

基于 LabVIEW 的激光诱导击穿光谱谱线识别软件研究

胡志裕, 张 雷*, 马维光, 闫晓娟, 李志新,
张永智, 王 乐, 董 磊, 尹王保, 贾锁堂

山西大学物理电子工程学院, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西 太原 030006

摘 要 介绍了自主开发的 LIBS 谱线识别软件, 基于 LabVIEW 虚拟仪器开发平台, 利用二次微商和阈值判定对 LIBS 谱数据进行降噪、寻峰, 并通过参考 NIST 原子光谱数据库, 确定了多种常见元素的特征波长, 可以自动识别元素谱线, 实现了对样品所含元素种类的定性分析。该软件系统定性分析元素简单、快捷, 具有一定的实用性及推广价值。

关键词 LIBS; 元素识别; 自动寻峰; LabVIEW; 定性分析; 分析软件

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)03-0602-04

引 言

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术^[1-4]利用高能量脉冲激光聚焦到待测样品表面, 使样品受到激发产生高温等离子体。在聚集点, 几乎可以将样品中的全部元素气化并激发至高能态, 当它们回到基态时会发出各自的特征光谱, 通过探测等离子体中原子或离子光谱来分析样品中的元素种类和含量, 从而实现对物质元素成分的定性及定量分析。

LIBS 作为一种元素辨识与定量分析工具, 无需复杂的样品预处理、操作快捷、灵敏度高、能实时在线分析、对样品破坏性小、能同时对多种元素进行分析, 非常适合于固体^[5, 6]、液体^[7, 8]、气体^[9]元素成分的实时检测。广泛地应用于环境污染监控、地质土壤检测、冶金分析、艺术品鉴定、材料分析与生物医学化验等领域。

目前 LIBS 技术的研究重点主要在定量分析方面, 包括基底效应的校准^[10, 11]及探测极限的改进^[12], 较少涉及定性分析以及自动分析软件。Yaroshchuk^[13]等利用光谱模拟建立了自动半定量分析模型, 但计算过程较为复杂, 且不适合未知样品分析。国内涂彩等用 VC++6.0 开发了 LIBS 分析软件, 采用五点三次平滑法除噪, 再使用七点比较法及阈值判定进行寻峰。并用迭代算法对基线进行校正, 实现了寻

峰、基线校正、自动谱线分析及谱线扩展、光谱存储等功能, 提供了较为智能化的分析过程, 但在单峰判别上需进一步完善。陈巧玲等用 Matlab 编译了 LIBS 分析程序, 结合协方差法和二次求导法构建光谱数据自动检峰功能, 并利用基于遗传算法的谱线拟合法对初次的检峰结果进行重叠干扰校正。本文提出了一种新的分析方法, 利用二次微商和阈值判定同时实现了谱线的降噪与寻峰, 大大简化了计算过程, 并使用图形化编程语言 LabVIEW 实现了分析软件。通过该软件可使谱线基底衰减和自动寻峰, 并与 NIST(national institute of standards and technology)原子光谱数据匹配, 可迅速确定样品所含元素的种类, 实现元素定性分析, 从而有利于进一步开发矿物勘探及土壤污染检测等便携式元素探测装置。

1 软件设计

本 LIBS 谱线识别软件用 LabVIEW 8.2 完成设计, 其程序的前面板如图 1 所示。该软件能对 LIBS 谱线进行自动识别, 实现谱数据基底衰减、自动寻峰、元素识别等功能, 并通过指示灯显示。

要实现自动寻峰, 必须设法使所测光谱的基底强度得到衰减。本软件采用间接衰减基底的方法实现降噪。具体方法为: 对 LIBS 谱线求二次微商, 来减弱基底强度。将实验所获得的大量离散的数据点看作是一条能代表这些离散点的连续

收稿日期: 2011-06-25, 修订日期: 2011-09-18

基金项目: 国家(863 计划)项目(2009AA063006), 国家基金创新团队项目(0821004), 国家自然科学基金项目(60908019), 山西省青年科技研究基金项目(2010021003-3), 山西省高等学校优秀创新团队支持计划项目和山西省高等学校中青年拔尖创新人才支持计划项目资助

作者简介: 胡志裕, 1985 年生, 山西大学物理电子工程学院硕士研究生 e-mail: tracyhu001@163.com

* 通讯联系人 e-mail: k1226@sxu.edu.cn

曲线, 通过该曲线上的各点求二阶导数, 依据导数的性质, 峰址应位于二阶导数极小值处。对于原谱线基底上的弱峰, 因其变化较为缓慢, 二阶微商后会变成幅值很小的峰或者平滑线。设定一个阈值, 仅考虑曲线在预设阈值以下的部分, 这样在取极小值时就忽略了基底上的缓慢假峰的影响, 从而间接的减弱谱线基底强度的影响。

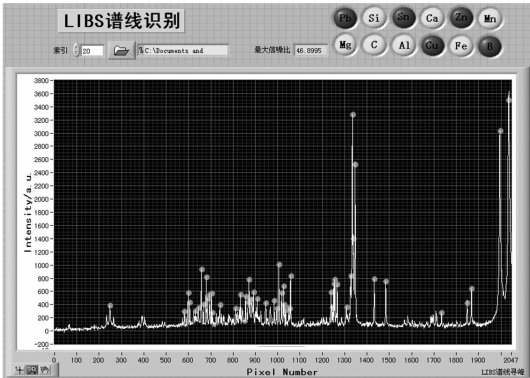


Fig. 1 Front panel of the program

本软件采用的具体方法为阈值判定及三点比较法进行寻峰。对于二阶导的曲线, 先设定某一阈值, 大于阈值的极小值点, 视为基底上的缓慢假峰引起的, 不予考虑; 我们感兴趣的是二阶导小于阈值的部分, 用三点比较法确定其极小值点, 即为原谱线的峰值。图 2 为本软件的具体流程图。

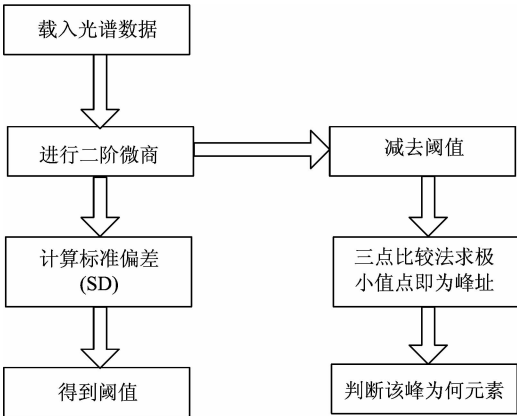


Fig. 2 Flow chart of the program

最后, 通过对比 NIST 原子光谱数据库, 确定谱线归属, 完成对元素种类的定性识别。

1.1 自动寻峰

以水泥压片为例来说明该程序的计算过程。图 3a 为 由 AvaSpec-2048FT 型光谱仪所获得的水泥样品等离子光谱, 覆盖的波长范围为 194.5~318.6 nm。可以看到由于基底效应, 谱线基底并不平滑, 有连续的背景谱。

对 LIBS 谱线求二次微商, 依据二阶导数的性质, 极小值处即为峰址。为了实现上述功能, 调用 LabVIEW 中的数学>>积分与微分>>求导 $f(x)$, 对曲线进行微商运算。经过二次求导, 所获结果如图 3b 所示。为了避免原谱线基底上的弱峰的影响, 需设定一个阈值, 仅考虑曲线在预设阈值以

下的部分, 从而间接的减弱谱线基底强度的影响。很显然阈值选择是最关键的因素。阈值过低, 常常找出许多基底上的假峰或统计上无意义的峰; 而阈值过大, 又会漏掉有意义的真峰。因此, 选择恰当的阈值, 才能抑制假峰而又不漏掉真峰, 从而获得良好的找峰效果。

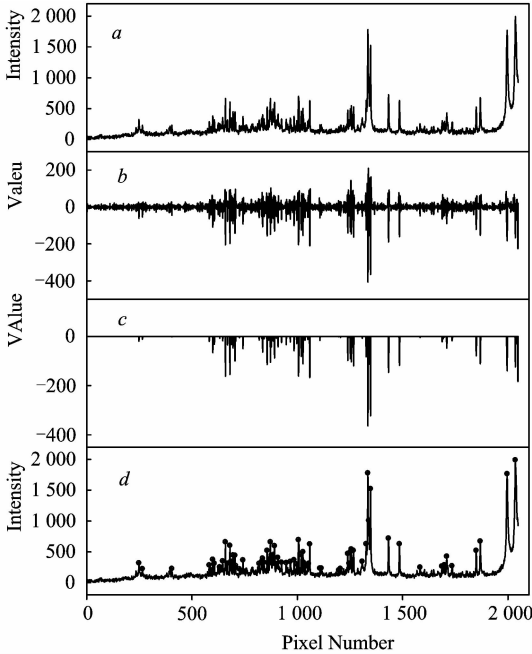


Fig. 3 a Spectrum of cement b second order derivative c minus the threshold d result of the peak serching

该软件选择的阈值以数据的标准偏差 (standard deviation, SD) 为参考上下浮动。实验发现, 当数据的标准偏差较大时, 取标准偏差为阈值可最大限度地抑制假峰而又不漏掉真峰; 当标准偏差较小时, 需要适当地增大阈值以免基底上的假峰被误识, 且 SD 越小, 需要增大的倍数越大, 才能获得良好的找峰效果。具体选择如表 1 所示。

Table 1 Threshold selection

标准偏差(SD)	阈值	标准偏差(SD)	阈值
$SD < 20$	3SD	$30 < SD < 90$	1.2SD
$20 < SD < 30$	2SD	$SD > 90$	SD

将所有点的二阶导数减去阈值, 再利用 case 结构取其小于 0 的部分, 绘出的波形图即为去基底后的二次微商曲线, 如图 3c 所示。然后利用三点比较法找出图 3c 中的所有极小值的点, 即为原谱线的峰址, 如图 3d 所示。

1.2 谱线归属确定

进行定性分析的主要目的是确定被测物质中元素的组成。本软件在完成自动寻峰的基础上, 不仅可以读出该峰址所对应的波长, 而且能直接确定该波长的谱线是由什么元素发出的, 从而实现软件的自动元素分析功能。

为选取合适的元素特征谱线, 需要根据 NIST 原子发射光谱数据库, 对元素的原子或离子特征发射谱线的波长值进

行了标定。但在实际测量中,由于光谱仪的波长存在一定的误差,用其波长作为谱线的真实波长去和“标准原子谱数据库”对照时,识别误差是必然存在的;同时由于有些元素的某些谱线的波长数值很接近,使得实验中测得的某些谱线有可能是样品中属于不同元素的谱线叠加在一起形成的,有些谱线之间则是排列较密难以分辨,这就给谱线标定带来了极大困难。通过实验分析与总结,对元素特征发射谱线的标定规则归纳如下。

(1) 自备样品寻找特征谱线。例如,标定 Al 元素的特征发射谱线时,应该准备好纯度较高的铝制样品,采集其等原子体光谱并从中寻找所有 Al 的发射谱线。

(2) 谱线相对强度。NIST 数据库给出了发射谱线的相对强度,相对强度较大的谱线可以优先考虑,相对强度较小的谱线一般不容易观察到。

(3) 元素电离态。对于非金属元素,只考虑原子发射谱线(I型);对于金属元素,考虑原子发射谱线与一次电离离子发射光谱(II型);一般不考虑高次电离光谱。

(4) 同种元素谱线条数。当光谱图中含有某种元素两条以上谱线时,一般可以确定样品中含有该元素。

依据以上原则,目前已对常见的十多种元素的原子或离子特征发射谱线的波长值进行了标定,选取的特征波长如表 2 所示。其中罗马数字 I 和 II 分别表示原子发射谱线和一次电离的离子发射谱线。

Table 2 Characteristic spectrum of element

元素	特征谱线/nm	元素	特征谱线/nm
镁	Mg(II) 279.55	铅	Pb(II) 220.35
碳	C(I) 247.86	硅	Si(I) 288.16
铝	Al(I) 308.22	锡	Sn(I) 303.41
铜	Cu(II) 224.70	钙	Ca(II) 315.89
铁	Fe(II) 259.94	锌	Zn(II) 206.20
硼	B(I) 249.77	锰	Mn(II) 259.37

最后根据寻峰结果搜索已标定的谱线数据,以判定元素是否存在,完成对样品所含元素种类的定性分析。

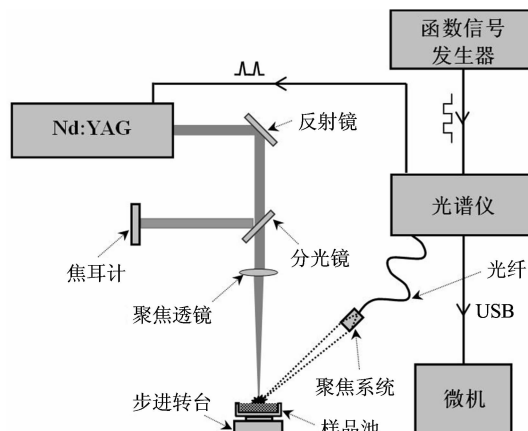


Fig. 4 Experimental LIBS setup

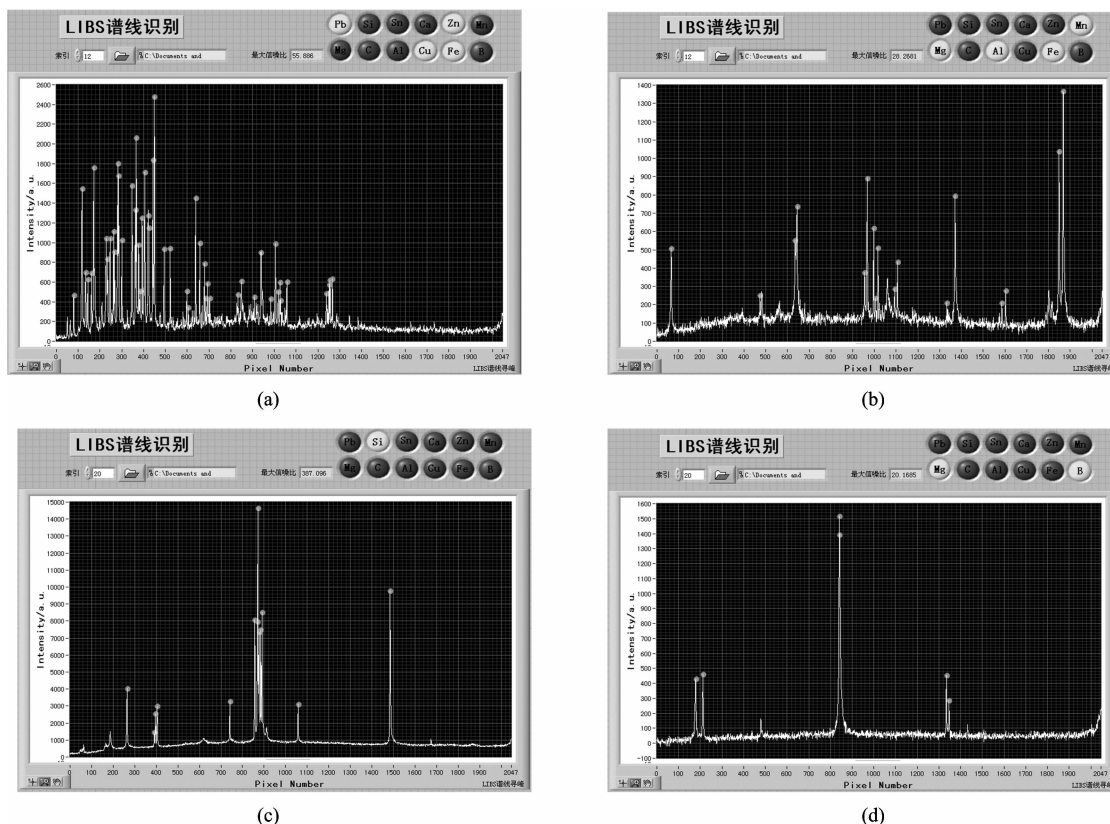


Fig. 5 Analysis results of several samples from this program

(a): Brass; (b): Aluminium plate; (c): Solar energy silicon plate; (d): Magnesium borate press tabletting

2 初步应用

本 LIBS 实验装置如图 4 所示。由调 Q 脉冲 Nd : YAG 激光器产生的 1 064 nm 的激光经过透镜聚焦后作用于待测样品表面, 聚焦点的样品被电离产生等离子体, 该等离子体的部分辐射由光纤接收并传至光谱仪中, 光谱仪将所测光谱数据通过 USB 线传送至微机进行处理。

图 5 为分别对黄铜、铝板、太阳能硅板及硼酸镁压片进行 LIBS 检测所获得的光谱图, 图中谱线顶端的点表示由本软件所判断的峰址所在; 同时, 也对各样品所含元素的种类进行了识别。由图可以看出, 黄铜中主要含有 Cu, Zn, Fe 和 Pb 元素; 铝板中主要含有 Al, Fe, Mg 和 Mn 元素; 太阳能硅板中则由于 Si 的纯度很高(99.999 999%), 只能检测出含

有 Si 元素, 而在现阶段空气环境中还无法观测到其他微量杂质元素的特征发射谱线; 硼酸镁压片中含有元素 B 和 Mg。

3 小结与展望

初步应用表明, 该软件运行正常、稳定、可靠, 能完成已设计的功能。经过对铝板、水泥、太阳能硅板、铁块、玻璃等样品的 LIBS 数据进行分析表明, 该 LIBS 谱线识别软件的设计是可行的, 能较好的对样品的谱数据进行定量分析, 可实现常见元素的识别。其中二次微商和阈值判定同时实现了谱线的降噪与寻峰, 大大简化了计算过程。在整个设计过程中, 利用了 LabVIEW 方便、直观的数据处理功能来对 LIBS 谱线进行处理与分析, 其良好的用户界面、灵活的使用方式可在进一步的研究中将功能更加完善。

References

- [1] Pasquini Celio, Cortez Juliana, Silva Lucas M C, et al. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007, 18(3): 463.
- [2] LIN Li-yun, WANG Sheng-bo, GUO Da-hao, et al(林丽云, 王声波, 郭大浩, 等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2004, 41(1): 19.
- [3] Harmoni R S, Delucia F C, Mmanus C E, et al. Applied Geochemistry, 2006, 21(5): 730.
- [4] CHEN Jin-zhong, SHI Jin-chao, ZHANG Xiao-ping(陈金忠, 史金超, 张晓萍). Applied Laser(应用激光), 2007, 27(1): 33.
- [5] Yamamotok Y, Cremers D A, Foster L E, et al. Applied Spectroscopy, 2005, 59(9): 1082.
- [6] YU Liang-ying, LU Ji-dong, ZHANG Juan, et al(余亮英, 陆继东, 张娟, 等). Laser Technology(激光技术), 2004, 28(1): 103.
- [7] Samek O, Beddows D C S, Kaiser J, et al. Opt. Eng., 2000, 39(8): 2248.
- [8] LI Ming, ZHANG Hong-chao, SHEN Zhong-hua, et al(李明, 张宏超, 沈中华, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2005, 34(11): 1610.
- [9] Zhang Lei, Dong Lei, Dou Haipeng, et al. Applied Spectroscopy, 2008, 62(4): 458.
- [10] Gornushkin S I, Gornushkin I B, Anzano J M, et al. Applied Spectroscopy, 2002, 56(4): 433.
- [11] Aguilera J A, Aragón C, Madurga V, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2009, 64: 993.
- [12] Khater M, Costello J, Kennedy E. Applied Spectroscopy, 2002, 56(8): 970.
- [13] Yaroshchuk P, Body D, Morrison R J S, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2006, 61(1): 200.

Analysis of Software for Identifying Spectral Line of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Based on LabVIEW

HU Zhi-yu, ZHANG Lei*, MA Wei-guang, YAN Xiao-juan, LI Zhi-xin, ZHANG Yong-zhi, WANG Le, DONG Lei, YIN Wang-bao, JIA Suo-tang

State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, College of Physics and Electronics Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

Abstract Self-designed identifying software for LIBS spectral line was introduced. Being integrated with LabVIEW, the software can smooth spectral lines and pick peaks. The second difference and threshold methods were employed. Characteristic spectrum of several elements matches the NIST database, and realizes automatic spectral line identification and qualitative analysis of the basic composition of sample. This software can analyze spectrum handily and rapidly. It will be a useful tool for LIBS.

Keywords LIBS; Element identifying; Automatic peak search; LabVIEW; Qualitative analysis; Analytical software

* Corresponding author

(Received Jun. 25, 2011; accepted Sep. 18, 2011)