

文章编号: 0258-7025(2009)08-2109-06

用激光诱导击穿光谱技术定量分析 矿石样品中 Si 和 Mg

陆运章 汪家升 李威霖 郑剑杰

(北京交通大学理学院, 北京 100044)

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)技术被用来定量分析矿石样品元素成分。波长为 1064 nm 的 Nd: YAG 脉冲激光聚焦在样品表面后产生激光等离子体, 等离子体原子发射谱由微型光谱仪记录。为了优化实验条件, 研究了激光能量和延时时间等部分参数对谱线强度的影响。实验发现激光脉冲能量对光谱信号的影响大。在选定的变化范围内, 改变延时对光谱的影响较小。实验中分别以硅(Si I 谱线 251.6 nm)和镁(Mg I 谱线 285.2 nm)为分析线, 采用外定标法对硅和镁的含量进行了反演, 测得的硅和镁元素含量值与标准值的相对误差分别为 7% 和 3%。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 矿石; 外标法; 定量分析

中图分类号 TN249; O657.38 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093608.2109

Quantitative Analysis of Si and Mg in Ore Samples Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Lu Yunzhang Wang Jiasheng Li Weilin Zheng Jianjie

(School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) was used to yield quantitative elemental information of ore samples. A Nd: YAG laser beam with wavelength of 1064 nm was focused on the sample surface to generate laser plasma. The plasma atomic emission spectra were recorded by a micro-spectrometer. In order to optimize experimental condition, dependence of the spectral line intensity upon laser pulse energy and time delay of signal collection with respect to the initiating laser pulse were investigated. Strong influence of the laser pulse energy on the spectral signal was found in the experiments. However, time-delay had less effect on the spectra within the range of the selected time delays. Spectral lines of silicon (Si I line at 251.6 nm) and magnesium (Mg I line at 285.2 nm) were separately used to determine, the silicon and magnesium contents in the samples based on the external standard method. The relative standard deviations (RSDs) of the measured elemental contents relative to those standard values were 7% and 3% respectively for the silicon and magnesium elements. It provides a basis for the feasibility of rapid detection and elementary analysis with the laser-induced breakdown spectroscopic technique.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; ore; external standard method; quantitative analysis

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种新兴的物质成分分析技术, 具有快速、简便、能实时在线分析等特点。近年来, LIBS 的应用研究成为该技术研究的重点和主题, 被越来越广泛地应用于冶金和矿业^[1~3]、燃烧^[4]、水和土壤污染^[5~7]、空气污染和环

境监测^[8~10]、艺术品及染料鉴定^[11]等行业。

LIBS 技术有可能发展成为一种重要的现场实时分析检测手段, 用于矿藏和土壤的初期分析。Q. Sun 等^[1]分析了铁矿中的 Mn 和 Si 元素, 指出该方法能快速地对铁矿中的元素做定量分析, 可以应用于在线固体定量分析。Béatrice Sallé 等^[12]模拟了

收稿日期: 2008-09-09; 收到修改稿日期: 2008-10-27

作者简介: 陆运章(1984-), 男, 硕士研究生, 主要从事光电检测研究。E-mail: luz52@126.com

导师简介: 汪家升(1960-), 男, 副教授, 主要从事激光光谱研究。E-mail: jshwang@bjtu.edu.cn

火星大气环境下的远距离激光诱导光谱对火星矿石的测量,实验证明了激光探测的可能性,为将来火星探测提供相关实验依据。D. L. Death 等^[13]利用 LIBS 和主要组成成分衰减(PCR)相结合,对铁矿的主、次、痕量元素进行了分析,指出这种结合的方法有很高的精确度。国内陆继东等^[14]对燃煤飞灰中的碳含量和燃煤特性及成分进行了分析,测得的燃煤成分含量与传统测量方法得到的结果吻合较好。郭庆林等^[15]对土壤中铝、钙的测定,定量分析结果与标准值的相对偏差较小,指出该方法满足分析精确度的要求。国内在矿石成分分析研究方面,尽管王智宏等^[16]将 LIBS 用于矿石定性检测,并能准确分析出矿石中多种元素,但在矿石的定量分析上还未见其他相关文献报道。本文利用 LIBS 技术分析矿石样品的元素成分,选取样品中含量较高的 Si 和 Mg 元素,用外标法反演出其含量。

2 实验装置

实验系统如图 1 所示,由脉冲激光器、矿石样品装置、光谱仪和计算机 4 部分组成。采用 Nd:YAG 脉冲激光器(Big Sky Laser)作为激发光源,激光器重复频率为 1~10 Hz,脉冲宽度为 10 ns,波长为 1064 nm,能量为 4~40 mJ 可调。激光光束经焦距 $f=30$ mm 的石英透镜聚焦后作用于矿石粉末样品的表面,用以击穿样品产生等离子体。等离子体辐射光经由一个焦距 $f=50$ mm 石英透镜耦合到光谱仪(AvaSpec-2048FT,光谱分辨范围:200~500 nm,Avantes 公司生产)光纤输入端,利用光谱仪自带的分析软件由计算机分析处理所获得的光谱信号。采用外触发工作模式由软件控制脉冲激光触

(GBW07103)、玄武岩(GBW07105)、碳酸盐岩(GBW07108)、霓霞正长岩(GBW07109)和辉长岩(GBW07112)等,并把它按此顺序分别编号简记为 1#, 2#, 3#, 4#, 5# 样品。矿石样品被手工固定压紧填装在不锈钢容器中,并使表面平整以备实验用。

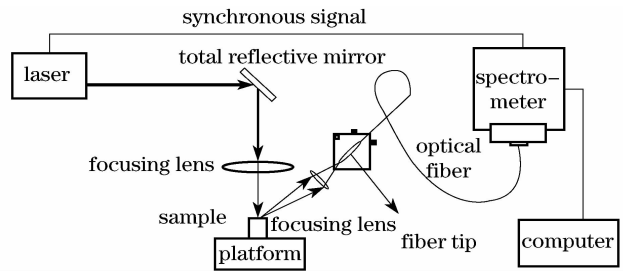


图 1 实验装置框图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment set-up

3 实验结果

LIBS 信号强度与激光激发条件(例如激光功率密度)、样品性质和探测条件(例如时间延时)等因素有关。在现有实验装置中,激光器的脉宽固定不变,输出能量和重复率可调。通过改变激光的输出能量,可以改变入射到样品中激光焦点的激发功率密度。为减小激光脉冲的剥离作用而造成样品表面的激光聚焦点位置偏移而引起的激光功率密度变化。在实验中选择单次脉冲激发后延时采集光谱信号的工作模式进行测量,信号采集的延时由软件控制。在选定具体的待测样品并通过调整接收方位等参数使光谱仪接入光纤达到最佳耦合效果后,再通过改变激光能量和延时时间等参数,研究其对 LIBS 的影响,从而获得相应的最佳探测条件。

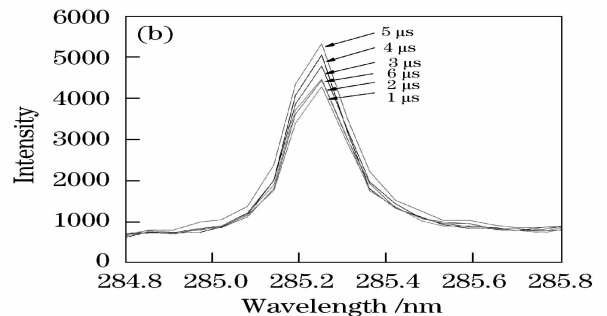
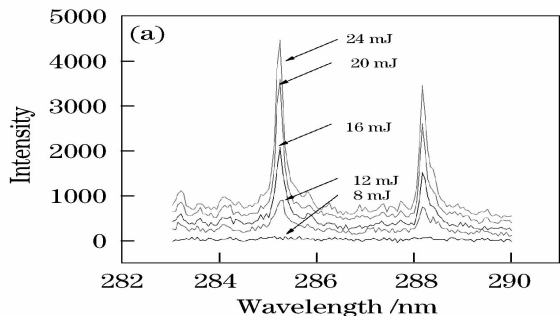


图 2 Mg I(谱线 285.2 nm)在不同能量(a)和不同延时(b)下的 LIBS

Fig. 2 Spectrum of Mg I(285.2 nm)with different energys (a) and delay times (b)

首先研究不同激光能量(实质上为不同激光功率密度)对激光等离子体中发射光谱特性的影响。图 2(a)中标出能量的谱线为矿石样品在常温常压

下,延时为 5 μs 时测得的 Mg I(谱线 285.2 nm)的发射谱线,激光的能量变化范围从 8~24 mJ。可以看出,随激光脉冲能量的增加,信号强度明显增强,

而过高的激光能量甚至会使光谱仪的 CCD 信号饱和(饱和的光谱信号幅度过高,未在图 2(a)中画出)。当激光单脉冲激发能量为 24 mJ 时,光谱信号有较高的信噪比。

实验发现,不同延时时间对等离子体光谱特性有影响,但在选定的变化范围内其影响较小。图 2(b)是矿石样品中 Mg I(谱线 285.2 nm)的发射谱线,在激光能量 24 mJ 下,延时时间从 1~8 μs 得到的光强图。在不同的延时时间下,发现改变延时时间对光谱强度值影响不大。而在延时时间为 5 μs 时谱线峰值最高,信噪比最好。

通过分析最终在脉冲激光器上设定脉冲能量为

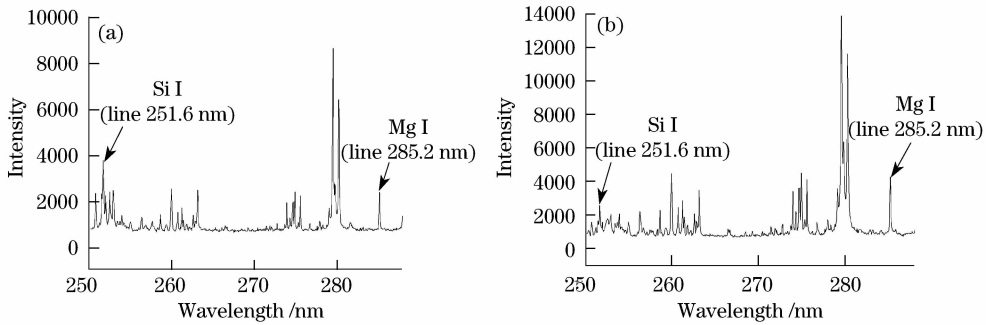


图 3 1[#] 样品(a)和 5[#] 样品(b)的 LIBS

Fig. 3 Spectrum of sample 1[#] (a) and sample 5[#] (b)

为了减小测量误差,对每个样品进行 6 次光谱测量,测量得出分析线的光强度并取平均值,求出它们的 RSD(相对标准偏差)值,如表 1,2 所示。以 1[#],2[#],3[#],4[#] 样品为标样,由这 4 个样品的数

24 mJ,脉冲重复频率为 1 Hz,在光谱仪自带软件中设置采集延时时间 $t=5 \mu\text{s}$,在实验室内自然环境条件下对矿石样品进行光谱测量。

实验测得的光谱图如图 3 所示,因为矿石样品中所含元素多,谱线复杂,为避免谱线自吸收和干扰现象,应尽可能选取没有重叠的谱线来作定量分析。图中 Si 的发射特征谱线比较多,选取其中谱线强度适中、峰值突出的来分析,而 Mg 的谱线单一,较易确定谱线位置。本文选用矿石样品中的 Si I(谱线 251.6 nm)和 Mg I(谱线 285.2 nm)进行分析(已单独标出,所有谱线强度由光谱仪输出的数值信号强度确定)。

表 1 Si I 谱线(251.6 nm)的光强数据表

Table 1 Data of spectral line intensities of Si I (251.6 nm)

Sample	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
1	3728	2720	2028	3028	2578
2	3753	2838	1930	3868	2426
3	3664	3126	1868	3406	2839
4	4110	2833	1862	3555	2737
5	3755	2856	2260	3751	2742
6	3762	3352	1874	3468	2956
Average intensity	3795.3	2954.2	1970.3	3512.7	2713.0
Relative average deviation	0.03	0.06	0.06	0.06	0.05
Standard deviation	158.32	236.83	155.14	294.32	188.12
RSD	0.04	0.08	0.08	0.08	0.07
$\omega(\text{Mg})/\%$	33.99	20.83	7.28	25.42	16.66
$\lg C$	1.531	1.319	0.862	1.405	1.222
$\lg I$	3.579	3.470	3.295	3.546	3.433

得到的定标曲线如图 4 所示。

据做校正曲线,由计算机拟合出 $\lg I/\lg C$ 曲线,如图 4 所示,可见谱线相对强度和元素含量间有较好的线性关系。选用 5[#] 样品为待测样品进行含量的反演。

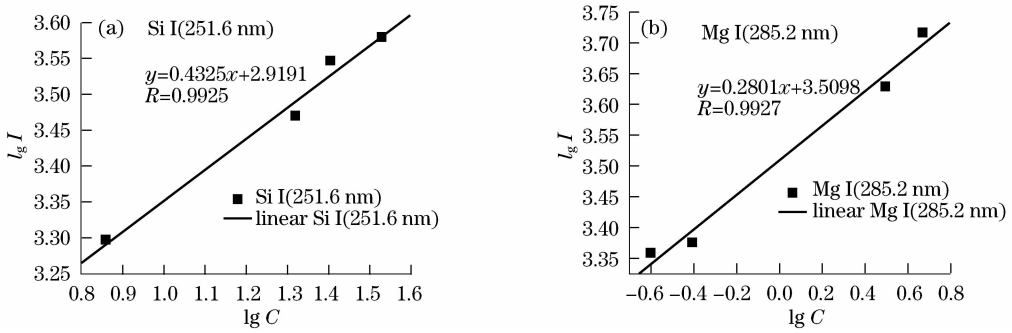


图 4 Si I 谱线(251.6 nm)(a)和 Mg I 谱线(285.2 nm)(b)的光强与含量的对数关系

Fig. 4 Logarithmic relation between the characteristic spectral line intensity and its content of Si I (251.6 nm) (a) and Mg I (285.2 nm) (b)

从图 4 的曲线可以认为特征谱线的光强的对数与其含量的对数呈线性关系。

表 2 Mg I 谱线(285.2 nm)的光强数据表

Table 2 Data of spectral line intensities of Mg I (285.2 nm)

Sample	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
1	2388	4690	4353	2144	4296
2	2370	4746	4228	2732	3828
3	2299	6004	3533	2160	5032
4	2384	5019	3993	2427	4450
5	2174	5172	5020	2645	4726
6	2141	5592	4403	2185	4895
Average intensity	2292.7	5203.8	4255.0	2382.2	4537.8
Relative average deviation	0.04	0.08	0.08	0.09	0.08
Standard deviation	110.03	509.85	491.40	260.17	442.09
RSD	0.05	0.10	0.12	0.11	0.10
w(Mg)/%	0.25	4.66	3.11	0.39	3.57
lg C	-0.599	0.669	0.493	-0.409	0.553
lg I	3.360	3.716	3.629	3.377	3.657

根据图 4 中的两条定标曲线,利用 5[#] 样品测得的光强数据,可以反演得出其中 Si 和 Mg 的含量值,如表 3 所示。

表 3 5[#] 样品中 Si 和 Mg 元素含量表

Table 3 Contents of Si and Mg elements in sample 5[#]

Times	1	2	3	4	5	6	Average	Standard value	RSD	Relative deviation
5 [#] w(Si)/%	13.74	11.94	17.17	15.78	15.85	18.85	15.55	16.56	0.16	0.07
5 [#] w(Mg)/%	2.75	1.82	4.84	3.12	3.87	4.39	3.47	3.57	0.32	0.03

从表 3 可以看出,尽管根据测得的数据反演出的矿石含量值分布范围波动比较大,但它的平均值还是很接近样品给定的标准值,其中硅含量的相对偏差为 7%,镁含量的相对偏差为 3%。引起单次测量数据变化比较大的主要原因是作用在样品上的激光功率密度波动,使得光谱信号强度发生相应变化。除激光功率本身波动这一影响因素外,样品表面不平整或者高度起伏也会引起测量结果波动。造

成激光作用区域样品表面变化的可能原因有:1)由于制备的样品是一种相对松散的粉末结构,因此表面本来就很不平整;2)激光击打引起表面高度起伏:虽然每次激光光斑击打到样品上的区域很小,但会在作用区域击飞出一部分样品,可能使表面变得不平整,这样在移动击打靶点时,使得激光光斑聚焦的高度发生变化,从而导致每次的激光功率密度的波动。采用对样品压片的方法,有可能解决样品击打

后不平整这一问题。陈金忠等^[17]采用压片的方法来处理土壤样品,实验发现样品的相同谱线光强在多次激光击打下的波动变化较小,但对定标曲线的线性并没有很明显改善。实验测得的铝的分析线相对强度 RSD 值最大为 6.3%,钙的分析线相对强度 RSD 值最大为 6.8%,仍然有比较大的偏差。Q. Sun 等^[1]比较了不同样品结构对测量结果的影响,发现压缩成小球状的样品得到定标曲线的精度并不比装在盒子里松散的样品高,其主要原因是压制样品必需添加其他物质,这对矿石元素的成分会发生影响,继而影响光谱信号分布。他们的研究结论是:对于含量低的元素可以直接快速地分析,而不用压制样品;对于含量高的元素,可以采用较低的激光脉冲能量或是稀释物质含量,这样可以减少元素光谱自吸收现象,同时能得到线性更好的定标曲线。

对自制的样品进行实验发现,在最初的几次激光脉冲打击时,所获得的光谱信号变化幅度不大,但随着打击的次数增加,光谱信号波动也开始变大。所以,对分布相对均匀的粉末样品而言,选择击打前几次的数据来取平均是合理的。其次光强波动还与矿石本身的结构有关,由于矿石构成的复杂性,也会导致元素光谱光强值的较大波动。总体来说,对样品的光强数据取平均,可以减少误差,平均后得到的含量值也比较接近标准值,含量值与标准值相对偏差较小。由于所制样品面积较小,击打区域小,不能击打多次,又因为样品数量有限,难以达到高精度测量对样本数目的要求,二者均限制了定量测量的精度。尽管如此,在普通的实验室自然环境条件下所获得的测量结果(精确度 RSD 值)与在充加惰性气体、对样品进行压片机压片处理等实验条件下得到的结果比较接近。

实验结果表明在自然环境条件下对矿石进行测试并采用常规的外标法定量分析主要元素的含量是可行的。此外,还发现样品中微量元素 Sr 和 Ba 等的谱线。这些特征谱线信号比较弱,难以精确地反演出其含量。为进一步提高 LIBS 技术定量分析矿石成分的精度和灵敏度,需要增加样品数量及测量次数,以期提高测量结果的 RSD 值,而采用其他定标方法例如内标法或者自由定标法对矿石进行定量分析也是一种可能的途径^[18,19]。所以,我们下一步的工作将是

4 结 论

分析了矿石粉末在 200~500 nm 波段中的

LIBS,重点以元素 Si 和 Mg 的特征谱线为对象,对矿石含量进行了定量化研究。由实验结果可看出,在普通的实验室自然环境条件下,应用激光诱导击穿光谱可以快速、简便地定量分析出矿石主要元素的成分。在进一步发展该技术,例如解决粉末标样与固体矿石含量之间的关联等问题后,LIBS 技术有望成为一种新的现场实时矿石检测手段。

参 考 文 献

- 1 Q. Sun, M. Tran, B. W. Smith *et al.*. Determination of Mn and Si in iron ore by laser-induced plasma spectroscopy[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, **413**(1):187~195
- 2 P. Fichet, M. Tabarant, B. Salle *et al.*. Comparison between LIBS and ICP/OES[J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **385**(2):338~344
- 3 Cui Zhifeng, Zhang Xianyi, Yao Guanxin *et al.*. An experimental investigation on the property of the laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2007, **24**(1):25~30
- 4 H. S. Zhang, F. Y. Yueh, J. P. Singh. Laser-induced breakdown spectroscopy as a multimetal continuous-emission monitor[J]. *Appl. Opt.*, 1999, **38**(9):1459~1466
- 5 M. F. Bustamante, C. A. Rinaldi, J. C. Ferrero. Laser induced breakdown spectroscopy characterization of Ca in a soil depth profile[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, **57**(1):303~309
- 6 B. Bousquet, J. B. Sirven, L. Canioni. Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, **62**(12):1582~1589
崔执凤,张先懿,姚关心等. 铅黄铜合金激光诱导击穿谱特性的实验研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2007, **24**(1):25~30
- 7 Rong Shu, Hongxing Qi, Gang Lü *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy based detection of lunar soil simulants for moon exploration[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(1):58~59
- 8 J. E. Carranza, B. T. Fisher, D Yoder *et al.*. On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(2):851~856
- 9 Xu Liangying, Lu Jidong, Chen Wen *et al.*. Quantitative analysis of atmosphere by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2006, **27**(2):147~151
余亮英,陆继东,陈文等. 用激光感生击穿光谱对大气进行定量分析[J]. *应用光学*, 2006, **27**(2):147~151
- 10 Zheng Xianfeng, Li Chunyan, Zhang Jin *et al.*. An experiment investigation on the influence of the pressure and kinds of the buffer gas on the IIBS signal [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2004, **21**(4):285~288
郑贤锋,李春燕,张瑾等. 环境气体的压力和性质对 LIBS 信号影响的实验研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2004, **21**(4):285~288
- 11 Y. Yoon, T. Kim, M. Yang *et al.*. Quantitative analysis of pottery glaze by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Microchemical Journal*, 2001, **68**(1):251~256
- 12 Béatrice Sallé, Jean-Luc Lacour, Evelyne Vors *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2004, **59**(9):1413~1422
- 13 D. L. Death, A. P. Cunningham, L. J. Pollard. Multi-element analysis of iron ore pellets by laser-induced breakdown spectroscopy and principal components regression [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, **63**(7):763~769

- 14 Lu Jidong, Liu Yan, Li Ping. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to combustion diagnosis[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2007, **35**(10):185~193
陆继东,刘彦,李婷. 激光感生击穿光谱技术在燃烧诊断中的应用[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2007, **35**(10):185~193
- 15 Guo Qinglin, Zhou Yulong, Zhang Qiulin *et al.*. Determination of Al and Ca in soil by laser micro-plasma spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(1):200~202
郭庆林,周玉龙,张秋琳等. 激光微等离子体光谱分析法测定土壤中的铝钙[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(1):200~202
- 16 Wang Zhihong, Wang Jiasheng. Qualitative elemental analysis in the minerals with the laser induced breakdown spectroscopic method[J]. *China Science and Technology Information*, 2007, **9**:21~22
王智宏,汪家升. 利用激光诱导击穿光谱技术定性分析矿石成分[J]. 中国科技信息, 2007, **9**:21~22
- 17 Chen Jinzhong, Shi Jinchao, Zhang Xiaoping. Quantitative analysis of Fe and Ti elements in soil samples using laser-induced plasma spectroscopy[J]. *Applied Laser*, 2007, **27**(1):33~36
陈金忠,史金超,张晓萍. 激光等离子体光谱法定量分析土壤中元素 Fe 和 Ti[J]. 应用激光, 2007, **27**(1):33~36
- 18 Li Wang, Chijian Zhang, Yuan Feng. Controlled calibration method for laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(1):5~8
李旺,陈建章,袁峰. 激光诱导击穿光谱控制校准方法[J]. 中国光学, 2008, **6**(1):5~8
- 19 Wu Jinqun, Zhang Wenyan, Shao Xiuqin *et al.*. Simulated body fluid by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(3):445~447
吴金泉,张文艳,邵秀琴等. 利用激光击穿光谱探测模拟体液[J]. 中国激光, 2008, **35**(3):445~447