

实验参数对激光诱导铝合金产生等离子体光谱的影响

朱德华¹, 倪晓武^{1*}, 陈建平², 张宏超¹

1. 南京理工大学理学院, 江苏 南京 210094

2. 北京航空工程技术研究中心, 北京 100076

摘要 利用 Nd:YAG 脉冲激光诱导击穿 2519A 铝合金产生等离子体光谱, 采用光谱仪检测和记录了 Al 和 Cu 的原子谱线, 并研究了不同实验参数或条件对该谱线的影响。结果表明, 透镜到样品表面距离、探测角度、激光脉冲能量、观测高度和环境气压大小对实验分析性能, 如谱线强度、信背比和实验可重复性等均有较大的影响, 通过设置适当的实验条件可以获得最佳的实验结果。

关键词 激光诱导击穿光谱; 谱线强度; 透镜到样品表面距离; 环境气压

中图分类号: O433.4 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)02-0319-04

引言

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术是一种利用激光烧蚀样品产生等离子体辐射光谱来检测物质成分的分析技术。该技术具有分析速度快, 样品处理简单, 近似于无损检测等优点, 可以对固体^[1]、液体^[2]、气体^[3]和气泡^[4]等物质进行分析。最近 20 年, LIBS 技术得到了飞速的发展, 并已成为激光技术应用中的热门领域。但是, LIBS 技术依然存在一些不足。为了获得可信度高和检出限低的实验结果, 国内外学者对各种实验影响条件进行了研究。Aguilera 等^[5, 6]研究了聚焦位置和激光能量变化对 LIBS 检测金属材料的影响, 并讨论了谱线强度、电子温度和电子密度在不同环境气压和不同激光聚焦距离下的空间分布情况。Cowpe 等^[7]分别在标准大气压和真空环境下对单晶硅的谱线强度、电子温度和密度进行了比较研究。Li 等^[8]讨论了样品参数、透镜到样品表面距离(lens-to-sample distance, LTSD)、取样模式和环境气体成分等条件下煤样品的分析情况。Tong 等^[9]比较了不同探测角度和不同激光能量对实验结果的影响, 结果发现谱线强度与激光能量成线性关系。

本文利用低分辨率、无门控的光谱探测仪器研究了实验条件对 LIBS 测量的影响, 并在最优化参数条件下获得高信噪比和高可信度的光谱信号。实验中改变的实验参数包括: LTSD、探测角度、激光脉冲能量、等离子体观测高度以及环

境气压。实验结果表明上述实验参数都对测量结果有明显的影

1 实验装置

实验装置如图 1 所示, Nd:YAG 激光器(波长 1 064 nm, 脉宽 10 ns, 最大单脉冲能量 600 mJ)发出的激光经三棱镜反射后依次通过半波片、偏振分光镜和 1:9 分光片后, 经焦距为 350 mm 的平凸透镜聚焦于样品表面。其中半波片和偏振分光镜组成连续可调的衰减器。分光片分出 10% 的

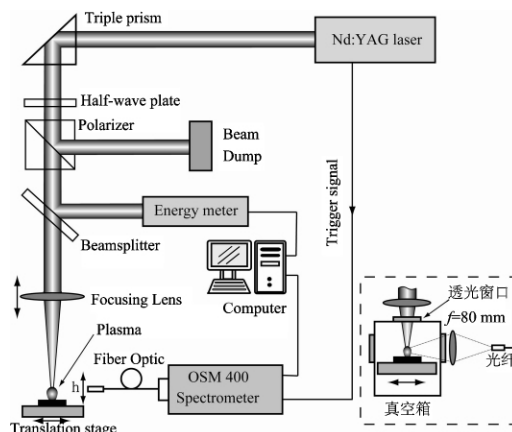


Fig 1 Schematic diagram of the LIBS experimental setup. The inset shows the schematic diagram of the laboratory-made chamber setup

收稿日期: 2010-04-22, 修订日期: 2010-07-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(60878023)资助

作者简介: 朱德华, 1985 年生, 南京理工大学理学院博士研究生

e-mail: zhudehua556@gmail.com

* 通讯联系人 e-mail: jsnjxw@gmail.com

能量进入能量计探头,以监视激光脉冲能量的波动。透镜和样品均安装于三维调节平台上,通过调节三维平台移动透镜前后位置,可以改变 LTSD 的大小。等离子体光谱经光纤探头耦合进入光谱仪器(光栅 600 nm^{-1} ,分辨率 1 nm ,光谱范围 $250\sim 850\text{ nm}$)并被 CCD 记录。实验中采用手控单次触发,并探测整个等离子体存在时间内的光谱信号,重复测量 5 组数据后取平均值并输入计算机进行处理。

实验中采用的样品为 2519A 铝合金。表 1 为 2519A 铝合金的化学成分含量。实验前均对样品表面进行抛光,并用去离子水清洗。实验过程中通过调节三维平台来移动样品,保证每个激光脉冲作用的焦斑区域均为光滑表面,从而避免烧蚀熔坑对光谱信号的影响。

Table 1 Chemical composition of 2519A aluminum alloy(mass fraction, %)

Cu	Mg	Mn	V	Zr	Ti	Fe	Si	Al
5.80	0.20	0.30	0.06	0.20	0.05	0.20	0.10	余量

2 结果和讨论

实验中选择 $\text{Al}(\text{I}) 396.2\text{ nm}$ 和 $\text{Cu}(\text{I}) 327.4\text{ nm}$ 原子谱线作为分析谱线。同时为了减少连续辐射的背景信号,获得较高的信背比(signal-to-background ratio, SBR),我们使用能量较小的激光脉冲来诱导击穿等离子体光谱^[10]。

2.1 透镜到样品表面距离的影响

标准大气压下、单脉冲激光能量 55 mJ 、光纤探头距离等离子体 50 mm 并与激光束成 45° 角度时探测得到的谱线强度与 LTSD 之间的关系曲线如图 2 所示。由图可见,当 LTSD 由小变大时,谱线强度先增大后减小,并且在 LTSD 等于 345 mm 附近达到最大值。LTSD 太小时,激光聚焦焦斑尺寸较大,激光功率密度较小,因而烧蚀的样品原子化和电离率较低,导致谱线强度降低。当 LTSD 增大时,尽管激光功率密度很大,但是激光聚焦焦斑很小,烧蚀的样品质量减少并导致谱线强度的减小。尤其在 LTSD 大于 350 mm 时,激光聚焦在样品表面前方,容易导致空气电离击穿产生

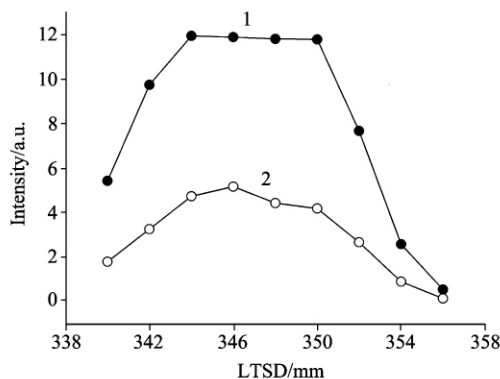


Fig 2 Variation of the emission line intensity versus LTSD

1: $\text{Al}(\text{I}) 396.2\text{ nm}$; 2: $\text{Cu}(\text{I}) 327.4\text{ nm}$

等离子体^[11],从而阻碍后续激光能量,谱线强度大幅衰减。可见,选择适当的 LTSD 可以获得谱线强度大,稳定性高的光谱信号。下面的实验操作中均把 LTSD 设置为 345 mm ,此时激光聚焦直径为 $650\text{ }\mu\text{m}$,在这焦斑尺寸范围下样品表面的不均匀性所带来的误差也得到了抑制^[12]。

2.2 探测角度的影响

我们设定光纤探头探测方向与激光束入射方向之间的夹角为探测角度(probe angle),图 3 为谱线强度随探测角度变化的曲线。由图可见,当探测角度在 $0^\circ\sim 30^\circ$ 之间时,谱线强度较大,而在 90° 时,谱线强度最小。因此,为了获得较高的谱线强度值,应该选择探测角度在 $0^\circ\sim 30^\circ$ 之间。另外还应注意,当探测角度为 90° 时,谱线强度容易受样品表面激光烧蚀熔坑的影响,而在接近于 0° 探测时谱线强度对熔坑不敏感^[13]。为了获得稳定的光谱信号,下面的实验中把探测角度设置为 5° 。

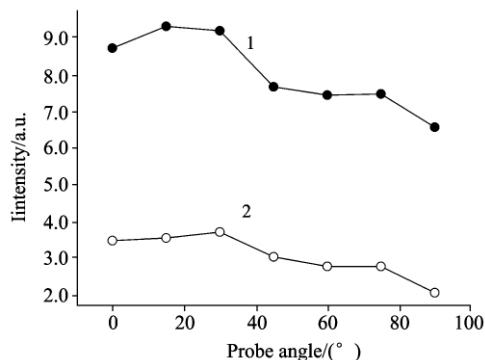


Fig 3 Variation of the emission line intensity versus probe angle

1: $\text{Al} 396.2\text{ nm}$; 2: $\text{Cu} 327.4\text{ nm}$

2.3 激光能量的影响

图 4 为谱线强度随激光能量变化的曲线。我们发现,Al 的原子谱线强度在单脉冲激光能量为 100 mJ 以下时近似线性增长,在 100 mJ 以上时趋于饱和状态。Cu 的原子谱线强度在整个能量范围内呈直线增长。我们认为 Al 元素的原子谱线在激光能量增大的过程中产生了自吸收效应,并导致谱线强度趋于饱和。而 Cu 元素的浓度较低,产生的自吸收效

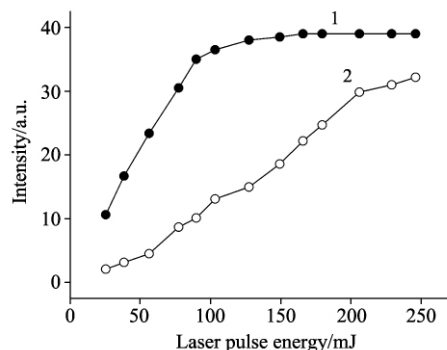


Fig 4 Variation of the emission line intensity versus laser pulse energy

1: $\text{Al} 396.2\text{ nm}$; 2: $\text{Cu} 327.4\text{ nm}$

应极其微弱^[14], 故 Cu 的谱线强度呈线性增长。本次实验中, 我们选择单脉冲能量为 55 mJ 的激光脉冲来激发光谱。

2.4 观测高度的影响

利用石英透镜将等离子体 1:1 成像于光纤探测面, 透镜焦距为 80 mm, 成像光路与激光光束方向垂直。假设在平行于激光光束的方向上光纤探头与样品表面之间的垂直距离为观测高度, 并记作 h , 如图 1 所示。在该方向上移动光纤探头, 检测不同 h 处等离子体的光谱特性。图 5 为等离子体光谱信号随 h 变化的曲线。由图可见, 当 h 较小时, 连续辐射很强, 湮没了原子谱线, 随着 h 的增加, 连续辐射迅速减弱, 特征谱线逐渐变得明显, 并且在 $h=1.5$ mm 处时, Al(I) 396.2 nm 和 Cu(I) 327.4 nm 原子谱线的 SBR 均达到最大。可见, 等离子体辐射在空间分布上变化较大, 通过设定合适的观测高度可以获得高 SBR 的光谱信号。

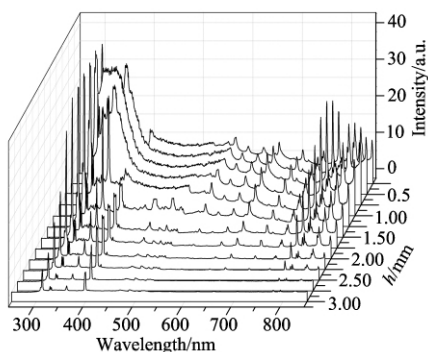


Fig 5 Variation of LIBS spectra versus observation height

2.5 环境气压的影响

将铝合金样品放置在真空中, 真空箱装置见图 1 内插图。在真空箱外用焦距为 80 mm 的石英透镜采集光谱信号。图 6 为谱线强度在环境气压为 4~101 kPa 范围内的变化曲线。由于真空箱透射窗口对紫外波段的光谱强烈吸收, 我们选择 Al(I) 396.2 nm 和 Cu(I) 521.8 nm 作为分析谱线, 同时还检测了三重线 O(I) 777.4 nm 谱线的变化情况。由图可见, Cu 和 Al 的谱线强度随气压先增大后减小, 并在 25 kPa

左右时达到最大。当气压接近真空时, 环境气体对等离子体的约束效应减小, 等离子体中的粒子迅速扩散, 原子与电子间的碰撞几率降低, 雪崩电离减弱, 从而导致辐射谱线强度减小。而在气压接近标准大气压时, 环境气体对激光的屏蔽效应导致激光与样品的耦合效率降低, 激光烧蚀气化的样品质量减少^[15], 最终也会导致谱线强度的降低。可见, 只有在适当的环境气压下才能够获得最佳的实验结果。此外, 我们还发现 O(I) 777.4 nm 谱线强度逐渐增大, 这是真空中氧元素浓度随气压而不断增大导致的结果。

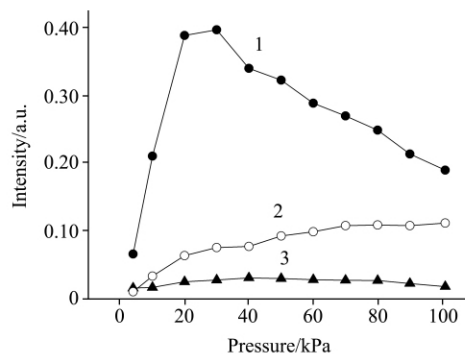


Fig 6 Variation of the emission line intensity versus ambient pressure

1: Al 396.2 nm; 2: Cu 521.8 nm; 3: O 777.4 nm

3 结论

本文利用 LIBS 技术讨论了 2519A 铝合金中 Al 和 Cu 的原子谱线在不同实验条件下的变化情况。结果表明, LTSD、探测角度、激光能量、观测高度以及环境气压等实验参数对光谱信号都有较大的影响。并且只有在最佳的实验条件下才能得到最令人满意的实验结果。

本文的研究结果说明 LIBS 实验在不同的条件下所获得的结果差异很大, 这在定量分析应用方面尤为重要, 只有在严格相似的实验条件下得到的实验数据才具有可比性。本文得到的结论在 LIBS 研究中具有参考价值。

References

- [1] Alvira F C, Orzi D J O, Bilmes G M. Appl. Spectrosc., 2009, 63(2): 192.
- [2] Sarkar A, Alamelu D, Aggarwal S K. Appl. Opt., 2008, 47(31): G58.
- [3] McNaghten E D, Parkes A M, Griffiths B C, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2009, 64(10): 1111.
- [4] Fortes F J, Cabalin L M, Laserna J J. Spectrochim. Acta Part B, 2009, 64(7): 642.
- [5] Aguilera J A, Aragón C, Penalba F. Appl. Surf. Sci., 1998, 127-129: 309.
- [6] Aguilera J A, Aragón C. Appl. Surf. Sci., 2002, 197-198: 273.
- [7] Cowpe J S, Astin J S, Pilkington R D, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2008, 63(10): 1066.
- [8] Li J, Lu J, Lin Z, et al. Optics & Laser Technology, 2009, 41(8): 907.
- [9] Tong T, Li J, Longtin J P. Appl. Opt., 2004, 43(9): 1971.
- [10] Rieger G W, Taschuk M, Tsui Y Y, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2003, 58(3): 497.
- [11] Bassiotis I, Diamantopoulou A, Giannoudakos A, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2001, 56(6): 671.
- [12] Geertsen C, Lacour J L, Mauchien P, et al. Spectrochim. Acta Part B, 1996, 51(11): 1403.
- [13] Chaleard C, Mauchien P, Andre N, et al. J. Anal. At. Spectrom., 1997, 12(2): 183.
- [14] Panne U, Haisch C, Clara M, et al. Spectrochim. Acta Part B, 1998, 53(14): 1957.

[15] Cristoforetti G, Legnaioli S, Palleschi V, et al. Spectrochim. Acta Part B, 2004, 59(12): 1907.

Effects of Experimental Parameters on Elemental Analysis of Aluminum Alloy by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

ZHU De-hua¹, NI Xiao-wu^{1*}, CHEN Jian-ping², ZHANG Hong-chao¹

1. School of Science, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China

2. Beijing Aeronautical Technology Research Center, Beijing 100076, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been used to detect the elements of 2519A aluminum alloy by Nd : YAG laser in the present paper. The atomic spectral lines of Al and Cu were observed using a portable spectrometer. The impacts of lens-to-sample distance, probe angle, laser pulse energy, observation height and ambient pressure on the line intensities were studied. The results show that all these experimental parameters have great influence on the precision of LIBS such as line intensity, signal to background ratio and repeatability. Finally, the best results can be observed by using the optimum experimental conditions.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Line intensity; Lens-to-sample distance; Ambient pressure

(Received Apr. 22, 2010; accepted Jul. 28, 2010)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者, 本刊要求作者重写, 这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文, 要求言简意明、确切地论述文章的主要内容, 突出创新之处。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息, 包括四个要素, 即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素, 例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下, 英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围, 以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据, 如检测限、相对标准偏差等; 结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单, 尽量采用被动式, 通常应有 2000 个印刷字符, 300 个英文单词为宜, 不能太短; 也不要太长。用 A4 复印纸单面隔行打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容, 换言之, 摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论, 不得简单重复题名中已有的信息; 不用非公知公用的符号和术语; 不用引文, 除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号, 除相邻专业的读者也能清楚地理解外, 在首次出现时必须加以说明, 例如用括号写出全称。