

用于 LIBS 钢液在线定量分析的基体校正方法

李俊香¹ 杨友良¹ 孟凡伟¹ 马翠红¹ 于梦²

(¹ 河北联合大学电气工程学院, 河北 唐山 063000
² 石家庄优安捷机电测试技术有限公司, 河北 石家庄 050000)

摘要 将激光诱导等离子体光谱技术(LIBS)用于钢液在线定量分析,由于基体效应严重影响其精确度,因此在定量分析中应尽量降低基体效应对待测元素的影响。内标法是 LIBS 定量分析最常见的方法,该方法可以部分消除测量过程中基体效应的影响,但只适用于样本组成简单的情形,对于多元素待测样本中的基体效应无法有效校正,采用一般基体校正法无法实现钢液的实时在线定量分析,后续数据处理工作量较大,不适宜应用于现场。为此提出运用改进线性回归方程的基体校正法再结合 Mathematica 简短的计算程序,能有效对 LIBS 钢液在线定量分析进行基体校正,并且通过实验验证了此方法的可行性。

关键词 激光技术;激光诱导等离子体光谱;钢液在线定量分析;内标法;基体校正法

中图分类号 TN247 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP50.031406

Matrix Correction Method Used for Liquid Steel Online Quantitative Analysis by LIBS

Li Junxiang¹ Yang Youliang¹ Meng Fanwei¹ Ma Cuihong¹ Yu Meng²

(¹ College of Electrical Engineering, Hebei United University, Tangshan, Hebei 063000, China)
(² Shijiazhuang Youanjie Electrical Technology Co., Ltd., Shijiazhuang, Hebei 050000, China)

Abstract For the laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for steel liquid online quantitative analysis, due to the influence of matrix effect, the precision is seriously affected, therefore in the quantitative analysis we should try to reduce the influence of the matrix effect on the elements under tests. Internal standard method is the most common method of LIBS quantitative analysis. This method can partially eliminate the matrix effect in measurement process, but it can only be applied to samples with a simple elemental composition, and for complex samples it cannot effectively correct the matrix effect. By adopting the general matrix correction method, real-time online quantitative analysis of molten steel cannot be realized and the following data processing will be difficult, so this method is not suitable for field tests. We use the improved linear regression equation in the matrix correction method in combination with the Mathematica brief calculation program. It can effectively work for the matrix correction of LIBS steel liquid online quantitative analysis. Experiment verifies the feasibility of this method.

Key words laser technique; laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); liquid steel online quantitative analysis; internal standard method; matrix correction method

OCIS codes 140.3430; 140.3460; 140.3540

1 引言

随着钢铁生产日益大型化、高速化、连续化和测控高度一体化,为了使得熔体中的成分变化得到实时、快速响应,利用光谱技术分析物质的成分已经成为重要的发展方向。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种利

收稿日期: 2012-11-13; **收到修改稿日期**: 2013-01-02; **网络出版日期**: 2013-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(61271402)和唐山市科技计划(12140201-A)资助课题。

作者简介: 李俊香(1986—),女,硕士研究生,主要从事复杂工业系统的建模与控制等方面的研究。

E-mail: ljxqian@sina.com

导师简介: 杨友良(1961—),男,教授,主要从事复杂工业系统的建模与控制等方面的研究。

E-mail: soft606@163.com

用激光激发等离子体,再利用等离子体的发射光谱分析物质化学组成的分析技术,具有快速、实时在线、无需对样品预处理、能够同时测量多种元素以及远距离非接触测量等优点,已被作为一项极具潜力的在线成分分析技术尝试应用于冶金行业^[1,2]。但是在 LIBS 钢液成分检测过程中,基体特性的影响导致目前该定量分析技术的应用精度与测量稳定性存在着一定的局限性,也影响着低含量元素检测的探测限。为此,研究基体效应的校正方法为 LIBS 钢液成分在线检测提供理论基础具有重要的意义。针对这一问题,本文提出了一种结合改进线性回归方程的基本校正法与 Mathematica 计算程序的方法,可有效地进行基体校正。

2 内标法

内标法是 LIBS 最为常用的定量分析方法,可以部分消除测量过程中 LIBS 信号的不稳定性对分析精度的影响^[3]。假设已知生产的钢种,就可以根据该钢种所具备的独特的化学成分进行内标元素的选定。例如碳素钢是根据碳元素含量的不同加以划分的,这样就可对碳元素加以标定根据内标法得出其他元素的含量。

内标法定量分析依据的理论模型如下:

$$\lg R = b \lg C + \lg A, \quad (1)$$

式中 $R = I/I_0$ 为分析线与内标线的相对强度; b 为分析元素本身浓度的函数, $b = b(C)$, 其取值范围为 $0.5 \sim 1.0$, C 为分析元素的浓度。 A 为常数。由(1)式,根据实验数据绘制 $\lg R \sim \lg C$ 定标曲线^[4]。利用对数定标可扩大线性范围^[5],减小自吸收的影响。在定量分析时,测得分析线与内标线的相对强度,即可由定标曲线计算分析元素含量值。

内标法应用于钢液定量分析中首先需知道该样本中某一元素的含量,其次,由于基体效应的存在,内标法要求标准样本和待测样本的基本元素组分完全一致,得出的定标曲线才有意义。内标法只适用于元素组成简单的样本,对于多元素待测样本很难实行,基体效应严重制约了此方法的应用和推广。如能通过对基体效应的校正有效减少基体效应的影响,就能使 LIBS 的定量分析变得更加实用、快捷。

3 基体校正法

3.1 基体校正法原理

Bulatov 等^[6]研究了等离子体中的基体效应,从其实验可看出,基体影响到的是待测元素的含量与相对强度关系曲线的斜率,而对截距几乎没有影响,在基体元素含量相同的情况下,待测元素的含量与其光谱相对强度基本呈线性关系。根据这些结论,结合 X 射线荧光光谱^[7]用到的定量分析方法,提出一种运用改进线性回归方程的方法来降低 LIBS 对钢液进行定量分析的基体效应的影响。

如果基体效应不存在,取若干样本(样本总数不小于待测元素数与基体元素数之和),可通过回归得到

$$X = aI + b, \quad (2)$$

式中 X 为标准样品中待测元素的含量(或样品中待测元素未校正基体效应的含量), I 为待测元素的相对强度, a 为回归曲线的斜率, b 为回归曲线的截距。通过实验得出波长与相对光强的曲线,再根据待测元素含量与待测元素的相对光强呈线性关系计算出 a, b 值。

现考虑基体效应,引进运用改进线性回归方程的基体校正方法。建立数学模型

$$W = X(1 + \sum F_i m_i) + \sum F_i n_i + c, \quad (3)$$

式中 W 为待测元素通过基体校正后的实际含量, F_i 为基体元素的含量, m_i 为基体元素对待测元素的影响系数, n_i 为基体元素对待测元素的干扰系数, c 为待定常数。在本实验中,只研究基体元素的影响因数,为了避免待测元素与基体元素谱线距离较近造成的谱线重叠影响,尽量选择距离较远的谱线,即(3)式中的 n_i 为 0^[8]。

结合(2)、(3)式可推导出考虑到基体效应,待测元素的相对光强 I 与含量的关系为

$$I = \frac{1}{a} X(1 + \sum F_i m_i) + \sum F_i n_i + c. \quad (4)$$

由(4)式计算出基体元素对待测元素的影响系数 m_i ,再将其代入(3)式计算校正后的待测元素含量。

3.2 实验过程

在实验室搭建基于 LIBS 技术的钢液成分实时分析平台^[9,10],如图 1 所示。

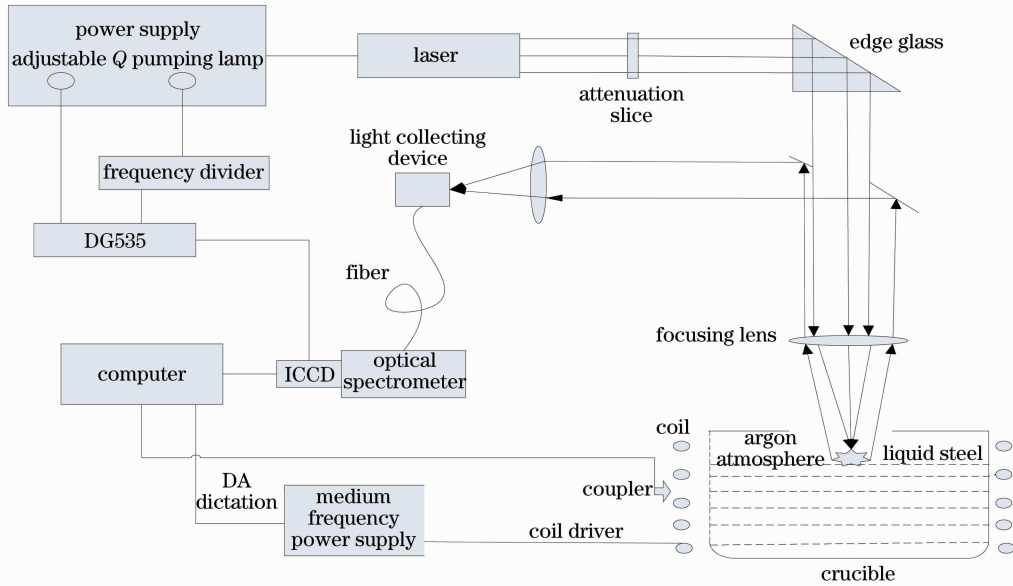


图 1 基于 LIBS 的钢液成分在线分析系统简图

Fig. 1 System diagram of online detection for liquid steel components based on LIBS

激发光源选用 Nd:YAG 调 Q 脉冲激光器,波长为 1064 nm,脉冲能量为 200 mJ/pulse,脉冲宽度为 12~15 ns,帧频为 15 Hz,该激光器配备了衰减片,可根据样品调整激光能量。

脉冲激光光束由激光器发射,经过聚焦透镜至样品表面形成高能量的光斑,进而激发样品产生高温、高电子密度的等离子体。其中一部分等离子体发射光经过收光器采集,被光纤传送至光谱仪,光谱仪再将这一部分等离子体发射光进行分光。光谱仪出口处的探测器对光谱信号进行探测,并将其转换成数字信号传输到计算机进行光谱分析。计算机与中频电源相连控制线圈以便进而控制坩埚的温度。

本实验采用北京标准物质网提供的钢铁光谱分析标准样本,选择 Fe 元素大致相同的 5 组样本,实验样本的主要成分如表 1 所示,每个样本使用脉冲激光激发 100 次。

表 1 实验样本的主要成分(%)

Table 1 Main composition of the experimental samples (%)

Sample number	Fe	Cr	Ni	Mn	C	Si	Cu	Co	P	S
ERM292-1D	68.9267	18.0000	10.0900	1.7440	0.0367	0.4020	0.0391	0.0255	0.0175	0.0055
ERM287-1D	67.4396	18.6100	10.3500	1.4800	0.0160	0.5690	0.2030	0.1480	0.0270	0.0014
ERM285-2D	68.4756	0.0236	18.0700	0.0168	0.0018	0.0117	0.0094	7.7600	0.0053	0.0025
ERM284-2D	67.4960	16.8110	10.7200	1.7450	0.0201	0.5370	0.1831	0.0525	0.0258	0.0237
ERM282-1	67.1498	16.7200	10.8600	1.6400	0.0860	0.7340	0.1090	0.0000	0.0190	0.0042

将每个样本 100 组数据里的 302.1 nm(Fe),344.1 nm(Fe)波长处的强度值记录下来。选取 344.1 nm(Fe)为参考值对读出的强度值进行光纤响应系数校准,得出实际光强,将实际光强和参考元素的实际光强做对比得出相对光强,然后对每个样本的 100 组数据求平均,得到 5 种样本中 Fe 元素的相对光强如表 2 所示。

运用内标法,计算出 α 值,如表 3 所示。

表 2 5 种样本中 Fe 元素谱线的相对光强

Table 2 Relative intensities of Fe spectral line in five samples

Sample	1	2	3	4	5
Fe	0.7070	0.6861	0.6939	0.6830	0.6661

表3 5种样本的 a 值
Table 3 Values of a in five samples

Sample	1	2	3	4	5
a	1.0199	1.0100	0.9801	1.0098	0.9902

3.3 计算与验证

以 Fe 元素作为待测元素。由于钢液中 Fe 元素是主体元素,受基体影响相对较小,以 Cr, Ni, Mn 这 3 种相对受影响较大的元素作为基体元素,利用表 1~3 中的数据,每次将一个样本看作未知的来验证样本。根据(4)式列出方程组

$$\begin{aligned} 0.7070 &= 68.9267\% \times 1.0199 \times (1 + m_1 \times 18.0000\% + m_2 \times 10.0900\% + m_3 \times 1.7440\%) + c \\ 0.6861 &= 67.4396\% \times 1.0100 \times (1 + m_1 \times 18.6100\% + m_2 \times 10.3500\% + m_3 \times 1.4800\%) + c \\ 0.6939 &= 68.4756\% \times 0.9801 \times (1 + m_1 \times 0.0236\% + m_2 \times 18.0700\% + m_3 \times 0.0168\%) + c \\ 0.6830 &= 67.4960\% \times 1.0098 \times (1 + m_1 \times 16.8110\% + m_2 \times 10.7200\% + m_3 \times 1.7450\%) + c \\ 0.6661 &= 67.1498\% \times 0.9902 \times (1 + m_1 \times 16.7200\% + m_2 \times 10.8600\% + m_3 \times 1.6400\%) + c \end{aligned}$$

方程简化为

$$\begin{aligned} 0.0040 &= 0.1265m_1 + 0.0709m_2 + 0.0125m_3 + c \\ 0.0050 &= 0.1268m_1 + 0.0705m_2 + 0.0101m_3 + c \\ 0.0228 &= 0.0002m_1 + 0.1213m_2 + 0.0001m_3 + c \\ 0.0014 &= 0.1146m_1 + 0.0731m_2 + 0.0119m_3 + c \\ 0.0012 &= 0.1112m_1 + 0.0722m_2 + 0.0109m_3 + c \end{aligned}$$

如联立后四个方程,求解程序为

```
Clear[A,b]
A = {{0.1268,0.0705,0.0101,1},{0.0002,0.1213,0.0001,1},{0.1146,0.0731,0.0119,1},
{0.1112,0.0722,0.0109,1}};
MatrixForm[%];
b = {0.0050,0.0228, 0.0014, 0.0012};
Det[A];r = Sum[RowReduce[A][[i,i]],{i,1,4}]
NullSpace[A];LinearSolve[A,b]
```

计算出 m 和 c 的值再加以验证,得出修正后的值。统计得出计算的 Fe 元素含量与实际含量的比较表,如表 4 所示。

表4 计算所得 Fe 元素含量与实际含量的比较
Table 4 Comparison between calculated and actual contents of Fe

Known sample	Validation sample	m_1	m_2	m_3	c	Calculated content of Fe / %	Standard content / %
2,3,4,5	1	-0.1426	0.2171	0.4365	-0.0034	68.8512	68.9267
1,3,4,5	2	-0.1486	0.2100	0.4662	-0.0026	67.2500	67.4396
1,2,4,5	3	0.1763	-0.1897	-0.4279	0.00003	66.1287	68.4756
1,2,3,5	4	0.1175	0.2065	-2.2621	-0.0019	67.4721	67.4960
1,2,3,4	5	0.0741	0.2016	-1.7309	-0.0013	67.4130	67.1498

从表 4 可以看出,结果符合较好,较为真实地反映出了基体元素对待测元素的影响。

4 结 论

基于标准样本,根据激光诱导等离子体定量分析的内标法的不足,提出改进线性回归方程的方法。从计算结果可以看出,该方法能较好地对基体进行校正,但由于样本数目有限,而现有样本含有的基体元素种类很多,无法得到每种元素的影响,但研究结果已表明,利用改进的线性回归方程的基体校正法能有效提高定

量分析的精度。

参 考 文 献

- 1 Fan Jianmei, Yao Guanxin, Zhang Xianyi *et al.*. Experimental investigation on emission spectra of femtosecond laser-induced Ni plasmas [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 1956~1960
樊建梅, 姚关心, 张先燧 等. 飞秒激光诱导 Ni 等离子体发射光谱的实验研究[J]. 中国激光, 2010, **37**(8): 1956~1960
- 2 Pan Shenghua, Lu Jidong, Yao Shunchun *et al.*. Impact of metallurgical structure on laser induced steel plasma [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2126~2130
潘圣华, 陆继东, 姚顺春 等. 金相组织对激光诱导钢铁等离子体的影响 [J]. 中国激光, 2010, **37**(8): 2126~2130
- 3 Wang Jiasheng, Qiao Dongpo, Lu Yunzhang *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy in rocks by using intensity normalization method [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 225~230
汪家升, 乔东坡, 陆运章 等. 强度归一化法定量分析岩石激光诱导击穿光谱 [J]. 中国激光, 2010, **37**(1): 225~230
- 4 Y. Yoon, T. Kim, M. Yang *et al.*. Quantitative analysis of pottery glaze by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Microchemical Journal*, 2001, **68**(2-3): 251~256
- 5 D. Body, B. L. Chadwick. Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system [J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**(6): 725~736
- 6 V. Bulatov, R. Krasniker, I. Schechter. Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by combined multifiber spatial and temporal resolutions [J]. *Anal. Chem.*, 1998, **70**(24): 5302~5311
- 7 Liu Fengying, Guo Guanghuan. Determination of twenty-one elements in the refly dust by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 1996, **9**(1): 45~47
刘凤英, 郭光焕. X-射线荧光光谱法测定道路扬尘中 21 种元素 [J]. 城市环境与城市生态, 1996, **9**(1): 45~47
- 8 Zhu Cunguang, Qi Hongxing, Zhang Jun *et al.*. Matrix correction method used for quantitative analysis of laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Infrared and Millimeter Waves*, 2010, **29**(4): 283~287
朱存光, 亓洪兴, 张 骏 等. 用于激光诱导离解光谱技术量化分析的基体校正方法[J]. 红外与毫米波学报, 2010, **29**(4): 283~287
- 9 Zhao Weifang, Hou Wei, Li Gang *et al.*. Single-frequency Nd:YAG ring laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(11): 2810~2812
赵伟芳, 侯 玮, 李 港 等. Nd:YAG 环形腔单频激光器[J]. 中国激光, 2010, **37**(11): 2810~2812
- 10 Feng Weilei, Wang Fujuan, Zeng Wanqi *et al.*. CCD spectrum measurement system for laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, **50**(1): 013002
冯为蕾, 王福娟, 曾万祺 等. 应用于 LIBS 的 CCD 光谱测量系统[J]. 激光与光电子学进展, 2013, **50**(1): 013002