

# 基于激光诱导击穿光谱技术的 铝合金成分定量分析\*

孙对兄<sup>1)</sup> 苏茂根<sup>1)</sup> 董晨钟<sup>1)†</sup> 王向丽<sup>1)</sup> 张大成<sup>2)</sup> 马新文<sup>2)</sup>

1) (西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

2) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

(2009 年 7 月 27 日收到; 2009 年 8 月 28 日收到修改稿)

利用 Nd: YAG 激光器输出的 532 nm 激光束对位于空气中的标准变形铝合金样品进行烧蚀产生了激光诱导等离子体. 对测量的 230—440 nm 波长范围的光谱进行了谱线标定, 同时基于自由定标方法对样品成分进行了定量分析, 确定了样品中的元素含量. 分析结果与标准值具有较好的一致性.

**关键词:** 激光诱导击穿光谱, 局域热力学平衡, 铝合金, 定量分析

**PACC:** 3290, 4260K, 5250

## 1. 引 言

当聚焦后的一束高能激光照射到样品靶材料上后, 靶表面焦点处的温度迅速上升(一般为几十到几百个纳秒), 使得作用区的靶材料开始熔化, 并高速向外喷射, 喷射过程中熔融粒子通过吸收激光能量和碰撞过程进一步被分解、激发和电离, 从而形成等离子体羽. 这种等离子体作为辐射光源, 可以对样品靶材料的元素成分及其含量进行半定量和定量分析, 该技术被称为激光诱导击穿光谱(LIBS)技术. 由于 LIBS 技术不需要复杂样品的制备, 能对气态、液态及固态材料进行实时快速分析, 能一次性获得关于整个样品组成的定量信息, 也能连续对样品的每种成分进行定量检测, 并且可以实现远程自动控制监测, 使得该技术在元素分析领域成为主要分析手段之一. 目前, 该项技术已被广泛用于化学、医学和生物学等诸多研究领域<sup>[1-3]</sup>, 如工业废物检测, 放射性、腐烂性物质和有毒元素的监测等<sup>[4-7]</sup>. 近年来, 人们利用 LIBS 技术取得了许多研究成果. 例如, 美国军方利用 LIBS 系统进行地下土壤分类和井下重金属污染的测量<sup>[8]</sup>. 美国 Los-

Alamos 国家实验室(LANL)为火星表面的探测专门研制开发了便携式 LIBS 系统, 并在最近几次火星探测任务中用其代替了先前使用的 X 射线荧光测试系统<sup>[9]</sup>. 尽管 LIBS 技术在物质痕量分析领域已经取得了非常瞩目的成绩, 但仍然存在很多有待解决的问题, 比如多元素测量中的基体效应、谱线的干涉效应以及如何提高谱线的信噪比等. 目前, 人们正在尝试能够提高 LIBS 检测水平的各种实验手段, 包括纳秒激光器、飞秒激光器、单脉冲激光和双脉冲激光各自对光谱信号的影响以及光谱的探测角度对谱线的影响等<sup>[10]</sup>. 在国内, 有关 LIBS 技术应用的研究工作也逐渐开展起来<sup>[11-13]</sup>, 而有关定量分析的研究还较少. 华南理工大学的黎洪坤等<sup>[14]</sup>研究了溶液中的痕量重金属元素, 安徽师大的崔执凤等<sup>[15]</sup>研究了铅黄铜合金中痕量元素的激光诱导等离子体光谱. 本文采用自由定标方法, 对变形铝合金激光诱导产生的 230—440 nm 波长范围的光谱进行了分析, 确定了样品中七种元素的含量, 并与标准值进行了比较.

## 2. 实 验

图 1 为实验装置图, 它由 Nd: YAG 激光器、

\* 国家自然科学基金(批准号:10774122, 10876028)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20070736001)、兰州重离子加速器国家实验室原子核理论中心基金和西北师范大学科技创新工程基金(批准号: NWNNU-KJXCXG-03-21)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn

AvaSpec2048FT 快触发型四通道光纤光谱仪、计算机、光纤和外光路系统组成. 其中, Nd:YAG 激光器倍频输出 532 nm 的激光脉冲, 输出能量为每脉冲 150 mJ, 脉冲宽度为 8 ns, 重复频率为 10 Hz; 光谱仪的四个通道分别采用了两块 2400 L/mm、一块 600 L/mm 和一块 1200 L/mm 的全息光栅, 分别覆盖了 230—345, 340—440, 425—953 和 934—1082 nm 光谱波段, 其光谱分辨率分别为 0.08, 0.08, 0.4 和 0.11 nm. 像素为 2048 的 CCD 被用来探测光谱信号. 实验靶材采用了标准变型铝合金 (GBW02221) 丝状粉末, 采用压片机经 20 MPa 压制直径为 20 mm、厚度为 4 mm 的圆片, 并经抛光处理后置于步进电动机的旋转平台上.

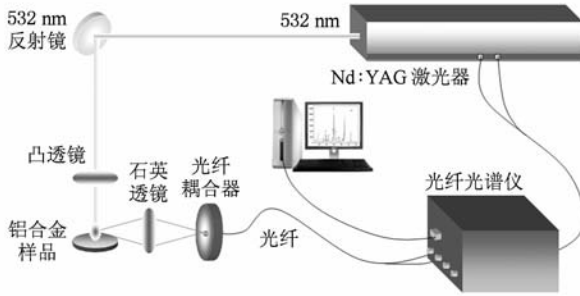


图 1 激光诱导击穿光谱实验装置

激光器输出的激光脉冲经一块 532 nm 反射镜改变方向后, 由 300 mm 的凸透镜直接聚焦到铝合金靶面上. 靶面等离子体发出的光经一块 50 mm 的石英透镜聚焦到光纤耦合器的探头上, 再通过光纤传输至光谱仪中. 利用激光器的闪光灯输出电平作为光谱仪的外触发源, 触发谱仪进行信号采集. 为了提高信噪比和消除单个谱线的不稳定性, 谱仪的延迟时间和积分时间分别设为 800 ns 和 2 ms, 并对一百次打靶光谱进行平均.

### 3. 光谱分析方法

LIBS 分析方法在很多文献中已有较为详细的叙述<sup>[16-19]</sup>, 这里仅作简单介绍. 假设等离子体处于局域热动平衡 (LTE), 其电子密度可以通过 Saha 方程推导得出<sup>[20]</sup>,

$$N_e = 2 \times \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \left( \frac{I_a}{I_i} \right) \left( \frac{gA}{\lambda} \right)_i \left( \frac{\lambda}{gA} \right)_a$$

$$\times \exp(- (V + E_i - E_a)/k_B T), \quad (1)$$

其中  $I_a$  和  $I_i$  分别为原子谱线和离子谱线的强度,  $g$  为原子或离子的上能级统计权重,  $A$  为原子或离子谱线对应的跃迁概率,  $E_a$  和  $E_i$  是相应原子谱线和离子谱线跃迁的上能级激发能,  $V$  为原子的电离能,  $k_B$  为玻尔兹曼常数. 而等离子体是否处于 LTE 状态可以通过下式来判断<sup>[21]</sup>:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} \Delta E^3, \quad (2)$$

其中  $T$  是等离子体温度,  $\Delta E$  是相应谱线的上下能级差.

假设等离子体是光学薄的, 在不考虑自吸收效应的情况下, 对于单一元素的样品靶, 其谱线强度可以表示为<sup>[22]</sup>

$$I_\lambda^i = FC_s A_{ji} \frac{g_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)}{U_s(T)}, \quad (3)$$

其中  $\lambda$ ,  $A_{ji}$ ,  $E_j$ ,  $g_j$  分别表示波长、跃迁概率、上能级跃迁能和上能级统计权重,  $C_s$  和  $F$  分别为元素的粒子浓度和归一化常数,  $U_s(T)$  为配分函数, 它可以进一步表示为

$$U_s(T) = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right). \quad (4)$$

如果采用以下定义, 即

$$\begin{aligned} x &= E_j, \\ y &= \ln \frac{I_\lambda^i}{g_j A_{ji}}, \\ m &= -\frac{1}{k_B T}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$q_s = \ln \frac{C_s F}{U_s(T)},$$

则可以将 (1) 式转化成  $x$  和  $y$  的线性关系, 即

$$y = mx + q_s. \quad (6)$$

从 (5) 式可以看出: 斜率  $m$  与等离子体温度有直接关系, 通过直线斜率可以确定等离子体温度; 截距  $q_s$  与元素的离子浓度有关, 由此可以确定元素浓度.

对于复杂的多元素样品靶, 要确定各元素浓度, 可以通过求解多元素 Saha 方程来得到, 其中常数  $F$  可通过如下归一化关系确定:

$$\sum_s C_s = \frac{1}{F} \sum_s U_s(T) e^{q_s} = 1. \quad (7)$$

最后再将粒子数百分含量转化为质量百分含量即可.

## 4. 实验结果分析

### 4.1. 分析谱线的确定

图 2 (a) 和 (b) 给出了 230—440 nm 波长范围的变形铝合金标准样品的激光诱导击穿等离子体光谱. 在对这些谱线进行分析辨认时, 我们结合 NIST<sup>[23]</sup> 标准数据库中的谱线信息, 标定出了实验光谱中观测到的来自 Al, Cu, Mg, Mn, Fe, Si 及 Zn 元素的 68 条完全分立的谱线和 3 个叠加严重的谱线(以“\*”标记). 根据进一步分析

得知, 这三个宽的叠加谱线均为 Al 元素的发射线. 实验中测得中心波长为 237.29 nm 的谱线有很宽的半高全宽. 根据我们的进一步分析, 确定此处共有 12 条谱线, 如图 2 (c) 所示, 其中谱线相对强度可以从 NIST 数据库中获得. 这些跃迁谱线分别有七条来自  $3s3p3d-3s3p^2$ , 三条来自  $3s^24d-3s^23p$ , 两条来自  $3s^26s-3s^23p$ . 尽管  $3s3p3d$  是双激发态, 但其跃迁谱线较多, 并且它们靠得很近, 连同其他五条谱线光谱仪无法将其分开, 所以形成了实验上观察到的叠加谱结构. 而位于 263.29 和 358.64 nm 的宽峰结构也是由于同样原因造成的.

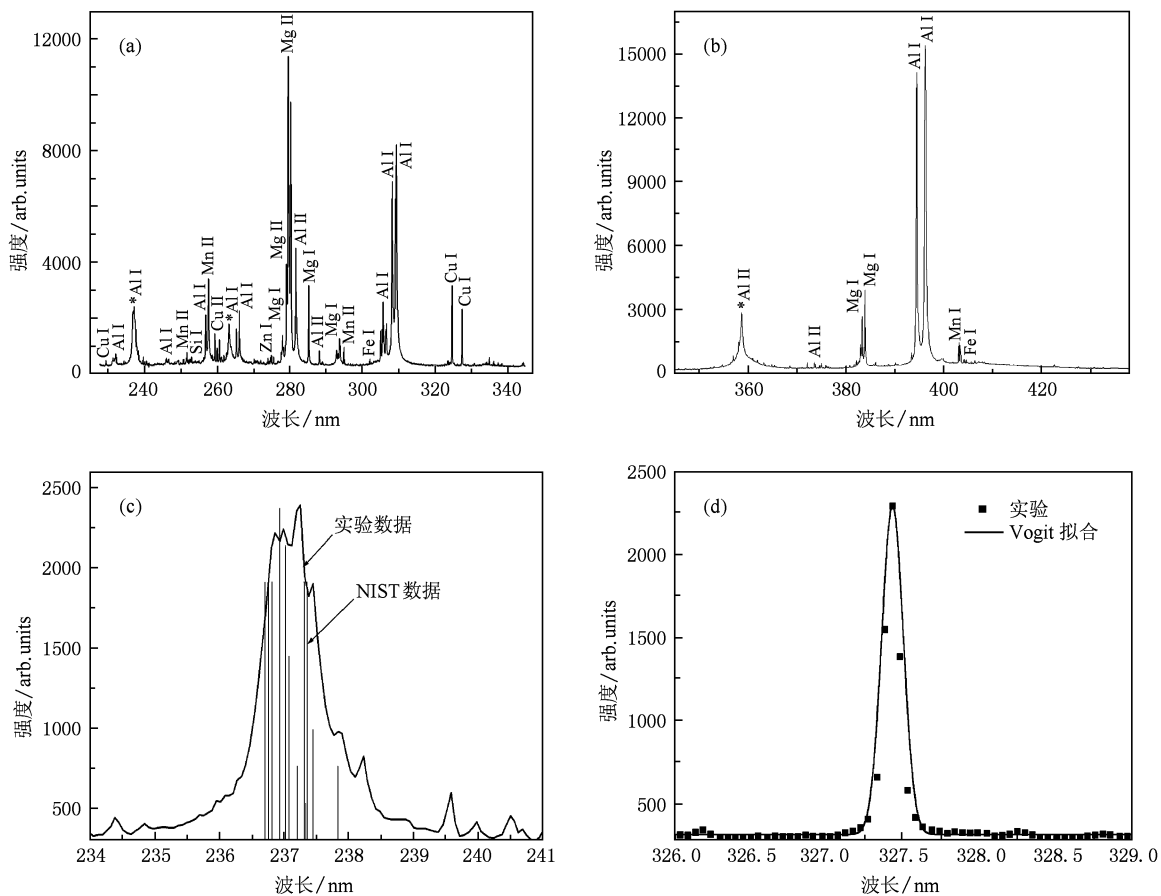


图 2 变形铝合金 LIBS 光谱 (a) 波长范围 230—340 nm, (b) 波长范围 340—440 nm, (c) 中心波长为 237.29 nm 的谱线中不能分辨的跃迁线, (d) Cu I 237.43 nm 谱线的 Vogit 拟合

由于样品含量与谱线强度直接相关, 为了获得精确的分析结果, 我们选取的分析谱线必须是相对分立的谱线, 并且线型满足 Vogit 线型, 如图 2 (d) 中 Cu 元素的 327.43 nm 谱线所示. 而那些比较宽的重叠谱线不能用来进行定量分析. 表 1 给出了实验谱线中标定出的部分符合 Vogit 线型的分立谱线. 实

验光谱中未观测到 Ti 和 Ni 的谱线, 其主要原因是这两种元素的含量本身非常低, 而实验仪器积分时间过长 (2 ms), 导致其他谱线的相对强度过强, 从而掩盖了这两种元素的谱线. 另外, 实验中主要观测到的是原子谱线和少量的一次离化离子的谱线, 而没有发现来自二价离子的谱线, 这与其他实验中

表 1 实验中观测到的各主要元素的 LIBS 光谱谱线

波长/nm	元素	波长/nm	元素	波长/nm	元素	波长/nm	元素
231.91	Al I	306.61	Al I	234.39	Fe II	383.83	Mg I
232.16	Al I	308.22	Al I	238.20	Fe II	279.08	Mg II
236.81	Al I	394.40	Al I	240.48	Fe II	279.55	Mg II
237.31	Al I	396.15	Al I	256.35	Fe II	279.80	Mg II
237.45	Al I	254.93	Al II	229.38	Cu I	280.27	Mg II
237.84	Al I	258.68	Al II	261.84	Cu I	292.86	Mg II
245.98	Al I	271.99	Al II	324.75	Cu I	403.08	Mn I
246.57	Al I	274.89	Al II	327.39	Cu I	403.31	Mn I
256.80	Al I	281.62	Al II	330.79	Cu I	403.45	Mn I
257.51	Al I	288.14	Al II	277.83	Mg I	259.37	Mn II
265.25	Al I	373.80	Al II	277.67	Mg I	294.92	Mn II
266.04	Al I	390.07	Al II	277.98	Mg I	344.19	Mn II
274.09	Al I	260.68	Fe I	285.21	Mg I	270.17	Mn II
305.01	Al I	358.19	Fe I	293.67	Mg I	251.61	Si I
305.46	Al I	363.15	Fe I	293.85	Mg I	252.41	Si I
305.71	Al I	364.78	Fe I	382.94	Mg I	252.85	Si I
306.43	Al I	404.58	Fe I	383.23	Mg I	275.65	Zn I

得到的结果相一致<sup>[24]</sup>.

## 4.2. 等离子体参数的确定

### 4.2.1. 等离子体温度的确定

在 LTE 模型下,可以通过任意实验谱线来确定

等离子体的温度,本文选取 Al, Mg 和 Cu 在 NIST 原子数据库中原子参数较完整的特征谱线计算了等离子体温度. 表 2 给出了用来计算等离子体温度的 Al, Mg 和 Cu 的部分谱线,其中谱线强度由实验测定,其他数据均来自 NIST 的原子标准数据库.

表 2 部分用来确定等离子体温度的原子数据

元素	相对强度	波长/nm	跃迁概率/ $10^8 \text{ s}^{-1}$	上能级/eV	统计权重
Al I	2103.80	256.80	0.23	4.826632	4.0
Al I	2232.10	266.04	0.26	4.672891	2.0
Al I	14105.00	394.40	0.50	3.142721	2.0
Al I	15398.00	396.15	0.98	3.142721	2.0
Mg I	839.53	277.83	1.82	7.170427	3.0
Mg I	767.69	277.67	1.32	7.175454	5.0
Mg I	2646.30	383.23	1.21	5.945913	5.0
Mg I	3888.00	383.83	1.61	5.945915	7.0
Cu I	3153.90	324.75	1.39	3.817256	4.0
Cu I	2290.60	327.39	1.37	3.786235	2.0
Cu I	366.99	330.79	0.43	8.819231	12.0

由(6)式确定的图称为玻尔兹曼图,通过求直线斜率可以确定等离子体的温度. 图 3 为本文得到的能够确定等离子体温度的玻尔兹曼图. 通过计

算,由 Al, Mg 和 Cu 的相关谱线获得的等离子体温度分别为  $1.56 \times 10^4$ ,  $1.47 \times 10^4$  和  $1.50 \times 10^4$  K. 取这三条谱线所确定的温度的平均值为  $1.51 \times 10^4$  K,

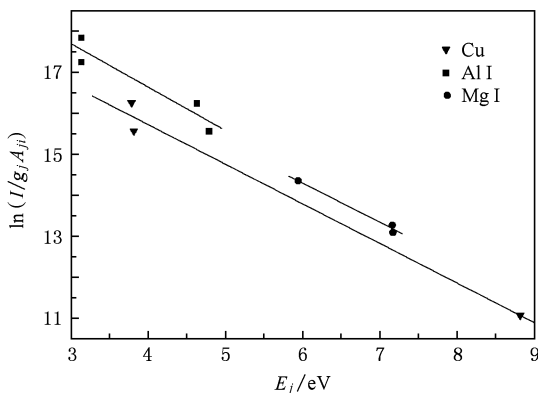


图3 Al, Mg 和 Cu 三种元素的玻尔兹曼图 点为计算值, 直线为拟合结果

其相对偏差在 500 K 左右.

#### 4.2.2. 电子密度的确定

本文选取了 Al I 266.07 nm 和 Al II 281.66 nm 的谱线利用 (2) 式进行了计算, 得到电子密度为  $1.26 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . 通过玻尔兹曼图计算获得等离子体温度为 15100 K 左右, 而在我们标定的谱线中  $\Delta E \leq 6.0 \text{ eV}$ , 利用 (1) 式得出其  $N_e > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 可以看出等离子体是满足 LTE 条件的.

#### 4.3. 元素含量的确定

为了计算各元素的含量, 首先利用已经确定的等离子体温度, 通过 (6) 式计算每一种元素已标定离化度下的截距  $q_s$ , 然后通过求解多组分的 Saha 方程, 分别确定出每种元素在不同离化度下的含量. 由于没有观测到二次离化的离子, 计算中只考虑了中性和一次离化离子.

表 3 列出了变形铝合金样品中各元素的标准含量和我们的 LIBS 分析结果. 由于实验中没有观测到

Ti 和 Ni 的谱线, 在计算中我们忽略了这两种元素. 从表 3 可以看出, 我们的 LIBS 分析结果与标准值符合得比较好, 最大误差为 18.4%.

表 3 变形铝合金 (GBW 02221 LY12) 标准样品中元素的标准值和 LIBS 分析结果

元素	标准含量/%	LIBS 测量结果/%	相对误差/%
Al	92.950	93.28	0.36
Cu	4.460	4.12	7.62
Mg	1.510	1.31	13.25
Mn	0.360	0.33	8.33
Fe	0.380	0.31	18.40
Si	0.340	0.35	2.94
Zn	0.280	0.30	7.14
Ti	0.055	—	—
Ni	0.045	—	—

## 5. 结 论

激光与等离子体作用过程中, 等离子体羽中的粒子成分、能级布居和离化度等参数都是时间的函数, 所以探测到的光谱信号也随时间变化, 不同延迟时间探测到的光谱信号有很大的差别. 我们选取测量时间延迟 800 ns 主要是为了提高谱线的信噪比. 由于谱仪的最小积分时间为 2 ms, 而更小积分时间测量对光谱和分析结果的影响需要采用精确的时间分辨 LIBS (TRLIBS) 实验, 下一步我们将采用配有 ICCD 的高分辨率光谱仪来研究更小积分时间对谱线的影响, 从而确定提高不同元素检出限的最佳延迟和积分时间.

[1] Adrain R S, Watson J 1984 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **17** 1915  
 [2] Zaspu Y R, Kireev S V, Protsenko E D, Veselov V K 1992 *Appl. Spectrosc.* **56** 116  
 [3] St-Onge L, Kwong E, Sabsabi M, Vadas E B 2002 *Spectrochim. Acta B* **57** 1131  
 [4] Charfi B, Harith M A 2002 *Spectrochim. Acta B* **57** 1141  
 [5] de Giacomo A, Dell' Aglio M, Colao F, Fantoni R 2004 *Spectrochim. Acta B* **59** 1431  
 [6] de Giacomo A, Dell' Aglio M, Depascale O 2004 *Appl. Phys. A-Mater.* **79** 1035  
 [7] Ciucci A, Pallechi V, Rastelli S, Barbini R, Colao F, Fantoni

R, Palucci A, Ribezzo S 1996 *Appl. Phys. B-Lasers O.* **63** 185  
 [8] Cremers D A, Radziemski L J 2006 *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (Chichester: John Wiley & Sons) p137  
 [9] Miles B, Cortes J 1998 *Field Anal. Chem. Technol.* **2** 75  
 [10] Bian B M, Chen J P, Yang L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 445 (in Chinese) [卞保民、陈建平、杨玲 2000 物理学报 **49** 445]  
 [11] Yuan D Q, Zhou M, Liu C L, Yan F, Dai J, Ren N F 2008 *Spectrosc. Spect. Anal.* **28** 2019 (in Chinese) [袁冬青、周明、刘长隆、言峰、戴娟、任乃飞 2008 光谱学与光谱分析 **28** 2019]  
 [12] Jin Z, Zhang J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1022 (in Chinese) [金

- 展、张 杰 2001 物理学报 **50** 1022]
- [13] Lin Z X, Chang L, Li J, Liu L M 2009 *Spectrosc. Spect. Anal.* **29** 1675 (in Chinese) [林兆祥、常 亮、李 捷、刘林美 2009 光谱学与光谱分析 **29** 1675]
- [14] Chen Z J, Li H K, Liu M, Li R H 2008 *Spectrochim. Acta B* **63** 64
- [15] Cui Z F, Zhang X Y, Yao G X, Wang X L, Xu X S, Zheng X F, Feng E Y, Ji X H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4506 (in Chinese) [崔执凤、张先燧、姚关心、汪小丽、许新胜、郑贤锋、风尔银、季学韩 2006 物理学报 **55** 4506]
- [16] Bulajic D, Corsi M, Cristoforetti G, Legnaioli S, Palleschi V, Salvetti A, Tognoni E 2002 *Spectrochim. Acta B* **57** 339
- [17] Lazic V, Barbini R, Colao F, Fantoni R, Palucci A 2001 *Spectrochim. Acta B* **56** 807
- [18] Cornushkin I B, Anzano J M, King L A, Smith B W, Omenetto N, Winefordner J D 1999 *Spectrochim. Acta B* **54** 491
- [19] Pavel Y, Doug B, Morrison R, Chadwick B 2006 *Spectrochim. Acta B* **61** 200
- [20] Cristian A D, Diego M D, Graciela B, Daniela B 2008 *Spectrochim. Acta B* **63** 367
- [21] Huddleston R H, Leonard S L 1965 *Plasma Diagnostics Techniques* (New York: Academic Press) p48
- [22] Ciucci A, Palleschi V, Rastelli S, Tognoni E 1999 *Appl. Spectrosc.* **53** 960
- [23] National Institute of Standards and Technology, Atomic spectral database <http://www.nist.gov/srd/index.htm>
- [24] Fantoni R, Caneve L, Colao F, Fornarini L, Lazic V, Spizzichino V 2008 *Spectrochim. Acta B* **63** 1097

## Quantitative analysis of element concentration in Al alloy by using laser-induced breakdown spectroscopy<sup>\*</sup>

Sun Dui-Xiong<sup>1)</sup> Su Mao-Gen<sup>1)</sup> Dong Chen-Zhong<sup>1)†</sup> Wang Xiang-Li<sup>1)</sup> Zhang Da-Cheng<sup>2)</sup> Ma Xin-Wen<sup>2)</sup>

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

2) (Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

(Received 27 July 2009; revised manuscript received 28 August 2009)

### Abstract

Laser-induced breakdown plasma is produced by using Q-switched Nd: YAG laser operating at 532 nm, which interacts with the Al alloy sample target in air. The spectral lines in the 230—440 nm wavelength range have been identified, and based on the calibration-free method, the mass concentration of Al alloy are obtained, which is in good agreement with the standard value of the sample.

**Keywords:** laser-induced breakdown spectroscopy, local thermodynamic equilibrium, Al alloy, quantitative analysis

**PACC:** 3290, 4260K, 5250

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774122, 10876028), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20070736001), the Foundation of Center of Theoretical Nuclear Physics of National Laboratory of Heavy Ion Accelerator of Lanzhou, China, and the Foundation of Science and Technology Innovation of Northwest Normal University, China (Grant No. NWNNU-KJXCXG-03-21).

† Corresponding author. E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn