

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2019.05.004

# 铝合金中元素 Cr 和 Cu 的双脉冲激光诱导击穿光谱检测

杨丽超<sup>1</sup>, 杨瑞兆<sup>2</sup>, 苏雪娇<sup>1</sup>, 於有利<sup>1</sup>, 周卫东<sup>1</sup>

( 1 浙江省光信息检测与显示技术研究重点实验室, 浙江师范大学, 浙江 金华 321004;

2 玉林师范学院物理科学与工程技术学院, 广西 玉林 537000 )

**摘 要:** 采用共线双脉冲激光诱导击穿光谱 (Dual pulse laser induced breakdown spectroscopy, DP-LIBS) 技术分析铝合金中微量元素含量, 详细研究了共线双脉冲光谱信号强度与双脉冲间时间延迟的关系, 最佳延时为 8~9  $\mu\text{s}$ 。在该延时条件下, 双脉冲光谱信号强度比单脉冲光谱信号强度增强了 10 倍以上。分别采用双脉冲激光诱导击穿光谱和单脉冲激光诱导击穿光谱 (Single-pulse laser induced breakdown spectroscopy, SP-LIBS) 技术, 得到了以 Cu I 324.75 nm, Cr I 425.43 nm 谱线为分析线的定标曲线。与采用单脉冲激光诱导击穿光谱技术相比, 铝合金中 Cu 和 Cr 的检测极限分别由单脉冲时的 169.5 和 94.5  $\mu\text{g/g}$  降低至双脉冲时的 21.46 和 4.26  $\mu\text{g/g}$ 。

**关键词:** 激光诱导击穿光谱; Cr; Cu; 检测灵敏度

中图分类号: O433

文献标识码: A

文章编号: 1673-6141(2019)05-0345-06

## Trace Cr and Cu Analysis in Aluminum Alloy by Double Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

YANG Lichao<sup>1</sup>, YANG Ruizhao<sup>2</sup>, SU Xuejiao<sup>1</sup>, YU Youli<sup>1</sup>, ZHOU Weidong<sup>1</sup>

( 1 Key Laboratory of Optical Information Detection and Display Technology of Zhejiang,

Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China;

2 College of Physical Science and Technology, Yulin Normal University, Yulin 537000, China)

**Abstract:** A collinear dual pulse laser induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS) has been used for trace element analysis in aluminum alloy. The dependence of signal intensity on the inter-pulse delay time has been carefully investigated, which gives an optimized delay time of about 8~9  $\mu\text{s}$ . For the two selected analytical lines Cu I 324.75 nm and Cr I 425.43 nm, more than 10 folds enhancement of line intensities have

**基金项目:** Supported by National Natural Science Foundation of China (国家自然科学基金, 61178034)

**作者简介:** 杨丽超 (1994 - ), 女, 浙江义乌人, 研究生, 主要从事激光诱导击穿光谱技术研究。

**E-mail:** 377626867@qq.com

**导师简介:** 周卫东 (1966 - ), 男, 安徽望江人, 研究员, 博士生导师, 主要从事激光光谱和激光光刻技术方面的研究。

**E-mail:** wdzhou@zjnu.cn

**收稿日期:** 2018-04-03; **修改日期:** 2018-09-27

been obtained compared to that of single-pulse laser induced breakdown spectroscopy(SP-LIBS). Calibration curves for quantitative measurement of Cu and Cr were derived using both SP-LIBS and DP-LIBS techniques. The limit of detection (LOD) of elements Cu and Cr are found to be 21.46 and 4.26  $\mu\text{g/g}$  respectively with DP-LIBS, while the LOD of elements Cu and Cr are 169.5 and 94.5  $\mu\text{g/g}$  with SP-LIBS.

Key words: dual pulse laser induced breakdown spectroscopy; Cr; Cu; limit of detection

## 1 引言

铝合金材料具有质量轻, 强度高, 耐腐蚀, 易于再生等优点在航天航空, 机械制造等领域中具有广泛的应用。不同领域的应用对铝合金的性能要求不同, 而铝合金的机械性能取决于其成分组成和含量。为了解铝合金性能, 安全并合理地应用铝合金, 需要一种快速检测铝合金中成分组成和含量的方法。传统的检测方法主要有化学分析、经典光谱分析、光电光谱分析、原子吸收光谱分析、X 射线荧光光谱法等, 但这些方法都需要繁琐、复杂的样品制备和分析过程, 对样品的形态和状态也有要求, 导致大量的能源和材料的浪费并且容易造成二次污染<sup>[1-2]</sup>。激光诱导击穿光谱技术(Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是通过检测激光等离子体发射光谱中原子或离子发射光谱的波长与强度来分析样品中成分组成和含量的元素分析技术, 与传统的检测方法相比激光诱导击穿光谱技术能对不同形态和状态的物品进行检测分析, 具有无需复杂预处理、多元素同时检测、可远程非接触检测、快速实时、样品损失量小、灵敏度高等特点, 在合金元素分析领域具有广阔的应用前景<sup>[3-7]</sup>。但传统的单脉冲(Single pulse, SP)激光诱导击穿光谱(SP-LIBS)技术灵敏度较低, 限制了其应用和推广。国内外的研究表明, 利用双脉冲(Dual pulse, DP)激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)在增强激光等离子体光谱强度、延长等离子体发光时间、提高检测精度的同时, 可以大大降低分析元素的检测限<sup>[8-10]</sup>。比如 Song Chao<sup>[11]</sup>等采用正交双脉冲 LIBS 分析合金钢中 Cr, 发现 Cr 光谱强度增强了 12.5 倍, Mohamed<sup>[12]</sup>采用 DP-LIBS 技术结合 ICCD 探测器, 也很好降低了 Fe, Be, Mg, Si, Mn, 和 Cu 的检测限。说明双脉冲能有效提升 LIBS 技术的分析能力。而不同的实验条件, 不同的仪器设备下, LIBS 的检测能力必将不同, 故仪器参数也必须针对特定的检测需求开展优化。本文采用共线双脉冲 LIBS 光谱技术和 AvaSpec-2048-USB2 型光纤光谱仪采集光谱数据, 得到了铝合金的 DP-LIBS 光谱。在优化双脉冲时间延时的基础上, 对铝合金中微量元素 Cr 和 Cu 进行定量分析, 结果表明共线双脉冲 LIBS 能有效提高铝合金中的微量元素 Cr 和 Cu 的光谱信号强度和检测灵敏度。

## 2 实验装置

LIBS 光谱研究实验装置如图 1 所示, 主要由两台相同且同轴放置的调 Q 脉冲 Nd:YAG 激光器、光纤光谱仪、数字脉冲延迟发生器和数据采集计算机组成, 数字脉冲延迟发生器用于控制激光脉冲与光谱仪外触发之间的时间延迟。Nd:YAG 激光器工作波长 1064 nm, 典型脉冲宽度 10 ns, 最大单脉冲能量 200 mJ, 为减小激光能量的抖动造成的测量误差, 激光工作频率取 1 Hz; 多通道快触发型小型光纤光栅光谱仪(Avantes 公司), 探测波长范围 200~500 nm, 光谱采样间隔小于 0.08 nm, 采用外触发采样的工作模式, 最小光谱积分时间 2 ms。采集光谱时, 数字脉冲延迟发生器触发激光器产生激光, 激光光束通过反射镜和焦距为 50 mm 的凸透镜聚焦到样品表面产生激光等离子体, 实验样品放在可两维移动的平台。激光激发等离子体后, 经适当的时间延迟后, 脉冲延迟器触发光谱仪工作, 开始记录等离子体辐射光谱并传给计算机处理。每次采样时均先用激光轰击样品某一采样点 10 次, 以除去表面的氧化层, 然后再轰击 10 次得

到 10 次激发的平均光谱, 作为测量的一幅光谱, 在每种相同的工作参数条件下, 在 5 个采样点重复测量 5 次, 得到 5 幅这样的光谱用于分析研究。实验中检测的铝合金为 6063 标准铝合金样品。

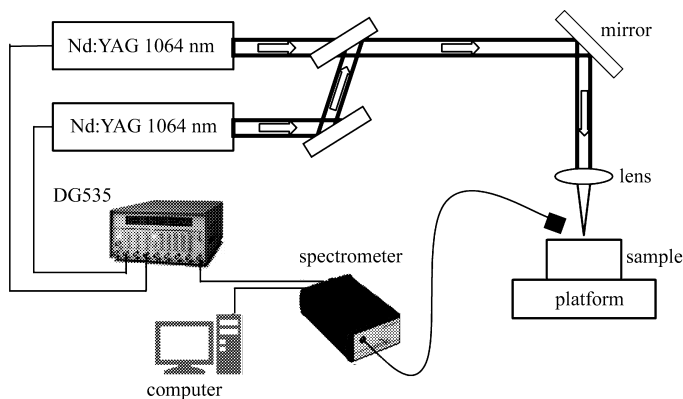


图 1 共线双脉冲激光诱导击穿光谱装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of DP LIBS system

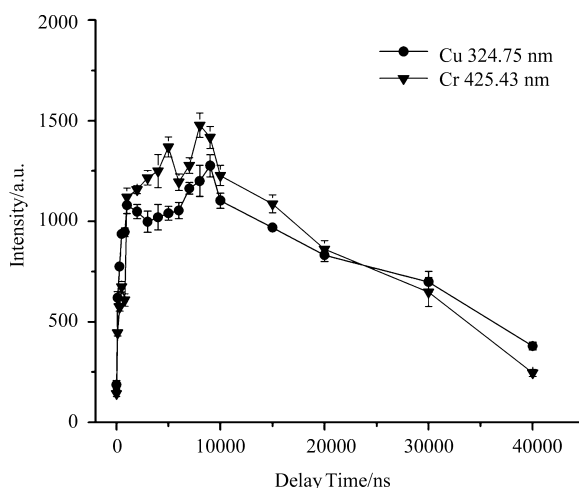


图 2 谱线 Cr I 425.43 nm & Cu I 324.75 nm 强度与脉冲延时关系 ( $E=30 \text{ mJ}+30 \text{ mJ}$ )

Fig.2 Intensities of Cr I 425.43 nm & Cu I 324.75nm as a function of inter-pulse delay time.

The laser energies were 30+30 mJ

### 3 实验结果和讨论

#### 3.1 激光脉冲时间延迟对光谱增强的影响

研究表明, 双脉冲 LIBS 中脉冲间时间延迟对光谱信号的影响至关重要<sup>[13-15]</sup>。选择合适的脉冲时间间隔可以确保二次激发光能够与第一束激光所产生的初始等离子体进行较好的相互作用, 有效地增加样品表面对第二束激光的能量吸收, 从而增加光谱强度。图 2 为双脉冲时间延迟 0~40  $\mu\text{s}$  变化时, 光谱强度随延时时间的变化, 实验中双脉冲每束激光能量均为 30 mJ, 光谱采集延时相对于第二束激光为 0.9  $\mu\text{s}$ , 选取分析的两条特征谱线 Cu I 324.75 nm, Cr I 425.43 nm 光谱强度随脉冲时间延迟的变化, 总体上呈现一个先增加后减小的趋势。在双脉冲时间延迟 0~1  $\mu\text{s}$  时光谱强度随脉冲间隔快速线性增加, 在 2~9  $\mu\text{s}$  时光谱强度增加速度变缓, 且在 8~9  $\mu\text{s}$  增强效果最好, 在更长的双脉冲时间延迟 10~40  $\mu\text{s}$  处, 光谱强度缓慢下

降,且当脉冲时间延迟超过  $20\ \mu$  后,光谱强度基本上降到最大强度的一半左右了。不同谱线光谱强度最大值的脉冲时间延迟不同,谱线 Cr I 425.43 nm 和 Cu I 324.75 nm 分别在脉冲间隔  $8\ \mu$ s 和  $9\ \mu$ s 达到强度的最大值,故最佳脉冲时间延迟为  $8\sim 9\ \mu$ s。图 2 的光谱强度为 5 次重复测量光谱强度的平均值,标准偏差为 5 次重复测量的标准偏差。

### 3.2 光谱增强

通常情况下,与单脉冲激发相比双脉冲激发过程中等离子体发射的光谱强度较强,发光持续的时间也更长<sup>[16]</sup>。根据前面获得的最佳脉冲延迟时间,采用 6063 标准铝合金样品,记录了 DP-LIBS 技术下样品在 310~350 nm 和 410~440 nm 波段的光谱,并与 SP-LIBS 下的光谱相比较,结果如图 3 所示。其中 SP-LIBS 实验中单脉冲激光能量为 60 mJ,DP-LIBS 实验中,双脉冲时间延迟  $8\ \mu$ s,双脉冲激光总能量也为 60 mJ,与上面单脉冲激光能量相等,且每束激光能量均为 30 mJ。实验中光谱采集延时相对于烧蚀激光均为  $0.9\ \mu$ s(DP-LIBS 时则为相对于第二束激光),该延时条件下,DP-LIBS 和 SP-LIBS 光谱的背景光强度都很弱,如图 3 所示。可见我们的 DP-LIBS 装置用于铝合金的光谱测量时,微量元素 Cu I 324.75 nm 和 Cr I 425.43 nm 的光谱强度都明显大于 SP-LIBS 的光谱强度,且分别增加了 10.8 倍和 17.2 倍,说明采用共线双脉冲可以有效提高 LIBS 技术检测铝合金中元素分析的能力。与单脉冲 LIBS 相比,双脉冲 LIBS 光谱强度有了很大的提高,这是由于第一束激光的影响,改变了样品表面的性质,有利于第二束激光与样品的能量耦合,进而增大了样品的烧蚀效率,更多的样品被激发;另外通过对第一束激光产生的等离子体的再加热,等离子体内粒子间碰撞加剧,使光谱信号强度得到了很大的增强。

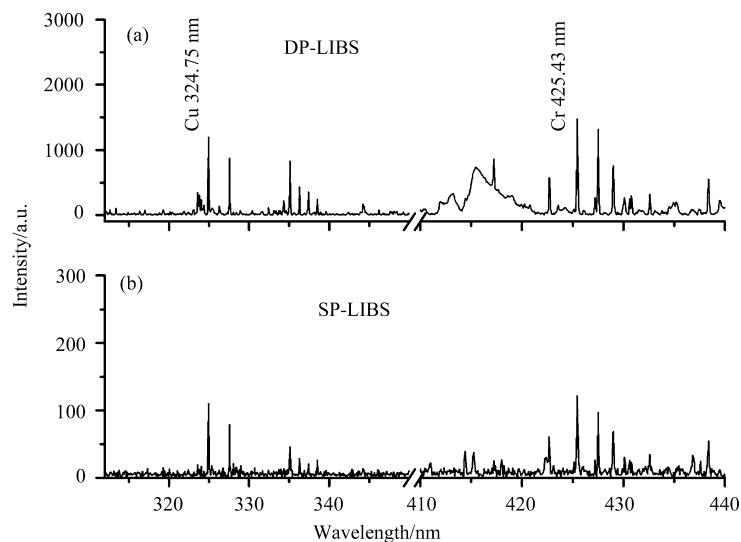


图 3 单脉冲 ( $E=60\ \text{mJ}$ ) 和双脉冲 ( $E=30\ \text{mJ}+30\ \text{mJ}$ ,  $t_d=8\ \mu\text{s}$ ) LIBS 光谱图

Fig.3 Spectrum of SP-LIBS ( $E=60\ \text{mJ}$ ) and DP-LIBS ( $E=30\ \text{mJ}+30\ \text{mJ}$ ,  $t_d=8\ \mu\text{s}$ )

### 3.3 检测灵敏度

对 4 种 Cr、Cu 质量分数已知的标准铝合金样品,采用共线双脉冲 LIBS 技术(双脉冲延时  $8\ \mu$ s)记录其光谱并进行定量分析,得到 Cr、Cu 元素浓度与光谱强度的关系及其线性拟合曲线如图 4 所示。可以看出,单、双脉冲中谱线 Cr I 425.43 nm 和 Cu I 324.75 nm 的拟合曲线的线性相关系数  $R^2$  都为 0.99,非常接近 1,说明曲线的线性相关性很好。检测限(Limit of detection, LOD)指仪器所能检测出的元素的最低浓度或最小质量,通常定义为:能给出信号强度等于 3 倍噪声信号强度时所对应的元素浓度或质量,即  $\text{LOD} = 3\sigma/S$ ,其中  $\sigma$  为待测谱线附近背景光的标准偏差,  $S$  为定标曲线的斜率。结合 Cu I 324.75 nm 和

Cr I 425.43 nm 定标曲线斜率, 得到微量元素 Cu、Cr 的检测限分别从单脉冲的 169.5 和 94.5  $\mu\text{g/g}$  下降至共线双脉冲的 21.46 和 4.26  $\mu\text{g/g}$ , 检测灵敏度分别提高了约 8 倍和 20 倍。

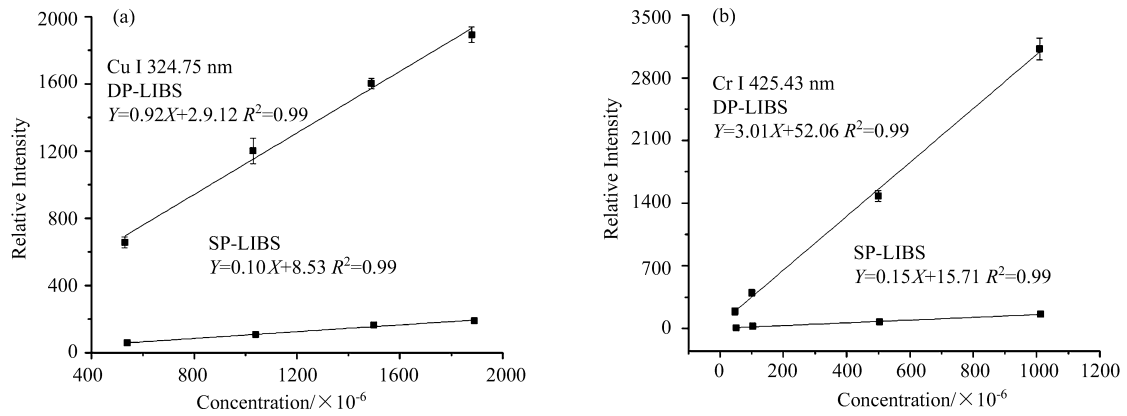


图 4 元素 Cr I 425.43 nm & Cu I 324.75 nm 的定标曲线

Fig.4 Calibration curve for Cr I 425.43 nm & Cu I 324.75 nm

## 4 结 论

采用自主设计的共线双脉冲激光诱导击穿光谱技术检测铝合金标准样品中的微量元素 Cr 和 Cu。研究了脉冲时间延迟对光谱信号的影响, 发现光谱强度随脉冲时间延迟总体呈现先增加后减小的变化, 在脉冲时间延迟约 8~9  $\mu\text{s}$  时增强效果最好。与单脉冲相比共线双脉冲中光谱发射强度显著增强, 微量元素谱线 Cu I 324.75 nm 和 Cr I 425.43 nm 的信号强度分别增强了 10.8 倍和 17.2 倍。并分别以 Cr I 425.43 nm 和 Cu I 324.75 nm 为分析线, 研究了所建立的共线双脉冲 LIBS 装置的灵敏度和检测限, 根据 Cr、Cu 元素浓度与光谱强度的关系及其线性拟合曲线, 得到微量元素 Cr、Cu 的检测限, 其值分别从单脉冲的 169.5 和 94.5  $\mu\text{g/g}$  下降至共线双脉冲的 21.46 和 4.26  $\mu\text{g/g}$ , 检测灵敏度分别提高了约 8 倍和 22 倍。说明共线双脉冲能有效地提升 LIBS 技术的检测灵敏度和光谱特性, 为高灵敏检测铝合金中的微量元素提供一种科学、可行的检测方法。

## 参考文献:

- [1] Wang Haizhou. *Frontier of Metallurgical Analysis* [M]. Beijing: Science Press, 2004(in Chinese).  
王海舟. 冶金分析前沿 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [2] Sun Lanxiang. *Method and experimental research on quantifying multielement alloys based on laser-induced breakdown spectroscopy*[D]. Shenyang: Doctorial Dissertation of Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, 2009(in Chinese).  
孙兰香. 基于激光诱导击穿光谱的多元合金成分定量分析方法与实验研究 [D]. 沈阳: 中国科学院沈阳自动化研究所博士论文, 2009.
- [3] Pasquini C, Cortez J, Silva L M C, et al. Laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2007, **18**(3): 463-512.
- [4] Lee W B, Wu J Y, Lee Y I, et al. Recent applications of laser-induced breakdown spectrometry: a review of material approaches [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2004, **39**(1): 27-97.

- [5] Freedman A, Iannarilli Jr. F J, Wormhoudt J C. Aluminum alloy analysis using microchip laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta B*, 2005, **60**(8): 1076-1082.
- [6] Winefordner J D, Gornushkin I B, Correll T, *et al.* Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2004, **19**(9): 1061-1083.
- [7] Miziolek A, Palleschi V, Schechter I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [8] Zhang Qiao, Hu Zhenhua, Ding Lei *et al.* Study on K single pulse-and double pulse-Laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2013, **30**(6): 945-953(in Chinese).  
张 巧, 胡振华, 丁 蕾, 等. 钾元素单脉冲和双脉冲激光诱导击穿光谱研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2013, **30**(6): 945-953.
- [9] Lin Zhaoxiang, Wu Jinqun, Gong Shunsheng. Spectroscopic study on the air plasma induced by delayed dual laser pulses[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(11): 5892-5898(in Chinese).  
林兆祥, 吴金泉, 龚顺生. 延迟双脉冲激光产生的空气等离子体的光谱研究 [J]. 物理学报, 2006, **55**(11): 5892-5898.
- [10] Rai V N, Yueh F Y, Singh J P. Time-dependent single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of chromium in liquid[J]. *Appl Optics*, 2008, **47**(31): G21-G29.
- [11] Song Chao, Gao Xun, Shao Yan. Pre-ablation laser parameter effects on the spectral enhancement of 1064 nm/1064 nm dual-pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Optik*, 2016, **127**: 3979-3983.
- [12] Mohamed W T Y. 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*, 2008, **40**(1): 30-38.
- [13] Uebbing J, Brust J, Sdorra W, *et al.* Reheating of a laser-produced plasma by a second pulse laser[J]. *Applied Spectroscopy*, 1991, **45**(9): 1419-1423.
- [14] Scaffidi J, Pearman W, Carter J C, *et al.* Temporal dependence of the enhancement of material removal in femtosecond-nanosecond dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2004, **43**(35): 6492-6499.
- [15] Stepputat M, Noll R. On-line detection of heavy metals and brominated flame retardants in technical polymers with laser-induced breakdown spectrometry[J]. *Applied Optics*, 2003, **42**(30): 6210-6220.
- [16] Babushok V I, DeLucia Jr. F C, Gottfried J L, *et al.* Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement[J]. *Spectrochimica Acta B*, 2006, **61**(9): 999-1014.