

不同颗粒度铁屑 LIBS 光谱的基体效应及定量分析研究

龚婷婷, 田野, 陈倩, 薛博洋, 黄甫臻, 王林涛, 李颖*

中国海洋大学光学光电子实验室, 山东 青岛 266100

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)对固体进行检测时,受固体的表面物理形态和化学特性影响较大,因此,基体效应分析对 LIBS 在线检测研究有重要的意义。为了提高 LIBS 对表面凹凸不平样品成分在线检测的准确度,进行了 LIBS 对不同颗粒度铁屑样品的定量分析。实验所用的 9 种铁屑样品性状为松散的粉末、颗粒或长条状,为防止激光与样品相互作用时发生飞溅,将样品粘到双面胶上进行固定。采用的激发波长为 1 064 nm、脉冲能量为 35 mJ,探测器延时和积分门宽分别设置为 1 和 10 μ s。为评估样品颗粒度不同导致的基体效应对 LIBS 光谱的影响,首先,利用主成分分析(PCA)对系列样品进行分类,结果显示,粉末状的四个样品被分出,即颗粒度不同导致的基体效应是样品光谱信号差异的主要原因。其次,以 C3、C5 两个样品研磨前后的基体元素特征谱线 Fe I 330.635 nm 为研究对象,通过对比谱线的强度和相对标准偏差(RSD)发现,颗粒度越小,谱线强度越大,稳定性越好。为校正 LIBS 光谱基体效应的干扰,采用了样品研磨预处理和光谱数据预处理两种方法。将细长条状的 C3 和 C5 两个样品进行研磨,研磨后谱线的强度和稳定性有较大提升;分别研究了强度归一化、多元散射校正(MSC)以及两者结合对光谱进行处理的效果,三种光谱预处理均使谱线的稳定性得到显著提高。通过支持向量机(SVM)对 Cu 元素的定量结果进行了评估和对比,结果发现,采用研磨样品并结合强度归一化与 MSC 预处理得到的校正效果最优,最终使 S1 和 S2 两个待测样品的 Cu 元素预测相对误差(RE)分别降为 1.745%和 1.857%,预测均方根误差(RMSEP)降为 0.020。该研究可为表面凹凸不平样品的 LIBS 检测提供一定的方法依据和参考。

关键词 激光诱导击穿光谱;颗粒度;基体效应;多元散射校正;定量分析

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1207-07

引言

激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种近年来发展迅速的光谱分析技术^[1],具有远程、快速、实时、在线、无需复杂样品预处理、可实现多组分同时探测等优点,已被广泛应用到海洋探测^[2-4]、环境污染^[5-6]、食品安全^[7-8]、工业^[9-10]等领域。目前,限制 LIBS 用于定量检测的重要因素之一是基体效应,引起基体效应的原因是样品的物理和化学性质差异,以及激光与物质相互作用的非线性,这种非线性导致在激光烧蚀、等离子体产生、膨胀等过程中电子温度、电子密度和烧蚀量等受到影响^[11]。因此,基体效应的研究对 LIBS 在线定量检测有重要的意义。

国内外学者在校正基体效应、提高定量准确度等方面做了很多研究^[12]。通过研磨、添加粘合剂、固定、稀释等样品

预处理方法,有效降低了激光采样过程中样品飞溅、移动、凹凸不平、不均匀等物理因素带来的影响^[13-15]。此外,LIBS 光谱预处理方面也有大量研究,最常见的是信号归一化,参考信号包括内标元素的谱线强度、背景强度、等离子体参数等^[16-18],也可通过平滑、降噪、多元散射校正(multiple scattering correction, MSC)、标准正态变量变换、求导等方法来校正光谱信号的波动^[19-20]。在定量方法方面,除常用的线性偏最小二乘法外,非线性的人工神经网络、支持向量机(support vector machine, SVM)等化学计量学方法也逐渐被应用到 LIBS 中,这些方法能够对复杂的光谱数据进行快速处理,并能够降低噪声干扰和其他无用信息的影响,提高模型对样品的预测能力。

为了提高 LIBS 对表面凹凸样品成分在线检测的准确度,以颗粒度不同的铁屑样品为研究对象,用 LIBS 作铁屑样品中 Cu 元素含量的定量分析。首先利用主成分分析(prin-

收稿日期: 2019-03-18, 修订日期: 2019-07-29

基金项目: 国家重点研发计划课题(2016YFC0302102), 国家自然科学基金项目(61705212)资助

作者简介: 龚婷婷,女,1992年生,中国海洋大学信息科学与工程学院硕士研究生 e-mail: g17865323810@126.com

* 通讯联系人 e-mail: liying@ouc.edu.cn

principal component analysis, PCA) 对 LIBS 原始光谱数据进行分类, 以展示不同颗粒度导致的 LIBS 光谱基体效应。通过样品研磨制备预处理和光谱数据预处理, 校正基体效应的干扰, 并通过 SVM 方法对 Cu 元素的定量结果进行评估与对比。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

实验装置示意图如图 1 所示, 采用调 Q 脉冲 Nd: YAG 激光器(镭宝, Dawa-200), 选用基频 1 064 nm 输出波长, 脉冲宽度为 10 ns, 频率为 10 Hz, 实验所用激光单脉冲能量为 35 mJ。激光脉冲首先通过分束镜 (beam splitter) 分光, 其中, 反射光被 PIN (positive intrinsic negative) 管接收, 并被转化为电信号触发与之相连的光谱仪, 透射光经 1 064 nm 全反射镜 (mirror) 和平凸透镜 (lens2) 后聚焦于样品表面, 样品被放置在一个三维移动平台上。等离子体辐射通过侧向的两个平凸透镜耦合到光纤中, 并依次通过中阶梯光栅光谱仪 (Andor, Mechelle 5000) 和 ICCD 探测器 (Andor, DH743i-18F-03) 进行光谱探测。为了滤除等离子体形成初期由于韧致辐射造成的较强连续背景、提高光谱强度和谱线信背比, ICCD 探测延时设置为 1 μ s, 积分门宽设置为 10 μ s。另外, 激光探头 (深圳市众来科技有限公司, ZLM50SAC650-16GD) 发出十字激光打到样品表面, 并通过上部的 CMOS 相机对十字线的位置进行观察, 确定最佳的样品表面高度。

1.2 样品

铁屑样品是由德国联邦材料研究所 (BAM) 提供的,

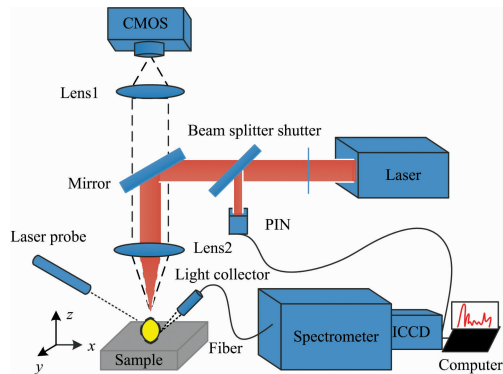


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the LIBS experimental setup

C1—C7 为标准样, S1—S2 为待测样。各样品之间颗粒度差别较大, 其中 C1, C2, C4, C7 和 S2 为颗粒状, C3 和 C5 为细长条状, C6 和 S1 为粉末状, 另外, 同一种样品的颗粒大小和形状也有所不同。相对于平整、均匀样品来说, 不同颗粒度样品之间激光诱导产生的等离子体特性会存在一定的差别, 且 LIBS 光谱受实验条件波动所带来的影响更为严重。表 1 列出的是 BAM 研究所提供的铁屑样品中 Fe, Cu, Ni 和 Cr 四种元素的含量报告数据, 此外样品中还含有少量的 C, Si, Mn, P, S, As, V, N, Sn, Ti 和 Mo 元素。从表 1 可以看出, 除 C1 样品外, 其他样品的 Cu 元素含量均较低, 且 Fe 的含量超过 90%。由于待测 Cu 元素的含量变化范围较大, 样品元素组成复杂, 且基体元素 Fe 谱线异常丰富, 均为 Cu 元素的定量分析带来了困难。

表 1 铁屑样品中 Cu 和 Fe 元素的含量 (%)

Table 1 The contents of Fe and Cu elements in iron filing samples (%)

Sample	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	S1	S2
Fe	73.282	94.141	94.763	92.693	95.024	93.259	90.118	92.000	92.000
Cu	6.290	0.100	0.026	0.548	0.030	0.245	1.231	0.128	0.150
Ni	14.010	0.068	0.125	0.057	0.074	0.055	2.234	0.151	1.190
Cr	1.097	0.053	0.303	0.104	0.085	0.065	0.675	0.251	0.063

由于铁屑样品为松散的颗粒、粉末或长条状, 直接探测容易造成样品飞溅, 影响激光与样品的相互作用。先将双面胶粘到裁好的载玻片上, 再将样品均匀、平整的粘到双面胶上。此外, 为研究颗粒度对谱线的影响, 将长条状的 C3 和 C5 样品研磨后再制备, 标记为 C3' 和 C5', 共得到 11 个样品如图 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 铁屑 LIBS 光谱探测

为了提高谱线稳定性, 减小实验条件波动带来的误差, 通过协调快门开关时间与激光器频率来控制样品光谱的采集, 确保每个点打 10 个脉冲, 横向移动 10 个点得到 1 个光谱, 即每个光谱是 100 个脉冲的平均, 每个样品采集 6 个光谱。

图 3 为 C7 样品在 323.019 ~ 332.001 nm 范围的典型 LIBS 光谱。从图 3 可以看出, 谱线众多, 而待测 Cu 元素谱线较少, 更容易受周围谱峰的干扰。根据美国国家标准与技术研究院 (NIST) 标准原子光谱数据库, 确定元素的特征谱线, 并考虑激发上下能级、相对强度、谱线干扰等因素, 选择的分析谱线及参数如表 2 所示。

2.2 铁屑 LIBS 光谱基体效应分析

为评估样品颗粒度不同导致的基体效应对 LIBS 光谱的影响, 首先利用 PCA 方法对原始光谱进行分类。PCA 方法是一种无监督多变量统计方法^[21], 它的主要思想是利用线性组合降低由大量相互关联的变量组成的数据集的维度, 将多指标的问题转化为较少综合指标的一种重要方法, 实现对数据的降维、压缩以及对冗余信息和噪声的剔除。本文利用 PCA 对制备的 11 个样品进行分类, 输入变量为每个样品的原始平均光谱, 波长范围为 230.004 ~ 850.061 nm。PCA 能

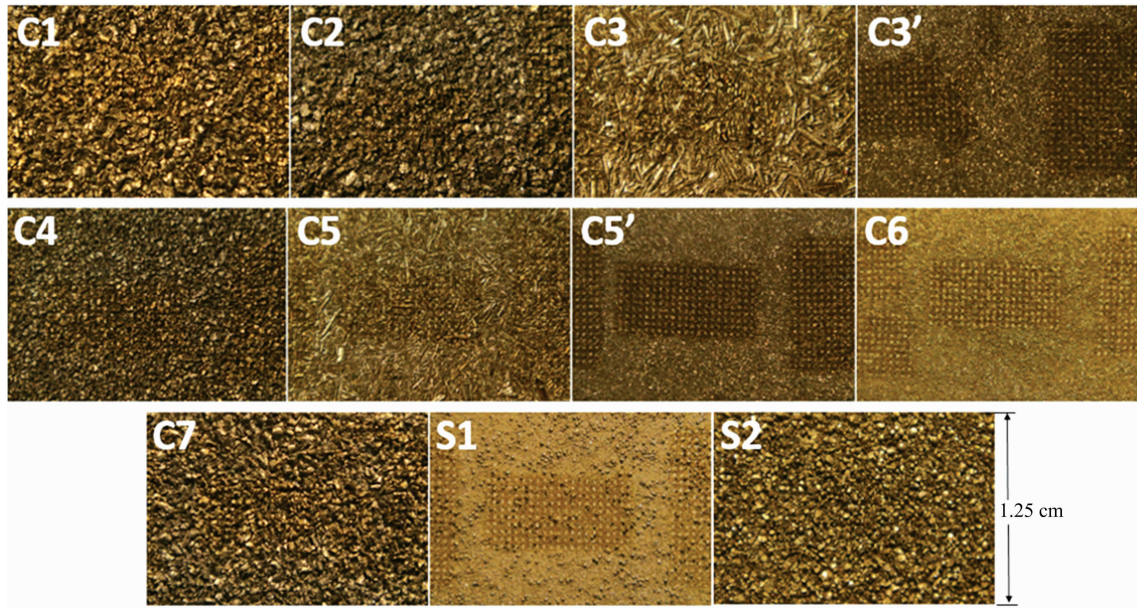


图 2 制备的铁屑样品

Fig. 2 Iron filing samples after pretreatment

表 2 特征谱线参数

Table 2 Parameters of characteristic lines

Element	λ/nm	A_k/s^{-1}	$E_i - E_k/eV$	Terms	$g_i - g_k$
Cu I	324.754	1.395×10^8	0~3.817	$^2S-^2P$	2~4
Cu I	327.396	1.376×10^8	0~3.786	$^2S-^2P$	2~2
Fe I	330.635	4.840×10^7	2.223~5.972	a^5P-v^5P	3~5

够提取数据的主要信息并允许对象的潜在分离, 通过选择适当的主成分数来代表整个原始光谱。铁屑光谱数据中前两个主成分 PC1 和 PC2 分别占整个光谱特征信息的 93.352% 和 3.875%, 累计方差贡献率为 97.226%, 即可以用这两个主成分来代替整个光谱进行分析, 相应的分类结果如图 4 所示。

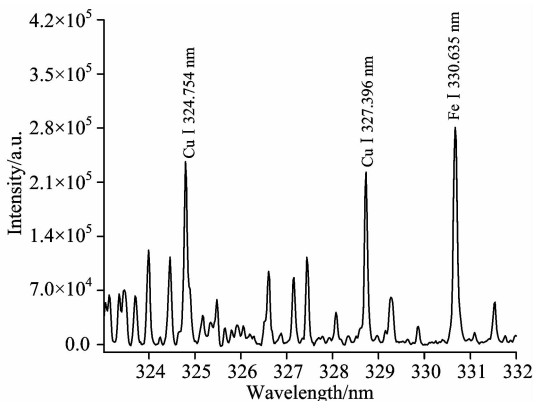


图 3 C7 样品典型 LIBS 光谱 (323.019~332.001 nm)

Fig. 3 The typical LIBS spectrum of C7 sample in the range of 323.019~332.001 nm

从图 4 分类情况可以看出, 11 个铁屑样品被明显分为两类, 其中 C3', C5', C6 和 S1 均为粉末状样品。由于粉末的

粒径、均匀度、元素含量等因素的影响, 四种样品之间有一定程度的离散, 其中 C3' 和 C5' 样品离得非常近, 主要由于两者是在相同研磨条件下获得, 其粉末均匀性一致。另外, 对比 C3 和 C5 样品研磨前后的情况可以发现, 研磨前后存在较大差别, 由此可见样品颗粒度的不同是导致光谱信号存在差异的主要原因之一。

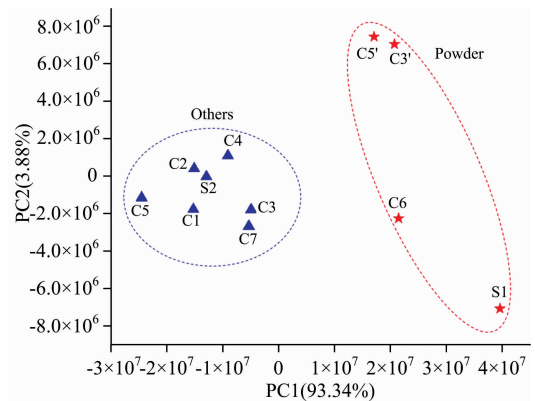


图 4 铁屑 PCA 分类结果

Fig. 4 PCA results of iron filings

为了进一步研究颗粒度对 LIBS 光谱信号强度和重复性的影响, 以同一样品 C5 研磨前后为研究对象, 对基体元素

Fe I 330.635 nm 谱线进行分析。研磨前后样品的光谱在 323.019~332.001 nm 范围的对比图如图 5(a)所示,相应的 Fe I 330.635 nm 谱线强度和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)对比如图 5(b)所示。

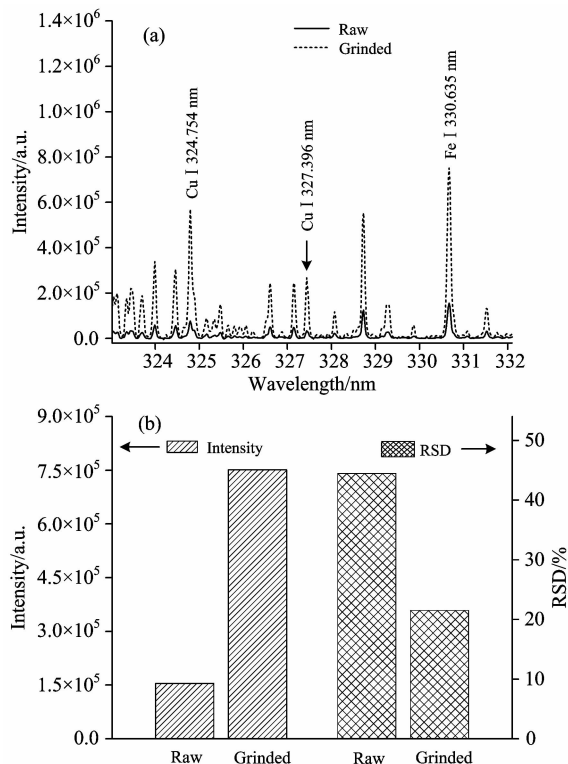


图 5 C5 样品研磨前后 LIBS 光谱和 Fe I 330.635 nm 谱线强度与 RSD 对比图

(a): 光谱对比; (b): Fe I 330.635 nm 谱线强度与 RSD 对比

Fig. 5 The comparison of LIBS spectral, intensity and RSD of Fe I 330.635 nm line in C5 raw and grinded sample

(a): LIBS spectra comparison; (b): Intensity and RSD of Fe I 330.635 nm line

从图 5(a)可以看出, C5 样品研磨后谱线强度有大幅度增强,且研磨之前样品光谱中的一些强度较弱或者未出现的谱线会在研磨之后被探测到,即谱线的信噪比和信背比都得到大幅度提升。从图 5(b)可以看出, Fe I 330.635 nm 特征谱线在研磨后谱线强度相对于研磨前提升了 5 倍,且 RSD 从 44.48% 降到 21.50%,即谱线的稳定性也有显著提升。C3 样品研磨前后也呈现相同的趋势,研磨后 Fe I 330.635 nm 特征谱线强度提升 2.3 倍左右, RSD 从研磨前的 34.67% 降到 20.20%。谱线强度和稳定性的不同可以用样品颗粒度差异来解释,样品研磨之前,颗粒较大,空隙较多,且表面凹凸不平,采集光谱时,随着位置的移动聚焦到铁屑颗粒之间的空白双面胶上几率较大,且表面不平整会导致聚焦透镜焦点到样品表面的距离(focal lens to sample distance, LTSD)发生变化。基体效应带来的强度和稳定性差异与样品元素的定量分析有直接的关系,因此,对其进行校正非常必要。

为了降低铁屑 LIBS 光谱的基体效应,提高光谱的稳定

性和重复性,采用谱线强度归一化、MSC 以及强度归一化结合 MSC 对光谱进行预处理。强度归一化方法是 LIBS 光谱预处理中常用的一种方法,它是选择样品中含量基本不变的基体元素作为内标元素,将待测谱线强度与内标元素谱线进行比值。对于铁屑样品光谱,选择的内标线为 Fe I 330.635 nm。MSC 方法是针对铁屑样品的特性选择的方法,主要适用于颗粒度差别较大或者颗粒分布不均匀的样品,它以一组样品的平均光谱作为理想光谱,将每个光谱与这个理想光谱进行线性回归,并根据回归系数分别对光谱进行校准,从而消除了由于物理散射对光谱造成的差异^[22]。实验所研究的谱线均在 323.019~332.001 nm 范围内,所以截取这一段进行 MSC 处理。

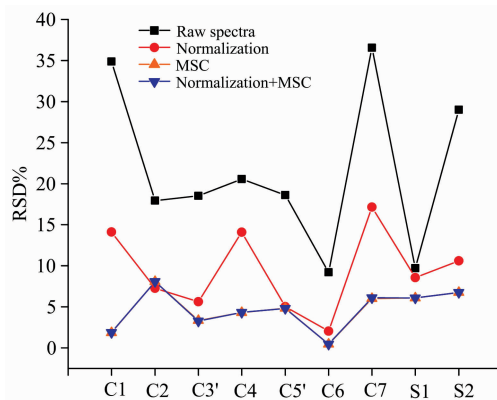


图 6 不同预处理下 Cu I 324.754 nm 谱线 RSD 对比

Fig. 6 The RSD of Cu I 324.754 nm with different pretreatments

以铁屑样品 LIBS 光谱中 Cu I 324.754 nm 谱线为例,每个样品的 6 个原始光谱预处理前后谱线的 RSD 如图 6 所示。可以看出,对于原始光谱, C6 和 S1 样品谱线的 RSD 分别为 9.21% 和 9.72%,其他几个样品均在 17% 以上,其中, C7 样品达到 36.55%,谱线稳定性较差。对于强度归一化处理, C7 样品谱线 RSD 降到 17.15%,其他几种样品均低于 15%。对于 MSC 和强度归一化结合 MSC 处理,两种情况下谱线的 RSD 基本一致,例如, C1 样品分别为 1.86% 和 1.87%,且各样品谱线的 RSD 均分布在 5% 左右。通过对比可以发现,三种光谱预处理方法均对谱线信号的稳定性有显著提高,其中 MSC 以及强度归一化结合 MSC 处理得到的效果最佳,但是对于基体效应校正的效果需要进一步的 LIBS 定量分析结果来验证。

2.3 Cu 元素定量分析结果评估和对比

考虑到铁屑样品的复杂性状,选择非线性的 SVM 化学计量学方法对 Cu 元素进行定量分析。SVM 是在统计学习理论的基础上演化出的一种机器学习方法,它基于结构风险最小化准则,将低维非线性的输入映射到高维非线性的输入,并在最小化样本点误差的同时最小化结构风险,寻求最佳折中^[23]。进行回归计算前,需选择合适的核函数,并利用交叉验证的思想,通过网络搜索选择均方根误差最小时所对应的最优惩罚参数 c 和核函数参数 g ,有效避免欠学习和过学习

情况的发生^[24]。

SVM 模型的建立依赖于输入变量,输入变量较多时,有用信息较全但所携带的冗余信息和噪声也较多,算法有时不能够从众多的信息中提取目标信息或误将噪声当作有用信号。但当输入变量较少时,能够体现样本信息与浓度关联的特征有限,模型的稳健性和预测能力较差。对 SVM 的输入

变量进行了优化,选用默认的 RBF 核函数,其中训练集为 $7 \times 6 = 42$ 个光谱,预测集为 $2 \times 6 = 12$ 个光谱,输入变量为包含 Cu I 324.754 nm 特征谱线的 324.600~325.031 nm 一段谱峰,Cu 元素在最优参数下建立的定标曲线和定量结果如图 7 和表 3 所示。

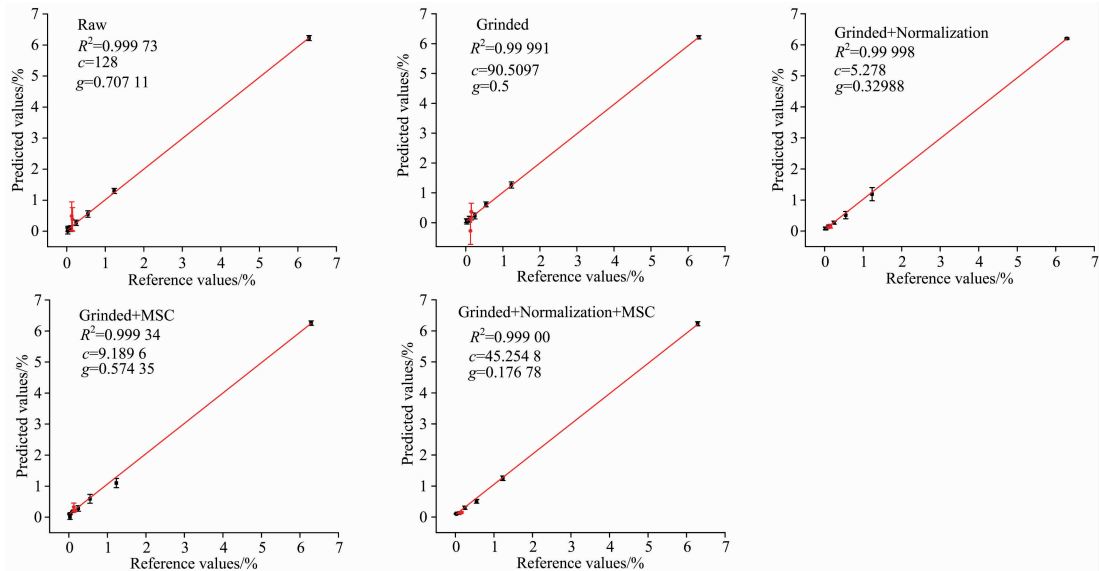


图 7 Cu 元素 SVM 定标曲线

Fig. 7 Calibration curve of Cu element with SVM method

表 3 预处理前后 Cu 元素 SVM 定量结果对比

Table 3 Cu quantitative analysis results before and after pretreatment

Sample pretreatment	Spectral pretreatment	Sample	Reference /%	Predict /%	RE /%	RMSEP
Raw	—	S1	0.128	0.488	282.744	0.491
		S2	0.150	0.382	154.760	
Grinded	—	S1	0.128	0.029	76.943	0.359
		S2	0.150	0.367	144.746	
Grinded	normalization	S1	0.128	0.129	1.336	0.044
		S2	0.150	0.157	4.500	
Grinded	MSC	S1	0.128	0.322	152.111	0.157
		S2	0.150	0.192	27.669	
Grinded	normalization+MSC	S1	0.128	0.125	1.745	0.020
		S2	0.150	0.153	1.857	

从定标曲线和定量结果可以看出,五种情况下定标曲线拟合系数 R^2 都在 0.999 以上,相关性都非常高,但定量结果却相差很大。对于样品预处理情况,C3 和 C5 研磨之后模型的预测结果优于研磨之前,待测样品 Cu 元素的预测均方根误差 (root mean square error of prediction, RMSEP) 从 0.491 降到 0.359。对于光谱预处理,首先采用强度归一化和 MSC 分别进行处理,两种情况下 RMSEP 相对于原始光谱均有一定的下降,其中,强度归一化的效果非常明显,两个待测样品 S1 和 S2 的预测相对误差 (relative error, RE) 分别为 1.336% 和 4.500%,RMSEP 为 0.044;将两者结合对光谱进行处理,待测样品 S1 的 RE 有略微升高,但总的 RMSEP 降

到 0.020,相比于单独处理有进一步的提升。该结果表明采用样品预处理并结合强度归一化和 MSC 光谱预处理可以有效降低颗粒状铁屑样品的 LIBS 光谱基体效应。

3 结论

鉴于目前 LIBS 技术的研究对象大多是表面平整的样品,本工作对颗粒度不同、表面不平整的铁屑样品进行基体效应研究及定量分析。采用原始光谱 PCA 分类和基体元素特征谱线对比,发现颗粒度不同导致的基体效应是引起光谱信号差异的主要原因,且颗粒度越小,谱线强度和稳定性越

高。采用样品研磨预处理和光谱数据预处理对基体效应进行校正,并通过谱线稳定性和 Cu 元素 SVM 定量结果评估其校正的效果。结果发现,两类预处理对 LIBS 谱线的稳定性都有较大提升,且采用研磨样品并结合强度归一化及 MSC 处理得到的校正效果最优,最终使 S1 和 S2 两个待测样品的

Cu 元素预测相对误差分别降为 1.745% 和 1.857%, RMSEP 降为 0.020。本研究为表面凹凸不平样品的 LIBS 检测提供了有效的方法参考。

致谢: 感谢德国联邦材料研究所(BAM)提供铁屑样品。

References

- [1] Wang Z, Yuan T B, Hou Z, et al. *Frontiers of Physics*, 2014, 9(4): 419.
- [2] Lawrence-Snyder M, Scaffidi J P, Pearman W F, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2014, 99: 172.
- [3] Tian Y, Xue B, Zheng R, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 109(6): 061104.
- [4] Guo J, Lu Y, Cheng K, et al. *Applied Optics*, 2017, 56(29): 8196.
- [5] Metzinger A, Kovács-Széles É, Almási I, et al. *Applied Spectroscopy*, 2014, 68(7): 789.
- [6] Meng D, Zhao N, Wang Y, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2017, 137: 39.
- [7] Tian Y, Yan C, Zhang T, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 135: 91.
- [8] Markiewicz-Keszycka M, Cama-Moncunill X, Casado-Gavaldà M P, et al. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 65: 80.
- [9] Sun L, Yu H, Cong Z, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2018, 142: 29.
- [10] Fu H, Dong F, Wang H, et al. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(8): 1982.
- [11] Lazić V, De Ninno A. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 137: 28.
- [12] Tian Y, Cheung H C, Zheng R, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 124: 16.
- [13] Hou Z, Wang Z, Yuan T, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(3): 722.
- [14] Bhatt C R, Jain J C, Goueguel C L, et al. *Applied Spectroscopy*, 2018, 72: 114.
- [15] Zhang T, Wu S, Dong J, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(2): 368.
- [16] Takahashi T, Thornton B. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 138: 31.
- [17] Carvalho A A C, Leme F O, Luz M S, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(7): 1243.
- [18] Peng J, He Y, Ye L, et al. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(14): 7593.
- [19] Guezenoc J, Bassel L, Gallet-Budynek A, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 134: 6.
- [20] Li W, Lu J, Dong M, et al. *Energy & Fuels*, 2017, 32(1): 24.
- [21] Moncayo S, Manzoor S, Rosales J D, et al. *Food Chemistry*, 2017, 232: 322.
- [22] Chu Y W, Tang S S, Ma S X, et al. *Optics Express*, 2018, 26(8): 10119.
- [23] ZHANG Tian-long, WU Shan, TANG Hong-sheng, et al(张天龙, 吴珊, 汤宏胜, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2015, 43(6): 939.
- [24] Tian Y, Wang Z, Han X, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 102: 52.

Matrix Effect and Quantitative Analysis of Iron Filings with Different Particle Size Based on LIBS

GONG Ting-ting, TIAN Ye, CHEN Qian, XUE Bo-yang, HUANG Fu-zhen, WANG Lin-tao, LI Ying*
Optics and Optoelectronics Laboratory, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

Abstract Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) analysis with solid target is greatly affected by the physical morphology and chemical properties of the sample surface. Therefore, the analysis of matrix effect is greatly significant for the study of LIBS online detection. In view of the fact that the current research objects of LIBS are mostly flat samples, in this work, LIBS was used for the quantitative analysis of iron filings with different granularity. The nine kinds of iron filings used in the experiment were loose powder, granules or strips. In order to avoid splashing during the laser ablation of iron filings, the samples were stuck to the double-sided tape for fixing before the experiment. The 1 064 nm laser with the energy of 35 mJ was used as the ablation source. And the delay and gate width of detector were 1 and 10 μ s. In order to evaluate the influence of the matrix effect caused by the different particle size of the samples on the LIBS spectrum, firstly, the series of samples were classified by principal component analysis (PCA). The results showed that the four samples in powder form were separated, that is, the matrix effect caused by the difference in particle size was the main reason for the difference in the spectral signals of the sample.

Secondly, the elemental characteristic line of Fe I 330.635 nm in the C5 sample before and after grinding was taken as the research object. It was found by comparing the intensity and relative standard deviation (RSD) that the smaller the particle size, the stronger the line intensity and the better the stability. In order to correct the interference of the matrix effect on LIBS spectrum, two methods of sample grinding pretreatment and spectral data pretreatment were used. For the sample grinding pretreatment, the slender strip samples of C3 and C5 were grinded in the experiment, and the intensity and stability of the lines were greatly improved after grinding. For the spectral data pretreatment, the intensity normalization, multiple scattering correction (MSC) and the combination of them were studied respectively. The three spectral pretreatments all significantly improved the stability of the line. The quantitative results of Cu element were evaluated and compared by support vector machine (SVM) method. It was found that the calibration results obtained by the grinding samples combined with intensity normalization and MSC pretreatment were the best. Finally, the predicted relative error (RE) of the Cu element in S1 and S2 samples was reduced to 1.745% and 1.857%, respectively, and the root mean square error of prediction (RMSEP) was 0.020. This study can provide a certain method basis and reference for LIBS detection of the samples with irregular surface.

Keywords Laser induced breakdown spectroscopy; Graininess; Matrix effect; Multivariate scattering correction; Quantitative analysis

(Received Mar. 18, 2019; accepted Jul. 29, 2019)

* Corresponding author