

一种多元非线性模型在激光诱导击穿光谱定量分析中的应用

陈兴龙^{1,2}, 付洪波², 王静鸽², 倪志波², 贺文干², 徐骏⁴, 饶瑞中^{1,2}, 董凤忠^{2,3*}

1. 合肥工业大学仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009
2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031
3. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026
4. 上海卫星装备研究所, 上海 200240

摘要 现有的激光诱导击穿光谱定量分析模型大多是基于激光诱导等离子体处于局部热平衡这一假设, 而实际上等离子体只是在有限的时间、空间内近似处于热平衡状态。非热平衡状态下各个能级上的粒子布居数不服从玻尔兹曼分布, 故用某一能级的单一谱线做定量分析会带来一定误差。考虑到等离子体的非热平衡状态, 提出了一种多元非线性定量分析模型, 该模型充分利用了待分析粒子的不同上能级对应的多条跃迁谱线信息, 能够有效减小信号不稳定对定量分析结果的影响。利用此模型和建立在等离子体局部热平衡假设上的单谱线内标模型分别对30块钢铁样品中Mn元素的含量进行定量分析对比, 对比结果表明, 多元非线性模型的测量准确性和重复性均优于单谱线内标模型。

关键词 激光诱导击穿光谱; 多元非线性; 热平衡; 稳定性; 定量分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2014)11-3100-04

引言

激光诱导击穿光谱是近十年快速发展的一种用于物质定性、定量分析的工具。由于它系统简单, 无需样品预处理, 固态、液态、气态样品均适用, 且能实现多元素同时分析, 分析速度快, 所以已被广泛用于冶金分析^[1,2]、土壤重金属污染检测^[3,4]、物料分类^[5,6]、煤质分析^[7]等诸多领域。

然而, 目前激光诱导击穿光谱定量分析的精度还无法和其他常规的化学分析方法, 如电感耦合等离子体发射光谱、火花放电光谱、X射线荧光光谱、原子吸收光谱等相比。主要的原因是激光诱导击穿光谱信号的稳定性和重复性不佳。激光诱导产生的等离子体的演变过程十分复杂, 其中涉及到激光和靶材物质的相互作用、激光和等离子体的互作用、等离子体和周边气体的热交换、等离子体的膨胀和冷却过程等。这诸多复杂的因素导致每次激发的等离子体烧蚀量、等离子体温度、粒子密度及其空间分布、时间分布都有一定的起伏, 所以很难有一种普遍适用的模型能够精确地定量描述等离子体的辐射特性。而目前普遍所利用的激光诱导等离子

体光谱都是时间、空间积分所得, 故很难保证其光谱信号的稳定性。

为了提高信号稳定性和重复性, 国内外一些研究小组主要从改变实验条件、优化光谱数据处理算法模型这两个方面努力。双脉冲激发^[8,9]、样品仓充入低压Ar气^[10]、空间束缚等离子体^[11]等实验手段均可以在一定程度上提高信号的稳定性。而通过对光谱数据处理算法的改进, 也可以在一定程度上提高定量分析模型的预测精度。例如, Body研究了特征谱线相对光谱总强度归一化方法和谱线去卷积对预测精度的提高效果^[12]。但是这种以光谱总强度为参考的谱线归一化的方法, 和以烧蚀靶材质量、声波等为参考信号的谱线归一化方法一样^[13], 没有严密的理论基础支持。王哲等采用原子谱线和离子谱线联用的方法, 减小了由于等离子体温度和电子密度波动引起的信号起伏。相比单纯使用原子线或离子线的定标模型, 这种方法定量分析精度更高^[14]。

基于内标方法和多谱线加权组合法, 建立了一种多元非线性定量分析模型, 这种模型不需要等离子体处于局部热平衡状态的假设, 更符合实际情况, 能够在一定程度上提高定量分析结果的准确性和重复性。

收稿日期: 2013-12-14, 修订日期: 2014-03-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(11075184)和中国科学院合肥物质科学研究院知识创新工程领域前沿项目(Y03RC21124)资助

作者简介: 陈兴龙, 1986年生, 合肥工业大学仪器科学与光电工程学院博士研究生 e-mail: xlchen@mail.hfut.edu.cn

*通讯联系人 e-mail: fzdong@aiofm.ac.cn

1 理论分析与模型建立

在假设等离子体是光学薄的和处于热平衡状态的前提下，等离子体中原子和离子从上能级 j 跃迁至下能级 i 所对应的谱线辐射强度可以表示为^[15]

$$\hat{I}_{ji} = F(\nu_{ji}) N_a \frac{g_j}{U_a(T)} e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \quad (1)$$

其中， $F(\nu_{ji})$ 包括了相应谱线的跃迁几率、光谱系统响应度以及其他一些常数。显然不同谱线对应的 $F(\nu_{ji})$ 是不同的； N_a 是等离子体中粒子 a (可以是原子或离子) 的数目； g_j 是谱线上能级 j 的简并度， E_j 是上能级 j 的能量； $U_a(T)$ 是粒子 a 在等离子体温度 T 下的配分函数； k_B 是玻尔兹曼常数。

假设在相同实验条件下，每次激发的等离子体温度都相同，则式(1)可以简化为

$$N_a = K_{ji} \hat{I}_{ji} \quad (2)$$

式中， K_{ji} 是与谱线 I_{ji} 相对应的常数。可见，在局部热平衡的假设下，用单——条谱线强度 I 就可以表征粒子 a 的数目。而实际上激光诱导产生的等离子体并不存在严格的热平衡状态，仅仅是在很短的一段时间内(约从等离子体产生 $1 \mu s$ 后至 $2 \mu s$ 之间)近似局部热平衡^[16]，即在有限的区域内、有限的时间内近似热平衡。而一般所采集的等离子体辐射是空间积分和时间积分的，积分域往往超出了热平衡的时空范围。

热平衡状态下，粒子 a 在各能级上的布居数满足玻尔兹曼分布定律，即能级 j 上的粒子布居数可表示为

$$N_{aj} = N_a \frac{g_j}{U_a(T)} e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \quad (3)$$

式(1)正是以式(3)为基础的。对于非热平衡状态，粒子处于各能级的布居数不再满足玻尔兹曼分布，式(3)不成立，等离子体中粒子谱线辐射强度不可再用式(1)表示，而应该表示为

$$\hat{I}_{ji} = F(\nu_{ji}) N_{aj} \quad (4)$$

粒子总数目 N_a 为处于各能级粒子数目的加和，即

$$N_a = \sum_j N_{aj} = \sum_j \frac{1}{F(\nu_{ji})} \hat{I}_{ji} \quad (5)$$

式(5)中的求和是相应于粒子 a 所有出现的能级。找出每个能级对应的一条谱线，通过回归分析确定出各个谱线系数后便可以估计出等离子体中粒子 a 的总数目。实际操作中，很多上能级对应的谱线并未在光谱中出现，则认为该上能级的粒子布居数很少，计算时不予考虑。

N_a 是每次产生等离子体中的粒子 a 的数目，它和烧蚀的靶材质量成正比，而每次烧蚀的靶材质量是有起伏的，所以为了进一步提高分析结果的稳定性和重复性，借鉴内标分析思想，对待分析元素的各能级谱线强度加权组合后，再用内标元素的各能级谱线加权组合强度作为参考信号，进行归一化处理。若内标元素是样品中的基质元素，含量在 95% 以上，则待测元素的浓度可以表示为

$$C_a = \frac{N_a}{N_t} \approx \frac{N_a}{N_r} = \frac{\sum_j \frac{\hat{I}_{aji}}{F_a(\nu_{ji})}}{\sum_m \frac{\hat{I}_{rmm}}{F_r(\nu_{mm})}} \quad (6)$$

其中， N_t 是等离子体中各种元素的粒子数目总和， N_r 是内标元素粒子数目。在激光诱导产生的等离子体中，一般认为二次以上电离的粒子数目非常少，可以忽略不计，故上式中各种粒子数目均只包含原子和一价离子。

把 C_a 作为因变量 y ， \hat{I} 作为自变量 x ，式(6)可以表示为多元非线性方程

$$y = \frac{\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \dots + \alpha_m x_m}{\alpha_{m+1} x_{m+1} + \alpha_{m+2} x_{m+2} + \dots + \alpha_{m+n} x_{m+n}} \quad (7)$$

其中 m 为选用的待测元素谱线数目， n 为选用的内标元素谱线数目。利用一定数量的标准样品按式(7)进行多元非线性回归，可以得出系数 α 的最佳估计值。有了 α 估计值后，式(7)便可作为定标方程。

2 结果与讨论

为了验证上述多元非线性回归模型在激光诱导击穿光谱分析中的有效性，使用此模型在实验室对三十块钢样中的 Mn 元素含量进行分析。所用钢样 Mn 的质量分数在 0.36% ~ 1.71% 之间，Fe 的质量分数在 97.5% ~ 98.5% 之间，见表 1。其中 1—26 号样品用于建模，27—30 号样品用于验证性测试。

Table 1 Mn contents of 30 standard samples

| Sample numbers | Mn/wt% | Sample numbers | Mn/wt% |
|----------------|--------|----------------|--------|
| 1 | 0.36 | 16 | 0.82 |
| 2 | 0.36 | 17 | 0.82 |
| 3 | 0.37 | 18 | 0.83 |
| 4 | 0.38 | 19 | 1.08 |
| 5 | 0.51 | 20 | 1.36 |
| 6 | 0.52 | 21 | 1.36 |
| 7 | 0.62 | 22 | 1.43 |
| 8 | 0.62 | 23 | 1.52 |
| 9 | 0.62 | 24 | 1.53 |
| 10 | 0.62 | 25 | 1.55 |
| 11 | 0.63 | 26 | 1.71 |
| 12 | 0.77 | 27 | 0.38 |
| 13 | 0.77 | 28 | 0.79 |
| 14 | 0.77 | 29 | 1.36 |
| 15 | 0.81 | 30 | 1.54 |

实验所用激光脉冲能量为 50 mJ，脉宽约 8 ns，重复频率 2 Hz，聚焦透镜焦距 100 mm。光谱仪波长范围从 250 ~ 600 nm，光谱采集延时 3 μs ，光谱积分时间 100 μs 。为了提高信噪比，每个样品光谱由 20 个脉冲累加而成。

对于实验获得的样品光谱分别用通常的单一谱线内标法和前述多元非线性模型进行分析对比。单一谱线内标法是基于式(1)推导出的，即是以等离子体处于局部热平衡为前提的。所以用它和多元非线性模型作比较，能够反映出等离子体非热平衡状态对定量分析结果的影响。单谱线内标法定标方程为一元线性方程

$$y = ax + b \quad (8)$$

其中 $y = \frac{I_{Mn}}{I_{Fe}}$, $x = c_{Mn}$, a, b 为系数。实验选用的是 Mn 和 Fe 上能级接近的两条共振线: Mn I 403.07 nm 和 Fe I 385.99 nm。用 1—26 号钢样建立起来的定标曲线如图 1 所示。

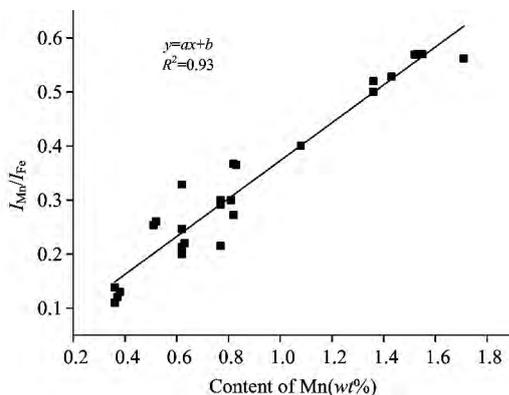


Fig 1 Internal calibration curve of Mn using single spectral line

下面利用多元非线性模型, 即式(7)对 1—26 号钢样进行回归分析。对三十块样品的光谱进行遍历寻峰, 找出光谱中出现的全部 Mn 和 Fe 的原子谱线和一价离子谱线。对于具有相同上能级的若干条谱线, 则保留其中无干扰线型好的一条即可。另外, 由于实验所用于建模的样品数量只有 26 块, 模型参数不能过多, 而激发出的 Fe 的原子谱线比较多, 故在实际操作中, 对 Fe 的各条谱线依次进行相关计算, 相关系数 r 超过 0.98 的两条谱线, 则只保留一条。最终选用了三条 Mn 原子谱线, 两条 Mn 离子谱线, 五条 Fe 原子谱线, 两条 Fe 离子谱线, 共计十二条谱线建模。需要指出的是, 如

果样品数量足够多, 则应尽可能利用更多谱线建模。

估计出模型中的参数后, 回归模型对 y 的预测值即为对 Mn 含量的预测值, 模型预测值与参考值的比较见图 2。模型对 y 的预测值与参考值符合较好, 两者之间拟合出的关系 $y = x$ 符合预期, 说明所建模型是有效的。

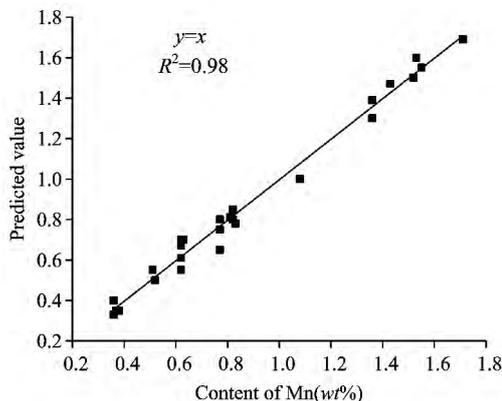


Fig 2 Comparison of reference content and predicted content of Mn

为了进一步比较多元非线性模型和单谱线内标法定量分析结果的准确性和重复性, 用前面建立好的模型对 27—30 号四块样品中的 Mn 含量做测试分析, 每块样品均测试十次, 用十次测量结果的平均值的相对误差 (relative error, RE) 来表征测量的准确性, RE 越小, 说明测量结果越准确。用十次测量结果的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 来表征测量结果的重复性, RSD 越小, 说明测量结果的波动越小。四块样品的分析结果见表 2。可见无论是测量结果的准确性, 还是重复性, 多元非线性模型均优于单谱线内标法。

Table 2 Quantitative analysis results of Mn using two methods for four samples

| Samples | Reference value/wt% | Multivariate nonlinear model | | | Internal calibration | | |
|---------|---------------------|------------------------------|------|-------|----------------------|------|-------|
| | | Mean value/wt% | RE/% | RSD/% | Mean value/wt% | RE/% | RSD/% |
| 27# | 0.38 | 0.35 | 7.9 | 4.1 | 0.26 | 31.5 | 6.9 |
| 28# | 0.79 | 0.83 | 5 | 3.9 | 0.72 | 8.9 | 6.4 |
| 29# | 1.36 | 1.34 | 1.5 | 3.3 | 1.46 | 8.8 | 5.5 |
| 30# | 1.54 | 1.5 | 2.6 | 3.7 | 1.62 | 5.2 | 6.3 |

3 结 论

现有的激光诱导击穿光谱定量分析模型大多以等离子体局部热平衡为前提假设, 这个假设只是在一定条件下近似成立, 与实际情况有一定的偏离, 故导致定量分析结果误差较大。本文考虑到等离子体的非热平衡状态, 建立了一种适用于非热平衡等离子体光谱的多元非线性定标模型, 并将此模

型与建立在等离子体局部热平衡假设基础上的单谱线内标法做了比较。通过对三十块钢样的分析, 验证了多元非线性模型可以有效提高定量分析结果的准确性和重复性。

多元非线性模型也有一定的不足, 它需要尽可能多的谱线, 这导致模型参数较多, 样品不足的情况下, 模型参数难以最优化。一种折衷的方法是剔除高度线性相关的谱线, 从而减少模型参数。

References

- [1] Gruber J, Heitz J, Arnold N, et al. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58(4): 457.
- [2] Dong Fengzhong, Chen Xinglong, Wang Qi, et al. *Frontiers of Physics*, 2012, 7(6): 679.
- [3] Unnikrishnan V K, Nayak R, Aithal K, et al. *Analytical Methods*, 2013, 5(5): 1294.
- [4] El Haddad J, Villot-kadri M, Ismael A, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 79-80: 51.
- [5] Quienly Godoi, Flavio O Leme, Lilian C Trevizan, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(2): 138.
- [6] CHEN Xing-long, DONG Feng-zhong, TAO Guo-qiang, et al(陈兴龙, 董凤忠, 陶国强, 等). *Chinese Journal of Lasers(中国激光)*, 2013, 40(12): 1215001.
- [7] Stipe C B, Miller A L, Brown J, et al. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(11): 1286.
- [8] Choi S J, Yoh J J. *Applied Spectroscopy*, 2011, 65(8): 952.
- [9] WANG Qi, DONG Feng-zhong, LIANG Yun-xian, et al(王 琦, 董凤忠, 梁云仙, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2011, 31(10): 1030002.
- [10] Kim C K, In J H, Lee S H, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(4): 460.
- [11] Guo L B, Zhang B Y, He X N, et al. *Optics Express*, 2012, 20(2): 1436.
- [12] Body D, Chadwick B L. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6): 725.
- [13] Zorov N B, Gorbatenko A A, Labutin T A, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(8): 624.
- [14] Hou Zongyu, Wang Zhe, Lui Siu-lung, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, 28: 107.
- [15] Reinhard Noll. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy-Fundamentals and Applications*. Springer, 2012.
- [16] Galmed A H, Harith M A. *Appl. Phys. B*, 2008, 91(3-4): 651.

A Multivariate Nonlinear Model for Quantitative Analysis in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

CHEN Xing-long^{1,2}, FU Hong-bo², WANG Jing-ge², NI Zhi-bo², HE Wen-gan², XU Jun⁴, RAO Rui-zhong^{1,2}, DONG Feng-zhong^{2,3*}

1. School of Instrument Science & Opto-electronic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China
2. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
3. School of Environment Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
4. Shanghai Institute of Satellite Equipment, Shanghai 200240, China

Abstract Most quantitative models used in laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) are based on the hypothesis that laser-induced plasma approaches the state of local thermal equilibrium (LTE). However, the local equilibrium is possible only at a specific time segment during the evolution. As the populations of each energy level does not follow Boltzmann distribution in non-LTE condition, those quantitative models using single spectral line would be inaccurate. A multivariate nonlinear model, in which the LTE is not required, was proposed in this article to reduce the signal fluctuation and improve the accuracy of quantitative analysis. This multivariate nonlinear model was compared with the internal calibration model which is based on the LTE condition. The content of Mn in steel samples was determined by using the two models, respectively. A minor error and a minor relative standard deviation (RSD) were observed in multivariate nonlinear model. This result demonstrates that multivariate nonlinear model can improve measurement accuracy and repeatability.

Keywords LIBS; Multivariate nonlinear; LTE; Repeatability; Quantitative analysis

(Received Dec. 14, 2013; accepted Mar. 27, 2014)

* Corresponding author