

激光诱导等离子体光谱法(LIPS)测定不锈钢中微量元素

李静¹, 翟超¹, 张仕定², 张鉴秋¹, 孟祥儒¹

1. 中国科学技术大学精密机械与精密仪器系光电技术实验室, 安徽 合肥 230027
2. 中国科学技术大学理化实验中心, 安徽 合肥 230026

摘要 激光诱导等离子体光谱技术(LIPS)是一种非接触式实时检测技术, 将其用于对钢铁成分检测, 可满足大型钢铁企业高速化、连续化、自动化生产要求。以波长为1 064 nm的Nd:YAG调Q固体激光器为激发光源, ICCD为探测器, 标准不锈钢1Cr18Ni9Ti系列为样品在建立的LIPS实验装置上对样品中微量元素铝、锰、钴、钼和钛的含量进行了测量。实验中通过对ICCD工作的延迟时间和积分时间的合理设置得到高信噪比的谱线信号, 在光谱数据处理时采用了基于基体效应的内标法。实验结果显示, 测量元素的浓度与定标元素铁的浓度之比与它们的谱线强度之比均呈很好的线性关系, 测试的五种微量元素探测极限不大于 $150 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词 激光诱导等离子体光谱技术(LIPS); 不锈钢1Cr18Ni9Ti样品; 内标法

中图分类号: TG15.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)04-0930-04

引言

激光诱导等离子体光谱分析(laser-induced plasma spectroscopy, 简称LIPS)是基于激光与材料相互作用物理学与光谱学的一项新兴物质成分和浓度分析技术, 它是采用高功率激光器烧蚀材料产生等离子体, 对等离子体辐射的光谱进行成分分析, 可用于对固体、液体和气体成分以及浓度的测量^[1-3]。

钢铁工业是基础产业, 是国民经济发展的命脉。钢铁中不同成分含量影响到材料本身的机械性能、工艺性能和物理化学性能。目前的钢铁成分分析方法有光电直读光谱法、X射线荧光法(XRF)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)和火焰原子吸收光谱法(FAAS)等^[4, 5]。这些方法需要取样, 等待样品冷却, 碾碎、磨细样品, 对样品表面进行处理, 在实验室里操作等条件, 消耗大量时间。LIPS技术和这些物质分析技术相比具有以下优点^[1-5]: (1) 发射一个脉冲就得到一次测量结果, 具有实时性、快速性; (2) 消耗的样品数量在纳克到毫克范围, 基本上不破坏样品; (3) 由于脉冲激光器发出的光经透镜可在远处聚焦产生等离子体, 故可用于远距离、非接触式分析样品; (4) 基本上对样品无需处理或直接由高功率激光本身对样品表面进行烧蚀处理。因

此LIPS可用于远距离、非接触式在线实时检测, 适应现代化大型钢铁企业高速化、连续化、自动化生产的要求。目前发达国家的研究者已应用LIPS技术进行钢铁分析研究^[6-8]。

本文以1Cr18Ni9Ti系列不锈钢(标准样品, 抚顺钢厂研究所研制)为实验样品, 应用激光诱导等离子体光谱探测技术, 对其中微量元素Al, Mn, Co, Mo和Ti的含量进行了测定。

1 实验装置

实验装置布置如图1所示, 实验样品固定在夹具台上, Nd:YAG被动调Q固体激光器(波长1.064 μm , 单脉冲能量75 mJ, 脉宽70 ns)发出的激光经透镜(有效通光口径 $\varnothing=20$ mm, 焦距 $f=50$ mm)聚焦在样品表面形成等离子体, 石英光纤束将等离子体辐射耦合进光栅光谱仪(型号为SpectraPro 2750, ACTON, 焦距750 mm), 由面阵ICCD(型号为PFMAX, Princeton Instrument)探测到的光谱图像被输入计算机进行处理, 脉冲发生器DG535用于提供ICCD相对于等离子体产生开始工作的延时时间和积分时间, 以去除等离子体形成早期由于连续辐射形成的背景噪声, 提高信噪比^[7, 9]。外触发脉冲由激光器提供。微机向ICCD控制器发出控制信号, 控制器将图像数据传输给微机。

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: "973" 研究项目(51328)和中国科学技术大学青年基金项目资助

作者简介: 李静, 女, 1968年生, 中国科学技术大学副教授 e-mail: lijing@ustc.edu.cn

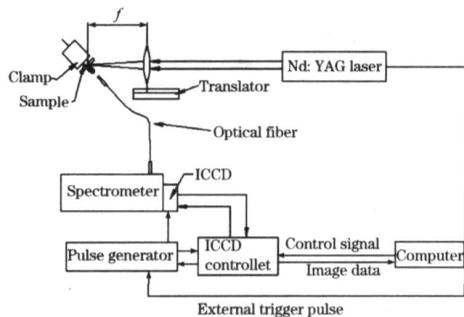


Fig. 1 The schematic diagram of the experiment setup

2 实验

设置 ICCD 的延时时间 $4 \mu\text{s}$, 门时间即积分时间 $60 \mu\text{s}$, ICCD 曝光时间 12 s , 激光器工作于重复频率 10 Hz , 故获得的每个数据为 120 发积分。每个样品取 10 个数据的平均值。标准样品中测试元素的含量如表 1 所示。

采用考虑样品基体效应的内标线法有利于提高测量重复

Table 1 Percentage composition of the stainless steel samples in Al, Mn, Co, Mo, Ti and Fe

	Al/ %	Mn/ %	Co/ %	Mo/ %	Ti/ %	Fe/ %
1	0.044	0.644	0.074	0.62	0.072	71.5767
2	0.074	0.981	0.093	0.35	0.21	72.652
3	0.24	1.57	0.16	0.5	1.03	70.6671
4	0.2	0.356	0.028	0.17	0.71	70.2987

精度, 降低测量要求如激光器输出能量的波动、测量中样品表面相对于透镜焦点位置的变动等测量因素的影响^[10]。这种方法通常以样品中含量最多的元素谱线作为定标线, 建立分析元素谱线与定标线谱线强度比随浓度比的标定曲线, 对于钢来说, 铁元素是主要成分, 此外铁的原子谱线丰富, 故以铁元素的谱线作为定标线。为了得到高信噪比的测量元素和参考元素铁的谱线, 同时又避免谱线之间的重叠和干扰现象, 对于铝和锰选择的测试谱线范围为 $396 \sim 405 \text{ nm}$, 钴的谱线选择范围为 $343.5 \sim 352.5 \text{ nm}$, 钼的谱线选择范围为 $543 \sim 551 \text{ nm}$, 钛的谱线选择范围为 $497.5 \sim 505.5 \text{ nm}$ 。图 2 所示为得到的与测试元素相对应的光谱图。

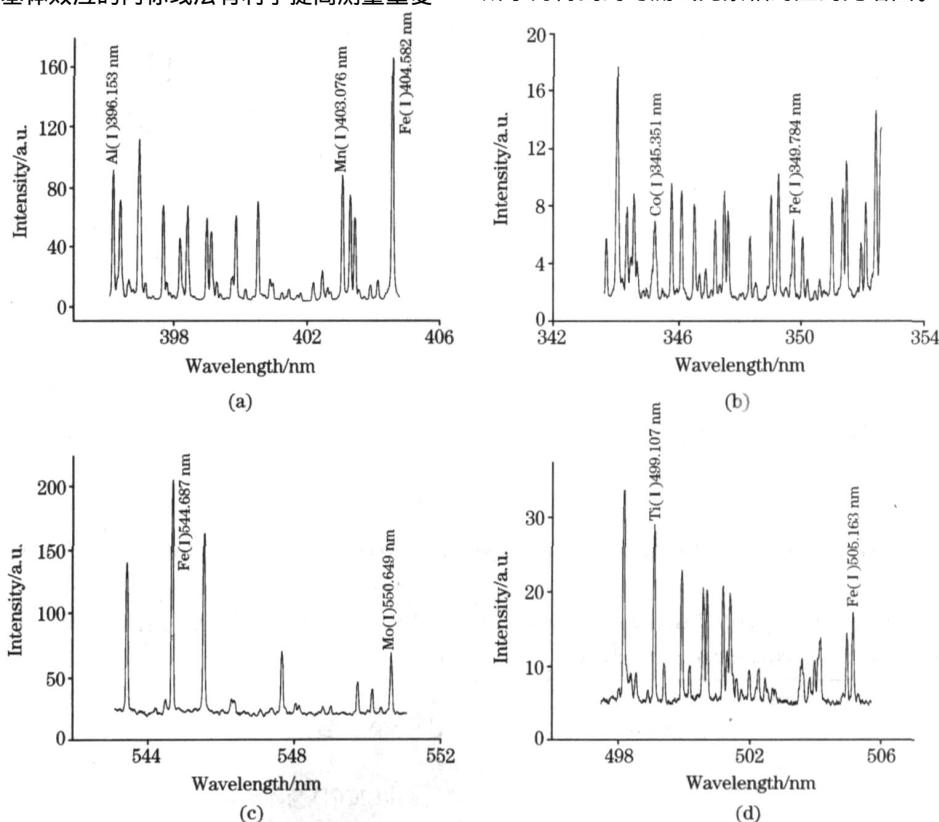


Fig 2 LIPS spectra of 1Cr18Ni9Ti stainless steel sample showing emission lines of (a) : Aluminum, Manganese; (b) : Cobalt; (c) : Molybdenum; (d) : Titanium

图 3 为样品中测试元素的谱线浓度与铁浓度之比与它们的谱线强度比关系, 图中的每个数据点的偏差范围反映了测量的重复精度高低。表 2 列出图 3 中元素标定曲线的斜率、线性相关系数和元素的浓度探测极限。

浓度探测极限 (c_l) 表达式为^[11, 12]

$$c_l = K \cdot RSD_b \frac{c}{SBR}$$

当 $K = 3$ 时置信度为 99.6% , RSD_b 为背景噪声的相对标准偏差, SBR 为元素浓度为 c 时的信噪比。

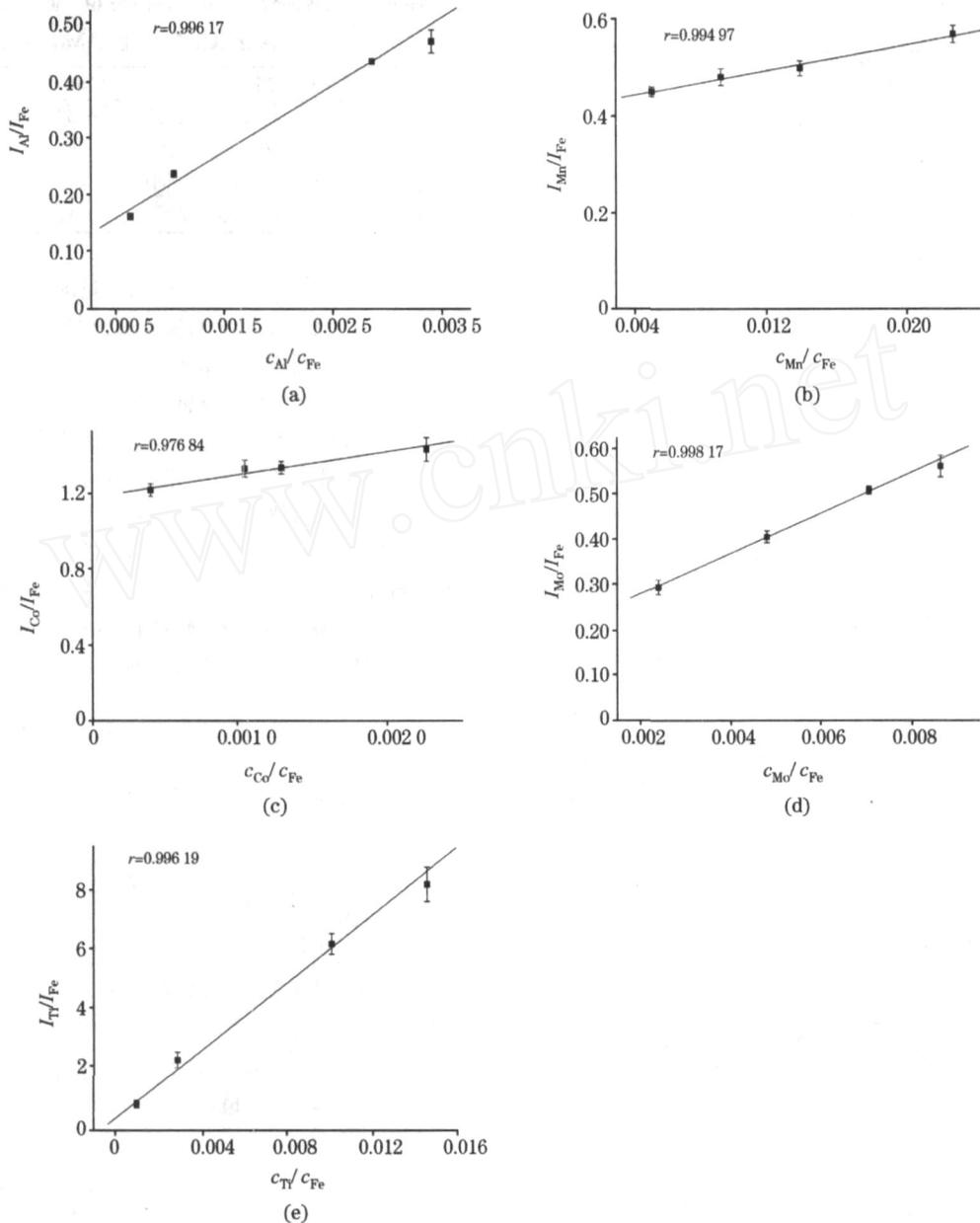


Fig 3 Calibration curve for (a) : Aluminum; (b) : Manganese; (c) : Cobalt; (d) : Molybdenum; (e) : Titanium (I : Intensity)

Table 2 Analytical figures of merit of emission lines used for the analysis of stainless steel standards

Element	Slope	Correlation coefficient	Limit of detection/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Al _{396.153} / Fe _{404.582}	117.42	0.996	30
Mn _{403.076} / Fe _{404.582}	6.80	0.995	133.6
Co _{345.351} / Fe _{349.784}	118.65	0.977	54.9
Mo _{550.649} / Fe _{544.687}	44.51	0.998	129.3
Ti _{499.107} / Fe _{505.163}	579.44	0.996	111.6

由图 3 和表 2 中线性相关系数可见, 基于内标法的各元素浓度与谱线强度之间具有很好的线性关系。测试的几种元

素中 Al 的探测极限最低, Mn 的最高, 但不大于 $150 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

3 小 结

以 ICCD 为探测器, 在建立的实验平台上采用 LIPS 技术对标准不锈钢样品 1Cr18Ni9Ti 系列中微量元素 Al, Mn, Co, Mo 和 Ti 的含量进行了测定, 得到测量元素与定标元素 Fe 的浓度之比与谱线强度比的线性相关系数大于 0.97, 被测元素的浓度探测极限不大于 $150 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] Awadhesh K Rai , Zhang Hansheng , Fang Yu Yueh , et al. *Spectrochimica Acta Part B* , 2001 , 56(12) : 2371.
- [2] Carranza J E , David W Hahn. *J. Analytical Atomic Spectrom.* , 2002 , 17(10) : 1534.
- [3] LI Jing , LIN Chang-he , LI Sheng-li (李 静 , 林长贺 , 李胜利). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)* , 2006 , 26(5) : 944.
- [4] Cabalin L M , Romero D , Garcia C C , et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* , 2002 , 372(2) : 352.
- [5] Sturm V , Peter L , Noll R. *Appl. Spectrosc.* , 2000 , 54(9) : 1275.
- [6] Cabalin L M , Mateo M P , Laserna J J. *Spectrochimica Acta Part B* , 2004 , 59(4) : 567.
- [7] Bassiotis I , Diamantopoulou A , Giannoudakos A , et al. *Spectrochimica Acta Part B* , 2001 , 56(6) : 671.
- [8] Klaus Loebe , Arnold Uhl , Hartmut Lucht. *Applied Optics* , 2003 , 42(30) : 6166.
- [9] SONG Yi-zhong , HE An-zhi (宋一中 , 贺安之). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)* , 2004 , 24(1) : 29.
- [10] Andrew V Pakhomov , William Nichols , Jacek Borysow. *Appl. Spectrosc.* , 1996 , 50(7) : 880.
- [11] Cabalin L M , Romero D , Garcia C C , et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* , 2002 , 372(2) : 352.
- [12] XIN Ren-xuan (辛仁轩). *Spectral analysis of plasma radiation(等离子体发射光谱分析)*. Beijing: China Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社) , 2005.

Determination of Minor Elements in Stainless Steel by Laser-Induced Plasma Spectroscopy(LIPS)

LI Jing¹ , ZHAI Chao¹ , ZHANG Shi-ding² , ZHANG Jian-qiu¹ , MENG Xiang-ru¹

1. Photoelectric Lab , Department of Precision Machinery and Precision Instrument , University of Science and Technology of China , Hefei 230027 , China

2. Experiment Center of Physics and Chemistry , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China

Abstract Laser-induced plasma spectroscopy (LIPS) is characterized by its non-contact and real-time analysis. Its application to the determination of steel composition can meet the need of high-speed , continuous and automatic production in large steel companies. In the present article the minor elements concentrations of aluminum , manganese , cobalt , molybdenum , and titanium in a series of stainless steel 1Cr18Ni9Ti samples were determined by laser-induced plasma spectroscopy , based on a Nd :YAG Q-switched solid laser with wavelength 1 064 nm as an exciting source and ICCD as detector. In the experiment the working delay time and gate time of ICCD were set suitably to get high signal-to-noise ratio emission spectral lines , and the internal standardization method related to matrix effect was used to deal with spectral data. Experiment results show that the concentration ratios of all the measured elements versus the reference element ferrum have a good linear relationship with the intensity ratios of them , the detection limits of the five tested elements are within $150 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.

Keywords LIPS; Stainless steel 1Cr₁₈Ni₉Ti samples; Internal standardization method

(Received May 10 , 2006 ; accepted Aug. 20 , 2006)