

doi:10.3788/gzxb20184708.0847011

基于内标法的钢铁中硫和磷激光诱导 击穿光谱定量分析

丁宇^{1,2},熊雄^{1,2},赵兴强^{1,2}

(1 南京信息工程大学 江苏省大数据分析技术重点实验室, 南京 210044)

(2 南京信息工程大学 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044)

摘 要:利用激光诱导击穿光谱技术对铬钢样品中的硫、磷元素进行了定量分析.采用 1 064 nm Nd : YAG 固体激光器,在空气中激发样品,产生的光谱信号通过中阶梯光栅分光后进入 EMCCD 检测器,对波长在 220~800 nm 范围的光谱信号进行检测.研究了光谱强度与延时时间以及激光能量之间的关系.在优化的实验参数下采用谱线强度比内标法定量分析三种铬钢样品中的硫、磷元素含量.实验结果表明,各元素定量结果的相对标准偏差最大值为 2.6%,相对误差为-8.3%~12.5%.三种铬钢样品中硫含量分别为 0.011%、0.0079%和 0.0048%,磷含量分别为 0.015%、0.014%和 0.009%.激光诱导击穿光谱技术有望实现冶金工业的实时、在线和快速检测.

关键词:激光诱导击穿光谱;内标法;铬钢;杂质元素;定量分析

中图分类号:TP391

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2018)08-0847011-7

Quantitative Analysis of Laser-induced Breakdown Spectroscopy of P and S in Steel Sample Based on Internal Standard Method

DING Yu^{1,2}, XIONG Xiong^{1,2}, ZHAO Xing-qiang^{1,2}

(1 Jiangsu Key Laboratory of Big Data Analysis Technology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

(2 Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The content of Sulfur and phosphorus in chrome steel samples were quantitatively analyzed by laser induced breakdown spectroscopy. The plasma was obtained by Nd : YAG(1 064 nm)pulse laser in air atmosphere. The spectrum range from 200 to 800 nm was detected by Echelle spectrograph and EMCCD detector. The effects of detection delay time and laser pulse energy on the spectral intensity were investigated. Under optimal conditions, sulfur and phosphorus in the three chrome steel samples were quantitatively analyzed using the internal standard method. The experimental results showed that the maximum relative standard deviation was 2.6%, and the relative errors were -8.3%~12.5%. The content of sulfur in the three chrome steel samples respectively were 0.011%, 0.0079% and 0.0048%, and phosphorus were 0.015%, 0.014% and 0.009%. LIBS technology is an effective tool for spectral analysis and expected to achieve real time, online and rapid detection for steel samples.

Key words: Laser-induced breakdown spectroscopy; Internal standard method; Chrome steel; Impurity elements; Quantitative analysis

OCIS Codes: 300.6210; 300.6365; 300.6170; 140.3440

基金项目:国家重大仪器设备开发专项(No.2011YQ030113),江苏省高校自然科学研究面上项目(No.17KJB535002)和南京信息工程大学人才启动项目(No.2243141701023)资助

第一作者:丁宇(1989-),男,讲师,博士,主要研究方向为激光诱导击穿光谱. Email:dingyuaoi@163.com

收稿日期:2018-05-23; **录用日期:**2018-07-03

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

0 引言

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)是一种新型的原子发射光谱分析方法.高能量的脉冲激光经过透镜聚焦在样品表面并产生等离子体,同时辐射出特定波长的光谱信号,通过对元素特征谱线的分析实现对被测物的元素组成和含量的检测. LIBS 技术具有快速、实时、原位、无损、遥测、多元素同步测量等优点^[1-6],已广泛应用于材料、冶金、环境、考古、太空探测、医学、军事等诸多领域^[7-15].

钢材中各种元素成分对钢种质量都有重要影响.为了保证钢材质量,往往在冶炼过程中,对主要元素的含量进行实时、快速的检测.作为钢铁中较为常见的杂质元素,硫、磷对钢铁的性能影响较大.硫元素的主要来源是冶炼过程中加入的原材料及相应的燃烧产物,它能够提高钢的切削加工性,同时也会引起钢的热脆性,导致钢在热加工过程中出现开裂等问题.钢铁中磷元素的主要来源是炼钢原料,它能够提升钢的强度和硬度,但也使钢的韧性和塑性降低,使钢在低温下变得非常脆.因此,建立硫、磷元素的测定方法对于控制钢铁质量具有重要的意义.常规的检测方法有原子荧光光谱法和直读光谱法等^[16-17],都需要复杂的样品前处理,并且耗时较长.在实际的钢铁冶炼过程中,由于各类元素含量反馈不及时,无法有效地对生产过程进行控制,导致了原料的浪费或钢材质量不稳定,同时限制了钢铁产业的快速发展.而 LIBS 技术具有制样简单的优势,可以对冶炼过程中的元素含量进行快速、原位分析,因此在冶金分析领域拥有良好的应用前景^[18].丛智博等^[19]使用偏最小二乘法处理合金钢的 LIBS 光谱,并预测样品中的 C, P, S 等元素的含量.李华课题组^[20-21]将 LIBS 技术与随机森林算法相结合,预测合金钢中 P 和 S 元素的含量.上述方法虽然能达到较好的定量准确度,但预测过程较为复杂,需要对获取的 LIBS 光谱数据建立预测模型,过程繁琐,无法满足冶金工业生产过程实时监测的应用需求.

本文采用 LIBS 技术结合内标法对三种铬钢样品中的 S 和 P 元素含量进行定量分析.首先研究了激光脉冲能量和延迟时间对光谱信号强度的影响,然后以谱线强度比内标法实现了三种铬钢(20Cr、20CrMo 和 20CrNiMo)中的 S、P 元素定量分析.

1 实验部分

实验装置如图 1 所示,激发源为 LOTIS T II 2131 型 Nd:YAG 固体激光器(波长为 1 064 nm,脉冲宽度为 10 ns,激光能量为 4~80 mJ 可调,激光发射频率为 1~10 Hz),激光脉冲经透镜聚焦在样品表面,激发出等离子体,光谱信号传递至配有电子倍增 CCD 的中阶梯光栅光谱仪(Aryelle-UV-VIS, LTB150, 波长范围为 200~800 nm,分辨率约为 0.1 nm).

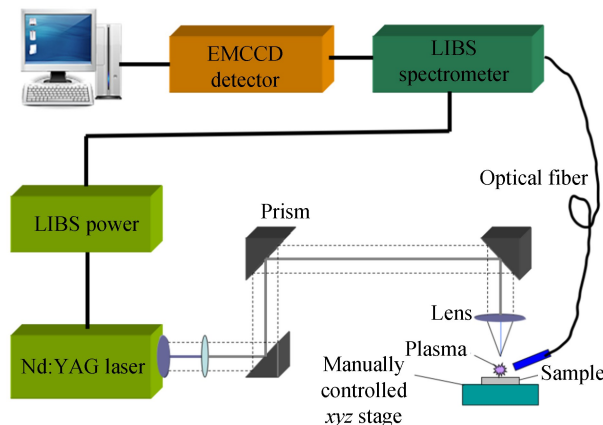


图 1 LIBS 仪器装置示意图
Fig.1 Diagram of LIBS system

分析样品为合金钢标样(20#、20Cr、15CrMo、35CrMo 和 20CrNiMo, 济南众标科技有限公司)和钢材市场购买的铬钢样品(20Cr、20CrMo 和 20CrNiMo, 西宁特殊钢股份有限公司),合金钢标样用于建立标准曲线,铬钢样品作为待测样品,合金钢标样的成分含量如表 1 所示.为了便于实验测试,铬钢被制成 $\Phi 20 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的圆柱.在实验过程中,为了获得信噪比好的谱图,每个样品采集 100 个点,每个点的光谱由 20 次脉冲

平均得到.采集频率为 5 Hz,积分时间 2 ms.

表 1 合金钢标准成分表 (%)
Table 1 Composition of standard alloy steel (%)

Sample No.	Elemental composition						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu
20 #	0.214	0.042	0.238	0.009 9	0.004 5	0.083	0.024
20Cr	0.203	0.201	0.733	0.016	0.012	0.754	0.102
15CrMo	0.150	0.208	0.571	0.009 6	0.007 1	0.927	0.062
35CrMo	0.338	0.200	0.542	0.014	0.013	0.972	0.062
20CrNiMo	0.218	0.272	0.793	0.008 6	0.005 0	0.405	0.039

2 结果与讨论

2.1 激光脉冲能量对元素信号采集的影响

激光器作为 LIBS 系统的激发源,其发出的脉冲能量值直接影响物质的烧蚀量以及光谱信号的强度.针对某种特定物质,当激光能量较低时,无法诱导形成等离子体,而当能量超过一定阈值后,光谱信号的强度随激光能量呈线性增长,并最终达到饱和状态^[22].图 2 为光谱信号强度随激光脉冲能量的变化关系.实验过程中延时时间固定在 1.5 μs ,透镜距样品表面距离固定在 60 mm,激光能量在 3~70 mJ 之间选取 10 个值.由图可以看出,在该实验条件下脉冲激光产生等离子体的阈值能量在 50~60 mJ 之间,且在能量小于 70mJ 范围内没有出现饱和现象.为了保证激光能量满足该样品的激发阈值,并不出现饱和现象,定量分析时的激光脉冲能量设置为 61 mJ.

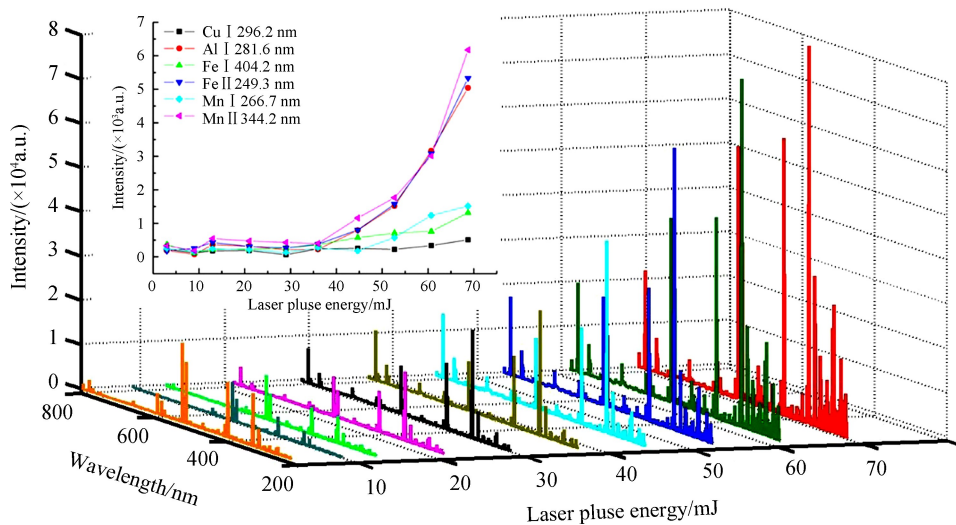


图 2 激光能量对光谱信号强度的影响

Fig.2 Effect of laser pulse energy on spectra intensity

2.2 延迟时间对元素信号采集的影响

在等离子体产生的初期,光谱信号主要由连续的韧致辐射组成,这一阶段的连续光谱严重影响原子光谱的收集.随着时间的推移,连续辐射和离子线辐射衰减的速度都非常快,原子谱线辐射的强度虽然也有所下降,但衰减速率远小于连续辐射和离子线辐射.因此,LIBS 测定通常需要设定延时时间,避开前期的较强背景,来获得信噪比较高的光谱信号.图 3 为不同延迟时间对光谱信号强度的影响.

延迟时间从 0~6 μs 变化,当延迟时间为零时,光谱信号强度最强,但连续背景信号较大.随着延迟时间的推移,谱线连续背景信号不断减弱,信背比在不断增强.当延迟时间为 1.5 μs 时,谱线连续背景最小,信背比最强,延迟时间大于 1.5 μs 时,光谱信号强度不断减弱,而信背比基本没有变化.因此,为了得到高信背比的特征谱线,并且信号强度较大,本研究的最佳延迟时间为 1.5 μs .

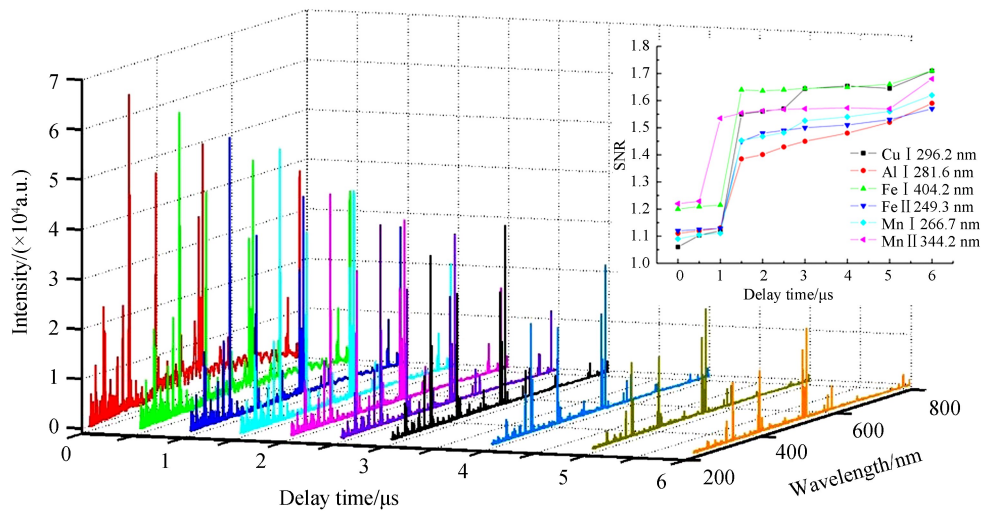


图3 延时时间对光谱信号强度的影响
Fig.3 Effect of delay time on spectra intensity

2.3 分析线的选择

图4为铬钢样品的激光诱导击穿光谱图,通过特征谱线的波长可以定性分析元素种类,通过谱线强度可以定量分析该种元素的含量.由图4可以看出,由于铬钢光谱中Fe、Mn等元素的谱线较多,导致了S、P元素的特征谱线受重叠干扰严重,可作为分析线的谱线较少.根据NIST数据库以及铬钢样品的实际谱图,选取S II 233.249 nm和P I 253.560 nm作为分析线,因为这两条谱线的重叠不明显,也不存在自吸收现象.选择Fe元素的特征谱线作为内标线,其激发能级接近分析谱线的能级.

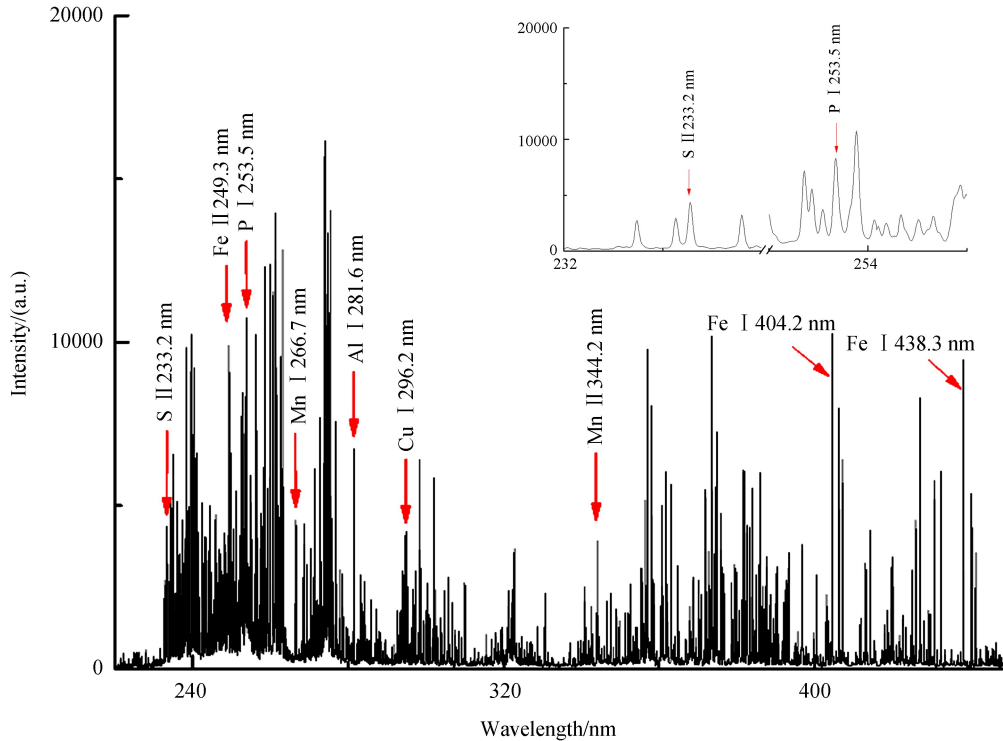


图4 铬钢样品的激光诱导击穿光谱图
Fig.4 LIBS graph of chrome steel samples

2.4 三种铬钢中硫磷的定量分析

2.4.1 内标法标准曲线的建立

经过上述基础实验研究,优化后的实验条件为:激光脉冲能量61 mJ,延迟时间为1.5 μ s,每个样品取

100 个不同的位置,每个光谱是 20 次激发的叠加.采集合金钢标样(20 #、20Cr、15CrMo、35CrMo 和 20CrNiMo)的 LIBS 谱线.采用谱线强度比分别建立 S II 233.249 nm 和 P I 253.560 nm 的标准曲线,Fe I 438.354 nm 作为内标线.由于 Fe I 438.354 nm 不是共振线,避免了自吸收产生的影响,确保了谱线信号强度的稳定性;同时该谱线的上下能级差与 S II 233.249 nm 和 P I 253.560 nm 的上下能级差接近,从而尽可能保证它们有相近的激发状态.实验中我们分别测量了 S II 233.249 nm 和 P I 253.560 nm 的谱线强度,然后除以内标线 Fe I 438.354 nm 的光谱强度,把结果作为纵坐标,相应元素百分比含量作为横坐标,建立基于内标法的 S、P 元素标准曲线如图 5、6 所示.建立标准曲线之前采用拟合法对各谱线的连续背景进行了扣除,但是从图中标准曲线上来看,曲线的截距不是很好,一部分原因是由于谱线的自吸收效应,另一部分是由各谱线之间的重叠干扰引起的.

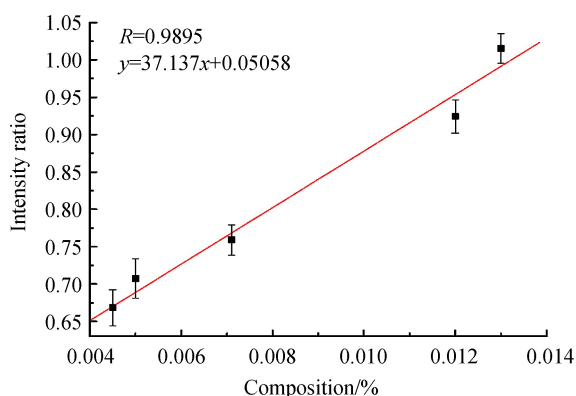


图 5 基于 S II 233.249 nm/Fe I 438.354 nm 强度比值建立的 S 元素标准曲线

Fig.5 Linear calibration curves of S II 233.249 nm/Fe I 438.354 nm

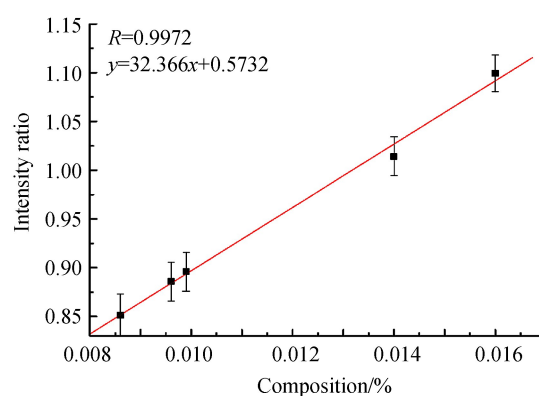


图 6 基于 P I 253.560 nm/Fe I 438.354 nm 强度比值建立的 P 元素标准曲线

Fig.6 Linear calibration curves of P I 253.560 nm/Fe I 438.354 nm

2.4.2 精密度实验

在最佳实验条件下对 1#~5# 合金钢标样进行测定,每个合金钢标样重复测定 100 次,选择 S II 233.249 nm 和 P I 253.560 nm 作为分析线,测量结果的相对标准偏差如表 2.

表 2 测量结果的相对标准偏差

Table 2 RSD of the results

Sample No.	Name	Standard value	Line	Measured value	RSD/%
1 #	20 #	0.004 5	S II 233.249 nm	0.004 4	2.4
		0.009 9	P I 253.560 nm	0.010 2	2.0
2 #	20Cr	0.012 0	S II 233.249 nm	0.013 5	2.2
		0.016 0	P I 253.560 nm	0.015 0	1.9
3 #	15CrMo	0.007 1	S II 233.249 nm	0.007 0	2.0
		0.009 6	P I 253.560 nm	0.009 0	2.0
4 #	35CrMo	0.013 0	S II 233.249 nm	0.012 0	2.0
		0.014 0	P I 253.560 nm	0.015 0	2.0
5 #	20CrNiMo	0.005 0	S II 233.249 nm	0.005 4	2.6
		0.008 6	P I 253.560 nm	0.008 0	2.2

2.4.3 铬钢样品分析

在优化实验条件下对铬钢样品(20Cr、20CrMo 和 20CrNiMo)进行定量分析,每个样品采集 300 个光谱求平均.选择 S II 233.249 nm 和 P I 253.560 nm 作为分析线,得到结果相对误差低于 12.5%,并与 ICP-AES 对比,结果如表 3 所示.

表3 LIBS内标法和ICP-AES进行定量分析的对比结果(%)

Table 3 Comparison the ICP-AES and internal standard method for analyzing the steel samples(%)

Sample No.	ICP-AES		Internal standard method		Relative error	
	S	P	S	P	S	P
20Cr	0.012	0.016	0.011	0.015	-8.3	-6.3
20CrMo	0.008 7	0.013	0.007 9	0.014	-6.9	7.7
20CrNiMo	0.005 0	0.008 0	0.004 8	0.009 0	-4.0	12.5

3 结论

基于激光诱导击穿光谱技术实现了铬钢中的S、P两种元素成分的定量分析。研究了激光能量和延迟时间对LIBS光谱强度的影响,并针对这些参数优化了实验条件,并在优化后的实验条件下采用强度比内标法对三种铬钢样品中的S、P元素进行了定量分析。实验结果表明,标准曲线的线性相关系数均在0.9895以上,组分含量的平均相对标准偏差RSD低于2.6%,平均误差低于12.5%。在铬钢样品定量分析过程中,选择合适的分析线和参考线非常关键,主要考虑谱线重叠干扰和自吸收效应的影响。此外,谱线的准确标定也是提高定量分析性能的关键。该方法成功应用于铬钢样品的硫磷元素分析,有望实现钢铁样品的实时、在线快速检测,并有效提升钢材质量。

参考文献

- [1] UNNIKRISHNAN V K, NAYAK R, AITHAL K, *et al.* Analysis of trace elements in complex matrices (soil) by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)[J]. *Analytical Methods*, 2013, **5**(5): 1294-1300.
- [2] WANG Y, CHEN A, LI S, *et al.* Enhancement of laser-induced Fe plasma spectroscopy with dual-wavelength femtosecond double-pulse[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, **31**(2):497-505.
- [3] GUO L B, LI X Y, XIONG W, *et al.* Recent technological progress in Asia from the first Asian Symposium on Laser-induced Breakdown Spectroscopy[J]. *Frontiers of Physics*, 2016, **11**(6):209-215.
- [4] CORTEZ J, PASQUINI C. Ring-oven based preconcentration technique for microanalysis: simultaneous determination of Na, Fe, and Cu in fuel ethanol by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, **85**(3): 1547-1554.
- [5] CAHOON E M, ALMIRALL J R. Quantitative analysis of liquids from aerosols and microdrops using laser induced breakdown spectroscopy[J].*Analytical Chemistry*, 2012, **84**(5): 2239-2244.
- [6] LIN Qin-yu, DUAN Yi-xiang. Laser-induced breakdown spectroscopy: from experimental platform to field instrument [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, **45**(9): 1405-1414.
林庆宇,段忆翔. 激光诱导击穿光谱:从实验平台到现场仪器[J]. 分析化学. 2017, **45**(9): 1405-1414.
- [7] KHUMAENI, WAHYU, SETIA, *et al.* Rapid detection of oil pollution in soil by using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Plasma Science & Technology*, 2016, **18**(12):1186-1191.
- [8] SINGH J, KUMAR R, AWASTHI S, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy: A rapid tool for the identification and quantification of minerals in cucurbit seeds[J]. *Food Chemistry*, 2017, **221**:1778-1783.
- [9] GUO Hong-li, LIN Qin-yu, WANG Shuai, *et al.* Analysis of carbonaceous shale by laser - induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, **44**(11): 1639-1645.
郭红丽,林庆宇,王帅等. 高分辨激光诱导击穿光谱技术用于碳质页岩光谱特征分析[J]. 分析化学. 2016, **44**(11): 1639-1645.
- [10] NASSEF O A, AHMED H E, HARITH M A. Surface and stratigraphic elemental analysis of an ancient Egyptian cartonnage using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)[J].*Analytical Methods*, 2016, **8**(39):7096-7106.
- [11] BAI K, YAO S, LU J, *et al.* Correction of C - Fe line interference for the measurement of unburned carbon in fly ash by LIBS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, **31**(12): 2418-2426.
- [12] MAURYA G S, KUMAR R, KUMAR A, *et al.* Analysis of impurities on contaminated surface of the tokamak limiter using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2016, **126**:17-22.
- [13] FORTES F J, VADILLO I, STOLL H, *et al.* Spatial distribution of paleoclimatic proxies in stalagmite slabs using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, **27**(5): 868-873.
- [14] SENESI G S, TEMPESTA G, MANZARI P, *et al.* An innovative approach to meteorite analysis by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, 2016, **40**(4):533-541.
- [15] SUNKU S, GUNDAWAR M K, MYAKALWAR A K, *et al.* Femtosecond and nanosecond laser induced breakdown spectroscopic studies of NTO, HMX, and RDX[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2013, **79-80** (3): 31-38.
- [16] HUMAN H G C, STRAUSS J A, BUTLER L R P. The determination of carbon, phosphorus and sulphur in steel and

- cast iron with a glow-discharge emission source and an atomic fluorimeter as spectral line isolator[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 1980, **35**(4): 207-214.
- [17] QI Jia-lin, WANG Jing-tang. Resources of uncertainty of measurement during the verification process of rotary viscometers and affecting factors control[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2004, **13**(5): 44-45.
戚佳琳,王境堂. 直读光谱法测定铬不锈钢中的元素含量[J]. 化学分析计量, 2004, **13**(5): 44-45.
- [18] SHAH M L, PULHANI A K, GUPTA G P, *et al.* Quantitative elemental analysis of steel using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy.[J]. *Applied Optics*, 2012, **51**(20):4612-4621.
- [19] CONG Zhi-bo, SUN Lan-xiang, XIN Yong, *et al.* Quantitative analysis of alloy steel based on laser induced breakdown spectroscopy with partial squares method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, **34**(2):542-547.
丛智博,孙兰香,辛勇,等.基于激光诱导击穿光谱的合金钢组分偏小二乘法定量分析[J].光谱学与光谱分析,2014,34(2):542-547.
- [20] WU S, ZHANG T, TANG H, *et al.* Quantitative analysis of nonmetal elements in steel using laser-induced breakdown spectroscopy combined with random forest[J]. *Analytical Methods*, 2015, **7**(6):2425-2432.
- [21] RUAN F, QI J, YAN C, *et al.* Quantitative detection of harmful elements in alloy steel by LIBS technique and sequential backward selection-random forest (SBS-RF)[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, **32**(11): 2194-2199.
- [22] CABALIN L M, LASERNA J J. Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 1998, **53**(5): 723-730.

Foundation item: The National Special Fund for the Development of Major Research Equipment and Instrument (No. 2011YQ030113), the Natural Science Foundation of the Higher Education Institutions of Jiangsu Province(No. 17KJB535002) and the Startup Foundation for Introducing Talent of NUIST (No.2243141701023)

引用格式: DING Yu, XIONG Xiong, ZHAO Xing-qiang, *et al.* Quantitative Analysis of Laser-induced Breakdown Spectroscopy of P and S in Steel Sample Based on Internal Standard Method[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(8): 0847011

丁宇,熊雄,赵兴强,等.基于内标法的钢铁中硫和磷激光诱导击穿光谱定量分析[J].光子学报,2018,**47**(8):0847011