

激光诱导击穿光谱内标参量选取方法研究

尚丽平^{1,2} 李文宏^{1*} 武志翔¹ 王芮雯¹ 周强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实验室, 四川 绵阳 621010

摘要 内标法是激光诱导击穿光谱(LIBS)定量分析主要使用的方法之一,采用内标法进行定量分析的关键就是内标参量的选取。以Fe 438.35 nm作为分析谱线,分别选取434~441 nm光谱积分、Al 309.29 nm、Si 288.17 nm、Ca 317.9 nm为内标参量,对水泥样品中的Fe元素进行定量分析,得到的定标曲线线性度分别为0.993、0.962、0.992和0.846。通过分析各内标参量与分析谱线光谱强度比值随积分延迟时间的变化情况,以及针对每个样品选用不同的内标参量得到的多组测量数据的离散程度,得出采用内标法进行LIBS定量分析时,应该选择在积分延迟时间附近光谱强度变化与待测元素的分析谱线最为相似的作为内标参量的结论。这样能有小减弱由于激光器时间抖动导致的定量分析误差,提高定量分析精度。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 内标法; 定标曲线; 时间抖动

中图分类号 O657.3 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.103003

Research on the Method to Select Internal Standard Reference for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Shang Liping^{1,2} Li Wenhong¹ Wu Zhixiang¹ Wang Ruiwen¹ Zhou Qiang²

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

²*Laboratory of Extreme Condition Matter Properties, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China*

Abstract The internal standard method is one of the main methods used in laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for quantitative analysis. The key of the internal standard method for quantitative analysis is the internal reference selection. Fe 438.35 nm is selected as the analytical line. Area of 434~441 nm, Al 309.29 nm, Si 288.17 nm, Ca 317.9 nm are selected as internal standard parameters for quantitative analysis of Fe in cement samples. The correlation coefficients of calibration curves are 0.993, 0.962, 0.992 and 0.846, respectively. By analyzing the intensity ratio of each internal standard element and Fe 438.35 nm at different delay time, as well as the dispersion of multiple measurement data of each internal standard element, it is obtained that when LIBS is used for quantitative analysis with internal standard method, the internal standard element which has similar changes to the analytical spectral line in the vicinity of delay time should be chosen. This can effectively decrease the quantitative analysis error caused by laser jitter and improve the accuracy of quantitative analysis.

key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; internal standard method; calibration curve; time jitter

OCIS codes 300.6365; 300.6360; 300.6170; 300.6210

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)早在20世纪60年代就已经提出,但是由于技术与仪器的限制一直到20世纪

收稿日期: 2014-04-15; 收到修改稿日期: 2014-05-19; 网络出版日期: 2014-09-05

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

作者简介: 尚丽平(1968—),女,博士,教授,博士生导师,主要从事荧光光谱检测及应用,太赫兹光谱检测及应用,激光诱导等离子体光谱检测等方面的研究。E-mail: shangliping@swust.edu.cn

*通信联系人。E-mail: l_w_h126com@126.com

80年代才开始逐渐发展起来。LIBS具有多元素同时测定、无需样品制备、几乎无损探测、安全可靠等众多优点。现已应用于冶金^[1]、成分分析^[2-3]、太空探测^[4]、环境检测例如水污染^[5-6]、大气污染^[7]、土壤污染^[8-9]等方面。美国著名光谱化学分析家 Winefordner 称其为“a future super star(未来之星)”^[10]。

现阶段采用 LIBS 进行物质检测所选用的定量分析方法主要是定标法。定标法包括内标法与外标法两种。与外标法相比,内标法能够减弱激光能量抖动、标准样品厚度偏差导致的样品表面能量密度变化等实验参数波动所致测量误差^[11],所以内标法具有更高的测量精度,同时也得到广泛的应用。内标法进行定量分析的关键是内标参量的选取,内标参量选择不当将会增大内标法定量分析的测量误差。国内外关于内标参量选取方法的研究较少^[11-13],根据脉冲时间抖动以及等离子体光谱的时间特性对内标法误差进行理论分析,得出内标参量选取的一个依据。本文将在水泥样品中 Fe 的定量分析为例,对比在不同内标参量下的测量精度,从而得出 LIBS 在定量分析中内标参量的选取依据。这为以后采用内标法建模,提高激光诱导等离子体定量分析的精度提供了一定的理论基础。

2 实验部分

2.1 实验装置

实验平台设计如图 1 所示。采用波长为 1064 nm,能量调节范围为 0~200 mJ 的 Nd:YAG 固体脉冲激光器作为激发光源,脉冲频率为 10 Hz。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。脉冲激光以及光谱仪积分延迟时间通过 DG645 延时触发器控制,同时采用 WAVESURFER 104Xs 示波器结合 UPD-200-UD 高速光电探测器对激光脉冲信号以及光谱仪积分触发信号的时序和脉冲激光器的时间抖动情况进行实时监控。选用的示波器带宽为 1 GHz,上升沿时间为 300 ps,光电探测器的带宽为 25 GHz,上升沿时间为 15 ps,能够保证脉冲激光抖动监测的准确性。脉冲激光通过透镜聚焦到放在三维可移动平台上的样品表面,通过光纤耦合器吸收等离子体光谱然后传递到光谱仪。光谱仪将采集到的光信号转换成电信号传送到计算机上,最后再使用 AvaSoft7.5 软件与 Plasus 软件进行数据分析。

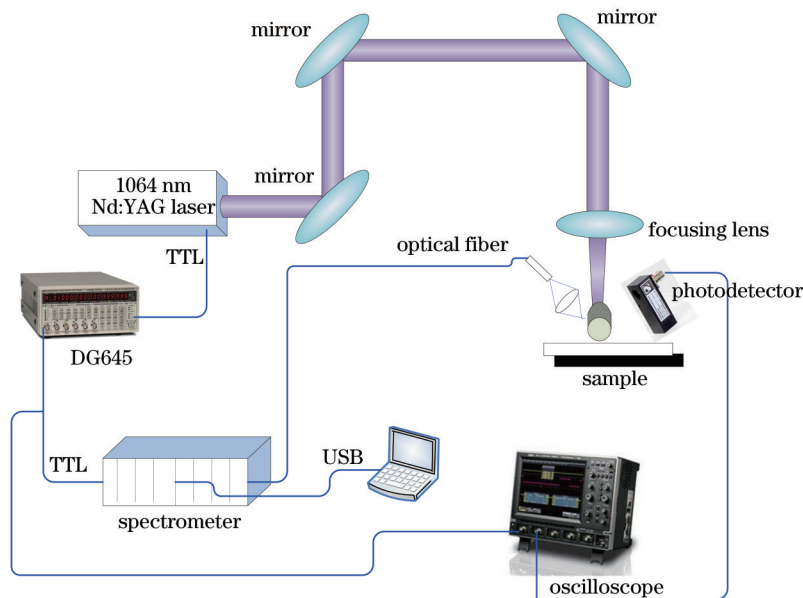


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Experimental setup

2.2 样品制备

实验样品为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 Fe 质量分数为 2.8%。为了完成定量分析,从国家标准物质中心购买了 Fe_2O_3 分析纯样品,然后配制了 Fe 质量分数为 3%、4%、5%、6% 的 4 组水泥样品,用来建立定标曲线。由于样品致密度、研磨均匀程度、湿度等都对等离子体光谱测量有一定的影响,所以在样品制备中尽量保证了一致性。统一研磨时间为 2 h,在 70 °C 的烘干箱中烘干 4 h,然后放入模

具利用FW-5型粉末压片机施加30 MPa压力,持续5 min,压制成直径为13 mm、厚度为3 mm的水泥样品薄片。

2.3 实验参数

对水泥样品中的Fe进行定量分析时,选用Fe I 438.35 nm作为分析谱线,这是因为它受周围元素的干扰小,同时具有较强的光谱信号。实验中,通过对比不同激光能量以及积分延迟时间下特征谱线Fe I 438.35 nm的光谱强度以及信噪比,确定积分延迟时间1 μ s、激光能量30 mJ为最佳实验参数。选用的激光器脉冲频率为10 Hz,为保证每次测量为单次激光脉冲作用的结果,光谱仪积分时间设置为60 ms。采用激光能量测试仪对激光能量进行连续监控,脉冲能量波动范围在5%以内。通过示波器以及高速光电探测器对激光脉冲以及光谱仪积分触发信号进行连续监控,脉冲激光器存在的最大时间抖动为200 ns。示波器监视如图2所示。

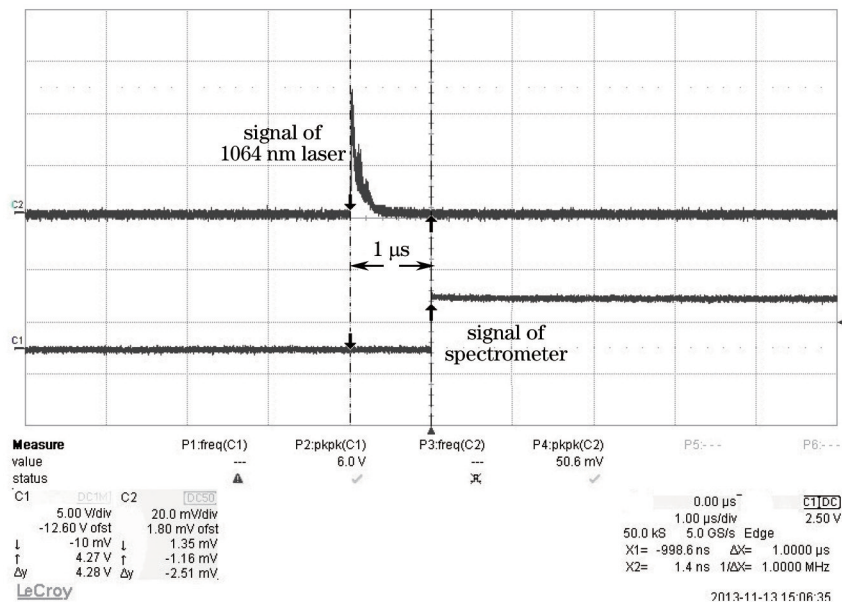


图2 激光脉冲及光谱仪时序

Fig.2 Timing sequences of laser pulse and spectrometer

3 不同内标参量比较分析

采用内标法对样品中的Fe进行定量分析过程中,选择了4个不同内标参量,其中波长范围为434~441 nm的光谱积分包括了Fe、Ti、Mn三种元素的特征谱线。各内标参量以及对应特征谱线波长如表1所示。

表1 内标参量

Table 1 Internal standard parameters

	Fe, Ti, Mn	Al	Si	Ca
Wavelength/nm	434~441	309.29	288.17	317.9

3.1 不同内标参量下的定标曲线分析

分别以表1中的4种参量作为内标,建立样品中Fe定量分析的定标曲线如图3所示。可以看出,在同样的实验条件下选择不同的内标参量得到的定标曲线存在很大的差别。其中以波长范围为434~441 nm的光谱积分作为内标,建立的定标曲线线性度最好,达到了0.993。定标曲线线性度最差的是以Ca 317.9 nm作为内标元素,线性系数只有0.846。

3.2 定标曲线误差分析

通过分析,之所以在不同的内标参量下会得到不一样的定标曲线精度是因为激光器存在最大为200 ns的时间抖动。在激光诱导等离子体光谱分析中,不同元素的特征谱线随积分延迟时间增加的衰减速度是不同的。通常情况下是离子谱线快于原子谱线,但是不同的原子谱线又有不同的衰减速度^[4]。图4分析了在不同积分延迟时间下,各内标参量光谱强度与Fe 438.35 nm的光谱强度之比的变化情况。考虑到实验中采用的是1 μ s的积分延迟时间,所以对比在1 μ s附近不同内标参量光谱强度与Fe 438.35 nm的比值变化,发现变化幅度最小的为434~441 nm的光谱积分,然后依次为Al 309.29 nm, Si 288.17 nm。Ca 317.9 nm光

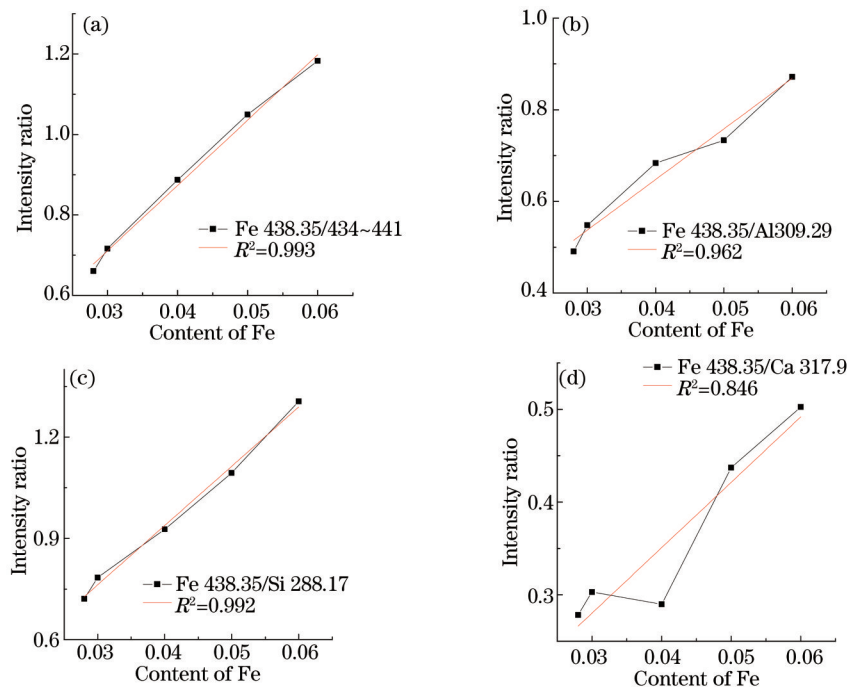


图3 不同内标参量得到的定标曲线。(a) 434~441 nm;(b) Al 309.29 nm;(c) Si 288.17 nm;(d) Ca 317.9 nm

Fig.3 Calibration curves using different internal standard parameters. (a) 434~441 nm; (b) Al 309.29 nm;

(c) Si 288.17 nm; (d) Ca 317.9 nm

谱强度与分析元素特征谱线光谱强度比值在 $1 \mu\text{s}$ 附近的变化幅度最大,最不稳定。既然在选定的积分延迟时间附近各内标参考元素光谱强度变化与 Fe 438.35 nm 光谱强度变化呈现出不同的特征,同时强度比的变化趋势也有很大区别,那么脉冲激光器时间抖动必然会导致内标法定量分析误差,并且采用不同内标参量误差不同。

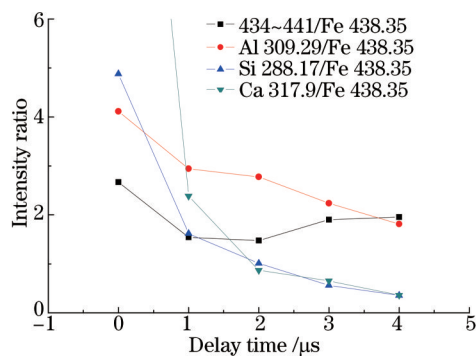


图4 不同积分延迟时间下内标参量与分析谱线强度比

Fig.4. Intensity ration under different delay time

通过理论分析,同时结合不同内标参量下得到的定标曲线线性度变化,推断在 $1 \mu\text{s}$ 积分延迟时间附近参考量的光谱强度与分析元素特征谱线光谱强度比值变化的波动范围越小,通过内标法建立的定标曲线线性度越好,对激光器时间抖动导致误差的减弱效果越佳。为了更好地解释内标参量选取对内标法定量分析的影响,实验中在每个样品上选择了3个测量点,每个测量点测量5次(每次测量数据为10次脉冲激光激发的光谱强度平均值)。这样对于不同 Fe 浓度的每个样品就得到了15组数据。采用最大值减去最小值然后除以平均值的方法来描述这15组数据的离散程度,如表2所示。可以看出,选择434~441 nm作为内标参量,得到的数据最为稳定可靠,其次为 Al 309.29 nm, Si 288.17 nm, 数据离散度最大的为 Ca 317.9 nm。这和之前对比 $1 \mu\text{s}$ 积分延迟时间附近,各内标参量光谱强度与分析谱线光谱强度比值的的变化幅度是一致的。变化幅度越大,得到的测量数据的离散程度越大。

表2 不同内标参量测量的离散程度

Table 2 Dispersion of different internal standard parameters

Dispersion	434~441 nm	Al 309.29 nm	Si 288.17 nm	Ca 317.9 nm
2.8%	0.132	0.218	0.270	0.304
3%	0.096	0.183	0.283	0.396
4%	0.064	0.128	0.182	0.270
5%	0.169	0.207	0.289	0.363
6%	0.164	0.252	0.407	0.575

虽然在积分延迟时间附近 Si 288.17 nm 与分析谱线 Fe 438.35 nm 的强度比值比 Al 309.29 nm 的波动幅度大,而且对比每个样品的 15 组测量数据, Si 288.17 nm 的离散程度也大于 Al 309.29 nm 的离散程度,但是以 Si 288.17 nm 作为内标元素建立的定标曲线的线性度达到了 0.992,大于 Al 309.29 nm 得到的 0.962。分析所有的测量数据,发现这是由于定标曲线中的每个样品点采用的是 15 次测量数据的平均值造成的。虽然采用 Si 288.17 nm 作为内标元素得到的测量数据的波动幅度大,但是通过多次数据平均使得建立的定标曲线达到不错的线性度。

4 结 论

实验采用内标法对水泥样品中的 Fe 进行定量分析,发现选用不同的内标参量得到的定标曲线线性度存在很大差异。其中以 434~441 nm 光谱面积积分作为内标得到的定标曲线线性度最好,为 0.993,以 Ca 317.9 nm 作为内标得到的定标曲线线性度最差,只有 0.846。通过对比选定的积分延迟时间附近各内标参量光谱强度与分析谱线的光谱强度比值的变化幅度,以及针对每个样品选用不同的内标参量得到的多组测量数据的离散程度,推断造成这种差异的原因是激光器存在最大为 200 ns 的时间抖动,以及不同元素的特征谱线强度随积分延迟时间的递增衰减速度不同。由此可知采用内标法进行 LIBS 定量分析时,为了最大程度地减小由于激光器时间抖动导致的定量分析误差,应该选择在积分延迟时间附近光谱强度变化与待测元素的分析谱线最为相似的内标参量。这一结论为 LIBS 定量分析中采用内标法建模提供了内标参量选取的依据,同时对提高内标法测量精度具有重要意义。

参 考 文 献

- 1 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.
- 2 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.
- 3 Chen Kai, Lu Jidong. Determination of potassium concentrations in compound fertilizer with laser induced breakdown spectroscopy[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2011, 23(2): 293-297.
陈 凯, 陆继东. 复混肥中钾含量的激光诱导击穿光谱分析[J]. *强激光与粒子束*, 2011, 23(2): 293-297.
- 4 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]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2006, 61(3): 301-313.
- 5 Xu Yuan, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.*. Detection of chromium in solution by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(9): 093001.
徐 媛, 姚明印, 刘木华, 等. 溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(9): 093001.
- 6 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.
- 7 Yoshiie R, Yamamoto Y, Uemiya S, *et al.*. Simple and rapid analysis of heavy metals in sub-micron particulates in flue

- gas[J]. Powder Technology, 2008, 180(1): 135-139.
- 8 Senesi G S, Dell' Aglio M, Gaudiuso R, *et al.*. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser- induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium[J]. Environmental Research, 2009, 109(4): 413-420.
- 9 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.
- 10 Winefordner J D, Gornushkin I B, Correll T, *et al.*. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star[J]. J Anal At Spectrom (S0267-9477), 2004, 19(9): 1061-1083.
- 11 Essington M E, Melnichenko G V, Stewart M A, *et al.*. Soil metals analysis using laser- induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Soil Science Society of America Journal, 2009, 73(5): 1469-1478.
- 12 Pandhija S, Rai N K, Rai A K, *et al.*. Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS[J]. Applied Physics B, 2010, 98(1): 231-241.
- 13 Burakov V S, Tarasenko N V, Nedelko M I, *et al.*. Analysis of lead and sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(2): 141-146.
- 14 Aragón C, Aguilera J A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008, 63(9): 893-916.