

多径腔增强激光诱导击穿光谱用于合金中痕量元素的高灵敏检测

白禹^{1,2}, 王树青³, 张雷^{*1,2}, 尹王保^{*1,2}, 肖连团^{1,2}, 贾锁堂^{1,2}

(1. 山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西太原 030006; 2. 山西大学, 极端光学协调创新中心, 山西太原 030006; 3. 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要: 激光诱导击穿光谱(LIBS)在合金表面痕量元素分析领域具有重要的潜在应用价值, 尽管 LIBS 甚至是双脉冲 LIBS(DP-LIBS)已具有很高的检测灵敏度, 但对部分元素的检出限(LOD)仍无法满足某些应用需求。为了进一步降低 DP-LIBS 的 LOD, 提出了一种共心多径腔(CMC)增强 DP-LIBS(CMC-DP-LIBS)技术, 使双脉冲激光中的再加热激光在 CMC 腔室内经多次反射和会聚来持续加热等离子体, 充分利用再加热激光的能量, 最终实现光谱信号和检测灵敏度的提升。对锌样品表面 Mn 元素检测的实验结果显示, CMC-DP-LIBS 较正交再加热 DP-LIBS 的 LOD 降低了 63%, 说明了 CMC-DP-LIBS 确实大幅提升了 LIBS 的检测灵敏度, 提升了 LIBS 在合金表面痕量元素分析中的应用价值, 特别是对样品烧蚀及损伤有特殊需求的应用领域。

关键词: 激光诱导击穿光谱(LIBS); 再加热双脉冲; 共心多径腔增强; 痕量元素; 检出限

中图分类号: O433.5⁺4; O657.38

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)12-0034-05

随着我国冶金产品结构与质量的优化, 钢材的纯净度和质量检验标准水平不断提高。因此, 发展更高分析能力的钢铁等合金的痕量分析技术, 对于行业的发展是重要的支持。激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种等离子体发射光谱分析技术, 具有多元素同时测量、样品预处理简单、分析速度快、对样品损伤小等优点, 非常适用于合金中痕量元素分析, 而且目前该技术已被广泛应用于宇宙探索^[1]、环境保护^[2]、工业过程监测^[3]、农业及食品安全^[4]等领域。

然而, 由于单脉冲 LIBS 的检测灵敏度较低, 其对合金中某些元素的检出限(LOD)已经难以满足需求^[5]。D A Cremers 等^[6]提出的双脉冲 LIBS(DP-LIBS)技术改善了这一被动局面, 通过采用两束时序控制的激光脉冲激发, 大幅提高了光谱信号的强度及信噪比, 使得 LIBS 可以满足更多的合金质量检验需求^[7]。DP-LIBS 分为共线^[8]、正交再加热和正交预烧蚀^[9] 3 种模式, 其中正交再加热模式

可以在不增加样品烧蚀量的情况下进一步提升 LIBS 的灵敏度^[10], 或者可以在不影响分析灵敏度的情况下, 降低烧蚀激光的能量以减少样品损伤^[11]。这在对样品烧蚀程度或损伤有特殊要求的冶金领域有重要的应用前景, 因为它采用了两束相互垂直的激光分别用于烧蚀样品产生等离子体和再加热等离子体。然而, DP-LIBS 对某些元素的 LOD 仍不能满足实际应用要求, 如《GB/T 24487—2009 氧化铝》中规定的 Al₂O₃ 中 Mn 元素含量的标准是 8 μg/g, 仍低于仪器化的 DP-LIBS 设备的 LOD (38 μg/g)^[12]; 国家《商品煤质量管理暂行办法》规定煤化工用煤中 As 含量应低于 80 μg/g, 而 DP-LIBS 的检出限为 160 μg/g^[13]。

为了解决这一瓶颈, 分析认为, 等离子体对再加热激光的吸收率经过一段延时后会大幅降低^[14], 从而导致该束激光的很大一部分能量不能被等离子体所吸收; 如果能够将这部分能量充分用于加热等离

收稿日期: 2020-06-01

基金项目: 国家能源石油炼制技术研发中心开放基金(ZC0607-0003); 国家重点研发计划(2017YFA0304203); 长江学者和创新团队发展计划(IRT_17R70); 国家自然科学基金(11434007, 61975103, 61875108, 61775125); 山西省科技重大专项(201804D131036); 111 计划(D18001); 山西省“1331 工程”重点学科建设计划(1331KSC)

作者简介: 白禹(1994—), 男, 博士生, 主要从事激光诱导击穿光谱及其应用的研究; E-mail: baiyu654300@163.com

* 通讯联系人: 张雷(1981—), 教授, 博士, 主要从事激光诱导击穿光谱及其应用的研究; E-mail: k1226@sxu.edu.cn

尹王保(1965—), 教授, 博士, 主要从事激光诱导击穿光谱及其应用的研究; E-mail: ywb65@sxu.edu.cn

子体,则有望进一步增强 LIBS 光谱信号,从而获得更高的检测灵敏度。为此,本文创新性地发展了一套共心多径腔增强双脉冲激光诱导击穿光谱(CMC-DP-LIBS)技术,通过在传统的正交再加热 DP-LIBS 装置中增添一套使激光多次反射会聚的共心多径腔(CMC),以期再加热激光能量能充分地被等离子体所吸收,从而实现光谱信号的增强。实验中选用测量对象为纯锌表面的痕量 Mn 元素,这主要是考虑了 Zn 和 Mn 的谱线间没有干扰,通过 LOD 来衡量该套技术方案的检测灵敏度,结果显示 CMC-DP-LIBS 获得了更高的检测灵敏度。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验中所搭建的 CMC-DP-LIBS 实验装置已在之前发表的论文中提及^[15],具体如图 1 所示。

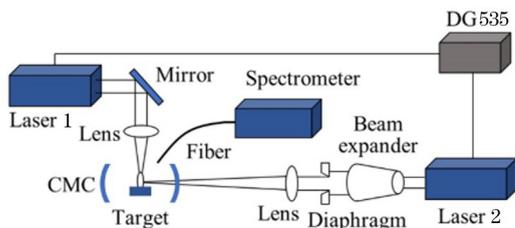


图 1 CMC-DP-LIBS 实验装置

Fig. 1 Scheme of the CMC-DP-LIBS setup

烧蚀激光(Laser 1, Quanta-Ray INDI-40)的波长为 1064 nm、重复频率为 2 Hz、单脉冲能量为 20 mJ,它经镀银膜的高反镜反射后,再由 50.8 mm 焦距的平凸镜竖直会聚至样品表面,样品表面的光斑直径为 0.7 mm,激光能量密度约 5 J/cm^2 ;再加热激光(Laser 2, Quanta-Ray INDI-40)的参数与烧蚀激光相同,水平出射后先后经过 3 倍扩束器、12 mm 孔径光阑、200 mm 焦距凸透镜和 CMC 入孔,会聚至样品表面上方 1 mm 处;以上两束激光间的延时由数字延时器(DG535)控制,等离子体光谱由光纤光谱仪(AvaSpec-UL2048)采集。其中,烧蚀激光的焦点位于样品表面以下 2 mm 处,其目的是产生较大横向尺寸的等离子体;采用光阑是用于使再加热激光光束直径与 CMC 入孔孔径相匹配;光谱仪的波长范围为 196 ~ 468 nm、积分时间为 1.05 ms; CMC 由两片 50 mm 曲率半径、直径 21 mm 的镀银凹面镜以共心方式组成,其中右侧凹面镜上开有直径 3 mm 的圆孔供再加热激光通过。

激光在 CMC 内经多次反射,最终从腔镜边缘

射出腔外,所形成光路平面(图 2)与样品表面平行,而烧蚀激光则通过 CMC 中心抵达样品表面。根据几何光学,CMC 中再加热激光的会聚点轨迹是一个以腔中心点为圆心、直径为 d 的圆。需要注意的是,由于腔内反射光转过的角度有限,图 2 中看起来像在腔内形成两个“会聚点”。这里以 r 代表入射激光进入腔内时的光束半径,若要使入射激光在射出前恰好在腔内完全反射而不溢出,则这两个量近似相等,即 $d \approx r$ 。在本实验装置中,为使激光与 CMC 入孔相匹配, $r = d = 1.5 \text{ mm}$ 。激光在 CMC 内最终的反射次数受限于腔镜的大小,对于本实验中所使用的凹面腔镜来说,共实现了 11 次反射。

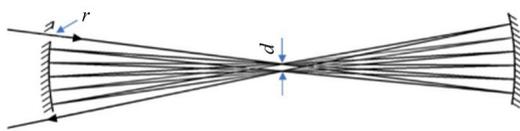


图 2 CMC 内光路

Fig. 2 Optical path in the CMC

1.2 样品

配制 7 种不同 Mn 含量的 MnCl_2 溶液,其 Mn 元素质量分数在 $10 \sim 75 \mu\text{g/g}$ 之间,用滴管分别定量(1.5 mL)滴于 7 个高纯锌块(质量分数为 99.9%)表面,再置于 98°C 干燥箱中干燥 5 min。根据 MnCl_2 溶液的 Mn 元素含量和用量即可得出锌表面的 Mn 元素加入量,再除以液滴覆盖的锌块表面积,求得各锌块样品的表面 Mn 元素含量如表 1。

表 1 锌块样品表面的 Mn 元素含量

Table 1 Surface contents of Mn for the zinc samples

	$\mu\text{g/cm}^2$						
编号 Number	1	2	3	4	5	6	7
Mn 含量 Mn content	13.50	9.53	8.76	5.43	3.41	2.56	1.69

1.3 实验方法

首先,对比不同激光脉冲间延时下纯锌样品的 20 个光谱中 Zn I 334.50 nm 谱线的平均峰值强度大小,确定本实验装置的最佳脉冲间延时;然后,在该脉冲间延时下,分别利用 CMC-DP-LIBS 实验装置和正交再加热 DP-LIBS 实验装置对 7 个样品进行光谱采集;最后,绘制两种装置各自的线性定标曲线并进行 LOD 的对比。由于 Mn 元素仅覆盖于样品表面,因此测量中每 3 个烧蚀激光脉冲作用后就

变换一个新的烧蚀点;每幅光谱图为 3 次激发所获光谱的平均,每个样品共采集 15 幅光谱图;由于本光谱仪分辨率所限,难以区分 Mn I 403.08 nm 和 Mn I 403.31 nm 两条谱线(图 4),因此将该双线同时积分,并使用 Zn I 334.50 nm 谱线作内标;Mn 元素的 LOD 依据式(1)来计算:

$$\text{LOD} = \frac{3N}{S} \quad (1)$$

式中: N 代表空样品测量信号的标准偏差; S 代表定标曲线的斜率。

2 结果与讨论

2.1 最佳脉冲间延时的确定

实验所获不同激光脉冲间延时下 Zn I 334.50 nm 谱线的平均峰值强度及误差棒如图 3 所示。由图 3 可以看出,平均峰值强度随着脉冲间延时的增加先增加后降低,在 1.5 μs 时达到最大值。这表明该套装置在再加热激光延时 1.5 μs 时,达到了激光与等离子体间的最佳耦合效果,因此该激光脉冲间延时被用于后续实验。

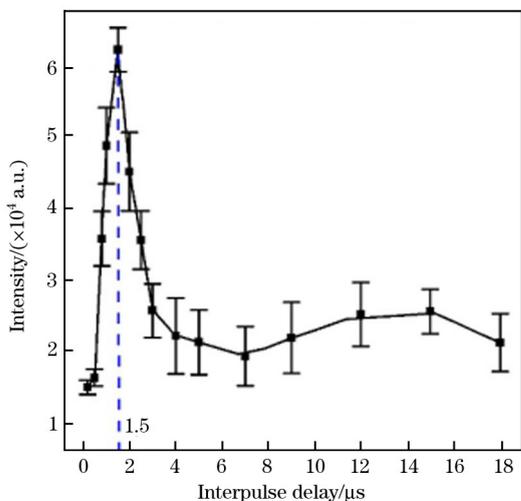


图 3 激光脉冲延时对 CMC-DP-LIBS 信号的影响

Fig. 3 Effects of interpulse delay on the signal of CMC-DP-LIBS

2.2 光谱增强倍率

在 1.5 μs 脉冲间延时下,1 号样品的 CMC-DP-LIBS 光谱与正交再加热 DP-LIBS 光谱间的对比如图 4 所示。从图 4 中可看出,CMC-DP-LIBS 光谱相较正交再加热 DP-LIBS 光谱,信号明显有大幅增强,如 Zn I 334.50 nm、Mn I 403.08 nm 谱线的峰值强度分别增强了 2.2 倍和 1.7 倍。

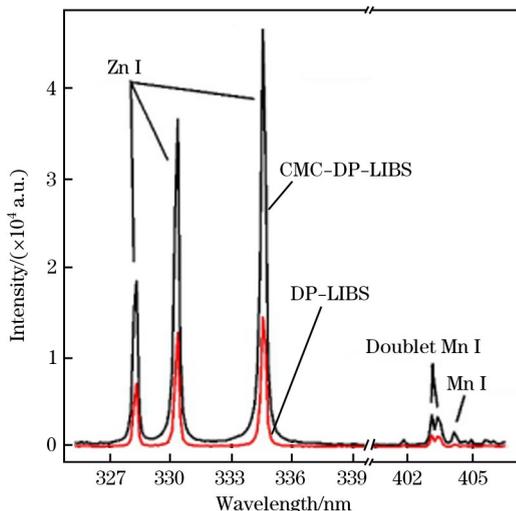


图 4 CMC-DP-LIBS 与正交再加热 DP-LIBS 光谱的对比

Fig. 4 Spectral signal of CMC-DP-LIBS compared with that of orthogonal reheating DP-LIBS

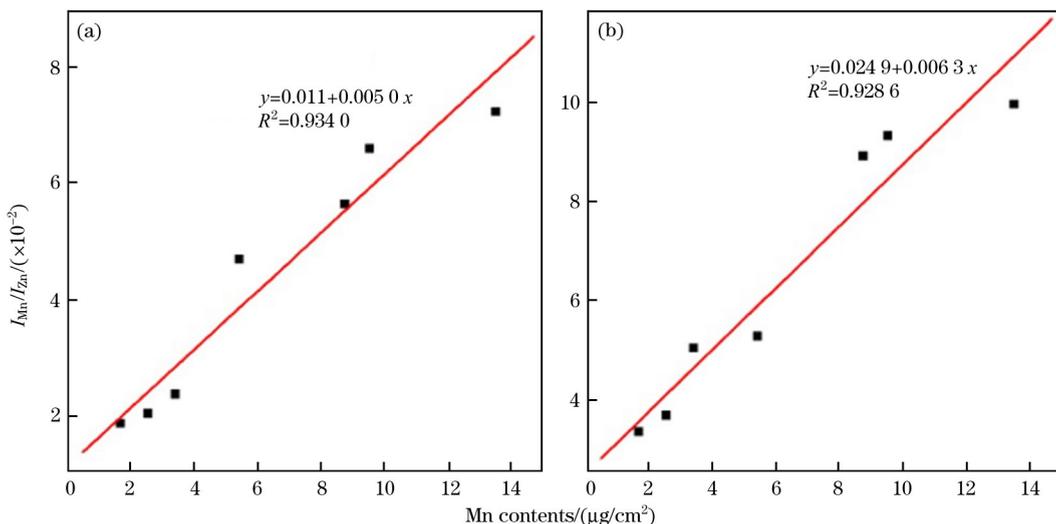
2.3 检出限

实验中利用 CMC-DP-LIBS 与正交再加热 DP-LIBS 所获得的 Mn 元素定标曲线如图 5 所示。由图 5 可见,前者的相关度更高,而后者的定标曲线斜率更大,表明了 CMC-DP-LIBS 对 Zn 元素谱线的平均增强倍率比对 Mn 元素谱线的更大。导致这种现象的可能原因是,由于 CMC 内光路的形式所限,再加热激光作用的区域在等离子体边缘而不是中心,在等离子体中 Mn 元素含量较少的情况下,Mn 元素粒子到达等离子体边缘时的损失比主量的 Zn 元素要大。另一方面,这也说明再加热激光与等离子体在 CMC 中的耦合并没有达到最理想的状态,更大的初始等离子体,或者更小的 d ,应当可以使腔内激光与等离子体间达到更好的耦合效果。

依据定标曲线方程及公式(1),计算出 CMC-DP-LIBS 和正交再加热 DP-LIBS 的 LOD 分别为 0.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 1.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$,后者约为前者的 2.7 倍。因此,在相同的激光能量配置下,CMC-DP-LIBS 确实能达到更低的 LOD,使得 LIBS 的检测灵敏度得到了大幅提升。

3 结语

本文在正交再加热 DP-LIBS 的基础上,发展了一套新型的 CMC-DP-LIBS 技术,它利用 CMC 使再加热激光多次反射再会聚来持续加热等离子体,实现对再加热激光能量的充分利用,从而获得光谱信号和检测灵敏度的提升。基于锌样品表面 Mn 元素



(a) CMC-DP-LIBS; (b) 正交再加热 DP-LIBS.

图5 CMC-DP-LIBS与正交再加热 DP-LIBS 所获的 Mn 元素定标曲线

Fig.5 Calibration curves using CMC-DP-LIBS and orthogonal reheating DP-LIBS

检测的结果显示,CMC-DP-LIBS 较正交再加热 DP-LIBS 的 LOD 降低了 63%,说明了 CMC-DP-LIBS 确实大幅提升了 LIBS 的检测灵敏度。该技术能够进一步拓展 LIBS 在合金表面痕量元素分析中的应用,特别是对样品烧蚀及损伤有特殊需求的应用领域。下一步将进一步尝试优化 CMC 的参数配置,以达到再加热激光与等离子体间的最佳耦合状态,从而测试出该技术的最高检测性能。

参考文献:

[1] 蔡婷妮,李春来,任鑫,等.火星车载激光诱导击穿光谱仪(MarsCoDe)在轨定标样品选取研究[J].光谱学与光谱分析,2019,39(5):301-307.
CAI Ting-ni, LI Chun-lai, REN Xin, et al. Research on the selection of mars onboard laser induced breakdown spectrometer (MarsCoDe) calibration samples[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(5): 301-307.

[2] PAN Gang, DONG Mei-rong, YU Jian-hua, et al. Accuracy improvement of quantitative analysis of unburned carbon content in fly ash using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 131: 8-17.

[3] 潘立剑,陈蔚芳,崔榕芳,等.主成分分析结合极限学习机辅助激光诱导击穿光谱用于铝合金分类识别[J].冶金分析,2020,40(1):1-6.
PAN Li-jian, CHEN Wei-fang, CUI Rong-fang, et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy assisted by principal component analysis and extreme learning machine in the classification recognition of aluminum al-

loy[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(1): 1-6.

[4] Senesi G S, Cabral J, Menegatti C R, et al. Recent advances and future trends in LIBS applications to agricultural materials and their food derivatives: an overview of developments in the last decade (2010-2019). part II. crop plants and their food derivatives[J]. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2019, 118: 453-469.

[5] Winefordner J D, Gornushkin I B, Correll T, et al. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectroscopy, LIBS, a future super star[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19(9): 1061-1083.

[6] Cremers D A, Radziemski L J, Loree T R. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark[J]. Applied Spectroscopy, 1984, 38: 721-726.

[7] St-Onge L, Sabsabi M, Cielo P. Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in double-pulse mode[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1998, 53(3): 407-415.

[8] 李磊,牛鸿飞,林京君,等.共线 DP-LIBS 低碳合金钢中碳元素定量分析[J].光谱学与光谱分析,2018,38(9):2951-2956.
LI Lei, NIU Hong-fei, LIN Jing-jun, et al. Quantitative analysis of carbon in low-carbon alloy steel by collinear DP-LIBS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(9): 2951-2956.

[9] Safi A, Bahreini M, Tavassoli S H. Comparative study of two methods of orthogonal double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum[J]. Optics and Spectroscopy, 2016, 120(3): 367-378.

[10] Nicolodelli G, Senesi G S, Ranulfi A C, et al. Double-

pulse laser induced breakdown spectroscopy in orthogonal beam geometry to enhance line emission intensity from agricultural samples [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 133: 272-278.

[11] Contreras V, Meneses-Nava M A, Barbosa-García O, et al. Double-pulse and calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy at low-ablative energies [J]. *Optics Letters*, 2012, 37(22): 4591-4593.

[12] LI Shuo, LIU lei, YAN Ai-dong, et al. A compact field-portable double-pulse laser system to enhance laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2017, 88(2): 023109.

[13] Colao F, Lazic V, Fantoni R, et al. A comparison of sin-

gle and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(7): 1167.

[14] AN Bin, WANG Zhen-guo, YANG Lei-chao, et al. Experimental investigation of the shock loss and temporal evolution of hot plume resulting from dual-pulse laser-induced breakdown in quiescent air [J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 122(19): 193301.

[15] BAI Yu, ZHANG Lei, HOU Jia-jia, et al. Concentric multipass cell enhanced double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for sensitive elemental analysis [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 168: 105851.

Sensitive trace element analysis of alloys using multipass cell enhanced laser-induced breakdown spectroscopy

BAI Yu^{1,2}, WANG Shu-qing³, ZHANG Lei^{*1,2}, YIN Wang-bao^{*1,2}
XIAO Lian-tuan^{1,2}, JIA Suo-tang^{1,2}

(1. Institute of Laser Spectroscopy, State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 3. Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec, Beijing 100083, China)

Abstract: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has great potential in surface trace element analysis of alloys. Although LIBS, even double-pulse LIBS (DP-LIBS) has greatly improved the sensitivity, its limit of detection (LOD) is not sufficient for some applications. To further improve the sensitivity of DP-LIBS, concentric multipass cell (CMC) enhanced DP-LIBS (CMC-DP-LIBS) technique was proposed, which using CMC to reflect and refocus the reheating laser pulse, heating the plasma continuously. The energy of reheating laser was fully used in this way, thus improving the spectral signal and sensitivity. The results based on the detection of Mn on the surface of Zn samples showed that CMC-DP-LIBS lowered the LOD of Mn by 63% compared with orthogonal reheating DP-LIBS, which indicated that CMC-DP-LIBS indeed greatly improved the sensitivity of LIBS, and was able to expand more application in surface trace element analysis of alloys, especially for the field where the ablating and damage of the samples were restricted.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); reheating double pulse; concentric multipass cell enhanced; trace element; limit of detection (LOD)