

普铝中 Fe, Si 元素的激光诱导击穿光谱测试条件及定量分析研究

路 辉^{1,2}, 胡晓军^{1*}, 曹 斌², 孙兰香³, 丛智博³, 董 伟³

1. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083
2. 国家铝镁电解装备工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550081
3. 中国科学院沈阳自动化研究所, 辽宁 沈阳 110016

摘 要 为推广 LIBS 技术在电解铝行业中的应用, 充分发挥其快速、免制样、多元素同时检测的优势。利用激光诱导击穿光谱技术首次对铝电解生产得到的普铝中 Fe 和 Si 元素进行测试研究, 探索了合理的实验参数条件, 在合理的实验条件基础上建立定标曲线并对普铝中 Fe 和 Si 元素进行定量分析, 结合国标 GB/T 7999—2015《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》考察 LIBS 测试结果的准确性。以 Nd:YAG 脉冲激光器基频 1 064 nm 激光作为光源激发等离子体, 采用多通道光栅光谱仪和 ICCD 检测器检测、记录光谱信息。首先探测了 LIBS 光谱谱线, 并对谱线进行了归属; 综合分析, 选取 Al I 266.04 nm, Si I 288.15 nm 与 Fe I 259.92 nm 作为分析谱线用于定量分析研究。分别研究了触发延迟时间、1Q 延迟时间、激光器设定电压对光谱信号强度及信噪比 SNR 的影响。实验结果表明, 触发延迟时间 4 μ s、1Q 延迟时间 170~190 μ s、激光器设定电压 560 V 对于 Si 与 Fe 元素定量测试分析而言是较为合理的实验参数。根据谱线强度与元素浓度的关系, 采用内标法建立了定标曲线, Si 与 Fe 元素定标曲线中相关系数分别为 0.919 72 与 0.952 11, 其相对标准偏差(RSD)分别为 7.25% 与 6.34%, 说明谱线强度与元素浓度具有良好的线性关系, 并基于此模型对 12 个样品进行了定量测试分析。将测试结果与光电直读发射光谱测得的结果进行比对, 结果表明, Fe 含量的相对误差绝对值在 0~17.3% 之间, Si 含量相对误差绝对值在 0~14.3% 之间。依照国标 GB/T 7999—2015《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》中规定的实验室之间分析结果相对误差 $\leq 17\%$ 的规定, 12 个测试样品中, 试样 Si 含量测试 100% 符合允许差要求, 试样 Fe 含量测试 91.7% 符合允许差要求。该实验结果表明, LIBS 技术在电解铝普铝 Fe 和 Si 元素检测中具有一定的推广利用价值。

关键词 激光诱导击穿光谱; 铝电解; 普铝; Fe 和 Si 元素; 定量分析

中图分类号: O433.4, O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1267-07

引 言

电解铝生产过程是以氧化铝为原料, 以冰晶石等为电解质熔盐体系, 采用电化学反应的方法得到金属铝液。从电解槽中得到的金属铝液由于杂质含量相对较高, 所以称其为原铝; 金属原铝经过配包混合, 静置、净化铸造得到普铝。铝化验技术多达 20 余种, 如常见的 X-荧光光谱分析技术、分光光度分析技术、原子吸收光谱分析技术、发射光谱分析技术与电化学分析技术等。目前电解铝生产企业原铝、普铝及合金的成分检测主要采用光电直读发射光谱技术。但光电直

读发射光谱检测技术存在设备维护要求较高, 制样过程繁琐, 试样较多的情况下化验结果反馈滞后等方面的问题^[1-2]。

激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术是一种具有发展前景的原子发射光谱分析技术, 其是利用聚焦的强脉冲激光瞬时局部气化样品, 通过收集等离子体冷却过程中释放出的元素特征谱线信息, 以测量待测样品中元素含量。由于该技术具有无需样品处理、检测速度快、可以实现多种元素同时检测等优点, 被广泛应用于环境监测、艺术品鉴定、矿石勘探、材料分析与冶金过程等领域^[3-9]。LIBS 技术近年来在铝合金检测分析领域也有广泛的应用尝试^[10-13], 但采用 LIBS 技术分析原铝中杂质元素含

收稿日期: 2018-03-05, 修订日期: 2018-07-19

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2013AA041002), 国家国际合作计划项目(2013DFB70220), 中铝公司明星计划项目(2017 MXJH05), 国家重点研发计划项目(2016YFF0102500)资助

作者简介: 路 辉, 1982 年生, 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室博士研究生 e-mail: luhuihygami@126.com

* 通讯联系人 e-mail: huxiaojun@ustb.edu.cn

量方面的报道较少。本实验是在非磁场环境下,以固体铝棒为测试目标,探索了较为合理的实验参数及测试条件,并对样品进行了定量测试分析,并将其结果与光电直读发射光谱(OES)测试结果进行了比对分析。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

实验装置如图 1 所示,其中 LIBS 装置为中国科学院沈阳自动化研究所与贵阳铝镁设计研究院有限公司联合开发的 LIBS 测试系统。激发光源为 Nd:YAG 调 Q 固体激光器,激光波长为 1 064 nm,工作频率为 1~20 Hz,脉冲宽度~10 ns,激光发散角 ≤ 1 mrad,光束直径约 7 mm,最大脉冲能量为 200 mJ。脉冲激光束通过焦距为 1 m 的会聚透镜组作用在待测样品表面,产生的等离子体光谱由光纤耦合器吸收,而后传递进入 Avantes 公司生产的 Czerny-Turner 光栅光谱仪,波长范围 220~380 nm,分辨率~0.15 nm,积分时间 1.1 ms,经 2 048 像素 CCD 阵列探测器进行积分信号探测并记录。

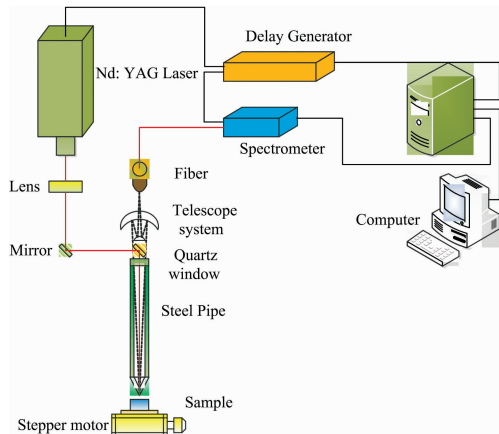


图 1 LIBS 测试系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the LIBS experimental setup

1.2 样品

实验采用中铝贵州分公司 200 kA 系列电解槽生产的普铝,样品经生产车间取样,冷却、化验室车铣等步骤得到直径~25 mm,高度~20 mm,端部平整光滑的柱状铝锭,选取 6 个试样进行定标(编号分别为 1#, 2#, 3#, 4#, 5#, 6#),另外选取 12 个试样进行 LIBS 成分定量检测。6 个定标试样中硅铁元素含量如表 1 所示。

1.3 谱线选取

在触发延迟时间为 4 μ s,激光 1Q 延迟 160 μ s,激光器设定电压为 560 V,脉冲间隔 200 ms(工作频率 5 Hz),测试距离为 2 mm,氩气气氛保持 1 atm 实验条件下,测定了 1# 基准样品在 240~340 nm 区域的 LIBS 光谱信息,结果如图 2 所示,通过分析谱线的分布特征,并与 NIST 光谱数据库进行比对,对实验测得的谱线进行了归属。由于试样中 Al 元素含量高达 99% 以上,所以受基体效用的影响,在 309~310

nm 范围内 Al 元素谱线出现饱和现象。根据谱线的分立情况、强度大小及相互干扰程度,另外结合国标《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》^[14] 7.2.3 章节分析线中推荐的内标线及分析线,选取 Al I 266.04 nm, Si I 288.15 nm 与 Fe I 259.92 nm 作为分析谱线。

表 1 试样成分

Table 1 Composition of samples

Sample label	Fe/%	Si/%
1#	0.058	0.025
2#	0.063	0.024
3#	0.058	0.022
4#	0.080	0.022
5#	0.062	0.031
6#	0.075	0.026

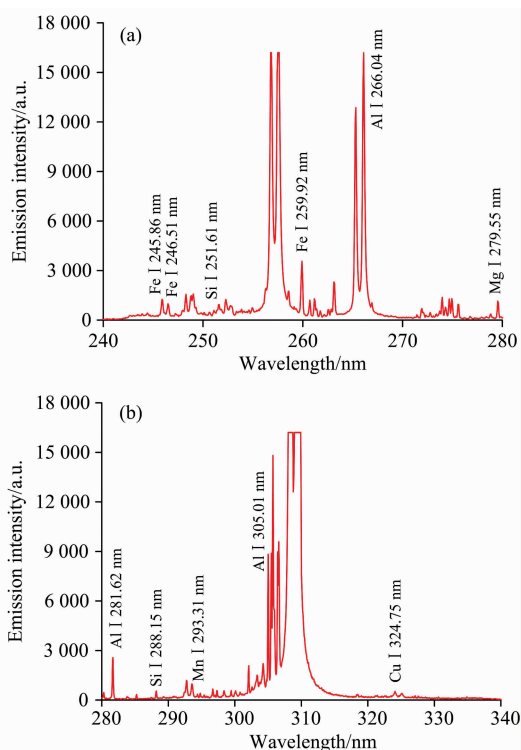


图 2 普铝在 240~340 nm 区间的 LIBS 测试光谱图

Fig. 2 LIBS spectrum of the general aluminium sample, with wavelength ranging from 240 to 340 nm

2 结果与讨论

2.1 触发延迟影响

本实验选取激光 1Q 延迟 160 μ s,激光器设定电压为 560 V,脉冲间隔 200 ms(工作频率 5 Hz),测试距离为 2 mm,氩气气氛保持 1 atm 的实验条件,分别考察不同触发延迟时间对光谱强度与信噪比的影响,实验结果如图 3,图 4 与图 5 所示。

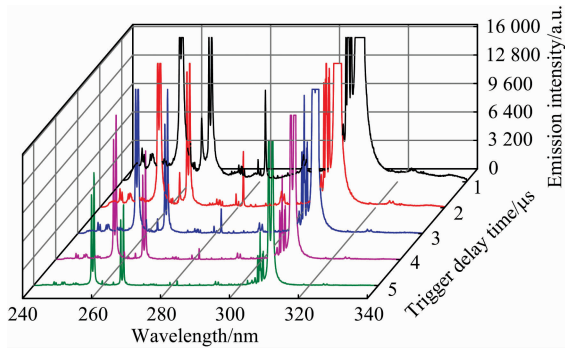


图 3 普铝试样在不同触发延时下的 LIBS 测试光谱图
 Fig. 3 LIBS spectrum of the general aluminium sample at different trigger delay time

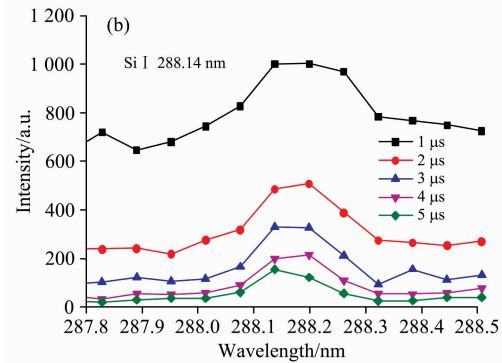
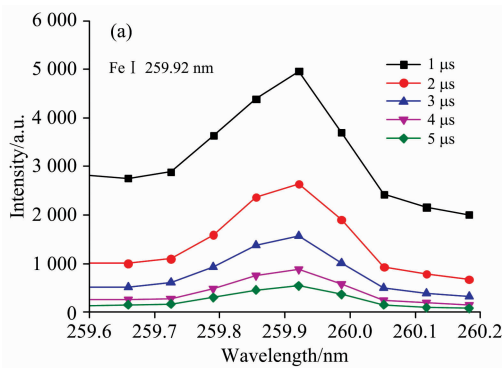


图 4 发射谱线随不同触发延时的变化
 Fig. 4 Variation of emission line intensity versus different trigger delay time

在等离子体形成的前期，由于大量电子和激发态的原子、离子间的强烈碰撞会导致等离子体产生的过程中形成连续辐射，大多数元素的谱线将会淹没在连续背景谱线中而无法被识别。针对连续背景辐射，一般是通过改变激光与目标试样的作用机制或者通过延时控制器来控制脉冲激发与信号采集的时间间隔，为深入研究时间间隔的影响，针对不同触发延时进行了试验。

由图 3 可知，在触发延迟时间为 1 μs 时，等离子体的连续背景谱线较为强烈，随着触发延时的增加，连续背景谱线及噪声都出现减弱，部分元素谱线的发射强度也逐渐下降；当触发延迟时间为 5 μs 时，部分元素的发射谱线已经淹没在

谱线背景中。由图 4 可知，Fe I 259.92 nm 与 Si I 288.14 nm 两种元素的发射谱线强度均随着延时的增加逐渐下降。由图 5 触发延时与信噪比的关系可以看出，随着触发延时的增加，信噪比逐渐增大，当触发延时为 4 μs 时，Fe 与 Si 两条分析谱线的信噪比均达到最大值，随后呈现下降趋势。结合图 3 还可以看出，随着触发延时的增加，等离子的电子密度下降，使得发射谱线的 Stark 展宽也逐渐减小，部分元素的自吸收现象与饱和情况也趋于消失或减弱。所以实验宜选择触发延迟时间为 4 μs。

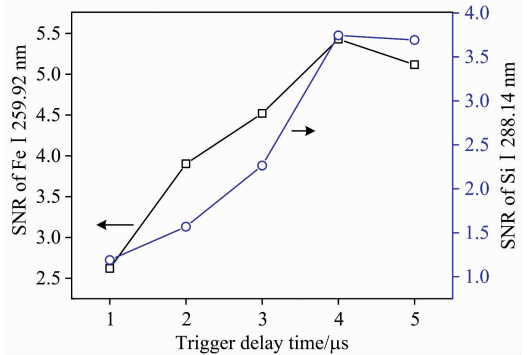


图 5 发射谱线 SNR 随不同触发延时的变化
 Fig. 5 Variation of emission line SNR versus different trigger delay time

2.2 激光器 1Q 延迟影响

实验选取触发延时 4 μs，激光器设定电压为 560 V，脉冲间隔 200 ms(工作频率 5 Hz)，测试距离为 2 mm，氩气气氛保持 1 atm 的实验条件，分别考察激光器 1Q 延迟时间对光谱强度与信噪比的影响，实验结果如图 6，图 7 与图 8 所示。

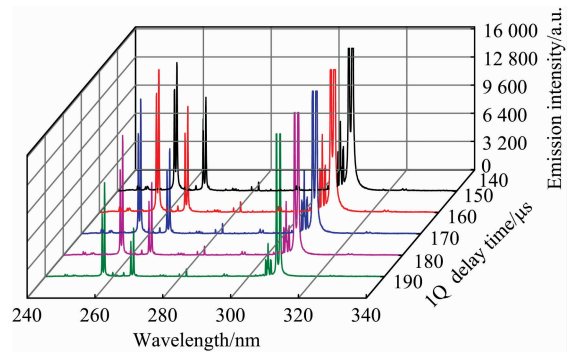


图 6 普铝试样在不同 1Q 延时下的 LIBS 测试光谱图
 Fig. 6 LIBS spectrum of the general aluminium sample at different 1Q delay time

由于激光调 Q 技术能够抑制弛豫振荡，将输出激光的脉宽从 μs 数量级压缩到 ns 数量级，大大提高脉冲峰值功率，获得峰值功率很高的巨脉冲^[15-16]。由光电调 Q 的原理可知，精确控制 Q 开关的延迟时间(即氙灯点燃开始)，工作物质上能级反转粒子达到最大值，立即打开开关的效果最佳^[17]，其大小对激光的输出能量与脉宽具有重要影响。由图 6 可知，随着 1Q 延时的增加，元素发射谱线强度也趋于降低，背景

信号也有逐渐减弱的趋势,这与图 7 中 Fe 与 Si 两条分析谱线的强度变化趋势是吻合的,但是 1Q 延时在 160 μs 的情况下,谱线强度则最高。从图 8 信噪比的变化情况来看,Fe I 259.92 nm 分析线的 SNR 在 1Q 延时为 190 μs 时最大,且随着 1Q 延时的增加,SNR 总体趋势逐渐增大;而 Si I 288.14 nm 分析线的 SNR 在 1Q 延时为 170 μs 时达到峰值,所以试验中选取 1Q 延时为 170~190 μs 更为合理一些。

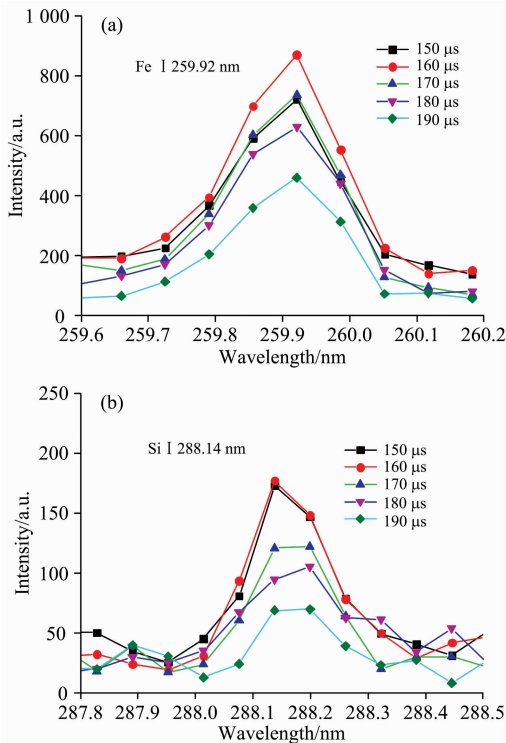


图 7 发射谱线随不同 1Q 延时的变化
Fig. 7 Variation of emission line intensity versus different 1Q delay time

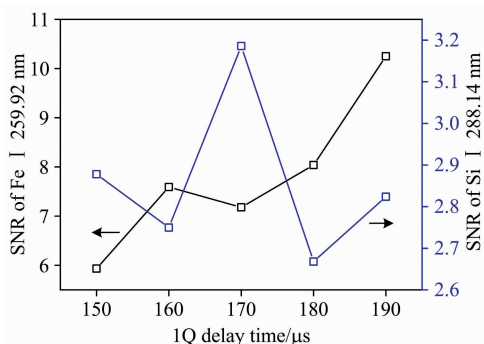


图 8 发射谱线 SNR 随不同 1Q 延时的变化
Fig. 8 Variation of emission line SNR versus different 1Q delay time

2.3 激光器设定电压的影响

实验选取触发延时 4 μs , 激光器 1Q 延迟时间为 190 μs , 脉冲间隔 200 ms(工作频率 5Hz), 测试距离为 2 mm, 氦气气氛保持 1 atm 的实验条件, 分别考察激光器设定电压对光

谱强度与信噪比的影响, 实验结果如图 9, 图 10 与图 11 所示。

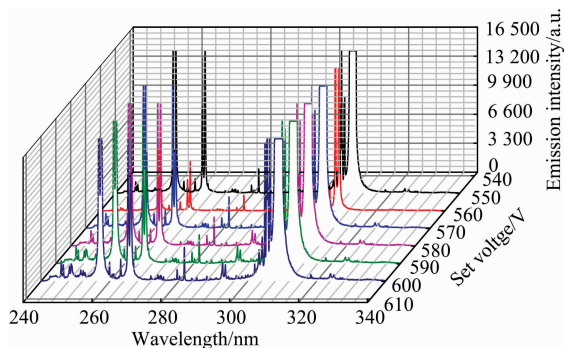


图 9 普铝试样在不同设定电压下的 LIBS 测试光谱图
Fig. 9 LIBS spectrum of the general aluminium sample versus different set voltage

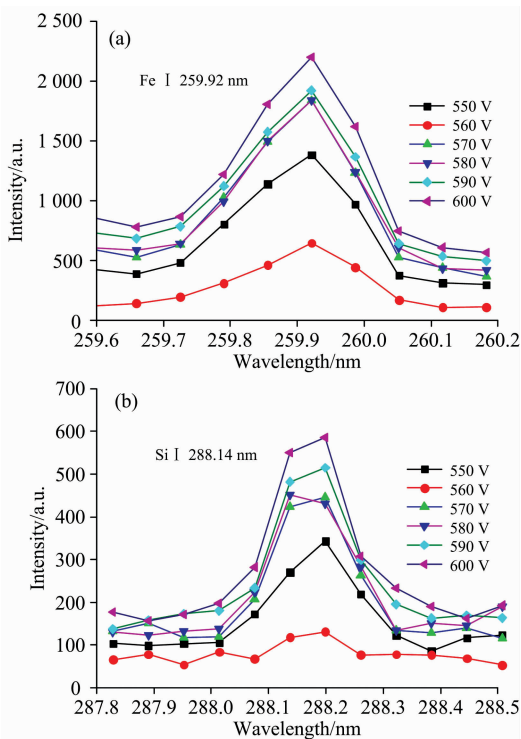


图 10 发射谱线随不同设定电压的变化
Fig. 10 Variation of emission line intensity versus different set voltage

激光器是由泵浦源、激光增益介质、腔镜组成, 形成激光时所对应的泵浦能量值或功率值叫做激光的阈值, 在一定范围内, 激光的输出能量正比于其注入能量, 其注入能量以激光电源能量、工作电压或闪光灯功率表示, 所以激光器设定电压的大小直接关系到激光输出能量的高低。根据图 9 可知, 随着激光设置电压的增大, 各元素谱线强度有略微上升趋势, 且背景谱线强度也逐渐增强。当设置电压为 560 V 时, 自吸收现象最弱, 没有出现其他设置电压情况下的谱线饱和现象, 且 Stark 展宽最小。从图 10 也可以看出, 设置电压

560 V 条件下 Fe I 259.92 nm 与 Si I 288.14 nm 两条分析谱线的谱线强度最低,而后随电压上升谱线强度逐渐增加。从图 11 设置电压对信噪比的影响来看,设置电压 560 V 时,Fe I 259.92 nm 对应的 SNR 达到最大,而后随设置电压的增加逐渐降低,但 Si I 288.14 nm 对应的 SNR 却是最低,其随着设置电压的增加也趋于上升,在电压为 590 V 时达到最大值后又趋于下降,只是其变化幅度较小。整体而言,实验中设置电压宜选取 560 V。

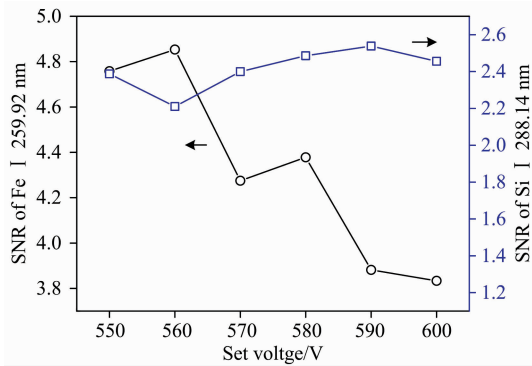


图 11 发射谱线 SNR 随不同设定电压的变化
Fig. 11 Variation of emission line SNR versus different set voltage

2.4 定标曲线建立与测试结果

在实验过程中固定触发延时 3 μs, 激光器 1Q 延迟时间为 160 μs, 设定电压为 560 V, 脉冲间隔 200 ms(工作频率 5 Hz), 氩气气氛保持 1 atm, 光谱仪积分时间为 1 100 μs, 探管端面与样品表面的垂直距离 H=2 mm 的实验条件, 测试系统的震动、周围环境的变化及待测样品表面的细微差别都会给等离子体的激发与捕集带来影响, 导致测试的重复性与准确性较差, 因此对每个样品测量三次, 每次为 250 个脉冲数据的累加平均。采用小波变换方法降除光谱数据中的统计噪声, 分别采用均标法建立定标曲线, 并在此基础上对 12 个样品进行定量分析。分别以元素谱线强度比为纵坐标, 以元

素浓度比为横坐标, 建立定标曲线, 如图 12 所示。

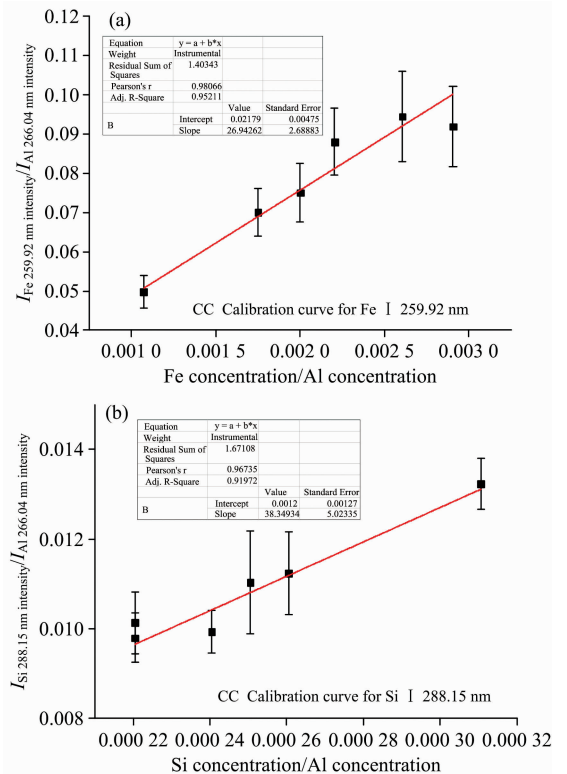


图 12 Fe I 259.92 nm 与 Si I 288.15 nm 定标曲线
Fig. 12 Calibration curve for Fe at 259.92 nm and Si at 288.15 nm

由图 12 可以看到两种元素的定标曲线, 曲线中其相关系数分别为 0.952 11 与 0.919 72, 说明谱线强度与元素浓度具有良好的线性关系, 通过计算其相对标准偏差(RSD)分别为 6.34% 与 7.25%, 可以看出, 两种元素定标曲线中相关系数相对较高, 具有一定的利用价值。以该定标曲线为基础, 对选取的 12 个样品进行测试, 测试结果如表 2 所示。

表 2 光电直读光谱与激光诱导击穿光谱测试普铝中的 Fe 和 Si 元素结果对比

Table 2 Comparison of quantitative results for Fe and Si elements in aluminium measured by OES and LIBS

Sample No.	Si content/%			Fe content/%		
	OES	CC Calibration	Relative Error	OES	CC Calibration	Relative Error
1	0.019	0.02	0.050	0.055	0.055	0
2	0.024	0.023	0.043	0.056	0.057	0.018
3	0.022	0.023	0.044	0.073	0.066	0.106
4	0.028	0.027	0.037	0.093	0.081	0.149
5	0.024	0.021	0.143	0.061	0.052	0.173
6	0.037	0.037	0	0.069	0.063	0.095
7	0.026	0.025	0.040	0.057	0.051	0.118
8	0.022	0.021	0.048	0.059	0.056	0.054
9	0.021	0.019	0.105	0.067	0.058	0.155
10	0.021	0.021	0	0.059	0.058	0.017
11	0.024	0.021	0.143	0.075	0.073	0.027
12	0.021	0.019	0.105	0.052 8	0.052	0.015

由表 3 可知, 光电直读发射光谱与 LIBS 分析结果具有一定的差别, Fe 含量的相对误差绝对值在 0~17.3% 之间, Si 含量相对误差绝对值在 0~14.3% 之间。由于 LIBS 测试还没有专门的国家标准或行业标准, 本文参照国标 GB/T 7999—2015《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》中光电直读发射光谱分析的方法, 其中规定实验室之间测定元素含量 $>0.01\sim 0.1\%$ 的分析结果相对误差要求 $\leq 17\%$, 按照这个考核要求, 只有样品 5 中的 Fe 含量超出了相对误差的要求, 其余 11 个样品的测试结果均符合实验室之间分析结果的允许差要求。并且从整体结果来看, 与 OES 的结果相比, LIBS 的测试结果整体偏小, 这与建立的定标曲线具有十分密切的关系。所以 LIBS 技术在电解铝工业中具有广泛的应用前景, 其在实时分析、原位分析及质量控制中应用潜力巨大。

References

- [1] QIU Zhu-xian(邱竹贤). Aluminium Electrolysis by Prebaked Anode Cell(预焙槽炼铝). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 2005.
- [2] FENG Nai-xiang(冯乃祥). Aluminium Electrolysis(铝电解). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2006, 2.
- [3] Khalil A A I. Appl. Phys. A, 2015, 119: 1087.
- [4] Evgeniya Paulis, Ulrich Pacher, Morris J J Weimerskirch, et al. Applied Physics A, 2017, 123: 790.
- [5] Brendan Connors, Andrew Somers, David Day. Applied Spectroscopy, 2016, 70(5): 810.
- [6] Sari Romppanen, Heikki Häkkinen, Saara Kaski. Spectrochimica Acta Part B, 2017, 134: 69.
- [7] Gibaek Kim, Young-Jun Yoon, Hyun-A Kim, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2017, 134: 17.
- [8] Anna P M Michel, Frederick Sonnichsen. Spectrochimica Acta Part B, 2016, 125: 177.
- [9] Xiao X, Le Berre S, Hartig K C. Spectrochimica Acta Part B, 2017, 130: 67.
- [10] Sturm V, Schmitz H U, Reuter T, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2008, 63(10): 1167.
- [11] Aragón C, Aguilera J A. Analytica Chimica Acta, 2018, 1009: 12.
- [12] He Xiaoyong, Dong Bo, Chen Yuqi, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2018, 141: 34.
- [13] Campanella B, Grifoni E, Legnaioli S, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2017, 134: 52.
- [14] GB/T 7999—2015, Optical Emission Spectrometric Analysis Method of Aluminum and Aluminum Alloy(铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法). Beijing: Standards Press of China(北京: 中国标准出版社), 2015. 9.
- [15] ZHOU Bing-kun, GAO Yi-zhi, CHEN Ti-rong, et al(周炳琨, 高以智, 陈倜嵘, 等). Principle of Laser(激光原理). Beijing: National Defense Industry Press(北京: 国防工业出版社), 2009. 220.
- [16] ZHENG Quan, ZHAO Ling, YE Zi-qing, et al. Optics and Laser Technology, 2002, 34(6): 425.
- [17] ZHANG Yue, LI Gang, ZOU Xiao, et al(张悦, 李刚, 邹效, 等). Physics Experimentation(物理实验) 2011, 31(8): 4.

3 结 论

采用激光诱导击穿光谱技术(LIBS)对铝电解工业生产得到的普铝中 Si 和 Fe 元素含量进行了测试实验, 对普铝的光谱谱线进行了探测, 对谱线进行了归属; 并研究了触发延迟时间、1Q 延迟时间、激光器设定电压参数对光谱信息的影响。结果表明, 不同的测试条件对光谱信息有着不同程度的影响。在较为合理的实验条件下, 选取具有浓度梯度的试样, 并以 OES 测试结果建立定标曲线, 利用该曲线对 12 个测试样品进行了定量分析, 结果表明, 测试结果几乎全部符合国标 GB/T 7999—2015《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》中规定的实验室之间分析结果相对误差 $\leq 17\%$ 的规定要求。所以 LIBS 技术在电解铝行业中其有一定的推广应用价值。

Investigation on Experimental Conditions and Quantitative Analysis for Fe and Si Elements in General Aluminum by Laser Induced Breakdown Spectroscopy Technique

LU Hui^{1,2}, HU Xiao-jun^{1*}, CAO Bin², SUN Lan-xiang³, CONG Zhi-bo³, DONG Wei³

1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. National Engineering and Technology Research Center of Aluminum and Magnesium Electrolysis Equipment, Guiyang 550081, China

3. Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract In order to promote the application of LIBS technology in electrolytic aluminum industry, give full play to its advantages of rapidness, no preparation and multi-element simultaneous detection. The contents of Fe and Si elements in general aluminium produced from electrolysis process were detected by means of laser induced breakdown for the first time, and the reasonable experimental conditions were explored, the calibration curves were established and the content of Fe and Si in general aluminium were quantitatively analyzed based on reasonable experimental conditions. The accuracy of LIBS measurement results were examined according to national standard GB / T 7999—2015 “optical emission spectrometric analysis method of aluminum and aluminum alloy”. The fundamental frequency 1 064 nm laser produced by Nd : YAG pulsed laser device as the excitation source producing plasma, the spectral informations were detected and recorded by multi-channel grating spectrometer and ICCD detector. First of all, LIBS spectral line was detected and the spectral line was assigned, the line of Al I 266.04 nm, Si I 288.15 nm and Fe I 259.92 nm were selected for quantitative analysis through comprehensive consideration. The influence of trigger delay time, IQ delay time, laser setting voltage on the spectral signal intensity and SNR were researched respectively in the paper. The experimental results show that the trigger delay time of 4 μ s, IQ delay time of 170~190 μ s, the laser set voltage of 560 V are the reasonable experimental parameters for Si and Fe element quantitative analysis in this paper. According to the relationship between spectral intensity and elemental concentration, the calibration curves were established by the internal standard method. The correlation coefficients were 0.952 11 and 0.919 72, and the relative standard deviation were 6.34% and 7.25% for Fe and Si elements respectively. There was a good linear relationship between concentration and spectral intensity, and the 12 samples were quantitatively analyzed base on the above model. The relative error of Fe content is 0~17.3% and the relative error of Si content is 0~14.3% compared with the results obtained by OES. The measurement results 100% comply with the allowable requirements for Si content in 12 samples, and the results 91.7% meet the allowable difference requirements according to national standard GB/T 7999—2015 “optical emission spectrometric analysis method of aluminum and aluminum alloy”. The experimental results show that, LIBS technology has a certain value of promotion and using in the electrolytic aluminum industry for Fe and Si elements detection.

Keywords Laser induced breakdown spectroscopy; Aluminium electrolysis; General aluminium; Fe and Si elements; Quantitative analysis

(Received Mar. 5, 2018; accepted Jul. 19, 2018)

* Corresponding author