

文章编号:1001-5078(2019)08-0945-05

· 激光应用技术 ·

磁场约束提高 LIBS 定量分析精度研究

杨彦伟^{1,2}

(1. 吕梁学院,山西太原 033000;2. 中北大学 仪器科学与动态测试教育部重点实验室,山西太原 030051)

摘要:对磁约束下激光诱导击穿光谱技术定量分析精度及检出限进行了专门研究。本文将磁场约束应用于 LIBS 技术中,选择 Ni II 221.648 nm 为镍元素分析线,Fe II 258.588 nm 为内标元素谱线,利用标准不锈钢光谱样品 303,304,316,321,347 结合内标法进行不锈钢中 Ni 元素定标曲线拟合,用 310 样品光谱进行定标曲线精度分析及检出限分析。实验结果表明,磁场约束可以有效增强等离子体光谱强度,磁约束下内标法得到的定标曲线拟合系数更高,且 310 样品检测浓度较 LIBS 技术更为准确,Ni 元素的探测下限降低了 1.7 倍。

关键词:光谱学;磁场约束;内标法;检出限

中图分类号:TN247 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2019.08.006

Study on the quantitative analysis of magnetic field-enhanced LIBS

YANG Yan-wei^{1,2}

(1. Lvliang University, Taiyuan 033000, China; 2. Key Laboratory of Instrumentation Science and Dynamic Measurement, North University of China, Ministry of Education, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The quantitative analysis accuracy and detection limit of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) under magnetic constraints is studied. In this paper, the magnetic field constraint is applied to LIBS technology. Ni II 221.648 nm is selected as the analysis line of Ni element, Fe II 258.588 nm is the internal standard spectrum line, the standard stainless steel sample of 303, 304, 316, 321, 347 is used to carry out the Ni element calibration curve in stainless steel combined with the internal standard method, and the 310 stainless steel sample is used for calibration curve accuracy analysis and detection limit analysis. The experimental results show that the magnetic field constraint can effectively enhance the spectral intensity of the plasma, the calibration coefficient of the calibration curve obtained by the internal standard method is higher, and the detection concentration of the 310 sample is more accurate than the LIBS technique. The detection limit of the Ni element is decreased by 1.7 times compared to traditional LIBS.

Key words: spectroscopy; magnetic field constraint; internal standard method; limit of detection

1 引言

激光诱导击穿光谱技术(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种激光烧蚀光谱分析技术,激光聚焦在测试位点,当激光脉冲的能量密度大于击穿阈值时,即可产生等离子体。LIBS 技术具备无需对样品进行预处理,可进行多元素同时检测

的特点,且对样品的破坏性小,实现微损甚至近于无损检测,样品消耗量极低,因此在冶金分析领域具有广阔的应用前景^[1-4]。

LIBS 技术同时也存在一些不足,比如重复性较差,定量分析精度较差等。重复性较差通常采用多次试验取平均值的方法来弥补,而定量分析精度较

基金项目:毁伤技术重点学科实验室开放研究基金项目(No. DXMBJJ2018-09);山西省回国留学人员科研项目(No. 2017-098)资助。

作者简介:杨彦伟(1984-),男,博士研究生,主要从事温度测量方面的研究。E-mail:252153102@qq.com

收稿日期:2018-12-24

差的问题则常需要在 LIBS 系统中增加约束来改善。如增加磁场约束^[5]、腔体约束^[6],采用双脉冲激发^[7-8],增加纳米金属颗粒^[9-10]等,均可以改善光谱信号信噪比,提高定量分析的精度。磁场约束下不锈钢中 Ni 元素定量分析还未有过专门研究,本文通过 ChemReveal 激光诱导击穿光谱系统,将磁场约束(magnetic field enhanced LIBS, MF-LIBS)应用于 LIBS 技术中,探究不锈钢样品中 Ni 元素定量分析特性。

2 实验设置

等离子体特性测试系统如图 1 所示。实验中用来激发铜等离子体和接收等离子体光谱的仪器为美国 TSI 公司的 Chem Reveal 台式激光诱导击穿光谱仪。此仪器采用一体化设计,集成激光器、光谱仪和样品仓于一体,可以进行准确的定性及定量的元素分析。一体机的激光器为 Nd:YAG 激光器,波长 1064 nm,脉冲宽度 5~10 ns,重复频率 0~10 Hz 可调,激光能量 0~200 mJ 可调。光谱仪为 7 通道 CCD 探测器光谱仪,探测波长为 190~950 nm,分辨率 0.05 nm,配套 ChemLytics 分析软件内置 NIST 元素谱图数据库,可以自动进行元素鉴定;样品台为 XYZ 三轴全自动可自由定位样品台,定位精度 0.8 μm 。实验中所用的样品为标准不锈钢样品,型号为 303,304,316,321,347,样品中各元素含量见表 1。

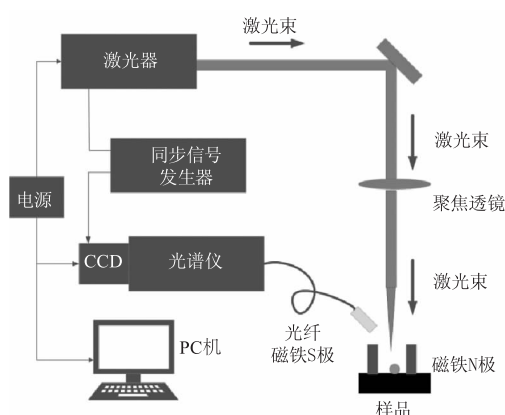


图 1 磁场增强 LIBS 示意图

Fig. 1 magnetic field enhanced LIBS

ChemReveal 台式激光诱导击穿光谱仪具有样品清洗功能,清洗时设置激光击打次数,激光器按设定值击打烧蚀样品表面以除去表面氧化物及其他污渍等,烧蚀产生的等离子体光谱不计入光谱数据,清

洗后正式进入 LIBS 光谱采集过程。在每次实验之前,将样品放置于由两块极性相反的永磁铁形成的磁场区域中,磁铁距离为 14 mm,由不导磁的支架固定放置在不锈钢样品上方以形成稳定磁场,测得磁场中心强度为 0.5 mT。随后设置激光器激光能量、重复频率、脉宽等参数,先使用激光器清洗功能清洗样品表面,保证在不同的实验情况下样品表面的相似性,后进入正式烧蚀过程。激光光斑直径 200 μm ,通过焦距为 100 mm 的聚焦透镜将激光束聚焦到样品表面使铜样品产生等离子体。每次使用激光器进行一次激发,产生的光谱通过光纤 1:1 传至光谱仪,在光谱仪 ChemLytics 分析软件中进行光谱信号的识别和分析。

表 1 不锈钢含量表

Tab. 1 Stainless steel content

Sample	Concentration/%		
	C	Fe	Ni
303	0.144	70.2	8.61
304	0.017	70.5	8.17
316	0.016	67.5	10.2
321	0.039	70.2	9.16
347	0.047	69.9	9.22
310	0.08	48.34	19.21

3 结果与讨论

3.1 内标法

影响谱线强度因素较多,直接测定谱线绝对强度计算难以获得准确结果,实际工作多采用内标法,也叫相对强度法。此方法是在被测元素的光谱中选择一条作为分析线,再选择内标物中其他元素的一条谱线,组成分析线对。内标元素与分析线对的选择可以遵从以下原则:

- 内标元素可以选择基体元素,或另外加入,含量固定;
- 内标元素与待测元素具有相近的蒸发特性;
- 分析线对应匹配,同为原子线或离子线,且激发电位相近(谱线靠近);
- 强度相差不大,无相邻谱线干扰,无自吸或自吸小。

根据以上原则,选择铁离子谱线 Fe II 258.588 nm 为内标元素谱线,镍离子谱线 Ni II 221.648 nm

为 Ni 元素定量分析线。

图 2 为 303 不锈钢样品的 MF-LIBS 及 LIBS 光谱对比图,实验参数设置为激光能量 40 mJ,重复频率 5 Hz,延迟时间 1 μ s,数据为 9 次实验数据平均值。

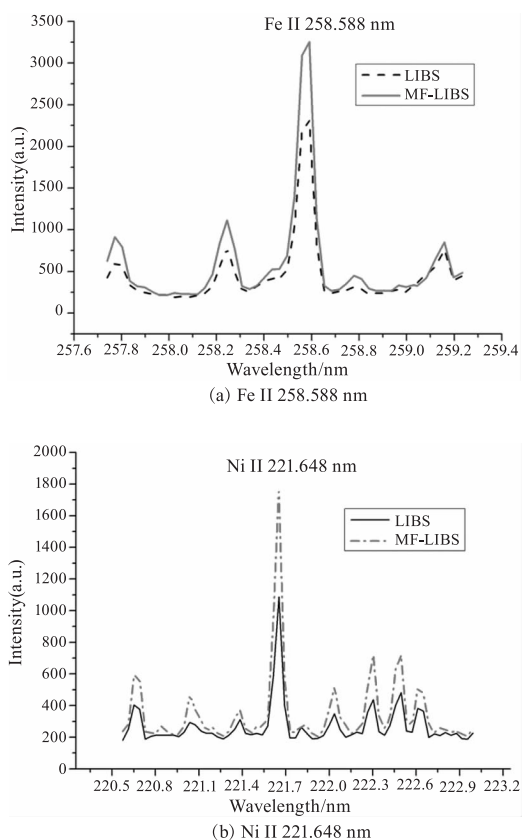


图 2 303 不锈钢 MF-LIBS 及 LIBS 光谱图
Fig. 2 MF-LIBS and LIBS spectrum of 303 stainless steel

如图 2 所示,与传统 LIBS 下光谱相比,磁场约束作用下特征谱线的光谱强度有明显的增强,同时连续背景光谱也有增强。等离子体一产生,就以非常高的速度向外扩张。当激光烧蚀样品产生等离子体时,若在样品周围增加磁场,等离子体中的带电粒子会受到洛伦兹力的作用。洛伦兹力的阻碍运动作用使得等离子体中的带电粒子向外扩张速度变慢,所以更易发生碰撞、电离,进而离子数目增多。电子在洛伦兹力作用下通过磁场焦耳加热获得的能量在碰撞时交给离子,电子和离子不断结合产生新的原子。光谱强度和粒子数有关,离子和原子数目的增多引起了离子光谱和原子光谱的增强。样品中 Fe II 258.588 nm 铁离子谱线和 Ni II 221.648 nm 镍离子的光谱强度和具体增强倍数如表 2 所示。

表 2 谱线 Fe II 258.588 nm 和 Ni II 221.648 nm 光谱强度

Tab. 2 Spectral intensity of Fe II 258.588 nm and Ni II 221.648 nm

Spectra	MF-LIBS	LIBS	Ratio of intensity
Ni II 221.648 nm	1775	1087	1.63
Fe II 258.588 nm	3254	2320	1.40

3.2 定量分析

图 3 为内标法得到的不锈钢样品中 Ni 元素的定标曲线,以 Ni 元素浓度为横坐标,以 Ni II 221.648 nm 镍离子谱线与内标参考谱线 Fe II 258.588 nm 铁离子谱线的强度积分为纵坐标建立定标模型,积分前已对光谱进行基线校正。由图 3 可知,相较于传统 LIBS 技术,MFLIBS 方式下 Ni 元素定标曲线的线性相关系数 R² 由 0.89708 提升至 0.94576,表明磁场约束下定标曲线具有更好的线性相关性。图 4 为绝对强度法得到的 Ni 元素定标曲线,以谱线 Ni II 221.648 nm 进行基线校正后的谱线积分为纵坐标,浓度值为横坐标而得。图 4 可以看到,绝对强度法得到的数据线性拟合效果不佳,误差较大,即使增加磁场约束也未见明显改善,不宜应用于定标中。

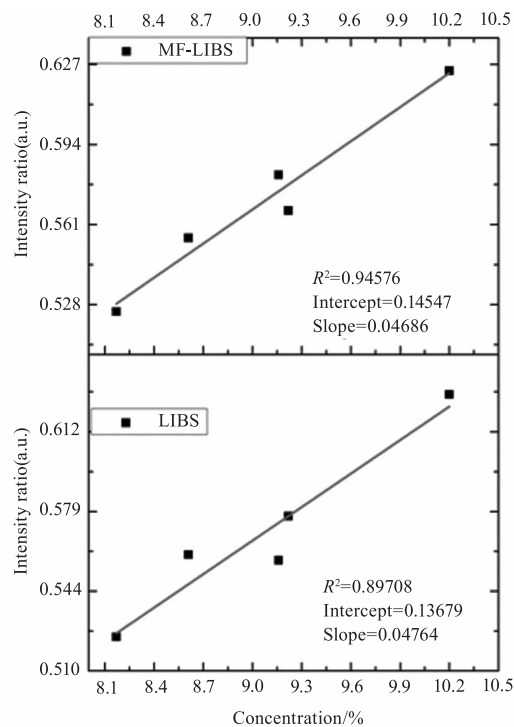


图 3 内标法 Ni 元素定标曲线

Fig. 3 Internal standard method of Ni element calibration

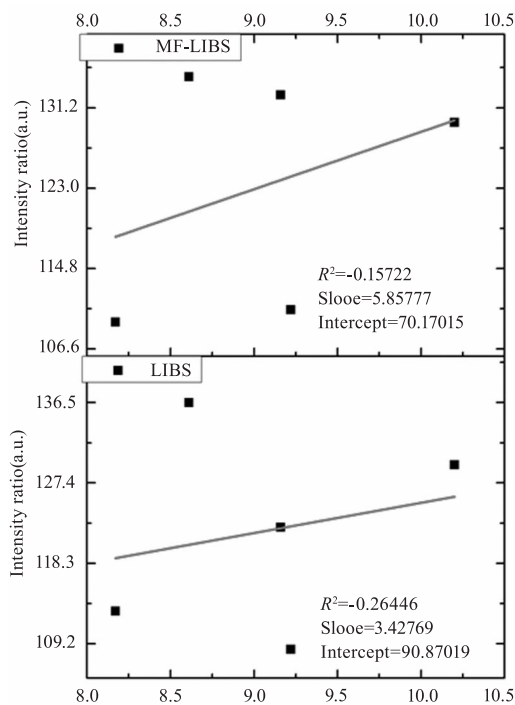


图 4 绝对强度法 Ni 元素定标曲线

Fig. 4 Absolute intensity method of Ni element calibration

使用 310 不锈钢样品进行 MF-LIBS 和传统 LIBS 方式下内标法定标曲线准确性的检测。将 310 样品相同条件下激光烧蚀 9 个点取平均值,共做 3 组实验,带入定标曲线中,将计算所得 Ni 元素浓度值与样品出厂浓度值作比较,计算预测均方根误差 (root mean square error of prediction, RMSEP) 值。RMSEP 值可以考量测得值的精确程度,当 RESEP 值较大时,表示定标方式精度低,不宜作为定标方式检测物质浓度。310 样品检测浓度及 RMSEP 值见表 3。

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{real})^2} \quad (1)$$

表 3 310 样品检测浓度及 RMSEP 值

Tab. 3 Calculated concentration of 310 sample and RMSEP value

Times	Calculated concentration/%			RMSEP
	1	2	3	
MF-LIBS	18.817	19.202	19.394	0.230
LIBS	18.692	19.071	19.26	0.311

由表 3 可知,传统 LIBS 下 310 样品 Ni 元素检测浓度 RMSEP 值为 MF-LIBS 下的 1.35 倍,检测精度要低于 MF-LIBS 条件下精度,表明磁场约束可以有效提高 LIBS 技术定量分析的精度。

3.3 元素检出限

元素检出限 (limit of detection, LOD) 作为评价 LIBS 技术的关键指标,可根据下式得出:

$$LOD = \frac{3\delta}{k} \quad (2)$$

式中, δ 为分析谱线与内标参考谱线背景强度比率的标准偏差; k 为定标曲线的斜率。在本文中采取图 5 所示待测谱线附近较平坦区域的基线信号的标准偏差来计算背景值, δ 为 9 次试验数据谱线 Ni II 221.648 nm 与谱线 Fe II 258.588 nm 背景值比值的标准偏差, k 值为图 3 中利用内标法得到的定标曲线斜率,分别计算 MF-LIBS 和传统 LIBS 方式下不锈钢样品中 Ni 元素的检测限,检测限如表 4 所示。

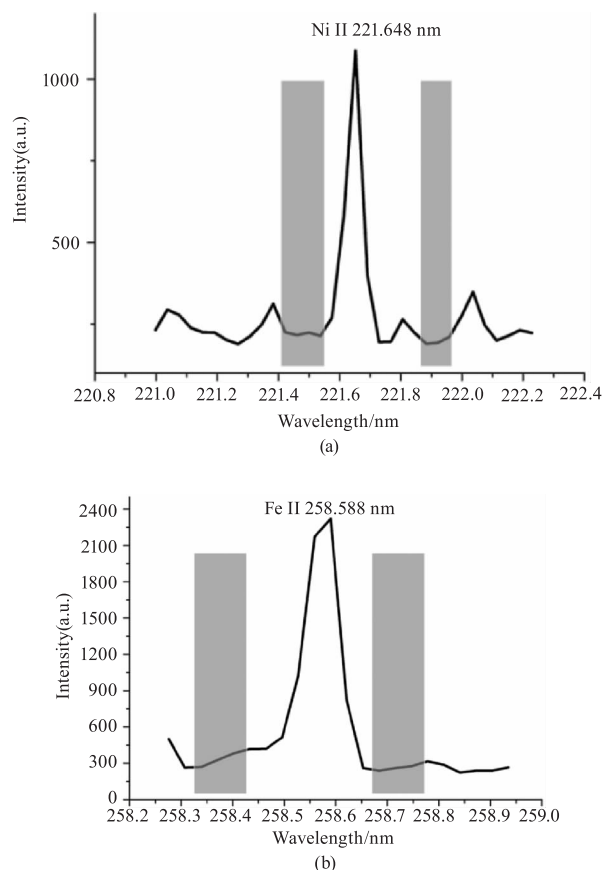


图 5 光谱背景图

Fig. 5 Background of selected spectrum

表 4 Ni 元素检测限

Tab. 4 LOD of Ni element

Conditions	LOD/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
LOD(MF-LIBS)	7.2113
LOD(LIBS)	12.3181
LOD(MF-LIBS)/LOD(LIBS)	1.70

由表4可知,磁场约束不仅可以提高不锈钢中Ni元素定量分析精度,还可以有效降低Ni元素的检出限。

4 总 结

本文将磁场约束应用于LIBS技术以探究对定量分析及检出限的影响。实验结果表明,磁场约束可以有效增强等离子体光谱强度,使得元素探测性能更好,且使用内标法进行元素定标曲线拟合时数据具有更好的线性,拟合系数由0.89708提升至0.94576。使用310不锈钢样品进行定标效果验证时,发现增加磁场约束后检测到的Ni元素浓度优更高精度,且Ni元素检出限变得更低。

参考文献:

- [1] WANG Tuanfeng, YANG Jianxi, XU Wenjing. Research on online sorting method for the gold ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018, (3): 47 - 51. (in Chinese)
王团锋, 杨建玺, 徐文静. 金矿石在线拣选方法研究[J]. 矿产综合利用, 2018, (3): 47 - 51.
- [2] YANG Ruizao, SU Xuejiao, YU Youli, et al. Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy analysis of trace elements Cr and Mn in aluminum alloy[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2018, 30(9): 166 - 169. (in Chinese)
杨瑞兆, 苏雪娇, 於有利, 等. 共线双脉冲激光诱导击穿光谱技术检测铝合金中的Cr和Mn[J]. 强激光与粒子束, 2018, 30(9): 166 - 169.
- [3] YU Qiaoling, ZHANG Yici. Application of laser induced breakdown spectroscopy in heavy metals detections[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2018, 47(10): 26 - 30, 42. (in Chinese)
于巧玲, 张毅驰. 激光诱导击穿光谱技术在重金属检测中的应用[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(10): 26 - 30, 42.
- [4] WANG Huili, WANG Jianwei, ZHOU Qiang, et al. Quantitative analysis of Cu in cement by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2017, 38(11): 1553 - 1558. (in Chinese)
王慧丽, 王建伟, 周强, 等. 激光诱导击穿光谱法定量分析水泥中的铜元素[J]. 发光学报, 2017, 38(11): 1553 - 1558.
- [5] CHEN Jinzhong, BAI Jinning, WANG Jing, et al. Effect of magnetic confinement technique on plasma radiation characteristics[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2014, 26(1): 115 - 119. (in Chinese)
陈金忠, 白津宁, 王敬, 等. 磁约束技术对激光诱导等离子体辐射特性的影响[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26(1): 115 - 119.
- [6] SU Xuejiao. The effect of cavity confinement on laser-induced breakdown spectroscopy[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2015. (in Chinese)
苏雪娇. 腔体约束对激光诱导击穿光谱辐射特性的影响[D]. 金华: 浙江师范大学, 2015.
- [7] Hira Shakeel, S U Haq, Qamar Abbas, et al. Quantitative analysis of Ge/Si alloys using double-pulse calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018: 146.
- [8] JIANG Hong, SU Yang. Study on spectrum characteristic of carbon in iron alloy based on DP-LIBS[J]. Laser & Infrared, 2015, 45(2): 138 - 143. (in Chinese)
江虹, 苏阳. 基于DP-LIBS铁合金中碳元素特征谱线的研究[J]. 激光与红外, 2015, 45(2): 138 - 143.
- [9] A De Giacomo, R Gaudiuso, C Koral, et al. Nanoparticle-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of metallic samples[J]. Anal. Chem., 2013, 85: 10180 - 10187.
- [10] El Sherbini A M, Parigger C G. Wavelength dependency and threshold measurements for nanoparticle-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2016, 116: 8 - 15.