

文章编号:1001-9014(2010)04-0283-05

用于激光诱导离解光谱技术定量分析的 基体校正方法

朱存光^{1,2}, 齐洪兴¹, 张骏^{1,2}, 舒嵘^{1*}

(1. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083;

2. 烟台大学光电信息学院, 山东烟台 264005)

摘要:激光诱导离解光谱技术作为一种物质元素分析手段,其主要目的是用来提供高精度的定量分析.通过分析传统定量化方法的不足之处,提出了基体校正法.此方法有效地减少了基体效应对测量结果带来的影响,放宽了对标准样本的要求,扩大了适用范围,并通过实验验证了此方法应用于激光诱导离解光谱技术定量化工作的可行性.

关键词:激光诱导离解光谱技术;定量分析;基体校正法;基体效应

中图分类号:TN247 文献标识码:A

MATRIX CORRECTION METHOD USED FOR QUANTITATIVE ANALYSIS OF LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

ZHU Cun-Guang^{1,2}, QI Hong-Xing¹, ZHANG Jun^{1,2}, SHU Rong^{1*}

(1. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. School of Optoelectronic Information, University of Yantai, Yantai 264005, China)

Abstract: Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an elemental analysis technique. Its ultimate goal is to provide a highly quantitative analysis. Matrix correction method was put forward to compensate for the deficiency of the traditional quantitative method. This method is effective in reducing the impact of matrix effect on the measurement results. The limitation of standard samples is relaxed, and the scopes of application are expanded. The feasibility of the method applied to quantitative analysis of LIBS is tested by experiments.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); quantitative analysis; matrix correction method; matrix effect

引言

随着光谱探测技术的成熟,利用光谱分析物质的元素组成已经成为重要的发展方向.激光诱导离解光谱技术(Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)^[1-3]是利用激光作为激发光源,并通过激光与物质的相互作用,产生光谱辐射,并通过解析这些光谱特征来实现物质分析的一种技术.由于具有可以远距离测量、无需对样本进行特殊处理等优点,已经逐渐引起人们的关注.目前 LIBS 的定性探测能力已经得到很好的认可,但是 LIBS 的定量化探测能力还不尽如人意.定量化问题已

经成为制约 LIBS 发展的技术瓶颈.在前人工作的基础上,提出一种新的基体校正法,并通过实验验证这种方法的可行性.

1 LIBS 传统的定量分析方法

传统的基于标准样本的 LIBS 定量化方法^[4-6]在一些特定场合下是科学有效的.以分析铁基样本中的微量碳元素为例来简单描述它的思想:首先需要制作一组(N个)标准样本,标准样本中铁元素占主体,碳元素的含量从几个 ppm 到上千个 ppm 依次增加;利用 LIBS 系统对各个样本进行探测分析,在碳元素的原子谱线中选取一条合适的谱线,以这条

收稿日期:2009-02-24,修回日期:2010-01-24

基金项目:国家自然科学基金(60678057)资助项目

作者简介:朱存光(1985-),男,山东聊城人,硕士,研究方向为激光光谱技术.

* 通讯作者:shurong@mail.sitp.ac.cn

Received date: 2009-02-24, revised date: 2010-01-24

谱线在各标准样本中的信号强度为纵坐标,对应样本中碳元素的含量为横坐标,描绘出所有数据点;然后将这些数据点拟合出一条校准曲线.最后利用相同的 LIBS 探测系统对待测样本进行探测分析,通过待测样本中相同碳原子谱线的信号强度在校准曲线中找出相应的碳元素的含量.

这种传统方法却有很大的局限性.首先,针对每一种待测元素,都需要制作一组标准样本,标准样本中待测元素含量必须呈现严格梯度分布,在实际操作中非常消耗时间和精力.其次,这种方法受到基体效应的影响很大.可以这样描述基体效应的影响:仪器探测到的某种元素的原子谱线的信号强度,不单单取决于这种元素的含量,还与被测样本中的其它元素组成有关.举例来说:样本 a 中含有 10% 的碳元素与 70% 的铁元素、20% 的镁元素,样本 b 中含有 10% 的碳元素和 60% 的铁元素、30% 的镁元素.虽然两个样本中碳元素的含量相同,但是 LIBS 系统探测到的两个样本中的碳元素的同一条原子谱线信号强度很可能不同;反过来说,如果两种样本含有的基体元素组分不同,即使探测到的某元素的原子谱线信号强度相同,也不能断定这种元素在这两种样本中含量相等.所以由于基体效应的存在,这种传统方法要求标准样本和待测样本的基体元素组分几乎完全一致,得出的校准曲线才有参考的意义,但是这种要求对于多种元素组成的待测样本实现起来几乎是不可能的.

由此可以看出,由于基体效应的存在,在实际应用中,这种方法只适用于元素组成简单的样本,对于多元素待测样本行不通.基体效应严重制约了这种方法的应用和推广.如果能通过对基体效应的校正,有效地减少基体效应的影响,就能使 LIBS 的定量分析变的更加实用、快捷.

2 基体校正法的原理

Bulatov 等人^[7]研究了等离子体中的基体(matrix)效应.制备样本所用的砂石与土壤的元素组分(%)如表 1 所示.

表 1 砂石与土壤样本的主要成分含量(%)
Table 1 Main composition of soil and sand samples (%)

成分 样本	SiO ₂	Si	Ca	Fe	Al	Mg	Na	Mn
砂石	84	0.02	1.56	0.1	0.08	0.03	0.08	0.005
土壤	65	0.05	5.83	0.21	0.44	0.24	0.12	0.06

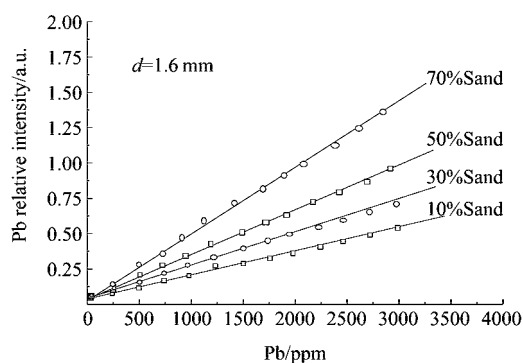


图 1 Pb 受基体效应影响的二维图
Fig. 1 Pb planar image with matrix effect

实验制备了 49 种样本,每一种样本都是通过把不同质量的砂石和土壤溶解在浓度不同的硝酸铅溶液中制备的.使用激光脉冲对样本进行激发,样本上被激发等离子体发出的光谱由光导纤维束采集.图 1 为实验获取的距离样本表面 1.6mm 处、表征不同基体效应的实验结果.

从图 1 可以看出,基体影响到的是待测元素的含量与相对强度关系曲线的斜率,而对于截距几乎没有影响.在基体元素含量相同的情况下,待测元素的含量与其光谱相对强度的关系基本成一次线性关系.根据以上结论,借鉴了 X 射线荧光光谱^[8]用过的定量分析方法,做一些改动与调整,得出以下分析方法.

(1) 不考虑基体效应的影响

首先在不考虑基体效应的前提下,取若干的样本(样本数以待测的元素与基体元素的总数为准,不能少于元素总数),设所测到的待测元素的相对强度为 I ,元素的百分比含量为 X (未进行基体校准前的求出含量),进行回归, a 是回归曲线斜率, b 为回归曲线截距(即待测元素含量为 0 时的背景噪声相对强度),得到方程为

$$I = aX + b \quad (1)$$

(2) 考虑基体效应的影响

用基体校正法校正基体元素对待测元素的吸收-增强效应.使用以下数学模型

$$W = aX(1 + \sum F_j c_j) + b + \sum F_j f_j \quad (2)$$

W 是待测元素通过基体效应校正后的实际含量, F_j 是共存(基体)元素的含量, c_j 是共存元素的影响系数, f_j 是干扰系数(待测元素与基体元素谱线距离较近造成的谱线重叠的影响系数).对于几个元素种类相同,元素含量不同的样本进行测量,将得到的值带入式(2),联立方程组,求出影响因数 c_j 和干扰系

数 f_j . 在下面的实验中,只研究各基体元素的影响因素,所以尽量选择距离较远的谱线,忽略谱线重叠造成的影响,即将干扰系数近似为0.

在具体应用中此方法基本思路如下:制备一组标准样本,标准样本的元素种类和待测样本尽量一致,利用 LIBS 系统对标准样本进行探测分析后,将标样中各元素的含量与信号相对强度带入式(2),可以求出各基体元素对待测元素的影响系数 c_j 以及参数 a, b . 通过待测样本中待测元素的相对信号强度、基体元素含量和已求得的参数 a, b 以及影响系数 c_j ,可以具体求出待测样本中的待测元素含量.

3 实验过程与实验结果

3.1 光谱的采集与校准

为了验证基体校正法的可行性,进行了如下实验研究.

实验装置如图2所示,核心组件为激光器和光谱仪. 激光器采用美国 NewWave 公司生产的 Nd:YAG 激光器,激光波长为 1064nm,激光脉冲能量最大为 200mJ,激光脉冲宽度为 5ns,光谱仪采用英国 andor 公司生产的新型阶梯光栅光谱仪 mechele5000,ICCD 延迟为 200ns,样本顶部的会聚镜将入射的激光束会聚于样本上;放置样本的样品台能够适应不同高度样本的会聚;光纤探头通过光纤接口与外界的光路相通. 试验时,激光束通过一个 45°折返镜和会聚透镜在样本表面良好会聚,光纤探头接收等离子体能量,并通过光纤耦合到光谱仪中,光谱数据进入计算机存储、分析. 实验在一个大气压、室温下进行. 样本采用西南铝业公司生产的 6 个标准铝合金样本,样本组分分析单位通过中国实验室认可委员会标准物质生产者认可,符合 CNAL/AC 22:2004《标准物质/标准样品生产者能力认可准则》的要求,发证日期为 2006. 06. 30,有效期到 2011. 06. 29. 样本中元素含量如表 2 所示(除表中显示元素以外其余均为 Al 元素),每个样本使用脉冲激光激发 75 次.

将每个样本的 75 组数据里的 394. 40nm (Al), 396. 15nm (Al), 324. 75nm (Cu), 352. 45nm (Ni), 404. 58nm (Fe), 279. 55nm (Mg) 波长处的强度值读出来. 接下来对读出的强度值进行光栅响应系数的校准. 消除光谱仪中的光栅响应系数的影响,校准完毕后得到的光强为各波长处的真实光强关系.

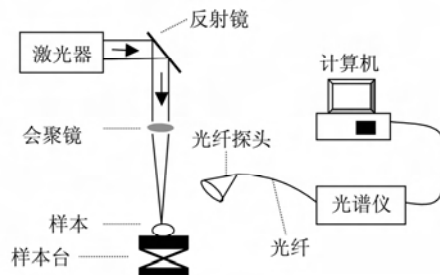


图2 实验装置图

Fig. 2 The experimental setup

表2 实验样本的主要成分(%)

Table 2 Main composition of the experimental samples (%)

编号		Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Ni
E311	标准值	4.51	0.428	0.095	0.454	0.904	0.14	0.021	1.55
	标准偏差	0.02	0.004	0.002	0.005	0.009	0.001	0.001	0.01
E312	标准值	2.51	1.37	0.138	1.21	0.657	0.238	0.088	1.12
	标准偏差	0.02	0.02	0.003	0.01	0.005	0.003	0.003	0.01
E313	标准值	1.51	0.897	0.239	0.908	1.22	0.334	0.120	2.02
	标准偏差	0.02	0.008	0.002	0.005	0.01	0.003	0.003	0.03
E314	标准值	3.33	1.80	0.184	1.61	0.371	0.166	0.055	0.624
	标准偏差	0.02	0.02	0.003	0.01	0.004	0.001	0.001	0.007
E315	标准值	0.927	2.26	0.287	1.87	1.53	0.367	0.161	0.153
	标准偏差	0.007	0.01	0.003	0.01	0.01	0.001	0.005	0.002
E316	标准值	5.55	0.074	0.054	0.115	0.090	0.084	0.00095	2.25
	标准偏差	0.01	0.001	0.001	0.003	0.002	0.001	0.00001	0.03

3.2 求出相对光强取平均值

为了消除每次试验引入的系统的随机误差,需要引入相对光强,取平均值. 选 Al394. 40nm 为参考元素,用其它 5 种元素的实际光强和参考元素的实际光强做比值,得到的是各元素的相对光强,然后对每个样本里的 75 组数据求平均,消除由于激光器激光能量起伏和样本不均匀性影响带来的误差,结果如表 3 所示.

3.3 计算与验证

(1) 首先将 Mg 元素作为待测元素. 由于现有的样本数限制,除去一个用于检验的样本,用来联立

表3 6种样本中选定元素的相对光强

Table 3 Relative intensities of the selected elements in six samples

样本	元素				
	Al	Cu	Fe	Mg	Ni
1	1.45	0.416	0.0587	0.625	0.139
2	1.44	0.357	0.0787	1.01	0.134
3	1.39	0.248	0.0664	0.808	0.164
4	1.39	0.337	0.0746	0.969	0.0961
5	1.42	0.228	0.0792	0.964	0.0651
6	1.33	0.499	0.0687	0.276	0.150

方程组求出影响因数的样本只有 5 个,因此只能同时设置 5 个未知数.除去式(2)中 a, b 为必须设置的未知数外,最多同时求得 3 个基体元素的影响系数.由于 Al 是主体元素,含量较其它元素大很多,是必须考虑的影响较大的元素,现在要找出除了 Al 以外的两种影响最大的元素.首先以 Cu, Fe, Ni 作为基体(干扰)元素,忽略其它元素的影响,以样本 1, 2, 3, 4, 5 作为已知样本,将表 2、表 3 中的数据带入式(2),求得各元素的影响因数分别为:

$$c(\text{Cu}) = -0.1263, c(\text{Fe}) = -38.9269, c(\text{Ni}) = -6.1628$$

可以看出, Cu 的影响因数较其它两种元素小很多,综合考虑基体元素影响因数与基体元素含量的乘积来衡量一种基体元素对待测元素的影响大小, Cu 也是影响较小的元素,所以可以忽略.然后验证一下 Si 元素是否可以被忽略,在暂时忽略 Fe, Ni, Si 以外元素的情况下,利用同样的方法求得三种元素的影响因数是:

$$c(\text{Fe}) = -39.132156, c(\text{Ni}) = -6.14093, c(\text{Si}) = 0.28002$$

可以看出, Si 元素也可以作为忽略的元素.至于其它含量较少的元素暂不做考虑.综上所述可以看出基体元素可以选取 Al, Fe, Ni 三种元素.

下面将六个样本依次抽出一个样本作为用来验证的样本,而余下样本作为已知的样本, Mg 元素作为待测元素, Al, Fe, Ni 元素为基体元素,将表 2 和表 3 中的数据依次带入式(2).举例来说,样本 5 作为用来验证的样本,其它样本为已知样本.方程组如下:

$$0.625 = a \times 0.428\% \times (1 + c_1 \times 91.898\% + c_2 \times 0.454\% + c_3 \times 1.55\%) + b$$

$$1.01 = a \times 1.37\% \times (1 + c_1 \times 92.669\% + 1.21\% \times c_2 + 1.12\% \times c_3) + b$$

$$0.808 = a \times 0.897\% \times (1 + c_1 \times 92.752\% + c_2 \times 0.908\% + 2.02\% \times c_3) + b$$

$$0.969 = a \times 1.80\% \times (1 + c_1 \times 91.86\% + c_2 \times 1.61\% + 0.624\% \times c_3) + b$$

$$0.276 = a \times 0.074\% \times (1 + c_1 \times 91.782\% + c_2 \times 0.115\% + c_3 \times 2.25\%) + b$$

联立方程组,解出 a, b, c_1, c_2, c_3 的值,带入样本 5 方程中求出 Mg 含量与图一样本 5 中 Mg 实际含量进行比较.

对所有 6 个样本依次求解后验证,结果如表 4 所示.可以看出,样本 1 到样本 5 作为待测样本时结果符合较好,可以真实反映出基体的作用关系,样本 6 作为待测样本时结果偏差很大,其原因是由于样本 6 中 Mg 元素的含量很低,而本试验并未对背景噪声做出严格处理,致使背景噪声谱线和样本 6 中 Mg 元素谱线强度大小可以比拟,给 Mg 元素的真实强度值的测量带来了较大误差.

(2) 再以 Al 元素作为待测元素.由于 Al 元素是主体元素,受到基体影响会相对较小,所以以 Mg, Fe, Ni 3 种影响相对较大的元素作为基体元素.仍然利用表 2、表 3 中的数据,每次将一个样本看作未知的用来验证的样本,将其余 5 种样本的数据带入式

表 4 计算的 Mg 元素含量与实际含量的比较

Table 4 The comparison of obtain contents and actual contents of Mg

已知样本	验证样本	a	b	c_1	c_2	c_3	本方法测 Mg 含量	标准值
2,3,4,5,6	1	59.51	0.19959	1.12954	-78.1114	-9.8281	0.466%	0.428%
1,3,4,5,6	2	47.8131	0.1924	2.2782	-125.7415	-26.5331	1.32%	1.37%
1,2,4,5,6	3	227.8640	0.1938	-0.3463	-27.7529	-7.3617	0.969%	0.897%
1,2,3,5,6	4	917.0913	0.1902	-0.9303	-5.4338	-0.6240	1.57%	1.8%
1,2,3,4,6	5	392.322	0.1904	-0.6965	-14.6475	-2.2503	2.5%	2.26%
1,2,3,4,5	6	94.0408	0.2468	0.3394	-51.4707	-9.0166	0.029%	0.074%

表 5 计算的 Al 元素含量与实际含量的比较

Table 5 The comparison of obtained contents and actual contents of Al

已知样本	验证样本	a	b	c_1	c_2	c_3	本方法测 Al 含量	标准值
2,3,4,5,6	1	13.1288	-10.2086	-5.091494	4.062649	-1.9337	91.898%	91.898%
1,3,4,5,6	2	12.3912	-9.56853	-5.00515	4.016905	-1.90278	92.669%	92.697%
1,2,4,5,6	3	12.8137	-9.96326	-4.94333	4.02616	-1.81757	92.696%	92.752%
1,2,3,5,6	4	13.7261	-10.7762	-4.31796	3.2772	-1.76814	91.94%	91.86%
1,2,3,4,6	5	12.72487	-9.86981	-4.68427	3.67696	-1.86596	92.398%	92.445%
1,2,3,4,5	6	13.99047	-11.0025	-5.24111	4.36618	-1.87831	91.913%	91.782%

(2). 联立方程, 求出 a, b, c_1, c_2, c_3 的值. 然后代入验证样本验证结果, 实验进行六次后, 结果在表 5 列出.

从表 5 可以看出, 结果符合较好, 也可以较为真实的反映出基体的作用关系.

通过以上实验对实验室现有样本中的多种元素进行分析计算. 对于目前实验条件可以验证的 Mg 元素和 Al 元素, 元素含量的测量误差分别在 10% 和 0.5% 左右(由于 Mg 元素为微量元素, 受到基体效应、样本的不均匀性与背景噪声影响较大, 所以误差较大, Al 元素为主体元素, 受到上述影响较小, 得出测量值较准确), 该方法的可行性得到了一定的验证.

4 分析

通过上述实验可以看出, 基体校正法相比较传统的基于标准样本的方法有较大进步. 首先, 对于标准样本的数量要求得到放宽; 传统方法即使对于元素组成简单的样本也需要足够多的数量来拟合出一条最适当的校准曲线, 基体校正法在样本元素组成种类较少的情况下只需要很少样本便可完成测量, 对于元素组成较多的样本, 也可以通过省略对待测元素影响较小的基体元素来减少标准样本的制备数量; 其次, 该方法取消了标准样本和待测样本的基体组成含量必须一致的限制, 比传统方法的适用范围更广.

由于样本数目有限, 而现有样本含有的基体元素种类较多, 所以无法得出每一种元素的影响因数, 对于已得出的元素也只是考虑了主要基体影响的大概的数值; 待测元素(除主体元素以外)的含量较低, 受到样本的不均匀性与背景噪声影响较大, 所以与实际值的相比还存在一定误差.

5 结论

基于激光诱导离解光谱技术的定量分析提出一

种新的基体校正法的方案, 此方法同样是基于标准样本, 但相对传统方法做出了改进: 对于标准样本的要求得到了放宽, 能够通过对基体影响进行校正, 有效地减少了基体效应带来的误差, 对于多元素组成的待测样本同样适用, 在实际操作中更容易实现.

REFERENCES

- [1] Cremers D A, Sevostiyanova E V, Gibson L, *et al.* LIBS analysis of geological sample at low pressures: application to Mars, the moon, and asteroids [J]. *Lunar Planet. Sci.* XXXV, 2004, 1589.
- [2] Harris R D, Cremers D A, Khoo C, *et al.* LIBS-based detection of geological samples at low pressures (< 0.0001 TORR) for moon and asteroid exploration [J]. *Lunar Planet. Sci.* XXXVI, 2005, 1796.
- [3] Rauschenbach I, Jessberger E K, Hubers H W, *et al.* Miniaturized laser-induced breakdown spectroscopy for planetary surface analysis [J]. *Lunar and Planetary Science Conference*, 2009, **40**: 1563.
- [4] Eppler A S, Cremers D A, Hickmott D D, *et al.* Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1996, **50**(9): 1175—1181.
- [5] Kim D E, Yoo K J, Park H K, *et al.* Quantitative analysis of aluminum impurities in zinc alloys by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**(1): 22—29.
- [6] Ciucci A, Corsi M, Palleschi V, *et al.* New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1999, **53**(8): 960—964.
- [7] Bulatov V, Krasniker R, Schechter I. Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by combined multifiber spatial and temporal resolutions [J]. *Anal. Chem.* 1998, **70**(24): 5302—5311.
- [8] LIU Feng-Ying, GUO Guang-Huan. Determination of twenty-one elements in the refly dust by x-ray fluorescence spectrometry [J]. *Urban Environment & Urban Ecology.* (刘凤英, 郭光焕. X-射线荧光光谱法测定道路扬尘中 21 种元素. *城市环境与城市生态*), 1996, **9**(1): 45—47.