

激光诱导击穿光谱法铁基合金谱线选择研究

刘洋^{1,2}, 赵天卓^{1*}, 余锦¹, 付杰^{1,2}, 连富强¹, 孙思宁³, 樊仲维^{1*}

1. 中国科学院光电研究院, 北京 100094

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 北京国科世纪激光技术有限公司, 北京 102211

摘要 内标法是激光诱导击穿光谱(LIBS)最常用的定量分析方法之一。为了提高定量分析精度,研究了谱线强度比的相对波动特性随分析线和内标线之间激发能级差(ΔE)和波长差($\Delta\lambda$)变化的规律。在局部热力学平衡条件下,建立了考虑等离子体中某元素电子能级跃迁到下能级产生原子发射谱线的激发能级差、等离子体温度、配分函数和离子密度等强度影响因素的数学模型,对模型中激发能级差对谱线强度相对波动的影响进行了研究。得到在 $-2\text{ eV} < \Delta E < 2\text{ eV}$ 和等离子体温度范围在 $3\ 000\sim 15\ 000\text{ K}$ 条件下,谱线强度随着 ΔE 和 T 变化的趋势:随着 ΔE 变大,谱线强度比呈上升,在 $\Delta E=2\text{ eV}$, $T=3\ 000\text{ K}$ 时谱线强度比最大;并且谱线强度比相对波动对 ΔE 和 T 敏感, ΔE 趋近于零时相对波动变小, T 对谱线强度比相对波动影响变化不大,整体趋势平稳。在 $T=10\ 000\text{ K}$ 时, $\Delta E < 0$ 相对波动比 $\Delta E > 0$ 时小,因此理论上优先选择 $\Delta E < 0$ 的谱线对。通过理论分析得出 $|\Delta E|$ 越接近于零,谱线强度比相对波动越小。实验装置中采用工作波长 $1\ 064\text{ nm}$,脉冲能量 85 mJ ,重复频率 1 Hz ,脉冲宽度 13 ns 的Nd:YAG脉冲激光诱导击穿样品;采用工作波长 $200\sim 975\text{ nm}$,光学分辨率优于 0.05 nm 的Andor公司Mechelle 5000光谱仪,配合Andor New iStar型号ICCD采集光谱;利用激光诱导铁基合金等离子体光谱进行验证。实验中,以Fe为内标元素,Cr和Mn为分析元素。筛选NIST谱线库中跃迁概率在 10^6 以上的谱线,并优先选择共振线能级差相近的非共振线进行对比分析。结果表明,选择激发能级相近或波长相近的谱线作为分析谱线的原则有一定的局限性。对于Cr和Fe, $|\Delta E|$ 在 0.14 和 1.51 eV 时得到的谱线强度相对标准偏差(RSD)分别为 6.7% 和 4.6% ,其谱线强度比理论值和实际值之差分别为 1.14 和 0.59 ; $|\Delta\lambda|$ 在 11.7 和 50.8 nm 时得到的RSD分别为 6.3% 和 4.4% ,其谱线强度比理论值和实际值之差分别为 1.69 和 0.62 。分析表明,相比于波长差,激发能级差对Cr/Mn相对波动影响较大。分析元素Cr/Mn与内标元素Fe波长差绝对值不断增大,RSD反而不断减小;在 1.50 eV 和 90 nm 较大约束范围内, $|\Delta E|$ 大的谱线得到的谱线强度比相对波动相对较小,Cr和Fe的RSD最大相差为 2.06% ; $|\Delta\lambda|$ 大的谱线得到的谱线强度比相对波动相对较小,Cr和Fe的RSD最大相差为 1.35% 。由以上实验结果得出,在实际选择分析谱线时,尽量选择激发能级和波长相近的谱线原则有一定的局限性。 $|\Delta E|$ 或 $|\Delta\lambda|$ 大的谱线得到的RSD较小,选择谱线强度比理论值和实际值最接近的谱线可以作为谱线选择依据。另外,选择谱线强度比理论值和实际值最接近的谱线,可以降低谱线强度比相对波动。

关键词 内标法;激光诱导击穿光谱;谱线强度比相对波动;相对标准偏差;谱线强度比

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)01-0263-06

引言

激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种典型的发射光谱分析技术,具有无需复杂

样品预处理、多元素同时分析和实时在线分析等优势,在冶金行业作为一种潜在的在线成分分析技术引起了广泛关注^[1-5]。

谱线选择对LIBS定量分析尤其关键,合适的谱线可以提高检测精度,但冶金材料谱线干扰重叠严重,分析谱线难

收稿日期: 2017-12-20, 修订日期: 2018-03-30

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2014YQ120351)资助

作者简介: 刘洋, 1983年生, 中国科学院光电研究院助理研究员 e-mail: lyang@aoe.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: zhaotianzhuo@aoe.ac.cn; fanzhongwei@aoe.ac.cn

于选择。传统上,遵循干扰少、无自吸收效应、跃迁概率大和激发能级接近等原则^[6],如果样品的基体不相似,研究者选择的分析谱线都不相同;如果基体相似时,则可以相互参考^[7]。近年来,针对谱线选择依据,国内外开展了一系列研究工作。孙兰香等^[8]定量分析了液态钢中 Cr, Ni, Si 和 Mn 元素浓度,每种元素选取两组谱线进行对比实验,其中 Si I 288.158 nm/Fe I 297.310 nm 与 Si I 261.600 nm/Fe I 297.310 nm 得到的拟合系数分别是 0.955 1 和 0.974 7。陈金忠等采用平面反射镜装置减轻了谱线的自吸收效应,为在分析较高含量元素时选择灵敏线作为分析线奠定了基础。德国的 ILT 小组^[9]通过迭代玻尔兹曼图方法选取分析谱线同时确定时变的温度,等离子体温度相对误差下降到 1.8% (Fe I) 和 4.4% (Fe II)。大部分研究者只是根据尽量选择波长和激发能级相近的筛选原则进行谱线选择,未见报道对内标法中谱线强度相对波动随分析线和内标线之间激发能级差(ΔE)和波长差($\Delta\lambda$)变化的规律进行研究。因此,为了提高 LIBS 的检测水平,有必要探究 ΔE 和 $\Delta\lambda$ 对谱线强度相对波动的影响机制和具体适用范围。

本文基于一种数学模型,对模型中激发能级差和温度对谱线强度相对波动的影响进行了研究。采用 Nd:YAG 脉冲激光器烧蚀铁基合金样品获得光谱进行验证,以 Fe 为内标元素, Cr 和 Mn 为分析元素,为了衡量光谱原始数据波动性大小,计算了光谱强度比 Cr/Fe 和 Mn/Fe 的 RSD,比较了不同的 ΔE 和 $\Delta\lambda$ 对谱线强度相对波动影响的大小,并定量分析了 ΔE 和 $\Delta\lambda$ 可容许的适用范围。

1 分析谱线选择理论

在局部热力学平衡条件下,等离子体中某元素 X 从电子上能级 i 跃迁到下能级 j 产生的原子发射谱线强度为

$$I_{ij}(X) = F \frac{n(X)A_{ij}hV_{ij}g_i}{U(X)} \exp(-E_i/kT) \quad (1)$$

式(1)中, F 为与仪器相关的实验参数, $n(X)$ 为该元素在等离子体中的总粒子数密度, A_{ij} 为粒子从 i 能级跃迁到 j 能级的简并度, h 为普朗克常数, V_{ij} 为谱线发射频率, g_i 为 i 能级的统计权重, $U(X)$ 为粒子配分函数, E_i 为 i 能级能量, k 为玻尔兹曼常数, T 为等离子体温度。对于内标元素 R 有同样的强度表达式,如式(2)

$$I_{sr}(R) = F \frac{n(R)A_{sr}hV_{sr}g_s}{U(R)} \exp(-E_s/kT) \quad (2)$$

在光谱中选择一条样品体系中含量稳定元素的特征谱线作为内标参考元素,以二者谱线强度比作为定标依据,该方法即为内标法。根据式(1)与式(2)得到分析线与内标线的强度之比为

$$\frac{I_{ij}(X)}{I_{sr}(R)} = \frac{n(X)A_{ij}V_{ij}g_i U(X)}{n(R)A_{sr}V_{sr}g_s U(R)} \exp[(E_s - E_i)/kT] \quad (3)$$

式(3)表明影响谱线强度比的因素有激发能级差、等离子体温度、配分函数和离子密度等。为了定量研究 ΔE 对强度比的影响,对于特定的分析线和参考线, $\frac{n(X)A_{ij}V_{ij}g_i U(X)}{n(R)A_{sr}V_{sr}g_s U(R)}$ 为一特定常数 C ,式(3)简化为

$$\frac{I_{ij}(X)}{I_{sr}(R)} = C \exp[(\Delta E)/kT] \quad (4)$$

式(4)表明仅有激发能和等离子体温度对强度比有影响,为了分析激发能和等离子体温度对谱线强度相对波动的影响,将式(4)分别对 ΔE 和 T 两边求偏导

$$\frac{\partial \left[\frac{I_{ij}(X)}{I_{sr}(R)} \right]}{\partial (\Delta E)} = C \frac{1}{kT} \exp[(\Delta E)/kT] \quad (5)$$

$$\frac{\partial \left[\frac{I_{ij}(X)}{I_{sr}(R)} \right]}{\partial T} = -C \frac{(\Delta E)}{kT^2} \exp[(\Delta E)/kT] \quad (6)$$

图 1 是假设在 $-2 \text{ eV} < \Delta E < 2 \text{ eV}$ 和等离子体温度范围在 $3\,000 \sim 15\,000 \text{ K}$ 条件下,模拟得到谱线强度随着 ΔE 和 T 变化的趋势图。

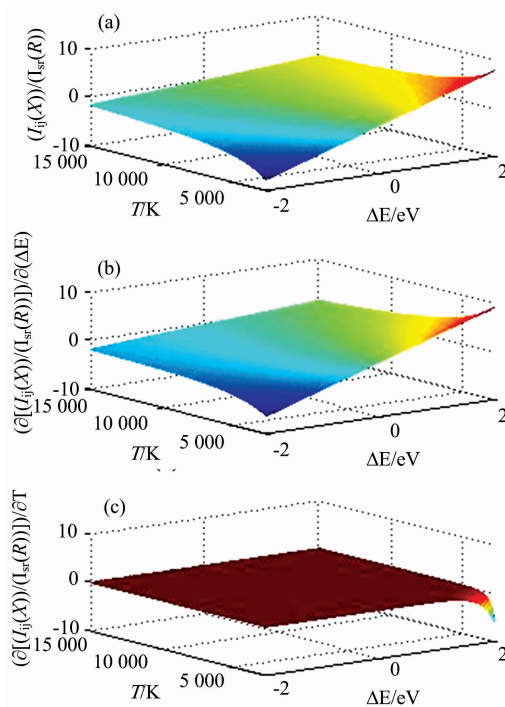


图 1 温度和激发能级差对谱线强度比的影响

(a): 原始谱线强度比; (b): 谱线强度比对 ΔE 的一阶偏导;
(c): 谱线强度比对 T 的一阶偏导

Fig. 1 Effects of temperature (T) and the excitation energy difference (ΔE) on the intensity ratio of two spectral lines

(a): Original intensity ratio; (b): first order partial derivatives of intensity ratio for ΔE ; (c): first order partial derivatives of intensity ratio for T

图 1(a)是 ΔE 和 T 对谱线强度比影响图,由式(4)模拟得到,纵坐标取对数,随着 ΔE 变大,谱线强度比呈上升趋势;在 $\Delta E=2 \text{ eV}$, $T=3\,000 \text{ K}$ 时,谱线强度比最大;图 1(b)是 ΔE 对谱线强度比相对波动影响图,由式(5)模拟得到,纵坐标取对数,变化趋势与图 1(a)一致,在 $|\Delta E|=2 \text{ eV}$, $T=3\,000 \text{ K}$ 时,谱线强度比相对波动对 ΔE 最为敏感; ΔE 趋近于零时,谱线强度比相对波动变小;图 1(c)是 T 对谱线强度比相对波动影响图,由式(6)模拟得到,同样在 $\Delta E=2 \text{ eV}$, $T=3\,000 \text{ K}$ 时,谱线强度比相对波动对 T 最为敏

感; T 对谱线强度比相对波动影响变化不大, 整体趋势平稳。在不同的 ΔE 和 T 下具体的谱线强度比相对波动如表 1 所示, 左列是在 $T=10\ 000\ \text{K}$ 时, ΔE 对谱线强度比相对波动的影响, 相对波动在 10^0 量级, 谱线强度比相对波动的分布关于 ΔE 不对称, 在 $\Delta E < 0$ 时, 其相对波动比 $\Delta E > 0$ 时小, 因此理论上优先选择 $\Delta E < 0$ 的谱线对; 右列是在 $\Delta E = -2\ \text{eV}$ 时, T 对谱线强度比相对波动的影响, 相对波动在 10^{-5} 量级, 几乎没有波动。整体上, 在 $-2\ \text{eV} < \Delta E < 2\ \text{eV}$ 时, T 对谱线强度比相对波动影响变化不大, 可以忽略, 因此在下面实验中对 T 将不做具体讨论; 相比于 T , ΔE 对谱线强度比相对波动的影响相差 5 个量级, ΔE 趋近于零时, 谱线强度比相对波动越小, 并且在 $\Delta E < 0$ 时其相对波动比 $\Delta E > 0$ 时小。

表 1 不同温度和激发能级差下谱线强度比值

Table 1 The intensity ratio of two spectra lines at different temperatures and excitation energies

$T=10\ 000\ \text{K}$		$\Delta E=-2\ \text{eV}$	
$\Delta E/\text{eV}$	谱线强度比 相对波动	T/K	谱线强度比相对 波动/ 10^{-5}
-2	-2.17	3 000	0.1
-1.5	-1.59	4 500	0.7
-1.0	-1.01	6 000	1.3
-0.5	-0.43	7 500	1.9
0	0.15	9 000	2.2
0.5	0.73	10 500	2.3
1	1.31	12 000	2.3
1.5	1.89	13 500	2.3
2	2.48	15 000	2.2

2 实验部分

2.1 仪器

图 2 为 LIBS 实验装置示意图。采用 Nd:YAG 脉冲激光器, 工作波长 $1\ 064\ \text{nm}$, 脉冲能量 $10\sim 200\ \text{mJ}$, 重复频率 $1\sim 10\ \text{Hz}$, 脉冲宽度 $(13\pm 0.1)\ \text{ns}$ (full-width half-maximum, FWHM)。激光束经平面反射镜反射后, 由 $1/2$ 波片和偏振片实现能量调节, 偏振片将一光束反射到激光能量计, 对能量实时监控, 将另一光束经 $f=300\ \text{mm}$ 双凸透镜聚焦到样品表面, 焦点位于样品表面下方, 避免激光聚焦到样品表面将空气击穿。激光能量取 $85\ \text{mJ}$, 重复频率为 $1\ \text{Hz}$ 。样品被激光烧蚀后产生等离子体, 其辐射光谱经与激光束成 $\theta=30^\circ$ 夹角的光纤探头耦合到中阶梯光栅光谱仪。光谱仪为 AndorMechelle 5000, 配备 Andor New iStar 型号的 ICCD, 工作波长 $200\sim 975\ \text{nm}$, 光学分辨率优于 $0.05\ \text{nm}$ 。采用光谱仪自带的数字延迟发生器触发激光器, 实现等离子体产生和光谱采集的同步。

实验样品为安泰科技股份有限公司提供的铁基合金, 其主要金属元素为 Cr, Ni, Co, Mn 和 W 等, 非金属元素有 C, P, S 和 N 等, 其中 Cr(21.37%) 和 Mn(1.50%)。

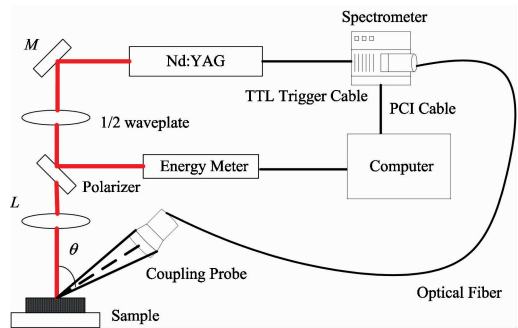


图 2 LIBS 实验装置示意图

Fig. 2 The schematic of LIBS experimental setup

2.2 光谱数据获取

在等离子体产生初期, 由于韧致辐射产生的连续背景对特征谱线造成严重干扰, 不能用于定量分析。为了避免韧致辐射, 将实验中的 ICCD 延时时间设置为 $2\ \mu\text{s}$, 积分时间为 $10\ \mu\text{s}$ 。每个光谱数据累计 10 个脉冲, 采集 10 组数据, 总共击打 120 次, 其中前 20 次用于清除样品表面氧化层。

2.3 谱线的选择

图 3 为实验所获得的一幅铁基合金样品光谱图, 其波段范围在 $300\sim 500\ \text{nm}$, 可以看到发射谱线较多且密集, 由于 Fe 是基体元素, 其发射谱线会对其他元素的谱线带来严重的重叠干扰。为了严格控制变量, 定量分析激发能级差和波长差对光谱强度相对波动的影响, 谱线经过下面严格步骤筛选:

(1) 谱线数据库采用 NIST 提供的谱线库, 优选跃迁概率在 10^6 以上的谱线;

(2) 经过第一步骤, 筛选出的 Fe I, Cr I 和 Mn I 谱线分别有 129, 50 和 17 条, 然后选取无干扰或干扰较少的谱线。传统上, 对于元素 Cr I 和 Mn I 优先选择共振线, 但 Cr I 和 Mn I 共振线的上能级分别大约在 3.4 和 $4.4\ \text{eV}$, Fe I 非共振线的上能级大约在 $6.0\ \text{eV}$, 激发能级差分别为 -2.6 和 $-1.6\ \text{eV}$, 优先选择共振线和尽量选择能级相近的原则是矛盾的, 为了定量分析, Cr I 和 Mn I 选择了非共振线;

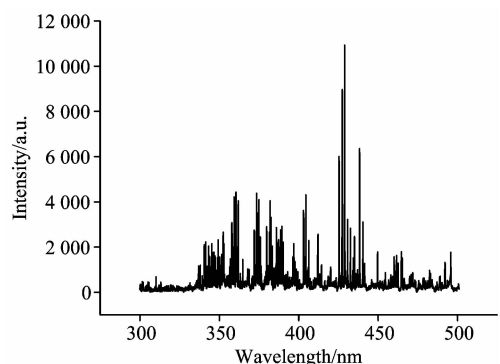


图 3 铁基合金样品 $300\sim 500\ \text{nm}$ 波段等离子体光谱

Fig. 3 LIBS emission spectra of steel within the wavelength range of 300 to 500 nm

(3)经过第二步骤,筛选出的 Fe I, Cr I 和 Mn I 谱线 定量分析的谱线列于表 2 和表 3 中。 分别有 31, 11 和 5 条,考虑每条谱线的上能级和波长,符合

表 2 不同激发能级差的谱线分组

Table 2 Pairs of the analytical and internal standard lines selected for different excitation energies

组名	谱线/nm	激发上能级/eV	$\Delta E/eV$	谱线强度理论比*	谱线强度实际比**	强度比之差	RSD/%
A	Cr I 423.59	5.94	-1.51	0.05	0.64	0.59	4.606
	Fe I 420.20	4.43					
B	Cr I 423.59	5.94	-0.14	0.10	1.24	1.14	6.670
	Fe I 418.18	5.80					
C	Cr I 423.59	5.94	0.34	2.09	0.40	-1.69	6.269
	Fe I 411.89	6.28					
D	Cr I 423.59	5.94	0.57	0.10	1.05	0.95	5.613
	Fe I 421.94	6.51					
E	Mn I 405.89	5.23	-0.62	0.16	0.58	0.42	5.910
	Fe I 406.36	4.61					
F	Mn I 405.89	5.23	-0.4	0.22	1.27	1.05	6.706
	Fe I 384.10	4.83					
G	Mn I 405.89	5.23	0.56	5.12	2.52	-2.60	6.927
	Fe I 399.81	5.79					
H	Mn I 405.89	5.23	1.05	34.63	0.57	-34.06	6.510
	Fe I 411.89	6.28					

Note: * Calculated using formula $\frac{I_{ij}(X)}{I_{sr}(R)} = \frac{A_{ij}V_{ij}g_i}{A_{sr}V_{sr}g_s} \exp[(E_s - E_i)/kT]$, $T=10\ 700\ K$; ** average of 10 measured values

3 结果与分析

3.1 激发能级差(ΔE)对谱线强度比相对波动的影响

为了研究激发能级差对谱线强度比相对波动的影响和实际适用的范围,选取以下四组 $-0.5\ eV > \Delta E$, $-0.5\ eV < \Delta E < 0\ eV$, $0\ eV < \Delta E < 0.5\ eV$ 和 $0.5\ eV < \Delta E$,对 Cr 和 Mn 元素进行定量分析,分组列于表 2 中。

图 4 为激发能级差对铁基合金中 Cr/Fe 和 Mn/Fe 谱线强度 RSD 测量结果,选择 Cr I 423.59 nm 和 Mn I 405.89 nm 作为分析谱线,7 条 Fe I 作为内标谱线。从图中可以看出,Cr 元素的 RSD 整体上小于 Mn 元素;分析元素 Cr 和 Mn 与内标元素 Fe 激发能级差绝对值变小,RSD 反而不断变大;Cr 和 Mn 分别在 $\Delta E = -1.51$ 和 $-0.62\ eV$ 时,Cr/Fe 和 Mn/Fe 谱线强度 RSD 最小;在 $\Delta E = -0.14$ 和 $0.56\ eV$,Cr/Fe 和 Mn/Fe 谱线强度 RSD 最大,与 W. B. Barnett 分析结果一致,其实际分析得到的最佳谱线 Cu/Ni 的能级差为 $0.72\ eV$,而不是理论上分析得到的谱线对 Mg/Ni,其能级差为 $0.19\ eV$ 。

3.2 波长差($\Delta\lambda$)对谱线强度比相对波动的影响

由于相近的谱线激发特性和背底噪声相似,传统上选择波长差较小的谱线,但是有时谱线重叠严重,找不到合适的较近的谱线,因此需要扩大谱线的选择范围。实验分为以下三组 $|\Delta\lambda| < 15\ nm$, $15\ nm < |\Delta\lambda| < 30\ nm$ 和 $|\Delta\lambda| > 30\ nm$,对 Cr 和 Mn 元素进行定量分析,分组列于表 3 中。

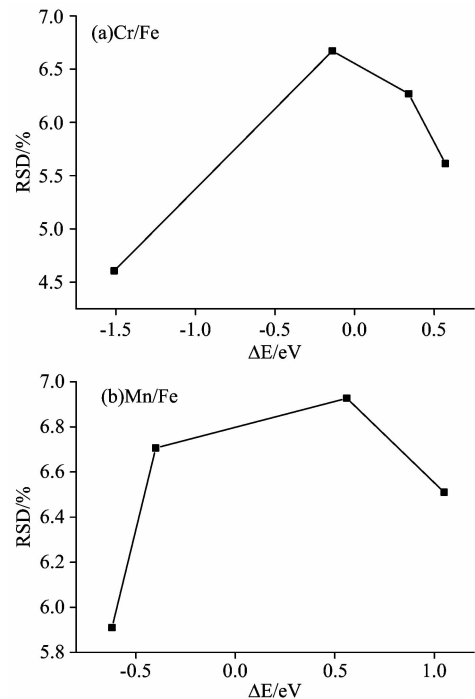


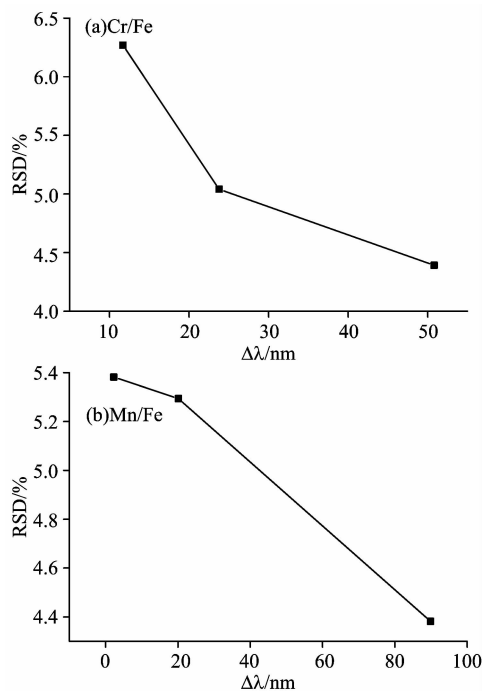
图 4 Cr/Fe 和 Mn/Fe 谱线强度 RSD 随 ΔE 变化情况
Fig. 4 RSD of Cr/Fe and Mn/Fe spectral lines vs ΔE

图 5 为波长差对铁基合金中 Cr/Fe 和 Mn/Fe 谱线强度 RSD 测量结果,同样选择 Cr I 423.59 nm 和 Mn I 405.89 nm 作为分析谱线,6 条 Fe I 作为内标谱线。从图中可以看

表 3 不同波长差下的谱线分组

Table 3 Pairs of the analytical and internal standard lines selected for wavelength

组名	谱线 /nm	$ \Delta\lambda $ /nm	谱线强度比理论值	谱线强度比实际值	强度比之差	RSD /%
I	Cr I 423.59	11.7	2.09	0.40	-1.69	6.269
	Fe I 411.89					
J	Cr I 423.59	23.78	0.21	1.73	1.52	5.041
	Fe I 399.81					
K	Cr I 423.59	50.82	0.11	0.73	0.62	4.392
	Fe I 372.77					
L	Mn I 405.89	2.28	0.19	1.84	1.65	5.382
	Fe I 407.17					
M	Mn I 405.89	20.16	0.37	1.11	0.74	5.294
	Fe I 426.05					
N	Mn I 405.89	89.87	0.41	0.44	0.03	4.382
	Fe I 495.76					

图 5 Cr/Fe 和 Mn/Fe 谱线强度 RSD 随 $\Delta\lambda$ 变化情况Fig. 5 RSD of Cr/Fe and Mn/Fe spectral lines vs $\Delta\lambda$

出, Cr 和 Mn 的 RSD 变化趋势相同, 分析元素 Cr 和 Mn 与内标元素 Fe 波长差绝对值不断增大, RSD 反而不断减小; Cr 和 Mn 分别在 $\Delta\lambda=50.82$ 和 89.97 nm 时, Cr/Fe 和 Mn/Fe 谱线强度 RSD 最小; 在 $\Delta\lambda=11.7$ 和 2.28 nm 时, Cr/Fe 和 Mn/Fe 谱线强度 RSD 最大。

图 4 中 Cr/Fe 和 Mn/Fe 的 RSD 整体上大于 5.6%, 图 5 中 Cr/Fe 和 Mn/Fe 的 RSD 整体小于 5.4%。明显看出相比于波长差, 激发能级差对 Cr 和 Mn 相对波动影响较大, 因此选择谱线时要特别注意激发能级差。分析结果表明, 在 1.50 eV 和 90 nm 较大约束范围内, $|\Delta E|$ 大的谱线得到的谱线强度比相对波动相对较小, Cr/Fe 的 RSD 最大相差为 2.06%; $|\Delta\lambda|$ 大的谱线得到的谱线强度比相对波动相对较小, Cr/Fe 的 RSD 最大相差为 1.35%。出现这种情况是由于在光谱实际测量过程中, 谱线强度受到激光器能量波动、实验环境与气压、样品表面粗糙度和选择性蒸发等因素的影响, 并且冶金材料元素具有复杂性和多样性, 特征谱线激发程度各不相同, 即谱线强度理论比和实际比存在差异, 导致每次测量的光谱强度波动大小不一样。如表 2 和表 3 所示, A, E, K 和 N 组谱线强度比理论值和实际值最接近, 谱线得到的 RSD 最小。因此, 优先选择激发程度较好的谱线作为分析线, 即谱线强度比理论值和实际值最接近的谱线, 可以降低谱线强度比相对波动。

4 结 论

针对内标法中谱线强度比相对波动影响 LIBS 测量精度的问题, 研究了谱线相对波动随分析线与内标线之间 ΔE 和 $\Delta\lambda$ 变化的规律。基于一种数学模型, 理论分析得出 ΔE 越接近于零, 谱线强度比相对波动越小。采用铁基合金样品进行验证, 对于 Cr/Fe, $|\Delta E|$ 分别在 0.14 和 1.51 eV 时得到的 RSD 为 6.7% 和 4.6%, 其谱线强度比理论值和实际值之差分别为 1.14 和 0.59; $|\Delta\lambda|$ 分别在 11.7 和 50.8 nm 时得到的 RSD 为 6.3% 和 4.4%, 其谱线强度比理论值和实际值之差分别为 1.69 和 0.62。研究结果表明, 在实际选择分析谱线时, 尽量选择激发能级和波长相近的谱线原则有一定的局限性, ΔE 和 $\Delta\lambda$ 的适用范围可以扩大到 1.50 eV 和 90 nm, 选择强度比理论值和实际值最接近的谱线可以作为谱线选择依据。

References

- [1] ElSaeid R H, Abdelhamid M, Harith M A. Spectrochimica Acta Part B, 2016, 116: 1.
- [2] Aguilera J A, Aragón C, Madurga V, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2009, 64(10): 993.
- [3] Li J, Lu J, Dai Y, et al. Applied Surface Science, 2015, 346: 302.
- [4] Bai Xueshi, Vincent Motto-Ros, Lei Wenqi, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2014, 99(9): 193.
- [5] Jiang X, Hayden P, Laasch R, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2013, 86(2): 66.
- [6] Hahn D W, Omenetto N. Appl. Spectrosc., 2012, 66(4): 347.
- [7] DU Mei, XU Tao, WU Wen-qi(杜梅, 许涛, 吴文琪). Chinese Rare Earths(稀土), 2014, (6): 99.
- [8] SUN Lan-xiang, YU Hai-bin, CONG Zhi-bo, et al(孙兰香, 于海斌, 丛智博, 等). Chinese Journal of Scientific Instrument(仪器仪表学报), 2011, 32(11): 2602.

[9] Aydin Ü, Roth P, Gehlen C D, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2008, 63(10): 1060.

Research on Iron-Based Alloy Spectral Lines Selection of Laser Induced Breakdown Spectroscopy

LIU Yang^{1,2}, ZHAO Tian-zhuo^{1*}, YU Jin¹, FU Jie^{1,2}, LIAN Fu-qiang¹, SUN Si-ning³, FAN Zhong-wei^{1*}

1. Academy of Opto-Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Beijing GK Laser Technology Co., Ltd., Beijing 102211, China

Abstract Internal standard method is one of the most popular quantitative analytical methods for quantitative analysis of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). In order to improve the precision of quantitative analysis, the rule of relative fluctuation characteristic of spectral line intensity ratio between analysis line and excitation line, energy differential (ΔE), and wavelength difference ($\Delta\lambda$) has been studied. Under thermodynamic equilibrium conditions, the mathematical model considers the electron energy level difference of atomic emission spectrum generated from high level to low level, plasma temperature, partition function, and the factors that influence the intensity of plasma, the influence of excitation energy differential on relative fluctuation of spectral line intensity has been studied. Under the condition of $-2\text{ eV} < \Delta E < 2\text{ eV}$ and plasma temperature range in $3\ 000 \sim 15\ 000\text{ K}$, the trend of spectral line intensity changes with ΔE and T is: When ΔE gets larger, the spectral line intensity increases, at the situation of $\Delta E = 2\text{ eV}$, $T = 3\ 000\text{ K}$, spectrum intensity ratio is maximum. Further, relative fluctuation of spectrum line intensity is sensitive to ΔE and T , and relative fluctuation can be smaller when ΔE tends to be zero. T has little influence on the relative fluctuation of spectral line intensity. At the situation $T = 10\ 000\text{ K}$, relative fluctuation under the situation of $\Delta E < 0$ is smaller than $\Delta E > 0$, so ΔE spectrum line pairs with $\Delta E < 0$ should be chosen. With theoretical analysis, it has been discovered that if $|\Delta E|$ is close to zero, the relative fluctuation of spectral line intensity is smaller. In experiment, the Nd:YAG pulsed laser was used to breakdown samples works with wavelength of $1\ 064\text{ nm}$, pulse energy is 85 mJ , repeat frequency is 1 Hz , and pulse width is 13 ns . Andor company Mechelle 5000 spectrometer is used together with Andor New iStar model ICCD for spectrum gathering with working wavelength of $200 \sim 975\text{ nm}$, optical resolution is better than 0.05 nm . The laser induced plasma spectra is verified by iron-based alloy. In the experiment, Fe is internal standard element, Cr/Mn are analysis elements. In this paper, the spectrum line with transition probability more than 10^6 of the NIST spectrum line library is chosen, and the non-resonant line with similarity resonance energy difference is compared and analyzed. Results show that the method of choose spectrum line with similar excitation energy level or similar wavelength has some limitations. For Cr and Fe, $|\Delta E|$ at 0.14 and 1.51 eV for the spectral line intensity of relative standard deviation (RSD) were 6.7% and 4.6% respectively, and theoretical value and practical value of the spectral line intensity were 1.14 and 0.59 ; RSD were 6.3% and 4.4% with $|\Delta\lambda|$ of 11.7 nm and 50.8 nm , respectively. Difference between theoretical and practical values of the spectral line intensity was 1.69 and 0.62 . Analysis showed that, influence of stimulated energy level difference of Cr/Mn is obvious than wavelength difference. To analysis element Cr/Mn, when internal standard element is Fe, the absolute wavelength value increases RSD decreases. Within a large scope of 1.50 eV and 90 nm spectrum range, larger $|\Delta E|$ can get smaller relative fluctuation characteristic of spectral line intensity ratio, and maximum RSD of Cr and Fe is 2.06% ; large $|\Delta\lambda|$ can get smaller relative fluctuation characteristic of spectral line intensity ratio, and maximum RSD of Cr and Fe is 1.35% . It can be concluded from the experimental results that, when the spectrum line is selected, the spectral line principle with similar excitation energy level and wavelength has certain limitations. If $|\Delta E|$ or $|\Delta\lambda|$ is larger, RSD will be smaller. The spectral line intensity ratio which has similar theoretical and practical value can be a spectral line selection basis. Additionally, if theoretical value and actual value of spectral line intensity ratio are more similar, relative fluctuation of spectral lines intensity can be reduced.

Keywords Internal standard method; Laser induced breakdown spectroscopy; Relative fluctuations of spectra intensity; Relative standard deviation; The intensity ratio of spectra lines

* Corresponding authors

(Received Dec. 20, 2017; accepted Mar. 30, 2018)