

doi:10.3969/j.issn.1007-3701.2020.03.011

# 飞秒激光诱导击穿光谱对地质样品中 Si 和 Al 定量分析方法

陈 蕾<sup>1</sup>, 侯可军<sup>1</sup>, 王 倩<sup>1</sup>, 刘 敏<sup>1</sup>, 王晓青<sup>2</sup>

CHEN Lei<sup>1</sup>, HOU Ke-Jun<sup>1</sup>, WANG Qian<sup>1</sup>, LIU Min<sup>1</sup>, Wang Xiao-Qing<sup>2</sup>

(1. 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

2. 西藏金和矿业有限公司, 拉萨, 850000)

(1. MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Jinhe Mining Co., Ltd, Lhasa 850000, Xizang, China)

**摘要:**激光诱导击穿光谱技术(LIBS)是一种用于分析物质成分的技术,其能够简便、实时且快速的进行在线分析,处理样品比较简单,且不会对样品造成较大损伤。本文利用飞秒激光诱导击穿光谱技术,对国际标准物质进行了分析,建立了激光原位地质样品的主要元素分析方法。用此方法对国际标准物质进行测定,结果表明 Al 元素的相对误差是 3%;Si 元素的相对误差是 1%。

**关键词:**飞秒激光诱导击穿光谱技术;定量分析;地质样品;微区原位

中图分类号:O657.38

文献标识码:A

文章编号:1007-3701(2020)03-0290-05

**Chen L, He K J, Wang Q, Liu M and Wang X Q. Quantitative Analysis of Al and Si in Geological Samples Using Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *South China Geology*, 2020, 36(3):290-294.**

**Abstract:** Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a convenient and sensitive spectroscopic technique for the qualitative and quantitative element analysis. We analyzed four different international standards in order to show the quantitative data. Spectral lines of aluminum at 394 nm and silicon at 390 nm were separately used to determine. We used SRM 610, BHVO-2G, and BIR-1G as the external standard to calculate Al and Si contents in SRM 612. The results show that the relative deviations to the values of SRM 612 were 3% and 1% respectively for the aluminum and silicon elements. In this experiment, we found that strong influence of the laser pulse energy on the spectral signal. However, time-delay had less effect on the spectra within the range of the selected time delays. The results provide the feasibility of rapid detection and elementary analysis by LIBS.

**Key words:** femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy; quantitative analysis; geological samples; in situ analysis

激光诱导击穿光谱技术(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, 简称 LIBS)是一种基于原子发射光谱学的物质组分分析技术。其工作原理是利用高能密度的脉冲激光束聚焦到样品上,瞬间气化

收稿日期:2020-8-15;修回日期:2020-9-23;责任编辑:庞迎春

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41672092);中国地质科学院基本科研业务费(K1601)

作者简介:陈蕾(1985—),博士,从事矿床地球化学研究工作,E-mail:chenlei1211@gmail.com

形成高温、高密度的离子体,等离子体中具有因吸收能量而处于激发态的高能原子和离子,这些处于激发态的粒子会从高能级跃迁到低能级,发射具有一定能量的光子,对等离子体发出的荧光进行收集和光谱分析。由于离子光谱与原子光谱的波长与特定的元素一一对应,并且具有一定量化关系,因此可以根据发射谱线的波长和强度确定样品中的元素组成及其含量<sup>[1]</sup>。与其他原子发射光谱分析方法,如原子吸收光谱、等离子体质谱和原子荧光光谱等相比,LIBS 技术具有适用于所有物质(气态、液态、固态)、无需对样品进行复杂的预处理、样品需求微量、可以实现非接触式无损探测、远距离恶劣环境下在线进行试验等优点,在定性识别物质和定量物质成分分析等方面具有重要的应用。近十年来,国际上对 LIBS 的研究热度不断提高,在工业应用<sup>[2-4]</sup>、环境工程<sup>[5-7]</sup>、深空探测<sup>[8]</sup>、文物保护<sup>[9]</sup>、医疗<sup>[10]</sup>等各个行业都表现出巨大的应用潜力。目前 LIBS 技术包括纳秒 LIBS(ns-LIBS)、飞秒 LIBS(fs-LIBS)、双脉冲 LIBS、偏振 LIBS、和飞秒激光成丝 LIBS 等。本文利用中国地质科学院矿产资源研究所的 J200 飞秒激光诱导击穿光谱,初次通过三个外标物质校正方法来确定未知样品的准确含量,建立了单矿物元素含量分析方法,对 LIBS 的工作原理、定量分析方法和一些实验参数对分析性能的影响进行了阐述。

## 1 实验分析

### 1.1 仪器的工作原理及工作条件

飞秒激光诱导击穿光谱为 Applied Spectra 公司的 J200,由激光器、飞秒激光光学传输系统、观察系统、光学采集系统、光谱仪和计算机等组成,如图 1 所示。激光器提供激发光源;会聚透镜系统把激光束会聚在样品表面形成高能量的光斑,进而激发样品产生高温、高电子密度的等离子体;光学采集系统采集等离子体的发射谱线;然后通过光纤把光学信号传导到光谱仪进行时间分辨;最后通过计算机进行成分分析。J200 所用的条件是激光输出波长为 343 nm,激光脉冲宽度为<480 fs,频率为 8 Hz。束斑为 30  $\mu\text{m}$ ,能量密度为 21 J/cm<sup>2</sup>。光谱测量范围 200–900 nm,ICCD 像素为 2400。

### 1.2 样品准备

微区原位激光诱导击穿光谱样品的制备与 U-Pb 定年锆石样品制备方法基本相同,即首先将待测的标准样品(SRM 610、SRM 612、BHVO-2G 和 BIR-1G 等)分别用胶粘在载玻片上,放上 PVC 环,然后将环氧树脂和固化剂进行充分混合后注入 PVC 环中,待树脂充分固化后将样品座从载玻片上剥离,并对其进行抛光,直到样品露出一个光洁的平面。

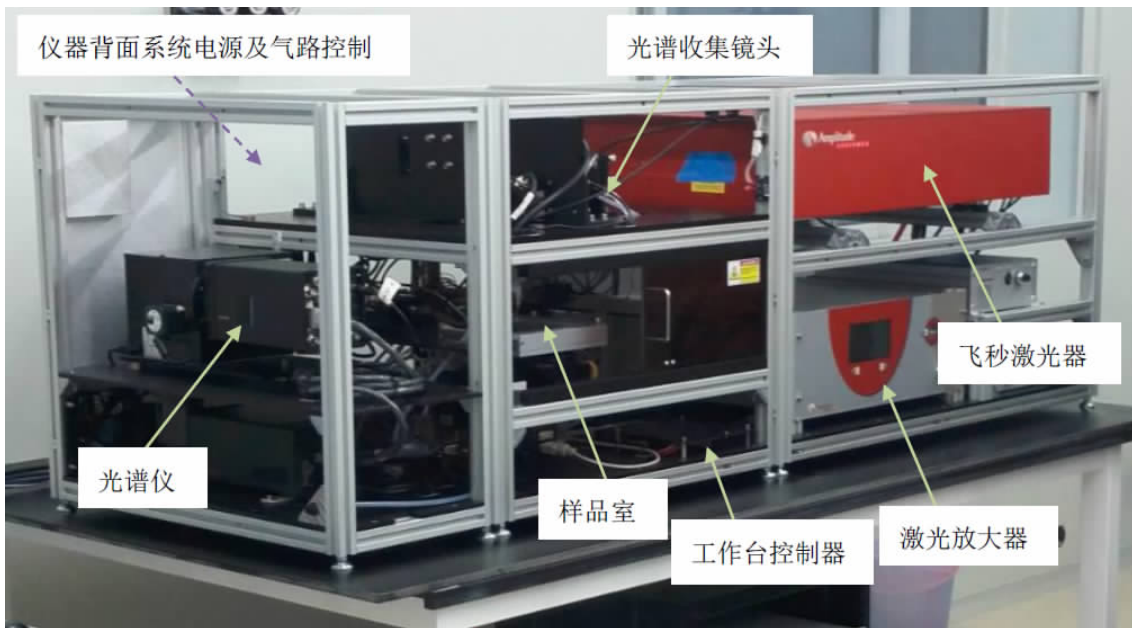


图1 J200飞秒激光诱导击穿光谱的基本设备组成

Fig. 1 Basic equipment of j200 femtosecond laser induced breakdown spectroscopy

## 2 结果与讨论

LIBS 信号强度与激光激发条件、样品性质和探测条件等因素有关。在我们的实验装置中,激光器的脉宽固定不变,输出能量可调。通过改变激光的输出能力,可以改变入射到样品中激光焦点的激发功率密度。为了减小激光脉冲的剥离作用而造成样品表面的激光焦点位置偏移而引起的激光功率密度变化。在实验中选取单次脉冲激发后延时采集光谱信号的工作模式进行测量,信号采集的延时由软件控制。在选定具体的测试对象之后,调整接收方位等参数使光谱仪接入光纤达到最佳耦合效果后,再通过改变激光能量和延时时间等参数,研究其对 LIBS 的影响,从而获得相应的最佳测试条件。

首先研究不同激光能量对激光等离子体中发射光谱特性的影响,随着激光脉冲能量的增加,信号强度明显增加,但过高的激光能量会使光谱仪的 CCD 信号饱和。当激光能量密度为  $21 \text{ J/cm}^2$  时,光谱信号有较高的信噪比。

实验发现,不同延时时间对等离子体光谱特性有影响,但在选定的变化范围内其影响较小。在延时时间为  $0.4 \mu\text{s}$  时谱线峰值最高,信噪比最好。

通过分析最终设定激光能量  $405 \mu\text{J}$ ,频率为  $8 \text{ Hz}$ ,在光谱仪自带的 Aurora 软件(Applied Spectra 公司)中设置采集延时时间为  $0.40 \mu\text{s}$ ,在实验室内自然环境条件下对矿石样品进行光谱测定。

实验测得的光谱图如图 2 所示,因为地球化学标准样品中所含元素多,谱线复杂,为避免谱线自吸收和干扰现象,尽可能选取没有重叠的谱线来做定量分析。以图中 SRM 610 标准样品为例,Si 和 Al 的发射特征谱线比较多,选取其中谱线强度适中、

峰值突出的来分析,较易确定谱线位置。本文选用 Si 的  $390 \text{ nm}$  和 Al 的  $394 \text{ nm}$  进行分析(图中已标出,所有谱线强度由光谱仪输出的数值信号强度确定)。

目前 LIBS 的定量分析方法主要分为两类:一类是基于定标曲线的定标方法,另一类是不基于定标曲线的自由定标方法。基于定标曲线的定量分析是通过已知浓度标准样品的 LIBS 测量,绘制谱线强度-浓度的关系曲线(定标曲线),在测量分析样品光谱强度后,直接通过关系曲线得到元素的浓度。自由定标法直接利用样品谱线强度进行浓度计算而不用进行标准样品的配置<sup>[4]</sup>。两种方法相比较,依据曲线定标的方法需要配置标准样品,而且标准样品的基体要与分析样品的测量条件一致,这些要求增加了 LIBS 在实际应用中的困难。自由定标方法不需要配置标准样品,也称为“无标定”的定量分析方法,这种方法更有利于 LIBS 应用在基体变化对象的实时分析。本次研究采用了多外标定标方法进行定量分析。

为了减小测量误差,对每个样品进行 4 次光谱测量。用 SRM 610、BHVO-2G 和 BIR-1G 做外标,由这三个样品的四组数据做校正曲线,如图 3 所示,可见谱线相对强度和元素含量间有较好的线性关系。选用 SRM 612 作为待测样品进行含量的反演。从图 3 的曲线可以看出特征谱线的光强与其含量呈线性关系。

从表 1 可以看出,尽管每个点的数据 Al 和 Si 变化会有一些波动,但它的平均值是非常接近样品的推荐值,其中 Al 含量的相对误差为 3%,Si 含量的相对误差为 1%。引起单次测量数据变化较大的主要原因是作用在样品上的激光能量密度波动,使得光谱信号强度发生相应变化。除了激光能量本身波动这一影响因素以外,样品表面不平整或者高

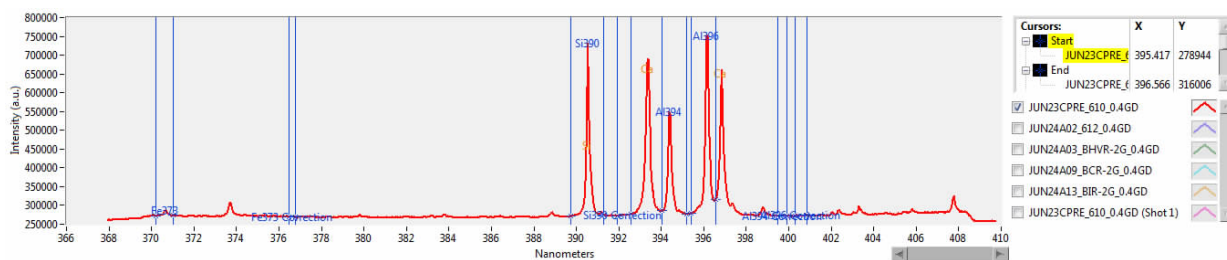


图2 SRM 610标准样品的LIBS谱线

Fig. 2 LIBS spectrum of standard sample SRM 610

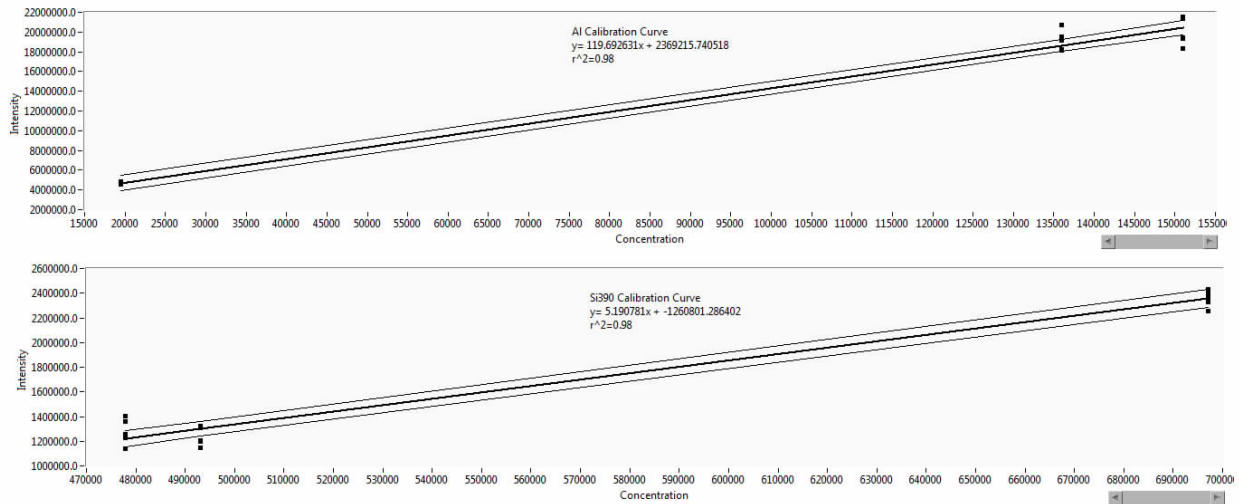


图3 Al的394 nm谱线(a)和Si的390 nm谱线(b)的光强与含量关系

Fig. 3 Relationship between light intensity and content of 394 nm line (a) of Al and 390 nm line (b) of Si

表1 SRM 612中Al和Si元素含量表(wt%)

Table 1 Contents of Al and Si (wt%) in sample SRM 612

次数	1	2	3	4	平均值	推荐值	RSD	相对误差
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量	2.40	2.40	1.99	2.03	2.21	2.27	0.23	0.03
SiO <sub>2</sub> 含量	76.10	75.90	68.20	69.4	72.4	72.1	4.19	0.01

低起伏也会引起测量结果波动。激光光斑剥蚀到样品表面的区域会飞出一部分样品,可能使表面变得不平整,使得激光光斑聚焦的高度发生变化,从而导致激光能量密度波动。在样品制备过程中对已抛光的树脂靶或者探针片直接进行分析,避开裂隙和不平整的位置,可以避免因为高度起伏而引起测试结果的波动。本次实验结果表明利用飞秒激光诱导击穿光谱采用外标法定量分析地质样品的主要元素含量是可行的。

### 3 结论

利用飞秒激光诱导击穿光谱技术,建立了对地质样品中的主要元素含量进行快速精准分析方法,以元素 Al 和 Si 的特征谱线为对象,对国际标准物质进行了定量分析。由实验结果可见,该方法具有分析速度快、分析精度高和空间分辨率高的特点,对矿物进行微区原位分析,利用多个实验室标准作为外标校正的方法对数据进行处理,所得结果与文献推荐值在误差范围内一致。

### 参考文献:

- [1] 陈娜,刘尧香,杜盛喆,阎晓娜,王铁军,李儒新.纳秒、飞秒激光诱导击穿光谱技术的应用研究进展[J].激光与光电子学进展,2016,53(5):32-43.
- [2] Noll R, Bette H, Brysch A, Kraushaar M, Moench I, Peter L, Sturm V. Laser-induced breakdown spectrometry - Applications for production control and quality assurance in the steel industry [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2001, 56(6):637-649.
- [3] Gruber J, Heitz J, Arnold N, Bauerle D, Ramaseder N, Meyer W, Hochortler J, Koch F. In situ analysis of metal melts in metallurgic vacuum devices by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 2004, 58(4):457-462.
- [4] Palanco S, Conesa S, Laserna J J. Analytical control of liquid steel in an induction melting furnace using a remote laser induced plasma spectrometer [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19(4):462-467.
- [5] Ciucci A, Palleschi V, Rastelli S, Barbini R, Colao F, Fantoni R, Palucci A, Ribezzo S, Steen H. Trace pollutants analysis in soil by a time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. Applied Physics B,

- 1996, 63(2):185-190.
- [6] Arca G, Ciucci A, Palleschi V, Rastelli S, Tognoni E. Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. *Applied Spectroscopy*, 1997, 51(8):1102-1105.
- [7] Harmon R S, Delucia F C, Mcmanus C E, McMillan N J, Jenkins T F, Walsh M E, Miziolek A. Laser-induced breakdown spectroscopy - An emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(5):730-747.
- [8] Salle B, Lacour J L, Mauchien P, Fichet P, Maurice S, Manhès G. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced breakdown spectroscopy in a simulated Martian atmosphere [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2006, 61(3):301-313.
- [9] Tornari V, Zafropulos V, Bonarou A, Vainos N A, Fotakis C. Modern technology in artwork conservation: A laser-based approach for process control and evaluation [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2000, 34(4-6):309-326.
- [10] Kumar A, Sharma P C. Uses of LIBS technology in biological media [J]. *Proceeding of SPIE*, 2006, 6377: 11-17.
- [11] Ciucci A, Corsi M, Palleschi V, Rastelli S, Salvetti A, Tognoni E. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 1999, 53(8): 960-964.