

一种激光诱导击穿光谱元素谱线 逆向提取方法

申请号: [200910145004.8](#)

申请日: 2009-09-18

申请(专利权)人 [中国科学院安徽光学精密机械研究所](#)
地址 [230031安徽省合肥市蜀山湖路350号1125信箱](#)
发明(设计)人 [赵南京 刘文清 张玉钧 刘建国 刘 诚 鲁翠萍 刘立拓 司福祺 张天舒 陆亦怀 谢品华](#)
主分类号 [G01N21/62\(2006.01\)I](#)
分类号 [G01N21/62\(2006.01\)I](#)
公开(公告)号 [101655459](#)
公开(公告)日 [2010-02-24](#)
专利代理机构 [安徽合肥华信知识产权代理有限公司](#)
代理人 [余成俊](#)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 21/62 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910145004.8

[43] 公开日 2010年2月24日

[11] 公开号 CN 101655459A

[22] 申请日 2009.9.18

[21] 申请号 200910145004.8

[71] 申请人 中国科学院安徽光学精密机械研究所
地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路350号
1125信箱

[72] 发明人 赵南京 刘文清 张玉钧 刘建国
刘诚 鲁翠萍 刘立拓 司福祺
张天舒 陆亦怀 谢品华

[74] 专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理有限公司
代理人 余成俊

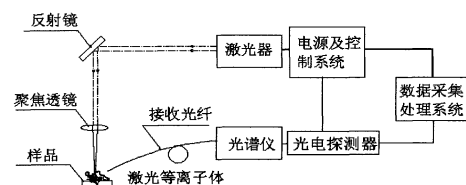
权利要求书2页 说明书4页 附图3页

[54] 发明名称

一种激光诱导击穿光谱元素谱线逆向提取方法

[57] 摘要

本发明针对激光诱导击穿光谱这种最具潜力的元素分析技术面临的瓶颈问题,以提高被测元素的痕量检测限,发明了一种激光诱导击穿光谱谱线逆向提取方法。即:将缓慢变化的背景信息提取出来,有效地实现了多种元素谱线的同时无损提取,保证了各元素谱线信息特征的完整性,极大地提高了测量光谱信号的信噪比及被检测元素的痕量检测限,且元素谱线信噪比的提高倍率正比于背景信息的去除量。该方法不需要各种被提取元素的标准发射谱线与线型结构以及不同被测量基质的标准背景参考光谱,实现了宽光谱范围内多种元素谱线的同时提取,适用于各种以激光诱导击穿光谱技术为手段的各种状态(气态、固态、液态)被分析物质的激光诱导击穿光谱元素谱线的分离提取。



1、一种激光诱导击穿光谱元素谱线逆向提取方法，其特征在于：准备激光诱导击穿光谱测量系统，将接收到的光谱信息在数据采集处理系统中通过显示窗口显示出来，采用微分光谱技术与时域平滑算法，选取光谱中一定波长范围所对应的显示窗口宽度，对显示窗口内的信号进行微分计算，在激光等离子体形成初期，产生的连续白光背景为一慢变化过程，背景的变化远远小于元素谱线的变化率，通过选取合适的阈值可将缓慢变化的背景信息提取出来；通过从光谱信号开始至信号结束范围内连续移动多个显示窗口，并结合前一显示窗口内所计算出的背景信息，完成对整个光谱信号中背景信息的提取，实现真实信号光谱信息的提取；包括以下步骤：

(1) 准备激光诱导击穿光谱测量系统，所述激光诱导击穿光谱测量系统包括激光器，激光器发出的激光经反射镜反射后，再通过聚焦透镜聚焦在样品上，在样品表面产生高温等离子体，在等离子体冷却前，被激发的原子、离子及分子将产生具有样品元素成分特征的等离子体发射谱线，还设置有接收光纤，所述接收光纤接收所述等离子体发射谱线，并将等离子体信号传送至光谱仪进行分光，最后由光电探测器进行光电信号的转换，转换后的电信号输送至数据采集处理系统，并在显示窗口中显示光谱信息；

(2) 对采集到的原始的光谱信号进行滤波，通过小波分析去除噪声；

(3) 设定微分光谱阈值，并将显示窗口中光谱起始点强度设为背景信号的初值；

(4) 根据所测量得到的光谱数据的分辨率选取显示窗口宽度，从光谱信号开始点起选取两个相邻的显示窗口为第一和第二显示窗口，分别对第一和第二显示窗口内的信号强度进行微分计算；

(5) 根据步骤(4)计算的结果判断第一和第二显示窗口对应的光谱信号是否存在具有样品元素成分特征的元素谱线信号，如果存在元素谱线信号，则将第一和第二显示窗口范围内的背景信号强度设为步骤(3)所述的初值，如果没有元素谱线信号的存在，则将第一显示窗口范围内的背景光谱强度设为第二个显示窗口宽度内背景光谱强度的最小强度值；

(6) 选取第三个显示窗口，对第三显示窗口范围内的信号积分强度进行微

分计算,并判断第三显示窗口对应的光谱信号中是否存在具有样品元素成分特征的元素谱线信号,如果存在元素谱线信号,则第三显示窗口范围内的背景信号强度设为步骤(3)所述的初值,如果没有元素谱线的存在,则第二显示窗口范围内的背景光谱强度设为第三个显示窗口宽度内背景光谱强度的最小强度值;然后依次选取后面的显示窗口,按上述方法进行计算并判断,直到测量光谱结束,完成背景光谱信号的初步提取;

(7) 根据对整个测量光谱范围内所提取的背景光谱初值,对背景信号进行多项式拟合与时域平滑,实现测量光谱中背景光谱的分离;

(8) 根据测量光谱与背景光谱的差值,实现宽光谱范围内各元素谱线的有效提取。

一种激光诱导击穿光谱元素谱线逆向提取方法

技术领域

本发明涉及激光光谱分析技术,尤其是一种激光诱导击穿光谱元素谱线逆向提取方法。

背景技术

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)随着激光技术的发展表现出了卓越的分析能力,其分析简便、快速,无需样品预处理,避免了二次污染。近20年来,激光诱导击穿光谱技术的应用成为研究的重点,从最初的定性分析,逐步向定量测量和遥感探测转移,结合飞秒脉冲诱导激光灯丝和光纤光学技术,应用于核反应堆组分分析及火星表面成分测量。同时,激光诱导击穿光谱技术也被用于环境污染、工业过程分析、气体组分、气溶胶、表面化学成像、生物医学、药物材料、文化遗产鉴别及修复等领域的研究中;在谐振增强、短脉冲、高速高分辨率、微LIBS技术以及分析方法等方面也有部分研究工作相继开展。

目前,LIBS作为应用分析的瓶颈问题之一便是如何提高元素的痕量检测限。相对于较弱的激光等离子体光谱信号,背景光谱的强弱决定了元素的痕量检测限,如何去除背景提高光谱探测的信噪比成为解决问题的关键,常规分析方法则是选择合适的延时时间与门控宽度,然而对于不同元素的最佳探测时间与控制门宽不尽相同,为了获得多种元素谱线的同时测量,通常以折中的方式即损失信噪比来同时测量多种元素的谱线信息,此时有效的光谱提取方法则更为重要,因为金属元素的激光等离子体谱线宽度通常仅有零点几纳米,并且受到多种展宽(自然展宽、多普勒展宽、洛伦兹展宽等)机制的影响,常规光谱分析方法难以从测量到的光谱中完全实现谱线信息的提取并去除背景信息。

发明内容

本发明提供了激光诱导击穿光谱元素谱线逆向提取方法,针对激光诱导击穿光谱这种最具潜力的元素分析技术所面临的瓶颈问题,将缓慢变化的背景信息提取出来,从而实现元素光谱信息的有效提取,保证了光谱信息特征的完整性,信噪比提高倍率正比于背景信息的去除量。

为了达到上述目的，本发明所采用的技术方案为：

一种激光诱导击穿光谱元素谱线逆向提取方法，其特征在于：准备激光诱导击穿光谱测量系统，将接收到的光谱信息在数据采集处理系统中通过显示窗口显示出来，采用微分光谱技术与时域平滑算法，选取光谱中一定波长范围所对应的显示窗口宽度，对显示窗口内的信号进行微分计算，在激光等离子体形成初期，产生的连续白光背景为一慢变化过程，背景的变化远远小于元素谱线的变化率，通过选取合适的阈值可将缓慢变化的背景信息提取出来；通过从光谱信号开始至信号结束范围内连续移动多个显示窗口，并结合前一显示窗口内所计算出的背景信息，完成对整个光谱信号中背景信息的提取，实现真实信号光谱信息的提取；包括以下步骤：

(1) 准备激光诱导击穿光谱测量系统，所述激光诱导击穿光谱测量系统包括激光器，激光器发出的激光经反射镜反射后，再通过聚焦透镜聚焦在样品上，在样品表面产生高温等离子体，在等离子体冷却前，被激发的原子、离子及分子将产生具有样品元素成分特征的等离子体发射谱线，还设置有接收光纤，所述接收光纤接收所述等离子体发射谱线，并将等离子体信号传送至光谱仪进行分光，最后由光电探测器进行光电信号的转换，转换后的电信号输送至数据采集处理系统，并在显示窗口中显示光谱信息；

(2) 对采集到的原始的光谱信号进行滤波，通过小波分析去除噪声；

(3) 设定微分光谱阈值，并将显示窗口中光谱起始点强度设为背景信号的初值；

(4) 根据所测量得到的光谱数据的分辨率选取显示窗口宽度，从光谱信号开始点起选取两个相邻的显示窗口为第一和第二显示窗口，分别对第一和第二显示窗口内的信号强度进行微分计算；

(5) 根据步骤(4)计算的结果判断第一和第二显示窗口对应的光谱信号是否存在具有样品元素成分特征的元素谱线信号，如果存在元素谱线信号，则将第一和第二显示窗口范围内的背景信号强度设为步骤(3)所述的初值，如果没有元素谱线信号的存在，则将第一显示窗口范围内的背景光谱强度设为第二个显示窗口宽度内背景光谱强度的最小强度值；

(6) 选取第三个显示窗口，对第三显示窗口范围内的信号积分强度进行微

分计算,并判断第三显示窗口对应的光谱信号中是否存在具有样品元素成分特征的元素谱线信号,如果存在元素谱线信号,则第三显示窗口范围内的背景信号强度设为步骤(3)所述的初值,如果没有元素谱线的存在,则第二显示窗口范围内的背景光谱强度设为第三个显示窗口宽度内背景光谱强度的最小强度值;然后依次选取后面的显示窗口,按上述方法进行计算并判断,直到测量光谱结束,完成背景光谱信号的初步提取;

(7) 根据对整个测量光谱范围内所提取的背景光谱初值,对背景信号进行多项式拟合与时域平滑,实现测量光谱中背景光谱的分离;

(8) 根据测量光谱与背景光谱的差值,实现宽光谱范围内各元素谱线的有效提取。

激光诱导击穿光谱技术是利用短脉冲激光聚焦后作用在样品表面产生高温等离子体,在等离子体冷却前,被激发的原子、离子及分子将产生元素成分特征的等离子体发射谱线,通过接收等离子体光谱并对特定元素谱线强度进行分析以进行元素含量的定量测量。激光诱导击穿光谱测量的系统组成及原理如图1所示。系统由激光发射组件、光学接收组件及探测组件等组成。激光器发出的激光经反射镜、聚焦透镜聚焦后作用在样品表面产生激光等离子体,由接收光纤将激光等离子体信号传输至光谱仪进行分光,并由探测器进行光电信号的转换,然后进入数据采集与处理系统进行数据采集处理,电源及控制系统提供激光器及探测器的电源以及探测控制的逻辑时序及触发信号。

本发明适用于所有以激光诱导击穿光谱技术为分析手段的各种被分析物质(气态、固态、液态)元素谱线的分离提取。与现有的谱线提取方法相比,本发明的特点简述如下:

- (1) 对不同物质(气态、固态、液态)的激光诱导击穿光谱元素谱线都能进行提取;
- (2) 可以进行宽光谱范围内多种元素谱线的同时提取;
- (3) 不需要每种被提取元素的标准发射谱线与线型结构;
- (4) 不需要采集标准的背景参考光谱;
- (5) 能够实现元素谱线的无损提取,保证了光谱信息特征的完整性;

本发明的优点为:采用谱线逆向提取方法进行激光诱导击穿光谱元素谱线的

提取,有效地实现了多种元素谱线的同时无损提取,保证了各元素谱线信息特征的完整性,因此,极大地提高了测量光谱信号的信噪比及被检测元素的痕量检测限,且元素谱线信噪比的提高倍率正比于背景信息的去除量。该方法不需要各种被提取元素的标准发射谱线与线型结构以及不同被测量基质的标准背景参考光谱,实现了宽光谱范围内多种元素谱线的同时提取,适用于各种状态(气态、固态、液态)被测量物质的激光诱导击穿光谱元素谱线分析。

附图说明

图 1 为激光诱导击穿光谱测量系统结构原理框图。

图 2 为本发明实施例中蒸馏水激光等离子体光谱中元素谱线逆向提取结果图;其中图 2a 为真实信号图;图 2b 为背景光谱图;图 2c 为原始信号图。

图 3 为本发明实施例中谱线逆向提取前后信号与背景强度比值的变化关系图;其中图 3a 为原始信号图;图 3b 为真实信号图。

图 4 为本发明实施例中谱线逆向提取后信噪比提高倍率分布图。

具体实施方式

本发明中提出的激光诱导击穿光谱元素谱线逆向提取方法,以实验室内采集的蒸馏水等离子体光谱的原始信号(为了抑制 NH 的产生,在水面激光焦点处通入氩气进行空气中氮气的隔离,显然光谱中存在着大量的背景信息)为例进行分析,有效地实现了背景光谱信息的分离与多种元素激光诱导击穿光谱谱线的提取,谱线逆向提取结果如图 2 所示。

在图 2 中,原始信号是指直接经过数据采集系统记录的激光等离子体发射光谱数据;背景光谱是指采用谱线逆向提取方法得到的激光等离子体连续辐射的白光背景信息;“真实信号”是指经过谱线逆向提取方法后,由原始信号去除背景光谱后的激光等离子体光谱。

图 3 给出了经过谱线逆向提取前后的信号与背景强度比值的变化关系,可以看出,经过谱线逆向提取后,信号背景比值平均提高约 10 倍。

图 4 给出了经过谱线逆向提取后信噪比在测量波长范围上的提高倍率。可以看出,信号越弱,信噪比提高倍率越为显著。

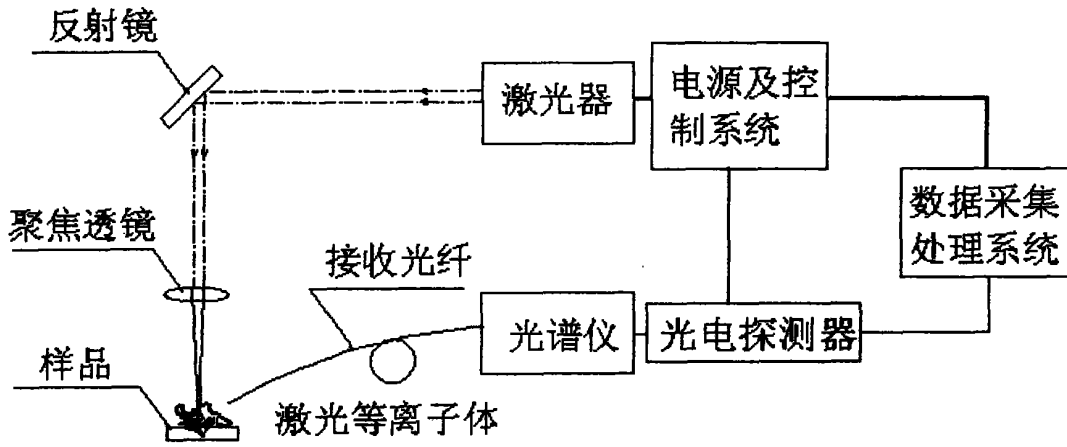


图 1

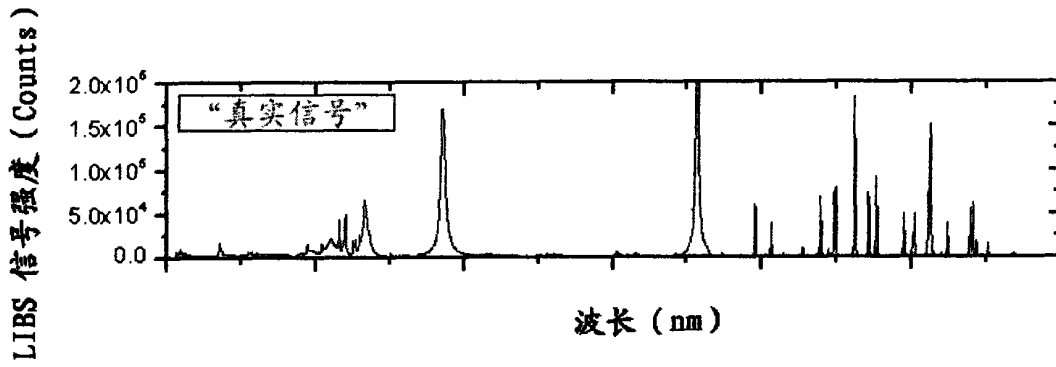


图 2a

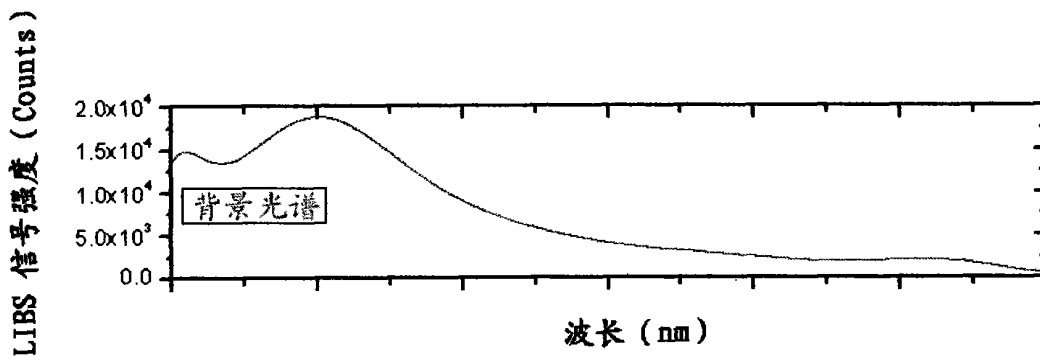


图 2b

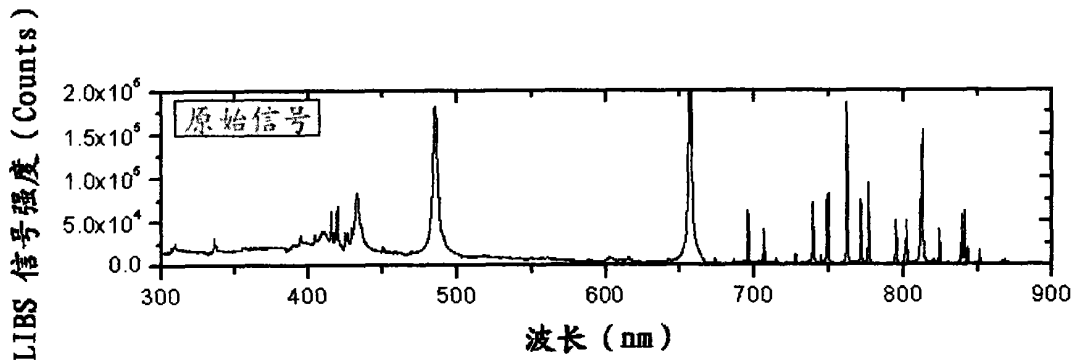


图 2c

图 2

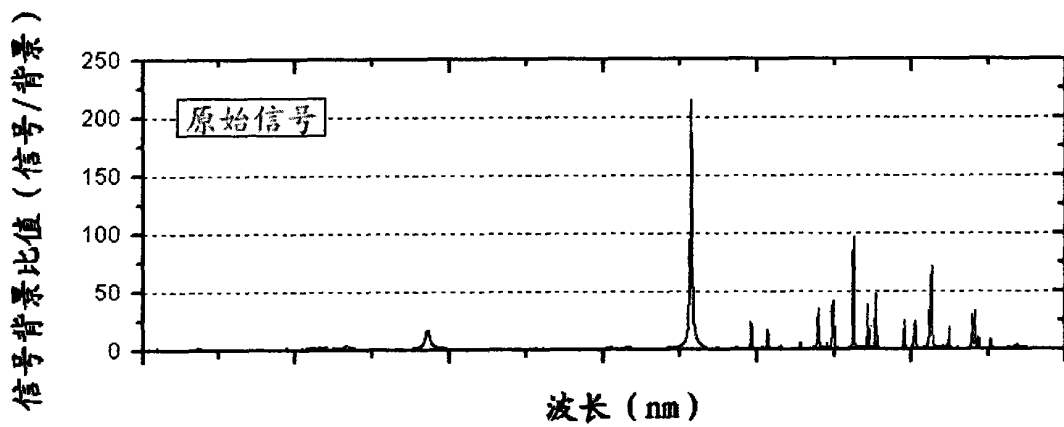


图 3a

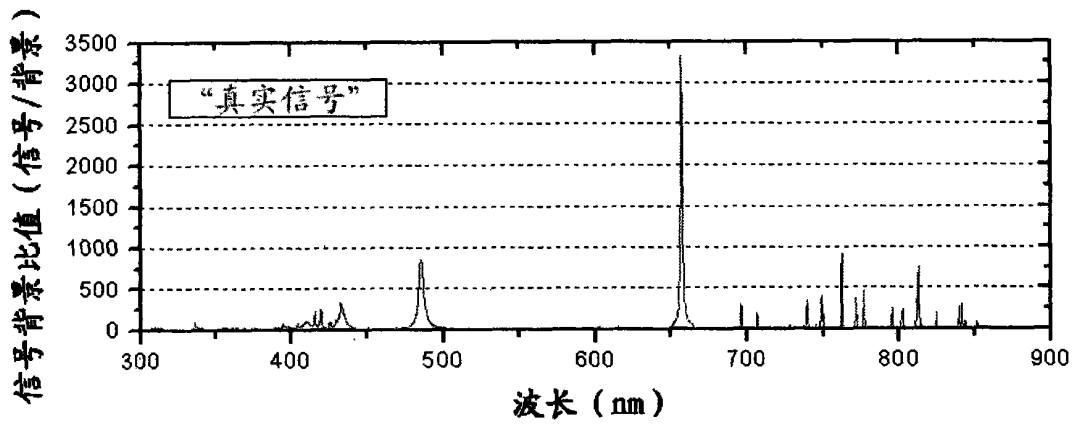


图 3b

图 3

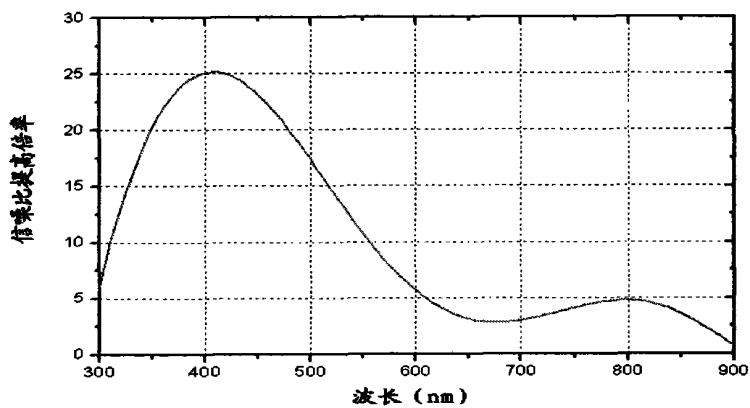


图 4