# Исследование различных типов калибровок при лазерной атомноэмиссионной спектроскопии сталей с использованием мобильного спектрометра

В. В. Кирис, К. Ю. Кацалап, М. В. Бельков

### Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, e-mail: v.kiris@dragon.bas-net.by

В работе рассмотрены различные методы построения калибровочных зависимостей (линейная, Ломакина-Шайбе, полиномиальная, V. Lazic) на мобильном лазерном атомно-эмиссионном спектрометре. Измерения проводились в двухимпульсном режиме возбуждения плазмы. Для построения калибровочных зависимостей использовались стандартные образцы низколегированных сталей.

Ключевые слова: двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, калибровочные графики, стали

#### Введение

Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия (ЛАЭС) - это тип атомноэмиссионной спектроскопии, в которой в качестве источника отбора, атомизации и возбуждения спектров свечения атомов входящих в состав вещества используются лазерные импульсы высокой энергии. Основные преимущества ЛАЭС как методики в том, что таким образом можно анализировать любые вещества независимо от их агрегатного состояния и электрической проводимости, при этом для анализа необходим только оптический контакт с образцом. Количественный анализ методом ЛАЭС как правило, проводится путем предварительной калибровки спектрометра по стандартным образцам с известным составом для установления связи между интенсивностью спектральных линий и содержанием анализируемого элемента в образце. Однако, поскольку характерные условия лазерного возбуждения (плотность мощности, длительность возбуждающего импульса, размер и плотность вещества в факеле) существенно отличаются от других источников возбуждения спектров, характерные зависимости интенсивности линий от концентрации могут иметь свои особенности.

### 1. Описание установки

Эксперименты проводились на мобильном ЛАЭС спектрометре, разработанном в Институте физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси. Мобильная установка состоит из Nd:YAG-лазера, работающего в двухимпульсном режиме на фундаментальной гармонике (1064 нм), оптического блока для фокусировки и сбора излучения, компактного спектрографа с оптической схемой Черни–Тернера, в качестве системы регистрации использовалась ПЗС-матрица Hamamatsu S10420. Фокусное расстояние спектрографа составляет 200 мм, при регистрации спектров использовалась решетка 3600 штр/мм. Линза с фокусным расстоянием 100 мм фокусировала излучение на поверхность образца. Излучение плазмы заводилось в спектрограф при помощи кварцевого оптоволокна (числовая апертура 0,22, длина 2 м). Линия наблюдения излучения плазмы проходит под углом ~ 20 ° к оси лазерного луча, излучение плазмы фокусировалось на торец оптоволокна при помощи линзы с фокусным расстоянием 25 мм. Задержку между импульсами можно регулировать от 0 до 80 мкс, максимальная энергия в импульсе может составлять до 50 мДж. Более подробное описание и фото спектрометра приведены в работе [1].

#### 2. Используемые стандарты, условия регистрации и калибровки

В работе использовались стандартные образцы низколегированных чугунов ЧГ25, ЧГ26, ЧГ28 и сталей УГ0е, УГ1е, УГ3е, УГ5е, УГ6е, УГ7е, УГ8е, УГ9е, УГ19, УГ63, УГ84, состав образцов приведен в табл. 1 (стандарты содержат также ряд других элементов, не приведенных в табл. 1). Для получения представительных данных процедура регистрации спектров включала регистрацию спектров в 10 случайных точках образца не включая центральную область (как рекомендовано в паспорте стандартов), в каждой точке образца давалось предварительно десять сдвоенных импульсов обжига, спектры которых не учитывались, а затем регистрировалось 40 спектров сдвоенных импульсов, которые усреднялись. Энергия импульса составляла - 47 мДж для первого и 40 мДж для второго канала, время задержки между импульсами составляло 5 мкс. Спектры регистрировались с решеткой 3600 штр/мм в спектральном диапазоне 288-325 нм. Образец располагался таким образом, что диаметр пятна фокусировки излучения на образце составляла ~200 мкм.

Марка\элемент	Si, %	Mn, %	Cr, %	Ni, %	V, %	Mo, %	Ti, %	Cu, %	Al, %
ЧГ25	1,46	0,68	0,25	0,38	0,086	0,253	0,017	0,79	0,009
ЧГ26	2,98	0,126	0,05	1,52	0,04	0,075	0,0026	0,014	0,038
ЧГ28	2,22	0,414	0,127	0,166	0,002	0,0024	0,0041	1,29	0,015
УΓ1Ε	1,53	0,66	0,065	0,188	0,041	0,052	0,015	0,097	0,013
УГЗЕ	0,69	0,33	1,03	1,13	0,097	0,051	0,37	0,288	0,069
<b>У</b> Г <b>5</b> Е	-	0,37	2,09	0,146	0,059	0,154	0,0045	0,323	0,69
УГ6Е	0,337	0,227	1,4	2,05	0,193	0,34	0,125	0,616	0,47
УΓ7Ε	-	0,279	0,15	2,98	0,44	0,46	-	-	-
УΓ8Ε	0,42	2,08	0,52	0,204	0,69	0,88	0,46	0,076	0,37
УГ9Е	0,176	0,51	0,182	0,139	1,11	0,291	0,065	0,163	0,038
УГ19	0,135	0,276	0,226	0,262	-	-	-	0,146	-
УГ63	0,019	0,133	0,118	0,2	-	-	-	0,094	-
УГ84	0,272	0,436	1,02	3,92	0,161	0,152	-	0,139	-

Табл. 1. – Состав стандартных образцов.

В качестве меры адекватности используемой калибровки нами была выбран коэффициент детерминации (R<sup>2</sup>) калибровочной кривой – доля дисперсии зависимой переменной, объясняемая рассматриваемой моделью зависимости. В работе были рассмотрены следующие методики аппроксимации калибровочных графиков.

Наиболее простая линейная калибровочная зависимость [2] – строящаяся в виде

$$I = a * C + b, \tag{1}$$

где (здесь и далее) I – интенсивность спектральной линии, C – концентрация элемента в образце, a, b, d, e, f – константы, подбираемые по методу наименьших квадратов. В атомной эмиссионной спектроскопии данный вид калибровочной зависимости может быть использован только в случае низкого уровня самопоглощения в спектральных линиях. Несмотря на относительно малый объем плазмы, в ЛАЭС (размер факела находится в диапазоне нескольких миллиметров) плотность вещества на начальных

стадиях развития плазмы существенно выше по сравнению с другими видами АЭС, что ограничивает применение линейной калибровки.

Также рассматривалось широко используемое эмпирическое уравнение Ломакина–Шайбе [3]:

$$I = a * C^b, \tag{2}$$

и калибровка, предложенная авторами работы [4] (V. Lazic и др.):

$$I = a^{*}(1 - e^{-b^{*}C}) + d^{*}C, \qquad (3)$$

полученная в предположении наличия в лазерном факеле пространственно временных зон с высоким уровнем самопоглощения (первое слагаемое) и зон низкого самопоглощения (второе слагаемое) в правой части.

Кроме того, была рассмотрена полиномиальная калибровка (квадратичная и кубическая), при которой не интенсивность рассматривается как функция концентрации, а концентрация как функция интенсивности:

$$C = a + b^* I + d^* I^2 + e^* I^3, (4)$$

#### 3. Результаты и обсуждение

Из табл. 2. видно, что для большинства рассматриваемых линий лучший результат дала полиномиальная кубическая калибровка, однако переход от квадратичного полинома к кубическому дает лишь незначительное улучшение ( $\mathbb{R}^2$ ). Следует учитывать, что хотя полином третей степени дает лучший ( $\mathbb{R}^2$ ), в калибровочных графиках кубический член часто имеет отрицательный знак, и улучшение достигается за счет приближения случайных выбросов.

Спектральная линия	Линейная	Ломакина- Шайбе	V. Lazic и др.	Полиномиальная квадратичная	Полиномиальная кубическая	
Si I 288,16 нм	0,9309	-	0,9342	0,9921	0,9922	
Mn II 293,31 нм	0,9933	0,9734	0,9965	0,998	0,9986	
Ni I 313,41 нм	0,9838	0,9402	0,9805	0,9932	0,9945	
А1 I 308,22 нм	0,979	0,9444	0,9805	0,9905	0,9952	
Cr II 313,21 нм	0,9843	0,993	0,9973	0,9977	0,9982	
Мо I 317,03 нм	0,9485	0,8358	0,8631	0,992	0,9948	
V I 318,54 нм	0,982	0,8537	0,9863	0,9971	0,9971	
Ті II 308,80 нм	0,9935	0,9787	0,9993	0,9989	0,9997	
Си I 324,75 нм	0,7934	0,9688	0,9860	0,9654	0,9962	

Табл. 2. – Коэффициент детерминации (R<sup>2</sup>) различных типов калибровочных графиков.

Спектральные линии, для которых кубический полином дает значительное улучшение – это атомные резонансные линии меди и алюминия, которые испытывают влияние самопоглощения в наибольшей степени. Различные типы калибровок, примененные к линии меди Cu I 324,75 нм, приведены на рис. 1. Из рис. 1, *с* видно, что использование квадратичного полинома для данной линии приводит к наличию области с отрицательным наклоном калибровочного графика в области низких концентраций. Хотя использование кубического полинома дает хорошие результаты

для резонансных линий, в целом следует избегать использования высоких степеней полинома, так как даже небольшие ошибки в интенсивностях будут приводить к большим ошибкам в концентрации.



Рис. 1. – Различные типы калибровочных графиков, примененные к линии Си I 324,75 нм (*a* – Ломакина–Шайбе, *б* – V. Lazic и др, *в* – полиномиальная квадратичная, *г* – полиномиальная кубическая).

Линейная калибровка в рассматриваемом диапазоне концентраций дает неплохие результаты для ионных линий (Mn II 293,31 нм, Cr II 313,21 нм, Ti II 308,80 нм), которые испытывают меньшее самопоглощение, чем атомные, хотя и для них калибровка при помощи квадратичного полинома также выглядит предпочтительней.

Калибровки Ломакина–Шайбе и V. Lazic в среднем дают результаты хуже квадратичной калибровки, вероятно, это объясняется тем, что при использовании компактного спектрометра измеряемые интенсивности линии искажаются налагающимися линиями железа, в то же время на полиномиальную калибровку такое наложение не оказывает воздействия, т. к. содержание железа в низколегированных сталях меняется незначительно и, соответственно, сдвиг интенсивности линий анализируемых элементов будет приблизительно одинаковым для различных образцов, что не изменяет общий вид полинома. В тоже время для калибровки Ломакина–Шайбе или V. Lazic это потребует введения дополнительного свободного члена. Добавка такого члена при калибровке по линии Мо I 317,03 нм позволяет улучшить  $R^2$  с 0,8358 до 0,9857 для калибровки Ломакина–Шайбе и с 0,8631 до 0,9903 для калибровки по методу [4].

Кроме того, использование полиномиальной калибровки позволяет учитывать наложение спектральных линий других легирующих элементов путем введения в

калибровочные зависимости интенсивностей линий налагающихся элементов со своими коэффициентами в правую часть уравнения (4), что особенно важно при использовании малогабаритных спектрографов. Например, предположение влияния линий ванадия, марганца и меди на линию кремния (или точки контроля фона при измерении линии кремния) и введение в уравнение (4) соответствующих членов позволяет улучшить  $R^2$  с 0,9921 до 0,9999, однако делать это следует с осторожностью, увеличение числа подгоночных коэффициентов в уравнение калибровки требует увеличения числа образцов, используемых для калибровки, иначе существует риск получения улучшений  $R^2$  за счет избыточной определенности системы.

#### Заключение

В работе рассмотрена применимость различных типов калибровочных кривых в ЛАЭС с использованием компактного спектрографа, на примере образцов низколегированных сталей. В рассматриваемом диапазоне концентраций (десятые доли и единицы процентов) для спектральных линий Si I 288,16 нм, Mn II 293,31 нм, Ni I 313,41 нм, Cr II 313,21 нм, Mo I 317,03 нм, V I 318,54 нм, Ti II 308,80 нм наиболее подходящей можно считать калибровку при помощи квадратичного полинома, для резонансных линий меди Cu I 324,75 нм и алюминия Al I 308,22 нм лучше подходит калибровка кубическим полиномом. Калибровка Ломакина–Шайбе и V. Lazic и др. [3] дают несколько худшие результаты, что частично может объясняться наложением линий железа на аналитические линии вследствие использования малогабаритного спектрометра.

## Литература

- Labutin T. A., Popov A. M., Zaytsev S. M., Zorov N. B., Belkov M. V., Kiris V. V., Raikov S. N. Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy Spectrochimica Acta Part B. 2014. Vol. 99, P. 94–100.
- 2. Hongbo Fu, Junwei Jia, Huadong Wang, Zhibo Ni and Fengzhong Dong. Calibration Methods of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Calibration and Validation of Analytical Methods. Eds. Mark Stauffer. IntechOpen, 2018.
- 3. Хасанов Р. Р., Хусаинов Р. Р. Атомно-эмиссионный спектральный анализ: Учебнометодическое пособие. Казань, Казанский федеральный университет, 2012.
- 4. Lazic V., Barbini R., Colao F., Fantoni R., Palucci A. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments. Spectrochim. Acta Part B. 2001. Vol. 56, P. 807–820.

# Investigation of various types of calibrations in laser induced breakdown spectroscopy of steels using a mobile spectrograph

# V. V. Kiris, K. Yu. Catsalap, M. V. Belkov

## B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, e-mail: v.kiris@dragon.bas-net.by

The paper considers various methods for constructing calibration dependences (linear, Lomakina-Scheibe, polynomial, V. Lazic) on a mobile laser atomic emission spectrometer. The measurements were carried out in a double plasma excitation mode. Standard samples of low-alloy steels were used to construct the calibration curves.

Keywords: double pulse laser induced breakdown spectroscopy, calibration curves, steel.