

水泥中 MgO 含量的激光诱导击穿光谱测量方法研究

李文宏¹ 武志翔¹ 王芮雯^{1*} 尚丽平^{1,2}

(¹ 西南科技大学信息工程学院, 四川 绵阳 621010
² 西南科技大学极端条件物质特性联合实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要 氧化镁是水泥中要求准确测定的主要物质之一。利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对普通硅酸盐水泥样品进行了等离子体光谱分析。选择 Mg I 517.2 nm 特征谱线作为分析线,测量了不同激光能量下的光谱信号强度以及对应的信噪比,确定了最佳激光能量为 40 mJ。为减小实验误差,将 Mg 517.2 nm 的光谱强度和 516~520 nm 的光谱强度积分之比作为内标,建立了 MgO 质量分数测定的定标曲线,定标曲线的线性系数达到了 0.9959。采用循环反演的方法检测了 MgO 定量分析的测量精度,最大相对偏差和平均相对偏差分别为 5.9% 和 2.48%,LIBS 对水泥样品中的 MgO 质量分数的检测限达到了 0.51%。

关键词 光谱;激光诱导击穿光谱;水泥;MgO;定标曲线;循环反演;相对偏差

中图分类号 O657.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.0615001

Research on the Measurement Method of MgO Content in Cement by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Li Wenhong¹ Wu Zhixiang¹ Wang Ruiwen¹ Shang Liping^{1,2}

¹ School of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China

² Joint Laboratory for Extreme Conditions Matter Properties, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China

Abstract MgO is one of the main substances which are required to be accurately determined in cement. The plasma spectra of ordinary silicate cement obtained by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) are analyzed. Mg I 517.2 nm characteristic line is selected as the analysis line. By measuring the spectral intensities of the signals and the corresponding signal-to-noise ratios with different laser energies. It's found that the optimal energy is 40 mJ. In order to reduce the error, the ratio of the spectral line intensity of Mg 517.2 nm and the spectral integral from 516 nm to 520 nm is used as internal standard to establish the MgO mass fraction calibration curve. The correlation coefficient of calibration curve is 0.9959. Cycle inversion method is used to detect the accuracy of MgO quantitative analysis. The maximum relative error and the mean relative error are 5.9% and 2.48%. The detection limit of MgO mass fraction in cement obtained by LIBS is 0.51%.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; cement; MgO; calibration curve; cycle inversion; relative error

OCIS codes 300.6365; 300.6360; 300.6170; 300.6210

1 引 言

安定性是判断水泥质量好坏的一项重要指标,

水泥的安定性不良会使水泥硬化体开裂,强度降低,引起结构破坏,造成严重的经济损失甚至导致人员

收稿日期: 2013-10-21; 收到修改稿日期: 2013-12-04

基金项目: 国家 863 计划(2009AA063002)、四川省科技支撑计划(2011GZ0249)

作者简介: 李文宏(1989—),男,硕士研究生,主要从事激光诱导等离子体发光光谱分析方面的研究。

E-mail: l_w_h126com@126.com

导师简介: 尚丽平(1968—),女,博士,教授,主要从事光学检测方面的研究。E-mail: shangliping@swust.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: wang_ruiwen@126.com

伤亡^[1]。水泥中的 MgO 含量过高会严重影响水泥的安定性,因此必须严格按照国标控制水泥中 MgO 含量。

现有的水泥中 MgO 含量的测量方法主要有三种:1) 原子吸收光谱法,这种方法的优点是测量准确度高,但是每次只能测量一种元素,且样品需要做消融处理其使用受到很大限制;2) EDTA 滴定差减法,这种方法是一种间接测定法,虽然测量成本低但是操作复杂,且在测量 MgO 含量时容易受 CaO 干扰,导致测量误差较大^[2];3) X 射线荧光分析法,这种方法与传统的化学方法相比有速度快,无污染的优点,但是想要实现准确的定量分析,需要采用熔融法制样,且仪器昂贵。因此迫切需要一种成本低,且能快速实时准确测量水泥中 MgO 含量的方法。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术具有多元素同时测定、无需样品制备、分析快速实时、几乎无损探测、安全可靠等优点,现已应用于冶金分析^[3]、成分分析^[4]、太空探测^[5-6]、环境检测水污染^[7-8]、大气污染^[9]、土壤污染^[10]等方面。本文将 LIBS 技术引入水泥中镁元素的同步测量中,目前国内尚没有相关的研究报告。国外利用 LIBS 技术对水泥及混凝

土成分进行分析也处于起步研究阶段。Mansoori 等^[11]利用 LIBS 技术对水泥成分进行了分析,并讨论了一些实验参数对测量结果的影响,为本文研究提供了一定的理论基础。本文将从定标曲线、检测限和检测精度等方面对利用 LIBS 技术对水泥中 MgO 含量的快速检测进行方法研究。

2 实验设计

2.1 实验装置

实验平台设计如图 1 所示。激光光源为 Nd:YAG 固体脉冲激光器,工作波长为 1064 nm,脉冲宽度为 10 ns,能量为 0~200 mJ。探测器选用 8 通道光纤光谱仪 AvaSpec-2048-USB2-RM,其分辨率为 0.03~0.11 nm,测量范围为 200~1070 nm。通过 DG645 延时触发器同时向脉冲激光器与光谱仪发出晶体管-晶体管逻辑电平(TTL)触发信号,脉冲激光经透镜聚焦打在三维可移动样品上,光纤耦合器吸收等离子体光谱并利用光纤传递到光谱仪。光谱仪将采集到的光信号转换成电信号传送到 PC 机上,使用 AvaSoft7.5 软件与 Plasus 软件进行数据分析。

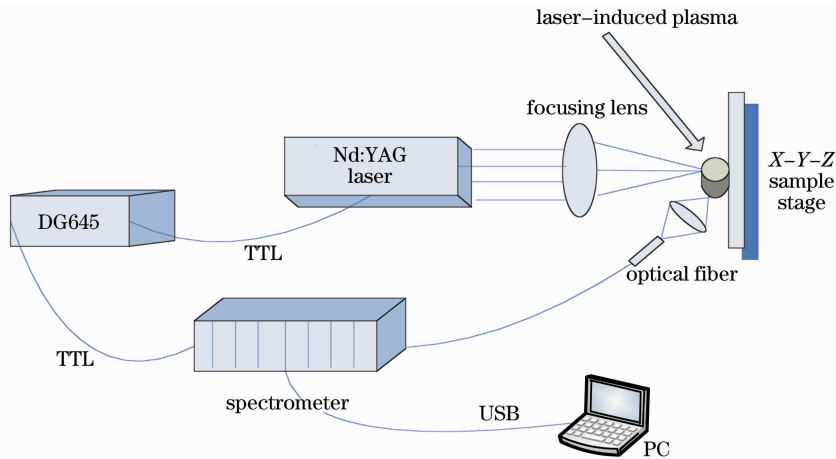


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

2.2 样品制备

实验所使用的样品由普通硅酸盐水泥与氧化镁粉末研磨配制而成。采用四川省北川县中联水泥有限公司生产的 P. O42.5 普通硅酸盐水泥,水泥中 MgO 质量分数经分析测试中心检测为 3.42%,实验使用在标准物质中心购买的分析纯氧化镁粉末,样品配制如表 1 所示。由于样品的致密度、研磨均匀程度、湿度等都对等离子体光谱有一定的影响,所以

在样品制备中尽量保证一致性。统一研磨时间为 2 h,烘干 4 h,然后放入模具利用机械压片机施加 30 MPa 压强,持续 5 min。压制成直径为 13 mm,厚度为 3 mm 的用于 LIBS 测试的水泥样品薄片。

2.3 实验参数

在对水泥样品中 MgO 进行定量分析时选用 Mg I 517.2 nm 谱线作为分析谱线,这是因为它受其他元素谱线的干扰较小,且光谱信号强^[12]。

Mansoori 等^[11] 在采用 LIBS 技术对水泥粉末进行分析时,选用的激光能量为 37 mJ,Gondal 等^[13] 选用的激光能量为 40 mJ。实验对比了不同激光能量下 Mg I 517.2 nm 的光谱强度与光谱信噪比,结果如图 2 所示。发现分析谱线的强度随激光能量的提高,明显增强,当激光能量为 30~40 mJ 时分析谱线的信噪比最佳。同时对比不同激光能量下同一点激

发次数与光谱强度的关系发现,当激光能量提高到 50 mJ 时,由于样品表面烧蚀坑的影响,光谱信号强度随着激发脉冲的增加将出现衰减。综合考虑这些因素,激光能量在 40 mJ 为时最佳。实验选用的激光频率为 1 Hz,脉冲宽度为 10 ns,积分延迟时间为 4 μ s^[13]。为了保证单次测量的可靠性,光谱仪积分时间为 800 ms。

表 1 样品中 MgO 的质量分数

Table 1 Mass fraction of MgO in samples

Sample number	Quality of cement /g	Quality of MgO /g	Total /g	Mass fraction of MgO /%
1	5	0	5	3.42
2	5	0.05	5.05	4.38
3	5	0.1	5.1	5.31
4	5	0.15	5.15	6.23
5	5	0.2	5.2	7.13
6	5	0.25	5.25	8.02

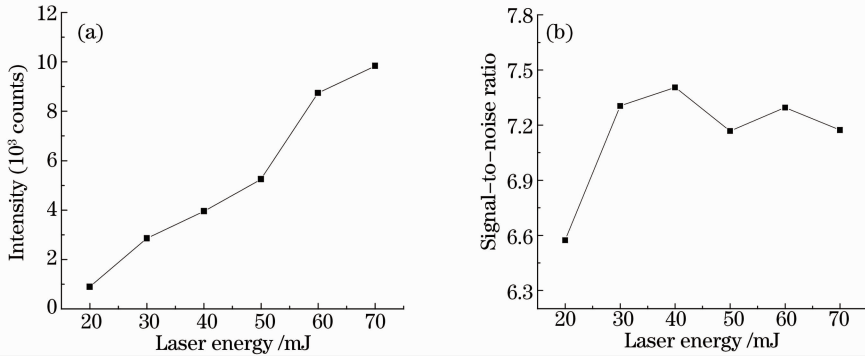


图 2 不同激光能量下 Mg I 517.2 nm 的(a)光谱强度与(b)信噪比

Fig. 2 (a) Intensity and (b) signal-to-noise ratio of Mg I 517.2 nm spectral line versus energy

3 实验结果与分析

按照选定的实验参数,测量得到水泥 200~1050 nm 的光谱信号如图 3 所示。由于选用的硅酸盐水泥中 CaO 质量分数达到了 60% 且 Ca 的光谱灵敏度很高,所以在整个光谱图中 Ca 的谱线很多,

且强度大。通过对比美国国家标准与技术研究院(NIST)数据库,在水泥光谱图中还检测到了 Mg, Si, Mn, Fe, Al, Sr, Ba, Na, K 等一系列主量及微量元素。

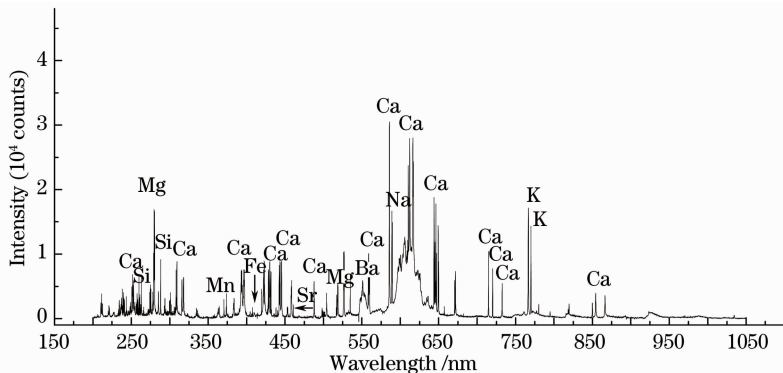


图 3 样品 200~1050 nm 光谱图

Fig. 3 Spectrogram of sample from 200 nm to 1050 nm

3.1 定标曲线及定量分析

在对水泥样品中的 MgO 进行定量分析过程中,选用了多元素谱线强度和作为内标以减小实验参数波动带来的误差^[14]。将波长范围为 516~520 nm 的光谱强度积分(在图中表现为面积)作为内标参考量建立定标曲线,如图 4 所示。横坐标为样品中的 MgO 质量分数,纵坐标为 Mg 517.2 nm 处的光谱强度和波长 516~520 nm 内的面积之比。实验中每个待测样品选择三个不同的测量点,每个测量点测量 10 次求平均,再将三个不同测量点得到的数据求平均数。定标曲线线性系数为 0.9959。

3.2 循环反演

在分析水泥中氧化镁含量的 LIBS 定量检测精度过程中,采用了循环反演的方法。所谓循环反演,

表 2 反演相对偏差

Table 2 Relative errors of cycle inversion

	1	2	3	4	5	6
Correlation coefficient	0.9956	0.9958	0.9975	0.9968	0.9951	0.9929
Relative error / %	5.9	2.5	3.0	2.3	1.0	0.2

由表 2 可以看出针对 1~6 号样品的测量最大相对偏差为 5.9%,平均相对偏差为 2.48%,由此可见采用面积内标法定量分析水泥中氧化镁含量具有不错的检测精度。

3.3 检测限分析

根据国际应用化学会(IUPAC)对检测限给出的规定

$$C_L = \frac{KS_b}{M}, \quad (1)$$

式中 $S_b = 0.00211$ 为定标拟合曲线的标准偏差, $M = 1.234$ 为光谱化学分析法中为光谱强度对浓度的变化率, K 为一定置信水平确定的次数,对于光谱化学分析方法,一般 $K = 3$ 对应的置信度为 99.6%。根据(1)式求出的 MgO 质量分数的检测限为 0.51%。国标 GB175-2007 中规定硅酸盐水泥中的 MgO 质量分数不大于 5%,矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、煤粉灰硅酸盐水泥、复合硅酸盐水泥中的 MgO 质量分数不大于 6%,所以采用 LIBS 技术对水泥中的 MgO 质量分数进行定量分析是可行的。

4 结 论

应用 LIBS 技术对水泥样品中的 MgO 含量进行了快速定量分析。采用面积内标法建立定标曲线,由循环反演的方法推算了定量分析的测量精度,

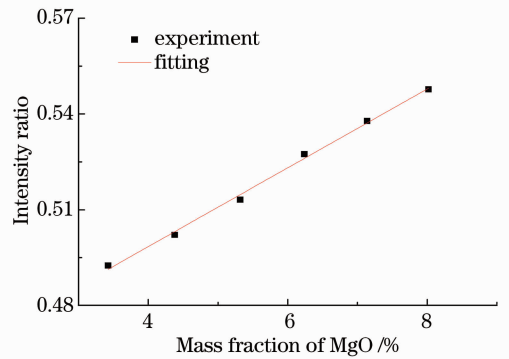


图 4 面积内标得到的定标曲线

Fig. 4 Calibration curve obtained by area internal standard 就是依次假设 1~6 号样品为待测未知样品,然后通过其他 5 个样品得到定标曲线去反演推测出待测样品的浓度。反演结果如表 2 所示。

得到最大相对偏差和平均相对偏差分别为 5.9%和 2.48%,根据检测限公式求出 MgO 质量分数的检测限达到 0.51%。由此可见采用 LIBS 技术对水泥样品中 MgO 进行快速定量分析是可行的,这为将来开发低成本、快速实时准确监测水泥中的 MgO 含量的仪器装置奠定了一定的理论依据,同时也为利用 LIBS 技术同步监测水泥中其他需要严格控制含量的元素提供了实验参考。

参 考 文 献

- Chen Xiaoyan, Chen Liang. Analysis of factors affecting the soundness detection of cement[J]. Value Engineering, 2012, 31(15): 102-103.
陈晓燕, 陈亮. 影响水泥安定性判定的因素分析[J]. 价值工程, 2012, 31(15): 102-103.
- Cheng Ruixian, Xue Bingshen, Bie Yonghui, et al.. The principle and attention points in determination of magnesium oxide in cement[J]. Friend of Science Amateurs, 2012, 2: 25-26.
成瑞仙, 薛炳深, 别永辉, 等. 水泥中 MgO 的测定原理及注意事项[J]. 科学之友, 2012, 2: 25-26.
- Dong Meirong, Lu Jidong, Li Jun, et al.. Properties of laser induced breakdown spectroscopy between liquid steel and solid steel[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(1): 0130002.
董美蓉, 陆继东, 李军, 等. 液相和固相钢铁的激光诱导击穿光谱特性[J]. 光学学报, 2011, 31(1): 0130002.
- Lu Weiye, Lu Jidong, Yao Shunchun, et al.. Synchronization detection of nitrogen phosphorus potassium in compound fertilizer with laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(10): 1008003.
卢伟业, 陆继东, 姚顺春, 等. 复合肥氮磷钾元素含量的激光诱导击穿光谱同步测量[J]. 中国激光, 2011, 38(10): 1008003.
- Lacoste G B C, Ahlers B, Perez F R. Combined Raman

- spectrometer/laser induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to mars[J]. *Spectrochim Acta (B)*, 2007, 68(4): 1023–1028.
- 6 Salle B, Lacour J L, Mau chien P, *et al.*. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in a simulated Martian atmosphere[J]. *Spectrochim Acta (B)*, 2006, 61(3): 301–313.
- 7 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Enrichment of trace lead in water with graphite and measurement by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(11): 1115002.
- 王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 石墨富集方式下水中痕量元素铅的激光诱导击穿光谱测量[J]. *中国激光*, 2011, 38(11): 1115002.
- 8 Lin Zhaoxiang, Chang Liang, Li Jie, *et al.*. Determination of As in industrial wastewater by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(6): 1675–1677.
- 林兆祥, 常亮, 李捷, 等. 应用激光诱导击穿光谱技术检测污水溶液中的砷[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(6): 1675–1677.
- 9 Alice Stonkava, Nicole Gilon, Lionel Dutruch, *et al.*. A simple LIBS method for fast quantitative analysis of fly ashes[J]. *Fuel*, 2010, 89(11): 3468–3474.
- 10 Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing, *et al.*. Measurement and analysis of lead in soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2011, 48(5): 053002.
- 鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤中铅元素的激光诱导击穿光谱测量分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2011, 48(5): 053002.
- 11 A Mansoori, B Roshanzadeh, M Khalaji, *et al.*. Quantitative analysis of cement powder by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Opt & Lasers in Engng*, 2011, 49(3): 318–323.
- 12 M A Gondal, T Hussain, Z H Yamani, *et al.*. The role of various binding materials for trace elemental analysis of powder samples using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Talanta*, 2007, 72(2): 642–649.
- 13 M A Gondal, Z H Yamani, T Hussain, *et al.*. Determination of chloride content in different types of cement using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrosc Lett*, 2009, 42(4): 171–177.
- 14 Chen Tianbing, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.*. Quantitative analysis of Ba and Sr in soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(6): 1658–1661.
- 陈添兵, 姚明印, 刘木华, 等. 用激光诱导击穿光谱技术定量分析土壤中 Ba 和 Sr[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(6): 1658–1661.

栏目编辑: 史敏