

doi:10.3788/gzxb20144312.1214001

激光诱导击穿光谱技术测定钢样品中元素 Mn 和 Ni

陈金忠, 马瑞玲, 王敬, 李旭, 王颖

(河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘 要:为了减小激光等离子体发射光谱的自吸效应,提高激光诱导击穿光谱技术对物质成分的检测能力,设计了一种平面反射镜装置对等离子体进行空间约束,研究了不同实验条件下的光谱线线型,定量分析了钢样品中的元素 Mn 和 Ni. 实验结果表明,利用平面反射镜装置约束激光等离子体以后,光谱线的自吸效应比常态条件下有明显减小;通过定量分析样品元素 Mn 和 Ni 的结果看出,无平面反射镜装置时的相对标准偏差分别为 3.70% 和 6.23%,而实验中加入面反射镜装置以后分别降至 1.86% 和 2.16%,显著提高了分析结果的测量精度.

关键词:光谱学;激光光谱;平面镜装置;标钢样品;等离子体;自吸效应;定量分析

中图分类号:O433.2

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2014)12-1214001-5

Detection of the Elements Mn and Ni in a Steel Sample by Laser-induced Breakdown Spectroscopy

CHEN Jin-zhong, MA Rui-ling, WANG Jing, LI Xu, WANG Yin

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract: To reduce the influence of self-absorption of laser plasma emission spectra and improve the detection capability of laser-induced breakdown spectroscopy to material component, a plane mirror device was used to constraint the laser plasma. The spectral line profile of Mn and Ni in steel samples under different experimental condition were studied and analyzed quantitatively. The experimental results demonstrate that the self-absorption of spectral line decreases obviously when a plane mirror device is used. Through quantitatively analyzing Mn and Ni, once inserting a plane mirror device, the value of relative standard deviation of Mn decreases from 3.70% to 1.86%, and that of Ni decreases from 6.23% to 2.16%, which indicates that the measurements precision is improved obviously. It is thus clear that the plane mirror device could reduce the adverse effect of self-absorption on analyzing results obviously.

Key words: Spectroscopy; Laser-induced spectroscopy; Plane mirror device; Standard steel sample; plasma; Self-absorption effect; Quantitative analysis

OCIS Codes:140.3440; 300.2140; 300.6360

0 引言

激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术是基于激光等离子体发射光谱来检测物质成分的一种有效手段. LIBS具有无需进行复杂样品预处理、所用仪器操作简单、样品检测成本低、可实现无接触实时在线分析等优势,被广泛应用于冶金工业^[1-2]、地质分析^[3-4]、生物医学^[5-6]和环境监测^[7-8]等领域. 2011年11月26日,这种检测装置搭载

由美国国家航空和航天管理局(NASA)发射的“好奇号火星探测车”进入太空,用以探测火星表面的物质成分^[9]. 然而,激光等离子体发射光谱中存在的自吸(self-absorption)效应是准确检测样品中较高含量元素的一个“瓶颈”,特别是对于激光诱导金属等离子体发射的灵敏谱线更为显著. Sabsabi^[10]研究发现,当铝合金样品中元素 Mg 和 Cu 的含量大于 1% 时,其共振谱线产生了自吸收现象. Aragon 等^[11]用 LIBS 方法对不锈钢进行研究证明,当元素 C、Si、Cr 和 Ni 的含量高于

基金项目:国家自然科学基金(No. 61205180)和河北省自然科学基金(No. A2006000951)资助

第一作者:陈金忠(1954-),男,教授,主要研究方向为激光等离子体光谱技术. Email:chenjinzhongcn@126.com

收稿日期:2014-03-30;录用日期:2014-06-04

<http://www.photon.ac.cn>

2%~3%时,非共振谱线也会产生自吸收现象.但是,如何减小光谱自吸效应未见研究.本文采用自行设计的平面反射镜装置,研究了此装置对光谱线型的影响,并通过定量分析钢样品中较高含量元素 Mn 和 Ni,比较了加入平面反射镜装置前后得到的实验结果.

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

实验采用 NDZ-10 型钕玻璃脉冲激光器输出的高能激光烧蚀钢样品,激光波长 1 064 nm,脉冲能量 5.2 J,脉冲宽度 700 μ s,重复频率为 1 次/3 min.激光束经过反射镜反射后由石英透镜($f=130$ mm)聚焦到样品表面,提供约 1.50×10^7 W/cm² 的功率密度.利用 WDS-8 型多功能光栅光谱仪进行分光,光栅刻线 1 200 L/mm,闪耀波长 250 nm,工作光谱区 200~900 nm,入射狭缝宽度 60 μ m.将待测样品放置在三维可调的样品台上,激光诱导等离子体辐射由石英透镜($f=79$ mm,1:1 成像)聚焦到光谱仪入射狭缝上,经过光谱仪分光后由 CCD 探测器接收光谱信号,并由计算机系统软件处理数据.实验装置如图 1.

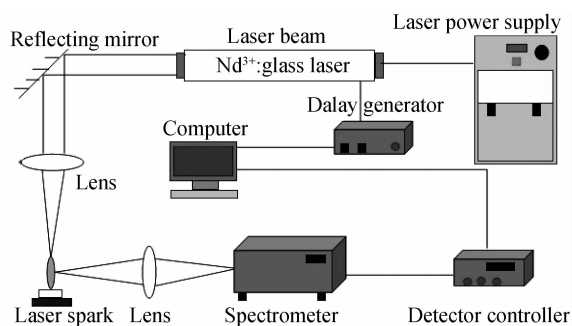


图 1 实验装置原理

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

表 1 标钢样品中化学成分及其百分含量

Table 1 The chemical composition and percentages of standard steel samples

No.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti	P	S
26-1	0.25	0.26	0.58	1.75	1.21	0.13	0.445	0.49	0.013	0.005
26-2	0.28	0.175	1.11	0.83	2.00	0.26	0.15	0.15	0.0155	0.005
26-3	0.305	0.45	0.78	1.21	1.49	0.39	0.31	0.28	0.016	0.006
26-4	0.20	0.385	0.43	1.93	0.83	0.65	0.05	0.06	0.012	0.006
26-5	0.31	0.74	0.88	0.56	1.70	0.515	0.19	0.42	0.015	0.004

2 结果与讨论

2.1 激光诱导等离子体形貌观察

利用照相机观察比较激光诱导等离子体的形貌和颜色,在一定程度上可以说明等离子体发射光谱特性.本实验是在暗室条件下,利用奥林巴斯(OLYMPUS) SP-550UZ 型数码相机拍摄了无或有平面反射镜装置时钢样品的等离子体照片,物像尺寸比例为 1:1,如图 3.

1.2 实验方法

采用镀水银的 4 块平面反射镜组装成实验装置,如图 2.其中 3 块高度为 14 mm 的平面反射镜与样品表面垂直放置,距离激光束中心轴线均为 3 mm,其上方 14 mm 处平行于样品表面放置一块带有中心小孔的平面反射镜,用以约束激光等离子体的轴向扩散,而中心小孔用于激光束方便通过.因此,只是在等离子体辐射被接收的方向是开放的.

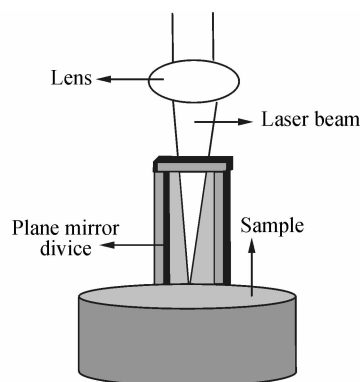


图 2 平面反射镜装置

Fig. 2 Schematic diagram of a plane mirror device

为了简化工作条件,使 LIBS 技术便于推广,实验中未考虑激光脉冲延时.

实验材料采用国家标样——镍铬钼钒钛钢(编号:黑字第 26 号),分析元素及含量如表 1 所示.样品经过粒度为 360 目的砂纸打磨后,用乙醇清洗风干后备用.实验中以样品 26-1、26-2、26-3、26-4 和 26-5 号为标准系列.在确定的分析条件下,每个样品激发 5 次,所得数据取平均值.一台小能量的 He-Ne 激光器配合 CCD 作为监视系统,使得激光束能够精确瞄准样品表面被激发位置.

比较图 3(a)和(b)可以看出,无平面反射镜装置时,激光诱导等离子体处于一种自由膨胀状态,而且等离子体柱直径沿其轴向先逐渐变大而后缩小,形貌不规则.在有平面反射镜装置条件下,激光等离子体在径向和轴向都受到约束,获得了径向、轴向分布均匀的等离子体柱;而顶部平面镜中心小孔透过了部分等离子体羽.

分析认为:1)平面反射镜装置将等离子体膨胀过程中所形成的超音速冲击波又反射回等离子体区域,

从而使得等离子体受到束缚,温度升高^[12];2)部分光辐射被反射回等离子体区,增大等离子体的能量密度;3)顶部的平面镜能够有效阻挡等离子体轴向扩散,有利于形成温度分布均匀的等离子体.综上所述可知,这几方面都会导致等离子体温度进一步升高并且温度分布趋于均匀,这是降低光谱线的自吸效应的有利条件.因为自吸效应是由于激光等离子体中心部位发射的光子向外传播时,被边缘低温区同种元素的低能态原子所吸收造成的,而且吸收主要发生在光谱线中心频率附近,使得谱线峰值强度降低.随着分析元素含量增大,谱线中心频率附近会出现“凹陷”,这种严重自吸现象称为自蚀(self-reversal),共振线(灵敏谱线)尤为显著.

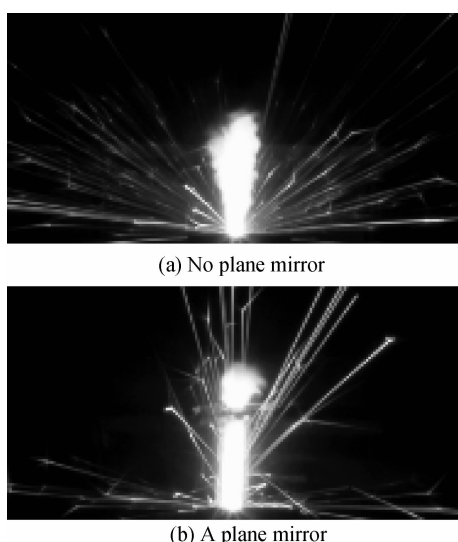


图3 无平面镜和有平面镜装置时的激光等离子体照片
Fig. 3 The photographs of laser plasma without plane mirror and with the plane mirror

2.2 激光等离子体发射光谱

为了比较实验中无或有平面反射镜装置时对激光诱导钢等离子体发射光谱的自吸效应的影响,以 26-2 号标钢为靶(其中样品元素 Mn 和 Ni 的含量分别是 1.11% 和 2.00%,含量较高),记录了等离子体发射光谱,如图 4 所示.

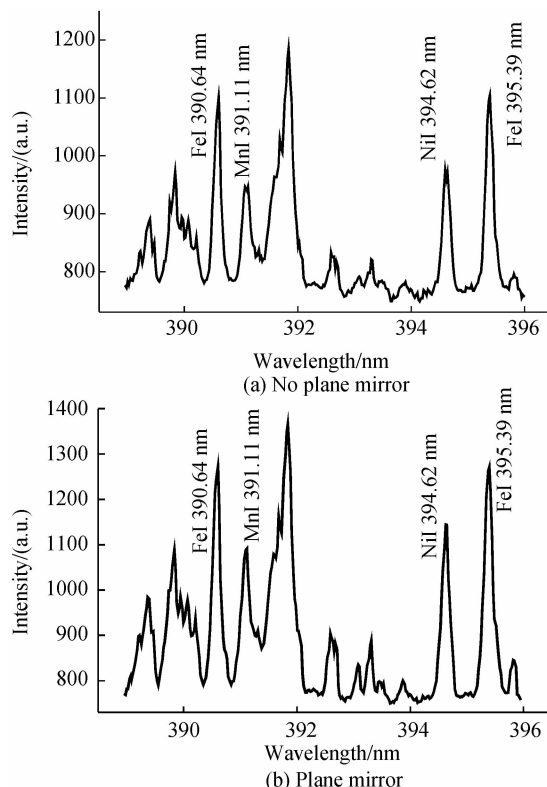
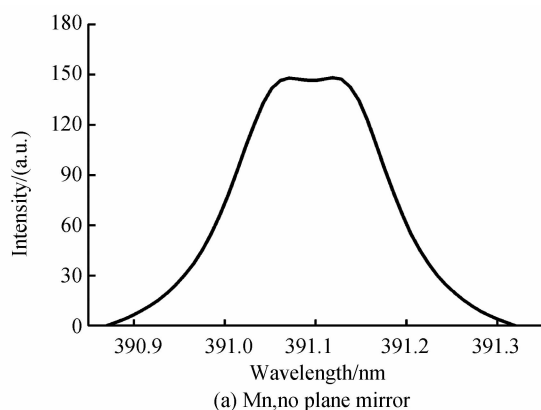
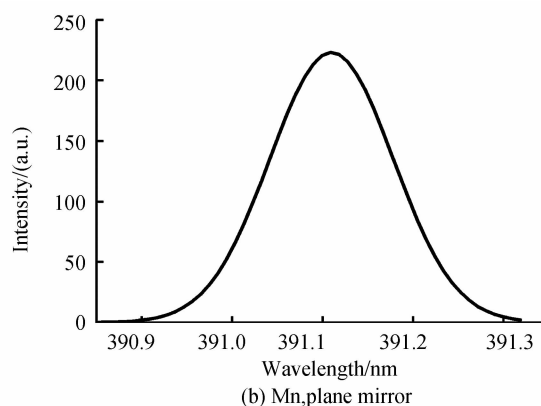


图4 不同实验条件下元素 Mn 和 Ni 的发射光谱
Fig. 4 The emission spectra of Mn and Ni under different experimental conditions

所谓谱线宽度一般是指谱线的半高全宽度(Full Width at Half Maximum, FWHM)^[13-14].通常情况下,如果光谱线无自吸现象,则随着谱线强度的增大其宽度亦随之增加^[15].从图 5 得到的谱线轮廓看出,常态下得到的 Mn 和 Ni 的光谱线出现了“平顶”或小的“凹陷”;当实验中采用了平面反射镜装置以后谱线强度提高了,峰值部位变锐了,谱线宽度变窄了.计算表明,无平面反射镜装置时 Mn 和 Ni 的谱线宽度分别为 0.202 97 nm 和 0.196 37 nm,有平面反射镜装置时的分别是 0.176 44 nm 和 0.185 38 nm,表明在常态条件下光谱线存在明显的自吸收.在光谱定量分析中,光谱线自吸效应会降低实验数据的测量精度和校正曲线的斜率,从而降低分析结果的准确度和精密度.



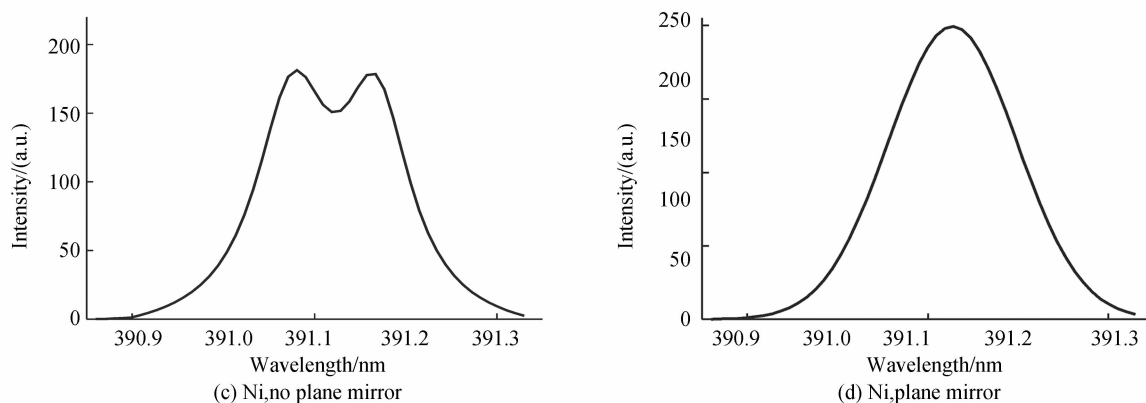


图5 不同实验条件下元素 Mn 和 Ni 的谱线轮廓

Fig. 5 The spectra line profiles of Mn and Ni under different experimental conditions

2.3 校正曲线

为了验证研究结果的正确性,按照通用光谱定量分析法,测定了 26-2 号标钢样品中元素 Mn 和 Ni,以 Fe 元素谱线作为内标线,选择分析线对分别是 MnI391.11 nm($3d^5 4s4p-3d^6 4p$)/FeI390.64 nm($3d^6 4s^2-$

$3d^6 4s4p$) 和 NiI 394.62 nm ($3p^6 3d^7-3p^6 3d^7$)/ FeI 395.39nm ($3d^7 4s-3d^6 4s4p$). 在无或有平面反射镜装置条件下,用 26-1、26-3、26-4 和 26-5 号标钢作出校正曲线($I_a/I_i \sim C$),其中 I_a 和 I_i 分别为待测元素和内标元素的谱线强度, C 为待测元素的含量,如图 6.

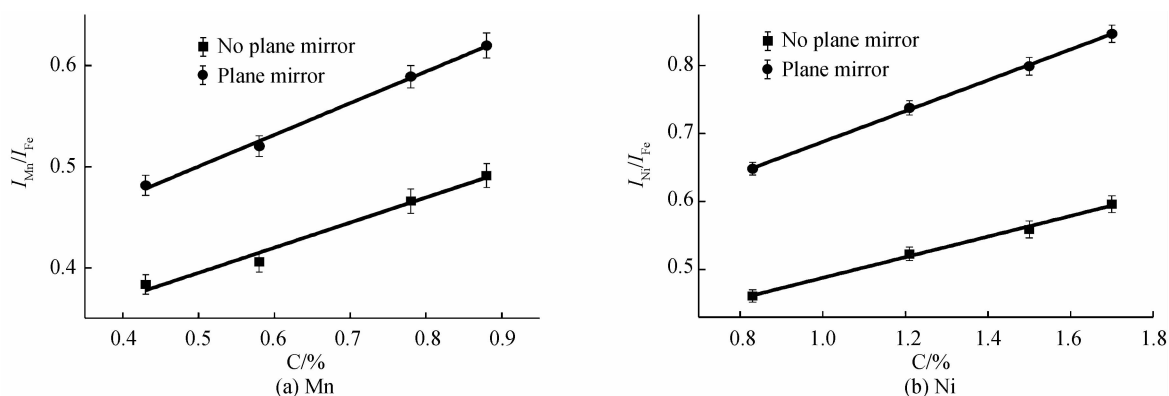


图6 元素 Mn 和 Ni 的校正曲线

Fig. 6 Calibration curves of the elements Mn and Ni

从图 6 首先可以直观地看出,有平面反射镜装置条件下得到的校正曲线的斜率比无平面反射镜装置时的大,说明前者已经减小了光谱线的自吸效应.另外,在无或有平面反射镜装置的两种情况下,元素 Mn 的校正曲线的线性方程分别为 $y=0.312 61x+0.343 91$ 和 $y=0.248 07x+0.270 99$, 相关系数分别是 0.975 22 和 0.995 39;元素 Ni 的校正曲线的线性方程分别为 $y=0.226 91x+0.460 78$ 和 $y=0.1518 2x+0.335 87$, 相关系数分别是 0.994 28 和 0.999 12.可见,实验中采用平面镜装置约束激光等离子体以后,校正曲线的线性相关系数明显好于无平面镜装置的情况,实验数据精度比较高.精密性有明显改善,降低了谱线自吸效应对分析结果的不利影响.

2.4 定量分析结果

按照前边介绍的光谱定量分析方法,做出校正曲线以后,用 26-2 号标样测量出待测元素 Mn 和 Ni 的分析线对的强度比,由校正曲线即可求出 Mn 和 Ni 的百分含量.在确定实验条件下,做了五次平行实验,测量结果如表 2.比较表 2 中的数据看出,实验中采用平面反射镜装置以后,待测元素 Mn 和 Ni 的测量结果的相对误差分别在 0.36%~2.33% 和 0.40%~3.10% 范围内;相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)分别是 1.86% 和 2.16%, RSD 为单次相对标准偏差的五次平均值,通过计算可观察到准确度和精密性有明显改善,这降低了谱线自吸效应对分析结果的不利影响.

表 2 无或有平面反射镜装置条件下元素 Mn 和 Ni 的测量结果
Table 2 Measurement results of Mn and Ni without or with plane mirror device

Element	Standard values/%	Measured values/%		Relative error/%		RSD/%	
		Plane mirror	No plane mirror	Plane mirror	No plane mirror	Plane mirror	No plane mirror
Mn	1.11	1.12	1.15	0.36	1.41	1.86	3.70
		1.14	1.16	2.15	4.06		
		1.13	1.16	1.25	3.17		
		1.09	1.08	2.33	4.76		
		1.10	1.09	1.43	3.88		
Ni	2.00	2.03	2.21	1.40	7.80	2.16	6.23
		2.05	2.10	2.40	4.17		
		2.01	2.07	0.40	2.68		
		1.98	1.92	1.10	4.76		
		1.94	1.91	3.10	5.26		

3 结论

研究结果证明,实验中采用平面反射镜装置约束激光诱导金属等离子体以后,能够明显减小或者消除光谱线的自吸收现象.通过定量检测钢样品中高含量元 Mn 和 Ni 表明,在有平面反射镜装置条件下,明显提高了分析结果的准确度和精密度,这对于精确测量待测样品中的高含量元素具有重要意义.

参考文献

- [1] SARKAR A, ALAMELU D, AGGARWAL S K. Gallium quantification in solution by LIBS in the presence of bulk uranium [J]. *Optics and Laser Technology*, 2012, **1**(44): 30-34.
- [2] ERMALITSKAIA F E, VOROPAY Y S, ZAJOGIN A P. Dual-pulse laser-induced breakdown spectrometry of bronze alloys and coatings [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2012, **77**(2): 153-159.
- [3] GONDAL M A, DASTAGEER A, MASLEHUDDIN M, et al. Detection of sulfur in the reinforced concrete structures using a dual pulsed LIBS system [J]. *Optics and Laser Technology*, 2012, **3**(44): 566-571.
- [4] MARTELLI M R, BRYGO F, SAOUDI A, et al. Laser-Induced breakdown spectroscopy and chemometrics: a novel potential method to analyze wheat grains [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, **58**(12): 7126-7134.
- [5] HAIDER A F, KHAN Z H. Determination of Ca content of coral skeleton by analyte additive method using the LIBS technique [J]. *Optics & Laser Technology*, 2012, **6**(44): 1654-1659.
- [6] LEME F O, GODOI Q, KIYATAKA P H, et al. Effect of pulse repetition rate and number of pulses in the analysis of polypropylene and high density polyethylene by nanosecond infrared laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Surface Science*, 2012, **8**(258): 3598-3603.
- [7] PENG L L, SUN D X, SU M G, et al. Rapid analysis on the heavy metal content of spent zinc - manganese batteries by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics & Laser Technology*, 2012, **8**(44): 2469-2475.
- [8] ELSAYED K, IMAM H, HARFOOSH A, et al. Design and construction of Q-switched Nd:YAG laser system for LIBS measurements [J]. *Optics and Laser Technology*, 2012, **1**(44): 130-135.
- [9] LIU Jia, GAO Xun, DUAN Hua-hua, et al. Latest development of laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser Journal*, 2012, **33**(1): 7-10.
刘佳,高勋,段花花,等.激光诱导击穿光谱技术研究的新进展 [J]. *激光杂志*, 2012, **33**(1): 7-10.
- [10] SABSABI M, CIELO P. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization [J]. *Applied Spectroscopy*, 1995, **49**(4): 499-507.
- [11] ARAGON C, AGUILERA J A, PENALBA F. Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd:YAG laser [J]. *Applied Spectroscopy*, 1999, **53**: 1259-1267.
- [12] ANDREY M P, FRANCESCO C, ROBERTA F. Enhancement of LIBS signal by spatially confining the laser-induced plasma [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, **24**: 602-604.
- [13] AHMED R and ASLAM M B. A comparative study of single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, **106**: 033307.
- [14] VASHISTA M and PAUL S. Correlation between full width at half maximum (FWHM) of XRD peak with residual stress on ground surfaces [J]. *Philosophical Magazine*, 2012, **92**(33): 4194-4204.
- [15] CHEN J Z, CHEN Z Y, SUN J, et al. Effects of laser pulse sequence on laser-induced soil plasma emission [J]. *Applied Optics*, 2012, **51**(34): 8141-8146.