

doi:10.3788/gzxb20184708.0847010

远程激光诱导击穿光谱定量分析 铝合金中的微量元素

张大成^{1,2}, 冯中琦¹, 李小刚², 徐丽君², 赵冬梅², 朱小龙², 马新文²

(1 西安电子科技大学 物理与光电工程学院, 西安 710071)

(2 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

摘 要:基于纳秒 Nd:YAG 激光器与卡塞格林式望远镜系统建立了一套 25 m 远距离激光诱导击穿光谱测量装置, 实现了对金属靶材的远距离测量。在此基础上, 利用铝合金标样开展了金属中微量元素远程定量分析, 研究了不同距离下铝合金中 Pb、Fe、Ni 三种元素的定量分析标定曲线与探测极限。实验结果表明, 在 5 m 至 20 m 三种测量距离下, Pb、Fe、Ni 三种元素定标曲线的相关性系数均高于 0.97; 尽管激光诱导击穿光谱的光谱信号随测量距离增加快速下降, 但是检测限随测量距离增加并无显著改变, 均在 50 ppm 以下。

关键词:激光诱导击穿光谱; 远程测量; 元素分析; 定标曲线; 等离子体光谱

中图分类号: O433.1; O562.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)08-0847010-6

Quantitative Analysis of Aluminium Alloy with Remote Laser-induced Breakdown Spectroscopy

ZHANG Da-cheng^{1,2}, FENG Zhong-qi¹, LI Xiao-gang², XU Li-jun², ZHAO Dong-mei²,
ZHU Xiao-long², MA Xin-wen²

(1 School of Physics and Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(2 Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A remote laser-induced breakdown spectroscopy device was constructed by combination a nanosecond Nd:YAG laser with a Cassegrain telescope. The distance of measurement can be up to 25 m. In addition, the quantitative analysis of micro elements, Pb, Fe and Ni, in the standard sample of aluminum alloy at different distances is studied. The experimental results show that the correlation coefficients of the calibration curves for Pb, Fe and Ni are all higher than 0.97 at the distances from 5 to 20 meters. Though the intensity of spectral signals decreased rapidly with distance, there was not significantly different of the limits of detection with the increase of measurement distance in our experiments.

Key words: Laser-induced breakdown spectroscopy; Remote detection; Elements analysis; Calibration curve; Plasma spectroscopy

OCIS Codes: 140.3390; 140.4430; 160.3710

0 引言

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术是近年来快速发展的一种元素

基金项目: 国家自然科学基金(No.91536103), 中央高校基本科研业务费专项资金(No.XJS17025), 高等学校学科创新引智计划(No. B17035)和中国科学院仪器功能开发项目(No. Y621040YQS)资助

第一作者: 张大成(1981-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为激光技术与激光光谱. Email: dch.zhang@xidian.edu.cn

通讯作者: 马新文(1966-), 男, 研究员, 博士, 主要研究方向为原子分子物理. Email: x.ma@impcas.ac.cn

收稿日期: 2018-07-11; 录用日期: 2018-08-27

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

分析方法. LIBS 技术因其高灵敏度、多元素实时分析、无须复杂的样品制备等特性, 已经被广泛应用于固体、液体、气体等各类物质中的微量元素分析^[1-3]. LIBS 技术的一个重要优势在于其测量为纯光学过程, 可以方便地实现远程非接触式测量^[4]. 因此, LIBS 技术在军事领域远程爆炸物探测^[5]、高温冶金环境^[6]等极端条件下的原位测量方面具有非常大的应用潜力. 美国也着力于开发军事领域的远程 LIBS 应用装置, 并已经开发出超过 100 m 的样机^[7]. 2012 年登陆火星的美国好奇号探测器也携带了名为 ChemCam 的远程 LIBS 测量装置, 利用该探测器已经获得火星表面岩石中的元素信息^[8]. 我国也计划在火星探测车上搭载远程 LIBS 系统, 并已经开展地面模拟研究工作^[9].

LIBS 非接触远程测量的特点非常适合在高放射性环境中的核燃料与容器材料等现场检测应用^[10-11]. 但是, 国内在远程 LIBS 装置、核材料检测分析方面的工作都鲜有报道. 本文针对核反应堆、核燃料循环等高放射性环境中开展核材料原位检测的需要^[12], 建立了一套 25 m 远程 LIBS 测量装置, 并利用铝标样进行了远程 LIBS 定量分析研究. 本研究将为进一步开展核材料的远程 LIBS 分析提供参考.

1 实验装置

远程 LIBS 测量常用的方式有基于望远镜系统的远程 LIBS 装置^[13-14]、基于光纤传输的远程 LIBS 装置^[15]以及基于飞秒激光自聚焦特性的远程 LIBS 系统^[16-17]等. 为实现核材料原位测量并降低系统复杂性, 本工作采用基于纳秒激光器和望远镜系统组成的非接触式远程 LIBS 装置. 如图 1 所示, 实验用 Nd:YAG 纳秒激光器(镭宝光电公司, DAWA 350)作为烧蚀光源, 其基频激光输出最高能量为 350 mJ, 脉冲能量稳定性(rms)小于 2%, 脉冲宽度为 8 ns. 由激光器输出的激光束经一组扩束镜后, 由一个焦距为 750 mm 的长焦透镜聚焦. 通过调节三个透镜之间相对位置, 可以实现激光聚焦点在 1~25 m 范围内调谐. 在远程 LIBS 测量中, 随着测量距离的增加, 等离子体发射光谱收集立体角减小, 需要采用大口径望远镜系统. 而 LIBS 测量光谱信号从紫外至近红外范围, 如果采用大口径透镜组会有强的色差, 则系统不同的优化状态将严重影响光谱测量结果. 采用反射式望远镜, 等离子体发射的光线不需透过材料本身, 系统的重量更轻且无色差. 因此, 基于望远镜结构的远程 LIBS 装置中大都采用反射式望远镜进行光谱收集. 本实验装置中, 等离子体发射光谱由一个口径 150 mm 的施密特-卡塞格林(Schmit-Cassegrain)结构的反射式望远镜收集聚焦, 并通过光纤将

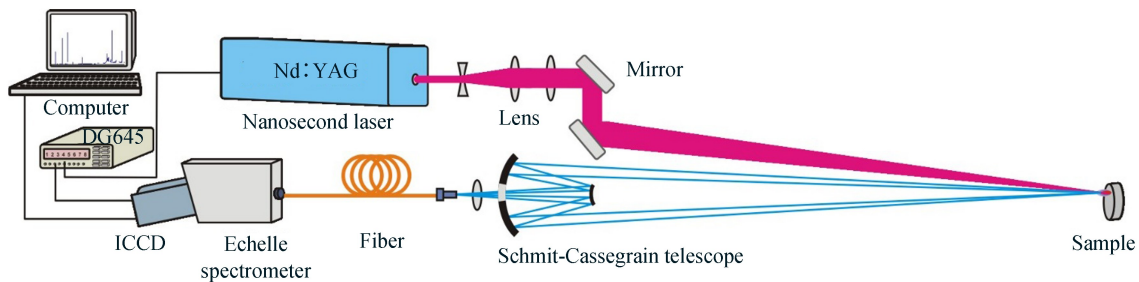


图 1 远程 LIBS 装置结构示意图
Fig.1 The diagram of remote LIBS system

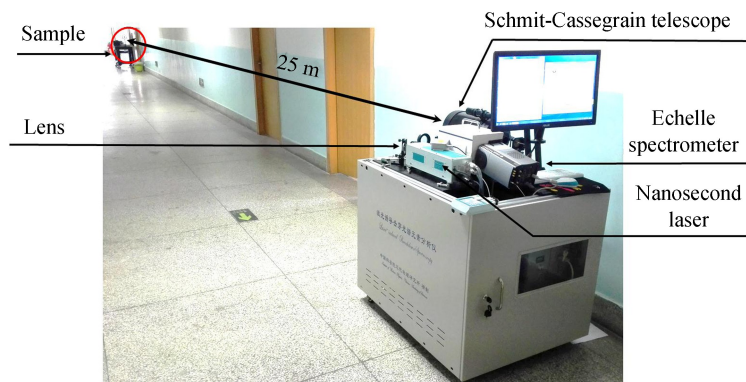


图 2 25 m 远程 LIBS 测量实验照片
Fig.2 The experiment for remote-LIBS measurement performed at 25 m

光谱信号传送至中阶梯光栅光谱仪(LTB公司, Aryelle 200)内进行光谱分析,光谱仪光谱分辨率好于0.06 nm@500 nm,光谱仪配有iCCD探测器(Andor公司,iStar DH334),最小测量时间门宽为2 ns.实验中激光器和光谱仪均由脉冲信号延迟发生器DG645触发并控制光谱测量的延迟时间.光谱测量相对激光脉冲的延迟时间为2.5 μs,测量门宽为1 μs.图2是利用所研制的远程LIBS装置进行25 m处金属靶材测量的实验照片.

在建立远程LIBS测量装置的基础上,本实验利用铝合金材料模拟核材料进行材料中微量元素含量的测量.实验采用的样品为抚顺铝厂标准样品研究所研制的铝合金标准样品(ADC10)套装.对于实验室LIBS测量而言,当多个激光脉冲连续烧蚀样品同一位置时,靶点处的样品被快速烧蚀耗尽,导致LIBS信号快速下降.因此,为保证LIBS信号的稳定,一般都采用电控台进行样品靶点的实时更换^[12,18].在远程LIBS测量中,受环境限制通常很难主动控制待测样品运动.为模拟放射性材料实际测量需求,本实验中未对待测铝靶材进行主动运动控制.

2 结果与讨论

2.1 远程测量距离与信号分析

图3(a)对比了5 m、10 m、20 m处相同激光参数下的LIBS光谱.显然,随着测量距离增加,LIBS信号强度迅速降低.图3(b)是Ti II 336.14 nm谱线在5~20 m距离下的强度比.以5 m处测量所得的为标准,表1给出了10 m和20 m处该谱线峰相对5 m处谱线的强度比.可以看出,10 m处获得的谱线强度为5 m处谱线强度的1/5,20 m处得到的谱线强度为5 m处的1/40.而10 m和20 m处望远镜系统的收集立体角分别为5 m处的1/4和1/16.这表明在5 m和10 m处,激光所产生的等离子体状态接近,而20 m处的信号强度大幅降低除光谱收集立体角减小外,等离子体状态应与5 m处有较大差别而引起线强度降低.为此,测量比较了5 m处和20 m处激光连续烧蚀后靶点的情况(如图4所示).图4中A点为5 m远处形成的烧蚀坑,弹坑孔径约2 mm;B点为20 m远处形成的烧蚀坑,中心的孔径约5 mm.实验中,在不同距离测量中所使用的激光脉冲能量均为350 mJ,这就意味着,在20 m距离时,聚焦在样品上的激光功率密度相对5 m时大大降低,因此,所形成的等离子体与5 m距离测量时有较大的差异,这与光谱观测结果一致.

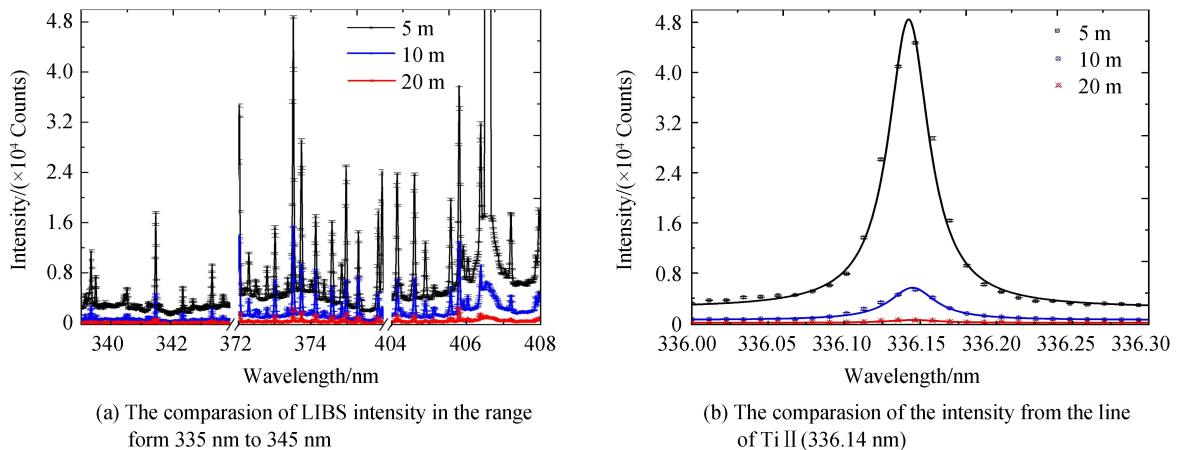


图3 LIBS信号强度与测量距离关系

Fig.3 The variation of signal intensity with distances of measurement

表1 光谱收集立体角与谱线相对强度对比

Table 1 Comparison of spectral collection of stereoscopic angles and the relative intensity of line

The distance for measurements/m	The ratio of stereoscopic angles	The ratio of signal intensity
5	1	1
10	1/4	1/5
20	1/16	1/40

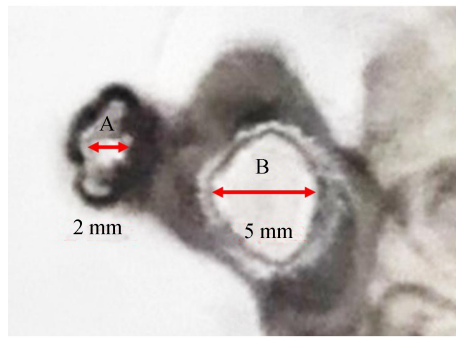


图4 激光烧蚀靶点尺寸
Fig.4 The spot of laser ablation

2.2 不同距离下 LIBS 定量测量

远程 LIBS 测量与实验室内 LIBS 测量不同的是,激光高斯光束聚焦形成的瑞利长度可达几厘米甚至更长.激光烧蚀靶材形成弹坑的深度为毫米量级,因此,同一靶点多脉冲累积烧蚀,弹坑深度增加对于激光功率密度不会有明显影响.所以,远程 LIBS 测量中即使没有靶点移动,激光能量与靶材具有较好的耦合.但另一方面,由于远距离测量中,利用纳秒激光进行远程 LIBS 测量中需要利用长聚焦技术,同时需要采用较高的激光脉冲能量.这种条件下,靶前的空气很容易被击穿形成空气等离子体,并会对所测量靶等离子体光谱造成干扰.为提高定量分析测量精度,本工作中采用内标法对元素含量进行标定.实验统计了相同测量参数的 10 组等离子体激发光谱,每组光谱均是 20 个激光脉冲烧蚀产生的平均结果. LIBS 分析需要合理的选取参考谱线,避免选取不同元素之间容易干扰的谱线,并尽可能避免自吸收太强的谱线^[21].本实验中以基体材料 Al 元素为内标元素,以 Al I 265.27 nm 为内标谱线,计算 Pb I(405.79 nm)、Fe I(373.49 nm)、Ni I(341.48 nm) 三种元素谱线对于 Al 元素谱线的相对强度.图 5 是本实验中所测得的铝标样中 Pb、Fe、Ni 三种元素在 5 m、15 m、20 m 三种不同距离下利用内标法获得的标定曲线.可以看出,从 5 m 至 20 m, Pb、Fe、Ni 三种元素均得到了较好的定标曲线,曲线相关性系数 R^2 均大于 0.97,且 10 次测量相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)非常小.其中,对于 Pb 元素,在 5 m 至 20 m 时均得到了较好的线性定标曲线;从图 5(b)可以看出在 5 m、10 m 处,Fe 元素的含量与其谱线强度均表现出较好的线性关系;而在 20 m 处,元素含量与其谱线强度呈现出非线性关系;从图 5(c)可以看出在 5 m 处,Fe 元素的含量与其谱线强度均表现出较好的线性关系;表明在远距离测量时,Fe 与 Ni 元素在高浓度时出现较强的自吸收效应.并且,从 Pb、Fe、Ni 三种

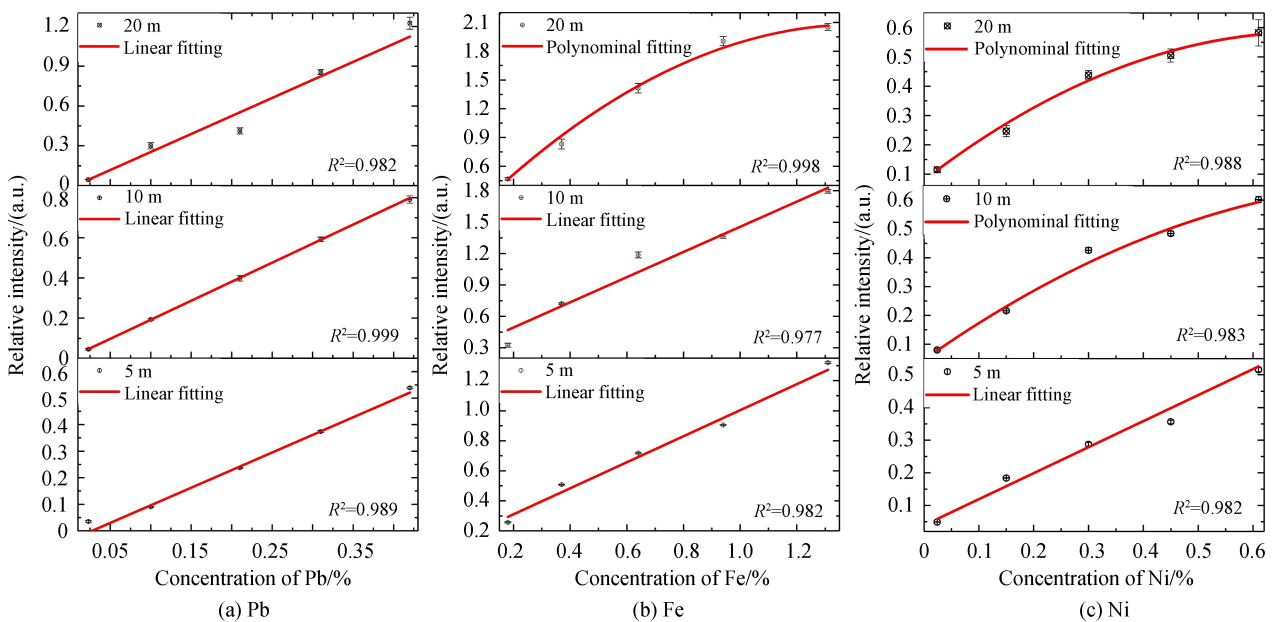


图5 不同测量距离测量得到的 Pb、Fe 和 Ni 三种元素含量定标曲线
Fig.5 Calibration cures of Pb, Fe and Ni in different measurement distances

元素远距离测量结果来看,随着测量距离增加,元素测量 RSD 与标准样品中元素含量的偏差均增大.这都是靶前的空气被击穿形成的等离子体影响耦合至靶材料上的激光能量导致的.

2.3 探测极限分析

检测限(Limit Of Detection, LOD)是定量分析的一个重要指标.LOD 可以根据表达式 $3\sigma_B/S^{[19-20]}$ 计算得到,其中, σ_B 是背景的标准偏差, S 是对应的定标曲线的斜率.根据图 5 中 Pb、Fe、Ni 三种元素在不同距离测量获得的定标曲线,在 5 m、10 m 以及 20 m 距离下测量 Pb、Fe、Ni 三种元素的检测限如表 2 所示.可以看出,在这三种测量距离下得到的 LOD 均在 50 ppm 以下.这表明,尽管随着测量距离增加,LIBS 谱线强度快速衰减,但是所分析的元素检测限并没有大的变化.因此,即便远距离测量,LIBS 装置仍有可能实现高灵敏度的元素分析.

表 2 不同距离时 Pb、Fe、Ni 三种元素的 LOD
Table 2 The LODs of Pb, Fe and Ni at different distances

Elements	LOD/%		
	5 m	10 m	20 m
Pb	0.002 0	0.002 5	0.003 9
Fe	0.004 5	0.003 7	0.004 2
Ni	0.002 1	0.003 3	0.001 6

3 结论

针对核材料原位分析需求,本文基于纳秒脉冲激光器以及反射式望远镜建立一台远程 LIBS 测量装置,可实现 1~25 m 的远距离测量.利用该远程 LIBS 装置,开展了铝合金标准样品的远程定性、定量分析研究.分别对铝标样进行了 5 m、10 m、20 m 距离时不同条件下的定量曲线测量,在不同测量距离下均得到了相关性系数(R^2)大于 0.97 的标定拟合曲线;对 Pb、Fe、Ni 三种元素的检测限在 5~20 m 测量距离下均达到了 50 ppm 以下,且检测限与探测距离差别不显著.

参考文献

- [1] BAUDELET M, YU Jin, BOSSU M, *et al.* Discrimination of microbiological samples using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters* 2006, **89**: 163903.
- [2] MOHAMED Y W T. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera[J]. *Optics & Laser Technology*, 2007 **40**(1): 30-38.
- [3] DE GIACOMO A, DELL' AGLIO M, COLAO F, *et al.* Double-pulse LIBS in bulk water and on submerged bronze samples[J]. *Applied Surface Science*, 2005, **247**: 157-162.
- [4] PALANCO S, BAENA J M, LASERNA J J. Open-path laser-induced plasma spectrometry for remote analytical measurements on solid surfaces[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, **57**: 591-599
- [5] WALLIN S, PETTERSSON A, ÖSTMARK H, *et al.* Laser-based standoff detection of explosives: a critical review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, **395**: 259-274.
- [6] XIN Yong, SUN Lan-xiang, YANG Zhi-jia, *et al.* In-situ analysis of solid steel samples with remote double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, **36**(7): 2255-2259.
辛勇,孙兰香,杨志家,等. 基于一种远程双脉冲激光诱导击穿光谱系统原位分析钢样成分[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, **36**(7): 2255-2259.
- [7] FRANK C, DE JR L, JENNIFER L, *et al.* Current status of standoff LIBS security applications at the united states army research laboratory[J]. *Spectroscopy*, 2009, **24**(6): 29-36.
- [8] WILLIAMS R M, GROTZINGER J P, DIEREICH W E, *et al.* Martian fluvial conglomerates at Gale crater[J]. *Science*. 2013, **340**(6136): 1068-1072.
- [9] ZHANG Ting-ting, SHU Rong, WAN Xiong, *et al.* Elemental analysis of rock with remote laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, **37**(2): 594-598.
章婷婷,舒嵘,刘鹏希,等. 远程激光诱导击穿光谱技术分析岩石元素成分[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, **37**(2): 594-598.
- [10] WHITEHOUSE A I, YOUNG J, EVANS CP, *et al.* Remote compositional analysis of spent-fuel residues using laser-induced breakdown spectroscopy[C]. Waste Management '03, Tucson, AZ, February 23-27.2003.
- [11] GONG Y, CHOI D, HAN B Y, *et al.* Remote quantitative analysis of cerium through a shielding window by stand-off laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, **453**: 8-15.
- [12] ZHANG Da-cheng, MA Xin-wen, WANG Shu-long, *et al.* Influence of ambient gas on laser-induced breakdown

- spectroscopy of uranium metal[J]. *Plasma Science and Technology*, 2015, **17**(11): 971-974.
- [13] ROHWETTER P, YU J, MÉJEAN G, *et al.* Remote LIBS with ultrashort pulses; characteristics in picosecond and femtosecond regimes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, **19**: 437-444.
- [14] ÁLVAREZ-TRUJILLO L A, LAZIC V, MOROS J, *et al.* Standoff monitoring of aqueous aerosols using nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy; droplet size and matrix effects[J]. *Applied Optics*, 2017, **56**(13): 3773-3782.
- [15] CREMERS D A, BAREFIELD J E, KOSKELO A C. Remote elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic cable[J]. *Applied Spectroscopy*, 1995, **49**(6): 857-860.
- [16] ROHWETTER P, STELMASZCZYK K, WÖSTE L, *et al.* Filament-induced remote surface ablation for long range laser-induced breakdown spectroscopy operation[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, **60**: 1025-1033.
- [17] STELMASZCZYK K, ROHWETTER P, MÉJEAN G, *et al.* Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **85**: 39773979.
- [18] ALMAVIVA S, FANTONI R, CANEVE L, *et al.* Use of ns and fs pulse excitation in laser-induced breakdown spectroscopy to improve its analytical performances: A case study on quaternary bronze alloys[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, **99**: 185-192.
- [19] HUANG J S, KE C B, LIN K C. Matrix effect on emission/current correlated analysis in laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, **59**: 321-326.
- [20] MAURY C, SIRVEN J B, TABARANT M, *et al.* Analysis of liquid sodium purity by laser-induced breakdown spectroscopy. Modeling and correction of signal fluctuation prior to quantitation of trace elements[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, **82**: 28-35.
- [21] ZHANG Da-cheng, MA Xin-wen, ZHU Xiao-long, *et al.* Application of laser-induced breakdown spectroscopy in analyzing microelements in three kinds of fruit samples[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(10): 6348-6353.
张大成, 马新文, 朱小龙, 等. 激光诱导击穿光谱应用于三种水果样品微量元素的分析[J]. *物理学报*, 2008, **57**(10): 6348-6353.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (No.91536013), Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. XJS17025), the 111 Project (No. B17035) and the projects of instrument function development of Chinese Academy of Sciences (No. Y621040YQS)

引用格式: ZHANG Da-cheng, FENG Zhong-qi, LI Xiao-gang, *et al.* Quantitative Analysis of Aluminium Alloy with Remote Laser-induced Breakdown Spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(8): 0847010

张大成, 冯中琦, 李小刚, 等. 远程激光诱导击穿光谱定量分析铝合金中的微量元素[J]. *光子学报*, 2018, **47**(8): 0847010