

文章编号: 0253-2239(2010)09-2757-09

激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析 钢中的 Mn 和 Si

孙兰香^{1,2} 于海斌¹ 丛智博¹ 辛 勇¹

(¹ 中国科学院沈阳自动化研究所工业信息学重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

² 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)作为一种快速的化学组成分析技术,在冶金过程的原位、在线及远程分析方面展现了突出的应用前景和研究价值。利用神经网络建立定标模型,结合 LIBS 技术对不同品种钢中的 Mn 和 Si 组分进行定量分析,研究了不同输入方式对神经网络性能的影响,并与光谱分析中常用的内标法进行对比。结果表明,对于化学体系复杂的多基体钢的定量分析,神经网络定标法能够更充分利用光谱中的信息,有利于校正基体效应和谱线之间的干扰;但是,神经网络的输入方式对网络性能具有重要影响,只有在合理选择输入方式下才能有效提高测量重复性和准确性。

关键词 激光诱导击穿光谱;神经网络;定量分析;多基体钢

中图分类号 O433.5⁺4; TN247 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103009.2757

Quantitative Analysis of Mn and Si of Steels by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Combined with Neural Networks

Sun Lanxiang^{1,2} Yu Haibin¹ Cong Zhibo¹ Xin Yong¹

(¹ Key Laboratory of Industrial Informatics, Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110016, China

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract As a speedy analytical technique of chemical compositions, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is appealing in metallurgical industry for in-situ, on-line or long-range applications. Combined with LIBS, neural networks are used to calibrate and quantify the concentration of Mn and Si of different kinds of steels. The performance of the neural networks with different inputs is studied. Compared with the common internal calibration methods, neural networks can utilize more information of spectra, and better correct the matrix effect and line interference. The inputs of the neural networks, however, need serious consideration, since they have a great effect on the measurement reproducibility and accuracy.

Key words laser-induced breakdown spectroscopy; neural networks; quantitative analysis; multi-matrix steels

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种利用激光诱导等离子体作为光源的原子发射光谱分析技术。在 LIBS 中,高能量的脉冲激光被会聚在样品上,会聚光斑处的高能量密度能激发物质产生高温、高电子密度的等离子体。等离子体的发射光经光谱仪分光

和光电转换,再根据原子的特征谱线分析被测物的组成元素和各元素的含量。LIBS 技术在原位、快速、在线和远程分析方面展现的应用价值吸引着广大研究者的热切关注^[1~7]。

在钢铁冶炼过程中,为了进行质量控制和冶炼终点预报,产品、物料化学组分的定量检测至关重

收稿日期: 2009-11-13; 收到修改稿日期: 2009-12-24

基金项目: 国家 863 计划(2009AA04Z160)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX2-YW-126)资助课题。

作者简介: 孙兰香(1980—),女,博士研究生,主要从事光谱分析仪器方面的研究。E-mail: sunlanxiang@sia.cn

导师简介: 于海斌(1964—),男,博士,研究员,主要从事仪器仪表、工业通信与实时系统理论等方面的研究。

E-mail: yhb@sia.cn

要。常规的检测方法有 X 射线荧光光谱法、火花光电发射光谱分析法和原子吸收光谱分析法等。这些方法都需要对样品进行严格处理,例如切割、研磨和抛光等,不仅消耗大量时间,而且由于生产信息不能及时反馈,导致质量和原料控制不及时^[8]。而采用 LIBS 技术不需要复杂的样品制备过程,甚至可以对液态钢进行直接在线分析,因此在冶金分析领域具有广泛的应用前景^[9~11]。

LIBS 的定量分析通常需要已知成分的标准样品建立定标曲线。最常用的定标曲线是一元的,即仅利用被测元素的一条特征谱线建立一元回归模型。这种一元的定标曲线在分析体系复杂的多基体合金钢时往往不能满足分析要求^[12]。钢的化学组成是多组分多基体体系,受基体效应影响严重,而且铁基体谱线存在复杂的谱线重叠,普通的一元定标曲线不能补偿这些干扰因素的影响。

多元函数模型定标法是针对某些样品解决基体效应的有效方法。Laville 等^[12]在研究固化的熔融矿物质时发现,由于基体效应的存在,所建立的一元回归模型相关性很低,满足不了该类样品的量化分析需要,于是通过二阶多项式线性多元逆回归方法建立了谱线强度与元素含量间的多元回归模型,提高了定标模型的相关性。Clegg 等^[13]利用部分最小二乘法(PLS)、主成分分析法(PCA)和类模拟软独立建模(SIMCA)三种多变量分析方法对 18 种全异的类火星岩石样品进行了分析与分类,进而开发火星漫游者上 ChemCam LIBS 激光诱导击穿光谱装置对岩石的探测能力。

神经网络定标法在物质分类和克服基体效应方面也表现出优越的性能。Inakollu 等^[14]对传统一元定标曲线法与神经网络方法进行了对比研究,所用样品为不同的铝合金,结果说明大部分情况神经网络的预测性能更优。Sirven 等^[15]利用激光诱导击穿光谱检测三种掺 Cr 的土壤样品,用主成分分析法和神经网络法对不同土壤样品进行辨识,发现神经网络法在实况分析、抗噪声干扰和抗光谱波动干扰方面呈现更强的辨识能力;之后利用神经网络法对样品进行定量分析,获得了接近 4%~5% 的相对标准差。

本文采用 LIBS 技术并结合神经网络定标法对不同品种钢中 Mn 和 Si 的元素含量进行定量分析。研究了神经网络在不同输入方式下的分析性能,并与一元定标曲线法中最常用的内标法进行对比,讨论了实验结果,并验证了只有在合理选择输入方式下,神经网络才能获得更优的分析性能。

2 实验设置

2.1 实验系统

图 1 为本实验的 LIBS 系统结构示意图。激光器为 Big Sky 的 Nd:YAG 激光器,脉冲能量为 10~200 mJ,脉冲宽度(FWHM)9.5 ns,波长 1064 nm,脉冲重复频率为 1~15 Hz。光谱仪为海洋光学的 LIBS 2500-7 多通道光纤光谱仪,响应波长为 200~980 nm,光学分辨率(FWHM)约为 0.1 nm,采用 7 个 2048 pixel 的线性硅 CCD 阵列,最小积分时间为 1 ms。样品上方的平凸透镜直径为 30 mm,焦距为 150 mm。实验过程中激光能量取 140 mJ,探测器的检测延时 2.08 μ s,透镜距样品表面距离 135 mm,即激光会聚在样品表面下方,以免激光到达样品前将空气击穿。

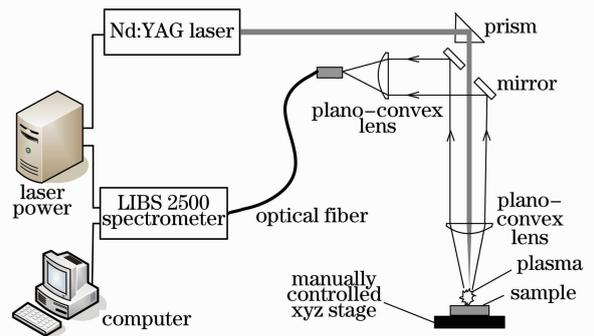


图 1 LIBS 实验系统结构示意图

Fig. 1 Schematic setup of LIBS's experimental system

2.2 分析样品

表 1 列出了分析样品元素组成,其中 1~5 号为国家标准高合金钢样品,编号为 GBW01605~GBW01609,6~11 号为国家标准不锈钢样品,编号为 GSB 03-2028-1-2006~GSB 03-2028-6-2006,12~17 号为国家标准碳素工具钢样品,编号为 GBW01211~GBW01216,18 号为 20 MnSi 光谱控样,19 和 20 号为取自抚顺新钢铁有限公司的转炉

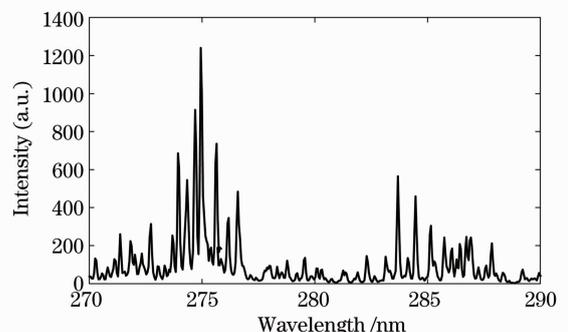


图 2 GBW01605 钢样的 LIBS 图

Fig. 2 LIBS of GBW01605 steel sample

炉前分析钢样。其中 2,7,18,19,20 号样品作为验证集样品,其余样品作为定标样品。每个样品进行 10 次测量,每次在样品表面不同的位置,每个位置

前 20 次激发用于清理表面杂质,然后激发 100 次,取光谱的平均值作为一次测量结果。图 2 为样品 GBW01605 的一段光谱图。

表 1 钢样组成元素含量
Table 1 Compositions of steel samples

Sample number	Element mass fraction /%							
	Si	Mn	Cr	Cu	Ni	Ti	V	Fe
1	0.223	0.13	14.26	0.056	0.5	0.041	0.059	84.54
2	0.42	0.337	11.03	0.284	0.393	0.079	0.151	86.34
3	0.568	0.495	12.52	0.171	0.207	0.091	0.089	85.28
4	0.772	0.74	9.37	0.374	0.461	0.371	0.201	86.64
5	0.487	0.983	7.84	0.522	0.771	0.187	0.287	87.26
6	1.99	2.53	28.24	0.694	24.28	0.048	0.547	40.58
7	0.148	0.737	24.1	0.061	4.16	0.139	0.038	62.88
8	0.532	0.867	20.22	0.833	7.66	0.432	0.151	67
9	0.928	1.63	18.37	4.35	12.25	0.108	0.413	57.79
10	0.103	0.127	15.37	0.327	15.92	0.553	0.082	63.56
11	1.39	1.96	11.59	3.12	19.9	0.704	0.242	55.92
12	0.282	0.712	0.28	0.161	0.507	0.132	0.108	96.75
13	0.368	0.342	0.162	0.091	0.394	0.145	0.063	97.05
14	0.189	1.02	0.223	0.226	0.084	0.051	0.172	97.15
15	0.031	0.058	0.493	0.28	0.025	0.012	0.242	98.02
16	0.517	1.27	0.094	0.063	0.215	0.168	0.049	96.11
17	0.133	0.226	0.377	0.33	0.286	0.19	0.286	96.93
18	0.446	1.4	0.016	0.008	0.01	—	—	—
19	0.46	1.07	—	—	—	—	—	—
20	0.69	1.43	—	—	—	—	—	—

3 方法描述

观察表 1 中的样品组成,可以看到,样品虽然都是钢,但基体差异很大。Fe 元素含量为 40.58%~98.02%,Cr 元素为 0.016%~28.24%,Ni 元素为 0.01%~24.28%。剧烈的浓度变化所带来的严重基体效应是普通一元定标曲线法难以解决的,而神经网络往往能够更好地标定这种复杂的非线性关系。

三层结构的反向传播神经网络(BP 神经网络)在隐含层神经元足够多的情况下,可以以任意精度逼近任意连续函数。反向传播神经网络基本结构如图 3 所示。图中,输入层、隐含层和输出层的单元个数分别为 I, H, O 。利用该网络可实现 I 维输入向量 $\mathbf{X} = (x_1, x_2, \dots, x_I)^T$ 到 O 维输出向量 $\mathbf{Y} = (y_1, y_2, \dots, y_O)^T$ 的非线性映射。

利用图 3 的神经网络标定 Mn 和 Si 的浓度与光谱强度之间的定量关系,将 Mn 和 Si 的浓度作为神经网络的输出,而网络的输入可以有不同的方式。在利用神经网络进行标定的光谱分析中,最常见的是将整体光谱信号作为输入变量,但这种方式会提高模型的复杂度并增加网络训练上的困难,而且输

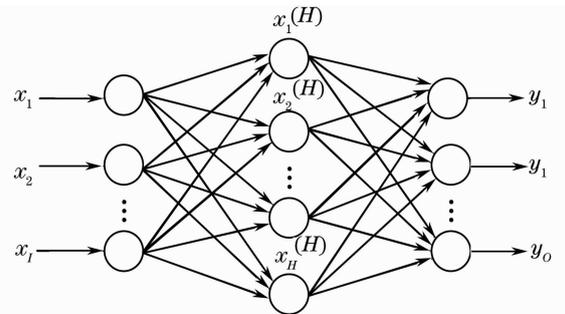


图 3 神经网络结构

Fig. 3 Structure of neural network

入变量中包含大量相关数据,破坏网络设计效果。为了降低输入变量的维数,一些研究选择截取光谱中的一段作为输入,但这种方式会丢失光谱上的一些未知信息。另外,还有些研究仅利用被分析元素特征谱线的峰值强度作为输入,这种单点的输入方式往往忽略了谱线的宽度和形状信息。合适的网络输入需要让网络利用尽可能多的有用信息,但又不让数据冗余。考虑样品中各元素的含量,以及各谱线之间的重叠干扰,最终确定网络输入变量从一些特殊谱线信息中提取,谱线信息如表 2 所示。

表 2 光谱线信息
Table 2 Information of spectral lines

Line number	Analytical line /nm	Symbol	Lower energy level E_i /eV	Upper energy level E_j /eV
1	Fe II 271.441	I_{R1}	0.986398	5.552977
2	Fe I 346.586	I_{R2}	0.110121	3.686638
3	Fe I 404.581	I_{R3}	1.484964	4.548811
4	Cr II 286.257	I_1	1.525587	5.855826
5	Mn I 403.076	I_2	0	3.075294
6	Ni I 341.476	I_3	0.025392	3.655427
7	Cu I 324.754	I_4	0	3.816948
8	Si I 288.158	I_5	0.781011	5.082689

表 2 除了有 Mn 和 Si 的谱线外,还有 3 条 Fe 元素谱线和 Cr, Ni, Cu 的各一条谱线。选择这些谱线是因为,通过观察表 1 中各元素组成信息,样品中除了 Fe 元素外, Cr, Ni, Cu 的含量也非常高,而且浓度变化大,而 Ti, V 的含量低,为微量成分。因此,为了校正其它元素含量变化的影响,标定模型中除了要利用 Mn, Si 的谱线外,至少还要考虑 Fe, Cr, Ni, Cu 元素的谱线信息。但是,各元素谱线不能选择过多,选择过多会发生数据冗余,增加输入变量维数,而且会引入更强的噪声干扰。当然, Ti 和 V 的影响也不是完全可以忽略。然而,由于受实验条件所限,用于训练网络的样本数量不充足,当引入 Ti 和 V 的谱线时会增加网络输入变量维数,网络训练效果反而不理想。

在实际测量中,很多情况是难以找到大量训练样本的,因此网络输入变量要在不失敏感因素的前提下尽量降低维数。因此,最终选择的分析线为表 2 所列,没有考虑到 Ti 和 V 两种元素的影响。其中 Fe 和 Cr 的谱线避开了共振线,而其它元素谱线都为共振线。这是因为大部分样品中 Fe 和 Cr 的含量都很高,为了减小自吸效应影响避开了共振线。而其它元素在大部分样品中含量都比较低,选择共振线可以提高检出能力。

虽然已经确定了光谱线,但如何更好地提取它们的信息仍需要进一步考虑。为了确定更有效的神经网络模型,从这些光谱线信息中提取如下四种输入变量进行对比研究:

1) 峰值强度:选择表 2 中的谱线 1 和谱线 4~8,共 6 条谱线的峰值强度作为 BP 神经网络的输入,那么网络输入层神经元为 6 个,即输入维数为 6。

2) 积分强度:选择与 1) 相同的 6 条谱线,在每条谱线峰值左右两边各取 3 个像素点,与谱峰强度组成 7 个强度值,将这 7 个强度值的和作为网络的一个输入,相当于利用谱线积分强度作为输入,网络

输入维数为 6。

3) 归一化的峰值强度:选择表 2 中的全部谱线,谱线的峰值强度作为谱线强度,以 Fe 元素的谱线为参考线对谱线进行归一化:

$$x_1 = I_1/I_{R1}, \quad x_2 = I_2/I_{R3}, \quad x_3 = I_3/I_{R2}, \\ x_4 = I_4/I_{R2}, \quad x_5 = I_5/I_{R1}. \quad (1)$$

归一化后的谱线强度 x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 作为网络的输入,输入维数为 5。

4) 归一化的积分强度:选择表 2 中的全部谱线,首先计算各谱线的积分强度,即在每条谱线峰值左右两边各取 3 个像素点,与谱峰强度组成的 7 个强度值的和作为谱线积分强度,然后以 Fe 元素的谱线为参考线对谱线进行归一化,归一化方式同(1)式。归一化后的谱线积分强度作为网络的输入,输入维数为 5。

由于钢样品由多基体元素组成,谱线十分复杂,存在大量的重叠干扰,又因实验系统探测器的光谱波长分辨率不高,约为 0.1 nm,所以很难获得完全分离的谱线,宽范围的谱线积分会引入更大的谱线重叠干扰。因此,谱线的积分强度只取 7 个像素点进行近似,约 0.3~0.5 nm 宽度,与大部分谱线的宽度近似。

神经网络在设计过程中需要对网络的结构和参数进行优化。通过优化确定的 BP 神经网络的学习速率为 0.1,动量因子为 0.6,隐含层的节点数为 7,及迭代次数为 2000。

4 结果与讨论

为了验证神经网络定量分析性能,将神经网络分析结果与内标法分析结果进行了对比。内标法是一元定标曲线法中的典型方法,它以基体元素谱线为参考线对分析元素谱线进行归一化,如(1)式所示,再利用归一化后的强度建立一元定标曲线。通过归一化,在一定程度上校正了基体效应和测量参数波

动的影响。

图 4 为采用内标法对 Mn 和 Si 的定标图。其中图 4(a)横坐标为 Mn 与 Fe 的浓度比值,纵坐标为谱线 Mn I 403.076 nm 与谱线 Fe I 404.581 nm 的峰值强度的比值,图 4(b)横坐标为 Si 与 Fe 的浓度比值,纵坐标为谱线 Si I 288.158 nm 与谱线 Fe II 271.441 nm 的峰值强度的比值,误差棒代表光谱强度

的相对标准差。从定标图上可以看出,由于各钢样的基体组成具有较大差异,而且 Fe 基体光谱中存在复杂的干扰效应,使光谱图上的数据点比较分散,尤其是 Mn 元素,定标图上数据点之间为明显的非线性关系。图 5 为基于图 4 的定标曲线对验证集样品中 Mn 和 Si 的浓度测量结果,可以看出对验证集样品的测量结果同样具有较大的偏差。

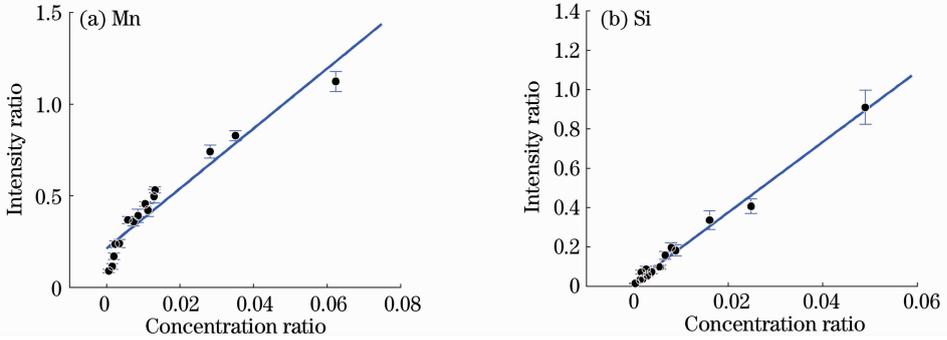


图 4 一元线性定标曲线

Fig. 4 Univariate linear calibration curves

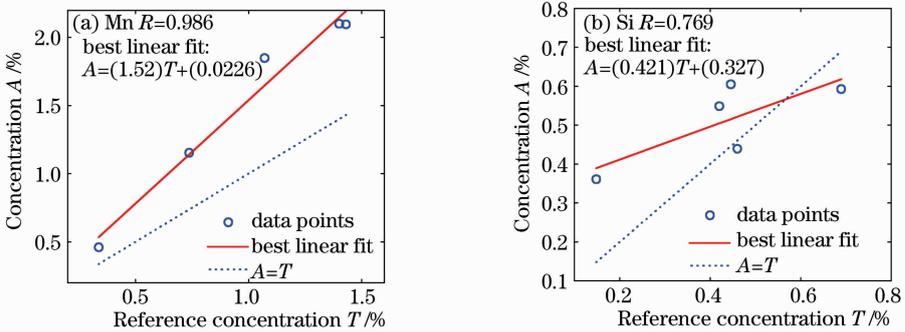


图 5 基于一元线性定标曲线对验证样品中 Mn 和 Si 的浓度测量结果

Fig. 5 Measurement results of Mn and Si of test samples based on univariate linear calibration curves

采用神经网络定标法对定标样品和验证样品的测量结果如图 6~图 13 所示,包含上面所述的四种不同输入方式。表 3 列出了四种输入方式下的神经网络分析结果,以及采用线性内标法的分析结果。其中

RSD 为浓度测量的平均相对标准差,衡量浓度测量的重复性;RMSE 为测量结果的均方根误差,衡量分析结果的准确性。RMSE 和 RSD 的定义分别为

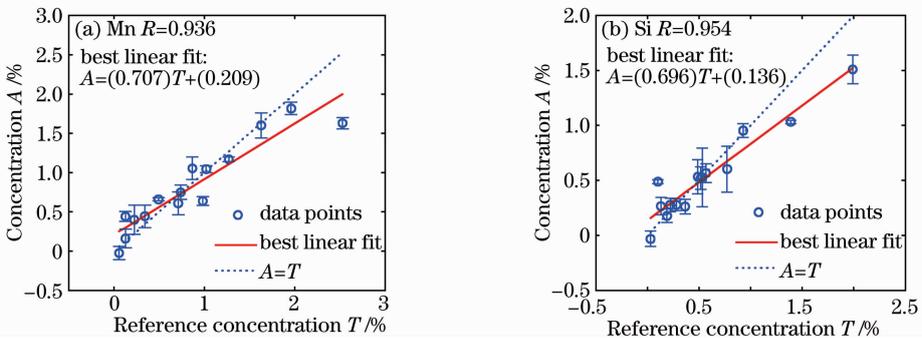


图 6 BP 神经网络对训练样本的测量结果(峰值强度为网络输入)

Fig. 6 Concentration predicted by the BP neural networks for train samples with the line peak intensity being the inputs of networks

$$\delta_{\text{RMSE}}(i) = \sqrt{\frac{1}{N_s} \sum_{s=1}^{N_s} (c_{i,s} - \hat{c}_{i,s})^2}, \quad (2)$$

$$\delta_{\text{RSD}}(i) = \frac{\sum_{s=1}^{N_s} \delta_{\text{SD}}(\hat{c}_{i,s})}{\sum_{s=1}^{N_s} c_{i,s}}, \quad (3)$$

式中 i 代表不同的元素, s 代表不同的样品, N_s 为总样品数量, $c_{i,s}$ 和 $\hat{c}_{i,s}$ 为元素 i 在样品 s 中的参考浓度和测量浓度, $\delta_{\text{SD}}(\hat{c}_{i,s})$ 为样品 s 中元素 i 多次测量的浓度标准偏差, 实验为 10 次测量的标准偏差。

表 3 不同方法对钢样的定量分析结果比较

Table 3 Comparison of quantitative-analysis results calculated by different methods for steel samples

Method	Element	Concentration range /%	R	RSD /%	RMSE /%
Linear internal calibration	Mn	0.058~2.53	0.961	11.85	0.3771
	Si	0.031~1.99	0.994	14.24	0.0917
Peak intensity inputs	Mn	0.058~2.53	0.936	14.90	0.2809
	Si	0.031~1.99	0.954	11.20	0.1960
Integral intensity inputs	Mn	0.058~2.53	0.987	10.81	0.1494
	Si	0.031~1.99	0.974	17.27	0.0926
Normalized peak intensity inputs	Mn	0.058~2.53	0.994	7.08	0.0793
	Si	0.031~1.99	0.992	7.72	0.0643
Normalized integral intensity inputs	Mn	0.058~2.53	0.997	6.62	0.0532
	Si	0.031~1.99	0.995	5.15	0.0530

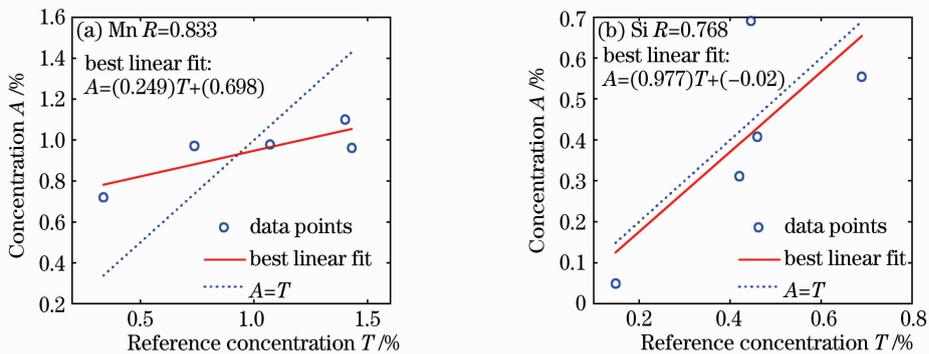


图 7 BP 神经网络对验证集样本的测量结果(峰值强度为网络输入)

Fig. 7 Concentration predicted by the BP neural networks for test samples with the line peak intensity being the inputs of networks

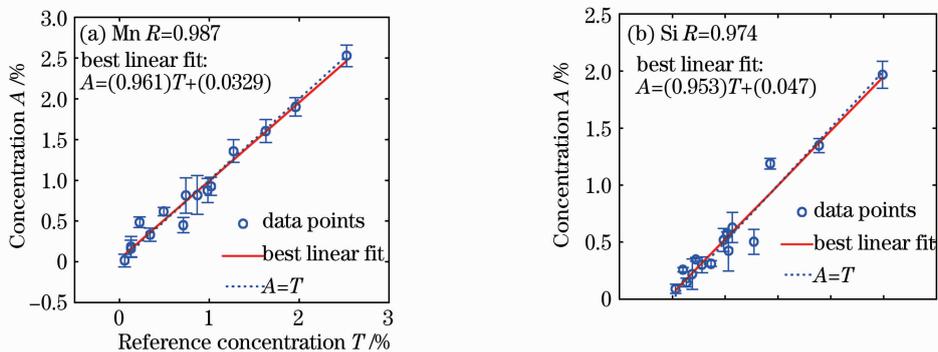


图 8 BP 神经网络对训练样本的测量结果(积分强度为网络输入)

Fig. 8 Concentration predicted by the BP neural networks for train samples with the line integral intensity being the inputs of networks

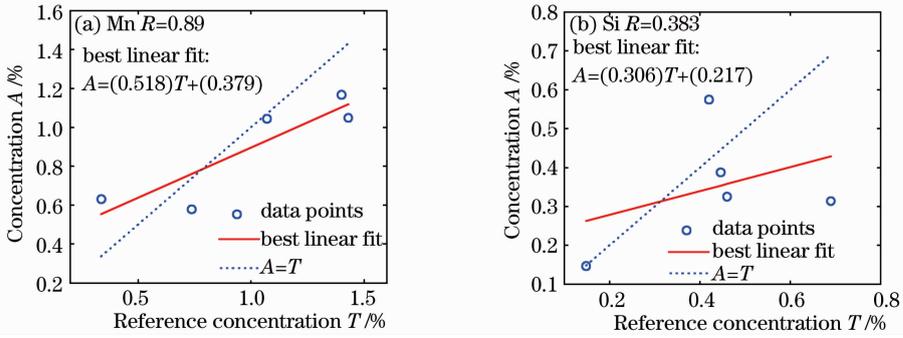


图 9 BP 神经网络对验证样本的测量结果(积分强度为网络输入)

Fig. 9 Concentration predicted by the BP neural networks for test samples with the line integral intensity being the inputs of networks

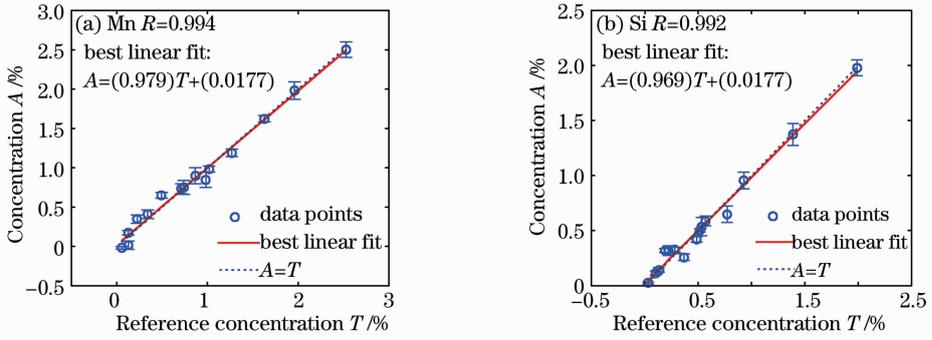


图 10 BP 神经网络对训练样本的测量结果(归一化的峰值强度为网络输入)

Fig. 10 Concentration predicted by the BP neural networks for train samples with the normalized line peak intensity being the inputs of networks

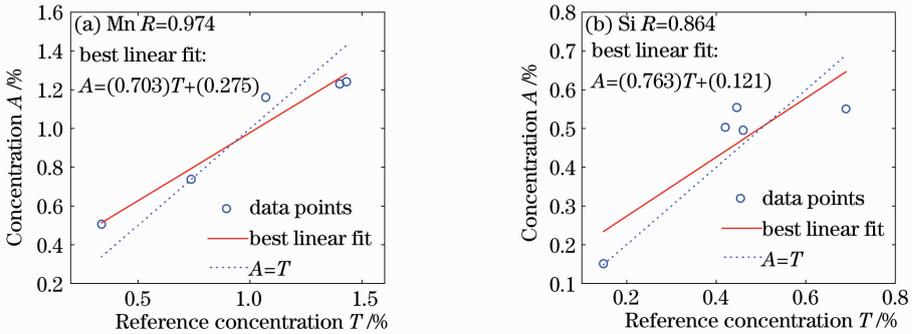


图 11 BP 神经网络对验证集样本的测量结果(归一化的峰值强度为网络输入)

Fig. 11 Concentration predicted by the BP neural networks for test samples with the normalized line peak intensity being the inputs of networks

观察图 6~图 13 和表 3 的分析结果,获得的结论和讨论如下:

1) 四种输入方式的神经网络定标法中,峰值强度和积分强度两种输入方式性能相近,归一化的峰值强度和归一化的积分强度两种输入方式性能相近;

2) 没有进行归一化的谱线绝对强度作为输入,分析结果的相对标准差和误差都比较大,分析性能并不好于普通的内标法,甚至有些情况还会恶化。这主要是因为 LIBS 信号除了与样品中分析元素浓度有关以外,还受很多其它干扰因素的影响,例如激光能量波动,样品表面均匀性等,这些影响因素使

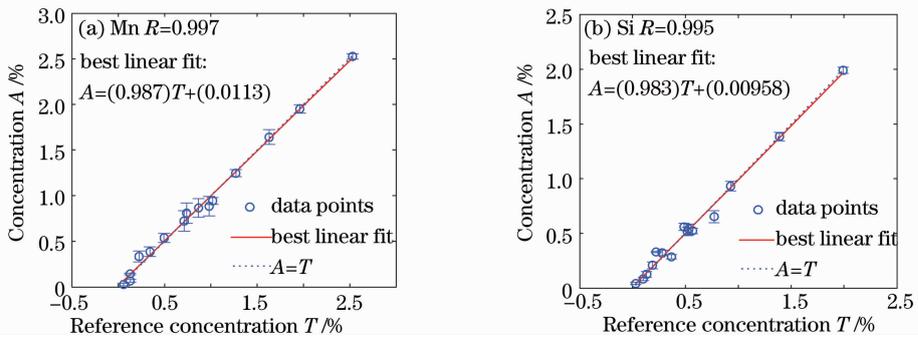


图 12 BP 神经网络对训练样本的测量结果(归一化的积分强度为网络输入)

Fig. 12 Concentration predicted by the BP neural networks for train samples with the normalized line integral intensity being the inputs of networks

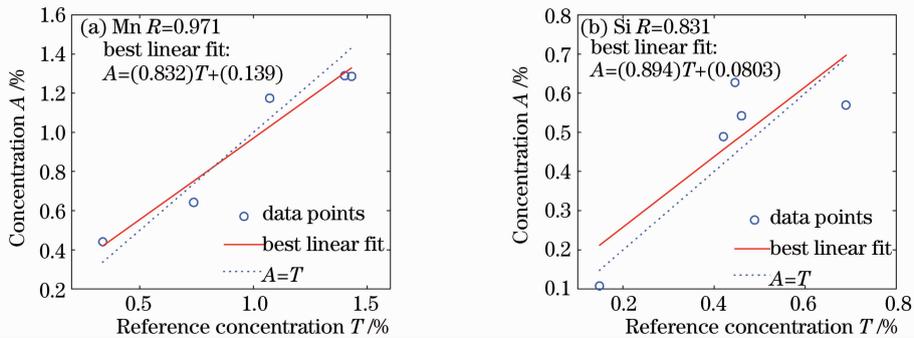


图 13 BP 神经网络对验证集样本的测量结果(归一化的积分强度为网络输入)

Fig. 13 Concentration predicted by the BP neural networks for test samples with the normalized line integral intensity being the inputs of networks

LIBS 的光谱信号波动很大,而且这些因素属于随机干扰,必然严重影响网络模型稳定性和预测准确性;

3) 归一化后的谱线相对强度作为输入,神经网络性能有很大提高。相比线性内标法,Mn 和 Si 的 RSD 从 10% 以上降低到了 8% 以下,Mn 的 RMSE 降低了 79% 以上,Si 的 RMSE 降低了 30% 以上。采用归一化的谱线相对强度作为网络输入,能够很大程度校正实验参数的随机波动影响,使网络的输入和输出数据更稳定。实际上,采用归一化的谱线强度作为网络输入是将内标法与多元模型进行了有效结合。内标法能够校正测量条件的波动,而多元模型又是校正基体效应的有效方法,将两种方法结合起来建立校正模型,能够同时抑制两种干扰,进而提高测量结果的重复性和准确性;

4) 归一化的积分强度相比归一化的峰值强度,RSD 和 RMSE 略微下降,但性能提升不明显。理论上,积分强度由于同时包含了谱线的强度与形状信息,所以应该比峰值强度更可靠;同时,一定波段范围的积分还会降低随机噪声干扰的影响。但是,由于铁基体谱线密集,部分特征谱线不能被光谱仪完全分离,谱线之间的重叠干扰也因积分而增强。所

以,面对复杂体系物质的分析,当光谱仪的分辨率不高时,采用峰值强度还是积分强度需要慎重考虑;

5) 神经网络对验证样品的分析性能不如对定标样品的分析性能。这主要与训练样本数目过少有关。稳定可靠的神经网络模型往往需要大量训练样本来训练,而由于实验条件限制,研究中所利用的训练样本仅为 15 个,对于构建精确的非线性模型是远远不够的。因此,推测当增加训练样本数量时,神经网络定标法的分析性能还具有很大的提升空间。

5 结 论

将 LIBS 分析技术与神经网络定标法相结合定量分析多基体钢中 Mn 和 Si 的含量,研究了四种不同神经网络输入方式下的分析性能,并与内标法进行了对比研究。结果表明,对于化学体系复杂的多基体钢的定量分析,神经网络定标法具有更高的测量重复性和准确性,但是,神经网络的输入需要合理选择。归一化的光谱强度作为神经网络输入,要比单纯应用绝对光谱强度作为输入显著提高定量分析性能。积分强度相比峰值强度作为网络输入,性能上提高不明显。虽然理论上积分强度应该比峰值强

度更稳定,但是由于谱线之间复杂的重叠干扰,积分强度在减弱噪声干扰的同时也加剧了谱线之间的重叠干扰,因此当谱线密集且光谱仪分辨率不高时积分强度需要慎用。

参 考 文 献

- 1 E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli *et al.*. A numerical study of expected accuracy and precision in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma [J]. *Spectrochim. Acta B*, 2007, **62**(12): 1287~1302
- 2 B. Sallé, P. Mauchien, S. Maurice. Laser-induced breakdown spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects [J]. *Spectrochim. Acta B*, 2007, **62**(8): 739~768
- 3 R. S. Harmon, F. C. DeLucia, C. E. McManus *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy-an emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications [J]. *Appl. Geochem.*, 2006, **21**(5): 730~747
- 4 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
- 5 Cong Ran, Zhang Baohua, Fan Jianmei *et al.*. Experimental investigation on time and spatial evolution of emission spectra of Al atom in laser-induced plasmas [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(9): 2594~2600
从 然, 张保华, 樊建梅等. 激光诱导等离子体中 Al 原子发射光谱的时间、空间演化特性实验研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(9): 2594~2600
- 6 Rong Shu, Hongxing Qi, Gang Lü *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy based detection of lunar soil simulants for moon exploration [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(1): 58~59
- 7 Xie Chengli, Lu Jidong, Yao Shunchun *et al.*. Quantitative analysis and material identification by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009, **46**(11): 65~72
谢承利, 陆继东, 姚顺春等. 激光诱导击穿光谱物质辨识与定量分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2009, **46**(11): 65~72
- 8 V. Sturm, L. Peter, R. Noll. Steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**(9): 1275~1278
- 9 Yao Ningjuan, Chen Jiwen, Yang Zhijun *et al.*. Laser-induced breakdown spectrometer — a new tool for quick analysis of on-the-spot sample in metallurgy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(7): 1452~1454
姚宁娟, 陈吉文, 杨志军等. 一种用于冶金炉前快速分析的新仪器——激光诱导击穿光谱仪[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, **27**(7): 1452~1454
- 10 V. Sturm, H. U. Schmitz, T. Reuter *et al.*. Fast vacuum slag analysis in a steel works by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochim. Acta B*, 2008, **63**(10): 1167~1170
- 11 R. Noll, V. Sturm, U. Aydin *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy—from research to industry, new frontiers for process control [J]. *Spectrochim. Acta B*, 2008, **63**(10): 1159~1166
- 12 S. Laville, M. Sabsabi, F. R. Doucet. Multi-elemental analysis of solidified mineral melt samples by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with a linear multivariate calibration [J]. *Spectrochim. Acta B*, 2007, **62**(12): 1557~1566
- 13 S. M. Clegg, E. Sklute, M. D. Dyar *et al.*. Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques [J]. *Spectrochim. Acta B*, 2009, **64**(1): 79~88
- 14 P. Inakollu, T. Philip, A. K. Rai *et al.*. A comparative study of laser induced breakdown spectroscopy analysis for element concentrations in aluminum alloy using artificial neural networks and calibration methods [J]. *Spectrochim. Acta B*, 2009, **64**(1): 99~104
- 15 J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni *et al.*. Qualitative and quantitative investigation of chromium-polluted soils by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks analysis [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **385**(2): 256~262