

相关谱线内标改善激光诱导击穿光谱精密度

刘 莉

宜春学院, 物理科学与工程技术学院, 江西 宜春 336000

摘要 为实现激光诱导击穿光谱(LIBS)分析精密度的改善,研究了一种基于分析谱线和内标谱线相关性的内标谱线选择方法。对相关谱线内标法的方法原理进行了理论分析和数值计算,并采用微合金钢标样 LIBS 谱线 Co I 350.23 nm 和 Cr I 427.48 nm 进行了实验验证。结果表明,要使得 LIBS 谱线分析精密度得到改善,必须同时满足分析谱线和内标谱线的相关系数 $\gamma > 0.5$ 、噪声正比因子 $b > 0.5$ 及 $\gamma b > 0.5$ 的条件。精密度的改善倍数 R 随 γ 和 b 的增加而增大,但当在 $\gamma > 0.5$ 后, R 随 b 先增大后减小, $b=1$ 时达到最大值,即当分析谱线的波动大于内标谱线的波动时,相关谱线内标法的调节能力逐渐减弱。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 精密度改善; 内标法; 相关谱线

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.073006

Precision Improvement of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using Relevant Lines as Internal Standard

Liu Li

College of Physics Science and Engineering Technology, Yichun University, Yichun, Jiangxi 336000, China

Abstract To improve the analytical precision of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), a modified internal standard approach is studied based on the correlation of analytical lines and reference lines. The approach is investigated in detail by principle analysis and numerical calculation firstly, then experimental verification is carried out using the analytical lines of Co I 350.23 nm and Cr I 427.48 nm from the micro-alloy steel standard samples. The results show that, to improve the analytical precision of LIBS, it must meet the necessary conditions that the correlation coefficient of analytical line and reference line $\gamma > 0.5$, the noise proportional factor $b > 0.5$, and $\gamma b > 0.5$. The precision enhancement factor R increases with the increasing of γ , but increases first then decrease with b . When the fluctuation of analytical lines is greater than that of reference lines, the degree of precision improvement decrease gradually.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; precision improvement; internal standard method; correlation line

OCIS codes 300.6170; 300.6365; 300.6210; 350.5400

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种以高功率脉冲激光为激发源的等离子体发射光谱元素检测技术^[1],它具有无需制样、分析快速、可实现对不同形态物质进行多元素同时检测的特点,经过几十年的发展,已经在工业材料、农业检测、环境污染、生物医药、太空探测等领域得到了广泛而深入的研究和应用^[2]。激光诱导等离子体的寿命一般只有几十微秒,在时间和空间上发生急剧的变化,其温度和电子数密度也都在发生迅速变化^[3-5],而且由于 LIBS 受激光能量波动、等离子体不均、基体差异、自吸收及环境气氛等因素的影响^[6-9],其分析精密度与其它成熟的分析技术相比差距较大,因此提高 LIBS 分析精密度一直是 LIBS 技术研究的重要问题。内标法是用同一样品中分析元素谱线与参考元素谱线的比值作为对分析元素含量的表征,以达到补偿分析信号的波动以及提高分析精密度的方法^[10-11]。这种方法简单有效,但有关内标谱线的选择却没有量化的选择依据,文献中关于内标谱线的选择所依据的规则包括:内标元素与分析元素熔沸点接近,具有相近

收稿日期: 2015-03-20; 收到修改稿日期: 2015-03-26; 网络出版日期: 2015-05-13

作者简介: 刘 莉(1981—),女,硕士,讲师,主要从事光电信息工程及控制方面的研究。E-mail: ll4246@126.com

的跃迁能级,通常是基体元素的弱线等^[12]。这些规则没有明确的界定,在实际应用中需要操作者具有一定经验,很难实现自动化。如果内标谱线选择不当就不能使得精密得到改善,甚至使其恶化。因此,研究一种内标谱线的量化选择方法具有重要的理论和实际应用价值,有利于实现内标谱线的自动化选取。

研究一种基于分析谱线与参考谱线的相关性和波动性参数为依据的内标谱线选择方法(下称“相关谱线内标法”)。首先对相关谱线内标法的理论原理进行分析和数值模拟,之后以微合金钢标样中Co和V元素特征谱线为例对其进行实验验证。

2 方法原理

设分析谱线与内标谱线第*i*次测量强度分别为 $I_a(i)$ 和 $I_r(i)$,测量*n*次的平均强度为 \bar{I}_a 和 \bar{I}_r ,标准偏差为 s_a 和 s_r , $I_a(i)$ 和 $I_r(i)$ 比值 $I_{ar}(i)$ 的平均值为 \bar{I}_{ar} 、标准偏差为 s_{ar} , $I_a(i)$ 和 $I_r(i)$ 的相关性用相关系数 γ 表示为^[13]

$$\gamma = \frac{\text{cov}(I_a, I_r)}{s_a s_r} = \frac{\sum_{i=1}^n [I_a(i) - \bar{I}_a][I_r(i) - \bar{I}_r]}{(n-1)s_a s_r}, \quad (1)$$

式中 $\text{cov}(I_a, I_r)$ 为 $I_a(i)$ 和 $I_r(i)$ 的协方差。相关系数满足 $-1 \leq \gamma \leq 1$,若 $|\gamma|=1$,表示两者完全相关;若 $\gamma \approx 0$,表示两者不相关。设 $I_a(i)$ 和 $I_r(i)$ 的相对标准偏差为 $S_a = s_a/\bar{I}_a$ 和 $S_r = s_r/\bar{I}_r$, $I_{ar}(i)$ 的相对标准偏差为 $S_{ar} = s_{ar}/\bar{I}_{ar}$ 。由(1)式,它们之间的关系可表示为:

$$(S_{ar})^2 = (S_a)^2 + (S_r)^2 - 2\gamma S_a S_r, \quad (2)$$

定义分析线与内标线强度相对标准偏差的比值为噪声正比因子 b ^[14]:

$$b = S_a/S_r = \frac{s_a}{\bar{I}_a} / \frac{s_r}{\bar{I}_r}. \quad (3)$$

当 $b=1$ 时,分析线与内标线强度的相对波动相同,此时由(2)式可知,要通过内标法改善精密,使得 $S_{ar} < S_a$,分析信号与内标信号之间必须有强相关性,即相关系数 $\gamma > 0.5$;当 $\gamma < 0.5$,即相关性较弱时精密不仅得不到改善,反而会降低。

当 $\gamma=1$ 时,分析信号与内标信号完全相关,由(2)式和(3)式可知使得精密改善, b 必须满足 $b > 0.5$ 。另外, γ 和 b 还必须同时满足一定条件,由(2)式和(3)式可得

$$(S_{ar}/S_a)^2 = 1 + \frac{1}{b^2} - 2\gamma \frac{1}{b}, \quad (4)$$

令(4)式左边小于1,可得 $\gamma b > 0.5$ 。可见,要提高精密,必须同时满足条件: $\gamma > 0.5$, $b > 0.5$, $\gamma b > 0.5$ 。采用内标法提高分析精度与信号间的相关性有密切关系,可使用相关系数 γ 评价所选内标元素谱线的优劣。采用

$$R = S_a/S_{ar}, \quad (5)$$

式中 R 表示提高精密的倍数。结合(4)式可得到 R 和 γ 、 b 的关系,将其进行数值计算和模拟,结果如图1所示。可以看出精密改善倍数 R 随 γ 和 b 的增加而增大,要实现精密改善倍数 $R > 1$,必须同时满足 $\gamma > 0.5$ 、 $b > 0.5$ 和 $\gamma b > 0.5$;但相关谱线内标法对分析谱线精密不能无限改善,在 $\gamma > 0.5$ 后,当分析谱线波动与内标谱线的波动相当($b=1$)时 R 有最大值, $b > 1$ 以后随 b 的增加 R 逐渐减小,即相关内标法对分析谱线精密的改善受到限制。

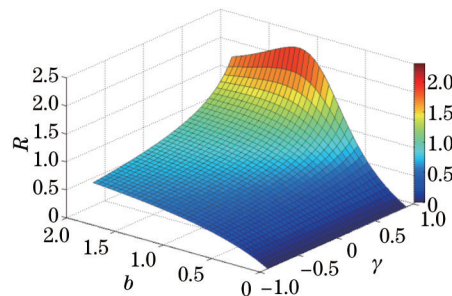


图1 R 随 γ 和 b 的变化关系数值模拟图

Fig.1 Numerical simulation diagram of R as a function of b and γ

在没有理论和规律指导下对内标线进行逐个筛选,不仅浪费更多计算时间,而且难以排除偶然因素的影响,只有在满足理论条件限定的范围内进行优化选择才能获得真实可靠的内标谱线。在使用相关谱线内标法选择内标谱线时先根据 $\gamma > 0.5$ 、 $b > 0.5$ 和 $\gamma b > 0.5$ 的基本原则将不满足条件的谱线排除,再从中选择满足相关系数 γ 较大且 b 略大于 1 的内标谱线。在实际使用中,还应根据具体要求设定选择条件。

3 实验

实验装置为常规 LIBS 系统,采用输出波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器作为等离子体激发源,能量为 60 mJ/脉冲,频率为 10 Hz,脉冲宽度为 10 ns。等离子体光谱采用中阶梯光栅光谱仪收集,光谱范围 260~650 nm,光栅分辨率 5000 line/mm。为降低连续背景和实验随机误差影响,光谱采集时延 t_d 为 4 μ s,采集门宽 w_g 为 10 μ s,并对每个光谱积累 50 个激光脉冲。实验样品为 7 个国家标准光谱分析微合金钢标样 (GSB03-2453-2008),基体元素 Fe 含量均在 95% 以上,因此选用 Fe 元素谱线作为内标谱线。

4 结果与讨论

首先以样品中钴元素原子谱线 Co I 350.23 nm 为例,对使用相关谱线内标法改善精密度的条件进行研究,重点分析 R 随 γ 和 b 的变化关系。参考美国国家标准技术研究所 (NIST) 数据库中 260~650 nm 范围内 Fe 的原子和离子强线共 185 条作为内标谱线。根据 (1)、(2) 和 (4) 式的定义时,分别研究了 Co I 350.23 nm 以上述 185 条 Fe 线作为参考线时的精密度改善倍数 R 与谱线相关系数 γ 、噪声正比因子 b 的关系,结果如图 2 所示。由图 2(a) 可见, R 随 γ 的增加而增大,而且 γ 越大 R 越收敛于拟合曲线,这说明随谱线相关性的增加,对分析精密度的改善作用亦趋于稳定。当内标线对应 γ 大于 0.5 时, R 大于 1,即精密度得到改善,改善最大倍数约为 1.6。另外,从图 2(b) 可看出, R 随 b 的增大而增大,但当 b 大于 1 后, R 值相对于拟合线逐渐离散,这说明随分析谱线波动性的增加相关谱线内标法对分析精密度的改善的可靠性亦受到影响。且在 b 大于 1.07 时, R 大于 1,即精密度得到改善。上述结果与图 1 的数值模拟结果吻合较好,从实验上验证了相关内标谱线选择必须同时满足 $\gamma > 0.5$ 、 $b > 0.5$ 和 $\gamma b > 0.5$ 。

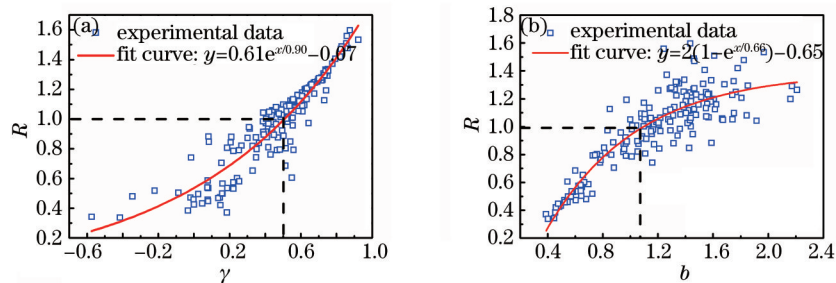


图 2 Co I 350.23 nm 谱线精密度增强倍数 R 随 (a) γ 和 (b) b 的变化关系

Fig.2 Precision enhancement factor R of Co I 350.23 nm changing with (a) γ and (b) b

为了验证相关内标法对不同含量元素 LIBS 分析精密度的改善能力,对 7 个微合金钢标样光谱中 Co 和 Cr 元素特征谱线的相对标准偏差 S 进行了研究。图 3 为 7 个标准样品 LIBS 光谱中 Co I 350.23 nm 和 Cr I 427.48 nm 采用相关内标前后相对标准偏差的对比,其内标谱线为从上述 185 条 Fe 谱线中选出的对分析精

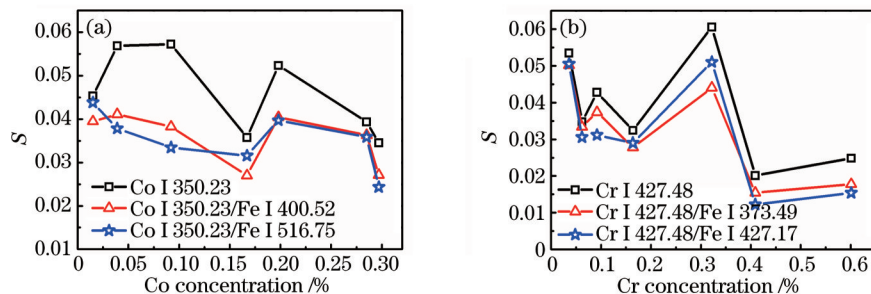


图 3 不同元素谱线相关内标精密度改善效果。(a) Co I 350.23 nm; (b) Cr I 427.48 nm

Fig.3 Precision improvement for the lines of different elements. (a) Co I 350.23 nm; (b) Cr I 427.48 nm

密度改善效果最好的两条,选择的内标谱线 γ 和 b 满足上述必要条件。如图 3(a)所示,Co I 350.23 nm 在采用 Fe I 400.52 nm 和 Fe I 516.75 nm 作相关内标后,对所有 7 个样品分析精密度均有明显改善。同样从图 3 (b)可以看出,对 Cr I 427.48 nm 采用 Fe I 373.49 nm 和 Fe I 427.17 nm 作相关内标后,对不同 Cr 含量(质量分数)的样品,相关内标法对分析精密度都有不同程度的改善。相关内标法对各元素特征谱线分析精密度的改善程度不尽相同,因为谱线精密度除与选取谱线间的相关性有关外,还受各样品基体差异、光谱干扰及实验随机误差等因素的影响。

5 结 论

研究了一种相关谱线内标法,可实现对 LIBS 光谱分析精密度的改善。首先对相关谱线内标法的方法进行了理论分析,讨论了分析谱线与内标谱线相关系数 γ 及噪声正比因子 b 对 LIBS 谱线分析精密度改善的条件;接着依据精密度改善倍数 R 与 γ 和 b 的关系式进行了数值计算。结果表明,要使得分析谱线精密度得到改善,必须同时满足 $\gamma > 0.5$ 、 $b > 0.5$ 和 $\gamma b > 0.5$ 的条件,且 R 随 γ 和 b 的增加而增大。最后,以微合金钢标准样品中 Co I 350.23 nm 和 Cr I 427.48 nm 谱线对相关谱线内标法进行了实验研究,实验结果与理论分析相吻合,采用相关谱线内标法对不同含量 Co 和 Cr 谱线的分析精密度都可以实现较好的改善。相关谱线内标法为 LIBS 技术中内标线提供了量化的选择规则,也为提高分析精密提供了一种简单有效的解决思路。

参 考 文 献

- 1 Hahn D W, Omenetto N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community[J]. Applied Spectroscopy, 2010, 64 (12): 335A-366A.
- 2 Dong F Z, Chen X L, Wang Q, *et al.*. Recent progress on the application of LIBS for metallurgical online analysis in China[J]. Frontiers of Physics, 2012, 7(6): 679-689.
- 3 Hanson C, Phongikaroon S, Scott J R. Temperature effect on laser-induced breakdown spectroscopy spectra of molten and solid salts[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 97: 79-85.
- 4 Borges F O, Cavalcanti G H, Gomes G C, *et al.*. A fast method for the calculation of electron number density and temperature in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas using artificial neural networks[J]. Applied Physics B, 2014, 117(1): 437-444.
- 5 Zheng Peichao, Liu Hongdi, Wang Jinmei, *et al.*. Study on time evolution process of laser-induced aluminum alloy plasma[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1015001.
郑培超, 刘红弟, 王金梅, 等. 激光诱导铝合金等离子体的时间演化过程研究[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1015001.
- 6 Dai Yuan, Dong Xuan, Zhong Wanli, *et al.*. Study of the relevance between different grain sizes of 12Cr1MoV and characteristics of laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(4): 0415004.
戴 沅, 董 璇, 钟万里, 等. 12Cr1MoV 晶粒度等级与激光诱导击穿光谱特性的关联性研究[J]. 中国激光, 2014, 41(4): 0415004.
- 7 Lu Cuiping, Wang Liusan, Liu Jing, *et al.*. Influence of soil porosity on characteristics of laser-induced soil plasmas[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(10): 103001.
鲁翠萍, 汪六三, 刘 晶, 等. 土壤疏松度对激光等离子体的影响分析[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(10): 103001.
- 8 Xin Yong, Sun Lanxiang, Cong Zhibo, *et al.*. An experimental study on the factors causing data fluctuation of laser-induced breakdown spectrometric determination[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(10): 16-20.
辛 勇, 孙兰香, 丛智博, 等. 激光诱导击穿光谱实验数据波动性的影响因素研究[J]. 冶金分析, 2012, 32(10): 16-20.
- 9 Wang Qi, Chen Xinglong, Wang Jingge, *et al.*. Research on factors affecting the stability of laser-induced plasmas[J]. Acta Optica sinica, 2014, 34(6): 0630002.
王 琦, 陈兴龙, 王静鸽, 等. 影响激光诱导等离子体稳定性的因素研究[J]. 光学学报, 2014, 34(6): 0630002.
- 10 Shang Liping, Li Wenhong, Wu Zhixiang, *et al.*. Research on the method to select internal standard reference for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(10): 103003.
尚丽平, 李文宏, 武志翔, 等. 激光诱导击穿光谱内标参量选取方法研究[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(10): 103003.
- 11 Liu Li. Stability improvement of laser-induced breakdown spectroscopy base on dual-line internal standard[J]. Laser Technology, 2015, 39(1): 90-95.

- 刘 莉. 双谱线内标对激光诱导击穿光谱稳定性的改善[J]. 激光技术, 2015, 39(1): 90-95.
- 12 Hahn D W, Omenetto N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields[J]. Applied Spectroscopy, 2012, 66(4): 347-419.
- 13 Xu Lu, Shao Xueguang. Methods of Chemometrics[M]. Beijing: Science Press, 2004: 77-78.
许 禄, 邵学广. 化学计量学方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 77-78.
- 14 Zheng Jianguo, Zhou Qin, Qian Haowen, *et al.*. Application of internal standard method in ICP- AES 1. signal correlation and improvement of analytical precision[J]. Journal of Instrumental Analysis, 1994, 13(2): 28-34.
郑建国, 周 勤, 钱浩雯, 等. 内标法在 ICP-AES 中的应用研究-I. 信号的相关性与精密度的改善[J]. 分析测试学报, 1994, 13(2): 28-34.

栏目编辑: 刘丰瑞