

doi:10.3788/gzxb20184708.0847014

便携式激光诱导击穿光谱结合小波变换去背景 算法定量分析钢铁中 Mn 元素

曾庆栋^{1,2}, 朱志恒¹, 邓凡¹, 朱祥李¹, 王波云¹, 肖永军¹,
熊良斌¹, 余华清¹, 郭连波², 李祥友²

(1 湖北工程学院 物理与电子信息工程学院, 湖北 孝感 432000)

(2 华中科技大学 光电国家研究中心, 武汉 430074)

摘 要:针对工业现场和野外恶劣环境下快速检测的需求,设计并搭建了基于光纤激光器的便携式激光诱导击穿光谱实验系统.采用迭代小波变换去背景算法对光纤激光器的高重复频率造成的高的连续背景干扰进行消除.对比了去背景前后攀钢生铁样品中的 Mn 元素的谱线,发现 Mn 元素的 4 条特征谱线的定标曲线决定系数分别由 0.988、0.985、0.982 和 0.992 提高到了 0.994、0.994、0.994 和 0.995;采用留一交叉验证得到的均方根误差分别从 0.123、0.146、0.101 和 0.083,降低到了 0.072、0.085、0.062 和 0.073.结果表明,采用该迭代的小波变换去背景算法,能够有效地去除连续背景干扰,提高回归模型的准确性,进而提高激光诱导击穿光谱定量分析的准确度.

关键词:激光诱导击穿光谱;去背景;小波变换;光纤激光器;定量分析

中图分类号:O433

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2018)08-0847014-10

Quantitative Analyses of Element Mn in Iron Using Portable Laser-induced Breakdown Spectroscopy with Algorithm of Background Removal Based on Wavelet Transform

ZENG Qing-dong^{1,2}, ZHU Zhi-heng¹, DENG Fan¹, ZHU Xiang-li¹, WANG Bo-yun¹,
XIAO Yong-jun¹, XIONG Liang-bin¹, YU Hua-qing¹, GUO Lian-bo², LI Xiang-you²

(1 School of Physics and Electronic-information Engineering, Hubei Engineering University,
Xiaogan, Hubei 432000, China.)

(2 Wuhan National Laboratory for Optoelectronics (WNLO), Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan 430074, China)

Abstract: A portable laser-induced breakdown spectroscopy system based on fiber laser was developed to meet the demand of rapid detection in industrial field and rugged environment. A algorithm of background removal based on iterative wavelet transform was used to eliminate the high continuous background interference caused by the high repetition rate of the fiber laser. The emission lines of element Mn in pig iron samples were compared before and after the background removal. After background removal by the iterative wavelet transform algorithm, the determination coefficient of calibration curve for four emission lines of element Mn was improved from 0.988, 0.985, 0.982 and 0.992, to 0.994, 0.994, 0.994 and 0.995, respectively, and the root-mean-square error of cross-validation was decrease from 0.123, 0.146, 0.101 and 0.083, to 0.072, 0.085, 0.062 and 0.073, respectively. The results show that the algorithm of

基金项目:国家自然科学基金(Nos.61705064, 11647122), 湖北省自然科学基金(Nos.2018CFB773, 2018CFB672)和湖北省教育厅科学研究项目(No.B2016183)资助

第一作者:曾庆栋(1982-),男,讲师,博士,主要研究方向为激光诱导击穿光谱. Email:jerry_zqd@foxmail.com

通讯作者:肖永军(1982-),男,副教授,博士,主要研究方向为光谱分析技术. Email:xiaoyongjun2003@126.com

收稿日期:2018-07-19; **录用日期:**2018-08-14

<http://www.photon.ac.cn>

iterative wavelet transform can effectively remove the continuous background interference, improve the accuracy of regression model, and then improve the accuracy of quantitative analysis.

Key words: Laser-induced breakdown spectroscopy; Background removal; Wavelet transform; Fiber laser; Quantitative analysis

OCIS Codes: 140.3440; 300.6365; 140.3540; 350.5400

0 引言

钢铁中的锰(Mn)元素对钢铁的性能有着非常重要的影响,它能改善钢材的强度、硬度及耐磨性,是良好的脱氧剂和脱硫剂.目前钢铁中常用的元素含量检测方法有原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)、电感耦合等离子体法(Inductively Coupled Plasma, ICP)、X 荧光光谱法(X Ray Fluorescence, XRF)、火花直读光谱法(Spark Discharge Optical Emission Spectroscopy, SD-OES)^[1-4].其中,AAS方法一次只能进行单元素或少量元素的检测,其校准曲线线性范围窄,且测量微量元素时容易受主成分元素的干扰.ICP方法能对多元素同时进行测量,分析精度较高,但是其在分析前先要对样品消解制样,样品制备繁琐,分析周期长,不能直接分析固体,而且价格昂贵.XRF方法能够进行多元素同时检测,然而元素的检测极限差,对钠(Na)以下的轻元素很难检测出来,且高能 X 射线对人体有一定的辐射伤害.SD-OES方法能够进行多元素同时分析,然而其对分析样品的导电性有要求,且设备体积庞大,需要充保护气体,无法搬到工业现场实时检测.因此,上述分析方法均无法满足野外、恶劣环境或工业现场实时快速分析的需要^[5].

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS),又叫做激光诱导等离子体光谱(Laser-induced Plasma Spectroscopy, LIPS),是一种近年来发展迅速的原子发射光谱技术^[6-10],它采用高能量密度的激光脉冲照射到被分析物质的表面,激发产生等离子体,同时对等离子体中原子和离子的电子能级跃迁所辐射的特征光谱进行分析,得出各元素种类与含量^[11-13].LIBS技术无需样品制备、不需要真空、检测快速、能同时探测多种元素,可检测固体、液体和气体物质等^[14-16],被称为是“未来的化学分析之星”^[16],尤其是在火星等外星体物质成分探测方面,LIBS技术以其所具有的快速、原位、多元素同时分析等诸多优势将成为最佳方案之一^[1-3].然而,工业现场的快速检测对仪器设备的大小尺寸和抗恶劣环境能力提出了更高的要求.传统的 LIBS 一般采用 Nd:YAG 激光器在光学平台上搭建复杂的光路系统,设备体积庞大,运输困难,对于样品尺寸和环境要求高,只适合于实验室内的分析研究,无法搬到工业现场对钢铁产品进行实时快速的检测.

近年来,新型激光器的涌现,给 LIBS 技术带来了新的活力、更大的发展潜力和应用前景.光纤激光器是近年来备受青睐的新型激光器,它具有转换效率高、光束质量好、功率高、损耗低、散热快、激光阈值低、稳定性高、成本低、小型化等优点,对各种嘈杂的物理环境有较高的容忍度,而且散热处理简单,只需风冷,无需热电制冷和水冷^[17],特别适合在恶劣环境下工作.一些研究者开始尝试使用光纤激光器来搭建便携式 LIBS 系统.例如,加拿大国家研究中心的 GRAVEL J F Y 等^[18],采用高功率脉冲型光纤激光器在实验室平台上搭建便携式 LIBS 系统,测得最佳情况下铝基中 Mg 的探测极限为 1.1 $\mu\text{g/g}$,黄铜中 Ni 的探测极限 $\text{LoD} = 21.3 \mu\text{g/g}$.2013 年,德国的 Noll 教授课题组^[19]采用 kHz 级高脉冲重复频率光纤激光器,研制出可移动式 LIBS 仪器,分析铝合金和微合金中的 Cr、Cu、Mg、Mn、Ni、Si、V、Ti 等微量元素,在给定条件下,达到了与火花直读近似的分析效果.

然而,由于光纤激光器具有的高重复频率,给光谱采集及数据处理带来一定的困难,对于普通的 CCD 探测器,无法采集到由单个脉冲烧蚀样品得到的等离子体光谱,也就无法通过时间延时的方法来去除等离子体早期产生的连续背景的干扰.同时,对于便携式 LIBS 中采用的紧凑型光谱仪所搭配的 CCD 探测器,在一个积分时间里(例如 2 ms),将会采集到多个脉冲产生的独立谱线及连续背景的混合信号.因此,采用光纤激光器作为光源构建的 LIBS 系统,无法避开等离子体产生早期由于韧致辐射造成的连续背景的干扰,获得的光谱信号的连续背景特别高.背景噪声抬高了元素谱线的实际高度,光谱的真实强度受到影响,使得定量分析的准确性大大降低.

一些研究者开始尝试采用数据处理的方法来降低光谱信号中的连续背景干扰.Yuan 等^[20]利用小波变换(Wavelet Transform, WT)与偏最小二乘算法建立混合模型,对煤炭中的碳含量进行分析与测量,首次将

小波分析算法应用于 LIBS 光谱的背景去除。Yi 等^[21]通过基于小波变换算法的标准加入法,将土壤样品中铅浓度的预测集均方根误差降低到 25.7 ppm,线性相关系数 R^2 提高到 97.76% 以上。Zou 等^[22]采用一种参数寻优的小波变换去背景算法,来获取最佳的小波参数。该方法以分析元素的单变量回归模型的定标均方根误差 (Root-Mean-Squares Error of Calibration, RMSEC) 为优化标准,从而确定小波函数的各种参数,并引入比例因子 γ 来进行调整和优化。该算法使得微合金钢中的 Cr、V、Cu 和 Mn 元素的定标回归曲线的决定系数分别由 0.967 4、0.990 7、0.947 5 和 0.968 6 提高到了 0.998 1、0.999 1、0.986 7 和 0.990 3,结果表明,该方法能够改善光谱质量,提高回归模型的准确性。

以上关于小波变换去背景的研究工作均在常规 LIBS 平台(采用传统的 Nd:YAG 激光器作为光源)下进行,而以光纤激光器作为光源的 LIBS 系统中的连续背景比常规 LIBS 系统中的连续背景高很多,而且更为复杂。Zeng 等^[17]采用参数寻优的小波变换算法对光纤激光器产生的连续背景进行消除处理,将钢铁样品中 Mn、V、Si 等元素的定标曲线决定系数 R^2 从 0.942、0.981 和 0.943 提高到了 0.99 以上,且平均相对误差降低到了原先的 1/3。然而,由于采用的算法较为复杂,样品训练计算量较大,计算时间比较长,对计算机的配置要求也较高,不太适合需要快速检测的场合下使用。以光纤激光器作为光源的 LIBS 系统并采用快速的算法有效去除连续背景干扰的研究工作鲜有报道。

本文采用一种迭代的小波变换算法,以钢铁中的 Mn 元素为研究对象,对基于光纤激光器的 LIBS 系统 (Fiber laser Laser-induced Breakdown Spectroscopy, FL-LIBS) 中的连续背景进行快速地去,并对去除背景前后 Mn 元素的定量分析结果进行比较研究。

1 算法描述

1.1 小波变换去背景基本原理

小波变换是近 30 年发展起来的一种新的信号处理方法,其具有强大的信号分解的能力^[23-24]。小波变换继承和发展了短时傅里叶变换局部化的思想,又克服了傅里叶变换缺乏时域局部化分析和短时傅里叶变换时频分辨率固定的缺点,提供一个随频率改变的“时间-频率”窗口,能够聚焦到信号的任何部分,是进行信号时频分析和处理的理想工具,在光谱的背景校正方面具有应用潜力^[24]。采用小波变换算法去除背景实际上是一种信号分解方法,根据 Mallat^[25]提出的多尺度信号分解 (Multiresolution Signal Decomposition, MRSD) 算法,任意一个信号 $f(t)$ 可以分解成小波函数和尺度函数的线性组合^[24]。其中,小波函数相当于高通滤波器,尺度函数相当于低通滤波器,即信号 $f(t)$ 可以表示为

$$f(t) = \sum_{j \leq J} \sum_{k \in Z} d_{j,k} \Psi_{j,k}(t) + \sum_{k \in Z} c_{J,k} \phi_{J,k}(t) \quad (1)$$

式中,等号右边的两项分别表示信号 $f(t)$ 的细节(高频)部分和近似(低频)部分。其中, $c_{J,k}$ 和 $d_{j,k}$ 分别是对应的小波近似系数和小波细节系数。小波系数实质是反映信号局部与小波函数相似的系数,信号局部与小波函数越相似,则小波系数越大,反之越小。小波系数类似于离散傅里叶变换中的振幅。通常情况下,光谱信号被认为是由高频部分(噪声)、低频部分(背景)和中间频率(独立谱线信号)三种频率信息组成,去背景的核心思想就是去除光谱信号中的低频分量。

1.2 迭代小波去背景算法

小波变换去背景方法的实质是将信号由时域变换到频域然后再将低频背景信号去除。然而,实际的光谱信号中的背景信号和谱峰信号在频域上有重叠,最高层的低频部分通常混合着信号和背景信息。

迭代小波变换去背景方法就是通过不断的迭代,将信号中的背景拟合出来并去除^[26]。其中,背景拟合具体过程为^[24,27]:

- 1) 将光谱信号分解至某一层,这一层的近似系数中包含着连续背景成分和一部分分立谱线的信息;
- 2) 将各层的高频部分(也就是细节系数)置零;
- 3) 将细节系数置零后的各层和最高层的近似系数一起重构信号,此信号即为第 1 次拟合的背景信号,显然其包含着分立谱线的信息,会高于真实值,需要进一步的分解并将细节系数置零;
- 4) 再进行第 2 次迭代,取上一次迭代时原始信号的强度值与拟合的背景信号强度值的最小值,作为这一次的信号数据值;

5)再次执行小波分解,再次将各层细节系数置零,与最高层近似系数重构信号,此时得到第2次拟合出的背景信号;

6)按以上过程逐次迭代,直至满足终止条件.

每次迭代之后的背景信号中所含的分立谱线的成分越来越少,而所包含的真实背景成分越来越多,拟合出来的背景线将会逐渐下降而趋于收敛,最后拟合出来的背景信号将会逐渐接近真实的背景信号.

小波变换迭代的终止条件为^[24,27]

$$\frac{|s_{\text{std}}(i) - s'_{\text{std}}(i)|}{s'_{\text{std}}(i)} < 0.1\% \quad (2)$$

或

$$i = 100 \quad (3)$$

式(2)的含义是再进行迭代不会明显改变拟合的背景信号, $S_{\text{std}}(i)$ 和 $S'_{\text{std}}(i)$ 分别是在迭代过程中原始信号和重构信号(模拟的背景)强度值的标准偏差, i 表示迭代次数.式(3)是设置最大迭代次数为 100,即超过 100 之后,就默认终止迭代,程序返回,这是从数据处理时间方面考虑.图 1 给出了基于迭代小波变换背景拟合的算法流程.

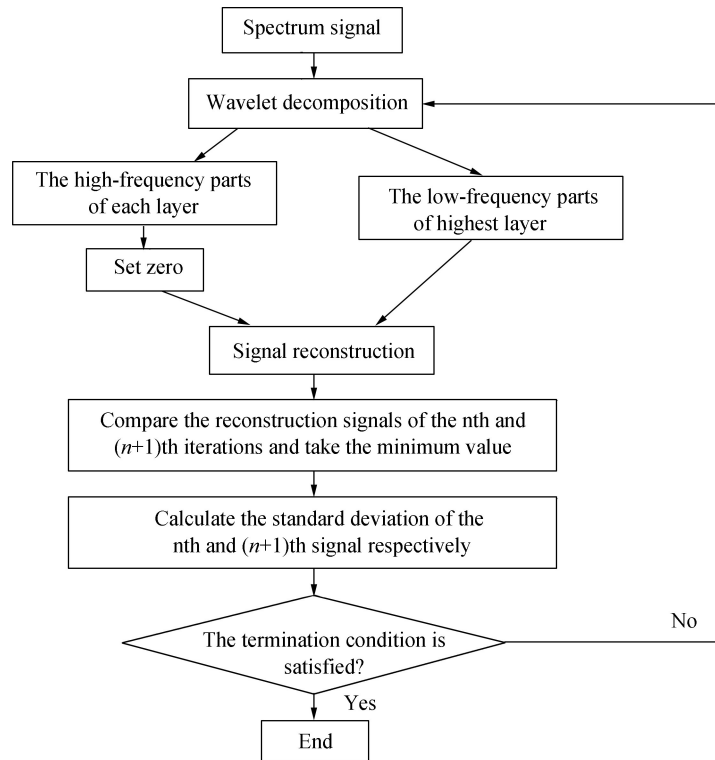


图 1 基于迭代小波变换背景拟合算法流程

Fig.1 Flow diagram of background fitting algorithm based on an iterative wavelet transform

文献[28]指出,在 ICP 光谱扣背景处理中,小波基函数选择 Harr 小波、db5 和 db6 函数,分解层数选择 5~7 层较为合适的.由于 LIBS 光谱和 ICP 光谱较为接近,在进行扣背景处理中,小波基函数和分解层数的选择可以作为参考.在本实验中,小波函数选取 db6,分解层数选择 7,作为最佳的小波参数.

背景去除后的光谱用于建立浓度-强度基本定标线性回归模型,回归模型的准确性用定标回归曲线的决定系数(R^2)和去一交互检验回归曲线的定标均方根误差(Root-Mean-Squares Error of Cross-Validation, RMSECV)来评价.

$$S_{\text{RMSECV}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \hat{c}_i)^2}{n}} \quad (4)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \hat{c}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2} \quad (5)$$

式中, n 是定标(检验)样品个数, c_i 和 \hat{c}_i 分别是第 i 个样品分析元素的标准浓度和预测浓度(通过定标曲线计算), \bar{c} 是 n 个样品分析元素的标准浓度的平均值.

2 实验

2.1 实验装置

基于光纤激光器的便携式 LIBS 的设计方案如图 2 所示.

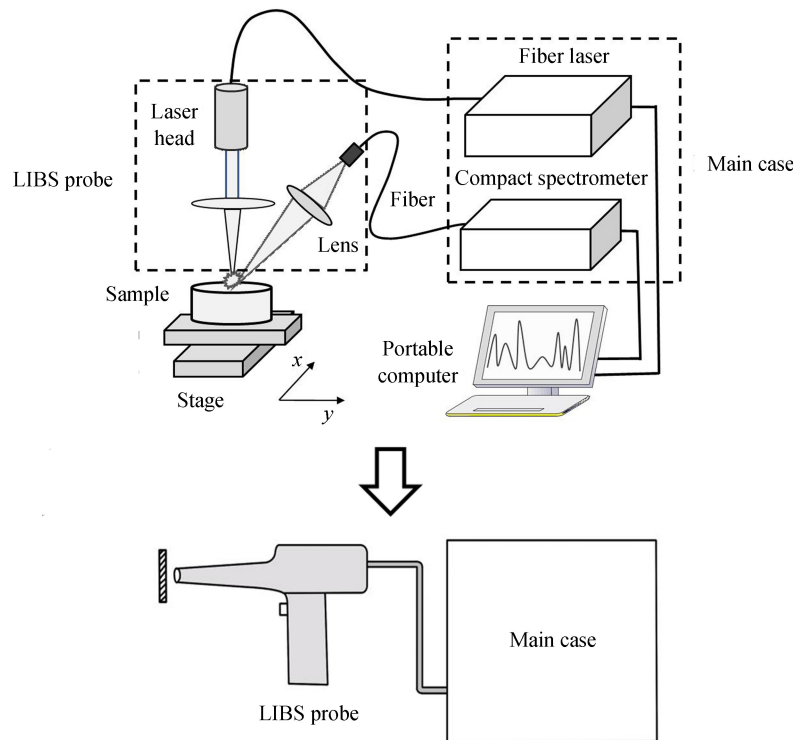
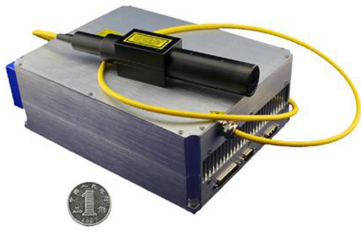


图 2 基于光纤激光器的便携式激光诱导击穿光谱原理
Fig.2 Schematic of portable LIBS system based on fiber laser

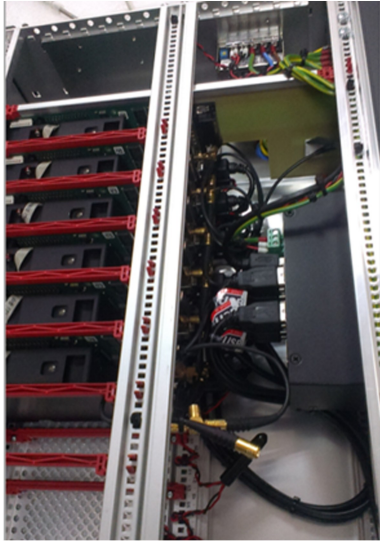
实验中采用深圳杰普特激光有限公司生产的 YDFLP 系列 20 W 脉冲型光纤激光器.光纤激光器输出波长为 1 064 nm,半高全宽(Full Width at Half Maximum, FWHM) < 10 nm,激光脉宽在 10~200 ns 范围内可调,脉冲的重复频率在 25~400 kHz 范围内可调,单脉冲能量最大达到 0.4 mJ,峰值功率最高可达 13 kW,激光脉冲从激光器主机里面通过尾纤输出到激光头(包括光隔离器、准直器和扩束器).该光纤激光器的尺寸为 31 cm × 22 cm × 10 cm,实物如图 3(a)所示.实验中光谱仪采用的是荷兰爱万提斯公司生产的型号为 AvaSpec-2048-USB2 的多通道光纤光谱仪.基本配置为:75 mm Czerny-Turner 光学平台;光栅为 2 400 lines/mm;狭缝宽度为 10 μm;光学分辨率约为 0.08~0.11 nm,取决于所选波长;多通道光谱仪的光谱覆盖范围从 292 nm 到 1 020 nm;光谱仪的每个通道都配有一个 2 048 像素的 CCD 阵列探测器(索尼 IX 554).光谱仪的实物如图 3(b)所示,多通道光谱仪内部结构如图 3(c)所示,光谱仪的单个通道如图 3(d)所示,单个通道的尺寸约为 17 cm × 10.5 cm × 4.5 cm.实验中只拆取多通道光谱仪中的前 2 个通道来搭建 LIBS 系统,即光谱覆盖范围从 292 nm 到 485 nm.



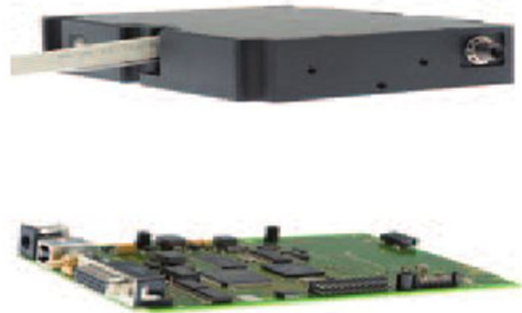
(a) Fiber laser (Model: YDFLP, 20W)



(b) Multi-channel spectrometer (Avantes)



(c) Internal structure of multi-channel spectrometer



(d) One channel of multi-channel spectrometer

图3 激光器和光谱仪实物

Fig.3 Photos of laser and spectrometer

实验中,激光聚焦由一个石英透镜($\Phi=50.8\text{ mm}$, $f=100\text{ mm}$)来实现,等离子体光谱信号的采集由一个准直镜和一个透镜($\Phi=25.4\text{ mm}$, $f=100\text{ mm}$)来完成.激光器和光谱仪的控制采用课题组自主研发的上位机软件来实现.该软件可实现在PC机上对整个系统的控制,包括激光器出光的控制、光谱仪积分时间和采集延时的控制等,并具有显示和处理光谱数据、对元素谱线进行寻峰和标注、绘制定标曲线等功能.

考虑到光纤激光器高的脉冲重复频率,为了避免样品表面烧蚀坑过深,实验中使用微型的位移平台来移动样品或激光头.位移平台的参数为:运动速度为 4 mm/s ,重复定位精度 $\leq 5\text{ }\mu\text{m}$,最大行程 20 mm ,运动路线为直线往返运动.位移平台由上位机软件通过串口对下位机控制卡进行控制,从而实现对运动过程的精密控制.实验过程中,激光器和光谱仪的参数固定为:脉宽 30 ns ,重复频率 100 kHz ,积分时间 2 ms ,采集延时 $1.28\text{ }\mu\text{s}$.

该便携式 LIBS 系统的工作过程是:光纤激光器的激光头输出激光脉冲,经过透镜聚焦后会聚在样品表面,在样品表面烧蚀产生激光等离子体,等离子体的光谱经过采集透镜和准直镜会聚之后,经由光纤进入到光谱仪,光谱仪将光信号转换成电信号,然后通过 USB 接口传输到计算机上进行处理和显示.

2.2 实验样品

实验中所使用的样品为攀钢生铁标准样品 (No. GSB 03-2582-2010).样品的基体元素为 Fe,含量在 90%以上,其他主要金属元素为 Mn、Cr、V、Ti 等,非金属元素有 C、Si、P、S、As 等,其中 Mn 元素的含量信息见表 1.

表 1 攀钢生铁标准样品 (GSB03-2582-2010 系列) 中 Mn 微量元素含量
Table 1 Concentration of Mn in the pig iron samples (GSB03-2582-2010)

Number	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
Mn/(wt.%)	0.072	0.329	1.22	0.857	0.596	1.46	2.06

3 实验结果与讨论

3.1 去背景前后谱线比较

采用基于光纤激光器的便携式 LIBS 系统对攀钢生铁样品进行快速检测,采集到的谱线如图 4 所示.由图可见,采用光纤激光器作为光源,可以得到较好的独立谱线信号.但是谱线下方有很强烈的连续背景,这是由于等离子体形成早期的韧致辐射所产生的连续背景谱线,由于光纤激光器具有的较高的脉冲重复频率,对于紧凑型 CCD 阵列光谱仪,在一个积分时间里会采集到几十到几百个激光脉冲产生的等离子体,连续背景和独立谱线混叠在一起,这就无法从时延上避开连续背景的干扰.强烈的连续背景会抬高元素谱线的强度,影响光谱信号质量,虽然对定性分析影响不太明显,但对定量分析的影响却很大.所以,需要通过数据预处理算法来去除连续背景的干扰.

图 5 所示为采用迭代小波变换算法去背景前后的谱线的比较,该光谱来自攀钢生铁标准样品 6#.由图可见,采用该算法进行去除背景前后,谱线的轮廓形状和谱峰位置没有发生变化,仅仅是去除谱线底部的连续背景,使得谱线背景明显降低.

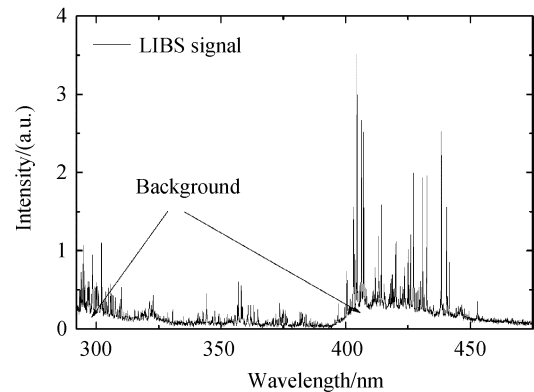


图 4 基于光纤激光器的便携式激光诱导击穿光谱采集到的生铁样品的谱线信号

Fig.4 Emission lines of steel sample collected by portable LIBS based on fiber laser

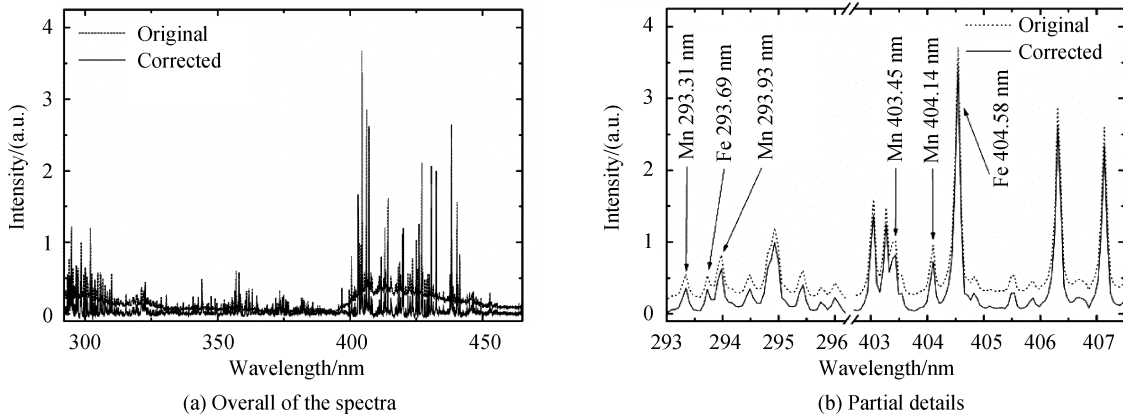


图 5 去背景前后谱线的比较

Fig.5 Comparison of emission lines before and after background removal

3.2 定量分析结果

利用该 LIBS 实验系统,采用内标法对攀钢标准样品中 Mn 元素的 4 条特征谱线 Mn 293.31、Mn 293.93、Mn 404.14 和 Mn 403.45 进行定量分析.由于分析线跨度比较大,根据就近原则,内标线分别选取基体元素 Fe 293.69 和 Fe 404.58 作为参考谱线.采用迭代小波变换去背景算法分别对去背景前后的 7 个样品建立定标曲线模型,得出的定标曲线如图 6 所示,根据式(5)计算得出的定标曲线的决定系数 R^2 因子见表 2.

由图 6 可见,对该便携式 LIBS 采集的原始光谱数据,经过小波变换去除背景预处理校正之后,定标曲线的决定系数 R^2 得到了明显改善.这主要是因为原始数据里,背景噪声的强度提高了谱线的真实强度,为了评估该小波变换预处理对 LIBS 定量分析的准确度的影响,采用留一交叉验证法对谱线去背景前后的定标均方根误差(RMSECV)进行计算,结果见表 2.

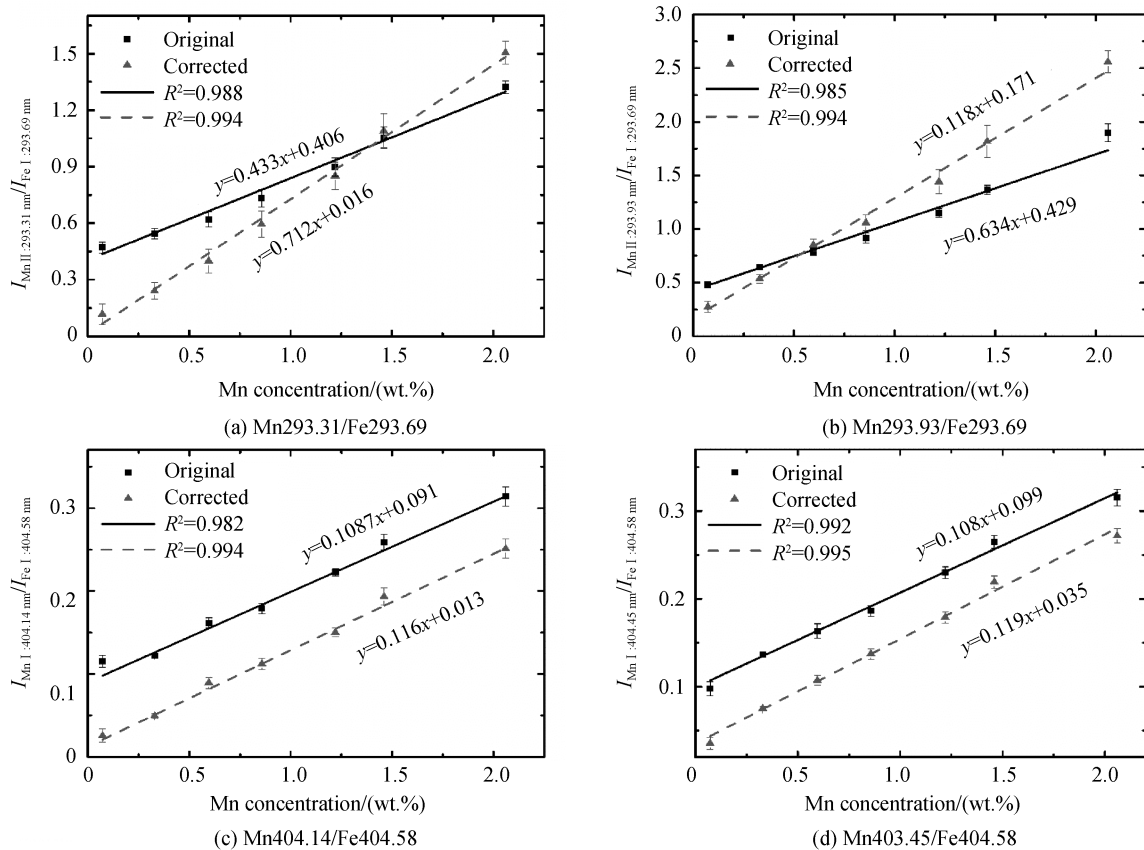


图6 小波变换去背景前后的定标曲线模型

Fig.6 Calibration curve models before and after background removal by wavelet transform

表2 小波变换去除背景前后定标曲线的 R^2 和RMSECV的比较Table 2 R^2 and RMSECV of calibration curves before and after background removal

Spectral line (analyte/reference)	R^2		RMSECV/%	
	Original	Corrected	Original	Corrected
Mn 293.31/Fe 293.69	0.988	0.994	0.123	0.072
Mn 293.93/Fe 293.69	0.985	0.994	0.146	0.085
Mn 404.14/Fe 404.58	0.982	0.994	0.101	0.062
Mn 403.45/Fe 404.58	0.992	0.995	0.083	0.073

表2结果显示,经过小波变换去除背景处理之后,钢铁中Mn元素的4条谱线(Mn 293.31/Fe 293.69, Mn 293.93/Fe 293.69, Mn 404.14/Fe 404.58, Mn 403.45/Fe 404.58)的定标曲线决定系数 R^2 分别由0.988、0.985、0.982和0.992提高到了0.994、0.994、0.994和0.995.采用留一交叉验证得到的均方根误差(RMSECV)也得到明显的改善,分别从0.123、0.146、0.101和0.083,降低到了0.072、0.085、0.062和0.073.结果表明,小波变换能够有效降低连续背景干扰,这主要是由于光纤激光器高的重复频率,导致无法去除等离子体光谱中韧致辐射产生的连续背景干扰,从而影响了谱线的真实强度,进而影响分析的准确度,当LIBS信号中连续背景被去除之后,其谱线的强度更加体现了其真实强度,所以,光谱信号质量得到了提高,定标曲线决定系数 R^2 和均方根误差(RMSECV)都得到了改善.同时,该实验结果达到了与文献[17,22]相当的水平(其中Mn元素的定标曲线决定系数 R^2 和均方根误差(RMSECV)比文献[27]中的相应指标0.9903和0.1017略佳),并且,与文献[17,22]中的算法相比,本文中的算法结构较为简单、运行时间较短,对计算机的配置要求较低,适合工业现场需要进行快速检测的场合.本文中的实验结果同时也达到了大多数常规LIBS的技术水平,和常规的LIBS相比,采用光纤激光器作为光源搭建的FL-LIBS系统,体积更加小巧,能够抗恶劣环境,而且功耗低,携带方便,适合于野外恶劣环境或工业现场进行原位或在线快速分析.

4 结论

本文采用光纤激光器作为光源搭建了 FL-LIBS 系统,并针对光纤激光器高重复频率产生的连续背景的干扰采用迭代小波变换去背景算法进行有效地去除.结果显示,经过小波变换算法去背景处理之后,谱线背景得到了明显降低,钢铁中 Mn 元素定标曲线决定系数 R^2 得到了明显提高;采用留一交叉验证法进行交互验证,均方根误差(RMSECV)得到了明显的改善.结果表明,采用该迭代小波变换去背景算法,能够有效地去除 FL-LIBS 光谱信号中连续背景的干扰,提高回归模型的准确性,进而提高 LIBS 定量分析的准确度.光纤激光器结合小波变换去背景算法的设计方案,为野外恶劣环境或工业现场下原位或在线检测提供了一种新的思路.

参考文献

- [1] NOLL R. Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications[M]. Berlin: Springer, 2012.
- [2] CREMERS D A, CHINNI R C. Laser-induced breakdown spectroscopy-capabilities and limitations [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2009, **44**(6): 457-506.
- [3] 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): 335-366.
- [4] WANG Zhe, DONG Feng-zhong, ZHOU Wei-dong, et al. A rising force for the world-wide development of laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Plasma Science and Technology*, 2015, **17**(8): 617-620.
- [5] AFGAN M S, HOU Zong-yu, WANG Zhe. Quantitative analysis of common elements in steel using a handheld μ -LIBS instrument[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, **32**(10): 1905-1915.
- [6] CHEN Jin-zhong, MA Rui-ling, WANG Jing, et al. Detection of the elements Mn and Ni in a steel sample by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(12): 1214001.
陈金忠, 马瑞玲, 王敬, 等. 激光诱导击穿光谱技术测定钢样品中元素 Mn 和 Ni[J]. 光子学报, 2014, **43**(12): 1214001.
- [7] CHENG Xiao, YANG Xin-yan, ZHU Zhi-hao, et al. On-stream analysis of iron ore slurry using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2017, **56**(33), 9144-9149.
- [8] CHEN Xing-long, DONG Feng-zhong, WANG Jing-ge, et al. Slag quantitative analysis based on PLS model by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(9): 0930002.
陈兴龙, 董凤忠, 王静鸽, 等. PLS 算法在激光诱导击穿光谱分析炉渣成分中的应用[J]. 光子学报, 2014, **43**(9): 0930002.
- [9] ZHU Zhi-hao, LI Jia-ming, GUO Yang-min, et al. Accuracy improvement of boron by molecular emission with a genetic algorithm and partial least squares regression model in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, **33**(2): 205-209.
- [10] WANG Zhe, YUAN Ting-bi, HOU Zong-yu, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy in China[J]. *Frontiers of Physics*, 2014, **9**(4): 419-438.
- [11] SHAO Yan, GAO Xun, DU Chuang, et al. The LIBS experiment condition optimization of alloy steel[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(2): 531-534.
邵妍, 高勋, 杜闯, 等. 合金钢的激光诱导击穿光谱实验条件优化[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, **33**(2): 531-534.
- [12] ZENG Qing-dong, GUO Lian-bo, LI Xiang-you, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy using laser pulses delivered by optical fibers for analyzing Mn and Ti elements in pig iron [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, **30**(2): 403-409.
- [13] 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.
- [14] ZHENG Pei-chao, LIU Hong-di, WANG Jin-mei, et al. Influences of laser pulse energy on physical characteristics of laser-induced aluminum alloy plasma[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(9): 0914003.
郑培超, 刘红弟, 王金梅, 等. 激光脉冲能量对激光诱导铝合金等离子体物理特性的影响[J]. 光子学报, 2014, **43**(9): 0914003.
- [15] YU Jin, MA Qian-li, MOTTO-ROS V, et al. Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission source[J]. *Frontiers of Physics*, 2012, **7**(6): 649-669.
- [16] WINEFORDNER J D, GORNUSHKIN I B, CORRELL T, et al. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, **19**(9): 1061-1083.
- [17] ZENG Qing-dong, GUO Lian-bo, LI Xiang-you, et al. Quantitative analyses of Mn, V, and Si elements in steels using a portable laser-induced breakdown spectroscopy system based on a fiber laser[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, **30**(2): 403-409.

- Spectrometry, 2016, **31**(3):767-772.
- [18] GRAVEL J F Y, DOUCET F R, BOUCHARD P, *et al.* Evaluation of a compact high power pulsed fiber laser source for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, **26**(7): 1354-1361.
- [19] SCHARUN M, FRICKE-BEGEMANN C, NOLL R. Laser-induced breakdown spectroscopy with multi-kHz fibre laser for mobile metal analysis tasks—a comparison of different analysis methods and with a mobile spark-discharge optical emission spectroscopy apparatus[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, **87**: 198-207.
- [20] YUAN Ting-bi, WANG Zhe, LI Zheng, *et al.* A partial least squares and wavelet-transform hybrid model to analyze carbon content in coal using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, **807**:29-35.
- [21] YI Rong-xing, GUO Lian-bo, ZOU Xiao-heng, *et al.* Background removal in soil analysis using laser-induced breakdown spectroscopy combined with standard addition method[J]. *Optics Express*, 2016, **24**(3):2607-2618.
- [22] ZOU Xiao-heng, GUO Lian-bo, SHEN Meng, *et al.* Accuracy improvement of quantitative analysis in laser-induced breakdown spectroscopy using modified wavelet transform[J]. *Optics Express*, 2014, **22**(9):10233-10238.
- [23] GUO Yang-min, DENG Lei-min, YANG Xin-yan, *et al.* Wavelet-based interference correction for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, **32**(12): 2401-2406.
- [24] 邹孝恒. 激光探针技术中光谱数据处理方法研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- [25] MALLAT S G. A theory for multiresolution signal decomposition; the wavelet representation[J]. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1989, **11**(7): 674-693.
- [26] GALLOWAY C M, RU E C L, ETCHEGOIN P G. An iterative algorithm for background removal in spectroscopy by wavelet transforms[J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, **63**(12): 1370-1376.
- [27] 徐振杰. 铝合金电弧增材制造过程中电弧特征与气孔的在线光谱诊断[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- [28] MA Xiao-guo, ZHANG Zhan-xia. Application of wavelet transform to background correction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **485**(2): 233-239.

Foundation item: The National Nature Science Foundation of China (Nos. 61705064, 11647122), the Natural Science Foundation of Hubei Province (Nos. 2018CFB773, 2018CFB672) and the Project of the Hubei Provincial Department of Education (No. B2016183)

引用格式: ZENG Qing-dong, ZHU Zhi-heng, DENG Fan, *et al.* Quantitative Analyses of Element Mn in Iron Using Portable Laser-induced Breakdown Spectroscopy with Algorithm of Background Removal Based on Wavelet Transform[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(8): 0847014

曾庆栋, 朱志恒, 邓凡, 等. 便携式激光诱导击穿光谱结合小波变换去背景算法定量分析钢铁中 Mn 元素[J]. 光子学报, 2018, **47**(8): 0847014