物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society

Institute of Physics, CAS

铋黄铜中微量元素的高重复频率激光剥离-火花诱导击穿光谱定量分析

黄梅婷　姜银花　陈钰琦　李润华

Quantitative analysis of trace elements in bismuth brass with high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectrum

Huang Mei-Ting　Jiang Yin-Hua　Chen Yu-Qi　Li Run-Hua

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 104206 (2021)　DOI: 10.7498/aps.70.20202018

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20202018

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

再加热双脉冲激光诱导击穿光谱技术对黄连中Cu和Pb的定量分析

Quantitative analysis of Cu and Pb in *Coptidis* by reheated double pulse laser induced breakdown spectroscopy

物理学报. 2019, 68(12): 125202　https://doi.org/10.7498/aps.68.20190148

共轴双脉冲激光诱导击穿光谱结合双谱线内标法定量分析植物油中的铬

Quantitative analysis of chromium in vegetable oil by collinear double pulse laser-induced breakdown spectroscopy combined with dual-line internal standard method

物理学报. 2017, 66(5): 054206　https://doi.org/10.7498/aps.66.054206

不同样品温度下聚焦透镜到样品表面距离对激光诱导铜击穿光谱的影响

Influence of distance between focusing lens and sample surface on laser-induced breakdown spectroscopy of brass at different sample temperatures

物理学报. 2019, 68(6): 065201　https://doi.org/10.7498/aps.68.20182198

基于自吸收量化的激光诱导等离子体表征方法

Laser-induced plasma characterization using self-absorption quantification method

物理学报. 2018, 67(16): 165201　https://doi.org/10.7498/aps.67.20180374

小型化锶光钟物理系统的研制

Miniaturization of physics system in Sr optical clock

物理学报. 2018, 67(5): 050601　https://doi.org/10.7498/aps.67.20172584

双重复频率锁模Yb:YAG陶瓷激光器

Dual repetition-rate mode-locked Yb: YAG ceramic laser

物理学报. 2018, 67(9): 094206　https://doi.org/10.7498/aps.67.20172345

铋黄铜中微量元素的高重复频率激光剥离-火花诱导击穿光谱定量分析*

黄梅婷 姜银花 陈钰琦 李润华†

(华南理工大学物理与光电学院, 广州 510641)

(2020 年 11 月 30 日收到; 2020 年 12 月 23 日收到修改稿)

铋黄铜具有很好的机械加工性能且更为环保, 具有广泛的应用. 本文采用高重复频率激光剥离-火花诱导击穿光谱技术来实现铋黄铜中微量元素的快速和高灵敏分析. 实验采用小型化光纤激光器作为剥离光源, 采用小型化光纤光谱仪采集光谱, 对铋黄铜中的铋、铅和锡三元素开展了定量分析. 实验确定等离子体的温度和电子密度分别为 7962 ± 300 K 和 1.049×10^{-17} cm^{-3}. 在该条件下建立了铋、铅和锡三元素的校正曲线, 并得到了较好的拟合优度. 现有条件下三元素的检测限分别达到了 25.5×10^{-6}, 64.2×10^{-6} 和 316.5×10^{-6}. 其中锡的检出限较高, 与锡的原子谱线强度较弱有关. 结果表明, 采用小型化的高重复频率激光剥离-火花诱导击穿光谱仪可以实现对铋黄铜中微量元素的便捷和高灵敏分析.

关键词: 激光剥离, 火花诱导击穿光谱, 铋黄铜, 元素分析, 小型化

PACS: 42.62.Fi, 74.25.nd, 52.38.Mf, 61.66.Dk **DOI:** 10.7498/aps.70.20202018

1 引 言

铅黄铜具有优良的切削性能和机械性能, 因而在电子产品、精密仪器仪表、水暖卫浴等领域获得了广泛的应用. 但是由于铅属于有害重金属元素, 对人体健康会造成潜在的威胁, 为此国际上对不同产品中铅的含量都制定了相应的限制标准. 为了减少铅的危害, 人们研究采用对人体无害的铋元素代替铅元素开发出了铋黄铜, 同时添加其他微量元素, 比如锡、锑等来改善其物理性能[1]. 为了研制性能优良的铋黄铜, 对其中的微量元素开展快速的定量分析非常必要.

此外, 建立合金中铋、铅和锡等微量元素的高灵敏快速分析技术, 同样对保证和提高特种合金的质量有着非常重要的意义. 例如, 镍基高温合金是制造航空发动机、火箭、导弹等的关键金属材料, 由于铋 (Bi)、铅 (Pb) 和锡 (Sn) 等元素的熔点较低, 在高温合金中的危害性较大, 因此在高温合金中对铋、铅和锡等低熔点元素含量有着非常严格的要求. 尽管电感耦合等离子体-光学发射光谱 (inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, ICP-OES) 结合样品前处理技术可以实现镍基高温合金中微量有害元素的高灵敏分析, 但样品需要消解和进行特殊处理, 因此无法实现快速分析[2]. 探索合金中的铋、铅和锡等元素的高灵敏快速分析技术, 对于提高特种合金的质量也有重要的意义.

传统的可直接分析合金元素的光谱技术有电火花-光学发射光谱 (Spark-OES) 和 X 射线荧光光谱 (X-ray fluorescence, XRF). 这两种技术在冶金行业获得了广泛的应用. 但 Spark-OES 的仪器体积较大, 不便于在线分析; 而 XRF 技术对轻元

* 国家自然科学基金 (批准号: 61875055) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rhli@scut.edu.cn

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

素的分析灵敏度一般比较差. 近几十年来, 激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 技术获得了快速发展, 并广泛用于合金和其他样品元素的快速分析[3–7]. 为了提高 LIBS 的光谱分析灵敏度, 人们还研究了双脉冲激发[8] 以及与激光诱导荧光光谱联用的技术[9–11], 这两种技术需要多套激光系统, 不便于实现实验室以外移动的便携式的元素分析. 寻找和建立快捷便利、仪器小型化且光谱分析灵敏度高的等离子体光谱元素分析技术, 对冶金行业有着重要的应用价值.

近年来, 我们研究小组发展了高重复频率激光剥离-火花诱导击穿光谱 (high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy, HRR LA-SIBS) 技术并将其应用于合金元素的光谱分析[12–14]. 该技术采用小型的高重复频率脉冲激光作为样品的剥离光源, 采用火花放电来进一步击穿被剥离的样品和增强等离子体辐射, 从而可以获得较高的光谱分析灵敏度. 由于采用了小型化的激光器和光谱仪, 火花放电单元的电功率也不高, 体积可以很小, 这些有利于将来搭建便携式、小型化的光谱分析系统, 使合金样品的元素分析变得快捷和方便.

本文首次利用 HRR LA-SIBS 技术开展对铋黄铜中的铋、铅和锡三种微量金属元素的定量分析, 实验测定了等离子体温度和电子密度等特征参数, 建立了铋黄铜中铋、铅和锡的校正曲线, 评估了三种元素的检出限, 并针对仪器的小型化发展和灵敏度的进一步提高展开了相应的讨论.

2 实 验

本研究所采用的 HRR LA-SIBS 的实验装置如图 1 所示. 实验装置主要由激光剥离、火花放电和光谱记录三部分组成. 采用一台 MOPA (main oscillator + power amplifier) 型的光纤激光器 (深圳市创鑫激光股份有限公司, 型号: MFPT-70P) 作为剥离激光光源. 该激光器的主机大小为 35 cm× 26 cm × 12 cm, 输出激光的中心波长为 1064 nm, 最大输出单脉冲能量为 1.0 mJ, 脉宽在 50—350 ns 范围内可调, 激光脉冲的重复频率在 1—1000 kHz 范围内可调, 光束的品质因子 M^2 为 1.2. 实验中选择脉冲重复频率为 5 kHz, 脉冲宽度为 100 ns. 激光束经过一个焦距 $f = 60$ mm 的球透镜 L_1 垂直聚焦于样品表面剥离样品并产生激光等离子体, 采用火花放电进一步击穿被剥离的样品并增强等离子体的光学辐射.

火花放电单元中, 一台直流高压电源 (4000 V, 200 mA) 通过一个限流电阻 R_1 给一个高压电容 C 充电. 其中 $R_1 = 16.7$ kΩ, $C = 5$ nF. 在放电回路中串联了一个阻值 $R_2 = 2$ Ω 的电阻. 采用一根直径为 1.6 mm 的钨针作为火花放电的阳极, 样品本身作为火花放电的阴极. 钨针与激光成 45°夹角放置, 钨针的针尖与样品表面的垂直距离以及与激光传输中轴的水平距离均为 0.5 mm. 样品被安装在一个二维运动平台上, 实验中平台的运动速度为 3 mm/s. 实验前用 500 号的砂纸对样品表面进行抛光处理达到优于 Ra0.3 的表面光洁度, 以确保

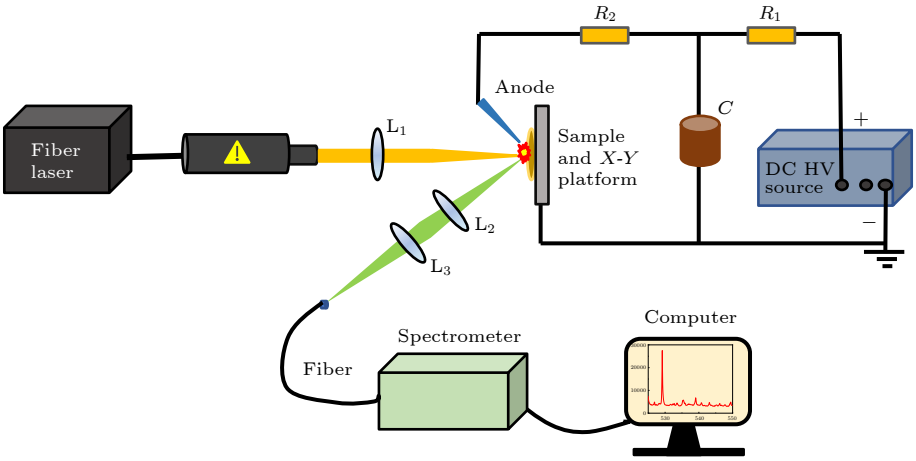

图 1 基于光纤激光器的 HRR LA-SIBS 的实验装置示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup of fiber laser based HRR LA-SIBS.

激光剥离和火花放电的稳定性. 实验观测到火花放电与激光等离子体的形成在时间上几乎同步, 且火花放电是严格的脉冲放电, 即一个激光脉冲诱发一次火花放电.

等离子体的光学辐射经过一个焦距为 100 mm 的石英透镜 L_2 收集和准直、再由一个焦距为 150 mm 的石英透镜 L_3 汇聚至一台小型的光纤光谱仪 (Avantes, 型号: AvaSpec- ULS2048-3-USB2) 的光纤入口. 该光谱仪配置的探测器为普通型的 CCD (charge coupled device) 探测器. 光谱仪的主机大小为 32 cm × 24 cm × 14 cm, 波长范围为 200—550 nm, 光谱分辨率优于 0.15 nm. 光谱仪的光谱响应已采用标准灯 (Avantes, 型号: AvaI light-DHBAL-CAL) 进行过校准. 由于激光的脉冲重复频率较高, 记录光谱时没有采用任何脉冲同步和进行门宽设置. 光谱仪工作在连续采样的模式, 其积分时间和平均次数由光谱数据采集软件来设置.

本研究所分析的样品为一组铋黄铜标准样品. 表 1 列出了该标准样品中铋、铅和锡元素的质量百分比的浓度. 该浓度值采用 ICP-OES 测定, 其不确定度均小于 2%.

表 1 标准样品中铋、铅和锡元素的质量分数

Table 1. List of the mass fraction (%) of bismuth, lead and tin in standard samples.

Sample No.	Bi	Pb	Sn
1	3.002	0.0054	1.038
2	0.414	0.105	0.306
3	1.561	0.0161	0.518
4	0.826	0.0209	2.007
5	0.108	0.0059	3.020
6	0.0058	—	—

3 结果与讨论

3.1 光谱观测

图 2 所示为实验记录得到的铋黄铜在 240—340 nm 波长范围内的局部光谱图. 该光谱已经对光谱仪的响应函数进行了校准. 记录图 2 中的光谱采用的 CCD 的积分时间为 10 ms, 实验时重复记录 200 次并进行数学平均, 最后得到平均后的等离子体发射光谱. 图中铜的两根强线 324.75 和 327.40 nm 平顶是由于探测器饱和造成的. 由于图 2 已对仪器的光谱响应函数进行了校准, 虽然紫外区的信号看似强于可见区, 但实际上比较弱, 因而没有出现饱和现象.

3.2 等离子体特征参数的确定

假设等离子体处于局部热力学平衡 (local thermodynamic equilibrium, LTE) 状态下, 且等离子体是光学薄的, 电子在两个能级之间跃迁所对应的光谱线强度可以表示为[15]

$$\overline{I_\lambda^{ki}} = FC_{\rm s}A_{ki}\frac{g_k{\rm e}^{-(E_k/k_{\rm B}T)}}{U_{\rm s}(T)}, \tag{1}$$

其中 λ 是原子从 E_k 能级跃迁到 E_i 能级所发射的光子的波长; I_λ^{ki} 是线积分强度值; $C_{\rm s}$ 是跃迁粒子浓度; A_{ki} 是跃迁几率; g 是能级简并度; F 是一个与仪器系统有关的常数; $k_{\rm B}$ 是 Boltzmann 常数; T 是等离子体温度; $U_{\rm s}(T)$ 是配分函数.

将 (1) 式等号两边取对数, 并令

$$y = \ln\frac{\overline{I_\lambda^{ki}}}{g_kA_{ki}}, x = E_k, \tag{2}$$

则 (1) 式可改写为

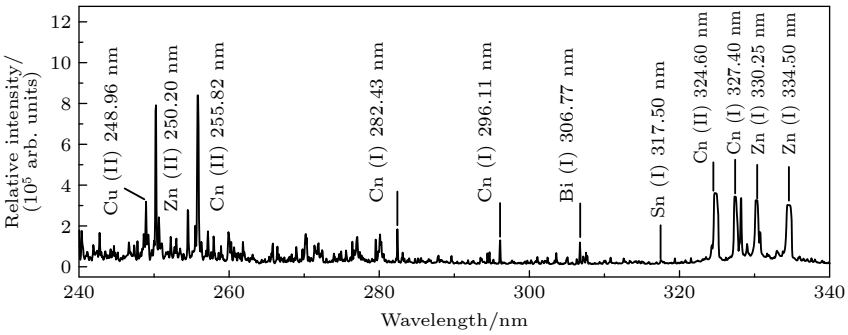

图 2 校准后的 2 号样品的局部光谱图

Fig. 2. The calibrated partial spectrum of sample No. 2.

$$y = mx + q_s, \tag{3}$$

其中

$$m = -\frac{1}{k_B T},$$

$$q_s = \ln \frac{C_s F}{U_s(T)}. \tag{4}$$

为了确定出等离子体的温度, 可以选取铜、锌和锡元素的若干条原子谱线来构建玻尔兹曼图, 通过拟合得到直线的斜率就可以确定出等离子体的温度 T. 表 2 列出了选取的铜、锌和锡元素的分析线和相关的能级以及跃迁几率等参数. 其中 g_k, A_{ki} 和 E_k 的值是从 NIST 原子光谱数据库中获取的.

表 2 计算等离子体温度所选择的谱线及相应能级与跃迁参数列表

Table 2. List of the energy level and transition probability of the selected lines for plasma temperature calculation.

Species	λ/nm	A/s^{-1}	g_k	E_k/eV
Cu I	261.83	3.07×10^7	4	6.120
Cu I	282.43	0.78×10^7	6	5.780
Cu I	306.34	1.55×10^6	4	5.688
Cu I	319.40	1.55×10^6	4	5.523
Cu I	333.78	0.38×10^6	8	5.102
Cu I	406.26	2.10×10^7	6	6.868
Cu I	510.55	0.20×10^7	4	3.820
Cu I	515.32	0.60×10^8	4	6.190
Zn I	307.58	0.38×10^6	3	4.030
Zn I	328.23	9.00×10^7	3	7.780
Zn I	330.25	1.20×10^8	5	7.783
Zn I	334.50	1.70×10^8	7	7.783
Sn I	242.94	1.50×10^8	7	5.527
Sn I	270.65	6.60×10^7	5	4.789
Sn I	283.99	1.70×10^8	5	4.789
Sn I	286.33	5.40×10^7	3	4.329
Sn I	300.91	3.80×10^7	3	4.329
Sn I	303.41	2.00×10^8	1	4.295
Sn I	317.50	1.00×10^8	3	4.329
Sn I	326.23	2.70×10^8	3	4.867

图 3 为得到的玻尔兹曼图. 分别对三种元素的数据点做线性拟合得到三条直线, 三条直线近似平行, 表明等离子体近似处于 LTE 的状态. 根据由铜、锌、锡三元素分别确定的等离子体温度, 最后得到等离子体的平均温度为 7962 ± 300 K.

等离子体处于 LTE 状态的必要条件是其电子密度 N_e 必须满足 McWhirter 准则, 也就是

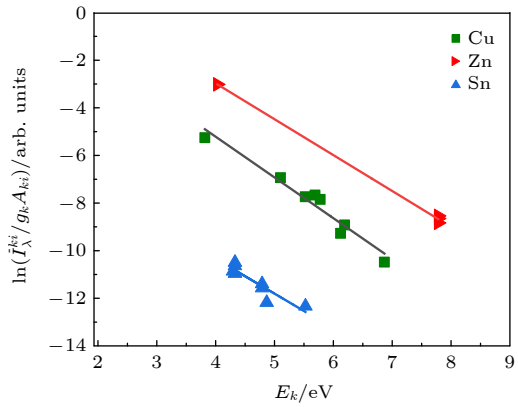

图 3 用于测定等离子体温度的玻尔兹曼图

Fig. 3. Boltzmann plots used to estimate the plasma temperature.

$$N_e(\mathrm{cm}^{-3}) \geqslant 1.6 \times 10^{12} T^{\frac{1}{2}} \Delta E^3. \tag{5}$$

其中 ΔE 为光谱发射上下能级之间的最大能量差, T 是求得的等离子体温度. 忽略其他谱线增宽的因素, 认为谱线展宽主要是由于 Stark 展宽引起的, 则可以由谱线的展宽计算出电子密度 N_e, 即

$$N_e \approx \frac{\Delta\lambda_{1/2}}{2\omega} N_e^{\mathrm{ref}}, \tag{6}$$

其中 N_e^{ref} 为电子密度的参考值, 为 1.0×10^{16} cm^{-3}; ω 为 Stark 展宽参数. 此处选取 Cu I510.47 nm 的谱线来计算电子密度. 对应该谱线的 ω 值可以由文献得到 [16,17], 温度为 5000 K 左右时的 ω 值为 1.02 nm; 谱线展宽可近似由 $\Delta\lambda_{1/2} = \Delta\lambda_{\mathrm{observed}} - \Delta\lambda_{\mathrm{instrument}}$ 计算得出. 这里的 $\Delta\lambda_{\mathrm{observed}}$ 是拟合实测的谱线得到的谱线的展宽 (半高全宽 FWHM) 值; $\Delta\lambda_{\mathrm{instrument}}$ 是光谱仪的仪器展宽, 通过测量低压汞灯的发射谱线确定该值为 0.11 nm. 图 4 给出了采用洛伦兹函数拟合 Cu I 510.47 nm 谱线的结果. 根据得到的实测谱线宽度和仪器展宽, 最后确定等离子体的电子密度为 1.05×10^{17} cm^{-3}. 该电子密度满足 (5) 式的 McWhirter 准则.

Cristoforetti 等 [18] 提出了两个附加的判定原则来确定瞬态等离子体是否处于 LTE 状态, 第一个判定原则是, 处于 LTE 状态下的等离子体的热力学弛豫时间 τ_{rel} 要远远小于扩张时间 τ_{exp}, 等离子体的扩张时间 τ_{exp} 通过计算约等于 10^{-6} s; 第二个判定原则是, 处于 LTE 状态下的等离子体的尺寸至少是元素扩散长度 λ 的 10 倍, 而等离子体的直径长度通常约 1.5—2 mm. 计算 τ_{rel} 和 λ 的表达式为 [18]

$$\tau_{\rm rel} \approx \frac{6.3\times10^4}{n_{\rm e} f_{ik}\langle\bar{g}\rangle}\Delta E_{ik}(KT)^{1/2}\exp\left(\frac{\Delta E_{ik}}{KT}\right), \quad (7)$$

$$\lambda \approx 1.4\times10^{12}\frac{(KT)^{3/4}}{n_{\rm e}}\left(\frac{\Delta E}{M_{\rm A} f_{ik}\langle\bar{g}\rangle}\right)^{1/2} \times\exp\left(\frac{\Delta E}{2KT}\right), \quad (8)$$

其中, f_{ik}是能级跃迁的吸收振子强度, 可以从 NIST 数据库中获取, $\langle\bar{g}\rangle$是一个有效的 Gaunt 因子, 可以从文献中获取[19], ΔE_{ik}是能量差, $M_{\rm A}$ 是元素的相对原子质量.

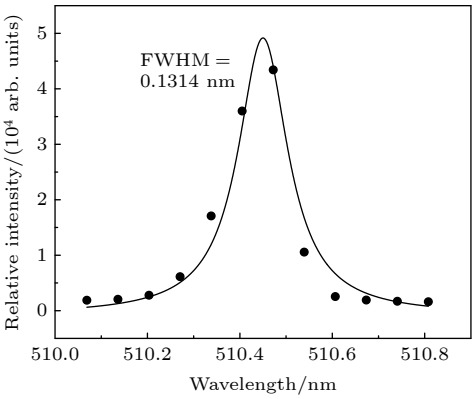

图 4 Cu I 510.47 nm 谱线的洛伦兹拟合图

Fig. 4. Lorentzian fit of Cu I line.

挑选 Cu I 324.75 nm, Cu I 327.39 nm 两条共振谱线, 根据 (10) 式和 (11) 式计算得到等离子体的弛豫时间在 1.99—3.72 ns 范围内, 远远小于扩张时间 $\tau_{\rm exp}$ (10^{-6} s); 元素扩散长度 λ 在 0.079—0.109 mm 范围内, 小于等离子体尺寸 1.5—2 mm 的 1/10. 综上, 样品产生的等离子体满足 McWhirter 准则的同时也满足 Cristoforetti 等[18] 提出的两个附加判定原则, 因此可以认为本研究中产生的等离子体满足 LTE 的条件.

3.3 校正曲线和检出限

为了开展元素的定量分析, 分别选择了 Bi I 306.77 nm, Pb I 405.78 nm 和 Sn I 326.23 nm 的三条元素分析线来制定校正曲线. 图 5 给出了 2 号样品得到的包含上述分析线的局部光谱. 为了减小实验条件的微小变化对信号强度的影响, 选择 Cu I 510.47 nm 的谱线作为内标线, 采用与此谱线强度的相对强度值来制定校正曲线. 其中所有谱线强度值均为扣除了微弱背景后得到的谱峰的净信号强度.

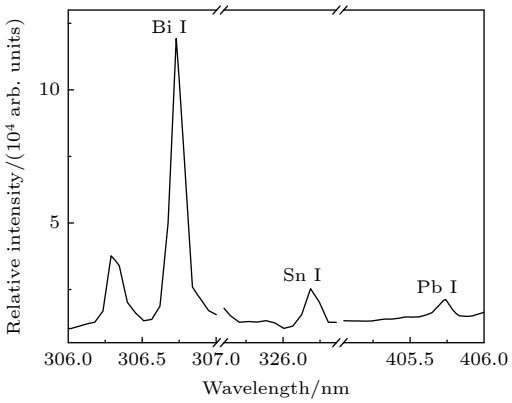

图 5 校准后的 2 号样品的局部光谱图

Fig. 5. The calibrated partial spectrum of sample No.2.

图 6(a) 为得到的铋元素的校正曲线. 图中误差棒表示相同实验条件下多次重复测量的结果的偏差大小. 浓度越高, 偏差的绝对值也越大, 其相对标准偏差大约为 8%. 由于 Bi I 306.77 nm 为共振线, 存在较明显的自吸收效应, 该校正曲线是非线性的, 因此可以采用 Aragon 等[20] 提出的一个非线性函数来加以拟合. 表达式为

$$I_{\rm obs} = a + bc(1-{\rm e}^{-C_{\rm ele}/c}), \quad (9)$$

式中, $I_{\rm obs}$为信号强度; a 是一个直流背景, 由于此处已经扣除过背景, 因此 $a=0$; $C_{\rm ele}$ 表示元素浓度, b 是低浓度时的校正曲线的斜率; c 是表征饱和效应发生程度的元素浓度参数. 当元素浓度很低时, (9) 式可简化为[21]

$$I_{\rm obs} = bC_{\rm ele}. \quad (10)$$

图 6(b) 和图 6(c) 分别给出了铋黄铜中铅和锡的校正曲线. 它们可以用经过原点的直线进行线性拟合. 由于在 1 号和 5 号标准样品中铅元素的浓度较低, 铅的信号较弱, 因此铅的校正曲线中只包含了三个数据点. 三种元素的校正曲线的拟合结果较好, 其拟合优度 R^2 的值均大于 0.95.

元素的检出限一般采用 3σ 规则进行评估, 也就是当信号强度等于背景标准偏差的 3 倍时所对应的元素浓度即为该元素的检出限 (limit of detection, LOD). 即

$$\text{LOD} = 3\sigma_{\rm B}/S, \quad (11)$$

其中, $\sigma_{\rm B}$是指分析空白样品时在分析线波长处的背景的标准偏差, S 是线性校正曲线的斜率. 对于采用考虑自吸收饱和效应后的非线性方程 (9) 拟合的校正曲线, S 的取值为 (9) 式中的参数 b. 由于较难获得严格意义上的空白样品, 本文中的背景标

准偏差是由在分析线附近没有任何原子辐射线干扰的一小段波长范围内的背景的标准偏差来近似替代的. 由于纵轴采用了相对于 Cu I 510.47 nm 的谱线的相对强度, 因此用于计算 LOD 的背景标准偏差也需要除以 Cu I 510.47 nm 的谱线强度. 表 3 列出了铋、铅和锡三种元素的分析线波长和相关分析结果. 结果显示, 采用 HRR LA-SIBS 技术, 在当前实验条件下得到的这三种元素的检出限分别为 25.5 × 10^{-6}, 64.2 × 10^{-6} 和 316.5 × 10^{-6}. 其中锡的检出限相对较差, 与锡的原子谱线强度较弱有关.

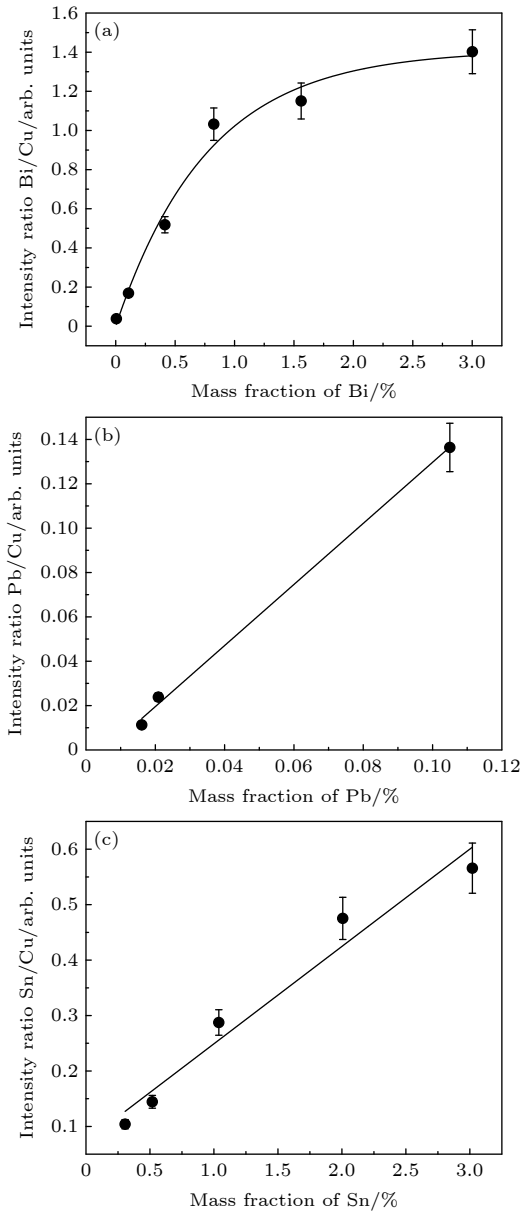

图 6 用 HRR LA-SIBS 分析铋黄铜中铋、铅和锡的校正曲线 (a) Bi; (b) Pb; (c) Sn

Fig. 6. Calibration curves of bismuth, lead and tin in bismuth brass analyzed with HRR LA-SIBS: (a) Bi; (b) Pb; (c) Sn.

表 3 铋黄铜中铋、铅、锡三元素的 HRR LA-SIBS 分析结果

Table 3. Analytical results of bismuth, lead and tin in bismuth brass with HRR LA-SIBS.

Analytical line	S	σ_B	R^2	$LOD/10^{-6}$
Bi I 306.77 nm	1.818	0.00155	0.98	25.5
Pb I 405.78 nm	1.376	0.0029	0.98	64.2
Sn I 326.23 nm	0.210	0.0022	0.96	316.5

对于一个特定的光谱分析技术, 元素的检出限与光谱仪的分辨本领以及所采用的探测器有关. 以上结果是采用 CCD 作为探测器的小型光纤光谱仪作为光谱分析设备而得到的. 如果采用具有更高光谱分辨本领的光谱仪并采用增强型 CCD (intensified charge coupled device, ICCD) 探测器, 基于本研究所采用的 HRR LA-SIBS 技术开展元素分析, 元素的检出限有望获得进一步的改善. 如果采用微片激光器替代光纤激光器, 激光器的体积还可以进一步缩小. 这将更有利于搭建小型化的 HRR LA-SIBS 的合金元素分析仪. 这方面的研究工作仍在进行中, 相关成果将另文报道.

4 结 论

本文首次采用高重复频率激光剥离-火花诱导击穿光谱 (HRR LA-SIBS) 技术开展了铋黄铜中微量的铋、铅、锡三元素的定量分析研究. 对这三种元素开展定量分析, 不仅有助于提高铋黄铜的质量, 还为开展镍基高温合金中铋、铅、锡等有害元素的定量分析提供了技术参考. 本研究采用玻尔兹曼图测得了等离子体的温度, 通过铜原子谱线的增宽确定了等离子体的电子密度, 并证明现有实验条件下得到的等离子体是处于 LTE 状态的. 选择 Bi I 306.77 nm, Pb I 405.78 nm 和 Sn I 326.23 nm 作为分析线, 采用内标法制定了铋黄铜中铋、铅和锡三元素的校正曲线. 现有实验条件下得到的铋黄铜中铋、铅和锡三元素的检出限分别为 25.5 × 10^{-6}, 64.2 × 10^{-6} 和 316.5 × 10^{-6}. 本研究表明, 采用高重复频率激光剥离-火花诱导击穿光谱可以对铋黄铜中的微量元素开展快捷、便利和高灵敏的定量分析. 与传统的 ICP-OES 技术相比, 该技术不

仅无需消解样品, 提高了分析速度, 还有望实现仪器的小型化和移动式光谱分析, 在冶金行业获得广泛的应用. 采用配备 ICCD 探测器的中阶梯光谱仪替代本文中的光纤光谱仪, 可进一步改善元素的检出限.

参考文献

[1] Xiao L R, Shu X P, Yi D Q, Zhang L H, Qin J L, Hu J R 2009 *J. Cent. South Univ. (Sci. Technol.)* **40** 117 (in Chinese) [肖来荣, 舒学鹏, 易丹青, 张路怀, 覃静丽, 胡加瑞 2009 中南大学学报 (自然科学版) **40** 117]

[2] Thangavel S, Dash K, Dhavile S M, Sahayam A C 2015 *Talanta* **131** 505

[3] Zhu D, Wang X, Ni X W, Cheng J P, Lu J 2011 *Plasma Sci. Technol.* **13** 486

[4] Zhao T Z, Fan Z W, Lian F Q, Liu Y, Lin W R, Mo Z Q, Nie S Z, Wang P, Xiao H, Li X, Zhong Q X, Zhang H G 2017 *Spectrochim. Acta, Part B* **137** 64

[5] Gojani A B 2012 *ISRN Spectrosc.* **2012** 868561

[6] Cui Z F, Zhang X, 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, 姚关心, 汪小丽, 许新胜, 郑贤锋, 凤尔银, 季学韩 2006 物理学报 **55** 4506]

[7] Chen T B, Yao M Y, Liu M H, Lin Y Z, Li W B, Zheng M L, Zhou H M 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 104213 (in Chinese) [陈添兵, 姚明印, 刘木华, 林永增, 黎文兵, 郑美兰, 周华茂 2014 物理学报 **63** 104213]

[8] Du C, Gao X, Shao Y, Song X W, Zhao Z M, Hao Z Q, Lin J Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 045202 (in Chinese) [杜闯, 高勋, 邵妍, 宋晓伟, 赵振明, 郝作强, 林景全 2013 物理学报 **62** 045202]

[9] Li C M, Hao Z Q, Zou Z M, Zhou R, Li J M, Guo L B, Li X Y, Lu Y F, Zeng X Y 2016 *Opt. Express* **24** 7850

[10] Laville S, Goueguel C, Loudyi H, Vidal F, Chaker M, Mohamad S 2009 *Spectrochim. Acta, Part B* **64** 347

[11] Wang Y R, Kang J, Chen Y Q, Li R H 2019 *J. Appl. Spectrosc.* **86** 353

[12] Kang J, Chen Y Q, Li R H 2019 *Spectrochim. Acta, Part B* **161** 105711

[13] Jiang Y H, Li R H, Chen Y Q 2019 *J. Anal. At. Spectrom.* **34** 1838

[14] He X Y, Li R H, Wang F J 2019 *Plasma Sci. Technol.* **21** 034005

[15] Ciucci A, Corsi M, Palleschi V, Rastelli S, Tognoni E 1999 *Appl. Spectrosc.* **53** 960

[16] Zmerli B, Ben Nessib N, Dimitrijevi M S, Sahal-Bréchot S 2010 *Phys. Scr.* **82** 055301

[17] Gao J K, Kang J, Li R H, Chen Y Q 2020 *Appl. Opt.* **59** 4091

[18] Cristoforetti G, Giacomo A D, Dell' Aglio M, Legnaioli S, Tognoni E, Palleschi V, Omenetto N 2010 *Spectrochim. Acta, Part B* **65** 86

[19] Regemorter H V 1962 *Astrophys. J.* **136** 906

[20] Aragon C, Aguilera J A, Penalba F 1999 *Appl. Spectrosc.* **53** 1259

[21] Chen Z J, Li H K, Zhao F, Li R H 2008 *J. Anal. At. Spectrom.* **23** 871

Quantitative analysis of trace elements in bismuth brass with high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectrum*

Huang Mei-Ting Jiang Yin-Hua Chen Yu-Qi Li Run-Hua †

(*School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou* 510641, *China*)

(Received 30 November 2020; revised manuscript received 23 December 2020)

Abstract

Bismuth brass has very good mechanical properties and is friendly to environment. Therefore, it can be widely used in different fields. In order to realize the convenient, rapid and sensitive elemental analysis of trace elements in bismuth brass, fiber laser based high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy (HRR LA-SIBS) is developed. In the experiments, a compact fiber laser operated at 5 kHz pulse repetition rate is used to ablate the sample and produce plasma, and the spark discharge is used to further break down the ablated sample and enhance the plasma emission for sensitive elemental analysis. A compact fiber-optic spectrometer coupled with non-intensified charge-coupled device (CCD) is used to record the spectra. Bismuth, lead and tin in several bismuth brass standard samples are quantitatively analyzed. The plasma temperature is determined to be about 7962 ± 300 K by using the Boltzmann plots of copper, zinc and tin elements; the electron density is determined to be about 1.049×10^{-17} cm^{-3} based on the Stark broadening of Cu (I) 510.47 nm analytical line. The plasma is determined to be in local thermodynamic equilibrium (LTE) state according to McWhirter criterion as well as appended criteria for transient plasma. Under the present experimental condition, the calibration curves of bismuth, lead and tin in bismuth brass are built with fitting goodness of higher than 95%. The detection limits of bismuth, lead and tin are determined to be 25.5 ppm, 64.2 ppm and 316.5 ppm, respectively. The weak transition probability of tin atoms leads to worse detection limit of tin than the scenarios of bismuth and lead. The ways to further improve the analytical sensitivity and minimize system dimensions are discussed in this article. It is demonstrated that high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectrometer based on compact fiber laser as well as compact fiber-optic spectrometer can be used to realize the convenient, rapid and sensitive elemental analysis of trace elements in bismuth brass. This study is also helpful in analyzing the trace harmful elements, including bismuth, lead and tin in high temperature alloys with HRR LA-SIBS. In comparison with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), the HRR LA-SIBS technique has several intrinsic advantages, such as fast spectral data collection speed, cost-effective system and low continuum background and so on. This technique is very useful in implementing the elemental analysis of different alloy samples and can be potentially used in metallurgical industry in the future.

Keywords: laser-ablation, spark-induced breakdown spectroscopy, bismuth brass, elemental analysis, compact

PACS: 42.62.Fi, 74.25.nd, 52.38.Mf, 61.66.Dk **DOI:** 10.7498/aps.70.20202018

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61875055).

† Corresponding author. E-mail: rhli@scut.edu.cn