(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116802464 A
(43)申请公布日 2023.09.22

(21)申请号 202180081496.8
(22)申请日 2021.12.02
(30)优先权数据
20211367.6 2020.12.02 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.06.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2021/084060 2021.12.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/117768 EN 2022.06.09
(71)申请人 DTE有限公司
地址 冰岛雷克雅未克
(72)发明人 S·H·格维兹门松 K·莱昂森
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
专利代理师 高见 张鑫
(51)Int.Cl.
G01J 3/443(2006.01)

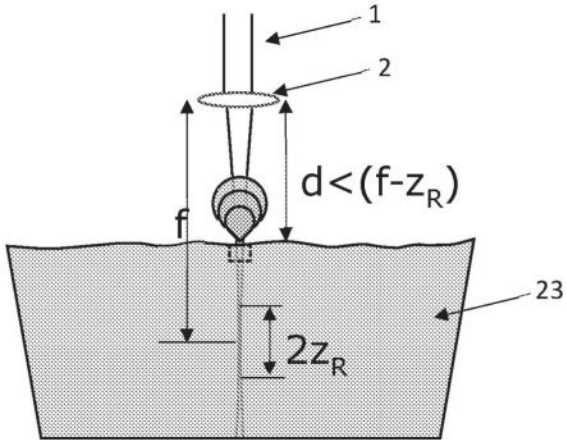
权利要求书2页 说明书12页 附图9页

(54)发明名称

用于液态金属和合金的定量化学分析方法和装置

(57)摘要

一种用于利用激光诱导击穿光谱(LIBS)测量液态金属或合金样品中的元素的经修改的方法和装置。该装置包括脉冲激发激光器和仪器头，该仪器头包括激光路径通道、激光激发光学器件、用于接收从通过激光器和样品的相互作用产生的等离子体的发射的接收光学器件、从仪器头的平坦表面向上延伸的开放底部腔室，激光路径通道延伸到所述腔室，并且该仪器头优选地包括用于将气体馈送到开放底部腔室的气体通道。激光器和激光激发光学器件被配置成使得当仪器头距样品表面的距离在1-10mm的范围内时，脉冲激发激光器的焦点在样品表面下方大于聚焦的激发激光束的一个瑞利长度的距离处。



CN 116802464 A

1.一种利用激光诱导击穿光谱(LIBS)测量液态金属或合金样品中的一种或多种元素的方法,所述方法包括:

提供要被分析的液态金属或合金的样品;

将仪器头放置在样品表面上方,其中所述仪器头包括:激光激发光学器件,所述激光激发光学器件被布置成用于接收和聚焦来自脉冲激发激光器的透射光;接收光学器件,所述接收光学器件用于接收来自所述样品的发射的接收光学器件;开放底部腔室,所述激光激发光学器件引导激光通过所述开放底部腔室,所述底部开口腔室从所述仪器头的基本上平坦的底部表面向上延伸,

将所述仪器头定位在距所述样品表面一距离处,使得所述激光激发光学器件将来自激发激光器的脉冲聚焦到位于所述样品表面下方大于聚焦的激光束的一个瑞利长度的距离处的焦点,

利用所述激发光学器件以足够的光能在所述样品上发射一个或多个激光脉冲以烧蚀样品体积的一小部分并在所述液态金属上方产生等离子体,

通过所述接收光学器件从所生成的等离子体接收发射光,并传送到检测器以用于记录检测到的光的光谱数据,

分析所述光谱数据以获得对一种或多种元素的定量确定。

2.如权利要求1所述的方法,其中,所述激光激发光学器件被布置在所述仪器头中,使得当所述激光焦点被适当地定位时,所述仪器头底表面距所述样品表面的距离在1至10mm的范围内,并且优选地在1至5mm的范围内。

3.如前述权利要求中任一项所述的方法,包括将气流馈送通过所述开放底部腔室以维持所述腔室内的基本上惰性的气氛、以及来自所述开放底部腔室以及在所述开放底部腔室附近的所述样品表面与所述仪器头的所述底表面之间的基本上层流的气体。

4.如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,激光激发通道从所述脉冲激发激光器延伸到所述开放底部腔室,并且发射接收通道从所述开放底部腔室延伸到所述激光接收光学器件。

5.如权利要求3和4所述的方法,其中,所述气流被馈送通过所述激光激发通道和所述发射接收通道中的气体入口,以产生通过所述激光激发通道和所述发射接收通道并朝向且通过所述开放底部腔室的气流。

6.如前述权利要求中任一项所述的方法,包括在所述样品附近提供加热源并利用所述加热源加热样品达一段时间优选地在所述测量期间应用加热,所述一段时间至少包括进行分析之前的时段。

7.如权利要求6所述的方法,其中,所述加热源包括被定位在所述样品坩埚下方的基本上平坦的感应加热元件。

8.如前述权利要求中任一项所述的方法,其中在测量之前应用撇去所述样品表面的步骤。

9.一种用于利用激光诱导击穿光谱(LIBS)测量液态金属或合金样品中的一种或多种元素的装置,所述装置包括:

脉冲激发激光器,

仪器头,所述仪器头包括:

激光路径通道，

被布置在所述激光路径通道中的激光激发光学器件，

用于接收从样品等离子体的发射的接收光学器件，

从所述仪器头的基本上平坦的底表面向上延伸的开放底部腔室，

所述激光路径通道延伸到所述腔室，

用于向所述开放底部腔室馈送气体的至少一个气体通道，其中，所述脉冲激发激光器和所述激光激发光学器件被配置成使得当所述仪器头距样品表面的距离在1-10mm的范围内时，所述脉冲激发激光器的焦点在所述样品表面下方大于聚焦的激发激光束的一个瑞利长度的距离处。

10.如权利要求9所述的装置，其中，所述开放底部腔室具有在0.5至3cm^2范围内的截面积和在5-15mm范围内的高度。

11.如权利要求9所述的装置，包括一个或多个销或其他分立结构构件，所述一个或多个销或其他分立结构构件从所述基本上平坦的底表面向下延伸，当所述装置处于测量位置时，所述一个或多个销或其他分立结构构件接触或穿透所述液态金属表面。

12.如权利要求9所述的装置，包括用于撇去所述样品表面的刮刀。

13.如权利要求9所述的装置，包括用于接收和保持所述样品的样品坩埚。

14.如权利要求9所述的装置，包括用于向所述样品提供热量的热量源，所述热量源优选地是包括被定位在所述样品坩埚下方的基本上平坦的导热元件的感应热量源。

15.如权利要求9至14中任一项所述的装置，包括在所述基本上平坦的底表面上的耐热层，所述层具有与所述开放底部腔室同心的孔，其中所述孔具有与所述腔室的截面相同的大小和形状或具有更小或更大的大小。

用于液态金属和合金的定量化学分析方法和装置

技术领域

[0001] 本发明属于光谱分析领域，并且具体地涉及一种用于使用非浸入式仪器分析液态金属和合金以进行高精度分析的激光诱导击穿光谱(LIBS)方法和装置。

背景技术

[0002] 熔融金属的直接化学分析在金属和合金的生产、铸造和回收方面具有至关重要的意义。利用现今的技术，可以使用固态电化学探针在大块液态金属中执行对少数特定杂质的分析，而使用在熔融金属表面执行的光谱测量可以获得对合金或微量元素的更全面的化学分析。一种此类技术是激光诱导击穿光谱(LIBS)，其经常被认为适合于液态金属的分析。LIBS是一种原子发射光谱技术，其中使用激光脉冲激发样品，产生由处于激发能量状态的物质组成的等离子体，并且在其随后的弛豫期间检测从等离子体发射的光，其包括样品中元素的光谱窄发射线特性。

[0003] 对小体积的材料进行激光激发随后对原子光发射进行光谱分析，为处于固相、液相或气相的样品的元素分析提供了一种快速且通用的方法。一般认为，此类技术几乎不需要或不需要样品制备。然而，就定量分析而言，LIBS迄今在工业分析方面取得的成功有限，并且一般被认为不如其他元素分析技术，诸如火花光学发射光谱(Spark OES或Arc-spark OES)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)。最先提及的技术特别适用于固态导电样品的表面，在一些情况下，这些样品已经被铣削到特定的深度，以获得表面分析与原始熔体的实际化学成分之间的最佳对应。在分析金属时，其他两种方法通常涉及要被化学溶解并随后被引入到电感耦合等离子体中的一定体积的固态样品。

[0004] 现有技术中已经提出了利用LIBS确定液体材料的化学成分的各种方法。EP184590公开了一种用于通过使用高输出脉冲激光器来分析流化体并从流化体的辐照表面测量发射光谱的方法和装置，其中该表面可以在垂直方向上移动。通过使用具有长到足以使得关系$0.95 \leq L \leq 1.05$将适用的焦距的聚焦透镜来解决表面不静止的问题，其中L表示透镜与被测量表面之间的变化距离。换句话说，表面被保持在聚焦的激光束的所谓瑞利范围内，该瑞利范围定义了传播方向上的聚焦深度。在EP184590中提供的示例中，使用了焦距为170cm的透镜，并且该文献指出，使用具有100-200cm焦距的透镜将使得容忍要被测量的物质的表面的范围从10至20cm的垂直移动成为可能。出于相同的原因，焦距与激光聚焦光学器件相似的凹面镜被用于光线收集。公开了未指定样品的分析结果，分析了浓度范围为0.018％至0.40％的元素(Si、Mn、Cr和Ni)的含量，显示与“常规方法”的8％、11％、10％和12％的相对偏差。

[0005] Aragon等人(《应用光谱学》，53(10)，1999年，1259-1267)公开了使用LIBS分析固体钢样品中的碳含量，但提到也可以利用该技术分析液体和气体样品。对于在150-1100ppm范围内的碳含量，所报告的精度为10％，并且检测限为250ppm。讨论了通过改变激发激光器的焦斑相对于采样点的位置来影响LIBS信号的作用。在该文献中，结论是，为了优化LIBS信

号的强度,光束焦点应该被放置成稍微低于样品表面,但仍在瑞利范围内。

[0006] Rai等人(《科学仪器评论》,73(10),2002年,3589-3599)公开了一种用于在线原位测量熔炉中熔体内部的熔融合金的元素成分的光纤LIBS传感器。该传感器基于激光能量通过多模光纤的传输。从光纤的激光辐射通过专门设计的不锈钢固持器进行准直,并最终聚焦在熔炉中的铝熔体内,该不锈钢固持器固持准直和聚焦透镜。原子发射由同一不锈钢固持器收集。该设置旨在使熔体表面保持在聚焦透镜的焦点处。

[0007] WO 2007/012440公开了一种用于使用被提供有陶瓷管的探针来分析液态金属的基于LIBS的方法,该陶瓷管保护探针免受液态金属的影响。通过经由探针的入口供应的气流在管内施加气体压力,并且该气体还用于通过用吹扫气流进行吹扫来移除浴表面处的杂质。使用浸入式管道系统,该系统延伸到液态金属浴中,这导致浸入式管道的套管内部的熔融金属的凸面弯月面。

[0008] 目前,金属生产行业(诸如铝厂、钢铁冶炼厂等)中的精密元素分析通常涉及在生产过程的不同阶段采集液态金属样品,对金属进行固化,并使用实验室装备分析固体样品。然而,通过高精度量化来原位分析液态金属的元素成分将是非常有利的,该高精度量化准确地表示熔融金属的真实化学成分。然而,迄今为止,描述在液态金属表面处进行的光谱测量的现有技术(包括涉及LIBS分析的技术)尚未展示与上述实验室技术竞争的足够高的测量准确度水平。

发明内容

[0009] 本发明在权利要求书以及下面的描述中进行了具体说明。本发明描述了一种装置和方法,通过该装置和方法可以利用小采样量的表面测量(诸如特别是LIBS)来获得液态金属或合金样品中的一种或多种元素的定量测量。本发明的特征确保了测量结果提供了微量杂质或合金元素的浓度值,该浓度值表示它们在样品中的体积浓度。该方法对冶金行业内的工艺控制和/或质量控制特别有用,而不必铸造固态金属样品进行实验室分析,所述的冶金行业诸如但不限于铝厂、钢厂、硅和硅铁厂,以及需要对液态金属或合金进行精确定量分析的基本上任何其他行业。

[0010] 本发明提供了一种经修改的方法和装置,该方法和装置确保适当的测量条件,通过该适当的测量条件在熔融金属表面进行的元素定量分析可以表示体积浓度。这提供了具有比使用现有技术描述的方法和装置进行液态金属分析所获得的测量结果显著更高的精度的测量结果。本发明的应用已显示,液态金属中微量元素的表面分析与相应固体样品的本体分析之间的超过0.9999的相关性(Pearson r)、低检测极限(LOD)以及高测量重复性。下文描述的特征和详细实施例一般指代本发明的方法和装置。

[0011] 本发明的方法基于对应用LIBS技术的现有方法进行修改的新颖特征的组合,该组合极大地提高了先前为基于LIBS的方法实现和报告的精度和真实性(统称为“准确性”)。

[0012] 本发明的主要方面提供了一种利用激光诱导击穿光谱法测量液态金属或合金样品中的一种或多种元素的方法,该方法包括:

[0013] -提供要被分析的液态金属或合金的样品并将仪器头放置在该样品表面的上方,该仪器头包括:激光激发光学器件,该激光激发光学器件被布置成用于接收并聚焦来自脉冲激发激光器的透射光;接收光学器件,用于接收从样品的发射;开放底部腔室,激光激发

光学元件引导激光通过该开放底部腔室,开放底部腔室从仪器头的基本平坦的底表面向上延伸,

[0014] -将所述仪器头定位在距样品表面一距离处,使得激光激发光学器件将来自激发激光的脉冲聚焦到位于样品表面下方大于激光脉冲的瑞利长度的距离处的焦点,从而将样品表面有效地放置在激发激光束的适当焦点之外,

[0015] -利用激发光学器件以足够的光能在样品上发射一个或多个激光脉冲以烧蚀样品体积的一小部分并在液态金属表面上方产生等离子体,

[0016] -通过接收光学器件从所生成的等离子体接收发射光,并传送到检测器以用于记录检测到的光的光谱数据,以及

[0017] -分析光谱数据以获得对一种或多种元素的定量确定。

[0018] 另一方面提供了一种用于利用LIBS测量液态金属或合金样品中的一种或多种元素的装置(诸如特别是用于执行本发明的方法的装置),该装置包括

[0019] -脉冲激发激光器,

[0020] -仪器头,该仪器头包括:

[0021] ■激光路径通道,

[0022] ■被布置在所述激光路径通道中的激光激发光学器件,

[0023] ■用于接收从样品表面处产生的等离子体的发射的接收光学器件,

[0024] ■从仪器头的基本上平坦的底表面向上延伸的开放底部腔室,激光路径通道延伸到所述腔室,

[0025] ■用于将气体通过至少所述激光路径通道馈送到开放底部腔室的至少一个气体通道,

[0026] 其中脉冲激发激光器和激光激发光学器件被配置成使得当仪器头距样品表面的距离在1-10mm范围内时,脉冲激发激光器的焦点在样品表面下方超过聚焦的激光的瑞利长度zR的深度处。换句话说,从激光激发光学器件到样品表面的距离d比被指定为f的激发光学器件的焦距小了超过瑞利长度,即d<(f-zR),但该距离d通常大于焦距的一半,即d>(f/2)。装置的这一特征特别是用于稳定等离子体生成并防止在激光脉冲到达样品表面之前在聚焦激光与环境大气之间发生有害的相互作用,这些相互作用通常发生在聚焦光束的瑞利范围(±zR)附近或之内。所选的激光器和激发光学器件的瑞利长度可以根据众所周知的物理方程式计算和/或通过测量脉冲激光束沿光束路径的截面轮廓来测量。一般而言,瑞利长度以及因此样品表面到本发明指定的适当光束焦点之间的距离取决于激发光学器件和激光束两者的特性。

[0027] 现有技术中已经讨论了通过改变激发激光器的焦斑相对于采样点的位置来影响LIBS信号的作用,现有技术包括例如Aragon等人(如上所述)的文献。在该文献中,得出的结论是,为了优化LIBS信号的强度,光束焦点应略低于样品表面,但仍在瑞利范围内。在现有技术中可以广泛观察到相同的一般结论,即激发光束焦点应该与样品表面紧密重合。在一些情况下,以这种方式使总LIBS信号最大化的必要性是由发射辐射的低效检测(例如,当检测光学器件被远离等离子体激发点放置时)所强加的。

[0028] 相反,根据本发明,有利的是,检测光学器件与激发光学器件分开,并且接近采样点放置,以抵消减少的信号的影响,并实现通过将光束焦点进一步放置在样品表面下方而

提供的增加的测量稳定性的优点。这在测量高温下的液态金属时尤其重要。

[0029] 现有技术描述了测量探针，其中激发激光器与探针分开放置，并使用多模光纤连接到探针。这需要脉冲激光在不烧蚀光纤的输入端的情况下耦合到光纤中，诸如在Rai等人(如上所述)描述的探针中，其中光纤端面出于这个原因被有意地定位在耦合透镜的聚焦范围之外。因此，这也限制了可以物理地耦合到光纤中并传送到探针的能量。另外，多模干扰会导致光束质量降级，需要在探针内对激发光束进行强聚焦，以超过样品表面烧蚀的阈值。无论探针是浸入式还是非浸入式，低脉冲能量、模式干扰和强聚焦都会促成光纤耦合的探针方法的不稳定性。

[0030] 本发明的方法可应用于多种金属和金属合金，诸如但不限于铝、铝合金、钢、钢合金、铁、铁合金、铜、锌、铅和处于其液体状态的其他金属和金属合金，并且在上述工业环境和应用中非常有用。

[0031] 本发明的方法和装置不限于任何特定元素的分析，并且可以用于确定金属或合金样品中的主要成分或微量成分(包括溶解气体)的浓度。因此，在一些实施例中，该方法和/或装置用于测量液态金属或合金样品中的一种或多种元素的真实体积浓度，该一种或多种元素选自以下元素：铝、硅、磷、硫、氯化物、钙、镁、钠、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、锆、铌、钼、钌、铑、钯、，银、镉、锡、锑、钨、铼、铱、铂、金、汞、铅和铋。该方法还适用于对难以利用某些其他分析方法来检测的诸如氢、锂、铍、硼和碳等非常轻的杂质元素进行定量元素。

[0032] 测量装置包括用于生成和接收从样品的原子发射的合适的激发和检测装置。这包括但不限于本领域已知的等离子体激发方法的所有变体，包括但不限于使用常规的LIBS方法、具有双重共线或非共线脉冲的LIBS、组合的LIBS/放电方法等。

[0033] 在优选实施例中，光谱分析基于LIBS方法，其中一个或多个激光脉冲按顺序通过激发光学器件被引导到样品表面，并且从样品发射的光通过接收光学器件被接收并被传送到检测器，以用于记录检测到的光的光谱信息。最优光学检测方法和检测到的发射的后续处理本身是本领域技术人员已知的。随后，根据光谱信息来分析一个或多个发射峰并通常将其与校准值进行比较，以便获得一个或多个元素的定量确定。优选地，该装置包括接收并处理来自检测器的光谱数据的计算机。计算机被有利地编程以处理数据，包括归一化光谱、分配相关峰值、计算信号强度以及与参考值相比较进行校准。

[0034] 在任何给定的实施例中，激发光学器件和接收光学器件可以完全分开或部分地包括相同的光学元件。本发明的一个重要特征是，对于每个单独的激发事件，激发装置和接收光学器件被准确地定位在距样品表面预定距离处，同时优选地也维持基本上恒定的样品温度，以及优选地同时维持足够的液态金属内部运动，以确保样品的均匀性，使得被烧蚀成等离子体的样品部分表示整个样品的体积。

[0035] 在优选的实施例中使用的脉冲激发激光器通常是在当前LIBS配置中使用的常规类型。因此，在典型实施例中，激光器具有在从约200nm至约3000nm范围内的波长。根据本发明，确保了稳定的激发条件，并且光学激发被配置成使得在激发期间烧蚀足够大且可再现体积的液态金属样品，并且使得样品的该烧蚀部分的化学成分表示整个样品的成分。除了本发明的其他方面之外，对于具有1-20ns的持续时间的激光脉冲，这要求单个脉冲的能量在10-500mJ的范围内。一般而言，激光脉冲的能量必须被选择成使得样品表面处的激光能量密度超过烧蚀的阈值，其中脉冲能量的确切值将取决于数个因素，包括激发波长、脉冲持

续时间、距激发光学器件的距离以及要被烧蚀的材料。

[0036] 仪器头可以被适当地配置成使得激光激发通道通常从脉冲激发激光器垂直地延伸到开放底部腔室。发射接收通道可以从开放底部腔室延伸到激光接收光学器件。发现将发射接收通道布置为与垂直线(并平行于发射接收光学器件的光轴)成某一角度(诸如约45°)是有用的。在一些实施例中,惰性气流被引导通过气体通道到达位于激光激发通道和发射接收通道两者中的开口。因此,接收光学器件可以包括透镜,该透镜被定位成便于接收以相对于样品表面成约30-75°的范围内的角度为中心的光锥,角度诸如在从约30°、或从约35°、或从约40°或从约45°,至约75°、或至约70°、或至约65°、或至约60°、或至约55°或至约50°的范围内。

[0037] 接收光学器件优选地被适当地配置成使得当仪器头被正确地定位时,接收光学器件被定位在距样品表面适当的距离处,适当的距离诸如在从约5mm至约100mm的范围内,诸如在从约5mm、或者从约10mm、或者从约15mm或者从约20mm或从约25mm或从约30mm,至约100mm、或至约90mm或至约80mm或至约75mm或至约60mm或至约50mm或至约40mm的范围内。

[0038] 在一些实施例中,接收光学器件包括多于一个的透镜,透镜优选地围绕激光脉冲和样品表面的接触点径向布置。因此,接收光学器件可包括多个透镜,该多个透镜相对于样品表面以相同或不同的角度布置。由一个或多个接收光学器件收集的光可以经由光纤或其他光学传输装置传输到相同的光谱仪或传输到不同的光谱仪(例如,多个透镜中的每个透镜可以将光传输到其相应的光谱仪)。在一些实施例中,此类多个光谱仪被配置成使得每个光谱仪在有限的波长范围内收集发射,使得所述多个光谱仪一起覆盖整个期望波长范围。在一些实施例中,光谱检测还可以包括使用一个或多个合适的带通滤波器和光学传感器检测所选择的波长带。

[0039] 仪器头包括在测量期间面向样品表面的底表面,从而提供围绕采样点的封闭且稳定的环境条件,该底表面包括如上所述的开放底部腔室,该开放底部腔室是用于容纳要被检测样品的、通常以等离子体羽流的形式的部分的腔室。

[0040] 在一些实施例中,惰性气体流优选地从源通过一个或多个气体通道被馈送到开放底部腔室,以维持惰性气氛,并且优选地在所述腔室内维持略微过压,并且优选地维持从开放底部腔室并且在样品表面与开放底部腔室附近的仪器头底表面之间的气体的基本层流。这意味着在等离子体的区域及其紧邻区域中,存在恒定且基本上层流的气体,诸如氩气、氦气或氮气。因此,气体通道的大小和形状优选地被设计为维持层流气流通过它们,例如使得流速和气体通道被配置为具有大约2300或更小的雷诺数。

[0041] 优选地,一个或多个气体通道在腔室中具有开口以优选地从气体源递送惰性气体流。这在腔室和气体通道内维持相对于周围大气的轻微过压,确保采样点上方的基本上连续的、一致的且无反应的气体环境,从而保护激发光的光学路径和到检测光学器件的光学路径(其可以是共同的通道)免受灰尘、烟雾以及来自激光脉冲撞击样品表面的气体、颗粒、飞溅物等的影响。仪器头的底表面必须承受来自相邻样品表面的热量,并且优选地包括具有低热导率的陶瓷或其他热维持材料。冷却装置可被应用于诸如但不限于用于冷却液体或冷却气体的通道,在仪器头内,特别是靠近底部。

[0042] 开放底部腔室不限于特定的几何形状,但在一些实施例中可以具有总体上圆柱形的形状,例如具有在10-20mm的范围内的直径,或者水平截面积在1至3cm^2的范围内。腔室也

可以具有但不限于正方形、六边形、八边形或其他截面形状。腔室的高度是为了诸如容纳由激光器产生的等离子体。在一些实施例中，腔室的高度在5-15mm的范围内，诸如在5至12mm或5至10mm的范围内，例如5、6、8或10mm。

[0043] 腔室的开放底部(入口)可以具有与腔室的壁相同的截面，或者底部(腔室的孔)可以具有比主腔室本身更小的截面面积。因此，在一个实施例中，腔室具有直径为10-15mm(诸如例如10mm、12mm、15mm)的截面，仪器头的底层具有直径小了2-4mm(例如直径小了2、3或4mm)的同心孔。该底层的厚度可以例如在1-10mm的范围内，诸如在1-6mm的范围或1-4mm厚的范围内，诸如大约1、1.5、2、2.5、3或4mm。

[0044] 在一些实施例中，仪器头的底表面包括耐热层，该耐热层优选地为热绝缘层，诸如例如耐高温陶瓷层。底表面的底部部分具有与开放底部腔室同心的孔，其中该孔具有与腔室的截面相同的大小和形状或具有更小或更大的大小，并且可以被配置为开放底部腔室的上述可选的窄底孔。此类耐热层中的孔因此可以被配置成使得其部分限定比主腔室本身更窄的入口。入口开口可以具有与耐热层相同的厚度或更小的厚度，使得该层可以具有例如4-12mm范围内的厚度，而腔室的入口开口可以例如具有1-6mm范围内(诸如1、2、3、4或5mm)的厚度，并且在该实施例中，在入口开口上方的耐热层将形成主腔室的部分。

[0045] 样品装卸可有利地进行，例如，但不限于通过使用与要被分析的液态金属或合金的源邻近的机械臂来进行，该机械臂保持坩埚或其他液体容器，以获得材料的部分(诸如通过舀出适当数量的样品)。由机械臂保持的坩埚可以是随后可用作样品坩埚的坩埚，或者在另一实施例中，机械臂可用于将获得的样品倒入另一指定的样品坩埚中。液态金属样品也可以手动引入样品坩埚，例如通过人类操作者使用取样勺从还原池、混合炉、保温炉等提取金属，其中在一些实施例中，取样勺也可以用作测量期间保持样品的样品坩埚。

[0046] 在一些实施例中，样品坩埚被有利地带到电磁感应装置附近，电磁感应装置同时提供加热和搅拌效果。在此类实施例中，本发明的重要特征是，样品与加热和搅拌装置之间的耦合被配置且被控制成使得在适于执行所述元素分析的时间段期间，在维持期望的温度并确保液态金属样品的均匀化的同时，使表面移动最小化。执行测量的时间段在本文中被称为测量时段。在测量时段期间，液态金属样品被维持在感应场的源附近，以便确保两者之间的适当耦合。在优选实施例中，源包括位于样品坩埚下方的基本上平坦且圆形的感应元件。

[0047] 为了防止例如液态金属的溢出，加热元件可以适当地布置在桌面或相似的平坦表面(诸如陶瓷表面或由其他合适的耐热材料制成的表面)内，在测量期间从感应加热元件到本体金属溶液的最小距离可以例如在10-50mm的范围内，这取决于电感元件的确切配置及其驱动功率。

[0048] 在其他实施例中，加热可以利用感应加热以外的方法来提供，诸如传导加热，其有利地配置成使得在样品中提供相当程度的对流。

[0049] 在一些实施例中，样品坩埚被布置为储存器，样品可以经由连接的导管或开口被馈送到储存器中，并且经由相同或另一导管或开口从储存器被馈送。例如，此类储存器可被布置在专用的样品回路上，熔融金属可以例如从生产设施中的流或作为来自熔炉等的管道被引导到该样品回路中。优选地，导管或开口可以利用闸阀等关闭，以阻止金属在分析期间流过储存器。

[0050] 本文中使用的术语“样品坩埚”通常指代上述任何情况和相似情况，即指代可以承受高温并且可以保持液态金属的任何容器，并且可以指代任何大小的样品坩埚。此外，样品坩埚未被指定为特定的形状或材料，但其尺寸必须被选择为允许液态金属样品相对于测量装置的准确操纵和定位。样品坩埚对被分析的特定液态金属或合金具有抗热震性和不润湿性是有利的。

[0051] 在本发明的优选实施例中，使用相对于样品容器定位的非接触式测量装置，通过将测量仪器作为整体移动或通过移动仪器的可移动部分(本文称为仪器头)、或通过移动样品容器、或这两者，在样品表面上执行LIBS测量，使得仪器头位于液态金属样品表面的上方给定距离处。该装置应以此类方式被配置：该方式允许在测量期间，优选地惰性气体在测量点周围和上方基本上层流。

[0052] 样品坩埚基本上向上开放，这意味着坩埚中的样品的表面的足够部分应暴露于激发装置，并且由激发产生的来自样品的发射光的一部分必须到达接收光学器件。根据样品容器的大小和形状，在一些实施例中，容器的顶端可完全开放，使得样品的基本整个表面被暴露，在其他实施例中，顶部部分地闭合(诸如但不限于30％闭合或40％闭合、50％闭合或60％闭合或75％闭合)，但使得进出样品表面所必需的上述标准被满足。

[0053] 方法的前提是在分析期间确保液态金属样品的一致且基本上恒定的温度，所述温度高于金属或合金的熔化温度。在优选实施例中，这涉及到样品容器被连续地或周期性地主动加热。在一些实施例中，在样品分析前(即，当来自样品等离子体的光谱发射正被检测/记录之前)，主动加热被关闭。在本发明的一些实施例中，样品被加热或被维持在高于至少400℃(诸如高于至少600℃、诸如高于至少700℃、诸如高于至少800℃、高于至少1000℃或高于至少1200℃或更高，诸如高于约1600℃)的温度下。在分析期间样品的期望最优温度特别取决于被分析的特定类型的金属或合金的熔点。

[0054] 作为非限制性示例，纯铝具有660℃的熔点，因此在本发明的上下文中，样品的最优温度可以处于从约660℃至约960℃的范围内，诸如处于从约680℃或从约700℃至约780℃或至约760℃或至约750℃的范围内。对于其他金属和合金，需要更高的温度来使样品维持在熔融状态，例如，取决于类型和等级，钢具有处于1370-1540℃范围内的熔点，因此在本发明的一些非限制性实施例中，样品被加热到所述范围内或高于所述范围，诸如高于约1400℃或高于约1500℃或高于约1600℃。在优选的实施例中，熔融金属的温度在样品容器本身中使用例如带护套的热电偶来监测。液态金属的温度也可以间接地或通过使用非接触光学测温法来监测。

[0055] 样品容器可以具有不同的大小，以便根据加热装置的配置、用于获得样品的方法等容纳合适体积的样品。在一些实现方式中，放置在样品容器中的样品的体积在从约50mL或从约100mL至约1000mL或至约500mL、或至约300mL或至约250mL或至约200mL、或至约100mL的范围内，诸如在50至500mL范围内或在100至300mL范围内，诸如该体积为约100mL、约150mL或约200mL。虽然要经受光谱分析的液态金属的实际体积相对非常小(即，被照射并发出要被检测的发射的实际体积/面积)，更大的总样品体积对于维持稳定的样品温度是至关重要的，并且对于涉及感应加热的实施例，确保与加热和搅拌装置的最优相互作用，同时最小化由于由感应场生成的体积力导致的样品内部移动和变形而引起的表面不稳定性。样品容器的大小优选地根据要被包含在其中的样品的期望最大量来设计。此外，可以适当地

选择和配置样品容器的形状，使得阻挡在测量期间从采样点逃逸的潜在有害的激光和等离子体辐射。

[0056] 在某些实施例中，样品容器的加热是通过将容器放置为与相邻的液态金属或合金源的表面相接触来提供的，诸如在正从中采集样品的槽中。这意味着样品容器被适当地配置成用于传送此类加热效果，并且被布置在适当地配置的可移动平台上(例如延伸的可移动臂、钩子等)，以使容器朝向表面和/或使容器与表面维持期望的接触达至少一段时间。在此类实施例中，有利的是加热装置在样品中引入温度梯度，该温度梯度足以在液态金属中引起一定程度的对流以维持样品的基本化学均匀性。

[0057] 本发明的方法和装置的优点在于，在优选的实施例中，化学分析的真实性和精度被优化。为了确保分析的准确性，优选的是，包括样品收集、样品调节和分析的步骤对于不同的样品分析以基本相似的方式被执行，这意味着相同或基本上相似体积的液态金属被收集并被放置在样品容器中，样品被保持在相同或基本上相似的温度下，具有在测量期间或紧接测量之前引起的基本上相似程度的内部运动。此外，采样点的位置和它的直接环境(即采样点及其正上方的局部大气，以及沿着光学激发的路径)保持基本上相似。维持一致性还要求在激发和检测装置与样品表面之间的相同或基本相似的预定距离处执行连续分析，既用于对相同样品的重复分析，也用于对不同样品的分析之间的重复分析。为了实现这一点，上述步骤优选是自动化的，如本文针对本发明的优选实施例所述。

[0058] 在一些实施例中，制备用于分析的液态金属样品的方法附加地包括移除样品的顶表面层的步骤(特别是在样品可能不得不在采样和分析之间等待而使得在表面上形成了硬壳或膜的情况下)。在一些实施例中，这是通过利用机械刮刀撇去表面或者其中样品相对于固定刮刀移动来实现的，该机械刮刀优选为非润湿材料，诸如特别是在分析之前沿着金属表面移动的自动刮刀。刮刀可以作为仪器头的一部分供应，从基本上平坦的底表面延伸并进入液态金属样品中，使得在执行测量之前可以通过水平移动测量头来执行刮擦功能。刮刀也可以被布置为单独的构件。在一些实施例中，刮擦是通过移动样品坩埚经过刮刀来执行的。在一些实施例中，在实际分析之前，可以单独地或作为机械撇去附加而使用激发装置(诸如在测量点处撞击在样品表面上的激光脉冲)来实现表面层的移除。还可以有利地监测此类“清洁脉冲”的光学发射，以确定表面污染物的存在和化学性质。“清洁脉冲”可被配置成用于具有与用于执行LIBS测量的等离子体激发脉冲不同的脉冲能量。

[0059] 本发明的重要特征是确保一方面的激发装置和/或接收光学器件的某些部分与另一方面的样品表面之间的预定距离。然而，在液体样品的情况下，只有当液体表面的移动能够同时最小化时，这在技术上才是可行的。本发明教导在分析期间维持内部移动以及基本上恒定的样品温度，以便确保代表性的测量是重要的。本发明方法的优点在于，可以同时满足这些条件，同时确保样品表面可以在整个测量过程中与激发和/或检测装置维持固定关系，其中距离变化小于±100μm并且优选地小于±50μm，并且更优选小于±25μm。

[0060] 为了进一步确保与样品表面的适当距离，对于每次测量，接收光学器件应被准确地定位在距样品表面预定距离处。这优选地通过在仪器头中具有距离传感器来完成，该距离传感器通过样品容器上的开口被定向为朝向样品表面。来自距离传感器的输出被传送到控制单元，该控制单元通过仪器头、接收光学器件和/或样品容器的移动机构来控制移动，以将距离调整到期望值。在一些实施例中，通过使用与适当的齿轮机构协作的伺服电机来

移动仪器头或其可移动内部单元或可移动平台来实现仪器头的准确定位。还可以使用电磁线圈或平移移动的其他装置，包括步进电机。距离传感器和控制单元可以有利地被配置成用于动态地操作，使得在操作和处理和分析样品期间，传感器连续地操作和测量到样品表面的距离，并且基于来自传感器的反馈，控制单元基本上根据需要连续地调节距离。

[0061] 在一个实施例中，测量头供应有一个或多个销或类似的分立结构特征，该一个或多个销或类似的分立结构特征从测量头的基本平坦的底表面延伸，当测量头位于其测量位置时接触或穿透液态金属样品的表面，出于减少液态金属样品表面上的垂直波动(在接近其熔点的纯铝的情况下，其可能表现出例如最高1000mN/m的高表面张力)的目的，所述波动与例如液态金属样品的诱导运动、从先前撞击样品表面的激光脉冲传播的冲击波、来自开放底部腔室的气流或外部机械振动有关。

[0062] 有利的是，在重复测量期间，在要被采样的点(即液体表面上发生样品激发的点)处及其正上方的局部环境/大气基本上是一致的。在LIBS测量的情况下，这可以实现例如但不限于，确保激光脉冲与样品相互作用时的一致能量，以及在优选实施例中确保在采样点及其周围维持惰性大气条件。因此，在优选的实施例中，气体流(最常见的是惰性气体，诸如氩气)通过开放底部空间(诸如，如下所解释的腔室)被施加到采样点。在本发明的框架内，重要的是，来自仪器头的任何气流基本上是层流的，并且不会显著干扰液态金属的表面，诸如不会破坏本发明所确保的条件。

[0063] 总之，本发明的装置包括配置测量装置并且按如下方式影响液态金属样品的装置：

[0064] -顶表面层可以在进行分析之前从金属样品被移除，

[0065] 配置激发光学器件，使得

[0066] -样品表面被定位在适当的光束焦点前方超过一个瑞利长度处，

[0067] -样品表面相对于测量头的基本平坦的底部被准确地定位，

[0068] 以及在分析期间，用于确保

[0069] -样品的温度基本上是恒定的，

[0070] -在分析期间液态金属的表面移动被最小化

[0071] -基本上层流的气流被提供以维持光束路径中的稳定条件并用于激光诱导的等离子体的形成；

[0072] 并且，在一些实施例中，用于确保

[0073] -液态金属中的内部移动被充分地维持；

[0074] 其中金属的采样和处置也优选地是自动化的，以实现样品相对于加热和搅拌液态金属的装置以及相对于测量装置一致且准确地定位。在一些实施例中，该装置被构造为在固定位置使用，诸如但不限于金属生产或加工厂中的开放槽、保温炉、合金炉或熔融处理坩埚附近。在其他实施例中，该装置被构造为易于运输的或便携式的，例如被构造在可以从一个采样点被移动到另一采样点的平台上。

附图说明

[0075] 本领域技术人员将理解，以下描述的附图仅用于说明目的。附图并不旨在以任何方式限制本教导的范围。

[0076] 图1图示出光学器件和激光束相对于样品的几何形状。

[0077] 图2图示出如何提供通过本发明的仪器头以及在仪器头与样品表面之间的层流气流。

[0078] 图3示出其中气流被布置在激光束路径和用于发射检测的路径中的实施例。

[0079] 图4示出对样品应用感应加热以增强样品均匀性的实施例。

[0080] 图5示出说明了如何通过减少与感应加热装置的耦合来降低表面不稳定性的测量结果。

[0081] 图6图示出其中距离测量传感器被布置在仪器头中的实施例。

[0082] 图7图示出如何将耐热底板布置在仪器头的底部。

[0083] 图8示出其中销从仪器头延伸为接触样品表面以减少样品表面的垂直波动的实施例。

[0084] 图9示出其中平坦感应加热元件被放置在样品坩埚下方的本发明的实施例的示意性概览。

[0085] 图10示出样品坩埚通过被放置在液态金属流中而被加热的实施例。

[0086] 图11示出其中液态金属样品在具有入口阀和出口阀的流动通道中被收集到储存器中的本发明的实施例。

[0087] 图12图示出用于在测量前移除顶表面层的机械刮刀的动作。

[0088] 图13示出利用OES系统获得、利用可追溯标准校准的浓度测量与实现本发明特征的LIBS测量之间的相关性。

[0089] 图14示出与在OES系统中对从同一熔体采样的固态铝的测量的相对标准偏差相比，使用本发明的特征对液态铝中的若干种微量元素和合金元素进行重复测量的相对标准偏差(%RSD)。

具体实施方式

[0090] 参照附图进一步详细地描述本发明，附图不应被解释为限制本发明的一般概念的总体范围。在下文中，将参考附图来描述本发明的示例性实施例。提供这些实施例是为了提供对本发明的进一步理解，而不限制其范围。

[0091] 在下面的描述中，描述了若干个具体特征，这些特征用于例示本发明的实施例，本发明另外由权利要求限定。同样，在描述了一系列步骤的情况下，本领域技术人员将理解，除非上下文需要，否则步骤的顺序对于所得到的配置及其效果不是关键的。进一步地，对于本领域技术人员来说将显而易见的是，无论步骤的顺序如何，步骤之间的时间延迟的存在或不存在都可以存在于所描述的一些或全部步骤之间。

[0092] 图1图示出本发明的基本几何形状，示出了脉冲激光束1与激光激发光学器件之间的相互作用，该激光激发光学器件包括限定聚焦激光束的焦距f的聚焦元件2。所示的(虚拟)焦点定位在样品23内部，在理想光束的情况下，瑞利范围从焦点在两个方向上延伸一个瑞利长度z_R。在实验中，瑞利长度传统上被定义为沿着光束传播方向从光束腰到光束的截面面积与其腰部相比翻倍的位置(在焦点的每一侧上)的距离。

[0093] 激光脉冲与样品相互作用以烧蚀样品体积的一小部分，该部分在本文中用虚线描绘(未按比例绘制)以在液体表面上方产生等离子体羽流3(未按比例绘制)。

[0094] 图2示意性地图示出气流4(通常为惰性气体)如何流动通过激光束路径10和开放底部腔室5并经过等离子体羽流3和腔室5附近的仪器头6的底表面7。底表面优选地与被保持在坩埚8中的样品23的表面维持约2-3mm的距离。

[0095] 图3图示出通向检测光学器件(未示出)的单独的发射检测路径11的可能配置,其中优选地,除了激光发射路径10之外,惰性气体还通过气体路径12被引导到发射检测路径11中。

[0096] 图4图示出其中感应加热元件9被放置在保持样品的坩埚8下方的实施例。感应加热元件被示出为形成基本上平坦的元件的同心线圈的截面。与坩埚中的样品23的感应耦合在样品中产生搅拌效果(示意性地示出),增强了样品均匀性。将基本上平坦的元件放置在样品下方并调节感应功率以及样品与平坦元件之间的距离适当地确保了在测量期间搅拌效应不会引起样品表面的太多的垂直移动。

[0097] 图5是图示出感应地加热样品的效果的图,并示出如何通过减少与感应加热装置的耦合来降低表面不稳定性。LIBS装置被布置有根据本发明的样品调节,具有利用布置在样品坩埚下方的平坦感应加热元件通过感应加热来加热的样品坩埚,出于说明的目的,改变坩埚与加热元件之间的距离。

[0098] 该图示出作为液态铝样品与感应加热元件之间的耦合的函数的表面不稳定性和温度下降的测量结果。感应元件被设置为维持超过金属的熔化温度的某个固定温度。随后,在每次光谱测量开始时,保持样品的坩埚远离元件被移动某个距离。垂直表面移动(示为其与平均值的标准偏差)和由于与感应场减少的耦合而导致的温度下降的测量间隔时间被记录持续30秒。当样品坩埚底部与感应元件顶部之间的距离很小(5mm或更小)时,样品的表面变得更加湍动,其中观察到的表面波动为40μm,并且针对最接近的测得的距离(1mm)最高为90-100μm。相反,样品的温度保持相对稳定,在5mm处,在测量期间下降约10℃。随着距离进一步增加,表面的垂直移动减少,但温度在测量时段期间下降更多,在15mm的最大距离处下降接近20℃。阴影区域限定了用于该特定加热元件和坩埚配置的合适的操作范围,其中本发明确保了垂直表面移动和温度下降同时最小化的最优测量条件。

[0099] 图6图示出应用距离测量来确保一方面的发射与另一方面的激发和接收光学器件之间的准确和精确的距离的本发明的实施例。距离测量传感器20被布置在仪器头6中,该距离测量传感器20感测仪器头与样品表面之间的距离。距离传感器将信号传送到控制单元,该控制单元利用移动致动器(未示出)调整仪器头的垂直位置,以设置或保持与样品表面的确切预定距离。

[0100] 图7以简化图示出耐热底板35如何被布置在仪器头6的底部上。该板形成到开放底部腔室5的进入开口36,其中该进入开口与腔室同心但具有比腔室的壁稍小的直径/截面。

[0101] 图8示出本发明的可选特征,销15从仪器头底表面延伸并且当仪器头处于测量位置时该销15接触或穿透液态金属的表面。在实际实施例中,此类特征的数量和形状可以不同。该特征的目的是影响液态金属样品表面上的垂直波动。相似的特征可用于执行刮刀的功能,用于通过接触或浸入液态金属表面并利用测量头和样品坩埚相对于彼此的同时水平移动恰在测量之前从表面移除氧化物或熔渣膜。

[0102] 图9示意性地示出根据本发明的系统的示例,其中样品坩埚8被示出为具有手柄24的圆柱形钢包的基本形状,容纳液态金属的样品23。在坩埚下方示出距坩埚某个距离的圆

形且平坦的感应加热元件9。仪器头6被描绘为处于样品坩埚上方，样品坩埚被布置有针对惰性气体的馈送线路12。仪器头封围光学器件，该光学器件用于将激光束聚焦并引导到样品表面，并接收和传送在样品表面处从产生的等离子体发出的辐射。热电偶30测量样品中的温度。

[0103] 图10图示出其中样品坩埚8通过放置在液态金属流40中进行加热的实施例。这可以例如通过将样品钢包附接到与液态金属的槽相邻的移动装置(未示出)以用于将坩埚浸入流中从而收集并随后提取液态金属样品并且在测量期间将坩埚保持在静止位置来完成，其中优选地，仪器头6也被布置在可移动的臂或平台上，使得该头可以适当地定位在样品上方，并且随后远离槽移动。

[0104] 图11描绘了其中样品坩埚8被配置为样品可以通过导管41、42被馈送到其中的储存器的替代实施例。该导管可被有利地设置成连接到(诸如在生产设施中的)保持液态金属的槽或熔炉。导管42被示出为具有两个翻板43、44，一个翻板处于储存器的每一侧上，这些翻板表示相应的闸阀中的门，这些闸阀可以封闭储存器的每一侧上的导管，以在测量之前和测量期间使流停止通过储存器。在储存器坩埚下方示出了感应加热元件9。

[0105] 图12图示出恰在测量之前使用刮刀50撇去液态金属样品23的表面的原理，其中刮刀跨表面移动，或者替代地，移动样品坩埚，使得存在刮刀相对于样品表面的移动。刮刀可被安装在仪器头上，或者可被配置为单独的部件。

[0106] 图13示出使用本发明对液态铝中的三种微量元素进行的LIBS测量与对从相同熔体样品铸造的固态样品进行的对应的OES测量之间的相关性。在所有情况下，相关系数(Pearson r)都超过0.9995，这表明相关性仅受LIBS和OES测量中的随机测量误差的限制，误差约为测得浓度的1％。两种情况下的测量标准偏差大约等于或小于图中符号的大小。

[0107] 图14示出使用本发明(开放符号)在液态铝(面板(a))和AlSi7Mg0.3铝合金(面板(b))中测得的十种元素(硅、铁、铜、锰、镍、铬、钛、镓和锑或镁)在所指示的浓度下的相对测量标准偏差。为了进行比较，这些图表示出遵循ASTM采样和测量标准E1251从相同熔体制备的对应固态样品(实心符号)的OES测量中观察到的随机误差。对于大多数元素，液态金属的测量的随机误差低于在对应固态样品中观察到的随机误差。该差异在合金的情况下更为明显，已知凝固期间的偏析会在更大程度上影响样品的均匀性。

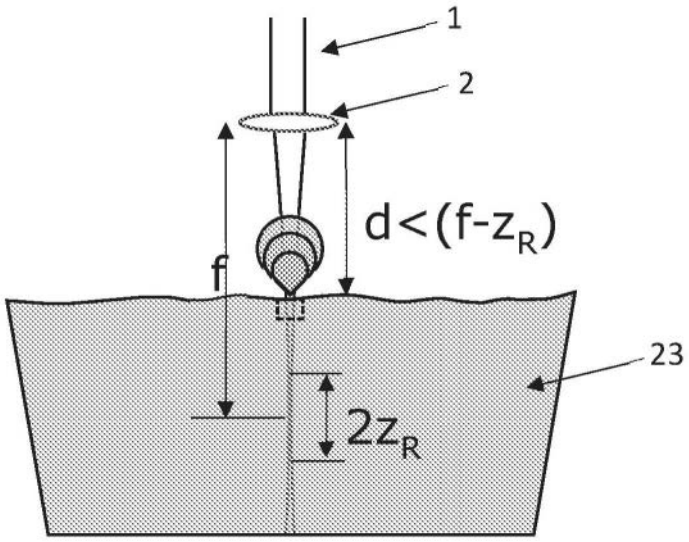


图1

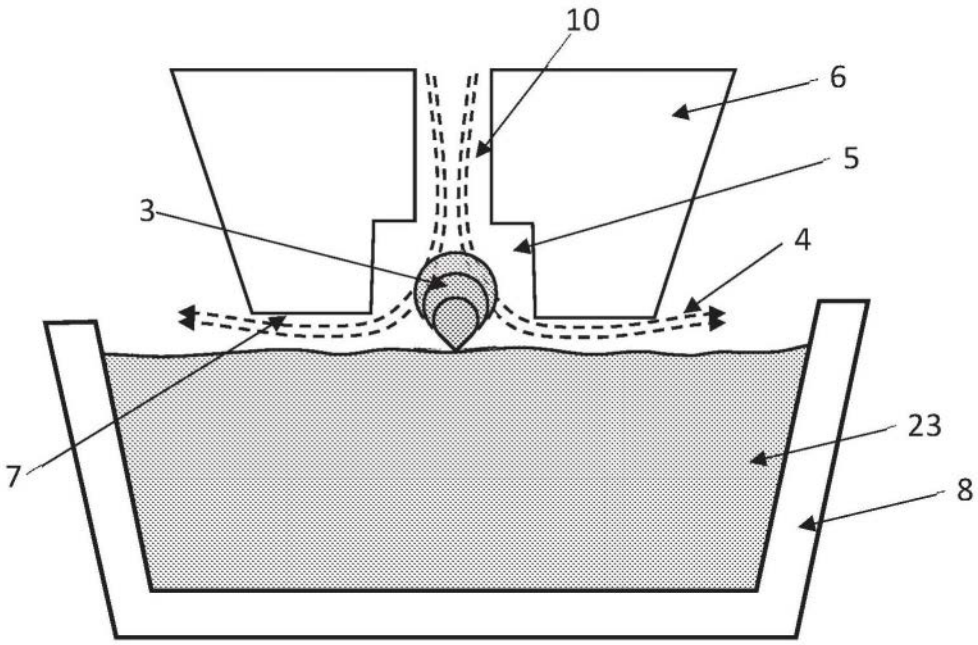


图2

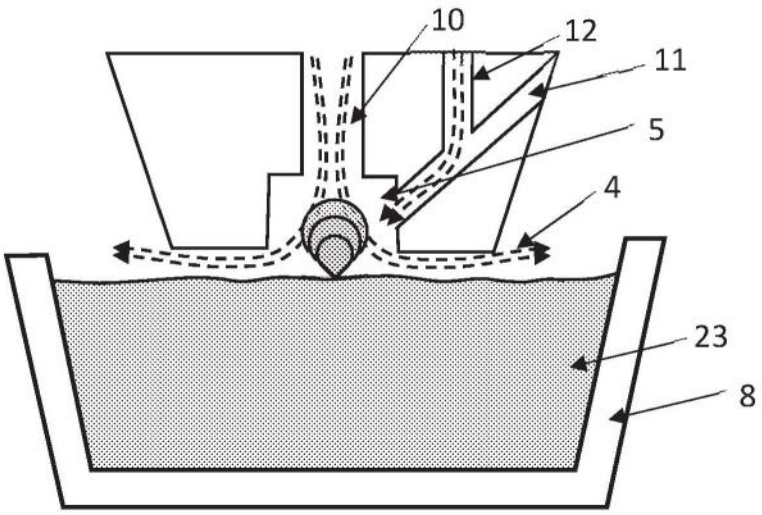


图3

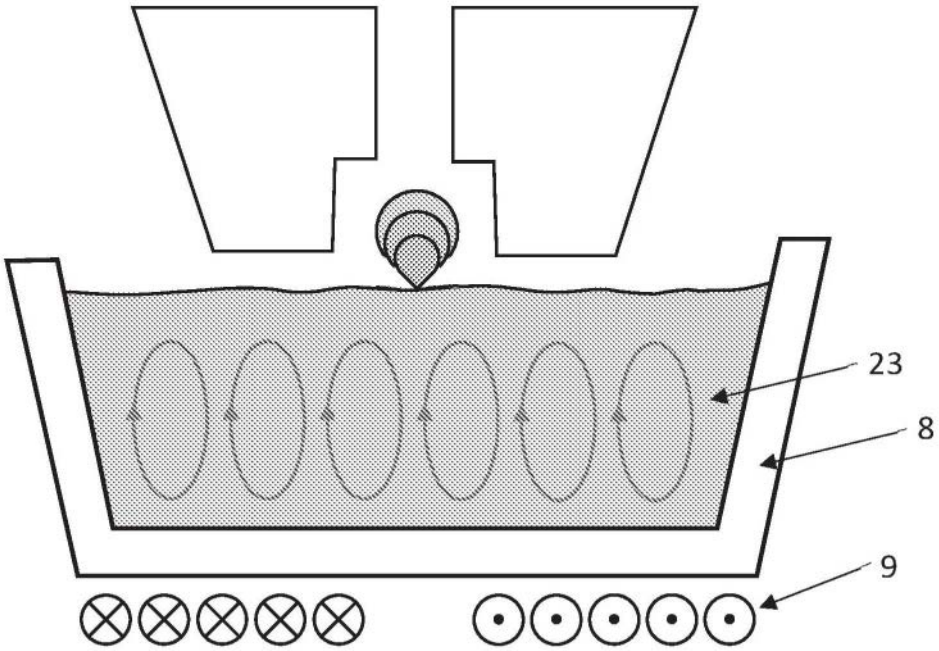


图4

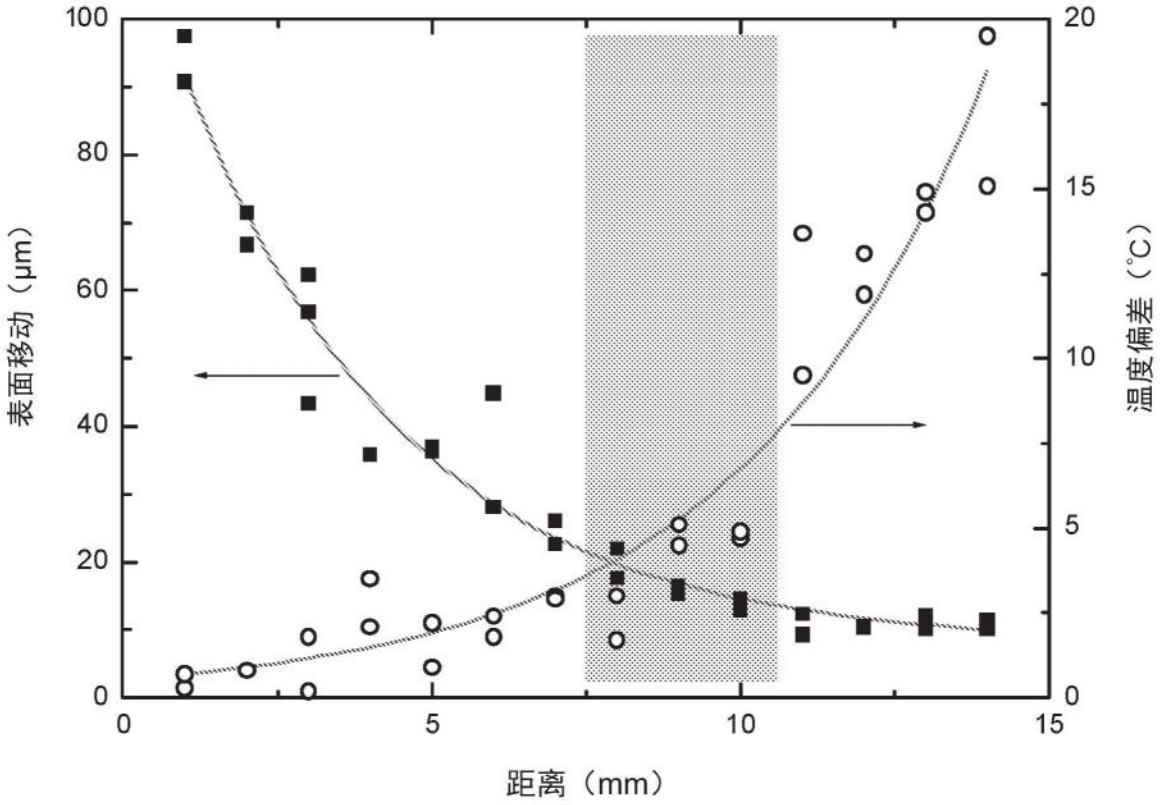


图5

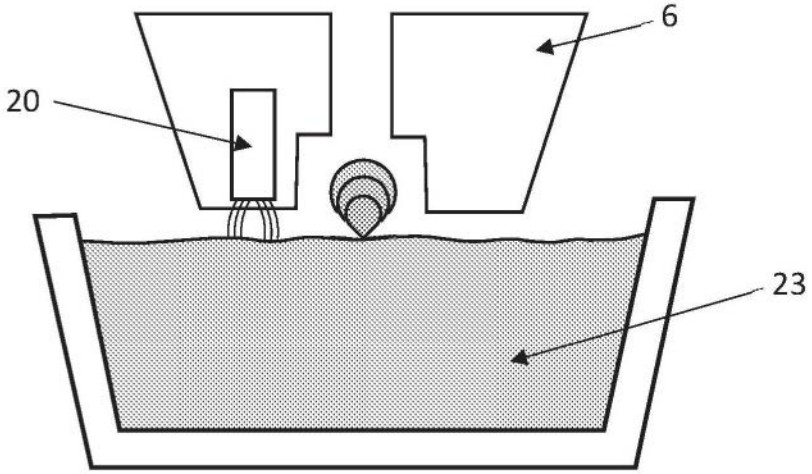


图6

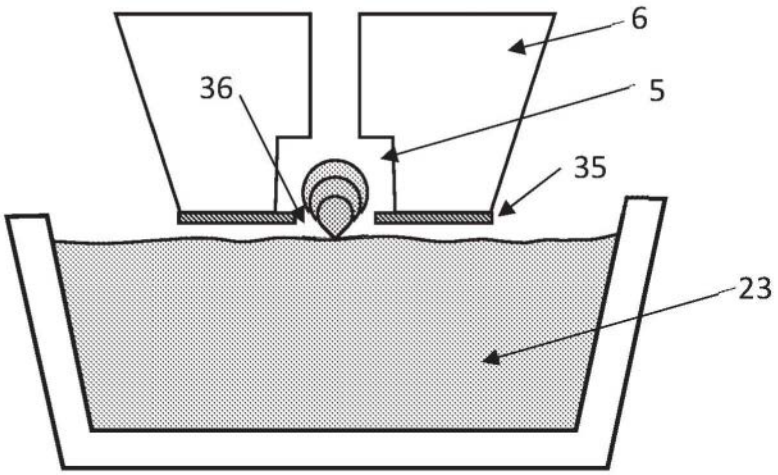


图7

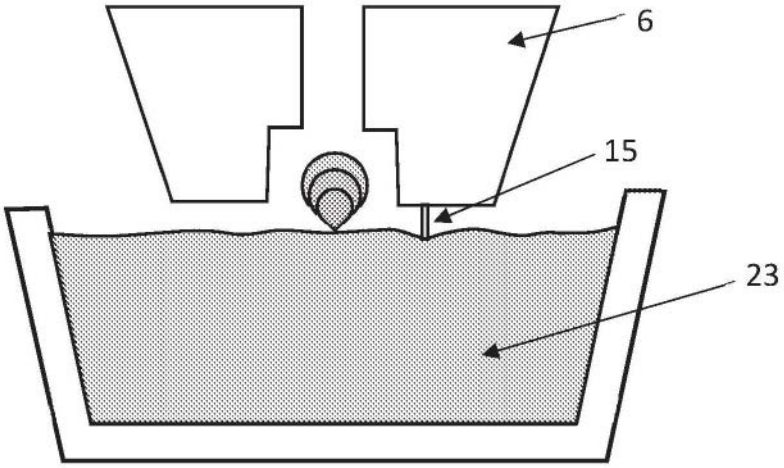


图8

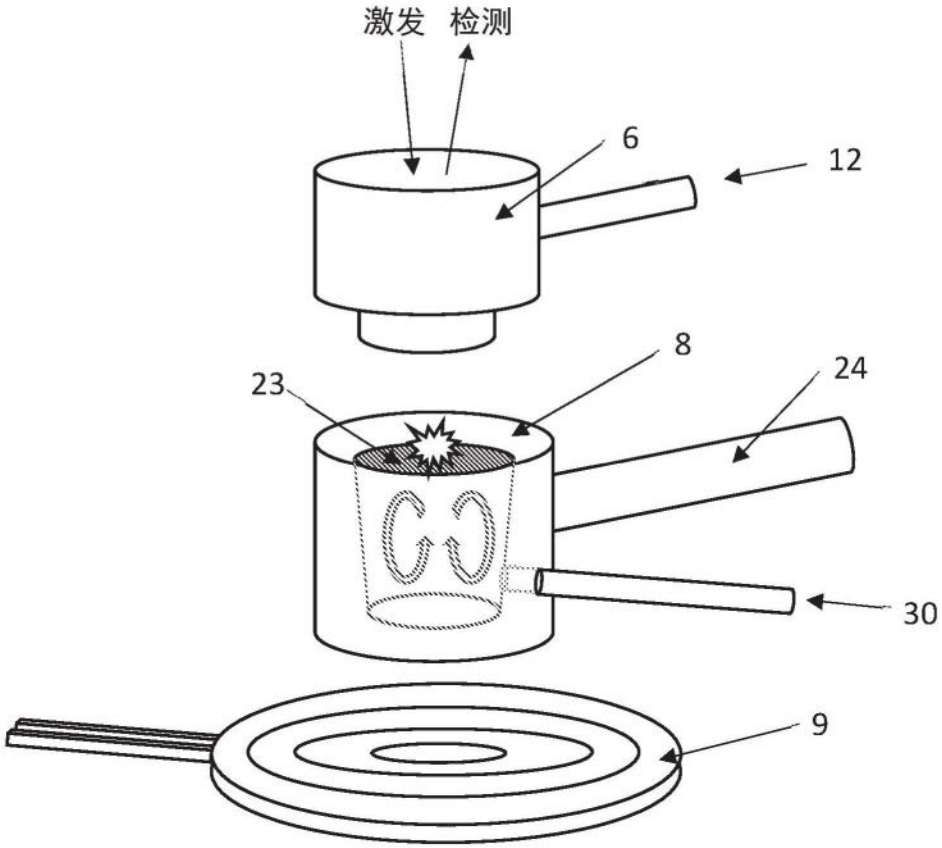


图9

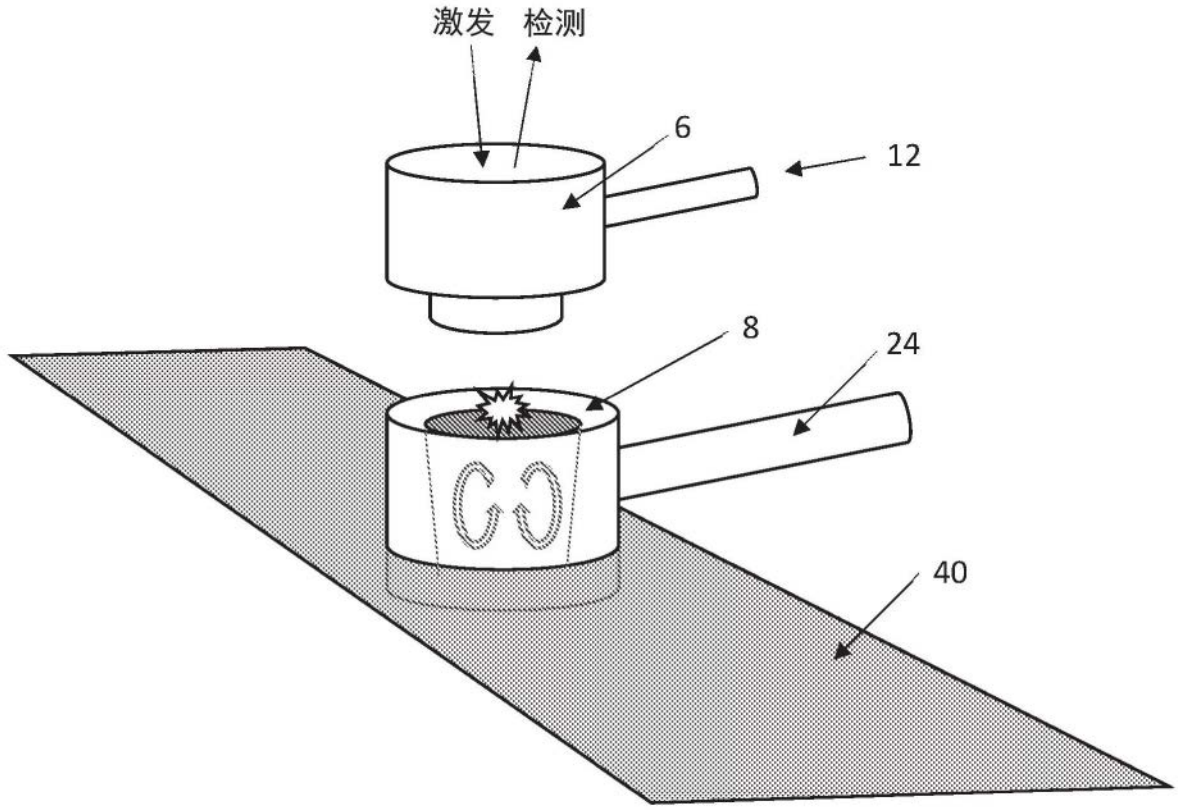


图10

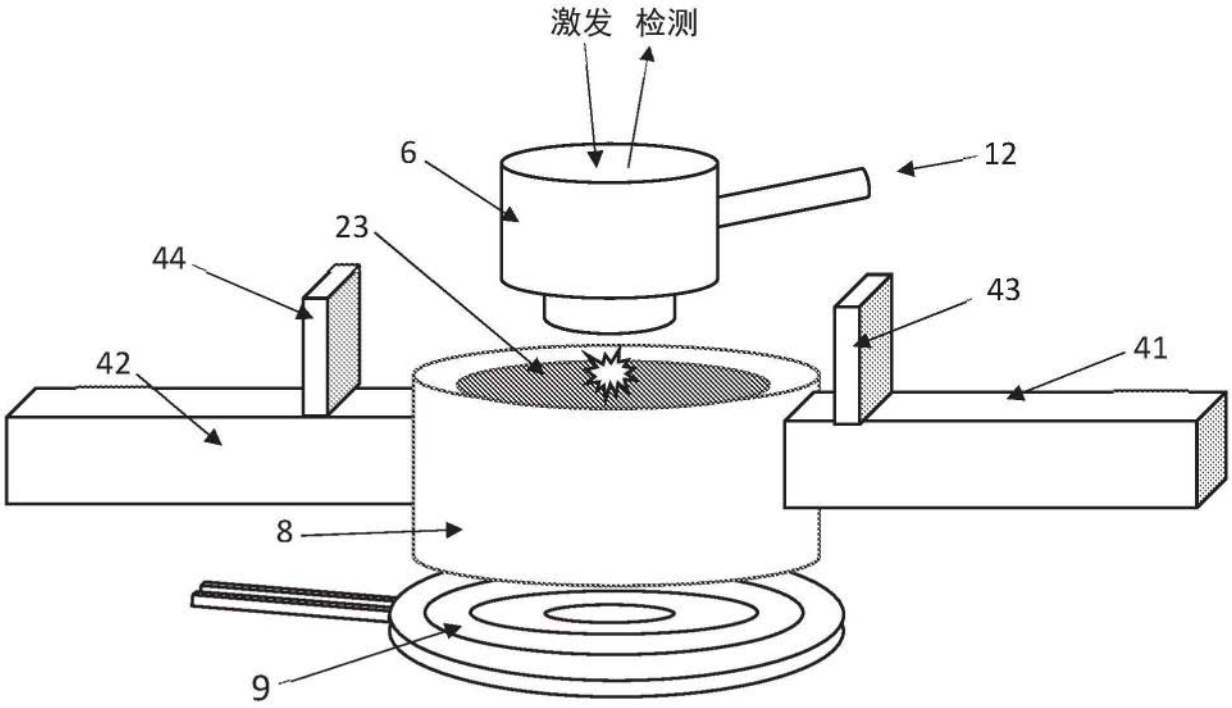


图11

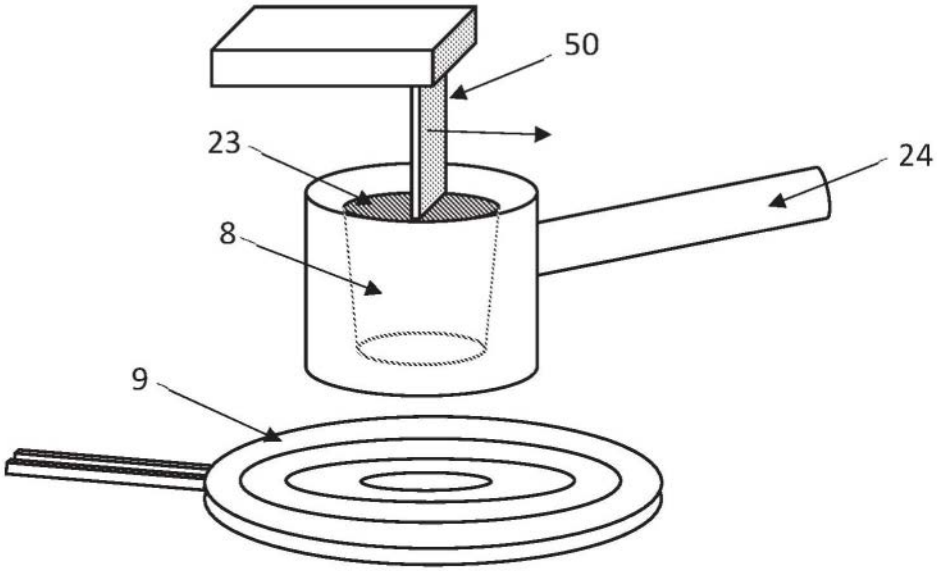


图12

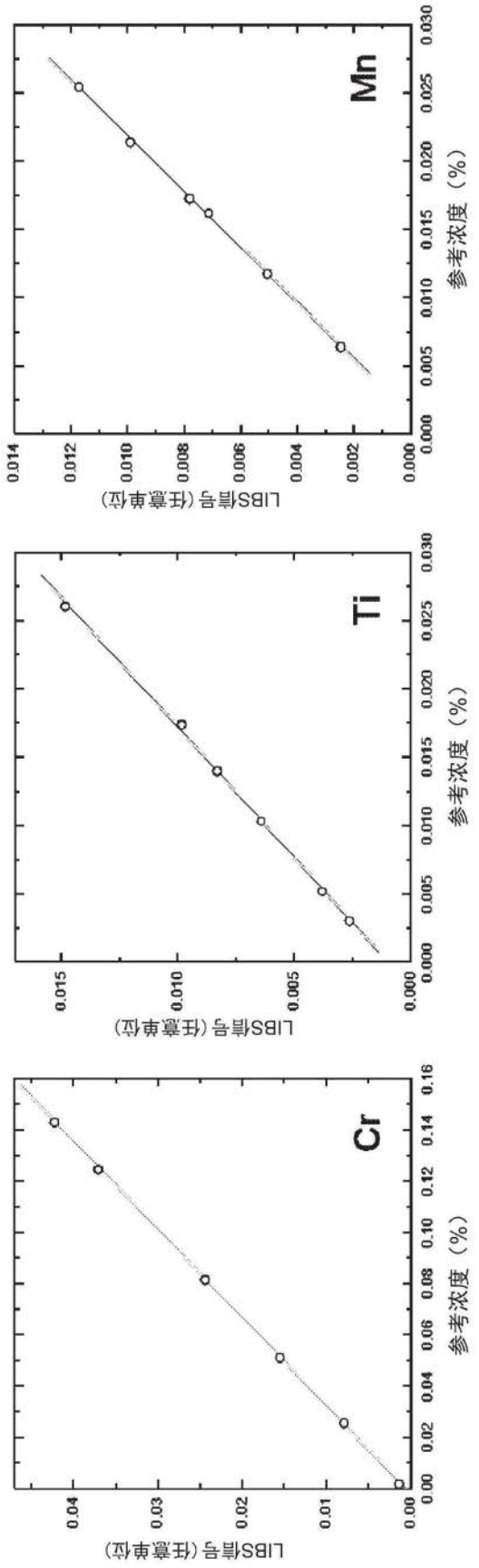
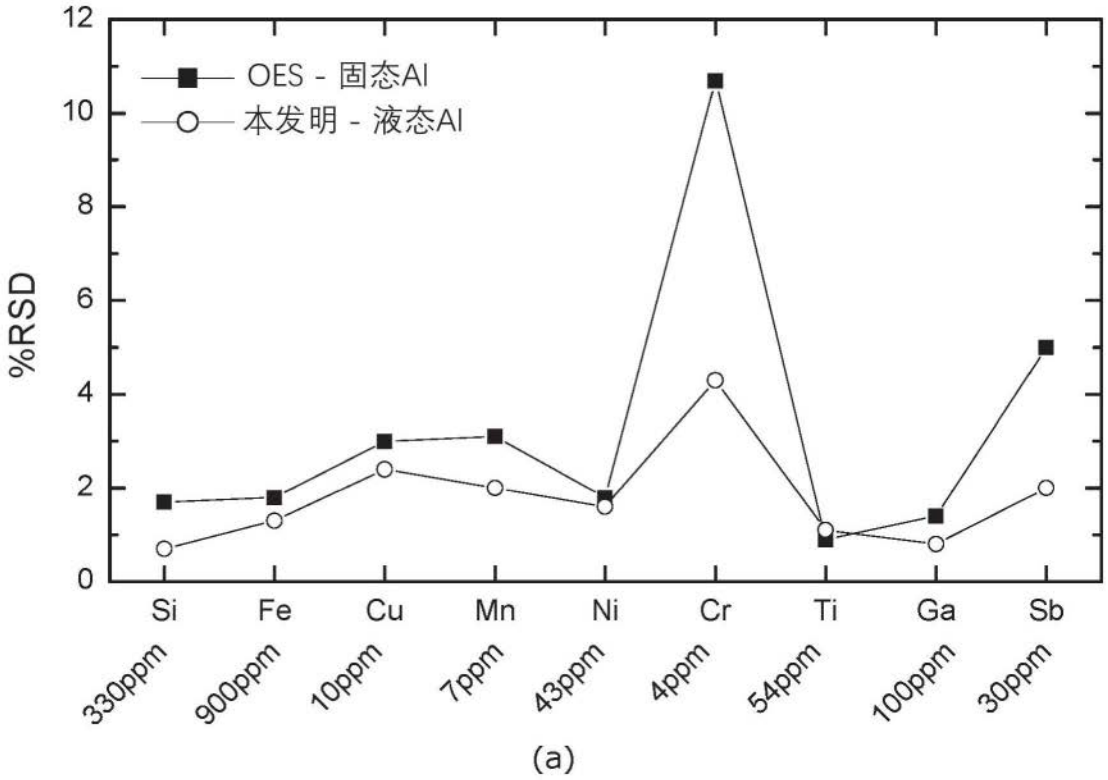


图13


OES - 固态Al
本发明 - 液态Al
%RSD
0
2
4
6
8
10
12
Si
Fe
Cu
Mn
Ni
Cr
Ti
Ga
Sb
330ppm
900ppm
10ppm
7ppm
43ppm
4ppm
54ppm
100ppm
30ppm
(a)

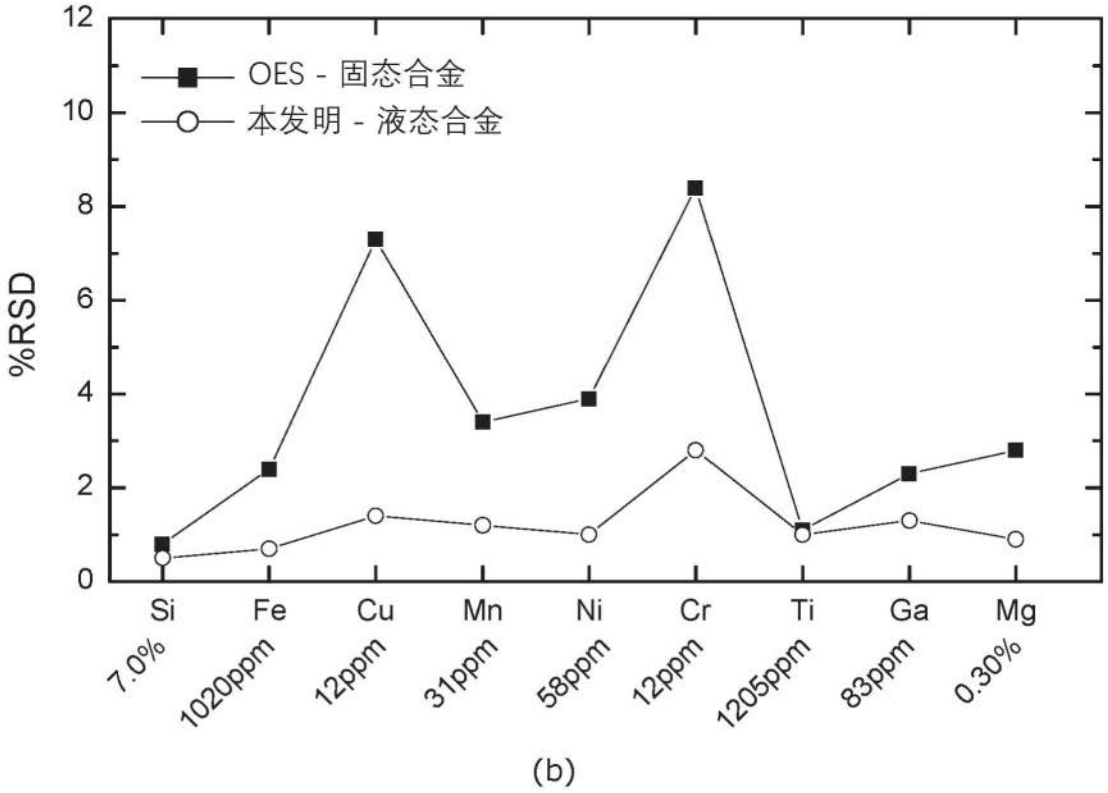

OES - 固态合金
本发明 - 液态合金
%RSD
0
2
4
6
8
10
12
Si
Fe
Cu
Mn
Ni
Cr
Ti
Ga
Mg
7.0%
1020ppm
12ppm
31ppm
58ppm
12ppm
1205ppm
83ppm
0.30%
(b)

图14