

水泥中 Al 和 Fe 的激光诱导击穿光谱测量分析

李文宏¹, 尚丽平^{1,2}, 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: 水泥中铝和铁含量是对水泥进行分类和质量监督的一个重要依据。通过采用激光诱导击穿光谱技术对水泥样品中的 Al 和 Fe 含量进行了定量分析。从光谱强度以及特征谱线信噪比出发, 确定单脉冲能量为 30 mJ 光谱积分延迟时间为 1 μ s 为最佳实验参数并以此为基础采用内标法去定量分析水泥样品中的 Al 和 Fe。通过内标法建立的 Al 和 Fe 元素的定量分析曲线的线性度分别达到了 0.998 和 0.997, 同时通过循环反演的方式去检测定量分析的精度, 得到铝和铁的最大测量相对偏差分别为 2.32% 和 5.11%, 平均相对偏差为 1.34% 和 2.40%。实验结果表明: 采用激光诱导击穿光谱去定量分析水泥样品中的 Al 和 Fe 在一定的误差范围内是可行的。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 水泥; 金属; 内标法; 循环反演

中图分类号: O657.3 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2015)02-0508-05

Determination of Al and Fe in cement by laser-induced breakdown spectroscopy

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

(1. Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Laboratory for Extreme Condition Matter Properties, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The Al and Fe content in cement is one of the bases of classification and quality evaluation of cement. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) was used to quantitatively analyze the Al and Fe content in cement samples. According to the intensity of spectral lines and SNR, it was confirmed experimentally that the laser energy 30 mJ and delay time 1 μ s were the best experimental parameters for single pulse laser induced breakdown spectroscopy to detect the Al and Fe in cement. Internal standard method was used to establish the calibration curve, the correlation coefficients of Al and Fe were 0.998 and 0.997. Using cycle inversion method to detect the accuracy of quantitatively analysis, it was found that the maximum relative error of Al and Fe were 2.32% and 5.11% while the average relative error were 1.34% and 2.40%. Experimental results show that the use of laser-induced breakdown spectroscopy on quantitative analysis of Al and Fe is feasible.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; cement; metals; internal standard method; cycle inversion

收稿日期: 2014-06-11; 修订日期: 2014-07-25

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

作者简介: 李文宏(1989-), 男, 硕士生, 主要从事激光诱导等离子体发光光谱分析。Email: l_w_h126com@126.com

导师简介: 尚丽平(1968-), 女, 教授, 博士, 主要从事光学检测方面的研究。Email: shangliping@swust.edu.cn

0 引言

水泥是当代最主要的土木工程材料之一,广泛应用于房屋、桥梁、道路等建筑中。据统计 2012 年我国水泥年产量达到了 21.84 亿吨之多。伴随着水泥产量的增加,水泥质量监测显得尤为重要。检测水泥质量,并且对水泥进行分类的一个重要依据就是水泥中 Al 元素和 Fe 元素的含量^[1]。现有的水泥中金属氧化物含量的测量方法主要有两种:一是 EDTA 滴定差减法,这种方法是一种间接测定法,虽然测量成本低,但是操作复杂;二是 X 射线荧光分析法,这种方法与传统的化学方法相比有速度快,无污染的优点。但是想要实现准确的定量分析,需要采用熔融法制样,且仪器昂贵^[2-3]。因此迫切需要寻求一种成本低,且能快速实时准确测量水泥中 Fe 和 Al 含量的方法。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术具有多元素同时测定、无需样品制备、分析速度快实时、几乎无损探测、安全可靠等众多优点,现已应用于冶金分析^[4]、考古分析^[5]、太空探测^[6]、环境检测如(水污染^[7]、大气污染^[8]、土壤污染^[9])等方面。文中分析了单脉冲能量、光谱仪积分延迟时间对水泥样品中铝和铁元素的激光诱导等离子体光谱信号的影响。对比不同参数下待测元素的光谱特性,得出单脉冲 LIBS 检测水泥样品中 Al 和 Fe 的最佳实验条件,并对水泥样品中的 Al 和 Fe 进行了定量分析。A. Mansoori 等^[10]利用 LIBS 技术对水泥成分进行了分析,并讨论了一些试验参数对测量结果的影响。N. Taefi 等^[11]通过电火花诱导击穿光谱对水泥粉末样品进行了定量分析。这些工作为文中研究提供了一定的实验参考。

1 实验设计

1.1 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,脉冲宽度为 10 ns。探测器选用八通道光纤光谱仪 AvaSpec-2048-USB2-RM,它的分辨率为 0.03~0.11 nm,测量范围为 200~1 070 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进行实时监控。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 PC 机上,最后再使用 AvaSoft7.5 软件与 Plusus 软件进行数据分析。

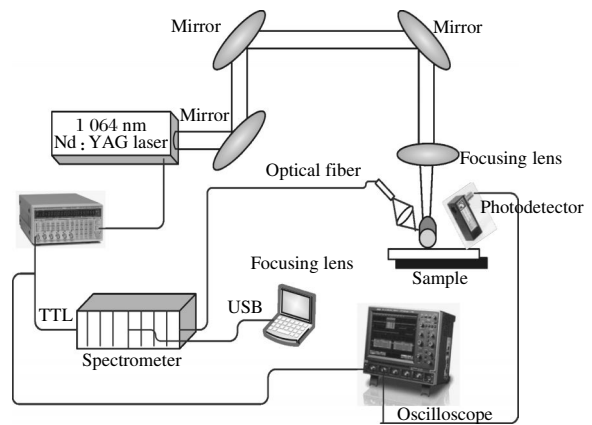


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Experimental setup

1.2 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 Al、Fe 含量分别为 4.809% 和 2.796%。为了完成定量分析,分别配制了 Al 浓度为 5% 到 8% 的四组水泥样品和 Fe 浓度为 3% 到 6% 的四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 ℃ 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 实验结果与分析

实验中通过示波器结合光电探测器对激光脉冲信号以及光谱仪积分触发信号时序进行了连续监控,如图 2 所示。脉冲激光由于激光器内部的抖动,存在 100 ns 左右的波动。同时采用能量表对激光能量进行连续监控,脉冲能量波动范围在 5% 以内。

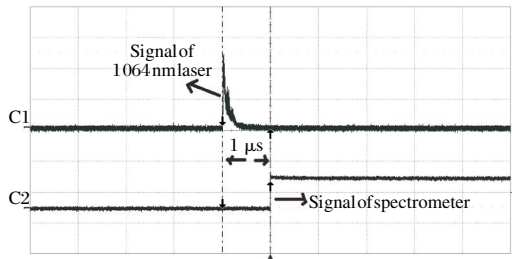


图 2 激光脉冲及光谱仪时序

Fig.2 Timing sequences of laser pulse and spectrometer

在分析谱线的选择上, 选用波长为 309.27 nm 的 Al 原子光谱作为铝元素的特征谱线, 波长为 438.35 nm 的 Fe 原子谱线作为铁元素的特征谱线。这是因为它们受到的周围元素谱线干扰小, 同时激发上能级 E_k 比较低, 以及跃迁几率 A_{ki} 较高从而光谱信号较强。有 1 为光谱线的部分参数。

表 1 光谱线的部分参数

Tab.1 Spectrum lines parameters of Al and Fe

Line/nm	Element	I(rel.)	Energy/eV lower-upper	Transition lower-upper	Quantum number lower-upper
309.271	Al I	160	0.01-4.02	$3s^23p-3s^3d$	3/2-5/2
438.354	Fe I	1585	1.48-4.31	$4F)4s\ a3F-4F)4p\ z5G$	4-5

2.1 光谱测量

实验记录了不同积分延迟时间下水泥样品在 200~1 070 nm 的光谱数据。其中铁元素和铝元素特征光谱随积分延迟时间的变化情况如图 3 所示。从图中可以看出在积分延迟时间为零的情况下, 虽然特征谱线峰值最高, 但是由于韧致辐射的影响, 背景噪声很大。随着积分延迟时间的递增, 特征光谱信号指数衰减趋势明显。在这种情况下, 通过分析不同积分延迟时间下的信噪比来寻找适合于光谱分析的最佳积分延迟时间。积分延迟时间与信噪比的关系如图 4 所示。在积分延迟时间为 $1\ \mu\text{s}$ 或者 $2\ \mu\text{s}$ 时信噪比最好, 考虑到在延迟时间为 $1\ \mu\text{s}$ 时光谱信号相对于 $2\ \mu\text{s}$ 要强很多, 所以实验选用 $1\ \mu\text{s}$ 延迟时间。

采用同样的方法分析了单脉冲激光能量对 Al 和 Fe 特征谱线的影响, 得出在激光能量为 30 mJ 得

到的特征光谱信号稳定同时信噪比最好。实验采用的脉冲激光频率为 10 Hz, 光谱仪积分时间为 60 ms, 保证了单次测量的可靠性。

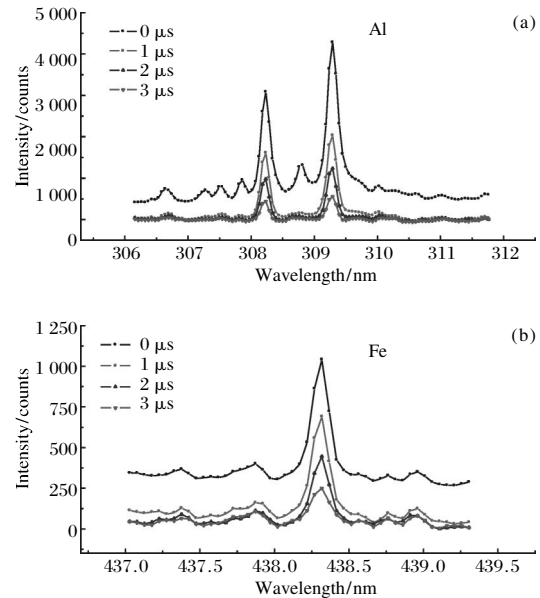


图 3 积分延迟时间影响

Fig.3 Impact of delay time(a)Al, (b)Fe

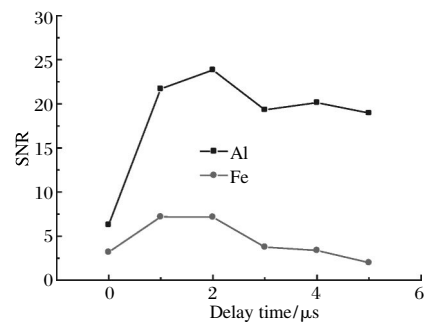


图 4 不同积分延迟时间下的信噪比

Fig.4 SNR under different delay time

2.2 定标曲线分析

针对铝和铁两组样品, 在选定的最佳实验参数下进行了定量分析。为了减小实验参数波动带来的测量误差, 每个样品选择了三个测量点, 每个测量点测量十次然后求均值。

为了消除激光能量波动带来的测量误差, 采用了 Si I 288.17 nm 作为内标元素建立定标曲线对 Al 进行定量分析。这是因为水泥中 Si 作为基体元素, 光谱信号稳定, 同时内标元素谱线与分析元素特征谱线的波长都在八通道光纤光谱仪的第一个通道上, 这在

一定程度上消减了由于仪器带来的测量误差。Al 元素定标曲线如图 5 所示。其横坐标为样品中的 Al 浓度, 纵坐标为 Al 309.27 nm 和 Si 288.17 nm 处的谱线峰值之比。校正曲线的线性拟合度 $R^2=0.998$ 。

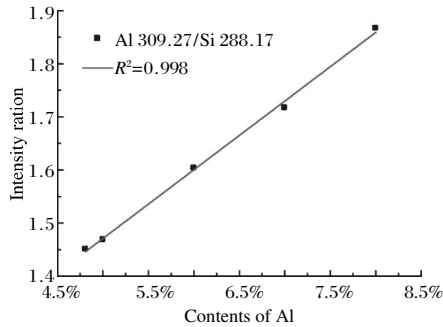


图 5 Al 定标曲线

Fig.5 Calibration curve of Al

在对铁元素进行定量分析过程中, 由于特征谱线附近没有与 Fe I 438.35 nm 能级跃迁相似的元素谱线, 所以采用了面积内标法来消除激光能量波动以及基体效应带来的测量误差。以 434~441 nm 的光谱面积为内标, 建立的定标曲线如图 6 所示。其横坐标为样品中 Fe 浓度, 纵坐标为 Fe 438.35 nm 峰值强度和内标面积之比。校正曲线的线性拟合度 $R^2=0.997$ 。

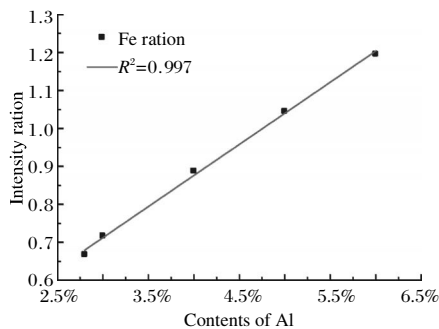


图 6 Fe 定标曲线

Fig.6 Calibration curve of Fe

2.3 循环反演

在实验分析中采用了循环反演的方法分析了水泥样品中 Al 和 Fe 的测量精度。所谓循环反演, 就是依次假设 1~5 号样品为待测未知样品, 然后通过其他 4 个样品得到定标曲线去反演推测出待测样品的浓度。反演结果如表 2 所示。铝和铁的最大测量相对偏差分别为 2.32% 和 5.11%, 平均相对偏差为 1.34%

和 2.40%。

表 2 相对偏差

Tab.2 Relative error

Samples	1	2	3	4	5
Relative error of Al	1.22%	0.62%	0.54%	1.98%	2.32%
Relative error of Fe	5.11%	1.40%	2.25%	0.92%	2.31%

3 结论

文中应用激光诱导击穿光谱技术对水泥样品中的 Fe 元素和 Al 元素含量进行了快速定量分析。先通过一系列实验探讨了最佳实验参数, 然后在此基础上采用内标法建立定标曲线, 并通过循环反演的方式推算了定量分析的测量精度, 得出铝元素的最大测量相对偏差和平均相对偏差分别为 2.32% 和 1.34%, 铁元素的最大测量相对偏差和平均相对偏差分别为 5.11% 和 2.40%。由此可见, 采用激光诱导击穿光谱技术对水泥样品中的铝和铁元素进行快速定量分析是可行的, 这为将来开发低成本, 快速实时准确监测水泥中的铝和铁含量的仪器装置奠定了一定的理论依据, 同时也为利用 LIBS 技术同步监测水泥中其他需要严格控制含量的元素提供了实验参考。

参考文献:

- [1] Sun Z, Xu Q. Micromechanical analysis of polyacrylamide-modified concrete for improving strengths [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 490(1): 181-192.
- [2] Tiwari M K, Singh A K, Sawhney K J S. Sample preparation for evaluation of detection limits in X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Analytical Sciences*, 2005, 21(2): 143-147.
- [3] Gaft M, Sapir-Sofer I, Modiano H, et al. Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(12): 1496-1503.
- [4] Kondo H, Hamada N, Wagatsuma K. Determination of phosphorus in steel by the combined technique of laser induced breakdown spectrometry with laser induced fluorescence spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(9): 884-890.
- [5] Brai M, Gennaro G, Schillaci T, et al. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy applied to natural and

- artificial materials from cultural heritages: A comparison with micro-X-ray fluorescence analysis [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(10): 1119–1127.
- [6] Ma Demin, Ma Yanhua, Shu Rong, et al. Analysis of LIBS feasibility for in-situ detection of lunar soil components[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 36(5): 656–658. (in Chinese)
- [7] Alamelu D, Sarkar A, Aggarwal S K. Laser -induced breakdown spectroscopy for simultaneous determination of Sm, Eu and Gd in aqueous solution [J]. *Talanta*, 2008, 77 (1): 256–261.
- [8] 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.
- [9] Chen Jinzhong, Bai Jinning, Song Guangju, et al. Determination of Cr and Pb in soil by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(4): 947–950. (in Chinese)
- [10] Mansoori A, Roshanzadeh B, Khalaji M, et al. Quantitative analysis of cement powder by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2011, 49 (3): 318–323.
- [11] Taefi N, Khalaji M, Tavassoli S H. Determination of elemental composition of cement powder by spark induced breakdown spectroscopy [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40 (7): 1114–1119.