

基于多谱线内标法的不规则铜合金样品中 Pb 元素成分检测研究

朱德华^{1,2}, 王满仓^{1,2}, 徐玲杰^{1,2}, 陈孝敬³, 孙兵涛^{1,2},
张健^{1,2}, 刘文文^{1,2}, 曹宇^{1,2}, 袁雷明³, 蔡燕^{1*}

1. 温州大学激光与光电智能制造研究院, 浙江温州 325000
2. 温州大学机电工程学院, 浙江温州 325035
3. 温州大学数理与电子信息工程学院, 浙江温州 325035

摘要 原位分析和在线检测是激光诱导击穿光谱(LIBS)技术的一大优势,但是,在野外环境中,人们无法对样品进行统一预处理,面对各种形态的待测样品如何保证 LIBS 的检测精度是函待解决的一大难题。提出一种多谱线内定标的方法来解决上述问题,即通过求解多条分析谱线的强度和与内标元素谱线的强度比值来建立定标曲线,进而降低光谱信号波动带来的误差,提高线性相关性和检测精度。实验中以铅黄铜合金样品为例,采用 LIBS 对厚度不一(最大变化值为 ± 2 mm)的铅黄铜样品中的 Pb 元素进行了定量检测研究,并分别采用传统定标法和多谱线内定标法对这种不规则样品进行校正和建立定标曲线。实验发现,对于不规则样品,传统定标法的检测精度大大降低,定标曲线没有明显的线性关系。当采用单条谱线的内定标方法时,定标曲线线性相关度大大提高,校正决定系数达到 0.724 89。而采用多条谱线内标方法(考虑多条分析谱线的相对强度总和)计算发现,当选取 5 条 Pb 谱线(Pb 261.42 nm, Pb 280.20 nm, Pb 368.35 nm, Pb 405.78 nm 和 Pb 520.14 nm)进行计算时,定标曲线线性拟合度达到 0.984 6,由此可见该方法消除了样品不规则所带来的光谱强度波动误差,显著提高了测量精度。虽然继续增加分析谱线数目可以进一步提升线性相关度,但是也会增加计算的复杂度,所以选择合适的分析谱线是十分重要的。此外,通过多谱线内标法也能一定程度上消除基体效应和光谱干扰等影响,是一种简单有效且具备普适性的数据处理方法。当然,该方法也存在一定的局限性(如样品成分分布极不均匀、样品表面极不规则致使激光能量低于击穿阈值等),不过通过调整和优化检测装置方案(例如增大激光能量、增大聚焦光斑、采用长焦距聚焦透镜等)可以更好的发挥该方法的优点。该研究内容可以为 LIBS 原位检测和在线检测的应用提供一种新思路。

关键词 激光诱导击穿光谱;多谱线内定标;检测精度;在线检测;原位检测

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3159-05

引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种快速检测元素成分的光谱诊断技术,具有分析速度快、制样简单、近似无损检测、适于原位或在线检测等特点^[1]。近三十年以来,LIBS 技术在国内外学者的努力和推动下得到了飞速的发展,并逐渐成为一种成熟的分析方法。但是,与其他传统分析方法相比,LIBS 依然存在诸多挑战,例如检测精度易受实验参数和环境因素影响,重复性较差,且样品的基体效应对实验分析结果也会产生较大影响^[2-3]。针对上述不足之处,广大科研工

作者从实验方案、检测方法、数据处理算法^[4]等多方面进行了改进研究,取得了较大的进展。但是,LIBS 技术的商品化应用依然有待于接受市场的考验。

但是,正是由于 LIBS 具有原位和在线分析的能力,使得 LIBS 在这一领域具备其他传统分析方法无法比拟的优势,例如在线检测煤质^[5]、矿石筛选和分类^[6]、污染土壤原位监控^[7]、产品在线分析和分类等^[8-9],因此 LIBS 在该领域的应用近年来受到了广泛的关注和研究^[10-11]。我们认为 LIBS 在原位分析和在线分析领域具有广阔的市场前景,同时由于 LIBS 在该领域独一无二的优势,使得市场对该技术具有更大的接受度和容错性。然而,原位分析和在线分析通

收稿日期: 2018-08-30, 修订日期: 2018-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(61405147), 浙江省自然科学基金项目(LY17F050006), 温州市重点科技创新团队项目(C20150006)资助

作者简介: 朱德华, 1985 年生, 温州大学激光与光电智能制造研究院讲师 e-mail: zhu_556@163.com

* 通讯联系人 e-mail: 648670467@qq.com

常要求检测结果快速和准确,要求无需对样品做预处理,即激光快速地在不规则的样品表面激发等离子体,产生的光谱信号强度波动剧烈,这对 LIBS 的定量检测精度提出了挑战。基于上述问题,有学者通过内标元素强度筛选法来提高分析精度,结果表明该方法比平均法数据处理效果更优^[12]。此外,张雷等提出了一种新的数据处理方法,包括内标法、最佳分析性选择法、温度校正及多线法等,对煤中氧含量进行了检测,并提高了检测的准确性和重复性^[13]。这些方法都对 LIBS 检测精度有一定程度的提高,具有较好的普适性。另外,通过建立 LIBS 信号的多变量数据模型也可以提取准确的信息,目前已有多种计算机算法得到了广泛的应用,但是比较耗时耗力,降低了 LIBS 原位和在线分析的优势。因此,

针对 LIBS 在原位分析和在线分析应用中存在的这一问题,从直观和简单的角度出发,提出了多谱线内定标法,通过该方法可以降低光谱信号强度的误差,提高检测精度。

1 实验部分

实验中选取铅黄铜合金标准物质(济南众标科技有限公司)作为实验样品,样品共 7 块,其元素成分及浓度如表 1 所示。由于原始样品的厚度不一,表 1 中也标出了各样品的厚度值,厚度值差异为 ± 2 mm。实验前,对样品表面采用砂纸进行抛光处理,并用去离子水清洗烘干待用。

表 1 铅黄铜合金样品的元素成分及浓度值(%)
Table 1 The content of different elements in lead brass

编号	Cu	Pb	Zn	P	Fe	Sn	Sb	Bi	Al	Mn	Ni	Si	T*
ZBY901	73.00	2.77	23.99	0.004 3	0.002 8	0.019	0.003 6	0.000 9	—	0.004 8	0.003 0	—	24.1
ZBY902	64.43	1.87	33.45	0.012	0.036	0.032	0.003 4	0.001 5	0.015	0.174	0.002 3	0.001 2	25.8
ZBY903	60.28	0.766	38.79	0.004 2	0.047	0.108	0.006 1	0.001 5	—	0.004 6	0.001 9	—	24.4
ZBY904	59.14	1.50	38.85	0.011	0.167	0.102	0.007 7	0.002 4	0.064	0.031	0.002 7	0.001 6	25.0
ZBY905	58.07	1.81	39.59	0.020	0.110	0.269	0.015	0.002 5	0.034	0.029	0.002 5	—	23.8
ZBY906	56.62	0.581	41.76	0.044	0.037	0.478	0.022	0.001 0	0.271	0.050	0.002 3	—	24.7
ZBY907	59.55	3.06	34.92	0.020	0.502	0.750	0.029	0.008 3	0.364	0.464	0.003 5	0.007 7	25.3

* T 为样品厚度,单位 mm。

本文采用的实验装置可参考以往的文献^[14],这里仅作简要介绍。激光器输出 1 064 nm 波长的激光脉冲(能量为 150 mJ)由聚焦透镜(焦距为 100 mm)聚焦在样品表面,样品安装在电动平移台上。由于本文所采用的铜合金样品厚度不一,为避免空气击穿对实验的影响,我们以厚度值最小的样品为基准,设置该样品表面刚好处于聚焦透镜的焦点上,并保持透镜与平移台之间的距离不变。当更换其他铜合金样品时,由于样品厚度不均匀(变化范围 ± 2 mm),激光聚焦在样品表面的焦斑也就随之变化,即激光能量密度发生改变。激光等离子体光谱通过光谱仪(LTB Aryelle 150)进行分光 and 记录并由计算机进行处理。实验前通过测试 Pb 元素特征谱线的信噪比,设置光谱仪延迟时间为 1 μ s,积分时间为 30 μ s。具体实验过程为:激光脉冲在样品同一地方聚焦并累积 20 个激光脉冲,记录其产生的等离子体光谱强度值,随后通过电动平移台转动样品,在样品表面新的区域重复上述操作,一共重复 5 次,然后计算光谱信号的平均值得处理。

2 结果与讨论

图 1 为光谱仪记录的铅黄铜样品 LIBS 光谱图,从图中可以看到丰富的 Cu, Zn, Al, Mn 和 Pb 等元素谱线,我们发现图中有部分谱线存在重叠和干扰,同时也有谱线存在一定程度的自吸收。本文主要选择了 Pb 261.42 nm, Pb 280.20 nm, Pb 368.35 nm, Pb 405.78 nm, Pb 520.14 nm 和 Cu 510.55 nm 等谱线进行分析,同时实验过程中以谱线积分值作为特征谱线强度值进行计算。

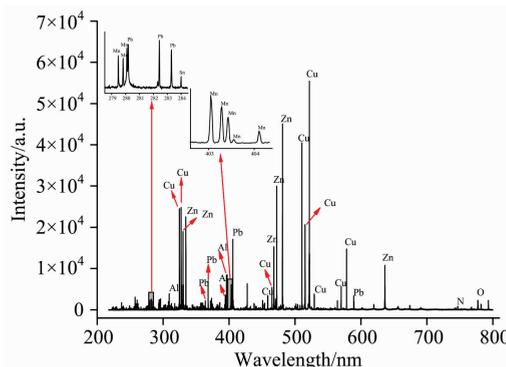


图 1 铅黄铜样品 LIBS 光谱图

Fig. 1 The LIBS spectra of brass sample

在相同的实验条件下(相同的激光能量、透镜聚焦位置、光谱采集参数等),由于样品表面的不规则形态导致的等离子体光谱强度变化剧烈,甚至同一样品在不同脉冲激发下的 LIBS 信号也呈现强烈的波动。为了对比多谱线定标法的优势,实验首先对单谱线定标法进行了讨论。图 2 为采取 Pb 405.78 nm 单谱线信息计算的浓度-强度拟合曲线,从图中我们可以发现,由于不规则样品而引入的光谱信号误差,导致数据分散程度增加,拟合曲线无明显线性相关性,该定标曲线无法用于实际测量。

为了提高线性相关性,选择 Cu 510.55 nm 谱线作为内标元素特征谱线,通过 Pb 405.78 nm 与 Cu 510.55 nm 谱线强度比值来进行计算,如图 3 所示为该数据的内定标拟合曲

线,从图中发现该曲线的校正决定系数为 0.724 89,呈现线性相关的特征。因此,通过选择合适的内定标元素谱线可以大大改善拟合曲线的线性相关度,进而提高 LIBS 定量分析的准确度和灵敏度。但是,这种方法获得的线性相关性依然无法满足定量分析的要求。

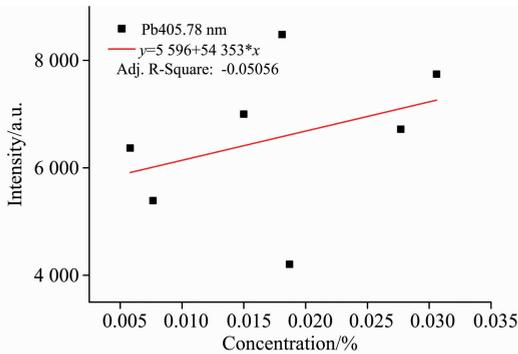


图 2 单谱线 (Pb 405.78 nm) 传统定标曲线
Fig. 2 Conventional calibration curves for single spectral line (Pb 405.78 nm)

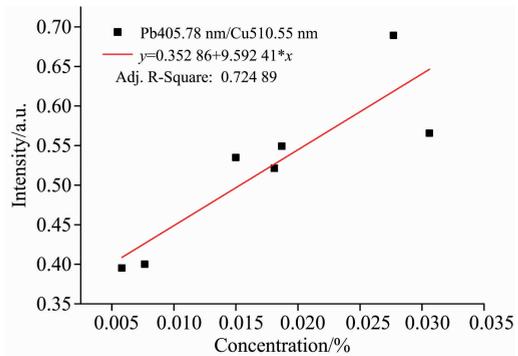


图 3 单谱线 (Pb 405.78 nm/Cu 510.55 nm) 内定标曲线
Fig. 3 Internal calibration curve for single spectral line (Pb 405.78 nm/Cu 510.55 nm)

为了进一步提高精度,采用多谱线内定标拟合的方法,即计算多条分析谱线强度之和与多条内定标曲线强度之和比值来拟合曲线,如式(1)所示

$$\lg \left(\frac{\sum I_i}{\sum I_0} \right) = b \lg c + \lg A \quad (1)$$

其中 I_i 为分析谱线强度, I_0 为内定标谱线强度, c 为分析元素浓度, b 为自吸收吸收, A 为实验常数。本文选择多条分析谱线和一条内定标谱线进行计算。如图 4 所示,图中选取 Pb 261.42 nm, Pb 280.20 nm 和 Pb 368.35 nm 三条谱线,对其强度值求和并与内标元素 Cu 510.55 nm 谱线的强度比值进行计算,得到的拟合曲线校正决定系数为 0.918 71,线性相关程度高,满足 LIBS 定量分析的要求。由此可见,通过多谱线的定标,可以大大降低信号噪声对曲线拟合的影响,可以消除因样品不规则而引入的光谱误差,提高检测精度和可重复性。

此外,通过选择更多的谱线进行计算可以进一步提高拟

合曲线的线性相关度,如图 5 所示为选取了 Pb 261.42 nm, Pb 280.20 nm, Pb 368.35 nm, Pb 405.78 nm 和 Pb 520.14 nm 五条分析谱线计算得到的内定标曲线,其中拟合曲线的校正决定系数为 0.984 6,接近于 1,灵敏度也得到了进一步提升。由此我们可以发现,通过选取不同数量的曲线或者相同数量不同组合的曲线进行校准,可以大大提升 LIBS 的检测精度和重复性,证明本文所提出的多谱线内定标法的优势。当然,选取更多的谱线可以更好的消除误差并提高检测精度,但是,引入过多的谱线势必会增加计算过程的繁重程度,这是不必要的,也是无意义的。

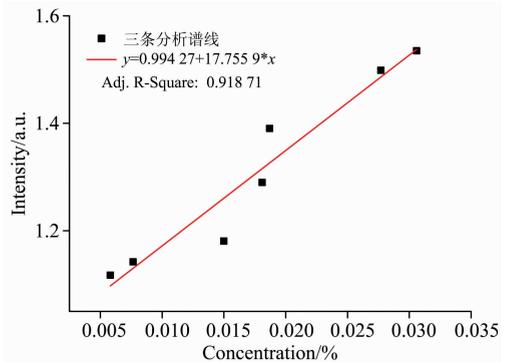


图 4 三条分析谱线 (Pb 261.42 nm + Pb 280.20 nm + Pb 368.35 nm) 与 Cu 510.55 nm 谱线强度比值的内定标曲线
Fig. 4 Internal calibration curve for three spectral lines ((Pb 261.42 nm + Pb 280.20 nm + Pb 368.35 nm)/Cu 510.55 nm)

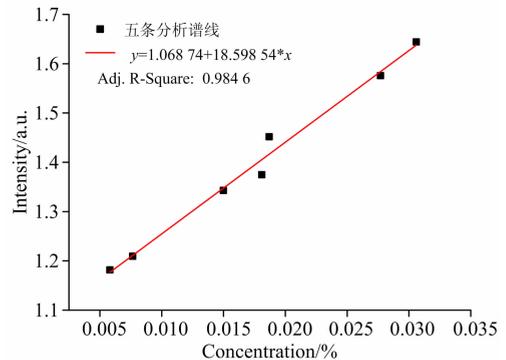


图 5 5 条分析谱线 (Pb 261.42 nm + Pb 280.20 nm + Pb 368.35 nm + Pb 405.78 nm + Pb 520.14 nm) 与 Cu 510.55 nm 谱线强度比值的内定标曲线
Fig. 5 Internal calibration curve for five spectral lines ((Pb 261.42 nm + Pb 280.20 nm + Pb 368.35 nm + Pb 405.78 nm + Pb 520.14 nm)/Cu 510.55 nm)

3 结 论

针对 LIBS 在原位分析和在线检测应用过程中存在样品因表面不规则而导致的检测精度和重复性差的问题,提出采用多谱线定标法来克服上述问题,消除因光谱信号波动而产

生的测量误差, 实验证明, 通过多谱线方法可以大大提高定标曲线的线性相关性, 从而提高 LIBS 定量分析的准确度和重复性。

该方法能够一定程度上消除样品表面不规则所带来的光谱信号波动, 降低噪声, 提高检测重复性, 当然, 如果样品表面的不规则程度极其严重(例如煤渣、矿渣等多孔疏松样

品等), 该方法的降噪效果将会受到一定的影响。不过, 通过增加激光脉冲能量, 扩大激光聚焦光斑尺寸, 并采用长焦距透镜聚焦, 增加透镜聚焦景深等方法可以进一步增强多谱线内定标法的可行性和实际应用效果, 这将是我们的下一步的研究工作。

References

- [1] Awasthi S, Kumar R, Rai A K. *J. Appl. Spectrosc.*, 2017, 84(5): 811.
- [2] Hahn D W, Omenetto N. *Appl. Spectrosc.*, 2010, 64(12): 335A.
- [3] Qiao S, Ding Y, Tian D, et al. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2015, 50(1): 1.
- [4] Remus J J, Harmon R S, Hark R R, et al. *Appl. Opt.*, 2012, 51(7): B65.
- [5] LI Yue-sheng, LU Wei-ye, ZHAO Jing-bo, et al(李越胜, 卢伟业, 赵静波, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(8): 2575.
- [6] Roux C P M, Rakovsky J, Musset O, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, 103: 63.
- [7] Zhao C, Dong D, Du X, et al. *Sensors*, 2016, 16(10): 1764.
- [8] Moncayo S, Rosales J D, Izquierdo-Hornillos R, et al. *Talanta*, 2016, 158: 185.
- [9] Zhang T, Xia D, Tang H, et al. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2016, 157: 196.
- [10] Meng D, Zhao N, Wang Y, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2017, 137: 39.
- [11] Trichard F, Gilon N, Lienemann C P, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, 31(3): 712.
- [12] ZHAO Shu-rui, WANG Hua-li, LU Meng-ke(赵书瑞, 王华丽, 卢孟柯). *Metallurgical Analysis(冶金分析)*, 2018, 38(7): 33.
- [13] ZHANG Lei, MA Wei-guang, YAN Xiao-juan, et al(张雷, 马维光, 闫晓娟, 等). *Acta Sinica Quantum Optica(量子光学学报)*, 2011, 17(1): 70.
- [14] Ji G, Ye P, Shi Y, et al. *Sensors*, 2017, 17(11): 2655.

Detection of Pb Element Composition in Irregular Copper Alloy Samples Based on Multi-Line Internal Standard Method

ZHU De-hua^{1,2}, WANG Man-cang^{1,2}, XU Ling-jie^{1,2}, CHEN Xiao-jing³, SUN Bing-tao^{1,2}, ZHANG Jian^{1,2}, LIU Wen-wen^{1,2}, CAO Yu^{1,2}, YUAN Lei-ming³, CAI Yan^{1*}

1. Institute of Laser and Optoelectronics Intelligent Manufacturing, Wenzhou University, Wenzhou 325000, China

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China

3. College of Mathematics, Physics and Electronic Information Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China

Abstract In-situ analysis or on-line detection is a major advantage of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology. However, in the outdoor environment, people cannot uniformly pre-process samples, then it is difficult to ensure the detection accuracy when facing the various types of samples. In this paper, a multi-line calibration method is proposed to solve the above problem, that is, the calibration curve is established by calculating the intensity ratio of multiple analytical lines and the internal standard element lines, which can reduce the error caused by spectral signal fluctuation and improve linear correlation and detection accuracy. In this experiment, the lead brass alloy samples were taken as an example. The quantitative detection of Pb elements in lead brass samples with different thicknesses (the maximum variation is 2 mm) was carried out by LIBS, and the traditional calibration method and multi-line calibration method were used respectively to establish the calibration curves. The experiment found that for irregular samples, the detection accuracy of the traditional calibration method is very poor, which has no obvious linear relationship from the calibration curve. When the internal calibration method of a single line is adopted, the linear correlation of the calibration curve is greatly improved, and the adjusted determination coefficient reaches 0.724 89. While using the multi-line calibration method (considering the sum of the intensities of multiple analytical lines), it is found that the adjusted determination coefficient of the calibration curve reached 0.984 6 when five Pb lines (Pb 261.42 nm, Pb 280.20 nm, Pb 368.35 nm, Pb 405.78 nm and Pb 520.14 nm) were selected. It can be seen that this method eliminates the spectral intensity fluctuation error caused by sample irregularity and significantly improves the measurement accuracy. While increasing the number of analyti-

cal lines can further increase linear correlation, but it also increases the computational complexity, so it is important to choose the appropriate analytical lines. In addition, the multi-line calibration method can also eliminate the matrix effects and spectral interference to a certain extent, which is a simple, effective and universal data processing method. Of course, this method also has limitations (such as extremely heterogeneous sample, extremely irregular sample surface which results in the laser energy below the breakdown threshold, etc.), but by adjusting and optimizing the detection device scheme (for example, increasing laser energy, increasing the diameter of focus spot, using a long-focus lens, etc.), we can improve the advantages of this method. This research content of this paper can provide a new idea for the application of LIBS in-situ analysis and on-line detection.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Multi-line calibration method; Detection precision; On-line detection; In-situ test

(Received Aug. 30, 2018; accepted Dec. 28, 2018)

* Corresponding author