

激光诱导击穿光谱单变量及多元线性回归方法研究

余洋 赵南京 王寅 方丽 孟德硕 胡丽 谷艳红 王园园 马明俊 刘建国 刘文清

中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 为了提高激光诱导击穿光谱技术的检测能力和准确性,分别采用单变量分析和多变量分析方法[多元线性回归(MLR)]对样品中Cr进行定量分析。分别利用CrI: 425.435 nm和CrI: 427.48 nm两条特征谱线进行单变量分析,并在5种不同激光能量下获得了Cr的检测限,结果表明谱线CrI: 425.435 nm的分析结果要优于CrI: 427.48 nm,获得Cr最佳的检测限为5.8 $\mu\text{g/g}$ 。利用多变量分析方法,研究了浓度预测值与浓度实际值之间的线性相关性,与单变量分析方法相比,线性相关性由0.98提高到了0.99以上;采用留一交叉验证方法,比较了两种方法的预测相对误差(REP),单变量分析方法的REP分别为6.73%和7.59%,而MLR分析方法的REP则为4.66%,结果表明激光诱导击穿光谱技术结合MLR能够提高样品浓度预测的准确性。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 重金属; 铬; 单变量校正; 多元线性回归

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.093001

Research on Univariate and Multiple Linear Regression Calibration Methods by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Yu Yang Zhao Nanjing Wang Yin Fang Li Meng Deshuo Hu Li Gu Yanhong
Wang Yuanyuan Ma Mingjun Liu Jianguo Liu Wenqing

Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

Abstract In order to improve the detection capability and accuracy of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), the univariate and multivariate method [multiple linear regression (MLR)] are adopted to make quantitative analysis on Cr contained in samples respectively. Univariate analysis has been made by use of two characteristic spectral lines CrI: 425.435 nm and CrI: 427.48 nm, the limits of detection are obtained under the condition of five laser energies. The results indicate that the analytical results of CrI: 425.435 nm are better than CrI: 427.48 nm, the best limit of detection of Cr is achieved 5.8 $\mu\text{g/g}$. The linear correlation between the prediction and actual values of concentration of samples is discussed using MLR, the correlation coefficient is increasing to above 0.99 from 0.98 compared with univariate method. Using the approach of leave-one-cross-validation, the relative errors of prediction (REP) of univariate analysis of CrI: 425.435 nm and CrI: 427.48 nm are 6.73% and 7.59% respectively, while the REP of MLR is reduced to 4.66%. The results indicate that LIBS combined with MLR can improve the accuracy of prediction on concentration of samples.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; heavy metal; chromium; univariate calibration; multiple linear regression

OCIS codes 140.3440; 350.5400; 300.6210

1 引言

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)^[1]具有突出的优点,即能同时对多元素进行在线分析,无需样品前处理,

收稿日期: 2015-03-26; 收到修改稿日期: 2015-04-26; 网络出版日期: 2015-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(61378041)、国家“863”计划(2013AA065502, 2014AA06A513)、安徽省杰出青年科学基金(1108085J19, 1508085JGD02)、中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(yg2012071)

作者简介: 余洋(1988—),男,博士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱应用方面的研究。E-mail: yyu@aiofm.ac.cn

导师简介: 赵南京(1976—),男,博士,研究员,主要从事激光光谱检测与分析方法等方面的研究。

E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn(通信联系人)

能对不同形态的样品(固体^[2]、液体^[3]、气体^[4]以及气溶胶^[5])进行分析,分析时间短等,因而其作为一种光谱分析方法受到越来越多领域的关注和研究^[6-15]。然而,激光诱导击穿光谱技术的研究和应用也受到一些问题的限制,例如:元素间存在交叉干扰,准确性较低,检测限偏高等。

LIBS作定量分析的依据是样品中特定元素的光谱强度与样品中所含元素的浓度成正比,分析结果的准确性和稳定性受到激光参数及其他实验仪器参数、样品的物理和化学性质(基体效应)、样品所处的环境等诸多因素影响和制约。为了减小上述因素对结果分析的影响,常采用内标法^[6]对实验数据进行处理,即将分析元素的光谱强度与样品中的某一内标元素作比值,内标法能够提高分析结果的准确性,而内标元素的选择必须是样品中的主要元素且含量已知或者保持不变,因而内标法的应用在某些情况也因此受到限制。

近年来,越来越多的研究者采用多变量分析方法对结果进行定量研究,以提高定量分析的准确性和可靠性。与传统的单变量分析方法相比,多变量分析方法能够更充分地利用光谱信息,即利用多条特征谱线来提高分析结果的准确性。Stipe等^[16]利用单变量和多变量校正方法对钢铁中的Cr、Ni和Mn 3种元素进行定量分析,并对比了两种方法的分析结果;Wang等^[17]采用非线性的偏最小二乘法(PLS)模型对黄铜中的Cu元素进行定量分析,同时考虑了自吸收效应和元素间互干扰所共同导致的非线性结果;Laville等^[18]采用二阶多项式线性多变量逆回归方法对固态矿物熔体样品中的Fe、Ca、Ti等主要元素进行定量分析,与单变量方法相比,该方法大大提高了模型预测值与X射线荧光光谱(XRF)测量值之间的线性相关性;Yaroshchyk等^[19]利用并比较了主成分回归(PCR)和PLS等4种多变量模型对铁矿石中的Fe元素进行分析。

铬革渣是皮革生产过程中产生的固体废弃物^[20],含有大量的重金属元素Cr,如果处置不当将对土壤造成严重污染,最终影响人类的身体健康。本文利用激光诱导击穿光谱技术定量分析了被铬革渣污染的土壤样品。利用单变量方法(定标曲线),在5种激光能量条件下分别获得了特征谱线CrI: 425.435 nm和CrI: 427.48 nm的检测限。与单变量方法相比,多元线性回归(MLR)方法提高了浓度预测的准确性以及浓度预测值和实际值之间的相关系数,获得了较好的分析结果。

2 实验装置及样品

实验所用的激发光源为Nd:YAG脉冲激光器(法国Quantel公司Brillant型,中心波长为1064 nm,脉冲宽度为5 ns),能量可连续调节。激光光束经1064 nm全反镜反射后,再经过焦距为50 mm的平凸透镜会聚后形成高功率密度的激光脉冲作用在待测样品上,产生的等离子体信号经焦距为30 mm的凸透镜会聚到光纤头上,光纤头固定在可移动的三维调整架上,以实现光纤与透镜的精确耦合,光谱信号经光纤传输到光谱仪(Avantes),实现光谱的分光和探测。样品置于二维移动滑台上,通过四通道数字延时脉冲发生器DG535(美国SRS公司)来控制滑台转动与激光脉冲发射之间的时间序列,实验系统装置如图1所示。

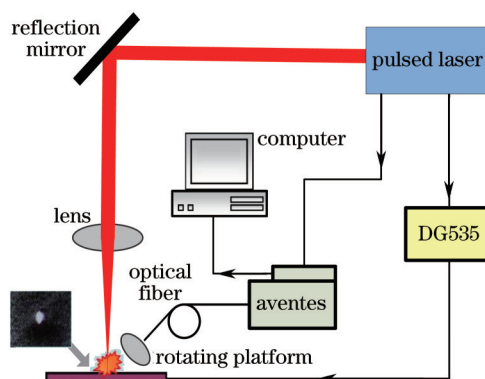


图1 实验系统装置图

Fig.1 Experimental apparatus

实验所用铬革渣取自某皮革厂,土壤取自安徽某镇,用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定铬革渣和土壤中Cr的含量分别为27900 $\mu\text{g/g}$ 和43.6 $\mu\text{g/g}$ 。将铬革渣和土壤分别经过自然风干、研磨和过筛(100目),将两者按照一定的比例进行混合并在10 MPa条件下将其压制成质量为3 g、直径为30 mm、厚度为2.8 mm的圆饼状样片。得到的9个不同浓度的待测样品如表1所示。

表1 9种不同浓度的待测样品
Table 1 Nine concentrations of sample

Sample	Concentration of Cr /($\mu\text{g/g}$)
1	43.6
2	102
3	145.6
4	194
5	241.2
6	333
7	380.5
8	419.4
9	498.9

3 实验结果及分析

3.1 谱线选择

对于传统的单变量分析方法(定标曲线)而言,选择谱线的原则只需考虑元素特征谱线的灵敏度较强且不受附近其他元素特征谱线的干扰;多变量分析方法由于涉及到多条谱线,而最终探测到的谱线强度与光纤的透射效率、光谱仪中光栅的衍射效率以及探测器的探测效率都有关系,这些效率与波长之间存在一定的函数关系,即不同波长处的效率不同。因而采用MLR对结果进行分析时,需要考虑特征谱线之间的相互关系,综合以上原因以及考虑样品的光谱特性,最终选取处于同一光谱仪通道,灵敏度都较强且避免了基体元素干扰的CrI: 425.435 nm和CrI: 427.48 nm两条特征谱线作为分析对象。图2为样品在422~428 nm范围内的等离子体光谱信号。

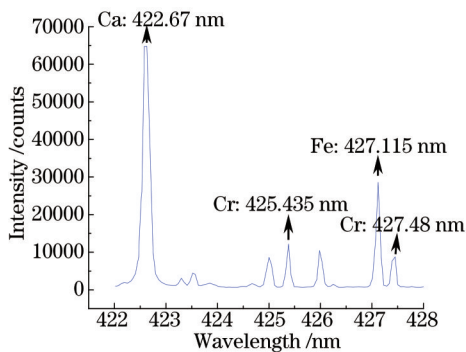


图2 样品在422~428 nm范围内的等离子体光谱信号

Fig.2 Plasma spectrum of sample within the wavelength range of 422~428 nm

3.2 单变量定量分析

激光能量调节为49.2 mJ,每个浓度的样品测量5组数据,每组数据由50个激光脉冲平均得出,元素特征

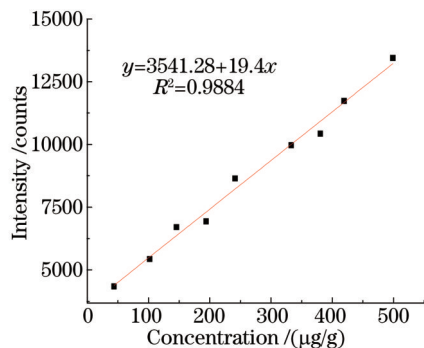


图3 特征谱线CrI: 425.435 nm的单变量定标曲线
Fig.3 Univariate calibration curve of characteristic spectral line CrI: 425.435 nm

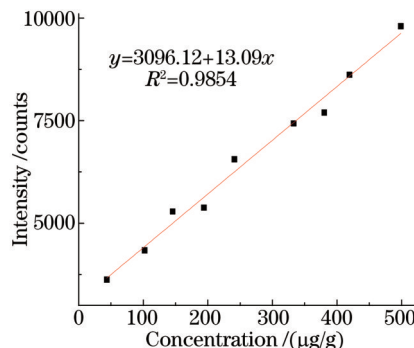


图4 特征谱线CrI: 427.48 nm的单变量定标曲线
Fig.4 Univariate calibration curve of characteristic spectral line CrI: 427.48 nm

谱线的光谱强度最终取5组实验数据的平均值。光谱仪的延迟时间设置为 $t_d=1.5\ \mu\text{s}$, 积分时间为 $1\ \text{ms}$ 。分别对 CrI: 425.435 nm 和 CrI: 427.48 nm 两条特征谱线的光谱强度和浓度作线性拟合, 结果如图3和图4所示。

在单变量分析方法下, 调节激光能量, 在5种不同激光能量(49.2、60.2、71.3、82.4、92.4 mJ)条件下, 分析了样品中重金属元素 Cr 的检测限。检测限(LOD)的定义为

$$L_{\text{LOD}} = \frac{3\sigma_{\text{B}}}{k}, \quad (1)$$

式中 σ_{B} 为背景信号的标准偏差(背景选取的是 426.4~426.84 nm 范围内的光谱信号), k 为定标曲线的斜率。分析结果如表2所示。

表2 不同激光能量下 CrI: 425.435 nm 和 CrI: 427.48 nm 分析的检测限结果

Table 2 Limits of detection of CrI: 425.435 nm and CrI: 427.48 nm under different laser energies

Laser energy /mJ	LOD of CrI: 425.435 nm /($\mu\text{g/g}$)	LOD of CrI: 427.48 nm /($\mu\text{g/g}$)
49.2	9.9	14.7
60.2	9.9	15.5
71.3	11	17.1
82.7	6.6	10
92.4	5.8	8.7

由表2可以看出, 对于重金属元素 Cr 的两条特征谱线 CrI: 425.435 nm 和 CrI: 427.48 nm 而言, 425.435 nm 这条谱线灵敏度更高, 更容易被激发, 最终探测的检测限也就更低, 说明在单变量分析方法下选择 CrI: 425.435 nm 作定量分析更为合适; 从能量的结果上分析, 能量增加在一定程度上能够降低检测限, 提高分析元素的灵敏度, 但元素的检测限并没有在数量级上明显地下降。

3.3 多元线性回归分析

在 MLR 分析中, 自变量 X 表示元素谱线的光谱强度, 因变量 Y 表示样品中所含对应元素的浓度, 因变量 Y 与自变量 X 可表示为

$$Y_i = b_0 + b_1 X_{1i} + b_2 X_{2i} + u_i, \quad (2)$$

式中 Y_i 代表第 i 个样品中 Cr 的浓度, X_{1i} 和 X_{2i} 分别代表第 i 个样品中 Cr 的两条特征谱线 CrI: 425.435 nm 和 CrI: 427.48 nm 所对应的光谱强度, u_i 则表示误差项, b_i ($i=0, 1, 2$) 是回归系数, 即通过多条特征谱线光谱强度的线性组合来构造因变量 Y 和自变量 X 的线性关系。

在单变量分析方法(定标曲线)和多变量分析方法情况下, 分别对样品中 Cr 元素浓度预测值和实际值作相关性分析, 图5和图6分别为 CrI: 425.435 nm 和 CrI: 427.48 nm 两条特征谱线单变量方法分析结果, 图7则为多变量方法的分析结果。

图5和图6表明, 用传统的单变量分析方法对样品进行预测, Cr 浓度预测值与实际值之间的相关系数 (R^2 因子) 可以达到 0.98; 而如图7所示, 采用多元线性回归方法, 对 CrI: 425.435 nm 和 CrI: 427.48 nm 两条特

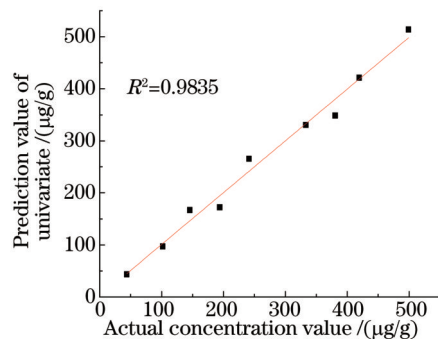


图5 CrI: 425.435 nm 单变量方法浓度预测值与实际值之间的相关性

Fig.5 Correlation between the prediction and actual values of concentrations of CrI: 425.435 nm of univariate method

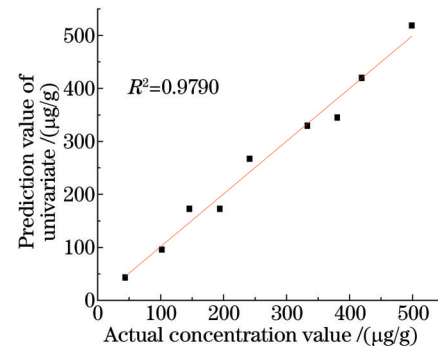


图6 CrI: 427.48 nm 单变量方法浓度预测值与实际值之间的相关性

Fig.6 Correlation between the prediction and actual values of concentrations of CrI: 427.48 nm of univariate method

征谱线的光谱强度作线性组合,此方法得到浓度预测值与实际值之间的相关系数能够达到0.99以上。以上结果说明,与单变量分析方法相比,MLR方法能够进一步提高样品浓度预测值与实际值之间的相关系数,减小了激光参数以及其他实验仪器参数、基体效应和实验环境对结果分析的影响,提高了预测的准确性。

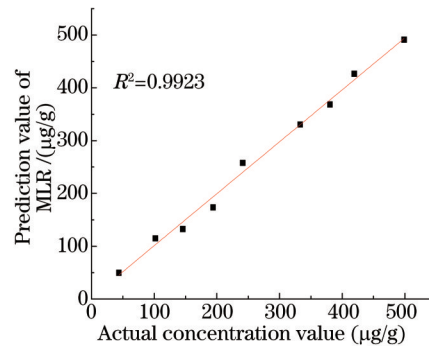


图7 MLR方法浓度预测值与实际值之间的相关性

Fig.7 Correlation between the prediction and actual values of concentrations of MLR

对实验结果进行进一步分析,对单变量分析和多元线性回归分析均采用留一交叉验证方法,即利用9个样品中的8个来构造校正模型,剩下的1个样品作为预测样品来验证校正模型的准确性。模型的准确性通过预测结果的预测相对误差(REP)来表征:

$$R_{\text{REP}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \hat{c}_i)^2}{n}} / \bar{c} \times 100\%, \quad (3)$$

式中 n 表示总的样品数, c_i 表示第 i 个样品的浓度, \hat{c}_i 则表示第 i 个样品的浓度预测值, \bar{c} 表示所有样品的浓度平均值。单变量分析和MLR分析的预测结果以及REP计算结果对比如表3所示。

表3 单变量分析和MLR分析预测结果以及REP对比

Table 3 Prediction results and REP comparison between univariate method and MLR

Sample	Actual value of	Prediction value of	Prediction value of Cr:	
	Cr/(μg/g)	MLR/(μg/g)	425.435 nm/(μg/g)	427.48 nm/(μg/g)
1	43.6	49.57	43.63	43.27
2	102	115.02	97.21	95.59
3	145.6	132.43	167.21	172.77
4	194	173.56	172.25	172.55
5	241.2	257.91	265.43	267
6	333	330.46	330.33	329.56
7	380.5	368.42	348.66	344.98
8	419.4	426.44	421.15	419.53
9	498.9	491.02	513.79	518.47
REP /%		4.66	6.73	7.59

以上结果表明,从样品浓度预测值与实际值之间的相关系数 R^2 因子以及预测的REP两方面进行对比,MLR的结果都要优于传统的单变量分析方法,因而采用MLR方法对LIBS光谱信号进行分析,有利于提高分析结果的准确性。

4 结 论

采用单变量分析方法,在5种激光能量条件下,特征谱线CrI: 425.435 nm的分析结果优于谱线CrI: 427.48 nm,能量增加有利于提高分析元素的灵敏度,获得Cr最佳的检测限为5.8 μg/g;利用MLR方法对实验结果进行分析,与单变量分析方法相比,MLR方法的浓度预测值与样品实际值之间的相关性以及预测的REP均有所提高,具体结果如下:1) CrI: 425.435 nm和CrI: 427.48 nm两条特征谱线的单变量分析方法的浓度预测值与实际值之间的相关系数分别为0.9835和0.9790,而MLR分析方法的浓度预测值与实际值之间的相关系数则为0.9923;2) CrI: 425.435 nm和CrI: 427.48 nm两条特征谱线的单变量分析REP分别为6.73%

和 7.59%, 而 MLR 分析方法 REP 则减小为 4.66%。以上结果说明采用 LIBS 结合 MLR 对光谱数据进行分析处理, 能够提高分析结果的准确性。

参考文献

- 1 Cremers D A, Radziemski L J. Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006: 1-15.
- 2 Eppler A S, Cremers D A, Hickmott D D, *et al.*. Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 1996, 50(9): 1175-1181.
- 3 Meng Deshuo, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, *et al.*. Quantitative measurement and analysis of potassium in soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(5): 0515003.
孟德硕, 赵南京, 刘文清, 等. 土壤钾元素的激光诱导击穿光谱定量检测分析[J]. 中国激光, 2014, 41(5): 0515003.
- 4 Rai N K, Rai A K. LIBS—an efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 835-838.
- 5 Hu Li, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, *et al.*. Study on removing method of continuous background spectrum in LIBS of multi-element heavy metals in water[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0715003.
胡 丽, 赵南京, 刘文清, 等. 水体重金属多元素 LIBS 测量连续背景光谱去除方法研究[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0715003.
- 6 Lazzari C, Rosa M D, Rastelli S, *et al.*. Detection of mercury in air by time resolved laser-induced breakdown spectroscopy technique[J]. Laser Part, 1994, 12(3): 525-530.
- 7 Hybl J D, Lithgow G A, Buckley S G. Laser-induced breakdown spectroscopy detection and classification of biological aerosols[J]. Applied Spectroscopy, 2003, 57(10): 1207-1215.
- 8 Rosenwasser S, Asimellis G, Bromley B, *et al.*. Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2001, 56(4): 707-714.
- 9 Chen Xinglong, Dong Fengzhong, Tao Guoqiang, *et al.*. Fast lithology identification by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J 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.
- 10 Demetrios A. Laser induced breakdown spectroscopy in art and archaeology[J]. Applied Spectroscopy, 2001, 55(6): 186A-205A.
- 11 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.
- 12 Hu Zhenhua, Zhang Qiao, Ding Lei, *et al.*. Temperature and electron number density of liquid jet double-pulse laser induced breakdown Ca plasma[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(4): 0430004.
胡振华, 张 巧, 丁 蕾, 等. 液体射流双脉冲激光诱导击穿 Ca 等离子体温度和电子数密度研究[J]. 光学学报, 2013, 33(4): 0430004.
- 13 Kraushaar M, Noll R, Schmitz H U. Slag analysis with laser-induced breakdown spectrometry[J]. Applied Spectroscopy, 2003, 57(10): 1282-1287.
- 14 Whitehouse A I, Young J, Botheroyd I M, *et al.*. Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2001, 56(6): 821-830.
- 15 Knight A K, Scherbarth N L, Cremers D A, *et al.*. Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration[J]. Applied Spectroscopy, 2000, 54(3): 331-340.
- 16 Stipe C B, Hensley B D, Boersema J L, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy of steel: A comparison of univariate and multivariate calibration methods[J]. Applied Spectroscopy, 2010, 64(2): 154-160.
- 17 Wang Zhe, Feng Jie, Li Lizhi, *et al.*. A non-linearized PLS model based on multivariate dominant factor for laser-induced breakdown spectroscopy measurements[J]. J Anal At Spectrom, 2011, 26(11): 2175-2182.
- 18 Laville S, Sabsabi M, Doucet F R, *et al.*. Multi-elemental analysis of solidified mineral melt samples by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with a linear multivariate calibration[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2007, 62(12): 1557-1566.
- 19 Yaroshchik P, Death D L, Spencer S J, *et al.*. Comparison of principal components regression, partial least squares regression, multi-block partial least squares regression, and serial partial least squares regression algorithms for the analysis of Fe in iron ore using LIBS[J]. J Anal At Spectrom, 2012, 27(1): 92-98.
- 20 Mu Changdao. Preparing Leather Retanning Agent and Finishing Agent Using Chromium-Containing Leather Wastes [D]. Sichuan: Sichuan University, 2001: 1-15.
穆畅道. 利用铬革渣研制皮革复鞣剂和涂饰剂[D]. 四川大学, 2001: 1-15.