

文章编号: 1001-4322(2008)07-1089-04

强度比定标法分析激光诱导击穿碳谱线*

姚顺春¹, 陆继东^{1,2}, 谢承利², 李 婷¹, 潘圣华¹, 李 捷², 刘 彦¹

(1. 华南理工大学 电力学院, 广州 510640; 2. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要: 利用激光诱导击穿光谱技术,使样品在大气常压环境下被击穿形成等离子体,探测等离子体发射信号。选择混合样品所含的基体元素硅作为内标元素,分别根据碳谱线峰值强度、分析线和内标线峰值强度比建立不同的定标曲线。对两种定标曲线的拟合度、测量重复性以及定量分析结果准确度进行了研究。研究表明,强度比定标法在一定程度上可以提高定标曲线的拟合度和测量重复性,减小强度比定标法定量分析结果的误差,提高测量准确度。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 强度比; 定标曲线; 拟合度; 测量重复性; 准确度

中图分类号: O657.38

文献标志码: A

激光诱导击穿光谱(LIBS)作为一种光谱化学分析技术,在过去的 20 多年中得到了快速发展。独特的多元素同步实时分析能力,简单的样品预处理要求,使该技术被广泛应用于各种对象的定性、定量分析^[1-5]。由于激光等离子体特性容易受到基体效应和一些难以避免的客观因素,如激光强度脉动、样品表面特性等的干扰而影响定量分析的精确度。在定量分析过程中,可以通过选择内标元素来降低基体效应和实验参数波动的影响^[6-7],然而传统的内标元素选择要求非常严格,适用范围有限。一般是加入固定含量试样本身不含的元素作为内标,或选择试样本身所含的主体元素作为内标,要求其含量变化非常小,而且所选的内标元素应该和分析元素具有相近的理化性质和电离能^[8-9]。在大多数不能使用传统内标法的 LIBS 测量中,同样存在各种参数的随机波动导致样品烧蚀量的变化,造成等离子体信号发射强度的涨落。可以选择样品中含量相对稳定的元素或者背景信号作为内标^[10-13],利用分析线和内标线的峰值强度比来建立定标曲线,这种强度比定标法可以在一定程度上消除各种参数波动的影响,提高 LIBS 测量重复性、定标曲线的拟合度和测量结果的准确度^[14]。本文通过探测激光等离子体发射的元素特征谱线,选用样品中含量相对稳定的硅(Si)元素作为内标,计算碳(C)和 Si 元素特征谱线的峰值强度比,建立了定标曲线,分析了强度比定标法对 LIBS 测量重复性、定标曲线拟合度和测量结果准确度的影响。

1 实验和样品介绍

1.1 样品制备

分析所用的样品分为 7 组,含碳量为 0.52%~11%,由化学纯石墨和分析纯 SiO₂ 粉末按一定的质量比例搅拌混合而成,其含量如表 1 所示。

在进行 LIBS 测量时,粉状样品放在一个内径为 36 mm、深度为 5 mm 的圆柱形金属盒中,并用工具将被测样品的表面压平。盛放样品的金属盒由电机控制的旋转平台带动,以一定的速度绕着竖直方向旋转,避免连续两次脉冲打在样品表面的同一点上。

1.2 LIBS 测量系统

实验所用的 LIBS 测量系统如图 1 所示,主要包括 Nd:YAG 调 Q 脉冲激光器(脉宽 6 ns;激光能量 100 mJ;波长 532 nm;实验采用手控单次触发)、光纤

表 1 石墨和二氧化硅混合样品中元素的质量百分数

Table 1 Element mass fraction in mixed sample of graphite and silica dioxide

sample number	$m_{\text{graphite}} : m_{\text{SiO}_2}$	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{Si})/\%$
1#	1 : 200	0.52	46.43
2#	1 : 97	1.02	46.19
3#	1 : 32	3.03	45.25
4#	5 : 94	5.04	44.31
5#	4 : 53	7.02	43.39
6#	1 : 10	9.01	42.46
7#	11 : 89	11.00	41.53

* 收稿日期:2008-01-08; 修订日期:2008-06-05

基金项目:国家自然科学基金项目(50576029)

作者简介:姚顺春(1983—),男,浙江龙游人,硕士研究生,主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用研究;guangtouyusc@163.com.

联系电话:陆继东,教授,博士生导师,jdlu@scut.edu.cn.

光谱仪(2048 pix CCD, 波长范围 175~1075 nm, 分为 8 通道, 光谱分辨率 0.05~0.1 nm)、竖直导轨、反射镜、聚焦透镜、旋转平台、计算机等。

通过调节激光器自带的衰减器, 一束能量为 70 mJ、波长为 532 nm 的激光脉冲水平入射, 由反射镜反射透过垂直方向上的聚焦透镜(焦距为 200 mm)。为了避免空气击穿对探测等离子体信号产生影响, 同时提高等离子体信号的稳定性, 聚焦点降至样品表面以下 14 mm, 光斑面积约为 3 mm²。高功率密度的聚焦脉冲将样品局部烧蚀, 形成高温等离子体。等离子体发射的信号光谱由准直透镜在侧面与样品表面成 45°角处收集, 进入光纤, 并传输至光谱仪进行分光, 由 CCD 探测同时转化为数据信号传入计算机, 光谱仪自带软件进行处理和保存, 通过软件可以调节延迟时间、积分时间和光谱平均次数等参数。

样品在大气常压环境下被击穿, 通过调节相关实验参数, 可以收集到具有较好信噪比的等离子体发射光谱信号。本实验确定的延迟时间为 250 ns, 积分时间为光谱仪默认最小的 2 ms。

图 2 为激光击穿 7# 混合样品时, 光谱仪第一通道内(175~300 nm)收集到的光谱信号, 分析谱线的选择以谱线轮廓清晰、干扰小、强度大为原则。本文采用的混合样品所含 Si 元素的质量含量相对稳定, 介于 41.53%~46.43%之间, 而且波长为 288.16 nm 的 Si 元素原子线和波长为 247.86 nm 的 C 元素分析线比较接近, 所以在探测到的等离子体发射光谱中, 可以选择波长为 288.16 nm 的 Si 元素原子线作为定量分析 C 元素质量含量的内标线。

2 定标结果与分析

光谱定量分析中, 试样所含某元素含量的高低直接反映在该元素特征谱线的强度变化上。元素含量较低时, 谱线较弱、较窄, 共振线的自吸较小; 元素含量较高时, 谱线较强、较宽, 共振线的自吸较大。通过测量元素特征谱线的强度, 建立定标曲线, 就可以定量分析试样中对应元素的含量^[8]。

最基本的定标曲线根据特征谱线峰值强度由罗马金-赛伯公式得到, 图 3 为样品碳质量百分数和 C 谱线峰值强度之间的拟合曲线。由图 3 可知, 1#~4# 样品中碳质量百分数与 C 谱线峰值强度呈线性关系, 由于自吸收效应的存在, 5#~7# 样品碳质量百分数和 C 谱线峰值强度的关系偏离了 1#~4# 样品的线性变化趋势, 拟合曲线为^[12]

$$C_i = \alpha_{0,i} + \alpha_{1,i} \langle I_i \rangle + \alpha_{2,i} \langle I_i \rangle^2 \quad (1)$$

式中: C_i 为分析元素的浓度; I_i 为分析元素谱线的强度; $\alpha_{0,i}$, $\alpha_{1,i}$ 和 $\alpha_{2,i}$ 为系数。

根据式(1)建立的定标曲线如图 4 所示, 图中每个数据点为重复 10 次测量的平均值, 每次测量平均 50 个脉冲信号, 误差棒表示 10 次重复测量值的相对标准偏差(δ_{RSD}), 其所示的两组定标曲线拟合度分别为 0.964 和 0.996。

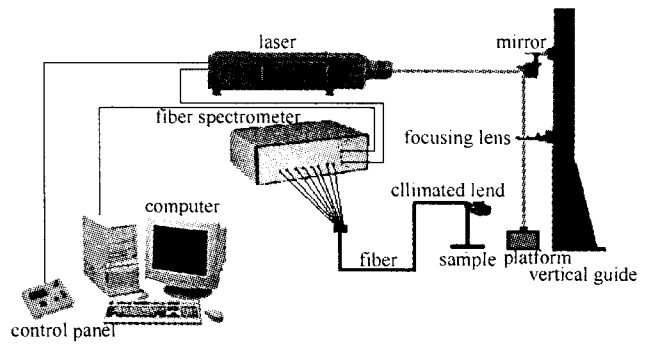


Fig. 1 Schematic diagram of LIBS experimental system

图 1 LIBS 实验系统示意图

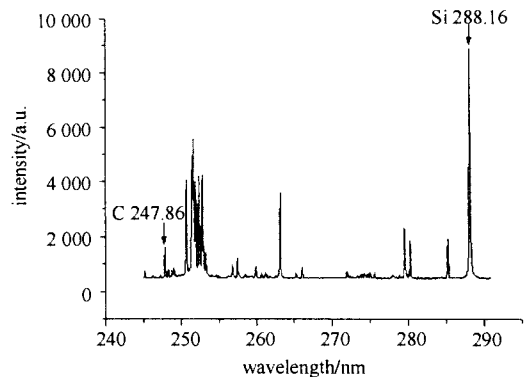


Fig. 2 Emission spectrum in the first channel of spectrometer of 7# sample

图 2 7# 样品在光谱仪第一通道内的光谱图

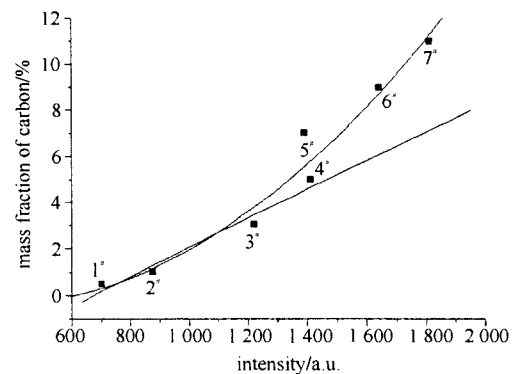


Fig. 3 Calibration curve of mass fraction of carbon and peak intensity

图 3 碳质量百分数和碳谱线峰值强度的拟合曲线

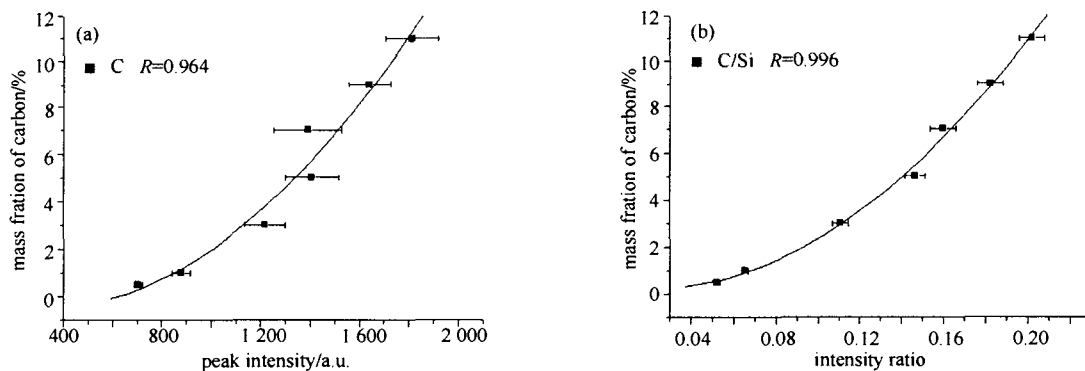


Fig. 4 Calibration curves of sample

图 4 样品定标曲线

LIBS 测量信号典型的 δ_{RSD} 在 2%~10% 之间^[15]。图 5 为样品的相对标准偏差, 由图可见, C 元素特征谱线峰值强度的 δ_{RSD} 为 2.56%~9.87%, C 和 Si 元素特征谱线峰值强度比的 δ_{RSD} 为 2.59%~3.79%, 均处于 2%~10% 范围。由于激光脉动和样品表面不均匀性的影响, 烧蚀形成的等离子体发射信号会产生波动, 直接导致特征谱线峰值强度发生变化。计算分析线和内标线的峰值强度比, 可以抑制各种参数波动造成的偏差, 消弱等离子体发射信号涨落的影响, 使每次测量的 δ_{RSD} 相对稳定。所以, 相同实验条件下, 强度比定标可以一定程度上提高 LIBS 定标曲线拟合度和测量重复性。

根据图 4 的定标曲线, 忽略单个数据点对定标结果的影响, 可以分别得到 1#~7# 样品含碳量的峰值强度定标值和强度比定标值。两种含碳量定标值与配比样品含碳量参考值之间的相对误差和绝对误差值如表 2 所示。可见, 峰值强度定标值的绝对误差为 -1.43%~0.80%, 相对误差最大的达到 41.19%, 最小的为 2.71%, 强度比定标值的绝对误差在 -0.28%~0.47% 之间, 相对误差最大值为 10.98%, 最小的为 1.83%。对于同一个样品, 强度比定标值的绝对误差和相对误差都小于峰值强度定标值, 这说明强度比定标可以有效地减小测量误差, 提高强度比定标法 LIBS 定量分析的准确度。

如表 2 所示, 低浓度段样品含碳量测量值的相对误差较大, 这与样品配制过程中加入的石墨量较小、可能引入的 C 元素空间分布不均匀有关。可以通过增加脉冲平均次数, 消除样品分布不均匀的影响, 进一步减小测量误差。

3 结论

本文通过混合样品的激光烧蚀实验探测了等离子体发射信号, 分别利用峰值强度定标法和强度比定标法定量分析混合样品中的 C 含量。实验研究发现, 强度比定标法可以一定程度上消弱等离子体发射信号涨落对定量分析的影响, 提高定标曲线的拟合度、分析结果的准确度以及测量信号的重复性。不过, 由于配置样品过程中可能引入的 C 元素空间分布不均匀, 使每次测量击穿的 C 元素不稳定, 导致定量分析结果的相对误差较大, 有待进一步改进。

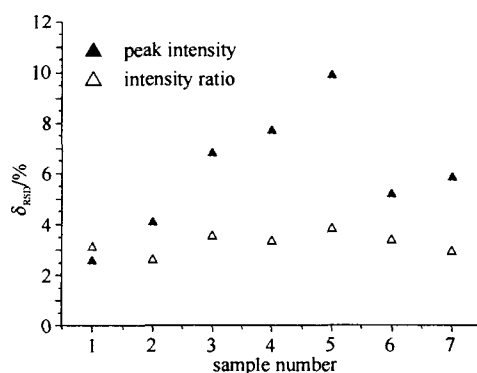


Fig. 5 Relative square deviation of repeated measurement

图 5 重复测量相对标准偏差

表 2 两种定标法定量分析 C 含量的误差值

Table 2 Error of mass fraction of carbon by two calibration methods

sample number	relative error/%		absolute error/%	
	peak intensity	intensity ratio	peak intensity	intensity ratio
1#	41.19	10.98	-0.21	0.06
2#	15.43	9.67	0.16	-0.10
3#	25.88	3.08	0.78	-0.09
4#	15.95	9.30	0.80	0.47
5#	20.29	3.98	-1.43	-0.28
6#	2.71	2.71	-0.24	-0.24
7#	2.71	1.83	0.30	0.20

参考文献:

- [1] Diaz pace D M, D' Angelo C A, Bertuccelli D, et al. Analysis of heavy metals in liquids using laser induced breakdown spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2006, **61**(8):1-5.
- [2] Vieitez M O, Hedberg J, Launila O, et al. Elemental analysis of steel scrap metals and minerals by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, **60**(7-8):920-925.
- [3] Noda M, Deguchi Y, Iwasaki S, et al. Detection of carbon content in a high-temperature and high-pressure environment using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, **57**(4):701 - 709.
- [4] 谢承利, 陆继东, 李捷, 等. 基于激光感生击穿光谱的燃煤结渣特性评估[J]. 中国电机工程学报, 2007, **27**(23):24-27. (Xie C L, Lu J D, Li J, et al. Study on real-time evaluation of slagging propensities of coals based on laser-induced breakdown spectroscopy. *Proceedings of the CSEE*, 2007, **27**(23):24-27)
- [5] 吴金泉, 林兆祥, 宋述燕, 等. 激光大气等离子体的空间分布特性[J]. 强激光与粒子束, 2007, **19**(5):759-762. (Wu J Q, Lin Z X, Song S Y, et al. Spatial distributions of laser-induced air plasmas. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(5):759-762)
- [6] Barbini R, Colao F, Fantoni R, et al. Semi-quantitative time resolved LIBS measurements[J]. *Appl Phys B*, 1997, **65**(1):101-107.
- [7] Bassiotis I, Diamantopoulou A, Giannoudakos A, et al. Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(6):671-683.
- [8] 李廷钧. 发射光谱分析[M]. 北京:原子能出版社, 1983. (Li T J. Emission spectrometry analysis. Beijing: Atomic Energy Press, 1983)
- [9] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2005. (Xin R X. Plasma emission spectrographic analysis. Beijing: Chemical Industry Press, 2005)
- [10] Body D, Chadwick B L. Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(6):725-736.
- [11] Yoon Y, Kim T, Yang M, et al. Quantitative analysis of pottery glaze by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Microchemical Journal*, 2001, **68**(2):251-256.
- [12] Vrenegor J, Noll R, Sturm V. Investigation of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas of high-alloy steel for matrix and minor elements[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, **60**(7-8):1083-1091.
- [13] Cremers D A, Ebinger M H, Breshears D D, et al. Measuring total soil carbon with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *J Environ Qual*, 2001, **30**(6):2202-2206.
- [14] St-Onge L, Kwong E, Sabsabi M, et al. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, **57**(7): 1131-1140.
- [15] Pasquini C, Covtez J, Silva L M C, et al. Laser induced breakdown spectroscopy[J]. *J Braz Chem Soc*, 2007, **18**(3):463-512.

Quantitative analysis of laser induced carbon plasma by intensity ratio calibration

YAO Shun-chun¹, LU Ji-dong^{1,2}, XIE Cheng-li², LI Ping¹, PAN Sheng-hua¹, LI Jie², LIU Yan¹

(1. Power Electric College, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Samples were excited by pulse laser and plasma was formed at atmospheric pressure. The technique of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) was applied to analyzing the carbon content in the samples. The matrix element Si was selected as internal standard, calibration curves were drawn respectively using the peak intensity of carbon line and the intensity ratio of carbon line and silica line. The fitting degree of two different calibration curves, signal reproducibility and the accuracy of calibrated values were analyzed. The results of the analysis show that the intensity ratio method seems more adequate than the peak intensity method for establishing the calibration curves.

Key words: Laser induced breakdown spectroscopy; Intensity ratio; Calibration curve; Fitting degree; Signal reproducibility; Accuracy