

结合自动聚焦系统的共线双脉冲激光诱导击穿光谱信号稳定性研究

武进^{1,2}, 吴跃进¹, 范爽^{1,2}, 徐琢频^{1,2}, 陈慧茹^{1,2}, 徐聪^{1,2}, 王琦^{1*}

¹中国科学院合肥物质科学研究院技术生物与农业工程研究所, 安徽 合肥 230031;

²中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

摘要 将基于图像清晰度评价函数的自动聚焦算法应用于共线双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS), 基于 LabVIEW 编写的控制软件对共线 DP-LIBS 实验系统与 CCD 相机、三维移动平台进行有效控制, 将图像清晰度评价、自动聚焦算法和三维移动平台相结合, 实现了样品的自动聚焦功能。实验结果表明: 两激光脉冲间隔的最优位置为 0.55 μs ; 原子谱线的稳定性高于离子谱线; 采用自动聚焦系统后, 光谱强度的相对标准偏差(RSD)从 16.7% 降低到 6.7%, 钢样中 Cr 元素和 Mn 元素定量分析的相关系数分别从 0.851 和 0.639 提高到 0.947 和 0.923。自动聚焦系统能够提高信号的稳定性和测量精度。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 光谱信号稳定性; 自动聚焦; 清晰度评价函数

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0711003

Signal Stability of Collinear Double Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy Combining with Auto-Focusing System

Wu Jin^{1,2}, Wu Yuejin¹, Fan Shuang^{1,2}, Xu Zhuopin^{1,2}, Chen Huiru^{1,2}, Xu Cong^{1,2}, Wang Qi¹

¹Institute of Technical Biology and Agriculture Engineering, Hefei Institutes of Physical Science,

Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

²University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Abstract In this paper, we apply the auto-focusing algorithm, which is based on the image sharpness evaluation function, to collinear double pulse laser-induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS). Through the control software based on LabVIEW, the collinear DP-LIBS experiment system, CCD camera and three-dimensional mobile platform are effectively controlled. Image sharpness evaluation, the auto-focusing algorithm, and the three-dimensional mobile platform are combined to achieve sample auto-focusing function. The results show that the optimal interval between the two lasers is 0.55 μs . The stability of the atomic spectral line is higher than that of the ion line. The relative standard deviation of the spectral strength decreases from 16.7% to 6.7%. The quantitative analysis of the steel samples shows that the correlation coefficients of Cr and Mn measurements increase from 0.851 and 0.639 to 0.947 and 0.923, respectively. Overall, the auto-focusing system can improve signal stability and measurement accuracy.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; spectral signal stability; auto-focusing; sharpness function

OCIS codes 140.3440; 300.6365; 300.6210

收稿日期: 2018-02-05; 收到修改稿日期: 2018-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(31500300)、中国科学院战略性科技先导专项(A类)(XDA0804107)、院企重大攻关项目(Y19HX14702)

作者简介: 武进(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事光电检测方面的研究。E-mail: wujin521@foxmail.com

导师简介: 吴跃进(1958—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物物理学方面的研究。E-mail: yjwu@ipp.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: wangqi@ipp.ac.cn

1 引言

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术使脉冲激光通过聚焦系统将能量聚焦于样品表面产生等离子体, 等离子体在衰减过程中发射对应于样品元素的发射光谱, 通过对光谱进行采集和分析能够对样品的元素进行定性和定量分析^[1]。传统的分析方法, 如 X 射线荧光光谱法 (XRF)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)、电感耦合等离子体光学发射光谱法 (ICP-OES)、原子荧光光谱法 (AF)、原子吸收光谱法 (AAS) 等, 虽然具有较高的检测精度和灵敏度, 但需要繁琐的样品预处理过程, 操作复杂, 不能快速、在线分析。激光诱导击穿光谱技术作为一种新型的光谱检测技术, 可对固体、液体、气体^[2-4]等材料进行多元素、远距离在线快速实时分析, 且不需要复杂的样品制备过程, 对样品表面损害小, 可以一次性获得整个样品组成元素的定性及定量信息。得益于此, 以 LIBS 为基础的光谱检测技术的应用领域越来越宽, 已在生物医学、环境保护、钢铁冶炼、矿石、金属分拣以及航空航天等领域^[5-9] 获得了较为广泛的应用, 且应用前景广阔。

当采用 LIBS 检测样品时, 如果样品表面高低不平, 就会使激光聚焦在样品表面的光斑大小不一, 聚焦样品的能量密度不同, 激光的聚焦位置不一致, 从而严重影响等离子体光谱信号的稳定性。若是对样品表面进行处理, 就会限制 LIBS 快速实时检测的优势。针对这一问题, 引入基于图像清晰度的自动聚焦方法, 使系统可以根据样品表面高低自动调节样品的位置, 保持激光聚焦点的位置始终一致。该方法可以减小因样品表面不规则而产生的误差, 提高了 LIBS 光谱检测的稳定性和精确度。

2 激光诱导击穿光谱自动聚焦实验系统

共线双脉冲激光诱导击穿光谱 (DP-LIBS) 实验系统如图 1 所示。该系统采用两台调 Q 的 Nd:YAG 激光器作为激发光源, 激光器 1 和 2 对应的激光波长分别为 1064 nm 和 532 nm, 脉冲宽度都为 7 nm, 激光能量通过抽运灯和调 Q 之间的延时进行调节, 两激光通过 1064 nm 全反射镜和双镀膜镜将激光能量共轴, 然后通过焦距为 60 mm 的消色差聚焦系统将能量聚焦于样品表面下 1 mm 处。采用六通道光谱仪采集产生的光谱信号, 光谱收集器的角度与两束激光都呈 45°; 采用数字延时脉冲发生器 (DG645) 控制两台激光器触发时间间隔、抽运灯与调 Q 之间的延时和光谱仪采集延时。CCD 相机位于样品正上方, 用于采集样品图像, 采用三维移动平台对样品进行三维精确移动。三维移动平台由 3 个高精度步进电机 (重复定位精度都为 2 μm) 组成, 其中: x 轴、 y 轴的步进电机用来对样品进行水平移动, 以采集样品不同点的光谱; z 轴的步进电机用来控制样品的上下移动, 并与 CCD 相机配合通过编写的基于图像清晰度的自动聚焦软件完成自动聚焦功能。基于 LabVIEW 编写自动聚焦和控制软件, 以控制三维移动平台和脉冲延时发生器。当样品放置在三维移动平台上后, CCD 相机实时成像, 评价图像的清晰度, 根据成像来控制三维移动平台 z 轴的移动; 当移动到激光聚焦位置时, DG645 控制两台激光器, 激光器 1 发出的激光聚焦在样品表面产生等离子体, 延时一定时间, 激光器 2 对第一束激光产生的等离子体进行再次激发, 同时 DG645 也控制光谱仪对等离子体产生的光谱信号进行采集, 完成一次测量。然后软件控制 x 轴和 y 轴移动到下一点

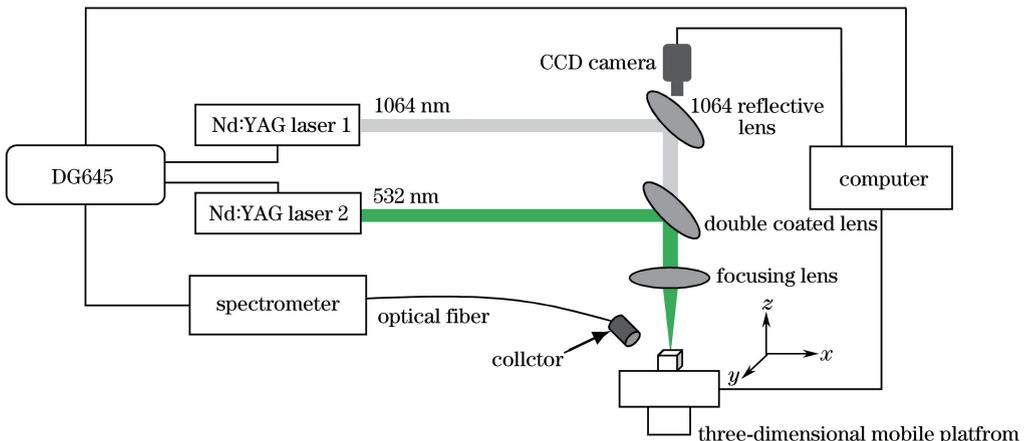


图 1 共线 DP-LIBS 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic of collinear DP-LIBS experimental system

进行下一次测量。样品进行循环测量,通过成像保证每次测量时激光的聚焦位置一致。实验采用的两台激光器的能量均为 25 mJ,激光频率均为 0.5 Hz,采集延时均为 1 μs,采集门宽均为 1 ms。

3 图像清晰度评价函数

聚焦图像比离焦图像含有更多的信息量和细节,图像聚焦评价函数的极值所对应的位置就是 CCD 相机聚焦的位置。基于梯度的自动聚焦算法有灰度差分绝对值之和(SMD)算法、Robert 梯度算法和拉普拉斯算子算法^[10-12]等。Robert 梯度算法反映了图像中斜 45°方向灰度梯度的变化,SMD 算法反映水平和垂直方向灰度梯度的变化。为了更好地反映图像的梯度变化,本研究采用 Robert 梯度算子与 SMD 算子之和作为图像清晰度评价算子,算法公式如下:

$$R_k = \sum_{(x,y) \in W} \{ |f_k(x,y) - f_k(x+1,y+1)| + |f_k(x+1,y) - f_k(x,y+1)| \}, \quad (1)$$

$$S_k = \sum_{(x,y) \in W} \{ |f_k(x,y) - f_k(x+1,y)| + |f_k(x,y) - f_k(x,y+1)| \}, \quad (2)$$



图 2 随 z 轴移动采集的图像

Fig. 2 Image acquisition versus displacement of z axis

4 自动聚焦方法

本装置采用的自动聚焦搜索算法是优化后的爬山算法^[15],该算法可以很好地解决聚焦评价函数局

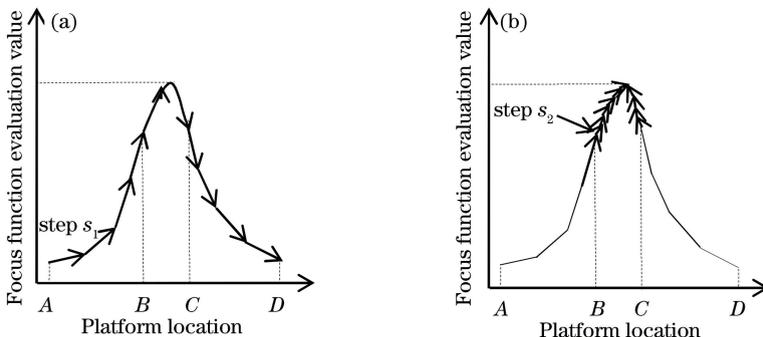


图 3 自动聚焦过程。(a)第一次搜索;(b)第二次搜索

Fig. 3 Process of auto-focusing. (a) The first search process; (b) the second search process

$$G_k = R_k + S_k, \quad (3)$$

式中: R_k 为 Robert 算子; $f_k(\cdot)$ 为某像素点的灰度值; S_k 为 SMD 算子; G_k 为图像算子; k 为图像算子值序列; W 为聚焦区域。

对图像进行梯度运算时会出现一定的高频噪声影响,且模糊图像的小梯度像素数高于清晰图像^[13]。为了提高图像清晰度评价结果的准确性,需要进行一定的阈值处理,以去掉较小的灰度梯度值和噪声干扰。阈值的选取因梯度函数而异^[14],本研究选用的阈值为 20。当三维移动平台沿着 z 轴从上向下每隔 0.5 mm 移动时,根据图像清晰度评价函数得到的清晰度评价函数值如表 1 所示(设置阈值为 20,选取图像区域中 100 pixel × 100 pixel 像素点)。

表 1 清晰度评价函数值

Table 1 Sharpness evaluation function value

Number	a	b	c	d	e
Value	278	577	926	640	327

相应地,图 2 为图像清晰度的变化过程,其中图 2(c) 为聚焦点图像。结合表 1 与图 2 可以看出,图像清晰度的函数值越大,图像越清晰。

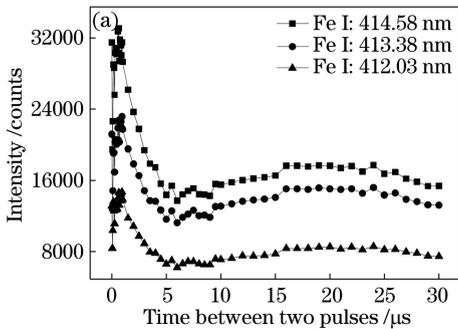
部极大值的情况,有利于快速聚焦,其主要流程如图 3 所示。第一次搜索如图 3(a) 所示,步进电机以较大步长 s_1 走遍全程 AD,电机每走一步就计算当前聚焦函数值及该值对应的坐标位置,走遍全程后,得

出最大聚焦函数值以及对应的坐标位置,并根据记录的位置使其回到最大值位置的前一个值点 *B*。第二次搜索如图 3(b)所示,搜索范围缩小为 *BC*,步长减小为 s_2 进行搜索。如此反复,当电机步长小于设定的阈值时,结束搜索。最后使样品在聚焦评价函数最大值处停止,完成整个自动聚焦过程。步长的大小会影响自动聚焦的速度以及采集光谱的信号稳定性,综合考虑样品表面的倾斜及粗糙情况、采集速度和信号稳定性,优化后的步长 $s_1 = 0.1 \text{ mm}$, $s_2 = 0.01 \text{ mm}$ 。

5 自动聚焦系统对 LIBS 光谱信号的影响

5.1 脉冲间隔对光谱信号的影响

两激光的脉冲间隔是影响共线 DP-LIBS 光谱强度的主要因素。两束激光能量都为 25 mJ,设置脉冲间隔为 0~30 μs ,其中:0~1 μs ,每间隔 0.05 μs 采集一幅光谱图;>1~10 μs ,每间隔 0.5 μs 采集一幅光谱图;>10~30 μs ,每间隔 1 μs 采集一幅光谱



图。实验采用 Fe I:414.58 nm、Fe I:413.38 nm 和 Fe I:412.03 nm 为原子谱线的分析线,原子谱线强度随两脉冲间隔的变化如图 4(a)所示;采用 Fe II:233.80 nm、Fe II:234.35 nm 和 Fe II:262.83 nm 为离子谱线的分析线,离子谱线强度随两脉冲间隔的变化如图 4(b)所示。对于原子谱线,光谱强度随两脉冲间隔先迅速增加后迅速减弱,然后平稳变化,谱线强度的最大值出现在两脉冲间隔为 0.55 μs 处,在脉冲间隔为 5 μs 时信号最弱;对于离子谱线,光谱强度随两脉冲间隔的变化表现为先急剧减弱,然后缓慢增加,在脉冲间隔为 5 μs 时,谱线强度最弱,在脉冲间隔为 0 μs 时的谱线强度最强。在实验条件下,两束激光同时到达样品表面,对样品激发能量最强,激光等离子体的温度和电子密度高,离子密度大,所以离子谱线最强。随着两脉冲间隔增加,离子密度减弱,原子密度增大,原子谱线强度达到最大,并随两脉冲间隔增加而减小,直至两束激光产生的等离子相互无影响。综合考虑后,两激光的脉冲间隔选用 0.55 μs 。

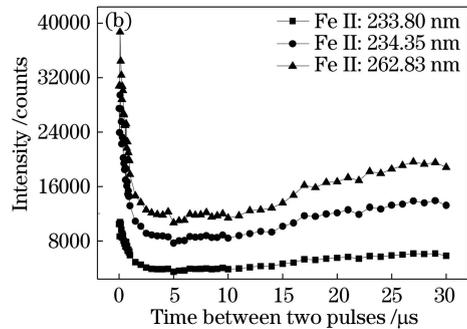


图 4 脉冲间隔与光谱强度的关系。(a)原子谱线;(b)离子谱线

Fig. 4 Relationship between pulse interval and spectral intensity. (a) Atomic lines; (b) ion lines

5.2 自动聚焦对光谱信号稳定性的影响

实验采用的样品为倾斜角 20°、直径 30 mm 的圆柱形钢样和无倾角且表面粗糙度相同的钢样。基于自动聚焦方法对倾斜钢样上不同位置每隔 2 mm 测量一次,每次测量都自动聚焦。无倾角钢样放置于最佳焦距位置,不进行自动聚焦,每隔 2 mm 测量一次,共测量 30 次。样品中 3 种元素 9 条光谱的对比结果如表 2 和图 5 所示。对于不同的谱线,采用和未采用自动聚焦信号的相对标准偏差(RSD)的变

化趋势一致;离子谱线的 RSD 高于原子谱线,说明原子谱线的稳定性高于离子谱线。通过自动聚焦测得的样品光谱 RSD 变化范围为 5%~8.4%,RSD 的平均值为 6.7%;在非自动聚焦情况下,样品光谱信号强度的 RSD 大于 12%,RSD 的平均值为 16.7%。说明自动聚焦系统降低了 RSD,提高了稳定性。自动聚焦系统不但能够校正样品倾斜导致的信号波动,还能够校正样品表面凸凹不平导致的信号波动。

表 2 采用和未采用自动聚焦系统光谱强度的相对标准偏差

Table 2 Relative standard deviation (RSD) of spectral intensity with and without auto-focusing system

Element	Fe I	Ni I	Fe II	Cr I	Fe I	Fe II	Cr II	Ni I	Ni II
Wavelength /nm	358.12	352.45	238.20	357.87	373.49	238.20	206.15	361.94	218.55
RSD without auto-focusing	0.138	0.128	0.204	0.187	0.139	0.203	0.132	0.124	0.193
RSD with auto-focusing	0.052	0.058	0.084	0.069	0.050	0.084	0.064	0.055	0.082

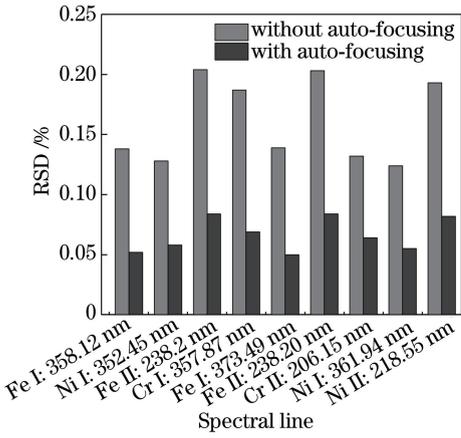


图 5 光谱强度的 RSD 随谱线的变化

Fig. 5 Relative standard deviation of spectral intensity versus spectral line

5.3 自动聚焦对定量分析的影响

采用元素含量不同、表面平整的9组标准不锈

钢作为样品,对标准钢样表面每隔 2 mm 采集一次光谱,取 30 幅光谱的平均值作为分析谱线图。在自动聚焦条件下,每次测量都进行自动聚焦;在非自动聚焦条件下,通过测量样品的高度,移动 z 轴将钢样移动至最佳位置。在对样品进行分析时,选用干扰较小、相对谱线强度较大的谱线作为分析线。实验采用 Cr I:359.35 nm 与 Mn I:403.31 nm 作为分析线,未采用和采用自动聚焦定量分析钢中 Cr 元素和 Mn 元素的质量分数,结果分别如图 6 和图 7 所示。由图 6 和图 7 可以看出:在非自动聚焦情况下,9 组标准钢样中 Cr 元素和 Mn 元素拟合定标曲线的线性相关系数(R^2)分别为 0.851 和 0.639;在自动聚焦情况下,Cr 和 Mn 元素定标曲线的 R^2 提升至 0.947 和 0.923,相较非自动聚焦有了很大提升,说明自动聚焦方法可以在一定程度上减小因样品表面凸凹和位置高低而产生的误差。

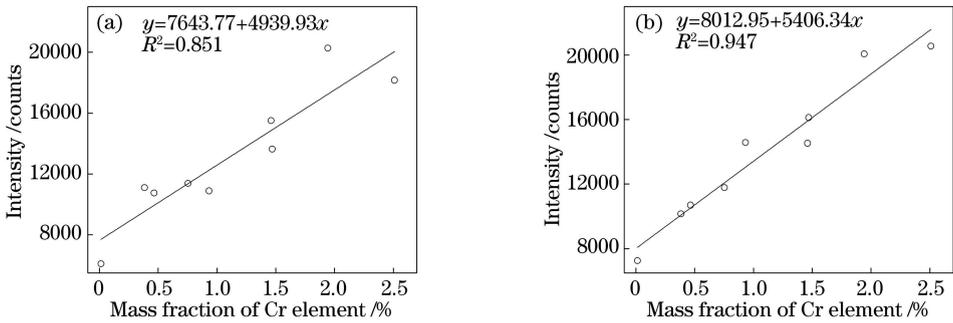


图 6 两种方式下 Cr 元素的定标曲线。(a)未采用自动聚焦系统;(b)采用自动聚焦系统

Fig. 6 Calibration curves of Cr element at two modes. (a) Without auto-focusing system; (b) with auto-focusing system

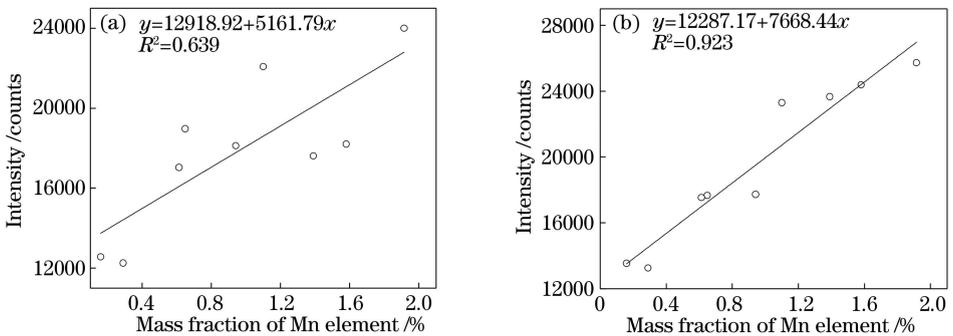


图 7 两种方式下 Mn 元素的定标曲线。(a)未采用自动聚焦系统;(b)采用自动聚焦系统

Fig. 7 Calibration curves of Mn element at two modes. (a) Without auto-focusing system; (b) with auto-focusing system

6 结 论

将基于图像清晰度评价函数的自动聚焦算法应用于共线 DP-LIBS 检测技术,采用 SMD 算子与 Robert 梯度算子之和作为图像清晰度评价算子,采用优化后的爬山算法实现自动寻焦。根据图像的清

晰度结合三维移动平台保证激光对样品烧蚀点始终保持一致。通过实验发现,通过自动聚焦系统能够将光谱强度的 RSD 从 16.7% 降至 6.7%,提高了信号的稳定性。对钢样中的 Cr 元素和 Mn 元素进行定量分析,Cr 元素的相关系数从未采用自动聚焦系统方式下的 0.851 提高到采用自动聚焦系统方式下

的 0.947, Mn 元素的相关系数则从 0.639 提高到 0.923。可见,采用自动聚焦系统能够提高测量精度。下一步拟将自动聚焦与微区分析相结合,以实现样品微区的快速分析。

参 考 文 献

- [1] Radziemski L J, Cremers D A. Handbook of laser induced breakdown spectroscopy[M]. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006: 1-4.
- [2] Zhang L J, Zhuang Y F, Bian Y L. Determination of heavy metals in cultivated land using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(9): 093003.
张琳晶, 庄云飞, 卞雅兰. 激光诱导击穿光谱法对产粮基地土壤中重金属元素含量检测[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(9): 093003.
- [3] Yang X, Hao Z, Shen M, *et al.* Simultaneous determination of La, Ce, Pr, and Nd elements in aqueous solution using surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Talanta, 2017, 163: 127-131.
- [4] Yang W B, Li B C, Han Y L, *et al.* Quantitative analysis of trace oxygen concentration in argon and nitrogen based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(10): 1011001.
杨文斌, 李斌成, 韩艳玲, 等. 激光诱导击穿光谱技术定量分析氩气和氮气中的痕量氧含量[J]. 中国激光, 2017, 44(10): 1011001.
- [5] Melikechi N, Markushin Y, Connolly D C, *et al.* Age-specific discrimination of blood plasma samples of healthy and ovarian cancer prone mice using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2016, 123: 33-41.
- [6] de Vallejuelo S F-O, Gredilla A, Gomez-Nubla L, *et al.* Portable laser induced breakdown spectrometry to characterize the environmental impact of potentially hazardous elements of suspended particulate matter transported during a storm event in an urban river catchment [J]. Microchemical Journal, 2017, 135: 171-179.
- [7] Sturm V, Meinhardt C, Fleige R, *et al.* Fast identification of steel bloom composition at a rolling mill by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2017, 136: 66-72.
- [8] Chen X L, Dong F Z, Tao G Q, *et al.* Fast lithology identification by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2013, 40(12): 1215001.
陈兴龙, 董凤忠, 陶国强, 等. 激光诱导击穿光谱在地质录井岩性快速识别中的应用[J]. 中国激光, 2013, 40(12): 1215001.
- [9] Lefebvre C, Catalá-Espí A, Sobron P, *et al.* Depth-resolved chemical mapping of rock coatings using laser-induced breakdown spectroscopy: implications for geochemical investigations on Mars[J]. Planetary & Space Science, 2016, 126: 24-33.
- [10] Pan X J, Zhu Y P, Pan C, *et al.* Simulation analysis of auto focusing sharpness evaluation function for images based on gradient operator [J]. Infrared Technology, 2016, 38(11): 960-968.
潘雪娟, 朱尤攀, 潘超, 等. 基于梯度计算的自动聚焦图像清晰度评价函数仿真分析[J]. 红外技术, 2016, 38(11): 960-968.
- [11] Zhu H Y, Xu G J, Li Y C, *et al.* Dynamic threshold selection of local region based on image partition[J]. Computer and Modernization, 2016(11): 53-57.
朱海洋, 徐根玖, 李元晨, 等. 基于图像分块的局部区域动态阈值选取方法[J]. 计算机与现代化, 2016(11): 53-57.
- [12] Wang H, Huang Y Q. Smoothing and compression algorithm of triangular mesh models based on Laplacian[J]. Computer Systems & Applications, 2015, 24(12): 191-195.
王卉, 黄玉清. 基于拉普拉斯算子的三角网格模型的平滑与压缩算法[J]. 计算机系统应用, 2015, 24(12): 191-195.
- [13] Wang Y, Wang D H. Implementation of fast auto-focus algorithm based on image definition [J]. Computer Measurement & Control, 2008, 16(3): 370-372.
王勇, 王典洪. 基于图像清晰度的快速自动聚焦算法[J]. 计算机测量与控制, 2008, 16(3): 370-372.
- [14] Zhu K F, Jiang W, Wang D F, *et al.* New kind of clarity evaluation function of image[J]. Infrared and Laser Engineering, 2005, 34(4): 464-468.
朱孔凤, 姜威, 王端芳, 等. 一种新的图像清晰度评价函数[J]. 红外与激光工程, 2005, 34(4): 464-468.
- [15] Zheng Y Z. Optimized mountain-climb searching in auto-focusing[J]. Journal of Zhejiang University of Science and Techonlogy, 2005, 17(3): 171-174.
郑玉珍. 自动对焦中的优化爬山搜索算法[J]. 浙江科技学院学报, 2005, 17(3): 171-174.