

Voigt 函数拟合的 LIBS 谱线自吸收校正方法 在磷矿镁元素分析中的应用

张 鹏^{1, 2, 3, 4}, 孙兰香^{1, 2, 3*}, 于海斌^{1, 2, 3}, 齐立峰^{1, 2, 3}, 曾 鹏^{1, 2, 3}

1. 中国科学院沈阳自动化研究所, 辽宁 沈阳 110016
2. 中国科学院机器人与智能制造创新研究院, 辽宁 沈阳 110016
3. 中国科学院网络化控制系统重点实验室, 辽宁 沈阳 110016
4. 中国科学院大学, 北京 100049

摘 要 MgO 含量是磷矿浮选过程中最为关注的指标之一。实现浮选过程中 MgO 含量的快速检测, 对于优化浮选过程、提高效率、降低成本有着非常实际的意义。因此, LIBS 技术被引入到了磷矿中镁元素含量的分析。常用于 LIBS 分析的 Mg 元素特征谱线(如 Mg II 279.6 nm, Mg II 280.3 nm, Mg I 285.2 nm)多为共振线, 谱线强度易受自吸收效应影响, 导致谱峰强度下降, 影响分析准确性。提出一种基于近似 Voigt 函数的拟合方法: 首先通过近似函数对 Voigt 函数进行简化; 再通过低含量样本确定谱峰中心和理想条件下的半峰宽; 进而通过计算谱峰所在区域线型的斜率, 确定用于拟合的谱翼区域; 最终通过对谱峰两翼受自吸收效应影响较小的光谱进行拟合, 得到更接近理论线型的谱线。在定量分析磷矿样品中的镁元素含量应用中, 使用拟合后的 Mg I 285.2 nm 谱线区域面积作为分析谱线强度, 以拟合的 Si 288.2 nm 谱线区域面积作为参考谱线强度, 使用内标法对镁元素含量进行了标定。对比未拟合直接内标的方法, 该方法的标定确定系数(R^2)由 0.923 提升至 0.998, 均方根误差(RMSE)和平均相对误差(ARE)分别由 0.96, 38.65% 下降到 0.16, 2.79%, 说明该方法使磷矿镁元素定量分析的整体测量准确性得到了有效的提升。

关键词 激光诱导击穿光谱; 定量分析; 谱线拟合; 自吸收效应; 磷矿

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0266-05

引 言

我国磷矿资源总体储量丰富, 但贫矿多、富矿少, 存在中低品位的矿石、难选磷矿资源多等问题。镁元素大部分以白云石的形式存在于磷矿中, 在磷的富集成矿过程中起到提高天然磷在液相中浓度的作用。因此在磷矿原矿中, 氧化镁含量通常都超过 1.5%, 最高可能超过 10%, 但过高的氧化镁含量会影响湿法磷酸及后续磷产品的生产。因此, 磷矿脱镁成为了高镁磷矿开发利用的一项必要工作。MgO 含量, 与 P_2O_5 含量以及磷的回收率一样, 成为浮选过程中最为关注的指标之一。

激光诱导击穿光谱(LIBS), 以样品预处理简单, 可同时检测多种元素, 对各种元素均有较高的检出限, 分析时间快速固定等特点, 成为工业现场实时在线检测应用中备受关注

的分析技术^[1-5], 被誉为分析化学领域的“未来之星”。

应用 LIBS 对镁元素的分析研究, 主要集中在镁在样品中属于微量、痕量元素的情况^[6-8]。在我们之前的工作^[9]中, 分析了铝合金样品中的硅、铁、铜、锰和镁元素(其中镁元素最大含量 0.51%), 使用共振线 Mg II 280.3 nm 作为分析线时, 分析结果明显受到了自吸收效应的影响。Sabri 等对比分析了不同实验条件下激光诱导等离子体中 Al 元素特征谱线受自吸收效应的影响^[10]; 赵法刚等提出了一种基于自吸收量化的激光诱导等离子体表征方法^[11], 通过弱化计算过程与谱线强度的相关性, 减小自吸收效应影响; Yun 等使用 Lorentz 函数拟合的方法对陶瓷原料土壤中的 K 元素含量进行了分析^[12], 结果的准确性得到了一定程度的提升。

我们提出了一种基于近似 Voigt 函数的、针对谱线两翼部分轮廓的谱线拟合方法。通过该方法拟合后的特征谱线, 可以更好的还原未受自吸收效应影响的原始谱线轮廓。将方

收稿日期: 2018-11-12, 修订日期: 2019-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(61473279), 国家重点研发计划项目(2016YFF0102502)资助

作者简介: 张 鹏, 1986 年生, 中国科学院沈阳自动化研究所博士研究生 e-mail: zhangpeng@sia.cn

* 通讯联系人 e-mail: sunlanxiang@sia.cn

法应用于磷矿粉末压样中镁元素(含量范围 0.5%~10.5%)的定量分析,分析含量的确定系数(R^2)可以由 0.923 提升到 0.998。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

实验系统示意如图 1 所示。激光器采用镭宝光电的 nim-ma400 系列调 Q 纳秒 Nd:YAG 激光器,实验中输出脉冲能量约 25 mJ;激光聚焦透镜为焦距 50 mm 的石英平凸透镜;等离子体发光的收集透镜为焦距 35 mm 的石英平凸透镜,收集方式为 45° 方向侧向收集;光谱仪选择海洋光学 LIBS2500+,检测光谱范围 200~980 nm,光学分辨率 0.1 nm,延时 1 μ s,积分时间 1 100 μ s。

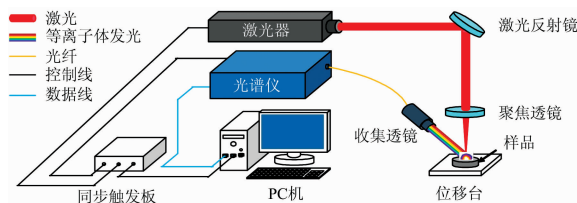


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 The schematic diagram of the experimental system

1.2 样品与数据

样品是北京矿冶研究总院提供的 10 种磷矿粉末, Mg 元素含量的 ICP 测量结果如表 1 所示。使用 10 MPa 压力进行压样,每个样品选择 20 个点进行实验,每个点进行 15 次激光击打,使用前 5 个激光脉冲进行清洁,取后 10 个脉冲得到的光谱的平均值用于分析。

表 1 样品 Mg 元素含量表(%)

Table 1 The concentration of Mg in the samples (%)

样品	含量	样品	含量
1#	0.64	6#	7.90
2#	0.58	7#	10.44
3#	0.60	8#	4.23
4#	1.08	9#	4.07
5#	8.49	10#	4.31

2 结果与讨论

2.1 近似 Voigt 函数拟合

对于典型的激光诱导击穿光谱而言,自然谱线在 Doppler 展宽、碰撞展宽、Stark 展宽和仪器展宽等因素的综合影响下,最终的谱线轮廓是 Lorentz 函数与 Gauss 函数的卷积形式,称为 Voigt 函数^[13-14],表达式为

$$L_V(\lambda) = L_G(\lambda)L_L(\lambda) = \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Delta\lambda_G} \cdot \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-x^2)}{a^2 + (v-x)^2} dx \quad (1)$$

其中 $v = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_G}$, $a = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_G}$, λ 表示波长, λ_0 表示特征谱线中心位置, $\Delta\lambda_G$ 和 $\Delta\lambda_L$ 分别代表 Gauss 函数和 Lorentz 函数展宽线型的半峰宽。由于该表达式过于复杂,不利于直接对其进行拟合。Wertheim 等提出了一种近似的表达形式^[15]

$$f(\lambda, [\alpha, \lambda_0, \Delta\lambda_V, \eta]) = \alpha \left[\eta \frac{\Delta\lambda_V^2}{\Delta\lambda_V^2 + 4(\lambda - \lambda_0)^2} + (1 - \eta) \exp\left[-\frac{4(\lambda - \lambda_0)^2}{\ln 2 \Delta\lambda_V^2}\right] \right] \quad (2)$$

其中 α 是谱峰高度, λ_0 表示特征谱线中心位置, $\Delta\lambda_V$ 是半峰宽, η 是 Lorentz-Gauss 比例系数, $0 \leq \eta \leq 1$ 。通过拟合参数 α , λ_0 , $\Delta\lambda_V$ 和 η , 就可以确定 Voigt 线型的近似函数。

2.2 部分数据拟合近似 Voigt 函数

在受自吸收效应影响严重的特征谱线区域,采集到的光谱中特征谱线中心位置附近的强度变小。此时,直接使用整个特征谱线存在的波长范围内的全部数据进行拟合,既无法反应特征谱线的真实强度,也无法得到较好的拟合效果。因此,考虑只通过谱线轮廓两侧未受自吸收效应影响的数据,拟合谱线轮廓。

将各样品在 283.2~287.2 nm 波段的光谱强度进行归一化,然后用式(3)计算各个位置的近似斜率, I_n 和 λ_n 分别代表第 n 个位置的谱线强度和波长。

$$\text{Slope}_n = \left(\frac{I_n - I_{n-1}}{\lambda_n - \lambda_{n-1}} + \frac{I_{n+1} - I_n}{\lambda_{n+1} - \lambda_n} \right) \times 0.5 \quad (3)$$

各样品光谱在 285 nm 附近的近似斜率值如图 2 所示。可以看出:由于 Mg 285.2 nm 特征谱线的存在,斜率在 284.7~285.5 nm 范围内不为 0;在 284.94~285.22 nm 的范围内,由于受到自吸收效应影响不同,各样品的光谱线型的斜率有明显的差异。因此,将谱段 283.2~284.94 和 285.22~287.2 nm 作为参与拟合的谱段范围,忽略 284.94~285.22 nm 的光谱,以减小自吸收效应对拟合谱线的影响。

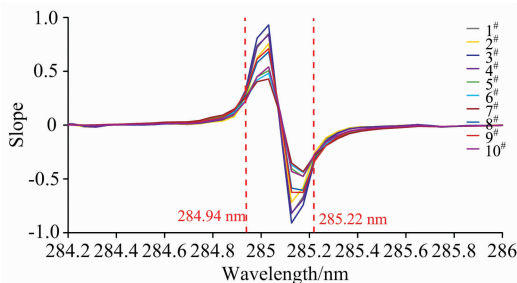


图 2 不同样品光谱在 285 nm 附近的斜率

Fig. 2 The spectral slopes of different samples near 285 nm

认为 Mg 元素含量相对较小的 1#—4# 样品未受自吸收效应影响或受自吸收效应影响较小。使用式(2)表示的近似 Voigt 函数,针对 283.2~287.2 nm 范围内的全部光谱数据进行拟合,得到 4 组拟合参数 $[\alpha, \lambda_0, \Delta\lambda_V, \eta]_{1-4}$, 4 组参数的均值记作 $[\bar{\alpha}, \bar{\lambda}_0, \bar{\Delta\lambda}_V, \bar{\eta}]$ 。进一步认为在激光器、光谱仪等仪器的实验参数不变,其他实验条件也保持一致的情况

下,各样品对应的谱峰中心波长和 Lorentz-Gauss 比例系数应该相同,都等于 $\bar{\lambda}_0$ 和 $\bar{\eta}$;同时,由于连续背景和其他谱线的影响,增加一个连续背景强度偏移量 β 。最终得到新的拟合公式

$$f(\lambda, [\alpha, \Delta\lambda_v, \beta]) = \alpha \left[\frac{\Delta\lambda_v^2}{\Delta\lambda_v^2 + 4(\lambda - \bar{\lambda}_0)^2} + (1 - \bar{\eta}) \exp\left[-\frac{4(\lambda - \bar{\lambda}_0)^2}{\ln 2 \Delta\lambda_v^2}\right] \right] + \beta \quad (4)$$

使用式(4)对 10 个样品原始光谱中 283.2~284.94, 285.22~287.2 nm 范围内的数据进行拟合,情况如图 3 所示。可以看出,284.94~285.22 nm 以外的其他位置的谱线

轮廓得到了很好的拟合,而 284.94~285.22 nm 谱段内拟合曲线的强度更高也更符合没有自吸收现象的谱线强度情况。

2.3 定量分析结果对比

由于样品压片表面情况很难保证一致,因此选择了 Mg 285.2 nm 特征谱线作为分析线, Si 288.2 nm 特征谱线作为参考线,进行内标法定量分析。原始谱线比和近似 Voigt 函数部分数据拟合后的谱线比与 Mg 元素含量的拟合结果分别如图 4(a)和(b)所示,具体的确定系数(R^2)、均方根误差(RMSE)和平均相对误差(ARE)如表 2 所示。对于原始谱线强度比,由于 Mg 元素特征谱线自吸收现象严重,所以 Mg/Si 谱线强度比较小,标定结果的确定系数仅为 0.923,均方

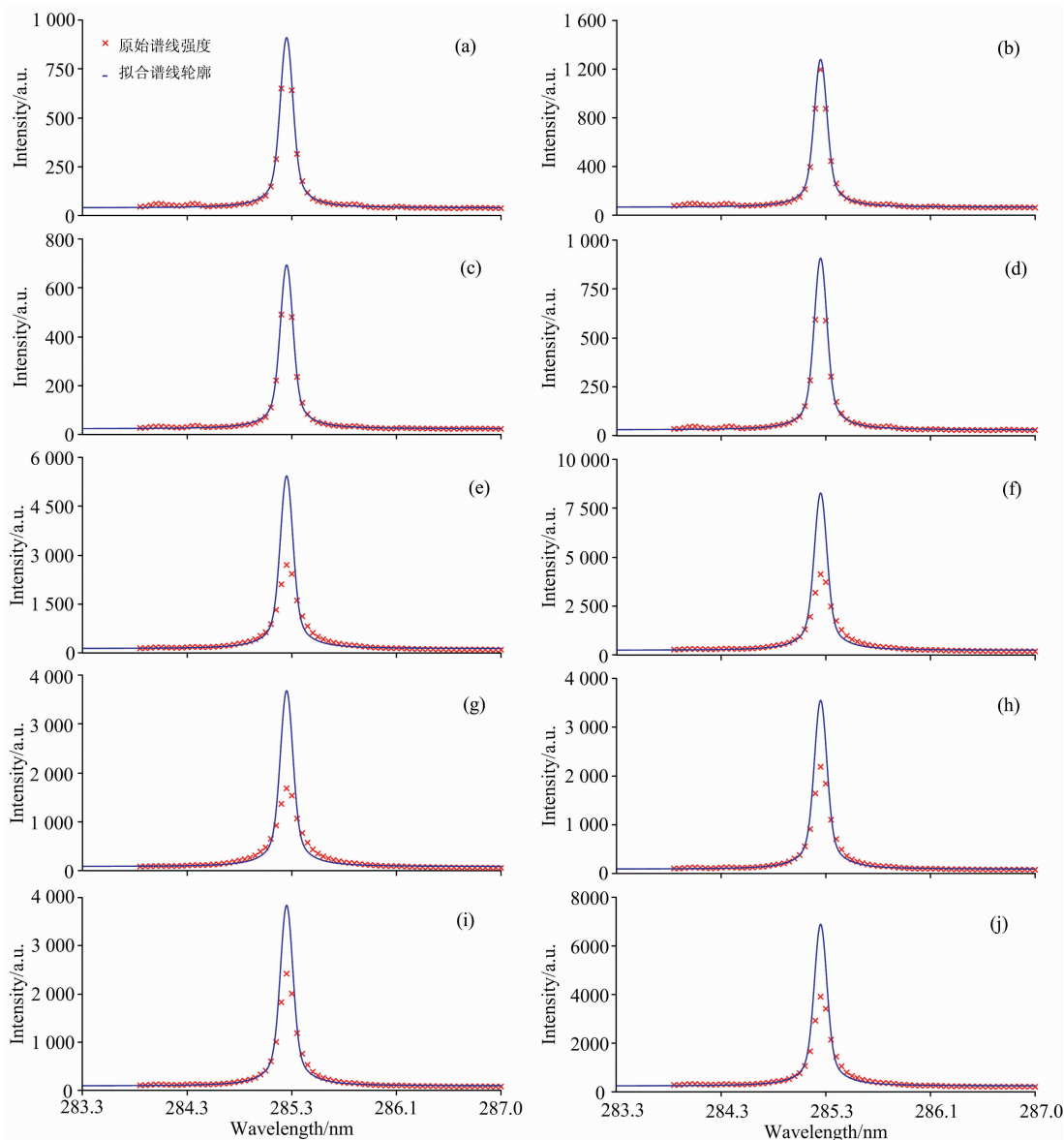


图 3 近似 Voigt 函数部分数据拟合结果

Fig. 3 The approximate Voigt profile fitting results with partial spectral data

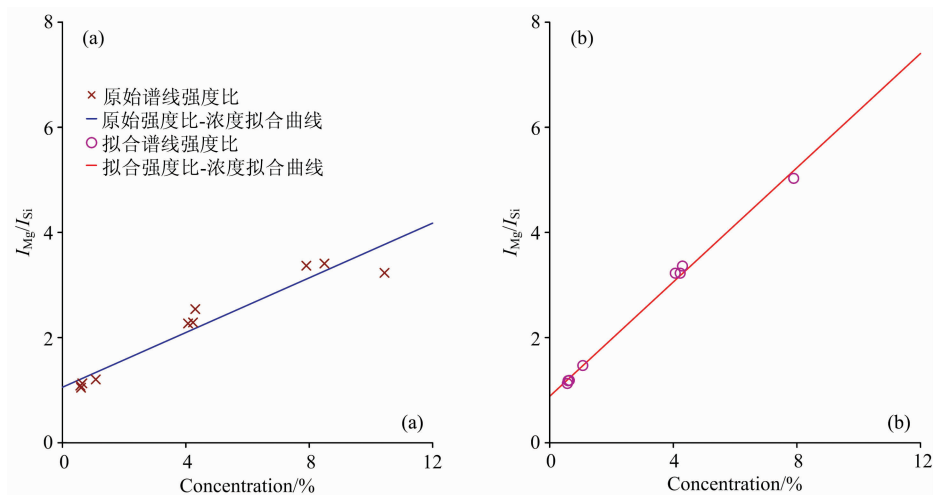


图 4 内标法标定结果对比

Fig. 4 The comparison of the calibration results with the internal standard method

表 2 内标法标定结果比较

Table 2 The comparison results of the internal standard method calibration

方法	R^2	RMSE	ARE/%
原始谱线内标	0.923	0.96	38.65
拟合谱线内标	0.998	0.16	2.79

根误差 0.96, 平均相对偏差高达 38.65%。使用近似 Voigt 函数对部分谱线数据拟合, 拟合后的谱线半峰宽区域面积作为强度, 从一定程度上校正了谱线的自吸收, 得到的谱线强度比较大, 标定结果的确定系数达到 0.998, 均方根误差下降到 0.16, 平均相对偏差下降到 2.79%。

3 结 论

针对磷矿原矿和尾矿中镁元素含量较高, LIBS 特征谱线受自吸收效应影响严重的问题, 提出通过部分数据拟合近似 Voigt 函数的方法, 来消除自吸收效应对谱线强度的影响。通过该方法拟合后的谱线, 更符合原始谱线的 Voigt 线型。同时, 使用拟合后的 Mg I 285.2 nm 谱峰半峰宽面积和 Si I 288.2 nm 谱峰半峰宽面积的比值标定镁元素含量, 确定系数可由 0.923 提升到 0.998, 均方根误差由 0.96 下降到 0.16, 平均相对误差由 38.65% 下降到 2.79%, 标定的准确程度得到了较大的提升。

References

- [1] Afgan M S, Hou Z Y, Wang Z. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(10): 1905.
- [2] WANG Qian-qian, ZHAO Yu, LU Xiao-gang, et al(王茜茜, 赵宇, 卢小刚, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(8): 2430.
- [3] Shen M, Li C M, Na D, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(4): 658.
- [4] Matsumoto A, Ohba H, Toshimitsu M, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 142: 37.
- [5] Xin Y, Sun L X, Yang Z J, et al. Frontiers of Physics, 2016, 11(5): 1.
- [6] Costa V C, De Babos D V, De Aquino F W B, et al. Food Analytical Methods, 2017, 11(7): 1886.
- [7] Rehan I, Rehan K, Sultana S, et al. Applied Physics B, 2018, 124(5): 76.
- [8] LUAN Ya-ge, LU Cui-ping, HU Hai-ying, et al(栾亚阁, 鲁翠萍, 胡海瀛, 等). Applied Laser(应用激光), 2015, (6): 708.
- [9] Zhang P, Sun L X, Yu H B, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(12): 2371.
- [10] Sabri N M, Haider Z, Tufail K, et al. Physics of Plasmas, 2018, 25(7): 9.
- [11] Zhao F G, Zhang Y, Zhang L, et al. Acta Physica Sinica, 2018, 67(16): 5.
- [12] Tang Y, Guo L, Tang S, et al. Appl. Opt., 2018, 57(22): 6451.
- [13] YIN Zeng-qian, WU Chen, GONG Wan-yu, et al(尹增谦, 武臣, 宫琬钰, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2013, (12): 212.
- [14] LIU Ming-hui, DONG Zuo-ren, XIN Guo-feng, et al(刘铭辉, 董作人, 辛国锋, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2017, (5): 255.
- [15] Wertheim G K, Butler M A, West K W, et al. Review of Scientific Instruments, 1974, 45(11): 1369.

A LIBS Spectral Self-Absorption Correction Method Using Voigt Profile Fitting for the Application of Magnesium Analysis in Phosphorus Ore

ZHANG Peng^{1, 2, 3, 4}, SUN Lan-xiang^{1, 2, 3*}, YU Hai-bin^{1, 2, 3}, QI Li-feng^{1, 2, 3}, ZENG Peng^{1, 2, 3}

1. Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

2. Institutes for Robotics and Intelligent Manufacturing, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

3. Key Laboratory of Network Control System, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The concentration of MgO is one of the most important parameters in the phosphate ore flotation. The fast detection of the concentration of MgO has great significance for the optimization of the flotation, the improvement of the efficiency and the reduction of the cost. Therefore, LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) is introduced into the analysis of Mg in phosphate. But the common used strong lines of Mg (Mg II 279.6 nm, Mg II 280.3 nm, Mg I 285.2 nm) are resonance lines in LIBS analysis. For the effect of the self-absorption, the spectral intensity of the resonance line is lower than the theoretical value, and this intensity reduction will reduce the accuracy of the analysis. In this work, a method based on an approximate function of Voigt profile was proposed. Firstly, simplified the Voigt profile function with the approximate function; secondly, determined the center of the spectral line and the full width at half maximum (FWHM) under ideal conditions with the low concentration samples; then, determined the wing area for fitting by calculating the slope of the spectral area near the spectral peak; finally, obtained the fitting profile closer to the theoretical one, by fitting the approximate function with the wing area selected above. In the application of the quantitative analysis of Mg in phosphate ore, the internal standard method was used for the calibration. The fitting spectral areas of Mg I 285.2 nm and Si I 288.2 nm were chosen as the analytical line intensity and the reference line intensity, respectively. Comparing the internal standard method without fitting, the determination coefficient (R^2) with the proposed method was improved from 0.923 to 0.998; the root-mean-square error (RMSE) and the average relative error (ARE) were reduced from 0.96 and 38.65% to 0.16 and 2.79%, respectively. The calibration results proved that with the proposed method, the measurement accuracy can be improved significantly for the application of magnesium analysis in phosphorus ore.

Keywords Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); Quantitative analysis; Spectral profile fitting; Self-absorption; Phosphorus ore

(Received Nov. 12, 2018; accepted Mar. 20, 2019)

* Corresponding author