

水体重金属多元素 LIBS 测量连续背景光谱 去除方法研究

胡 丽^{1,2} 赵南京^{1*} 刘文清¹ 方 丽¹ 张大海¹ 王 寅¹ 孟德硕¹
余 洋¹ 马明俊¹ 肖 雪¹ 王 煜¹ 刘建国¹

(¹ 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)
² 合肥学院建筑工程系, 安徽 合肥 230022

摘要 连续背景光谱是影响水体重金属多元素激光诱导击穿光谱(LIBS)定量测量的重要因素,依据背景光谱变化缓慢和特征谱线半峰全宽窄的特性,研究了滑动窗口积分斜率算法去除连续背景的方法。设置合适的窗口宽度和变化率阈值识别背景光谱和特征峰位,对窗口内的背景进行赋值操作,完成整个背景光谱的提取。实验结果表明,Pb、Cu 元素特征信号的信背比是背景去除前的 5.7 倍和 1.95 倍,特征信号的相对标准偏差分别降低了 2% 和 2.5%。滑动窗口积分斜率算法是一种稳定有效的 LIBS 光谱背景去除方法,为其他光谱分析技术中连续背景的去提供了参考。

关键词 光谱学;连续背景去除;滑动窗口积分斜率算法;激光诱导击穿光谱

中图分类号 O657.3 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.0715003

Study on Removing Method of Continuous Background Spectrum in LIBS of Multi-Element Heavy Metals in Water

Hu Li¹ Zhao Nanjing¹ Liu Wenqing¹ Fang Li¹ Zhang Dahai¹ Wang Yin¹
Meng Deshuo¹ Yu Yang¹ Ma Mingjun¹ Xiao Xue¹ Wang Yu¹ Liu Jianguo¹

¹ Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and
Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China
² Departement of Architectural Engineering, Hefei University, Heifei, Anhui 230022, China

Abstract Continuous background spectrum is an important influencing factor of laser induced breakdown spectrometry (LIBS) quantitative measurement of multi-element heavy metals in water. According to the characters that the background spectrum changes slowly and full width at half maximum of characteristic spectral lines is narrow, the sliding window integral slope algorithm for removing continuous backgrounds is studied. Setting appropriate window width and slope threshold to identify the background spectrum and characteristic peaks, the assignment is carried out on window background, the background spectrum is extracted completely. The experimental results show that the signal-to-background ratios of plumbum and copper are 5.7 times and 1.95 times respectively to that before removing the background, the relative standard deviations are reduced by 2% and 2.5% respectively. The sliding window integral slope algorithm is a stable and effective method for removing backgrounds

收稿日期: 2013-12-11; 收到修改稿日期: 2014-02-14

基金项目: 国家自然科学基金(60908018)、国家 863 计划(2013AA065502)、安徽省杰出青年科学基金(1108085J19)、合肥学院科研发展基金(12KY05ZR)

作者简介: 胡 丽(1981—),女,博士研究生,讲师,主要从事激光诱导击穿光谱重金属检测方面的研究。

E-mail: lhu@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘文清(1954—),男,研究员,博士生导师,主要从事超短脉冲激光器、激光遥感、激光散射成像、新型环境监测仪器、有害痕量气体光学与光谱学监测技术、环境监测仪器的研制等方面的研究。E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

in LIBS, and also provides an reference for removing backgrounds in other optical spectrum analysis technology.

Key words spectroscopy; continuous background removal; sliding window integral slope algorithm; laser induced breakdown spectrometry

OCIS codes 300.6365; 140.3440; 300.6210

1 引 言

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 具有分析简便和可多元素同时检测等优点, 随着激光技术的进步, LIBS 正发展成为一种极具应用前景的物质成分检测技术^[1-2]。在利用 LIBS 技术进行痕量重金属元素定量测量时, 针对较弱的激光等离子体光谱信号, 连续背景光谱的强弱和波动直接影响着待测元素特征信号的信背比和稳定性, 目前常通过选择最佳的延时门宽来降低连续背景光谱^[3]。在进行多种元素测量时, 不同元素对应的最佳时间参数存在差异, 一般以损失信背比的方式来获得尽可能多的元素谱线信息^[4]。因此, 有待发展一种更有效的背景光谱提取方法。

Gornushkin 等^[5]提出一种基于多项式拟合的连续背景光谱计算方法, 该方法对于复杂光谱存在明显高估连续背景的现象。孙兰香等^[6]提出了一种连续背景的极小点筛选方法 (MPS), 并利用该方法对高合金钢样品及铝合金样品进行了背景提取, 但需处理大量复杂的 LIBS 信号总结背景点特征, 分析过程极为复杂。王春龙等^[7]直接将空白基底光谱作为背景光谱, 但该方法受基底差异和环境影响较大。本文根据水体重金属多元素 (以 Pb 和 Cu 为例) LIBS 光谱的特点, 从特征信号和连续背景的变化规律角度, 深入探讨了背景光谱的提取和去除问题。

2 实验装置

实验采用 Nd:YAG 脉冲激光器 (波长为 1064 nm, 能量为 310 mJ, 脉宽为 8 ns, 频率为 1 Hz), 激光束经焦距为 100 mm 的透镜聚焦到样品表面产生等离子体, 等离子体发出的光经透镜聚焦后耦合进光纤, 传输至光谱仪进行分光并由探测器完成光谱探测。其中光谱仪采用英国 Andor 公司的 Mechelle5000 光谱仪 (波长范围为 200 ~ 950 nm, 分辨率为 $\lambda/\Delta\lambda = 5000$), 探测器为 Andor 公司的 iStar 增强型电荷耦合器件 (ICCD), 像素为 1024 pixel × 1024 pixel, 延时器为 DG535, 用于控制延时及门宽。样品置于程控二维旋转工作台上, 按预定轨迹实现无重复采样打点, 以保证样品测量的均匀性和稳定性, 实验装置如图 1 所示。

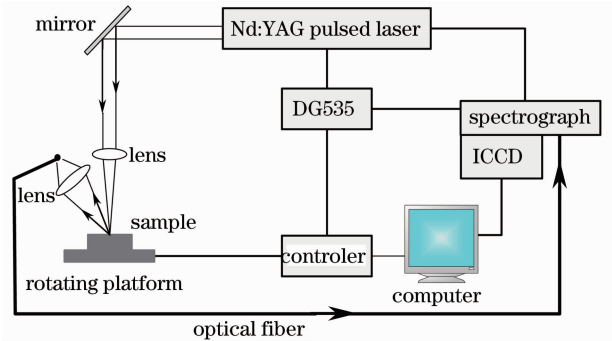


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

样本采用碳质量分数为 99.99% 的高纯石墨作为基底, 所含微量杂质 (Ca, Mn 和 V 等) 的光谱不会对 Pb 和 Cu 等重金属元素的特征光谱产生明显影响, 外形制成带凹槽的圆饼形 (单次可富集约 2 mL 的溶液)。实验中称取一定量的 $Pb(NO_3)_2$ 和 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3(H_2O)$ 固体样品 (Pb 和 Cu 的质量浓度按照 1:1 的比例), 以二次蒸馏水配制不同浓度的混合溶液, 滴定到石墨基体上, 物理烘干, 制成待测样本。实验延时和门宽分别设置为 500 ns 和 5 μs , 累加 10 个脉冲, 重复测量 20 次。

3 LIBS 光谱特性分析

3.1 背景光谱分析

连续背景光谱主要由等离子体粒子间碰撞产生的韧致辐射和电子-离子的复合辐射形成。在延时较小的情况下 (延时 500 ns), 背景光谱中韧致辐射占主导作用^[8]。理论分析表明, 当等离子体温度为 T 时, 单位体积、单位波长内韧致辐射的辐射功率为^[9]

$$P(\lambda, T) = 1.9 \times 10^{-34} \frac{N_e N_i Z^2 g}{\lambda^2 (kT)^{1/2}} \cdot \exp[-12395/(kT)] (Wm^{-3} A^{-1}), \quad (1)$$

式中 N_e 、 N_i 分别是等离子体中自由电子和离子的密度, λ 是辐射谱线的波长, T 是等离子体温度, k 为玻尔兹曼常数, Z 为原子序数, g 为修正因子 (考虑量子效应), 其值一般为 1 ~ 5。从 (1) 式可看出辐射功率与 λ^2 成反比, 连续背景光谱从短波段到长波段呈现缓慢减小的趋势, 这与实验观察到的结果一致。图 2 为质量浓度为 2.5 mg/L 的样品在 200 ~ 350 nm 波长范围内的激光诱导击穿光谱。

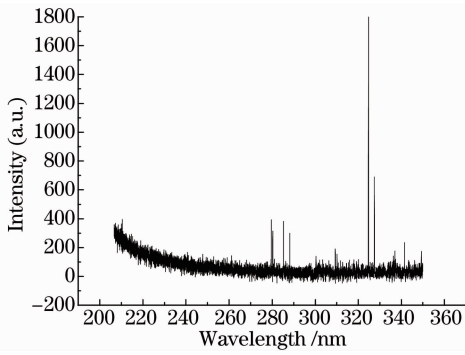


图 2 200~350 nm 波长范围激光诱导击穿体光谱
Fig. 2 Laser induced breakdown spectrum within the wavelength range of 200~350 nm

3.2 特征光谱分析

LIBS 特征光谱是由等离子体中的电子束缚态-束缚态跃迁产生,受各种展宽机制的影响,并不是严格的单色辐射,即谱线的波长 λ 或频率 ν 具有一定的范围。通常将半峰值强度处所对应的波长范围 $\delta\lambda$ (或频率范围 $\delta\nu$) 称为谱线的半峰全宽(FWHM),中性原子和一次电离的非氢离子的特征谱线半峰全宽与温度及电子数密度等有关,一般可以通过对光谱数据的洛伦兹单峰拟合得到^[10-11]。实验中,Pb I 405.78 nm 和 Cu I 324.75 nm 处特征谱线强度高于其他特征谱线,且不受石墨基底元素谱线的干扰,因此选取这两条特征谱线进行分析。Pb 和 Cu 的半峰全宽拟合结果如表 1 所示,结果表明两种元素的半峰全宽在 0.07~0.1 nm 之间,且与质量浓度成正相关,与已有研究结论一致^[12]。在一定的温度和电子密度下,LIBS 光谱特征谱线的半峰全宽较小,光强分布比较集中。

表 1 Pb 和 Cu 元素的半峰全宽

Table 1 FWHM values of Pb and Cu

Concentration / (mg/L)	Value of FWHM /nm	
	Pb	Cu
0.0625	0.0816	0.0729
0.125	0.0844	0.0734
0.5	0.0855	0.0738
1.25	0.0882	0.0761

3.3 光谱积分特性分析

依据 LIBS 背景光谱和特征光谱的变化规律,设第 n 个窗口为 W_n , W_1 和 W_h 分别是窗口的上下边沿,综合考虑特征谱线的半峰全宽和光谱仪的分辨率,以 5 个光谱数据的波长范围作为窗口宽度(200~600 nm 波段对应窗口宽度范围为 0.03~0.15 nm)。以 Pb 元素为例,分别计算背景处和 Pb I 405.78 nm 特征谱线处窗口内光谱积分强度,

及其与前相邻窗口光谱积分强度的变化率(也可称为斜率),公式如下:

$$I(W_n) = \int_{W_1}^{W_h} [I(\lambda) + Z(\lambda) + B(\lambda)] d\lambda, \quad (2)$$

$$S_n = \frac{I(W_n) - I(W_{n-1})}{\Delta\lambda_n}, \quad (3)$$

式中 $I(W_n)$ 和 S_n 分别表示窗口内的光谱积分强度和相邻窗口间积分强度的变化率, $I(\lambda)$ 为特征信号, $B(\lambda)$ 为背景强度, $Z(\lambda)$ 为噪声,在一定的窗口区间内,噪声产生的正作用与负作用基本相当,其积分接近于 0^[13]。为进一步减小噪声的影响,可对 LIBS 光谱采用 db5 小波函数进行 3 层分解,默认阈值法进行去噪^[14]。因此, $I(W_n)$ 主要取决于信号和背景的信号, S_n 的大小则反映了特征信号和背景光谱随波长的变化情况。为减小相邻窗口宽度差异对变化率计算的影响,窗口宽度 $\Delta\lambda_n$ 取两个窗口宽度的平均值。根据本文设定的窗口宽度,其值如下:

$$\Delta\lambda_n = [\lambda_{5n} - \lambda_{5(n-2)+1}] / 2, \quad n \geq 2. \quad (4)$$

式中 λ_{5n} 为第 n 个窗口对应的末位波长, $\lambda_{5(n-2)+1}$ 为第 $n-1$ 个窗口的初位波长。根据(2)~(4)式,Pb 元素相邻窗口间光谱积分强度变化率如表 2 所示。结果显示特征谱线处积分强度变化率 S_n (取绝对值) 远大于背景区的变化率,最小倍数也达到了 18.3 倍,这与分析得到的 LIBS 光谱随波长的变化规律一致(背景光谱随波长变化呈缓慢变化趋势, S_n 值相对较小,特征谱线的半峰全宽较小且强度分布比较集中, S_n 值相对较大)。另外,结果还表明两个区域光谱积分强度变化率的差异倍数与待测元素的质量浓度成线性关系,相关系数 R 达到了 0.999,为进一步设定变化率阈值提供了参考。

表 2 Pb 元素背景及特征谱线窗口积分强度斜率值

Table 2 Window integral intensity slope values of the background and characteristic spectral lines of Pb

Concentration / (mg/L)	Slope value		Ratio of slope values
	Background	Peak	
0.0625	320	5860	18.3
0.125	286	6963	24.3
0.5	296	28171	95.1
1.25	271	60007	221.4

4 滑动窗口积分斜率算法

4.1 算法的基本原理

根据第 3 节对激光诱导击穿光谱的特性分析,其特征谱线处光谱积分强度的变化率远远大于背景

区的变化率,如果设定合适的窗口宽度 $\Delta\lambda$ 和变化率阈值 S_{th} ,则可识别待测元素的特征峰位;同时由于特征谱线的半峰全宽较小,可以认为此处背景近似等于较近背景区域的值。依据上述原理,从光谱信号起始点不断滑动窗口,依据变化率的逻辑判断,背景区的窗口背景值直接取原始光谱数据,一旦判断存在特征峰,该处的背景取最近背景区域的值,从而实现对整个背景光谱的提取,该算法称为滑动窗口积分斜率算法。

窗口宽度和变化率阈值是滑动窗口积分斜率算法最重要的两个参数。窗口宽度依据经验来设置,窗口太大,强度较小的特征峰无法被识别;窗口太小,噪声的影响不容易被消除。其值一般应大于仪器的分辨率,且与特征谱线的半峰全宽是同一个量级。经多次对比验证,选取 5 个数据点的波长范围作为窗口宽度。变化率阈值以尽可能扣除背景信息,且不损失特征峰信息为适宜,依据积分强度变化率差异与待测元素浓度的线性关系,测量多种元素多个浓度时,选取最低浓度、最小峰值强度的特征谱线,计算其相邻窗口积分强度的变化率,设定的阈值应小于该变化率。以 0.0625 mg/L 的 Pb I 405.78 nm 特征谱

线的计算结果为参考,阈值设定为 4000。

4.2 算法的改进和流程

石墨富集测量水中多种重金属元素时,由于基底元素和待测元素谱线较多,可能存在特征峰的重叠干扰。在谱线比较密集的重叠区,如两相邻窗口都处于该区域,窗口内的光谱积分强度值接近,窗口间积分强度变化率可能出现小于阈值 S_{th} 的情况,从而误判第二个窗口内无特征信号,对该窗口的背景进行错误赋值。因此,需要对滑动窗口积分斜率算法进行改进。

在滑动窗口的过程中,一旦判断当前窗口存在特征峰,则标记当前窗口的积分强度值 I_{lab} 和前相邻窗口的背景光谱值 B_{lab} 。接下来滑动窗口进入积分强度大小的逻辑判断,如此时仍处于特征峰重叠区,则其积分强度将大于或等于标记积分值 I_{lab} ,该窗口内的背景近似取标记背景值 B_{lab} ;该逻辑判断一直持续到当前窗口积分强度小于标记值 I_{lab} ,窗口积分强度小于 I_{lab} 意味着该窗口已处于背景区域,窗口内的背景值直接取原光谱数据。此时跳出循环,转入积分强度变化率的逻辑判断,寻找下一个特征峰,最终完成对背景光谱的提取。基本流程如图 3 所示。

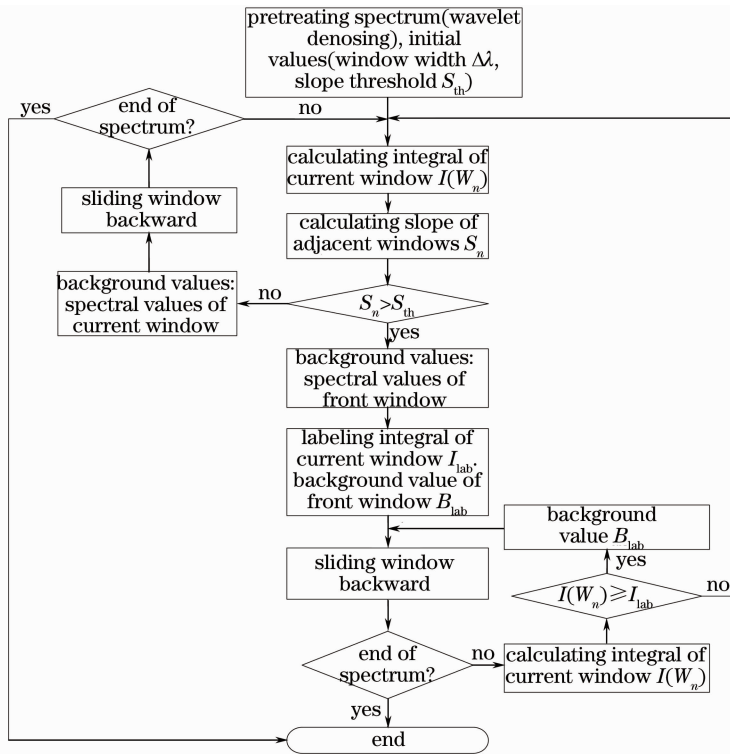


图 3 滑动窗口积分斜率算法流程图

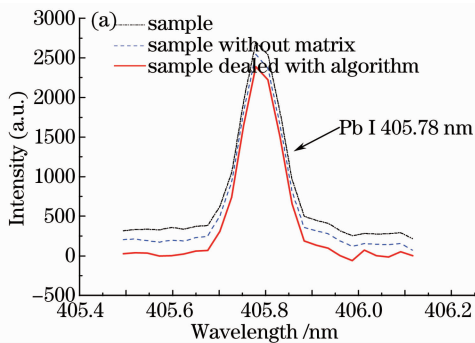
Fig. 3 Flow chart of sliding window integral slope algorithm

5 结果与讨论

为验证滑动窗口积分斜率算法提取背景光谱的正确性和有效性,分别用该算法和减去空白基底的方法去除激光诱导击穿光谱的连续背景,比较背景去除前后待测元素(以 Pb、Cu 元素为例)特征信号的信背比和多次测量的稳定性。

5.1 特征光谱信背比

实验测量质量浓度为 2.5 mg/L 的 Pb 和 Cu 混合溶液的激光诱导击穿光谱,重复测量 20 次。通过上述两种方法去除背景,背景去除前后的特征光谱如图 4 所示。为进一步定量比较,分别计算 Pb 和 Cu 元素的特征信号信背比,如表 3 所示,其中 1) 为原特征光谱,2) 为减去空白基底后的光谱,3) 为算



法去除背景后的光谱。结果表明两种背景去除方法都提高了待测元素的特征信号信背比,通过滑动窗口积分斜率算法去除背景的效果更好(Pb 和 Cu 元素的特征信号信背比分别是原光谱的 5.7 倍和 1.95 倍)。两种方法去除背景的效果与各自机理有关,减去空白基底的背景去除方法需要分别测量样本和空白基底,更易受到实验环境和基底等因素的影响;滑动窗口积分斜率算法基于背景光谱和特征光谱的变化规律,只需一次测量就可直接去除连续背景,多次重复测量时实验条件的差异一般只会对光谱的强弱产生影响,光谱的变化规律相对稳定,背景去除的效果不易受到干扰。

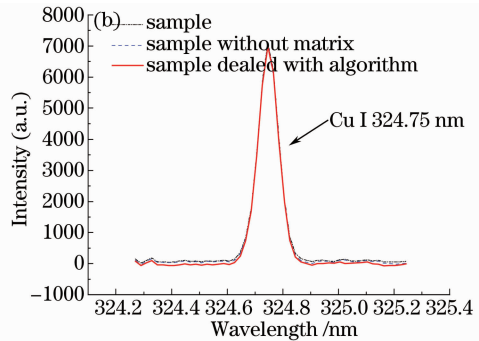


图 4 (a) Pb 和 (b) Cu 元素背景去除前后的特征光谱

Fig. 4 Characteristic spectra of (a) Pb and (b) Cu before and after removing background

表 3 Pb 和 Cu 元素背景去除前后特征谱线的信背比

Table 3 Signal-to-background ratio values of Pb and Cu characteristic spectra before and after removing background

Spectrum	Value of signal-to-background ratio	
	Pb	Cu
1)	9.63	53.57
2)	31.21	76.69
3)	54.76	104.60

5.2 特征信号稳定性

LIBS 测量的重复性和稳定性一般用特征信号的相对标准偏差(RSD)来衡量^[15]。根据实验数据(0.5 mg/L 的 Pb 和 Cu 混合溶液,重复测量 20 次),分别计算 Pb、Cu 元素的原光谱和两种方法去除背景后特征信号的 RSD,结果如表 4 所示,可见两种方法去除背景后特征信号的 RSD 都降低了,其中滑动窗口积分斜率算法去除背景后 Pb 和 Cu 元素的 RSD 分别降低了 2% 和 2.5%。这主要是由于重复测量时,信号和背景都会因实验条件的变化存在波动,背景去除后,由于背景起伏带来的波动也相应去除,从而在一定程度上提高了 LIBS 信号的稳定性。

表 4 Pb 和 Cu 元素特征谱线的相对标准偏差

Table 4 RSD values of Pb and Cu characteristic spectra

Spectrum	Value of RSD /%	
	Pb	Cu
1)	9.6	14.2
2)	7.6	12.4
3)	7.6	11.7

6 结 论

分析激光诱导击穿光谱的特点,研究了利用滑动窗口积分斜率算法去除背景光谱的方法,结果表明该方法可以有效去除连续背景,提高特征信号的信背比和稳定性。同时该方法是基于光谱的变化规律,不易受实验条件和基底等因素的影响,为 LIBS 分析技术提供了有效的预处理方法。

参 考 文 献

- 1 Song K, Lee Y I, Sneddon J. Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2002, 37(1): 89-117.
- 2 Cremers D A, Chinni R C. Laser-induced breakdown

- spectroscopy-capabilities and limitations [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2009, 44(6): 457-506.
- 3 Lu Tongxing, Lu Yiqun. The Principle and Application of Laser Spectroscopy[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2006. 220.
路同兴, 路铁群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006. 220.
 - 4 Zhao Nanjing, Liu Wenqing, Zhang Yujun, *et al.*. A Method about Element Line Reverse Extractionlaser of Induced Breakdown Spectroscopy Element Line; China, 101655459[P]. 2010-02-14.
赵南京, 刘文清, 张玉均, 等. 一种激光诱导击穿光谱元素谱线逆向提取方法: 中国, 101655459[P]. 2010-02-14.
 - 5 I B Gornushkin, L A King, B W Smith, *et al.*. Line broadening mechanisms in the low pressure laser-induced plasma [J]. Spectrochim Acta (B), 1999, 54(8): 1207-1217.
 - 6 Sun Lanxiang, Yu Haibin. Simultaneous quantitative analysis of multielements in Al alloy samples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(12): 3375-3378.
孙兰香, 于海斌. 利用激光诱导击穿光谱对铝合金成分进行多元素同时定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(12): 3375-3378.
 - 7 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Enrichment of trace lead in water with graphite and measurement by laser-induce breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(11): 1115002.
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 石墨富集方式下水中痕量元素铅的激光诱导击穿光谱测量[J]. 中国激光, 2011, 38(11): 1115002.
 - 8 Griem H R. Principles of Plasma Spectroscopy[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
 - 9 Bekefi G. Radiation Processes in Plasmas[M]. New York: Wiley, 1966.
 - 10 Li Jie, Lu Jidong, Lin Zhaoxiang, *et al.*. Experimental analysis of spectra of metallic elements in solid samples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2009, 36(11): 2882-2887.
李捷, 陆继东, 林兆祥, 等. 激光诱导击穿固体样品中金属元素光谱的实验研究[J]. 中国激光, 2009, 36(11): 2882-2887.
 - 11 N M Shaikh, S Hafeez, B Rashid, *et al.*. Spectroscopic studies of laser induced aluminum plasma using fundamental, second and third harmonics of a Nd:YAG laser[J]. Eur Phys J D, 2007, 44(2): 371-379.
 - 12 Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing, *et al.*. Influence of laser energy and repetition rate on characteristic of laser-induced soil plasmas[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(2): 0215002.
鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 激光能量及重复频率对土壤等离子体特性的影响[J]. 中国激光, 2011, 38(2): 0215002.
 - 13 Yang Chengwu, Liu Wenqing, Zhang Yujun. Peak and area integral algorithm for retrieving cloud-base height[J]. Infrared and Laser Engineering, 2012, 41(10): 2848-2852.
杨成武, 刘文清, 张玉均. 用于反演云底高度的峰值面积积分算法[J]. 红外与激光工程, 2012, 41(10): 2848-2852.
 - 14 Qiao Wentao. Study of LED Spectra Wavelet De-Noiseing Based on Matlab[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2010. 21-35.
乔文涛. 基于 Matlab 的 LED 光谱小波去噪研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2010. 21-35.
 - 15 David W Hahn, Nicoló Omenetto. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields[J], Appl Spectrosc, 2012, 66(4): 347-419.

栏目编辑: 史 敏