

铅黄铜合金中痕量元素定量分析的 激光诱导击穿谱研究*

崔执凤[†] 张先 姚关心 汪小丽 许新胜 郑贤锋 凤尔银 季学韩

(安徽师范大学原子与分子物理研究所, 芜湖 241000)

(2005 年 9 月 20 日收到, 2005 年 12 月 11 日收到修改稿)

实验上研究了最佳实验条件下铅黄铜合金中 Ni, Fe 两种杂质元素的 LIBS 分析谱线, 在氦气、氩气、空气和真空等 4 种环境中, 测定了 Ni, Fe 两种杂质元素分析中的 LIBS 定标曲线, 定标曲线的拟合标准偏差在 0.02—0.08 范围内.

关键词: 激光诱导击穿谱, 定标曲线, 定量分析, 铅黄铜合金

PACC: 3200, 4264, 5250

1. 引 言

利用聚焦的强激光束入射固体靶表面产生激光等离子体, 由等离子体中原子和离子的发射光谱进行杂质元素分析, 这一过程叫做激光诱导击穿谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS). LIBS 已成为大气^[1-6]和固体基质^[7-12]中快速多元素分析中所采用的有效方法之一, 它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. 近年已有报道将 LIBS 应用于液相基质中重金属元素或微量成分的分析^[13-15], 但由于信号探测灵敏度和稳定性要比固体基质差, 需要更高的激光能量, 所能达到的检测限也比固体基质低, 因此在优化实验方案, 提高检测限等方面需要更深入的研究. 该项技术可广泛用于化学、医学和生物学等诸多领域^[16, 17], 如工业废物检测、放射性、腐烂性物质和有毒元素的监测等^[18].

我们研究了 LIBS 的动力学特性^[19], 实验结果表明, 在铅黄铜合金样品中进行 LIBS 定量分析的最佳实验条件和参数为: 实验时采用步进电机来带动靶, 使激光入射到不同的靶点上. 激光的最佳能量选择在 120mJ, 最佳延时为 4 μ s, 激光束的焦点位于样

品表面内 2mm. 在上述实验条件和参数下, 本文给出了铅黄铜合金中 Ni, Fe 两种杂质元素的 LIBS 分析谱线, 在氦气、氩气、空气和真空等 4 种环境中, 测定了 Ni, Fe 两种杂质元素分析中的 LIBS 定标曲线, 定标曲线的拟合标准偏差在 0.02—0.08 范围内.

2. 实 验

实验装置如图 1 所示, 烧蚀光源为准分子激光 (LPX105i, 308nm, 10Hz), 单脉冲能量固定为 120mJ, 激光经焦距为 70mm 的透镜聚焦后垂直入射到样品表面上, 样品放置在可三维移动的固定装置上, 然后置于可充载气的不锈钢反应池内, 反应池背景真空度约为 133×10^{-2} Pa, 工作压力为 133×200 Pa. 在与激光束垂直且与样品表面平行的方向上, 激光等离子体的发射光谱信号经 80mm 透镜会聚后由双光栅单色仪分光, 单色仪的分辨率为 0.01nm, 分光后的信号由光电倍增管 (R376) 接收, 然后经 Boxcar (SR250) 平均, 由记录仪记录. 实验时步进电机的转动速率为 6r/min, Boxcar 取样门的延时为 4 μ s, 门宽为 2 μ s. 实验样品为铅黄铜合金 (牌号: Hpb59-1), 全套样品共分 5 种, 编号分别为 Hpb59-1-1, Hpb59-1-2, Hpb59-1-3, Hpb59-1-4, Hpb59-1-5, 每个样品的成分及其含量见表 1.

*安徽省原子与分子物理重点学科基金、安徽省教育厅重点项目(批准号: 2001KJ116ZD)、教育部科学技术重点研究项目(批准号: 204065)资助的课题.

[†] E-mail: zfcui@mail.ahnu.edu.cn

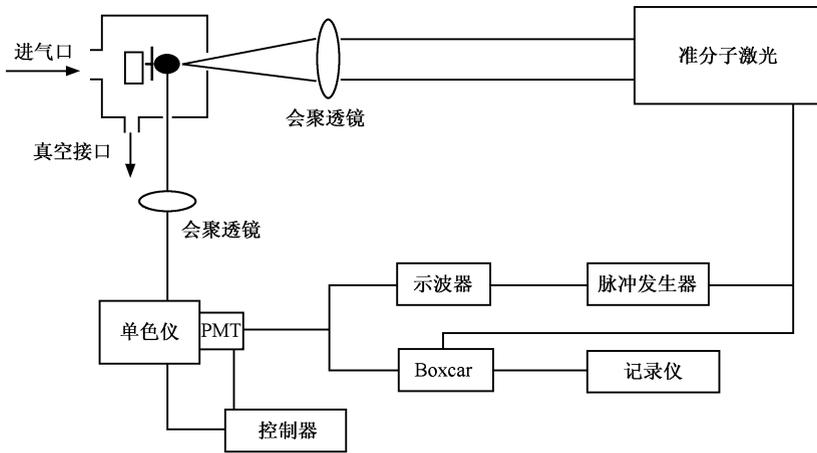
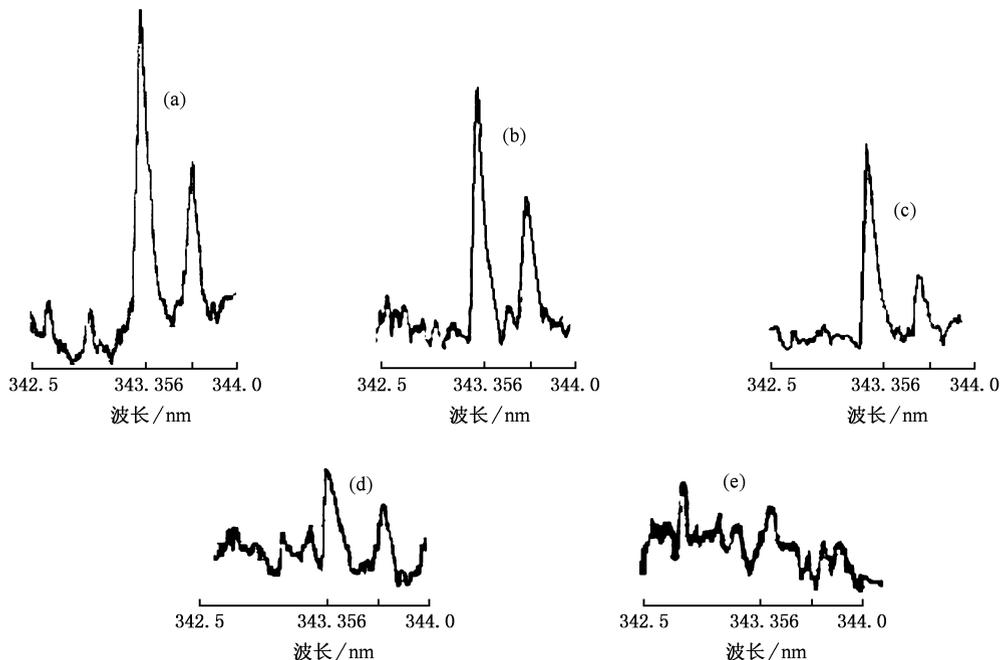


图 1 LIBS 实验装置简图

表 1 铅黄铜合金光谱标准样品化学成分及其百分比含量/%

| 样品编号 | Cu | Pb | Fe | Bi | Sb | Ni | Sn | Si | P |
|-----------|-------|------|------|--------|-------|------|-------|------|-------|
| Hpb59-1-1 | 58.65 | 1.01 | 0.10 | 0.0010 | 0.006 | 1.08 | 0.040 | 0.32 | 0.016 |
| Hpb59-1-2 | 58.37 | 1.02 | 0.15 | 0.0017 | 0.010 | 0.59 | 0.066 | 0.18 | 0.016 |
| Hpb59-1-3 | 58.47 | 1.01 | 0.23 | 0.0029 | 0.016 | 0.33 | 0.120 | 0.10 | 0.016 |
| Hpb59-1-4 | 58.42 | 1.01 | 0.38 | 0.0048 | 0.026 | 0.18 | 0.220 | 0.06 | 0.016 |
| Hpb59-1-5 | 58.46 | 1.00 | 0.60 | 0.0081 | 0.041 | 0.10 | 0.390 | 0.03 | 0.015 |

图 2 He 环境下不同样品中 342.5—344.0nm 区域内 $N(\text{I})$ 343.356nm 的发射光谱 (a) Hpb59-1-1 ; (b) Hpb59-1-2 ; (c) Hpb59-1-3 ; (d) Hpb59-1-4 ; (e) Hpb59-1-5

3. 结果与讨论

3.1. 分析谱线的确定

在以氦气为缓冲气体条件下,实验测定了这 5

个样品的一组原子发射谱线,如图 2—5 所示,而其他环境中测量得到的原子谱线与氦气中基本一致,只是谱线的强度不同.结果表明对样品中主要元素和痕量元素,同一条原子谱线在氦气中的谱线强度最大,在空气和氮气中谱线强度次之,而真空中最

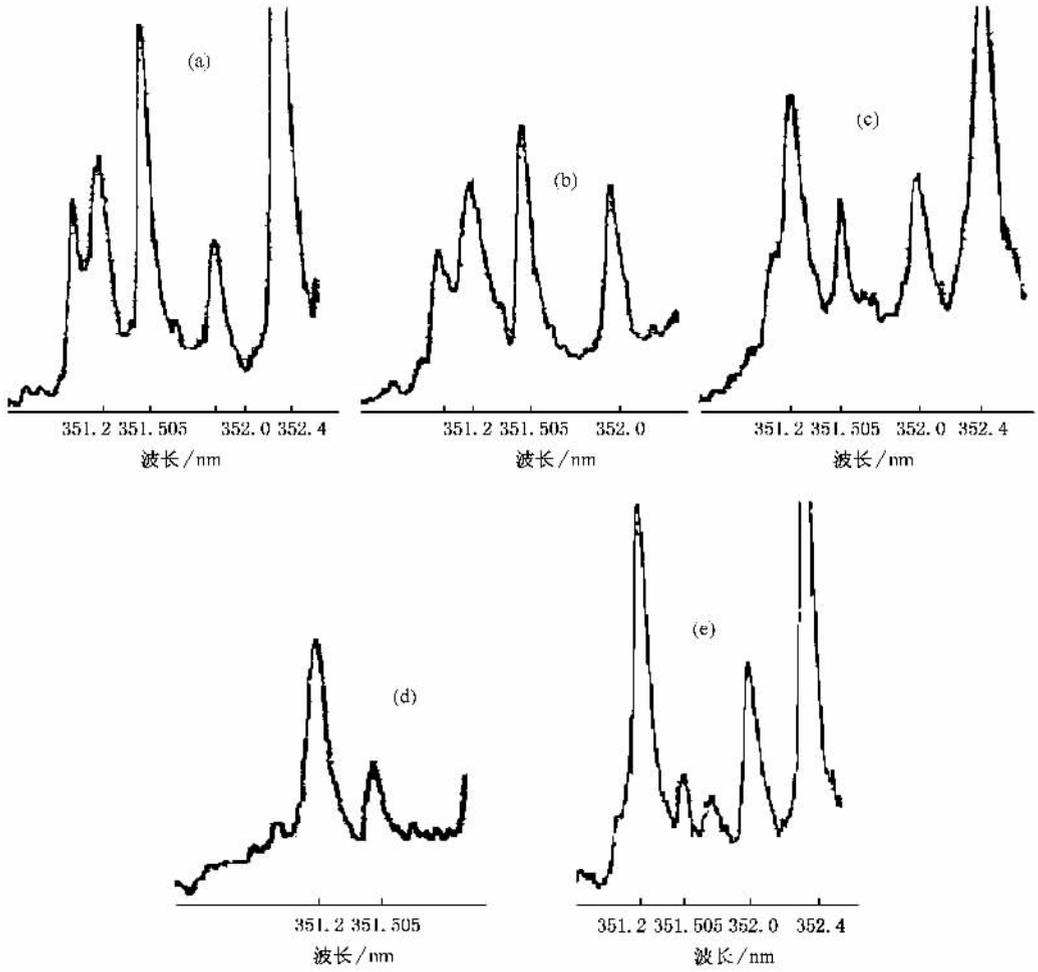


图3 He环境下不同样品中350.5—352.6nm区域内Ni(I) 351.505nm的发射光谱 (a) Hpb59-1-1; (b) Hpb59-1-2; (c) Hpb59-1-3 (d) Hpb59-1-4 (e) Hpb59-1-5

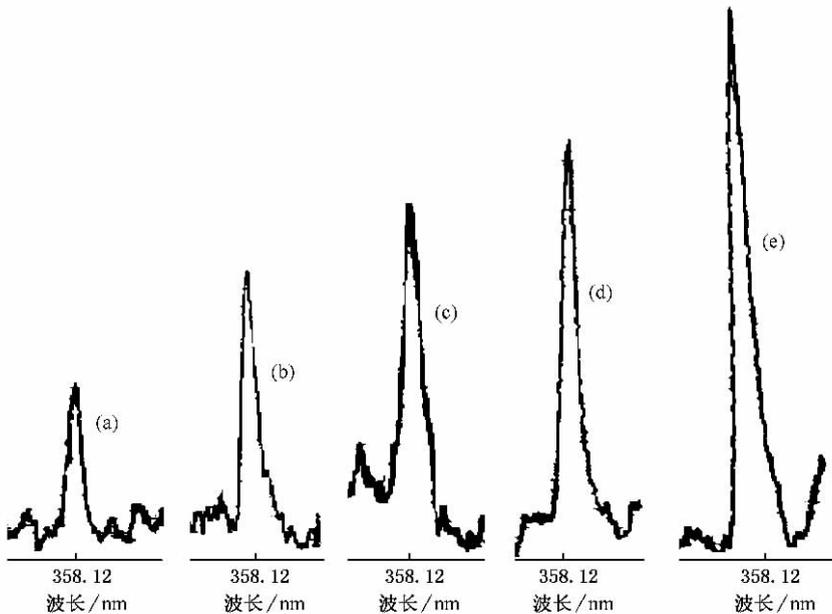


图4 He环境下不同样品中357.0—358.5nm区域内Fe(I) 358.12nm的发射光谱 (a) Hpb59-1-1; (b) Hpb59-1-2 (c) Hpb59-1-3 (d) Hpb59-1-4 (e) Hpb59-1-5

弱.实验中发现 $N(\text{I})$:341.477nm 谱线附近有干扰线存在,不能用作分析线.镍原子谱线 $Ni(\text{I})$:343.356nm 和 $Ni(\text{I})$:351.505nm 如图 2,3 所示,周围没有干扰线,谱线强度随含量的减小而明显减小,因此可以用作定量分析时的分析线.图 4 所示是 5 种样品中的 $Fe(\text{I})$:358.12nm 谱线,由图可知,该谱线附近不存在干扰线,且具有很高的信背比,可以选择为分析线.对样品的主要元素成分铜实验测定了 $Cu(\text{I})$:348.376nm,336.535nm 两条谱线,其中 $Cu(\text{I})$:348.376nm 谱线如图 5 所示,在实验波长范围内,有痕量元素镍的两条原子谱线 $Ni(\text{I})$:349.296nm 和 $N(\text{I})$:336.956nm 存在,从图中可以

看出不同样品中铜原子谱线的强度基本保持不变,而痕量元素镍的原子谱线强度却随样品不同而显著变化,所以这两条谱线被选择为对样品成分定量测量的内标线.实验还测定了 5 种样品中铅元素的原子谱线,它们为 $Pb(\text{I})$:363.957nm 和 $Pb(\text{I})$:405.763nm,其谱线强度在实验精度范围内也基本不变,因此也可以作为内标线.

3.2. 定标曲线的测定

LIBS 作为微取样分析技术,影响稳定性的主要因素有以下几点,激光单脉冲能量的稳定性,激光聚焦后在样品表面上形成的入射斑点大小、样品表面

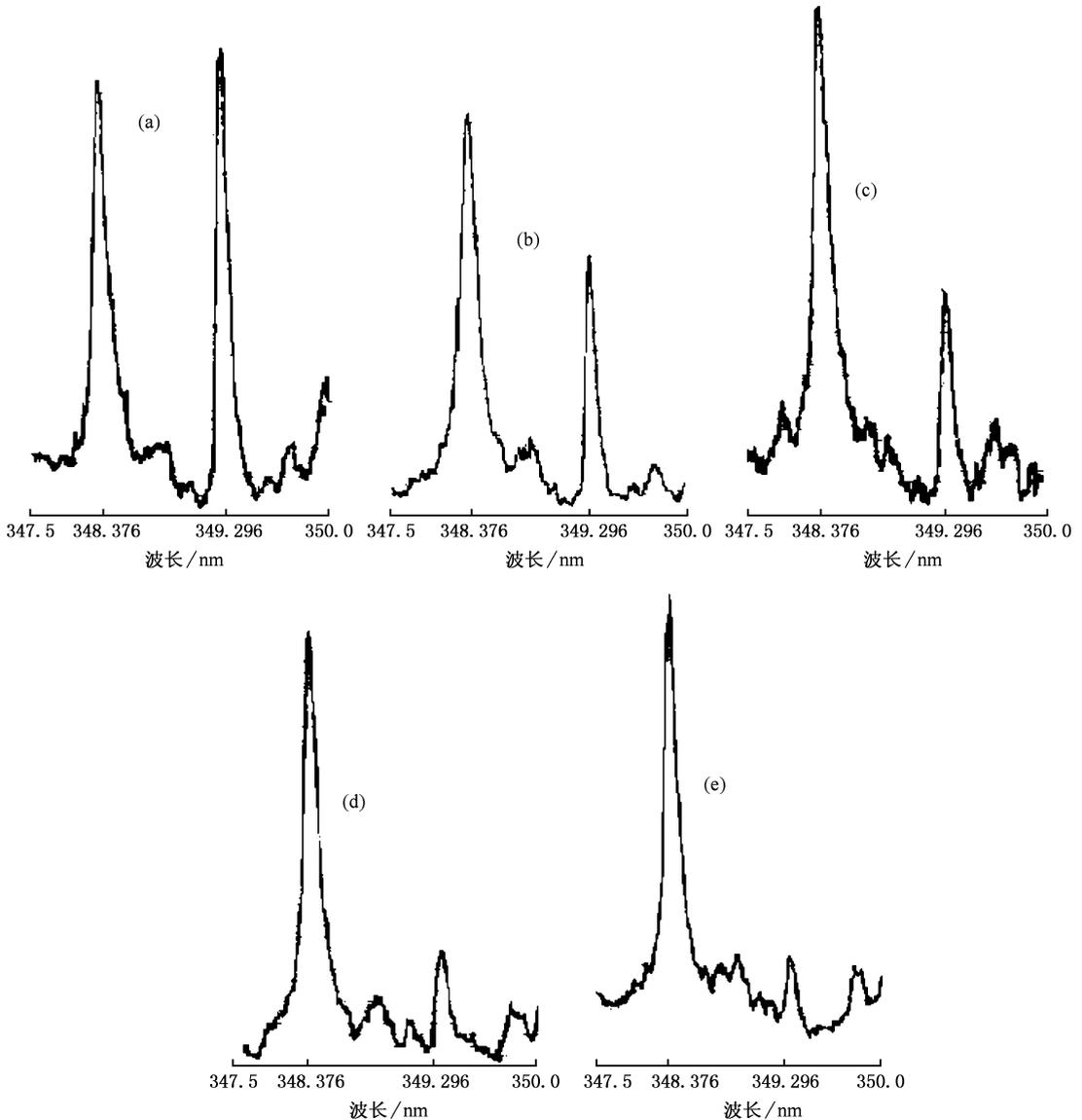


图 5 He 环境下不同样品中 347.5—350.0nm 区域内 $Cu(\text{I})$:348.376nm 和 $Ni(\text{I})$:349.296nm 的发射光谱 (a) Hpb59-1-1; (b) Hpb59-1-2 (c) Hpb59-1-3 (d) Hpb59-1-4 (e) Hpb59-1-5

的环境、几何特性.部分消除信号不稳定的常用方法是通过计算分析谱线强度与内标线强度比来确定,多数的分析结果均是采用这种内部定标的方法^[20-21].所以我们在定量测量样品中痕量成分的定标曲线时,一个重要的前提条件是被测量样品基质中含有含量基本不变的基质或杂质成分作为内标元素.通过测量痕量成份与内标元素特征谱线的相对强度比,以相对强度为纵坐标、分析元素与内标元素的含量比为横坐标,即可建立相对强度比和含量比的关系,并根据 LIBS 的基本原理拟合成一条直线,该直线即为痕量分析的定标曲线.采用内标法可以部分消除测量过程中 LIBS 信号的不稳定性对分析精度的影响.本实验使用的铅黄铜样品中各种元素的含量见表 1,由表可见在 5 个样品中 Cu 元素的含量基本相等,另外各样品中铅元素的含量近似相等,因此铜和铅的原子谱线均可以作为定量分析时的内标线.不同环境下样品中 Ni 元素的不同分析线和 Fe 元素的 Fe(I):358.12nm 分析线,分别采用 Pb(I):405.763nm 和铜 Cu(I):336.535nm, Cu(I):348.376nm 等谱线做内标线时,所得到的定标曲线分别如图 6 至图 9 所示,定标曲线中的每条原子谱

线强度值是同一条件下重复测量五次的平均值.

由以上定标曲线可以发现:1)不同环境气体对定标曲线有不同程度的影响,在环境气体 Ar 中得到的定标曲线最好,而在空气、真空和 He 中得到的定标曲线误差较大.Niemax 等人^[22]认为,激光入射形成等离子体的同时,也形成了缓冲气体 Ar 的等离子体,Ar 等离子体使痕量元素趋向完全原子化,以至痕量元素发射线的强度波动最小,上述解释也被我们的实验结果所证实.2)对同一种元素运用不同分析线得到的定标曲线,其拟合的标准偏差不同.3)将图 6,7 与图 8,9 相比较可知,同一扫描区间的分析线对与由不同扫描区间的分析线和内标线所组成的分析线对相比,由前者所得到的定标曲线误差小,因此 Ni(I):336.956nm 和 Ni(I):349.29nm 是铅黄铜合金中 Ni 元素定量分析时最合适的分析谱线.4)由同一痕量元素的不同分析线对测定的定标曲线之间有微小的差别,这种现象可能与样品中杂质成分空间分布的不均匀有关.

在我们选择的最佳实验条件下,定标曲线的拟合标准偏差在 0.02—0.08 范围内变化,我们认为产生的偏差主要是由激光烧蚀过程不完全重复性、激

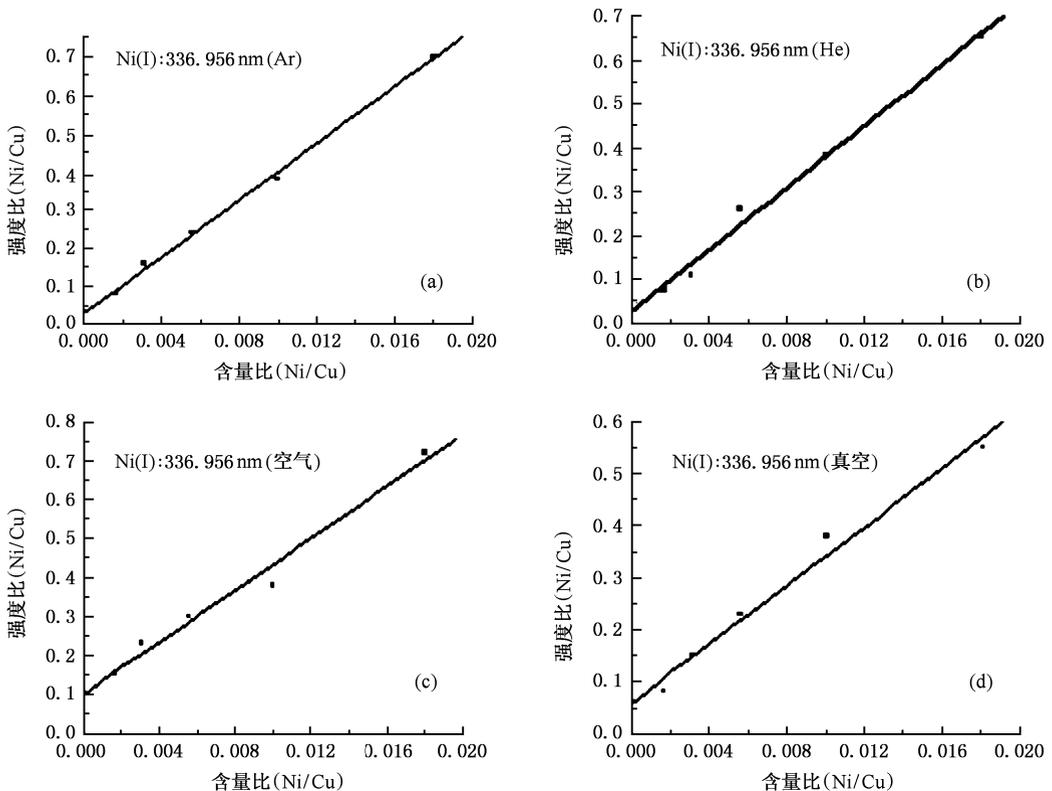


图 6 不同环境中用 Ni(I):336.956nm 和 Cu(I):336.535nm 分析线对得到的 Ni 的定标曲线 He(133 × 200Pa); Ar(133 × 200Pa); 真空和空气(133 × 760Pa)

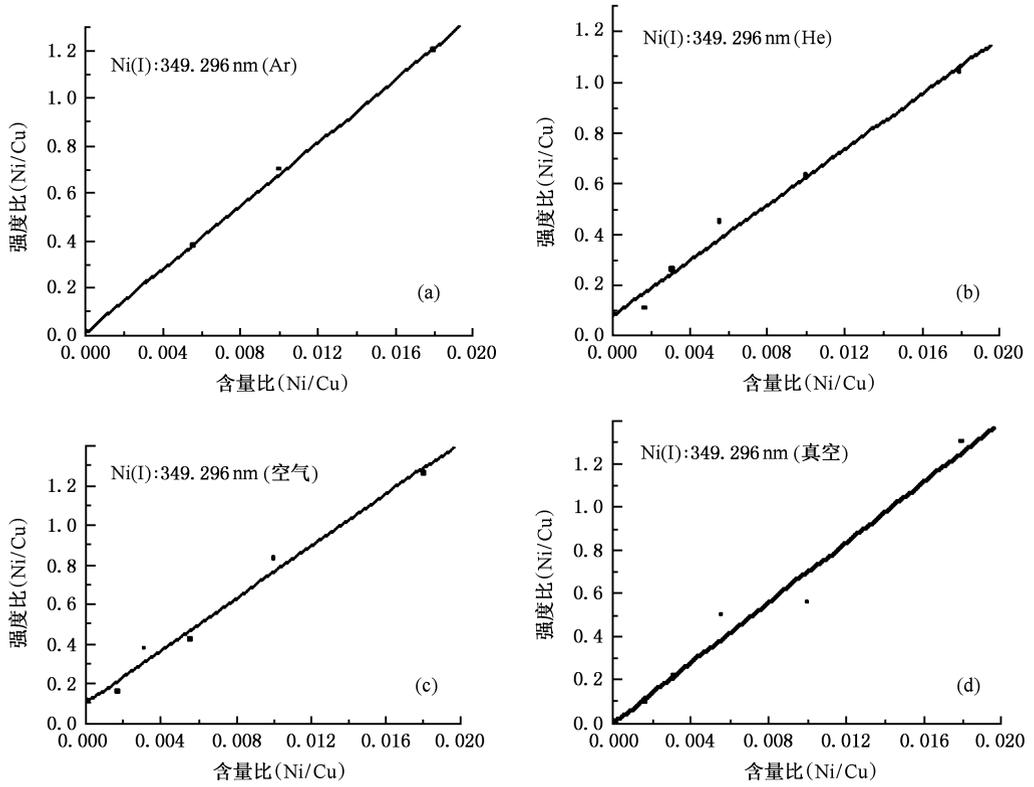


图7 不同环境中用 Ni(I) 349.296nm 和 Cu(I) 348.376nm 分析线对得到的 Ni 的定标曲线 He(133 × 200Pa) ; Ar(133 × 200Pa) ; 真空和空气(133 × 760Pa)

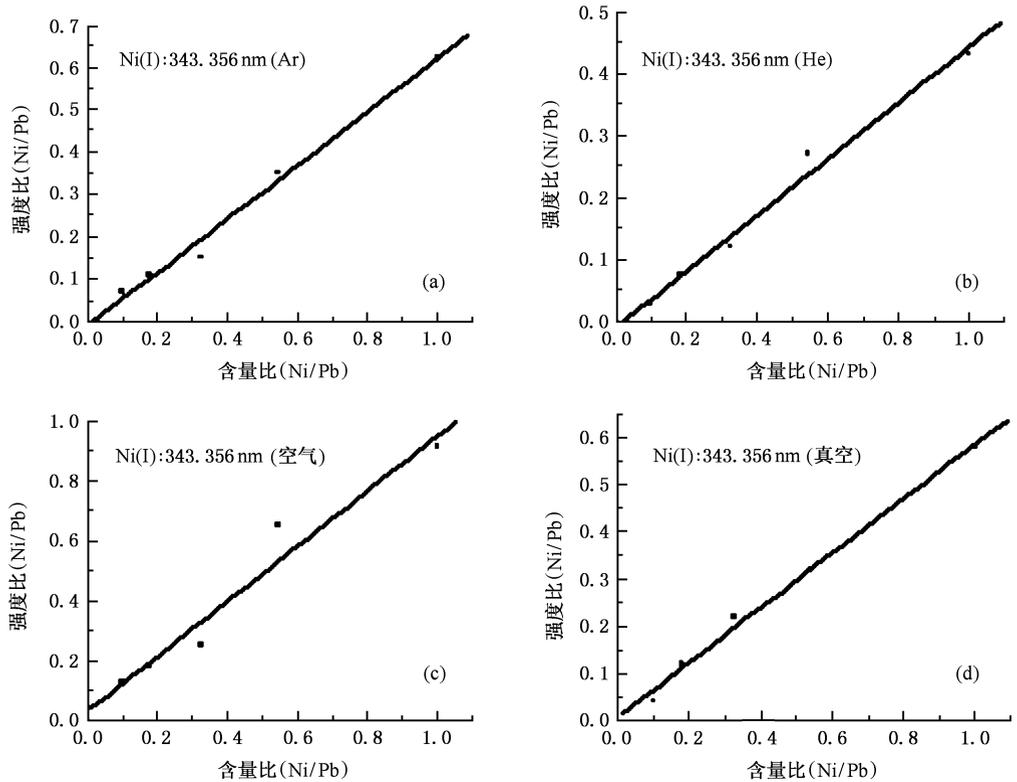


图8 不同环境中用 Ni(I) 343.356nm 和 Pb(I) 405.76nm 分析线对得到的 Ni 的定标曲线 He(133 × 200Pa) ; Ar(133 × 200Pa) ; 真空和空气(133 × 760Pa)

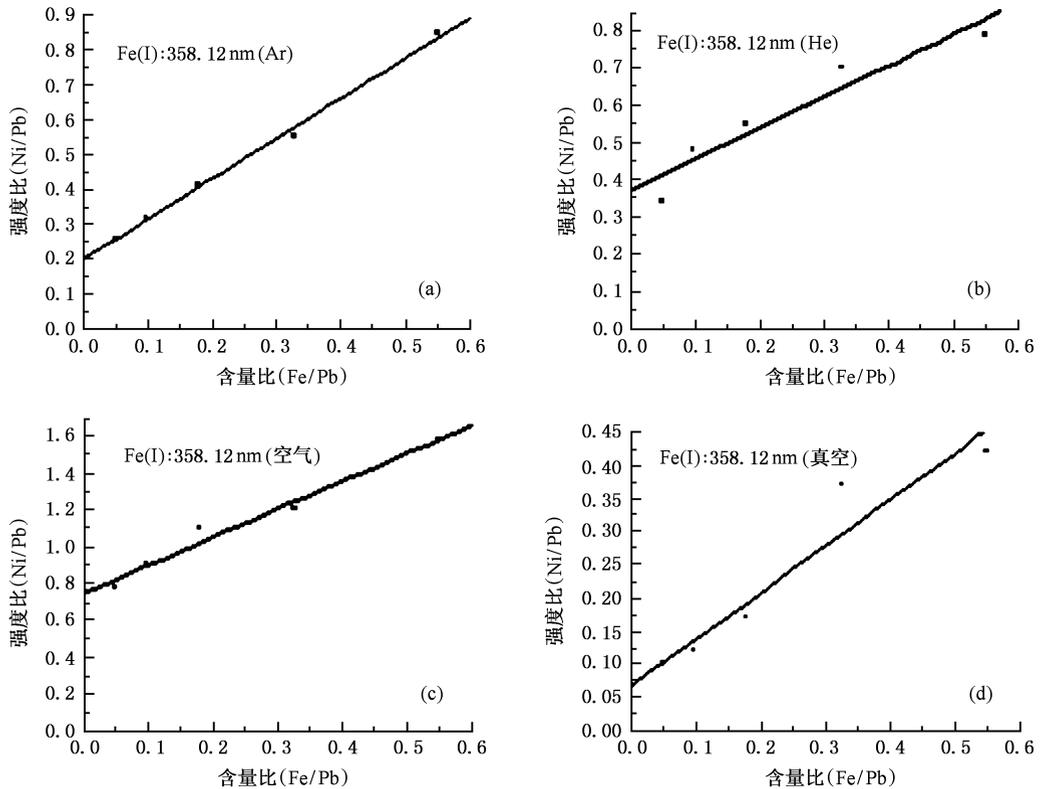


图9 不同环境中用 Fe(I) 358.12nm 和 Pb(I) 405.76nm 分析线对得到的 Ni 的定标曲线 He(133 × 200Pa); Ar(133 × 200Pa); 真空和空气(133 × 760Pa)

光脉冲能量的起伏、样品的不均匀性等因素造成的。由实验测定结果可知,只要选择适当的分析线对、合适的缓冲气体、优化实验条件,由 LIBS 所得到的定标曲线具有较高的精确性和灵敏度。在以上工作的

基础上,我们下一步的工作将根据测定的定标曲线确定样品中杂质元素的含量和这种分析方法的检测限。

- [1] Radziemski L J, Cremers L D A, Hoffoman N M 1983 *Anal. Chem.* **55** 1246
- [2] Cremers D A, Radziemski L J 1983 *Anal. Chem.* **55** 1252
- [3] Belliveau J, Coleman L K, Huwel L, Gruffin H 1985 *Appl. Spectrosc.* **39** 727
- [4] Casini M, Ciucci A 1990 *Optolaser* **3** 26
- [5] Casini M, Harith M A, Alleschi V P, Salvetti A, Singh D P, Vaselli M 1991 *Laser Part. Beams* **9** 663
- [6] Bian B M, Chen J P, Yang L, et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 445 (in Chinese)[卞保民、陈建平、杨玲等 2000 物理学报 **49** 445]
- [7] Ciucci A, Palleschi V, Rastelli S 1997 *Appl. Phys.* **B63** 185
- [8] Zhang S D, Zhang W J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1512 (in Chinese)[张树东、张为俊 2001 物理学报 **50** 1512]
- [9] Jin Z, Zhang J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1022 (in Chinese) [金展、张杰 2001 物理学报 **50** 1022]
- [10] Wisbrun R, Schechter I, Rniessner Hschroeder 1992 Laser-induced Breakdown Spectroscopy for Detection of Heavy Metals in Environmental Samples, *SPIE*. Vol. **1716** SOIE Bellingham Washington. p2-14
- [11] Gu Z Y, Ji P Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1022 (in Chinese)[顾震宇、季沛勇 2002 物理学报 **51** 1022]
- [12] Bian B M, Chen X, Xia M, et al 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 508 (in Chinese)[卞保民、陈笑、夏铭等 2004 物理学报 **53** 508]
- [13] Charfi B, Harith M A 2002 *Spectrochim. Acta B* **57** 1141
- [14] Giacomo A De, Dell'Aglio M, Colao F, Fantoni R 2004 *Spectrochim. Acta B* **59** 1431
- [15] Giacomo A De, Dell'Aglio M, Depascale O 2004 *Appl. Phys. A* **79** 1035
- [16] Adrain R S, Watson 1984 *J. Appl. Phys.* **17** 1925
- [17] Zaspu Y R, Kireev S V, Protsenko E D, Veselov V K 1992 *Appl. spectrosc.* **56** 116

- [18] Barton H N 1969 *Appl. Spectrosc.* **23** 519
- [19] Cui Z F, Zhang X Y, Yao G X, Wang X L, Zheng X F, Feng E Y, Ji X H 2005 *Chin. J. Mol. Atom. Phys.* **23** 814 (in Chinese) [崔执凤、张先、姚关心、汪小丽、郑贤锋、凤尔银、季学韩 2006 原子与分子物理学报 **23** 814]
- [20] Kim D E, Yoo K J, Park H K, Oh K J, Kim D W 1997 *Appl. Spectrosc.* **51** 22
- [21] Aragonc C, Aguilera J, Penalba F 1999 *Appl. Spectrosc.* **53** 1259
- [22] Niemax K, Sdorra W 1990 *Appl. Opt.* **29** 5000

Quantitative analysis of the trace element in Cu-Pb alloy by the LIBS *

Cui Zhi-Feng[†] Zhang Xian-Yi Yao Guan-Xin Wang Xiao-Li Xu Xin-Sheng
Zheng Xian-Feng Feng Er-Yin Ji Xue-Han

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China*)

(Received 20 September 2005 ; revised manuscript received 11 December 2005)

Abstract

Under the optimum experimental condition, the analytical spectral lines of the Fe and Ni trace elements in Pb-Cu alloy are determined in the experiment. The laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS) calibration curves of the Fe and Ni trace elements are also determined in buffer gases He, Ar, Air and in vacuum. The standard fit errors for the calibration curves are in the range from 0.02 to 0.08.

Keywords : LIBS, calibration curve, quantitative analysis, Pb-Cu alloy

PACC : 3200, 4264, 5250

* Project supported by the Research Foundation of Education Bureau of Anhui Province, China(Grant No 2001KJ116ZD) and by the Key Subject Foundation of Atomic and Molecular Physics of Anhui Province, Chian, the Key Project of Ministry of Education of People's Republic of China(Grant No. 204065).

[†] Corresponding author. E-mail: zfcui@mail.ahnu.edu.cn