

# 激光消融-快脉冲放电等离子体光谱定量 检测铝合金中元素

李科学 周卫东 钱惠国 李霞芬 任志君 彭保进

(浙江师范大学信息光学研究所, 浙江 金华 321004)

**摘要** 采用激光烧蚀-快脉冲放电等离子体光谱技术分析铝合金样品。记录了该技术激发铝合金样品后的发射光谱以及若干元素谱线的信噪比和谱线强度的相对标准偏差(RSD)。与传统的激光诱导击穿光谱技术相比,激光烧蚀-快放电等离子体光谱技术应用于铝合金样品后所产生的辐射光谱强度和信噪比均有很大提高,发射光谱线强度的相对标准偏差也得到了改善。此外还得到了采用该技术对铝合金样品中若干微量元素进行定量检测的标准曲线。

**关键词** 光谱学;激光消融-快脉冲放电等离子体光谱,信号增强,铝合金,定量分析

中图分类号 O433.4 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.013001

## Quantitative Analysis of Elements in Aluminum Alloy Using Laser Ablation Fast Pulse Discharge Plasma Spectroscopy

Li Kexue Zhou Weidong Qian Huiguo Li Xiafen Ren Zhijun Peng Baojin

(Institute of Information Optics, Zhejiang Normal University,  
Jinhua, Zhejiang 321004, China)

**Abstract** Laser ablation fast pulse discharge plasma spectroscopy (LA-FPDPS) technique is used to analyse aluminum alloy. The optical emission spectra are recorded using this technique. From the measured spectra, the signal-to-noise ratio (SNR) and the relative standard deviation of several elemental lines are derived. Compared with the spectrum obtained from laser induced breakdown spectroscopy, the optical emission intensity and SNR in the LA-FPDPS spectrum of aluminum alloy increase greatly. The measurement precision in terms of relative standard deviation is improved as well. In addition, several calibration curves for trace elements analysis in aluminum alloy are obtained using LA-FPDPS technique, which can be used for quantitative analysis of those corresponding elements.

**Key words** spectroscopy; laser ablation fast pulse discharge plasma spectroscopy; signal enhancement; aluminum alloy; quantitative analysis

**OCIS codes** 300.6210; 300.6360; 300.2140; 300.6365; 350.5400

## 1 引言

近年来,激光诱导击穿光谱(LIBS)技术为快速、现场和定量检测固体、液体和气体样品中的元素成分提供了一种相当有效的方法<sup>[1~3]</sup>,已被广泛应用于化学检测、环境监测、垃圾管理、药品诊断、空间探测和工业流程控制等各个方面<sup>[4~7]</sup>。2010年,本课题组把激光烧蚀与快速脉冲放电技术相结合,提出了激光烧蚀-快脉冲放电等离子体光谱(LA-FPDPS)技术<sup>[8~10]</sup>。该技术保留了 LIBS 技术的快速、无需样品准备、多元素同

收稿日期: 2011-07-29; 收到修改稿日期: 2011-09-15; 网络出版日期: 2011-11-11

基金项目: 国家自然科学基金(61178034)、浙江省自然科学基金(Y1100268)和浙江省高校重大科技攻关项目(ZD2009006)资助课题。

作者简介: 李科学(1986—),男,硕士研究生,主要从事激光光谱检测技术方面的研究。E-mail: likexue86@163.com

导师简介: 周卫东(1966—),男,博士,教授,主要从事激光光谱检测和激光技术等方面的研究。

E-mail: wdzhou@zjnu.cn(通信联系人)

时检测等优点,同时也能够极大地增强土壤<sup>[9]</sup>、硅<sup>[8]</sup>等离子体中元素发射谱线的强度和信噪比。初步研究结果表明,该技术还能很好地提高土壤中 Pb, Sn, Mn 等元素的检测灵敏度<sup>[11]</sup>。本文采用 LA-FPDPS 技术激发铝合金样品,研究其辐射光谱的强度、稳定性以及信噪比,并得到了定量检测铝合金中元素成分的标准曲线。

## 2 实验装置

实验使用的 LA-FPDPS 装置由 3 部分组成,如图 1 所示,文献[8,9]对该实验装置有详细的描述。其中调 Q 脉冲 Nd:YAG 激光器(1064 nm)和光谱探测系统与简单的 LIBS 系统相类似,脉冲发生器用于控制激光器和光谱仪的采样时间延迟。工作时激光垂直聚焦到样品的表面,单脉冲激光能量为 39 mJ,脉冲宽度为 15 ns,透镜焦距为 50 mm。等离子体辐射光通过一直径为 200  $\mu\text{m}$  的多模光纤收集并传输到 Avaspec-2048 光纤光谱仪中,光谱仪采用外触发工作方式,光谱的积分时间为 2 ms。

通常的高压快放电电路<sup>[8,9]</sup>由高压电源和火花隙构成。电极之间的间隙通常为 5~6 mm。电极为直径 5 mm 的圆柱,顶端为半球形并与样品表面呈一定的角度。电极顶端的最低位置离样品表面约 2 mm。高压电源与 6 nF 的电容、二极管和电感串联。高电压通过与两个电极相连的放电电容器直接加到火花隙上。放电的频率为 0.33 Hz。但由于铝合金样品具有导电性,研究表明,采用文献[8,9]中的高压放电回路很容易引起放电电极直接对样品表面放电,而不能通过激光等离子体放电,从而有效加热激光等离子体、提高光谱辐射强度。这里所用的高压放电回路在文献[8,9]的基础上做了一些变动,如图 1 左下角所示,将负极直接接到铝合金样品上,正极靠近靶点正上方 10 mm,除此之外,整个高压放电回路在文献[8,9]中的实验系统非常相似。工作时先对电容充电,从而在电极两端加电压,然后脉冲激光轰击样品表面,产生激光等离子体,等离子体中带电粒子在电场作用下运动、碰撞,自动形成雪崩放电,产生放电等离子体,进一步激发激光等离子体,产生强烈的辐射光谱。放电等离子体的形成相对于激光等离子体的时间延迟与放电电压有关,并随放电电压的不同而变化。在典型的 12 kV 放电电压下,延迟时间约为 2.7  $\mu\text{s}$ 。

## 3 实验结果与讨论

首先采用能量为 39 mJ 的激光轰击铝合金标准样品(6063),得到了样品的 LIBS,如图 2(a)所示,然后进行了不同放电电压下的 LA-FPDPS 实验,图 2(b)是放电电压为 12 kV 时相同铝合金标准样品(6063)的 LA-FPDPS。

从图 2 可以看出,采用激光烧蚀结合快速火花放电后铝合金样品等离子体辐射信号强度有明显提高。

为了更加清晰地比较光谱辐射增强的效果,对图 2 中铝合金 4 条谱线(Mg I 285.35 nm, Cu I 324.86 nm, Fe II 260.08 nm, Ti I 338.5 nm)的谱峰附近光谱区展开,结果如图 3 所示,各谱线强度都得到了明显的增强。图 3 中还分别给出了各谱线在 LIBS 光谱(0 V,不放电)和 12 kV 放电电压时的 LA-FPDPS 的信噪比(SNR)以及谱线强度多次测量(20 次)的相对标准偏差(RSD)。从图中可以看出,在光谱信号增强

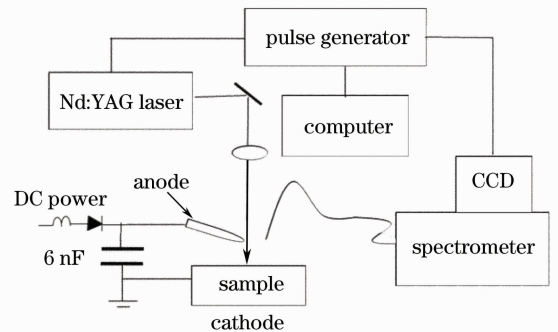


图 1 LA-FPDPS 激发铝合金实验装置示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of LA-FPDPS system for aluminum alloy

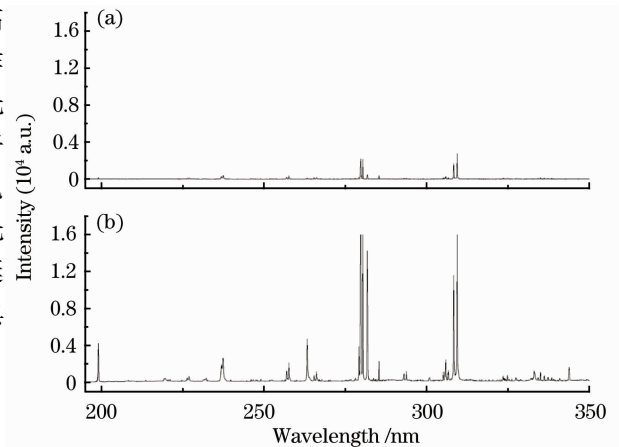


图 2 (a) 铝合金的 LIBS; (b) 12 kV 放电电压下铝合金的 LA-FPDPS

Fig. 2 (a) LIBS of aluminum alloy; (b) LA-FPDPS of aluminum alloy with a 12 kV discharge voltage

的同时其光谱测量的精确度(以 RSD 表征)和信噪比都有较明显的提高。此外,与单脉冲 LIBS 技术相比,LA-FPDPS 除了能检测到已有的谱线外,还可以检测出以往很难检测到的特别弱的谱线(与噪声信号相当),如 Fe II 260.08 nm。

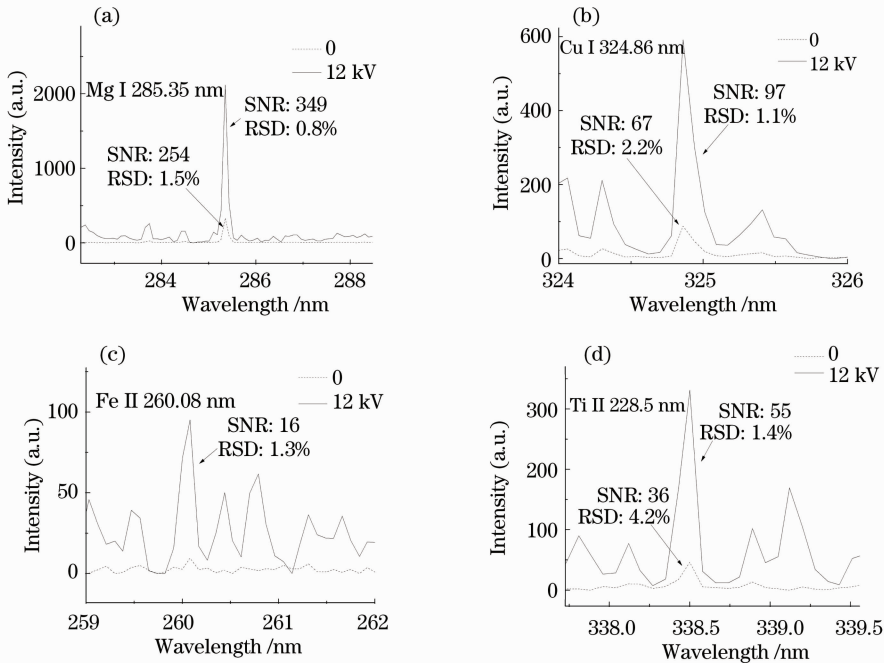


图 3 展开后的元素谱线(虚线是 LIBS,实线是 LA-FPDPS)

Fig. 3 Expanded spectra in LIBS (dot line) and LA-FPDPS (solid line)

图 4 为谱线峰值强度与放电电压的关系,从图中可看出,在 7.0~12.5 kV 的电压范围内,谱线强度随电压的升高呈线性单调递增趋势。

采用各种不同浓度的铝合金标准样品,分别记录了它们的 LA-FPDPS,并以 Cu I 324.86 nm, Fe II 260.08 nm, Mg I 285.35 nm 和 Ti II 338.5 nm 为分析线, Al I 309 nm 作为内标线建立了 Cu, Fe, Mg 和 Ti 元素浓度与光谱相对强度关系的校准曲线,结果如图 5 所示。采用线性拟合,相关系数  $R^2$  都在 0.965 以上。

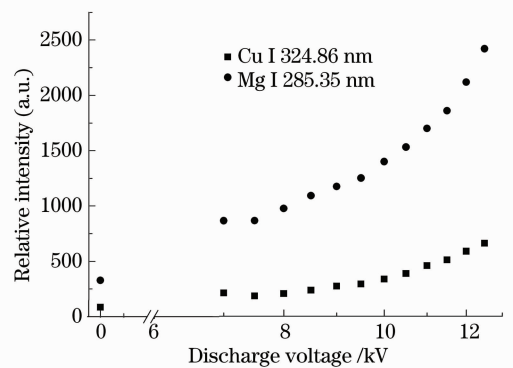


图 4 铝合金的 LA-FPDPS 中谱线强度与放电电压的关系

Fig. 4 Line peak intensity versus discharge voltage in LA-FPDPS of aluminum alloy

## 4 结 论

研究了 LA-FPDPS 技术在铝合金样品中的应用,设计了具体的针对金属等导体样品的快脉冲放电电路,显著增强了激光等离子体光辐射强度。详细研究了铝合金的 LA-FPDPS 的强度、信噪比、光谱稳定性以及放电电压与光谱增强的关系。与传统的单脉冲 LIBS 系统相比,铝合金样品中 Cu I 324.86 nm, Fe II 260.08 nm, Mg I 285.35 nm 和 Ti II 338.5 nm 等各微量元素的谱线强度和信噪比都有很大的提高,就光线强度多次重复测量的相对标准偏差而言,测量的精度也得到了改善。采用 LA-FPDPS 技术成功获得了对铝合金样品中的若干微量元素进行定量检测的标准曲线,表明该技术在铝合金样品微量元素检测中具有一定的应用价值。

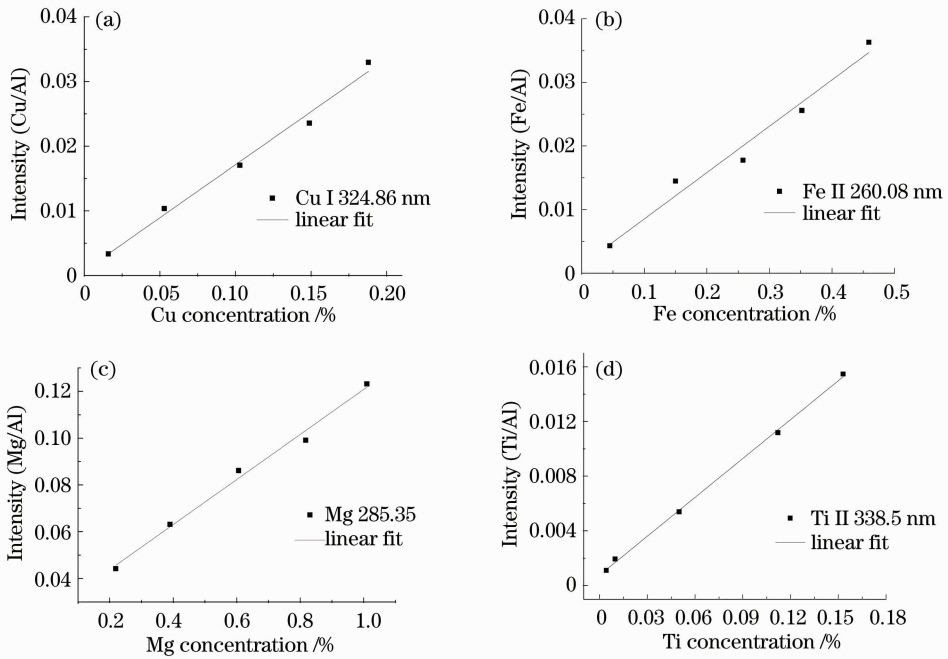


图 5 铝合金中 Cu, Fe, Mg 和 Ti 的含量(质量分数)与谱线强度的标准曲线,内标线 Al I 309 nm

Fig. 5 Calibration curves of elements Cu, Fe, Mg and Ti in aluminum alloy, Al I 309 nm is the reference line when building these calibration curves

### 参 考 文 献

- 1 K. Song, Y. I. Lee, J. Sneddon. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1997, **32**(3): 183~235
- 2 D. Body, B. L. Chadwick. A simultaneous elemental analysis system using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**(3): 1625~1629
- 3 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Cong Zhibo *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(9): 2757~2765  
孙兰香, 于海斌, 丛智博 等. 激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的 Mn 和 Si[J]. *光学学报*, 2010, **30**(9): 2757~2765
- 4 D. A. Cremers, L. J. Radziemski. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [M]. New York: John Wiley & Sons, 2006
- 5 Leon J. Radziemski. From laser to LIBS, the path of technology development[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, **57**(7): 1109~1113
- 6 Xu Hongguang, Guan Shicheng, Fu Yuanxia *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 577~581  
许洪光, 管士成, 傅院霞 等. 土壤中微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿谱[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 577~581
- 7 A. K. Rai, F. Y. Yueh, J. P. Singh. Laser-induced breakdown spectroscopy of, molten aluminum alloy [J]. *Appl. Opt.*, 2003, **42**(12): 2078~2084
- 8 Zhou Weidong, Li Kuexue, Shen Qinmei. Optical emission enhancement using laser ablation combined with fast pulse discharge [J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(3): 2573~2578
- 9 Li Kuexue, Zhou Weidong, Shen Qinmei. Signal enhancement of lead and arsenic in soil using laser ablation combined with fast electric discharge [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2010, **65**(5): 420~424
- 10 Li Kuexue, Zhou Weidong, Shen Qinmei. Laser ablation assisted spark induced breakdown spectroscopy on soil samples [J]. *J. Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, **25**(9): 1475~1481
- 11 W. Zhou, K. Li. Laser Ablation Fast Pulse Discharge Plasma Spectroscopy Analysis of Trace Pb in Soil [R]. Presented at the 6th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS 2010), Memphis, 2010