R^2=0.9349$ 、RMSPC=41.68%、RMSPP=23.81%。由于试验样品中含有 Fe、Ca 等元素, 只考虑单个变量的一元回归方程无法得到较为准确的结果, 模型的训练结果较差。光谱信号中部分变量存在着相互依存的关系, 需要考虑多个元素对于光谱的影响, 以提高定量计算的精度。

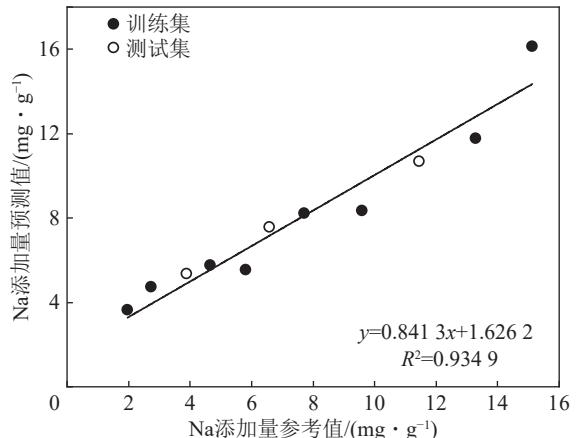


图 6 传统定标模型定量计算结果
Fig.6 Quantitative analysis of traditional calibration model

为了构建具有较高预测精度的定量计算模型, 采用多元校正模型进行定量计算, 分别采用 PLS 和 SVR 建立定量计算模型, 对比了 2 种不同多元校正模型的模型精度。PLS 集合了主成分分析法、线性回归分析方法和典型相关分析的特点, 可以同时实现利用数据回归建模、对数据进行简化处理, 以及自变量与因变量之间的相关性分析。对样品进行定量计算时, 将训练集样品中主要元素的面积强度作为偏最小二乘回归的输入值, Na 元素的添加量作为输出值, 建立回归方程式

$$C_{Na} = b + \sum_{i=1}^g a_i I_i \quad (6)$$

式中: C_{Na} 为 Na 元素的添加量, mg/g; I_i 为主要元素的

光谱信号强度; g 为拟合所用的谱线数; a_i 、 b 为拟合所得常数。根据训练集样品中主要元素的谱线数, g 取 7, 将训练集和测试集样品的 Na 元素相对信号强度代入式(6), 计算出预测的 Na 元素添加量, 将 Na 元素添加量的实际值与预测值对比, PLS 模型的定量计算结果如图 7 所示, 模型的 $R^2=0.947\ 6$ 、RMSPC=18.91%、RMSPP=28.28%。

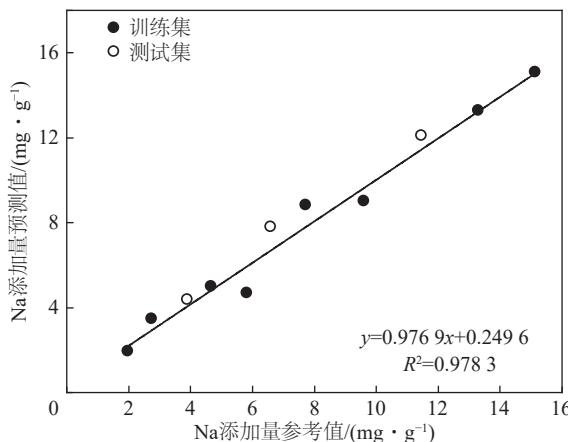


图 7 PLS 模型定量计算结果

Fig.7 Quantitative analysis of PLS model

SVR 的基本思想是将数据映射到高维特征空间中, 然后对数据进行线性回归处理^[26-28]。SVR 回归函数可通过引入拉格朗日乘子将其转化为对偶函数, 对偶函数和约束条件为

$$\begin{aligned} \min_{\omega} \quad & \frac{1}{2} |\omega|^2 + D \sum_{i=1}^n \xi_i + \xi_i^* \\ \text{s.t.} \quad & y_i - \omega \phi(x) - \theta \leq \varepsilon + \xi_i \\ & \omega \phi(x) + \theta - y_i \leq \varepsilon + \xi_i^* \\ & \xi_i, \xi_i^* \geq 0 \end{aligned} \quad (7)$$

式中: ω 为权重; D 为惩罚因子; ξ 为松弛因子; ε 为不敏感损失函数; θ 为阈值; y 为输出值; x 为输入值; n 为支持向量的数量。上述优化问题可以转换为最小化近似方程

$$f(x) = \sum_{i=1}^n (e_i - e_i^*) K(x_i, x) + \theta \quad (8)$$

式中: e_i 为拉格朗日乘子; $K(x_i, x)$ 为核函数。常用的核函数是径向基函数 (RBF) 为

$$K(x_i, x) = \exp(-h \|x - x_i\|^2) \quad (9)$$

式中: h 为核函数的常数。相关计算由 MATLAB R2020a 进行, SVR 由 LIBSVM 软件包实现^[29]。为了建立更加精确的定量计算模型, 需要考虑 SVR 结构参数的优化和输入量的选取^[23]。在核函数为 RBF 的

情况下, 采用网格搜索法对模型的结构参数 D 和 h 进行寻优, 对训练集样品建立定量计算模型。模型的输入量采用训练集样品中主要元素的面积强度, 在模型中加入显著性分析, 自动筛选出对输出值影响显著的输入量。最终模型的结构参数 $D=111.43$ 、 $h=0.014$, 将训练集和测试集样品的 Na 元素相对信号强度代入拟合结果, 计算出预测的 Na 元素添加量, 将 Na 元素添加量的实际值与预测值对比, SVR 模型的定量计算结果如图 8 所示, 模型的 $R^2=0.978\ 3$ 、RMSPC=13.42%、RMSPP=13.51%。

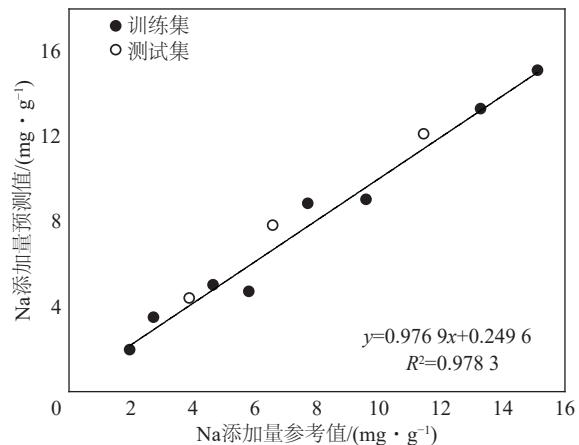


图 8 SVR 模型定量计算结果

Fig.8 Quantitative analysis of SVR model

从 3 种模型的计算结果可知, 3 种模型的定量计算结果均没有通过零点, 这主要是因为试验样品中除了目标元素 Na 还存在其他元素的干扰, 由于基体效应的影响导致定量计算结果均没有通过零点。从结果可以看出, 由于多元校正模型的输入量中加入了其他元素谱线的光谱强度, 相比传统定标模型, 多元校正模型显著降低了基体效应的影响。3 种模型的对比结果见表 3, 相比传统定标模型, 多元校正模型的 R^2 升高, RMSPC 降低, 模型的训练精度更高, 这表明在模型输入量中加入其他谱线信息可以修正基体效应的影响, 提高模型精度。在建立多元回归方程中, 还要考慮回归方程的显著性检测及方程中自变量的个数^[24]。在建立 PLS 模型时, 模型输入量选用了较多的谱线, 导致 PLS 模型出现过拟合现象, 模型的 RMSPP 较传统定标模型有所升高。相比 PLS 模型, SVR 模型在计算中加入了显著性检测, 在输入量中选取了对 Na 元素质量分数影响较高的谱线信息, 模型的 RMSPP 降低, 预测精度提高。在激光诱导等离子体产生的过程中, 样品成分会对等离子体的温度等产生影响, 所以等离子体的温度和样品中的元素质量浓度也存在一定关系^[30], 为了进一步提高模型的预测精度,

后续研究中可以在 SVR 模型中加入等离子体温度的修正。通过对比 3 种模型可知, 多元校正模型可以有效修正基体效应的影响, 通过对模型输入量进一步筛选和处理可以进一步提高模型的预测精度。

表 3 模型评价指标对比

Table 3 Comparison of model evaluation indicators

模型	R^2	RMSPC/%	RMSPP/%
传统定标	0.934 9	41.68	23.81
PLS	0.947 6	18.91	28.28
SVR	0.978 3	13.42	13.51

3 结 论

1) 采用 Na 双线特征谱线峰面积强度作为 Na 元素的信号强度, 降低了光谱信号的 R_{SD} 。分析了激光能量和延迟时间对光谱信号和信噪比的影响。当激光能量为 60 mJ、延迟时间为 1 000 ns 时, 光谱信号强度的 R_{SD} 较低且信噪比高, 可作为定量计算的试验工况。

2) 对比了传统定标模型、PLS 和 SVR 定量计算模型的精度, 在有限样本数量的条件下, 以多条谱线信息作为输入量的 SVR 多元校正模型可以很好地校正基体效应带来的影响, 模型的拟合精度 R^2 为 0.978 3, RMSPC 为 13.42%, RMSPP 为 13.51%, 模型的分析精度最好。

3) 本文研究可以应用于低品质煤等高碱燃料中碱金属的定量检测, 从而改善煤的燃烧条件, 实现煤的高效清洁燃烧。

参考文献(References):

- [1] JIANG S X, SHEN L H, NIU X, et al. Chemical looping co-combustion of sewage sludge and Zhundong coal with natural hematite as the oxygen carrier[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(3): 1720–1729.
- [2] 董明钢. 高钠煤对锅炉受热面结渣、沾污和腐蚀的影响及预防措施[J]. 热力发电, 2008, 37(9): 35–39.
DONG Minggang. Influence of high-sodium coal upon slagging, contamination, and CoRROSION on the heating surface of boilers[J]. Thermal Power Generation, 2008, 37(9): 35–39.
- [3] NIU Y Q, TAN H Z, HUI S E. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2016, 52: 1–61.
- [4] 史航, 李强, 蔡润夏, 等. 循环灰作为固体吸附剂脱除高温烟气中碱金属蒸汽研究[J]. 煤炭学报, 2016, 41(10): 2527–2532.
SHI Hang, LI Qiang, CAI Runxia, et al. Experimental study of adsorption of alkali in high temperature flue gas with bed material[J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(10): 2527–2532.
- [5] 王学斌, 魏博, 张利孟, 等. 温度和 SiO₂ 添加物对准东煤中碱金属的赋存形态及迁徙特性的影响[J]. 热力发电, 2014, 43(8): 84–88.
WANG Xuebin, WEI Bo, ZHANG Limeng, et al. Effect of temperature and silicon additives on occurrence and transformation characteristics of alkali metal in Zhundong coal[J]. Thermal Power Generation, 2014, 43(8): 84–88.
- [6] 魏博, 谭厚章, 王学斌, 等. 准东煤燃烧过程中 Na/Ca/Fe 对结渣行为影响的机理研究[J]. 动力工程学报, 2017, 37(9): 685–690.
WEI Bo, TAN Houzhang, WANG Xuebin, et al. Effect of Na/Ca/Fe on slagging behavior of Zhundong coal during combustion process[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2017, 37(9): 685–690.
- [7] 赵京, 魏小林, 张玉峰, 等. 准东煤中碱金属 Na 的赋存形态及含量分析[J]. 清洁煤技术, 2019, 25(2): 96–101.
ZHAO Jing, WEI Xiaolin, ZHANG Yufeng, et al. Occurrence modes and content analysis of alkali metal Na in Zhundong coal[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(2): 96–101.
- [8] POOLE D, SHARIFI V, SWITHENBANK J, et al. On-line detection of metal pollutant spikes in MSW incinerator flue gases prior to clean-up[J]. Waste Management, 2007, 27(4): 519–532.
- [9] ZHANG Z, LIU J, SHEN F H, et al. On-line measurement and kinetic studies of sodium release during biomass gasification and pyrolysis[J]. Fuel, 2016, 178: 202–208.
- [10] ANDERSSON V, GE Y X, KONG X R, et al. A novel method for on-line characterization of alkali release and thermal stability of materials used in thermochemical conversion processes[J]. Energies, 2022, 15(12): 4365.
- [11] WANG Z Z, DEGUCHI Y, SHIOU F, et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to real-time elemental monitoring of iron and steel making processes[J]. ISIJ International, 2016, 56(5): 723–735.
- [12] WANG Z Z, LIU R W, DEGUCHI Y, et al. Detection improvement of unburned carbon content in fly ash flow using LIBS with a two-stage cyclone measurement system[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(8): 7805–7812.
- [13] 荣凯. 基于 LIBS 的烟气等离子体特性及汞元素含量测量方法研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2021.
RONG Kai. Study on measurement method of plasma characteristics and mercury content in flue gas based on LIBS[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2021.
- [14] LI J, LU J D, LIN Z X, et al. Effects of experimental parameters on elemental analysis of coal by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Optics & Laser Technology, 2009, 41(8): 907–913.
- [15] 姚顺春, 陆继东, 谢承利, 等. 强度比定标法分析激光诱导击穿碳谱线[J]. 强激光与粒子束, 2008, 20(7): 1089–1092.
YAO Shunchun, LU Jidong, XIE Chengli, et al. Quantitative analysis of laser induced carbon plasma by intensity ratio calibration[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2008, 20(7): 1089–1092.
- [16] 尹王保, 张雷, 王乐, 等. 基于 LIBS 煤中碳元素定量分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(5): 1355–1358.
YIN Wangbao, ZHANG Lei, WANG Le, et al. Research on the carbon content of coal by LIBS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,

- 2012, 32(5): 1355–1358.
- [17] 钟厦, 何勇, 邱坤赞, 等. 淮东煤中碱金属含量的 LIBS 激光测量[J]. 强激光与粒子束, 2015, 27(9): 099002.
ZHONG Sha, HE Yong, QIU Kunzan, et al. Measurement of alkali content in Zhundong coal by LIBS method[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2015, 27(9): 099002.
- [18] 朱燕群, 钟厦, 何勇, 等. 淮东煤化学处理后碱金属含量的激光测量研究[J]. 激光技术, 2017, 41(1): 101–105.
ZHU Yanqun, ZHONG Sha, HE Yong, et al. Measurement of alkali content in Zhundong coal after chemical fractionation treatment by LIBS method[J]. *Laser Technology*, 2017, 41(1): 101–105.
- [19] HSU L J, ALWAHABI Z T, NATHAN G J, et al. Sodium and potassium released from burning particles of brown coal and pine wood in a laminar premixed methane flame using quantitative laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2011, 65(6): 684–691.
- [20] 刘颖祖. 单颗粒煤及生物质燃烧过程中碱金属释放的激光测量及数值模拟[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
LIU Yingzu. Zuying. Laser diagnostic measurement and numerical simulation of alkali release from a burning coal/biomass pellet[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [21] BIE N X, WANG J F, LV P, et al. In-situ release characteristic of alkali metals during co-pyrolysis of coal and biomass in a visual fixed bed combined with laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125868.
- [22] 李金云, 谢非, 宋旭东, 等. 基于光学诊断技术的单颗粒煤着火及碱金属辐射特性[J]. 煤炭学报, 2023, 48(4): 1727–1735.
LI Jinyun, XIE Fei, SONG Xudong, et al. Single-particle coal ignition and alkali metal radiation characteristics based on optical diagnosis technology[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(4): 1727–1735.
- [23] 陈鹏, 齐超, 刘人玮, 等. 基于支持向量机回归的 LIBS 飞灰含碳量定量分析[J]. 光学学报, 2022, 42(9): 270–277.
CHEN Peng, QI Chao, LIU Renwei, et al. Quantitative analysis of carbon content in fly ash using LIBS based on support vector ma-
- chine regression[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(9): 270–277.
- [24] 胡若木, 王珍珍, 刘人玮, 等. 飞灰未燃碳的激光诱导击穿光谱定量分析[J]. 光子学报, 2018, 47(8): 0847005.
HU Ruomu, WANG Zhenzhen, LIU Renwei, et al. Quantitative analysis of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(8): 0847005.
- [25] 谢承利, 陆继东, 李捷, 等. 激光诱导煤粉发射光谱的基体效应研究[J]. 工程热物理学报, 2008, 29(2): 331–334.
XIE Chengli, LU Jidong, LI Jie, et al. Matrix effect on laser-induced breakdown spectroscopy of fine coal[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2008, 29(2): 331–334.
- [26] LI X H, YANG S B, FAN R W, et al. Discrimination of soft tissues using laser-induced breakdown spectroscopy in combination with k nearest neighbors (kNN) and support vector machine (SVM) classifiers[J]. *Optics & Laser Technology*, 2018, 102: 233–239.
- [27] 杨友良, 王禄, 马翠红. 改进粒子群算法优化 SVR 的 LIBS 钢液元素定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(5): 053002.
YANG Youliang, WANG Lu, MA Cuihong. Quantitative analysis of liquid steel element in LIBS using SVR improved by particle swarm optimization[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(5): 053002.
- [28] 陈颖, 张灿, 肖春艳, 等. 基于 GWO-SVR 的土壤镉元素含量含水率校正预测模型研究[J]. 光学学报, 2020, 40(10): 174–181.
CHEN Ying, ZHANG Can, XIAO Chunyan, et al. Study on prediction model of soil cadmium content moisture content correction based on GWO-SVR[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(10): 174–181.
- [29] CHANG C C, LIN C J. LIBSVM: A library for support vector machines[J]. *ACM Transactions on Intelligent Systems and Technology*, 2011, 2(3): 27.
- [30] 刘人玮. 激光诱导击穿光谱测量飞灰含碳量的方法研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2020.
LIU Renwei. Research on the measurement method of carbon content in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2020.