发布

发布

中国有色金属工业学会

中国有色金属学会

发布

202×-××-××实施

202×-××-××发布

有色金属材料分析方法

激光诱导击穿光谱应用通则

Analysis Method for Nonferrous-Metal Materials

General rules of Application for Laser Induced Breakdown Spectroscopy

（送审稿）

T/CNIA XXXX —202X

团体标准

ICS

H

前  言

本标准按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本标准起草单位：国合通用测试评价认证股份公司、山东东仪光电仪器有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司、苏州热工研究院有限公司、清华大学、山西大学、中国科学院合肥物质科学研究院、北京协同鑫光检测技术有限公司。

本标准主要起草人：

有色金属材料分析方法
激光诱导击穿光谱应用通则

1. 范围

本文件规定了采用激光诱导击穿光谱仪对有色金属材料中化学元素进行分析的术语和定义、方法原理、仪器设备、测试环境、样品、分析步骤、数据处理、试验报告和安全防护等内容的通用要求。

本文件适用于采用激光诱导击穿光谱仪以固体进样方式对样品中的金属和部分非金属元素的定性、半定量和定量分析。

1. 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 13466 交流电气传动风机(泵类、空气压缩机)系统经济运行通则

GB/T 13966 分析仪器术语

GB/T 13962 光学仪器术语

GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

GB/T 23942 化学试剂 电感耦合等离子体原子发射光谱法通则

GB/T 27418 测量不确定度评定和表示

GBT/ 4336 碳素钢和中低合金钢 多元素含量的测定

GB/T 4470 火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析法术语

JJG 768 发射光谱仪检定规程

HB/Z 207 有色金属材料化学分析用试样的取样规范

1. 术语和定义

GB/T 13466、GB/T 13966、GB/T 13962、GB/T 4470及GB/T 17433界定的以下术语及定义适用于本文本。

3.1 功率密度 Power density

激光与样品相互作用，样品单位时间所获得的功率。

3.2 击穿阈值 Breakdown threshold

激光与物质相互作用产生等离子体所需要的最小功率密度。对于固体物质而言，此参数与物质的纯度、样品表面的粗糙度、反射率等参数有关。对气体而言，此参数与气体中的杂质、密度、气体类型、气压及水蒸气含量等参数相关。

3.3 斯塔克展宽 Stark broadening

等离子体中，粒子受到邻近带电粒子电场的作用而引起的谱线展宽。原子/离子所处能级越高，越易受到带电粒子碰撞的影响。

3.4 自吸收系数 Self-absorption coefficient

元素特征谱线存在自吸收时的谱线强度与不存在自吸收时的谱线强度之比。当自吸收系数为1时，则不存在自吸收，若自吸收系数为0时，则谱线自吸收效应非常严重。

3.5 时间分辨光谱 [Time-resolved spectroscopy](http://www.baidu.com/link?url=uj_FycspnEIWuvenMDDM393OeeROPeTg2qaR1ByvoL6GmK4tZmcNACvASTcWpGUERPfk1cgs4Aewf8AtY3TuHsYbrT1pGWjZ5BbxljeNgK5UFIqcBMDa74EObshUQpKR" \t "_blank)

样品被激发后不同时刻发射的光谱。在光谱图上，是以波长-强度-时间显示的三维光谱图。

3.6 Rayleigh范围 Rayleigh range

激光光束经透镜聚焦后最小光斑面积所对应的位置至光斑面积为最小光斑面积二倍时的距离。

3.7 双脉冲 Double pulses

两束激光脉冲以一定的时间间隔先后与物质相互作用，双脉冲光路可分为准直双脉冲、预剥蚀正交双脉冲、预加热正交双脉冲及交叉双脉冲四种方式，双脉冲可以提高分析灵敏度。

3.8 脉冲间隔 Interpulse separation

指两个激光脉冲之间的时间间隔（最大值与最大值之间的间隔），若是多个脉冲相继激发，则指相邻两个脉冲之间的时间间隔。

3.9 预剥蚀脉冲数 Pre-ablation pulses

定性及定量分析前，用于清除样品表面附着物的激光脉冲个数。

3.10 测量脉冲数 Measuring pulses

采用预剥蚀脉冲对样品表面清洗后，对样品进行定性及定量分析所需要的脉冲个数。

3.11 透镜至样品表面距离 Lens-to-sample distance

透镜至样品表面距离是指对激光束聚焦的透镜或透镜组至样品表面的距离，此参数影响激光烧蚀样品的斑点大小及激光与物质相互作用的功率密度。

3.12 积分时间门宽 Integration time gate

光信号探测时感光器件进行光电转换及数值积分的时间区间，也称作曝光时间或曝光门宽。

3.13 延迟时间 Delay time

以激光脉冲上升沿时刻为起点，相对该点开始光电探测的时间间隔。

3.14 光谱仪响应曲线 Spectral response curve

光谱仪响应曲线指光阴极（或电荷耦合检测器）量子效率与入射波长之间的关系。由标准光源及光谱仪总的响应校正系数可以对光谱仪进行强度校准。

3.15 免定标法(Calibration free)

不需要标准物质建立标准曲线对待测样品分析，依据等离子体温度及电子数密度对待测样品进行分析。

1. 方法原理

高功率脉冲激光束经透镜聚焦后，功率密度达到有色金属样品的击穿阈值，经熔化、气化、激发及电离等过程产生等离子体，等离子体中原子/离子受激发跃迁到高能态，由高能态跃迁至低能态时辐射特征光，引入分光系统，通过分光元件将光色散后，依据元素的特征谱线对样品进行定性分析；对选定分析线的强度进行测量，根据标准样品的含量建立校准曲线，实现对未知样品待测元素的定量分析。与传统电感耦合等离子体及火花/电弧光源相比，激光诱导等离子体属于时间分辨光谱，谱线的光谱强度随时间而变化。

1. 仪器设备

5.1 概述

激光诱导击穿光谱仪通常由激光光源系统、激光聚焦系统、等离子体光信号收集系统、光谱仪、电路控制系统及数据处理系统等部分组成（如图1所示）。对于远距离遥测在线分析需要采用远程获取系统采集等离子体光信号。

图1 激光诱导击穿光谱仪组成示意图

在线远距离遥测分析时，待测样品应处于Rayleigh范围之内，处于此范围之内，样品与激光相互作用，可以产生较强的等离子体光信号，保证分析的灵敏度及精密度。为提高分析性能，可以采用双脉冲增强技术，提高分析灵敏度，达到检测分析的需求，双脉冲之间的脉冲间隔对分析性能有显著的影响，需要对脉冲间隔参数进行优化。

5.2 激光光源系统

激发光源是一种利用受激辐射原理，使光在某些特定的激发工作物中放大，从而产生强度大、方向集中、单色性好的激光光束的系统。典型的激光诱导击穿光谱仪使用脉冲式输出的固体激光器，脉冲宽度一般为纳秒量级，能够在极短时间内将样品烧蚀并产生等离子体。

5.3 激光聚焦系统

激光器发出的激光需要由激光聚焦系统汇聚于样品表面，使样品表面的激光功率密度超过激发阈值。为实现远距离遥测及将激光斑点聚焦的更小，需要扩束系统对输出的激光束进行扩束。

5.4 样品腔室

样品腔室可依据分析需求设计。当分析特征波长小于200 nm的元素时，由于空气对200nm以下的谱线具有较强的吸收效应，需在样品腔室中通入惰性气体（通常为氩气），以提高分析检测的灵敏度。

5.5 等离子体信号收集系统

将样品表面激发出的等离子体辐射光收集进入光谱仪。等离子体光信号的收集可通过光纤前置的准直镜进行收集，通过光纤传输光信号至光谱仪，也可直接用透镜采集等离子体光信号。对于远距离探测，可依据实际分析需求采用卡塞格林或牛顿反射式望远镜收集系统，也可通过光纤传输的方式实现等离子体光信号收集。

5.6 光谱仪

通常由分光系统和探测器组成。

分光系统的作用是将激光与物质相互作用产生的等离子体光源所发射的复合光分解为单色光，通常按照光路结构可分为罗兰圆、Czerny-Turner（交叉Czerny-Turner）、凹面平场光路及中阶梯光栅光路等构型。LIBS系统通常选用多通道光纤光谱仪或中阶梯光栅光谱仪，此类光谱仪可以允许同时采集较宽的波长范围并兼顾较高光谱分辨率。光谱仪的示值误差小于0.05nm，重复性小于0.01nm，光谱仪分辨率小于0.03nm。

探测器是将分光系统产生的入射光信号转化为电信号的器件。光谱仪常用的探测器有光电倍增管（PMT）、电荷耦合器件CCD、电子倍增电荷耦合器件（EMCCD）、增强型电荷耦合器件（ICCD）及CMOS图像传感器等。

5.7 数据处理系统

实现对数据的处理分析。通过背景去除、峰面积积分、重叠光谱的曲线拟合等光谱分析功能，实现对待测元素的定性或定量分析。

5.8 电路控制系统

控制激光光源系统和光谱仪工作，对延迟时间、门宽、积分时间等参数进行设定。

5.9 仪器检定或校准

仪器在投入使用前或经过较大维修后，应对分析检测结果的准确性有影响的设备进行检定或校准。光谱仪的检定或校准应按JJG 768的要求执行。

1. 测试环境

仪器的测试环境会在不同程度上影响分析检测结果的准确性或有效性。在进行定性或定量分析时，需注明环境温度、相对湿度、压力、气氛等具体参数及其变化范围。

仪器设备应避免放置在振动环境中。如有必要，应放置在隔振基座上或设置隔振系统。

仪器系统应避免放置在有强酸、强碱、强气流及强电磁场的环境。

为使仪器工作稳定并减轻对其它设备干扰，仪器电源应有良好的接地措施。

1. 样品

7.1 有色金属样品的制备

按照HB/Z 207的要求（HB/Z 207 有色金属材料化学分析用试样的取样规范），根据被分析的有色金属材料的性质和状态选择合适的取样和制样方法。

分析样品应具有代表性，应从能代表被分析的有色金属材料平均化学成分的部位制取。在样品制取前，应采用合适的方法对取样部位进行彻底清洗。

棒状或块状样品应用车床或铣床将分析面加工成光洁的平面；粉末状样品应通过研磨、筛选、压饼、衬底表面粘附等步骤制备。在样品的制备过程中应保证不被沾污或氧化。

7.2 标准化样品

标准化样品是为了校正由于各种原因引起的仪器信号漂移而使用的。标准化样品不一定需要准确获得各元素的含量，但必须保证样品中各元素在化学成分上的均匀性，以获得稳定的谱线强度。

采用低标标准化时，进行平移校正

 (1)

：标准化后的元素谱线强度

：测量元素谱线强度

：低标样品元素谱线参考强度

：测量低标样品时元素谱线强度

采用高标标准化时，进行旋转校正

 (2)

：标准化后的元素谱线强度

：测量元素谱线强度

：高标样品元素谱线参考强度

：测量高标样品时元素谱线强度

采用高低标进行标准化时，同时进行平移及旋转校正

 (3)

 (4)

 (5)

曲线斜率，当不存在仪器漂移时，值为1。曲线截距（确认一下斜率和截距的符号表示）

为了保证标准化的准确性，通常高标样品中元素的含量至少是低标样品的5倍。

1. 分析步骤

8.1 开机预热

仪器和装置通电，开机运行软件，确认运转正常。

仪器和装置预热，确保激光器输出的脉冲能量、光谱仪信号的采集以及电路控制系统的稳定。

8.2 仪器参数设置

以谱线的信背比为依据，优化激光器输出的脉冲能量、延时时间、预剥蚀脉冲数、测量脉冲数、透镜至样品表面的距离、积分时间门宽及样品室的气压等参数，使仪器的信背比达到最佳。

8.3 光谱仪波长校准

仪器使用过程中，应定期对光谱仪的波长进行校准以保证光谱仪采集数据的准确度。通常采用汞氩灯或空心阴极灯参照NIST原子光谱数据库对光谱仪的波长进行校准。

8.4 光强强度校准

通过Boltzmann平面法计算等离子体的激发温度或通过免定标法计算样品中化学成分含量时，需要采用氘卤素灯标准光源对强度校准，可以将光谱仪相对强度转化为绝对强度，在对绝对强度测量过程中应保证与光强校准时的实验条件一致。

8.5校准曲线的绘制

依据待测元素的含量范围，选择合适的分析谱线，若谱线存在自吸收现象，需要通过计算自吸收系数对谱线的强度进行校正。在所选定的仪器参数条件下，激发一系列标准样品，每个样品至少激发3次，以每个待测元素特征谱线相对强度的平均值与内标谱线强度的比值对元素的含量绘制校准曲线。若存在光谱干扰，则需要采用一定的干扰校正方法进行校正。

8.6校准曲线标准化

标准化是用于检查和校正因电子系统、光学系统、温度变化等因素引起的校准曲线漂移，每次测量前用标准化样品进行激发，以校正曲线的漂移，然后再激发标准物质或控制样品予以确认。

1. 数据处理

9.1定性分析

在最佳试验条件下对未知样品激发，采用CCD检测器检测光谱信号，依据谱线位置及谱线相对强度进行定性分析，在定性分析过程中，根据谱线相对强度进行元素识别，若某元素灵敏线没有被检测器检测出来，则应认为在现有仪器参数条件下，样品中不存在此元素，如果该元素灵敏线被检测器检测出来，需要根据光谱仪的分辨率及实际样品组成进一步判断该元素是否存在。

9.2定量分析

 定量分析指建立光谱数据与样品测量谱线强度之间的定量数学关系式。定量分析通常分为单变量回归分析、多变量回归分析及免定标法。

9.2.1谱线拟合

当干扰元素未知时，可采用光谱分离方法进行校正。激光诱导击穿光谱常采用洛伦兹（Lorentz）或沃伊特（Voigt）线型拟合，采用去卷积或小波变换等方法对重叠的多个谱峰进行分解，还原分析线谱峰的真实强度。当干扰谱线的元素种类已知时，可采用该已知元素的无干扰谱线与干扰线之间的比例关系进行校正。

9.2.2校准曲线绘制方法

校准曲线绘制主要包括单变量回归法和多变量回归法。单变量回归法选取待测元素的一条特征谱线建立元素含量与该条特征谱线强度之间的数学关系。多变量回归法选取多条谱线建立元素含量与谱线强度之间的数学关系。

选取内标元素的某条特征谱线作为内标谱线，把待测元素的特征谱线强度除以内标谱线的强度，并建立此比值与待测元素浓度之间数学关系的方法称为内标法。内标法可以克服激光诱导等离子体光源的波动，提高分析数据的精密度及准确度。

9.3 免定标法

免定标法是通过测量等离子体参数从而对待测样品中的未知组份进行分析。待测样品分析前，先用标准光源对光谱仪的波长及光谱响应曲线进行校准。实际测量中，等离子体采集时收集角度及光谱仪响应对谱线强度有关，其谱线强度见式：

  (6)

其中，为样品化学组成含量，能级跃迁至能级跃迁几率，能级简并度，为Boltzmann常数，等离子体激发温度，配分函数，与光谱仪相关的仪器参数。

若令

 , ,, (7)

式(6)取对数并整理可得：

 (8)

根据归一化条件可得：

 (9)

由归一化条件可得，故各元素含量见式(10)：

 (10)

由归一化条件可以获得仪器参数，其中等离子体的激发温度可以通过建立Boltzmann，配分函数、及等参数通过NIST数据库查阅。

若考虑等离子体中存在的一价离子，各元素含量为(11)：

  (11)

为提高免定标法准确度还可以采用Saha-Boltzmann方程获得，方程中的电子数密度可通过谱线的斯塔克展宽效应计算而得。

9.4 分析结果及其表示

(a)当不确定度用合成标准不确定度表示时，可以用下列四种表示分析结果

若高温合金中Ga元素标准含量为0.0035%，其测量值为0.0031%，合成标准不确定度为0.0004%，则可以表示如下：

1. *w*%=0.0031%，其合成标准不确定度为。

2) *w*%=0.0031(0.0004)%，括号中的数字为合成标准不确定度。

3) *w*%=(0.0031±0.0004)%，加减号后的数字为合成标准不确定度，不是一个包含区间。

(b)采用扩展不确定度时，若置信概率为95%，自由度为9时，由分布查表得包含因子为2.26，分析结果可如下表示：

**

其中为扩展不确定度。

(c)分析结果也可采用以相对不确定度的形式表示：

若Ga元素标准含量为0.0035%，合成标准不确定度为0.0004%，则分析结果表示为：

*w*%=0.0031%，

分析结果中的合成不确定度及扩展不确定度，其有效数字一般不超过两位，不确定的数值与被测量的估计值末位对齐。

1. 试验报告

试验报告应包括试验对象、仪器设备信息、环境条件、分析方法（或标准）、分析结果及其表示、试验日期、试验中观察到的异常现象、试验人员和审核人员的签名。必要和可行时给出定量分析方法和结果的评价信息。

1. 安全防护

激光光路调试时，应避免激光直射或其它金属物体反射进入眼睛，光路调试过程中需佩戴激光防护镜。对于制备样品用机械，操作人员应充分掌握其操作规程后再进行操作。高速切割机、磨样机、砂轮机、磨床、铣床等应装备安全罩和集尘装置。为防止切屑有可能溅入眼睛，要佩戴防护用具。