

空间约束结合支持向量机提高毫秒激光诱导击穿光谱的 铝合金中的 Fe 元素成分检测精度

秦爽¹, 李明亮¹, 戴宇佳¹, 高勋^{1*}, 宋超^{2*}, 林景全¹

1. 长春理工大学物理学院, 吉林 长春 130022

2. 长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022

摘要 铝合金中 Fe 元素的浓度会影响铝合金的软硬程度, 从而影响铝合金器件的工作使用寿命, 因此铝合金中 Fe 的含量检测精度非常重要, 开展了空间约束结合支持向量机提高毫秒激光诱导击穿光谱的铝合金中的 Fe 元素成分检测精度研究。在平板空间约束条件下, 毫秒激光诱导铝等离子体光谱出现了光谱增强, 并且提高了等离子体辐射光谱稳定性, 光谱辐射中的 Fe I 345.99 nm, Fe I 369.51 nm, Al I 394.40 nm, Al I 396.15 nm 四条特征谱线的增强因子分别为 2.20, 2.14, 2.28, 2.41。建立了基于外标法和支持向量机(SVM)的铝合金中 Fe 元素定量分析定标模型, 采用外标法得到有无平板空间约束下 ms-LIBS 对 Fe 元素的定标曲线的拟合相关系数 R^2 , RMSEC, RMSEP 和 ARE 分别为 0.893, 0.261 Wt%, 0.156 Wt%, 40.977% 和 0.852, 0.337 Wt%, 0.274 Wt%, 42.947%。在约束条件下 SVM 模型的 RMSEC 为 0.086 2 Wt%, RMSEP 为 0.043 1 Wt%; 采用 SVM 方法得到有无平板空间约束下 ms-LIBS 对 Fe 元素的定标曲线的拟合相关系数 R^2 , RMSEC, RMSEP 和 ARE 分别为 0.984, 0.086 Wt%, 0.043 Wt%, 3.715% 和 0.941, 0.134 Wt%, 0.051 Wt%, 12.353%。结果表明, 在空间约束条件下, 采用 ms-LIBS 结合 SVM 方法能够大幅度提高 ms-LIBS 的定量分析精度和实验重复性, 且有效降低了铝合金的基体效应, 能够满足铝合金的痕量元素快速检测。

关键词 激光诱导击穿光谱; 支持向量机; 空间约束; 毫秒激光; 铝合金

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0582-05

引言

随着社会经济的高速发展, 铝合金材料在航空航天、国防科技、汽车制造、电力传输、建筑^[1]等方面应用更加广泛。由于铝合金的成分含量对材料的密度、硬度、韧性、耐损等特性影响较大, 因此铝合金材料内的成分含量决定了该材料的品质以及其主要用途范围。在铸造行业中, 铝合金中痕量铁元素浓度过低会造成不易成型而脱模现象; 铁元素浓度过高, 则会降低铝合金的机械韧性, 使铝合金硬度增加而韧度下降, 影响铝合金材料的使用寿命。为了提高铝合金的品质和使用寿命, 需要对铝合金材料中的痕量铁元素含量的进行精密检测。

激光诱导击穿光谱技术(laser induced breakdown spec-

troscopy, LIBS)是采用高能脉冲激发等离子体, 通过分析等离子体的谱线确定其成分及含量^[2], 具有在线、原位、快速、多元素同时监测等优点, 近年来在元素定量分析方面逐渐成为研究热点^[3-5]。由于激光诱导的等离子体在时空上存在不稳定, 导致了 LIBS 技术存在检测精度、实验稳定性和实验重复性较差等缺点^[6]。为了提高 LIBS 的检测精度, 许多研究人员开展了双脉冲激发、磁场约束、空间约束等方法提高等离子体的时空稳定性, 同时实现 LIBS 光谱增强。空间约束只需在靶材诱导等离子体周围加约束腔或平行板, 具有结构简单和易实现等优点, 且能够保持等离子体的空间位置稳定^[7]。Shen 等^[8]在空气环境下采用不同直径的圆筒形空间约束装置进行侧面约束纳秒激光诱导金属铝等离子体, 光谱增强达到 9 倍。郭连波等^[9]在空间约束下纳秒 LIBS 技术用于金属痕迹元素分析, 使 LIBS 光谱的信倍比(SBR)和

收稿日期: 2020-12-29, 修订日期: 2021-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(61575030), 吉林省科技厅项目(20200301042RQ)资助

作者简介: 秦爽, 1995 年生, 长春理工大学理学院硕士研究生 e-mail: 13304346161@163.com

* 通讯作者 e-mail: lasercust@163.com; songchao@cust.edu.cn

信噪比(SNR)均大幅度提高,且提高了光谱稳定性。Gao等^[10]发现在空间约束下Cu等离子羽体由半球形膨胀变成狭窄条状膨胀,且提高了等离子体的空间分布稳定性。Zhao等^[11]采用空间约束fs-LIBS对土壤重金属Pb元素检测,实现了相对标准偏差(RSD)和检测限(LOD)分别由8.21%和33.16 mg·kg⁻¹降至4.98%和8.85 mg·kg⁻¹。

毫秒脉宽激光具有单脉冲能量大,功率密度低,与材料耦合效率高等特点^[12]。国内外在空间约束ns-和fs-LIBS方面的研究较多,对空间约束毫秒激光诱导击穿光谱(ms-LIBS)的研究尚未见报导。本工作主要开展平板空间约束下毫秒激光诱导击穿光谱增强,采用ms-LIBS结合支持向量机(support vector machine, SVM)方法能够用提高铝合金中Fe元素的检测精确度和实验重复性。

1 实验部分

1.1 装置

空间约束ms-LIBS实验装置如图1所示,激光器为毫秒激光器(ZYHD-300,鞍山紫玉激光科技有限公司),输出波长1064 nm、激光脉宽为3 ms、重复频率10 Hz,实验中输出激光能量为6.4 J。毫秒脉冲激光经全反镜M1反射,经分光镜SB(分光系数为8%)分出一部分激光光束至光电二极管(DET10A/M, Si Biased Detector, Thorlabs, 美国),利用光电二极管将光信号转化成电信号,触发控制光谱仪同步探测工作。激光光束经焦距为150 mm的透镜L2聚焦到铝合金靶材表面,在铝合金靶面处的光斑直径为0.8 mm。间距为4.5 mm的两块平行铝板组成平板空间约束装置,紧密贴紧铝合金样品表面,用于约束激光诱导铝等离子体。等离子体光谱辐射由焦距为75 mm的收集透镜L3聚焦到配有CCD探测器的光栅光谱仪(AVS-RACKMOUNT-USB2, 荷兰爱万提斯科技有限公司)的光纤探头上,CCD曝光时间400 ms,光谱探测延时200 μs,光谱分辨率为0.18 nm。铝合金靶材固定在三维平移台上(SGSP20-35, SIGMA KOKI Co., Ltd., 日本),使靶材表面处于透镜焦点位置。为防止铝合金靶材表面过度激光烧蚀,靶材由三维平移台控制呈光栅式匀速扫描运动。每组LIBS数据采集50发脉冲做平均,相同实验条件下重复十组。实验在标准大气压下开展,环境温度25℃,

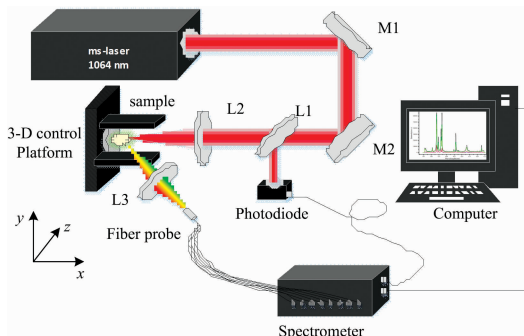


图 1 空间约束 ms-LIBS 的实验装置示意图

Fig. 1 Experimental setup diagram

相对湿度为40%。实验中所用样品为铝合金标样(购买来自西南铝业集团有限责任公司),物质含量符合国家标准。

1.2 ms-LIBS 定量分析评价参数

基于LIBS技术在对元素含量进行定量分析时,需要对LIBS定标模型的分析结果进行评价。对于实验系统的精密程度或者实验的重复性,用相对标准偏差(RSD)来表示;元素的测量精度用均方根误差(root mean squared error, RMSE)表示, RMSEC为训练集均方根误差, RMSEP为预测集均方根误差。平均相对误差(average relative error, ARE)用来表示元素测量浓度的准确度。通过对上述物理量的求解计算,能够非常直观地看出定标模型的适用程度^[13]。

2 结果与讨论

2.1 光谱增强

毫秒激光脉冲能量为6.4 J,在有无空间约束条件下的毫秒激光诱导铝等离子体发射光谱如图2所示。结果表明,在空间约束条件下,毫秒激光诱导铝等离子体光谱辐射中的Fe I 345.99 nm, Fe I 369.51 nm, Al I 394.40 nm, Al I 396.15 nm四条特征谱线的光谱强度均有明显增强,并且光谱增强因子分别为2.20, 2.14, 2.28, 2.41。分析认为,毫秒激光烧蚀铝合金表面诱导产生等离子羽体向外膨胀过程中,在等离子体周围同时伴随着冲击波产生,当冲击波向外膨胀遇到空间约束平板障碍物时,冲击波产生反弹并逆向羽体膨胀传输,从而压缩等离子体羽体空间体积,等离子体内的粒子间碰撞概率增加,导致低激发态原子进一步激发,从而出现等离子体发射光谱增强。在相同的实验条件下,重复获取有无空间约束的等离子体发射光谱50次,计算了谱线Fe I 345.99 nm和Fe I 369.51 nm光谱强度的RSD值,无空间约束下谱线Fe I 345.99 nm和Fe I 369.51 nm光谱强度的RSD值分别为3.59%和5.82%;有空间约束下谱线Fe I 345.99 nm和Fe I 369.51 nm光谱强度的RSD值分别为0.83%和0.90%。实验结果表明,空间约束能够提升等离子体的空间分布的稳定性,同时实现了等离子体光谱增强。

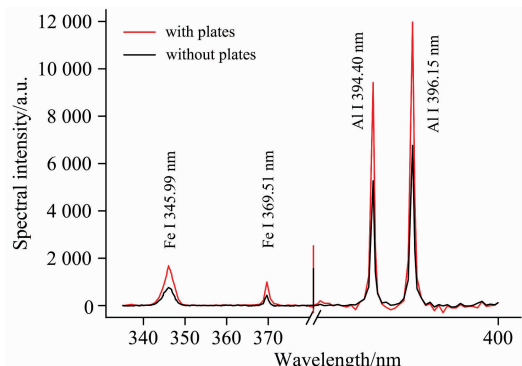


图 2 毫秒激光诱导铝等离子体发射光谱

Fig. 2 Millisecond laser-induced Al plasma spectroscopy with and without parallel plates confinement

2.2 定量分析

在等离子体薄状态下, 等离子体辐射光谱强度与待分析目标内的元素浓度成正比^[14], 可以用待测元素的光谱强度信息分析待测目标内的元素含量, 因此外标法是常用的 LIBS 定量分析方法。在使用外标法建立 LIBS 定标模型时, 选取 Fe 元素的 Fe I 345.99 nm 谱线作为定量分析谱线。在相同的实验条件下, 将每个浓度的铝合金样品采集 10 组 LIBS 光谱数据, 其中 7 组数据作为训练集, 3 组作为预测集, 将训练集和预测集数据放在一起进行拟合, 有无空间约束条件下铝合金中 Fe 元素的 LIBS 定量分析结果如图 3 所示。

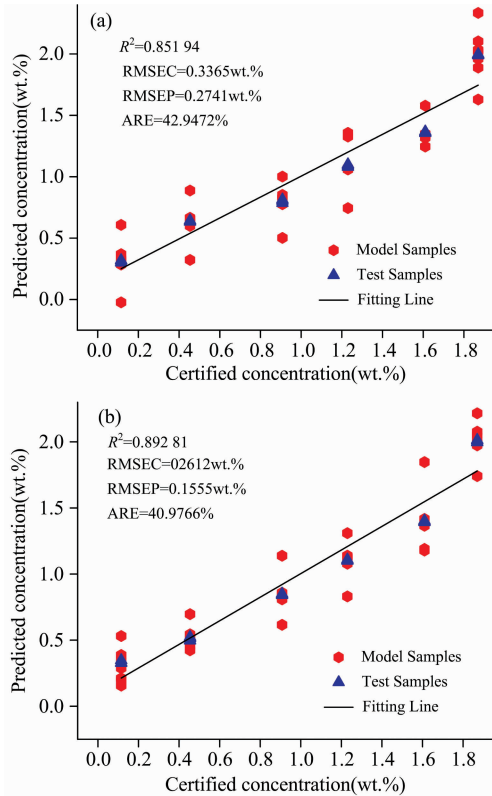


图 3 外标法 ms-LIBS 定标曲线

(a): 无空间约束; (b): 空间约束

Fig. 3 The ms-LIBS calibration curve of external standard method

(a): Without spatial confinement; (b): With spatial confinement

由图 3(a)可知, 无平板空间约束条件下, 采用外标法得到的铝合金中 Fe 元素的定标曲线的拟合相关系数 R^2 为 0.852, 训练集均方根误差 RMSEC 为 0.337 Wt%, 预测集均方根误差 RMSEP 为 0.274 Wt%, 平均相对误差 ARE 为 42.947%。在平板空间约束条件下[图 3(b)]铝合金中 Fe 元素的定标曲线的拟合相关系数 R^2 为 0.893, RMSEC 为 0.261 Wt%, RMSEP 为 0.156 Wt%, ARE 为 40.977%。结果表明, 在平板空间约束条件下, ms-LIBS 光谱出现了增强, 且光谱稳定性有了提高, 使 LIBS 定量分析参数 RMSEC, RMSEP 和 ARE 均有所下降, 但 LIBS 的重复性和检测精度提升有限。这是因为铝合金的基体效应较大, 从而对铝合金

中 Fe 元素浓度检测产生很大的影响, 从而降低了铝合金中 Fe 元素浓度检测精度和实验重复性。

支持向量机(SVM)是一种利用核技巧有效地执行非线性回归, 由 n 维特征变换到 n' 维特征空间, 将非线性问题转化成线性问题, 并找到具有最小预测误差的超平面机器学习方法^[15]。在外标法的数据处理基础上, 采用 ms-LIBS 结合 SVM 对铝合金中的 Fe 元素含量进行检测, 有无空间约束条件下铝合金中 Fe 元素的 LIBS 定量分析结果如图 4 所示。

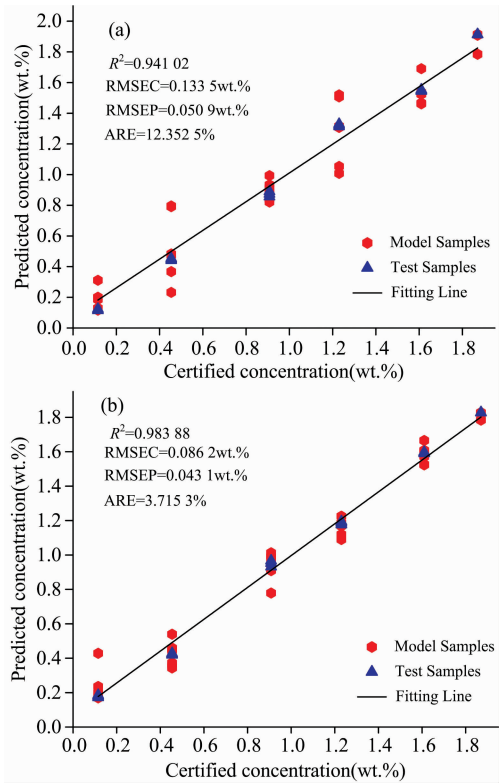


图 4 基于 SVM 的 ms-LIBS 定量分析曲线

(a): 无空间约束; (b): 空间约束

Fig. 4 The ms-LIBS calibration curve of SVM model

(a): Without spatial confinement; (b): With spatial confinement

由图 4(a)可知, 无平板空间约束条件下, 采用 ms-LIBS 结合 SVM 得到的铝合金中 Fe 元素的定标曲线的拟合相关系数 R^2 为 0.941, RMSEC 为 0.134 Wt%, RMSEP 为 0.051 Wt%, ARE 为 12.353%。在平板空间约束条件下[图 4(b)]铝合金中 Fe 元素的定标曲线的拟合相关系数 R^2 为 0.984, RMSEC 为 0.086 Wt%, RMSEP 为 0.043 Wt%, ARE 为 3.715%。相对于无平板空间约束, 空间约束下的 ms-LIBS 结合 SVM 方法的实验检测精度和实验重复性均有大幅度提升。

相比于外标法的 ms-LIBS 定量分析结果, 采用 ms-LIBS 结合 SVM 方法的 R^2 , RMSEC, RMSEP 和 ARE 论是检测无稳定性还是检测精度, 都得到了大幅度的提高, 其中 RMSEP 从 0.274 Wt% 降低到了 0.043 Wt%, ARE 从 42.947% 降低到了 3.715%。采用平板空间约束能够提高 ms-LIBS 的定量分析精度和实验重复性, 而采用 ms-LIBS 结合 SVM 方

法能够降低铝合金的基体效应, 同时能够大幅度提高 ms-LIBs 的定量分析精度和实验重复性。

3 结 论

开展平板空间约束 ms 激光烧蚀铝合金等离子体光谱研究, 发现平板约束能够增强等离子体发射光谱强度且提高光谱稳定性, 其中 Fe I 345.99 nm, Fe I 369.51 nm, Al I 394.40 nm, Al I 396.15 nm 四条特征谱线的增强因子分别为 2.20, 2.14, 2.28, 2.41。利用外标法和 SVM 对铝合金标样中的 Fe 元素建立 ms-LIBs 定标模型, 采用外标法得到有无平板空间约束下 ms-LIBs 对 Fe 元素的定标曲线的拟合相

关系系数 R^2 , RMSEC, RMSEP 和 ARE 分别为 0.893, 0.261 Wt%, 0.156 Wt%, 40.977% 和 0.852, 0.337 Wt%, 0.274 Wt%, 42.947%。在约束条件下 SVM 模型的 RMSEC 为 0.0862 Wt%, RMSEP 为 0.0431 Wt%; 采用 SVM 方法得到有无平板空间约束下 ms-LIBs 对 Fe 元素的定标曲线的拟合相关系数 R^2 , RMSEC, RMSEP 和 ARE 分别为 0.984, 0.086 Wt%, 0.043 Wt%, 3.715% 和 0.941, 0.134 Wt%, 0.051 Wt%, 12.353%。结果表明, 在空间约束条件下, 采用 ms-LIBs 结合 SVM 方法能够大幅度提高 ms-LIBs 的定量分析精度和实验重复性, 且有效降低了铝合金的基体效应, 能够满足铝合金的痕量元素快速检测。

References

- [1] Jinwoo Lee, Hyuk Jong Bong, Daeyong Kim, et al. *Journal of Metals*, 2019, 71(12): 4393.
- [2] Chia-Ting Chen, Daniela Banaru, Thierry Sarnet, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 150: 77.
- [3] Zhang Yuqing, Sun Chen, Gao Liang, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 166: 105802.
- [4] Liu Xiaodan, Liu Fei, Huang Weihao, et al. *Molecules*, 2018, 23(10): 2492.
- [5] LIN Xiao-mei, HUANG Yu-tao, LIN Jing-jun, et al(林晓梅, 黄玉涛, 林京君, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(5): 1523.
- [6] Fu Yangting, Hou Zongyu, Wang Zhe. *Optics Express*, 2016, 24(3): 3055.
- [7] Wang Ying, Chen Anmin, Wang Qiuyun, et al. *Plasma Science and Technology*, 2019, 21(3): 102.
- [8] Shen X K, Sun J, Ling H, et al. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(9): 093301.
- [9] Guo L B, Li C M, Hu W, et al. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(13): 131501.
- [10] Gao Xun, Liu Lu, Song Chao, et al. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, 48: 175205.
- [11] Zhao Shangyong, Gao Xun, Chen Anmin, et al. *Applied Physics B*, 2019, 126(1): 7.
- [12] LI He, CAI Ji-xing, TAN Yong, et al(李 贺, 蔡继兴, 谭 勇, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2016, 36(2): 171.
- [13] Li Haochen, Huang Meizhen, Xu Huidi. *Optics Express*, 2020, 28(2): 2142.
- [14] SHA Wen, LI Jiang-tao, LU Cui-ping, et al(沙 文, 李江涛, 鲁翠萍, 等). *Chinese Journal of Laser(中国激光)*, 2020, 47(5): 514.
- [15] Zakuskin A S, Popov A M, Zorov N B, et al. *Technical Physics Letters*, 2018, 44(1): 73.

The Accuracy Improvement of Fe Element in Aluminum Alloy by Millisecond Laser Induced Breakdown Spectroscopy Under Spatial Confinement Combined With Support Vector Machine

QIN Shuang¹, LI Ming-liang¹, DAI Yu-jia¹, GAO Xun^{1*}, SONG Chao^{2*}, LIN Jing-quan¹

1. School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

Abstract The content of Fe will affect the hardness of the aluminum alloy, and further affect the working life of aluminum alloy devices. Therefore, the detection accuracy of Fe content in the aluminum alloy is very important. In this paper, the detection accuracy improvement of Fe element in the aluminum alloy by millisecond laser-induced breakdown spectroscopy (ms-LIBS) under spatial confinement combined with support vector machine (SVM) was employed. Under the confinement of the plate space, the millisecond laser-induced aluminum plasma spectrum achieves spectral enhancement and the plasma radiation spectrum stability was improved. The spectral enhancement factors of the four characteristic spectral lines Fe I 345.99 nm, Fe I 369.51 nm, Al I 394.40 nm, and Al I 396.15 nm are 2.20, 2.14, 2.28, and 2.41, respectively. The calibration models for quantitative analysis of Fe in aluminum alloy based on external standard method and SVM were established. The standard

external method was used to calculate the R^2 , RMSEC, RMSEP, and ARE of the Fe element with the plate space constraint of 0.893, 0.261 Wt%, 0.156 Wt%, 40.977%, and R^2 , RMSEC, RMSEP, and ARE without the plate space constraint were 0.852, 0.337 Wt%, 0.274 Wt%, 42.947% respectively. Under the constraints, the RMSEC of the SVM model was 0.086 Wt%, and the RMSEP was 0.043 Wt%. The SVM method was used to calculate the R^2 , RMSEC, RMSEP, and ARE of the Fe element with the plate space constraint of 0.984, 0.086 Wt%, 0.043 Wt%, 3.715%, and R^2 , RMSEC, RMSEP, and ARE without the plate space constraint were 0.941, 0.134 Wt%, 0.051 Wt%, and 12.353%. The results show that under space constraints, the use of ms-LIBS combined with the SVM method can greatly improve the quantitative analysis accuracy and experimental repeatability of ms-LIBS, and effectively reduce the matrix effect of aluminum alloy, which can meet the trace elements of aluminum alloy Quick check.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Support Vector Machine; Spatial constraint; Millisecond laser; Aluminum alloy

(Received Dec. 29, 2020; accepted Jan. 21, 2021)

* Corresponding authors

本 刊 声 明

近期以来,一些不法分子假冒《光谱学与光谱分析》期刊社名义,以虚假网站等形式欺骗广大作者、读者。这些虚假网站公然假冒《光谱学与光谱分析》期刊名义进行大肆的征稿并骗取作者的审稿费和版面费。经部分作者及读者举报,现有关部门已就此介入调查。本刊将通过法律途径向假冒者追究相应的责任,维护本刊权利。

本刊官方网站已正式开通,网址为

<http://www.gpxygpx.com/>

在此郑重声明,本网址为《光谱学与光谱分析》期刊唯一开通运行的官方网站。本刊从未授权任何单位或个人以任何形式(包括网上网下)代理本刊征稿、审稿等业务。

希望广大读者和作者切实维护好自身的合法权益,防止受骗上当。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2019年3月15日